

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



Διπλωματική Εργασία

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

Κουτσογιάννης Κωνσταντίνος

Επιβλέπων: Μαμάης Δανιήλ, Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, Ιούλιος 2015

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΧΟΜΕΝΩΝ

1^ο Κεφάλαιο : Το Χρώμιο	19
1.1 Γενικά	19
1.2 Φυσικές Ιδιότητες Χρωμίου	20
1.3 Χημικές Ιδιότητες Χρωμίου	21
1.4 Οξειδωτικές Καταστάσεις και ενώσεις του Χρωμίου	21
1.4.1 Στοιχειακό χρώμιο Cr(0)	22
1.4.2 Δισθενές χρώμιο Cr ⁺² ή Cr(II)	22
1.4.3 τρισθενές χρώμιο Cr ⁺³ ή Cr(III)	22
1.4.4 Το Εξασθενές Χρώμιο, Cr(VI)	24
1.4.5 Τετρασθενές Χρώμιο Cr(IV) και Πεντασθενές Χρώμιο Cr(V)	25
1.5 Συνήθεις Ενώσεις του Cr	26
1.6 Επικρατούσες Μορφές Χρωμίου	28
1.6.1 Χημικές Μορφές Τρισθενούς Χρωμίου	28
1.6.2 Χημικές Μορφές Εξασθενούς Χρωμίου	28
1.7 Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις Χρωμίου	29
1.7.1 Οξείδωση Cr(VI)	29
1.7.2 Αναγωγή Cr(VI)	30
1.8 Χρήσεις Χρωμίου	30
1.9 Χρώμιο στο Περιβάλλον	32
1.9.1 Επίπεδα Χρωμίου	32
1.9.2	33
1.9.3 Επιπτώσεις του χρωμίου στο περιβάλλον	33
1.9.4 Ρύπανση των Υδάτων	33
1.9.5 Ρύπανση Υπογείων Υδάτων	34
1.10 Επιπτώσεις Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία	35
1.10.1 Εργασιακό Περιβάλλον	35
1.10.2 Χρώμιο Σε Τροφές Και Πόσιμο Νερό	35
1.11 Νομοθετικό Πλαίσιο	36
2^ο Κεφάλαιο : Μέθοδοι Απομάκρυνσης Χρωμίου Από Τα Υγρά Απόβλητα Και Τα Νερά – Κινητική και Αναχαίτιση Μικροοργανισμών	38
2.1 Εισαγωγή	38
2.2 Τεχνολογίες Περιορισμού	38

2.2.1	Τεχνολογίες Φραγμάτων	39
2.2.2	Στερεοποίηση/ Σταθεροποίηση	40
2.2.3	Τεχνική Της Υαλοποίησης	40
2.3	Τεχνολογίες Απομάκρυνσης.....	41
2.3.1	Εναλλαγή Ιόντων.....	41
2.3.2	Ηλεκτροδιάλυση.....	42
2.3.3	Κοκκώδης Ενεργός Άνθρακας	42
2.3.4	Κροκίδωση	43
2.3.5	Μεμβράνες Διήθησης.....	43
2.3.6	Προσροφητικά Υλικά.....	44
2.4	Τεχνολογίες Περιορισμού Τοξικότητας	46
2.4.1	Χημική αναγωγή.....	46
2.4.2	Φυτοαποκατάσταση.....	47
2.4.3	Βιολογική Αναγωγή	48
2.5	Τροποποίηση Κινητικής Monod Παρουσία Αναχαιτιστικής Ουσίας.....	55
2.6	Τεχνικές Προσδιορισμού Του Μέγιστου Ρυθμού Ανάπτυξης της Βιομάζας (μ_{max}) Και Της Αναχαιτίτισης.....	57
2.7	Επιτυχείς εφαρμογές επεξεργασίας υγρών ροών από υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου – Τρόποι μέτρησης αναχαιτίτισης από εξασθενές χρώμιο.....	60
3ο Κεφάλαιο : Πειραματικό Πρωτόκολλο - Περιγραφή Συστημάτων και Πειραματικής Διαδικασίας		64
3.1	Εισαγωγή.....	64
3.2	Περιγραφή Εργαστηριακών Διατάξεων	64
3.2.1	Αναερόβια – Ανοξικά Συστήματα.....	65
3.3	Περιγραφή καθημερινής λειτουργίας και τροφοδοσίας	67
3.3.1	Κύκλος Λειτουργίας.....	67
3.3.2	Τροφοδοσία	69
3.3.3	Αναλυτικές Μέθοδοι Και Συχνότητά Τους	71
3.4	Πειραματικό Πρωτόκολλο	72
3.4.1	Προσδιορισμός Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (Redox)	73
3.4.2	Προσδιορισμός Διαλυμένου Οξυγόνου (DO)	74
3.4.3	Προσδιορισμός pH	75
3.4.4	Προσδιορισμός Της Θερμοκρασίας (T)	75
3.4.5	Προσδιορισμός Στερεών (MLSS, MLVSS, TSSout)	76
3.4.6	Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)	80
3.4.7	Προσδιορισμός Διαλυτού Εξασθενούς Χρωμίου	84

3.4.8	Προσδιορισμός Ολικού Χρωμίου.....	86
3.5	Πειράματα BATCH.....	88
4°	Κεφάλαιο : Πειραματικά Αποτελέσματα	91
4.1	Εισαγωγή.....	91
4.2	Αποτελέσματα Συστημάτων Καθημερινής Τροφοδότησης	91
4.2.1	Παρακολούθηση Λειτουργίας Αναερόβιου Αντιδραστήρα με Cr(VI)= 1800μg/L92	
4.2.2	Παρακολούθηση Λειτουργίας Αναερόβιου Αντιδραστήρα με Cr(VI)= 2500μg/L99	
4.3	Ολικό Χρώμιο για τον Αναερόβιο Αντιδραστήρα	105
4.3.1	Ποσοτικοποίηση των Μορφών του Χρωμίου	107
4.4	Συγκεντρωτική Παρουσίαση και Σχολιασμός.....	111
4.5	Παρακολούθηση Λειτουργίας Ανοξικού-Αναερόβιου Αντιδραστήρα.....	113
4.5.1	Παρακολούθηση Λειτουργίας Ανοξικού-Αναερόβιου Αντιδραστήρα με Cr(VI)= 3600μg/L	113
4.5.2	Παρακολούθηση Λειτουργίας Ανοξικού-Αναερόβιου Αντιδραστήρα με Cr(VI)= 4500μg/L	122
4.5.3	Παρακολούθηση Λειτουργίας Ανοξικού-Αναερόβιου Αντιδραστήρα με Cr(VI)= 7000μg/L	128
4.6	Ολικό Χρώμιο για τον Ανοξικό-Αναερόβιο Αντιδραστήρα	137
4.6.1	Ποσοτικοποίηση των Μορφών του Χρωμίου	138
4.7	Συγκεντρωτική Παρουσίαση και Σχολιασμός.....	143
4.8	Παρουσίαση και Σχολιασμός Πειραμάτων Μέτρησης Μέγιστων Ρυθμών Ανάπτυξης (batch).....	145
4.8.1	Εισαγωγή.....	145
4.8.2	Πειράματα batch για τον Αναερόβιο αντιδραστήρα για Cr(VI)=1800 μg/L.	145
4.8.3	Πειράματα batch για τον Αναερόβιο αντιδραστήρα για Cr(VI)=2500 μg/L.	148
4.8.4	Πειράματα batch για τον Ανοξικό-Αναερόβιο αντιδραστήρα για Cr(VI)=3600 μg/L	151
4.8.5	Πειράματα batch για τον Ανοξικό-Αναερόβιο αντιδραστήρα για Cr(VI)=4500 μg/L	154
4.8.6	Πειράματα batch για τον Ανοξικό-Αναερόβιο αντιδραστήρα για Cr(VI)=7000 μg/L	157
4.9	Συγκεντρωτική Παρουσίαση και Σχολιασμός.....	160
5°	Κεφάλαιο : Συμπεράσματα	163
	Βιβλιογραφία	166
	Ελληνόγλωσση Βιβλιογραφία	166

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία	167
Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία.....	179

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1 : Το χρώμιο	19
Εικόνα 1.2: Ένυδρο χλωριούχο χρώμιο $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	23
Εικόνα 1.3: Άνυδρο χλωριούχο χρώμιο (CrCl_3).....	23
Εικόνα 1.4 : Κροκίτης (PbCrO_4).....	24
Εικόνα 1.5 : Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2)	25
Εικόνα 1.6: Τριοξειδίο του χρωμίου (CrO_3) (Wikipedia).....	25
Εικόνα 1.7: Νιτρικό Χρώμιο $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$	26
Εικόνα 1.8: Οξειδίο του Χρωμίου CrO_3	27
Εικόνα 1.9: Διχρωμικό Νάτριο $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	27
Εικόνα 1.10: Διχρωμικό Κάλιο $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	27
Εικόνα 3.1: Γυάλινη βαθμονομημένη κωνική φιάλη	66
Εικόνα 3.2 : Πώμα φιάλης και Parafilm	66
Εικόνα 3.3 : Μαγνητικός αναδευτήρας Thermolyme-Cimarec 2.....	67
Εικόνα 3.4 : Πολύμετρο WTW	73
Εικόνα 3.5 : Συσκευή μέτρησης DO μοντέλο Oxi 3301 της WTW	74
Εικόνα 3.6 : Φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW	75
Εικόνα 3.7 : Αριστερά εικονίζεται ο αναλυτικός ζυγός ακριβείας, στη μέση τα φίλτρα GF/F και δεξιά η μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού ...	78
Εικόνα 3.8 : Αριστερά εικονίζεται ο φούρνος των 103 °C, και δεξιά ο ξηραντήρας.....	78
Εικόνα 3.9 : Ο φούρνος των 550°C	79
Εικόνα 3.10 : Αριστερά εικονίζεται το φασματοφωτόμετρο τύπου HACH DR2800 και δεξιά ο χωνευτής για φιαλίδια COD	82
Εικόνα 3.11 : Αριστερά εικονίζονται τα φίλτρα με πόρους, στη μέση το πλαστικό μπουκαλάκι 50 mL και δεξιά η μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού	82
Εικόνα 3.12 : Αντιδραστήρια COD HACH Lange LCK314 για τη μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD	82
Εικόνα 3.13 : Αντιδραστήρια χρωμίου Hach Lange με κωδικό LCK 313 και εύρος τιμών 0,03 – 1 mg/L	84
Εικόνα 3.14 : Αριστερά εικονίζεται το φασματοφωτόμετρο τύπου HACH LANGE DR 2800 και δεξιά η ειδική κυψελίδα.....	85
Εικόνα 3.15 : Αριστερά εικονίζεται ο ογκομετρικός σωλήνας 50 mL, στη μέση η γυάλινη μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού και δεξιά το πλαστικό μπουκαλάκι	87

Εικόνα 3.16 : Αριστερά εικονίζεται η κωνική των 100 mL, στη μέση το διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέος HNO ₃ και δεξιά η θερμομαντική πλάκα της Cimarec 3	87
Εικόνα 3.17 και 3.18 : Η διάταξη των batch και η φιάλη αζώτου.....	90

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες Χρωμίου	21
Πίνακας 1.2: Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων (Greenwood et al.,1997)	22
Πίνακας 2.1 : Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr ⁺⁶ στο μέσο ρυθμό αναγωγής του Cr ⁺⁶ (Stasinakis et al., 2002).....	55
Πίνακας 3.1: Συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου ανά σύστημα και ανά περίοδο.	67
Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις συστατικών τροφοδοσίας των συστημάτων	71
Πίνακας 3.3: Συχνότητα Μετρήσεων Και Εργαστηριακών Αναλύσεων	72
Πίνακας 3.4: Συχνότητα Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες	74
Πίνακας 4.1: Συγκεντρωτική παρουσίαση κύριων χαρακτηριστικών συστημάτων	91
Πίνακας 4.2: Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων ολικού χρωμίου	106
Πίνακας 4.3: Συγκεντρωτική παρουσίαση παραμέτρων	111
Πίνακας 4.4: Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων ολικού χρωμίου	137
Πίνακας 4.5: Συγκεντρωτική παρουσίαση παραμέτρων	143
Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα των Τριών Πειραμάτων batch στον Αναερόβιο Αντιδραστήρα για Cr(VI) _{in} =1800 μg/L.....	146
Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα των Τριών Πειραμάτων batch στον Αναερόβιο Αντιδραστήρα για Cr(VI) _{in} =2500 μg/L.....	148
Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα των Τριών Πειραμάτων batch στον Ανοξικό-Αναερόβιο Αντιδραστήρα για Cr(VI) _{in} =3600 μg/L	151
Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα των Τριών Πειραμάτων batch στον Ανοξικό-Αναερόβιο Αντιδραστήρα για Cr(VI) _{in} =4500 μg/L	154
Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα των Τριών Πειραμάτων batch στον Ανοξικό-Αναερόβιο Αντιδραστήρα για Cr(VI) _{in} =7000 μg/L	157
Πίνακας 4.11: Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων πειραμάτων batch για τον αναερόβιο αντιδραστήρα.....	160

Πίνακας 4.12: Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων πειραμάτων batch για τον ανοξικό-αναερόβιο αντιδραστήρα.....	160
---	-----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H ₂ O και των OH ⁻ (Kotas J. and Stasicka Z., 2000)	28
Σχήμα 1.2: Περιεκτικότητα των μορφών Cr(VI) σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) 1*10 ⁻⁶ M και σε εύρος pH 1 έως 14 (Kotas J. and Stasicka Z., 2000)	29
Σχήμα 1.3: Διάγραμμα Frost για τις μορφές του χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής (Kotas J. and Stasicka Z., 2000).....	30
Σχήμα 2.1: Πιθανοί μηχανισμοί ενζυμικής μείωσης του εξασθενούς χρωμίου υπό αερόβιες (πάνω) και αναερόβιες (κάτω) συνθήκες (Πηγή: Shen και Wang, 1995)	50
Σχήμα 2.2: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην απομάκρυνση χρωμίου (Chen et al., 2005a).....	52
Σχήμα 2.3: Διάταξη αναερόβιου-αερόβιου συστήματος ενεργού ιλύος για απομάκρυνση Cr(VI) (Y. Chen et al., 2005b)	53
Σχήμα 2.4: Η ποσοστιαία αναγωγή του Cr ⁺⁶ σε πείραμα με διαφορετική αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου (Stasinakis et al., 2002).....	54
Σχήμα 2.5: Αντιδραστήρας συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος)(Bitton, 1999)	58
Σχήμα 4.1: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αναερόβιου αντιδραστήρα για 1800 µgCr(VI)/L.....	108
Σχήμα 4.2: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα για 1800 µgCr(VI)/L	109
Σχήμα 4.3: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αναερόβιου αντιδραστήρα για 2500 µgCr(VI)/L.....	110
Σχήμα 4.4: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα για 2500 µgCr(VI)/L.	110
Σχήμα 4.5: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για 3600 µgCr(VI)/L.....	139
Σχήμα 4.6: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για 3600 µgCr(VI)/L.....	140
Σχήμα 4.7: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για 4500 µgCr(VI)/L.....	141
Σχήμα 4.8: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για 4500 µgCr(VI)/L.....	141
Σχήμα 4.9: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για 7000 µgCr(VI)/L.....	142
Σχήμα 4.10: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για 7000 µgCr(VI)/L.....	142

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.1: Καμπύλη βαθμονόμησης εξασθενούς χρωμίου.....	86
Διάγραμμα 4.1: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας	92
Διάγραμμα 4.2: Η χρονική διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)	93
Διάγραμμα 4.3: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου	94
Διάγραμμα 4.4: Η χρονική διακύμανση του pH.....	94
Διάγραμμα 4.5: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών.....	95
Διάγραμμα 4.6: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Πτητικών Στερεών	96
Διάγραμμα 4.7: Η χρονική διακύμανση των Στερεών Εξόδου.....	96
Διάγραμμα 4.8: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD.....	97
Διάγραμμα 4.9: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD	97
Διάγραμμα 4.10: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.....	98
Διάγραμμα 4.11: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας	99
Διάγραμμα 4.12: Η χρονική διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)	100
Διάγραμμα 4.13: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου	100
Διάγραμμα 4.14: Η χρονική διακύμανση του pH.....	101
Διάγραμμα 4.15: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών.....	101
Διάγραμμα 4.16: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Πτητικών Στερεών	102
Διάγραμμα 4.17: Η χρονική διακύμανση των Στερεών Εξόδου.....	103
Διάγραμμα 4.18: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD.....	103
Διάγραμμα 4.19: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD	104
Διάγραμμα 4.20: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.....	105
Διάγραμμα 4.21: Συσσώρευση τρισθενούς χρωμίου στη βιομάζα ως προς το εξασθενές χρώμιο εισόδου.....	106
Διάγραμμα 4.22: Η εκροή του διαλυτού COD και του Cr(VI) συναρτήσει του εξασθενές χρωμίου στην είσοδο	112
Διάγραμμα 4.23: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας	114
Διάγραμμα 4.24: Η χρονική διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)	114
Διάγραμμα 4.25: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου	115
Διάγραμμα 4.26: Η χρονική διακύμανση του pH.....	116
Διάγραμμα 4.27: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών.....	117
Διάγραμμα 4.28: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Πτητικών Στερεών	117
Διάγραμμα 4.29: Η χρονική διακύμανση των Στερεών Εξόδου.....	118
Διάγραμμα 4.30: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD.....	119
Διάγραμμα 4.31: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD	119
Διάγραμμα 4.32: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.....	120
Διάγραμμα 4.33: Η χρονική διακύμανση του Νιτρικού Αζώτου στην Έξοδο NO ₃ -N	121

Διάγραμμα 4.34: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας	122
Διάγραμμα 4.35: Η χρονική διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)	123
Διάγραμμα 4.36: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου	123
Διάγραμμα 4.37: Η χρονική διακύμανση του pH.....	124
Διάγραμμα 4.38: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών.....	124
Διάγραμμα 4.39: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Πτητικών Στερεών	125
Διάγραμμα 4.40: Η χρονική διακύμανση των Στερεών Εξόδου.....	125
Διάγραμμα 4.41: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD.....	124
Διάγραμμα 4.42: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD	126
Διάγραμμα 4.43: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.....	127
Διάγραμμα 4.44: Η χρονική διακύμανση του Νιτρικού Αζώτου στην Έξοδο NO ₃ -N	128
Διάγραμμα 4.45: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας	129
Διάγραμμα 4.46: Η χρονική διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)	129
Διάγραμμα 4.47: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου	130
Διάγραμμα 4.48: Η χρονική διακύμανση του pH.....	130
Διάγραμμα 4.49: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών.....	132
Διάγραμμα 4.50: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Πτητικών Στερεών	133
Διάγραμμα 4.51: Η χρονική διακύμανση των Στερεών Εξόδου.....	133
Διάγραμμα 4.52: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD	Διάγραμμα
4.53: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD	134
Διάγραμμα 4.54: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.....	136
Διάγραμμα 4.55: Η χρονική διακύμανση του Νιτρικού Αζώτου στην Έξοδο NO ₃ -N	136
Διάγραμμα 4.56: Συσσώρευση τρισθενούς χρωμίου στη βιομάζα ως προς το εξασθενές χρώμιο εισόδου.....	138
Διάγραμμα 4.57: Η εκροή του διαλυτού COD και του Cr(VI) συναρτήσει του εξασθενές χρωμίου στην είσοδο	144
Διάγραμμα 4.58: Χρονική διακύμανση VSS και COD του αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=1800 μg/L πρώτου πειράματος	146
Διάγραμμα 4.59: Χρονική διακύμανση VSS και COD του αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=1800 μg/L δεύτερου πειράματος.....	147
Διάγραμμα 4.60: Χρονική διακύμανση VSS και COD του αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=1800 μg/L τρίτου πειράματος	147
Διάγραμμα 4.61: Γράφημα υπολογισμού μ_{max}	148
Διάγραμμα 4.62: Χρονική διακύμανση VSS και COD του αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=2500 μg/L πρώτου πειράματος	149
Διάγραμμα 4.63: Χρονική διακύμανση VSS και COD του αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=2500 μg/L δεύτερου πειράματος.....	149
Διάγραμμα 4.64: Χρονική διακύμανση VSS και COD του αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=2500 μg/L τρίτου πειράματος	150

Διάγραμμα 4.65: Γράφημα υπολογισμού μ_{max}	150
Διάγραμμα 4.66: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=3600 $\mu\text{g/L}$ πρώτου πειράματος.....	152
Διάγραμμα 4.67: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=3600 $\mu\text{g/L}$ δεύτερου πειράματος.....	152
Διάγραμμα 4.68: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=3600 $\mu\text{g/L}$ τρίτου πειράματος.....	153
Διάγραμμα 4.69: Γράφημα υπολογισμού μ_{max}	153
Διάγραμμα 4.70: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=4500 $\mu\text{g/L}$ πρώτου πειράματος.....	155
Διάγραμμα 4.71: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=4500 $\mu\text{g/L}$ δεύτερου πειράματος.....	155
Διάγραμμα 4.72: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=4500 $\mu\text{g/L}$ τρίτου πειράματος.....	156
Διάγραμμα 4.73: Γράφημα υπολογισμού μ_{max}	156
Διάγραμμα 4.74: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=7000 $\mu\text{g/L}$ πρώτου πειράματος.....	158
Διάγραμμα 4.75: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=7000 $\mu\text{g/L}$ δεύτερου πειράματος.....	158
Διάγραμμα 4.76: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=7000 $\mu\text{g/L}$ τρίτου πειράματος.....	159
Διάγραμμα 4.77: Γράφημα υπολογισμού μ_{max}	159
Διάγραμμα 4-78: Ποσοστό αναχαίτισης ως προς το εξασθενές χρώμιο εισόδου για τον αναερόβιο αντιδραστήρα.....	161
Διάγραμμα 4-79: Ποσοστό αναχαίτισης ως προς το εξασθενές χρώμιο εισόδου για τον ανοξικό-αναερόβιο αντιδραστήρα.....	161
Διάγραμμα 4-80: Ο μέσος όρος των ρυθμών ανάπτυξης συναρτήσει του Cr(VI)εισόδου για τον αναερόβιο αντιδραστήρα.....	162
Διάγραμμα 4-81: Ο μέσος όρος των ρυθμών ανάπτυξης συναρτήσει του Cr(VI)εισόδου για τον ανοξικό-αναερόβιο αντιδραστήρα.....	162

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, κύριο Μαμάη Δανιήλ, αναπληρωτή καθηγητή της σχολής Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π του τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με την παρούσα διπλωματική εργασία και να εμβαθύνω σε ένα αντικείμενο με μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς και για την βοήθεια που μου παρείχε κατά τη διάρκεια εκπόνησής της. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Νουτσόπουλο Κωνσταντίνο για τη βοήθειά του και τη συμμετοχή του στην παρακολούθηση της προόδου της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω ένα ιδιαίτερα μεγάλο ευχαριστώ προς την Ελένη Πανούση, υποψήφια διδάκτορα της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος, για την αμέριστη βοήθειά της, την υποστήριξή της, την προθυμία της και τη θετική της διάθεση σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Δημήτρη και Αλίκη, την αδερφή μου, Σοφία, καθώς και όλους τους φίλους μου για την πολύτιμη στήριξή τους σε όλη την φοιτητική μου πορεία στο Ε.Μ.Π.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το χρώμιο το συναντάμε στη φύση σε δύο κύριες μορφές, το τρισθενές και το εξασθενές, με το πρώτο να προέρχεται από φυσικές διεργασίες ενώ το δεύτερο από ανθρώπινες δραστηριότητες. Η ύπαρξη εξασθενούς χρωμίου στα υπόγεια και επιφανειακά νερά αποτελεί σημαντικότερο πρόβλημα στην Ελλάδα, με επεκτάσεις στην ύδρευση και άρδευση εκτεταμένων περιοχών. Οι υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου μπορούν να επιφέρουν πλήθος προβλημάτων στην ανθρώπινη υγεία. Ύστερα από την εφαρμογή αρκετών φυσικοχημικών μεθόδων, ολοένα και περισσότερο αναζητούνται λύσεις για περισσότερο αποδοτικούς και οικονομικούς τρόπους απομάκρυνσής του.

Η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου έχει μελετηθεί εντατικά τα τελευταία χρόνια και από το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, κυρίως με αφορμή την ρύπανση της λεκάνης απορροής του Ασωπού όπου ανιχνεύθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Αν και η πλειοψηφία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν αναφέρεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, τα συστήματα αυτά αποδείχθηκαν ιδιαίτερα αποδοτικά ενώ η σχετικά απλή λειτουργία τους σε συνδυασμό με την οικονομικότητά τους τα καθιστούν ιδανικά, και για εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα. Έτσι και η παρούσα διπλωματική εργασία διεξάγεται στο πλαίσιο της προσπάθειας αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος με απώτερο σκοπό τη διερεύνηση της τιμής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου για την οποία αναχαιτίζεται η βιολογική επεξεργασία των υπόγειων υδάτων που είναι ρυπασμένα από αυτό. Συγκεκριμένα εξετάστηκαν δύο συστήματα ενεργού ιλύος, ένα αναερόβιο για συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου 1800 και 2500 $\mu\text{g/L}$, και ένα ανοξικό-αναερόβιο για συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου 3600,4500 και 7000 $\mu\text{g/L}$. Τα πειράματα αυτά διήρκησαν έξι μήνες και πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ) του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π)

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (SBR), οι οποίοι σχεδιάστηκαν με υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ώρες και χρόνο παραμονής στερεών τις 10 μέρες. Η προσομοίωση των βεβαρημένων υπογείων υδάτων με εξασθενές χρώμιο έγινε, πρακτικά, με νερό βρύσης το οποίο τροφοδοτούνταν καθημερινά με τις παραπάνω συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου αλλά και με φώσφορο και άζωτο, ενώ στην περίπτωση του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα προσθέτονταν και ποσότητα νιτρικών. Τέλος μελετήθηκε και ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης (μ_{max}) των μικροοργανισμών που συμμετείχαν στους αντιδραστήρες SBR, μέσω πειραμάτων batch, για τις διάφορες τιμές εξασθενούς που εισέρχονταν στο σύστημα και αφού είχε επέλθει “steady- state” για αυτούς.

Όσον αφορά το αναερόβιο σύστημα λειτούργησε αρκετά ικανοποιητικά για συγκέντρωση εισόδου 1800 $\mu\text{g/L}$, παρουσιάζοντας απόδοση 86,4% για την απομάκρυνση του διαλυτού COD και απόδοση κοντά στο 100% για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Ταυτόχρονα για πλήρως εγκλιματισμένη

βιομάζα η αναχαίτιση της βιολογικής λειτουργίας έφτασε το 70,5%. Από την άλλη το σύστημα που μελετήθηκε για συγκέντρωση εισόδου εξασθενούς 2500 μg/L δεν κατάφερε να λειτουργήσει σωστά παρουσιάζοντας φθίνουσα λειτουργία και θανάτωση της βιομάζας. Η απόδοση για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου μετρήθηκε αρκετά χαμηλή στο 59% ενώ η αναχαίτιση έφτασε το 91%.

Από την άλλη και τα αποτελέσματα του ανοξικού-αναερόβιου συστήματος ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά, κυρίως για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Για τις συγκεντρώσεις 3600, 4500 μg/L 7000 μg/L η απόδοση απομάκρυνσης ήταν πάνω από 99,9%. Η απόδοση για την απομάκρυνση διαλυτού COD για συγκέντρωση 3600 μg/L ήταν 96,1% για 4500 μg/L ήταν 85,3% και για 7000 μg/L ήταν 90,9%.

Τόσο στο αναερόβιο όσο και στο ανοξικό-αναερόβιο, για όλες τις συγκεντρώσεις εισόδου, το ολικό χρώμιο στην έξοδο μετρήθηκε μεγαλύτερο από το ανώτατο όριο άρδευσης που έχει θέσει η Ελληνική νομοθεσία για το ολικό χρώμιο. Παρόλα αυτά επειδή η μορφή του ολικού χρωμίου ήταν τρισθενής δεν ετίθετο θέμα τοξικότητας. Τέλος αναφορικά με τα πειράματα batch, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι ταχύτητα ανάπτυξης των μικροοργανισμών μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, δηλαδή, πως οι μικροοργανισμοί δυσκολεύονται να αναπτυχθούν καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση εισόδου.

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

Abstract

Chromium is found in nature in two main forms, trivalent and hexavalent, the first of which is derived from natural processes and the second from human activities. The presence of hexavalent chromium in groundwater and surface water is a major problem in Greece, with expansions to water and irrigation of extensive areas. High concentrations of hexavalent chromium can cause many problems for human health. Following the implementation of several physicochemical methods, solutions are increasingly sought for more efficient and economical ways for his removal.

For the past years, systems for the biological treatment of water polluted with hexavalent chromium have been a matter of studies in the Sanitary Engineering Laboratory of NTUA, mainly in response to the pollution of the Asopos basin where high concentrations of hexavalent chromium were detected. Although the majority of the results reported in low concentrations of hexavalent chromium, these systems have proven highly effective and relatively simple to operate in conjunction with economics makes them ideal and for large-scale application. Although the majority of the results referred to low concentrations of hexavalent chromium, these systems have proven highly effective and relatively simple to operate, which in conjunction with economic viability makes them ideal and for large-scale application. So this thesis is conducted under the effort to tackle this problem with the aim to investigate the value of the concentration of hexavalent chromium for which we have the inhibition of the biological treatment of groundwater that is contaminated with it. Specifically we examined two systems, an anaerobic for hexavalent chromium concentrations of 1800 and 2500 mg / L, and an anoxic-anaerobic for hexavalent chromium concentrations of 3600,4500 and 7000 mg / L. These experiments lasted six months and took place at the Laboratory of Sanitary Engineering (S.E.L), of National Technical University of Athens (NTUA).

During the experiments we used batch reactors (SBR), which were designed with a hydraulic residence time of 24 hours and a solids residence time of 10 days. The simulation of burdened groundwater with hexavalent chromium was practically tap water which was fed daily with the concentrations above of hexavalent chromium in addition to phosphorous and nitrogen, while in the case of anoxic-anaerobic reactor extra amounts of nitrates were added. Finally we studied the maximum growth rate

(μ_{max}) of microorganisms involved in SBR reactors, through batch experiments, for various hexavalent values entered in the system since it reached "steady- state".

The anaerobic system worked quite well for input concentration of 1800 mg / L, showing a 86.4% yield for the removal of the soluble COD and yield close to 100% for the removal of hexavalent chromium. Simultaneously for fully acclimated biomass the inhibition of biological treatment reached 70.5%. On the other hand the system studied for input concentration of hexavalent chromium 2500 mg / L failed to work properly presenting descending operation and the killing of biomass. The yield for the removal of hexavalent chromium measured sufficiently low at 59% while the inhibition reached 91%.

Also the results of anoxic-anaerobic system was very satisfactory, especially for the removal of hexavalent chromium. For concentrations of 3600, 4500 and 7000 mg / L, the removal efficiency was over 99.9%. The efficiency for removing the soluble COD for the concentration of 3600 mg / L was 96.1% for 4500 mg / L was 85.3% and for 7000 mg / L was 90.9%.

Both for the anaerobic and the anoxic-anaerobic system, for all input concentrations, total chromium was measured at the output larger than the upper irrigation limit that the Greek legislation has set for total chromium. However because the form of total chromium was the trivalent chromium there was no toxicity issue. Finally, regarding the batch experiments, we concluded that growth rate of microorganisms is reduced by increasing the concentration of hexavalent chromium, i.e., that the microorganisms encounter difficulties growing with increasing input concentration.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου έχει ασχοληθεί εντατικά τα τελευταία χρόνια με τη λειτουργία και τη μελέτη συστημάτων βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, παίρνοντας πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα στην κατεύθυνση αυτή.

Σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η εξέταση συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας ρυπασμένων με Cr(VI) υπογείων υδάτων με τη χρήση αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής (SBR). Συγκεκριμένα εξετάστηκαν ένα αναερόβιο σύστημα με συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου 1800 και 2500 $\mu\text{g/L}$ και ένα ανοξικό με συγκεντρώσεις εισόδου 3600, 4500 και 7000 $\mu\text{g/L}$. Στόχος ήταν η μελέτη της αναχαίτισης που εμφανίζεται λόγω του εξασθενούς χρωμίου κατά τη βιολογική επεξεργασία υπογείων υδάτων και η διερεύνηση της τιμής της συγκέντρωσης μέχρι την οποία μπορεί να επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση και αναγωγή του σε τρισθενές. 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, αλλά και να μελετηθούν και να ποσοτικοποιηθούν οι μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης (μ_{max}) της βιομάζας για τις διάφορες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου με τις οποίες λειτούργησαν τα συστήματα.

ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Κεφάλαιο 1^ο

Γίνεται αναφορά στο χρώμιο, αναλύονται τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του, παρουσιάζονται οι μορφές με τις οποίες εμφανίζεται στο φυσικό περιβάλλον και απαριθμούνται οι χρήσεις του. Επίσης, στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζεται η τοξικότητα των διάφορων μορφών του χρωμίου και αναλύονται οι επιπτώσεις τους στον ανθρώπινο οργανισμό. Τέλος παραθέτονται τα νομοθετικά όρια που αφορούν τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις χρωμίου για ύδρευση και άρδευση.

Κεφάλαιο 2^ο

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι κυριότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης και περιορισμού του εξασθενούς χρωμίου από τα υπόγεια ύδατα και στη συνέχεια αναλύεται η τεχνολογία της βιολογικής απομάκρυνσής του. Επίσης, γίνεται αναφορά στις τεχνικές μέτρησης του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

Κεφάλαιο 3^ο

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι διατάξεις των συστημάτων των μητρικών καλλιεργειών (αναερόβιος και ανοξικός-αναερόβιος), 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.

Κεφάλαιο 4^ο

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται αναλυτικά και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν κατά τη λειτουργία και παρακολούθηση των αντιδραστήρων. 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. Τέλος, συγκρίνονται τα αποτελέσματα σχετικά με την λειτουργία και την απόδοση των αντιδραστήρων με προγενέστερες εργαστηριακές μελέτες ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Κεφάλαιο 5^ο

Στο κεφάλαιο αυτό, συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν και εξάγονται τα κύρια συμπεράσματα της εργασίας σχετικά με τη βιολογική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Τέλος, διατυπώνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

1^ο Κεφάλαιο : Το Χρώμιο

1.1 Γενικά

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

Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία, όπως είναι, κυρίως, το οξυγόνο. Κυρίως συναντάται στο ορυκτό χρωμίτης, από το οποίο ανακτάται με τη διεργασία του εξευγενισμού. Τα περισσότερα μεταλλεύματά του, περιέχουν το ορυκτό χρωμίτη (FeCr_2O_3 ή FeCr_2O_4), αλλά και προσμίξεις οξειδίων άλλων στοιχείων, όπως είναι το μαγνήσιο, το αργίλιο και το πυρίτιο, με συνέπεια τα πλουσιότερα σε χρώμιο απ' αυτά να είναι περιεκτικότητας 42-56% σε Cr_2O_3 .

Το χρώμιο είναι το 21^ο στοιχείο σε αφθονία στο φλοιό της γης με μέσο όρο συγκέντρωσης τα 100 ppm. Το εύρος των τιμών του στο έδαφος είναι 1 – 3000 mg/kg, στο θαλασσινό νερό 5 – 800 μg/L και στα ποτάμια και τις λίμνες 26 μg/L – 5,2 mg/L, κυρίως με τη μορφή ιζημάτων (Kotás and Stasicka, 2000). Το τρισθενές χρώμιο είναι αναγκαίο ως ιχνοστοιχείο για το μεταβολισμό των λιπών και των σακχάρων. Σε μεγάλα όμως ποσοστά και διαφορετικές μορφές είναι δυνατόν να γίνει τοξικό ακόμη και καρκινογόνο. Η πιο τοξική μορφή του χρωμίου είναι το εξασθενές χρώμιο.



Εικόνα 1.1 : Το χρώμιο

Όσον αναφορά την ιστορική αναδρομή του χρωμίου η χρήση του πρωτοξεκίνησε από τον 3^ο αιώνα π. Χ., όπου σύμφωνα με τους αρχαιολόγους, οι Κινέζοι χρησιμοποιούσαν οξείδια του χρωμίου ως υλικό επικάλυψης των όπλων τους με στόχο την αύξηση της αντοχής τους.

Ανακαλύφθηκε το 1797 από το Γάλλο χημικό Louis-Nicolas Vauquelin υπό τη μορφή οξειδίου από το ορυκτό κροκοΐτη. Ένα χρόνο αργότερα (1798) ο Vauquelin απομόνωσε το χρώμιο σε μεταλλική μορφή με τη χρήση της θερμότητας (θερμαίνοντας το οξύδιο). Επιπλέον, εντόπισε σε πολύτιμους λίθους και συγκεκριμένα σε ρουμπίνια και σε σμαράγδια ίχνη χρωμίου. Παρόλα αυτά, οι ορυκτής προέλευσης ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνταν ήδη ευρύτατα και πριν από τη λήψη του ίδιου του μετάλλου σε καθαρή κατάσταση. Από το 1800, ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ύλες, καθώς και στην επίχριση όπλων όπως μπρούτζινα τόξα και χαλύβδινα σπαθιά. Το 1893, ο Γάλλος χημικός Henri Moissan παρασκεύασε μεταλλικό χρώμιο σε καθαρή κατάσταση μέσω αναγωγής του Cr_2O_3 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 λόγω της υψηλής αντίστασης του στη διάβρωση αλλά και της σκληρότητάς του.

1.2 Φυσικές Ιδιότητες Χρωμίου

Το χρώμιο είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο, με ελαφρά κυανίζουσα απόχρωση, σκληρό και εξαιρετικά ανθεκτικό στη δράση των συνηθισμένων οξειδωτικών και διαβρωτικών μέσων. Οι ενώσεις του δε διαθέτουν καμία γεύση και μυρωδιά. Το χρώμιο δεν έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όταν βρίσκεται σε στοιχείο στη φύση (όχι σαν ένωση). Τέλος, διαθέτει μεγάλη θερμοκρασία βρασμού στους $2671\text{ }^\circ\text{C}$ αλλά και υψηλό σημείο θερμοκρασιακής τήξης στους $1907\text{ }^\circ\text{C}$. Οι κύριες φυσικές ιδιότητες του χρωμίου παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες Χρωμίου

	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Ατομικός αριθμός	24
	Ατομικό βάρος	51,996 g·mol ⁻¹
	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 ⁵ 4s ¹
ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Φάση	Στερεή
	Σκληρότητα	8,5 Mohs
	Σημείο τήξης	2180 K, 1907 °C, 3465 °F
	Σημείο βρασμού	2944 K, 2671 °C, 4840 °F
	Πυκνότητα (στους 20 °C)	7,19 g·cm ⁻³
	Πυκνότητα υγρού (στο σημείο τήξης)	6,3 g·cm ⁻³
	Θερμότητα τήξης	21,0 kJ/mol
	Θερμότητα εξάτμισης	339,5 kJ/mol
	Θερμική αγωγιμότητα	93.9 W/m/K

(Πηγή: Μπακρυνιώτη, 2012)

1.3 Χημικές Ιδιότητες Χρωμίου

Το χρώμιο είναι ένα χημικό στοιχείο που ανήκει στα βαρέα μέταλλα. Διαλυτοποιείται εύκολα στα μη οξειδωτικά ανόργανα οξέα όπως για παράδειγμα στο υδροχλωρικό οξύ και στο αραιό θειικό οξύ. Στη συνήθη θερμοκρασία όμως, δεν οξειδώνεται από το νιτρικό οξύ και το νερό, λόγω της παθητικοποίησης του απ' αυτά, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό ενός λεπτού προστατευτικού στρώματος του οξειδίου. Για το λόγο αυτό, το μέταλλο δε διαβρώνεται και από το θαλασσινό νερό ή από τον ξηρό και τον υγρό αέρα. Ακόμα παρουσία υδρογόνου το χρώμιο, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, όπως είναι ο σίδηρος και το νικέλιο, δεν είναι εύθραυστο. Ωστόσο σε υψηλές θερμοκρασίες αντιδρά με άζωτο και σχηματίζει εύθραυστα νιτρίδια. Οι κύριες χημικές ιδιότητες του χρωμίου παρουσιάζονται επίσης στον πίνακα 1.1.

1.4 Οξειδωτικές Καταστάσεις και ενώσεις του Χρωμίου

Το χρώμιο είναι γνωστό σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις που ποικίλουν από -2 έως και +6. Έχει την δυνατότητα να σχηματίζει 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. Στη φύση συναντάται συνήθως στις ακόλουθες οξειδωτικές καταστάσεις: στοιχειακό χρώμιο Cr(0), δισθενές Cr(II), τρισθενές Cr(III) και εξασθενές Cr(VI), που θα αναληθούν παρακάτω. Στον πίνακα 1.2 που ακολουθεί παρατίθενται κάποιες χαρακτηριστικές ενώσεις για κάθε σθένος του χρωμίου:

Πίνακας 1.2: Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων (Greenwood et al.,1997)

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

(Πηγή: Greenwood *et al.*, 1997)

1.4.1 Στοιχειακό χρώμιο Cr(0)

Πρόκειται για ένα άοσμο, μη πτητικό αργυρότεφρο μέταλλο, με υψηλό σημείο τήξης. Η ύπαρξή του αμφισβητείται από πολλούς επιστήμονες αφού απαντάται σπάνια στη φύση και το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στο τρισθενές και στο εξασθενές χρώμιο

1.4.2 Δισθενές χρώμιο Cr⁺² ή Cr(II)

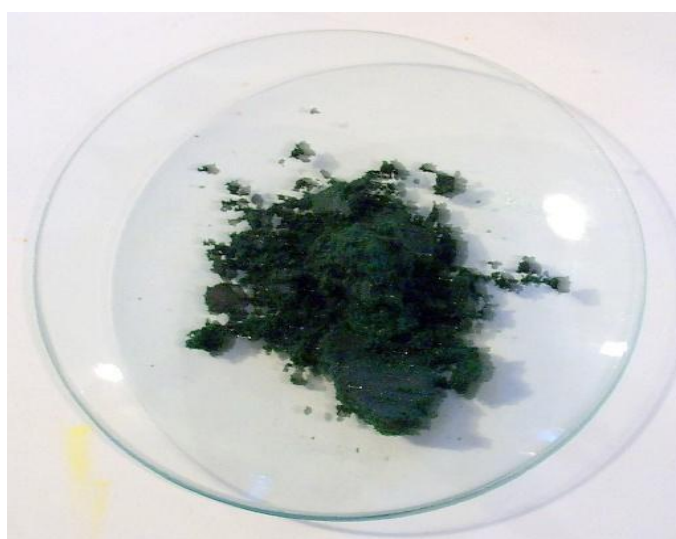
Το δισθενές χρώμιο Cr⁺² ή Cr(II) θεωρείται ισχυρό αναγωγικό, αλλά παρουσία οξυγόνου γίνεται ασταθές. Σπάνια συναντάται στη φύση και είναι αμφισβητήσιμη η ύπαρξή του. Η πλέον γνωστή ένωσή του είναι η CrCl₂, που παρασκευάζεται μέσω αντίδρασης CrCl₃ με Zn, και έχει ένα λαμπερό μπλε χρώμα, ενώ είναι σταθερή μόνο σε ουδέτερο pH. Τέλος υπάρχουν πολλά χρωμικά καρβοξύλια, όπως το κόκκινο Cr₂(O₂CCH₃)₄ (Holleman, 1985).

1.4.3 τρισθενές χρώμιο Cr⁺³ ή Cr(III)

Το τρισθενές χρώμιο Cr⁺³ ή Cr(III) θεωρείται η πλέον σταθερή οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου καθώς η μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Είναι μια από τις δέκα πιο διαδεδομένες ουσίες στο φλοιό της γης, σχηματίζεται φυσικά και αποτελεί ένα

απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τη ζωή του ανθρώπου . Στη φύση συναντάται ως ορυκτό (Jacobs and Testa, 2005), ενώ στο γεωλογικό περιβάλλον εντοπίζεται σε ηφαιστειακά πετρώματα (βασάλτες), σε πυριγενή (γάβροι, δουνίτες κ. α.) και σε διάφορους τύπους σχιστόλιθων.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενώσεων του τρισθενούς χρωμίου είναι το εμπορικά διαθέσιμο ένυδρο χλωριούχο χρώμιο , το οποίο έχει ένα σκούρο πράσινο χρώμα $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ (εικόνα 1.1), το ανοιχτό πράσινο $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$, το βιολετί $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ και η άνυδρη μορφή (CrCl_3) που έχει έντονο βιολετί χρώμα (εικόνα 1.2). Επίσης συναντάται με τη μορφή χρωμιούχων οξειδίων (Cr_2O_3) και υδροξειδίων ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) καθώς και διαλυτών κατιόντων CrOH^{2+} και $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (Guertin *et al.*, 2005).



Εικόνα 1.2: Ένυδρο χλωριούχο χρώμιο $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$



Εικόνα 1.3: Άνυδρο χλωριούχο χρώμιο (CrCl_3)

1.4.4 Το Εξασθενές Χρώμιο, Cr(VI)

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση, αλλά εμφανίζεται σε κάποια σπάνια ορυκτά, όπως ο κροκοίτης (PbCrO_4) (εικόνα 1.3) και ο λοπεζίτης ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (IARC, 1990, 2012). Έτσι όπου αλλού το συναντάμε, θεωρούμε ότι είναι αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων (π.χ. οι βιομηχανικές διεργασίες). Στον αέρα και στο καθαρό νερό το εξασθενές χρώμιο είναι σταθερό, ωστόσο ανάγεται ταχύτατα σε τρισθενές όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη, στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς. Η συγκέντρωση και οι μορφές εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες. Οι χαρακτηριστικές μορφές με τις οποίες συναντάμε το εξασθενές χρώμιο είναι: τα χρωμικά (CrO_4^{2-}) και διχρωμικά ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ανιόντα, το χρωμικό βάριο (BaCrO_4) και το διχρωμικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), τα οποία θεωρούνται σταθερές ενώσεις και σχετικά ισχυρά οξειδωτικά (Guertin *et al.*, 2005). Ιδιαίτερα τοξικές ενώσεις του Cr(VI), θεωρούνται το χρωμικό οξύ και τα παράγωγά του.

Η μορφή με την οποία συναντάται κάθε φορά παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, καθώς το Cr(III) είναι σχεδόν αδιάλυτο σε τιμές $\text{pH} > 5$, παρουσιάζει χαμηλή κινητικότητα και σχετικά χαμηλή τοξικότητα. Αντίθετα το Cr(VI) χαρακτηρίζεται από υψηλή διαλυτότητα, υψηλή κινητικότητα και θεωρείται ύποπτο καρκινογενέσεων στον άνθρωπο (Τεχνική Έκθεση Life, 2014)

Μία από τις ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι το γλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2) (εικόνα 1.4) που λόγω της πτητικότητας του παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον. Είναι ένα έντονα κόκκινο υγρό που θυμίζει βρώμιο σε εμφάνιση με σημείο βρασμού 117°C και πυκνότητα $1,91\text{ g/mL}$ και παρασκευάζεται με απευθείας επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε στερεό μίγμα NaCl και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



Εικόνα 1.4 : Κροκοίτης (PbCrO_4)



Εικόνα 1.5 : Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2)

Ακόμα μία ένωση του εξασθενούς χρωμίου που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι το τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3) (εικόνα 1.4), το οποίο διαλύεται εύκολα στο νερό παράγοντας χρωμικό οξύ (H_2CrO_4). Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση της, καθώς πρόκειται για μία εξαιρετικά ισχυρή οξειδωτική ένωση, αφού σε επαφή με οργανικά υλικά προκαλεί ανάφλεξή τους. Παρασκευάζεται από την ανάμειξη θειικού οξέος με διχρωμικά ιόντα (Holleman A. *et al.*, 1985).



Εικόνα 1.6: Τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3) (Wikipedia)

1.4.5 Τετρασθενές Χρώμιο Cr(IV) και Πεντασθενές Χρώμιο Cr(V)

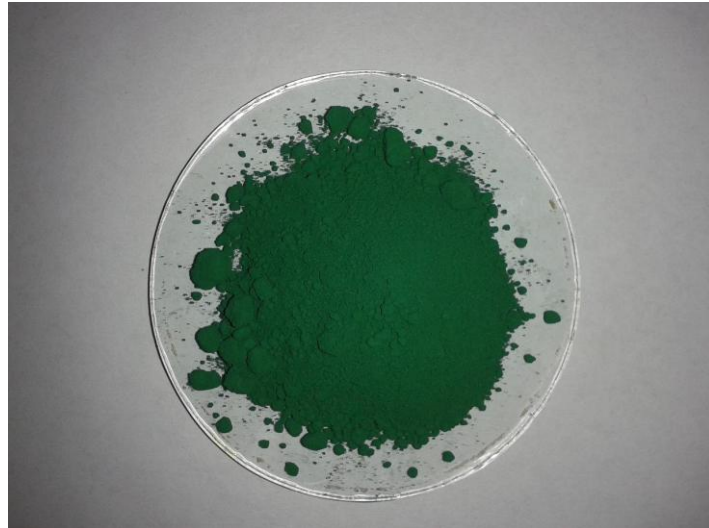
Το τετρασθενές Cr(IV) και το πεντασθενές Cr(V) χρώμιο είναι ασταθείς μορφές και εμφανίζονται στις καταστάσεις οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου

1.5 Συνήθεις Ενώσεις του Cr

Το χρώμιο έχει τη δυνατότητα να συνδυαστεί με διάφορα αμέταλλα όπως το οξυγόνο, το χλώριο, το φθόριο κ.λπ. καθώς και με πολυατομικά ανιόντα όπως νιτρικά, θειικά κ.λπ. σχηματίζοντας ενώσεις διαλυτές ή αδιάλυτες και σχετικά σταθερές. Οι πλέον συνηθισμένες ενώσεις του Cr(III) που συναντάμε είναι το αδιάλυτο τριβρωμιούχο χρώμιο (chromium tribromide), το διαλυτό νιτρικό χρώμιο (chromium nitrate, (εικόνα 1.6)), το αδιάλυτο υδροξείδιο του χρωμίου (chromic hydroxide) και το αδιάλυτο οξείδιο του χρωμίου (chromic oxide, Εικόνα 1.7). Η κύρια πρώτη ύλη στη βιομηχανία παραγωγής χημικών είναι το διχρωμικό νάτριο (sodium dichromate, Εικόνα 1-8). Στις χημικές ενώσεις που παράγονται από διχρωμικό νάτριο περιλαμβάνονται το χρωμικό οξύ (chromic acid), το οξείδιο του χρωμίου και το διχρωμικό κάλιο (potassium dichromate, Εικόνα 1-9) (Papp, 2000). Οι περισσότερες ενώσεις του χρωμίου είναι πολύχρωμες όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε και από τις Εικόνες 1.6 με 1.9 . Τέλος, όλες αυτές οι ενώσεις του χρωμίου είναι αρκετά πυκνότερες από το νερό με αποτέλεσμα τη βύθιση των κορεσμένων ενώσεων σε αυτό.



Εικόνα 1.7: Νιτρικό Χρώμιο $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$



Εικόνα 1.8: Οξείδιο του Χρωμίου CrO₃



Εικόνα 1.9: Διχρωμικό Νάτριο Na₂Cr₂O₇



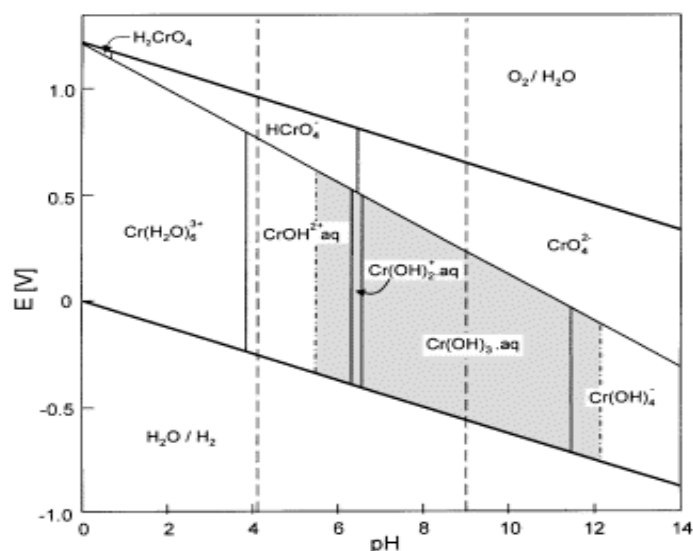
Εικόνα 1.10: Διχρωμικό Κάλιο K₂Cr₂O₇

1.6 Επικρατούσες Μορφές Χρωμίου

1.6.1 Χημικές Μορφές Τρισθενούς Χρωμίου

Από το διάγραμμα Pourbaix (σχήμα 1.1) μπορούμε να παρατηρήσουμε τις δυναμικές ισορροπίες μεταξύ των διάφορων μορφών χρωμίου με βάση το δυναμικό και το pH. Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) παρουσία νερού μετατρέπεται σε τρι-υδροξείδιο του χρωμίου ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), το οποίο είναι σπάνια διαλυτό σε εύρος pH από 5.5 έως 12, που είναι συνήθως και το pH των φυσικών υδάτων (σχήμα 1.2). Σε υψηλότερο pH, το $\text{Cr}(\text{OH})_3$ μετασχηματίζεται στο εύκολα διαλυτό τετρα-υδροξυ σύμπλοκο ($\text{Cr}(\text{OH})_4^-$).

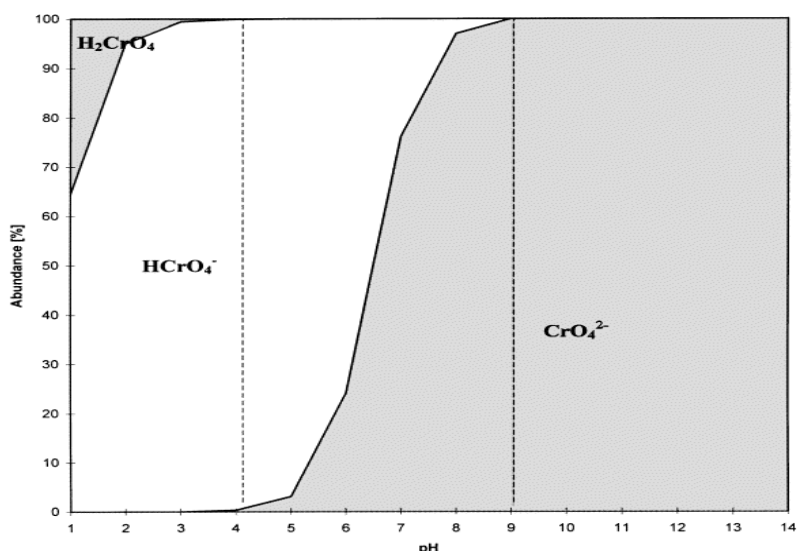
Ωστόσο, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του λόγου, Cr(VI)/Cr(III), είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε στα φυσικά συστήματα να παρουσιάζονται λίγα οξειδωτικά μέσα ικανά να οξειδώνουν το Cr(III) σε Cr(VI). Η οξείδωση του Cr(III) από το διαλυμένο οξυγόνο, χωρίς να μεσολαβήσουν άλλα χημικά είδη, έχει αναφερθεί ότι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



Σχήμα 1.1: Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H_2O και των OH^- (Kotas J. and Stasicka Z., 2000)

1.6.2 Χημικές Μορφές Εξασθενούς Χρωμίου

Οι διάφορες χημικές μορφές του Cr(VI) και η σχετική αναλογία τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI) (σχήμα 1.2). Σε $\text{pH} > 1$ επικρατούν οι αποπρωτονιωμένες μορφές του H_2CrO_4 το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα, ενώ σε $\text{pH} > 7$, επικρατούν εξ' ολοκλήρου σε όλο το διάλυμα τα χρωμικά ιόντα (CrO_4^{2-}), για όλο το εύρος συγκεντρώσεων του Cr(VI). Για pH από 1 έως 6, η επικρατέστερη μορφή για συγκέντρωση Cr(VI) έως 10^{-2} M, είναι το (HCrO_4^-), όπου σε αυτή τη συγκέντρωση αρχίζει να συμπυκνώνεται σχηματίζοντας διχρωμικά ιόντα.



Σχήμα 1.2: Περιεκτικότητα των μορφών Cr(VI) σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) $1 \cdot 10^{-6}$ M και σε εύρος pH 1 έως 14 (Kotas J. and Stasicka Z., 2000)

1.7 Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις Χρωμίου

Η μετατροπή του χρωμίου από μία ιοντική μορφή σε μία άλλη απαιτεί την ύπαρξη των κατάλληλων συνθηκών. Είναι αξιοσημείωτο ότι καμία τέτοια μετατροπή δεν γίνεται σε απόλυτο βαθμό, δηλαδή όταν το τρισθενές μετατρέπεται σε εξασθενές και το αντίστροφο καμία από τις δύο μορφές δεν εξαφανίζεται εντελώς (Παντέλογλου, 2007). Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις απαιτούν την ύπαρξη ζεύγους ιόντων που παίζει το ρόλο του δότη ή του δέκτη ηλεκτρονίων αναλόγως την αντίδραση, προκειμένου να πραγματοποιηθούν.

Το Cr(VI) διατηρεί την ιοντική του μορφή όταν οι συνθήκες είναι ουδέτερες ή οξειδωτικές ενώ αντίστοιχα συμβαίνει το ίδιο με το Cr(III) όταν επικρατούν αναγωγικές συνθήκες.

1.7.1 Οξείδωση Cr(VI)

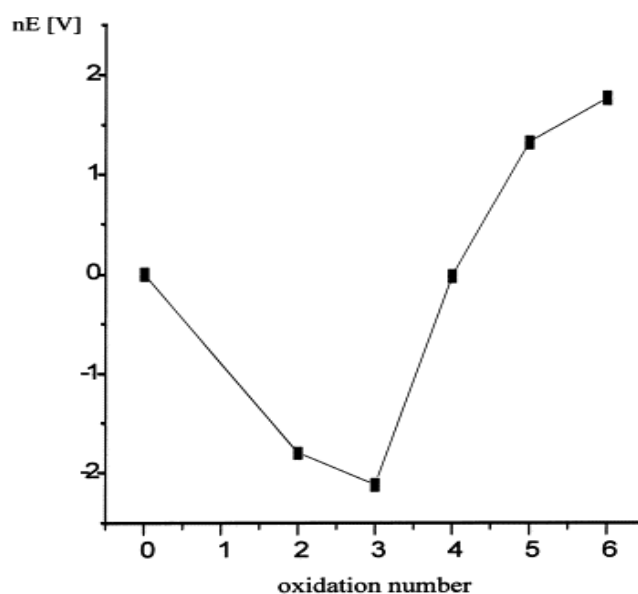
Η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου οδηγεί στην απώλεια τριών ηλεκτρονίων και στη μετάβασή του σε εξασθενές χρώμιο. Μια αντίδραση τέτοιου είδους για παράδειγμα είναι δυνατόν να προκληθεί από την ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου στο νερό. Από τη βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου δεν είναι μία διαδικασία που πραγματοποιείται εύκολα στη φύση καθώς απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Κάτι τέτοιο μπορούμε να το αντιληφθούμε και από το Σχήμα 1.3. Η παρουσία οξειδίων του μαγγανίου (μπιρνεσίτης, κρυπτομέλανας κ.α.), του σιδήρου και αργλικών ορυκτών, οδηγούν επίσης στην οξείδωση του Cr(III) (Fendorf and Zasoski, 1992).

Η οξειδωση των ενώσεων του τρισθενούς χρωμίου σε ενώσεις εξασθενούς καθίσταται δύσκολη σε όξινο περιβάλλον καθώς είναι απαραίτητη η παρουσία ισχυρών οξειδωτικών. Αντιθέτως, σε αλκάλινο περιβάλλον θεωρείται μια αντίδραση που πραγματοποιείται εύκολα (Χατζηιωάννου, 1972)

1.7.2 Αναγωγή Cr(VI)

Το εξασθενές χρώμιο δέχεται τρία ηλεκτρόνια και ανάγεται σε τρισθενές. Η αντίδραση επιτυγχάνεται εύκολα με συμβατικές χημικές μεθόδους που περιλαμβάνουν χρήση FeO (Puls *et al.*, 1999), Na₂S₂O₄ (Ignatiadis *et al.*, 2005), ή CaS_x (Chrysochoou *et al.*, 2010; Kumpiene *et al.*, 2006) . Δεδομένου ότι αυτές οι ουσίες απαντώνται συχνά στα απορρίμματα των βιομηχανιών υπάρχει η δυνατότητα να πραγματοποιηθεί η αναγωγή του επικίνδυνου Cr(VI) σε Cr(III) μέσω φυσικής απορρύπανσης και ειδικά με χρήση δισθενούς σιδήρου μπορεί να επιτευχθεί και με εξαιρετικά γοργούς ρυθμούς (Καλογήρου, 2013).

Τέλος, αξίζει να πούμε ότι ο Motzer, το 2005, είχε αναφέρει πως η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) είναι μια χημική διεργασία που πραγματοποιείται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα συγκριτικά με την ανάλογη οξειδωση του Cr(III) σε Cr(VI).



Σχήμα 1.3: Διάγραμμα Frost για τις μορφές του χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής (Kotas J. and Stasicka Z., 2000)

1.8 Χρήσεις Χρωμίου

Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Με προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό που κυμαίνεται από 13% μέχρι 30%, οι χρωμοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο

σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3 , απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, ωστόσο είναι 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). Επίσης ως προστατευτικές επικαλύψεις (επιχρωμιώσεις), χρησιμοποιούνται πολλά χρωμικά και διχρωμικά άλατα, όμως 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) χρησιμοποιείται για την παθητικοποίηση (passivation) μεταλλικών επιφανειών αλουμινίου, ψευδαργύρου, καδμίου, χαλκού, αργύρου, μαγνησίου, κασσιτέρου και κραμάτων τους. Τα κυριότερα χρωμικά άλατα που χρησιμοποιούνται είναι το χρωμικό ασβέστιο, το χρωμικό στρόντιο και ο χρωμικός ψευδάργυρος. Για την ίδια διεργασία χρησιμοποιείται και το τριοξείδιο του χρωμίου (National Toxicology Program).

Χρωστική Ύλη

Ο χρωμικός μόλυβδος (PbCrO_4), γνωστός ως κίτρινο του χρωμίου είναι μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική, που χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, του ελαστικού (rubber) και του χαρτιού, αλλά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του η χρήση του πλέον αποθαρρύνεται. Παραδείγματα χρήσης του αποτελούν τόσο η βαφή σχολικών λεωφορείων, καθώς και της Ταχυδρομικής Υπηρεσίας (Gettens and Rutherford, 1966).

Και άλλες χρωστικές οφείλονται στο χρωμικό μόλυβδο όπως το λαμπερό κόκκινο ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), που όμως λόγω περιβαλλοντικών λόγων αλλά και λόγων ασφαλείας αντικαταστάθηκαν από οργανικά πιγμέντα, απαλλαγμένα από την παρουσία μόλυβδου. Τέλος, το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3), χρησιμοποιείται ως πράσινο χρώμα στην υαλοποιία, στα πλαστικά αλλά και στην κεραμική (Gerd Anger *et al.*, 2004- Royal Society of Chemistry, 2012).

Συντηρητικό Ξύλου

Πολλές από τις ενώσεις του Cr(VI) χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου. 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).

Καταλύτες

Οι ενώσεις χρωμίου χρησιμοποιούνται και ως καταλύτες στην παραγωγή υδρογονανθράκων. Ακόμα οξείδια σιδήρου και χρωμίου χρησιμοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες ως καταλύτες της αντίδρασης αερίου μονοξειδίου του άνθρακα με ατμούς νερού. Επίσης, χρωμικός χαλκός, $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$, είναι ένας χρήσιμος καταλύτης στην αντίδραση υδρογόνωσης (orgsyn.org).

Πυρίμαχα Υλικά

Ακόμα μία χρήση ενώσεων του χρωμίου αποτελεί η κατασκευή υψικαμίνων, τσιμεντοκαμίνων, καλουπιών για την παρασκευή τούβλων αλλά και ως άμμο χυτηρίου συνήθως από το χρωμίτη FeCr_2O_4 και το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3) καθώς η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και το υψηλό σημείο τήξης τα καθιστούν κατάλληλα. Στις εφαρμογές αυτές χρησιμοποιούνται πυρίμαχα υλικά από μίγμα χρωμίτη και ανθρακικού μαγνησίου (MgCO_3), με τη χρήση αυτή βέβαια να μειώνεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια λόγω περιβαλλοντικών περιορισμών από τον πιθανή δημιουργία εξασθενούς χρωμίου (Papp J. *et al.*, 2006).

Βυρσοδεψία

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

1.9 Χρώμιο στο Περιβάλλον

1.9.1 Επίπεδα Χρωμίου

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση ενώ στο φλοιό της γης αφθονεί με μέσο όρο συγκέντρωσης τα 100 ppm. Τα φυσιολογικά επίπεδα χρωμίου σε μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα, υμαίνονται σε συγκέντρωσεις από 1 - 10 $\mu\text{g/L}$, στο πόσιμο νερό από 0,4 - 8 $\mu\text{g/L}$ και στον αέρα εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις $<0,1 \mu\text{g/m}^3$. Ακόμα, η περιεκτικότητα σε χρώμιο στα περισσότερα πετρώματα κυμαίνεται από 5 - 1800 mg/kg, στα περισσότερα εδάφη από 2 - 60 mg/kg και στα φυτά μέχρι

0,19 mg/kg, χωρίς ωστόσο να έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο αποτελεί ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο τους (INCHEM, 1988).

Η πλειοψηφία του χρώμιου στη φύση είναι τρισθενές Cr(III) και προέρχεται από φυσικές διεργασίες, όπως είναι η αποσάθρωση των πετρωμάτων και τα υγρά κατακρημνίσματα ή οι διαρροές από εδαφικά συστήματα. Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI) που συναντάται στο περιβάλλον προέρχεται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI) (IPCS, WHO, 1988,; E. Merian, 1991). Στην περίπτωση αυτή τα επίπεδά του στα ύδατα του αποδέκτη και στα υπόγεια ύδατα μπορεί να φτάσουν μερικές δεκάδες μg/L, όπως πρόσφατα ανακοινώθηκε στον ημερήσιο τύπο για τα νερά της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού ή και τα 580 μg/L σε υπόγεια ύδατα της πόλης Hinkley των ΗΠΑ (chem.uoa).

1.9.2

1.9.3 Επιπτώσεις του χρωμίου στο περιβάλλον

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο (labile) στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. 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). Από την άλλη το Cr(III) θεωρείται "μη ευκίνητο", καθώς έχει τάση να προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα και επομένως θεωρείται ως σχετικά αδρανές, λιγότερο βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς.

1.9.4 Ρύπανση των Υδάτων

Το νερό αποτελεί μία από τις κυρίαρχες και πιο διαδεδομένες ενώσεις στον πλανήτη και είναι απαραίτητο για κάθε γνωστή μορφή ζωής του πλανήτη μας, όπως για παράδειγμα στη διατροφή ανθρώπων, ζώων και φυτών ενώ η αφυδάτωση οδηγεί στο θάνατο. Το νερό είναι μια χημική ένωση που αποτελείται από δύο υδρογόνα και ένα οξυγόνο, συνδεδεμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς. 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. Η πυκνότητα του νερού είναι διαφορετική σε διαφορετικές θερμοκρασίες, με μέγιστη τους 4 °C. Σύμφωνα με τον Charman, το νερό σύμφωνα με τις χρήσεις του διαχωρίζεται στις εξής κατηγορίες :

- 1) Νερό ύδρευσης
- 2) Νερό οικιακής χρήσης
- 3) Αρδευτικό νερό
- 4) Νερό βιομηχανικής χρήσης

5) Μέσο αναψυχής

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

1.9.5 Ρύπανση Υπογείων Υδάτων

Τα υπόγεια ύδατα αποτελούν τη μεγαλύτερη δεξαμενή γλυκού νερού στον κόσμο. Η υδροδότηση, η άρδευση αλλά και η βιομηχανική χρήση πολλών περιοχών εξαρτώνται από τα υπόγεια ύδατα. Εξίσου σημαντική είναι και η περιβαλλοντική τους αξία παίζοντας ουσιαστικό ρόλο στον υδρολογικό κύκλο και λειτουργούν ως ρυθμιστικός παράγοντας για τη διατήρηση υγροτόπων και ποταμών, κυρίως σε περιόδους ξηρασίας. Συνήθως, τα νερά τους χαρακτηρίζονται ως καλής ποιότητας, καθώς φιλτράρονται φυσικά κατά τη ροή τους μέσα από το έδαφος. Ωστόσο, οι σύγχρονοι τρόποι ζωής όπως 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 αύξηση των επιπέδων ρύπανσης και η υποβάθμιση της ποιότητας των υπογείων υδάτων μπορεί να επηρεάσει άμεσα τα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα, τη βιοποικιλότητα αλλά κυρίως την ανθρώπινη υγεία.

Στις μέρες μας, το χρώμιο αποτελεί έναν από τους συνήθεις ρύπους στα υπόγεια ύδατα, ενώ η αντιμετώπισή του έχει προκαλέσει διεθνώς ερευνητικό ενδιαφέρον. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ρύπανσης στη χώρα μας αποτελούν τα υπόγεια ύδατα της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού ποταμού όπου μετρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Η αξιολόγηση, η αποκατάσταση και η τοποθέτηση ορίων στις ρυπασμένες με εξασθενές χρώμιο περιοχές υπογείων υδάτων αποτελεί ένα εξαιρετικά σύνθετο πρόβλημα με οικονομικές και κοινωνικές διαστάσεις.

1.10 Επιπτώσεις Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία

1.10.1 Εργασιακό Περιβάλλον

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Συμμετέχοντας στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF) το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό. Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, η έλλειψη χρωμίου προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα (INCHEM, 1988). Η ενδεδειγμένη πρόσληψη Cr(III) ημερησίως είναι από 30 έως 50 μg, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας (food-info.net- Krejpcio Z., 2001). Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) αντίθετα έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο (WHO, 1997).

Η 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.

Επιπλέον, επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών, πιγμένων και μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου έδειξαν ότι εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI) προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας (sinonasal cavity), αποτελέσματα που έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα (σε ζώα). Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα ότι ενώσεις του Cr(VI) καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις ενώ, δερματική έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI) έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί δερματικά έλκη και έντονες αλλεργικές αντιδράσεις, κυρίως από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr(VI) (Environmental Health Perspectives 2000- Costa M., 1997).

1.10.2 Χρώμιο Σε Τροφές Και Πόσιμο Νερό

Οι τροφές επιτρέπεται να περιέχουν μικρές ποσότητες χρωμίου, που ποικίλλουν από 0.02 έως 0.11 ppm. Σε καρυκεία όπως το μαύρο πιπέρι, το θυμάρι παρατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου (έως και 10 ppm). Εξίσου πλούσιες σε χρώμιο είναι τροφές όπως τα σπορέλαια, η μαγιά της μπύρας, τα φρούτα, τα λαχανικά, τα κρέατα, τα γαλακτοκομικά προϊόντα και τα δημητριακά. Ακόμη η ακατέργαστη ζάχαρη, καθώς και τα ζωικά λίπη και το τυρί είναι τροφές πλούσιες σε χρώμιο. Στα λαχανικά το χρώμιο βρίσκεται σε συγκεντρώσεις 10-1000 μg/L ξηρού δείγματος (0.01-1 ppm).

Το χρώμιο μπορεί να βρίσκεται στο νερό ως τρισθενές, πράγμα που σπάνια συμβαίνει, αλλά και ως εξασθενές. Άλατα του χρωμίου που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία μπορούν να ρυπάνουν τις πηγές νερού, μέσω των υγρών αποβλήτων. Οι πηγές νερού μπορούν να ρυπαίνονται από τα άλατα του χρωμίου μέσω των υγρών

αποβλήτων. Ακόμα εξαιτίας της οξειδωσης που προκαλεί το νερό κατά τη μετάβαση του μέσω των υδραυλικών εγκαταστάσεων που περιέχουν χρώμιο είναι δυνατή η αύξηση της έκθεσης του πόσιμου νερού σε χρώμιο (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000- Λεοτσινίδης Μ., 1989).

Από μελέτες που έγιναν σε πειραματόζωα παρατηρήθηκε ότι η κατανάλωση νερού επιβαρυσμένου με Cr(VI) επιφυλάσσει κινδύνους πρόκλησης καρκίνου στο γαστρεντερικό σύστημα. Παρόλα αυτά, δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Το μεγαλύτερο ποσοστό του Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε Cr(III) από το όξινο περιβάλλον του στομάχου, σύμφωνα με την IARC, και έτσι είναι δυνατή η περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) αδυνατεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη (National Institute of Health, 2007).

1.11 Νομοθετικό Πλαίσιο

Από τις 3 Νοεμβρίου 1998 έχει θεσπιστεί ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα 50 µg/L σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/EK. Παρόλα αυτά για το εξασθενές χρώμιο δεν έχει οριστεί κάποιο ανώτατο επιτρεπτό όριο. 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.

Στις ΗΠΑ, έχει θεσπιστεί ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο και στο υπόγειο νερό τα 100 µg/L από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου.

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

Η έκθεση σε εξασθενές χρώμιο Cr(VI) από τον αέρα στον εργασιακό χώρο είναι πιο σημαντική και επικίνδυνη. Τα επιτρεπτά όρια έκθεσης (Permissible Exposure Limits, PELs) και προτεινόμενα όρια έκθεσης (Recommended Exposure Limits, RELs) για τους εργασιακούς χώρους έχουν θεσπιστεί από τον Οργανισμό Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (OSHA) και το Εθνικό Ίδρυμα για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία (NIOSH) των ΗΠΑ. Όσον αναφορά στο εξασθενές χρώμιο Cr(VI) στον αέρα εργασιακού χώρου, όπου εκτελούνται συγκολλήσεις μετάλλων (welding) κατά τη διάρκεια δώρου (για εβδομάδα 40ώρου) τα επιτρεπτά όρια έκθεσης είναι 5 µg/m³ αέρα, ενώ υπάρχουν δεκάδες ρυθμίσεις κατά περίπτωση. Τέλος, για

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

2^ο Κεφάλαιο : Μέθοδοι Απομάκρυνσης Χρωμίου Από Τα Υγρά Απόβλητα Και Τα Νερά – Κινητική και Αναχαίτιση Μικροοργανισμών

2.1 Εισαγωγή

Ο αριθμός οξειδωσης με τον οποίο βρίσκεται σε κάθε ένωση το χρώμιο καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητές του, την μετακίνηση καθώς και την τύχη του. Κατά συνέπεια, γίνεται αντιληπτό ότι το σθένος του χρωμίου κρίνει τον τύπο και το κόστος της επεξεργασίας που απαιτείται για τη μείωση του χρωμίου σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από τις επιτρεπόμενες. Το Cr(VI) όντας πιο ευκίνητο, πιο δύσκολο να απομακρυνθεί από το νερό, αλλά και πιο τοξικό από το Cr(III), αποτελεί τον κύριο λόγο για τον οποίο έχουν αναπτυχθεί ποικίλες τεχνολογίες επεξεργασίας εξασθενούς χρωμίου.

Για την εφαρμογή κάθε τεχνολογίας καθοριστικό ρόλο παίζει η γνώση των συνθηκών της εκάστοτε περιοχής, η μελέτη των γεωχημικών ιδιοτήτων, η εκτίμηση του λειτουργικού κόστους, η ευκολία στην εφαρμογή, η επιτήρηση και τέλος, η συντήρηση. Οι τεχνολογίες που επεξεργάζονται το εξασθενές χρώμιο περιλαμβάνουν χημικές διαδικασίες (αναγωγή / οξείδωση, προσρόφηση / εκρόφηση και καθίζηση / διάλυση), βιολογικές διεργασίες (αναγωγή / οξείδωση) και φυσικές διεργασίες.

Μπορούμε να χωρίσουμε τις μεθόδους αυτές επεξεργασίας σε τρεις κύριες κατηγορίες ανάλογα με την οπτική γωνία από την οποία αντιμετωπίζεται το πρόβλημα. Έτσι διακρίνουμε τις ακόλουθες κατηγορίες:

- 1) οι τεχνολογίες περιορισμού του ρύπου σε συγκεκριμένη περιοχή
- 2) οι τεχνολογίες απομάκρυνσης του ρύπου από το έδαφος ή το υπόγειο νερό
- 3) 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 το ρυπασμένο νερό σε μία γραμμή επεξεργασίας είτε εμποδίζοντας απλά την εξάπλωσή του σε περαιτέρω ζώνες του υδροφόρου ορίζοντα (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.2.1 Τεχνολογίες Φραγμάτων

Δεδομένου ότι τα φυσικά φράγματα κατασκευάζονται κατά κύριο λόγο από υλικά χαμηλής διαπερατότητας, έχοντας βέβαια έστω και μία μικρή ποσότητα απώλειας, έχουν σχεδιαστεί εναλλακτικά και χημικά/ τεχνητά φράγματα.

2.2.1.1 Χαμηλής Διαπερατότητας Φυσικά Γεωφράγματα

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

Κατά την κατασκευή τους, σκάβεται μία κάθετη τάφρος με πλάτος περίπου 0,6 έως 1 m και βάθος 11 έως 15 m. Στη συνέχεια, 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. Για τη διερεύνηση της σταθερότητας των επιχωμάτων στις εκάστοτε γεωχημικές συνθήκες που επικρατούν στο έδαφος είναι απαραίτητοι κάποιοι έλεγχοι συμβατότητας, όπως 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).

Κατά τη χρήση ενεμάτων χρησιμοποιούνται υλικά όπως πηλός, μπετονίτης, τσιμέντο ή συνδυασμός αυτών, ενώ το σωματιδιακό ένεμα που προκύπτει βρίσκει εφαρμογή σε εδάφη μεγάλου πορώδους καθώς αποτελείται από μόρια μεγάλου μεγέθους. Από τη άλλη, τα αντίστοιχα χημικά μίγματα που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από υλικά γέλης (gel) με βάση SiO_2 και Al_2O_3 ή πολυμερή. Τα υλικά γέλης σκληραίνουν μετά από μικρό χρονικό διάστημα ενώ στα πολυμερή, ξεκινά η αντίδραση πολυμερισμού και αφού σχηματιστεί το πολυμερές σκληραίνει το υλικό. Παρουσιάζουν αρχικά χαμηλό ιξώδες, οπότε μπορεί να αντληθεί σε λεπτόκοκκο χώμα. Τα τελευταία χρόνια, για τον περιορισμό του υπόγειου ρυπασμένου νερού έχουν κάνει την εμφάνισή τους συνθετικά φράγματα υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE).

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 $\text{Fe}(0)$, Fe_2O_3 , CaS , FeS , τα οποία ανάγουν το Cr(VI). Εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν προσροφητικά όπως ζεόλιθοι, κοκκώδης ενεργός άνθρακας ή πολυμερή.

Για την εγκατάσταση ενός χημικού φράγματος είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν πειράματα, που να ελέγχουν αν το pH και οι γεωχημικές συνθήκες της περιοχής είναι κατάλληλες. Γεγονός που κρίνεται απαραίτητο από την μεγάλη ποικιλία παραμέτρων που 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 κατακρήμιση του Cr(III), ενώ προσθήκη βάσης για την αύξηση του pH σε αερόβιο σύστημα, προκαλεί οξείδωση του Fe(II) από το O₂

Το ρυπασμένο υπόγειο νερό περνάει από μία σειρά διαπερατών ζωνών επεξεργασίας (gates), οι οποίες έχουν βάθος 12 έως 15 m. Το συνολικό πλάτος των τοιχωμάτων επεξεργασίας πρέπει να αντιστοιχεί στο χρόνο παραμονής που απαιτείται για την εξεργασία του νερού. Προκαταρκτικές δοκιμές με χρήση ενός «τοιχίου» από Fe(0) στην πόλη Elizabeth των Η.Π.Α. έδειξαν ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο νερό, μείωσε τη συγκέντρωση χρωμικών κάτω από τα όρια ανίχνευσης (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.2.2 Στερεοποίηση/ Σταθεροποίηση

Η στερεοποίηση αναφέρεται στην επεξεργασία του χρωμίου προκειμένου να πάρει τη μορφή στερεού μίγματος μέσω ενός προσθέτου στοιχείου, όπως το τσιμέντο, ενώ η σταθεροποίηση αφορά στο σχηματισμό αδιάλυτης χημικής ένωσης χρωμίου. Και οι δύο αυτές τεχνολογίες έχουν ως κύριο στόχο τη μακροπρόθεσμη σταθεροποίηση του χρωμίου.

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

Η στερεοποίηση/ σταθεροποίηση είναι μέθοδος εφαρμόσιμη σε περιοχές με χαμηλού βάθους ρύπανση (2 έως 5 m). Μέσα στο εκτιμώμενο κόστος πρέπει να περιλαμβάνεται το κόστος για τα χημικά της προκατεργασίας, τα αντιδραστήρια σταθεροποίησης, τον εξοπλισμό, τις ενεργειακές απαιτήσεις, τις δοκιμές και το κόστος επίβλεψης (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.2.3 Τεχνική Της Υαλοποίησης

Η υαλοποίηση είναι μία μέθοδος που εφαρμόζεται απευθείας, και είναι ιδανική σε περιοχές όπου η απομάκρυνση της ρύπανσης δεν είναι δυνατή είτε λόγω βάθους είτε λόγω άλλων φυσικών περιορισμών. Η μέθοδος εφαρμόζεται με την τοποθέτηση μιας διάταξης ηλεκτροδίων μέσα στο έδαφος και στέλνοντας ηλεκτρικό ρεύμα σε αυτό

μέχρι να λιώσει, «κλείνει» τα μέταλλα σε ένα υαλώδες μείγμα. Η θερμική αντίσταση λιώνει το έδαφος και η τήξη προχωράει προς τα έξω, ενώ το λιωμένο χώμα παρέχει περαιτέρω αγωγιμότητα στο εφαρμοζόμενο ρεύμα.

Πολύ σοβαρά υπόψη πρέπει να ληφθεί τόσο το ενεργειακό κόστος, όσο και οι συνθήκες του εδάφους. Αν το έδαφος είναι πολύ ξηρό, για παράδειγμα, η θερμοκρασία του και η αγωγιμότητά του θα χρειαστούν ενίσχυση για να επιτευχθεί ένα αρχικό μονοπάτι για τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Κατά συνέπεια η υαλοποίηση εξαιτίας αυτού του υψηλού κόστους σπάνια χρησιμοποιείται, ενώ στα ελαττώματά της συγκαταλέγεται και το γεγονός ότι η εναπομένουσα υαλώδης μάζα καθιστά το έδαφος ακατάλληλο για πολλές συχνές εφαρμογές, όπως την καλλιέργεια σπαρτών (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 εναλλαγή ιόντων αποτελεί μία φυσική διαδικασία, κατά την οποία ένα ιόν με υψηλή συγγένεια με αυτό του υλικού εναλλαγής (π.χ. της ρητίνης) αντικαθιστά ένα ιόν χαμηλότερης συγγένειας που ήταν πριν προσδεμένο στο υλικό της ρητίνης. Κατά τη διέλευση του νερού, διαλυμένα ιόντα Cr(VI) προσδένονται στη ρητίνη και αντικαθιστούν τα ιόντα που υπήρχαν πριν (συνήθως Cl⁻ και OH⁻). Στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως φυσικοί ανόργανοι ζεόλιθοι ή συνθετικές ρητίνες εναλλαγής με ασθενή ή ισχυρά βασικά ιόντα.

Οι ρητίνες εναλλαγής έχουν την ικανότητα να μειώνουν το εξασθενές χρώμιο σε μη ανιχνεύσιμες τιμές και είναι συνήθως πιο αποτελεσματικές σε χαμηλές τιμές pH, όπου το εξασθενές βρίσκεται στις μορφές HCrO₄⁻, Cr₂O₇⁻² και όχι ως CrO₄⁻². Στις δύο πρώτες μορφές η αναλογία ιόντος εναλλαγής προς ιόντος χρυσίου είναι 1/1, ενώ στο CrO₄⁻² 2/1 (Guertin J. *et al.*, 2004).

Η συσσώρευση ιόντων χρωμίου σε υψηλό ποσοστό στις ρητίνες εναλλαγής δημιουργούν την ανάγκη αναγέννησης, μετά από ένα ορισμένο χρονικό διάστημα, διαδικασία που ακολουθεί αντίστροφη πορεία και γίνεται συνήθως με διάλυμα NaOH. Από τη διαδικασία της αναγέννησης απελευθερώνεται χρώμιο το οποίο απορρίπτεται σε συμπυκνωμένες μορφές ή ανακτάται για επαναχρησιμοποίηση (Μαρκαντωνάτος Γ. Π., 1990).

2.3.2 Ηλεκτροδιάλυση

Η ηλεκτροδιάλυση βασίζεται στην εφαρμογή μικρής συγκέντρωσης δυναμικού (50-150 V), σε εδάφη ρυπασμένα με χρώμιο, κατά την οποία τα ιόντα εξασθενούς χρωμίου συγκεντρώνονται στην άνοδο, ενώ το λιγότερο διαλυτό τρισθενές χρώμιο πηγαίνει στην κάθοδο. Η μέθοδος εφαρμόζεται επιτόπου με τα ηλεκτρόδια να τοποθετούνται κατευθείαν στο έδαφος σε βάθος 3 έως 5 μέτρα. Συνήθως το υπόγειο νερό συλλέγεται από κάθε ηλεκτρόδιο, μετά το πέρας της μεθόδου και επεξεργάζεται, ενώ τα χρωμικά ιόντα τελικά απομακρύνονται με έκπλυση, λαμβάνοντας έτσι δύο είδη απορροών, μια αραιωμένη (καθαρή) και μια πιο πυκνή (Μαρκαντωνάτος Γ. Π., 1990).

Υπάρχει η δυνατότητα βελτιστοποίησης της μεθόδου αυτής 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).

Δεδομένης όμως της ανάγκης διερεύνησης πολλών λειτουργικών παραμέτρων 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 αγωγίμων ρευστών, τα οποία αυξάνουν και την απόδοση της ηλεκτροδιάλυσης, γίνεται σαφές ότι η μέθοδος αυτή ακόμα εξελίσσεται και δεν είναι εφαρμόσιμη σε μεγάλη κλίμακα (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.3.3 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 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Είναι διαθέσιμοι δύο διαφορετικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, η ηλεκτροστατική προσρόφηση στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα και η αναγωγή σε τρισθενές χρώμιο. Παρόλο που όλες οι μορφές εξασθενούς χρωμίου (CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$) προσροφώνται, η ένωση $HCrO_4^-$ προσροφάται πολύ πιο εύκολα από τις άλλες δύο (Guertin J. *et al.*, 2004).

Γενικά όμως, η τεχνολογία του κοκκώδους ενεργού άνθρακα δεν είναι ευρέως εφαρμόσιμη, εξαιτίας 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, μετά της διαδικασίας αναγέννησης του κοκκώδους ενεργού άνθρακα, είναι απαραίτητη και

η μελέτη της διάθεσης του εξασθενούς χρωμίου, δημιουργώντας ένα δεύτερο ρεύμα που απαιτεί επεξεργασία.

2.3.4 Κροκίδωση

Η διαδικασία της κροκίδωσης/ θρόμβωσης στην επεξεργασία πόσιμου νερού αποσκοπεί στην απομάκρυνση των κολλοειδών. Με τη συμβατική κροκίδωση απομακρύνεται το τρισθενές χρώμιο. Στη συνέχεια ακολουθεί ένα στάδιο διήθησης που ποικίλει σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με τη φύση της πηγής του ύδατος και του κροκιδωτικού που χρησιμοποιείται. Αντιθέτως το εξασθενές χρώμιο 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. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές με τη χρήση αναγωγικών όπως ο δισθενής θειικός σίδηρος, το δισουλφιδικό νάτριο ή το δισθενές χλωρίδιο του κασσίτερου είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική απομάκρυνση του Cr(VI) με καταβύθιση υδροξειδίου (Κατερινόπουλος Α. *et al.*, 2003).

2.3.5 Μεμβράνες Διήθησης

Ημιπερατές μεμβράνες χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία του νερού για την κατακράτηση διαλυτών ανιονικών και κατιονικών ενώσεων που υπάρχουν στο νερό, συμπεριλαμβανομένων και των HCrO_4^- , CrO_4^{2-} . Η πίεση που εφαρμόζεται καθορίζει τη ροή του νερού που περνάει από τη μεμβράνη. Οι μεμβράνες διαχωρίζονται ανάλογα το μέγεθος των πόρων τους και η διαδικασία κατηγοριοποιείται από το μεγαλύτερο στο μικρότερο μέγεθος πόρων σε μικροδιήθηση, υπέρδιήθηση (UF), νανοδιήθηση (NF) και αντίστροφη όσμωση (RO). Παρόλο που οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης επιτυγχάνουν καλύτερα αποτελέσματα, απαιτούν Οι πολύ υψηλές τιμές πίεσης κατά τη λειτουργία των μεμβρανών αντιστροφής και συνεπώς το μεγαλύτερο κόστος ενέργειας, μειώνουν την σημασία των καλύτερων αποτελεσμάτων που έχουν, με συνέπεια η νανοδιήθηση (NF) να κερδίζει ολοένα και πιο πολύ έδαφος (Guertin J. *et al.*, 2004).

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

Τα ιόντα Cr(VI) είναι πολύ μικρά για να απομακρυνθούν μέσω μικροδιήθησης ή υπέρδιήθησης, για αυτό είναι αναγκαίο να σχηματίσουν σύμπλοκα Cr(VI) με μεγαλύτερα μόρια, αφού υποστούν κάποιο είδος προκατεργασίας. Από την άλλη, η μικροδιήθηση έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ιζημάτων Cr(III) σε βιομηχανικά απόβλητα (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.3.6 Προσροφητικά Υλικά

Παρά το γεγονός ότι το Cr(VI) είναι ευκίνητο στο νερό, κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να προσροφηθεί, καθώς το εξασθενές χρώμιο συμπεριφέρεται κυρίως ως ανιόν (όπως CrO_4^{2-} , HCrO_4^-) και η προσρόφησή του μειώνεται αυξανόμενου του pH. Η μείωση του κόστους, αλλά και η εκμετάλλευση υλικών που θα αποτελούσαν απόβλητα οδήγησαν στη μελέτη εναλλακτικών υλικών προσρόφησης. Τέτοια υλικά είναι η νεκρή βιομάζα, η οποία περιλαμβάνει μικροάλγη, οι μύκητες, τα φύκια, αλλά και υλικά όπως ο άργιλος (πηλός – καολίνης), ο ζεόλιθος, η τύρφη και διάφορα φυτικά υπολείμματα.

Η προσρόφηση όντας μία διαδικασία ισορροπίας μεταξύ προσροφημένης ποσότητας και ποσότητας που παραμένει στη διαλυτή φάση, οδηγεί στην άμεση εξάρτηση της μάζας Cr(VI) που προσροφάται από τη συγκέντρωση του Cr(VI) στην υδατική φάση, αλλά και από το μηχανισμό προσρόφησης που λειτουργεί μεταξύ του υλικού και του χρωμίου. Γεγονός που 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).

2.3.6.1 Φυσικά υλικά προσρόφησης

Στα φυσικά και υπολειμματικά υλικά προσρόφησης, όπως και στον ενεργό άνθρακα, μελετάται η προεπεξεργασία τους για τη βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας τους. Η χημική επεξεργασία, για παράδειγμα, με σκοπό τη χαλαρή διασύνδεση ελεύθερων ιόντων στα προσροφητικά υλικά, αυξάνει τις θέσεις προσρόφησης, ενώ σε πυρόλυση υποβλήθηκαν άλλα απόβλητα πριν τα πειράματα προσρόφησης. Η προεπεξεργασία που απαιτεί κάθε υλικό, αυξάνει ανάλογα το κόστος του, 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. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι : τα φυλλώματα (Sharma και Forster, 1994), ο φλοιός καρύδας και οι πεπιεσμένες ίνες φοίνικα, ο ενεργός άνθρακας από κέλυφος καρύδας (Alaerts *et al.*, 1989), το κέλυφος καρύδας, το ξύλο και η σκόνη ενεργού άνθρακα (Selomulya *et al.*, 1999), το πριονίδι επεξεργασμένο με φωσφορικά (Ajmal *et al.*, 1996), ο άνθρακας από φλοιό ρυζιού (Low *et al.*, 1999, Srinivasan *et al.*, 1988), βρύα (Lee *et*

al., 1995), ο άνθρακας από κέλυφος φουντουκιού (Kobyas, 2004), ο άνθρακας από κέλυφος αμυγδαλού κ.ά..

Οι Demirbas E. *et al.*, 2004 μελέτησαν την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικό διάλυμα με τη χρήση προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους όπως cornelian cherry, βερίκοκο και κέλυφος αμύγδαλου με αποτελέσματα που έφθαναν σε 99,99% απομάκρυνση του Cr(VI) στους 25°C. Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου φάνηκε ότι εξαρτόνταν σε μεγάλο βαθμό από το pH και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βέλτιστη τιμή pH για την απομάκρυνση είναι 1, στην οποία το εξασθενές βρίσκεται κυρίως στην πιο εύκολα προσροφημένη μορφή του, HCrO_4^- . Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) και του χρόνου επαφής βρέθηκαν να αυξάνουν την εκατοστιαία απομάκρυνση του Cr(VI).

2.3.6.2 Βιοπροσρόφηση

Η βιοπροσρόφηση είναι η τεχνολογία περιορισμού της ρύπανσης, κατά την οποία βιολογικά υλικά έχουν τη δυνατότητα να συσσωρεύουν τα βαρέα μέταλλα (π.χ. χρώμιο) από το ρυπασμένο νερό. Η βιοπροσρόφηση μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο από ζωντανά όσο και από νεκρά κύτταρα και είναι μια διαδικασία ανεξάρτητη του μεταβολισμού των μικροοργανισμών. Πιθανές πηγές βιοπροσροφητικών ουσιών είναι τα χαμηλού κόστους βιομηχανικά απόβλητα, οι φυσικά διαθέσιμοι μικροοργανισμοί και οι ταχύτατα αναπτυσσόμενοι οργανισμοί.

Η αποτελεσματικότητα της βιοπροσρόφησης εξαρτάται από:

- 1) την προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού υλικού (mg-contaminant/g-biosorbent)
- 2) τη διαθεσιμότητα του υλικού
- 3) την ειδική επιφάνεια του υλικού
- 4) το κόστος του υλικού
- 5) την ευκολία αναγέννησης του υλικού
- 6) 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 πραγματοποιείται μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα και συντελείται από διάφορους μηχανισμούς όπως η συμπλοκοποίηση, η ιοντική ανταλλαγή, ο σχηματισμός χημικών ενώσεων και η μικροκαθίζηση έχοντας την δυνατότητα να λειτουργούν ανεξάρτητα ή σε συνεργασία (Srivastava *et al.*, 2006). Η προσρόφηση πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο από εξωκυτταρικά πολυμερή που παράγουν οι μικροοργανισμοί και εντοπίζονται στο κυτταρικό τοίχωμα. Τα εξωκυτταρικά

πολυμερή έχουν τη μορφή κάψας που περιβάλλει το κυτταρικό τοίχωμα (capsular polymers) ή τη μορφή ρευστού πολυμερούς υλικού που είναι διασπαρμένο στο μέσο ανάπτυξης (slime polymers). Τα δύο είδη πολυμερών δε φαίνεται να διαφέρουν ως προς τη χημική τους σύσταση (Dudman and Wilkinson, 1956).

Από τη βιβλιογραφία παρατηρούμε ότι από τις δύο επικρατέστερες οξειδωτικές μορφές του χρωμίου, το Cr^{3+} είναι η κυρίαρχη μορφή που συγκρατείται με την προσρόφηση. Το Cr^{3+} συμπεριφέρεται ως θετικά φορτισμένο ιόν όταν προσροφάται πάνω σε επιφάνειες. Από μελέτες που έχουν γίνει, διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση του Cr^{3+} ενισχύεται από την αύξηση του pH. Από την άλλη η προσρόφηση του Cr^{6+} εξαρτάται από τα είδη των χημικών δεσμών μεταξύ προσροφητικού υλικού και 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 χαρακτηρίζεται από υψηλή κινητικότητα στα υδατικά διαλύματα, ενώ το συναντάμε κυρίως με τη μορφή των HCrO_4^{2-} και CrO_7^{2-} . Το Cr^{6+} , σε αντίθεση με το τρισθενές, συμπεριφέρεται σαν ανιόν με αποτέλεσμα η προσρόφηση του να μειώνεται με την αύξηση του pH, ενώ μόνο σε χαμηλές τιμές pH όπου τα ανιόντα έλκονται, μπορεί το Cr^{6+} να προσροφηθεί. Η βέλτιστη τιμή του pH στην οποία το Cr^{6+} υφίσταται στην πλέον προσροφητική μορφή του (HCrO_4^-) είναι ίση με 1 γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για να προσροφηθεί το Cr^{6+} είναι προτιμότερο να αναχθεί πρώτα σε Cr^{3+} .

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

2.4 Τεχνολογίες Περιορισμού Τοξικότητας

Οι τεχνολογίες περιορισμού αποσκοπούν κατά κύριο λόγο στη μείωση της τοξικότητας του χρωμίου ανάγοντας το από εξασθενές σε τρισθενές. Για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο είναι απαραίτητη η δημιουργία κατάλληλων περιβαλλοντικών συνθηκών που προκαλούν τις απαραίτητες γεωχημικές ή βιολογικές δραστηριότητες για αυτή την αναγωγή. Η αναγωγή αυτή βέβαια μπορεί να πραγματοποιηθεί και με τη χρήση κατάλληλων χημικών.

2.4.1 Χημική αναγωγή

Η χημική αναγωγή είναι μια τεχνική επεξεργασίας που περιλαμβάνει την επί τόπου προσθήκη δότη ηλεκτρονίων, όπως υδρόθειο H_2S (Thortnton and Amonette, 1999),

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Fruchter *et al.*, 2000), NaHSO_3 , CaHSO_3 , FeSO_4 , CaS_5 (Jacobs *et al.*, 2001), Fe(II) (Seaman *et al.*, 1999), Fe(0) (Ponder *et al.*, 2000) ή χλωριούχο κασσίτερο (II), η οποία αποσκοπεί στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, καθώς το πρώτο δεν καθιζάνει εύκολα με την αύξηση του pH. Κατά συνέπεια μετατρέπεται σε τρισθενές και καθιζάνει σε δεύτερη φάση. Η προσθήκη οξέος μπορεί να προσαρμόσει την τιμή του pH στα επιθυμητά επίπεδα, ενώ όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση της αναγωγής, προστίθεται ένα αλκάλιο (π.χ. ασβέστης) για την εξουδετέρωση της οξύτητας και την καθίζηση του τρισθενούς χρωμίου.

Η 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. Από τα δεδομένα της εκάστοτε περιοχής δημιουργείται μια 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 το μετατρέπουν ταυτόχρονα σε τρισθενές, 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 πλέον γνωστή μέθοδος φυτοαποκατάστασης για το Cr(VI) είναι η φυτοσυσσώρευση 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. Αποσκοπεί στην ακινητοποίηση των ρύπων στο έδαφος μέσω απορρόφησης και συσσώρευσης από τις ρίζες, στην προσρόφηση στις ρίζες, στην συμπλοκοποίηση και στην αναγωγή μετάλλων εντός του ριζικού συστήματος, μέσω της χρήσης συγκεκριμένων φυτικών ειδών. Το πλέον ευνοϊκό περιβάλλον για την εφαρμογή της είναι περιπτώσεις χαμηλών συγκεντρώσεων ρύπανσης ή εκτεταμένες περιοχές ρύπανσης, όπου οι φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης είναι πιο ακριβές. Αν και η φυτοσταθεροποίηση αποτελεί ένα σημαντικό πεδίο έρευνας, στο εμπόριο δε διατίθενται ακόμα συγκεκριμένες ποικιλίες φυτών για φυτοσταθεροποίηση χρωμίου, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, όπως ο χαλκός, ο μόλυβδος ή ο ψευδάργυρος.

Η ριζοδιήθηση (φυτόδιήθηση) αποτελεί την προσρόφηση (ή την κατακρήμνιση) πάνω στο ριζικό σύστημα, ή την απορρόφηση από αυτό των τοξικών μετάλλων που βρίσκονται σε διάλυμα που περιβάλλει τη ριζόσφαιρα μέσω βιοτικών ή αβιοτικών

διεργασιών. Το μέταλλο είναι δυνατόν να παραμείνει πάνω στη ρίζα, μέσα στη ρίζα ή και να απορροφηθεί και να μεταφερθεί σε συγκεκριμένα τμήματα του φυτού, γεγονός που εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου, τη συγκέντρωσή του και το είδος του φυτού. Φυτά όπως τύπου υάκινθος (*Eichhornia crassipes*) μελετήθηκε ότι συσσωρεύουν στις ρίζες τους χρώμιο με τη μορφή τρισθενούς έως και 6 mg /g ξηρής μάζας, ενώ και το *Herniaria hirsuta* αποδείχθηκε ικανός συσσωρευτής χρωμίου. Επίσης, λαχανικά όπως το κουνουπίδι και το λάχανο έδειξαν υψηλά ποσά συσσώρευσης χρωμίου (135 έως 160 mg/kg στις ρίζες και 1,6 – 2,0 mg/kg στους βλαστούς) (Cervantes *et al.*, 2001).

Τέλος, υπάρχει χώρος για αρκετή ακόμη έρευνα στο χώρο των τεχνολογιών φυτοαποκατάστασης, ενώ οι μηχανισμοί σύμφωνα με τους οποίους λειτουργούν ακόμα δεν είναι ξεκαθαρισμένοι πλήρως. Επιπλέον, η συχνά μη επιτυχής μετάβαση από τις εργαστηριακές έρευνες στις επικρατούσες συνθήκες στην περιοχή ρύπανσης, αποτελεί ίσως τροχοπέδη, χωρίς βέβαια αυτό να λειτουργεί αποθαρρυντικά.

2.4.3 Βιολογική Αναγωγή

Οι μικροοργανισμοί σε συνδυασμό με ορισμένους ειδικούς μηχανισμούς, όπως η βιοσυσσώρευση, η βιοπροσρόφηση και η ενζυματική αναγωγή παρουσιάζουν την ικανότητα να καταλύσουν αναγωγικές αντιδράσεις, όπως η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Η μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να είναι αερόβια, αναερόβια ή/και να πραγματοποιείται από βακτήρια που αναπτύσσονται παρουσία και απουσία οξυγόνου (επαμφοτερίζοντα). Για την ακρίβεια, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής και απαιτεί τη μεταφορά/ παροχή ηλεκτρονίων. Η βιολογική αναγωγή είναι μια οικονομικά αποδεκτή και βιώσιμη επιλογή.

Από εργαστηριακές μελέτες σε μικροοργανισμούς, έχει παρατηρηθεί ότι η μικροβιακή απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από διαλύματα, περιλαμβάνει τυπικά τα ακόλουθα στάδια :

1. Δέσμευση του χρωμίου στην κυτταρική επιφάνεια.
2. Μεταφορά του χρωμίου εντός του κυττάρου.
3. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (στις κροκίδες της ιλύος).

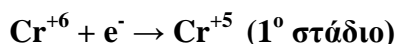
(Singh *et al.*, 2010)

2.4.3.1 Αερόβια Αναγωγή Εξασθενούς Cr (VI)

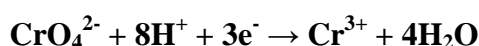
Στην αερόβια μικροβιακή αναγωγή, τον κύριο ρόλο παίζουν οι διαλυτές πρωτεΐνες που βρίσκονται στο κυτταρόπλασμα ή στο διαλυτό κλάσμα του κυττάρου όπου με την προσθήκη άνθρακα πραγματοποιείται η αναγωγή. Στην αερόβια αναγωγή το NADH να παίζει το ρόλο του δότη ηλεκτρονίων. Η αντίδραση της αναγωγής

διεξάγεται σε 2 ενδιάμεσα στάδια: αρχικά το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) δέχεται ένα μόριο NADH και παράγεται το πεντασθενές χρώμιο Cr(V) σαν ενδιάμεσο προϊόν (1^ο στάδιο). Στη συνέχεια αυτό το πεντασθενές χρώμιο Cr(V) δέχεται δύο ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα το σχηματισμό του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) (2^ο στάδιο)

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

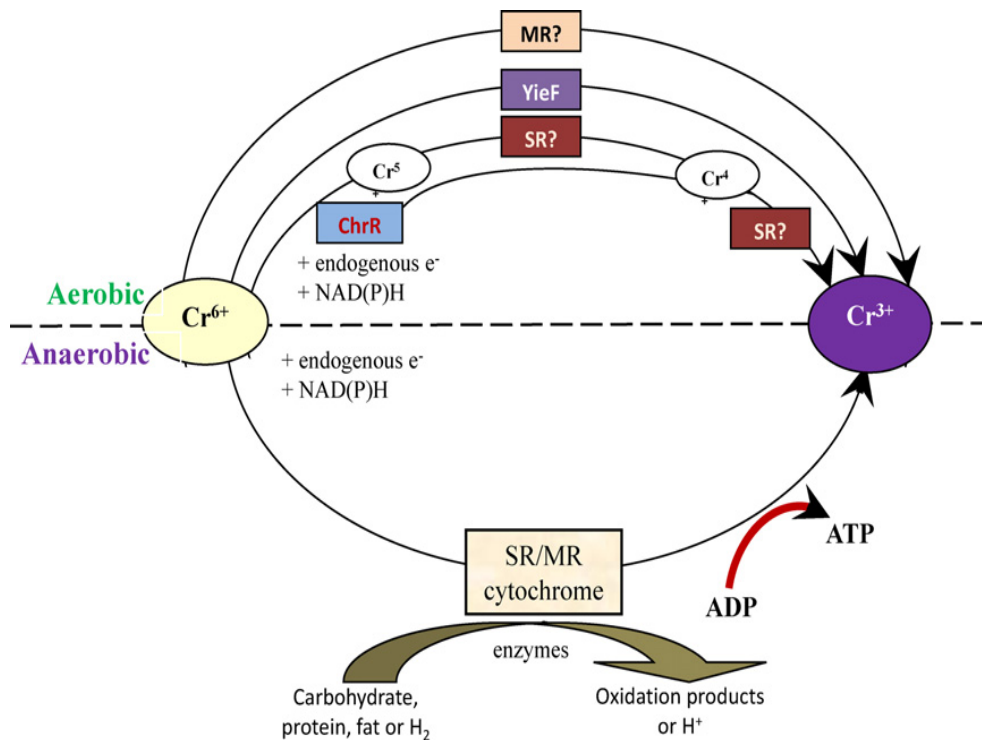


Η αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου αποτελεί διεργασία συν-μεταβολισμού και δεν παράγεται βιοχημική ενέργεια για την υποστήριξη της κυτταρικής αύξησης. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι το παραγόμενο τρισθενές από την μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς υπάρχει κυρίως με τη μορφή του αδιάλυτου Cr(OH)₃ (Shen and Wang, 1994). Τέλος, η συνολική βιοαναγωγή του εξασθενούς και η καθίζηση του τρισθενούς μπορεί να απεικονισθεί από τις εξισώσεις (Yinguang Chen, Guowei Gu, 2005):



2.4.3.2 Η αναερόβια αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)

Όσον αναφορά την αναερόβια μικροβιακή αναγωγή, η αναγωγή πραγματοποιείται σε αναγωγάσες της κυτταρικής μεμβράνης. Το εξασθενές χρώμιο, απουσία οξυγόνου παρουσιάζει τη δυνατότητα να λειτουργεί 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. Για τιμές του pH ίσες με 7 το Cr(VI) εμφανίζεται ως CrO₄²⁻ και η προσέγγιση των χρωμικών ανιόντων στις αρνητικά φορτισμένες βακτηριακές επιφάνειες επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μηχανισμών ειδικής προσρόφησης. Στην παρακάτω εικόνα μπορούμε να δούμε τη τυπική αναερόβια μείωση του εξασθενούς χρωμίου.



Σχήμα 2.1: Πιθανοί μηχανισμοί ενζυμικής μείωσης του εξασθενούς χρωμίου υπό αερόβιες (πάνω) και αναερόβιες (κάτω) συνθήκες (Πηγή: Shen και Wang, 1995)

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

2.4.3.3 Η Επίδραση της Αρχικής Συγκέντρωσης Εισόδου Cr(VI) στην Αναγωγή του Εξασθενούς Χρωμίου

Οι Laxman and More (2002) and Lee *et al.* (2008), ανέφεραν ότι το ποσοστό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου. Οι παρατηρήσεις των Revati Wani *et al.* (2007) οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η χρονική διάρκεια που απαιτείται για ολική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου. Επιπλέον παρατηρήθηκε η απενεργοποίηση των αναγωγικών κυττάρων κατά τη διάρκεια πειραμάτων batch, χωρίς όμως δυνατότητα επανεργοποίησης, όταν η αρχική συγκέντρωση χρωμίου ξεπερνούσε μία ορισμένη τιμή (Wang and Shen, 1997). Με το είδος *E. coli* ATCC 33456 διαπιστώθηκε ότι το αρχικό ποσοστό αναγωγής Cr(VI) αυξήθηκε με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης. Αυτή η αύξηση έχει μία ορισμένη εξήγηση.

Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των μεταλλικών ιόντων γεγονός που οδηγεί τελικώς σε αύξηση του

ποσοστού συγκρούσεων των μεταλλικών ιόντων πάνω στις επιφάνειες των κυττάρων. Έτσι με την αύξηση του ποσοστού σύγκρουσης αυξάνεται επίσης και η πιθανότητα ενεργών συγκρούσεων. Δεδομένου ότι η αναγωγή του Cr(VI) από βακτήρια οφείλεται σε ενζυμική δράση, όσο πραγματοποιούνται ενεργές συγκρούσεις, τόσο αυξάνονται οι ενζυμικές αντιδράσεις αφού το χρώμιο καταλαμβάνει όλο και περισσότερες θέσεις όπου πραγματοποιείται ενζυμική δραστηριότητα. Συνεπώς, η αναγωγή Cr(VI) αυξάνεται αντικατοπτρίζοντας την αυξανόμενη ενζυμική δραστηριότητα η οποία συνεχίζεται έως ότου καταλειφθούν όλες οι ενεργές θέσεις επάνω στην επιφάνεια των κυττάρων, δηλαδή έως ότι το ένζυμο κορεστεί με Cr(VI). Το τελικό αποτέλεσμα όλων των παραπάνω γεγονότων είναι η αύξηση του ποσοστού αναγωγής με αύξηση αρχικής συγκέντρωσης. Αυτή η τάση παρατηρείται όταν η τιμή της συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων βρίσκεται κάτω από την τιμή αναχαίτισης. Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή όταν η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων είναι πάνω από το όριο που αναστέλλει την λειτουργία του μικροοργανισμού, τότε το αναγωγικό ποσοστό θα μειωθεί με την αύξηση της συγκέντρωσης, εξαιτίας της χαμηλής ανάπτυξης της βιομάζας και της χαμηλής παραγωγής ενζύμων.

Όλα τα παραπάνω τα έχουν παρουσιάσει στην εργασία τους Mary Mangaiyarkarasi *et al.* 2011, οι οποίοι οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση Cr(VI) αυξάνει την διάρκεια που απαιτείται για ολική αναγωγή αλλά έχει και σημαντική επίδραση στο αρχικό ποσοστό αναγωγής. Πιο συγκεκριμένα, παρατήρησαν ότι κατά τη διάρκεια των 10 πρώτων ωρών, αρχική απομάκρυνση Cr(VI) από τον *Bacillus sp.* ήταν υψηλότερη για συγκέντρωση 100 mg/L ($2.69 \text{ mg Cr(VI)} \text{ l}^{-1} \text{ hr}^{-1}$) απ' ό τι για 50 mg/L ($1.73 \text{ mg Cr(VI)} \text{ l}^{-1} \text{ hr}^{-1}$), ενώ στα 200 mg/L Cr(VI) το ποσοστό απομάκρυνσης έπεφτε στα $1.46 \text{ mg Cr(VI)} \text{ l}^{-1} \text{ hr}^{-1}$.

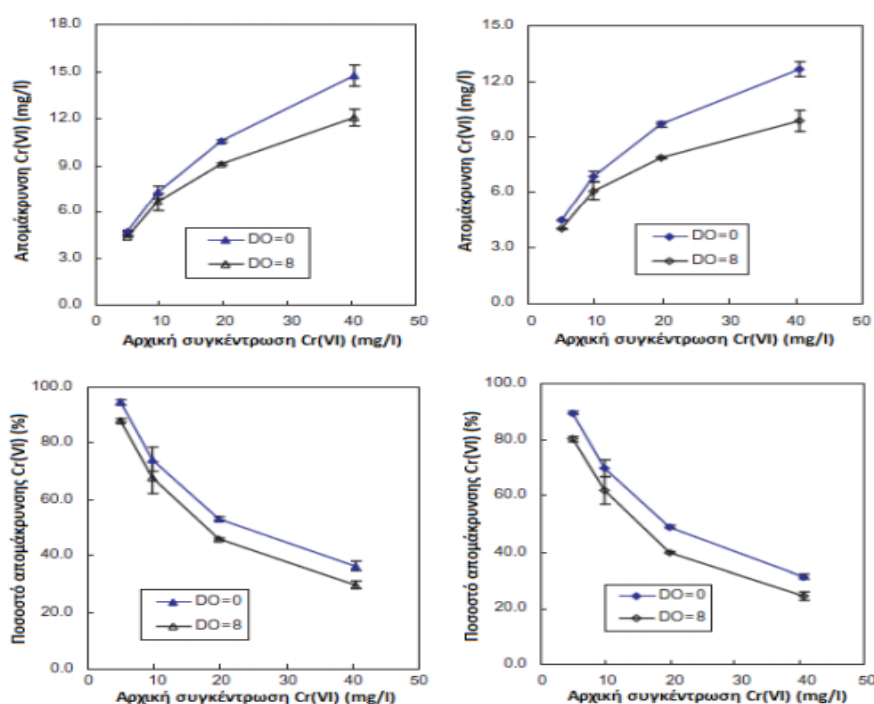
Ακόμα, οι Apel and Turick (1991), διαπίστωσαν ότι η αναγωγή Cr(VI) από το *P. fluorescens* LB300 αναστελλόταν σημαντικά σε αρχικές συγκεντρώσεις που ξεπερνούσαν τα 25 mg/L. Ο *Bacillus sp.* ανήγαγε ολοκληρωτικά το Cr(VI) όταν οι τιμές αρχικών συγκεντρώσεων ήταν 10, 20 και 40 mg/L σε 12, 18 και 66 hr αντίστοιχα, πράγμα που δεν συνέβαινε με αρχική συγκέντρωση 80mg/L ούτε μετά από 72 hr (Liu *et al.*, 2006).

Το 1998, οι Philip *et al.*, επιχείρησαν να εντοπίσουν το μέγιστο ποσοστό χρωμίου που μπορούν να απομακρύνουν οι μικροοργανισμοί χωρίς να επηρεάζονται από την τοξικότητα του. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι σε κύτταρα συγκέντρωσης 500 mg/L παρουσιάστηκε μειωμένη ικανότητα αναγωγής (φαινόμενα κορεσμού) ύστερα από αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου της τάξης των 50 - 250 mg/L. Η οριακή αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου κυμάνθηκε από 0,10 έως 0,50 mgCr(VI) / gMLSS.

Το 2005, οι Yinguang Chen *et al.* πραγματοποίησαν πειράματα batch προκειμένου να μελετήσουν τους περιβαλλοντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη βιολογική απομάκρυνση του χρωμίου από συνθετικά λύματα. Μία από τις παρατηρήσεις ήταν ότι σε υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, λόγω τοξικότητας, η

βιολογική δραστηριότητα εμποδίζεται. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα είχαν οδηγηθεί και οι Chirwa και Wang (2000) των οποίων οι μελέτες έδειξαν ότι η απόδοση αναγωγής Cr(VI) αυξάνεται αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς, μέχρι την τιμή των 20 mg/L. Σε τιμές αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) υψηλότερες των 20 mg/L, η απόδοση αρχίζει και ελαττώνεται.

Το 2005, οι Chen *et al.* πραγματοποίησαν πειράματα batch με σκοπό τη μελέτη και τη συσχέτιση της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου με την αναγωγή του εξασθενούς. Τα πειράματα τροφοδοτήθηκαν με τις εξής αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου: 5 mg/L, 9,81 mg/L, 19,80 mg/L και 40,52 mg/L και διεξήχθησαν υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Η συγκέντρωση της ιλύος ισούταν με MLSS = 9600 mg/L. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.



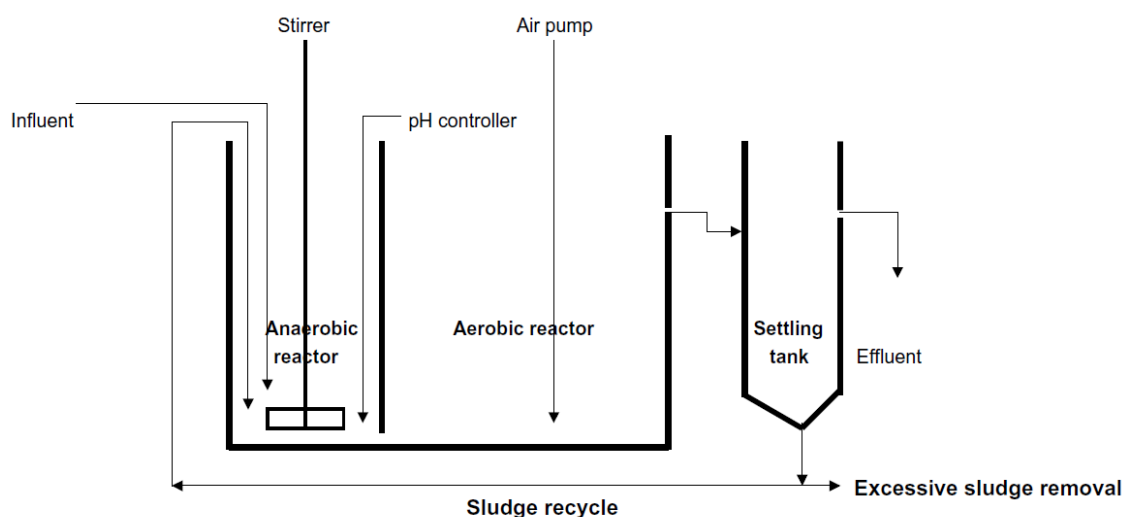
Σχήμα 2.2: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην απομάκρυνση χρωμίου (Chen *et al.*, 2005a)

Όπως γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω διαγράμματα η απομάκρυνση του χρωμίου αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσής του στην είσοδο. Σε αντίθεση, η επί τοις εκατό απομάκρυνση του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου παρουσίασε μείωση. Ένας λόγος στον οποίο μπορεί να οφείλεται αυτό το φαινόμενο είναι, σύμφωνα με τους ερευνητές, η τοξική δράση του Cr(VI) που σε υψηλές συγκεντρώσεις αναστέλλει τη βιολογική δραστηριότητα.

Σε δεύτερη φάση, επιλέχθηκε από τους Y. Chen *et al.* (2005b) η αναερόβια-αερόβια μέθοδος ενεργού ιλύος για την επεξεργασία λυμάτων ρυπασμένων με Cr(VI). Προτάθηκε, από τους ερευνητές, η εξέταση ενός συνεχούς αναερόβιου – αερόβιου συστήματος που τροφοδοτείται με βιομάζα άπαξ και προορίζεται για μακροπρόθεσμη λειτουργία. Το σύστημα αυτό βασίζεται στην υψηλότερη απόδοση της αναερόβιας

απομάκρυνσης χρωμίου και της καλύτερα συντηρούμενης αερόβιας βιομάζας που επανακυκλοφορεί, ενώ μπορούμε να αντιληφθούμε τη διάταξή του από την εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 2.1). Οι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν πάνω σε αυτό το αναερόβιο-αερόβιο σύστημα ενεργού ιλύος στόχευαν στον προσδιορισμό των μακροπρόθεσμων επιδράσεων των διαφορετικών συγκεντρώσεων Cr(VI), γλυκόζης στην απομάκρυνση εξασθενούς και ολικού χρωμίου.

Για αρχικές δόσεις εξασθενούς χρωμίου που κυμαίνονταν στο διάστημα 20-60 mg/ημέρα οι αποδόσεις σε όρους Cr(VI) και TCr κυμάνθηκαν από 100% έως 98,64% και από 98.56% έως 97.16%, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά οδήγησαν σε ένα δεύτερο συμπέρασμα, ότι με την αύξηση των συγκεντρώσεων του χρωμίου στην είσοδο (από 20 σε 40 mg/L και από 40 σε 60 mg/L) η απομάκρυνση του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου μειωνόταν τις πρώτες μέρες επαφής, ενώ στη συνέχεια αυξανόταν. Επομένως, η αύξηση της συγκέντρωσης χρωμίου στην είσοδο επηρεάζει αρνητικά την απόδοση μόνο κατά τις πρώτες ημέρες λειτουργίας.

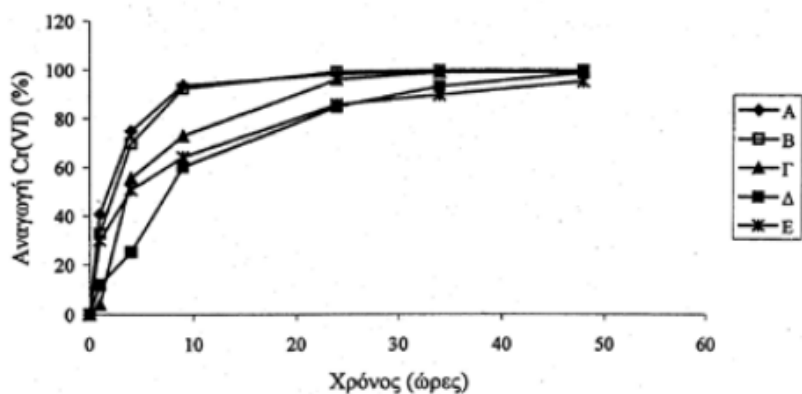


Σχήμα 2.3: Διάταξη αναερόβιου-αερόβιου συστήματος ενεργού ιλύος για απομάκρυνση Cr(VI) (Y. Chen *et al.*, 2005b)

Το 2002, διερευνήθηκε η δυνατότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε batch πειράματα με αερόβια μη εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ, από τους Stasinakis *et al.* . Συγκεκριμένα στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικοί αντιδραστήρες οι οποίοι τροφοδοτήθηκαν διαδοχικά με διαφορετική αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Οι αρχικές αυτές συγκεντρώσεις ήταν οι εξής:

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

Η συγκέντρωση της ιλύος ισούταν με $MLSS = 4000 \text{ mg/L}$, ενώ η συγκέντρωση του οργανικού υποστρώματος με 1000 mg/L . Στο Σχήμα 2.2 που παρουσιάζεται παρακάτω μπορούμε να παρατηρήσουμε τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης του χρωμίου και για τους πέντε αντιδραστήρες.



Σχήμα 2.4: Η ποσοστιαία αναγωγή του Cr^{+6} σε πείραμα με διαφορετική αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου (Stasinakis *et al.*, 2002)

Από το Σχήμα 2.2 γίνεται αντιληπτό ότι με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης επηρεάστηκε ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση του χρωμίου. Χαρακτηριστικά, οι αντιδραστήρες Α και Β έδειξαν καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης, αφού μετά τις πρώτες 9 ώρες λειτουργίας είχαν απομακρύνει το 90% της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου. Από την άλλη, οι αντιδραστήρες Γ, Δ και Ε κατάφεραν να φτάσουν τα ίδια ποσοστά απομάκρυνσης μετά από 24, 34 και 48 ώρες λειτουργίας αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μέσων ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου μετά τις 9 πρώτες ώρες λειτουργίας των αντιδραστήρων. Από τον πίνακα αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η μέση ταχύτητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης του $Cr(VI)$ στην είσοδο του συστήματος.

Πίνακας 0.1 : Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr⁺⁶ στο μέσο ρυθμό αναγωγής του Cr⁺⁶ (Stasinakis *et al.*, 2002)

Αρχική συγκέντρωση Cr(VI) (mg * l ⁻¹)	Ποσοστιαία αναγωγή Cr(VI) (mg * l ⁻¹ * h ⁻¹)
0,5	0,052
1	0,103
3	0,24
5	0,33
10	0,71

Οι Stasinakis *et al.* (2004) εξέτασαν τη δυνατότητα αναγωγής του Cr (VI) σε τυπική μονάδα ενεργού ιλύος (χωρίς απονιτροποίηση) συνεχούς ροής (MLSS 1500–2900 mg/L και χρόνο παραμονής στερεών 8 ημέρες) με αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) 0.5, 1, 3 και 5 mg/L. Στα συστήματα αυτά παρατήρησαν μέση ποσοστιαία απομάκρυνση Cr(VI) της τάξης του 40%, ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI).

Οι Caravelli H. Alejandro *et al.* (2007) μελέτησαν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από το *Sphaerotilus natans*, έναν νηματοειδή μικροοργανισμό, που συνήθως συναντάται σε οικολογικές κοινότητες ρυπασμένων νερών και σε συστήματα ενεργού ιλύος κυρίως με νηματοειδή προβλήματα διόγκωσης. Από την εργασία αυτή παρατηρήθηκε ότι ο *S. natans* ήταν σε θέση να αναγάγει αποτελεσματικά το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές χρώμιο με αρχικές συγκεντρώσεις διαλύματος διχρωμικού που κυμαίνονται μεταξύ 4,5 - 80 mg/L Cr(VI) χρησιμοποιώντας γλυκόζη ως πηγή άνθρακα κάτω από αερόβιες συνθήκες. Το ποσοστό αναγωγής του Cr(VI) βρέθηκε να αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI).

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

2.5 Τροποποίηση Κινητικής Monod Παρουσία Αναχαιτιστικής Ουσίας

Στο υποκεφάλαιο αυτό θα γίνει μια προσπάθεια παρουσίασης παραδειγμάτων από την βιβλιογραφία για το πώς τροποποιείται η κινητική Monod παρουσία αναχαιτιστή.

- 1) Η αναγωγή του χρωμίου (VI) από ένα στέλεχος του τύπου *Shewanella alga* (BrY-MΣ) ATCC 55627 καθορίστηκε από την πραγματοποίηση μιας σειράς πειραμάτων batch. Το χρώμιο (VI) ανάγεται προς χρώμιο (III) με ανάπτυξη Bry-MT που αναπτύχθηκαν σε τρία διαφορετικά υποστρώματα : BHIB (brain heart infusionbroth), TSB (tryptic soy broth), και M9 (minimum broth). Τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr (VI) 4.836, 10.00, 37.125, και 260.00 mg l⁻¹ μειώθηκαν από Bry-MT σε δυο αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Από το μοντέλο Monod για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων υπολογίστηκαν τα δεδομένα αναγωγής υπό αναερόβιες συνθήκες. Από τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν υπό αναερόβιες συνθήκες προσδιορίστηκαν οι κινητικές παράμετροι προκειμένου να προσομοιωθούν δεδομένα υπό αναερόβιες συνθήκες. Το μοντέλο Monod τροποποιήθηκε για να υπολογιστεί η αναστολή που προκαλεί το Cr (VI) συγκέντρωσης 260 mg l⁻¹. Οι μελέτες δείχνουν επιτυχή βιοεπανόρθωση του Cr (VI) και εξαρτάται από τον τύπο των υποστρωμάτων (δότες ηλεκτρονίων) και τη συγκέντρωση Cr (VI) medium (H. Guha, K. & Jayachandran, F. Maurrasse, 2001).
- 2) Ο τρόπος με τον οποίο επιδρά το εξασθενές χρώμιο στο ρυθμό με τον οποίο αναπτύσσεται η ενεργοποιημένη ιλύς μελετήθηκε σε χημειστατικές (chemostatic) καλλιέργειες. Συγκέντρωση χρωμίου ίση με 11 mg/L αποφέρει σαν αποτελέσματα μείωση του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης και αύξηση της σταθεράς Monod, K_s . Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να περιγραφούν από μια γενικευμένη μορφή της κινητικής εξίσωσης της μορφής :

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

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

- 3) Όταν η βιοαποικοδόμηση ενός συστήματος αναστέλλεται από ένα υπόστρωμα τότε η κινητική Monod παύει να είναι ικανοποιητική. Σε τέτοιες περιπτώσεις είναι απαραίτητες κάποιες διορθωτικές κινήσεις προκειμένου να γίνει αναστολή του υποστρώματος (ενσωματώνοντας τη σταθερά αναστολής, K_i) ώστε να περιγραφεί η ανάπτυξη συνδεδεμένη με την κινητική βιοαποικοδόμησης. Το μοντέλο του Andrew που παρουσιάζεται από τις παρακάτω σχέσεις χρησιμοποιείται ως επί των πλείστων (Sokol, 1986; Tang and Fan, 1987; Grady et al., 1999).

$$\mu = \mu_{max} * \left(\frac{S}{K_s + S + \frac{S}{K_i}} \right)$$

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

Το 1988 οι Han και Levenspiel πρότειναν ένα γενικευμένο μοντέλο Monod που χρησιμοποιήθηκε για την αναστολή του υποστρώματος σε υψηλή συγκέντρωση.

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

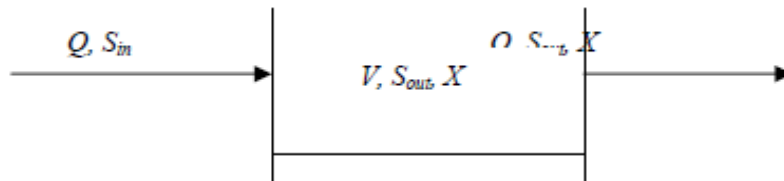
Όπου μ = ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος των κυττάρων, q_{max} = μέγιστος ρυθμός κατανάλωσης, S = συγκέντρωση υποστρώματος, K_s = σταθερά Monod, S_m = κρίσιμη συγκέντρωση του αναστολέα πάνω από την οποία η αντίδραση σταματά, n και m είναι σταθερές. Η αναστολή του υποστρώματος στην βιοαποικοδόμηση πραγματοποιείται βάση πληροφοριών που περιγράφουν κυρίως τη μικροβιακή αποικοδόμηση της φαινόλης. Η φαινόλη χαρακτηρίζεται για την ανασταλτική της φύση σε υψηλές θερμοκρασίες, και η κινητική της περιγράφεται από μια ποικιλία μοντέλων αναστολής του υποστρώματος (Livingstone and Chase, 1989; Pawlowsky and Howell, 1973; Seker *et al.*, 1997; Yang and Humphrey, 1975). Στην πλειονότητα τους αυτά τα μοντέλα είναι εμπειρικά, παρέχοντας παρόλα αυτά μια ικανοποιητική περιγραφή της φαινόλης. Ο Rozich *et al.* (1985) εξέτασε 113 μικροβιακές καμπύλες και ανέφερε ότι μεταξύ πέντε διαφορετικών μοντέλων, ο Andrew έχει δώσει την καλύτερη δυνατή περιγραφή των παρατηρούμενων δεδομένων (G.C. Okpokwasili and C.O. Nweke, 2005).

2.6 Τεχνικές Προσδιορισμού Του Μέγιστου Ρυθμού Ανάπτυξης της Βιομάζας (μ_{max}) Και Της Αναχαίτισης

Υπάρχει πληθώρα μεθοδολογιών που μπορεί να ακολουθηθεί για τον προσδιορισμό του μ_{max} . Ξεκινώντας μπορούμε να θεωρήσουμε ότι γίνεται χρήση αντιδραστήρα είτε συνεχούς είτε διακοπτόμενης ροής.

Η λειτουργία αντιδραστήρα συνεχούς ροής χωρίς ανακυκλοφορία υλός, έχει συχνή χρήση σε τέτοιου είδους πειράματα. Στην προκειμένη η παροχή εισόδου (Q) ισούται με την παροχή που διαφεύγει από την υπερχειλίση (παροχή εξόδου). Οι συγκεντρώσεις υποστρώματος και βιομάζας στην έξοδο ισούται με αυτές στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, αφού θεωρούμε ότι έχουμε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης. Το υπόστρωμα που εισέρχεται στον αντιδραστήρα (S_m) αραιώνεται σύμφωνα με το συντελεστή Q/V , όπου V ο όγκος του αντιδραστήρα βιολογικής αύξησης. Ο συγκεκριμένος συντελεστής ονομάζεται αναλογία αραιώσης (D) και είναι αντιστρόφως ανάλογος του υδραυλικού χρόνου παρακράτησης των λυμάτων στον

αντιδραστήρα (θ). Λόγω της πλήρους ανάμιξης, η συγκέντρωση του υποστρώματος (S_{out}) και της βιομάζας (X) στη έξοδο του αντιδραστήρα ισούται με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (Σχήμα 2.1) (Bitton, 1999).



Σχήμα 2.5: Αντιδραστήρας συνεχούς ροής, χωρίς ανακυκλοφορία ιλύος (Bitton, 1999)

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

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

Όπου :

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

μX = η ταχύτητα αύξησης της βιομάζας που οφείλεται στην αναπαραγωγή και στην αύξηση των μικροοργανισμών

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

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

Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η σχέση $\frac{dX}{dt} \mu X - bX$ να μετατραπεί στην

$M = D = Q / V = 1 / \theta$ που δείχνει ότι στα συγκεκριμένα συστήματα η ειδική ταχύτητα αύξησης, μ , μπορεί να ελεγχθεί υδραυλικά.

Μια τέτοια διάταξη απαιτεί πολύ χρόνο και σειρά εντατικών πειραμάτων για τον προσδιορισμό του μ_{max} . Ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται, σε περιπτώσεις μικτής καλλιέργειας μικροοργανισμών, όπως αυτές που προέρχονται από ένα σύστημα ενεργού ιλύος, είναι πιθανό να επιτρέψει τη μεταβολή των χαρακτηριστικών της μικροβιακής κοινότητας, με συνέπεια τη μεταβολή των παρατηρούμενων κινητικών (Mackey, 1987).

Στην περίπτωση χρήσης αντιδραστήρων ασυνεχούς ροής, batch, ο λόγος S_0/X_0 , δηλαδή ο λόγος υποστρώματος προς τους μικροοργανισμούς, δείχνει το αρχικό ενεργειακό επίπεδο της καλλιέργειας στον αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής και καθορίζει αν θα πραγματοποιηθεί ο κυτταρικός πολλαπλασιασμός ή όχι κατά τη

διάρκεια του πειράματος. Η μικροβιακή αύξηση διακρίνεται σε αύξηση της βιομάζας με (κυτταρικός πολλαπλασιασμός) ή χωρίς (αποθήκευση ή συσσώρευση) αύξηση στον κυτταρικό αριθμό. Στην πρώτη περίπτωση είναι απαραίτητη η μεταφορά εξωκυτταρικού υποστρώματος στο κύτταρο, η οξείδωση μέρους του για την απόκτηση ενέργειας και η χρήση του υπολοίπου για τη σύνθεση όλων των συστατικών στη βιομάζας. Από την άλλη μεριά, κατά την αποθήκευση πραγματοποιείται μεταφορά του υποστρώματος, οξείδωση μικρότερου κλάσματος και σύνθεση κυρίως πολυμερών. Οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν αν θα επικρατήσουν φαινόμενα κυτταρικού πολλαπλασιασμού ή αποθήκευσης κατά την απομάκρυνση του εξωγενούς υποστρώματος σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής είναι ο βαθμός εξάντλησης του συσσωρευμένου υποστρώματος στο κύτταρο και ο αρχικός λόγος S_0/X_0 .

Όταν οι λόγοι S_0/X_0 είναι χαμηλοί, το αρχικό ενεργειακό επίπεδο είναι χαμηλό, με αποτέλεσμα η αύξηση της βιομάζας που πραγματοποιείται είναι αμελητέα, καθώς αποτελεί μια πολύ ενεργοβόρα διαδικασία. Αντίθετα όταν παρουσιάζονται μεγαλύτεροι λόγοι, το αρχικό ενεργειακό επίπεδο είναι υψηλότερο και επαρκεί για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων σύνθεσης ενζύμων, πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων που είναι απαραίτητα για τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό. Η συνεχής αύξηση του λόγου, αυξάνει και το ποσοστό του καταναλισκόμενου οξυγόνου που δε χρησιμοποιείται για τον αναβολισμό (Liu, 2000). Σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει και το γεγονός πως σε μικτές καλλιέργειες, ο υψηλός λόγος S_0/X_0 ευνοεί τους πιο γρήγορα αναπτυσσόμενους μικροοργανισμούς και το μετρούμενο μ_{max} πλησιάζει πιο κοντά στο δικό τους (Στασινάκης, 2002).

Τα χαρακτηριστικά του επιλεγμένου συστήματος αλλά και τα χαρακτηριστικά της βιομάζας παίζουν καθοριστικό ρόλο στον τρόπο με τον οποίο γίνεται η μέτρηση του μ_{max} . Όλες οι μέθοδοι βασίζονται στον προσδιορισμό της χρονικής διακύμανσης της δραστηριότητας των μικροοργανισμών. Με βάση το είδος των μικροοργανισμών και τη λειτουργία που επιτελούν, μπορούμε να προσδιορίσουμε τη δραστηριότητά τους μέσω:

1) της μέτρησης του ρυθμού αποξυγόνωσης (OUR- Oxygen Uptake Rate)- που βρίσκει εφαρμογή όμως, μόνο σε αερόβιους μικροοργανισμούς. Όταν ο λόγος S_0/X_0 είναι ιδιαίτερα υψηλός, οδηγούμαστε στη μέτρηση της γενικότερης κατανάλωσης οξυγόνου για τις διαδικασίες αναβολισμού και καταβολισμού και δεν μπορεί να αντιστοιχηθεί πολύ καλά στην αύξηση της βιομάζας (Stasinakis *et al.*, 2003)

2) της μέτρησης της μεταβολής/ κατανάλωσης υποστρώματος (διαλυτού COD), που αφορά, όμως, και στον καταβολισμό και στον αναβολισμό

3) 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)

4)της μέτρησης του ρυθμού απονιτροποίησης (NUR- Nitrogen Uptake Rate) (Liwarska- Bizukoje E. *et al.*, 2012), έχει εφαρμογή στους απονιτροποιητές, όταν μελετάται η διεργασία της απονιτροποίησης

5)της μέτρησης του ρυθμού νιτροποίησης (AUR- Ammonium Uptake Rate), έχει εφαρμογή στους νιτροποιητές, όταν μελετάται η νιτροποίηση.

Τα χαρακτηριστικά του συστήματος και της βιομάζας παίζουν τον καθοριστικό ρόλο στην επιλογή της κατάλληλης μεθόδου για τον προσδιορισμό του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης της βιομάζας.

Ως αναχαιτίση ορίζουμε 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). Μπορούμε να την υπολογίσουμε είτε με χρήση των μ_{\max} είτε με χρήση των προαναφερθέντων ρυθμών που περιγράφουν τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Αν για παράδειγμα έχουμε μετρήσει το μ_{\max_0} ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας για ένα αρχικό σύστημα όπου ο αναχαιτιστικός παράγοντας είναι μηδενικός, και αντίστοιχα το μ_{\max_i} ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης της ίδιας βιομάζας για συγκέντρωση i του αναχαιτιστικού παράγοντα, η αναχαιτίση I υπολογίζεται:

$$I\% = 1 - \frac{\mu_{\max_i}}{\mu_{\max_0}} .$$

Αντίστοιχα υπολογίζεται και στις περιπτώσεις όπου γίνεται χρήση των υπολοίπων ρυθμών.

2.7 Επιτυχείς εφαρμογές επεξεργασίας υγρών ροών από υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου – Τρόποι μέτρησης αναχαιτίσης από εξασθενές χρώμιο

- Η βιοαποικοδόμηση προσφέρει μια φιλική προς το περιβάλλον επιλογή για διάθεση των αποβλήτων που προέρχονται από ζυθοποιίες και οινοποιεία. Ένα μοντέλο ανάλυσης μέσω πειραματισμού έχει προσεγγίσει διάφορες πτυχές της βιοαποικοδόμησης των αποβλήτων από αποστακτήρια. Κινητικές παράμετροι όπως ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης, κινητική σταθερά και απόλυτη απόδοση μεθανίου παίζουν ηγετικό ρόλο στην παραγωγή βιοαερίου υιοθετώντας τη διαδικασία βιομεθάνωσης (Saikat Banerjee and Dr. AmalleshSirkar, 2012).
- Βακτήριο με gram-αρνητικό (UTDM314) απομονώθηκε από τις μολυσμένες τοποθεσίες των χημικών βιομηχανιών, με όνομα *Providencia sp.*, όπως χαρακτηρίστηκε με βιοχημικές μεθόδους ανάλυσης και 16SrRNA. Επίσης, παρουσίασε ανοχή σε πολλά βαριά μέταλλα (Ni, Zn, Hg, Pb, Co). Δοκιμασία σε κύτταρα σε κατάσταση ηρεμίας έδειξε ότι η μείωση του εξασθενούς χρωμίου συνδέεται κυρίως με το διαλυτό κλάσμα του κυττάρου. Το *Providencia sp.* έχει

μεγάλες δυνατότητες για βιοαποκατάσταση του Cr (VI) που περιέχεται σε απόβλητα. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει την επιλογή των βακτηριακών στελεχών, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για ειδικές λειτουργίες περιβαλλοντικού καθαρισμού(Thacker *et al.*, 2006).

- Μελέτη και δοκιμή καταλληλότητας του Alamine 336 και ενός ανανεώσιμου και βιοδιασπώμενου διαλύτη, εξευγενισμένο φοινικέλαιο, για την ανάκτηση του εξασθενούς χρωμίου από συνθετικά λύματα χρησιμοποιώντας τη διαδικασία ανιονικής ανταλλαγής ιόντων υγρού (ALIX). Alamine 336: διαλύτης μοριακής αναλογίας έως 1: 1 μαζί με εξευγενισμένο φοινικέλαιο σε μια περιοχή pH από 1-4 και απόδοση εκχύλισης ενός σταδίου του έως και 95 %. Η παρουσία ιόντων μετάλλων όπως ο σίδηρος και ο ψευδάργυρος κατέστειλε ελαφρώς την ικανότητα πρόσληψης χρωμίου από το Alamine 336. Θετικά ανιόντα, όπως επίσης και η παρουσία ιόντων χαλκού και νικελίου δεν έχουν αρνητική επίδραση στην απομάκρυνση Cr (VI). Η μελέτη αυτή παρέχει σημαντικό βήμα προς μια πιο πράσινη και πιο ασφαλή ανάκτηση χρωμίου στην ηλεκτρολυτική βιομηχανία αλλά και σε εμπορικά και ακαδημαϊκά αναλυτικά εργαστήρια (R.T. Bachmann *et al.*, 2010).
- Οι τανίνες Chestnut (C) και mimosa (M) ως προσροφητικά έχουν προταθεί να είναι μια αποτελεσματική και οικονομική εναλλακτική λύση στην αφαίρεση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Η επίδραση του pH είναι πολύ σημαντική, ιδιαίτερα στην περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου. Η μέγιστη πρόσληψη χρωμίου ελήφθη σε pH 4. Δύο ώρες ως χρόνος επαφής είναι αρκετός για να επιτευχθεί ισορροπία. Η ρόφηση του χρωμίου φαίνεται να ακολουθεί μια ψευδο-δεύτερης τάξης κινητική (με συντελεστές συσχέτισης μεγαλύτερους από 0.999). Τα δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης συμφωνούν ικανοποιητικά και με το μοντέλο Langmuir. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα, των τανινών με 11,6 % πολυφαινόλη, ανέρχεται σε 42 mg Cr/g και 38 mg Cr/g για Chestnut (C) και mimosa (M), αντίστοιχα(L. Chabaane *et al.*, 2011).
- Τα ιόντα του χρωμίου δεσμεύονται σε ενώσεις μικκυλίων και στη συνέχεια διατηρούνται με μεμβράνη υπερδιήθησης. Ένα πολύ γνωστό βρωμιούχο κετ υλοτριμεθυλαμμώνιο δραστικό (CTABr) χρησιμοποιείται ως προσροφητικό για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υγρά απόβλητα. Διαπιστώθηκε ότι η ικανότητα προσρόφησης του χρωμίου επί CTABr αυξάνεται με τη συγκέντρωση του μετάλλου και σε μικρότερο βαθμό με διάλυμα pH. Η συνολική προσρόφηση χρωμίου μειώθηκε ελαφρώς με μια αύξηση στη θερμοκρασία που υποδηλώνει την εξώθερμη προσρόφησης του. Έχει, επίσης, παρατηρηθεί ότι η ικανότητα προσρόφησης του χρωμίου μειώνεται με τη μάζα του προσροφητικού και της συγκέντρωσης των άλλων ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα (ισόθερμες Freundlich) (Z.Sadaouriet al.2009).

- Διάφοροι συνδυασμοί μροσροφητικών υλικών όπως ADRB1 με ενεργοποιημένο άνθρακα σε σκόνη (PAC), ADRB2 και ADRB3 έχουν χρησιμοποιηθεί για να αφαιρεθεί το εξασθενές χρώμιο από τα λύματα. Ισορροπία επιτεύχθηκε μετά από περίπου 18 ώρες. Τρία ισοθερμικά μοντέλα, δηλαδή ισοθερμικές Temkin, Freundlich και Langmuir ήταν οι παράμετροι. Η ικανότητα απορρόφησης του ADRB3, αν και λιγότερη από ό, τι εκείνη των ADRB2, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές όπου μεγάλες ποσότητες λυμάτων περιέχουν εξασθενές χρώμιο (Singhaet *al.*, 2012).
- Τρεις ισχυρές απομονώσεις, δύο από τις οποίες ανήκουν στο *Arthrobacter* spp. και μία στο *Pseudomonas* sp. ήταν σε θέση να μειώσουν περισσότερο από 50% και 80% των 2 mM χρωμίου σε απλά και σύνθετα μέσα, αντίστοιχα. Μαζί με Cr^{+6} , οι απομονώσεις έδειξαν ανθεκτικότητα σε Ni^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2} και Co^{+2} αλλά ήταν εξαιρετικά ευαίσθητες σε Hg^{+2} ακολουθούμενες από Cd^{+2} , Mn^{+2} και Zn^{+2} . Επιπλέον, ήταν ανθεκτικές σε αντιβιοτικά όπως η πενικιλίνη, μεθικιλίνη αμικιλίνη, νεομυκίνη και πολυξίνη Β (Satarupa Dey and A.K. Paul, 2013).
- Άλλα ερευνητικά υλικά που λειτουργούν ως προσροφητικά είναι η νεκρή βιομάζα, η οποία περιλαμβάνει μικροάλγη, μύκητες, φύκια αλλά και υλικά όπως άργιλος (πηλός – καολίνης), ζεόλιθος, τύρφη και διάφορα φυτικά υπολείμματα. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες για ποικίλα υλικά προσρόφησης φυσικής προέλευσης, τα οποία έχουν δοκιμαστεί για το εξασθενές χρώμιο όπως φυλλώματα (Sharma and Forster, 1994 α), φλοιός καρύδας και πεπιεσμένες ίνες φοίνικα (Tan et al., 1993), ενεργός άνθρακας από κέλυφος καρύδας (Alaerts et al., 1989), το κέλυφος καρύδας, ξύλο και σκόνη ενεργού άνθρακα (Selomulya et al., 1999), πριονίδι επεξεργασμένο με φωσφορικά (Ajmal et al., 1996), άνθρακας από φλοιό ρυζιού (Low et al., 1999; Srinivasan et al., 1988), βρύα (Lee et al., 1995), άνθρακας από κέλυφος φουντουκιού (Kobya, 2004), άνθρακας από κέλυφος αμυγδάλου κ.ά.
- Η ιοντο – εναλλαγή είναι μία φυσική διαδικασία, κατά την οποία ένα ιόν με υψηλή συγγένεια με αυτό του υλικού εναλλαγής (της ρητίνης) αντικαθιστά ένα ιόν χαμηλότερης συγγένειας που ήταν πριν προσδεμένο στο υλικό της ρητίνης. Όπως περνάει το νερό, διαλυμένα ιόντα Cr(VI) προσδένονται στη ρητίνη και αντικαθιστούν τα ιόντα που υπήρχαν πριν (συνήθως Cl^- και OH^-). Οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται συνήθως στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου είναι φυσικοί ανόργανοι ζεόλιθοι ή συνθετικές ρητίνες εναλλαγής με ασθενή ή ισχυρά βασικά ιόντα (Guertin J. Et al., 2004).
- Ο ενεργός άνθρακας είναι μια αποτελεσματική τεχνολογία απομάκρυνσης οργανικών ενώσεων από υδάτινα συστήματα και έχει αποδειχθεί και ικανός στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, όπως το χρώμιο. Ο κοκκώδης ενεργός

άνθρακας έχει υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας της τάξεως 1000 m²/g. Το εξασθενές χρώμιο απομακρύνεται με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς : ηλεκτροστατική προσρόφηση στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα και αναγωγή σε τρισθενές χρώμιο. Παρόλο που όλες οι μορφές εξασθενούς χρωμίου (CrO₄²⁻, HCrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻) προσροφώνται, η ένωση HCrO₄⁻ προσροφάται πολύ πιο εύκολα από τις άλλες δύο (Guertin J. Et al., 2004)

- Ημιπερατές μεμβράνες χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού για την κατακράτηση διαλυτών ανιονικών και κατιονικών ενώσεων που υπάρχουν στο νερό, συμπεριλαμβανομένων και των HCrO₄⁻, CrO₄²⁻. Η ροή του νερού που περνάει από τη μεμβράνη εξαρτάται από την πίεση που εφαρμόζεται, ενώ οι μεμβράνες διαχωρίζονται ανάλογα το μέγεθος των πόρων τους. Από το μεγαλύτερο στο μικρότερο μέγεθος πόρων η διαδικασία κατηγοριοποιείται σε μικρο – διήθηση, υπερ – διήθηση (UF), νανο – διήθηση (NF) και αντίστροφη όσμωση (RO). Παρόλο που οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης επιτυγχάνουν καλύτερα αποτελέσματα, απαιτούν πολύ υψηλές τιμές πίεσης κατά τη λειτουργία τους. Έτσι, η νανο – διήθηση (NF) κερδίζει ολοένα και πιο πολύ έδαφος (Guertin J. Et al., 2004).

3ο Κεφάλαιο : Πειραματικό Πρωτόκολλο - Περιγραφή Συστημάτων και Πειραματικής Διαδικασίας

3.1 Εισαγωγή

Με τη ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών να αποτελεί ένα συνεχώς αυξανόμενο πρόβλημα τόσο στην Ευρώπη όσο και στην Ελλάδα, είναι πλέον κατανοητό ότι πρέπει να ληφθούν μέτρα για τον περιορισμό της. Από την μελέτη των πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων των μεθόδων που έχουν εφαρμοστεί ως τώρα για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου παρατηρείται ότι οι βιολογικές μέθοδοι εφαρμόζονται ολοένα και περισσότερο τόσο εξαιτίας του χαμηλού τους κόστους (λειτουργικό και κατασκευαστικό) όσο και της εύκολης συντήρησης και λειτουργίας, της υψηλής απόδοσης και της μη παραγωγής τοξικών αποβλήτων.

Στην Ελλάδα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ρύπανση της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού, όπου γίνεται προσπάθεια για την βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από το υπόγειο νερό με την εφαρμογή πειραμάτων διακοπτόμενης ροής σε αναερόβιες και ανοξικές συνθήκες. Με αφορμή την προσπάθεια αυτή αλλά και την ανάγκη για περαιτέρω έρευνα η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην επίδραση του εξασθενούς χρωμίου στην βιολογική επεξεργασία του υπογείου νερού.

Παρακάτω ακολουθεί η περιγραφή των διατάξεων των αντιδραστήρων που χρησιμοποιήθηκαν, το πειραματικό πρωτόκολλο, καθώς και οι μέθοδοι προσδιορισμού των λειτουργικών παραμέτρων τους.

3.2 Περιγραφή Εργαστηριακών Διατάξεων

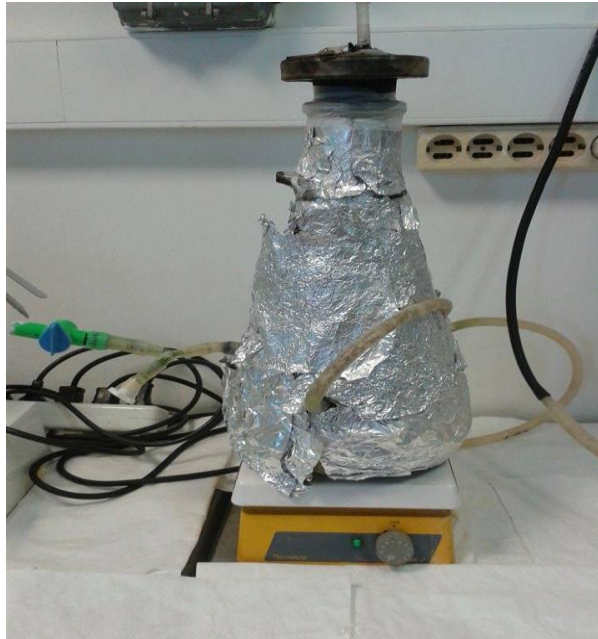
Τα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας ρυπασμένου υπογείου νερού (SBR-Sequential Batch Reactors) σχεδιάστηκαν για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από αυτό μέσω της αναγωγής του σε τρισθενές. Λειτουργήσαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από τις 20 Οκτωβρίου του 2014 έως τις 27 Μαρτίου 2015 και περιλαμβάνουν τη μελέτη δύο κύριων αντιδραστήρων. Στους αντιδραστήρες αυτούς οι φάσεις επεξεργασίας διαχωρίζονται χρονικά και όχι χωρικά, δηλαδή οι φάσεις τροφοδοσίας, καθίζησης και εκκένωσης διαδέχονται η μία την άλλη σε κοινή δεξαμενή.

3.2.1 Αναερόβια – Ανοξικά Συστήματα

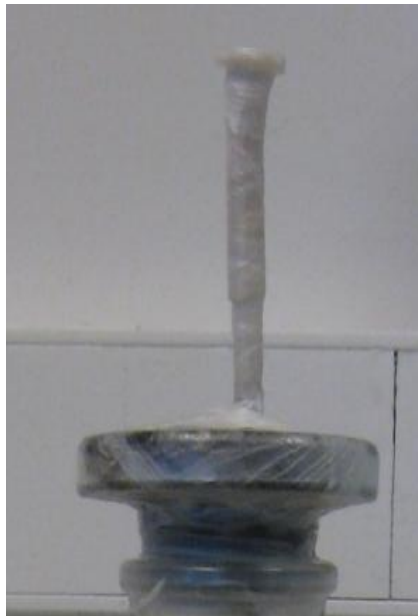
Δεδομένου ότι οι αναερόβιοι-ανοξικοί αντιδραστήρες έχουν την ίδια ακριβώς διάταξη με ακριβώς τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας και χρόνο παραμονής $\theta_c = 10$ ημέρες, όπως φανερώνεται και από το τέταρτο κεφάλαιο (πειραματικό μέρος), μας δίνει την δυνατότητα να τους περιγράψουμε στο ίδιο υποκεφάλαιο.

Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στους αντιδραστήρες που εισήχθη το Δεκέμβριο του 2014 και τον Ιανουάριο του 2015 αποτελεί την πλέον σημαντική και μοναδική διαφορά τους. Προκειμένου να υπάρχει οπτική επαφή με το περιεχόμενο των αντιδραστήρων για το πείραμα επιλέχθηκαν γυάλινες διάφανες βαθμονομημένες κωνικές φιάλες (εικόνα 3.1). Για την προστασία του εσωτερικού μίγματος αλλά και για την εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών, όσο το δυνατόν καλύτερα, χρησιμοποιούσαμε ένα ειδικό πώμα το οποίο προσαρμοζόταν στο λαιμό της κωνικής φιάλης (εικόνα 3.2). Σε συνδυασμό με το πώμα χρησιμοποιούσαμε και parafilm (εικόνα 3.2), το οποίο είναι ένα πλαστικό φιλμ παραφίνης, που εξασφάλιζε καλύτερη σφράγιση του στομίου της φιάλης καθώς εφάπτονταν με το πώμα. Επίσης κατά τη λειτουργία των αντιδραστήρων τους καλύπταμε εξωτερικά με αλουμινόχαρτο προκειμένου να τους προστατέψουμε από την ηλιακή ακτινοβολία και να αποφύγουμε την ανάπτυξη φωτοσυνθετικών αλγών και περαιτέρω την παραγωγή οξυγόνου και εισροή του σε αυτούς.

Ο συνολικός όγκος είναι $V = 5$ l ενώ ο λειτουργικός όγκος, που προστίθεται καθημερινά για επεξεργασία είναι 2 l. Με άλλα λόγια η ημερήσια παροχή στους αντιδραστήρες είναι $Q = 2$ l/d, όπου παροχή εννοούμε νερό βρύσης βεβαρυμένο με προστιθέμενη ποσότητα διαλύματος εξασθενούς χρωμίου και τροφής με θρεπτικά συστατικά, τα οποία θα περιγραφούν παρακάτω. Για να επικρατήσουν ομοιόμορφες συνθήκες στο εσωτερικό των αντιδραστήρων χρησιμοποιούμε μαγνητικό αναδευτήρα (εικόνα 3.3). Τέλος, αναφέρουμε ότι η εκκίνηση των συστημάτων έγινε με χωνευμένη ιλύ από την ΕΕΛ της Ψυτάλλειας.



Εικόνα 3.1: Γυάλινη βαθμονομημένη κωνική φιάλη



Εικόνα 3.2 : Πώμα φιάλης και Parafilm



Εικόνα 3.3 : Μαγνητικός αναδευτήρας Thermolyme-Cimarec 2

Στη συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας με τις συγκεντρώσεις χρωμίου των προς επεξεργασία νερών, ανά αντιδραστήρα και ανά περίοδο.

Πίνακας 3.1: Συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου ανά σύστημα και ανά περίοδο.

Ανοξικοί-Αναερόβιοι Αντιδραστήρες		
	Cr (VI) (µg/L)	Περίοδος Λειτουργίας
1ο Σύστημα	1800	20/10/2014-15/1/2015
	2500	16/1/2015- 27/3/2015
2ο Σύστημα	3600	19/7/2014- 26/10/2014
	4500	27/10/2014- 15/1/2015
	7000	16/1/2015- 27/3/2015

3.3 Περιγραφή καθημερινής λειτουργίας και τροφοδοσίας

3.3.1 Κύκλος Λειτουργίας

Σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου όλα τα στάδια επεξεργασίας πραγματοποιούνται στην ίδια δεξαμενή. Οι διεργασίες που πραγματοποιούνται στο εσωτερικό των αντιδραστήρων διακρίνονται σε πέντε λειτουργικές φάσεις, οι οποίες διαδέχονται η μία την άλλη: αφαίρεση ιλύος, καθίζηση, εκκένωση, πλήρωση-τροφοδοσία, ανάδευση. Στους αντιδραστήρες αυτούς, οι λειτουργικές φάσεις γινόταν μία φορά την ημέρα και είχαν συνολική διάρκεια 24 ώρες. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι φάσεις αυτές:

- **Αφαίρεση ιλύος και επανακυκλοφορία**

Η αφαίρεση κατάλληλου όγκου ανάμικτου υγρού πριν από την λήξη της ανάδευσης και την έναρξη της καθίζησης γινόταν καθημερινά μέσω της εξόδου που υπήρχε στην κωνική φιάλη, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η διατήρηση του χρόνου παραμονής στερεών, θ_c , 10 ημερών. Η ποσότητα W που έπρεπε να απομακρύνεται υπολογίζονταν από τον τύπο υπολογισμού του χρόνου παραμονής στερεών ως εξής:

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

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

Επίσης κατά το στάδιο αυτό πραγματοποιούνταν και η λήψη της απαραίτητης ποσότητας ανάμικτου υγρού για την μέτρηση των $MLSS$ και $MLVSS$.

- **Καθίζηση**

Η φάση της καθίζησης διαρκούσε 90 λεπτά και έπονταν της ανάδευσης. Αφού κλείναμε χειροκίνητα το μαγνητικό αναδευτήρα, η ιλύς καθίζανε στον πάτο του αντιδραστήρα. Από δοκιμές έχει παρατηρηθεί ότι αυτό το χρονικό διάστημα είναι επαρκές ώστε να καθιζάνει η βιομάζα και να διαχωριστεί από το υπερκείμενο υγρό. Παράλληλα εκτελούσαμε και τις μετρήσεις DO , $REDOX$, pH και θερμοκρασίας μέχρι να συμπληρωθεί το διάστημα αυτό.

- **Εκκένωση- λήψη υπερκείμενου**

Η φάση της εκκένωσης, λάμβανε χώρα μετά το πέρας της καθίζησης και πριν την εκ νέου ανάδευση, και είχε χρονική διάρκεια περίπου 10 λεπτών. Ουσιαστικά στο στάδιο αυτό γινόταν η λήψη του υπερκείμενου νερού, απαλλαγμένου πλέον από το εξασθενές χρώμιο.

- **Πλήρωση/ τροφοδοσία**

Με χρονική διάρκεια 10 λεπτών κατά τη φάση αυτή γινόταν χειροκίνητα το γέμισμα των αντιδραστήρων με νερό του Πολυτεχνείου, η προσθήκη της τροφής που θα αναλυθεί παρακάτω, η ρύθμιση του pH (με ρυθμιστικό pH) εάν αυτό κρίνονταν απαραίτητο, και η προσθήκη εξασθενούς χρωμίου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

- **Ανάδευση**

Η ανάδευση είχε χρονική διάρκεια 22 ωρών και αποσκοπούσε, με την βοήθεια του μαγνητικού αναδευτήρα, στην επικράτηση ομοιόμορφων συνθηκών μεταξύ της

βιομάζας και του προς επεξεργασία νερού στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Κατά την φάση αυτήν το εξασθενές χρώμιο ανάγονταν σε τρισθενές και συντελούνταν όλες οι διεργασίες ανάπτυξης της βιομάζας (κατανάλωση υποστρώματος, ενδογενής αναπνοή, παραγωγή στερεών, μεταβολή θερμοκρασίας).

3.3.2 Τροφοδοσία

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία και την αποδοτικότητα ενός συστήματος βιολογικής επεξεργασίας είναι το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται σε αυτό, επηρεάζοντας εντονότερα τα αναερόβια συστήματα από τα αερόβια, καθώς τα πρώτα παρουσιάζουν χαμηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης. Προκειμένου τα συστήματα που διαθέτουμε να έχουν αρκετό χρόνο για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές και την κατανάλωση της τροφής από τους μικροοργανισμούς φροντίζουμε να τροφοδοτούμε τα συστήματα με ευκολοδιασπάσιμο οργανικό άνθρακα.

Τελικά επιλέχθηκε τα συστήματα μας να τα τροφοδοτούμε καθημερινά και καθ' όλη την περίοδο μελέτης με COD 200mg/L. Μέσα από μια ποικιλία υποστρωμάτων ως πηγή COD επιλέχθηκε ένας συνδυασμός ζάχαρης και γάλακτος σε ποσοστά 90% και 10% αντίστοιχα. Η επιλογή της ζάχαρης ως βασικού συστατικού γίνεται καθώς συγκεντρώνει τα χαρακτηριστικά που επιθυμούμε ενώ παράλληλα δεν έχει χρησιμοποιηθεί τόσο πολύ στο παρελθόν σαν υπόστρωμα σε ερευνητικές μελέτες και αποτελεί μια φθηνή λύση μειώνοντας το λειτουργικό κόστος των συστημάτων. Η ζάχαρη που χρησιμοποιήθηκε για την τροφοδοσία ήταν λευκή, κρυσταλλική. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα παρασκευάζαμε διάλυμα ζάχαρης σε νερό, συγκέντρωσης 20 g/L το οποίο αποθηκεύαμε στο ψυγείο προκειμένου να αποφευχθεί η ανάπτυξη βιομάζας στον όγκο του. Τελικά η ποσότητα ζάχαρης που απαιτούνταν για κάθε αντιδραστήρα υπολογίστηκε από παλαιότερες μετρήσεις που είχαν γίνει στο εργαστήριο.

Σαν δεύτερο συστατικό χρησιμοποιούμε το γάλα το οποίο είναι επίσης μια πηγή ευκολοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα αλλά και πλούσιο σε θρεπτικά, πρωτεΐνες και ιχνοστοιχεία. Ο λόγος που χρησιμοποιούμε το γάλα σε μικρότερο ποσοστό από την ζάχαρη είναι η μικρότερη διάρκεια ζωής του καθώς και ότι έχει υψηλότερη τιμή. Το γάλα που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματά μας ήταν πλήρες αγελαδινό μακράς διάρκειας. Όπως προαναφέρθηκε, η ποσότητα του γάλακτος που τροφοδοτούσαμε στα συστήματα προέκυψε από παλαιότερες μετρήσεις που είχαν γίνει στο εργαστήριο για την περιεκτικότητα όγκου γάλακτος σε όρους COD.

Παράλληλα με τον οργανικό άνθρακα τα συστήματα θα έπρεπε να τροφοδοτηθούν και με θρεπτικά, PO_4^{3-} και NH_4^+ , για τον αναβολισμό, δηλαδή τη διαδικασία σύνθεσης της βιομάζας. Από εργασίες που πραγματοποιήθηκαν παλαιότερα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας προσδιορίσαμε την απαιτούμενη ποσότητα αυτών των θρεπτικών έτσι ώστε ούτε να βρίσκονται σε μεγάλη περίσσεια αλλά και

ούτε να αποτελούν περιοριστικό παράγοντα (Καβαλλάρη και Νύκταρη, 2012-Καντζάβελου και Μπερτόλη, 2013).

Όσον αναφορά την προσθήκη φωσφόρου και αζώτου, αυτή έγινε με πρότυπα διαλύματα K_2HPO_4 συγκέντρωσης $1 \text{ gPO}_4^{3-}\text{-P/L}$ και NH_4Cl συγκέντρωσης $2 \text{ gNH}_4^+\text{-N/L}$ αντίστοιχα. Τα πρότυπα αυτά διαλύματα NH_4Cl και K_2HPO_4 προσθέτονταν στο νερό με το οποίο τροφοδοτούσαμε τους αντιδραστήρες, με αποτέλεσμα το προς επεξεργασία νερό να έχει συγκέντρωση $12 \text{ mgNH}_4^+\text{-N/L}$ και $4 \text{ mgPO}_4^{3-}\text{-P/L}$. Επιπλέον για να μπορέσουμε να προσομοιώσουμε το φυσικά ρυπασμένο νερό με εξασθενές χρώμιο, κατασκευάσαμε πρότυπο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ με περιεκτικότητα ως προς $Cr(VI)$ 1000 mg/L . Η συγκέντρωση με την οποία τροφοδοτούσαμε διαφοροποιούνταν για κάθε αντιδραστήρα και για κάθε φάση των συστημάτων, ενώ ο υπολογισμός της γινόταν στο προς επεξεργασία νερό, δηλαδή στον υπερκείμενο όγκο νερού. Το πρότυπο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ φυλάσσονταν στο ψυγείο σε σκουρόχρωμη φιάλη.

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για την πλήρωση των αντιδραστήρων ήταν νερό βρύσης από το κτήριο υδραυλικής. Προέρχεται από το αυτόνομο υδροδοτικό δίκτυο της Πολυτεχνειούπολης, το οποίο τροφοδοτείται από γεωτρήσεις, και παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών σε σχέση με το νερό της ΕΥΔΑΠ, της τάξης των $6\text{-}7 \text{ mg/L}$, τιμή που προέκυψε από μετρήσεις στο εργαστήριο. Μελετήσαμε δύο συστήματα, ένα υπό πλήρως αναερόβιες συνθήκες και ένα υπό ανοξικές, όπου το πρώτο λειτουργεί απουσία οξυγόνου και νιτρικών ιόντων ενώ το δεύτερο απουσία οξυγόνου. Μετρήσεις όμως που έγιναν στη συνέχεια απέδειξαν ότι αυτή η υψηλή συγκέντρωση νιτρικών δεν έπαιξε κάποιο ρόλο κατά τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας των συστημάτων.

Τέλος, σε περιπτώσεις όπου το pH δεν ήταν στα επιθυμητά επίπεδα για τη λειτουργία των μικροοργανισμών των συστημάτων δηλαδή κοντά στο 7, χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα $pH=7,2$ όξινου φωσφορικού καλίου, K_2HPO_4 , και δισόξινου φωσφορικού καλίου, KH_2PO_4 . Η ρύθμιση της τιμής του pH στα επιθυμητά επίπεδα γινόταν με την προσθήκη μικρής ποσότητας ρυθμιστικού $pH=7$, περίπου 40 mL .

Ακολουθεί πίνακας στον οποίο 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 : Γάλα	200
COD : Ζάχαρη	15,3
PO ₄ ³⁻ -P	4
NH ₄ ⁺ -N	12
NO ₃ ⁻ -N	20(στον ανοξικό μόνο)
Cr ⁶⁺	διαφορετικό για κάθε σύστημα

3.3.3 Αναλυτικές Μέθοδοι Και Συχνότητά Τους

Προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά αυτών των συστημάτων αλλά και να εξασφαλισθούν ιδανικές συνθήκες για τη σωστή λειτουργία τους, πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από εργαστηριακές μετρήσεις και αναλύσεις παίρνοντας δείγματα τόσο από το ανάμικτο όσο και από το υπερκείμενο υγρό. Συγκεκριμένα, σε καθημερινή βάση εκτελούνταν η μέτρηση των παραμέτρων DO, REDOX, pH, T, τρεις φορές την εβδομάδα η μέτρηση των MLSS, MLVSS και TSS_{out}, δύο φορές την εβδομάδα γινόταν μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου και του διαλυτού COD, ενώ μία φορά την εβδομάδα γινόταν μέτρηση του ολικού χρωμίου και του ολικού COD. Οι αναλύσεις αυτές πραγματοποιούνταν είτε στο τέλος της φάσης της ανάδευσης/ αντίδρασης, δηλαδή με τη λήψη ανάμικτου υγρού, είτε στη φάση της εκκένωσης, δηλαδή με τη λήψη υπερκείμενου υγρού. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι κατά τις τέσσερις μέρες που δεν πραγματοποιούνταν μετρήσεις στερεών θεωρούσαμε σαν τιμές των παραπάνω παραμέτρων τις τιμές που υπολογίσαμε την προηγούμενη ημέρα.

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 _{out})	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

Τέλος, όπως θα αναλυθεί και παρακάτω πιο διεξοδικά, πέρα από την καθημερινή λειτουργία των συστημάτων πραγματοποιήθηκαν επιπλέον και κάποια πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch), κάθε φορά που αλλάζαμε την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο των συστημάτων και αφού η βιομάζα είχε εγκλιματιστεί πλήρως στην νέα αλλαγή. Σκοπός αυτών των πειραμάτων ήταν η μελέτη της κινητικής που ακολουθεί η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, ο προσδιορισμός του ρυθμού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου αλλά και η λεπτομερέστερη εποπτεία των συστημάτων.

3.4 Πειραματικό Πρωτόκολλο

Ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας και της μέθοδος για όλες τις μετρήσεις και αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν.

3.4.1 Προσδιορισμός Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (Redox)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι ένας δείκτης του πόσο ισχυρή είναι ή οξειδωτική / αναγωγική ικανότητα ενός διαλύματος, με άλλα λόγια είναι δείκτης της τάσης ενός χημικού είδους να λαμβάνει ηλεκτρόνια, δηλαδή να ανάγεται. Η τιμή του εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αντίστοιχων ενώσεων στο διάλυμα. Χαρακτηριστικές ενώσεις με οξειδωτική δράση είναι το οξυγόνο, τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) και τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), ενώ με αναγωγική τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+), το θειικό νάτριο (Na_2SO_3) και το υδρόθειο (H_2S).

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής κυμαίνονται από -300 έως +400 mV με τις πιο αρνητικές τιμές να δηλώνουν αναγωγικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα όσον αφορά σε συστήματα βιολογικής επεξεργασίας, στην περιοχή τιμών από +50 mV και άνω υπάρχει ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, όπως είναι το διαλυμένο οξυγόνο. Για τιμές +50 έως -50 mV το μοριακό οξυγόνο δεν είναι διαθέσιμο, αλλά νιτρικά και νιτρώδη ιόντα δρουν ως ήπιοι οξειδωτικοί παράγοντες (ανοξικές συνθήκες), ενώ για τιμές από -51 έως -300 mV επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Το Redox μετριόταν καθημερινά με χρήση της συσκευής της εταιρείας WTW (εικόνα 3.4). Παρακάτω ακολουθεί πίνακας που παρουσιάζει την αντιστοίχιση τιμών ORP και των συνθηκών (πίνακας 3.4).



Εικόνα 3.4 : Πολύμετρο WTW

Πίνακας 3.4: Συχνότητα Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες

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

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

3.4.2 Προσδιορισμός Διαλυμένου Οξυγόνου (DO)

Για την επίτευξη της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου είναι αναγκαία η μη ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου στους αντιδραστήρες, καθώς εξασφαλίζει αναγωγικές συνθήκες, αλλά αποτελεί και δείκτη της επικρατούσας μικροβιακής κοινότητας. Με την καθημερινή προσθήκη νερού βρύσης κατά την τροφοδοσία, το οποίο έχει τιμές διαλυμένου οξυγόνου γύρω στα 8 mg/L, εισχωρούσε 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 .



Εικόνα 3.5 : Συσκευή μέτρησης DO μοντέλο Oxi 3301 της WTW

Η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου, επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα του REDOX για επικράτηση ή όχι των επιθυμητών αναερόβιων-ανοξικών συνθηκών.

3.4.3 Προσδιορισμός pH

Συγκεκριμένες τιμές του pH επιτρέπουν τη βέλτιστη λειτουργία ορισμένων μικροοργανισμών, ενώ αντίθετα ακραίες τιμές μπορεί να είναι τοξικές για αυτούς, με αποτέλεσμα η τιμή του pH είναι πολύ σημαντική για τα βιολογικά συστήματα. Πολλά από τα ένζυμα που χρησιμοποιούν οι μικροοργανισμοί για τις διαδικασίες του μεταβολισμού τους επηρεάζονται από τις τιμές του pH. Οι μικροοργανισμοί των υπό εξέταση συστημάτων έχουν βέλτιστη λειτουργία σε τιμές pH περί τω 7. Έτσι προκειμένου να επικρατούν οι επιθυμητές συνθήκες λειτουργίας γινόταν καθημερινά μέτρησή του, ενώ σε περίπτωση προβλήματος λαμβάνονταν μέτρα για την αντιμετώπισή του, όπως η χρήση ρυθμιστικού διαλύματος.

Ο προσδιορισμός του pH γινόταν καθημερινά, ηλεκτρομετρικά, μέσω ηλεκτροδίου που ερχόταν σε επαφή με το δείγμα. Η εν λόγω μέτρηση πραγματοποιούνταν με φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW (εικόνα 3.6). 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.



Εικόνα 3.6 : Φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW

3.4.4 Προσδιορισμός 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. Σκοπός της μέτρησης ήταν να διαπιστωθεί πως επιδρά η θερμοκρασία στο ρυθμό και στην απόδοση της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου καθώς και στην προσρόφηση και κατακρήμνιση του τρισθενούς. Εξωτερικά οι αντιδραστήρες ήταν εκτεθειμένοι στο περιβάλλον χωρίς την χρησιμοποίηση

κάποιου bath για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας τους. Ωστόσο στο δωμάτιο στο οποίο ήταν εγκατεστημένοι λειτουργούσε κλιματιστικό ώστε να μην υπάρχουν ακραίες διακυμάνσεις της.

Η μέτρηση της θερμοκρασίας σε $^{\circ}\text{C}$ γινόταν καθημερινά με τη χρήση του οργάνου για τη μέτρηση του pH, όπου το ηλεκτρόδιο ερχόταν σε επαφή με το μίγμα των αντιδραστήρων.

3.4.5 Προσδιορισμός Στερεών (MLSS, MLVSS, TSS_{out})

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. Δεδομένου ότι η αποτελεσματικότητά των συστημάτων στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου αλλά και η προσρόφηση του τρισθενούς, εξαρτάται από την σωστή τους λειτουργία κρίθηκε απαραίτητη η μέτρηση των στερεών του ανάμικτου υγρού. Συγκεκριμένα, έπρεπε να ελέγχεται ενδεχόμενη φθίνουσα πορεία της συγκέντρωσης της βιομάζας και να προσδιορίζεται ο λόγος αυτής ώστε να διορθώνεται. Επιπλέον, 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. Από τον αντιδραστήρα γινόταν λήψη 20 mL δείγματος στο υπό ανάδευση υγρό με πιπέτα.

Εξίσου σημαντική παράμετρος στα υπό εξέταση συστήματα είναι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο (Total Suspended Solids, TSS_{out}), 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 των ολικών αιωρούμενων στερεών στην έξοδο γινόταν 3 φορές την εβδομάδα. Από τον αντιδραστήρα γινόταν λήψη 50 mL δείγματος από το υπερκείμενο νερό, κατά την εκκένωση.

Στο επεξεργασμένο νερό γενικά αποφεύγονται οι υψηλές τιμές στερεών, καθώς αποτελούν στοιχείο ανεπαρκούς καθίζησης και επίσης υποδεικνύουν την ύπαρξη υψηλού μικροβιακού φόρτου. Η παρατήρηση κακής καθιζησιμότητας της ιλύος και ο προσδιορισμός της αιτίας της παίζουν σημαντικότατο ρόλο στην προσπάθεια βελτίωσής της. Από τις μετρήσεις των MLSS και TSS_{out} παίρνουμε και την ποσότητα της βιομάζας που πρέπει να αφαιρεθεί καθημερινά για τη διατήρηση του χρόνου παραμονής στερεών, θ_c .

Η μέθοδος προσδιορισμού των αιωρούμενων στερεών

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

- 1) Διαχωρισμό με διύλιση
- 2) Εξάτμιση
- 3) Καύση
- 4) Ζύγιση

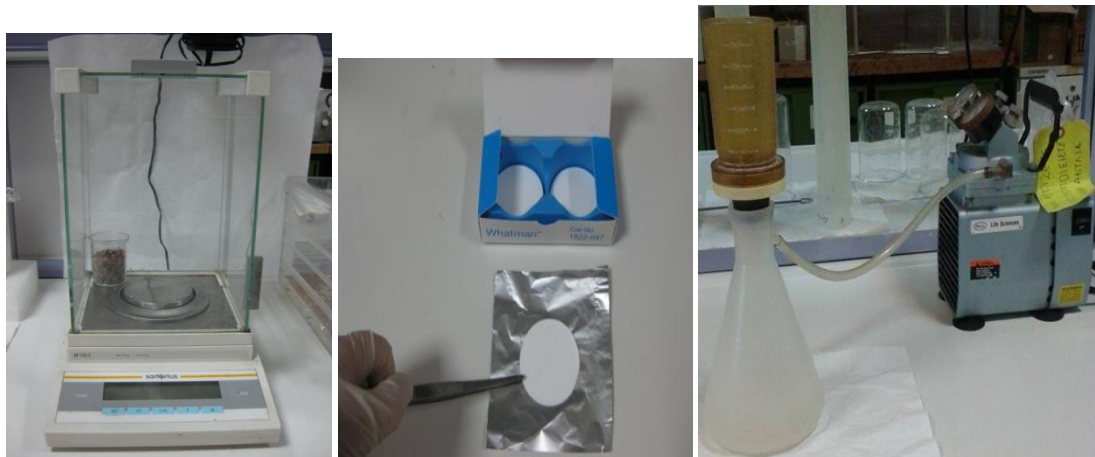
Ο διαχωρισμός των στερεών σε αιωρούμενα (μη διηθήσιμων) και διαλυτά (διηθήσιμων) γίνεται μέσω της διύλισης. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό σε αυτή την περίπτωση χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα φίλτρα με πόρους και τα στρωματικά φίλτρα. Τα πρώτα, όπως είναι οι μεμβράνες, φέρουν πόρους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

Η εξάτμιση διαχωρίζει το νερό από τα στερεά. Η εξάτμιση του νερού συνήθως γίνεται στους 103-105 °C ή 179-181 °C. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται συνήθως όταν τα δείγματα περιέχουν οργανικές ουσίες, που μπορούν να εξατμισθούν μαζί με το νερό στους 180°C. Γενικά παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών στους 103°C, παρά μόνο κάποιες μικρές ποσότητες CO₂ μπορεί να εκλυθούν λόγω μετατροπής των όξινων ανθρακικών σε ανθρακικά. Ωστόσο, σε αυτή τη θερμοκρασία παρουσιάζονται κάποια προβλήματα στο διαχωρισμό του νερού από τα στερεά εξαιτίας κάποιων ποσοτήτων νερού που δεν εξατμίζονται πλήρως λόγω παγίδευσης του νερού σε κρυστάλλους ένυδρων ανόργανων αλάτων. Κατά συνέπεια, σε τέτοιες περιπτώσεις προτιμάται η μέτρηση των στερεών στους 179-181°C, όπου όμως υπάρχει ο κίνδυνος απώλειας ποσοτήτων ανθρακικού αμμωνίου. Στα συγκεκριμένα όμως πειράματα που αφορούν σε συνθετικά λύματα προτιμάται ο προσδιορισμός των στερεών στους 103°C.

Με την καύση επιδιώκουμε τον διαχωρισμό των στερεών σε οργανικά και ανόργανα. 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.

Τα πειραματικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν τα ακόλουθα :

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας (εικόνα 3.7)
- Φίλτρα GF/F διαμέτρου 4,7cm με διάμετρο πόρων 1,2 μm (εικόνα 3.7)
- Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού (εικόνα 3.7)
- Φούρνος 103 °C (εικόνα 3.8)
- Φούρνος 550°C (εικόνα 3.9)
- Ξηραντήρας (εικόνα 3.8)



Εικόνα 3.7 : Αριστερά εικονίζεται ο αναλυτικός ζυγός ακριβείας, στη μέση τα φίλτρα GF/F και δεξιά η μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού



Εικόνα 3.8 : Αριστερά εικονίζεται ο φούρνος των 103 °C, και δεξιά ο ξηραντήρας



Εικόνα 3.9 : Ο φούρνος των 550°C

Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS)

Τα βήματα που ακολουθούνται για την μέτρηση των αιωρούμενων στερεών είναι τα παρακάτω:

1. Τοποθετείται φίλτρο GF/C διαμέτρου 4,7cm στο φούρνο στους 550 °C για 15-20 min για να απομακρυνθεί η υγρασία που μπορεί να είχε απορροφήσει το φίλτρο
2. Στη συνέχεια αφήνεται στον ξηραντήρα για 15 min προκειμένου να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς την απορρόφηση υγρασίας από τον αέρα
3. Ακολούθως ζυγίζεται από τον αναλυτικό ζυγό ακριβείας GF/C (1^η ζύγιση)
4. Το φίλτρο τοποθετείται στη συσκευή διήθησης και χρησιμοποιώντας την αντλία κενού διηθούμε 20 mL ποσότητα δείγματος ανάμικτου υγρού για τον υπολογισμό των MLSS και 50 mL δείγματος υπερκείμενου υγρού για τον υπολογισμό των TSS_{out}
5. Αφαιρείται το φίλτρο με λαβίδα και τοποθετείται στο φούρνο των 103°C για 1 hr
6. Ξανατοποθετείται στον ξηραντήρα για 15 min
7. Ζυγίζουμε ξανά το φίλτρο με τον αναλυτικό ζυγό ακριβείας (2^η ζύγιση).

Η σχέση από την οποία υπολογίζουμε τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών είναι η εξής :

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

Όπου:

$Zύγιση_{τελική}$: η μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση στους 103 °C (g)

$Zύγιση_{αρχική}$: η αρχική μάζα του προξηραμένου φίλτρου (g)

V: ο όγκος του δείγματος (mL)

Προσδιορισμός αιωρούμενων οργανικών στερεών (VSS)

Τα βήματα που ακολουθούνται για την μέτρηση των αιωρούμενων στερεών είναι τα παρακάτω:

1. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας υπολογισμού των ολικών αιωρούμενων στερεών (βήματα 1-7), το ήδη ξηραμένο φίλτρο με το δείγμα τοποθετείται στο φούρνο στους 550 °C για 15 min με σκοπό την καύση των οργανικών στερεών
2. Στη συνέχεια το φίλτρο τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15 min
3. Γίνεται η ζύγιση του δείγματος με χρήση του αναλυτικού ζυγού ακριβείας (3^η ζύγιση)

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

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

Όπου:

$Zύγιση_{550^{\circ}C}$: η μάζα του φίλτρου μετά την καύση στους 550 °C (g)

$Zύγιση_{103^{\circ}C}$: η μάζα του φίλτρου μετά την ξήρανση στους 103 °C (g)

V: ο όγκος του δείγματος (mL)

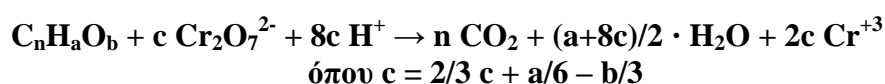
3.4.6 Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα. Αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μετρήσεις και 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 COD.

Η μέτρησή του διαρκεί 2 hr περίπου και γίνεται σε έντονα όξινο περιβάλλον (50% H₂SO₄), σε θερμοκρασία 150°C και παρουσία Ag₂SO₄ το οποίο προστίθεται ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Υπό αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO₂, H₂O, NH₄⁺¹, PO₄⁻³, SO₄⁻², και το διχρωμικό ανιόν Cr⁺⁶ (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr⁺³ (πράσινο). Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται είτε είναι βιοαποικοδομήσιμες είτε όχι με αποτέλεσμα το COD να εμφανίζεται σχεδόν πάντα μεγαλύτερο από τη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), το οποίο προσδιορίζει μόνο το κλάσμα των οργανικών ενώσεων που είναι βιοδιασπάσιμο. Τα πτητικά οργανικά οξέα είναι οι μόνες ενώσεις που εξαιτίας του μειωμένου ποσοστού οξείδωσης που παρουσιάζουν δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά, με αποτέλεσμα να προσθέτουμε στις ενώσεις αυτές Ag₂SO₄ για την καλύτερη οξείδωσή τους.

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



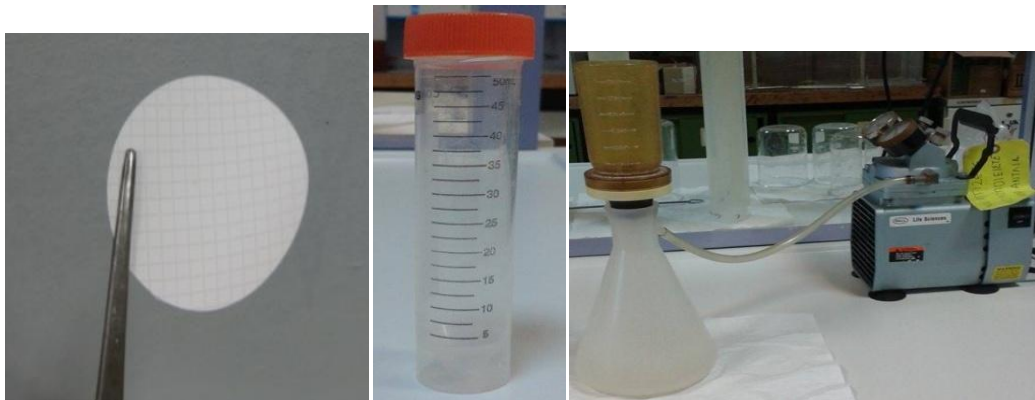
Το ολικό και διαλυτό COD μετριέται με την εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα πειραματικά μέσα :

- Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD (εικόνα 3.10)
- Φιαλίδια COD με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο Ag₂SO₄ και θειικό υδράργυρο (HgSO₄) (εικόνα 3.12)
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR 2800 (εικόνα 3.10)
- Πιπέτα μεταβλητού όγκου (1000 -5000 μl)
- φίλτρα με πόρους (μεμβράνη) (εικόνα 3.11)
- μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού (εικόνα 3.11)
- πλαστικό μπουκαλάκι των 50 mL (εικόνα 3.11)



Εικόνα 3.10 : Αριστερά εικονίζεται το φασματοφωτόμετρο τύπου HACH DR2800 και δεξιά ο χωνευτής για φιαλίδια COD



Εικόνα 3.11 : Αριστερά εικονίζονται τα φίλτρα με πόρους, στη μέση το πλαστικό μπουκαλάκι 50 mL και δεξιά η μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού



Εικόνα 3.12 : Αντιδραστήρια COD HACH Lange LCK314 για τη μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD

Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός ολικού COD

Το ολικό COD προσδιορίζονταν 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 μέτρηση του ολικού COD πραγματοποιούνταν μία φορά την εβδομάδα προκειμένου να ελεγχθεί η εκροή. Η προτεινόμενη, σύμφωνα με την κατασκευάστρια εταιρία διαδικασία, ακολουθούσε τα εξής βήματα :

Ξεκινώντας εισάγαμε σε κάθε φιαλίδιο 2 mL από το αδιάλυτο υπερκείμενο που λήφθηκε στην εκκένωση των αντιδραστήρων, και κλείνονταν με προσοχή. Σε ένα φιαλίδιο τοποθετούσαμε απιονισμένο νερό και αποτελούσε το τυφλό δείγμα(blank). Στη συνέχεια αφού ανακινούσαμε όλα τα φιαλίδια τα τοποθετούσαμε στο χωνευτή που είχε ήδη φτάσει στους 150°C και παρέμεναν εκεί για 2 hr. Μετά την πάροδο των 2 hr απομακρύνουμε τα φιαλίδια από το χωνευτή και αφήνονταν για 30 min σε περιβάλλον δωματίου, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ακολουθώς, ανοίγαμε και ρυθμίζαμε το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR/2000 σε μήκος κύματος ίσο με 448 nm (για να γίνει μέτρηση του υπολειπόμενου εξασθενούς χρωμίου από τα αντιδραστήρια που είχε παραμείνει στο φιαλίδιο). Αφού σκοπίζαμε εξωτερικά όλα τα φιαλίδια, τοποθετούσαμε στο φασματοφωτόμετρο το χωνεμένο blank, που περιείχε σκέτο απιονισμένο νερό, ώστε να μηδενίζεται η ένδειξη. Στη συνέχεια μετρούσαμε σε mg/L τις συγκεντρώσεις όλων των δειγμάτων.

Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός διαλυτού COD

Η μέτρηση του διαλυτού COD γινόταν σε δείγματα υπερκείμενου υγρού από κάθε αντιδραστήρα, προκειμένου 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 Cr⁶⁺. Το υπολειμματικό διαλυτό COD στο τέλος κάθε κύκλου λειτουργίας, αποτελούσε δείκτη του μεταβολικού ρυθμού της μικροβιακής κοινότητας.

Η μέτρηση αυτή που γινόταν δύο φορές την εβδομάδα αποσκοπούσε αφ' ενός μεν στο να διαπιστώσουμε αν το εισερχόμενο οργανικό φορτίο καταναλώνονταν πλήρως και κατ' επέκταση αν επαρκούσε και αφετέρου στο να ελέγξουμε αν και κατά πόσο η εκροή του κάθε συστήματος ήταν επιβαρυνμένη με οργανικό φορτίο.

Το διαλυτό COD μετριόταν, αφού τα δείγματα διηθούνταν με τη βοήθεια αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη με διάμετρο πόρων 0,45 μm, ώστε να απομακρυνθούν στερεά σωματίδια που ενδεχομένως περιείχαν. Η μέτρηση του διαλυτού COD πραγματοποιούνταν φασματοφωτομετρικά με τη χρήση φιαλιδίων, κατάλληλων για

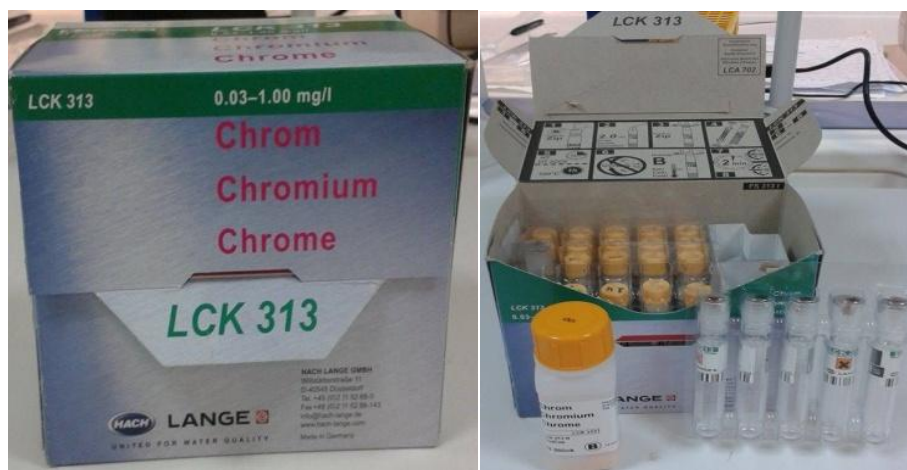
συγκεντρώσεις από 15 έως 150 mg COD /L, της εταιρίας Hach Lange, με κωδικό LCK 314. Μετά τη διήθηση των δειγμάτων η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ίδια με αυτήν που αναλύθηκε στο παραπάνω υποκεφάλαιο για την μέτρηση του ολικού COD.

3.4.7 Προσδιορισμός Διαλυτού Εξασθενούς Χρωμίου

Ο προσδιορισμός του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου αποσκοπούσε στον έλεγχο της λειτουργίας των συστημάτων ως προς το ποσοστό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Η εμφάνιση του εξασθενούς χρωμίου κατά κανόνα σε διαλυτή μορφή οδήγησε στη λήψη δειγμάτων από το υπερκείμενο υγρό κάθε συστήματος, δύο φορές την εβδομάδα. Το υπολειμματικό διαλυτό Cr(VI) στο τέλος του κύκλου είναι ο δείκτης για την εκτίμηση της αναγωγικής ικανότητας και άρα της απόδοσης του κάθε συστήματος.

Κατά τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα πειραματικά μέσα:

1. Φιαλίδια με αντιδραστήρια χρωμίου, Hach Lange με κωδικό LCK 313 και εύρος τιμών 0,03 – 1 mg/L (εικόνα 3.13)
2. Φίλτρα με πόρους (μεμβράνη) (εικόνα 3.11)
3. Μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού
4. Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800
5. ειδική κυψελίδα (εικόνα 3.14)



Εικόνα 3.13 : Αντιδραστήρια χρωμίου Hach Lange με κωδικό LCK 313 και εύρος τιμών 0,03 – 1 mg/L

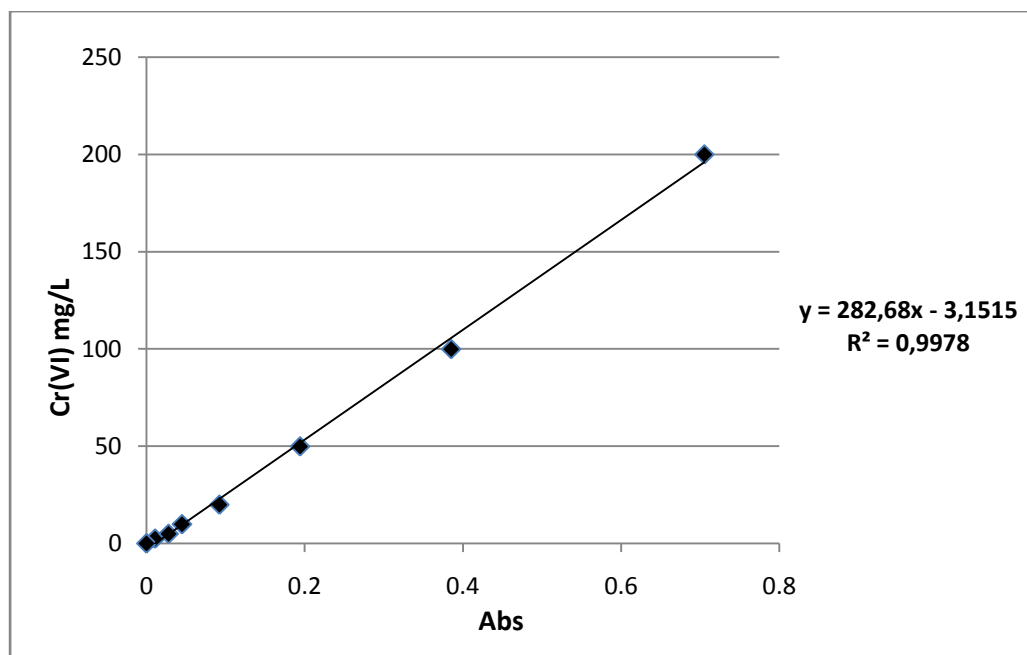


Εικόνα 3.14 : Αριστερά εικονίζεται το φασματοφωτόμετρο τύπου HACH LANGE DR 2800 και δεξιά η ειδική κυψελίδα

Η διαδικασία προσδιορισμού του Cr(VI) που προτείνονταν από την κατασκευάστρια εταιρεία ακλουθούσε τα εξής βήματα :

Ξεκινώντας διηθούμε δείγμα 10 mL του υπερκείμενου υγρού σε πλαστικό μπουκαλάκι, με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού, μέσα από φίλτρα με πόρους (μεμβράνη). Στη συνέχεια, σε ένα φιαλίδιο της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313 εύρος τιμών από 0,03 – 1 mg/L εισάγονταν 4 mL από το επιθυμητό διηθημένο δείγμα και σε ένα άλλο φιαλίδιο 4 mL απιονισμένου νερού για το τυφλό δείγμα (blank). Μετά από ανακίνηση το φιαλίδιο αφήνονταν σε αναμονή για 2 min, ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση, κατά την οποία τα ιόντα Cr(VI) αντιδρούν με 1,5 diphenylcabazide ($C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$) προς σχηματισμό 1,5 diphenylcarbazono το οποίο δημιουργεί ένα ροζ σύμπλεγμα με το Cr(VI).

Το περιεχόμενο του κάθε φιαλιδίου μεταφέρονταν σε ειδική κυψελίδα, με σκοπό την ελάττωση του κάτω ορίου μέτρησης της απορρόφησης. Έπειτα τις κυψελίδες αυτές τις καθαρίζαμε με διηθητικό χαρτί για να εξασφαλίσουμε την απομάκρυνση σκόνης, υγρασίας ή άλλων ουσιών, τα οποία μπορεί να βρίσκονταν στην επιφάνειά τους και να επηρέαζαν την μέτρηση. Η μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων γίνονταν με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ορατού φωτός τύπου HACH DR2800, σε μήκος κύματος ίσο με 543 nm. Πρώτα τοποθετούσαμε στο φασματοφωτόμετρο την κυψελίδα με το τυφλό δείγμα (blank), ώστε να μηδενιστεί η ένδειξη και στη συνέχεια τοποθετούνταν οι κυψελίδες με τα υπόλοιπα δείγματα και μετριόταν η απορρόφησή τους. Τέλος τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο δείγμα την υπολογίζαμε από κατάλληλη καμπύλη βαθμονόμησης .



Διάγραμμα 3.1: Καμπύλη βαθμονόμησης εξασθενούς χρωμίου

Ο τύπος προσδιορισμού της συγκέντρωσης είναι :

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

Όπου Abs : η απορρόφηση του εκάστοτε δείγματος.

3.4.8 Προσδιορισμός Ολικού Χρωμίου

Η μέτρηση του ολικού χρωμίου γίνεται με τη χρήση των παρακάτω πειραματικών μέσων:

- φίλτρα με πόρους (μεμβράνη) (εικόνα 3.11)
- μονή συσκευή διήθησης (γυάλινη) με χρήση αντλίας κενού (εικόνα 3.14)
- Πλαστικό μπουκαλάκι (εικόνα 3.14)
- ογκομετρικός σωλήνας των 50 mL (εικόνα 3.14)
- κωνικές φιάλες των 100 mL (εικόνα 3.15)
- διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέος HNO_3 (εικόνα 3.15)
- θερμαντική πλάκα της Cimarec 3 (εικόνα 3.15)



Εικόνα 3.15 : Αριστερά εικονίζεται ο ογκομετρικός σωλήνας 50 mL, στη μέση η γυάλινη μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού και δεξιά το πλαστικό μπουκαλάκι



Εικόνα 3.16 : Αριστερά εικονίζεται η κωνική των 100 mL, στη μέση το διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέος HNO_3 και δεξιά η θερμαντική πλάκα της Cimarec 3

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

- 1) Δείγμα 50 mL υπερκείμενου υγρού διηθείται μέσα από μεμβράνη με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού και συλλέγεται σε κωνική φιάλη των 100 mL.
- 2) Στη συνέχεια, συλλέγεται δείγμα ανάμικτου υγρού 10 mL το οποίο συμπληρώνεται με 40 mL υπερκάθαρου νερού, δείγμα υπερκείμενου υγρού 50 mL αδιήθητου και δείγμα υπερκάθαρου νερού (blank) 50 mL και μεταφέρεται σε κωνικές φιάλες των 100 mL.
- 3) Προθερμαίνουμε τη θερμαντική πλάκα της Cimarec 3 για περίπου 20 min

- 4) Έπειτα προσθέταμε 1 mL πυκνού νιτρικού οξέος, HNO_3 , ανά 10 mL δείγματος, δηλαδή συνολικά 5 mL HNO_3 σε κάθε δείγμα όγκου 50 mL
- 5) Τα δείγματα ανακινούνται και τοποθετούνται στη θερμοαντική πλάκα για περίπου δύο ώρες και ακολουθεί όξινη χώνευση των δειγμάτων σε ήπια θερμοκρασία στους 90 °C
- 6) Κατά την διάρκεια των 2 ωρών ελέγχεται τακτικά η στάθμη των δειγμάτων ώστε να παραμένει πάνω από τα 20 mL. Αν πέσει κάτω από αυτή τη στάθμη τότε προστίθεται στα δείγματα υπερκάθαρο νερό.
- 7) Μετά την ολοκλήρωση της χώνευσης τα δείγματα απομακρύνονται από την θερμοαντική πλάκα και αφήνονται για μία ώρα να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος
- 8) Τα δείγματα διηθούνται μέσα από μεμβράνες με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού και συλλέγονται σε πλαστικά μπουκαλάκια. Στα μπουκαλάκια αυτά αναγράφεται το είδος του διηθήματος, ο αύξων αριθμός και η ημερομηνία μέτρησης του.
- 9) Τέλος τα διηθημένα δείγματα μετρούνται με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται φασματόμετρο Perkin Elmer 3110 εξοπλισμένο με φούρνο γραφίτη Perkin Elmer HGA – 600 με σύστημα διόρθωσης υποβάθρου λυχνία δευτερίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στα 357,9 nm, χρησιμοποιώντας λυχνία κοίλης καθόδου Varian, που δέχεται ρεύμα έντασης 20 mA. Όγκος 20 μL δειγμάτων εισάγεται στο φούρνο γραφίτη με τη βοήθεια αυτόματου δειγματολήπτη Perkin Elmer AS – 60. Η ατομοποίηση του δείγματος πραγματοποιείται εντός λεμβιδίου από γραφίτη, που βρίσκεται ακριβώς κάτω από τον οπτικό άξονα της ακτινοβολίας. Διαβιβάζεται ρεύμα υψηλής έντασης οπότε αυξάνει απότομα η θερμοκρασία και ατομοποιείται το δείγμα. Στην πράξη, η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε στάδια, ώστε πρώτα να εξατμισθεί ο διαλύτης, στη συνέχεια να καταστραφεί τυχόν υπάρχουσα οργανική ύλη και τέλος να ατομοποιηθούν τα επιθυμητά μέταλλα.

3.5 Πειράματα BATCH

Πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας-εντατικής παρακολούθησης (batch) διεξήχθησαν παράλληλα με τη λειτουργία και παρακολούθηση των συστημάτων των μητρικών καλλιεργειών, προκειμένου να προσδιοριστεί ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών αλλά και να διερευνηθεί η επίδραση της παρουσίας του εξασθενούς χρωμίου στη βιολογική λειτουργία. Συγκεκριμένα, τα πειράματα αυτά είχαν ως βασικό στόχο το προσδιορισμό των αιωρούμενων πτητικών στερεών στο δείγμα αλλά και τη συσχέτισή τους ως προς το χρόνο διεξαγωγής του πειράματος.

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 το pH όπου κρινόταν

απαραίτητο γινόταν προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος ώστε να μην υπάρχει μεγάλη απόκλιση από την τιμή 7. Για την πραγματοποίηση αυτών των πειραμάτων οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κωνικές φιάλες του 1l (εικόνα 3.16), οι οποίες καλύπτονταν με πώματα στα οποία είχαν προστεθεί δύο σωληνάκια που έκλειναν αεροστεγώς με καπάκια. Για περισσότερη προστασία του εσωτερικού των φιαλών τα πώματα σφραγίζονταν με parafilm. Το ένα από τα δύο σωληνάκια επικοινωνούσε με το διαχυτήρα της φιάλης αζώτου (εικόνα 3.17) ενώ το άλλο παρέμενε ανοιχτό για την εκτόνωση του αέρα κατά την εισροή αζώτου στη φιάλη. Το αέριο άζωτο με το οποίο τροφοδοτούνταν οι φιάλες αποσκοπούσε στην εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών, ώστε να διαλύεται το οξυγόνο της ατμόσφαιρας που πιθανόν να εισέρχονταν κατά την δειγματοληψία. Η προσθήκη αζώτου στις φιάλες διαρκούσε 30 min και γινόταν αμέσως μετά την δειγματοληψία. Το υγρό μέσα στις φιάλες ήταν διαρκώς υπό ανάδευση με τη χρήση μαγνητικών αναδευτήρων.

Κατά τη δειγματοληψία λαμβάναμε κάθε φορά δύο δείγματα των 20 mL από κάθε φιάλη με χρήση πιπέτας για μεγαλύτερη αξιοπιστία του δείγματος. Το κάθε δείγμα περιείχε ποσότητα βιομάζας, υπερκείμενου υγρού, τροφής (γάλα και ζάχαρη) και θρεπτικών συστατικών (νιτρικά αμμωνιακά και φωσφορικά ιόντα σε συγκέντρωση ίδια με την καθημερινή τροφοδοσία των αντιδραστήρων). Τόσο τα θρεπτικά στοιχεία όσο και η τροφή βρίσκονται σε περίσσεια έτσι ώστε να μην αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για τα αποτελέσματα. Αμέσως κλείναμε το πώμα και συνδέαμε το ένα σωληνάκι με το αέριο άζωτο και το άλλο αφήναμε ανοιχτό. Μετά το πέρας 30 min κλείναμε το άζωτο και καλύπταμε τα σωληνάκια.

Κατά την εκκίνηση της ανάδευσης, και πριν από την προσθήκη της βιομάζας, πάρθηκε δείγμα από το άνωθεν μείγμα προκειμένου να προσδιοριστούν τα αιωρούμενα πτητικά στερεά στην τροφή και στο υπερκείμενο υγρό. Παράλληλα με την δειγματοληψία γινόταν και η μέτρηση της θερμοκρασίας και του pH. Τα δείγματα αφού διηθούνταν σε προζυγισμένα φίλτρα GF/ C με χρήση αντλίας κενού ακολουθούσαν όλη η διαδικασία που περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο 3.4.5 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. Στις διηθημένες ποσότητες μετρούνταν το διαλυτό COD και τα νιτρικά ιόντα, στην πρώτη και την τελευταία μέτρηση κάθε ημέρας. Επειδή θέλαμε το μείγμα να έχει ακριβώς την συγκέντρωση που του αντιστοιχεί, πριν από κάθε πείραμα batch γινόταν μέτρηση της τιμής του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο των δύο συστημάτων ώστε να υπολογιστεί το υπολειπόμενο και να προσθέσουμε την ποσότητα που απαιτούνταν.



Εικόνα 3.17 και 3.18 : Η διάταξη των batch και η φιάλη αζώτου

4^ο Κεφάλαιο : Πειραματικά Αποτελέσματα

4.1 Εισαγωγή

Η παρούσα εργασία ξεκίνησε στις 20 Οκτωβρίου 2014 και ολοκληρώθηκε στις 27 Μαρτίου 2015 ενώ τα πειράματα έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας Ε.Μ.Π. Σκοπός του πειράματος ήταν η μελέτη ενός αναερόβιου και ενός ανοξικού-αναερόβιου προκειμένου 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 σταθερότητα της λειτουργίας των συστημάτων παρακολουθούνταν καθημερινά μέσω της μέτρησης της θερμοκρασίας, του pH, του Redox και του DO.

Επιπλέον, μελετήθηκε η χρονική διακύμανση των βασικών παραμέτρων λειτουργίας των συστημάτων, όπως για παράδειγμα της συγκέντρωσης των στερεών, της κατανάλωσης του ολικού και διαλυτού COD, της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κ.ά. Η απόδοση των συστημάτων αξιολογήθηκε με βάση τα πειράματα του ολικού χρωμίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα δύο συστήματα, καθώς και αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την πειραματική τους λειτουργία. Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των συστημάτων.

Πίνακας 4.1: Συγκεντρωτική παρουσίαση κύριων χαρακτηριστικών συστημάτων

	2ος		4ος		
Cr(VI) (µg/L)	1800	2500	3600	4500	7000
Εγκλιματισμένη λειτουργία	20/10/2014- 15/1/2015	16/1/2015- 27/3/2015	19/7/2014- 26/10/2014	27/10/2014- 15/1/2015	16/1/2015- 27/3/2015
θc (d)	10		10		
COD (mg/L)	200		200		
Σύσταση υποστρώματος	90% ζάχαρη- 10% γάλα		90% ζάχαρη- 10% γάλα		
PO4-P (mg/L)	4		4		
NH4-N (mg/L)	12		12		

4.2 Αποτελέσματα Συστημάτων Καθημερινής Τροφοδότησης

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της λειτουργίας των αντιδραστήρων καθημερινής τροφοδότησης που λειτουργούσαν σε χρόνο παραμονής στερεών (θ_c) 10 ημέρες. Ο χρόνος παραμονής των στερεών ήταν 10 ημέρες και ο κύκλος λειτουργίας του αντιδραστήρα 24 ώρες, από τις οποίες τις 22 βρισκόταν υπό ανάδευση, 1 ώρα διαρκούσε η καθίζηση και 1 ώρα γινόταν το άδειασμα και η τροφοδοσία. Ο

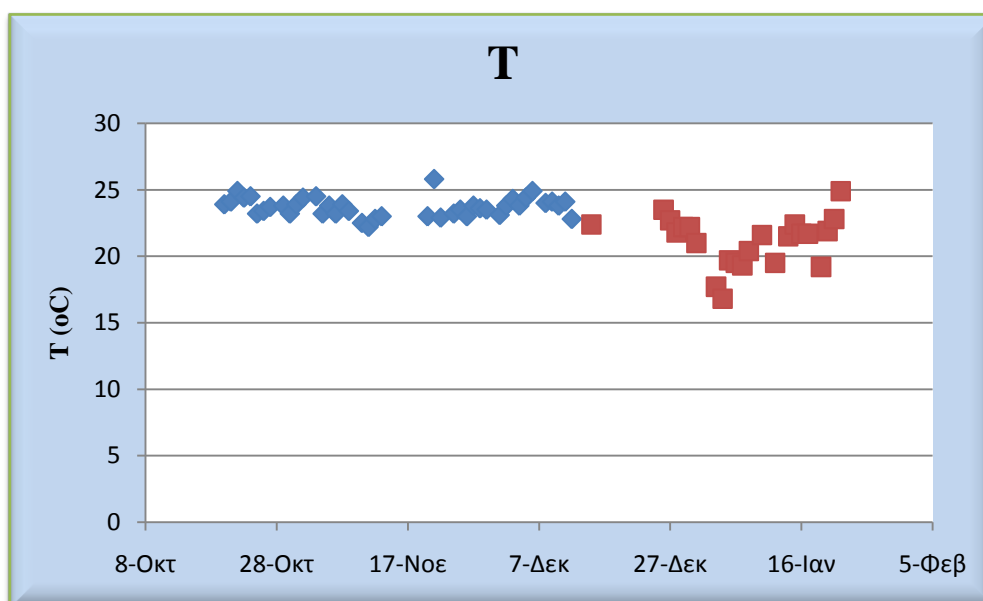
αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν διακοπτόμενης ροής, SBR, κωνικής διάταξης με λαιμό του οποίου η διάμετρος ήταν 9 cm. Ο συνολικός όγκος αντιστοιχούσε σε 5 L ενώ ο όγκος του υπερκείμενου, δηλαδή ο όγκος εισόδου που αφαιρείται καθημερινά ήταν ίσος με 2 L. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε υπό συνήθεις θερμοκρασίες με τιμές διαλυμένου οξυγόνου μικρότερες από $DO = 0,1 \text{ mg/L}$, ενώ το Redox κυμαινόταν σε αρνητικές τιμές. Ο χρόνος εγκλιματισμού της βιομάζας, δηλαδή η περίοδος εκείνη κατά την οποία το σύστημα λειτουργεί σε σταθερές συνθήκες (steady state), θεωρείται ότι ήταν 30 ημέρες ($3 \cdot \theta_c$).

4.2.1 Παρακολούθηση Λειτουργίας Αναερόβιου Αντιδραστήρα με $\text{Cr(VI)} = 1800 \mu\text{g/L}$

Το σύστημα αυτό ξεκίνησε να λειτουργεί στις 20/10/2014 και η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του συστήματος αυτού ήταν 20/11/2014-15/1/2015, με έναν κύκλο λειτουργίας ημερησίως. Στα γραφήματα που ακολουθούν με κόκκινο χρώμα αναπαριστάται η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του συστήματος ενώ με μπλε η περίοδος πριν από αυτήν

4.2.1.1 Η Διακύμανση Θερμοκρασίας

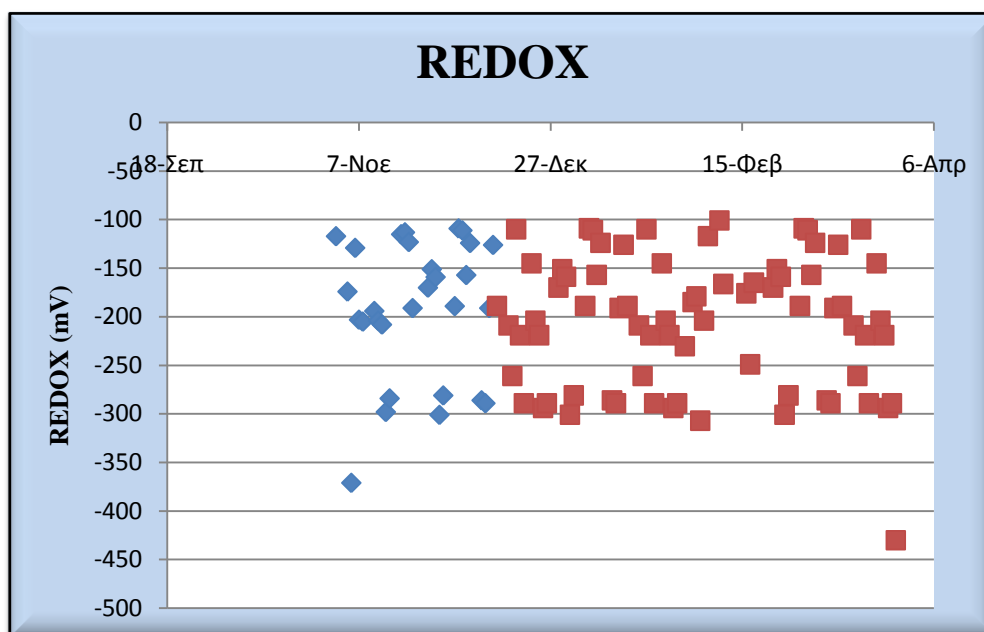
Η επίτευξη όσο το δυνατόν πιο σταθερών συνθηκών θερμοκρασίας στα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα καθώς επηρεάζει τη λειτουργία των μικροοργανισμών. Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας ήταν $22,9^\circ\text{C}$, ενώ παρουσιάστηκε κάποια διακύμανση της θερμοκρασίας εξαιτίας του αρκετά ψυχρού Δεκέμβρη του 2014 και του Ιανουαρίου του 2015. Στο γράφημα φαίνεται η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 4.1: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας

4.2.1.2 Η Διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)

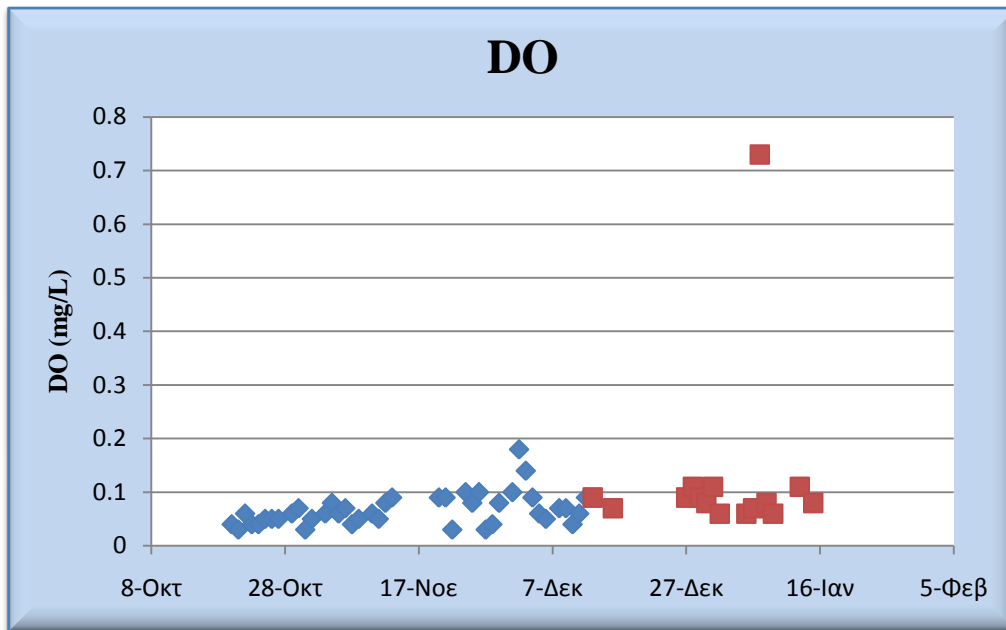
Το δυναμικό οξειδοαναγωγής βοηθά στο να προσδιοριστεί το είδος των συνθηκών που επικρατούν στο σύστημα, δηλαδή αν είναι οξειδωτικές, ανοξικές ή αναερόβιες (στην ουσία προσδιορίζεται ο αποδέκτης ηλεκτρονίων). Από τα πειράματα προέκυψε ότι ο μέσος όρος του δυναμικού οξειδοαναγωγής ήταν $-197,1\text{mV}$, δηλαδή μικρότερος του -100mV , γεγονός που μας υποδηλώνει την ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών. Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής.



Διάγραμμα 4.2: Η χρονική διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)

4.2.1.3 Η Διακύμανση του Διαλυμένου Οξυγόνου (DO)

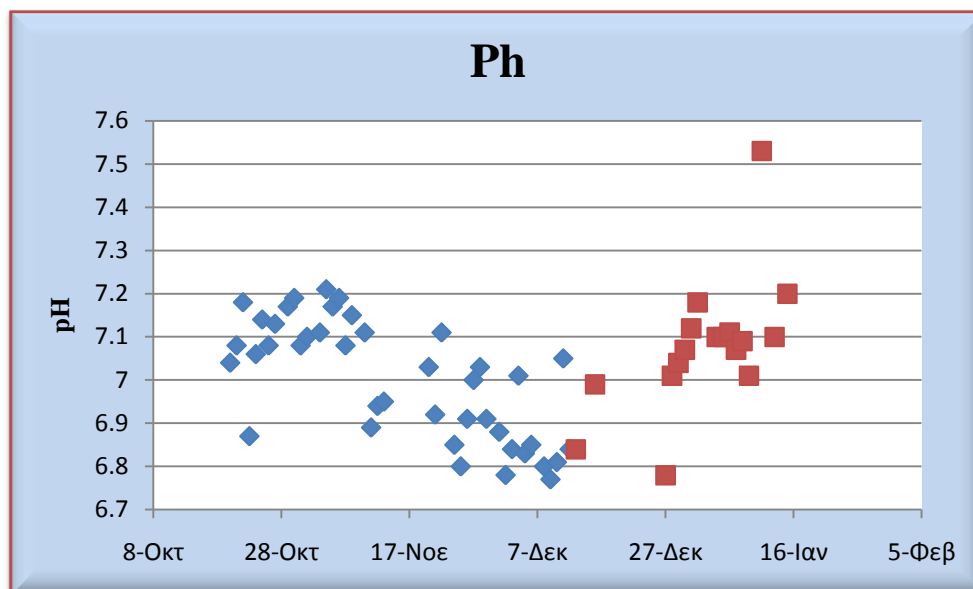
Κατά το σύνολο της λειτουργίας του ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο για προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία. Το αλουμινόχαρτο εμπόδιζε την ανάπτυξη αλγών εντός της δεξαμενής, τα οποία ήταν δυνατόν να διαχέουν ποσότητες οξυγόνου στο διάλυμα του αντιδραστήρα. Ο μέσος όρος των μετρήσεων στο σύστημα ήταν $0,08\text{ mg/L}$, που δείχνει ότι οι συνθήκες ήταν ικανοποιητικά αναερόβιες, δεδομένου ότι για την επίτευξη αναερόβιων συνθηκών πρέπει το διαλυμένο οξυγόνο στο ανάμικτο υγρό να μετράται σχεδόν μηδενικό.



Διάγραμμα 4.3: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου

4.2.1.4 Η Διακύμανση του pH

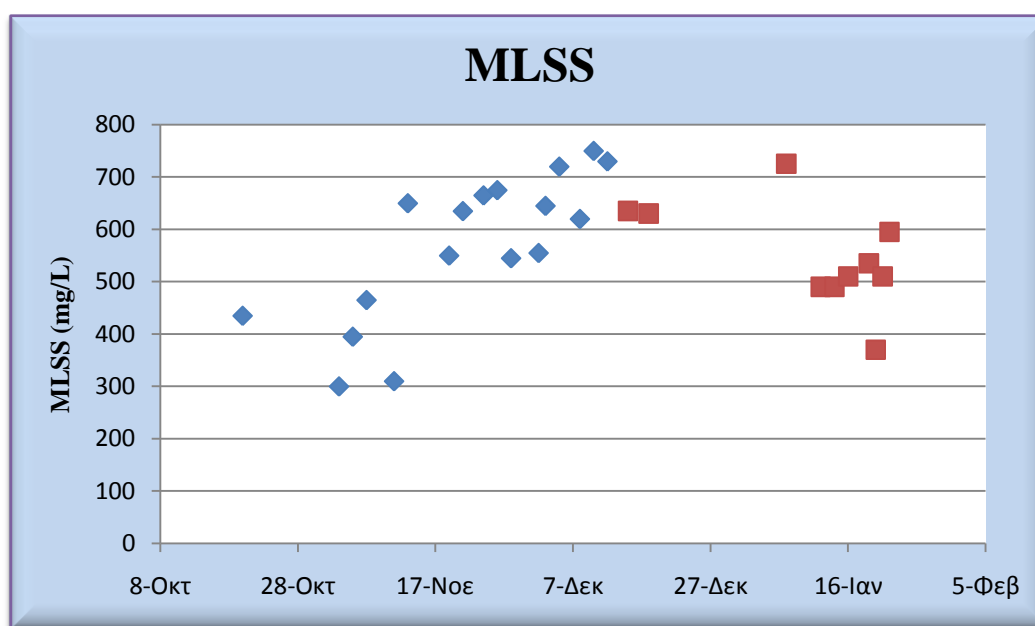
Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών του pH. Γενικά για την σωστή λειτουργία των συστημάτων είναι επιθυμητή μια τιμή γύρω στο 7. Ο μέσος όρος των μετρήσεων για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 7,025.



Διάγραμμα 4.4: Η χρονική διακύμανση του pH

4.2.1.5 Η Διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών

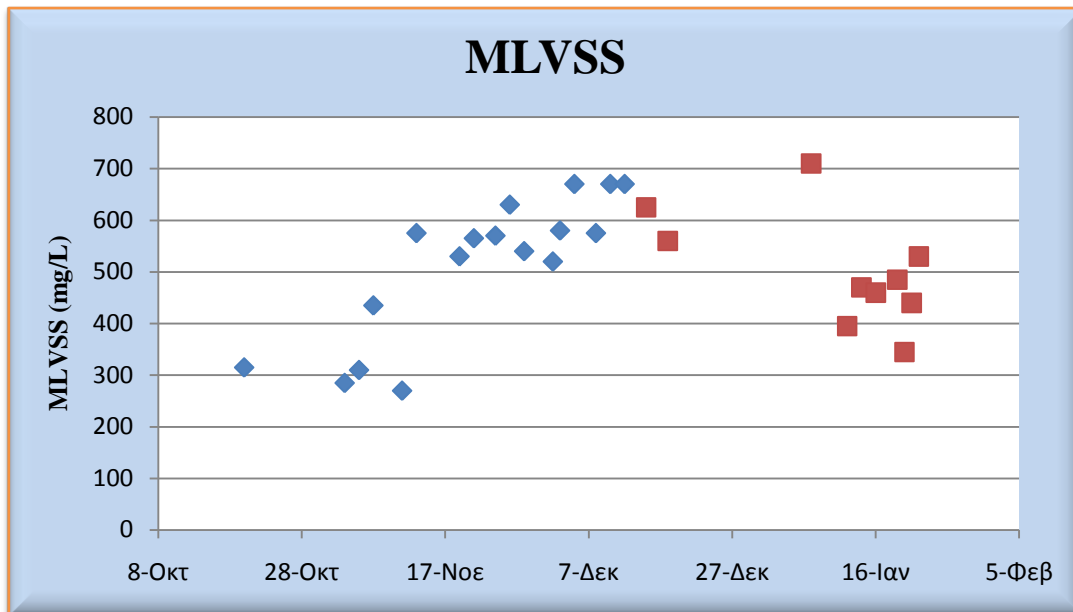
Ο όρος Αιωρούμενα Ολικά Στερεά αναφέρεται στα στερεά εκείνα μεγέθους μεγαλύτερο από 0,1 μm και υπολογίζονται ως ποσότητα στερεού που παραμένει στο φίλτρο διήθησης μετά το πέρας της. Δεδομένου ότι ποσοτικοποιούν την ποσότητα της βιομάζας στο σύστημα καθώς και ότι η μεταβολή στην συγκέντρωσή τους επηρεάζει την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου καταλαβαίνουμε ότι αποτελούν μία σημαντική παράμετρο της λειτουργίας του βιολογικού αντιδραστήρα. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ολικών στερεών του ανάμικτου υγρού σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 617 mg/L ενώ στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των MLSS. Το κενό στο γράφημα οφείλεται στις διακοπές των Χριστουγέννων κατά την διάρκεια των οποίων δεν πραγματοποιήσαμε μετρήσεις MLSS.



Διάγραμμα 4.5: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών

4.2.1.6 Η Διακύμανση των Αιωρούμενων Πτητικών Στερεών

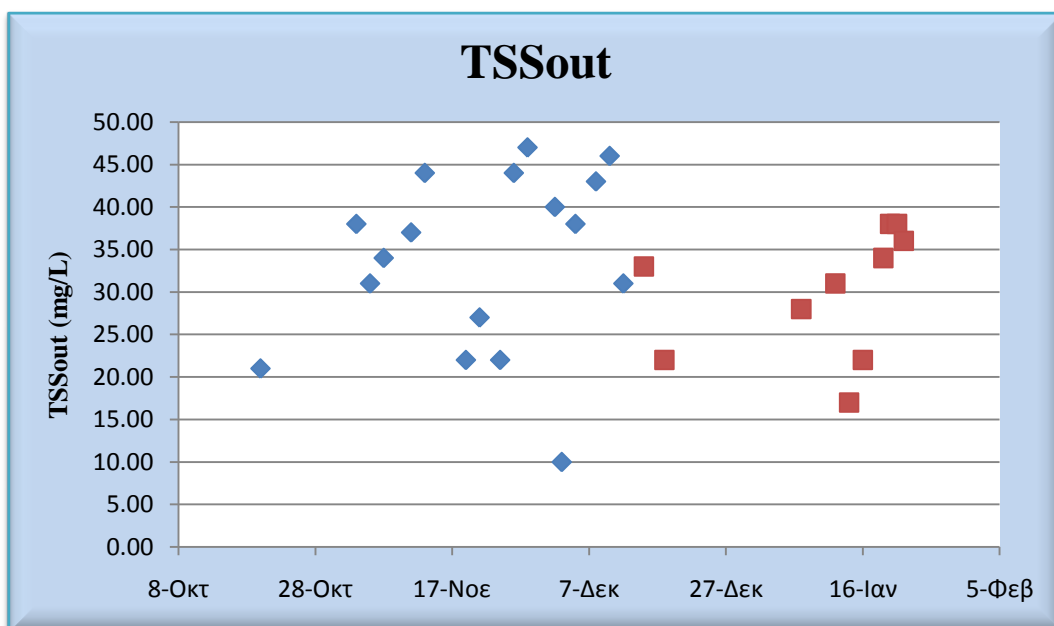
Με τον όρο Αιωρούμενα Πτητικά Στερεά αναφερόμαστε στα στερεά εκείνα τα οποία προκύπτουν μετά την καύση των προηγούμενων Αιωρούμενων Ολικών Στερεών και αντιπροσωπεύουν την συνολική οργανική ύλη στο σύστημα. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των πτητικών στερεών του ανάμικτου υγρού σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 572 mg/L ενώ στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των MLVSS.



Διάγραμμα 4.6: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Πτητικών Στερεών

4.2.1.7 Η Διακύμανση των Στερεών στην Έξοδο, TSS_{out}

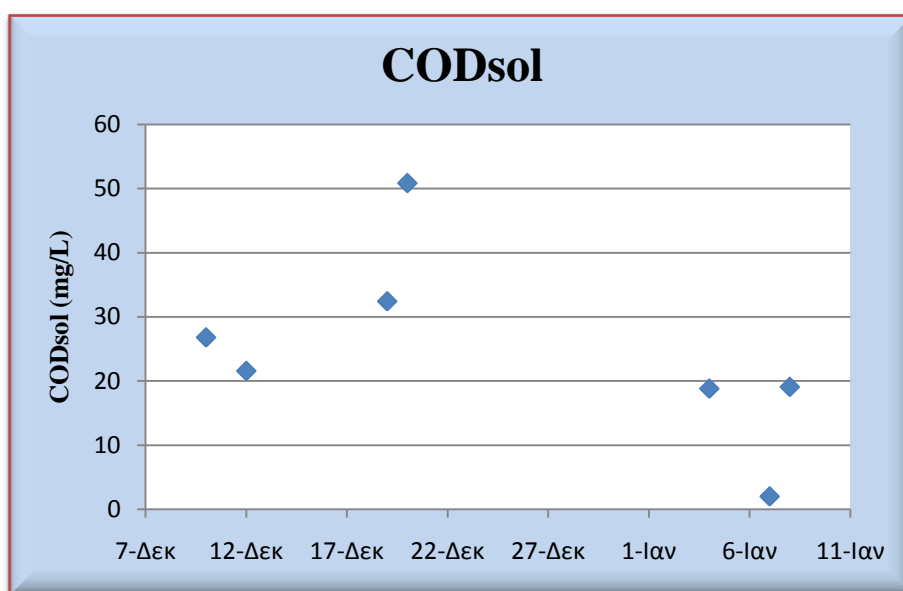
Σημαντική παράμετρος για τη λειτουργία του συστήματος είναι η μέτρηση των ολικών στερεών της εξόδου. Τα στερεά εξόδου μετριοούνται μετά την ολοκλήρωση της καθίζησης για την εκτίμηση της ποιότητάς της. Επιπλέον, επειδή περιέχονται στον επεξεργασμένο όγκο νερού, το επιβαρύνουν με σωματιδιακό χρώμο, που ενδεχομένως έχει κατακρημνιστεί ή προσροφηθεί στη βιομάζα και διαφεύγει με την εκροή. Η μέση τιμή για τη φάση αυτή ήταν 27 mg/L, και ακολουθεί το γράφημα που παρουσιάζει τη χρονική διακύμανση των στερεών στην έξοδο.



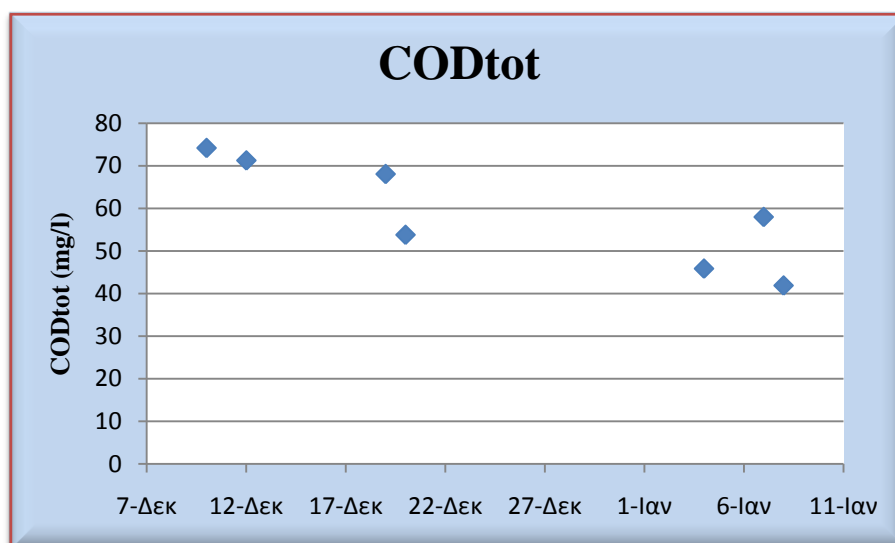
Διάγραμμα 4.7: Η χρονική διακύμανση των Στερεών Εξόδου

4.2.1.8 Η Διακύμανση του Ολικού και Διαλυτού COD

Η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για τα συστήματα. Δεδομένου ότι καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων η ποσότητα τροφής (δηλαδή διαλυτού COD) που λάμβαναν τα συστήματα ήταν σταθερή, συμπεραίνουμε ότι η μετρούμενη στην εκροή ποσότητα αποτελεί δείκτη της μη καταναλωθείσας τροφής. Έτσι, είχαμε μία ένδειξη της σωστής ή μη λειτουργίας και της απόδοσης των συστημάτων. Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην έξοδο ήταν 24,5 mg/L. 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 59,1 mg/L. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του διαλυτού και ολικού COD.



Διάγραμμα 4.8: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD



Διάγραμμα 4.9: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD

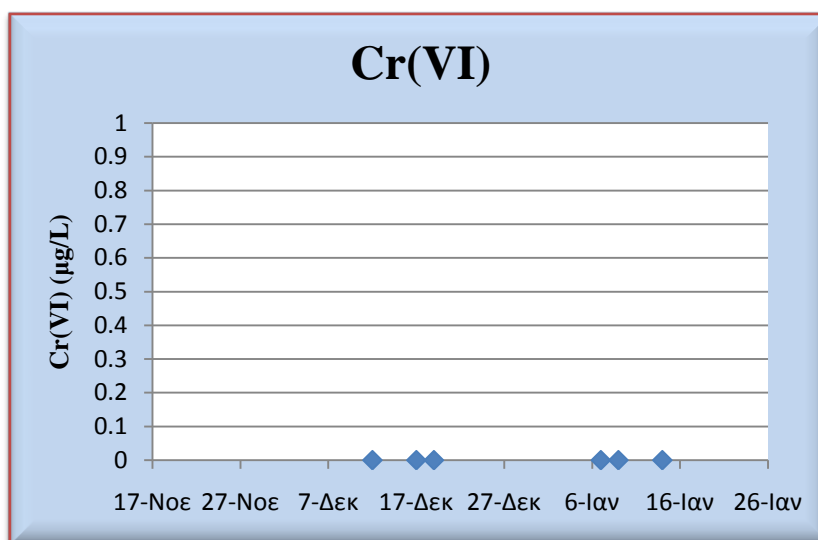
Τέλος, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

$$E = \frac{180 - 24,49}{180} = 86,4\%$$

Το σύστημα τροφοδοτούνταν καθημερινά με CODολικό = 200 mg/L (90% ζάχαρη που είναι απόλυτα διαλυτή και 10% γάλα). Ως εκ τούτου το CODδιαλυτό = 180 mg/L επειδή υπάρχει αισθητή διαφορά ανάμεσα στο CODολικό και στο CODδιαλυτό του γάλατος.

4.2.1.9 Η Διακύμανση του Εξασθενούς Χρωμίου στην Έξοδο, Cr(VI)_{out}

Μία από τις σημαντικότερες μετρήσεις για την εργασία αυτή είναι η μέτρηση του εναπομείναντος εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο των συστημάτων που τροφοδοτούνται με χρώμιο. Η τιμή για το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο (Cr(VI)_{out}) προέρχεται από το δείγμα του διηθημένου υπερκείμενου. Η αρχική τιμή συγκέντρωσης είναι ίση με 1800 mg/L. Η συγκέντρωση που περισσεύει από το σύστημα αποτελεί την τιμή εκείνη που δεν ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) μέσω της βιολογικής επεξεργασίας. Ο μέσος όρος των τιμών για τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του συστήματος που μετρήθηκαν ήταν 0 μg/L, τιμή πολύ χαμηλή, συγκρινόμενη με την αρκετά υψηλή τιμή εξασθενούς χρωμίου με την οποία τροφοδοτούνταν το σύστημα. Παρακάτω φαίνεται το γράφημα τις χρονικής διακύμανσης του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.



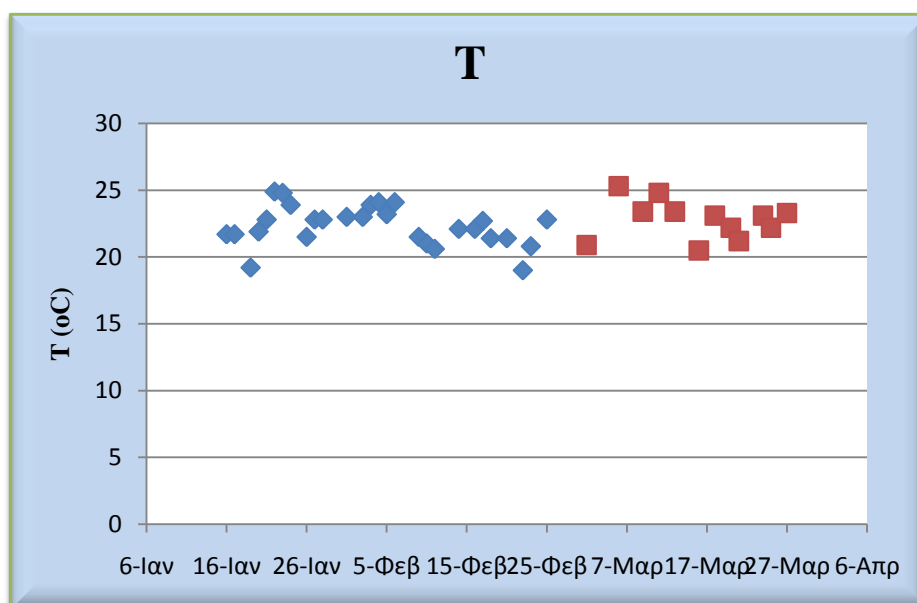
Διάγραμμα 4.10: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο

4.2.2 Παρακολούθηση Λειτουργίας Αναερόβιου Αντιδραστήρα με Cr(VI)= 2500μg/L

Το σύστημα αυτό ξεκίνησε να λειτουργεί στις 16/1/2015 και η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του συστήματος αυτού ήταν 16/2/2015 -27/3/2015, με έναν κύκλο λειτουργίας ημερησίως. Στα γραφήματα που ακολουθούν με κόκκινο χρώμα αναπαριστάται η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του συστήματος ενώ με μπλε η περίοδος πριν από αυτήν.

4.2.2.1 Η Διακύμανση Θερμοκρασίας

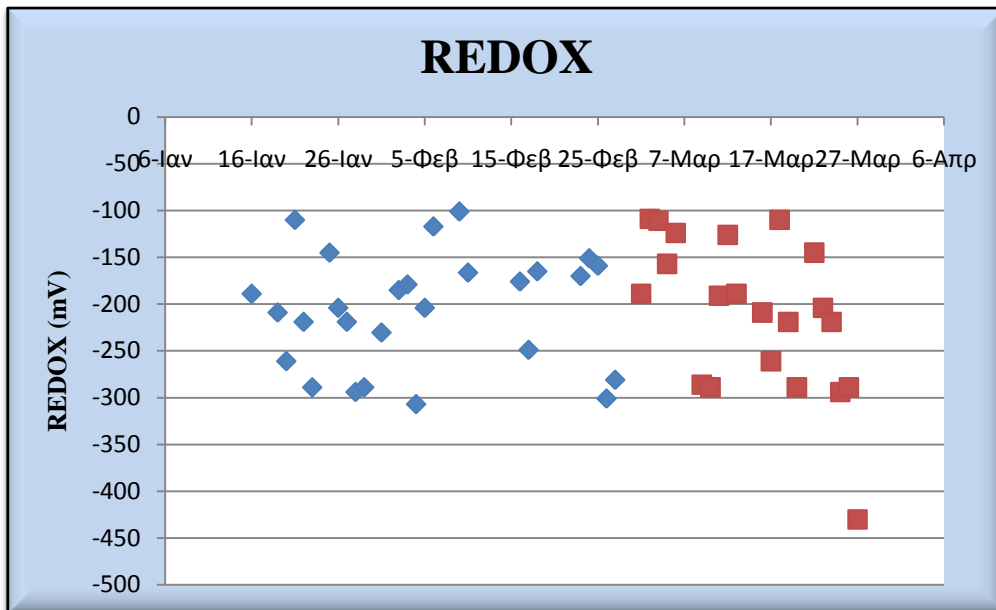
Η επίτευξη όσο το δυνατόν πιο σταθερών συνθηκών θερμοκρασίας στα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα καθώς επηρεάζει τη λειτουργία των μικροοργανισμών. Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας ήταν 22,5οC. Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας .



Διάγραμμα 4.11: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας

4.2.2.2 Η Διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)

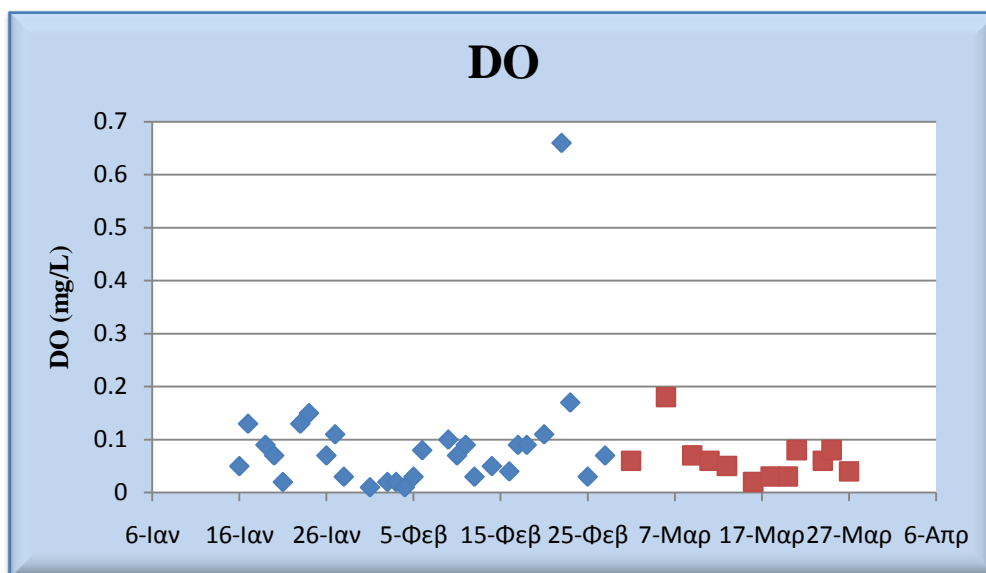
Από τα πειράματα προέκυψε ότι ο μέσος όρος του δυναμικού οξειδοαναγωγής ήταν -208,5mV , δηλαδή μικρότερος του -100mV, γεγονός που μας υποδηλώνει την ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών . Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής.



Διάγραμμα 4.12: Η χρονική διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)

4.2.2.3 Η Διακύμανση του Διαλυμένου Οξυγόνου (DO)

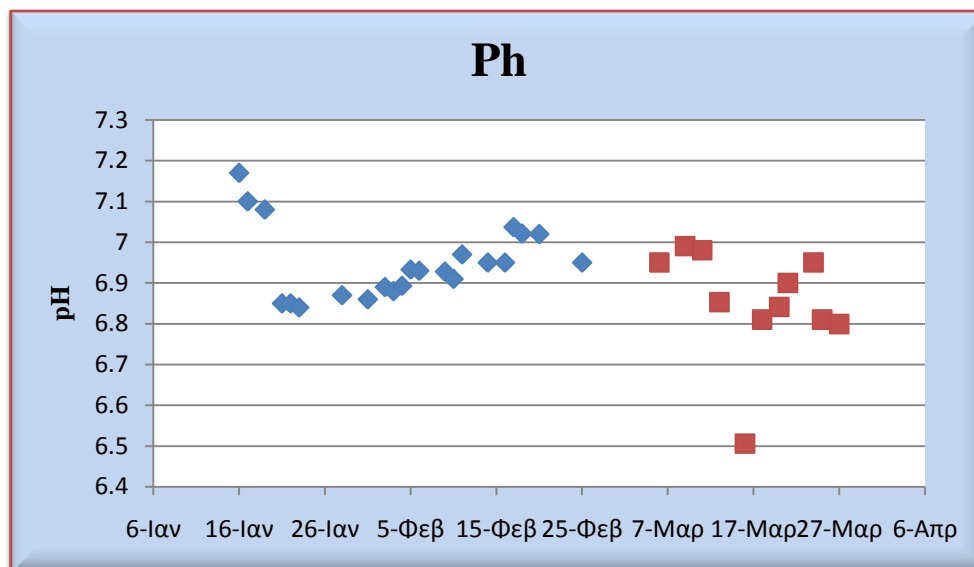
Ο μέσος όρος των μετρήσεων του διαλυμένου οξυγόνου στο σύστημα ήταν 0,1 mg/L, δηλαδή σχεδόν μηδενικές. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου.



Διάγραμμα 4.13: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου

4.2.2.4 Η Διακύμανση του pH

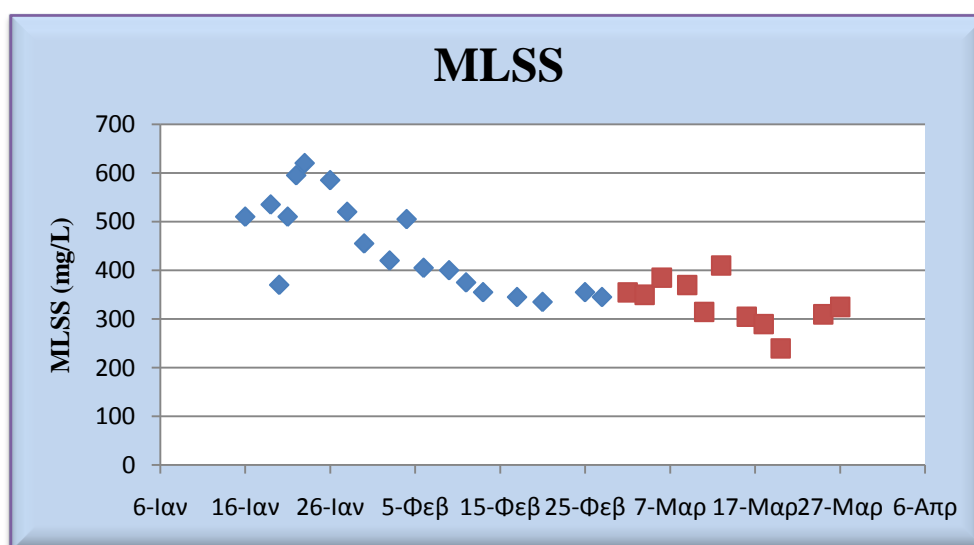
Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών του pH. Γενικά για την σωστή λειτουργία των συστημάτων είναι επιθυμητή μια τιμή γύρω στο 7. Ο μέσος όρος των μετρήσεων για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 6,9.



Διάγραμμα 4.14: Η χρονική διακύμανση του pH

4.2.2.5 Η Διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών

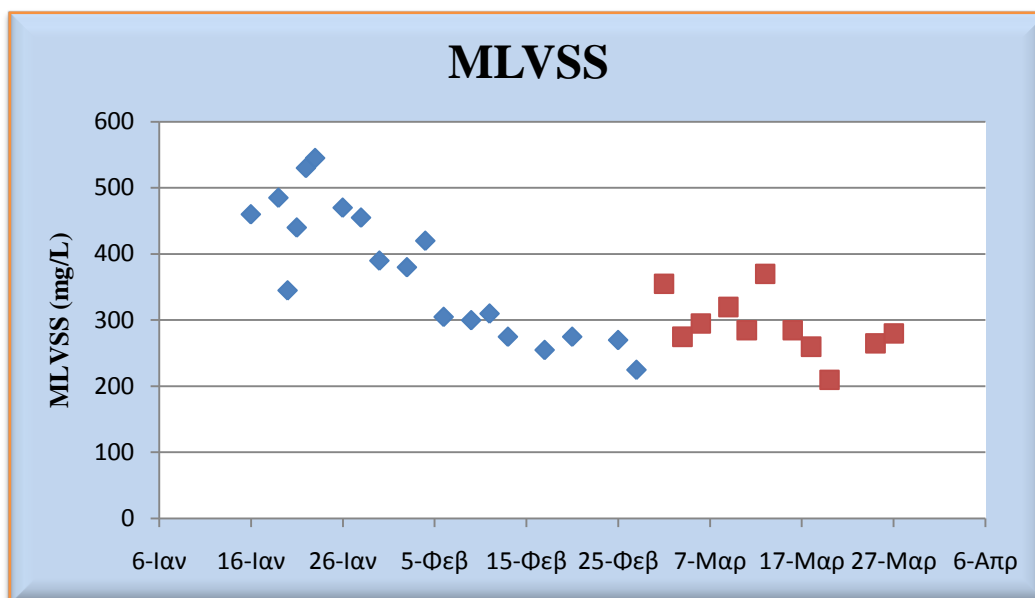
Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ολικών στερεών του ανάμικτου υγρού σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 332,3 mg/L , τιμή που είναι αρκετά χαμηλότερη συγκριτικά με την προηγούμενη φάση λειτουργίας του συστήματος. Η μείωση αυτή αποτελεί μία ένδειξη της φθίνουσας λειτουργίας του συστήματος. Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των MLSS.



Διάγραμμα 4.15: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών

4.2.2.6 Η Διακύμανση των Αιωρούμενων Πτητικών Στερεών

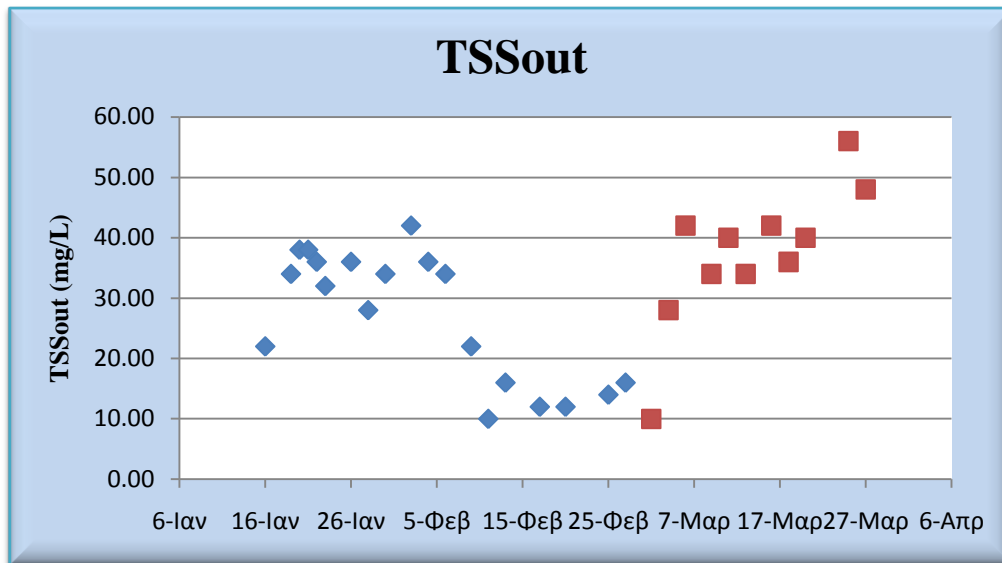
Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των πτητικών στερεών του ανάμικτου υγρού σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 290,9 mg/L, που αντίστοιχα είναι μια τιμή που φανερώνει φθίνουσα λειτουργία του συστήματος και είναι σημαντικά μικρότερη συγκριτικά με την προηγούμενη φάση λειτουργίας του συστήματος. Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των MLVSS.



Διάγραμμα 4.16: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Πτητικών Στερεών

4.2.2.7 Η Διακύμανση των Στερεών στην Έξοδο, TSS_{out}

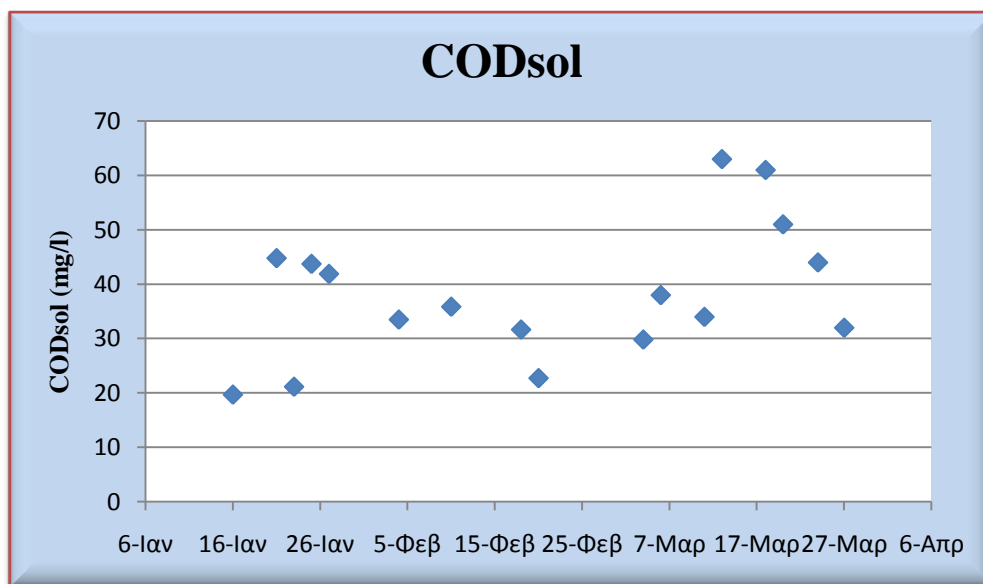
Η μέση τιμή για τη φάση αυτή ήταν 37,3 mg/L, και ακολουθεί το γράφημα που παρουσιάζει τη χρονική διακύμανση των στερεών στην έξοδο. Από την παράμετρο αυτή μπορούμε να αντιληφθούμε ότι η καθίζηση στο σύστημά μας ήταν πολύ υψηλή και ότι η απομάκρυνση των στερεών δεν πραγματοποιούνταν σωστά. Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το σύστημα μας βρισκόταν σε φθίνουσα λειτουργία.



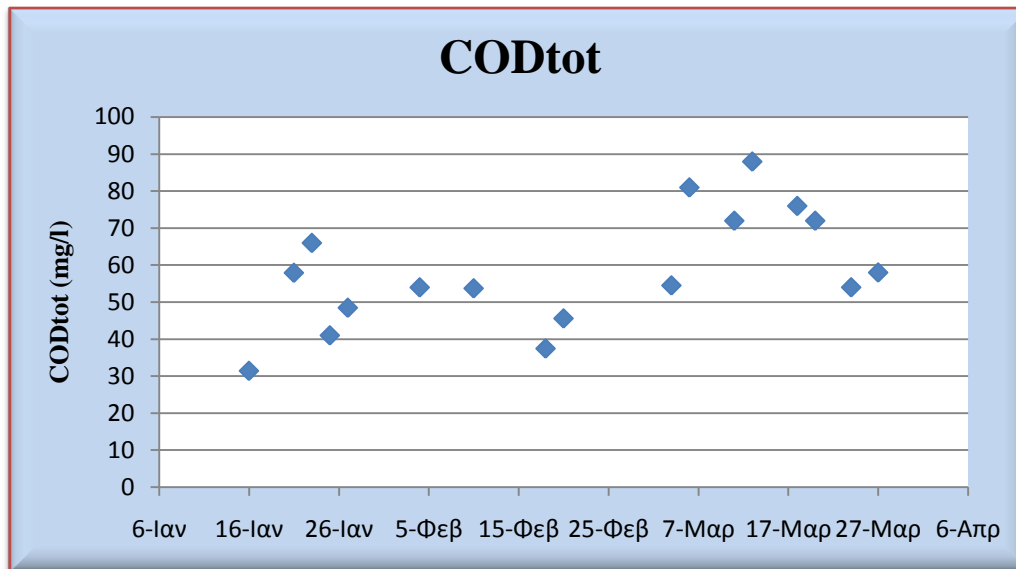
Διάγραμμα 4.17: Η χρονική διακύμανση των Στερεών Εξόδου

4.2.2.8 Η Διακύμανση του Ολικού και Διαλυτού COD

Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην έξοδο ήταν 38,1 mg/L. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του ολικού COD στην έξοδο ήταν 58,3 mg/L. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του διαλυτού και ολικού COD.



Διάγραμμα 4.18: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD



Διάγραμμα 4.19: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD

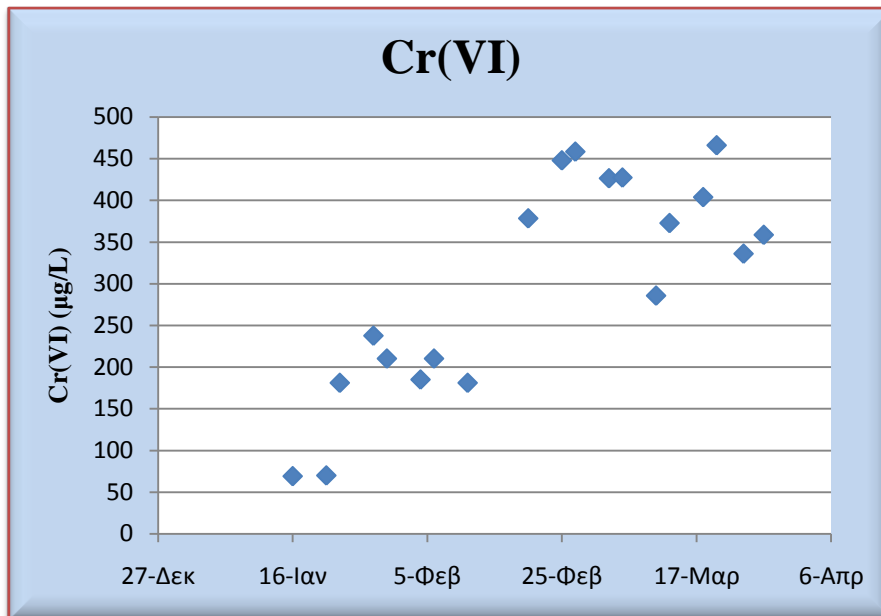
Τέλος, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

$$E = \frac{180 - 38,1}{180} = 78,8\%$$

Το σύστημα τροφοδοτούνταν καθημερινά με COD_{ολικό} = 200 mg/L (90% ζάχαρη που είναι απόλυτα διαλυτή και 10% γάλα). Ως εκ τούτου το COD_{διαλυτό} = 180 mg/L και επειδή υπάρχει αισθητή διαφορά ανάμεσα στο COD_{ολικό} και στο COD_{διαλυτό} του γάλατος

4.2.2.9 Η Διακύμανση του Εξασθενούς Χρωμίου στην Έξοδο, Cr(VI)_{out}

Στην έξοδο του συστήματος ο μέσος όρος των τιμών για τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που μετρήθηκαν ήταν 300,4 µg/L, τιμή πολύ υψηλή. Όπως μπορούμε να συμπεράνουμε και από το γράφημα της χρονικής διακύμανσης που παρατίθεται στην συνέχεια, το σύστημα παύει να επιτυγχάνει τους υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης που είχε παρουσιάσει κατά την προηγούμενη φάση λειτουργίας του. Επιπλέον η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου εμφανίζει μεγάλες διακυμάνσεις, που σημαίνει ότι το σύστημα σταμάτησε πλέον να έχει σταθερή λειτουργία. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα αυτά αλλά και τα αντίστοιχα για την μείωση των στερεών οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το σύστημα δε δουλεύει πλέον σωστά και ακολουθεί φθίνουσα πορεία.



Διάγραμμα 4.20: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο

4.3 Ολικό Χρώμιο για τον Αναερόβιο Αντιδραστήρα

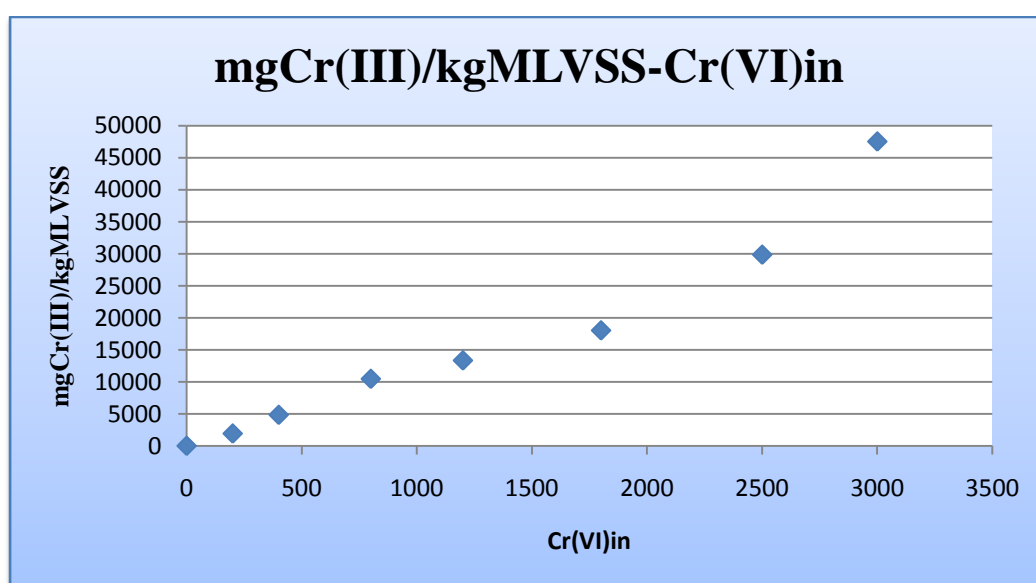
Σε κάθε φάση λειτουργίας του συστήματος πραγματοποιούσαμε μετρήσεις της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο και στο υπερκείμενο υγρό καθώς και της συγκέντρωσης του διαλυτού χρωμίου σε διηθημένο δείγμα υπερκείμενου υγρού. Η πραγματοποίηση των μετρήσεων αυτών αποσκοπούσε στην εξαγωγή κάποιου συμπεράσματος σχετικά με τη δυνατότητα τήρησης των ορίων για πόσιμο ή αρδευτικό νερό και με την περιεκτικότητα της ιλύος σε χρώμιο, καθώς και με ενδεχόμενη διάθεσή της για αγροτική χρήση.

Στο πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων για όλες τις συγκεντρώσεις 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. Για την παρουσίαση πιο ολοκληρωμένων αποτελεσμάτων έχουμε συμπεριλάβει και τις μετρήσεις που έγιναν σε προηγούμενη διπλωματική από την Μαστραντόνη Σεβαστή (2014).

Στο εσωτερικό των μικροοργανισμών το χρώμιο συσσωρεύεται κατά κανόνα υπό την μορφή τρισθενούς χρωμίου. Η συσσώρευση αυτή στη βιομάζα καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το χρόνο παραμονής των στερεών. Όπως έχει μετρηθεί σε αναερόβια συστήματα το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο είναι σχεδόν μηδενικό (Νύκταρη, 2012 και Καλδής, 2012). Στο συμπέρασμα αυτό μπορούμε να οδηγηθούμε και από τα αποτελέσματα των μέσων όρων των λόγων τρισθενούς και ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό ως προς τα MLVSS, οι οποίοι έχουν κοντινές τιμές (Πίνακας 4.2 και διάγραμμα 4-23).

Πίνακας 4.2: Συγκενρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων ολικού χρωμίου

Cr(VI) (μg/L)	0	200	400	800	1200	1800	2500	3000
Cr (VI)out (μg/L)	-	1,1	78,7	2,4	1,2	0,0	300,4	2253,4
TCr _{solout} (μg/L)	-	6,72	128,75	22	14	310	210	3300
TCr _{out} (μg/L)	-	13,11	189,29	41	65,66	600	560	4185
mgCr(III)/kgMLSS	-	1923	4839	10470	13344	18037	29866	47556
mgTCr/kgMLSS	-	1938	5073	10773	13375	19185	31266	62222



Διάγραμμα 4.21: Συσσώρευση τρισθενούς χρωμίου στη βιομάζα ως προς το εξασθενές χρώμιο εισόδου

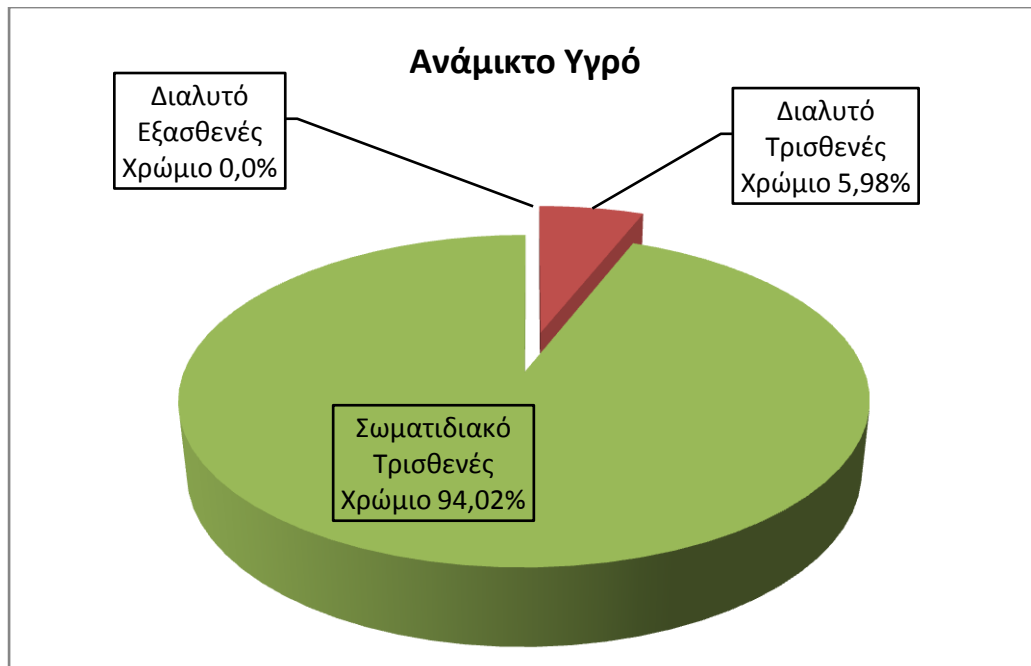
Από το παραπάνω διάγραμμα μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι καθώς αυξάνουμε τη συγκέντρωση εισόδου του εξασθενούς χρωμίου στο σύστημα, αυξάνεται και η συσσώρευση τρισθενούς και ολικού χρωμίου στη βιομάζα, πράγμα αναμενόμενο. Όσον αφορά τη δυνατότητα αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης ιλύος, σε όλα τα συστήματα που λειτούργησαν με χρώμιο, η συγκέντρωση χρωμίου στη βιομάζα ξεπερνούσε το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο σύμφωνα με την νομοθεσία, των 500 mg Cr/kg MLVSS. Κατά συνέπεια κρίνεται απαραίτητη η διάθεση της λάσπης του συγκεκριμένου συστήματος σε ειδικό χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων. Ωστόσο, δεν τίθεται θέμα τοξικότητας, αφού το χρώμιο βρίσκεται υπό τη μορφή του τρισθενούς χρωμίου.

Ως προς τη δυνατότητα χρήσης της εκροής των συστημάτων για αρδευτική χρήση, το ανώτατο σύμφωνα με την νομοθεσία όριο των 100 $\mu\text{gTCr/L}$, δεν πληρείται ούτε για το ολικό ούτε για το διαλυτό χρώμιο στην εκροή για καμία από τις συγκεντρώσεις εισόδου των 1800 και 2500 $\mu\text{gCr(VI)/L}$ με αποτέλεσμα να καθιστά το νερό ακατάλληλο.

4.3.1 Ποσοτικοποίηση των Μορφών του Χρωμίου

Στη φύση το χρώμιο όπως έχουμε αναφέρει και προηγουμένως εμφανίζεται υπό δύο μορφές: είτε ως εξασθενές το οποίο συναντάται στη φύση σε διαλυτή μορφή και σπάνια σε σωματιδιακή είτε ως τρισθενές, το οποίο εντοπίζεται σε σωματιδιακή μορφή και ορισμένες φορές σε διαλυτή. Προκειμένου να προχωρήσουμε στον υπολογισμό της ποσοτικοποίησης των μορφών του χρωμίου, θεωρήσαμε το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο αμελητέο και ίσο με μηδέν όπως έχει τεκμηριωθεί σε προηγούμενες εργασίες που έχουν εκπονηθεί στο EYT (Νύκταρη, 2012). Επομένως ως ολικό χρώμιο θεωρήσαμε το άθροισμα του διαλυτού εξασθενούς, του διαλυτού τρισθενούς και του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου. Η μέτρηση για το διαλυτό εξασθενές χρώμιο προέρχονταν από το διηθημένο υπερκείμενο υγρό με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR 2800. Όσον αναφορά το ολικό τρισθενές χρώμιο ο υπολογισμός του πραγματοποιήθηκε αφαιρώντας από το ολικό χρώμιο του ανάμικτου υγρού το διαλυτό εξασθενές, ενώ το διαλυτό τρισθενές χρώμιο υπολογίστηκε από το ολικό χρώμιο του διηθημένου υπερκείμενου υγρού αφαιρώντας το διαλυτό εξασθενές χρώμιο. Τέλος το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο στο ανάμικτο υγρό προέκυψε από τη διαφορά του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου από το ολικό τρισθενές, ενώ στην έξοδο από τη διαφορά του ολικού χρωμίου του διηθημένου υπερκείμενου υγρού από το αδιάηκτο υπερκείμενο υγρό.

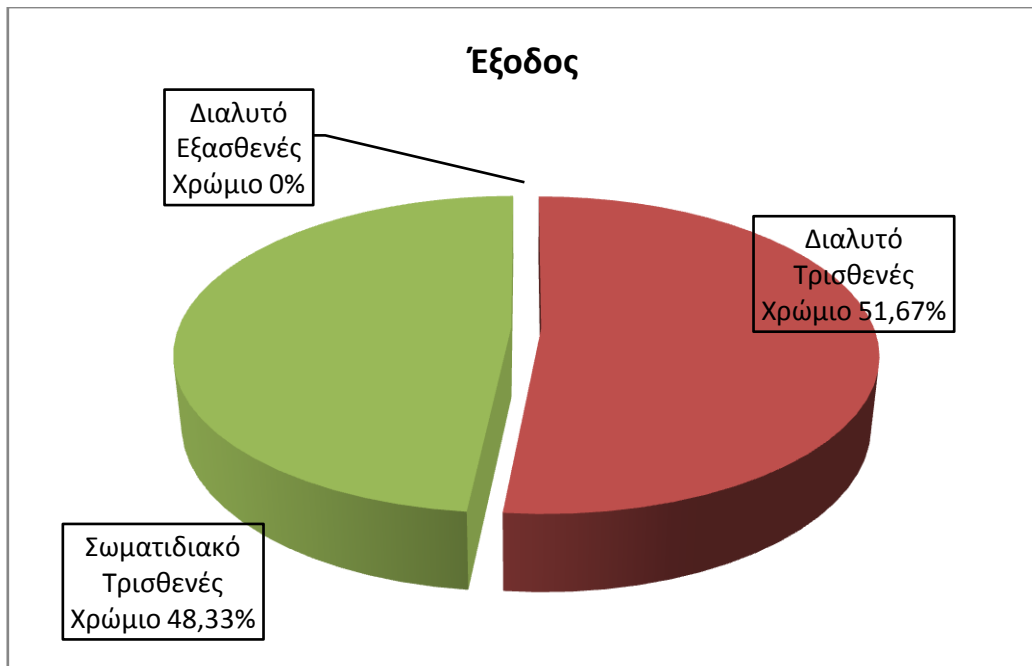
Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ποσοστά και οι μορφές του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για τον αναερόβιο αντιδραστήρα για 1800 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.



Σχήμα 4.1: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αναερόβιου αντιδραστήρα για 1800 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.

Από το παραπάνω σχήμα μπορούμε να καταλάβουμε ότι η κυρίαρχη μορφή χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αναερόβιου αντιδραστήρα είναι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό 94,02%. Στην ουσία αυτό σημαίνει ότι το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές, το οποίο συσσωρεύεται στη βιομάζα κατά το μεγαλύτερο ποσοστό του. Τέλος, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το διαλυτό τρισθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 5,98%, ενώ το διαλυτό εξασθενές σε 0,0%, γεγονός που επιβεβαιώνει την απομάκρυνσή του από το σύστημα.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα ποσοστά και οι μορφές του ολικού χρωμίου στην έξοδο του συστήματος για 1800 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.

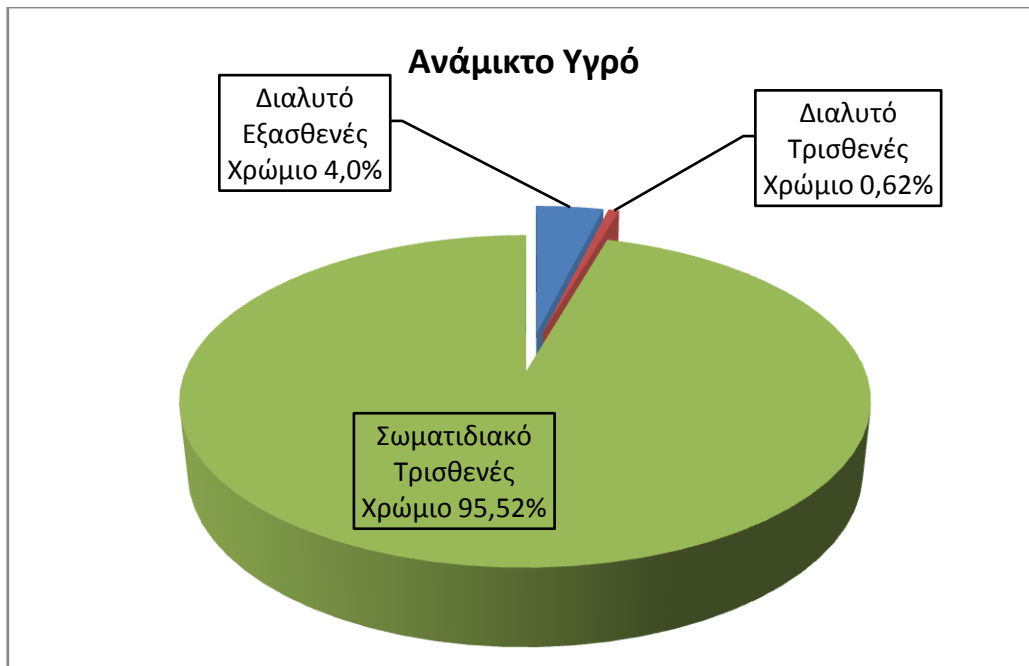


Σχήμα 4.2: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα για 1800 $\mu\text{gCr(VI)/L}$

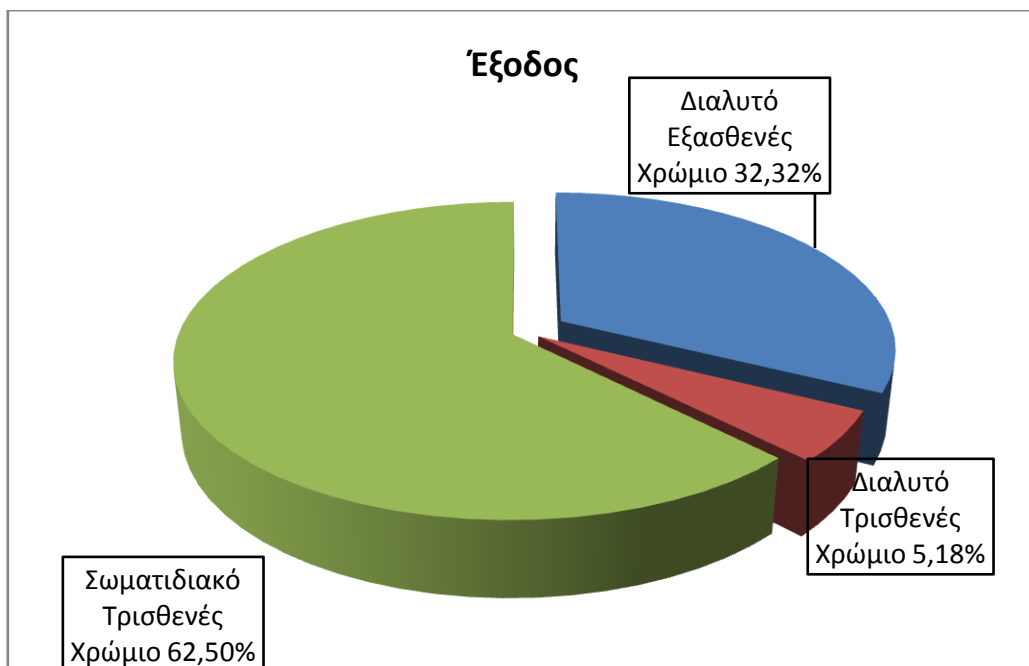
Παρατηρώντας το παραπάνω σχήμα μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι στην περίπτωση της εξόδου του συστήματος, το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο υπάρχει σε ποσοστό 48,33%. Δεδομένου όμως ότι η περιεκτικότητα της εξόδου σε μικροοργανισμούς είναι μικρή, το ποσοστό αυτό είναι αρκετά μειωμένο από το αντίστοιχο του ανάμικτου υγρού. Τέλος, παρατηρείται ότι το διαλυτό τρισθενές χρώμιο στην έξοδο βρίσκεται σε ποσοστό 51,67%, δηλαδή αυξήθηκε σε σχέση με αυτό του ανάμικτου υγρού, ενώ το διαλυτό εξασθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 0,0%.

Αντίστοιχα ακολουθούν και τα σχήματα που παρουσιάζουν τα ποσοστά και τις μορφές του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για τον αναερόβιο αντιδραστήρα για 2500 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.

Στο σχήμα 4.3 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η κυρίαρχη μορφή χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αναερόβιου αντιδραστήρα για συγκέντρωση εισόδου 2500 $\mu\text{gCr(VI)/L}$ είναι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό 95,52%, το διαλυτό εξασθενές βρίσκεται σε ποσοστό 4,0% ενώ το διαλυτό τρισθενές σε 0,0%.



Σχήμα 4.3: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αναερόβιου αντιδραστήρα για 2500 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.



Σχήμα 4.4: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα για 2500 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.

Στο παραπάνω σχήμα παρατηρούμε ότι η κυρίαρχη μορφή χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα είναι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο, σε ποσοστό 62,50%. Το διαλυτό εξασθενές βρίσκεται σε ποσοστό 32,32%, ενώ τέλος το διαλυτό τρισθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 5,18%.

4.4 Συγκεντρωτική Παρουσίαση και Σχολιασμός

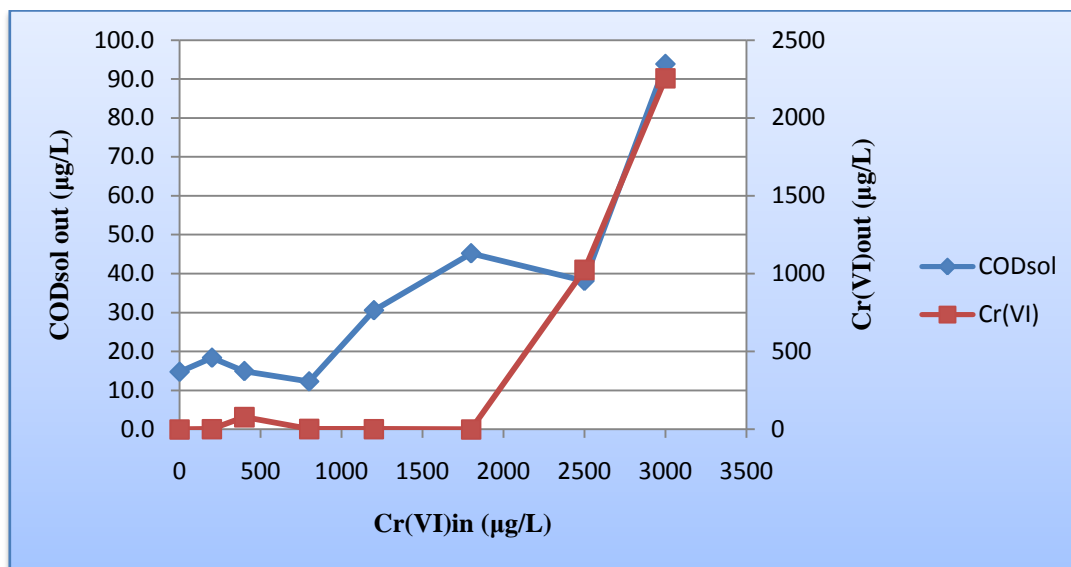
Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας στον οποίο έχουν συγκεντρωθεί όλοι οι μέσοι όροι των μετρήσεων για όλα τα αναερόβια συστήματα που λειτούργησαν, και τα αποτελέσματα από τη διπλωματική της Μαστραντώνη Σεβαστής, προκειμένου να γίνει ευκολότερα η σύγκριση μεταξύ τους και η αξιολόγηση της λειτουργίας τους.

Πίνακας 4.3: Συγκεντρωτική παρουσίαση παραμέτρων

	Cr(VI) (μg/l)	0	200	400	800	1200	1800	2500	3000
Μέσοι Όροι	redox (mV)	-176,1	-152,9	-163,3	-197,9	-228,2	-197,1	-208	-131,8
	DO (mg/l)	0,10	0,07	0,17	0,1	0,09	0,08	0,08	0,06
	pH	7,054	6,735	7,068	7,1	7,01	7,025	6,917	6,81
	T (oC)	25,5	25,2	22,7	23,3	28,3	22,9	22,45	26,4
	MLSS (mg/l)	918	955	687	952,9	800	617	332,3	321
	MLVSS (mg/l)	562	541	439	482,9	561	572	290,9	271
	TSSout (mg/l)	30	18	35	29,7	21	27	37,3	41
	CODsol out (mg/l)	14,8	18,4	15,0	12,3	30,6	24,5	38,1	93,8
	CODtot out (mg/l)	33,7	36,3	47,9	33,0	53,7	59,0	58,2	-
	Cr(VI)out (μg/l)	-	1,1	78,7	2,4	1,2	0	1024,1	2253,4
	NO ₃ -N (mg/l)	-	-	-	0,2	0,3	0,1	2,96	3,95
	TCr _{solout} (μg/l)	-	6,72	128,75	22	14	310	210	3300
	TCr _{out} (μg/l)	-	13,11	189,29	41	65,66	600	560	4185
	mgCr(III)/kgMLVSS	-	1923	4839	10470	13344	18037,0	29866,7	47556
	mgTCr/kgMLVSS	-	1938	5073	10773	13375	19185,2	31266,7	62222
	Απόδοση απομ/σης CODsol (%)	92,62%	90,81%	92,52%	93,86%	84,71%	86,39%	78,83%	53,09%
	Απόδοση απομ/σης Cr(VI) (%)	-	99,43%	80,32%	99,69%	99,90%	100,00%	59,04%	24,89%
Yact (mg VSS/mg COD)	0,19	0,18	0,27	0,18	0,39	0,64	0,35	-	

Παρατηρούμε ότι το σύστημα των 1800 μgCr(VI)/L είχε πολύ καλή λειτουργία ενώ το σύστημα των 2500 μgCr(VI)/L έχει ξεκινήσει να αστοχεί και να μη λειτουργεί πλέον (ταυτόχρονα παρουσίασε ασταθή λειτουργία). Και τα δύο συστήματα είχαν αρκετά καλά χαρακτηριστικά ως προς την εκροή διαλυτού COD και εξασθενούς χρωμίου όπως φαίνεται και από το διάγραμμα που ακολουθεί στο οποίο φαίνονται οι

εκροές του διαλυτού COD και του Cr(VI) συναρτήσει του εξασθενές χρωμίου στην είσοδο για όλα τα συστήματα που πραγματοποιήθηκαν.



Διάγραμμα 4.22: Η εκροή του διαλυτού COD και του Cr(VI) συναρτήσει του εξασθενές χρωμίου στην είσοδο

Στον παραπάνω πίνακα έχουμε υπολογίσει και τον πραγματικό μέσο συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα, Y_{act} , ο οποίος συνεκτιμά και την ενδογενή αναπνοή. Αρχικά υπολογίζουμε το παρατηρούμενο Y_{obs} από τη σχέση :

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

Και στη συνέχεια υπολογίζουμε το πραγματικό Y_{act} από τη σχέση:

$$Y_{obs} = \frac{Y_{act}}{1 + b * \theta_c} \Leftrightarrow Y_{act} = Y_{obs} * (1 + b * \theta_c)$$

Όπου b ο συντελεστής φθοράς της μικροβιακής μάζας που υπολογίζεται από τη σχέση :

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

Τα αποτελέσματα από τα πειραματικά δεδομένα έδωσαν συντελεστές που ήταν κοντά στις βιβλιογραφικά αναμενόμενες τιμές, δηλαδή 0,2 mg VSS/mg COD. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι στο σύστημα των 3000 µg/L δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός του Y λόγω της αναχαίτισης.

Τέλος υπολογίσαμε και τις μέσες αποδόσεις απομάκρυνσης COD και Cr(VI), από 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 υψηλότερη τιμή για το σύστημα των 1800 $\mu\text{gCr(VI)/L}$ που δούλεψε καλύτερα σε σχέση με το σύστημα των 2500 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.

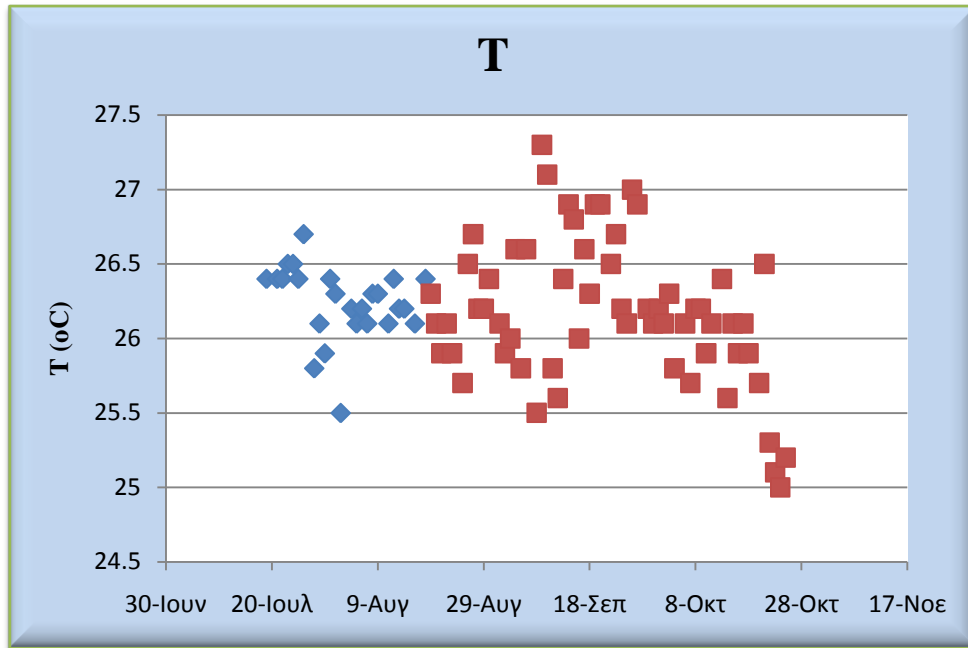
4.5 Παρακολούθηση Λειτουργίας Ανοξικού-Αναερόβιου Αντιδραστήρα

4.5.1 Παρακολούθηση Λειτουργίας Ανοξικού-Αναερόβιου Αντιδραστήρα με $\text{Cr(VI)} = 3600 \mu\text{g/L}$

Το σύστημα αυτό ξεκίνησε να λειτουργεί στις 19/7/2014 και η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του συστήματος αυτού ήταν 19/8/2014-26/10/2014, με έναν κύκλο λειτουργίας ημερησίως. Στα γραφήματα που ακολουθούν με κόκκινο χρώμα αναπαριστάται η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του συστήματος ενώ με μπλε η περίοδος πριν από αυτήν.

4.5.1.1 Η Διακύμανση Θερμοκρασίας

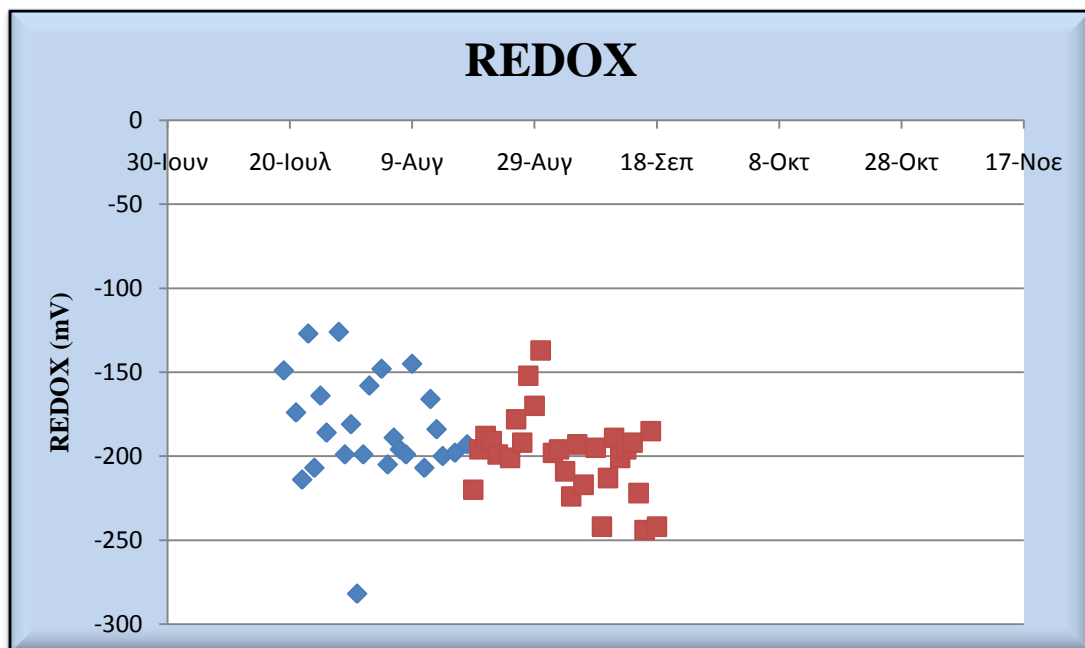
Η επίτευξη όσο το δυνατόν πιο σταθερών συνθηκών θερμοκρασίας στα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα καθώς επηρεάζει τη λειτουργία των μικροοργανισμών. Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας ήταν $26,2^{\circ}\text{C}$, που είναι αρκετά υψηλή λόγω του καλοκαιριού. Στο γράφημα που ακολουθεί φαίνεται η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 4.23: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας

4.5.1.2 Η Διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)

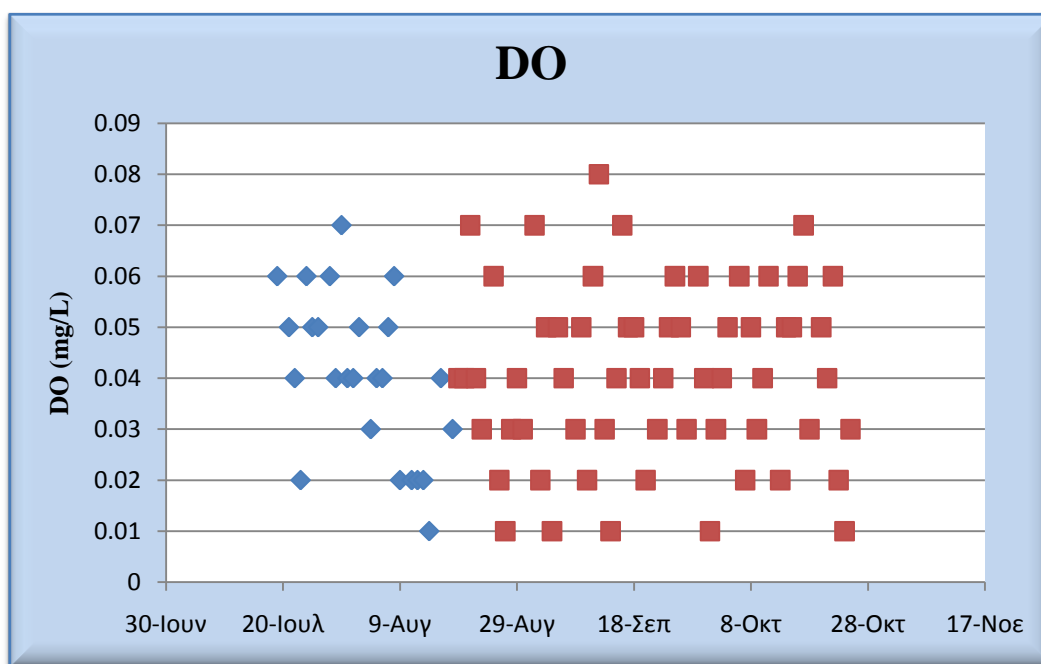
Το δυναμικό οξειδοαναγωγής βοηθά στο να προσδιοριστεί το είδος των συνθηκών που επικρατούν στο σύστημα, δηλαδή αν είναι οξειδωτικές, ανοξικές ή αναερόβιες (στην ουσία προσδιορίζεται ο αποδέκτης ηλεκτρονίων). Από τα πειράματα προέκυψε ότι ο μέσος όρος του δυναμικού οξειδοαναγωγής ήταν -195 mV , δηλαδή μικρότερος του -100 mV , γεγονός που μας υποδηλώνει την ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών. Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής.



Διάγραμμα 4.24: Η χρονική διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)

4.5.1.3 Η Διακύμανση του Διαλυμένου Οξυγόνου (DO)

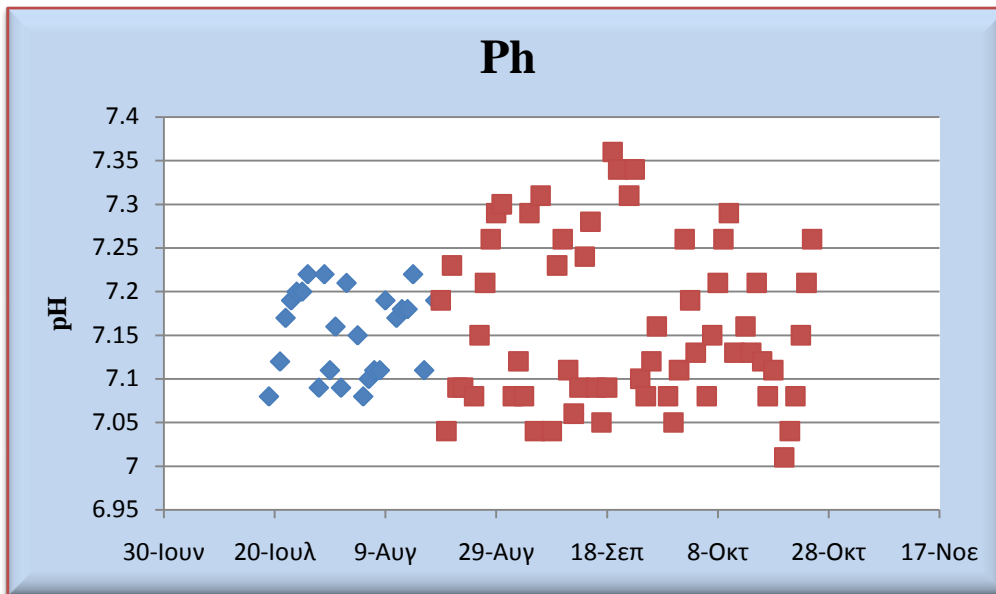
Κατά το σύνολο της λειτουργίας του ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο για προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία. Το αλουμινόχαρτο εμπόδιζε την ανάπτυξη αλγών εντός της δεξαμενής, τα οποία ήταν δυνατόν να διαχέουν ποσότητες οξυγόνου στο διάλυμα του αντιδραστήρα. Ο μέσος όρος των μετρήσεων στο σύστημα ήταν 0,04 mg/L, που δείχνει ότι οι συνθήκες ήταν ικανοποιητικά αναερόβιες, δεδομένου ότι για την επίτευξη αναερόβιων συνθηκών πρέπει το διαλυμένο οξυγόνο στο ανάμικτο υγρό να μετράται σχεδόν μηδενικό.



Διάγραμμα 4.25: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου

4.5.1.4 Η Διακύμανση του pH

Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών του pH. Γενικά για την σωστή λειτουργία των συστημάτων είναι επιθυμητή μια τιμή γύρω στο 7. Ο μέσος όρος των μετρήσεων για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 7,159.



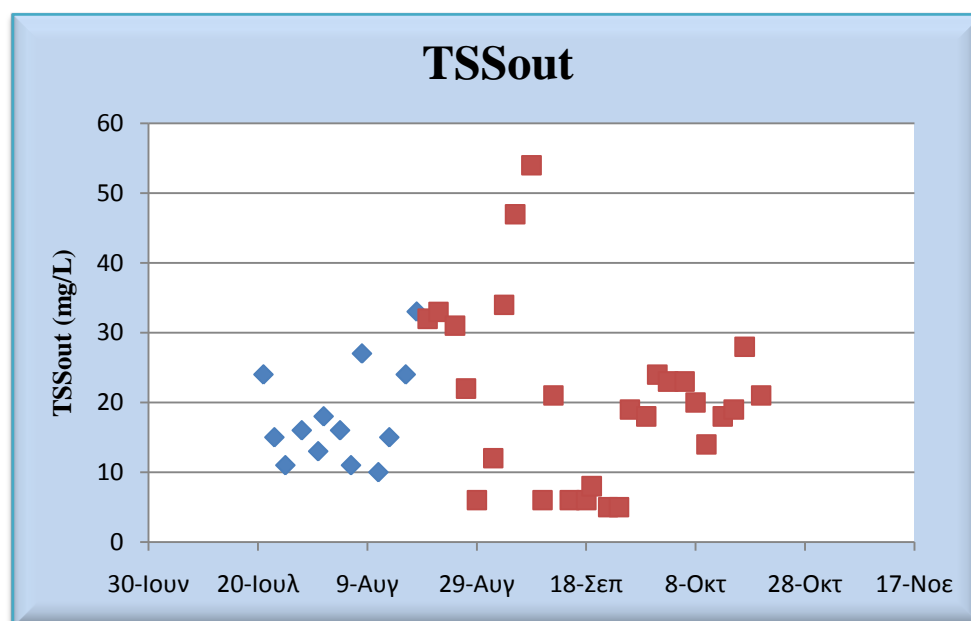
Διάγραμμα 4.26: Η χρονική διακύμανση του pH

4.5.1.5 Η Διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών

Ο όρος Αιωρούμενα Ολικά Στερεά αναφέρεται στα στερεά εκείνα μεγέθους μεγαλύτερο από 0,1 μm και υπολογίζονται ως ποσότητα στερεού που παραμένει στο φίλτρο διήθησης μετά το πέρας της. Δεδομένου ότι ποσοτικοποιούν την ποσότητα της βιομάζας στο σύστημα καθώς και ότι η μεταβολή στην συγκέντρωσή τους επηρεάζει την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου καταλαβαίνουμε ότι αποτελούν μία σημαντική παράμετρο της λειτουργίας του βιολογικού αντιδραστήρα. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ολικών στερεών του ανάμικτου υγρού σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 425,6 mg/L ενώ στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των MLSS.

4.5.1.7 Η Διακύμανση των Στερεών στην Έξοδο, TSS_{out}

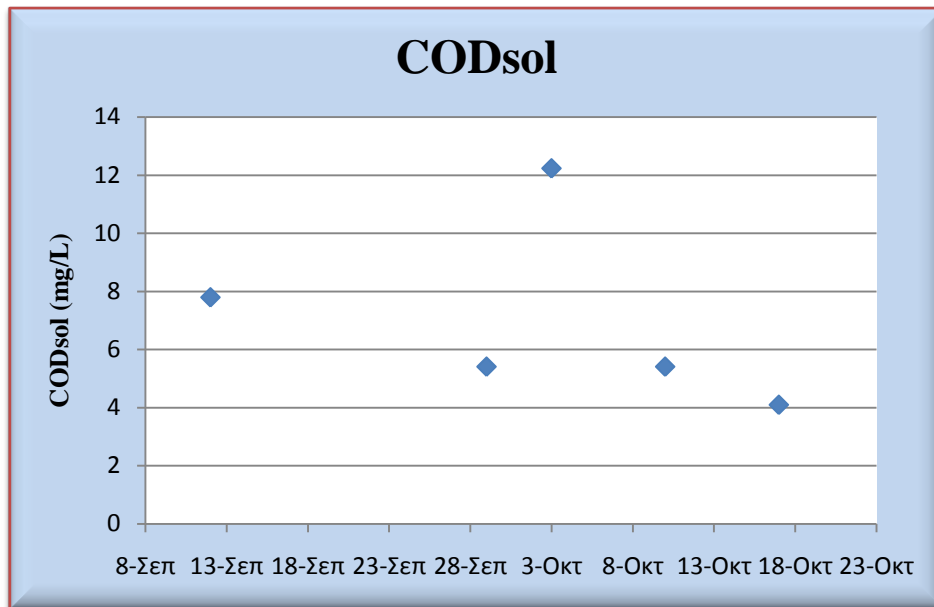
Σημαντική παράμετρος για τη λειτουργία του συστήματος είναι η μέτρηση των ολικών στερεών της εξόδου. Τα στερεά εξόδου μετριούνται μετά την ολοκλήρωση της καθίζησης για την εκτίμηση της ποιότητάς της. Επιπλέον, επειδή περιέχονται στον επεξεργασμένο όγκο νερού, το επιβαρύνουν με σωματιδιακό χρώμιο, που ενδεχομένως έχει κατακρημνιστεί ή προσροφηθεί στη βιομάζα και διαφεύγει με την εκροή. Η μέση τιμή για τη φάση αυτή ήταν 20,6 mg/L, και ακολουθεί το γράφημα που παρουσιάζει τη χρονική διακύμανση των στερεών στην έξοδο.



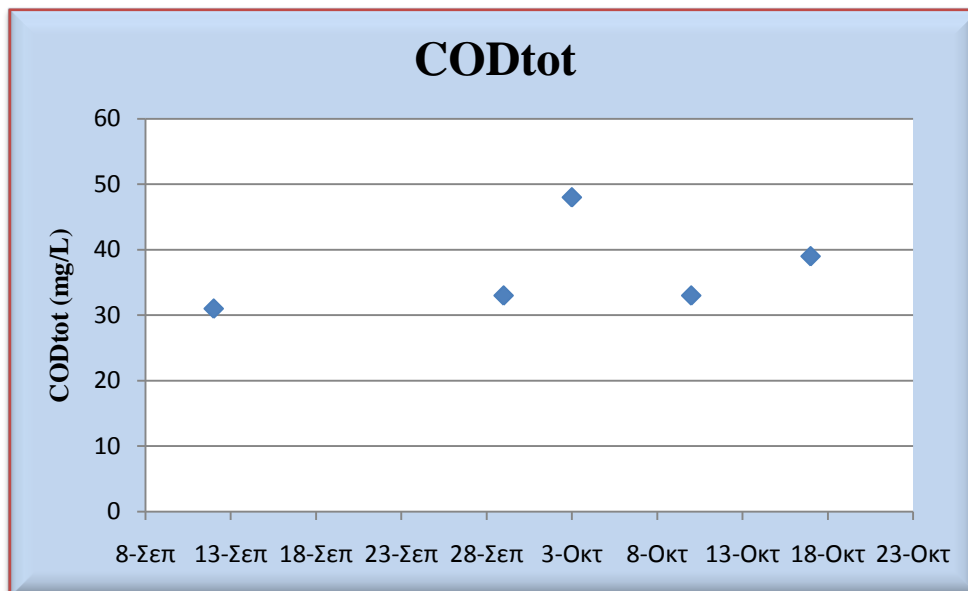
Διάγραμμα 4.29: Η χρονική διακύμανση των Στερεών Εξόδου

4.5.1.8 Η Διακύμανση του Ολικού και Διαλυτού COD

Η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για τα συστήματα. Δεδομένου ότι καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων η ποσότητα τροφής (δηλαδή διαλυτού COD) που λάμβαναν τα συστήματα ήταν σταθερή, συμπεραίνουμε ότι η μετρούμενη στην εκροή ποσότητα αποτελεί δείκτη της μη καταναλωθείσας τροφής. Έτσι, είχαμε μία ένδειξη της σωστής ή μη λειτουργίας και της απόδοσης των συστημάτων. Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην έξοδο ήταν 7 mg/L. 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 37 mg/L. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του διαλυτού και ολικού COD.



Διάγραμμα 4.30: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD



Διάγραμμα 4.31: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD

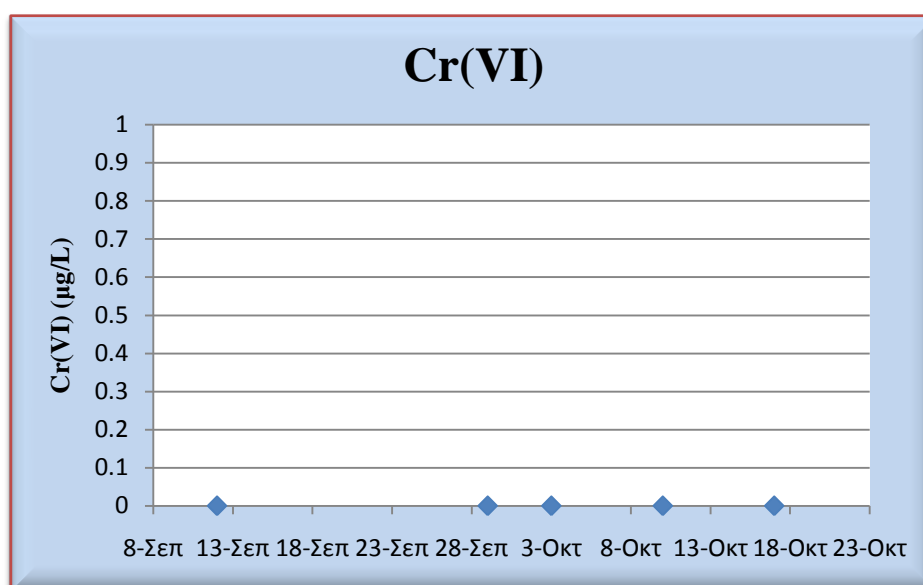
Τέλος, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

$$E = \frac{180 - 7}{180} = 96,1\%$$

Το σύστημα τροφοδοτούνταν καθημερινά με CODολικό = 200 mg/L (90% ζάχαρη που είναι απόλυτα διαλυτή και 10% γάλα). Ως εκ τούτου το CODδιαλυτό = 180 mg/L επειδή υπάρχει αισθητή διαφορά ανάμεσα στο CODολικό και στο CODδιαλυτό του γάλατος.

4.5.1.9 Η Διακύμανση του Εξασθενούς Χρωμίου στην Έξοδο, Cr(VI)_{out}

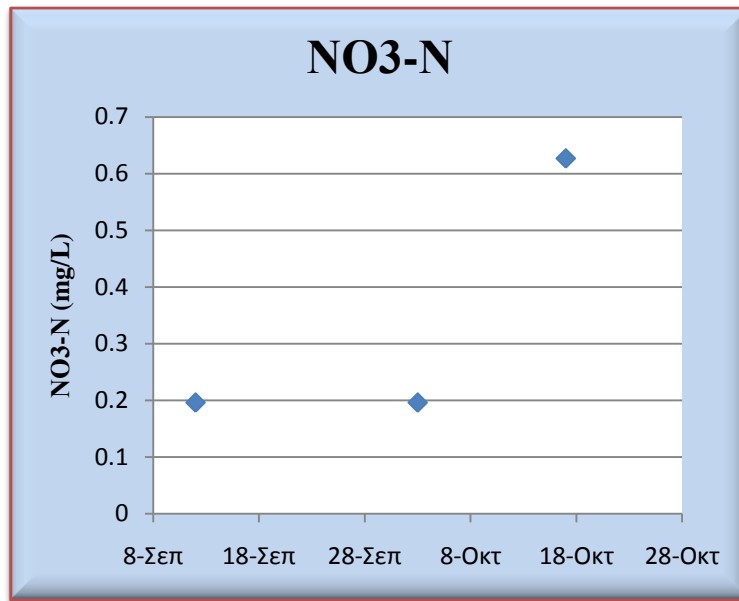
Μία από τις σημαντικότερες μετρήσεις για την εργασία αυτή είναι η μέτρηση του εναπομείναντος εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο των συστημάτων που τροφοδοτούνται με χρώμιο. Η τιμή για το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο (Cr(VI)_{out}) προέρχεται από το δείγμα του διηθημένου υπερκείμενου. Η αρχική τιμή συγκέντρωσης είναι ίση με 3600 μg/L. Η συγκέντρωση που περισσεύει από το σύστημα αποτελεί την τιμή εκείνη που δεν ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) μέσω της βιολογικής επεξεργασίας. Ο μέσος όρος των τιμών για τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του συστήματος που μετρήθηκαν ήταν 0 μg/L, τιμή πολύ χαμηλή, συγκρινόμενη με την αρκετά υψηλή τιμή εξασθενούς χρωμίου με την οποία τροφοδοτούνταν το σύστημα. Παρακάτω φαίνεται το γράφημα τις χρονικής διακύμανσης του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.



Διάγραμμα 4.32: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο

4.5.1.10 Η Διακύμανση του Νιτρικού Αζώτου στην Έξοδο, NO₃-N

Σε αυτή την φάση των πειραμάτων έγιναν μόνο δύο μετρήσεις του νιτρικού αζώτου στην έξοδο, που όπως φαίνεται και από το γράφημα παρακάτω ήταν μικρότερες από 0,34 mg/L, το οποίο σημαίνει πως γινόταν κατανάλωση των νιτρικών που περιείχε το νερό.



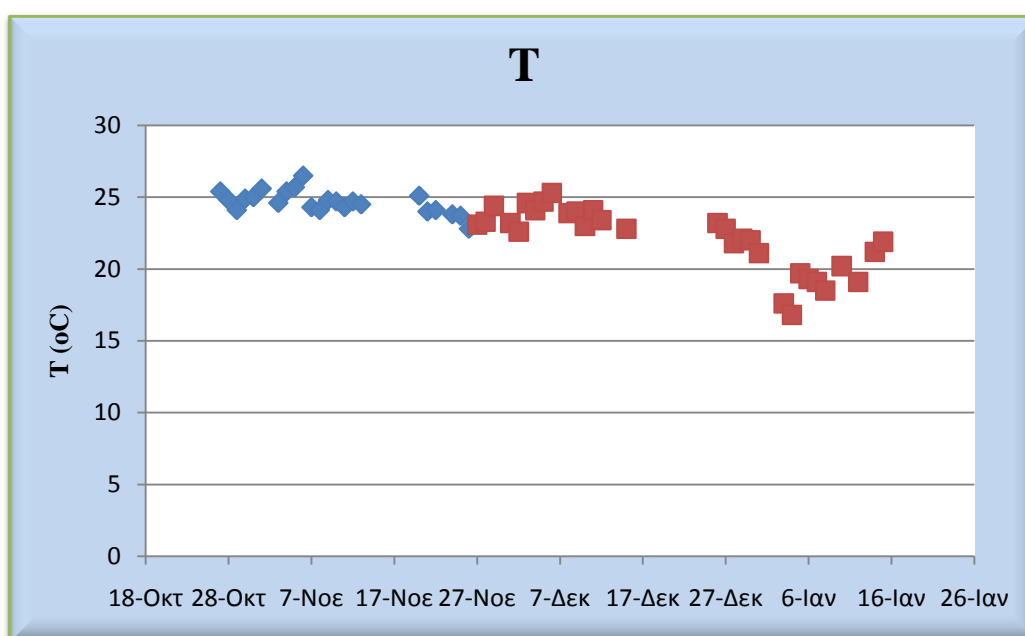
Διάγραμμα 4.33: Η χρονική διακύμανση του Νιτρικού Αζώτου στην Έξοδο NO₃-N

4.5.2 Παρακολούθηση Λειτουργίας Ανοξικού-Αναερόβιου Αντιδραστήρα με $\text{Cr(VI)}=4500\mu\text{g/L}$

Το σύστημα αυτό ξεκίνησε να λειτουργεί στις 27/10/2014 και η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του συστήματος αυτού ήταν 27/11/2014-15/1/2015, με έναν κύκλο λειτουργίας ημερησίως. Στα γραφήματα που ακολουθούν με κόκκινο χρώμα αναπαριστάται η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του συστήματος ενώ με μπλε η περίοδος πριν από αυτήν.

4.5.2.1 Η Διακύμανση Θερμοκρασίας

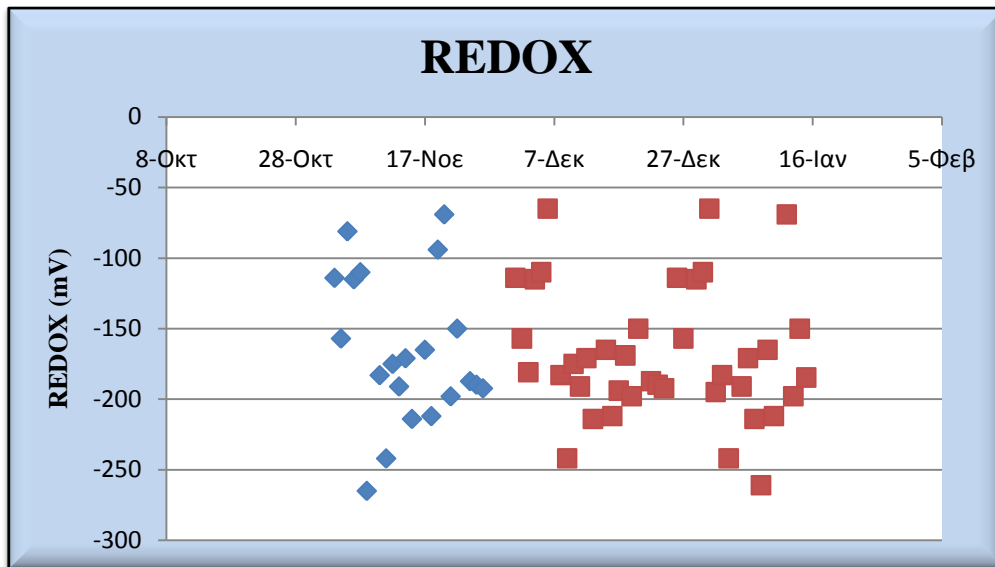
Η επίτευξη όσο το δυνατόν πιο σταθερών συνθηκών θερμοκρασίας στα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα καθώς επηρεάζει τη λειτουργία των μικροοργανισμών. Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας ήταν $23,1^{\circ}\text{C}$. Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας .



Διάγραμμα 4.34: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας

4.5.2.2 Η Διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)

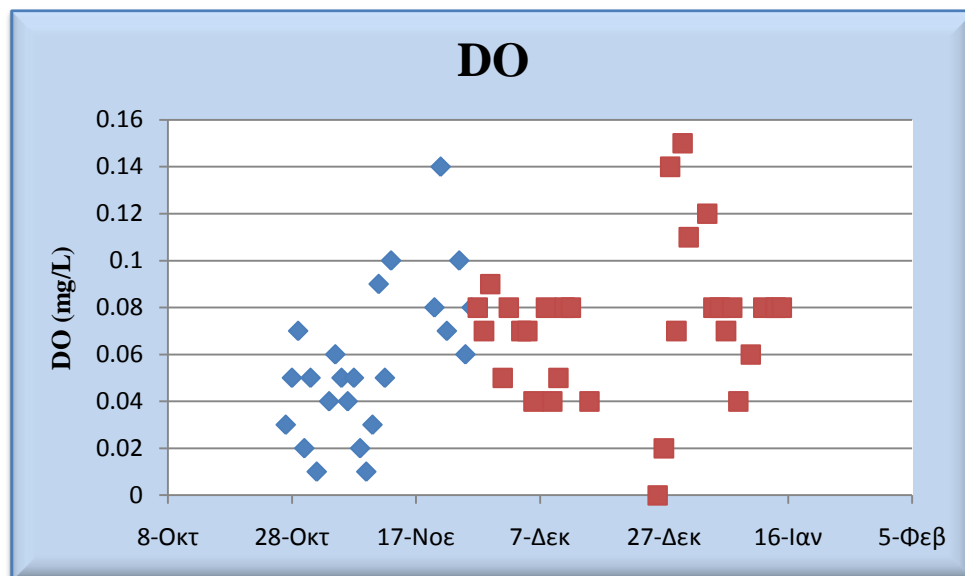
Από τα πειράματα προέκυψε ότι ο μέσος όρος του δυναμικού οξειδοαναγωγής ήταν $-167,5\text{mV}$, δηλαδή μικρότερος του -100mV , γεγονός που μας υποδηλώνει την ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών. Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής.



Διάγραμμα 4.35: Η χρονική διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)

4.5.2.3 Η Διακύμανση του Διαλυμένου Οξυγόνου (DO)

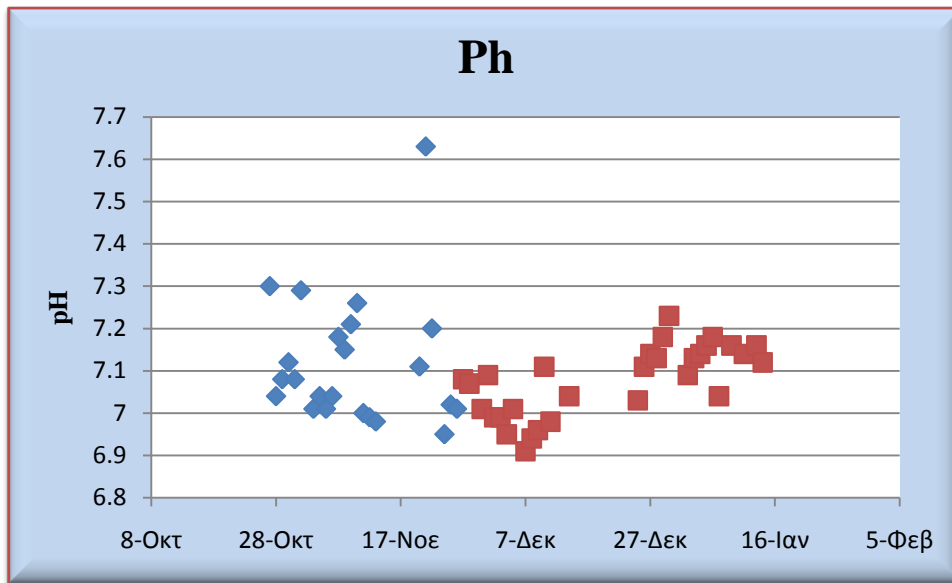
Ο μέσος όρος των μετρήσεων του διαλυμένου οξυγόνου στο σύστημα ήταν 0,1 mg/L, δηλαδή σχεδόν μηδενικές. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου.



Διάγραμμα 4.36: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου

4.5.2.4 Η Διακύμανση του pH

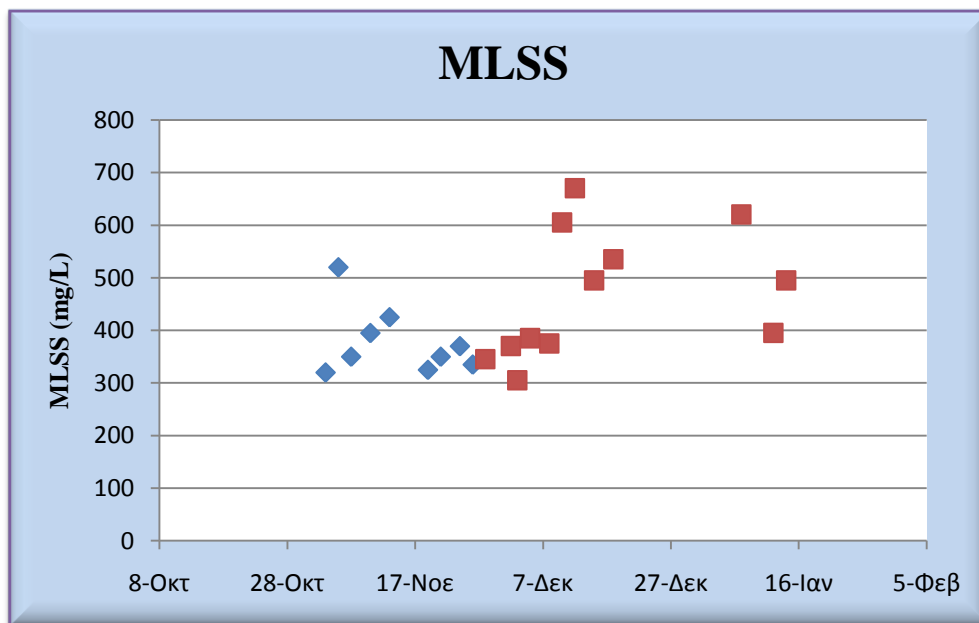
Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών του pH. Γενικά για την σωστή λειτουργία των συστημάτων είναι επιθυμητή μια τιμή γύρω στο 7. Ο μέσος όρος των μετρήσεων για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 7,094.



Διάγραμμα 4.37: Η χρονική διακύμανση του pH

4.5.2.5 Η Διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ολικών στερεών του ανάμικτου υγρού σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 466,3 mg/L ενώ στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των MLSS. Το κενό στο γράφημα οφείλεται στις διακοπές των Χριστουγέννων, κατά το οποίο δεν πραγματοποιούνταν αναλύσεις.

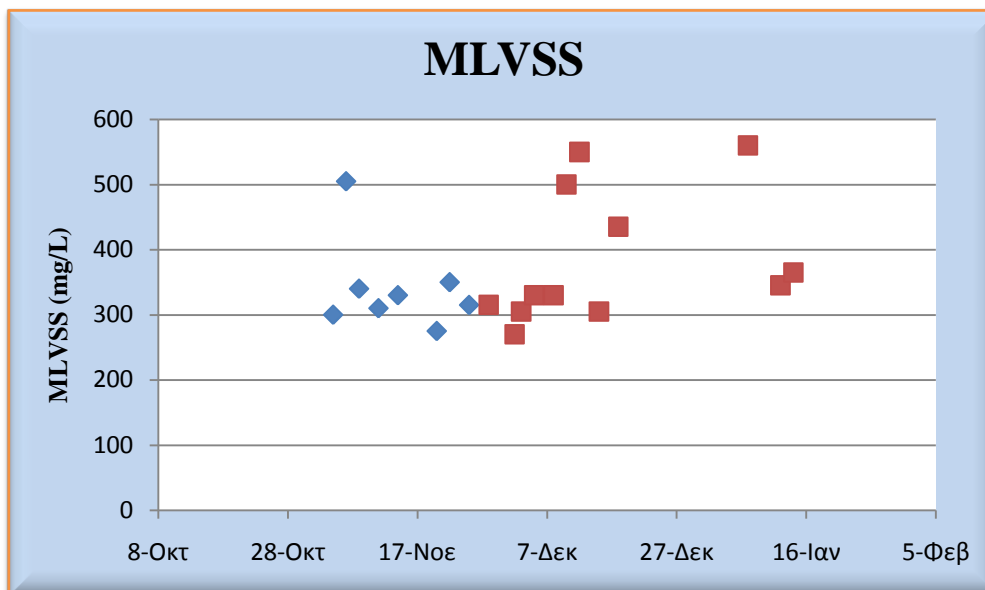


Διάγραμμα 4.38: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών

4.5.2.6 Η Διακύμανση των Αιωρούμενων Πτητικών Στερεών

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των πτητικών στερεών του ανάμικτου υγρού σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 384,2 mg/L ενώ στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η

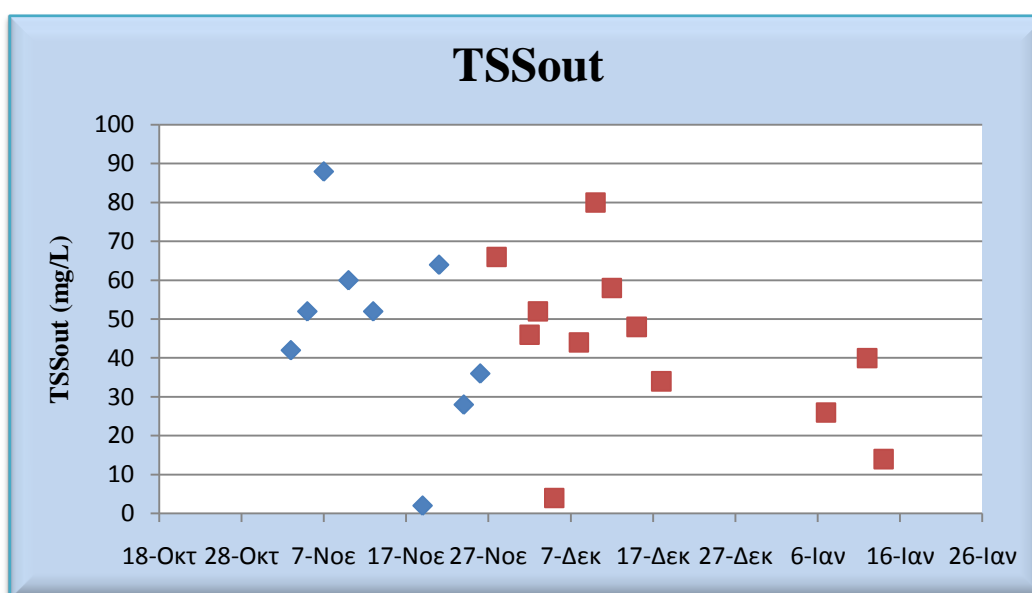
χρονική διακύμανση των MLVSS. Το κενό στις μετρήσεις οφείλεται στον ίδιο λόγο με παραπάνω.



Διάγραμμα 4.39: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Πτητικών Στερεών

4.5.2.7 Η Διακύμανση των Στερεών στην Έξοδο, TSS_{out}

Η μέση τιμή για τη φάση αυτή ήταν 42,7 mg/L, και ακολουθεί το γράφημα που παρουσιάζει τη χρονική διακύμανση των στερεών στην έξοδο.

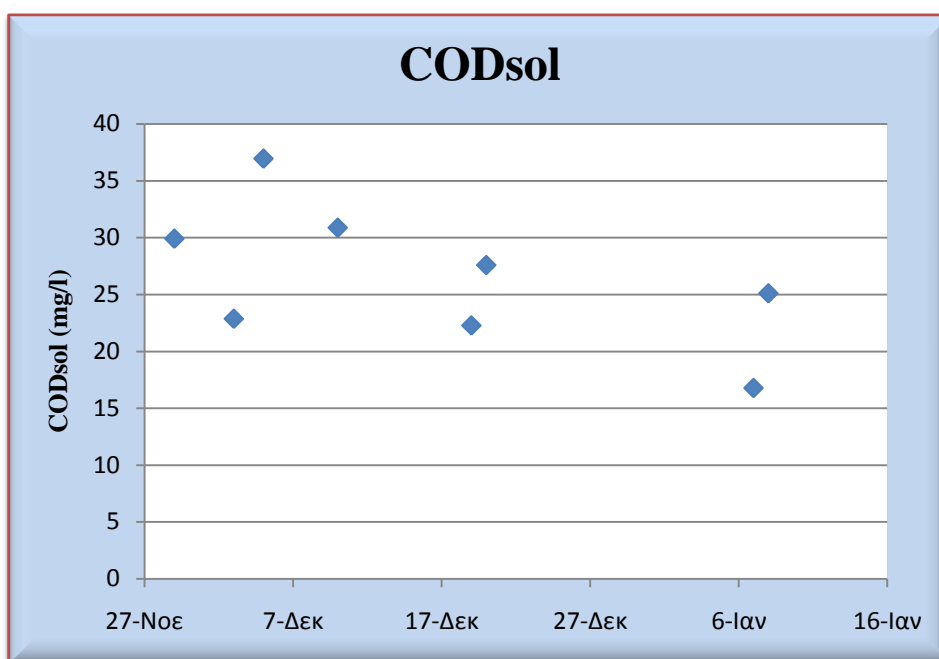


Διάγραμμα 4.40: Η χρονική διακύμανση των Στερεών Εξόδου

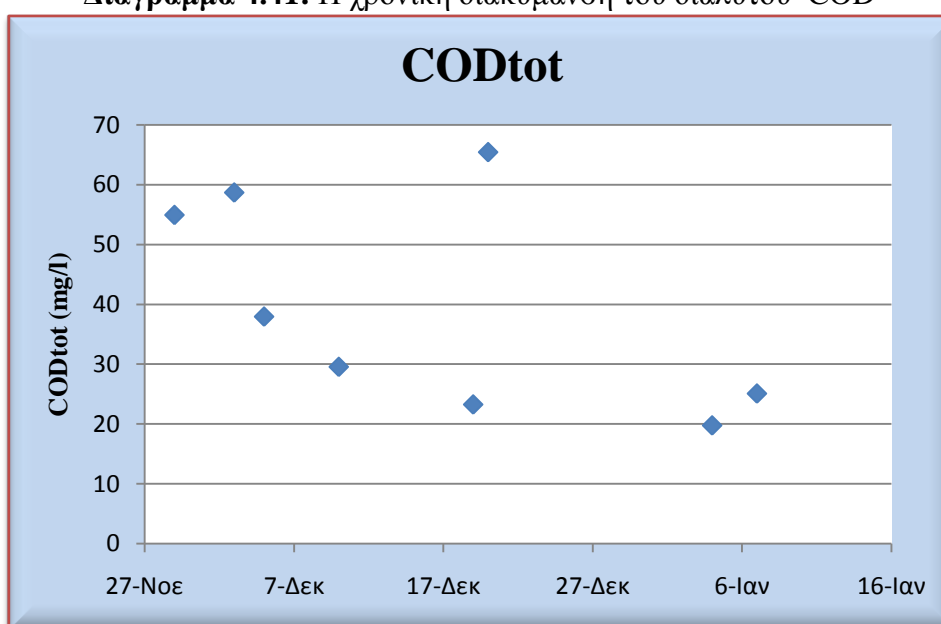
4.5.2.8 Η Διακύμανση του Ολικού και Διαλυτού COD

Η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για τα συστήματα. Δεδομένου ότι καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των

πειραμάτων η ποσότητα τροφής (δηλαδή διαλυτού COD) που λάμβαναν τα συστήματα ήταν σταθερή, συμπεραίνουμε ότι η μετρούμενη στην εκροή ποσότητα αποτελεί δείκτη της μη καταναλωθείσας τροφής. Έτσι, είχαμε μία ένδειξη της σωστής ή μη λειτουργίας και της απόδοσης των συστημάτων. Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην έξοδο ήταν 26,5 mg/L. 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 39,4 mg/L. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του διαλυτού και ολικού COD. Η παρουσία κενών στις μετρήσεις οφείλεται στις διακοπές των Χριστουγέννων.



Διάγραμμα 4.41: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD



Διάγραμμα 4.42: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD

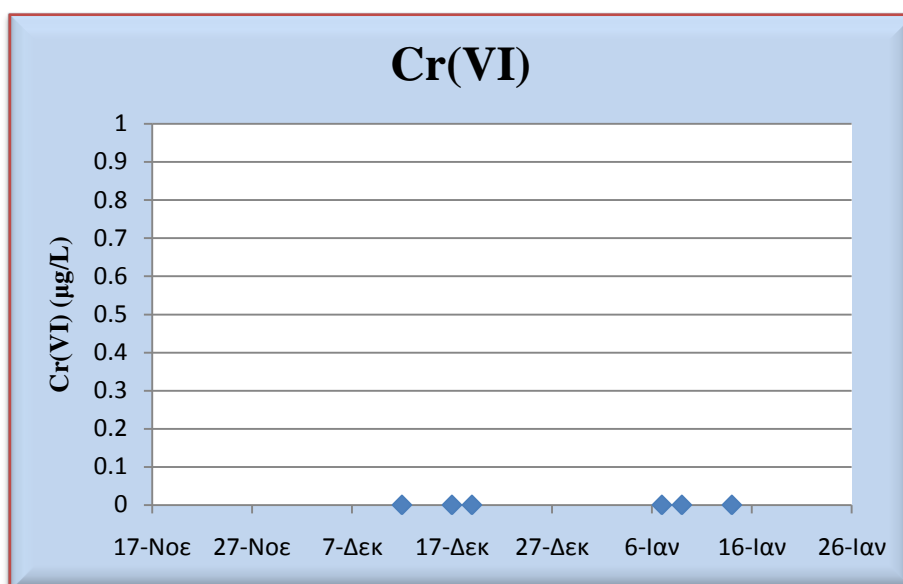
Τέλος, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

$$E = \frac{180 - 26,5}{180} = 85,3\%$$

Το σύστημα τροφοδοτούνταν καθημερινά με CODολικό = 200 mg/L (90% ζάχαρη που είναι απόλυτα διαλυτή και 10% γάλα). Ως εκ τούτου το CODδιαλυτό = 180 mg/L επειδή υπάρχει αισθητή διαφορά ανάμεσα στο CODολικό και στο CODδιαλυτό του γάλατος.

4.5.2.9 Η Διακύμανση του Εξασθενούς Χρωμίου στην Έξοδο, Cr(VI)_{out}

Μία από τις σημαντικότερες μετρήσεις για την εργασία αυτή είναι η μέτρηση του εναπομείναντος εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο των συστημάτων που τροφοδοτούνται με χρώμιο. Η τιμή για το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο (Cr(VI)_{out}) προέρχεται από το δείγμα του διηθημένου υπερκείμενου. Η αρχική τιμή συγκέντρωσης είναι ίση με 4500 μg/L. Η συγκέντρωση που περισσεύει από το σύστημα αποτελεί την τιμή εκείνη που δεν ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) μέσω της βιολογικής επεξεργασίας. Ο μέσος όρος των τιμών για τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του συστήματος που μετρήθηκαν ήταν 0 μg/L, τιμή πολύ χαμηλή, συγκρινόμενη με την αρκετά υψηλή τιμή εξασθενούς χρωμίου με την οποία τροφοδοτούνταν το σύστημα. Παρακάτω φαίνεται το γράφημα τις χρονικής διακύμανσης του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.

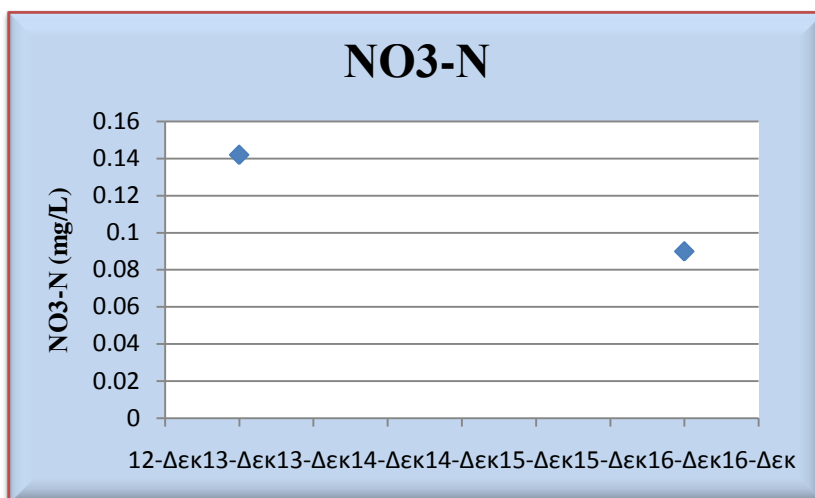


Διάγραμμα 4.43: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο

4.5.2.10 Η Διακύμανση του Νιτρικού Αζώτου στην Έξοδο, NO₃-N

Σε αυτή την φάση των πειραμάτων έγιναν μόνο δύο μετρήσεις του νιτρικού αζώτου στην έξοδο, που όπως φαίνεται και από το γράφημα παρακάτω ήταν μικρότερες από

0,15 mg/L , το οποίο σημαίνει πως γινόταν κατανάλωση των νιτρικών που περιείχε το νερό.



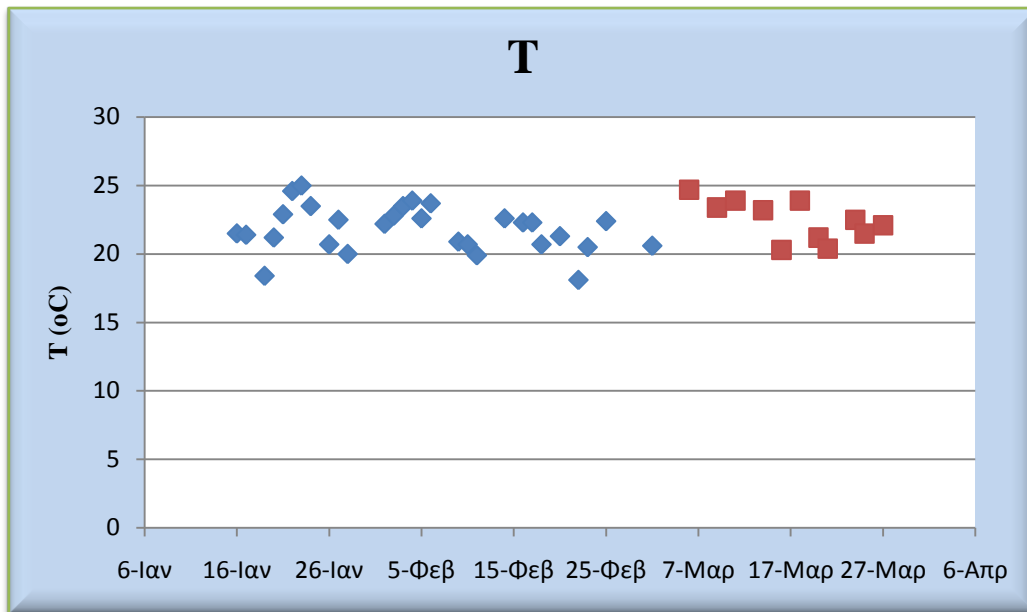
Διάγραμμα 4.44: Η χρονική διακύμανση του Νιτρικού Αζώτου στην Έξοδο NO₃-N

4.5.3 Παρακολούθηση Λειτουργίας Ανοξικού-Αναερόβιου Αντιδραστήρα με Cr(VI)= 7000μg/L

Το σύστημα αυτό ξεκίνησε να λειτουργεί στις 16/01/2015 και η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του συστήματος αυτού ήταν 16/02/2015-27/03/2015, με έναν κύκλο λειτουργίας ημερησίως. Στα γραφήματα που ακολουθούν με κόκκινο χρώμα αναπαριστάται η εγκλιματισμένη περίοδος λειτουργίας του συστήματος ενώ με μπλε η περίοδος πριν από αυτήν.

4.5.3.1 Η Διακύμανση Θερμοκρασίας

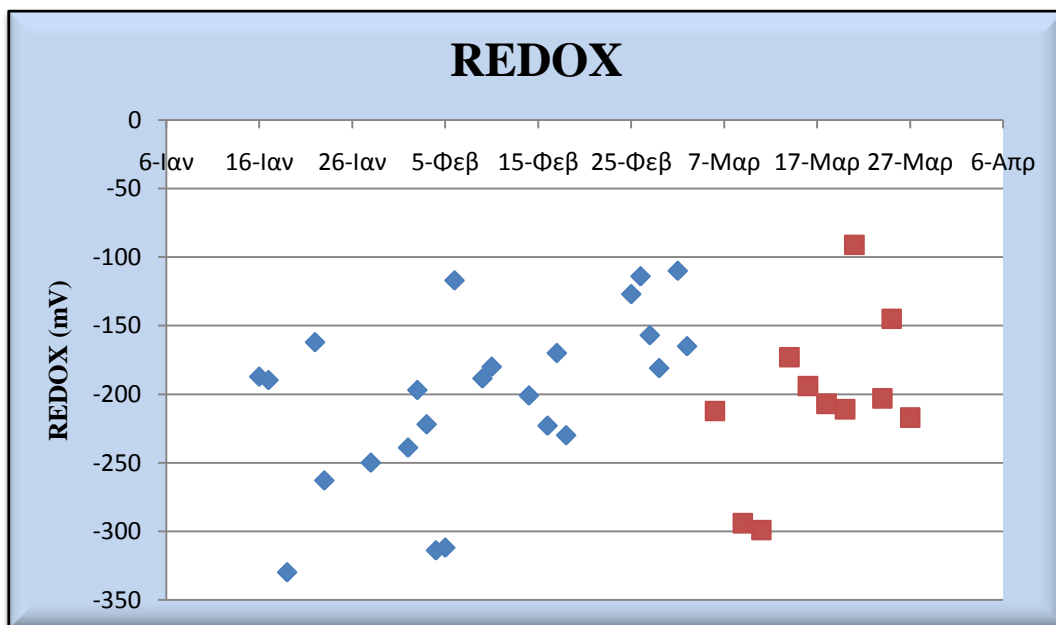
Η επίτευξη όσο το δυνατόν πιο σταθερών συνθηκών θερμοκρασίας στα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα καθώς επηρεάζει τη λειτουργία των μικροοργανισμών. Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας ήταν 22,0°C. Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 4.45: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας

4.5.3.2 Η Διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)

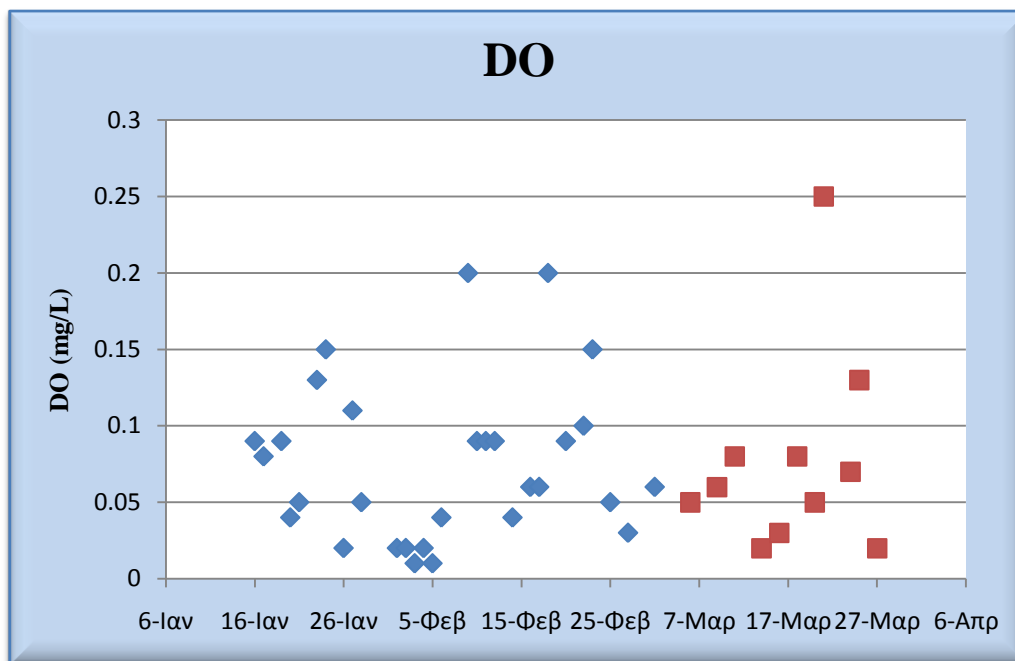
Από τα πειράματα προέκυψε ότι ο μέσος όρος του δυναμικού οξειδοαναγωγής ήταν -202,2mV, δηλαδή μικρότερος του -100mV, γεγονός που μας υποδηλώνει την ύπαρξη αναερόβιων συνθηκών. Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής.



Διάγραμμα 4.46: Η χρονική διακύμανση του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (REDOX)

4.5.3.3 Η Διακύμανση του Διαλυμένου Οξυγόνου (DO)

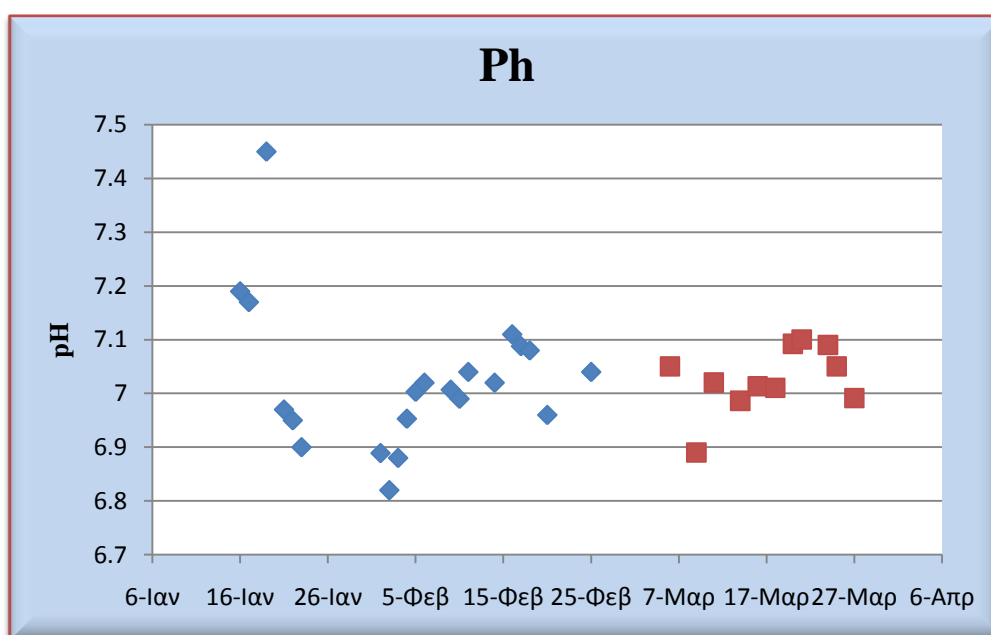
Ο μέσος όρος των μετρήσεων του διαλυμένου οξυγόνου στο σύστημα ήταν 0,1 mg/L, δηλαδή σχεδόν μηδενικές. Ακολουθεί το γράφημα με τη χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου.



Διάγραμμα 4.47: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου

4.5.3.4 Η Διακύμανση του pH

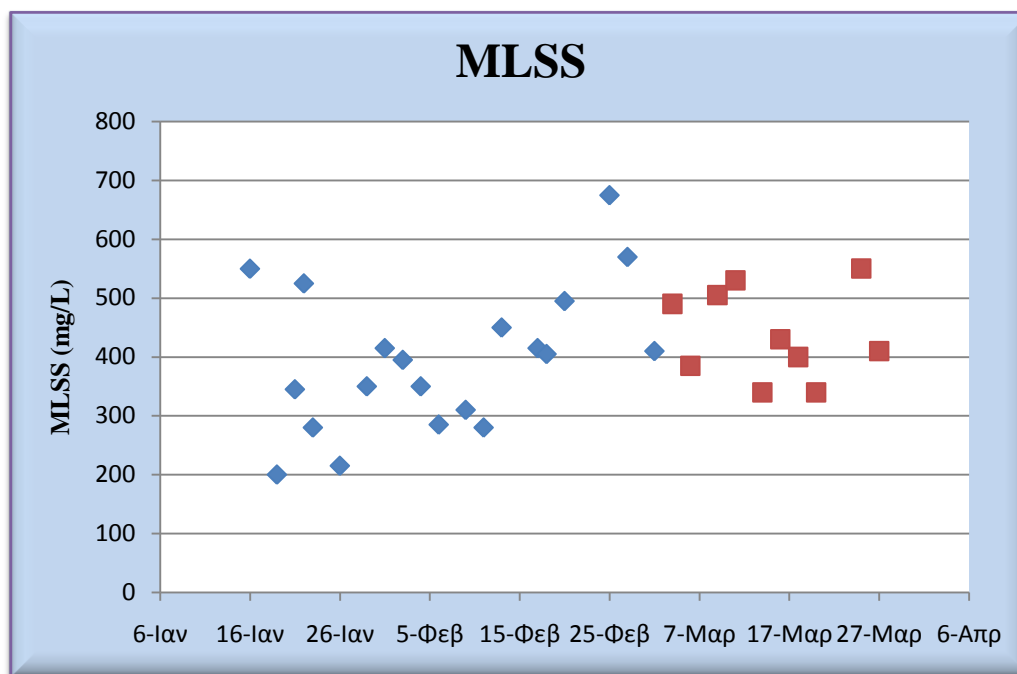
Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών του pH. Γενικά για την σωστή λειτουργία των συστημάτων είναι επιθυμητή μια τιμή γύρω στο 7. Ο μέσος όρος των μετρήσεων για αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 7,026.



Διάγραμμα 4.48: Η χρονική διακύμανση του pH

4.5.3.5 Η Διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών

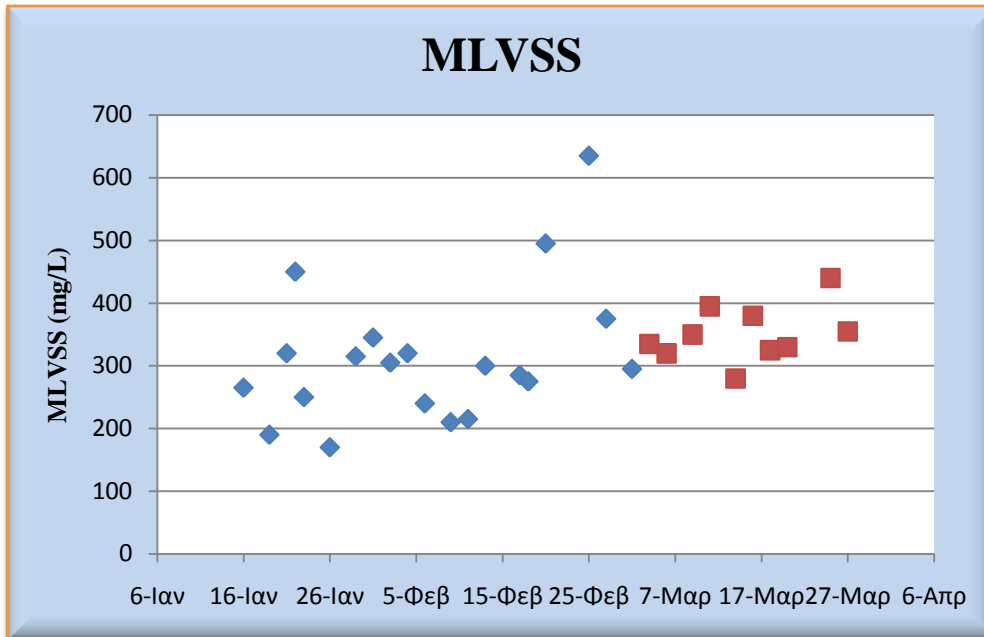
Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ολικών στερεών του ανάμικτου υγρού σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 438,0 mg/L ενώ στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των MLSS. Το κενό στο γράφημα οφείλεται στις διακοπές των Χριστουγέννων, κατά το οποίο δεν πραγματοποιούνταν αναλύσεις.



Διάγραμμα 4.49: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Ολικών Στερεών

4.5.3.6 Η Διακύμανση των Αιωρούμενων Πτητικών Στερεών

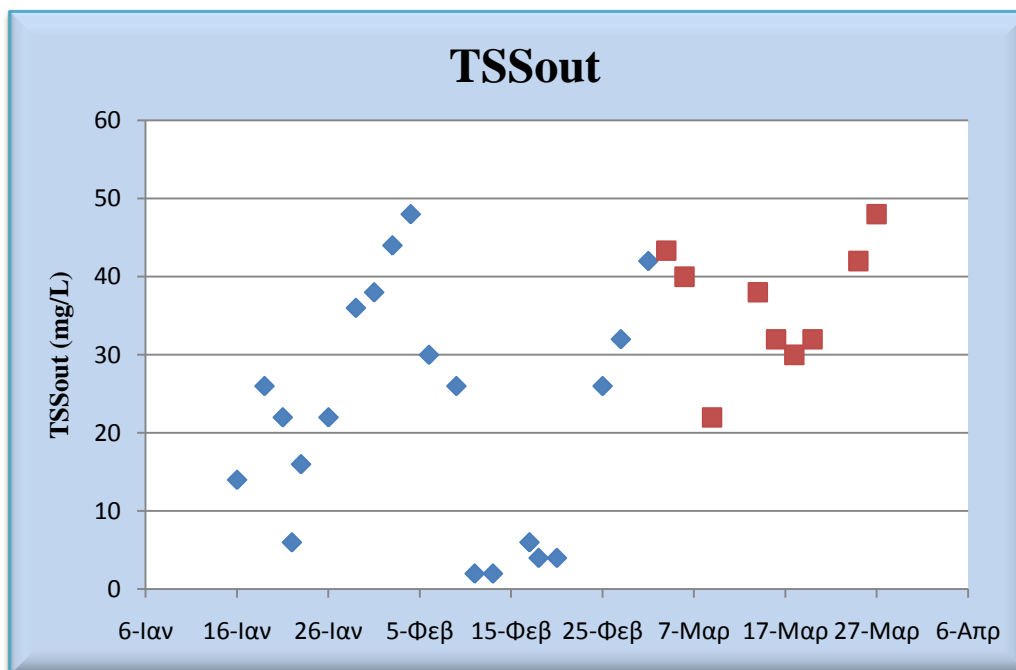
Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των πτητικών στερεών του ανάμικτου υγρού σε αυτή τη φάση λειτουργίας ήταν 351,0 mg/L ενώ στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των MLVSS. Το κενό στις μετρήσεις οφείλεται στον ίδιο λόγο με παραπάνω.



Διάγραμμα 4.50: Η χρονική διακύμανση των Αιωρούμενων Πτητικών Στερεών

4.5.3.7 Η Διακύμανση των Στερεών στην Έξοδο, TSS_{out}

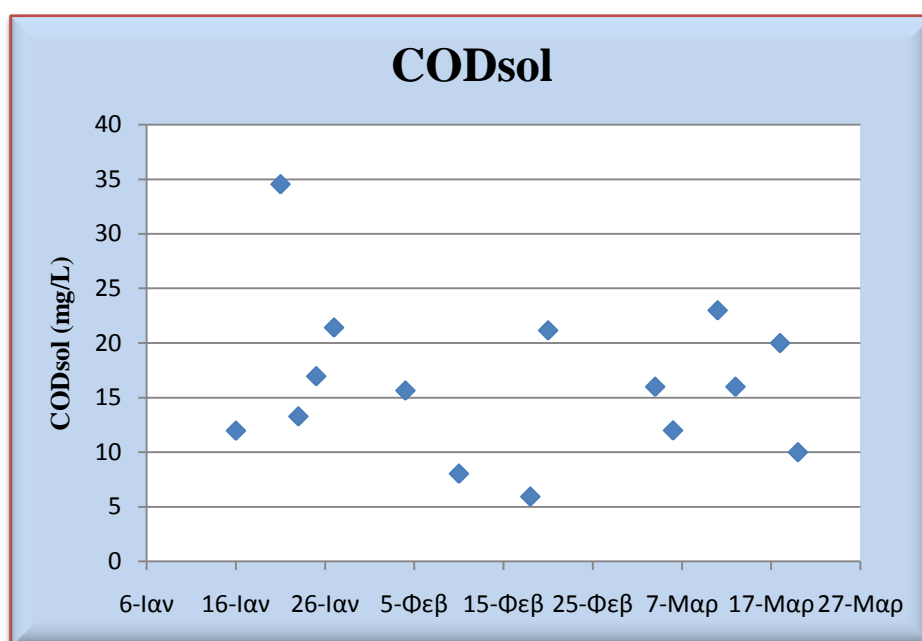
Η μέση τιμή για τη φάση αυτή ήταν 36,4 mg/L, και ακολουθεί το γράφημα που παρουσιάζει τη χρονική διακύμανση των στερεών στην έξοδο.



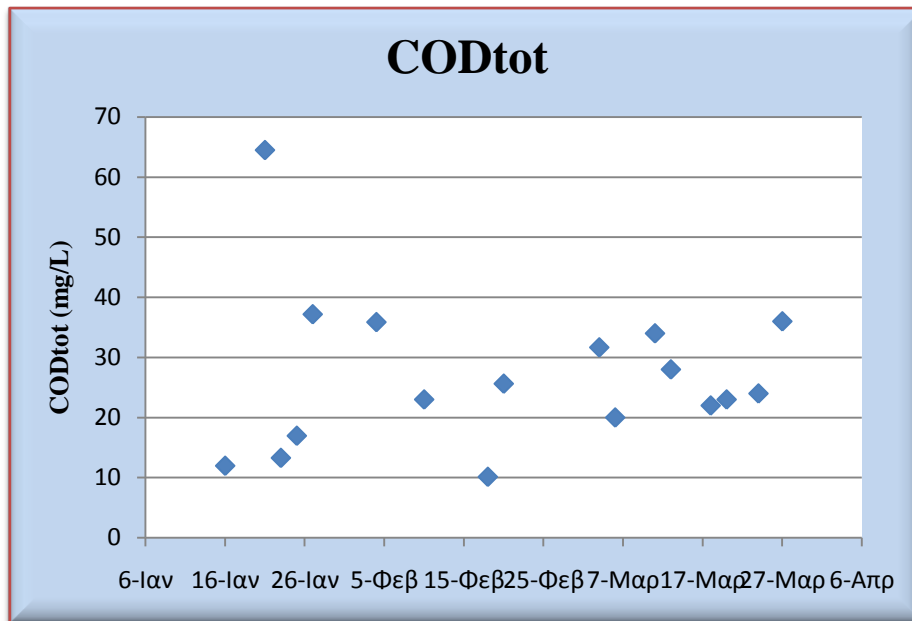
Διάγραμμα 4.51: Η χρονική διακύμανση των Στερεών Εξόδου

4.5.3.8 Η Διακύμανση του Ολικού και Διαλυτού COD

Η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για τα συστήματα. Δεδομένου ότι καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων η ποσότητα τροφής (δηλαδή διαλυτού COD) που λάμβαναν τα συστήματα ήταν σταθερή, συμπεραίνουμε ότι η μετρούμενη στην εκροή ποσότητα αποτελεί δείκτη της μη καταναλωθείσας τροφής. Έτσι, είχαμε μία ένδειξη της σωστής ή μη λειτουργίας και της απόδοσης των συστημάτων. Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στην έξοδο ήταν 16,4 mg/L. 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 26,9 mg/L. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του διαλυτού και ολικού COD.



Διάγραμμα 4.52: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD



Διάγραμμα 4.53: Η χρονική διακύμανση του ολικού COD

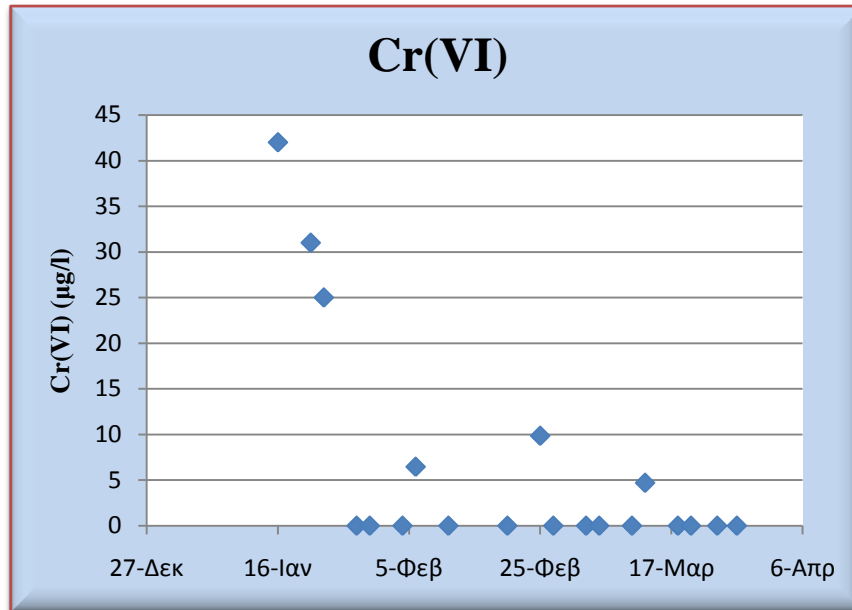
Τέλος, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

$$E = \frac{180 - 16,39}{180} = 90,9\%$$

Το σύστημα τροφοδοτούνταν καθημερινά με CODολικό = 200 mg/L (90% ζάχαρη που είναι απόλυτα διαλυτή και 10% γάλα). Ως εκ τούτου το CODδιαλυτό = 180 mg/L επειδή υπάρχει αισθητή διαφορά ανάμεσα στο CODολικό και στο CODδιαλυτό του γάλατος.

4.5.3.9 Η Διακύμανση του Εξασθενούς Χρωμίου στην Έξοδο, Cr(VI)_{out}

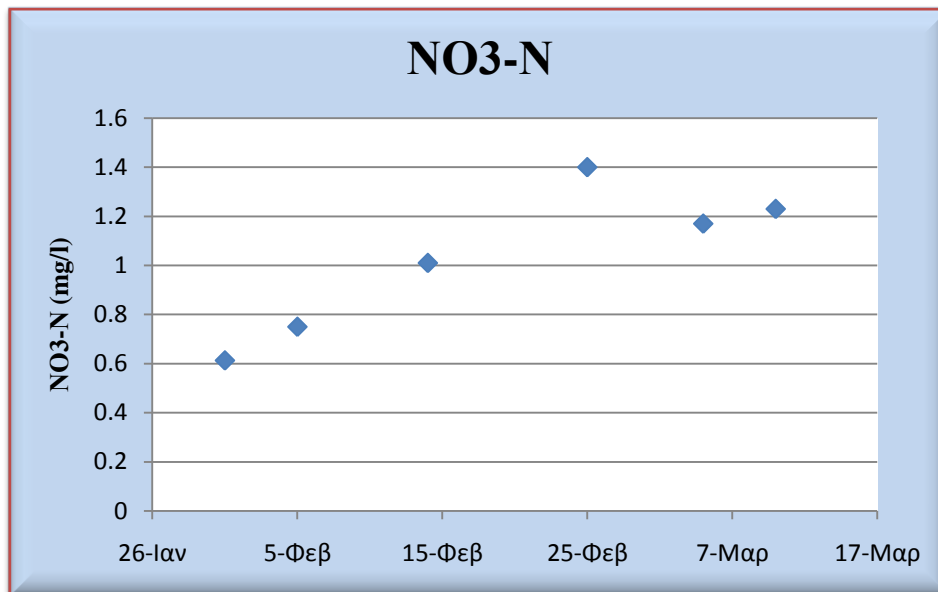
Μία από τις σημαντικότερες μετρήσεις για την εργασία αυτή είναι η μέτρηση του εναπομείναντος εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο των συστημάτων που τροφοδοτούνται με χρώμιο. Η τιμή για το εξασθενές χρώμιο στην έξοδο (Cr(VI)_{out}) προέρχεται από το δείγμα του διηθημένου υπερκείμενου. Η αρχική τιμή συγκέντρωσης είναι ίση με 7000 µg/L. Η συγκέντρωση που περισσεύει από το σύστημα αποτελεί την τιμή εκείνη που δεν ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) μέσω της βιολογικής επεξεργασίας. Ο μέσος όρος των τιμών για τη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του συστήματος που μετρήθηκαν ήταν 10,5 µg/L, τιμή πολύ χαμηλή, συγκρινόμενη με την αρκετά υψηλή τιμή εξασθενούς χρωμίου με την οποία τροφοδοτούνταν το σύστημα. Παρακάτω φαίνεται το γράφημα τις χρονικής διακύμανσης του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο.



Διάγραμμα 4.54: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο

4.5.3.10 Η Διακύμανση του Νιτρικού Αζώτου στην Έξοδο, NO₃-N

Σε αυτή την φάση των πειραμάτων έγιναν μόνο δύο μετρήσεις του νιτρικού αζώτου στην έξοδο, που όπως φαίνεται και από το γράφημα παρακάτω ήταν μικρότερες από 1,03 mg/L, το οποίο σημαίνει πως γινόταν κατανάλωση των νιτρικών που περιείχε το νερό.



Διάγραμμα 4.55: Η χρονική διακύμανση του Νιτρικού Αζώτου στην Έξοδο NO₃-N

4.6 Ολικό Χρώμιο για τον Ανοξικό-Αναερόβιο Αντιδραστήρα

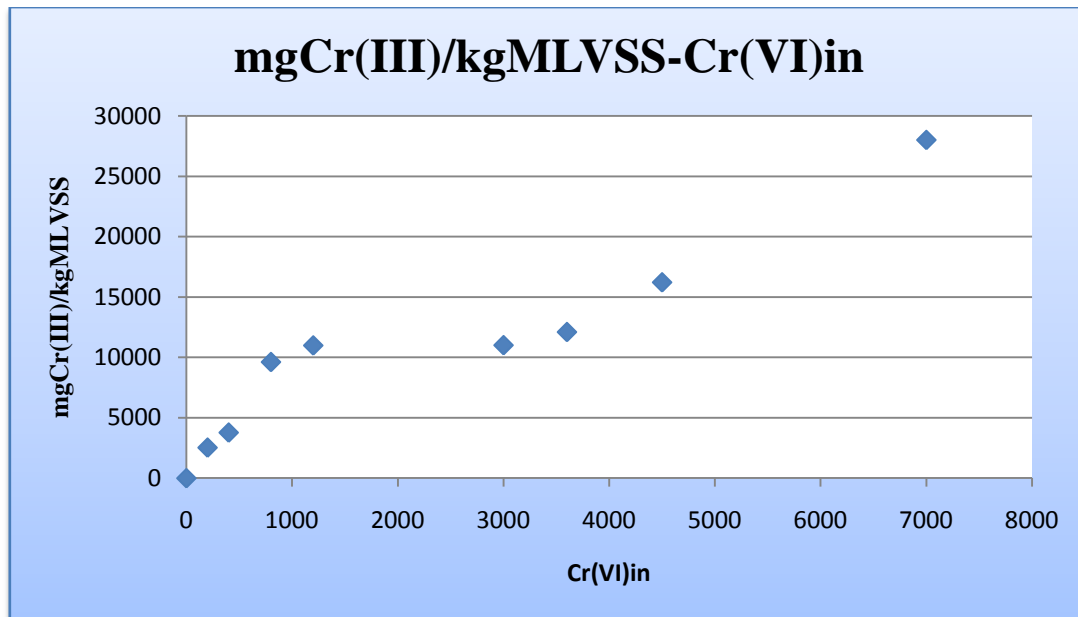
Σε κάθε φάση λειτουργίας του συστήματος πραγματοποιούσαμε μετρήσεις της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο και στο υπερκείμενο υγρό καθώς και της συγκέντρωσης του διαλυτού χρωμίου σε διηθημένο δείγμα υπερκείμενου υγρού. Η πραγματοποίηση των μετρήσεων αυτών αποσκοπούσε στην εξαγωγή κάποιου συμπεράσματος σχετικά με τη δυνατότητα τήρησης των ορίων για πόσιμο ή αρδευτικό νερό και με την περιεκτικότητα της ιλύος σε χρώμιο, καθώς και με ενδεχόμενη διάθεσή της για αγροτική χρήση.

Στο πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων για όλες τις συγκεντρώσεις 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. Για την παρουσίαση πιο ολοκληρωμένων αποτελεσμάτων (Πίνακας 4.6) έχουμε συμπεριλάβει και τις μετρήσεις που έγιναν σε προηγούμενη διπλωματική από την Κούτουλα Κυριακή (2014).

Πίνακας 4.4: Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων ολικού χρωμίου

Cr(VI) (µg/L)	0	200	400	800	1200	3000	3600	4500	7000
Cr (VI)out (µg/L)	-	4,8	70,1	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TCr _{solout} (µg/L)	-	16	129	106	15,3	29	210	270	215
TCr _{out} (µg/L)	-	25	190	239	60	99	560	330	630
mgCr(III)/kgMLSS	-	2532	3777	9618	10990	11011	12101	16214	28001
mgTCr/kgMLSS	-	-	-	-	-	-	12438	16696	28580

Στο εσωτερικό των μικροοργανισμών το χρώμιο συσσωρεύεται κατά κανόνα υπό την μορφή τρισθενούς χρωμίου. Η συσσώρευση αυτή στη βιομάζα καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το χρόνο παραμονής των στερεών. Όπως έχει μετρηθεί σε αναερόβια συστήματα το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο είναι σχεδόν μηδενικό (Νύκταρη, 2012 και Καλδής, 2012). Στο σύμπερασμα αυτό μπορούμε να οδηγηθούμε και 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 4-23).



Διάγραμμα 4.56: Συσσώρευση τρισθενούς χρωμίου στη βιομάζα ως προς το εξασθενές χρώμιο εισόδου

Από το παραπάνω διάγραμμα μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι καθώς αυξάνουμε τη συγκέντρωση εισόδου του εξασθενούς χρωμίου στο σύστημα, αυξάνεται και η συσσώρευση τρισθενούς και ολικού χρωμίου στη βιομάζα, πράγμα αναμενόμενο. Όσον αναφορά τη δυνατότητα αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης ιλύος, σε όλα τα συστήματα που λειτούργησαν με χρώμιο, η συγκέντρωση χρωμίου στη βιομάζα ξεπερνούσε το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο σύμφωνα με την νομοθεσία, των 500 mg Cr/kg MLVSS. Κατά συνέπεια κρίνεται απαραίτητη η διάθεση της λάσπης του συγκεκριμένου συστήματος σε ειδικό χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων. Ωστόσο, δεν τίθεται θέμα τοξικότητας, αφού το χρώμιο βρίσκεται υπό τη μορφή του τρισθενούς χρωμίου.

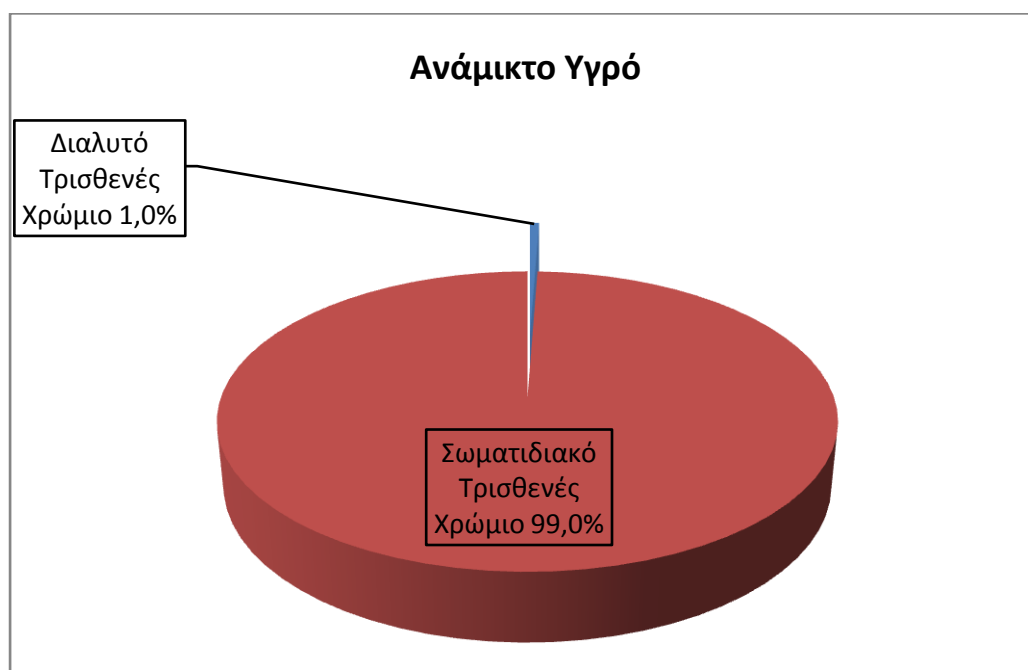
Ως προς τη δυνατότητα χρήσης της εκροής των συστημάτων για αρδευτική χρήση, το ανώτατο σύμφωνα με την νομοθεσία όριο των 100 $\mu\text{gTCr/L}$, δεν πληρείται ούτε για το ολικό ούτε για το διαλυτό χρώμιο στην εκροή για καμία από τις συγκεντρώσεις εισόδου των 3600, 4500 και 7000 $\mu\text{gCr(VI)/L}$ με αποτέλεσμα να καθιστά το νερό ακατάλληλο.

4.6.1 Ποσοτικοποίηση των Μορφών του Χρωμίου

Στη φύση το χρώμιο όπως έχουμε αναφέρει και προηγουμένως εμφανίζεται υπό δύο μορφές: είτε ως εξασθενές το οποίο συναντάται στη φύση σε διαλυτή μορφή και σπάνια σε σωματιδιακή είτε ως τρισθενές, το οποίο εντοπίζεται σε σωματιδιακή μορφή και ορισμένες φορές σε διαλυτή. Προκειμένου να προχωρήσουμε στον υπολογισμό της ποσοτικοποίησης των μορφών του χρωμίου, θεωρήσαμε το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο αμελητέο και ίσο με μηδέν. Επομένως το ως ολικό χρώμιο θεωρήσαμε το άθροισμα του διαλυτού εξασθενούς, του διαλυτού τρισθενούς και του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου. Η μέτρηση για το διαλυτό εξασθενές χρώμιο προέρχονταν από το διηθημένο υπερκείμενο υγρό με τη χρήση του

φασματοφωτόμετρου ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR 2800. Όσον αναφορά το ολικό τρισθενές χρώμιο ο υπολογισμός του πραγματοποιήθηκε αφαιρώντας από το ολικό χρώμιο του ανάμικτου υγρού το διαλυτό εξασθενές, ενώ το διαλυτό τρισθενές χρώμιο υπολογίστηκε από το ολικό χρώμιο του διηθημένου υπερκείμενου υγρού αφαιρώντας το διαλυτό εξασθενές χρώμιο. Τέλος το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο στο ανάμικτο υγρό προέκυψε από τη διαφορά του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου από το ολικό τρισθενές, ενώ στην έξοδο από τη διαφορά του ολικού χρωμίου του διηθημένου υπερκείμενου υγρού από το αδιάηθτο υπερκείμενο υγρό.

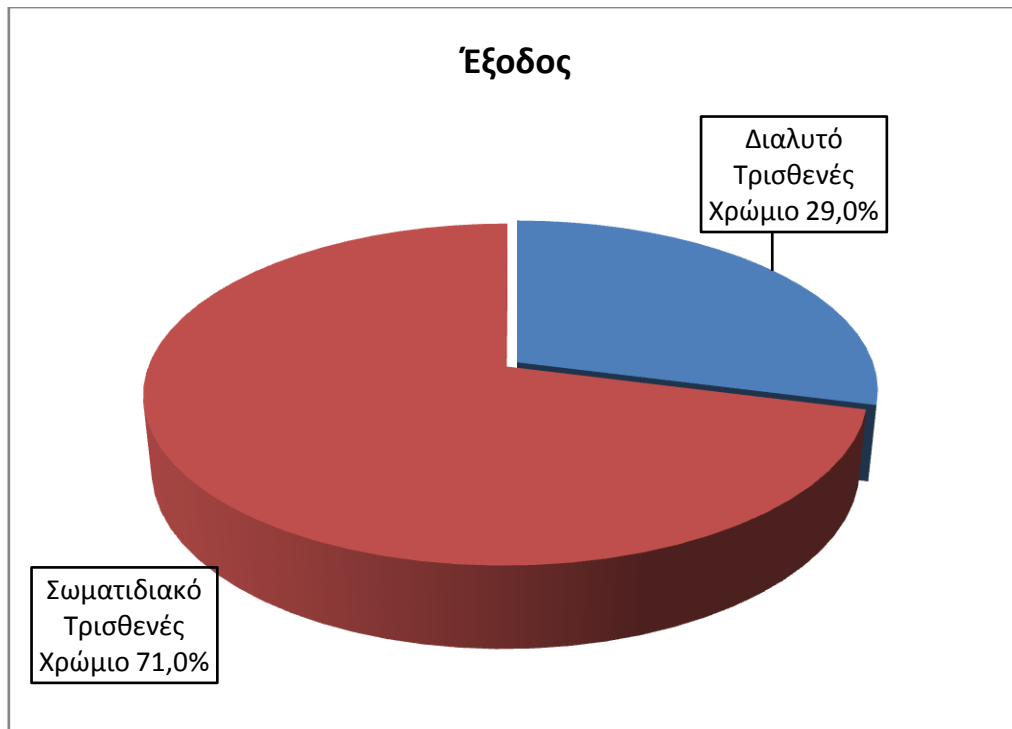
Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ποσοστά και οι μορφές του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για τον ανοξικό-αναερόβιο αντιδραστήρα για 3600 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.



Σχήμα 4.5: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για 3600 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.

Από το παραπάνω σχήμα μπορούμε να καταλάβουμε ότι η κυρίαρχη μορφή χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα είναι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό 99,0%. Στην ουσία αυτό σημαίνει ότι το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές, το οποίο συσσωρεύεται στη βιομάζα κατά το μεγαλύτερο ποσοστό του. Τέλος, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το διαλυτό τρισθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 1,0%, ενώ το διαλυτό εξασθενές σε 0,0%, γεγονός που επιβεβαιώνει την απομάκρυνσή του από το σύστημα.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα ποσοστά και οι μορφές του ολικού χρωμίου στην έξοδο του συστήματος για 3600 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.

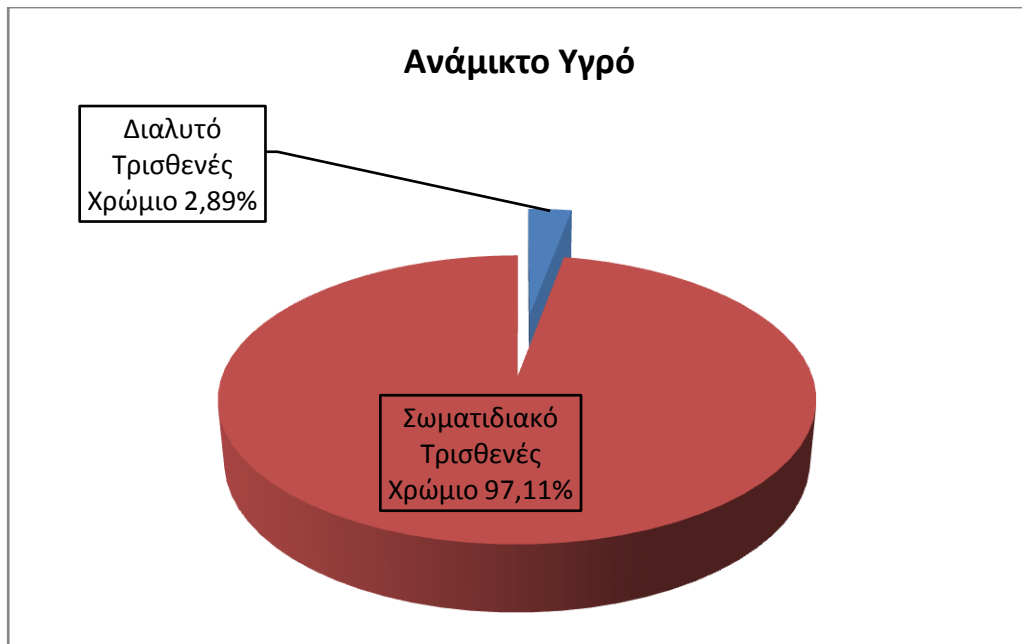


Σχήμα 4.6: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για 3600 µgCr(VI)/L.

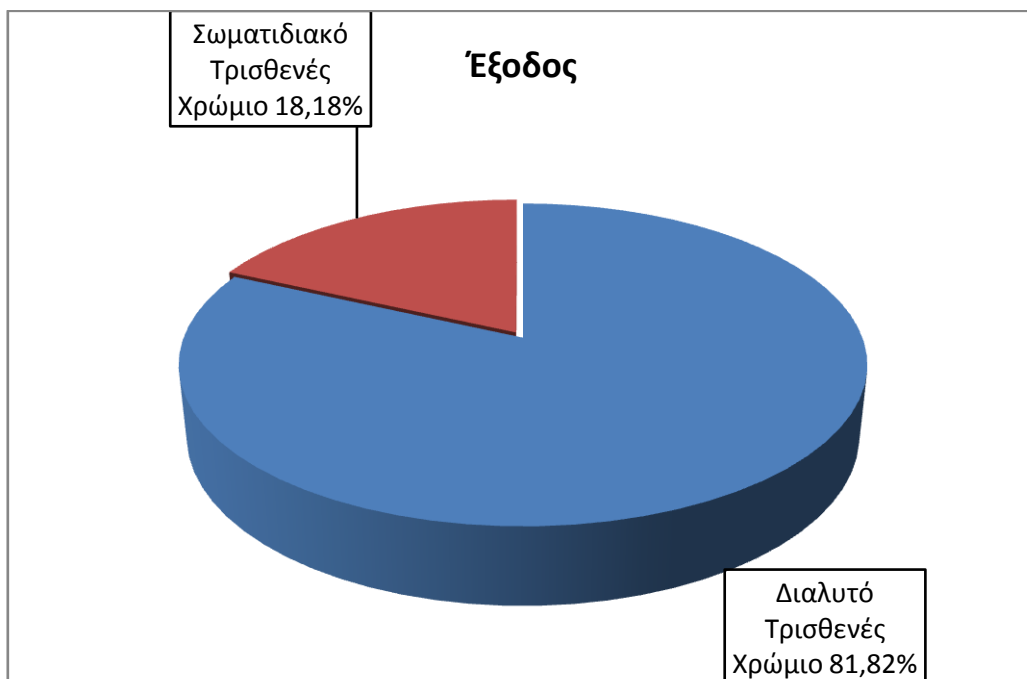
Παρατηρώντας το παραπάνω σχήμα μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι στην περίπτωση της εξόδου του συστήματος, το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο υπάρχει σε ποσοστό 71,0%. Δεδομένου όμως ότι η περιεκτικότητα της εξόδου σε μικροοργανισμούς είναι μικρή, το ποσοστό αυτό είναι αρκετά μειωμένο από το αντίστοιχο του ανάμικτου υγρού. Τέλος, παρατηρείται ότι το διαλυτό τρισθενές χρώμιο στην έξοδο βρίσκεται σε ποσοστό 29,0%, δηλαδή αυξήθηκε σε σχέση με αυτό του ανάμικτου υγρού, ενώ το διαλυτό εξασθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 0,0%.

Αντίστοιχα ακολουθούν και τα σχήματα που παρουσιάζουν τα ποσοστά και τις μορφές του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για τον ανοξικό-αναερόβιο αντιδραστήρα για 4500 µgCr(VI)/L και 7000 µgCr(VI)/L.

Στο σχήμα 4.7 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η κυρίαρχη μορφή χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αναερόβιου αντιδραστήρα για συγκέντρωση εισόδου 4500 µgCr(VI)/L είναι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό 97,11%, το διαλυτό τρισθενές βρίσκεται σε ποσοστό 2,89% ενώ το διαλυτό εξασθενές σε 0,0%.



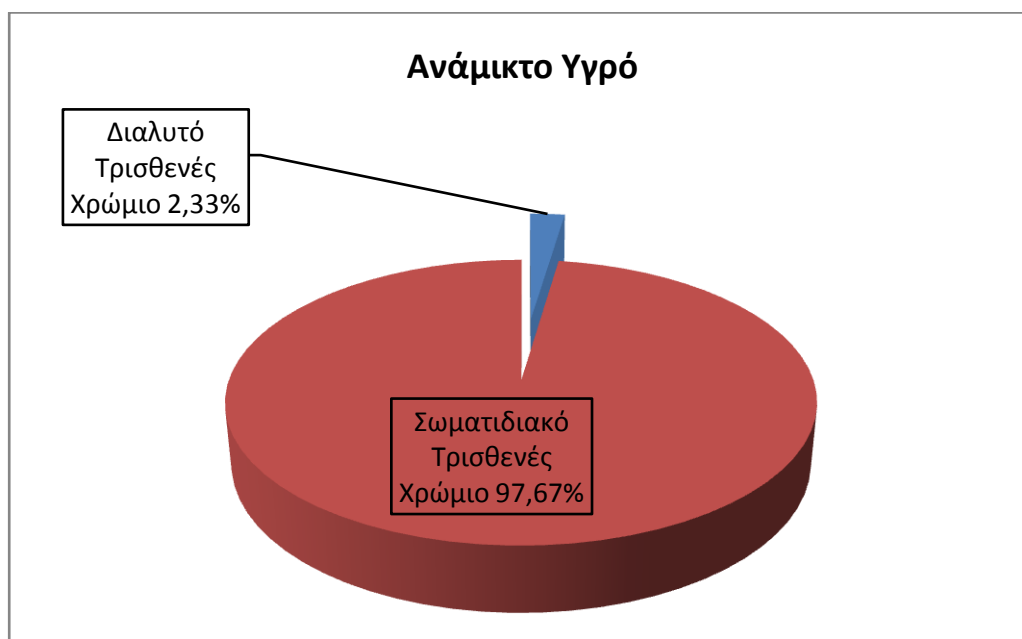
Σχήμα 4.7: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για 4500 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.



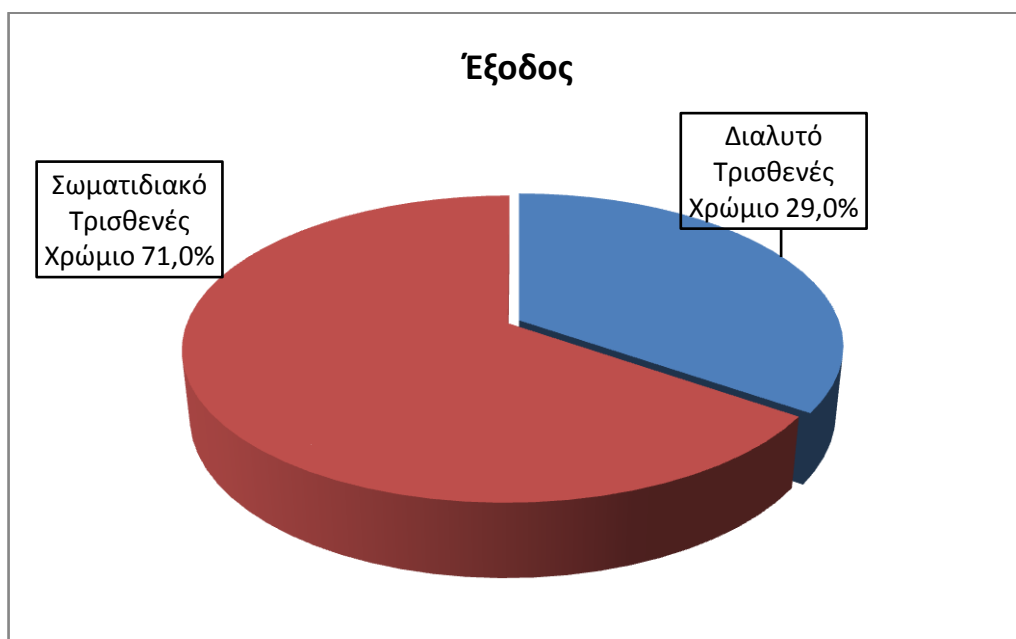
Σχήμα 4.8: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για 4500 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.

Στο παραπάνω σχήμα παρατηρούμε ότι η κυρίαρχη μορφή χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα για συγκέντρωση εισόδου 4500 $\mu\text{gCr(VI)/L}$ είναι το διαλυτό τρισθενές χρώμιο, σε ποσοστό 81,82%. Το σωματιδιακό εξασθενές βρίσκεται σε ποσοστό 18,18%, ενώ τέλος το διαλυτό τρισθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 0,0%.

Στο σχήμα 4.9 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η κυρίαρχη μορφή χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αναερόβιου αντιδραστήρα για συγκέντρωση εισόδου 7000 $\mu\text{gCr(VI)/L}$ είναι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό 97,67%, το διαλυτό τρισθενές βρίσκεται σε ποσοστό 2,33% ενώ το διαλυτό εξασθενές σε 0%.



Σχήμα 4.9: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για 7000 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.



Σχήμα 4.10: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για 7000 $\mu\text{gCr(VI)/L}$.

Στο παραπάνω σχήμα παρατηρούμε ότι η κυρίαρχη μορφή χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα για συγκέντρωση εισόδου 7000 $\mu\text{gCr(VI)/L}$ είναι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο, σε ποσοστό 71,0%. Το διαλυτό τρισθενές βρίσκεται σε ποσοστό 29,0%, ενώ τέλος το διαλυτό τρισθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 0,0%.

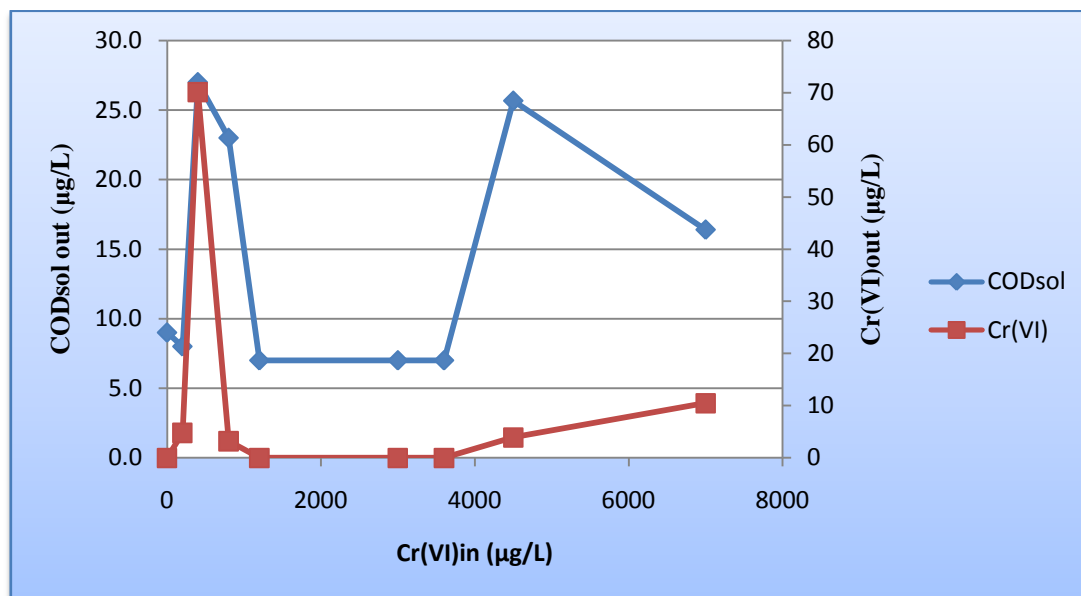
4.7 Συγκεντρωτική Παρουσίαση και Σχολιασμός

Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας στον οποίο έχουν συγκεντρωθεί όλοι οι μέσοι όροι των μετρήσεων για όλα τα ανοξικά-αναερόβια συστήματα που λειτούργησαν, και τα αποτελέσματα από τη διπλωματική της Κούτουλας Κυριακής, προκειμένου να γίνει ευκολότερα η σύγκριση μεταξύ τους και η αξιολόγηση της λειτουργίας τους.

Πίνακας 4.5: Συγκεντρωτική παρουσίαση παραμέτρων

	Cr(VI) ($\mu\text{g/l}$)	0	200	400	800	1200	3000	3600	4500	7000
Μέσοι Όροι	redox (mV)	-198,0	-113,0	-163,0	-151,0	-207,0	-230,0	-192	-167,0	-202,0
	DO (mg/l)	0,09	0,07	0,08	0,1	0,07	0,05	0,04	0,10	0,10
	pH	7,1	6,8	7,2	7	7,1	7,2	7,16	7,09	7,00
	T (oC)	23,9	23,3	22,6	24,3	26,4	27,2	26,2	23,1	22,0
	MLSS (mg/l)	439,0	593,0	420,0	347,0	426,0	708,0	425,6	466,3	438,0
	MLVSS (mg/l)	318,0	405,0	290,0	240,0	315,0	450,0	334,1	384,2	351,0
	TSSout (mg/l)	24,0	11,0	42,0	40,0	22,0	21,0	20,6	42,7	36,4
	CODsol out (mg/l)	9,0	8,0	27,0	23,0	7,0	7,0	7,0	26,5	16,4
	CODtot out (mg/l)	31,0	18,0	74,0	62,0	29,0	37,0	36,8	39,4	26,9
	Cr(VI)out ($\mu\text{g/l}$)	-	4,8	70,1	3,2	0,0	0,0	0,0	3,9	6,3
	NO ₃ -N (mg/l)	-	-	-	0,43	0,275	0,34	0,34	0,28	1,03
	TCr _{solout} ($\mu\text{g/l}$)	-	16	129	106	15,3	29	120	270	215
	TCr _{out} ($\mu\text{g/l}$)	-	25	190	239	60	99	235	330	615
	mgCr(III)/kgMLVSS	-	2532	3777	9618	10990	11011	12101	16214	28001
	mgTCr/kgMLVSS	-	-	-	-	-	-	12438,0	16696	28580
	Απόδοση απομ/σης CODsol (%)	95,5%	96,0%	87,0%	89,0%	97,0%	97,0%	96,1%	85,3%	90,9%
	Απόδοση απομ/σης Cr(VI) (%)	-	98,0%	82,5%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	99,9%	99,9%
Yact (mg VSS/mg COD)	0,61	0,86	0,51	0,37	0,60	0,87	0,36	0,66	0,43	

Παρατηρούμε ότι όλα τα συστήματα, και των 3600 και των 4500 και των 7000 $\mu\text{gCr(VI)/L}$ είχαν πολύ καλή λειτουργία. Και τα τρία είχαν αρκετά καλά χαρακτηριστικά ως προς την εκροή διαλυτού COD και εξασθενούς χρωμίου όπως φαίνεται και από το διάγραμμα που ακολουθεί στο οποίο φαίνονται οι εκροές του διαλυτού COD και του Cr(VI) συναρτήσει του εξασθενές χρωμίου στην είσοδο για όλα τα συστήματα που πραγματοποιήθηκαν.



Διάγραμμα 4.57: Η εκροή του διαλυτού COD και του Cr(VI) συναρτήσει του εξασθενές χρωμίου στην είσοδο

Στον παραπάνω πίνακα έχουμε υπολογίσει και τον πραγματικό μέσο συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα, Y_{act} , ο οποίος συνεκτιμά και την ενδογενή αναπνοή. Αρχικά υπολογίζουμε το παρατηρούμενο Y_{obs} από τη σχέση :

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

Και στη συνέχεια υπολογίζουμε το πραγματικό Y_{act} από τη σχέση:

$$Y_{obs} = \frac{Y_{act}}{1 + b * \theta_c} \Leftrightarrow Y_{act} = Y_{obs} * (1 + b * \theta_c)$$

Όπου b ο συντελεστής φθοράς της μικροβιακής μάζας που υπολογίζεται από τη σχέση :

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

Τέλος υπολογίσαμε και τις μέσες αποδόσεις απομάκρυνσης COD και Cr(VI), από 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 λειτουργία των συστημάτων, δίνοντας υψηλή τιμή για όλα τα συστήματα.

4.8 Παρουσίαση και Σχολιασμός Πειραμάτων Μέτρησης Μέγιστων Ρυθμών Ανάπτυξης (batch)

4.8.1 Εισαγωγή

Πειράματα batch διεξήχθησαν ανά περίοδο λειτουργίας τόσο του αναερόβιου όσο και του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα, προκειμένου να μελετηθεί και να ποσοτικοποιηθεί ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών του συγκεκριμένου συστήματος αλλά και να διερευνηθεί η επίδραση του εξασθενούς χρωμίου στη βιολογική λειτουργία. Στόχος, επομένως των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν ο προσδιορισμός των αιωρούμενων ήταν ο προσδιορισμός των αιωρούμενων πτητικών στερεών στο δείγμα και η συσχέτισή τους ως προς το χρόνο διεξαγωγής του πειράματος. Σε κάθε σύστημα πραγματοποιήθηκαν κατ' ελάχιστο 3 πειράματα, με διάρκεια 3 μέρες το καθένα.

Κατά τη διάρκειά τους πραγματοποιούσαμε τακτικές μετρήσεις των στερεών, του διαλυτού COD, της θερμοκρασίας και του pH (αναλυτικά το πειραματικό πρωτόκολλο περιγράφεται στην παράγραφο 3.5). Η πτώση της τιμής του pH που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, πιθανότατα οφείλεται στην παραγωγή πτητικών οξέων. Τέλος, προκειμένου να είναι όλα τα αποτελέσματα συγκρίσιμα μεταξύ τους, κάναμε θερμοκρασιακή διόρθωση για τα αποτελέσματα, ώστε να γίνει αναγωγή όλων των ρυθμών ανάπτυξης στους 20°C. Έτσι σύμφωνα με την σχέση προκύπτει:

$$\mu_T = \mu(20^\circ C) * \theta^{(T-20^\circ C)} = \mu(20^\circ C) * 1,067^{(T-20^\circ C)} \quad (\text{Νύκταρη, 2012})$$

Όπου μ : η ειδική σταθερά ρυθμού της αντίδρασης

T: η θερμοκρασία ($^\circ C$)

θ : ο συντελεστής θερμοκρασιακής διόρθωσης, 1,067

4.8.2 Πειράματα batch για τον Αναερόβιο αντιδραστήρα για Cr(VI)=1800 $\mu\text{g/L}$

Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 1800 $\mu\text{g/L}$, πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα batch με διάρκεια 3 ημερών. Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας με τις ημερομηνίες διεξαγωγής των πειραμάτων, με τις μέγιστες και τις ελάχιστες τιμές του

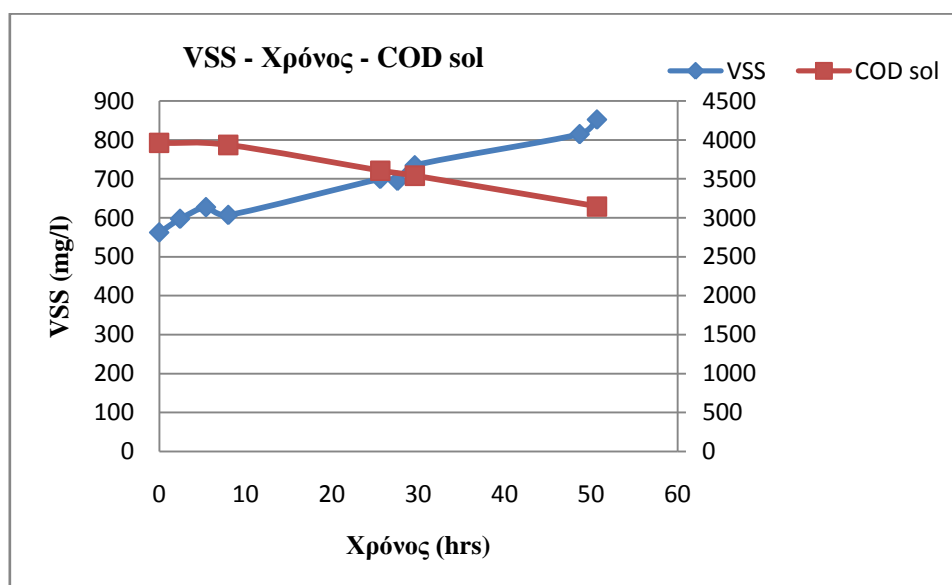
pH και της θερμοκρασίας καθώς και ο υπολογισμός του νέου μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης με βάση τη θερμοκρασιακή διόρθωση. Ως θερμοκρασία αναφοράς είναι οι 20 °C ενώ η τιμή του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, $\mu_{\max}(T)$, είναι με βάση τη μέση τιμή της θερμοκρασίας των πειραμάτων batch κατά τη διάρκεια των 3 ημερών που κρατούσαν συνολικά τα πειράματα batch. Έτσι:

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα των Τριών Πειραμάτων batch στον Αναερόβιο Αντιδραστήρα για $\text{Cr(VI)}_{\text{in}}=1800 \mu\text{g/L}$

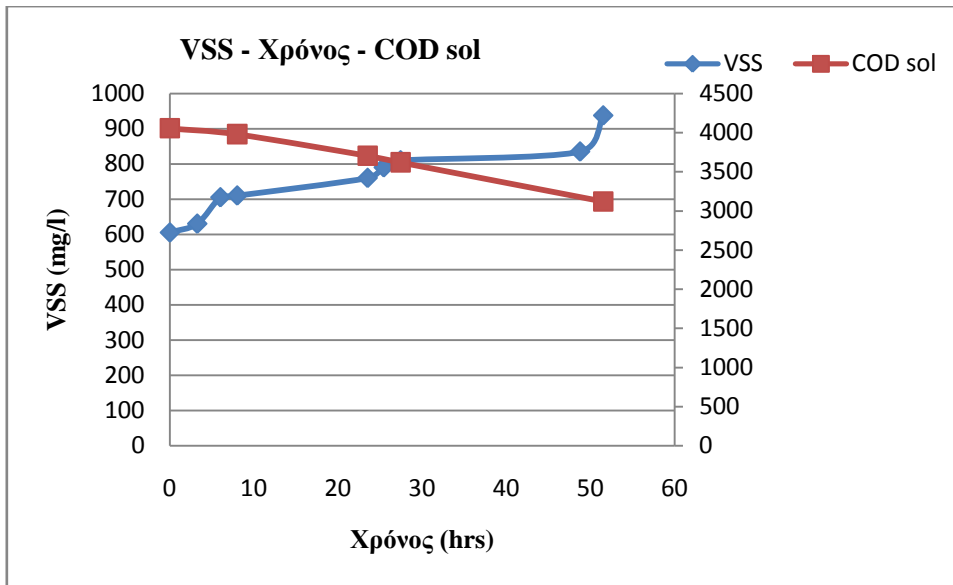
Cr(VI) ($\mu\text{g/L}$)	Πείραμα	Ημερομηνία	pH (Εύρος)	T (Εύρος)	T (Μέση τιμή)	$\mu_{\max}=\mu(T)$	$\mu_{\max, \text{διορθ}}=\mu(20^\circ\text{C})$
1800	1ο	15/12/2014	6,0 - 7,6	18,1-19	18,6	0,197	0,216
	2ο	18/12/2014	6,4 - 7,7	18,1-20,8	18,9	0,206	0,222
	3ο	1/1/2015	6,0 - 7,7	18-19,3	18,7	0,230	0,251

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από $0,216 \text{ day}^{-1}$ έως $0,251 \text{ day}^{-1}$, αφού έχει γίνει αναγωγή στους 20 °C. Η θερμοκρασία παρουσιάζει μια σχετική διακύμανση ενώ το pH έχει μικρές αυξομειώσεις με τιμές από 6,0 έως 7,7. Απότομη αύξηση του pH μπορεί να οφείλεται σε αυξημένη παροχή αερίου αζώτου, ενώ πιθανή πτώση της τιμής του σε παραγωγή πτητικών οξέων.

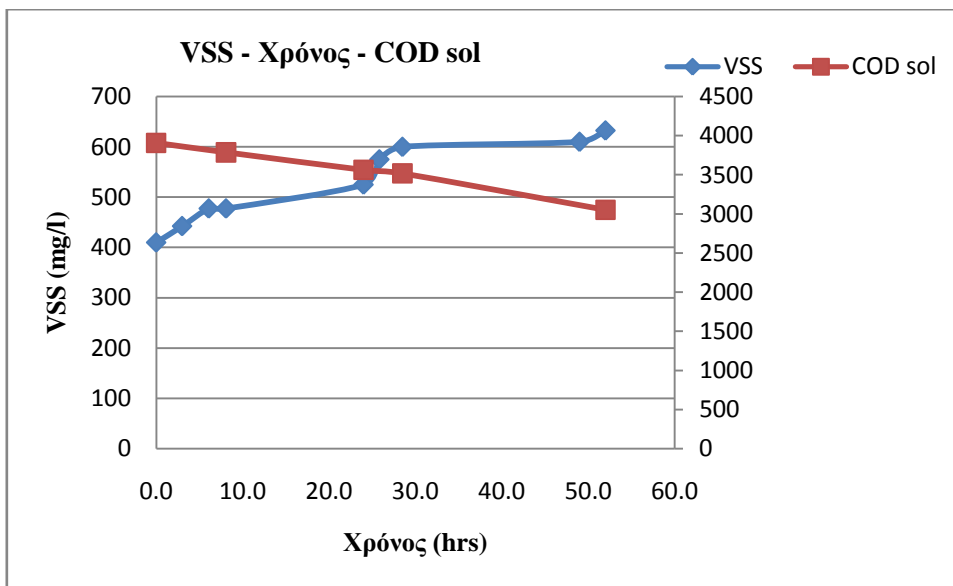
Ακολουθούν ανά πείραμα, η συγκέντρωση των αιωρούμενων πτητικών στερεών (VSS) ως προς το χρόνο και ως προς το διαλυτό COD στην έξοδο :



Διάγραμμα 4.58: Χρονική διακύμανση VSS και COD του αναερόβιου αντιδραστήρα για $\text{Cr(VI)}=1800 \mu\text{g/L}$ πρώτου πειράματος

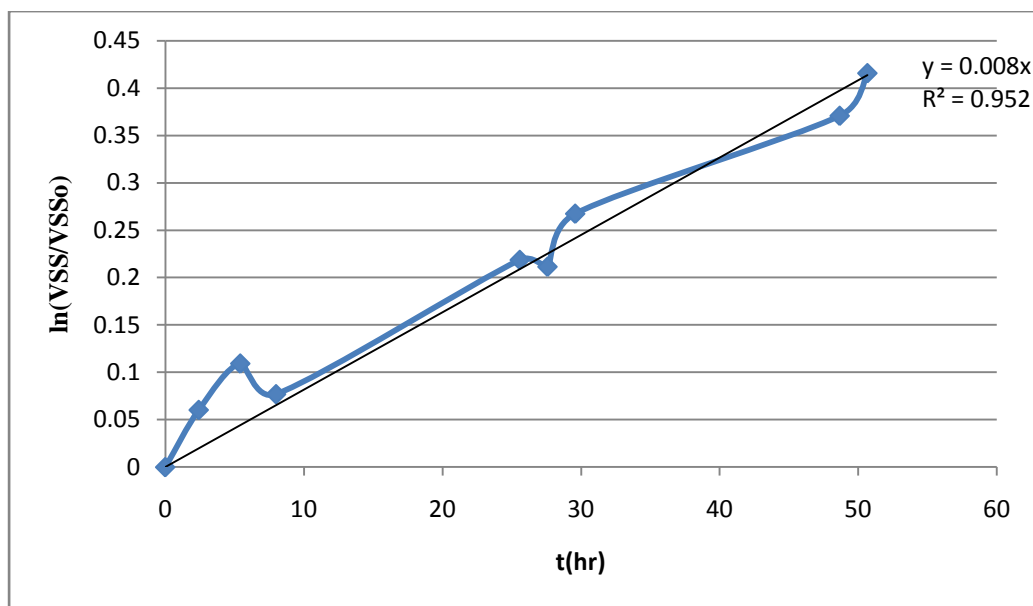


Διάγραμμα 4.59: Χρονική διακύμανση VSS και COD του αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=1800 μg/L δεύτερου πειράματος



Διάγραμμα 4.60: Χρονική διακύμανση VSS και COD του αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=1800 μg/L τρίτου πειράματος

Ενδεικτικά σε αυτό το σημείο θα παρουσιαστεί το γράφημα μέσω του οποίου έγινε ο υπολογισμός του μ_{max} στο 1^ο πείραμα. Στον 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.



Διάγραμμα 4.61: Γράφημα υπολογισμού μ_{\max}

4.8.3 Πειράματα batch για τον Αναερόβιο αντιδραστήρα για Cr(VI)=2500 $\mu\text{g/L}$

Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 2500 $\mu\text{g/L}$, πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα batch με διάρκεια 3 ημερών. Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας με τις ημερομηνίες διεξαγωγής των πειραμάτων, με τις μέγιστες και τις ελάχιστες τιμές του pH και της θερμοκρασίας καθώς και ο υπολογισμός του νέου μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης με βάση τη θερμοκρασιακή διόρθωση. Ως θερμοκρασία αναφοράς είναι οι 20 °C ενώ η τιμή του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, $\mu_{\max}(T)$, είναι με βάση τη μέση τιμή της θερμοκρασίας των πειραμάτων batch κατά τη διάρκεια των 3 ημερών που κρατούσαν συνολικά τα πειράματα batch. Έτσι:

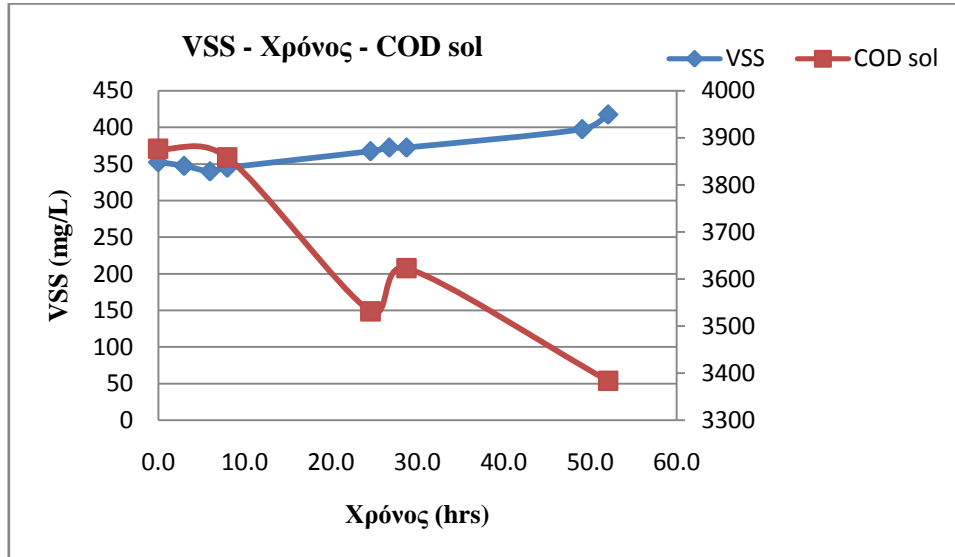
Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα των Τριών Πειραμάτων batch στον Αναερόβιο Αντιδραστήρα για $\text{Cr(VI)}_{\text{in}}=2500 \mu\text{g/L}$

Cr(VI) ($\mu\text{g/L}$)	Πείραμα	Ημερομηνία	pH (Εύρος)	T (Εύρος)	T (Μέση τιμή)	$\mu_{\max}=\mu(T)$	$\mu_{\max, \text{διορθ}}=\mu(20^\circ\text{C})$	R^2
2500	1ο	5/3/2015	7 - 7,3	20,1-22	20,1	0,060	0,060	0,810
	2ο	11/3/2015	7 - 7,6	18,8- 21,6	19,9	0,074	0,074	0,870
	3ο	18/3/2015	7 - 7,8	19,5- 21,9	20,6	0,072	0,072	0,910

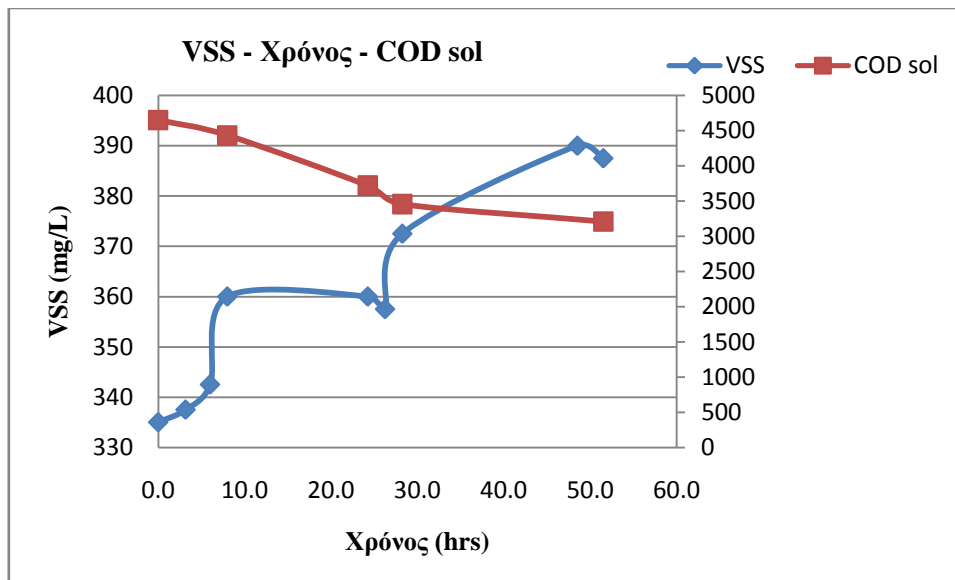
Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από 0,06 day^{-1} έως 0,074 day^{-1} , αφού έχει γίνει αναγωγή στους 20 °C. Καθ' όλη τη διάρκεια παρακολούθησής του δεν επετεύχθη εγκλιματισμός της βιομάζας, η λειτουργία του είχε ξεκινήσει να φθίνει και παρουσιάστηκε αναχαίτιση των

βιολογικών διεργασιών. Η θερμοκρασία παρουσιάζει μια σχετική διακύμανση ενώ το pH έχει μικρές αυξομειώσεις με τιμές από 7,0 έως 7,8. Από τα γραφήματα της χρονικής διακύμανσης των πτητικών στερεών που ακολουθούν φαίνεται πως η αύξησή τους ήταν πολύ μικρή.

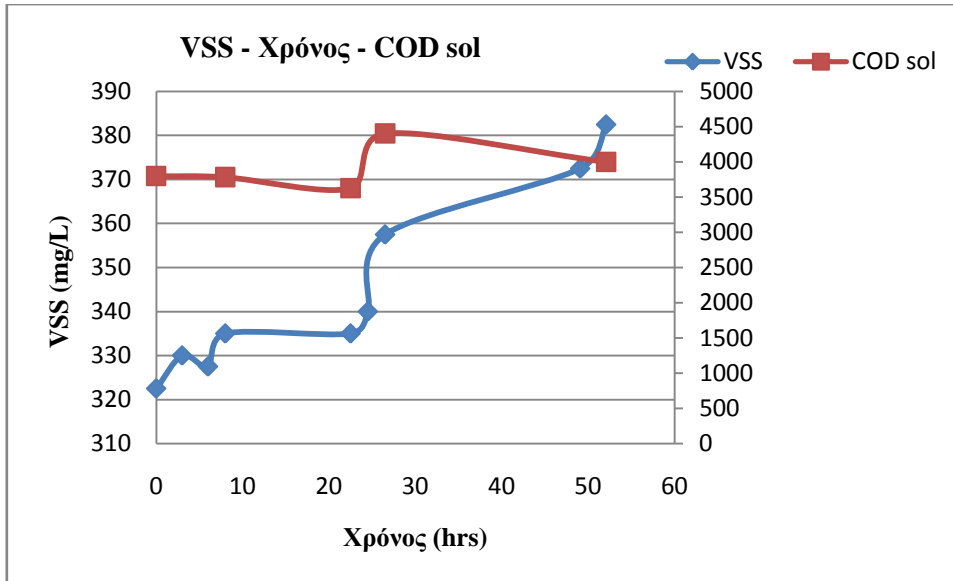
Ακολουθούν ανά πείραμα, η συγκέντρωση των αιωρούμενων πτητικών στερεών (VSS) ως προς το χρόνο και ως προς το διαλυτό COD στην έξοδο :



Διάγραμμα 4.62: Χρονική διακύμανση VSS και COD του αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=2500 μg/L πρώτου πειράματος

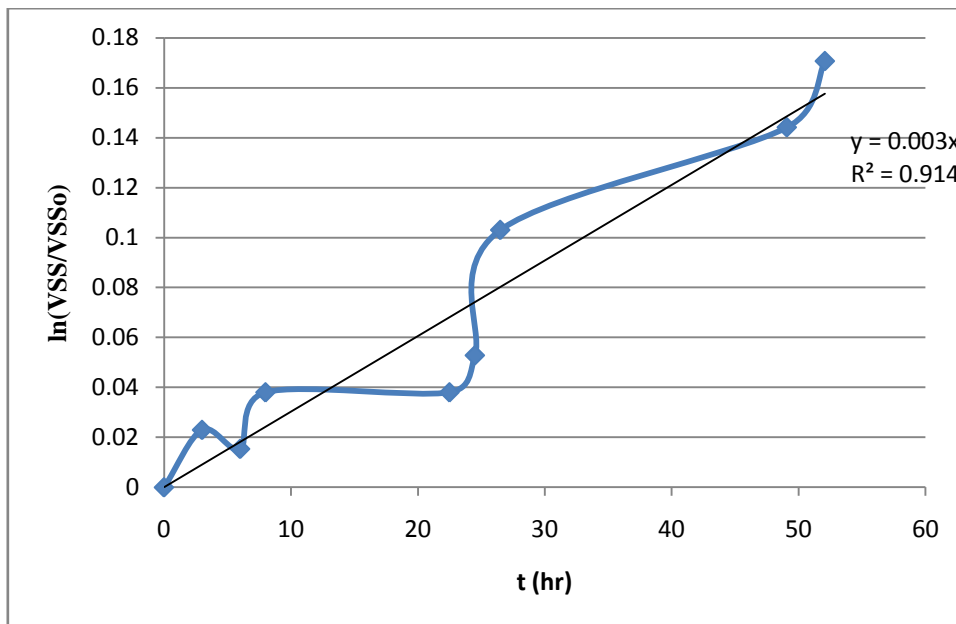


Διάγραμμα 4.63: Χρονική διακύμανση VSS και COD του αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=2500 μg/L δεύτερου πειράματος



Διάγραμμα 4.64: Χρονική διακύμανση VSS και COD του αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=2500 μg/L τρίτου πειράματος

Ενδεικτικά σε αυτό το σημείο θα παρουσιαστεί το γράφημα μέσω του οποίου έγινε ο υπολογισμός του μ_{max} στο 3^ο πείραμα. Από το διάγραμμα αυτό μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι δεν υπάρχει σαφής αύξηση της βιομάζας, η γραμμική συσχέτιση είναι πολύ χαμηλή και δε διακρίνεται φάση λογαριθμικής ανάπτυξης.



Διάγραμμα 4.65: Γράφημα υπολογισμού μ_{max}

4.8.4 Πειράματα batch για τον Ανοξικό-Αναερόβιο αντιδραστήρα για Cr(VI)=3600 µg/L

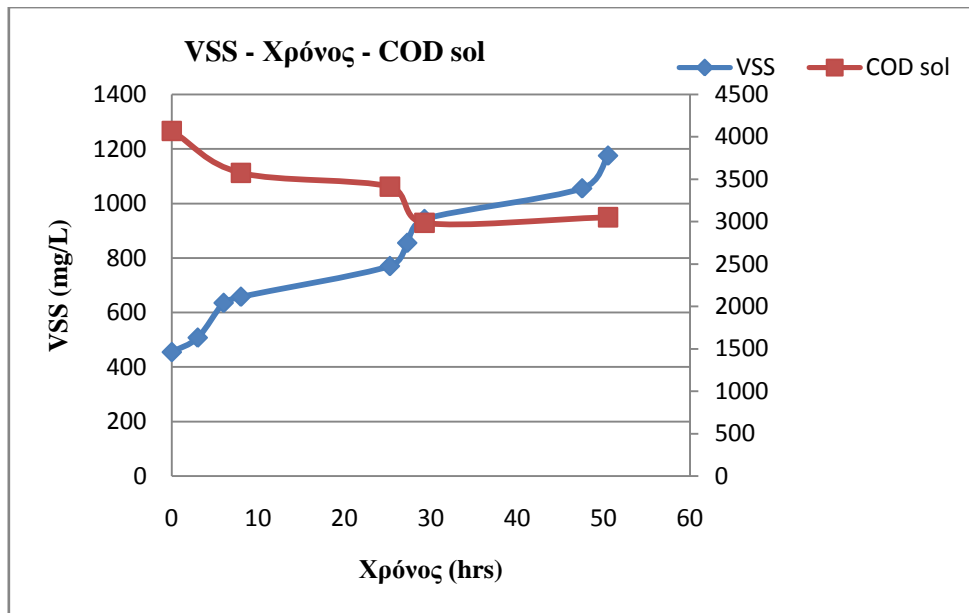
Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 3600 µg/L, πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα batch με διάρκεια 3 ημερών. Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας με τις ημερομηνίες διεξαγωγής των πειραμάτων, με τις μέγιστες και τις ελάχιστες τιμές του pH και της θερμοκρασίας καθώς και ο υπολογισμός του νέου μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης με βάση τη θερμοκρασιακή διόρθωση. Ως θερμοκρασία αναφοράς είναι οι 20 °C ενώ η τιμή του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, $\mu_{max}(T)$, είναι με βάση τη μέση τιμή της θερμοκρασίας των πειραμάτων batch κατά τη διάρκεια των 3 ημερών που κρατούσαν συνολικά τα πειράματα batch. Έτσι :

Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα των Τριών Πειραμάτων batch στον Ανοξικό-Αναερόβιο Αντιδραστήρα για $Cr(VI)_{in}=3600 \mu g/L$

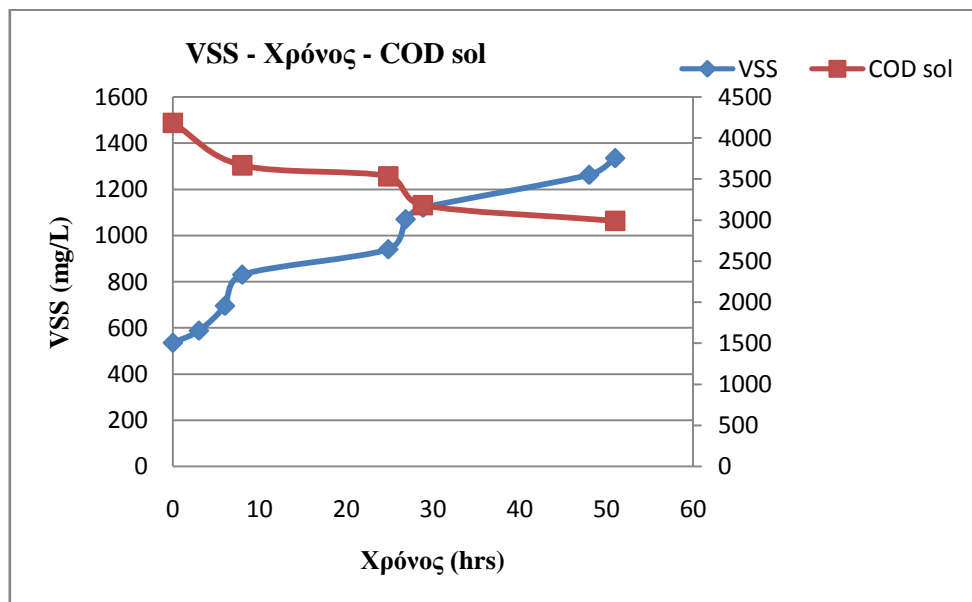
Cr(VI) (µg/L)	Πείραμα	Ημερομηνία	pH (Εύρος)	T (Εύρος)	T (Μέση τιμή)	$\mu_{max}=\mu(T)$	$\mu_{max, \text{διορθ}}=\mu(20^{\circ}C)$	R ²
3600	1ο	1/9/2014	6,5-7,4	22-23,2	22,6	0,487	0,412	0,830
	2ο	8/9/2014	6,4-7,4	22,1- 23,7	22,9	0,487	0,404	0,800
	3ο	15/9/2014	6,5-7,3	22-23,3	22,7	0,425	0,357	0,750

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από $0,357 \text{ day}^{-1}$ έως $0,412 \text{ day}^{-1}$, αφού έχει γίνει αναγωγή στους 20 °C. Η θερμοκρασία παρουσιάζει μια σχετική διακύμανση ενώ το pH έχει μικρές αυξομειώσεις με τιμές από 6,4 έως 7,4. Απότομη αύξηση του pH μπορεί να οφείλεται σε αυξημένη παροχή αερίου αζώτου, ενώ πιθανή πτώση της τιμής του σε παραγωγή πτητικών οξέων.

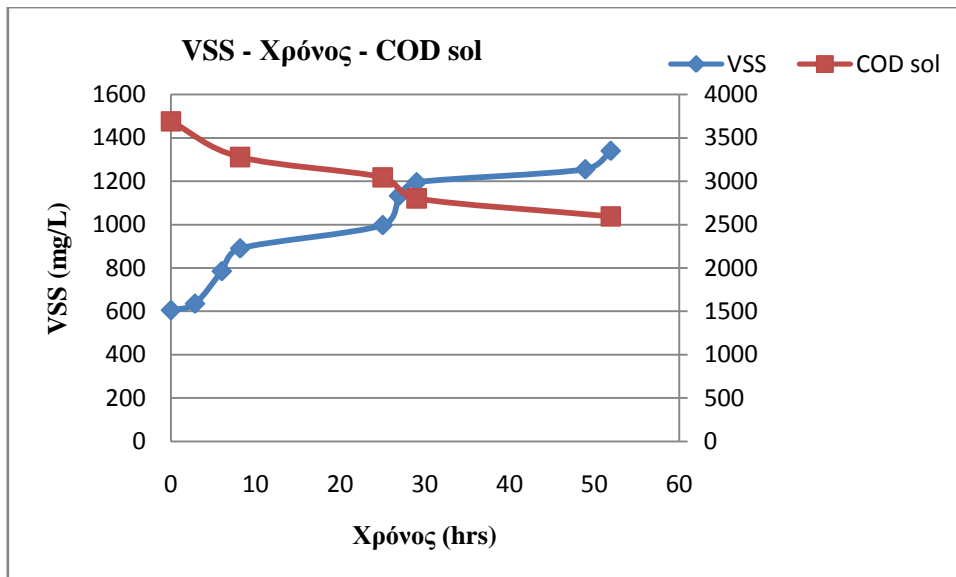
Ακολουθούν ανά πείραμα, η συγκέντρωση των αιωρούμενων πτητικών στερεών (VSS) ως προς το χρόνο και ως προς το διαλυτό COD στην έξοδο :



Διάγραμμα 4.66: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=3600 μg/L πρώτου πειράματος

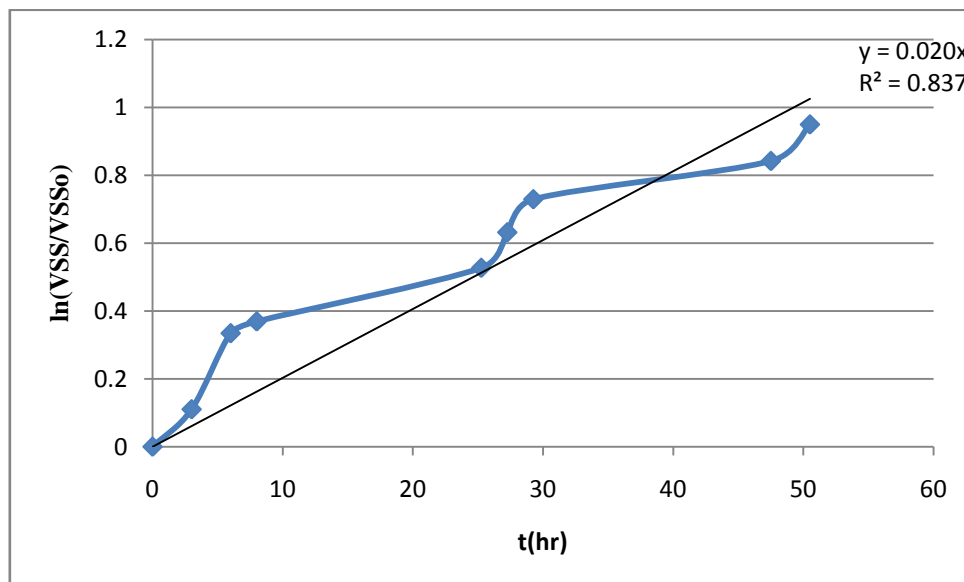


Διάγραμμα 4.67: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=3600 μg/L δεύτερου πειράματος



Διάγραμμα 4.68: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=3600 μg/L τρίτου πειράματος

Ενδεικτικά σε αυτό το σημείο θα παρουσιαστεί το γράφημα μέσω του οποίου έγινε ο υπολογισμός του μ_{max} στο 1^ο πείραμα. Στον 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.



Διάγραμμα 4.69: Γράφημα υπολογισμού μ_{max}

4.8.5 Πειράματα batch για τον Ανοξικό-Αναερόβιο αντιδραστήρα για Cr(VI)=4500 µg/L

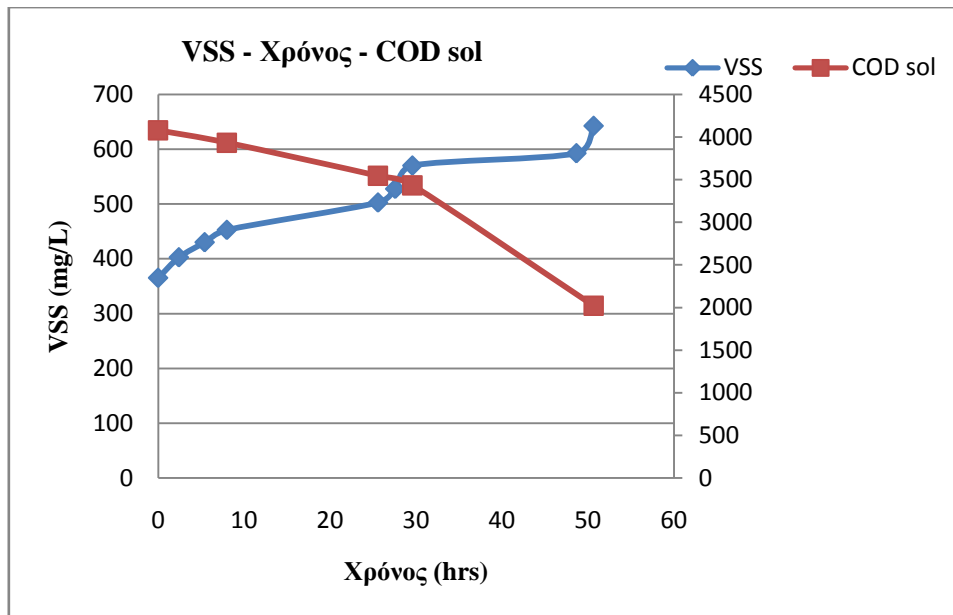
Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 4500 µg/L, πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα batch με διάρκεια 3 ημερών. Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας με τις ημερομηνίες διεξαγωγής των πειραμάτων, με τις μέγιστες και τις ελάχιστες τιμές του pH και της θερμοκρασίας καθώς και ο υπολογισμός του νέου μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης με βάση τη θερμοκρασιακή διόρθωση. Ως θερμοκρασία αναφοράς είναι οι 20 °C ενώ η τιμή του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, $\mu_{max}(T)$, είναι με βάση τη μέση τιμή της θερμοκρασίας των πειραμάτων batch κατά τη διάρκεια των 3 ημερών που κρατούσαν συνολικά τα πειράματα batch. Έτσι :

Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα των Τριών Πειραμάτων batch στον Ανοξικό-Αναερόβιο Αντιδραστήρα για $Cr(VI)_{in}=4500$ µg/L

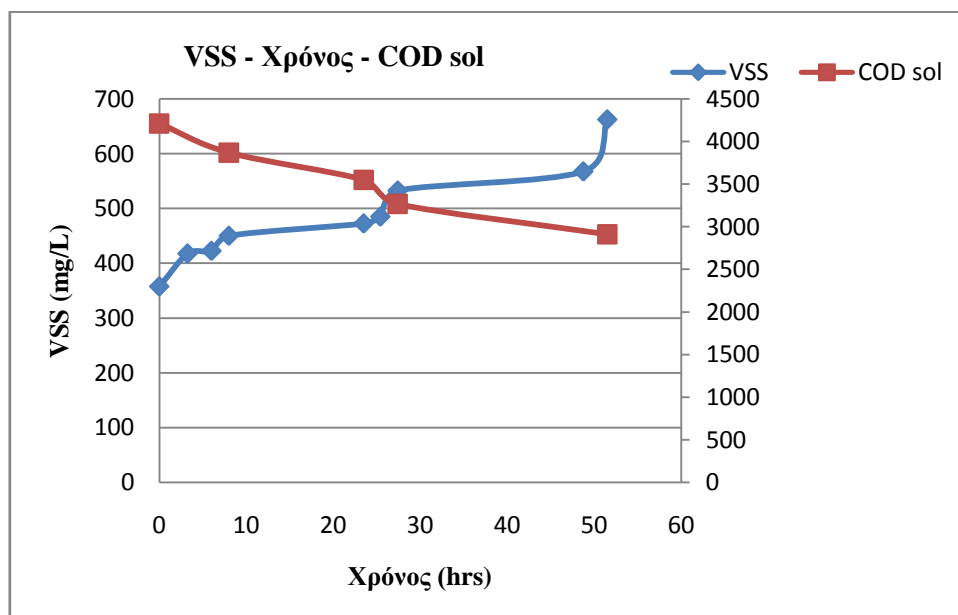
Cr(VI) (µg/L)	Πείραμα	Ημερομηνία	pH (Εύρος)	T (Εύρος)	T (Μέση τιμή)	$\mu_{max}=\mu(T)$	$\mu_{max, \text{διορθ}}=\mu(20^{\circ}\text{C})$	R ²
4500	1ο	15/12/2014	6,0 - 7,6	18,8- 20,4	19,6	0,283	0,291	0,826
	2ο	18/12/2014	6,6 - 7,7	19,4- 21,3	20,4	0,281	0,274	0,778
	3ο	1/1/2015	6,0 - 7,7	19,2- 20,9	20,1	0,300	0,298	0,823

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από 0,274 day⁻¹ έως 0,298 day⁻¹ , αφού έχει γίνει αναγωγή στους 20 °C. Η θερμοκρασία παρουσιάζει μια σχετική διακύμανση ενώ το pH έχει μικρές αυξομειώσεις με τιμές από 6,0 έως 7,7. Απότομη αύξηση του pH μπορεί να οφείλεται σε αυξημένη παροχή αερίου αζώτου, ενώ πιθανή πτώση της τιμής του σε παραγωγή πτητικών οξέων.

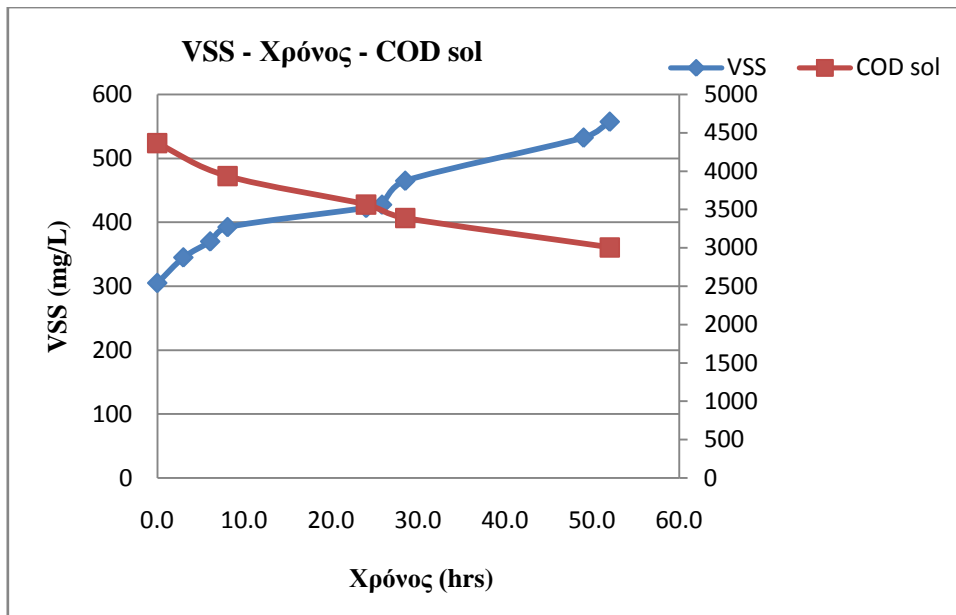
Ακολουθούν ανά πείραμα, η συγκέντρωση των αιωρούμενων πτητικών στερεών (VSS) ως προς το χρόνο και ως προς το διαλυτό COD στην έξοδο :



Διάγραμμα 4.70: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=4500 μg/L πρώτου πειράματος

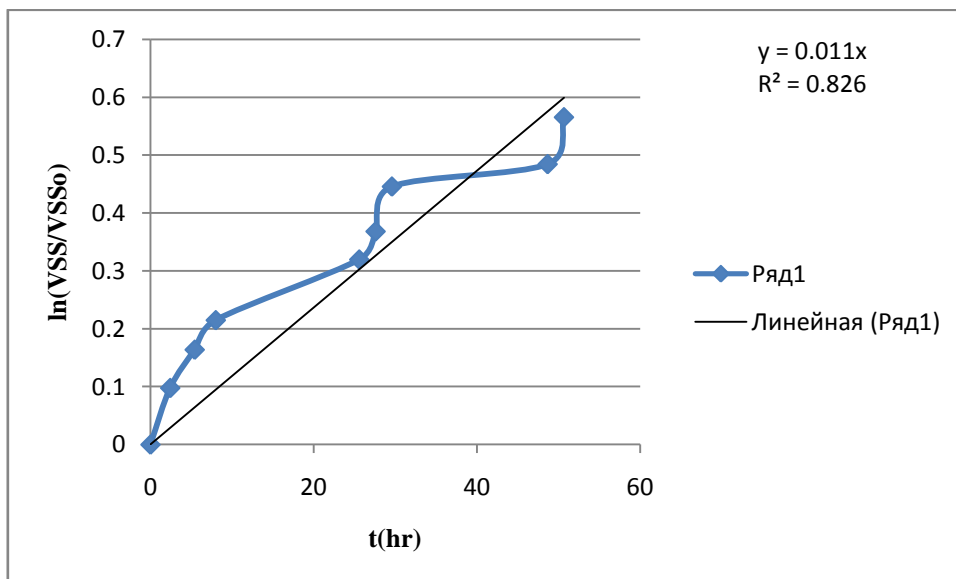


Διάγραμμα 4.71: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=4500 μg/L δεύτερου πειράματος



Διάγραμμα 4.72: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=4500 μg/L τρίτου πειράματος

Ενδεικτικά σε αυτό το σημείο θα παρουσιαστεί το γράφημα μέσω του οποίου έγινε ο υπολογισμός του μ_{max} στο 1^ο πείραμα. Στον 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.



Διάγραμμα 4.73: Γράφημα υπολογισμού μ_{max}

4.8.6 Πειράματα batch για τον Ανοξικό-Αναερόβιο αντιδραστήρα για Cr(VI)=7000 µg/L

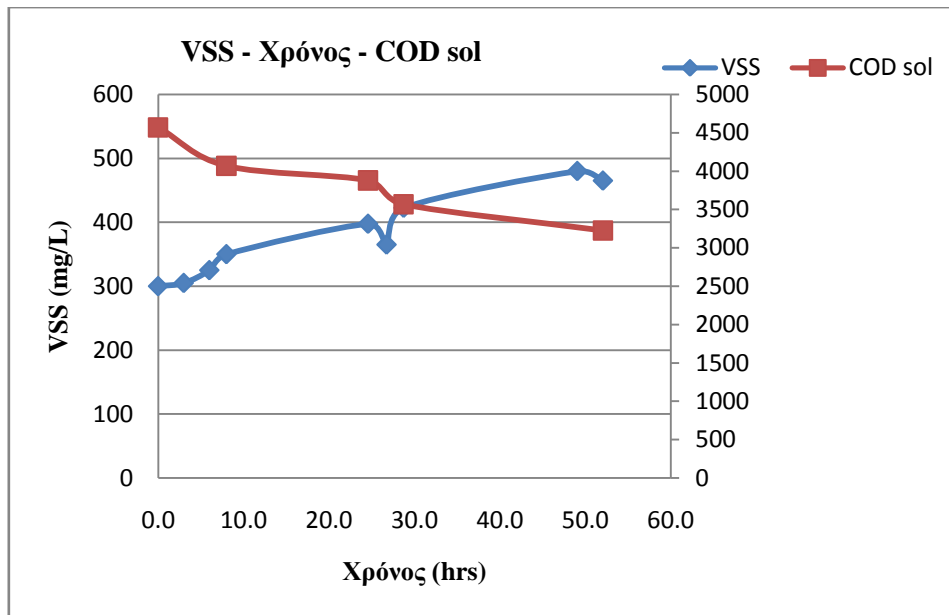
Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 7000 µg/L, πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα batch με διάρκεια 3 ημερών. Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας με τις ημερομηνίες διεξαγωγής των πειραμάτων, με τις μέγιστες και τις ελάχιστες τιμές του pH και της θερμοκρασίας καθώς και ο υπολογισμός του νέου μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης με βάση τη θερμοκρασιακή διόρθωση. Ως θερμοκρασία αναφοράς είναι οι 20 °C ενώ η τιμή του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, $\mu_{max}(T)$, είναι με βάση τη μέση τιμή της θερμοκρασίας των πειραμάτων batch κατά τη διάρκεια των 3 ημερών που κρατούσαν συνολικά τα πειράματα batch. Έτσι:

Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα των Τριών Πειραμάτων batch στον Ανοξικό-Αναερόβιο Αντιδραστήρα για $Cr(VI)_{in} = 7000 \mu g/L$

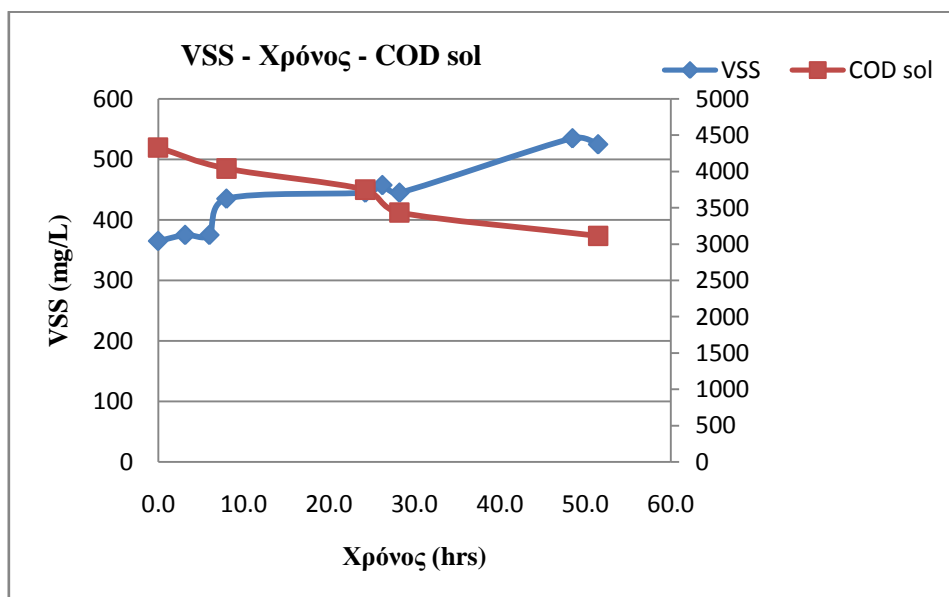
Cr(VI) (µg/L)	Πείραμα	Ημερομηνία	pH (Εύρος)	T (Εύρος)	T (Μέση τιμή)	$\mu_{max}=\mu(T)$	$\mu_{max, \text{διορθ}}=\mu(20^{\circ}C)$	R ²
7000	1ο	5/3/2015	7,2 - 7,7	20,1- 22,7	21,6	0,226	0,203	0,910
	2ο	11/3/2015	6,9 - 7,9	19,3-22	20,6	0,185	0,178	0,900
	3ο	18/3/2015	6,6 - 7,6	20,1- 23,7	21,8	0,202	0,179	0,920

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης κυμαίνεται από $0,178 \text{ day}^{-1}$ έως $0,1798 \text{ day}^{-1}$, αφού έχει γίνει αναγωγή στους 20 °C. Η θερμοκρασία παρουσιάζει μια σχετική διακύμανση ενώ το pH έχει μικρές αυξομειώσεις με τιμές από 6,6 έως 7,9. Απότομη αύξηση του pH μπορεί να οφείλεται σε αυξημένη παροχή αερίου αζώτου, ενώ πιθανή πτώση της τιμής του σε παραγωγή πτητικών οξέων.

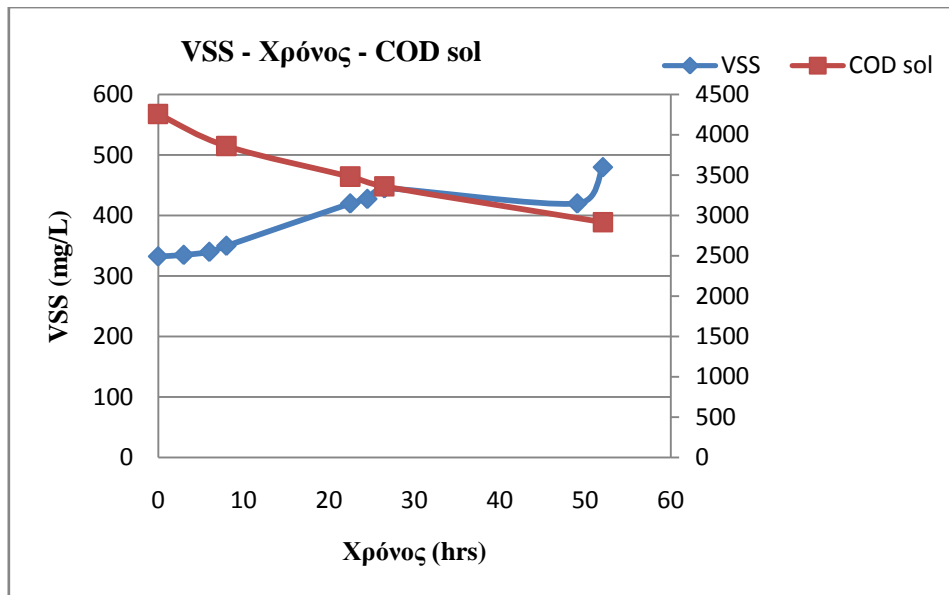
Ακολουθούν ανά πείραμα, η συγκέντρωση των αιωρούμενων πτητικών στερεών (VSS) ως προς το χρόνο και ως προς το διαλυτό COD στην έξοδο :



Διάγραμμα 4.74: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=7000 μg/L πρώτου πειράματος

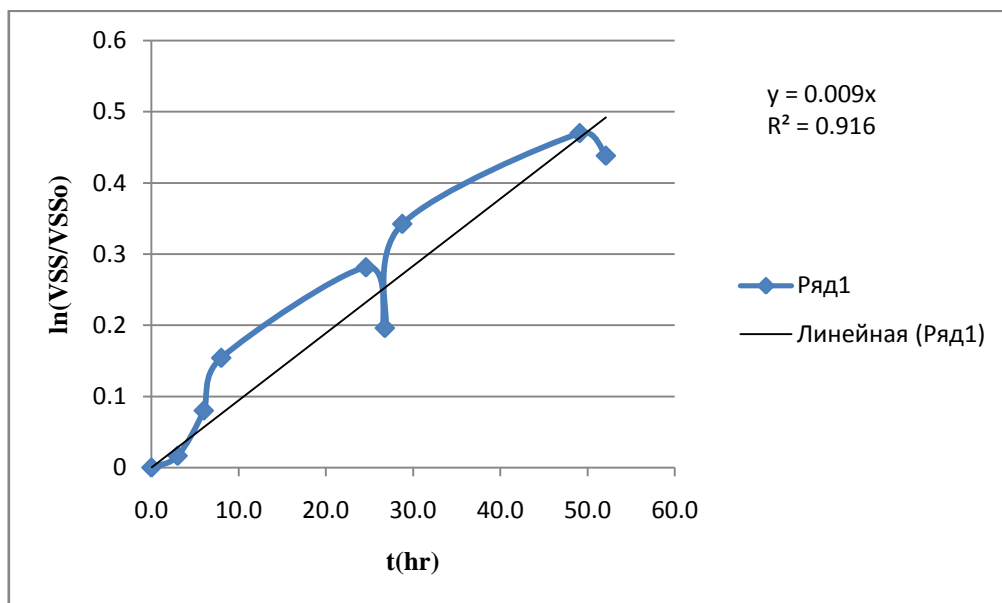


Διάγραμμα 4.75: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=7000 μg/L δεύτερου πειράματος



Διάγραμμα 4.76: Χρονική διακύμανση VSS και COD του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα για Cr(VI)=7000 μg/L τρίτου πειράματος

Ενδεικτικά σε αυτό το σημείο θα παρουσιαστεί το γράφημα μέσω του οποίου έγινε ο υπολογισμός του μ_{max} στο 1^ο πείραμα. Στον 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.



Διάγραμμα 4.77: Γράφημα υπολογισμού μ_{max}

4.9 Συγκεντρωτική Παρουσίαση και Σχολιασμός

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των ρυθμών ανάπτυξης για όλα τα αναερόβια και ανοξικά-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:

$$I = \frac{\mu_{\max} Cr(VI)}{\mu_{\max} Cr(VI)=0} \cdot$$

Προκειμένου να πάρουμε μία πιο συνολική εικόνα για τα συστήματα στους πίνακες αυτούς έχουν συμπεριληφθεί και τα αποτελέσματα των πειραμάτων από τις διπλωματικές των Μαστραντώνη Σεβαστή (2014) και Κούτουλα Κυριακή (2014).

Πίνακας 4.11: Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων πειραμάτων batch για τον αναερόβιο αντιδραστήρα.

Cr(VI)_{in}	0	200	400	800	1200	1800	2500	3000
μ_{max20}	0,78	0,69	0,23	0,43	0,37	0,23	0,07	0,00
Cr(VI)_{out}	0,00	1,14	78,72	2,44	1,20	0,00	300,40	2253,40
% Αναχαίτιση	0,00%	11,69%	70,54%	45,31%	52,03%	70,51%	91,03%	100,00%

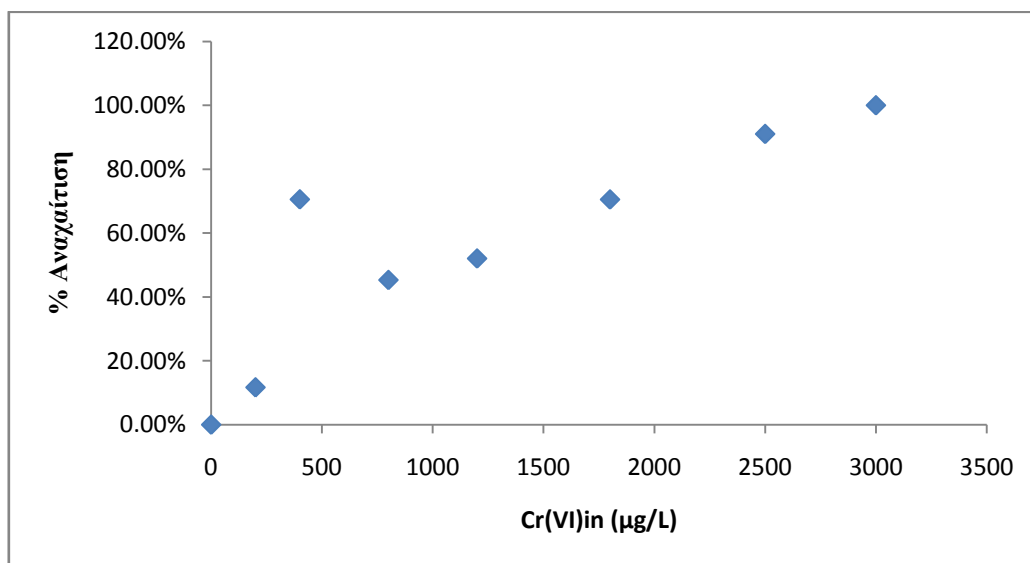
Πίνακας 4.12: Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων πειραμάτων batch για τον ανοξικό-αναερόβιο αντιδραστήρα.

Cr(VI) (μg/L)	0	200	400	800	1200	3000	3600	4500	7000
μ_{max20}	0,62	0,43	0,19	0,27	0,32	0,47	0,39	0,29	0,19
Cr (VI)_{out} (μg/L)	0	4,8	70,1	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% Αναχαίτιση	0,00%	30,65%	69,84%	57,26%	48,71%	24,19%	37,10%	53,23%	69,35%

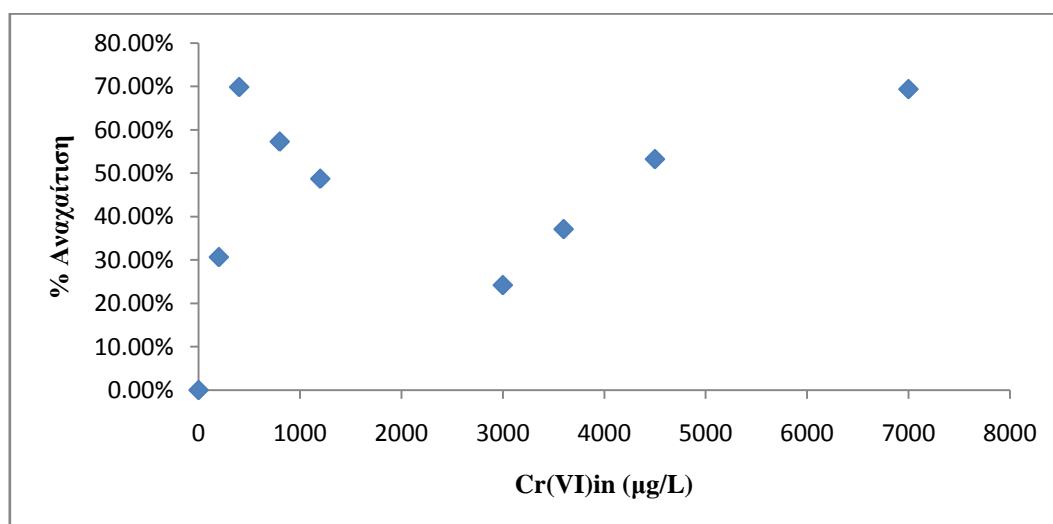
Για τον αναερόβιο αντιδραστήρα παρατηρούμε ότι για συγκέντρωση εισόδου Cr(VI)_{in} = 1800 μg/L ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης που υπολογίστηκε είναι αρκετά κοντά με αυτόν του 1200 μg/L ενώ η αναχαίτιση του μετρήθηκε περίπου ίση με 70,5%. Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 2500 μg/L βλέπουμε ότι έχουμε σχεδόν πλήρης αναχαίτιση του εξασθενούς χρωμίου ενώ ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης που υπολογίστηκε ήταν πολύ κοντά στο μηδέν.

Για τον ανοξικό-αναερόβιο αντιδραστήρα και για τις τρεις συγκεντρώσεις εισόδου για τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα παρατηρούμε ότι είχαν σχετικά κοντινούς μέγιστους ρυθμούς ανάπτυξης ενώ για τις συγκεντρώσεις αυτές βλέπουμε ότι σε κανένα σύστημα δεν έχουμε αναχαίτιση.

Στα σχήματα που ακολουθούν μπορούμε να δούμε την αναχαίτιση του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου (ο λόγος που στο σύστημα των 400 $\mu\text{g/L}$ η αναχαίτιση είναι τόσο υψηλή είναι ότι στο σύστημα αυτό δεν επιτεύχθηκε εγκλιματισμός της βιομάζας κατά το διάστημα λειτουργίας του).



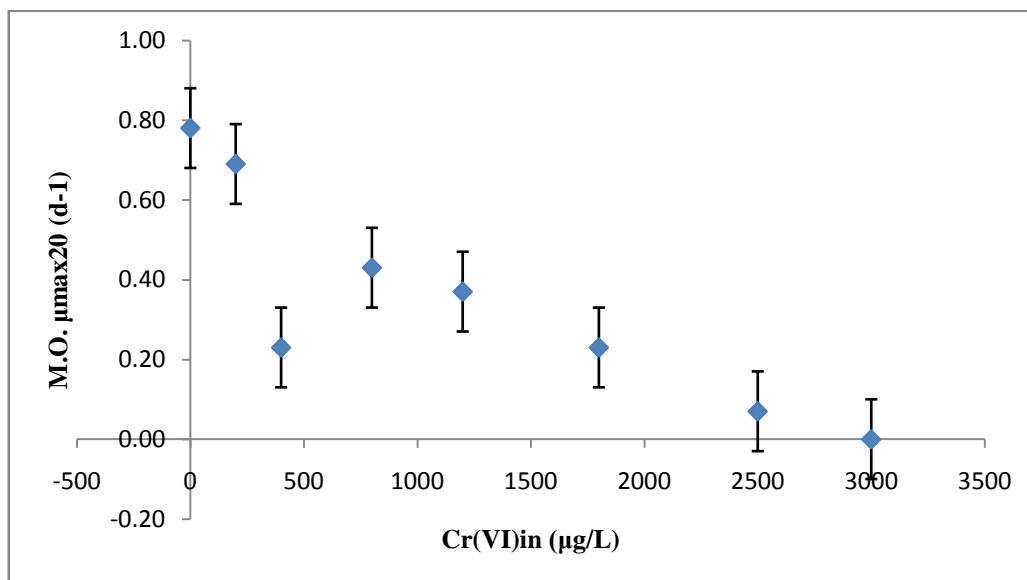
Διάγραμμα 0-78: Ποσοστό αναχαίτισης ως προς το εξασθενές χρώμιο εισόδου για τον αναερόβιο αντιδραστήρα



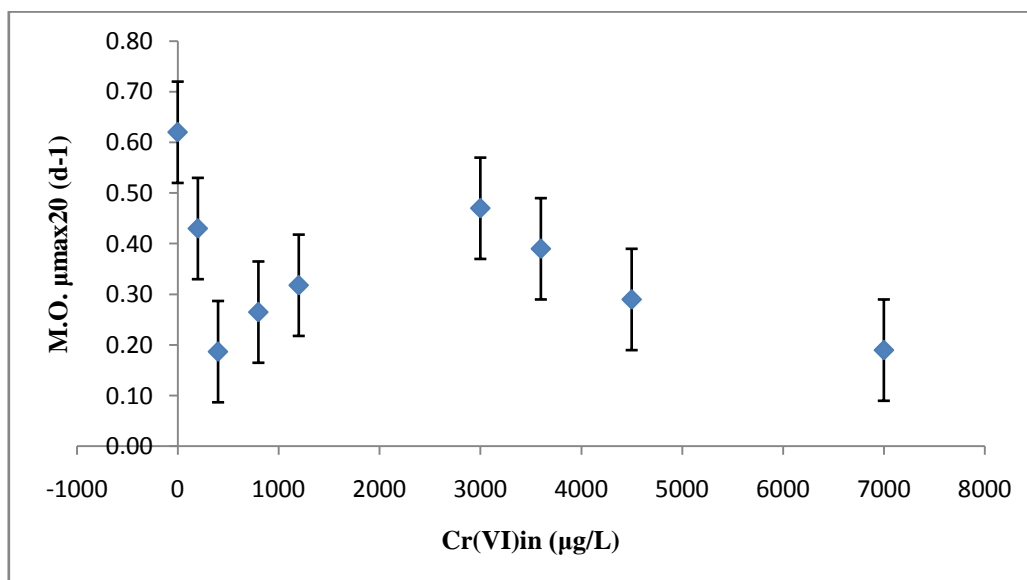
Διάγραμμα 0-79: Ποσοστό αναχαίτισης ως προς το εξασθενές χρώμιο εισόδου για τον ανοξικό-αναερόβιο αντιδραστήρα

Παρατηρούμε ότι το αναερόβιο σύστημα παρουσιάζει γραμμική συσχέτιση των ρυθμών ανάπτυξης ως προς το εξασθενές χρώμιο για όλες τις τιμές εκτός από μία,

ενώ το ανοξικό-αναερόβιο σύστημα παρουσιάζει γραμμική συσχέτιση για συγκεντρώσεις εισόδου από 3000 Cr(VI)in $\mu\text{g/L}$ και πάνω. Η αναχίτιση μετρήθηκε μικρή, λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου κάτω από την οποία λειτούργησαν τα συστήματα. Σχηματικά, τα προαναφερόμενα απεικονίζονται στα ακόλουθα γραφήματα του μέσου όρου των ρυθμών ανάπτυξης συναρτήσει της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου εισόδου.



Διάγραμμα 0-80: Ο μέσος όρος των ρυθμών ανάπτυξης συναρτήσει του Cr(VI)εισόδου για τον αναερόβιο αντιδραστήρα



Διάγραμμα 0-81: Ο μέσος όρος των ρυθμών ανάπτυξης συναρτήσει του Cr(VI)εισόδου για τον ανοξικό-αναερόβιο αντιδραστήρα

5^ο Κεφάλαιο : Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας διπλωματικής ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς αναερόβιων και ανοξικών-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 2011 και συνεχίζουν να μελετώνται έως σήμερα, με πολύ καλές αποδόσεις. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, το αναερόβιο σύστημα μελετήθηκε για συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου 1800 και 2500μg/L, ενώ το ανοξικό-αναερόβιο σύστημα για συγκεντρώσεις 3600, 4500 και 7000μg/L, κρατώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους, δηλαδή ίδια ποσότητα και σύσταση COD, NH₄-N, PO₄-P και ένας κύκλος λειτουργίας ημερησίως.

Μετά από μια γενική ανασκόπηση του θεωρητικού υποβάθρου και ύστερα από την παρουσίαση των αποτελεσμάτων, τόσο των συστημάτων καθημερινής τροφοδότησης που λειτούργησαν το διάστημα αυτό όσο και των πειραμάτων μέτρησης των μέγιστων ρυθμών ανάπτυξης για τις διάφορες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο νερό, οδηγούμαστε στα ακόλουθα συμπεράσματα :

Αναφορικά με το αναερόβιο σύστημα, το οποίο λειτουργούσε με υπόστρωμα ζάχαρης - γάλακτος και συγκέντρωση χρωμίου στα 1800 και 2500 μg / L :

- Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1800 μg/L, το υπό μελέτη αναερόβιο σύστημα, λειτούργησε χωρίς πρόβλημα, με απόδοση για την απομάκρυνση Cr(VI) γύρω στο 100%, ενώ η αναχαίτιση της βιολογικής λειτουργίας ήταν 70,5%.
- Για το σύστημα με συγκέντρωση 2500 μg/L, παρατηρήθηκε φθίνουσα λειτουργία και αργή θανάτωση της βιομάζας. Η λειτουργία δεν ήταν σταθερή και στην έξοδο μετρούνταν υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Η απόδοση για την απομάκρυνση Cr(VI) ήταν γύρω στο 59%, ενώ η αναχαίτιση της βιολογικής λειτουργίας ήταν πάνω από 91%.
- Η απόδοση για την απομάκρυνση διαλυτού COD για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1800 μg/L είναι 86,4% και η μέση τιμή του ολικού COD στην έξοδο βρέθηκε 59,0 mg/L. Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 2500 μg/L η απόδοση για την απομάκρυνση διαλυτού COD είναι 78,8% και η μέση τιμή του ολικού COD στην έξοδο βρέθηκε 58,3 mg/L.
- Ως προς το ολικό χρώμιο, για το σύστημα με συγκέντρωση εισόδου 1800 μg/L η μέση συγκέντρωσή του στην έξοδο του συστήματος ήταν σχεδόν 0, ενώ για το σύστημα με συγκέντρωση εισόδου 2500 μg/L η μέση συγκέντρωσή του στην έξοδο του συστήματος ήταν 310 μg /L, γεγονός που συνεπάγεται ότι δεν πληρούνται τα νομοθετικά όρια σχετικά με το ολικό χρώμιο στο νερό που προορίζεται για αρδευτική χρήση (όριο: 100 μg/L).

- Ως προς τα νιτρικά ιόντα, παρατηρήθηκε πλήρης απομάκρυνση και οι τόσο χαμηλές τιμές στην έξοδο επιβεβαιώνουν την επικράτηση, πλέον, αναερόβιων συνθηκών.
- Για το σύστημα με συγκέντρωση εισόδου 1800 $\mu\text{g/L}$, η ταχύτητα ανάπτυξης μικροοργανισμών, από τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας, βρέθηκε, ίση με 0.23 day^{-1} ενώ το αντίστοιχο σύστημα με συγκέντρωση εισόδου 2500 $\mu\text{g/L}$ ίση με $0,07 \text{ day}^{-1}$. Συμπεραίνεται, δηλαδή, πως οι μικροοργανισμοί δυσκολεύονται να αναπτυχθούν καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου.
- Η συγκέντρωση των στερεών στην έξοδο του συστήματος για συγκέντρωση 1800 $\mu\text{g/L}$ είχε μέση τιμή γύρω στα 27 mg /L , ενώ για συγκέντρωση εισόδου 2500 $\mu\text{g/L}$ είχε μέση τιμή λίγο πάνω από 37,3 mg /L .

Όσον αναφορά το ανοξικό-αναερόβιο σύστημα, το οποίο λειτουργούσε με υπόστρωμα ζάχαρης - γάλακτος και συγκέντρωση χρωμίου στα 3600, 4500 και 7000 $\mu\text{g / L}$ μπορούμε να εξάγουμε τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 3600 και 4500 $\mu\text{g/L}$, το υπό μελέτη ανοξικό-αναερόβιο σύστημα, λειτούργησε χωρίς πρόβλημα, με απόδοση για την απομάκρυνση Cr(VI) γύρω στο 100%, ενώ η αναχαίτιση της βιολογικής λειτουργίας ήταν 37% και 50% αντίστοιχα.
- Για το σύστημα με συγκέντρωση 7000 $\mu\text{g/L}$, το σύστημα εξακολουθούσε να λειτουργεί φυσιολογικά. Η απόδοση για την απομάκρυνση Cr(VI) ήταν γύρω στο 99%, ενώ η αναχαίτιση της βιολογικής λειτουργίας ήταν κοντά στο 70%.
- Η απόδοση για την απομάκρυνση διαλυτού COD για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 3600 $\mu\text{g/L}$ είναι 96,1% και η μέση τιμή του ολικού COD στην έξοδο βρέθηκε 36,8 mg/L . Για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 4500 $\mu\text{g/L}$ η απόδοση για την απομάκρυνση διαλυτού COD είναι 85,3% και η μέση τιμή του ολικού COD στην έξοδο βρέθηκε 39,5 mg/L . Τέλος για συγκέντρωση εισόδου 7000 $\mu\text{g/L}$ η απόδοση για την απομάκρυνση διαλυτού COD είναι 90,9% και η μέση τιμή του ολικού COD στην έξοδο βρέθηκε 26,9 mg/L .
- Ως προς το ολικό χρώμιο, για το σύστημα με συγκέντρωση εισόδου 3600 $\mu\text{g/L}$ η μέση συγκέντρωσή του στην έξοδο του συστήματος ήταν 235 $\mu\text{g /L}$, για το σύστημα με συγκέντρωση εισόδου 4500 $\mu\text{g/L}$ ήταν 330 $\mu\text{g /L}$, ενώ για το σύστημα με συγκέντρωση εισόδου 7000 $\mu\text{g/L}$ η μέση συγκέντρωσή του ολικού χρωμίου στην έξοδο του συστήματος ήταν 615 $\mu\text{g /L}$, γεγονός που συνεπάγεται ότι δεν πληρούνται τα νομοθετικά όρια σχετικά με το ολικό χρώμιο στο νερό που προορίζεται για αρδευτική χρήση (όριο: 100 $\mu\text{g/L}$).
- Ως προς τα νιτρικά ιόντα, παρατηρήθηκε πλήρης απομάκρυνση και οι τόσο χαμηλές τιμές στην έξοδο επιβεβαιώνουν την επικράτηση, πλέον, αναερόβιων συνθηκών.

- Για το σύστημα με συγκέντρωση εισόδου 3600 $\mu\text{g/L}$ η ταχύτητα ανάπτυξης μικροοργανισμών, από τα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας, βρέθηκε, ίση με 0.39 day^{-1} , για το σύστημα με συγκέντρωση εισόδου 4500 $\mu\text{g/L}$ ίση με $0,29 \text{ day}^{-1}$, ενώ για το αντίστοιχο με συγκέντρωση 7000 $\mu\text{g/L}$ ίση με $0,19 \text{ day}^{-1}$. Συμπεραίνεται, δηλαδή, πως οι μικροοργανισμοί δυσκολεύονται να αναπτυχθούν καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου.
- Η συγκέντρωση των στερεών στην έξοδο του συστήματος για συγκέντρωση 3600 $\mu\text{g/L}$ είχε μέση τιμή γύρω στα 20,6 mg /L, για συγκέντρωση εισόδου 4500 $\mu\text{g/L}$ είχε μέση τιμή κοντά στα 42,7 mg /L, ενώ για συγκέντρωση 7000 $\mu\text{g/L}$ είχε μέση τιμή περίπου 36,4 mg /L .
- Τέλος συμπεραίνουμε ότι τα ανοξικά-αναερόβια συστήματα σε σύγκριση με τα αναερόβια συστήματα παρουσιάζουν μικρότερη αναχαίτιση στις υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο νερό και κατά συνέπεια επιτυγχάνουν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης διαλυτού και ολικού χρωμίου.

Μετά την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας και τη σύνοψη των συμπερασμάτων που προαναφέρθηκαν, προτείνονται για μελλοντική έρευνα στον τομέα της βιολογικής επεξεργασίας τα εξής:

1. Η περαιτέρω διερεύνηση του ανοξικού-αναερόβιου συστήματος για τιμές εξασθενούς χρωμίου μεγαλύτερες από 7000 $\mu\text{g/L}$ και εξακρίβωση για το αν και εφόσον θα επιτευχθούν τα ίδια επιτυχή ποσοστά απομάκρυνσής του, με ταυτόχρονη μελέτη του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης, μέσω πειραμάτων batch. Δεδομένου ότι το ποσοστό αναχαίτισης για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 7000 $\mu\text{g/L}$ είναι 69,3% , μπορούμε να συμπεράνουμε ότι υπάρχουν περιθώρια για περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης.
2. Να γίνει προσπάθεια αναγνώρισης και ταυτοποίησης του μικροβιακού πληθυσμού. Έτσι θα μπορέσουμε να κατανοήσουμε ποιοι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται κάτω από δεδομένες συνθήκες, σε ποιές διεργασίες συμμετέχουν και ποιοι κυριαρχούν έναντι άλλων σε μεικτές καλλιέργειες.
3. Να μελετηθεί, εναλλακτικά της επεξεργασίας νερού, η δυνατότητα επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων, επιβαρυνμένων με εξασθενές χρώμιο, με τα εν λόγω συστήματα και να προσδιοριστούν δυνητικά προβλήματα από την ύπαρξη βαρέων μετάλλων και άλλων ρύπων σε αυτά.

Βιβλιογραφία

Ελληνόγλωσση Βιβλιογραφία

Γιαννουλόπουλος Π., Γκιντώνη Ε., (2008). Αναγνωριστική Υδρογεωλογική – Υδροχημική Έρευνα ποιοτικής επιβάρυνσης των υπόγειων νερών της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης του Ασωπού Ν. Βοιωτίας, ΙΓΜΕ, Αθήνα.

Καβαλλάρη Ι., (2012). “Βιολογική επεξεργασία υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου με χρήση αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής.”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.

Καλδής Α., (2012). “Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου και απομάκρυνση ολικού χρωμίου με τη χρήση αναερόβιου αντιδραστήρα διαλείποντος έργου”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.

Καλογήρου Μ., Μπομπότη Ν., Μπουντάς Ν., Σάκαλης Α., Τρανού Σ., (2013). “Χρώμιο στο Περιβάλλον”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Εργασία στα πλαίσια του μαθήματος: Διαχείριση Επικίνδυνων Αποβλήτων, Αθήνα.

Λαούδη Ι., (2011). Αποτίμηση του Κόστους Ρύπανσης των Νερών της Λεκάνης του Ασωπού με τη Μέθοδο της Αποτρεπτικής Συμπεριφοράς, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Μαρκαντωνάτος Γ. Π., Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα 1990.

Μπακρυνιώτη Ζωίτσα, (2012). “Μελέτη της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα και λύματα, με χρήση οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας 1: Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας/Μονάδα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβαλλοντος, Αθήνα.

Μπερτόλη Κ., (2013). “Βιολογική επεξεργασία υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση εξασθενούς και ολικού χρωμίου σε ανοξικές – αναερόβιες συνθήκες.”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.

Νύκταρη Ε., (2012). “Εφαρμογή αναερόβιων συνθηκών βιολογικής επεξεργασίας υπόγειων υδάτων για την απόκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου.”, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.

Παντέλογλου Αθαν. Π., (2007). Εξασθενές χρώμιο και υγεία: τα δεδομένα, Έκδοση του Ινστιτούτου Αειφόρου Ανάπτυξης και Πολιτισμού (Ι.Τ.Α.Π), Σειρά Περιβάλλον/Αειφόρα Βιώσιμη Ανάπτυξη, Οινόφυτα Βοιωτίας.

Πασχαλάκης Π., «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Στασινάκης Αθανάσιος, (2002). Διδακτορική Διατριβή: «Διερεύνηση Τοξικότητας και Μελέτη Συμπεριφοράς Χημικών Μορφών Μετάλλων σε Συστήματα Ενεργού Πλύος με έμφαση στο Χρώμιο», Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Τομέας Περιβαλλοντικής Μηχανικής και Επιστήμης, Μυτιλήνη.

Τέττας Κ., (2012). Γηγενές Χρώμιο στο υπόγειο νερό της χώρας με έμφαση στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Χατζιωάννου Θ. Π., (1972), Ποιοτική ανάλυση και Χημική Ισορροπία, Αθήνα.

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

Abbott, C.M., 1965, Isaac Tyson Jr. Pioneer Mining Engineer and Metallurgist, Maryland Historical Magazine, March, pp. 15–25.

Adriano, D. C. (2001). Trace elements in terrestrial environments. Biochemistry, bioavailability and risks of metals (2nd ed.). New York, NY: Springer.

Ajmal M., Rao Rak, Siddiqui B.A., (1996). “Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes, Water Res. 30, 1478 – 1482.

Alaerts G.J., Jitjaturant V., Kelderman P., (1989). “Use of coconut shell based activated carbon for Cr (VI) removal”, Water Sci. Technol. 21, 1701 – 1704.

Allan, M.L. and Kukacka, L.E., (1995). “Blast furnace slag-modified grouts for in situ stabilization of Cr-contaminated soil”, Waste Management ,193–202.

Amoozegar, M. A., Ghasemi, A., Razavi, M. R., and Naddaf, S. (2007). Short communication: Evaluation of hexavalent chromium reduction by chromate-resistant moderately halophile, *Nesterenkonia* sp. strain MF2. Proc. Biochem.,42, 1475–1479.

Apel, W. A., and Turick, C. E. (1991). Bioremediation of hexavalent chromium by bacterial reduction. In R. W. Smith and M. Misra (Eds.), Mineral bioprocessing (pp.). Pittsburgh, PA: Minerals, Metals, and Materials Society, 376–387.

Ashby MF, Jones D.R.H., (1998). "An introduction to microstructures, processing, and design", Oxford, Pergamon Press.

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.

Bae, W. C., Kang, T. G., Kang, I. K., Won, T. I., and Jeong, B. C. (2000). Reduction of hexavalent chromium by *Escherichia coli* ATCC33456 in batch and continuous cultures. *J. Microbiol.*, 38, 36–39.

Baranowska, Dutkiewicz B., (1981). Absorption of hexavalent chromium by skin in man. *Arch Toxicol* 47(1):47-50.

Bhide, J. V., Dhakephalkar, P. K., and Paknikar, K. M. (1996). Microbiological process for the removal of Cr(VI) from chromate-bearing cooling tower effluent. *Biotechnol. Lett.*, 18, 667–672.

Bhowmick, D., Bal, B., Chatterjee, N., Ghosh, A., and Pal, S. (2009). A low-GC Gram-positive Thermoanaerobacter-like bacterium isolated from an Indian hot spring contains Cr(VI) reduction activity both in the membrane and cytoplasm. *J. Appl. Microbiol.*, 106, 2006–2016.

Bolan, N. S., Adriano, D. C., Natesan, R., and Bon-jun, K. (2003). Reduction and phytoavailability of Cr(VI) as influenced by organic manure compost. *J. Environ.Qual.*, 32, 120–128.

Bopp, L.H. and Ehrlich, H. L. (1988). Chromate resistance and reduction in *Pseudomonas fluorescens* strain LB300. *Arch. Microbiol.*, 150, 426–431.

C.K., Low K.S. and Kek K.L., (1995). “Removal of chromium from aqueous solution”, *Bioresour. Technol.* 54 183 – 189.

Camargo, F. A. O., Bento, F. M., Okeke, B. C., and Frankenberger, W. T. (2003). Chromate reduction by chromium resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. *J. Environ. Qual.*, 32, 1228–1233.

Camargo, F. A. O., Okeke, B. C., Bento, F. M., and Frankenberger, W. T. (2005). Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. *App. Soil Ecol.*, 29, 193–202.

Caravelli H. Alejandro, Giannuzzi Leda, Zaritzky E. Noemi, (2008). “Reduction of hexavalent chromium by *Sphaerotilus natans* a filamentous micro – organism present in activated sludges, *Journal of Hazardous Materials* 156 , 214 - 222.

Cervantes, C., Campos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzman, J.C., and Moreno-Sanchez, R., (2001). “Interactions of Cr with microorganisms and plants”, *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 335–347.

- Chatterjee, S., Sau, G. B., and Mukherjee, S. K. (2009). Plant growth promotion by a hexavalent chromium reducing bacterial strain, *Cellulosimicrobium cellulans* KUCr3. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 25, 1829–1836.
- Chen, J. M., and Hao, O. J. (1996). Environmental factors and modeling in microbial chromium(VI) reduction. *Water Environ. Res.*, 68, 1156–1164.
- Chen, J. M., and Hao, O. J. (1998). Microbial chromium(VI) reduction. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 28, 219–251.
- Chen, Y., and Gu, G. (2005). Preliminary studies on continuous chromium(VI) biological removal from wastewater by anaerobic–aerobic activated sludge process. *Bioresour. Technol.*, 96, 1713–1721.
- Cheng, G., and Li, X. (2009). Bioreduction of chromium (VI) by *Bacillus* sp. isolated from soils of iron mineral area. *Eur. J. Soil. Biol.*, 45, 483–487.
- Chirwa, E. M. N., and Wang, Y. T. (2000). Simultaneous Cr(VI) reduction and phenol degradation in an anaerobic consortium of bacteria. *Water Res.*, 34, 2376–2384.
- Chrysochoou M., Moon D.H., Fakra S., Marcus M. Dermatas D. and Christodoulatos C. (2009). “Use of micro X-Ray Absorption Spectroscopy and Diffraction to Delineate Cr(VI) speciation in COPR”, *Global NEST Journal*, 11(3), 318-324.
- Cummings, D. E., Fendorf, S., Singh, N., Sani, R. K., Peyton, B. M., and Magnuson, T. S. (2007). Reduction of Cr(VI) under acidic conditions by the facultative Fe(III)-reducing bacterium *Acidiphilium cryptum*. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 146–152.
- Das, S., and Chandra, A. L. (1990). Chromate reduction in *Streptomyces*. *Experientia*, 46, 731–733. Wang, P. C., Mori, T., Komori, K., Sasatsu, M., Toda, K., and Ohtake, H. (1989). Isolation and characterization of an *Enterobacter cloacae* strain that reduces hexavalent chromium under anaerobic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 1665–1669.
- Demirbas E, Kobya M, Senturk E, Ozkan T.,(2004)" Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes", *Water SA*, Issue 4, 533-539.
- Dhal, B., Thatoi, H., Das, N., and Pandey, B. D. (2010). Reduction of hexavalent chromium by *Bacillus* sp. isolated from chromite mine soils and characterization of reduced product. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 85, 1471–1479.
- Dmitrenko, G. N., Konovalova, V. V., and Ereshko, T. V. (2006). The successive reduction of Cr(VI) and NO₃⁻ or Mn(IV) ions present in the cultivation medium of denitrifying bacteria. *Mikrobiologiya*, 75, 160–164.

- Dmitrenko, G. N., Konovalova, V. V., and Gvozdyak, P. I. (2001). The use of a membrane bioreactor for the reduction of hexavalent chromium. *Khim. Tekhnol. Vody*,
- Doenmez, G., and Aksu, Z. (2001). Bioaccumulation of copper (II) and nickel (II) by the non-adapted and adapted growing *Candida* sp. *Water Res.*, 35, 1425–1434.
- Donati, E., Oliver, C., and Curutchet, G. (2003). Reduction of chromium (VI) by the indirect action of *Thiobacillus thioparus*. *Braz. J. Chem. Eng.*, São Paulo, 20, 1,69–73.
- Dudman W.F. and Wilkinson J.F., (1956). “The composition of the extracellular polycaccharides of *Aerobacter-Klebsiella* strains”, *Biochem, J.* 62, 289-295.
- Fendorf S.C. and Zasoski R., (1992). Chromium(III), Oxidation by δ -MnO₂, 1, Characterization, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 79-85.
- Finley B.L et al, (1996). “Assessment of Airborne Chromium VI in home following use of contaminated tap water”, *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 6 (2) 229-245.
- Francisco, R., Alpoim, M. C., and Morais, P. V. (2002). Diversity of chromium-resistant and reducing bacteria in a chromium-contaminated activated sludge. *J. Appl. Microbiol.*, 92, 837–843.
- Fulladose, E., Dejardin, V., Murat, J. C., Gourdon, R., and Villaescusa, I. (2006). Cr(VI) reduction into Cr(III) as a mechanism to explain the low sensitivity of *Vibrio fischeri* bioassay to detect chromium pollution. *Chemosphere*, 65, 644–650.
- Gadd, G. M. (1990). Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*, 46, 834–840.
- Gerd Anger et al.(2001)"Chromium compounds" *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2005, Wiley-VCH, Weinheim. doi 10.1002/14356007.a07 067.
- Gettens and Rutherford John (1966) *Painting Materials: A Short Encyclopaedia*, New York, Dover Publications, Inc.
- Glenn, W., 1893, *Chrome: In Maryland, its Resources, Industries and Institutions*, prepared for the Board of World's Fair, Chicago, IL, Mannigers, Baltimore, MD, pp. 120–122.
- Gorshkov, A.I., Tikov, S.V., Bershov, L.V., and Marfunin, A.S., 1996, The first finds of native Cr, Ni, and Fe in carbonato from the diamond deposits of Yakutia, *Geochem. Int.* 33, 59–63.
- Gould, R.F., 1985, *Eminent Chemists of Maryland*, *Maryland Historical Magazine*, Vol.80, No. 1, Spring, pp. 19–21.

Greenwood Norman N., Earnshaw Alan, (1997). *Chemistry of the Elements* (2nded.), Butterworth–Heinemann, ISBN 0080379419.

Guertin J., Jacobs J.A., Avakian C. P., (2005). “Chromium (VI) Handbook”, Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), CRC Press.

Guisewite, A, 2001, Mineral Collection Images, <http://www-2.cscmu.edu/~adg/adg-peimages.html>, 5 p.

Gutiérrez, A. M., Cabriales, J. J. P., and Vega, M. M. (2010). Isolation and characterization of hexavalent chromium-reducing rhizospheric bacteria from a wetland. *Int. J. Phytorem.*, 12, 317–334.

Gvozdyak, P. I., Mogilevich, N. F., Rylskii, A. F., and Grishchenko, N. M. (1986). Reduction of hexavalent chromium by collection strains of bacteria. *Mikrobiologiya*, 55, 962–964.

Hafiane, A., Lemordant, D., and Dhahbi, M., (2000). “Removal of Cr(VI) by nanofiltration, Desalination”, 130, 305–312.

He, M., Li, X., Guo, L., Miller, S. J., Rensing, C., and Wang, G. (2010). Characterization and genomic analysis of chromate resistant and reducing *Bacillus cereus* strain SJ1. *BMC Microbiol.*, 10, 221 (1–10).

He, M., Li, X., Liu, H., Miller, S. J., Wang, G., and Rensing, C. (2011). Characterization and genomic analysis of a highly chromate resistant and reducing bacterial strain *Lysinibacillus fusiformis* ZC1. *J. Hazard. Mater.*, 185, 682–688.

Hingston J et al.(2001). "Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review". *Environmental pollution* III(1)

Holleman, Arnold F, Wiberg, Egon, Wiberg, Nils, (1985). "Chromium" (in German). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (91–100 ed.). Walter de Gruyter. pp. 1081–1095. ISBN 3-11-007511-3.

Horitsu, H., Nishita, H., Kato, H., and Tomoyeda, M. (1978). Isolation of potassium chromate tolerant bacterium and chromate uptake by the bacterium. *Agric. Biol.Chem.*, 42, 2037–2043.

Humphries, A. C., and Macaskie, L. E. (2002). Reduction of Cr(VI) by *Desulfovibrio vulgaris* and *Microbacterium* sp. *Biotechnol. Lett.*, 24, 1261–1267.

IARC, (1990). Chromium and chromium compounds. In *Chromium, Nickel and Welding*. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 49. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. pp. 49–256.

IARC, (2012). 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.

Ibrahim, A. S. S., El-Tayeb, M. A., Elbadawi, Y. B., and Al-Salamah, A. A. (2011). Bioreduction of Cr(VI) by potent novel chromate resistant alkaliphilic *Bacillus* sp. strain KSUCr5 isolated from hypersaline Soda lakes. *African J. Biotechnol.*, 10, 7207–7218.

Ignatiadis I., Morin D., Ragot C., Oudin J.C., and Dueso N., (2005). “Development and in situ implementation of a chemical process for immobilisation of the chromate contained in an industrial ground”, Proc. 9th Int. Conference on Contaminated Soil (ConSoil 2005), Bordeaux, pp. 2555-2564.

ILO (International Labour Office), (2012). Chromium

Imai A., Gloyna E.F., (1993). Cr(III) in activated sludge., *J. Environ. Eng.* 119, 137 – 158.

INCHEM, (1988). International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM", Geneva.

Ishibashi Y. Cervantes, C., Silver, S., (1990). “Chromium Reduction in *Pseudomonas putida*. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 2268 – 2270.

Jacobs, J., Hardison, R.L., and Rouse, J.V., (2001). “In-situ remediation of heavy metals using sulfur-based treatment technologies”, *Hydrovisions*, 10, 2, 1–4.

Jeyasingh, J., and Philip, L. (2005). Bioremediation of chromium contaminated soil: Optimization of operating parameters under laboratory conditions. *J. Hazard. Mater.*, 118, 113–120.

John A. Eastman and John F. Ferguson "Solubilization of Particulate Organic Carbon during the Acid Phase of Anaerobic Digestion"*Journal (Water Pollution Control Federation)* Vol. 53, No. 3, Part I (Mar., 1981) , pp. 352-366

Kathiravan, M. N., Karthick, R., Muthu, N., Muthukumar, K., and Velan, M. (2010a). Sonoassisted microbial reduction of chromium. *Appl Biochem Biotechnol.*, 160, 2000–2013.

Kobya M., (2004). “Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) by hazelnut shell activated carbon”, *Adsorp. Sci. Technol.* 22, 51 – 64.

Kohl, W.H., 1967, *Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices*, Reinhold Publishing, New York, p. 161.

Komori, K., Rivas, A., Toda, K., and Ohtake, H. (1990a). Biological removal of toxic chromium using an *Enterobacter cloacae* strain that reduces chromates under anaerobic conditions. *Biotechnol. Bioeng.*, 35, 951–954.

Komori, K., Toda, K., and Ohtake, H. (1990b). Effects of oxygen stress on chromate reduction in *Enterobacter-cloacae* strain HO1. *J. Ferment. Bioeng.*, 69, 67–69.

Komori, K., Wong, P., and Ohtake, H. (1989). Factors affecting chromate reduction in *Enterobacter cloacae* strain HO1. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 31, 567–570.

Kotaś J, Stasiccka Z. (2000). «Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation», *Environ Pollut.*, 107(3):263-83.

Krystek P., and Ritsema R., (2007). Monitoring of chromium species and 11 selected metals in emission and immission of airborne environment, *Int J Mass Spectrom*, 265:23–29.

Kumpiene J, Ore S, Renella G, Mench M, Lagerkvist A, Maurice C., (2006). “Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil”, *Environ Pollut*, Nov;144 (1):62-9.

L. Chabaane, S. Tahiri * , A. Albizane, M. El Krati, M.L. Cervera, M. de la Guardia,|| Immobilization of vegetable tannins on tannery chrome shavings and their use for the removal of hexavalent chromium from contaminated water|, *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 310– 317.

Lawrence AW, McCarty PL. Unified basis for biological treatment design and operation. *J Sanit Eng Div ASCE* 1970;96(SA3):757–78.

Laxman, R. S., and More, S. (2002). Reduction of Hexavalent Chromium by *Strepto Lebedeva*, E. V., and Lyalikova, N. N. (1979). Reduction of crocoite by *Pseudomonas chromatophila* species nova. *Mikrobiologiya*, 48, 517–522.

Lin Xia, Ejii Akiyama, Gerald Frankel and Richard McCreery, 2000. “ Storage and Release of Soluble Hexavalent Chromium from Chromate Conversion Coatings Equilibrium Aspects of Cr VI Concentration”, *J. Electrochem. Soc.* 2000volume 147, issue 7, 2556-2562

Liu, Y. G., Xu, W. H., Zeng, G. M., Li, X., and Gao, H. (2006). Cr(VI) reduction by *Bacillus* sp. isolated from chromium landfill. *Proc. Biochem.*, 41, 1981–1986.

Llovera, S., Bonet, R., Simon-Pujol, M. D., and Congregado, F. (1993). Effects of culture medium ions on chromate reduction by resting cells of *Agrobacterium radiobacter*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 39, 424–430.

Lovley, D. R., and Phillips, E. J. P. (1994). Reduction of chromate by *Desulfovibrio vulgaris* and its c3 cytochrome. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 60, 726–728.

Low K.S., Lee C.K., N.G. AY, (1999) "Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls", *Bioresour. Technol.* 68, 205 – 208.

M. W. Kendig and R. G. Buchheit (2003) Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings. *Corrosion*: May 2003, Vol. 59, No. 5, pp. 379-400.

Mabrouk Mona, E. M. (2008). Statistical optimization of medium components for chromate reduction by halophilic *Streptomyces* sp. MS-2. *Afr. J. Microbiol. Res.*,2, 103–109.

Marais GvR, Ekama GA. The activated sludge process Part 1—steady state behaviour. *Water SA* 1976;2(4): 163–200.

Mary Mangaiyarkarasi, M. S., Vincent, S., Janarthanan, S., Subba Rao, T., Tata, B. V.R. (2011). Bioreduction of Cr(VI) by alkaliphilic *Bacillus subtilis* and interaction of the membrane groups. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 18, 157–167.

Masood, F and Malik, A. (2011). Hexavalent chromium reduction by *Bacillus* sp. strain FM1 isolated from heavy-metal contaminated soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 86, 114–119.

McCarty . P. L., " Energetics and Kinetics of Anaerobic Treatment " In " Anaerobic Biological Treatment Processes," *Advan. Chem. Ser.*, 105, 91 (1971).

McClintock SA, Sherrard JH, Novak JT, Randall CW. Nitrate versus oxygen respiration in the activated sludge process. *J WPCF* 1988;60(3):342–50.

McLean, J., and Beveridge, T. J. (2001). Chromate reduction by a pseudomonad isolated from a site contaminated with chromated copper arsenate. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 67, 1076–1079.

Megharaj, M., Avudainayagam, S., and Naidu, R. (2003). Toxicity of hexavalent chromium and its reduction by bacteria isolated from soil contaminated with tannery waste. *Curr. Microbiol.*, 47, 51–54.

Morning, J.L., Matthews, N.A., and Peterson, E.C., 1980, Chromium: In *Mineral Facts and Problems*, 1980 ed., U.S. Bureau of Mines, Bulletin 671, pp. 167–182.

Motzer W.E., *Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds*, In Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., (2005). *Chromium(VI) Handbook*, CRC Press. Ch, 2.

Mulligan C.N, (2002). "Environmental Biotreatment Technologies for Air, Water, Soil and Wastes. ABS consulting, Government Institutes, Maryland, USA.

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.

Nriagu, (1988). "Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron" Department of Civil and Environmental Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, California, USA.

Ohtake, H., Fujii, E., and Toda, K. (1990b). A survey of effective electron-donors for reduction of toxic hexavalent chromium by *Enterobacter cloacae* (strain HO1). *J. Gen. Appl.*, 36, 203–208.

Ohtake, H., Komori, K., Cervantes, C., and Toda, K. (1990a). Chromate resistance in chromate-reducing strain of *Enterobacter cloacae*. *FEMS Microbiol. Lett.*, 67, 85–88.

Okeke, B. C. (2008). Bioremoval of hexavalent chromium from water by a salt tolerant bacterium *Exiguobacterium* sp. GS1. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 35, 1571–1579.

Opperman, D. J., and van Heerden, E. (2007). Aerobic Cr(VI) reduction by *Thermus scotoductus* strain SA-01. *J Appl Microbiol.*, 103, 1907–1913.

Orozco Ferro A.M., Contrerasa E.M., Zaritzkya N.E., (2010). "Cr(Vi) reduction capacity of activated sludge as affected by nitrogen and carbon sources, microbial acclimation and cell multiplication", *Journal of Hazardous Materials* 176 657–665.

OSHA (Occupational Safety and Health Administration), "Health Effects of Hexavalent Chromium

Pal, A., and Paul, A. K. (2004). Aerobic, chromate reduction by chromium-resistant bacteria isolated from serpentine soil. *Microbiol. Res.*, 159, 347–354.

Papp, J., 2000, Chromium, <http://www.chromium-asoc.com/thcrfl.htm>, 6 p.

Parameswari, E., Lakshmanan, A., and Thilagavathi, T. (2009). Chromate resistance and reduction by bacterial isolates. *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, 3, 1363–1368.

Philip, L., Iyengar, L., and Venkobachar, C. (1998). Cr(VI) reduction by *Bacillus coagulans* isolated from contaminated soils. *J. Environ. Eng.*, 124, 1165–1170.

Polak L., Turk JL., Frey FR., (1973). Studies on contact hypersensitivity to chromium compounds, *Progr Allergy* 17:145-219.

Polti, M. A., Garc'ia, R. O., Amoroso, M. J., and Abate, C. M. (2009). Bioremediation of chromium(VI) contaminated soil by *Streptomyces* sp. MC1. *J. Basic Microbiol.*, 49, 285–292.

Poopal, A. C., and Laxman, R. S. (2008). Hexavalent chromate reduction by immobilized *Streptomyces griseus*. *Biotechnol. Lett.*, 30, 1005–1010.

Puls R., Paul C., Powell R., (1999). The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromatecontaminated groundwater: a field test. *Appl. Geochem.*, 14, 989-1000.

QuiIntana M., Curutchet G., Donati E., (2001). Factors affecting chromium (VI) reduction by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Biochemical Engineering Journal*, Volume 9, Issue 1, November, Pages 11-15.

Revati Wani, Kodam, K., Gawai, K., and Dhakephalkar, P. (2007). Chromate reduction by *Burkholderia cepacia* MCMB-821, isolated from the pristine habitat of alkaline Crater Lake. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 75, 627–632.

Richard F.C., and Bourg A.C.M., (1991). Aqueous geochemistry of chromium: A review, *Water Research*, Vol 25, No. 7, pp 807 – 816.

Romanenko, V. I., and Korenkov, V. N. (1977). A pure culture of bacterial cells assimilating chromates and bichromates as hydrogen acceptors when grown under anaerobic conditions. *Mikrobiologiya*, 46, 414–417.

Sadettin Sevgil and Dönmez Gönül, (2007). Simultaneous bioaccumulation of reactive dye and chromium(VI) by using thermophil *Phormidium* sp., *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 41, Issues 1–2, 2 July, Pages 175-180

Saha R, Nandi R, Saha B, (2011). “Sources and toxicity of hexavalent chromium”. Department of Chemistry, The University of Burdwan, Burdwan - 713104, WB, India.

Salminen R. (Ed.), (2005). *Geochemical Atlas of Europe*. Forum of European Geological Surveys (FOREGS), ISBN 951-690-913-2

Sau, G. B., Chatterjee, S., Sinha, S., and Mukherjee, S. K. (2008). Isolation and characterization of a Cr(VI) reducing *Bacillus firmus* strain from industrial effluents. *Polish J. Microbiol.*, 57, 327–332.

Seaman, J.C., Bertsch, P.M., and Schwallie, L., (1999). “In-situ Cr(VI) reduction within coarse textured, oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions”, *Environmental Science and Technology*, 938–944.

Seigneur C., and Constantinou E., (1995). Chemical kinetics mechanism for atmospheric chromium, *Environmental Science and Technology*, 29, 222-231.

Selomulya C., Meeyoo V. and Amal R, (1999). “Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 111 – 122.

Shakoori, A. R., Tahseen, S., and Haq, R. U. (1999). Chromium-tolerant bacteria isolated from industrial effluents and their use in detoxification of hexavalent chromium. *Folia Microbiol.*, 44, 50–54.

Shanker A., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S., (2005). “Chromium toxicity in plants”, *Environmental International*, Vol. 31, Issue 5, 739-753.

Sharma, D.C. and Forster, C.F., (1994). “The treatment of Cr wastewaters using the sorptive potential of leaf mould”, *Bioresource Technology*, 49, 31–40.

Shen, H., and Wang, Y. T. (1993). Characterization of enzymatic reduction of hexavalent chromium by *Escherichia coli* ATCC 33456. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 3771–3777.

Shen, H., and Wang, Y. T. (1994a). Modeling hexavalent chromium reduction in *Escherichia coli* 33456. *Biotechnol. Bioeng.*, 43, 293–300.

Singh, R., Kumar, A., Kirrolia, A., Kumar, R., Yadav, N., Bishnoi, N. R., and Lohchab, R. K. (2011). Removal of sulfate, COD and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulfate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study. *Bioresour. Technol.*, 102, 677–682.

Singh, V., Chauhan, P. K., Kanta, R., Dhewa, T., and Kumar, V. (2010). Isolation and characterization of *Pseudomonas* resistant to heavy metals contaminants. *Int. J. Pharmaceut. Sci. Rev. Res.*, 3, 164–167.

Singh, V., Chauhan, P. K., Kanta, R., Dhewa, T., and Kumar, V. (2010). Isolation and characterization of *Pseudomonas* resistant to heavy metals contaminants. *Int. J. Pharmaceut. Sci. Rev. Res.*, 3, 164–167.

Slobodkina, G. B., Bonch-Osmolovskaya, E. A., and Slobodkin, A. I. (2007). Reduction of chromate, selenite, tellurite, and iron (III) by the moderately thermophilic bacterium *Bacillus thermoamylovorans* SKC1. *Mikrobiologiya*, 76, 602–607.

Sperandio M, Urbain V, Audic J-M, Paul E. Use of carbon dioxide evolution rate for denitrifying heterotrophic yield and characterizing denitrifying biomass. *Water Sci Technol* 1999;39(1):139–46.

Srivastava, S., and Thakur, I. S. (2007). Evaluation of biosorption potency of *Acinetobacter* sp. for removal of hexavalent chromium from tannery effluent. *Biodegradation*, 18, 637–646.

Stanin F., Pirmnie M., (2004). The transport and the fate of Cr(VI) in the environment, CRC Press, L1608_C05, 161-212.

- Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Mamais, D., and Lekkas, T. D. (2004). Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems. *Chemosphere*, 57, 1069–1077.
- Sultan, S., and Hasnain, S. (2005a). Chromate reduction capability of a gram positive bacterium isolated from effluent of dying industry. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 75, 699–706.
- Sykes, R.M. " Theoretical Heterotrophic Yields " *Jour. Water Poll. Control Fed.*, 47, 591 (1975)
- Thacker, U., and Madamwar, D. (2005). Reduction of toxic chromium and partial localization of chromium reductase activity in bacterial isolate DM1. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 21, 891–899.
- Thacker, U., Parikh, R., Shouche, Y., and Madamwar, D. (2007). Reduction of chromate by cell-free extract of *Brucella* sp. isolated from Cr(VI) contaminated sites. *Bioresour. Technol.*, 98, 1541–1547.
- Thornton, E.C. and Amonette, J.E., (1999). "Hydrogen sulfide gas treatment of Cr(VI)- contaminated sediment samples from a plating-waste disposal site— implications for in-situ remediation" , *Environmental Science and Technology*, 4096–4101.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), (1997). "Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils", Office of Solid Waste and Emergency Response).
- Ubay . Cokgor E, S . ozen S, Orhon D, Henze M. Respiro- . metric analysis of activated sludge behaviour—I Assessment of the readily biodegradable substrate. *Water Res* 1998;32(2):461–75.
- Vasilatos C., Megremi I., Economou-Eliopoulos M., Mitsis I., (2008). Hexavalent chromium and toxic elements in natural waters in the Thiva - Tanagra - Malakasa Basin, Greece, *Hellenic Journal of Geosciences*, 43, 57-66, 2008.
- Viamajala, S., Smith, W. A., Sani, R. K., Apel, W. A., Petersen, J. N., and Neal, A. L. (2007). Isolation and characterization of Cr(VI) reducing *Cellulomonas* spp. from subsurface soils: Implications for long-term chromate reduction. *Bioresour. Technol.*, 98, 612–622.
- Vinod K. Gupta, Dinesh Mohan, Saurabh Sharma, Kuk T. Park, Removal of chromium(VI) from electroplating industry wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste material, June 1998, Volume 19, Issue 2, pp 129-136.
- Wang, P. C., Mori, T., Toda, K., and Ohtake, H. (1990). Membrane-associated chromate reductase activity from *Enterobacter cloacae*. *J. Bacteriol.*, 172, 1670–1672.

Wang, Y. T., and Shen, H. (1997). Modelling Cr(VI) reduction by pure bacterial cultures. *Water Res.*, 31, 727–732.

Wang, Y. T., and Xiao, C. (1995). Factors affecting hexavalent chromium reduction in pure cultures of bacteria. *Water Res.*, 29, 2467–2474.

WHO, International Agency for Research on Cancer, (1997). "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding"

Xu, L., Luo, M., Li, W., Wei, X., KXie, Liu, L., Jiang, C., and Liu, H. (2011a). Reduction of hexavalent chromium by *Pannonibacter phragmitetus* LSSE-09 stimulated with external electron donors under alkaline conditions. *J. Hazard. Mater.*, 185, 1169–1176.

Xu, W.-H., Liu, Y.-G., Zeng, G.-M., Li, X., Song, H.-X., and Peng, Q.-Q. (2009). Characterization of Cr(VI) resistance and reduction by *Pseudomonas aeruginosa*. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 19, 1336–1341.

Yang, J., He, M., and Wang, G. (2009). Removal of toxic chromate using free and immobilized Cr(VI)-reducing bacterial cells of *Intrasporangium* sp. Q5–1. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 25, 1579–1587.

Zhang, K., and Li, F. (2011). Isolation and characterization of a chromium-resistant bacterium *Serratia* sp. Cr-10 from a chromate-contaminated site. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 90, 1163–1169.

Zhu W., Chai L., Ma Z., Wang Y., Xiao H., Zhao K., (2008). Anaerobic reduction of hexavalent chromium by bacterial cells of *Achromobacter* sp. Strain Ch1, *Microbiological Research*, Volume 163, Issue 6, November, Pages 616-623.

Zhu, W., Yang, Z., Ma, Z., and Chai, L. (2008b). Reduction of high concentrations of chromate by *Leucobacter* sp. CRB1 isolated from Changsha, China. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 24, 991–996.

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). "CHROMIUM" CAS # 7440-47-3, U.S. Department of Health and Human Services, <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts7.pdf>

Health Protection Agency, Chromium: Toxicological Overview, (2007). http://www.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb_C/1194947362170

<http://chemistry.about.com/od/periodictableelements/ig/Element-Photo-Gallery--98/Chromium-Crystals-and-Cube.htm#step-heading>

<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CF%81%CF%8E%CE%BC%CE%B9%CE%BF>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>

<http://messapiagaia.blogspot.gr/2009/11/blog-post.html>

<http://scienceviews.com/geology/chromium.html>

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm

<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>

<http://www.wikishareideas.gr>

INCHEM (International Programme on Chemical Safety) (1988). “Environmental Health Criteria 61: Chromium”

IPCS (International Programme on Chemical Safety), ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA,

National Technical University of Athens, Χρώμιο, Οδηγός για τα συνηθέστερα συναντούμενα τοξικά, 467-470 <http://www.ntua.gr/ntuapress/documents/xromio.pdf>

NIOSH (Safety and Health Topic: “Hexavalent Chromium”
<http://www.cdc.gov/niosh/topics/hexchrom/>

OSHA (Occupational Safety and Health Administration), Chromium Cr(III)
<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/chromium3/recognition.html>

OSHA (Occupational Safety and Health Administration), Hexavalent Chromium,
<http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>

U.S. Environmental Protection Agency, Chromium (VI), (1998).
<http://www.epa.gov/iris/subst/0144.htm>

UNECE (United Nations Economic Commission for Europe), (2007). Part 3: health hazards. In: Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS). 2nd Rev. Ed.....
http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev02/02files_e.html