



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ-ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
(Δ.Π.Μ.Σ.) «ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ»**

**Εργαστηριακή Μελέτη Επεξεργασίας Ρυπασμένου
με Εξασθενές Χρώμιο Νερού.**

Μεταπτυχιακή Εργασία

Λαγιόπουλος Ιωάννης

Γεωλόγος ΕΚΠΑ

Επιβλέπων: Δερματάς Δημήτρης

Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**Περιβάλλον
και
Ανάπτυξη**

Αθήνα, 2014

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ-ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
(Δ.Π.Μ.Σ.) «ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ»**

**Εργαστηριακή Μελέτη Επεξεργασίας
Ρυπασμένου με Εξασθενές Χρώμιο Νερού.**

Μεταπτυχιακή Εργασία

Λαγιάπουλος Ιωάννης

Γεωλόγος ΕΚΠΑ

Η παρούσα διπλωματική εξετάστηκε επιτυχώς στις 31 Οκτωβρίου 2014.

Η τριμελής επιτροπή

.....

.....

.....

Δερματάς Δημήτρης
Επίκουρος Καθηγητής
Ε.Μ.Π.

Μαμάης Δανιήλ
Αναπληρωτής Καθηγητής
Ε.Μ.Π.

Νουτσόπουλος Κων/νος
Λέκτορας Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2014

Πρόλογος

Η ολοκλήρωση αυτής της εργασίας δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την υποστήριξη ενός αριθμού ανθρώπων, προς τους οποίους θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες.

Κατ' αρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή Δ. Δερματά για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον και επίκαιρο θέμα. Η καθοδήγηση και οι συμβουλές του σε όλα τα στάδια της εργασίας ήταν πολύτιμες.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Μαρία Χρυσόχου, το Δρ. Ηρακλή Παναγιωτάκη και τους διδακτορικούς φοιτητές του ΕΜΠ Θεολόγου Ελίνα και Θανάση Μπούρα για τις γνώσεις και τις ιδέες που μοιράστηκαν μαζί μου, καθώς και για τη στήριξη και την εμπύχωση που μου έδιναν σε κάθε στάδιο της εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους ερευνητές του εργαστηρίου της Μεταλλουργίας του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του ΕΜΠ και του εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ για την άψογη συνεργασία και το χρόνο που πρόθυμα μου αφιέρωσαν, καθώς και για τη διάθεση του απαραίτητου χώρου για την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τους Δ. Μαμάη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Ε.Μ.Π. και Κ. Νουτσόπουλο, Λέκτορα Ε.Μ.Π. για τη συνδρομή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την ηθική και υλική βοήθειά της και τους φίλους μου που με στήριξαν σε όλο αυτό το διάστημα εκπόνησης της εργασίας μου.

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος.....	i
Πίνακας Περιεχομένων.....	ii
Περιεχόμενα Εικόνων.....	v
Περιεχόμενα Πινάκων.....	vi
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων.....	viii
Συνομεύσεις.....	ix
Περίληψη.....	xi
Abstract.....	xii
1. Εισαγωγή.....	1
1.1 Αντικείμενο και Σκοπός.....	1
1.2 Διάρθρωση Εργασίας.....	2
2. Περιγραφή Περιοχής Αγωγού «Μαΐλη».....	3
2.1 Βιομηχανική Περιοχή Οινοφύτων.....	3
2.1.1 Υφιστάμενη Κατάσταση.....	4
2.1.2 Ιστορικό.....	6
2.2 Αγωγός «Μαΐλη».....	7
3. Θεωρητικό Μέρος.....	12
3.1 Χρώμιο.....	12
3.1.1 Γεωχημεία.....	12
3.1.2 Αντιδράσεις.....	13
3.1.2.1 Οξειδοαναγωγή.....	14
3.1.2.2 Προσρόφηση.....	15
3.1.2.3 Καθίζηση/ Διάλυση.....	16
3.1.3 Επιπτώσεις.....	16
3.1.4 Προέλευση.....	17
3.2 Συστήματα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων.....	18
3.2.1 Συμβατικά Συστήματα.....	19
3.2.2 Φυσικά Συστήματα.....	21
3.2.2.1 Τεχνητοί Υγροβιότοποι.....	22

3.3 Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων	24
3.3.1 Χημικές Μέθοδοι	25
3.3.2 Φυσικοχημικές Μέθοδοι	26
3.3.3 Βιολογικές Μέθοδοι	29
3.3.3.1 Χρήση Χαμηλού Κόστους Υλικών στην Απομάκρυνση Cr(VI).....	30
4. Υλικά και Μέθοδοι	36
4.1 Υλικά	36
4.1.1 Καλαμιά	36
4.1.2 Κομπόστ.....	38
4.1.3 Ιλύς	39
4.2 Μέθοδοι	41
4.2.1 Εργαστηριακές Αναλύσεις	41
4.2.1.1 Μέτρηση pH Στερεών Υλικών.....	41
4.2.1.2 Μέτρηση Ολικών και Πτητικών Στερεών	42
4.2.1.3 Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)	43
4.2.1.4 Αλκαλική Χώνευση Cr(VI) από Στερεά Υλικά.....	45
4.2.1.5 Μέτρηση Cr(VI) στην Υδατική Φάση	47
4.2.1.6 Ανάλυση Φασματομετρίας Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)	49
4.2.1.7 Ανάλυση Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS)	50
4.2.2 Μεθοδολογία Πειραματικής Διαδικασίας	51
4.2.2.1 Χαρακτηρισμός Υλικών.....	52
4.2.2.2 Προετοιμασία Υλικών	53
4.2.2.3 Παρασκευή Διαλύματος.....	54
4.2.2.4 Πειράματα Batch.....	54
4.2.2.5 Παράμετροι Ελέγχου	55
4.2.2.6 Πορεία Πειραμάτων και Προβλήματα	56
5. Αποτελέσματα	61
5.1 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Υλικών	61
5.2 Αποτελέσματα Batch Πειραμάτων	63
5.2.1 Διαγραμματική Απεικόνιση	64
5.2.2 Κινητική Απομάκρυνσης Cr(VI)	71

5.3 Αποτελέσματα Παραμέτρων Ελέγχου	74
5.3.1 Παράμετροι pH, Eh και DO	74
5.3.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD).....	78
5.3.3 Ολικό Χρώμιο	81
5.4 Επιλογή Βέλτιστου Υλικού	84
6. Συμπεράσματα και Προτάσεις	86
6.1 Συμπεράσματα	86
6.2 Προτάσεις Μελλοντικής Έρευνας.....	88
Βιβλιογραφικές Αναφορές.....	90
Παράρτημα Α. Καμπύλες Βαθμονόμησης	98
A.1. Κατασκευή Καμπυλών Βαθμονόμησης COD	99
A.2. Κατασκευή Καμπυλών Βαθμονόμησης Cr(VI) για τη Μέτρηση Cr(VI) στην Υδατική Φάση.....	102
Παράρτημα Β. Αποτελέσματα Αναλύσεων	105

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 2.1 Γεωγραφική θέση των Οиноφύτων.....	4
Εικόνα 2.2 Θέση εκβολής αγωγού «Μαΐλη» στον π. Ασωπό (Γεωγραφικές συντεταγμένες: 466942 (X), 4239505(Y) σε ΕΓΣΑ 87).	8
Εικόνα 2.3 Άποψη πλημμυρικής κοίτης π. Ασωπού που εκβάλλει ο αγωγός «Μαΐλη».....	10
Εικόνα 3.1 Εγκάρσια τομή ενός συστήματος υποεπιφανειακής ροής (U.S. EPA, 2004).	23
Εικόνα 3.2 Προτεινόμενος μηχανισμός απομάκρυνσης Cr(VI) με τη χρήση φυσικών οργανικών υλικών (Park et al., 2007).	34
Εικόνα 4.1 Άποψη της πλημμυρικής κοίτης του π. Ασωπού και των καλαμιών που φύονται εκατέρωθεν της κύριας κοίτης.....	37
Εικόνα 4.2 Συλλογή των καλαμιών από τη θέση «Μαΐλη».	38
Εικόνα 4.3 Όψη του κομπόστ που προμηθεύτηκε από την εταιρεία Νέα Φερτίλ Α.Ε.	39
Εικόνα 4.4 Όψη της αποθηκευμένης λύσης τη στιγμή της συλλογής από το ΒΙΟΚΑ «Σχηματαρίου-Οινοφύτων».	40
Εικόνα 4.5 Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD και φορητό φασματοφωτόμετρο της HACH LANGE.	44
Εικόνα 4.6 Υδατόλουτρο με ικανότητα ταυτόχρονης θέρμανσης 6 ποτηριών ζέσεως (δειγμάτων) των 250 mL.	47
Εικόνα 4.7 Φασματοφωτόμετρο HITACHI U-1100 και οι βάσεις υποδοχής των κυψελίδων, περιέχοντας μια μικρή και μια μεγάλη κυψελίδα.	49
Εικόνα 4.8 Στερεά δείγματα που προέκυψαν από την προετοιμασία των στερεών υλικών. Από αριστερά προς τα δεξιά είναι το δείγμα C, το δείγμα I και το δείγμα K _λ συγκριτικά με στέλεχος καλαμιάς που αποτελεί το δείγμα K.	53
Εικόνα 4.9 Δείγματα για φασματοφωτομετρική ανάλυση μετά την προσθήκη DPC. Από αριστερά προς τα δεξιά εμφανίζεται σωστά χρωματισμένο δείγμα, «τυφλό» δείγμα και δείγμα με χρωματική αλλοίωση.	57
Εικόνα 4.10 Συσκευή Amicon 8050 stirred cell (Cole-Parmer, 2014)	59

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 2.1 Τιμές συγκέντρωσης Cr(VI) στον αγωγό «Μαΐλη» που μετρήθηκαν στα πλαίσια του προγράμματος LIFE CHARM.	8
Πίνακας 2.2 Φυσικοχημικές παράμετροι εκροής αγωγού «Μαΐλη».	9
Πίνακας 3.1 Μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα (Madhavi et al., 2013).	25
Πίνακας 3.2 Μέθοδοι διήθησης και μεγέθη πόρων μεμβρανών (SDWF, 2014b).....	27
Πίνακας 4.1 Μέθοδοι ανάλυσης που εκτελέστηκαν στη στερεή και την υδατική φάση των πειραμάτων.	52
Πίνακας 4.2 Μέθοδοι ανάλυσης που εκτελέστηκαν για το χαρακτηρισμό των στερεών υλικών... ..	52
Πίνακας 4.3 Προσδιορισμός παραμέτρων ελέγχου στις τελικές πειραματικές διατάξεις.	56
Πίνακας 4.4 Χρονικά σημεία δειγματοληψίας και εμφάνιση δυσχρωματισμού στα δοκιμαστικά πειράματα όλων των υλικών μελέτης.	58
Πίνακας 5.1 Τιμές pH στερεών υλικών.	61
Πίνακας 5.2 Τιμές ολικών, πτητικών και αδρανών στερεών των στερεών υλικών.	62
Πίνακας 5.3 Αποτελέσματα ανάλυσης XRF των αρχικών στερεών υλικών για το στοιχείο του χρωμίου.	62
Πίνακας 5.4 Ποσοστιαία απομάκρυνση Cr(VI) στα δοκιμαστικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.	65
Πίνακας 5.5 Ποσοστιαία απομάκρυνση Cr(VI) στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.	68
Πίνακας 5.6 Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στα πρώτα πέντε λεπτά εκτέλεσης των πειραμάτων.	69
Πίνακας 5.7 Τιμές σταθεράς ταχύτητας k και συντελεστών γραμμικής συσχέτισης R ² για τα κινητική μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης.	71
Πίνακας 5.8 Χρόνος ημιζωής δοκιμαστικών και τελικών πειραμάτων για το σύνολο των στερεών δειγμάτων.	72
Πίνακας 5.9 Μέσοι όροι παραμέτρων pH, Eh και DO τελικών πειραμάτων για το σύνολο των δειγμάτων.	74
Πίνακας 5.10 Μάζα ολικού χρωμίου (mg) στη στερεή και την υδατική φάση και συνολική ποσότητα ολικού χρωμίου(mg) στο σύστημα στην έναρξη των πειραμάτων.	81

Πίνακας 5.11 Μάζα ολικού χρωμίου (mg) στη στερεή και την υδατική φάση και συνολική ποσότητα ολικού χρωμίου (mg) στη λήξη των πειραμάτων..... 81

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3.1 Διάγραμμα pH-Eh που απεικονίζει τις περιοχές σταθερότητας των υδατοδιαλυτών μορφών του Cr(III) και του Cr(VI) (Rai et al., 1989).	13
Διάγραμμα 5.1 Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.	64
Διάγραμμα 5.2 Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.	67
Διάγραμμα 5.3 Τιμές pH στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.	75
Διάγραμμα 5.4 Τιμές Eh στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.	77
Διάγραμμα 5.5 Τιμές DO στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.	78
Διάγραμμα 5.6 Τιμές διαλυτού COD στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.	79
Διάγραμμα 5.7 Συσχέτιση ποσοστού απομάκρυνσης Cr(VI) με διαλυτό COD.	80
Διάγραμμα 5.8 Μεταβολή συγκέντρωσης Cr(VI), Cr(III) και ολικού χρωμίου στο διάλυμα στην έναρξη και τη λήξη των πειραμάτων.	83

Συνομεύσεις

ΒΙΟΚΑ	Βιολογικός Καθαρισμός
ΒΙΠΕ	Βιομηχανική Περιοχή
ΕΓΣΑ	Ελληνικό Γεωδαιτικό Σύστημα Αναφοράς
ΕΓΥ	Ειδική Γραμματεία Υδάτων
ΕΕΕΚ	Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων
ΕΕΧ	Ένωση Ελλήνων Χημικών
ΕΛΟΤ	Ελληνικός Οργανισμός Τυποποίησης
ΚΥΑ	Κοινή Υπουργική Απόφαση
ΤΕΕ	Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας
ΦΕΚ	Φύλλο Εφημερίδας της Κυβερνήσεως
ΧΑΔΑ	Χώρος Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων
AAS	Atomic Absorption Spectrometry (Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης)
AC	Activated Carbon (Ενεργός Άνθρακας)
ΑΡΗΑ	American Public Health Association (Οργανισμός Δημόσιας Υγείας Αμερικής)
ASTM	American Society for Testing and Materials (Αμερικάνικη Εταιρεία Δοκιμών και Υλικών)
BOD	Biochemical Oxygen Demand (Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο)
CHARM	Chromium in Asopos Groundwater System: Remediation Technologies and Measures (Χρώμιο στα Υπόγεια Νερά της Λεκάνης του Ασωπού: Τεχνολογίες και Μέτρα Αποκατάστασης)
COD	Chemical Oxygen Demand (Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο)
Cr(III)	Τρισθενές Χρώμιο
Cr(VI)	Εξασθενές Χρώμιο
DO	Dissolved Oxygen (Διαλυμένο Οξυγόνο)
DPC	Diphenylcarbazide (Διφαινυλοκαρβαζίδιο)
EC	Electric Conductivity (Ηλεκτρική Αγωγιμότητα)
FS	Fixed Solids (Αδρανή Στερεά)

«Εργαστηριακή Μελέτη Επεξεργασίας Ρυπασμένου με Εξασθενές Χρώμιο Νερού»

FWS	Free Water Surface Treatment Wetlands (Τεχνητοί Υγροβιότοποι Επιφανειακής Ροής ή Ελεύθερης Επιφάνειας)
GAAS	Graphite Atomic Absorption Spectrometry (Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με Χρήση Φούρνου Γραφίτη)
HCL	Hollow Cathode Lamp (Λυχνία Κοίλης Καθόδου)
HF	Horizontal Flow (Τεχνητοί Υγροβιότοποι Οριζόντιας Ροής)
ISO	International Organization for Standardization (Διεθνής Οργανισμός Προτυποποίησης)
MF	Microfiltration (Μικροδιήθηση)
NF	Nanofiltration (Νανοδιήθηση)
ΟΕΗΗΑ	Office of Environmental Health Hazard Assessment (Τμήμα Δημόσιας Υγείας)
RO	Reverse Osmosis (Αντίστροφη Όσμωση)
SDWF	Safe Drinking Water Foundation (Οργανισμός Ασφαλούς Πόσιμου Νερού)
SFS	Subsurface Flow Systems (Τεχνητοί Υγροβιότοποι Υποεπιφανειακής Ροής)
SMEWW	Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters (Πρότυπες Μέθοδοι για την Εξέταση του Νερού και των Υγρών Αποβλήτων)
TOC	Total Organic Carbon (Ολικός Οργανικός Άνθρακας)
TOD	Total Oxygen Demand (Ολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο)
TS	Total Solids (Ολικά Στερεά)
UF	Ultrafiltration (Υπερδιήθηση)
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency (Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ)
VF	Vertical Flow (Τεχνητούς Υγροβιότοποι Κατακόρυφης Ροής)
VS	Volatile Solids (Πτητικά Στερεά)
WHO	World Health Organization (Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας)
XRF	X-Ray Fluorescence (Φασματομετρία Φθορισμού Ακτίνων Χ)

Περίληψη

Το χρώμιο απαντάται σε συνθήκες περιβάλλοντος κυρίως στην τρισθενή [Cr(III)] και την εξασθενή [Cr(VI)] οξειδωτική κατάσταση. Το Cr(VI) εμφανίζει υψηλή κινητικότητα και τοξικότητα σε σχέση με το Cr(III) και τα υψηλά επίπεδα Cr(VI) στο γεωπεριβάλλον προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι δραστηριότητες αυτές αφορούν τη χρήση του Cr(VI) στη χημική βιομηχανία, συνεπώς η απομάκρυνση του Cr(VI) από υγρά βιομηχανικά απόβλητα είναι εξαιρετικής σημασίας.

Διάφορες χημικές και φυσικοχημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με Cr(VI), οι οποίες όμως εμφανίζουν μειονεκτήματα κυρίως ως προς το κόστος και την παραγωγή τοξικής λύσης. Από τις μεθόδους αυτές, η προσρόφηση έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την απομάκρυνση του Cr(VI). Η αναζήτηση φθηνών υλικών έχει οδηγήσει στη μελέτη προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους. Παραδείγματα τέτοιων υλικών αποτελούν τα γεωργικά και βιομηχανικά βιοαπόβλητα. Υλικά χαμηλού κόστους αποτελούν και τα οργανικά υλικά, που χαρακτηρίζονται ως βιοροφητικά, με τη χρήση των οποίων η απομάκρυνση του Cr(VI) γίνεται μέσω του συνδυασμού των μηχανισμών της προσρόφησης και της αναγωγής.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η ικανότητα τριών οργανικών υλικών ως προς την απομάκρυνση Cr(VI) από υδατική φάση, με τη διενέργεια batch πειραμάτων (διαλείποντος έργου). Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι η καλαμιά, το κομπόστ και η λύς. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 3 mg/L με pH 8,5±0,5 και ποσότητα οργανικού υλικού 100 g/L. Οι τιμές pH και αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) της υδατικής φάσης, προσομοιάζουν στα ρυπασμένα με Cr(VI) νερά που εκβάλλουν από σημειακή πηγή ρύπανσης της περιοχής των Οиноφύτων Βοιωτίας. Η συγκεκριμένη πηγή είναι ο αγωγός όμβριων και βιομηχανικών υδάτων στη θέση «Μαΐλη». Από τις μετρήσεις προέκυψε ότι η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) απομακρύνεται πλήρως από την υδατική φάση, ακολουθώντας εκθετική μείωση ως προς το χρόνο. Ο χρόνος υποδιπλασιασμού ($t_{1/2}$) της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) με τη χρήση των υλικών μελέτης κυμάνθηκε από 2,21-24,24 ώρες.

Από τη συνεκτίμηση όλων των αναλύσεων που εκτελέστηκαν τόσο στη στερεή, όσο και στην υδατική φάση των πειραμάτων, βρέθηκε ότι το κομπόστ είναι το υλικό με τη βέλτιστη συμπεριφορά, ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) από την υδατική φάση. Το υλικό του κομπόστ αποτελεί ένα αποτελεσματικό υλικό επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI) συγκέντρωσης 3 mg/L και συνεπώς μπορεί να βρει μελλοντική χρήση στην απορρύπανση της εκροής του αγωγού «Μαΐλη».

Abstract

Chromium in the geoenvironment occurs in many different oxidation states. The main oxidation states are the trivalent [Cr(III)] and hexavalent [Cr(VI)]. Cr(VI) exhibits higher mobility and toxicity than Cr(III). High concentrations of levels of Cr(VI) in the geoenvironment are commonly attributed to anthropogenic activities, which are related to Cr(VI) usage in chemical industry. Consequently, Cr(VI) removal from industrial waste fluids is of great importance.

Various chemical and physicochemical methods are used for treatment of industrial wastewater polluted with Cr(VI). These methods have several drawbacks, mainly related to the total cost and toxic sludge production. Among these methods, adsorption has been widely used for Cr(VI) removal. In search of low-cost materials, low-cost adsorbents have been studied such as agricultural and industrial biowaste. Organic materials are also an example of low-cost materials, characterized as biosorbents. Cr(VI) removal using biosorbents takes place through the combination of adsorption and reduction mechanisms.

In this thesis, three organic materials are examined for their Cr(VI)-removal ability from aqueous phase, using batch experiments. These materials are reed, compost and sludge. Experiments were carried out by using a Cr(VI) solution of 3 mg/L initial concentration and pH value equal to 8.5 ± 0.5 . The concentration of the organic material used was 100 g/L. Initial Cr(VI) concentration and pH values simulate physicochemical conditions at "Mailis" pipe water. "Mailis" pipe is located in Inofyta region, which is a Cr(VI) point source. This pipe drains stormwater and industrial wastewater. Experimental results showed that the initial Cr(VI) concentration was completely removed from aqueous phase, following exponential decay with respect to time. The half-life ($t_{1/2}$) of Cr(VI) concentration ranged from 2.21 to 24.24 hours.

Considering the results of all analytical methods conducted, in both solid and aqueous phase, it is concluded that compost has the optimal behavior for Cr(VI)-removal ability. Compost proved to be an effective material for treating Cr(VI) industrial wastewater which contained 3 mg/L of Cr(VI). Thus, compost could be used in future for treatment of "Mailis" pipe water.

1. Εισαγωγή

1.1 Αντικείμενο και Σκοπός

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο το οποίο απαντάται στο περιβάλλον σε διάφορα σθένη. Οι πιο συνήθεις είναι η τρισθενής [Cr(III)] και η εξασθενής [Cr(VI)] μορφή. Αν και το Cr(III), σε μικρές ποσότητες, αποτελεί ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, οι ενώσεις του Cr(VI) έχουν αποδειχθεί καρκινογόνες και ισχυρά ερεθιστικές. Το Cr(VI) που απαντάται στο γεωπεριβάλλον μπορεί να είναι είτε φυσικής, είτε ανθρωπογενούς προέλευσης.

Η συνεχώς αυξανόμενη παρουσία του Cr(VI) στα νερά, που προέρχεται κυρίως από ανθρωπογενείς βιομηχανικές δραστηριότητες, έχουν οδηγήσει στην εφαρμογή χημικών και φυσικοχημικών μεθόδων στην επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Από τις μεθόδους αυτές, η προσρόφηση βρίσκει ευρεία χρήση και έχει αποδειχθεί πως πλεονεκτεί έναντι των υπολοίπων μεθόδων. Προς αυτήν την κατεύθυνση, μελετώνται προσροφητικά υλικά χαμηλού κόστους, μέρος των οποίων αποτελούν τα βιοροφητικά οργανικά υλικά. Τέτοια υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με Cr(VI), αφού έχει αποδειχθεί ότι είναι ικανά απομακρύνουν το Cr(VI) μέσω του συνδυασμού των μηχανισμών της προσρόφησης και της αναγωγής.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η επεξεργασία ρυπασμένου με Cr(VI) νερού με τη χρήση τριών οργανικών υλικών. Με τη διενέργεια batch πειραμάτων (διαλείποντος έργου) μελετήθηκε η ικανότητα των υλικών αυτών ως προς την απομάκρυνση σταθερής συγκέντρωσης Cr(VI) από την υδατική φάση. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι αυτά της καλαμιάς, σε λειοτριβημένη και μη μορφή, του κομπόστ και της ιλύος. Στα πειράματα μελετήθηκε η απομάκρυνση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 3 mg/L ως προς το χρόνο. Σκοπός της εργασίας είναι η επιλογή του βέλτιστου υλικού, ως προς την ικανότητά του να απομακρύνει το Cr(VI) από την υδατική φάση.

Οι πειραματικές συνθήκες του διαλύματος, pH και αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI), που χρησιμοποιήθηκαν στην εργαστηριακή μελέτη προέκυψαν από σημειακή πηγή ρύπανσης της περιοχής των Οиноφύτων Βοιωτίας. Η πηγή αυτή είναι ο αγωγός στη θέση «Μαΐλη», ο οποίος εκβάλλει στον π. Ασωπό επιβαρυμένα με Cr(VI) όμβρια και βιομηχανικά ύδατα.

1.2 Διάρθρωση Εργασίας

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει πέραν του παρόντος κεφαλαίου της εισαγωγής, ακόμα πέντε κεφάλαια. Τα περιεχόμενα αυτών παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται η θέση και τα χαρακτηριστικά της εκροής του αγωγού «Μαΐλη» καθώς και τα μέχρι σήμερα δεδομένα για την προέλευση της ρύπανσης των υδάτων του αγωγού. Επειδή ο αγωγός «Μαΐλη» βρίσκεται στη βιομηχανική περιοχή (ΒΙΠΕ) των Οινοφύτων, γίνεται σύντομη αναφορά στο ιστορικό της ΒΙΠΕ αλλά και η περιγραφή της υφιστάμενης κατάστασης σχετικά με τα προβλήματα ρύπανσης που εντοπίζονται στην περιοχή.

Το τρίτο κεφάλαιο, αποτελεί το θεωρητικό μέρος της εργασίας, δίνονται πληροφορίες που αφορούν το χρώμιο ως χημικό στοιχείο περιγράφοντας τη γεωχημεία του και τις αντιδράσεις που την επηρεάζουν, καθώς και τις επιπτώσεις που έχει στην ανθρώπινη υγεία και την προέλευση αυτού. Επιπλέον, περιγράφονται τα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τόσο φυσικά όσο και μηχανικά, ενώ γίνεται περιγραφή των μεθόδων επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, με έμφαση στον τρόπο επεξεργασίας αποβλήτων ρυπασμένων με Cr(VI). Τέλος, παρατίθενται στοιχεία από τη διεθνή βιβλιογραφία που αφορούν στη χρήση οργανικών υλικών, που χαρακτηρίζονται ως βιοροφητικά, στην απομάκρυνση Cr(VI) με τη διενέργεια εργαστηριακών πειραμάτων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή των υλικών και της προέλευσής τους, από τα οποία προέκυψαν τα στερεά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία. Επιπλέον, περιγράφεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στα πλαίσια των πειραματικών διατάξεων, που αφορά τόσο τις εργαστηριακές αναλύσεις που εκτελέστηκαν στη στερεή και την υδατική φάση των πειραμάτων, όσο και την πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη διενέργεια των batch πειραμάτων. Τα προβλήματα που παρουσιάστηκαν κατά την εκτέλεση των αρχικών πειραμάτων και η αντιμετώπισή τους περιγράφονται, επίσης, στο κεφάλαιο αυτό.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων στην υδατική και στερεή φάση για το σύνολο των πειραματικών διατάξεων, ενώ μέσω της σύγκρισης του συνόλου των αποτελεσμάτων γίνεται η επιλογή του βέλτιστου υλικού από αυτά που μελετήθηκαν.

Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη, καθώς και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

2. Περιγραφή Περιοχής Αγωγού «Μαΐλη»

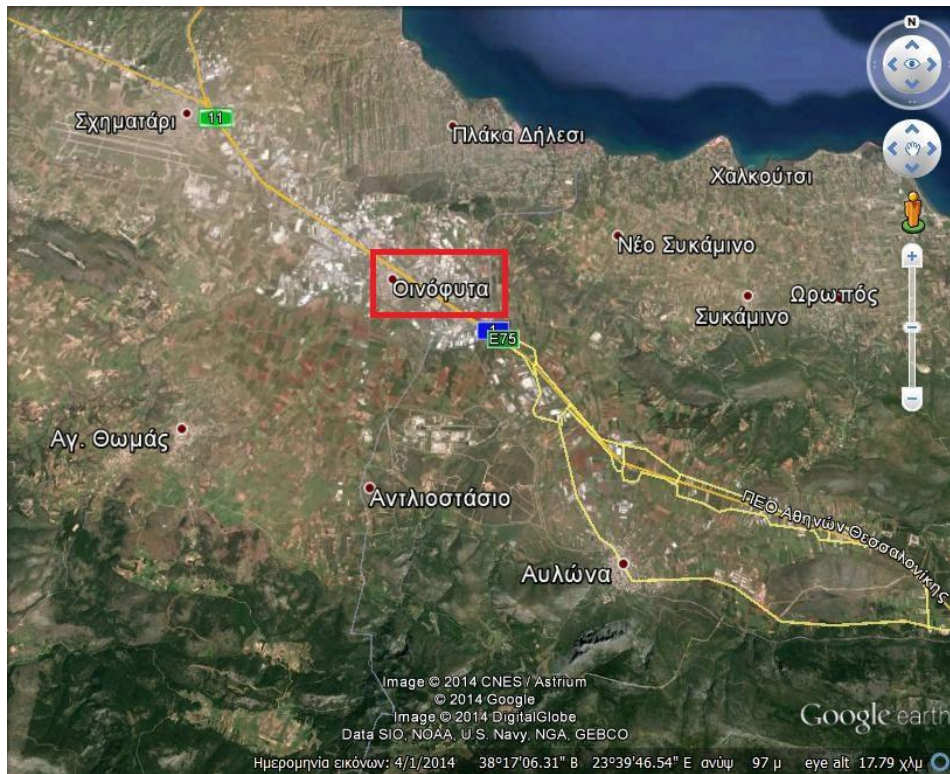
Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται στοιχεία που αφορούν τον αγωγό όμβριων και βιομηχανικών υδάτων «Μαΐλη», που εκβάλλει στον π. Ασωπό. Ο συγκεκριμένος αγωγός αποτελεί σημειακή πηγή ρύπανσης Cr(VI), που εντείνει το γενικότερο πρόβλημα της ρύπανσης των υδάτων της περιοχής των Οиноφύτων. Το πρόβλημα με το Cr(VI) είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η περιοχή, προερχόμενο κυρίως από τις βιομηχανίες που εδράζονται στη βιομηχανική περιοχή (ΒΙΠΕ) των Οиноφύτων. Παρακάτω, εκτός από τα διαθέσιμα στοιχεία που αφορούν τον αγωγό «Μαΐλη» και την εκροή του, δίνονται σύντομα στοιχεία του ιστορικού και της υφιστάμενη κατάσταση της ΒΙΠΕ, εντός της οποίας βρίσκεται ο αγωγός.

Η παράθεση των στοιχείων που αφορούν τον αγωγό «Μαΐλη» θεωρήθηκε σκόπιμη, καθώς τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης εκροής χρησιμοποιήθηκαν ως τιμές αναφοράς για την παρασκευή του αρχικού διαλύματος Cr(VI), που χρησιμοποιήθηκε στη διενέργεια των batch πειραμάτων στην παρούσα εργασία.

2.1 Βιομηχανική Περιοχή Οиноφύτων

Ο οικισμός των Οиноφύτων ανήκει διοικητικά στο Δ. Τανάγρας του Ν. Βοιωτίας και γεωγραφικά τοποθετείται εντός της κοιλάδας του π. Ασωπού, στο νότιο τμήμα του Ν. Βοιωτίας. Τα Οινόφυτα βρίσκονται στο βορειοανατολικό κομμάτι της λεκάνης του π. Ασωπού, ο οποίος διέρχεται νότια της περιοχής. Κοντά στα Οινόφυτα βρίσκονται βορειοδυτικά οι οικισμοί της Οινόης και του Σχηματαρίου, βόρεια η Πλάκα Δηλεσίου και βορειοανατολικά το Νέο Συκάμινο (Εικόνα 2.1).

Ο π. Ασωπός διέρχεται από τα νότια της περιοχής. Στην περιοχή Αυλώνας-Οиноφύτων-Οινόης-Σχηματαρίου, εντός της λεκάνης απορροής του ποταμού, αναπτύσσεται έντονη βιομηχανική και βιοτεχνική δραστηριότητα η οποία πλαισιώνεται από αγροτικές εκτάσεις υψηλής παραγωγικότητας (Γιαννουλόπουλος, 2008).



Εικόνα 2.1 Γεωγραφική θέση των Οιοφύτων.

Η έντονη βιομηχανική δραστηριότητα της γεωγραφικής περιοχής των Οιοφύτων έχει ξεκινήσει από τα τέλη του 1960. Η ανάπτυξη της βιομηχανικής δραστηριότητας συνοδεύτηκε από την εγκατάσταση πολυάριθμων ρυπογόνων εστιών και την παραγωγή αξιόλογου ρυπαντικού φορτίου με τελικό αποδέκτη το επιφανειακό υδρογραφικό δίκτυο του ποταμού και των παραποτάμων του και ενδεχομένως τους υποκείμενους υδροφόρους σχηματισμούς μέσω γεωτρήσεων και φρεάτων (ΤΕΕ, 2009).

2.1.1 Υφιστάμενη Κατάσταση

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα ρύπανσης που εντοπίζονται στην ευρύτερη περιοχή των Οιοφύτων, είναι η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων και ειδικότερα Cr(VI) στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα (ΤΕΕ, 2009). Βιομηχανίες που χρησιμοποιούν χρώμιο στην παραγωγική τους διαδικασία, χώροι ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων (ΧΑΔΑ) που δέχονται απόβλητα που περιέχουν στη σύνθεσή τους Cr(VI) και εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων με ανεπαρκή επεξεργασία της παραγόμενης τοξικής ιλύος, αποτελούν πιθανές ανθρωπογενείς πηγές στην περίπτωση του Cr(VI). Επιπλέον, η αγροτική δραστηριότητα μπορεί να αποτελέσει ανθρωπογενή πηγή Cr(VI) μέσω της χρήσης φωσφορικών λιπασμάτων που περιέχουν χρώμιο (LIFE CHARM, 2012a). Πέρα

από τη ρύπανση μέσω βιομηχανικών, αστικών και αγροτικών δραστηριοτήτων, φυσική πηγή ρύπανσης αποτελεί η διάβρωση των πετρωμάτων που περιέχουν στη δομή τους Cr(III). Τέτοια πετρώματα είναι οι οφιόλιθοι, οι εμφανίσεις των οποίων όμως περιορίζονται εκτός της περιοχής των Οиноφύτων (Γιαννουλόπουλος, 2008).

Κύρια πηγή ρύπανσης Cr(VI) στην περιοχή Οиноφύτων-Σχηματαρίου φαίνεται να αποτελεί η βιομηχανική δραστηριότητα. Στην περιοχή δραστηριοποιούνται περίπου 700 μονάδες του μεταποιητικού κλάδου. Στις 500 από αυτές, κατά την παραγωγική διαδικασία δημιουργούνται υγρά απόβλητα και στις 50 από αυτές τα απόβλητα περιέχουν τοξικές ουσίες και ιδιαίτερα Cr(VI). Στην περιοχή απουσιάζει μια οργανωμένη μονάδα συστηματικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και βιομηχανικών λυμάτων, ενώ από μετρήσεις σε γεωτρήσεις προκύπτουν κατά περιόδους υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου (ΤΕΕ, 2009). Πλέον η περιοχή των Οиноφύτων τροφοδοτείται με νερό από το Μόρνο, αφού το νερό της περιοχής δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ούτε για ανθρώπινη κατανάλωση (πόση, μαγείρεμα, παρασκευή τροφής), αλλά ούτε και για οικιακή χρήση, όπου το νερό έρχεται σε άμεση ή έμμεση επαφή με τον ανθρώπινο οργανισμό (ΕΕΧ, 2007, ΦΕΚ, 2007).

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις Cr(VI) που μετρήθηκαν στα υπόγεια νερά της ευρύτερης περιοχής των Οиноφύτων ανέρχονται σε 156 $\mu\text{g/L}$ (Γιαννουλόπουλος, 2008). Με βάση τις διαθέσιμες μετρήσεις ολικού χρωμίου και Cr(VI), παρατηρήθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις κυρίως στα Οινόφυτα, στον Αυλώνα, στον Ωροπό, στον Άγιο Θωμά και στο Νεοχωράκι, με τις μεγαλύτερες τιμές Cr(VI) (156 $\mu\text{g/L}$) και ολικού χρωμίου (163 $\mu\text{g/L}$) να εμφανίζονται στην περιοχή του Αγίου Θωμά. Η ανώτερη συγκέντρωση Cr(VI) στα Οινόφυτα έχει μετρηθεί στα 104 $\mu\text{g/L}$ (LIFE CHARM, 2012a).

Με δεδομένο ότι σύμφωνα με την ελληνική και διεθνή εμπειρία οι συγκεντρώσεις του γηγενούς χρωμίου δεν ξεπερνούν τα 100-150 $\mu\text{g/L}$, οι τιμές Cr(VI) που μετρώνται στην περιοχή υποδηλώνουν πιθανή ανθρωπογενή ρύπανση (LIFE CHARM, 2014). Στις περιπτώσεις της ανθρωπογενούς ρύπανσης σε ύδατα, το Cr(VI) βρίσκεται σε ποσοστό 85-90% του συνολικού χρωμίου. Αυτό συμβαίνει διότι στα φυσικά ύδατα, που έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε αναγωγικούς παράγοντες, το Cr(VI) δεν ανάγεται προς Cr(III) και επομένως οι ενώσεις του Cr(VI) παραμένουν σταθερές (ΕΕΧ, 2007).

Παρά το κύριο πρόβλημα του Cr(VI) που εντοπίζεται στην περιοχή, στο οποίο έχει δοθεί η μεγαλύτερη έμφαση, στην περιοχή υφίσταται γενικότερο πρόβλημα ποιότητας νερού, με τον εντοπισμό τόσο σημειακών (βιομηχανικά απόβλητα, αστικά λύματα, ανεξέλεγκτες χωματερές, φρεάτια) όσο και διάχυτων (μη σημειακών) πηγών ρύπανσης (γεωργική δραστηριότητα) (Γιαννουλόπουλος, 2008). Σε ότι αφορά την ποιότητα του υπόγειου νερού, αυτά βρέθηκαν να είναι στην πλειοψηφία τους βεβαρυμμένα με νιτρικά ιόντα, ενώ αυξημένη ήταν η συγκέντρωση και σε χλωριόντα και φωσφορικά ιόντα. Η προέλευση των νιτρικών ιόντων είναι αγροτική (αζωτούχα λιπάσματα) ενώ τα νιτρώδη και τα αμμωνιακά,

που μετρώνται σε χαμηλές τιμές στην περιοχή, αποδίδονται σε αστικές και βιομηχανικές εστίες μόλυνσης. Σε βιομηχανικές εστίες ρύπανσης αποδίδονται και οι αυξημένες τιμές των χλωριόντων και των φωσφορικών ιόντων (Γιαννουλόπουλος, 2008). Το γεγονός ότι ο υδροφόρος ορίζοντας είναι ενιαίος, καθιστά το πρόβλημα της ρύπανσης των υδάτων της περιοχής ένα σοβαρό πρόβλημα μη τοπικού χαρακτήρα που αφορά τους Ν. Βοιωτίας και Ανατολικής Αττικής, καθώς και τις Δημοτικές Ενότητες Σχηματαρίου, Οινοφύτων, Τανάγρας, Αυλώνα, Συκάμινου και Ωρωπού (ΤΕΕ, 2009).

2.1.2 Ιστορικό

Η ΒΙΠΕ στην περιοχή Οινοφύτων άρχισε να δημιουργείται τη δεκαετία του 1950. Η θέσπιση νόμων που απαγόρευαν την επέκταση των υφιστάμενων βιομηχανιών στην Αττική, καθώς και τα αναπτυξιακά κίνητρα για την έδραση βιομηχανιών εκτός Αττικής, ώθησαν πολλές βιομηχανίες στην περιοχή αυτή, που βρίσκεται σε μικρή απόσταση από την Αθήνα και γειτνιάζει άμεσα με τον αυτοκινητόδρομο ΠΑΘΕ. Η μη εφαρμογή οργανωμένου σχεδίου για τη δημιουργία των απαραίτητων υποδομών, μέχρι και σήμερα, οδήγησε στη δημιουργία μη καταγεγραμμένων βιομηχανικών σημειακών πηγών ρύπανσης που ρυπαίνουν τα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα της περιοχής (ΤΕΕ, 2009).

Η υπόθεση της ρύπανσης του π. Ασωπού ξεκίνησε το 1969, όταν με Προεδρικό Διάταγμα επετράπη η εγκατάσταση βιομηχανιών στην ευρύτερη περιοχή των Οινοφύτων, χωρίς να καθορίζονται ο τρόπος λειτουργίας και τα όρια των βιομηχανικών δραστηριοτήτων, θέτοντας τις βάσεις για τη δημιουργία μιας άναρχης ΒΙΠΕ που στερείται υποδομών (ΤΕΕ, 2009). Σχετικά με τη διάθεση αποβλήτων στον π. Ασωπό, καταλυτικής σημασίας ήταν η απόφαση 19640/14-11-1979 που τον καθόριζε ως αγωγό αποβλήτων με αυξημένα όρια. Σύμφωνα με την ΚΥΑ 50388/2704/Ε103/2003 (ΦΕΚ, 2003) καθορίστηκε πλέον η θέσπιση ορίων εκπομπών και μέσω αυτής έπαυσε η ισχύς της απόφασης του 1979 και ως συνέπεια η χρήση του ποταμού για την απόρριψη υγρών αποβλήτων. Η εν λόγω ΚΥΑ καθόριζε όριο εκπομπής για το χρώμιο στα νερά των ποταμών το 1 mg/L μηνιαία και τα 2 mg/L ημερήσια αλλά ταυτόχρονα καθόριζε το όριο του ποιοτικού στόχου στα επιφανειακά νερά της χώρας για ολικό χρώμιο να είναι 50 µg/L (ΕΕΧ, 2007).

Σήμερα, η ΚΥΑ 20488 (ΦΕΚ, 2010) καθορίζει τα Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα για τον π. Ασωπό, τους παραποτάμους του και τα ρέματα που βρίσκονται στην υδρολογική λεκάνη του π. Ασωπού. Με την ΚΥΑ αυτή απαγορεύεται η υπεδάφια διάθεση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων και για αυτό το λόγο έπαυσαν να ισχύουν οι αδειοδοτήσεις υπεδάφιας διάθεσης που είχαν δοθεί σε βιομηχανίες. Ως προς το χρώμιο, οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις που καθορίζονται είναι:

«Εργαστηριακή Μελέτη Επεξεργασίας Ρυπασμένου με Εξασθενές Χρώμιο Νερού»

- 3 µg/L για το Cr(VI) και
- 23 µg/L (<40 mg CaCO₃/L), 42 µg/L (40-50 mg CaCO₃/L) και 50 µg/L (>50 mg CaCO₃/L) για το ολικό χρώμιο,

ενώ οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις είναι:

- 11 µg/L για το Cr(VI) και
- 110 µg/L για το ολικό χρώμιο.

Ως προς τις οριακές τιμές εκπομπών οι τιμές που καθορίζονται είναι:

- 30 µg/L για το Cr(VI) και
- 200 µg/L για το ολικό χρώμιο.

Για κάθε δεδομένη επιφάνεια υδάτινης μάζας, η εφαρμογή της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης σημαίνει ότι, για οποιοδήποτε σημείο παρακολούθησης εντός του π. Ασωπού, ο ετήσιος αριθμητικός μέσος των μετρούμενων συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια του έτους δεν πρέπει να υπερβαίνει την αντίστοιχη οριακή τιμή, ενώ η εφαρμογή της μέγιστης επιτρεπόμενης συγκέντρωσης σημαίνει ότι η μετρούμενη συγκέντρωση σε οποιοδήποτε αντιπροσωπευτικό σημείο παρακολούθησης εντός του ποταμού δεν πρέπει να υπερβαίνει την αντίστοιχη οριακή τιμή. Οι οριακές τιμές εκπομπών αποτελούν τις μέγιστες τιμές τις οποίες θα πρέπει να ικανοποιούν σε κάθε περίπτωση τα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών και λοιπών δραστηριοτήτων που αναπτύσσονται εντός της λεκάνης απορροής του π. Ασωπού (ΦΕΚ, 2010).

2.2 Αγωγός «Μαΐλη»

Στο πλαίσιο του προγράμματος LIFE CHARM «Chromium in Asopos groundwater system: Remediation technologies and Measures» το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο προχώρησε στην πραγματοποίηση δειγματοληψιών νερού από διάφορα υδροσημεία (γεωτρήσεις, πηγές, αγωγούς) της λεκάνης απορροής του π. Ασωπού, με σκοπό τη διερεύνηση της παρουσίας του Cr(VI) στο υπόγειο νερό της περιοχής. Μέσω αυτού του προγράμματος και με υποδείξεις από τις τοπικές αρμόδιες υπηρεσίες, έγινε εντοπισμός της σημειακής πηγής ρύπανσης του αγωγού όμβριων και βιομηχανικών υδάτων «Μαΐλη». Ο αγωγός αυτός βρίσκεται νοτιοδυτικά του οικισμού των Οινοφύτων και νότια της ΒΙΠΕ των Οινοφύτων, δίπλα ακριβώς από τον π. Ασωπό (Εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2 Θέση εκβολής αγωγού «Μαΐλη» στον π. Ασωπό (Γεωγραφικές συντεταγμένες: 466942 (X), 4239505(Y) σε ΕΓΣΑ 87).

Ο συγκεκριμένος αγωγός βρέθηκε να εκφορτίζει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) στη διάρκεια των τελευταίων δύο ετών παρακολούθησης, οι οποίες βαίνουν αυξανόμενες. Οι τιμές που έχουν μετρηθεί παρατίθενται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 Τιμές συγκέντρωσης Cr(VI) στον αγωγό «Μαΐλη» που μετρήθηκαν στα πλαίσια του προγράμματος LIFE CHARM.

Ημ/νία δειγματοληψίας	Cr(VI) (mg/l)
19/7/2012	3,50
19/12/2012	3,25
29/1/2013	3,25
22/3/2013	3,50
17/5/2013	3,43
29/7/2013	3,50
6/12/2013	4,80
9/1/2014	4,70
25/2/2014	4,26

Είναι γεγονός ότι οι τόσο υψηλές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στην εκροή του αγωγού «Μαΐλη» δεν συγκρίνονται με τις τιμές των μετρήσεων που έχουν ληφθεί σε υπόγεια και

επιφανειακά νερά της περιοχής από τον Γιαννουλόπουλο (2008). Είναι προφανές ότι τέτοιου υψηλού βαθμού συγκεντρώσεις είναι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης.

Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών της χειμερινής περιόδου του 2013-2014 (12/2013, 01/2014 και 02/2014) μετρήθηκαν επιτόπου τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της εκροής και συγκεκριμένα η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (pH), η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), η θερμοκρασία (T) και το διαλυμένο οξυγόνο (DO), οι τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Η παροχή του αγωγού μετρήθηκε στα 5,15 m³/h τον Φεβρουάριο του 2014.

Πίνακας 2.2 Φυσικοχημικές παράμετροι εκροής αγωγού «Μαΐλη».

Παράμετρος	Τιμή
pH	8,5
EC (mS/cm)	2,05
T (°C)	14,9
DO (mg/L)	9,65

Το νερό του αγωγού εκβάλλει στην πλημμυρική κοίτη του π. Ασωπού (Εικόνα 2.3), η οποία σε περιόδους έντονων βροχοπτώσεων καλύπτεται πλήρως από τα νερά του ποταμού. Το μεγαλύτερο μέρος της εκροής, αφού διανύσει απόσταση 90-100 m στην πλημμυρική κοίτη του ποταμού σε διεύθυνση παράλληλη με το ποτάμι, καταλήγει στην κύρια κοίτη του π. Ασωπού. Οι συγκεντρώσεις Cr(VI) κατά μήκος της ροής των υδάτων του αγωγού στην πλημμυρική κοίτη του π. Ασωπού μετρήθηκαν σε εξίσου υψηλά επίπεδα. Οι τιμές αυτές φάνηκε να μειώνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα στο σημείο συνάντησης των υδάτων του αγωγού με τα ύδατα του ποταμού (52 μg/L), ενώ σε δείγματα νερού που ελήφθησαν από την κύρια κοίτη του ποταμού λίγα μέτρα κατάντη οι τιμές που μετρήθηκαν ήταν 7 μg/L. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεγάλη αραιώση που υφίσταται το ρυπασμένο νερό όταν εισέρχεται στο ποτάμι. Το φαινόμενο αυτό καταδεικνύει την ανάγκη συστηματικής παρακολούθησης όλων των υδάτων που εκβάλλουν στον π. Ασωπό και όχι μόνο των υδάτων του ίδιου του ποταμού, για τον έγκαιρο εντοπισμό των πιθανών ρυπαντικών φορτίων που υποβαθμίζουν την ποιότητα των υδατικών πόρων της περιοχής (LIFE CHARM, 2014).



Εικόνα 2.3 Άποψη πλημμυρικής κοίτης π. Ασωπού που εκβάλλει ο αγωγός «Μαΐλη».

Από την έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε δημόσιους φορείς τόσο σε επίπεδο Περιφέρειας, όσο και σε επίπεδο Δήμου-Δημοτικής Ενότητας, δε βρέθηκαν στοιχεία που να αφορούν τη χαρτογράφηση του αγωγού, καταδεικνύοντας την πορεία του και τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του. Επιπλέον, δεν έγινε γνωστό πόσες και ποιες βιομηχανίες εξυπηρετεί. Παρόλα αυτά, οι υψηλές τιμές των συγκεντρώσεων Cr(VI) που μετρήθηκαν μαρτυρούν την είσοδο ρυπασμένου νερού στον αγωγό σε ένα ή περισσότερα σημεία ανάντη της εκβολής του στον π. Ασωπό (LIFE CHARM, 2014).

Η υποστήριξη αυτής της υπόθεσης έγινε μέσω δειγματοληψιών σε σκάμματα στα πλαίσια του προγράμματος LIFE CHARM. Τα συγκεκριμένα σκάμματα αποτελούν ρηχές τάφρους βάθους 1-2 m που είχαν διανοιχθεί στο παρελθόν από την Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) στο υπόγειο νερό της περιοχής. Τα υφιστάμενα σκάμματα βρίσκονται πλησίον φρεατίων του αποχετευτικού αγωγού «Μαΐλη». Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων προέκυψαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) στο υπόγειο νερό της τάξης των 0,35-7,27 mg/L. Παρόμοιες συγκεντρώσεις, αν και μικρότερες, μετρήθηκαν στο νερό του αγωγού. Πιθανολογείται ότι αιτία αυτού του φαινομένου είναι το γεγονός ότι νερό από τα σκάμματα εισέρχεται στον αγωγό, μέσω αστοχιών του, ο οποίος τελικά εκβάλλει στη θέση «Μαΐλη» στον π. Ασωπό. Οι διαφορές που παρατηρούνται στις συγκεντρώσεις του Cr(VI) μεταξύ του νερού των σκαμμάτων και αυτού του αγωγού πιθανότατα οφείλονται στην αραιώση που

πραγματοποιείται εντός του αγωγού από τη σύνδεση σε αυτόν και άλλων βιομηχανιών της περιοχής. Ωστόσο, η περιορισμένη διαθέσιμη πληροφορία δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για το ποιες άλλες βιομηχανίες αποχετεύουν τα όμβρια ύδατα ή απόβλητά τους στον αγωγό αυτόν (LIFE CHARM, 2014). Το ενδεχόμενο της απευθείας διάθεσης ανεπεξέργαστων αποβλήτων στον αγωγό από τις παρακείμενες βιομηχανίες αποτελεί ενδεχόμενο μικρής πιθανότητας, αφού οι βιομηχανίες της περιοχής βρίσκονται υπό το καθεστώς συνεχούς παρακολούθησης και ελέγχων των εκροών τους (ΤΕΕ, 2009).

Πιθανές πηγές ανθρωπογενούς ρύπανσης που προκαλούν αυτή την υποβάθμιση της ποιότητας του υπόγειου νερού είναι είτε θαμμένα στερεά απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε Cr(VI) ή/και υγρές διαρροές που φτάνουν στο υπόγειο νερό ακολουθώντας υπόγειες ροές (LIFE CHARM, 2014). Ως εκ τούτου, έγινε αντιληπτό ότι ο αγωγός «Μαΐλη» θα συνεχίζει να εκφορτίζει σταθερά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI), χωρίς να υπάρχει η ικανότητα αντιμετώπισης του προβλήματος στην πηγή του.

3. Θεωρητικό Μέρος

Η κατανόηση των προβλημάτων που προκαλεί το χρώμιο στο γεωπεριβάλλον, γίνεται ύστερα από την κατανόηση της γεωχημείας του χρωμίου και συγκεκριμένα των οξειδοαναγωγικών καταστάσεων που αυτό συναντάται στη φύση, της κινητικότητά τους και της τοξικότητάς τους για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Επιπλέον οι χημικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το χρώμιο καθορίζουν τη διασπορά αυτών των μορφών.

Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων μπορεί να γίνει είτε μέσω φυσικών, είτε μέσω μηχανικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Συγκεκριμένα για τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα εφαρμόζεται πλήθος χημικών, φυσικοχημικών και βιολογικών μεθόδων για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Με τη χρήση υλικών χαμηλού κόστους, μέρος των οποίων αποτελούν τα οργανικά βιοροφητικά υλικά, σε πειράματα απομάκρυνσης Cr(VI), έχει αποδειχθεί ότι τα υλικά αυτά είναι ικανά να επεξεργαστούν υγρά βιομηχανικά απόβλητα ρυπασμένα με Cr(VI).

3.1 Χρώμιο

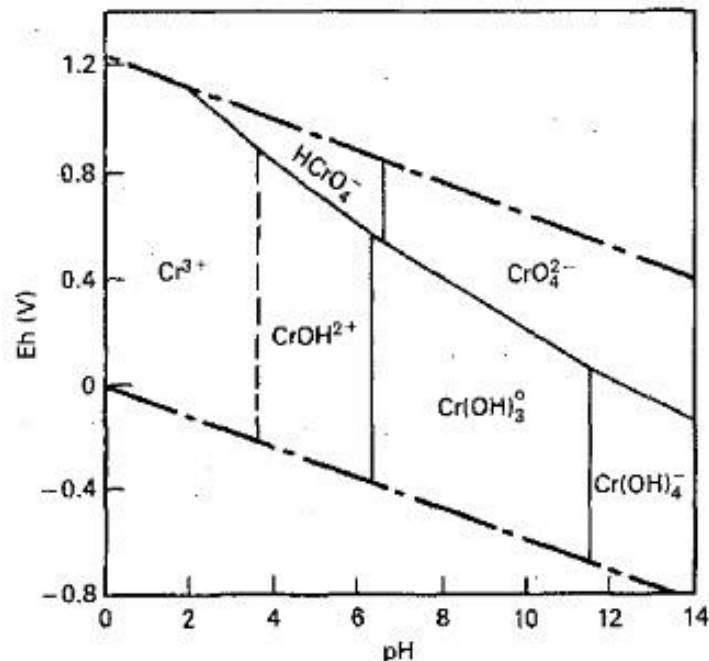
3.1.1 Γεωχημεία

Το χρώμιο, Cr, είναι ένα φυσικά σχηματιζόμενο μέταλλο γκρι χρώματος, άοσμο και σκληρό (EEX, 2007). Έχει ατομικό αριθμό 24, ατομικό βάρος 51,99 και η μέση τιμή συγκέντρωσής του στο φλοιό της γης είναι 122 mg/kg, στα εδάφη κυμαίνεται από 11 έως 22 mg/kg, στα ποτάμια είναι περίπου 1 μg/L και στα υπόγεια ύδατα είναι 100 μg/L (ΑΡΗΑ, 2005).

Αποτελεί ένα δραστικό οξειδοαναγωγικό μέταλλο με ευρύ φάσμα καταστάσεων οξείδωσης από -2 έως +6, με τις συνήθεις καταστάσεις οξείδωσης στο γεωπεριβάλλον να είναι οι +3 και +6. Οι δύο αυτές καταστάσεις έχουν αντίθετη τοξικότητα και κινητικότητα. Η τρισθενής μορφή, [Cr(III)], είναι σχετικά μη κινητική στα εδάφη και στα υπόγεια νερά, ενώ η εξασθενής, [Cr(VI)], είναι κινητική και πολύ τοξική για τους οργανισμούς. Είναι επομένως απαραίτητο σε ένα σύστημα εκτός του προσδιορισμού της συγκέντρωσης του χρωμίου, να πραγματοποιείται και προσδιορισμός της οξειδωτικής του κατάστασης (speciation analysis) (Richard and Burg, 1991, Fendorf, 1995).

Οι πιο κοινές μορφές του Cr(VI) είναι το χρωμικό ανιόν (CrO_4^{2-}) και το όξινο χρωμικό ανιόν (HCrO_4^-). Το Cr(VI) μπορεί επιπλέον να εμφανισθεί και με τις μορφές του διχρωμικού ανιόντος ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) και του όξινου διχρωμικού ανιόντος (HCr_2O_7^-) (Rai et al., 1989). Το Cr(III) δημιουργεί σύμπλοκα υδροξειδίων και οι μορφές ιόντων και ενώσεων που εμφανίζει εκτός

του Cr^{3+} είναι οι $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ και $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (Rai et al., 1987). Το ποσοστό συμμετοχής των παραπάνω μορφών σε ένα υδατικό διάλυμα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου (pH) και την τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) (Διάγραμμα 3.1).



Διάγραμμα 3.1 Διάγραμμα pH-Eh που απεικονίζει τις περιοχές σταθερότητας των υδατοδιαλυτών μορφών του Cr(III) και του Cr(VI) (Rai et al., 1989).

Οι ενώσεις του Cr(III) απαντώνται κυρίως σε αναγωγικές και ισχυρά όξινες συνθήκες, ενώ οι ενώσεις του Cr(VI) σε οξειδωτικές και αλκαλικές συνθήκες (Oze et al., 2004). Η μικρή διαλυτότητα του Cr(III) σε συνδυασμό με την ισχυρή συγκράτησή του σε επιφάνειες του εδάφους περιορίζει τη βιοδιαθεσιμότητά του και την κινητικότητά του στα υπόγεια νερά και στα εδάφη (Fendorf, 1995).

3.1.2 Αντιδράσεις

Οι αντιδράσεις που επηρεάζουν τη γεωχημεία του χρωμίου στο έδαφος και το νερό, είναι απαραίτητες προκειμένου να γίνει αντιληπτή και να προβλεφθεί η πορεία του δυνητικά αυτού επικίνδυνου στοιχείου. Αυτές περιλαμβάνουν τις αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής, τις αντιδράσεις προσρόφησης-εκρόφησης και τις αντιδράσεις καθίζησης-διάλυσης. Οι αντιδράσεις που ανάγουν το Cr(VI) σε Cr(III) ή περιορίζουν την υδατική συγκέντρωση του Cr(VI) είναι μεγάλης σημασίας για τη διατήρηση της ποιότητας του περιβάλλοντος (Fendorf, 1995).

Αν και οι διεργασίες αυτές είναι πολύπλοκες και αλληλένδετες, πρέπει να εξετάζονται η κάθε μια ξεχωριστά για τον υπολογισμό της υδατικής συγκέντρωσης, της κινητικότητας και της τοξικότητας του χρωμίου στο γεωπεριβάλλον (Rai et al., 1989, Fendorf, 1995). Αυτές οι χημικές διεργασίες μπορούν να λάβουν χώρα και μέσω βιολογικών διεργασιών, είτε άμεσα μέσω μεταβολικών διαδικασιών, είτε έμμεσα, με την αλλαγή της γεωχημείας του περιβάλλοντος από τους μικροοργανισμούς (Hawley et al., 2005).

3.1.2.1 Οξειδοαναγωγή

Η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του χρωμίου μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με την παρουσία ενός άλλου ζεύγους οξειδοαναγωγής, που τα σημαντικότερα στα φυσικά υδατικά περιβάλλοντα είναι τα εξής: H_2O/O_2 (aq), $Mn(II)/Mn(IV)$, NO_2/NO_3 , $Fe(II)/Fe(III)$, S^{2-}/SO_4^{2-} και CH_4/CO_2 (Richard and Burg, 1991).

Παρόλο που το $Cr(III)$ δεν αποτελεί από μόνο του περιβαλλοντικό κίνδυνο στις συνήθεις συγκεντρώσεις, η πιθανότητα οξείδωσής του προς $Cr(VI)$ το καθιστά δυνητικά επικίνδυνο, αφού η σχετικά αβλαβής μορφή $Cr(III)$ μπορεί να μετατραπεί στην τοξική $Cr(VI)$, εφόσον οι συνθήκες στο γεωπεριβάλλον ευνοούν τη μετατροπή αυτή. Στο γεωπεριβάλλον, τα οξείδια του μαγγανίου έχουν αποδειχθεί ως τα μόνα που έχουν την ικανότητα να οξειδώσουν το $Cr(III)$ σε $Cr(VI)$ (Rai et al., 1989, Fendorf, 1995). Το διαλυμένο οξυγόνο είναι ικανό να οξειδώσει το $Cr(III)$, αλλά ο ρυθμός της οξείδωσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι πολύ αργός, επιτρέποντας στο $Cr(III)$ να συμμετέχει σε ταχύτερες αντιδράσεις που συμβαίνουν ταυτόχρονα, όπως η προσρόφηση και η καθίζηση (Rai et al., 1989, Richard and Burg, 1991).

Το $Cr(VI)$ μπορεί να αναχθεί σε $Cr(III)$, λαμβάνοντας πάντα υπόψη το ενδεχόμενο επαναοξείδωσης του τελευταίου σε $Cr(VI)$. Η οργανική ύλη, ο δισθενής σίδηρος $Fe(II)$ και τα σουλφίδια είναι ικανά να ανάγουν το $Cr(VI)$, παρέχοντας ένα κατάλληλο οξειδοαναγωγικό ζεύγος ικανό να δημιουργήσει σύμπλοκα χρωμίου (Fendorf, 1995). Αναγωγή συμβαίνει γρήγορα και με την παρουσία διαλυμένου οξυγόνου (Rai et al., 1989).

Από τη διαδικασία της αναγωγής με οργανική ύλη σχηματίζονται ασταθή διαλυτά σύμπλοκα $Cr(III)$, τα οποία μπορεί να επαναοξειδωθούν σε $Cr(VI)$ με την παρουσία οξειδίων του μαγγανίου, ενώ η αναγωγή από ανόργανους οξειδωτικούς παράγοντες όπως ο δισθενής σίδηρος $Fe(II)$ εξαλείφει την πιθανότητα αυτή (Fendorf, 1995), αφού ο $Fe(II)$ ενισχύει την απομάκρυνση του $Cr(III)$ από την υδατική φάση μέσω της δημιουργίας στερεών ενώσεων χαμηλής διαλυτότητας (Sass and Rai, 1987). Η αναγωγή του $Cr(VI)$ από οργανική ύλη συμβαίνει ραγδαία στα πρώτα λεπτά ενώ μειώνεται σημαντικά μετέπειτα (Richard and Burg, 1991). Ο $Fe(II)$ και η οργανική ύλη βρίσκονται κατά κόρον σε εδάφη και ενίοτε και σε

υπόγεια νερά και ως εκ τούτου το Cr(VI) είναι δυνατόν να αναχθεί σε Cr(III) σε συνθήκες γεωπεριβαλλοντικές συνθήκες (Rai et al., 1989).

Σε ότι αφορά στην ταχύτητα διεξαγωγής των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, το Cr(III) οξειδώνεται σε Cr(VI) με σχετικά αργό ρυθμό, με χρόνο ημιζωής που κυμαίνεται από 0,58 έως 37,2 έτη. Αντίστροφα, η αντίδραση αναγωγής από Cr(VI) σε Cr(III) είναι πολύ σύντομη με χρόνο ημιζωής που κυμαίνεται από ακαριαίος έως 53 ημέρες σε αναερόβιες ή αναγωγικές συνθήκες και από 15 λεπτά έως 21,5 ημέρες σε αερόβιες συνθήκες (Motzer, 2005).

3.1.2.2 Προσρόφηση

Η κατιονική μορφή του Cr(III) το καθιστά ικανό να προσροφάται από εδαφικά οξείδια σιδήρου και μαγγανίου. Η προσρόφηση του Cr(III) αυξάνεται με την αύξηση του pH κατά την πορεία από όξινες σε ουδέτερες συνθήκες, αλλά μειώνεται με την παρουσία ανόργανων ή διαλυμένων οργανικών ανταγωνιστικών κατιόντων (Rai et al., 1984). Η προσρόφηση, που αναφέρεται σαν επιφανειακή αντίδραση δημιουργίας συμπλόκων μεταξύ των ανιονικών μορφών του Cr(VI) και των πρωτονιωμένων υδροξυλίων, αυξάνεται με τη μείωση του pH ενώ μειώνεται με την παρουσία άλλων ανιόντων, λόγω φαινομένων ανταγωνισμού για την κάλυψη επιφανειακών θέσεων προσρόφησης (Rai et al., 1989, Richard and Burg, 1991).

Οι αντιδράσεις που ακινητοποιούν το Cr(VI) δε μεταβάλλουν την τοξικότητά του, αλλά μειώνουν τον κίνδυνο έκθεσης σε αυτό καθώς πλέον ο περιβαλλοντικός κίνδυνος του προσροφημένου Cr(VI) εξαρτάται από τη σταθερότητα του προσροφητικού μέσου (Fendorf, 1995).

Το Cr(VI) ακινητοποιείται με προσρόφηση σε ένυδρα οξείδια αργιλίου (Al), σιδήρου (Fe) και μαγγανίου (Mn), τα οποία συναντώνται συχνά σε σημαντικές ποσότητες στο γεωπεριβάλλον (Rai et al., 1984, Fendorf, 1995). Η προσρόφηση του Cr(VI) όμως αναμένεται να είναι ελάχιστη στα υπόγεια νερά και στο έδαφος, αφού επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από άλλα κύρια ανιόντα που λειτουργούν ανταγωνιστικά και δεσμεύονται στις επιφάνειες των στερεών σωματιδίων (Rai et al., 1986). Τα οξείδια του σιδήρου είναι οι κυρίαρχοι προσροφητές των υδατικών μορφών του Cr(VI) σε όξινα έως ουδέτερα εδάφη και υπόγεια νερά (Rai et al., 1988). Χωρίς την παρουσία στερεών ενώσεων που ρυθμίζουν τη διαλυτότητα του Cr(VI), η συγκέντρωσή του σε όξινες έως ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες περιορίζεται από το μηχανισμό της προσρόφησης (Rai et al., 1989).

3.1.2.3 Καθίζηση/ Διάλυση

Το χρώμιο συμμετέχει σε αντιδράσεις καθίζησης και διάλυσης οι οποίες διέπονται από τη διαλυτότητα της χημικής ένωσης του χρωμίου και τη χημική κινητική της διάλυσης. Οι διεργασίες αυτές είναι συνάρτηση του pH, της δημιουργίας συμπλόκων με την οργανική ύλη και της παρουσίας άλλων ιόντων. Καθώς το pH αυξάνεται, αυξάνεται η συγκέντρωση των υδροξυλίων (OH⁻) και καθιζάνει μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου (LIFE CHARM, 2012b).

Οι υδατοδιαλυτές μορφές του Cr(III) δε συναντώνται στη φύση και είναι ασταθείς στο γεωπεριβάλλον (Richard and Burg, 1991). Το Cr(III), όπως και άλλα κατιόντα μετάλλων, σχηματίζει ισχυρά σύμπλοκα με υδροξείδια, τα οποία λόγω χαμηλής διαλυτότητας, περιορίζουν τη συγκέντρωση Cr(III) σε επίπεδα χαμηλότερα από αυτά του ορίου για το πόσιμο νερό (50 μg/L) σε μεγάλο εύρος τιμών pH από 5,5 έως 12 (Rai et al., 1989). Η συγκέντρωση ισορροπίας του διαλυτού Cr(III) στα φυσικά νερά είναι μικρή συγκριτικά με τη συγκέντρωση του Cr(VI). Οι ενώσεις του Cr(III) καθιζάνουν εύκολα σε ουδέτερα έως αλκαλικά pH, για αυτό και το Cr(III) χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή κινητικότητα στα υπόγεια νερά, ενώ σε ουδέτερα έως ελαφρώς όξινα υδατικά διαλύματα απομακρύνονται με προσρόφηση (βλ. 3.1.2.2) (Richard and Burg, 1991). Το Cr(III) σχηματίζει επίσης σύμπλοκα με οργανικά και ανόργανα ιόντα, όπως τα SO₄²⁻, NH₄⁺ και CN⁻ (Hawley et al., 2005).

Οι περισσότερες στερεές φάσεις του Cr(VI) αναμένεται να είναι σχετικά υδατοδιαλυτές σε περιβαλλοντικές συνθήκες (Rai et al., 1989). Σε συνθήκες κατά τις οποίες ευνοείται η αναγωγή του Cr(VI), όπως συμβαίνει με την παρουσία της οργανικής ύλης, η υδατική συγκέντρωση του Cr(III) που προκύπτει είτε καθιζάνει, είτε προσροφάται. Σε διαφορετική περίπτωση, με την παρουσία προσροφητικών επιφανειών στο έδαφος και στα ιζήματα, το Cr(VI) απομακρύνεται με το μηχανισμό της ρόφησης (Richard and Burg, 1991). Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η καθίζηση του Cr(VI) δεν αποτελεί κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης της ιοντικής αυτής μορφής (Hawley et al., 2005). Στα επιφανειακά νερά, και το Cr(III) αλλά και το Cr(VI) μπορούν να διαλυτοποιηθούν, όντας δεσμευμένα σε διαλυτές μορφές οργανικού άνθρακα ή αιωρούμενα σωματίδια. Στα ιζήματα οι διαλυμένες μορφές του Cr(VI) μπορούν να ακινητοποιηθούν αν βρεθούν σε σταθερές αναερόβιες συνθήκες, αλλά το Cr(VI) σε ιζήματα υπό αερόβιες συνθήκες μπορεί να επαναδιαλυτοποιηθεί (LIFE CHARM, 2012b).

3.1.3 Επιπτώσεις

Η πρόσληψη του χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται μέσω της εισπνοής, της κατάποσης και της δερματικής απορρόφησης (Boni and Scaffoni, 2009). Το Cr(III) αποτελεί

απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τον ανθρώπινο οργανισμό σε χαμηλές δόσεις, αποτελώντας ένα βασικό διαιτητικό συστατικό για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης και για το φυσιολογικό μεταβολισμό της γλυκόζης (EEX, 2007, WHO, 2003). Η συνιστώμενη επαρκής και ασφαλής ημερήσια δόση για το Cr(III) έχει υπολογισθεί από το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας των Ηνωμένων Εθνών (NRC) να είναι 50-200 µg/L, αφού η μορφή αυτή εμφανίζει πολύ χαμηλή τοξικότητα, περίπου 1000 φορές μικρότερη από αυτή του Cr(VI) (Boni and Scaffoni, 2009).

Το Cr(VI) εμφανίζει υψηλό συντελεστή βιοσυσώρευσης λόγω της μη διάσπασής του, είναι μεταλλαξιογόνο και προκαλεί σοβαρά προβλήματα υγείας στον άνθρωπο, από απλό δερματικό ερεθισμό μέχρι καρκίνο του πνεύμονα (Khezami and Capart, 2005). Το Cr(VI) είναι πολύ πιο τοξικό από το Cr(III) κατά την πρόσληψη μέσω στόματος, όπως έχει προκύψει από έρευνες για την επίδραση του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία (U.S. EPA, 1998).

Η ανώτατη τιμή συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό έχει οριστεί στα 50 µg/L από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) και στα 100 µg/L από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (U.S. EPA). Η U.S. EPA το 1991 αντικατέστησε το όριο των 50 µg/L για το ολικό χρώμιο που ίσχυε από το 1974 με αυτό των 100 µg/L, το οποίο ισχύει μέχρι και σήμερα, κρίνοντας ότι το Cr(VI) δεν είναι καρκινογόνο μέσω της πεπτικής οδού (Hawley and Jacobs, 2005), ενώ η πολιτεία της Καλιφόρνια έχει ορίσει το όριο των 50 µg/L για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό. Στην Ευρώπη το όριο του ολικού χρωμίου είναι 50 µg/L (ΕΕΕΚ, 1998), ενώ το ίδιο ισχύει και για την Ελλάδα (ΦΕΚ, 2007).

Επειδή οι επιπτώσεις του χρωμίου στην υγεία καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την κατάσταση οξειδωσής του, θα πρέπει μελλοντικά να θεσμοθετηθούν διαφορετικά όρια για το πόσιμο νερό για τις δύο διαφορετικές οξειδωτικές του καταστάσεις. Σήμερα, έχει θεσμοθετηθεί τιμή μόνο για το ολικό χρώμιο και όχι για το Cr(VI). Για την τιμή αυτή έχει ληφθεί σαν υπόθεση το δυσμενέστερο ενδεχόμενο της ταύτισης ολικού και εξασθενούς χρωμίου. Οι τιμές αυτές έχουν οριστεί ως προσωρινές λόγω της αβεβαιότητας των επιπτώσεων που προκαλεί στην ανθρώπινη υγεία το Cr(VI) και αναθεωρούνται συνεχώς βάσει των αποτελεσμάτων τοξικολογικών ερευνών (WHO, 2003, U.S. EPA, 2010). Προς την κατεύθυνση της θεσμοθέτησης ορίου για το Cr(VI) στο πόσιμο νερό, το Τμήμα Δημόσιας Υγείας της Καλιφόρνια έχει προτείνει το όριο των 10 µg/L (ΟΕΗΝΑ, 2011).

3.1.4 Προέλευση

Το μεγαλύτερο ποσοστό του χρωμίου φυσικής προέλευσης απαντάται στην τρισθενή κατάσταση οξειδωσής του σε υπερμαφικά πετρώματα και σερπεντινωμένα εδάφη. Η μέση

τιμή του χρωμίου που συναντάται στο φλοιό της γης είναι περίπου 100 mg/kg. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου στα σερπεντινωμένα εδάφη είναι σταθερό και ανθεκτικό στην αποσάθρωση, με αποτέλεσμα να μην εκχυλίζεται στα φυτά, αφού εμπεριέχεται σε ορυκτά και φάσεις που έχουν αποδειχθεί ανθεκτικές σε κοινές τεχνικές έκλυσης (Oze et al., 2004).

Η γηγενής προέλευση του χρωμίου οφείλεται στην οξείδωση του Cr(III), που φιλοξενείται στα εδάφη και τα πετρώματα, σε Cr(VI). Στα πετρώματα το χρώμιο απαντάται με τη μορφή του Cr(III) εντός των υπερβασικών πυριγενών πετρωμάτων (περιδοτίτες, πυροξενίτες) και των σερπεντινιτών (μεταμορφωμένα υπερβασικά), στα οφιολιθικά συμπλέγματα και κυρίως στη δομή του ορυκτού χρωμίτη, καθώς και σε αλλουβιακές αποθέσεις προερχόμενες από τη διάβρωσή τους. Επιπλέον, στα πετρώματα αυτά συναντώνται υψηλές συγκεντρώσεις νικελίου (Ni) και μαγγανίου (Mn). Η παρουσία των οφιολιθικών συμπλεγμάτων σχετίζεται με περιοχές σύγκλισης των τεκτονικών πλακών, όπως συμβαίνει στις Μεσογειακές χώρες και στην Ελλάδα ειδικότερα (Oze et al., 2004). Το Cr(III) των πετρωμάτων αυτών μπορεί να οξειδωθεί με την παρουσία ορυκτών του μαγγανίου (π.χ. μπιρνεσίτη, πυρολουσίτη και κρυπτομέλανα), όπως ερευνήθηκε από τους Oze et al. (2007), οι οποίοι απέδειξαν ότι το Cr(VI) μπορεί να δημιουργηθεί με ταχείς ρυθμούς από ένα γεωχημικά αδρανές ορυκτό, όπως ο χρωμίτης.

Ωστόσο, παρά τη γηγενή προέλευση του Cr(VI), τα υψηλά επίπεδα Cr(VI) στο γεωπεριβάλλον αποδίδονται συνήθως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, καθώς η ευρεία χρήση του χρωμίου στη χημική βιομηχανία και οι ανεπαρκείς πρακτικές ορθής διαχείρισης αποβλήτων από τις δραστηριότητες αυτές, έχουν οδηγήσει σε σοβαρά περιστατικά ρύπανσης τόσο του εδάφους όσο και του υπόγειου υδροφορέα (Dermatas et al., 2012). Βιομηχανικές χρήσεις του χρωμίου περιλαμβάνουν την επιμετάλλωση, τη βυρσοδεψία, την παραγωγή χρωμάτων και χρωστικών, κυρίως στην κλωστοϋφαντουργία, την παρασκευή βερνικιών για τη συντήρηση του ξύλου, την κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης, την παρασκευή αντισκωριακών για μεταλλικές επιφάνειες, τη χρήση του στο μελάνι των φωτοτυπικών μηχανημάτων, στις μαγνητοταινίες, την τσιμεντοβιομηχανία και ως αναστολέα διάβρωσης στους ψυχόμενους σωλήνες ψύξης στις εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Fendorf, 1995, Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007, Saha et al., 2011).

3.2 Συστήματα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν από τη διάθεσή τους αμβλύνει τις δυσμενείς επιπτώσεις στους αποδέκτες, διαφυλάσσει την οικολογική ισορροπία και προστατεύει το περιβάλλον (Νταράκας, 2014). Στα συμβατικά συστήματα, η επεξεργασία των αποβλήτων επιτυγχάνεται σε συστήματα αγωγών, αντιδραστήρων και διαχωριστήρων (Γρηγοροπούλου,

2007), ενώ τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας βασίζονται σε διεργασίες που συμβαίνουν στο φυσικό περιβάλλον (Metcalf and Eddy, 1991). Και στις δύο μορφές συστημάτων λαμβάνουν μέρος φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες, μόνο που στα συμβατικά συστήματα οι διεργασίες αυτές εκτελούνται σε ελεγχόμενες, βέλτιστες συνθήκες. Στα φυσικά συστήματα οι ταχύτητες των βιοχημικών διεργασιών είναι κατά κανόνα χαμηλές και μικρότερες σε κάθε περίπτωση από αυτές των συμβατικών συστημάτων (Metcalf and Eddy, 1991).

3.2.1 Συμβατικά Συστήματα

Στα συμβατικά συστήματα η επεξεργασία απαρτίζεται από διάφορα επιμέρους στάδια και διαδικασίες που είναι αυτά της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, της δευτεροβάθμιας-βιολογικής επεξεργασίας και της τριτοβάθμιας επεξεργασίας. Οι διαδικασίες αυτές λαμβάνουν χώρα σε αντιδραστήρες, που στην ουσία είναι δεξαμενές εντός των οποίων διενεργείται η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων (Νταράκας, 2014). Στα στάδια επεξεργασίας των υγρών αστικών αποβλήτων (λυμάτων) που περιγράφονται παρακάτω, χρησιμοποιούνται όλες οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα (Μαρκαντωνάτος, 1990).

Αρχικά, το στάδιο που προηγείται της πρωτοβάθμιας ή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας είναι αυτό της προκαταρκτικής επεξεργασίας όπου γίνεται η απομάκρυνση των ογκωδών αντικειμένων (εσχάρωση), της άμμου (εξάμμωση) και των λιπών (λιποσυλλογή) από την υγρή μάζα των αποβλήτων καθώς και η μέτρηση της παροχής (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995). Στην περίπτωση των βιομηχανικών αποβλήτων, όξινων ή βασικών, εκτελείται η χημική διεργασία της εξουδετέρωσης σε δεξαμενές ανάδευσης με ταυτόχρονη απομάκρυνση της παραγόμενης ιλύος (Γρηγοροπούλου, 2007).

Κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, ένα μεγάλο μέρος του ρυπαντικού φορτίου των υγρών αποβλήτων που βρίσκεται σε μορφή αιωρούμενων στερεών απομακρύνεται με τη χρήση φυσικοχημικών διεργασιών (Στάμου, 1995). Στα βιομηχανικά απόβλητα, πέρα από την καθίζηση οργανικών και ανόργανων αιωρούμενων στερεών με συλλογή των επιπλεόντων, επιτυγχάνεται και χημική καθίζηση των διαλυμένων μεταλλικών ιόντων (Γρηγοροπούλου, 2007). Τα αιωρούμενα στερεά που καθιζάνουν στον πυθμένα των δεξαμενών πρωτοβάθμιας καθίζησης αποτελούν την πρωτοβάθμια ιλύ (Στάμου, 1995).

Η εκροή από την πρωτοβάθμια καθίζηση οδηγείται σε βιολογική, δηλαδή δευτεροβάθμια επεξεργασία, για περαιτέρω αφαίρεση οργανικών και αιωρούμενων στερεών (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995). Η δευτερογενής επεξεργασία διεξάγεται σε αντιδραστήρες συνεχούς ή ασυνεχούς-διαλείποντος έργου (batch reactors) που περιέχουν

μικροοργανισμούς σαν και αυτούς που απαντώνται στα υδάτινα οικοσυστήματα αλλά σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις, ώστε να λαμβάνει χώρα η επεξεργασία σε λογικό χρόνο και όγκο συστήματος (Γρηγοροπούλου, 2007). Ένα στάδιο βιολογικής οξειδωσης και ένα στάδιο δευτεροβάθμιας καθίζησης (διαύγασης) περιλαμβάνονται σε μια τυπική βιολογική επεξεργασία. Η βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων διακρίνεται σε δύο είδη συστημάτων: α) σε συστήματα αιωρούμενης βιομάζας (suspended growth reactor) και β) σε συστήματα προσκολλημένης βιομάζας (attached growth reactor).

Τα συστήματα αιωρούμενης βιομάζας μπορούν να περιγραφούν ως συστήματα μικροοργανισμών σε αιώρηση που διατηρούνται σε αερόβιες συνθήκες με ανάμειξη, όπως συμβαίνει στο σύστημα ενεργού ιλύος. Η επεξεργασία με το σύστημα ενεργού ιλύος αντιπροσωπεύει την πιο διαδεδομένη βιολογική επεξεργασία σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων συνεχούς έργου. Στην επεξεργασία αυτή, οι μικροοργανισμοί μετατρέπουν τις οργανικές ουσίες των αποβλήτων σε κυτταρική μάζα παρουσία οξυγόνου. Η βιομάζα που παράγεται κατά τη μικροβιακή οξείδωση των οργανικών συστατικών διαχωρίζεται από τα απόβλητα κατά τη δευτεροβάθμια καθίζηση (Νταράκας, 2014). Η μέθοδος της ενεργού ιλύος έχει αποδειχθεί αποτελεσματική στην επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν Cr(VI) (Stasinakis et al., 2004). Τα συστήματα προσκολλημένης βιομάζας χαρακτηρίζονται από μια μικροβιακή στρώση προσκολλημένη σε μια επιφάνεια (υπόστρωμα), που έρχεται σε επαφή με οξυγόνο και τα θρεπτικά υλικά των αποβλήτων (Νταράκας, 2014).

Το στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας εφαρμόζεται σε αστικά απόβλητα (λύματα) για την απομάκρυνση του άνθρακα, του αζώτου και του φωσφόρου, αλλά και σε βιοαποδομήσιμα βιομηχανικά απόβλητα, όπως αυτά των γεωργικών βιομηχανιών και των τροφίμων. Ανάλογα με τη φύση του αποβλήτου, το φορτίο και τις απαιτήσεις ποιότητας στην εκροή εφαρμόζονται αερόβιες, ανοξικές ή αναερόβιες διεργασίες. Οι αερόβιες διεργασίες εφαρμόζονται σε απόβλητα χαμηλού ή μέσου οργανικού φορτίου ενώ οι αναερόβιες εφαρμόζονται σε απόβλητα υψηλού οργανικού φορτίου (Γρηγοροπούλου, 2007).

Για την επεξεργασία ενώσεων που δεν κατάφεραν να απομακρυνθούν ούτε μέσω της πρωτοβάθμιας, ούτε μέσω της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, όπως τα μέταλλα σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα, απαιτείται η χρήση της τριτοβάθμιας ή προχωρημένης επεξεργασίας. Οι μέθοδοι τριτοβάθμιας επεξεργασίας που εφαρμόζονται στα υγρά απόβλητα έχουν ως βασικό χαρακτηριστικό τις αυξημένες ποσότητες της ιλύος που προκύπτουν και που οφείλονται τόσο στην προσθήκη των χημικών, όσο και στην αυξημένη απομάκρυνση στερεών (Νταράκας, 2014). Τέτοιες μέθοδοι είναι η καθίζηση, η διήθηση και η προσρόφηση με τη χρήση ενεργού άνθρακα (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995). Η ιλύς

των βιομηχανικών αποβλήτων που προκύπτει είναι τοξική και χρήζει ειδικής επεξεργασίας ως στερεό απόβλητο (Γρηγοροπούλου, 2007).

3.2.2 Φυσικά Συστήματα

Φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ονομάζονται αυτά που η επεξεργασία του υγρού αποβλήτου διενεργείται με φυσικά μέσα στο περιβάλλον με την αλληλεπίδραση του νερού, του εδάφους, της ατμόσφαιρας και των φυτικών και ζωικών οργανισμών (Metcalf and Eddy, 1991). Τα συστήματα αυτά συνδυάζουν φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες και επιτυγχάνουν ικανοποιητική ποιότητα εκροής (Αγγελάκης, 1989). Πολλές φορές οι διεργασίες που εμπλέκονται στα φυσικά συστήματα επεξεργασίας είναι οι ίδιες με αυτές που συμβαίνουν στα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας όπως η καθίζηση, η διήθηση, η προσρόφηση, η ιοντοανταλλαγή, η καθίζηση, η οξείδωση-αναγωγή και η βιολογική αποδόμηση (Metcalf and Eddy, 1991).

Όλοι ο τύποι των φυσικών συστημάτων επεξεργασίας προϋποθέτουν προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων με συμβατικά συστήματα επεξεργασίας, συνήθως μέσω του σταδίου της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Πέρα από τα συστήματα που βασίζονται στην εφαρμογή υγρών αποβλήτων στο έδαφος όπως αυτά της βραδείας εφαρμογής, της ταχείας διήθησης ή εφαρμογής και της επιφανειακής ροής, ευρέως διαδεδομένα φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι οι τεχνητοί υγροβιότοποι με αναδύμενα φυτά και τα συστήματα με επιπλέοντα υδροχαρή φυτά (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995).

Οι υγροβιότοποι είναι τμήματα εδάφους κατακλυζόμενα με νερό συνήθως μικρού βάθους (<0,6 m), στους οποίους αναπτύσσονται διάφορα είδη φυτών όπως βούρλα, είδη ψαθιού και είδη καλαμιάς (φυτά του γένους *Phragmites*). Οι φυσικοί υγρότοποι είναι συστήματα που δεν επιδέχονται τροποποιήσεις αφού μπορεί να προκληθούν προβλήματα στην ισορροπία τους και πρέπει να πληρούν κανονιστικές απαιτήσεις για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995). Η παρατηρούμενη βελτίωση της ποιότητας του νερού σε φυσικούς υγροβιότοπους οδήγησε στην ανάπτυξη των τεχνητών υγροβιότοπων, ως μια προσπάθεια προσομοίωσης της ποιότητας του νερού και των συνθηκών που επικρατούν στους φυσικούς υγροβιότοπους. Φυσικοχημικές και βιοχημικές αντιδράσεις συνεισφέρουν στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων στα συστήματα τεχνητών υγροβιότοπων (U.S. EPA, 2000c). Οι τεχνητοί υγροβιότοποι έχουν όλες τις δυνατότητες των φυσικών υγροβιότοπων, χωρίς τους περιορισμούς που αφορούν τη διάθεση εκροών σε φυσικά οικοσυστήματα (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995), ενώ αποτελούν ένα τρόπο μείωσης των ρυπαντών σε ένα φυσικό περιβάλλον με τη χρήση απλών τεχνολογικών διατάξεων (Hawley et al., 2005).

3.2.2.1 Τεχνητοί Υγροβιότοποι

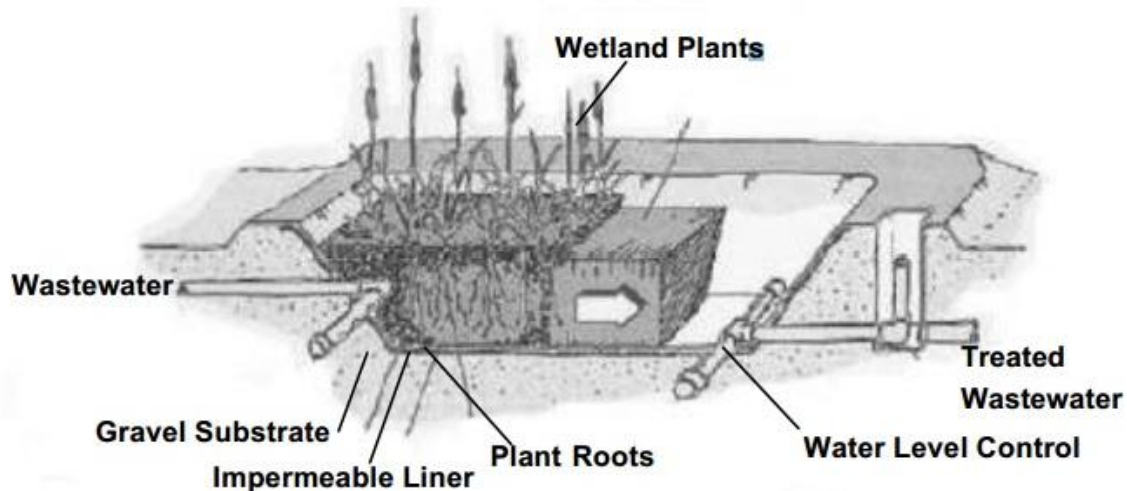
Οι τεχνητοί υγροβιότοποι με αναδυόμενα φυτά διακρίνονται σε: (α) τεχνητούς υγροβιότοπους επιφανειακής ροής ή ελεύθερης επιφάνειας (Free Water Surface Treatment Wetlands, FWS) και (β) τεχνητούς υγροβιότοπους υποεπιφανειακής ροής (Subsurface Flow Systems, SFS). Ο διαχωρισμός αυτός βασίζεται στην εφαρμογή του υγρού αποβλήτου πάνω ή κάτω από την επιφάνεια του εδάφους αντίστοιχα (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995). Οι τεχνητοί υγροβιότοποι υποεπιφανειακής ροής διακρίνονται σε τη σειρά τους σε: (i) τεχνητούς υγροβιότοπους οριζόντιας ροής (Horizontal Flow, HF) και (ii) τεχνητούς υγροβιότοπους κατακόρυφης ροής (Vertical Flow, VF) (ΕΓΥ, 2012).

Τα συστήματα ελεύθερης επιφάνειας (FWS) ορίζονται ως συστήματα υγροβιοτόπων όπου η επιφάνεια του νερού βρίσκεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα. Οι περισσότεροι φυσικοί υγρότοποι, όπως οι τυρφώνες, οι βάλτοι και τα έλη, ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία. Στα συστήματα FWS το νερό ρέει υπέργεια από ένα σημείο εισόδου προς ένα σημείο εξόδου. Το πιο σημαντικό κομμάτι του συστήματος αποτελούν τα βυθισμένα τμήματα των ζωντανών φυτών, τα ριζωμένα νεκρά φυτά και η βιομάζα που συσσωρεύεται από προηγούμενα ανεπτυγμένα φυτά. Αυτά τα βυθισμένα τμήματα αποτελούν το φυσικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών υπεύθυνων για τη βιολογική επεξεργασία του συστήματος. Ο μεγαλύτερος όγκος του υγρού σε ένα σύστημα FWS είναι υπό ανοξικές ή αναερόβιες συνθήκες (U.S. EPA, 2000b).

Τα FWS αποτελούνται από παράλληλες λεκάνες, κανάλια ή τάφρους με αδιαπέρατους πυθμένες, με αναδυόμενη φυτική βλάστηση και μικρό βάθος νερού (0,1-0,6 m). Τα συστήματα αυτά τροφοδοτούνται συνεχώς με υγρά απόβλητα και η περαιτέρω επεξεργασία τους διενεργείται καθώς η εφαρμοζόμενη εκροή ρέει με μικρή ταχύτητα διαμέσου των στελεχών και ριζωμάτων της φυτικής βλάστησης και του υποστρώματος (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995). Στα συστήματα FWS ο εφοδιασμός της υδάτινης στήλης με οξυγόνο είναι περιορισμένος συγκριτικά με τους SFS, καθώς το ριζικό σύστημα βρίσκεται στο εδαφικό υπόστρωμα και κάτω από την στήλη του υγρού αποβλήτου και το μεταφερόμενο σε αυτό οξυγόνο καταναλώνεται στο εκτεταμένο βενθικό περιβάλλον (ΕΓΥ, 2012). Τα συστήματα αυτά απαιτούν σχετικά μεγάλη έκταση περιοχής, αλλά δεν χρειάζονται ακριβό μηχανολογικό εξοπλισμό, υψηλή ενέργεια και εξειδικευμένο προσωπικό για τη λειτουργία τους, ενώ επιτελούν αποτελεσματική επεξεργασία του υγρού αποβλήτου (U.S. EPA, 2000b).

Τα συστήματα υποεπιφανειακής ροής (SFS), που ονομάζονται συστήματα «ριζόσφαιρας» ή «φίλτρων εδάφους-καλαμιών», αναπτύσσονται μέσα σε κανάλια ή τάφρους με σχετικά στεγανούς πυθμένες που περιέχουν άμμο ή άλλα γήινα μέσα υποστήριξης της, επιφανειακά αναπτυσσόμενης, φυτικής βλάστησης (Εικόνα 3.1). Στα συστήματα αυτά η επιφάνεια του νερού έχει σχεδιαστεί να μην ξεπερνά την επιφάνεια του υποστρώματος, προλαμβάνοντας

έτσι δυσάρεστες οσμές και κουνούπια και εξαλείφοντας τον δημόσιο κίνδυνο της επαφής των μερικώς επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων με τον άνθρωπο. Ένα σύστημα SFS καλύπτει μικρότερο χώρο από ένα FWS, αλλά είναι και μεγαλύτερου κόστους εξαιτίας των υλικών που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα. Στο υπόστρωμα χρησιμοποιούνται υλικά όπως χοντρές πέτρες, χαλίκια, άμμος και άλλα εδαφικά υλικά, πάνω στα οποία φυτεύεται η βλάστηση. Το υλικό ή ο συνδυασμός των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν πρέπει να είναι ικανά να διατηρούν την διαπερατότητα του συστήματος σε βάθος χρόνου (U.S. EPA, 2000c).



Εικόνα 3.1 Εγκάρσια τομή ενός συστήματος υποεπιφανειακής ροής (U.S. EPA, 2004).

Στους υγροβιότοπους οριζόντιας ροής (HF) τα υγρά απόβλητα τροφοδοτούνται από τη μια άκρη του υγροβιότοπου και οδηγούνται στην έξοδο (αντιδιαμετρικά της εισόδου) καλύπτοντας μια οριζόντια πορεία (ΕΓΥ, 2012). Οι υγροβιότοποι κατακόρυφης ροής (VF) αποτελούνται συνήθως από στρώσεις διαβαθμισμένων υλικών (έδαφος, άμμος, χονδρόκοκκα, αδρανή, πλαστικά κ.λπ.), ενώ φυτεύονται καλάμια στην άνω στρώση που είναι συνήθως από άμμο (ΕΓΥ, 2012). Σε αυτά τα συστήματα η διαλείπουσα εφαρμογή και η κατακόρυφη αποστράγγιση αποκαθιστά τις αερόβιες συνθήκες στο υπόστρωμα επιτρέποντας στις αερόβιες αντιδράσεις να προχωρήσουν με ταχείς ρυθμούς (U.S. EPA, 2000c). Τα συστήματα επιπλέοντων υδροχαρών φυτών μοιάζουν στη βασική τους σύλληψη με αυτά των υγροβιότοπων ελεύθερης επιφάνειας, με τη διαφορά ότι τα χρησιμοποιούμενα φυτά είναι επιπλέοντα είδη. Στα συστήματα αυτά το βάθος του νερού είναι συνήθως μεγαλύτερο από αυτό των συστημάτων FWS και κυμαίνεται από 0,5-1,8 m. Στα συστήματα αυτά εφαρμόζεται συνήθως συμπληρωματικός αερισμός για την αύξηση της ικανότητας επεξεργασίας και τη διατήρηση αερόβιων συνθηκών (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995).

Γενικά, στους τεχνητούς υδροβιότοπους (FWS και SFS) και ιδιαίτερα στα συστήματα υποεπιφανειακής ροής, δεν απαιτείται η συγκομιδή της φυτικής βλάστησης. Όμως, στα συστήματα ελεύθερης επιφάνειας απαιτείται περιοδική καταστροφή της υπάρχουσας ξηράς βλάστησης, με σκοπό τη διατήρηση συνθηκών ελεύθερης ροής και παρεμπόδιση της δημιουργίας ροής σε αύλακες (Αγγελάκης και Tchobanoglous, 1995). Στα συστήματα αυτά οι ρύποι φαίνεται να μην προσλαμβάνονται από τα φυτά και επομένως με τη συγκομιδή της βλάστησης οι ρύποι δεν απομακρύνονται από το σύστημα. Επιπλέον, οι τεχνητοί υδροβιότοποι απαιτούν μεγαλύτερη έκταση περιοχής σε σχέση με τα μηχανικά συστήματα (U.S. EPA, 2000b, c).

3.3 Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων

Δεδομένων των κινδύνων, που θέτει η απόρριψη υγρών αποβλήτων με βαρέα μέταλλα, στον άνθρωπο και το περιβάλλον, είναι επιτακτική η ανάγκη της απομάκρυνσης αυτών από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν μελετηθεί αρκετές μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα, μεταξύ των οποίων οι μέθοδοι της ιοντοανταλλαγής, της καθίζησης, της διήθησης μέσω μεμβρανών και της προσρόφησης είναι αυτές που χρησιμοποιούνται περισσότερο (Fu and Wang, 2011).

Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Αυτές κατηγοριοποιούνται σε χημικές, φυσικοχημικές και βιολογικές (βιοχημικές) βάσει των Madhavi et al. (2013). Οι μέθοδοι που περιγράφονται αναφέρονται στην απομάκρυνση του συνόλου των βαρέων μετάλλων, ενώ έμφαση δίνεται στην απομάκρυνση του Cr(VI) από αυτά.

Πίνακας 3.1 Μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα (Madhavi et al., 2013).

Κατηγορία μεθόδων	Μέθοδοι
Χημικές	Αναγωγή
	Ιοντοανταλλαγή
Φυσικοχημικές	Καθίζηση
	Κροκίδωση
	Διήθηση μέσω μεμβρανών
	Προσρόφηση
	Επίπλευση
	Ηλεκτροχημικές μέθοδοι
Βιολογικές	Βιοαναγωγή
	Βιορόφηση
	Βιοσυσσώρευση
	Βιοκαταβύθιση

3.3.1 Χημικές Μέθοδοι

Στις χημικές μεθόδους κατατάσσονται οι μέθοδοι της αναγωγής και της ιοντοανταλλαγής.

Με την αναγωγή επεξεργάζονται υγρά απόβλητα που περιέχουν κυρίως μεταλλικά ιόντα που δύνανται να αναχθούν (U.S. EPA, 2000a). Στην περίπτωση του Cr(VI), η αναγωγή μπορεί να γίνει μέσω βιολογικών ή χημικών (αβιοτικών) διεργασιών. Ο δισθενής σίδηρος Fe(II) και τα σουλφίδια έχουν βρεθεί να ανάγουν τα χρωμικά ιόντα 100 φορές πιο γρήγορα συγκριτικά με τις βιολογικές διεργασίες. Η απομάκρυνση του Cr(VI) μέσω της μεθόδου της χημικής αναγωγής περιλαμβάνει αρχικά τη διαδικασία της αναγωγής υπό όξινες συνθήκες (pH 2-3) και την επακόλουθη καθίζηση του Cr(III) με τη μορφή υδροξειδίων (Madhavi et al., 2013).

Η ιοντοανταλλαγή εφαρμόζεται σε βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν ιόντα εύκολα εναλλάξιμα, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα (Γρηγοροπούλου, 2007). Η μέθοδος αυτή αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο απομάκρυνσης του χρωμίου που βασίζεται στην προσρόφηση-ανταλλαγή κατιόντων ή ανιόντων σε στερεές ρητίνες, φυσικές ή συνθετικές (Fu and Wang, 2011, Madhavi et al., 2013). Στις ιοντοανταλλακτικές αυτές ρητίνες δεσμεύονται ιόντα μετάλλων από τα υγρά απόβλητα, εκτοπίζοντας προηγούμενα δεσμευμένα ιόντα που συγκρατούνταν με πιο χαλαρούς δεσμούς σε αυτές (Hawley et al., 2005, Madhavi et al., 2013). Εκτός από τις συνθετικές ρητίνες, φυσικοί ζεόλιθοι όπως ο κλινοπτιλόλιθος και τα πυριτικά ορυκτά αποτελούν φυσικές ρητίνες, που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων λόγω του χαμηλού τους

κόστους και της αφθονίας τους (Hawley et al., 2005, Fu and Wang, 2011, Madhavi et al., 2013). Οι ρητίνες, όταν εξαντληθεί η προσροφητική τους ικανότητα, μπορούν να αναγεννηθούν μετά την απελευθέρωση των προσροφημένων ιόντων από την επιφάνειά τους. Παρόλα αυτά, αν και μέσω της αναγέννησης οι ρητίνες μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, η διαδικασία αυτή αποτελεί πηγή δευτερογενούς ρύπανσης (Madhavi et al., 2013).

3.3.2 Φυσικοχημικές Μέθοδοι

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τις διεργασίες της καθίζησης, της κροκίδωσης, της διήθησης μέσω μεμβρανών, της προσρόφησης, της επίπλευσης και τις ηλεκτροχημικές μεθόδους.

Η καθίζηση ή χημική καθίζηση αποτελεί την πιο αποτελεσματική και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του Cr(VI), αφού αποτελεί μια απλή και οικονομική μέθοδο επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Madhavi et al., 2013). Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται χημικά αντιδραστήρια που αντιδρούν με τα βαρέα μέταλλα σχηματίζοντας αδιάλυτες μορφές που καθιζάνουν. Η απομάκρυνση του διαλυτού Cr(VI) από τα υγρά απόβλητα συμβαίνει μέσω της αναγωγής του Cr(VI) σε Cr(III) υπό όξινες συνθήκες, με την επακόλουθη καταβύθιση του Cr(III) σε διαλυτή μορφή (υδροξειδία) με την αύξηση του pH (Madhavi et al., 2013), σε τιμές μεγαλύτερες του 5 (Boni and Scaffoni, 2009). Τα υδροξειδία που καταβυθίζονται μπορούν να απομακρυνθούν από την υγρή φάση είτε μέσω καθίζησης, είτε μέσω διήθησης (Fu and Wang, 2011).

Η καθίζηση μέσω της ρύθμισης του pH δεν αποτελεί μια επιλεκτική διαδικασία, αφού μέσω αυτής καθιζάνει το συνολικό περιεχόμενο σε βαρέα μέταλλα του υγρού αποβλήτου. Συνεπώς μέσω της χημικής καθίζησης σε αλκαλικές συνθήκες παράγονται μεγάλες ποσότητες στερεάς ιλύος (Eccles, 1999), προϊόν που παρουσιάζει δυσκολίες στη διαχείριση, τη μεταφορά και την τελική διάθεση, αυξάνοντας το συνολικό κόστος της μεθόδου (Barrera-Diaz et al., 2012).

Οι τεχνικές της χημικής καθίζησης που χρησιμοποιούνται είναι αυτές της καθίζησης υδροξειδίων και της καθίζησης σουλφιδίων των μετάλλων. Στην τεχνική της καθίζησης υδροξειδίων, η χρήση κροκιδωτικών μπορεί να ενισχύσει την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα. Μέσω της χημικής καθίζησης σουλφιδίων μπορεί να επιτευχθεί υψηλός βαθμός απομάκρυνσης σε μεγαλύτερο εύρος pH και η ιλύς που σχηματίζεται είναι περισσότερο αφυδατωμένη, σε σχέση με την ιλύ που προκύπτει από την καθίζηση υδροξειδίων (Fu and Wang, 2011). Σήμερα εξετάζεται η χρήση και των δύο

τεχνικών για τη βέλτιστη απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα (Madhavi et al., 2013).

Η χημική καθίζηση πολλές φορές εφαρμόζεται και σε συνδυασμό με τη μέθοδο της κροκίδωσης. Η κροκίδωση συμβαίνει όταν μονάδες πολυμερών συσσωματώνονται σχηματίζοντας μεγάλες συστάδες πολυμερών. Όταν τα αιωρούμενα σωματίδια συσσωματώνονται σε μεγαλύτερες μονάδες, μπορούν ύστερα να αφαιρεθούν με διήθηση, επίπλευση ή καθίζηση. Η αφυδατωμένη ιλύς προκύπτει από την απομάκρυνση των συσσωματωμάτων από τα υγρά απόβλητα μέσω της μεθόδου της χημικής καθίζησης. Για την εκτέλεση της συγκεκριμένης μεθόδου απαιτείται η αυξημένη χρήση χημικών (κροκιδωτικών) που έχει ως αποτέλεσμα και την αυξημένη παραγωγή τοξικής ιλύος (Fu and Wang, 2011).

Η διήθηση με τη χρήση μεμβρανών στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων, είναι μια μέθοδος που απομακρύνει αποτελεσματικά τα βαρέα μέταλλα, έχοντας σχετικά εύκολη λειτουργία που δεν απαιτεί μεγάλο χώρο εγκατάστασης (Fu and Wang, 2011). Οι ημιπερατές μεμβράνες λειτουργούν σαν ένα διαχωριστικό φράγμα που περιορίζει την κίνηση των ιόντων μεταξύ δύο φάσεων. Ο διαχωρισμός των φάσεων βασίζεται στο μέγεθος των ιόντων, στη διαφορά των συντελεστών διάχυσης, στο ηλεκτρικό φορτίο και τη διαλυτότητα. Για την εκτέλεση της μεθόδου συνήθως ασκείται εξωτερική πίεση, όπως συμβαίνει στις περιπτώσεις της μικροδιήθησης (MF), της υπερδιήθησης (UF), της νανοδιήθησης (NF) και της αντίστροφης όσμωσης (RO), όπου χρησιμοποιείται υδραυλική πίεση. Αυτές οι μέθοδοι βασίζονται στο διαχωρισμό των βαρέων μετάλλων βάσει του μεγέθους πόρων και του μοριακού βάρους των ενώσεων που διαχωρίζονται (Madhavi et al., 2013). Τα όρια καθώς και το τυπικό μέγεθος των μεμβρανών διήθησης των παραπάνω μεθόδων δίνονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 Μέθοδοι διήθησης και μεγέθη πόρων μεμβρανών (SDWF, 2014b).

Μέθοδος διήθησης	Όριο μεθόδου (μm)	Τυπικό μέγεθος πόρων μεμβράνης (μm)
Μικροδιήθηση (MF)	0,1-1	0,1
Υπερδιήθηση (UF)	0,01-0,1	0,01
Νανοδιήθηση (NF)	0,0001-0,001	0,001
Αντίστροφη όσμωση (RO)	<0,0001	<0,0001

Με την υπερδιήθηση απομακρύνονται κolloειδείς ουσίες, όμως δεν μπορούν να συγκρατηθούν τα διαλυμένα ένυδρα μεταλλικά ιόντα και τα σύμπλοκα χαμηλού μοριακού βάρους (Fu and Wang, 2011). Η νανοδιήθηση αποτελεί μια υποσχόμενη τεχνολογία για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, αφού αποτελεί μια εύκολη σε λειτουργία, αξιόπιστη

μέθοδο με υψηλή απόδοση. Με τη νανοδιήθηση απομακρύνονται τα περισσότερα οργανικά μόρια και τα δισθενή ιόντα, ενώ μέσω της αντίστροφης όσμωσης απομακρύνεται το σύνολο των οργανικών μορίων και τα περισσότερα μέταλλα που είναι παρόντα στην υδατική φάση.

Ούτε η μικροδιήθηση, ούτε η υπερδιήθηση μπορούν να απομακρύνουν διαλυμένες ουσίες, χωρίς προηγουμένως αυτές να έχουν προσροφηθεί ή συσσωματωθεί με τη χρήση κροκιδωτικών μέσων (SDWF, 2014a). Εκτός από τα βαρέα μέταλλα, μέσω των διαδικασιών διήθησης μπορούν να απομακρυνθούν και οργανικές ενώσεις που σχετίζονται με αυτά. Παρά την αποτελεσματικότητα των μεθόδων διήθησης μέσω μεμβρανών, το υψηλό κόστος λόγω της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας για την άσκηση συνθηκών πίεσης, η ρύπανση των μεμβρανών και η περιορισμένη ροή μέσω αυτών, περιορίζουν τη χρήση τους (Madhavi et al., 2013).

Μέσω της προσρόφησης, διαδικασία που περιγράφει το φαινόμενο της μεταφοράς της μάζας από την υγρή φάση στην επιφάνεια ενός στερεού, τα συστατικά που βρίσκονται σε ένα διάλυμα συγκρατούνται πάνω σε μια επιφάνεια. Η προσρόφηση των συστατικών στο προσροφητικό μέσο πραγματοποιείται διαμέσου ασθενών ηλεκτροστατικών δυνάμεων που έλκουν την προσροφούμενη ουσία από το διάλυμα στη στερεά επιφάνεια του προσροφητικού μέσου (Νταράκας, 2014). Η προσρόφηση προτιμάται από τις μεθόδους της διήθησης μέσω μεμβρανών και της ιοντοανταλλαγής, τόσο από οικονομικής, όσο και από περιβαλλοντικής άποψης. Η προσρόφηση προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως το χαμηλό λειτουργικό κόστος, την εύκολη διαθεσιμότητα, την ευκολία λειτουργίας και την αποτελεσματικότητα συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους (Madhavi et al., 2013).

Η προσρόφηση θεωρείται πλέον μια αποτελεσματική και οικονομική μέθοδος για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων (Fu and Wang, 2011). Παραδείγματα προσροφητικών υλικών αποτελούν ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας, ο κεραμικός αφρός και οι ζεόλιθοι, που εμφανίζουν και ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Τα υλικά αυτά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για προσρόφηση ανιόντων μετάλλων, όπως το Cr(VI), ιδιαίτερα μετά από επεξεργασία με κατιονικά υλικά επιφάνειας που βελτιώνουν την προσροφητική τους ικανότητά (U.S. EPA, 2000a).

Ο ενεργός άνθρακας (Activated Carbon, AC) αποτελεί ένα αποτελεσματικό υλικό που έχει αποδειχθεί ικανό να απομακρύνει βαρέα μέταλλα, όπως το χρώμιο, από υγρά απόβλητα μέσω της προσρόφησης στην επιφάνειά του (Hawley et al., 2005). Χρησιμοποιείται ευρέως στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων λόγω της πορώδους δομής του και της προκύπτουσας υψηλής επιφάνειας προσρόφησης. Η εξάντληση όμως των πηγών ενεργού άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εμπορικής του τιμής. Συνέπεια του υψηλού κόστους του ενεργού άνθρακα είναι η εστίαση της έρευνας παγκοσμίως σε χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά (Fu and Wang, 2011). Μέρος των υλικών αυτών αποτελούν τα

βιοπροσροφητικά υλικά χαμηλού κόστους (οργανικά υλικά), που περιγράφονται στις βιολογικές μεθόδους.

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου της επίπλευσης για το διαχωρισμό βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα, συνήθως γίνεται χρήση μικροφουσαλίδων. Οι φουσαλίδες αυτές προσκολλώνται στα αιωρούμενα σωματίδια βαρέων μετάλλων, αναπτύσσοντας συσσωματώματα χαμηλότερης πυκνότητας από το νερό. Τα συσσωματώματα αυτά συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του υγρού αποβλήτου από όπου και μπορούν να αφαιρεθούν ως ιλύς (Lundh et al., 2000). Η επίπλευση αποτελεί συνολικά μια μέθοδο με υψηλό κόστος συντήρησης και λειτουργίας (Fu and Wang, 2011).

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι απομακρύνουν τα μεταλλικά ιόντα από μια επιφάνεια καθόδου, στην οποία τα μέταλλα ανακτώνται στη στοιχειακή τους κατάσταση. Οι μέθοδοι αυτοί, αν και χρησιμοποιούν λιγότερα χημικά, παράγοντας μικρότερο ποσοστό τοξικής ιλύος, αποτελούν εξαρχής ακριβές διατάξεις. Το αυξημένο κόστος των μεθόδων προέρχεται και κατά την εκτέλεσή τους, λόγω της χρήσης ηλεκτρικού ρεύματος. Οι λόγοι αυτοί έχουν κάνει τις ηλεκτροχημικές μεθόδους να μην έχουν βρει ευρεία εφαρμογή.

Οι χημικές και φυσικοχημικές μέθοδοι για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα, παρουσιάζουν στο σύνολό τους αρκετά πλεονεκτήματα, όπως η ταχύτητα εκτέλεσης των μεθόδων, η ευκολία λειτουργίας και ελέγχου, η ευελιξία στην αλλαγή της θερμοκρασίας καθώς και τις χαμηλές απαιτήσεις ως προς το χώρο και το κόστος της εγκατάστασης. Τα μειονεκτήματα όμως φαίνεται να είναι σημαντικότερα και αφορούν το υψηλό κόστος των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται, την υψηλή κατανάλωση ενέργειας καθώς και την παραγωγή τοξικής ιλύος σαν τελικό προϊόν της επεξεργασίας. Η προσπάθεια ανάπτυξης πιο φθηνών και αποτελεσματικών μεθόδων για τη μείωση της ποσότητας της τοξικής ιλύος που παράγεται και τη βελτίωση της ποιότητας των επεξεργασμένων υδάτων, έχει οδηγήσει, μεταξύ άλλων, στη χρήση της μεθόδου της προσρόφησης (Madhavi et al., 2013).

3.3.3 Βιολογικές Μέθοδοι

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων περιλαμβάνουν τη βιοαναγωγή, τη βιορόφηση, τη βιοσυσσώρευση και τη βιοκαταβύθιση, όπου χρησιμοποιούνται ειδικά υποστρώματα για την επίτευξη της αναγωγής, της δέσμευσης ή της καταβύθισης του Cr(VI) (U.S. EPA, 2000a).

Μέσω της βιολογικής δραστηριότητας ορισμένων βακτηρίων και μυκήτων το Cr(VI) μπορεί να προσροφηθεί ή να αναχθεί στην αδιάλυτη και λιγότερο τοξική μορφή του Cr(III). Όπως αναφέρθηκε και στις χημικές μεθόδους, η μέθοδος της βιολογικής αναγωγής είναι πιο αργή

συγκριτικά με τη χημική αναγωγή (Madhavi et al., 2013). Η βιοαναγωγή του Cr(VI) μπορεί να γίνει μέσω βακτηρίων σε αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες. Επιπλέον, και μερικά είδη μυκήτων είναι ικανά να ανάγουν το Cr(VI). Η ταυτοποίηση αυτών των ειδών περιλαμβάνει την απομόνωσή τους από το γεωπεριβάλλον, το χαρακτηρισμό τους και τη δοκιμή της αναγωγικής του ικανότητας υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες (Barrera-Diaz et al., 2012).

Η βιορόφηση είναι μια διαδικασία όπου έχει ως αποτέλεσμα την προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια των βιομορίων του υλικού. Επειδή αποτελεί μια ανεξάρτητη διαδικασία σε σχέση με το βιολογικό μεταβολισμό, μπορεί να χαρακτηριστεί ως «παθητική» διαδικασία. Η διαδικασία απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων μέσω του ενεργού βιολογικού μεταβολισμού μπορεί να χαρακτηριστεί με τη σειρά της ως «ενεργός» διαδικασία. Στα νεκρά κύτταρα λαμβάνει χώρα μόνο η παθητική διαδικασία, ενώ στα ζωντανά κύτταρα διενεργούνται και οι δύο διαδικασίες, που χαρακτηρίζονται ως βιοσυσσώρευση (Brierley, 1990).

Η μικροβιακή απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα γίνεται μέσω αερόβιων και αναερόβιων βακτηρίων και μυκήτων μέσω διαδικασίας που περιλαμβάνει αρχικά την προσρόφηση και μετέπειτα την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) (Singh et al., 2011). Οι βιολογικές μέθοδοι απαιτούν λιγότερα αντιδραστήρια σε σχέση με τις φυσικοχημικές, ενώ τις περισσότερες φορές για την εκτέλεσή τους χρειάζεται μόνο μια πηγή άνθρακα. Αν και κάποιοι υδρόβιοι μύκητες και βακτήρια είναι ανθεκτικοί στα υψηλά επίπεδα Cr(VI), δεν παύει αυτή η μορφή του χρωμίου να είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό που σε ορισμένο βαθμό καταστρέφει τις μεμβράνες και τους ιστούς των μικροβίων (Barrera-Diaz et al., 2012). Οι Stasinakis et al. (2003), Stasinakis et al. (2004) και Loo et al. (2012) έχουν χρησιμοποιήσει την ενεργό ιλύ ως βιομάζα για την απομάκρυνση του χρωμίου, διεργασία που φάνηκε να συμβαίνει τόσο μέσω της «ενεργητικής», όσο και μέσω της «παθητικής» πρόσληψης. Η χρήση νεκρής παρά ζωντανής βιομάζας εξαλείφει τα προβλήματα της τοξικότητας των αποβλήτων και των θρεπτικών αναγκών ενός ζωντανού βιολογικού συστήματος (Bailey et al., 1999).

3.3.3.1 Χρήση Χαμηλού Κόστους Υλικών στην Απομάκρυνση Cr(VI)

Όπως προαναφέρθηκε, από τις χημικές και φυσικοχημικές μεθόδους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, η μέθοδος της προσρόφησης είναι αυτή που χρησιμοποιείται περισσότερο για την απομάκρυνση του χρωμίου (Mohan and Pittman, 2006). Η αναζήτηση οικονομικών επιλογών για την απομάκρυνση του Cr(VI) μέσω της μεθόδου της προσρόφησης, έχει στρέψει την έρευνα στα φυσικά υλικά. Παραδείγματα τέτοιων υλικών αποτελούν οι ζεόλιθοι, ο πηλός και η ιπτάμενη τέφρα, καθώς και τα γεωργικά ή βιομηχανικά βιοαπόβλητα (Bailey et al., 1999). Τα φυσικά υλικά πλεονεκτούν λόγω του

χαμηλού τους κόστους, της υψηλής απόδοσης και της άφθονης διαθεσιμότητάς τους (Vargas et al., 2012) και ακριβώς για αυτούς τους λόγους μπορούν να απορριφθούν μετά τη χρήση τους, χωρίς να χρειάζεται η αναγέννησή τους με ακριβές χημικές διεργασίες (Fu and Wang, 2011). Ένα υλικό θεωρείται ως «χαμηλού κόστους» αν απαιτεί μικρή προεπεξεργασία για τη χρήση του, βρίσκεται άφθονο στη φύση ή είναι απόβλητο παραπροϊόν ή τελικό απόβλητο προϊόν βιομηχανικής επεξεργασίας (Bailey et al., 1999).

Στην κατηγορία των υλικών χαμηλού κόστους εντάσσονται και τα οργανικά υλικά, που στη βιβλιογραφία χαρακτηρίζονται ως βιοροφητικά υλικά (Mohan and Pittman, 2006) και αποτελούν εναλλακτική και οικονομική επιλογή σε σχέση με τον ενεργό άνθρακα (Fu and Wang, 2011). Παραδείγματα τέτοιων οργανικών υλικών αποτελεί η βιομάζα από άλγη, μύκητες και βακτήρια (Apiratikul and Pavanant, 2008), τα φυτά, το γρασίδι, το κομπόστ και η τύρφη (Mohan and Pittman, 2006). Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων μέσω οργανικών υλικών υπερέχει σε σχέση με τις φυσικοχημικές μεθόδους ως προς το χαμηλό λειτουργικό κόστος, την ελαχιστοποίηση του όγκου της παραγόμενης ύλης που μετέπειτα πρέπει να διατεθεί κατάλληλα και την υψηλή απόδοση στην απορρόπηση υγρών αποβλήτων χαμηλής συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων (Kratochvil and Volesky, 1998).

Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται πολλά παραδείγματα οργανικών υλικών που έχουν μελετηθεί σε εργαστηριακά batch πειράματα ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) από την υδατική φάση και έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά. Συγκεκριμένα, οι Sharma and Foster (1994a) χρησιμοποίησαν υπόλειμμα και πολτό ζαχαροκάλαμου, πριονίδι και κώνο αραβοσίτου αποδεικνύοντας πως η πλήρης απομάκρυνση του Cr(VI) επιτυγχάνεται σε pH 1,5-3, για τις μικρότερες χρησιμοποιημένες συγκεντρώσεις Cr(VI), από το εύρος 10-1000 mg/L, με σταθερή ποσότητα οργανικού υλικού 4 g/L. Στις ίδιες συνθήκες η απομάκρυνση του ολικού χρωμίου από την υδατική φάση δε βρέθηκε να είναι η μέγιστη. Οι ίδιοι ερευνητές (Sharma and Forster, 1994b) με τη χρήση φυλλοχώματος απέδειξαν ότι εκτός από τα όξινα pH, η ταχύτερη απομάκρυνση του Cr(VI) επιτυγχάνεται στις μεγαλύτερες ποσότητες οργανικού υλικού (2-24 g/L).

Οι Park et al. (2007) μελέτησαν 16 οργανικά υλικά μεταξύ των οποίων είναι οι πευκοβελόνες, ο φλοιός και το κουκουνάρι του πεύκου, το φύλλο της βελανιδιάς, το κέλυφος καρδιών και φυστικιών, ο φλοιός και το καλάμι του ρυζιού, οι φλούδες μπανάνας και πορτοκαλιού και τα υπολείμματα πράσινου τσαγιού. Τα υλικά αυτά (ποσότητα 5 g/L) μπόρεσαν να απομακρύνουν πλήρως την αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 200 mg/L, σε pH 2, για χρόνους που κυμαίνονταν από 5-53 ημέρες, με τους βέλτιστους χρόνους να επιτυγχάνονται για τις πευκοβελόνες και το φλοιό του πεύκου. Οι Elangovan et al. (2008), με τη χρήση 8 διαφορετικών υδρόβιων φυτών, απέδειξαν ότι το κάθε υλικό εμφανίζει διαφορετικό ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) για χρόνο επαφής 3 ωρών, από 68,2 έως 78,7%, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (pH 2, Cr(VI) 25 mg/L και ποσότητα υλικού 10 g/L). Η μέγιστη

απομάκρυνση του Cr(VI) δε φάνηκε να συνάδει με την απομάκρυνση του Cr(III) και του ολικού χρωμίου, γεγονός που αποδόθηκε στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) από τις οργανικές ουσίες που περιέχονται στα συγκεκριμένα υλικά. Το υλικό της καλαμιάς (Rawajfih and Nsour, 2008) βρέθηκε να απομακρύνει το 100% της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) (5-25 mg/L) σε pH 2 και για ποσότητα υλικού 2 g/L. Η απομάκρυνση μειωνόταν με την αύξηση του pH, ενώ αυξανόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Μεταξύ των υλικών που μελέτησαν οι Vinodhini et al. (2010), τα οποία είναι το αναποφλοιώτο άχυρο, οι ίνες κοκκοφοίνικα, ο φλοιός καλαμποκιού και το φύλλωμα-κορυφή του ανανά, βέλτιστο αποδείχθηκε το πρώτο. Η απομάκρυνση του Cr(VI) αυξανόταν με τη μείωση του pH από το 8 στο 2, με την αύξηση της ποσότητας του υλικού από τα 5 στα 50 g/L, με την αύξηση της συγκέντρωσης Cr(VI) από τα 20 στα 200 mg/L, ενώ παρέμενε σταθερή μετά από χρόνο 4 ωρών. Από τα απόβλητα ζυθοποιίας, την τύρφη, το πριονίδι και τις φλοίδες και τα κοτσάνια του σταφυλιού που μελετήθηκαν από τους Sillero and Komarek, (2013), το υλικό του πριονιδίου εμφάνισε το μικρότερο ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI). Ο ρυθμός απομάκρυνσης και πάλι μειωνόταν με μειούμενο pH (6, 4,5 και 3) και με την αύξηση της συγκέντρωσης Cr(VI) στο διάλυμα από 25-250 mg/L.

Το κομπόστ, με προέλευση την καλλιέργεια γαρυφάλλων, αποδείχθηκε ένα αποτελεσματικό υλικό που σε ποσότητα 10 g/L μπορεί να απομακρύνει συγκέντρωση Cr(VI) 5 mg/L από την υδατική φάση, σε pH 2. Η απομάκρυνση του Cr(VI) από το υλικό αυτό φαίνεται να συμβαίνει λόγω του οργανικού υλικού που περιέχει και της σύνθεσής του από κυτταρινικά υλικά. Η επίδραση της ποσότητας του οργανικού υλικού και του pH στο σύστημα, είχε την ίδια επίδραση όπως και στα υπόλοιπα οργανικά υλικά που αναφέρονται παραπάνω (Vargas et al., 2012). Οι Aksu et al. (2002) χρησιμοποίησαν ξηραμένη ενεργό ιλύ (0,5 g/L) για την απομάκρυνση Cr(VI) συγκέντρωσης 100 mg/L. Η απομάκρυνση του Cr(VI) φάνηκε να ευνοείται σε pH 1 και να επηρεάζεται αρνητικά με την ταυτόχρονη παρουσία του μεταλλικού ιόντος του νικελίου. Οι Wu et al. (2010) μελέτησαν επίσης την απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικά διαλύματα με τη χρήση του οργανικού υλικού της ξηραμένης ενεργού ιλύος. Η ενεργή ιλύς έχει αποδειχθεί να είναι ένα υλικό που μπορεί να απομακρύνει πλήρως συγκέντρωση Cr(VI) 100 mg/L, με ποσότητα οργανικού υλικού 10 g/L σε pH 1-4, μέσω των διεργασιών της προσρόφησης και της αναγωγής. Η απομάκρυνση του ολικού χρωμίου φάνηκε να ευνοείται στα pH 3-4, συγκριτικά με τα pH 1-2. Σε αυτά τα πειράματα, οι χαμηλές συγκεντρώσεις Cr(VI), η υψηλή συγκέντρωση των οργανικών υλικών και τα χαμηλά pH ενίσχυσαν το ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI).

Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του Cr(VI), μετά τη μελέτη των παραπάνω πειραμάτων, φαίνεται να εξαρτάται από παράγοντες όπως η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο διάλυμα, η ποσότητα του οργανικού υλικού, το pH, η θερμοκρασία, η ανάδευση, η κοκκομετρία και η φύση του οργανικού υλικού (Mohan and Pittman, 2006). Η σύγκριση της

απομάκρυνσης του Cr(VI) ως προς το χρόνο για διαφορετικά οργανικά υλικά σε batch πειράματα ήταν δύσκολη, λόγω του ότι τα πειράματα εκτελούνται σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Επειδή οι βέλτιστες τιμές pH έχουν αποδειχθεί να είναι όξινες, συνήθως γίνεται προσδιορισμός και των υπόλοιπων πειραματικών παραμέτρων βάσει χαμηλών τιμών pH.

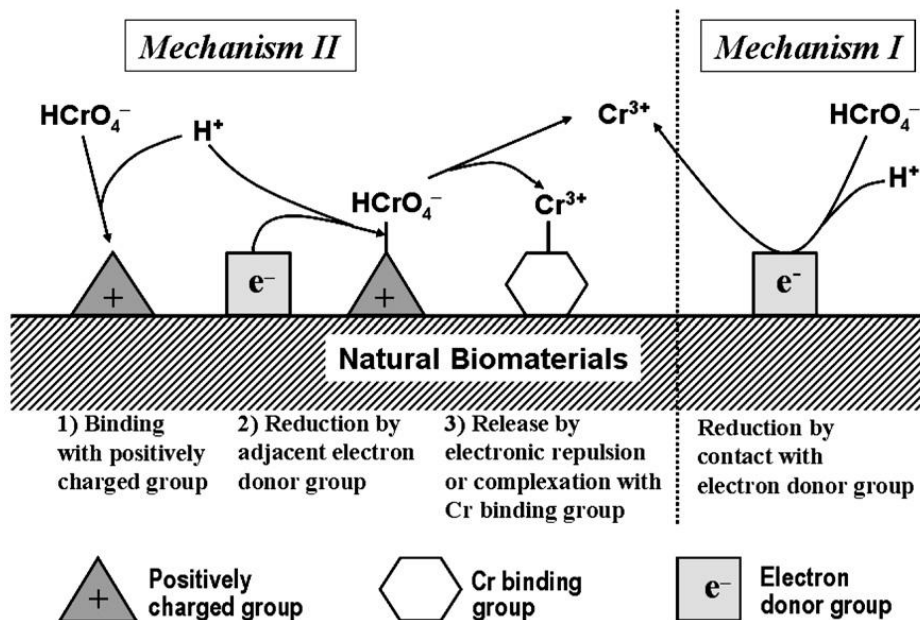
Τα οργανικά αυτά υλικά πολλές φορές υφίστανται επεξεργασία με τη χρήση χημικών παραγόντων για τη βελτίωση της ικανότητας απομάκρυνσης του Cr(VI) (Bailey et al., 1999, Madhavi et al., 2013). Η προεπεξεργασία των οργανικών υλικών γίνεται συνήθως με τη χρήση διαλύματος οξέως ή βάσης (Park et al., 2004, Elangovan et al., 2008, Wu et al., 2010, Sillerona and Komarek, 2013). Τα παραδείγματα επεξεργασίας με βάση είναι λιγότερα, αφού αυτή η διαδικασία φαίνεται να επιδρά αρνητικά στην απομάκρυνση του Cr(VI) και στα φυσικά χαρακτηριστικά, ιδιαίτερα των φυτικών οργανικών υλικών (Elangovan et al., 2008).

Μέσω της προεπεξεργασίας στα φυτικά οργανικά υλικά έχει αποδειχθεί ότι απομακρύνονται οι διαλυτές οργανικές ενώσεις, μειώνεται ο χρωματισμός των υδατικών διαλυμάτων και αυξάνεται η αποδοτικότητα της απομάκρυνσης του Cr(VI) (Wan Ngah and Hanafiah, 2008). Η χρήση μη προεπεξεργασμένων φυτικών υλικών έχει ως αποτέλεσμα υψηλή τιμή χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) και ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) λόγω της απελευθέρωσης-έκπλυσης διαλυτών οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα υλικά, που σαν αποτέλεσμα έχουν και τον χρωματισμό των υδατικών διαλυμάτων με τα οποία έρχονται σε επαφή (Gaballah and Kilbertus, 1998). Η αύξηση αυτών των παραμέτρων έκφρασης των οργανικών ουσιών μπορεί να προκαλέσει μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό (Wan Ngah and Hanafiah, 2008). Παρόλα αυτά, το κόστος των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται και οι μέθοδοι τροποποίησης των φυτικών υλικών, είναι παράγοντες που αυξάνουν το κόστος εφαρμογής και κάνουν τη μέθοδο πιο πολύπλοκη και λιγότερο ανταγωνιστική σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Wan Ngah and Hanafiah, 2008). Το κόστος αυτό μπορεί να αντισταθμιστεί, στις περιπτώσεις που μετά την προεπεξεργασία εμφανίζεται η απόδοση του υλικού βελτιωμένη και επιτυγχάνονται οι τελικές επιθυμητές συγκεντρώσεις του ρυπαντή (Bailey et al., 1999; Hawley et al., 2005).

Η απομάκρυνση του Cr(VI) από τα οργανικά υλικά συμβαίνει μέσω των διεργασιών της προσρόφησης και της αναγωγής. Στην απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων μπορεί να συμβάλλουν ή να επιδρούν και παράγοντες όπως η καθίζηση και η ιοντοανταλλαγή. Αρχικά, για την περίπτωση της βιομάζας από μύκητες, υπήρχε η θεώρηση πως η απομάκρυνση γινόταν μέσω προσρόφησης των ανιονικών μορφών του Cr(VI) (Mohan and Pittman, 2006). Από τους Park et al. (2005) κατά τη χρήση προεπεξεργασμένης βιομάζας από φύκη του

είδους *Ecklonia* sp. αποδείχθηκε ότι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης του Cr(VI) από υδατικό διάλυμα δεν είναι η προσρόφηση αλλά η αναγωγή. Μέσα από εργαστηριακές μελέτες σε 16 είδη βιομάζας, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται φυτά και γεωργικά απόβλητα, ο μηχανισμός αυτός φάνηκε να ισχύει και στην περίπτωση των φυσικών οργανικών υλικών, εκτός από την άλγη (Park et al., 2007) (Εικόνα 3.2).

Όταν το Cr(VI) έρχεται σε επαφή με αναγωγικούς παράγοντες, ειδικά σε συνθήκες όξινου διαλύματος, μπορεί πολύ εύκολα να αναχθεί σε Cr(III) επειδή υπό κανονικές συνθήκες οι ουσίες αυτές έχουν χαμηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής από αυτό του Cr(VI). Το Cr(III) που προκύπτει είτε δημιουργεί σύμπλοκα με τις οργανικές ουσίες, είτε παραμένει στην υδατική φάση. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός της άμεσης αναγωγής, αναφέρεται σαν μηχανισμός I. Ο μηχανισμός II, αυτός της έμμεσης αναγωγής, περιλαμβάνει τη δέσμευση του Cr(VI) στις θετικά φορτισμένες επιφάνειες του οργανικού υλικού, ακολουθούμενη από αναγωγή σε Cr(III) από δότες ηλεκτρονίων που βρίσκονται στην επιφάνεια αυτού. Ύστερα το Cr(III) είτε απελευθερώνεται στην υδατική φάση, είτε δημιουργεί σύμπλοκα. Είναι γνωστό ότι κατά την αναγωγή του Cr(VI) από υλικά πλούσια σε οργανικές ουσίες προκύπτει Cr(III) και ένα οργανικό προϊόν (Park et al., 2005, 2007). Με την παρουσία διαλυτών οργανικών ενώσεων, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα σχηματισμού διαλυτών συμπλόκων Cr(III) με τις οργανικές ενώσεις (Fendorf, 1995).



Εικόνα 3.2 Προτεινόμενος μηχανισμός απομάκρυνσης Cr(VI) με τη χρήση φυσικών οργανικών υλικών (Park et al., 2007).

Παρόλα αυτά, ένα ποσοστό των μηχανισμών I και II εξαρτάται από το σύστημα προσρόφησης των οργανικών υλικών όπως το pH του διαλύματος, τις λειτουργικές ομάδες

στην επιφάνεια της βιομάζας και τις συγκεντρώσεις βιομάζας και Cr(VI) (Park et al., 2006, 2007). Το pH του διαλύματος έχει αποδειχθεί ως η πιο σημαντική παράμετρος κατά τη χρήση οργανικών υλικών για την απομάκρυνση του Cr(VI) από την υδατική φάση (Park et al., 2005, Rawajfih and Nsour, 2008). Το pH του διαλύματος επηρεάζει την ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) μέσω της επίδρασής του στις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών και στις ιοντικές μορφές του Cr(VI) που επικρατούν στο διάλυμα (Rawajfih and Nsour, 2008). Οι οργανικές λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια της βιομάζας που επηρεάζεται η ιοντική τους κατάσταση από το pH είναι οι καρβοξυλομάδες, οι φωσφορικές ομάδες και οι αμινομάδες (Poruri et al., 2007), που μπορούν να αποκτήσουν θετικό ή αρνητικό φορτίο ανάλογα με το pH του διαλύματος (Omorigie et al., 2012).

Η απομάκρυνση του Cr(VI) έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνεται με τη μείωση του pH και αυτό συμβαίνει διότι σε όξινα pH υπάρχει αυξημένη παρουσία υδρογονοκατιόντων (H^+) στο διάλυμα που μπορούν να φορτίσουν θετικά τις επιφάνειες του οργανικού υλικού (Park et al., 2007). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ισχυρή ηλεκτροστατική έλξη των θετικά φορτισμένων επιφανειών του υλικού με τις μορφές του όξινου χρωμικού ανιόντος, ($HCrO_4^-$), οι οποίες είναι οι κυρίαρχες σε χαμηλά pH. Αντίθετα, το μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) σε τιμές pH μεγαλύτερες από 6 μπορεί να οφείλεται στον ανταγωνισμό των χρωμικών ανιόντων, (CrO_4^{2-}), με τις ομάδες υδροξυλίων (OH^-) ως προς την προσρόφησή τους στην επιφάνεια της βιομάζας (Rawajfih and Nsour, 2008).

Βέλτιστες τιμές pH για την απομάκρυνση του Cr(VI) βάσει εργαστηριακών πειραμάτων με τη χρήση υλικών βιομάζας αποδείχθηκαν να είναι οι τιμές 1-3 (Sharma and Forster, 1994a, b, Rawajfih and Nsour, 2008, Vinodhini et al., 2010, Wu et al., 2010, Vargas et al., 2012, Sillerova and Komarek, 2013). Το Cr(VI) έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να απομακρυνθεί εξολοκλήρου από το υδατικό διάλυμα, ακόμα και σε pH 4, αν δοθεί ο απαραίτητος χρόνος στο σύστημα (Park et al., 2005, Wu et al., 2010). Δεδομένων αυτών των όξινων τιμών pH, προκύπτουν οι θετικά φορτισμένες επιφάνειες της βιομάζας που παίρνουν μέρος στο μηχανισμό II ο οποίος προτάθηκε από τους Park et al. (2007).

Κατά τους Park et al. (2007) για να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για το μηχανισμό απομάκρυνσης του χρωμίου, πρέπει να προσδιοριστεί η οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου στο οργανικό υλικό με επιπλέον αναλύσεις. Αν εντοπιστεί μόνο η μορφή του Cr(III), προκύπτει ότι το Cr(VI) ανάχθηκε εξολοκλήρου σε Cr(III) από το οργανικό υλικό. Αν όμως εντοπισθούν και οι δύο μορφές χρωμίου στην επιφάνεια του υλικού τότε συμπεραίνεται ότι τόσο ο μηχανισμός της προσρόφησης, όσο και αυτός της αναγωγής συνέβαλαν στην απομάκρυνση του Cr(VI) από την υδατική φάση. Επιπλέον θα πρέπει να διεξαχθούν πειράματα για τη διερεύνηση όλων των μεταβλητών που επηρεάζουν την απομάκρυνση του Cr(VI) (Mohan and Pittman, 2006).

4. Υλικά και Μέθοδοι

Στο κεφάλαιο αυτό δίνεται η περιγραφή και η προέλευση των υλικών που επιλέχθηκαν να μελετηθούν ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI). Στη συνέχεια περιγράφεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων. Στην μεθοδολογία εμπίπτουν τόσο οι εργαστηριακές δοκιμές ανάλυσης που εκτελέστηκαν στην υδατική και στερεή φάση των πειραματικών διατάξεων βάσει πρότυπων μεθόδων, όσο και η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία και εκτέλεση των batch πειραμάτων. Ξεχωριστή αναφορά γίνεται στα προβλήματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και στους τρόπους με τα οποία αυτά αντιμετωπίστηκαν.

4.1 Υλικά

Τα υλικά που επιλέχθηκαν για την εκτέλεση των batch πειραμάτων είναι η καλαμιά, το κομπόστ και η ιλύς. Τα υλικά αυτά επιλέχθηκαν με βάση το χαμηλό τους κόστος, την εύκολη διαθεσιμότητά τους και την εγγύτητα στο σημείο εκβολής του αγωγού «Μαΐλη» στα Οινόφυτα Βοιωτίας, έτσι ώστε να είναι εύκολη η προμήθειά τους σε πιθανή μελλοντική τους χρήση στην επεξεργασία της εκροής όμβριων και βιομηχανικών υδάτων του αγωγού. Και τα τρία υλικά χαρακτηρίζονται ως οργανικά υλικά, που έχουν χρησιμοποιηθεί σε μελέτες batch πειραμάτων για την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατική φάση (Rawajfih and Nsour, 2008, Vargas et al., 2012, Wu et al., 2010).

Το πρώτο υλικό είναι η αυτοφυής καλαμιά στο σημείο εκβολής του αγωγού «Μαΐλη», που εμφανίζεται σε συστάδες εκατέρωθεν της κύριας κοίτης του π. Ασωπού. Το δεύτερο υλικό είναι το κομπόστ που προμηθευτήκαμε από μονάδα παραγωγής και εμπορίας εδαφοβελτιωτικών και φυτοχωμάτων του Ν. Βοιωτίας και είναι προϊόν της διεργασίας της κομποστοποίησης και τρίτο υλικό αποτελεί η αποθηκευμένη ιλύς της μονάδας βιολογικού καθαρισμού (ΒΙΟΚΑ) «Σχηματαρίου-Οινοφύτων» του Δ. Τανάγρας που προέρχεται από την επεξεργασία της ιλύος. Η ανεπεξέργαστη ιλύς αποτελεί προϊόν της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αστικών υγρών αποβλήτων της ευρύτερης περιοχής των Οινοφύτων, που επεξεργάζεται η συγκεκριμένη μονάδα.

4.1.1 Καλαμιά

Η κοινή καλαμιά (φυτά του γένους *Phragmites*) είναι ένα ευρέως διαδεδομένο και κυρίαρχο είδος φυτού σε πολλά υδρόβια οικοσυστήματα (Laing et al., 2003). Σχηματίζει πυκνές

συστάδες και αποτελεί ένα από τα πιο παραγωγικά οικοσυστήματα στις εύκρατες ζώνες. Έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα στην κατασκευή τεχνητών υγροτόπων και για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν ρυπαντικό φορτίο βαρέων μετάλλων αφού είναι ανθεκτική σε ρυπασμένα περιβάλλοντα και δρα ως συσσωρευτής βαρέων μετάλλων στους ιστούς της (Lainig et al., 2003, Rawajfih and Nsour, 2008). Η καλαμιά περιέχει υψηλή ποσότητα λιγνίνης και κυτταρίνης (Lenssen et al., 1999).

Οι καλαμιές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία συλλέχθηκαν εκατέρωθεν της κύριας κοίτης του π. Ασωπού, στην περιοχή των Οινοφύτων στο σημείο εκβολής του αγωγού όμβριων και βιομηχανικών υδάτων «Μαΐλη» (Εικόνα 4.1).



Εικόνα 4.1 Άποψη της πλημμυρικής κοίτης του π. Ασωπού και των καλαμιών που φύονται εκατέρωθεν της κύριας κοίτης.

Το τμήμα που φυτού που συλλέχθηκε ήταν τα στελέχη του φυτού, δηλαδή ο κορμός των καλαμιών, χωρίς να συμπεριλαμβάνονται τα φύλλα και οι ρίζες (Εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.2 Συλλογή των καλαμιών από τη θέση «Μαΐλη».

Κατά τη συλλογή επελέγησαν καλαμιές που βρίσκονταν ριζωμένες στη φυσική τους θέση και όχι αυτές που ήταν αποκομμένες από το έδαφος και βρίσκονταν σε αποσύνθεση. Στη συγκεκριμένη θέση κατά την περίοδο συλλογής των καλαμιών δεν υπήρχαν χλωρές καλαμιές (Φεβρουάριος 2014).

4.1.2 Κομπόστ

Κομπόστ (compost) είναι το τελικό σταθερό προϊόν που προέρχεται από την αερόβια βιολογική διεργασία της κομποστοποίησης. Με αυτήν τη διαδικασία οργανικά φυτικά και γεωργικά απόβλητα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό με την παραγωγή σταθερών προϊόντων, κυρίως χουμικών ενώσεων. Η διεργασία γίνεται σε μεγάλους όγκους (σωρούς) οργανικού υλικού (Γρηγοροπούλου, 2007). Από τη σταθεροποίηση των οργανικών ουσιών προκύπτει ένα τελικό προϊόν με σύσταση ανάλογη του εδάφους που χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό, δηλαδή ως λίπασμα γεωργικών εκτάσεων (Μαρκαντωνάτος, 1990).

Η κομποστοποίηση ως διαδικασία μιμείται και επιταχύνει τις διεργασίες αποδόμησης των οργανικών υλικών που συμβαίνουν στη φύση. Μια πληθώρα οργανικών αποβλήτων μπορούν με την κατάλληλη επεξεργασία να μετατραπούν σε κομπόστ το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία, σε αστικά πάρκα και στην ανάπλαση και αναδάσωση προβληματικών εκτάσεων (Νέα Φερτίλ Α.Ε., 2014).

Το κομπόστ που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί προϊόν της εταιρείας Νέα Φερτίλ Α.Ε. με έδρα το Κάστρο Βοιωτίας, στις εγκαταστάσεις της οποίας το κομπόστ παράγεται, αποθηκεύεται, τυποποιείται και συσκευάζεται. Το συγκεκριμένο υλικό αποτελεί ένα κομποστοποιημένο προϊόν φυτικής προέλευσης σε μορφή σκόνης απαλλαγμένο από παράσιτα και μικρόβια (Εικόνα 4.3).



Εικόνα 4.3 Όψη του κομπόστ που προμηθεύτηκε από την εταιρεία Νέα Φερτίλ Α.Ε.

Το αρχικό οργανικό υπόστρωμα του υλικού αυτού ήταν στερεά γεωργικά απόβλητα προερχόμενα από την καλλιέργεια βαμβακιού. Μετά τη σταθεροποίηση του αρχικού αυτού υλικού για χρονικό διάστημα 4-5 μηνών, διανύοντας 4 κύκλους κομποστοποίησης, προκύπτει το συσκευασμένο υλικό του κομπόστ, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

4.1.3 Ιλύς

Η προμήθεια της ιλύος έγινε από το ΒΙΟΚΑ «Σχηματαρίου-Οινοφύτων» Δ. Τανάγρας του Ν. Βοιωτίας. Η ιλύς που συλλέχθηκε από το ΒΙΟΚΑ αποτελεί την αποθηκευμένη ιλύ που βρίσκεται εντός του οικοπέδου του ΒΙΟΚΑ «Σχηματαρίου-Οινοφύτων». Ο χώρος αυτός, ο οποίος είναι εκτεθειμένος στις ατμοσφαιρικές συνθήκες, αποτελεί τον προσωρινό χώρο αποθήκευσης της ιλύος πριν την διάθεσή της σε κατάλληλους χώρους διάθεσης απορριμμάτων. Η ιλύς που συλλέχθηκε από το χώρο αποθήκευσης ήταν ηλικίας 6-8 μηνών και εμφάνιζε στην όψη της τα χαρακτηριστικά εδαφικού δείγματος (Εικόνα 4.4).

Ο ΒΙΟΚΑ «Σχηματαρίου-Οινοφύτων» είναι κατασκευασμένος στη θέση «Αγ. Γεώργιος» του Δ. Τανάγρας σε απόσταση 4,5 km από το Σχηματάρι και 4 km από τα Οινοφύτα, σε χώρο έκτασης 15,5 στρεμμάτων. Στην εγκατάσταση επεξεργάζονται τα λύματα των Οινοφύτων, του Σχηματαρίου, της Οινόης, του Κλειδιού και του Αγίου Θωμά (με τη μορφή λυμάτων ή βοθρολυμάτων), τα υγρά απόβλητα των βιοτεχνικών μονάδων και των βιομηχανιών της περιοχής που η σύστασή τους είναι ομοειδής με τα αστικά λύματα και οι βιομηχανικές λάσπες ανάλογης σύστασης. Η υπάρχουσα εγκατάσταση είναι κατασκευασμένη να επεξεργάζεται λύματα και βοθρολύματα ισοδύναμου πληθυσμού¹ 25.000 κατοίκων.



Εικόνα 4.4 Όψη της αποθηκευμένης ιλύος τη στιγμή της συλλογής από το ΒΙΟΚΑ «Σχηματαρίου-Οινοφύτων».

Ο συγκεκριμένος ΒΙΟΚΑ αποτελεί μια μικρή μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων όπου η βιολογική μέθοδος επεξεργασίας είναι αυτή της ενεργού ιλύος με παρατεταμένο αερισμό². Μετά την επεξεργασία τους τα λύματα διατίθενται στον π. Ασωπό μέσω του

¹ Με τη διαίρεση του ολικού BOD₅/ ημέρα μιας πηγής ρύπανσης με το ποσό που αντιστοιχεί σε κάθε άτομο (54g/ άτομο ημέρα), λαμβάνεται το πληθυσμιακό ισοδύναμο της πηγής (Population Equivalent. PE) από άποψη οργανικού φορτίου.

Για τον προσδιορισμό του τελικού βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) απαιτούνται αρκετές ημέρες, αλλά ως συνήθης πρακτική έχει επικρατήσει ο προσδιορισμός του BOD των πρώτων 5 ημερών που αντιπροσωπεύει περίπου το 70% των συνολικών οργανικών ουσιών και συμβολίζεται ως BOD₅ (Μαρκαντωνάτος, 1990).

² Η μέθοδος του παρατεταμένου αερισμού αποτελεί μια παραλλαγή του συστήματος της ενεργού ιλύος, όπου οι μικροοργανισμοί βρίσκονται στη φάση του ενδογενούς μεταβολισμού, όπου μεταβολίζουν το πρωτόπλασμά τους επειδή η τροφή είναι ελάχιστη (Στάμου, 1995).

ρέματος Θεμιδώνα. Η σταθεροποιημένη παραγόμενη λάσπη στα συστήματα παρατεταμένου αερισμού περιέχει ποσοστό οργανικών στερεών της τάξης του 50-60%. Από αυτά ένα μικρό μέρος (5-10%) αποτελείται από ενεργούς μικροοργανισμούς, ενώ το υπόλοιπο μέρος αποτελεί μια «βιολογικά νεκρή» σταθεροποιημένη βιομάζα (Heide, 1982).

Λόγω του μεγάλου χρόνου παραμονής της βιομάζας στη δεξαμενή αερισμού της μονάδας, δηλαδή της μεγάλης ηλικίας της λάσπης³, η παραγόμενη ιλύς αποτελείται από μικρή ποσότητα επαρκώς σταθεροποιημένης βιομάζας. Έτσι ο χειρισμός της απαιτεί μόνο διεργασίες που αποσκοπούν στη μείωση του όγκου της και όχι διεργασίες που αποσκοπούν στη σταθεροποίηση του υλικού (Στάμου, 1995, Νταράκας, 2014). Για αυτό και εντός του ΒΙΟΚΑ διενεργούνται οι διεργασίες της πάχυνσης και της αφυδάτωσης με σκοπό τη μείωση του όγκου της ιλύος.

Η πάχυνση της λάσπης στο ΒΙΟΚΑ «Σχηματαρίου-Οινοφύτων» γίνεται με μηχανικά μέσα με τη χρήση σκόνης πολυηλεκτρολύτη (κροκιδωτικό μέσο). Με τη χρήση του οργανικού χημικού πολυηλεκτρολύτη Praestol της εταιρείας Ashland επιτυγχάνεται η κροκίδωση και συσσωμάτωση των αιωρούμενων σωματιδίων και η αύξηση της ταχύτητας καθίζησής τους. Η αφυδάτωση γίνεται και αυτή με μηχανικά μέσα και συγκεκριμένα με ταινιοφιλτρόπρεςες, όπου η λάσπη διέρχεται μέσω μιας διάταξης με ιμάντες-ταινίες και συμπιέζεται. Στο ΒΙΟΚΑ «Σχηματαρίου Οινοφύτων» η μηχανική αφυδάτωση συνδυάζεται με τη μηχανική πάχυνση με τα κοινά τμήματά τους να είναι εγκατεστημένα στο αντίστοιχο κτιριακό έργο στέγασης της μονάδας.

4.2 Μέθοδοι

4.2.1 Εργαστηριακές Αναλύσεις

4.2.1.1 Μέτρηση pH Στερεών Υλικών

Η μέτρηση της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου (pH) των υλικών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο 9045D της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (U.S. EPA, 2004). Αρχή της μεθόδου είναι ότι το δείγμα αναμιγνύεται με απιονισμένο νερό και η μέτρηση του pH γίνεται στο υπερκείμενο υδατικό διάλυμα που προκύπτει.

Για την εκτέλεση της μεθόδου, ποσότητα στερεού υλικού 20 g τοποθετείται σε ποτήρι ζέσης των 50 mL. Μετά την προσθήκη 20 mL απιονισμένου νερού, το περιεχόμενο του κάθε ποτηριού ζέσης τίθεται σε μηχανική ανάδευση για 5 λεπτά. Το διάλυμα αφήνεται να

³ Η ηλικία της λάσπης αποτελεί μέτρο του μέσου χρόνου παραμονής των μικροοργανισμών στο σύστημα ενεργού ιλύος (Μαρκαντωνάτος, 1990).

ισορροπήσει μετά την ανάδευση για περίπου 15 λεπτά έτσι ώστε να καθιζήσουν τα αιωρούμενα σωματίδια για να μπορεί να εκτελεστεί η μέτρηση. Επειδή και τα τρία υλικά αποδείχθηκαν υγροσκοπικά, έγινε επανάληψη της μεθόδου με 20 g στερεής ουσίας σε 40 mL απιονισμένου νερού, αφού από τη συγκεκριμένη μέθοδο επιτρέπονται επιπρόσθετες αραιώσεις. Μετά τη βύθιση του ηλεκτροδίου στο διαυγές υπερκείμενο διάλυμα λαμβάνεται η τιμή του pH, αφού σταθεροποιηθεί η ένδειξη του οργάνου.

Η μέτρηση της τιμής pH των υλικών έγινε αμέσως μετά τη δειγματοληψία τους σε ακατέργαστα δείγματα με σκοπό τον αρχικό τους χαρακτηρισμό ως προς την τιμή αυτή, ενώ η συσκευή μέτρησης pH που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Metrohm 827.

4.2.1.2 Μέτρηση Ολικών και Πτητικών Στερεών

Η μέτρηση των ολικών (Total Solids, TS) και πτητικών στερεών (Volatile Solids, VS) των υλικών έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο 2540G των πρότυπων μεθόδων για την εξέταση του νερού και των υγρών αποβλήτων (Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters, SMEWW) (ΑΡΗΑ, 2005).

Για τον προσδιορισμό των TS, περίπου 10 g αντιπροσωπευτικού ανεπεξέργαστου δείγματος τοποθετείται σε προετοιμασμένη κάψα, ζυγίζεται και ύστερα τοποθετείται σε φούρνο ξήρανσης στους 103 έως 105°C για διάρκεια 24 ωρών. Μετά το πέρας της ξήρανσης, η κάψα ψύχεται σε ξηραντήρα και ζυγίζεται. Η προετοιμασία της κάψας γίνεται με πύρωση στους 550°C για 1 ώρα, όπου μετά την ψύξη σε ξηραντήρα, καταγράφεται το βάρος της. Το στερεό υλικό της ιλύος, επειδή αποτελούνταν από διακριτά στερεά κομμάτια, ομογενοποιήθηκε με τριβή με το χέρι πάνω στον πάγκο εργασίας.

Για τον προσδιορισμό των VS, μετά τη μέτρηση των TS, τοποθετείται η κάψα σε φούρνο στους 550°C για 1 ώρα. Μετά το πέρας της 1 ώρας, η κάψα ψύχεται σε ξηραντήρα και ζυγίζεται. Επειδή το υπόλειμμα της καλαμιάς περιείχε μεγάλες ποσότητες οργανικού υλικού, προηγήθηκε της πύρωσής του η ανάφλεξη σε καυστήρα αερίου κάτω από απαγωγό με την παρουσία επαρκούς αέρα έτσι ώστε να μειωθούν οι απώλειες λόγω αναγωγικών συνθηκών και για να αποφευχθεί η έκλυση οσμών στο εργαστήριο.

Ο υπολογισμός των ολικών (TS), των πτητικών (VS) και των αδρανών στερεών (Fixed Solids, FS) του δείγματος γίνεται με βάση τις εξισώσεις 4.1-4.4:

$$\%TS = \frac{(A-B) \times 100}{C-B} \quad (4.1)$$

$$\%VS \text{ (επί των TS)} = \frac{(A-D) \times 100}{A-B} \quad (4.2)$$

$$\%VS \text{ (επί του συνολικού δείγματος)} = \frac{(A-D) \times 100}{C-B} \quad (4.3)$$

$$\%FS = \frac{(D-B) \times 100}{A-B} \quad (4.4)$$

όπου,

A το βάρος ξηρού υπολείμματος και κάψας (mg),

B το βάρος της κάψας,

C το βάρος υγρού δείγματος και κάψα (mg) και

D το βάρος υπολείμματος και κάψας μετά τους 550°C (mg).

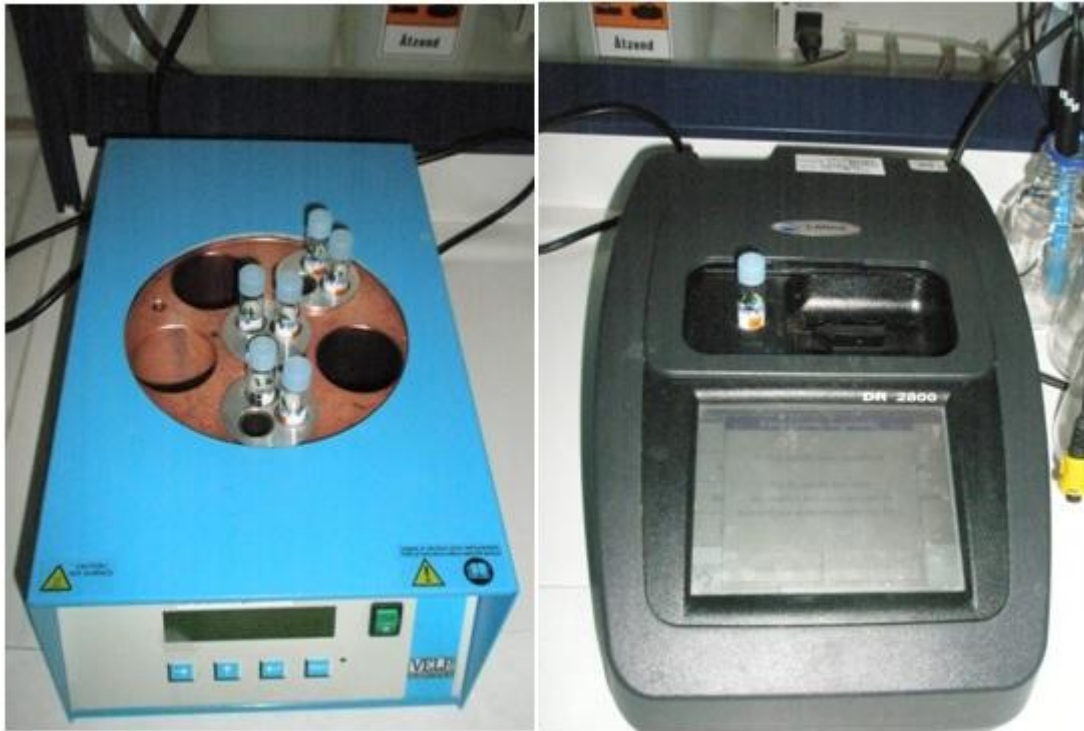
Κατά την πύρωση (καύση) οξειδώνονται πρακτικά όλες οι οργανικές ουσίες και τα ανόργανα, μη εξαερώσιμα αδρανή (FS) μένουν ως στάχτη. Με τον προσδιορισμό των αδρανών και πτητικών στερεών δε διακρίνονται με ακρίβεια οι ανόργανες από τις οργανικές ουσίες, διότι με την καύση φεύγουν σαν πτητικά και ορισμένα ανόργανα συστατικά. Επομένως η απώλεια σε καύση που προσδιορίζει τα πτητικά στερεά, αποτελεί ένα μέτρο της οργανικής ύλης, όπου για τον καλύτερο χαρακτηρισμό της πρέπει να εκτελεστούν δοκιμές όπως αυτές του ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC), του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Biochemical Oxygen Demand, BOD) ή του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD).

Λόγω του ότι τα στελέχη της καλαμιάς που συλλέχθηκαν από το πεδίο αποτελούν ένα ελαφρύ και ογκώδες υλικό, για την εκτέλεση της δοκιμής απαιτήθηκε η λειοτρίβηση του υλικού με δονητικό λειοτριβέα πεπιεσμένου αέρα LABTECHNICS για να μπορέσουν να εισαχθούν στην κάψα 10 g δείγματος. Για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα της μεθόδου αναφέρονται στο δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς και όχι στο αρχικό υλικό. Παρόλα αυτά, οι τιμές VS επί των TS και FS ισχύουν και για το στερεό υλικό της καλαμιάς, αφού η λειοτρίβηση που έχει υποστεί το αρχικό δείγμα δεν επηρεάζει τις τιμές αυτές. Αντίθετα, οι τιμές TS και VS επί του συνολικού δείγματος μπορεί να έχουν επηρεαστεί από τη λειοτρίβηση του αρχικού υλικού που πιθανόν μετέβαλε την περιεχόμενη υγρασία. Συνεπώς τα αποτελέσματα της μεθόδου για το δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς θεωρείται ότι μπορούν εν μέρει να χρησιμοποιηθούν ως έχουν και για το αρχικό υλικό.

4.2.1.3 Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Η μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD) πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο 5220D του προτύπου SMEWW, που αναφέρεται στη μέθοδο της κλειστής παλινδρομικής χρωματομετρικής μεθόδου (ARHA, 2005). Το εύρος εφαρμογής της μεθόδου κυμαίνεται από 15 έως 10000 mg/L. Στη

διαδικασία της μεθόδου που περιγράφεται παρακάτω, έγινε χρήση φιαλιδίων και φασματοφωτομέτρου της εταιρείας HACH LANGE (Εικόνα 4.5).



Εικόνα 4.5 Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD και φορητό φασματοφωτόμετρο της HACH LANGE.

Επειδή η μέτρηση των οργανικών συστατικών ενός διαλύματος είναι πρακτικά αδύνατη λόγω της πολύπλοκης σύστασής τους, ως μέτρο των οργανικών συστατικών χρησιμοποιείται η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για να οξειδώσει πλήρως τα οργανικά συστατικά τους, που εκφράζεται συνήθως ως BOD, COD ή ολικό απαιτούμενο οξυγόνο (Total Oxygen Demand, TOD) (Metcalf and Eddy, 1991). Για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκε η έκφραση σε COD επειδή στα υδατικά διαλύματα της πειραματικής διαδικασίας υπάρχουν ουσίες που αποδομούνται δύσκολα βιολογικά όπως η κυτταρίνη κυρίως για το υλικό της καλαμιάς και επομένως το BOD θα παρουσιαζόταν μειωμένο (Μαρκαντωνάτος, 1990).

Το COD ορίζεται ως η ποσότητα ενός συγκεκριμένου οξειδωτικού (συνήθως διχρωμικό κάλιο $K_2Cr_2O_7$), η οποία καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται σε ένα δείγμα, σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό υπό όξινες συνθήκες και συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Το COD που προσδιορίσθηκε στην υδατική φάση των πειραματικών διατάξεων αποτελεί το διαλυτό COD, το οποίο μετράται ύστερα από διήθηση του δείγματος, δια μέσου μεμβράνης διαμέτρου πόρων $0,45 \mu m$. Κατά τον

προσδιορισμό του COD που γίνεται σε ειδική συσκευή οξειδώνονται όλες οι οργανικές ουσίες, ανεξάρτητα από τα αν είναι βιοδιασπάσιμες ή όχι (Στάμου, 1995).

Τα δείγματα αναλύονταν την ίδια ημέρα της συλλογής ενώ πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικές απαραίτητες αραιώσεις για τη μέτρησή τους στην κλίμακα χαμηλού εύρους 15-150 mg/L. Η συσκευή χώνευσης ρυθμίζεται σε θερμοκρασία $150\pm 2^{\circ}\text{C}$ και 2 mL διηθήματος μεταφέρονται στα φιαλίδια COD. Στη συνέχεια το φιαλίδιο τοποθετείται στη συσκευή χώνευσης, όπου πραγματοποιείται η χώνευση των δειγμάτων σε θερμοκρασία $150\pm 2^{\circ}\text{C}$ για χρονικό διάστημα 120 λεπτών. Αφού τα φιαλίδια έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου σταδιακά, στη συνέχεια τοποθετούνται σε βάση στήριξης, με σκοπό να καθιζάνουν τα αιωρούμενα σωματίδια και να καθαρίσει η δίοδος της οπτικής δέσμης.

Στο φασματοφωτόμετρο DR/2800 HACH εισάγονται δύο διαφορετικά προγράμματα ανάλογα με την επιθυμητή περιοχή μέτρησης (15-150 mg/L χαμηλού εύρους και 150-1000 mg/L υψηλού εύρους). Στο χαμηλό εύρος χρησιμοποιούνται τα φιαλίδια LCK 314 και επιλέγεται τιμή μήκους κύματος (λ) 448 nm, ενώ στο υψηλό εύρος τα φιαλίδια LCK 114 με μήκος κύματος 605 nm (HACH LANGE, 2006). Στην περιοχή των 600 nm χρησιμοποιείται ένα μη χωνεμένο τυφλό ως διάλυμα αναφοράς (2 mL υπερκάθαρου νερού αντί δείγματος στο φιαλίδιο COD), ενώ στην περιοχή των 420 nm χρησιμοποιείται το υπερκάθαρο νερό ως διάλυμα αναφοράς (φιαλίδιο που περιέχει μόνο νερό), για το μηδενισμό της ένδειξης της απορρόφησης του φασματοφωτομέτρου. Στην περιοχή των 420 nm ένα μη χωνεμένο τυφλό δίνει τη μέγιστη απορρόφηση του εξασθενούς χρωμίου. Η διαφορά μεταξύ των απορροφήσεων ενός δεδομένου χωνεμένου δείγματος και του μη χωνεμένου τυφλού αποτελεί τη βάση της μέτρησης του COD του δείγματος. Μετά το μηδενισμό, κάθε φιαλίδιο τοποθετείται στη θέση μέτρησης του φασματοφωτομέτρου και καταγράφεται η ένδειξη της απορρόφησης. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του COD του δείγματος απαιτείται η κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης, μέθοδος που περιγράφεται στην ενότητα A.1 του Παραρτήματος Α.

4.2.1.4 Αλκαλική Χώνευση Cr(VI) από Στερεά Υλικά

Η εκχύλιση του Cr(VI) των στερεών υλικών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο 3060A της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ που περιγράφει τη διαδικασία της αλκαλικής χώνευσης. Κατά τη διαδικασία αυτή γίνεται εκχύλιση των διαλυτών, προσροφημένων και καταβυθισμένων ενώσεων χρωμίου από στερεά δείγματα με τη βοήθεια διαλύματος χώνευσης (U.S. EPA, 1996).

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του Cr(VI) από ένα στερεό δείγμα πρέπει να ικανοποιούνται τρία κριτήρια. Το διάλυμα χώνευσης πρέπει να διαλυτοποιεί όλες τις μορφές του Cr(VI), οι συνθήκες της εκχύλισης δεν πρέπει να προκαλούν αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) και η

μέθοδος δεν πρέπει να προκαλεί οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI). Η συγκεκριμένη μέθοδος ικανοποιεί αυτά τα κριτήρια για ένα ευρύ φάσμα στερεών υλικών, καθώς οι αλκαλικές συνθήκες της εκχύλισης ελαχιστοποιούν την αναγωγή του Cr(VI) ή την οξείδωση του Cr(III). Επιπλέον, έχει αποδειχτεί ότι η προσθήκη του Mg^{2+} και του φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος στο αλκαλικό διάλυμα χώνευσης καταστέλλει την οξείδωση του Cr(III). Η ακρίβεια της διαδικασίας εκχύλισης ελέγχεται με τη χρήση δύο δειγμάτων ελέγχου A και B, τα οποία παρασκευάζονται με γνωστή ποσότητα διαλυτού και δυσδιάλυτου Cr(VI), δηλαδή με $K_2Cr_2O_7$ και με $PbCrO_4$ αντίστοιχα (U.S. EPA, 1996).

Για την εκτέλεση της μεθόδου, προετοιμάζεται και προθερμαίνεται η θερμαντική μηχανή (υδατόλουτρο) στους 90-95°C (Εικόνα 4.6). Ζυγίζονται 2,5±0,10 g ακατέργαστου στερεού δείγματος σε ποτήρια ζέσεως των 250 mL. Για το τυφλό δείγμα που χρησιμοποιείται στη διαδικασία, σε ένα ποτήρι ζέσεως που δεν περιέχει καθόλου στερεό δείγμα τοποθετούνται τα αντιδραστήρια της μεθόδου και σε αυτό εφαρμόζεται όλη η διαδικασία της αλκαλικής χώνευσης. Παράλληλα, για λόγους ποιοτικού ελέγχου, γίνεται διαδικασία πρόσθετης τεχνητής ρύπανσης με διαλυτό και δυσδιάλυτο Cr(VI), για να ελεγχθεί το ποσοστό ανάκτησης από τις δύο αυτές μορφές. Για το σκοπό αυτό, προστίθεται 1 mL διαλύματος spike στο αντίστοιχο ποτήρι ζέσεως του κοντρόλ A (μορφή διαλυτού χρωμίου) και 10-20 mg στερεού $PbCrO_4$ στο κοντρόλ B (μορφή δυσδιάλυτου χρωμίου). Έπειτα, προστίθενται σε κάθε ποτήρι ζέσεως 50±1 mL διάλυμα χώνευσης με ογκομετρικό κύλινδρο, το στερεό $MgCl_2$ (100 mg Mg^{2+} , δηλαδή 400 mg $MgCl_2$ ή 836,45 mg $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) και 0,5 mL από το ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα. Τα ποτήρια ζέσεως καλύπτονται με ύαλους και τοποθετούνται για 5 λεπτά σε μηχανική ανάδευση. Έπειτα, τοποθετούνται στο υδατόλουτρο για 1 ώρα υπό συνεχή ανάδευση.

Μετά το πέρας της 1 ώρας, συνεχίζεται η ανάδευση ενώ αφήνονται να επανέλθουν σταδιακά σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, το περιεχόμενο καθώς και τα ξεπλύματα, από το ξέβγαλμα των ποτηριών ζέσεως με απιονισμένο νερό, διηθούνται υπό κενό με φίλτρο κυτταρίνης 0,45 μm. Το διαυγές διάλυμα τοποθετείται σε νέο, καθαρό ποτήρι ζέσεως το οποίο τοποθετείται σε μηχανικό αναδευτήρα κάτω από τον απαγωγό και προστίθενται σταγόνες νιτρικού οξέως μέχρις ότου το pH φτάσει στο 7,5±0,5. Το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL μαζί με τα νερά έκπλυσης του ποτηριού ζέσεως, συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό ως τα 100 mL, αναμιγνύεται καλά και τοποθετείται σε μπουκαλάκια.



Εικόνα 4.6 Υδατόλουτρο με ικανότητα ταυτόχρονης θέρμανσης 6 ποτηριών ζέσεως (δειγμάτων) των 250 mL.

Δεδομένου ότι η σταθερότητα του Cr(VI) στα εκχυλίσματα δεν είναι πλήρως κατανοητή, η ανάλυση προσδιορισμού Cr(VI) σε αυτά πραγματοποιήθηκε αμέσως μετά την αλκαλική χώνευση. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του Cr(VI), στο διάλυμα που προκύπτει από την αλκαλική χώνευση χρησιμοποιήθηκε η φασματομετρία ορατού-υπεριώδους UV-VIS (μέθοδος 7196A) που βασίζεται στο σχηματισμό έγχρωμου συμπλόκου με τη χρήση διφαινυλοκαρβαζιδίου (diphenylcarbazide, DPC), μέθοδος που περιγράφεται παρακάτω. Η αντίδραση του Cr(VI) με το DPC είναι η πιο κοινή και αξιόπιστη μέθοδος για την ανάλυση του Cr(VI) και εμφανίζει μικρό ποσοστό παρεμβολών (U.S. EPA, 1996).

Η εφαρμογή της μεθόδου εκχύλισης Cr(VI) εφαρμόστηκε τόσο στα ακατέργαστα στερεά υλικά της καλαμιάς, του κομπόστ και της ιλύος για το χαρακτηρισμό τους ως προς την ποσότητα του Cr(VI) που περιέχουν, όσο και στη στερεή φάση των υλικών αυτών μετά τη λήξη της πειραματικής διαδικασίας, για τον υπολογισμό της πιθανής μεταβολής του Cr(VI) σε αυτά από τις πειραματικές συνθήκες. Από τη διαδικασία αυτή και για τα τρία υλικά προέκυψε ένα έντονα χρωματισμένο κίτρινο σκούρο έως καφέ υδατικό διάλυμα.

4.2.1.5 Μέτρηση Cr(VI) στην Υδατική Φάση

Η μέτρηση της περιεκτικότητας του Cr(VI) στην υδατική φάση των πειραματικών διατάξεων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο 7196A της Υπηρεσίας Προστασίας

Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (U.S. EPA, 1992). Αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι η μέτρηση της τιμής απορρόφησης του δείγματος σε ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος. Για τη μέτρηση του Cr(VI) χρησιμοποιείται η εκπομπή στο ορατό μήκος κύματος (400-800 nm).

Το διαλυμένο Cr(VI) μπορεί να προσδιοριστεί χρωματομετρικά όταν αντιδράσει με DPC σε όξινο περιβάλλον. Η προσθήκη περίσσειας DPC προσδίδει στο διάλυμα βιολετί χρώμα το οποίο μετράται φωτομετρικά στα 540 nm. Χρωματικές παρεμβολές στη συγκεκριμένη μέθοδο μπορούν να προκύψουν από διαλύματα που περιέχουν μολυβδαίνιο, υδράργυρο και βανάδιο. Συγκεντρώσεις έως και 200 mg/L από άλατα εξασθενούς μολυβδαινίου ή υδραργύρου είναι ανεκτές ενώ σε παρεμβολή από βανάδιο ανεκτές είναι συγκεντρώσεις έως και 10 φορές μεγαλύτερες από αυτές του χρωμίου. Οι υψηλές συγκεντρώσεις του σιδήρου, μεγαλύτερες από 1 mg/L προκαλούν και αυτές χρωματικές παρεμβολές κίτρινου χρώματος, που όμως δε δύνανται να επικαλύψουν το βιολετί χρώμα της μεθόδου.

Για την εκτέλεση της μεθόδου 7,5 mL των διαλυμάτων μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL. Σε κάθε ογκομετρική φιάλη προστίθενται 1 mL H₂SO₄ 1 M και 1 mL NaH₂PO₄ 4 M, αντιδραστήρια που ρυθμίζουν το pH στην τιμή 2±0,5. Επιπλέον, προστίθενται 0,2 mL του διαλύματος DPC, γίνεται συμπλήρωση με απιονισμένο νερό στα 10 mL και ανάμιξη. Μετράται πάντα και ένα τυφλό δείγμα που αποτελείται από απιονισμένο νερό συν τα αντιδραστήρια που αναφέρονται παραπάνω και χρησιμοποιείται για το μηδενισμό της ένδειξης της απορρόφησης του φασματοφωτομέτρου. Η παρουσία φωσφορικών χρησιμεύει στη μείωση των παρεμβολών που οφείλονται στον σίδηρο (Salzman, 1952). Τα δείγματα αφήνονται για 15 λεπτά ώστε να αναπτυχθεί χρώμα υπό την ύπαρξη ιόντων Cr(VI). Καθαρίζοντας τις κυψελίδες του φωτομέτρου, τοποθετείται πρώτα το τυφλό διάλυμα για το μηδενισμό της ένδειξης της απορρόφησης του οργάνου. Μετά το μηδενισμό, μετράται η απορρόφηση των δειγμάτων στα 540 nm. Από την απορρόφηση προσδιορίζεται η συγκέντρωση του Cr(VI) σε σύγκριση με την καμπύλη βαθμονόμησης, η κατασκευή της οποίας περιγράφεται στην ενότητα Α.2 του Παραρτήματος Α.

Το φασματοφωτόμετρο HITACHI U-1100 που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση αυτής της μεθόδου δέχεται δύο κατηγορίες κυψελίδων πλάτους 1 cm. Οι μεγάλες κυψελίδες έχουν διαστάσεις 1 cm x 5 cm και χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση δειγμάτων που οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται από 0-0,4 mg/L, ενώ οι μικρές κυψελίδες είναι διαστάσεων 1 cm x 1 cm και χρησιμοποιούνται για διαλύματα συγκεντρώσεων 0,5-5 mg/L (Εικόνα 4.7). Επειδή από τη διαδικασία εκχύλισης των στερεών υλικών προέκυψαν έντονα χρωματισμένα σκούρα διαλύματα, δεν κατέστη δυνατή η μέτρηση του Cr(VI) σε αυτά.



Εικόνα 4.7 Φασματοφωτόμετρο HITACHI U-1100 και οι βάσεις υποδοχής των κυψελίδων, περιέχοντας μια μικρή και μια μεγάλη κυψελίδα.

4.2.1.6 Ανάλυση Φασματομετρίας Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)

Η μέτρηση του ολικού χρωμίου στα στερεά υλικά προσδιορίσθηκε με φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF, X-Ray Fluorescence), όπου μετράται η περιεκτικότητα των υλικών σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Η μέθοδος αυτή δίνει τη δυνατότητα ανάλυσης στερεών δειγμάτων, αποφεύγοντας το στάδιο της διαλυτοποίησης. Πρόκειται για μια μη καταστρεπτική φασματοσκοπική τεχνική, πολυστοιχειακή με δυνατότητες προσδιορισμού κυρίων χημικών στοιχείων και ιχνοστοιχείων κάνοντας χρήση του φυσικού φαινομένου του φθορισμού ακτίνων Χ.

Αρχή της λειτουργίας της μεθόδου είναι η διέγερση των ατόμων του δείγματος με χρήση μιας εξωτερικής πηγής ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας, γεγονός που προκαλεί την παραγωγή ακτίνων Χ. Οι ακτίνες Χ καλύπτουν ενεργειακά την περιοχή από 1 έως 100 keV του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και σχετίζονται με τη μετακίνηση ατομικών ηλεκτρονίων μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών στοιβάδων. Επειδή οι μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων είναι υψηλής ενέργειας, δεν επηρεάζονται σημαντικά από την οξειδωτική κατάσταση ή το είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων του υπό ανάλυση δείγματος. Έτσι, το λαμβανόμενο φάσμα είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο και επιτρέπει τον προσδιορισμό του μετρώντας την ένταση των φασματικών γραμμών. Η τυπική διάταξη των φασματομέτρων XRF περιλαμβάνει μια πηγή διέγερσης και κατάλληλες συσκευές για διαχωρισμό, ανίχνευση και μέτρηση της έντασης των παραγόμενων ακτίνων Χ. Επειδή η ένταση των παραγόμενων ακτίνων Χ υποδιπλασιάζεται ή υποτριπλασιάζεται σε σχέση με την ένταση της ακτινοβολίας διέγερσης, η λειτουργία της τεχνικής απαιτεί ισχυρές πηγές διέγερσης και πολύ ευαίσθητους ανιχνευτές ακτίνων Χ (Αργυράκη, 2007).

Για την εκτέλεση της ανάλυσης ζυγίζονται 4 g λειοτριβημένου στερεού υλικού, το οποίο αναμιγνύεται με 1 g λευκού κεριού σε σκόνη. Στη συνέχεια τοποθετείται σε συσκευή

συμπύεσης όπου παράγεται ταμπλέτα διαμέτρου 32 mm. Η ένταση των χαρακτηριστικών ακτίνων X είναι ανάλογη με την περιεκτικότητα των στοιχείων στο δείγμα και η ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων γίνεται βάσει βαθμονόμησης με χρήση κατάλληλων προτύπων στερεών δειγμάτων που βρίσκονται σταθερά τοποθετημένα μέσα στο όργανο.

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φασματοφωτομέτρου SPECTRO XEPOS με τη χρήση λογισμικού X-Lab-Pro. Η διενέργεια της ανάλυσης έγινε τόσο στα αρχικά στερεά υλικά της καλαμιάς, του κομπόστ και της ιλύος για το χαρακτηρισμό τους ως προς την ποσότητα ολικού χρωμίου που περιέχουν, όσο και στη στερεή φάση των υλικών αυτών μετά τη λήξη της πειραματικής διαδικασίας για τον υπολογισμό της πιθανής μεταβολής του ολικού χρωμίου σε αυτά από τις πειραματικές συνθήκες. Το στερεό δείγμα ανάλυσης και για τα τρία υλικά προέκυψε μετά από λειοτριβήση με δονητικό λειοτριβέα πεπιεσμένου αέρα LABTECHNICS.

4.2.1.7 Ανάλυση Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Η ανάλυση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS, Atomic Absorption Spectroscopy) συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους και είναι η πλέον διαδεδομένη για την μέτρηση συγκεντρώσεων κατιόντων ιχνοστοιχείων σε διαλύματα. Η τεχνική είναι μονοστοιχειακή, δηλαδή κάθε φορά που εισάγεται ένα δείγμα για ανάλυση είναι δυνατό να προσδιορίζεται η συγκέντρωση μόνο ενός ιχνοστοιχείου, περιορισμός που σχετίζεται με την πηγή διέγερσης των ατόμων του δείγματος. Η AAS χρησιμοποιείται για τη χημική ανάλυση μεταλλικών στοιχείων (Αργυράκη, 2007). Η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης εκτελέστηκε βάσει του προτύπου ΕΛΟΤ EN ISO 15586:2003 που περιγράφει τη διαδικασία προσδιορισμού ιχνοστοιχείων με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, με τη χρήση φούρνου γραφίτη (Graphite Atomic Absorption Spectrometry, GAAS).

Η εκτέλεση της μεθόδου έγινε με τη χρήση φασματοφωτομέτρου, φούρνου γραφίτη και αυτόματου δειγματολήπτη PERKIN ELMER. Κατά την πραγματοποίηση της μεθόδου το προς ανάλυση διάλυμα εισέρχεται στον εξαχνωτή (φούρνο) γραφίτη με χρήση αυτοματοποιημένου συστήματος. Εκεί θερμαίνεται και ατομοποιείται το μεγαλύτερο μέρος των μεταλλικών ιόντων, διερχόμενο ύστερα μέσα από μια ακτίνα φωτός κατάλληλου μήκους κύματος. Η πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι μια λυχνία κοίλης καθόδου (Hollow Cathode Lamp, HCL) η οποία περιέχει έλασμα καθόδου του μετάλλου που αναλύεται και ευγενές αέριο.

Με την εφαρμογή υψηλής ηλεκτρικής τάσης η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος του αναλυόμενου μετάλλου, η οποία διέρχεται από τον εξαχνωτή γραφίτη και διεγείρει τα άτομα του αντίστοιχου μεταλλικού στοιχείου. Η γραμμή του φάσματος απορρόφησης του προσδιοριζόμενου μετάλλου απομονώνεται και η έντασή

της μετράται στο σύστημα των φωτοπολλαπλασιαστών οι οποίοι μετατρέπουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε ηλεκτρικό σήμα. Η μετρούμενη απορρόφηση της φωτεινής ακτίνας συγκρίνεται με την απορρόφηση που προκύπτει από πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης γνωστής συγκέντρωσης και με αυτόν τον τρόπο προσδιορίζεται η συγκέντρωση του επιθυμητού χημικού στοιχείου στο δείγμα (Αργυράκη, 2007).

Η μέθοδος GAAS χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του ολικού χρωμίου στην υδατική φάση των πειραματικών διατάξεων. Η επιλογή της συγκεκριμένης μεθόδου έγινε λόγω του χαμηλού της κόστους και της ευκολίας λειτουργίας της. Επιπλέον η μέθοδος αυτή επιλέγεται για τον προσδιορισμό λίγων στοιχείων χαμηλών συγκεντρώσεων και για μικρό αριθμό δειγμάτων (Αργυράκη, 2007).

4.2.2 Μεθοδολογία Πειραματικής Διαδικασίας

Η πειραματική διαδικασία που εκτελέσθηκε αφορά πειράματα σε συνθήκες ασυνεχούς ή διαλείποντος έργου (batch). Κατά την εκτέλεση αυτών των πειραμάτων καταγράφηκαν οι μεταβολές της συγκέντρωσης του Cr(VI) στην υδατική φάση, από αρχικά παρασκευασμένο διάλυμα γνωστής αρχικής συγκέντρωσης, που λαμβάνουν χώρα στη διάρκεια του χρόνου επαφής του διαλύματος με τα οργανικά υλικά μελέτης. Από τις μετρήσεις της συγκέντρωσης του Cr(VI) προέκυψε ο ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI) από την υδατική φάση ως προς το χρόνο.

Πριν την εκτέλεση των πειραμάτων προηγήθηκε ο χαρακτηρισμός των στερεών οργανικών υλικών, η προετοιμασία τους και η παρασκευή του διαλύματος Cr(VI) σταθερής συγκέντρωσης, ενώ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων έγινε μέτρηση των παραμέτρων ελέγχου. Το σύνολο των αναλύσεων στην υδατική και τη στερεή των πειραματικών διατάξεων παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1, μαζί με τις μεθόδους που ακολουθήθηκαν (βλ. 4.2.1) και τα όργανα μέτρησης.

Πίνακας 4.1 Μέθοδοι ανάλυσης που εκτελέστηκαν στη στερεή και την υδατική φάση των πειραμάτων.

Φάση	Ανάλυση	Μέθοδος/ Ανάλυση	Οργανισμός/Υπηρεσία	Όργανο μέτρησης
Υδατική	pH	-	-	Metrohm 827
	Eh	-	-	Metrohm 691
	DO	-	-	WTW Oxi 315i
	Ολικό χρώμιο	EN ISO 15586 (GAAS)	ΕΛΟΤ (2003)	PERKIN ELMER, AAS 3110
	Cr(VI)	7196A	U.S. EPA (1992)	HITACHI U-1100
	Cr(III)	Ολικό χρώμιο - Cr(VI)	-	-
	Διαλυτό COD	5220D	ΑΡΗΑ (2005)	DR/2800 HACH
Στερεή	Ολικό χρώμιο	XRF	-	SPECTRO XEPOS (Λογισμικό X-Lab-Pro)
	Cr(VI)	3060A	U.S. EPA (1996)	-
		7196A	U.S. EPA (1992)	HITACHI U-1100
	Cr(III)	Ολικό χρώμιο - Cr(VI)	-	-

4.2.2.1 Χαρακτηρισμός Υλικών

Πριν την εκτέλεση των πειραματικών διατάξεων, για το χαρακτηρισμό των στερεών υλικών έγινε μέτρηση του pH και των ολικών (TS) και πτητικών (VS) στερεών. Επιπλέον, έγινε προσδιορισμός του ολικού χρωμίου με τη μέθοδο XRF και μέτρηση του περιεχόμενου Cr(VI) με τη μέθοδο εκχύλισης Cr(VI) από τα στερεά υλικά, όπου εν συνεχεία ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας Cr(VI) στο διάλυμα εκχύλισης έγινε φασματοφωτομετρικά με τη χρήση του αντιδραστηρίου DPC. Το σύνολο των αναλύσεων χαρακτηρισμού των στερεών οργανικών υλικών, των μεθόδων που ακολουθήθηκαν και των οργάνων μέτρησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2 Μέθοδοι ανάλυσης που εκτελέστηκαν για το χαρακτηρισμό των στερεών υλικών.

Χαρακτηρισμός στερεών υλικών			
Ανάλυση	Μέθοδος/ Ανάλυση	Οργανισμός/ Υπηρεσία	Όργανο μέτρησης
pH	9045D	U.S. EPA (2004)	Metrohm 827
TS/ VS	2540G	ΑΡΗΑ (2005)	-
Ολικό χρώμιο	XRF	-	SPECTRO XEPOS (Λογισμικό X-Lab-Pro)
Cr(VI)	3060A	U.S. EPA (1996)	-
	7196A	U.S. EPA (1992)	HITACHI U-1100

4.2.2.2 Προετοιμασία Υλικών

Μετά τη συλλογή των οργανικών στερεών υλικών, αυτά ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 5 ημέρες και κοσκινίστηκαν για την απόκτηση κοκκομετρίας μικρότερης ή ίσης των 2 mm διερχόμενα από το κόσκινο ASTM No10. Για το υλικό της καλαμιάς αλλά και αυτό της ιλύος, το οποίο μετά τη ξήρανση είχε δημιουργήσει συσσωματώματα πολύ ανθεκτικά στη θραύση με διάμετρο μεγαλύτερη από 2 mm, προηγήθηκε της κοσκίνισης το στάδιο της λειοτριβήσης. Η λειοτριβήση εκτελέστηκε για την επίτευξη της επιθυμητής κοκκομετρίας, διαδικασία που δε χρειάστηκε να εφαρμοστεί στην περίπτωση του κομπόστ που πληρούσε αυτή τη συνθήκη, και έγινε με τη χρήση δονητικού λειοτριβέα πεπιεσμένου αέρα LABTECHNICS. Το υλικό της καλαμιάς πρώτα τεμαχίστηκε σε στελέχη μήκους 5-7 cm, μέγεθος ικανό να χωρέσει στο λειοτριβητή. Μετά το πέρας των παραπάνω σταδίων της προετοιμασίας, τα υλικά τοποθετήθηκαν σε πλαστικές αεροστεγείς σακούλες για τη φύλαξή τους μέχρι τη διενέργεια των πειραμάτων.

Για τη διενέργεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το υλικό της καλαμιάς τόσο στη λειοτριβημένη του μορφή που αποτέλεσε το δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς (Κ_λ), όσο και στη μορφή ολόκληρων στελεχών μήκους 5-7 cm που υπέστη μόνο ξήρανση και αποτέλεσε το δείγμα της μη λειοτριβημένης καλαμιάς (Κ). Τα υλικά της ιλύος και του κομπόστ που προέκυψαν από την προετοιμασία, αποτέλεσαν τα δείγματα Ι και C αντίστοιχα (Εικόνα 4.8).



Εικόνα 4.8 Στερεά δείγματα που προέκυψαν από την προετοιμασία των στερεών υλικών. Από αριστερά προς τα δεξιά είναι το δείγμα C, το δείγμα Ι και το δείγμα Κ_λ συγκριτικά με στέλεχος καλαμιάς που αποτελεί το δείγμα Κ.

Σε όλα τα στάδια προετοιμασίας και εκτέλεσης των πειραμάτων για την παραλαβή αντιπροσωπευτικού δείγματος των στερεών υλικών γινόταν τετραμερισμός της συνολικής ποσότητας, όπου η αρχική ποσότητα του κάθε υλικού διαχωριζόταν σε τέσσερις ισομεγέθεις ποσότητες όπου λαμβάνονταν τα δύο αντιδιαμετρικά δείγματα για τη χρησιμοποίησή τους. Το υλικό ανακατευόταν και τετραμεριζόταν μέχρι τη μείωσή του στο απαιτούμενο επιθυμητό βάρος δείγματος.

4.2.2.3 Παρασκευή Διαλύματος

Το διάλυμα Cr(VI) που παρασκευάστηκε εργαστηριακά και χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία είχε συγκέντρωση Cr(VI) 3 mg/L και τιμή pH $8,5 \pm 0,5$, τιμές που προσομοιάζουν στο νερό που εκβάλλει από τον αγωγό «Μαΐλη».

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα Cr(VI) συγκέντρωσης 30 mg/L με τη χρήση αντιδραστηρίου διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) της εταιρείας Fisher Scientific. Με αραιώση 1:10 του αρχικού διαλύματος προέκυψε το διάλυμα Cr(VI) συγκέντρωσης 3 mg/L που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις πειραματικές διατάξεις ως αρχικό διάλυμα Cr(VI). Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στην επιθυμητή τιμή $8,5 \pm 0,5$ με τη χρήση διαλύματος βάσης NaOH 2 M. Η συγκέντρωση του διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 3 mg/L επαληθεύονταν με τη μέτρηση της περιεκτικότητας Cr(VI) φασματοφωτομετρικά με DPC. Η αποθήκευση των διαλυμάτων γινόταν σε πλαστικά δοχεία.

4.2.2.4 Πειράματα Batch

Για κάθε δείγμα υλικού (K_λ, K, I και C) εκτελέστηκαν δοκιμαστικά και τελικά batch πειράματα σε πλαστικά δοχεία-μπουκάλια χωρητικότητας 1L. Τα δοκιμαστικά πειράματα εκτελέστηκαν εις διπλούν (duplicates) με σκοπό τη διερεύνηση της αρχικά άγνωστης συμπεριφοράς των υλικών ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) από την υδατική φάση σε σχέση με το χρόνο. Μετά τον προσδιορισμό του απαραίτητου χρόνου για την πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI) από το διάλυμα, εκτελούνταν τα τελικά πειράματα εις τριπλούν (triplicates) με χρονικά σημεία δειγματοληψίας που προέκυψαν από την εκτέλεση των δοκιμαστικών πειραμάτων. Οι τελικές τιμές της συγκέντρωσης Cr(VI) που παρατίθενται στην εργασία αποτελούν το μέσο όρο δύο μετρήσεων για την περίπτωση των δοκιμαστικών πειραμάτων και τριών για την περίπτωση των τελικών. Τα πειράματα εκτελέστηκαν υπό αερόβιες συνθήκες και χωρίς μηχανική ανάδευση.

Ο λόγος στερεού υλικού-διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία είναι 1:10, με την τοποθέτηση 45 g υλικού σε πλαστικό δοχείο 1L που περιέχει 450 mL διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 3 mg/L. Ύστερα από την αρχική χειροκίνητη ανακίνηση του

δοχείου για 10s που έγινε για την αρχική ανάμιξη στερεού δείγματος και διαλύματος, το υλικό αφηνόταν να ισορροπήσει για 5 λεπτά και ύστερα γινόταν λήψη εναιωρήματος που αντιστοιχούσε στο χρόνο δειγματοληψίας 5 λεπτών μετά την έναρξη του πειράματος (0,08 ώρες). Μετά τη διήθηση του εναιωρήματος από φίλτρο κυτταρίνης Whatman διαμέτρου πόρων 0,45 μm, γινόταν ανάλυση του εναπομείναντος Cr(VI) στο διάλυμα φασματοφωτομετρικά με DPC. Πριν από κάθε χρόνο δειγματοληψίας γινόταν χειροκίνητη ανακίνηση κάθε δοχείου για 10s έτσι ώστε να τεθεί σε ανάδευση το υλικό που έχει κατακαθίσει και στη συνέχεια αφηνόταν να ισορροπήσει για 5 λεπτά. Η παραπάνω διαδικασία δειγματοληψίας και ανάλυσης επαναλαμβανόταν σε κάθε χρονικό σημείο δειγματοληψίας.

Ο παράγοντας μελέτης στα πειράματα είναι ο χρόνος επαφής-αντίδρασης του διαλύματος Cr(VI) με τα δείγματα. Το pH ($8,5 \pm 0,5$), η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο διάλυμα (3 mg/L), η ποσότητα του στερεού δείγματος (45 g) καθώς και ο λόγος στερεού-υγρού (1:10) είναι παράγοντες που διατηρήθηκαν σταθεροί, καθώς σκοπός της έρευνας ήταν η εύρεση του δείγματος με τη βέλτιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) ως προς το χρόνο, σε κοινές σταθερές πειραματικές συνθήκες.

Η θερμοκρασία αποτέλεσε ένα σταθερό παράγοντα κατά τη διάρκεια της εξέλιξης της κάθε πειραματικής διάταξης, ωστόσο δεν ήταν σταθερή στο σύνολο των πειραματικών διατάξεων. Συγκεκριμένα, τα δοκιμαστικά και τελικά πειράματα για τα δείγματα της λειοτριβημένης (K_L) και της μη λειοτριβημένης καλαμιάς (K) εκτελέστηκαν σε θερμοκρασία εργαστηρίου 23 και 28°C αντίστοιχα. Για το δείγμα του κομπόστ (C) τα δοκιμαστικά πειράματα εκτελέστηκαν σε θερμοκρασία 23°C και τα τελικά σε 28°C, ενώ για το δείγμα της ιλύος (I) τα δοκιμαστικά πειράματα εκτελέστηκαν σε θερμοκρασία 23°C και τα τελικά στους 30°C.

4.2.2.5 Παράμετροι Ελέγχου

Οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου (pH), δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) και διαλυμένου οξυγόνου (Dissolved Oxygen, DO) λαμβάνονταν σε κάθε χρόνο δειγματοληψίας, με ανάδευση του ηλεκτροδίου του αντίστοιχου οργάνου μέτρησης εντός του διαλύματος. Επιπλέον, από το διηθημένο εναιώρημα, πέραν του προσδιορισμού της περιεκτικότητας Cr(VI) φασματοφωτομετρικά με DPC γινόταν και προσδιορισμός του διαλυτού COD. Η συνολική δειγματοληψία εναιωρήματος δεν ξεπέρασε το 10% του όγκου του διαλύματος κάθε μπουκαλιού, δηλαδή τα 45 mL κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων.

Κατά τη χρονική στιγμή λήξης των πειραμάτων, προσδιοριζόταν η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο υδατικό διάλυμα με τη μέθοδο GAAS. Έχοντας προσδιορίσει το Cr(VI) στο

διάλυμα την ίδια χρονική στιγμή, προέκυψε η συγκέντρωση του Cr(III) από τη διαφορά του Cr(VI) από το ολικό χρώμιο. Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στη στερεή φάση τη χρονική στιγμή λήξης των πειραμάτων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο XRF, ενώ το Cr(VI) μετρήθηκε φασματοφωτομετρικά μετά την εκχύλισή του από το στερεό δείγμα εντός του δοχείου εκτέλεσης των πειραμάτων.

Κατά τη διενέργεια των δοκιμαστικών πειραμάτων προσδιορίστηκε η συγκέντρωση Cr(VI) στην υδατική φάση, χωρίς τον προσδιορισμό των παραμέτρων ελέγχου, ενώ στα τελικά πειράματα προσδιορίστηκαν όλοι οι παράμετροι ελέγχου που παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.3. Οι τελικές τιμές των παραμέτρων αυτών που παρατίθενται στην εργασία προέκυψαν από το μέσο όρο τριών μετρήσεων (triplicates), εκτός από την περίπτωση των τιμών του διαλυτού COD.

Πίνακας 4.3 Προσδιορισμός παραμέτρων ελέγχου στις τελικές πειραματικές διατάξεις.

Παράμετροι ελέγχου στην υδατική φάση	Έναρξη πειράματος	Ενδιάμεσοι χρόνοι δειγματοληψίας	Λήξη πειράματος
pH, Eh, DO	✓	✓	✓
Cr(VI)	✓	✓	✓
Διαλυτό COD	✓	✓	✓
GAAS (Ολικό χρώμιο)	-	-	✓
Παράμετροι ελέγχου στη στερεή φάση	Έναρξη πειράματος	Ενδιάμεσοι χρόνοι δειγματοληψίας	Λήξη πειράματος
Cr(VI) (Διάλυμα αλκαλικής χώνευσης)	-	-	✓
XRF (Ολικό χρώμιο)	-	-	✓

4.2.2.6 Πορεία Πειραμάτων και Προβλήματα

Ένα πρόβλημα που προέκυψε κατά την εκτέλεση των πρώτων δοκιμαστικών πειραμάτων ήταν αυτό του λανθασμένου χρωματισμού του δείγματος της υδατικής φάσης με την προσθήκη των αντιδραστηρίων κατά τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας Cr(VI) φασματοφωτομετρικά (Μέθοδος 7196A). Το βιολετί χρώμα, που δίνει το DPC αντιδρώντας με το Cr(VI), αλλοιώνόταν δίνοντας στο τελικό δείγμα προς ανάλυση χρωματικούς τόνους κόκκινης και ενίοτε καφέ απόχρωσης (Εικόνα 4.9). Συνεπώς με την εμφανή χρωματική αλλοίωση, δεν μπορούσε να προσδιορισθεί η σωστή τιμή απορρόφησης από το όργανο και εν συνεχεία η συγκέντρωση του Cr(VI) στο διάλυμα.



Εικόνα 4.9 Δείγματα για φασματοφωτομετρική ανάλυση μετά την προσθήκη DPC. Από αριστερά προς τα δεξιά εμφανίζεται σωστά χρωματισμένο δείγμα, «τυφλό» δείγμα και δείγμα με χρωματική αλλοίωση.

Το συγκεκριμένο πρόβλημα εμφανίστηκε στα δοκιμαστικά πειράματα όλων των στερεών δειγμάτων, εκτός από το δείγμα της μη λειοτριβημένης καλαμιάς (Κ), σε διαφορετικούς χρόνους δειγματοληψίας, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.4. Άλλοτε στα πρώτα χρονικά σημεία δειγματοληψίας από την έναρξη των πειραματικών διατάξεων, όπως συνέβη στο δείγμα Κ_λ και άλλοτε στα τελικά σημεία, όπως συνέβη στα δείγματα C και I, η χρωματική αλλοίωση παρεμπόδιζε το σωστό προσδιορισμό του Cr(VI). Οι χρωματικές αλλοιώσεις δεν παρουσιάστηκαν στο δείγμα της μη λειοτριβημένης καλαμιάς.

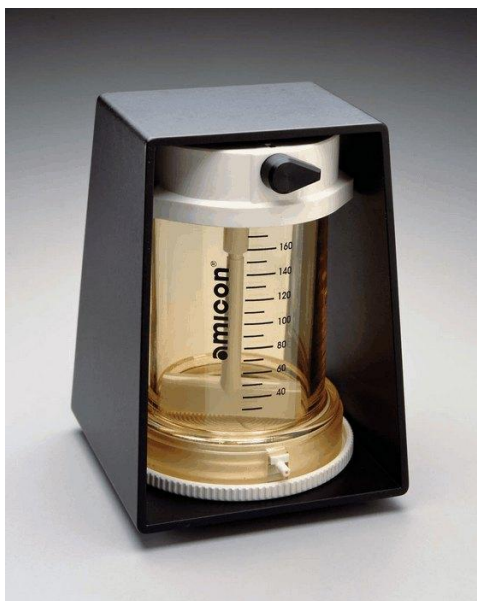
Το γεγονός αυτό θεωρήθηκε ότι οφείλεται στην παρουσία μεγαλομοριακών οργανικών ενώσεων, οι οποίες πιθανόν προσδίδουν χρώμα στο διάλυμα που αλλοιώνει το βιολετί χρώμα της μεθόδου. Προσπάθεια αντιμετώπισης του προβλήματος έγινε μέσω διήθησης με τη χρήση μεμβρανών γνωστού σημείου κοπής σε συνθήκες υπερπίεσης. Ο διαχωρισμός των ενώσεων μέσω των μεμβρανών αυτών βασίζεται στη μοριακή μάζα των ιόντων (Fu and Wang, 2011), για αυτό και οι τύποι των μεμβρανών χαρακτηρίζονται από σημείο κοπής που περιγράφεται με μονάδες μοριακής μάζας Dalton. Συγκεκριμένα, έγινε χρήση μεμβρανών σημείου κοπής 30 kDa και 1 kDa που αντιστοιχούν ποιοτικά και οι δύο στη διαδικασία της υπερδιήθησης (UF), με τη μεμβράνη του 1 kDa να βρίσκεται στο όριο της υπερδιήθησης (UF) και της νανοδιήθησης (NF)⁴ (Spectrum Laboratories, 2014). Η διήθηση μέσω της μεμβράνης των 30 kDa προηγήθηκε της διήθησης μέσω της μεμβράνης του 1 kDa.

⁴ Δεν υπάρχει άμεση συσχέτιση ή μετατροπή μεταξύ της δυσδιάστατης μονάδας μήκους (μm ή nm) με την τρισδιάστατη μονάδα μοριακής μάζας (kDa) (Spectrum Laboratories, 2014).

Πίνακας 4.4 Χρονικά σημεία δειγματοληψίας και εμφάνισης δυσχρωματισμού στα δοκιμαστικά πειράματα όλων των υλικών μελέτης.

Δείγμα	Σημεία δειγματοληψίας δοκιμαστικών πειραμάτων (h)	Σημεία εμφάνισης δυσχρωματισμού
Κ _λ	0,08	-
	1	-
	2	-
	3	✓
	4	✓
	5	✓
	6	✓
	7	✓
Κ	0,08	-
	1	-
	3	-
	5	-
	7	-
	24	-
C	0,08	-
	1	-
	25	-
	49,5	✓
	74	✓
I	0,08	-
	1	-
	25	-
	49,5	-
	74	-
	98	✓
	168,5	✓

Για την εκτέλεση της μεθόδου της υπερδιήθησης χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Amicon 8050, συνολικής χωρητικότητας 50 mL, που λειτουργεί υπό συνθήκες ανάδευσης (Εικόνα 4.10). Η συσκευή λειτουργεί με αέριο άζωτο υπό συνθήκες πίεσης. Συγκεκριμένα για τη χρήση των μεμβρανών 30 kDa και 1kDa, απαιτήθηκε μέγιστη πίεση 3,7 atm.



Εικόνα 4.10 Συσκευή Amicon 8050 stirred cell (Cole-Parmer, 2014)

Εκτελώντας τη φασματοφωτομετρική μέθοδο με DPC στο διήθημα που προέκυπτε από τις μεμβράνες σημείου κοπής 30 kDa και 1 kDa, αφού είχε προηγηθεί η διήθησή από φίλτρο 0,45 μm, δεν παρατηρήθηκε εξάλειψη της χρωματικής αλλοίωσης, η οποία συνέχιζε να υφίσταται με την ίδια ένταση. Από την αναποτελεσματικότητα της μεθόδου διήθησης στο συγκεκριμένο πρόβλημα, προέκυψε ότι οι ουσίες που προκαλούν τις χρωματικές αλλοιώσεις στη μέθοδο DPC είναι οργανικές ενώσεις μοριακής μάζας μικρότερης του 1 kDa, που διέρχονται από τις μεμβράνες της υπερδιήθησης και επομένως δεν μπορούν να διαχωριστούν από τα διάλυμα με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Η μη εμφάνιση χρωματικών αλλοιώσεων στο δείγμα της μη λειοτριβημένης καλαμιάς, πιθανόν οφείλεται στη μη λειοτρίβηση του δείγματος (στελέχη καλαμιάς 5-7 cm), τα οποία πιθανόν αδυνατούν να δώσουν ποσότητα μικρομοριακών οργανικών ενώσεων σε σύντομο χρονικό διάστημα, ικανές να αλλοιώσουν το βιολετί χρώμα της μεθόδου DPC.

Η επόμενη προσπάθεια αντιμετώπισης του προβλήματος ήταν αυτή της αραιώσης του διηθήματος της υδατικής φάσης πριν την εκτέλεση της φασματοφωτομετρικής μεθόδου με DPC, η οποία αποδείχθηκε αποτελεσματική. Με αραιώση 1:10 κατέστη δυνατή η απομάκρυνση της χρωματικής αλλοίωσης στις μετρήσεις από όλα τα χρονικά σημεία δειγματοληψίας των τελικών πειραμάτων. Με την αραιώση, μειώνεται η συγκέντρωση του Cr(VI) στο διήθημα τόσο ώστε να συνεχίζει να δίνει βιολετί χρωματικούς τόνους σε αντίδρασή του με το DPC και πιθανόν ταυτόχρονα μειώνεται η συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων τόσο ώστε να μην μπορούν να δώσουν χρωματικούς τόνους που να επικαλύπτουν το σωστό χρωματισμό της μεθόδου. Με την αραιώση μπόρεσαν να ληφθούν δείγματα από τις πειραματικές διατάξεις για τουλάχιστον 4-5 διαδοχικούς χρόνους δειγματοληψίας πριν τη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) στην υδατική φάση κάτω από το όριο ανίχνευσης

της φασματοφωτομετρικής μεθόδου, που πλέον ήταν αυξημένο κατά 10 φορές λόγω των αραιώσεων (0,06 mg/kg).

Ένα άλλο πρόβλημα που εμφανίστηκε ήταν η αδυναμία προσδιορισμού του περιεχόμενου Cr(VI) στα διαλύματα που προέκυψαν από την αλκαλική χώνευση των αρχικών στερεών υλικών και των δειγμάτων της στερεής φάσης των πειραματικών διατάξεων. Αυτό συνέβη διότι κατά την ολοκλήρωση της μεθόδου εκχύλισης Cr(VI) από αυτά, προέκυπτε ένα διάλυμα πολύ έντονα χρωματισμένο και για τα τρία υλικά που κυμαινόταν από κίτρινο σκούρο έως καφέ σκούρο. Και στα τρία δείγματα μετά τη διαδικασία της αλκαλικής χώνευσης είχαν αλλοιωθεί τα φυσικά τους χαρακτηριστικά, δίνοντας ένα διάλυμα που ήταν πολύ δύσκολο και χρονοβόρο να διηθηθεί μέσω των φίλτρων 0,45 μm. Εν συνεχεία, κατά την εκτέλεση της μεθόδου DPC η μέθοδος των αραιώσεων δε φάνηκε να είναι αποτελεσματική, αφού χωρίς αραιώση ή με μικρές αραιώσεις το διάλυμα ήταν τόσο έντονα χρωματισμένο που προφανώς επικάλυπτε τον πιθανό βιολετί σωστό χρωματισμό. Με μεγάλες αραιώσεις ενώ το διάλυμα έχανε τον αρχικό έντονο κίτρινο-καφέ χρώμα του, παρέμενε άχρωμο με την προσθήκη του DPC λόγω του ότι οι πιθανές συγκεντρώσεις Cr(VI) που προέκυψαν από την εκχύλιση των υλικών μελέτης βρίσκονταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου. Για το λόγο αυτό δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του Cr(VI) στη στερεή φάση των υλικών μελέτης τόσο για το χαρακτηρισμό των στερεών υλικών της καλαμιάς, του κομπόστ και της ιλύος, όσο και κατά τη λήξη της πειραματικής διαδικασίας στα δείγματα K_L, K, C και I και συνεπώς δεν έχουν προκύψει αριθμητικές τιμές της συγκέντρωσης Cr(VI).

Ο έντονος χρωματισμός που παρατηρήθηκε αμέσως μετά το τέλος της μεθόδου εκχύλισης των στερεών υλικών, δεν σχετίζεται με τις χρωματικές αλλοιώσεις της μεθόδου DPC, που προκύπτουν μετά την προσθήκη του συγκεκριμένου αντιδραστηρίου. Παρόλα αυτά, πιθανόν έχουν κοινή αιτία το περιεχόμενο των στερεών δειγμάτων σε οργανικές ουσίες, που απελευθερώνονται στο διάλυμα εκχύλισης μέσω της διαδικασίας της αλκαλικής χώνευσης.

5. Αποτελέσματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αναλύσεων που εκτελέσθηκαν κατά τη διενέργεια της πειραματικής διαδικασίας. Η παράθεση των αποτελεσμάτων ακολουθεί τη μεθοδολογία της πειραματικής διαδικασίας (βλ. 4.2.2). Ως εκ τούτου παρατίθενται πρώτα τα αποτελέσματα των αναλύσεων χαρακτηρισμού των στερεών οργανικών υλικών, ύστερα τα αποτελέσματα της μέτρησης Cr(VI) στο διάλυμα κατά την εκτέλεση των πειραμάτων και τέλος τα αποτελέσματα των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ελέγχου του πειράματος.

Από τη διαγραμματική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης ως προς το χρόνο, γίνεται ερμηνεία των αποτελεσμάτων μέσω κινητικών μοντέλων που αντιστοιχούν σε απλές αντιδράσεις πρώτης και δεύτερης τάξης. Τέλος, γίνεται επιλογή του βέλτιστου υλικού, με σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από όλα τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

5.1 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Υλικών

Κατά τον προσδιορισμό των τιμών της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου (pH) των στερεών ακατέργαστων υλικών προέκυψε για την ιλύ τιμή ελαφρώς όξινη, ενώ για την καλαμιά και το κομπόστ τιμές σχεδόν ουδέτερες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1. Οι τιμές αυτές προσδιορίσθηκαν σε θερμοκρασία εργαστηρίου 22°C.

Πίνακας 5.1 Τιμές pH στερεών υλικών.

Υλικό	pH
Καλαμιά	6,7
Κομπόστ	7,2
Ιλύς	6,3

Τα αποτελέσματα της μέτρησης των ολικών (TS) και πτητικών στερεών (VS) παρατίθενται στον Πίνακα 5.2, με την υγρασία να προκύπτει από την αφαίρεση των TS από το 100% της μάζας του αρχικού ακατέργαστου στερεού δείγματος.

Πίνακας 5.2 Τιμές ολικών, πτητικών και αδρανών στερεών των στερεών υλικών.

Υλικό	TS (%)	VS (%) επί των TS	VS (%) επί του συνόλου	FS (%)	Υγρασία (%)
Καλαμιά (Κ ₁)	91,86	84,25	77,40	15,75	8,14
Κομπόστ	38,61	62,30	24,05	37,70	61,39
Ιλύς	47,40	41,88	19,85	58,12	52,60

Συγκρίνοντας τα ποσοστά των VS επί των TS για τα υλικά μελέτης προκύπτει η ταξινόμηση των υλικών κατά φθίνουσα σειρά, η οποία είναι Καλαμιά > Κομπόστ > Ιλύς. Δεδομένου ότι τα VS επί των TS αποτελούν ένδειξη της περιεκτικότητας των στερεών υλικών σε οργανική ύλη (APHA, 2005), από την ταξινόμηση αυτή προκύπτει το ποιοτικό συμπέρασμα ότι η καλαμιά έχει το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ύλης, ενώ η ιλύς το λιγότερο. Η αντίστροφη ταξινόμηση προκύπτει ως προς τα FS, που αποτελούν ένδειξη της ανόργανης ύλης. Για τη σύγκριση των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές των VS επί των TS και όχι τιμές VS επί του συνολικού δείγματος, διότι η δεύτερη παράμετρος μεταβάλλεται ανάλογα με το ποσοστό της αρχικής υγρασίας του υλικού. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων του Πίνακα 5.2 πραγματοποιήθηκε στο στερεό υλικό της καλαμιάς μετά από λειοτρίβηση, λόγω δυσκολιών αναφορικά με το μεγάλο όγκο και το μικρό βάρος του ακατέργαστου αρχικού υλικού. Παρόλα αυτά οι τιμές αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως έχουν για το αρχικό υλικό, αφού η προέλευση του υλικού παραμένει η ίδια.

Για τον προσδιορισμό της αρχικής ποσότητας χρωμίου που περιέχεται στα στερεά υλικά, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση των υλικών μέσω της ανάλυσης XRF. Στον Πίνακα 5.3 παρατίθενται οι τιμές χρωμίου που προέκυψαν, ενώ τα συνολικά αποτελέσματα της ανάλυσης XRF παρατίθενται στον Πίνακα Β.1 του Παραρτήματος Β.

Πίνακας 5.3 Αποτελέσματα ανάλυσης XRF των αρχικών στερεών υλικών για το στοιχείο του χρωμίου.

Υλικό	Χρώμιο (mg/kg)
Καλαμιά	40,0
Κομπόστ	102,5
Ιλύς	371,5

Η τιμή ολικού χρωμίου για την καλαμιά βρέθηκε να είναι 40 mg/kg. Με βάση την περιεκτικότητα των φυτών σε ολικό χρώμιο, που εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε χρώμιο και κυμαίνεται από 0,006-18 mg/kg (Shanker et al., 2005),

παρατηρείται ότι η τιμή που προέκυψε για το υλικό απέχει από αυτά τα όρια. Η καλαμιά ως φυτό δρα ως συσσωρευτής βαρέων μετάλλων στους ιστούς της (Rawajfih and Nsour, 2008), γεγονός που όπως φαίνεται συμβαίνει και με τη συγκεκριμένη καλαμιά που φύτευται εκατέρωθεν της κύριας κοίτης του π. Ασωπού, στην περιοχή όπου εκβάλλουν τα επιβαρυμένα με Cr(VI) όμβρια και βιομηχανικά ύδατα του αγωγού «Μαΐλη». Το υλικό της καλαμιάς δεν περιλαμβάνει το ριζικό σύστημα του φυτού, γεγονός που αν συνέβαινε πιθανόν να έδινε υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου, αφού έχει παρατηρηθεί υψηλή συγκέντρωση του στοιχείου με τη μορφή του Cr(III) στις ρίζες των φυτών. Αυτό συμβαίνει διότι το Cr(VI) ακινητοποιείται στα χυμοτόπια των ριζικών κυττάρων και ανάγεται στη μορφή αυτή (Shanker et al., 2005).

Το ολικό χρώμιο του κομπόστ μετρήθηκε στα 102,5 mg/kg, τιμή που οριακά εμπίπτει στα όρια της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το χρώμιο στο κομπόστ (Eco-Label, 2006) που είναι 100 mg/kg. Στα λιγότερο αυστηρά όρια της Ελλάδας που είναι 510 mg/kg (500 mg/kg για το Cr(III) και 10 mg/kg για το Cr(VI) (ΦΕΚ, 1997), η τιμή αυτή θεωρείται χαμηλή. Οι οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στην ιλύ που χρησιμοποιείται στη γεωργία είναι 500 mg/kg για το Cr(III) και 10 mg/kg για το Cr(VI) (ΦΕΚ, 1997), ενώ με την αναθεώρηση της οδηγίας 86/278/ΕΕ είναι 1000 mg/kg για το ολικό χρώμιο (Κάρτσωνας, 2005). Η τιμή του ολικού χρωμίου της ιλύος μετρήθηκε στα 372 mg/kg περίπου γεγονός που επίσης την κατατάσσει εντός των προαναφερθέντων ορίων.

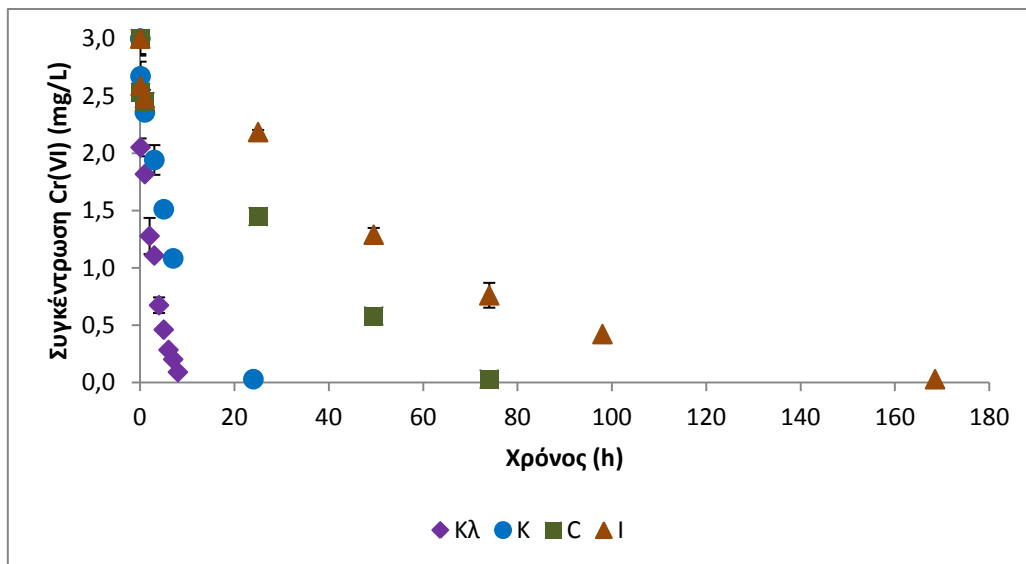
5.2 Αποτελέσματα Batch Πειραμάτων

Τα αποτελέσματα για το σύνολο των δειγμάτων, τόσο για τα δοκιμαστικά, όσο και για τα τελικά πειράματα παρουσιάζονται σε κοινό διάγραμμα συγκέντρωσης Cr(VI)-χρόνου για να είναι άμεσα συγκρίσιμα. Στα διαγράμματα εμφανίζονται οι μέσοι όροι των τιμών που μετρήθηκαν σε κάθε χρονικό σημείο δειγματοληψίας, αφού τα δοκιμαστικά πειράματα εκτελέσθηκαν εις διπλούν και τα τελικά πειράματα εκτελέσθηκαν εις τριπλούν. Σε κάθε σημείο των διαγραμμάτων απεικονίζονται οι γραμμές σφάλματος, που αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση των μετρήσεων.

Όλα τα πειράματα εκτελέσθηκαν με αρχικό διάλυμα Cr(VI) συγκέντρωσης 3 mg/L με pH $8,5 \pm 0,5$. Ο λόγος υγρού διαλύματος προς στερεό υλικό (L:S) επιλέχθηκε να είναι 10:1, χρησιμοποιώντας αρχική ποσότητα στερεού δείγματος ίση με 45 g (100 g/L). Η θερμοκρασία δε μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια εξέλιξης της κάθε πειραματικής διάταξης, υπήρξε όμως διαφορά θερμοκρασίας δοκιμαστικών και πειραματικών διατάξεων για τα δείγματα C και I, διαφορά που έχει ληφθεί υπόψη στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

5.2.1 Διαγραμματική Απεικόνιση

Στις δοκιμαστικές πειραματικές διατάξεις, που εκτελέστηκαν αρχικά για όλα τα δείγματα, προσδιορίσθηκε ο συνολικός χρόνος που αυτά χρειάζονται για την πλήρη απομάκρυνση της αρχικής υδατικής συγκέντρωσης Cr(VI) 3 mg/L, εφόσον αυτό ήταν εφικτό, κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες pH, θερμοκρασίας, αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) και ποσότητας οργανικού υλικού που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι μέσοι όροι των τιμών Cr(VI) που μετρήθηκαν, καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις για τα δοκιμαστικά πειράματα παρατίθενται στον Πίνακα Β.3 του Παραρτήματος Β. Από την προβολή των τιμών αυτών, προκύπτει το Διάγραμμα 5.1.



Διάγραμμα 5.1 Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.

Με την αύξηση του χρόνου επαφής δείγματος και διαλύματος παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) στο διάλυμα με διαφορετικό ρυθμό για το κάθε δείγμα. Για κάθε δείγμα η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) μειωνόταν απότομα τα πρώτα 5 λεπτά, με μείωση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) από τα 3 mg/L περίπου στα 2,6 mg/L για τα δείγματα Κ, C και I και στα 2 mg/L για το δείγμα Κλ. Ύστερα από αυτήν τη γρήγορη μεταβολή, γινόταν μείωση του ρυθμού απομάκρυνσης του Cr(VI), με τη διατήρηση ενός σχετικά σταθερού ρυθμού για όλα τα δείγματα. Η απομάκρυνση του Cr(VI) αυξανόταν συνεχώς με το χρόνο και η αρχική συγκέντρωση απομακρυνόταν πλήρως από το διάλυμα, εφόσον πλέον δεν ήταν δυνατή η ανίχνευσή της με τη μέθοδο DPC. Ο ρυθμός ελάττωσης του Cr(VI) ήταν διαφορετικός για κάθε υλικό με τη σειρά κατάταξης να είναι $K_{\lambda} > K > C > I$.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cr(VI) σε κάθε χρόνο δειγματοληψίας για το σύνολο των δειγμάτων δίνεται στον Πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4 Ποσοστιαία απομάκρυνση Cr(VI) στα δοκιμαστικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.

Δοκιμαστικά πειράματα							
Δείγμα Κ _λ		Δείγμα Κ		Δείγμα C		Δείγμα Ι	
t (h)	Απομάκρυνση (%)	t (h)	Απομάκρυνση (%)	t (h)	Απομάκρυνση (%)	t (h)	Απομάκρυνση (%)
0	0	0	0	0	0	0	0
0,08	31,61	0,08	10,94	0,08	15,61	0,08	13,72
1	39,39	1	21,44	1	18,28	1	17,33
2	57,39	3	35,28	25	51,72	25	27,17
3	63,06	5	49,61	49,5	80,67	49,5	57,00
4	77,50	7	63,89	74	99,00	74	74,61
5	84,61	24	99,00	-	-	98	85,89
6	90,50	-	-	-	-	168,5	99,00
7	93,22	-	-	-	-	-	-
8	96,94	-	-	-	-	-	-

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cr(VI) ως προς το χρόνο για το σύνολο των πειραματικών διατάξεων προέκυψε από την εξίσωση 5.1:

$$\text{Απομάκρυνση (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (5.1)$$

όπου,

C₀ η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) (mg/L) και

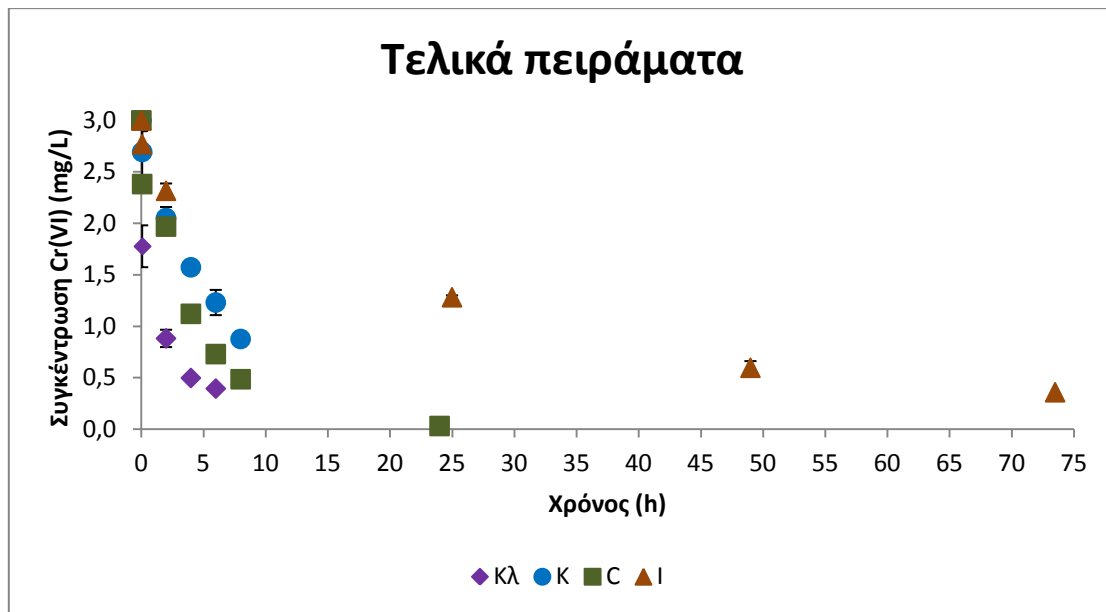
C_e η συγκέντρωση του Cr(VI) κάθε χρονική στιγμή δειγματοληψίας (mg/L).

Το κάθε υλικό εμφάνισε διαφορετικό συνολικό χρόνο απομάκρυνσης της ίδιας αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI). Το δείγμα Κ_λ απομάκρυνε πλήρως το Cr(VI) σε διάστημα 8 ώρες περίπου, ενώ η ιλύς χρειάστηκε πάνω από 100 ώρες για την αντίστοιχη ενέργεια. Η μέτρηση του Cr(VI) στο δείγμα της ιλύος στις 168,5 ώρες (7 ημέρες) επιβεβαίωσε την πλήρη απομάκρυνση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI). Έτσι λοιπόν προέκυψε πως όταν δοθεί ο επαρκής χρόνος στο σύστημα, τα στερεά αυτά οργανικά υλικά μπορούν να απομακρύνουν τη συνολική ποσότητα του Cr(VI).

Το γεγονός αυτό, απέδειξαν οι Park et al. (2004), πως συμβαίνει με τη χρήση βιομάζας από τα φύκη του είδους *Ecklonia*, δίνοντας στα πειράματα απομάκρυνσης Cr(VI) τον απαραίτητο χρόνο επαφής διαλύματος και βιομάζας, που κυμάνθηκε από 12 ώρες έως 21 περίπου ημέρες για διαφορετικές τιμές pH διαλύματος (1-5). Οι Park et al. (2007) παρατήρησαν το ίδιο για 16 οργανικά υλικά κυρίως φυτικής προέλευσης, τα οποία για συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (pH 2, αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 200 mg/L και ποσότητα οργανικών υλικών 5 g/L) είχαν χρόνο πλήρους απομάκρυνσης του Cr(VI) από 5 ώρες έως 53 περίπου ημέρες. Οι Wu et al. (2010) κατέληξαν επίσης στο ίδιο συμπέρασμα, με τη χρήση ξηραμένης ενεργού ιλύος σε πειράματα απομάκρυνσης Cr(VI). Τόσο κατά τη μεταβολή του pH (1-4), τη μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) (50-200 mg/L) και τη μεταβολή της αρχικής ποσότητας του οργανικού υλικού (5-10 g/L), κατέγραψαν την πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI) από το σύστημα για διαφορετικούς συνολικούς χρόνους κάθε φορά. Από τα παραπάνω είναι εμφανές ότι πλήθος οργανικών υλικών δύναται να απομακρύνει πλήρως συγκεντρώσεις Cr(VI), με το χρόνο πλήρους απομάκρυνσης να εξαρτάται από τη φύση του οργανικού υλικού, εφόσον τα πειράματα εκτελούνται υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Η διενέργεια των τελικών πειραμάτων είχε στόχο την επιβεβαίωση της συμπεριφοράς των υλικών ως προς την απομάκρυνση του Cr(VI) και την εξαγωγή αποτελεσμάτων μεγαλύτερου βαθμού ακριβείας, που προέκυψε από την διεξαγωγή της κάθε παρτίδας εις τριπλούν. Ταυτόχρονα μετρήθηκαν όλες οι παράμετροι ελέγχου (pH, Eh, DO, διαλυτό COD, ολικό χρώμιο στερεής και υδατικής φάσης, Cr(VI) στερεής φάσης) του πειράματος που είχαν επιλεγεί να προσδιορισθούν πριν την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας. Οι μέσοι όροι των τιμών Cr(VI) που μετρήθηκαν, καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις για τα τελικά πειράματα παρατίθενται στον Πίνακα Β.4 του Παραρτήματος Β. Από την προβολή των τιμών αυτών, προκύπτει το Διάγραμμα 5.2.

Και στα τελικά πειράματα παρατηρήθηκε διαφορετικός ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI) για κάθε δείγμα, η αλληλουχία όμως των υλικών ως προς το ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI) προέκυψε να είναι $K_{\lambda} > C > K > I$. Η μεταβολή της κατάταξης των υλικών ως προς την αποτελεσματικότητά τους φαίνεται να προκύπτει από τη μείωση του χρόνου πλήρους απομάκρυνσης του Cr(VI) για τα δείγματα του κομπόστ και της ιλύος, όπως προκύπτει από τη σύγκριση των Διαγραμμάτων 5.1 και 5.2. Τα αποτελέσματα των τελικών πειραμάτων και για τα δύο δείγματα της καλαμιάς ήταν παρόμοια με αυτά των δοκιμαστικών. Η λειοτριβημένη καλαμιά απομάκρυνε το σύνολο του Cr(VI) από το διάλυμα στο μικρότερο χρόνο, ενώ η ιλύς στο μεγαλύτερο χρόνο, όπως συνέβη και στις δοκιμαστικές πειραματικές διατάξεις.



Διάγραμμα 5.2 Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.

Η απότομη μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) στα πρώτα 5 λεπτά παρατηρήθηκε και στα τελικά πειράματα. Η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) από τα 3 mg/L μειώθηκε στα 1,78 mg/L για το δείγμα Κ_λ, περίπου στα 2,7 mg/L για τα δείγματα Κ και Ι και στα 2,38 mg/L για το δείγμα С.

Στον Πίνακα 5.5 παρατίθενται το ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) των τελικών πειραμάτων σε κάθε χρόνο δειγματοληψίας για το σύνολο όλων των δειγμάτων. Συγκεκριμένα για το κομπόστ, που στα δοκιμαστικά πειράματα υπήρξε πλήρης απομάκρυνση στις 74 ώρες, κατά τη διενέργεια των τελικών πειραμάτων ο μηδενισμός της αρχικής συγκέντρωσης έγινε στις 24 ώρες. Στην περίπτωση της ιλύος, το 85% της απομάκρυνσης του Cr(VI) για την περίπτωση του δοκιμαστικού πειράματος έγινε σε χρόνο 98 ωρών, ενώ στο τελικό πείραμα έγινε στις 74 ώρες περίπου. Παρόλη τη διαφορά στο χρόνο που καταγράφηκε για την ιλύ, το υλικό παρέμεινε τελευταίο στην κατάταξη των υλικών ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI) από το διάλυμα. Στα δείγματα Κ_λ και Κ τα ποσοστά απομάκρυνσης των τελικών πειραμάτων επιβεβαίωσαν αυτά των δοκιμαστικών για τους ίδιους χρόνους δειγματοληψίας.

Πίνακας 5.5 Ποσοστιαία απομάκρυνση Cr(VI) στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.

Τελικά πειράματα							
Δείγμα Κλ		Δείγμα Κ		Δείγμα C		Δείγμα Ι	
t (h)	Απομάκρυνση (%)	t (h)	Απομάκρυνση (%)	t (h)	Απομάκρυνση (%)	t (h)	Απομάκρυνση (%)
0	0	0	0	0	0	0	0
0,08	40,78	0,08	10,22	0,08	20,63	0,08	7,74
2	70,63	2	34,81	2	34,41	2	22,81
4	83,44	4	44,41	4	62,67	25	57,30
6	86,89	6	59,00	6	75,70	49	80,15
-	-	8	70,81	8	83,85	73,5	84,70
-	-	-	-	24	99,00	-	-

Η μόνη διαφορά που καταγράφηκε στα δοκιμαστικά και τελικά πειράματα των δύο αυτών δειγμάτων (κομπόστ, ιλύς) είναι η διαφορά της θερμοκρασίας εργαστηρίου στην οποία εκτελέστηκαν. Είναι γεγονός ότι η θερμοκρασία ασκεί σημαντική επίδραση στο ρυθμό των χημικών αντιδράσεων, ο οποίος έχει βρεθεί πως διπλασιάζεται περίπου για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης μεταβάλλεται εκθετικά με τη θερμοκρασία, όπου η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C προκαλεί αύξηση της ταχύτητας, ανάλογα με την αντίδραση, από 1,5 έως 4 φορές. Η προσρόφηση, ως μια από τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στην απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικά διαλύματα με τη χρήση οργανικών υλικών, απεδείχθη από τους Rawajfih and Nsour (2008) πως είναι μια ενδόθερμη διαδικασία, δηλαδή με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται και η απομάκρυνση του Cr(VI). Επιπλέον και η αντίδραση αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III), που συμμετέχει επίσης στην απομάκρυνση του Cr(VI) και που φαίνεται να επικρατεί ως μηχανισμός, έχει αποδειχθεί να είναι μια ενδόθερμη διαδικασία, αφού το ποσοστό αναγωγής του Cr(VI) αυξήθηκε σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας στα πειράματα των Park et al. (2004) με τη χρήση βιομάζας φυκιών.

Για τον αποκλεισμό του ενδεχόμενου σφάλματος κατά την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας, εκτελέστηκαν δύο νέες πειραματικές διατάξεις για τα δείγματα του κομπόστ και της ιλύος, σε θερμοκρασίες 28 και 29°C, θερμοκρασίες όμοιες με αυτές των τελικών πειραμάτων διατάξεων. Τα αποτελέσματα αυτών των διατάξεων επιβεβαίωσαν τις τιμές των τελικών πειραμάτων εμφανίζοντας τον ίδιο συνολικό χρόνο απομάκρυνσης του Cr(VI), επιβεβαιώνοντας τον ταχύτερο ρυθμό απομάκρυνσης σε σχέση με τα δοκιμαστικά. Η μεταβολή της θερμοκρασίας λοιπόν επιβεβαιώθηκε ότι προκαλεί επιτάχυνση στο ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI). Υπόψη θα πρέπει να ληφθεί και η πιθανή ετερογένεια των στερεών δειγμάτων, που παρά τις προσπάθειες λήψης ομοιογενούς δείγματος κάθε φορά, με αναμόχλευση του αρχικού δείγματος και τετραμερισμό μέχρι την επίτευξη του

επιθυμητού βάρους, πιθανόν αυτό να μην μπορούσε να καταστεί πλήρως δυνατό. Οι μετρήσεις του κομπόστ και της ιλύος που λήφθηκαν υπόψη για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων και τη σύγκριση των δειγμάτων, είναι αυτή των τελικών πειραματικών διατάξεων, οι οποίες εκτελέστηκαν εις τριπλούν με ταυτόχρονη μέτρηση όλων των παραμέτρων ελέγχου.

Το γεγονός που παρέμεινε σταθερό τόσο στα δοκιμαστικά, όσο και στα τελικά πειράματα, ήταν η απότομη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στο διάλυμα πέντε λεπτά μετά την έναρξη των πειραματικών διατάξεων. Απότομη μείωση συνέβη στα πειράματα των Elangovan et al. (2008) και Wu et al. (2010) τα πρώτα 30 λεπτά εκτέλεσης αντίστοιχων πειραμάτων με τη χρήση οργανικών υλικών και αποδόθηκε στη γρήγορη δράση των μηχανισμών απομάκρυνσης του Cr(VI). Το φαινόμενο αυτό φάνηκε να είναι εντονότερο για στο δείγμα Κ_λ, όπως φαίνεται από την ποσοστιαία μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στον Πίνακα 5.6. Η μεγαλύτερη αυτή μεταβολή θεωρήθηκε ότι πιθανόν οφείλεται στην απορρόφηση της υδατικής φάσης από τη μάζα του δείγματος, το οποίο αποτελεί το πιο υγροσκοπικό δείγμα σε σχέση με τα υπόλοιπα. Ταυτόχρονα με την απορρόφηση της υδατικής φάσης, θεωρήθηκε ότι γινόταν και απορρόφηση του Cr(VI) από το διάλυμα.

Πίνακας 5.6 Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στα πρώτα πέντε λεπτά εκτέλεσης των πειραμάτων.

Δείγμα	Δοκιμαστικά πειράματα			Τελικά πειράματα		
	Cr(VI) (t=0h)	Cr(VI) (t=0,08h)	Απομάκρυνση (%)	Cr(VI) (t=0h)	Cr(VI) (t=0,08h)	Απομάκρυνση (%)
Κ _λ	3	2,05	-31,61	3	1,78	-40,78
Κ	3	2,67	-10,94	3	2,69	-10,22
С	3	2,53	-15,61	3	2,38	-20,63
Ι	3	2,59	-13,72	3	2,77	-7,74

Για την εξέταση αυτής της υπόθεσης εκτελέστηκε νέο δοκιμαστικό πείραμα για το δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς στο οποίο η ποσότητα του στερεού υλικού βυθίστηκε σε απιονισμένο νερό, έτσι ώστε να διαβρεχτεί όλη η μάζα του, πριν την προσθήκη του διαλύματος Cr(VI) αρχικής συγκέντρωσης 3 mg/L που έγινε μετά από 5 λεπτά. Ο μέσος όρος Cr(VI) των νέων μετρήσεων ήταν 1,76 mg/L, τιμή που επιβεβαιώνει την τάξη μεγέθους των τιμών στα δοκιμαστικά πειράματα (2,05 mg/L) και κυρίως στα τελικά πειράματα (1,78 mg/L). Με την εκτέλεση αυτής της διάταξης αποκλείστηκε το ενδεχόμενο της αρχικής απότομης μείωσης του Cr(VI) να οφείλεται στην απορρόφηση του υγρού διαλύματος στη στερεή μάζα της λειοτριβημένης καλαμιάς.

Η εντονότερη απομάκρυνση του Cr(VI) από την υδατική φάση για το δείγμα Κ_λ, πιθανόν οφείλεται στη μικροπορώδη δομή και συνεπώς στην αυξημένη ειδική επιφάνεια της λειοτριβημένης καλαμιάς σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Είναι γεγονός ότι η ταχύτητα μιας αντίδρασης επηρεάζεται, μεταξύ άλλων, και από την επιφάνεια επαφής των στερεών ουσιών. Η μικροπορώδης δομή της καλαμιάς, που ενισχύεται από τη λειοτρίβηση του δείγματος, εμφανίζει πλέον μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με το Cr(VI). Οι Rawajfih and Nsour (2008) αναφέρουν ότι η μικροπορώδης δομή της καλαμιάς εμφανίζει υψηλή πρόσληψη του Cr(VI) μέσω της διαδικασίας της προσρόφησης. Στην περίπτωση της λειοτριβημένης καλαμιάς, η απορρόφηση αποκλείστηκε ως λόγος της ακαριαίας απομάκρυνσης του Cr(VI), με την απόδοση του φαινομένου αυτού στη γρήγορη δράση των μηχανισμών απομάκρυνσης του Cr(VI), χωρίς να μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα για τον ακριβή μηχανισμό της απομάκρυνσης (προσρόφηση ή αναγωγή).

Τόσο στα δοκιμαστικά, όσο και στα τελικά πειράματα δεν παρατηρήθηκε σταθεροποίηση του ρυθμού απομάκρυνσης του Cr(VI) ως προς το χρόνο πριν την πλήρη απομάκρυνση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) από το διάλυμα. Το γεγονός αυτό παρατηρήθηκε στα batch πειράματα με οργανικά υλικά των Sharma and Forster (1994b), των Elangovan et al. (2008), των Vinodhini et al. (2010) και των Vargas et al. (2012) με τη χρήση οργανικών υλικών. Από τα πειράματα των Vargas et al. (2012), αποδείχθηκε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) μειώνει το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) και οι αυξημένες ποσότητες οργανικού υλικού αποδείχθηκαν ότι ρυθμίζουν το ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) κοντά στο 100%. Και στα πειράματα των Sharma and Foster (1994a) και Sillerova and Komarek (2013) η αυξημένη αρχική συγκέντρωση Cr(VI) οδήγησε σε μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης αυτού από την υδατική φάση. Οι Sharma and Forster (1994b) χρησιμοποιούν συγκέντρωση Cr(VI) 10-1000 mg/L με ποσότητα οργανικής ουσίας 4 g/L, οι Elangovan et al. (2008) 25 mg/L Cr(VI) με 10 g/L υλικού, οι Vinodhini et al. (2010) 20-260 mg/L Cr(VI) με 5-50 g/L υλικού και οι Vargas et al. (2012) 5-20 mg/L Cr(VI) με 10 g/L υλικού.

Συγκρίνοντας τις πειραματικές αυτές παραμέτρους με τις παραμέτρους των πειραμάτων αυτής της εργασίας, ο συνδυασμός μεγαλύτερης ποσότητας οργανικού υλικού (100 g/L) με ταυτόχρονα μικρότερη αρχική συγκέντρωση Cr(VI) (3 mg/L) φάνηκε να είναι ο λόγος της πλήρους απομάκρυνσης του Cr(VI) από την υδατική φάση, στον αναγκαίο χρόνο επαφής που το κάθε υλικό. Το γεγονός αυτό παρατηρήθηκε από τους Wu et al. (2010) όπου ο συνδυασμός των χαμηλότερων συγκεντρώσεων Cr(VI) (50 mg/L) με τις υψηλότερες ποσότητες οργανικής ύλης (20 g/L) αποδείχθηκε ότι βελτιώνει το ρυθμό απομάκρυνσης και μειώνει το χρόνο πλήρους απομάκρυνσης του Cr(VI).

5.2.2 Κινητική Απομάκρυνσης Cr(VI)

Για την περιγραφή της μεταβολής της συγκέντρωσης του Cr(VI) ως προς το χρόνο, έγινε εφαρμογή των απλών νόμων ταχύτητας της χημικής κινητικής που αντιστοιχούν σε αντιδράσεις πρώτης και δεύτερης τάξης. Η μορφή των αντιδράσεων πρώτης και δεύτερης τάξης περιγράφονται από τις εξισώσεις συγκέντρωσης-χρόνου 5.2 και 5.3 αντίστοιχα:

$$\ln[A] = \ln[A_0] - k_1 t \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A_0]} \quad (5.3)$$

όπου,

A_0 και A είναι οι συγκεντρώσεις του Cr(VI) στο διάλυμα (mg/L) τη χρονική στιγμή έναρξης του πειράματος και τη χρονική στιγμή της κάθε δειγματοληψίας αντίστοιχα και

k_1, k_2 οι σταθερές των ταχυτήτων αντίδρασης.

Η γραφική παράσταση $\ln[A]$ συναρτήσει του χρόνου, στην περίπτωση των αντιδράσεων πρώτης τάξης (Εξίσωση 5.2), δίνει ευθεία με κλίση $-k_1$ και επιτρέπει τον προσδιορισμό της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης με ακρίβεια. Η αντίστοιχη σταθερά k_2 για τις εξισώσεις δεύτερης τάξης (Εξίσωση 5.3), προσδιορίζεται από τη γραφική παράσταση των τιμών $\frac{1}{[A]}$ προς το χρόνο. Οι τιμές k που υπολογίστηκαν για τις εξισώσεις συγκέντρωσης Cr(VI) ως προς το χρόνο δίνονται στον Πίνακα 5.7, μαζί με τους συντελεστές γραμμικής συσχέτισης. Οι τιμές αυτές αφορούν το σύνολο των δειγμάτων, τόσο για τα δοκιμαστικά, όσο και για τα τελικά πειράματα.

Πίνακας 5.7 Τιμές σταθεράς ταχύτητας k και συντελεστών γραμμικής συσχέτισης R^2 για τα κινητική μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης.

Δείγματα	Δοκιμαστικά πειράματα				Τελικά πειράματα			
	1ης τάξης		2ης τάξης		1ης τάξης		2ης τάξης	
	k_1 (h^{-1})	R^2	k_2 ($Lmg^{-1}h^{-1}$)	R^2	k_1 (h^{-1})	R^2	k_2 ($Lmg^{-1}h^{-1}$)	R^2
K_λ	-0,388	0,975	0,955	0,695	-0,313	0,902	0,363	0,988
K	-0,191	0,990	1,400	0,914	-0,145	0,993	0,093	0,966
C	-0,053	0,886	0,342	0,636	-0,188	0,994	1,397	0,905
I	-0,018	0,973	0,018	0,873	-0,029	0,990	0,032	0,967

Από τις τιμές του Πίνακα 5.7 προκύπτει ότι μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) για το σύνολο των πειραματικών διατάξεων περιγράφεται καλύτερα από την αντίδραση πρώτης τάξης, παρά από την αντίδραση δεύτερης τάξης, όπως προκύπτει από τη σύγκριση των τιμών γραμμικής συσχέτισης. Οι τιμές του συντελεστή R^2 της αντίδρασης δεύτερης τάξης για τις τελικές πειραματικές διατάξεις είναι αρκετά υψηλές και προσεγγίζουν τις τιμές του συντελεστή για την αντίδραση πρώτης τάξης.

Η άριστη συσχέτιση του κινητικού μοντέλου πρώτου βαθμού με τα πειραματικά αποτελέσματα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώνεται εκθετικά με την αύξηση του χρόνου επαφής στερεού δείγματος και διαλύματος. Από τον υπολογισμό των παραμέτρων k_1 προκύπτει ο υπολογισμός του χρόνου ημιζωής ή υποδιπλασιασμού, δηλαδή του χρόνου που απαιτείται για τη μείωση της ποσότητας του Cr(VI) στο ήμισυ της αρχικής. Ο χρόνος υποδιπλασιασμού για τις αντιδράσεις πρώτης τάξης εξαρτάται μόνο από τη σταθερά ταχύτητας και μάλιστα αντιστρόφως ανάλογα, με την οποία συνδέεται με την εξίσωση 5.4:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (5.4)$$

Οι τιμές του υπολογίσθηκαν από την εξίσωση 5.4, δίνονται στον Πίνακα 5.8. Από τις τιμές των Πινάκων 5.7 και 5.8 επιβεβαιώνονται οι παρατηρήσεις που εξήχθησαν και από τη διαγραμματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων. Τόσο για τα δοκιμαστικά όσο και τα τελικά πειράματα είναι εμφανής ο μικρότερος χρόνος υποδιπλασιασμού της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) από το δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς και ο μεγαλύτερος από το δείγμα της ιλύος. Μεταβολή του χρόνου υποδιπλασιασμού από τα δοκιμαστικά στα τελικά πειράματα παρατηρείται για το σύνολο των δειγμάτων, που όμως είναι πολύ μεγαλύτερη για τα δείγματα C και I.

Πίνακας 5.8 Χρόνος ημιζωής δοκιμαστικών και τελικών πειραμάτων για το σύνολο των στερεών δειγμάτων.

Υλικά	$t_{1/2}$ (h)	
	Δοκιμαστικά πειράματα	Τελικά πειράματα
K _λ	1,78	2,21
K	3,64	4,78
C	12,98	3,68
I	37,67	24,24

Στα δείγματα της καλαμιάς παρατηρείται μικρή αύξηση του χρόνου υποδιπλασιασμού, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στην ετερογένεια των υλικών, αφού καμία άλλη παράμετρος δε μεταβλήθηκε στο σύστημα. Ο χρόνος για το δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς αυξήθηκε κατά 25,8 λεπτά και για το δείγμα της μη λειοτριβημένης καλαμιάς κατά περίπου 1 ώρα και 8 λεπτά. Στο δείγμα του κομπόστ από το δοκιμαστικό στο τελικό πείραμα παρατηρείται μείωση του χρόνου υποδιπλασιασμού κατά 9 ώρες και 18 λεπτά, ενώ στο δείγμα της ιλύος παρατηρείται μείωση κατά 13 ώρες και 26 λεπτά. Το γεγονός αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην αύξηση της θερμοκρασίας που αυξάνει την ταχύτητα των αντιδράσεων που απομακρύνουν το Cr(VI), όσο και στην πιθανή ετερογένεια των δειγμάτων.

Η κινητική της απομάκρυνσης του Cr(VI) κατά την εκτέλεση batch πειραμάτων έχει μελετηθεί για πλήθος οργανικών υλικών. Οι Elangovan et al. (2008) διαπίστωσαν ότι το κινητικό μοντέλο δεύτερης τάξης είναι αυτό που περιγράφει καλύτερα την απομάκρυνση του Cr(VI) με το χρόνο στα πειράματά τους, όπου χρησιμοποιήθηκαν υδρόβια φυτά. Παρόλα αυτά, υπολογίζοντας και τις σταθερές κινητικής για πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο βρήκαν ότι ο χρόνος ημιζωής των υλικών κυμαίνεται από 20 λεπτά έως 3 ώρες και 40 λεπτά, χρόνοι που είναι άμεσα συγκρίσιμοι με τα δείγματα της λειοτριβημένης και της μη λειοτριβημένης καλαμιάς, παρότι η συγκέντρωση του Cr(VI) των παρόντων πειραμάτων ήταν μειωμένη 8 φορές και η ποσότητα του οργανικού υλικού, αυξημένη κατά 10 φορές. Τα πειράματα χημικής κινητικής των Elangovan et al. (2008) εκτελέσθηκαν σε θερμοκρασία 30°C, συγκέντρωση Cr(VI) 25 mg/L και ποσότητα οργανικού υλικού 10 g/L.

Οι Vargas et al. (2012) αναφέρουν ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) με τη χρήση κομπόστ ακολουθεί το ρυθμό της αντίδρασης δεύτερης τάξης. Οι Boni and Scaffoni (2009) σε εκτέλεση πειράματος στήλης με κομπόστ, αναφέρουν ότι η εκθετική μεταβολή περιγράφει επαρκώς τη μεταβολή συγκέντρωσης Cr(VI) στο μισό πρώτο τμήμα της στήλης, γεγονός που αποτελεί μια ποιοτική παρατήρηση αφού τα πειράματα στήλης δεν μπορούν να συγκριθούν άμεσα με batch πειράματα (Mohan and Pittman, 2006), πέραν του ότι το συγκεκριμένο πείραμα στήλης βρισκόταν σε μεγάλο μέρος του υπό αναερόβιες-ανοξικές συνθήκες. Οι Park et al. (2007) απέδειξαν ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) είναι πρώτου βαθμού, χρησιμοποιώντας ένα απλό κινητικό μοντέλο που περιγράφει την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) με την ταυτόχρονη οξείδωση της οργανικής ύλης, για 16 μελετώμενα οργανικά υλικά. Οι Sharma and Forster (1994b) χρησιμοποιώντας και αυτοί έναν απλό τρόπο περιγραφής της απομάκρυνσης του Cr(VI) με τη χρήση φυλλοχώματος, παρατήρησαν πως η αντίδραση απομάκρυνσης Cr(VI) είναι δευτέρου βαθμού, εξαρτώμενη τόσο από τη συγκέντρωση Cr(VI) όσο και από τη συγκέντρωση του οργανικού υλικού. Οι Wu et al. (2010) μέσω της μελέτης της χημικής κινητικής των αντιδράσεων για το υλικό της αποξηραμένης ενεργού ιλύος, βρήκαν ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) είναι δευτέρου βαθμού ως προς το Cr(VI), όπου η

αντίδραση δευτέρου βαθμού περιγράφει τις πειραματικές τιμές καλύτερα σε pH 1-2, παρά σε pH 3-4.

5.3 Αποτελέσματα Παραμέτρων Ελέγχου

Οι παράμετροι ελέγχου της πειραματικής διαδικασίας είναι η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (pH), το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh), το διαλυμένο οξυγόνο (DO), το διαλυτό χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), το ολικό χρώμιο της στερεής και της υδατικής φάσης και το Cr(VI) της στερεής φάσης. Αυτές οι παράμετροι, που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια των τελικών πειραματικών διατάξεων, παρουσιάζονται η κάθε μια ξεχωριστά για το σύνολο των δειγμάτων.

5.3.1 Παράμετροι pH, Eh και DO

Οι τιμές των παραμέτρων pH, Eh και DO, παρουσιάζονται σε διαγράμματα όπου εμφανίζονται οι μέσοι όροι των τριών τιμών μέτρησης (triplicate) καθώς και οι γραμμές σφάλματος με την τυπική απόκλιση των τιμών. Στον Πίνακα 5.9 δίνονται οι μέσοι όροι των συγκεκριμένων παραμέτρων για το σύνολο των τιμών που μετρήθηκαν στη διάρκεια των πειραμάτων.

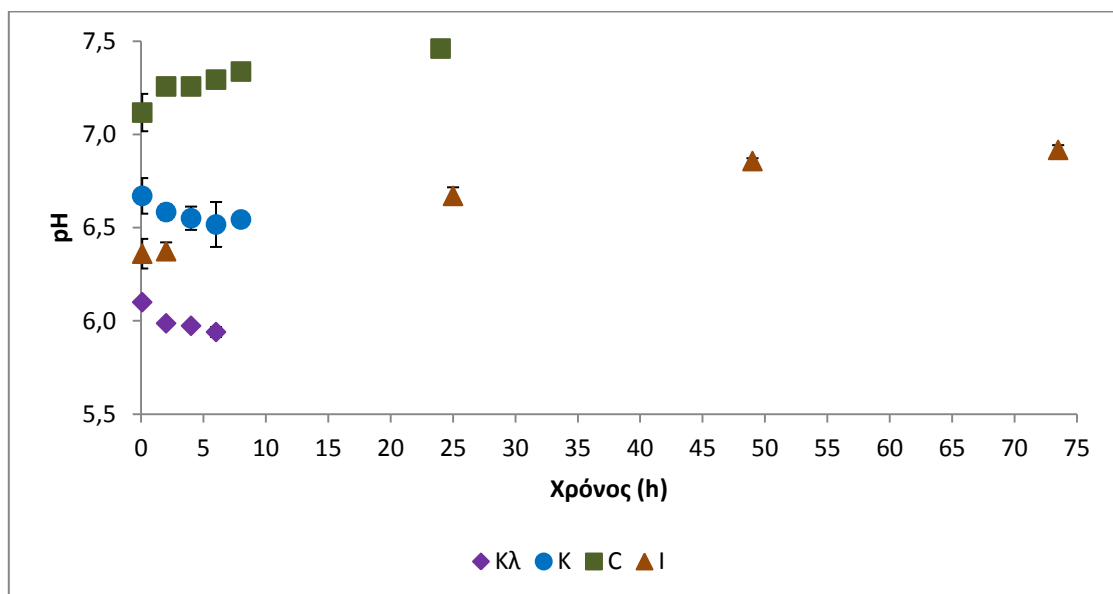
Πίνακας 5.9 Μέσοι όροι παραμέτρων pH, Eh και DO τελικών πειραμάτων για το σύνολο των δειγμάτων.

Δείγμα	Μέσος όρος		
	pH	Eh (mV)	DO (mg/L)
K _λ	6	190	8,2
K	6,6	165	5,8
C	7,3	119	4,1
I	6,6	203	6,5

Συγκεκριμένα για το pH, παρατηρήθηκε ότι ο μέσος όρος της τιμής του για το σύνολο των πειραματικών διατάξεων απείχε από την τιμή pH του αρχικού διαλύματος ($8,5 \pm 0,5$). Το γεγονός αυτό παρατηρήθηκε από τη χρονική στιγμή έναρξης των πειραμάτων, όπου η μάζα των στερεών δειγμάτων αναμιγνυόταν με το αρχικό διάλυμα. Το διάλυμα αυτό, που η ρύθμιση της τιμής του pH γινόταν με βάση NaOH 2 M, φάνηκε να μην έχει επαρκή ρυθμιστική ικανότητα για τη διατήρηση του pH. Σε όλες τις περιπτώσεις η αρχική τιμή pH

μειώθηκε και προσέγγιζε το pH των αρχικών υλικών που προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου 9045D (βλ. Πίνακα 5.1), γεγονός που δείχνει ότι η ρυθμιστική ικανότητα των στερεών δειγμάτων είναι αυτή που επικρατεί. Το σύνολο των δειγμάτων φαίνεται να μειώνουν το pH, γεγονός που παρατηρήθηκε από τους Sharma and Forster (1994a, 1994b) κατά τη διενέργεια πειραμάτων απομάκρυνσης Cr(VI) σε pH 10 με τη χρήση πριονιδίου και φυλλοχώματος και αποδόθηκε στην απομάκρυνση των ιόντων OH⁻ από τα υλικά. Οι μέσοι όροι των τιμών pH που μετρήθηκαν, καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις παρατίθενται στον Πίνακα Β.5 του Παραρτήματος Β.

Από τις τιμές pH των διαλυμάτων σε κάθε σημείο δειγματοληψίας (Διάγραμμα 5.3) παρατηρείται ότι οι χαμηλότερες τιμές pH σε σχέση με το αρχικό διάλυμα διατηρούνται σε όλη τη διάρκεια εξέλιξης των πειραμάτων. Στα δείγματα της καλαμιάς εμφανίζεται μείωση του pH από την έναρξη έως τη λήξη κατά 0,15 μονάδες, ενώ για το κομπόστ και την ιλύ παρατηρείται αύξηση του pH κατά 0,34 και 0,56 μονάδες αντίστοιχα. Αυτά τα εύρη των τιμών αποτελούν μικρές μεταβολές, τέτοιες ώστε να θεωρείται ότι οι τιμές pH διατηρούνται σταθερές κατά την εξέλιξη των πειραμάτων.



Διάγραμμα 5.3 Τιμές pH στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.

Πέρα από την ποσότητα του υλικού και την αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στο διάλυμα, η απομάκρυνση του Cr(VI) με τη χρήση οργανικών υλικών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό και από τις συνθήκες pH, που φαίνεται να ευνοείται από χαμηλά pH (Vargas et al., 2012). Ως βέλτιστες τιμές pH στην εκτέλεση πειραμάτων με οργανικά υλικά για την απομάκρυνση Cr(VI) αναφέρονται οι τιμές 2 (Vargas et al., 2012, Vinodhini et al., 2010, Park et al., 2007, Rawajfih and Nsour, 2008, Elangovan et al., 2008), 1,5-3 (Sharma and Forster, 1994a, Sharma

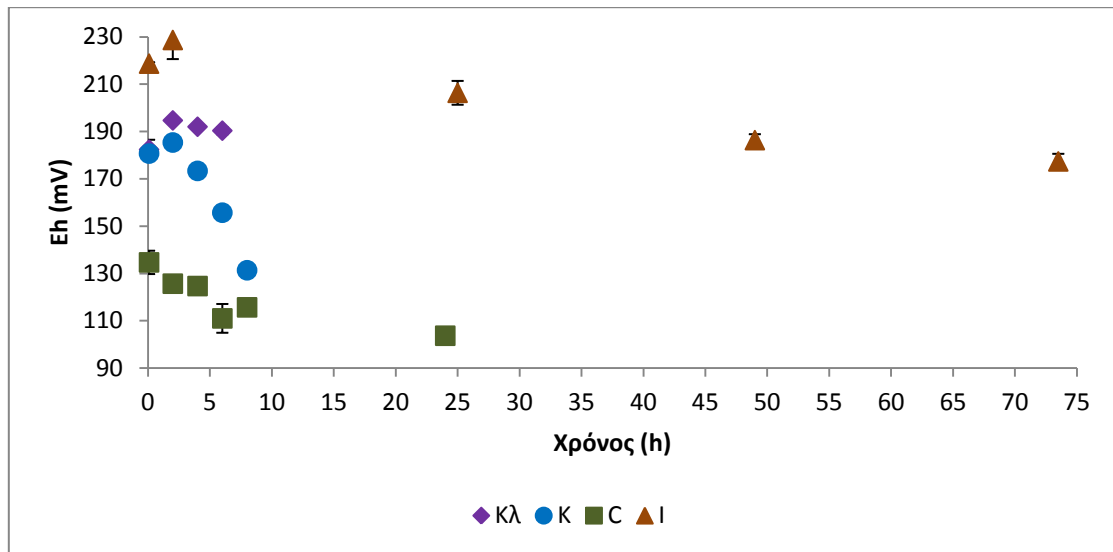
and Forster, 1994b) και 3 (Sillero and Komarek, 2013). Εντούτοις η πλήρης απομάκρυνση του Cr(VI) στις πειραματικές διατάξεις της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε σε τιμές pH 6-7,3 της υδατικής φάσης. Για την απομάκρυνση Cr(VI) σε τιμές pH 6-7, λαμβάνοντας υπόψη και τις παραμέτρους της ποσότητας του οργανικού υλικού και της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) των εκάστοτε πειραματικών συνθηκών της βιβλιογραφίας που αναφέρονται παραπάνω, οι Sharma and Forster (1994a) υπολόγισαν την απομάκρυνση του Cr(VI) στο 15-30% στις 24 ώρες, οι Rawajfih and Nsour (2008) σε τιμές <10% στις 24 ώρες, οι Vinodhini et al. (2010) στο 5-20%, οι Vargas et al. (2012) στο 10-15% στις 3 ώρες και οι Sillero and Komarek (2013) στο 4,8-45,9%. Το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης για pH 6-7 αναφέρεται από τους Sharma and Forster (1994b) για το οργανικό υλικό του φυλλοχώματος στο 70-80% στις 24 ώρες.

Εντούτοις στις τιμές pH των διαλυμάτων των πειραματικών διατάξεων της παρούσας εργασίας, που απέχουν από τις βέλτιστες αναφερόμενες, παρατηρήθηκε 100% απομάκρυνση του Cr(VI) και μάλιστα σε χρόνο μικρότερο ή ίσο των 24 ώρες για τα δύο δείγματα της καλαμιάς και του κομπόστ, γεγονός που κάνει τις τιμές αυτές να αποκλίνουν από τις χαμηλές τιμές που αναφέρονται βιβλιογραφικά. Αυτό πιθανόν συμβαίνει λόγω της μεγάλης ποσότητας αρχικού στερεού δείγματος και της μικρής αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI), όπως προαναφέρθηκε, που φαίνεται να μπορούν να απομακρύνουν όλο το Cr(VI) ακόμα και σε pH 6-7,3.

Από τους Park et al. (2004) με τη χρήση βιομάζας φυκιών για την απομάκρυνση Cr(VI) έχει παρατηρηθεί αύξηση στο pH του διαλύματος, συγκριτικά με τη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI), που υποδεικνύει τη συμμετοχή των υδρογονοκατιόντων στην απομάκρυνση του Cr(VI). Συγκεκριμένα γίνεται αναφορά στο μηχανισμό της αναγωγής όπου για τη διενέργεια των αντιδράσεων χρειάζονται τόσο πρωτόνια όσο και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια που χρειάζονται για την αναγωγή του Cr(VI) πιθανόν να προέρχονται από τη βιομάζα, που έχει ως αποτέλεσμα την οξειδωση των οργανικών ενώσεων της βιομάζας με τη μερική απελευθέρωση διαλυτών οργανικών ενώσεων (Park et al., 2004).

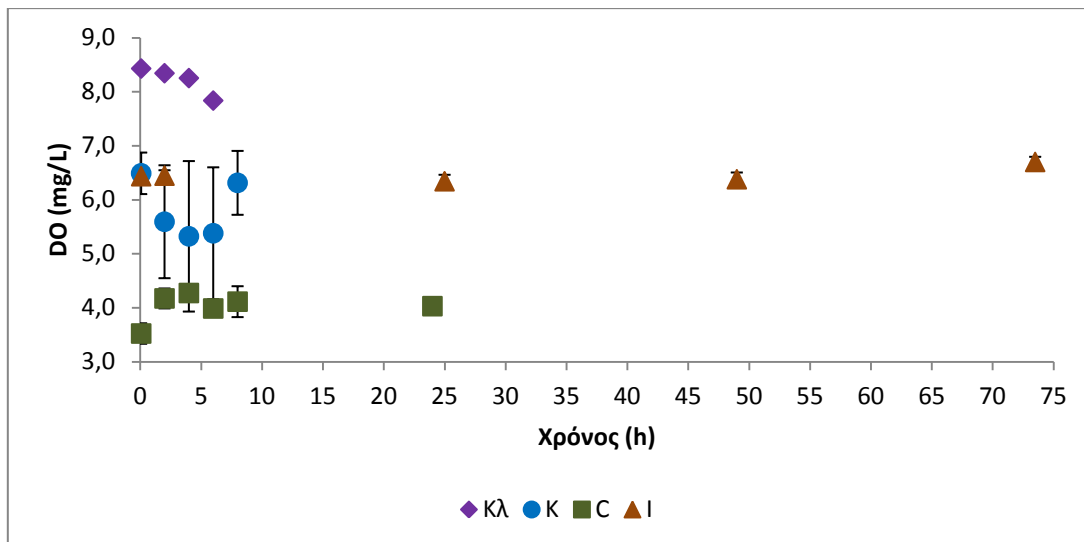
Οι τιμές Eh στην υδατική φάση όλων των δειγμάτων συνολικά μειώνονται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (Διάγραμμα 5.4), παραμένοντας πάντα θετικές, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα πειράματα εκτελέστηκαν σε οξειδωτικό περιβάλλον. Τάση όλων των υλικών είναι η πορεία από περισσότερο σε λιγότερο οξειδωτικά περιβάλλοντα, δηλαδή από υψηλότερες σε χαμηλότερες τιμές Eh, με τα εύρη των τιμών να είναι 12 mV για το δείγμα K_λ, 54 mV για το δείγμα K, 31 mV για το δείγμα C και 51 mV για το δείγμα I. Οι υψηλότερες τιμές Eh για το δείγμα της ιλύος σημαίνει ότι στην υδατική φάση εμφανίζονται περισσότερο οξειδωμένες ουσίες, σε σχέση με το δείγμα του κομπόστ στο οποίο εμφανίζονται λιγότερο οξειδωμένες ουσίες, λόγω της παρουσίας περισσότερων ανηγμένων ουσιών. Οι μέσοι όροι των τιμών Eh

που μετρήθηκαν, καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις παρατίθενται στον Πίνακα Β.6 του Παραρτήματος Β.



Διάγραμμα 5.4 Τιμές Eh στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.

Οι τιμές συγκέντρωσης DO της υδατικής φάσης για το σύνολο των δειγμάτων εμφανίζουν εύρη τιμών από 0,4-1,2 mg/L (Διάγραμμα 5.5). Οι τιμές που μετρήθηκαν είναι στο σύνολό τους μεγαλύτερες από 4 mg/L και υποδεικνύουν τις αερόβιες συνθήκες του συστήματος. Παρόλα αυτά η απόκλιση των τιμών από τις συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου στο απιονισμένο νερό, που για τις θερμοκρασίες διενέργειας των τελικών πειραμάτων 23-30°C κυμαίνονται από 8,5-7,5 mg/L, υποδεικνύει την παρουσία αερόβιας μικροβιακής δραστηριότητας. Το δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς φαίνεται να παρουσιάζει τη σχεδόν μηδενική μικροβιακή δραστηριότητα έχοντας τις υψηλότερες τιμές DO, που προσεγγίζουν τις τιμές του απιονισμένου νερού. Οι συγκεντρώσεις DO φαίνεται να διαφέρουν από το δείγμα της μη λειοτριβημένης καλαμιάς, το οποίο εμφανίζει μέτριου βαθμού μικροβιακή δραστηριότητα, όπως συμβαίνει και με το δείγμα της ιλύος. Η δραστηριότητα αυτή φαίνεται να είναι πιο έντονη στη περίπτωση του κομπόστ. Από τη σύγκριση των τιμών Eh και DO για το κομπόστ, προκύπτει ότι μέρος του μηχανισμού της απομάκρυνσης του Cr(VI) από την υδατική φάση, είναι η πιθανή αναγωγή μέσω μικροβιακής δραστηριότητας. Οι μέσοι όροι των τιμών DO που μετρήθηκαν, καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις παρατίθενται στον Πίνακα Β.7 του Παραρτήματος Β.



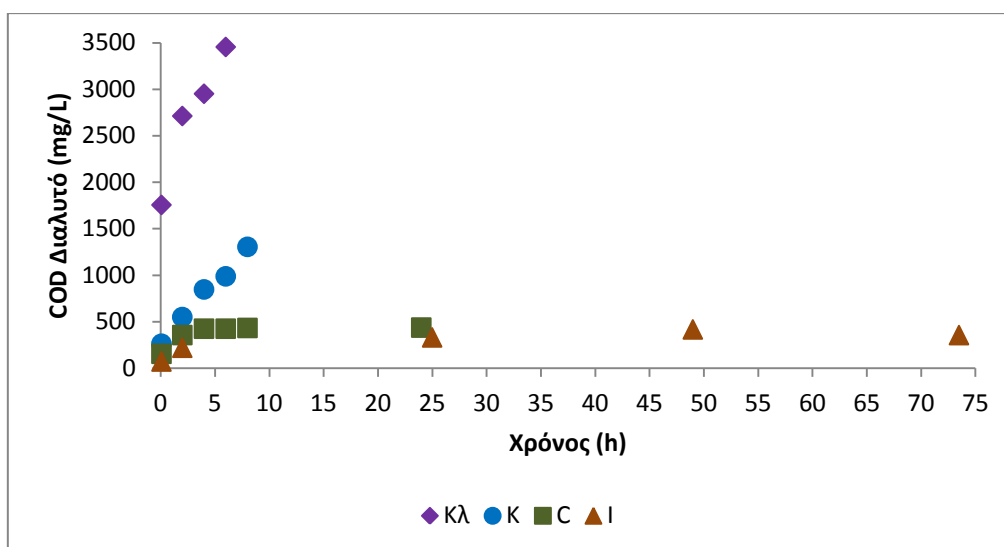
Διάγραμμα 5.5 Τιμές DO στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.

Για το σύνολο των μετρήσεων παρατηρούνται μικρές τιμές τυπικής απόκλισης, εκτός από την περίπτωση του DO για το δείγμα της ολόκληρης καλαμιάς. Η απόκλιση αυτή οφείλεται στη δυσκολία λήψης της μέτρησης με το ηλεκτρόδιο του οξυγονομέτρου (WTW Oxi 315i), καθώς ήταν δύσκολη η ανάδευσή του εντός του εναιωρήματος για τη λήψη της μέτρησης. Η δυσκολία αυτή οφείλεται στη μορφή του υλικού που κάλυπτε όλη τη στήλη του διαλύματος εντός των πλαστικών δοχείων εκτέλεσης των πειραμάτων.

5.3.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Οι τιμές συγκέντρωσης διαλυτού COD στην υδατική φάση ως προς το χρόνο παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.6 για το σύνολο των πειραματικών διατάξεων. Οι τιμές αυτές μετρήθηκαν στην υδατική φάση μετά από φίλτρανση με μεμβράνες μεγέθους πόρων 0,45 μm και παρουσιάζονται στον Πίνακα Β.8 του Παραρτήματος Β.

Κατά τη διάρκεια των τελικών πειραμάτων παρατηρήθηκε αύξηση των τιμών διαλυτού COD σε όλα τα υλικά, με τις τιμές των δειγμάτων της καλαμιάς να είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα (Διάγραμμα 5.6). Η κατάταξη των δειγμάτων κατά φθίνουσα σειρά ως προς τη συγκέντρωση διαλυτού COD προκύπτει ότι είναι $K_{\lambda} > K > C > I$.

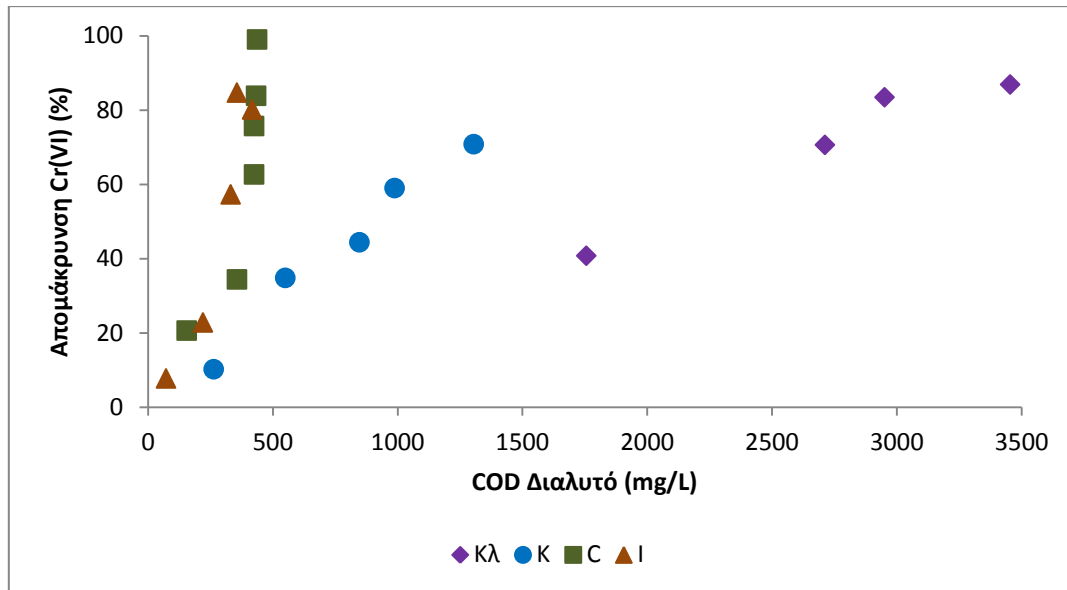


Διάγραμμα 5.6 Τιμές διαλυτού COD στα τελικά πειράματα για το σύνολο των δειγμάτων.

Και στα δύο δείγματα της καλαμιάς παρατηρείται συνεχής αύξηση του COD με το χρόνο, ενώ για τα δείγματα του κομπόστ και της ιλύος παρατηρείται μικρή αρχική αύξηση με σταθεροποίηση των τιμών στα 400-500 mg/L. Για το κομπόστ από το χρονικό σημείο των 4 ωρών και μέχρι τη λήξη του πειράματος οι τιμές COD διατηρούνται σχεδόν σταθερές με ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI), ενώ η ιλύς εμφανίζει μικρή αύξηση στις τιμές της με εξαίρεση το τελικό σημείο δειγματοληψίας όπου παρατηρείται μείωση του COD με τη συνεχιζόμενη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI).

Οι Elangovan et al. (2008) κατά τη διάρκεια πειραμάτων για την απομάκρυνση Cr(III) και Cr(VI) με τη χρήση οργανικών υλικών και συγκεκριμένα υδρόβιων φυτών παρατήρησαν σημαντική αύξηση του COD στο διάλυμα της τάξης των 1500-3500 mg/L. Η αύξηση αυτή αποδόθηκε στην έκπλυση οργανικών ουσιών, που αποδείχθηκε ότι είναι ολικές φαινόλες και ταννίνη. Οι φαινόλες, που προκαλούν το χρωματισμό των διαλυμάτων, περιέχονται κυρίως σε υλικά που είναι πλούσια σε ταννίνη όπως οι φλοιοί των δέντρων, τα κελύφη των καρπών και το πριονίδι (Bailey et al., 1999).

Από τα πειράματα των Elangovan et al. (2008) προέκυψε συσχέτιση μεταξύ της ποσότητας του Cr(VI) που ανάγεται και του αρχικού COD του συστήματος, μεταβλητές που είναι ευθέως ανάλογες. Για τα δύο δείγματα της καλαμιάς, παρατηρείται άριστη γραμμική συσχέτιση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cr(VI) με τη συγκέντρωση διαλυτού COD του διαλύματος κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (Διάγραμμα 5.7). Για το δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης είναι 0,95, ενώ για το δείγμα της μη λειοτριβημένης είναι 0,97. Οι μορφές των καμπυλών για τα δείγματα του κομπόστ και της ιλύος φαίνεται να μην ακολουθούν εξίσου καλά τη γραμμική μεταβολή εμφανίζοντας χαμηλότερους συντελεστές γραμμικής συσχέτισης, 0,71 και 0,89 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.7 Συσχέτιση ποσοστού απομάκρυνσης Cr(VI) με διαλυτό COD.

Οι τιμές διαλυτού COD που μετρήθηκαν στη λειοτριβημένη καλαμιά κυμαίνονται από 1756-3455 mg/L και είναι κατά μέσο όρο 3,4 φορές μεγαλύτερες από αυτές του μη λειοτριβημένου δείγματος. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στη λειοτριβήση του υλικού που αυξάνει την ειδική επιφάνεια (επιφάνεια επαφής) της καλαμιάς με το υδατικό διάλυμα, προκαλώντας πολύ μεγαλύτερο βαθμό έκπλυσης οργανικών ενώσεων. Οι μεγαλύτερες τιμές COD φαίνεται να μην παρουσιάζουν αντίστοιχο ρυθμού απομάκρυνση Cr(VI), αφού το δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς απομακρύνει το Cr(VI) 2,2 φορές γρηγορότερα σε σχέση με αυτό της μη λειοτριβημένης.

Το δείγμα του κομπόστ αποτελεί ένα εδαφοβελτιωτικό υλικό πλούσιο σε οργανικές ουσίες, αφού προέρχεται από γεωργικά απόβλητα της καλλιέργειας βαμβακιού. Παρόλα αυτά η έκπλυση οργανικών ουσιών είναι μικρή σε σχέση με την καλαμιά, ενώ οι οργανικές ουσίες που εκπλένονται από το δείγμα δεν φαίνεται να μοιάζουν με αυτές των δειγμάτων της καλαμιάς, αφού η αύξηση της απομάκρυνσης Cr(VI) δε σχετίζεται με την αύξηση του διαλυτού COD. Οι τιμές διαλυτού COD για το δείγμα της ιλύος διατηρούνται επίσης σταθερές με την απομάκρυνση του Cr(VI) σε σχέση με τη συμπεριφορά των δειγμάτων της καλαμιάς και φαίνεται και αυτές να μη σχετίζονται με την απομάκρυνση του Cr(VI). Οι τιμές διαλυτού COD που μετρήθηκαν στο κομπόστ κυμαίνονται από 155-437 mg/L και είναι κατά μέσο όρο 7,3 φορές μικρότερες από αυτές του λειοτριβημένου δείγματος, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για την ιλύ κυμαίνονται από 72-417 mg/L που είναι κατά μέσο όρο 9,7 φορές μικρότερες από αυτές του λειοτριβημένου δείγματος.

5.3.3 Ολικό Χρώμιο

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRF και GAAS, όπου προσδιορίζεται η ποσότητα ολικού χρωμίου στη στερεή και την υδατική φάση αντίστοιχα, έγινε υπολογισμός του ισοζυγίου μάζας ολικού χρωμίου για τις τελικές πειραματικές διατάξεις. Τα αριθμητικά αποτελέσματα παρατίθενται στους Πίνακες 5.10 και 5.11 σε mg ολικού χρωμίου. Τα συνολικά αποτελέσματα της ανάλυσης XRF των στερεών δειγμάτων στη λήξη των πειραματικών διατάξεων, παρατίθενται στον Πίνακα Β.2 του Παραρτήματος Β.

Πίνακας 5.10 Μάζα ολικού χρωμίου (mg) στη στερεή και την υδατική φάση και συνολική ποσότητα ολικού χρωμίου(mg) στο σύστημα στην έναρξη των πειραμάτων.

Έναρξη πειράματος					
Δείγμα	Ολικό χρώμιο στερεής φάσης (mg) (XRF)		Ολικό χρώμιο υδατικής φάσης (mg) (GAAS)	Συνολική ποσότητα ολικού χρωμίου (mg)	
	Μέση τιμή	Εύρος		Μέση τιμή	Εύρος
K _λ , K	1,80	1,75-1,84	1,35	3,15	3,10-3,19
C	4,61	4,11-5,12	1,35	5,96	5,46-6,47
I	16,72	16,23-17,21	1,35	18,07	17,58-18,56

Πίνακας 5.11 Μάζα ολικού χρωμίου (mg) στη στερεή και την υδατική φάση και συνολική ποσότητα ολικού χρωμίου (mg) στη λήξη των πειραμάτων.

Λήξη πειράματος						
Δείγμα	Ολικό χρώμιο στερεής φάσης (mg) (XRF)		Ολικό χρώμιο υδατικής φάσης (mg) (GAAS)		Συνολική ποσότητα ολικού χρωμίου (mg)	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
K _λ	2,34	2,25-2,39	0,79	0,79-0,80	3,13	3,04-3,19
K	2,31	2,25-2,34	0,79	0,77-0,80	3,09	3,02-3,14
C	5,01	4,57-5,45	0,18	0,14-0,21	5,19	4,71-5,66
I	19,79	18,94-21,11	0,20	0,18-0,22	19,99	19,12-21,33

Στους πίνακες, πέραν από τις μέσες τιμές, δίνεται επίσης το εύρος των τιμών που μετρήθηκαν. Το διάλυμα Cr(VI) συγκέντρωσης 3 mg/L που παρασκευάστηκε εργαστηριακά και χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις πειραματικές διατάξεις αποτέλεσε σταθερή μάζα χρωμίου για το σύστημα ίση με 1,35 mg. Η τιμή αυτή ταυτίζεται με τη μάζα του ολικού χρωμίου στο διάλυμα όγκου 450 mL που χρησιμοποιήθηκε. Στη λήξη της πειραματικής διαδικασίας, η ποσότητα του ολικού χρωμίου στην υδατική φάση υπολογίσθηκε σύμφωνα με τον όγκο

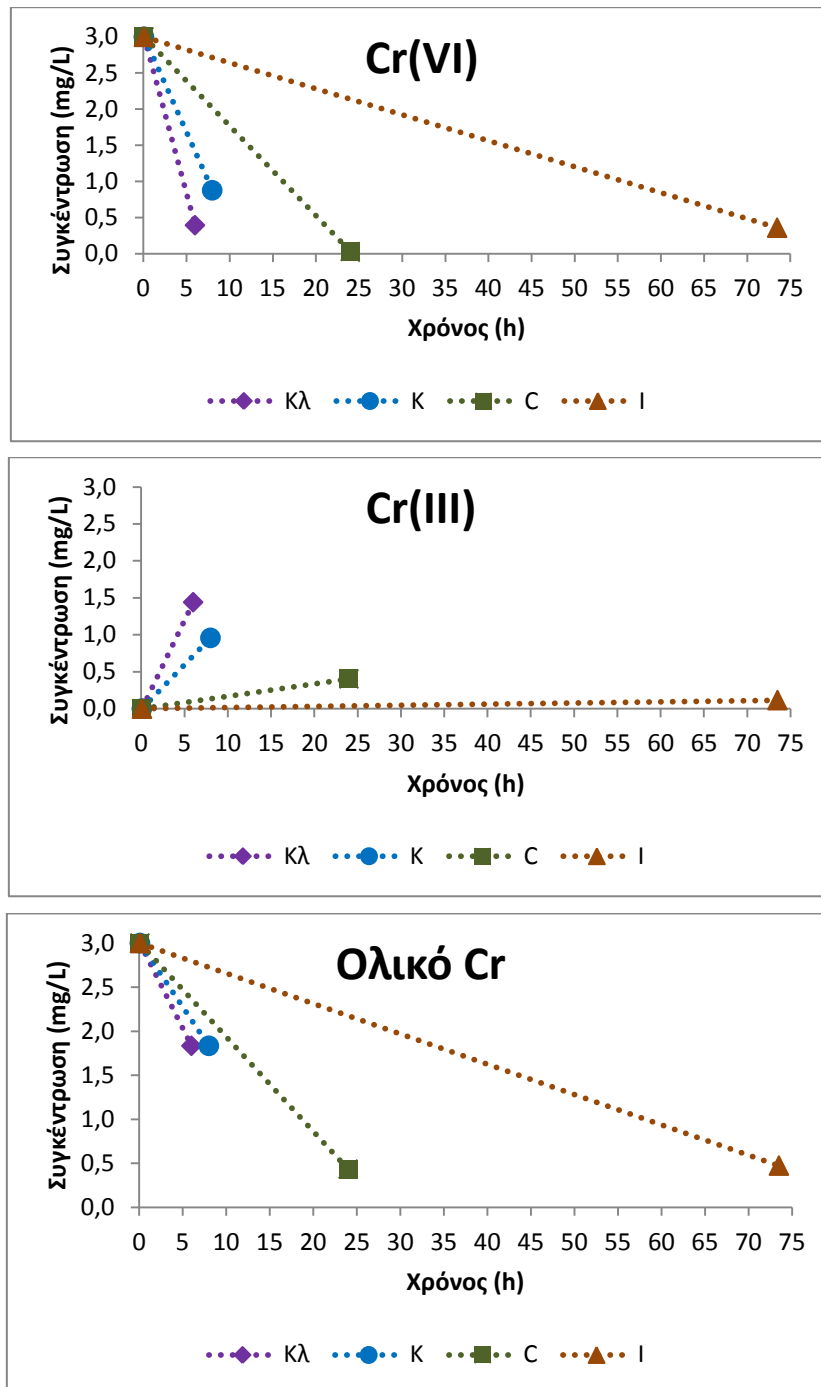
διαλύματος που παρέμεινε μετά τις δειγματοληψίες εναιωρήματος για την εκτέλεση των αναλύσεων και όχι με την αρχική ποσότητα του διαλύματος.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται σχεδόν μηδενική μεταβολή της συνολικής μάζας χρωμίου στο σύστημα πριν και μετά το πείραμα για τα δείγματα της καλαμιάς, ενώ για το κομπόστ και την ιλύ εμφανίζονται μικρές αποκλίσεις της τάξης του $\pm 10\%$. Οι αποκλίσεις αυτές φαίνεται να προκύπτουν από τον προσδιορισμό της ποσότητας χρωμίου στη στερεή φάση μέσω της μεθόδου XRF και πιθανόν οφείλονται στην ετερογένεια των δειγμάτων προς ανάλυση, ιδιαίτερα του κομπόστ και της ιλύος και στην ευαισθησία της μεθόδου. Στο σύνολο της πειραματικής διαδικασίας το Cr(VI) και το Cr(III), μπόρεσαν να υπολογισθούν μόνο για την υδατική φάση και όχι για τη στερεή λόγω της αδυναμίας μέτρησης του Cr(VI) που εκχυλίστηκε από τη στερεή φάση, λόγω του έντονου χρωματισμού των διαλυμάτων αλκαλικής χώνευσης.

Από τις αρχικές και τελικές τιμές ολικού χρωμίου, Cr(VI) και Cr(III) της υδατικής φάσης, που προσδιορίστηκαν στα τελικά πειράματα, προέκυψε μείωση του ολικού και εξασθενούς χρωμίου σε διαφορετικό βαθμό για το σύνολο των δειγμάτων (Διάγραμμα 5.8). Ταυτόχρονα παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του Cr(III) στα πειράματα των δειγμάτων της καλαμιάς, το οποίο δεν προϋπήρχε στο αρχικό διάλυμα. Κατά τους Park et al. (2007), Wu et al. (2010) και Sillero and Komarek (2013) η παρουσία ολικού χρωμίου στην υδατική φάση μετά την πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI) από οργανικά υλικά υποδεικνύει την παρουσία Cr(III) στο διάλυμα. Το Cr(III) προέρχεται από αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) κατά την επαφή της υδατικής φάσης με τα οργανικά υλικά, όπου μέρος του Cr(III) απελευθερώνεται στην υδατική φάση (Park et al., 2007).

Για το δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς παρατηρείται μείωση του ολικού χρωμίου στην υδατική φάση κατά 39% με ταυτόχρονη αύξηση του Cr(III) στο 48% της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) (1,44 mg/L), ενώ για το δείγμα της μη λειοτριβημένης καλαμιάς η μείωση του ολικού χρωμίου είναι επίσης 39% με αύξηση του Cr(III) στο 32% της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) (0,96 mg/L). Η απομάκρυνση του Cr(VI) στο διάλυμα έγινε με πιο γρήγορο ρυθμό, σε σχέση με την απομάκρυνση του ολικού χρωμίου (Διάγραμμα 5.8). Το γεγονός αυτό κατά τους Elangovan et al. (2008) αποδίδεται στην πιθανή απομάκρυνση του Cr(VI) σε Cr(III) μέσω του μηχανισμού της αναγωγής. Ύστερα από την αναγωγή του Cr(VI) με τη χρήση οργανικών υλικών, η μορφή του Cr(III) δύναται να δημιουργήσει διαλυτά σύμπλοκα με τις οργανικές ουσίες (Fendorf, 1995). Ο λόγος που στα πειράματα της καλαμιάς παρατηρείται μέρος του Cr(III) να παραμένει στην υδατική φάση, είναι πιθανόν λόγω της δημιουργίας διαλυτών συμπλόκων του Cr(III) με την οργανική ύλη. Τα δείγματα της καλαμιάς εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές διαλυτού COD, γεγονός που υποδεικνύει τη μεγάλη ποσότητα οργανικών ενώσεων στο διάλυμα. Πιθανή δημιουργία συμπλόκων του Cr(III) με τις οργανικές ουσίες δεν ευνοεί την απομάκρυνση του Cr(III) από την υδατική

φάση, γεγονός που κάνει το διάλυμα να έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ολικό χρώμιο, ακόμα και αν έχει απομακρυνθεί η μορφή του Cr(VI) από αυτό.



Διάγραμμα 5.8 Μεταβολή συγκέντρωσης Cr(VI), Cr(III) και ολικού χρωμίου στο διάλυμα στην έναρξη και τη λήξη των πειραμάτων.

Στο δείγμα του κομπόστ παρατηρείται μείωση του ολικού χρωμίου από την υδατική φάση κατά 86% με ταυτόχρονη αύξηση του Cr(III) στο 13% της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI)

(0,40 mg/L) (Διάγραμμα 5.8). Το 14% του ολικού χρωμίου που παραμένει στο διάλυμα στις 24 ώρες εμφανίζεται εξολοκλήρου με τη μορφή του Cr(III). Στην περίπτωση αυτή, σε αντίθεση με τα δείγματα της καλαμιάς, το Cr(III) απομακρύνεται σχεδόν εξολοκλήρου από την υδατική φάση και δεν ευνοείται ο σχηματισμός συμπλόκων με τις οργανικές ουσίες του συγκεκριμένου υλικού. Στην περίπτωση της ιλύος το ολικό χρώμιο μειώθηκε κατά 84% σε χρόνο 73,5 ωρών, όπου στον ίδιο χρόνο η παρουσία Cr(III) περιορίστηκε στο 4% της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) (0,12 mg/L), αφού το σύνολο του ολικού χρωμίου στο διάλυμα βρίσκεται στην Cr(VI) μορφή (Διάγραμμα 5.8). Συνεπώς, στην περίπτωση της ιλύος και συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα, η απομάκρυνση του Cr(III) από την υδατική φάση γίνεται στο μεγαλύτερο βαθμό.

5.4 Επιλογή Βέλτιστου Υλικού

Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων από τις τελικές πειραματικές διατάξεις, προέκυψε η κατάταξη των δειγμάτων κατά φθίνουσα σειρά να είναι $K_{\lambda} > C > K > I$, με κριτήριο το ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI) (3 mg/L) από την υδατική φάση. Από την κατάταξη αυτή, η λειοτριβημένη καλαμιά εμφάνισε τον ταχύτερο ρυθμό απομάκρυνσης Cr(VI) και τον μικρότερο χρόνο υποδιπλασιασμού των 2,21 ωρών, αποτελώντας το βέλτιστο υλικό ως προς την απομάκρυνση του Cr(VI). Ταυτόχρονα όμως αποτέλεσε και το υλικό με τις μεγαλύτερες τιμές διαλυτού COD, με μέγιστη τιμή τα 3455 mg/L, που φαίνεται να προκύπτουν από την έκλυση διαλυτών οργανικών ενώσεων από αυτό. Οι διαλυτές αυτές οργανικές ενώσεις απομακρύνουν το Cr(VI) από την υδατική φάση μέσω της αναγωγής (Elangovan et al., 2008), συνεπώς βοηθούν στη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI). Ταυτόχρονα όμως δημιουργούν διαλυτά σύμπλοκα με το Cr(III), κάνοντας τη μορφή αυτή του χρωμίου να παραμένει στην υδατική φάση. Οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις Cr(III) προσδίδουν στο διάλυμα υψηλές τιμές ολικού χρωμίου (1,83 mg/L) που ξεπερνούν κατά πολύ τα θεσμοθετημένα όρια (50 µg/L) και συνεπώς δε λύνουν εξολοκλήρου το πρόβλημα της παρουσίας χρωμίου στην υδατική φάση.

Από τη σύγκριση της λειοτριβημένης καλαμιάς με τη μη λειοτριβημένη, δείγμα που είναι τρίτο στην κατάταξη των υλικών ως προς το ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI), προκύπτει πως η λειοτριβημένη καλαμιά απομακρύνει την ίδια αρχική ποσότητα Cr(VI) από το διάλυμα 2,2 φορές γρηγορότερα από τη μη λειοτριβημένη, ωστόσο ο μέσος όρος των μετρούμενων τιμών διαλυτού COD για την λειοτριβημένη καλαμιά είναι κατά 3,4 φορές μεγαλύτερος από αυτόν της μη λειοτριβημένης. Με δεδομένο πως η μοναδική παράμετρος που μεταβλήθηκε στις δύο αυτές διατάξεις είναι η κοκκομετρία του δείγματος, η αύξηση της απομάκρυνσης Cr(VI) στο λειοτριβημένο δείγμα μπορεί να αποδοθεί στην μεγαλύτερη επιφάνεια του υλικού. Η μεγαλύτερη επιφάνεια προκαλεί τόσο αύξηση της επιφάνειας

επαφής υλικού και διαλύματος που βοηθά στην απομάκρυνση του Cr(VI) μέσω χημικών διεργασιών, όσο και αύξηση της έκπλυσης διαλυτών οργανικών ουσιών από αυτό που με τη σειρά τους αυξάνουν την ικανότητα απομάκρυνσης Cr(VI). Ο χρόνος υποδιπλασιασμού του Cr(VI) για τη μη λειοτριβημένη καλαμιά είναι 4,78 ώρες, ενώ μετρήθηκαν και σε αυτή τη μορφή της καλαμιάς υψηλές τιμές ολικού χρωμίου στην υδατική φάση κατά τη λήξη του πειράματος (1,83 mg/L).

Η ιλύς εμφάνισε το μικρότερο ρυθμό απομάκρυνσης σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, έχοντας το μεγαλύτερο χρόνο υποδιπλασιασμού της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) των 24,24 ωρών. Ταυτόχρονα για την ιλύ μετρήθηκαν οι μικρότερες τιμές διαλυτού COD στην υδατική φάση (72-417 mg/L), ενώ μετρήθηκαν χαμηλές τιμές ολικού χρωμίου για το ολικό χρώμιο στην υδατική φάση (0,47 mg/L).

Το κομπόστ αποτελεί ένα υλικό που απομακρύνει την αρχική ποσότητα του Cr(VI) στο ήμισυ σε ενδιάμεσο χρόνο από τα δείγματα της λειοτριβημένης και της μη λειοτριβημένης καλαμιάς, που συγκεκριμένα είναι 3,68 ώρες. Ταυτόχρονα το κομπόστ παρουσιάζει χαμηλές τιμές διαλυτού COD, από 155-437 mg/L και τη χαμηλότερη συγκέντρωση ολικού χρωμίου στην υδατική φάση, κατά τη λήξη του πειράματος (0,43 mg/L). Η διαφορά της θερμοκρασίας φαίνεται να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά του συγκεκριμένου δείγματος, όπου με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται επιτάχυνση του ρυθμού απομάκρυνσης του Cr(VI). Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται σε μεγαλύτερο βαθμό στην επιτάχυνση των βιοχημικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν μέρος στην απομάκρυνση του Cr(VI). Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι το κομπόστ εμφανίζει τις χαμηλότερες τιμές Eh και DO στην υδατική φάση συγκριτικά με τα άλλα υλικά, στην απομάκρυνση του Cr(VI) φαίνεται να συμμετέχει η διεργασία της αναγωγής που εκτελείται μέσω αερόβιας μικροβιακής δραστηριότητας.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το κομπόστ είναι το υλικό που εμφανίζει τη βέλτιστη συμπεριφορά, συμπέρασμα που προέκυψε όχι μόνο από την αξιολόγηση του ρυθμού απομάκρυνσης του Cr(VI), αλλά και από τη συνεκτίμηση των υπολοίπων παραμέτρων του πειράματος. Εξετάζοντας μόνο το ρυθμό απομάκρυνσης, το δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς είναι αυτό που εμφανίζει το μικρότερο χρόνο απομάκρυνσης της ίδιας αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

Το κομπόστ απομάκρυνε την αρχική ποσότητα Cr(VI) 3 mg/L της υδατικής φάσης, με αρχικό pH $8,5 \pm 0,5$, σε χρόνο 3,68 ωρών, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για την απομάκρυνση του Cr(VI) από υγρά βιομηχανικά απόβλητα παρόμοιας συγκέντρωσης, όπως τα νερά όμβριας και βιομηχανικής προέλευσης του αγωγού «Μαΐλη» Οινοφύτων.

6. Συμπεράσματα και Προτάσεις

6.1 Συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η επεξεργασία ρυπασμένου με Cr(VI) νερού με τη χρήση τριών οργανικών υλικών. Σκοπός της εργασίας είναι η επιλογή του βέλτιστου υλικού, ως προς την ικανότητά του να απομακρύνει το Cr(VI) από την υδατική φάση, κατά την εκτέλεση batch πειραμάτων (διαλείποντος έργου). Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι η καλαμιά, σε λειοτριβημένη και μη μορφή, το κομπόστ και η ιλύς.

Τα πειράματα εκτελέσθηκαν με τη χρήση διαλύματος Cr(VI) συγκέντρωσης 3 mg/L με pH $8,5 \pm 0,5$, που προσομοιάζει στα όμβρια και βιομηχανικά ύδατα του αγωγού «Μαΐλη». Ο λόγος υγρού διαλύματος προς στερεό υλικό (L:S) που χρησιμοποιήθηκε είναι 10:1, με ποσότητα στερεού δείγματος 45 g (100 g/L). Από τις αναλύσεις που εκτελέσθηκαν για το χαρακτηρισμό των αρχικών στερεών οργανικών υλικών προέκυψε ότι:

- Η καλαμιά εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, ενώ ακολουθούν το κομπόστ και η ιλύς.
- Το κομπόστ και η ιλύς δεν ξεπερνούν τις θεσμοθετημένες ελληνικές και ευρωπαϊκές τιμές ολικού χρωμίου. Η καλαμιά ξεπερνά τις ανώτερες τιμές ολικού χρωμίου που παρατηρούνται στα φυτά, γεγονός που αποδεικνύει τη συσσώρευση βαρέων μετάλλων στους ιστούς της.

Μετά από την προετοιμασία των αρχικών στερεών υλικών, προέκυψαν τα δείγματα της λειοτριβημένης καλαμιάς (K_λ), της μη λειοτριβημένης καλαμιάς (K), του κομπόστ (C) και της ιλύος (I), που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές διατάξεις. Κατά την εκτέλεση των πρώτων δοκιμαστικών πειραμάτων παρατηρήθηκε ότι:

- Η εμφάνιση χρωματικών αλλοιώσεων στα τελικά διαλύματα, όπου γινόταν ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του Cr(VI) φασματοφωτομετρικά με την προσθήκη DPC, δεν οφείλεται σε μεγαλομοριακές οργανικές ενώσεις, αλλά σε οργανικές ενώσεις μοριακής μάζας μικρότερης του 1 kDa, που δεν μπορούν να συγκρατηθούν κατά τη διενέργεια της μεθόδου της υπερδιήθησης.
- Η μη εμφάνιση χρωματικών αλλοιώσεων για το δείγμα K, πιθανόν οφείλεται στη μη λειοτριβημένη μορφή του, που αδυνατεί να δώσει ικανή ποσότητα οργανικών ενώσεων που να αλλοιώσει το βιολετί χρώμα της μεθόδου προσδιορισμού του Cr(VI) στην υδατική φάση.

«Εργαστηριακή Μελέτη Επεξεργασίας Ρυπασμένου με Εξασθενές Χρώμιο Νερού»

- Η εκτέλεση αραιώσεων στα δείγματα της υδατικής φάσης που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του Cr(VI), πριν την προσθήκη των αντιδραστηρίων της μεθόδου, φάνηκε αποτελεσματική στη λύση του προβλήματος των χρωματικές αλλοιώσεις.
- Από τη μέθοδο της αλκαλικής χώνευσης Cr(VI) από στερεά οργανικά υλικά, προέκυψαν έντονα χρωματισμένα διαλύματα (σκουρόχρωμα), πιθανόν λόγω της περιεχόμενης οργανικής ύλης των υλικών.

Από τη διενέργεια δοκιμαστικών πειραμάτων για τη διερεύνηση της συμπεριφοράς των στερεών δειγμάτων προέκυψε ότι:

- Τα στερεά δείγματα μπορούν στο σύνολό τους να απομακρύνουν το 100% της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI), εφόσον δοθεί στο σύστημα ο απαραίτητος χρόνος
- Ο χρόνος πλήρους απομάκρυνσης εξαρτάται από τη φύση του αρχικού υλικού, εφόσον τα πειράματα εκτελούνται υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.
- Η μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) με το χρόνο σε όλα τα δείγματα ακολουθεί την κινητική αντίδρασης πρώτης τάξης, γεγονός που σημαίνει ότι η συγκέντρωση του Cr(VI) μειώνεται εκθετικά με το χρόνο.

Με τη διενέργεια τελικών πειραμάτων, πέρα από τον προσδιορισμό του Cr(VI) στην υδατική φάση, προσδιορίστηκαν και οι τιμές pH, Eh, DO, διαλυτού COD και ολικού χρωμίου στερεής και υδατικής φάσης. Από τα τελικά πειράματα προέκυψε ότι:

- Η επιτάχυνση του ρυθμού απομάκρυνσης του κομπόστ και της ιλύος, σε σχέση με τα δοκιμαστικά πειράματα, αποδίδεται κυρίως στη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δοκιμαστικών και τελικών πειραμάτων των συγκεκριμένων δειγμάτων, αφού καμία άλλη πειραματική συνθήκη δεν άλλαξε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων.
- Η μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) με το χρόνο περιγράφεται καλύτερα από αντίδραση κινητικής πρώτης τάξης.
- Τα υλικά εμφανίζουν ρυθμιστική ικανότητα ως προς τη ρύθμιση της τιμής pH της υδατικής φάσης.
- Στην υδατική φάση, για το δείγμα του κομπόστ εμφανίζονται οι λιγότερο οξειδωμένες ουσίες, ενώ ταυτόχρονα το ίδιο υλικό εμφανίζει την υψηλότερη μικροβιακή δραστηριότητα. Από αυτό προκύπτει ότι μέρος του μηχανισμού απομάκρυνσης του Cr(VI) από την υδατική φάση, είναι η πιθανή αναγωγή μέσω μικροβιακής δραστηριότητας.
- Οι διαλυτές οργανικές ουσίες που εκπλένονται από τα δείγματα της καλαμιάς, φαίνεται να συμμετέχουν στην απομάκρυνση του Cr(VI) από την υδατική φάση.
- Οι 3,4 φορές υψηλότερες τιμές διαλυτού COD για το δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς σε σχέση με αυτό της μη λειοτριβημένης, δεν επιφέρουν τον ίδιο υψηλό ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI), που γίνεται 2,2 φορές γρηγορότερα.

- Στο ισοζύγιο του ολικού χρωμίου παρατηρείται διατήρηση της συνολικής μάζας χρωμίου στο σύστημα, με τις μικρές αποκλίσεις που εμφανίζονται στη στερεή φάση, της τάξης του $\pm 10\%$, να αποδίδονται στην απόκλιση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης XRF.
- Οι αυξημένες συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στην υδατική φάση κατά τη λήξη των πειραμάτων, για τα δείγματα της καλαμιάς, πιθανόν οφείλεται στη δημιουργία διαλυτών συμπλόκων του Cr(III) με οργανικές ουσίες της υδατικής φάσης.

Κλείνοντας, στο σύνολο των πειραματικών διατάξεων παρατηρήθηκε ότι:

- Η απότομη μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στο διάλυμα στα πρώτα πέντε λεπτά, που παρουσιάζεται σε πιο έντονο βαθμό στο δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς, δεν οφείλεται στην απορρόφηση του Cr(VI) από την υγροσκοπική μάζα του υλικού, αλλά πιθανόν από την άμεση δράση των μηχανισμών απομάκρυνσης Cr(VI) από την υδατική φάση (προσρόφηση ή αναγωγή).
- Η μικροπορώδης δομή της καλαμιάς, που ενισχύεται μέσω της λειοτρίβησης του δείγματος, αυξάνει την επιφάνεια επαφής οργανικού δείγματος-διαλύματος και πιθανόν επιταχύνει τις αντιδράσεις απομάκρυνσης του Cr(VI).

Λαμβάνοντας υπόψη τη συμπεριφορά των υλικών κατά τη διάρκεια των τελικών πειραματικών διατάξεων προκύπτει ότι 1 kg στερεού οργανικού υλικού μπορεί να υποδιπλασιάσει τη συγκέντρωση 10L νερού που περιέχει Cr(VI) σε συγκέντρωση 3 mg/L σε χρόνο:

- 2,21 ώρες για το δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς
- 4,78 ώρες για το δείγμα της ολόκληρης καλαμιάς
- 3,68 ώρες για το δείγμα του κομπόστ και
- 24,24 ώρες για το δείγμα της ιλύος.

Ο συντομότερος χρόνος υποδιπλασιασμού της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) μετρήθηκε για το δείγμα της λειοτριβημένης καλαμιάς. Από τη συνεκτίμηση του χρόνου υποδιπλασιασμού, του διαλυτού COD και της συγκέντρωσης ολικού χρωμίου της υδατικής φάσης για το σύνολο των υλικών, προέκυψε ότι το κομπόστ είναι το βέλτιστο.

6.2 Προτάσεις Μελλοντικής Έρευνας

Η εργαστηριακή μελέτη για το υλικό του κομπόστ, το οποίο αποδείχθηκε να είναι το βέλτιστο, θα μπορούσε να συνεχιστεί και να επικεντρωθεί στις συνθήκες που επικρατούν στην εκροή του αγωγού «Μαΐλη». Συγκεκριμένα, με τη διενέργεια batch πειραμάτων, θα μπορούσε να μελετηθεί η επίδραση της μεταβολής της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) της υδατικής φάσης στο ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI). Στην εκροή όμβριων και

βιομηχανικών υδάτων του αγωγού, μέχρι σήμερα, έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις Cr(VI) από 3,25-4,80 mg/L. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη τη μεταβολή στο ρυθμό απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας στο δείγμα του κομπόστ, θα μπορούσε να μελετηθεί η επίδραση των ελάχιστων και μέγιστων θερμοκρασιών που παρατηρούνται στην περιοχή των Οινοφύτων, όπου βρίσκεται ο αγωγός, στην απομάκρυνση του Cr(VI) από το συγκεκριμένο οργανικό υλικό.

Το κομπόστ θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μελλοντικά στην απορρύπανση της εκροής όμβριων και βιομηχανικών υδάτων του αγωγού «Μαΐλη» με τη χρήση του σε φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Συγκεκριμένα, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν τα συστήματα των τεχνητών υδροβιοτόπων, που βρίσκουν εφαρμογή στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Σε έναν υγρότοπο το Cr(VI) μπορεί να αναχθεί σε Cr(III) και να προσροφηθεί στο έδαφος ή να προσληφθεί από τα φυτά, τα φύκη και τα βακτήρια. Μπορεί επίσης να υποστεί κolloειδή μεταφορά μέσω δημιουργίας συμπλόκων με οργανικά σωματίδια ή σωματίδια του εδάφους (Hawley et al., 2005).

Με τη διοχέτευση της εκροής των υδάτων του αγωγού «Μαΐλη» σε σύστημα τεχνητού υδροβιοτόπου, θα μπορεί να επιτυγχάνεται απομάκρυνση του Cr(VI) από τα ύδατα, μέσω της επαφής τους με το υπόστρωμα του υδροβιοτόπου, που μπορεί, εκτός των άλλων, να απαρτίζεται από το υλικό του φυτικού κομπόστ. Το επεξεργασμένο ρεύμα που θα προκύπτει, μπορεί ύστερα να διατίθεται στον π. Ασωπό, αφού θα έχουν απομακρυνθεί οι υψηλές ποσότητες Cr(VI). Τα συστήματα αυτά έχει αποδειχθεί ότι είναι οικονομικότερα τόσο στην κατασκευή, όσο και στη διατήρηση από τα συμβατικά συστήματα και επιπλέον δεν παράγουν τοξική ιλύ (U.S EPA, 2000b).

Βιβλιογραφικές Αναφορές

Ελληνικές

- Αγγελάκης Α.Ν., Tchobanoglous G., 1995. *Υγρά Απόβλητα Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας και Ανάκτηση, Επαναχρησιμοποίηση και Διάθεση Εκρών*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Αγγελάκης Α.Ν., 1989. *Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Αργυράκη Α., 2007. *Σημειώσεις του μαθήματος Αναλυτική Γεωχημεία*, Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα.
- Γιαννουλόπουλος, Π., 2008. *Αναγνωριστική Υδρογεωλογική – Υδροχημική Έρευνα Ποιοτικής Επιβάρυνσης των Υπόγειων Νερών της Ευρύτερης Περιοχής της Λεκάνης του Ασωπού Ν. Βοιωτίας*, Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Διεύθυνση Υδρογεωλογίας, Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, Γ2834/Υ2062, Αθήνα. (http://asopossos.files.wordpress.com/2009/07/igme_asopos.pdf).
- Γρηγοροπούλου Ε., 2007. *Περιβαλλοντική Μηχανική Μέρος Ι: Υγρά και Στερεά Απόβλητα*, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα.
- ΕΓΥ, 2012. *Κείμενο Κατευθυντήριων Γραμμών για τη Διαχείριση Λυμάτων Μικρών Οικισμών*, Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής. (<http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=0yUWZWCWi3s%3D&tabid=251&language=el-GR>).
- ΕΕΕΚ, 1998. Οδηγία 98/83/ΕΚ της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EL:PDF>).
- ΕΕΧ, 2007. *Θέσεις για την Επικινδυνότητα Παρουσίας Cr(VI) στα Υπόγεια Νερά*, Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος, Υγείας και Ασφάλειας της Εργασίας. (<https://asopossos.files.wordpress.com/2007/12/enosiellinonximikon-chromiuminfo27112007.pdf>).
- ΕΛΟΤ, 2003. Ποιότητα νερού-Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη, EN ISO 15586:2003.
- Κάρτσωνας Ν., 2005. *Εναλλακτικοί Τρόποι Διαχείρισης Παραπροϊόντων Επεξεργασίας από Μικρές Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων*, Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων με Αποκεντρωμένα Συστήματα Επεξεργασίας, Καρδίτσα. (http://library.tee.gr/digital/m2093/m2093_kartsonas.pdf)

- Μαρκαντωνάτος Γ. Π., 1990. *Επεξεργασία και Διάθεση Υγρών Αποβλήτων, Αστικά Λύματα, Βιομηχανικά Απόβλητα, Ζωικά Απορρίμματα*, Β' Έκδοση, Αθήνα.
- Νταράκας Ε., 2014. *Διεργασίες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (Τεχνική Περιβάλλοντος)*, Τομέας Υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη. (<http://users.auth.gr/darakas/Wastewater.pdf>).
- Στάμου Α. Ι., 1995. *Βιολογικός Καθαρισμός Αστικών Αποβλήτων με Παρατεταμένο Αερισμό και Βιολογική Απομάκρυνση Θρεπτικών*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα.
- ΤΕΕ, 2009. Το Πρόβλημα του Ασωπού Ποταμού Προτάσεις Αντιμετώπισής του. (<http://library.tee.gr/digital/m2433/m2433.pdf>).
- ΦΕΚ, 1997. 1016/Β/17.11.1997, Υ.Α. 114218, Κατάρτιση Πλαισίου Προδιαγραφών και Γενικών Προγραμμάτων Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων.
- ΦΕΚ, 2003. 1866/Β/12.12.2003, Υ.Α. 50388/2704/Ε103, Τροποποίηση και Συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «Καθορισμός των Κατευθυντήριων και Οριακών Τιμών Ποιότητας των Νερών από Απορρίψεις Ορισμένων Επικίνδυνων Ουσιών που Υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α/15)».
- ΦΕΚ, 2007. 630/Β/2007, Υ.Α. 38295, Τροποποίηση της Υγειονομικής Διάταξης κοινής υπουργικής απόφασης Υ2/2600/2001 «Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης», σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998.
- ΦΕΚ, 2010. 749/Β/31.5.2010, Υ.Α. 20488, Καθορισμός Ποιοτικών Περιβαλλοντικών Προτύπων στον Ποταμό Ασωπό και Οριακών Τιμών Εκπομπών Υγρών Βιομηχανικών Αποβλήτων στη Λεκάνη Απορροής του Ασωπού.
- LIFE CHARM, 2014. *Αποτελέσματα Δειγματοληψιών Υπόγειου Νερού στη Λεκάνη Απορροής του Ασωπού Ποταμού*, Τεχνική Έκθεση, Χρώμιο στα υπόγεια νερά της λεκάνης απορροής του Ασωπού ποταμού: Τεχνολογίες και έργα αποκατάστασης, Τελική Έκδοση.

Ξενόγλωσσες

- APHA, 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Centennial Edition, Washington, DC.
- Aksu Z., Acikel U., Kabasakal E., Tezer S., 2002. Equilibrium Modelling of Individual and Simultaneous Biosorption of Chromium(VI) and Nickel(II) onto Dried Activated Sludge, *Water Research*, 36, 3063-3073.

- Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008. Batch and Column Studies of Biosorption of Heavy Metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, 99, 2766-2777.
- Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., 1999. A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals. *Water Research*, 33, 2469-2479.
- Barrera-Diaz C.E., Lugo-Lugo V., Bilyeu B., 2012. A Review of Chemical, Electrochemical and Biological Methods for Aqueous Cr(VI) Reduction, *Journal of Hazardous Materials*, 223-224, 1-12.
- Boni M.R., Sbaffoni S., 2009. The Potential of Compost-Based Biobarriers for Cr(VI) Removal from Contaminated Groundwater: Column test, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1087-1095.
- Brierley C.L., 1990. Bioremediation of Metal-Contaminated Surface and Groundwater, *Geomicrobiology Journal*, 8, 201-223.
- Dermatas D., Vatseris C., Panagiotakis I., Chrysochoou M., 2012. Potential Contribution of Geogenic Chromium in Groundwater Contamination of a Greek Heavily Industrialized Area, *Chemical Engineering Transactions*, AIDIC, 28, 217-222.
- Eccles H., 1999. Treatment of Metal-Contaminated Wastes: Why Select a Biological Process?, *TIBTECH*, 17, 462-465.
- Elangovan R., Philip L., Chandraraj K., 2008. Biosorption of Chromium Species by Aquatic Weeds: Kinetics and Mechanism Studies, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 100-112.
- Eco-Label, 2006. European Eco-Label User Manual for Soil Improvers.
- Fendorf S.E., 1995. Surface Reactions of Chromium in Soils and Waters, *Geoderma*, 67, 55-71.
- Fu F., Wang Q., 2011. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review, *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- Gaballah I., Kilbertus G., 1998. Recovery of Heavy Metal Ions through Decontamination of Synthetic Solutions and Industrial Effluents Using Modified Barks, *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 241-286.
- HACH LANGE, 2006. DR/2800 Spectrophotometer User Manual, Methods LCK 314-LCK 114.
- Hawley E.L., Jacobs J.A., 2005., *Chromium: Policy and Regulations*, In "Chromium(VI) Handbook of Cr(VI)", Guertin J., Jacobs J., Avakian C. Eds, CRC PRESS, pp 491-522.
- Hawley E.L., Deeb R.A., Kavanaugh M.C., Jacobs J.A., 2005. *Treatment Technologies for Chromium(VI)*, In "Chromium(VI) Handbook of Cr(VI)", Guertin J., Jacobs J., Avakian C. Eds, CRC PRESS, pp 275-310.

- Heide B.A., 1982. Principles and Developments of the Oxidation Ditch Process, Proceedings of the International Conference on Oxidation Ditch Technology, Amsterdam, 1-16.
- Khezami, L., Capart, R., 2005. Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies, *Journal of Hazardous Materials*, 123, 223-231.
- Kratochvil D., Volesky B., 1998. Advances in the Biosorption of Heavy Metals, *TIBTECH*, 16, 291-300.
- Laing G.D., Tack F.M.G., Verloo M.G., 2003. Performance of Selected Destruction Methods for the Determination of Heavy Metals in Reed Plants (*Phragmites australis*), *Analytica Chimica Acta*, 479, 191-198.
- Lenssen J.P.M., Menting F.B.J., van der Putten W.C, 1999. Effects of Sediment Type and Water Level on Biomass Production of Wetland Plant Species, *Aquatic Botany*, 64, 151-165.
- LIFE CHARM, 2012a. *Groundwater Quality and Anthropogenic Pollution in Asopos River Basin According to Existing Data*, Technical Report, Chromium in Asopos Groundwater System: Remediation Technologies and Measures (CHARM).
- LIFE CHARM, 2012b. *Cr(VI) and Cr(III) transport in the subsurface and of the methods to obtain the treatment parameters*, Technical Report, Chromium in Asopos Groundwater System: Remediation Technologies and Measures (CHARM).
- Loo S.-L., Leong K.-Y., Lim P.-E., 2012. Removal and Transformation of Hexavalent Chromium in Sequencing Batch Reactor, *Water SA*, 38, 9-14.
- Lundh M., Jönsson L., Dahlquist J., 2000. Experimental Studies of the Fluid Dynamics in the Separation Zone in Dissolved Air Flotation, *Water Research*, 34, 21-30.
- Madhavi V., Reddy A.V.B., Reddy K.G., Madhavi G., Prasad T.N.V.K.V., 2013. An Overview on Research Trends in Remediation of Chromium, *Research Journal of Recent Sciences*, 2, 71-83.
- Metcalf and Eddy, Inc. (1991) *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill, International Editions.
- Mohan D., Pittman C.U.Jr., 2006. Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for the Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 762-811.
- Motzer W.E., 2005. Chemistry, Geochemistry and Geology of Chromium and Chromium Compounds, In "Chromium(VI) Handbook", Guertin J., Jacobs J., Avakian C. Eds, CRC Press, pp 23-92.

- ΟΕΗΑ, 2011. Hexavalent Chromium (Cr VI), Public Health Goals for Chemicals in Drinking Water, Final Technical Support Document (<http://oehha.ca.gov/water/phg/pdf/Cr6PHG072911.pdf>).
- Omorieg M.O., Babalola J.O., Unuabonah E.I., Song W., Gong J.R., 2012. Efficient Chromium Abstraction from Aqueous Solution Using a Low-Cost Biosorbent: *Nauclea diderrichii* Seed Biomass Waste, *Journal of Saudi Chemical Society*, Article in Press. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2012.09.017>).
- Oze C., Fendorf S., Bird D.K., Rodert G., 2004. Chromium Geochemistry of Serpentinite Soils, *International Geology Review*, 46, 97-126.
- Oze C., Bird D.K., Fendorf S., 2007, Genesis of Hexavalent Chromium from Natural Sources in Soil and Groundwater, *PNAS*, 104, 6544-6549.
- Park D., Yun Y.-S., Park J.M., 2004. Reduction of Hexavalent Chromium with the Brown Seaweed *Ecklonia* Biomass, *Environmental Science and Technology*, 38, 4860-4864.
- Park D., Yun Y.-S., Park J.M., 2005. Studies on Hexavalent Chromium Biosorption by Chemically-Treated Biomass of *Ecklonia* sp., *Chemosphere*, 60, 1356-1364.
- Park D., Park J.M., Yun Y.-S., 2006. Mechanisms of the removal of hexavalent chromium by biomaterials or biomaterial-based activated carbons, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1254-1257, Letter to the Editor.
- Park D., Lim S.-R., Yun Y.-S., Park J.M., 2007. Reliable Evidences that the Removal Mechanism of Hexavalent Chromium by Natural Biomaterials is Adsorption-Coupled Reduction, *Chemosphere*, 70, 298-305.
- Popuri S.R., Jammala A., Reddy, K.V.N.S., Abburi K., 2007. Biosorption of Hexavalent Chromium Using Tamarind (*Tamarindus indica*) Fruit Shell-A Comparative Study, *Electronic Journal of Biotechnology*, 10, 358-367.
- Rai D., Zachara J.M., Swab A.P., Schmidt R.L., Girvin D.C., Rogers J.E., 1984. Chemical Attenuation Values, Coefficients, and Constants in Leachate Migration, Volume 1: A Critical Review, Final Report, Electric Power Research Institute (EPRI), EA-3356, Palo Alto, CA.
- Rai D., Zachara J.M., Eary L.E., Girvin D.C., Moore D.A., Resch C.T., Sass B.M., Schmidt R.L., 1986. Geochemical Behaviour of Chromium Species, Interim Report Electric Power Research Institute (EPRI), EA-4544, Palo Alto, CA.
- Rai D., Sass B.M., Moore D.A., 1987. Cr(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Cr(III) Hydroxide, *Inorganic Chemistry*, 26, 345-349.

- Rai D., Zachara J.M., Eary L.E., Ainsworth C.C., Amonette J.E., Cowan C.E., Szelmezcza R.W., Resch C.T., Schmidt R.L., Girvin D.C., Smith S.C., 1988. Chromium Reactions in Geologic Materials. Electric Power Research Institute (EPRI), EA-5741, Palo Alto, CA.
- Rai D., Eary L.E., Zachara J.M., 1989. Environmental Chemistry of Chromium, *The Science of the Total Environment*, 86, 15-23.
- Rawajfih Z., Nsour N., 2008. Thermodynamic Analysis of Sorption Isotherms of Chromium(VI) Anionic Species on Reed Biomass, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 10, 846-851.
- Richard F.C., Bourg A.C.M., 1991. Aqueous geochemistry of chromium: A Review, *Water Research*, 25, 807-816.
- Saha R., Nandi R., Saha B., 2011. Sources and Toxicity of Hexavalent Chromium. *Journal of Coordination Chemistry*, 64, 1782-1806.
- Saltzman B., 1952. Microdetermination of Chromium with Diphenylcarbazide by Permanganate Oxidation, *Analytical Chemistry*, 24, 1016-1020.
- Sass B.M., Rai D., 1987. Solubility of Amorphous Chromium(III)-Iron(III) Hydroxide Solid Solutions, *Inorganic Chemistry*, 26, 2228-2232.
- Shanker A.K., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam, 2005. Chromium Toxicity in Plants, *Environment International*, 31, 739-753.
- Sharma D.C., Forster C.F., 1994a. A Preliminary Examination into the Adsorption of Hexavalent Chromium Using Low-Cost Adsorbents, *Bioresource Technology*, 47, 257-264.
- Sharma D. C., Forster C.F., 1994b. The Treatment of Chromium Wastewaters Using the Sorptive Potential of Leaf Mould, *Bioresource Technology*, 49, 31-40.
- Sillerova H., Komarek M., 2013. New Low Cost Sorbents for Cr(VI)-Batch and Column Experiments, *E3S Web of Conferences*, 1, 25006.
- 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.
- Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Mamais D., Karivali M., Lekkas T.D., 2003. Chromium Species Behavior in the Activated Sludge Process, *Chemosphere*, 52, 1059-1067.
- Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Mamais D., Lekkas T.D., 2004. Investigation of Cr(VI) Reduction in Continuous-Flow Activated Sludge Systems, *Chemosphere*, 57, 1069-1077.
- SDWF, 2014a. *Ultrafiltration, Nanofiltration and Reverse Osmosis*, Fact Sheet. (http://www.safewater.org/images/Ultrafiltration_Nano_ReverseOsm.pdf).

- SDWF, 2014b, *Conventional Water Treatment: Coagulation and Filtration*, Fact Sheet. (http://www.safewater.org/images/Ultrafiltration_Nano_ReverseOsm.pdf).
- U.S. EPA, 1992. Chromium, Hexavalent (Colorimetric), Method 7196A.
- U.S. EPA, 1996. Alkaline Digestion for the Hexavalent Chromium, Method 3060A.
- U.S. EPA, 1998. Toxicological Review of Hexavalent Chromium (CAS No. 18540-29-9), Washington, DC.
- U.S. EPA, 2000a. *In situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium*, Technical Resource Guide, EPA/625/R-00/005, Office of Research and Development.
- U.S. EPA, 2000b. *Free Water Surface Wetlands*, Wastewater Technology Fact Sheet, EPA 832-F-00-024, Office of Water.
- U.S. EPA, 2000c. *Wetlands: Subsurface Flow*, Wastewater Technology Fact Sheet, EPA 832-F-00-023, Office of Water.
- U.S. EPA, 2004. Soil and waste pH, Method 9045D, Revision 4.
- U.S. EPA, 2010. *Chromium-6 in Drinking Water*, EPA 815-F-10-005, Office of Water.
- Vargas C., Brandao P.F.B., Agreda J., Castillo E., 2012. Bioadsorption Using Compost: An Alternative for Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solutions, *BioResources*, 7, 2711-2727.
- Vinodhini V., Anabarasu V., Nilanjana D., 2010. Screening of Natural Waste Products for the Removal of Cr(VI) Ions from Industrial Effluents, *Indian Journal of Natural Products and Resources*, 1, 174-180.
- Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M., 2008. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters by Chemically Modified Plant Wastes as Adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99, 3935-3948.
- WHO, 2003. *Chromium in Drinking-Water*, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, WHO/SDE/WSH/03.04/4.
- Wu J., Zhang H., He P.-J., Yao Q., Shao L.-M., 2010. Cr(VI) Removal from Aqueous Solution by Dried Activated Sludge Biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 176, 697-703.

Δικτυακοί Τόποι

Νέα Φερτίλ Α.Ε., <http://www.fertil.gr/>

ALS Environmental (formerly Columbia Analytical Services, INC.), http://www.caslab.com/Mixed_Liquor_Meaning/

«Εργαστηριακή Μελέτη Επεξεργασίας Ρυπασμένου με Εξασθενές Χρώμιο Νερού»

Spectrum Laboratories, <http://eu.spectrumlabs.com/filtration/PoreSize.html>

Cole-Parmer,

http://www.coleparmer.com/Product/Millipore_Amicon_Stirred_Cell_Model_8050_50_mL_for_44_5_mm_Filters_1_Pk/EW-29968-14

Παράρτημα Α. Καμπύλες Βαθμονόμησης

A.1. Κατασκευή Καμπυλών Βαθμονόμησης COD

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του COD ενός δείγματος απαιτείται η κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης της μορφής:

$$\text{COD (mg/L)} = a \times \text{Abs} + b$$

όπου,

Abs η απορρόφηση του εκάστοτε δείγματος.

Η καμπύλη βαθμονόμησης κατασκευάζεται με χρήση προτύπων διαλυμάτων όξινου φθαλικού καλίου (KHP) συγκέντρωσης 15, 20, 40, 50, 60, 80, 100, 150 mg/L για την περιοχή χαμηλού εύρους και 150, 200, 400, 600, 800, 1000 mg/L για την περιοχή υψηλού εύρους, σε όρους COD. Ως τιμή απορρόφησης λαμβάνεται ο μέσος όρος απορροφήσεων που προέκυψαν από τρεις μετρήσεις για κάθε συγκέντρωση. Οι τιμές που μετρήθηκαν για την περιοχή χαμηλού εύρους δίνονται στον Πίνακα A.1, ενώ οι τιμές της περιοχής υψηλού εύρους δίνονται στον Πίνακα A.2.

Κατά τη βαθμονόμηση, για την περιοχή χαμηλού εύρους κατασκευάζεται η καμπύλη συγκεντρώσεων COD των αντίστοιχων για την καμπύλη προτύπων προς τη διαφορά των απορροφήσεων των χωνεμένων προτύπων διαλυμάτων από την απορρόφηση του μη χωνεμένου τυφλού. Για την περιοχή υψηλού εύρους μέτρησης κατασκευάζεται η καμπύλη συγκεντρώσεων COD του κάθε προτύπου προς τις τιμές απορρόφησης. Οι καμπύλες βαθμονόμησης για την περιοχή χαμηλού εύρους και υψηλού εύρους τιμών παρουσιάζονται στα Διαγράμματα A.1 και A.2 αντίστοιχα.

Με βάση την πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζεται η συγκέντρωση του δείγματος σε mg/L COD με τη βοήθεια του ακόλουθου τύπου:

$$\text{COD (mg/L)} = (a \times \text{Abs} + b) \times \text{αραίωση}$$

όπου,

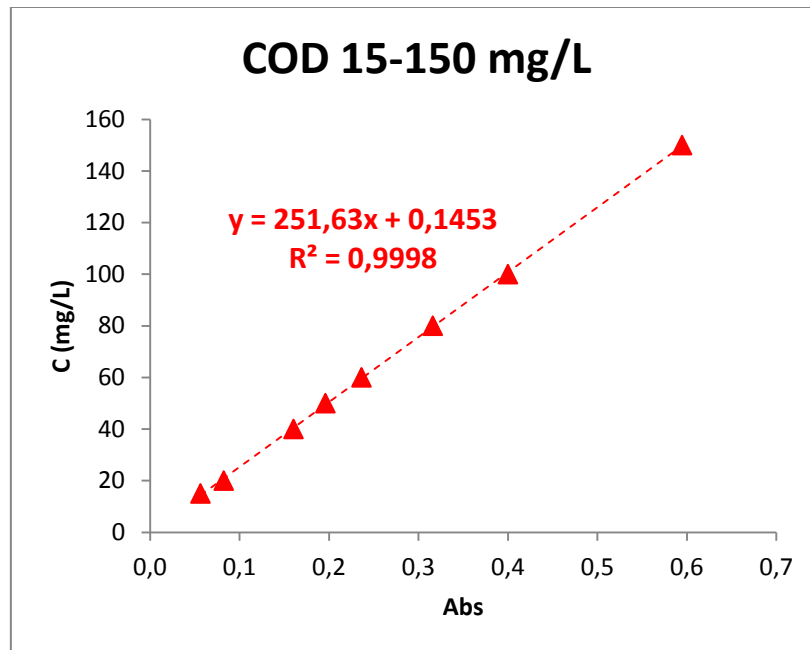
Abs η απορρόφηση του εκάστοτε δείγματος.

Έτσι, γνωρίζοντας τις απορροφήσεις των δειγμάτων εξάγεται η συγκέντρωση COD (mg/L).

Πίνακας Α.1.1 Τιμές απορρόφησης πρότυπων διαλυμάτων COD για την περιοχή χαμηλού εύρους.

15-150 mg/L						
C (mg/L)	Abs (1)	Abs (2)	Abs (3)	Abs (Μέσος όρος)	Abs(τυφλού) - Abs(δείγματος)	C' (mg/L)
0	0,772			0,772	0,000	
15	0,716	0,715	0,716	0,716	0,056	14
20	0,690	0,686	0,693	0,690	0,082	21
40	0,614	0,609	0,612	0,612	0,160	40
50	0,581	0,572	0,575	0,576	0,196	49
60	0,531	0,539	0,537	0,536	0,236	60
80	0,457	0,459	0,452	0,456	0,316	80
100	0,375	0,368	0,373	0,372	0,400	101
150	0,175	0,178	0,179	0,177	0,595	150

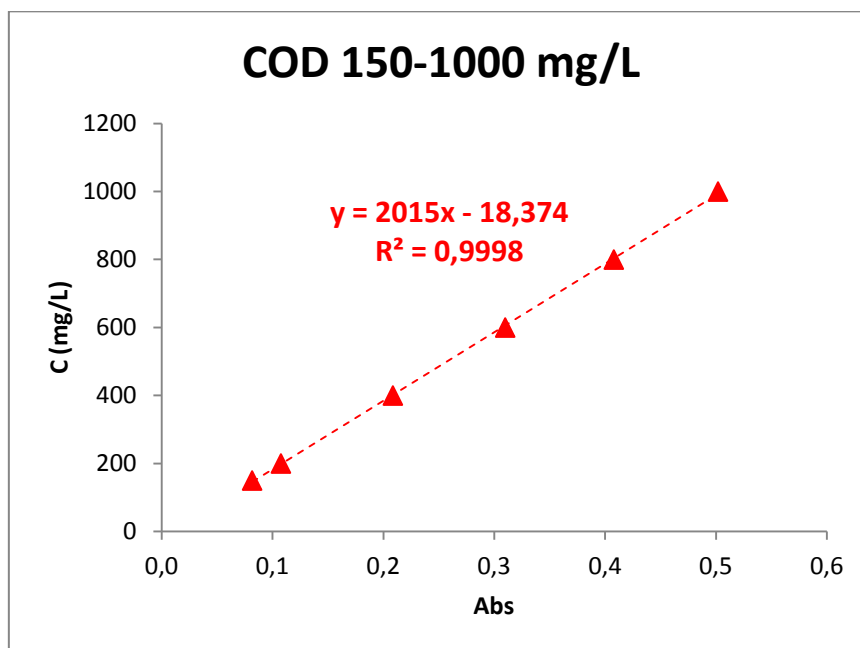
Διάγραμμα Α.1.1 Καμπύλη βαθμονόμησης COD για την περιοχή χαμηλού εύρους.



Πίνακας Α.1.2 Τιμές απορρόφησης πρότυπων διαλυμάτων COD για την περιοχή υψηλού εύρους.

150-1000 mg/L					
C (mg/L)	Abs (1)	Abs (2)	Abs (3)	Abs (Μέσος όρος)	C' (mg/L)
150	0,081	0,082	0,082	0,082	146
200	0,107	0,106	0,110	0,108	199
400	0,209	0,208	0,209	0,209	402
600	0,310	0,310	0,310	0,310	606
800	0,407	0,407	0,410	0,408	804
1000	0,501	0,503	0,502	0,502	993

Διάγραμμα Α.1.2 Καμπύλη βαθμονόμησης COD για την περιοχή υψηλού εύρους.



A.2. Κατασκευή Καμπυλών Βαθμονόμησης Cr(VI) για τη Μέτρηση Cr(VI) στην Υδατική Φάση

Για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης, αρχικά προετοιμάζονται τα πρότυπα διαλύματα με διαδοχικές αραιώσεις από τα διαλύματα κοντρόλ Α ή κοντρόλ Β. Το κοντρόλ Α αποτελεί το μητρικό διάλυμα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) συγκέντρωσης 50 mg/L, ενώ το κοντρόλ Β αποτελεί το πρότυπο διάλυμα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) συγκέντρωσης 5 mg/L. Από τη διαδικασία αυτή προκύπτουν 4-5 διαλύματα από το διάλυμα Α, με συγκέντρωση 0,5-5 mg/L Cr(VI) για δείγματα με υψηλή συγκέντρωση Cr(VI). Από το διάλυμα Β προκύπτουν επίσης 4-5 διαλύματα με συγκέντρωση από 0-0,4 mg/L Cr(VI) για δείγματα χαμηλής συγκέντρωσης Cr(VI), όπως συνήθως συμβαίνει σε φυσικά υπόγεια ή επιφανειακά νερά. Και για τις δύο κλίμακες ακολουθείται η ίδια διαδικασία για την παρασκευή των διαλυμάτων προς ανάλυση (βλ. 4.2.1.5) με τη διαφορά ότι αντί για δείγμα χρησιμοποιούνται τα πρότυπα διαλύματα.

Λαμβάνοντας τις τιμές απορρόφησης φασματοφωτομετρικά και τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις χρωμίου, κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της καμπύλης βαθμονόμησης προβάλλοντας στον άξονα των τετμημένων τις συγκεντρώσεις χρωμίου και στον άξονα των τεταγμένων τις διορθωμένες τιμές της απορρόφησης. Η καμπύλη βαθμονόμησης είναι της μορφής:

$$Cr(VI) (\mu g/L \text{ ή } mg/L) = a \times Abs$$

όπου,

Abs η απορρόφηση του εκάστοτε δείγματος και

Cr(VI) η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου σε $\mu g/L$ με τη χρήση της καμπύλης χαμηλών συγκεντρώσεων και σε mg/L με τη χρήση της καμπύλης υψηλών συγκεντρώσεων.

Έχοντας τη μέτρηση του βαθμού απορρόφησης από ένα δείγμα και την καμπύλη βαθμονόμησης από τις μετρήσεις των πρότυπων δειγμάτων, μπορεί με απλή αντικατάσταση στην κλίση της ευθείας να προκύψει η συγκέντρωση του Cr(VI) πολλαπλασιάζοντας και με το συντελεστή της αραιώσεως.

Τα δείγματα που εμφανίζουν συγκεντρώσεις πέρα από την καμπύλη βαθμονόμησης, πρέπει να αραιώνονται με απιονισμένο νερό και τα υπολογιζόμενα αποτελέσματα να προσαρμόζονται αναλόγως. Στη διάρκεια της μέτρησης αγνώστων δειγμάτων, μετά από κάθε παρτίδα 10 δειγμάτων χρησιμοποιείται ένα πρότυπο δείγμα, στη μέση περίπου της κλίμακας μέτρησης, για να ελεγχθεί η σταθερότητα του οργάνου.

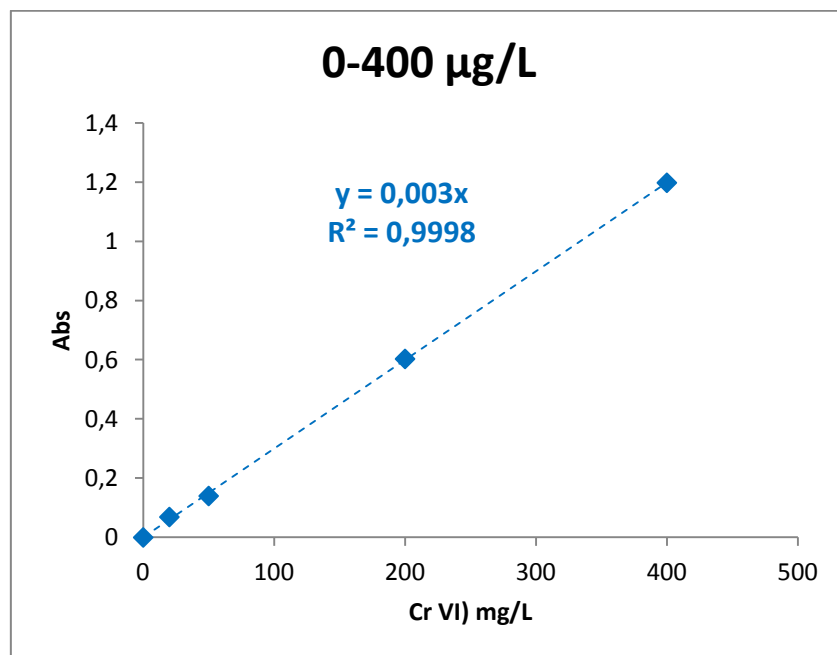
«Εργαστηριακή Μελέτη Επεξεργασίας Ρυπασμένου με Εξασθενές Χρώμιο Νερού»

Οι καμπύλες βαθμονόμησης τόσο για τις χαμηλές όσο και για τις υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) παρουσιάζονται στα Διαγράμματα Α.3 και Α.4 αντίστοιχα. Οι τιμές απορρόφησης των διαλυμάτων χαμηλής συγκέντρωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα Α.3, ενώ οι τιμές απορρόφησης των διαλυμάτων χαμηλής συγκέντρωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα Α.4.

Πίνακας Α.2.1 Τιμές απορρόφησης πρότυπων διαλυμάτων Cr(VI) για χαμηλές συγκεντρώσεις.

0-400 µg/L	
Cr(VI) (µg/L)	Abs
0	0
20	0,069
50	0,140
200	0,603
400	1,198

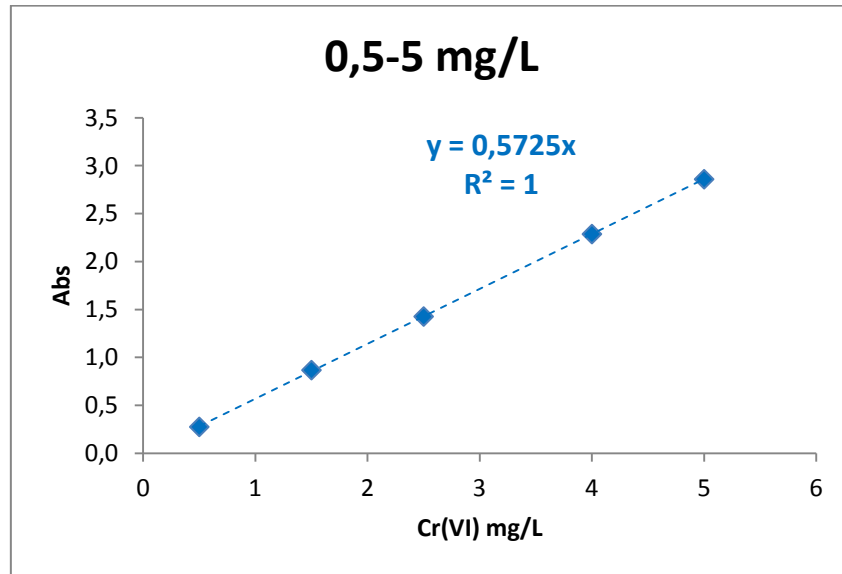
Διάγραμμα Α.2.1 Καμπύλη βαθμονόμησης Cr(VI) για χαμηλές συγκεντρώσεις.



Πίνακας Α.2.2 Τιμές απορρόφησης πρότυπων διαλυμάτων Cr(VI) για υψηλές συγκεντρώσεις.

0,5-5 mg/L	
Cr(VI) (mg/L)	Abs
0,5	0,286
1,5	0,902
2,5	1,469
4	2,205
5	2,783

Διάγραμμα Α.2.2 Καμπύλη βαθμονόμησης Cr(VI) για υψηλές συγκεντρώσεις.



Παράρτημα Β. Αποτελέσματα Αναλύσεων

Πίνακας Β.1 Αποτελέσματα XRF αρχικών στερεών υλικών.

Στοιχείο	Καλαμιά	Κομπόστ	Ιλύς
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Na	3086,5	6562,4	13647,9
Mg	1263,0	9492,0	12156,0
Al	< 7,9	4612,5	22717,1
Si	40943,0	19236,0	51940,0
P	506,9	5215,4	23359,2
S	1390,0	4782,0	7736,0
Cl	2148,5	921,4	713,9
K	2863,6	8704,5	6695,1
Ca	4674,3	73892,9	97750,0
Ti	< 5,0	378,0	2482,5
V	3,4	20,1	39,2
Cr	40,0	102,5	371,5
Mn	58,1	303,4	439,2
Fe	311,3	7315,0	22323,0
Co	2,2	41,3	78,7
Ni	4,8	53,8	156,5
Cu	4,3	32,3	1155,4
Zn	16,4	889,9	2065,6
Ga	0,5	< 0,7	< 1,5
Ge	< 0,2	< 0,5	< 0,9
As	0,3	< 0,6	< 2,8
Se	< 0,2	< 0,3	< 2,8
Br	15,0	63,8	96,0
Rb	< 2,78	14,5	16,7
Sr	28,9	191,7	287,4
Y	< 7,0	< 7,0	11,2
Zr	1942,1	3212,4	4604,0
Nb	< 1,8	< 3,0	< 4,5
Mo	< 9,3	< 13,0	< 16,0
Ag	2,8	< 1,9	14,5
Cd	< 2,4	< 2,7	5,4
In	1,3	< 1,3	1,9
Sn	< 3,2	< 4,1	< 4,3
Sb	6,6	< 3,8	< 4,4
Te	9,9	< 6,2	< 6,9
I	23,8	16,2	62,5
Cs	23,7	< 16	46,9
Ba	69,4	151,8	576,7
La	59,5	38,0	111,5
Ce	114,0	60,5	169,5
Hf	3,7	< 2,9	< 14
Ta	< 2,1	28,3	43,8
W	1,0	4,7	< 8,7

«Εργαστηριακή Μελέτη Επεξεργασίας Ρυπασμένου με Εξασθενές Χρώμιο Νερού»

Hg	< 0,4	< 0,8	1,2
Tl	< 0,4	< 0,7	1,0
Pb	5,9	10,1	190,9
Bi	< 0,4	0,8	2,9
Th	< 0,4	2,3	1,1
U	1,1	< 1,3	2,4

Πίνακας Β.2 Αποτελέσματα XRF στερεών δειγμάτων μετά τη λήξη των τελικών πειραματικών διατάξεων.

Στοιχείο	K _λ	K	C	I
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Na	1.825,2	1.909,2	5.434,7	13.639,2
Mg	313,0	863,8	7.971,0	12.396,0
Al	< 7,4	< 6,9	3.572,2	22.459,4
Si	43.141,8	32.361,8	14.368,7	52.879,6
P	229,0	289,3	4.936,0	21.717,5
S	580,8	884,8	4.376,0	5.833,9
Cl	317,7	1.011,5	475,8	587,4
K	677,1	1.311,6	7.017,9	5.792,2
Ca	2.548,3	3.256,0	67.010,7	100.690,5
Ti	< 5	8,0	261,9	2.364,0
V	5,2	3,6	16,0	19,7
Cr	52,0	51,2	111,3	390,5
Mn	34,8	37,1	256,1	428,1
Fe	319,8	339,2	5.644,8	20.500,7
Co	2,1	1,3	38,5	83,4
Ni	4,7	5,1	36,4	146,8
Cu	3,5	3,5	35,7	1.129,2
Zn	13,4	18,3	869,5	1.977,3
Ga	< 0,3	0,3	< 0,7	< 1,5
Ge	< 0,2	< 0,2	< 0,5	< 0,9
As	< 0,3	< 0,2	< 0,5	< 2,6
Se	< 0,2	< 0,2	< 0,3	2,9
Br	7,2	10,0	64,2	89,1
Rb	< 2,8	< 2,8	11,3	15,9
Sr	14,4	20,6	186,9	277,7
Y	< 7,0	< 7,0	< 7,0	9,1
Zr	1.898,2	1.865,1	2.996,3	4.351,2
Nb	< 1,9	< 1,8	< 2,8	< 4,3
Mo	< 8,9	< 9,1	< 13,0	< 17,0
Ag	2,6	2,4	2,5	16,3
Cd	2,7	2,7	2,8	4,3
In	3,4	1,9	2,3	1,6
Sn	< 3,1	< 3,3	< 4,0	< 5,0
Sb	10,5	3,6	3,7	7,3

«Εργαστηριακή Μελέτη Επεξεργασίας Ρυπασμένου με Εξασθενές Χρώμιο Νερού»

Te	20,0	6,9	< 5,6	7,1
I	29,7	14,1	16,6	56,0
Cs	42,7	24,0	22,9	32,5
Ba	91,6	49,5	115,5	530,7
La	120,0	62,3	75,5	< 51,0
Ce	135,7	90,7	57,0	< 82,0
Hf	4,0	3,7	< 2,8	< 15,0
Ta	< 1,8	< 1,8	23,3	48,3
W	0,9	< 0,9	4,4	28,6
Hg	< 0,3	< 0,3	< 0,8	2,2
Tl	< 0,4	< 0,3	0,9	< 1,0
Pb	5,7	4,6	9,3	190,2
Bi	< 0,3	< 0,3	< 0,7	3,2
Th	< 0,4	< 0,3	2,2	1,5
U	< 0,5	0,6	< 1,2	2,6

Πίνακας Β.3 Τιμές Cr(VI) και τυπική απόκλιση των τιμών για το σύνολο των δειγμάτων κατά την εκτέλεση των δοκιμαστικών πειραμάτων.

Δείγμα Κ_λ		
t (h)	Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Τυπική απόκλιση (mg/L)
0	3	0
0,08	2,052	0,078
1	1,818	0,078
2	1,278	0,016
3	1,108	0,158
4	0,675	0,002
5	0,462	0,068
6	0,285	0,031
7	0,203	0,019
8	0,092	0,012
Δείγμα Κ		
t (h)	Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Τυπική απόκλιση (mg/L)
0	3	0
0,08	2,672	0,148
1	2,357	0,127
3	1,942	0,059
5	1,512	0,130
7	1,083	0,052
24	0,030	0,000
Δείγμα C		
t (h)	Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Τυπική απόκλιση (mg/L)
0	3	0
0,08	2,532	0,134
1,0	2,452	0,040
25,0	1,448	0,101
49,5	0,580	0,028
74,0	0,030	0
Δείγμα Ι		
t (h)	Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Τυπική απόκλιση (mg/L)
0	3	0
0,08	2,588	0,035
1	2,480	0,033
25	2,185	0,016
49,5	1,290	0,019
74	0,762	0,059
98	0,423	0,108
168,5	0,030	0

Πίνακας Β.4 Τιμές Cr(VI) και τυπική απόκλιση των τιμών για το σύνολο των δειγμάτων κατά την εκτέλεση των τελικών πειραμάτων.

Δείγμα Κ_λ		
t (h)	Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Τυπική απόκλιση (mg/L)
0	3	0
0,08	1,777	0,318
2	0,881	0,203
4	0,497	0,084
6	0,393	0,015
Δείγμα Κ		
t (h)	Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Τυπική απόκλιση (mg/L)
0	3	0
0,08	2,693	0,098
2	2,051	0,296
4	1,572	0,107
6	1,230	0,042
8	0,876	0,123
Δείγμα C		
t (h)	Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Τυπική απόκλιση (mg/L)
0	3	0
0,08	2,381	0,228
2	1,968	0,071
4	1,120	0,035
6	0,729	0,011
8	0,484	0,051
24	0,030	0
Δείγμα Ι		
t (h)	Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Τυπική απόκλιση (mg/L)
0	3	0
0,08	2,768	0,105
2	2,316	0,132
25	1,281	0,071
49	0,596	0,018
73,5	0,358	0,065

Πίνακας Β.5 Τιμές pH και τυπική απόκλιση των τιμών για το σύνολο των δειγμάτων κατά την εκτέλεση των τελικών πειραμάτων.

Δείγμα Κ_λ		
t (h)	pH	Τυπική απόκλιση
0,08	6,10	0,02
2	5,99	0,01
4	5,97	0,01
6	5,94	0,03
Δείγμα Κ		
t (h)	pH	Τυπική απόκλιση
0,08	6,67	0,10
2	6,58	0,04
4	6,55	0,06
6	6,52	0,12
8	6,54	0,03
Δείγμα C		
t (h)	pH	Τυπική απόκλιση
0,08	7,12	0,10
2	7,26	0,01
4	7,26	0,01
6	7,29	0,01
8	7,34	0,01
24	7,46	0,01
Δείγμα Ι		
t (h)	pH	Τυπική απόκλιση
0,08	6,36	0,08
2	6,37	0,05
25	6,67	0,05
49	6,86	0,02
73,5	6,92	0,03

Πίνακας Β.6 Τιμές Eh και τυπική απόκλιση των τιμών για το σύνολο των δειγμάτων κατά την εκτέλεση των τελικών πειραμάτων.

t (h)	Eh (mV)	Τυπική απόκλιση (mV)
0,08	182	4,16
2	195	0,58
4	192	1,00
6	190	1,53
Δείγμα Κ		
t (h)	Eh (mV)	Τυπική απόκλιση (mV)
0,08	181	7,37
2	185	6,66
4	173	15,95
6	156	18,88
8	131	19,43
Δείγμα C		
t (h)	Eh (mV)	Τυπική απόκλιση (mV)
0,08	135	4,93
2	126	2,31
4	125	1,53
6	111	6,08
8	116	2,52
24	104	1,15
Δείγμα Ι		
t (h)	Eh (mV)	Τυπική απόκλιση (mV)
0,08	219	0,58
2	229	8,08
25	206	5,03
49	186	2,52
73,5	177	3,21

Πίνακας Β.7 Τιμές DO και τυπική απόκλιση των τιμών για το σύνολο των δειγμάτων κατά την εκτέλεση των τελικών πειραμάτων.

Δείγμα Κ_λ		
t (h)	DO (mg/L)	Τυπική απόκλιση (mg/L)
0,08	8,43	0,02
2	8,34	0,02
4	8,25	0,02
6	7,84	0,02
Δείγμα Κ		
t (h)	DO (mg/L)	Τυπική απόκλιση (mg/L)
0,08	6,49	0,38
2	5,59	1,05
4	5,32	1,39
6	5,38	1,22
8	6,31	0,59
Δείγμα C		
t (h)	DO (mg/L)	Τυπική απόκλιση (mg/L)
0,08	3,52	0,19
2	4,17	0,18
4	4,27	0,08
6	3,99	0,14
8	4,11	0,29
24	4,03	0,16
Δείγμα Ι		
t (h)	DO (mg/L)	Τυπική απόκλιση (mg/L)
0,08	6,44	0,08
2	6,45	0,10
25	6,34	0,12
49	6,38	0,12
73,5	6,70	0,10

Πίνακας Β.8 Τιμές διαλυτού COD της υδατικής φάσης για το σύνολο των δειγμάτων κατά την εκτέλεση των τελικών πειραμάτων.

Δείγμα Κ_λ	
t (h)	COD (mg/L)
0,08	1756
2	2712
4	2951
6	3455
Δείγμα Κ	
t (h)	COD (mg/L)
0,08	263
2	550
4	847
6	988
8	1305
Δείγμα C	
t (h)	COD (mg/L)
0,08	155
2	356
4	425
6	425
8	433
24	437
Δείγμα Ι	
t (h)	COD (mg/L)
0,08	72
2	220
25	331
49	417
73,5	356