



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ- ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ**

**ΣΠΟΥΔΩΝ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**

**ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ  
ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ  
ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΑΝΑΕΡΟΒΙΕΣ  
ΣΥΝΘΗΚΕΣ**

**Μαστραντώνη Σεβαστή**

**Επιβλέπων: Μαμάης Δανιήλ, Αναπληρωτής Καθηγητής**

**ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**Αθήνα, Οκτώβριος 2014**

## Ευχαριστίες

Δεν ήθελα να ξεκινήσει κοινότοπα αυτό το πόνημα, αλλά αισθάνομαι πραγματικά την ανάγκη να ευχαριστήσω ιδιαίτερα ορισμένους ανθρώπους που με βοήθησαν να φτάσω ως εδώ.

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τις πολλές ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Μαμάη Δανιήλ, που με εμπιστεύθηκε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα και μου έδωσε τη δυνατότητα να εκπληρώσω το όνειρό μου να δουλέψω σε εργαστήριο. Η καθοδήγησή του υπήρξε πάντα καθοριστική για την πορεία της εργασίας και την υπερπήδηση των όποιων εμποδίων. Πάντα πρόθυμος να επιλύσει απορίες και να βοηθήσει στην κατανόηση οποιουδήποτε θέματος, με έκανε να τον εμπιστευθώ και αποτέλεσε έμπνευση για εμένα αυτά τα δύο χρόνια.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, επίσης, τον κύριο Νουτσόπουλο Κωνσταντίνο, συνεπιβλέποντα της εργασίας, για τη βοήθεια, τις συμβουλές και την καθοδήγηση που μας προσέφερε ώστε να έρθει επιτυχώς εις πέρας η εργασία αυτή.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Κουρή Νίκο, γιατί εκτός από την απέραντη βοήθεια και στήριξη που μας προσέφερε, ανέχτηκε ώρες γκρίνιας και παραπόνων. Επίσης, στην Αντωνίου Κορίνα, γιατί ήταν εκεί όποτε τη χρειαστήκαμε να μας συμβουλευτεί και να μας παρέχει πρόθυμα αμέριστη βοήθεια.

Συνεργάτες της επιτυχίας υπήρξαν η Κορίνα και η Ελένη. Αντλώντας δύναμη η μία απ' την άλλη καταφέραμε να ξεπεράσουμε όλα τα εμπόδια της περασμένης χρονιάς. Το Μαράκι, που προστέθηκε στην ομάδα μας λίγο πριν αποχωρήσουμε εγώ με την Κορίνα, έφερε μαζί της έναν αέρα ανανέωσης, μας βοήθησε και μας ξεκούρασε.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους γονείς μου και τη Σοφία μου για τη στήριξη, τη βοήθεια και τη συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια, το Σωτήρη μου που τόσο με βοηθάει πάντα (ακόμη και στις ώρες αναμονής του εργαστηρίου, έσπαγε τη μοναξιά), αλλά και το Κούκι μου που πρόσφατα μπήκε στη ζωή μου και είναι εκεί να το αγαπάω, να με κάνει να ξεχνιέμαι και να με αποφορτίζει από την ένταση.

Βάσια Μ.

Οκτώβριος 2014

## Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες .....	1
Πίνακας περιεχομένων .....	2
Κατάλογος εικόνων.....	7
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	8
Κατάλογος πινάκων .....	13
Περίληψη .....	17
Extended Abstract.....	19
Εισαγωγή.....	23
1ο Κεφάλαιο Το χρώμιο στο Περιβάλλον.....	25
1.1 Η ρύπανση των υδάτων .....	25
1.1.1 Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων .....	26
1.2 Το χρώμιο .....	27
1.2.1 Χαρακτηριστικά χρωμίου .....	28
1.2.2 Οξειδωτικές Καταστάσεις και ενώσεις του Χρωμίου .....	29
1.2.3 Χρήσεις Χρωμίου .....	30
Μεταλλουργία .....	31
Χρωστική Υλη .....	31
Συντηρητικό Ξύλου .....	32
Βυρσοδεψία .....	32
Πυρίμαχα Υλικά.....	32

Καταλύτες .....	32
1.2.4 Επιπτώσεις και τύχη του Cr(VI) στο περιβάλλον .....	33
1.2.5 Επιπτώσεις Χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία .....	34
Εργασιακό περιβάλλον .....	34
Χρώμιο Στις Τροφές και Στο Πόσιμο Νερό.....	34
1.3 Νομοθετικό Πλαίσιο .....	35
1.3.1 Ισχύουσα Νομοθεσία (ΗΠΑ) .....	35
1.3.2 Ισχύουσα Νομοθεσία (Ευρωπαϊκή Ένωση) .....	37
1.3.3 Ισχύουσα Νομοθεσία (Ελλάδα).....	41
2ο Κεφάλαιο : Μέθοδοι Απομάκρυνσης Χρωμίου από τα Υγρά Απόβλητα και τα Νερά.....	45
2.1 Εισαγωγή .....	45
2.2 Τεχνολογίες Περιορισμού .....	45
2.2.1 Τεχνολογίες Φραγμάτων .....	46
2.2.2 Τεχνική της Υαλοποίησης .....	47
2.2.3 Στερεοποίηση/ Σταθεροποίηση.....	47
2.3 Τεχνολογίες Απομάκρυνσης.....	48
2.3.1 Εναλλαγή Ιόντων.....	48
2.3.2 Κοκκώδης Ενεργός Άνθρακας.....	48
2.3.3 Κροκίδωση .....	49
2.3.4 Ηλεκτροκροκίδωση .....	49

2.3.5	Προσροφητικά Υλικά .....	50
2.3.6	Μεμβράνες Διήθησης.....	52
2.3.7	Ηλεκτροδιάλυση .....	52
2.4	Τεχνολογίες Περιορισμού Τοξικότητας .....	53
2.4.1	Χημική Αναγωγή .....	53
2.4.2	Φυτοαποκατάσταση .....	54
2.4.3	Βιολογική Αναγωγή.....	54
2.5	Τεχνικές προσδιορισμού του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης της βιομάζας ( $\mu_{max}$ ) και της αναχαίτισης .....	57
3ο Κεφάλαιο : Περιγραφή συστημάτων και πειραματικής διαδικασίας.....		59
3.1	Εισαγωγή .....	59
3.2	Συστήματα των μητρικών καλλιεργειών.....	59
3.2.1	Περιγραφή των διατάξεων .....	60
3.2.2	Περιγραφή καθημερινής λειτουργίας .....	61
3.2.3	Τροφοδοσία .....	62
3.2.4	Συχνότητα εργαστηριακών αναλύσεων .....	65
3.3	Πειραματικό πρωτόκολλο .....	66
3.3.1	Προσδιορισμός Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (Redox) .....	66
3.3.2	Προσδιορισμός Διαλυμένου Οξυγόνου (DO) .....	66
3.3.3	Προσδιορισμός pH.....	67
3.3.4	Μέτρηση της Θερμοκρασίας (T).....	67

3.3.5	Προσδιορισμός Στερεών (MLSS, MLVSS, TSSout).....	67
3.3.6	Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) .....	71
3.3.7	Προσδιορισμός Εξασθενούς Χρωμίου.....	74
3.3.8	Μέτρηση Νιτρικού Αζώτου (NO <sub>3</sub> - N).....	75
3.3.9	Προσδιορισμός Ολικού Χρωμίου .....	75
3.4	Πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας για τη μέτρηση των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης (batch).....	77
4ο Κεφάλαιο : Παρουσίαση και σχολιασμός λειτουργικών παραμέτρων των συστημάτων.....		
4.1	Εισαγωγή.....	83
4.2	Παρουσίαση και ανάλυση των συστημάτων των μητρικών καλλιεργειών..	84
4.2.1	Αναερόβιος αντιδραστήρας με Cr(VI)= 0 mg/l .....	84
4.2.2	Αναερόβιος αντιδραστήρας με Cr(VI)= 200 μg/l .....	90
4.2.3	Αναερόβιος αντιδραστήρας με Cr(VI)= 400 μg/l .....	96
4.2.4	Αναερόβιος αντιδραστήρας με Cr(VI)= 800 μg/l .....	102
4.2.5	Αναερόβιος αντιδραστήρας με Cr(VI)= 1200 μg/l .....	109
4.2.6	Αναερόβιος αντιδραστήρας με Cr(VI)= 3000 μg/l .....	116
4.2.7	Ολικό χρώμιο .....	122
4.2.8	Συγκεντρωτική παρουσίαση και σχολιασμός.....	124
4.3	Παρουσίαση και σχολιασμός πειραμάτων μέτρησης μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης (batch).....	126
4.3.1	Εισαγωγή.....	126

4.3.2	Πειράματα batch Cr(VI)=0 μg/l.....	126
4.3.3	Πειράματα batch Cr(VI)=200 μg/l.....	129
4.3.4	Πειράματα batch Cr(VI)=400 μg/l.....	131
4.3.5	Πειράματα batch Cr(VI)=800 μg/l.....	133
4.3.6	Πειράματα batch Cr(VI)=1200 μg/l.....	135
4.3.7	Πειράματα batch Cr(VI)=3000 μg/l.....	137
4.3.8	Συγκεντρωτική παρουσίαση και σχολιασμός.....	140
5ο Κεφάλαιο : Συμπεράσματα.....		142
Βιβλιογραφία .....		144
Παράρτημα: Πίνακες VSS και γραφήματα υπολογισμού $\mu_{\max}$ .....		154

## Κατάλογος εικόνων

Figure 0-1: COD <sub>sol</sub> and Cr(VI) in the effluent related to the Cr(VI) added .....	20
Εικόνα 2-1: Πιθανοί μηχανισμοί ενζυμικής μείωσης του Cr(VI) υπό αερόβιες (επάνω) και αναερόβιες (κάτω) συνθήκες. (Πηγή: Shen και Wang, 1995) .....	56
Εικόνα 3-1: Αναερόβιος αντιδραστήρας κυλινδρικού σχήματος .....	60
Εικόνα 3-2: Αναερόβιος αντιδραστήρας κωνικού σχήματος .....	61
Εικόνα 3-3: Ο ζυγός (αριστ.), ο ξηραντήρας (μέσο) κι ο φούρνος των 103°C (δεξιά). 70	
Εικόνα 3-4: Η διάταξη των batch .....	78



## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3-1: Ενδεικτικό γράφημα υπολογισμού $\mu_{\max}$ .....	80
Διάγραμμα 4-1: Χρονική διακύμανση REDOX .....	85
Διάγραμμα 4-2: Χρονική διακύμανση διαλυμένου οξυγόνου .....	85
Διάγραμμα 4-3: Χρονική διακύμανση pH.....	86
Διάγραμμα 4-4: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας.....	87
Διάγραμμα 4-5: Χρονική διακύμανση MLSS .....	87
Διάγραμμα 4-6: Χρονική διακύμανση MLVSS .....	88
Διάγραμμα 4-7: Χρονική διακύμανση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο ...	88
Διάγραμμα 4-8: Χρονική διακύμανση διαλυτού COD εξόδου .....	89
Διάγραμμα 4-9: Χρονική διακύμανση ολικού COD εξόδου .....	89
Διάγραμμα 4-10: Χρονική διακύμανση REDOX.....	90
Διάγραμμα 4-11: Χρονική διακύμανση διαλυμένου οξυγόνου .....	91
Διάγραμμα 4-12: Χρονική διακύμανση pH.....	91
Διάγραμμα 4-13: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας.....	92
Διάγραμμα 4-14: Χρονική διακύμανση MLSS .....	93
Διάγραμμα 4-15: Χρονική διακύμανση MLVSS .....	93
Διάγραμμα 4-16: Χρονική διακύμανση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο .	94
Διάγραμμα 4-17: Χρονική διακύμανση διαλυτού COD εξόδου .....	94
Διάγραμμα 4-18: Χρονική διακύμανση ολικού COD εξόδου .....	95
Διάγραμμα 4-19: Χρονική διακύμανση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.....	95

Διάγραμμα 4-20: Χρονική διακύμανση REDOX.....	96
Διάγραμμα 4-21: Χρονική διακύμανση διαλυμένου οξυγόνου .....	97
Διάγραμμα 4-22: Χρονική διακύμανση pH.....	97
Διάγραμμα 4-23: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας.....	98
Διάγραμμα 4-24: Χρονική διακύμανση MLSS .....	99
Διάγραμμα 4-25: Χρονική διακύμανση MLVSS .....	99
Διάγραμμα 4-26: Χρονική διακύμανση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο .....	100
Διάγραμμα 4-27: Χρονική διακύμανση διαλυτού COD εξόδου .....	100
Διάγραμμα 4-28: Χρονική διακύμανση ολικού COD εξόδου .....	101
Διάγραμμα 4-29: Χρονική διακύμανση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.....	101
Διάγραμμα 4-30: Χρονική διακύμανση REDOX.....	103
Διάγραμμα 4-31: Χρονική διακύμανση διαλυμένου οξυγόνου .....	103
Διάγραμμα 4-32: Χρονική διακύμανση pH.....	104
Διάγραμμα 4-33: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας.....	104
Διάγραμμα 4-34: Χρονική διακύμανση MLSS .....	105
Διάγραμμα 4-35: Χρονική διακύμανση MLVSS .....	105
Διάγραμμα 4-36: Χρονική διακύμανση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο .....	106
Διάγραμμα 4-37: Χρονική διακύμανση διαλυτού COD εξόδου .....	106
Διάγραμμα 4-38: Χρονική διακύμανση ολικού COD εξόδου .....	107
Διάγραμμα 4-39: Χρονική διακύμανση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.....	107

Διάγραμμα 4-40: Χρονική διακύμανση νιτρικού αζώτου στην έξοδο .....	108
Διάγραμμα 4-41: Χρονική διακύμανση REDOX.....	110
Διάγραμμα 4-42: Χρονική διακύμανση διαλυμένου οξυγόνου .....	110
Διάγραμμα 4-43: Χρονική διακύμανση pH.....	111
Διάγραμμα 4-44: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας.....	111
Διάγραμμα 4-45: Χρονική διακύμανση MLSS .....	112
Διάγραμμα 4-46: Χρονική διακύμανση MLVSS .....	112
Διάγραμμα 4-47: Χρονική διακύμανση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο .....	113
Διάγραμμα 4-48: Χρονική διακύμανση διαλυτού COD εξόδου .....	113
Διάγραμμα 4-49: Χρονική διακύμανση ολικού COD εξόδου .....	114
Διάγραμμα 4-50: Χρονική διακύμανση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.....	114
Διάγραμμα 4-51: Χρονική διακύμανση νιτρικού αζώτου στην έξοδο .....	115
Διάγραμμα 4-52: Χρονική διακύμανση REDOX.....	117
Διάγραμμα 4-53: Χρονική διακύμανση διαλυμένου οξυγόνου .....	117
Διάγραμμα 4-54: Χρονική διακύμανση pH.....	118
Διάγραμμα 4-55: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας.....	118
Διάγραμμα 4-56: Χρονική διακύμανση MLSS .....	119
Διάγραμμα 4-57: Χρονική διακύμανση MLVSS .....	119
Διάγραμμα 4-58: Χρονική διακύμανση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο .....	120
Διάγραμμα 4-59: Χρονική διακύμανση διαλυτού COD εξόδου .....	120

Διάγραμμα 4-60: Χρονική διακύμανση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.....	121
Διάγραμμα 4-61: Συσσώρευση τρισθενούς χρωμίου στη βιομάζα ως προς το εξασθενές χρώμιο εισόδου .....	122
Διάγραμμα 4-62: Εκροή διαλυτού COD και Cr(VI) των συστημάτων συναρτήσει του εξασθενούς χρωμίου εισόδου .....	125
Διάγραμμα 4-63: Χρονική διακύμανση VSS 1 <sup>ου</sup> πειράματος .....	127
Διάγραμμα 4-64: Χρονική διακύμανση VSS 2 <sup>ου</sup> πειράματος .....	127
Διάγραμμα 4-65: Χρονική διακύμανση VSS και COD 3 <sup>ου</sup> πειράματος .....	128
Διάγραμμα 4-66: Χρονική διακύμανση VSS και COD 4 <sup>ου</sup> πειράματος .....	128
Διάγραμμα 4-67: Γράφημα υπολογισμού $\mu_{max}$ .....	129
Διάγραμμα 4-68: Χρονική διακύμανση VSS και COD 1 <sup>ου</sup> πειράματος .....	130
Διάγραμμα 4-69: Χρονική διακύμανση VSS και COD 2 <sup>ου</sup> πειράματος .....	130
Διάγραμμα 4-70: Χρονική διακύμανση VSS και COD 3 <sup>ου</sup> πειράματος .....	131
Διάγραμμα 4-71: Χρονική διακύμανση VSS και COD 1 <sup>ου</sup> πειράματος .....	132
Διάγραμμα 4-72: Χρονική διακύμανση VSS και COD 2 <sup>ου</sup> πειράματος .....	132
Διάγραμμα 4-73: Χρονική διακύμανση VSS και COD 3 <sup>ου</sup> πειράματος .....	133
Διάγραμμα 4-74: Χρονική διακύμανση VSS και COD 1 <sup>ου</sup> πειράματος .....	134
Διάγραμμα 4-75: Χρονική διακύμανση VSS και COD 2 <sup>ου</sup> πειράματος .....	134
Διάγραμμα 4-76: Χρονική διακύμανση VSS και COD 3 <sup>ου</sup> πειράματος .....	135
Διάγραμμα 4-77: Χρονική διακύμανση VSS και COD 1 <sup>ου</sup> πειράματος .....	136
Διάγραμμα 4-78: Χρονική διακύμανση VSS και COD 2 <sup>ου</sup> πειράματος .....	136
Διάγραμμα 4-79: Χρονική διακύμανση VSS και COD 3 <sup>ου</sup> πειράματος .....	137

Διάγραμμα 4-80: Χρονική διακύμανση VSS 1 <sup>ου</sup> πειράματος .....	137
Διάγραμμα 4-81: Γράφημα υπολογισμού $\mu_{max}$ .....	138
Διάγραμμα 4-82: Χρονική διακύμανση VSS 2 <sup>ου</sup> πειράματος .....	138
Διάγραμμα 4-83: Χρονική διακύμανση VSS 3 <sup>ου</sup> πειράματος .....	139
Διάγραμμα 4-84: Ποσοστό αναχαίτισης ως προς το εξασθενές χρώμιο εισόδου ....	140
Διάγραμμα 4-85: Ο μέσος όρος των ρυθμών ανάπτυξης συναρτήσει του Cr(VI) εισόδου .....	141

## Κατάλογος πινάκων

Table 0-1: The results of the batch experiments.....	20
Πίνακας 1-1: Χημικές και φυσικές ιδιότητες του χρωμίου. ....	28
Πίνακας 1-2: Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων. .....	30
Πίνακας 1-3: Οριακές τιμές επικίνδυνων αποβλήτων. ....	42
Πίνακας 1-4: Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ).....	43
Πίνακας 1-5: Συνοπτική περιγραφή της ισχύουσας νομοθεσίας για το εξασθενές χρώμιο (πηγή: Μπερτόλη, 2013).....	44
Πίνακας 3-1: Συγκεντρωτική παρουσίαση κύριων χαρακτηριστικών των συστημάτων .....	59
Πίνακας 3-2: Συγκεντρώσεις συστατικών τροφοδοσίας των συστημάτων .....	64
Πίνακας 3-3: Συχνότητα μετρήσεων και εργαστηριακών αναλύσεων .....	65
Πίνακας 3-4: Αντιστοίχιση ORP με επικρατούσες συνθήκες .....	66
Πίνακας 3-5: Αποτελέσματα πειράματος ελέγχου μεθόδου .....	77
Πίνακας 3-6: Δεδομένα για τον υπολογισμό του $\mu_{max}$ .....	80
Πίνακας 4-1: Συγκεντρωτική παρουσίαση κύριων χαρακτηριστικών των συστημάτων .....	83
Πίνακας 4-2: Συγκεντρωτική παρουσίαση παραμέτρων .....	84
Πίνακας 4-3: Συγκεντρωτική Παρουσίαση αποτελεσμάτων .....	90
Πίνακας 4-4: Συγκεντρωτική Παρουσίαση αποτελεσμάτων .....	96
Πίνακας 4-5: Συγκεντρωτική Παρουσίαση αποτελεσμάτων .....	102
Πίνακας 4-6: Συγκεντρωτική Παρουσίαση αποτελεσμάτων .....	109

Πίνακας 4-7: Συγκεντρωτική Παρουσίαση αποτελεσμάτων .....	116
Πίνακας 4-8: Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων ολικού χρωμίου .....	122
Πίνακας 4-9: Συγκεντρωτική παρουσίαση παραμέτρων .....	124
Πίνακας 4-10: Ρυθμοί ανάπτυξης για Cr(VI)=0.....	126
Πίνακας 4-11: Συνθήκες διεξαγωγής 1 <sup>ου</sup> πειράματος.....	127
Πίνακας 4-12: Συνθήκες διεξαγωγής 2 <sup>ου</sup> πειράματος.....	127
Πίνακας 4-13: Συνθήκες διεξαγωγής 3 <sup>ου</sup> πειράματος.....	127
Πίνακας 4-14: Συνθήκες διεξαγωγής 4 <sup>ου</sup> πειράματος.....	128
Πίνακας 4-15: Ρυθμοί ανάπτυξης για Cr(VI)=200 μg/l .....	129
Πίνακας 4-16: Συνθήκες διεξαγωγής 1 <sup>ου</sup> πειράματος.....	130
Πίνακας 4-17: Συνθήκες διεξαγωγής 2 <sup>ου</sup> πειράματος.....	130
Πίνακας 4-18: Συνθήκες διεξαγωγής 3 <sup>ου</sup> πειράματος.....	131
Πίνακας 4-19: Ρυθμοί ανάπτυξης για Cr(VI)=400 μg/l .....	131
Πίνακας 4-20: Συνθήκες διεξαγωγής 1 <sup>ου</sup> πειράματος.....	132
Πίνακας 4-21: Συνθήκες διεξαγωγής 2 <sup>ου</sup> πειράματος.....	132
Πίνακας 4-22: Συνθήκες διεξαγωγής 3 <sup>ου</sup> πειράματος.....	132
Πίνακας 4-23: Ρυθμοί ανάπτυξης για Cr(VI)=800 μg/l .....	133
Πίνακας 4-24: Συνθήκες διεξαγωγής 1 <sup>ου</sup> πειράματος.....	133
Πίνακας 4-25: Συνθήκες διεξαγωγής 2 <sup>ου</sup> πειράματος.....	134
Πίνακας 4-26: Συνθήκες διεξαγωγής 3 <sup>ου</sup> πειράματος.....	134
Πίνακας 4-27: Ρυθμοί ανάπτυξης για Cr(VI)=1200 μg/l .....	135

Πίνακας 4-28: Συνθήκες διεξαγωγής 1 <sup>ου</sup> πειράματος .....	135
Πίνακας 4-29: Συνθήκες διεξαγωγής 2 <sup>ου</sup> πειράματος .....	136
Πίνακας 4-30: Συνθήκες διεξαγωγής 3 <sup>ου</sup> πειράματος .....	136
Πίνακας 4-31: Συνθήκες διεξαγωγής 1 <sup>ου</sup> πειράματος .....	137
Πίνακας 4-32: Συνθήκες διεξαγωγής 2 <sup>ου</sup> πειράματος .....	138
Πίνακας 4-33: Συνθήκες διεξαγωγής 3 <sup>ου</sup> πειράματος .....	138
Πίνακας 4-34: Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων πειραμάτων batch ..	140





## Περίληψη

Η ύπαρξη εξασθενούς χρωμίου σε υπόγεια και επιφανειακά νερά αποτελεί σοβαρό πρόβλημα στην Ελλάδα και προκαλεί προβλήματα στην ύδρευση και άρδευση εκτεταμένων περιοχών. Επίσης, εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους για την υγεία των περιοίκων μολυσμένων εκτάσεων. Για το λόγο αυτό ερευνώνται από διάφορους φορείς λύσεις για αποδοτική και οικονομική απομάκρυνσή του.

Η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου έχει μελετηθεί τα τελευταία χρόνια και στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Αν και τα αποτελέσματα που προέκυψαν αφορούν σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο νερό, τα συστήματα αποδείχθηκαν ιδιαίτερος αποδοτικά. Στα πολλά πλεονεκτήματα που συγκεντρώνουν, συμπεριλαμβάνονται η οικονομικότητά τους σε σύγκριση με άλλες μεθόδους και η σχετικά απλή λειτουργία τους που τα καθιστούν ιδανικά για εφαρμογή σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Για τους λόγους αυτούς κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η δυνατότητα λειτουργίας τους σε συνθήκες υψηλότερων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου. Σε περίπτωση επίτευξης του στόχου αυτού θα μπορούσαν να έχουν ευρύτερη εφαρμογή σε περιπτώσεις πολύ ρυπασμένου νερού αλλά και στην, κατά περίπτωση, επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων.

Τα συστήματα μελετήθηκαν για τις εξής συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο προς επεξεργασία νερό: 0, 200, 400, 800, 1200, 3000  $\mu\text{g/l}$ , διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους (όγκος τροφοδότησης, κύκλος λειτουργίας, συγκέντρωση εισερχόμενου νερού σε COD, αμμωνιακά και φωσφορικά, σύσταση COD).

Εκτός από τις τακτικές μετρήσεις στα συστήματα των μητρικών καλλιεργειών μέσω των οποίων ελεγχόταν η σωστή λειτουργία τους και υπολογίστηκαν οι αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς, ολικού χρωμίου και διαλυτού COD, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch), στα οποία μετρήθηκαν οι μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης της βιομάζας ( $\mu_{\text{max}}$ ) για κάθε φάση. Μέσω των  $\mu_{\text{max}}$ , προσδιορίστηκε και η αναχαίτιση που προκαλεί στους μικροοργανισμούς η λειτουργία κάτω από υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου.

Τα συστήματα προέκυψαν πολύ αποδοτικά για συγκεντρώσεις Cr(VI) έως 1200  $\mu\text{g/l}$ , παρουσιάζοντας απόδοση τουλάχιστον 84% ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD, ενώ αντίστοιχα οι αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, κυμάνθηκαν μεταξύ 80 και 100%. Ταυτόχρονα, για πλήρως εγκλιματισμένη βιομάζα, η αναχαίτιση της βιολογικής λειτουργίας δεν ξεπέρασε το 55%.

Σημαντική διαπίστωση ήταν ότι ο χρόνος εγκλιματισμού της βιομάζας σε περιπτώσεις υψηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου ήταν μεγαλύτερος από

τον βιβλιογραφικά αναμενόμενο,  $3 \cdot \theta_c = 30d$ . Έτσι, το σύστημα με  $Cr(VI) = 400 \mu g/l$ , δεν πέτυχε καθ' όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του πλήρη εγκλιματισμό, ενώ το σύστημα των  $800 \mu g/l$  χρειάστηκε 3 μήνες για να φτάσει σε αυτόν. Λόγω αυτού, το σύστημα των  $400 \mu g/l$  δε λειτούργησε σωστά και δεν κατάφερε να ανάγει πλήρως το εξασθενές χρώμιο. Επίσης, μετρήθηκε υψηλό ποσοστό αναχαίτισης και χαμηλοί μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης, χαμηλότεροι από όλα τα υπόλοιπα συστήματα.

Το τελευταίο σύστημα που μελετήθηκε ήταν αυτό με  $Cr(VI) = 3000 \mu g/l$ , το οποίο δεν κατάφερε να λειτουργήσει σωστά, παρουσίασε φθίνουσα λειτουργία και θανάτωση της βιομάζας. Η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου μετρήθηκε πολύ χαμηλή, με μέση απόδοση 25%, ενώ η αναχαίτιση ήταν 100%.

Συνοψίζοντας, διαπιστώθηκε πως τα υπό μελέτη αναερόβια συστήματα μπορούν να λειτουργήσουν πολύ ικανοποιητικά και σε υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου και δυνητικά να επεξεργαστούν βιομηχανικά απόβλητα. Προς διερεύνηση είναι η δυνατότητά τους αυτή συνυπολογίζοντας όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους των βιομηχανικών αποβλήτων, αλλά και ο προσδιορισμός του ανώτατου ορίου λειτουργίας τους που βρίσκεται μεταξύ  $1200$  και  $3000 \mu gCr(VI)/l$ .

## **Extended Abstract**

### ***Introduction- Motivation***

The pollution of hexavalent chromium constitutes a great social problem nowadays. High concentrations of hexavalent chromium have been detected in surface and ground water worldwide, mainly due to human activities.

Chromium exists in the water bodies mainly in the oxidation states of (III) and (VI). Cr(VI) which is very soluble and considered toxic and carcinogenic, while Cr(III) is more stable and an essential trace element for humans. So far, physicochemical treatments are the most widespread for the removal of Cr(VI). However, lately biological methods have gained ground, since they are preferred as they are economically and environmentally more viable.

For the past two years, systems for the biological treatment of water polluted with hexavalent chromium have been a matter of studies in the Sanitary Engineering Laboratory (S.E.L.), of School of Civil Engineering, of National Technical University of Athens (NTUA). These systems have been proved very efficient in the procedure of removing hexavalent chromium (through reduction to trivalent), though only water with concentrations up to 200  $\mu\text{gCr(VI)/l}$  has been treated.

The objective of this thesis is to determine how efficient anaerobic biological systems are in treating water containing hexavalent chromium in high concentrations, to estimate the maximum specific growth rate of their biomass and to calculate the inhibition hexavalent chromium causes to the microorganisms.

### ***Experimental setup and process***

This study examines a Sequential Batch Reactor (SBR) with anaerobic activated sludge, system, for the reduction of hexavalent chromium to trivalent from groundwater. Two identical reactors were used for the study. The systems were designed with a hydraulic retention time ( $\theta$ ) of 24 hours, as they operated with one feeding cycle daily, and sludge retention time ( $\theta_c$ ) of 10 days. The reactors were processing daily water volume of 2,9 litres that contained substrate concentration equal to 200 mgCOD/l and consisted of 90% of sugar and 10% of milk, sufficient quantities of the nutrients ammonium and phosphorus, and was contaminated with hexavalent chromium. The concentrations of hexavalent chromium in the water treated that were examined, were: 0, 200, 400, 800, 1200 and 3000  $\mu\text{g/l}$ .

In order to verify and ensure the correct function of the systems, regular measurements of different parameters took place. The observed parameters were DO, REDOX, pH, T, MLSS, MLVSS, TSS<sub>out</sub>, soluble and total COD and hexavalent chromium of the effluent, and total chromium.

Apart from the observation of the original SBR systems, batch experiments took place in order to calculate the maximum specific growth rates and, through them, the inhibition of the anaerobic growth caused by the hexavalent chromium.

Biomass obtained from the SBR systems was used with excess of substrate and nutrients, and hexavalent chromium in concentration equal to that of the SBR system, into a reactor that sealed so that oxygen wasn't allowed to dissolve into the mixture. These experiments lasted 3 days each and during that time MLVSS, COD<sub>sol</sub>, pH and T were measured. Through the variation of the MLVSS with time, the maximum specific growth rate was estimated.

## Results

The results that occurred were very interesting. The systems with concentrations of hexavalent chromium up to 1200 µg/l, presented efficiency in COD<sub>sol</sub> removal higher than 84%, and the hexavalent chromium removal efficiency ranged between 80 and 100% (figure 0-1).

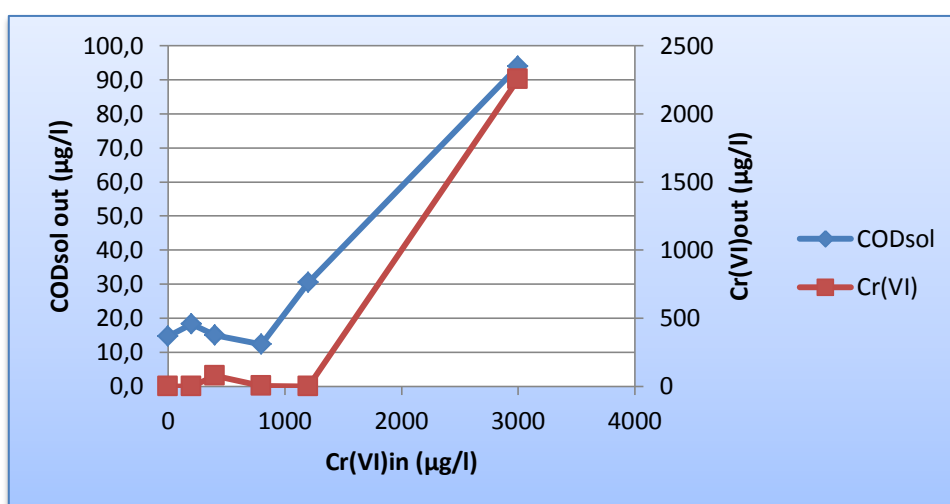


Figure 0-1: COD<sub>sol</sub> and Cr(VI) in the effluent related to the Cr(VI) added

The inhibition, which was calculated using the following equation:  $1 - \frac{\mu_{\max Cr(VI)}}{\mu_{\max Cr(VI)=0}}$ , was not linearly associated to the amount of hexavalent chromium added to the system and was not higher than 55% in cases of fully acclimatized biomass. Furthermore, increasing the concentration of the incoming Cr(VI), increased the accumulation of trivalent chromium in the biomass (table 0-1).

Table 0-1: The results of the batch experiments

Cr(VI) <sub>in</sub>	0	200	400	800	1200	3000
$\mu_{\max 20}$	0,78	0,69	0,23	0,43	0,37	0,00
Cr(VI) <sub>out</sub>	0	1,14	78,72	2,44	1,20	2253,40
% αναχαίτιση	0,00%	11,69%	70,54%	45,31%	52,03%	100,00%

The acclimatization time needed for high concentrations of Cr(VI) exceeded the  $3 \cdot \theta_c$ , reported bibliographically.

Finally, the function of the system with 3000  $\mu\text{gCr(VI)/l}$  was declining, leading to the death of the biomass. The hexavalent chromium removal efficiency of this particular system was less than 25% and the inhibition was 100%.

### ***Conclusions***

The systems studied showed great efficiency concerning the removal of high concentrations of hexavalent chromium, up to 1200  $\mu\text{g/l}$ . That means that except for polluted water, under certain circumstances, industrial waste containing hexavalent chromium could be treated before discarding, as far as there are no other heavy metals or toxic compounds that could cause inhibition or interferences in the process.

An anaerobic SBR system has relatively low function cost, can be easily be automated and is easy to use by non-qualified personnel. Regarding all the above, it is a system worthing further investigation and application in greater scale.



## **Εισαγωγή**

Τα τελευταία χρόνια στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, λειτουργούν και μελετώνται συστήματα βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, τα οποία έχουν δώσει πολύ καλά αποτελέσματα στην κατεύθυνση αυτή.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η μελέτη αναερόβιων συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας υπογείου νερού με συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου από μηδέν έως 3000  $\mu\text{g/l}$ . Για την αξιολόγηση των συστημάτων, κρίθηκε σκόπιμο να μετρηθεί η απόδοσή τους ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς, ολικού χρωμίου και διαλυτού COD σε κάθε διαφορετική φάση, να προσδιοριστούν οι μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης ( $\mu_{\text{max}}$ ) της βιομάζας για τις διάφορες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου με τις οποίες λειτουργούσε το σύστημα και, μέσω του  $\mu_{\text{max}}$ , να υπολογιστεί η αναχαίτιση που προκαλεί στους μικροοργανισμούς η λειτουργία κάτω από υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου.

### **Διάρθρωση της Εργασίας**

Στο 1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, γίνεται αναφορά στο χρώμιο, τις ιδιότητές του και τις μορφές με τις οποίες εμφανίζεται στο περιβάλλον. Παρουσιάζονται ορισμένες από τις χρήσεις και τις επιπτώσεις του, καθώς και το νομοθετικό πλαίσιο που αφορά στα επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης των διαφόρων μορφών του στο νερό.

Στο 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, παρουσιάζονται οι κυριότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης και περιορισμού του χρωμίου. Επίσης, γίνεται αναφορά στις τεχνικές μέτρησης του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

Στο 3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο περιγράφονται οι διατάξεις των συστημάτων των μητρικών καλλιεργειών, η καθημερινή λειτουργία και επόπτευσή τους και οι αναλυτικές μέθοδοι που ακολουθήθηκαν. Επίσης, γίνεται περιγραφή των διατάξεων και του πρωτοκόλλου των πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας για τη μέτρηση των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης, μέσω των οποίων έγινε η μέτρηση των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης.

Στο 4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, παρουσιάζονται αναλυτικά και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν τόσο από τη μελέτη των συστημάτων μητρικών καλλιεργειών όσο και από τη διεξαγωγή των πειραμάτων ασυνεχούς λειτουργίας. Γίνεται αναφορά στην απόδοση των συστημάτων ως προς την απομάκρυνση Cr(VI) και διαλυτού COD, καθώς επίσης και στην αναχαίτιση της λειτουργίας τους λόγω της αυξανόμενης συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου που δέχονται.

Στο 5<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, συνοψίζονται τα κύρια συμπεράσματα της εργασίας και διατυπώνονται ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Στο Παράρτημα παρατίθενται οι μετρήσεις από τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας καθώς και τα γραφήματα υπολογισμού των  $\mu_{\text{max}}$ .





## **1ο Κεφάλαιο Το χρώμιο στο Περιβάλλον**

### **1.1 Η ρύπανση των υδάτων**

Το νερό είναι μία από τις κυρίαρχες και πιο διαδεδομένες ενώσεις στον πλανήτη και είναι απαραίτητο για κάθε γνωστή μορφή ζωής του πλανήτη μας. Είναι απαραίτητο στη διατροφή ανθρώπων, ζώων και φυτών και η αφυδάτωση οδηγεί στο θάνατο.

Το νερό είναι μια χημική ένωση που αποτελείται από δύο υδρογόνα και ένα οξυγόνο, συνδεδεμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς. Μεταξύ των μορίων του αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, στους οποίους οφείλονται οι σημαντικές ιδιότητές του. Είναι υγρό, διαυγές, άχρωμο σε λεπτά στρώματα και κυανίζον σε μεγάλους όγκους και μπορεί να απαντηθεί στη φύση και στις τρεις καταστάσεις. Η καθαρή ουσία είναι άγευστη, ενώ το καλό πόσιμο νερό έχει ευχάριστη γεύση, που οφείλεται στα διαλυμένα άλατα και αέρια.

Οι ιδιότητές του νερού έχουν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία ευμενών συνθηκών για την ύπαρξη ζωής στη γη. Η πυκνότητά του εμφανίζει μέγιστο στους 4°C, που σημαίνει ότι σε υψηλότερες ή χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι ελαφρύτερο, με αποτέλεσμα να επιπλέει ο πάγος. Η διαφορά του σημείου ζέσεως 100°C και τήξεως 0°C, εξασφαλίζει ότι το μεγαλύτερο μέρος του στον πλανήτη μας βρίσκεται σε υγρή μορφή. Επίσης, το νερό έχει πολύ μεγάλη θερμοχωρητικότητα, με αποτέλεσμα να εμποδίζει τις μεγάλες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας στη μάζα του. Αποτελεί διαλύτη των περισσότερων ενώσεων, στερεών και αερίων και για το λόγο αυτό δύσκολα απαντάται καθαρός τη φύση.

Παρόλο που καλύπτει το 71% της επιφάνειας της γης, μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο για τον άνθρωπο. Πιο συγκεκριμένα, από αυτό το 97,3% είναι το νερό των ωκεανών, το 2,09% είναι αποθηκευμένο με τη μορφή παγετώνων και πάγων, και το υπόλοιπο κατανέμεται στα υπόγεια νερά, ποτάμια, έδαφος, ατμόσφαιρα, με τελικό διαθέσιμο μόνο το 0,3% για την κάλυψη των αναγκών μας. Η ποσότητα αυτή ενδεχομένως να μειώνεται, αν συμπεριληφθούν οι ποσότητες νερού που έχουν ρυπανθεί και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν πλέον (Χαραλάμπους, 2014).

Ο άνθρωπος χρησιμοποιεί το νερό, όχι μόνο ως πόσιμο, αλλά και σε διάφορες άλλες δραστηριότητες, ως νερό οικιακής χρήσης, άρδευσης, βιομηχανικής χρήσης και ως μέσο αναψυχής. Επομένως, θεωρείται ζωτικής σημασίας η επαρκής διαθεσιμότητα του νερού σε σχέση με την ποιότητα και την ποσότητά του.

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.

Τα τελευταία χρόνια, οι απαιτήσεις για νερό καλύτερης ποιότητας αυξάνονται, επειδή το βιοτικό επίπεδο συνεχώς βελτιώνεται. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα πρότυπα ποιότητας πόσιμου νερού με την πάροδο του χρόνου να γίνονται όλο και πιο αυστηρά.

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 (EEA, 2007).

### **1.1.1 Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων**

Τα υπόγεια ύδατα αποτελούν τη μεγαλύτερη δεξαμενή γλυκού νερού στον κόσμο. Πολλές περιοχές εξαρτώνται για την υδροδότησή τους από αυτά, αλλά και για άρδευση και βιομηχανική χρήση. Επίσης, είναι μεγάλη και η περιβαλλοντική τους αξία, καθώς διαδραματίζουν ουσιαστικό ρόλο στον υδρολογικό κύκλο και λειτουργούν ως ρυθμιστικός παράγοντας για τη διατήρηση υγροτόπων και ποταμών, ιδιαίτερα σε περιόδους ξηρασίας, γιατί τους εξασφαλίζουν μόνιμη ροή.

Σε γενικές γραμμές, τα νερά τους χαρακτηρίζονται ως καλής ποιότητας, καθώς γίνεται φυσική φίλτρανση κατά τη ροή τους μέσα από το έδαφος. 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 διαλυτοί στο νερό. Η κίνηση του νερού μέσα στα εδάφη είναι αργή, συνεπώς οι επιπτώσεις από ανθρώπινες δραστηριότητες μπορεί να είναι μακροπρόθεσμες. Επιπλέον, η πλήρης απορρύπανση τους μπορεί να είναι πολύ χρονοβόρα, κοστοβόρα ή σε πολλές περιπτώσεις ακόμη και ανέφικτη. Η υποβάθμιση της ποιότητας των υπόγειων υδάτων μπορεί να επηρεάσει άμεσα τα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα που συνδέονται με αυτά.

Στις μέρες μας, το χρώμιο αποτελεί έναν από τους συνήθεις ρύπους στα υπόγεια ύδατα, ενώ η αντιμετώπισή του έχει προκαλέσει διεθνώς ερευνητικό ενδιαφέρον. Στη χώρα μας χαρακτηριστικό παράδειγμα ρύπανσης αποτελούν τα υπόγεια ύδατα της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού ποταμού στα οποία μετρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου.

Η οριοθέτηση, αξιολόγηση και αποκατάσταση ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο υπόγειων υδάτων είναι ένα εξαιρετικά σύνθετο πρόβλημα με οικονομικές και κοινωνικές διαστάσεις.

## 1.2 Το χρώμιο

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 ορυκτές 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 επίχρωση όπλων όπως μπρούτζινα τόξα και χαλύβδινα σπαθιά. Το 1893, ο Γάλλος χημικός Henri Moissan παρασκεύασε μεταλλικό χρώμιο σε καθαρή κατάσταση μέσω αναγωγής του Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 ανοξειδωτού χάλυβα.

Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία, όπως είναι, κυρίως, το οξυγόνο. Συναντάται ευρέως στο ορυκτό χρωμίτη, από το οποίο ανακτάται με τη διεργασία του εξευγενισμού. Τα περισσότερα μεταλλεύματά του, περιέχουν το ορυκτό χρωμίτη (FeCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), αλλά και προσμίξεις οξειδίων άλλων στοιχείων, όπως είναι το μαγνήσιο, το αργίλιο και το πυρίτιο, με συνέπεια τα πλουσιότερα σε χρώμιο απ' αυτά να είναι περιεκτικότητας 42-56% σε Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Το μεταλλικό χρώμιο είναι εξαιρετικά ανθεκτικό σε χημική προσβολή (διάβρωση και οξείδωση), γεγονός που εξηγεί και τη χρήση του ως συστατικό κραμάτωσης στον ανοξειδωτό χάλυβα και ως επικάλυψη (επιχρωμίωση). Το Cr(VI) έχει πολλές βιομηχανικές χρήσεις.

Το χρώμιο βρίσκεται σε αφθονία στο φλοιό της γης, σε συγκεντρώσεις 100-300ppm (The Merck Index). Ενώσεις χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον λόγω διάβρωσης βράχων που περιέχουν χρώμιο και κατ' επέκταση μέσω ηφαιστειακών εκρήξεων. 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/m<sup>3</sup>. 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 ([www.chem.uoa.gr](http://www.chem.uoa.gr)).

Το χρώμιο είναι μέταλλο με μεγάλη εμπορική αξία. Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται ως τρισθενές χρώμιο, Cr(III) είτε ως εξασθενές, Cr(VI). Το Cr(III) είναι η κυρίαρχη μορφή χρωμίου στα περισσότερα ορυκτά, και η παρουσία του στο υδάτινο περιβάλλον ευνοείται υπό αναγωγικές και όξινες συνθήκες, ενώ αντιθέτως το Cr(VI) υπό οξειδωτικές και αλκαλικές συνθήκες. Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), που συναντάται στο περιβάλλον, μέχρι πρόσφατα αποδιδόταν σε ανθρωπογενείς αιτίες, έρευνες, όμως, έχουν δείξει ότι μπορεί να είναι και γηγενές (Fantoni *et al.*, 2002). Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI) ([www.chem.uoa.gr](http://www.chem.uoa.gr)- Τεχνική Έκθεση Life, 2014).

### 1.2.1 Χαρακτηριστικά χρωμίου

Ακολούθως, παρουσιάζονται υπό μορφή πίνακα οι πιο χαρακτηριστικές χημικές και φυσικές ιδιότητες του χρωμίου.

Πίνακας 1-1: Χημικές και φυσικές ιδιότητες του χρωμίου.

	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
<b>ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	Ατομικός αριθμός	24
	Ατομικό βάρος	51,996 g·mol <sup>-1</sup>
	Ομάδα, περίοδος, τομέας	6, 4, d
	Ατομική Ακτίνα	0,185 nm
	Ομοιοπολική ακτίνα	0,118 nm
	Ακτίνα Van der Waals	0,127 nm
	Ακτίνα ιονισμού	0,0623 nm
	Ηλεκτρονική δομή	(Ar)3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
<b>ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	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 <sup>-3</sup>
	Πυκνότητα υγρού (στο σημείο τήξης)	6,3 g·cm <sup>-3</sup>
	Θερμότητα τήξης	21,0 kJ/mol
	Θερμότητα εξάτμισης	339,5 kJ/mol
Θερμική αγωγιμότητα	93.9 W/m/K	

(Πηγή: Μπακρυνιώτη, 2012)

### 1.2.2 Οξειδωτικές Καταστάσεις και ενώσεις του Χρωμίου

Το χρώμιο είναι γνωστό σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις που ποικίλουν από -2 έως και +6. Το χρώμιο μπορεί να σχηματίσει ενώσεις με μια ποικιλία αμετάλλων (οξυγόνο, φθόριο, χλώριο κ.ά.) και με πολυατομικά ανιόντα (π.χ. νιτρικά, θειικά) σχηματίζοντας σχετικά σταθερές, διαλυτές και αδιάλυτες ενώσεις (Guertin *et al.*, 2005). Στη φύση συναντάται στις ακόλουθες οξειδωτικές καταστάσεις: στοιχειακό χρώμιο Cr(0), δισθενές Cr(II), τρισθενές Cr(III) και εξασθενές Cr(VI) ([www.chem.uoa.gr](http://www.chem.uoa.gr)). Πιο συγκεκριμένα:

Το **στοιχειακό χρώμιο Cr(0)**, είναι ένα άοσμο, μη πτητικό αργυρότεφρο μέταλλο, με υψηλό σημείο τήξης. Θεωρείται αμφισβητήσιμη η ύπαρξή του από πολλούς επιστήμονες αφού απαντάται σπάνια στη φύση και όπως είναι επόμενο, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στις άλλες δύο οξειδωτικές καταστάσεις (το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο) ([www.chem.uoa.gr](http://www.chem.uoa.gr)).

Το **δισθενές χρώμιο Cr<sup>+2</sup> ή Cr(II)** θεωρείται ισχυρό αναγωγικό, αλλά γίνεται ασταθές παρουσία οξυγόνου. Απαντάται σπάνια στη φύση και είναι αμφισβητήσιμη η ύπαρξή του ([www.chem.uoa.gr](http://www.chem.uoa.gr)).

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), είναι οι δύο σταθερότερες και πιο συχνά συναντούμενες μορφές του. Διαφέρουν δραστικά ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, ως προς τις αντιδράσεις που σχηματίζουν με τα υπόλοιπα στοιχεία καθώς και ως προς την επικινδυνότητά τους ([www.chem.uoa.gr](http://www.chem.uoa.gr)).

Το **τρिसθενές χρώμιο Cr<sup>+3</sup> ή Cr(III)**, θεωρείται ως η πλέον σταθερή οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου και αποτελεί μια από τις δέκα πιο διαδεδομένες ουσίες στο φλοιό της γης. Σχηματίζεται φυσικά και θεωρείται απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τη ζωή του ανθρώπου (<http://www.chem.uoa.gr>). Στη φύση το συναντάμε ως ορυκτό (Jacobs and Testa, 2005), ενώ στο γεωλογικό περιβάλλον αφθονεί σε ηφαιστειακά πετρώματα (βασάλτες) αλλά και σε πυριγενή (γάβροι, δουνίτες κ.α). Συνήθως εντοπίζεται σε υπερβαστικά πυριγενή πετρώματα, καθώς και σε διάφορους τύπους σχιστολίθων. Απαντάται με τη μορφή χρωμιούχων οξειδίων (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και υδροξειδίων (Cr(OH)<sub>3</sub>), καθώς και ως διαλυτά κατιόντα CrOH<sup>2+</sup> και Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> (Guertin *et al.*, 2005).

Το **εξασθενές χρώμιο, Cr(VI)**, δεν υπάρχει στη φύση ελεύθερο, παρά μόνο σε κάποια σπάνια ορυκτά, όπως ο κροκοϊτης (PbCrO<sub>4</sub>) και ο λοπεζίτης (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (IARC, 1990, 2012). Γι' αυτό και όπου αλλού συναντάται, θεωρείται αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων (π.χ. βιομηχανικές διεργασίες). Το **εξασθενές χρώμιο** είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς τρισθενές όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη, στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς. Αυτή η διαδικασία αναγωγής του μέσα στο κύτταρο θεωρείται και ο πραγματικός κίνδυνος για την αλλοίωση του DNA. Απαντάται με τη μορφή χρωμικών (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) και διχρωμικών (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) ανιόντων ή ακόμα και ως χρωμικό βάριο (BaCrO<sub>4</sub>) ή διχρωμικό νάτριο (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (στη χημική βιομηχανία οι

περισσότερες ενώσεις χρωμίου παράγονται από το διχρωμικό νάτριο). Θεωρούνται σταθερές ενώσεις αλλά και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά μέσα (Guertin et al., 2005). Ιδιαίτερα τοξικές ενώσεις του Cr(VI), θεωρούνται το χρωμικό οξύ και τα παράγωγά του (www.chem.uoa.gr).

Η μορφή με την οποία εμφανίζεται κάθε φορά αποτελεί σημαντική παράμετρο, καθώς το Cr(III) είναι σχεδόν αδιάλυτο σε τιμές pH>5, χαρακτηρίζεται από χαμηλή κινητικότητα και σχετικά χαμηλή τοξικότητα, ενώ το Cr(VI) χαρακτηρίζεται από υψηλή διαλυτότητα, υψηλή κινητικότητα και θεωρείται ύποπτο καρκινογενέσεων στον άνθρωπο (Τεχνική Έκθεση Life, 2014).

Πίνακας 1-2: Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων.

Οξειδωτική κατάσταση	Παράδειγμα Ένωσης και Ονοματολογία	Χημικός τύπος
-2	Καρβουνίλιο του χρωμικού (-II) νατρίου	Na <sub>2</sub> [Cr(CO) <sub>5</sub> ]
-1	Καρβουνίλιο του χρωμικού (-I) νατρίου	Na <sub>2</sub> [Cr(CO) <sub>10</sub> ]
0	Στοιχειακό χρώμιο Καρβονύλιο του χρωμίου (0)	Cr <sup>0</sup> Cr(CO) <sub>6</sub>
+1	Διπυριδικό χρώμιο (=L)	[Cr(L) <sub>3</sub> ]
+2	Οξείδιο του χρωμίου (II) Φθοριούχο χρώμιο (II) Χλωριούχο χρώμιο (II) Θειούχο χρώμιο (II)	CrO CrF <sub>2</sub> CrCl <sub>2</sub> CrS
+3	Οξείδιο του χρωμίου (III) Φθοριούχο χρώμιο (III) Χλωριούχο χρώμιο (III) Υδροξείδιο του χρωμίου (III)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CrF <sub>2</sub> CrCl <sub>2</sub> Cr(OH) <sub>3</sub>
+4	Οξείδιο του χρωμίου (IV) Φθοριούχο χρώμιο (IV)	CrO <sub>2</sub> CrF <sub>4</sub>
+5	Χρωμικό βάριο Πενταφθοριούχο χρώμιο	BaCrO <sub>4</sub> CrF <sub>5</sub>
+6	Χρωμικό βάριο Χρωμικό ανιόν Διχρωμικό νάτριο Διχρωμικό ανιόν	BaCrO <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>

(Πηγή: Greenwood et al., 1997)

### 1.2.3 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 χρωμιοχάλυβες 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

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).

### 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). 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).

### Χρωστική Υλη

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, 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 οξείδιο 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).



### 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 αρσενικού χαλκού** (chromated copper arsenate, CCA). Το CCA είναι μίγμα χρωμικών αλάτων, οξειδίου του χαλκού και οξειδίου του αρσενικού (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (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).

### Βυρσοδεψία

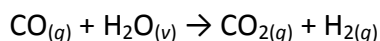
Ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου, όπως θειώδη άλατα: Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·12(H<sub>2</sub>O), KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12(H<sub>2</sub>O), αλλά και φθοριούχα, βρωμικά, οξαλικά και θειοκυανικά άλατα χρησιμοποιούνται στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων. Βρίσκουν εφαρμογή 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).

### Πυρίμαχα Υλικά

Η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και το υψηλό σημείο τήξης καθιστούν το χρωμίτη FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> και το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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<sub>3</sub>). Η χρήση αυτή βέβαια, έχει μειωθεί λόγω περιβαλλοντικών περιορισμών από τον πιθανό σχηματισμό εξασθενούς χρωμίου (Parr J. *et al.*, 2006).

### 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 (SiO<sub>2</sub>) ή μείγματα χρωμίου, τιτανίου και οξειδίου του αλουμινίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (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,  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ , 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 διφαιθυλαίθρες (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.

#### 1.2.4 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 (Stasinakis At. *et al.*, 2004).

## 1.2.5 Επιπτώσεις Χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία

### *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). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα (INCHEM,1988). Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50  $\mu\text{g}$  Cr(III) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200  $\mu\text{g}$  δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας (food-info.net- Krejcirio Z., 2001). 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). Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα (σε ζώα). Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα ότι ενώσεις του Cr(VI) καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις.

Επίσης, εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα. Κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο.

Ακόμη, δερματική έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI) 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 μύρας, 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  $\mu\text{g/L}$  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).

### **1.3 Νομοθετικό Πλαίσιο**

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.

#### **1.3.1 Ισχύουσα Νομοθεσία (ΗΠΑ)**

OSHA (Occupational Safety and Health Administration)

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.

Τέλος, ο οργανισμός OSHA θέτει μια σειρά επιβαρύνσεων στους εργοδότες, οι οποίοι καλούνται σήμερα να πληρούν τις εξής προϋποθέσεις:

- Αγορά κατάλληλου εξοπλισμού για τους εργαζόμενους, με σκοπό την προστασία αυτών σε περίπτωση επικείμενης δερματικής, αναπνευστικής ή οπτικής έκθεσης σε εξασθενές χρώμιο.

- Παρακολούθηση της έκθεσης των εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο κυρίως αν παρουσιάζουν σημάδια ή συμπτώματα έκθεσης στο Cr(VI) ή σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης.
- Παροχή ιατρικών εξετάσεων στους εργαζομένους ανά τακτά χρονικά διαστήματα όπως και στο τέλος της καριέρας τους.
- Καθιέρωση ξεχωριστής ρύθμισης στους τομείς, όταν τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου αναμένονται να υπερβούν τα ανώτερα όρια.
- Καθιέρωση και καταγραφή των οικιακών δραστηριοτήτων με σκοπό τον έλεγχο των διαρροών και των απορρίψεων του Cr(VI).
- Επιμόρφωση των εργαζομένων για τους κινδύνους του εξασθενούς χρωμίου καθώς και χρήση σημάτων και ετικετών για την κοινοποίηση των κινδύνων.
- Καταγραφή γεγονότων έκθεσης, επίβλεψης και εκπαίδευσης των εργαζομένων αναφορικά με το εξασθενές 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.

### **U.S. Environmental Protection Agency (EPA)**

Σύμφωνα με τους κανονισμούς του Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ έχει θεσπιστεί:

- 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  $\text{CrO}_3$ , 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 mg/kg/d, καθώς στην παρούσα συγκέντρωση δεν παρουσιάστηκε κάποια αρνητική συνέπεια σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.

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

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  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

### **1.3.2 Ισχύουσα Νομοθεσία (Ευρωπαϊκή Ένωση)**

#### **ΟΔΗΓΙΑ 96/61 ΕΚ (IPPC)**

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.

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. Τα βασικά στοιχεία της Οδηγίας, είναι τα εξής:

- 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 ζώντων 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/ΕΚ (EPER)**

Η νομοθετική απόφαση 2000/479/ΕΚ 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/ΕΚ του Συμβουλίου) σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο ρύπανσης.

#### **ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 (REACH)**

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 μπου 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.

Οι καταναλωτές και οι επαγγελματίες θα έχουν τη δυνατότητα να βρουν πληροφορίες για την επικινδυνότητα των τοξικών χημικών ουσιών τις οποίες πρόκειται να επεξεργασθούν.

Ένα βασικό στοιχείο του κανονισμού είναι ότι απαιτεί τη σταδιακή αντικατάσταση των επικίνδυνων χημικών όταν υπάρχουν κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις.

Στο Παράρτημα XVII του Κανονισμού τίθενται 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 I του κανονισμού στο Σημείο 28-κατηγορία 1, όπου αναγράφονται όλες οι καρκινογόνες ουσίες, αναφέρεται και το τριοξείδιο του χρωμίου (εξασθενής μορφή του χρωμίου).

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.



## **ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/ΕΚ (End of Life Vehicles)**

Η Ευρωπαϊκή Οδηγία 2000/53/ΕΚ 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 ατσάλι.

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/ΕΚ - Restriction of Hazardous substances (RoHS)**

Η Ευρωπαϊκή οδηγία 2002/95/ΕΚ 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 εξαίρέσεων 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/ΕΚ**

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 τοξικότητά τους, στη βιοσυσώρευσή 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.

### **1.3.3 Ισχύουσα Νομοθεσία (Ελλάδα)**

#### **ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ**

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 (Ν8)**

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 1-3: 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)**

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 mg/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)**

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 mg/L για το εξασθενές χρώμιο και των 200 mg/L για το ολικό χρώμιο.

Τα ισχύοντα για το χρώμιο περιλαμβάνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 1-4: Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ).**

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

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

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.

Πίνακας 1-5: Συνοπτική περιγραφή της ισχύουσας νομοθεσίας για το εξασθενές χρώμιο (πηγή: Μπερτόλη, 2013)

<b>Οδηγία-Κανονισμός-ΚΥΑ</b>	<b>Περιγραφή</b>
Οργανισμός NIOSH	Συνέστησε ανώτατο όριο έκθεσης για το εξασθενές χρώμιο.
Οργανισμός OSHA PEL	Θεσπίζει όριο έκθεσης εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακούς χώρους (βιομηχανία).
Οδηγία 96/61/ΕΚ (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/ΕΚ (ELV)	Καθορίζει το μέγιστο όριο του εξασθενούς χρωμίου για οχήματα εντός της ΕΕ στο 0,1 wt.% .
Απόφαση 2000/479/ΕΚ (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/ΕΚ (RoHS)	Περιορίζει αυστηρά ή και τελείως χημικές ουσίες (π.χ: Cr) στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό.
Οδηγία 98/83/ΕΚ	Θέσπιση του ανώτατου επιτρεπτού ορίου για το ολικό χρώμιο στα 50 mg/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/ΕΚ (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.

## **2ο Κεφάλαιο : Μέθοδοι Απομάκρυνσης Χρωμίου από τα Υγρά Απόβλητα και τα Νερά**

### **2.1 Εισαγωγή**

Οι ιδιότητες του χρωμίου είναι άμεσα εξαρτώμενες από τον αριθμό οξείδωσης στον οποίο βρίσκεται σε κάθε ένωση. Στο φυσικό περιβάλλον, εκτός από το στοιχειακό χρώμιο με αριθμό οξείδωσης μηδέν, Cr(0), οι κύριες μορφές του είναι Cr(VI) και Cr(III). Το σθένος του χρωμίου έχει πολύ σημαντική επιρροή στη μετακίνηση και τη τύχη αυτού και κατά συνέπεια στον τύπο και το κόστος της επεξεργασίας που απαιτείται για τη μείωση του χρωμίου σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από τις επιτρεπόμενες. Το Cr(VI) είναι πιο ευκίνητο και πιο δύσκολο να απομακρυνθεί από το νερό. Επίσης, αποτελεί την πιο τοξική μορφή χρωμίου, περίπου 10 έως 100 φορές πιο τοξικό από το Cr(III), που είναι και ο κύριος λόγος για τον οποίο έχουν σημειωθεί ποικίλες τεχνολογίες επεξεργασίας εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI).

Η εφαρμογή κάθε τεχνολογίας απαιτεί τη γνώση των συνθηκών της εκάστοτε περιοχής, μελέτη των γεωχημικών ιδιοτήτων, εκτίμηση λειτουργικού κόστους και ευκολία στην εφαρμογή, την επιτήρηση και τη συντήρηση. Οι τεχνολογίες επεξεργασίας Cr(VI) περιλαμβάνουν χημικές διαδικασίες (αναγωγή / οξείδωση, προσρόφηση / εκρόφηση και καθίζηση / διάλυση), βιολογικές διεργασίες (αναγωγή / οξείδωση) και φυσικές διεργασίες. Οι μέθοδοι αυτές επεξεργασίας χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες αναλόγως την οπτική γωνία από την οποία αντιμετωπίζεται το πρόβλημα. Έτσι διακρίνονται οι τεχνολογίες περιορισμού του ρύπου σε συγκεκριμένη περιοχή, οι τεχνολογίες απομάκρυνσης του ρύπου από το έδαφος ή το υπόγειο νερό και τέλος οι τεχνολογίες περιορισμού της τοξικότητάς του, που στην προκειμένη περίπτωση αφορά στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), που είναι μη τοξική μορφή χρωμίου.

### **2.2 Τεχνολογίες Περιορισμού**

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).

### 2.2.1 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.

#### 2.2.1.1 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 κάποιος 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  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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.

#### 2.2.1.2 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  $\text{Fe}(0)$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{FeS}$ , 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 O<sub>2</sub>. 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 «τοιχού» 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).

### 2.2.2 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 περαιτέρω 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 υπόψιν 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 ελάττωμά της είναι η εναπομένουσα υαλώδης μάζα που καθιστά το έδαφος ακατάλληλο για πολλές συχνές εφαρμογές, όπως την καλλιέργεια σπαρτών (Guertin J. *et al.*, 2004).

### 2.2.3 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.

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).

## 2.3 Τεχνολογίες Απομάκρυνσης

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

### 2.3.1 Εναλλαγή Ιόντων

Η ιοντοανταλλαγή 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) προσδέονται στη ρητίνη και αντικαθιστούν τα ιόντα που υπήρχαν πριν (συνήθως Cl<sup>-</sup> και OH<sup>-</sup>). Οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται συνήθως στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου είναι φυσικοί ανόργανοι ζεόλιθοι ή συνθετικές ρητίνες εναλλαγής με ασθενή ή ισχυρά βασικά ιόντα.

Οι ρητίνες εναλλαγής είναι δυνατόν να μειώσουν το Cr(VI) σε μη ανιχνεύσιμες τιμές και είναι συνήθως πιο αποτελεσματικές σε χαμηλές τιμές pH, όπου το Cr(VI) βρίσκεται στις μορφές HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup> και όχι ως CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. Στις δύο πρώτες μορφές η αναλογία ιόντος εναλλαγής προς ιόντος Cr είναι 1/1, ενώ στην περίπτωση του CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> απαιτούνται δύο θέσεις ιόντων εναλλαγής για την αντικατάσταση ενός ιόντος Cr (Guertin J. *et al.*, 2004).

Οι ρητίνες εναλλαγής όταν συσσωρεύσουν ιόντα χρωμίου σε υψηλό ποσοστό, μετά από ένα ορισμένο χρονικό διάστημα χρειάζονται αναγέννηση που είναι η διαδικασία αντίστροφης πορείας και γίνεται συνήθως με διάλυμα NaOH. Το χρώμιο που απελευθερώνεται από τη διαδικασία της αναγέννησης απορρίπτεται σε συμπυκνωμένες μορφές ή ανακτάται για επαναχρησιμοποίηση (Μαρκαντωνάτος Γ. Π., 1990).

### 2.3.2 Κοκκώδης Ενεργός Άνθρακας

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 m<sup>2</sup>/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 (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) προσροφώνται, η

ένωση  $\text{HCrO}_4^-$  προσροφάται πολύ πιο εύκολα από τις άλλες δύο (Guertin J. *et al.*, 2004).

Ωστόσο, ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας δεν είναι ευρέως εφαρμόσιμος, λόγω των λειτουργικών παραμέτρων που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, όπως το γεγονός ότι η προσρόφηση χρωμίου είναι άμεσα συνδεδεμένη με το pH και απαιτείται χημική προεπεξεργασία για την μείωση της τιμής του. Επίσης, απαιτείται και η μελέτη της διάθεσης του Cr(VI), κατόπιν της διαδικασίας αναγέννησης του κοκκώδους ενεργού άνθρακα, δημιουργώντας ένα δεύτερο ρεύμα που απαιτεί επεξεργασία.

### 2.3.3 Κροκίδωση

Η διεργασία της κροκίδωσης/ θρόμβωσης στην επεξεργασία πόσιμου νερού χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των κολλοειδών. Με τη συμβατική κροκίδωση απομακρύνεται το Cr(III). Η μέθοδος αυτή ακολουθείται από ένα στάδιο διήθησης και ποικίλει σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με τη φύση της πηγής του ύδατος και του κροκιδωτικού που χρησιμοποιείται. Το Cr(VI), όμως, δεν απομακρύνεται με συμβατικές διεργασίες επεξεργασίας, όπως με χρήση θειικού αργιλίου ή τρισθενούς θειικού σιδήρου ως κροκιδωτικού καθώς τα χρωμικά και διχρωμικά ιόντα είναι ιδιαίτερα διαλυτά. Για την αποτελεσματική απομάκρυνση του Cr(VI) με καταβύθιση υδροξειδίου απαιτείται αρχικά αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) με τη χρήση αναγωγικών όπως ο δισθενής θειικός σίδηρος, το δισουλφιδικό νάτριο ή το δισθενές χλωρίδιο του κασσίτερου (Κατερινόπουλος Α. *et al.*, 2003).

### 2.3.4 Ηλεκτροκροκίδωση

Η **ηλεκτροχημική κροκίδωση** ή **ηλεκτροκροκίδωση** (electrocoagulation) είναι μια προηγμένη και αποτελεσματική ηλεκτροχημική τεχνολογία απομάκρυνσης οργανικών και ανόργανων ρύπων από το νερό ή διάφορα υγρά απόβλητα που χρησιμοποιεί ως άνοδο θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια από αργίλιο (Al), σίδηρο (Fe) ή μαγνήσιο (Mg) για τη δημιουργία των κροκιδωτικών  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  και  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  αντίστοιχα.

Η ηλεκτροκροκίδωση αποτελεί νεότερη εναλλακτική μορφή κροκίδωσης και διαφέρει από τη συμβατική χημική κροκίδωση (chemical coagulation) στο ότι τα προαναφερθέντα κροκιδωτικά δεν προστίθενται στο επεξεργαζόμενο διάλυμα αλλά δημιουργούνται επί τόπου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης λόγω ηλεκτροδιάλυσης της θυσιαζόμενης ανόδου από Al, Fe ή Mg (Δερμεντζής Κ. *et al.*, 2011).

### 2.3.5 Προσροφητικά Υλικά

Παρόλο που το Cr(VI) είναι ευκίνητο στο νερό, κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να προσροφηθεί. Καθότι το Cr(VI) συμπεριφέρεται κυρίως ως ανιόν (όπως  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ), η προσρόφησή του μειώνεται αυξανόμενου του pH. Εναλλακτικά υλικά προσρόφησης έχουν μελετηθεί με σκοπό τη μείωση του κόστους, αλλά και την εκμετάλλευση υλικών που θα αποτελούσαν απόβλητα. Έχουν ερευνηθεί υλικά όπως νεκρή βιομάζα, η οποία περιλαμβάνει μικροάλη, μύκητες, φύκια, αλλά και υλικά όπως άργιλος (πηλός – καολίνης), ζεόλιθος, τύρφη και διάφορα φυτικά υπολείμματα.

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

#### 2.3.5.1 Φυσικά υλικά προσρόφησης

Όπως και στον ενεργό άνθρακα, έτσι και στα φυσικά και υπολειμματικά υλικά προσρόφησης μελετάται η προεπεξεργασία τους για τη βελτίωση της προσροφητικής ικανότητάς τους. Μέθοδοι, όπως η χημική επεξεργασία με σκοπό τη χαλαρή διασύνδεση ελεύθερων ιόντων στα προσροφητικά υλικά, αυξάνουν τις θέσεις προσρόφησης. Άλλα απόβλητα, όπως το πριονίδι, υποβλήθηκαν σε πυρόλυση πριν τα πειράματα προσρόφησης. Το κόστος του κάθε υλικού αυξάνεται ανάλογα με την προεπεξεργασία που απαιτεί, αν και μπορεί ένα αρχικά μεγάλο κόστος εφαρμογής να αντισταθμιστεί από μια ενδεχόμενη υψηλή ικανότητα προσρόφησης (Guertin J. *et al.*, 2004).

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες για ποικίλα υλικά προσρόφησης φυσικής προέλευσης, τα οποία έχουν δοκιμαστεί για το εξασθενές χρώμιο όπως φυλλώματα (Sharma και Forster, 1994), φλοιός καρύδας και πεπιεσμένες ίνες φοίνικα, 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..

Οι Demirbas E. *et al.*, 2004 μελέτησαν την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικό διάλυμα με τη χρήση χαμηλού κόστους προσροφητικών υλικών όπως cornelian cherry, βερίκοκο και κέλυφος αμύγδαλου με αρκετά καλά αποτελέσματα φθάνοντας σε 99,99% απομάκρυνση του Cr(VI) στους 25°C. Η προσρόφηση του Cr(VI) ήταν υψηλά εξαρτώμενη από το pH και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η

βέλτιστη τιμή pH για την απομάκρυνση είναι 1, στην οποία το Cr(VI) βρίσκεται κυρίως στην πιο εύκολα προσροφημένη μορφή του,  $\text{HCrO}_4^-$ . Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) και του χρόνου επαφής βρέθηκαν να αυξάνουν την εκατοστιαία απομάκρυνση του Cr(VI).

### 2.3.5.2 Βιοπροσρόφηση

Η βιοπροσρόφηση είναι η τεχνολογία περιορισμού της ρύπανσης, κατά την οποία βιολογικά υλικά μπορούν και συσσωρεύουν τα βαρέα μέταλλα (π.χ. χρώμιο) από το ρυπασμένο νερό. Η αποτελεσματικότητα της εξαρτάται από:

- την προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού υλικού (mg-contaminant/g-biosorbent)
- τη διαθεσιμότητα του υλικού
- την ειδική επιφάνεια του υλικού
- το κόστος του υλικού
- την ευκολία αναγέννησης του υλικού
- τη συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας.

(Mulligan, 2002)

Σε περιπτώσεις όπου το προσροφητικό υλικό είναι η ενεργή βιομάζα, η αποτελεσματικότητα της βιοπροσρόφησης εξαρτάται και από την τοξικότητα του μετάλλου.

Η βιοπροσρόφηση είναι ανεξάρτητη του μεταβολισμού των μικροοργανισμών. Επομένως, πραγματοποιείται τόσο από ζωντανά όσο και από νεκρά- αδρανή κύτταρα (βακτήρια, ζύμες, μύκητες κ.α.). Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί που συντελούν στη διαδικασία της προσρόφησης η οποία πραγματοποιείται μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα. Συγκεκριμένα, οι μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται για να πραγματοποιηθεί η προσρόφηση είναι η συμπλοκοποίηση, η ιοντική ανταλλαγή, ο σχηματισμός χημικών ενώσεων και η μικροκαθίζηση (Srivastava *et al.*, 2006).

Η προσρόφηση επιτελείται κυρίως από εξωκυτταρικά πολυμερή που παράγουν οι μικροοργανισμοί και εντοπίζονται στο κυτταρικό τοίχωμα (Dudman and Wilkinson, 1956).

Στη φύση υπάρχουν πολλά βιοπροσροφητικά υλικά όπως χαμηλού κόστους βιομηχανικά απόβλητα, φυσικά διαθέσιμοι μικροοργανισμοί ή ακόμα και ταχύτατα αναπτυσσόμενοι οργανισμοί.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, από τις δύο επικρατέστερες οξειδωτικές μορφές του χρωμίου, το  $\text{Cr}^{3+}$  είναι η κυρίαρχη μορφή που συγκρατείται με την προσρόφηση. Το  $\text{Cr}^{3+}$  συμπεριφέρεται ως θετικά φορτισμένο ιόν όταν προσροφάται πάνω σε επιφάνειες. Από μελέτες που έχουν γίνει, διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση του  $\text{Cr}^{3+}$  ενισχύεται από την αύξηση του pH.

Όσον αφορά στην προσρόφηση του  $\text{Cr}^{6+}$ , αυτή εξαρτάται από τα είδη των χημικών δεσμών μεταξύ προσροφητικού υλικού και  $\text{Cr}^{6+}$  (όπως ιοντικοί δεσμοί,

ηλεκτροστατική έλξη, δεσμοί υδρογόνου), οι οποίοι διαμορφώνονται από το pH και την παρουσία ή απουσία ανταγωνιστικών μορίων.

Το εξασθενές χρώμιο που υπάρχει στα υδατικά διαλύματα παρουσιάζει υψηλή κινητικότητα, ενώ το συναντάμε κυρίως με τη μορφή των  $\text{HCrO}_4^{2-}$  και  $\text{CrO}_7^{2-}$ . Σε αντίθεση με το τρισθενές, το  $\text{Cr}^{6+}$  συμπεριφέρεται σαν ανιόν. Επομένως, η προσρόφηση του μειώνεται με την αύξηση του pH, ενώ μόνο σε χαμηλές τιμές pH όπου τα ανιόντα έλκονται, μπορεί το  $\text{Cr}^{6+}$  να προσροφηθεί. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η βέλτιστη τιμή pH στην οποία το  $\text{Cr}^{6+}$  υφίσταται στην πλέον προσροφητική μορφή του ( $\text{HCrO}_4^-$ ) είναι ίση με 1. Επομένως για να προσροφηθεί το  $\text{Cr}^{6+}$  προτιμότερο είναι να αναχθεί πρώτα σε  $\text{Cr}^{3+}$ .

Τα πλεονεκτήματα της βιοπροσρόφησης είναι η επαναχρησιμοποίηση της βιομάζας, η απομάκρυνση του χρωμίου από το νερό ανεξαρτήτως τοξικότητας, καθώς και το χαμηλό κόστος.

### 2.3.6 Μεμβράνες Διήθησης

Ημπερατές μεμβράνες χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού για την κατακράτηση διαλυτών ανιονικών και κατιονικών ενώσεων που υπάρχουν στο νερό, συμπεριλαμβανομένων και των  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ . 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 μικροδιήθηση, υπέρδιήθηση (UF), νανοδιήθηση (NF) και αντίστροφη όσμωση (RO). Παρόλο που οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης επιτυγχάνουν καλύτερα αποτελέσματα, απαιτούν πολύ υψηλές τιμές πίεσης κατά τη λειτουργία τους και συνεπώς μεγαλύτερο κόστος ενέργειας. Έτσι, η νανοδιήθηση (NF) κερδίζει ολοένα και πιο πολύ έδαφος (Guertin J. *et al.*, 2004).

Τα ιόντα  $\text{Cr(VI)}$  είναι πολύ μικρά για να απομακρυνθούν μέσω μικροδιήθησης ή υπέρδιήθησης, εκτός αν υποστούν κάποιο είδος προκατεργασίας, ώστε να σχηματίσουν σύμπλοκα  $\text{Cr(VI)}$  με μεγαλύτερα μόρια. Αντίθετα, η μικροδιήθηση έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ιζημάτων  $\text{Cr(III)}$  σε βιομηχανικά απόβλητα (Guertin J. *et al.*, 2004).

### 2.3.7 Ηλεκτροδιάλυση

Η ηλεκτροδιάλυση βασίζεται στην εφαρμογή μικρής συγκέντρωσης δυναμικού (50- 150 V), σε εδάφη ρυπασμένα με χρώμιο, κατά την οποία τα ιόντα  $\text{Cr(VI)}$  συγκεντρώνονται στην άνοδο, ενώ το λιγότερο διαλυτό  $\text{Cr(III)}$  πηγαίνει στην κάθοδο. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται επιτόπου με τα ηλεκτρόδια να τοποθετούνται κατευθείαν στο έδαφος σε βάθος 3 έως 5 μέτρα. Η διαδικασία αυτή βελτιστοποιείται σε συνθήκες υψηλής υγρασίας του εδάφους, αλλά όχι σε σημείο κορεσμού, σε χαμηλή αλμυρότητα, σε χαμηλή αγωγιμότητα και σε υψηλά ποσοστά

συγκέντρωσης διαλυτού χρωμίου. Γενικά, η τροφοδότηση του συστήματος με νερό ίσως είναι απαραίτητη για να αντισταθμίσει τις μεγάλες- ενδεχομένως- αυξομειώσεις στην τιμή του pH, που παρατηρούνται τοπικά από τη «μετανάστευση» ιόντων  $H_3O^+$  και  $OH^-$  σε διαφορετικές διευθύνσεις (Guertin J. *et al.*, 2004).

Στις περισσότερες περιπτώσεις, το υπόγειο νερό συλλέγεται από κάθε ηλεκτρόδιο, μετά το πέρας της μεθόδου και επεξεργάζεται. Τα χρωμικά ιόντα τελικά απομακρύνονται με έκπλυση, λαμβάνοντας έτσι δύο είδη απορροών, μια αραιωμένη (καθαρή) και μια πιο πυκνή (Μαρκαντωνάτος Γ. Π., 1990). Γενικά, βέβαια, η μέθοδος αυτή ακόμα εξελίσσεται και δεν είναι εφαρμόσιμη σε μεγάλη κλίμακα, μέχρι να διερευνηθούν πολλές λειτουργικές παράμετροι σε πιλοτικά συστήματα, όπως η επιρροή της σύστασης του εκάστοτε εδάφους (σε άμμο, άργιλο, χαλίκι) ή οι συνθήκες υγρασίας σε αυτό που ίσως απαιτούν κάποια περαιτέρω ρύθμιση με προσθήκη κατάλληλων αγώγιμων ρευστών, τα οποία αυξάνουν και την απόδοση της ηλεκτροδιάλυσης (Guertin J. *et al.*, 2004).

## 2.4 Τεχνολογίες Περιορισμού Τοξικότητας

Οι τεχνολογίες που επικεντρώνονται στη μείωση της τοξικότητας του χρωμίου έχουν κύριο σκοπό την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί φυσικά δημιουργώντας τις κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες που προκαλούν τις απαραίτητες γεωχημικές ή βιολογικές δραστηριότητες για αυτή την αναγωγή είτε με τη χρήση κατάλληλων χημικών.

### 2.4.1 Χημική Αναγωγή

Οι τεχνικές της χημικής αναγωγής περιλαμβάνουν την επί τόπου προσθήκη δότη ηλεκτρονίων και κυρίως γίνεται χρήση ενώσεων θείου ή σιδήρου. Σε επαφή με αναγωγικά μέσα, το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές, το οποίο σχηματίζει  $S^{2-}$  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.

Εργαστηριακές και πιλοτικές εφαρμογές έχουν δείξει ότι υπάρχει υψηλή πιθανότητα επιτυχίας για επί τόπου εφαρμογή αναγωγικών μέσων, αν και για την πραγματική εφαρμογή τους απαιτείται διεξοδική μελέτη λεπτομερειών.

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

#### 2.4.2 Φυτοαποκατάσταση

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.

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.

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 (φυτόδιήθηση) 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.

#### 2.4.3 Βιολογική Αναγωγή

Η μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να είναι αερόβια, αναερόβια ή/και να πραγματοποιείται από βακτήρια που αναπτύσσονται παρουσία και απουσία οξυγόνου (επαμφοτερίζοντα). 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.

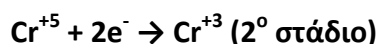
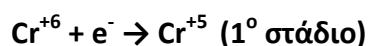
2. Μεταφορά του χρωμίου εντός του κυττάρου.
3. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (στις κροκίδες της ιλύος).

#### 2.4.3.1 Η αερόβια αναγωγή του εξασθενούς Cr (VI)

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<sup>ο</sup> στάδιο)
- ii. το πεντασθενές χρώμιο Cr(V) δέχεται δύο ηλεκτρόνια για το σχηματισμό του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) (2<sup>ο</sup> στάδιο)

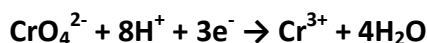
Η αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Η αντίδραση αναγωγής του Cr(VI) αποτελεί διεργασία συν-μεταβολισμού και δεν παράγεται βιοχημική ενέργεια για την υποστήριξη της κυτταρικής αύξησης.

Αξίζει να σημειώσουμε, ότι το παραγόμενο τρισθενές χρώμιο έχει τη μορφή του δυσδιάλυτου Cr(OH)<sub>3</sub> (Shen and Wang, 1994).

Η συνολική βιοαναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και η καθίζηση του τρισθενούς παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις (Chen and Gu, 2005):



#### 2.4.3.2 Η αναερόβια αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)

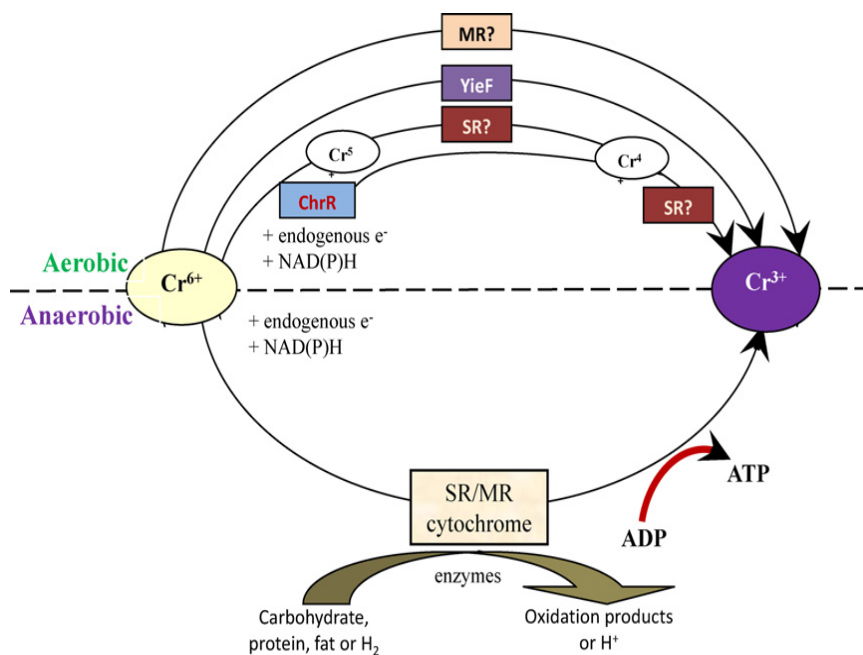
Στην περίπτωση της αναερόβιας μικροβιακής αναγωγής, η αναγωγή οφείλεται σε αναγωγάσες της κυτταρικής μεμβράνης. Κατά την απουσία οξυγόνου, το Cr(VI) μπορεί να χρησιμεύσει ως δέκτης ηλεκτρονίων στην αναπνευστική αλυσίδα για ένα μεγάλο φάσμα δοτών ηλεκτρονίων, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη, υδρογόνο, NAD(P)H 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  $\text{CrO}_4^{2-}$  και η προσέγγιση των χρωμικών ανιόντων στις αρνητικά φορτισμένες βακτηριακές επιφάνειες επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μηχανισμών ειδικής προσρόφησης.

Η τυπική αναερόβια μείωση του Cr(VI) φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2-1: Πιθανοί μηχανισμοί ενζυμικής μείωσης του Cr(VI) υπό αερόβιες (επάνω) και αναερόβιες (κάτω) συνθήκες. (Πηγή: Shen και Wang, 1995)

Στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ, έχει ξεκινήσει η μελέτη συστημάτων βιολογικής αναγωγής από το 2012. Έχουν μελετηθεί συστήματα αναερόβια, ανοξικά- αναερόβια, ανοξικά- αερόβια και αναερόβια- αερόβια. Οι παράμετροι λειτουργίας τους διαφοροποιήθηκαν σε αυτό το διάστημα (πχ.  $\text{COD}_{\text{sol in}}$ ,  $\text{Cr(VI)}_{\text{in}}$ ,  $\theta_c$ ,  $Q$ , κύκλοι λειτουργίας, θερμοκρασία), αλλά σε γενικές γραμμές τα συστήματα λειτούργησαν- λιγότερο ή περισσότερο- αποδοτικά ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου και διαλυτού COD. Τα αναερόβια και ανοξικά- αναερόβια συστήματα με έναν κύκλο λειτουργίας ημερησίως εμφανίστηκαν αρκετά αποδοτικά, θεωρούνται οικονομικά (καθώς δεν υπάρχει κόστος αερισμού) και έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα (Νύκταρη, 2012- Καβαλλάρη, 2012- Μπερτόλη, 2013- Καντζάβελου, 2013).

## 2.5 Τεχνικές προσδιορισμού του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης της βιομάζας ( $\mu_{max}$ ) και της αναχαίτισης

Για τον προσδιορισμό του  $\mu_{max}$  υπάρχουν αρκετές μεθοδολογίες που μπορούν να ακολουθηθούν. Αρχικά, μπορεί να γίνει χρήση αντιδραστήρα είτε συνεχούς είτε διακοπτόμενης ροής.

Η λειτουργία αντιδραστήρα συνεχούς ροής χωρίς ανακυκλοφορία υλίου, έχει συχνή χρήση σε τέτοιου είδους πειράματα. Στην περίπτωση αυτή η παροχή εισόδου ισούται με την παροχή που διαφεύγει από την υπερχειλίση (παροχή εξόδου). Ο αντιδραστήρας θεωρείται πλήρους ανάμιξης, συνεπώς οι συγκεντρώσεις υποστρώματος και βιομάζας στην έξοδο ισούται με αυτές στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Ο προσδιορισμός του  $\mu_{max}$  με αυτού του είδους τη διάταξη απαιτεί πολύ χρόνο και σειρά εντατικών πειραμάτων. Ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται, σε περιπτώσεις μικτής καλλιέργειας όπως αυτές που προέρχονται από ένα σύστημα ενεργού υλίου, είναι πιθανό να επιτρέπει τη μεταβολή των χαρακτηριστικών της μικροβιακής κοινότητας, με συνέπεια τη μεταβολή των παρατηρούμενων κινητικών (Mackey, 1987).

Εναλλακτικά, μπορεί να γίνει χρήση αντιδραστήρων ασυνεχούς ροής, batch. Σε αυτούς, ο λόγος  $S_0/X_0$ - δηλαδή ο λόγος υποστρώματος προς τους μικροοργανισμούς- δείχνει το αρχικό ενεργειακό επίπεδο της καλλιέργειας. Σε χαμηλούς λόγους  $S_0/X_0$ , η αύξηση της βιομάζας που πραγματοποιείται είναι αμελητέα, καθώς αποτελεί μια πολύ ενεργοβόρα διαδικασία. Σε μεγαλύτερους λόγους, το αρχικό ενεργειακό επίπεδο επαρκεί για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων, απαραίτητων για τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό. Όμως, όσο αυξάνεται ο λόγος, αυξάνεται και το ποσοστό του καταναλισκόμενου οξυγόνου που δε χρησιμοποιείται για τον αναβολισμό (Liu, 2000). Ένα άλλο ζήτημα, είναι πως σε μικτές καλλιέργειες, υψηλός λόγος  $S_0/X_0$  ευνοεί τους πιο γρήγορα αναπτυσσόμενους μικροοργανισμούς και το μετρούμενο  $\mu_{max}$  πλησιάζει πιο κοντά στο δικό τους (Στασινάκης, 2002).

Όσον αφορά στους τρόπους μέτρησης του  $\mu_{max}$ , αυτοί εξαρτώνται και από τα χαρακτηριστικά του επιλεγμένου συστήματος αλλά και από τα χαρακτηριστικά της βιομάζας. Όλες οι μέθοδοι βασίζονται στον προσδιορισμό της χρονικής διακύμανσης της δραστηριότητας των μικροοργανισμών. Ανάλογα με το είδος των μικροοργανισμών και τη λειτουργία που επιτελούν, η δραστηριότητά τους μπορεί να προσδιοριστεί μέσω:

- της μέτρησης του ρυθμού αποξυγόνωσης (OUR- Oxygen Uptake Rate)- που έχει, όμως, εφαρμογή μόνο σε αερόβιους μικροοργανισμούς. Σε περιπτώσεις υψηλού λόγου  $S_0/X_0$ , μετράται η γενικότερη κατανάλωση οξυγόνου για τις διαδικασίες αναβολισμού και καταβολισμού και δεν μπορεί να αντιστοιχηθεί πολύ καλά στην αύξηση της βιομάζας (Stasinakis *et al.*, 2003)

- της μέτρησης της μεταβολής/ κατανάλωσης υποστρώματος (διαλυτού COD), που αφορά, όμως, και στον καταβολισμό και στον αναβολισμό
- της μέτρησης της μεταβολής των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS), καθώς εν γένει μπορεί να γίνει καλή συσχέτιση των VSS με τη βιομάζα (Stasinakis et al, 2003)
- της μέτρησης του ρυθμού απονιτροποίησης (NUR- Nitrogen Uptake Rate) (Liwerska- Bizukojc E. et al., 2012), έχει εφαρμογή στους απονιτροποιητές, όταν μελετάται η διεργασία της απονιτροποίησης
- της μέτρησης του ρυθμού νιτροποίησης (AUR- Ammonium Uptake Rate), έχει εφαρμογή στους νιτροποιητές, όταν μελετάται η νιτροποίηση.

Με βάση τα χαρακτηριστικά του συστήματος και της βιομάζας, επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος κατά περίπτωση για τον προσδιορισμό του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης της βιομάζας.

Η αναχαίτιση ορίζεται ως το ποσοστό της μείωσης της δραστηριότητας της βιομάζας για συγκεκριμένη συγκέντρωση του αναχαιτιστικού παράγοντα (ή αλλιώς του παράγοντα τοξικότητας) ως προς τη δραστηριότητα της βιομάζας χωρίς την ύπαρξη του αναχαιτιστικού παράγοντα (Alvarino et al., 2013).

Η αναχαίτιση μπορεί να υπολογιστεί είτε με χρήση των  $\mu_{max}$  είτε με χρήση των προαναφερθέντων ρυθμών που περιγράφουν τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Για παράδειγμα, αν έχει μετρηθεί  $\mu_{max_0}$  ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας για ένα αρχικό σύστημα όπου ο αναχαιτιστικός παράγοντας είναι μηδενικός, και αντίστοιχα  $\mu_{max_i}$  ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης της ίδιας βιομάζας για συγκέντρωση  $i$  του αναχαιτιστικού παράγοντα, η αναχαίτιση  $I$  υπολογίζεται:  $I\% = 1 - \frac{\mu_{max_i}}{\mu_{max_0}}$ . Αντίστοιχα υπολογίζεται και στις περιπτώσεις όπου γίνεται χρήση των υπολοίπων ρυθμών.

## 3ο Κεφάλαιο : Περιγραφή συστημάτων και πειραματικής διαδικασίας

### 3.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών γίνεται σημαντικό πρόβλημα του παρόντος σε όλη την Ευρώπη αλλά και στην Ελλάδα συγκεκριμένα. Σε πολλές περιοχές έχει διαπιστωθεί η ρύπανση των υδάτων από εξασθενές χρώμιο, με τη λεκάνη απορροής του ποταμού Ασωπού να αντιμετωπίζει εξαιρετικό πρόβλημα.

Στα πλαίσια της εύρεσης οικονομικών και αποδοτικών λύσεων, τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (ΕΥΤ) της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ εργασίες για τη βιολογική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Πηγαίνοντάς το ένα βήμα παραπέρα, η παρούσα εργασία μελετά την επίδραση του εξασθενούς χρωμίου στη βιολογική επεξεργασία του υπόγειου νερού.

### 3.2 Συστήματα των μητρικών καλλιιεργειών

Η εκπόνηση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. στο χρονικό διάστημα 9/9/2013-5/7/2014. Κατά την περίοδο αυτή έγινε χρήση δύο πανομοιότυπων αντιδραστήρων διαλείποντος έργου (SBR- Sequential Batch Reactors) οι οποίοι λειτούργησαν κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Σε όλες τις φάσεις τα συστήματα είχαν έναν σταθερό κύκλο λειτουργίας ημερησίως, ο χρόνος παραμονής στερεών  $\theta_c$  ήταν ίσος με 10 ημέρες, ενώ οι συνθήκες τροφοδοσίας σε επίπεδο COD και θρεπτικών ( $PO_4$  και  $NH_4$ ) δε μεταβλήθηκαν. Η μόνη μεταβολή μεταξύ των διαφορετικών φάσεων ήταν η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στο προς επεξεργασία νερό. Συγκεντρωτικά οι περίοδοι και οι παράμετροι λειτουργίας των συστημάτων φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 3-1: Συγκεντρωτική παρουσίαση κύριων χαρακτηριστικών των συστημάτων

	1 <sup>ος</sup> αντιδραστήρας			2 <sup>ος</sup> αντιδραστήρας		
Cr(VI) (μg/l)	0	200	1200	400	800	3000
εγκλιματισμένη λειτουργία	30/9/2013-16/12/2013	17/1/2014-11/3/2014	21/4/2014-19/6/2014	4/11/2013-16/12/2013	14/3/2014-6/5/2014	20/6/2014-4/7/2014
$\theta_c$ (d)	10			10		
COD (mg/l)	200			200		
σύσταση υποστρώματος	90% ζάχαρη- 10% γάλα			90% ζάχαρη- 10% γάλα		
$PO_4$ -P (mg/l)	2			2		
$NH_4$ -N (mg/l)	12			12		

### 3.2.1 Περιγραφή των διατάξεων

Όπως προαναφέρθηκε, για τη λειτουργία των συστημάτων μητρικών καλλιεργειών έγινε χρήση δύο πανομοιότυπων αντιδραστήρων. Στην ουσία καθένας από αυτούς είναι μία κυλινδρικού σχήματος δεξαμενή από plexiglass με κάλυπτρο που εφαρμόζει στο πάνω μέρος της ώστε να επιτυγχάνονται αναερόβιες συνθήκες (βλ. εικ. 3-1).

Η καθαρή συνολική χωρητικότητα του αντιδραστήρα είναι 5 λίτρα, ενώ καθημερινά γινόταν επεξεργασία νερού όγκου 2,9 λίτρων (δηλαδή  $Q_{ολικο}=5l$  και  $Q_{υπερκειμενο}=2,9l$ ). Για την επίτευξη ομοιόμορφων συνθηκών χρησιμοποιήθηκαν δύο μαγνητικοί αναδευτήρες, η εκκένωση γινόταν χειροκίνητα μέσω σωλήνων σε μετρημένο ύψος του αντιδραστήρα και η πλήρωση γινόταν επίσης χειροκίνητα μέσω του ανοίγματός του στο επάνω μέρος.



Εικόνα 3-1: Αναερόβιος αντιδραστήρας κυλινδρικού σχήματος

Για να εξασφαλιστεί όσο μικρότερη εισχώρηση οξυγόνου στους αντιδραστήρες, αυτοί άνοιγαν μόνο όσο ήταν αναγκαίο για τις απαραίτητες μετρήσεις, ενώ μετά το πέρας της τροφοδοσίας κι ως την επόμενη μέρα, παρέμεναν κλειστοί και σφραγίζονταν με parafilm.

Για την περαιτέρω προστασία των αντιδραστήρων από την ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου στο ανάμικτο υγρό, ήταν καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας τους καλυμμένοι με αλουμινόχαρτο εξωτερικά, ώστε να εμποδίζεται η εισχώρηση της ηλιακής ακτινοβολίας, η οποία θα είχε ως πιθανό αποτέλεσμα την ανάπτυξη φωτοσυνθετικών οξυγονοπαραγωγικών αλγών στο εσωτερικό τους.

Στις 18/5/2014 παρουσιάστηκε αστοχία στον πυθμένα του 1<sup>ου</sup> αντιδραστήρα, οπότε αντικαταστάθηκε από έναν γυάλινο, κωνικού σχήματος και μικρότερου μεγέθους που υπήρχε διαθέσιμος (βλ. εικ. 3-2).



Εικόνα 3-2: Αναερόβιος αντιδραστήρας κωνικού σχήματος

Ο αντιδραστήρας αυτός σφράγιζε με ειδικά διαμορφωμένο πώμα και για μεγαλύτερη ασφάλεια εφαρμοζόταν καθημερινά εξωτερικά parafilm. Στο σύνολό του ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο και προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία. Η καθαρή συνολική χωρητικότητα του αντιδραστήρα είναι 2,85 λίτρα, ενώ καθημερινά γινόταν επεξεργασία νερού όγκου 1,7 λίτρων (δηλαδή  $Q_{ολικο}=2,85l$  και  $Q_{υπερκειμενο}=1,7l$ ). Η ανάδευση και σε αυτή την περίπτωση γινόταν με μαγνητικό αναδευτήρα, η εκκένωση με χρήση περισταλτικής αντλίας και μέτρηση του όγκου της εκροής και η πλήρωση χειροκίνητα από το άνοιγμα του αντιδραστήρα στο επάνω μέρος του.

Για την αποφυγή ακραίων διακυμάνσεων της θερμοκρασίας και επακόλουθη επήρεια των βιολογικών διεργασιών, το δωμάτιο στο οποίο ήταν εγκατεστημένοι οι αντιδραστήρες ήταν κλιματιζόμενο.

### 3.2.2 Περιγραφή καθημερινής λειτουργίας

Σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου όλα τα στάδια επεξεργασίας πραγματοποιούνται στην ίδια δεξαμενή. Οι λειτουργικές φάσεις διαδέχονται η μία την άλλη και διακρίνονται στις εξής: αφαίρεση ιλύος, καθίζηση, εκκένωση, πλήρωση, ανάδευση/ αντίδραση. Ο κύκλος λειτουργίας των αντιδραστήρων ήταν ένας ημερησίως (δηλαδή η κάθε λειτουργική φάση γινόταν μία φορά το 24ωρο). Αναλυτικά, οι λειτουργικές φάσεις:

- Αφαίρεση ιλύος (αμελητέος χρόνος): ακριβώς πριν την έναρξη της καθίζησης, γινόταν καθημερινά η αφαίρεση κατάλληλου όγκου ανάμικτου υγρού,  $W$ , ώστε να επιτυγχάνεται η διατήρηση του χρόνου παραμονής στερεών,  $\theta_c$ , 10 ημερών. Ο υπολογισμός της ποσότητας  $W$  γίνεται από τον τύπο υπολογισμού του χρόνου παραμονής στερεών ως εξής:

$$\theta_c = \frac{(V \cdot X)}{(W \cdot X + (Q - W) \cdot X_e)} \rightarrow W = \frac{(V \cdot X - Q \cdot X_e \cdot \theta_c)}{(\theta_c \cdot (X - X_e))} \rightarrow$$

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

Στο ίδιο στάδιο γινόταν λήψη και της αναγκαίας ποσότητας ανάμικτου υγρού για τη μέτρηση των MLSS και MLVSS.

- Καθίζηση (1,5 ώρες): χειροκίνητα έκλεινε ο μαγνητικός αναδευτήρας, ώστε η ιλύς να καθιζάνει στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Η μιάμιση ώρα ήταν αρκετός χρόνος για την αποτελεσματική καθίζηση των στερεών. Κατά τη διάρκεια της φάσης αυτής γινόταν και η λήψη των μετρήσεων DO, REDOX, pH και θερμοκρασίας.
- Εκκένωση- λήψη υπερκείμενου (~10min, αμελητέος χρόνος): η λήψη του υπερκείμενου, δηλαδή του επεξεργασμένου και απαλλαγμένου από στερεά νερού, γινόταν χειροκίνητα μετά το πέρας της καθίζησης.
- Πλήρωση/ τροφοδοσία (~10min, αμελητέος χρόνος): χειροκίνητα γινόταν πλήρωση του αντιδραστήρα με νερό του πολυτεχνείου εμπλουτισμένου με ποσότητα COD, PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>, Cr(VI) και ρυθμιστικού pH, όποτε κρινόταν απαραίτητο.
- Ανάδευση/ αντίδραση (~22hr): με τη βοήθεια του μαγνητικού αναδευτήρα επιτυγχάνονταν ομοιόμορφες συνθήκες στον αντιδραστήρα, ώστε το σύνολο της βιομάζας να έχει πρόσβαση στα θρεπτικά και το εξασθενές χρώμιο και να πραγματοποιούνται όλες οι διεργασίες.

### 3.2.3 Τροφοδοσία

Το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται σε ένα σύστημα βιολογικής επεξεργασίας αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες για τη λειτουργία και αποδοτικότητά του. Πολύ περισσότερο επηρεάζει τα αναερόβια συστήματα που εμφανίζουν χαμηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης από τα αντίστοιχα αερόβια. Σημαντικό για τα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι να τροφοδοτούνται με ευκολοδιασπάσιμο οργανικό άνθρακα, ώστε να έχουν το χρόνο οι μικροοργανισμοί να τον καταναλώνουν και ταυτόχρονα να επιτυγχάνεται αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Τα συστήματα που μελετήθηκαν τροφοδοτούνταν καθημερινά και καθ' όλη την περίοδο μελέτης, με COD 200mg/l (συγκέντρωση στο προς επεξεργασία νερό, δηλαδή στον όγκο Q<sub>υπερκείμενο</sub>). Ως πηγή άνθρακα επιλέχθηκαν η ζάχαρη (ή αλλιώς σακχαρόζη) και το γάλα, σε ποσοστά 90% και 10% αντίστοιχα. Η ζάχαρη επιλέχθηκε ως βασικό συστατικό του υποστρώματος αφού έχει τα χαρακτηριστικά που επιθυμούμε ενώ ταυτόχρονα πλεονεκτεί αποτελώντας οικονομική λύση, κυρίως σε μεγαλύτερης κλίμακας συστήματα.

Για την τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε ζάχαρη λευκή, κρυσταλλική. Παρασκευαζόταν τακτικά πρότυπο διάλυμα ζάχαρης σε νερό, συγκέντρωσης 20g/l το οποίο φυλασσόταν στο ψυγείο για αποφυγή ανάπτυξης βιομάζας στον όγκο του. Η απαιτούμενη ποσότητα ζάχαρης για τους αντιδραστήρες υπολογίστηκε σύμφωνα

με παλαιότερες μετρήσεις που είχαν γίνει στο εργαστήριο για της περιεκτικότητα μάζας ζάχαρης με μάζα COD.

Το γάλα αποτελεί επίσης μια πηγή ευκολοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα και είναι πλούσιο σε θρεπτικά, πρωτεΐνες και ιχνοστοιχεία. Αποτελέσε δευτερεύον συστατικό του υποστρώματος λόγω της υψηλότερης τιμής του και της μικρής διάρκειας ζωής του σε σχέση με τη ζάχαρη. Στα πλαίσια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε πλήρες αγελαδινό γάλα μακράς διάρκειας. Η απαιτούμενη ποσότητα για την τροφοδότηση των αντιδραστήρων υπολογίστηκε σύμφωνα με παλαιότερες μετρήσεις που είχαν γίνει στο εργαστήριο για την περιεκτικότητα όγκου γάλακτος με μάζα COD.

Ταυτόχρονα με την τροφοδότηση του συστήματος με οργανικό άνθρακα, απαραίτητη ήταν η προσθήκη θρεπτικών,  $\text{PO}_4^{3-}$  και  $\text{NH}_4^+$ , για τον αναβολισμό, δηλαδή τη διαδικασία σύνθεσης της βιομάζας. Η απαιτούμενη ποσότητα σε θρεπτικά ώστε να μην είναι σε μεγάλη περίσσεια αλλά ούτε να αποτελούν περιοριστικό παράγοντα είχε προσδιοριστεί στα πλαίσια παλαιότερων εργασιών στο ΕΥΤ (Καβαλλάρη και Νύκταρη, 2012- Καντζάβελου και Μπερτόλη, 2013).

Η προσθήκη αζώτου και φωσφόρου γινόταν με τη μορφή διαλυμάτων  $\text{NH}_4\text{Cl}$  και  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  αντίστοιχα. Το πρότυπο διάλυμα  $\text{NH}_4\text{Cl}$  είχε συγκέντρωση  $2 \text{ gNH}_4^+-\text{N}/\text{l}$  και το πρότυπο διάλυμα  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  είχε συγκέντρωση  $1 \text{ gPO}_4^{3-}-\text{P}/\text{l}$ . Έτσι, στο νερό με το οποίο τροφοδοτούνταν οι αντιδραστήρες, γίνονταν προσθήκη πρότυπου διαλύματος  $\text{NH}_4\text{Cl}$  και  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , με αποτέλεσμα το προς επεξεργασία νερό να έχει συγκέντρωση  $12 \text{ mgNH}_4^+-\text{N}/\text{l}$  και  $2 \text{ mgPO}_4^{3-}-\text{P}/\text{l}$ .

Για να μπορέσει να προσομοιωθεί το φυσικά ρυπασμένο με εξασθενές χρώμιο νερό, παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  με περιεκτικότητα ως προς  $\text{Cr(VI)}$   $1000 \text{ mg}/\text{l}$ , το οποίο φυλασσόταν σε σκουρόχρωμη φιάλη στο ψυγείο. Η συγκέντρωση ήταν διαφορετική για κάθε αντιδραστήρα και φάση των συστημάτων και υπολογιζόταν στο προς επεξεργασία νερό, δηλαδή στον όγκο  $Q_{\text{υπερκειμενο}}$ .

Η πλήρωση των αντιδραστήρων γινόταν με νερό βρύσης. Το νερό στο κτίριο υδραυλικής προέρχεται από το αυτόνομο υδροδοτικό δίκτυο της Πολυτεχνειούπολης, το οποίο τροφοδοτείται από γεωτρήσεις. Έχει υψηλή συγκέντρωση νιτρικών σε σχέση με το νερό της ΕΥΔΑΠ, της τάξης των  $6-7 \text{ mg}/\text{l}$ , τιμή που προέκυψε από μετρήσεις στο εργαστήριο. Τα συστήματα που μελετήθηκαν επιθυμούσαμε να λειτουργούν υπό πλήρως αναερόβιες συνθήκες, δηλαδή απουσία οξυγόνου και νιτρικών ιόντων. Παρ' όλα αυτά, δεν επηρεάστηκαν αισθητά και μέσω μετρήσεων διαπιστώθηκε κατανάλωση των νιτρικών κατά τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας τους.

Τέλος, για τη διατήρηση του pH στα επιθυμητά επίπεδα για τη λειτουργία των μικροοργανισμών των συστημάτων δηλαδή γύρω στο 7, χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα  $\text{pH}= 7,2$  όξινου φωσφορικού καλίου,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , και δισόξινου φωσφορικού καλίου,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Σε περίπτωση απόκλισης από την επιθυμητή τιμή, γινόταν προσθήκη μικρής ποσότητας ( $\sim 40 \text{ ml}$ ) ρυθμιστικού  $\text{pH}=7$ .



Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα συστατικά και οι ποσότητες της καθημερινής τροφοδοσίας των αντιδραστήρων.

Πίνακας 3-2: Συγκεντρώσεις συστατικών τροφοδοσίας των συστημάτων

Συστατικά τροφοδοσίας	Συγκέντρωση (mg/l)
COD: Ζάχαρη	180
COD: Γάλα	20
$\text{NH}_4^+$ -N	12
$\text{PO}_4^{3-}$ -P	2
$\text{Cr}^{6+}$	διαφορετικό για κάθε σύστημα

### 3.2.4 Συχνότητα εργαστηριακών αναλύσεων

Για τη διασφάλιση της σωστής λειτουργίας των συστημάτων αλλά και για τη μελέτη της συμπεριφοράς τους, κρίθηκε απαραίτητο να διεξάγονται κάποιες μετρήσεις και αναλύσεις που αφορούσαν στο ανάμικτο υγρό και στο υπερκείμενο (συνολικά και διαλυτή φάση ξεχωριστά).

Πιο συγκεκριμένα, σε κάθε αντιδραστήρα γινόταν καθημερινή μέτρηση των παραμέτρων DO, REDOX, pH, T, μέτρηση των στερεών MLSS, MLVSS και TSS<sub>out</sub> τρεις φορές την εβδομάδα, μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου και του διαλυτού COD γινόταν δύο φορές την εβδομάδα, ενώ μία φορά την εβδομάδα γινόταν μέτρηση του ολικού χρωμίου και του ολικού COD. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιούνταν είτε στο τέλος της φάσης της ανάδευσης/ αντίδρασης (λήψη ανάμικτου υγρού), είτε στη φάση της εκκένωσης (λήψη υπερκείμενου). Συνοπτικά η συχνότητα μετρήσεων φαίνεται στον πίνακα 3-3, ενώ ακολουθεί το πειραματικό πρωτόκολλο.

Πίνακας 3-3: Συχνότητα μετρήσεων και εργαστηριακών αναλύσεων

Μετρούμενες Λειτουργικές Παράμετροι	Συχνότητα
Δυναμικό οξειδοαναγωγής (Redox)	Καθημερινά
Διαλυμένο οξυγόνο (DO)	Καθημερινά
pH	Καθημερινά
Θερμοκρασία (T)	Καθημερινά
Ολικά αιωρούμενα στερεά ανάμικτου υγρού (MLSS)	3 φορές την εβδομάδα
Πτητικά αιωρούμενα στερεά ανάμικτου υγρού (MLVSS)	3 φορές την εβδομάδα
Ολικά αιωρούμενα στερεά εξόδου (TSS <sub>out</sub> )	3 φορές την εβδομάδα
Ολικό COD	1 φορά την εβδομάδα
Διαλυτό COD	2 φορές την εβδομάδα
Εξασθενές Χρώμιο	2 φορές την εβδομάδα
Διαλυτό Ολικό Χρώμιο εξόδου	1 φορά την εβδομάδα
Ολικό Χρώμιο εξόδου	1 φορά την εβδομάδα
Ολικό Χρώμιο Ανάμικτου υγρού	1 φορά κάθε 2 εβδομάδες

### 3.3 Πειραματικό πρωτόκολλο

Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία και η μέθοδος για όλες τις μετρήσεις και αναλύσεις που ακολουθήθηκαν.

#### 3.3.1 Προσδιορισμός Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (Redox)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι δείκτης του πόσο οξειδωτικό ή αναγωγικό είναι ένα διάλυμα, στην ουσία είναι δείκτης της τάσης ενός χημικού είδους να λαμβάνει ηλεκτρόνια, δηλαδή να ανάγεται.

Όσο υψηλότερη η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής, τόσο πιο οξειδωτικό είναι το διάλυμα, ενώ αρνητικές τιμές του υποδηλώνουν την ύπαρξη αναγωγικού περιβάλλοντος. Η τιμή του εξαρτάται από τη συγκέντρωση στο διάλυμα αντίστοιχων ενώσεων. Στον πίνακα 3-4 παρουσιάζεται η αντιστοίχιση τιμών ORP και συνθηκών (Gerardi M.).

Πίνακας 3-4: Αντιστοίχιση ORP με επικρατούσες συνθήκες

Περιοχή Τιμών ORP (mV)	Οξειδωτικοί / Αναγωγικοί Παράγοντες	Επικρατούσες Συνθήκες
>+ 50	O <sub>2</sub>	Οξειδωτικές / Αερόβιες
+50 έως -50	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ανοξικές
<-50	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Αναγωγή Θεϊκών Ιόντων/Αναερόβιες
<-100	Οργανικές Ενώσεις	Οξυγένεση/ Αναερόβιες
<-300	CO <sub>2</sub>	Παραγωγή Βιοαερίου / Αναερόβιες

Για τα πειράματά μας ήταν πολύ σημαντική η επίτευξη αναερόβιων συνθηκών, δηλαδή αναγωγικού περιβάλλοντος, καθώς το ζητούμενο ήταν η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής μετριόταν καθημερινά στους αντιδραστήρες μόλις έκλεινε η ανάδευση, με τη χρήση συσκευής μέτρησης οξειδοαναγωγικού δυναμικού και αντίστοιχου ηλεκτροδίου της εταιρείας WTW.

#### 3.3.2 Προσδιορισμός Διαλυμένου Οξυγόνου (DO)

Η μη ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου στους αντιδραστήρες αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα για την επίτευξη της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, καθώς εξασφαλίζει αναγωγικές συνθήκες, αλλά αποτελεί και δείκτη της επικρατούσας μικροβιακής κοινότητας. Οι συγκεκριμένοι αντιδραστήρες είχαν αναερόβια λειτουργία. Καθημερινά, με την προσθήκη νερού βρύσης κατά την τροφοδοσία, το οποίο έχει τιμές διαλυμένου οξυγόνου γύρω στα 8 mg/l, έμπαινε

διαλυμένο οξυγόνο στα συστήματα, το οποίο, όμως, καταναλωνόταν σχετικά γρήγορα ώστε να εξασφαλίζεται η επιθυμητή λειτουργία τους.

Η μέτρηση του DO λάμβανε χώρα καθημερινά στο ανάμικτο υγρό, με τη χρήση οξυγονόμετρου Oxi 3301 της εταιρείας WTW και σκοπό είχε τη διαπίστωση επικράτησης αναερόβιων συνθηκών.

### **3.3.3 Προσδιορισμός pH**

Η τιμή του pH είναι πολύ σημαντική για τα βιολογικά συστήματα, καθώς οι μικροοργανισμοί λειτουργούν βέλτιστα σε συγκεκριμένες τιμές pH, ενώ ακραίες τιμές μπορεί να είναι τοξικές για αυτούς. Οι τιμές του pH επηρεάζουν τη δράση ενζύμων που χρησιμοποιούν οι μικροοργανισμοί για τις διαδικασίες του μεταβολισμού τους.

Οι μικροοργανισμοί των υπό εξέταση συστημάτων έχουν βέλτιστη λειτουργία σε τιμές pH περί τω 7. Για το λόγο αυτό γινόταν καθημερινά μέτρησή του, ώστε να επιβεβαιώνονται οι σωστές συνθήκες λειτουργίας ή, σε αντίθετη περίπτωση, να λαμβάνονται μέτρα για τη διόρθωση του προβλήματος (πχ. Χρήση ρυθμιστικού διαλύματος).

Η μέτρηση του pH γινόταν καθημερινά, με pHμετρο Multi 3410 της εταιρείας WTW, ηλεκτρομετρικά, με τη βύθιση του ηλεκτροδίου στο υπό ανάμικτο υγρό. Το συγκεκριμένο pHμετρο περιλάμβανε και στοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας, έτσι σε κάθε αντιδραστήρα μετριόταν ταυτόχρονα το pH αλλά και η θερμοκρασία σε °C.

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν και βαθμονόμηση του οργάνου μέτρησης του pH, σε διάλυμα pH=4 και pH=7.

### **3.3.4 Μέτρηση της Θερμοκρασίας (T)**

Η θερμοκρασία είναι επίσης σημαντικός παράγοντας για τη λειτουργία των βιολογικών συστημάτων, καθώς επηρεάζει τη λειτουργία και τους ρυθμούς ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Οι αντιδραστήρες εξωτερικά ήταν εκτεθειμένοι στο περιβάλλον, δε χρησιμοποιήθηκε κάποιο bath για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας τους, αλλά το δωμάτιο στο οποίο ήταν εγκατεστημένοι ήταν κλιματιζόμενο ώστε να μην υπάρχουν ακραίες διακυμάνσεις της.

Η μέτρηση της θερμοκρασίας σε °C γινόταν καθημερινά με τη χρήση του οργάνου για τη μέτρηση του pH.

### **3.3.5 Προσδιορισμός Στερεών (MLSS, MLVSS, TSSout)**

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (Mixed Liquid Suspended Solid, MLSS) του ανάμικτου υγρού αποτελεί μια εκτίμηση της πυκνότητας των μικροοργανισμών και των αδρανών στερεών του συστήματος, ενώ η συγκέντρωση

των πτητικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό (Mixed Liquid Volatile Suspended Solid, MLVSS) αποτελεί μέτρο της βιομάζας του συστήματος.

Η μέτρηση των στερεών του ανάμικτου υγρού ήταν σημαντική για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας των συστημάτων, καθώς από αυτή εξαρτάται η αποτελεσματικότητά τους στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου αλλά και η προσρόφηση του τρισθενούς. Πιο συγκεκριμένα, έπρεπε να ελέγχεται ενδεχόμενη φθίνουσα πορεία της συγκέντρωσης της βιομάζας και να προσδιορίζεται ο λόγος αυτής ώστε να διορθώνεται. Επίσης, ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης των MLVSS έχει άμεση σχέση με το ρυθμό ανάπτυξης της βιομάζας.

Η μέτρηση των στερεών του ανάμικτου υγρού γινόταν 3 φορές την εβδομάδα. Η λήψη 20 ml δείγματος γινόταν από τον αντιδραστήρα στο υπό ανάδευση υγρό με πιπέτα.

Άλλη μία σημαντική παράμετρος στα υπό εξέταση συστήματα είναι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο (Total Suspended Solids, TSS<sub>out</sub>), καθώς υποδεικνύει την επιτρεπόμενη χρήση καθώς και την απαίτηση ή μη περαιτέρω επεξεργασίας του νερού που λαμβάνουμε κατά το πέρας ενός κύκλου λειτουργίας.

Η μέτρηση TSS<sub>out</sub> πραγματοποιούνταν 3 φορές την εβδομάδα και η λήψη 100 ml δείγματος γινόταν από το υπερκείμενο νερό, κατά την εκκένωση.

Γενικότερα δεν είναι επιθυμητές υψηλές τιμές στερεών στο επεξεργασμένο νερό, καθώς αυτό αποδεικνύει ότι δεν επιτυγχάνεται καλή καθίζηση- με τα πολλά προβλήματα που συνεπάγεται αυτό- και επίσης υποδεικνύει την ύπαρξη υψηλού μικροβιακού φόρτου. Σημαντική είναι η παρατήρηση κακής καθιζησιμότητας της ύλης και ο προσδιορισμός της αιτίας, ώστε να γίνει προσπάθεια να αναιρεθεί.

Οι μετρήσεις των MLSS και TSS<sub>out</sub> δίνουν και την ποσότητα της βιομάζας που πρέπει να αφαιρεθεί καθημερινά για τη διατήρηση του χρόνου παραμονής στερεών,  $\theta_c$ .

### **Η μέθοδος προσδιορισμού των αιωρούμενων στερεών**

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 ολικών αιωρούμενων στερεών και των οργανικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό αλλά και στην εκροή των συστημάτων.

Οι τεχνικές για τον προσδιορισμό των αιωρούμενων στερεών περιλαμβάνουν: διαχωρισμό με διύλιση, εξάτμιση, καύση και ζύγιση. Η διύλιση απαιτείται για τον διαχωρισμό των στερεών μεταξύ αιωρούμενων (μη διηθήσιμων) και διαλυμένων ή διαλυτών (διηθήσιμων) στερεών. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό σε αυτή την περίπτωση είναι στρωματικά και συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντάς

τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο (πχ. glass fibre filters GF/C).

Η εξάτμιση διαχωρίζει το νερό από τα στερεά. Η εξάτμιση του νερού συνήθως 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 CO<sub>2</sub> μπορεί να εκλυθούν λόγω μετατροπής των όξινων ανθρακικών σε ανθρακικά. Κάποια προβλήματα παρουσιάζονται κατά το διαχωρισμό του νερού από τα στερεά στους 103°C λόγω 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. Πάντως στις περιπτώσεις προσδιορισμού των στερεών σε λύματα προτιμάται ο προσδιορισμός των στερεών στους 103°C.

Η καύση στοχεύει στον διαχωρισμό των στερεών σε οργανικά και ανόργανα στερεά. Τα οργανικά στερεά καταστρέφονται στους 550°C σε 15- 30 min. Σε αυτές τις θερμοκρασίες εξαερώνονται εκτός των οργανικών στερεών, κάποιες ποσότητες χλωριούχων και νιτρικών αλάτων και η πλειονότητα των αμμωνιακών και ανθρακικών ανόργανων ενώσεων.

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

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας
- Φούρνοι 103 °C και 550°C
- Ξηραντήρας
- Φίλτρα GF/F διαμέτρου 4,7cm με διάμετρο πόρων 1,2 μm
- Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού



Εικόνα 3-3: Ο ζυγός (αριστ.), ο ξηραντήρας (μέσο) κι ο φούρνος των 103°C (δεξιά)

### Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS)

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

1. Αρχικά, τοποθετείται το φίλτρο GF/C διαμέτρου 4,7cm στο φούρνο στους 550 °C για 15-20 min για να απομακρυνθεί η υγρασία που ενδεχομένως να είχε απορροφήσει το φίλτρο
2. Στη συνέχεια τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15 min ώστε να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς να απορροφήσει υγρασία από τον αέρα
3. Γίνεται ζύγιση του προξηραμένου φίλτρου GF/C (1<sup>η</sup> ζύγιση)
4. Τοποθετείται το φίλτρο στη συσκευή διήθησης και με χρήση αντλίας κενού διηθείται 20 ml ποσότητα δείγματος ανάμικτου υγρού (MLSS) και 100 ml δείγματος υπερκείμενου υγρού (TSS<sub>out</sub>)
5. Αφαιρείται το φίλτρο με τη λαβίδα και το τοποθετείται στο φούρνο των 103°C για 1 hr τουλάχιστον
6. Το φίλτρο μεταφέρεται από το φούρνο στον ξηραντήρα ώστε να κρυώσει χωρίς να απορροφήσει υγρασία από την ατμόσφαιρα, που θα αλλοίωσε το αποτέλεσμα
7. Γίνεται ζύγιση του δείγματος με τη χρήση του αναλυτικού ζυγού ακριβείας (2<sup>η</sup> ζύγιση)

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

$$TSS (mg/l) = \frac{Zύγιση_{τελική} - Zύγιση_{αρχική}}{V_{δείγματος}} \cdot 10^6$$

Όπου:

Zύγιση<sub>τελική</sub>: η μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση στους 103 °C (g)

Zύγιση<sub>αρχική</sub>: η αρχική μάζα του προξηραμένου φίλτρου (g)

V: ο όγκος του δείγματος (ml)

### 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 και ζυγισμένο φίλτρο με το δείγμα στο φούρνο στους 550 °C για 15-20 min με σκοπό την καύση των οργανικών στερεών
2. Το φίλτρο αφαιρείται από το φούρνο και τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15 min
3. Γίνεται ζύγιση του δείγματος (3<sup>η</sup> ζύγιση)

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

$$VSS (mg/l) = \frac{Zύγιση_{103^{\circ}C} - Zύγιση_{550^{\circ}C}}{V_{δείγματος}} * 10^6$$

Όπου:

Zύγιση<sub>550 °C</sub>: η μάζα του φίλτρου μετά την καύση στους 550 °C (g)

Zύγιση<sub>103 °C</sub>: η μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση στους 103 °C (g)

V: ο όγκος του δείγματος (ml)

### 3.3.6 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

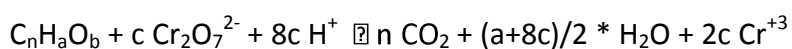
Από τις σημαντικότερες μετρήσεις είναι ο προσδιορισμός του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD: Chemical Oxygen Demand), που χρησιμοποιείται ευρέως για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε λύματα. Με τον τρόπο αυτό εκτιμάται η ποιότητα της εκροής ενός συστήματος, σε όρους διαλυτού και ολικού (δηλαδή διαλυτού και σωματιδιακού) COD.

Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο



δείγμα. Η μέτρησή του που έχει διάρκεια 2 περίπου hr, γίνεται σε έντονα όξινο περιβάλλον (50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), σε θερμοκρασία 150°C και παρουσία Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> που προστίθεται ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub><sup>+1</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, και το διχρωμικό ανιόν Cr<sup>+6</sup> (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr<sup>+3</sup> (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) που προσδιορίζει μόνο το κλάσμα των οργανικών ενώσεων που είναι βιοδιασπάσιμο. Οι μόνες ενώσεις που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι πτητικά οργανικά οξέα που λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προστίθεται Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD δίνεται κατωτέρω:



$$\text{όπου } c = \frac{2}{3} c + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

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:

- Μια συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD
- Φιαλίδια COD με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και θειικό υδράργυρο (HgSO<sub>4</sub>)
- Πιπέτα μεταβλητού όγκου (1000 -5000 μl)
- Membranefilter με διάμετρο πόρων 0,45 μm
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR 2800.

### **Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός ολικού COD**

Η μέτρηση του ολικού COD πραγματοποιούνταν 1 φορά την εβδομάδα και σκοπός της ήταν ο έλεγχος της εκροής. Ο προσδιορισμός γινόταν φασματοφωτομετρικά με τη χρήση φιαλιδίων της εταιρείας Hach Lange, κατάλληλων για συγκεντρώσεις 15-150 mg COD/l (LCK 314) ή 150-1000 mgCOD /l (LCK 114). Η διαδικασία- σε σύμπνοια και με τις οδηγίες της εταιρείας- είχε ως εξής:

Αρχικά, σε κάθε φιαλίδιο εισάγονταν 2 ml από το αδιάθιχτο υπερκείμενο που λήφθηκε στην εκκένωση των αντιδραστήρων, και κλείνονταν με προσοχή. Αφού γινόταν ανακίνηση των φιαλιδίων, όλα τα φιαλίδια με δείγμα κι ένα με απιονισμένο

νερό, τοποθετούνταν στο χωνευτή που είχε ήδη φτάσει στους 150°C και παρέμεναν για 2 hr. Μετά την πάροδο των 2 hr, τα δείγματα απομακρύνονταν από το χωνευτή και αφήνονταν σε περιβάλλον δωματίου για 30 min, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ακολούθως, αφού τα φιαλίδια σκουπίζονταν εξωτερικά, γινόταν μέτρηση της συγκέντρωσης μέσω της ενσωματωμένης και βαθμονομημένης καμπύλης του οργάνου, ή γινόταν μέτρηση της απορρόφησης ABS. Στα φιαλίδια LCK 314, το όργανο ρυθμιζόταν σε μήκος κύματος 448nm (για να γίνει μέτρηση του υπολειπόμενου εξασθενούς χρωμίου από τα αντιδραστήρια που είχε παραμείνει στο φιαλίδιο), γινόταν μηδενισμός με ένα φιαλίδιο που περιείχε σκέτο απιονισμένο νερό και στη συνέχεια μετριόταν η απορρόφηση στο blank και στα υπόλοιπα δείγματα. Η συγκέντρωση για τη μέθοδο LCK 314 υπολογιζόταν από την καμπύλη:

$$\text{COD (mg/l)} = 262,56 \cdot (\text{Abs}_{\text{blank}} - \text{Abs}_{\text{δειγμ}}) - 5,879$$

Στα φιαλίδια LCK 314 η μέτρηση γινόταν σε μήκος κύματος 605nm. Μετριόταν η απορρόφηση σε όλα τα δείγματα και στο blank και η συγκέντρωση προέκυπτε από την καμπύλη:  $\text{COD (mg/l)} = 1947,1 \cdot (\text{Abs}_{\text{δειγμ}} - \text{Abs}_{\text{blank}}) - 4,9499$ .

Εναλλακτικά υπήρχε η δυνατότητα μέτρησης με barcode αυτόματα από το φασματοφωτόμετρο, μέσω βαθμονομημένης καμπύλης που έχει ενσωματωμένη.

### **Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός διαλυτού COD**

Το διαλυτό COD μετριόταν δύο φορές την εβδομάδα σε δείγματα υπερκείμενου υγρού κάθε αντιδραστήρα, για να μελετηθεί η απομάκρυνσή του από τη βιομάζα και να επαληθευτεί η σωστή λειτουργία των συστημάτων. Το εισερχόμενο υπόστρωμα καταναλώνονταν (κατά τη διάρκεια ενός κύκλου λειτουργίας) από τους μικροοργανισμούς με σκοπό να καλύψουν τις μεταβολικές τους ανάγκες, ανάγοντας ταυτόχρονα το  $\text{Cr}^{6+}$ . Το υπολειμματικό διαλυτό COD στο τέλος κάθε κύκλου λειτουργίας, αποτελούσε δείκτη του μεταβολικού ρυθμού της μικροβιακής κοινότητας.

Σκοπός της μέτρησης ήταν αφ' ενός μεν να διαπιστώσουμε αν το εισερχόμενο οργανικό φορτίο καταναλώνονταν πλήρως και κατ' επέκταση αν επαρκούσε, αφετέρου δε να ελέγξουμε αν και κατά πόσο η εκροή του κάθε συστήματος ήταν επιβαρυνόμενη 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 15 έως 150 mg COD /l, της εταιρίας Hach Lange, με κωδικό LCK 314, και η διαδικασία είναι ίδια με αυτή που αναλύθηκε προηγουμένως, με τη μόνη διαφορά ότι τα δείγματα αυτά είναι διηθημένα.

### 3.3.7 Προσδιορισμός Εξασθενούς Χρωμίου

Το εξασθενές χρώμιο συναντάται κατά κανόνα σε διαλυτή μορφή, γι' αυτό και ο προσδιορισμός του γίνονταν σε δείγματα υπερκείμενου υγρού κάθε συστήματος, δύο φορές την εβδομάδα.

Σκοπός της παρούσας μέτρησης ήταν ο έλεγχος της λειτουργίας των συστημάτων ως προς το ποσοστό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Το υπολειμματικό διαλυτό  $\text{Cr}^{+6}$  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  $\text{Cr(VI)}$  ανάγονταν βιοχημικά σε  $\text{Cr(III)}$ .

Για τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν:

1. Φιαλίδια με αντιδραστήρια χρωμίου, Hach Lange με κωδικό LCK 313
2. Membranefilter με διάμετρο πόρων 0,45  $\mu\text{m}$
3. Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού
4. Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800

Η προτεινόμενη, από την κατασκευάστρια εταιρία, διαδικασία προσδιορισμού του  $\text{Cr(VI)}$  είχε ως εξής:

Τα δείγματα αρχικά, διηθούνταν με τη βοήθεια αντλίας κενού και με τη χρήση μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0,45  $\mu\text{m}$ . Ύστερα, 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.

Στη συνέχεια, το φιαλίδιο ανακινούνταν και αφήνονταν για 2 min, ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, κατά την οποία τα ιόντα  $\text{Cr(VI)}$  αντιδρούν με 1,5 diphenylcabazide ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCONHNHC}_6\text{H}_5$ ) προς σχηματισμό 1,5 diphenylcarbazone το οποίο δημιουργεί ένα κόκκινο σύμπλεγμα με το  $\text{Cr(VI)}$ .

Έπειτα, το περιεχόμενο του κάθε φιαλιδίου μεταφέρονταν σε ειδική κυψελίδα, με σκοπό την ελάττωση του κάτω ορίου μέτρησης της απορρόφησης. Οι κυψελίδες καθαρίζονταν με μαλακό πανί για την απομάκρυνση σκόνης, υγρασίας ή άλλων ουσιών, που ενδεχομένως να βρίσκονταν στην επιφάνειά τους και επηρέαζαν τη μέτρηση.

Η μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων γίνονταν με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ορατού φωτός τύπου HACH DR2800, 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 μετρούσαν η απορρόφησή τους.

Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο δείγμα υπολογιζόταν από την καμπύλη:

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

Όπου Abs : η απορρόφηση του εκάστοτε δείγματος.

### 3.3.8 Μέτρηση Νιτρικού Αζώτου (NO<sub>3</sub> - N)

Το νιτρικό άζωτο (NO<sub>3</sub> - N), αφορά στην ποσότητα αζώτου των νιτρικών ιόντων. 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- νίτρο- 2,6- διμεθυλφαινόλη, σε διάλυμα που περιέχει θειικό και φωσφορικό οξύ. Η διαδικασία ανάλυσης προτείνεται από την κατασκευάστρια εταιρία ως εξής: σε κάθε φιαλίδιο προστίθεται 1ml δείγματος και 0,2 ml από το περιεχόμενο στη συσκευασία διάλυμα. Στη συνέχεια ανακινείται το φιαλίδιο και μετά από χρόνο 15 min μετράται αυτόματα με τη χρήση φασματοφωτομέτρου ορατού φωτός τύπου HACH DR2800 με barcode αυτόματα και προκύπτει η συγκέντρωση νιτρικού αζώτου μέσω της ενσωματωμένης καμπύλης του οργάνου.

### 3.3.9 Προσδιορισμός Ολικού Χρωμίου

Για να διαπιστωθεί η τύχη του χρωμίου στους βιολογικούς αντιδραστήρες, μετριόταν η τιμή του ολικού χρωμίου τόσο στη βιομάζα (ανάμικτο υγρό) 1 φορά στις δύο εβδομάδες, όσο και στο υπερκείμενο υγρό 1 φορά την εβδομάδα, μετρούνταν, δηλαδή, οι τιμές του ολικού και ολικού διαλυτού χρωμίου αντίστοιχα.

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

Η μέτρηση του ολικού χρωμίου γινόταν τόσο στο ανάμικτο υγρό όσο και στην εκροή κάθε συστήματος. Η εξαγόμενη τιμή εμπεριείχε τόσο τη διαλυτή φάση του Cr(VI) που δεν έχει αναχθεί και του Cr(III) που δεν είχε προσροφηθεί/ κατακρημνιστεί, όσο και το σωματιδιακό χρώμιο το περιεχόμενο στη βιομάζα. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί πως σε παλαιότερες εργασίες έχει αποδειχθεί πως η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στη βιομάζα είναι αμελητέα. Άρα το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο θεωρείται μηδέν. Αφαιρώντας το διαλυτό χρώμιο από το ολικό προκύπτει το σωματιδιακό προσροφημένο χρώμιο, το οποίο ανηγμένο ως προς τα 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. Αναλυτικότερα, εάν η συγκέντρωση σωματιδιακού χρωμίου

στην έξοδο είναι αυξημένη συμπεραίνουμε πως η διαφυγή στερεών με την εκροή είναι επίσης αυξημένη, γεγονός που συνεπάγεται κακή καθαρισιμότητα της ιλύος.

Η διαδικασία προσδιορισμού ολικού χρωμίου που ακολουθήθηκε έχει ως εξής:

1. Αρχικά, συλλέγονταν δείγματα ανάμικτου 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 ανάμικτου υγρού αραιώνονταν μέχρι τελικού όγκου 50 ml. Ενώ, 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 υπερκάθαρου νερού και μεταφέρονταν και αυτό σε κωνική φιάλη των 100 ml
2. Στη συνέχεια, λάμβανε χώρα προσθήκη 1 ml πυκνού νιτρικού οξέος,  $\text{HNO}_3$ , ανά 10 ml δείγματος, δηλαδή προστίθεντο συνολικά 5 ml  $\text{HNO}_3$  σε κάθε δείγμα όγκου 50 ml
3. Ακολούθως, τα δείγματα τοποθετούνταν σε θερμαντική πλάκα για περίπου δύο ώρες ώστε να πραγματοποιηθεί όξινη χώνευση των δειγμάτων στην ήπια θερμοκρασία των 90 °C
4. 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
5. 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.

### 3.4 Πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας για τη μέτρηση των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης (batch)

Παράλληλα με τη λειτουργία και παρακολούθηση των συστημάτων των μητρικών καλλιεργειών, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch) στα οποία έγινε προσπάθεια προσδιορισμού των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης των μικροοργανισμών, αλλά και διερεύνηση της επίδρασης της παρουσίας του εξασθενούς χρωμίου στη βιολογική λειτουργία.

Η μέθοδος προσδιορισμού των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης των μικροοργανισμών που ακολουθήθηκε αφορούσε στη μέτρηση της αύξησης των πτητικών αιωρούμενων στερεών με το χρόνο. Για να γίνει έλεγχος της ακρίβειας της μεθόδου, πριν την έναρξη των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε το εξής πείραμα:

Από ποσότητα ανάμικτου υγρού συνολικού όγκου 500 ml που λήφθηκε από τον αντιδραστήρα 1, με μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, λήφθηκαν ταυτόχρονα 10 δείγματα 20 ml το καθένα, για μέτρηση MLSS και MLVSS. Τα αποτελέσματα φαίνονται ακολούθως:

Πίνακας 3-5: Αποτελέσματα πειράματος ελέγχου μεθόδου

	MLSS (mg/l)	VSS (mg/l)
1	605	360
2	570	370
3	605	365
4	625	375
5	570	370
6	605	380
7	570	365
8	610	385
9	555	355
10	580	330
<b>Μ.Ο.</b>	589,5	365,5
<b>Τυπ.Αποκλ</b>	23,1	15,4
<b>ΔΕ 95%</b>	14,3	9,5

Η ακρίβεια της μεθόδου κρίθηκε ικανοποιητική, ως εκ τούτου, προχώρησαν τα πειράματα για τον προσδιορισμό του  $\mu_{max}$  μέσω της αύξησης των VSS.

Σε κάθε σύστημα πραγματοποιήθηκαν κατ' ελάχιστο 3 πειράματα, τα οποία διήρκεσαν 3 μέρες έκαστο. Στη διάρκειά τους γίνονταν τακτικές μετρήσεις των στερεών, του διαλυτού COD, της θερμοκρασίας και του pH.

Για τα πειράματα batch χρησιμοποιήθηκαν κωνικές φιάλες του 1 lt που σφράγιζαν αεροστεγώς με πώμα. Στο πώμα κατέληγαν δυο σωληνάκια που έκλειναν αεροστεγώς με καπάκια. Το ένα σωληνάκι έφτανε χαμηλά μες στη φιάλη και συνδεόταν με φιάλη αερίου αζώτου και το άλλο λίγο πιο κάτω από το πώμα για την εκτόνωση του αέρα κατά την εισροή αζώτου στη φιάλη (βλ. εικ. 3-3).



Εικόνα 3-4: Η διάταξη των batch

Το υγρό μες στις φιάλες ήταν διαρκώς υπό ανάδευση με τη χρήση μαγνητικών αναδευτήρων. Κατά τη διάρκεια των χειμερινών πειραμάτων, για να διατηρηθεί σταθερή θερμοκρασία στο ανάμικτο υγρό, οι φιάλες του batch ήταν βυθισμένες σε bath νερού, που διατηρούσε θερμοκρασία  $\sim 20^{\circ}\text{C}$  και είχε ενσωματωμένη μαγνητική ανάδευση.

Η φιάλη πληρωνόταν με 500ml ανάμικτου υγρού από το προς εξέταση σύστημα, 400ml υπερκείμενου υγρού από το ίδιο σύστημα (δε χρησιμοποιήθηκε νερό βρύσης για την αποφυγή εισαγωγής διαλυμένου οξυγόνου μέσω αυτού που θα είχε ως αποτέλεσμα να επηρεαστεί η λειτουργία της βιομάζας στην αρχή, ώσπου αυτό να καταναλωθεί), οργανικό άνθρακα αλλά και θρεπτικά. Ο οργανικός άνθρακας και τα θρεπτικά ήταν σε περίσσεια στο σύστημα (δηλαδή υψηλός λόγος  $S_0/X_0$ ), καθώς γινόταν προσπάθεια να μετρηθεί το  $\mu_{\max}$  των μικροοργανισμών και έπρεπε να επιτευχθεί η φάση λογαριθμικής ανάπτυξης, επομένως η τροφή δεν έπρεπε να αποτελεί περιοριστικό παράγοντα). Η συγκέντρωση της τροφής σε όρους COD ήταν 5000 mg/l με σύσταση όπως και στα συνεχή συστήματα, δηλαδή 90% ζάχαρη και 10% γάλα. Τα θρεπτικά προστίθεντο σε συγκεντρώσεις 80 mgPO<sub>4</sub>-P/l και 300 mgNH<sub>4</sub>-N/l του τελικού μίγματος στη φιάλη. Από μετρήσεις που έγιναν στο τέλος των τριών ημερών διαπιστώθηκε πως το COD και τα θρεπτικά είχαν ακόμη υψηλές τιμές, πράγμα που σημαίνει πως καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος ήταν σε περίσσεια.

Στη διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε πτώση της τιμής του pH, πιθανότατα λόγω της παραγωγής πτητικών οξέων. Για το λόγο αυτό, 100 ml από το υπερκείμενο υγρό αντικαταστάθηκαν από ρυθμιστικό pH το οποίο έμπαινε εξαρχής.

Μόλις ήταν έτοιμη η φιάλη με θρεπτικά και βιομάζα, έμπαινε στην ανάδευση. Αμέσως μετά και αφού το ανάμικτο υγρό είχε γίνει ομοιόμορφο στη μάζα του, ανοίγαμε το πώμα και λαμβάναμε 20ml x 2 δείγματα από αυτό, με τη

χρήση πιπέτας. Αμέσως κλείναμε το πώμα και συνδέαμε το ένα σωληνάκι με το αέριο άζωτο και το άλλο αφήναμε ανοιχτό. Το άζωτο διαχεόταν στη μάζα του υγρού για μισή ώρα ώστε να απομακρυνθεί η όποια ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου είχε εισχωρήσει στο ανάμικτο υγρό κατά τη διάρκεια της λήψης των δειγμάτων. Μετά το τέλος του μισαώρου αποσυνδέαμε το άζωτο και καλύπταμε τα σωληνάκια.

Στο διάστημα αυτό, στα δείγματα που είχαν ληφθεί, γινόταν μέτρηση της θερμοκρασίας και pH και αν χρειαζόταν γινόταν προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος. Μετά διηθούνταν σε προζυγισμένα φίλτρα GF/ C με χρήση αντλίας κενού και ακολουθούνταν όλη η διαδικασία που περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο 3.3.5 για τον προσδιορισμό MLSS και MLVSS.

Την πρώτη ημέρα του πειράματος λαμβάνονταν δύο ταυτόχρονα δείγματα στο χρόνο 0, 3hr, 6hr και 8hr, τη δεύτερη στο χρόνο 0, 2hr και 4hr και την τρίτη και τελευταία μέρα σε δύο χρονικές στιγμές με απόσταση 3 ωρών μεταξύ τους. Στο πρώτο και τελευταίο δείγμα κάθε ημέρας, το διήθημα από το φίλτρο περνούσε από μεμβράνες πόρων διαμέτρου 0,45 μm, ώστε να μετρηθεί το διαλυτό COD, κατά την προαναφερθείσα διαδικασία.

Ο αριθμός των ετερότροφων μικροοργανισμών αυξάνεται εκθετικά, σύμφωνα με τη σχέση:  $\frac{dX_H}{dt} = (\mu_{max} - b_H) \cdot X_{H(t)}$ , που με ολοκλήρωση γίνεται:  $X_{H(t)} = x_0 \cdot e^{(\mu_{max} - b_H) \cdot t}$ . Μετά από λογαρίθμηση της τελευταίας εξίσωσης, προκύπτει:  $\ln\left(\frac{X_{H(t)}}{x_0}\right) = (\mu_{max} - b_H) \cdot t$ , όπου X είναι η συγκέντρωση των VSS στο ανάμικτο υγρό.

Με εφαρμογή αυτής της σχέσης γίνεται ο υπολογισμός του  $\mu_{max}$ . Μετά το πέρας του πειράματος και αφού είχαν συλλεχθεί τα αποτελέσματα και από τις τρεις ημέρες, μορφωνόταν γράφημα όπου στον άξονα ψ απεικονίζονταν οι τιμές του φυσικού λογαρίθμου του λόγου κάθε μέτρησης VSS προς την αρχική μέτρηση VSS, ενώ στον άξονα χ ο χρόνος λήψης της μέτρησης σε ώρες από την έναρξη του πειράματος. Αυτά έχουν γραμμική σχέση μεταξύ τους, όπως φαίνεται από τη λογαριθμισμένη σχέση. Συνεπώς, οι μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης υπολογίζονταν από τη γραμμή ελαχίστων τετραγώνων του γραφήματος (βλ. διάγραμμα 3-1 και πιν. 3-5).

Το γάλα, που χρησιμοποιήθηκε εν μέρει ως υπόστρωμα, προσέδιδε στο μίγμα αιωρούμενα στερεά, τα οποία για κάποιες ώρες (3-6) από την έναρξη του πειράματος δεν είχαν προλάβει να υδρολυθούν. Συνεπώς, στις πρώτες δύο ή τρεις δειγματοληψίες, οι μετρήσεις δεν ήταν αντιπροσωπευτικές της βιομάζας. Μετά την υδρόλυση των στερεών του γάλακτος, αυτά δεν επηρέαζαν πλέον τις μετρήσεις. Για να μην αλλοιωθούν τα αποτελέσματα για τους ρυθμούς ανάπτυξης, αυτές οι πρώτες μετρήσεις δε λήφθηκαν υπόψιν στον υπολογισμό τους, και χρόνος μηδέν θεωρήθηκε η δεύτερη ή η τρίτη δειγματοληψία. Για να επιβεβαιωθούν οι ισχυρισμοί αυτοί, έγινε προσδιορισμός των στερεών στο μίγμα, όταν είχαν προστεθεί το υπερκείμενο και όλα τα θρεπτικά και ακριβώς πριν προστεθούν τα

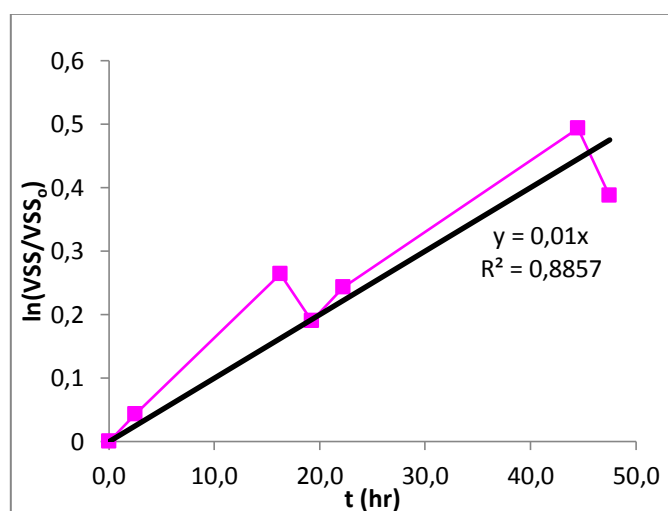


500ml του ανάμικτου υγρού, και διαπιστώθηκε πως μετρούνταν αρκετά υψηλά, σε τιμές 300- 500 mg/l.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ένα παράδειγμα υπολογισμού του  $\mu_{max}$  από πείραμα που διεξήχθη στο εργαστήριο (βλ. διάγραμμα 3-1 και πιν. 3-5). Χρόνος μηδέν θεωρήθηκε η στιγμή λήψης του δείγματος στις 6,2 ώρες και η αντίστοιχη τιμή VSS, ήταν το  $VSS_0$ .

Πίνακας 3-6: Δεδομένα για τον υπολογισμό του  $\mu_{max}$

t (hr)	VSS (mg/l)	ln(VSS/VSS <sub>0</sub> )
0,0	385	
3,1	400	
6,2	455	0
8,7	475	0,043017
22,4	592,5	0,264053
25,4	550	0,189621
28,4	580	0,242731
50,7	745	0,493087
53,7	670	0,38698
$\mu_{max} = 0,01hr^{-1} * 24hr/d = 0,24d^{-1}$		



Διάγραμμα 3-1: Ενδεικτικό γράφημα υπολογισμού  $\mu_{max}$

Στην πραγματικότητα, ο ρυθμός ανάπτυξης που υπολογίζαμε, εμπεριέχει και την ενδογενή αναπνοή, δηλαδή εμείς υπολογίζαμε το  $(\mu_{max}-b_H)$ . Η τιμή του  $b_H$  είναι πολύ μικρότερη από αυτή του  $\mu_{max}$ , και ο λόγος  $b_H/\mu_{max}$  μπορεί να θεωρηθεί περίπου ίσος με 5% (Karpeler and Gujer, 1992). Συνεπώς, επηρεάζεται πολύ λίγο η τιμή των ρυθμών ανάπτυξης που υπολογίσαμε, ώστε το  $b_H$  να θεωρηθεί αμελητέο.

Επειδή η δράση των μικροοργανισμών άρα και οι ρυθμοί ανάπτυξής τους επηρεάζονται από τη θερμοκρασία, στο τέλος έγινε θερμοκρασιακή διόρθωση για

τα αποτελέσματα, ώστε να γίνει αναγωγή όλων των ρυθμών ανάπτυξης στους 20°C (μέσω της σχέσης  $\mu_T = \mu_{20} \cdot \theta^{(T-20)} = \mu_{20} \cdot 1,067^{(T-20)}$  και χρησιμοποιώντας ως T το μέσο όρο των θερμοκρασιών που είχαν μετρηθεί κατά τη διάρκεια του πειράματος- Νύκταρη, 2012 ) και να είναι συγκρίσιμοι μεταξύ τους.



## 4ο Κεφάλαιο : Παρουσίαση και σχολιασμός λειτουργικών παραμέτρων των συστημάτων

### 4.1 Εισαγωγή

Η εκπόνηση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. στο χρονικό διάστημα 9/9/2013-5/7/2014. Τα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δύο πανομοιότυποι αναερόβιοι αντιδραστήρες, ενός κύκλου λειτουργίας ημερησίως, οι οποίοι λειτούργησαν σε σταθερές συνθήκες COD και θρεπτικών καθ' όλη τη διάρκεια των 10 αυτών μηνών (βλ. πιν. 4-1), σε διάφορες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου- 0, 200, 400, 800, 1200 και 3000  $\mu\text{g/l}$ . Με τον τρόπο αυτό το κάθε σύστημα αποτελούσε μια μητρική καλλιέργεια μικροοργανισμών εγκλιματισμένων σε συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, που ανάλογα με την συγκέντρωση του χρωμίου που προστίθετο, κυμαίνονταν από 0 – 3000  $\mu\text{g/l}$ .

Πίνακας 4-1: Συγκεντρωτική παρουσίαση κύριων χαρακτηριστικών των συστημάτων

	1ος			2ος		
Cr(VI) ( $\mu\text{g/l}$ )	0	200	1200	400	800	3000
Εγκλιματισμένη λειτουργία	30/9/2013- 16/12/2013	17/1/2014- 11/3/2014	21/4/2014- 19/6/2014	4/11/2013- 16/12/2013	14/3/2014- 6/5/2014	20/6/2014- 5/7/2014
$\theta_c$ (d)	10			10		
COD ( $\text{mg/l}$ )	200			200		
σύσταση υποστρώματος	90% ζάχαρη- 10% γάλα			90% ζάχαρη- 10% γάλα		
$\text{PO}_4\text{-P}$ ( $\text{mg/l}$ )	2			2		
$\text{NH}_4\text{-N}$ ( $\text{mg/l}$ )	12			12		

Στόχος της εργασίας, ήταν να προσδιοριστούν οι ρυθμοί ανάπτυξης της βιομάζας των συστημάτων για τις διάφορες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου με τις οποίες λειτουργούσε το σύστημα, να προσδιορισθεί η απόδοση των συστημάτων παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο νερό, ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς και ολικού χρωμίου, καθώς και να βρεθεί η αναχαίτιση που προκαλεί στους μικροοργανισμούς η λειτουργία κάτω από υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου.

Η περίοδος στην οποία αναφερόμαστε για κάθε συγκέντρωση καθώς και τα αποτελέσματα τα οποία παρουσιάζονται ακολούθως, αφορούν στην εγκλιματισμένη λειτουργία των συστημάτων. Αυτό σημαίνει πως τα συστήματα έχουν λειτουργήσει για περίοδο τουλάχιστον  $3 \cdot \theta_c$ , δηλαδή για ένα μήνα, κάτω από σταθερές συνθήκες (steady state), ώστε οι μικροοργανισμοί να έχουν προσαρμοστεί σε αυτές και να λειτουργούν με σταθερό τρόπο. Έτσι, επιτυγχάνουμε να έχουμε συγκρίσιμα αποτελέσματα σε όλα τα μετρούμενα μεγέθη, ώστε να μπορούν να εξαχθούν μέσοι όροι αυτών καθώς και συμπεράσματα για τη λειτουργία των συστημάτων σε κάθε περίπτωση.

Στο πρώτο τμήμα του κεφαλαίου παρουσιάζονται οι μετρήσεις από τη λειτουργία των συστημάτων μητρικών καλλιεργειών, ομαδοποιημένες ανά συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, που στην ουσία ήταν η μόνη μεταβαλλόμενη παράμετρος σε κάθε περίπτωση. Με μορφή πίνακα φαίνονται οι μέσοι όροι, η τυπική απόκλιση, το διάστημα εμπιστοσύνης για το 95% των μετρήσεων, το μέγιστο και το ελάχιστο όλων των μετρήσεων ανά παράμετρο, ενώ στη συνέχεια γίνεται παρουσίαση αυτών ξεχωριστά και αναλυτικά, με τη μορφή γραφήματος στο σύνολό τους σε συνάρτηση του χρόνου.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch) που πραγματοποιήθηκαν σε αυτό το διάστημα με στόχο τον υπολογισμό των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης που αντιστοιχούσαν σε κάθε περίοδο λειτουργίας των μητρικών καλλιεργειών.

## 4.2 Παρουσίαση και ανάλυση των συστημάτων των μητρικών καλλιεργειών

### 4.2.1 Αναερόβιος αντιδραστήρας με Cr(VI)= 0 mg/l

Η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του συστήματος αυτού ήταν 30/9/2013- 16/12/2013, με έναν κύκλο λειτουργίας ημερησίως. Στον πίνακα 4-2 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων ενώ στη συνέχεια εξετάζεται αναλυτικά η καθεμιά παράμετρος. Για αυτή την περίοδο λειτουργίας του αντιδραστήρα δεν έγιναν μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου αφού δε γινόταν καμία προσθήκη αυτού.

Πίνακας 4-2: Συγκεντρωτική παρουσίαση παραμέτρων

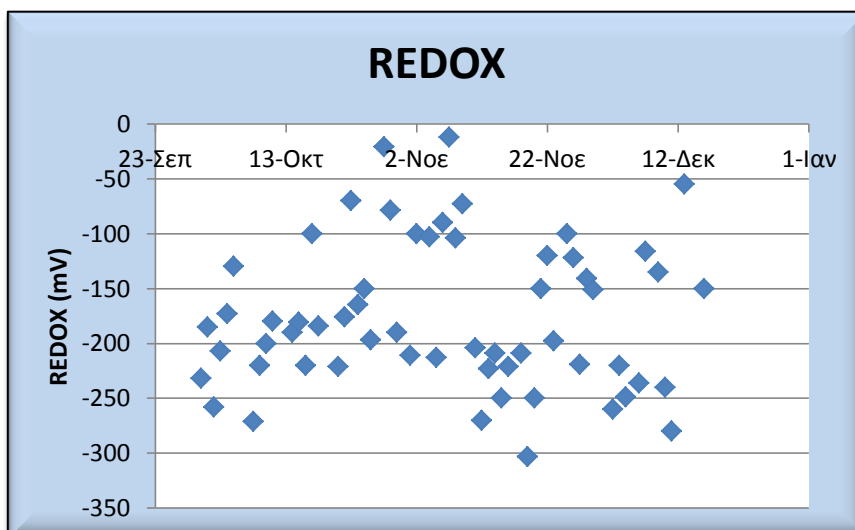
Cr(VI)= 0 mg/l	REDOX (mV)	DO (mg/l)	PH	T (°C)	MLSS (mg/l)	VSS (mg/l)	TSS <sub>out</sub> (mg/l)	COD <sub>sol out</sub> (mg/l)	COD <sub>tot out</sub> (mg/l)
Μ.Ο.	-176,1	0,10	7,054	25,5	918	562	30	14,8	33,7
Τυπ. Απόκλ.	66,7	0,07	0,146	3,0	216	88	14	7,8	18,9
95% Δ.Ε.	17,0	0,02	0,037	0,8	73	32	5	6,9	12,3
MAX	-12,0	0,47	7,280	32,6	1355	705	77	27,2	55,0
MIN	-303,0	0,05	6,618	20,1	460	280	9	7,2	2,8

### Δυναμικό οξειδοαναγωγής, REDOX potential

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής βοηθά στο να προσδιοριστεί το είδος των συνθηκών που επικρατούν στο σύστημα, δηλαδή αν είναι οξειδωτικές, ανοξικές ή αναερόβιες (στην ουσία προσδιορίζεται ο αποδέκτης ηλεκτρονίων).

Ο μέσος όρος του δυναμικού οξειδοαναγωγής ήταν -176,1mV, που υποδηλώνει αναερόβιες συνθήκες (<-100mV), το οποίο ήταν και το ζητούμενο για

την αποτελεσματική απομάκρυνση (μέσω αναγωγής) του εξασθενούς χρωμίου. Στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του REDOX.

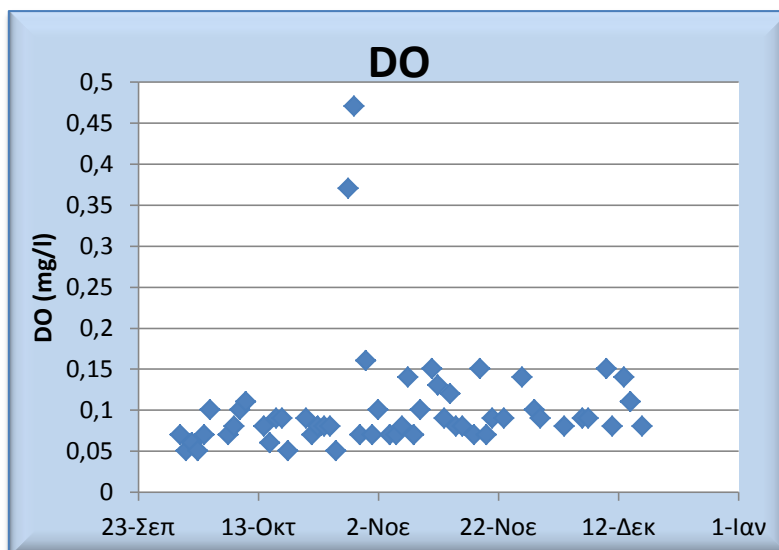


Διάγραμμα 4-1: Χρονική διακύμανση REDOX

Παρατηρείται ότι το σύνολο των μετρήσεων ήταν αρνητικές, ενώ η πλειοψηφία τους ήταν από -100mV και κάτω, πράγμα που δείχνει ότι είχε καταναλωθεί το διαλυμένο οξυγόνο και τα νιτρικά από το νερό του ΕΜΠ και στον αντιδραστήρα επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες.

#### Διαλυμένο Οξυγόνο, DO

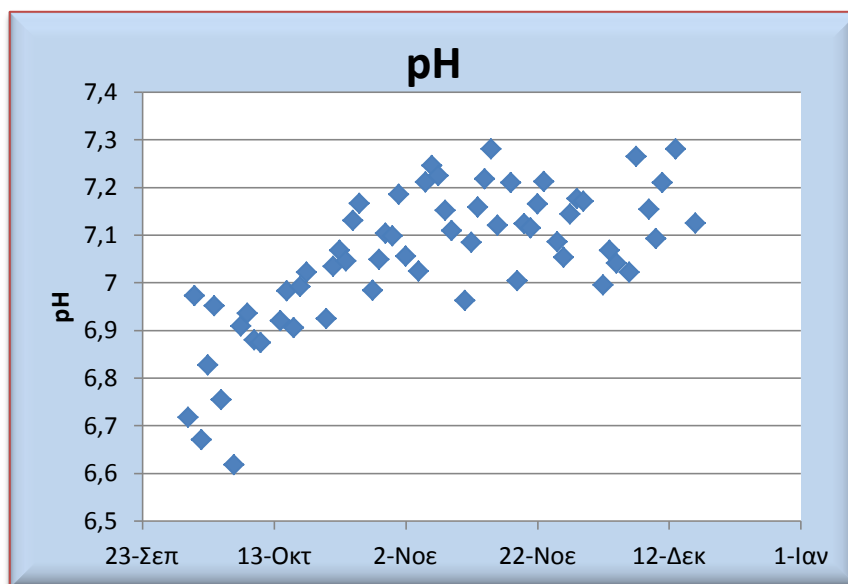
Για την επίτευξη αναερόβιων συνθηκών, πρέπει το διαλυμένο οξυγόνο στο ανάμικτο υγρό να μετράται σχεδόν μηδενικό. Ο μέσος όρος των μετρήσεων στο σύστημα ήταν 0,10 mg/l, που δείχνει ότι οι συνθήκες ήταν ικανοποιητικά αναερόβιες. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου.



Διάγραμμα 4-2: Χρονική διακύμανση διαλυμένου οξυγόνου

## ρΗ

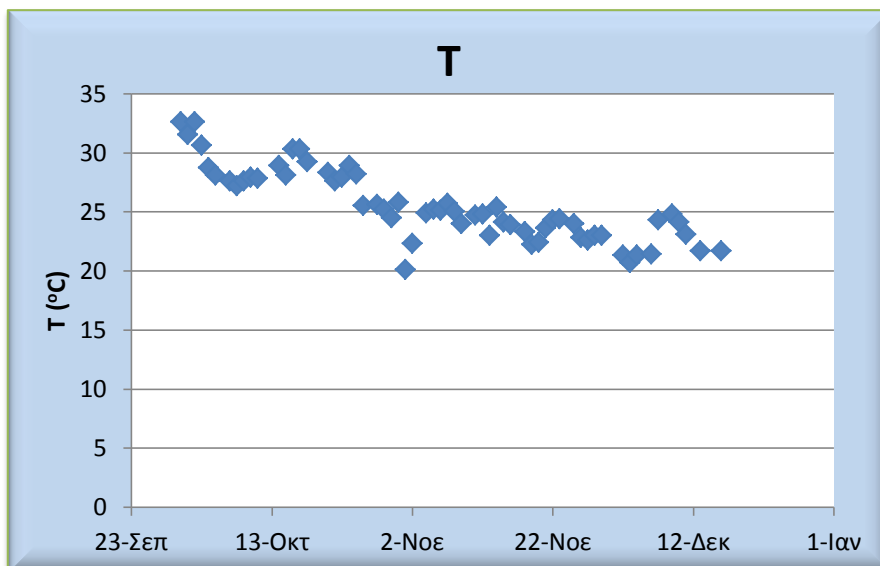
Για τη σωστή λειτουργία των συστημάτων το ρΗ έπρεπε να είναι γύρω στο 7. Ο μέσος όρος των μετρήσεων για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 7,054. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση των τιμών.



Διάγραμμα 4-3: Χρονική διακύμανση ρΗ

## Θερμοκρασία, T

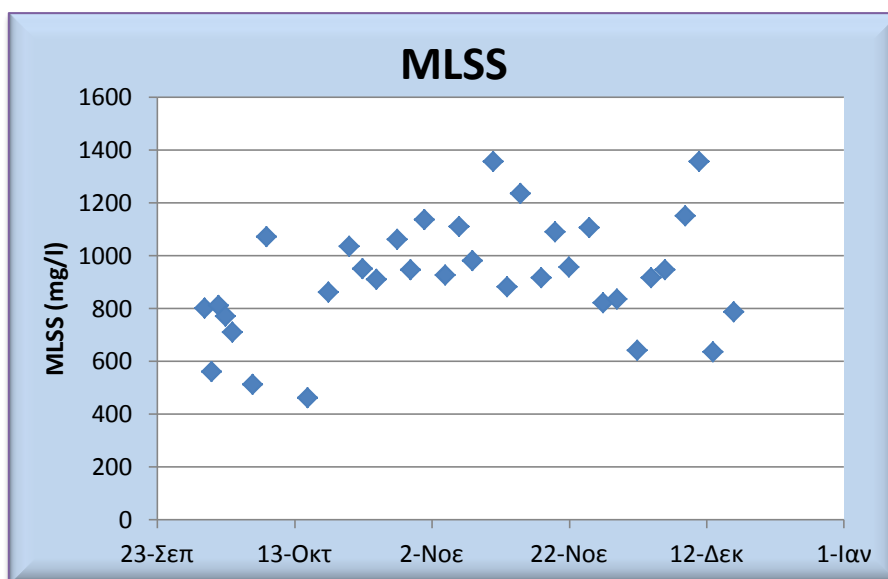
Στα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας είναι σημαντική η επίτευξη όσο το δυνατόν πιο σταθερών συνθηκών θερμοκρασίας, καθώς αυτή είναι παράγοντας που επηρεάζει τη λειτουργία των μικροοργανισμών. Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας ήταν  $25,5^{\circ}\text{C}$ , ενώ παρουσιάστηκε κάποια διακύμανση της θερμοκρασίας ακολουθώντας τις εποχιακές θερμοκρασιακές διακυμάνσεις. Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο ακόλουθο γράφημα.



Διάγραμμα 4-4: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας

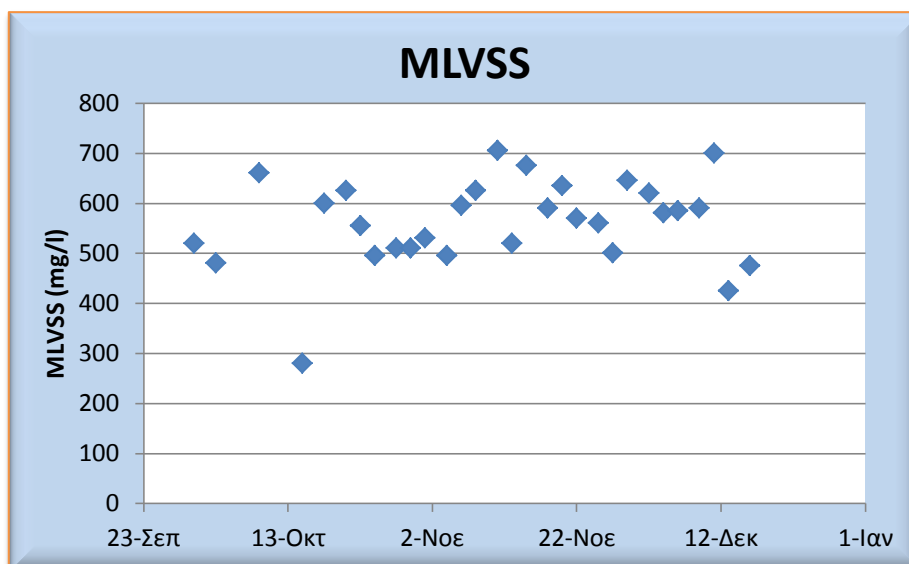
### Συγκέντρωση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS και MLVSS

Για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας του συστήματος ήταν σημαντική η τακτική μέτρηση των στερεών του ανάμικτου υγρού. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ολικών στερεών του ανάμικτου υγρού για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 918 mg/l και των πτητικών στερεών 562 mg/l, ενώ στα ακόλουθα γραφήματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των παραμέτρων αυτών.



Διάγραμμα 4-5: Χρονική διακύμανση MLSS

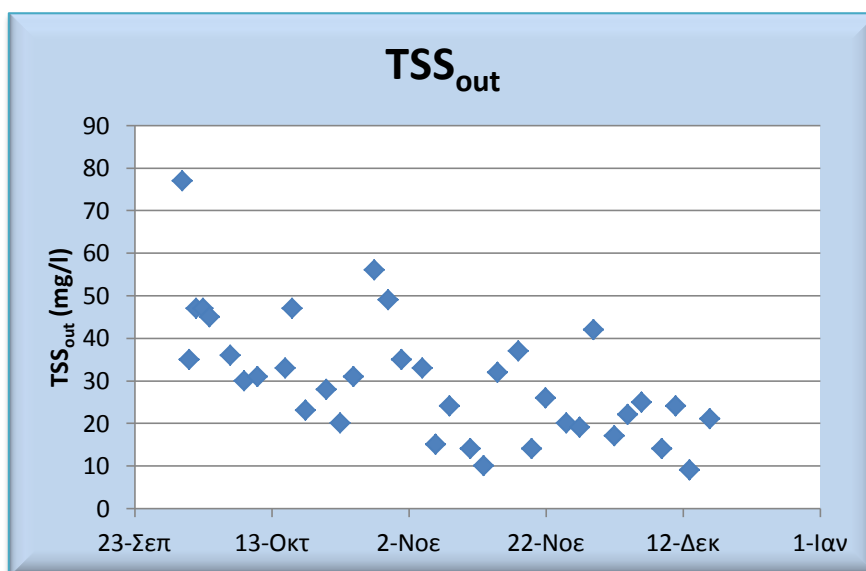




Διάγραμμα 4-6: Χρονική διακύμανση MLVSS

#### Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο, $TSS_{out}$

Σημαντική παράμετρος για τη λειτουργία του συστήματος και συγκεκριμένα της αποτελεσματικότητας της καθίζησης είναι η μέτρηση των ολικών στερεών της εξόδου. Η μέση τιμή για τη φάση αυτή ήταν 30 mg/l, και η διακύμανση χρονικά παρουσιάζεται στη συνέχεια.



Διάγραμμα 4-7: Χρονική διακύμανση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο

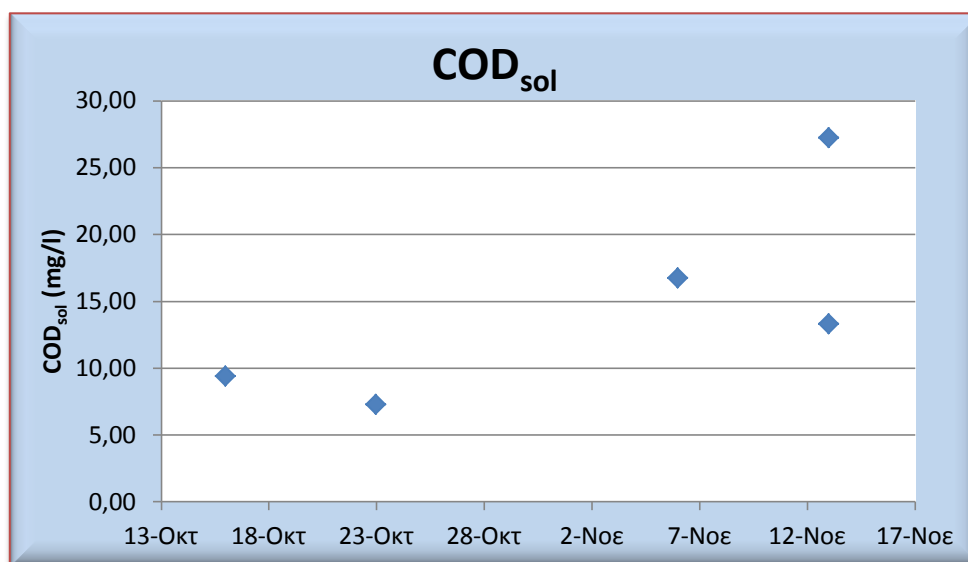
#### Συγκέντρωση διαλυτού και ολικού COD στην έξοδο, $COD_{sol}$ και $COD_{tot}$

Από τις σημαντικότερες παραμέτρους είναι η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο. Τα συστήματα λάμβαναν συγκεκριμένη ποσότητα τροφής (δηλαδή διαλυτού COD) καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων. Συνεπώς, η

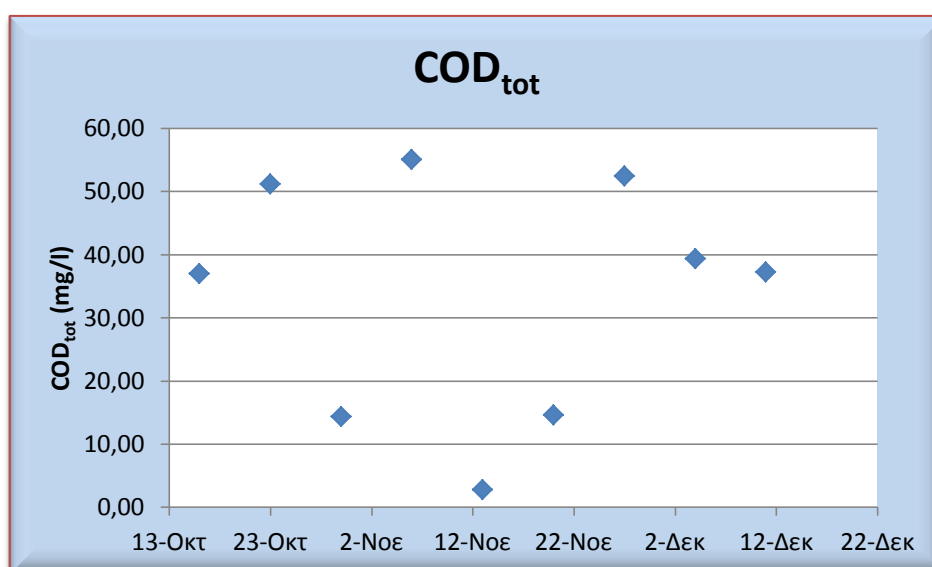
μετρούμενη στην εκροή ποσότητα, αποτελούσε δείκτη της μη καταναλωθείσας τροφής. Έτσι, είχαμε μία ένδειξη της σωστής ή μη λειτουργίας και της απόδοσης των συστημάτων. Επίσης, και κατά τη διαδικασία της κατανάλωσης του οργανικού άνθρακα από τους μικροοργανισμούς κάτω από αναερόβιες συνθήκες επιτυγχάνεται η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην έξοδο ήταν 14,8 mg/l, τιμή πολύ χαμηλή.

Η συγκέντρωση του ολικού COD στην έξοδο αποτελεί το άθροισμα του διαλυτού και του σωματιδιακού και η τιμή της έχει άμεση σχέση με τη συγκέντρωση των στερεών της εξόδου. Η μέση τιμή των μετρήσεων ήταν 33,7 mg/l.

Ακολουθούν τα γραφήματα των μετρήσεων για αυτή την περίοδο λειτουργίας.



Διάγραμμα 4-8: Χρονική διακύμανση διαλυτού COD εξόδου



Διάγραμμα 4-9: Χρονική διακύμανση ολικού COD εξόδου

#### 4.2.2 Αναερόβιος αντιδραστήρας με Cr(VI)= 200 µg/l

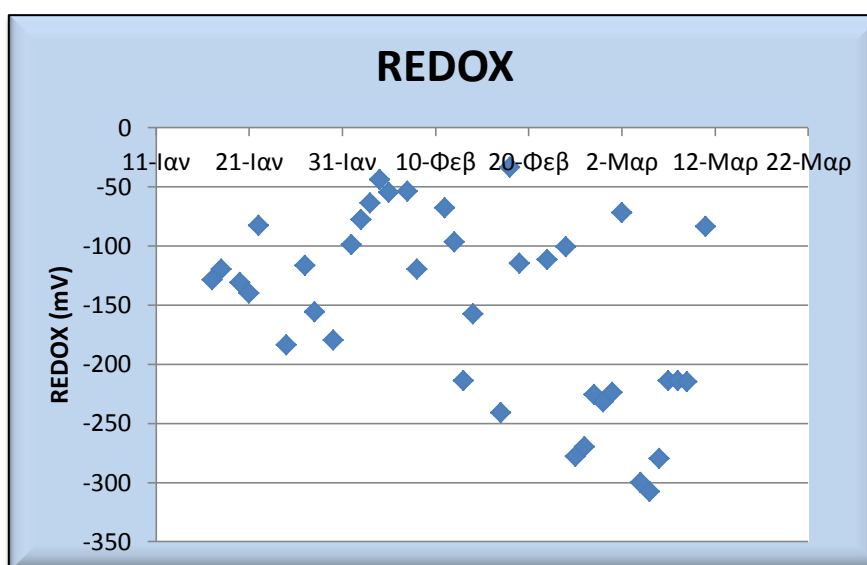
Το σύστημα αυτό ξεκίνησε να λειτουργεί στις 17/12/2013 και η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του συστήματος αυτού ήταν 17/1/2014-11/3/2014, με έναν κύκλο λειτουργίας ημερησίως. Στον πίνακα 4-3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων ενώ στη συνέχεια εξετάζεται αναλυτικά η καθημέρα παράμετρος.

Πίνακας 4-3: Συγκεντρωτική Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Cr(VI)= 200 µg/l	REDOX (mV)	DO (mg/l)	pH	T (°C)	MLSS (mg/l)	MLVSS (mg/l)	TSS <sub>out</sub> (mg/l)	COD <sub>sol</sub> out (mg/l)	COD <sub>tot</sub> out (mg/l)	Cr(VI) <sub>out</sub> (µg/l)
M.O.	-152,9	0,07	6,735	25,2	955	541	18	18,4	36,3	1,1
Τυπ. Αποκλ.	79,0	0,03	0,417	1,0	188	92	10	21,5	38,3	4,2
95% Δ.Ε.	25,1	0,01	0,123	0,3	78	39	4	16,0	33,6	2,1
MAX	-34,0	0,15	7,662	26,7	1335	760	35	63,2	96,3	16,4
MIN	-308,0	0,03	5,873	21,9	715	420	2	0,9	8,7	0,0

#### Δυναμικό οξειδοαναγωγής, REDOX potential

Ο μέσος όρος του δυναμικού οξειδοαναγωγής για το σύστημα αυτό ήταν -152,9mV, που υποδηλώνει αναερόβιες συνθήκες (<-100mV), το οποίο ήταν και το ζητούμενο για την αποτελεσματική απομάκρυνση (μέσω αναγωγής) του εξασθενούς χρωμίου. Στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του REDOX.

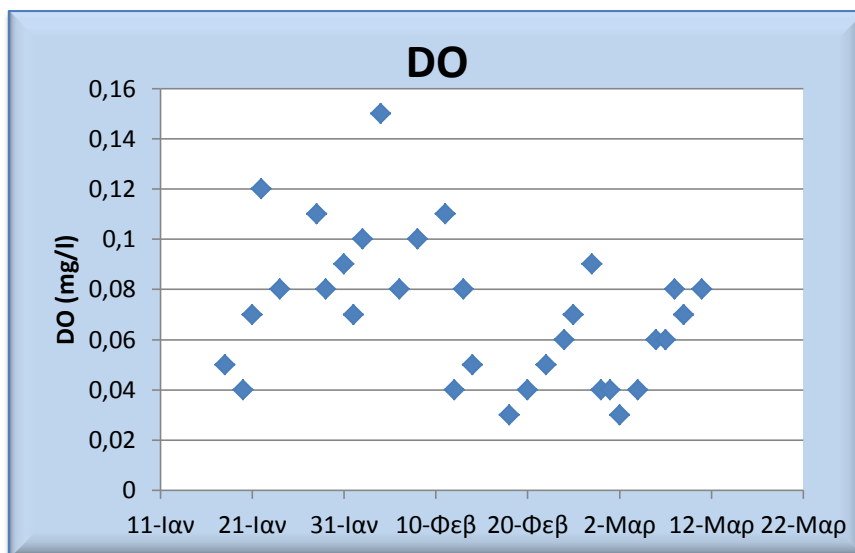


Διάγραμμα 4-10: Χρονική διακύμανση REDOX

Παρατηρείται ότι το σύνολο των μετρήσεων ήταν αρνητικές, ενώ η πλειοψηφία τους ήταν από -100mV και κάτω, πράγμα που δείχνει ότι είχε καταναλωθεί το διαλυμένο οξυγόνο και τα νιτρικά από το νερό του ΕΜΠ και στον αντιδραστήρα επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες.

### Διαλυμένο Οξυγόνο, DO

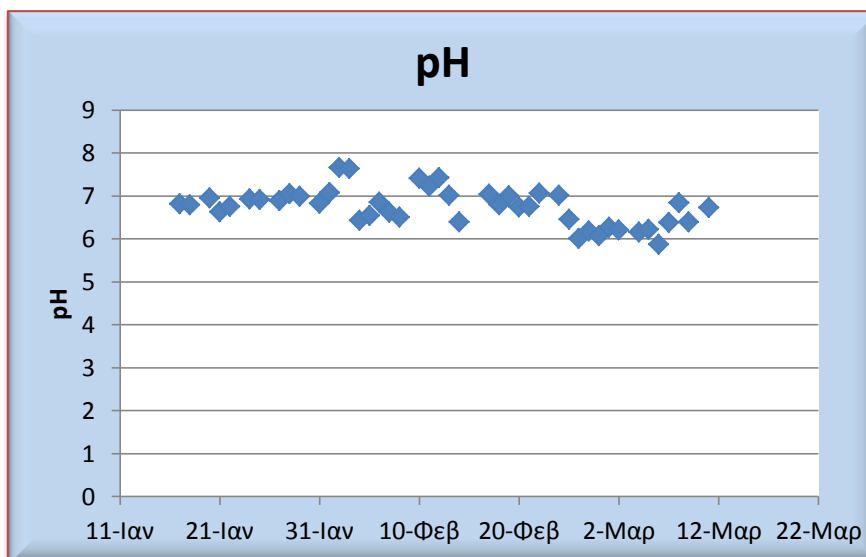
Για την επιβεβαίωση αναερόβιων συνθηκών, πρέπει το διαλυμένο οξυγόνο στο ανάμικτο υγρό να μετράται σχεδόν μηδενικό. Ο μέσος όρος των μετρήσεων στο σύστημα ήταν 0,07 mg/l, και το σύνολο των τιμών ήταν από 0,15 mg/l και χαμηλότερα, που δείχνει ότι οι συνθήκες ήταν ικανοποιητικά αναερόβιες. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου.



Διάγραμμα 4-11: Χρονική διακύμανση διαλυμένου οξυγόνου

### pH

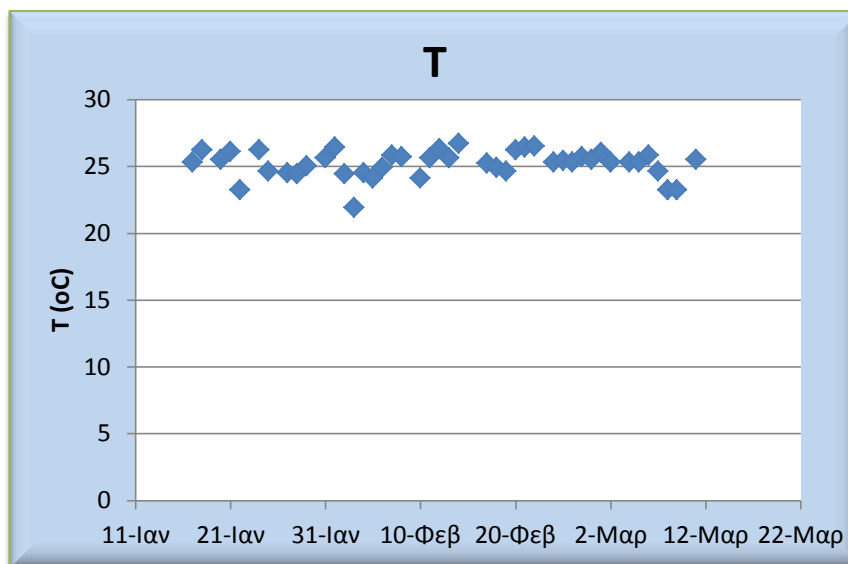
Για τη σωστή λειτουργία των συστημάτων το pH έπρεπε να είναι γύρω στο 7. Ο μέσος όρος των μετρήσεων για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 6,735. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση των τιμών, όπου φαίνεται ότι μεγάλο μέρος των μετρήσεων ήταν κοντά στο 7.



Διάγραμμα 4-12: Χρονική διακύμανση pH

## Θερμοκρασία, T

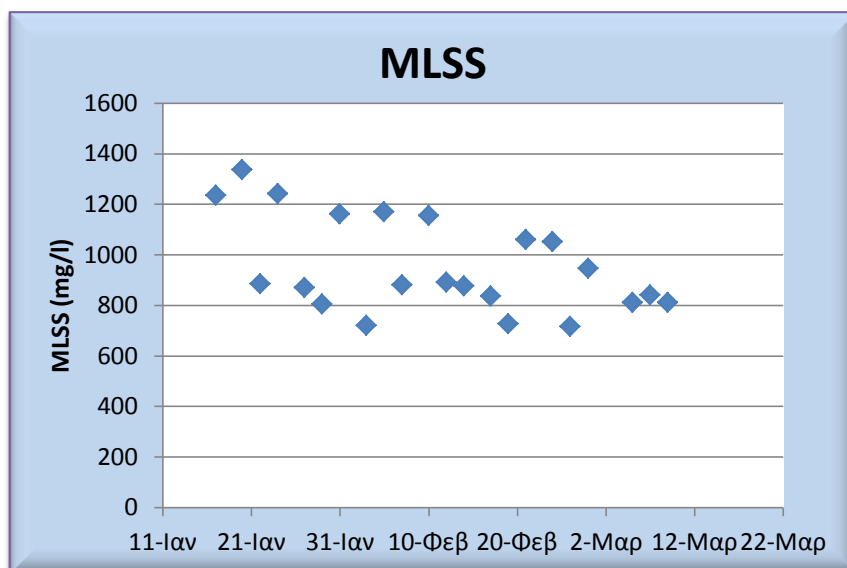
Στα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας είναι σημαντική η επίτευξη όσο το δυνατόν πιο σταθερών συνθηκών θερμοκρασίας, καθώς αυτή είναι παράγοντας που επηρεάζει τη λειτουργία των μικροοργανισμών. Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας ήταν 25,2°C, ενώ παρουσιάστηκε κάποια διακύμανση της θερμοκρασίας ακολουθώντας τις εποχιακές θερμοκρασιακές διακυμάνσεις. Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο ακόλουθο γράφημα.



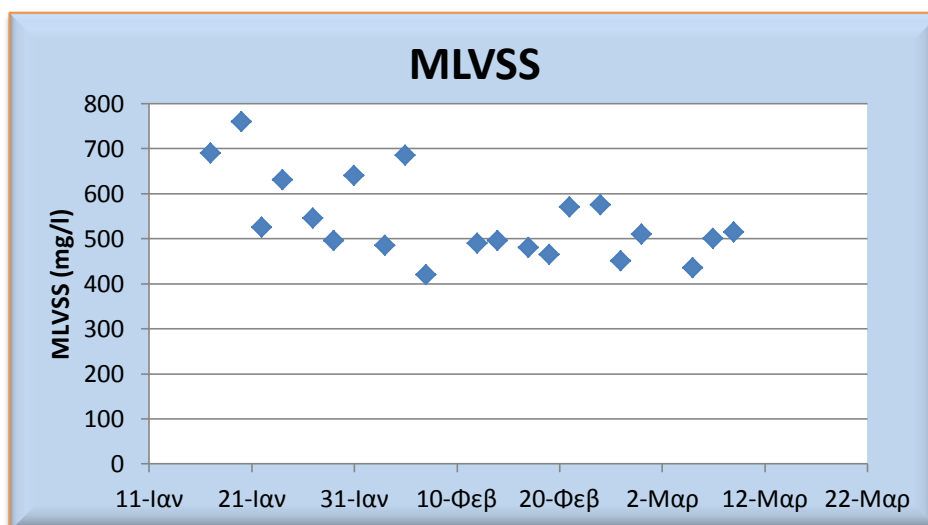
Διάγραμμα 4-13: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας

## Συγκέντρωση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS και MLVSS

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ολικών στερεών του ανάμικτου υγρού για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 955 mg/l και των πτητικών στερεών 541 mg/l, τιμές κοντινές με το σύστημα με μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, που δείχνει πως η προσθήκη της ποσότητας αυτής εξασθενούς χρωμίου δεν επηρέασε τη βιομάζα. Στα ακόλουθα γραφήματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των παραμέτρων αυτών.



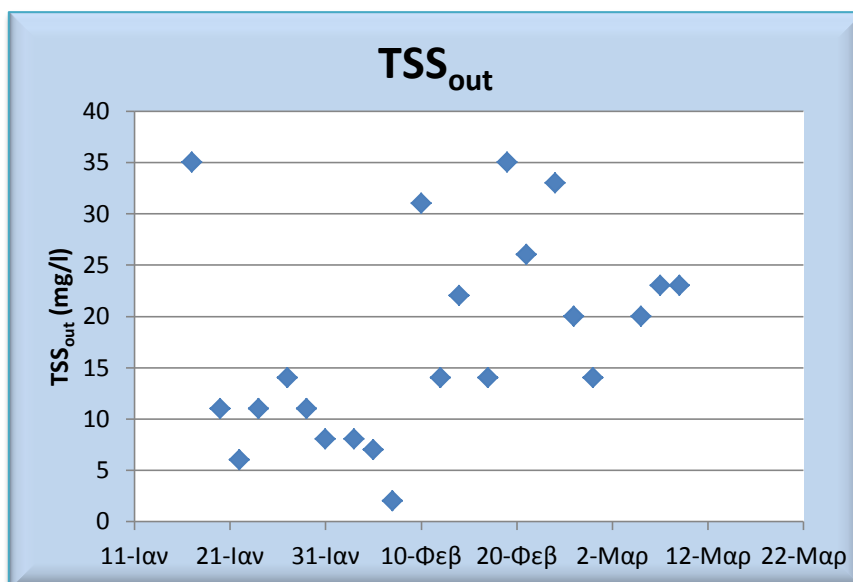
Διάγραμμα 4-14: Χρονική διακύμανση MLSS



Διάγραμμα 4-15: Χρονική διακύμανση MLVSS

### Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο, $TSS_{out}$

Η μέση τιμή για τη φάση αυτή ήταν 18 mg/l, και μάλιστα χαμηλότερη από την αντίστοιχη για μηδενικό εξασθενές χρώμιο, και η διακύμανση χρονικά παρουσιάζεται στη συνέχεια.



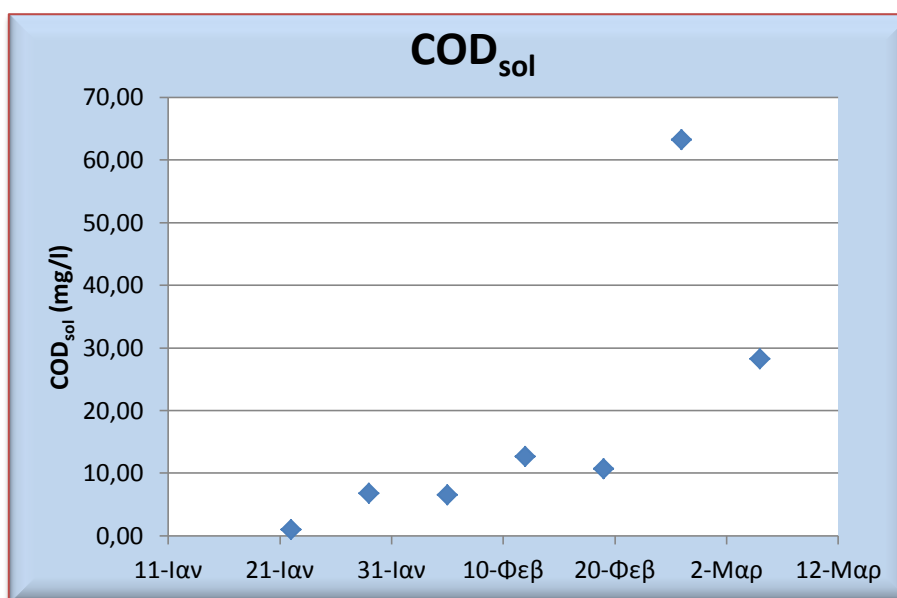
Διάγραμμα 4-16: Χρονική διακύμανση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο

#### Συγκέντρωση διαλυτού και ολικού COD στην έξοδο, COD<sub>sol</sub> και COD<sub>tot</sub>

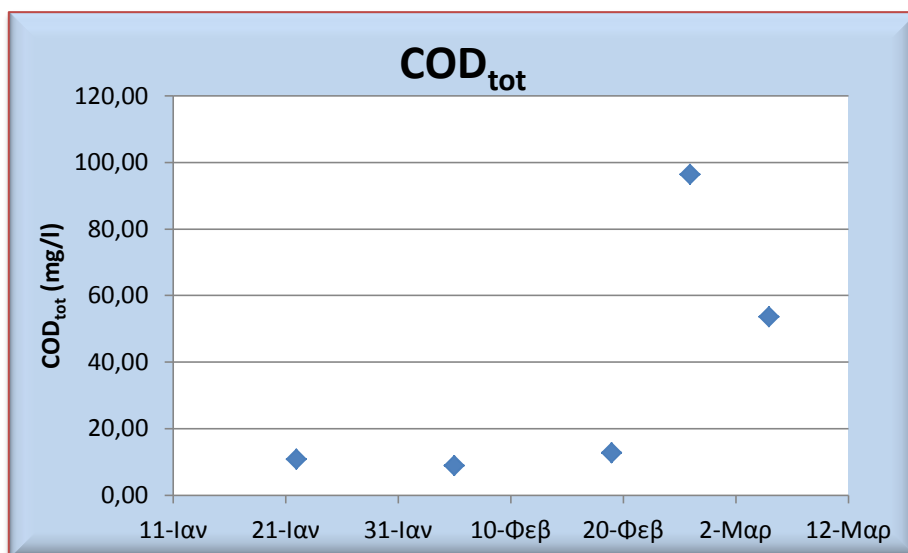
Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην έξοδο ήταν 18,4 mg/l, τιμή χαμηλή που δείχνει ότι γινόταν ικανοποιητική κατανάλωση του οργανικού άνθρακα στο σύστημα, όπου η τροφοδότηση ήταν σταθερή 200 mg/l ημερησίως.

Η συγκέντρωση του ολικού COD στην έξοδο αποτελεί το άθροισμα του διαλυτού και του σωματιδιακού και η τιμή της έχει άμεση σχέση με τη συγκέντρωση των στερεών της εξόδου. Η μέση τιμή των μετρήσεων ήταν 36,3mg/l.

Ακολουθούν τα γραφήματα των μετρήσεων για αυτή την περίοδο λειτουργίας.



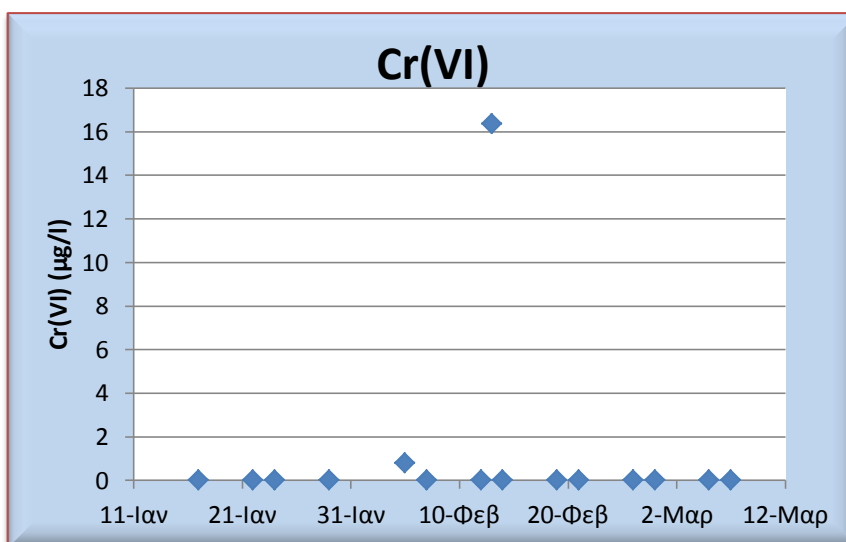
Διάγραμμα 4-17: Χρονική διακύμανση διαλυτού COD εξόδου



Διάγραμμα 4-18: Χρονική διακύμανση ολικού COD εξόδου

#### Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο, Cr(VI)<sub>out</sub>

Η μέτρηση του εναπομείναντος εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο των συστημάτων που τροφοδοτούνται με χρώμιο είναι από τις σημαντικότερες για την εργασία αυτή, καθώς δείχνει την αποδοτικότητά τους. Ο μέσος όρος των τιμών που μετρήθηκαν ήταν 1,1  $\mu\text{g/l}$ , τιμή πολύ χαμηλή που δείχνει ότι το σύστημα δούλεψε πολύ καλά. Η πλειοψηφία των μετρήσεων ήταν στο μηδέν, ενώ το σύνολο των τιμών, όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο γράφημα, ήταν κάτω από 16,5  $\mu\text{g/l}$ .



Διάγραμμα 4-19: Χρονική διακύμανση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο



### 4.2.3 Αναερόβιος αντιδραστήρας με Cr(VI)= 400 µg/l

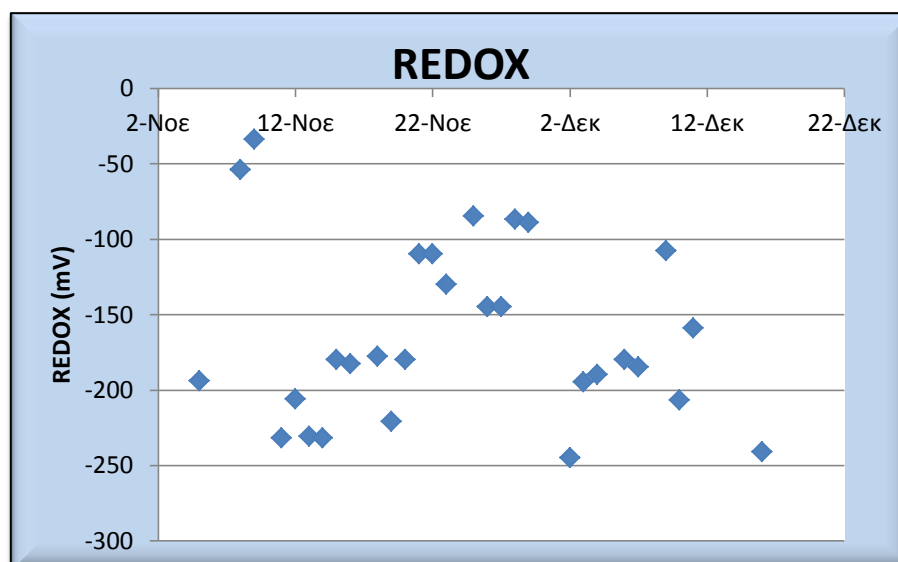
Το σύστημα αυτό ξεκίνησε να λειτουργεί στις 4/10/2013 και η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του συστήματος αυτού ήταν 4/11/2013-16/12/2013, με έναν κύκλο λειτουργίας ημερησίως. Στον πίνακα 4-4 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων ενώ στη συνέχεια εξετάζεται αναλυτικά η καθημιά παράμετρος.

Πίνακας 4-4: Συγκεντρωτική Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Cr(VI)=400 µg/l	REDOX (mV)	DO (mg/l)	pH	T (°C)	MLSS (mg/l)	MLVSS (mg/l)	TSS <sub>out</sub> (mg/l)	COD <sub>sol</sub> <sub>out</sub> (mg/l)	COD <sub>tot</sub> <sub>out</sub> (mg/l)	Cr(VI) <sub>out</sub> (µg/l)
Μ.Ο.	-163,3	0,17	7,068	22,7	687	439	35	15,0	47,9	78,7
Τυπ. Αποκλ.	58,3	0,22	0,103	1,2	199	81	12	13,3	27,1	47,4
95% Δ.Ε.	21,2	0,08	0,036	0,4	92	38	6	10,6	23,8	28,0
MAX	-34,0	1,17	7,310	24,9	1290	645	59	40,6	82,3	154,9
MIN	-245,0	0,06	6,699	20,6	475	325	11	4,4	21,2	11,0

#### Δυναμικό οξειδοαναγωγής, REDOX potential

Ο μέσος όρος του δυναμικού οξειδοαναγωγής για το σύστημα αυτό ήταν -163,3mV, που υποδηλώνει αναερόβιες συνθήκες (<-100mV), το οποίο ήταν και το ζητούμενο για την αποτελεσματική απομάκρυνση (μέσω αναγωγής) του εξασθενούς χρωμίου. Στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του REDOX.

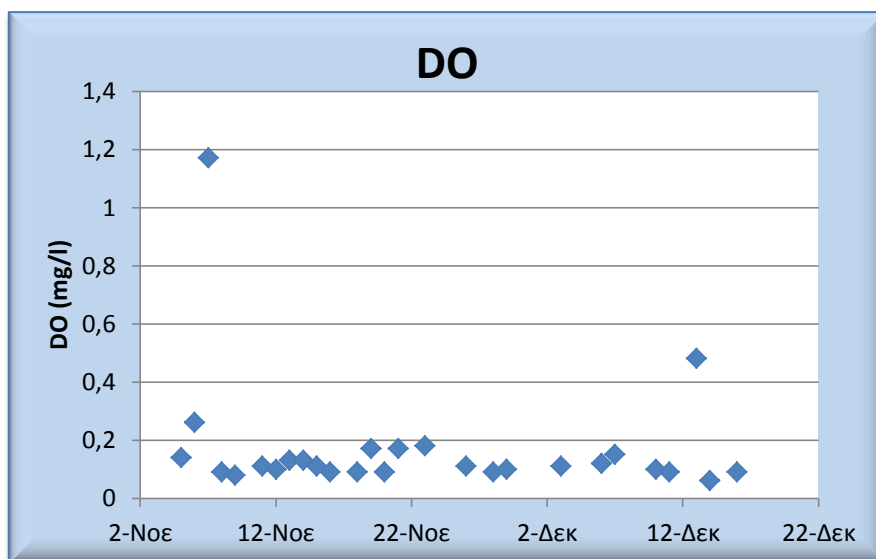


Διάγραμμα 4-20: Χρονική διακύμανση REDOX

Παρατηρείται ότι το σύνολο των μετρήσεων ήταν αρνητικές, ενώ η πλειοψηφία τους ήταν από -100mV και κάτω, πράγμα που δείχνει ότι είχε καταναλωθεί το διαλυμένο οξυγόνο και τα νιτρικά από το νερό του ΕΜΠ και στον αντιδραστήρα επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες.

### Διαλυμένο Οξυγόνο, DO

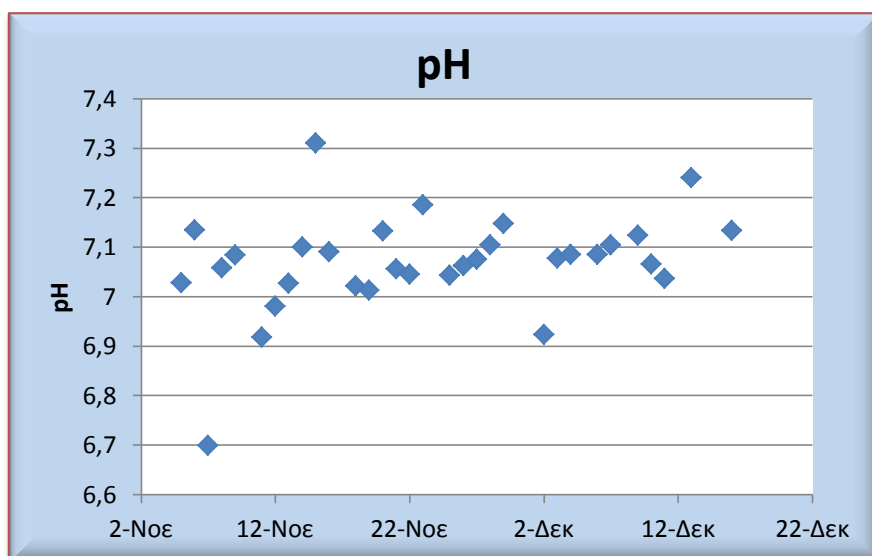
Για την επιβεβαίωση αναερόβιων συνθηκών, πρέπει το διαλυμένο οξυγόνο στο ανάμικτο υγρό να μετράται σχεδόν μηδενικό. Ο μέσος όρος των μετρήσεων στο σύστημα ήταν 0,17 mg/l. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου.



Διάγραμμα 4-21: Χρονική διακύμανση διαλυμένου οξυγόνου

### pH

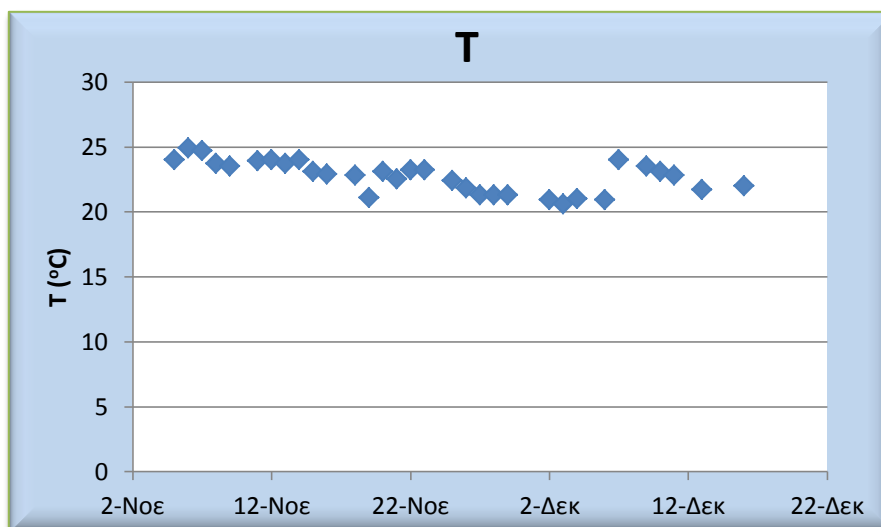
Για τη σωστή λειτουργία των συστημάτων το pH έπρεπε να είναι γύρω στο 7. Ο μέσος όρος των μετρήσεων για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 7,068, που είναι και το επιθυμητό. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση των τιμών, όπου φαίνεται ότι η πλειοψηφία των μετρήσεων ήταν κοντά στο 7.



Διάγραμμα 4-22: Χρονική διακύμανση pH

## Θερμοκρασία, T

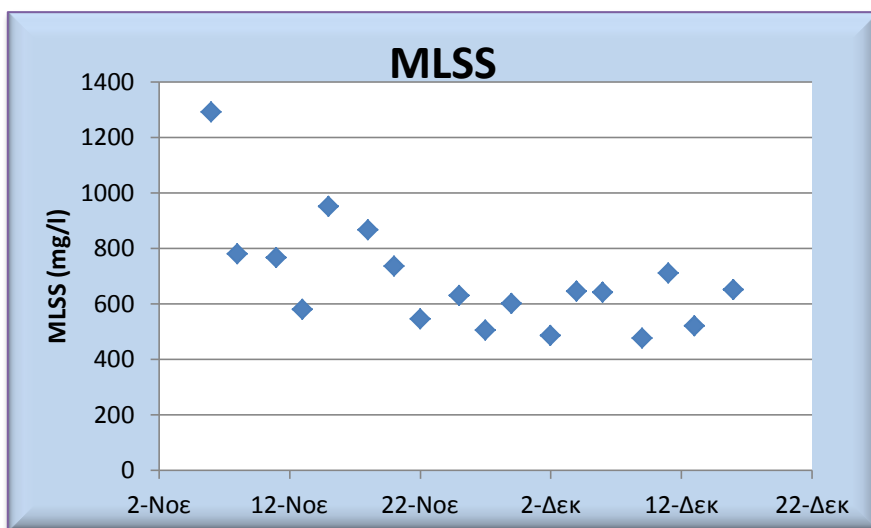
Στα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας είναι σημαντική η επίτευξη όσο το δυνατόν πιο σταθερών συνθηκών θερμοκρασίας, καθώς αυτή είναι παράγοντας που επηρεάζει τη λειτουργία των μικροοργανισμών. Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας ήταν 22,7°C, χαμηλότερος από τον αντίστοιχο της ίδιας περιόδου, με μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Σε αυτό έπαιξε ρόλο η χωροθέτηση του αντιδραστήρα στο δωμάτιο, αλλά κι ο διαφορετικός αναδευτήρας που χρησιμοποιήθηκε. Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο ακόλουθο γράφημα.



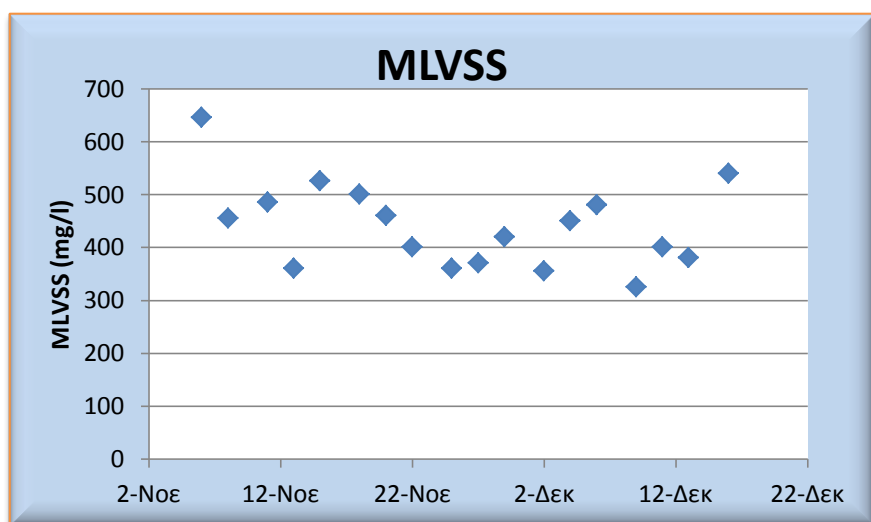
Διάγραμμα 4-23: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας

## Συγκέντρωση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS και MLVSS

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ολικών στερεών του ανάμικτου υγρού για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 687 mg/l και των πτητικών στερεών 439 mg/l. Στα ακόλουθα γραφήματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των παραμέτρων αυτών.



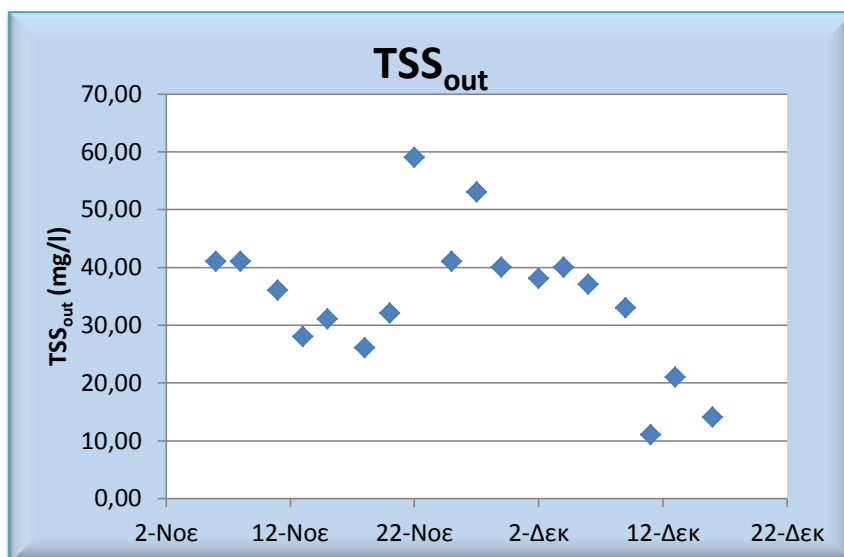
Διάγραμμα 4-24: Χρονική διακύμανση MLSS



Διάγραμμα 4-25: Χρονική διακύμανση MLVSS

**Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο,  $TSS_{out}$**

Η μέση τιμή για τη φάση αυτή ήταν 35 mg/l και η διακύμανση χρονικά παρουσιάζεται στη συνέχεια.



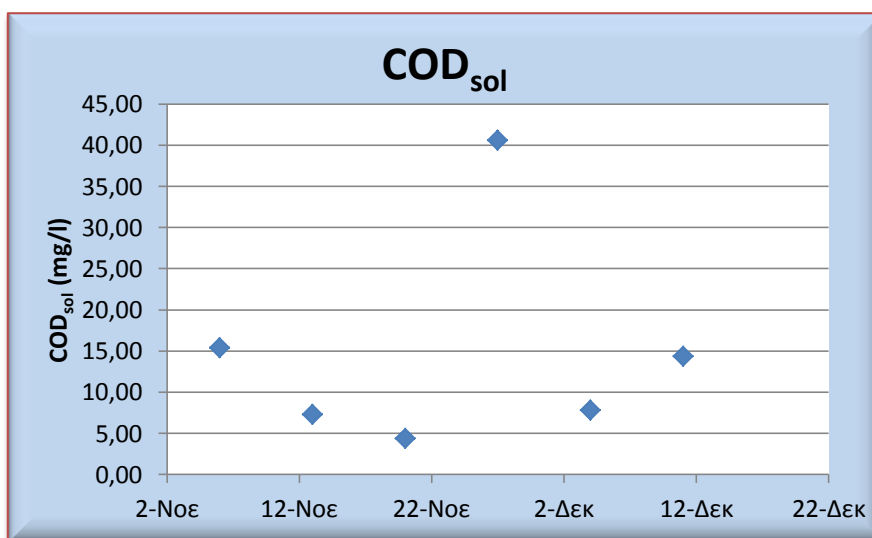
Διάγραμμα 4-26: Χρονική διακύμανση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο

#### Συγκέντρωση διαλυτού και ολικού COD στην έξοδο, COD<sub>sol</sub> και COD<sub>tot</sub>

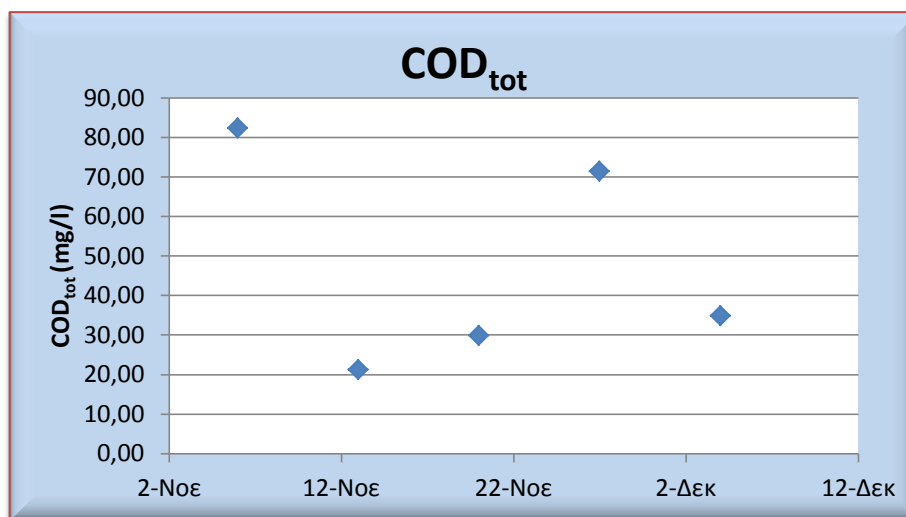
Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην έξοδο ήταν 15 mg/l, τιμή χαμηλή που δείχνει ότι γινόταν ικανοποιητική κατανάλωση του οργανικού άνθρακα στο σύστημα, όπου η τροφοδότηση ήταν σταθερή 200 mg/l ημερησίως.

Η συγκέντρωση του ολικού COD στην έξοδο αποτελεί το άθροισμα του διαλυτού και του σωματιδιακού και η τιμή της έχει άμεση σχέση με τη συγκέντρωση των στερεών της εξόδου. Η μέση τιμή των μετρήσεων ήταν 47,9 mg/l.

Ακολουθούν τα γραφήματα των μετρήσεων για αυτή την περίοδο λειτουργίας.



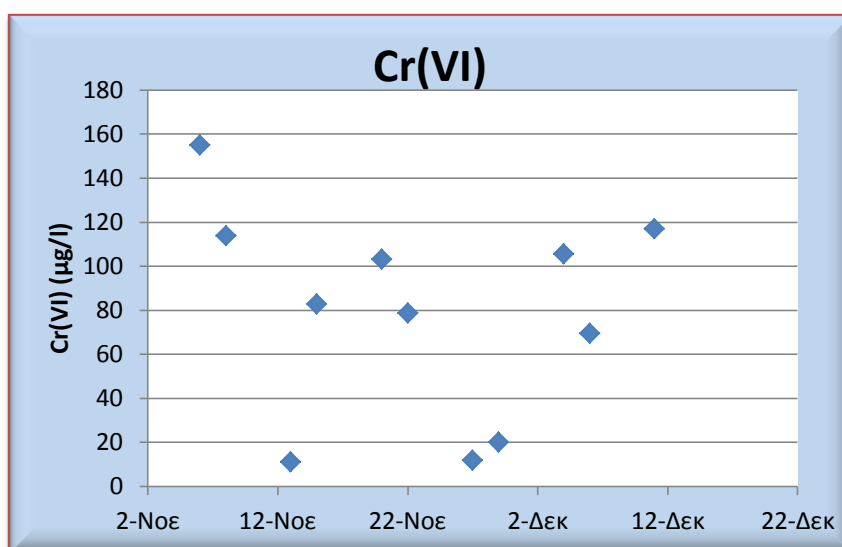
Διάγραμμα 4-27: Χρονική διακύμανση διαλυτού COD εξόδου



Διάγραμμα 4-28: Χρονική διακύμανση ολικού COD εξόδου

### Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο, Cr(VI)<sub>out</sub>

Η μέτρηση του εναπομείναντος εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο των συστημάτων που τροφοδοτούνται με χρώμιο είναι από τις σημαντικότερες για την εργασία αυτή, καθώς δείχνει την αποδοτικότητά τους. Ο μέσος όρος των τιμών που μετρήθηκαν ήταν 78,7 μg/l. Όπως φαίνεται και στο γράφημα της χρονικής διακύμανσης, οι τιμές στην αρχή ήταν υψηλότερες αλλά στην πορεία επήλθε μείωση, καθώς το σύστημα αποκτούσε καλύτερο εγκλιματισμό στις συνθήκες. Σε επερχόμενη σύγκριση με συστήματα με υψηλότερες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, θα παρατηρηθεί πως αυτά όσο περισσότερος χρόνος περνά, εγκλιματίζονται ακόμη καλύτερα, με αποτέλεσμα να έχουν μεγαλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς.



Διάγραμμα 4-29: Χρονική διακύμανση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο

#### 4.2.4 Αναερόβιος αντιδραστήρας με Cr(VI)= 800 µg/l

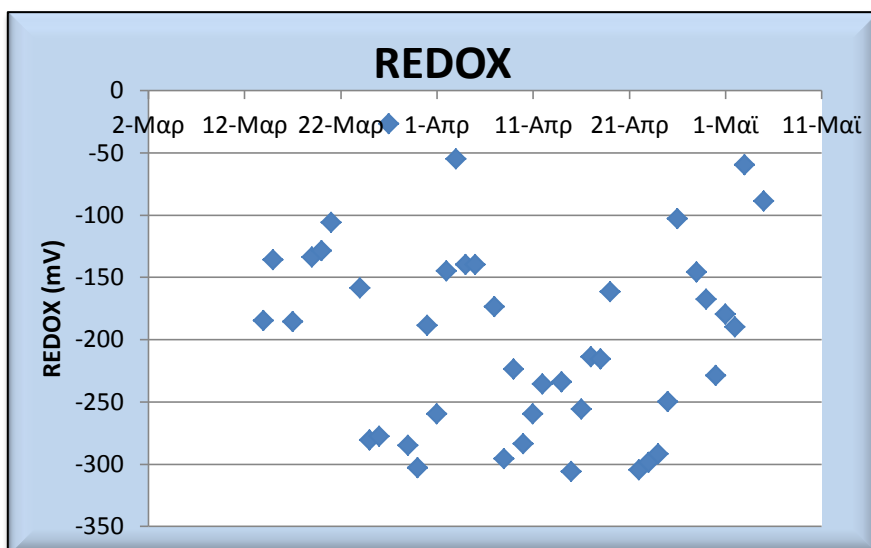
Το σύστημα αυτό ξεκίνησε να λειτουργεί στις 17/12/2013 και η ημερομηνία όπου αναμενόταν να έχει εγκλιματιστεί ήταν στις 17/1/2014. Παρ' όλα αυτά, από τις μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο, φάνηκε πως το σύστημα άργησε περισσότερο να πιάσει σταθερές συνθήκες. Συνεπώς, θεωρήθηκε ότι λειτουργούσε εγκλιματισμένο από όταν ξεκίνησε να μηδενίζει το εξασθενές χρώμιο, δηλαδή την περίοδο 14/3/2014- 6/5/2013, με έναν κύκλο λειτουργίας ημερησίως. Με αφορμή το χρόνο που χρειάστηκε για να πιάσει σταθερές συνθήκες το σύστημα αυτό, συμπεράναμε ότι ενδεχομένως για υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, η περίοδος εγκλιματισμού να είναι μεγαλύτερη από αυτό που είχε θεωρηθεί αρχικά, δηλαδή 3·θ<sub>c</sub>. Στον πίνακα 4-5 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων ενώ στη συνέχεια εξετάζεται αναλυτικά η καθεμιά παράμετρος. Ο αντιδραστήρας αυτός λειτουργούσε προηγουμένως με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 400 µg/l και λειτούργησε για αρκετό χρονικό διάστημα σε συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 800 µg/l, με αποτέλεσμα τον ακόμη καλύτερο εγκλιματισμό της βιομάζας και συνεπώς πολύ καλύτερη αποδοτικότητα ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Πίνακας 4-5: Συγκεντρωτική Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Cr(VI)= 800 µg/l	REDOX (mV)	DO (mg/l)	pH	T (°C)	MLSS (mg/l)	MLVSS (mg/l)	TSS <sub>out</sub> (mg/l)	COD <sub>sol</sub> <sub>out</sub> (mg/l)	COD <sub>tot</sub> <sub>out</sub> (mg/l)	Cr(VI) <sub>out</sub> (µg/l)	NO <sub>3</sub> - N (mg/l)
M.O.	-197,9	0,1	7,1	23,3	952,9	482,9	29,7	12,3	33,0	2,4	0,2
Τυπ. Αποκλ.	76,2	0,1	0,3	0,8	198,7	76,9	12,2	13,3	13,8	5,3	0,2
95% Δ.Ε.	23,0	0,0	0,1	0,3	89,3	36,5	5,5	8,2	11,0	2,9	0,1
MAX	-27,0	0,4	7,9	25,4	1305,0	640,0	49,0	43,7	49,6	15,5	0,5
MIN	-306,0	0,0	6,4	21,4	655,0	385,0	12,0	0,89	16,5	0,00	0,05

#### Δυναμικό οξειδοαναγωγής, REDOX potential

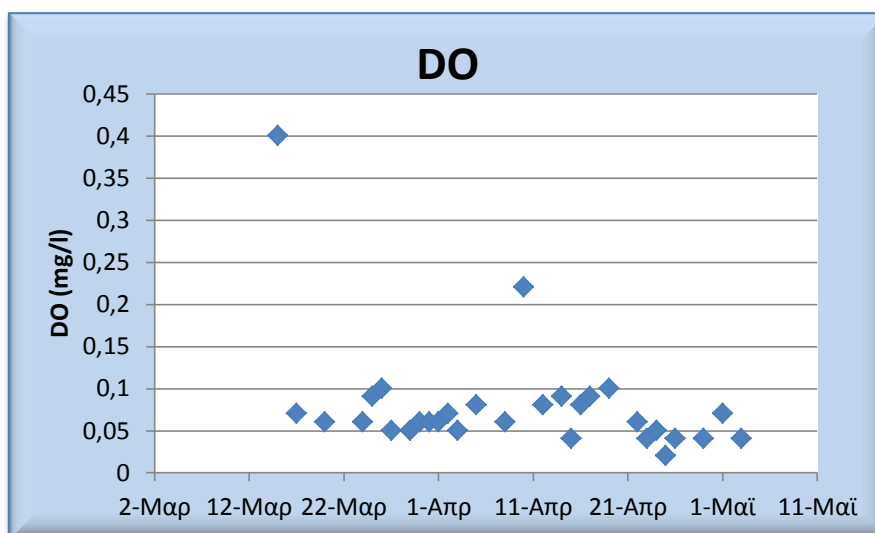
Ο μέσος όρος του δυναμικού οξειδοαναγωγής για το σύστημα αυτό ήταν -197,9mV, που υποδηλώνει αναερόβιες συνθήκες (<-100mV). Στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του REDOX.



Διάγραμμα 4-30: Χρονική διακύμανση REDOX

### Διαλυμένο Οξυγόνο, DO

Για την επιβεβαίωση αναερόβιων συνθηκών, πρέπει το διαλυμένο οξυγόνο στο ανάμικτο υγρό να μετράται πολύ κοντά στο μηδέν. Ο μέσος όρος των μετρήσεων στο σύστημα ήταν 0,1 mg/l. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου, όπου παρατηρείται πως η πλειοψηφία των μετρήσεων ήταν κάτω από το 0,10.

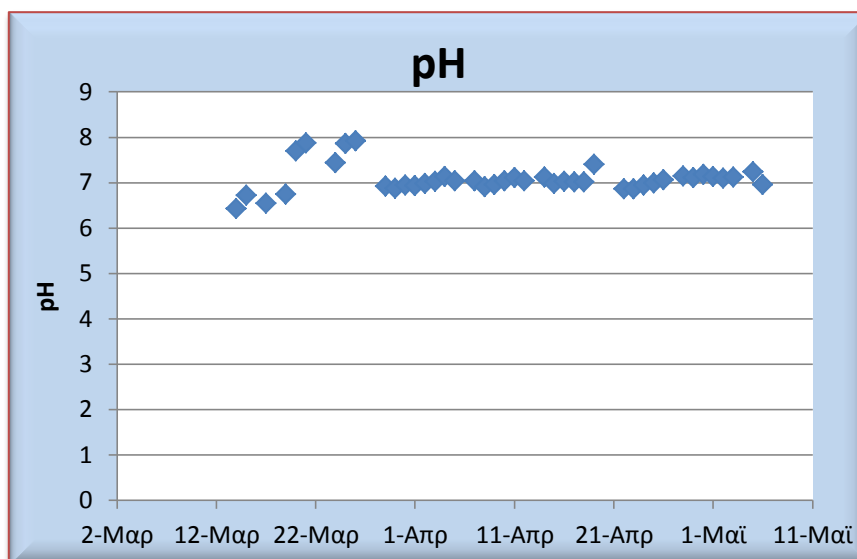


Διάγραμμα 4-31: Χρονική διακύμανση διαλυμένου οξυγόνου



## pH

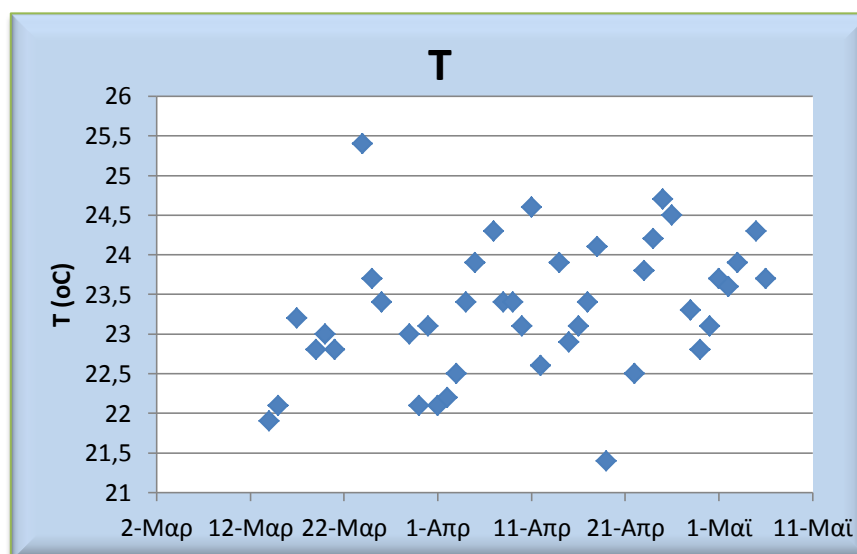
Για τη σωστή λειτουργία των συστημάτων το pH έπρεπε να είναι γύρω στο 7. Ο μέσος όρος των μετρήσεων για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 7,1, δηλαδή το επιθυμητό. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση των τιμών.



Διάγραμμα 4-32: Χρονική διακύμανση pH

## Θερμοκρασία, T

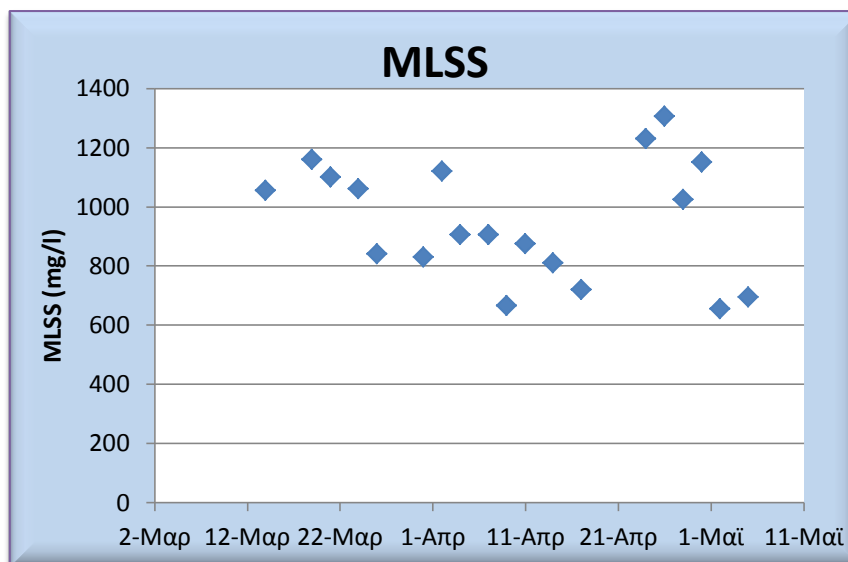
Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας του συστήματος ήταν 23,3°C, τιμή κοντινή με το σύστημα συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 400 μg/l. Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο ακόλουθο γράφημα.



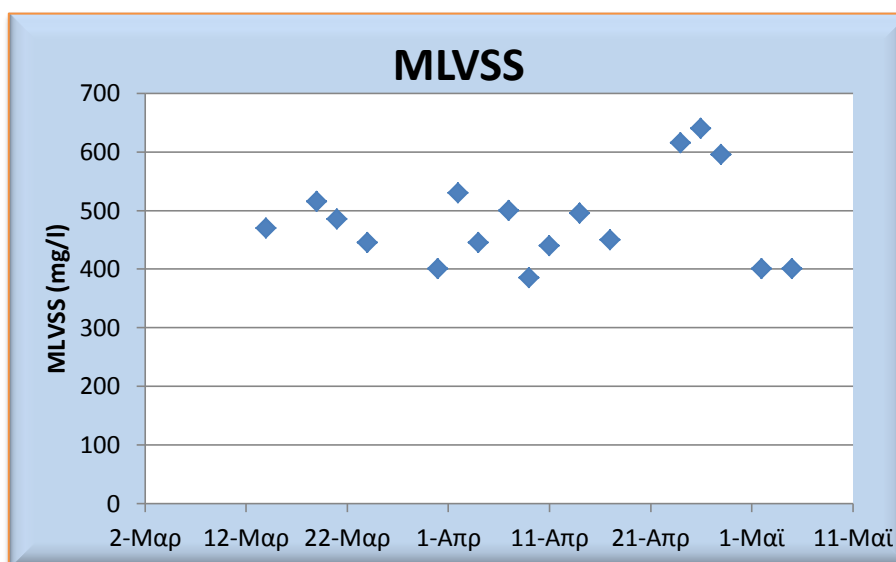
Διάγραμμα 4-33: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας

### Συγκέντρωση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS και MLVSS

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ολικών στερεών του ανάμικτου υγρού για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 952 mg/l και των πτητικών στερεών 482 mg/l. Στα ακόλουθα γραφήματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των παραμέτρων αυτών.



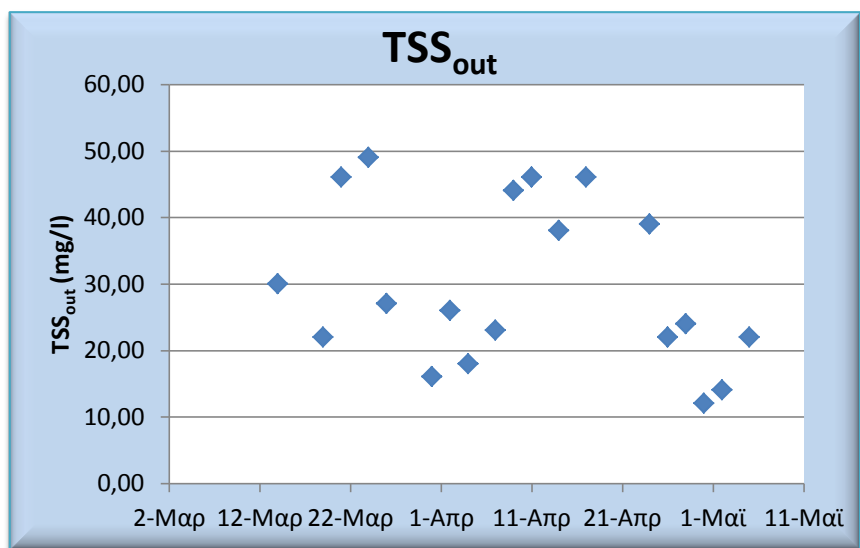
Διάγραμμα 4-34: Χρονική διακύμανση MLSS



Διάγραμμα 4-35: Χρονική διακύμανση MLVSS

### Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο, $TSS_{out}$

Η μέση τιμή για τη φάση αυτή ήταν 29,7 mg/l και η διακύμανση χρονικά παρουσιάζεται στη συνέχεια.



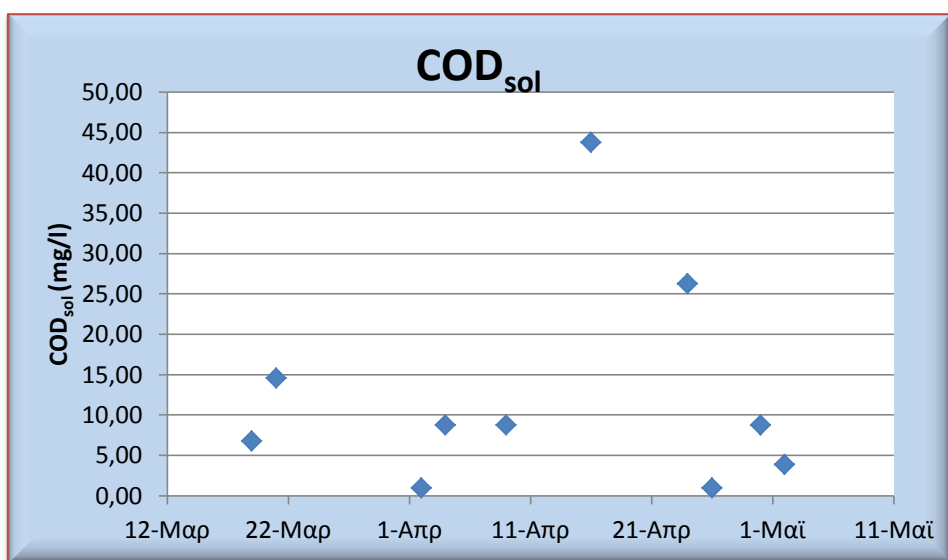
Διάγραμμα 4-36: Χρονική διακύμανση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο

#### Συγκέντρωση διαλυτού και ολικού COD στην έξοδο, COD<sub>sol</sub> και COD<sub>tot</sub>

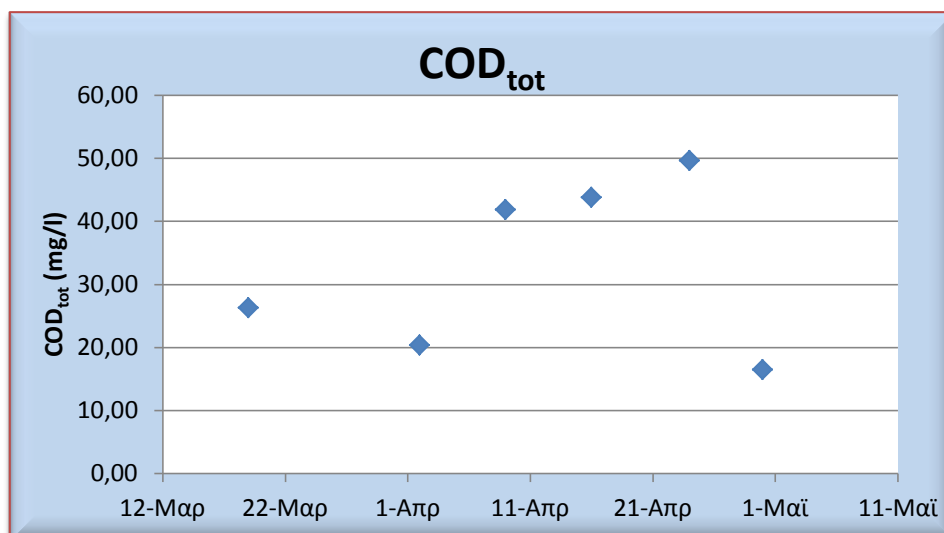
Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην έξοδο ήταν 12,3 mg/l, τιμή χαμηλή που δείχνει ότι γινόταν ικανοποιητική κατανάλωση του οργανικού άνθρακα στο σύστημα, όπου η τροφοδότηση ήταν σταθερή 200 mg/l ημερησίως.

Η συγκέντρωση του ολικού COD στην έξοδο αποτελεί το άθροισμα του διαλυτού και του σωματιδιακού και η τιμή της έχει άμεση σχέση με τη συγκέντρωση των στερεών της εξόδου. Η μέση τιμή των μετρήσεων ήταν 33 mg/l.

Ακολουθούν τα γραφήματα των μετρήσεων για αυτή την περίοδο λειτουργίας.



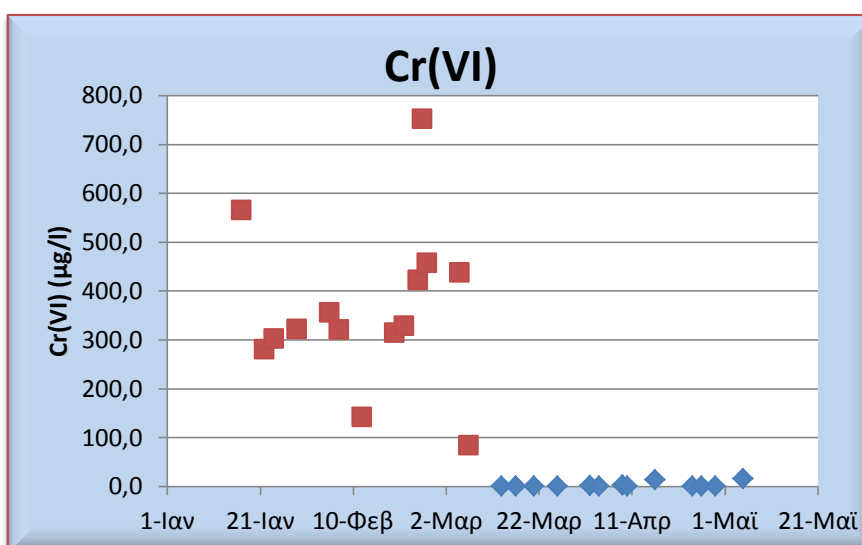
Διάγραμμα 4-37: Χρονική διακύμανση διαλυτού COD εξόδου



Διάγραμμα 4-38: Χρονική διακύμανση ολικού COD εξόδου

### Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο, Cr(VI)<sub>out</sub>

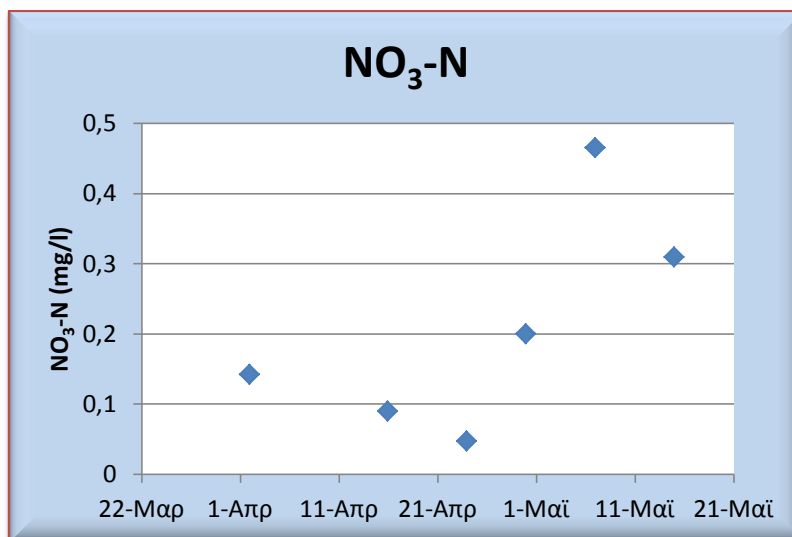
Ο μέσος όρος των τιμών για τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του συστήματος που μετρήθηκαν ήταν 2,4 μg/l. Στο γράφημα της χρονικής διακύμανσης, φαίνονται με τετράγωνο οι τιμές στην αρχή μετά τον πρώτο μήνα λειτουργίας του συστήματος. Παρατηρείται ότι ήταν υψηλές, όμως στην πορεία μειώθηκαν, καθώς το σύστημα αποκτούσε καλύτερο εγκλιματισμό στις συνθήκες, με αποτέλεσμα το σύνολο σχεδόν των μετρήσεων να δίνουν μηδενικό εξασθενές χρώμιο στην έξοδο. Από το σημείο αυτό και μετά το σύστημα θεωρήθηκε εγκλιματισμένο.



Διάγραμμα 4-39: Χρονική διακύμανση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο

### Συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στην έξοδο, $\text{NO}_3\text{-N}$

Στη φάση αυτή, ξεκίνησε να γίνεται μέτρηση του νιτρικού αζώτου στην έξοδο του συστήματος, ώστε να διαπιστώνεται η κατανάλωση των νιτρικών που περιέχονται στο νερό του Πολυτεχνείου. Πράγματι, οι μετρήσεις έδειξαν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, με μέσο όρο αυτών 0,2 mg/l. Στο γράφημα της χρονικής διακύμανσης φαίνεται το σύνολο των μετρήσεων για το νιτρικό άζωτο στην έξοδο.



Διάγραμμα 4-40: Χρονική διακύμανση νιτρικού αζώτου στην έξοδο

#### 4.2.5 Αναερόβιος αντιδραστήρας με Cr(VI)= 1200 µg/l

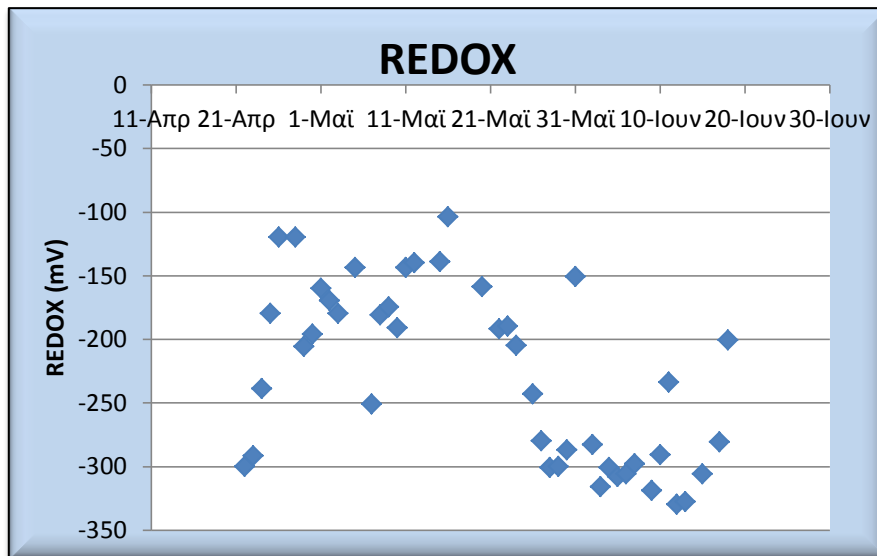
Το σύστημα αυτό ξεκίνησε να λειτουργεί στις 21/3/2014 και η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του ήταν 21/4/2014- 19/6/2013, με έναν κύκλο λειτουργίας ημερησίως. Στις 18/5/2014 έγινε αστοχία του αντιδραστήρα και χρειάστηκε να αλλαχθεί με διαφορετικού μεγέθους και τύπου. Παρ' όλα αυτά, δεν επηρεάστηκε η λειτουργία του συστήματος. Στον πίνακα 4-6 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων ενώ στη συνέχεια εξετάζεται αναλυτικά η καθεμιά παράμετρος. Το σύστημα αυτό είχε πολύ καλή λειτουργία και απόδοση ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Πίνακας 4-6: Συγκεντρωτική Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Cr(VI) =1200 µg/l	REDOX (mV)	DO (mg/l)	pH	T (°C)	MLSS (mg/l)	MLVSS (mg/l)	TSS <sub>out</sub> (mg/l)	COD <sub>sol</sub> <sub>out</sub> (mg/l)	COD <sub>tot</sub> <sub>out</sub> (mg/l)	Cr(VI) <sub>out</sub> (µg/l)	NO <sub>3</sub> - N (mg/ l)
M.O.	-228,2	0,09	7,01	28,3	800	561	21	30,6	53,7	1,2	0,3
Τυπ. Αποκλ	69,1	0,04	0,15	1,3	283	138	11	26,4	25,4	2,3	0,2
95% Δ.Ε.	20,4	0,01	0,04	0,4	113	56	4	15,0	18,8	1,3	0,1
MAX	-104,0	0,20	7,28	30,8	1530	810	48	79,7	85,0	6,5	0,6
MIN	-330,0	0,04	6,69	24,6	430	350	5	0,7	18,4	0,0	0,1

#### Δυναμικό οξειδοαναγωγής, REDOX potential

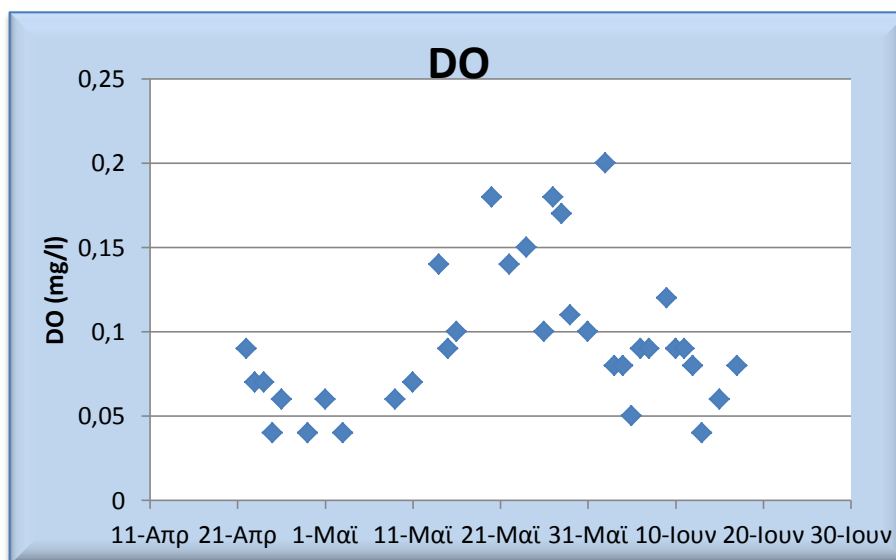
Ο μέσος όρος του δυναμικού οξειδοαναγωγής για το σύστημα αυτό ήταν -228,2mV, που υποδηλώνει αναερόβιες συνθήκες (<-100mV). Στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του REDOX, όπου φαίνεται πως το σύνολο των μετρήσεων ήταν κάτω από -100mV.



Διάγραμμα 4-41: Χρονική διακύμανση REDOX

### Διαλυμένο Οξυγόνο, DO

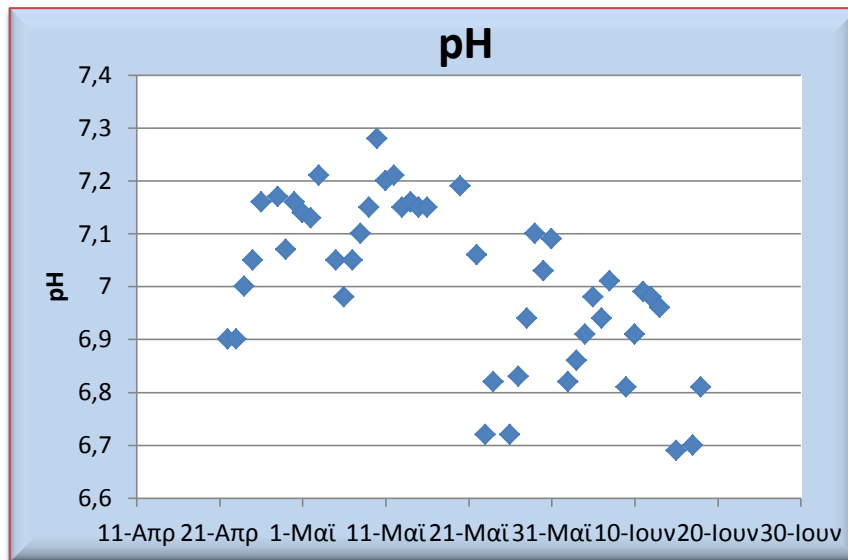
Ο μέσος όρος των μετρήσεων της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου στο σύστημα ήταν 0,09 mg/l, δηλαδή σχεδόν μηδενικές. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου.



Διάγραμμα 4-42: Χρονική διακύμανση διαλυμένου οξυγόνου

### pH

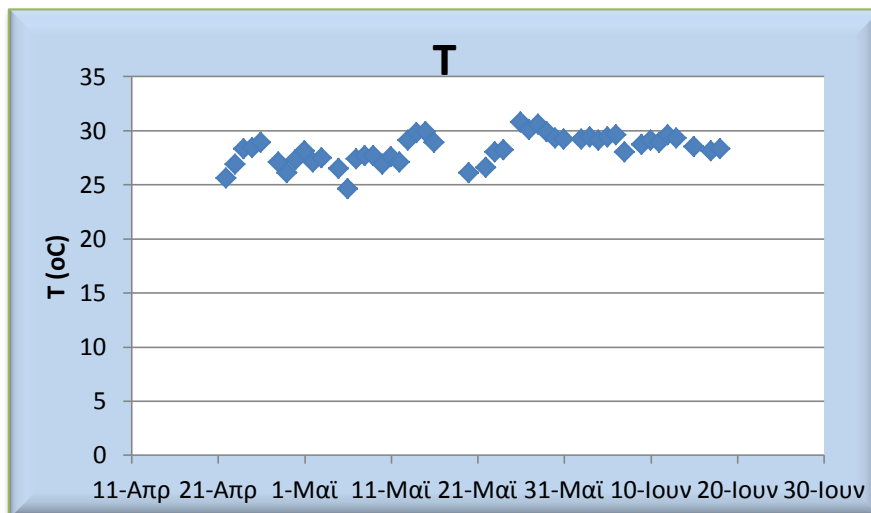
Ο μέσος όρος των μετρήσεων του pH για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 7,01, δηλαδή το επιθυμητό. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση των τιμών.



Διάγραμμα 4-43: Χρονική διακύμανση pH

### Θερμοκρασία, T

Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας του συστήματος ήταν 28,3°C. Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο ακόλουθο γράφημα.

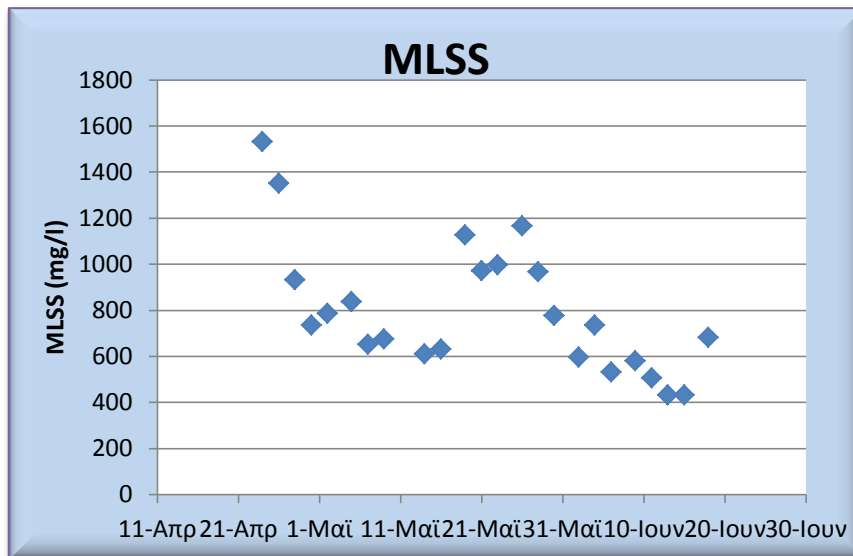


Διάγραμμα 4-44: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας

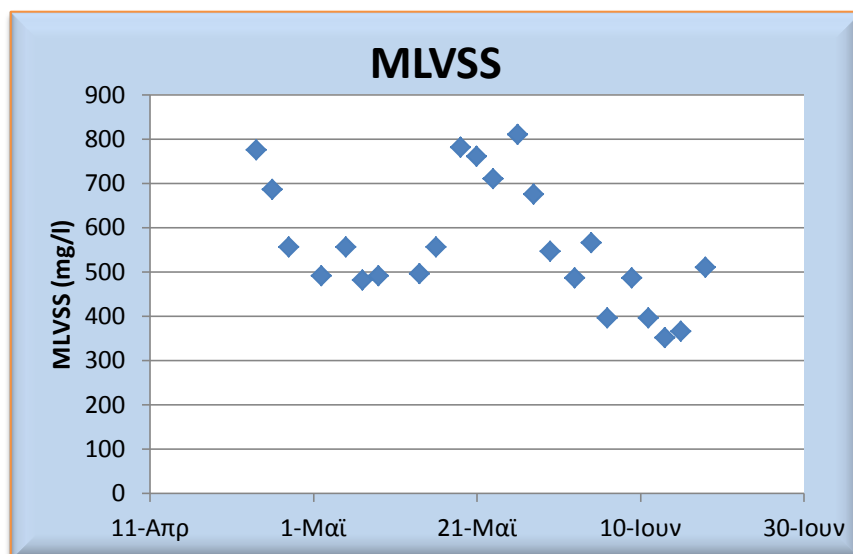
### Συγκέντρωση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS και MLVSS

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ολικών στερεών του ανάμικτου υγρού για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 800 mg/l και των πτητικών στερεών 561 mg/l, τιμές παρόμοιες με τα προηγούμενα συστήματα. Στα ακόλουθα γραφήματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των παραμέτρων αυτών.





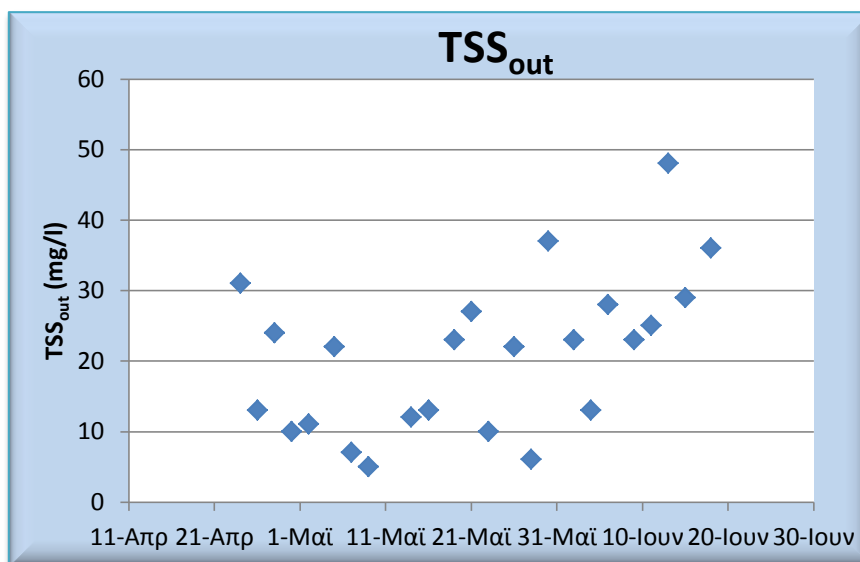
Διάγραμμα 4-45: Χρονική διακύμανση MLSS



Διάγραμμα 4-46: Χρονική διακύμανση MLVSS

**Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο,  $TSS_{out}$**

Η μέση τιμή για τη φάση αυτή ήταν 21 mg/l και η διακύμανση χρονικά παρουσιάζεται στη συνέχεια.



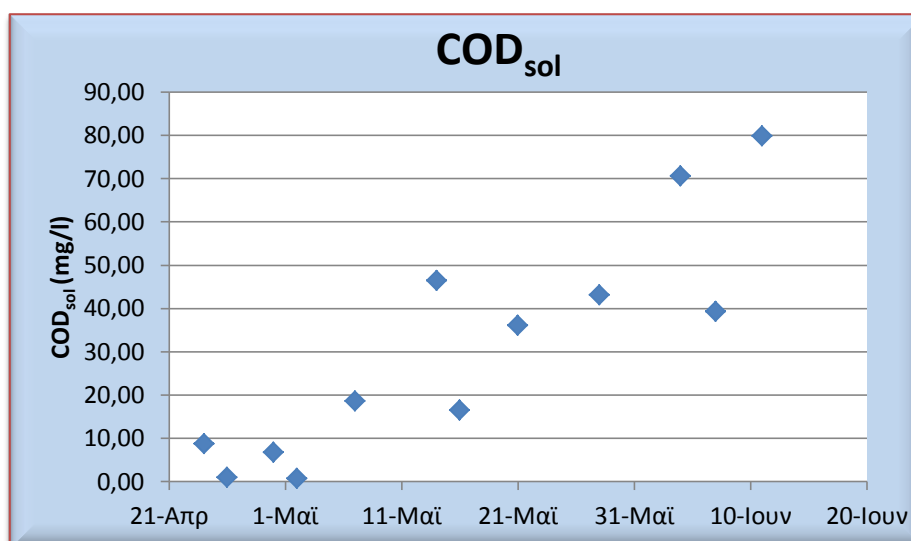
Διάγραμμα 4-47: Χρονική διακύμανση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο

#### Συγκέντρωση διαλυτού και ολικού COD στην έξοδο, COD<sub>sol</sub> και COD<sub>tot</sub>

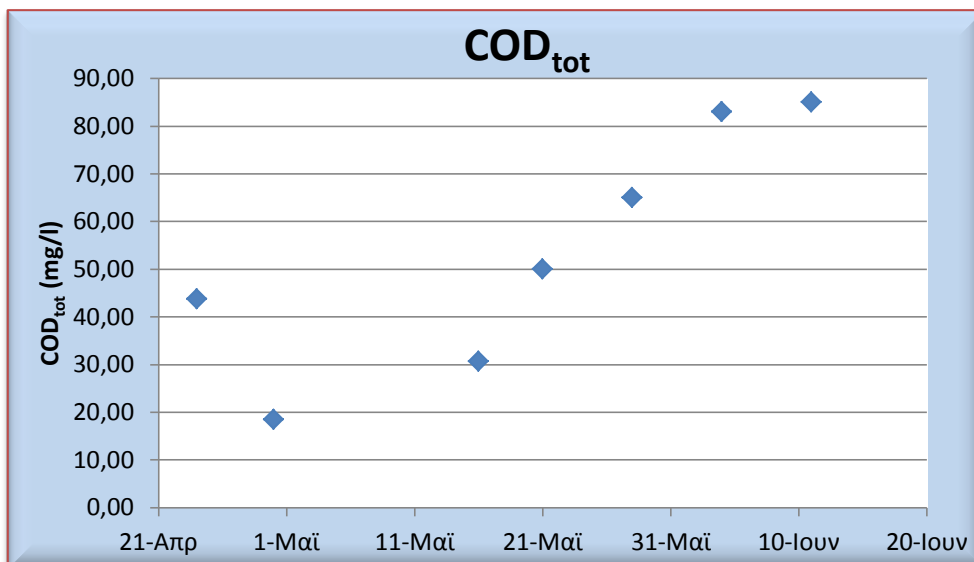
Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην έξοδο ήταν 30,6 mg/l, τιμή χαμηλή που δείχνει ότι γινόταν ικανοποιητική κατανάλωση του οργανικού άνθρακα στο σύστημα, όπου η τροφοδότηση ήταν σταθερή 200 mg/l ημερησίως.

Η συγκέντρωση του ολικού COD στην έξοδο αποτελεί το άθροισμα του διαλυτού και του σωματιδιακού και η τιμή της έχει άμεση σχέση με τη συγκέντρωση των στερεών της εξόδου. Η μέση τιμή των μετρήσεων ήταν 53,7 mg/l.

Ακολουθούν τα γραφήματα των μετρήσεων για αυτή την περίοδο λειτουργίας.



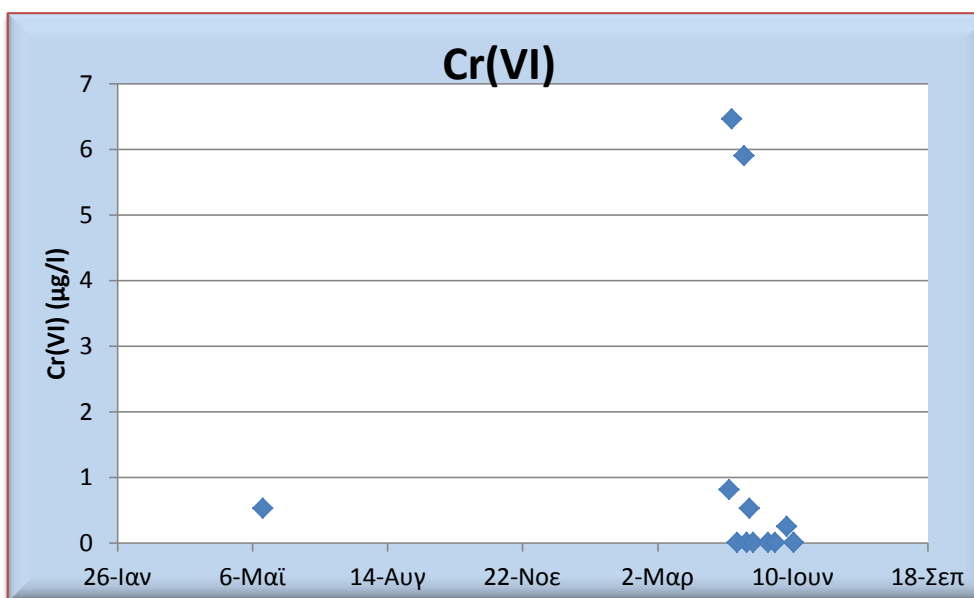
Διάγραμμα 4-48: Χρονική διακύμανση διαλυτού COD εξόδου



Διάγραμμα 4-49: Χρονική διακύμανση ολικού COD εξόδο

#### Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο, Cr(VI)<sub>out</sub>

Ο μέσος όρος των τιμών για τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του συστήματος που μετρήθηκαν ήταν 1,2 μg/l, τιμή πολύ χαμηλή, συγκρινόμενη με την αρκετά υψηλή τιμή εξασθενούς χρωμίου με την οποία τροφοδοτούνταν το σύστημα. Όπως φαίνεται και στο γράφημα της χρονικής διακύμανσης, καμία τιμή δεν υπερβαίνει τα 7 μg/l.

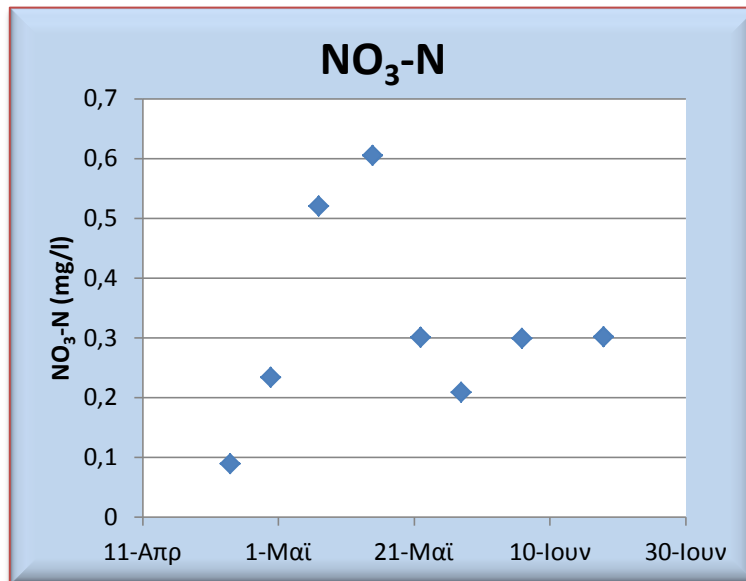


Διάγραμμα 4-50: Χρονική διακύμανση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο

#### Συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στην έξοδο, NO<sub>3</sub>-N

Οι μετρήσεις νιτρικού αζώτου στην έξοδο του συστήματος έδειξαν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, με μέσο όρο αυτών 0,3 mg/l. Στο γράφημα της χρονικής

διακύμανσης φαίνεται το σύνολο των μετρήσεων για το νιτρικό άζωτο στην έξοδο, όπου φαίνεται πως όλες οι μετρήσεις ήταν μικρότερες από 0,7 mg/l, το οποίο σημαίνει πως γινόταν κατανάλωση των νιτρικών που περιείχε το νερό.



Διάγραμμα 4-51: Χρονική διακύμανση νιτρικού αζώτου στην έξοδο

#### 4.2.6 Αναερόβιος αντιδραστήρας με Cr(VI)= 3000 µg/l

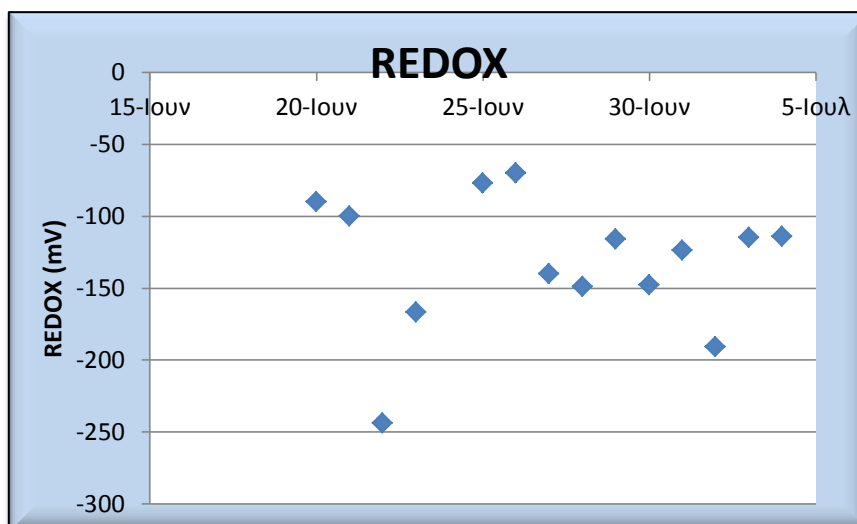
Το σύστημα αυτό ξεκίνησε να λειτουργεί στις 20/5/2014 και η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του ήταν 20/6/2014- 5/7/2013, με έναν κύκλο λειτουργίας ημερησίως. Στον πίνακα 4-7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων ενώ στη συνέχεια εξετάζεται αναλυτικά η καθεμιά παράμετρος. Η λειτουργία του ήταν φθίνουσα και η απόδοσή του ως προς την κατανάλωση COD και την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ήταν πολύ χαμηλή.

Πίνακας 4-7: Συγκεντρωτική Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Cr(VI)= 3000 µg/l	REDOX (mV)	DO (mg/l)	pH	T (°C)	MLSS (mg/l)	MLVSS (mg/l)	TSS <sub>out</sub> (mg/l)	COD <sub>sol</sub> <sub>out</sub> (mg/l)	COD <sub>tot</sub> <sub>out</sub> (mg/l)	Cr(VI) <sub>out</sub> (µg/l)	NO <sub>3</sub> -N (mg/l )
M.O.	-131,8	0,06	6,81	26,4	321	271	41	93,8	-	2253, 4	3,95
Τυπ. Αποκλ.	46,8	0,02	0,15	0,8	54	37	14	38,1	-	652,9	-
95% Δ.Ε.	24,5	0,01	0,08	0,4	40	28	10	37,3	-	572,3	-
MAX	-70,0	0,09	7,01	28,3	415	340	62	150,9	-	2908, 0	-
MIN	-244,0	0,04	6,49	25,1	240	215	29	72,1	-	1480, 0	-

#### Δυναμικό οξειδοαναγωγής, REDOX potential

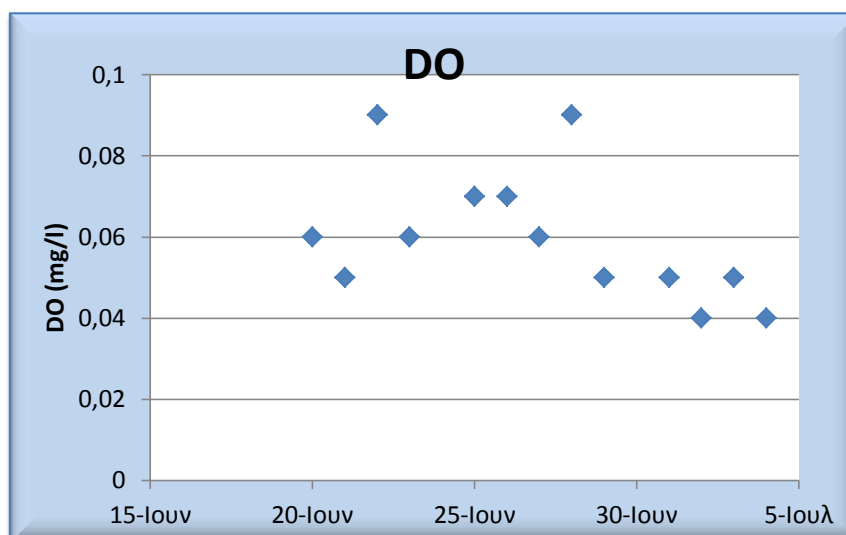
Ο μέσος όρος του δυναμικού οξειδοαναγωγής για το σύστημα αυτό ήταν -131,8mV, που υποδηλώνει αναερόβιες συνθήκες (<-100mV). Στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του REDOX, όπου φαίνεται πως η πλειοψηφία των μετρήσεων ήταν κάτω από -100mV.



Διάγραμμα 4-52: Χρονική διακύμανση REDOX

### Διαλυμένο Οξυγόνο, DO

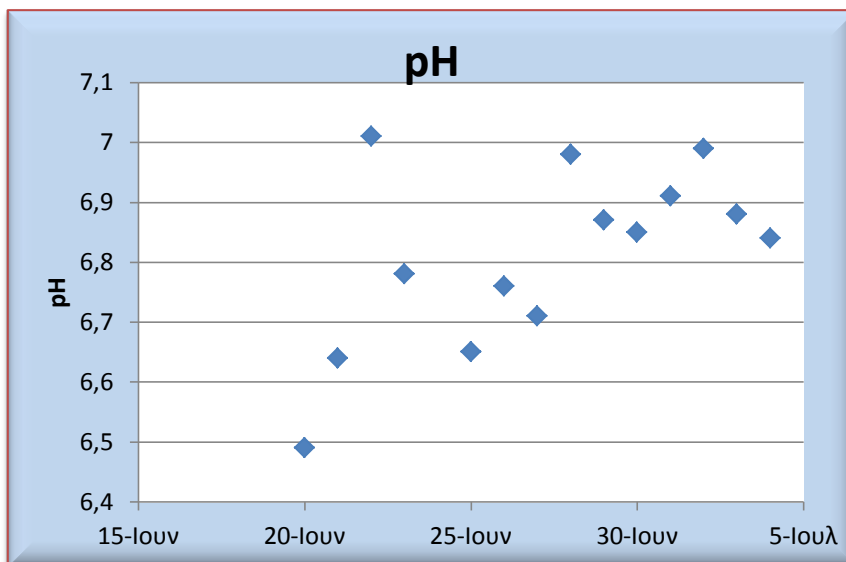
Ο μέσος όρος των μετρήσεων της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου στο σύστημα ήταν 0,06 mg/l, δηλαδή σχεδόν μηδενικές. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου.



Διάγραμμα 4-53: Χρονική διακύμανση διαλυμένου οξυγόνου

### pH

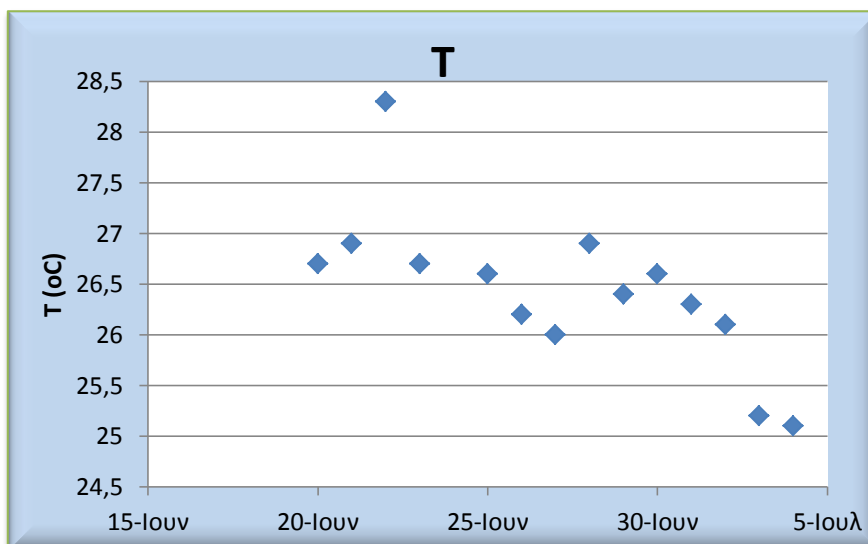
Ο μέσος όρος των μετρήσεων του pH για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 6,81. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση των τιμών.



Διάγραμμα 4-54: Χρονική διακύμανση pH

### Θερμοκρασία, T

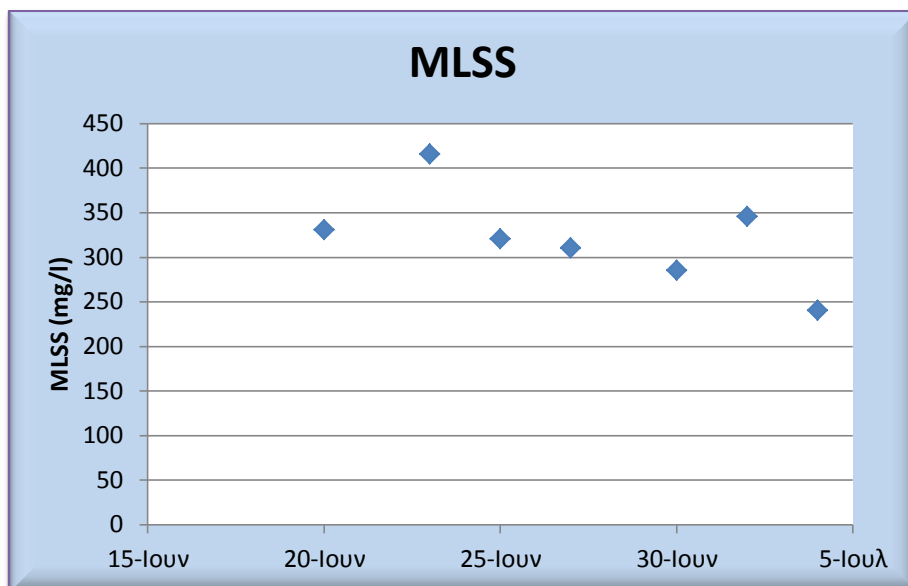
Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας του συστήματος ήταν 26,4°C, ελαφρώς αυξημένη σε σχέση με την προηγούμενη περίοδο για τον αντιδραστήρα αυτό, καθώς αφορά σε λειτουργία την καλοκαιρινή περίοδο. Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο ακόλουθο γράφημα.



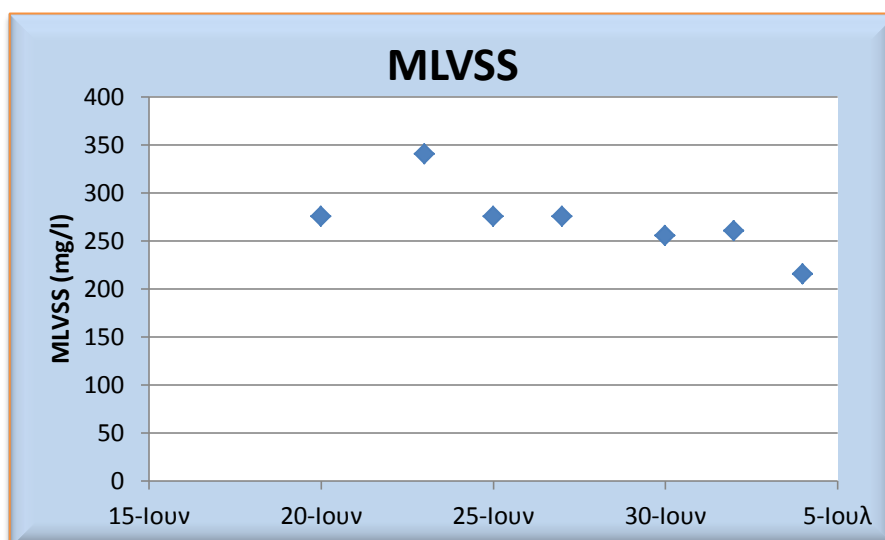
Διάγραμμα 4-55: Χρονική διακύμανση θερμοκρασίας

### Συγκέντρωση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό, MLSS και MLVSS

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ολικών στερεών του ανάμικτου υγρού για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 321 mg/l και των πτητικών στερεών 271 mg/l, τιμές σημαντικά χαμηλότερες συγκριτικά με τις προηγούμενες φάσεις. Αυτή ήταν μια ένδειξη της φθίνουσας λειτουργίας του συστήματος. Στα ακόλουθα γραφήματα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των παραμέτρων αυτών.



Διάγραμμα 4-56: Χρονική διακύμανση MLSS



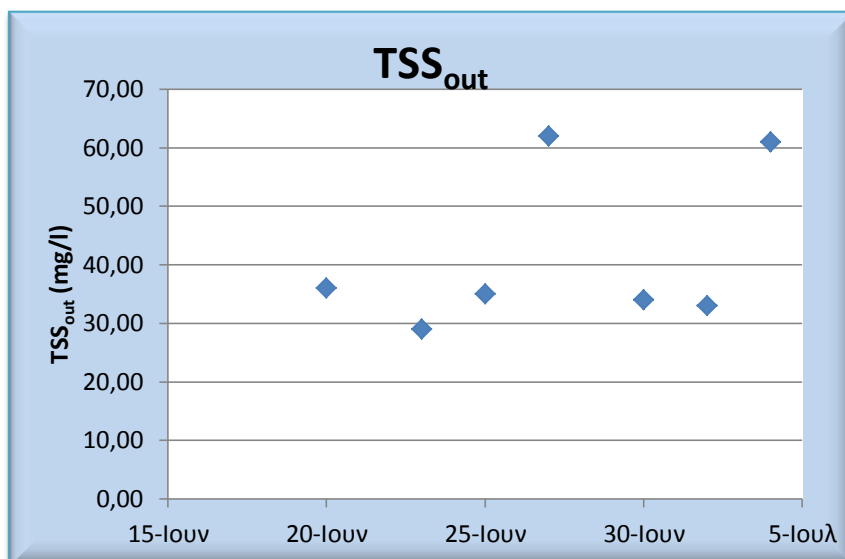
Διάγραμμα 4-57: Χρονική διακύμανση MLVSS

### Συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο, TSS<sub>out</sub>

Η μέση τιμή για τη φάση αυτή ήταν 41 mg/l και η διακύμανση χρονικά παρουσιάζεται στη συνέχεια. Οι τιμές είναι υψηλότερες συγκριτικά με τις



αντίστοιχες των υπολοίπων συστημάτων και σχεδόν όλες μετρήθηκαν πάνω από 30mg/l.



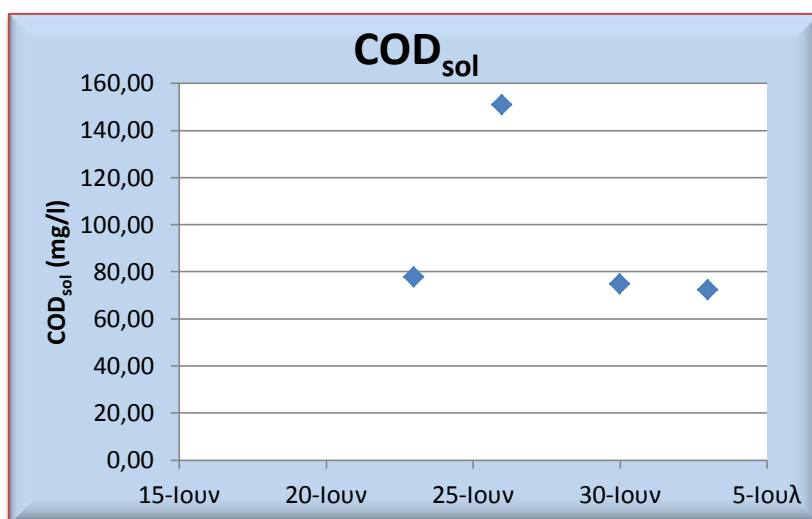
Διάγραμμα 4-58: Χρονική διακύμανση ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο

#### Συγκέντρωση διαλυτού και ολικού COD στην έξοδο, COD<sub>sol</sub> και COD<sub>tot</sub>

Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην έξοδο ήταν 93,8 mg/l, τιμή σημαντικά υψηλότερη συγκριτικά με τα υπόλοιπα συστήματα χαμηλότερων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου, τα οποία είχαν ίδια τροφοδότηση οργανικού άνθρακα με αυτό.

Η συγκέντρωση του ολικού COD στην έξοδο δε μετρήθηκε κατά τη φάση αυτή.

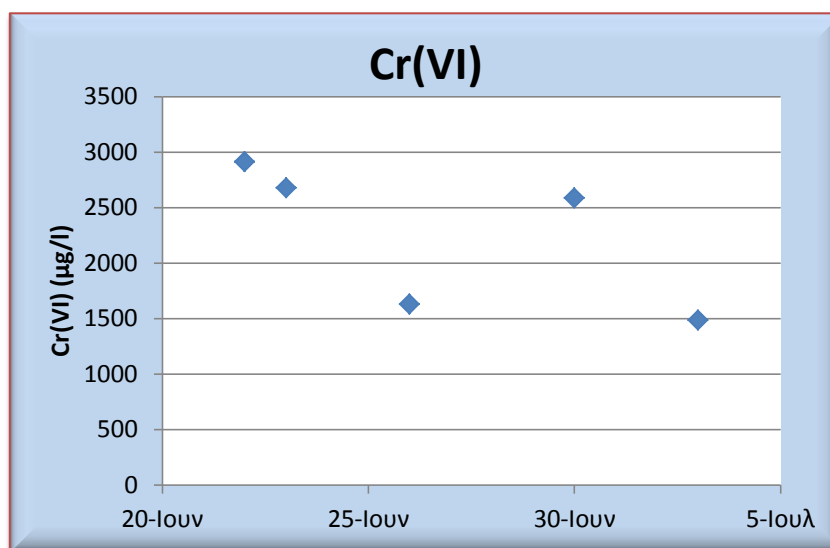
Ακολουθεί το γράφημα των μετρήσεων για αυτή την περίοδο λειτουργίας.



Διάγραμμα 4-59: Χρονική διακύμανση διαλυτού COD εξόδου

### Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο, $\text{Cr(VI)}_{\text{out}}$

Ο μέσος όρος των τιμών για τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του συστήματος που μετρήθηκαν ήταν 2253,4 $\mu\text{g/l}$ , τιμή πολύ υψηλή. Όπως φαίνεται και στο γράφημα της χρονικής διακύμανσης, το σύστημα πλέον δεν επιτύγχανε τους υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης που είχε παρουσιάσει κατά τις προηγούμενες φάσεις λειτουργίας. Επίσης, δεν παρουσίαζε πλέον σταθερή λειτουργία, δηλαδή η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου είχε μεγάλες διακυμάνσεις. Συνεκτιμώντας τα αποτελέσματα αυτά και τα αντίστοιχα για τη μείωση των στερεών και τη χαμηλή απομάκρυνση του COD, το συμπέρασμα είναι πως το σύστημα δε δούλεψε σωστά κι είχε φθίνουσα πορεία.



Διάγραμμα 4-60: Χρονική διακύμανση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο

### Συγκέντρωση νιτρικού αζώτου στην έξοδο, $\text{NO}_3\text{-N}$

Για τη συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στην έξοδο πραγματοποιήθηκε μία μέτρηση, η οποία ήταν 3,95 mg/l. Κι εδώ σε σύγκριση με τα υπόλοιπα συστήματα χαμηλότερων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου η μέτρηση ήταν κατά πολύ υψηλότερη, ενισχύοντας το συμπέρασμα της διακοπής λειτουργίας του συστήματος αυτού.

#### 4.2.7 Ολικό χρώμιο

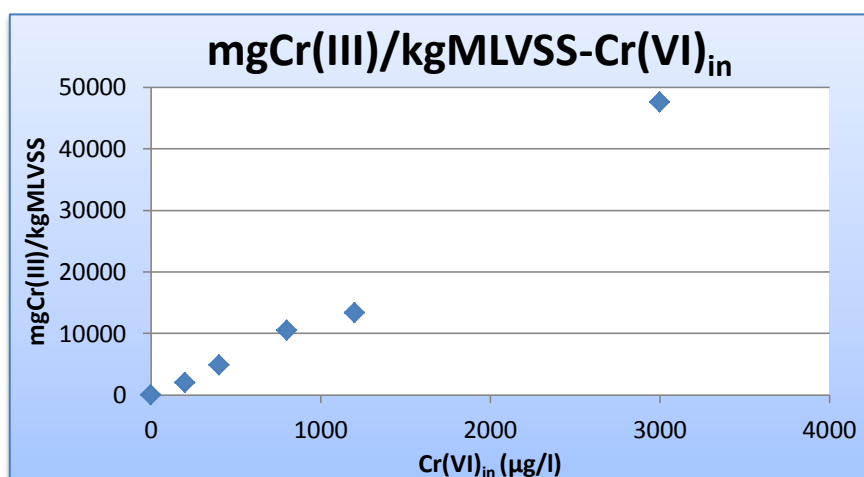
Παράλληλα με τις υπόλοιπες παραμέτρους, τα συνεχή συστήματα παρακολουθούνταν κι ως προς το ολικό χρώμιο, ώστε να μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα σχετικά με τη δυνατότητα τήρησης των ορίων για πόσιμο ή αρδευτικό νερό και με την περιεκτικότητα της λύσης σε χρώμιο, καθώς και με ενδεχόμενη διάθεσή της για αγροτική χρήση. Σε όλες τις φάσεις λειτουργίας των συστημάτων, έγιναν μετρήσεις της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο και στο υπερκείμενο υγρό και της συγκέντρωση του διαλυτού χρωμίου σε διηθημένο δείγμα υπερκείμενου υγρού.

Ακολούθως, φαίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων για όλες τις συγκεντρώσεις εισόδου εξασθενούς χρωμίου στα συστήματα υπό μορφή μέσων όρων, καθώς και οι τιμές των λόγων τρισθενούς και ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό ως προς τα MLVSS.

Πίνακας 4-8: Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων ολικού χρωμίου

Cr(VI) (μg/l)	0	200	400	800	1200	3000
Cr (VI) <sub>out</sub> (μg/l)	-	1,1	78,7	2,4	1,2	2253,4
TCr <sub>sol out</sub> (μg/l)	-	6,72	128,75	22	14	3300
TCr <sub>out</sub> (μg/l)	-	13,11	189,29	41	65,66	4185
mgCr(III)/kgMLVSS	-	1923	4839	10470	13344	47556
mgTCr/kgMLVSS	-	1938	5073	10773	13375	62222

Οι μικροοργανισμοί συσσωρεύουν στο εσωτερικό τους χρώμιο, κατά κανόνα υπό τη μορφή του τρισθενούς. Η συσσώρευση του χρωμίου στη βιομάζα είναι συνδεδεμένη και εξαρτώμενη από το χρόνο παραμονής των στερεών. Έχει μετρηθεί ότι το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο σε αναερόβια συστήματα είναι σχεδόν μηδενικό (Νύκταρη, 2012 και Καλδής, 2012). Κάτι τέτοιο γίνεται εμφανές κι από τα αποτελέσματα των μέσων όρων των λόγων τρισθενούς και ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό ως προς τα MLVSS, οι οποίοι έχουν κοντινές τιμές (βλ. και διάγραμμα 4-61).



Διάγραμμα 4-61: Συσσώρευση τρισθενούς χρωμίου στη βιομάζα ως προς το εξασθενές χρώμιο εισόδου

Παρατηρείται, πως αυξανόμενης της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου της εισόδου του συστήματος, αυξάνεται και η συσσώρευση τρισθενούς και ολικού χρωμίου στη βιομάζα, πράγμα αναμενόμενο. Στο σύστημα με 400  $\mu\text{g/l}$  εξασθενές χρώμιο, αυξήθηκε η έξοδος του ολικού χρωμίου (επίσης αυξημένη είχε μετρηθεί και η έξοδος του τρισθενούς). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το σύστημα λειτούργησε σε αυτή τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για σχετικά μικρό χρονικό διάστημα και ουσιαστικά δεν κατάφερε ποτέ να εγκλιματιστεί. Έτσι στην εκροή μετρούσαμε και αυξημένο εξασθενές χρώμιο αλλά και αυξημένο τρισθενές, καθώς η βιομάζα δε λειτούργησε σωστά κι ούτε συσσώρευε τρισθενές χρώμιο με ρυθμούς όπως στα υπόλοιπα συστήματα. Αντίθετα, το σύστημα των 800  $\mu\text{gCr(VI)/l}$  το οποίο λειτούργησε πολύ ικανοποιητικά, η εκροή είχε πολύ καλύτερα χαρακτηριστικά ως προς όλες τις μορφές χρωμίου που μετρήθηκαν.

Ως προς τη δυνατότητα αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης ιλύος, σε όλα τα συστήματα που λειτούργησαν με χρώμιο, η συγκέντρωση χρωμίου στη βιομάζα ήταν υψηλότερη από το ανώτερο επιτρεπόμενο όριο, 500  $\text{mg Cr/kg MLSS}$ . Συνεπώς, η διάθεση της ιλύος του συστήματος πρέπει να γίνει σε ειδικό χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων αν και δεν τίθεται θέμα τοξικότητάς της, αφού το χρώμιο βρίσκεται με τη μορφή του τρισθενούς, που δεν είναι τοξικό.

Όσον αφορά στη δυνατότητα χρήσης της εκροής των συστημάτων για αρδευτική χρήση, το νομοθετικό όριο των 100  $\mu\text{gTCr/l}$  πληρείται για όλα τα συστήματα τα οποία λειτούργησαν σωστά. Στα συστήματα των 400 και 3000  $\mu\text{gCr(VI)/l}$  τα οποία δε λειτούργησαν σωστά, το όριο δεν ικανοποιείται ούτε για το ολικό ούτε για το διαλυτό ολικό χρώμιο στην εκροή.

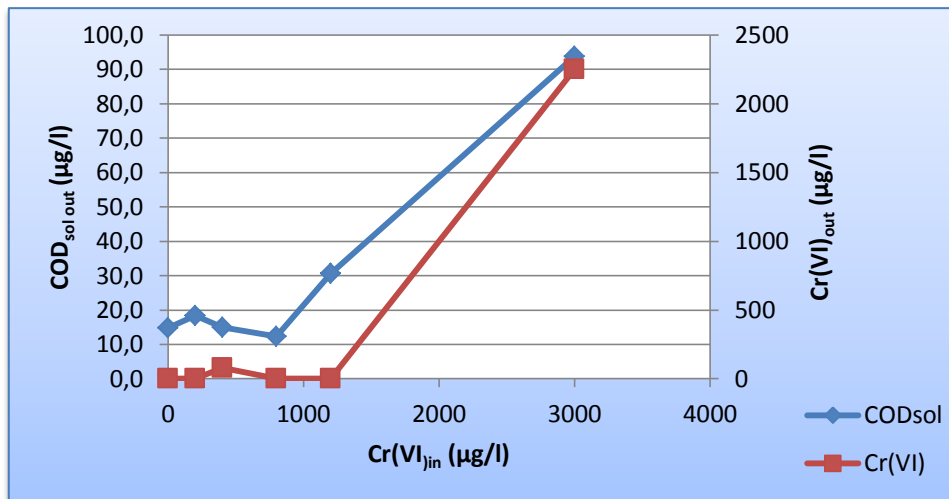
#### 4.2.8 Συγκεντρωτική παρουσίαση και σχολιασμός

Στον ακόλουθο πίνακα συγκεντρώθηκαν οι μέσοι όροι των μετρήσεων για όλα τα αναερόβια συστήματα που λειτούργησαν, ώστε να μπορεί πιο εύκολα να γίνει σύγκριση μεταξύ τους και αξιολόγηση της λειτουργίας τους.

Πίνακας 4-9: Συγκεντρωτική παρουσίαση παραμέτρων

	Cr(VI) (μg/l)	0	200	400	800	1200	3000
Μέσοι Όροι	redox (mV)	-176,1	-152,9	-163,3	-197,9	-228,2	-131,8
	DO (mg/l)	0,10	0,07	0,17	0,1	0,09	0,06
	pH	7,054	6,735	7,068	7,1	7,01	6,81
	T (°C)	25,5	25,2	22,7	23,3	28,3	26,4
	MLSS (mg/l)	918	955	687	952,9	800	321
	MLVSS (mg/l)	562	541	439	482,9	561	271
	TSS <sub>out</sub> (mg/l)	30	18	35	29,7	21	41
	COD <sub>sol out</sub> (mg/l)	14,8	18,4	15,0	12,3	30,6	93,8
	COD <sub>tot out</sub> (mg/l)	33,7	36,3	47,9	33,0	53,7	-
	Cr(VI) <sub>out</sub> (μg/l)	-	1,1	78,7	2,4	1,2	2253,4
	NO <sub>3</sub> -N (mg/l)	-	-	-	0,2	0,3	3,95
	TCr <sub>sol out</sub> (μg/l)	-	6,72	128,75	22	14	3300
	TCr <sub>out</sub> (μg/l)	-	13,11	189,29	41	65,66	4185
	mgCr(III)/kgMLVSS	-	1923	4839	10470	13344	47556
	mgTCr/kgMLVSS	-	1938	5073	10773	13375	62222
	E, Απόδοση απομ/σης COD <sub>sol</sub> (%)	92,62%	90,81%	92,52%	93,86%	84,71%	53,09%
	E, Απόδοση απομ/σης Cr(VI) (%)	-	99,43%	80,32%	99,69%	99,90%	24,89%
	Y <sub>obs</sub> (mg VSS/mg COD)	0,15	0,15	0,22	0,15	0,31	-

Παρατηρείται πως, όλα τα συστήματα είχαν πολύ καλή λειτουργία, εκτός από αυτά με τα 400 και 3000 μgCr(VI)/l, το πρώτο από τα οποία δεν είχε το χρόνο να εγκλιματιστεί και το δεύτερο που αστόχησε και δε λειτουργούσε πλέον (και ταυτόχρονα παρουσίασε ασταθή λειτουργία). Τα υπόλοιπα συστήματα, είχαν πολύ καλά χαρακτηριστικά ως προς την εκροή διαλυτού COD και εξασθενούς χρωμίου (βλ. διαγ/μα 4-62).



Διάγραμμα 4-62: Εκροή διαλυτού COD και Cr(VI) των συστημάτων συναρτήσει του εξασθενούς χρωμίου εισόδου

Παράλληλα, υπολογίστηκε ο παρατηρούμενος μέσος συντελεστής μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα,  $Y_{obs}$ , ο οποίος συνεκτιμά και την ενδογενή αναπνοή, με τον τύπο:

$$Y_{παρ} = \frac{[W \cdot MLVSS + (Q - W) \cdot TSS_{out} \cdot \frac{MLVSS}{MLSS}]}{Q \cdot (COD_{tot,in} - COD_{sol,out})}$$

Σε γενικές γραμμές οι συντελεστές που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα ήταν κοντά στις βιβλιογραφικά αναμενόμενες για αναερόβια συστήματα, δηλαδή 0,2 mg VSS/mg COD. Στο σύστημα των 1200 μgCr(VI)/l ο συντελεστής μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα ήταν υψηλότερος, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος στην εκροή. Στο σύστημα των 3000 μg/l δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός του  $Y$  λόγω της αναχαίτισης.

Τέλος υπολογίστηκαν οι μέσες αποδόσεις απομάκρυνσης COD και Cr(VI), με τον τύπο:

$$E = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}} \cdot 100\%$$

όπου C οι αντίστοιχες μέσες συγκεντρώσεις- COD και εξασθενούς χρωμίου σε κάθε περίπτωση. Παρατηρείται, ότι και οι αποδόσεις επιβεβαιώνουν τα όσα έχουμε ήδη συμπεράνει για την καλή ή μη λειτουργία των συστημάτων, δίνοντας υψηλές τιμές για τα συστήματα που δούλεψαν σωστά και χωρίς πρόβλημα.

### 4.3 Παρουσίαση και σχολιασμός πειραμάτων μέτρησης μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης (batch)

#### 4.3.1 Εισαγωγή

Παράλληλα με τη λειτουργία και παρακολούθηση των συστημάτων των μητρικών καλλιεργειών, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας, batch, στα οποία στόχος ήταν ο προσδιορισμός των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης των μικροοργανισμών, αλλά και η διερεύνηση της επίδρασης της παρουσίας του εξασθενούς χρωμίου στη βιολογική λειτουργία. Σε κάθε σύστημα πραγματοποιήθηκαν κατ' ελάχιστο 3 πειράματα, τα οποία διήρκησαν 3 μέρες έकाστο.

Στη διάρκεια τους γίνονταν τακτικές μετρήσεις των στερεών, του διαλυτού COD, της θερμοκρασίας και του pH (αναλυτικά το πειραματικό πρωτόκολλο περιγράφεται στην παράγραφο 3.4). Στη διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε πτώση της τιμής του pH, πιθανότατα λόγω της παραγωγής πτητικών οξέων. Στο τέλος έγινε θερμοκρασιακή διόρθωση για τα αποτελέσματα, ώστε να γίνει αναγωγή όλων των ρυθμών ανάπτυξης στους 20°C (μέσω της σχέσης  $\mu_T = \mu_{20} \cdot \theta^{(T-20)} = \mu_{20} \cdot 1,067^{(T-20)}$  – Νύκταρη, 2012 ) και να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα μεταξύ τους.

#### 4.3.2 Πειράματα batch Cr(VI)=0 µg/l

Για τη μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, έγιναν 4 πειράματα batch, καθώς γινόταν και προσπάθεια για τον προσδιορισμό της μεθόδου που θα ακολουθηθεί. Τα αποτελέσματα συγκεντρωτικά για τα τέσσερα πειράματα και ο μέσος όρος αυτών φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4-10: Ρυθμοί ανάπτυξης για Cr(VI)=0

Ημ/νία έναρξης	Cr <sup>+6</sup> (µg/l)	μ <sub>max</sub> (d <sup>-1</sup> )	T (°C)	μ <sub>max20</sub> (d <sup>-1</sup> )
16/10/2013	0	0,89	22,09	0,78
18/10/2013	0	0,75	21,88	0,66
6/11/2013	0	0,94	20,15	0,93
12/12/2013	0	0,77	20,28	0,75
			<b>MO</b>	<b>0,78</b>

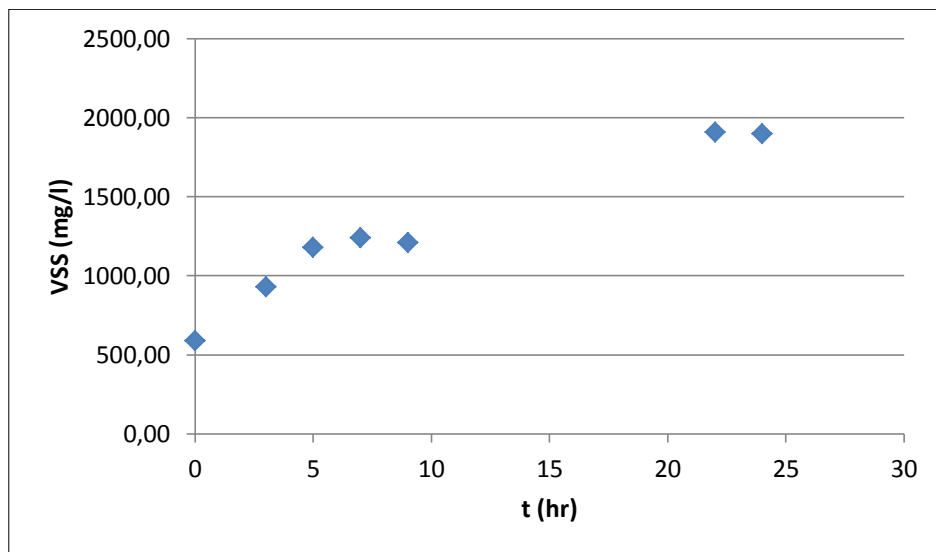
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι συνθήκες διεξαγωγής για το κάθε πείραμα καθώς και η χρονική διακύμανση των πτητικών στερεών και του διαλυτού COD.

#### 1<sup>ο</sup> πείραμα

Για αυτό το πείραμα δε λήφθηκαν καθόλου μετρήσεις διαλυτού COD, συνεπώς δεν παρουσιάζεται αυτό στο γράφημα.

Πίνακας 4-11: Συνθήκες διεξαγωγής 1<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
6,467- 6,849	21,7- 22,5

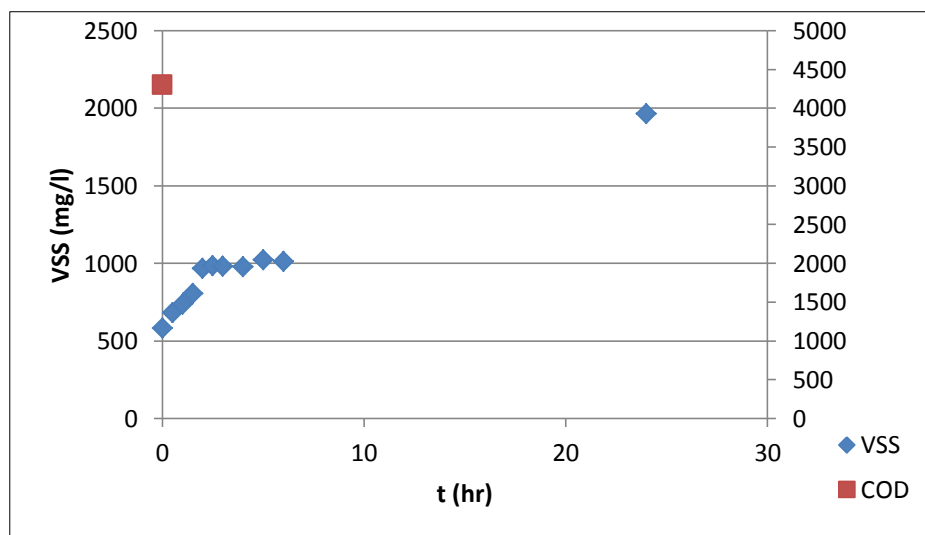


Διάγραμμα 4-63: Χρονική διακύμανση VSS 1<sup>ου</sup> πειράματος

## 2<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-12: Συνθήκες διεξαγωγής 2<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
6,947- 7,050	21,8- 22,1



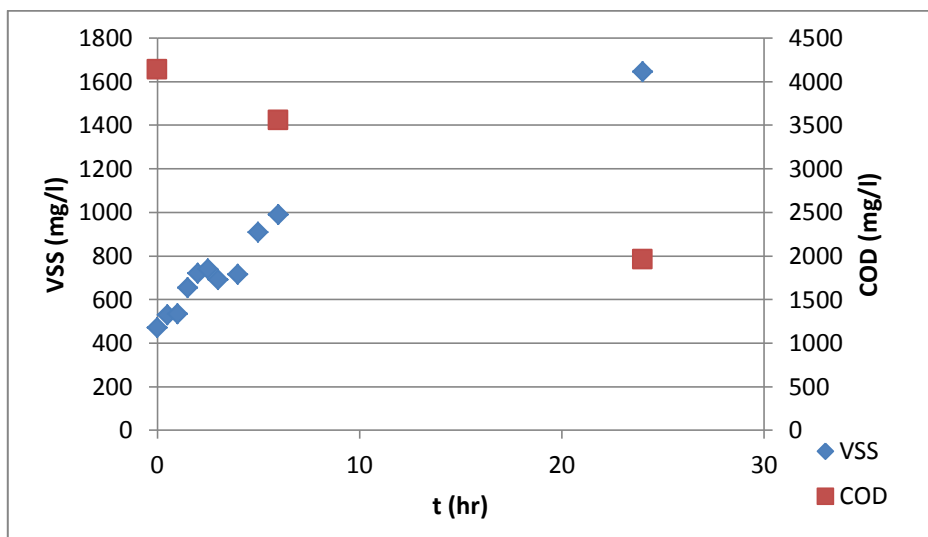
Διάγραμμα 4-64: Χρονική διακύμανση VSS 2<sup>ου</sup> πειράματος

## 3<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-13: Συνθήκες διεξαγωγής 3<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
6,717- 7,513	19,6- 20,4



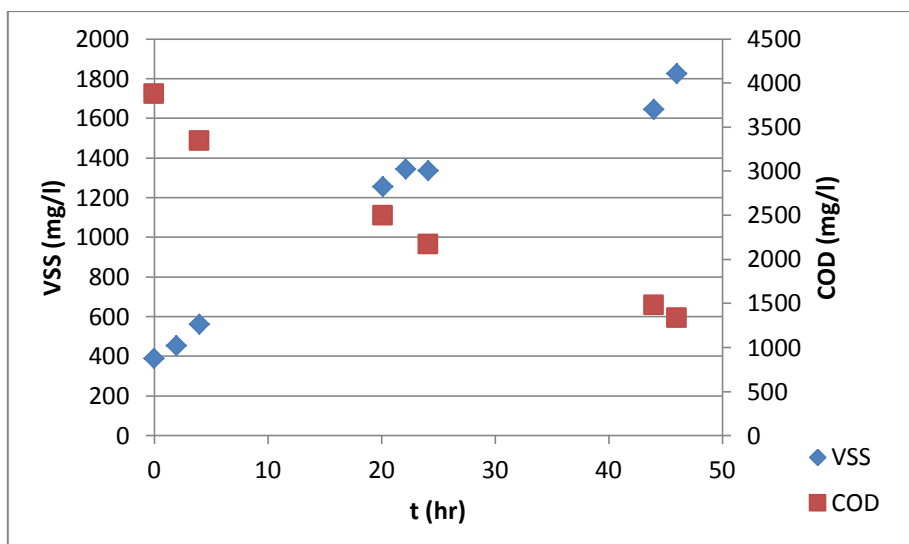


Διάγραμμα 4-65: Χρονική διακύμανση VSS και COD 3<sup>ου</sup> πειράματος

#### 4<sup>ο</sup> πείραμα

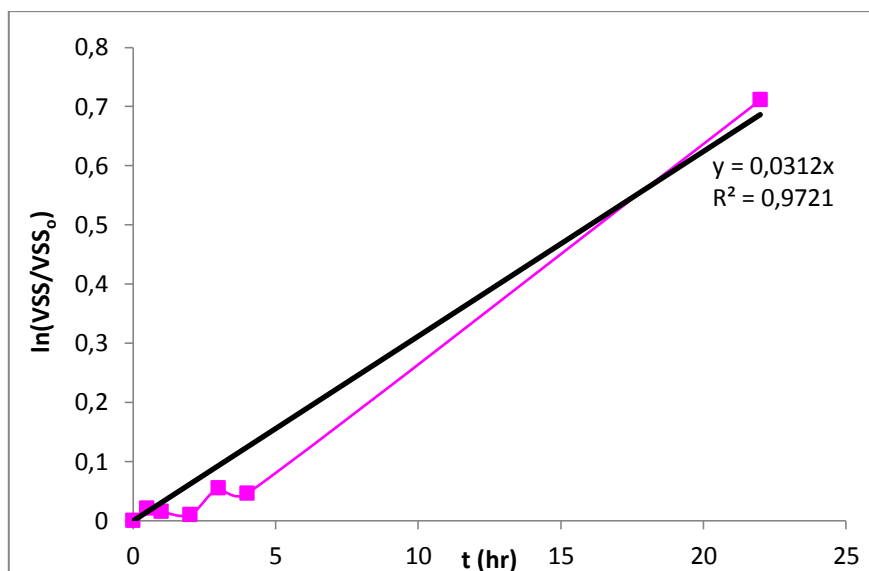
Πίνακας 4-14: Συνθήκες διεξαγωγής 4<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
5,845-7,163	20,1-20,4



Διάγραμμα 4-66: Χρονική διακύμανση VSS και COD 4<sup>ου</sup> πειράματος

Ενδεικτικά σε αυτό το σημείο θα παρουσιαστεί το γράφημα μέσω του οποίου έγινε ο υπολογισμός του  $\mu_{max}$  στο 2<sup>ο</sup> πείραμα, σύμφωνα με τη διαδικασία που προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3- πειραματικό πρωτόκολλο. Στο άξονα ψ απεικονίζονται οι τιμές του φυσικού λογαρίθμου του λόγου κάθε μέτρησης VSS προς την αρχική μέτρηση  $VSS_0$ , ενώ στον άξονα χ ο χρόνος λήψης της μέτρησης σε ώρες από την έναρξη του πειράματος. Στο πείραμα αυτό χρόνος μηδέν θεωρήθηκε ο χρόνος λήψης της μέτρησης στις 2 ώρες και η αντίστοιχη τιμή VSS, το  $VSS_0$ .



Διάγραμμα 4-67: Γράφημα υπολογισμού  $\mu_{max}$

Η τιμή  $\mu_{max}$  για το πείραμα υπολογίζεται από το γινόμενο της τιμής του συντελεστή για το  $\chi$  της γραμμής τάσης και 24 hr/d, στη συγκεκριμένη περίπτωση:  $\mu_{max} = 0,0312 \cdot 24 = 0,75 d^{-1}$ . Στην πραγματικότητα, όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 3.4, με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται το  $\mu_{max} \cdot b_H$ , όπου το  $b_H$  είναι ο ρυθμός της ενδογενούς αναπνοής. Όμως, το  $b_H$ , όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, είναι πολύ χαμηλότερο από το  $\mu_{max}$ , οπότε δεχόμαστε ότι υπολογίζουμε το  $\mu_{max}$ .

#### 4.3.3 Πειράματα batch Cr(VI)=200 $\mu\text{g/l}$

Στο σύστημα με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200  $\mu\text{g/l}$ , διεξήχθησαν 3 πειράματα batch. Τα αποτελέσματα συγκεντρωτικά για τα τρία πειράματα και ο μέσος όρος αυτών φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4-15: Ρυθμοί ανάπτυξης για Cr(VI)=200  $\mu\text{g/l}$

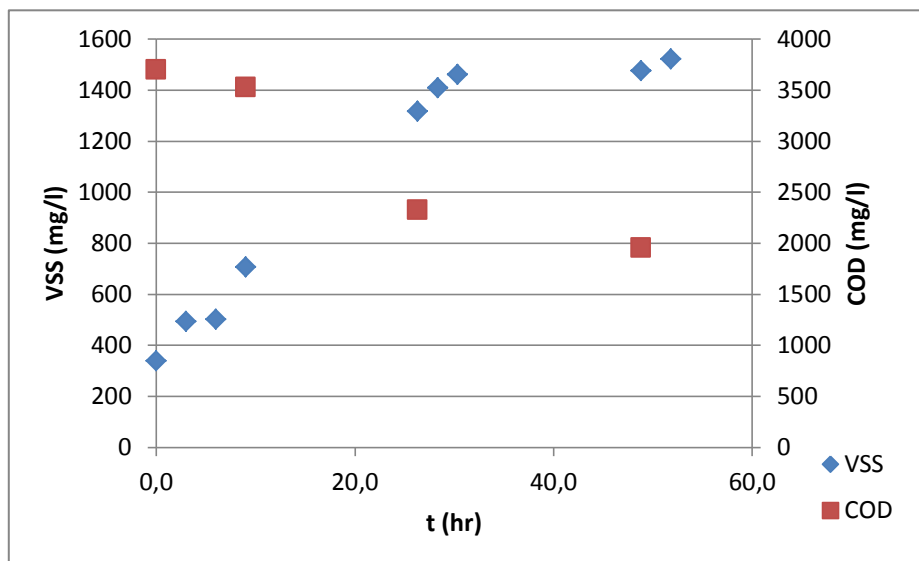
Ημ/μία έναρξης	Cr <sup>+6</sup> ( $\mu\text{g/l}$ )	$\mu_{max}$ ( $d^{-1}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\mu_{max20}$ ( $d^{-1}$ )
22/1/2014	200	0,69	22,19	0,60
3/2/2014	200	0,80	20,48	0,78
10/2/2014	200	0,85	23,22	0,69
			<b>MO</b>	<b>0,69</b>

Παρατηρείται πως οι ρυθμοί ανάπτυξης που προέκυψαν είναι ελαφρώς πιο χαμηλοί σε σύγκριση με αυτούς για μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι συνθήκες διεξαγωγής για το κάθε πείραμα καθώς και η χρονική διακύμανση των πτητικών στερεών και του διαλυτού COD.

## 1<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-16: Συνθήκες διεξαγωγής 1<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
5,6-7,309	21,3-23

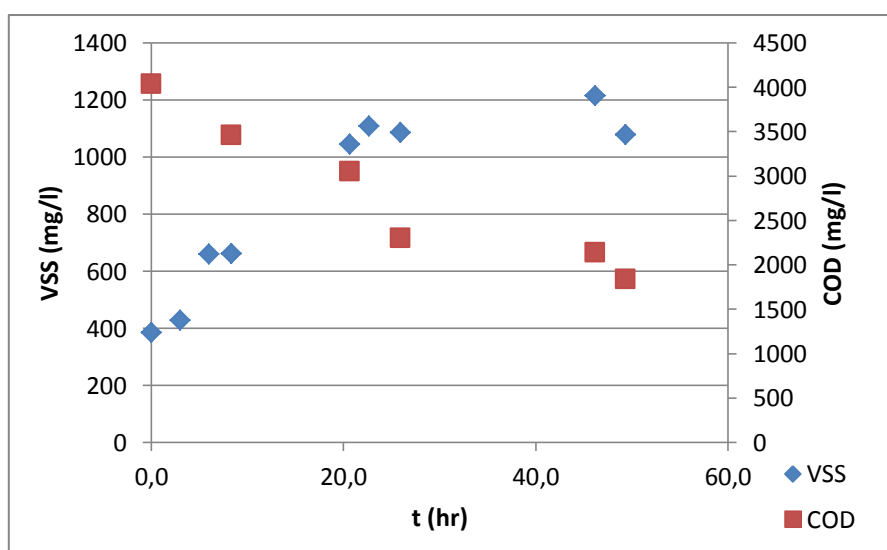


Διάγραμμα 4-68: Χρονική διακύμανση VSS και COD 1<sup>ου</sup> πειράματος

## 2<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-17: Συνθήκες διεξαγωγής 2<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
5,94-7,853	18,5-22

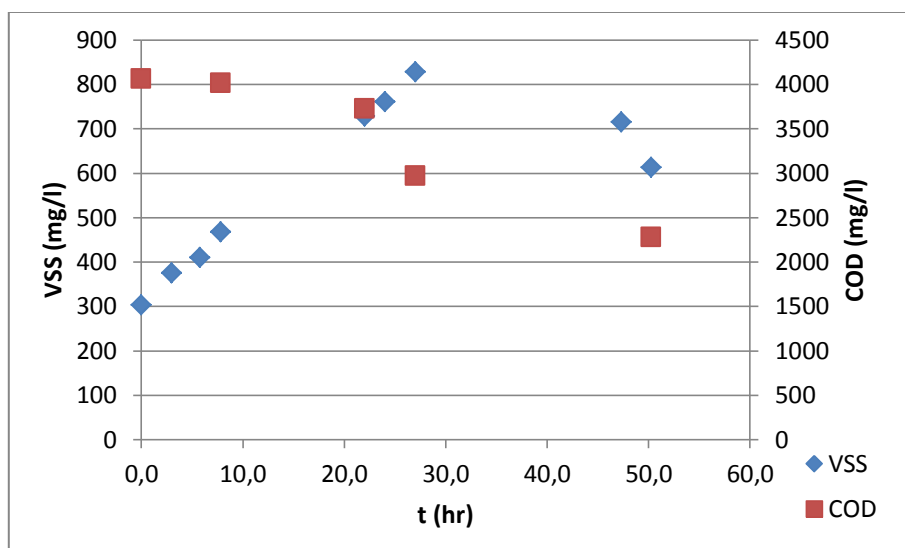


Διάγραμμα 4-69: Χρονική διακύμανση VSS και COD 2<sup>ου</sup> πειράματος

### 3<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-18: Συνθήκες διεξαγωγής 3<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
6,335-7,756	21,6-24,3



Διάγραμμα 4-70: Χρονική διακύμανση VSS και COD 3<sup>ου</sup> πειράματος

#### 4.3.4 Πειράματα batch Cr(VI)=400 μg/l

Στο σύστημα με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 400 μg/l, διεξήχθησαν 3 πειράματα batch. Τα αποτελέσματα συγκεντρωτικά για τα τρία πειράματα και ο μέσος όρος αυτών φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4-19: Ρυθμοί ανάπτυξης για Cr(VI)=400 μg/l

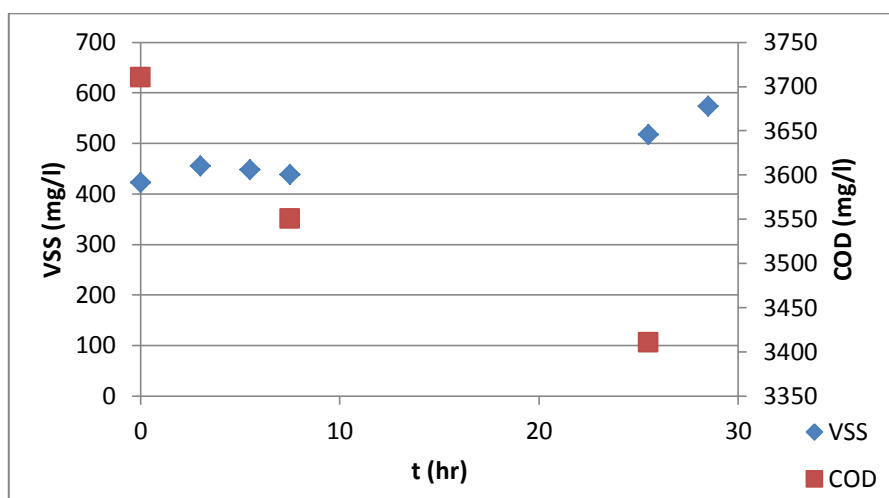
Ημ/νία έναρξης	Cr <sup>+6</sup> (μg/l)	$\mu_{\max}$ (d <sup>-1</sup> )	T (°C)	$\mu_{\max 20}$ (d <sup>-1</sup> )
15/11/2014	400	0,17	19,02	0,18
22/11/2014	400	0,19	18,67	0,21
27/11/2014	400	0,24	16,87	0,29
			<b>MO</b>	<b>0,23</b>

Οι ρυθμοί ανάπτυξης που υπολογίστηκαν για το σύστημα αυτό είναι πολύ χαμηλότεροι από τους αντίστοιχους για μηδενική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου και για συγκέντρωση 200 μg/l. Σημαντικό ρόλο σε αυτό είχε και ο μη εγκλιματισμός της βιομάζας στη συγκέντρωση αυτή, όπως έχει ήδη προαναφερθεί. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι συνθήκες διεξαγωγής για το κάθε πείραμα καθώς και η χρονική διακύμανση των πτητικών στερεών και του διαλυτού COD.

## 1<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-20: Συνθήκες διεξαγωγής 1<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
7,1- 7,706	18,1- 19,5

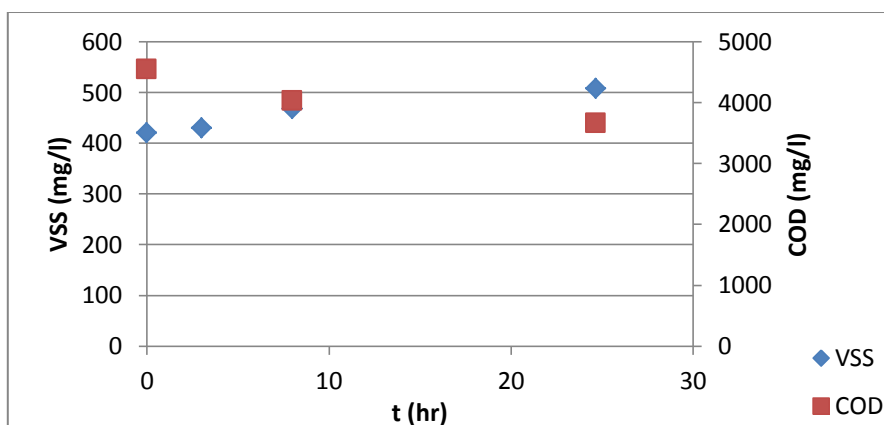


Διάγραμμα 4-71: Χρονική διακύμανση VSS και COD 1<sup>ου</sup> πειράματος

## 2<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-21: Συνθήκες διεξαγωγής 2<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
6,202-7,600	18,1- 19,1

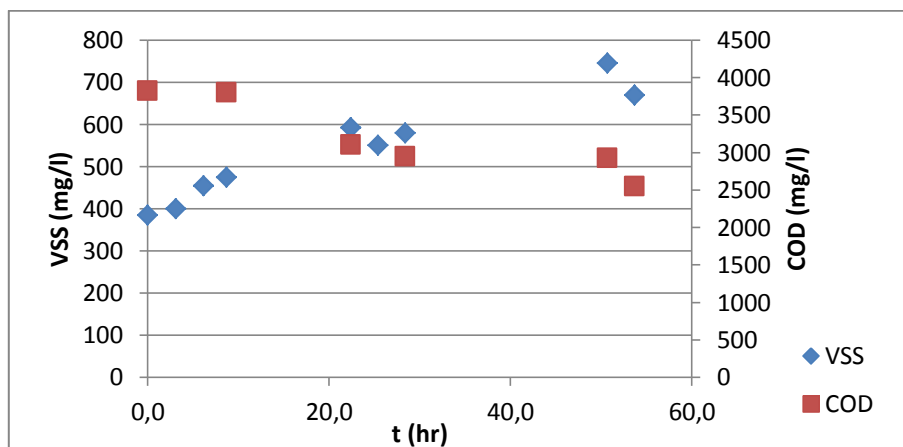


Διάγραμμα 4-72: Χρονική διακύμανση VSS και COD 2<sup>ου</sup> πειράματος

## 3<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-22: Συνθήκες διεξαγωγής 3<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
5,5-7,511	15,5-17,5



Διάγραμμα 4-73: Χρονική διακύμανση VSS και COD 3<sup>ου</sup> πειράματος

#### 4.3.5 Πειράματα batch Cr(VI)=800 μg/l

Στο σύστημα με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 800 μg/l, διεξήχθησαν 3 πειράματα batch. Τα αποτελέσματα συγκεντρωτικά για τα τρία πειράματα και ο μέσος όρος αυτών φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4-23: Ρυθμοί ανάπτυξης για Cr(VI)=800 μg/l

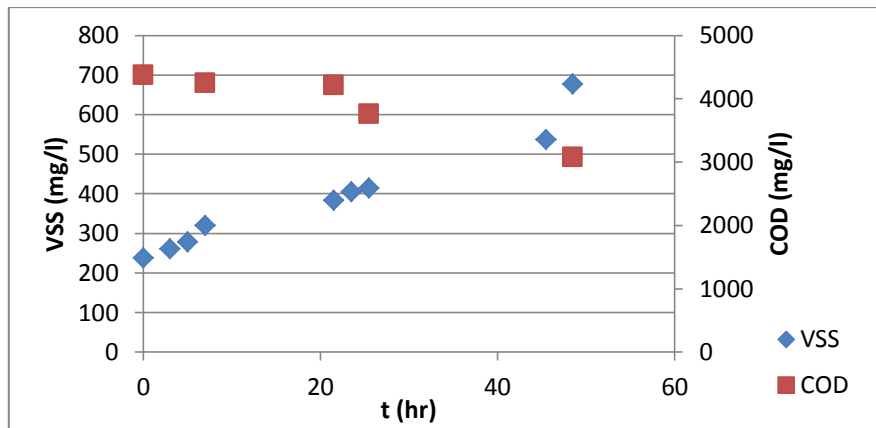
Ημ/νία έναρξης	Cr <sup>+6</sup> (μg/l)	μ <sub>max</sub> (d <sup>-1</sup> )	T (°C)	μ <sub>max20</sub> (d <sup>-1</sup> )
17/3/2014	800	0,45	22,87	0,38
10/4/2014	800	0,58	21	0,55
29/4/2014	800	0,38	20,88	0,36
			<b>MO</b>	<b>0,43</b>

Στο σύστημα αυτό οι ρυθμοί ανάπτυξης υπολογίστηκαν υψηλότεροι από τους αντίστοιχους για συγκέντρωση χρωμίου 400 μg/l και χαμηλότεροι από τους αντίστοιχους για το σύστημα των 200 μg/l εξασθενές χρώμιο. Παρά το φαινομενικά παράδοξο, η εξήγηση έγκειται στο ότι το σύστημα αυτό λειτούργησε για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από αυτό με τα 400μg/l, με αποτέλεσμα να έχει καταφέρει να εγκλιματιστεί πλήρως στο υψηλό εξασθενές χρώμιο. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι συνθήκες διεξαγωγής για το κάθε πείραμα καθώς και η χρονική διακύμανση των πτητικών στερεών και του διαλυτού COD.

#### 1<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-24: Συνθήκες διεξαγωγής 1<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
7,184-7,568	20,4-24,5

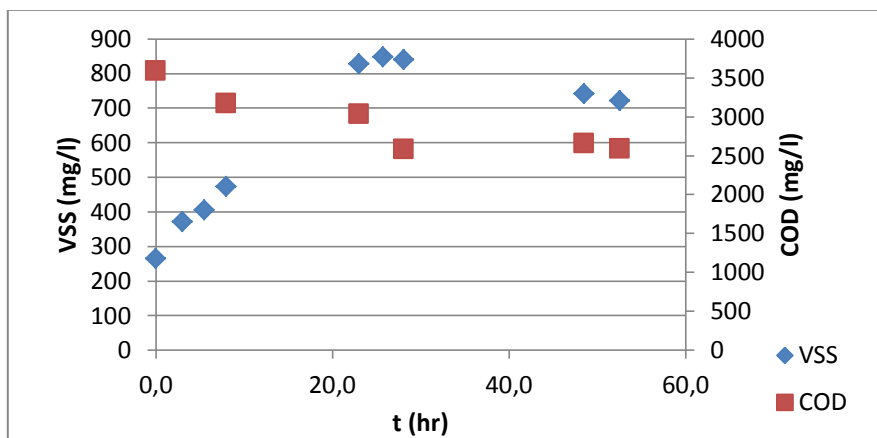


Διάγραμμα 4-74: Χρονική διακύμανση VSS και COD 1<sup>ου</sup> πειράματος

## 2<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-25: Συνθήκες διεξαγωγής 2<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
5,7-7,33	21

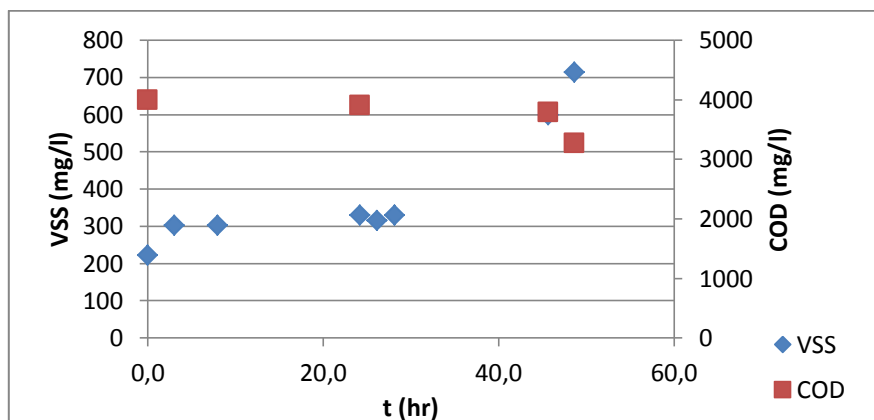


Διάγραμμα 4-75: Χρονική διακύμανση VSS και COD 2<sup>ου</sup> πειράματος

## 3<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-26: Συνθήκες διεξαγωγής 3<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
6,6-7,5	19,9-21,4



Διάγραμμα 4-76: Χρονική διακύμανση VSS και COD 3<sup>ου</sup> πειράματος

#### 4.3.6 Πειράματα batch Cr(VI)=1200 μg/l

Στο σύστημα με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1200 μg/l, διεξήχθησαν 3 πειράματα batch. Τα αποτελέσματα συγκεντρωτικά για τα τρία πειράματα και ο μέσος όρος αυτών φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4-27: Ρυθμοί ανάπτυξης για Cr(VI)=1200 μg/l

Ημ/νία έναρξης	Cr <sup>+6</sup> (μg/l)	μ <sub>max</sub> (d <sup>-1</sup> )	T (°C)	μ <sub>max20</sub> (d <sup>-1</sup> )
7/5/2014	1200	0,40	20,2	0,40
22/5/2014	1200	0,58	23,08	0,47
28/5/2014	1200	0,37	25,86	0,25
			<b>MO</b>	<b>0,37</b>

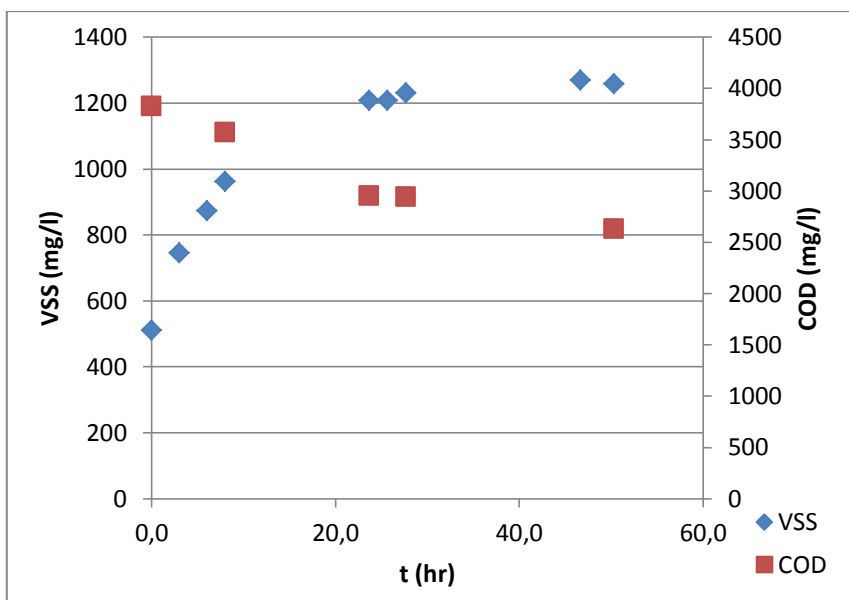
Στο σύστημα αυτό οι ρυθμοί ανάπτυξης υπολογίστηκαν πολύ κοντινοί σε αυτούς του συστήματος με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 800 μg/l. Και το σύστημα αυτό είχε επιτύχει πολύ καλό εγκλιματισμό, με συνέπεια η υψηλή συγκέντρωση εξασθενούς να μην επηρεάζει ιδιαίτερα τους ρυθμούς ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι συνθήκες διεξαγωγής για το κάθε πείραμα καθώς και η χρονική διακύμανση των πτητικών στερεών και του διαλυτού COD.

#### 1<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-28: Συνθήκες διεξαγωγής 1<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
4,7-7,33	20,2



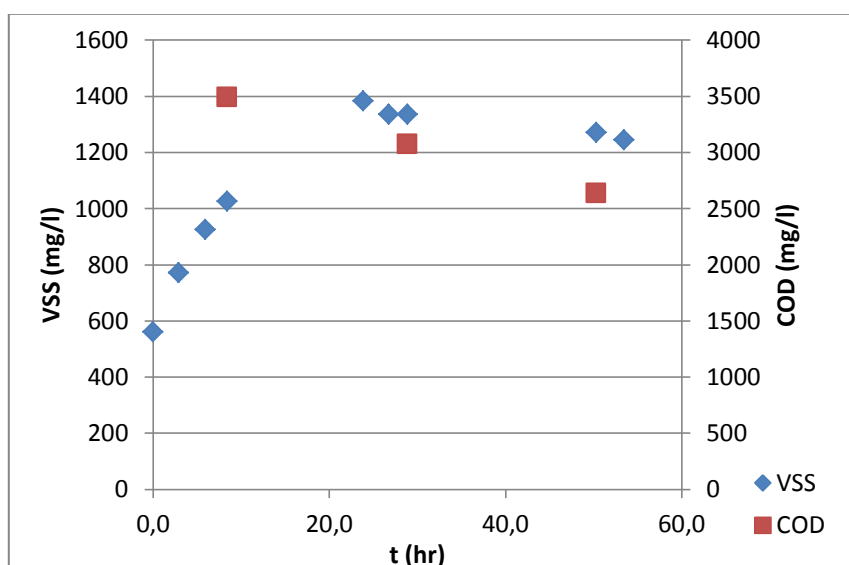


Διάγραμμα 4-77: Χρονική διακύμανση VSS και COD 1<sup>ου</sup> πειράματος

## 2<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-29: Συνθήκες διεξαγωγής 2<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
6-7,32	21,1-24,2

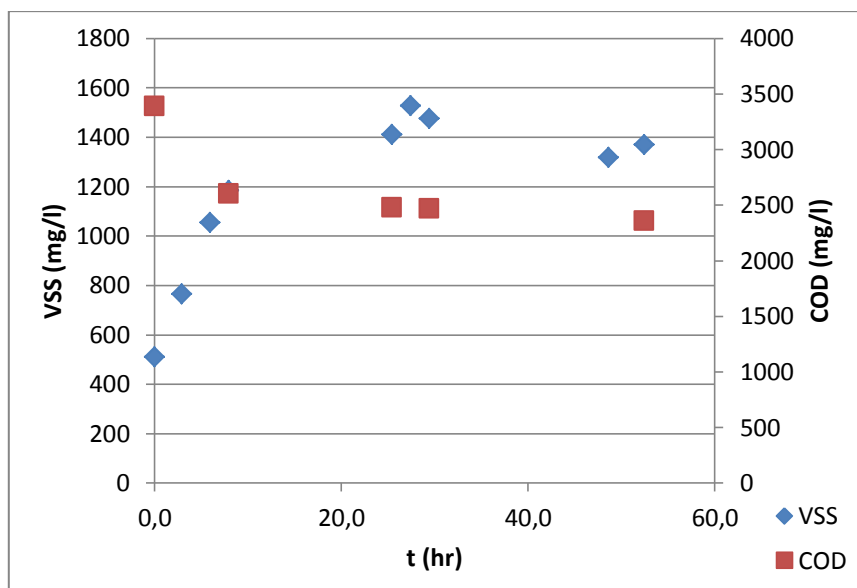


Διάγραμμα 4-78: Χρονική διακύμανση VSS και COD 2<sup>ου</sup> πειράματος

## 3<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-30: Συνθήκες διεξαγωγής 3<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
5,59-7,27	25,3-26,2



Διάγραμμα 4-79: Χρονική διακύμανση VSS και COD 3<sup>ου</sup> πειράματος

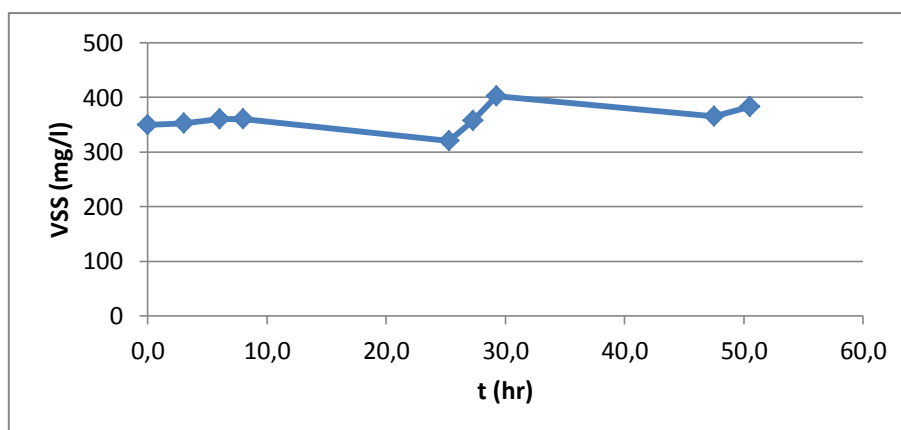
#### 4.3.7 Πειράματα batch Cr(VI)=3000 μg/l

Στο σύστημα με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 3000 μg/l, διεξήχθησαν 3 πειράματα batch, με ημερομηνίες εκκίνησης 26/6/2014, 30/6/2014 και 3/7/2014. Καθ' όλη τη διάρκεια παρακολούθησής του δεν επετεύχθη εγκλιματισμός της βιομάζας, η λειτουργία του είχε φθίνει και παρουσιάστηκε αναχαίτιση των βιολογικών διεργασιών. Οι μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης μετρήθηκαν μηδενικοί. Από τα γραφήματα της χρονικής διακύμανσης των πτητικών στερεών που ακολουθούν φαίνεται πως η αύξησή τους ήταν σχεδόν μηδενική. Οι μετρήσεις COD έδειξαν ότι υπήρξε πολύ μικρή έως μηδαμινή κατανάλωση.

#### 1<sup>ο</sup> πείραμα

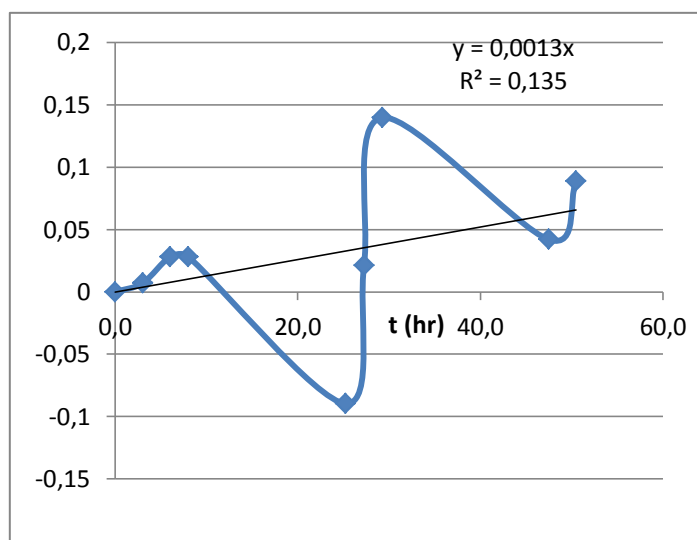
Πίνακας 4-31: Συνθήκες διεξαγωγής 1<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
7,5- 7,01	27,2- 21,7



Διάγραμμα 4-80: Χρονική διακύμανση VSS 1<sup>ου</sup> πειράματος

Ενδεικτικά παρατίθεται το γράφημα για τον υπολογισμό του ρυθμού ανάπτυξης για το πείραμα αυτό, όπου φαίνεται ότι δεν υπάρχει σαφής αύξηση της βιομάζας, η γραμμική συσχέτιση είναι πολύ χαμηλή και δε διακρίνεται φάση λογαριθμικής ανάπτυξης.

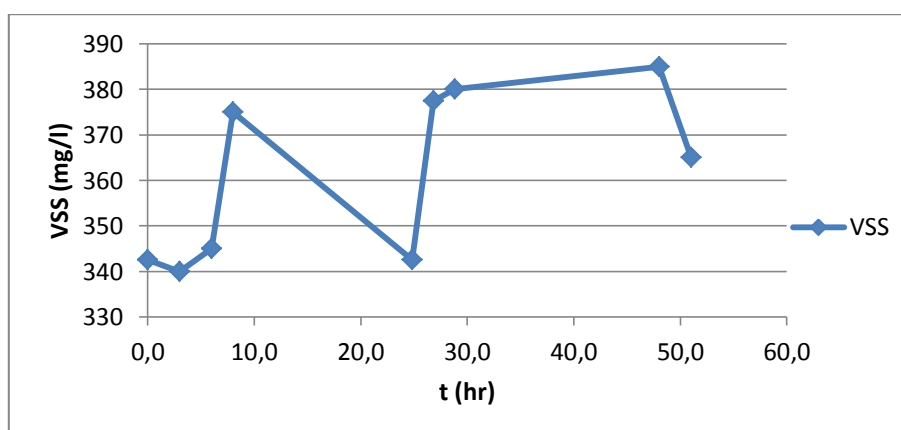


Διάγραμμα 4-81: Γράφημα υπολογισμού  $\mu_{\max}$

## 2<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-32: Συνθήκες διεξαγωγής 2<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
7,74- 7,04	21,2- 27,2

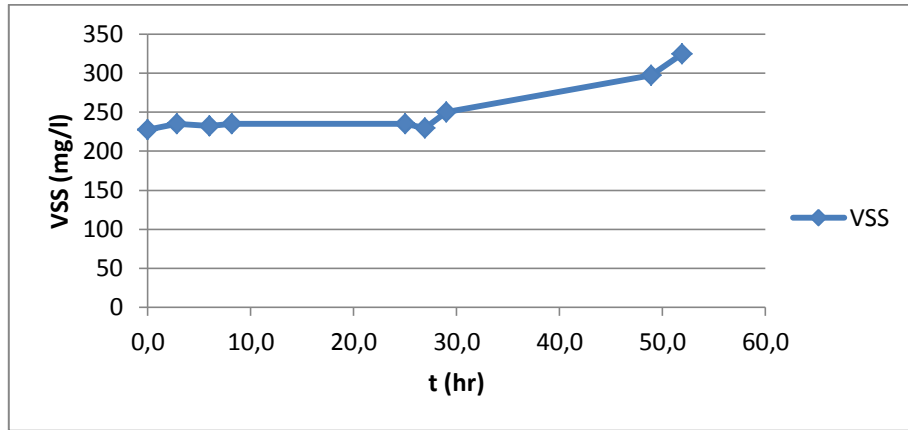


Διάγραμμα 4-82: Χρονική διακύμανση VSS 2<sup>ου</sup> πειράματος

## 3<sup>ο</sup> πείραμα

Πίνακας 4-33: Συνθήκες διεξαγωγής 3<sup>ου</sup> πειράματος

pH	T (°C)
7,05- 7,79	25,6- 26,9



Διάγραμμα 4-83: Χρονική διακύμανση VSS 3<sup>ου</sup> πειράματος

#### 4.3.8 Συγκεντρωτική παρουσίαση και σχολιασμός

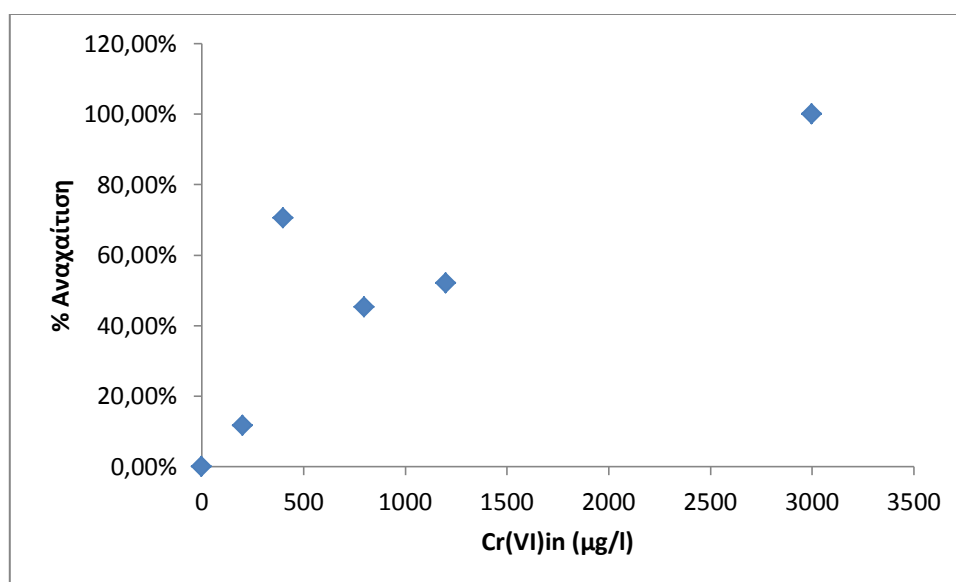
Στον ακόλουθο πίνακα συγκεντρώθηκαν οι μέσοι όροι των ρυθμών ανάπτυξης για όλα τα αναερόβια συστήματα που εξετάστηκαν και για το καθένα φαίνεται ο μέσος όρος της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στην εκροή. Οι ρυθμοί ανάπτυξης αφορούν στους ρυθμούς ανηγμένους στη θερμοκρασία των 20°C, ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση μεταξύ τους. Παράλληλα, υπολογίστηκε και το ποσοστό αναχαίτισης των βιολογικών διεργασιών σε κάθε σύστημα, ως εξής:

$$1 - \frac{\mu_{\max Cr(VI)}}{\mu_{\max Cr(VI)=0}}$$

Πίνακας 4-34: Συγκεντρωτική παρουσίασης αποτελεσμάτων πειραμάτων batch

Cr(VI) <sub>in</sub>	0	200	400	800	1200	3000
$\mu_{\max 20}$	0,78	0,69	0,23	0,43	0,37	0,00
Cr(VI) <sub>out</sub>	0	1,14	78,72	2,44	1,20	2253,40
% αναχαίτιση	0,00%	11,69%	70,54%	45,31%	52,03%	100,00%

Σχηματικά τα αποτελέσματα της αναχαίτισης του εξασθενούς χρωμίου δίνονται στο γράφημα 4-84. Όπως προαναφέρθηκε, οι μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης για τα συστήματα μηδενικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου και 200μg/l, προέκυψαν πολύ κοντινοί και η αναχαίτιση του δεύτερου πολύ μικρή, περίπου 11,7%. Στα 400μg/l, παρουσιάστηκε μεγάλη πτώση του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης και περίπου 79% αναχαίτιση των βιολογικών διεργασιών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δεν επιτεύχθηκε εγκλιματισμός της βιομάζας κατά το διάστημα λειτουργίας του συστήματος. Στα 800 και 1200 μg/l, οι μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης υπολογίστηκαν κοντινοί μεταξύ τους και υψηλότεροι από τον αντίστοιχο για 400 μg/l, ενώ η αναχαίτιση μετρήθηκε γύρω στο 45-50%. Στα συστήματα αυτά είχε επιτευχθεί εγκλιματισμός της βιομάζας και δούλευαν ικανοποιητικά.



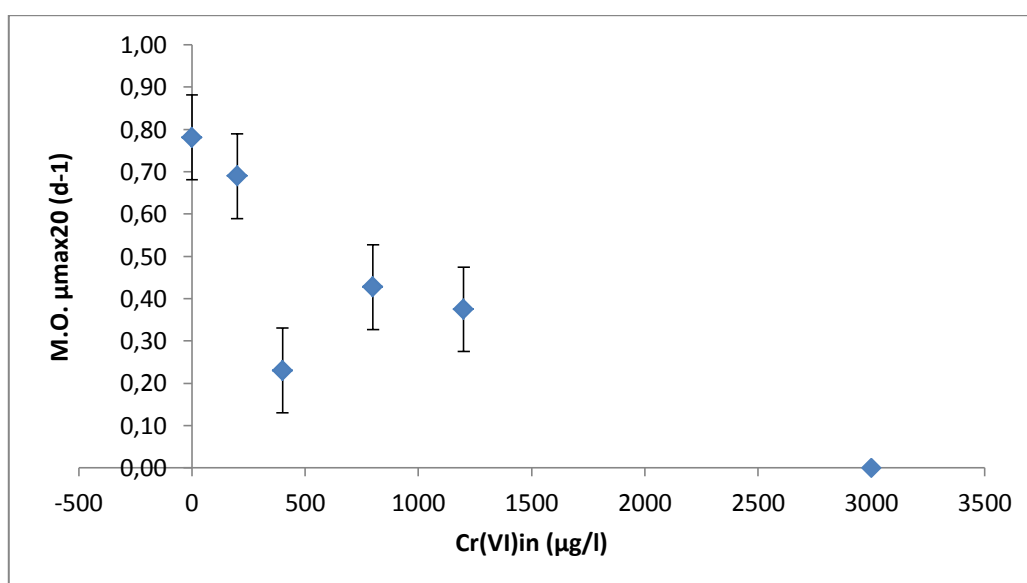
Διάγραμμα 4-84: Ποσοστό αναχαίτισης ως προς το εξασθενές χρώμιο εισόδου

Συνεπώς, για συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου έως 1200  $\mu\text{g/l}$  τα πειράματα έδειξαν συσχέτιση των ρυθμών ανάπτυξης ως προς το εξασθενές χρώμιο, αλλά κανένα δεν παρουσίασε πλήρη αναχαίτιση της βιολογικής επεξεργασίας. Αυτό οφείλεται στον εγκλιματισμό της βιομάζας, που είχε ως αποτέλεσμα να ανάγεται εξ' ολοκλήρου το εξασθενές χρώμιο σε ένα διάστημα μικρότερο των 24 ωρών (αφού στα συστήματα μητρικών καλλιεργειών σε 24 ώρες μηδενιζόταν το εξασθενές χρώμιο και με πολύ λιγότερη ποσότητα τροφής από αυτή των batch) και ουσιαστικά οι μικροοργανισμοί να αναπτύσσονται από κάποια χρονική στιγμή και μετά, σε συνθήκες μηδενικού εξασθενούς χρωμίου (βλ. πίνακα 4-34). Η αναχαίτιση μετρήθηκε μικρή, λαμβάνοντας υπόψιν την υψηλή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου κάτω από την οποία λειτούργησαν τα συστήματα.

Το σύστημα των 400  $\mu\text{g/l}$  εξασθενούς χρωμίου δεν πέτυχε εγκλιματισμό της βιομάζας, με αποτέλεσμα να μετρηθούν πολύ χαμηλοί ρυθμοί ανάπτυξης, που όπως φάνηκε στη συνέχεια δεν ήταν αντιπροσωπευτικοί, και υψηλό ποσοστό αναχαίτισης.

Τέλος, στο σύστημα των 3000  $\mu\text{g/l}$  εξασθενούς χρωμίου, παρατηρήθηκε πλήρης αναχαίτιση των βιολογικών διεργασιών, και οι μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης μετρήθηκαν μηδενικοί.

Σχηματικά, τα προαναφερόμενα απεικονίζονται στο ακόλουθο γράφημα του μέσου όρου των ρυθμών ανάπτυξης συναρτήσει της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου εισόδου.



Διάγραμμα 4-85: Ο μέσος όρος των ρυθμών ανάπτυξης συναρτήσει του Cr(VI)εισόδου

## **5ο Κεφάλαιο : Συμπεράσματα**

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς αναερόβιων συστημάτων επεξεργασίας υπόγειου νερού επιβαρυσμένου με εξασθενές χρώμιο, ο προσδιορισμός των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξής τους και της αναχαίτισης της βιολογικής λειτουργίας τους.

Τα συστήματα, με διάφορες παραμέτρους λειτουργίας σε αυτό το διάστημα, ξεκίνησαν το 2012 και συνεχίζουν να μελετώνται έως σήμερα, με πολύ καλές αποδόσεις. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, μελετήθηκαν στις ακόλουθες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου: μηδενική, 200, 400, 800, 1200 και 3000  $\mu\text{g/l}$ , με σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους, δηλαδή ίδια ποσότητα και σύσταση COD,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4\text{-P}$  και ένας κύκλος λειτουργίας ημερησίως.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν εξαιρετικά ενδιαφέροντα. Για συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου έως τα 1200  $\mu\text{g/l}$ , τα υπό μελέτη αναερόβια συστήματα, λειτούργησαν χωρίς πρόβλημα και με απόδοση για την απομάκρυνση  $\text{COD}_{\text{sol}}$  μεγαλύτερη του 84%- και για την απομάκρυνση Cr(VI) απόδοση που κυμαινόταν μεταξύ 80- 100%. Ο χρόνος εγκλιματισμού που απαιτήθηκε σε ορισμένες περιπτώσεις υψηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου, ήταν μεγαλύτερος από το βιβλιογραφικά αναμενόμενο των 3· $\theta_c$ . Από τη στιγμή, όμως, που επιτεύχθηκαν σταθερές συνθήκες (steady state), τα συστήματα μηδένιζαν το εξασθενές χρώμιο στο πέρας του κύκλου λειτουργίας τους. Στις περιπτώσεις πλήρως εγκλιματισμένης βιομάζας η αναχαίτιση που μετρήθηκε δεν ξεπέρασε το 55%. Επίσης, παρατηρήθηκε αυξανόμενη συσσώρευση τρισθενούς χρωμίου στη βιομάζα με την αύξηση του εξασθενούς χρωμίου της εισόδου, όπως αναμενόταν. Για συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο νερό 200, 400, 800, 1200 και 3000  $\mu\text{g/l}$ , οι μέσες συγκεντρώσεις τρισθενούς χρωμίου στη βιομάζα ισούνται με 1923, 4839, 10470, 13344 και 47556  $\text{mgCr(III)/kgMLVSS}$  αντίστοιχα.

Στο τελευταίο σύστημα που μελετήθηκε, αυτό των 3000  $\mu\text{g/l}$ , παρατηρήθηκε φθίνουσα λειτουργία και αργή θανάτωση της βιομάζας. Η λειτουργία δεν ήταν σταθερή και στην έξοδο μετρούνταν υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου και διαλυτού COD. Η αναχαίτιση της βιολογικής λειτουργίας ήταν 100%.

Με βάση τα προαναφερθέντα, το υπό εξέταση αναερόβιο σύστημα μπορεί να λειτουργήσει πολύ καλά για επεξεργασία νερού με υψηλή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, έως τουλάχιστον 1200  $\mu\text{g/l}$ , και να δίνει πολύ καλά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και διαλυτού COD, ώστε αυτό να μπορεί να έχει διάφορες χρήσεις, πχ. αγροτικές. Επίσης, θα μπορούσε να γίνει επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων με αντίστοιχες συγκεντρώσεις Cr(VI) πριν την απόρριψη ή την περαιτέρω επεξεργασία τους.

Τέλος, τα αναερόβια συστήματα σε σύγκριση με τα ανοξικά- αναερόβια συστήματα (Κούτουλα, 2014) παρουσιάζουν μεγαλύτερη αναχαίτιση στις υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο νερό και κατά συνέπεια επιτυγχάνουν χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης διαλυτού και ολικού χρωμίου.

Στα **πλεονεκτήματα** του αναερόβιου συστήματος συμπεριλαμβάνονται τα εξής:

- Σχετικά απλή λειτουργία που δύναται να αυτοματοποιηθεί κατά μεγάλο ποσοστό, εξασφαλίζοντας την εύχρηστη εφαρμογή του
- Χαμηλό κόστος λειτουργίας, καθώς δεν εφαρμόζονται ενεργοβόρες διαδικασίες, όπως ο αερισμός και θέρμανση
- Αποδοτική και αξιόπιστη λειτουργία ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου και διαλυτού COD.

### **Μελλοντικές προτάσεις**

Τέλος, ως μελλοντική έρευνα, θα μπορούσε:

- Να μελετηθεί το σύστημα σε συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου μεταξύ των 1200 και 3000  $\mu\text{g/l}$ , ώστε να προσδιοριστεί η ανώτερη συγκέντρωση που μπορεί να επεξεργαστεί απρόσκοπτα
- Να μελετηθεί το σύστημα με διαφορετική σύσταση υποστρώματος, πχ. με παραπροϊόντα επεξεργασίας γαλακτοκομικών ειδών που δεν έχουν κόστος ενώ αντιθέτως έχουν πολύ υψηλό ρυπαντικό φορτίο, και ίσως σε μεγαλύτερη κλίμακα πιλοτικά
- Να μελετηθεί, εναλλακτικά της επεξεργασίας νερού, η δυνατότητα επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων, επιβαρυμένων με εξασθενές χρώμιο, με το εν λόγω σύστημα και να προσδιοριστούν δυνητικά προβλήματα από την ύπαρξη βαρέων μετάλλων και άλλων ρύπων σε αυτά.



## **Βιβλιογραφία**

### **Ελληνόγλωσση βιβλιογραφία**

- Δερμεντζής Κ., Μαρμάνης Δ, Κ. Φραγκίδης, Κ. Ουζούνης, Απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά βιομηχανικά απόβλητα επιμεταλλωτηρίων με χημική και ηλεκτροχημική κροκίδωση, 21<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, 9-12 Δεκ. 2011, Θεσσαλονίκη.
- Καβαλλάρη Ι.: “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, 2012.
- Καντζάβελου Κ.: “Βιολογική Επεξεργασία Υπογείων Υδάτων για την Απομάκρυνση Εξασθενούς Και Ολικού Χρωμίου σε Αναερόβιες Συνθήκες”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα, 2013.
- Κατερινόπουλος Α., Μαγκανάς Α.: “Συστηματική Ορυκτολογία”, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα, 2003.
- Λεοσινίδης Μ.: “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 Δ.: “Εργαστηριακές Μέθοδοι Υγειονομικής Τεχνολογίας-Σημειώσεις”, ΕΜΠ Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, 2012.
- Μαρκαντωνάτος Γ. Π.: “Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων”, Αθήνα 1990.
- Μπακρυνιώτη Ζ.: “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 Επιστήμων, Εργαστήριο Γενικής Χημείας/Μονάδα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, Αθήνα, 2012.
- Μπερτόλη Κ.: “Βιολογική Επεξεργασία Υπογείων Υδάτων για την Απομάκρυνση Εξασθενούς Και Ολικού Χρωμίου με Ανοξικές- Αναερόβιες Συνθήκες”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα, 2013.
- Νύκταρη Ε.: “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, 2012.

- Στασινάκης Α., 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.
- Τεχνική Έκθεση Life+ CHARM: “Αποτελέσματα δειγματοληψιών Υπογείου Νερού στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού στο πλαίσιο του έργου "ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΤΟΥ ΑΣΩΠΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΙ ΕΡΓΑ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ", Τελική Έκδοση, ΕΜΠ, 2014.
- Χαραλάμπους Α.: “Σημειώσεις χημείας νερού” , ΕΜΠ, 2014.

### **Ξενόγλωσση βιβλιογραφία**

- Ajmal M., Rao Rak, Siddiqui B.A.: "Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes, *Water Res.* 30, 1478 – 1482, 1996.
- Alaerts G.J., Jitjaturant V., Kelderman P.: "Use of coconut shell based activated carbon for Cr (VI) removal", *Water Sci. Technol.* 21, 1701 – 1704, 1989.
- Alvarino T., Katsou E., Malamis S., Suarez S., Omil F., Fatone F.: "Inhibition of biomass activity in the via nitrite nitrogen removal processes by veterinary pharmaceuticals", *Bioresource Technology* 152 (2014), 477- 483, 2013.
- Ashby MF, Jones DRH: "Engineering materials 2: An introduction to microstructures, processing, and design", 2nd Edition Oxford, Pergamon Press, 1998.
- Cervantes, C., Campos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres- Guzman, J.C., and Moreno-Sanchez, R., " Interactions of Cr with microorganisms and plants", *FEMS Microbiology Reviews*, in *Heavy Metals*, De Filippis, L.F. and Pallaghy, C.K., Sources and Biological Effects, in *Advances in Limnology Series, Algae and Water Pollution*, pp. 31–37, 1994.
- Cervantes, C., Campos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzman, J.C., and Moreno-Sanchez, R., " Interactions of Cr with microorganisms and plants", *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 335–347, 2001.
- Chen Y. and Gu G.: "Preliminary studies chromium (VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process", 2005.
- Chirwa E.N., Wang Y.T.: "Simultaneous chromium (VI) reduction and phenol degradation in an anaerobic consortium of bacteria", *Water Res.* 34, 2376 – 2384, 2000.
- Costa M: "Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans", *Crit Rev Toxicol*, 27:431-442, 1997 .
- Demirbas Erhan, Kobya Mehmet, Senturk Elif, Ozkan Tuncay, "Absorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes", *Water SA* Vol. 30, 4 October 2004.
- Dudman W.F. and Wilkinson J.F.: "The composition of the extracellular polycaccharides of *Aerobacter-Klebsiella* strains", *Biochem, J.* 62, 289-295, 1956.
- Environmental Health Perspectives: "Focus: Reflections on Hexavalent Chromium", 2000.
- European Parliament: "Directive on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS)", 2003.
- 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.

- Fantoni D., Brozzo G., Canepa M., Cipolli F., Marini L., Ottonello G., Zuccolini M.V., "Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks", *Environ. Geo.* 42 871–882, 2002.
- Greenwood Norman N., Earnshaw Alan: "Chemistry of the Elements" (2nd ed.), Butterworth–Heinemann, ISBN 0080379419, 1997.
- Guertin J., James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, "Chromium(VI) Handbook", CRC Press, 2004.
- Jacobs J. and Testa S.: "Overview of Chromium (VI) in the Environment: Background and History", CRC Press, 2004.
- IARC: "Chromium(VI) compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 100C. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer", Vol 100C, pp. 148-167, 2012.
- Imai A., Gloya E.F.: "Cr(III) in activated sludge", *J. Environ. Eng.* 119, 137 – 158, 1993.
- Inchem, International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM", Geneva, 1988.
- Jeyasingh J., Philip L.: "Bioremediation of chromium contaminated soil: optimization of operating parameters under laboratory conditions", *Journal of Hazardous Materials*, Volume 118, Issues 1–3, 14 February, Pages 113-120, 2005.
- Kappeler J. and Gujer W.: "Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge." *Water Sci. Technol.* 26, 125-139, 1992.
- Kendig MW, Buchheit RG: "Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings", *Corrosion*, 59:379-400, 2003.
- Kobya M.: "Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) by hazelnut shell activated carbon", *Adsorp. Sci. Technol.* 22, 51 – 64, 2004.
- Krejpcio Z: "Essentiality of chromium for human nutrition and health", *Polish J. of Environ. Studies*, 10(6):399-404, 2001.
- Lee C.K., Low K.S. and Kek K.L., 1995, "Removal of chromium from aqueous solution", *Bioresour. Technol.* 54 183 – 189, 1995.
- Liu Y.: "The  $S_0/X_0$ - dependent dissolved organic carbon distribution in substrate-sufficient batch culture of activated sludge", *Water Res.* 34, 1645-1651, 2000.
- Liwarska- Bizukojc E., Bizukojc M., Ledakowicz S.: "Denitrification in the Activated Sludge Systems: Study of the Kinetics", *The Silesian University of Technology, ACEE Journal*, 2012.

- Low K.S., Lee C.K., N.G. AY: "Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls", *Bioresour. Technol.* 68, 205 – 208, 1999.
- Mackey J.K.: "The influence of microbial dynamics on the 'steady state' biodegradation of 2-Chlorophenol in continuous culture", MENGR Report, College of Engineering, Clemson University, Clemson, S.C., 1987.
- Mulligan C.N.: "Environmental Biotreatment Technologies for Air, Water, Soil and Wastes. ABS consulting, Government Institutes, Maryland, USA, 2002.
- National Institute of Health : "Hexavalent chromium in drinking water causes cancer in lab animals" (NIH News), 2007.
- National Toxicology Program, Report on Carcinogens: "Chromium hexavalent compounds, 11th Edition".
- Pal PK, Hanajima R, Gunraj CA, Li J-Y, Wagle-Shukla A, Mogante F, and Chen R. Effect of low frequency repetitive transcranial magnetic stimulation on interhemispheric inhibition. *J Neurophysiol* 94: 1668–1675, 2005.
- Papp, John F; Lipin Bruce R.: "Chromite". *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses* (7th ed.), SME, ISBN 978-0-87335-233-8, 2006
- Selomulya C., Meeyoo V. and Amal R: "Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 111 – 122, 1999.
- Shen H. and Wang Y.T.: "Characterization of enzymatic reduction of hexavalent chromium by *Escherichia coli*", ATCC 33456, April, *Environ. Microbiol.* 59, 3771-3777, 1993.
- Shen H. and Wang Y.T.: "Modelling hexavalent chromium reduction in *Escherichia coli*" 33456., *Biotechnol. Bioeng.* 43, 293-300, 1994.
- Shen H., Wang Y.T.: "Biological reduction of chromium by *E. Coli*", *J. Environ. Eng.* 120, 560 – 572, 1994.
- Shen H., Wang Y.T.: "Hexavalent chromium reduction in two stage bioreactor system", *J. Environ. Eng.* 121, 798 – 804, 1995.
- Singh Sarabjeet, Ahluwalia Dinesh Goyal: "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by fungal biomass", 2010.
- Srinivasan K., Balasubramanian N., Ramakrishnan TV: "Studies on chromium removal by rice husk carbon", *Ind. J. Environ. Health* 30, 376 – 387, 1988.
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater
- Stasinakis Athanasios, Mamais Daniel, Thomaidis Nikolaos, Lekkas Themistokles: "Effect of chromium(VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass of activated sludge", *Water Research* 36 , 3341–3349, 2002.
- Stasinakis A., Mamais D., Paraskevas P., Lekkas T.: "Evaluation of Different methods for the Determination of Maximum Heterotrophic Growth Rates", *Water Environment Research*, Vol. 75, Num. 6, 2003.

- Stasinakis Athanasios, Mamais Daniel, Thomaidis Nikolaos, Lekkas Themistokles: "Chromium species behaviour in the activated sludge process", *Chemosphere* 52 , 1059–1067, 2003.
- Stasinakis Athanasios, Mamais Daniel, Thomaidis Nikolaos, Lekkas Themistokles: "Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems", *Chemosphere* 57 ,1069–1077, 2004.
- The Merck Index
- Twigg, M. V. E.: "The Water-Gas Shift Reaction", *Catalyst Handbook*, ISBN 978-0-7234-0857-4, 1989.
- Weckhuysen, Bert M.; Schoonheydt, Robert A: "Olefin polymerization over supported chromium oxide catalysts". *Catalysis Today* 51 (2): 215–221, 1999.
- 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.

### **Ηλεκτρονικές πηγές**

- <http://press.ntua.gr/documents/xromio.pdf>
- <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/upload/Chromium6inDrinkingWater.pdf>
- [http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)
- <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>
- <http://www.who.int/en/>
- [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44090/1/9789241530767\\_eng.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44090/1/9789241530767_eng.pdf)
- <http://water.idx.gr/gr/tonero.asp>
- <http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/groundwater/pdf/brochure/el.pdf>
- <http://www.chem.uoa.gr>
- [www.orgsyn.org](http://www.orgsyn.org)
- [www.osha.gov](http://www.osha.gov)
- [www.epa.gov](http://www.epa.gov)
- [food-info.net](http://food-info.net)

## **Νομοθετικά Πλαίσια/ Οδηγίες**

- 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
- 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.
- OSHA, Health Effects of Hexavalent Chromium. <http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>
- Hazmat-Alternatives.com. [http://www.hazmat-alternatives.com/Regs-US-OSHA\\_Cr6PEL.php](http://www.hazmat-alternatives.com/Regs-US-OSHA_Cr6PEL.php)
- ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/ΕΚ End of Life Vehicles Οδηγία 2000/53/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ, της 18ης Σεπτεμβρίου 2000, για τα οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L269, 34-43, 21/10/2000.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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 II της οδηγίας



76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α' 15). Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 1866, σελ. 25329, 12/12/2003.

- 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 N129/23, 139-144, 18/5/1976.
- 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.
- 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. Φυλλου 354, σελ. 5229, 8/3/2011.

## ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ – ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΑ - ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

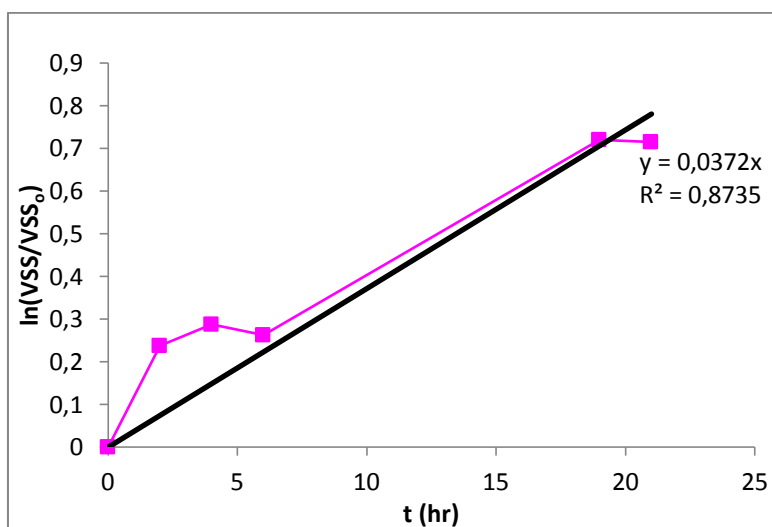
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (1988). Toxicological Profile for Chloroform. Washington, D.C.:U.S. Public Health Service.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2000). Toxicological profile for chromium. US department of Health and Human Services, Atlanta, 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.
- EPA (United States Environmental Protection Agency), (2012). Chromium VI: Toxicology.
- EPA (United States Environmental Protection Agency), (1999). Monitored Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons, U.S.
- EPA (United States Environmental Protection Agency), (1999). Remedial Technology Fact Sheet, EPA/600/F-98/021, May, U.S.
- ILO (International Labour Office), (2012). Chromium
- IPCS (International Programme on Chemical Safety), (2006). Inorganic chromium (VI) compounds, Draft.Concise International Chemical Assessment Document, WHO, Geneva.
- INCHEM, (1988). International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM", Geneva.
- NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2009). Current Intelligence Bulletin (CIB) #61: A Strategy for Assigning New NIOSH Skin Notations.
- NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2010). Department of Health and Human Services, Department of Health and Human Services.
- OSHA (Occupational Safety and Health Administration), "Health Effects of Hexavalent Chromium"
- WHO, International Agency for Research on Cancer, (1997). "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding"

## Παράρτημα: Πίνακες VSS και γραφήματα υπολογισμού $\mu_{max}^i$

### Συγκέντρωση Cr(VI)= 0 $\mu\text{g/l}$

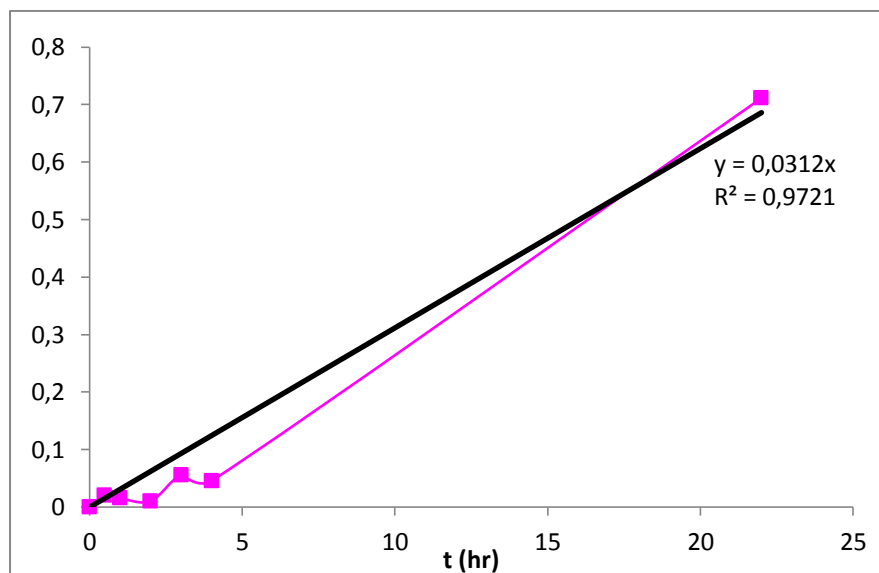
#### 1<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	590
3,0	<b>930</b>
5,0	<b>1180</b>
7,0	<b>1240</b>
9,0	<b>1210</b>
22,0	<b>1910</b>
24,0	<b>1900</b>



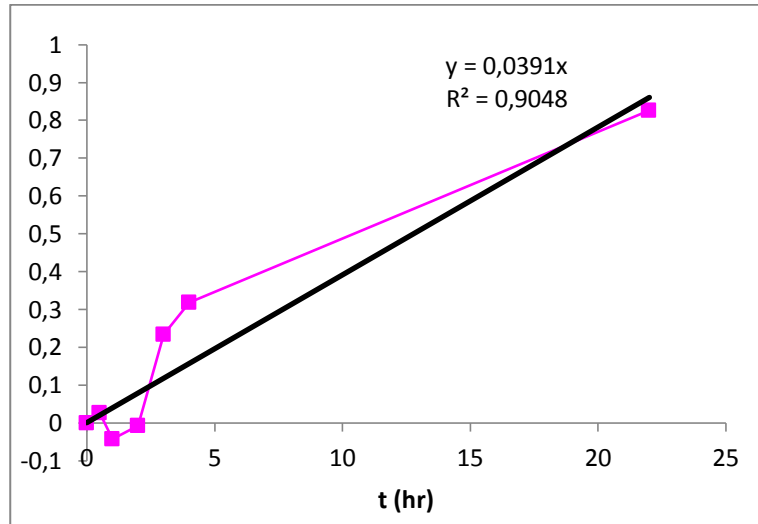
#### 2<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	580
0,5	680
1,0	735
1,5	805
2,0	<b>965</b>
2,5	<b>985</b>
3,0	<b>980</b>
4,0	<b>975</b>
5,0	<b>1020</b>
6,0	<b>1010</b>
24,0	<b>1965</b>



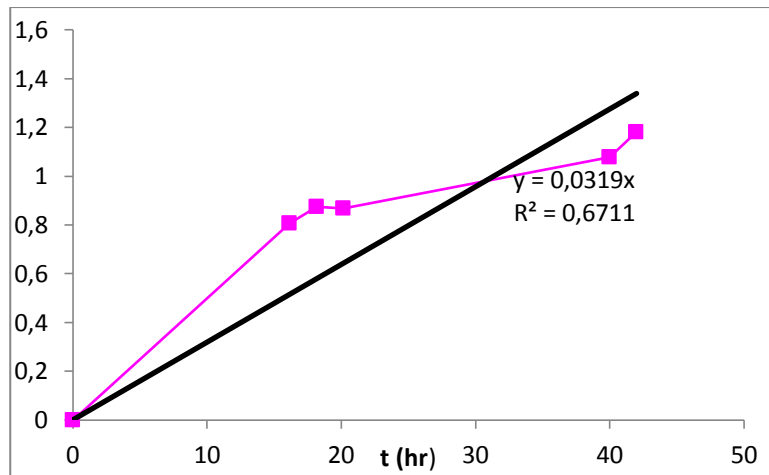
### 3<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	470
0,5	530
1,0	535
1,5	655
2,0	<b>720</b>
2,5	<b>740</b>
3,0	<b>690</b>
4,0	<b>715</b>
5,0	<b>910</b>
6,0	<b>990</b>
24,0	<b>1645</b>



### 4ο πείραμα

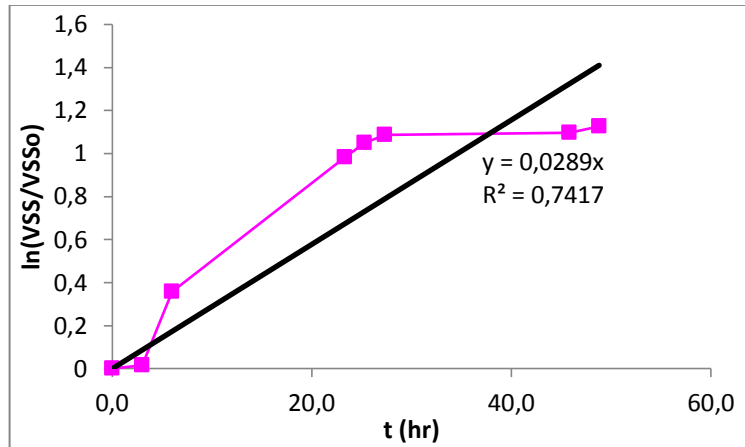
t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	388
2,0	453
4,0	<b>560</b>
20,2	<b>1255</b>
22,2	<b>1343</b>
24,2	<b>1335</b>
44,0	<b>1645</b>
46,0	<b>1825</b>



## Συγκέντρωση Cr(VI)= 200 µg/l

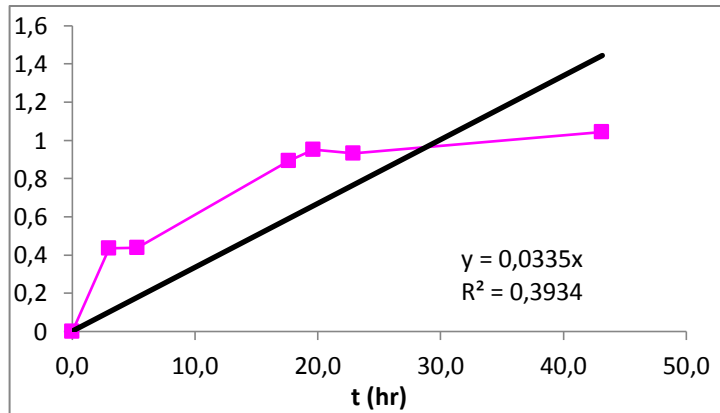
### 1<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	338
3,0	<b>493</b>
6,0	<b>500</b>
9,0	<b>705</b>
26,3	<b>1315</b>
28,3	<b>1408</b>
30,3	<b>1460</b>
48,8	<b>1475</b>
51,8	<b>1520</b>



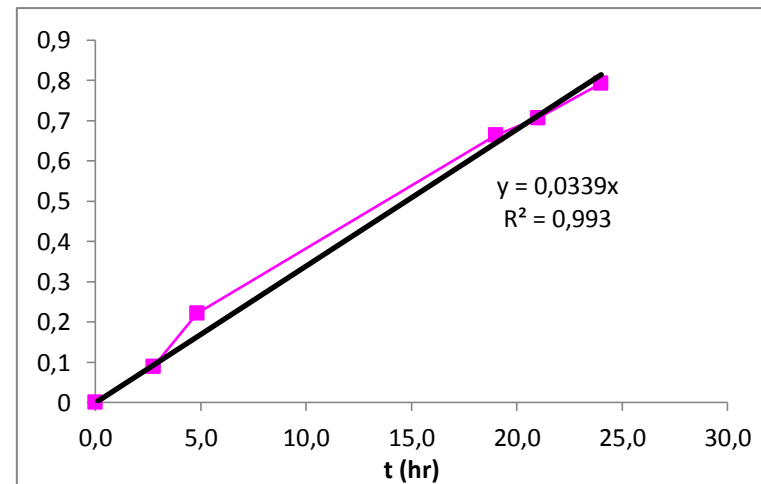
### 2<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	385
3,0	<b>428</b>
6,0	<b>660</b>
8,3	<b>663</b>
20,7	<b>1045</b>
22,7	<b>1108</b>
25,9	<b>1085</b>
46,2	<b>1215</b>
49,3	1078



### 3<sup>ο</sup> πείραμα

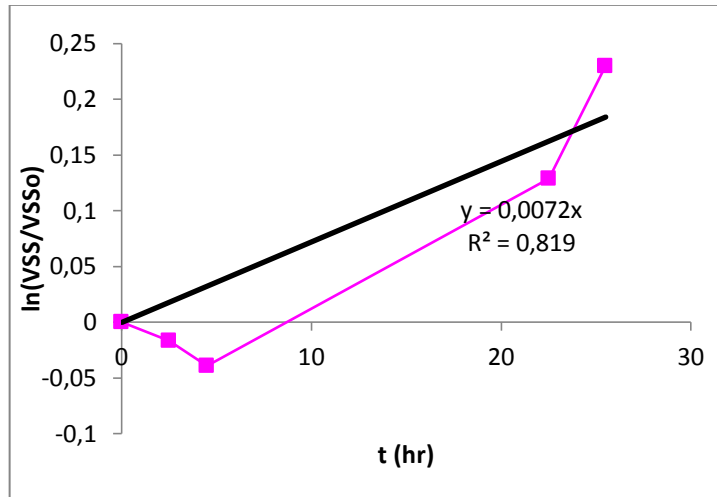
t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	303
3,0	<b>375</b>
5,8	<b>410</b>
7,8	<b>468</b>
22,0	<b>728</b>
24,0	<b>760</b>
27,0	<b>828</b>
47,3	715
50,3	613



## Συγκέντρωση Cr(VI)= 400 μg/l

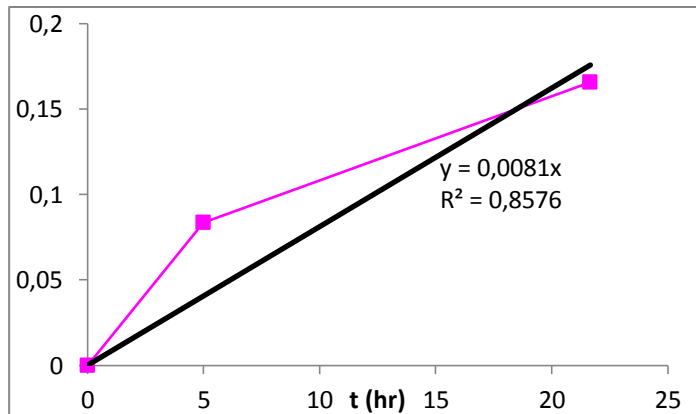
### 1<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0	422,5
3	<b>455</b>
5,5	<b>447,5</b>
7,5	<b>437,5</b>
25,5	<b>517,5</b>
28,5	<b>572,5</b>



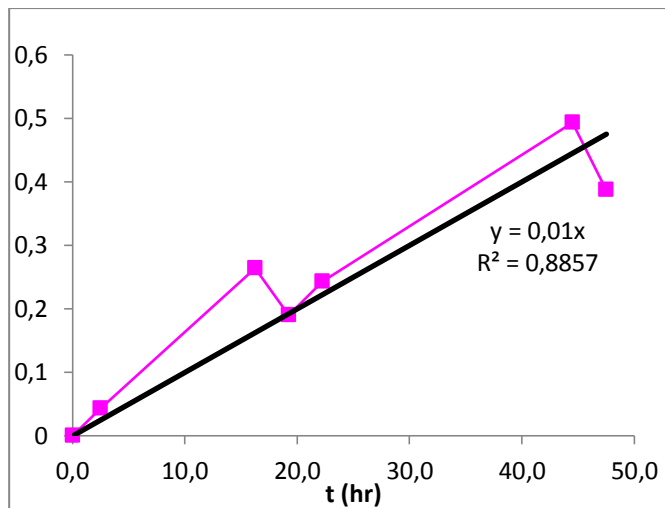
### 2<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0	420
3	<b>430</b>
8	<b>467,5</b>
24,7	<b>507,5</b>



### 3<sup>ο</sup> πείραμα

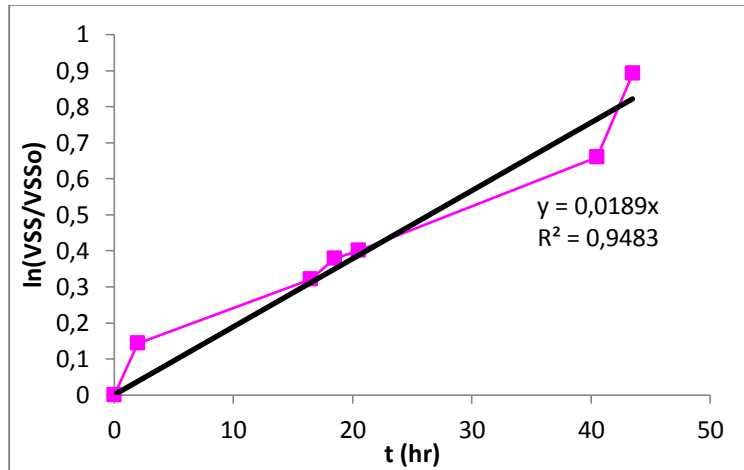
t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	385
3,1	400
6,2	<b>455</b>
8,7	<b>475</b>
22,4	<b>592,5</b>
25,4	<b>550</b>
28,4	<b>580</b>
50,7	<b>745</b>
53,7	<b>670</b>



## Συγκέντρωση Cr(VI)= 800 µg/l

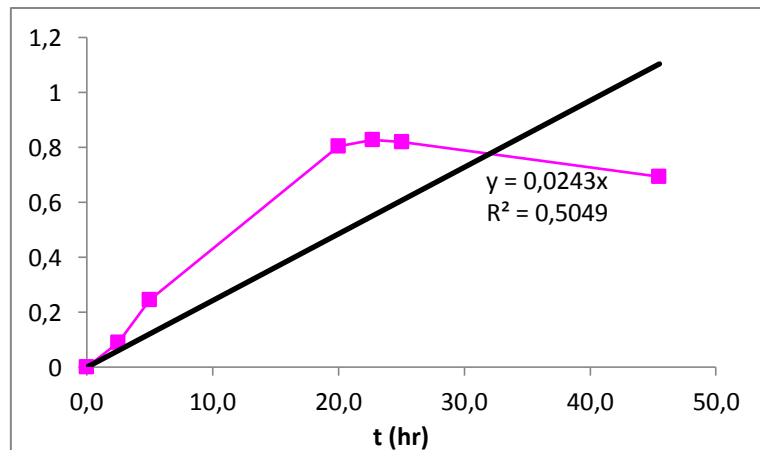
### 1<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0	238
3	260
5	<b>278</b>
7	<b>320</b>
21,5	<b>383</b>
23,5	<b>405</b>
25,5	<b>414</b>
45,5	<b>537</b>
48,5	<b>677</b>



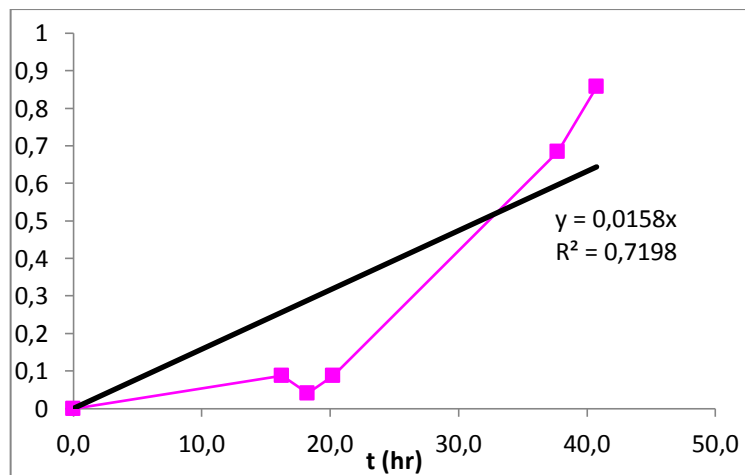
### 2<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	263
3,0	<b>370</b>
5,5	<b>405</b>
8,0	<b>473</b>
23,0	<b>827</b>
25,8	<b>847</b>
28,1	<b>840</b>
48,5	<b>740</b>
52,6	720



### 3ο πείραμα

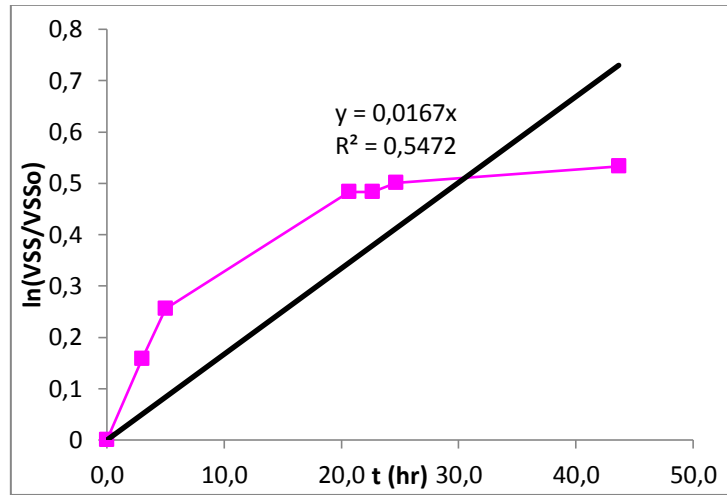
t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	222
3,0	303
7,9	<b>303</b>
24,2	<b>330</b>
26,2	<b>315</b>
28,2	<b>330</b>
45,7	<b>600</b>
48,7	<b>713</b>



## Συγκέντρωση Cr(VI)= 1200 µg/l

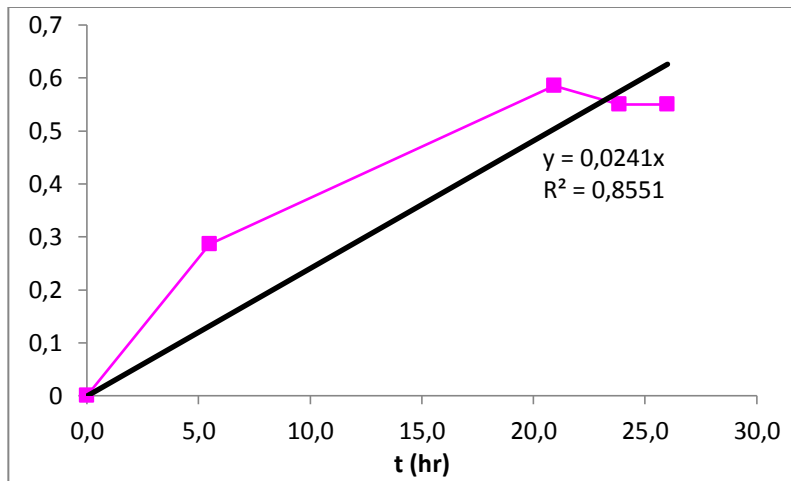
### 1<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	510
3,0	<b>745</b>
6,0	<b>872,5</b>
8,0	<b>962,5</b>
23,7	<b>1207,5</b>
25,7	<b>1207,5</b>
27,7	<b>1230</b>
46,7	<b>1270</b>
50,3	1257,5



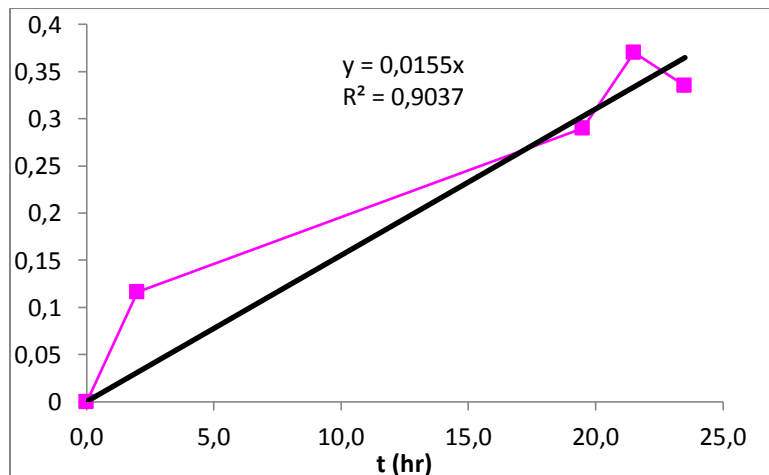
### 2<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	560
2,9	770
5,9	<b>925</b>
8,4	<b>1025</b>
23,8	<b>1382,5</b>
26,8	<b>1335</b>
28,9	<b>1335</b>
50,3	1270
53,5	1243



### 3ο πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	510
2,9	765
5,9	<b>1055</b>
7,9	<b>1185</b>
25,4	<b>1410</b>
27,4	<b>1528</b>
29,4	<b>1475</b>
48,6	1318
52,4	1370





## Συγκέντρωση Cr(VI)= 3000 µg/l <sup>ii</sup>

### 1<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	350
3,0	353
6,0	360
8,0	360
25,3	320
27,3	358
29,3	403
47,5	365
50,5	383

### 2<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	343
3,0	340
6,0	345
8,0	375
24,8	343
26,8	378
28,8	380
48,0	385
51,0	365

### 3<sup>ο</sup> πείραμα

t (hr)	VSS (mg/l)
0,0	227,5
2,8	235
6,0	232,5
8,2	235
25,0	235
26,9	230
29,0	250
48,9	297,5
51,9	325

---

<sup>i</sup> Οι τιμές που εμφανίζονται με σκούρα επισήμανση είναι όσες λήφθηκαν υπόψιν για τον υπολογισμό του  $\mu_{max}$ .

<sup>ii</sup> Σε αυτή τη συγκέντρωση η αύξηση των στερεών στις 3 μέρες ήταν σχεδόν μηδενική. Δεν ήταν δυνατόν να μορφωθούν ημιλογαριθμικά διαγράμματα με καλή γραμμική συσχέτιση, το  $\mu_{max}$  είναι ίσο με μηδέν