

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Δ.Π.Μ.Σ. «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

Μεταπτυχιακή Εργασία

*«Αναχαίτιση βιολογικής επεξεργασίας
υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση
εξασθενούς χρωμίου σε
ανοξικές – αναερόβιες συνθήκες»*

ΕΠΙΣΤΗΜΗ
ΚΑΙ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ

ΠΟΡΩΝ

Κυριακή Κούτουλα

Επιβλέπων καθηγητής: Δανιήλ Μαμάης

Αθήνα, Οκτώβριος 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων»

Μεταπτυχιακή εργασία: **«Αναχαίτιση βιολογικής επεξεργασίας υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου σε ανοξικές – αναερόβιες συνθήκες»**

Κυριακή Κούτουλα

Επιβλέπων καθηγητής: Δανιήλ Μαμάης

Το περιεχόμενο της ανά χείρας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί προϊόν της δικής μου πνευματικής προσπάθειας. Η ενσωμάτωση σε αυτήν υλικού τρίτων, δημοσιευμένου ή μη, γίνεται με δόκιμη αναφορά στις πηγές, που δεν επιτρέπει ασάφειες ή παρερμηνείες.

Κυριακή Κούτουλα

Αθήνα, Οκτώβριος 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μετά από 2 γεμάτα χρόνια στο συγκεκριμένο μεταπτυχιακό, ήρθε η στιγμή να κλείσει ένα μεγάλο κομμάτι των σπουδών μου με αυτό εδώ το κείμενο. Τις ευχαριστίες. Οι 10 μήνες που διήρκησαν συνολικά τα πειράματα αποτέλεσαν για μένα ένα συναρπαστικό ταξίδι στο χώρο της έρευνας και της αναζήτησης, κάτι που αγαπώ πολύ. Το εργαστήριο έγινε πλέον κομμάτι της καθημερινότητας μου, το καταφύγιο μου όπως θα ήθελα να το χαρακτηρίσω, στη πιο δύσκολη φάση της ζωής μου. Τη πρώτη μου διπλωματική εργασία την είχα παρομοιάσει με μια νέα «Ιθάκη» που μου χάρισε γνώσεις και εμπειρίες. Νομίζω ότι η παρούσα την ξεπέρασε για πολλούς λόγους και γι' αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω ορισμένα πρόσωπα που συνέβαλαν ο καθένας ξεχωριστά στην υλοποίηση και ολοκλήρωση της εργασίας μου.

Πρώτο και σημαντικότερο ευχαριστώ στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Δανιήλ Μαμάη, εμπνευστή και συντονιστή της αρχικής ιδέας του θέματος. Τον ευχαριστώ θερμά αρχικά που με εμπιστεύτηκε και που μου έδωσε την ευκαιρία να συνεργαστώ μαζί του καθώς επίσης και για την καθοδήγηση και πολύτιμη βοήθειά του τα 2 αυτά χρόνια, από την πρώτη μέρα στο μάθημα των Αστικών μέχρι και τη τελευταία, στη διπλωματική.

Τον κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, για τις εύστοχες παρατηρήσεις του και τη συμμετοχή του καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων.

Ιδιαίτερη μνεία θα ήθελα να κάνω στον Νίκο Κουρή και τον «μαγικό αριθμό» -2274-. Πέρα από τη συμβολή του στις μετρήσεις του ολικού χρωμίου, ήταν εκεί όποτε τον χρειάστηκα, πρόθυμος να με βοηθήσει και να συμβάλει στην εξέλιξη της εργασίας μου.

Την συνονόματη μου, Κορίνα Αντωνίου, πάντα διαθέσιμη και με την πειραματική της εμπειρία συνέβαλε ουσιαστικά στην ολοκλήρωση των πειραμάτων.

Last but not least, τους 2 ανθρώπους που συνεργάστηκα περισσότερο σε καθημερινή βάση μαζί τους,

Την Ελένη Πανούση, για τη συμβολή, την εμπύχωση και τη βοήθειά της στην ολοκλήρωση των πειραμάτων και την κριτική ανάγνωση των κεφαλαίων μου.

Τη Βάσια Μαστραντώνη, για την άποψη συνεργασία μας και επικοινωνία καθ' όλη τη διάρκεια για να έρθει εις πέρας και με το καλύτερο τρόπο η κοινή μας αποστολή.

Το ουσιαστικότερο ευχαριστώ στους γονείς μου, Γιώργο και Σοφία, για όλα όσα μου έχουν προσφέρει και κάνει για μένα. Αυτό, νομίζω, είναι αρκετό από μόνο του...

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών με τίτλο «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Τα πειράματα διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, στον Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος (ΥΠΠΕΡ) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής χρησιμοποιήθηκαν κοινά εργαστηριακά όργανα, αντιδραστήρια, συσκευές μέτρησης, αναλώσιμα μετρήσεων και πειραματικών αναλύσεων καθώς και διατάξεις



φασματοφωτομετρικής ορατού φωτός και φασματοσκοπικής ανάλυσης τύπου HACH DR 2000 και Perkin Elmer 3110, αντίστοιχα.

Η ιδέα στην οποία βασίστηκε η εργασία αυτή, ήταν σε πρώτη φάση η μελέτη της αναχαίτισης που εμφανίζεται λόγω του εξασθενούς χρωμίου κατά τη βιολογική επεξεργασία υπόγειων υδάτων και η διερεύνηση της τιμής της συγκέντρωσης μέχρι την οποία μπορεί να επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση και αναγωγή του σε τρισθενές, υπό αναερόβιες – ανοξικές συνθήκες. Η προσέγγιση αυτή επιτεύχθηκε με τη συμβατική σχεδίαση αντιδραστήρων διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας.

Ο επόμενος στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής, ήταν να μελετηθεί και να ποσοτικοποιηθεί ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών των παραπάνω συστημάτων. Για το λόγο αυτό, διεξήχθησαν πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας – εντατικής παρακολούθησης ανά περίοδο λειτουργίας της πρώτης φάσης των πειραμάτων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

☞ Εισαγωγή – Κίνητρο

Το χρώμιο, σκληρό μέταλλο, βρίσκεται σε διάφορες μορφές με πιο συνήθεις το τρισθενές και το εξασθενές. Το εξασθενές, η πιο τοξική και ισχυρά οξειδωτική μορφή του χρωμίου και αυτό για το οποίο γίνεται αναφορά στην συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, προέρχεται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και διάφορες βιομηχανίες, οι οποίες το ελευθερώνουν στον αέρα και στο καθαρό νερό. Στην περίπτωση διάθεσης από βιομηχανίες ανεπεξέργαστων αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI) σε υδάτινους αποδέκτες, τα επίπεδα του στα ύδατα του αποδέκτη και στα υπόγεια ύδατα μπορεί να φτάσουν μερικές δεκάδες $\mu\text{g/l}$, όπως πρόσφατα ανακοινώθηκε στον ημερήσιο τύπο για τα νερά της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού, τα οποία αντλούνται και χρησιμοποιούνται για ανθρώπινη κατανάλωση και άρδευση.

☞ Στόχος – Πειραματική διαδικασία

Η έντονη ανησυχία που έχει προκληθεί, τόσο από οικολογικής όσο και από ανθρώπινης σκοπιάς, αποτέλεσε την εφαρμογή για την υλοποίηση πειραμάτων και τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας με απώτερο σκοπό τη διερεύνηση της τιμής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου για την οποία αναχαιτίζεται η βιολογική επεξεργασία των υπόγειων υδάτων, ρυπασμένων από αυτό. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν δύο ανοξικά – αναερόβια συστήματα ενεργού ιλύος, διαλείποντος έργου (SBR), με στόχο την απομάκρυνση και αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές σε υπόγεια ύδατα. Η προσομοίωση των βεβαρυμένων υπόγειων υδάτων με εξασθενές έγινε, πρακτικά, με νερό βρύσης με προστιθέμενη ποσότητα διαλύματος εξασθενούς χρωμίου, τροφής και θρεπτικών συστατικών. Στη συνέχεια, μελετήθηκε και ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης (μ_{max} - κινητική) των μικροοργανισμών που συμμετείχαν στους αντιδραστήρες SBR και για τις διάφορες τιμές εξασθενούς που εισέρχονταν στο σύστημα και αφού είχε επέλθει “steady-state” γι αυτούς. Τα πειράματα, συνολικής διάρκειας 10 μηνών, διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ.), της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π.).

☞ Αποτελέσματα - Συμπεράσματα

Και τα δύο άνωθεν συστήματα, ίδιας πειραματικής διάταξης, λειτούργησαν υπό όμοιες συνθήκες. Συγκεκριμένα, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν ίσος με 24 h (μία τροφοδότηση / ημέρα) και χρόνο παραμονής στερεών, $\theta_c = 10$ d. Ο συνολικός τους όγκος ήταν 5 l και η ημερήσια παροχή, $Q = 2$ l/d. Η εκκίνηση των συστημάτων έγινε με χωνεμένη ιλύ από την ΕΕΛ της Ψυτάλλειας. Η συγκέντρωση του υποστρώματος που εισαγόταν σε καθημερινή βάση ήταν 200 mg/l, από τα οποία το 90% αποτελείτο από ζάχαρη και το υπόλοιπο 10% από γάλα. Η μοναδική παράμετρος που διαφοροποιεί τους δύο αντιδραστήρες είναι η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που εισήχθη από το Σεπτέμβριο του 2013 έως και τις αρχές Ιουλίου του 2014. Για καθέναν από τους δύο, δοκιμάστηκαν 3 τιμές συγκέντρωσης, οπότε 6 στο σύνολο, ξεκινώντας από μηδενική και φτάνοντας μέχρι και τα 3 mg/l.

Πιο αναλυτικά, η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου μέσω αναγωγής του σε τρισθενές ήταν επιτυχής μέχρι και τα 3000 mg/l και η συγκέντρωση υπολειπόμενου εξασθενούς στην έξοδο ήταν ίση με 0 mg/l. Η μικρότερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση του Cr(VI), 82,5%, εμφανίζεται για τιμή εισόδου ίση με 400 mg/l, λόγω μη επαρκούς εγκλιματισμού της βιομάζας και μικρής χρονικής παραμονής στη συγκέντρωση αυτή.

Η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο κυμάνθηκε για όλες τις τιμές του Cr(VI) από 7 mg/l έως 27 mg/l, με την τελευταία να εμφανίζεται στα 400 mg/l για το λόγο που προαναφέρθηκε.

Ως προς το ολικό χρώμιο στην έξοδο των αντιδραστήρων, οι τιμές είναι χαμηλότερες από το ανώτατο όριο των 100 mg/l για άρδευση, εκτός από τις συγκεντρώσεις εξασθενούς στην είσοδο 400 mg/l (με μέσο όρο τα 190 mg/l) και 800 mg/l (με μέσο όρο τα 239 mg/l). Ως προς το διηθημένο χρώμιο εκροής, πληροί για όλες τις συγκεντρώσεις εξασθενούς στην είσοδο τα ανώτατα όρια νομοθεσίας για άρδευση και ύδρευση (100 mg/l και 50 mg/l, αντίστοιχα). Εξαίρεση αποτελούν οι μέσοι όροι εξόδου 129 mg/l και 106 mg/l, για αντίστοιχες συγκεντρώσεις Cr(VI) 400 mg/l και 800 mg/l. Η συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό, για όλες τις τιμές εξασθενούς στην είσοδο, υπερβαίνει το ανώτατο όριο αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης ιλύος, 500 mg Cr_{tot}/ Kg MLSS.

Ως προς τα πειράματα batch που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης της βιομάζας, παρατηρείται ότι τελικά το εξασθενές χρώμιο για τα

συγκεκριμένα συστήματα, με τις παρούσες συνθήκες και γι' αυτές τις τιμές εξασθενούς χρωμίου δεν αποτέλεσε αναχαιτιστική ουσία, καθώς με εξαίρεση τη μηδενική τιμή Cr(VI) όπου εμφανίζεται ο μέγιστος ρυθμός, οι υπόλοιποι κυμαίνονται από $0,252 \text{ day}^{-1}$ - $0,369 \text{ day}^{-1}$. Ωστόσο, φαίνεται να αποκλίνει από τις παρατηρήσεις αυτές η τιμή των 400 $\mu\text{g/l}$, με την υψηλότερη τιμή σε ποσοστό αναχαίτισης, οπότε και τον μικρότερο ρυθμό ανάπτυξης (70% και $0,168 \text{ d}^{-1}$, αντίστοιχα) και να επιβεβαιώνονται με αυτό τον τρόπο τα αποτελέσματα των αντιδραστήρων διαλείποντος έργου για τις υψηλές τιμές $\text{Cr(VI)}_{\text{out}}$.

☞ **Μελλοντική έρευνα**

Εν κατακλείδι, η εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου εκτός από τα υπόγεια ύδατα και σε μεγαλύτερη κλίμακα, όπως τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, και η περαιτέρω διερεύνηση για τιμές εξασθενούς μεγαλύτερες από 3000 $\mu\text{g/l}$ και εξακρίβωση αν και εφόσον θα επιτευχθούν τα ίδια επιτυχή ποσοστά απομάκρυνσής του, αποτελεί το επόμενο βήμα μελλοντικής ερευνητικής εργασίας, με ταυτόχρονη μελέτη του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, μέσω πειραμάτων batch.

“Inhibition of biological treatment of groundwater for the removal of hexavalent chromium in anoxic – anaerobic conditions”

ABSTRACT

☞ Introduction – Motivation

Chromium, a hard metallic element, is found in various forms with the most common, trivalent (+3) and hexavalent (+6). Hexavalent, the most toxic, strongly oxidative form of chromium as well as is considered to be a mutagen and carcinogen, is the one for which reference is made in this thesis and mainly comes from anthropogenic activities and various industries. The last ones release hexavalent in the air and clean water, so chromium and its compounds can be discharged in surface water and groundwater. On disposal of untreated industrial waste containing Cr (VI) in water bodies, the levels of the receiving waters and groundwater may reach several tens of mg/l, as recently announced in the press for the water of the area Asopos, which are abstracted and prepared for human consumption and irrigation.

☞ Object - Experimental process

Because of the need to develop cost – effective and more environmentally friendly techniques, biological removal of Cr(VI) have aroused great interest. The intense concern, that has been caused both in terms of ecological and humanitarian perspective, has brought about the application for the implementation of experiments and the conducting of this study with ultimate purpose the investigation of the concentration of hexavalent chromium which inhibits the biological treatment of undergroundwater contaminated by it. More specifically, two anoxic - anaerobic systems of activated sludge were examined, (SBR), aimed at the removal and reduction of hexavalent to trivalent in underground water. The simulation of the charged groundwater with hexavalent chromium was practically done with water and added quantity of solution of hexavalent chromium, food and nutrients. Then, the maximum growth rate (μ_{max} - kinetics) of the microorganisms has been studied, in SBR reactors and for various values of hexavalent chromium, after it had been accomplished

"steady-state" for them. The experiments lasted 10 months and took place in Sanitary Engineering Laboratory (S.E.L.), Faculty of Civil Engineering, National Technical University of Athens (NTUA).

☞ **Results – Conclusions**

Both of the above systems operated under similar conditions. Specifically, the hydraulic retention time was equal to 24 h (one feed / day) and sludge retention time, $\theta_c = 10$ d. Their total volume was 5 l and the daily flow, $Q = 2$ l /d. The daily concentration of substrate was 200 mg /l, of which 90% consisted of sugar and the remaining 10% of milk. The only parameter that distinguishes the two reactors is the concentration of hexavalent chromium that was introduced from September 2013 to July 2014. 6 in total concentrations were tasted, starting from 0 μ g/l to 3 mg / l.

More specifically as far as the removal of hexavalent chromium is concerned, was successful for 3000 μ g/l and the residual concentration of hexavalent at the outlet was equal to 0 μ g /l. The lower percentage for the removal of Cr (VI), 82,5%, corresponds to 400 μ g/l, due to inadequate acclimatization of biomass and little-time stay at this concentration. The concentration of the soluble COD at the outlet varied from 7 mg/l to 27 mg/l, the latter being appeared at 400 μ g/l for the reason mentioned above.

Regarding total chromium, in the outlet of the reactors, the prices are lower than the limit of 100 μ g/l for irrigation, except of the concentration 400 μ g/l (average price 190 μ g /l) and 800 μ g/l (average price 239 μ g/l). Furthermore, the soluble chromium in the outlet, for all concentrations of hexavalent, complies with the Greek regulated limits for irrigation and water supply (100 μ g/l and 50 μ g/l, respectively). Exceptions are the averages prices 129 μ g/l and 106 μ g/l, corresponding to concentrations of Cr (VI) 400 μ g/l and 800 μ g/l. In addition to this, the concentration of total chromium in the mixed liquid suspended solid, for all values of the hexavalent, exceeds the maximum limit of rural disposal of sludge, 500 mg Cr_{tot} / Kg MLSS.

As far as batch experiments are concerned, they were carried out to determine the maximum growth rate of biomass, and it has been eventually observed that hexavalent chromium for these systems, was not inhibitory substance, and with the exception of 0 μ g/l which appears the maximum rate, the remaining are ranging from 0,252 day⁻¹ to 0,369 day⁻¹. However, it seems to deviate from these observations the value of 400 μ g/l, with the highest percentage of inhibition and the lower growth rate (70% and 0,168 d⁻¹, respectively), confirming by this way the results of SBR reactors.

☞ **Proposals**

In conclusion, the application of this method except for groundwater on a larger scale, such as urban and industrial waste, and the further investigation for hexavalent values greater than 3000 $\mu\text{g/l}$, is the next step for future research work as it seems very promising goal. Finally, studying the maximum growth rate through experiments batch sounds an intriguing proposal.

Στη μητέρα μου...

Κατάλογος Εικόνων	Σελίδα
Εικόνα 1.1: Δείγμα Χρωμίτη, FeCr_2O_4 (Wikipedia)	5
Εικόνα 1.2: Κροκοϊτης (PbCrO_4) από Τασμανία (Wikipedia)	5
Εικόνα 1.3: Ένυδρο χλωριούχο χρώμιο $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8
Εικόνα 1.4: άνυδρο χλωριούχο χρώμιο (CrCl_3)	8
Εικόνα 1.5: Χημικές Αντιδράσεις Εξασθενούς Χρωμίου	8
Εικόνα 1.6: Χρωμικό Κάλιο (K_2CrO_4)	9
Εικόνα 1.7: Διχρωμικό Κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	9
Εικόνα 1.8: Τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3)	10
Εικόνα 1.9: Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2)	10
Εικόνα 1.10: Συλλογή από διάφορα μηχανικά εξαρτήματα με προστατευτική επίστρωση χρωμικού ψευδαργύρου	15
Εικόνα 1.11: Cr_2O_3 ως πράσινο πιγμέντο	16
Εικόνα 1.12: Περιοχή Ασωπού	21
Εικόνα 3.1: Γυάλινη βαθμονομημένη κωνική φιάλη	75
Εικόνες 3.2: Γυάλινη βαθμονομημένη κωνική φιάλη	75
Εικόνες 3.3: Γυάλινη βαθμονομημένη κωνική φιάλη	75
Εικόνα 3.4: Μαγνητικός αναδευτήρας Thermolyme – Cimarec 2	75
Εικόνα 3.5: πώμα φιάλης	75
Εικόνα 3.6: parafilm	75
Εικόνες 3.7: Σταδιακά η διαδικασία ανάδευσης και επαφής βιομάζας με προς επεξεργασία μίγμα	78
Εικόνα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργικών φάσεων	79
Εικόνες 3.9: Διαδικασία παρασκευής διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	82
Εικόνες 3.10: Διαδικασία παρασκευής διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	82
Εικόνες 3.11: Διαδικασία παρασκευής διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	82
Εικόνα 3.12: Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου και λήψη μέσω πιπέτας	83
Εικόνα 3.13: Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου και λήψη μέσω πιπέτας	83
Εικόνες 3.14: Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου και λήψη μέσω πιπέτας	83
Εικόνες 3.15: Συσκευή μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού και το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο	89
Εικόνες 3.16: Συσκευή μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού και το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο	89
Εικόνες 3.17: Φορητό οξυγονόμετρο	89
Εικόνες 3.18: Φορητό οξυγονόμετρο	89
Εικόνα 3.19: Φορητό οξυγονόμετρο	89
Εικόνες 3.20: Πολύμετρο	90

Εικόνες 3.21: Πολύμετρο	90
Εικόνα 3.22: Φούρνος των 550 °C	92
Εικόνα 3.23 : Φούρνος των 103 °C	92
Εικόνες 3.24: Φούρνος των 103 °C,	92
Εικόνα 3.25: Φίλτρα GFC	93
Εικόνες 3.26: Προετοιμασία πριν τους φούρνους	93
Εικόνα 3.27: Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας	93
Εικόνα 3.28: Ξηραντήρας	93
Εικόνα 3.29: Μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού	93
Εικόνα 3.30: Φίλτροκατά τη διαδικασία προξήρανσης	95
Εικόνα 3.31: Πυριαντήριο κατά τη διαδικασία προξήρανσης	95
Εικόνα 3.32: Τοποθέτηση του προξηραμένου φίλτρου στον ξηραντήρα	95
Εικόνα 3.33 : Ζύγιση του προξηραμένου φίλτρου	95
Εικόνα 3.34: Συσκευή διήθησης	96
Εικόνα 3.35: δείγματα προς ανάλυση	96
Εικόνα 3.36: Φίλτρα στο φούρνο	96
Εικόνα 3.37: Συσκευή διήθησης	99
Εικόνα 3.38: Χωνευτής COD	99
Εικόνα 3.39: Φασματοφωτόμετρο HACH	99
Εικόνα 0.40: Μεμβράνη διαμέτρου πόρων 0,45 μm	102
Εικόνα 0.41: Φιαλίδια της HACH Lange με κωδικό LCK 313 με εύρος τιμών 2,5 - 250 μg/l	103
Εικόνα 0.42: Φιαλίδια με δείγμα μετά το πέρας των 2 min	103
Εικόνα 0.43: Πλαστικές κυψελίδες	103
Εικόνα 0.44: Τοποθέτηση της κυψελίδας με περιεχόμενο δείγμα, στο φασματοφωτόμετρο	104
Εικόνα 0.45: Κωνικές φιάλες με δείγμα	106
Εικόνα 0.46: Κωνικές φιάλες στη θερμαντική πλάκα	106
Εικόνα 3.47: Πειράματα batch εν λειτουργία	110
Εικόνα 3.48: Φιάλη αζώτου	110
Εικόνα 3.49: Προετοιμασία δειγμάτων λίγο πριν τη διήθηση	111

Κατάλογος Διαγραμμάτων Ροής

Σελίδα

Διάγραμμα Ροής 3.1 : Απεικόνιση 24ωρου κύκλου λειτουργίας, 5 φάσεων

77

Κατάλογος Πινάκων	Σελίδα
Πίνακας 1.1: Χημικές και φυσικές ιδιότητες του χρωμίου	3
Πίνακας 1.2: Η ατομική δομή του Χρωμίου	4
Πίνακας 1.3: Αριθμοί Οξειδωσης Χρωμίου και Χαρακτηριστικές Ενώσεις (Greenwood et al.,1997)	6
Πίνακας 1.4: Χημικές Ενώσεις Χρωμίου (Αντωνίου Κ, 2006)	7
Πίνακας 1.5: Τα επίπεδα χρωμίου στον αέρα	20
Πίνακας 1.6: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται χρώμιο στην ατμόσφαιρα	26
Πίνακας 1.7: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες άμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα	27
Πίνακας 1.8: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται άμεσα χρώμιο στα ύδατα	27
Πίνακας 1.9: Οριακές τιμές επικίνδυνων αποβλήτων	35
Πίνακας 1.10: Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ)	36
Πίνακας 1.11: Συνοπτική περιγραφή της ισχύουσας νομοθεσίας για το εξασθενές χρώμιο	37
Πίνακας 3.1: Συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου ανά σύστημα και περίοδο	76
Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων σε διάφορες θέσεις δειγματοληψίας	80
Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων σε διάφορες θέσεις δειγματοληψίας – σύγκριση με μέση τιμή από ΕΥΔΑΠ και ανώτατα επιτρεπτά όρια	81
Πίνακας 3.4: Μέση σύσταση αγελαδινού γάλακτος	84
Πίνακας 3.5: Συγκεντρώσεις συστατικών τροφοδοσίας	85
Πίνακας 3.6: Συχνότητα μετρήσεων ανά παράμετρο	87
Πίνακας 3.7: Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες	88
Πίνακας 3.8: Ποσότητες τροφής, βιομάζας και υπερκείμενου ανά πείραμα	112
Πίνακας 4.1 : Κύρια χαρακτηριστικά των δύο συστημάτων	114
Πίνακας 4.2 : Συχνότητα μετρήσεων ανά παράμετρο	114
Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα Crtot για Cr(VI) in = 200 µg/l	135
Πίνακας 4.4: mgCr (III) / KgMLSS ανά ημερομηνία για Cr(VI)in = 200 µg/l	137
Πίνακας 4.5: Συγκεντρώσεις Cr (VI) sol και Cr (III) sol για Cr(VI)in = 200 µg/l	139
Πίνακας 4.6: Σύσταση ολικού χρωμίου σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό	140
Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα Crtot για Cr(VI) in = 1200 µg/l	153
Πίνακας 4.8: mgCr (III) / KgMLSS ανά ημερομηνία για Cr(VI)in = 1200 µg/l	155
Πίνακας 4.9: Συγκεντρώσεις Cr (VI) sol και Cr (III) sol για Cr(VI)in = 1200 µg/l	158

Πίνακας 4.10: Σύσταση ολικού χρωμίου σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρο	159
Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα Crtot για Cr(VI) in = 400 µg/l	171
Πίνακας 4.12: mgCr (III) / KgMLSS ανά ημερομηνία για Cr(VI)in = 400 µg/l	173
Πίνακας 4.13: Συγκεντρώσεις Cr (VI) sol και Cr (III) sol για Cr(VI)in = 400 µg/l	176
Πίνακας 4.14: Σύσταση ολικού χρωμίου σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρο	177
Πίνακας 4.15: Αποτελέσματα Crtot για Cr(VI) in = 800 µg/l	189
Πίνακας 4.16: mgCr (III) / KgMLSS ανά ημερομηνία για Cr(VI)in = 800 µg/l	191
Πίνακας 4.17: Συγκεντρώσεις Cr (VI) sol και Cr (III) sol για Cr(VI)in = 800 µg/l	194
Πίνακας 4.18: Σύσταση ολικού χρωμίου σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρο	195
Πίνακας 4.19: Αποτελέσματα Crtot για Cr(VI) in = 3000 µg/l	208
Πίνακας 4.20: mgCr (III) / KgMLSS ανά ημερομηνία για Cr(VI)in = 3000 µg/l	209
Πίνακας 4.21: Συγκεντρώσεις Cr (VI) sol και Cr (III) sol για Cr(VI)in = 3000 µg/l	210
Πίνακας 4.22: Σύσταση ολικού χρωμίου σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό	210
Πίνακας 4.23: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των 2 συστημάτων	213
Πίνακας 4.24: Ποσότητες τροφής, βιομάζας και υπερκείμενου ανά πείραμα	221
Πίνακας 4.25: Αποτελέσματα των 3 πειραμάτων batch για Cr(VI)in = 0 µg/l	222
Πίνακας 4.26: αποτελέσματα των 3 πειραμάτων batch για Cr(VI)in = 200 µg/l	226
Πίνακας 4.27: αποτελέσματα των 3 πειραμάτων batch για Cr(VI)in = 400 µg/l	229
Πίνακας 4.28: αποτελέσματα των 4 πειραμάτων batch για Cr(VI)in = 800 µg/l	233
Πίνακας 4.29: αποτελέσματα των 3 πειραμάτων batch για Cr(VI)in = 1200 µg/l	237
Πίνακας 4.30: αποτελέσματα των 3 πειραμάτων batch για Cr(VI)in=3000 µg/l	241
Πίνακας 4.31: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών ανάπτυξης και Cr(VI) σε είσοδο και έξοδο	246
Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα κινητικών και % αναχαίτισης ανά Cr(VI)in και Cr(VI)out	248

Κατάλογος Σχημάτων

Σελίδα

Σχήμα 1.1: Διάγραμμα Frost για τις μορφές του χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής	11
Σχήμα 1.2: Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H ₂ O και των OH-	13
Σχήμα 1.3: Περιεκτικότητα των μορφών Cr(VI) σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) 1*10 ⁻⁶ M και σε εύρος pH 1 έως 14	14

Σχήμα 2.1: Αντιδραστήρας συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος (Bitton, 1999)	44
Σχήμα 2.2: Προσδιορισμός μέγιστης ειδικής ταχύτητας αύξησης των μικροοργανισμών, μ_{max} , σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος (YetisandGokcay, 1989)	45
Σχήμα 2.3: Φάσεις αύξησης μικροοργανισμών σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής με αρχική αφθονία υποστρώματος (Bitton, 1999)	46
Σχήμα 2.4: Μεταβολή των τιμών OUR (●), COD (▲) και MLVSS (■) σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής με αρχική αφθονία υποστρώματος (Kappeler and Gujer, 1992)	51
Σχήμα 2.5: Μεταβολή των τιμών OUR (●) και COD (■) σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής με χαμηλό αρχικό λόγο υποστρώματος προς βιομάζα (Polland et al., 1998)	53

Κατάλογος Γραφημάτων	Σελίδα
Γράφημα 3.1: Καμπύλη βαθμονόμησης COD για εύρος τιμών 15 – 150 mg/l	101
Γράφημα 3.2: Καμπύλη βαθμονόμησης Cr(VI) για εύρος τιμών 2,5 – 250 μg/l	104
Γράφημα 3.3: Λογάριθμος του λόγου των πτητικών στερεών προς το χρόνο	112
Γράφημα 4.1: Γράφημα 4.1: Θερμοκρασία συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 0 μg/l	117
Γράφημα 4.2: pH συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 0 μg/l	117
Γράφημα 4.3: DO συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 0 μg/l	118
Γράφημα 4.4: REDOX συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 0 μg/l	119
Γράφημα 4.5: MLSS συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 0	120
Γράφημα 4.6: Γράφημα 4.6: MLVSS συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 0 μg/l	121
Γράφημα 4.7: TSSout συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 0 μg/l	122
Γράφημα 4.8: Γράφημα 4.8: CODout, sol / tot συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 0 μg/l	123
Γράφημα 4.9: Θερμοκρασία συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 200 μg/l	126
Γράφημα 4.10: pH συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 200 μg/l	126
Γράφημα 4.11: DO συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 200 μg/l	127
Γράφημα 4.12: REDOX συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 200 μg/l	128

Γράφημα 4.13: MLSS συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 200 µg/l	129
Γράφημα 4.14: MLVSS συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 200 µg/l	129
Γράφημα 4.15: TSSout συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 200 µg/l	130
Γράφημα 4.16: CODout, sol / tot συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 200 µg/l	131
Γράφημα 4.17: Cr(VI) _{out} συναρτήσσει του χρόνου για C _{Cr(VI)} = 200 µg/l	132
Γράφημα 4.18: Crtot συναρτήσσει του χρόνου για Cr(VI) _{in} = 200 µg/l	136
Γράφημα 4.19: mgCr(III) / KgMLSS συναρτήσσει του χρόνου για Cr(VI) _{in} = 200 µg/l	137
Γράφημα 4.20: mg Cr(III) / Kg MLSS συναρτήσσει των MLSS για Cr(VI) _{in} = 200 µg/l	137
Γράφημα 4.21: Crtot, out και Crsol, outσυναρτήσσει του χρόνου για Cr(VI) _{in} = 200 µg/l	138
Γράφημα 4.22: Cr(III) sol, outσυναρτήσσει του χρόνου για Cr(VI) _{in} = 200 µg/l	139
Γράφημα 4.23: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου σε ανάμικτο υγρό για Cr(VI) _{in} = 200 µg/l	141
Γράφημα 4.24: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην έξοδο για Cr(VI) _{in} = 200 µg/l	141
Γράφημα 4.25: Θερμοκρασία συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 1200 µg/l	143
Γράφημα 4.26: pH συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 1200 µg/l	144
Γράφημα 4.27: Γράφημα 4.27: DO συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 1200 µg/l	144
Γράφημα 4.28: REDOX συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 1200 µg/l	145
Γράφημα 4.29: MLSS συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 1200 µg/l	146
Γράφημα 4.30: MLVSS συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 1200 µg/l	147
Γράφημα 4.31: TSSout συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 1200 µg/l	148
Γράφημα 4.32: CODout, sol / tot συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 1200 µg/l	149
Γράφημα 4.33: Cr(VI) _{out} συναρτήσσει του χρόνου για CCr(VI) = 1200 µg/l	150
Γράφημα 4.34: NO ₃ out συναρτήσσει του CODsol για CCr(VI) = 1200 µg/l	151
Γράφημα 4.35: Crtot συναρτήσσει του χρόνου για Cr(VI) _{in} = 1200 µg/l	154
Γράφημα 4.36: mgCr(III) / KgMLSS συναρτήσσει του χρόνου για Cr(VI) _{in} = 1200 µg/l	155
Γράφημα 4.37: mg Cr(III) / Kg MLSS συναρτήσσει των MLSS για Cr(VI) _{in} = 1200 µg/l	156
Γράφημα 4.38: Crtot, out και Crsol, outσυναρτήσσει του χρόνου για Cr(VI) _{in} = 1200 µg/l	157

Γράφημα 4.39: Cr(III) sol, outσυναρτήσει του χρόνου για Cr(VI) _{in} = 1200 µg/l	158
Γράφημα 4.40: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου σε ανάμικτο υγρό για Cr(VI) _{in} = 1200 µg/l	159
Γράφημα 4.41: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην έξοδο για Cr(VI) _{in} = 200 µg/l	160
Γράφημα 4.42: Θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 400 µg/l	161
Γράφημα 4.43: pH συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 400 µg/l	162
Γράφημα 4.44: DO συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 400 µg/l	163
Γράφημα 4.45: REDOX συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 400 µg/l	164
Γράφημα 4.46: MLSS συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 400 µg/l	165
Γράφημα 4.47: MLVSS συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 400 µg/l	166
Γράφημα 4.48: TSS _{out} συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 400 µg/l	167
Γράφημα 4.49: COD _{out} , sol / tot συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 400 µg/l	168
Γράφημα 4.50: Cr(VI) _{out} συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 400 µg/l	169
Γράφημα 4.51: Cr _{tot} συναρτήσει του χρόνου για Cr(VI) _{in} = 400 µg/l	172
Γράφημα 4.52: mgCr(III) / KgMLSS συναρτήσει του χρόνου για Cr(VI) _{in} = 400 µg/l	173
Γράφημα 4.53: mg Cr(III) / Kg MLSS συναρτήσει των MLSS για Cr(VI) _{in} = 400 µg/l	173
Γράφημα 4.54: Cr _{tot} , out και Cr _{sol} , outσυναρτήσει του χρόνου για Cr(VI) _{in} = 400 µg/l	175
Γράφημα 4.55: Cr(III) sol, outσυναρτήσει του χρόνου για Cr(VI) _{in} = 400 µg/l	176
Γράφημα 4.56: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου σε ανάμικτο υγρό για Cr(VI) _{in} = 400 µg/l	177
Γράφημα 4.57: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην έξοδο για Cr(VI) _{in} = 400 µg/l	178
Γράφημα 4.58: Θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 800 µg/l	179
Γράφημα 4.59: pH συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 800 µg/l	180
Γράφημα 4.60: DO συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 800 µg/l	181
Γράφημα 4.61: REDOX συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 800 µg/l	182
Γράφημα 4.62: MLSS συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 800 µg/l	183
Γράφημα 4.63: MLVSS συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 800 µg/l	183
Γράφημα 4.64: TSS _{out} συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 800 µg/l	184
Γράφημα 4.65: COD _{out} , sol / tot συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 800 µg/l	185
Γράφημα 4.66: Cr(VI) _{out} συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 800 µg/l	186

Γράφημα 4.67: NO ₃ out συναρτήσει του CODsol για CCr(VI) = 800 µg/l	187
Γράφημα 4.68: Crtot συναρτήσει του χρόνου για Cr(VI)in = 800 µg/l	190
Γράφημα 4.69: mgCr(III) / KgMLSS συναρτήσει του χρόνου για Cr(VI)in = 800 µg/l	192
Γράφημα 4.70: mg Cr(III) / Kg MLSS συναρτήσει των MLSS για Cr(VI)in = 800 µg/l	192
Γράφημα 4.71: Crtot, out και Crsol, out συναρτήσει του χρόνου για Cr(VI)in = 800 µg/l	193
Γράφημα 4.72: Cr(III) sol, out συναρτήσει του χρόνου για Cr(VI)in = 800 µg/l	194
Γράφημα 4.73: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου σε ανάμικτο υγρό για Cr(VI)in = 800 µg/l	195
Γράφημα 4.74: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην έξοδο για Cr(VI)in = 800 µg/l	196
Γράφημα 4.75: Θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 3000 µg/l	197
Γράφημα 4.76: pH συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 3000 µg/l	198
Γράφημα 4.77: DO συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 3000 µg/l	199
Γράφημα 4.78: REDOX συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 3000 µg/l	200
Γράφημα 4.79: MLSS συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 3000 µg/l	201
Γράφημα 4.80: MLVSS συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 3000 µg/l	202
Γράφημα 4.81: TSSout συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 3000 µg/l	203
Γράφημα 4.82: CODout, sol / tot συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 3000 µg/l	204
Γράφημα 4.83: Cr(VI)out συναρτήσει του χρόνου για CCr(VI) = 3000 µg/l	205
Γράφημα 4.84: NO ₃ out συναρτήσει του CODsol για CCr(VI) = 3000 µg/l	206
Γράφημα 4.85: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου σε ανάμικτο υγρό για Cr(VI)in = 3000 µg/l	211
Γράφημα 4.86: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην έξοδο για Cr(VI)in = 3000 µg/l	211
Γράφημα 4.87: Cr(VI) out και CODsol, out συναρτήσει των συγκεντρώσεων Cr(VI)in	215
Γράφημα 4.88: Crtot, ανάμ. Υγρό / MLSS συναρτήσει των συγκεντρώσεων Cr(VI)in	217
Γράφημα 4.89: VSS ως προς το χρόνο και ως προς CODsol για Cr(VI)in = 0 µg/l πρώτου πειράματος	223
Γράφημα 4.90: VSS ως προς το χρόνο και ως προς CODsol για Cr(VI)in = 0 µg/l δεύτερου πειράματος	223
Γράφημα 4.91: VSS ως προς το χρόνο και ως προς CODsol για Cr(VI)in = 0	224

μg/l τρίτου πειράματος	
Γράφημα 4.92: NO ₃ -N ως προς το χρόνο για Cr(VI) _{in} = 0 μg/l δεύτερου πειράματος	225
Γράφημα 4.93: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =200 μg/l πρώτου πειράματος	226
Γράφημα 4.94: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =200 μg/l δεύτερου πειράματος	227
Γράφημα 4.95: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =200 μg/l τρίτου πειράματος	227
Γράφημα 4.96: NO ₃ -N ως προς το χρόνο για Cr(VI) _{in} = 200 μg/l δεύτερου πειράματος	228
Γράφημα 4.97: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =400 μg/l πρώτου πειράματος	230
Γράφημα 4.98: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =400 μg/l δεύτερου πειράματος	230
Γράφημα 4.99: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =400 μg/l τρίτου πειράματος	231
Γράφημα 4.100: NO ₃ -N ως προς το χρόνο για Cr(VI) _{in} = 400 μg/l δεύτερου πειράματος	232
Γράφημα 4.101: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =800 μg/l πρώτου πειράματος	234
Γράφημα 4.102: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =800 μg/l δεύτερου πειράματος	234
Γράφημα 4.103: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =800 μg/l τρίτου πειράματος	235
Γράφημα 4.104: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =800 μg/l τέταρτου πειράματος	235
Γράφημα 4.105: NO ₃ -N ως προς το χρόνο για Cr(VI) _{in} = 800 μg/l δεύτερου πειράματος	236
Γράφημα 4.106: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =1200 μg/l πρώτου πειράματος	238
Γράφημα 4.107: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =1200 μg/l δεύτερου πειράματος	238
Γράφημα 4.108: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =1200 μg/l τρίτου πειράματος	239
Γράφημα 4.109: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} =1200 μg/l τέταρτου πειράματος	239

Γράφημα 4.110: NO ₃ -N ως προς το χρόνο για Cr(VI) _{in} = 1200 μg/l δεύτερου πειράματος	240
Γράφημα 4.111: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} = 3000 μg/l πρώτου πειράματος	242
Γράφημα 4.112: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} = 3000 μg/l δεύτερου πειράματος	242
Γράφημα 4.113: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD _{sol} για Cr(VI) _{in} = 3000 μg/l τρίτου πειράματος	243
Γράφημα 4.114: μέγιστος διορθωμένος ρυθμός ανάπτυξης με τυπική απόκλιση ως προς Cr(VI) _{in}	244
Γράφημα 4.115: % αναχαίτισης ως προς Cr(VI) _{in}	245

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 : Το χρώμιο (Cr).....	1
1.2: Φυσικές ιδιότητες	2
1.3: Χημικές ιδιότητες.....	4
1.4: Χαρακτηριστικές ενώσεις χρωμίου	4
1.4.1: Ενώσεις Cr (III).....	7
1.4.2: Ενώσεις Cr (VI)	8
1.4.3: Ενώσεις Cr (IV) και Cr (V)	10
1.4.4: Ενώσεις Cr (II).....	11
1.5: Επικρατούσες Μορφές χρωμίου.....	11
1.5.1: Χημικές Μορφές Τρισθενούς Χρωμίου	12
1.5.2: Χημικές Μορφές Εξαθενούς Χρωμίου	13
1.6: Χρήσεις Χρωμίου	14
1.6.1: Μεταλλουργία.....	14
1.6.2: Χρωστική Ύλη	15
1.6.3: Συντηρητικό Ξύλου	16
1.6.4: Βυρσοδεψία	16
1.6.5: Πυρίμαχα Υλικά.....	16
1.6.6: Καταλύτες.....	17
1.7: Χρώμιο και περιβάλλον	17
1.7.1: Επίπεδα	17
1.7.2: Επιπτώσεις και τύχη του Cr(VI) στο περιβάλλον	18
1.7.3: Χρώμιο στα Υδατικά Συστήματα.....	19
1.8. Επιπτώσεις Χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία.....	21
Εργασιακό περιβάλλον.....	21
Χρώμιο στις τροφές και στο πόσιμο νερό	22
Χρώμιο και μηχανισμοί καρκινογένεσης	22
1.9: Επιπτώσεις του Χρωμίου στο Οικοσύστημα.....	23

1.10: Η ρύπανση των υδάτων.....	24
1.10.1: Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων	25
1.12: Ισχύουσα Νομοθεσία	28
(ΗΠΑ).....	28
Ευρωπαϊκή Ένωση	29
Ελλάδα.....	34
Θεσμοθετημένα Όρια.....	37
2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ – ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ	
ΛΟΓΩ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	40
2.1: Αναερόβια επεξεργασία	40
2.2: Τροποποίηση κινητικής Monod παρουσία αναχαιτιστικής ουσίας.....	41
2.3: Μέθοδοι μέτρησης μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης	43
2.4: Επιτυχείς εφαρμογές επεξεργασίας υγρών ροών από υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου – Τρόποι μέτρησης αναχαιτίσης από εξασθενές χρώμιο.....	58
2.5: Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων ρυπασμένα από χρώμιο	61
2.6: Τρόποι μέτρησης τοξικότητας και τεχνολογίες περιορισμού της	65
2.6.1: Μέτρηση τοξικότητας.....	65
2.6.2: Τεχνολογίες περιορισμού τοξικότητας	66
2.7: Τεχνολογίες περιορισμού εξάπωσης ή ακινητοποίησης	69
2.7.1.1: Χαμηλής διαπερατότητας φυσικά γεωφράγματα.....	70
2.7.1.2: Διαπερατά χημικά φράγματα	71
2.7.2: Τεχνική της υαλοποίησης	71
2.7.3: Στερεοποίηση / Σταθεροποίηση	72
3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ - ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ –	
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	73
3.1: Εισαγωγή.....	73
3.2: Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων.....	73
3.2.1: Αναερόβια – ανοξικά συστήματα.....	74
3.3: Περιγραφή καθημερινής λειτουργίας και τροφοδοσία	77
3.3.1: Κύκλος λειτουργίας	77

3.3.2: Τροφοδοσία	79
3.4: Αναλυτικές μέθοδοι και συχνότητά τους	86
3.5: Πειραματικό πρωτόκολλο – Μεθοδολογία μετρήσεων	87
3.5.1: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό, REDOX	87
3.5.2: Διαλυμένο οξυγόνο, DO	89
3.5.3: pH.....	90
3.5.4: Θερμοκρασία, T	90
3.5.5: Στερεά, MLSS, MLVSS, TSS	90
3.5.5.1: Η μέθοδος προσδιορισμού στερεών	91
3.5.5.2: Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών, MLSS και TSS	93
3.5.5.3: Προσδιορισμός αιωρούμενων οργανικών στερεών, VSS	97
3.5.6: Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, COD.....	97
3.5.6.1: Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός ολικού COD	99
3.5.6.2: Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός διαλυτού COD.....	100
3.5.7: Εξασθενές χρώμιο, Cr(VI).....	102
3.5.8: Ολικό χρώμιο, Cr _{tot}	105
3.5.8.1: Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης	107
3.5.9: Νιτρικά ιόντα, NO ₃ -N.....	108
3.5.10: Αμμωνιακά ιόντα, NH ₄ -N.....	109
3.5.11: Πειράματα Batch.....	109
4 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	113
4.1: Εισαγωγή.....	113
4.2: Αποτελέσματα συστημάτων καθημερινής τροφοδότησης.....	116
4.2.1: Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με συγκέντρωση εξασθενούς Cr 0 μg/l	116
4.2.2: Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με συγκέντρωση εξασθενούς Cr 200 μg/l .	125
4.2.3: Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με συγκέντρωση εξασθενούς Cr 1200 μg/l	142
4.2.4: Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με συγκέντρωση εξασθενούς Cr 400 μg/l .	160
4.2.5: Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με συγκέντρωση εξασθενούς Cr 800 μg/l .	178
4.2.6: Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με συγκέντρωση εξασθενούς Cr 3000 μg/l	197

4.3: Παρουσίαση, σχολιασμός και σύγκριση των αποτελεσμάτων ανά παράμετρο και σύστημα	212
4.4: Πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch) για προσδιορισμό μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης μικροοργανισμών (μ_{max})	217
5 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
5.1: Σύνοψη	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
5.2: Μελλοντικές ερευνητικές προτάσεις	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Βιβλιογραφία.....	251
Παράρτημα.....	262

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας γίνεται εισαγωγή στο χρώμιο και πιο συγκεκριμένα στις μορφές, στις χρήσεις και στις ιδιότητές του. Επιπλέον, επισημαίνονται οι επιπτώσεις του στο περιβάλλον ενώ παραθέτονται και τα νομοθετικά όρια της ισχύουσας νομοθεσίας.

1.1 : Το χρώμιο (Cr)

1.1.1: Γενικά

Το χρώμιο (Cr) είναι το πρώτο στοιχείο της έκτης ομάδας του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 24. Πρόκειται για αργυρόλευκο, σκληρό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης, το οποίο είναι άχρωμο, άγευστο και ελατό. Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα» καθώς τα χρώματα των ενώσεων του και των διαλυμάτων τους καλύπτουν ουσιαστικά όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr(III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)).

Ανακαλύφθηκε το 1797 από το Γάλλο χημικό Louis-Nicolas Vauquelin υπό τη μορφή οξειδίου από το ορυκτό κροκοΐτη. Το στοιχείο όμως, ελήφθη σε μεταλλική μορφή ένα χρόνο αργότερα, με αναγωγή με άνθρακα. Ωστόσο, οι ορυκτής προέλευσης ενώσεις του είχαν ήδη αρχίσει να χρησιμοποιούνται ευρύτατα πριν από τη λήψη του ίδιου του μετάλλου σε καθαρή κατάσταση. Από το 1800, ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ύλες, καθώς και στην επίχριση όπλων όπως μπρούτζινα τόξα και χαλύβδινα σπαθιά. Το 1893, ο Γάλλος χημικός Henri Moissan παρασκεύασε μεταλλικό χρώμιο σε καθαρή κατάσταση μέσω αναγωγής του Cr₂O₃ με άνθρακα σε ηλεκτρική κάμινο. Το 1898, ο Hans Goldschmidt παρέλαβε μεταλλικό χρώμιο, απαλλαγμένο από άνθρακα, με αναγωγή του ίδιου οξειδίου με αργίλιο (αλουμίνιο). Ήδη από το 1910 έχει αναγνωριστεί η μεγάλη σημασία των μεταλλευμάτων του χρωμίου στη μεταλλουργία. Καινοτομία, όμως θεωρείται η χρήση του ως συστατικό στην παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα, λόγω της υψηλής αντίστασης του στη διάβρωση αλλά και της σκληρότητάς του.

Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία, όπως είναι, κυρίως, το οξυγόνο. Τα περισσότερα μεταλλεύματά του, περιέχουν το ορυκτό χρωμίτη (FeCr₂O₃ ή FeCr₂O₄), αλλά και προσμίξεις οξειδίων άλλων στοιχείων, όπως είναι το

μαγνήσιο, το αργίλιο και το πυρίτιο, με συνέπεια τα πλουσιότερα σε χρώμιο απ' αυτά να είναι περιεκτικότητας 42-56% σε Cr₂O₃.

Η παγκόσμια παραγωγή του χρωμίου έφτασε το 2000 τους 4,4 μεγατόνους (Mt) ετησίως. Απ' αυτή, ποσοστό μεγαλύτερο από 50% προέρχεται από τη Νότια Αφρική και από χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης, ενώ ακολουθούν, με σημαντικά μικρότερη παραγωγή, η Τουρκία, η Αλβανία, η Ζιμπάμπουε, η Φινλανδία, η Βραζιλία και η Ινδία (Papp J. 2009, chromium-asoc, www.atsdr.cdc.gov)

Το χρώμιο είναι το 21^ο στοιχείο σε αφθονία στο φλοιό της γης με μέσο όρο συγκέντρωσης τα 100 ppm. Ενώσεις χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον λόγω διάβρωσης βράχων που περιέχουν χρώμιο και κατ' επέκταση μέσω ηφαιστειακών εκρήξεων. Το εύρος τιμών στο έδαφος είναι 1 – 3000 mg/kg, στο θαλασσινό νερό 5 – 800 μg/l και στα ποτάμια και τις λίμνες 26 μg/l – 5,2 mg/l, κυρίως με τη μορφή ιζημάτων (Κοτάς, J.; Stasicka, Z., 2000). Παρόλο που το τρισθενές χρώμιο απαιτείται ως ιχνοστοιχείο για το μεταβολισμό των λιπών και των σακχάρων, σε μεγαλύτερα ποσοστά και σε διαφορετικές μορφές μπορεί να γίνει τοξικό ή ακόμη και καρκινογόνο. Η πιο τοξική μορφή του χρωμίου είναι το εξασθενές χρώμιο.

Η μοναδική χώρα της Ε.Ε. που περιέχει στο υπέδαφός της σημαντικά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα χρωμίτη είναι η Ελλάδα. Από γεωλογικές μελέτες που έχουν γίνει διαπιστώθηκε ότι υπάρχει χρωμίτης σε αρκετές περιοχές. Σήμερα, εκμετάλλευση χρωμίτη έχουμε στα Φάρσαλα, στο Δομοκό, στο Σουφλί, στη Χαλκιδική και στην Κοζάνη. Βέβαια, τα σημαντικότερα κοιτάσματα βρίσκονται στο Μπούρινο Κοζάνης και χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα (www.chem.uoa.gr).

Ως ρύπος προέρχεται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και βιομηχανική ρύπανση, όπως καύση ανθράκων ή πετρελαίου, παραγωγή χάλυβα, ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, βυρσοδεψία, επεξεργασία ξυλείας, παραγωγή τσιμέντου κ.ά..

1.2: Φυσικές ιδιότητες

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο αργυρόλευκο, με ελαφρά κυανίζουσα απόχρωση, σκληρό αλλά εύθραυστο και εξαιρετικά ανθεκτικό στη δράση των συνηθισμένων οξειδωτικών και διαβρωτικών μέσων. Ανήκει στα παραμαγνητικά υλικά. Απαντάται σε δύο αλλοτροπικές μορφές, το α-Cr και το β-Cr, που κρυσταλλώνονται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και στο εξαγωνικό σύστημα μέγιστης πυκνότητας αντίστοιχα. Η θερμοκρασία μετάπτωσης από τη μια μορφή στην άλλη είναι οι 1.850 °C. Οι κύριες φυσικές και χημικές ιδιότητες του χρωμίου παρατίθενται στο πίνακα 1.1:

Πίνακας 1.1: Χημικές και φυσικές ιδιότητες του χρωμίου

	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Ατομικός αριθμός	24
	Μαζικός αριθμός	52
	Ατομικό βάρος	51,996 g·mol ⁻¹
	Ομάδα, περίοδος, τομέας	6, 4, d
	Ατομική Ακτίνα	0,185 nm
	Ομοιοπολική ακτίνα	0,118 nm
	Ακτίνα Vanderwaals	0,127 nm
	Ακτίνα ιονισμού	0,0623 nm
	Ηλεκτρονική δομή	(Ar)3d ⁵ 4s ¹
ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Φάση	Στερεή
	Σκληρότητα	8,5 Mohs
	Σημείο τήξης	2180 K, 1907 °C, 3465 °F
	Σημείο βρασμού	2944 K, 2671°C, 4840 °F
	Πυκνότητα (στους 20 °C)	7,19 g·cm ⁻³
	Πυκνότητα υγρού (στο σημείο τήξης)	6,3 g·cm ⁻³
	Θερμότητα τήξης	21,0 kJ/mol
	Θερμότητα εξάτμισης	339,5 kJ/mol
	Θερμική αγωγιμότητα	93.9 W/m/K

(Πηγή: Μπακρυνιώτη, 2012)

Το φυσικό χρώμιο αποτελείται από ένα μίγμα των τεσσάρων σταθερών ισοτόπων του στοιχείου και συγκεκριμένα των ⁵⁰Cr (4.31%), ⁵²Cr (83.76%), ⁵³Cr (9.55%) και ⁵⁴Cr (2.38%). Δεκαεννιά ραδιοϊσότοπα χρωμίου έχουν χαρακτηριστεί με το πιο σταθερό να είναι το ⁵⁰Cr με χρόνο ημιζωής 1,8*10¹⁷ χρόνια και το ⁵¹Cr με χρόνο ημιζωής 27,7 ημέρες. Όλα τα υπόλοιπα ραδιοϊσότοπα έχουν χρόνους ημιζωής μικρότερους από 24 ώρες, ενώ η πλειονότητα αυτών έχει χρόνο ημιζωής λιγότερο από 1 λεπτό (www.atsdr.cdc.gov, webelements).

Πίνακας 1.2: Η ατομική δομή του Χρωμίου

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΤΙΜΕΣ
Ατομική Ακτίνα	1,85 Å
Ατομικής Όγκος	7,23 cm ³ /mol
Ομοιοπολική Ακτίνα	1,18 Å
Ηλεκτρονική δομή	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵ 4s ¹
Τα ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας	2,8,13,1
Ιωνική Ακτίνα	0,52 Å
Αριθμός ηλεκτρονίων	24
Αριθμός νετρονίων	28
Αριθμός πρωτονίων	24
Ηλεκτρόνια σθένους	3d ⁵ 4s ¹

(Πηγή: HB6)

1.3: Χημικές ιδιότητες

Το χρώμιο διαλυτοποιείται εύκολα στα μη οξειδωτικά ανόργανα οξέα, όπως είναι το υδροχλωρικό οξύ και το αραιό θειικό οξύ. Αντίθετα, στη συνήθη θερμοκρασία, δεν οξειδώνεται από το νιτρικό οξύ και το νερό, λόγω της παθητικοποίησής του απ' αυτά, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό ενός λεπτού προστατευτικού στρώματος του οξειδίου. Για τον ίδιο λόγο, το μέταλλο δε διαβρώνεται στις συνήθεις θερμοκρασίες από το θαλασσινό νερό ή από τον ξηρό και τον υγρό αέρα.

Σε αντίθεση με μέταλλα όπως σίδηρο και νικέλιο, το χρώμιο δεν υπόκειται σε ευθραυστότητα παρουσία υδρογόνου. Παρόλα αυτά, σε υψηλές θερμοκρασίες αντιδρά με το άζωτο, σχηματίζοντας εύθραυστα νιτρίδια (www.chemed.chem.purdue.edu).

1.4: Χαρακτηριστικές ενώσεις χρωμίου

Το βασικό μέταλλευμα χρωμίου είναι το ορυκτό τρισθενούς χρωμίου, χρωμίτης, Fe(Mg)Cr₂O₄, (εικόνα 1.1). Περίπου τα 2/5 χρωμίτη που υπάρχουν στον κόσμο και από τα οποία εξορύσσεται χρώμιο είναι συγκεντρωμένα στη Νότια Αφρική, στο Καζακστάν, στην Ινδία, στη Ρωσία και την Τουρκία (Papp J., 2009).



Εικόνα 1.1: Δείγμα Χρωμίτη, FeCr_2O_4 (Wikipedia)

Υπάρχουν και ορισμένα σπάνια ορυκτά όπου το χρώμιο είναι εξασθενές από τα οποία το γνωστότερο είναι ο κροκοϊτης, με χημικό τύπο PbCrO_4 (χρωμικός μόλυβδος, Εικόνα 1.2).



Εικόνα 1.2: Κροκοϊτης (PbCrO_4) από Τασμανία (Wikipedia)

Το Cr (0) έχει την ηλεκτρονική διαμόρφωση $3d^5 4s^1$ και παρουσιάζει μία ευρεία περιοχή πιθανών αριθμών οξειδωσης, από -2 έως +6. Ωστόσο, οι πιο συνήθεις είναι οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου Cr(II) (ισχυρό αναγωγικό, ασταθές παρουσία οξυγόνου), του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) (οι πλέον σταθερές ενώσεις του χρωμίου) και του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) (χρωμικά και διχρωμικά άλατα: σταθερές ενώσεις αλλά και σχετικά ισχυρά οξειδωτικά). Στο πίνακα 1.3 που ακολουθεί παρατίθενται κάποιες χαρακτηριστικές ενώσεις για κάθε σθένος του χρωμίου:

Πίνακας 1.3: Αριθμοί Οξειδωσης Χρωμίου και Χαρακτηριστικές Ενώσεις (*Greenwood et al.,1997*)

Αριθμός Οξειδωσης	Χαρακτηριστική Ένωση
-2	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$
-1	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$
0	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$
+1	$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$
+2	CrCl_2
+3	CrCl_3
+4	K_2CrF_6
+5	K_3CrO_8
+6	K_2CrO_4

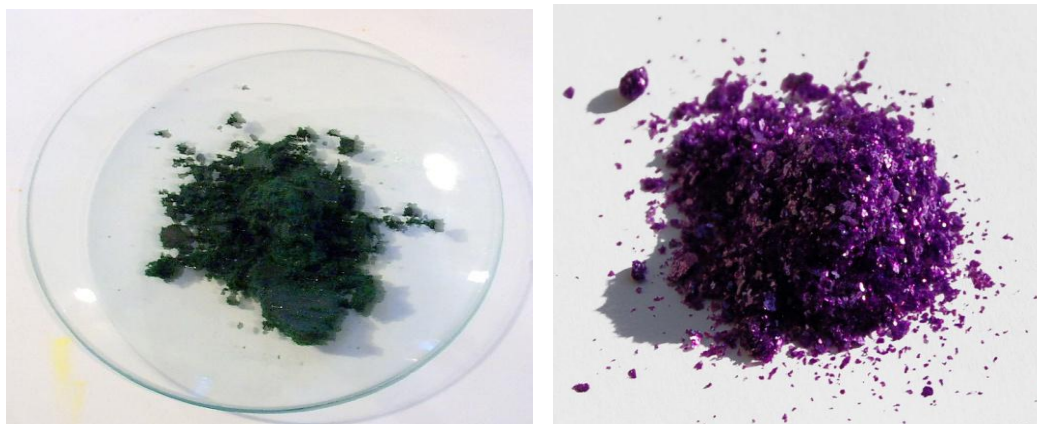
Το χρώμιο σχηματίζει ενώσεις με το οξυγόνο (οξειδία), με τα αλογόνα, αλλά και με άλλα στοιχεία. Οι κυριότερες χημικές ενώσεις του χρωμίου με τη μορφή Cr_xA_y δίνονται στον παρακάτω πίνακα 1.4:

Πίνακας 1.4: Χημικές Ενώσεις Χρωμίου (Αντωνίου Κ, 2006)

Χημικές ενώσεις του χρωμίου	
Φθορίδια	$\text{CrF}_2, \text{CrF}_3, \text{CrF}_4, \text{CrF}_5, \text{CrF}_6$
Χλωρίδια	$\text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{CrCl}_4$
Ιωδιούχα	$\text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{CrI}_4$
Βρωμίδια	$\text{CrBr}_2, \text{CrBr}_3, \text{CrBr}_4$
Οξειδία	$\text{CrO}_2, \text{CrO}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Cr}_3\text{O}_4$
Νιτρίδια	CrN
Τελλουρίδια	Cr_2Te_3
Σεληνίδια	CrSe
Σουλφίδια	Cr_2S_3
Καρβονύλια	$\text{Cr}(\text{CO})_6$

1.4.1: Ενώσεις Cr (III)

Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενώσεων τρισθενούς χρωμίου είναι το εμπορικά διαθέσιμο ένυδρο χλωριούχο χρώμιο το οποίο είναι ένα σκούρο πράσινο σύμπλοκο με χημικό τύπο $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ (εικόνα 1.3). Συναντάται επίσης και σε δύο άλλες μορφές: το ανοιχτό πράσινο $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$ και το βιολετί $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, ενώ η άνυδρη μορφή του, ως CrCl_3 έχει έντονο βιολετί χρώμα (εικόνα 1.4).

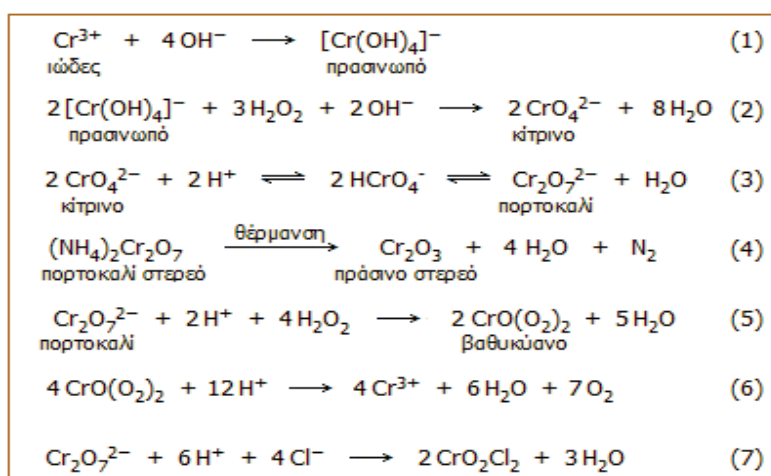


Εικόνες 1.3 και 1.4: Ένυδρο χλωριούχο χρώμιο $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και άνυδρο χλωριούχο χρώμιο (CrCl_3)

Το υδροξείδιο του τρισθενούς χρωμίου ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) είναι επαμφοτερίζουσα ένωση που διαλυόμενη σε όξινα διαλύματα σχηματίζει $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ενώ σε βασικά διαλύματα σχηματίζει $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. Μέσω θέρμανσης σχηματίζει το οξειδίο τρισθενούς χρωμίου, Cr_2O_3 , που είναι και η πιο σταθερή μορφή οξειδίου για το χρώμιο με κρυσταλλική δομή όμοια του κορουνδίου (Al_2O_3) (Holleman A. *et al.*, 1985).

1.4.2: Ενώσεις Cr (VI)

Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι ισχυρά οξειδωτικά σε χαμηλά ή ουδέτερα pH με τις πιο σημαντικές να είναι το χρωμικό ανιόν CrO_4^{2-} και το διχρωμικό ανιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Παρασκευάζονται εύκολα με οξείδωση του Cr(III) με ήπια οξειδωτικά μέσα σε αλκαλικό περιβάλλον.



Εικόνα 1.5: Χημικές Αντιδράσεις Εξασθενούς Χρωμίου

Σε αλκαλικά διαλύματα το Cr(III) παρέχει διαλυτά υδροξυ-σύμπλοκα, τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται προς χρωμικά άλατα με υπεροξείδιο του υδρογόνου (αντιδράσεις 1 και 2, Εικόνα 1.5). Βιομηχανικά τα χρωμικά άλατα παρασκευάζονται με σύντηξη χρωμίτη με Na_2O_2 (υπεροξείδιο του νατρίου).

Τα κίτρινα χρωμικά ιόντα (εικόνα 1.6) με οξύνιση μετατρέπονται αντιστρεπτά σε πορτοκαλόχρωμα διχρωμικά (εικόνα 1.7) ιόντα (αντίδραση 3, εικόνα 1.5). Η ισορροπία χρωμικών - διχρωμικών είναι μια από τις πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις του Cr(VI).



Εικόνες 1.6 και 1.7: Χρωμικό Κάλιο (K_2CrO_4) και Διχρωμικό Κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (Wikipedia)

Το Cr(VI), ως διχρωμικό ιόν, είναι σχετικώς ισχυρό οξειδωτικό σε όξινα διαλύματα και παρέχει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ανόργανες αναγωγικές ουσίες όπως π.χ. Fe(II), SO_2 , όπως και με οργανικές ενώσεις (π.χ. οξείδωση της αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη) κατά τις οποίες το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III). Εντυπωσιακή είναι η αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής του διχρωμικού αμμωνίου (αντίδραση 4, εικόνα 1.5), που χρησιμοποιείται συχνά σε επιδείξεις χημικών πειραμάτων και είναι γνωστή ως χημικό ηφαίστειο (chemical volcano).

Χαρακτηριστική είναι αντίδραση των διχρωμικών ιόντων με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε όξινο διάλυμα. Κατά την αντίδραση αυτή παράγεται μια έντονα κυανή υπεροξειδική ένωση του χρωμίου με πιθανό τύπο $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ (αντίδραση 5, εικόνα 1.5). Το $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ διασπάται ταχύτατα σε υδατικά διαλύματα (αντίδραση 6, εικόνα 1.5), αλλά μπορεί να εκχυλισθεί με οξυγονούχους οργανικούς διαλύτες όπου είναι σταθερότερη. Η αντίδραση σχηματισμού $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανίχνευση τόσο των διχρωμικών ιόντων, όσο και του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε πολύ αραιά υδατικά διαλύματα.

Άλλη ένωση του Cr(VI) είναι το τριοξείδιο του χρωμίου, ανυδρίτης του χρωμικού οξέος, CrO_3 (εικόνα 1.8), το οποίο διαλύεται εύκολα στο νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ, H_2CrO_4 . Το CrO_3 είναι εξαιρετικά ισχυρή οξειδωτική ένωση και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη

χρήση της γιατί σε επαφή με οργανικά υλικά προκαλεί ανάφλεξη τους. Μπορεί να παρασκευαστεί από την ανάμειξη θειικού οξέος με διχρωμικά ιόντα (Holleman A. *et al.*, 1985).



Εικόνα 1.8: Τριοξείδιο του χρωμίου (CrO₃) (Wikipedia)

Ενδιαφέρουσα ένωση του Cr(VI) είναι το χλωριούχο χρωμύλιο (CrO₂Cl₂) λόγω της πτητικότητάς του (εικόνα 1.9). Είναι ένα έντονα κόκκινο υγρό με σημείο βρασμού 117°C, πυκνότητα 1,91 g/ml και σε εμφάνιση θυμίζει το υγρό βρώμιο. Αντιδρά έντονα με το νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ και αέριο HCl. Παρασκευάζεται με απευθείας επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε στερεό μίγμα NaCl και K₂Cr₂O₇ (αντίδραση 7, εικόνα 1.5). Η αντίδραση αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση χλωριούχων αλάτων σε στερεή κατάσταση (από τους παραγόμενους κόκκινους ατμούς), ωστόσο απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω της πιθανότητας εισπνοής των ατμών του χλωριούχου χρωμυλίου, γεγονός το οποίο συνεπάγεται την απευθείας μεταφορά του τοξικότατου Cr(VI) στους πνεύμονες, που αποτελεί και τον πιο επικίνδυνο για την υγεία τρόπο εισόδου Cr(VI) στον οργανισμό.



Εικόνα 1.9: Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO₂Cl₂)

1.4.3: Ενώσεις Cr (IV) και Cr (V)

Λίγες ενώσεις χρωμίου είναι γνωστές με αριθμό οξειδωσης +5, αλλά είναι ενδιάμεσα σε πολλές αντιδράσεις. Μία από αυτές είναι το πτητικό CrF₅, το οποίο είναι κόκκινο στερεό με σημείο τήξης 30°C και σημείο βρασμού 117 °C. Επίσης, μέσω αντίδρασης του διχρωμικού καλίου με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρασκευάζεται το

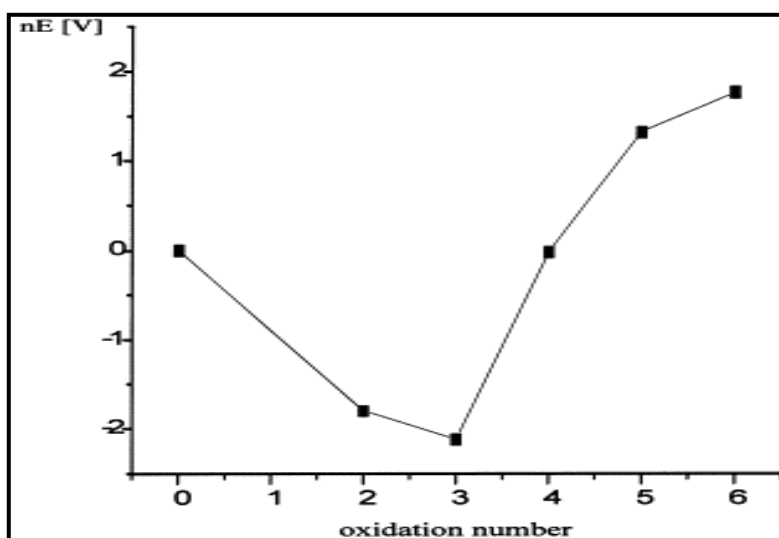
$K_3[Cr(O_2)_4]$. Πρόκειται για καφεκόκκινη ένωση που είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά διασπάται αυθόρμητα στους 150 – 170 °C. (Haxhillazi and Gentiana, 2003). Ενώσεις τετρασθενούς χρωμίου είναι πιο γνωστές, και κυρίως αυτές μεταξύ χρωμίου και αλογόνων: CrF_4 , $CrCl_4$ και $CrBr_4$, οι οποίες ωστόσο δεν είναι σταθερές στο νερό.

1.4.4: Ενώσεις Cr (II)

Η πιο γνωστή ένωση δισθενούς χρωμίου είναι η $CrCl_2$, η οποία μπορεί να παρασκευαστεί μέσω αντίδρασης $CrCl_3$ με Zn. Το λαμπερό μπλε διάλυμα που προκύπτει είναι σταθερό μόνο σε ουδέτερο pH. Επίσης είναι γνωστά πολλά χρωμικά καρβοξύλια, όπως το κόκκινο $Cr_2(O_2CCH_3)_4$ (Holleman, A., 1985).

1.5: Επικρατούσες Μορφές χρωμίου

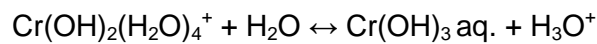
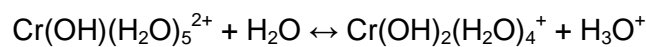
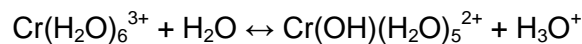
Ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες (δυναμικό οξειδοαναγωγής, pH) σε διάφορα περιβάλλοντα και βάσει των διαφορετικών χημικών και φυσικών διεργασιών, όπως υδρόλυση, συμπλοκοποίηση, προσρόφηση και αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, κυριαρχούν διαφορετικές μορφές χρωμίου σε ότι αφορά στους αριθμούς οξείδωσης και άρα τις ενώσεις που σχηματίζονται. Η πιο σταθερή μορφή του χρωμίου είναι το Cr(III), όπως παρουσιάζεται και στο διάγραμμα Frost (σχήμα 1.1), καθώς η μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Το Cr(II) οξειδώνεται πολύ εύκολα σε Cr(III), γι' αυτό οι διάφορες μορφές Cr(II) είναι σταθερές μόνο υπό την απουσία οποιουδήποτε οξειδωτικού μέσου (αναερόβιες συνθήκες).



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

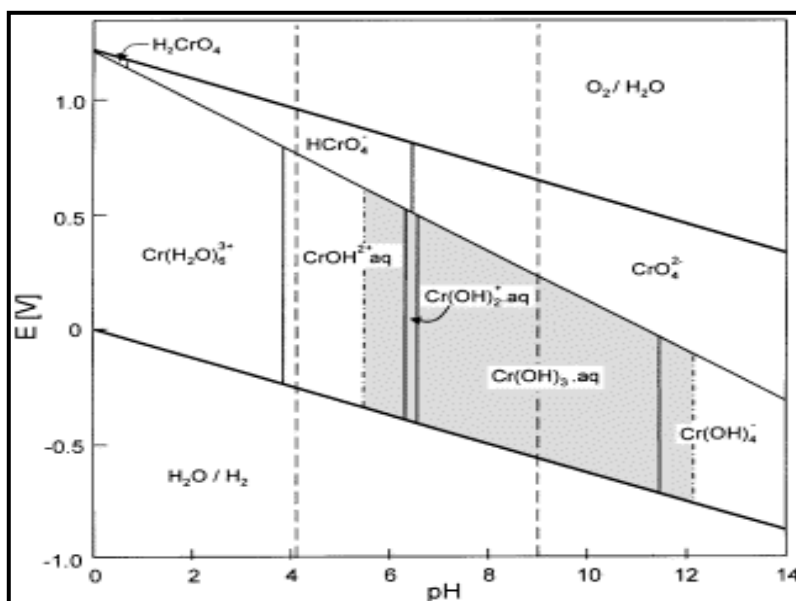
1.5.1: Χημικές Μορφές Τρισθενούς Χρωμίου

Μέσω του διαγράμματος Pourbaix (σχήμα 1.2) παρουσιάζονται οι δυναμικές ισορροπίες μεταξύ των διάφορων μορφών χρωμίου, ανάλογα το δυναμικό και το pH. Υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός από το H₂O και το OH⁻, το Cr(III) υπάρχει ως ένυδρο [Cr(H₂O)₆³⁺], με τα προϊόντα υδρόλυσής του. Το Cr(H₂O)₆³⁺ είναι ένα μέτρια ισχυρό οξύ (pK~4) και σε pH μεταξύ 4 έως 10 επικρατούν οι εξής αποπρωτονιομένες του μορφές: CrOH²⁺ aq., Cr(OH)₂⁺ aq. και Cr(OH)₃ aq., σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Ωστόσο, το τρι-υδροξείδιο του χρωμίου, [Cr(OH)₃], είναι σπάνια διαλυτό σε εύρος pH 5.5 έως 12 που είναι συνήθως και το pH των φυσικών υδάτων (σχήμα 1.3). Κατά συνέπεια, τα υδροξυ σύμπλοκα, Cr(OH)₂⁺ aq. και Cr(OH)₃ aq. αναμένονται ως οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) στο περιβάλλον. Σε υψηλότερο pH, το Cr(OH)₃ aq. μετασχηματίζεται στο εύκολα διαλυτό τετρα-υδροξυ σύμπλοκο, [Cr(OH)₄⁻].

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

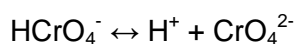


Σχήμα 1.2: Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H₂O και των OH⁻

1.5.2: Χημικές Μορφές Εξασθενούς Χρωμίου

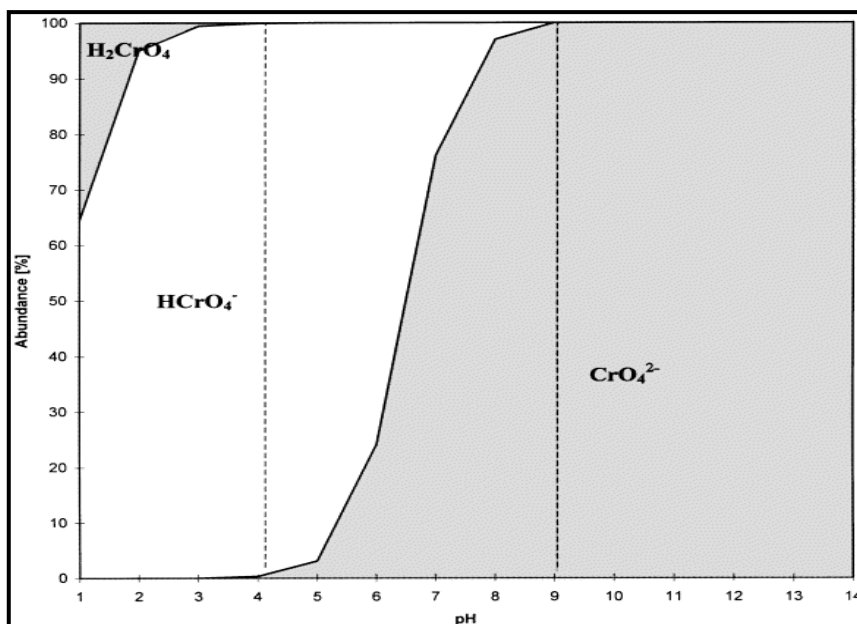
Το Cr(VI) σε όξινα διαλύματα επιδεικνύει ένα πολύ υψηλό θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής (E^0 μεταξύ 1.33 έως 1.38V), το οποίο δηλώνει ότι είναι ισχυρά οξειδωτικό και ασταθές υπό τη παρουσία δοτών ηλεκτρονίων. Σε πιο βασικά διαλύματα η αναγωγή των CrO_4^{2-} παράγει OH^- έναντι μιας μεταβολής $E^0 = -0.13\text{V}$. Οι διάφορες χημικές μορφές του Cr(VI) και η σχετική αναλογία τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI) (σχήμα 1.3).

Σε $\text{pH} > 1$, επικρατούν οι αποπρωτονιωμένες μορφές του H_2CrO_4 , το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα:



Σε $\text{pH} > 7$, επικρατούν εξ' ολοκλήρου σε όλο το διάλυμα τα χρωμικά ιόντα (CrO_4^{2-}), για όλο το εύρος συγκεντρώσεων του Cr(VI). Σε pH μεταξύ 1 έως 6, η επικρατέστερη μορφή για συγκέντρωση Cr(VI) έως 10^{-2} M, είναι το $[\text{HCrO}_4^-]$, όπου σε αυτή τη συγκέντρωση αρχίζει να συμπυκνώνεται σχηματίζοντας διχρωμικά ιόντα:





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

1.6: Χρήσεις Χρωμίου

Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Με προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13% (κατ' ελάχιστο), το οποίο μπορεί να αυξηθεί μέχρι 30%, οι χρωμοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3 , απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του (Ashby MF, Jones DRH 1998).

1.6.1: Μεταλλουργία

Οι μεταλλοβιομηχανίες χρησιμοποιούν πολλές ενώσεις του Cr(VI) ως επιστρώσεις προστασίας μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση, επειδή συνδυάζουν σημαντικές ιδιότητες, όπως υψηλή αντοχή στην οξείδωση και στη διάβρωση από τον αέρα, αλλά και από ορισμένα χημικά αντιδραστήρια, αντίσταση στη φθορά και μεγάλη σκληρότητα (Xia L et al., 2000). Στη συγκεκριμένη διεργασία, τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας μετατρέπεται με χημικό ή ηλεκτροχημικό τρόπο σε αδρανή επίστρωση. (INCHEM, 1988, Xia L et al., 1998). Τυπική είναι διεργασία Cronak για επιφάνειες ψευδαργύρου ή καδμίου κατά την οποία το αντικείμενο εμβαπτίζεται για 5-10 s σε διάλυμα $182 \text{ g/l Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 6 ml πυκνού $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ (Wikipedia).



Εικόνα 1.10: Συλλογή από διάφορα μηχανικά εξαρτήματα με προστατευτική επίστρωση χρωμικού ψευδαργύρου

Πολλά χρωμικά και διχρωμικά άλατα χρησιμοποιούνται ως προστατευτικές επικαλύψεις (επιχρωμιώσεις), αλλά η υψηλή τους τοξικότητα έχει οδηγήσει τη βιομηχανία στην σταδιακή αντικατάστασή τους (Kendig MW et al., 2003). Η διεργασία επίστρωσης με χρωμικά (chromate conversion coating, CCC) εφαρμόζεται για την παθητικοποίηση (passivation) μεταλλικών επιφανειών αλουμινίου, ψευδαργύρου, καδμίου, χαλκού, αργύρου, μαγνησίου, κασσιτέρου και κραμάτων τους. Τα κυριότερα χρωμικά άλατα που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διεργασία είναι το χρωμικό ασβέστιο, το χρωμικό στρόντιο και ο χρωμικός ψευδάργυρος. Για την ίδια διεργασία χρησιμοποιείται και το τριοξείδιο του χρωμίου (National Toxicology Program).

1.6.2: Χρωστική Ύλη

Ο χρωμικός μόλυβδος ($PbCrO_4$), γνωστός ως κίτρινο του χρωμίου είναι μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική, χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, του ελαστικού (rubber) και του χαρτιού, αλλά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του η χρήση του πλέον αποθαρρύνεται. Το πιγμέντο αυτό που δε φωτοδιασπάται και έχει δυνατό χρώμα, χρησιμοποιήθηκε τόσο στη βαφή σχολικών λεωφορείων, αλλά και στην Ταχυδρομική Υπηρεσία (Gettens and Rutherford John, 1966). Στο χρωμικό μόλυβδο οφείλονται και άλλες χρωστικές όπως το λαμπερό κόκκινο ($PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$), οι οποίες όμως λόγω περιβαλλοντικών λόγων αλλά και λόγων ασφαλείας αντικαταστάθηκαν από οργανικά πιγμέντα, απαλλαγμένα από την παρουσία μόλυβδου. Επίσης, το οξειδίο του τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3 , εικόνα 1.11) χρησιμοποιείται ως πράσινο χρώμα στην υαλοποιία, στα πλαστικά αλλά και στην κεραμική (Gerd Anger et al. (2004), Royal Society of Chemistry , 2012).



Εικόνα 1.11: Cr_2O_3 ως πράσινο πιγμέντο (Wikipedia)

1.6.3: Συντηρητικό Ξύλου

Ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου. Το 1996, το 52% της παραγωγής των ενώσεων Cr στις ΗΠΑ χρησιμοποιούνταν στην παρασκευή ενός συντηρητικού ξύλου, του χρωμιωμένου αρσενικικού χαλκού (chromated copper arsenate, CCA). Το CCA είναι μίγμα χρωμικών αλάτων, οξειδίου του χαλκού και οξειδίου του αρσενικού (As_2O_5) (National Toxicology Program). Τα χρωμικά βασικά δρουν ως χημικά στερεωτικά μέσα (chemical fixing) του χαλκού και αρσενικού, τα οποία δρουν ως μυκητοκτόνα/βακτηριοκτόνα και ως εντομοκτόνα, αντίστοιχα (Hingston, J. *et al.*, 2001).

1.6.4: Βυρσοδεψία

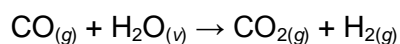
Ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου, όπως θειώδη άλατα: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$, αλλά και φθοριούχα, βρωμικά, οξαλικά και θειοκυανικά άλατα χρησιμοποιούνται στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων. Βρίσκουν εφαρμογή ως μέσα κατεργασίας κατά αλλά και μετά τη βαφή των υφασμάτων. Η δέψη με τις ενώσεις αυτές είναι ταχύτερη από τη δέψη με φυτικές ταννίνες και τα δέρματα που παράγονται με αυτόν τον τρόπο έχουν μεγαλύτερη αντοχή στην τάση και είναι ιδανικά για δερμάτινες τσάντες και ρούχα (National Research Council (U.S.), 1974).

1.6.5: Πυρίμαχα Υλικά

Η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και το υψηλό σημείο τήξης καθιστούν το χρωμίτη FeCr_2O_4 και το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3) χρήσιμα στην κατασκευή υψικαμίνων, τσιμεντοκαμίνων, καλουπιών για την παρασκευή τούβλων αλλά και ως άμμο χυτηρίου. Στις εφαρμογές αυτές χρησιμοποιούνται πυρίμαχα υλικά από μίγμα χρωμίτη και ανθρακικού μαγνησίου (MgCO_3). Η χρήση αυτή βέβαια, έχει μειωθεί λόγω περιβαλλοντικών περιορισμών από τον πιθανό σχηματισμό εξασθενούς χρωμίου. (Parr J. *et al.*, 2006).

1.6.6: Καταλύτες

Αρκετές ενώσεις χρωμίου χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στην παραγωγή υδρογονανθράκων. Για παράδειγμα, οι καταλύτες Phillips για την παρασκευή πολυαιθυλενίου είναι μείγματα από χρώμιο και διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) ή μείγματα χρωμίου, τιτανίου και οξειδίου του αλουμινίου (Al₂O₃). (Weckhuysen B. *et al.*, 1999). Επίσης, οξείδια σιδήρου και χρωμίου έχουν χρησιμοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες ως καταλύτες της αντίδρασης αερίου μονοξειδίου του άνθρακα με ατμούς νερού (Twigg, M. V. E., 1989).



Επίσης, χρωμικός χαλκός, Cu₂Cr₂O₅, είναι ένας χρήσιμος καταλύτης στην αντίδραση υδρογόνωσης (orgsyn.org). Βέβαια, οι περισσότερες από τις ενώσεις που αναφέρθηκαν στις χρήσεις, ειδικά αυτές του εξασθενούς χρωμίου είναι τοξικότερες. Η Ευρωπαϊκή Ένωση αναγνωρίζοντας την επιβλαβή δράση του Cr(VI), ενέκρινε τον Φεβρουάριο του 2003 την Οδηγία 2002/95/EC, που θέτει περιορισμούς στη βιομηχανική χρήση των εξής 6 εξαιρετικά επικίνδυνων χημικών: Pb, Cd, Hg, Cr(VI), πολυβρωμιωμένα διφαινύλια (polybrominated biphenyls, PBBs), πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (polybrominated diphenyl ether, PBDEs). Η οδηγία αυτή αναφέρεται ως Οδηγία Περιορισμού Επικινδύνων Ουσιών (Restriction of Hazardous Substances Directive, RoHS) (European Parliament, 2003). Η οδηγία RoHS εφαρμόζεται στα κράτη-μέλη από τον Ιούλιο του 2006. Έτσι η βιομηχανία έχει στραφεί σε εναλλακτικές επιστρώσεις όπως αυτές με Cr(III), Zn, Ni, κ.α., οι οποίες αν και όχι τόσο αποτελεσματικές, είναι λιγότερο επιβλαβείς για το περιβάλλον.

1.7: Χρώμιο και περιβάλλον

1.7.1: Επίπεδα

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης 100 ppm. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1 - 10 µg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 - 8 µg/L. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις <0,1 µg/m³. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 mg/kg). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο (INCHEM, 1988).

Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται ως τρισθενές χρώμιο, Cr(III) από φυσικές διεργασίες όπως αποσάθρωση πετρωμάτων, υγρά κατακρημνίσματα ή διαρροές από εδαφικά συστήματα. Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), που συναντάται στο περιβάλλον, είναι σχεδόν αποκλειστικά ανθρωπογενές (προέρχεται από δραστηριότητες του ανθρώπου). Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI). Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III), όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς (IPCS, WHO, 1988, E. Merian , 1991).

Στην περίπτωση διάθεσης από βιομηχανίες ανεπεξέργαστων αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI) σε υδάτινους αποδέκτες, τα επίπεδα του στα ύδατα του αποδέκτη και στα υπόγεια ύδατα μπορεί να φτάσουν μερικές δεκάδες μg/L, όπως πρόσφατα ανακοινώθηκε στον ημερήσιο τύπο για τα νερά της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού. Έφτασε όμως και τα 580 μg/L, τα οποία μετρήθηκαν σε σημείο ελέγχου υπογείων υδάτων της πόλης Hinkley των ΗΠΑ (chem.uoa).

1.7.2: Επιπτώσεις και τύχη του Cr(VI) στο περιβάλλον

Το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο (labile) στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επίσης είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC50 (LC50: Lethal Concentration 50, η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032 - 6,4 mg/l (PCS, WHO, 1988, E. Merian , 1991). Αντίθετα το Cr(III) θεωρείται "μη ευκίνητο", καθώς έχει τάση να προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, λιγότερο βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς. Είναι προφανές ότι ο προσδιορισμός του ολικού χρωμίου στα περιβαλλοντικά δείγματα ελάχιστες πληροφορίες μπορεί να δώσει, ενώ επιβάλλεται ο προσδιορισμός των χημικών ειδών του χρωμίου. Ιδιαίτερη σημασία έχει ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου στα βιομηχανικά αλλά και αστικά υγρά απόβλητα, γιατί συχνά ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις του, οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν και τη βιολογική επεξεργασία τους στις μονάδες ενεργού ιλύος. Ωστόσο, αποδείχθηκε ότι η μέθοδος ενεργού ιλύος είναι η πλέον κατάλληλη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυσμένων με Cr(VI), καθώς ανάγεται σε Cr(III), το οποίο προσροφάται σχεδόν πλήρως στις βιοκροκίδες και συσσωρεύεται στη λυματολάσπη. Έτσι το τοξικό Cr(VI) απομακρύνεται από τη διαλυτή φάση και προστατεύεται ο τελικός υδάτινος αποδέκτης (Statinakis At. *et al.*, 2004).

1.7.3: Χρώμιο στα Υδατικά Συστήματα

Στα υδάτινα οικοσυστήματα το χρώμιο προέρχεται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Όταν γίνεται αναφορά στις φυσικές πηγές, εννοείται η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η υγρή και ξηρή απόθεση από την ατμόσφαιρα, η ατμοσφαιρική συμπύκνωση καθώς και η απορροή από τα επίγεια συστήματα (έδαφος) (Kotas and Stasicka, 1999). Το χρώμιο στο υδατικό φάσμα εμφανίζεται τόσο στην υγρή του μορφή διαλυμένο, όσο και σε σταθερή μορφή ως ίζημα στον πυθμένα ποταμών, λιμνών και θάλασσας, στα άγια του βυθού και το πλαγκτόν. Σε καθαρά νερά οι συγκεντρώσεις του χρωμίου είναι συνήθως χαμηλές <5 μg/l. Βέβαια υπάρχουν και περιπτώσεις όπου βρίσκονται φυσικά πετρώματα με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, όπως π.χ. ηφαιστειογενή υπερβασικά πετρώματα. Διαφορετικά το χρώμιο στα νερά και κυρίως στα ποτάμια προέρχεται από ανθρωπογενή πηγές: απόρριψη αποβλήτων από βιομηχανίες (βαφεία, μεταλλουργίες, βυρσοδεψία), ατυχήματα, απόπλυση από χωματερές από πύργους ψύξης, από χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ) κ.α (Nriagu, 1988).

Δύο είναι οι σταθερές καταστάσεις οξειδωσης του Cr στα υδατικά οικοσυστήματα, το Cr(III) και το Cr(VI). Η ποσότητα και το είδος των ενώσεων χρωμίου στο νερό εξαρτάται από διάφορες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν: τη χημική και φωτοχημική οξειδοαναγωγική μετατροπή, και τις αντιδράσεις καταβύθισης- διαλυτοποίησης και προσρόφησης-εκρόφησης. Το Cr(III) είναι η μορφή του χρωμίου όπου στο νερό τείνει κυρίως να καταβυθίζεται ή να προσροφάται, για αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, μη βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς. Αντίθετα το Cr(VI) το οποίο είναι ισχυρά τοξικό με τιμές τοξικότητας LC50 (η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, ενώ παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο (U.S. Department of health and human services). Η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον (αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές και οξειδωση του τρισθενούς σε εξασθενές) είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη και εξαρτώμενη από τη συνεργιστική δράση και άλλων ρυπαντών βιομηχανικής ή γεωργικής προέλευσης (ΥΠΕΚΑ, 2001).

Στα φυσικά ύδατα συνήθως επικρατεί το Cr(III) όπου παρουσία οξειδίων μαγγανίου οξειδώνεται εύκολα σε εξασθενές χρώμιο. Στα επιφανειακά νερά, το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο παρουσία δισθενούς σιδήρου ή υδρογόνου ή οργανικής ύλης ή ακόμα και μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Κάτω από ανοξικές ή υποοξικές συνθήκες, το τρισθενές χρώμιο αναμένεται να είναι η μόνη μορφή σε $pH \leq 6$, ενώ όταν το $pH \geq 7$ συνήθως κυριαρχούν τα ιόντα CrO_4^{2-} . Στις ενδιάμεσες τιμές του pH, η αναλογία

τρισθενούς χρωμίου/εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του O₂ (Kotas and Stasicka, 2000).

Η φύση και η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών χρωμίου που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική από αυτή που παρουσιάζεται στα φυσικά νερά, εξαιτίας της μεταβολής των φυσικοχημικών συνθηκών στα απόβλητα που προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές πηγές. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III) βρίσκεται κυρίως σε απόβλητα από βυρσοδεψεία, κλωστοϋφαντουργίες και βιομηχανίες διακοσμητικών επιμεταλλώσεων, ενώ το εξασθενές χρώμιο απαντάται κυρίως σε απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών (επιμετάλλωση), βιομηχανιών παραγωγής πυρίμαχων και βιομηχανιών εφαρμογής και παραγωγής αντιδιαβρωτικών χρωστικών ουσιών (Kotas and Stasicka, 2000). Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα επίπεδα χρωμίου στα υδατικά οικοσυστήματα.

Πίνακας 1.5: Τα επίπεδα χρωμίου στον αέρα

Μέσο: Νερό	Ολικό Cr (μg/l)	Cr(VI) (μg/l)	Σχόλιο	Αναφορά
Απομακρυσμένο επιφανειακό νερό	<5			EPA (1985)
Επιφανειακό πόσιμο	<5-17			EPA (1985)
Νερό βρύσης	0,4-8			EPA (1985)
Ρυπασμένο υπόγειο νερό	220		Cr(VI) ~ 33% ολ. Cr	IARC (2012)
Νερό σε πύργους ψύξης	2500-2750			EPA (1985)
Υπόγεια νερά σε βιομηχανική περιοχή	<5- 180	<10-156	Περιοχή Ασωπού, σε 122 θέσεις	Γιαννουλόπουλος & Γκιντών (2008)
Δίκτυα υδροδότησης κοντά σε βιομηχανικές δραστηριότητες	<1-79	<4-76	Περιοχές Ωρωπού, Οινοφύτων, Θήβας	Vassilatos et al (2008)

Μια περιοχή που έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα της Ελλάδας για τη ρύπανση των υπόγειων νερών από εξασθενές χρώμιο είναι η ευρύτερη περιοχή του Ασωπού. Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα στα υπόγεια νερά της περιοχής του Ασωπού, έχουν μετρηθεί ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις ολικού και εξασθενούς χρωμίου, μέχρι 180 μg/l ολικού και 156 μg/l εξασθενούς χρωμίου. Ανάλογα με το βαθμό της

ρύπανσης των υδάτων είναι και ο χρόνος που παραμένει το ολικό χρώμιο σε αυτά. Συνήθως κυμαίνεται από 5 έως 18 χρόνια (U.S. Department of health and human services).



Εικόνα 1.12: Περιοχή Ασωπού (<http://karodistriako.uoa.gr/>)

Το χρώμιο στο νερό των ωκεανών εισέρχεται με δύο βασικούς τρόπους: από τους ποταμούς και ατμοσφαιρικά. Οι λίμνες έχουν αρκετά διαφορετικές συνθήκες μεταφοράς χρωμίου (σε σχέση με τους ωκεανούς) καθώς έχουν μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα, διαθέτουν μεγαλύτερη αναλογία ιζήματος προς υδάτινη επιφάνεια και έχουν διαφορετικές συνθήκες ανάμιξης. Η λίμνες λόγω των υψηλών επιπέδων οργανικής ύλης που διαθέτουν, δημιουργούν αναγωγικό και συμπλεκτικό μέσο, που ευνοεί την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Μετά την αναγωγή του, το τρισθενές καταβυθίζεται ή προσροφάται στα ιζήματα (πυθμένα) (Kotas, 2000). Η απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων αυξάνει σημαντικά τη συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος που συνήθως συνοδεύεται από τη ρύπανση των υπογείων υδάτων.

1.8. Επιπτώσεις Χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία

Το χρώμιο, όπως αναλυτικά προαναφέρθηκε, συναντάται σε πολλές μορφές και πτυχές της ανθρώπινης ζωής. Αναφέρονται κάποια παραδείγματα και οι αντίστοιχες επιπτώσεις:

➤ Εργασιακό περιβάλλον

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται

απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF) (INCHEM,1988). Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο (WHO, 1997). Επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών, πιγμέντων και μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου έδειξαν ότι εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI) προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας (sinonasal cavity), ενώ δερματική έκθεση σε ενώσεις του προκαλεί δερματικά έλκη και δριμείες αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr(VI) (Environmental Health Perspectives 2000, Costa M., 1997).

➤ **Χρώμιο στις τροφές και στο πόσιμο νερό**

Οι τροφές μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες χρωμίου, που ποικίλλουν από 0.02 έως 0.11 ppm. Σε ορισμένα όμως καρυκεύματα (πχ. μαύρο πιπέρι, θυμάρι) απαντούν υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου (έως και 10 ppm). Επίσης τροφές πλούσιες σε χρώμιο αποτελούν τα σπορέλαια, η μαγιά της μπύρας, τα φρούτα, τα λαχανικά, τα κρέατα, τα γαλακτοκομικά προϊόντα και τα δημητριακά. Ακόμη η ακατέργαστη ζάχαρη, καθώς και τα ζωικά λίπη και το τυρί είναι τροφές πλούσιες σε χρώμιο. Στα λαχανικά το χρώμιο βρίσκεται σε συγκεντρώσεις 10-1000 µg/l ξηρού δείγματος (0.01-1 ppm). Το χρώμιο μπορεί να βρίσκεται στο νερό ως τρισθενές, αλλά και ως εξασθενές, αν και το τρισθενές χρώμιο σπάνια βρίσκεται στο πόσιμο νερό. Άλατα του χρωμίου που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία μπορούν να ρυπάνουν τις πηγές νερού, μέσω των υγρών αποβλήτων. Επίσης, η έκθεση του πόσιμου νερού σε χρώμιο μπορεί να αυξηθεί, λόγω της οξειδωσης που προκαλεί το νερό κατά τη μετάβαση του μέσω των υδραυλικών εγκαταστάσεων που περιέχουν χρώμιο (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000),(Λεοτσινίδης Μ., 1989). Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι η πόση νερού επιβαρυσμένου με Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με την IARC, το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη (National Institute of Health , 2007).

➤ **Χρώμιο και μηχανισμοί καρκινογένεσης**

Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το

φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) (Environmental Health Perspectives ,2000). Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου (Fan AM, Harding-Barlow J., 1987, Wetterhahn KE, Hamilton JW. , 1989). Επομένως, το χρώμιο (III) απεκκρίνεται από το σώμα, ενώ το χρωμικό ανιόν μεταφέρεται εντός του κυττάρου και η οξεία τοξικότητα του χρωμίου (VI) οφείλεται στην ισχυρή οξειδωτική του δράση. Αφού φτάσει στο αίμα, βλάπτει τα νεφρά, το ήπαρ και τα κύτταρα του αίματος μέσω αντιδράσεων οξειδωσης (Dayan, A. D. and Paine, A.J. 2001). Έρευνες έδειξαν ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους. Οι έρευνες έδειξαν ότι το Cr(V), Cr(IV) και Cr(III) με το H₂O₂ μπορούν να δημιουργήσουν τις ρίζες OH· με αντιδράσεις (τύπου αντίδρασης Fenton, δηλαδή της αντίδρασης Fe(II) με το H₂O₂) όπως:



Οι ρίζες OH· προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυ-γουανοσίνη (8-OHdG) (chem.uoa).

1.9: Επιπτώσεις του Χρωμίου στο Οικοσύστημα

Η απόρριψη υψηλών ποσοτήτων χρωμίου στα οικοσυστήματα έχει κατά κύριο λόγο καταστροφικές επιπτώσεις στη χλωρίδα, στην πανίδα αλλά και στον άνθρωπο. Κάτι που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι το χρώμιο δε βιοσυγκεντρώνεται στην τροφική αλυσίδα. Η ρύπανση του εδάφους και των νερών με χρώμιο, εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων προκαλεί σειρά προβλημάτων, τόσο στη γεωργία όσο και στην κτηνοτροφία (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007). Ακόμα και για τα φυτά οι ενώσεις χρωμίου είναι ιδιαίτερος τοξικός και είναι δυνατόν να παρουσιαστούν δυσμενείς επιδράσεις και στα φυτά με αποτέλεσμα την κακή ανάπτυξη διαφόρων τμημάτων του φυτού όπως τα φύλλα του ή οι ρίζες τους και αναπόφευκτα είναι δυνατόν να παρουσιαστεί και μειωμένη παραγωγικότητα όταν πρόκειται για καλλιέργειες. Όλο αυτό συμβαίνει λόγω της υψηλής διαλυτότητας του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στο νερό με αποτέλεσμα την απορρόφησή του από τα φυτά

μέσω του ριζικού τους συστήματος. Το Cr(VI) είναι τοξικό για την υδρόβια ζωή, ενώ έχουν καθιερωθεί πρότυπα για την ποιότητα του νερού για την προστασία των υδρόβιων ειδών (www.ntua.gr). Το pH του νερού έχει μια τεράστια επίδραση στον καθορισμό της βιοδιαθεσιμότητας του μετάλλου προς τα ψάρια και τις συναφείς τοξικές επιδράσεις του. Η τοξικολογική παθολογία στα ψάρια επηρεάζεται από παράγοντες όπως τα είδη, την ηλικία, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, το χρόνο έκθεσης και τη συγκέντρωση έκθεσης (Velma *et al.*, 2010). Ορισμένα είδη ψαριών, ωστόσο, φαίνεται να δείχνουν μεγαλύτερη ευαισθησία στην τοξικότητα του Cr από άλλα. Ως συνέπεια της ευρείας βιομηχανικής χρήσης του χρωμίου, το στοιχείο αυτό έχει εξελιχθεί σε σοβαρό ρύπο των φυσικών οικοσυστημάτων, καθώς το χρώμιο διαφεύγει σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά απόβλητα. Η ρύπανση των φυσικών οικοσυστημάτων με χρώμιο αποτελεί κίνδυνο και για την ανθρώπινη υγεία (Mohan and Rittman, 2006). Οι βιομηχανίες (χρωμάτων, μεταλλουργίας, βυρσοδεψίας, βιομηχανίες ξύλου, βιομηχανίες πυρίμαχων κ.α) αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή εξασθενούς χρωμίου, καθώς απελευθερώνουν πλήθος ενώσεων εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον (Stanin and Pirnie, 2004).

1.10: Η ρύπανση των υδάτων

Το νερό είναι ένα από τα κυρίαρχα συστατικά της γης και η περισσότερη διαθέσιμη χημική ένωση, ενώ ταυτόχρονα είναι απόλυτα συνυφασμένο με την ύπαρξη της ζωής σε όλες τις μορφές της στον πλανήτη μας. Είναι υγρό, διαυγές, άχρωμο σε λεπτά στρώματα και κυανίζον σε μεγάλους όγκους. Η καθαρή ουσία είναι άγευστη, ενώ το καλό πόσιμο νερό έχει ευχάριστη γεύση, που οφείλεται στα διαλυμένα άλατα και αέρια. Η πυκνότητα του νερού είναι διαφορετική σε διάφορες θερμοκρασίες, με μέγιστη στους 4 °C. Σύμφωνα με τον Charman, το νερό σε σχέση με τις χρήσεις του μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως:

- νερό ύδρευσης
 - νερό οικιακής χρήσης
 - αρδευτικό νερό
 - νερό βιομηχανικής χρήσης
 - μέσο αναψυχής
- (Chapman, 1996)

Το νερό σύμφωνα με τη νομοθεσία θα πρέπει να είναι ακίνδυνο από κάθε πλευρά. Επομένως, απαγορεύεται να είναι μολυσμένο, δηλαδή να έχει παθογόνα μικρόβια ή προϊόντα τους, δεν θα πρέπει να διακρίνονται αιωρούμενα και διαλυμένα στερεά και φυσικά δεν επιτρέπεται να περιέχει ρύπους (επικίνδυνες χημικές ουσίες). Σε περίπτωση όμως ρύπανσής τους, τα νερά καθίστανται ακατάλληλα για πολλές ή όλες τις χρήσεις και απαιτούν επεξεργασία με πολύπλοκες μεθόδους. Η διαχείριση και η αποκατάσταση της ρυπασμένης γης αλλά ειδικότερα των ρυπασμένων υδάτων, αποτελεί στις μέρες μας σημαντικό και αναπόφευκτο περιβαλλοντικό ζήτημα. Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις της Ευρωπαϊκής Υπηρεσίας Περιβάλλοντος, πάνω από 250 χιλιάδες ρυπασμένες τοποθεσίες απαιτούν αποκατάσταση στον Ευρωπαϊκό χώρο. Βέβαια υπάρχουν πάνω από τρία εκατομμύρια τοποθεσίες που φιλοξενούν διάφορες ρυπαντικές δραστηριότητες και πιθανόν στο μέλλον να αποτελούν εν δυνάμει χώρους αποκατάστασης (ΕΕΑ, 2007).

Στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα τα φυσιολογικά επίπεδα του χρωμίου κυμαίνονται από 1 έως 10 $\mu\text{g/l}$, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του κυμαίνονται από 0,4 έως 8 $\mu\text{g/l}$. Όσον αφορά στο χρώμιο στα γλυκά νερά (δηλαδή σε ποτάμια και λίμνες) όπου εμφανίζεται με τη μορφή ιζημάτων οι τιμές του βρίσκονται μεταξύ 26 $\mu\text{g/l}$ και 5,2 mg/l , ενώ στους ωκεανούς υπάρχει ένα εύρος τιμών από 5 ως 800 $\mu\text{g/l}$ (Taylor, 1997).

1.10.1: Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων

Τα υπόγεια ύδατα, τα οποία αποτελούν πηγές υδροδότησης σε πολλές περιοχές, συνήθως χαρακτηρίζονται ως καλής ποιότητας νερά, λόγω του φυσικού φιλτραρίσματος που υπόκεινται μέσω της διέλευσής τους από εδαφικά στρώματα. Τις τελευταίες δεκαετίες οι σύγχρονοι τρόποι ζωής, δηλαδή η αύξηση χρήσης χημικών και οι αστικοί και βιομηχανικοί ρύποι, αποτελούν σήμερα μεγάλη απειλή για τα υπόγεια ύδατα. Οι περισσότεροι ρύποι, από τη στιγμή που θα απελευθερωθούν στο περιβάλλον, σε ένα μεγάλο ποσοστό θα καταλήξουν στα υπόγεια νερά, γιατί είναι συνήθως ευδιάλυτοι στο νερό. Η αύξηση των επιπέδων ρύπανσης των υπόγειων νερών έχει εισάγει μια εξαιρετικά σοβαρή απειλή για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, τη βιοποικιλότητα αλλά πάνω απ' όλα για την ανθρώπινη υγεία.

Σήμερα, το χρώμιο αποτελεί έναν από τους συνηθέστερους ρύπους στα υπόγεια ύδατα, ενώ η αντιμετώπισή του έχει προκαλέσει διεθνώς το ερευνητικό ενδιαφέρον. Στη χώρα μας χαρακτηριστικό παράδειγμα ρύπανσης αποτελούν τα υπόγεια ύδατα της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού ποταμού στα οποία οι συγκεντρώσεις του χρωμίου μετρήθηκαν σχεδόν τριπλάσιες του ανώτερου επιτρεπτού ορίου για τα πόσιμα ύδατα. Η οριοθέτηση, αξιολόγηση και αποκατάσταση ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο υπόγειων υδάτων είναι ένα εξαιρετικά σύνθετο πρόβλημα με οικονομικές και κοινωνικές διαστάσεις.

1.11: Εκπομπές Χρωμίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει μια από της σημαντικότερες και ταχεία αναπτυσσόμενες βιομηχανίες στον κόσμο. Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι Χώρες της ΕΕ που συνεισφέρουν σε εκπομπές χρωμίου στην ατμόσφαιρα (Brand *et al.*, 2004).

Πίνακας 1.6: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται χρώμιο στην ατμόσφαιρα

Δραστηριότητα	Ποσοστό εκπομπών χρωμίου (%)
Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	57,7
Καύση	21,4
Βιομηχανία τσιμέντου/ασβέστου/ορυκτών	5,3
Διυλιστήρια	4,9
Ανόργανα χημικά	4,2
Οργανικά χημικά	2,7
Επικίνδυνα/αστικά απόβλητα	2,3
Επεξεργασία επιφανειών	0,8
Παραγωγή κωκ	0,6
Βιομηχανία χαρτιού/ χαρτοπολτού	0,1
Συνολικό ποσοστό	100,0%
Συνολικές Εκπομπές	223 τόνοι

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα Κράτη Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης που κυρίως συνεισφέρουν άμεσα ή έμμεσα στις εκπομπές χρωμίου στα ύδατα (Brand *et al.*, 2004).

Πίνακας 1.7: Τα Κράτη Μέλη της ΕΕ με τις κυριότερες άμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα

Χώρα	Ποσοστό άμεσων εκπομπών χρωμίου (%)
Γαλλία	79,3
Ιταλία	14,2
Γερμανία	1,8
Ηνωμένο Βασίλειο	1,1
Ισπανία	0,7
Ελλάδα	0,7
Φινλανδία	0,5
Πορτογαλία	0,4
Ολλανδία	0,3
Σουηδία	0,3
Συνολικό ποσοστό	99,3%
Συνολικές Εκπομπές	998 τόνοι

Οι δραστηριότητες με τις κυριότερες άμεσες ή έμμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1.8: Οι κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται άμεσα χρώμιο στα ύδατα

Δραστηριότητα	Ποσοστό άμεσων εκπομπών χρωμίου (%)
Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	86,7
Ανόργανα χημικά	6,3
Οργανικά χημικά	2,1
Μη επικίνδυνα απόβλητα/ΧΥΤΑ	1,3
Βιομηχανία χαρτιού/ χαρτοπολτού	1,1
Βιομηχανία τσιμέντου/ασβέστου/ορυκτών	0,8
Καύση	0,6
Διυλιστήρια	0,4
Επεξεργασία επιφανειών	0,2
Βυρσοδεψεία	0,2
Συνολικό ποσοστό	99,7%
Συνολικές Εκπομπές	998 τόνοι

1.12: Ισχύουσα Νομοθεσία

Το σύνολο των νόμων, των οδηγιών, των αποφάσεων και των νομοθετημένων ορίων που ισχύουν στις ΗΠΑ, στην Ευρώπη και στην Ελλάδα, για τα βαρέα μέταλλα και πιο συγκεκριμένα για το εξασθενές χρώμιο περιγράφονται παρακάτω.

❖ (ΗΠΑ)

- OSHA (Occupational Safety and Health Administration) (N3)

Στις 28 Φεβρουαρίου του 2006, ο Οργανισμός Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (OSHA), των Ηνωμένων Πολιτειών εξέδωσε επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL) για το εξασθενές χρώμιο. Συγκεκριμένα μείωσε το προηγούμενο ανώτατο όριο έκθεσης των εργαζομένων στο εξασθενές χρώμιο εντός εργασιακών χώρων, στα $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αέρα κατά τη διάρκεια ενός οχταώρου. Ο OSHA θέτει αυτό το νέο όριο για το εξασθενές χρώμιο, βασισμένος στο γεγονός ότι η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), είναι αναμφισβήτητα καρκινογόνος για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η μείωση αυτή του ορίου επηρεάζει κάθε βιομηχανική διαδικασία που θα μπορούσε να προκαλέσει εκπομπή εξασθενούς χρωμίου στον αέρα όπως: επιχρωμίωση, προσθήκη χρωμικών ως αντιδιαβρωτικό σε πάσης φύσεως επικαλύψεις επιφανειών, επιμετάλλωση επιφανειών με απόθεση χρωμικών, χρήση χρωμικού οξέος, απελευθέρωση σωματιδίων κατά τη διάρκεια της τήξης του μεταλλεύματος χρωμικού σιδήρου, συγκόλληση, καθώς και σε νέες κατεργασίες των υλικών που περιέχουν χρώμιο. Το επίπεδο δράσης του ανώτατου ορίου έκθεσης είναι το όριο που καθορίζει την συνεχή παρακολούθηση που είναι απαραίτητη και αποτελεί το 50% του PEL ή $2,5 \mu\text{g m}^{-3}$. Ωστόσο, εάν οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου αποδειχθούν ότι είναι μικρότερες από το όριο του $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ υπό όλες τις αναμενόμενες συνθήκες, τότε σε αυτήν την περίπτωση ο κανόνας OSHA δεν ισχύει καθόλου.

- EPA (Environmental Protection Agency)

Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής, με βάση συγκεκριμένες μελέτες επιδημιολογικές ή ερευνητικού χαρακτήρα θέσπισε τα παρακάτω:

- Το ανώτατο όριο έκθεσης ενός εργαζόμενου για αδιάλυτες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι τα $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Αντίστοιχα, το ανώτατο όριο έκθεσης ενός εργαζόμενου για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του Cr(VI), όπως το CrO_3 , είναι τα $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Όσον αφορά στα εισπνεόμενα σωματίδια (particulates) εξασθενούς χρωμίου δίδεται το όριο RfC (συγκέντρωση αναφοράς) $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.
- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (chromic acid mists and dissolved Cr(VI) aerosols) δίδεται το όριο (RfC-Reference Concentration) $0.008 \mu\text{g}/\text{m}^3$, βασισμένο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ανθρώπους.
- Στο πόσιμο νερό η αναφερόμενη δόση (RfD-Reference Dose) για το εξασθενές χρώμιο είναι τα $0.003 \text{ mg}/\text{kg}/\text{d}$, καθώς στην παρούσα συγκέντρωση δεν παρουσιάστηκε κάποια αρνητική συνέπεια σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια (www.epa.gov).

- **Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) (N4)**

Το Εθνικό Ίδρυμα για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία των Ηνωμένων Πολιτειών, το οποίο εντάσσεται στο Υπουργείο Υγείας, συνέστησε για όλες τις ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου σε διάστημα δέκα ωρών, όριο το $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

❖ **Ευρωπαϊκή Ένωση**

- **ΟΔΗΓΙΑ 96/61 ΕΚ (IPPC) (N1)**

Η οδηγία 96/61/ΕΚ γνωστή ως οδηγία IPPC (Integrated Pollution Prevention Control) αποτελεί νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η οδηγία έχει σαν στόχο την ολοκληρωμένη πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης που προκαλούν ορισμένες επικίνδυνες βιομηχανικές δραστηριότητες με βάση την πρόγνωση και την λήψη ορισμένων αναγκαίων μέτρων, προκειμένου να επιτευχθεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από τα επικίνδυνα χημικά τοξικά προϊόντα (N1). Κύριο μέλημά της είναι ο συνδυασμός της οικονομικής ευημερίας των επιχειρήσεων, με τη μείωση της σπατάλης των φυσικών πόρων και ενέργειας καθώς επίσης και ο περιορισμός της έκθεσης

επικίνδυνων ουσιών και εκπομπών χημικού και τοξικού τύπου (N1). Τα βασικά στοιχεία της Οδηγίας, είναι τα εξής (N1):

- Αναφέρεται σε διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες που έχουν υψηλό δυναμικό ρύπανσης.
- Καθορίζει τις θεμελιώδεις υποχρεώσεις των βιομηχανιών οι οποίες πρέπει να ακολουθούνται πιστά ώστε να είναι ορθές και νόμιμες κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους.
- Θεσπίζει ένα σύστημα αδειοδότησης και θέτει τις ελάχιστες απαιτήσεις που πρέπει να περιλαμβάνονται σε κάθε άδεια.
- Προβλέπει τον τρόπο ανταλλαγής πληροφοριών για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές μεταξύ της Επιτροπής, των κρατών μελών και των ενδιαφερόμενων βιομηχανικών κλάδων. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας της ανταλλαγής πληροφοριών καταγράφεται στα κείμενα αναφοράς ώστε με αυτόν τον τρόπο να καθορίζονται οι οριακές τιμές εκπομπής.
- Αναφέρει ότι τα κράτη μέλη είναι υπεύθυνα για τη συμμόρφωση των βιομηχανικών εγκαταστάσεων απέναντι στην τήρηση των οριακών τιμών που έχουν οριστεί.
- Καταγράφει ότι όλες οι βιομηχανικές μονάδες που επεξεργάζονται και χρησιμοποιούν το εξασθενές χρώμιο θα πρέπει να δεσμεύονται να το απομακρύνουν ώστε να μην υπάρχουν δυσάρεστες συνέπειες από την έκθεση ζωντών οργανισμών σε εξασθενές χρώμιο.
- Προβλέπει ότι η παράβαση της νομοθεσίας αυτής μπορεί να επιφέρει ακόμα και τη διακοπή λειτουργίας της συγκεκριμένης βιομηχανικής μονάδας.

- **ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/EK (EPER)**

Η νομοθετική απόφαση 2000/479/EK που προέκυψε από την Επιτροπή στις 17ης Ιουλίου 2000, σχετίζεται με την υιοθέτηση ενός κοινού ευρωπαϊκού μητρώου ρυπογόνων εκπομπών (σύμφωνα με το άρθρο 15 της οδηγίας 96/61/EK του Συμβουλίου) σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο ρύπανσης.

- **ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 (REACH) (N2)**

Ο κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης με αριθ. 1907/2006 γνωστός και ως REACH αποτελεί ένα νέο κανονισμό για τα χημικά και την ασφαλή χρήση τους. Ο νέος νόμος τέθηκε σε ισχύ την 1η Ιουνίου 2007. Τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι η δήλωση, η αποτίμηση, η αδειοδότηση και η καταγραφή των περιορισμών των διάφορων χημικών ουσιών. Ο βασικός σκοπός του παρόντος κανονισμού είναι να εξασφαλισθεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος. Θέλει να συμβάλει στην προαγωγή εναλλακτικών μεθόδων αξιολόγησης των επικινδύνων ουσιών, καθώς και στην ελεύθερη κυκλοφορία των ουσιών εντός της εσωτερικής αγοράς, με παράλληλη ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας και της καινοτομίας. Ο κανονισμός βασίζεται στην αρχή, ότι αποτελεί ευθύνη των παραγωγών, των εισαγωγέων και των μεταγενέστερων χρηστών να εξασφαλίζουν, ότι οι ουσίες που παρασκευάζουν, διαθέτουν στην αγορά, ή χρησιμοποιούν δε βλάπτουν την υγεία του ανθρώπου ούτε το περιβάλλον. Οι διατάξεις του στηρίζονται στην αρχή της προφύλαξης.

Ο στόχος του νομοθετικού Κανονισμού REACH δύναται να επιτευχθεί μέσα από την καλύτερη και πιο έγκαιρη ταυτοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών. Τα οφέλη του συστήματος REACH θα έρθουν σταδιακά, αφού οι περισσότερες χημικές ουσίες θα μπουν σταδιακά στο νομοθετικό κανονισμό REACH καθώς θα καταγράφονται τα στοιχεία τους σε μια κεντρική βάση δεδομένων. Ο βασικός υπεύθυνος σχετικά με τη διαχείριση των κινδύνων που προκύπτουν από τις χημικές ουσίες σύμφωνα με τον κανονισμό REACH είναι η βιομηχανία και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ασφαλή χρήση των χημικών ουσιών. Όσον αφορά στους κατασκευαστές και τους εισαγωγείς, αυτοί θα υποχρεούνται να συλλέγουν πληροφορίες για τις ιδιότητες των χημικών ουσιών, οι οποίες θα επιτρέπουν τον ασφαλή χειρισμό τους. Επίσης, θα πρέπει να καταγράφουν τα στοιχεία σε μια κεντρική βάση δεδομένων που θα διαχειρίζεται ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA) στο Ελσίνκι. Ο Οργανισμός θα ενεργεί ως το κεντρικό σημείο του συστήματος REACH.

Σύμφωνα με τον κανονισμό ο ρόλος του ECHA είναι:

- να διαχειρίζεται τις βάσεις δεδομένων που απαιτούνται για τη λειτουργία του συστήματος.
- να συντονίζει σε βάθος την αξιολόγηση των ύποπτων χημικών ουσιών.
- να διευθύνει μία δημόσια και έγκυρη βάση δεδομένων.

Ένα βασικό στοιχείο του κανονισμού είναι ότι απαιτεί τη σταδιακή αντικατάσταση των επικίνδυνων χημικών όταν υπάρχουν κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις. Στο Παράρτημα XVII του Κανονισμού θέτονται οι περιορισμοί στην αγορά, την παραγωγή, τη διάθεση και τη χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών, παρασκευασμάτων και αντικειμένων. Το σημείο 47 αναφέρεται σε περιορισμό για το Cr(VI) και πιο συγκεκριμένα, ότι η κονία και τα παρασκευάσματα κονίας δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ή να διατίθενται στην αγορά, εάν περιέχουν, όταν ενυδατωθούν, άνω του 0,0002 % διαλυτού Cr(VI) επί του συνολικού βάρους της κονίας επί ξηρού. Στο Προσάρτημα II, σημείο 28-κατηγορία 2, αναφέρονται ως καρκινογόνες όλες οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, εξαιρουμένων ελάχιστων περιπτώσεων εκ των οποίων και το χρωμικό βάριο. Εν συνεχεία του ίδιου Προσαρτήματος, αναφέρονται ως καρκινογόνες ουσίες, το χρωμικό χρώμιο και το διχλωριούχο χρωμύλιο-οξυχλωριούχο χρώμιο (N2).

- ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/EK (End of Life Vehicles) (N5)

Η Ευρωπαϊκή Οδηγία 2000/53/EK με τίτλο «Τέλος κύκλου ζωής» (ELV) αφορά στη διάθεση των οχημάτων και των εξαρτημάτων στην ΕΕ. Η νομοθετική οδηγία ξεχωρίζει τέσσερα βαρέα μέταλλα των οποίων η χρήση έχει περικοπεί σημαντικά, σε όλα τα οχήματα που πωλούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση από την 1 Ιουλίου 2003. Τα βαρέα μέταλλα αυτά είναι ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο και το εξασθενές χρώμιο. Σε μεταγενέστερη τροποποίηση της οδηγίας, η μέγιστη τιμή του 0,1 wt.% για το εξασθενές χρώμιο καθορίστηκε για κάθε «ομοιογενές υλικό» σε ένα όχημα. Το όριο για το Cr(VI) εμποδίζει αποτελεσματικά τη χρήση των επιχρισμάτων του χρωμίου, που σκοπό έχουν την ενίσχυση της αντοχής στη διάβρωση για εξαρτήματα κατασκευασμένα από γαλβανισμένο ασάλι. Η νομοθετική οδηγία ELV ισχύει για κάθε όχημα στο δρόμο ή τον εξοπλισμό (συμπεριλαμβανομένων των ρυμουλκούμενων), ικανό να αναπτύξει ταχύτητα μεγαλύτερη των 25 χλμ/ώρα. Ωστόσο, εξαιρεί τα οχήματα παντός εδάφους, αυτοκινητάμαξες, οχήματα εξόρυξης και γεωργικού εξοπλισμού, καθώς και ιστορικά αυτοκίνητα. Υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις από την οδηγία, μερικές από αυτές είναι μόνιμες και άλλες είναι προσωρινές. Δύο εξαιρέσεις επιτρέπουν την προσωρινή συνεχόμενη χρήση του εξασθενούς χρωμίου για την πρόληψη της διάβρωσης στα καινούρια αυτοκίνητα, ενώ η βιομηχανία έχει αρχίσει ήδη μια σημαντική προσπάθεια αντικατάστασης του Cr(VI) από Cr(III). Η παρούσα οδηγία παραμένει κάτω από συζητήσεις και από έρευνες σχετικά με τη βελτίωση της.

- **ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/EK - Restriction of Hazardous substances (RoHS) (N6)**

Η Ευρωπαϊκή οδηγία 2002/95/EK με τίτλο “περιορισμοί των επικίνδυνων ουσιών” RoHS, αποτελεί τη βελτιωμένη μορφή της οδηγίας WEEE. Αναθεωρήθηκε με σκοπό να μειώσει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από απόβλητα που προέρχονται από τον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό (WEEE) περιορίζοντας αυστηρά ή και τελείως τη χρήση μολύβδου, υδραργύρου, καδμίου, εξασθενούς χρωμίου και δύο βρωμιούχων επιβραδυντικών πυρκαγιάς. Για κάθε προϊόν που περιέχει πάνω από ένα καθορισμένο ποσό από οποιαδήποτε από τις παραπάνω ουσίες σε ένα «ομοιογενές υλικό», απαγορεύεται η πώληση του στην Ευρωπαϊκή Ένωση μετά την 1 Ιουλίου 2006. Η RoHS δεν ισχύει για ορισμένες ειδικές εξαιρέσεις που αφορούν στο εξασθενές χρώμιο. Η απαλλαγή που έχει ήδη εγκριθεί για το εξασθενές χρώμιο είναι η εξής:

Το εξασθενές χρώμιο ως αντιδιαβρωτικό μέσο του ανθρακούχου χάλυβα σε συστήματα ψύξης στα ψυγεία απορρόφησης, που χρησιμοποιούνται ευρέως σε μίνι μπαρ ξενοδοχείου, τροχόσπιτα και αυτοκίνητα, ή σε απομακρυσμένες περιοχές όπου η ηλεκτρική ενέργεια δεν είναι διαθέσιμη. Πραγματοποιήθηκε επανεξέταση της οδηγίας RoHS και μεταξύ των πιθανών εξαιρέσεων είναι και η μετατροπή των επιχρισμάτων του εξασθενούς χρωμίου που χρησιμοποιούνται για την αντίσταση στη διάβρωση των ηλεκτρικών συνδέσμων και στα σασί που κατασκευάζονται από γαλβανισμένο χάλυβα. Μια άλλη πιθανή εξαίρεση της οδηγίας RoHS, που ακόμη βρίσκεται σε συζήτηση, είναι η διεργασία της επιχρωμίωσης. Η διεργασία της επιχρωμίωσης πραγματοποιείται με σκοπό την προστασία του προϊόντος από την διάβρωση των ηλεκτροχημικών φύλλων χαλκού που χρησιμοποιούνται για ελάσματα στο κύκλωμα ενός σκάφους.

- **ΟΔΗΓΙΑ 76/464/EK (N10)**

Η Ευρωπαϊκή Οδηγία 76/464 έχει σαν βασικό στόχο την απομάκρυνση των επικίνδυνων και τοξικών χημικών ενώσεων από το υδατικό περιβάλλον. Στην οδηγία, οι χημικές ενώσεις ταξινομούνται σε δύο διαφορετικές κατηγορίες.

Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ουσίες, οι οποίες βασίζονται στην τοξικότητα τους, στη βιοσυσσώρευσή τους και στην τάση τους να αντιδρούν με άλλες χημικές ενώσεις. Από αυτήν την κατηγορία εξαιρούνται, οι χημικές ενώσεις που είναι βιολογικά αβλαβείς ή που μπορούν να μετατραπούν σε χημικές ενώσεις που δεν είναι βλαβερές.

Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ενώσεις, που στο υδατικό περιβάλλον χαρακτηρίζονται τοξικές-δηλητηριώδεις. Το εξασθενές χρώμιο, που ανήκει στη δεύτερη

κατηγορία χημικών ενώσεων πρέπει να περιορίζεται σε μια δεδομένη περιοχή. Ο περιορισμός του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από το pH και τη συγκέντρωση καθώς και από την τοποθεσία του νερού, εντός του οποίου έχει εκφορτιστεί. Η οδηγία θεσπίζει επίσης ότι όλα τα κράτη-μέλη υποχρεούνται να μειώσουν τη ρύπανση στα ύδατα, εφαρμόζοντας οικονομικές μεθόδους, ενώ αν το κόστος το επιτρέπει θα πρέπει να αναβαθμίζουν τη μέθοδο. Επιπρόσθετα, κάθε μέλος πρέπει να γνωστοποιεί στο αρμόδιο συμβούλιο-Αρχή, τη μέθοδο που θα ακολουθήσει. Οι τεχνικές μείωσης της ρύπανσης χρωμίου θα πρέπει να μη ρυπαίνουν περισσότερο το νερό. Η αρμόδια Αρχή μπορεί να παρακολουθεί τη μέθοδο περιορισμού και να προτείνει αλλαγές.

❖ Ελλάδα

- ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ (N7)

Η παρούσα Οδηγία αφορά στην ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης. Το υπουργείο υγείας και κοινωνικής αλληλεγγύης, μέσω του Νόμου 2600/2001, σε εναρμόνιση με την Οδηγία 98/83/ΕΚ για την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, θέσπισε όρια για τα βαρέα μέταλλα στο πόσιμο νερό. Στόχος της οδηγίας είναι η προστασία της ανθρώπινης υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις που οφείλονται στη μόλυνση του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, εξασφαλίζοντας την υγιεινή και την καθαριότητα. Όσον αφορά στο πόσιμο νερό, έχει θεσπιστεί ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου τα 50 µg/L ή 0,05 mg/l. Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο. Η ανωτέρω παραμετρική τιμή των 50µg/l για το ολικό χρώμιο υιοθετήθηκε στην Οδηγία 98/83/ΕΚ, με βάση τις κατευθυντήριες οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (ΠΟΥ) (Guidelines for drinking water quality). Σε κάθε περίπτωση η τήρηση της ανωτέρω τιμής για το ολικό χρώμιο είναι υποχρεωτική και οποιαδήποτε υπέρβασή της πρέπει να ανακοινώνεται από τους υπεύθυνους ύδρευσης στο κοινό, να διακόπτεται (υπό προϋποθέσεις) η παροχή του νερού και να αναλαμβάνονται αμέσως επανορθωτικές ενέργειες αποκατάστασης του προβλήματος.

- ΚΥΑ 4859/726 (N8)

Η Κοινή Υπουργική Απόφαση 4859–726, λαμβάνει μέτρα και περιορισμούς σχετικά με την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορίζει οριακές τιμές ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο 2 της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976. Η παρούσα απόφαση αφορά στα

εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και στα εσωτερικά παράκτια ύδατα. Οι οριακές τιμές πρέπει να εφαρμόζονται υποχρεωτικά από τις βιομηχανικές μονάδες της Ελλάδας, που διαχειρίζονται επικίνδυνα απόβλητα.

Πίνακας 1.9: Οριακές τιμές επικίνδυνων αποβλήτων

		Τύπος Μέσης Τιμής	Συγκέντρωση (mg/L)	Πρέπει να τηρούνται από την
Βιομηχανική εγκατάσταση	Λίμνες	Μήνας	0.6	01.01.2004
		Μέρα	1.2	01.01.2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	Ποτάμια	Μήνας	1.0	01.01.2004
		Μέρα	2.0	01.01.2004
Βιομηχανική εγκατάσταση	Παράκτια ύδατα	Μήνας	1.5	01.01.2004
		Μέρα	3.0	01.01.2004

Σύμφωνα με την απόφαση, οι δειγματοληψίες πρέπει να πραγματοποιούνται στον τόπο απόρριψης του μολυσμένου νερού. Σε περίπτωση παραβίασης της σχετικής οδηγίας, λαμβάνονται μέτρα και κυρώσεις από το αρμόδιο Υπουργείο (ΥΠΕΧΩΔΕ), ενώ σε τακτά χρονικά διαστήματα το υπουργείο είναι υπεύθυνο και πρέπει να πραγματοποιεί ελέγχους για την επιτήρηση των οριακών τιμών.

- ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03) (Ν9)

Η ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 αποτελεί τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 “Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο ΙΙ” της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α’ 15). Η παρούσα ΚΥΑ καθορίζει ως όριο εκπομπής (ELV: για τέλος κύκλου ζωής) για το χρώμιο που υπάρχει σε υγρά απόβλητα βιομηχανικών εγκαταστάσεων που απορρίπτονται σε ποτάμια το 1,0 mg/l μηνιαία και τα 2,0 mg/l ημερήσια αλλά με το όριο του ποιοτικού στόχου στο ποτάμι για ολικό χρώμιο να είναι ίσο με 50 µg/l (άρθρο 1 παρ. 4.1 πίνακας 5 της απόφασης). Αντίστοιχα όρια για λίμνες είναι τα 0,6 mg/l μηνιαία και 1,2 mg/l ημερήσια και για τα παράκτια νερά 1,5 mg/l μηνιαία και 3,0 mg/l ημερήσια.

- **ΚΥΑ 20488/2010 (ΦΕΚ Β΄749 /31.5.2010) (Ν11)**

Η Κοινή Υπουργική Απόφαση υπ’ αριθμόν 20488, “Καθορισμός Περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και Οριακών Τιμών Εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού”, δημοσιεύτηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αριθμός φύλλου 749, 31 Μαΐου 2010, Τεύχος Β΄. Στην απόφαση θεσπίζονται οριακές τιμές εκπομπών για απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανικές και λοιπές δραστηριότητες που αναπτύσσονται εντός της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού. Στο Παράρτημα Α της Απόφασης, περιλαμβάνονται τα Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) που έχουν θεσπισθεί σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης (Οδηγία 2008/105/ΕΚ), ενώ στο Παράρτημα Β και συγκεκριμένα στον Πίνακα 5, ορίζονται, το όριο των 30 µg/l για το εξασθενές χρώμιο και των 200 µg/l για το ολικό χρώμιο. Τα ισχύοντα για το χρώμιο περιλαμβάνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 1.10: Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ)

Παράμετρος	Μονάδα	Ετήσια Συγκέντρωση	Μέση	Μέγιστη Επιτρεπόμενη Συγκέντρωση
Χρώμιο Ολικό	µg/l	23 (<40mg CaCO ₃ /l)		110
		42 (40-50mg CaCO ₃ /l)		
		50 (>50mg CaCO ₃ /l)		
Χρώμιο VI	µg/l	3		11

- **ΚΥΑ 145116/02-02-2011 (ΦΕΚ Β΄ 354/2011) (Ν12)**

Στην Κοινή Υπουργική Απόφαση υπ’ αριθμόν 145116 όπως δημοσιεύτηκε στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αριθμός φύλλου 354, 8 Μαρτίου 2011 με τίτλο “Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις”, στο Τεύχος Β, στο Παράρτημα ΙΙ και συγκεκριμένα στον Πίνακα 4 ορίζεται ως μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση για το ολικό χρώμιο τα 0,1 mg/l.

- Θεσμοθετημένα Όρια

Όλες οι παραπάνω νομοθετικές ρυθμίσεις συνοψίζονται και περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1.11: Συνοπτική περιγραφή της ισχύουσας νομοθεσίας για το εξασθενές χρώμιο

Οδηγία-Κανονισμός-ΚΥΑ	Περιγραφή
Οργανισμός NIOSH	Συνέστησε ανώτατο όριο έκθεσης για το εξασθενές χρώμιο.
Οργανισμός OSHA PEL	Θεσπίζει όριο έκθεσης εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακού χώρους (βιομηχανία).
Οδηγία 96/61/EK (IPPC)	Αφορά στην πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης από βιομηχανικές δραστηριότητες καθώς και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από επικίνδυνα χημικά τοξικά προϊόντα.
Οδηγία 2000/53/EK (ELV)	Καθορίζει το μέγιστο όριο του εξασθενούς χρωμίου για οχήματα εντός της ΕΕ στο 0,1 wt.% .
Απόφαση 2000/479/EK (EPER)	Προβλέπει: τη δημιουργία βάσης ώστε το κοινό να έχει πρόσβαση στην πληροφόρηση σε θέματα ρύπανσης του περιβάλλοντος, τη βελτίωση της περιβαλλοντικής επίδοσης των βιομηχανιών, την αξιολόγηση της προόδου αναφορικά με την τήρηση των περιβαλλοντικών στόχων που έχουν τεθεί μέσω εθνικών και διεθνών συμφωνιών και συμβάσεων.
Οδηγία 2002/95/EK (RoHs)	Περιορίζει αυστηρά ή και τελείως χημικές ουσίες (π.χ: Cr) στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό.
Οδηγία 98/83/EC	Θέσπιση του ανώτατου επιτρεπτού ορίου για το ολικό χρώμιο στα 50 µg/L στο πόσιμο νερό.
Οδηγία 76/464	Απομάκρυνση των επικίνδυνων και τοξικών χημικών ενώσεων (π.χ: Cr) από το υδατικό περιβάλλον.
Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006/EK (Reach)	Βελτίωση της προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος μέσα από την καλύτερη και πιο έγκαιρη ταυτοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών.
ΚΥΑ 4859/ 726	Ρύθμιση του ορίου των εκπομπών του ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη) από 0,6 έως 3 mg/L.
ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03)	Θέσπιση ορίων εκπομπών ολικού και εξασθενούς χρωμίου σε ποτάμια και κατάργηση άλλων διατάξεων που αντίκεινται σε αυτήν.

Η οδηγία 67/458/ΕΟΚ όπως τροποποιήθηκε με την οδηγία 92/32/ΕΟΚ χαρακτηρίζει το εξασθενές χρώμιο καρκινογόνο, μεταλλαξιογόνο, οξειδωτικό, πολύ τοξικό, διαβρωτικό, τοξικό κατά την αναπαραγωγή και επικίνδυνο για το περιβάλλον ανάλογα με τις συνθήκες δράσεις του και την πύλη εισόδου του στον ανθρώπινο οργανισμό (εισπνοή, κατάποση, δερματική επαφή). Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η ΕΡΑ έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο του ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό τα 100μg/L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου (ΕΡΑ).

Στην Ελλάδα, το υπουργείο υγείας και κοινωνικής αλληλεγγύης μέσω του Νόμου 2600/2001, σε εναρμόνιση με την Οδηγία 98/83/ΕΚ για την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης θέσπισε όρια για τα βαρέα μέταλλα στο πόσιμο νερό. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για το ολικό χρώμιο στο νερό για ανθρώπινη κατανάλωση θεσπίζεται στα 50 μg/l ή 0,05 mg/l . Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο. Η παραπάνω οδηγία βασίζεται στις κατευθυντήριες οδηγίες του WHO-1992 (Guidelines for drinking water quality) και στις οδηγίες WHO-2004 που δεν παρουσίασαν τροποποιήσεις για το χρώμιο. Επομένως, το εξασθενές χρώμιο στο νερό αντιμετωπίζεται από την Ε.Ε. με βάση τις κατευθυντήριες γραμμές της WHO που εκδόθηκαν προ 15ετίας, στηριγμένες σε προγενέστερα ερευνητικά δεδομένα. Υπάρχει επίσης η απόφαση του Διοικητικού Πρωτοδικείου Χαλκίδας υπ' αριθμόν 1158/2010 όπου καθόρισε ανώτερο όριο για το εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό της περιοχής των Μεσσαπίων τα 2 μg/l (Ζαμπετάκης, 2012).

Η Ιταλία έχει θεσπίσει αυτόνομο ανώτερο όριο για το εξασθενές χρώμιο στα επιφανειακά νερά που προορίζονται για παροχή πόσιμου νερού τα 5 μg/l για το εξασθενές χρώμιο (Dlgs 152/1999 integrato con Dlgs 258/2000) και η πολιτεία της Καλιφόρνιας έχει θέσει ως στόχο δημόσιας υγείας για το Cr τα 0,02 μg/l και αναμένεται μέσα στο 2013 το όριο αυτό να γίνει νόμος. Σύμφωνα με τελευταίες επιδημιολογικές μελέτες που πραγματοποίησαν, διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα των 0,02 mg/l σε εξασθενές χρώμιο οδηγεί σε έναν επιπλέον καρκίνο ανά ένα εκατομμύριο κατοίκους (Ζαμπετάκης, 2012). Όσον αφορά στις εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, η ΚΥΑ 4859/726 ορίζει ότι οι συγκεντρώσεις θα πρέπει να κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη: λίμνη, ποτάμι, παράκτια ύδατα) από 0,6 έως 3 mg/l. Ενώ σύμφωνα με την ΚΥΑ 4859/726, οι εκπομπές ρύπων των βιομηχανιών στην Ελλάδα (π.χ. εξασθενοῦς χρωμίου) μπορούν να καθοριστούν από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις, κατά περίπτωση και κυμαίνονται για το Cr(VI) από 0,3 έως 1 mg/L στα υγρά απόβλητα. Μέχρι σήμερα δεν έχει θεσπιστεί όριο για τις εκπομπές στο έδαφος. Για τον καθορισμό ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό δημιουργήθηκε η Κ.Υ.Α. 20488/2010 (ΦΕΚ Β' 749) (βασισμένη στην Οδηγία 2008/105/ΕΚ) που προτείνει τις οριακές τιμές εκπομπών υγρών βιομηχανικών

αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού. Η Οδηγία 86/278/ΕΟΚ διαμορφώνει ένα πλαίσιο για την αξιοποίηση της ιλύος στο έδαφος και ενσωματώνεται στην Ελληνική νομοθεσία μέσω της Κοινής Υπουργικής Απόφασης 80568/4225/1991. Πιο συγκεκριμένα, γίνονται αναφορές σε οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος (κάδμιο, χαλκός, νικέλιο, μόλυβδος, ψευδάργυρος, υδράργυρος), όμως για το συνολικό χρώμιο δεν υπάρχει προτεινόμενο όριο. Η οδηγία επιτρέπει στα κράτη μέλη να επιλέξουν εκείνα όρια, αρκεί να μην υπερβαίνουν τις οριακές τιμές που δίνονταν. Στην Ελλάδα έγινε προσθήκη ορίων της τάξης των 500 mg/kg ξηρού βάρους ιλύος για το Cr⁺³ και 10 mg/kg ξηρού βάρους για το Cr⁺⁶. Αρκετές χώρες εφαρμόζουν οριακές τιμές συγκέντρωσης χρωμίου στην ιλύ προς γεωργική χρήση. Συγκεκριμένα η Σουηδία, η Ολλανδία και η Δανία εφάρμοσαν στις νομοθεσίες τους οριακές τιμές ολικού χρωμίου στα 75 - 100 mg/kg ξηράς μάζας, τιμές πολύ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στις Η.Π.Α. (1200 mg/kg ξηράς ουσίας) (Ανδρεαδάκης, 2009). Το Υπουργείο Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής, έθεσε σε διαβούλευση το 2012 σχέδιο για μια νέα Κ.Υ.Α. η οποία χρησιμοποιεί αυστηρότερα όρια στην χρησιμοποίηση ιλύος βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για γεωργική χρήση. Πλέον θα ισχύουν αυστηρότερα όρια για βαρέα μέταλλα στην ιλύ, ενώ γίνεται αναφορά σε όρια για το χρώμιο που ακολουθούν τις τιμές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η Κ.Υ.Α. αναμένεται να υπογραφεί εντός του 2013. Ο OSHA και ο NIOSH των ΗΠΑ θεωρούν την έκθεση σε εξασθενές χρώμιο από τον αέρα στον εργασιακό χώρο πολύ σημαντική και επικίνδυνη. Για το λόγο αυτό, έχουν θεσπίσει (PELs) και προτείνουν (RELs) αντίστοιχα όρια έκθεσης για το επίπεδο έκθεσης σε εργασιακούς χώρους. Το νέο μειωμένο PEL για το εξασθενές χρώμιο στον αέρα εργασιακού χώρου κατά την διάρκεια οκταώρου (για μία εβδομάδα 40 ώρες) είναι 5mg/m³, ενώ υπάρχουν δεκάδες ρυθμίσεις κατά περίπτωση (OSHA). Το PEL για διάφορες καρκινογόνες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου στον αέρα εργασιακού χώρου είναι ακόμα μικρότερο, μόλις 1 μg/m³.

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ – ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΛΟΓΩ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

2.1: Αναερόβια επεξεργασία

Όπως έχει αξιολογηθεί από τον McCarty (1982), η αναερόβια χώνευση υφίσταται ως τεχνολογία πάνω από 100 χρόνια. Σταδιακά εξελίχθηκε, από ένα αεροστεγές δοχείο και μία σιπτική δεξαμενή, σε έναν ελεγχόμενο θερμοκρασιακά, μικτό χωνευτήρα, και τελικά σε έναν αντιδραστήρα υψηλού ρυθμού, που περιέχει ενεργό βιομάζα. Η μικροβιολογία της πέψης μεθανίου έχει εξεταστεί εντατικά κατά την τελευταία δεκαετία. Έχει διαπιστωθεί ότι τρεις είναι οι ομάδες των βακτηρίων που εμπλέκονται στην αναερόβια μετατροπή των οργανικών υλικών προς μεθάνιο. Η πρώτη ομάδα, τα βακτήρια για την υδρόλυση και ζύμωση, μετατρέπουν πολύπλοκα οργανικά υλικά σε λιπαρά οξέα, αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία και υδρογόνο. Η δεύτερη ομάδα βακτηρίων μετατρέπουν τα προϊόντα της πρώτης ομάδας σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και οξικό οξύ. Η τρίτη ομάδα αποτελείται από βακτήρια που σχηματίζουν μεθάνιο, μετατρέποντας υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα ή αιθύλιο σε μεθάνιο.

Σε αντίθεση με την αερόβια αποικοδόμηση, η οποία είναι κυρίως ένα μόνο φαινόμενο, η αναερόβια αποικοδόμηση προχωρά ως μια διαδικασία σε στάδια, στην οποία εμπλέκονται διάφοροι οργανισμοί. Ως εκ τούτου, για τη συνολική αναερόβια μετατροπή των σύνθετων υποστρωμάτων απαιτείται η συνεργιστική δράση των μικροοργανισμών που εμπλέκονται. Ένας παράγοντας υψίστης σημασίας, στη συνολική διαδικασία, είναι η μερική πίεση του υδρογόνου και οι θερμοδυναμικές που συνδέονται με αυτό. Το γεγονός αυτό έχει αναγνωριστεί και συζητηθεί από τους ερευνητές (Bryant *et al.*, 1967; Boone and Bryant 1980; McInerney *et al.*, 1979; Hickey and Switzenbaum, 1988). Μια τεχνολογική πρόοδος υψίστης σημασίας για την αναερόβια χώνευση είναι η ανάπτυξη των μεθόδων που επικεντρώνονται στη βιομάζα των μεθανογόνων στον αντιδραστήρα, ιδιαίτερα σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση στερεών στα υγρά απόβλητα, 1 έως 2%. Για αδιάλυτες οργανικές ενώσεις, η σημαντική πρόοδος που σημειώθηκε την τελευταία δεκαετία, αναφέρεται στα στερεά ζύμωσης (SSF), επίσης γνωστή ως ξηρή αναερόβια λιπασματοποίηση. Μεγάλη πρόοδος έχει σημειωθεί επίσης στην άμεση αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες (8 - 25 ° C). Οι αντιδραστήρες με κλίνες κοκκώδους μορφής ιλύος και με φορείς μήτρων από πολυουρεθάνη έχουν αποδειχθεί ως πλέον δυναμικές προοπτικές για την άμεση επεξεργασία των αστικών λυμάτων (Lettinga *et al.*, 1983; Verstraete 1986; Lettinga *et al.*, 1988). Η αναερόβια χώνευση θεωρείται περισσότερο ευαίσθητη σε τοξικές ουσίες από ότι η αντίστοιχη αερόβια. Τρεις βασικοί

παράγοντες που καθορίζουν την ικανότητα του συστήματος βιολογικής επεξεργασίας για την αντιμετώπιση των τοξικών και ανθεκτικών χημικών ουσιών είναι: η φύση των χημικών μετατροπών, η οικοφυσιολογία των μικροοργανισμών που εμπλέκονται, η διαδικασία σχεδιασμού και η λειτουργία των εγκαταστάσεων (www.fao.org/).

2.2: Τροποποίηση κινητικής Monod παρουσία αναχαιτιστικής ουσίας

Στο υποκεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται ορισμένα παραδείγματα από τη βιβλιογραφία για το πώς τροποποιείται η εξίσωση Monod παρουσία αναχαιτιστή.

- Πραγματοποιήθηκαν πειράματα batch για να καθοριστεί η αναγωγή του χρωμίου (VI) από ένα στέλεχος του τύπου *Shewanella alga* (BrY-MT) ATCC 55627. Το χρώμιο (VI) ανάγεται προς χρώμιο (III) με ανάπτυξη Bry-MT που αναπτύχθηκαν σε τρία διαφορετικά υποστρώματα: BHIB (brain heart infusionbroth), TSB (tryptic soy broth), και M9 (minimum broth). Τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr (VI) 4.836, 10.00, 37.125, και 260.00 mg l⁻¹ μειώθηκαν από Bry-MT σε δύο αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Τα δεδομένα αναγωγής υπό αναερόβιες συνθήκες υπολογίστηκαν μέσω μοντέλου Monod για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων. Οι κινητικές παράμετροι προσδιορίστηκαν μέσω των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν υπό αναερόβιες συνθήκες προκειμένου να προσομοιωθούν δεδομένα υπό αερόβιες συνθήκες. Το μοντέλο Monod τροποποιήθηκε για να υπολογιστεί η αναστολή που προκαλεί το Cr (VI) συγκέντρωσης 260 mg l⁻¹. Οι μελέτες δείχνουν επιτυχή βιοεπανόρθωση του Cr (VI) και εξαρτάται από τον τύπο των υποστρωμάτων (δότες ηλεκτρονίων) και τη συγκέντρωση του Cr (VI) medium (H. Guha K. & Jayachandran F. Maurrasse, 2001).
- Η επίδραση του εξασθενούς χρωμίου για το ρυθμό ανάπτυξης της ενεργοποιημένης ιλύος βακτηρίων μελετήθηκε σε χημειστατικές (chemostatic) καλλιέργειες. Για συγκέντρωση χρωμίου ίση με 11 mg/l ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται και αυξάνεται η σταθερά Monod, K_s. Η επίδραση αυτή μπορεί να περιγραφεί από μια γενικευμένη μορφή της κινητικής εξίσωσης της μορφής:

$$\mu(i) = \frac{\mu_{\max} * S * (1 + pI)}{S * (1 + qI) + K_s * (1 + rI)}$$

(σχέση 2.1)

Όπου μ_{\max} , K_s , p , q , r : 0.5253 h⁻¹, 1.2071 mg/l, -0.07941 l/mg, -0.070025 l/mg, 1.758517 l/mg, αντίστοιχα (Jerzy Mazierski, 1995).

- Όταν ένα υποστρώμα αναστέλλει τη βιοαποικοδόμηση ενός συστήματος, τότε η κινητική Monod παύει να είναι ικανοποιητική. Σε αυτή την περίπτωση, πρέπει να γίνουν διορθώσεις για αναστολή του υποστρώματος (ενσωματώνοντας τη σταθερά αναστολής, K_i) ώστε να περιγραφεί η ανάπτυξη συνδεδεμένη με την κινητική βιοαποικοδόμησης. Το μοντέλο του Andrew (σχέσεις 2.2 και 2.3) χρησιμοποιείται περισσότερο (Sokol, 1986; Tang and Fan, 1987; Grady et al., 1999).

$$\mu = \mu_{\max} * \left(\frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \right) \quad (\text{σχέση 2.2})$$

$$q = q_{\max} * \left(\frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \right) \quad (\text{σχέση 2.3})$$

Ένα γενικευμένο μοντέλο του Monod προτάθηκε αρχικά από τους Han και Levenspiel (1988) και χρησιμοποιήθηκε για την αναστολή υποστρώματος σε υψηλή συγκέντρωση.

$$q = \frac{q_{\max} * \left(1 - \frac{S}{S_m}\right)^n}{S + K_s - \left(1 - \frac{S}{S_m}\right)^m} \quad (\text{σχέση 2.4})$$

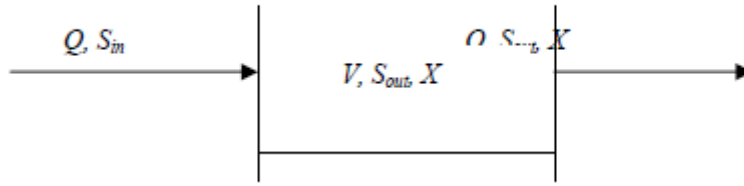
όπου μ = ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος των κυττάρων, q_{\max} = μέγιστος ρυθμός κατανάλωσης, S = συγκέντρωση υποστρώματος, K_s = σταθερά Monod, S_m = κρίσιμη συγκέντρωση του αναστολέα πάνω από την οποία η αντίδραση σταματά, n και m είναι σταθερές. Οι διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με την αναστολή του υποστρώματος στην βιοαποικοδόμηση είναι κυρίως εκείνες που περιγράφουν τη μικροβιακή αποικοδόμηση της φαινόλης. Η ανασταλτική φύση της φαινόλης σε υψηλές

συγκεντρώσεις είναι γνωστή, και η κινητική της έχει περιγραφεί από μια ποικιλία μοντέλων αναστολής του υποστρώματος (Livingstone and Chase, 1989; Pawlowsky and Howell, 1973; Seker *et al.*, 1997; Yang and Humphrey, 1975). Τα περισσότερα από αυτά τα μοντέλα είναι εμπειρικά. Ωστόσο, είναι σε θέση να παρέχουν ικανοποιητική περιγραφή της φαινόλης. Ο Rozich *et al.* (1985) εξέτασε 113 μικροβιακές καμπύλες και ανέφερε ότι μεταξύ 5 διαφορετικών μοντέλων, ο Andrew έχει δώσει την καλύτερη δυνατή περιγραφή των παρατηρούμενων δεδομένων (G.C. Okrokwasili and C.O. Nweke, 2005).

2.3: Μέθοδοι μέτρησης μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης

Μερικοί από τους τρόπους μέτρησης της κινητικής των μικροοργανισμών, παρουσιάζονται παρακάτω:

- Προσδιορισμός μ_m με Χρήση Αντιδραστήρων Συνεχούς – Διακοπτόμενης Ροής. Ευρεία χρήση σε εργασίες εκτίμησης της επίδρασης των βαρέων μετάλλων στην ενεργό ιλύ έχει η μέγιστη ειδική ταχύτητα αύξησης των μικροοργανισμών (μ_m) (Yetis and Gokcay, 1989; Mazierski, 1995; Cabrero *et al.*, 1998; Dilek *et al.*, 1998). Παρά το συγκεκριμένο γεγονός, μέχρι σήμερα δεν έχει καθορισθεί με σαφήνεια η μέθοδος με την οποία θα πρέπει να προσδιορίζεται ο μ_m . Συχνά χρησιμοποιούνται τεχνικές που βασίζονται στη λειτουργία αντιδραστήρων συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος (*chemostats*) (Chudoba *et al.*, 1991; Yetis and Gokcay, 1989). Στους συγκεκριμένους αντιδραστήρες η παροχή εισόδου (Q) ισούται με την παροχή που διαφεύγει από την υπερχείλιση (Σχήμα 1.1). Το υπόστρωμα που εισέρχεται στον αντιδραστήρα (S_{in}) αραιώνεται σύμφωνα με το συντελεστή Q/V , όπου V ο όγκος του αντιδραστήρα βιολογικής αύξησης. Ο συγκεκριμένος συντελεστής ονομάζεται αναλογία αραιώσης (D) και είναι αντιστρόφως ανάλογος του υδραυλικού χρόνου παρακράτησης των λυμάτων στον αντιδραστήρα (θ). Λόγω της πλήρους ανάμιξης, η συγκέντρωση του υποστρώματος (S_{out}) και της βιομάζας (X) στην έξοδο του αντιδραστήρα ισούται με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (Σχήμα 2.1) (Bitton, 1999).



Σχήμα 2.1: Αντιδραστήρας συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος (Bitton, 1999)

Η αύξηση της συγκέντρωσης της βιομάζας στο συγκεκριμένο αντιδραστήρα δίνεται από την εξίσωση 2.5.

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - bX$$

(σχέση 2.5)

Όπου:

dX/dt = η συνολική ταχύτητα αύξησης της βιομάζας ($\text{Kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)

μX = η ταχύτητα αύξησης της βιομάζας που οφείλεται στην αναπαραγωγή και στην αύξηση των μικροοργανισμών ($\text{Kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)

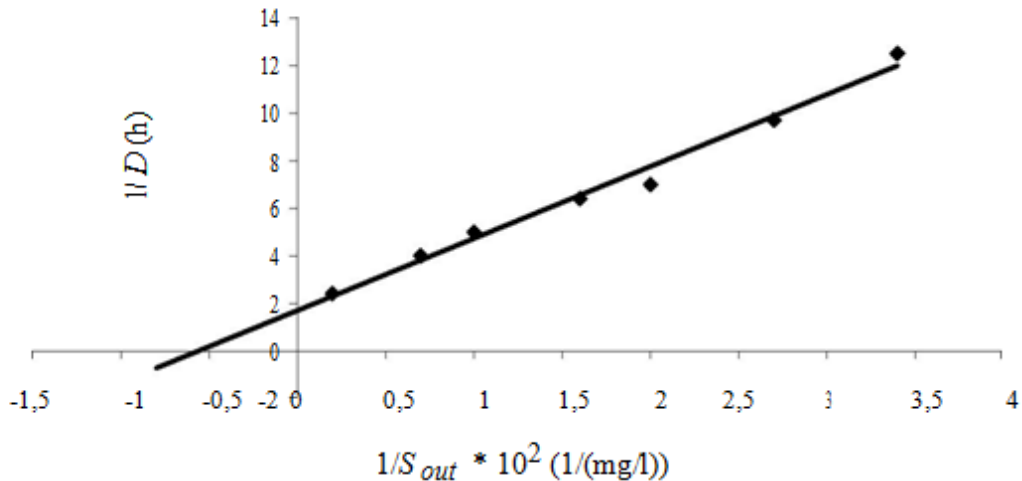
bX = η ταχύτητα απομάκρυνσης της βιομάζας λόγω της υπερχειλίσης ($\text{Kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)

Σε περίπτωση σταθερών συνθηκών, η συγκέντρωση της βιομάζας είναι σταθερή και επομένως $dX/dt = 0$.

Ως αποτέλεσμα η εξίσωση 2.5 μετατρέπεται σε 2.6 που δείχνει ότι στα συγκεκριμένα συστήματα η ειδική ταχύτητα αύξησης, μ , μπορεί να ελεγχθεί υδραυλικά.

$$M = D = Q / V = 1 / \theta \quad (\text{σχέση 2.6})$$

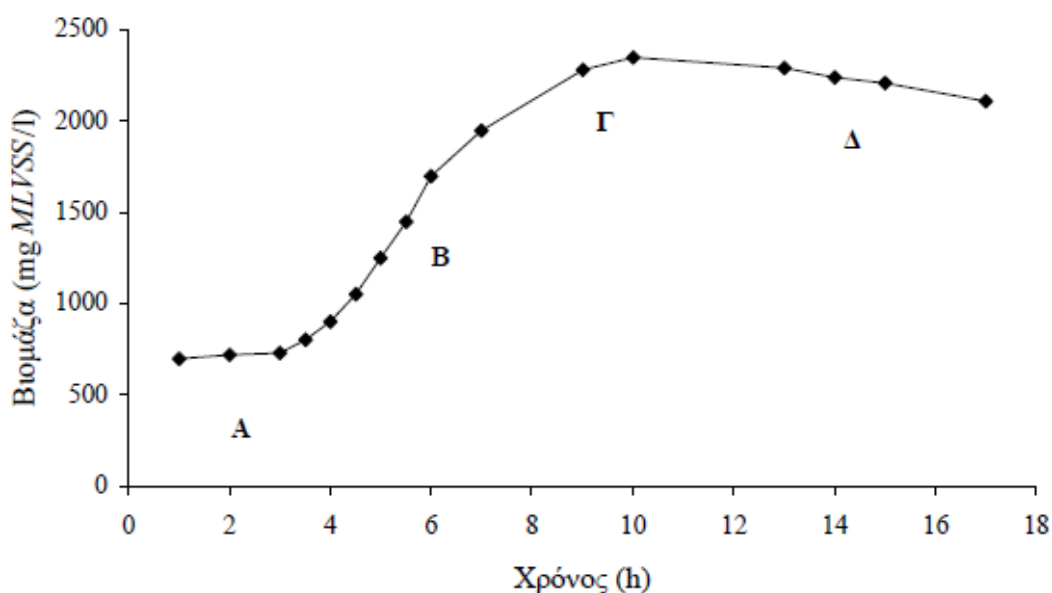
Βάση της εξίσωσης $\mu = \mu_{\max} * S / (K_s + S)$, η τιμή του μ_{\max} σε έναν αντιδραστήρα συνεχούς ροής χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος μπορεί να υπολογιστεί με τη βοήθεια του σχήματος 2.2, ύστερα από λειτουργία του αντιδραστήρα σε διαφορετικές τιμές $1/D$.



Σχήμα 2.2: Προσδιορισμός μέγιστης ειδικής ταχύτητας αύξησης των μικροοργανισμών, μ_{max} , σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος (Yetis and Gokcay, 1989)

Η λειτουργία των αντιδραστήρων συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος, για τον προσδιορισμό του μ_m απαιτεί πολύ χρόνο και σειρά εντατικών πειραμάτων. Επιπλέον, σε περιπτώσεις μικτής καλλιέργειας μικροοργανισμών, όπως αυτή που προέρχεται από ένα σύστημα ενεργού ιλύος, ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται για τον προσδιορισμό των κινητικών είναι πιθανό να επιτρέπει τη μεταβολή των χαρακτηριστικών της μικροβιακής κοινότητας, με συνέπεια να μεταβάλλονται και οι παρατηρούμενες κινητικές (Mackey, 1987). Εξαιτίας αυτών των προβλημάτων, παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον για τον προσδιορισμό του μ_m με τη βοήθεια πιο εύχρηστων τεχνικών, όπως είναι οι αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής (*batch reactors*) (Ekama *et al.*, 1986; Grady *et al.*, 1989; Kappeler and Gujer, 1992; Brouwer *et al.*, 1998).

Σε περιπτώσεις αρχικής αφθονίας υποστρώματος, η ανάπτυξη ενός μικροβιακού πληθυσμού σε έναν αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής ακολουθεί την καμπύλη ανάπτυξης που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Φάσεις αύξησης μικροοργανισμών σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής με αρχική αφθονία υποστρώματος (Bitton, 1999)

Κατά την πρώτη φάση της καμπύλης αύξησης, *φάση εγκλιματισμού (Α)*, οι μικροοργανισμοί προσαρμόζονται στο νέο περιβάλλον μέσω τροποποιήσεων του εξωκυτταρικού υλικού (συσσώρευση εξειδικευμένων ενώσεων στο μέσο ανάπτυξης) ή του κυττάρου (σύνθεση νέων ενζύμων, συσσώρευση κυτταρικών συστατικών) (Bazin, 1982). Η διάρκεια τη φάσης εγκλιματισμού εξαρτάται από τις προγενέστερες συνθήκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

Κατά τη *φάση της λογαριθμικής αύξησης (Β)*, ο αριθμός των μικροοργανισμών αυξάνει εκθετικά σύμφωνα με την εξίσωση 2.6. Ο ρυθμός αύξησης εξαρτάται από το είδος των μικροοργανισμών και τις συνθήκες του πειράματος (θερμοκρασία, σύνθεση μέσου ανάπτυξης).

$$X_t = X_0 \times e^{(\mu - b)t} \quad (\text{σχέση 2.7})$$

Όπου:

X_t = αριθμός μικροοργανισμών τη χρονική στιγμή t

X_0 = αριθμός μικροοργανισμών στην αρχή του πειράματος.

Κατά τη *φάση στασιμότητας (Γ)*, η αύξηση των μικροοργανισμών εμποδίζεται από την έλλειψη θρεπτικών ή τη συσσώρευση τοξικών μεταβολιτών με αποτέλεσμα η κυτταρική αύξηση να εξισώνεται με την κυτταρική φθορά. Τέλος, κατά τη *φάση της ενδογενούς αναπνοής (Δ)*, ο ρυθμός κυτταρικής φθοράς είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό αύξησης

των μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα ο συνολικός αριθμός των μικροοργανισμών να μειώνεται (Bitton, 1999).

Παρά την εκτεταμένη χρήση αντιδραστών διακοπτόμενης ροής για τον προσδιορισμό της μέγιστης ταχύτητας αύξησης των μικροοργανισμών, οι τιμές που δίνονται στη βιβλιογραφία συχνά διαφοροποιούνται μεταξύ τους ακόμη και σε περιπτώσεις καθαρών καλλιεργειών. Η διαφοροποίηση των τιμών των κινητικών παραμέτρων οφείλεται στην επίδραση μιας σειράς παραγόντων κατά τον προσδιορισμό των κινητικών, οι σημαντικότεροι των οποίων αναφέρονται στην επόμενη ενότητα.

Ο τρόπος λειτουργίας των αντιδραστών διακοπτόμενης ροής σε ορισμένες περιπτώσεις αλλοιώνει τις προγενέστερες συνθήκες ανάπτυξης της βιομάζας, με αποτέλεσμα να επηρεάζει τις προσδιοριζόμενες τιμές των κινητικών παραμέτρων. Γενικά σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής, η αρχική συγκέντρωση υποστρώματος (S_0) αναπαριστά την πηγή άνθρακα και ενέργειας, ενώ η αρχική συγκέντρωση βιομάζας (X_0) τους μικροοργανισμούς που θα καταναλώσουν το υπόστρωμα. Ο λόγος S_0/X_0 αναπαριστά το αρχικό ενεργειακό επίπεδο της καλλιέργειας στον αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής και καθορίζει αν θα πραγματοποιηθεί κυτταρικός πολλαπλασιασμός ή όχι κατά τη διάρκεια του πειράματος (Speece *et al.*, 1973; Chudoba *et al.*, 1991). Σύμφωνα με τους Pitter και Chudoba (1990), η μικροβιακή αύξηση διακρίνεται σε αύξηση της βιομάζας με (κυτταρικός πολλαπλασιασμός) ή χωρίς (αποθήκευση ή συσσώρευση) αύξηση στον κυτταρικό αριθμό. Κατά την πρώτη περίπτωση απαιτείται η μεταφορά εξωκυτταρικού υποστρώματος στο κύτταρο, η οξειδωση μέρους του για την απόκτηση ενέργειας και η χρήση του υπολοίπου για τη σύνθεση όλων των συστατικών της βιομάζας. Αντίθετα, κατά την αποθήκευση πραγματοποιείται μεταφορά του υποστρώματος, οξειδωση μικρότερου κλάσματος και σύνθεση κυρίως πολυμερών (υδατανθράκων και λιπιδίων). Δύο είναι οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν αν θα επικρατήσουν φαινόμενα κυτταρικού πολλαπλασιασμού ή αποθήκευσης κατά την απομάκρυνση του εξωγενούς υποστρώματος σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής. Αυτοί είναι ο βαθμός εξάντλησης του συσσωρευμένου υποστρώματος στο κύτταρο και ο αρχικός λόγος υποστρώματος προς βιομάζα S_0/X_0 .

Η ικανότητα των μικροοργανισμών να συσσωρεύουν ενδοκυτταρικά πολυμερή (PHA, λιπίδια και γλυκογόνο) έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές (Cech and Chudoba, 1983; van Loosdrecht *et al.*, 1997). Ο λόγος συσσώρευσης ενδοκυτταρικών πολυμερών είναι πιθανότατα η ανισοροπία μεταξύ πρόσληψης και κατανάλωσης υποστρώματος. Η ανισοροπία αυτή οφείλεται στα επίπεδα RNA που υπάρχουν στο κύτταρο, τα οποία εξαρτώνται από τις πρότερες συνθήκες ανάπτυξης της βιομάζας και ίσως να μην είναι επαρκή για να πραγματοποιηθεί κυτταρικός πολλαπλασιασμός (Krishna and van Loosdrecht, 1999). Τα ποσά ενέργειας που απαιτούνται στις διάφορες μεταβολικές

διεργασίες διαφέρουν ανάλογα με το είδος της διεργασίας. Συγκεκριμένα, η ποσότητα του υποστρώματος που οξειδώνεται ανά μονάδα βιομάζας που συντίθεται, είναι μεγαλύτερη σε περίπτωση κυτταρικού πολλαπλασιασμού παρά σε περίπτωση αποθήκευσης (Daigger and Grady, 1982a). Έχει παρατηρηθεί επίσης ότι, σε συνθήκες υπεραφθονίας υποστρώματος πραγματοποιείται αποσύνδεση των διεργασιών του αναβολισμού και του καταβολισμού (*uncoupling*), με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος του απομακρυνόμενου οργανικού φορτίου να μετατρέπεται σε CO₂ και να παρατηρείται σπατάλη ενέργειας (Liu, 2000). Η σπατάλη ενέργειας γίνεται μεγαλύτερη όσο αυξάνει ο λόγος S_0/X_0 και φθάνει το 50% για τιμές S_0/X_0 ίσες με 5.0 mg COD mg MLVSS⁻¹ (Liu *et al.*, 1998). Οι Chang *et al.* (1993) υποστήριξαν επίσης ότι, σε τιμές S_0/X_0 μεγαλύτερες του 10 το 64% του καταναλισκόμενου οξυγόνου δε χρησιμοποιείται για τη μικροβιακή αύξηση. Σε χαμηλούς λόγους υποστρώματος προς βιομάζα, S_0/X_0 το αρχικό ενεργειακό επίπεδο είναι χαμηλό με αποτέλεσμα η αύξηση που παρατηρείται στην βιομάζα κατά τη διάρκεια του πειράματος να οφείλεται μόνο σε αύξηση των πολυμερών (αποθήκευση-συσσώρευση) που περιέχονται στη βιομάζα. Επειδή η κυτταρική αναπαραγωγή είναι μία ενεργοβόρος διαδικασία, ο κυτταρικός πολλαπλασιασμός που πραγματοποιείται σε χαμηλούς λόγους S_0/X_0 είναι ασήμαντος. Σε υψηλότερους λόγους S_0/X_0 το αρχικό ενεργειακό επίπεδο είναι υψηλότερο και επαρκές για την πραγματοποίηση αντιδράσεων σύνθεσης ενζύμων, πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων, που λαμβάνουν χώρα κατά τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό. Πρέπει να αναφερθεί ότι, η τιμή του S_0/X_0 που θεωρείται υψηλή ή χαμηλή δεν έχει οριστεί επακριβώς στη βιβλιογραφία, αλλά φαίνεται να διαφοροποιείται ανάλογα με τις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες και να εξαρτάται από παράγοντες όπως το είδος του υποστρώματος που χρησιμοποιείται και τις πρότερες συνθήκες ανάπτυξης της βιομάζας (Chudoba *et al.*, 1992).

Οι μικτές καλλιέργειες μικροοργανισμών συνήθως περιέχουν μικροβιακά είδη με διαφορετικούς ρυθμούς αύξησης. Αυτά διαχωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τους γρήγορα και τους αργά αναπτυσσόμενους μικροοργανισμούς. Η αναλογία τους σε μία καλλιέργεια εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας και ιδιαίτερα από την ηλικία των μικροοργανισμών στο αρχικό σύστημα (θ_c). Κατά την πραγματοποίηση πειραμάτων που ευνοείται ο κυτταρικός πολλαπλασιασμός (υψηλό S_0/X_0), μεταβάλλεται η αναλογία μεταξύ αργά αναπτυσσόμενων και γρήγορα αναπτυσσόμενων μικροοργανισμών, με συνέπεια οι κινητικές παράμετροι που προσδιορίζονται να μην αναπαριστούν αυτές της αρχικής καλλιέργειας. Έχει αναφερθεί επίσης ότι, όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος υποστρώματος προς βιομάζα (S_0/X_0), τόσο μεγαλύτερη είναι η αλλοίωση της βακτηριακής κοινότητας και τόσο πιθανότερο είναι οι μετρούμενες κινητικές να αναπαριστούν τα χαρακτηριστικά των πιο γρήγορα αναπτυσσόμενων βακτηρίων (Chudoba *et al.*, 1992;

Novak *et al.*, 1994). Η τιμή του S_0/X_0 δεν επιδρά όμως μόνο στην επιλογή των μικροοργανισμών που θα επικρατήσουν, αλλά προκαλεί και μεταβολή της φυσιολογικής κατάστασης των βακτηριδίων, μέσω σύνθεσης νέων πρωτεϊνικών συστημάτων (Grady *et al.*, 1996).

Συμπερασματικά, οι κινητικές παράμετροι που προσδιορίζονται με τη βοήθεια πειραμάτων με υψηλό S_0/X_0 φαίνεται ότι αναπαριστούν την ικανότητα αναπαραγωγής των μελών της μικροβιακής κοινότητας με τις πιο γρήγορες κινητικές αύξησης. Αντίθετα, οι κινητικές παράμετροι που μετρούνται σε πειράματα με χαμηλό S_0/X_0 φαίνεται ότι αντιπροσωπεύουν τα χαρακτηριστικά της αρχικής καλλιέργειας. Σε πρόσφατη εργασία όμως υποστηρίχτηκε ότι, ακόμη και σε χαμηλούς λόγους S_0/X_0 το περιβάλλον του αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής προκαλεί αλλαγές στη φυσιολογία των μικροοργανισμών και στη δομή της βακτηριακής κοινότητας (Pollard *et al.*, 1998). Μέχρι σήμερα δεν έχει διερευνηθεί κατά πόσον η αλλοίωση της μικροβιακής κοινότητας εξαιτίας του αρχικού λόγου υποστρώματος προς βιομάζα και τα φαινόμενα αποσύνδεσης των διεργασιών του καταβολισμού και του αναβολισμού (*uncoupling*), επηρεάζονται από τις αρχικές συνθήκες ανάπτυξης της βιομάζας (θ_c). Επίσης, δεν έχει μελετηθεί αν οι τιμές των κινητικών παραμέτρων που προσδιορίζονται παρουσία τοξικών ουσιών επηρεάζονται από τις συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής.

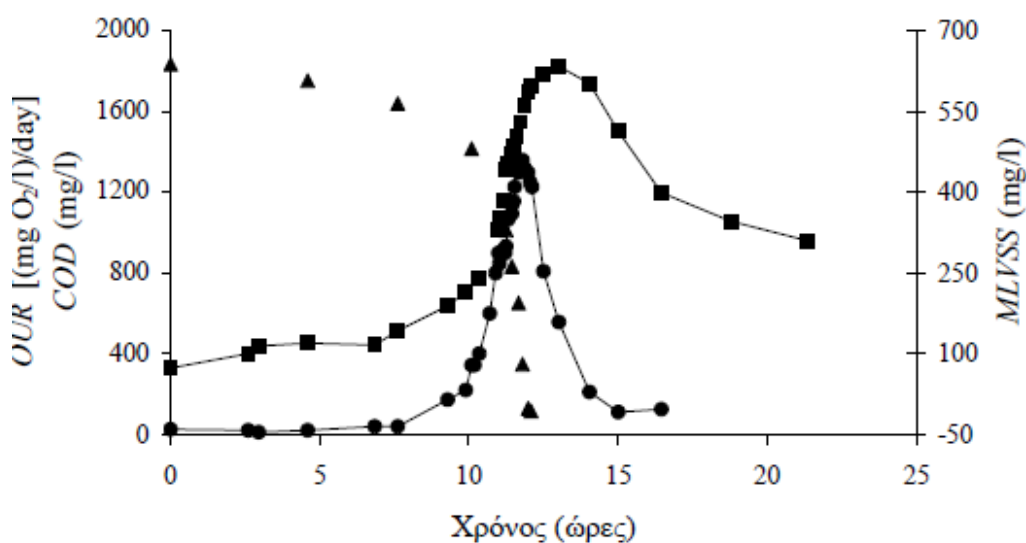
Οι μέθοδοι αναπνοής για την εκτίμηση της τοξικότητας του χρωμίου, είναι οι πιο δημοφιλείς, καθώς πολλοί ερευνητές έχουν μετρήσει το ρυθμό πρόσληψης οξυγόνου (OUR) (Dawson and Jenkins, 1950; Lamp and Tollefson, 1973; Lewandowski *et al.*, 1985; Almanza *et al.*, 1996, Madoni *et al.*, 1999.; Vaňková *et al.*, 1999, Stasinakis *et al.*, 2002; Cecen *et al.*, 2010) ή τη βιοχημική ζήτηση οξυγόνου (BOD) (Mowat, 1976; Vaňková *et al.*, 1999). Άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της τοξικότητας του χρωμίου σε ενεργό ιλύ είναι η μέτρηση (i) του μέγιστου ποσοστού αύξησης (μ_{max}) (Mazierski, 1995; Dilek *et al.*, 1998, Stasinakis *et al.*, 2002; Gikas and Romanos, 2006), (ii) ειδικός ρυθμός αντίδρασης (q) (Mazierski, 1995; Stasinakis *et al.*, 2003a), (iii) συντελεστής απόδοσης (Y_m) (Yetis, *et al.*, 1999; Stasinakis *et al.*, 2002), (iv) σταθερά ημικορεσμού (K_m) (Mazierski, 1994; Camargo *et al.*, 2005), (v) συντελεστής αποσύνθεσης (k_d) (Yetis, *et al.*, 1999; Camargo *et al.*, 2005) και (vi) συντελεστή συντήρησης (m) (Yetis, *et al.*, 1999). Οι μέθοδοι οι οποίες βασίζονται στη μέτρηση του ποσοστού χρησιμοποίησης υποστρώματος εκτιμούν την επιρροή του χρωμίου σε ειδικές βιολογικές διεργασίες, όπως νιτροποίηση (Rai and Raizada, 1989; Jonsson *et al.*, 2001), απονιτροποίηση (Rai and Raizada, 1989), οξειδωση οργανικών ενώσεων και την ικανότητα προσρόφησης (Dawson και Jenkins, 1950; Rai and Raizada, 1989; Saida and Abdelkader, 1994; Chua, 1998; Jonsson *et al.*,

2001). Για παράδειγμα, υπάρχουν αναφορές που συσχετίζουν την τοξικότητα του χρωμίου με το ποσοστό πρόσληψης αμμωνίας (AUR) (Madoni *et al.*, 1999).

Σε γενικές γραμμές, το OUR παρέχει πληροφορίες για μικροβιακή κατανάλωση οξυγόνου και χρήση υποστρώματος, ενώ ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης (μ_{max}), ο οποίος υπολογίζεται με μέτρηση της συγκέντρωσης πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS), σχετίζεται με μικροβιακή ανάπτυξη. Ο Stasinákis *et al.* (2002) ανέφεραν ότι η παρουσία Cr (VI) σε μη-εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ αναστέλλει πιο σοβαρά τις καταβολικές αντιδράσεις, ενώ σε εγκλιματισμένη βιομάζα το Cr (VI) αναστέλλει πρωτίστως αναβολικές αντιδράσεις (μικροβιακή ανάπτυξη). Όλες οι ερευνητικές εκθέσεις συμφωνούν ότι το Cr (VI) επηρεάζει την ανάπτυξη της ενεργούς ιλύος. Για την μη εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ, οι συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10 mg Cr (VI) l⁻¹ έχουν αναφερθεί ότι αναστέλλουν μικροβιακή ανάπτυξη (Stasinakis *et al.*, 2002), ενώ η κατώτατη συγκέντρωση για την ανασταλτική επίδραση σε ετερότροφους μικροοργανισμούς έχει εκτιμηθεί σε 10 mg l⁻¹ και 1 mg l⁻¹, ως προς το συνολικό και το εξασθενές χρώμιο, αντίστοιχα (Tchobanoglou *et al.*, 2003).

Η τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου έχει βρεθεί να επηρεάζεται από την παρουσία άλλων μετάλλων λόγω συνέργειας ή ανταγωνισμού. Συνέργια έχει αναφερθεί μεταξύ Νί (II) και Cr (VI) (Dileket *et al.*, 1998).

Ο προσδιορισμός των τιμών της μέγιστης ταχύτητας αύξησης των μικροοργανισμών, μ_m σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής πραγματοποιείται με χρήση διαφόρων τεχνικών. Οι τεχνικές που βασίζονται στον προσδιορισμό της ταχύτητας αποξυγόνωσης, OUR θεωρούνται αρκετά ευαίσθητες και χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής που λειτουργούν τόσο υπό καθεστώς υψηλού αρχικού λόγου υποστρώματος προς βιομάζα (Kappeler and Gyjer, 1992), όσο και υπό καθεστώς χαμηλού αρχικού λόγου υποστρώματος προς βιομάζα (Ekama *et al.*, 1986; Pollard *et al.*, 1998). Συγκεκριμένα, σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής με αρχική αφθονία υποστρώματος και οξυγόνου, μετά το πέρας της φάσης εγκλιματισμού και μέχρι να καταναλωθεί όλο το εύκολα βιοδιασπάσιμο υπόστρωμα, η κατανάλωση του οξυγόνου αυξάνεται συνεχώς λόγω της ανεμπόδιστης ετεροτροφικής αύξησης (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4: Μεταβολή των τιμών OUR (●), COD (▲) και MLVSS (■) σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής με αρχική αφθονία υποστρώματος (Karpeler and Gujer, 1992)

Υπό τις συγκεκριμένες προϋποθέσεις και δεδομένης της αναχαίτισης των νιτροποιητών, η ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου δίνεται από την εξίσωση 5.7:

$$OUR(t) = -\frac{(1-Y_H)}{Y_H} * \mu_{max} * X_{H(t)} - (1-f_p) * b_H * X_{H(t)} \quad (\text{σχέση 2.8})$$

Όπου:

$OUR(t)$ = ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου τη χρονική στιγμή t , ($\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}\text{d}^{-1}$)

Y_H = συντελεστής μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα ($\text{mg VSS mg COD}^{-1}$)

$X_H(t)$ = συγκέντρωση ετερότροφης βιομάζας τη χρονική στιγμή t (mg VSS l^{-1})

f_p = στοιχειομετρικός συντελεστής για την παραγωγή αδρανούς COD κατά την ενδογενή αναπνοή b_H = ταχύτητα ενδογενούς αναπνοής ετερότροφων μικροοργανισμών (d^{-1})

Ο αριθμός των ετερότροφων μικροοργανισμών αυξάνει εκθετικά σύμφωνα με την εξίσωση 2.8, που με ολοκλήρωση μετατρέπεται στην 2.9:

$$X_H(t) = X_{H0} \times e^{(\mu_m - b_H)t} \quad (\text{σχέση 2.8})$$

Από τις εξισώσεις 2.7 και 2.8 προκύπτει η 2.9:

$$OUR(t) = -(1 - Y_H) / Y_H \cdot \mu_{max} \cdot X_H(t) - (1 - f_p) \cdot b_H \cdot X_{H0} \cdot e^{(\mu_m - b_H)t} \quad (\text{σχέση 2.9})$$

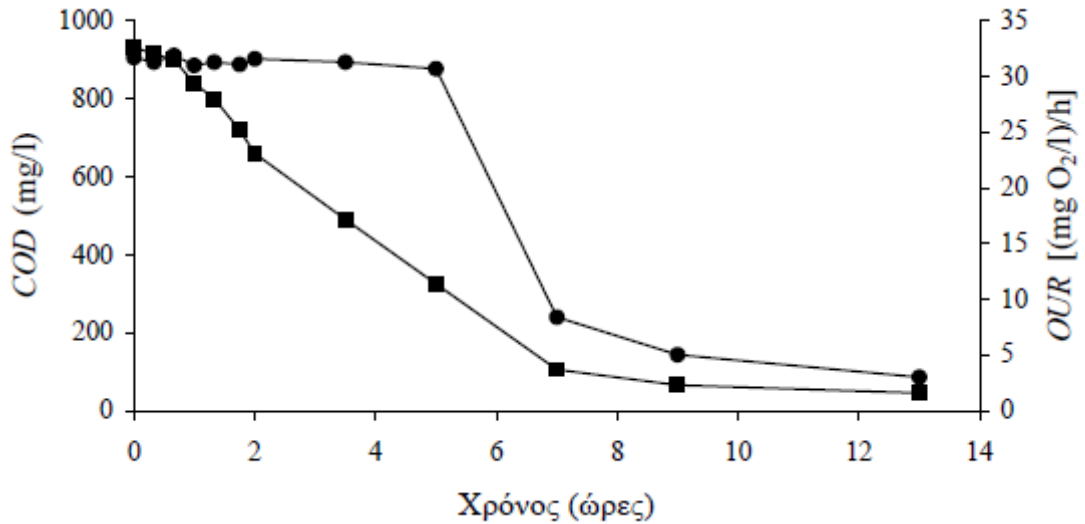
Διαιρώντας την ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου τη χρονική στιγμή t με την αρχική ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου τη χρονική στιγμή t_0 και λογαριθμώντας προκύπτει η 2.10 που αναπαριστά ευθεία γραμμή με κλίση την $(\mu_m - b_H)$.

$$\ln\left(\frac{OUR(t)}{OUR(t_0)}\right) = (\mu_m - b_H) \cdot t \quad (\text{σχέση 2.10})$$

Η τιμή του b_H είναι αρκετά μικρότερη από αυτή του μ_m και ο λόγος b_H/μ_m μπορεί να θεωρηθεί περίπου ίσος με 5% (Karpeler and Gujer, 1992). Συνεπώς, η τιμή του μ_m δίνεται από την εξίσωση 2.11.

$$\mu_m = 1.05(\mu_m - b_H) \quad (\text{σχέση 2.11})$$

Από τις εξισώσεις 2.10 και 2.11 η τιμή του $\mu_{m(OUR)}$ μπορεί να υπολογιστεί με παρακολούθηση της αύξησης της ταχύτητας κατανάλωσης οξυγόνου (Karpeler and Gujer, 1992). Σε αντιδραστήρες με χαμηλό S_0/X_0 , η τιμή της ταχύτητας αποξυγόνωσης, OUR είναι μέγιστη και σταθερή κατά την αρχή του πειράματος (*plateau*) (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Μεταβολή των τιμών *OUR* (●) και *COD* (■) σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής με χαμηλό αρχικό λόγο υποστρώματος προς βιομάζα (Pollard *et al.*, 1998)

Η χρονική διάρκεια των συγκεκριμένων σταθερών τιμών *OUR* εξαρτάται από την τιμή του S_0/X_0 (Pollard *et al.*, 1998; Ekama *et al.*, 1986). Η συγκεκριμένη συμπεριφορά του *OUR* οφείλεται στην υψηλή διαθέσιμη συγκέντρωση του εύκολα βιοδιασπάσιμου υποστρώματος, που ευνοεί το μέγιστο ρυθμό αύξησης των ετερότροφων μικροοργανισμών σύμφωνα με τη κινητική *Monod*. Μετά την κατανάλωση του εύκολα βιοδιασπάσιμου υποστρώματος, η τιμή του *OUR* πέφτει σε χαμηλότερες τιμές που αντικατοπτρίζουν την κατανάλωση του αργά βιοδιασπάσιμου υποστρώματος ή την ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών.

Οι Ekama *et al.* (1986) υπέθεσαν ότι σε αντιδραστήρα που λειτουργεί με χαμηλό S_0/X_0 (<2), η μέγιστη ειδική ταχύτητα αύξησης των μικροοργανισμών (μ_m) είναι ανάλογη με τη μέγιστη τιμή του ρυθμού αποξυγόνωσης (OUR_m) και του κλάσματος της ζώσας βιομάζας (f_{av}). Συγκεκριμένα, εξ' ορισμού η βακτηριακή ειδική ταχύτητα αύξησης (μ) συνδέεται με την ταχύτητα χρήσης εύκολα βιοδιασπάσιμου υποστρώματος (r_s) με τη βοήθεια του συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα (Y_H), σύμφωνα με την εξίσωση 5.12.

$$\mu = r_s * Y_H \quad (\text{σχέση 2.12})$$

Όπου:

$$r_s = \frac{dRBCOD}{dt} * \frac{1}{X_a} * 24 \quad (\text{σχέση 2.13})$$

Και
$$\frac{dRBCOD}{dt} = \frac{1}{1 - f_{cv} * Y_H} * \frac{dO}{dt} \quad (\text{σχέση 2.14})$$

Εξ' ορισμού:
$$X_a = f_{cv} * X_v \quad (\text{σχέση 2.15})$$

Με αντικατάσταση των εξισώσεων 2.14 και 2.15 στην 2.13 προκύπτει:

$$r_s = \frac{1}{1 - f_{cv} * Y_H} * \frac{dO}{dt} * 24 * \frac{1}{f_{av} * X_v} \quad (\text{σχέση 2.16})$$

Εφόσον σε αυτά τα πειράματα η μέγιστη ταχύτητα αποξυγόνωσης επιτυγχάνεται κατά την αρχή του πειράματος όπου υπάρχει αφθονία εύκολα βιοδιασπάσιμου υποστρώματος, ισχύει $OUR_{max} = OUR_i$ και για τον προσδιορισμό του μ_m χρησιμοποιείται η εξίσωση (2.17).

$$\mu_{max} = \frac{1}{1 - f_{cv} * Y_H} * OUR_i * 24 * \frac{Y_H}{f_{av} * X} \quad (\text{σχέση 2.17})$$

Όπου:

f_{av} = ενεργό κλάσμα των πτητικών αιωρουμένων στερεών

f_{cv} = λόγος COD/VSS της ενεργού ιλύος ($mg\ COD\ mg\ VSS^{-1}$)

OUR_i = ταχύτητα αποξυγόνωσης κατά την αρχή του πειράματος ($mg\ O_2\ l^{-1}min^{-1}$)

X_v = συγκέντρωση πτητικών αιωρουμένων στερεών μικτού υγρού ($mg\ l^{-1}$)

Y_H = συντελεστής μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα ($mg\ VSS\ mg\ COD^{-1}$)

Άλλες τεχνικές που χρησιμοποιούνται συχνά κατά τον προσδιορισμό του μ_m βασίζονται στην παρατήρηση της βακτηριακής αύξησης μέσω μέτρησης των πτητικά αιωρουμένων στερεών (Cabregero *et al.*, 1998), μέτρησης του κυτταρικού αριθμού (Pollard *et al.*, 1998) ή χρήσης εναλλακτικών μικροβιολογικών μεθόδων όπως του τεστ θυμιδίνης (Pollard and Greenfield, 1997) και της αύξησης του DNA (Speece *et al.*, 1973).

Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής με αρχικά υψηλό λόγο S_0/X_0 , η τιμή του μ_m μπορεί να υπολογισθεί και με τη βοήθεια της αύξησης της

βιομάζας, σύμφωνα με την εξίσωση 2.8 που μετατρέπεται μετά από λογαρίθμηση στην 2.18.

$$\ln\left(\frac{X_t}{X_{t_0}}\right) = (\mu_{\max} - b_H) * t \quad (\text{σχέση 2.18})$$

Όπου:

$X_{t=0}$ = η συγκέντρωση της βιομάζας την χρονική στιγμή $t = 0$, (mg VSS l^{-1})

X_t = η συγκέντρωση της βιομάζας την χρονική στιγμή t , (mg VSS l^{-1})

Από τις εξισώσεις 2.18 και 2.11 η τιμή του $\mu_{m(VSS)}$ μπορεί να υπολογισθεί με την παρακολούθηση της αύξησης των πτητικά αιωρούμενων στερεών, $MLVSS$.

Οι εργασίες στις οποίες έχει πραγματοποιηθεί ταυτόχρονος προσδιορισμός των τιμών του μ_m με χρήση κάποιων από τις παραπάνω τεχνικές σπανίζουν. Συγκεκριμένα, οι Pollard *et al.* (1998) σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής με χαμηλό S_0/X_0 έδειξαν ότι, οι τιμές του μ_m που προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια του τεστ θυμιδίνης αυξάνονταν συνεχώς κατά την αρχή του πειράματος, ενώ οι τιμές που προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια του αρχικού ρυθμού αποξυγόνωσης (*OUR*) παρέμεναν σταθερές στο ίδιο χρονικό διάστημα. Υποστήριξαν επιπλέον ότι, η χρήση του ρυθμού αποξυγόνωσης (*OUR*) κατά τον προσδιορισμό της μέγιστης ταχύτητας αύξησης των μικροοργανισμών, μ_m πληροφορεί για την ικανότητα των μικροοργανισμών να οξειδώνουν το υπόστρωμα, αλλά όχι απαραίτητα και για την ικανότητά τους να αναπαράγονται. Επομένως με παρακολούθηση μόνο του *OUR* δεν μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα για τον τρόπο με τον οποίο το κύτταρο χρησιμοποιεί την ενέργεια από την οξείδωση του υποστρώματος. Η παραγόμενη ενέργεια μπορεί να καταναλώνεται για τη συντήρηση του κυττάρου, την κυτταρική σύνθεση ή την παραγωγή ενδοκυτταρικών και εξωκυτταρικών πολυμερών (Pollard *et al.*, 1998).

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, οι Dang *et al.* (1989) υποστήριξαν ότι οι τιμές του μ_m που προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια δεδομένων κατανάλωσης οξυγόνου, βακτηριακής αύξησης και απομάκρυνσης υποστρώματος, όταν χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα ανιλίνη, βενζοϊκό οξύ, 2-χλωροφαινόλη και 4-νιτροφαινόλη, δεν διαφοροποιήθηκαν σημαντικά.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι μέχρι σήμερα δεν έχει καθορισθεί αν οι τιμές του μ_m που προσδιορίζονται με τη χρήση διαφορετικών τεχνικών: α) δίνουν συγκρίσιμα αποτελέσματα μεταξύ τους, β) περιγράφουν την ταχύτητα αύξησης των μικροοργανισμών ή άλλες μεταβολικές διεργασίες, όπως για παράδειγμα την ταχύτητα οξείδωσης του υποστρώματος. Επιπλέον παρά το γεγονός ότι, πολύ συχνά προσδιορίζονται οι κινητικές

παράμετροι ανάπτυξης των μικροοργανισμών σε πειράματα εκτίμησης της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων, μέχρι σήμερα δεν έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα για την εκτίμηση της ευαισθησίας των συγκεκριμένων τεχνικών προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων παρουσία τοξικής ουσίας.

Σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής ο προσδιορισμός του μ_m μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη βοήθεια διαφόρων τεχνικών, όπως της ταχύτητας κατανάλωσης οξυγόνου, *OUR* (Ekama *et al.*, 1986; Karpeler and Gujer, 1992), της αύξησης των πτητικά αιωρούμενων στερεών, *VSS* (Cabrerero *et al.*, 1998), της αύξησης του κυτταρικού ρυθμού (Pollard *et al.*, 1998) με χρήση εναλλακτικών μικροβιολογικών μεθόδων όπως του τεστ θυμιδίνης (Pollard *et al.*, 1998) και της αύξησης του *DNA* (Speece *et al.*, 1973). Μέχρι πρόσφατα επικρατούσε η αντίληψη ότι οι τιμές του μ_m που υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τις παραπάνω τεχνικές είναι παρόμοιες. Σε πρόσφατη εργασία όμως, οι Pollard *et al.* (1998) υποστήριξαν ότι οι τιμές του μ_m που προσδιορίζονται με διαφορετικές τεχνικές διαφοροποιούνται μεταξύ τους.

Μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία δεν έχουν καθοριστεί οι ακριβείς τιμές του αρχικού λόγου υποστρώματος προς βιομάζα, S_0/X_0 υπό τις οποίες θα πρέπει να πραγματοποιούνται τα πειράματα προσδιορισμού του μ_m . Γενικότερα αναφέρεται ότι για τα πειράματα με χαμηλό αρχικό λόγο υποστρώματος προς βιομάζα, θα πρέπει ο λόγος S_0/X_0 να είναι μικρότερος ή ίσος του 2 (Chudoba *et al.*, 1992). Επίσης, για τα πειράματα με υψηλό αρχικό λόγο υποστρώματος προς βιομάζα, οι Karpeler και Gujer (1992) προτείνουν τιμή S_0/X_0 ίση με 4, ενώ άλλοι ερευνητές προτείνουν λόγους μεγαλύτερους ή ίσους του 20 (Dang *et al.*, 1989; Grady *et al.*, 1996). Δεδομένου ότι ο ρυθμός πρόσληψης οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς είναι πιθανό να διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος του υποστρώματος που χρησιμοποιείται και την προέλευση της βιομάζας, άλλοι ερευνητές προτείνουν την πραγματοποίηση δοκιμαστικών πειραμάτων σε ένα εύρος τιμών S_0/X_0 για την επιλογή κατάλληλου λόγου S_0/X_0 (Ekama *et al.*, 1986; (Stasinakis, 2002).

- Δύο μέθοδοι συνυπολογίζονται για την εκτίμηση του μ_{max} από θολωσιμετρικά δεδομένα. Η μία βασίζεται στην απορρόφηση και η άλλη σε μετρήσεις διαπερατότητας. Και οι δύο συγκρίνονται με τις εκτιμήσεις που λαμβάνονται με βιώσιμες μεθόδους καταμέτρησης. Προσδιορίστηκαν, επίσης, οι συντελεστές βαθμονόμησης για να διορθώσουν τη μη γραμμικότητα των μετρήσεων απορρόφησης και τη διακύμανση προς διόρθωση των μετρήσεων απορρόφησης για τα καταμετρούμενα δεδομένα. Το συμπέρασμα είναι ότι θολωσιμετρικές μετρήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν αξιόπιστα για την εκτίμηση του μ_{max} (Dalgaard P. *et al.*, 1994)

- Η δοκιμασία θυμιδίνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ταχεία και άμεση μέτρηση του βακτηριακού ειδικού ρυθμούς ανάπτυξης *in situ* υπό αναερόβια διαδικασία, ανεξάρτητα από την αερόβια αναπνοή. Εφαρμόζεται διήθηση και αξιολογείται μία διαδικασία αναερόβιας επεξεργασίας υψηλής συχνότητας διεσπαρμένης φάσεως, με τα τελικά αποτελέσματα να λαμβάνονται σε λιγότερο από μία ώρα. Είναι μια σημαντική πρόοδος από τις υπάρχουσες μεθόδους που χρησιμοποιούν αερόβια αναπνοή σαν μέτρηση ψευδο-βακτηριακού ειδικού ρυθμού ανάπτυξης. (*Peter C. Pollard, 2006*), (<http://phdtree.org/>).

- Η μέθοδος ενσωμάτωσης λευκίνης, δίνει εκτίμηση της βακτηριακής ανάπτυξης τόσο σε αερόβια όσο και σε αναερόβια ύδατα που προέρχονται από λίμνες. Η παραγωγή βακτηριακής βιομάζας υπολογίζεται συχνά από την ενσωμάτωση ραδιενεργούς λευκίνης σε πρωτεΐνη, τόσο σε αερόβια όσο και σε ανοξικά νερά και ιζήματα. Συγκρίθηκαν η ενσωμάτωση λευκίνης των βακτηρίων σε αερόβια και ανοξικά νερά σε τρεις λίμνες που διέφεραν σε θρεπτικά συστατικά και χουμικά. Τα ποσοστά ενσωμάτωσης της λευκίνης συσχετίστηκαν γραμμικά με την παρατηρούμενη ανάπτυξη των βακτηρίων και δεν υπήρχε σημαντική διαφορά μεταξύ των αερόβιων και ανοξικών συνθηκών. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μέθοδος ενσωμάτωσης λευκίνης σχετίζεται εξίσου με ρυθμούς ανάπτυξης βακτηρίων κάτω από αερόβιες και ανοξικές συνθήκες. Μέθοδοι παραγωγής βακτηρίων εφαρμόζονται σε ανοξικά περιβάλλοντα με μεγάλη προσοχή. Έχειδειχθεί ότι πολλές σημαντικές μεταβολικές ομάδες βακτηριδίων υπό ανοξικά περιβάλλοντα δεν ενσωματώνουν θυμιδίνη. Σε μελέτες, η μέθοδος θυμιδίνης αποδίδει συχνά χαμηλότερες εκτιμήσεις της βακτηριακής παραγωγής από τη μέθοδο λευκίνη στα περιβάλλοντα αυτά. Μια προτεινόμενη αιτία, εκτός από διαφορετική προσρόφηση, είναι ότι η θυμιδίνη σε μεγάλο βαθμό ενσωματώνεται σε πρωτεΐνες αντί του DNA υπό ανοξικές συνθήκες. Η μέθοδος λευκίνη έχει χρησιμοποιηθεί υπό ανοξικές στήλες ύδατος και έχει πρόσφατα επίσης εφαρμοστεί σε ιζηματογενή βακτήρια. Εκτός από τους δυνητικούς μεταβολικούς περιορισμούς με την ενσωμάτωση λευκίνης σε αναερόβια βακτήρια, υπάρχει επίσης το θέμα της ευαισθησίας σε μόλυνση από O₂. Φαίνεται να είναι πολύ δύσκολο να δημιουργηθούν ανοξικές συνθήκες κατά τη διάρκεια της επώασης ((*Bastviken and Tranvik, 2001*), (<http://aem.asm.org/>)).

- Μέσω θερμιδομέτρου αντίδρασης, το Mettler-Toledo RC1, και τροποποιώντας το αυξάνοντας την ανάλυσή του μέχρι και 5 έως 10 mW / l για μεγαλύτερη ευαισθησία επιτρέποντας την παρακολούθηση των αερόβιων και ανοξικών διαδικασιών. Παρατηρείται πως συγκλίνουν σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα θερμιδομέτρησης και ρυθμού

κατανάλωσης οξυγόνου (OUR), μέσω ενεργού ιλύος εργαστηριακής κλίμακας. Ρυθμός παραγωγής θερμότητας μπορεί να μετατραπεί απευθείας σε ρυθμό πρόσληψης οξυγόνου με την βοήθεια ενός παράγοντα συσχέτισης, των οποίων η αξία είναι περίπου ίδια για όλους τους αερόβιους μεταβολισμούς (Aulenta F. *et al.*, 2001).

2.4: Επιτυχείς εφαρμογές επεξεργασίας υγρών ροών από υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου – Τρόποι μέτρησης αναχαίτισης από εξασθενές χρώμιο

- Η βιοαποικοδόμηση προσφέρει μια φιλική προς το περιβάλλον επιλογή για διάθεση των αποβλήτων που προέρχονται από ζυθοποιίες και οινοποιεία. Ένα μοντέλο ανάλυσης μέσω πειραματισμού έχει προσεγγίσει διάφορες πτυχές της βιοαποικοδόμησης των αποβλήτων από αποστακτήρια. Κινητικές παράμετροι όπως ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης, κινητική σταθερά και απόλυτη απόδοση μεθανίου παίζουν ηγετικό ρόλο στην παραγωγή βιοαερίου υιοθετώντας τη διαδικασία της βιομεθάνωσης (Saikat Banerjee and Dr. AmalleshSirkar, 2012).

- Βακτήριο με gram-αρνητικό (UTDM314) απομονώθηκε από τις μολυσμένες τοποθεσίες των χημικών βιομηχανιών, με όνομα *Providencia sp.*, όπως χαρακτηρίστηκε με βιοχημικές μεθόδους ανάλυσης και 16SrRNA. Επίσης, παρουσίασε ανοχή σε πολλά βαριά μέταλλα (Ni, Zn, Hg, Pb, Co). Δοκιμασία σε κύτταρα σε κατάσταση ηρεμίας έδειξε ότι η μείωση του εξασθενούς χρωμίου συνδέεται κυρίως με το διαλυτό κλάσμα του κυττάρου. Το *Providencia sp.* έχει μεγάλες δυνατότητες για βιοαποκατάσταση του Cr (VI) που περιέχεται σε απόβλητα. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει την επιλογή των βακτηριακών στελεχών, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για ειδικές λειτουργίες περιβαλλοντικού καθαρισμού (Thacker *et al.*, 2006).

- Μελέτη και δοκιμή καταλληλότητας του Alamine 336 και ενός ανανεώσιμου και βιοδιασπώμενου διαλύτη, εξευγενισμένο φοινικέλαιο, για την ανάκτηση του εξασθενούς χρωμίου από συνθετικό λύματα χρησιμοποιώντας τη διαδικασία ανιονικής ανταλλαγής ιόντων υγρού (ALIX). Alamine 336: διαλύτης μοριακής αναλογίας έως 1: 1 μαζί με εξευγενισμένο φοινικέλαιο σε μία περιοχή pH από 1-4 και απόδοση εκχύλισης ενός σταδίου του έως και 95%. Η παρουσία ιόντων μετάλλων όπως ο σίδηρος και ο ψευδάργυρος κατέστειλε ελαφρώς την ικανότητα πρόσληψης χρωμίου από το Alamine 336. Θεϊικά ανιόντα, όπως επίσης και η παρουσία ιόντων χαλκού και νικελίου δεν έχουν

αρνητική επίδραση στην απομάκρυνση Cr (VI). Η μελέτη αυτή παρέχει σημαντικό βήμα προς μια πιο πράσινη και πιο ασφαλή ανάκτηση χρωμίου στην ηλεκτρολυτική βιομηχανία αλλά και σε εμπορικά και ακαδημαϊκά αναλυτικά εργαστήρια. (R.T. Bachmann *et al.*, 2010).

- οι ταννίνες Chestnut (C) και mimosa (M) ως προσροφητικά έχουν προταθεί να είναι μια αποτελεσματική και οικονομική εναλλακτική λύση στην αφαίρεση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Η επίδραση του pH είναι πολύ σημαντική, ιδιαίτερα στην περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου. Η μέγιστη πρόσληψη χρωμίου ελήφθη σε pH 4. Δύο ώρες ως χρόνος επαφής είναι αρκετός για να επιτευχθεί ισορροπία. Η ρόφηση του χρωμίου φαίνεται να ακολουθεί μια ψευδο-δεύτερης τάξης κινητική (με συντελεστές συσχέτισης μεγαλύτερους από 0.999). Τα δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης συμφωνούν ικανοποιητικά και με το μοντέλο Langmuir. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα, των τανινών με 11,6% πολυφαινόλη, ανέρχεται σε 42 mg Cr / g και 38 mg Cr / g για Chestnut (C) και mimosa (M), αντίστοιχα. (L. Chabaane *et al.*, 2011).

Τα ιόντα του χρωμίου δεσμεύονται σε ενώσεις μικκυλίων και στη συνέχεια διατηρούνται με μεμβράνη υπερδιήθησης. Ένα πολύ γνωστό βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο δραστικό (CTABr) χρησιμοποιείται ως προσροφητικό για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υγρά απόβλητα. Διαπιστώθηκε ότι η ικανότητα προσρόφησης του χρωμίου επί CTABr αυξάνεται με τη συγκέντρωση του μετάλλου και σε μικρότερο βαθμό με διάλυμα pH. Η συνολική προσρόφηση χρωμίου μειώθηκε ελαφρώς με μια αύξηση στη θερμοκρασία που υποδηλώνει την εξώθερμη προσρόφησης του. Έχει, επίσης, παρατηρηθεί ότι η ικανότητα προσρόφησης του χρωμίου μειώνεται με τη μάζα του προσροφητικού και της συγκέντρωσης των άλλων ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα (ισόθερμες Freundlich) (Z. Sadaouiet *al.* 2009).

- Διάφοροι συνδυασμοί προσροφητικών υλικών όπως ADRB1 με ενεργοποιημένο άνθρακα σε σκόνη (PAC), ADRB2 και ADRB3 έχουν χρησιμοποιηθεί για να αφαιρεθεί το εξασθενές χρώμιο από τα λύματα. Ισορροπία επιτεύχθηκε μετά από περίπου 18 ώρες. Τρία ισοθερμικά μοντέλα, δηλαδή ισοθερμικές Temkin, Freundlich και Langmuir ήταν οι παράμετροι. Η ικανότητα απορρόφησης του ADRB3, αν και λιγότερη από ό, τι εκείνη των ADRB2, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές όπου μεγάλες ποσότητες λυμάτων περιέχουν εξασθενές χρώμιο (Singhaet *al.*, 2012).
- Τρεις ισχυρές απομονώσεις, δύο από τις οποίες ανήκουν στο *Arthrobacter* spp. και μία στο *Pseudomonas* sp. ήταν σε θέση να μειώσουν περισσότερο από 50% και 80% των 2

mM χρωμίου σε απλά και σύνθετα μέσα, αντίστοιχα. Μαζί με Cr⁺⁶, οι απομονώσεις έδειξαν ανθεκτικότητα σε Ni⁺², Fe⁺³, Cu⁺² και Co⁺² αλλά ήταν εξαιρετικά ευαίσθητες σε Hg⁺² ακολουθούμενες από Cd⁺², Mn⁺² και Zn⁺². Επιπλέον, ήταν ανθεκτικές σε αντιβιοτικά όπως η πενικιλίνη, μεθικιλίνη, αμπικιλίνη, νεομυκίνη και πολυμυξίνη B (Satarupa Dey and A.K. Paul, 2013).

- Άλλα ερευνητικά υλικά που λειτουργούν ως προσροφητικά είναι η νεκρή βιομάζα, η οποία περιλαμβάνει μικροάλγη, μύκητες, φύκια, αλλά και υλικά όπως άργιλος (πηλός – καολίνη), ζεόλιθος, τύρφη και διάφορα φυτικά υπολείμματα. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες για ποικίλα υλικά προσρόφησης φυσικής προέλευσης, τα οποία έχουν δοκιμαστεί για το εξασθενές χρώμιο όπως φυλλάματα (Sharma and Forster, 1994α), φλοιός καρύδας και πεπιεσμένες ίνες φοίνικα (Tan *et al.*, 1993), ενεργός άνθρακας από κέλυφος καρύδας (Alaerts *et al.*, 1989), το κέλυφος καρύδας, ξύλο και σκόνη ενεργού άνθρακα (Selomulya *et al.*, 1999), πριονίδι επεξεργασμένο με φωσφορικά (Ajmal *et al.*, 1996), άνθρακας από φλοιό ρυζιού (Low *et al.*, 1999; Srinivasan *et al.*, 1988), βρύα (Lee *et al.*, 1995), άνθρακας από κέλυφος φουντουκιού (Kobya, 2004), άνθρακας από κέλυφος αμυγδάλου κ.ά.
- Η ιοντο - εναλλαγή είναι μία φυσική διαδικασία, κατά την οποία ένα ιόν με υψηλή συγγένεια με αυτό του υλικού εναλλαγής (της ρητίνης) αντικαθιστά ένα ιόν χαμηλότερης συγγένειας που ήταν πριν προσδεμένο στο υλικό της ρητίνης. Όπως περνάει το νερό, διαλυμένα ιόντα Cr(VI) προσδένονται στη ρητίνη και αντικαθιστούν τα ιόντα που υπήρχαν πριν (συνήθως Cl⁻ και OH⁻). Οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται συνήθως στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου είναι φυσικοί ανόργανοι ζεόλιθοι ή συνθετικές ρητίνες εναλλαγής με ασθενή ή ισχυρά βασικά ιόντα ((Guertin J. *et al.*, 2004).
- Ο ενεργός άνθρακας είναι μια αποτελεσματική τεχνολογία απομάκρυνσης οργανικών ενώσεων από υδάτινα συστήματα και έχει αποδειχθεί και ικανός στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, όπως το χρώμιο. Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας έχει υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας της τάξεως 1000 m²/g. Το εξασθενές χρώμιο απομακρύνεται με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς: ηλεκτροστατική προσρόφηση στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα και αναγωγή σε τρισθενές χρώμιο. Παρόλο που όλες οι μορφές εξασθενούς χρωμίου (CrO₄²⁻, HCrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻) προσροφώνται, η ένωση HCrO₄⁻ προσροφάται πολύ πιο εύκολα από τις άλλες δύο (Guertin J. *et al.*, 2004).
- Ημιπερατές μεμβράνες χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού για την κατακράτηση διαλυτών ανιονικών και κατιονικών ενώσεων που υπάρχουν στο νερό, συμπεριλαμβανομένων και των HCrO₄⁻, CrO₄²⁻. Η ροή του νερού που περνάει από τη μεμβράνη εξαρτάται από την πίεση που εφαρμόζεται, ενώ οι μεμβράνες διαχωρίζονται ανάλογα το μέγεθος των πόρων τους. Από το μεγαλύτερο στο μικρότερο μέγεθος πόρων

η διαδικασία κατηγοριοποιείται σε μικρο - διήθηση, υπέρ - διήθηση (UF), νανο - διήθηση (NF) και αντίστροφη όσμωση (RO). Παρόλο που οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης επιτυγχάνουν καλύτερα αποτελέσματα, απαιτούν πολύ υψηλές τιμές πίεσης κατά τη λειτουργία τους. Έτσι, η νανο - διήθηση (NF) κερδίζει ολοένα και πιο πολύ έδαφος (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.5: Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων ρυπασμένα από χρώμιο

Ως προς την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων, υπάρχουν μια σειρά από τεχνολογίες για αποκατάσταση και απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Πέρα από την βιολογική, στην οποία και στηρίζεται και η συγκεκριμένη εργασία, υφίστανται εναλλακτικές μέθοδοι, μεταξύ των οποίων παραθέτονται ορισμένα παραδείγματα.

- Οι εκροές των βυρσοδεψείων περιέχουν χρώμιο και αποτελεί ένα από τα πιο εμφανή προβλήματα στη βιομηχανία δέρματος. Στην Αίγυπτο, τα λύματα βυρσοδεψείου απορρίπτονται απευθείας στον κύριο εγχώριο αγωγό λυμάτων που δημιουργεί δυσκολίες στο σύστημα αποχέτευσης και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Το χρώμιο έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στη βυρσοδεψία για τις εξαιρετικές του ιδιότητες μαζί με την απλότητα της λειτουργίας. Ωστόσο, μόνο το 60% του συνολικού χρωμικού άλατος αντιδρά με τα δέρματα. Με άλλα λόγια, περίπου το 40% της ποσότητας του χρωμίου παραμένει στα στερεά και υγρά απόβλητα. Ως εκ τούτου, η απομάκρυνση και επαναχρησιμοποίηση του χρωμίου είναι απαραίτητη για την προστασία του περιβάλλοντος αλλά και για οικονομικούς λόγους. Έχουν χρησιμοποιηθεί δύο κοινοί παράγοντες καταβύθισης ασβέστη και σκόνη τσιμέντου. Για βιολογική απομάκρυνση του Cr (VI), 34 ακτινομύκητες βρέθηκαν να ανέχονται μέχρι 100 mg / l Cr (VI), πέντε από αυτούς θα μπορούσαν να ανεχθούν Cr (VI) έως 2500 mg / l. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το S65 είναι η πιο αποτελεσματική απομόνωση, όπου σχεδόν το 97% του χρωμίου (VI) απομακρύνθηκε σε 4 ώρες (Abdulla *et al.*, , 2010).
- Άλλες συμβατικές μέθοδοι αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου γίνονται μέσω κάποιου αναγωγικού παράγοντα, από τους οποίους οι συνηθέστεροι είναι: αέριο διοξείδιο του θείου και το μεταδιθειώδες νάτριο (ξηρή κοκκώδη σκόνη). Εναλλακτικοί παράγοντες αποτελούν το όξινο θειώδες νάτριο, το θειικό σίδηρο και θραύσματα σιδήρου ή χάλυβα (www.nmfrc.org/).

- Πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τη χρήση των διαδικασιών φωτοκατάλυσης στην επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων. Το πρόσθετο πλεονέκτημα προέρχεται από την ευαισθησία φωτοαναγωγής του Cr (VI) στις καταλυτικές επιδράσεις ή στην παρουσία επιπλέον δοτών και αποδεκτών ηλεκτρονίων. Τότε, ένα συνεργικό αποτέλεσμα παρατηρείται με δύο ή με περισσότερα συστατικά συστήματα. Η απόδοση της συνολικής μείωσης του χρωμίου μελετήθηκε με καταλυτική επεξεργασία στο υπεριώδες φως, και σε διαφορετικά συστήματα UV, TiO₂ / UV, H₂O₂ / UV, TiO₂ / κιτρικό οξύ / UV, και TiO₂ / H₂O₂ / UV. Τόσο η ομοιογενής όσο και η ετερογενής φωτοκατάλυση θεωρούνται κατάλληλες μέθοδοι για την μείωση του χρωμίου (Chaudhary and Thakur, 2012).
- Έρευνα έγινε από τους SM Nomanbhay και K. Palanisamy, 2005, φτιάχνοντας ένα νέο σύνθετο βιοπροσροφητικό που έχει γίνει με επικάλυψη χιτοζάνης επάνω σε κατεργασμένο φοινικέλαιο (CCAB). Είναι μια ελκυστική επιλογή λόγω του χαμηλού κόστους του. Μεταξύ άλλων χαμηλού κόστους απορροφητικά, η χιτοζάνη προσδιορίζεται με την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης για διάφορα ιόντα μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου και του χρωμίου. Η προσρόφηση χρωμίου επηρεάζεται από το pH, τη δόση του προσροφητικού και του χρόνου επαφής. Μια συγκριτική μελέτη διεξήχθη επίσης με έκπλυση των πρώτων λυμάτων βυρσοδεψείου μέσω μονο και μικτών στηλών από βερμικουλίτη για να αξιολογήσει την αποδοτικότητα ως προς την απομάκρυνση του χρωμίου. Η μικτή στήλη του βερμικουλίτη έχει την υψηλότερη απομάκρυνση του χρωμίου (74,6%), ενώ η μονο-στήλη έφτασε τα 63,6%. Αυτή η βελτίωση σε αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης χρωμίου ασκείται από τη χρήση των συνδυασμένων μέσων που αυξάνουν την ικανότητα απορρόφησης της. Διαπιστώθηκε επίσης ότι, θα μπορούσε να απομακρύνει ιόντα όπως Ca, Na, Mg και K βοηθώντας το σύστημα να είναι πιο αποτελεσματικό (Belay, 2010).
- Συνθετικό κρυσταλλικό ένυδρο οξειδίο τρισθενούς σιδήρου (CHFO) (μέγεθος σωματιδίων 0,14 έως 0,29 mm) έχει χρησιμοποιηθεί συστηματικά ως προσροφητικό για την απομάκρυνση χρωμίου από μολυσμένο νερό (VI) βιομηχανικών αποβλήτων του Hindustan Motor Limited (Hooghly, West Bengal, Ινδία) (Goswami S. 2006).
- Ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στην ηλεκτροαπόθεση, ηλεκτροπήξη (EC), ηλεκτροεπίπλευση (EF) και ηλεκτροοξειδωση. Ηλεκτροαπόθεση είναι αποτελεσματική στην ανάκτηση βαρέων μετάλλων από ρεύματα αποβλήτων. Θεωρείται ως μια εδραιωμένη τεχνολογία με πιθανή περαιτέρω ανάπτυξη στην βελτίωση της απόδοσης. Ηλεκτροπήξη ήταν σε χρήση για την παραγωγή νερού και επεξεργασίας λυμάτων. Έχει

περισσότερες εφαρμογές με αλουμίνιο, σίδηρο ή τα υβριδικά ηλεκτρόδια Al / Fe. Ο διαχωρισμός της κροκιδωμένης ιλύος από το επεξεργασμένο νερό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ηλεκτροεπίπλευσης (EF). Η τεχνολογία EF είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση κolloειδών σωματιδίων, λαδιών και γράσου, καθώς επίσης και οργανικών ρύπων. Η ηλεκτροοξειδωση βρίσκει εφαρμογή στην επεξεργασία των λυμάτων σε συνδυασμό με άλλες τεχνολογίες. Είναι αποτελεσματική στην αποικοδόμηση των πυρίμαχων ρύπων στην επιφάνεια ηλεκτροδίων. Τιτάνιο - με βάση το βόριο – ενισχυμένο φιλμ ηλεκτροδίων (Ti / BDD) δείχνει υψηλή δραστηριότητα και σταθερότητα. Βιομηχανική εφαρμογή του απαιτεί την παραγωγή του Ti / BDD (the boron-doped diamond (BDD) electrode using Ti) σε μεγάλο μέγεθος και σε λογικό κόστος (Chen, 2004).

- Ο αυξανόμενος αριθμός δημοσιεύσεων σχετικά με προσρόφηση των τοξικών ενώσεων από τροποποιημένους πολυσακχαρίτες δείχνει ότι υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη σύνθεση νέων προσροφητικών χαμηλού κόστους που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των λυμάτων. Τα ιδιαίτερα τροποποιημένα βιοπολυμερή που προέρχεται από χιτίνη, άμυλο και την κυκλοδεξτρίνη. Τα νέα υλικά με βάση τους πολυσακχαρίτες περιγράφονται με πολλά πλεονεκτήματα για την απομάκρυνση ρύπων από τα λύματα και την επεξεργασία τους μέσα από τη χρήση αυτών των προσροφητικών ουσιών που περιέχουν τροποποιημένα βιοπολυμερή. (<http://www.oilgae.com/>).
- Ένα προϊόν αποβλήτων που παράγεται σε βιομηχανία ζάχαρης στην Ινδία έχει μετατραπεί σε ένα φτηνό δυναμικό προσροφητικό. Έχει χαρακτηριστεί και χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση του χρωμίου (VI) από συνθετικά και πραγματικά λύματα. Η απόδοση της ρόφησης μειώνεται με αύξηση του pH. Προσρόφηση του Cr (VI) ακολουθεί τις Freundlich και Langmuir ισόθερμες και αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί για να ληφθούν οι θερμοδυναμικές παράμετροι της διαδικασίας (Gupta *et al.*1998).

Αρκετά βιοϋλικά χαμηλού κόστους, όπως η βαγάσση (ξηρό υπόλειμμα που απομένει μετά την εξαγωγή χυμού από ζαχαροκάλαμα και χρησιμοποιούνται ως καύσιμα για τις γεννήτριες ηλεκτρικής ενέργειας), απανθρακωμένοι φλοιοί ρυζιού, με ενεργό άνθρακα και φλοιοί ευκαλύπτου (EB) ελέγχθηκαν για την απομάκρυνση του χρωμίου. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν μέσω πειραμάτων batch με παρασκευασμένα εργαστηριακά δείγματα και υγρά απόβλητα που προέρχονται από μονάδες φινιρίσματος μετάλλων. Το προσροφητικό υλικό, το οποίο είχε την υψηλότερη απομάκρυνση του χρωμίου (VI) ήταν ο ευκαλύπτος. Τα δεδομένα προσρόφησης μελετήθηκαν μέσω ισοθερμικής Freundlich. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για κάθε σύστημα βρέθηκε να είναι $-1.879 \text{ kJ mol}^{-1}$ για το Cr (VI) και $-3.885 \text{ kJ mol}^{-1}$

για το Cr (III) για απομάκρυνση από βιομηχανικά απόβλητα. Η αρνητική τιμή του ΔG_0 δείχνει την αυθόρμητη φύση της προσρόφησης. Η μέγιστη απομάκρυνση του Cr (VI) παρατηρήθηκε σε pH 2. Η ικανότητα προσρόφησης βρέθηκε να είναι 45 mg / g του προσροφητή, σε συγκέντρωση Cr (VI) στην εκροή ίσης με 250 mg / l. Ένα δείγμα υγρών αποβλήτων που περιέχουν Cr (VI), Cr (III), Mg, Ca που ελήφθη από τη βιομηχανική μονάδα έδειξε ικανοποιητική απομάκρυνση του χρωμίου. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο γλοιός ευκαλύπτου μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς (Sarin and Pant, 2006).

- Η κόκκινη λάσπη (red mud), απόβλητο της βιομηχανίας αλουμινίου, έχει μετατραπεί σε ένα φθινό και αποτελεσματικό προσροφητικό και χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του μολύβδου και χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Επίδραση των διαφόρων παραγόντων για την απομάκρυνση αυτών των μεταλλικών ιόντων από το νερό (π.χ. pH, δόση προσροφητικό, συγκέντρωση, θερμοκρασία, το μέγεθος των σωματιδίων, κλπ) έχει μελετηθεί. Η επίδραση της παρουσίας άλλων μεταλλικών ιόντων / επιφανειοδραστικών ουσιών για την αφαίρεση των Pb^{2+} και Cr^{6+} έχει επίσης μελετηθεί. Το υλικό παρουσιάζει καλή ικανότητα απορρόφησης και τα δεδομένα ακολουθούν τα δύο μοντέλα Freundlich και Langmuir. Κινητικές μελέτες έχουν διεξαχθεί για να κατανοηθεί ο μηχανισμός της προσρόφησης. Η μοντελοποίηση της απομάκρυνσης του μολύβδου και του χρωμίου στη κόκκινη λάσπη δείχνει ότι ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Η σταθερά ρυθμού και ο συντελεστής μεταφοράς μάζας έχουν επίσης αξιολογηθεί υπό βέλτιστες συνθήκες απομάκρυνσης, προκειμένου να κατανοηθεί ο μηχανισμός. (Gupta' *et al.*, 2001).
- Η ικανότητα του *Rhizopus oryzae* (μύκητας νεκρής οργανικής ύλης) να ανάγει Cr^{6+} αξιολογήθηκε μέσω πειραμάτων batch. Το βέλτιστο pH ανάπτυξης του *R. oryzae* ήταν μεταξύ 6,0 και 7,0. Η μέγιστη απόδοση αναγωγή του χρωμίου στα 91,15% και η ανάπτυξη βιομάζας επιτεύχθηκε σε pH 7, θερμοκρασία 37 ° C, με μια αρχική συγκέντρωση Cr^{6+} 400 ppm και περίοδο επώασης, 72 h. Τα μοντέλα Monod και Haldane χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν τα δεδομένα αναγωγή του χρωμίου, ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης υπολογίστηκε ίσος με 0.082 και το ποσοστό μείωσης βρέθηκε να είναι υψηλότερο στα 400 mg Cr^{6+} / l. Η υψηλή απομάκρυνση χρωμίου από *R. oryzae* δείχνει μια εφικτή, οικονομική τεχνική και για βιομηχανικά υγρά απόβλητα (Sukumar, 2010).

2.6: Τρόποι μέτρησης τοξικότητας και τεχνολογίες περιορισμού της

2.6.1: Μέτρηση τοξικότητας

Τοξικότητα εκφράζεται ως η αναστολή της δραστηριότητας της αναπνοής των μικροοργανισμών που υπάρχουν στην ενεργό ιλύ.

- ❖ Η τοξικότητα των αποβλήτων από ύδατα και χημικές ουσίες σε συστήματα βιολογικής επεξεργασίας μπορεί να προσδιοριστεί σε 30 λεπτά με τη νέα διαδικασία τοξικότητα Polytox®. Το Polytox® χρησιμοποιεί ένα ειδικό μίγμα των βακτηριακών καλλιεργειών. Με αυτό αξιολογείται η σχετική ευαισθησία της νέας διαδικασίας Polytox® με δύο αποδεκτές μικροβιακές διαδικασίες: τη δοκιμασία βιοφωτάυγειας Microtox® και το τεστ αναπνοής της ενεργού ιλύος. Συγκρίνονται οι τιμές τοξικότητας για επιλεγμένες ανόργανες και οργανικές χημικές ουσίες, όπως καθορίζεται στα τρία συστήματα μικροβιακής ανάλυσης (M. T. Elnabarawy *et al.*2006).

Microtox® είναι ένα συχνό εργαλείο τοξικότητας για τον έλεγχο των λυμάτων που απορρίπτονται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Υπάρχει σήμερα μια αυξανόμενη διαμάχη μεταξύ αυτής της δοκιμής και άλλων που χρησιμοποιούν ενεργό ιλύ. Μια συγκριτική μελέτη για τον προσδιορισμό της τοξικότητας έχει εκτελεστεί ως προς τη Microtox® και ηλεκτρολυτική αναπνοής. 7 οργανικές και 5 ανόργανες τοξικές ενώσεις έχουν αξιολογηθεί για τη σύγκριση των δύο μεθόδων. Microtox® αποδείχθηκε ότι έχει μια μεγαλύτερη ευαισθησία σε τοξικές ουσίες, αλλά ήταν λιγότερο αντιπροσωπευτική των επιπτώσεων στην ενεργό ιλύ σε σύγκριση με το τεστ αναπνοής. Για παράδειγμα, αναλύσεις που γίνονται σε ενεργό ιλύ (LAS), έδειξαν τοξική επίδραση από Microtox® αλλά καλή βιοδιασπασιμότητα. Αντίθετα, καμία τοξικότητα στο τεστ αναπνοής. Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί από τη διαφορετική φύση του βιολογικού υλικού που χρησιμοποιείται, όπου στο Microtox® γίνεται χρήση του *Vibrio fischeri*, ενώ το τεστ αναπνοής χρησιμοποιεί βακτηριακή κοινότητα ενεργού ιλύος. Για την αξιολόγηση της πιθανής τοξικότητας μίας ένωσης σε μία μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, το προτιμώμενο βιολογικό υλικό για χρήση θα πρέπει να ενεργοποιεί την ίδια τη λάσπη (M. Gutiérrez *et al.*,2002).

- ❖ Η αναερόβια βιομετατρεψιμότητα και τοξικότητα διαφόρων οργανικών προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας τεχνικές βιοπροσδιορισμού. Διαπιστώθηκε ότι η βιομετατρεψιμότητα στα WAS (Waste Activated Sludge) αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την προεπεξεργασία μέχρι και τους 175 °C, και αυτό οδήγησε σε μια αύξηση της παραγωγής μεθανίου στα 27%. Η μεσόφιλη βιομετατρεψιμότητα και τοξικότητα βρέθηκαν να είναι

σημαντικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές υπό θερμοφιλικές συνθήκες. Διαπιστώθηκε επίσης ότι οι μικρές αλλαγές στη δομή θα μπορούσαν να έχουν σημαντική επίδραση τόσο στην τοξικότητα όσο και στην βιομετατρεψιμότητα. Στις περισσότερες περιπτώσεις θερμοχημική προεπεξεργασία αυτών των επιμέρους ενώσεων οδήγησε σε μειωμένη βιομετατρεψιμότητα και αυξημένη τοξικότητα. Περαιτέρω, η τοξικότητα των WAS μετά από θερμοχημική προεπεξεργασία φαίνεται να οφείλεται στη διαλυτοποίησή τους, και μετατροπή αυτών των διαλυτών προϊόντων σε τοξικές ενώσεις υπό περισσότερο ακραίες συνθήκες επεξεργασίας (Stuckey *et al.*, 1984).

- ❖ Η δοκιμή τοξικότητας με *Vibrio fischeri* χρησιμοποιήθηκε ως υποκατάστατο για να συγκριθούν διάφοροι μικροβιακοί προσδιορισμοί. Η IC50 (συγκέντρωση τοξικής ουσίας που προκαλεί μία ανασταλτική δράση 50%) προσδιορίστηκε για έναν αριθμό ρύπων, συμπεριλαμβανομένων και μόνο τοξικές Cd, Cr, Cu, Zn, 3,5-διχλωροφαινόλη, τολουόλιο και γραμμικό αλκυλο-βενζενο-σουλφονικό, ένα πρότυπο μείγμα μετάλλων, ένα πρότυπο μίγμα οργανικών και 16 βιομηχανικά λύματα. Η βιοαποτίμηση του *V. fischeri* επιλέχθηκε προκειμένου να αξιολογηθεί ο έλεγχος της ποιότητας της τοξικής ουσίας κατά τον έλεγχο σε διάφορα εργαστήρια. Έγιναν συγκρίσεις της ευαισθησίας, του κόστους εφαρμογής, του κόστους ανά δοκιμή και της ευκολίας στην χρήση. Οι πλέον ευαίσθητες δοκιμασίες ήταν το *V. fischeri* και η αναστολή της νιτροποίησης, ωστόσο, αυτό εξαρτιόταν κυρίως από το ρύπο και τα μίγματα που δοκιμάστηκαν (D.J.B. Dalzell *et al.*, 2002).
- ❖ Με βάση τις μετρήσεις του ρυθμού απορρόφησης αμμωνίας (AUR) και πρόσληψης οξυγόνου (OUR), έγιναν δοκιμές μέτρησης αναχαιτίσης μέσω βαρέων μετάλλων, διάφορων συγκεντρώσεων. Η τοξική επίδραση του κάθε μετάλλου μετρήθηκε μετά από 1 και 24 ώρες έκθεσης. Οι δοκιμές έγιναν σε ενεργό ιλύ, όπου οι συγκεντρώσεις κατά φθίνουσα σειρά τοξικότητας αξιολογήθηκαν ως εξής: Cd > Cu > Zn και Pb > Cr. Τα πειραματικά αποτελέσματα ήταν διαφορετικά ως προς το AUR και το OUR. Υψηλότερες τιμές AUR παρατηρήθηκαν στις δοκιμές με Cd²⁺, Cu²⁺ και Pb²⁺, υποδεικνύοντας μια χαμηλότερη ευαισθησία των νιτροποιητών σε αυτά τα βαρέα μέταλλα σε σύγκριση με τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Οι αναχαιτίσεις για τα Cr⁶⁺ και Zn²⁺ ήταν παρόμοιες τόσο μέσω AUR όσο και μέσω OUR. (Madoni P. *et al.*, 1999) .

2.6.2: Τεχνολογίες περιορισμού τοξικότητας

- ❖ Οι τεχνικές της χημικής αναγωγής περιλαμβάνουν την επί τόπου προσθήκη δότη ηλεκτρονίων όπως υδρόθειο H₂S (Thornton and Amonette, 1999), Na₂S₂O₄ (Fruchter *et*

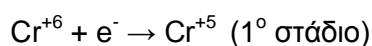
al., 2000), NaHSO₃, CaHSO₃, FeSO₄, CaS₅ (Jacobs *et al.*, 2001), Fe (II) (Seaman *et al.*, 1999), Fe (0) (Ponder *et al.*, 2000) ή χλωριούχο κασσίτερο (II), SnCl₂. Σε επαφή με αναγωγικά μέσα, το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές, το οποίο σχηματίζει S²⁻ ή/και OH⁻ ιζήματα. Η τιμή του pH προσαρμόζεται έτσι ώστε να καθιζάνουν ευκολότερα τα ιζήματα του τρισθενούς που σχηματίζονται, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις υψηλής συγκέντρωσης εξασθενούς, όπως σε βιομηχανικά απόβλητα.

- ❖ Η μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να είναι αερόβια, αναερόβια ή/και να πραγματοποιείται από βακτήρια που αναπτύσσονται παρουσία και απουσία οξυγόνου. Στην πραγματικότητα, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής και απαιτεί τη μεταφορά/παροχή ηλεκτρονίων. Από μελέτες που έγιναν σε μικροοργανισμούς, έχει καταγραφεί ότι η μικροβιακή απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από διαλύματα, περιλαμβάνει τυπικά τα ακόλουθα στάδια (Singh *et al.*, 2010): 1. Δέσμευση του χρωμίου στην κυτταρική επιφάνεια. 2. Μεταφορά του χρωμίου εντός του κυττάρου. 3. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (στις κροκίδες της ιλύος).

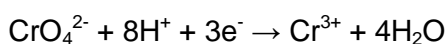
Στην περίπτωση της αερόβιας μικροβιακής αναγωγής, η διεργασία της αναγωγής οφείλεται σε διαλυτές πρωτεΐνες που βρίσκονται στο κυτταρόπλασμα ή στο διαλυτό κλάσμα του κυττάρου και χρειάζονται προσθήκη άνθρακα για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή (Pal *et al.*, 2005). Το NADH χρησιμοποιείται ως δότης ηλεκτρονίων. Η αντίδραση της αναγωγής διεξάγεται σε 2 ενδιάμεσα στάδια:

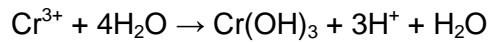
- i. αρχικά το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) δέχεται ένα μόριο NADH και παράγεται το πεντασθενές χρώμιο Cr(V) σαν ενδιάμεσο προϊόν (1^ο στάδιο)
- ii. το πεντασθενές χρώμιο Cr(V) δέχεται δύο ηλεκτρόνια για το σχηματισμό του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) (2^ο στάδιο)

Η αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Η αντίδραση αναγωγής του Cr(VI) αποτελεί διεργασία συν-μεταβολισμού και δεν παράγεται βιοχημική ενέργεια για την υποστήριξη της κυτταρικής αύξησης. Αξίζει να σημειωθεί, ότι το παραγόμενο τρισθενές χρώμιο έχει τη μορφή του δυσδιάλυτου Cr(OH)₃ (Shen and Wang, 1994). Η συνολική βιοαναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και η καθίζηση του τρισθενούς παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις (Chen and Gu, 2005):





Στην περίπτωση της αναερόβιας μικροβιακής αναγωγής, η αναγωγή οφείλεται σε αναγωγάσες της κυτταρικής μεμβράνης. Κατά την απουσία οξυγόνου, το Cr(VI) μπορεί να χρησιμεύσει ως δέκτης ηλεκτρονίων στην αναπνευστική αλυσίδα για ένα μεγάλο φάσμα δοτών ηλεκτρονίων, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη, υδρογόνο, NAD(P)H (Nicotinamide adenine dinucleotide) και ενδογενή αποθέματα ηλεκτρονίων (Chirwa and Wang, 2000). Οι Imai και Gloyna (1993), υποστήριξαν ότι η αναερόβια αναγωγή πραγματοποιείται στην εξωτερική επιφάνεια του βακτηριακού κυττάρου, αφού για τιμές pH ίσες με 7 το Cr(VI) εμφανίζεται ως CrO_4^{2-} και η προσέγγιση των χρωμικών ανιόντων στις αρνητικά φορτισμένες βακτηριακές επιφάνειες επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μηχανισμών ειδικής προσρόφησης.

- ❖ Η φυτοαποκατάσταση είναι μία πολύπλευρη μέθοδος, όπου τα φυτά απορροφούν το χρώμιο και ταυτόχρονα το μετατρέπουν στη λιγότερο ευκίνητη μορφή του, η οποία είναι το Cr(III), μειώνοντας έτσι και την τοξικότητά του. Στα πλαίσια της φυτοαποκατάστασης έχουν μελετηθεί εργαστηριακά και σε πιλοτικές μονάδες τεχνικές όπως φυτοσυσσώρευση (phytoaccumulation), φυτοεξαγωγή (phytoextraction), φυτοσταθεροποίηση (phyto-stabilization) και ριζοδιήθηση (rhizofiltration) (USEPA, 1997).

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

Η *φυτοσταθεροποίηση* αποτελεί την ακινητοποίηση των τοξικών μετάλλων στη ζώνη του ριζικού συστήματος και τον περιορισμό της διασποράς τους. Αφορά στη χρήση συγκεκριμένων φυτικών ειδών για την ακινητοποίηση των ρύπων στο έδαφος μέσω απορρόφησης και συσσώρευσης από τις ρίζες, προσρόφηση στις ρίζες, συμπλοκοποίηση και αναγωγή μετάλλων εντός του ριζικού συστήματος. Βρίσκει καλύτερη εφαρμογή σε περιπτώσεις χαμηλών συγκεντρώσεων ρύπανσης ή εκτεταμένες περιοχές ρύπανσης, όπου οι φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης είναι πιο ακριβές. Αν και η φυτοσταθεροποίηση αποτελεί ένα σημαντικό πεδίο έρευνας, ακόμα δε διατίθενται στο εμπόριο συγκεκριμένες ποικιλίες φυτών για φυτοσταθεροποίηση χρωμίου, εν αντιθέσει με άλλα μέταλλα, όπως χαλκό, μόλυβδο ή ψευδάργυρο.

Περισσότερες εργαστηριακές έρευνες για το χρώμιο έχουν γίνει με *φυτοεξαγωγή* και *ριζοδιήθηση*. Μερικές από αυτές έχουν δείξει ότι το χρώμιο προσλαμβάνεται καλύτερα ως οργανικό υλικό ή με μορφή συμπλεγμάτων (Cervantes *et al.*, 2001). Ριζοδιήθηση (*φυτό-διήθηση*) είναι η προσρόφηση ή η κατακρήμνιση πάνω στο ριζικό σύστημα, ή η απορρόφηση από αυτό, των τοξικών μετάλλων που βρίσκονται σε διάλυμα που περιβάλλει τη ριζόσφαιρα μέσω βιοτικών ή αβιοτικών διεργασιών. Το μέταλλο μπορεί να παραμείνει πάνω στη ρίζα, μέσα στη ρίζα ή μπορεί να απορροφηθεί και να μεταφερθεί σε συγκεκριμένα τμήματα του φυτού γεγονός που εξαρτάται από τη φύση του, τη συγκέντρωσή του και το είδος του φυτού. Φυτά όπως τύπου υάκινθος (*Eichhornia crassipes*) μελετήθηκε ότι συσσωρεύουν στις ρίζες τους χρώμιο με τη μορφή τρισθενούς έως και 6 mg /g ξηρής μάζας, ενώ και το *Herniaria hirsuta* αποδείχθηκε ικανός συσσωρευτής χρωμίου. Επίσης, λαχανικά όπως το κουνουπίδι και το λάχανο έδειξαν υψηλά ποσά συσσώρευσης χρωμίου (135 έως 160 mg/kg στις ρίζες και 1,6 – 2,0 mg/kg στους βλαστούς) (Cervantes *et al.*, 2001).

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

2.7: Τεχνολογίες περιορισμού εξάπλωσης ή ακινητοποίησης

Οι τεχνολογίες περιορισμού χρησιμοποιούνται είτε για να εμποδίσουν φυσικά την εξάπλωση στο υπέδαφος ή για να ακινητοποιήσουν χημικά τους ρυπαντές μέσω σχηματισμού μη διαλυτών ενώσεων αυτών. Οι περισσότερες από αυτές πραγματοποιούνται επί τόπου και περιλαμβάνουν την κατασκευή φυσικών, ή χημικών φραγμάτων – εμποδίων, τα οποία απομονώνουν τη ρυπασμένη ζώνη, είτε οδηγώντας έτσι το ρυπασμένο νερό σε μία γραμμή επεξεργασίας ή εμποδίζοντας απλά την εξάπλωσή του σε περαιτέρω ζώνες του υδροφόρου ορίζοντα (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.7.1: Τεχνολογίες Φραγμάτων

Τα φυσικά φράγματα παρασκευάζονται κυρίως από υλικά χαμηλής διαπερατότητας, αλλά σε κάθε περίπτωση υπάρχει έστω και μία μικρή ποσότητα απώλειας. Γι' αυτό το λόγο, έχουν σχεδιαστεί εναλλακτικά, χημικά / τεχνητά φράγματα.

2.7.1.1: Χαμηλής διαπερατότητας φυσικά γεωφράγματα

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία χαμηλής διαπερατότητας φραγμάτων περιλαμβάνουν μπετονίτη, ενέματα (πηλός ασβέστου ή τσιμέντου) και συνθετικά υλικά, όπως πολυαιθυλένιο. Η πιο συνηθισμένη μορφή φράγματος είναι ένα συνεχές επίχωμα – τοίχος, ενώ εφαρμόζονται και οριζόντια γεωφράγματα για να εμποδίσουν την κάθετη ροή. Κατά την κατασκευή τους, εκσκαφείς σκάβουν μία κάθετη τάφρο με πλάτος περίπου 0,6 έως 1 m και βάθος 11 έως 15 m. Έπειτα, γίνεται επίχωση με λάσπη νερό – μπετονίτη για τη σταθεροποίηση της τάφρου, ώστε να μην καταρρεύσει. Τα πιο συνηθισμένα μίγματα επίχωσης αποτελούνται από χώμα / μπετονίτη και τσιμέντο / μπετονίτη. Πρέπει, ωστόσο, να γίνουν κάποιοι έλεγχοι συμβατότητας για να ερευνηθεί η σταθερότητα των επιχωμάτων στις εκάστοτε γεωχημικές συνθήκες που επικρατούν στο έδαφος. Για παράδειγμα, η παρουσία οξέων, βάσεων, αλάτων ή οργανικών ενώσεων μπορεί να «αποξηράνει» τη τσιμεντολάσπη του γεωφράγματος, οδηγώντας σε πιθανό ράγισμα (Guertin J. *et al.*, 2004).

Στην περίπτωση χρήσης ενεμάτων χρησιμοποιείται εναιώρημα υλικών όπως πηλός, μπετονίτης, τσιμέντο ή συνδυασμός αυτών. Το σωματιδιακό ένεμα που προκύπτει αποτελείται από μόρια μεγάλου μεγέθους κι έτσι βρίσκει εφαρμογή σε εδάφη μεγάλου πορώδους. Αντίθετα, τα αντίστοιχα χημικά μίγματα που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από υλικά γέλης (gel) με βάση SiO_2 και Al_2O_3 τα οποία σκληραίνουν έπειτα, ή πολυμερή, όπου ξεκινά η αντίδραση πολυμερισμού και αφού σχηματιστεί το πολυμερές σκληραίνει το υλικό. Το ιξώδες τους είναι αρχικά χαμηλό, οπότε μπορεί να αντληθεί σε λεπτόκοκκο χώμα. Πρόσφατα, έχουν χρησιμοποιηθεί συνθετικά φράγματα από υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE) στον περιορισμό υπόγειου ρυπασμένου νερού.

2.7.1.2: Διαπερατά χημικά φράγματα

Τα διαπερατά φράγματα δεν εμποδίζουν τη ροή του νερού, απλά την κινητικότητα του ρύπου. Χρησιμοποιούνται για να φιλτράρουν, να ανάγουν το Cr(VI) και να προκαλέσουν κατακρήμνιση, μειώνοντας έτσι την τοξικότητά του και την κινητικότητά του. Τα διαπερατά αυτά τοιχώματα κατασκευάζονται από υλικά όπως Fe(0), Fe₂O₃, CaS, FeS, τα οποία ανάγουν το Cr(VI). Εναλλακτικά, προσροφητικά όπως ζεόλιθοι, κοκκώδης ενεργός άνθρακας ή πολυμερή, μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Ποικίλες παράμετροι επηρεάζουν την αναγωγή του Cr(VI) από ένα «τοιχώμα» - φράγμα σιδήρου. Το pH μειώνεται κατά την αναγωγή του Cr(VI) από Fe(II), αλλά χαμηλό pH μπορεί να εμποδίσει την κατακρήμνιση του Cr(III). Από την άλλη, αν προστεθεί βάση για την αύξηση του pH και το σύστημα είναι αερόβιο, ο σίδηρος (II) θα οξειδωθεί από το O₂. Επομένως, πρέπει να γίνουν πειράματα που να ελέγχουν αν το pH και οι γεωχημικές συνθήκες της περιοχής ευνοούν την εγκατάσταση ενός χημικού φράγματος. Το ρυπασμένο υπόγειο νερό περνάει από μία σειρά διαπερατών ζωνών επεξεργασίας (gates), οι οποίες έχουν βάθος 12 έως 15 m. Το συνολικό πλάτος των τοιχωμάτων επεξεργασίας πρέπει να αντιστοιχεί στο χρόνο παραμονής που απαιτείται για την εξεργασία του νερού. Προκαταρκτικές δοκιμές με χρήση ενός «τοιχίου» από Fe(0) στην πόλη Elizabeth των Η.Π.Α. έδειξαν ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο νερό, μείωσε τη συγκέντρωση χρωμικών κάτω από τα όρια ανίχνευσης (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.7.2: Τεχνική της υαλοποίησης

Η υαλοποίηση είναι μία μέθοδος που εφαρμόζεται απευθείας, κατά την οποία τοποθετείται μία διάταξη ηλεκτροδίων μέσα στο έδαφος και στέλνοντας ηλεκτρικό ρεύμα σε αυτό μέχρι να λιώσει, «κλείνει» τα μέταλλα σε ένα υαλώδες μείγμα. Θερμική αντίσταση λιώνει το έδαφος και η τήξη προχωράει προς τα έξω, καθώς το λιωμένο χώμα παρέχει περεταίρω αγωγιμότητα στο εφαρμοζόμενο ρεύμα. Η τεχνική της υαλοποίησης είναι ιδανική σε περιοχές όπου η απομάκρυνση της μόλυνσης δεν είναι δυνατή είτε λόγω βάθους είτε λόγω άλλων φυσικών περιορισμών.

Το ενεργειακό κόστος βέβαια πρέπει να ληφθεί υπόψη καθώς και οι συνθήκες του εδάφους. Αν για παράδειγμα, το έδαφος είναι πολύ ξηρό, η θερμοκρασία του και η αγωγιμότητά του θα χρειαστούν ενίσχυση για να επιτευχθεί ένα αρχικό μονοπάτι για

τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Λόγω όμως του υψηλού κόστους, η υαλοποίηση παραμένει σπάνια χρησιμοποιούμενη μέθοδος, ενώ ένα ακόμα ελάττωμα της είναι η εναπομένουσα υαλώδη μάζα που καθιστά το έδαφος ακατάλληλο για πολλές συχνές εφαρμογές, όπως την καλλιέργεια σπαρτών (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.7.3: Στερεοποίηση / Σταθεροποίηση

Η στερεοποίηση αναφέρεται στην επεξεργασία του χρωμίου με σκοπό να πάρει τη μορφή στερεού μίγματος μέσω ενός προσθέτου, όπως τσιμέντο. Η σταθεροποίηση αφορά στο σχηματισμό αδιάλυτης χημικής ένωσης χρωμίου. Ο κύριος σκοπός με αυτές τις τεχνολογίες είναι η μακροπρόθεσμη σταθεροποίηση του χρωμίου. Ωστόσο μερικές φορές το Cr(VI) μπορεί να ξεπλυθεί στο υπόγειο νερό με τον καιρό ή με μια αλλαγή στις περιβαλλοντικές συνθήκες του πεδίου. Η αναγωγή του με S^{2-} πριν τη σταθεροποίηση μειώνει τις πιθανότητες επανακινητοποίησης του Cr(VI). Οι Allan και Kukacha (1995) βρήκαν ότι κατά τη σταθεροποίηση με τροποποιημένο μίγμα σκωρίας / τσιμέντου δεν εκπλύθηκε τόση ποσότητα Cr(VI) όση με τσιμέντο Portland ή με ασβέστη. Με αύξηση της περιεχόμενης σκωρίας μειωνόταν η ποσότητα Cr(VI) που πλενόταν (Allan and Kukacha, 1995). Η στερεοποίηση / σταθεροποίηση είναι μέθοδος εφαρμόσιμη σε περιοχές με χαμηλού βάθους ρύπανση (2 έως 5 m). Το εκτιμώμενο κόστος πρέπει να περιλαμβάνει το κόστος για τα χημικά της προκατεργασίας, τα αντιδραστήρια σταθεροποίησης, τον εξοπλισμό, τις ενεργειακές απαιτήσεις, τις δοκιμές και το κόστος επίβλεψης (Guertin J. *et al.*, 2004).

3ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ - ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1: Εισαγωγή

«Δεν υπάρχει αριθμός πειραμάτων που να μπορεί να δείξει ότι η θεωρία μου είναι σωστή, αλλά ένα και μόνο πείραμα μπορεί να αποδείξει ότι είναι λάθος», ανέφερε κάποτε ο Άλμπερτ Αϊνστάιν τονίζοντας την αλληλένδετη σχέση μεταξύ θεωρίας και πειράματος...

Η μετάβαση από τη θεωρία στην πράξη γίνεται μέσω της περιγραφής του πειραματικού πρωτοκόλλου που ακολουθήθηκε και με την αναφορά όλων των πειραματικών διατάξεων και μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για να προκύψουν τα πειραματικά αποτελέσματα και κατόπιν τα συμπεράσματα αυτής της διπλωματικής εργασίας. Έτσι, μετά το θεωρητικό υπόβαθρο και πριν την παρουσίαση του πειραματικού μέρους, θα παρουσιαστούν τα δύο αναερόβια - ανοξικά συστήματα βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου καθώς και όλες οι μέθοδοι προσδιορισμού και υπολογισμού των αποτελεσμάτων.

Με μια σύντομη αναφορά αξίζει να αναφερθεί ότι ενώ υπάρχει εκτενής μελέτη ως προς τη βιολογική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα υγρά απόβλητα, δεν ισχύει και το ίδιο και για τα υπόγεια ύδατα, τα οποία όσον αφορά στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης, απειλούνται από ρύπανση σε ποσοστό πάνω από 20%. Με αφορμή τις υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού και με πλέον επιτακτική την ανάγκη για περαιτέρω έρευνα, η συγκεκριμένη εργασία εστιάζεται σε αυτόν τον τομέα.

3.2: Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων

Σχεδιάστηκαν δύο συστήματα βιολογικής επεξεργασίας ρυπασμένων υπόγειων υδάτων (SBR) με σκοπό την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από αυτά μέσω αναγωγής του σε τρισθενές. Ο όρος SBR, Stirred Batch Reactors, αναφέρεται σε

αντιδραστήρες διαλείποντος έργου οι οποίοι και μελετήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, της σχολής Πολιτικών Μηχανικών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για συνολικό διάστημα 10 μηνών. Οι αντιδραστήρες αυτοί αποτελούν συμβατική σχεδίαση αντιδραστήρων ενεργού ιλύος, με τη διαφορά ότι οι φάσεις επεξεργασίας εδώ διαχωρίζονται χρονικά και όχι χωρικά. Αυτό, πρακτικά, σημαίνει ότι οι φάσεις τροφοδοσίας, καθίζησης και εκκένωσης διαδέχονται η μία την άλλη σε κοινή δεξαμενή.

3.2.1: Αναερόβια – ανοξικά συστήματα

Η περιγραφή των δύο αναερόβιων – ανοξικών αντιδραστήρων θα γίνει στο ίδιο υποκεφάλαιο, αφού πρόκειται ακριβώς για την ίδια διάταξη με ακριβώς τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας και χρόνο παραμονής, $\theta_c = 10$ ημέρες, όπως θα φανεί και παρακάτω αλλά και στο πειραματικό μέρος (κεφάλαιο 4) που ακολουθεί. Η βασική και μοναδική διαφορά μεταξύ τους έγκειται στη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου που εισήχθη από το Σεπτέμβριο του 2013 έως και τις αρχές Ιουλίου του 2014. Πρόκειται για γυάλινες διάφανες βαθμονομημένες κωνικές φιάλες (εικόνες 3.1, 3.2 και 3.3), ώστε να υπάρχει οπτική επαφή με το περιεχόμενο του αντιδραστήρα. Κατά τη λειτουργία τους, ήταν καλυμμένοι με αλουμινόχαρτο για προστασία από ηλιακή ακτινοβολία και αποφυγή ανάπτυξης φωτοσυνθετικών αλγών οπότε και παραγωγή οξυγόνου και εισροής του σε αυτούς. Στο λαιμό της κωνικής φιάλης αυτής, προσαρμοζόταν ειδικό πώμα το οποίο εφαπτόταν καλά μαζί με parafilm (εικόνες 3.5 και 3.6), ένα πλαστικό φιλμ παραφίνης για καλύτερη σφράγιση και προστασία του εσωτερικού μίγματος και για εξασφάλιση, όσο το δυνατόν καλύτερα, αναερόβιων συνθηκών. Ο συνολικός τους όγκος είναι $V = 5$ l και ο λειτουργικός όγκος, δηλαδή αυτός που προστίθεντο καθημερινά προς επεξεργασία 2 l. Οπότε, η ημερήσια παροχή είναι $Q = 2$ l/d, που στην ουσία πρόκειται για νερό βρύσης, βεβαρυσμένο με προστιθέμενη ποσότητα διαλύματος εξασθενούς χρωμίου και τροφής με θρεπτικών συστατικών, η οποία και θα περιγραφεί παρακάτω. Η εκκίνηση των συστημάτων έγινε με χωνεμένη ιλύ από την ΕΕΛ της Ψυτάλλειας. Χρησιμοποιείτο μαγνητικός αναδευτήρας για επικράτηση ομοιόμορφων συνθηκών στο εσωτερικό των αντιδραστήρων (εικόνα 3.4).



Εικόνες 3.1, 3.2 και 3.3: Γυάλινη βαθμονομημένη κωνική φιάλη



Εικόνες 3.4: Μαγνητικός αναδευτήρας Thermolyse – Cimarec 2



Εικόνες 3.5 και 3.6: πώμα φιάλης και parafilm

Οι συγκεντρώσεις χρωμίου που περιείχαν τα προς επεξεργασία νερά, φαίνονται στο πίνακα που ακολουθεί ανά αντιδραστήρα και ανά περίοδο:

Πίνακας 3.1: Συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου ανά σύστημα και περίοδο

Ανοξικοί - Αναερόβιοι Αντιδραστήρες		
	Cr(VI) (μg/l)	Περίοδος λειτουργίας (μαζί με την περίοδο εγκλιματισμού)
1ο Σύστημα	0	18/9/2013 - 16/12/2013
	200	17/12/2013 - 11/3/2014
	1200	21/3/2014 - 18/6/2014
2ο Σύστημα	400	4/10/2013 - 16/12/2013
	800	17/12/2013 - 16/5/2014
	3000	19/5/2014 - 3/7/2014

3.3: Περιγραφή καθημερινής λειτουργίας και τροφοδοσία

3.3.1: Κύκλος λειτουργίας

Στο εσωτερικό των αντιδραστήρων οι διεργασίες που πραγματοποιούνται διακρίνονται σε 5 λειτουργικές φάσεις, η μια διαδοχική της άλλης, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα ροής που ακολουθεί:



Διάγραμμα ροής 3.1: Απεικόνιση 24ωρου κύκλου λειτουργίας, 5 φάσεων

Οι φάσεις αυτές συνέβαιναν μία φορά την ημέρα, συνολικής διάρκειας **24 ώρες**. Αναλυτικότερα:

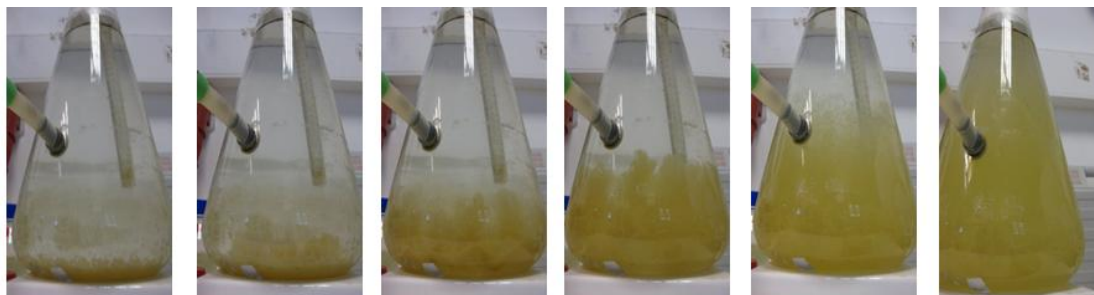
- **Τροφοδοσία - Πλήρωση**

Η φάση της τροφοδοσίας διαρκούσε συνολικά **10 λεπτά**, στα οποία γινόταν χειρωνακτικά προσθήκη του νερού από το Πολυτεχνείο, της τροφής, των θρεπτικών και του εξασθενούς χρωμίου σε διάφορες συγκεντρώσεις.

- **Ανάδευση**

Η φάση της ανάδευσης για επικράτηση ομοιόμορφων συνθηκών στο μίγμα αλλά και για πλήρη επαφή της βιομάζας με το προς επεξεργασία νερό διαρκούσε συνολικά **22 ώρες**. Στο διάστημα αυτό, γινόταν η αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο καθώς και οι διεργασίες ανάπτυξης της βιομάζας, δηλαδή, κατανάλωση

υποστρώματος, παραγωγή στερεών, ενδογενής αναπνοή, μεταβολή παραμέτρων όπως θερμοκρασία και οξειδοαναγωγικού δυναμικού.



Εικόνα 3.7: Σταδιακά η διαδικασία ανάδευσης και επαφής βιομάζας με προς επεξεργασία μίγμα

ο **Αφαίρεση ιλύος (W) και επανακυκλοφορία**

Η φάση αφαίρεσης ανάμικτου υγρού γίνεται ακριβώς πριν τη λήξη της ανάδευσης και την έναρξη της καθίζησης, σε πολύ μικρό χρόνο **5 – 10 λεπτά**, μέσω της εξόδου που υπήρχε στην κωνική φιάλη. Γινόταν, επίσης, χειρωνακτικά με σκοπό τη διατήρηση του χρόνου παραμονής σταθερό μέσω του ισοζυγίου. Η ποσότητα που έπρεπε να αφαιρείτο καθημερινά υπολογίζεται λοιπόν από τη σχέση

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

(σχέση 3.1)

Αντικαθιστώντας στη σχέση 3.1, τη συγκέντρωση των στερεών στην έξοδο ίση με μηδέν, προκύπτει:

$$W = \frac{V}{\theta_c} = \frac{1}{\theta_c * V} \quad (\text{σχέση 3.2})$$

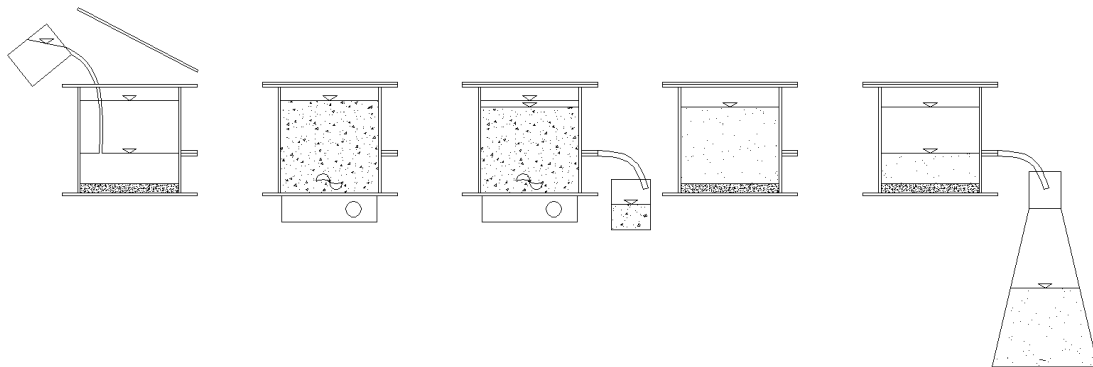
ο **Καθίζηση**

Η φάση καθίζησης ακολουθούσε της ανάδευσης, συνολικής διάρκειας **90 ΛΕΠΤΩΝ**, καθώς παρατηρήθηκε μέσα από δοκιμές ότι το χρονικό διάστημα αυτό

είναι επαρκές. Σε συνθήκες ηρεμίας καθιζάνει η βιομάζα και έτσι διαχωρίζεται από το υπερκείμενο υγρό.

- ο **Συλλογή υπερκείμενου**

Η φάση κένωσης, ήταν το τελευταίο στάδιο καθίζησης και πριν την έναρξης εκ νέου της ανάδευσης, διάρκειας, περίπου, **10 λεπτών**, μέσω της εξόδου της κωνικής φιάλης. Στο στάδιο αυτό, πρακτικά, γινόταν η απομάκρυνση του υπερκείμενου υγρού, απαλλαγμένο πλέον από το εξασθενές χρώμιο.



Εικόνα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργικών φάσεων (Πηγή: Καλδής, 2012)

3.3.2: Τροφοδοσία

Λόγω του ότι δεν ήταν δυνατόν η άμεση χρησιμοποίηση νερού ρυπασμένου και φυσικά επιβαρυσμένου με εξασθενές χρώμιο, προσομοιάστηκε πειραματικά, μέσω προσθήκης θρεπτικών στοιχείων, τροφής COD, νερού βρύσης και εξασθενούς χρωμίου.

Πρόκειται για ένα πολύ σημαντικό σημείο λειτουργίας των αντιδραστήρων καθώς η τροφή, ως πηγή ενέργειας, παίζει καθοριστικό παράγοντα στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών οπότε και στην αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο. Μέσα από μια ποικιλία υποστρωμάτων ως πηγή COD, απαραίτητου για την ανάπτυξή τους, επιλέγεται ένας συνδυασμός ζάχαρης και γάλακτος σε ποσοστά 90% και 10%, αντίστοιχα. Η επιλογή της ζάχαρης ως κυρίαρχο συστατικό γίνεται καθώς δεν έχει εφαρμοστεί τόσο σε ερευνητικές μελέτες ως υπόστρωμα στο παρελθόν και

επιπλέον μειώνει το λειτουργικό κόστος των συστημάτων και ως πρώτη ύλη αλλά και λόγω μεγαλύτερης αντοχής στο χρόνο.

- **Νερό**

Ως προς το νερό, προέρχεται από ένα αυτόνομο σύστημα υδροδότησης της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου, το οποίο υδροδοτεί και το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας όπου και πραγματοποιούνται τα πειράματα. Η διανομή του νερού ξεκινά από μια κεντρική δεξαμενή που τροφοδοτείται από 3 γεωτρήσεις που λειτουργούν στην περιοχή και μέσω ενός μικτού δικτύου ύδρευσης και άρδευσης καταλήγει στον χώρο του Πολυτεχνείου. Το 2007, πραγματοποιήθηκαν οι πιο πρόσφατες αναλύσεις για τον έλεγχο ποιότητας του νερού στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου από το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.. Τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών και μικροβιολογικών παραμέτρων, φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων σε διάφορες θέσεις δειγματοληψίας

Θέση Δειγματοληψίας	Μονάδα Μέτρησης	Γεώτρηση Ν° 1 Παλαιά	Δεξαμενή Αποθήκευσης Χλωριωμένου νερού	Γεώτρηση Ν° 2 Νέα	ΣΕΜΦΕ Αντοχή Υλικών	Εργ. Λιμεν. Έργων	Νέο Κτίριο Πολιτικών Μηχανικών	Κτίριο Διοίκησης (Κυλικείο)	ΕΥΔΑΠ, Μέση Τιμή 2006 (επεξεργασμένο νερό)	Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο (Υ2/2600/2001)
Κατακτηρισμός Δείγματος		01/07	02/07	03/07	04/07	05/07	06/07	07/07		
Θερμοκρασία	°C	20.4	22.1	22.8	15.8	14.2	14.1	22		
pH		7.28	7.14	7.11	7.20	7.25	7.27	7.22	7.88	6.5<pH<9.5
Αγωγιμότητα	μS/cm	1022	868	852	839	841	831	846	283	2500
Ολική σκληρότητα	°dH	21.2	21.2	20.7	20.7	21.7	21.8	21.8	7.95	
Ολική σκληρότητα	mgCaCO ₃ /l	379	380	370	370	388	389	389	142	
Θολότητα	NTU	0.17	0.15	0.31	0.93	1.16	0.48	0.82	0.17	<1
Διαλυμένα στερεά	mg/l	614	533	511	620	545	552	507	169	1500

Υπολειμματικό Χλώριο	mg/l	-	0.55	-	0.40	0	0.55	0.55	0.6	≥0.25
Χλωριόντα	mg/l	61	62	61	61	62	61	63	4.0	250
Νιτρικά	mg/l	21	23 (30.6)	22	21	29	22	25	0.21	50
Νιτρώδη	mg/l	0.03	0.02 (<0.006)	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.005	0.5
Αμμωνία	mg/l	<0.2	<0.2 (0.11)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.02	0.5
Ψευδάργυρος	μg/l	44	164	51	350	2278	360	460	5.41	3000
Μόλυβδος	μg/l	2.8	3.5	3.5	5	4	2	2.9	<0.05	25
Χαλκός	μg/l	8	4	7	2	11	6	5	8.86	50
Νικέλιο	μg/l	12	13	11	11	12	11	11	0.12	50
Σίδηρος	μg/l	<5	<5 (3)	<5	<5 *	<5 *	<5	<5	<50	200
Κάδμιο	μg/l	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1	<0.5	<0.5	<0.03	<5

(Πηγή: Δαμαλίτη, 2009)

Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων σε διάφορες θέσεις δειγματοληψίας – σύγκριση με μέση τιμή από ΕΥΔΑΠ και ανώτατα επιτρεπτά όρια

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Αποτελέσματα	ΕΥΔΑΠ, Μέση Τιμή 2006 (επεξεργασμένο νερό)	Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο (Υ2/2600/2001)
Αλκαλικότητα (Φαινολοφθαλεΐνης)	mgCaCO ₃ /l	0		
Αλκαλικότητα (Ηλιανθίνης)	mgCaCO ₃ /l	333	123	
Οξειδωσιμότητα	mgO ₂ /l	0,2	0.4	5.0
Φθοριόντα	mg/l	0,25		1.5
Βρομιόντα	mg/l	0,073	<0.006	
Φωσφορικά	mg/l	<0,01	<0.012	3
Θειικά	mg/l	28,2	23.2	250
Νάτριο	mg/l	37,8	4.4	150
Κάλιο	mg/l	1,6	1.8	12
Ασβέστιο	mg/l	98	46.7	
Μαγνήσιο	mg/l	33,4	5.4	
Μαγγάνιο	μg/l	<D.L.	0.28	50
Αργίλιο	μg/l	<14	122	200

(Πηγή: Δαμαλίτη, 2009)

Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτει ότι οι τιμές όλων των παραμέτρων που εξετάστηκαν στο νερό των γεωτρήσεων, είναι σύμφωνες με την ισχύουσα νομοθεσία. Παρ' όλα αυτά, οι τιμές της σκληρότητας, της υδραυλικής αγωγιμότητας και των διαλυμένων στερεών είναι περίπου τριπλάσιες από αυτές της ΕΥΔΑΠ. Οι υψηλές τιμές σκληρότητας που μετρήθηκαν στο νερό της Πολυτεχνειούπολης το χαρακτηρίζουν ακατάλληλο για ορισμένες χρήσεις όπως για τροφοδότηση σε κάποια εργαστήρια λόγω δημιουργίας λειτουργικών προβλημάτων σε εργαστηριακό εξοπλισμό, όπου απαιτείται νερό υψηλής ποιότητας. Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών μετρήθηκαν συστηματικά χαμηλότερες (κατά μέσο όρο στα 31 mg/l) από την παραμετρική τιμή των 50 mg/l που ορίζει η νομοθεσία, αλλά χαρακτηρίζονται υψηλές και είναι κατά πολύ υψηλότερες των συγκεντρώσεων των νιτρικών του νερού της ΕΥΔΑΠ. (Δαμαλίτη, 2009).

- **Cr(VI)**

Σχετικά με το εξασθενές χρώμιο, παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ (εικόνα 3.9, 3.10 και 3.11) περιεκτικότητας ως προς το εξασθενές χρώμιο ίση με 1 g/l σε νερό βρύσης, το οποίο και φυλάσσεται σε σκουρόχρωμη φιάλη και διατηρείται στο ψυγείο (εικόνα 3.12, 3.13 και 3.14).



Εικόνες 3.9, 3.10 και 3.11: Διαδικασία παρασκευής διαλύματος $K_2Cr_2O_7$



Εικόνες 3.12, 3.13 και 3.14: Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου και λήψη μέσω πιπέτας

- **Υπόστρωμα COD**

Όσον αφορά στο υπόστρωμα που χρησιμοποιείται και για την εκτίμηση της συγκέντρωσης COD που αντιστοιχεί στη ζάχαρη και στο γάλα, παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα (ζάχαρης και γάλακτος) γνωστής συγκέντρωσης και μετρήθηκε το COD που περιείχαν. Αρχικά, παρασκευάστηκε διάλυμα ζάχαρης (προστέθηκαν 1,5 g ζάχαρης σε 200 ml νερό) συγκέντρωσης 7.500 mg/l. Έπειτα μετρήθηκε το COD του διαλύματος: 8298,2432 mg/l. Συνεπώς, ο λόγος μαζών υπολογίζεται: $\frac{COD}{Ζάχαρη} = \frac{8298,243}{7500} = 1,106$. Ομοίως εκτιμήθηκε και ο λόγος μάζας προς όγκο για το γάλα: $\frac{COD}{Γάλα} = \frac{200}{1} = 200$.

Ως κύρια πηγή COD χρησιμοποιήθηκε λευκή κρυσταλλική ζάχαρη. Θεωρείται ευκολοδιασπάσιμη πηγή ενέργειας για τους μικροοργανισμούς ενώ παράλληλα είναι οικονομική, μειώνοντας έτσι το κόστος λειτουργίας των συστημάτων απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Η ζάχαρη ή αλλιώς σακχαρόζη είναι οργανική, κρυσταλλική, γλυκαντική ουσία που ανήκει στους δισακχαρίτες, παραγόμενη από την επεξεργασία διαφόρων φυτών. Ο χημικός της τύπος είναι $C_{12}H_{22}O_{11}$ και στην καθαρή μορφή της είναι λευκή και άχρωμη. Αποτελεί χημική ένωση ενός μορίου γλυκόζης και ενός μορίου φρουκτόζης και είναι προϊόν της φωτοσύνθεσης των φυτικών κυττάρων. Η σακχαρόζη αποτελεί μη αναγωγικό και ιδιαίτερα υδατοδιαλυτό μόριο (Avigad and Dey, 1997). Όπως όλοι οι πολυσακχαρίτες, υδρολύεται σε διαλύματα οξέων ή βάσεων και σε ιδιαίτερα ένζυμα, οπότε διασπάζεται στους δισακχαρίτες που την αποτελούν. Η ζάχαρη αποτελείται από απλούς υδατάνθρακες (δισακχαρίτες) και δεν έχει μικροθρεπτικά συστατικά, εκτός από ορισμένα σε απειροελάχιστες ποσότητες.

Ως δευτερεύον συστατικό του υποστρώματος, σε ποσοστό 10% αυτού, χρησιμοποιήθηκε αγελαδινό πλήρες γάλα. Το γάλα είναι ευκολοδιασπάσιμο ενώ θεωρείται πλούσιο σε θρεπτικά, πρωτεΐνες και ιχνοστοιχεία. Γενικά με τον όρο γάλα νοείται αποκλειστικά και μόνο το γάλα το οποίο προέρχεται από αγελάδα, είναι νωπό, πλήρες, δεν έχει υποστεί αφυδάτωση ή συμπύκνωση και δεν περιέχει άλλες εξωγενώς προστιθέμενες ουσίες (Μάντης, 2000). Περιλαμβάνει μεγάλη ποικιλία συστατικών, μερικά από τα οποία υπάρχουν σε σημαντικές ποσότητες και χαρακτηρίζονται ως κύρια, ενώ άλλα, πολύ περισσότερα σε αριθμό, απαντούν σε μικρές έως πολύ μικρές ποσότητες και ονομάζονται δευτερεύοντα. Τα κυριότερα συστατικά του γάλακτος είναι το νερό, το λίπος, οι πρωτεΐνες, η λακτόζη, τα διάφορα άλατα κ.α. (Ανυφαντάκης και Καλατζόπουλος, 1993). Περιέχει πάνω από 100 ενώσεις από τις οποίες άλλες είναι διαλυμένες, ενώ άλλες είναι σε μορφή αιωρήματος ή γαλακτώματος. Για να είναι γνωστή η τιμή του COD του γάλακτος που προστίθεντο στους αντιδραστήρες, πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές αναλύσεις και προέκυψε ένας μέσος όρος (ολικού) COD: 200.870 mg/l, ενώ το διαλυτό COD πρόεκυψε 48.467 mg/l κατά μέσο όρο. Επομένως, περίπου το 25% του ολικού COD του γάλακτος είναι διαλυτό. Ενδεικτικά παρέχεται μία τυπική σύσταση των συστατικών του γάλακτος (πίνακας 3.4).

Πίνακας 3.4: Μέση σύσταση αγελαδινού γάλακτος

Είδος γάλακτος	Συστατικά %					
	Νερό	Λίπος	Πρωτεΐνη	Λακτόζη	Τέφρα	Ολικά στερεά
Αγελάδας	86,90	3,90	3,54	4,93	0,71	13,39

(Πηγή: Ανυφαντάκης, 2004)

- **Θρεπτικά συστατικά**

→ **NO₃-N**

Το προς επεξεργασία μίγμα που προστίθενται στους αντιδραστήρες, περιέχει και θρεπτικά συστατικά. Τα νιτρικά ιόντα αποτελούν τμήμα του κύκλου του αζώτου στη φύση, επομένως υπάρχουν στα φυσικά νερά, αλλά η συγκέντρωσή τους είναι συνήθως χαμηλή. Αποτελούν το τελικό στάδιο της υδρόλυσης της αμμωνίας και η παρουσία τους στα νερά δείχνει παλαιά ρύπανση. Υψηλές συγκεντρώσεις οφείλονται

σε λιπάσματα, απορρίμματα και ζωικά ή ανθρώπινα απόβλητα (Κατσίρη και Κουζέλη). Λόγω λειτουργίας ανοξικών – αναερόβιων αντιδραστήρων, έγινε προσθήκη νιτρικών ιόντων. Συγκεκριμένα πρόκειται για πρότυπο διάλυμα $\text{NO}_3\text{-N}$ περιεκτικότητας 1 g/l από το οποίο γινόταν προσθήκη νιτρικών σε κάθε αντιδραστήρα συγκέντρωσης 10 mg/l. Ωστόσο, το νερό που χρησιμοποιείτο ήταν ήδη επιβαρυσμένο με ποσότητα νιτρικών ίση με 7 mg/l.

→ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ και PO_4^{3-}P

Τα συστήματα τροφοδοτούνταν με άζωτο, N, και φωσφόρο, P, αφού τα θρεπτικά αυτά συστατικά αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη της μικροβιακής κοινότητας, καθώς τυχόν έλλειψή τους μπορεί να οδηγήσει σε παύση της σύνθεσής της. Το άζωτο και ο φωσφόρος παρέχονταν στο σύστημα με τη μορφή υδατικών διαλυμάτων των αλάτων χλωριούχου αμμωνίου, NH_4Cl και όξινου φωσφορικού καλίου, K_2HPO_4 , αντίστοιχα. Το πρότυπο διάλυμα NH_4Cl είχε συγκέντρωση 2 g $\text{NH}_4^+\text{-N/l}$ ως προς το άζωτο και το πρότυπο διάλυμα K_2HPO_4 , 1 g $\text{PO}_4^{3-}\text{-P/l}$ ως προς φώσφορο. Έτσι, στο νερό με το οποίο τροφοδοτούνταν οι αντιδραστήρες, γίνονταν προσθήκη πρότυπου διαλύματος NH_4Cl και K_2HPO_4 , με αποτέλεσμα το προς επεξεργασία νερό να έχει συγκέντρωση 12 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/l}$ και 2 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P/l}$. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα συστατικά τροφοδοσίας και η συγκέντρωσή τους στον τελικό όγκο.

Πίνακας 3.5: Συγκεντρώσεις συστατικών τροφοδοσίας

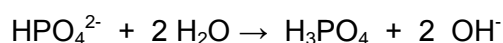
Συστατικά τροφοδοσίας	Συγκέντρωση (mg/l)
COD: Ζάχαρη	180
COD: Γάλα	20
$\text{NO}_3^-\text{-N}$	10
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	12
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	2

→ Ρυθμιστικό διάλυμα

Κατά τη λειτουργία των αντιδραστήρων, όταν το pH σημειωνόταν κάτω από 6,8 προστίθεντο ρυθμιστικό διάλυμα διότι είναι ένα διάλυμα με την ικανότητα να ανθίσταται σε μεταβολές του pH, όταν προστίθενται σε αυτό περιορισμένες ποσότητες οξέος ή βάσης ή όταν αραιώνεται (Πνευματικάκης, Μητσοπούλου, Μεθενίτης, 2005). Χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα όξινου φωσφορικού καλίου, K_2HPO_4 , και δισόξινου φωσφορικού καλίου, KH_2PO_4 , κατάλληλα κατασκευασμένο ώστε να έχει pH ίσο με 7,2. Η παρασκευή του συγκεκριμένου ρυθμιστικού διαλύματος βασίστηκε σε υπολογισμούς που έγιναν σύμφωνα με την εξίσωση Henderson – Hasselbach που ακολουθεί:

$$pH = pK_{\alpha} + \log \frac{[Άλας]}{[Οξύ]} \quad (\text{σχέση 3.3})$$

Η παραπάνω σχέση δίνει το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος για διαφορετικές συγκεντρώσεις συζυγούς οξέος και βασικού άλατος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, το συζυγές οξύ είναι το H_3PO_4 και το βασικό άλας το KH_2PO_4 . Το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) προέρχεται από την υδρόλυση* του όξινου φωσφορικού ανιόντος, HPO_4^{2-} , το οποίο παράγεται από τη διάσπαση του K_2HPO_4 (άλας), όπως φαίνεται στις παρακάτω χημικές αντιδράσεις:



3.4: Αναλυτικές μέθοδοι και συχνότητά τους

Εργαστηριακές αναλύσεις πραγματοποιούνταν με σκοπό την παρακολούθηση των 2 συστημάτων και την εξασφάλιση ιδανικών συνθηκών για τη λειτουργία τους. Δείγματα ελήφθησαν τόσο από το ανάμικτο όσο και από το υπερκείμενο υγρό, ωστόσο άλλες πραγματοποιούνταν καθημερινά και άλλες με λιγότερη συχνότητα, η οποία παρουσιάζεται στον πίνακα 3.6. Τόσο οι παράμετροι όσο και η συχνότητά τους αφορά και στους δύο αντιδραστήρες. Τις υπόλοιπες τέσσερις ημέρες, για τις μετρήσεις των στερεών θεωρείτο ως τιμές των παραπάνω παραμέτρων οι υπολογίσιμες μετρήσεις της προηγούμενης.

Πίνακας 3.6: Συχνότητα μετρήσεων ανά παράμετρο

Παράμετροι	Συχνότητα μετρήσεων
T (οC)	καθημερινά
pH	καθημερινά
DO (mg/l)	καθημερινά
REDOX (mV)	καθημερινά
MLSS (mg/l)	3 φορές / εβδομάδα
MLVSS (mg/l)	3 φορές / εβδομάδα
MLVSS/MLSS	3 φορές / εβδομάδα
TSS_{out} (mg/l)	3 φορές / εβδομάδα
COD_{sol, out} (mg/l)	2 φορές / εβδομάδα
COD_{tot, out} (mg/l)	2 φορές / εβδομάδα
Cr (VI) (μg/l)	2 φορές / εβδομάδα
NO₃-N (mg/l)	1 φορά / εβδομάδα
Cr_{tot, out} (μg/l)	1 φορά / εβδομάδα
Cr_{sol, out} (μg/l)	1 φορά / εβδομάδα
Cr_{tot, αναμ. Υγρό} (μg/l)	1 φορά / 2 εβδομάδες

Τέλος, όπως θα αναφερθεί και παρακάτω πιο διεξοδικά, γίνονταν και πειράματα batch κάθε φορά που γινόταν αλλαγή στη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο και αφού η βιομάζα είχε εγκλιματιστεί (steady state) πλήρως στην νέα μεταβολή.

3.5: Πειραματικό πρωτόκολλο – Μεθοδολογία μετρήσεων

Αναλυτικά, η μεθοδολογία των μετρήσεων ανά παράμετρο έχει ως εξής:

3.5.1: Οξειδοαναγωγικό δυναμικό, REDOX

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής, REDOX, προσδιορίζει τη δυνατότητα μιας ουσίας να προσδίδει ή να λαμβάνει ηλεκτρόνια, είναι δηλαδή ένας δείκτης του πόσο ισχυρή είναι η οξειδωτική/αναγωγική ικανότητα ενός διαλύματος. Ο χρόνος ζωής των

μικροοργανισμών σε ένα υδατικό διάλυμα είναι συνάρτηση του REDOX. Η τιμή του εξαρτάται από τη συγκέντρωση στο διάλυμα αντίστοιχων ενώσεων. Χαρακτηριστικές ενώσεις με οξειδωτική δράση είναι το οξυγόνο, τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-), τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), ενώ αντίστοιχα αναγωγικές ενώσεις είναι τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+), το θειικό νάτριο (Na_2SO_3), και το υδρόθειο (H_2S). Οι τιμές του REDOX κυμαίνονται μεταξύ -300 έως +400 mV με τις πιο αρνητικές τιμές να δηλώνουν αναγωγικό περιβάλλον. Όσον αφορά σε συστήματα βιολογικής επεξεργασίας, στην περιοχή τιμών +50 mV και άνω υπάρχει ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, όπως είναι το διαλυμένο οξυγόνο. Για τιμές +50 έως -50 mV το μοριακό οξυγόνο δεν είναι διαθέσιμο, αλλά νιτρικά και νιτρώδη ιόντα δρουν ως ήπιοι οξειδωτικοί παράγοντες (ανοξικές συνθήκες). Σε τιμές από -51 mV έως -300 mV επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Συγκεντρωτικά, στον πίνακα 3.7 παρουσιάζεται η αντιστοίχιση τιμών ORP και συνθηκών. (Gerardi M.)

Πίνακας 3.7: Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες (Gerardi M.)

Περιοχή Τιμών ORP (mV)	Οξειδωτικοί / Αναγωγικοί Παράγοντες	Επικρατούσες Συνθήκες
>+ 50	O_2	Οξειδωτικές / Αερόβιες
+50 έως -50	$\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$	Ανοξικές
<-50	SO_4^{2-}	Αναγωγή Θεικών Ιόντων/Αναερόβιες
<-100	Οργανικές Ενώσεις	Οξυγένεση/Αναερόβιες
<-300	CO_2	Παραγωγή Βιοαερίου / Αναερόβιες

Το REDOX μετριόταν καθημερινά με τη χρήση συσκευής μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού και αντίστοιχου ηλεκτροδίου της εταιρείας WTW (εικόνες 3.15 και 3.16).



Εικόνες 3.15 και 3.16: Συσκευή μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού και το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο

Σκοπός της μέτρησης του Redox ήταν η επιβεβαίωση της επικράτησης αναερόβιων – ανοξικών συνθηκών στο εσωτερικό των αντιδραστήρων, καθώς η τιμή του ORP αποτελεί ένδειξη για τον επικρατέστερο δέκτη ηλεκτρονίων, ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες.

3.5.2: Διαλυμένο οξυγόνο, DO

Η μέτρηση του DO, αρκετά σημαντική παράμετρος ένδειξης πιθανής ποσότητας διαλυμένου οξυγόνου στο νερό, γινόταν καθημερινά με τη χρήση φορητού οξυγονομέτρου Oxi 3301 της εταιρείας WTW, εικόνες 3.17, 3.18 και 3.19.



Εικόνες 3.17, 3.18 και 3.19: Φορητό οξυγονόμετρο

Η μέτρηση του DO, πρακτικά επιβεβαίωνε τα αποτελέσματα του REDOX για επικράτηση ή όχι των επιθυμητών αναερόβιων – ανοξικών συνθηκών. Επίσης, ένας

ακόμη λόγος αυτής της μέτρησης, είναι ότι μέσω της ύπαρξης και επάρκειας ή μη διαλυμένου οξυγόνου στο εσωτερικό των συστημάτων, καθορίζονταν και η μικροβιακή κοινότητα που επικρατούσε εντός αυτών.

3.5.3: pH

Ο προσδιορισμός του pH γινόταν καθημερινά, ηλεκτρομετρικά, μέσω ηλεκτροδίου το οποίο ερχόταν σε επαφή με το δείγμα. Η εν λόγω μέτρηση διεξάγονταν με pHμετρο Multi 3410 της εταιρίας WTW (εικόνες 3.20 και 3.21). Το συγκεκριμένο pHμετρο, είναι στην ουσία ένα πολύμετρο καθώς προσφέρει και τη δυνατότητα μέτρησης της θερμοκρασίας σε °C.



Εικόνες 3.20 και 3.21: Πολύμετρο

3.5.4: Θερμοκρασία, T

Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνονταν από το pHμετρο Multi 3410, όπως προαναφέρθηκε και στο υποκεφάλαιο 3.5.3. Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνονταν επίσης ηλεκτρομετρικά, όπου το ηλεκτρόδιο ερχόταν σε επαφή με το μίγμα των αντιδραστήρων. Σκοπός της συγκεκριμένης μέτρησης ήταν να διαπιστωθεί πώς επιδρά η θερμοκρασία στο ρυθμό και την απόδοση της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, στην προσρόφηση και στην κατακρήμνιση του τρισθενούς, καθώς επίσης και στην μικροβιακή ανάπτυξη των μεθανογόνων βακτηρίων.

3.5.5: Στερεά, MLSS, MLVSS, TSS

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο ανάμικτο υγρό, MLSS (Mixed Liquid Suspended Solid), αποτελούν μια εκτίμηση της πυκνότητας των μικροοργανισμών και των

αδρανών στερεών των αντιδραστήρων, όταν αυτοί βρίσκονται υπό ανάδευση. Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία η συγκέντρωση των στερεών επιδρά όχι μόνο στην αναγωγή του εξασθενούς αλλά και στην προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου.

Τα πηκτικά αιωρούμενα στερεά, MLVSS (Mixed Liquid Volatile Suspended Solid), αποτελούν την πιο αντιπροσωπευτική τιμή της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών στα συστήματα κατά τη λειτουργία της ανάδευσης.

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά του υπερκείμενου υγρού, TSS (Total Soluble Solids), αποτελούν μέτρο της ποιότητας της καθιζησιμότητας της βιομάζας. Προσδιορίζονται επίσης, επειδή περιέχονται στον επεξεργασμένο όγκο νερού (εκροή) και το επιβαρύνουν με σωματιδιακό χρώμιο, που ενδεχομένως έχει κατακρημνιστεί ή προσροφηθεί στη βιομάζα και διαφεύγει με την εκροή.

3.5.5.1: Η μέθοδος προσδιορισμού στερεών

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο ανάμικτο υγρό και στην έξοδο μετρούνταν με σκοπό τον υπολογισμό της αφαιρούμενης βιομάζας από το σύστημα και τη μελέτη της πορείας των τιμών τους, ως προς τη σταθερότητα ή τη μεταβλητότητά τους. Για τη μέτρηση των αιωρούμενων στερεών εφαρμόστηκε η μέθοδος προσδιορισμού που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (2005). Σκοπός της μέτρησης ήταν ο προσδιορισμός των ολικά αιωρούμενων στερεών και των οργανικά αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό αλλά και στην εκροή των συστημάτων. Η μέθοδος στηρίζεται στο διαχωρισμό των αιωρούμενων στερεών από τα αντίστοιχα διαλυμένα μέσω της διήθησης. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό διακρίνονται σε φίλτρα με πόρους και τα στρωματικά φίλτρα.

Τα φίλτρα με πόρους, όπως είναι οι μεμβράνες, φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου (0,22 μm και 0,45 μm) και συγκρατούν τα σωματίδια στην επιφάνειά τους, μη επιτρέποντας, έτσι, τη διέλευση σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη της διαμέτρου των πόρων που φέρουν.

Τα στρωματικά φίλτρα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο, όπως για παράδειγμα τα glass fibre filters (GF/C). Τα στρωματικά φίλτρα χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών.

Έπεται η εξάτμιση νερού, η οποία γίνεται στους 103-105 °C ή 179-181 °C. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες συνήθως χρησιμοποιούνται όταν έχουμε δείγματα που περιέχουν οργανικές ουσίες που μπορεί να εξατμισθούν μαζί με το νερό στους 180 °C. Γενικά, παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών στους 103 °C. Μόνο κάποιες μικρές ποσότητες CO₂ μπορεί να εκλυθούν λόγω μετατροπής των όξινων ανθρακικών ανιόντων σε ανθρακικά ανιόντα. Κάποια προβλήματα παρουσιάζονται κατά το διαχωρισμό του νερού από τα στερεά στους 103 °C εξ' αιτίας κάποιων ποσοτήτων νερού που δεν εξατμίζονται πλήρως, λόγω παγίδευσης του νερού σε κρυστάλλους ένυδρων ανόργανων αλάτων. Σε αυτές τις περιπτώσεις προτιμάται η μέτρηση των στερεών στους 179-181 °C, όπου όμως υπάρχει ο κίνδυνος απώλειας ποσοτήτων ανθρακικού αμμωνίου. Στην περίπτωση των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, που αφορούν σε συνθετικά λύματα, προτιμήθηκε η θερμοκρασία των 103 °C.

Οι πειραματικές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής, είναι οι εξής:

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας (εικόνα 3.27)
- Φούρνος 103 °C (εικόνες 3.23 και 3.24)
- Πυριαντήριο (Φούρνος 550 °C) (εικόνες 3.22)
- Ξηραντήρας (εικόνες 3.28)
- Φίλτρα GF/F με διάμετρο πόρων 1,2 μm (εικόνες 3.25 και 3.26)
- Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού (εικόνες 3.29)



Εικόνες 3.22, 3.23 και 3.24: Φούρνοι των 550 °C και 103 °C, αντίστοιχα



Εικόνες 3.25 και 3.26: Φιλτράκια GFC και προετοιμασία πριν τους φούρνους

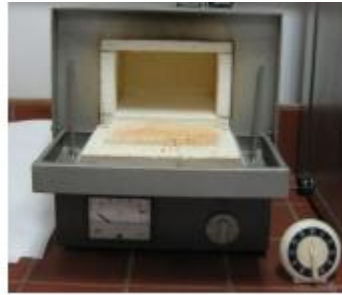


Εικόνες 3.27, 3.28 και 3.29: Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας, ξηραντήρας και μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού, αντίστοιχα

3.5.5.2: Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών, MLSS και TSS

Για τη μέτρηση των ολικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό, ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

1. Αρχικά, τοποθετούνται τα φίλτρα GF/C διαμέτρου 4,7cm στο πυριαντήριο (φούρνος) στους 550 °C για 15 min για να απομακρυνθεί η υγρασία που ενδεχομένως να είχε απορροφήσει το φίλτρο.



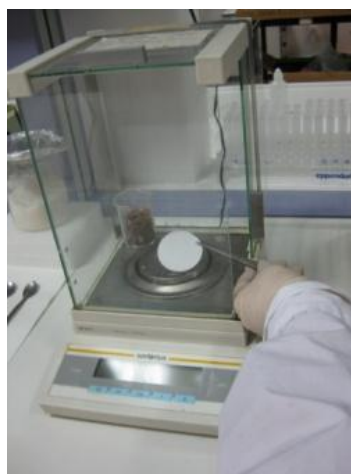
Εικόνες 3.30 και 3.31: Φίλτρο και πυριαντήριο κατά τη διαδικασία προξήρανσης

2. Αφαιρούνται από το φούρνο και τοποθετούνται στον ξηραντήρα για 15 min, ώστε να έρθει σε ισορροπία με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Εικόνα 3.32: Τοποθέτηση του προξηραμένου φίλτρου στον ξηραντήρα

3. Ζύγιση του προξηραμένου φίλτρου GF/C με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας (1^η ζύγιση - απόβαρο).



Εικόνα 3.33 : Ζύγιση του προξηραμένου φίλτρου

4. Το φίλτρο οδηγείται στη συσκευή διήθησης και μέσω αντλίας κενού διηθούνται 20 ml από το ανάμικτο υγρό (για υπολογισμό των MLSS) και 100 ml από το υπερκείμενο υγρό (για υπολογισμό των TSS_{out}).



Εικόνες 3.34 και 3.35: Συσκευή διήθησης και δείγματα προς ανάλυση

5. Το φίλτρο με λαβίδα τοποθετείται στο φούρνο των 103 °C για 60 min.



Εικόνα 3.36: Φίλτρα στο φούρνο

6. Μετά τη μία ώρα στο φούρνο, το φίλτρο μεταφέρεται για 15 min στον ξηραντήρα.
7. Επανάληψη μέτρησης βάρους με τον αναλυτικό ζυγό (2^η ζύγιση).

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$MLSS \text{ ή } TSS(mg/l) = \frac{2\eta \text{ ζύγιση } (g) - 1\eta \text{ ζύγιση } (g)}{V_{\text{δείγματος}} (ml)} * 10^6 = \frac{\text{ζύγιση } (g)_{103^{\circ}C} - 1\eta \text{ ζύγιση } (g)}{V_{\text{δείγματος}} (ml)} * 10^6$$

(σχέση 3.4)

3.5.5.3: Προσδιορισμός αιωρούμενων οργανικών στερεών, VSS

Για τη μέτρηση των πτητικών αιωρούμενων στερεών ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

1. Αφού ολοκληρωθεί η παραπάνω διαδικασία τοποθετείται το ήδη ξηραμένο φίλτρο με το δείγμα στο πυραντήριο στους 550 °C για 15 min με σκοπό την καύση των οργανικών στερεών.
2. Αφαιρείται το δείγμα από το φούρνο και το τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15 min.
3. Επανάληψη μέτρησης βάρους με τον αναλυτικό ζυγό (3^η ζύγιση).

Η μείωση του βάρους μετά την καύση αντιστοιχεί στην ποσότητα των οργανικών αιωρούμενων στερεών και η συγκέντρωση αυτών υπολογίζεται από τη σχέση:

$$VSS(mg/l) = \frac{2\eta \text{ ζύγιση } (g) - 3\eta \text{ ζύγιση } (g)}{V_{\text{δείγματος}} (ml)} * 10^6 = \frac{\text{ζύγιση } (g)_{103^{\circ}C} - \text{ζύγιση } (g)_{550^{\circ}C}}{V_{\text{δείγματος}} (ml)} * 10^6$$

(σχέση 3.5)

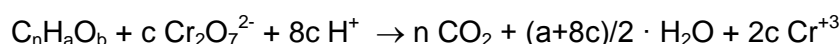
3.5.6: Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, COD

Η μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD: Chemical Oxygen Demand) χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε λύματα. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται

για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα.

Η μέτρηση του COD διαρκεί 2 περίπου ώρες και γίνεται σε έντονα όξινο περιβάλλον (50% H₂SO₄), σε θερμοκρασία 150°C και παρουσία Ag₂SO₄, που λειτουργεί ως καταλύτης και προστίθεται για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις φ⁻, και το διχρωμικό ανιόν Cr⁺⁶ (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr⁺³ (πράσινο). Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται είτε είναι βιοαποικοδομήσιμες είτε όχι, με αποτέλεσμα το COD να εμφανίζεται σχεδόν πάντα μεγαλύτερο από τη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD: Biochemical Oxygen Demand), που προσδιορίζει μόνο το κλάσμα των οργανικών ενώσεων που είναι βιοδιασπώμενο. Οι μόνες ενώσεις που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι τα πτητικά οργανικά οξέα, που λόγω της πτητικότητας τους δεν οξειδώνονται ιδιαίτερα αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προστίθεται Ag₂SO₄.

Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD έχει ως εξής:



Όπου $c = 2/3 n + a/6 - b/3$

Η μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.

Για τη διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν:

- Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD.
- Φιαλίδια COD με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο Ag₂SO₄ και θειικό υδράργυρο (HgSO₄).
- Πιπέττα μεταβλητού όγκου (1000 -5000 μl).
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR 2000.



Εικόνες 3.37, 3.38 και 3.39: Συσκευή διήθησης, χωνευτής COD και φασματοφωτόμετρο HACH

3.5.6.1: Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός ολικού COD

Το ολικό COD προσδιορίζονταν φασματοφωτομετρικά με τη χρήση φιαλιδίων, κατάλληλων για συγκεντρώσεις από 100 έως 2000 mg COD /l, της εταιρίας HACH Lange, με κωδικό LCK 514. Η προτεινόμενη, από την κατασκευάστρια εταιρία, διαδικασία προσδιορισμού του ολικού COD είχε ως εξής:

Αρχικά, σε κάθε φιαλίδιο εισάγονταν 2 ml από το επιθυμητό δείγμα και κλείνονταν με προσοχή. Στη συνέχεια, όλα τα προαναφερθέντα φιαλίδια (εκείνα που περιείχαν δείγμα), καθώς και ένα φιαλίδιο που περιείχε απιονισμένο νερό και αποτελούσε το τυφλό δείγμα (blank), τοποθετούνταν στη συσκευή χώνευσης, όπου θερμαίνονταν στους 150 °C για 2 h. Μετά την πάροδο των 2 h, τα δείγματα απομακρύνονταν από το χωνευτή και αφήνονταν σε περιβάλλον δωματίου για 30 min, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθως, το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός, τύπου HACH DR2010, ρυθμίζονταν ώστε να μετράει σε μήκος κύματος (λ) ίσο με 605 nm. Έπειτα, τα φιαλίδια σκουπίζονταν με μαλακό πανί για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων σκόνης ή άλλων ουσιών, που ενδεχομένως να επηρέαζαν τη μέτρηση. Πρώτο κατά σειρά, τοποθετούνταν στο φασματοφωτόμετρο το τυφλό δείγμα (blank), ώστε να γίνει ο κατάλληλος μηδενισμός, ενώ στη συνέχεια τοποθετούνταν τα υπόλοιπα δείγματα και μετριόταν η απορρόφηση τους.

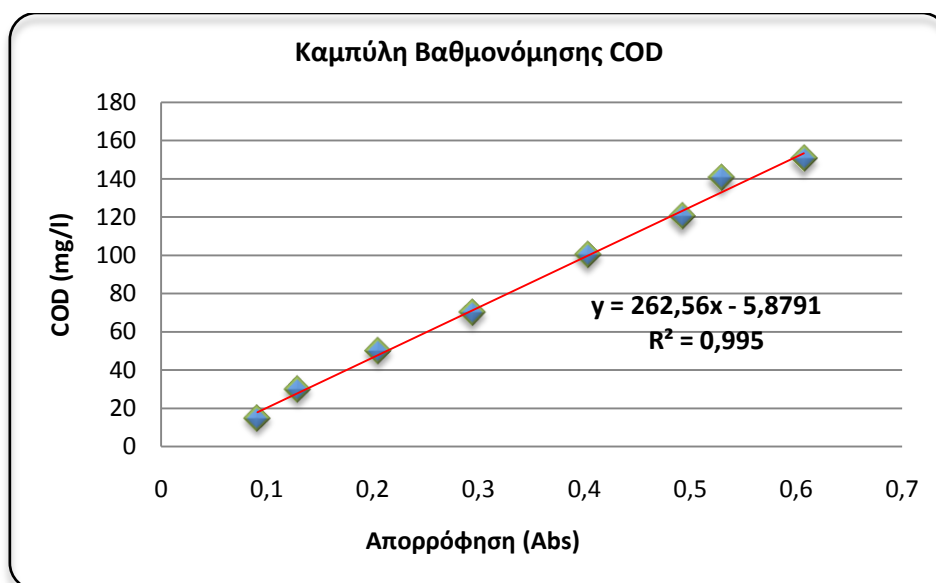
3.5.6.2: Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός διαλυτού COD

Το διαλυτό COD μετριόταν σε δείγματα υπερκείμενου υγρού, με σκοπό την ποσοτικοποίηση της τροφής που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς αλλά και την εξασφάλιση της σωστής λειτουργίας των 2 αντιδραστήρων. Το εισερχόμενο υπόστρωμα καταναλώνονταν (κατά τη διάρκεια ενός κύκλου λειτουργίας) από τους μικροοργανισμούς με σκοπό να καλύψουν τις μεταβολικές τους ανάγκες, ανάγοντας ταυτόχρονα το Cr^{6+} . Το υπολειμματικό διαλυτό COD στο τέλος κάθε κύκλου λειτουργίας, αποτελούσε δείκτη του μεταβολικού ρυθμού της μικροβιακής κοινότητας. Έτσι, αφ' ενός διαπιστωνόταν αν το εισερχόμενο οργανικό φορτίο καταναλώνονταν πλήρως και κατ' επέκταση αν επαρκούσε, αφετέρου να ελεγχθεί αν και κατά πόσο η εκροή ήταν επιβαρυμένη με οργανικό φορτίο.

Για τη μέτρηση του διαλυτού COD, τα δείγματα, αρχικά, διηθούνταν με τη βοήθεια αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη με διάμετρο πόρων 0,45 μm , ώστε να απομακρυνθούν στερεά σωματίδια που ενδεχομένως περιείχαν. Το διαλυτό COD προσδιορίζονταν φασματοφωτομετρικά με τη χρήση φιαλιδίων, κατάλληλων για συγκεντρώσεις από 100 έως 150 mg COD /l, της εταιρίας HACH Lange, με κωδικό LCK 314. Η προτεινόμενη, από την κατασκευάστρια εταιρία, διαδικασία προσδιορισμού του ολικού COD είχε ως εξής:

Αρχικά, σε κάθε φιαλίδιο εισάγονταν 2 ml από το επιθυμητό διηθημένο δείγμα και κλείνονταν με προσοχή. Στη συνέχεια, όλα τα προαναφερθέντα φιαλίδια (εκείνα που περιείχαν δείγμα), καθώς και ένα φιαλίδιο που περιείχε απιονισμένο νερό και αποτελούσε το τυφλό δείγμα (blank), τοποθετούνταν στη συσκευή χώνευσης, όπου θερμαίνονταν στους 150 °C για 2 h. Μετά την πάροδο των 2 h, τα δείγματα απομακρύνονταν από το χωνευτή και αφήνονταν σε περιβάλλον δωματίου για 30 min, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθως, το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός, τύπου HACH DR2010, ρυθμιζονταν ώστε να μετράει σε μήκος κύματος (λ) ίσο με 448 nm. Έπειτα, τα φιαλίδια σκουπίζονταν με μαλακό πανί για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων σκόνης ή άλλων ουσιών, που ενδεχομένως να επηρέαζαν τη μέτρηση. Πρώτο κατά σειρά, τοποθετούνταν στο φασματοφωτόμετρο το τυφλό δείγμα (blank), ώστε να γίνει ο κατάλληλος μηδενισμός, ενώ στη συνέχεια τοποθετούνταν τα υπόλοιπα δείγματα και μετριόταν η απορρόφηση τους. Τα δείγματα μετρούνταν σε μήκος κύματος ίσο με 448 nm καθώς σε αυτή την περίπτωση μετριόταν το υπολειπόμενο εξασθενές χρώμιο και οι τιμές απορρόφησης αναμένονταν μειούμενες με την αύξηση της συγκέντρωσης του

διαλυτού COD. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του COD στο εύρος των χαμηλών τιμών, 15 – 150 mg COD /l, κατασκευάστηκε καμπύλη βαθμονόμησης. Τα πρότυπα διαλύματα έγιναν από οξικό οξύ αρχικής συγκέντρωσης 1 g/l και με κατάλληλες αραιώσεις, οι τιμές των συγκεντρώσεών τους κυμαίνονταν από 15 έως 150 mg COD /l. Τέλος, μετρήθηκαν οι τιμές των απορροφήσεων των πρότυπων διαλυμάτων με γνωστές συγκεντρώσεις, με φασματόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2010 σε μήκος κύματος ίσο με 448 nm και η καμπύλη βαθμονόμησης που προέκυψε απεικονίζεται στο παρακάτω γράφημα:



Γράφημα 3.1: Καμπύλη βαθμονόμησης COD για εύρος τιμών 15 – 150 mg/l

Από την παραπάνω πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης εξάγεται η σχέση από την οποία υπολογίζεται η συγκέντρωση διαλυτού COD κάθε δείγματος:

$$\text{COD (mg/l)} = - 262,56 \cdot \text{Abs} - 5,879 \quad (\text{σχέση 3.6})$$

Για την κατασκευή της παραπάνω καμπύλης βαθμονόμησης, αφαιρέθηκε το περιεχόμενο από ένα φιαλίδιο, καθαρίστηκε πολύ καλά και τοποθετήθηκε σε αυτό απιονισμένο νερό, η μέτρηση του οποίου αποτέλεσε την αρχή της καμπύλης βαθμονόμησης. Έπειτα, κατασκευάστηκε το τυφλό δείγμα, blank, και μετρήθηκε η απορρόφησή του, το οποίο αποτελούνταν από 2ml απιονισμένο νερό και το αντιδραστήριο του φιαλιδίου της HACH.

3.5.7: Εξασθενές χρώμιο, Cr(VI)

Το εξασθενές χρώμιο συναντάται κατά κανόνα σε διαλυτή μορφή, γι' αυτό και ο προσδιορισμός του γίνονταν σε δείγματα της εξόδου. Η μέτρηση γινόταν για να ελεγχθεί η λειτουργία τους ως προς το ποσοστό απομάκρυνσής του. Το υπολειμματικό διαλυτό Cr⁺⁶ στο τέλος του κύκλου λειτουργίας ήταν ο δείκτης για την εκτίμηση της αναγωγικής ικανότητας και άρα της απόδοσης κάθε συστήματος, δεδομένου ότι στη διάρκεια ενός κύκλου το Cr(VI) ανάγονταν βιοχημικά σε Cr(III).

Για τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν:

1. Φιαλίδια με αντιδραστήρια χρωμίου, HACH Lange με κωδικό LCK 313.
2. Membranefilter με διάμετρο πόρων 0,45 μm.
3. Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού.
4. Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2000

Η προτεινόμενη, από την κατασκευάστρια εταιρία, διαδικασία προσδιορισμού του Cr(VI) είχε ως εξής:

A) Τα δείγματα αρχικά, διηθούνταν με τη βοήθεια αντλίας κενού και με τη χρήση μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm.



Εικόνα 3.40: Μembrάνη διαμέτρου πόρων 0,45 μm

B) Σε κάθε φιαλίδιο της εταιρίας HACH Lange με κωδικό LCK 313, εισάγονταν 4 ml από το επιθυμητό διηθημένο δείγμα και σε ένα φιαλίδιο 4 ml απιονισμένου νερού για το τυφλό δείγμα.



Εικόνα 3.41: Φιαλίδια της HACH Lange με κωδικό LCK 313 με εύρος τιμών 2,5 -250 µg/l

Γ) Το φιαλίδιο ανακινούνται και αφήνονται για 2 min, ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, κατά την οποία τα ιόντα Cr(VI) αντιδρούν με 1,5 diphenylcabazide ($C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$) προς σχηματισμό 1,5 diphenylcarbazono το οποίο δημιουργεί ένα κόκκινο σύμπλεγμα με το Cr(VI).



Εικόνα 3.42: Φιαλίδια με δείγμα μετά το πέρας των 2 min

Δ) Το περιεχόμενο του κάθε φιαλιδίου μεταφέρονταν σε ειδική κυψελίδα, με σκοπό την ελάττωση του κάτω ορίου μέτρησης της απορρόφησης.



Εικόνα 3.43: Πλαστικές κυψελίδες

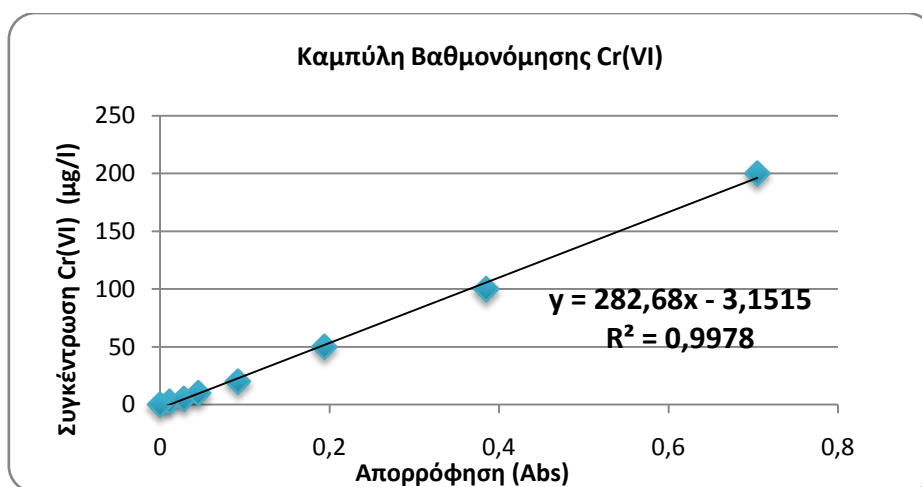
Ε) οι κυψελίδες καθαρίζονταν με μαλακό πανί για την απομάκρυνση σκόνης, υγρασίας ή άλλων ουσιών, που ενδεχομένως να βρίσκονταν στην επιφάνεια των κυψελίδων και να επηρέαζαν τη μέτρηση. Όπως και πριν, η μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων γίνονταν με τη χρήση φασματοφωτομέτρου ορατού φωτός τύπου HACH DR2000, σε μήκος κύματος ίσο με 543 nm.

Πιο συγκεκριμένα, στο φασματοφωτόμετρο τοποθετούνταν πρώτη κατά σειρά η κυψελίδα με το τυφλό δείγμα (blank), ώστε να γίνει ο κατάλληλος μηδενισμός και στη συνέχεια τοποθετούνταν οι κυψελίδες με τα υπόλοιπα δείγματα και μετριοίταν η απορρόφησή τους.



Εικόνα 3.44: Τοποθέτηση της κυψελίδας με περιεχόμενο δείγμα, στο φασματοφωτόμετρο

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του Cr(VI) του δείγματος έπρεπε να κατασκευαστεί αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης. Με πρότυπο διάλυμα εξασθενούς χρωμίου της HACH συγκέντρωσης 1 g/l δημιουργήθηκε η καμπύλη αναφοράς για εύρος τιμών 2,5 - 250 µg Cr(VI) /l, η οποία δίνεται στο παρακάτω γράφημα:



Γράφημα 3.2: Καμπύλη βαθμονόμησης Cr(VI) για εύρος τιμών 2,5 – 250 µg/l

Από την παραπάνω πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης εξάγεται η ακόλουθη σχέση από την οποία υπολογίζεται η συγκέντρωση Cr(VI) κάθε δείγματος:

$$\text{Cr(VI)} (\mu\text{g/l}) = 282,68 \cdot \text{Abs} - 3,1515 \quad (\text{σχέση } 3.7)$$

3.5.8: Ολικό χρώμιο, Cr_{tot}

Για να διαπιστωθεί η τύχη του χρωμίου στους βιολογικούς αντιδραστήρες, μετρίοταν η τιμή του ολικού χρωμίου τόσο στο ανάμεικτο όσο και στο υπερκείμενο υγρό με σκοπό τον υπολογισμό του ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου, αντίστοιχα.

Το ολικό διαλυτό χρώμιο θεωρείται πως αφορά στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό κάθε συστήματος και συνίσταται από τη διαλυτή φάση του τρισθενούς χρωμίου (υπολειμματικό Cr³⁺) που δεν έχει προσροφηθεί / κατακρημνιστεί και κυρίως από το εξασθενές χρώμιο που συναντάται σε διαλυτή φάση. Η ποσότητα του Cr³⁺ που παραμένει στη διαλυτή φάση υπολογίζεται από τη διαφορά του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου από το ολικό διαλυτό χρώμιο, δηλαδή $[\text{Cr}^{3+}_{\text{sol}}] = [\text{TCr}_{\text{sol}}] - [\text{Cr}^{6+}_{\text{sol}}]$. Το υπολειμματικό Cr³⁺_{sol} που υπολογίζεται στο τέλος κάθε κύκλου λειτουργίας, αποτελεί δείκτη της ικανότητας προσρόφησης ή/και κατακρήμνισής του και άρα της απόδοσης του συστήματος.

Η τελική τιμή του ολικού χρωμίου αποτελείτο από τη διαλυτή φάση του Cr(VI) που δεν έχει αναχθεί και από το Cr(III) που δεν έχει προσροφηθεί / κατακρημνιστεί, όσο και το σωματιδιακό χρώμιο. Αφαιρώντας το διαλυτό χρώμιο από το ολικό προκύπτει το σωματιδιακό προσροφημένο χρώμιο, το οποίο ανοιγμένο ανά MLSS αποτελεί ένδειξη για την ποιότητα της βιομάζας που αφαιρούνταν, ως προς το αν ικανοποιούσε τα όρια αγροτικής διάθεσης αλλά και ως προς την καθιζησιμότητά της, δηλαδή αν επιτυγχάνεται καλή καθίζηση με μικρή διαφυγή στερεών στην έξοδο. Αναλυτικότερα, εάν η συγκέντρωση σωματιδιακού χρωμίου στην έξοδο είναι αυξημένη συμπεραίνεται πως η διαφυγή στερεών με την εκροή είναι επίσης αυξημένη, γεγονός που συνεπάγεται κακή καθιζησιμότητα της ιλύος. Τέλος, μέσω αυτού υπολογίζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου.

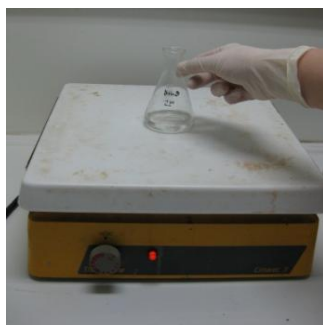
Η διαδικασία προσδιορισμού ολικού χρωμίου που ακολουθήθηκε έχει ως εξής:

- ✓ Αρχικά, συλλέγονταν δείγματα ανάμεικτου υγρού (10 ml), υπερκείμενου υγρού (50 ml) και διηθημένου υπερκείμενου υγρού (50 ml) από κάθε αντιδραστήρα και μεταφέρονταν σε κωνικές φιάλες των 100 ml. Τα δείγματα ανάμεικτου υγρού αραιώνονταν μέχρι τελικού όγκου 50 ml. Όσον αφορά στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό, τα δείγματα διηθούνταν με τη χρήση αντλίας κενού και μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45 μm. Επίσης, κατασκευάζονταν τυφλό δείγμα, που αποτελούνταν από 50 ml υπερκάρθου νερού και μεταφέρονταν και αυτό σε κωνική φιάλη των 100 ml.



Εικόνα 3.45: Κωνικές φιάλες με δείγμα

- ✓ Στη συνέχεια, λάμβανε χώρα προσθήκη 1 ml πυκνού νιτρικού οξέος, HNO_3 , ανά 10 ml δείγματος, δηλαδή προστίθεντο συνολικά 5 ml HNO_3 σε κάθε δείγμα όγκου 50 ml.
- ✓ Ακολούθως, τα δείγματα τοποθετούνταν σε θερμαντική πλάκα για περίπου δύο ώρες ώστε να πραγματοποιηθεί όξινη χώνευση των δειγμάτων στην ήπια θερμοκρασία των 90 °C.



Εικόνα 3.46: Κωνικές φιάλες στη θερμαντική πλάκα

- ✓ Μετά την πάροδο των δύο ωρών και την ολοκλήρωση της χώνευσης, τα δείγματα απομακρύνονταν από τη θερμαντική πλάκα και αφήνονταν για μία ώρα περίπου να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- ✓ Έπειτα, ακολουθούσε διήθηση των δειγμάτων με τη χρήση αντλίας κενού και μεμβρανών με διάμετρο πόρων 0,45 μm.
- ✓ Τέλος, τα διηθημένα δείγματα μετρούνταν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης.

3.5.8.1: Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, AAS (Atomic Absorption Spectrometry), είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες φασματομετρικές μεθόδους ανάλυσης μεμονωμένων στοιχείων (single-element method) κυρίως μετάλλων, σε διάφορα δείγματα και αναπτύχθηκε το 1955 από τον Walsh και τους συνεργάτες του στη Αυστραλία. Η AAS βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση και ενδείκνυται για τα περισσότερα στοιχεία εκτός από τα αλκάλια και τις αλκαλικές γαίες (Όξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).

Όταν το διάλυμα ενός δείγματος περνάει μέσα από μια φλόγα με τη βοήθεια κατάλληλων αερίων, αφού προηγουμένως εκνεφωθεί, πραγματοποιούνται μια σειρά από αλληλοσυνδεόμενες διεργασίες. Στην αρχή εξατμίζεται ο διαλύτης και προκύπτει ένα μοριακό αερόλυμα ενώ κατόπιν δίστανται τα μόρια σε άτομα (ατομοποίηση). Ένα κλάσμα των ατόμων διεγείρεται από τη θερμότητα της φλόγας, ενώ μερικά από τα σχηματιζόμενα άτομα ιονίζονται και δίνουν κατιόντα και ηλεκτρόνια. Στην AAS επιτυγχάνονται με τη φλόγα η εξάτμιση του διαλύτη και η ατομοποίηση του δείγματος, ενώ η διέγερση των ατόμων επιτυγχάνεται με μια εξωτερική πηγή. Στη συγκεκριμένη μέθοδο ο ιονισμός είναι ανεπιθύμητο φαινόμενο, διότι οδηγεί σε ιοντικά φάσματα που διαφέρουν από τα ατομικά (Όξενκιουν-Πετροπούλου, 2006). Τέλος, στην AAS χρειάζεται μια ξεχωριστή πηγή ακτινοβολίας για κάθε μετρούμενο στοιχείο, που για την περίπτωση του χρωμίου είναι λυχνία κοίλης καθόδου (Όξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).

Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο Perkin Elmer 3110 εξοπλισμένο με φούρνο γραφίτη Perkin Elmer HGA – 600, με σύστημα διόρθωσης υποβάθρου λυχνία Δευτερίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα 357.9 nm,

χρησιμοποιώντας λυχνία κοίλης καθόδου Varian που δεχόταν ρεύμα έντασης 20 mA. Όγκος 20 ml δειγμάτων εισάγονταν στο φούρνο γραφίτη με τη βοήθεια αυτόματου δειγματολήπτη Perkin Elmer AS – 60. Η ατομοποίηση του δείγματος πραγματοποιούνταν εντός λεμβιδίου από γραφίτη, που βρίσκονταν ακριβώς κάτω από τον οπτικό άξονα της ακτινοβολίας. Αναλυτικότερα, διαβιβάζονταν ρεύμα υψηλής έντασης με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας και την ατομοποίηση του δείγματος. Στην πράξη η διαδικασία πραγματοποιούνταν σε στάδια, ώστε πρώτα να εξατμισθεί ο διαλύτης, στη συνέχεια να καταστραφεί τυχόν υπάρχουσα οργανική ύλη και τέλος να ατομοποιηθούν τα επιθυμητά μέταλλα.

3.5.9: Νιτρικά ιόντα, NO₃-N

Το νιτρικό άζωτο ορίζεται ως η ποσότητα του αζώτου που υπολογίζεται στα νιτρικά ιόντα. Ο προσδιορισμός τους γίνεται με χρήση φιαλιδίων με αντιδραστήρια της HACH Lange με κωδικό LCK 339 και βασίζεται στην αντίδραση των νιτρικών ανιόντων με 2,6 – διμεθυλφαινόλη προς σχηματισμό 4 – νιτρο – 2,6 – διμεθυλφαινόλη, σε διάλυμα που περιέχει θειικό και φωσφορικό οξύ. Η διαδικασία ανάλυσης με βάση την κατασκευάστρια εταιρία είναι ως εξής:

- ❖ Σε κάθε φιαλίδιο που περιέχει το αντιδραστήριο προστίθεται 1 ml δείγματος και 0,2 ml από το διάλυμα της 2,6 – διμεθυλφαινόλης
- ❖ Γίνεται καλή ανακίνηση του φιαλιδίου και αναμονή για 15 min
- ❖ Ακολουθεί μηδενισμός με ένα φιαλίδιο blank με νερό και μέτρηση της απορρόφησης στα 345 nm

Το εύρος τιμών νιτρικού αζώτου που μετράται είναι μεταξύ 0,23 – 13,50 mg/l NO₃ – N. Για τον υπολογισμό συγκεντρώσεων απαιτείται η χρήση καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία κατασκευάζεται από πρότυπα διαλύματα νιτρικού καλίου (KNO₃). Η καμπύλη αυτή είχε ήδη κατασκευαστεί και χρησιμοποιήθηκε για τη μετατροπή των τιμών απορρόφησης σε συγκέντρωση νιτρικού αζώτου και δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\text{NO}_3 - \text{N (mg/l)} = 8,8364 * \text{Abs} + 0,0210 \quad (\text{σχέση 3.8})$$

3.5.10: Αμμωνιακά ιόντα, $\text{NH}_4\text{-N}$

Το αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4 - \text{N}$), ορίζεται ως η ποσότητα αζώτου που υπολογίζεται στα αμμωνιακά ιόντα και μόνο. Ο προσδιορισμός τους γίνεται με χρήση φιαλιδίων με αντιδραστήρια της HACH Lange με κωδικό LCK 304 και βασίζεται στην αντίδραση των αμμωνιακών ιόντων σε pH 12,6 με ανιόντα ClO^- και σαλικυλικά ιόντα $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$ υπό την παρουσία $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, που δρα ως καταλύτης στο σχηματισμό indophenol blue (N-(p-dimethylaminophenyl)-1,4-naphthoquinoneimine). Η διαδικασία ανάλυσης έχει ως εξής:

- ❖ Σε κάθε φιαλίδιο που περιέχει το αντιδραστήριο προστίθεται 5 ml δείγματος
- ❖ Γίνεται καλή ανακίνηση του φιαλιδίου και αναμονή για 15 min
- ❖ Ακολουθεί μηδενισμός με ένα φιαλίδιο blank με απιονισμένο νερό και μέτρηση της απορρόφησης στα 604 nm

Το εύρος τιμών αμμωνιακού αζώτου που μετράται είναι μεταξύ 0,015 – 2,0 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$. Η μέτρηση της συγκέντρωσης τους γίνεται απευθείας με χρήση προγράμματος barcode από το φασματοφωτόμετρο, από όπου διαβάζεται ο κωδικός του κάθε φιαλιδίου και μεταφράζεται η απορρόφηση αυτόματα σε τιμή συγκέντρωσης $\text{NH}_4 - \text{N}$ σε mg/l.

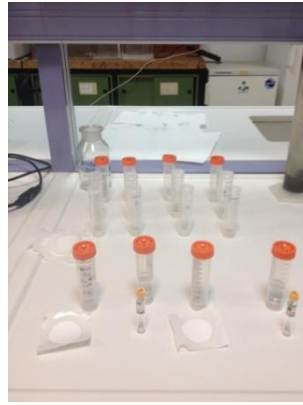
3.5.11: Πειράματα Batch

Πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας-εντατικής παρακολούθησης (batch) διεξήχθησαν ανά περίοδο λειτουργίας των ανοξικών αντιδραστήρων, προκειμένου να μελετηθεί και να ποσοτικοποιηθεί ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών του συγκεκριμένου συστήματος. Στόχος, επομένως, των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν ο προσδιορισμός των αιωρούμενων πηκτικών στερεών στο δείγμα και η συσχέτισή τους ως προς το χρόνο διεξαγωγής του πειράματος. Οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται, ήταν κωνικές φιάλες του 1l (εικόνα 3.47), στα πώματα των οποίων και ήταν σφραγισμένα με parafilm για περισσότερη προστασία του εσωτερικού, είχαν προστεθεί δύο σωληνάκια. Το ένα επικοινωνούσε με τον διαχυτήρα της φιάλης αζώτου (εικόνα 3.48) ενώ το άλλο ήταν ανοιχτό. Το αέριο άζωτο παρέχόταν προκειμένου να εξασφαλιστούν ανοξικές – αναερόβιες συνθήκες, κατά τη

δειγματοληψία ώστε να διαλύεται το οξυγόνο της ατμόσφαιρας που πιθανόν να εισερχόταν, να εκτονώνεται και να διαφεύγει από το ανοικτό στόμιο. Η διαδικασία εισαγωγής αερίου αζώτου διαρκούσε περίπου 30 min αμέσως μετά τη δειγματοληψία. Σε κάθε μία μετρείτο η θερμοκρασία και το pH ενώ όπου παρατηρείτο μεγάλη απόκλιση από τη τιμή 7, γινόταν προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος. Για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν μέχρι και τον Μάρτιο, το διάστημα δηλαδή λίγο πριν ανέβει η θερμοκρασία περιβάλλοντος λόγω καλοκαιριού, έγιναν μέσα σε υδατόλουτρο, προκειμένου να μην σημειωθούν μεγάλες θερμοκρασιακές διακυμάνσεις. Την ώρα της δειγματοληψίας λαμβάνονταν κάθε φορά δύο δείγματα των 20 ml για μεγαλύτερη αξιοπιστία και αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος. Το δείγμα περιείχε κάθε φορά ποσότητα βιομάζας, υπερκείμενου υγρού, τροφής (γάλα και ζάχαρη με $COD_{tot} = 5000 \text{ mg/l}$) και θρεπτικών συστατικών (φωσφορικά, αμμωνικά και νιτρικά ιόντα – ίδιων συγκεντρώσεων με την καθημερινή τροφοδοσία των βιοαντιδραστήρων). Η τροφή και τα θρεπτικά στοιχεία βρίσκονται σε περίσσεια για να μην αποτελούν περιοριστικό παράγοντα στα αποτελέσματα. Για $t = 0$ και την στιγμή που ξεκινούσε η ανάδευση, πριν την προσθήκη της βιομάζας, ελήφθη δείγμα από το άνωθεν μείγμα με σκοπό τον προσδιορισμό των αιωρούμενων πτητικών στερεών στην τροφή και στο υπερκείμενο υγρό. Η διαδικασία προσδιορισμού των αιωρούμενων ολικών και κατόπιν των αιωρούμενων πτητικών στερεών ακολουθεί την ίδια διαδικασία που περιγράφηκε και πριν στα δύο ανοξικά συστήματα. Στα δείγματα γινόταν διήθηση με χρήση αντλίας κενού και από τις διηθημένες ποσότητες μετρείτο, στη πρώτη και στη τελευταία μέτρηση κάθε ημέρας, το διαλυτό COD και τα νιτρικά ιόντα. Θα πρέπει να τονιστεί ότι πριν την έναρξη κάθε πειράματος batch, μετρείτο η τιμή του εξασθενούς στην έξοδο των δύο συστημάτων προκειμένου να υπολογιστεί το υπολειπόμενο και να προστεθεί η κατάλληλη ποσότητα από αυτό ώστε το μείγμα να έχει ακριβώς την συγκέντρωση που του αντιστοιχεί.



Εικόνες 3.47 και 3.48: Πειράματα batch εν λειτουργία και φιάλη αζώτου



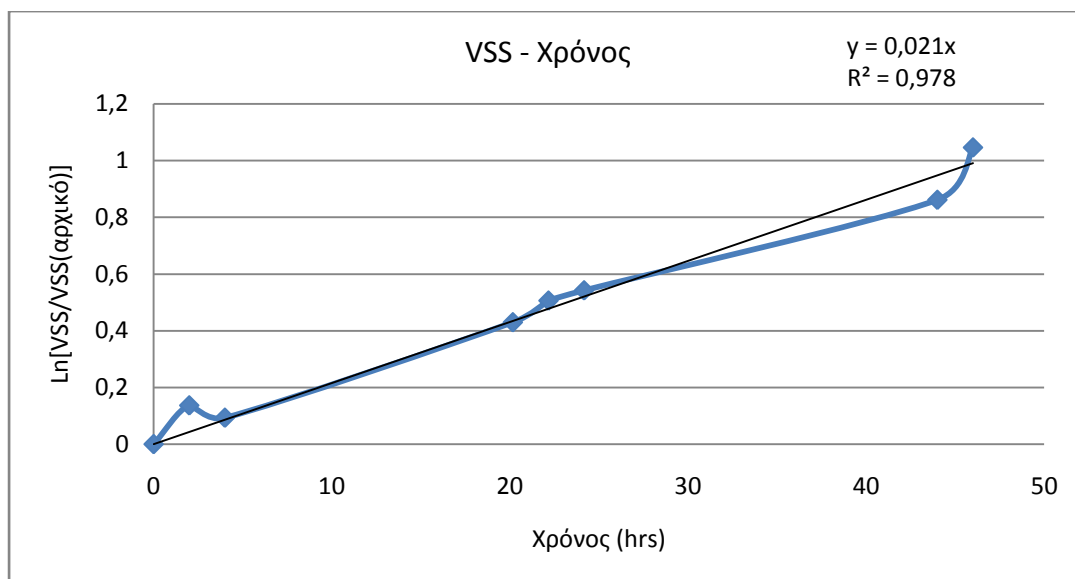
Εικόνα 3.49: Προετοιμασία δειγμάτων λίγο πριν τη διήθηση

Ο υπολογισμός του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης ($=\mu_{\max}$ εκφρασμένο σε day^{-1}) σε ένα batch πείραμα, με υψηλό λόγο $S_0/X_0 = \text{υποστρώματος} / \text{βιομάζας}$, με βάση τους Karpeler και Gujer (1992) προκύπτει από τη σχέση:

$$\ln \frac{X(t)}{X(t_0)} = \mu_{\max} * t = \ln \frac{VSS}{VSS_0} = \mu_{\max} * t \quad (\text{σχέση 3.9})$$

Όπου: $\ln \frac{X(t)}{X(t_0)} = y$, $t = x$ και $\mu_{\max} (\text{day}^{-1}) = \alpha$

Από τις τιμές των πτητικών στερεών που προκύπτουν μετά τις ζυγίσεις των φίλτρων GF/C, φτιάχνεται ο λόγος VSS/VSS_0 , ο λογάριθμος του οποίου αποτελεί την μεταβλητή y στο γράφημα που ακολουθεί. Ως x , συμβολίζεται το συνολικό χρονικό διάστημα που διαρκεί το εκάστοτε πείραμα batch. Από την εξίσωση που προκύπτει της μορφής $y = \alpha * x$, η μεταβλητής « α » αντιπροσωπεύει τον μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης, μ_{\max} .



Γράφημα 3.3: Λογάριθμος του λόγου των πτητικών στερεών προς το χρόνο

Με βάση τα παραπάνω, η μέγιστη κινητική των μικροοργανισμών είναι ίση με $0,021 \text{ hrs}^{-1} = 0,021 \cdot 24 \text{ day}^{-1}$. Ο πίνακας με τις ποσότητες τροφής που προστίθεντο ανά πείραμα με μόνη διαφορά στη τιμή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, φαίνεται παρακάτω:

Πίνακας 3.8: Ποσότητες τροφής, βιομάζας και υπερκείμενου ανά πείραμα

COD	5000 mg/l
MLSSαρχ.	500 ml
Υπερκείμ.	400 ml
PO4-P	80 ml
NH4-N	150 ml
NO3	10 ml
Ζάχαρη	4 gr
Γάλα	1,25 ml

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1: Εισαγωγή

Η πρώτη επαφή και γνωριμία με το χώρο του εργαστηρίου καθώς επίσης και με τις πειραματικές διατάξεις και σκεύη πραγματοποιήθηκε την πρώτη εβδομάδα του Σεπτεμβρίου του 2013. Επισημώς, τα πειράματα της συγκεκριμένης πειραματικής εργασίας ξεκίνησαν στις 9/9/2013 και ολοκληρώθηκαν στις 5/7/2014. Σκοπός ήταν η μελέτη της λειτουργίας δύο ανοξικών – αναερόβιων αντιδραστήρων ως προς την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου διαφόρων συγκεντρώσεων μέσω βιολογικής επεξεργασίας του υπόγειου νερού. Για το λόγο αυτό, οι αντιδραστήρες παρακολουθούνταν σε καθημερινή βάση. Επιπλέον, μέσω πειραμάτων batch, υπολογίστηκε η πιθανή αναχαίτιση του χρωμίου μέσω της μέτρησης του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, μ_{max} των μικροοργανισμών των συγκεκριμένων αντιδραστήρων.

Στο δεύτερο υποκεφάλαιο του παρόντος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων των δύο ανοξικών – αναερόβιων αντιδραστήρων. Οι δύο αυτοί αντιδραστήρες, με έναν κύκλο λειτουργίας ανά ημέρα, βρίσκονταν υπό τις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης υποστρώματος, ολικού όγκου και όγκου υπερκείμενου υγρού καθώς επίσης και χρόνου παραμονής στερεών, θ_c . Η διαφορά μεταξύ τους έγκειται στη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου που εισαγόταν καθημερινά (Πίνακας 4.1). Συνολικά μελετήθηκαν έξι διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης, από τρεις στον καθένα. Αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω αυτής της μεταβολής που υποβάλλονταν τα δύο συστήματα (οπότε και η αντίστοιχη βιομάζα) προηγείτο ένα διάστημα «προσαρμογής» των μικροοργανισμών που αντιστοιχεί περίπου σε διάστημα ίσο με $3\theta_c$ μέχρι να επέλθει εκ νέου ισορροπία και το σύστημα πλέον να λειτουργεί υπό σταθερές συνθήκες (steady state). Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα η βιομάζα θεωρείται εγκλιματισμένη στη μεταβολή που προηγήθηκε (στη προκειμένη περίπτωση, τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI)). Σε καθημερινή βάση διεξάγονταν μετρήσεις της θερμοκρασίας, του pH, του διαλυμένου οξυγόνου DO και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού REDOX. Τρεις φορές την εβδομάδα πραγματοποιούνταν μετρήσεις αιωρούμενων ολικών και πτητικών στερεών στο ανάμικτο υγρό καθώς και των στερεών στην έξοδο των συστημάτων. Η μέτρηση εξασθενούς χρωμίου, των νιτρικών καθώς επίσης και ολικού και διαλυτού COD γίνονταν δύο φορές την εβδομάδα. Τέλος, για κάθε συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο, μετρήθηκε και η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου σε ανάμικτο

και υπερκείμενο υγρό (αδιήθητη ποσότητα) καθώς και του διαλυτού χρωμίου σε υπερκείμενο υγρό (διηθημένη ποσότητα). Οι μετρήσεις που ακολουθούν αφορούν σε εγκλιματισμένη βιομάζα μετά τη περίοδο προσαρμογής (3 θ_c). Μετρήσεις στην έξοδο του συστήματος (διηθημένη και αδιήθητη) γίνονταν μία φορά την εβδομάδα ενώ κάθε δύο εβδομάδες στο ανάμικτο υγρό. Η διαδικασία αυτή γίνεται με σκοπό τον προσδιορισμό των φάσεων και τον υπολογισμό των δύο μορφών χρωμίου που συναντάται. Συνοπτικά, η συχνότητα μετρήσεων φαίνεται στον πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.1: Κύρια χαρακτηριστικά των δύο συστημάτων

Ανοξικοί - Αναερόβιοι Αντιδραστήρες		
	1ο Σύστημα	2ο Σύστημα
θ_c (d)	10	10
θ (h)	24	24
COD (mg/l)	200	200
Αναλογία ζάχαρης / γάλατος	90 / 10	90 / 10
$\text{NO}_3^- \text{ N}$ (mg/l)	10	10
$\text{NH}_4^- \text{ N}$ (mg/l)	12	12
$\text{PO}_4^- \text{ P}$ (mg/l)	2	2
Cr(VI) ($\mu\text{g/l}$)	0	400
	200	800
	1200	3000
V_{tot} (l)	5	5
$V_{\text{υπερκ}}$ (l)	2	2

Πίνακας 4.2: Συχνότητα μετρήσεων ανά παράμετρο

Παράμετροι	Συχνότητα μετρήσεων
T ($^{\circ}\text{C}$)	καθημερινά
pH	καθημερινά
DO (mg/l)	καθημερινά
REDOX (mV)	καθημερινά
MLSS (mg/l)	3 φορές / εβδομάδα
MLVSS (mg/l)	3 φορές / εβδομάδα

MLVSS/MLSS	3 φορές / εβδομάδα
TSS_{out} (mg/l)	3 φορές / εβδομάδα
COD_{sol, out} (mg/l)	2 φορές / εβδομάδα
COD_{tot, out} (mg/l)	2 φορές / εβδομάδα
Cr (VI) (μg/l)	2 φορές / εβδομάδα
NO₃-N (mg/l)	1 φορά / εβδομάδα
Cr_{tot, out} (μg/l)	1 φορά / εβδομάδα
Cr_{sol, out} (μg/l)	1 φορά / εβδομάδα
Cr_{tot, αναμ. Υγρό} (μg/l)	1 φορά / 2 εβδομάδες

Τις υπόλοιπες τέσσερις ημέρες, για τις μετρήσεις των στερεών λαμβάνονταν ως τιμές των παραπάνω παραμέτρων οι μετρήσεις της προηγούμενης ενώ στα γραφήματά τους παρουσιάζεται και η περίοδος προσαρμογής, που αντιστοιχεί σε χρόνο, περίπου, ίσο με $3 \cdot \theta_c$. Για όλες τις παραμέτρους, όσον αφορά στον υπολογισμό της μέσης καθώς και της ελάχιστης και μέγιστης τιμής ελήφθησαν υπ' όψιν μόνο οι τιμές της περιόδου λειτουργίας όπου η βιομάζα είναι εγκλιματισμένη.

Στο τρίτο υποκεφάλαιο, αφού έχει προηγηθεί η πειραματική ανάλυση, παρουσιάζονται, σχολιάζονται και συγκρίνονται συγκεντρωτικά σε πίνακα και σε γραφήματα τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

Τέλος, στο τέταρτο υποκεφάλαιο, παρουσιάζονται οι κινητικές των μικροοργανισμών, όπως μελετήθηκαν μέσω πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch), με στόχο τον υπολογισμό των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης ανά συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Σε κάθε περίπτωση, ελήφθησαν μετρήσεις του pH και της θερμοκρασίας καθώς επίσης των αιωρούμενων ολικών και πτητικών στερεών, του υποστρώματος και των νιτρικών ιόντων.

4.2: Αποτελέσματα συστημάτων καθημερινής τροφοδότησης

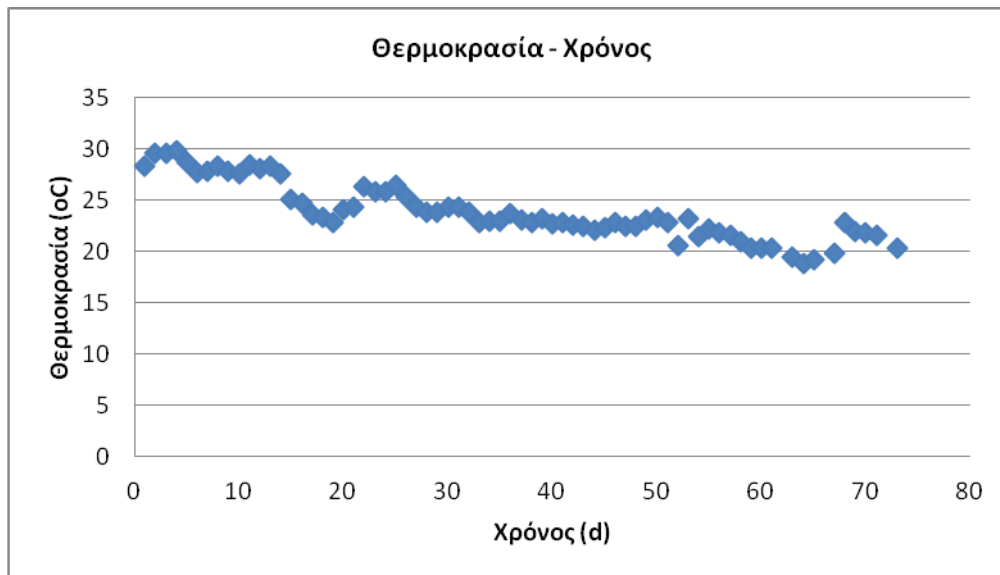
Στην συνέχεια δίδονται τα αποτελέσματα της λειτουργίας των αντιδραστήρων καθημερινής τροφοδότησης που λειτουργούσαν σε χρόνο παραμονής στερεών (θ_c) 10 ημέρες. Ο κύκλος λειτουργίας τους ήταν 24 ώρες, από τις οποίες οι 22 ήταν υπό ανάδευση, η 1½ ώρα η φάση καθίζησης και η ½ η εκκένωση και η εκ νέου τροφοδοσία. Πρόκειται για αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής, SBR, κωνικής διάταξης με λαιμό, η διάμετρος του οποίου είναι 9 cm. Ο συνολικός όγκος αντιστοιχεί σε 5 l ενώ ο όγκος του υπερκείμενου, δηλαδή, ο όγκος εισόδου που αφαιρείται καθημερινά είναι ίσος με 2 l. Η λειτουργία των συστημάτων ξεκίνησε στις 18/9/2013 και ολοκληρώθηκε στις 18/6/2014. Στο διάστημα αυτό, υπήρξαν έξι λειτουργικές περιόδους όπου το σύστημα λειτουργούσε υπό σταθερές συνθήκες σε συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο προς επεξεργασία υπόγειο νερό ίσες με 0 , 200, 400, 800, 1200 και 3000 $\mu\text{g/l}$. Με βάση την αλλαγή αυτή στις συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, θα παρουσιαστούν και τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων ανά συγκέντρωση διαλύματος εξασθενούς χρωμίου.

4.2.1: Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με συγκέντρωση εξασθενούς Cr 0 $\mu\text{g/l}$

Το χρονικό διάστημα λειτουργίας του συστήματος με μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου είναι από 18/9/2013 έως 16/12/2013. Λόγω μηδενικής συγκέντρωσης δεν υφίσταται η περίοδος «προσαρμογής». :

- Θερμοκρασία

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της θερμοκρασίας με το χρόνο για διάστημα 74 ημερών και μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου.

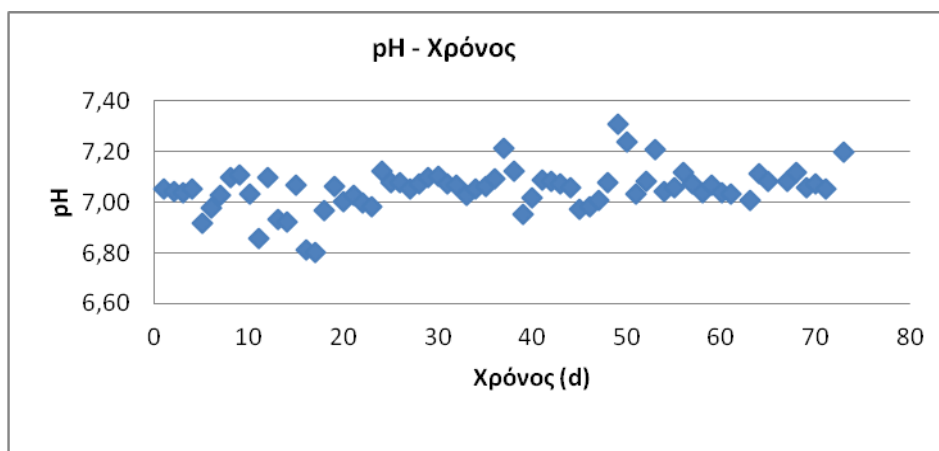


Γράφημα 4.1: Θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 0 \mu\text{g/l}$

Παρατηρείται μεγάλη διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας, από 18,8 °C έως 29,8 °C, με μέσο όρο τη τιμή 23,9 °C. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα συγκεκριμένα πειράματα ξεκίνησαν το Σεπτέμβριο ο οποίος ήταν πολύ θερμός μέχρι και τα μέσα του Δεκεμβρίου του 2013.

- pH

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του pH με το χρόνο για διάστημα 74 ημερών και μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Για να διατηρείται η τιμή κοντά στο 7, γινόταν προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος.

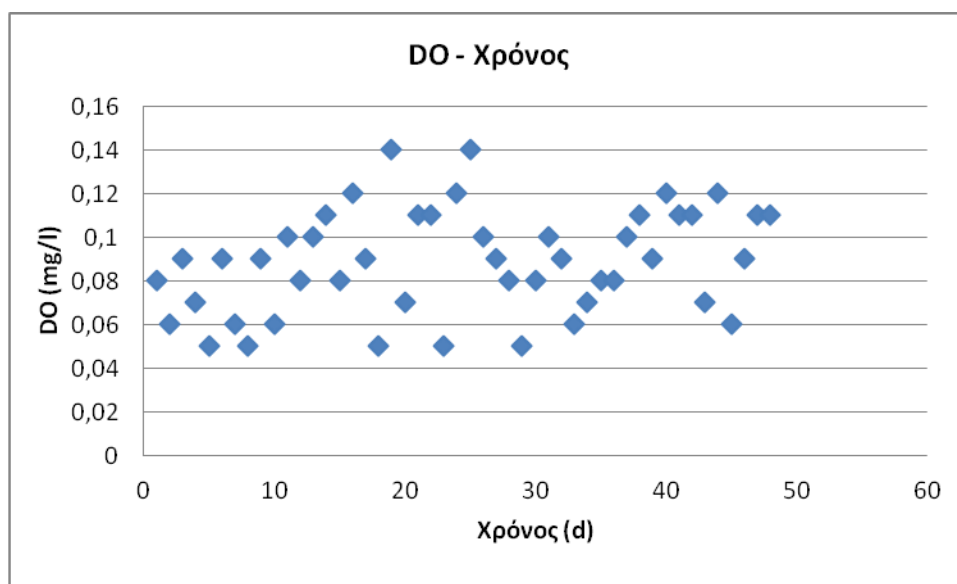


Γράφημα 4.2: pH συναρτήσει του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 0 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του pH κυμαίνεται από 6,8 έως 7,3 με μέσο όρο την τιμή 7,1.

- Διαλυμένο οξυγόνο DO

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του DO με το χρόνο για διάστημα 74 ημερών και μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Αναμένονται χαμηλές τιμές, καθώς το σύστημα λειτουργούσε υπό ανοξικές συνθήκες. Για να επιτευχθεί αυτό στο έπακρον, ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο για την παρεμπόδιση της ανάπτυξης των φωτοσυνθετικών αλγών μέσω ηλιακής ακτινοβολίας. Με αυτό τον τρόπο αποφεύχθηκε η διαδικασία της φωτοσύνθεσης οπότε και η παραγωγή οξυγόνου μέσω αυτής. Πρόκειται για ένα πολύ σημαντικό βήμα, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι μεγαλύτερο ποσοστό βιολογικής απομάκρυνσης χρωμίου επιτυγχάνεται σε αναερόβιες και ανοξικές συνθήκες.

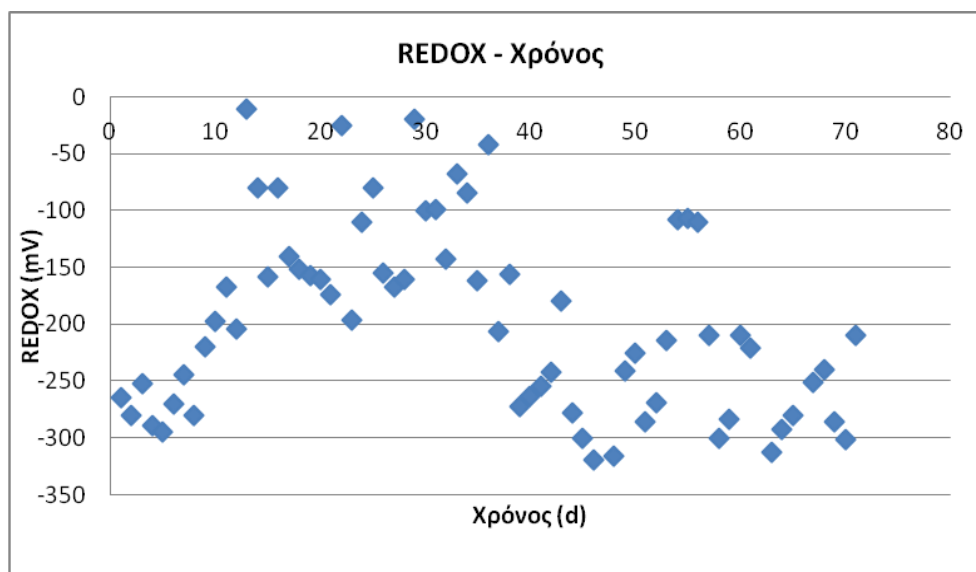


Γράφημα 4.3: DO συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 0 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του DO κυμαίνεται από 0,05 mg/l έως 0,14 mg/l με μέσο όρο την τιμή 0,09mg/l.

- Οξειδοαναγωγικό REDOX

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του REDOX με το χρόνο για διάστημα 74 ημερών και μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Αναμένονται τιμές από +50 mV μέχρι -50 mV που υποδηλώνουν την ύπαρξη νιτρικών ανιόντων, όποτε και την επικράτηση ανοξικών συνθηκών. Ωστόσο, όπως θα φανεί και από το παρακάτω γράφημα, οι τιμές είναι πολύ χαμηλότερες γεγονός που σημαίνει την πλήρη κατανάλωση των νιτρικών και την επικράτηση πλέον αναερόβιων συνθηκών, εφόσον πλέον οι τιμές του REDOX είναι μικρότερες από -50 mV και φτάνουν και μέχρι και -300 mV. Για το λόγο αυτό και το σύστημα ονομάζεται ανοξικό / αναερόβιο.



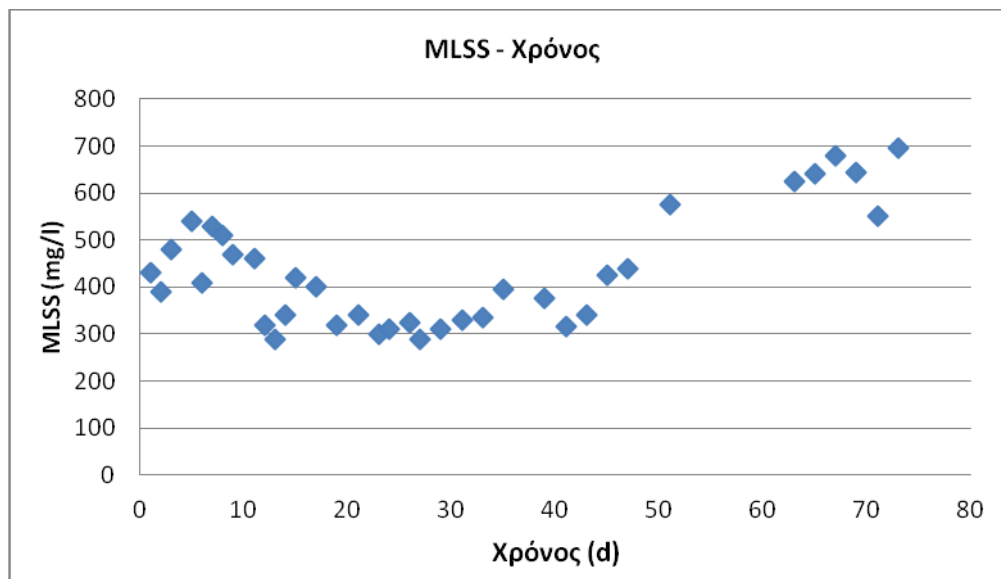
Γράφημα 4.4: REDOXσυναρτήσεσι του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 0 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του REDOX κυμαίνεται από -319 mV έως -11 mV με μέσο όρο την τιμή -200 mV.

- Αιωρούμενα Ολικά Στερεά

Ο όρος Αιωρούμενα Ολικά Στερεά αναφέρεται στα στερεά εκείνα μεγέθους μεγαλύτερο από 0,1 μm και υπολογίζονται ως η ποσότητα στερεού που παραμένει στο φίλτρο διήθησης μετά το πέρας της. Πρόκειται για σημαντική παράμετρο λειτουργίας του βιολογικού αντιδραστήρα καθώς όχι μόνο ποσοτικοποιούν την ποσότητα της βιομάζας στο σύστημα αλλά επιπλέον, η τυχόν μεταβολή της συγκέντρωσής τους, επηρεάζει και την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από

αυτό. Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των MLSS με το χρόνο για διάστημα 74 ημερών και μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου

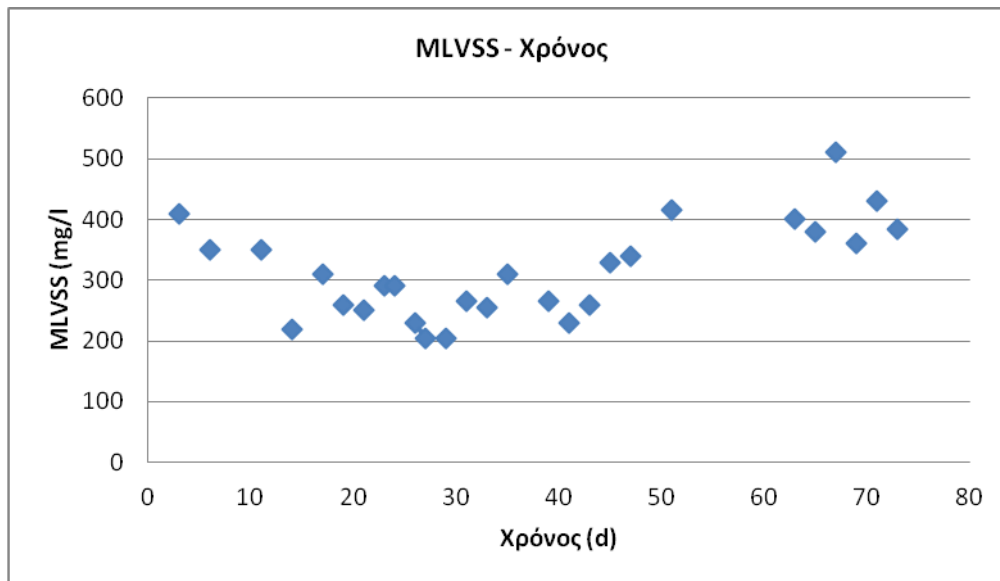


Γράφημα 4.5: MLSS συναρτήσει του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 0 \mu\text{g/l}$

Η τιμή των αιωρούμενων ολικών στερεών κυμαίνεται από 310 mg/l έως 695 mg/l με μέσο όρο την τιμή 439 mg/l. Παρατηρείται μια σχετική αύξηση της συγκέντρωσης από την 43^η ημέρα και έπειτα. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 127 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς το μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 29%.

- **Αιωρούμενα Πτητικά Στερεά**

Ο όρος αιωρούμενα πτητικά στερεά αναφέρεται στα στερεά εκείνα τα οποία προκύπτουν μετά την καύση των προηγούμενων αιωρούμενων ολικών στερεών και αντιπροσωπεύει την συνολική οργανική ύλη στο σύστημα. Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των MLVSS με το χρόνο για διάστημα 74 ημερών και μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου.



Γράφημα 4.6: MLVSS συναρτήσεσι του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 0 \text{ mg/l}$

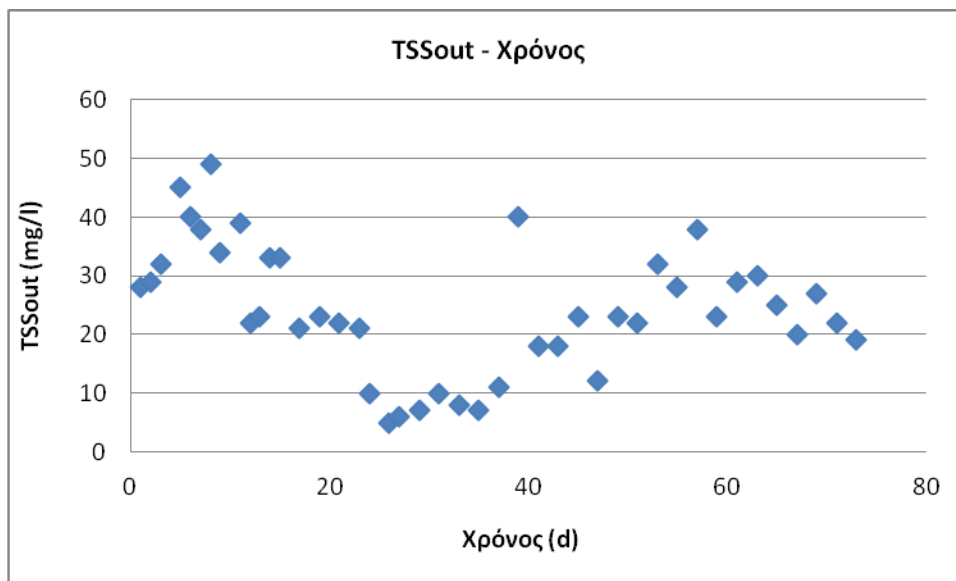
Η τιμή των αιωρούμενων πηκτικών στερεών κυμαίνεται από 205 mg/l έως 510 mg/l με μέσο όρο την τιμή 318 mg/l. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 79 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 25%.

Όπως αναμενόταν, η τιμή των MLSS είναι μεγαλύτερη από εκείνη των MLVSS ενώ φαίνεται και από τα διαγράμματα 4.5 και 4.6 ότι η πορεία των τιμών καθώς και οι τυχόν διακυμάνσεις συμπίπτουν.

Ο λόγος των δύο παραπάνω παραμέτρων, δηλαδή $MLVSS / MLSS$, εξαρτάται από την τιμή του χρόνου παραμονής των στερεών ($=\theta_c$) και αποτελεί κριτήριο τόσο για την ποσότητα των αδρανών όσο και για την ποιότητα και τον τρόπο χειρισμού της περίσσειας ιλύος. Η τιμή του λόγου $MLVSS / MLSS$ κυμαίνεται από 0,554 έως 0,854 με μέσο όρο την τιμή 0,723. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 0,084 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 12%.

- Ολικά Αιωρούμενα Στερεά Εκροής

Ο όρος ολικά αιωρούμενα στερεά στην εκροή του συστήματος αναφέρεται στα στερεά εκείνα που μετρώνται μετά το τέλος της καθίζησης και πριν την τροφοδοσία, την επανακυκλοφορία και την επανέναρξη της ανάδευσης. Αποτελεί τρόπο ποσοτικοποίησης της ποιότητας της καθίζησης των μικροοργανισμών. Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των TSS_{out} με το χρόνο για διάστημα 74 ημερών και μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου.



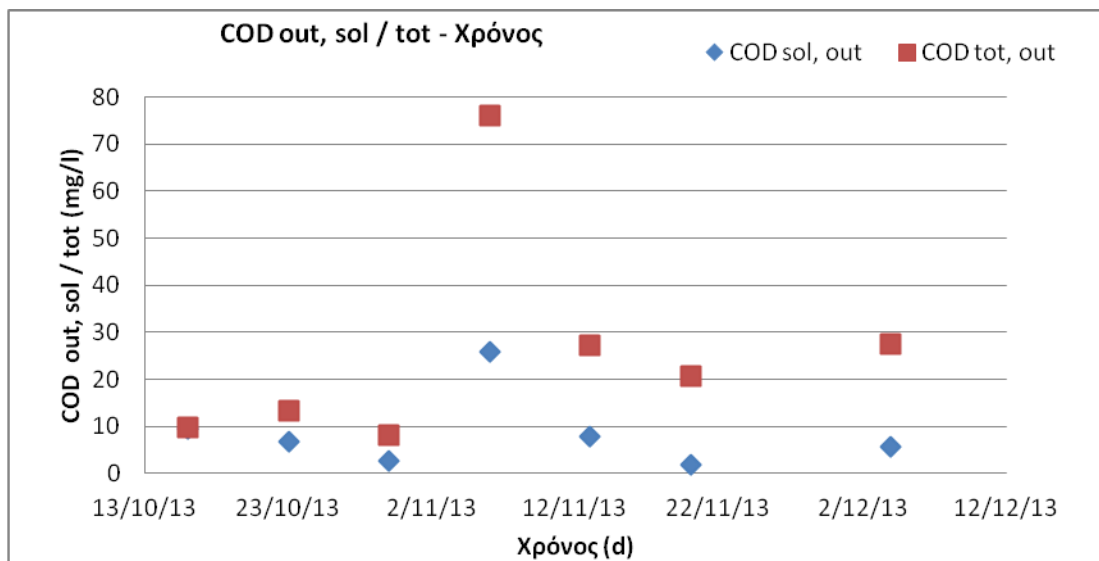
Γράφημα 4.7: TSS_{out} συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 0 \mu g/l$

Η τιμή των ολικών αιωρούμενων στερεών εκροής κυμαίνεται από 5 mg/l έως 49 mg/l με μέσο όρο την τιμή 24 mg/l. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 11 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς το μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 45%

Οι τιμές αυτές χαρακτηρίζουν ενεργό ιλύ με καλά χαρακτηριστικά καθίζησης.

- **Ολικό και Διαλυτό COD στην έξοδο**

Η τιμή για το ολικό COD στην έξοδο ($COD_{tot, out}$), προέρχεται από δείγμα του αδιάδητου υπερκείμενου ενώ για το διαλυτό COD ($COD_{sol, out}$), από διηθημένη ποσότητα του αντίστοιχου δείγματος. Αναμένεται η τιμή του να είναι μεγαλύτερη από αυτή του διαλυτού COD στην έξοδο. Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του $COD_{tot, out}$ με το χρόνο για διάστημα 74 ημερών και μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου.



Γράφημα 4.8: $COD_{out, sol / tot}$ συναρτήσεσι του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 0 \text{ mg/l}$

Η τιμή του ολικού COD εκροής κυμαίνεται από 10 mg/l έως 76 mg/l με μέσο όρο την τιμή 31 mg/l. Αντίστοιχα, για το διαλυτό COD εκροής από 2 mg/l έως 26 mg/l με μέσο όρο την τιμή 9 mg/l. Όπως παρατηρείται, τόσο το ολικό όσο και το διαλυτό χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές για τη συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης χρωμίου. Συγκεκριμένα, το διαλυτό δεν ξεπερνά τα 10 mg/l και το ολικό τα 30 mg/l εκτός από μία μόνο τιμή (26 mg/l και 76 mg/l, αντίστοιχα). Οι διακυμάνσεις στις τιμές ακολουθούν μια σχετική αναλογία και για τις δύο μορφές του COD, με αναμενόμενες μεγαλύτερες τιμές για το ολικό. Για αρχική συγκέντρωση COD στην είσοδο του συστήματος ίση με 200 mg/l, η απόδοση ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD θα είναι ίση με:

$$E_{tot} = \frac{C_{in} - C_{OUT, average}}{C_{in}} = \frac{200 \text{ mg/l} - 9 \text{ mg/l}}{200 \text{ mg/l}} * 100\% = 96\% \quad (\text{σχέση 4.1})$$

Τέλος, ο λόγος F/M (Food to Microorganisms ratio), για μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, εκφράζει τη φόρτιση οργανικού φορτίου ανά μονάδα μάζας μικροοργανισμών, γνωστό και ως λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς. Δηλαδή:

$$F : M = \frac{Q * (COD_{in} - COD_{out})}{V * MLSS} = \frac{2 \text{ l/d} * (200 \text{ mg/l} - 9 \text{ mg/l}) \text{ COD}}{5 \text{ l} * 439 \text{ mg/l MLSS}} = 0,17 \frac{\text{mg COD}}{\text{mg MLSS} * \text{d}}$$

(σχέση 4.2)

- Υπολογισμός συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα

Μέσω των πειραματικών μετρήσεων προσδιορίζεται το Y παρατηρούμενο ($Y_{\text{παρ}}$ ή Y_{obs}). Κατόπιν, από αυτό το Y, υπολογίζεται το Y πραγματικό ($Y_{\text{πραγμ}}$ ή Y_{act}) μέσω του συντελεστή θανάτου των μικροοργανισμών (b). Αυτές οι δύο μορφές του Y εκφράζουν το λόγο των μικροοργανισμών που παράγονται προς την τροφή που καταναλώνεται, δηλαδή στη προκειμένη περίπτωση, το COD. Ως W ορίζεται η ποσότητα που επανακυκλοφορείται καθημερινά σε l. Η μέση τιμή W για μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου είναι 0,424l. Ως Q εκφράζεται η παροχή εισόδου και είναι ίση με 2 l/d. Οπότε, μέσω ισοζυγίου μάζας προκύπτει:

$$Y_{obs} = \frac{W * MLVSS + (Q - W) * TSS_{out} * \frac{MLVSS}{MLSS}}{Q * (COD_{tot,in} - COD_{sol,out})} = \frac{[0,424 \text{ l/d} * 318 \text{ mg/l} + (2 - 0,424) \text{ l/d} * 24 \text{ mg/l} * 0,723] \text{ VSS}}{[2 \text{ l/d} * (200 - 9)] \text{ mg/l COD}} = 0,42 \text{ mgVSS / mg COD}$$

(σχέση 4.3)

Ο συντελεστής φθοράς της μικροβιακής μάζας, ο οποίος εξαρτάται από την τιμή της θερμοκρασίας και μάλιστα ανάλογα, ισούται με (όπου T, η μέση τιμή της θερμοκρασίας για Cr(VI) = 0 mg/l, 23,9 °C):

$$b = 0,03 \text{ d}^{-1} * 1,035^{(T-35)} = 0,02 \text{ d}^{-1}$$

(σχέση 4.4)

Το Y_{act} υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Y_{obs} = \frac{Y_{act}}{1 + b * \theta_c} \Leftrightarrow Y_{act} = Y_{obs} * (1 + b * \theta_c) \Leftrightarrow Y_{act} = 0,51 \text{ mg VSS} / \text{mg COD}$$

(σχέση 4.5)

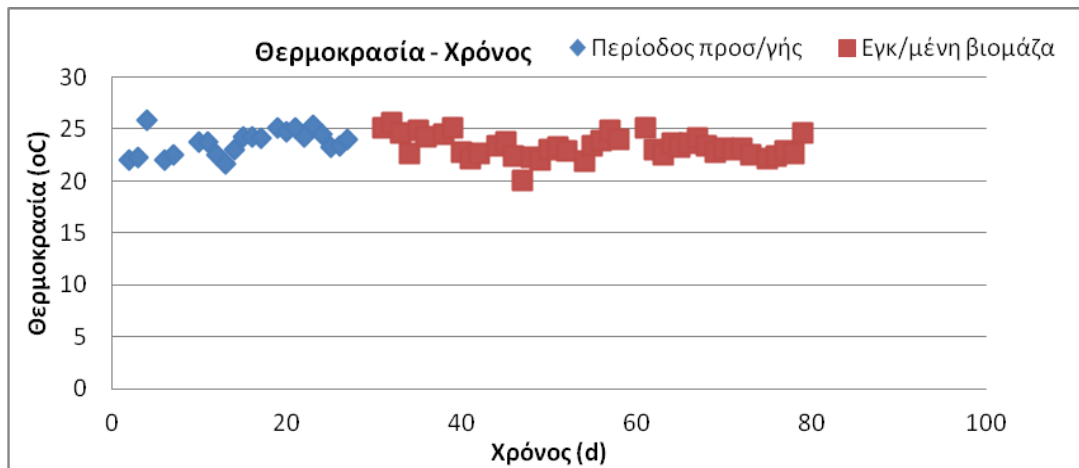
Η τιμή του πραγματικού Y είναι αυξημένη σε σχέση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για αναερόβια συστήματα. Πιθανή αιτία, είναι η ύπαρξη νιτρικού αζώτου τόσο στο νερό του Ε.Μ.Π., συγκέντρωσης 5 - 7 mg/l, αλλά και στη καθημερινά προστιθέμενη ποσότητα νιτρικού αζώτου που ανερχόταν σε περίπου 10 mg/l.

4.2.2: Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με συγκέντρωση εξασθενούς Cr 200 µg/l

Το χρονικό διάστημα λειτουργίας του συστήματος με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200 µg/l είναι από 17/12/2013 έως 11/3/2014. Λόγω μικρής μεταβολής της συγκέντρωσης η αύξηση από 0 µg/l σε 200 µg/l έγινε ακαριαία. Η περίοδος «προσαρμογής» της βιομάζας στη νέα τιμή συγκέντρωσης διαρκεί $3 * \theta_c$, δηλαδή, περίπου 30 ημέρες από την προηγούμενη ημερομηνία έναρξης. Οι μετρήσεις αυτές επισημαίνονται με διαφορετικό χρώμα. Στα γραφήματα, φαίνεται και η περίοδος προσαρμογής στη νέα τιμή συγκέντρωσης, δηλαδή το χρονικό διάστημα $3 * \theta_c$, ενώ για τον υπολογισμό της μέσης καθώς και της ελάχιστης και μέγιστης τιμής ελήφθησαν υπ' όψιν οι τιμές μόνο της περιόδου λειτουργίας όπου η βιομάζα είναι εγκλιματισμένη.

- Θερμοκρασία

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της θερμοκρασίας με το χρόνο για διάστημα 79 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200 µg/l.

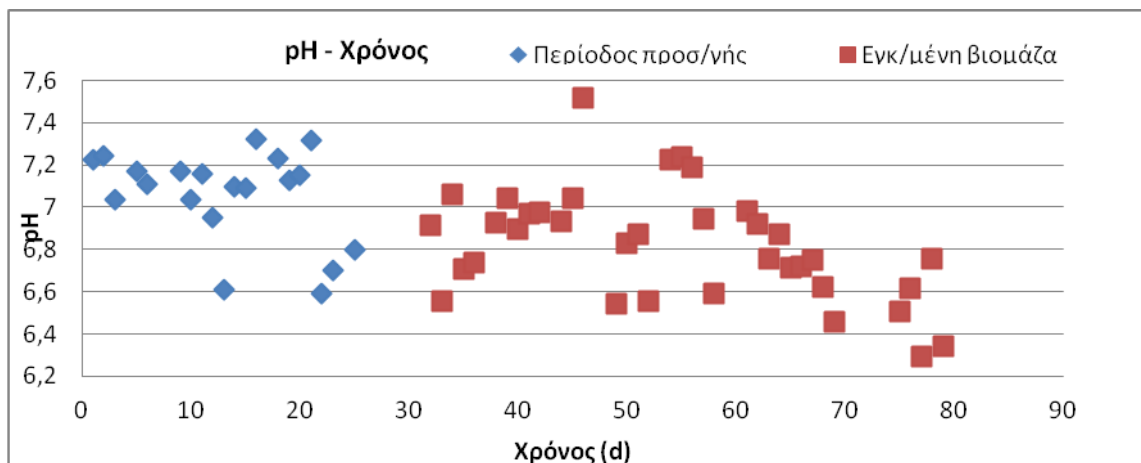


Γράφημα 4.9: Θερμοκρασία συναρτήσεως του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 200 \mu\text{g/l}$

Δεν παρατηρείται μεγάλη διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας γιατί τα συγκεκριμένα πειράματα διεξήχθησαν από το Δεκέμβριο του 2013 μέχρι τον Μάρτιο του 2014, όπου και η θερμοκρασία κυμαινόταν στα ίδια, περίπου, επίπεδα. Το εύρος τιμών κυμαίνεται από $20,1^{\circ}\text{C}$ έως $25,6^{\circ}\text{C}$, με μέσο όρο την τιμή $23,3^{\circ}\text{C}$.

- pH

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του pH με το χρόνο για διάστημα 79 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με $200 \mu\text{g/l}$. Για να διατηρείται η τιμή κοντά στο 7, γινόταν προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος.

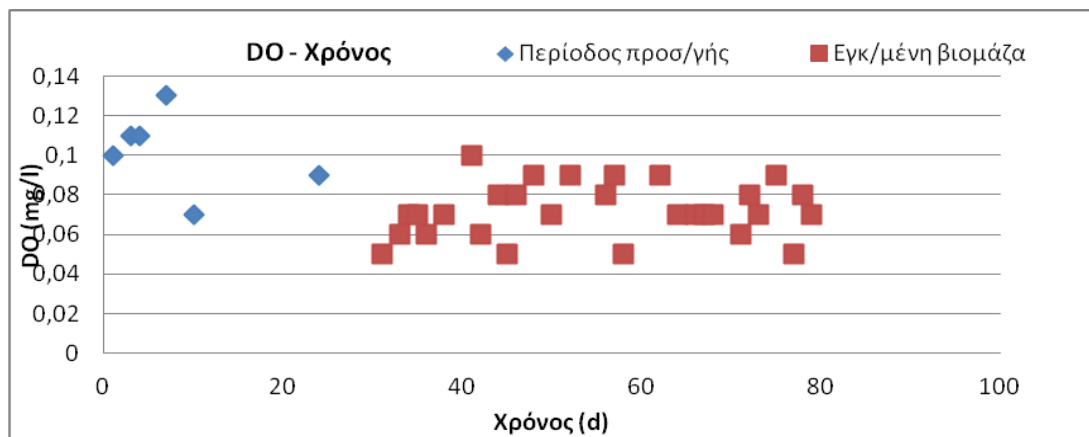


Γράφημα 4.10: pH συναρτήσεως του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 200 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του pH κυμαίνεται από 6,3 έως 7,5 με μέσο όρο την τιμή 6,8.

- Διαλυμένο οξυγόνο DO

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του DO με το χρόνο για διάστημα 79 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200 µg/l. Αναμένονται χαμηλές τιμές, καθώς το σύστημα λειτουργούσε υπό ανοξικές συνθήκες. Για να επιτευχθεί αυτό στο έπακρον, ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο για την παρεμπόδιση της ανάπτυξης των φωτοσυνθετικών αλγών μέσω ηλιακής ακτινοβολίας. Έτσι, με αυτό τον τρόπο αποφεύχθηκε η διαδικασία της φωτοσύνθεσης οπότε και η παραγωγή οξυγόνου μέσω αυτής. Πρόκειται για ένα πολύ σημαντικό βήμα, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι μεγαλύτερο ποσοστό βιολογικής απομάκρυνσης χρωμίου επιτυγχάνεται σε αναερόβιες και ανοξικές συνθήκες.



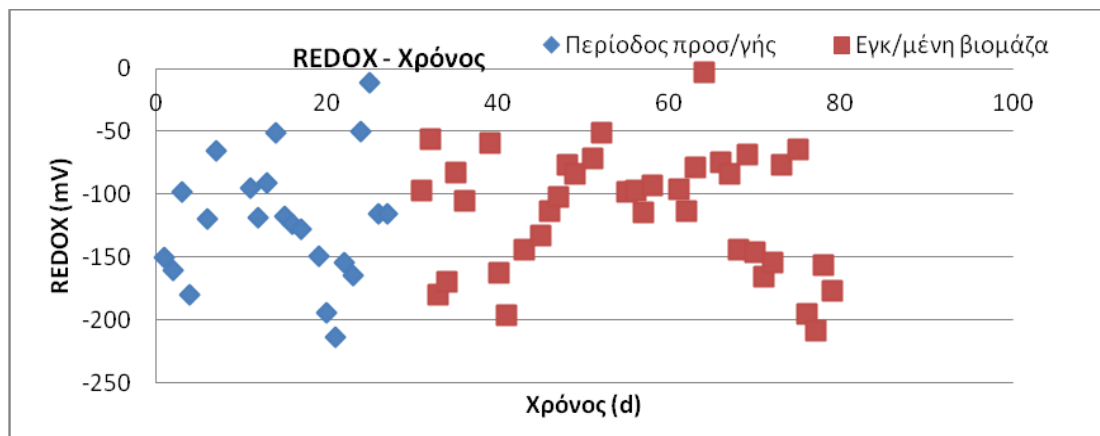
Γράφημα 4.11: DO συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 200 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του DO κυμαίνεται από 0,05 mg/l έως 0,1 mg/l με μέσο όρο την τιμή 0,07 mg/l.

- Οξειδοαναγωγικό REDOX

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του REDOX με το χρόνο για διάστημα 79 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200 µg/l. Αναμένονται τιμές από +50 mV μέχρι -50 mV που υποδηλώνουν την ύπαρξη νιτρικών ανιόντων, όποτε και την επικράτηση ανοξικών συνθηκών. Ωστόσο, όπως θα φανεί και από το παρακάτω γράφημα, οι τιμές είναι πολύ χαμηλότερες γεγονός που σημαίνει την πλήρη κατανάλωση των νιτρικών και την επικράτηση πλέον αναερόβιων συνθηκών, εφόσον πλέον οι τιμές του REDOX είναι μικρότερες από -50 mV και

φτάνουν και μέχρι και -200 mV. Για το λόγο αυτό και το σύστημα ονομάζεται ανοξικό / αναερόβιο.



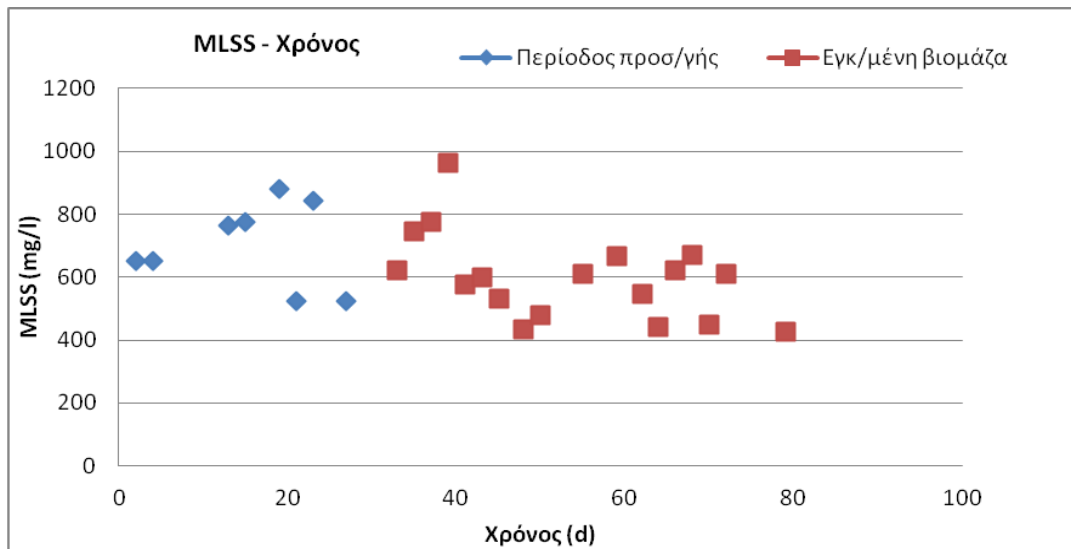
Γράφημα 4.12: REDOX συναρτήσει του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 200$ $\mu\text{g/l}$

Η τιμή του REDOX κυμαίνεται από -208 mV έως -3 mV με μέσο όρο την τιμή -113 mV.

Στα γραφήματα, φαίνεται και η περίοδος προσαρμογής στη νέα τιμή συγκέντρωσης, δηλαδή το χρονικό διάστημα $3 \cdot \theta_c$, ενώ για τον υπολογισμό της μέσης καθώς και της ελάχιστης και μέγιστης τιμής ελήφθησαν υπ' όψιν μόνο οι τιμές της περιόδου λειτουργίας όπου η βιομάζα είναι εγκλιματισμένη. Αναλυτικότερα:

- **Αιωρούμενα Ολικά Στερεά**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των MLSS με το χρόνο για διάστημα 79 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200 $\mu\text{g/l}$.

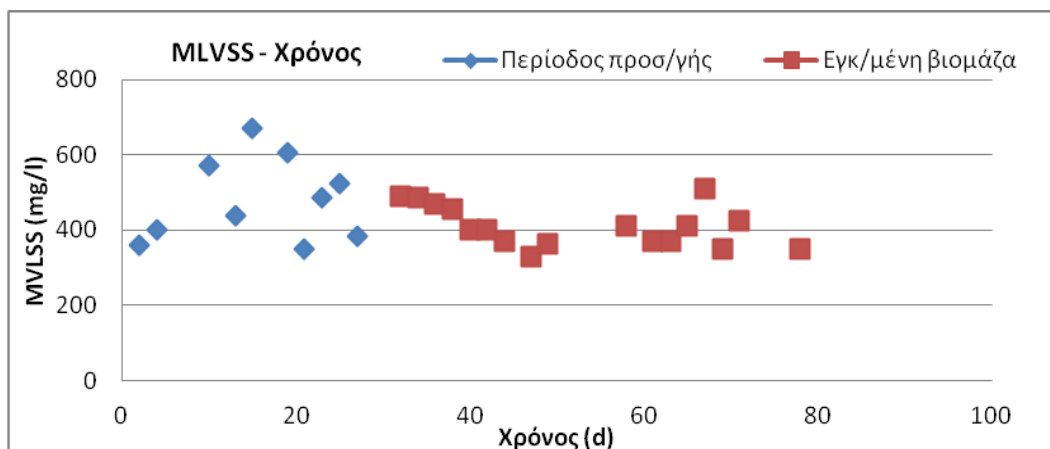


Γράφημα 4.13: MLSS συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 200 \mu\text{g/l}$

Η τιμή των αιωρούμενων ολικών στερεών κυμαίνεται από 425 mg/l έως 965 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 593 mg/l. Πέρα από τις 4 πρώτες μετρήσεις που φαίνονται υψηλές, οι υπόλοιπες δεν παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 136 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς το μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 23%.

- **Αιωρούμενα Πτητικά Στερεά**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των MLVSS με το χρόνο για διάστημα 79 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200 μg/l.



Γράφημα 4.14: MLVSS συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 200 \mu\text{g/l}$

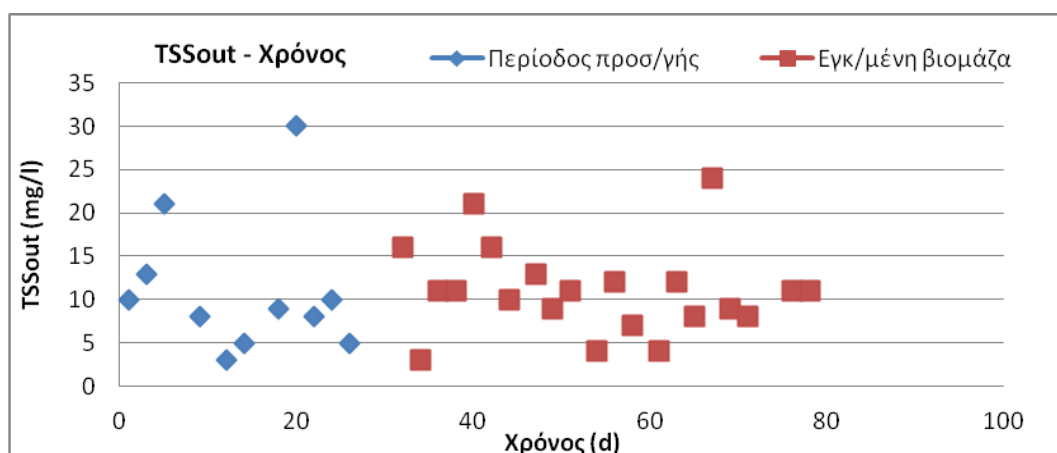
Η τιμή των αιωρούμενων πτητικών στερεών κυμαίνεται από 330 mg/l έως 510 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 405 mg/l. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 56 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 14%.

Όπως αναμενόταν, η τιμή των MLSS είναι μεγαλύτερη από εκείνη των MLVSS ενώ φαίνεται και από τα διαγράμματα 4.13 και 4.14 ότι η πορεία των τιμών καθώς και οι τυχόν διακυμάνσεις συμπίπτουν.

Ο λόγος των δύο παραπάνω παραμέτρων, δηλαδή MLVSS / MLSS, εξαρτάται από την τιμή του χρόνου παραμονής των στερεών ($=\theta_c$) και αποτελεί κριτήριο τόσο για την ποσότητα των αδρανών όσο και με τη ποιότητα και τον τρόπο χειρισμού της περίσσειας ιλύος. Η τιμή του λόγου MLVSS / MLSS κυμαίνεται από 0,472 έως 0,841 με μέσο όρο τη τιμή 0,701. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 0,089 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς το μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 13%.

- Ολικά Αιωρούμενα Στερεά Εκροής

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των TSS_{out} με το χρόνο για διάστημα 79 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200 $\mu\text{g/l}$.



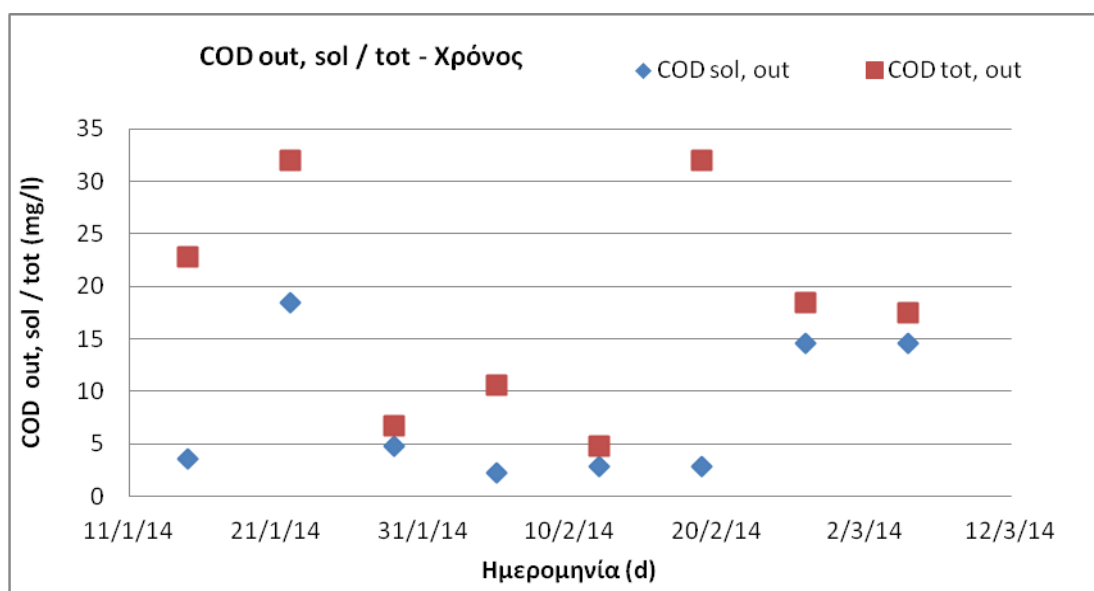
Γράφημα 4.15: TSS_{out} συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 200 \mu\text{g/l}$

Η τιμή των ολικών αιωρούμενων στερεών εκροής κυμαίνεται από 3 mg/l έως 24 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 11 mg/l. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 5 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς το μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 46%.

Οι τιμές αυτές χαρακτηρίζουν μία λάσπη με καλά χαρακτηριστικά καθίζησης.

- Ολικό και Διαλυτό COD στην έξοδο

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του $COD_{tot, out}$ με χρονικό διάστημα 15/1/2014 έως 5/3/2014 και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200 $\mu\text{g/l}$.



Γράφημα 4.16: $COD_{out, sol / tot}$ συναρτήσεσι του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 200 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του ολικού COD εκροής κυμαίνεται από 5 mg/l έως 32 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 18 mg/l. Αντίστοιχα, για το διαλυτό COD εκροής από 2 mg/l έως 18 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 8 mg/l. Όπως παρατηρείται, τόσο το ολικό όσο και το διαλυτό χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές για τη συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης χρωμίου. Συγκεκριμένα, το διαλυτό δεν ξεπερνά τα 20 mg/l και το ολικό τα 30 mg/l εκτός από μία μόνο τιμή (32 mg/l). Οι διακυμάνσεις στις τιμές ακολουθούν μια σχετική αναλογία και για τις δύο μορφές του COD, με αναμενόμενες μεγαλύτερες

τιμές για το ολικό. Για αρχική συγκέντρωση COD στην είσοδο του συστήματος ίση με 200 mg/l, η απόδοση ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD θα είναι ίση με:

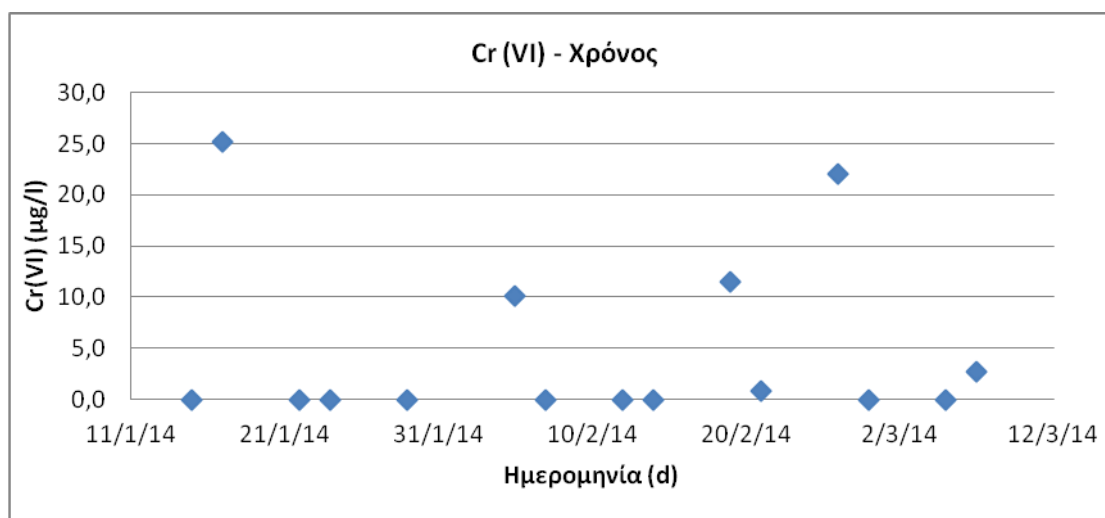
$$E_{tot} = \frac{C_{in} - C_{OUT, average}}{C_{in}} = \frac{200 \text{ mg/l} - 8 \text{ mg/l}}{200 \text{ mg/l}} * 100\% = 96\% \quad (\text{σχέση 4.6})$$

Τέλος, ο λόγος F/M (Food to Microorganisms ratio), για συγκέντρωση COD ίση με 200 mg/l, εκφράζει τη φόρτιση οργανικού φορτίου ανά μονάδα μάζας μικροοργανισμών, γνωστό και ως λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς. Δηλαδή:

$$F : M = \frac{Q * (COD_{in} - COD_{OUT})}{V * MLSS} = \frac{2 \text{ l/d} * (200 \text{ mg/l} - 8 \text{ mg/l}) \text{ COD}}{5 \text{ l} * 593 \text{ mg/l MLSS}} = 0,13 \frac{\text{mg COD}}{\text{mg MLSS} * \text{d}} \quad (\text{σχέση 4.7})$$

- Εξασθενές χρώμιο στην έξοδο

Η τιμή για το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο ($Cr(VI)_{out}$), προέρχεται από δείγμα του διηθημένου υπερκείμενου. Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του $Cr(VI)_{out}$ με χρονικό διάστημα από 15/1/2014 έως 7/3/2014 και αρχική τιμή συγκέντρωσης ίση με 200 μg/l. Η συγκέντρωση που περισσεύει από το σύστημα αποτελεί την τιμή εκείνη που δεν αναγάγει σε τρισθενές χρώμιο ($Cr(III)$) μέσω της βιολογικής επεξεργασίας.



Γράφημα 4.17: $Cr(VI)_{out}$ συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 200 \text{ μg/l}$

Η τιμή του Cr(VI) εκροής κυμαίνεται από 0μg/l έως 25,2 μg/l με μέσο όρο τη τιμή 4,8μg/l. Δεν παρατηρείται κάποια σταδιακή αύξηση ή μείωση της συγκέντρωσης οπότε δεν οφείλεται σε κάποιο μεμονωμένο γεγονός οι παραπάνω τιμές ενώ γενικά φαίνεται ικανοποιητική η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Από τις δεκαπέντε μετρήσεις, οι εννέα είναι μηδενικές, ενώ μόνο δύο ξεπερνούν τη τιμή των 20 μg/l (22 μg/l και 25 μg/l). Συγκεκριμένα, για αρχική συγκέντρωση Cr(VI) στην είσοδο του συστήματος ίση με 200 μg/l, η απόδοση ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου θα είναι ίση με:

$$E_{tot} = \frac{C_{in} - C_{OUT, average}}{C_{in}} = \frac{200 \mu\text{g} / \text{l} - 4,8 \mu\text{g} / \text{l}}{200 \mu\text{g} / \text{l}} * 100\% = 98 \% \quad (\text{σχέση 4.8})$$

Ακολουθεί ο υπολογισμός του λόγου της μάζας του εξασθενούς χρωμίου προς τη μάζα COD που καταναλώνονται ως εξής:

$$\left[\frac{Cr(VI)}{COD} \right]_{καταναλμενα} = \frac{195,2 \mu\text{g} / \text{l}}{192 \text{mg} / \text{l}} = 1,1 \quad (\text{σχέση 4.9})$$

- Υπολογισμός συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα

Η μέση τιμή W για μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου είναι 0,537l. Ως Q εκφράζεται η παροχή εισόδου και είναι ίση με 2 l /d. Οπότε, μέσω ισοζυγίου μάζας προκύπτει:

$$Y_{obs} = \frac{W * MLVSS + (Q - W) * TSS_{out} * \frac{MLVSS}{MLSS}}{Q * (COD_{tot,in} - COD_{sol,out})} = \frac{[0,517 \text{ l} / \text{d} * 432 \text{ mg} / \text{l} + (2 - 0,517) \text{ l} / \text{d} * 11 \text{ mg} / \text{l} * 0,688] VSS}{[2 \text{ l} / \text{d} * (200 - 8)] \text{ mg} / \text{l} COD} = 0,6 \text{ mgVSS} / \text{mg} COD$$

(σχέση 4.10)

Ο συντελεστής φθοράς της μικροβιακής μάζας, ο οποίος εξαρτάται από την τιμή της θερμοκρασίας και μάλιστα ανάλογα, ισούται με (όπου T , η μέση τιμή της θερμοκρασίας για $Cr(VI) = 0 \text{ mg/l}$, $23,3^{\circ}\text{C}$):

$$b = 0,03 \text{ d}^{-1} * 1,035^{(T-35)} = 0,02 \text{ d}^{-1}$$

(σχέση 4.11)

Το Y_{act} υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Y_{obs} = \frac{Y_{act}}{1 + b * \theta_c} \Leftrightarrow Y_{act} = Y_{obs} * (1 + b * \theta_c) \Leftrightarrow Y_{act} = 0,72 \text{ mg VSS} / \text{mg COD}$$

(σχέση 4.12)

Η τιμή του πραγματικού Y είναι αυξημένη σε σχέση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για αναερόβια συστήματα. Πιθανή αιτία, είναι η ύπαρξη νιτρικού αζώτου τόσο στο νερό του Ε.Μ.Π., συγκέντρωσης $5 - 7 \text{ mg/l}$, αλλά και στη καθημερινά προστιθέμενη ποσότητα νιτρικού αζώτου που ανερχόταν σε περίπου 10 mg/l . Σε σχέση με την τιμή του πραγματικού Y για μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, παρατηρείται αυξημένη η συγκεκριμένη τιμή κατά περίπου 30%. Εφόσον η τιμή του b είναι ίδια και για τις δύο περιπτώσεις, η διαφορά αυτή αποδίδεται σε πειραματική αβεβαιότητα και σε μικρότερο ποσοστό στην ποσότητα του χρωμίου που συσσωρεύονταν στα αιωρούμενα στερεά.

- Πειράματα ολικού χρωμίου

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα καθώς και οι αντίστοιχες αποδόσεις ως προς την έξοδο για τις 3 περιπτώσεις χρωμίου και για συγκέντρωση εξασθενούς στην είσοδο ίση με 200 mg/l . Η απόδοση υπολογίζεται κάθε φορά από τη σχέση:

$$E = \frac{Cr_{tot,in} - Cr_{out}}{Cr_{tot,in}} \text{ (σχέση 4.13)}$$

Όπου: $C_{\text{tot, in}}$ = η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που εισέρχεται στο σύστημα (εδώ 200 $\mu\text{g/l}$) και C_{out} = η συγκέντρωση στην εκροή του συστήματος (αδιήθητη και διηθημένη όπως φαίνεται αντίστοιχα και στις στήλες του πίνακα που ακολουθεί)

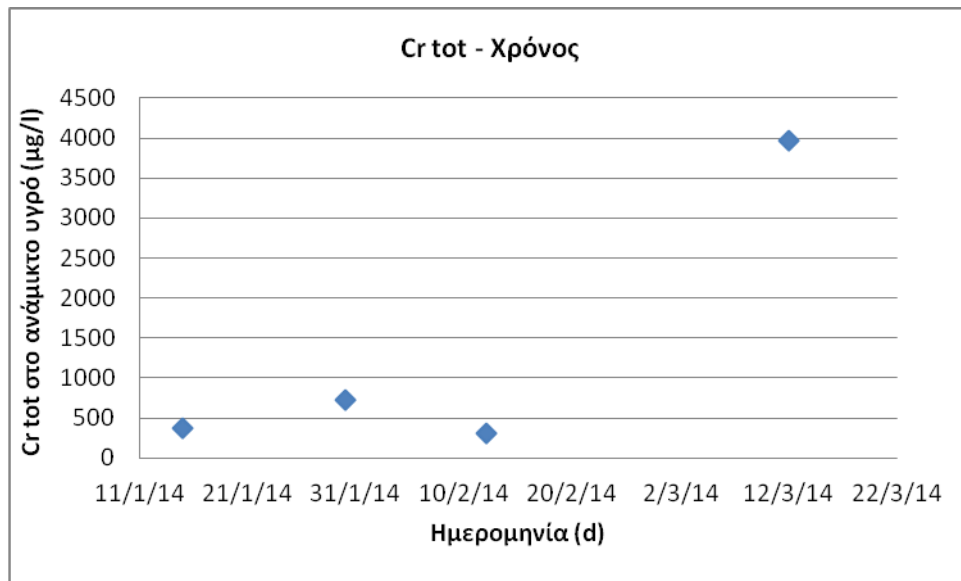
Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα C_{tot} για $C_{\text{Cr(VI) in}} = 200 \mu\text{g/l}$

Ημερομηνία	$C_{\text{tot, av. Υγρό}}$ ($\mu\text{g/l}$)	$C_{\text{tot, out}}$ ($\mu\text{g/l}$)	$C_{\text{sol, out}}$ ($\mu\text{g/l}$)	Απόδοση $C_{\text{tot, out}}$ (%)	Απόδοση $C_{\text{sol, out}}$ (%)
8/1/14		78	53	0,61	0,74
15/1/14	370	23	18	0,89	0,91
22/1/14		17	6,9	0,92	0,97
30/1/14	720	9,7	4,3	0,95	0,98
5/2/14		20	12	0,91	0,96
12/2/14	308	7,4	4,9	0,96	0,98
19/2/14		21	14	0,95	0,98
26/2/14		34	25	0,95	0,96
12/3/14	3975	15	8,3	0,93	0,96

Από τον πίνακα 4.3 φαίνεται ότι η απόδοση του ολικού χρωμίου στην έξοδο κυμαίνεται από 61% έως 96% και μέσο όρο 87% (με εξαίρεση δύο τιμές, οι υπόλοιπες είναι πάνω από 90%). Στα δείγματα της διηθημένης εκροής είναι λίγο πιο υψηλά τα ποσοστά, 74% - 98% με μέσο όρο, 92%.

- **Ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό με το χρόνο για το χρονικό διάστημα 15/1/2014 έως 12/3/2014 και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200 $\mu\text{g/l}$ για την εγκλιματισμένη βιομάζα.



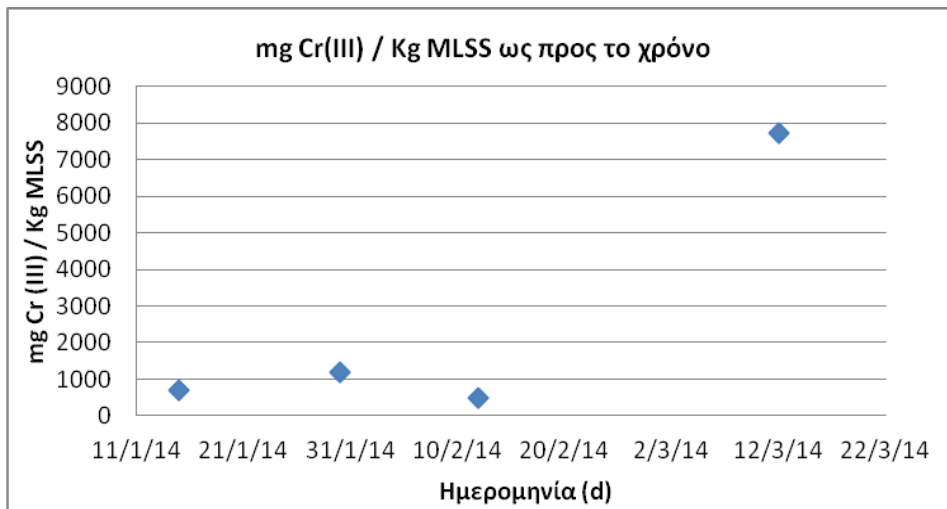
Γράφημα 4.18: Cr_{tot} συναρτήσεως του χρόνου για Cr(VI)_{in} = 200 μg/l

Όπως παρατηρείται από το παραπάνω γράφημα, και οι 4 τιμές είναι μεγαλύτερες από την τιμή της συγκέντρωσης εισόδου στο σύστημα με τη μορφή εξασθενούς. Ωστόσο, αυτό είναι αναμενόμενο λόγω συσσώρευσης τρισθενούς χρωμίου στο εσωτερικό των μικροοργανισμών, δηλαδή το ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό να βρίσκεται κυρίως σε σωματιδιακή μορφή. Η συσσώρευση αυτή εξαρτάται από το χρόνο παραμονής των στερεών (=θc) και μάλιστα ανάλογα. Επιπλέον, η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα εξαρτάται και από τη συγκέντρωση των στερεών στο ανάμικτο υγρό (MLSS).

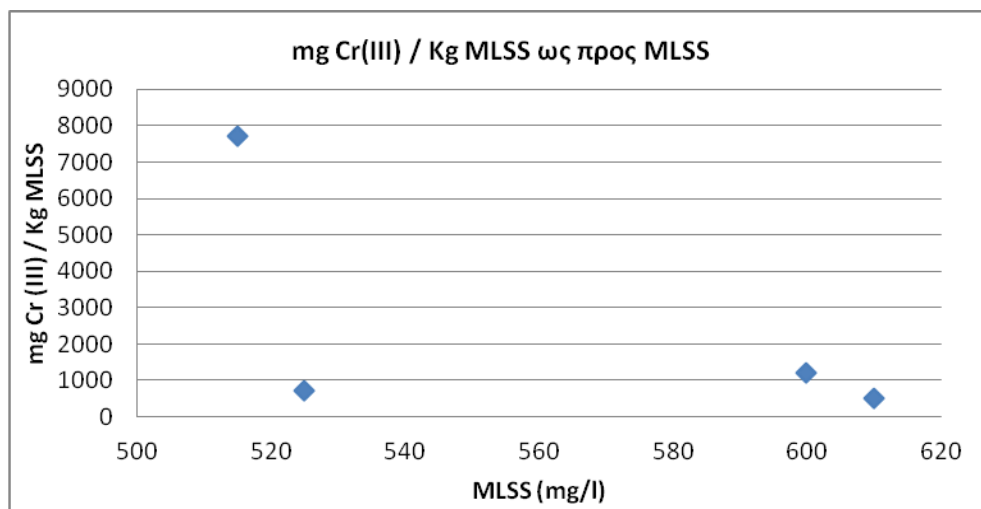
Επιπλέον, θα ελεγχθεί το ενδεχόμενο διάθεσης της ιλύος μέσω υπολογισμού του ολικού σωματιδιακού χρωμίου (αφού το διαλυτό χρώμιο στο εσωτερικό της βιομάζας είναι μηδενικό) που παράγεται για αγροτική χρήση με βάση τα όρια τα οποία προβλέπουν ανώτατο όριο τα 500 mgCr / KgMLSS. Το ολικό σωματιδιακό χρώμιο είναι το άθροισμα του σωματιδιακού τρισθενούς και του σωματιδιακού εξασθενούς, όπου το δεύτερο είναι ουσιαστικά αμελητέο. Οπότε, με τον όρο σωματιδιακό εννοείται το τρισθενές χρώμιο. Στα γραφήματα που ακολουθούν, απεικονίζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στην ιλύ με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS αλλά και ως προς το χρόνο.

Πίνακας 4.4: mgCr (III) / KgMLSS ανά ημερομηνία για Cr(VI)_{in} = 200 µg/l

Ημερομηνία	MLSS (mg/l)	mg Cr(III) / Kg MLSS
15/1/14	525	705
30/1/14	600	1200
12/2/14	610	505
12/3/14	515	7718



Γράφημα 4.19: mgCr(III) / KgMLSS συναρτήσεϊ του χρόνου για Cr(VI)_{in} = 200 µg/l



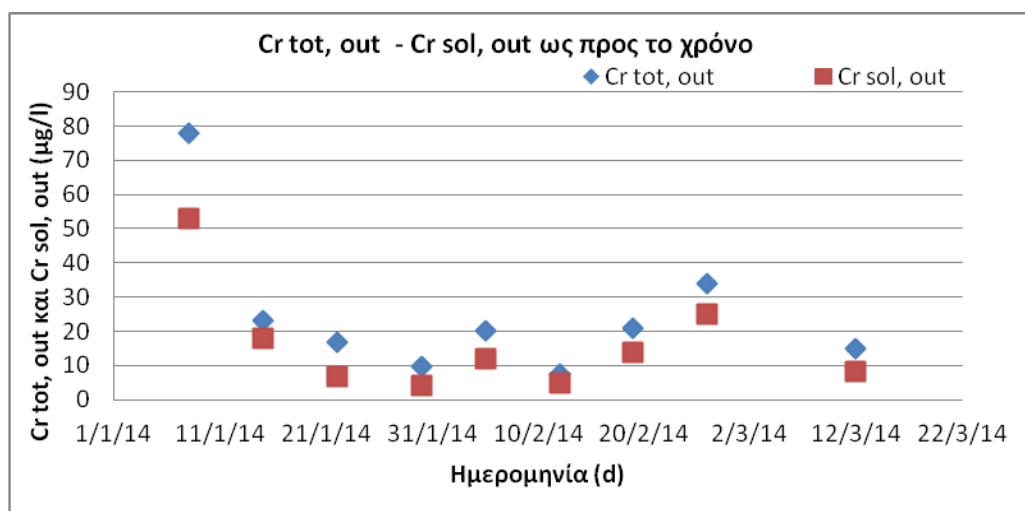
Γράφημα 4.20: mg Cr(III) / Kg MLSS συναρτήσεϊ των MLSS για Cr(VI)_{in} = 200 µg/l

Από τα παραπάνω γραφήματα, με εξαίρεση τη τιμή 505 mgCr(III) / KgMLSS που είναι ίση με το ανώτατο όριο υπέρβασης οι υπόλοιπες τρεις υπερβαίνουν κατά πολύ

την παραπάνω τιμή του ορίου, γεγονός που συνεπάγεται τη μη διάθεσή της προς γεωργική χρήση και την εναπόθεση της σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων.

- **Ολικό χρώμιο στο υπερκείμενο υγρό**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης του ολικού και διαλυτού (διηθημένου) χρωμίου στην εκροή του συστήματος με το χρόνο για το χρονικό διάστημα 8/1/2014 έως 12/3/2014 και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200 µg/l για την εγκλιματισμένη βιομάζα.



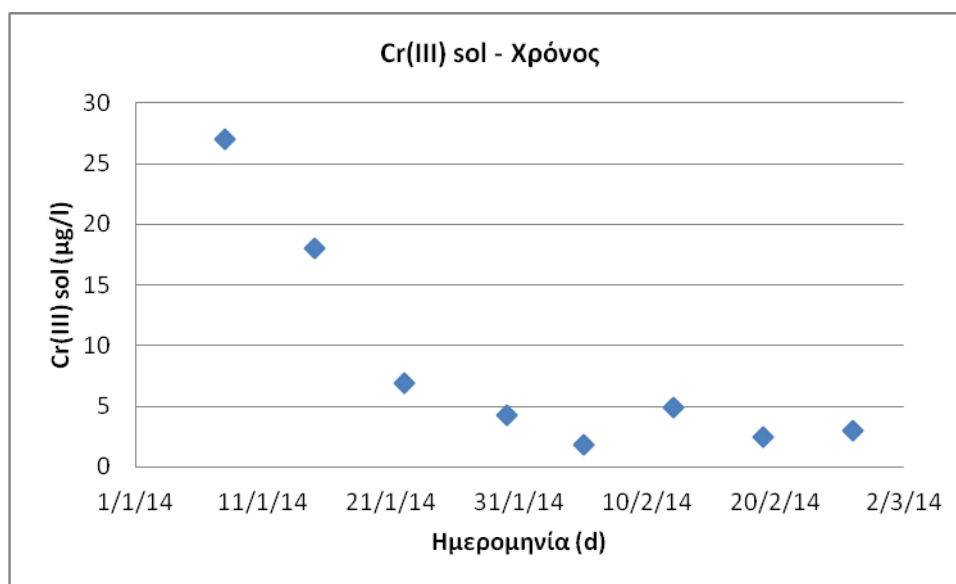
Γράφημα 4.21: $Cr_{tot, out}$ και $Cr_{sol, out}$ συναρτήσεσι του χρόνου για $Cr(VI)_{in} = 200 \mu g/l$

Όπως παρατηρείται από το παραπάνω γράφημα, και για τις 9 τιμές είναι μεγαλύτερο το ολικό χρώμιο από το διαλυτό, όπως και αναμενόταν. Στην αρχή φαίνεται μία μέγιστη τιμή ενώ ακολουθούν πτωτική πορεία και τα δύο, εφόσον και το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο ήταν ελάχιστο έως και μηδενικό (πλήρης αναγωγή του σε τρισθενές χρώμιο). Όσον αφορά στο ολικό χρώμιο, με εξαίρεση μία τιμή στα 78 µg/l, οι υπόλοιπες είναι κάτω των 30 µg/l με μέσο όρο τα 25 µg/l, τιμή που πληροί τα νομοθετικά όρια για χρήση του ως αρδευτικό νερό, 100 µg/l. Αντίστοιχα στο διαλυτό χρώμιο, με εξαίρεση μία τιμή στα 53 µg/l, οι υπόλοιπες είναι κάτω των 20 µg/l με μέσο όρο τα 13 µg/l, τιμή που πληροί τα νομοθετικά όρια για ύδρευση και άρδευση (50 µg/l και 100 µg/l, αντίστοιχα). Αξίζει, τέλος, να αναφερθεί ότι οι παραπάνω τιμές του διαλυτού χρωμίου στην έξοδο, για τις αντίστοιχες ημερομηνίες, είναι μεγαλύτερες από τα αποτελέσματα εξασθενούς χρωμίου του γραφήματος 4.17. Αυτό συμβαίνει γιατί με τον όρο ολικό διαλυτό χρώμιο εννοείται το εξασθενές και το διαλυτό τρισθενές. Η διαφορά, επομένως, των δύο παραπάνω διαλυτών μορφών, θα δώσει

τις τιμές του τρισθενούς χρωμίου. Στο παρακάτω πίνακα και γράφημα, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα.

Πίνακας 4.5: Συγκεντρώσεις Cr (VI)_{sol} και Cr (III)_{sol} για Cr(VI)_{in} = 200 µg/l

Ημερομηνία	Cr _{sol, out} (µg/l)	Cr (VI) (µg/l)	Cr(III) _{sol} (µg/l)
8/1/14	53	26	27
15/1/14	18	0,0	18
22/1/14	6,9	0,0	6,9
30/1/14	4,3	0,0	4,3
5/2/14	12	10,1	1,9
12/2/14	4,9	0,0	4,9
19/2/14	14	11,5	2,5
26/2/14	25	22,0	3



Γράφημα 4.22: Cr(III)_{sol, out} συναρτήσεως του χρόνου για Cr(VI)_{in} = 200 µg/l

Η τιμή του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην έξοδο κυμαίνεται από 2 µg/l έως 27 µg/l με μέσο όρο τη τιμή 9 µg/l. Η πτωτική πορεία που ακολουθούν οι τιμές του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου συμπίπτει με την αντίστοιχη που παρατηρήθηκε και στο γράφημα με το ολικό διαλυτό στην εκροή.

- **Ποσοστιαία κατανομή μορφών χρωμίου**

Ακολουθεί η κατανομή ανά % του χρωμίου ανά μορφή (τρισθενές και εξασθενές) και ανά φάση (σωματιδιακή και διαλυτή). Έτσι, από τους παραπάνω τέσσερις συνδυασμούς, δηλαδή τρισθενές σωματιδιακό, τρισθενές διαλυτό, εξασθενές σωματιδιακό και εξασθενές διαλυτό, το σωματιδιακό εξασθενές θεωρείται αμελητέο και δεν συμπεριλαμβάνεται στην ποσοτικοποίηση των μορφών του. Με βάση, λοιπόν, τα παραπάνω προκύπτουν οι εξής σχέσεις:

$$Cr_{tot} = Cr(VI) + Cr(III)_{\text{σωματιδιακό}} + Cr(III)_{\text{διαλυτό}} \quad (\text{σχέση 4.14})$$

$$Cr(III)_{tot} = Cr_{tot, \text{αν. υγρό}} - Cr(VI) \quad (\text{σχέση 4.15})$$

$$Cr_{\text{σωματιδιακό}} = Cr(III) = Cr_{tot, \text{αν. υγρό}} - Cr_{sol, out} \quad (\text{σχέση 4.16})$$

$$Cr(III)_{sol} = Cr(III)_{tot} - Cr(III)_{\text{σωματιδιακό}} \quad (\text{σχέση 4.17})$$

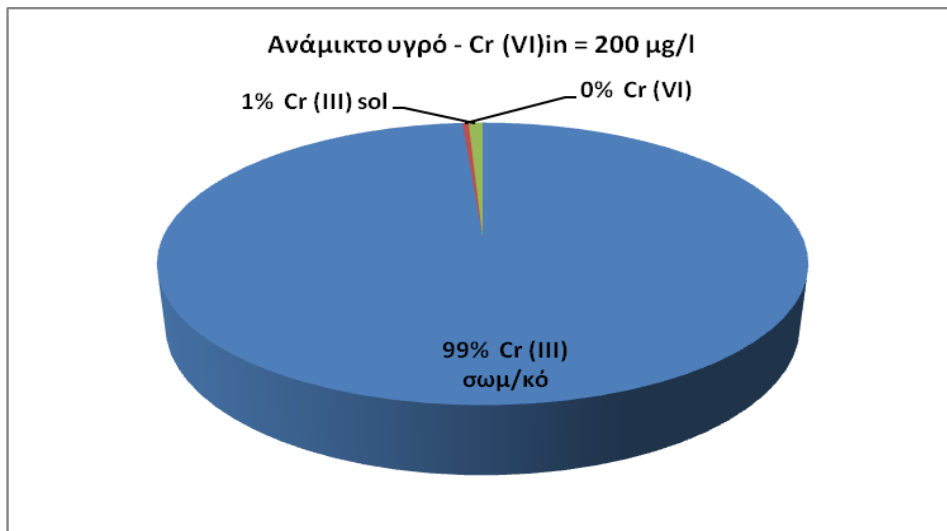
Από σχέσεις 4.15, 4.16, 4.17 προκύπτει ότι:

$$Cr(III)_{\text{σωματιδιακό}} = Cr(III)_{tot} - Cr(III)_{sol} = Cr_{tot, \text{αν. υγρό}} - Cr(VI) - Cr(III)_{sol} \quad (\text{σχέση 4.18})$$

Με βάση τα παραπάνω, η σύσταση του ολικού χρωμίου, για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο ίση με 200 μg/l, σε ανάμικτο υγρό και έξοδο παρουσιάζονται στο πίνακα και στα γραφήματα που ακολουθούν:

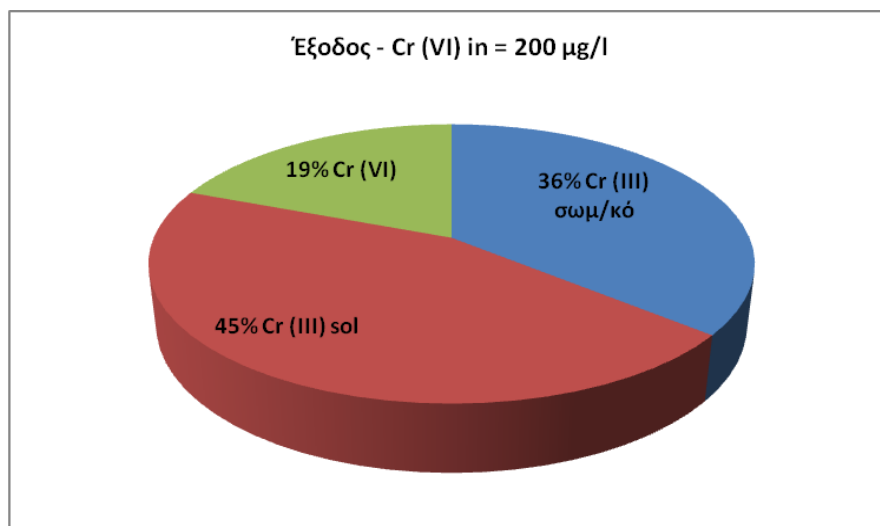
Πίνακας 4.6: Σύσταση ολικού χρωμίου σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό

ΑΝΑΜΙΚΤΟ ΥΓΡΟ		ΕΞΟΔΟΣ	
Cr(VI)_{in} (μg/l)	200	Cr(VI)_{in} (μg/l)	200
Cr(III) _{σωματιδιακό} (μg/l)	1327	Cr _{tot} (μg/l)	25
Cr(VI) (μg/l)	4,8	Cr _{sol} (μg/l)	16
Cr(III) _{sol} (μg/l)	11	Cr(III) _{σωματιδιακό} (μg/l)	9
Cr _{tot} (μg/l)	1343	Cr(III) _{sol} (μg/l)	11
		Cr(VI) (μg/l)	4,8



Γράφημα 4.23: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου σε ανάμικτο υγρό για $Cr(VI)_{in} = 200 \mu g/l$

Το 99% της σύστασης του ολικού χρωμίου το κατέχει το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο στο ανάμικτο υγρό με συγκέντρωση 1327 $\mu g/l$. Το ποσοστό αυτό, επαληθεύει και την αναγωγή του εξασθενούς που εισέρχεται στο σύστημα μέσω της βιολογικής δράσης των μικροοργανισμών και τη μετατροπή του σε τρισθενές όπου και αποθηκεύεται ως σωματιδιακό στη βιομάζα. Ακολουθεί το διαλυτό τρισθενές με ελάχιστο ποσοστό, 1%, και συγκέντρωση 11 $\mu g/l$. Τέλος, το εξασθενές, με ελάχιστη συγκέντρωση τα 4,8 $\mu g/l$ και μηδενικό στην ουσία ποσοστό, συμπίπτει και με την αντίστοιχη απόδοση απομάκρυνσης που υπολογίστηκε πριν από τη σχέση 4.8, 98%.



Γράφημα 4.24: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην έξοδο για $Cr(VI)_{in} = 200 \mu g/l$

Συγκρίνοντας τα ποσοστά σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό φαίνεται ότι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο μειώνεται από 99% σε 36% με τιμή συγκέντρωσης 9

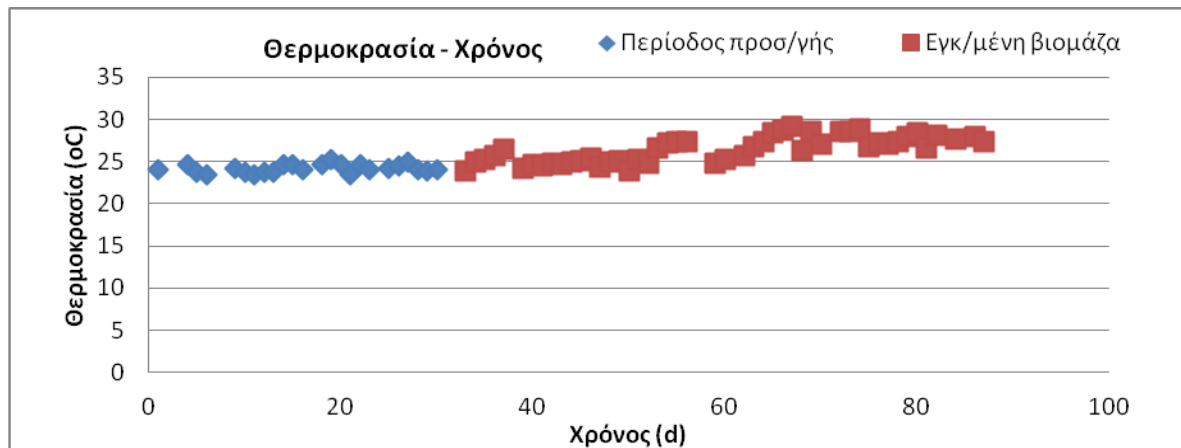
μg/l. Αυτό συνάδει και με το γεγονός ότι η έξοδος είναι απαλλαγμένη από μικροοργανισμούς, αφού η τιμή των στερεών στην εκροή του συστήματος είναι κατά μέσο όρο 11 μg/l. Αντίθετα, το διαλυτό τρισθενές χρώμιο αυξάνεται από 1% στα 45%. Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι η συγκέντρωση των διαλυτών μορφών σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό είναι ίσες. Έτσι, η αύξηση του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου που παρατηρείται στην εκροή δεν αφορά στη συγκέντρωσή του αλλά στο ποσοστό του, αφενός γιατί το τρισθενές σωματιδιακό μειώνεται και αφετέρου αλλάζει η τιμή του ολικού χρωμίου ($C_{r_{tot, \text{ανάμικτο υγρό}}} > C_{r_{tot, \text{out}}}$). Τέλος, το εξασθενές, ως τιμή συγκέντρωσης, παραμένει ίδιο με τη τιμή του στο ανάμικτο υγρό, απλά αυξάνεται το ποσοστό του, από 0% σε 19%, λόγω της διαφορετικής τιμής του ολικού χρωμίου στις δύο φάσεις.

4.2.3: Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με συγκέντρωση εξασθενούς Cr 1200 μg/l

Το χρονικό διάστημα λειτουργίας του συστήματος με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1200 μg/l είναι από 21/3/2014 έως 18/6/2014. Λόγω μεγάλης μεταβολής της συγκέντρωσης η αύξηση από 200 μg/l σε 1200 μg/l έγινε σταδιακά. Η περίοδος «προσαρμογής» της βιομάζας στη νέα τιμή συγκέντρωσης διαρκεί $3 \cdot \theta_c$, δηλαδή, περίπου 30 ημέρες από την προηγούμενη ημερομηνία έναρξης. Οι μετρήσεις αυτές επισημαίνονται με διαφορετικό χρώμα. Στα γραφήματα, φαίνεται και η περίοδος προσαρμογής στη νέα τιμή συγκέντρωσης, δηλαδή το χρονικό διάστημα $3 \cdot \theta_c$, ενώ για τον υπολογισμό της μέσης καθώς και της ελάχιστης και μέγιστης τιμής ελήφθησαν υπ' όψιν οι τιμές μόνο της περιόδου λειτουργίας όπου η βιομάζα είναι εγκλιματισμένη :

- Θερμοκρασία

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της θερμοκρασίας με το χρόνο για διάστημα 87 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1200 µg/l.

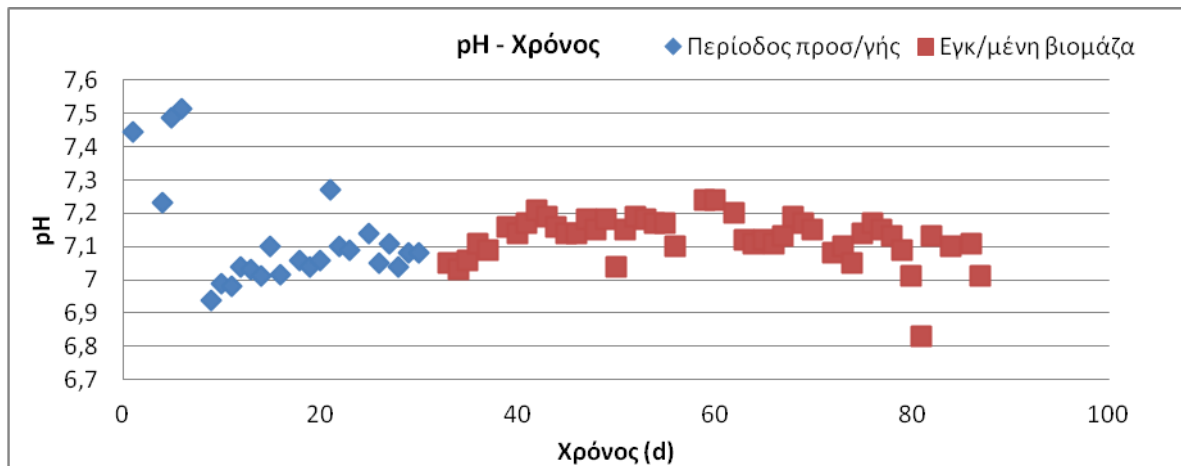


Γράφημα 4.25: Θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 1200 \mu\text{g/l}$

Παρατηρείται μια σχετική μικρή διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας γιατί τα συγκεκριμένα πειράματα διεξήχθησαν από τα μέσα Μαρτίου μέχρι τα μέσα Ιουνίου του 2014, όπου και η θερμοκρασία υπέστη μια αύξηση λόγω έναρξη καλοκαιριού. Το εύρος τιμών κυμαίνεται από 23,9°C έως 29,1 °C, με μέσο όρο τη τιμή 26,4°C.

- pH

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του pH με το χρόνο για διάστημα 87 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1200 µg/l. Για να διατηρείται η τιμή κοντά στο 7, γινόταν προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος.

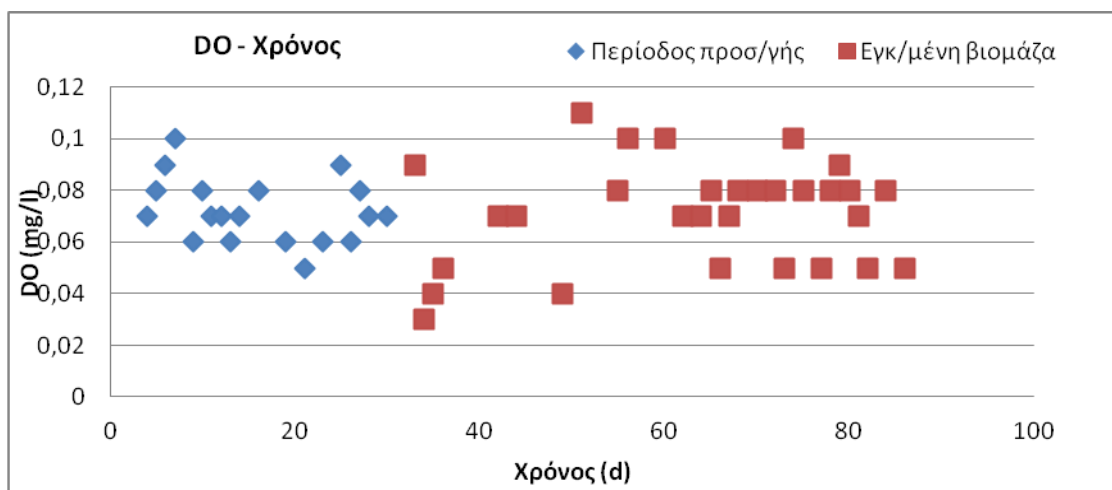


Γράφημα 4.26: pH συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 1200 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του pH κυμαίνεται από 6,8 έως 7,2 με μέσο όρο τη τιμή 7,1.

- **Διαλυμένο οξυγόνο DO**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του DO με το χρόνο για διάστημα 87 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1200 $\mu\text{g/l}$. Αναμένονται χαμηλές τιμές, καθώς το σύστημα λειτουργούσε υπό ανοξικές συνθήκες. Για να επιτευχθεί αυτό στο έπακρον, ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο για την παρεμπόδιση της ανάπτυξης των φωτοσυνθετικών αλγών μέσω ηλιακής ακτινοβολίας. Έτσι, με αυτό τον τρόπο αποφεύχθηκε η διαδικασία της φωτοσύνθεσης οπότε και η παραγωγή οξυγόνου μέσω αυτής. Πρόκειται για ένα πολύ σημαντικό βήμα, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι μεγαλύτερο ποσοστό βιολογικής απομάκρυνσης χρωμίου επιτυγχάνεται σε αναερόβιες και ανοξικές συνθήκες.

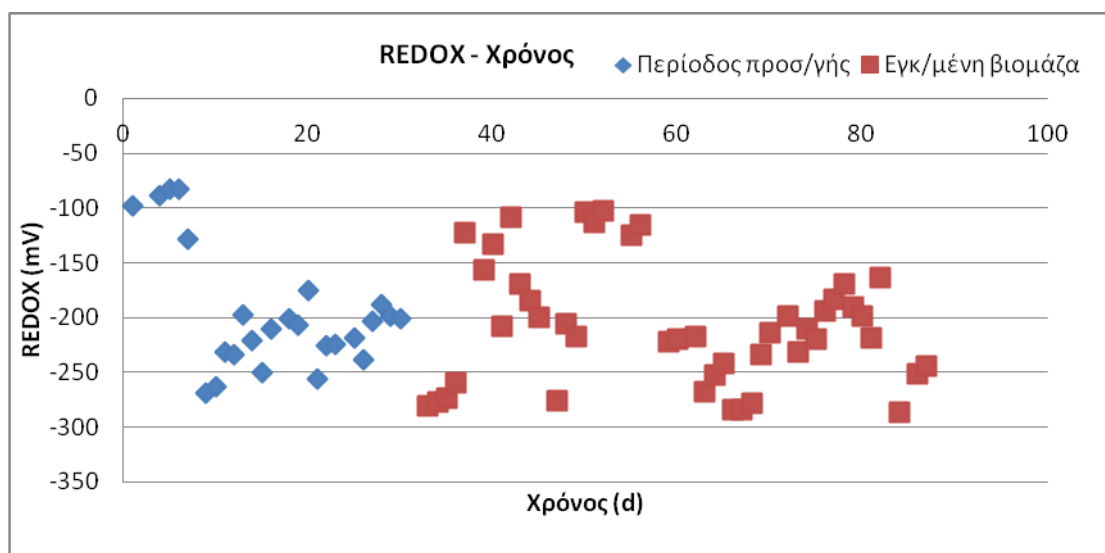


Γράφημα 4.27: DO συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 1200 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του DO κυμαίνεται από 0,03 mg/l έως 0,11 mg/l με μέσο όρο την τιμή 0,07 mg/l.

- Οξειδοαναγωγικό REDOX

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του REDOX με το χρόνο για διάστημα 87 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1200 µg/l. Αναμένονται τιμές από +50 mV μέχρι -50 mV που υποδηλώνουν την ύπαρξη νιτρικών ανιόντων, όποτε και την επικράτηση ανοξικών συνθηκών. Ωστόσο, όπως θα φανεί και από το παρακάτω γράφημα, οι τιμές είναι πολύ χαμηλότερες γεγονός που σημαίνει την πλήρη κατανάλωση των νιτρικών και την επικράτηση πλέον αναερόβιων συνθηκών, εφόσον πλέον οι τιμές του REDOX είναι μικρότερες από -50 mV και φτάνουν και μέχρι και -286 mV. Για το λόγο αυτό και το σύστημα ονομάζεται ανοξικό / αναερόβιο.

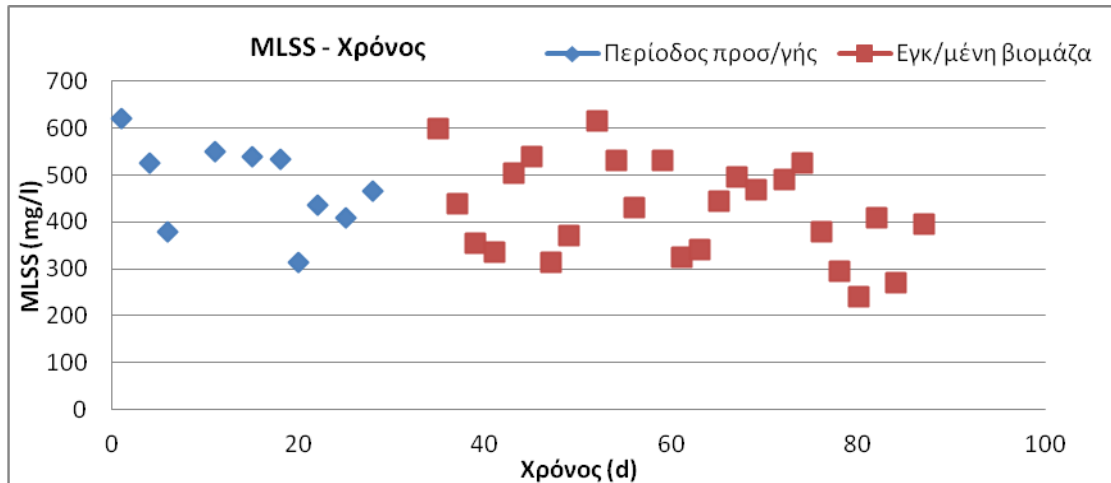


Γράφημα 4.28: REDOX συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 1200 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του REDOX κυμαίνεται από -286 mV έως -103 mV με μέσο όρο τη τιμή -207mV.

- Αιωρούμενα Ολικά Στερεά

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των MLSS με το χρόνο για διάστημα 87 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1200 µg/l για την εγκλιματισμένη βιομάζα.

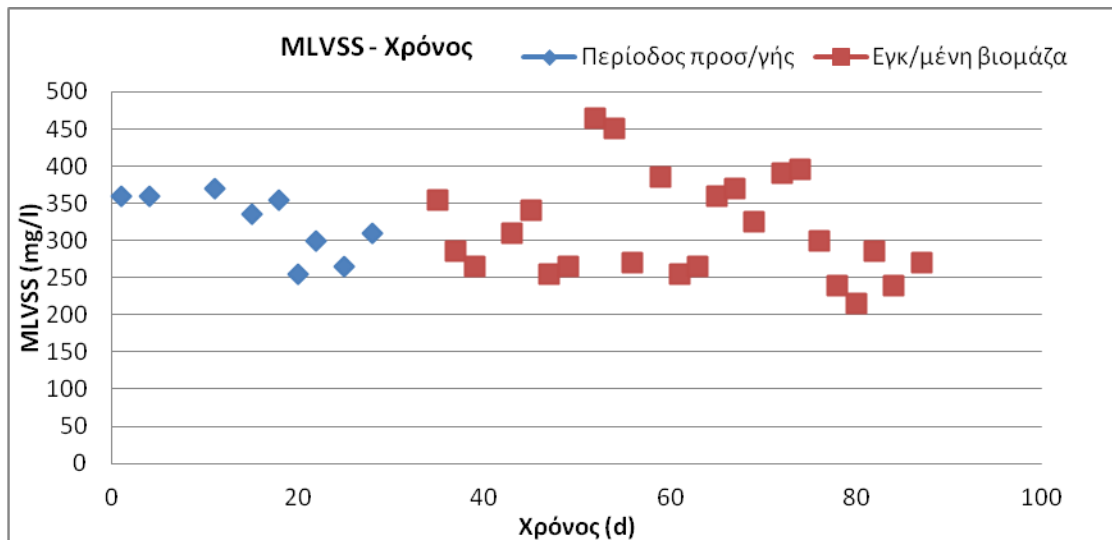


Γράφημα 4.29: MLSS συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 1200 \mu\text{g/l}$

Η τιμή των αιωρούμενων ολικών στερεών κυμαίνεται από 240 mg/l έως 615 mg/l με μέσο όρο την τιμή 426 mg/l. Πέρα από δύο τιμές που ξεπερνούν κατ' ελάχιστον τη τιμή των 600 mg/l και άλλες δύο που είναι μικρότερες των 300 mg/l, φαίνεται πως η πλειοψηφία των αποτελεσμάτων κυμαίνεται από 300 mg/l – 550 mg/l. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 103 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 24%.

- Αιωρούμενα Πτητικά Στερεά

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των MLVSS με το χρόνο για διάστημα 87 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1200 µg/l.



Γράφημα 4.30: MLVSS συναρτήσεσι του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 1200 \mu\text{g/l}$

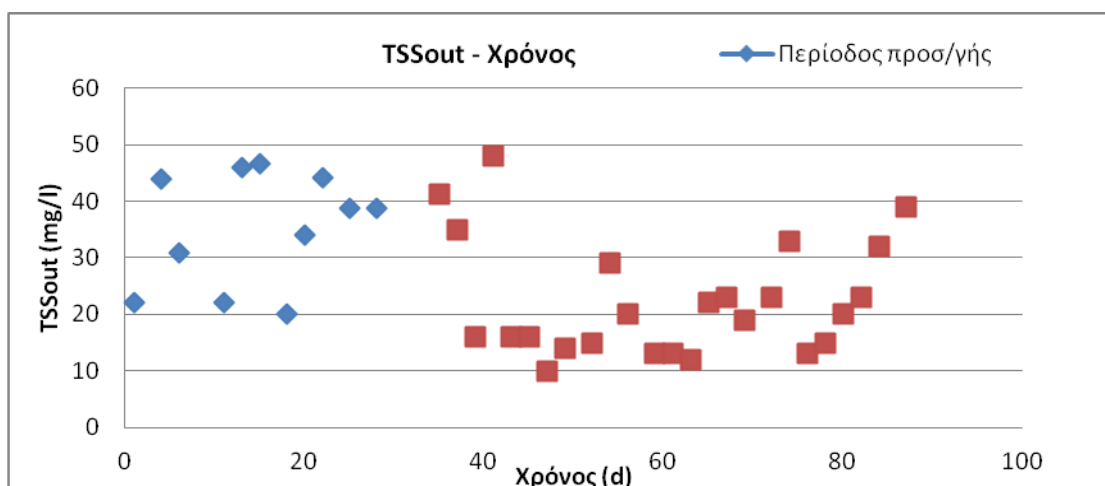
Η τιμή των αιωρούμενων πτητικών στερεών κυμαίνεται από 215 mg/l έως 465 mg/l με μέσο όρο την τιμή 315 mg/l. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 68 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 22%.

Όπως αναμενόταν, η τιμή των MLSS είναι μεγαλύτερη από εκείνη τη MLVSS ενώ φαίνεται και από τα διαγράμματα 4.23 και 4.24 ότι η πορεία των τιμών καθώς και οι τυχόν διακυμάνσεις συμπίπτουν.

Ο λόγος των δύο παραπάνω παραμέτρων, δηλαδή $MLVSS / MLSS$, εξαρτάται από την τιμή του χρόνου παραμονής των στερεών ($=\theta_c$) και αποτελεί κριτήριο τόσο για την ποσότητα των αδρανών όσο και με τη ποιότητα και τον τρόπο χειρισμού της περίσσειας ιλύος. Η τιμή του λόγου $MLVSS / MLSS$ κυμαίνεται από 0,592 έως 0,896 με μέσο όρο την τιμή 0,743. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 0,084 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς το μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 11%.

- **Ολικά Αιωρούμενα Στερεά Εκροής**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των TSS_{out} με το χρόνο για διάστημα 87 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1200 $\mu\text{g/l}$.



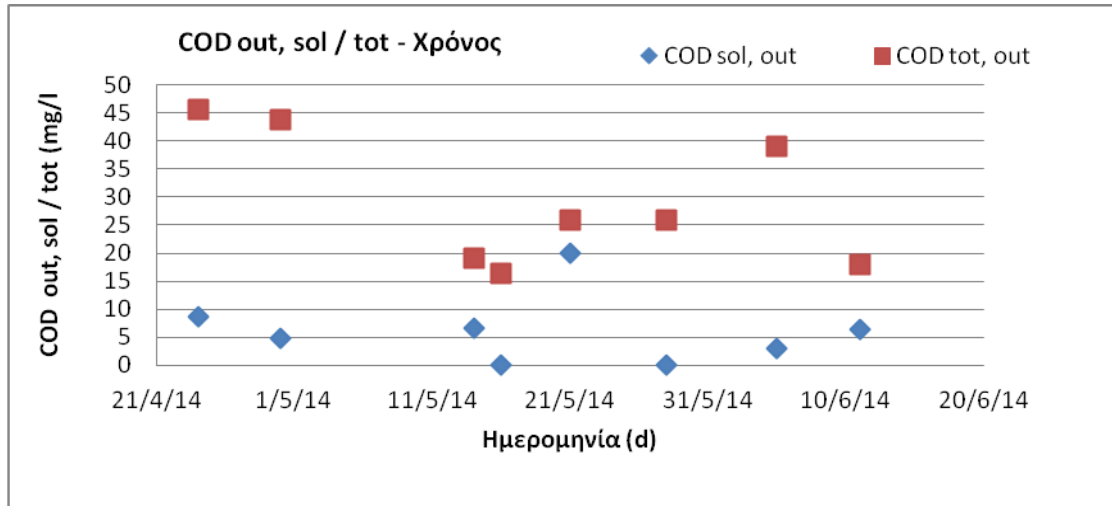
Γράφημα 4.31: TSS_{out} συναρτήσει του χρόνου για C_{Cr(VI)} = 1200 µg/l

Η τιμή των ολικών αιωρούμενων στερεών εκροής κυμαίνεται από 10 mg/l έως 48 mg/l με μέσο όρο την τιμή 22 mg/l. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 10 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 46%.

Οι τιμές αυτές, οι οποίες είναι στην πλειοψηφία τους κάτω από 40 mg/l εκτός από δύο (41 mg/l και 48 mg/l), χαρακτηρίζουν ενεργό ιλύ με καλά χαρακτηριστικά καθίζησης.

- Ολικό και Διαλυτό COD στην έξοδο

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του COD_{tot, out} με χρονικό διάστημα 24/4/2014 έως 11/6/2014 και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1200 µg/l.



Γράφημα 4.32: COD_{out, sol / tot} συναρτήσεσι του χρόνου για C_{Cr(VI)} = 1200 mg/l

Η τιμή του ολικού COD εκροής κυμαίνεται από 17 mg/l έως 46 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 29 mg/l. Αντίστοιχα, για το διαλυτό COD εκροής από 3 mg/l έως 20 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 7mg/l. Όπως παρατηρείται, τόσο το ολικό όσο και το διαλυτό χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές για τη συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης χρωμίου. Συγκεκριμένα, το διαλυτό δεν ξεπερνά τα 10 mg/l εκτός από μία μόνο τιμή (20 mg/l) και το ολικό τα 46 mg/l. Οι διακυμάνσεις στις τιμές ακολουθούν μια σχετική αναλογία και για τις δύο μορφές του COD, με αναμενόμενες μεγαλύτερες τιμές για το ολικό. Για αρχική συγκέντρωση COD στην είσοδο του συστήματος ίση με 200 mg/l, η απόδοση ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD θα είναι ίση με:

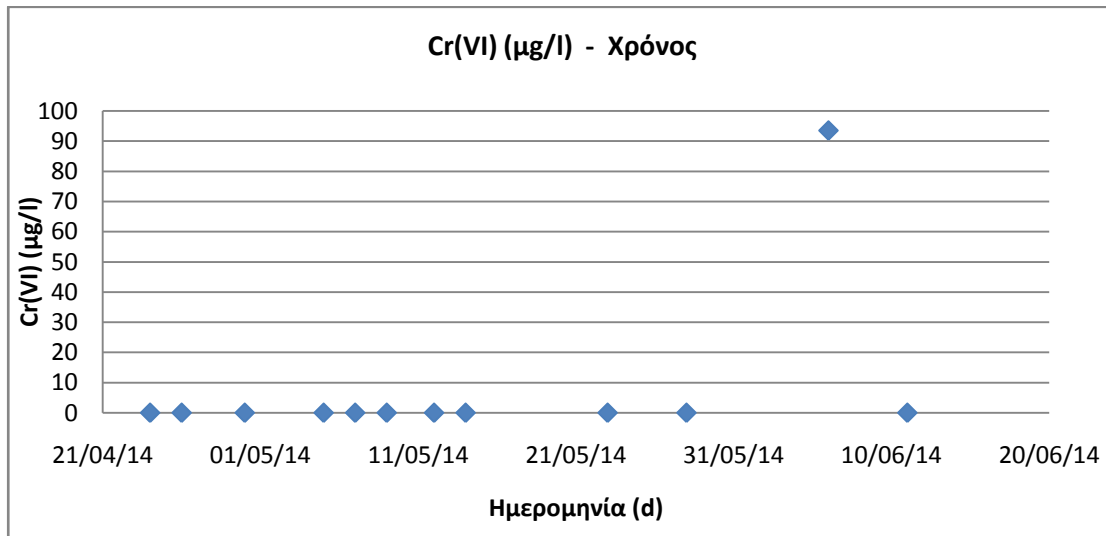
$$E_{tot} = \frac{C_{in} - C_{OUT, average}}{C_{in}} = \frac{200 \text{ mg/l} - 7 \text{ mg/l}}{200 \text{ mg/l}} * 100\% = 97\% \quad (\text{σχέση 4.19})$$

Τέλος, ο λόγος F/M (Food to Microorganisms ratio), για συγκέντρωση COD ίση με 200 mg/l, εκφράζει τη φόρτιση οργανικού φορτίου ανά μονάδα μάζας μικροοργανισμών, γνωστό και ως λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς. Δηλαδή:

$$F : M = \frac{Q * (COD_{in} - COD_{OUT})}{V * MLSS} = \frac{2 \text{ l/d} * (200 \text{ mg/l} - 7 \text{ mg/l}) \text{ COD}}{5 \text{ l} * 426 \text{ mg/l MLSS}} = 0,18 \frac{\text{mg COD}}{\text{mg MLSS} * \text{d}} \quad (\text{σχέση 4.20})$$

- **Εξασθενές χρώμιο στην έξοδο**

Η τιμή για το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο ($Cr(VI)_{out}$), προέρχεται από δείγμα του διηθημένου υπερκείμενου. Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του $Cr(VI)_{out}$ με χρονικό διάστημα από 24/4/2014 έως 11/6/2014 και αρχική τιμή συγκέντρωσης ίση με 1200 $\mu g/l$.



Γράφημα 4.33: $Cr(VI)_{out}$ συναρτήσεσι του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 1200 \mu g/l$

Η τιμή του $Cr(VI)$ εκροής είναι σε όλες τις μετρήσεις ίση με 0 $\mu g/l$ εκτός από μία και μοναδική τιμή στις 6/6/2014 στα 94 $\mu g/l$ που πιθανόν να οφείλεται σε κάποιο πειραματικό σφάλμα. Πρόκειται, επομένως, για πλήρη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Συγκεκριμένα, για αρχική συγκέντρωση $Cr(VI)$ στην είσοδο του συστήματος ίση με 1200 $\mu g/l$, η απόδοση ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου θα είναι ίση με:

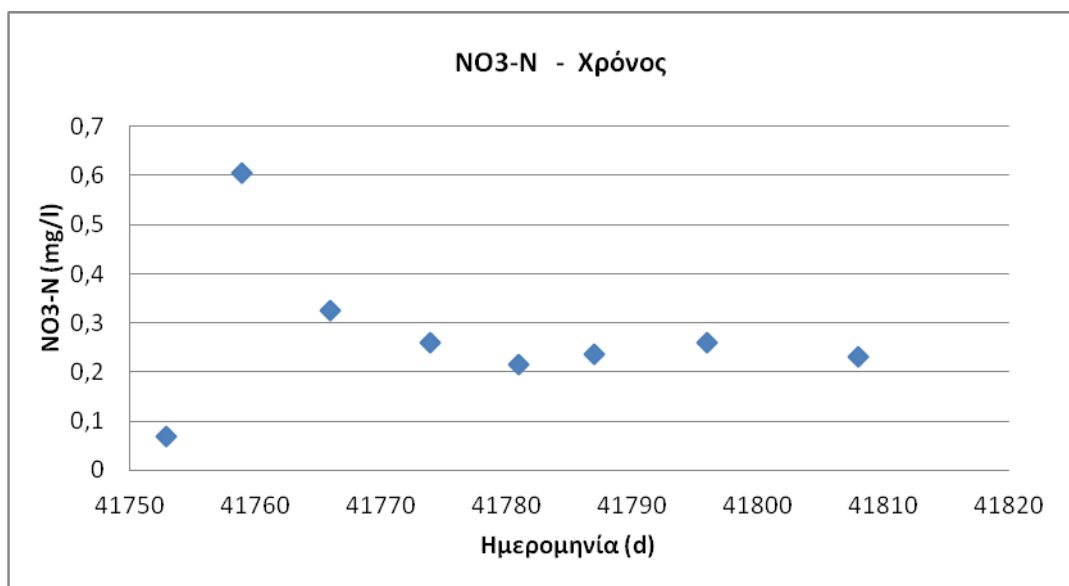
$$E_{tot} = \frac{C_{in} - C_{OUT, average}}{C_{in}} = \frac{1200 \mu g / l - 0 \mu g / l}{1200 \mu g / l} * 100\% = 100\% \quad (\text{σχέση 4.21})$$

Ακολουθεί ο υπολογισμός του λόγου της μάζας του εξασθενούς χρωμίου προς τη μάζα COD που καταναλώνονται ως εξής:

$$\left[\frac{Cr(VI)}{COD} \right]_{καταν/μενα} = \frac{200 \mu g / l}{193 mg / l} = 1,1 \quad (\text{σχέση 4.22})$$

- **Νιτρικά ιόντα στην έξοδο**

Η τιμή των νιτρικών ιόντων στην έξοδο ($\text{NO}_{3\text{out}}$), προέρχεται από δείγμα του διηθημένου υπερκείμενου. Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των $\text{NO}_{3\text{out}}$ με χρονικό διάστημα από 24/4/2014 έως 18/6/2014.



Γράφημα 4.34: $\text{NO}_{3\text{out}}$ συναρτήσεσι του COD_{sol} για $C_{\text{Cr(VI)}} = 1200 \mu\text{g/l}$

Η τιμή των νιτρικών ιόντων εκροής κυμαίνεται από 0,2 mg/l έως 0,6 mg/l με μέσο όρο την τιμή 0,3 mg/l. Φαίνεται πως τα νιτρικά έχουν καταναλωθεί πλήρως και έχουν επέλθει πλέον αναερόβιες συνθήκες, γεγονός που το αποδεικνύουν και τα αποτελέσματα του οξειδοαναγωγικού δυναμικού, REDOX. Η απόδοση απομάκρυνσης των νιτρικών ιόντων είναι ίση με:

$$E_{\text{NO}_3-\text{N}} = \frac{10 \text{ mg/l} - 0,3 \text{ mg/l}}{10 \text{ mg/l}} * 100\% = 97\% \quad (\text{σχέση 4.23})$$

- Υπολογισμός συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα

Η μέση τιμή W για μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου είναι 0,411l. Ως Q εκφράζεται η παροχή εισόδου και είναι ίση με 2 l /d. Οπότε, μέσω ισοζυγίου μάζας προκύπτει:

$$Y_{obs} = \frac{W * MLVSS + (Q - W) * TSS_{out} * \frac{MLVSS}{MLSS}}{Q * (COD_{tot,in} - COD_{sol,out})} =$$

$$\frac{[0,411 \text{ l/d} * 315 \text{ mg/l} + (2 - 0,411) \text{ l/d} * 22 \text{ mg/l} * 0,743] \text{ VSS}}{[2 \text{ l/d} * (200 - 7)] \text{ mg/l COD}} = 0,4 \text{ mgVSS / mg COD}$$

(σχέση 4.24)

Ο συντελεστής φθοράς της μικροβιακής μάζας, ο οποίος εξαρτάται από την τιμή της θερμοκρασίας και μάλιστα ανάλογα, ισούται με (όπου T , η μέση τιμή της θερμοκρασίας για $Cr(VI) = 0 \text{ mg/l}$, $26,4 \text{ }^\circ\text{C}$):

$$b = 0,03 \text{ d}^{-1} * 1,035^{(T-35)} = 0,022 \text{ d}^{-1}$$

(σχέση 4.25)

Το Y_{act} υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Y_{obs} = \frac{Y_{act}}{1 + b * \theta_c} \Leftrightarrow Y_{act} = Y_{obs} * (1 + b * \theta_c) \Leftrightarrow Y_{act} = 0,49 \text{ mg VSS / mg COD}$$

(σχέση 4.26)

Η τιμή του πραγματικού Y είναι αυξημένη σε σχέση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για αναερόβια συστήματα. Πιθανή αιτία, είναι η ύπαρξη νιτρικού αζώτου τόσο στο νερό του Ε.Μ.Π., συγκέντρωσης 5 - 7 mg/l, αλλά και στη καθημερινά προστιθέμενη ποσότητα νιτρικού αζώτου που ανερχόταν σε περίπου 10 mg/l. Σε σχέση με τη τιμή του πραγματικού Y για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200 mg/l,

παρατηρείται μειωμένη η συγκεκριμένη που είναι πρακτικά ίση με την τιμή που προσδιορίστηκε κατά την περίοδο λειτουργίας του συστήματος με 0 µg/l εξασθενούς χρωμίου.

- **Πειράματα ολικού χρωμίου**

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα καθώς και οι αντίστοιχες αποδόσεις ως προς την έξοδο για τις 3 περιπτώσεις χρωμίου και για συγκέντρωση εξασθενούς στην είσοδο ίση με 1200 µg/l. Η απόδοση υπολογίζεται κάθε φορά από τη σχέση:

$$E = \frac{Cr_{tot,in} - Cr_{out}}{Cr_{tot,in}} \text{ (σχέση 4.27)}$$

Όπου: $Cr_{tot,in}$ = η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που εισέρχεται στο σύστημα (εδώ 1200 µg/l) και Cr_{out} = η συγκέντρωση στην εκροή του συστήματος (αδιήθητη και διηθημένη όπως φαίνεται αντίστοιχα και στις στήλες του πίνακα που ακολουθεί).

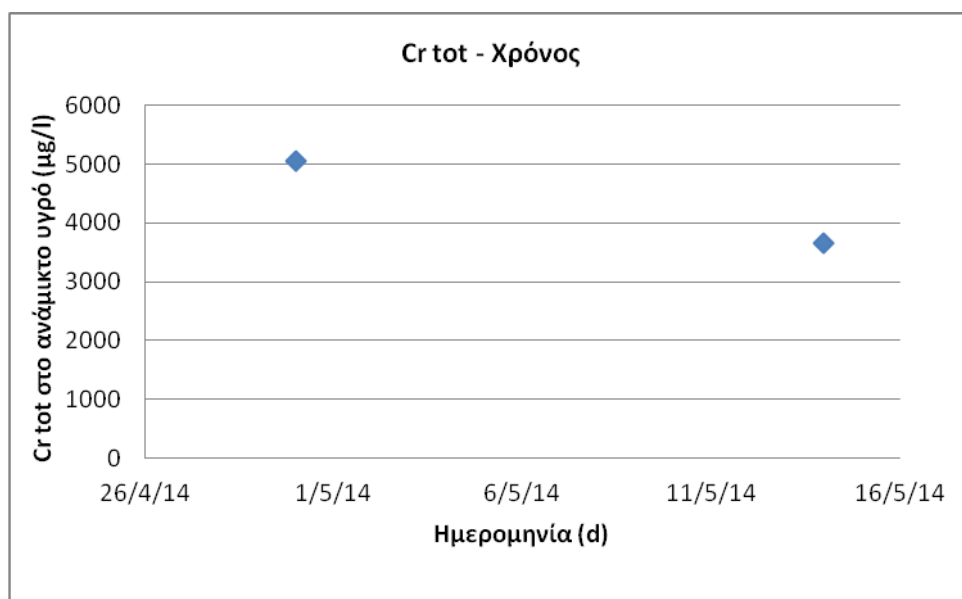
Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα Cr_{tot} για $Cr(VI)_{in} = 1200 \mu g/l$

Ημερομηνία	Cr_{tot} , av. Υγρό (µg/l)	$Cr_{tot, out}$ (µg/l)	$Cr_{sol, out}$ (µg/l)	Απόδοση $Cr_{tot, out}$ (%)	Απόδοση $Cr_{sol, out}$ (%)
30/4/14	5050	34	11	0,97	0,99
6/5/14		63	9,9	0,95	0,99
14/5/14	3660	83	25	0,93	0,98

Από τον πίνακα 4,7 φαίνεται ότι η απόδοση του ολικού χρωμίου στην έξοδο κυμαίνεται από 93% έως 97% και μέσο όρο 95%. Στα δείγματα της διηθημένης εκροής είναι λίγο πιο υψηλά τα ποσοστά, 98% - 99% με μέσο όρο, 99%. Σε σύγκριση με την προηγούμενη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, οι αποδόσεις είναι υψηλότερες σε αυτή τη περίπτωση.

- **Ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό με το χρόνο για το χρονικό διάστημα 30/4/2014 έως 14/5/2014 και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1200 µg/l για την εγκλιματισμένη βιομάζα.



Γράφημα 4.35: Cr_{tot} συναρτήσεως του χρόνου για Cr(VI)_{in} = 1200 µg/l

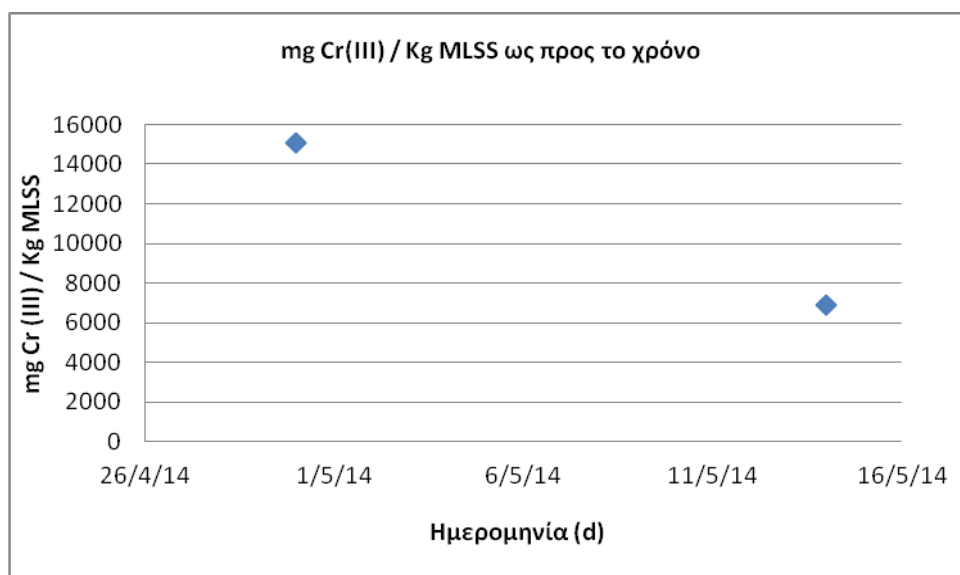
Όπως παρατηρείται από το παραπάνω γράφημα, και οι 2 τιμές είναι μεγαλύτερες από την τιμή της συγκέντρωσης εισόδου στο σύστημα με τη μορφή εξασθενούς. Ωστόσο, αυτό είναι αναμενόμενο λόγω συσσώρευσης τρισθενούς χρωμίου στο εσωτερικό των μικροοργανισμών, δηλαδή το ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό να βρίσκεται κυρίως σε σωματιδιακή μορφή. Η συσσώρευση αυτή εξαρτάται από το χρόνο παραμονής των στερεών ($=\theta_c$) και μάλιστα ανάλογα. Επιπλέον, η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα εξαρτάται και από τη συγκέντρωση των στερεών στο ανάμικτο υγρό (MLSS).

Επιπλέον, θα ελεγχθεί το ενδεχόμενο διάθεσης της ιλύος μέσω υπολογισμού του ολικού σωματιδιακού χρωμίου (αφού το διαλυτό χρώμιο στο εσωτερικό της βιομάζας είναι μηδενικό) που παράγεται για αγροτική χρήση με βάση τα όρια τα οποία προβλέπουν ανώτατο όριο τα 500 mgCr / KgMLSS. Το ολικό σωματιδιακό χρώμιο

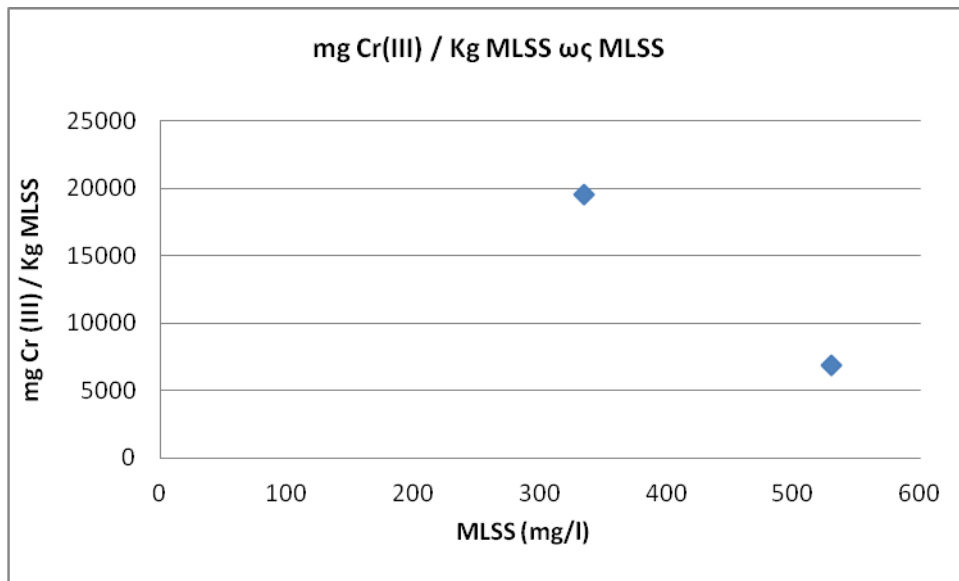
είναι το άθροισμα του σωματιδιακού τρισθενούς και του σωματιδιακού εξασθενούς, όπου το δεύτερο είναι ουσιαστικά αμελητέο. Οπότε, με τον όρο σωματιδιακό εννοείται το τρισθενές χρώμιο. Στα γραφήματα που ακολουθούν, απεικονίζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στην ιλύ με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS αλλά και ως προς το χρόνο.

Πίνακας 4.8: mgCr (III) / KgMLSS ανά ημερομηνία για Cr(VI)_{in} = 1200 µg/l

Ημερομηνία	MLSS (mg/l)	mg Cr (III) / Kg MLSS
30/4/14	335	15075
14/5/14	530	6906



Γράφημα 4.36: mgCr (III) / Kg MLSS συναρτήσεϊ του χρόνου για Cr(VI)_{in} = 1200 µg/l

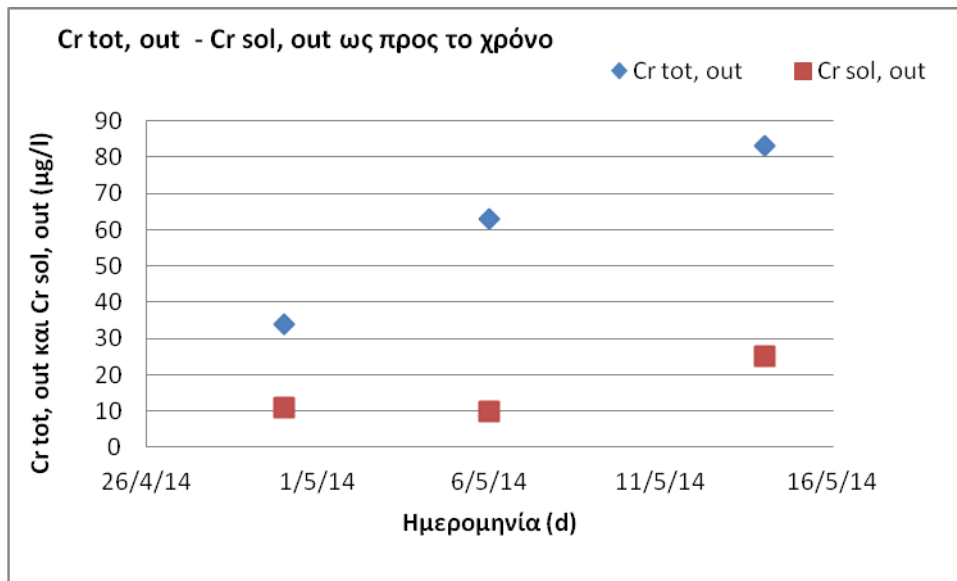


Γράφημα 4.37: mg Cr (III) / Kg MLSS συναρτήσσει των MLSS για $Cr(VI)_{in} = 1200 \mu g/l$

Από τα παραπάνω γραφήματα, και οι 2 τιμές υπερβαίνουν κατά πολύ την παραπάνω τιμή ορίου, γεγονός που συνεπάγεται τη μη διάθεσή της προς γεωργική χρήση και την εναπόθεση της σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων.

- **Ολικό χρώμιο στο υπερκείμενο υγρό**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης του ολικού και διαλυτού (διηθημένου) χρωμίου στην εκροή του συστήματος με το χρόνο για το χρονικό διάστημα 30/4/2014 έως 14/5/2014 και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1200 $\mu g/l$ για την εγκλιματισμένη βιομάζα.

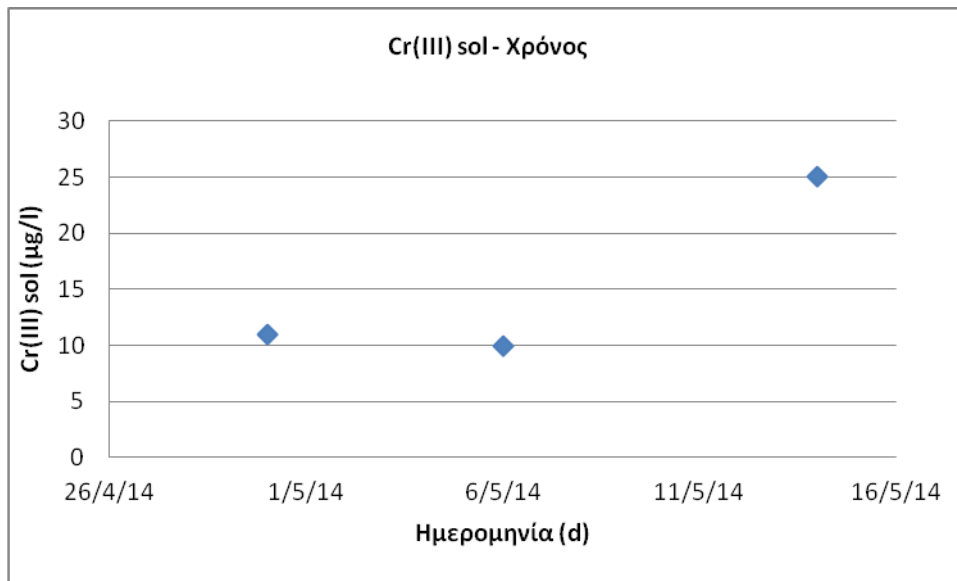


Γράφημα 4.38: $Cr_{tot, out}$ και $Cr_{sol, out}$ συναρτήσεως του χρόνου για $Cr(VI)_{in} = 1200 \mu g/l$

Όπως παρατηρείται από το παραπάνω γράφημα, και για τις 3 τιμές είναι μεγαλύτερο το ολικό χρώμιο από το διαλυτό, όπως και αναμενόταν. Τα σημεία ακολουθούν ανοδική πορεία, κάτι που δεν συνάδει με τις τιμές του εξασθενούς όπου για τις συγκεκριμένες ημερομηνίες ήταν μηδέν. Όσον αφορά στο ολικό χρώμιο, ο μέσος όρος είναι $60 \mu g/l$, τιμή που πληροί τα νομοθετικά όρια για χρήση του ως αρδευτικό νερό, $100 \mu g/l$. Αντίστοιχα στο διαλυτό χρώμιο ο μέσος όρος είναι $15 \mu g/l$, τιμή που πληροί τα νομοθετικά όρια για ύδρευση και άρδευση ($50 \mu g/l$ και $100 \mu g/l$, αντίστοιχα). Αξίζει, τέλος, να αναφερθεί ότι οι παραπάνω τιμές του διαλυτού χρωμίου στην έξοδο, για τις αντίστοιχες ημερομηνίες, είναι μεγαλύτερες από τις μηδενικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου του γραφήματος 4.33. Αυτό συμβαίνει γιατί με τον όρο ολικό διαλυτό χρώμιο εννοείται το εξασθενές και το διαλυτό τρισθενές. Η διαφορά, επομένως, των δύο παραπάνω διαλυτών μορφών, θα δώσει τις τιμές του τρισθενούς χρωμίου, δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση το ολικό διαλυτό χρώμιο στην εκροή είναι αποκλειστικά και μόνο τρισθενές. Στο παρακάτω πίνακα και γράφημα, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα.

Πίνακας 4.9: Συγκεντρώσεις Cr (VI)_{sol} και Cr (III)_{sol} για Cr(VI)_{in} = 1200 µg/l

Ημερομηνία	Cr _{sol, out} (µg/l)	Cr (VI) (µg/l)	Cr(III) _{sol} (µg/l)
30/4/14	11	0,0	11
6/5/14	9,9	0,0	9,9
14/5/14	25	0,0	25



Γράφημα 4.39: Cr(III)_{sol, out} συναρτήσει του χρόνου για Cr(VI)_{in} = 1200 µg/l

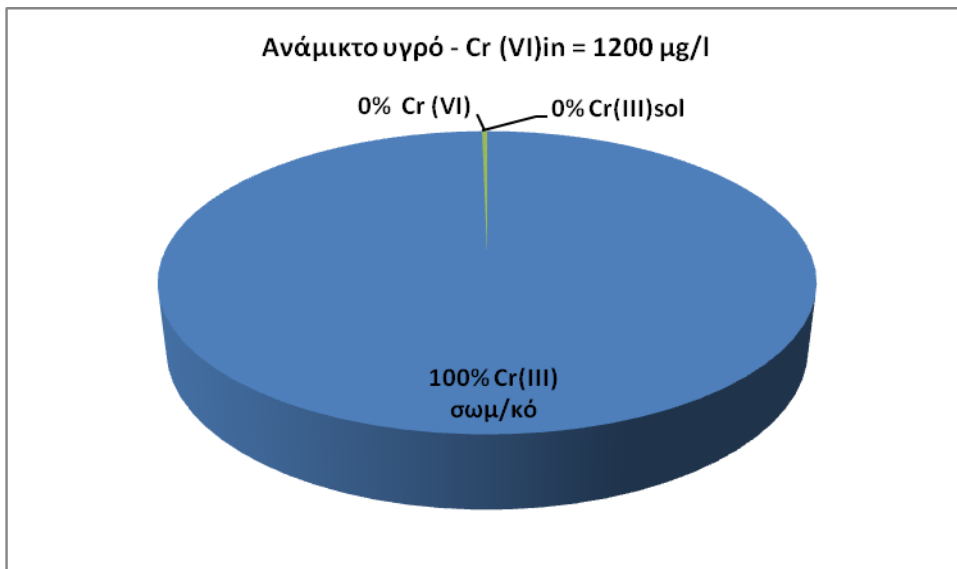
Η τιμή του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην έξοδο κυμαίνεται από 9,9 µg/l έως 25 µg/l με μέσο όρο την τιμή 15 µg/l. Η ανοδική πορεία που ακολουθούν οι τιμές του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου συμπίπτει με την αντίστοιχη που παρατηρήθηκε και στο γράφημα με το ολικό διαλυτό στην εκροή.

- Ποσοστιαία κατανομή μορφών χρωμίου

Με βάση τις σχέσεις 4.15, 4.17 και 4.18 που περιγράφηκαν αναλυτικά για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200 µg/l, η σύσταση του ολικού χρωμίου, για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο ίση με 1200 µg/l, σε ανάμικτο υγρό και έξοδο παρουσιάζονται στο πίνακα και στα γραφήματα που ακολουθούν:

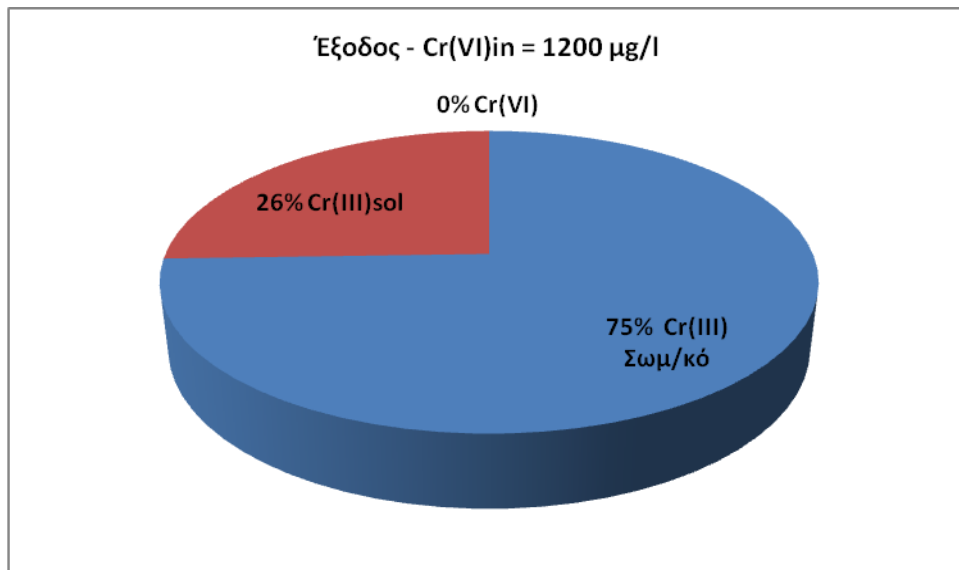
Πίνακας 4.10: Σύσταση ολικού χρωμίου σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό

ΑΝΑΜΙΚΤΟ ΥΓΡΟ		ΕΞΟΔΟΣ	
Cr (VI) _{in} (μg/l)	1200	Cr (VI) _{in} (μg/l)	1200
Cr (III) _{σωματιδιακό} (μg/l)		Cr _{tot} (μg/l)	60
Cr (VI) (μg/l)	0	Cr _{sol} (μg/l)	15,3
Cr (III) _{sol} (μg/l)	15	Cr (III) _{σωματιδιακό} (μg/l)	45
Cr _{tot} (μg/l)	4355	Cr (III) _{sol} (μg/l)	15
		Cr (VI) (μg/l)	0



Γράφημα 4.40: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου σε ανάμικτο υγρό για Cr(VI)_{in} = 1200 μg/l

Το 100% της σύστασης του ολικού χρωμίου το κατέχει το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο στο ανάμικτο υγρό με συγκέντρωση 5090 μg/l. Το ποσοστό αυτό, επαληθεύει και την αναγωγή του εξασθενούς που εισέρχεται στο σύστημα μέσω της βιολογικής δράσης των μικροοργανισμών και τη μετατροπή του σε τρισθενές όπου και αποθηκεύεται ως σωματιδιακό στη βιομάζα. Ακολουθούν το διαλυτό τρισθενές και εξασθενές με μηδενικά ποσοστά, και συγκέντρωσεις 15 μg/l και 0 μg/l αντίστοιχα. Η μηδενική συγκέντρωση του εξασθενούς συμπίπτει και με την αντίστοιχη απόδοση απομάκρυνσης που υπολογίστηκε πριν από τη σχέση 4,21, 100%.



Γράφημα 4.41: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην έξοδο για Cr(VI)_{in} = 1200 µg/l

Συγκρίνοντας τα ποσοστά σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό φαίνεται ότι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο μειώνεται από 100% σε 75% με τιμή συγκέντρωσης 45 µg/l. Αυτό συνάδει και με το γεγονός ότι η έξοδος είναι απαλλαγμένη από μικροοργανισμούς, αφού η τιμή των στερεών στην εκροή του συστήματος είναι κατά μέσο όρο 22 mg/l. Αντίθετα, το διαλυτό τρισθενές χρώμιο αυξάνεται από 0% στα 26%. Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι η συγκέντρωση των διαλυτών μορφών σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό είναι ίσες. Έτσι, η αύξηση του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου που παρατηρείται στην εκροή δεν αφορά στη συγκέντρωσή του αλλά στο ποσοστό του, αφενός γιατί το τρισθενές σωματιδιακό μειώνεται και αφετέρου αλλάζει η τιμή του ολικού χρωμίου ($Cr_{tot, \text{ανάμικτο υγρό}} > Cr_{tot, \text{out}}$). Τέλος, το εξασθενές, ως τιμή συγκέντρωσης και ποσοστό, παραμένει ίδιο με την τιμή του στο ανάμικτο υγρό, 0 µg/l και 0%.

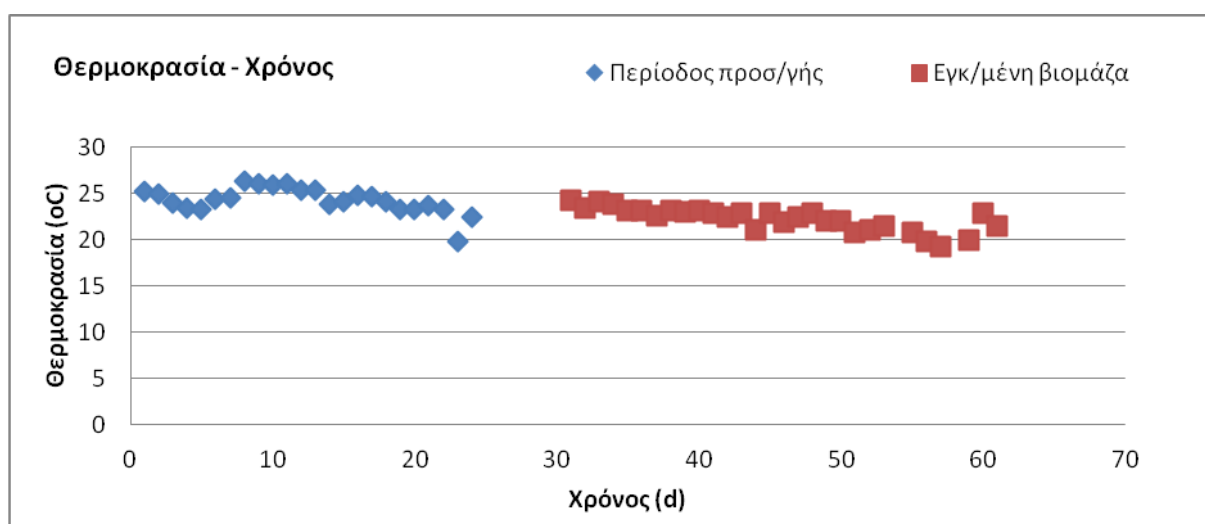
4.2.4: Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με συγκέντρωση εξασθενούς Cr 400 µg/l

Το χρονικό διάστημα λειτουργίας του συστήματος με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 µg/l είναι από 4/10/2013 έως 16/12/2013. Η μεταβολή της συγκέντρωσης και η αύξηση από 0 µg/l σε 400 µg/l έγινε σταδιακά. Η περίοδος «προσαρμογής» της βιομάζας στη νέα τιμή συγκέντρωσης διαρκεί $3 \cdot \theta_c$, δηλαδή,

περίπου 30 ημέρες από την προηγούμενη ημερομηνία έναρξης. Οι μετρήσεις αυτές επισημαίνονται με διαφορετικό χρώμα. Στα γραφήματα, φαίνεται και η περίοδος προσαρμογής στη νέα τιμή συγκέντρωσης, δηλαδή το χρονικό διάστημα $3\theta_c$, ενώ για τον υπολογισμό της μέσης καθώς και της ελάχιστης και μέγιστης τιμής ελήφθησαν υπ' όψιν οι τιμές μόνο της περιόδου λειτουργίας όπου η βιομάζα είναι εγκλιματισμένη.

- Θερμοκρασία

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της θερμοκρασίας με το χρόνο για διάστημα 61 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 $\mu\text{g/l}$.

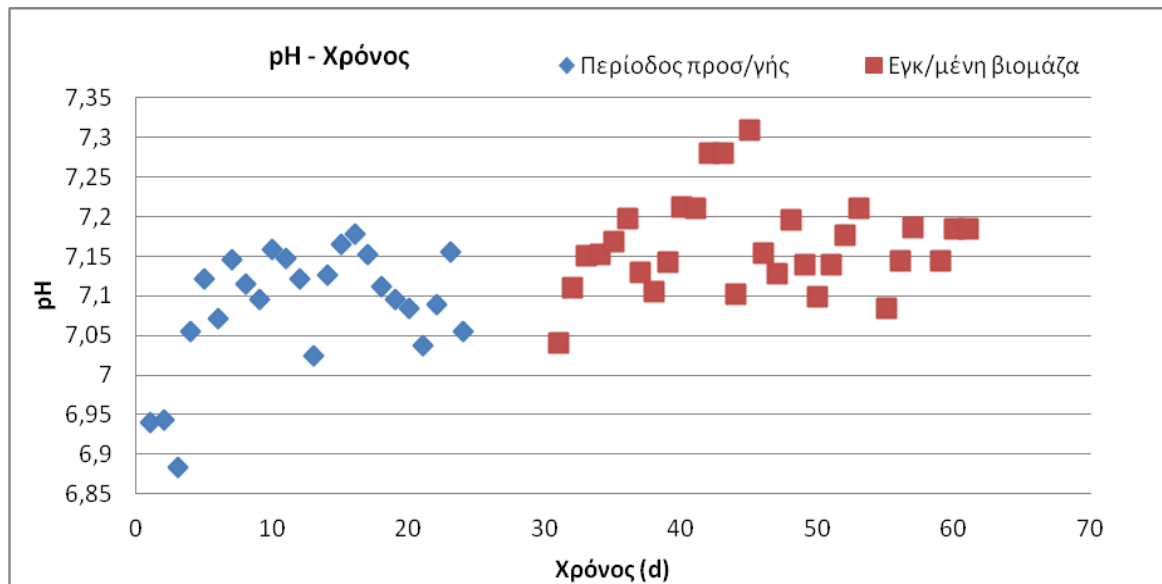


Γράφημα 4.42: Θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 400 \mu\text{g/l}$

Παρατηρείται μικρή μεταβολή της τιμής της θερμοκρασίας γιατί τα συγκεκριμένα πειράματα διεξήχθησαν από τις αρχές Οκτώβρη μέχρι τα μέσα Δεκεμβρίου του 2013, όπου και η θερμοκρασία υπέστη μία μικρή πτώση. Το εύρος τιμών κυμαίνεται από 19,3°C έως 24,2°C, με μέσο όρο τη τιμή 22,6°C.

- pH

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του pH με το χρόνο για διάστημα 61 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 µg/l. Για να διατηρείται η τιμή κοντά στο 7, γινόταν προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος.

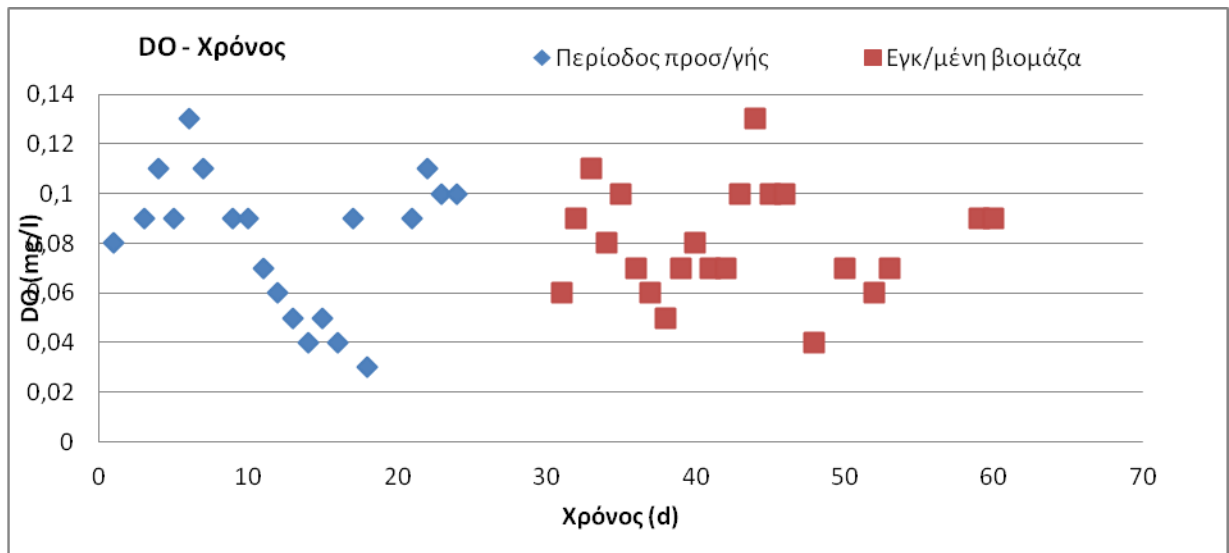


Γράφημα 4.43: pH συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 400 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του pH κυμαίνεται από 7 έως 7,3 με μέσο όρο την τιμή 7,2.

- Διαλυμένο οξυγόνο DO

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του DO με το χρόνο για διάστημα 61 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 µg/l. Αναμένονται χαμηλές τιμές, καθώς το σύστημα λειτουργούσε υπό ανοξικές συνθήκες. Για να επιτευχθεί αυτό στο έπακρον, ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο για την παρεμπόδιση της ανάπτυξης των φωτοσυνθετικών αλγών μέσω ηλιακής ακτινοβολίας. Έτσι, με αυτό τον τρόπο αποφεύχθηκε η διαδικασία της φωτοσύνθεσης οπότε και η παραγωγή οξυγόνου μέσω αυτής. Πρόκειται για ένα πολύ σημαντικό βήμα, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι μεγαλύτερο ποσοστό βιολογικής απομάκρυνσης χρωμίου επιτυγχάνεται σε αναερόβιες και ανοξικές συνθήκες.

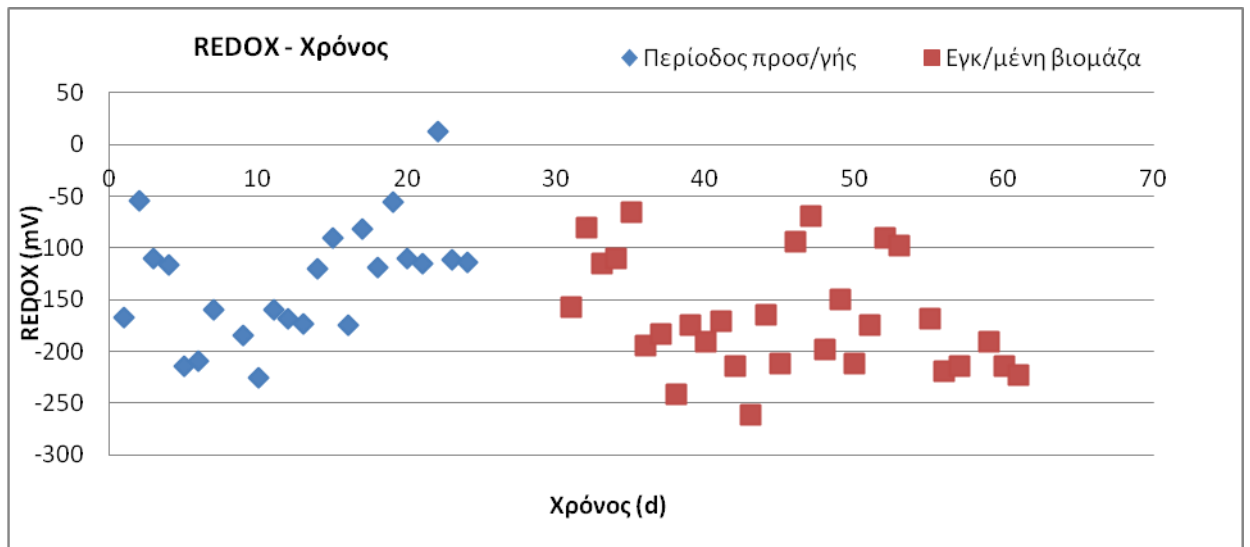


Γράφημα 4.44: DO συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 400 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του DO κυμαίνεται από 0,04 mg/l έως 0,13 mg/l με μέσο όρο την τιμή 0,08 mg/l.

- **Οξειδοαναγωγικό REDOX**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του REDOX με το χρόνο για διάστημα 61 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 $\mu\text{g/l}$. Αναμένονται τιμές από +50 mV μέχρι -50 mV που υποδηλώνουν την ύπαρξη νιτρικών ανιόντων, όποτε και την επικράτηση ανοξικών συνθηκών. Ωστόσο, όπως θα φανεί και από το παρακάτω γράφημα, οι τιμές είναι πολύ χαμηλότερες γεγονός που σημαίνει την πλήρη κατανάλωση των νιτρικών και την επικράτηση πλέον αναερόβιων συνθηκών, εφόσον πλέον οι τιμές του REDOX είναι μικρότερες από -50 mV και φτάνουν και μέχρι και -260 mV. Για το λόγο αυτό και το σύστημα ονομάζεται ανοξικό / αναερόβιο.



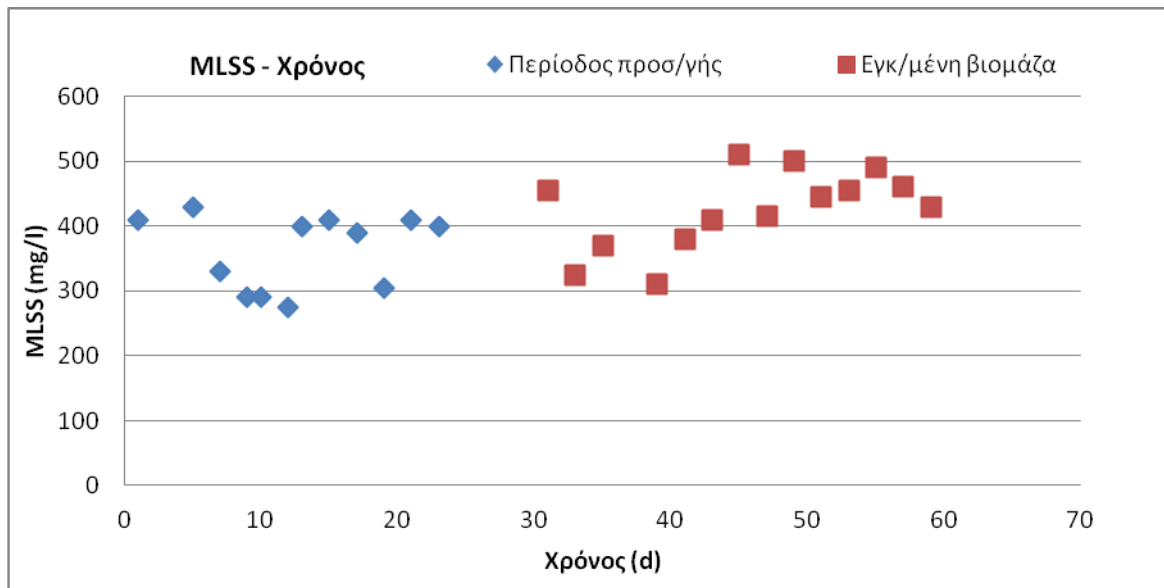
Γράφημα 4.45: REDOX συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 400 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του REDOX κυμαίνεται από -261 mV έως -64 mV με μέσο όρο την τιμή -163 mV.

Τρεις φορές την εβδομάδα, μέρα παρά μέρα, γίνονταν μετρήσεις αιωρούμενων ολικών (MLSS), πηθικών (MLVSS) στερεών στο ανάμεικτο υγρό καθώς και στερεών στην έξοδο του συστήματος (TSS_{out}). Τις υπόλοιπες τέσσερις ημέρες, θεωρείτο ως τιμές των παραπάνω παραμέτρων οι υπολογίσιμες μετρήσεις της προηγούμενης, δηλαδή το χρονικό διάστημα $3 \cdot \theta_c$, ενώ για τον υπολογισμό της μέσης καθώς και της ελάχιστης και μέγιστης τιμής ελήφθησαν υπ' όψιν μόνο οι τιμές της περιόδου λειτουργίας όπου η βιομάζα είναι εγκλιματισμένη. Αναλυτικότερα:

- Αιωρούμενα Ολικά Στερεά

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των MLSS με το χρόνο για διάστημα 61 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 $\mu\text{g/l}$ για την εγκλιματισμένη βιομάζα.

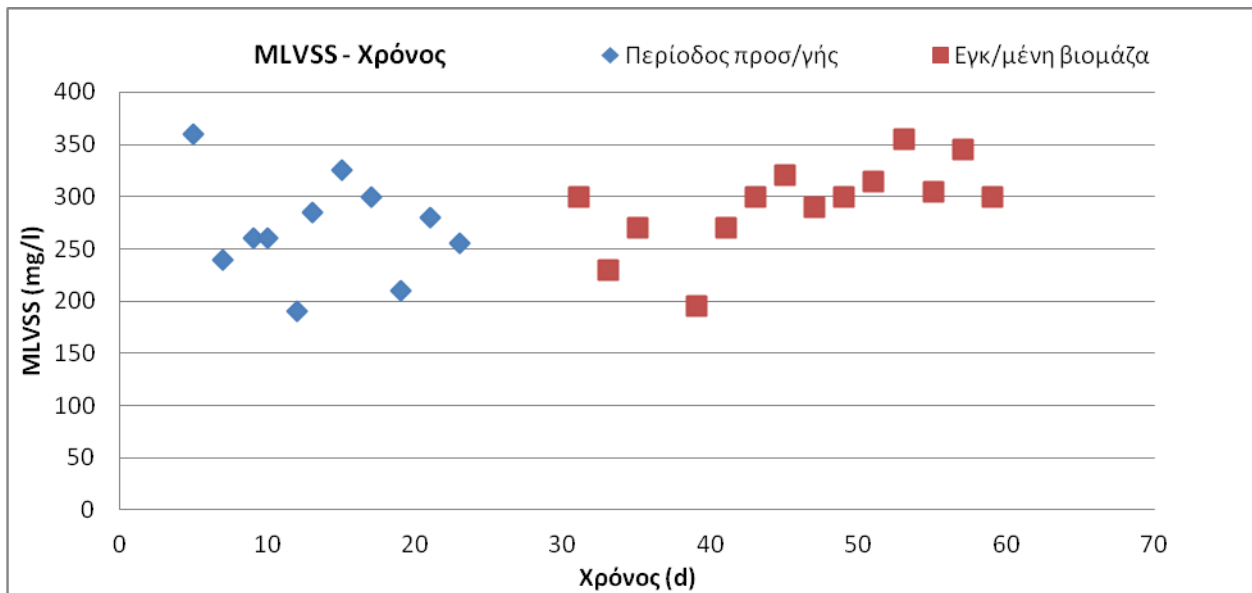


Γράφημα 4.46: MLSS συναρτήσει του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 400 \mu\text{g/l}$

Η τιμή των αιωρούμενων ολικών στερεών κυμαίνεται από 310 mg/l έως 510 mg/l, χωρίς να παρατηρείται μεγάλες μεταβολές, με μέσο όρο την τιμή 420 mg/l. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 62 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 15%.

- Αιωρούμενα Πτητικά Στερεά

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των MLVSS με το χρόνο για διάστημα 61 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 μg/l.



Γράφημα 4.47: MLVSS συναρτήσει του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 400 \text{ mg/l}$

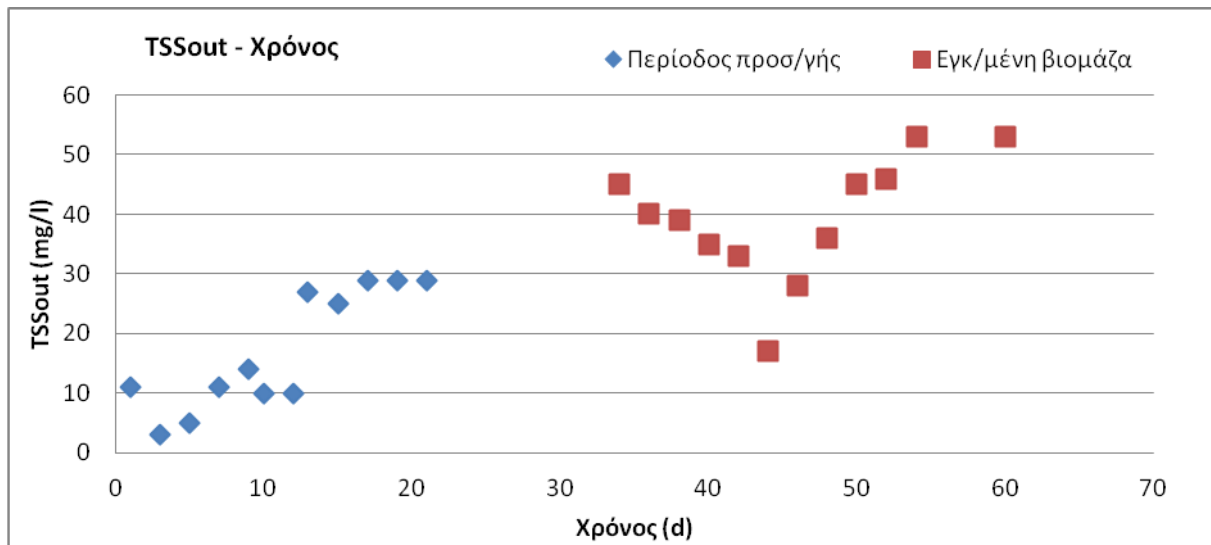
Η τιμή των αιωρούμενων πτητικών στερεών κυμαίνεται από 195 mg/l έως 355 mg/l με μέσο όρο την τιμή 290 mg/l. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 41 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς το μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 14%.

Όπως αναμενόταν, η τιμή των MLSS είναι μεγαλύτερη από εκείνη τη MLVSS ενώ φαίνεται και από τα διαγράμματα 4.34 και 4.35 ότι η πορεία των τιμών καθώς και οι τυχόν διακυμάνσεις συμπίπτουν.

Ο λόγος των δύο παραπάνω παραμέτρων, δηλαδή $MLVSS / MLSS$, εξαρτάται από την τιμή του χρόνου παραμονής των στερεών ($=\theta_c$) και αποτελεί κριτήριο τόσο για την ποσότητα των αδρανών όσο και με την ποιότητα και τον τρόπο χειρισμού της περίσσειας ιλύος. Η τιμή του λόγου $MLVSS / MLSS$ κυμαίνεται από 0,6 έως 0,78 με μέσο όρο τη τιμή 0,693. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 0,054 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς το μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 8%.

- **Ολικά Αιωρούμενα Στερεά Εκροής**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των TSS_{out} με το χρόνο για διάστημα 61 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 mg/l.



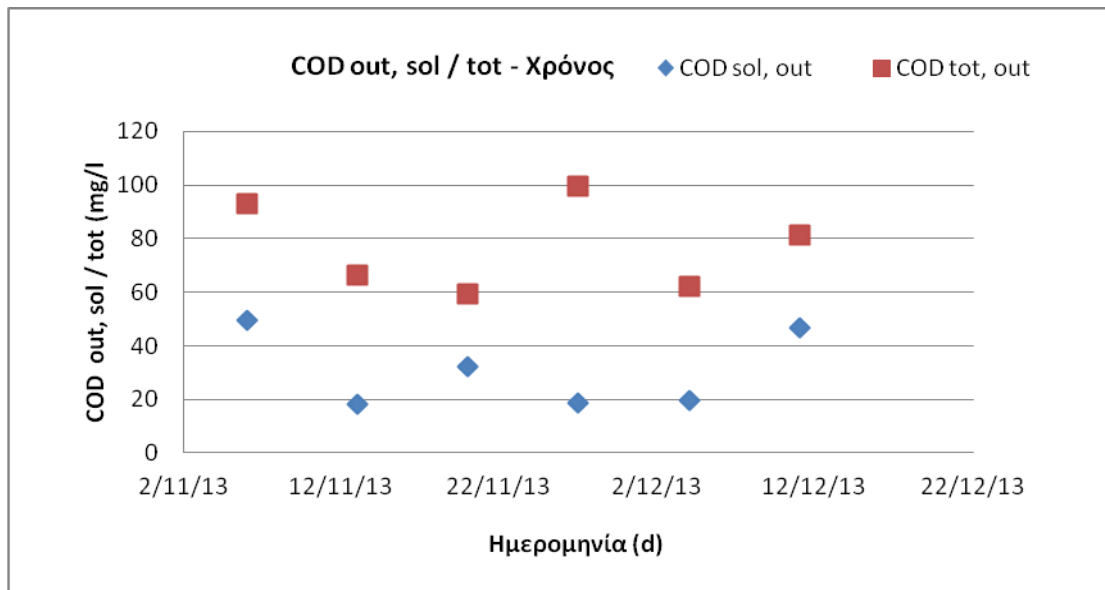
Γράφημα 4.48: TSS_{out} συναρτήσεως του χρόνου για C_{Cr(VI)} = 400 µg/l

Η τιμή των ολικών αιωρούμενων στερεών εκροής κυμαίνεται από 17 mg/l έως 54 mg/l με μέσο όρο την τιμή 42 mg/l. Όπως φαίνεται και από το γράφημα, ακολουθεί μια μείωση των τιμών της συγκέντρωσης των στερεών από την 34^η μέρα μέχρι και την 46^η που φτάνει μέχρι και τα 17 mg/l, ενώ έπεται αύξηση μέχρι και το τέλος της 61^{ης} ημέρας και την τιμή των 54 mg/l. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 10 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 24%.

Οι τιμές αυτές, οι οποίες είναι στην πλειοψηφία τους κάτω από 50 mg/l εκτός από μία (53mg/l), χαρακτηρίζουν ενεργό ιλύ με σχετικά καλά χαρακτηριστικά καθίζησης.

- Ολικό και Διαλυτό COD στην έξοδο

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του COD_{tot, out} με χρονικό διάστημα 13/11/2013 έως 11/12/2013 και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 µg/l.



Γράφημα 4.49: COD_{out, sol / tot} συναρτήσεσι του χρόνου για C_{Cr(VI)} = 400 μg/l

Η τιμή του ολικού COD εκροής κυμαίνεται από 62 mg/l έως 100 mg/l με μέσο όρο την τιμή 74 mg/l. Αντίστοιχα, για το διαλυτό COD εκροής από 18 mg/l έως 47 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 27 mg/l. Όπως παρατηρείται, το ολικό COD παρουσιάζεται αυξημένο σε σχέση με τις προηγούμενες συγκεντρώσεις χρωμίου (0 μg/l, 200 μg/l και 1200 μg/l) του προηγούμενου αντιδραστήρα.

Οι διακυμάνσεις στις τιμές ακολουθούν μια σχετική αναλογία και για τις δύο μορφές του COD, με αναμενόμενες μεγαλύτερες τιμές για το ολικό. Για αρχική συγκέντρωση COD στην είσοδο του συστήματος ίση με 200 mg/l, η απόδοση ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD θα είναι ίση (αναμενόμενα μικρότερη από τις άλλες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου του προηγούμενου αντιδραστήρα) με:

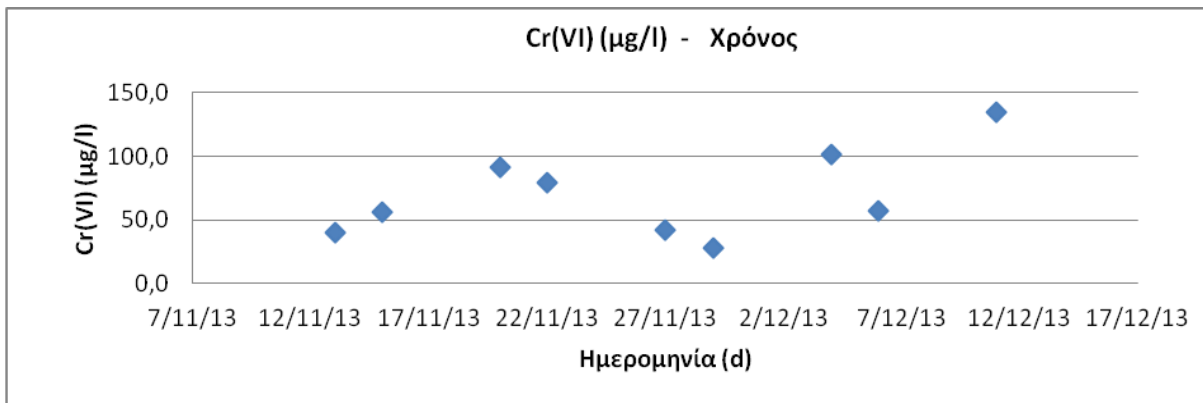
$$E_{tot} = \frac{C_{in} - C_{OUT, average}}{C_{in}} = \frac{200 \text{ mg/l} - 27 \text{ mg/l}}{200 \text{ mg/l}} * 100\% = 87\% \quad (\text{σχέση 4.28})$$

Τέλος, ο λόγος F/M (Food to Microorganisms ratio), για συγκέντρωση COD ίση με 200 mg/l, εκφράζει τη φόρτιση οργανικού φορτίου ανά μονάδα μάζας μικροοργανισμών, γνωστό και ως λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς. Δηλαδή:

$$F : M = \frac{Q * (COD_{in} - COD_{OUT})}{V * MLSS} = \frac{2 \text{ l/d} * (200 \text{ mg/l} - 27 \text{ mg/l}) \text{ COD}}{5 \text{ l} * 420 \text{ mg/l MLSS}} = 0,16 \frac{\text{mg COD}}{\text{mg MLSS} * \text{d}} \quad (\text{σχέση 4.29})$$

- Εξασθενές χρώμιο στην έξοδο

Η τιμή για το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο ($Cr(VI)_{out}$), προέρχεται από δείγμα του διηθημένου υπερκείμενου. Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του $Cr(VI)_{out}$ με χρονικό διάστημα από 13/11/2013 έως 11/12/2013 και αρχική τιμή συγκέντρωσης ίση με 400 $\mu g/l$. Η συγκέντρωση που περισσεύει από το σύστημα αποτελεί τη τιμή εκείνη που δεν αναγάγει σε τρισθενές χρώμιο ($Cr(III)$) μέσω της βιολογικής επεξεργασίας.



Γράφημα 4.50: $Cr(VI)_{out}$ συναρτήσει του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 400 \mu g/l$

Η τιμή του $Cr(VI)$ εκροής σε καμία μέτρηση δεν είναι μηδενική (όπως συνέβαινε στις προηγούμενες συγκεντρώσεις). Κυμαίνεται από 28 $\mu g/l$ έως 135,1 $\mu g/l$ με μέσο όρο την τιμή 70 $\mu g/l$. Πέρα από τις δύο τελευταίες μετρήσεις, οι τιμές των συγκεντρώσεων κυμαίνονται κάτω από τα 80 $\mu g/l$. Οι γενικά υψηλότερες τιμές της ποσότητας του εξασθενούς χρωμίου που δεν ανάγεται σε τρισθενές συνάδει και με την προηγούμενη παρατήρηση για την κατανάλωση του διαλυτού COD. Η συσχέτιση των δύο αυτών παραμέτρων θα αναφερθεί αναλυτικότερα παρακάτω. Έτσι, για αρχική συγκέντρωση $Cr(VI)$ στην είσοδο του συστήματος ίση με 400 $\mu g/l$, η απόδοση ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου θα είναι ίση με:

$$E_{tot} = \frac{C_{in} - C_{OUT, average}}{C_{in}} = \frac{400 \mu g / l - 70 \mu g / l}{400 \mu g / l} * 100\% = 83 \% \quad (\text{σχέση 4.30})$$

Ακολουθεί ο υπολογισμός του λόγου της μάζας του εξασθενούς χρωμίου προς τη μάζα COD που καταναλώνονται ως εξής:

$$\left[\frac{Cr(VI)}{COD} \right]_{καταν/μενα} = \frac{330 \mu g / l}{177 mg / l} = 1,9 \quad (\text{σχέση 4.31})$$

- Υπολογισμός συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα

Ως W ορίζεται η ποσότητα που επανακυκλοφορείται καθημερινά σε l. Η μέση τιμή για μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου είναι 0,256l. Ως Q εκφράζεται η παροχή

$$Y_{obs} = \frac{W * MLVSS + (Q - W) * TSS_{out} * \frac{MLVSS}{MLSS}}{Q * (COD_{tot,in} - COD_{sol,out})} =$$

$$\frac{[0,256 l / d * 290 mg / l + (2 - 0,256) l / d * 42 mg / l * 0,693 VSS]}{[2 l / d * (200 - 27)] mg / l COD} = 0,36 mgVSS / mg COD$$

εισόδου και είναι ίση με 2 l /d. Οπότε, μέσω ισοζυγίου μάζας προκύπτει:

(σχέση 4.32)

Ο συντελεστής φθοράς της μικροβιακής μάζας, ο οποίος εξαρτάται από την τιμή της θερμοκρασίας και μάλιστα ανάλογα, ισούται με (όπου T, η μέση τιμή της θερμοκρασίας για Cr(VI) = 0 μg/l, 22,6 °C):

$$b = 0,03 d^{-1} * 1,035^{(T-35)} = 0,019 d^{-1}$$

(σχέση 4.33)

Το Y_{act} υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Y_{obs} = \frac{Y_{act}}{1 + b * \theta_c} \Leftrightarrow Y_{act} = Y_{obs} * (1 + b * \theta_c) \Leftrightarrow Y_{act} = 0,43 mg VSS / mg COD$$

(σχέση 4.34)

Η τιμή του πραγματικού Υ είναι αυξημένη σε σχέση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για αναερόβια συστήματα. Πιθανή αιτία, είναι η ύπαρξη νιτρικού αζώτου τόσο στο νερό του Ε.Μ.Π., συγκέντρωσης 5 - 7 mg/l, αλλά και στη καθημερινά προστιθέμενη ποσότητα νιτρικού αζώτου που ανερχόταν σε περίπου 10 mg/l. Σε σχέση με τη τιμή του πραγματικού Υ των προηγούμενων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου, είναι η μικρότερη.

- Πειράματα ολικού χρωμίου

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα καθώς και οι αντίστοιχες αποδόσεις ως προς την έξοδο για τις 3 περιπτώσεις χρωμίου και για συγκέντρωση εξασθενούς στην είσοδο ίση με 400 µg/l. Η απόδοση υπολογίζεται κάθε φορά από τη σχέση:

$$E = \frac{Cr_{tot,in} - Cr_{out}}{Cr_{tot,in}} \text{ (σχέση 4.35)}$$

Όπου: $Cr_{tot,in}$ = η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που εισέρχεται στο σύστημα (εδώ 400 µg/l) και Cr_{out} = η συγκέντρωση στην εκροή του συστήματος (αδιάθικτη και διηθημένη όπως φαίνεται αντίστοιχα και στις στήλες του πίνακα που ακολουθεί)

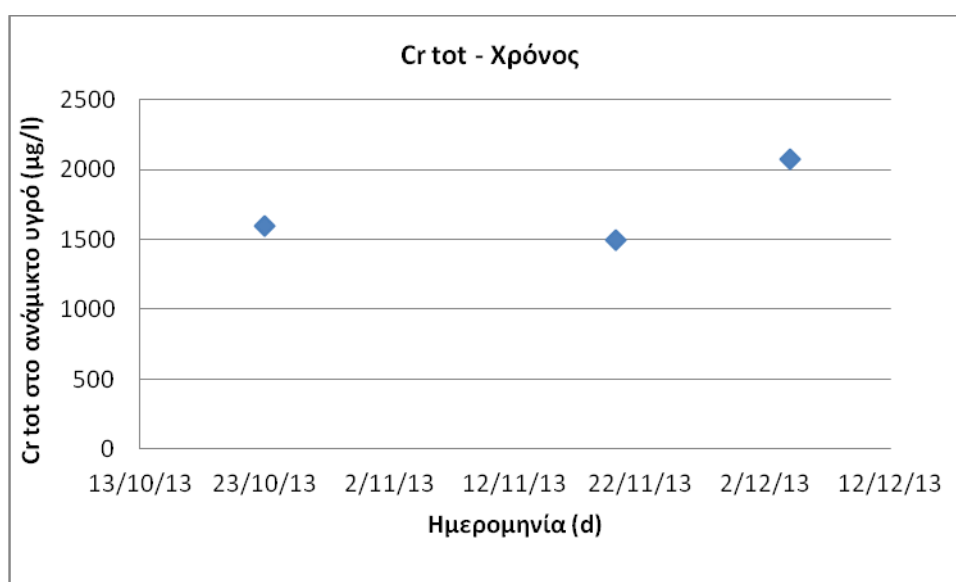
Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα Cr_{tot} για $Cr(VI)_{in} = 400 \mu\text{g/l}$

Ημερομηνία	$Cr_{tot, av. \text{Υγρό}}$ (µg/l)	$Cr_{tot, out}$ (µg/l)	$Cr_{sol, out}$ (µg/l)	Απόδοση $Cr_{tot, out}$ (%)	Απόδοση $Cr_{sol, out}$ (%)
9/10/13		32	16	0,92	0,96
11/10/13			28		0,93
16/10/13			99		0,75
23/10/13	1595	123	98	0,69	0,76
30/10/13		278	249	0,31	0,38
6/11/13		288	258	0,28	0,36
13/11/13		249	201	0,50	0,50
20/11/13	1500	151	107	0,62	0,73
27/11/13		106	70	0,74	0,83
4/12/13	2070	234	106	0,42	0,84
11/12/13		250	188	0,38	0,53

Από τον πίνακα 4,11 φαίνεται ότι η απόδοση του ολικού χρωμίου στην έξοδο κυμαίνεται από 28% έως 92 % και μέσο όρο 52% με την πλειοψηφία των μετρήσεων να είναι κάτω από 70%. Στα δείγματα της διηθημένης εκροής είναι λίγο πιο υψηλά τα ποσοστά, 36% - 96% με μέσο όρο, 68%.

- **Ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό με το χρόνο για το χρονικό διάστημα 9/10/2013 έως 11/12/2013 και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 µg/l για την εγκλιματισμένη βιομάζα.



Γράφημα 4.51: Cr_{tot} συναρτήσει του χρόνου για Cr(VI)_{in} = 400 µg/l

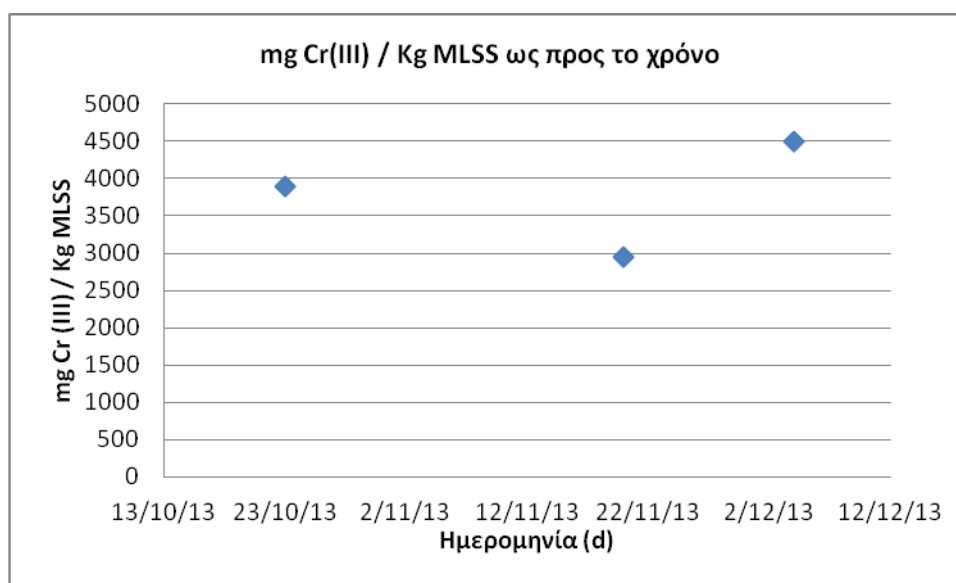
Όπως παρατηρείται από το παραπάνω γράφημα, και οι 3 τιμές είναι μεγαλύτερες από την τιμή της συγκέντρωσης εισόδου στο σύστημα με τη μορφή εξασθενούς. Ωστόσο, αυτό είναι αναμενόμενο λόγω συσσώρευσης τρισθενούς χρωμίου στο εσωτερικό των μικροοργανισμών, δηλαδή το ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό να βρίσκεται κυρίως σε σωματιδιακή μορφή. Η συσσώρευση αυτή εξαρτάται από το χρόνο παραμονής των στερεών ($=\theta_c$) και μάλιστα ανάλογα. Επιπλέον, η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα εξαρτάται και από τη συγκέντρωση των στερεών στο ανάμικτο υγρό (MLSS).

Επιπλέον, θα ελεγχθεί το ενδεχόμενο διάθεσης της ιλύος μέσω υπολογισμού του ολικού σωματιδιακού χρωμίου (αφού το διαλυτό χρώμιο στο εσωτερικό της βιομάζας

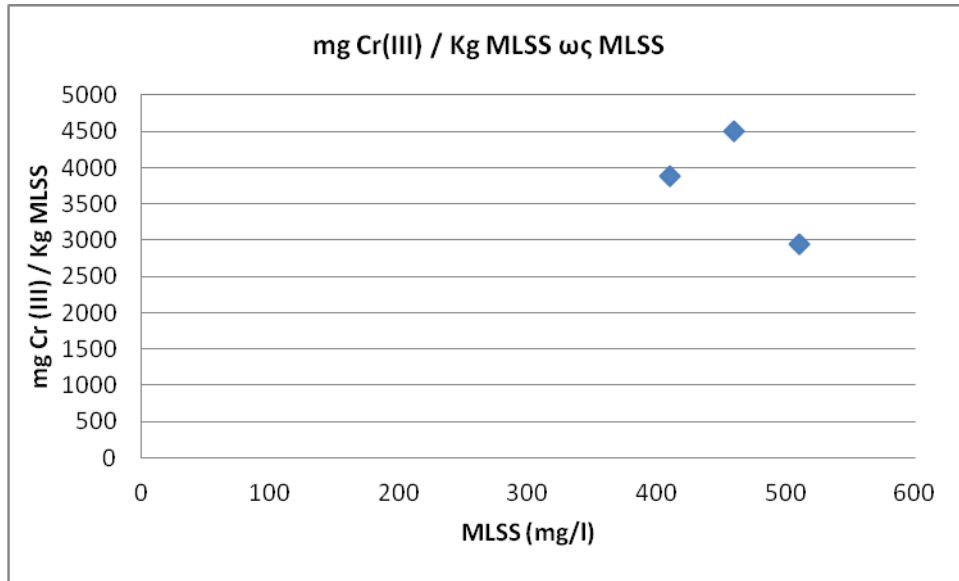
είναι μηδενικό) που παράγεται για αγροτική χρήση με βάση τα όρια τα οποία προβλέπουν ανώτατο όριο τα 500 mgCr / KgMLSS. Το ολικό σωματιδιακό χρώμιο είναι το άθροισμα του σωματιδιακού τρισθενούς και του σωματιδιακού εξασθενούς, όπου το δεύτερο είναι ουσιαστικά αμελητέο. Οπότε, με τον όρο σωματιδιακό εννοείται το τρισθενές χρώμιο. Στα γραφήματα που ακολουθούν, απεικονίζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στην ιλύ με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS αλλά και ως προς το χρόνο.

Πίνακας 4.12: mgCr (III) / KgMLSS ανά ημερομηνία για Cr(VI)_{in} = 400 µg/l

Ημερομηνία	MLSS (mg/l)	mg Cr(III) / Kg MLSS
23/10/13	410	3890
20/11/13	510	2941
4/12/13	460	4500



Γράφημα 4.52: mgCr (III) / KgMLSS συναρτήσεως του χρόνου για Cr(VI)_{in} = 400 µg/l

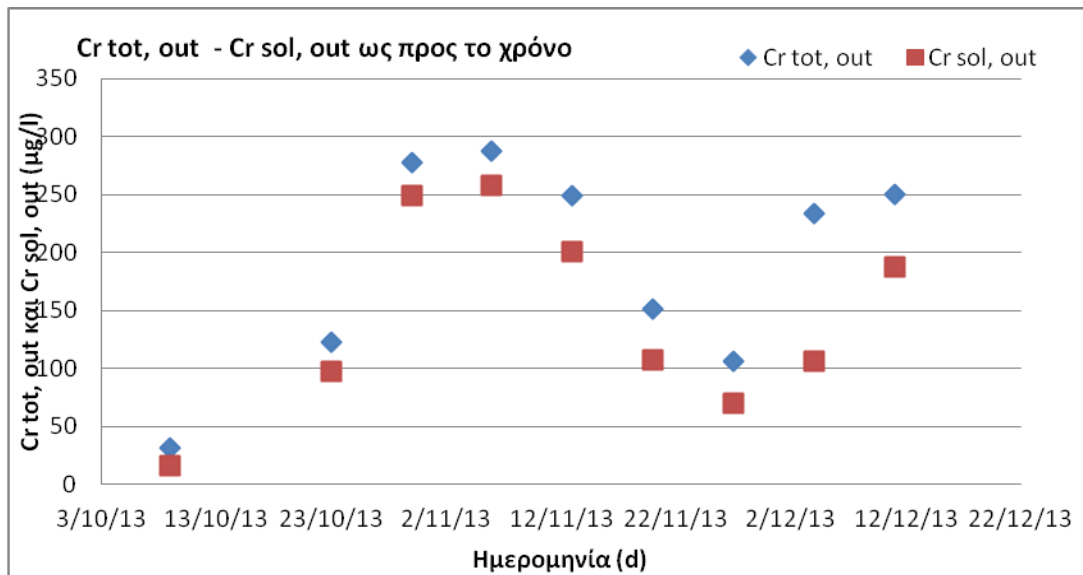


Γράφημα 4.53: mg Cr(III) / Kg MLSS συναρτήσεϊ των MLSS για Cr(VI)_{in} = 400 µg/l

Από τα παραπάνω γραφήματα, και οι 3 τιμές υπερβαίνουν κατά πολύ την παραπάνω τιμή του ορίου, γεγονός που συνεπάγεται τη μη διάθεσή της προς γεωργική χρήση και την εναπόθεση της σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων.

- **Ολικό χρώμιο στο υπερκείμενο υγρό**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης του ολικού και διαλυτού (διηθημένου) χρωμίου στην εκροή του συστήματος με το χρόνο για το χρονικό διάστημα 9/10/2013 έως 11/12/2013 και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 µg/l για την εγκλιματισμένη βιομάζα.

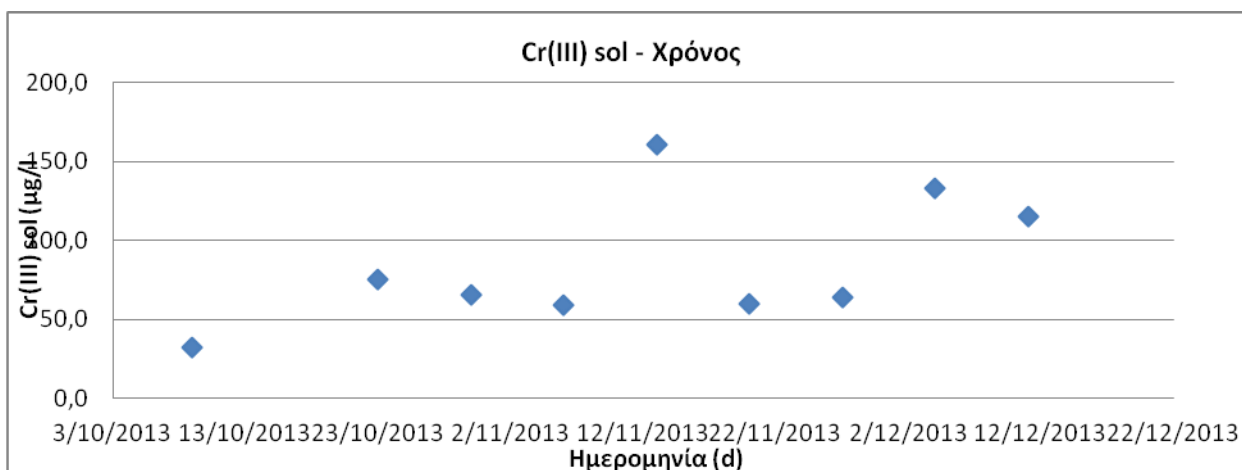


Γράφημα 4.54: $Cr_{tot, out}$ και $Cr_{sol, out}$ συναρτήσεως του χρόνου για $Cr(VI)_{in} = 400 \mu\text{g/l}$

Όπως παρατηρείται από το παραπάνω γράφημα, και για τις 9 τιμές είναι μεγαλύτερο το ολικό χρώμιο από το διαλυτό, όπως και αναμενόταν. Στην αρχή φαίνεται μία ελάχιστη τιμή ενώ γενικά παρατηρούνται αυξομειώσεις. Αρχικά, αυξάνεται εφόσον και το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο τις ημερομηνίες 30/10/2013 και 6/11/2013 παίρνει μέγιστες τιμές, ακολουθεί πτώση που επίσης συνάδει με τις τιμές του εξασθενούς για το διάστημα 13/11/2013 – 27/11/2013 και τέλος πάλι αύξηση με ομοίως υψηλότερες τιμές για το εξασθενές, 101 µg/l – 135 µg/l. Όσον αφορά στο ολικό χρώμιο, παρατηρούνται γενικά υψηλές τιμές που φτάνουν και τα 288 µg/l με μέσο όρο τα 190 µg/l, τιμή που δεν πληροί τα νομοθετικά όρια για χρήση του ως αρδευτικό νερό, 100 µg/l. Αντίστοιχα στο διαλυτό χρώμιο, για 3 από τις 9 τιμές ξεπερνούν τα 200 µg/l και με μία τιμή κάτω των 20 µg/l με μέσο όρο τα 129 µg/l, τιμή που επίσης δεν πληροί τα νομοθετικά όρια για ύδρευση και άρδευση (50 µg/l και 100 µg/l, αντίστοιχα). Αξίζει, τέλος, να αναφερθεί ότι οι παραπάνω τιμές του διαλυτού χρωμίου στην έξοδο, για τις αντίστοιχες ημερομηνίες, είναι μεγαλύτερες από τα αποτελέσματα εξασθενούς χρωμίου του γραφήματος 4.50. Αυτό συμβαίνει γιατί με τον όρο ολικό διαλυτό χρώμιο εννοείται το εξασθενές και το διαλυτό τρισθενές. Η διαφορά, επομένως, των δύο παραπάνω διαλυτών μορφών, θα δώσει τις τιμές του τρισθενούς χρωμίου. Στο παρακάτω πίνακα και γράφημα, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα.

Πίνακας 4.13: Συγκεντρώσεις Cr (VI)_{sol} και Cr (III)_{sol} για Cr(VI)_{in} = 400 µg/l

Ημερομηνία	Cr _{sol, out} (µg/l)	Cr (VI) (µg/l)	Cr(III) _{sol} (µg/l)
9/10/2013	32	0,0	32,0
23/10/2013	123	47,4	75,6
30/10/2013	278	212,8	65,2
6/11/13	288	228,9	59,1
13/11/13	201	40,4	160,6
20/11/13	151	91,5	59,5
27/11/13	106	41,8	64,2
4/12/13	234	101,2	132,8
11/12/13	250	135,1	114,9



Γράφημα 4.55: Cr(III)_{sol, out} συναρτήσεως του χρόνου για Cr(VI)_{in} = 400 µg/l

Η τιμή του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην έξοδο κυμαίνεται από 32 µg/l έως 160 µg/l με μέσο όρο την τιμή 84,9 µg/l. Οι αυξομειώσεις που ακολουθούν οι τιμές του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου συμπίπτουν με τις αντίστοιχες που παρατηρήθηκαν και στο γράφημα με το ολικό διαλυτό στην εκροή.

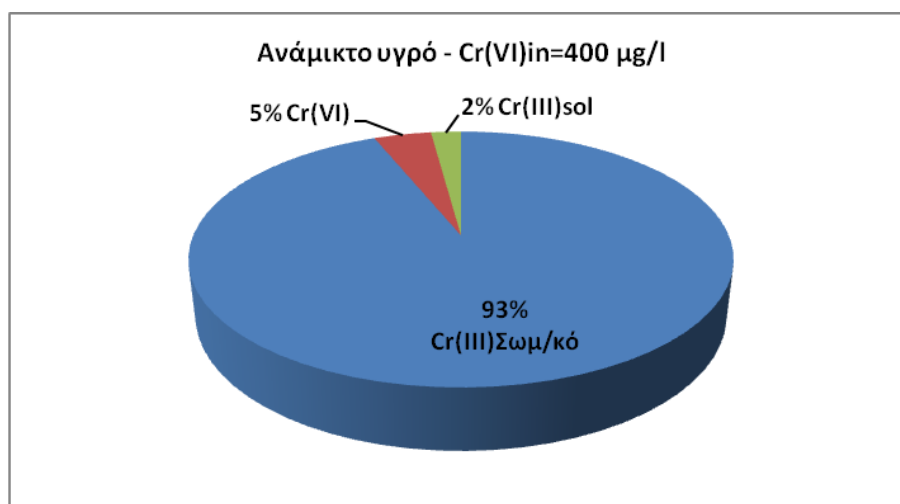
- Ποσοστιαία κατανομή μορφών χρωμίου

Με βάση τις σχέσεις 4.45, 4.17 και 4.18 που περιγράφηκαν αναλυτικά, η σύσταση του ολικού χρωμίου, για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο ίση με 400

μg/l, σε ανάμικτο υγρό και έξοδο παρουσιάζονται στο πίνακα και στα γραφήματα που ακολουθούν:

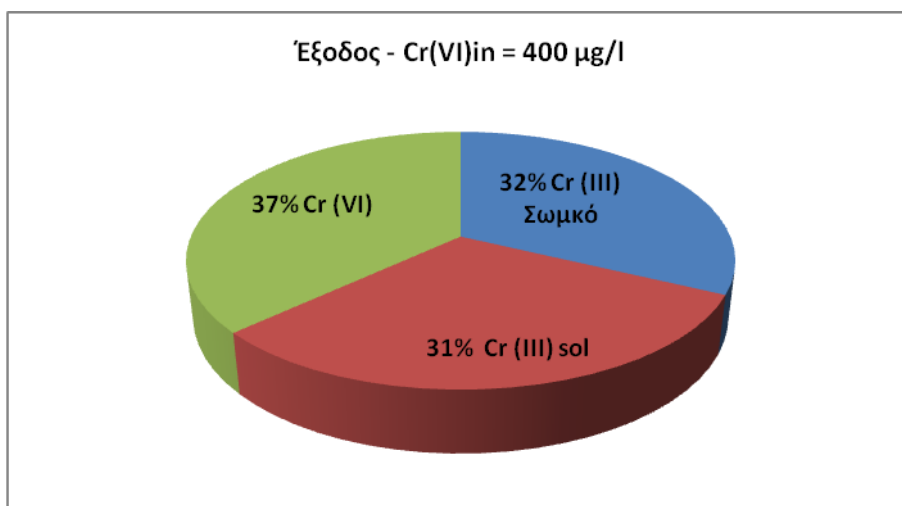
Πίνακας 4.14: Σύσταση ολικού χρωμίου σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό

ΑΝΑΜΙΚΤΟ ΥΓΡΟ		ΕΞΟΔΟΣ	
Cr (VI) _{in} (μg/l)	400	Cr (VI) _{in} (μg/l)	400
Cr (III) _{σωματιδιακό} (μg/l)	1615	Cr _{tot} (μg/l)	190
Cr (VI) (μg/l)	70	Cr _{sol} (μg/l)	129
Cr (III) _{sol} (μg/l)	37	Cr (III) _{σωματιδιακό} (μg/l)	61
Cr _{tot} (μg/l)	1722	Cr (III) _{sol} (μg/l)	59
		Cr (VI) (μg/l)	70



Γράφημα 4.56: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου σε ανάμικτο υγρό για Cr(VI)_{in} = 400 μg/l

Το 93% της σύστασης του ολικού χρωμίου το κατέχει το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο στο ανάμικτο υγρό με συγκέντρωση 1615 μg/l. Το ποσοστό αυτό, επαληθεύει και την αναγωγή του εξασθενούς που εισέρχεται στο σύστημα μέσω της βιολογικής δράσης των μικροοργανισμών και τη μετατροπή του σε τρισθενές όπου και αποθηκεύεται ως σωματιδιακό στη βιομάζα. Ακολουθεί το εξασθενές με ποσοστό 5% και συγκέντρωση 70 μg/l. Η τιμή της συγκέντρωσης αυτής, μεγαλύτερη από τις προηγούμενες περιπτώσεις, συμπίπτει και με την αντίστοιχη απόδοση απομάκρυνσης που υπολογίστηκε πριν από τη σχέση 4.30, 83%. Τέλος, το τρισθενές διαλυτό αντιπροσωπεύει το 2% με τιμή συγκέντρωσης 37 μg/l.



Γράφημα 4.57: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην έξοδο για $Cr(VI)_{in} = 400$ µg/l

Συγκρίνοντας τα ποσοστά σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό φαίνεται ότι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο μειώνεται από 93% σε 32% με τιμή συγκέντρωσης 61 µg/l. Αυτό συνάδει και με το γεγονός ότι στην έξοδο η τιμή των στερεών είναι κατά μέσο όρο 42 mg/l. Αντίθετα με τις προηγούμενες περιπτώσεις, το εξασθενές αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό, 37% με ίδια τιμή συγκέντρωσης με αυτή του ανάμικτου, γεγονός που επιβεβαιώνει και την μη πλήρη αναγωγή του σε τρισθενές από τους μικροοργανισμούς. Τέλος, το διαλυτό τρισθενές χρώμιο αυξάνεται από 2% στα 31%. Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι η συγκέντρωση των διαλυτών μορφών σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό είναι ίσες. Έτσι, η αύξηση του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου που παρατηρείται στην εκροή δεν αφορά στη συγκέντρωσή του αλλά στο ποσοστό του, αφενός γιατί το τρισθενές σωματιδιακό μειώνεται, σχεδόν στο 1/3 της τιμής στο ανάμικτο υγρό, και αφετέρου αλλάζει η τιμή του ολικού χρωμίου ($Cr_{tot, \text{ανάμικτο υγρό}} > Cr_{tot, \text{out}}$).

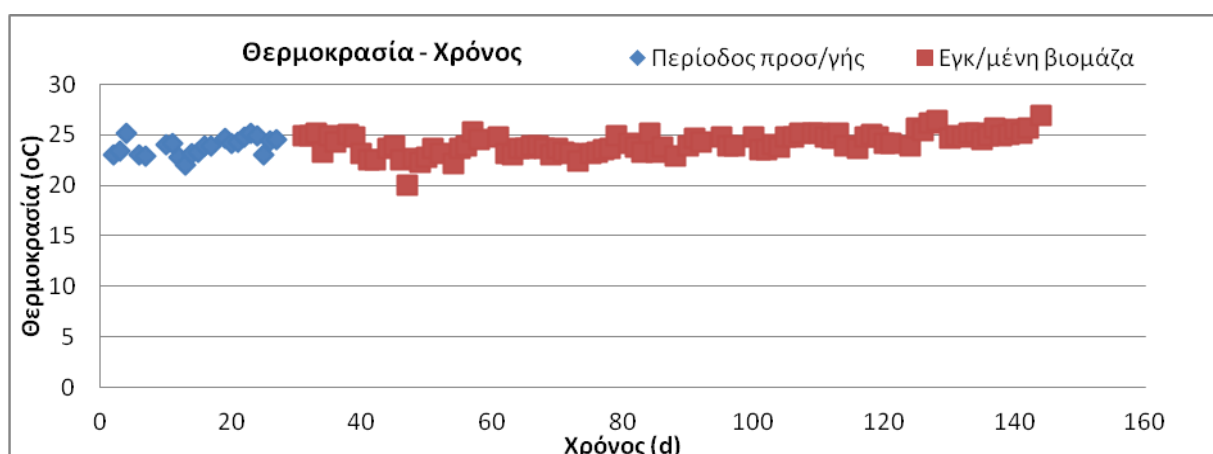
4.2.5: Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με συγκέντρωση εξασθενούς Cr 800 µg/l

Το χρονικό διάστημα λειτουργίας του συστήματος με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 µg/l είναι από 17/12/2013 έως 16/5/2014. Η μεταβολή της συγκέντρωσης και η αύξηση από 400 µg/l σε 800 µg/l έγινε ακαριαία. Η περίοδος «προσαρμογής» της βιομάζας στη νέα τιμή συγκέντρωσης διαρκεί $3 \cdot \theta_c$, δηλαδή, περίπου 30 ημέρες από την προηγούμενη ημερομηνία έναρξης. Οι μετρήσεις αυτές επισημαίνονται με διαφορετικό χρώμα. Στα γραφήματα, φαίνεται και η περίοδος

προσαρμογής στη νέα τιμή συγκέντρωσης, δηλαδή το χρονικό διάστημα $3\theta_c$, ενώ για τον υπολογισμό της μέσης καθώς και της ελάχιστης και μέγιστης τιμής ελήφθησαν υπ' όψιν οι τιμές μόνο της περιόδου λειτουργίας όπου η βιομάζα είναι εγκλιματισμένη.

- Θερμοκρασία

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της θερμοκρασίας με το χρόνο για διάστημα 144 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 800 $\mu\text{g/l}$.

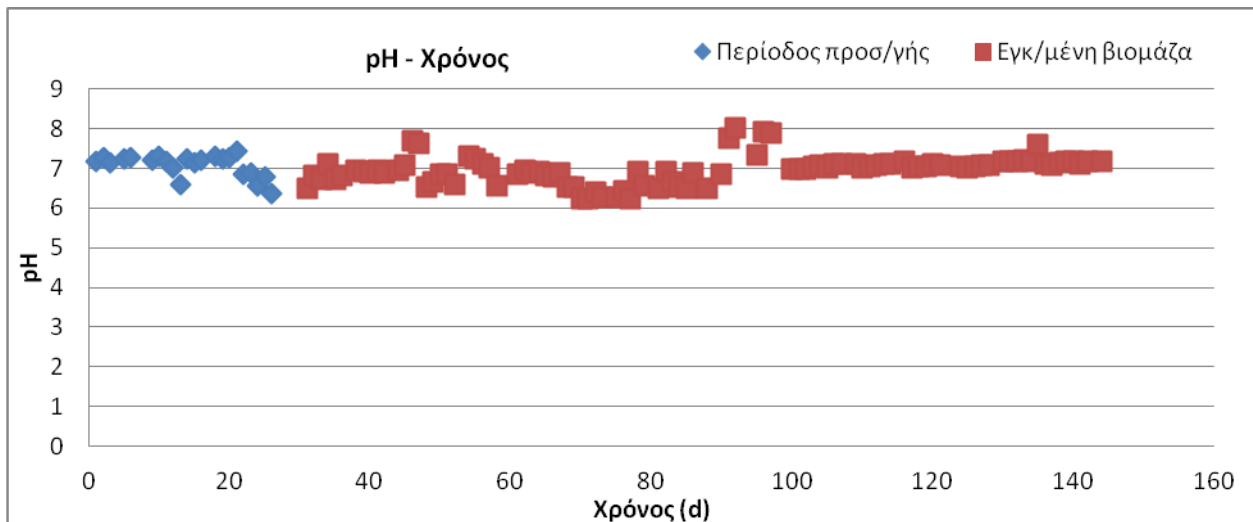


Γράφημα 4.58: Θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 800 \mu\text{g/l}$

Παρατηρείται μεγάλη διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας γιατί τα συγκεκριμένα πειράματα διεξήχθησαν από τα μέσα Δεκεμβρίου έως τα μέσα Μαΐου, όπου και η θερμοκρασία υπέστη σημαντική άνοδο λόγω έναρξης καλοκαιριού. Το εύρος τιμών κυμαίνεται από 20°C έως $28,2^{\circ}\text{C}$, με μέσο όρο την τιμή $24,3^{\circ}\text{C}$.

- pH

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του pH με το χρόνο για διάστημα 144 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 800 $\mu\text{g/l}$. Για να διατηρείται η τιμή κοντά στο 7, γινόταν προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος.

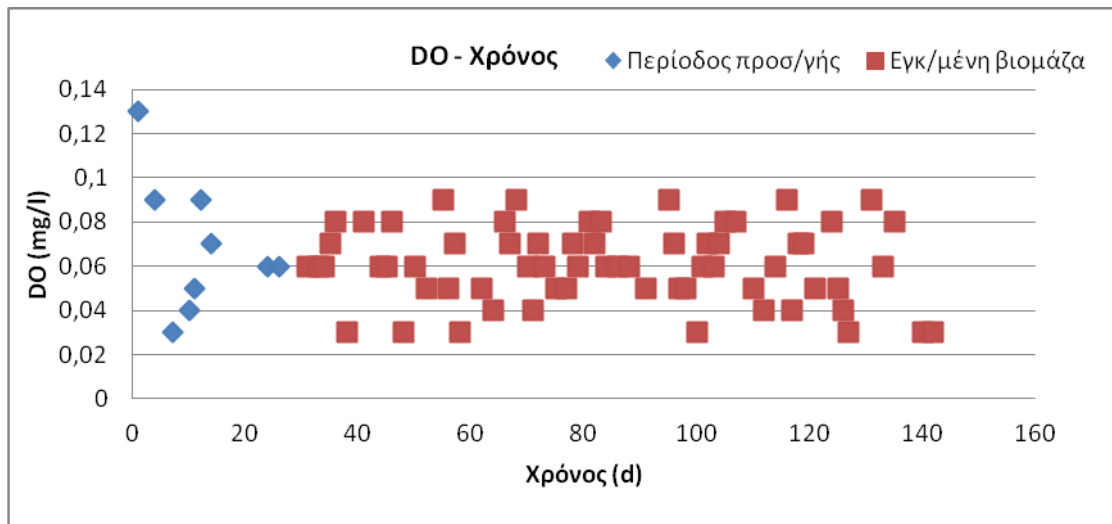


Γράφημα 4.59: pH συναρτήσει του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 800 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του pH κυμαίνεται από 6,2 έως 8 με μέσο όρο την τιμή 7.

- Διαλυμένο οξυγόνο DO

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του DO με το χρόνο για διάστημα 144 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 800 $\mu\text{g/l}$. Αναμένονται χαμηλές τιμές, καθώς το σύστημα λειτουργούσε υπό ανοξικές συνθήκες. Για να επιτευχθεί αυτό στο έπακρον, ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο για την παρεμπόδιση της ανάπτυξης των φωτοσυνθετικών αλγών μέσω ηλιακής ακτινοβολίας. Έτσι, με αυτό τον τρόπο αποφεύχθηκε η διαδικασία της φωτοσύνθεσης οπότε και η παραγωγή οξυγόνου μέσω αυτής. Πρόκειται για ένα πολύ σημαντικό βήμα, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι μεγαλύτερο ποσοστό βιολογικής απομάκρυνσης χρωμίου επιτυγχάνεται σε αναερόβιες και ανοξικές συνθήκες.

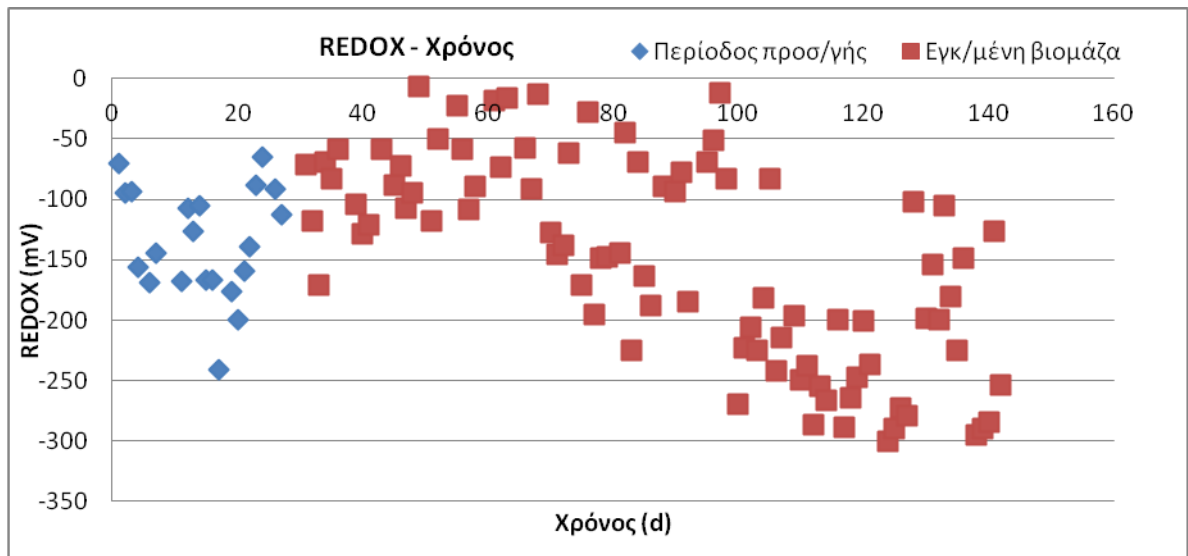


Γράφημα 4.60: DO συναρτήσει του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 800 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του DO κυμαίνεται από 0,03 mg/l έως 0,09 mg/l με μέσο όρο την τιμή 0,06mg/l.

- Οξειδοαναγωγικό REDOX

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του REDOX με το χρόνο για διάστημα 144 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 800 $\mu\text{g/l}$. Αναμένονται τιμές από +50 mV μέχρι -50 mV που υποδηλώνουν την ύπαρξη νιτρικών ανιόντων, όποτε και την επικράτηση ανοξικών συνθηκών. Ωστόσο, όπως θα φανεί και από το παρακάτω γράφημα, οι τιμές είναι πολύ χαμηλότερες γεγονός που σημαίνει την πλήρη κατανάλωση των νιτρικών και την επικράτηση πλέον αναερόβιων συνθηκών, εφόσον πλέον οι τιμές του REDOX είναι μικρότερες από -50 mV και φτάνουν και μέχρι και -300 mV. Για το λόγο αυτό και το σύστημα ονομάζεται ανοξικό / αναερόβιο.



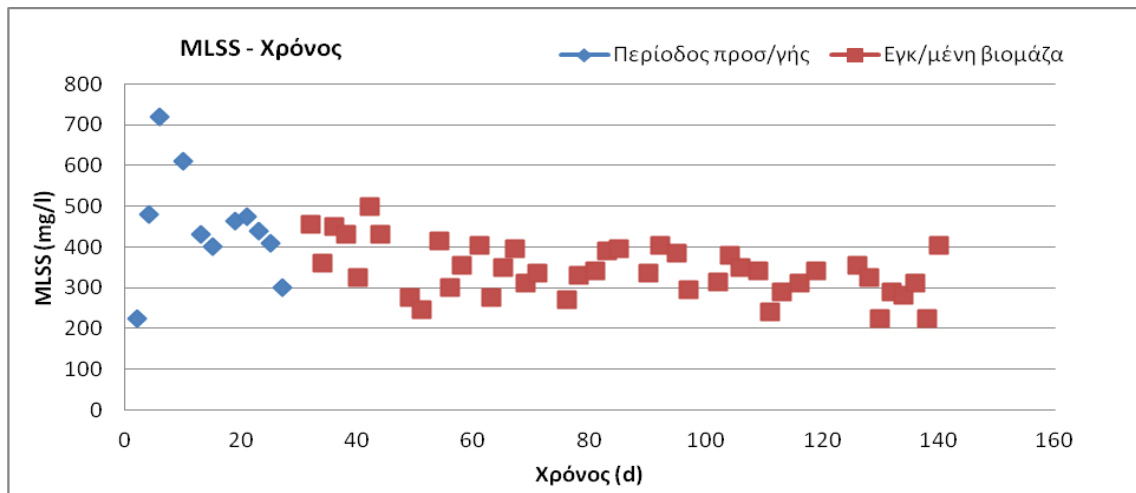
Γράφημα 4.61: REDOX συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 800 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του REDOX κυμαίνεται από -300mV έως -7mV με μέσο όρο τη τιμή -151mV.

Τρεις φορές την εβδομάδα, μέρα παρά μέρα, γίνονταν μετρήσεις αιωρούμενων ολικών (MLSS), πτητικών (MLVSS) στερεών στο ανάμεικτο υγρό καθώς και στερεών στην έξοδο του συστήματος (TSS_{out}). Τις υπόλοιπες τέσσερις ημέρες, θεωρείτο ως τιμές των παραπάνω παραμέτρων οι υπολογίσιμες μετρήσεις της προηγούμενης, δηλαδή το χρονικό διάστημα $3 \cdot \theta_c$, ενώ για τον υπολογισμό της μέσης καθώς και της ελάχιστης και μέγιστης τιμής ελήφθησαν υπ' όψιν μόνο οι τιμές της περιόδου λειτουργίας όπου η βιομάζα είναι εγκλιματισμένη. Αναλυτικότερα:

- **Αιωρούμενα Ολικά Στερεά**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των MLSS με το χρόνο για διάστημα 144 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 800 $\mu\text{g/l}$ για την εγκλιματισμένη βιομάζα.

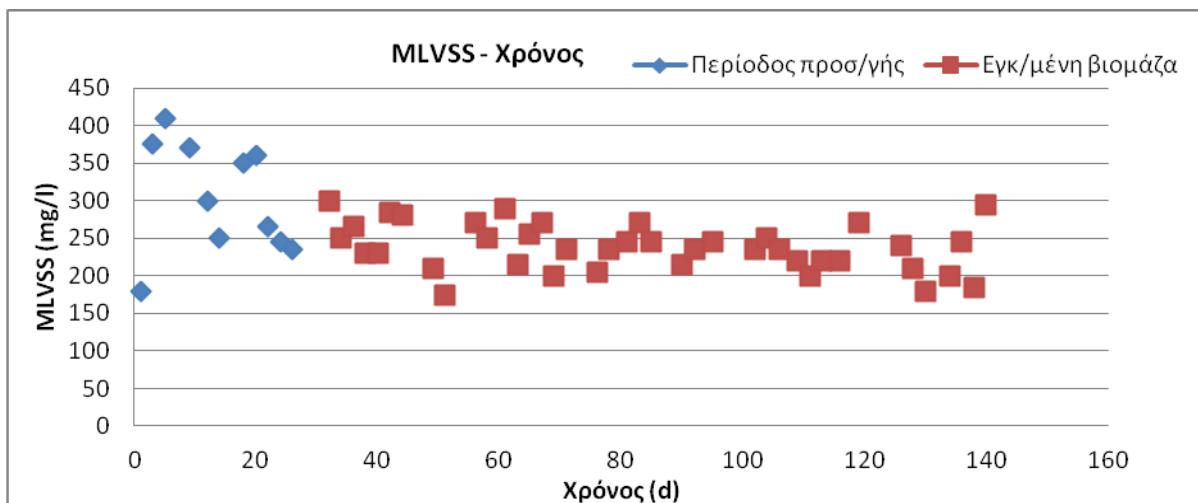


Γράφημα 4.62: MLSS συναρτήσεσι του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 800 \mu\text{g/l}$

Η τιμή των αιωρούμενων ολικών στερεών κυμαίνεται από 225 mg/l έως 500 mg/l, χωρίς να παρατηρείται μεγάλη μεταβολή, με μέσο όρο τη τιμή 347 mg/l. Εκτός από τρεις περιπτώσεις στα 225 mg/l και μία στα 500 mg/l, οι υπόλοιπες κυμαίνονται μεταξύ του εύρους 250 mg/l – 450 mg/l, περίπου. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 66 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς το μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 19%.

- Αιωρούμενα Πτητικά Στερεά

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των MLVSS με το χρόνο για διάστημα 144 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 800 $\mu\text{g/l}$.



Γράφημα 4.63: MLVSS συναρτήσεσι του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 800 \mu\text{g/l}$

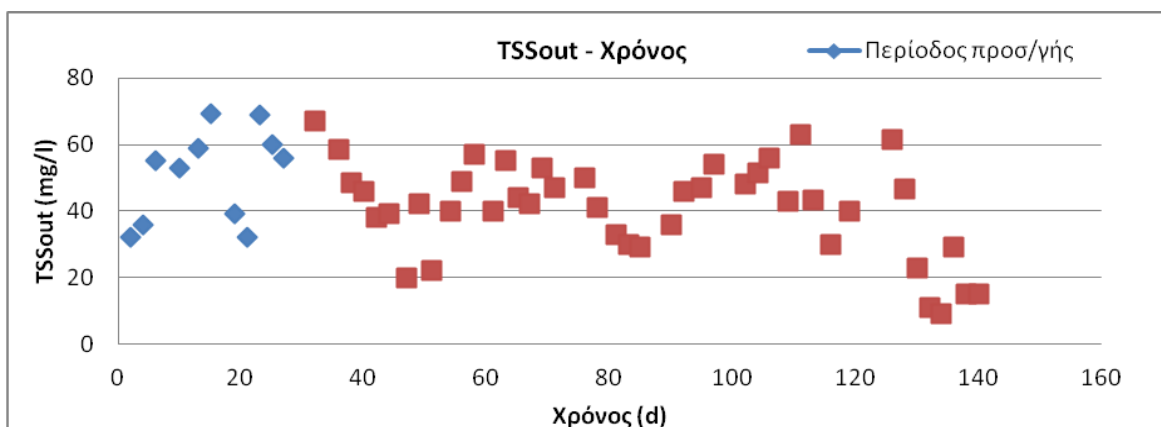
Η τιμή των αιωρούμενων πτητικών στερεών κυμαίνεται από 175 mg/l έως 305 mg/l με μέσο όρο την τιμή 240 mg/l. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 33 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 14%.

Όπως αναμενόταν, η τιμή των MLSS είναι μεγαλύτερη από εκείνη τη MLVSS ενώ φαίνεται και από τα διαγράμματα 4.46 και 4.47 ότι η πορεία των τιμών καθώς και οι τυχόν διακυμάνσεις συμπίπτουν.

Ο λόγος των δύο παραπάνω παραμέτρων, δηλαδή MLVSS / MLSS, εξαρτάται από την τιμή του χρόνου παραμονής των στερεών ($=\theta_c$) και αποτελεί κριτήριο τόσο για την ποσότητα των αδρανών όσο και με τη ποιότητα και τον τρόπο χειρισμού της περίσσειας ιλύος. Η τιμή του λόγου MLVSS / MLSS κυμαίνεται από 0,54 έως 0,9 με μέσο όρο τη τιμή 0,7. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 0,077 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 11%.

- Ολικά Αιωρούμενα Στερεά Εκροής

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των TSS_{out} με το χρόνο για διάστημα 144 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 800 $\mu\text{g/l}$.



Γράφημα 4.64: TSS_{out} συναρτήσεως του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 800 \mu\text{g/l}$

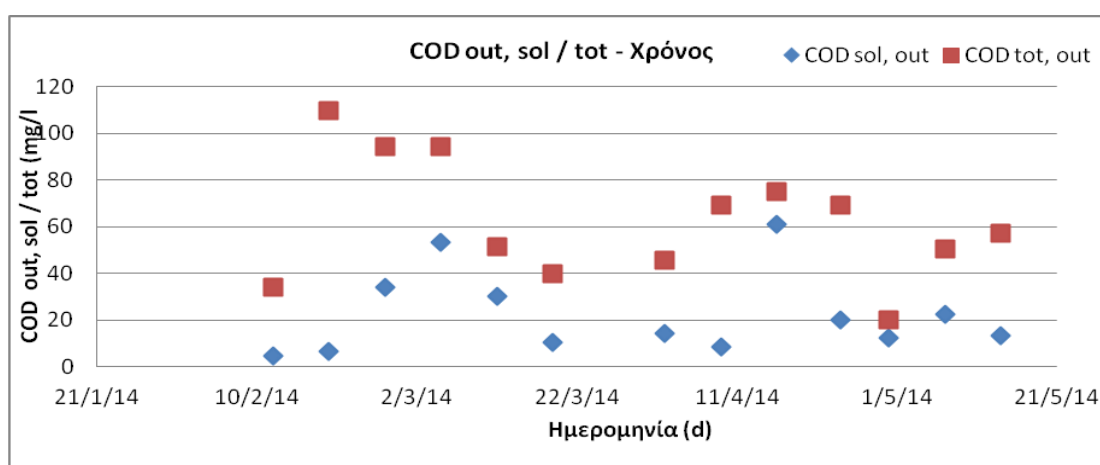
Η τιμή των ολικών αιωρούμενων στερεών εκροής κυμαίνεται από 9mg/l έως 67mg/l με μέσο όρο τη τιμή 40 mg/l. Όπως φαίνεται και από το γράφημα, παρατηρούνται κάποιες αυξομειώσεις της τάξεως των 30 mg/l – 40 mg/l στερεών. Η τιμή της τυπικής

απόκλισης είναι ίση με 15 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς το μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 37%.

Οι τιμές αυτές χαρακτηρίζουν μία λάσπη με σχετικά καλά χαρακτηριστικά καθίζησης.

- Ολικό και Διαλυτό COD στην έξοδο

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του COD_{tot, out} με χρονικό διάστημα 22/1/2014 έως 14/5/2014 και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 800 µg/l.



Γράφημα 4.65: COD_{out, sol / tot} συναρτήσεσι του χρόνου για C_{Cr(VI)} = 800 µg/l

Η τιμή του ολικού COD εκροής κυμαίνεται από 20mg/l έως 110 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 62 mg/l. Αντίστοιχα, για το διαλυτό COD εκροής από 5 mg/l έως 61 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 23mg/l. Οι τιμές και για τις δύο παραμέτρους κυμαίνονται περίπου στα αντίστοιχα αποτελέσματα της συγκέντρωσης 400 µg/l του ίδιου αντιδραστήρα.

Οι διακυμάνσεις στις τιμές ακολουθούν μια σχετική αναλογία και για τις δύο μορφές του COD, με αναμενόμενες μεγαλύτερες τιμές για το ολικό. Για αρχική συγκέντρωση COD στην είσοδο του συστήματος ίση με 200 mg/l, η απόδοση ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD θα είναι ίση με:

$$E_{tot} = \frac{C_{in} - C_{OUT, average}}{C_{in}} = \frac{200 \text{ mg/l} - 23 \text{ mg/l}}{200 \text{ mg/l}} * 100\% = 89\% \quad (\text{σχέση 4.36})$$

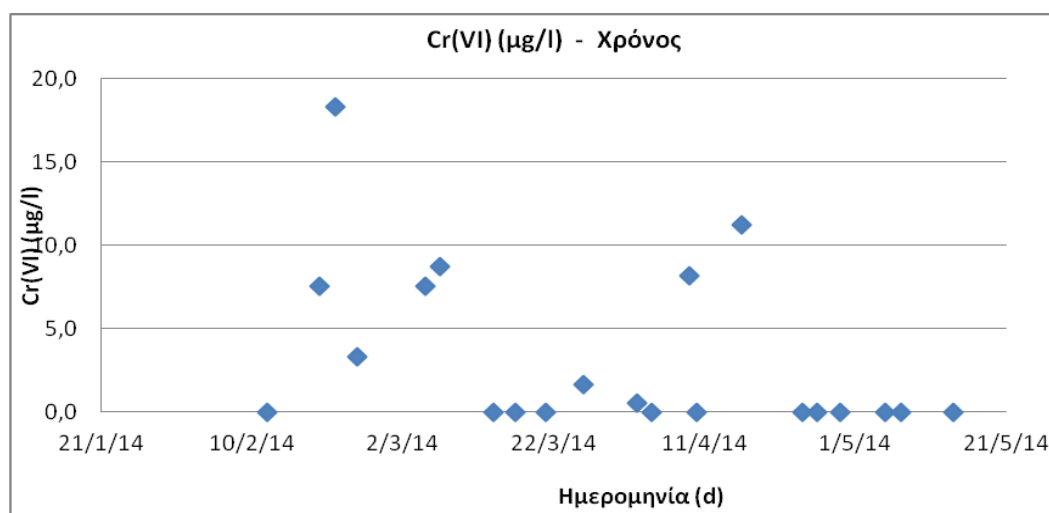
Τέλος, ο λόγος F/M (Food to Microorganisms ratio), για συγκέντρωση COD ίση με 200 mg/l, εκφράζει τη φόρτιση οργανικού φορτίου ανά μονάδα μάζας μικροοργανισμών, γνωστό και ως λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς. Δηλαδή:

$$F : M = \frac{Q * (COD_{in} - COD_{out})}{V * MLSS} = \frac{2 l / d * (200 mg / l - 23 mg / l) COD}{5 l * 347 mg / l MLSS} = 0,2 \frac{mg COD}{mg MLSS * d}$$

(σχέση 4.37)

- Εξασθενές χρώμιο στην έξοδο

Η τιμή για το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο ($Cr(VI)_{out}$), προέρχεται από δείγμα του διηθημένου υπερκείμενου. Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του $Cr(VI)_{out}$ με χρονικό διάστημα από 12/2/2014 έως 14/5/2014 και αρχική τιμή συγκέντρωσης ίση με 800 $\mu g/l$. Η συγκέντρωση που περισσεύει από το σύστημα αποτελεί την τιμή εκείνη που δεν αναγάγει σε τρισθενές χρώμιο ($Cr(III)$) μέσω της βιολογικής επεξεργασίας.



Γράφημα 4.66: $Cr(VI)_{out}$ συναρτήσεως του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 800 \mu g/l$

Η τιμή του $Cr(VI)$ εκροής κυμαίνεται από 0 $\mu g/l$ έως 18,3 $\mu g/l$ με μέσο όρο τη τιμή 29,3 $\mu g/l$. Η πλειοψηφία των μετρήσεων (έντεκα από τις εικοσιμία) είναι μηδενικές, δηλαδή, πλήρη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Η συσχέτιση των δύο αυτών παραμέτρων θα αναφερθεί αναλυτικότερα παρακάτω. Έτσι, για αρχική συγκέντρωση

Cr(VI) στην είσοδο του συστήματος ίση με 800 μg/l, η απόδοση ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου θα είναι ίση με:

$$E_{tot} = \frac{C_{in} - C_{OUT, average}}{C_{in}} = \frac{800 \mu\text{g} / \text{l} - 3,2 \mu\text{g} / \text{l}}{800 \mu\text{g} / \text{l}} * 100\% = 100\% \quad (\text{σχέση 4.38})$$

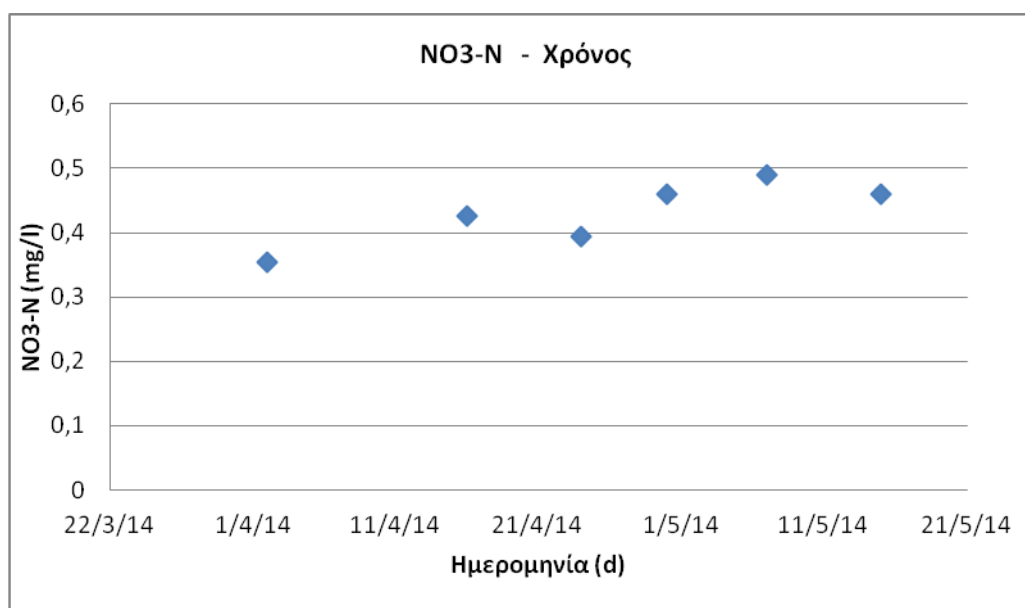
Ακολουθεί ο υπολογισμός του λόγου της μάζας του εξασθενούς χρωμίου προς τη μάζα COD που καταναλώνονται ως εξής:

$$\left[\frac{Cr(VI)}{COD} \right]_{καταναλμμενα} = \frac{796,8 \mu\text{g} / \text{l}}{177 \text{mg} / \text{l}} = 4,5$$

(σχέση 4.39)

- Νιτρικά ιόντα στην έξοδο

Η τιμή των νιτρικών ιόντων στην έξοδο (NO_{3out}), προέρχεται από δείγμα του διηθημένου υπερκείμενου. Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των NO_{3out} με χρονικό διάστημα από 2/4/2014 έως 15/5/2014.



Γράφημα 4.67: NO_{3out} συναρτήσεσι του COD_{sol} για $C_{Cr(VI)} = 800 \mu\text{g/l}$

Η τιμή των νιτρικών ιόντων εκροής κυμαίνεται από 0,4 mg/l έως 0,5 mg/l με μέσο όρο την τιμή 0,4mg/l. Παρατηρείται πως τα νιτρικά έχουν καταναλωθεί πλήρως και έχουν επέλθει πλέον αναερόβιες συνθήκες, γεγονός που το αποδεικνύουν και τα αποτελέσματα του οξειδοαναγωγικού δυναμικού, REDOX. Η απόδοση ως προς την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων είναι ίση με:

$$E_{NO_3-N} = \frac{10 \text{ mg/l} - 0,4 \text{ mg/l}}{10 \text{ mg/l}} * 100\% = 96\% \quad (\text{σχέση 4.40})$$

- Υπολογισμός συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα

Η μέση τιμή W για μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου είναι 0,306 l. Ως Q εκφράζεται η παροχή εισόδου και είναι ίση με 2 l/d. Οπότε, μέσω ισοζυγίου μάζας προκύπτει:

$$Y_{obs} = \frac{W * MLVSS + (Q - W) * TSS_{out} * \frac{MLVSS}{MLSS}}{Q * (COD_{tot,in} - COD_{sol,out})} =$$

$$\frac{[0,306 \text{ l/d} * 240 \text{ mg/l} + (2 - 0,306) \text{ l/d} * 40 \text{ mg/l} * 0,7 \text{ VSS}]}{[2 \text{ l/d} * (200 - 23)] \text{ mg/l COD}} = 0,26 \text{ mgVSS / mg COD}$$

(σχέση 4.41)

Ο συντελεστής φθοράς της μικροβιακής μάζας, ο οποίος εξαρτάται από την τιμή της θερμοκρασίας και μάλιστα ανάλογα, ισούται με (όπου T, η μέση τιμή της θερμοκρασίας για Cr(VI) = 0 mg/l, 24,3 °C):

$$b = 0,03 \text{ d}^{-1} * 1,035^{(T-35)} = 0,021 \text{ d}^{-1}$$

(σχέση 4.42)

Το Y_{act} υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Y_{obs} = \frac{Y_{act}}{1 + b * \theta_c} \Leftrightarrow Y_{act} = Y_{obs} * (1 + b * \theta_c) \Leftrightarrow Y_{act} = 0,31 \text{ mg VSS} / \text{mg COD}$$

(σχέση 4.43)

Σε σχέση με την τιμή του πραγματικού Y των προηγούμενων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου, είναι η μικρότερη.

- Πειράματα ολικού χρωμίου

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα καθώς και οι αντίστοιχες αποδόσεις ως προς την έξοδο για τις 3 περιπτώσεις χρωμίου και για συγκέντρωση εξασθενούς στην είσοδο ίση με 800 $\mu\text{g/l}$. Η απόδοση υπολογίζεται κάθε φορά από τη σχέση:

$$E = \frac{Cr_{tot,in} - Cr_{out}}{Cr_{tot,in}} \quad (\text{σχέση 4.44})$$

Όπου: $Cr_{tot,in}$ = η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που εισέρχεται στο σύστημα (εδώ 800 $\mu\text{g/l}$) και Cr_{out} = η συγκέντρωση στην εκροή του συστήματος (αδιάθικτη και διηθημένη όπως φαίνεται αντίστοιχα και στις στήλες του πίνακα που ακολουθεί):

Πίνακας 4.15: Αποτελέσματα Cr_{tot} για $Cr(VI)_{in} = 800 \mu\text{g/l}$

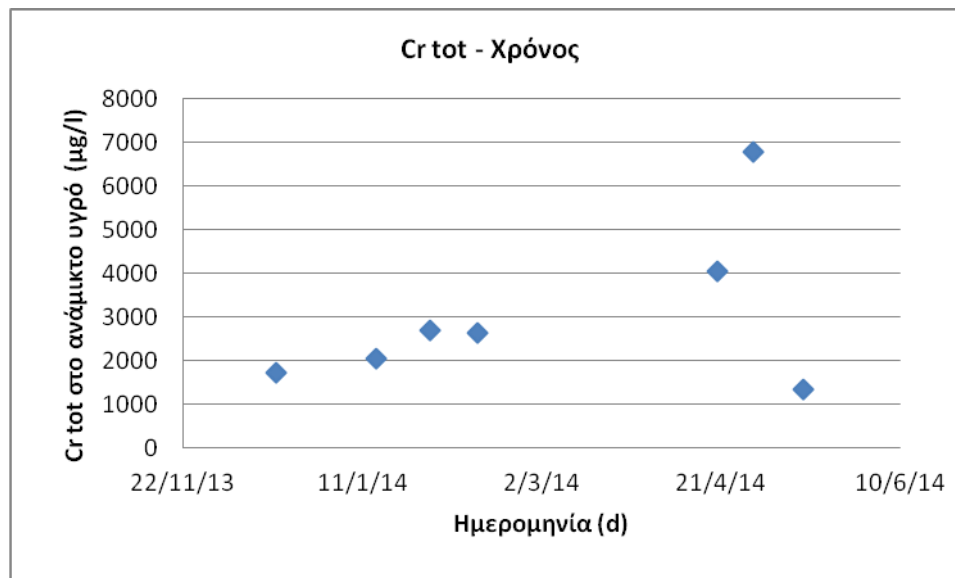
Ημερομηνία	$Cr_{tot, av. \text{ Υγρό}}$ ($\mu\text{g/l}$)	$Cr_{tot, out}$ ($\mu\text{g/l}$)	$Cr_{sol, out}$ ($\mu\text{g/l}$)	Απόδοση $Cr_{tot, out}$ (%)	Απόδοση $Cr_{sol, out}$ (%)
18/12/13	1740	400	373	0,50	0,53
8/1/14		779	442	0,03	0,45
15/1/14	2050	580	358	0,28	0,55
22/1/14		525	140	0,34	0,83
30/1/14	2710		8,2		0,99
5/2/14		88	55	0,89	0,93
12/2/14	2640	123	24	0,85	0,97
19/2/14		130	39	0,84	0,95
26/2/14		266	111	0,67	0,86

12/3/14		55	18	0,93	0,98
19/3/14		40	10	0,95	0,99
26/3/14		229	16	0,71	0,98
20/4/14	4050	114	40	0,86	0,95
9/4/14		160	37	0,80	0,95
30/4/14	6790	41	9,1	0,95	0,99
14/5/14	1350	55	15	0,93	0,98

Από τον πίνακα 4.15 φαίνεται ότι η απόδοση του ολικού χρωμίου στην έξοδο κυμαίνεται από 28% έως 95% και μέσο όρο 70% (με εξαίρεση μία πολύ χαμηλή απόδοση στα 3%). Στα δείγματα της διηθημένης εκροής είναι λίγο πιο υψηλά τα ποσοστά, 45% - 99% με μέσο όρο, 87%.

- **Ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό με το χρόνο για το χρονικό διάστημα 18/12/2013 έως 14/5/2014 και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 800 µg/l για την εγκλιματισμένη βιομάζα.



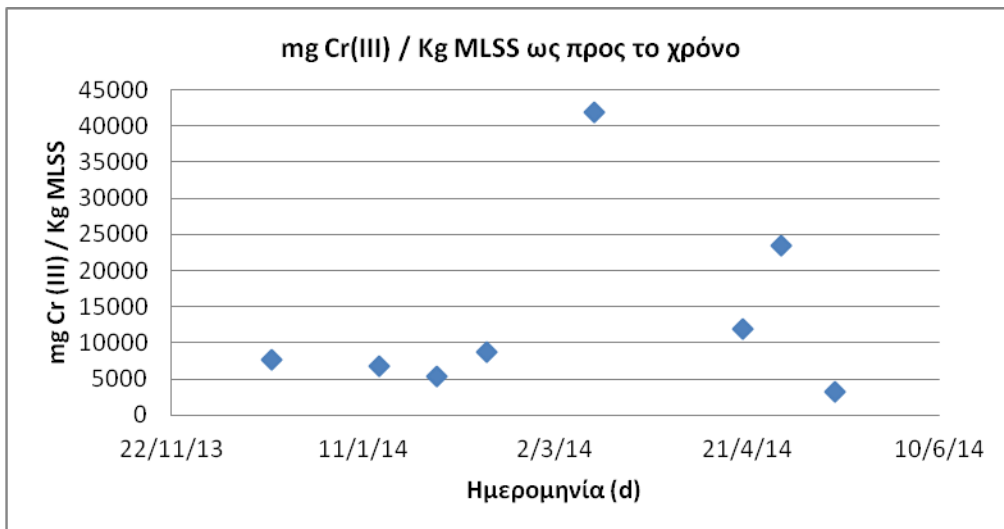
Γράφημα 4.68: Cr_{tot} συναρτήσεως του χρόνου για $Cr(VI)_{in} = 800 \mu g/l$

Όπως παρατηρείται από το παραπάνω γράφημα, και οι 7 τιμές είναι μεγαλύτερες από την τιμή της συγκέντρωσης εισόδου στο σύστημα με τη μορφή εξασθενούς. Ωστόσο, αυτό είναι αναμενόμενο λόγω συσσώρευσης τρισθενούς χρωμίου στο εσωτερικό των μικροοργανισμών, δηλαδή το ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό να βρίσκεται κυρίως σε σωματιδιακή μορφή. Η συσσώρευση αυτή εξαρτάται από το χρόνο παραμονής των στερεών ($=\theta_c$) και μάλιστα ανάλογα. Επιπλέον, η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα εξαρτάται και από τη συγκέντρωση των στερεών στο ανάμικτο υγρό (MLSS).

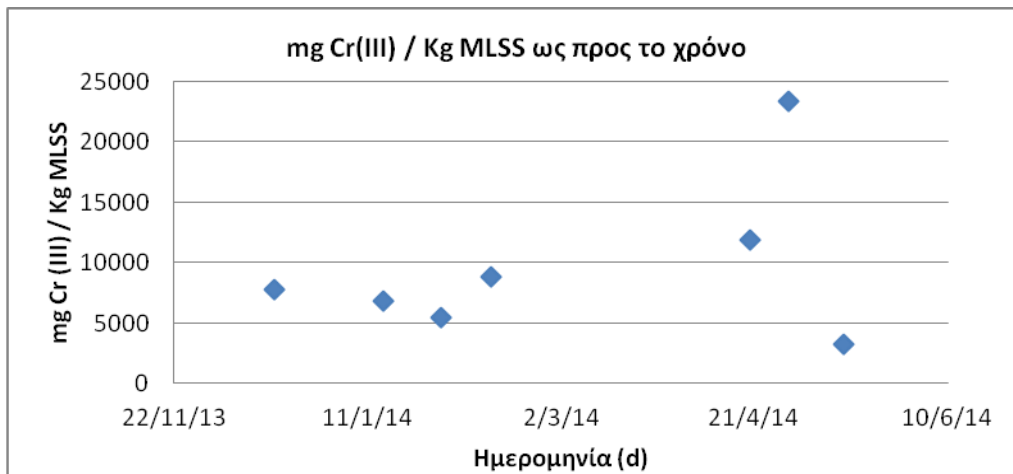
Επιπλέον, θα ελεγχθεί το ενδεχόμενο διάθεσης της ιλύος μέσω υπολογισμού του ολικού σωματιδιακού χρωμίου (αφού το διαλυτό χρώμιο στο εσωτερικό της βιομάζας είναι μηδενικό) που παράγεται για αγροτική χρήση με βάση τα όρια τα οποία προβλέπουν ανώτατο όριο τα 500 mgCr / KgMLSS. Το ολικό σωματιδιακό χρώμιο είναι το άθροισμα του σωματιδιακού τρισθενούς και του σωματιδιακού εξασθενούς, όπου το δεύτερο είναι ουσιαστικά αμελητέο. Οπότε, με τον όρο σωματιδιακό εννοείται το τρισθενές χρώμιο. Στα γραφήματα που ακολουθούν, απεικονίζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στην ιλύ με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS αλλά και ως προς το χρόνο.

Πίνακας 4.16: mgCr (III) / KgMLSS ανά ημερομηνία για $Cr(VI)_{in} = 800 \mu g/l$

Ημερομηνία	MLSS (mg/l)	mg Cr(III) / Kg MLSS
18/12/13	225	7733
15/1/14	300	6833
30/1/14	500	5420
12/2/14	300	8800
20/4/14	340	11912
30/4/14	290	23414
14/5/14	420	3214



Γράφημα 4.69: mgCr(III) / KgMLSS συναρτήσεϊ του χρόνου για Cr(VI)_{in} = 800 µg/l

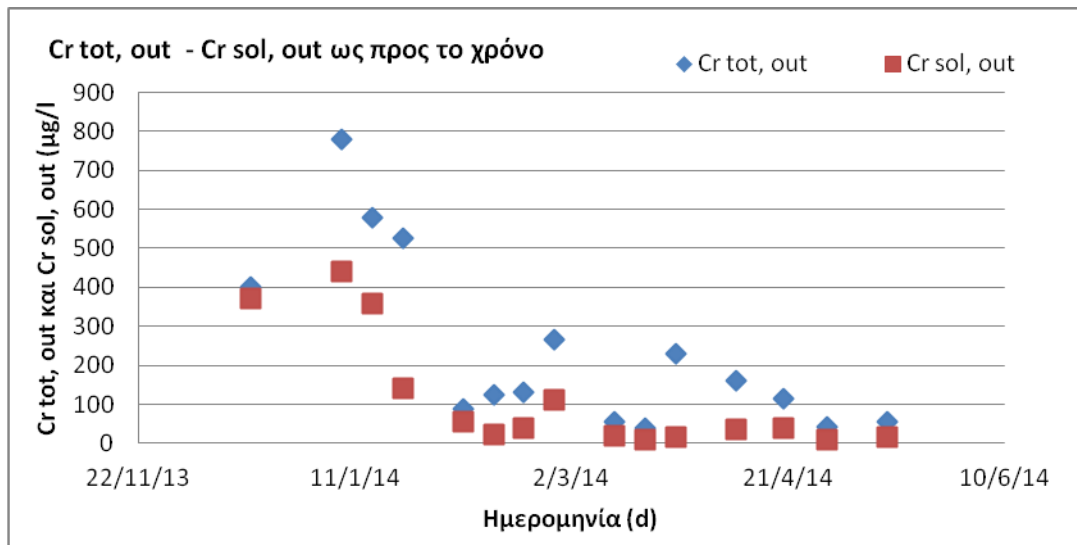


Γράφημα 4.70: mg Cr(III) / Kg MLSS συναρτήσεϊ των MLSS για Cr(VI)_{in} = 800 µg/l

Από τα παραπάνω γραφήματα, και οι 7 τιμές υπερβαίνουν κατά πολύ την παραπάνω τιμή του ορίου, γεγονός που συνεπάγεται τη μη διάθεσή της προς γεωργική χρήση και την εναπόθεση της σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων.

- **Ολικό χρώμιο στο υπερκείμενο υγρό**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης του ολικού και διαλυτού (διηθημένου) χρωμίου στην εκροή του συστήματος με το χρόνο για το χρονικό διάστημα 18/12/2013 έως 14/5/2014 και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 800 µg/l για την εγκλιματισμένη βιομάζα.

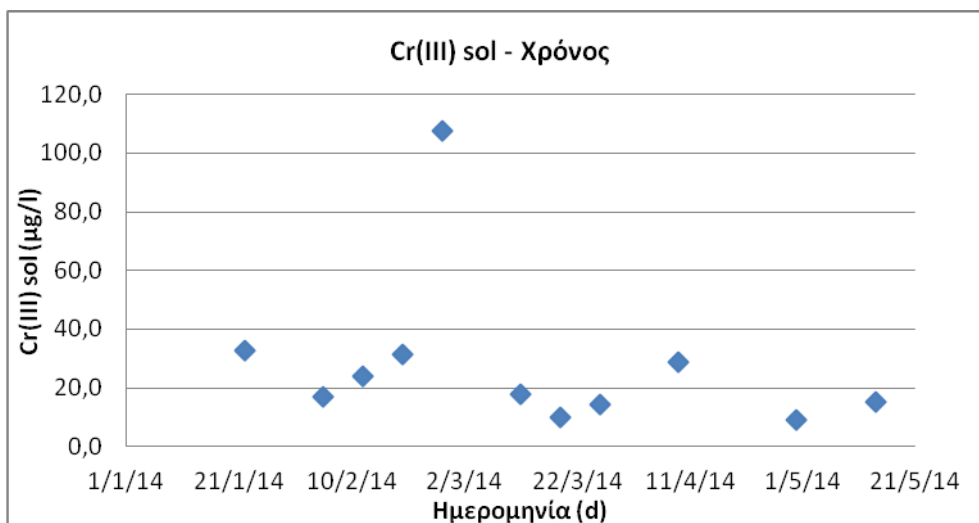


Γράφημα 4.71: $Cr_{tot, out}$ και $Cr_{sol, out}$ συναρτήσεσι του χρόνου για $Cr(VI)_{in} = 800 \mu g/l$

Όπως παρατηρείται από το παραπάνω γράφημα, και για τις 15 τιμές είναι μεγαλύτερο το ολικό χρώμιο από το διαλυτό, όπως και αναμενόταν. Στην αρχή φαίνεται μία μέγιστη τιμή ενώ ακολουθούν πτωτική πορεία, εφόσον και το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο ήταν ελάχιστο έως και μηδενικό (πλήρης αναγωγή του σε τρισθενές χρώμιο) από την τρίτη μέτρηση μέχρι και το τέλος. Όσον αφορά στο ολικό χρώμιο, με εξαίρεση μία τιμή στα 779 µg/l, οι υπόλοιπες είναι κάτω των 580 µg/l με μέσο όρο τα 239 µg/l, τιμή που δεν πληροί τα νομοθετικά όρια για χρήση του ως αρδευτικό νερό, 100 µg/l. Αντίστοιχα στο διαλυτό χρώμιο, με εξαίρεση μία τιμή στα 442 µg/l, οι υπόλοιπες είναι κάτω των 380 µg/l με μέσο όρο τα 106 µg/l, τιμή που δεν πληροί τα νομοθετικά όρια για ύδρευση και άρδευση (50 µg/l και 100 µg/l, αντίστοιχα). Αξίζει, τέλος, να αναφερθεί ότι οι παραπάνω τιμές του διαλυτού χρωμίου στην έξοδο, για τις αντίστοιχες ημερομηνίες, είναι μεγαλύτερες από τα αποτελέσματα εξασθενούς χρωμίου του γραφήματος 4.66. Αυτό συμβαίνει γιατί με τον όρο ολικό διαλυτό χρώμιο εννοείται το εξασθενές και το διαλυτό τρισθενές. Η διαφορά, επομένως, των δύο παραπάνω διαλυτών μορφών, θα δώσει τις τιμές του τρισθενούς χρωμίου. Στο παρακάτω πίνακα και γράφημα, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα.

Πίνακας 4.17: Συγκεντρώσεις Cr (VI)_{sol} και Cr (III)_{sol} για Cr(VI)_{in} = 800 μg/l

Ημερομηνία	Cr _{sol, out} (μg/l)	Cr (VI) (μg/l)	Cr(III) _{sol} (μg/l)
22/1/14	140	107,1	32,9
5/2/14	55	38,1	16,9
12/2/14	24	0,0	24,0
19/2/14	39	7,6	31,4
26/2/14	111	3,4	107,6
12/3/14	18	0,0	18,0
19/3/14	10	0,0	10,0
26/3/14	16	1,7	14,3
9/4/14	37	8,2	28,8
30/4/14	9,1	0,0	9,1
14/5/14	15	0,0	15,0



Γράφημα 4.72: Cr(III)_{sol, out} συναρτήσεως του χρόνου για Cr(VI)_{in} = 800 μg/l

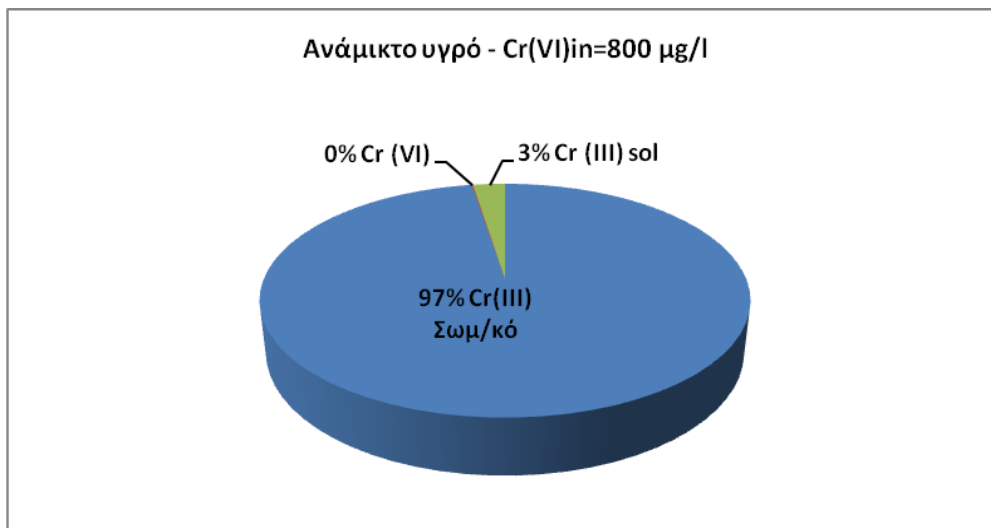
Η τιμή του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στην έξοδο κυμαίνεται από 9 μg/l έως 107,6 μg/l με μέσο όρο την τιμή 28 μg/l. Η πτωτική πορεία που ακολουθούν οι τιμές του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου συμπίπτει με την αντίστοιχη που παρατηρήθηκε και στο γράφημα με το ολικό διαλυτό στην εκροή.

- Ποσοστιαία κατανομή μορφών χρωμίου

Με βάση τις σχέσεις 4.15, 4.17 και 4.18 που περιγράφηκαν αναλυτικά, η σύσταση του ολικού χρωμίου, για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο ίση με 800 µg/l, σε ανάμικτο υγρό και έξοδο παρουσιάζονται στο πίνακα και στα γραφήματα που ακολουθούν:

Πίνακας 4.18: Σύσταση ολικού χρωμίου σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό

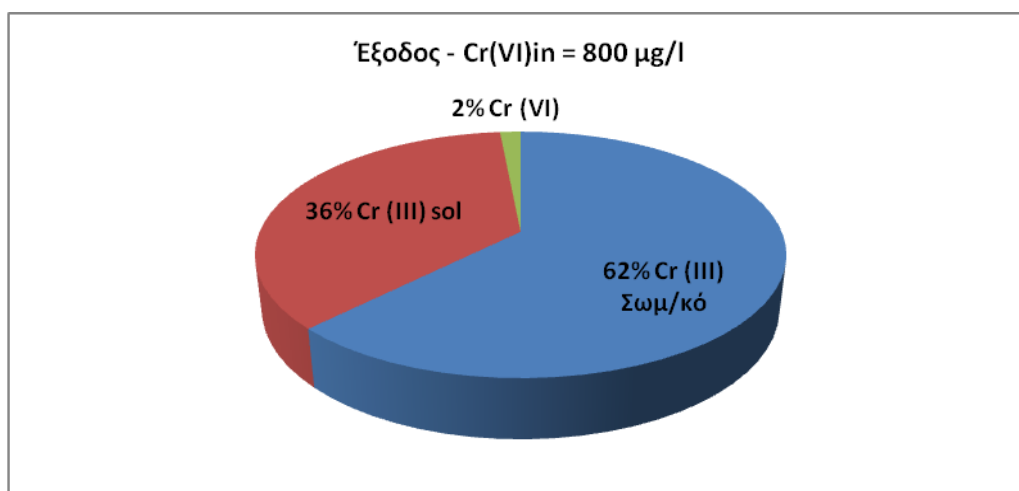
ΑΝΑΜΙΚΤΟ ΥΓΡΟ		ΕΞΟΔΟΣ	
Cr (VI) _{in} (µg/l)	800	Cr (VI) _{in} (µg/l)	800
Cr (III) _{σωματιδιακό} (µg/l)	2967	Cr _{tot} (µg/l)	239
Cr (VI) (µg/l)	29,3	Cr _{sol} (µg/l)	106
Cr (III) _{sol} (µg/l)	3,2	Cr (III) _{σωματιδιακό} (µg/l)	103
Cr _{tot} (µg/l)	3047	Cr (III) _{sol} (µg/l)	77
		Cr (VI) (µg/l)	3,2



Γράφημα 4.73: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου σε ανάμικτο υγρό για Cr(VI)_{in} = 800 µg/l

Το 97% της σύστασης του ολικού χρωμίου το κατέχει το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο στο ανάμικτο υγρό με συγκέντρωση 2967 µg/l. Το ποσοστό αυτό, επαληθεύει και την αναγωγή του εξασθενούς που εισέρχεται στο σύστημα μέσω της βιολογικής δράσης των μικροοργανισμών και τη μετατροπή του σε τρισθενές όπου και αποθηκεύεται ως σωματιδιακό στη βιομάζα. Ακολουθεί το τρισθενές διαλυτό που αντιπροσωπεύει το 3% με τιμή συγκέντρωσης 77 µg/l. Τέλος, το εξασθενές με

ποσοστό 0% και συγκέντρωση 29,3 $\mu\text{g/l}$. Η μικρή τιμή της συγκέντρωσης αυτής συμπίπτει και με την αντίστοιχη απόδοση απομάκρυνσης που υπολογίστηκε πριν από τη σχέση 4.38, 100%.



Γράφημα 4.74: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην έξοδο για $\text{Cr(VI)}_{\text{in}} = 800 \mu\text{g/l}$

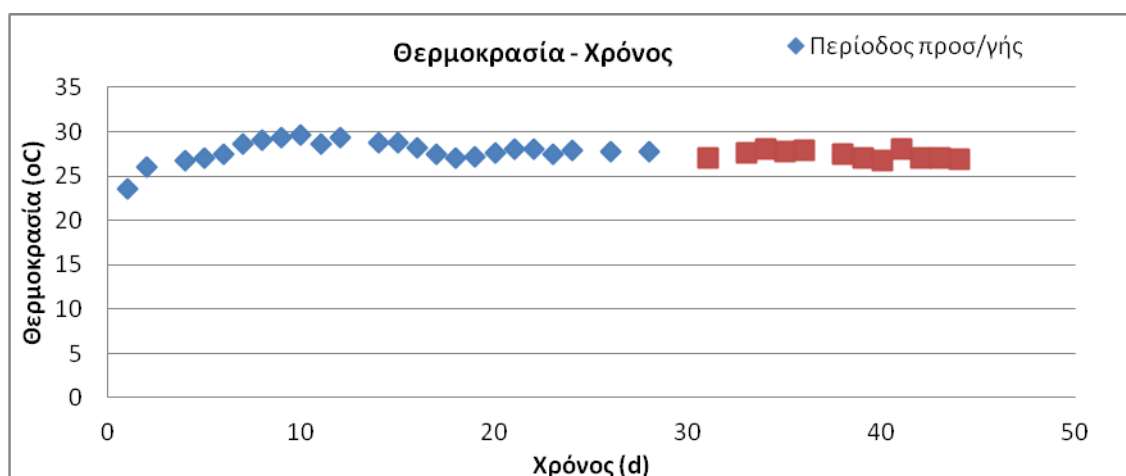
Συγκρίνοντας τα ποσοστά σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό φαίνεται ότι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο μειώνεται από 98% σε 62% με τιμή συγκέντρωσης 103 $\mu\text{g/l}$. Αυτό συνάδει και με το γεγονός ότι στην έξοδο η τιμή των στερεών είναι κατά μέσο όρο 40 mg/l . Όσον αφορά στο διαλυτό τρισθενές χρώμιο αυξάνεται από 2% στα 36%. Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι η συγκέντρωση των διαλυτών μορφών σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό είναι ίσες. Έτσι, η αύξηση του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου που παρατηρείται στην εκροή δεν αφορά στη συγκέντρωσή του αλλά στο ποσοστό του, αφενός γιατί το τρισθενές σωματιδιακό μειώνεται και αφετέρου αλλάζει η τιμή του ολικού χρωμίου ($\text{Cr}_{\text{tot, ανάμικτο υγρό}} > \text{Cr}_{\text{tot, out}}$). Τέλος, το εξασθενές αποτελεί το μικρότερο ποσοστό, 2% με ίδια τιμή συγκέντρωσης με αυτή του ανάμικτου.

4.2.6: Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με συγκέντρωση εξασθενούς Cr 3000 µg/l

Το χρονικό διάστημα λειτουργίας του συστήματος με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 µg/l είναι από 19/5/2014 έως 3/7/2014. Η μεταβολή της συγκέντρωσης και η αύξηση από 800 µg/l σε 3000 µg/l έγινε σταδιακά. Η περίοδος «προσαρμογής» της βιομάζας στη νέα τιμή συγκέντρωσης διαρκεί 3*θ_c, δηλαδή, περίπου 30 ημέρες από την προηγούμενη ημερομηνία έναρξης. Οι μετρήσεις αυτές επισημαίνονται με διαφορετικό χρώμα. Στα γραφήματα, φαίνεται και η περίοδος προσαρμογής στη νέα τιμή συγκέντρωσης, δηλαδή το χρονικό διάστημα 3*θ_c, ενώ για τον υπολογισμό της μέσης καθώς και της ελάχιστης και μέγιστης τιμής ελήφθησαν υπ' όψιν οι τιμές μόνο της περιόδου λειτουργίας όπου η βιομάζα είναι εγκλιματισμένη.

- Θερμοκρασία

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση της θερμοκρασίας με το χρόνο για διάστημα 44 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 3000 µg/l.



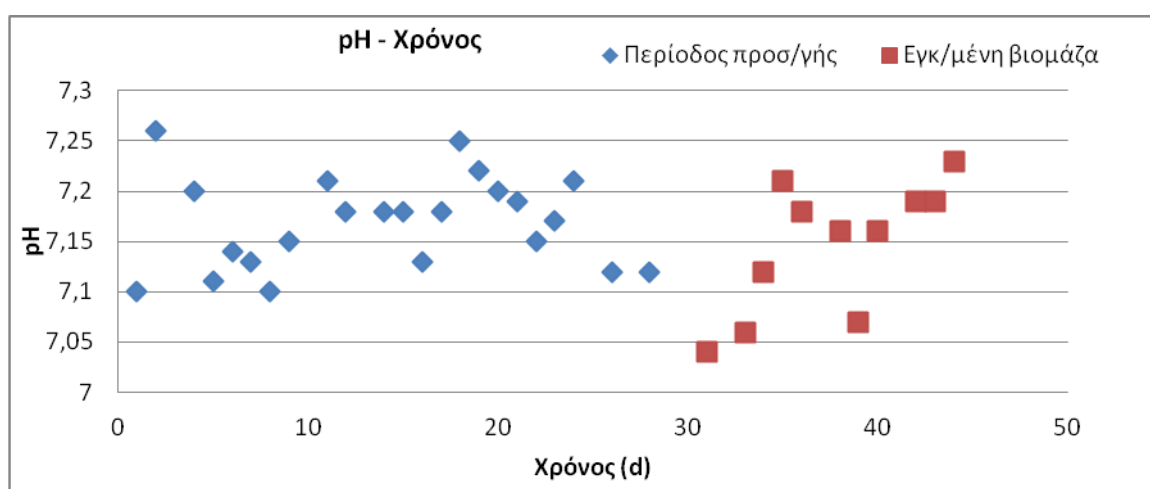
Γράφημα 4.75: Θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 3000 \mu\text{g/l}$

Δεν παρατηρείται μεγάλη διακύμανση της τιμής της θερμοκρασίας γιατί τα συγκεκριμένα πειράματα διεξήχθησαν από τα μέσα Μαΐου μέχρι τις αρχές Ιουλίου,

όπου και η θερμοκρασία κυμαινόταν στα ίδια, περίπου, επίπεδα. Το εύρος τιμών κυμαίνεται από 25,7°C έως 28,1°C, με μέσο όρο τη τιμή 27,2 °C.

- pH

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του pH με το χρόνο για διάστημα 44 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 3000 µg/l. Για να διατηρείται η τιμή κοντά στο 7, γινόταν προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος.

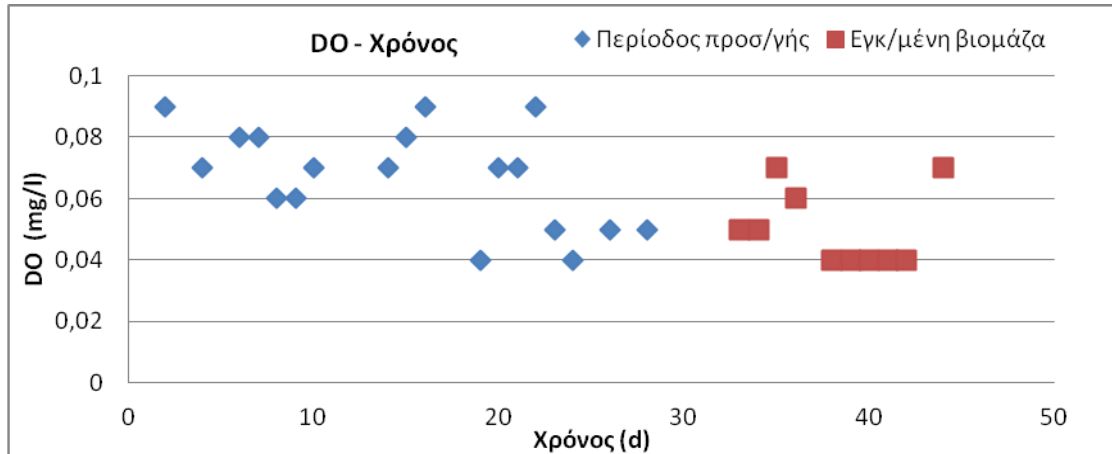


Γράφημα 4.76: pH συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 3000 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του pH κυμαίνεται από 7 έως 7,3 με μέσο όρο τη τιμή 7,2.

- Διαλυμένο οξυγόνο DO

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του DO με το χρόνο για διάστημα 44 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 3000 µg/l. Αναμένονται χαμηλές τιμές, καθώς το σύστημα λειτουργούσε υπό ανοξικές συνθήκες. Για να επιτευχθεί αυτό στο έπακρον, ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο για την παρεμπόδιση της ανάπτυξης των φωτοσυνθετικών αλγών μέσω ηλιακής ακτινοβολίας. Έτσι, με αυτό τον τρόπο αποφεύχθηκε η διαδικασία της φωτοσύνθεσης οπότε και η παραγωγή οξυγόνου μέσω αυτής. Πρόκειται για ένα πολύ σημαντικό βήμα, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι μεγαλύτερο ποσοστό βιολογικής απομάκρυνσης χρωμίου επιτυγχάνεται σε αναερόβιες και ανοξικές συνθήκες.

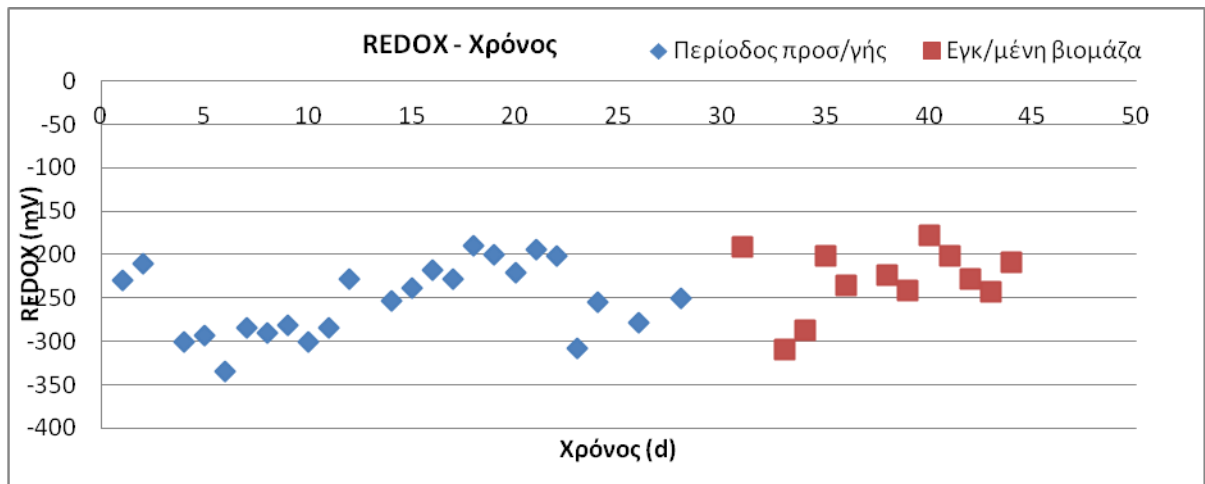


Γράφημα 4.77: DO συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 3000 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του DO κυμαίνεται από 0,04mg/l έως 0,08 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 0,05 mg/l.

- Οξειδοαναγωγικό REDOX

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του REDOX με το χρόνο για διάστημα 44 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 3000 $\mu\text{g/l}$. Αναμένονται τιμές από +50 mV μέχρι -50 mV που υποδηλώνουν την ύπαρξη νιτρικών ανιόντων, όποτε και την επικράτηση ανοξικών συνθηκών. Ωστόσο, όπως θα φανεί και από το παρακάτω γράφημα, οι τιμές είναι πολύ χαμηλότερες γεγονός που σημαίνει την πλήρη κατανάλωση των νιτρικών και την επικράτηση πλέον αναερόβιων συνθηκών, εφόσον πλέον οι τιμές του REDOX είναι μικρότερες από -50 mV και φτάνουν και μέχρι και -300 mV. Για το λόγο αυτό και το σύστημα ονομάζεται ανοξικό / αναερόβιο.



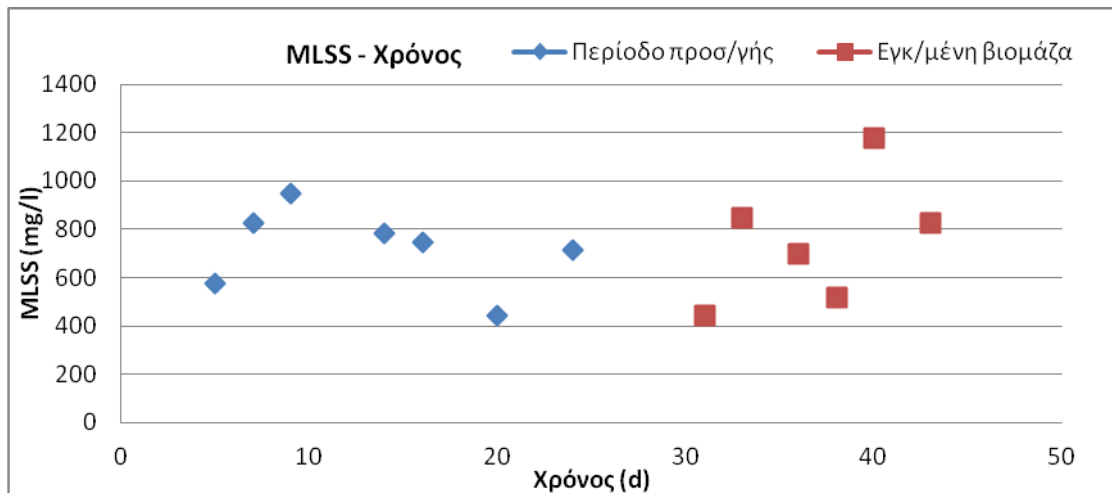
Γράφημα 4.78: REDOX συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 3000 \mu\text{g/l}$

Η τιμή του REDOX κυμαίνεται από -309 mV έως -177 mV με μέσο όρο τη τιμή -230 mV.

Τρεις φορές την εβδομάδα, μέρα παρά μέρα, γίνονταν μετρήσεις αιωρούμενων ολικών (MLSS), πτητικών (MLVSS) στερεών στο ανάμεικτο υγρό καθώς και στερεών στην έξοδο του συστήματος (TSS_{out}). Τις υπόλοιπες τέσσερις ημέρες, θεωρείτο ως τιμές των παραπάνω παραμέτρων οι υπολογίσιμες μετρήσεις της προηγούμενης, δηλαδή το χρονικό διάστημα $3 \cdot \theta_c$, ενώ για τον υπολογισμό της μέσης καθώς και της ελάχιστης και μέγιστης τιμής ελήφθησαν υπ' όψιν μόνο οι τιμές της περιόδου λειτουργίας όπου η βιομάζα είναι εγκλιματισμένη. Αναλυτικότερα:

- **Αιωρούμενα Ολικά Στερεά**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των MLSS με το χρόνο για διάστημα 44 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με $3000 \mu\text{g/l}$ για την εγκλιματισμένη βιομάζα.

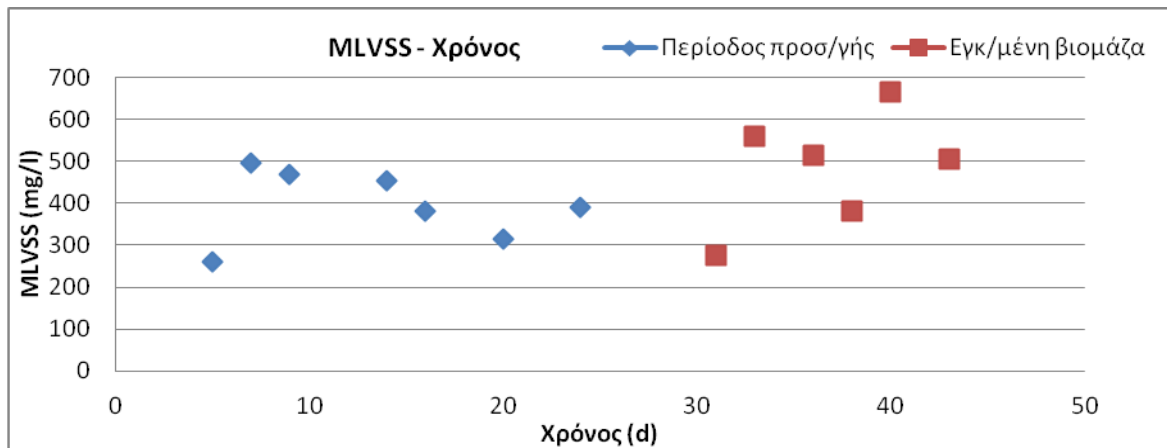


Γράφημα 4.79: MLSS συναρτήσεϊ του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 3000 \mu\text{g/l}$

Η τιμή των αιωρούμενων ολικών στερεών κυμαίνεται από 445 mg/l έως 1180 mg/l, με μέσο όρο τη τιμή 708mg/l. Τα δεδομένα για τη συγκέντρωση αυτή, είναι λίγα λόγω μικρής παραμονής της εγκλιματισμένης βιομάζας (περίπου, δύο εβδομάδες). Εκτός από το κατώτατο και ανώτατο όριο τιμής, οι υπόλοιπες τέσσερις κυμαίνονται μεταξύ του εύρους 515 mg/l – 845 mg/l. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 244 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 35%.

- Αιωρούμενα Πτητικά Στερεά

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των MLVSS με το χρόνο για διάστημα 44 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 3000 μg/l.



Γράφημα 4.80: MLVSS συναρτήσεως του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 3000 \text{ mg/l}$

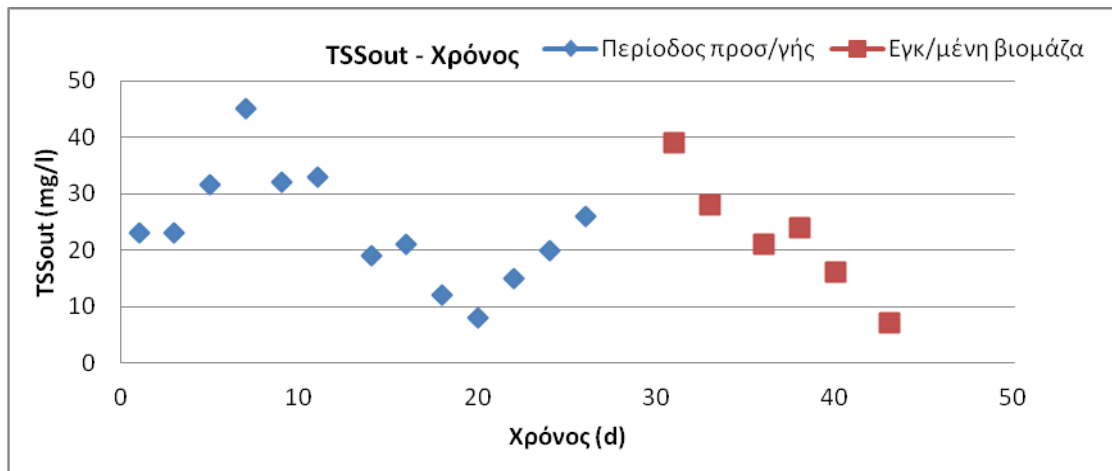
Η τιμή των αιωρούμενων πτητικών στερεών κυμαίνεται από 275 mg/l έως 665 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 450 mg/l. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 132 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 29%.

Όπως αναμενόταν, η τιμή των MLSS είναι μεγαλύτερη από εκείνη της MLVSS ενώ φαίνεται και από τα διαγράμματα 4.58 και 4.59 ότι η πορεία των τιμών καθώς και οι τυχόν διακυμάνσεις συμπίπτουν.

Ο λόγος των δύο παραπάνω παραμέτρων, δηλαδή $MLVSS / MLSS$, εξαρτάται από την τιμή του χρόνου παραμονής των στερεών ($=\theta_c$) και αποτελεί κριτήριο τόσο για την ποσότητα των αδρανών όσο και με τη ποιότητα και τον τρόπο χειρισμού της περίσσειας ιλύος. Η τιμή του λόγου $MLVSS / MLSS$ κυμαίνεται από 0,50 έως 0,76 με μέσο όρο τη τιμή 0,65. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 0,091 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 14%.

- **Ολικά Αιωρούμενα Στερεά Εκροής**

Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των TSS_{out} με το χρόνο για διάστημα 44 ημερών και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 3000 mg/l.



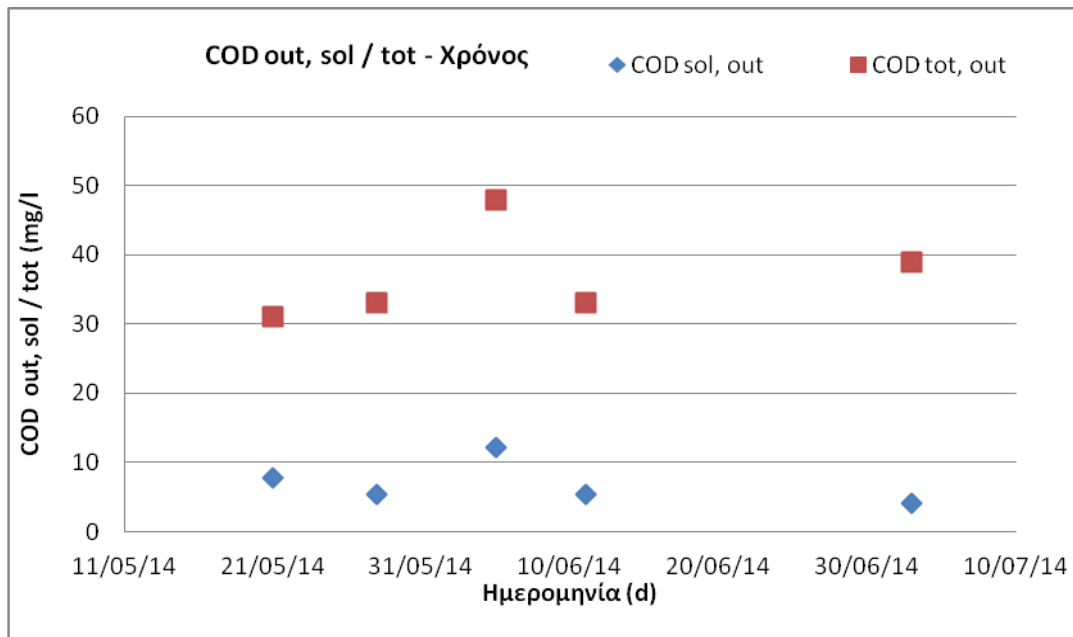
Γράφημα 4.81: TSS_{out} συναρτήσεϊ του χρόνου για C_{Cr(VI)} = 3000 µg/l

Η τιμή των ολικών αιωρούμενων στερεών εκροής κυμαίνεται από 6 mg/l έως 39 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 21 mg/l ενώ από τη πρώτη μέχρι και τη τελευταία μέτρηση ακολουθείται πτωτική πορεία. Η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι ίση με 11 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) που ορίζεται ως το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς τον μέσο όρο και εκφράζεται σε %, 53%.

Οι τιμές αυτές χαρακτηρίζουν μία λάσπη με σχετικά καλά χαρακτηριστικά καθίζησης.

- **Ολικό και Διαλυτό COD στην έξοδο**

Η τιμή για το ολικό COD στην έξοδο (COD_{tot, out}), προέρχεται από δείγμα του αδιάηθτου υπερκείμενου ενώ για το διαλυτό COD (COD_{sol, out}), από διηθημένη ποσότητα του αντίστοιχου δείγματος. Αναμένεται η τιμή του να είναι μεγαλύτερη από αυτή του διαλυτού COD στην έξοδο. Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του COD_{tot, out} με χρονικό διάστημα 20/6/2014 έως 3/7/2014 και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 3000 µg/l.



Γράφημα 4.82: COD_{out, sol / tot} συναρτήσεϊ του χρόνου για C_{Cr(VI)} = 3000 μg/l

Η τιμή του ολικού COD εκροής κυμαίνεται από 31 mg/l έως 48 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 37mg/l. Αντίστοιχα, για το διαλυτό COD εκροής από 4 mg/l έως 12 mg/l με μέσο όρο τη τιμή 7mg/l. Οι τιμές και για τις δύο παραμέτρους κυμαίνονται περίπου στα αντίστοιχα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων 0 μg/l και 1200 μg/l και μικρότερες των 400 μg/l και 800 μg/l του ίδιου αντιδραστήρα.

Όπως παρατηρείται, τόσο το ολικό όσο και το διαλυτό χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές για τη συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης χρωμίου. Συγκεκριμένα, το διαλυτό δεν ξεπερνά τα 10 mg/l εκτός από μία μόνο τιμή (12 mg/l) και το ολικό τα 48 mg/l. Για το λόγο αυτό, λόγω μικρής συγκέντρωσης του υποστρώματος σε διαλυτή μορφή στην έξοδο δεν χρειάζεται να εξεταστεί η μεταβολή του συναρτήσεϊ της θερμοκρασίας και του pH. Οι διακυμάνσεις στις τιμές ακολουθούν μια σχετική αναλογία και για τις δύο μορφές του COD, με αναμενόμενες μεγαλύτερες τιμές για το ολικό.

Για αρχική συγκέντρωση COD στην είσοδο του συστήματος ίση με 200 mg/l, η απόδοση ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD θα είναι ίση με:

$$E_{tot} = \frac{C_{in} - C_{OUT, average}}{C_{in}} = \frac{200 \text{ mg/l} - 7 \text{ mg/l}}{200 \text{ mg/l}} * 100\% = 97\% \quad (\text{σχέση 4.45})$$

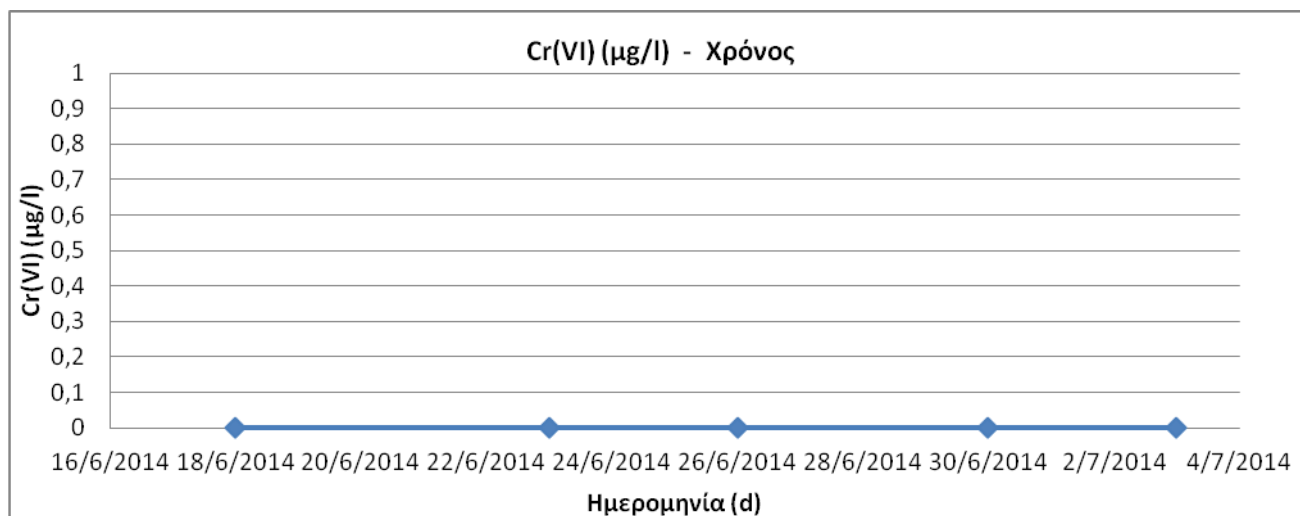
Τέλος, ο λόγος F/M (Food to Microorganisms ratio), για συγκέντρωση COD ίση με 200 mg/l, εκφράζει τη φόρτιση οργανικού φορτίου ανά μονάδα μάζας μικροοργανισμών, γνωστό και ως λόγος τροφής προς μικροοργανισμούς. Δηλαδή:

$$F : M = \frac{Q * (COD_{in} - COD_{out})}{V * MLSS} = \frac{2 l / d * (200 mg / l - 7 mg / l) COD}{5 l * 708 mg / l MLSS} = 0,1 \frac{mg COD}{mg MLSS * d}$$

(σχέση 4.46)

- Εξασθενές χρώμιο στην έξοδο

Η τιμή για το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο ($Cr(VI)_{out}$), προέρχεται από δείγμα του διηθημένου υπερκείμενου. Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση του $Cr(VI)_{out}$ με χρονικό διάστημα από 18/6/2014 έως 3/7/2014 και αρχική τιμή συγκέντρωσης ίση με 3000 $\mu g/l$.



Γράφημα 4.83: $Cr(VI)_{out}$ συναρτήσεως του χρόνου για $C_{Cr(VI)} = 3000 \mu g/l$

Η τιμή του $Cr(VI)$ εκροής είναι σε όλες τις μετρήσεις ίση με 0 $\mu g/l$. Πρόκειται, επομένως, για πλήρη απομάκρυνση και αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Συγκεκριμένα, για αρχική συγκέντρωση $Cr(VI)$ στην είσοδο του συστήματος ίση με 3000 $\mu g/l$, η απόδοση ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου θα είναι ίση με:

$$E_{tot} = \frac{C_{in} - C_{OUT, average}}{C_{in}} = \frac{3000 \mu\text{g} / \text{l} - 0 \mu\text{g} / \text{l}}{3000 \mu\text{g} / \text{l}} * 100\% = 100\% \quad (\text{σχέση 4.47})$$

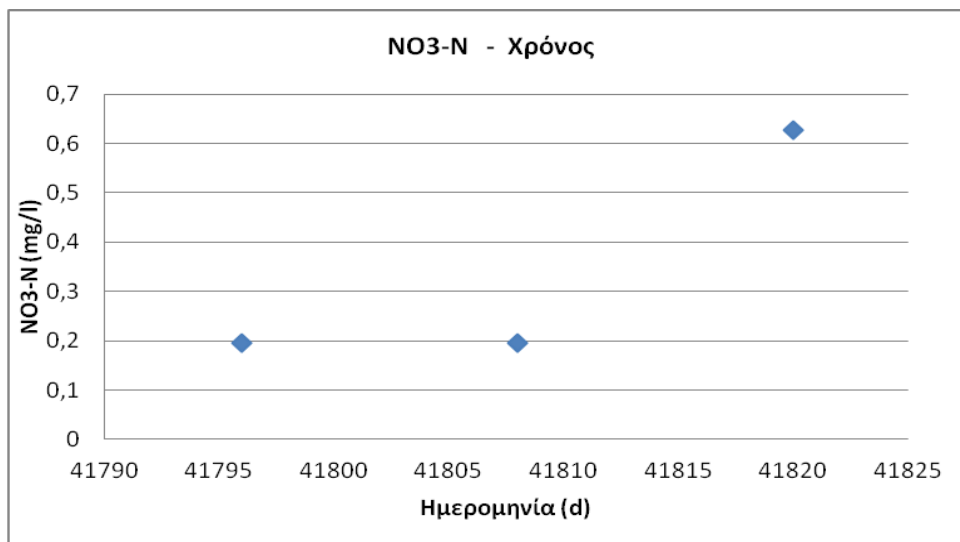
Ακολουθεί ο υπολογισμός του λόγου της μάζας του εξασθενούς χρωμίου προς τη μάζα COD που καταναλώνονται ως εξής:

$$\left[\frac{Cr(VI)}{COD} \right]_{καταναλ/μενα} = \frac{3000 \mu\text{g} / \text{l}}{193 \text{mg} / \text{l}} = 15,5$$

(σχέση 4.48)

- Νιτρικά ιόντα στην έξοδο

Η τιμή των νιτρικών ιόντων στην έξοδο (NO_{3out}), προέρχεται από δείγμα του διηθημένου υπερκείμενου. Στο γράφημα που ακολουθεί, απεικονίζεται η συνάρτηση των NO_{3out} με χρονικό διάστημα από 6/6/2014 έως 30/6/2014.



Γράφημα 4.84: NO_{3out} συναρτήσεσι του COD_{sol} για $C_{Cr(VI)} = 3000 \mu\text{g} / \text{l}$

Η τιμή των νιτρικών ιόντων εκροής κυμαίνεται από 0,2 mg/l έως 0,6 mg/l με μέσο όρο την τιμή 0,3mg/l. Φαίνεται πως τα νιτρικά έχουν καταναλωθεί πλήρως και έχουν επέλθει πλέον αναερόβιες συνθήκες, γεγονός που το αποδεικνύουν και τα αποτελέσματα του οξειδοαναγωγικού δυναμικού, REDOX.

$$E_{NO3-N} = \frac{10 \text{ mg/l} - 0,3 \text{ mg/l}}{10 \text{ mg/l}} * 100\% = 97\% \quad (\text{σχέση 4.49})$$

- Υπολογισμός συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα

Ως W ορίζεται η ποσότητα που επανακυκλοφορείται καθημερινά σε l. Η μέση τιμή για μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου είναι 0,449l. Ως Q εκφράζεται η παροχή εισόδου και είναι ίση με 2 l/d. Οπότε, μέσω ισοζυγίου μάζας προκύπτει:

$$Y_{obs} = \frac{W * MLVSS + (Q - W) * TSS_{out} * \frac{MLVSS}{MLSS}}{Q * (COD_{tot,in} - COD_{sol,out})} =$$

$$\frac{[0,449 \text{ l/d} * 450 \text{ mg/l} + (2 - 0,449) \text{ l/d} * 21 \text{ mg/l} * 0,65 \text{ VSS}]}{[2 \text{ l/d} * (200 - 7)] \text{ mg/l COD}} = 0,58 \text{ mgVSS / mg COD}$$

(σχέση 4.50)

Ο συντελεστής φθοράς της μικροβιακής μάζας, ο οποίος εξαρτάται από την τιμή της θερμοκρασίας και μάλιστα ανάλογα, ισούται με (όπου T, η μέση τιμή της θερμοκρασίας για Cr(VI) = 0 μg/l, 27,2°C):

$$b = 0,03 \text{ d}^{-1} * 1,035^{(T-35)} = 0,023 \text{ d}^{-1}$$

(σχέση 4.51)

Το Y_{act} υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Y_{obs} = \frac{Y_{act}}{1 + b * \theta_c} \Leftrightarrow Y_{act} = Y_{obs} * (1 + b * \theta_c) \Leftrightarrow Y_{act} = 0,71 \text{ mg VSS / mg COD}$$

(σχέση 4.52)

Η τιμή του πραγματικού Y είναι αυξημένη σε σχέση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για αναερόβια συστήματα. Σε σχέση με την τιμή του πραγματικού Y των προηγούμενων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου, είναι αρκετά υψηλή σχεδόν ίση με την τιμή για συγκέντρωση χρωμίου 200 μg/l.

- **Πειράματα ολικού χρωμίου**

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζεται το αποτέλεσμα της μίας μέτρησης καθώς και η αντίστοιχη απόδοση ως προς την έξοδο για τις 3 περιπτώσεις χρωμίου και για συγκέντρωση εξασθενούς στην είσοδο ίση με 3000 µg/l. Η απόδοση υπολογίζεται από τη σχέση:

$$E = \frac{Cr_{tot,in} - Cr_{out}}{Cr_{tot,in}} \text{ (σχέση 4.53)}$$

Όπου: $Cr_{tot,in}$ = η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που εισέρχεται στο σύστημα (εδώ 3000 µg/l) και Cr_{out} = η συγκέντρωση στην εκροή του συστήματος (αδιήθητη και διηθημένη όπως φαίνεται αντίστοιχα και στις στήλες του πίνακα που ακολουθεί)

Πίνακας 4.19: Αποτελέσματα Cr_{tot} για $Cr(VI)_{in} = 3000 \mu g/l$

Ημερομηνία	$Cr_{tot, \text{Αναμ. Υγρού}}$ (µg/l)	$Cr_{tot, out}$ (µg/l)	$Cr_{sol, out}$ (µg/l)	Απόδοση $Cr_{tot, out}$ (%)	Απόδοση $Cr_{sol, out}$ (%)
11/6/14	4900	99	29	0,97	0,99

Από τον πίνακα 4.19 φαίνεται ότι η απόδοση του ολικού χρωμίου στην έξοδο είναι 97% ενώ στα δείγματα της διηθημένης εκροής είναι λίγο πιο υψηλό το ποσοστό, 99%. Λόγω μοναδικής τιμής δεν θα παρουσιαστεί γράφημα του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό ούτε της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στην ιλύ ως προς τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS αλλά και ως προς το χρόνο.

- **Ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό**

Η μοναδική τιμή 4900 µg/l είναι μεγαλύτερη από την τιμή της συγκέντρωσης εισόδου στο σύστημα με τη μορφή εξασθενούς. Ωστόσο, αυτό είναι αναμενόμενο λόγω συσσώρευσης τρισθενούς χρωμίου στο εσωτερικό των μικροοργανισμών, δηλαδή το ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό να βρίσκεται κυρίως σε σωματιδιακή μορφή. Η

συσσώρευση αυτή εξαρτάται από το χρόνο παραμονής των στερεών ($=\theta_c$) και μάλιστα ανάλογα. Επιπλέον, η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα εξαρτάται και από τη συγκέντρωση των στερεών στο ανάμικτο υγρό (MLSS). Επιπλέον, θα ελεγχθεί το ενδεχόμενο διάθεσης της ιλύος μέσω υπολογισμού του ολικού σωματιδιακού χρωμίου (αφού το διαλυτό χρώμιο στο εσωτερικό της βιομάζας είναι μηδενικό) που παράγεται για αγροτική χρήση με βάση τα όρια τα οποία προβλέπουν ανώτατο όριο τα 500 mgCr / KgMLSS. Το ολικό σωματιδιακό χρώμιο είναι το άθροισμα του σωματιδιακού τρισθενούς και του σωματιδιακού εξασθενούς, όπου το δεύτερο είναι ουσιαστικά αμελητέο. Οπότε, με τον όρο σωματιδιακό εννοείται το τρισθενές χρώμιο.

Πίνακας 4.20: mgCr (III) / KgMLSS ανά ημερομηνία για Cr(VI)_{in} = 3000 μg/l

Ημερομηνία	MLSS (mg/l)	mg Cr(III) / Kg MLSS
11/6/14	445	11011

Η τιμή αυτή υπερβαίνει κατά πολύ την παραπάνω τιμή του ορίου, γεγονός που συνεπάγεται τη μη διάθεσή της προς γεωργική χρήση και την εναπόθεση της σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων.

- **Ολικό χρώμιο στο υπερκείμενο υγρό**

Για την μοναδική αυτή μέτρηση είναι μεγαλύτερο το ολικό χρώμιο από το διαλυτό, όπως και αναμενόταν. Η τιμή του ολικού χρωμίου, είναι 99 μg/l, τιμή που αγγίζει τα νομοθετικά όρια για χρήση του ως αρδευτικό νερό, 100 μg/l. Αντίστοιχα το διαλυτό χρώμιο, είναι 29 μg/l τιμή που πληροί τα νομοθετικά όρια για ύδρευση και άρδευση (50 μg/l και 100 μg/l, αντίστοιχα). Αξίζει, τέλος, να αναφερθεί ότι η παραπάνω τιμή του διαλυτού χρωμίου στην έξοδο, για τις 11/6/2014, είναι μεγαλύτερη από τη μηδενική μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου. Αυτό συμβαίνει γιατί με τον όρο ολικό διαλυτό χρώμιο εννοείται το εξασθενές και το διαλυτό τρισθενές. Η διαφορά, επομένως, των δύο παραπάνω διαλυτών μορφών, θα δώσει τις τιμές του τρισθενούς χρωμίου, δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση το ολικό διαλυτό χρώμιο στην εκροή είναι αποκλειστικά και μόνο τρισθενές, 29 μg/l.

Πίνακας 4.21: Συγκεντρώσεις Cr (VI)_{sol} και Cr (III)_{sol} για Cr(VI)_{in} = 3000 μg/l

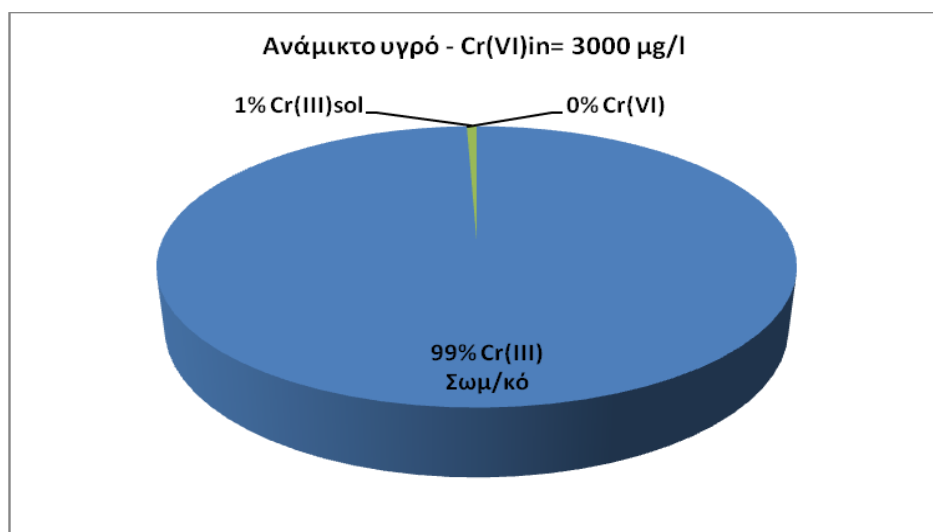
Ημερομηνία	Cr _{sol, out} (μg/l)	Cr (VI) (μg/l)	Cr(III) _{sol} (μg/l)
11/6/14	29	0,0	29,0

- Ποσοστιαία κατανομή μορφών χρωμίου

Με βάση τις σχέσεις 4.15, 4.17 και 4.18 που περιγράφηκαν, η σύσταση του ολικού χρωμίου, για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο ίση με 3000 $\mu\text{g/l}$, σε ανάμικτο υγρό και έξοδο παρουσιάζονται στο πίνακα και στα γραφήματα που ακολουθούν:

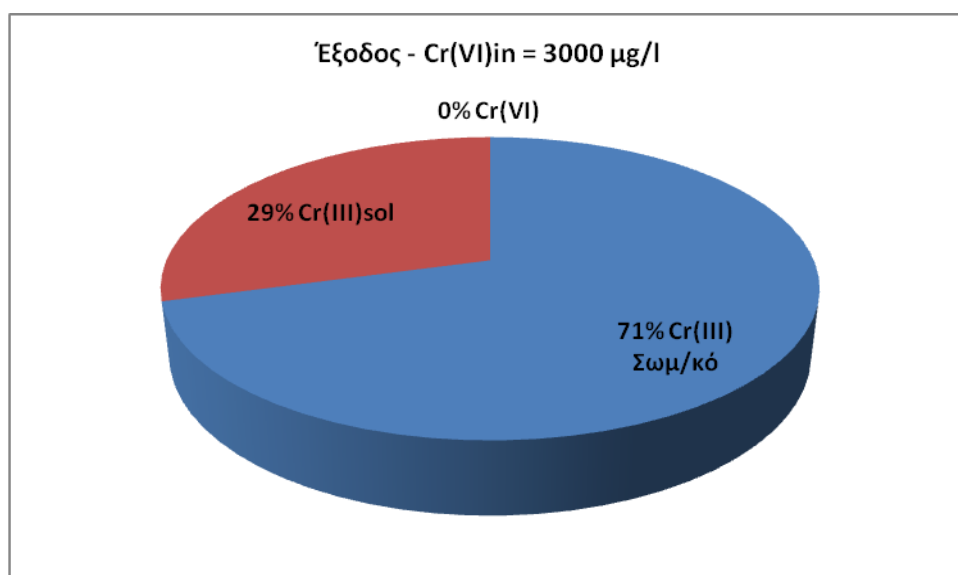
Πίνακας 4.22: Σύσταση ολικού χρωμίου σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό

ΑΝΑΜΙΚΤΟ ΥΓΡΟ		ΕΞΟΔΟΣ	
Cr (VI) _{in} ($\mu\text{g/l}$)	3000	Cr (VI) _{in} ($\mu\text{g/l}$)	3000
Cr (III) _{σωματιδιακό} ($\mu\text{g/l}$)	4871	Cr _{tot} ($\mu\text{g/l}$)	99
Cr (VI) ($\mu\text{g/l}$)	0	Cr _{sol} ($\mu\text{g/l}$)	29
Cr (III) _{sol} ($\mu\text{g/l}$)	29	Cr (III) _{σωματιδιακό} ($\mu\text{g/l}$)	70
Cr _{tot} ($\mu\text{g/l}$)	4900	Cr (III) _{sol} ($\mu\text{g/l}$)	29
		Cr (VI) ($\mu\text{g/l}$)	0



Γράφημα 4.85: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου σε ανάμικτο υγρό για Cr(VI)_{in} = 3000 $\mu\text{g/l}$

Το 99% της σύστασης του ολικού χρωμίου το κατέχει το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο στο ανάμικτο υγρό με συγκέντρωση 4871 $\mu\text{g/l}$. Το ποσοστό αυτό, επαληθεύει και την αναγωγή του εξασθενούς που εισέρχεται στο σύστημα μέσω της βιολογικής δράσης των μικροοργανισμών και τη μετατροπή του σε τρισθενές όπου και αποθηκεύεται ως σωματιδιακό στη βιομάζα. Ακολουθεί το τρισθενές διαλυτό που αντιπροσωπεύει μόλις το 1% με τιμή συγκέντρωσης 29 $\mu\text{g/l}$. Τέλος, το εξασθενές με μηδενικό ποσοστό και μηδενική συγκέντρωση συμπίπτει με την πλήρη αναγωγή του σε τρισθενές μέσω βιολογικής επεξεργασίας και την αντίστοιχη μεγάλη απόδοση απομάκρυνσης που υπολογίστηκε πριν από τη σχέση 4.47, 100%.



Γράφημα 4.86: Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην έξοδο για $\text{Cr(VI)}_{\text{in}} = 3000 \mu\text{g/l}$

Συγκρίνοντας τα ποσοστά σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό φαίνεται ότι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο μειώνεται από 99% σε 71% με τιμή συγκέντρωσης 70 $\mu\text{g/l}$. Αυτό συνάδει και με το γεγονός ότι στην έξοδο η τιμή των στερεών είναι κατά μέσο όρο 21 mg/l . Όσον αφορά στο διαλυτό τρισθενές χρώμιο αυξάνεται από 1% στα 29%. Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι η συγκέντρωση των διαλυτών μορφών σε ανάμικτο και υπερκείμενο υγρό είναι ίσες. Έτσι, η αύξηση του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου που παρατηρείται στην εκροή δεν αφορά στη συγκέντρωσή του αλλά στο ποσοστό του αφενός γιατί το τρισθενές σωματιδιακό μειώνεται και αφετέρου αλλάζει η τιμή του ολικού χρωμίου ($\text{Cr}_{\text{tot, ανάμικτο υγρό}} > \text{Cr}_{\text{tot, out}}$). Τέλος, το εξασθενές, ως τιμή συγκέντρωσης και ποσοστό, παραμένει ίδιο με την τιμή του στο ανάμικτο υγρό, 0 $\mu\text{g/l}$ και 0%.

4.3: Παρουσίαση, σχολιασμός και σύγκριση των αποτελεσμάτων ανά παράμετρο και σύστημα

Στο υποκεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα των δύο συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας και απομάκρυνσης του Cr(VI). Η σύγκριση μεταξύ τους οδηγεί στα εξής συμπεράσματα:

Πίνακας 4.23: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των 2 συστημάτων (μέσοι όροι)

Παράμετροι	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα					
	1ο Σύστημα			2ο Σύστημα		
	[Cr (VI)] (µg/l):					
	0	200	1200	400	800	3000
T (οC)	23,9	23,3	26,4	22,6	24,3	27,2
pH	7,1	6,8	7,1	7,2	7	7,2
DO (mg/l)	0,09	0,07	0,07	0,08	0,06	0,05
REDOX (mV)	-198	-113	-207	-163	-151	-230
MLSS (mg/l)	439	593	426	420	347	708
MLVSS (mg/l)	318	405	315	290	240	450
MLVSS/MLSS	0,72	0,70	0,74	0,69	0,70	0,65
TSS _{out} (mg/l)	24	11	22	42	40	21
COD _{sol, out} (mg/l)	9	8	7	27	23	7
COD _{tot, out} (mg/l)	31	18	29	74	62	37
W (l)	0,424	0,537	0,411	0,256	0,306	0,449
Cr (VI) (µg/l)	-	4,8	0	70,1	3,2	0
NO ₃ -N (mg/l)	-	-	0,28	-	0,43	0,34
Y _{obs} (mg VSS/mg COD)	0,51	0,72	0,49	0,43	0,31	0,71
F : M (mg COD/mg MLSS*d)	0,17	0,13	0,18	0,16	0,2	0,1
Απόδοση απομ/σης COD _{sol} (%)	96	96	97	87	89	97
Απόδοση απομ/σης Cr(VI) (%)	-	98	100	83	100	100
Cr _{tot, out} (µg/l)	-	25	60	190	239	99
Cr _{sol, out} (µg/l)	-	16	15	129	106	29
Cr _{tot, αναμ. Υγρό} / MLSS (mg Cr / Kg MLSS)	-	2532	10990	3688	9618	11011

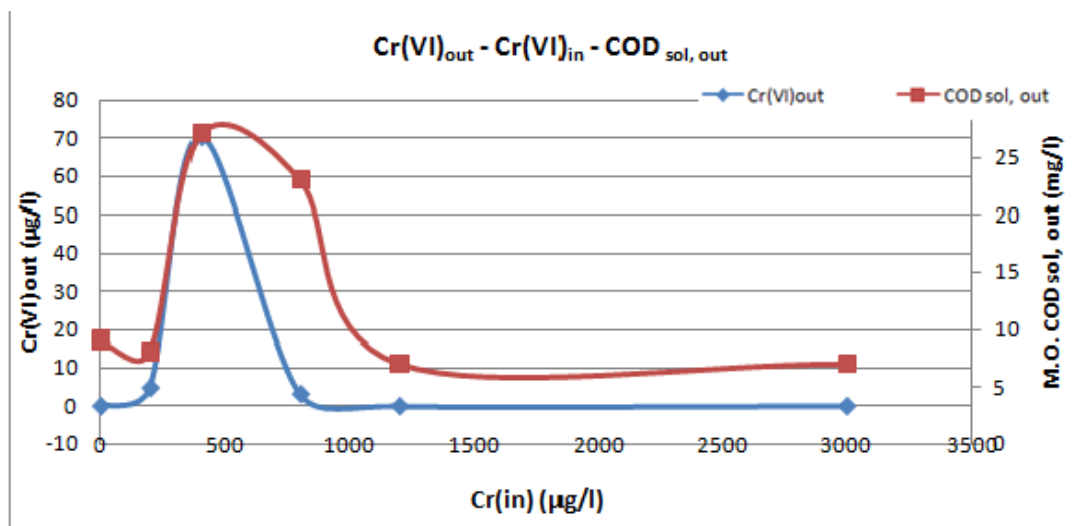
Σύμφωνα με τον πίνακα, η θερμοκρασία δε χαρακτηρίζεται από μεγάλη διακύμανση, πέρα από τις δύο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου όπου είχε ήδη ξεκινήσει η άνοδος της λόγω έναρξης καλοκαιριού. Σχετικά με τις τιμές του pH, κυμαίνεται από 6,8 – 7,2, δηλαδή, σε σταθερό επίπεδο. Το διαλυμένο οξυγόνο, είναι κάτω από 0,09, επαληθεύοντας την ύπαρξη ανοξικών συνθηκών ενώ τα αποτελέσματα REDOX επιβεβαιώνουν τα παραπάνω αποτελέσματα και την επικράτηση πλέον αναερόβιων συνθηκών.

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών, εμφανίζει τη μέγιστη μέση τιμή της για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 3000 $\mu\text{g/l}$ και την ελάχιστη για 800 $\mu\text{g/l}$. Την ίδια πορεία ακολουθούν και τα ολικά πηκτικά στερεά. Τα ολικά στερεά στην έξοδο του συστήματος είναι γενικά χαμηλά ενώ οι υψηλότερες τιμές συναντώνται για τα 400 $\mu\text{g/l}$ και 800 $\mu\text{g/l}$ χρωμίου (42 mg/l και 40 mg/l , αντίστοιχα).

Όσον αφορά στην κατανάλωση του υποστρώματος, όπως προκύπτουν οι τιμές στην έξοδο του συστήματος, η μεγαλύτερη κατανάλωση από τη βιομάζα παρατηρήθηκε στις συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου 1200 $\mu\text{g/l}$ και 3000 $\mu\text{g/l}$ και ακολουθούν εκείνες στα 0 $\mu\text{g/l}$ και 200 $\mu\text{g/l}$ (συγκέντρωση διαλυτής τροφής στην έξοδο μικρότερη από 9 mg/l). Η λιγότερη, αντίθετα, κατανάλωση τροφής υπέστη στα 400 $\mu\text{g/l}$ και 800 $\mu\text{g/l}$ με αντίστοιχες συγκεντρώσεις 27 mg/l και 23 mg/l . Όλες οι παραπάνω τιμές, ωστόσο, μαρτυρούν την πλήρη σχεδόν απομάκρυνση του διαλυτού COD από τους μικροοργανισμούς για ίδιο χρόνο παραμονής στερεών, $\theta_c = 10$ ημέρες, και ίδια συγκέντρωση υποστρώματος στην είσοδο, $\text{COD}_{\text{in}} = 200 \text{ mg/l}$. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τις αποδόσεις απομάκρυνσης του διαλυτού COD, οι οποίες φτάνουν και τα 96% και 97% για 0 $\mu\text{g/l}$, 200 $\mu\text{g/l}$, 1200 $\mu\text{g/l}$ και 3000 $\mu\text{g/l}$ με τις χαμηλότερες στα 400 $\mu\text{g/l}$ και 800 $\mu\text{g/l}$, με 87% και 89%, αντίστοιχα.

Επιπλέον, με βάση τις τιμές συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο των 2 ανοξικών – αναερόβιων συστημάτων, σημειώθηκε πλήρης αναγωγή του σε τρισθενές για τιμές 1200 $\mu\text{g/l}$ και 3000 $\mu\text{g/l}$, τις τελευταίες, δηλαδή, τιμές που εισήχθησαν στους αντιδραστήρες όπου και η βιομάζα είχε εγκλιματιστεί πλήρως. Οι αντίστοιχες αποδόσεις απομάκρυνσης ήταν 100%. Οι αμέσως χαμηλότερες συναντώνται στις συγκεντρώσεις εισόδου 200 $\mu\text{g/l}$ και 800 $\mu\text{g/l}$ με τιμές εξόδου 4,8 $\mu\text{g/l}$ και 3,2 $\mu\text{g/l}$, αντίστοιχα. Η υψηλότερη τιμή εξασθενούς στην έξοδο, 70 $\mu\text{g/l}$, βρίσκεται για τιμή εισόδου 400 $\mu\text{g/l}$ με αντίστοιχα χαμηλότερη απόδοση 83%. Αξίζει να αναφερθεί πως σύμφωνα με μετρήσεις που έγιναν σε παλαιότερη διπλωματική εργασία, η προσρόφηση του εξασθενούς στη βιομάζα βρέθηκε πολύ χαμηλή οπότε πρόκειται για πλήρη αναγωγή του σε τρισθενές χρώμιο και όχι προσρόφηση.

Ακολουθεί το συνοπτικό γράφημα της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου και του διαλυτού COD στην έξοδο συναρτήσει της συγκέντρωσης που εισέρχεται στο σύστημα. Τόσο το εξασθενές όσο και το διαλυτό COD αντιπροσωπεύουν τις μέσες τιμές που προέκυψαν για τις αντίστοιχες ποσότητες που εισάγονταν στους αντιδραστήρες. Οπότε:



Γράφημα 4.87: $Cr(VI)_{out}$ και $COD_{sol, out}$ συναρτήσει των συγκεντρώσεων $Cr(VI)_{in}$

Από το παραπάνω διάγραμμα, φαίνεται ότι τα δύο συστήματα ανάγουν σε πολύ καλό βαθμό το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές. Πράγματι, διακρίνεται από την μπλε καμπύλη ότι η συγκέντρωση εξόδου κυμαίνεται σε μηδενικές τιμές, παρά την αύξηση που υπεισέρχεται στην αντίστοιχη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο. Εξαίρεση αποτελεί η τιμή 70 µg/l με αντίστοιχη εξασθενούς στην είσοδο ίση με 400 µg/l. Όσον αφορά στο COD διαλυτό στην εκροή των συστημάτων, φαίνεται επίσης να κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές, γεγονός που σημαίνει ότι καταναλώθηκε σχεδόν στο έπακρον από τους μικροοργανισμούς κατά την βιολογική επεξεργασία. Η πορεία της καμπύλης φαίνεται να έχει την πορεία αυτή του εξασθενούς στην έξοδο, καθώς με εξαίρεση την ίδια τιμή εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο, 400 µg/l, είναι πολύ ικανοποιητική.

Ταυτόχρονα παρατηρείται ότι, συγκρίνοντας τις τιμές των 2 κάθετων αξόνων, με αύξηση του διαλυτού COD στην εκροή, αυξάνουν και οι τιμές συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου. Αυτό γίνεται επειδή η βιομάζα δεν καταναλώνει όλη τη ποσότητα της διαλυτής τροφής ώστε να χρησιμοποιήσει όλη τη ποσότητα του εξασθενούς ως αποδέκτη ηλεκτρονίων.

Συνοψίζοντας, από τα παραπάνω προκύπτει ότι τα αποτελέσματα είναι αρκετά ικανοποιητικά και ως προς τις συνθήκες που μετριόνταν καθημερινά αλλά και ως προς τις μετρήσεις εξόδου. Συγκεκριμένα, τα στερεά εξόδου είναι αρκετά χαμηλά ενώ η συγκέντρωση του υποστρώματος σε διαλυτή μορφή επίσης χαμηλή, γεγονός που αποδεικνύει ότι καταναλώθηκε πλήρως. Ωστόσο, στις περιπτώσεις των 0 μg/l, 200 μg/l, 1200 μg/l και 3000 μg/l, η μέση τιμή συγκέντρωσης είναι χαμηλότερη από το κάτω όριο της μεθόδου μέτρησης του COD_{sol} , γεγονός που συνεπάγεται την ενδεχόμενη μη επάρκεια της αρχικής συγκέντρωσης του COD_{in} , οπότε και επιβεβαιώνεται ότι ο άνθρακας ήταν περιοριστικός παράγοντας στην ανάπτυξη της βιομάζας, σε αντίθεση με το άζωτο και τον φώσφορο που είναι σε αφθονία. Παρατηρείται ακόμα ότι η βιομάζα εγκλιματίζεται καλύτερα μετά την συγκέντρωση των 400 μg/l, καθώς σε αυτή την τιμή όλες οι συγκεντρώσεις στην έξοδο είναι οι πιο αυξημένες σε σχέση με τις υπόλοιπες. Πρόκειται, επομένως, για όχι εγκλιματισμένη βιομάζα και επειδή η τιμή αυτή προηγείται των 1200 μg/l και των 3000 μg/l εξηγείται και το γεγονός ότι σε αυτές τις συγκεντρώσεις τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικότερα, αφού η βιομάζα έχει προσαρμοστεί καλύτερα. Επίσης, η παρατήρηση αυτή ενισχύεται και από το ότι το σύστημα δεν παρέμεινε για αρκετό χρονικό διάστημα στη συγκέντρωση αυτή οπότε και δεν πρόλαβε να προσαρμοστεί και εγκλιματιστεί η βιομάζα. Το συμπέρασμα αυτό τεκμηριώνεται καλύτερα, όπως θα αποδειχθεί και παρακάτω, και από τα αποτελέσματα των πειραμάτων μέτρησης του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης (batch), όπου για τη τιμή των 400 μg/l η τιμή του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης είναι η μικρότερη από όλες τις τιμές που προσδιορίστηκαν με τις διάφορες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο.

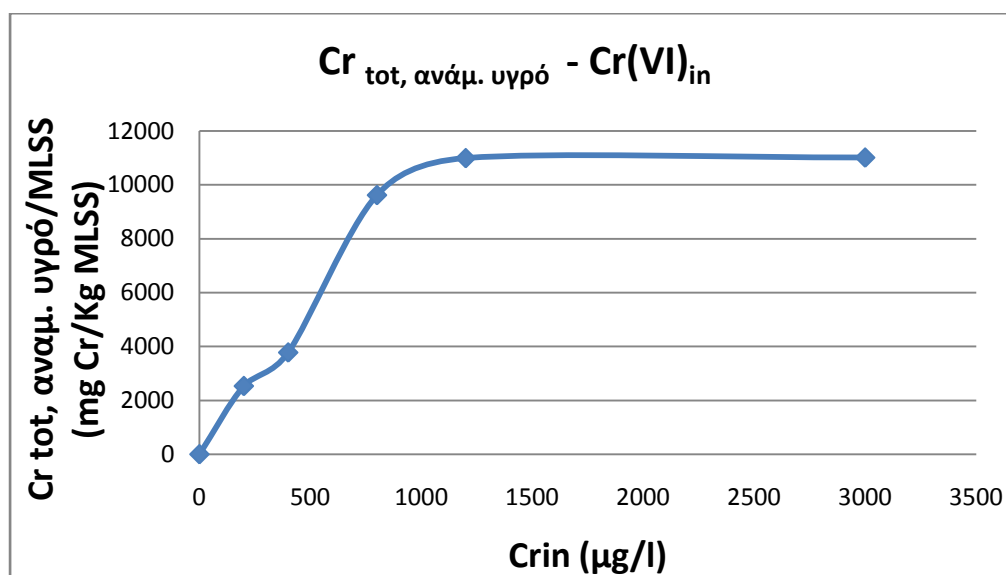
Σχετικά με την μέτρηση των νιτρικών ιόντων, δε μετρήθηκαν από την αρχή λειτουργίας των συστημάτων, αλλά στις 3 τελευταίες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Έτσι, για τιμές εισόδου ίσες με 800 μg/l, 1200 μg/l και 3000 μg/l, οι τιμές των νιτρικών ιόντων είναι 0,43 mg/l, 0,28 mg/l και 0,34 mg/l, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την πλήρη κατανάλωσή τους και την επικράτηση αναερόβιων, πλέον, συνθηκών, κάτι που αποδεικνύεται και από τα αποτελέσματα των DO και REDOX.

Ακόμα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του παρατηρούμενου συντελεστή βιομάζας, $Y_{παρ}$, οι οποίες όλες υπερβαίνουν τις βιβλιογραφικά αναμενόμενες τιμές, 0,2 mgVSS / mgCOD για αναερόβια συστήματα. Τιμές ελαφρώς μεγαλύτερες από τις βιβλιογραφικές είναι οι 0,31 mgVSS / mgCOD, 0,43 mgVSS / mgCOD, 0,49 mgVSS / mgCOD και 0,51 mgVSS / mgCOD για τιμές εξασθενούς χρωμίου ίσες με 800 μg/l, 400 μg/l, 1200 μg/l και 0 μg/l, αντίστοιχα. Όσον αφορά στις τιμές των 200 μg/l και

3000 $\mu\text{g/l}$, η τιμή του $Y_{\text{παρ}}$ εμφανίζεται αρκετά αυξημένη καθώς ισούται με 0,72 VSS / mgCOD και 0,71 VSS / mgCOD . Το γεγονός αυτό, πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη νιτρικών ιόντων στο νερό που τροφοδοτούνταν τα συστήματα που ισούνται με 7 mg/l και στην ποσότητα νιτρικού αζώτου που προστίθεται στο νερό τροφοδοσίας, ίση με 10 mg/l .

Επιπλέον, εκθέτονται οι τιμές των λόγων F/M για συγκέντρωση COD ίση με 200 mg/l που εκφράζουν τη φόρτιση οργανικού φορτίου ανά μονάδα μάζας μικροοργανισμών. Η μεγαλύτερη τιμή είναι στα 800 mg/l που αντιστοιχεί σε 0,2 $\text{mgCOD} / \text{mgMLSS} \cdot \text{d}$, αφού η τιμή των ολικών αιωρούμενων στερεών κατά μέση τιμή είναι η μεγαλύτερη από όλες τις περιπτώσεις. Ακολουθούν οι λόγοι 0,18 $\text{mgCOD} / \text{mgMLSS} \cdot \text{d}$, 0,17 $\text{mgCOD} / \text{mgMLSS} \cdot \text{d}$ και 0,16 $\text{mgCOD} / \text{mgMLSS} \cdot \text{d}$ για τιμές εισόδου 1200 $\mu\text{g/l}$, 0 $\mu\text{g/l}$ και 400 $\mu\text{g/l}$, αντίστοιχα. Οι μικρότερες τιμές της οργανικής φόρτισης είναι 0,13 $\text{COD} / \text{mgMLSS} \cdot \text{d}$ και 0,1 $\text{COD} / \text{mgMLSS} \cdot \text{d}$ στα 200 $\mu\text{g/l}$ και 3000 $\mu\text{g/l}$, αφού τα MLSS σε αυτή τη περίπτωση έχουν τη μεγαλύτερη, κατά μέσο όρο, τιμή (708 mg/l).

Τέλος, σχετικά με το ολικό χρώμιο στο παρακάτω γράφημα, απεικονίζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου ανηγμένη ανά συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό κατά μέσο, ως προς τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο.



Γράφημα 4.88: $Cr_{tot, \text{ ανάμ. Υγρό}} / \text{MLSS}$ συναρτήσεως των συγκεντρώσεων $Cr(VI)_{in}$

Φαίνεται πως η παραπάνω καμπύλη ακολουθεί ανοδική πορεία καθώς αυξανόμενου του εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο, αυξάνεται και ο λόγος του ολικού χρωμίου,

δηλαδή το σωματιδιακού, προς την αντίστοιχη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών. Η αναλογία αυτή επαληθεύει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές και σε σωματιδιακή μορφή που αποθηκεύεται στο εσωτερικό της βιομάζας.

Αναλυτικότερα, όπως διαπιστώνεται και από τον πίνακα 4.23 με τα ολικά αποτελέσματα, η συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό αυξάνει με αύξηση του εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο του συστήματος, ενώ γενικά έχει αυξημένες τιμές λόγω της αναγωγής του τελευταίου προς τρισθενές σωματιδιακό και συσώρευση του στο εσωτερικό των μικροοργανισμών. Οι χαμηλότερες τιμές διαλυτού τρισθενούς ήταν στα 200 $\mu\text{g/l}$ και στα 1200 $\mu\text{g/l}$ ίσες με 11 $\mu\text{g/l}$ και 15 $\mu\text{g/l}$ και η μεγαλύτερη στα 400 $\mu\text{g/l}$ (77 $\mu\text{g/l}$). Στην έξοδο, η μεγαλύτερη τιμή ολικού χρωμίου σημειώθηκε στα 800 $\mu\text{g/l}$ με τιμή 239 $\mu\text{g/l}$ και η μικρότερη στα 200 $\mu\text{g/l}$, με 25 $\mu\text{g/l}$. Για το διαλυτό χρώμιο, παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη μέση τιμή στα 400 $\mu\text{g/l}$ με 129 $\mu\text{g/l}$ στην έξοδο και οι μικρότερες στα 200 $\mu\text{g/l}$, 1200 $\mu\text{g/l}$ και 3000 $\mu\text{g/l}$ με 16 $\mu\text{g/l}$, 15 $\mu\text{g/l}$ και 29 $\mu\text{g/l}$, αντίστοιχα. Η σύγκριση αυτή είναι αναμενόμενη καθώς τα συστήματα σε αυτές τις περιόδους είχαν τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης διαλυτού χρωμίου στην έξοδο. Ακολουθεί η απόδοση 87% στα 800 $\mu\text{g/lCr(VI)}_{\text{in}}$ και τελευταία η 68% στα 400 $\mu\text{g/l}$.

4.4: Πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch) για προσδιορισμό μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης μικροοργανισμών (μ_{max})

Πειράματα batch διεξήχθησαν ανά περίοδο λειτουργίας των ανοξικών αντιδραστήρων, προκειμένου να μελετηθεί και να ποσοτικοποιηθεί ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών του συγκεκριμένου συστήματος. Στόχος, επομένως, των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν ο προσδιορισμός των αιωρούμενων πτητικών στερεών στο δείγμα και η συσχέτισή τους ως προς το χρόνο διεξαγωγής του πειράματος. Οι διατάξεις που χρησιμοποιούντο, ήταν κωνικές φιάλες του 1l, στα πώματα των οποίων είχαν προστεθεί δύο σωληνάκια. Το ένα επικοινωνούσε με τον διαχυτήρα της φιάλης αζώτου ενώ το άλλο ήταν ανοικτό. Η παροχή αερίου αζώτου γινόταν για να εξασφαλιστούν ανοξικές – αναερόβιες συνθήκες, κατά τη δειγματοληψία ώστε να απομακρύνεται το οξυγόνο της ατμόσφαιρας που πιθανόν να εισερχόταν, να εκτονώνεται και να διαφεύγει από το ανοικτό στόμιο. Σε κάθε δειγματοληψία μετριόταν η θερμοκρασία και το pH ενώ όπου

παρατηρείτο μεγάλη απόκλιση από την τιμή 7, γινόταν προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος. Την ώρα της δειγματοληψίας λαμβάνονταν κάθε φορά δύο δείγματα των 20 ml για μεγαλύτερη αξιοπιστία και αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος. Το δείγμα περιείχε κάθε φορά ποσότητα βιομάζας, υπερκείμενου υγρού, τροφής (γάλα και ζάχαρη με $COD_{tot} = 5000 \text{ mg/l}$) και θρεπτικών συστατικών (φωσφορικά, αμμωνικά και νιτρικά ιόντα – ίδιων συγκεντρώσεων με την καθημερινή τροφοδοσία των βιοαντιδραστήρων). Η τροφή και τα θρεπτικά στοιχεία βρίσκονται σε περίσσεια για να μην αποτελούν περιοριστικό παράγοντα στα αποτελέσματα. Για $t = 0$ και την στιγμή που ξεκινούσε η ανάδευση, πριν την προσθήκη της βιομάζας, ελήφθη δείγμα από το άνωθεν μείγμα με σκοπό τον προσδιορισμό των αιωρούμενων πτητικών στερεών στην τροφή και στο υπερκείμενο υγρό. Η τιμή τους κυμαινόταν από 450 mg/l – 550 mg/l . Η διαδικασία προσδιορισμού των αιωρούμενων ολικών και κατόπιν των αιωρούμενων πτητικών στερεών ακολουθεί την ίδια διαδικασία που περιγράφηκε και πριν στα δύο ανοξικά συστήματα. Από τις διηθημένες ποσότητες μετρήθηκαν, στη πρώτη και στη τελευταία μέτρηση κάθε ημέρας, το διαλυτό COD και τα νιτρικά ιόντα. Θα πρέπει να τονιστεί ότι πριν την έναρξη κάθε πειράματος batch, μετρήθηκαν η τιμή του εξασθενούς στην έξοδο των δύο συστημάτων προκειμένου να υπολογιστεί το υπολειπόμενο και να προστεθεί η κατάλληλη ποσότητα από αυτό ώστε το μίγμα να έχει ακριβώς την συγκέντρωση που του αντιστοιχεί.

Ως πρώτη μέτρηση θεωρείται εκείνη που λαμβανόταν σε χρόνο $t = 0$, δηλαδή, στην έναρξη του πειράματος. Οι επόμενες δύο ήταν κάθε 3 ώρες ενώ η τελευταία μετά από 2 - 2,5 ώρες. Έτσι, η συνολική διάρκεια της πρώτης ημέρας ήταν 8 – 8,5 ώρες. Τη δεύτερη μέρα για την πρώτη φορά έγιναν δύο δειγματοληψίες με $\Delta t = 3$ ώρες ενώ την δεύτερη φορά, 3 δειγματοληψίες ανά 2 ώρες. Τέλος, τη τρίτη μέρα, ελήφθησαν δύο δείγματα ανά 3 ώρες. Ο ολικός όγκος του δείγματος ήταν 1140 ml , κάθε φορά. Ωστόσο, ως γενικότερο σχόλιο για όλα τα πειράματα batch και όλες τις συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι για τον υπολογισμό του μ_{max} οι μετρήσεις για $t = 0$ και ενδεχομένως σε κάποιες περιπτώσεις $t = 3$ ώρες δεν ελήφθησαν υπ' όψιν. Ο λόγος είναι ότι το γάλα που περιέχεται ως συστατικό της τροφής χρειάζεται χρόνο για να ομογενοποιηθεί. Με άλλα λόγια, αποδείχθηκε ότι το γάλα προστιθέμενο στο νερό προσδίδει στο μίγμα στερεά, κάποιες κolloειδείς ουσίες που παραμένουν στο φίλτρο κατά τη διήθηση. Όμως, όσο περνάει ο χρόνος εκτέλεσης του πειράματος (χαρακτηριστικά, μετά από 3 ή 6 ώρες) οι ουσίες αυτές αρχίζουν να υδρολύονται λόγω εύκολης βιοδιασπάσιμης τροφής που αποτελεί γενικότερα το γάλα. Έτσι, στη τιμή των πτητικών στερεών για $t = 0$ που αναφέρθηκε πριν, κατά μεγαλύτερο ποσοστό οφείλεται στο γάλα και στο

λόγο που προαναφέρθηκε. Σε μικρότερο ποσοστό, οφείλεται στη συγκέντρωση των στερεών στο υπερκείμενο υγρό. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι τα ολικά στερεά κατά μέση τιμή κυμαίνονται από 11 mg/l (για $Cr(VI)_{in} = 200 \text{ } \mu\text{g/l}$) έως 42 mg/l (για $Cr(VI)_{in} = 400 \text{ } \mu\text{g/l}$). Επιπλέον, σε κάποια πειράματα αφαιρούνται οι τελευταίες δειγματοληψίες, καθώς φαίνεται ποιοτικά πως η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου μειώνεται με αποτέλεσμα αντίστοιχα και της πτώσης ρυθμών ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Πράγματι, με την πάροδο του χρόνου η τροφή μειώνεται και καθυστερεί να φτάσει σε όλους τους μικροοργανισμούς (φαινόμενο διάχυσης), οι οποίοι λόγω σύνθεσης αυξάνονται αρκετά. Με βάση την παρατήρηση αυτή, ο λόγος υποστρώματος προς βιομάζα, S_0/X_0 , μειώνεται, οπότε επηρεάζεται και ο ρυθμός ανάπτυξής τους.

Επομένως, για τους λόγους αυτούς, για τον υπολογισμό του μέγιστου ρυθμού κινητικής λαμβάνονται λιγότερες μετρήσεις υπ' όψιν από τον συνολικό αριθμό δειγματοληψιών. Ωστόσο, στα συνολικά γραφήματα των πτητικών στερεών και του διαλυτού COD ως προς το χρόνο συμπεριλαμβάνονται όλες οι τιμές για πληρέστερη εικόνα της αύξησης των στερεών και της μικρής μείωσης του υποστρώματος.

Οι σχέσεις που προκύπτουν, όπως θα φανεί και από τα παρακάτω γραφήματα, είναι της μορφής $y = a \cdot x$ (σχέση 4.54). Σε ένα batch πείραμα, με υψηλό λόγο $S_0/X_0 =$ υποστρώματος / βιομάζας, ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης μικροοργανισμών ($=\mu_{max}$) με βάση τους Karpeler και Gujer (1992) προκύπτει από τη σχέση:

$$\ln \frac{X(t)}{X(t_0)} = \mu_{max} * t = \ln \frac{VSS}{VSS_0} = \mu_{max} * t \quad (\text{σχέση 4.55})$$

$$\text{Όπου: } \ln \frac{X(t)}{X(t_0)} = y \quad , \quad t = x \quad \text{και} \quad \mu_{max} (\text{day}^{-1}) = a$$

Στα συγκεκριμένα πειράματα, δε γίνεται αναφορά στη ταχύτητα φθοράς – ενδογενούς αναπνοής, η τιμή της οποίας για αναερόβια – ανοξικά συστήματα κυμαίνεται σε $0,02 \text{ day}^{-1}$, περίπου. Έτσι, κατά σύμβαση θεωρείται ότι η τιμή των κινητικών αντιπροσωπεύει τους μέγιστους ρυθμούς ανάπτυξης.

Έχουν γίνει κατάλληλα πειράματα σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ $12 \text{ } ^\circ\text{C}$ και $32 \text{ } ^\circ\text{C}$ σε προηγούμενη διπλωματική εργασία (Νύκταρη 2012), κατά τα οποία προσδιορίστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό αναγωγής εξασθενούς χρωμίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών, η ειδική σταθερά ρυθμού της αντίδρασης αναγωγής του ακολουθεί μια καμπύλη θερμοκρασιακής εξάρτησης τύπου Arrhenius. Λόγω, λοιπόν, διαφορετικής θερμοκρασίας, ανάγονται

όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν σε ίδια θερμοκρασία ώστε να μπορέσει να γίνει και σύγκριση μεταξύ τους, θεωρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές (ποσότητες βιομάζας, υπερκείμενου υγρού, τροφής και θρεπτικών συστατικών) με μόνη διαφορά στη τιμή συγκέντρωσης. Έτσι, σύμφωνα με την σχέση προκύπτει:

$$\mu(T) = \mu(20^{\circ}C) * \theta^{(T-20^{\circ}C)} = \mu(20^{\circ}C) * 1,067^{(T-20^{\circ}C)} \quad (\text{σχέση 4.56})$$

όπου: μ : η ειδική σταθερά ρυθμού της αντίδρασης

T: η θερμοκρασία ($^{\circ}C$)

θ : ο συντελεστής θερμοκρασιακής διόρθωσης, 1,067

Τα γραφήματα των λογαρίθμων των πηθικών στερεών ως προς το χρόνο διεξαγωγής των πειραμάτων παραθέτονται στο παράρτημα. Ο πίνακας με τις ποσότητες τροφής, φαίνεται παρακάτω:

Πίνακας 4.24: Ποσότητες τροφής, βιομάζας και υπερκείμενου ανά πείραμα

COD	5000 mg/l
MLSSαρχ.	500 ml
Υπερκείμ.	400 ml
PO4-P	80 ml
NH4-N	150 ml
NO3	10 ml
Ζάχαρη	4 gr
Γάλα	1,25 ml

❖ $Cr(VI)_{in} = 0 \mu g/l$

Για μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκαν 3 φορές τα πειράματα batch. Το πρώτο, στις 20/11/2013, διήρκησε 2 ημέρες (28,5 ώρες) με 6 δειγματοληψίες, το δεύτερο στις 12/12/2013, 3 μέρες (46 ώρες) με 8 δειγματοληψίες και το τρίτο στις 12/12/2013, 3 ημέρες (46 ώρες) με 8 δειγματοληψίες. Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας με μέγιστες και ελάχιστες τιμές του pH και της θερμοκρασίας καθώς και ο υπολογισμός του νέου μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης με βάση τη

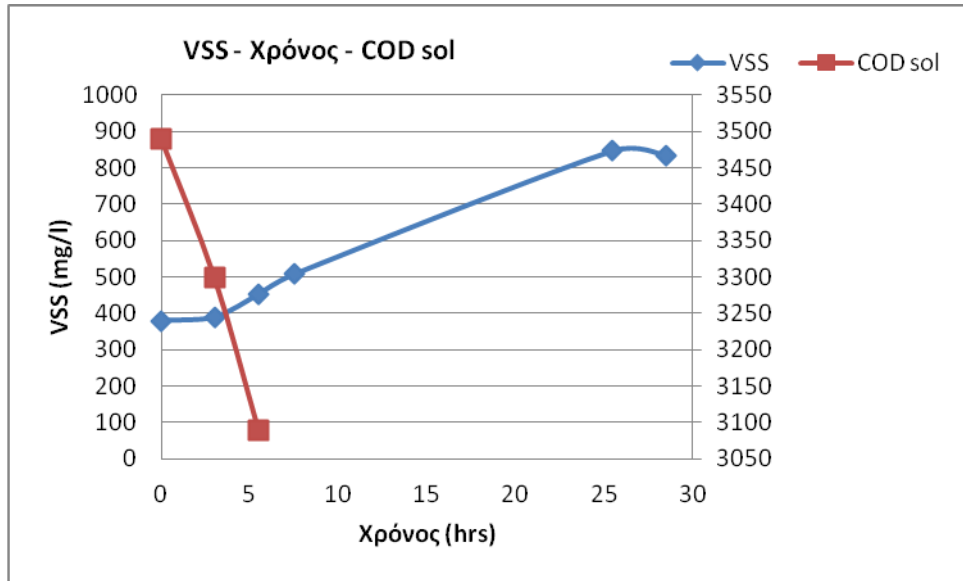
θερμοκρασιακή διόρθωση. Ως θερμοκρασία αναφοράς είναι οι 20 °C ενώ η τιμή του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, $\mu_{\max}(T)$, είναι με βάση τη μέση τιμή θερμοκρασίας των πειραμάτων batch κατά τη διάρκεια των 2 – 3 ημερών που κρατούσαν συνολικά τα πειράματα batch.

Πίνακας 4.25: Αποτελέσματα των 3 πειραμάτων batch για $\text{Cr(VI)}_{\text{in}} = 0 \text{ μg/l}$

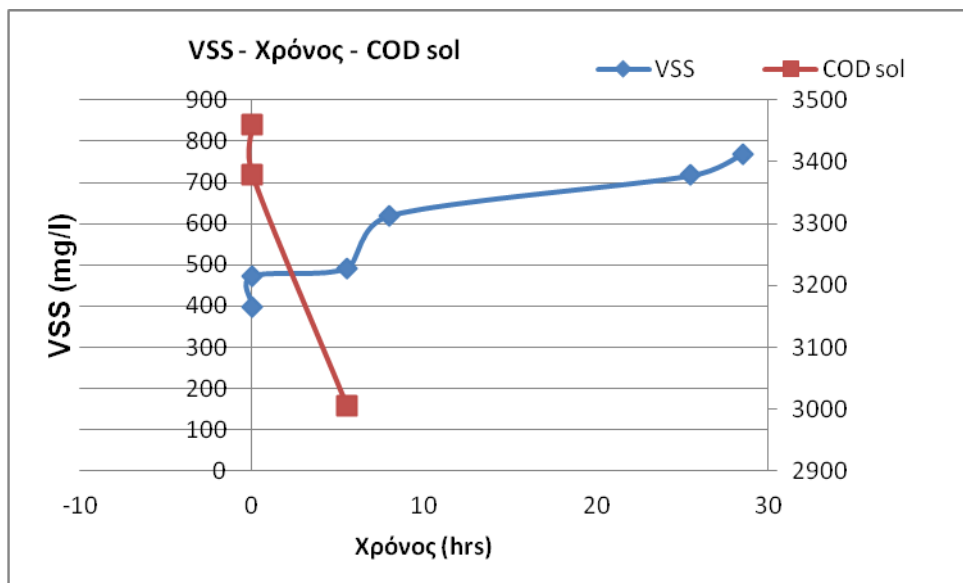
Cr(VI) (μg/l)	Πείραμα	Ημερομηνία	pH (Εύρος)	T (Εύρος)	T (Μέση τιμή)	$\mu_{\max}=\mu(T)$	$\mu_{\max, \text{διορθ}}=\mu(20^{\circ}\text{C})$	R ²
0	1ο	15/11/14	7,1 - 7,7	18,1 - 19,6	19,0	0,768	0,956	0,956
	2ο	20/11/14	6,4 - 7,6	17,9 - 19,0	18,4	0,456	0,505	0,838
	3ο	12/12/13	5,5 - 8,0	20,2 - 20,5	20,3	0,504	0,493	0,979

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από $0,493 \text{ day}^{-1}$ έως $0,978 \text{ day}^{-1}$, έπειτα από αναγωγή τους στους 20°C. Η θερμοκρασία δεν παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση στο 3^ο πείραμα και στα υπόλοιπα που θα ακολουθήσουν όπως θα φανεί, καθώς τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν σε υδατόλουτρα – bath προκειμένου να διατηρηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο σταθερότητα στη τιμή (20,2 – 20,5 °C). Αντίθετα το pH έχει αυξομειώσεις καθώς σημειώνονται τιμές από 5,5 έως 7,7. Απότομη αύξηση του pH μπορεί να οφείλεται σε αυξημένη παροχή αερίου αζώτου, ενώ πιθανή πτώση της τιμής του σε παραγωγή πτητικών οξέων.

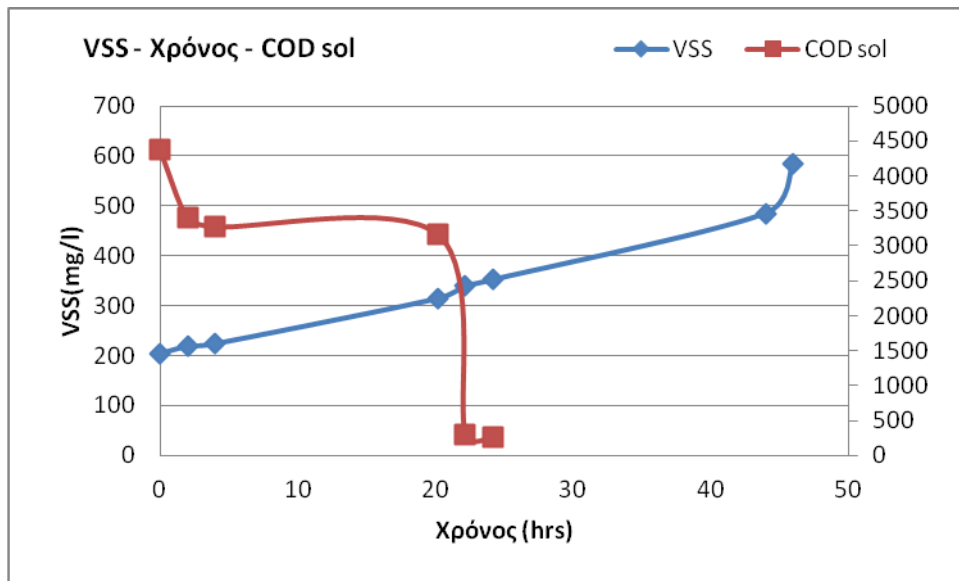
Ακολουθούν ανά πείραμα, η συγκέντρωση των αιωρούμενων πτητικών στερεών (VSS) ως προς το χρόνο και ως προς το διαλυτό COD στην έξοδο:



Γράφημα 4.89: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} = 0 μg/l πρώτου πειράματος



Γράφημα 4.90: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} = 0 μg/l δεύτερου πειράματος



Γράφημα 4.91: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} = 0 μg/l τρίτου πειράματος

Από τα παραπάνω γραφήματα παρατηρείται πως τα αιωρούμενα πτητικά στερεά αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου ενώ το υπόστρωμα καταναλώνεται από τη βιομάζα με αποτέλεσμα να μειώνεται. Ωστόσο, δεν καταναλώθηκε όλη τη ποσότητα τροφής, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι ήταν σε περίσσεια. Η απόδοση απομάκρυνσης του διαλυτού COD για κάθε πείραμα είναι:

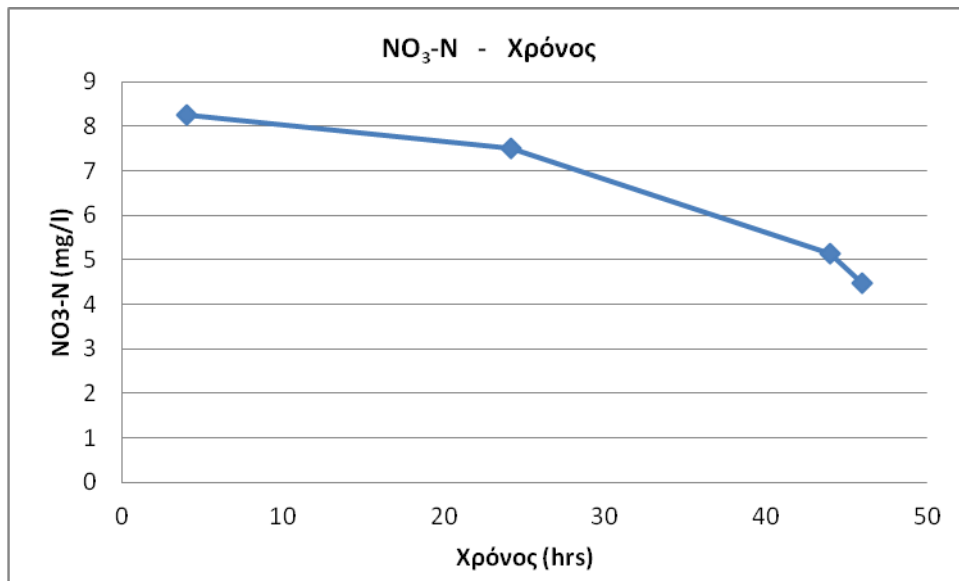
$$E_{1_{ov\ batch}} = \frac{5000\ mg/l - 3090\ mg/l}{5000\ mg/l} * 100\% = 38\% \quad (\text{σχέση 4.57})$$

$$E_{2_{ov\ batch}} = \frac{5000\ mg/l - 3005\ mg/l}{5000\ mg/l} * 100\% = 40\% \quad (\text{σχέση 4.58})$$

$$E_{3_{ov\ batch}} = \frac{5000\ mg/l - 271\ mg/l}{5000\ mg/l} * 100\% = 95\% \quad (\text{σχέση 4.59})$$

Παρατηρείται πως οι αποδόσεις απομάκρυνσης του διαλυτού COD είναι μεγαλύτερες για τιμή εξασθενούς στην είσοδο ίση με 200 μg/l όπως θα φανεί παρακάτω από ότι με μηδενική, με εξαίρεση μία τιμή, τα 33%. (σχέση 4.62)

Τέλος, μετρούνται τα νιτρικά προκειμένου να διαπιστωθεί εάν και εφόσον καταναλώνονται μέχρι το πέρας του πειράματος. Αναλυτικότερα:



Γράφημα 4.92: NO₃-N ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in} = 0 μg/l δεύτερου πειράματος

Από το παραπάνω γράφημα παρατηρείται πως τα νιτρικά ακολουθούν πτωτική πορεία κατά τη διάρκεια των 3 ημερών λειτουργίας του πειράματος, γεγονός που επιβεβαιώνει την κατανάλωσή τους.

❖ **Cr (VI)_{in} = 200 μg/l**

Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200 μg/l, πραγματοποιήθηκαν 3 φορές τα πειράματα batch διάρκειας 3 ημερών με 9 συνολικά δειγματοληψίες. Το πρώτο, στις 22/1/2014, διήρκησε 52 ώρες, το δεύτερο στις 3/2/2014, 49 ώρες και το τρίτο στις 10/2/14, 50 ώρες.

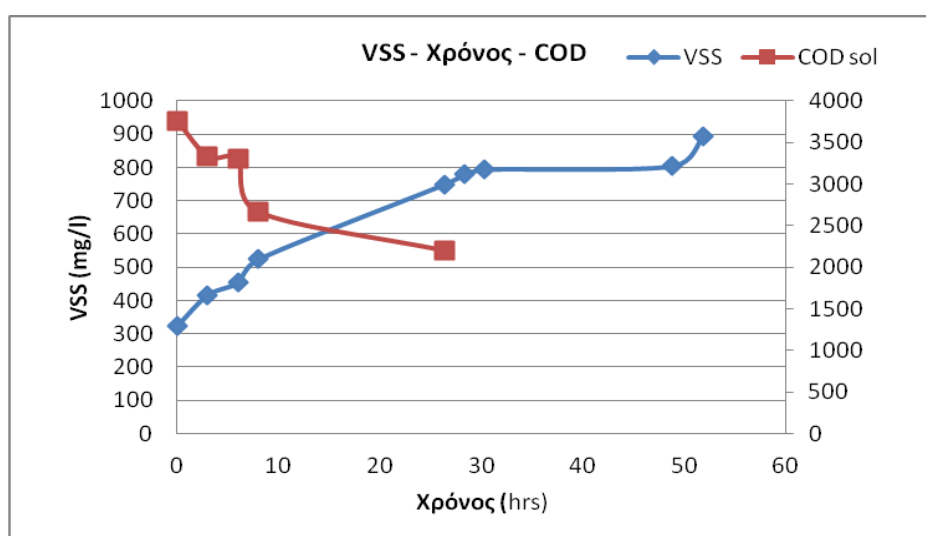
Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας με μέγιστες και ελάχιστες τιμές του pH και της θερμοκρασίας καθώς και ο υπολογισμός του νέου μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης με βάση τη θερμοκρασιακή διόρθωση. Ως θερμοκρασία αναφοράς είναι οι 20 °C ενώ η τιμή του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, $\mu_{max}(T)$, είναι με βάση τη μέση τιμή θερμοκρασίας των πειραμάτων batch κατά τη διάρκεια των 3 ημερών που κρατούσαν συνολικά τα πειράματα batch. Έτσι:

Πίνακας 4.26: αποτελέσματα των 3 πειραμάτων batch για $\text{Cr(VI)}_{\text{in}} = 200 \mu\text{g/l}$

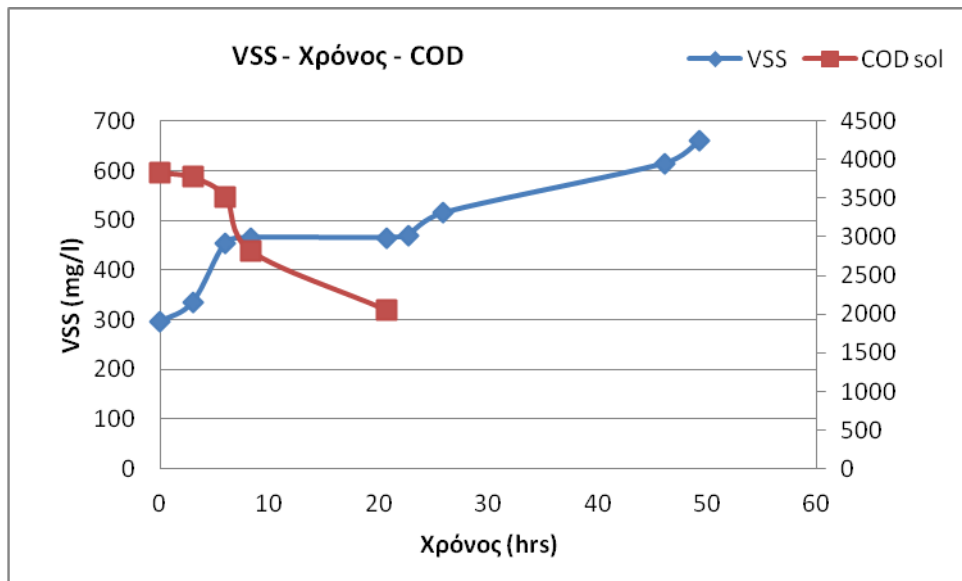
Cr(VI) ($\mu\text{g/l}$)	Πείραμα	Ημερομηνία	pH (Εύρος)	T (Εύρος)	T (Μέση τιμή)	$\mu_{\text{max}} = \mu(T)$	$\mu_{\text{max, διορθ}} = \mu(20^\circ\text{C})$	R ²
200	1ο	22/1/14	6,0 - 7,6	21,5 - 23,2	22,3	0,432	0,373	0,768
	2ο	3/2/14	5,4 - 7,7	18,9 - 22,1	20,7	0,360	0,345	0,525
	3ο	10/2/14	6,0 - 7,7	21,8 - 24,2	22,9	0,384	0,317	0,880

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από $0,317 \text{ day}^{-1}$ έως $0,373 \text{ day}^{-1}$, έπειτα από αναγωγή τους στους 20°C . Εμφανώς με μικρότερη απόκλιση και μειωμένες εμφανίζονται οι κινητικές, μετά την είσοδο της αναχαιτιστικής ουσίας στο σύστημα. Η θερμοκρασία δεν παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση ενώ επίσης τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν σε υδατόλουτρα – bath. Το pH έχει αυξομειώσεις καθώς σημειώνονται τιμές από 5,4 έως 7,7. Απότομη αύξηση του pH μπορεί να οφείλεται σε αυξημένη παροχή αέριου αζώτου, ενώ πιθανή πτώση της τιμής του σε παραγωγή πτητικών οξέων.

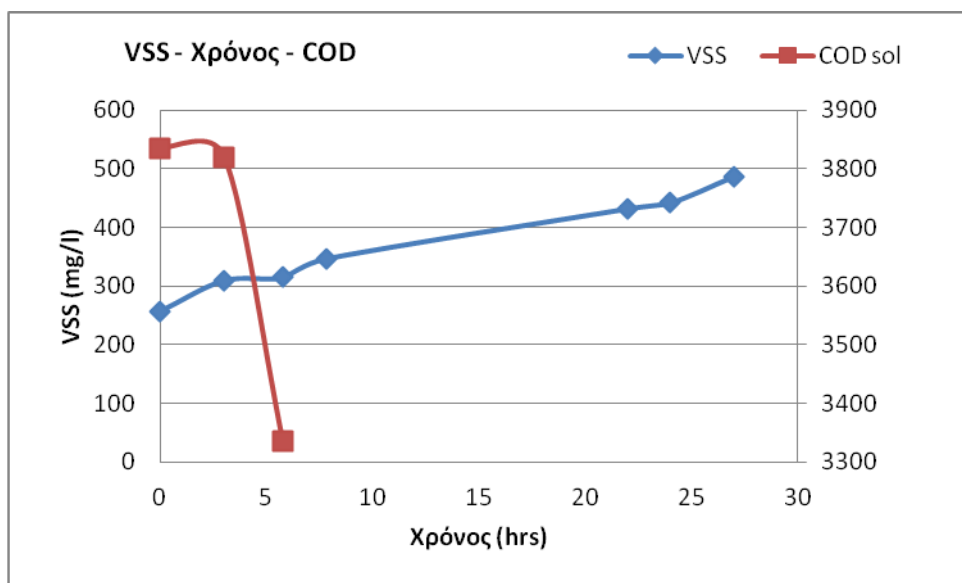
Ακολουθούν ανά πείραμα, η συγκέντρωση των αιωρούμενων πτητικών στερεών (VSS) ως προς το χρόνο και ως προς το διαλυτό COD στην έξοδο, φαίνεται στο παρακάτω γράφημα:



Γράφημα 4.93: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για $\text{Cr(VI)}_{\text{in}} = 200 \mu\text{g/l}$ πρώτου πειράματος



Γράφημα 4.94: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} =200 μg/l δεύτερου πειράματος



Γράφημα 4.95: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} =200 μg/l τρίτου πειράματος

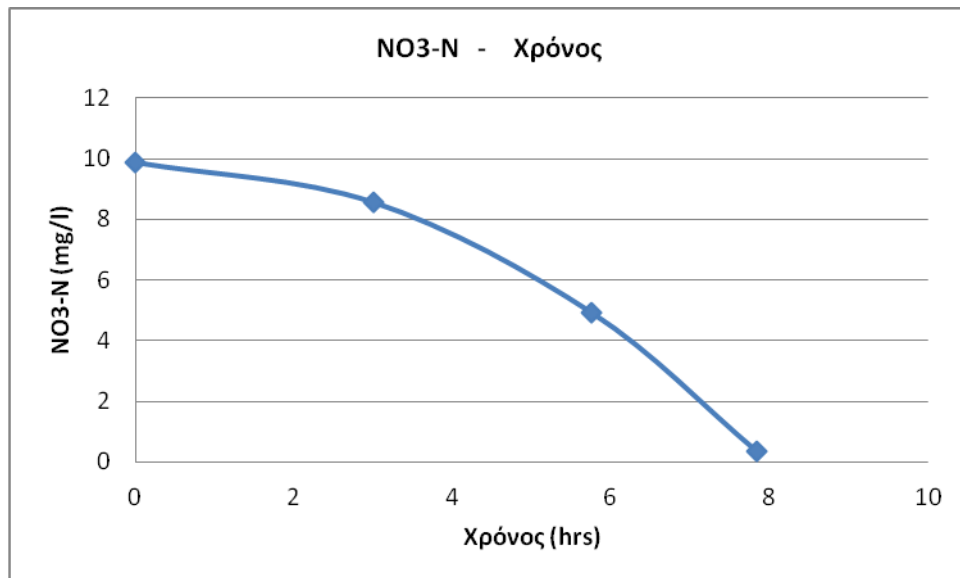
Φαίνεται πως τα αιωρούμενα πηκτικά στερεά αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου ενώ το υπόστρωμα καταναλώνεται από τη βιομάζα με αποτέλεσμα να μειώνεται. Ωστόσο, δεν καταναλώθηκε όλη τη ποσότητα τροφής, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι ήταν σε περίσσεια. Η απόδοση απομάκρυνσης του διαλυτού COD για κάθε πείραμα είναι:

$$E_{1\text{ovbatch}} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 2205 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 56\% \quad (\text{σχέση 4.60})$$

$$E_{2\text{ovbatch}} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 3005 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 59\% \quad (\text{σχέση 4.61})$$

$$E_{3\text{ovbatch}} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 3335 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 33\% \quad (\text{σχέση 4.62})$$

Τέλος, μετρούνται τα νιτρικά προκειμένου να διαπιστωθεί εάν και εφόσον καταναλώνονται μέχρι το πέρας του πειράματος. Αναλυτικότερα:



Γράφημα 4.96: NO₃-N ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in} = 200 μg/l δεύτερου πειράματος

Από το γράφημα 4.96 διαπιστώνεται πως τα νιτρικά ακολουθούν πτωτική πορεία κατά τη διάρκεια των 3 ημερών λειτουργίας του πειράματος, γεγονός που επιβεβαιώνει την κατανάλωσή τους.

❖ $\text{Cr(VI)}_{\text{in}} = 400 \text{ } \mu\text{g/l}$

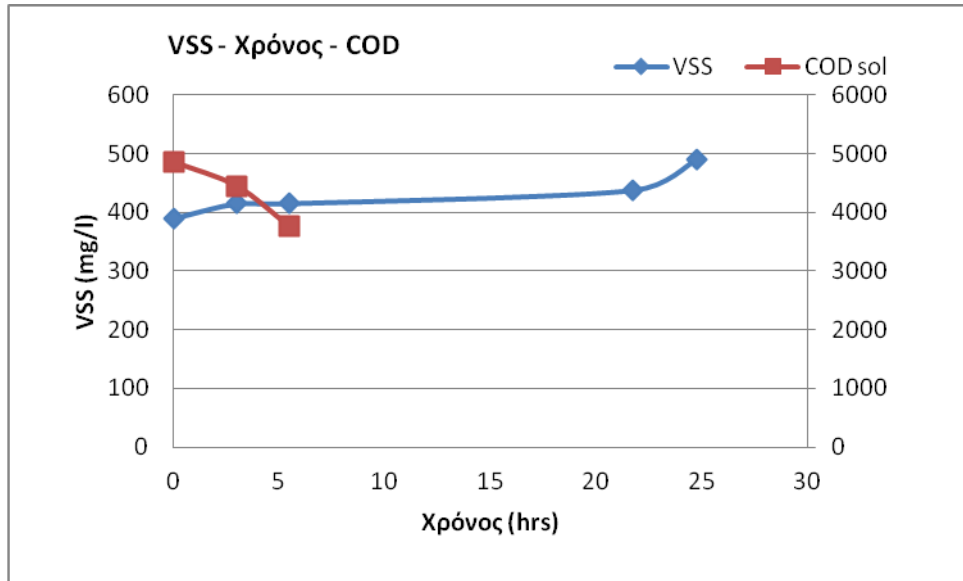
Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 $\mu\text{g/l}$, πραγματοποιήθηκαν 3 φορές τα πειράματα batch διάρκειας 2 - 3 ημερών με 9 συνολικά δειγματοληψίες. Το πρώτο, στις 22/11/2013, διήρκησε 29 ώρες, το δεύτερο στις 27/11/2013, 25 ώρες και το τρίτο στις 5/12/13, 54 ώρες. Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας με μέγιστες και ελάχιστες τιμές του pH και της θερμοκρασίας καθώς και ο υπολογισμός του νέου μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης με βάση τη θερμοκρασιακή διόρθωση. Ως θερμοκρασία αναφοράς είναι οι 20 °C ενώ η τιμή του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, $\mu_{\text{max}}(T)$, είναι με βάση τη μέση τιμή θερμοκρασίας των πειραμάτων batch κατά τη διάρκεια των 2 – 3 ημερών που κρατούσαν συνολικά τα πειράματα batch. Έτσι:

Πίνακας 4.27: αποτελέσματα των 3 πειραμάτων batch για $\text{Cr(VI)}_{\text{in}} = 400 \text{ } \mu\text{g/l}$

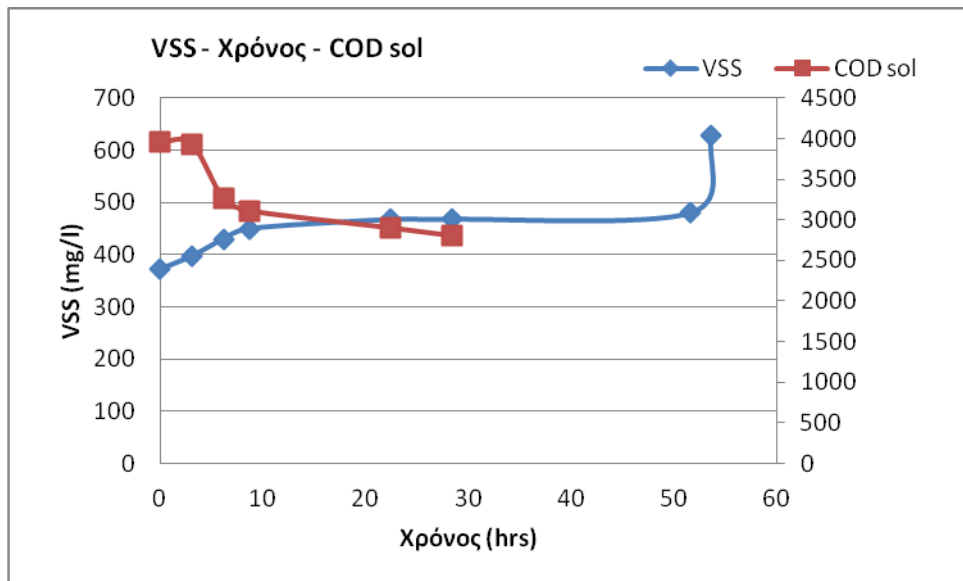
Cr(VI) ($\mu\text{g/l}$)	Πείραμα	Ημερομηνία	pH (Εύρος)	T (Εύρος)	T (Μέση τιμή)	$\mu_{\text{max}} = \mu(T)$	$\mu_{\text{max, διορθ}} = \mu(20^\circ\text{C})$	R ²
400	1ο	22/11/13	7,2 - 7,7	18,1 - 19,4	18,9	0,192	0,206	0,805
	2ο	27/11/13	6,9 - 7,9	15,8 - 17,6	16,9	0,144	0,176	0,634
	3ο	5/12/13	6,4 - 8,2	15,6 - 18,2	17,1	0,168	0,203	0,667

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από 0,176 day^{-1} έως 0,206 day^{-1} , έπειτα από αναγωγή τους στους 20°C. Ωστόσο δεν πρόκειται για τόσο αξιόπιστες τιμές καθώς όπως προαναφέρθηκε και στο υποκεφάλαιο 4.3 η βιομάζα δεν πρόλαβε να εγκλιματιστεί πλήρως, γι' αυτό και οι κινητικές εμφανίζονται τόσο χαμηλές. Η θερμοκρασία παρουσιάζει μια σχετική διακύμανση, ειδικά μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου πειράματος. Το pH έχει μικρές αυξομειώσεις με τιμές από 6,4 έως 8,2. Απότομη αύξηση του pH μπορεί να οφείλεται σε αυξημένη παροχή αέριου αζώτου, ενώ πιθανή πτώση της τιμής του σε παραγωγή πτητικών οξέων.

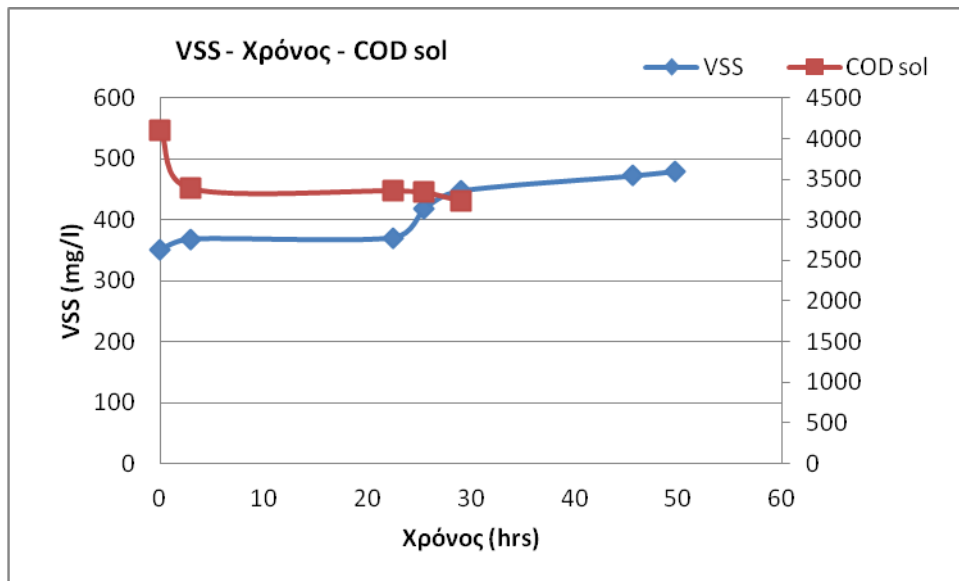
Ακολουθούν ανά πείραμα, η συγκέντρωση των αιωρούμενων πτητικών στερεών (VSS) ως προς το χρόνο και ως προς το διαλυτό COD στην έξοδο:



Γράφημα 4.97: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για $Cr(VI)_{in} = 400 \mu g/l$ πρώτου πειράματος



Γράφημα 4.98: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για $Cr(VI)_{in} = 400 \mu g/l$ δεύτερου πειράματος



Γράφημα 4.99: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} =400 μg/l τρίτου πειράματος

Βάσει των παραπάνω γραφημάτων φαίνεται πως τα αιωρούμενα πτητικά στερεά δεν αυξάνονται όσο στις προηγούμενες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου με την πάροδο του χρόνου, με εξαίρεση το 2^ο πείραμα που φτάνει τα 628 mg/l τη 3^η μέρα. Το υπόστρωμα καταναλώνεται από τη βιομάζα με αποτέλεσμα να μειώνεται. Ωστόσο, δεν καταναλώθηκε όλη τη ποσότητα τροφής, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι ήταν σε περίσσεια. Η απόδοση απομάκρυνσης του διαλυτού COD για κάθε πείραμα είναι:

$$E_{1\text{ου batch}} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 3775 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 25\% \quad (\text{σχέση 4.63})$$

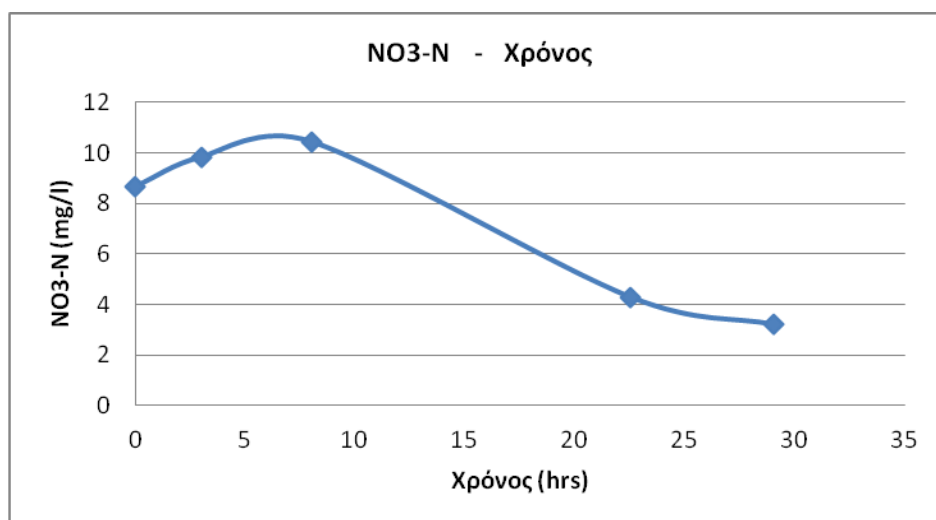
$$E_{2\text{ου batch}} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 2801 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 44\% \quad (\text{σχέση 4.64})$$

$$E_{3\text{ου batch}} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 3235 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 35\% \quad (\text{σχέση 4.65})$$

Από τις παραπάνω σχέσεις, γίνεται εμφανές ότι για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 400 μg/l οι αποδόσεις έχουν τη χαμηλότερη τιμή, ειδικά στο 1^ο

πείραμα (25%). Το γεγονός βέβαια αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι τα πειράματα διήρκησαν 2 αντί για 3 ημέρες.

Τέλος, μετρούνται τα νιτρικά προκειμένου να διαπιστωθεί εάν και εφόσον καταναλώνονται μέχρι το πέρας του πειράματος. Αναλυτικότερα:



Γράφημα 4.100: NO₃-N ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in} = 400 μg/l δεύτερου πειράματος

Βάσει του γραφήματος 4.100 διαπιστώνεται πως τα νιτρικά ακολουθούν πτωτική πορεία κατά τη διάρκεια των 3 ημερών λειτουργίας του πειράματος, γεγονός που επιβεβαιώνει την κατανάλωσή τους. Ωστόσο, στο τέλος της πρώτης μέρας, παρατηρείται μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών που πιθανόν να οφείλεται σε παρεμβολή στη μέτρηση λόγω της ύπαρξης του εξασθενούς χρωμίου στο μίγμα.

❖ Cr (VI)_{in} = 800 μg/l

Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 800 μg/l, πραγματοποιήθηκαν 4 φορές τα πειράματα batch διάρκειας 3 ημερών με 9 συνολικά δειγματοληψίες. Το πρώτο, στις 13/2/2014, διήρκησε 48 ώρες, το δεύτερο στις 25/2/2014, 46 ώρες, το τρίτο στις 17/3/14, 48,5 ώρες και το τέταρτο στις 10/4/14, 53 ώρες. Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας με μέγιστες και ελάχιστες τιμές του pH και της θερμοκρασίας καθώς και ο υπολογισμός του νέου μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης με βάση τη θερμοκρασιακή διόρθωση. Ως θερμοκρασία αναφοράς είναι οι 20 °C ενώ η τιμή του μέγιστου ρυθμού

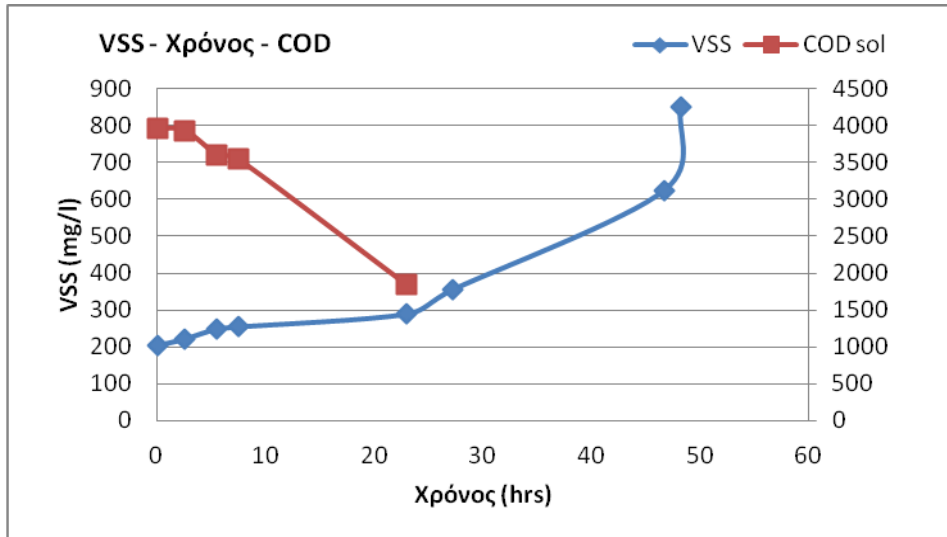
ανάπτυξης, $\mu_{\max}(T)$, είναι με βάση τη μέση τιμή θερμοκρασίας των πειραμάτων batch κατά τη διάρκεια των 3 ημερών που κρατούσαν συνολικά τα πειράματα batch. Έτσι:

Πίνακας 4.28: αποτελέσματα των 4 πειραμάτων batch για $\text{Cr(VI)}_{\text{in}} = 800 \mu\text{g/l}$

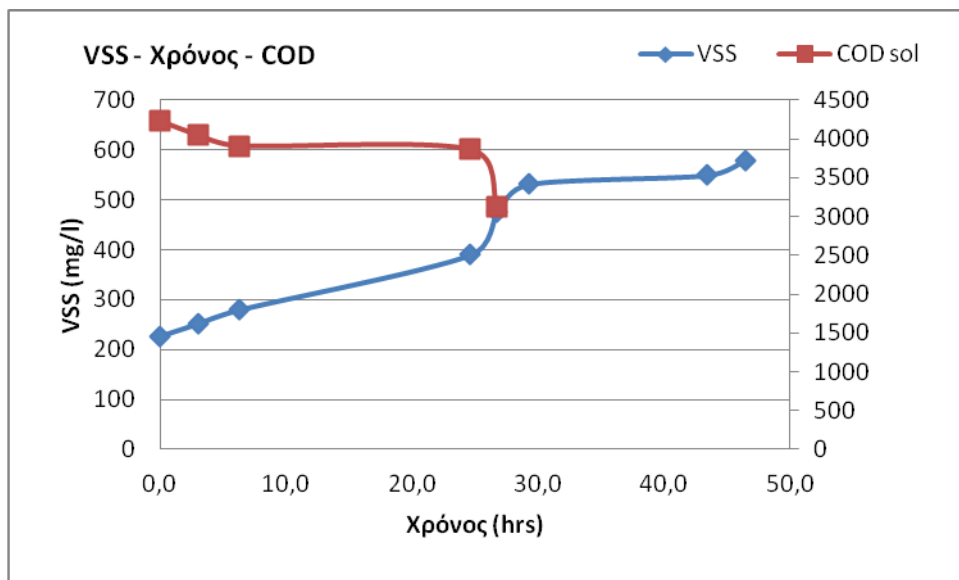
Cr(VI) ($\mu\text{g/l}$)	Πείραμα	Ημερομηνία	pH (Εύρος)	T (Εύρος)	T (Μέση τιμή)	$\mu_{\max}=\mu(T)$	$\mu_{\max, \text{διορθ}}=\mu(20^\circ\text{C})$	R ²
800	1ο	13/2/14	6,7 - 7,6	20,9 - 23,6	22,4	0,576	0,492	0,918
	2ο	25/2/14	6,5 - 7,0	19,6 - 22,8	22,0	0,480	0,422	0,845
	3ο	17/3/14	7,1 - 7,7	21,1 - 24,3	22,8	0,576	0,482	0,851
	4ο	10/4/14	7,4 - 7,5	21,5 - 24,4	22,5	0,240	0,204	0,798

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από $0,204 \text{ day}^{-1}$ έως $0,492 \text{ day}^{-1}$, έπειτα από αναγωγή τους στους 20°C . Οι τιμές αυτές των κινητικών εμφανίζονται παραπλήσιες με αυτές για $200 \mu\text{g/l}$ (πίνακας 4.25). Η θερμοκρασία είναι σχεδόν σταθερή. Το pH είναι και αυτό σχεδόν σταθερό, 6,5 – 7,7. Αύξηση του pH μπορεί να οφείλεται σε αυξημένη παροχή αερίου αζώτου, ενώ πιθανή πτώση της τιμής του σε παραγωγή πτητικών οξέων.

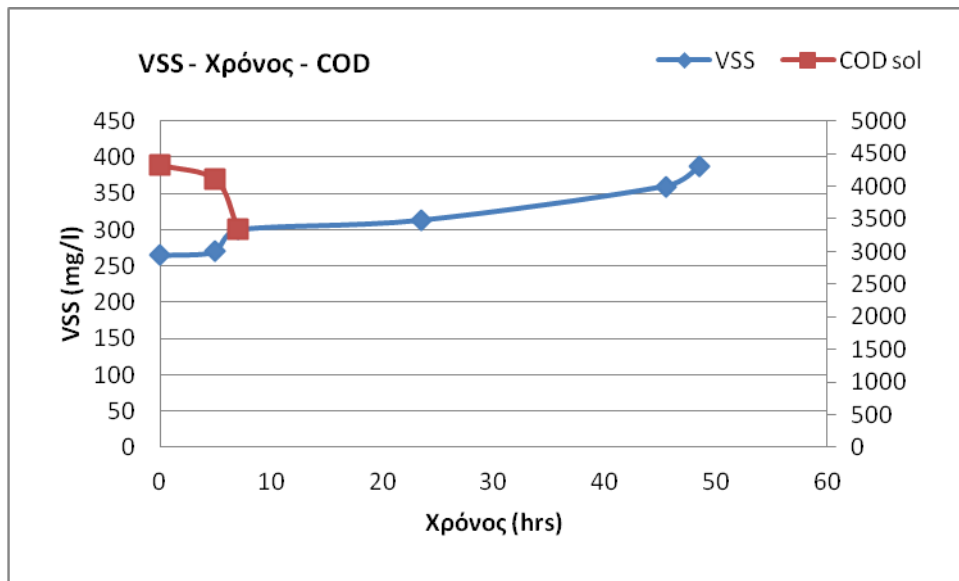
Ακολουθούν ανά πείραμα, η συγκέντρωση των αιωρούμενων πτητικών στερεών (VSS) ως προς το χρόνο και ως προς το διαλυτό COD στην έξοδο:



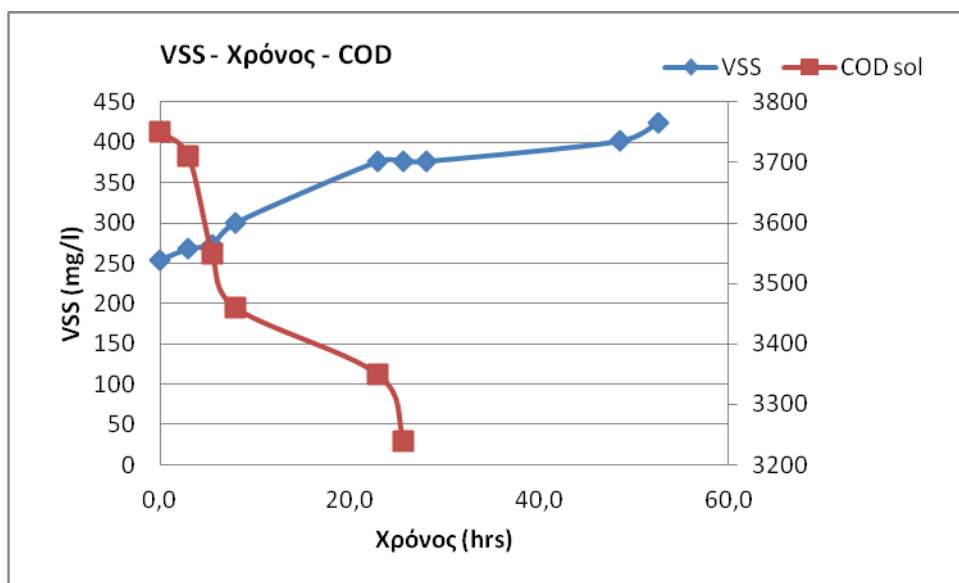
Γράφημα 4.101: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για $Cr(VI)_{in} = 800 \mu g/l$ πρώτου πειράματος



Γράφημα 4.102: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για $Cr(VI)_{in} = 800 \mu g/l$ δεύτερου πειράματος



Γράφημα 4.103: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} =800 µg/l τρίτου πειράματος



Γράφημα 4.104: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} =800 µg/l τέταρτου πειράματος

Από τα παραπάνω γραφήματα είναι εμφανές πως τα αιωρούμενα πτητικά στερεά αυξάνονται μόνο στο 1^ο και στο 2^ο πείραμα ενώ στα 2 τελευταία κατά πολύ λιγότερο σε σχέση με τις προηγούμενες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου με την πάροδο του χρόνου. Το υπόστρωμα καταναλώνεται από τη βιομάζα με αποτέλεσμα να μειώνεται. Ωστόσο, δεν καταναλώθηκε όλη τη ποσότητα τροφής, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η τροφή ήταν σε περίσσεια. Η απόδοση απομάκρυνσης του διαλυτού COD για κάθε πείραμα είναι:

$$E_{1_{\text{ουbatch}}} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 1846 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 63\% \quad (\text{σχέση 4.66})$$

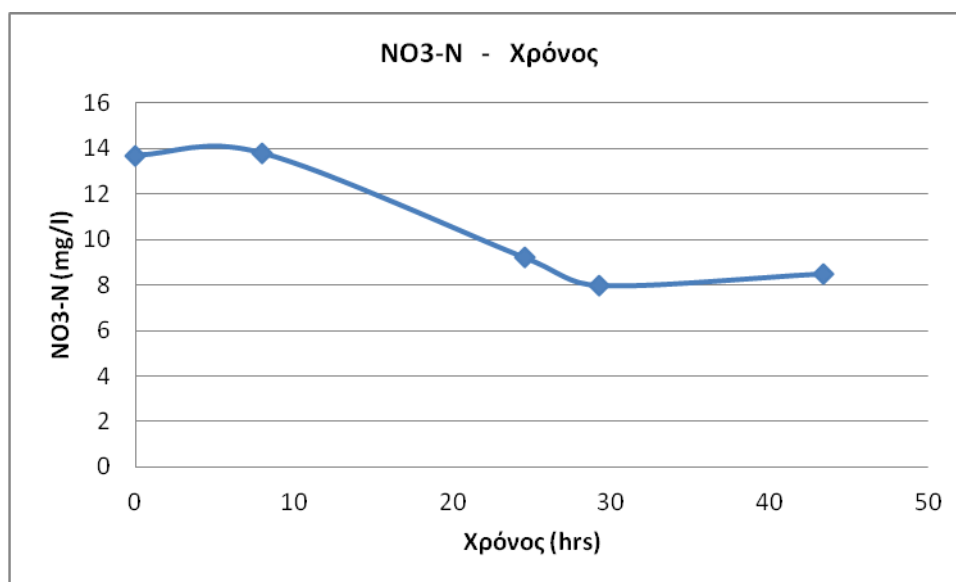
$$E_{2_{\text{ουbatch}}} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 3126 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 38\% \quad (\text{σχέση 4.67})$$

$$E_{3_{\text{ουbatch}}} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 3350 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 33\% \quad (\text{σχέση 4.68})$$

$$E_{4_{\text{ουbatch}}} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 3240 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 35\% \quad (\text{σχέση 4.69})$$

Από τις παραπάνω σχέσεις, γίνεται εμφανές ότι για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 800 μg/l οι αποδόσεις έχουν χαμηλή τιμή, παραπλήσιες με τις προηγούμενες τιμές εξασθενούς.

Τέλος, μετρούνται τα νιτρικά προκειμένου να διαπιστωθεί εάν και εφόσον καταναλώνονται μέχρι το πέρας του πειράματος. Αναλυτικότερα:



Γράφημα 4.105: NO₃-N ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in} = 800 μg/l δεύτερου πειράματος

Τα νιτρικά ακολουθούν πτωτική πορεία κατά τη διάρκεια των 3 ημερών λειτουργίας του πειράματος, γεγονός που επιβεβαιώνει την κατανάλωσή τους. Ωστόσο, στις μετρήσεις της πρώτης ημέρας, παρατηρείται μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών που πιθανόν να οφείλεται σε παρεμβολή στη μέτρηση λόγω της ύπαρξης του εξασθενούς χρωμίου στο μίγμα.

❖ **Cr (VI)_{in} = 1200 μg/l**

Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1200 μg/l, πραγματοποιήθηκαν 4 φορές τα πειράματα batch διάρκειας 3 ημερών με 9 συνολικά δειγματοληψίες και μία φορά διάρκειας 2 ημερών με 7 συνολικά δείγματα. Το πρώτο, στις 7/5/2014, διήρκησε 50 ώρες, το δεύτερο στις 12/5/2014, 28 ώρες, το τρίτο στις 19/5/2014, 51 ώρες και τέλος το τέταρτο στις 22/5/2014, 53,5 ώρες.

Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας με μέγιστες και ελάχιστες τιμές του pH και της θερμοκρασίας καθώς και ο υπολογισμός του νέου μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης με βάση τη θερμοκρασιακή διόρθωση. Ως θερμοκρασία αναφοράς είναι οι 20 °C ενώ η τιμή του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, $\mu_{\max}(T)$, είναι με βάση τη μέση τιμή θερμοκρασίας των πειραμάτων batch κατά τη διάρκεια των 3 ημερών που κρατούσαν συνολικά τα πειράματα batch. Έτσι:

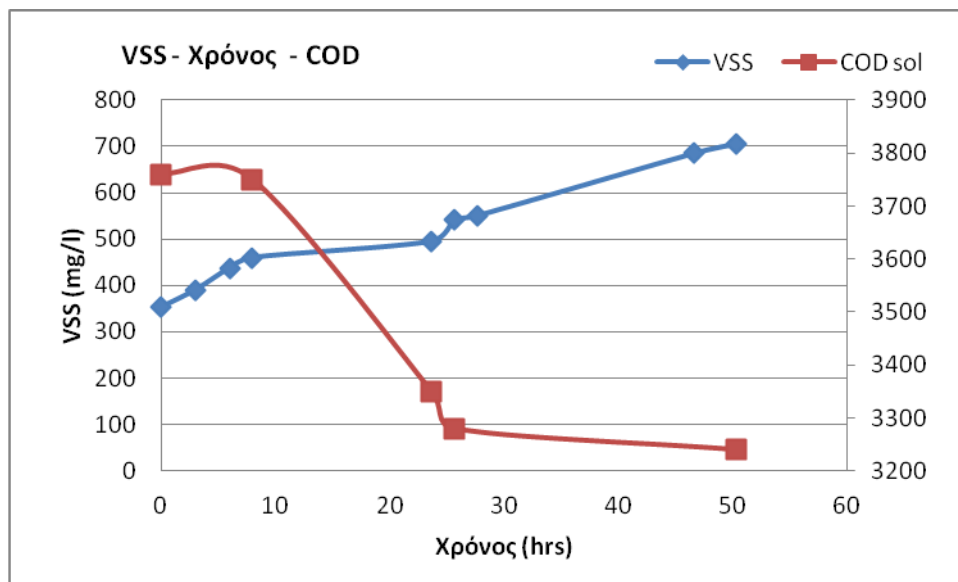
Πίνακας 4.29: αποτελέσματα των 3 πειραμάτων batch για Cr(VI)_{in} = 1200 μg/l

Cr(VI) (μg/l)	Πείραμα	Ημερομηνία	pH (Εύρος)	T (Εύρος)	T (Μέση τιμή)	$\mu_{\max}=\mu(T)$	$\mu_{\max, \text{διορθ}}=\mu(20^{\circ}\text{C})$	R ²
1200	1ο	7/5/14	6,7 - 7,8	20,3 - 21,1	20,6	0,312	0,300	0,937
	2ο	12/5/14	7,1 - 7,5	20,4 - 21,9	20,4	0,288	0,281	0,808
	3ο	19/5/14	5,7 - 7,6	18,2 - 28,6	21,2	0,240	0,222	0,859
	4ο	22/5/14	5,5 - 7,5	20 - 23,7	22,4	0,240	0,205	0,803

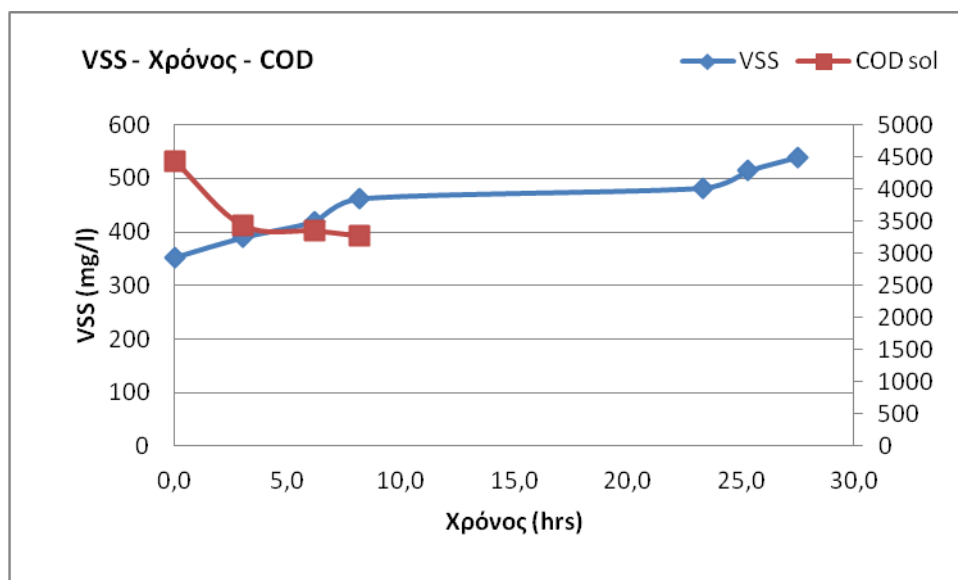
Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από 0,205 day⁻¹ έως 0,312 day⁻¹, έπειτα από αναγωγή τους στους 20°C. Η θερμοκρασία έχει μικρές διακυμάνσεις για το 1^ο και 2^ο πείραμα και μεγαλύτερη στα 2

τελευταία. Το pH κυμαίνεται από 5,5 – 7,8. Αύξηση του pH μπορεί να οφείλεται σε αυξημένη παροχή αέριου αζώτου, ενώ πιθανή πτώση της τιμής του σε παραγωγή πτητικών οξέων.

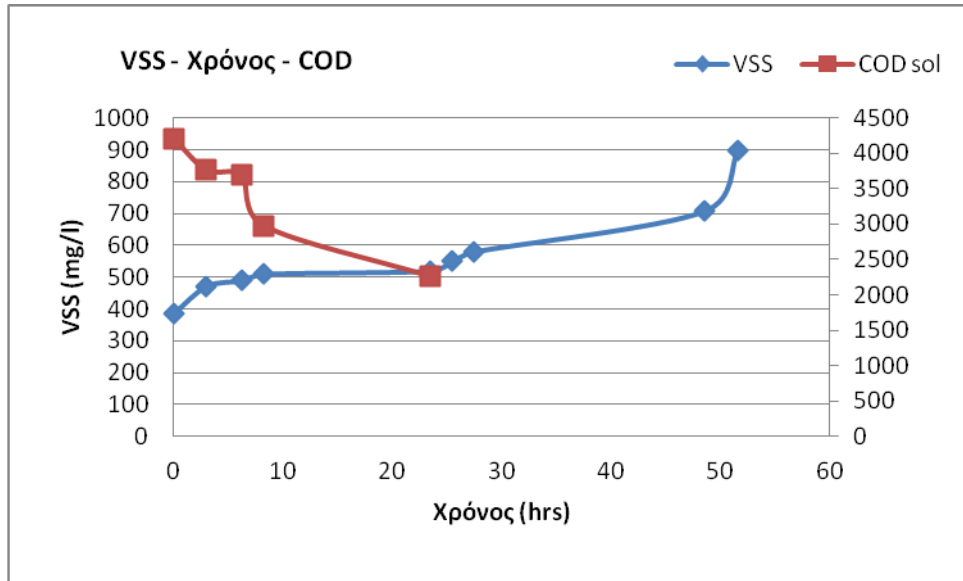
Ακολουθούν ανά πείραμα, η συγκέντρωση των αιωρούμενων πτητικών στερεών (VSS) ως προς το χρόνο και ως προς το διαλυτό COD στην έξοδο:



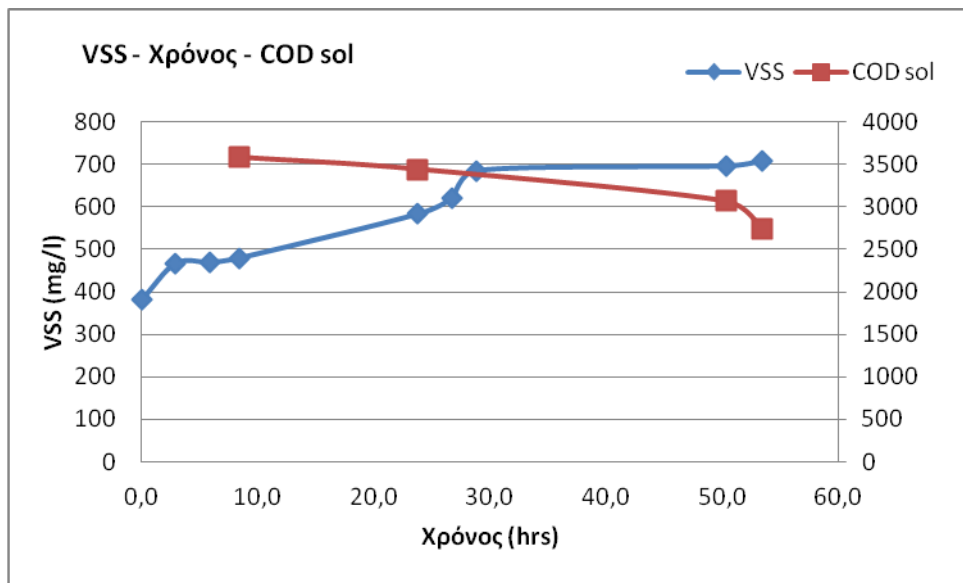
Γράφημα 4.106: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} =1200 μg/l πρώτου πειράματος



Γράφημα 4.107: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} =1200 μg/l δεύτερου πειράματος



Γράφημα 4.108: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} =1200 μg/l τρίτου πειράματος



Γράφημα 4.109: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} =1200 μg/l τέταρτου πειράματος

Παρατηρείται από τα παραπάνω πως τα αιωρούμενα πτητικά στερεά αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου. Το υπόστρωμα καταναλώνεται από τη βιομάζα με αποτέλεσμα να μειώνεται. Ωστόσο, δεν καταναλώθηκε όλη τη ποσότητα τροφής, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι ήταν σε περίσσεια. Η απόδοση απομάκρυνσης του διαλυτού COD για κάθε πείραμα είναι:

$$E_{1ου batch} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 3240 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 35\% \quad (\text{σχέση 4.70})$$

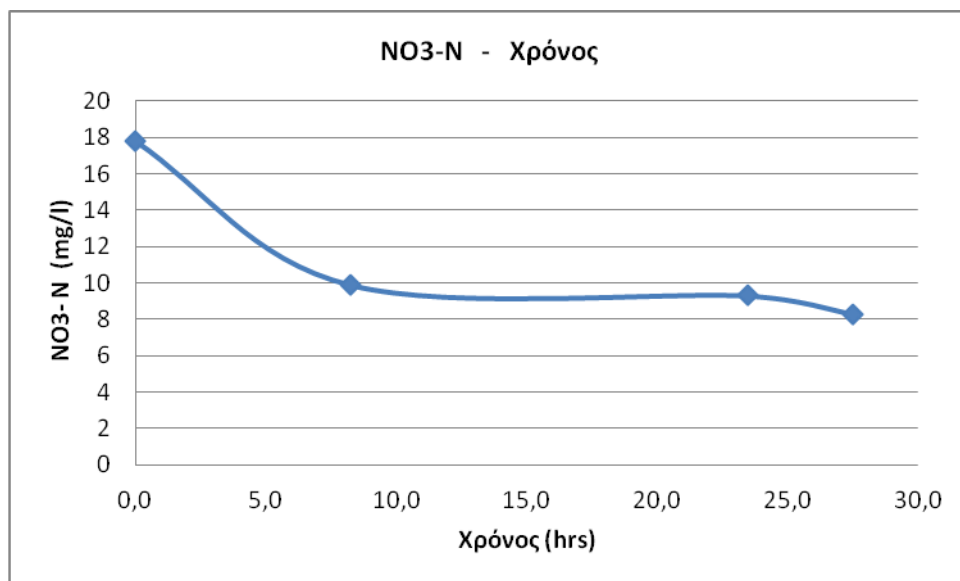
$$E_{2ου batch} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 3270 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 35\% \quad (\text{σχέση 4.71})$$

$$E_{3ου batch} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 2256 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 55\% \quad (\text{σχέση 4.72})$$

$$E_{4ου batch} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 2744 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 45\% \quad (\text{σχέση 4.73})$$

Από τις παραπάνω σχέσεις, γίνεται εμφανές ότι για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1200 µg/l οι αποδόσεις έχουν χαμηλή τιμή, παραπλήσιες με τις προηγούμενες τιμές εξασθενούς.

Τέλος, μετρούνται τα νιτρικά προκειμένου να διαπιστωθεί εάν και εφόσον καταναλώνονται μέχρι το πέρας του πειράματος. Αναλυτικότερα:



Γράφημα 4.110: NO₃-N ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in} = 1200 µg/l δεύτερου πειράματος

Τα νιτρικά όπως προκύπτει από το άνωθεν γράφημα ακολουθούν πτωτική πορεία κατά τη διάρκεια των 3 ημερών λειτουργίας του πειράματος, γεγονός που επιβεβαιώνει την κατανάλωσή τους. Ωστόσο, στη μέτρηση της πρώτης ημέρας, παρατηρείται μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών που πιθανόν να

οφείλεται σε παρεμβολή στη μέτρηση λόγω της ύπαρξης του εξασθενούς χρωμίου στο μίγμα.

❖ $Cr(VI)_{in} = 3000 \mu g/l$

Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με $3000 \mu g/l$, πραγματοποιήθηκαν 3 φορές τα πειράματα batch διάρκειας 3 ημερών με 9 συνολικά δειγματοληψίες. Το πρώτο, στις 26/6/2014, διήρκησε 48,5 ώρες, το δεύτερο στις 30/6/2014, 53 ώρες και τέλος το τρίτο στις 3/7/2014 με 49 ώρες.

Ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας με μέγιστες και ελάχιστες τιμές του pH και της θερμοκρασίας καθώς και ο υπολογισμός του νέου μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης με βάση τη θερμοκρασιακή διόρθωση. Ως θερμοκρασία αναφοράς είναι οι $20^\circ C$ ενώ η τιμή του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, $\mu_{max}(T)$, είναι με βάση τη μέση τιμή θερμοκρασίας των πειραμάτων batch κατά τη διάρκεια των 3 ημερών που κρατούσαν συνολικά. Έτσι:

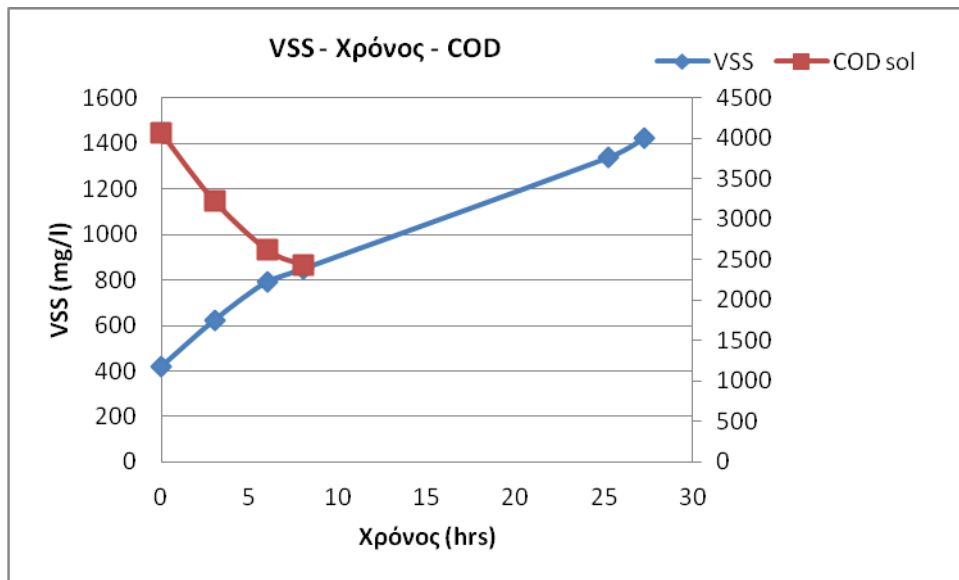
Πίνακας 4.30: αποτελέσματα των 3 πειραμάτων batch για $Cr(VI)_{in} = 3000 \mu g/l$

Cr(VI) ($\mu g/l$)	Πείραμα	Ημερομηνία	pH (Εύρος)	T (Εύρος)	T (Μέση τιμή)	$\mu_{max}=\mu(T)$	$\mu_{max, \text{διορθ}}=\mu(20^\circ C)$	R ²
3000	1ο	26/6/14	6,1 - 7,5	22,5 - 27,4	25,4	0,576	0,406	0,997
	2ο	30/6/14	5,5 - 7,4	21,5 - 27,2	25,7	0,576	0,398	0,997
	3ο	3/7/14	5,5 - 7,3	25,3 - 26,8	26,3	0,456	0,303	0,359

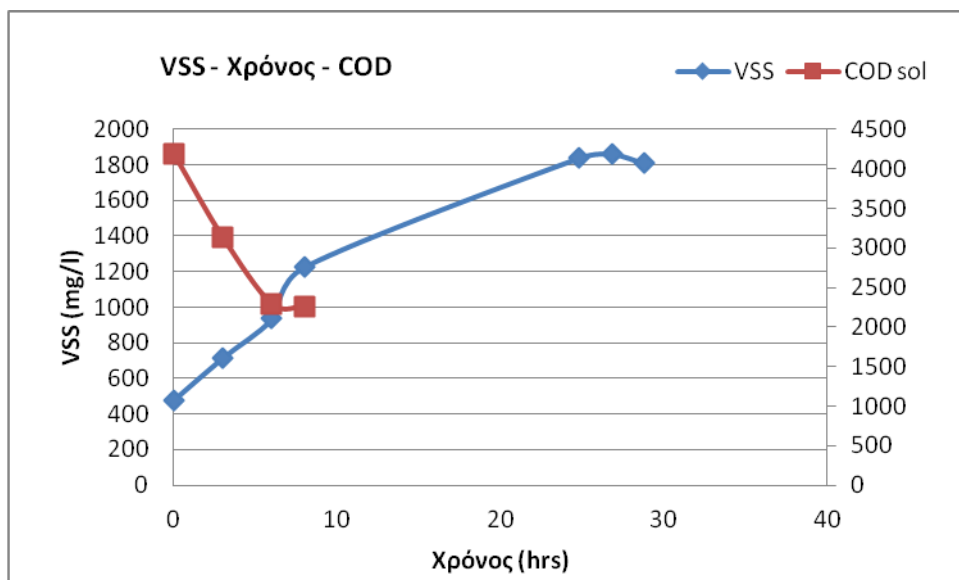
Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από $0,303 \text{ day}^{-1}$ έως $0,406 \text{ day}^{-1}$, έπειτα από αναγωγή τους στους $20^\circ C$. Οι τιμές των κινητικών κυμαίνονται στα ίδια πλαίσια με εκείνες για $Cr(VI)_{in} = 200 \mu g/l$ και $800 \mu g/l$, αντίστοιχα). Η θερμοκρασία έχει σημαντικές διακυμάνσεις για το 1^ο και 2^ο πείραμα. Το pH κυμαίνεται από 5,5 – 7,5. Αύξηση του pH μπορεί να οφείλεται σε αυξημένη

παροχή αέριου αζώτου, ενώ πιθανή πτώση της τιμής του σε παραγωγή πτητικών οξέων.

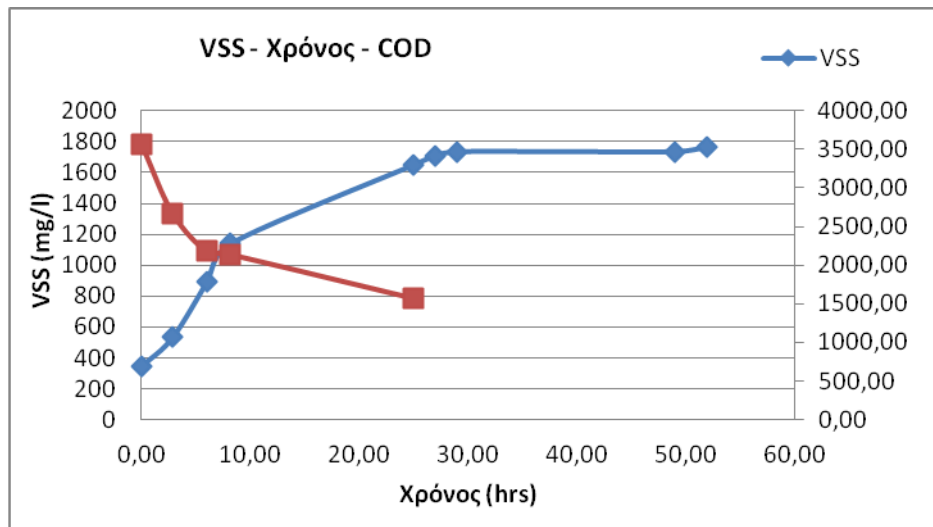
Ακολουθούν ανά πείραμα, η συγκέντρωση των αιωρούμενων πτητικών στερεών (VSS) ως προς το χρόνο και ως προς το διαλυτό COD στην έξοδο:



Γράφημα 4.111: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} =3000 μg/l πρώτου πειράματος



Γράφημα 4.112: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} =3000 μg/l δεύτερου πειράματος



Γράφημα 4.113: VSS ως προς το χρόνο και ως προς COD_{sol} για Cr(VI)_{in} =3000 µg/l τρίτου πειράματος

Όπως παρατηρείται, τα αιωρούμενα πηκτικά στερεά αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου σε πολύ μεγάλο ποσοστό που φτάνουν και τα 1765 mg/l μετά από 52 ώρες πείραμα. Το υπόστρωμα καταναλώνεται από τη βιομάζα με αποτέλεσμα να μειώνεται. Ωστόσο, δεν καταναλώθηκε όλη τη ποσότητα τροφής, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η τροφή ήταν σε περίσσεια. Η απόδοση απομάκρυνσης του διαλυτού COD για κάθε πείραμα είναι:

$$E_{1\text{ov batch}} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 2433 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 51\% \quad (\text{σχέση 4.74})$$

$$E_{2\text{ov batch}} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 2263 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 55\% \quad (\text{σχέση 4.75})$$

$$E_{3\text{ov batch}} = \frac{5000 \text{ mg/l} - 1573 \text{ mg/l}}{5000 \text{ mg/l}} * 100\% = 69\% \quad (\text{σχέση 4.76})$$

Από τις παραπάνω σχέσεις, γίνεται εμφανές ότι για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 3000 µg/l οι αποδόσεις είναι οι υψηλότερες, αφού και η ανάπτυξη των μικροοργανισμών είναι πολύ απότομη από το τέλος της δεύτερης ημέρας και μέχρι την τρίτη.

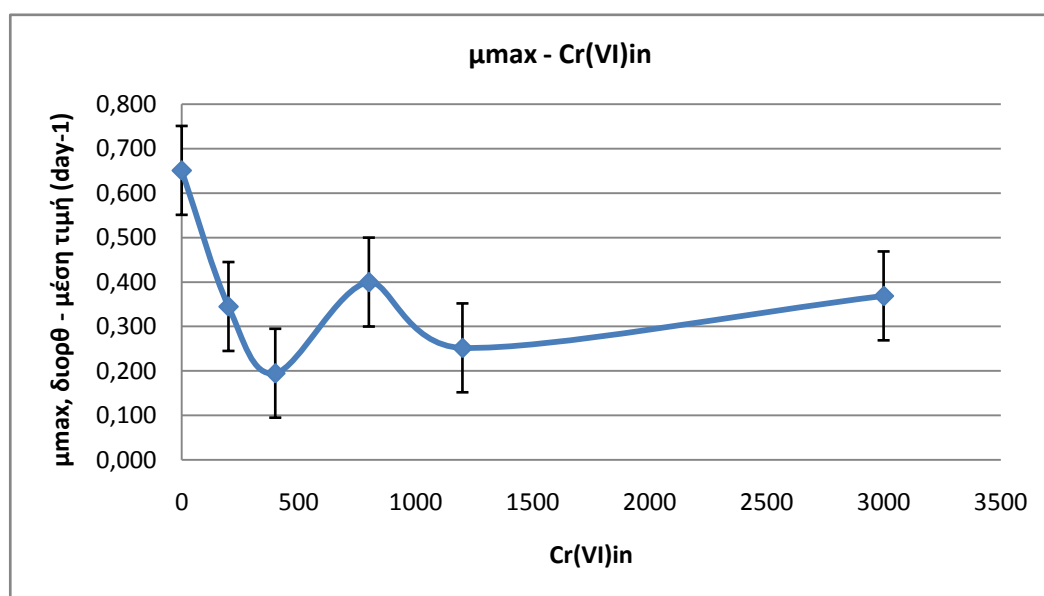
Τέλος, μετρούνται τα νιτρικά προκειμένου να διαπιστωθεί εάν και εφόσον καταναλώνονται μέχρι το πέρας του πειράματος. Πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις, μία στην αρχή με ένδειξη ίση με 20 mg/l, περίπου, και μία στο τέλος του πειράματος, στα 0 mg/l. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο δημιουργεί

παρεμβολή στη μέτρηση, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται αρκετά αυξημένα τα νιτρικά ιόντα.

Συγκρίνοντας τις αποδόσεις διαλυτού COD στην έξοδο, φαίνεται πως η μεγαλύτερη κατανάλωση υποστρώματος, 69%, κατά την διάρκεια των batch πειραμάτων παρατηρήθηκε για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο ίση με 3000 $\mu\text{g/l}$, και οι μικρότερες, 33% και 35%, για συγκεντρώσεις 200 $\mu\text{g/l}$, 400 $\mu\text{g/l}$ και 1200 $\mu\text{g/l}$.

Σχετικά με τους μέγιστους ρυθμούς ανάπτυξης, επιβεβαιώνεται το γεγονός που σημειώθηκε και στους δύο αναερόβιους – ανοξικούς αντιδραστήρες, ότι η βιομάζα στα 400 $\mu\text{g/l}$ εξασθενούς χρωμίου δεν εγκλιματίστηκε, δεδομένου και του μικρού χρονικού διαστήματος παραμονής σε αυτή τη συγκέντρωση. Η τιμή της κινητικής για την συγκεκριμένη συγκέντρωση εξασθενούς στην είσοδο δεν είναι τόσο αξιόπιστη και χαρακτηριστική για το σύστημα.

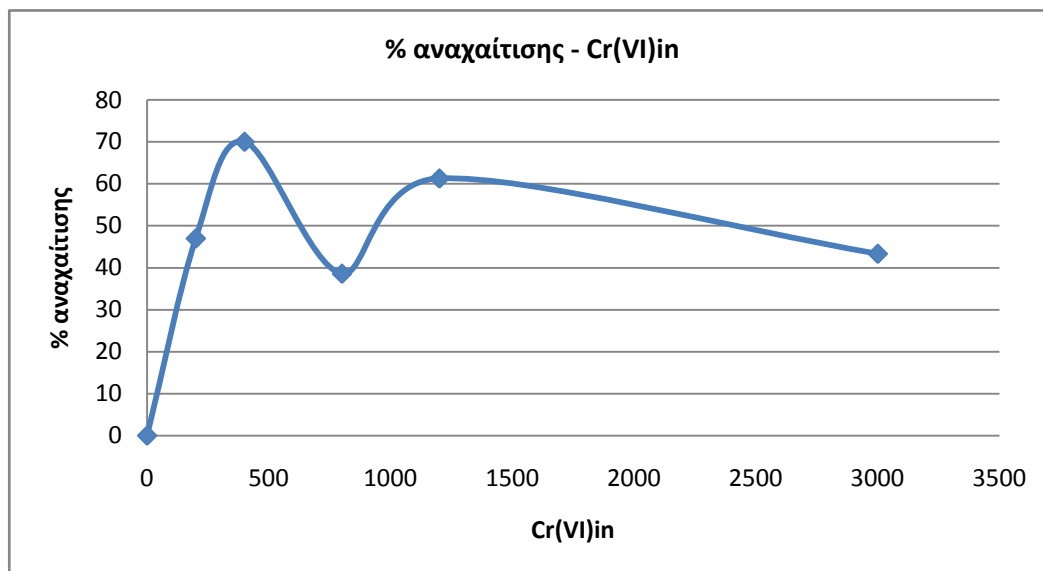
Για πληρέστερη εικόνα, ακολουθούν δύο γραφήματα, ένα του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης κατά μέσο όρο και αναγόμενο στους 20°C προς τη συγκέντρωση εξασθενούς στην είσοδο και ένα του ποσοστού αναχαίτισης που προκαλεί η αναχαιτιστική ουσία (εδώ το εξασθενές χρώμιο) ως προς το εξασθενές στην είσοδο.



Γράφημα 4.114: μέγιστος διορθωμένος ρυθμός ανάπτυξης με τυπική απόκλιση ως προς $\text{Cr(VI)}_{\text{in}}$

Όπως φάνηκε και από τις τιμές των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης, με εξαίρεση την τιμή των 400 $\mu\text{g/l}$ όπου η βιομάζα δεν εγκλιματίστηκε και η τιμή είναι η πιο χαμηλή που εμφανίζεται, στις υπόλοιπες δεν παρατηρείται μεγάλη διακύμανση. Οι

μικροοργανισμοί αναγνώριζαν, πρακτικά, την ίδια συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου.



Γράφημα 4.115: % αναχαίτισης ως προς $Cr(VI)_{in}$

Το ποσοστό αναχαίτισης, με την ίδια λογική που αναφέρθηκε και στους προηγούμενους σχολιασμούς, στην τιμή των 400 $\mu g/l$ είναι το υψηλότερο που παρατηρείται, 70,1%, αφού στη συγκέντρωση αυτή ο ρυθμός ανάπτυξης είναι αρκετά χαμηλός λόγω του μη εγκλιματισμού της βιομάζας.

Τελικά, ανεξάρτητα από την συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο, παρατηρείται αναχαίτιση στην ανάπτυξη, η οποία κυμαίνεται από 38,6% έως 70,1%. Έτσι, το διάλυμα του εξασθενούς, για τα συγκεκριμένα συστήματα και τις παρούσες συνθήκες λειτουργίας, φαίνεται πως δεν προκάλεσε πλήρη αναχαίτιση και δεν υπάρχει συστηματική εξάρτηση από αυτό, καθώς πλέον η βιομάζα αναπτύσσεται ανεξάρτητα από την ποσότητα που εισέρχεται.

Τέλος, σε έναν συγκεντρωτικό πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά οι συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου σε είσοδο και έξοδο και οι τιμές των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης, όπως προέκυψαν από τα πειράματα στην εκάστοτε θερμοκρασία αλλά και μετά την θερμοκρασιακή διόρθωση.

Πίνακας 4.31: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών ανάπτυξης και Cr(VI) σε είσοδο και έξοδο

Cr(VI)_{in} (μg/l)	Cr(VI)_{out} (μg/l)	μ_{max} (day⁻¹)	μ_{max, διορθ} (day⁻¹)
0	0	0,576	0,651
200	4,8	0,392	0,345
400	70,1	0,168	0,195
800	0	0,468	0,400
1200	3,2	0,270	0,252
3000	0	0,536	0,369

5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

« *A conclusion is the place where you get tired of thinking...!!!*», Arthur Block – Αμερικανός συγγραφέας των νόμων του Murphy

5.1: Σύνοψη

Στόχος της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η αναχαίτιση βιολογικής επεξεργασίας υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου σε ανοξικές – αναερόβιες συνθήκες.

Μετά από μια γενική ανασκόπηση του θεωρητικού υπόβαθρου και ύστερα από την παρουσίαση των αποτελεσμάτων, τόσο των δύο συστημάτων καθημερινής τροφοδότησης που λειτούργησαν το διάστημα αυτό όσο των πειραμάτων μέτρησης των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης για τις διάφορες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο νερό, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ✎ Μέχρι και την τιμή των 3 mg/l εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο, επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση και αναγωγή του σε τρισθενές χρώμιο για χρόνο παραμονής στερεών, $\theta_c = 10$ d και συγκέντρωση υποστρώματος, 200 mg/l. Για τιμές 800 μg/l, 1200 μg/l και 3000 μg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 100%, με αντίστοιχη συγκέντρωση υπολειπόμενου εξασθενούς στην έξοδο ίση με 3 μg/l, 2 μg/l και 0 μg/l, αντίστοιχα.
- ✎ Η μικρότερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση του Cr(VI), 82,5%, εμφανίζεται για τιμή εισόδου ίση με 400 μg/l, λόγω του μη επαρκούς εγκλιματισμού της βιομάζας και της μικρής χρονικής διάρκειας των πειραμάτων στη συγκέντρωση αυτή.
- ✎ Η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο κυμάνθηκε για όλες τις τιμές του Cr(VI) από 7 mg/l έως 27 mg/l, με την τελευταία να εμφανίζεται στα 400 μg/l πιθανόν λόγω, της μη εγκλιματισμένης βιομάζας και της μερικής αναχαίτισης της βιολογικής επεξεργασίας.
- ✎ Ως προς τα νιτρικά ιόντα, σημειώθηκε πλήρης απομάκρυνση και οι τόσο χαμηλές τιμές στην έξοδο επιβεβαιώνουν την επικράτηση, πλέον, αναερόβιων συνθηκών.
- ✎ Ως προς το ολικό χρώμιο στην έξοδο των αντιδραστήρων, οι τιμές είναι χαμηλότερες από το ανώτατο όριο των 100 μg/l για άρδευση, εκτός από τις

συγκεντρώσεις εξασθενούς στην είσοδο 400 µg/l (με μέσο όρο τα 190 µg/l) και 800 µg/l (με μέσο όρο τα 239 µg/l). Το διηθημένο χρώμιο εκροής πληροί, για όλες τις συγκεντρώσεις εξασθενούς στην είσοδο, τα ανώτατα όρια νομοθεσίας για άρδευση και ύδρευση (100 µg/l και 50 µg/l, αντίστοιχα). Εξαιρέση αποτελούν οι μέσοι όροι εξόδου 129 µg/l και 106 µg/l, για αντίστοιχες συγκεντρώσεις Cr(VI) 400 µg/l και 800 µg/l.

- ✕ Η συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό, για όλες τις τιμές εξασθενούς στην είσοδο, υπερβαίνει το ανώτατο όριο αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης ιλύος, 500 mg Cr tot / Kg MLSS.
- ✕ Με αύξηση της εισερχόμενης ποσότητας Cr(VI), αυξάνεται και η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό (από 1343 µg/l στα 4900 µg/l, για Cr(VI)_{in} 200 µg/l σε 3000 µg/l, αντίστοιχα). Παρατηρείται, δηλαδή, αύξηση του συσσωρευόμενου τρισθενούς, πλέον, χρωμίου στη βιομάζα με την αύξηση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στο προς επεξεργασία υπόγειο νερό. Η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης τρισθενούς χρωμίου στη βιομάζα παρατηρείται για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στο προς επεξεργασία υπόγειο νερό ίση με 3mg/l.
- ✕ Ως προς τα πειράματα batch που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης της βιομάζας, παρουσιάζεται ο συγκεντρωτικός πίνακας, 5.1, με τις τιμές εξασθενούς σε είσοδο και έξοδο για τις αντίστοιχες περιόδους λειτουργίας των συστημάτων, τα αποτελέσματα των κινητικών καθώς και τα ποσοστά αναχαίτισης:

Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα κινητικών και % αναχαίτισης ανά Cr(VI)_{in} και Cr(VI)_{out}

Cr(VI) _{in} (µg/l)	Cr(VI) _{out} (µg/l)	µ max, διορθ (day ⁻¹)	% αναχαίτισης
0	0	0,651	0,0
200	4,8	0,345	47,0
400	70,1	0,195	70,1
800	0	0,400	38,6
1200	3,2	0,252	61,3
3000	0	0,369	43,3

Στον πίνακα αυτό, συνοψίζονται τα αποτελέσματα των αντιδραστήρων διαλείποντος έργου (SBR) και των ασυνεχούς τροφοδοσίας – εντατικής παρακολούθησης (batch). Παρατηρείται η πλήρης αναγωγή του εξασθενούς μέχρι και για τιμή εισόδου τα 3000 µg/l. Παρουσιάζονται επιπλέον οι

αντίστοιχοι ρυθμοί ανάπτυξης, όπως προέκυψαν μετά από αναγωγή στους 20 °C, με εξαίρεση για μηδενική τιμή Cr(VI) όπου εμφανίζεται ο μέγιστος ρυθμός, οι υπόλοιποι κυμαίνονται από 0,252 day⁻¹ - 0,400 day⁻¹. Ως προς τα ποσοστά αναχαίτισης, τα οποία δεν παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση, προκύπτει ότι τελικά το εξασθενές χρώμιο για τα συγκεκριμένα συστήματα, με τις παρούσες συνθήκες και γι' αυτές τις τιμές εξασθενούς χρωμίου δεν προκάλεσε πλήρη αναχαίτιση.

- ✎ Τέλος, τα ανοξικά – αναερόβια συστήματα σε σύγκριση με τα αναερόβια συστήματα (Μαστραντώνη, 2014) παρουσιάζουν μικρότερη αναχαίτιση στις υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο νερό και κατά συνέπεια επιτυγχάνουν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης διαλυτού και ολικού χρωμίου.

5.2: Μελλοντικές ερευνητικές προτάσεις

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας και ύστερα από την σύνοψη των συμπερασμάτων που προαναφέρθηκαν, προτείνονται για μελλοντική έρευνα τα εξής:

- ☞ Χρήση διαφορετικού υποστρώματος και σε άλλη αναλογία από την χρησιμοποιούμενη (ζάχαρη / γάλα = 90/10). Ενδεχομένως, υπολείμματα ή παραπροϊόντα γαλακτομικών ειδών ως πηγή άνθρακα να αποτελούσε μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική, μειώνοντας ακόμα περισσότερο το κόστος λειτουργίας.
- ☞ Προσθήκη διυλιστηρίου στην έξοδο των συστημάτων για κατακράτηση σωματιδιακού τρισθενούς, με σκοπό τη βελτίωση στα ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού χρωμίου.
- ☞ Εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου εκτός από τα υπόγεια ύδατα, όπου οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου κυμαίνονται μεταξύ 50 µg/l – 200 µg/l, και σε μεγαλύτερη κλίμακα, όπως τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα όπου οι συγκεντρώσεις είναι πολύ μεγαλύτερες, αφού επιτυχώς, όπως αποδείχθηκε, ανάγκουν συγκεντρώσεις μέχρι και 3 mg/l.
- ☞ Αξιοποίηση των παραπάνω επιτυχών αποτελεσμάτων και σε μεγαλύτερης κλίμακας συστήματα βιολογικής επεξεργασίας υπόγειων υδάτων, ρυπασμένων από εξασθενές χρώμιο.

- Ως απόρροια του προηγούμενου σχολίου, προτείνεται η περαιτέρω διερεύνηση για τιμές εξασθενούς μεγαλύτερες από 3000 μg/l και εξακρίβωση αν και εφόσον θα επιτευχθούν τα ίδια επιτυχή ποσοστά απομάκρυνσής του, με ταυτόχρονη μελέτη του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, μέσω πειραμάτων batch.
- Εφαρμογή των παραπάνω τιμών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου σε συστήματα πολλαπλής (διπλής ή/και τριπλής) τροφοδοσίας και έλεγχος της πορείας αναγωγής του, για μεγαλύτερο, προς επεξεργασία, όγκο ρυπασμένου νερού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ



Επιστημονικά Περιοδικά

- Alebel Abebe Belay, "Impacts of Chromium from Tannery Effluent and Evaluation of Alternative Treatment Options", *Journal of Environmental Protection*, 2010, 1, 53-58
- Allan, M.L. and Kukacka, L.E., "Blast furnace slag-modified grouts for in situ stabilization of Cr-contaminated soil", *Waste Management*, 193–202, 1995.
- Ashby MF, Jones DRH (1998): "Engineering materials 2: An introduction to microstructures, processing, and design", 2nd Edition Oxford, Pergamon Press.
- Avigad G., Dey P.M., (1997). Carbohydrate metabolism: Storage carbohydrates, in: *plant biochemistry* (ed. Dey PM & Harborne JB). Academic Press 143-204
- Brand R., Pulles T. Gijswijk R.V. Fribourg-Blanc B., Courbet C., (2004). EPER Review Report
- Chapman D., (1996). *Water Quality Assessments: A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*, University Press, Cambridge, Great Britain, p:128,253, 274-286.
- Costa M: "Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans", *Crit Rev Toxicol*, 27:431-442, 1997 .
- David Bastviken, and Lars Tranvik, "Similar bacterial growth on dissolved organic matter in anoxic and oxic lake water", *Linköping University, The Tema Institute, Department of Water and Environmental Studies*, 2001
- David C. Stuckey, Perry L. McCarty, "The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge", *Water Research*, Volume 18, Issue 11, 1984, Pages 1343–1353
- D.J.B. Dalzell, S. Alte, E. Aspichueta, A. de la Sota, J. Etxebarria, M. Gutierrez, C.C. Hoffmann, D. Sales, U. Obst, N. Christofi, "A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge", *Chemosphere*, Volume 47, Issue 5, May 2002, Pages 535–545
- Fan AM, Harding-Barlow J: "Chromium", in "Genotoxic and carcinogenic metals. Environmental and occupational occurrence exposure. Advances in modern environmental toxicology", Vol. XI. eds. Fishbein *et al.*, Princetown, Princetown Scientific Publishing, 87-125, 1987

- Federico Aulenta, Carlo Bassanib, Jos Ligthartb, Mauro Majonea, Andrea Tilchech, "Calorimetry: a tool for assessing microbial activity under aerobic and anoxic conditions", *Water Research* 36 (2002) 1297–1305
- G.C. Okpokwasili and C.O. Nweke, 2005, "Microbial growth and substrate utilization kinetics", *African Journal of Biotechnology* Vol.5 (4), pp. 305-317, 16 February, 2005
- Goswami S, Bhat SC, Ghosh UC., "Crystalline hydrous ferric oxide: an adsorbent for chromium(VI)-contaminated industrial wastewater treatment.", *Water Environ Res.* 2006 Sep;78(9):986-93.
- Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.), Butterworth–Heinemann. ISBN 0080379419.
- Guohua Chen, "Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles", Volume 39, Issue 18, November 2005, Pages 4528–4536
- Guohua Chen, "Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter", *Separation and Purification Technology*, Volume 43, Issue 2, May 2005, Pages 117–123
- Hesham M. Abdulla, Engy M. Kamal, Amr H. Mohamed, Ahmed D. El-Bassuony, "Chromium removal from tannery using chemical and biological techniques aiming zero discharge of pollution", *Proceeding of fifth scientific environmental conference*, 2010, Zagazig Uni., 171 – 183
- H. Guha K. Jayachandran F. Maurrasse, "Kinetics of chromium (VI) reduction by a type strain *Shewanella* alga under different growth conditions", *Environmental Pollution* 115 (2001) 209–218
- Holleman, Arnold F, Wiberg, Egon, Wiberg, Nils, (1985). "Chromium" (in German). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (91–100 ed.). Walter de Gruyter. pp. 1081–1095. ISBN 3-11-007511-3.
- Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, "Chromium(VI) Handbook", CRC Press, 2004.
- Jerzy Mazierski, "Effect of chromium (Cr^{VI}) on the growth rate of activated sludge bacteria", Volume 29, Issue 6, June 1995, Pages 1479–1482
- Kotas J. and Stasicka Z., "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", *Environmental Pollution*, Vol. 107 (3) , 263-283, 2000.
- L. Chabaane, S. Tahiri*, A. Albizane, M. El Krati, M.L. Cervera, M. de la Guardia," Immobilization of vegetable tannins on tannery chrome shavings and their use for the removal of hexavalent chromium from contaminated water", *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 310– 317

- M Gutiérrez, J Etxebarria , L de las Fuentes, “Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between Microtox® and activated sludge oxygen uptake inhibition”, *Water Research*, Volume 36, Issue 4, February 2002, Pages 919–924
- Michael H. Gerardi, 2003, “The Microbiology of Anaerobic Digesters”, John Wiley & Sons, New Jersey , U.S.A.
- Mohan D., Rittman J.C.U., (2006). “Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water”, *Journal of Hazardous Materials*.
- *M Sukumar*, “Reduction of hexavalent chromium by *Rhizopus Oryzae* “; *African Journals Online*, Vol 4, No 7 (2010)
- M. T. Elnabarawy, R. R. Robideau and S. A. Beach, “Comparison of three rapid toxicity test procedures: Microtox,® polytox,® and activated sludge respiration inhibition”, *Environmental Toxicology*, 2006
- Nriagu, (1988). “Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron” Department of Civil and Environmental Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, California, USA.
- Paolo Madoni , Donatella Davoli, Lorena Guglielmi “Response of sOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge”, *Water Research*, Volume 33, Issue 10, 1 July 1999, Pages 2459–2464
- Papp, John F., "Commodity Summary 2009: Chromium". United States Geological Survey. Retrieved 2009-03-17
- Papp, John F; Lipin Bruce R. (2006). "Chromite". *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses* (7th ed.), SME, ISBN 978-0-87335-233-8.
- Paw Dalgaard, Thomas Ross, Laura Kamperman, Karina Neumeyer, Thomas A. McMeekin, “Estimation of bacterial growth rates from turbidimetric and viable count data“ , *International Journal of Food Microbiology*, Volume 23, Issues 3–4, November 1994, Pages 391–404
- *Peter J. Pollard*, “An intrusion-related origin for Cu–Au mineralization in iron oxide–copper–gold (IOCG) provinces”, *Mineralium Deposita*, May 2006, Volume 41, Issue 2, pp 179-187
- R.T. Bachmann, D. Wiemken A.B. Tengkiatb, M. Wilichowski, “Feasibility study on the recovery of hexavalent chromium from a simulated electroplating effluent using Alamine 336 and refined palm oil”, *Separation and Purification Technology* 75 (2010) 303–309.
- Rubina Chaudhary and Rajendra Singh Thakur, “Photocatalytic treatment of industrial wastewater containing chromium as a model pollutant-effect on process

- parameters and kinetically studies”, Citation: J. Renewable Sustainable Energy 4, 053121 (2012)
- Saikat Banerjee, Dr. Amalesh Sirkar, “Determination of Kinetic Parameters in Anaerobic Digestion Process Using Distillery Wastes – A Mathematical Approach”, International Journal of Scientific and Research Publications, Volume 2, Issue 10, October 2012
 - Satarupa Dey and A.K. Paul, “Evaluation of in vitro Reduction of Hexavalent Chromium by Cell-Free Extract of *Arthrobacter* sp. SUK 1201, British Microbiology Research Journal. 01/2013; 3(3):325-338.
 - Somdutta Singha, Ujjaini Sarkar, Sourav Mondal, Sudeshna Saha, “Transient behavior of a packed column of *Eichhornia crassipes* stem for the removal of hexavalent chromium”, Desalination 297 (2012) 48–58
 - Stanin F., Pirmnie M., (2004). The transport and the fate of Cr(VI) in the environment, CRC Press, L1608_C05, 161-212.
 - Taylor O.C., (1997). “In-situ Reduction of Hexavalent Chromium by Electroremediation with Ferrous Iron”, Master of Science, Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Mechanical Engineering Department.
 - Twigg, M. V. E. (1989). "The Water-Gas Shift Reaction", Catalyst Handbook, ISBN 978-0-7234-0857-4.
 - Urvashi Thacker, Rasesh Parikh, Yogesh Shouche, Datta Madamwar, “Hexavalent chromium reduction by *Providencia* sp.” Process Biochemistry 41 (2006) 1332–1337
 - Velma V., Vutukuru S., Tchounwou P., (2010). Ecotoxicology of Hexavalent Chromium in Freshwater Fish: A Critical Review, National Library of Medicine.
 - Weckhuysen, Bert M.; Schoonheydt, Robert A (1999). "Olefin polymerization over supported chromium oxide catalysts". Catalysis Today 51 (2): 215–221.
 - Vikrant Sarin, K.K. Pant, “Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark”, Bioresource Technology, Volume 97, Issue 1, January 2006, Pages 15–20
 - Vinod K. Gupta, Dinesh Mohan, Saurabh Sharma, Kuk T. Park, “Removal of chromium(VI) from electroplating industry wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste material”, June 1998, Volume 19, Issue 2, pp 129-136
 - Vinod K Gupta, Monika Gupta, Saurabh Sharma, “Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste”, Water Research, Volume 35, Issue 5, April 2001, Pages 1125–1134

- Wetterhahn KE, Hamilton JW: "Molecular basis of hexavalent chromium carcinogenicity: effect on gene expression", *Sci Total Environ* 86:113-129, 1989 .
- Xia L, Akiyama E, Frankel G, McCreerya R: "Storage and release of soluble hexavalent chromium from chromate conversion coatings - Equilibrium aspects of Cr-VI concentration", *Journal of the Electrochemical Society*, 147:2556-2562, 2000.
- Xia L, McCreerya R: "Chemistry of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA2024-T3 probed by vibrational spectroscopy", *Journal of the Electrochemical Society*, 145:3083-3089, 1998.
- Z. Sadaoui , S. Hemidouche, O. Allalou, "Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by micellar compounds", *Desalination* 249 (2009) 768–773



Βιβλιογραφικό Υλικό

- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (1988). Toxicological Profile for Chloroform. Washington, D.C.:U.S. Public Health Service.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2000). Toxicological profile for chromium. US department of Health and Human Services, Atlanta, US.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Chromium Toxicity, U.S. Department OF Health and Human Services.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). Public Health Statement for Chromium
- EEA, (2007). Progress in management of contaminated sites, Report CSI 015, Copenhagen, Denmark: European Environment Agency.
- Environmental Health Perspectives (2000): "Focus: Reflections on Hexavalent Chromium"
- European Parliament (2003): "Directive on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS)".
- Inchem, International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM" (Geneva 1988).
- National Institute of Health : "Hexavalent chromium in drinking water causes cancer in lab animals" (NIH News, May 2007).
- National Toxicology Program, Report on Carcinogens: "Chromium hexavalent compounds, 11th Edition".
- Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater", Centennial Edition, 2005.
- WHO, 1988, E. Merian (1991): "Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance", VCH, Weinheim, Germany.
- WHO, International Agency for Research on Cancer, (1997). "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding"
- Αντωνίου Κορνηλία, Μαυρονικόλα Χαρίκλεια, Διπλωματική Εργασία: «Βιολογική Απομάκρυνση Χρωμικών από βιομηχανικά απόβλητα με τη χρήση πυρωδών μέσων», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Ιωάννινα, 2005 – 2006.
- Ανυφαντάκης Ε., (2004). Τυροκομία Χημεία-Φυσικοχημεία-Μικροβιολογία, Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα.

- Ανυφαντάκης Ε., Καλαντζόπουλος Γ., (1993). Γαλακτοκομία, Α΄ και Β΄ Τόμοι (Εκδόσεις Σταμούλης).
- Δαμαλίτη Π., (2009). Διερεύνηση της ποιότητας νερού της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου, Διεπιστημονικό – Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων» Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Καβαλλάρη Ι., (2012). “Βιολογική επεξεργασία υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου με χρήση αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής.”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.
- Καντζάβελου Κωνσταντίνα (2013). «Βιολογική Επεξεργασία Υπόγειων Υδάτων για την Απομάκρυνση Εξασθενούς και Ολικού Χρωμίου σε Αναερόβιες Συνθήκες», Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.
- Κατσίρη Α. – Κουζέλη Α. Επεξεργασία πόσιμου νερού, Σημειώσεις μαθήματος Πόσιμου και Ανακτημένου Νερού.
- Κολλιριάτης Παναγιώτης (2013). «Μαθηματική προσομοίωση Συστημάτων Αναερόβιας Βιολογικής Επεξεργασίας Υπόγειων Υδάτων για την Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου», Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.
- Λεοσινίδης Μιχαήλ, Επίπεδα Συγκεντρώσεων Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, στα μαλλιά πληθυσμού ημιαστικής περιοχής της Β.Δ. Πελοποννήσου, Διδακτορική Διατριβή στο Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1989.
- Μαμάης Δανιήλ, Σημειώσεις μαθήματος «Εργαστηριακές Μέθοδοι Υγειονομικής Τεχνολογίας» Διεπιστημονικού – Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Σχολή Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2009.
- Μάντης Α., (2000). Υγιεινή και Τεχνολογία του γάλακτος και των προϊόντων του, Εκδόσεις Κυριακίδη.
- Μπακρυνιώτη Ζωίτσα, (2012). “Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα και λύματα, με χρήση οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας 1: Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας / Μονάδα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Αθήνα.
- Μπερτόλη Κορίνα (2013). «Βιολογική Επεξεργασία Υπόγειων Υδάτων για την Απομάκρυνση Εξασθενούς και Ολικού Χρωμίου με Ανοξικές – Αναερόβιες

- Συνθήκες», Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.
- Νύκταρη Ε., (2012). “Εφαρμογή αναερόβιων συνθηκών βιολογικής επεξεργασίας υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου.”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.
 - Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ., Καθηγήτρια ΕΜΠ (2006). Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Φασματομετρικές Μέθοδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα
 - Στασινάκης Αθανάσιος, Διδακτορική Διατριβή: «Διερεύνηση Τοξικότητας και Μελέτη Συμπεριφοράς Χημικών Μορφών Μετάλλων σε Συστήματα Ενεργού Ιλύος με έμφαση στο Χρώμιο», Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Τομέας Περιβαλλοντικής Μηχανικής και Επιστήμης, Μυτιλήνη, 2002.



Νομοθετικά Πλαίσια – Οδηγίες (N)

1. ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L330, 32- 54, 5/12/98
2. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 18ης Δεκεμβρίου 2006 για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH) και για την ίδρυση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων καθώς και για την τροποποίηση της οδηγίας 1999/45/ΕΚ και για την κατάργηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 793/93 του Συμβουλίου και του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1488/94 της Επιτροπής καθώς και της οδηγίας 76/769/ΕΟΚ του Συμβουλίου και των οδηγιών της Επιτροπής 91/155/ΕΟΚ, 93/67/ΕΟΚ, 93/105/ΕΚ και 2000/21/ΕΚ, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L 396, 1-853, 30/12/2006.
3. OSHA, Health Effects of Hexavalent Chromium.
<http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>
4. Hazmat-Alternatives.com.
5. ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/ΕΚ End of Life Vehicles Οδηγία 2000/53/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ, της 18^{ης} Σεπτεμβρίου 2000, για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L269, 34-43, 21/10/2000.
6. ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L37, 19-23, 13/2/2003.
7. ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L330, 3254,5/12/98<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EL:PDF>
8. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726: "Μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ", Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001 (PDF αρχείο 283 KB).

9. Κοινή Υπουργική Απόφαση ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103: Τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4^{ης} Μαΐου 1976 (Α' 15). Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 1866, σελ. 25329, 12/12/2003.
10. Οδηγία 76/464/ΕΟΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ, της 4ης Μαΐου 1976 περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων Ν129/23, 139-144, 18/5/1976. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:15:01:31976L0464:EL:PDF>
11. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 20488/19/5/2010: Καθορισμός ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και οριακών τιμών εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 749, σελ. 9409, 31/5/2010.
http://www.elinyae.gr/el/lib_file_upload/749b_10.1275556743250.pdf 317
12. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 145116/02-02-2011: Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις, Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φύλλου 354, σελ. 5229, 8/3/2011.
http://www.elinyae.gr/el/lib_file_upload/749b_10.1275556743250.pdf

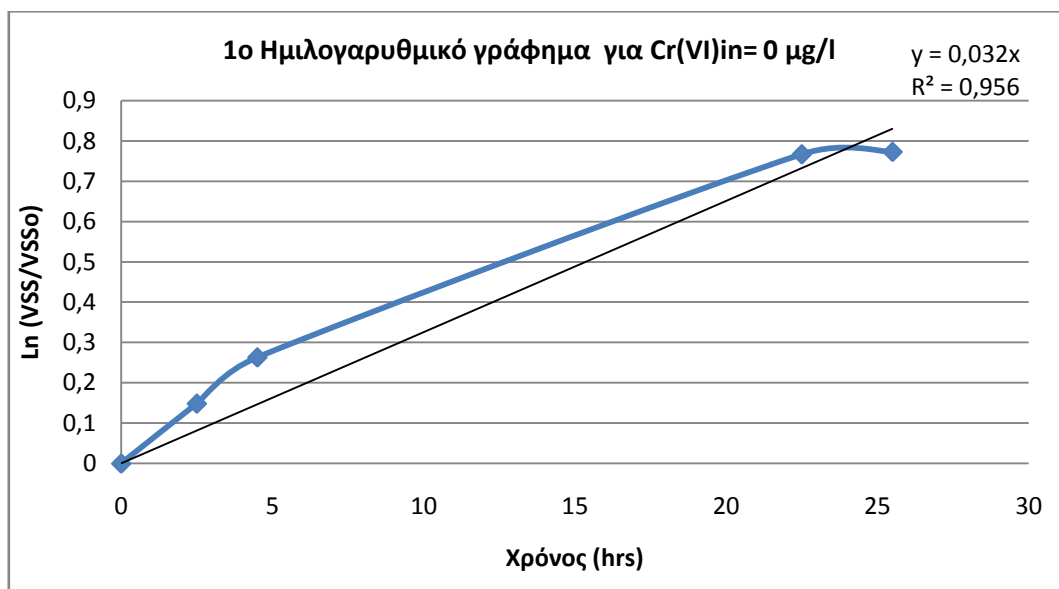


Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία (ΗΒ) – Sites

- <http://aem.asm.org/>).
- <http://www.atsdr.cdc.gov>
- http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
- <http://chemed.chem.purdue.edu>
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>
- <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/chromium.html#ref7>
- www.fao.org/
- http://www.hazmat-alternatives.com/Regs-US OSHA_Cr6PEL.php
- <http://kapodistriako.uoa.gr/>
- <http://www.nationalacademies.org/nrc/>
- <http://www.ntua.gr/ntuapress/documents/xromio.pdf>
- www.nmfrc.org
- <http://www.oilgae.com>
- <http://phdtree.org/>
- http://spazioinwind.libero.it/ambientekr/normativa/acque/dlgs152_1999_allegati.htm
- <http://webelements.com>
- <http://www.zabetakis.net/?p=4231>



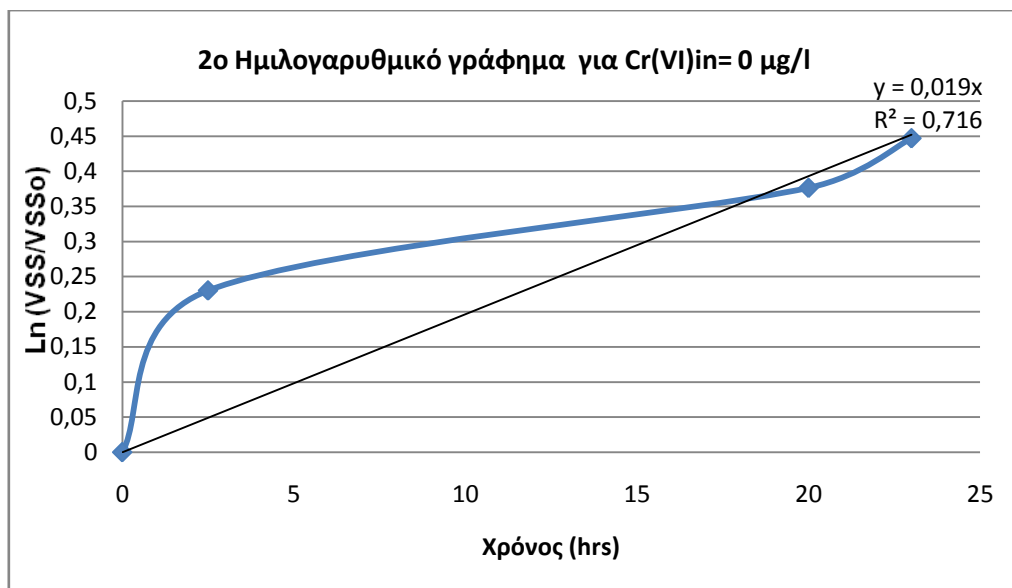
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι



Γράφημα i: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για $Cr(VI)_{in}=0 \mu g/l$, 1^ο πείραμα

Πίνακας i: Δεδομένα για $Cr(VI)_{in}=0 \mu g/l$, 1^ο πείραμα

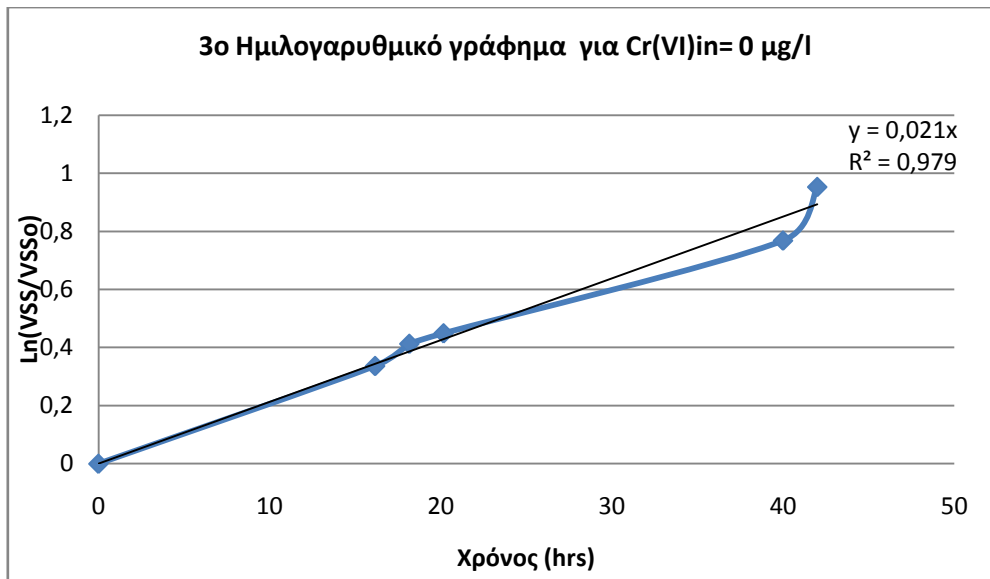
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVSS/MLSS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLSS M.O.	VSS M.O.
12:30	0	0	520	370	0,71	555	390	538	380
15:30	180	3,0	625	380	0,61	555	400	590	390
18:00	330	5,5	530	465	0,88	575	440	553	453
20:00	450	7,5	665	500	0,75	640	515	653	508
6/11/13	1530	25,5	1035	850	0,82	1025	845	1030	848
6/11/13	1710	28,5	1025	830	0,81	1020	840	1023	835



Γράφημα ii: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=0 μg/l,
2^ο πείραμα

Πίνακας ii: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=0 μg/l, 2^ο πείραμα

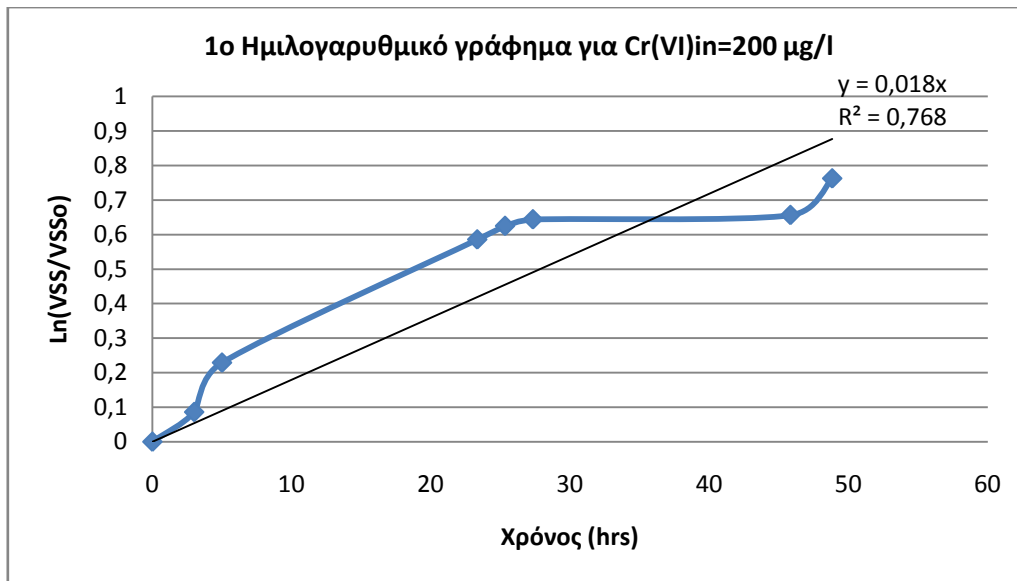
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVSS A S/MLSS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS B /MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
12:00	0	0	555	380	0,68	590	415	0,70	573	398
15:00	180	3,0	630	455	0,72	695	490	0,71	663	473
18:00	360	5,5	650	475	0,73	670	510	0,76	660	493
20:00	480	8,0	805	595	0,74	845	645	0,76	825	620
21/11/2013 10:30	1350	25,5	820	705	0,86	795	730	0,92	808	718
21/11/2013 13:30	1530	28,5	-	-	-	860	770	0,90	860	770



Γράφημα iii: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=0 μg/l, 3^ο πείραμα

Πίνακας iii: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=0 μg/l, 3^ο πείραμα

	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVS S/MLS S A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS/MLSS B	MLS S M.O.	VSS M.O.
16:00	0	0	300	210	0,70	280	200	0,71	290	205
18:00	120	2	305	220	0,72	345	250	0,72	325	235
20:00	240	4	275	225	0,82	315	225	0,71	295	225
13/12/2013 12:10:00	1210	20	415	315	0,76	390	315	0,81	403	315
13/12/2013 14:10:00	1330	22	435	335	0,77	435	345	0,79	435	340
13/12/2013 16:10:00	1450	24	495	360	0,73	480	345	0,72	488	353
14/12/2013 12:00:00	2640	44	490	470	0,96	515	500	0,97	503	485
14/12/2013 14:00:00	2760	46	680	627	0,92	607	540	0,89	643	583

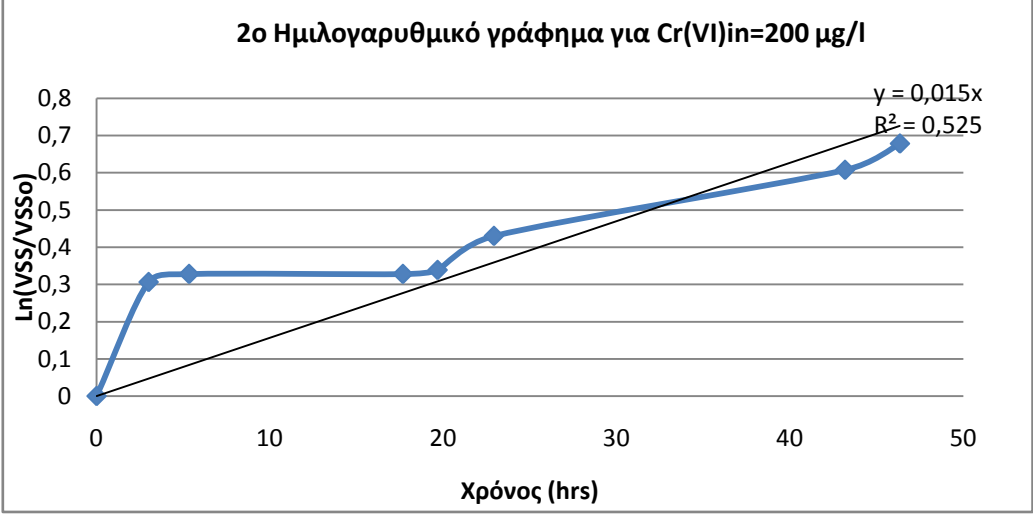


Γράφημα iv: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=200 μg/l, 1^ο πείραμα

Πίνακας iv: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=200 μg/l, 1^ο πείραμα

	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVSS/MLSS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS/MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
12:10	0	0	510	325	0,64	465	325	0,70	488	325
15:10	180	3	565	410	0,73	570	425	0,75	568	418
18:10	360	6	545	385	0,71	605	455	0,75	575	420
20:10	480	8	705	505	0,72	705	545	0,77	705	525
23/12/2013 13:30	1580	26	1005	725	0,72	1055	775	0,73	1030	750
23/12/2013 15:30	1700	28	1135	815	0,72	1145	780	0,68	1140	798
23/12/2013 17:30	1820	30	1050	795	0,76				1050	795
24/12/2013 12:00	2930	49	1090	805	0,74	910	625	0,69	1000	715

24/12/2013 15:00	3110	52	1100	870	0,79	1220	920	0,75	1160	895
---------------------	------	----	------	-----	------	------	-----	------	------	-----

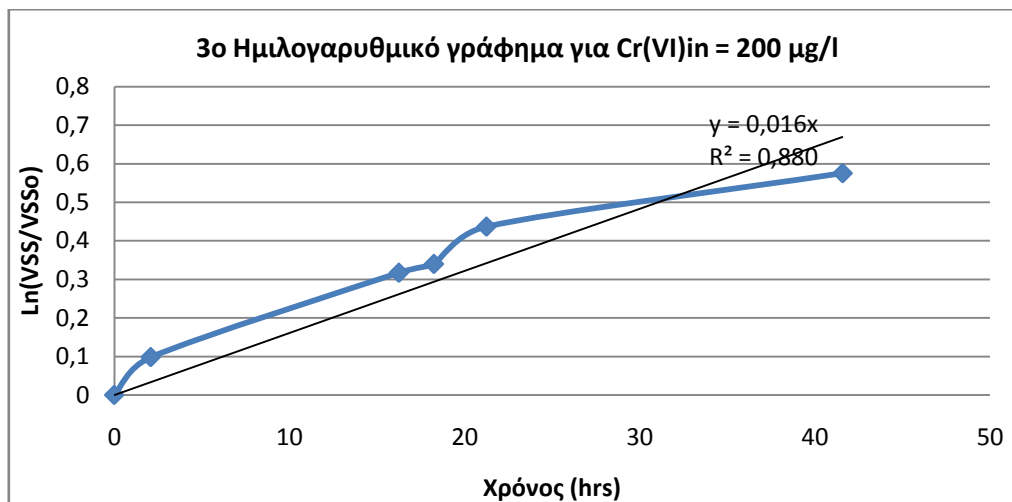


Γράφημα ν: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=200 µg/l, 2^ο πείραμα

Πίνακας ν: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=200 µg/l, 2^ο πείραμα

	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVSS /MLSS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS /MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
12:10	0	0	350	320	0,91	335	270	0,81	343	295
15:10	180	3	390	320	0,82	455	350	0,77	423	335
18:10	360	6	745	480	0,64	720	455	0,63	733	455
20:30	500	8	690	450	0,65	715	480	0,67	703	465
4/2/2014 - 09:50	1240	21	685	465	0,68	690	455	0,66	688	460
4/2/2014 - 11:50	1360	23	695	615	0,88	675	470	0,70	685	470
4/2/2014 - 15:05	1555	26	800	515	0,64	785	470	0,60	793	515
5/2/2014 -	2770	46	885	615	0,69	1238	823	0,66	1062	615

11:20										
5/2/2014 - 14:30	2960	49	1027	560	0,55	1490	760	0,51	1258	660

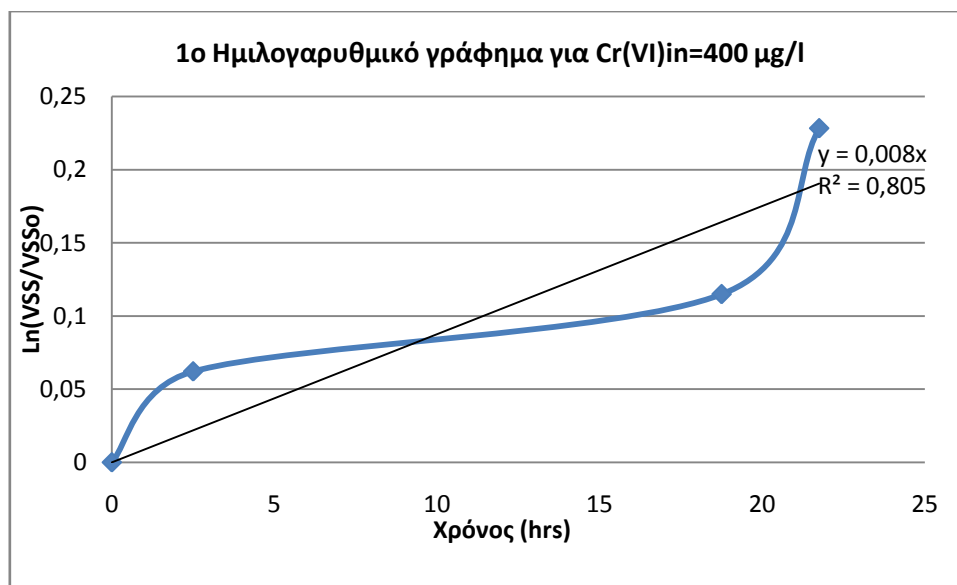


Γράφημα vi: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=200 µg/l, 3^ο πείραμα

Πίνακας vi: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=200 µg/l, 3^ο πείραμα

	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVSS/MLSS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS/MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
12:15	0	0	335	270	0,81	320	245	0,77	328	258
15:15	180	3	410	345	0,84	365	310	0,85	388	310
18:00	345	6	265	315	1,19	405	310	0,77	335	315
20:05	470	8	455	355	0,78	480	340	0,71	468	348
1/2/2014 - 10:15	1320	22	520	410	0,79	590	455	0,77	555	433
1/2/2014 - 12:15	1440	24	550	455	0,83	510	430	0,84	530	443
1/2/2014 - 15:15	1620	27	675	480	0,71	645	495	0,77	660	488
2/2/2014 -	2840	47	765	535	0,70	720	585	0,81	743	560

11:35										
2/2/2014 - 14:30	3015	50	580	405	0,70	610	395	0,65	595	400

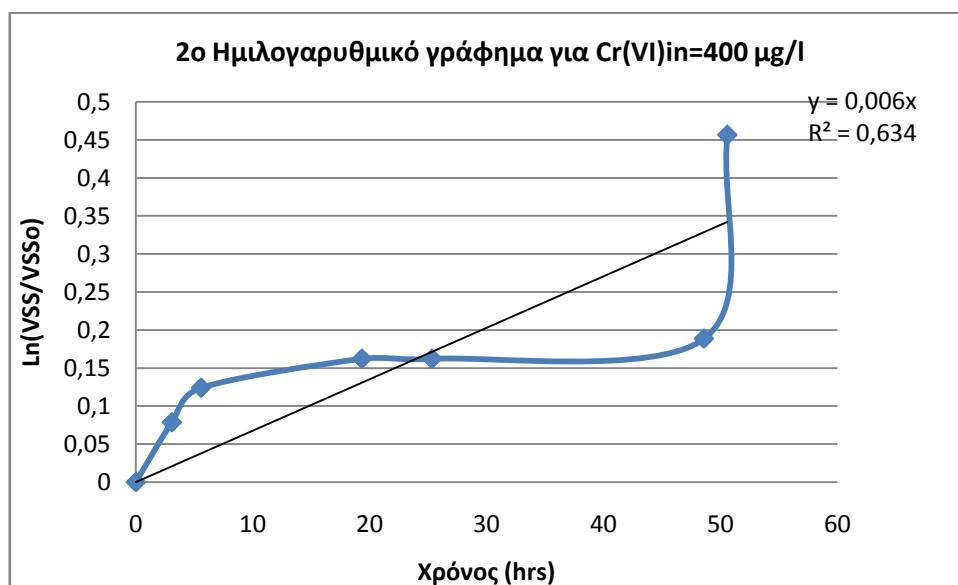


Γράφημα vii: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=400 μg/l, 1^ο πείραμα

Πίνακας vii: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=400 μg/l, 1^ο πείραμα

	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVS S/MLS S A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVS S/ML SS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
12:00	0	0	490	405	0,83	495	375	0,76	493	390
15:00	180	3,0	565	440	0,78	455	390	0,86	510	415
18:00	360	5,5	495	375	0,76	520	415	0,80	508	395
20:00	480	8,0	610	505	0,83	655	520	0,79	633	513
3/11/2013 9:45	1305	21,8	485	435	0,90	505	440	0,87	495	438

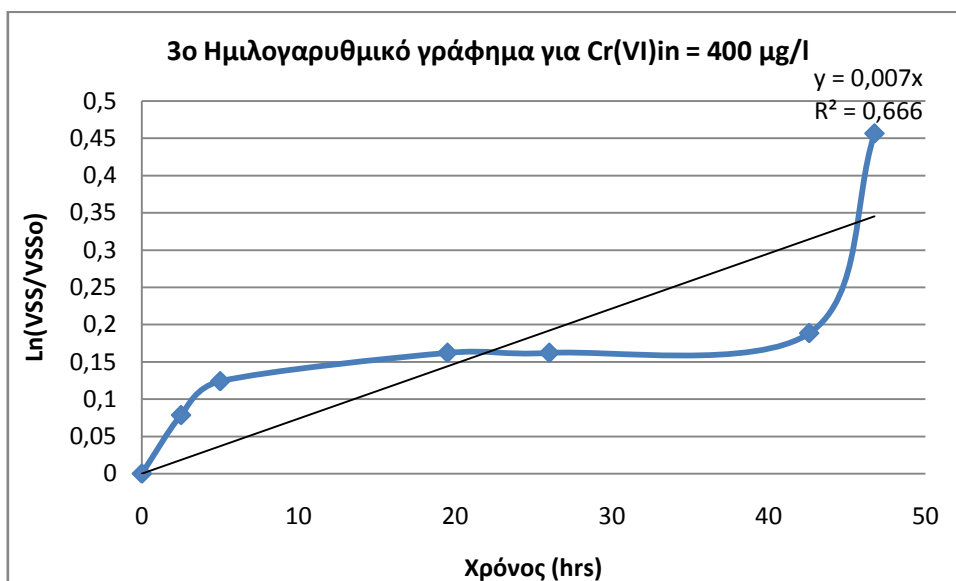
12:45 | 1485 | 24,8 | 565 | 500 | 0,88 | 540 | 480 | 0,89 | 553 | 490



Γράφημα viii: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=400 μg/l, 2^ο πείραμα

Πίνακας viii: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=400 μg/l, 2^ο πείραμα

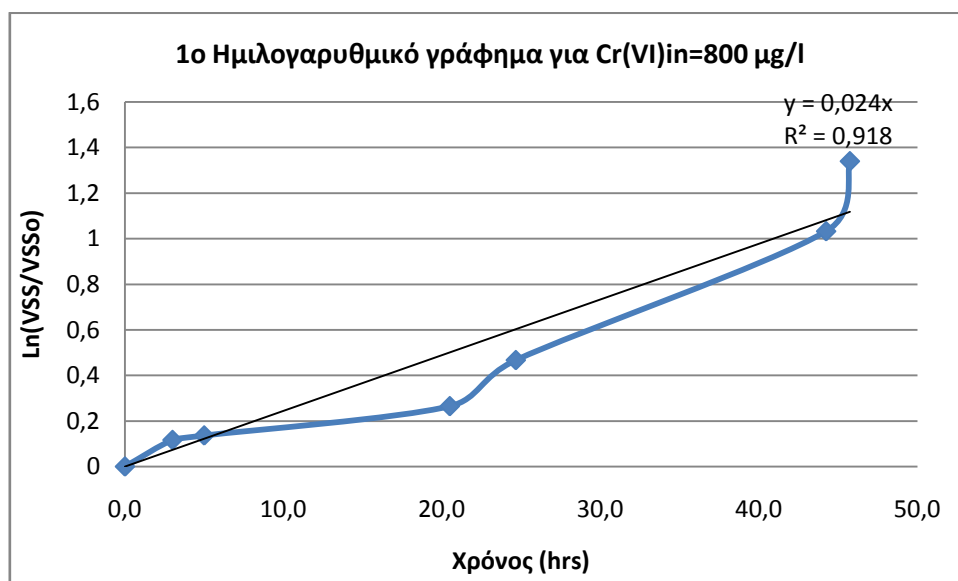
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVS S/MLS S A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVS S/MLS S B	MLSS M.O.	VSS M.O.
12:20	0	0	505	355	0,70	500	390	0,78	503	373
15:25	185	3,1	555	390	0,70	625	405	0,65	590	398
18:30	370	6,2	635	410	0,65	705	450	0,64	670	430
21:00	520	8,7	635	450	0,71	635	450	0,71	635	450
28/11/2013 10:45	1345	22,4	605	460	0,77	625	475	0,76	615	468
3:45:00 μμ	1525	25,4	545	425	0,78	530	430	0,81	538	428
6:45:00 μμ	1705	28,4	500	475	0,95	465	460	0,99	483	468
29/11/2013 15:30	3100	51,7	540	480	0,89	705	635	0,90	623	558
29/11/2013 8:00:00 μμ	3220	53,7	900	635	0,71	850	620	0,73	875	628



Γράφημα ix: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=400 μg/l, 3^ο πείραμα

Πίνακας ix: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=400 μg/l, 3^ο πείραμα

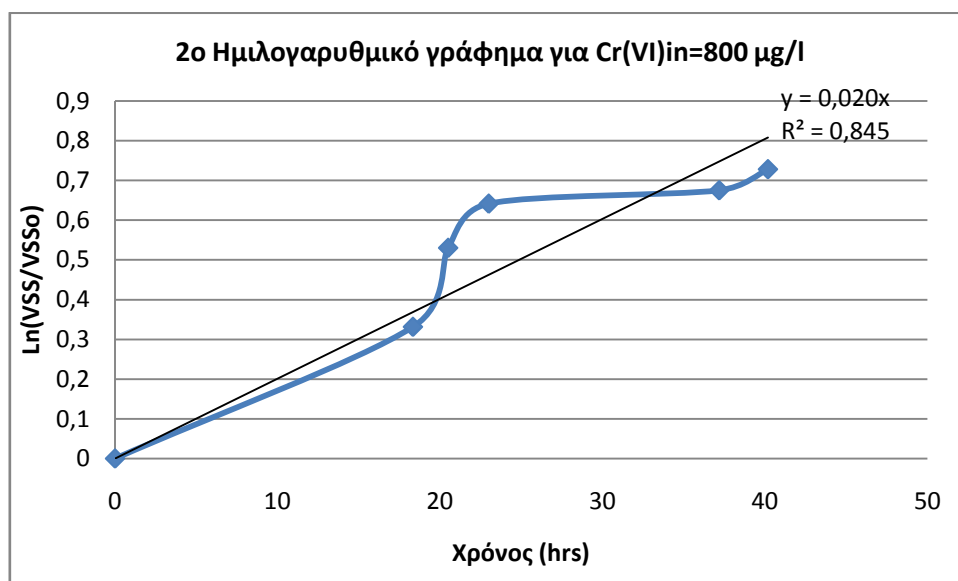
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVSS/MLSS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS/MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
11:40	0	0	395	345	0,87	415	355	0,86	405	350
14:40	180	3,0	470	335	0,71	525	400	0,76	498	368
17:45	360	5,5	575	345	0,60	555	350	0,63	565	348
19:50	480	8,0	505	325	0,64	495	320	0,65	500	323
5/12/2013 12:40	1350	22,5	415	325	0,78	545	415	0,76	480	370
5/12/2013 15:00	1530	25,5	445	400	0,90	540	435	0,81	493	418
5/12/2013 18:30	1740	29,0	550	450	0,82	585	445	0,76	568	448
7/12/2013 11:05	2735	45,6	565	475	0,84	530	470	0,89	548	473
7/12/2013 15:15	2985	49,8	650	480	0,74	615	460	0,75	633	470



Γράφημα χ: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=800 μg/l, 1^ο πείραμα

Πίνακας χ: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=800 μg/l, 1^ο πείραμα

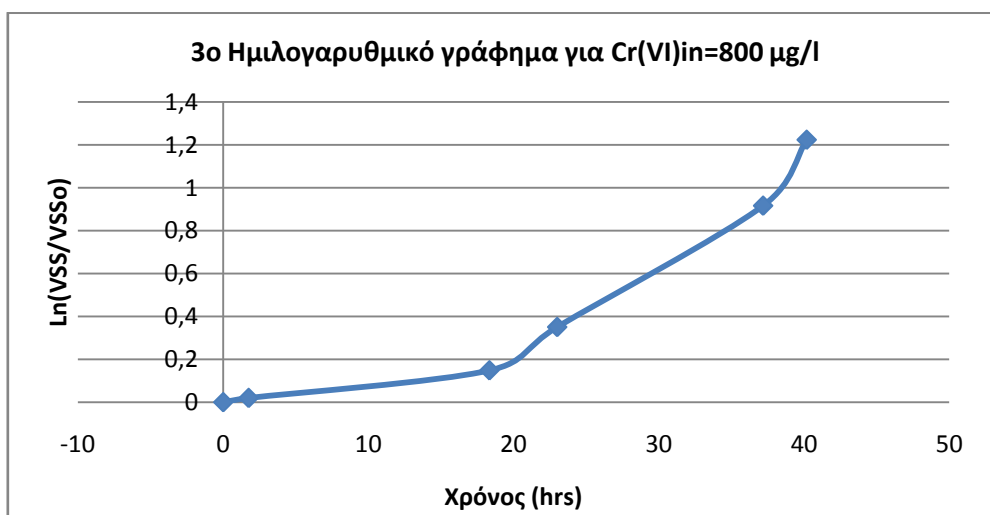
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVSS /MLSS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS /MLS S B	MLSS M.O.	VSS M.O.
12:30	0	0	260	200	0,77	280	210	0,75	270	205
15:00	150	2,5	230	215	0,93	345	230	0,67	288	223
18:00	330	5,5	330	250	0,76	320	250	0,78	325	250
20:00	450	7,5	360	270	0,75	345	240	0,70	353	255
4/2/2014 11:30	1380	23,0	435	310	0,71	200	270	1,35	318	290
3:30:00 μμ	1500	25,0	350	260	0,74	320	260	0,81	335	260
5:40:00 μμ	1630	27,2	530	340	0,64	500	370	0,74	515	355
5/2/2014 11:15	2805	46,8	1013	713	0,70	713	538	0,75	863	625
2:45:00 μμ	2895	48,3	1150	950	0,83	1200	750	0,63	1175	850



Γράφημα xi: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=800 μg/l, 2^ο πείραμα

Πίνακας xi: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=800 μg/l, 2^ο πείραμα

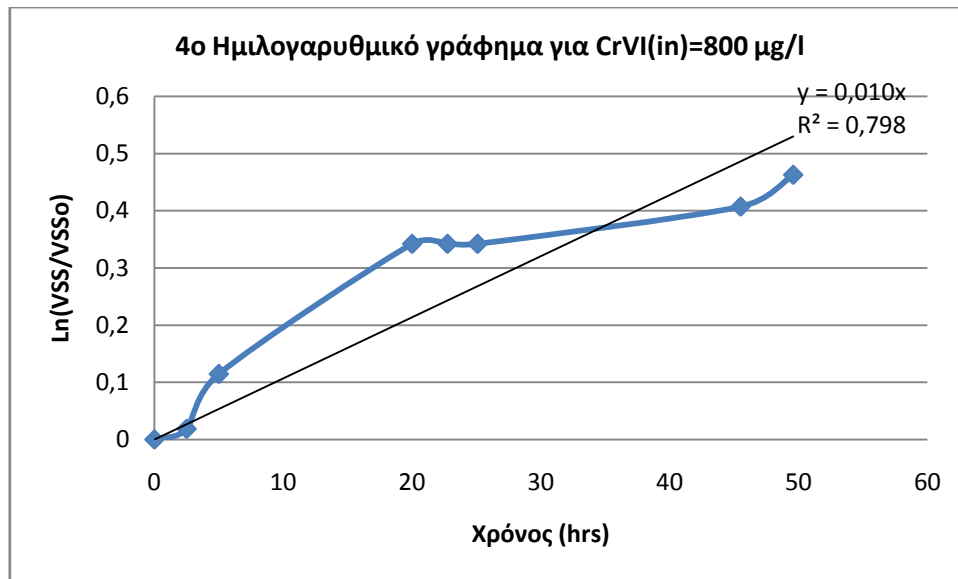
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVSS/MLSS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS/MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
	0	0	385	230	0,60	175	225	1,29	280	228
	180	3,0	325	255	0,78	320	250	0,78	323	253
	375	6,3	405	285	0,70	395	275	0,70	400	280
	480	8,0	355	260	0,73	330	245	0,74	343	253
26/2/2014 11:50	1475	24,6	568	374	0,66	612	406	0,66	590	390
14:00:00 μμ	1605	26,8	758	492	0,65	690	460	0,67	724	476
16:30:00 μμ	1755	29,3	855	518	0,61	882	545	0,62	868	532
27/2/2014 13:05	2606	43,4	800	530	0,66	810	570	0,70	805	550
16:05	2786	46,4	830	580	0,70	770	580	0,75	800	580



Γράφημα xii: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=800 μg/l, 3^ο πείραμα

Πίνακας xii: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=800 μg/l, 3^ο πείραμα

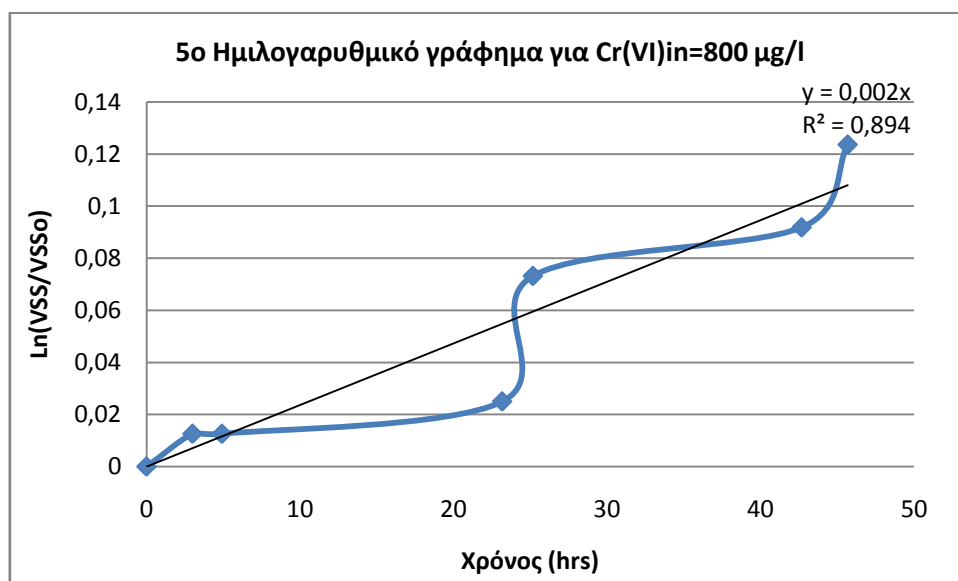
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVS S/ML SS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS /MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
3:00:00 πμ	0	0	325	260	0,80	345	270	0,78	335	265
6:00:00 μμ	180	3,0	235	220	0,94	270	235	0,87	253	228
8:00:00 μμ	300	5,0	340	280	0,82	335	260	0,78	338	270
10:00:00 μμ	420	7,0	365	285	0,78	400	315	0,79	383	300
18/3/2014 10:30	1290	21,5	420	260	0,62	425	275	0,65	423	268
12:30	1410	23,5	485	310	0,64	528	317	0,60	506	313
14:30:00 μμ	1530	25,5	429	271	0,63	421	271	0,64	425	271
19/3/2014 10:30	2730	45,5	560	380	0,68	507	340	0,67	533	360
13:30	2910	48,5	547	373	0,68	573	400	0,70	560	387



Γράφημα xiii: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=800 µg/l, 4^ο πείραμα

Πίνακας xiii: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=800 µg/l, 4^ο πείραμα

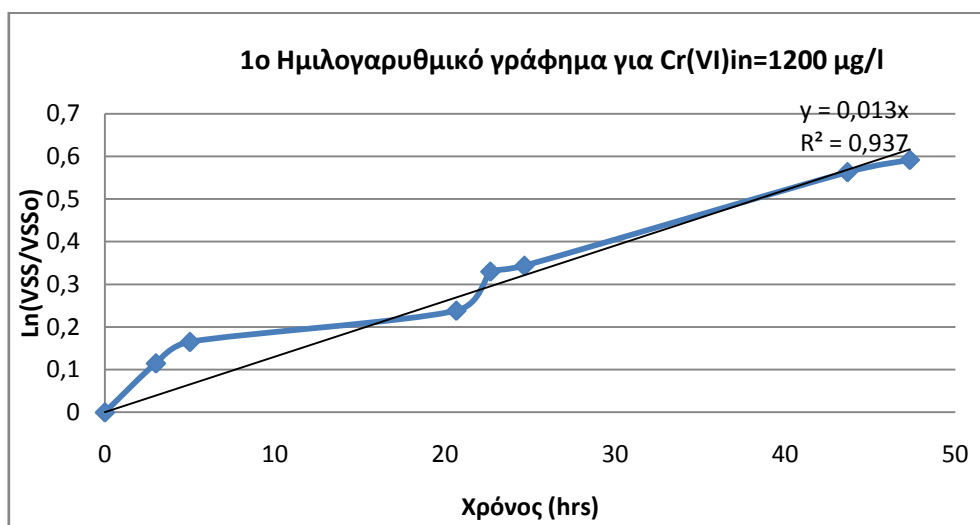
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVS S/MLS S A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVS S/ML SS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
11:30	0	0	320	240	0,75	353	267	0,75	337	253
4:30:00 µµ	180	3,0	345	265	0,77	370	270	0,73	358	268
7:00:00 µµ	330	5,5	370	265	0,72	385	280	0,73	378	273
9:30:00 µµ	480	8,0	435	305	0,70	420	295	0,70	428	300
1/4/2014 10:30	1380	23,0	593	393	0,66	593	360	0,61	593	377
3:15:00 µµ	1545	25,8	620	387	0,62	647	367	0,57	633	377
5:35:00 µµ	1685	28,1	633	373	0,59	620	380	0,61	627	377
2/4/2014 12:00	2910	48,5	640	373	0,58	730	430	0,59	685	402
16:05	3155	52,6	670	390	0,58	800	460	0,58	735	425



Γράφημα χιν: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=800 μg/l, 5^ο πείραμα

Πίνακας χιν: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=800 μg/l, 5^ο πείραμα

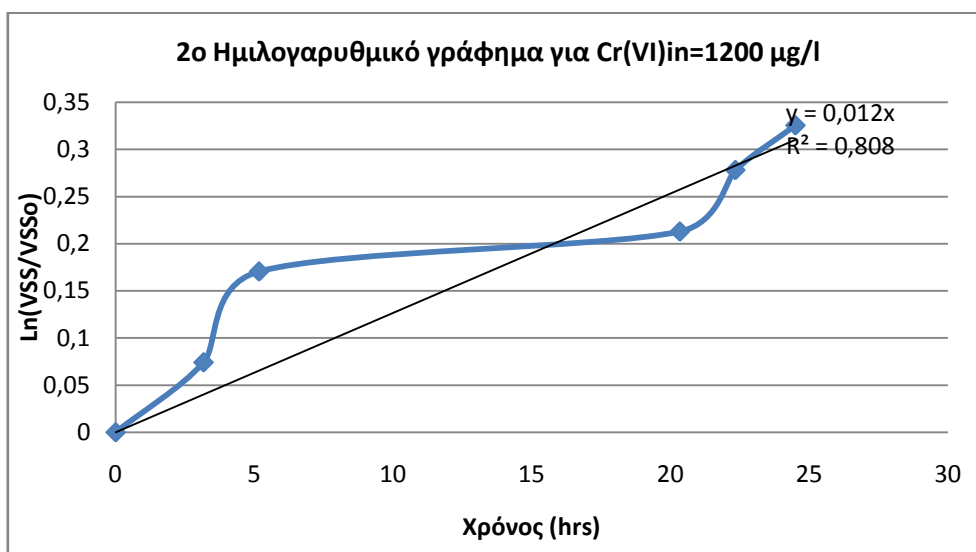
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVSS/MLSS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS/MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
11:50	0	0	431	297	0,69	481	326	0,68	456	312
4:50:00 μμ	180	3,0	700	395	0,56	745	425	0,57	723	410
7:50:00 μμ	360	6,0	790	415	0,53	740	385	0,52	765	400
9:45:00 μμ	475	7,9	775	400	0,52	775	400	0,52	775	400
30/4/2014 12:00	1450	24,2	750	360	0,48	815	375	0,46	783	368
4:00:00 μμ	1570	26,2	845	405	0,48	815	405	0,50	830	405
6:00:00 μμ	1690	28,2	890	415	0,47	915	435	0,48	903	425
1/5/2014 9:30	2740	45,7	853	440	0,52	833	427	0,51	843	433
12:30	2920	48,7	900	447	0,50	773	387	0,50	837	417



Γράφημα xv: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=1200 μg/l, 1^ο πείραμα

Πίνακας xv: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=1200 μg/l, 1^ο πείραμα

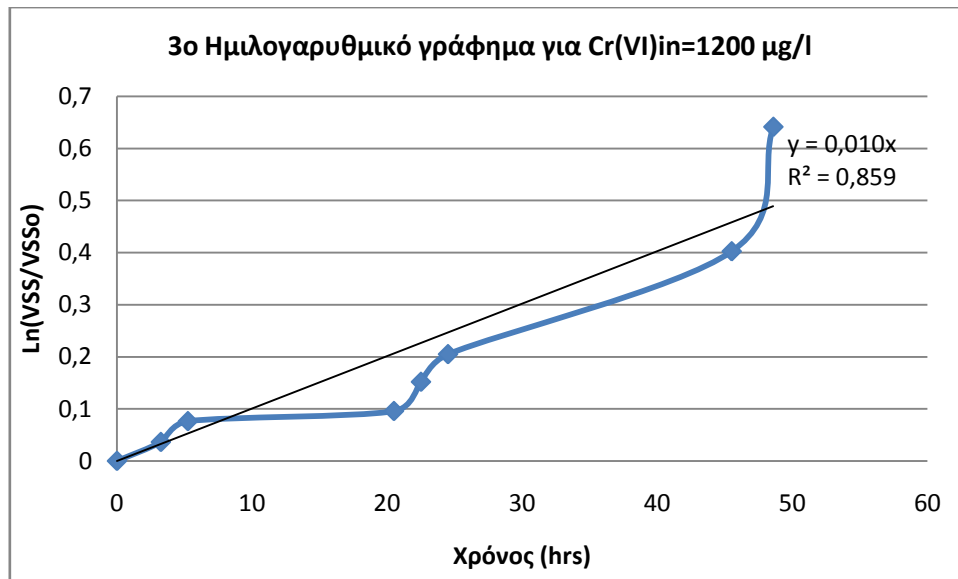
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVSS/MLSS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS/MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
11:40	0	0	565	355	0,63	555	350	0,63	560	353
14:40	180	3	745	390	0,52	710	390	0,55	728	390
17:40	360	6	760	425	0,56	795	450	0,57	778	438
19:40	480	8	855	475	0,56	800	445	0,56	828	460
8/5/2014 - 12:00	1420	23,7	805	505	0,63	795	485	0,61	800	495
8/5/2014 - 14:00	1540	25,7	910	565	0,62	865	520	0,60	888	543
8/5/2014 - 16:00	1660	27,7	910	545	0,60	910	555	0,61	910	550
9/5/2014 - 11:00	2800	46,7	990	690	0,70	985	680	0,69	988	685
9/5/2014 - 14:40	3020	50,3	1020	695	0,68	1055	715	0,68	1038	705



Γράφημα χνί: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=1200 μg/l, 2^ο πείραμα

Πίνακας χνί: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=1200 μg/l, 2^ο πείραμα

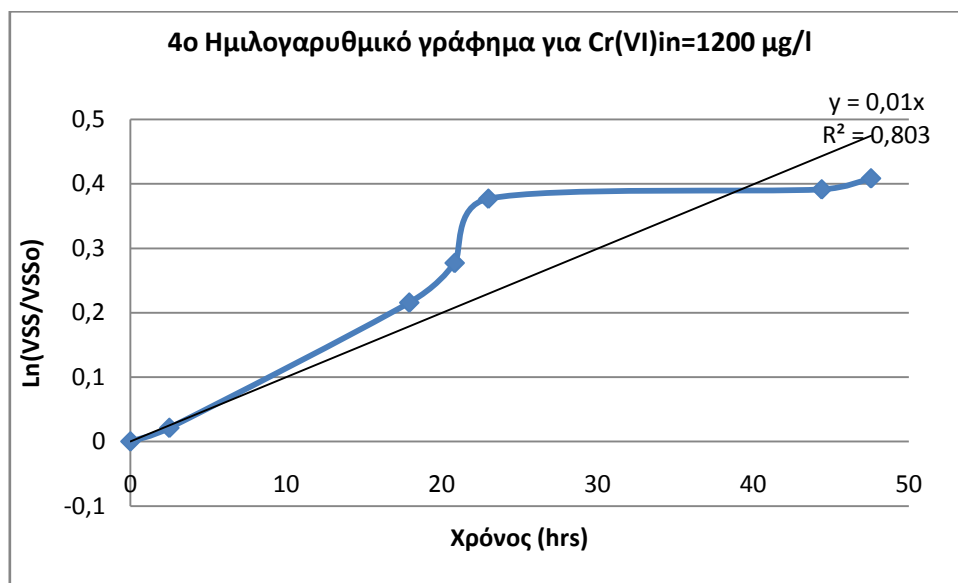
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVSS /MLSS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS/ MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
	0	0	545	345	0,63	570	360	0,63	558	353
	180	3	705	385	0,55	715	395	0,55	710	390
	370	6	750	410	0,55	795	430	0,54	773	420
	490	8	830	455	0,55	835	470	0,56	833	463
3/5/2014 - 11:20	1400	23	775	480	0,62	805	485	0,60	790	483
3/5/2014 - 13:20	1520	25	815	505	0,62	835	525	0,63	825	515
3/5/2014 - 15:30	1650	28	860	535	0,62	880	545	0,62	870	540



Γράφημα xvii: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=1200 μg/l, 3^ο πείραμα

Πίνακας xvii: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=1200 μg/l, 3^ο πείραμα

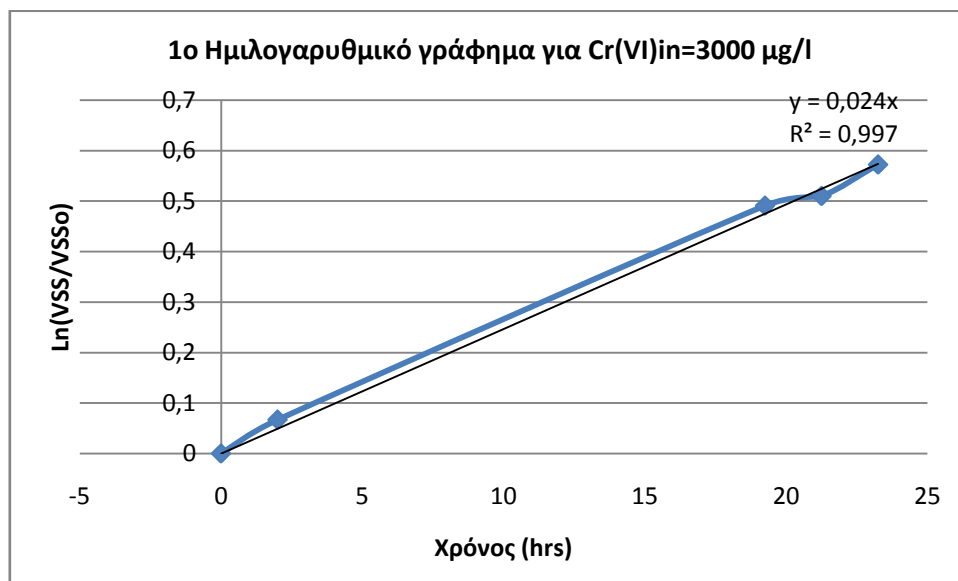
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVS S/MLS S A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS/MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
11:00	0	0,0	590	415	0,70	550	360	0,65	570	388
14:00	180	3,0	770	455	0,59	790	490	0,62	780	473
17:15	375	6,3	915	500	0,55	930	480	0,52	923	490
9:15:00 μμ	495	8,3	985	540	0,55	955	510	0,53	970	525
20/5/2014 - 10:30	1410	23,5	875	515	0,59	870	520	0,60	873	518
20/5/2014 - 12:30	1530	25,5	875	540	0,62	940	560	0,60	908	550
20/5/2014 - 14:30	1650	27,5	925	580	0,63	745	465	0,62	835	523
21/5/2014 11:30	2910	48,5	1033	740	0,72	987	673	0,68	1010	707
21/5/2014 4:35:00 μμ	3095	51,6	1245	891	0,72	1320	904	0,68	1283	897



Γράφημα xviii: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για $Cr(VI)_{in}=1200 \mu g/l$, 4^ο πείραμα

Πίνακας xviii: Δεδομένα για $Cr(VI)_{in}=1200 \mu g/l$, 4^ο πείραμα

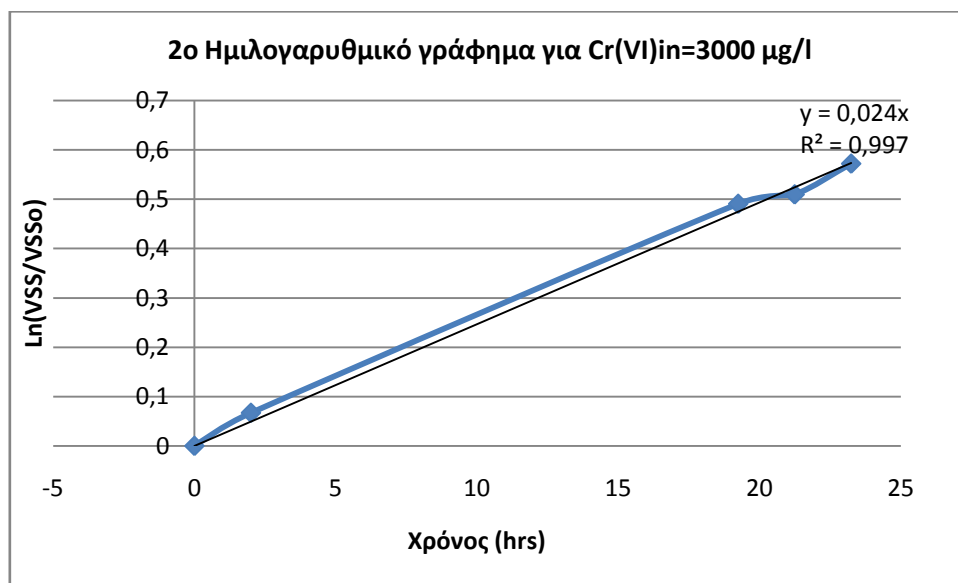
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVSS /MLSS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS /MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
	0	0,0	630	375	0,60	655	390	0,60	643	383
	175	2,9	810	450	0,56	865	485	0,56	838	468
	355	5,9	845	470	0,56	885	495	0,56	865	483
	505	8,4	900	465	0,52	905	480	0,53	903	473
23/5/2014 - 10:25	1430	23,8	970	580	0,60	990	585	0,59	980	583
23/5/2014 - 13:20	1605	26,8	1030	640	0,62	1010	600	0,59	1020	620
23/5/2014 - 15:30	1735	28,9	1110	700	0,63	1080	670	0,62	1095	685
24/5/2014 12:55	3020	50,3	710	595	0,84	715	695	0,97	713	645
24/5/2014 6:05:00 πμ	3210	53,5	820	640	0,78	793	707	0,89	807	673



Γράφημα χix: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=3000 μg/l, 1^ο πείραμα

Πίνακας χix: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=3000 μg/l, 1^ο πείραμα

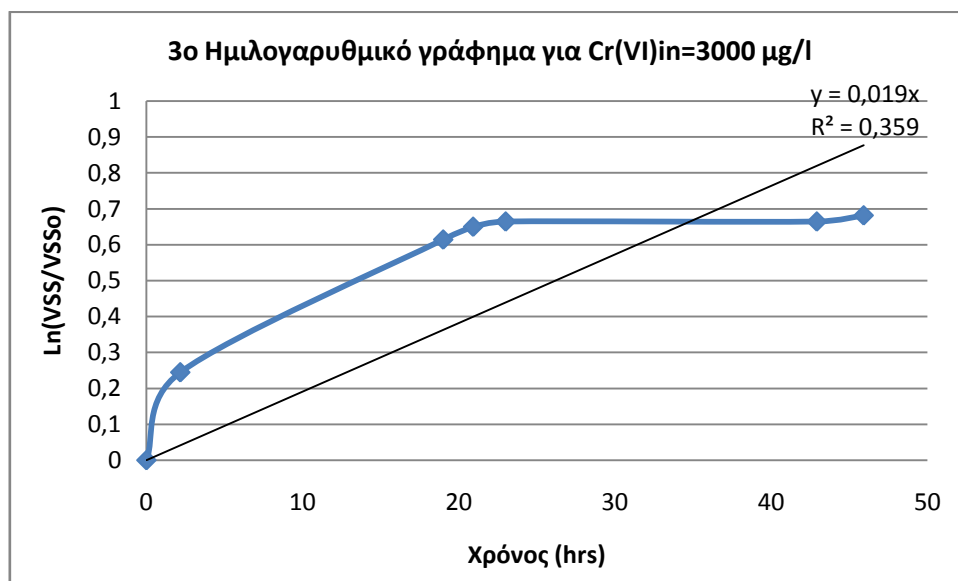
	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVSS/MLSS A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS/MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
11:00	0	0	695	425	0,61	695	410	0,59	695	418
4:00:00 μμ	180	3,0	990	620	0,63	995	625	0,63	993	623
7:00:00 μμ	360	6,0	1200	805	0,67	1165	780	0,67	1183	793
9:00:00 μμ	480	8,0	1205	825	0,68	1240	870	0,70	1223	848
27/6/2014 12:15	1515	25,3	1670	1380	0,83	1635	1295	0,79	1653	1338
4:15:00 μμ	1635	27,3	1715	1405	0,82	1720	1440	0,84	1718	1423
6:15:00 μμ	1755	29,3	1750	1395	0,80	1720	1320	0,77	1735	1358
28/6/2014 10:30	2850	47,5	1500	1290	0,86	-	-	-	1538	1290
3:30:00 μμ	3030	50,5	675	575	0,85	575	480	0,83	625	528



Γράφημα xx: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=3000 μg/l, 2^ο πείραμα

Πίνακας xx: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=3000 μg/l, 2^ο πείραμα

	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVS S/MLS S A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS /MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
11:10	0	0	810	485	0,60	775	475	0,61	793	480
4:10:00 μμ	180	3,0	1080	705	0,65	1130	730	0,65	1105	718
7:10:00 μμ	360	6,0	1365	945	0,69	1310	925	0,71	1338	935
9:10:00 μμ	480	8,0	1710	1250	0,73	1630	1205	0,74	1670	1228
1/7/2014 12:00	1490	24,8	2120	1840	0,87	2105	1840	0,87	2113	1840
14:00	1610	26,8	2085	1860	0,89	2120	1865	0,88	2103	1863
16:00	1730	28,8	2075	1800	0,87	2100	1820	0,87	2088	1810
2/7/2014 11:15	2880	48,0	2035	1670	0,82	2020	1700	0,84	2028	1685
4:15:00 μμ	3060	51,0	1960	1670	0,85	2220	1750	0,79	2090	1710



Γράφημα χχί: Λογάριθμος του λόγου των στερεών ως προς το χρόνο για Cr(VI)_{in}=3000 μg/l, 3^ο πείραμα

Πίνακας χχί: Δεδομένα για Cr(VI)_{in}=3000 μg/l, 3^ο πείραμα

	Χρόνος πειράματος (min)	Χρόνος πειράματος (hour)	MLSS A (mg/l)	VSS A (mg/l)	MLVS S/MLS S A	MLSS B (mg/l)	VSS B (mg/l)	MLVSS/MLSS B	MLSS M.O.	VSS M.O.
10:20	0	0	580	340	0,59	610	355	0,58	595	348
3:10:00 μμ	170	2,8	930	595	0,64	735	470	0,64	833	533
5:20:00 μμ	360	6,0	1210	900	0,74	1190	885	0,74	1200	893
3:30:00 μμ	490	8,2	1600	1190	0,74	1465	1090	0,74	1533	1140
4/7/2014 11:20	1500	25,0	1990	1745	0,88	1915	1710	0,89	1953	1728
13:15	1615	26,9	2015	1765	0,88	2025	1650	0,81	2020	1708
15:20	1740	29,0	2005	1735	0,87	2060	1745	0,85	2033	1740
5/7/2014 11:15	2935	48,9	2070	1620	0,78	2235	1765	0,79	2153	1693
4:15:00 μμ	3115	51,9	2160	1685	0,78	2255	1735	0,77	2208	1710