



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και τεχνολογία υδατικών πόρων

**Βιολογική επεξεργασία υπόγειων υδάτων για την  
απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου με  
χρήση αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής**

Καβαλλάρη Ιωάννα

Επιβλέπων καθηγητής: Μαμάης Δανιήλ

Αθήνα, Οκτώβριος 2012

ΕΠΙΣΤΗΜΗ &  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΔΑΤΙΚΩΝ  
ΠΟΡΩΝ



## Ευχαριστίες

Αυτό που λέω τόσο καιρό ήρθε η ώρα και να το γράψω, πως όταν ξεκινούσα αυτό το μεταπτυχιακό ποτέ δεν είχα τολμήσει να σκεφτώ πόσα πράγματα θα αποκόμιζα, πόση σημασία θα είχαν για μένα και το χαρακτήρα μου, το κάθε κομμάτι αυτών των δύο χρόνων. Φυσικά η μεταπτυχιακή εργασία , ήταν το μεγαλύτερο και σημαντικότερο στάδιο που πήρε και τελικά μία συναρπαστική πορεία, δίνοντας για οχτώ μήνες μία διαφορετική όψη στην καθημερινότητά μου. Ωστόσο, η μαγεία δεν ήταν στο πείραμα, αλλά στους ανθρώπους που το στήριξαν και συντέλεσαν στην απογείωση μιας αρχικής ιδέας σε ένα πολλά υποσχόμενο ερευνητικό πρόγραμμα. Αυτούς θα ήθελα να ευχαριστήσω εξ αρχής, χωρίς τους οποίους, τίποτα από αυτά που ακολουθούν δε θα είχε επιτευχθεί.

Δίπλα μου στον πιλότο / πιλοτήριο πάντα η καλύτερη συγκυβερνήτης που θα μπορούσε να μου τύχει, η Ελένη. Λενιώ μου σε ευχαριστώ για την προθυμία, τη συνεργασία, τη βοήθεια, τη στήριξη και κυρίως τη χαρά που έδινες πάντα σε κάθε μας φάση, ακόμα και στα «κενά» που συναντούσαμε. Στις όποιες δυσκολίες νομίζω, ή μάλλον είμαι πλέον σίγουρη, πως δεν θα γινόταν να αντεπεξέλθουμε καλύτερα! Στον μηχανικό που προστέθηκε έπειτα στο ταξίδι μας για να μας δώσει μία πιο επιστημονική αύρα και τεκμηρίωση χρωστάμε την παραπάνω οργάνωση και τον επιπλέον μας συντονισμό, πάνω που ίσως αρχίζαμε να χάνουμε ύψος. Απόστολε, σε ευχαριστούμε για τις γνώσεις σου, τα υπέροχα σχεδιάκια σου (στο autocad και όχι μόνο) και κυρίως το , το γέλιο που κάναμε και πέρναγα πιο ευχάριστα οι ώρες του εργαστηρίου.

Το ταξίδι βέβαια θα ήταν αδύνατο χωρίς τις απαραίτητες οδηγίες των ελεγκτών μας που μας καθοδηγούσαν σε κάθε βήμα. Κύριος συντονιστής ο κύριος Μαμάης, που ήταν πάντα πρόθυμος να βοηθήσει, να ενδιαφερθεί για την πορεία μας και να μας κατευθύνει αναλόγως. Κύριε Μαμάη, ευχαριστούμε που ήσαστε πάντα δίπλα μας όχι μόνο στην θεωρία αλλά και στην πράξη, αφού δεν ξεχνάμε πόσο βοηθήσατε στο αρχικό στήσιμο των πιλότων και στην αντιμετώπιση οποιουδήποτε εμποδίου βρισκόταν στην πορεία. Μαζί μας πάντα και ο κύριος Νουτσόπουλος, τον οποίο ευχαριστούμε για την πολύτιμη βοήθεια του σε ουσιαστικά ζητήματα. Νιώθω πολύ τυχερή που συνεργαστήκαμε με καθηγητές που έζησαν το πείραμα από την αρχή και δε δίστασαν να επέμβουν εμπράκτως καθ' όλη τη διάρκειά του!

Μέρος της μαγείας του ταξιδιού οφείλεται στον Μαντζιάρρα Γιάννη, που εμπλούτισε τους χάρτες μας με νέους ορίζοντες, μας βοήθησε να ανοίξουμε τα φτερά μας, χωρίς φόβο και να τολμήσουμε να δούμε τον κόσμο από ψηλά!! Πραγματικά, χίλια ευχαριστώ για τις συζητήσεις, τα εναύσματα που μας έδινες, την ιδιαίτερη τροφή για σκέψη και το προτέρημα σου να ακούς. Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Ανδρονίκου Βάλια που δε δίστασε ποτέ να μας βοηθήσει σε θέματα εργαστηρίου και όχι μόνο. Βέβαια, η εργασία αυτή θα ήταν ελλιπής χωρίς την αμέριστη βοήθεια του Νίκου Κουρή. Τον ευχαριστούμε θερμά για τον κόπο του, το χρόνο του, την προθυμία του και τη βοήθειά του σε ότι χρειαστήκαμε.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου που με στηρίζουν τόσα χρόνια, ανέχονται τη γκρίνια μου και στέκονται σε κάθε μου βήμα, ακοίμητοι φρουροί. Επίσης, στον αδερφό μου που ποτέ δε μου αρνείται την οποιαδήποτε βοήθεια και στήριξη.



## Περίληψη

Στα υπόγεια ύδατα της λεκάνης απορροής του Ασωπού έχουν ανιχνευθεί υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Το γεγονός αυτό εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους για τους κατοίκους αλλά και για το ευρύτερο καταναλωτικό κοινό, καθώς μέρος των υδάτων αυτών αντλείται προς άρδευση, αλλά και ανθρώπινη κατανάλωση. Στο πλαίσιο αντιμετώπισης του προβλήματος το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο σε συνεργασία με τη Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας σχεδιάστηκε το πρόγραμμα «Χρώμιο στο υπόγειο υδάτινο σύστημα της λεκάνης του Ασωπού ποταμού: Τεχνολογίες και μέτρα αποκατάσταση», το οποίο εγκρίθηκε και χρηματοδοτήθηκε εν μέρει από τον ευρωπαϊκό οργανισμό «life».

Μέχρι τώρα οι επικρατέστερες μέθοδοι απομάκρυνσης Cr(VI) είναι οι φυσικοχημικές (χημική αναγωγή και ιοντοεναλλαγή), αλλά συνεχώς κερδίζουν έδαφος οι βιολογικές μέθοδοι, οι οποίες είναι πιο οικονομικές. Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποτελεί μέρος μίας από τις πιλοτικές δράσεις του προγράμματος και αφορά στην βιολογική επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές.

Συγκεκριμένα εξετάστηκαν αρχικά παράλληλα δύο συστήματα διακοπτόμενης ροής, με διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες (αερόβιο – αναερόβιο και ανοξικό - αερόβιο). Τα πειράματα διήρκησαν 8 μήνες και έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π..Ως πηγή άνθρακα επιλέχτηκε το γάλα λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε θρεπτικά και της σχετικά χαμηλής τιμής του. Οι αντιδραστήρες λειτούργησαν με υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ώρες και μελετήθηκε η απόδοσή τους ως προς την απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου. Στον αναερόβιο – αερόβιο αντιδραστήρα δοκιμάστηκε η λειτουργία του για διαφορετικούς όγκους υπόγειου νερού προς επεξεργασία (1Q, 1,5Q και 2Q). Αντίστοιχα, στον ανοξικό – αερόβιο αντιδραστήρα, εξετάστηκε ο διπλασιασμός της τροφής εισόδου (COD).

Από τα αποτελέσματα για το αναερόβιο – αερόβιο σύστημα κατά την πρώτη φάση λειτουργίας του προκύπτουν αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση Cr(VI) που υπερέβαιναν το 98%. Βάσει αυτού του αποτελέσματος και στην προσπάθεια να βρεθεί η μεγίστη δυνατότητα του συστήματος ως προς την αναγωγή Cr(VI), εξετάστηκε η αύξηση της εισόδου ρυπασμένου ύδατος (Q) στο διπλάσιο, η οποία τελικά δεν επέφερε ικανοποιητικές αποδόσεις. Στην προσπάθεια «τόνωσης» του συστήματος διπλασιάστηκε ο χρόνος παραμονής των στερεών από 3 σε 6 ημέρες, ενώ τέλος δοκιμάστηκε η μείωση της εισερχόμενης παροχής στο 50% επιπλέον της αρχική (1,5Q). Αν και βελτιώθηκε το ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) από 36,4% σε 62%, το σύστημα δεν φτάνει τις αρχικές τιμές απόδοσής του.

Σε ότι αφορά στον ανοξικό – αερόβιο αντιδραστήρα, λόγω της μη ικανοποιητικής απόδοσης κατά την πρώτη φάση λειτουργίας, δοκιμάστηκε ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης COD για βελτίωση της μικροβιακής δράσης στο σύστημα. Στο διάστημα αυτό του δεύτερου κύκλου, το σύστημα έδειξε κάποια σταδιακή βελτίωση ως προς το ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI), από 50% σε 91%, ειδικά κατά τον τελευταίο μήνα λειτουργίας του (Ιούνιο), στον οποίο η

θερμοκρασία ευνόησε την απόδοσή του, δίνοντας στην έξοδο του υπερκείμενου τιμές Cr(VI) < 10 μg/l.

Ως προς την απομάκρυνση ολικού χρωμίου, η απόδοση του αναερόβιου – αερόβιου κυμάνθηκε από 6 – 50% και η συγκέντρωση ολικού τόσο στην εκροή αλλά και στο διήθημα αυτής υπερέβαινε το νομοθετημένο όριο άρδευσης (100μg/l). Αντίστοιχα, η απόδοση του ανοξικού – αερόβιου κυμάνθηκε μεταξύ 16 – 36%, με την έξοδο του συστήματος να υπερβαίνει τα όρια, κυρίως κατά την πρώτη φάση λειτουργίας του λόγω του αυξημένου εξασθενούς στην έξοδο του συστήματος. Ωστόσο, διαπιστώθηκε μείωση της συγκέντρωσης του διαλυτού με την άνοδο της θερμοκρασίας περιβάλλοντος, κατά την περίοδο του τελευταίου μήνα λειτουργίας (Ιούνιος).

Με βάση τα αποτελέσματα των δύο αντιδραστήρων, διαπιστώθηκε ότι οι αερόβιες συνθήκες δε συμβάλλουν στην αναγωγή του εξασθενούς κι έτσι ως τελευταίο στάδιο δοκιμάστηκε η εφαρμογή ενός ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα. Το σύστημα αυτό λειτούργησε για ένα μήνα περίπου και έδωσε αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς >97%. Η ικανοποιητική λειτουργία ενός συστήματος που απομακρύνει τα νιτρικά που βρίσκονται στα υπόγεια ύδατα και παράλληλα ανάγει το εξασθενές χρώμιο, χωρίς την προσθήκη αερισμού και άρα κόστους, κρίνεται τελικά ως η πιο ευνοϊκή. Επίσης, το σύστημα αυτό έδωσε και τις μεγαλύτερες αποδόσεις απομάκρυνσης ως προς το ολικό χρώμιο που έφτασαν το 77% , ενώ οι τιμές ολικού χρωμίου στην εκροή που κυμάνθηκαν από 25 μg/l ως 66 μg/l δε ξεπέρασαν το όριο άρδευσης.

# Biological removal of hexavalent and total chromium from groundwater systems with the use of sequencing batch reactors

## Introduction

### Motivation

The groundwater system of Asopos presents high concentrations of chromium and hexavalent chromium and as a result there is an increased public concern, since part of the groundwater is used for water abstraction for human consumption and most of it for irrigation purposes. In the context of addressing the problem a project was designed by the National Technical University of Athens in collaboration with the Region of Central Greece named "Chromium in groundwater system Asopos: Remediation technologies and Measures" which was approved and funded in part by the European agency "life". This postgraduate thesis is part of a pilot action and concerns the biological treatment of polluted water for reduction of hexavalent chromium to trivalent.

### Existence and treatment of hexavalent chromium

Chromium occurs in natural samples in two relatively stable valence states, in the form of Cr(III) and Cr(VI) species. Hexavalent chromium or Cr(VI) is generally soluble, toxic and it is considered to be a mutagen and carcinogen. By contrast, trivalent chromium or Cr(III) is less toxic and less soluble than Cr(VI) and is an essential micronutrient for most biota including humans. Hexavalent chromium is released by effluent discharge from steelworks, chromium electroplating, leather tanning, wood treatment and pigmentation industries. Its concentrations in industrial wastewaters range from 0.5 to 270.000 mg/l. The Cr(VI) is an anion and commonly exists as chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) or dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) in contaminated aquifers. The tolerance limit for Cr(VI) for discharge into inland surface waters is 0.1 mg/l and in potable water is 0.05 mg/l (EPA, 1990). In order to comply with this limit, it is essential that industries treat their effluents to reduce the Cr(VI) to acceptable levels.

Traditional treatment of Cr(VI) contaminated groundwater generally involves chemical reduction to insoluble Cr(III) compounds, ion – exchange and activated carbon. However, due to the use of large amounts of chemicals and the generation of chemical sludge, removal of chromium by means of chemical agents is expensive. In addition, when the concentration of Cr(VI) is low, its removal efficiency is poor. As an alternative, physico – chemical treatments (ion exchange and activated carbon) are more expensive than the chemical method, which has limited their industrial application.

Because of the need to develop cost – effective and more environmentally friendly techniques, biological removal of Cr(VI) have aroused great interest. Biological system, such as bio – reduction, bio – accumulation or bio – sorption using living cells have been examined for

their chromium removal abilities. Several microorganisms have been reported to be capable of reducing Cr(VI). Studies performed have shown that microbial chromium (VI) removal from solutions typically includes the following stages:

1. Binding of chromium to cell surface,
2. Translocation of chromium into the cell, and
3. Reduction of chromium(VI) to chromium(III) in the sludge flocs

After a detailed bibliographic survey, this postgraduate thesis was centralized to evaluate the application of different oxidation/reduction potential (ORP – redox) in biological sequencing batch reactors. The efficiency of each reactor was based on its capacity to remove hexavalent and total chromium from the groundwater being entered every day in it.

## Experimental Process

### Description

Two SBR (sequencing batch reactor) reactors were examined with the interchange of different oxidation/reduction potential conditions (aerobic - anaerobic and anoxic - aerobic). The experiments lasted 8 months and took place in the Sanitary Engineering Laboratory of School of Civil Engineering at National Technical University of Athens (NTUA).

The reactors were operated with a hydraulic retention time of 24 hours and sludge retention time of 3 days. The substrate was chosen to be milk because of its high content of nutrients and its relatively low price. The volume of polluted groundwater treated every day in each reactor was 5 l/d. The concentration of COD, added as milk in the influent, was 200mg/l and the concentration of Cr(VI), added as  $K_2Cr_2O_7$  solution, was 200 $\mu$ g/l, similar to the one existing in the groundwater system of Asopos.

The performance of the systems was studied regarding both the removal of hexavalent and total chromium. In anaerobic - aerobic reactor the function of different volumes for groundwater treatment input (Q) was tested (1Q, 1.5Q and 2Q). On the other hand, in the anoxic - aerobic reactor doubling the concentration of feed inlet (COD) was examined.

Concerning the anaerobic - aerobic system during the first phase of its operation (5l/d influent of polluted water with 200 $\mu$ g/l Cr(VI) and 200mg/l COD), the removal efficiency of Cr(VI) was higher than 98%. Based on this result and trying to find the maximum capacity of the system for the reduction of Cr(VI), the increase of groundwater polluted water in input (Q) was tested, which ultimately did not result in any satisfactory yield.

More specifically, increasing the influent by 100%, without the proportionate increase in the feed (COD), resulted in the halving of COD and a corresponding decrease of the total suspended solids in the mix liquid from 200 to 130mg/l. Then, the removal efficiency of Cr(VI) was reduced to 35%. Trying to improve that, the input (Q) was increased by 50% compared to



the initial, again without the proportionate increase in the feed (COD), but the mean removal efficiency of Cr(VI) did not exceed the 60%.

With regard to the anoxic - aerobic reactor, because of unsatisfactory performance during the first phase (5l/d influent of polluted water with 200µg/l Cr(VI), 10 mg/l NO<sub>3</sub>-N and 200mg/l COD), doubling the concentration of COD for improving microbial activity in the system was examined. The purpose of this modification was the faster consumption of NO<sub>3</sub>-N, resulting in an increase of the time when anaerobic conditions are prevailing, a fact that favors the reduction of Cr(VI) to Cr(III).

During this second operation phase (5l/d influent of polluted water with 200µg/l Cr(VI), 10 mg/l NO<sub>3</sub>-N and 400mg/l COD), the system showed a gradual improvement and the removal efficiency of Cr(VI) increased gradually from 50% to 90%, especially during the last month of operation (June). Then the temperature favored the performance, giving as effluent values of Cr(VI) less than 10 µg / l.

During the whole experimental process it was necessary to look into the removal of total chromium, in order to verify the ability of Cr(VI) reduction, to control the observance of the limit for irrigation use (100µg/l) and to control the content of chromium in the sludge. Anaerobic - aerobic showed a removal efficiency that ranged between 6 - 50% and its concentration in the effluent exceeded the statutory limit of 100µg/l. Similarly, the performance of anoxic - aerobic ranged between 16 – 36% with the outflow exceeding the limits, especially during the first phase of operation, due to the increased amount of hexavalent chromium in the effluent.

Based on the results of the two reactors, it was found that the aerobic conditions do not contribute to the reduction of the hexavalent, so as a last step, the application of an anoxic - anaerobic system was examined. This system was tested during July with a mean operating temperature of 32°C. Throughout its operation, the hexavalent chromium was being reduced to the considerably less toxic trivalent and the efficiency was >98%, while the possibility of its adsorption on the biomass was excluded. The satisfactory operation of a system that removes nitrates found in groundwater and also reduces the hexavalent chromium without requiring the supply of oxygen and therefore cost, is ultimately the most favorable.

Anoxic – anaerobic system showed also the maximum efficiency of total chromium, which was 77% and its effluent never exceeded the limit for irrigation use (100µg / l). Besides, due to the increased ambient temperature, a decrease in total chromium concentration in the dissolved phase of the outflow was observed. More specifically, while all the changes made in the anaerobic – aerobic and anoxic – aerobic systems, did not succeed a mean of soluble total chromium in the effluent less than 80µg/l, the anoxic – anaerobic reactor showed a mean rate of 17 µg/l. As a result, the application of anoxic - anaerobic SBR reactor is concerned to be a promising and costless aspect of the biological removal of hexavalent and total chromium from underground water system.

Nevertheless, in all cases examined, the content of chromium in the sludge was beyond the limit for agricultural disposal (500mgCr/kgTSS). As a result, there is the concern of alternative ways of its disposal, for example in a landfill.

## Summary and conclusions

On one hand, the anaerobic – aerobic reactor was efficient while treating 5l/d influent of polluted water with 200µg/l Cr(VI) and 200mg/l COD, but the removal efficiency of total chromium was not so satisfactory (<50%). On the other hand, the anoxic – aerobic system, with the same conditions concerning the influent, did not show any good results before doubling the concentration of COD from 200 to 400mg/l. However, the increased removal efficiency of Cr(VI) was not enough to compensate for the double feed and the removal of total chromium was poor. On the contrary, the anoxic – anaerobic system combines the removal of nitrates, existing in the groundwater system, with the total removal of Cr(VI) and the satisfactory removal of total chromium (>70%).

As a conclusion, aerobic conditions are not linked with the reduction of hexavalent chromium. The reduction of Cr(VI) takes place mainly in the anaerobic conditions, where the rates of ORP are negative or close to zero. Moreover, the use of a sequencing batch reactor that does not need a supply of air leads to a lower operating cost. As a result, the anoxic – anaerobic systems is the most efficient and preferable.

## Proposals

The operation of this (anoxic – anaerobic) system in a wider breadth of temperatures is required to be studied, so that its performance will be checked in lower temperatures. In addition, the use of a sand filter downstream of the reactor is recommended in order to remove suspended solids containing adsorbed/precipitated chromium. Moreover, the utilization of a less expensive substrate, instead of milk, can be efficient. For instance, the use of cheese way is considered to be a technological alternative due to its low cost because it constitutes a residue from the dairy industries. Finally, an increase in the amount of groundwater being treated every day can be tested, as well as the trial of a continuous – flow activated sludge plant.

## Πίνακας περιεχομένων

Κατάλογος Εικόνων .....	7
Κατάλογος Πινάκων .....	9
Κατάλογος Διαγραμμάτων .....	11
Κατάλογος Σχημάτων .....	13
Εισαγωγή .....	15
Σκοπός .....	15
Διάρθρωση εργασίας .....	15
Κεφάλαιο 1: Η Παρουσία του Χρωμίου στο Φυσικό Περιβάλλον.....	17
1.1 Εισαγωγή .....	17
1.2 Φυσικές Ιδιότητες .....	18
1.3 Χημικές Ιδιότητες .....	19
1.4 Χαρακτηριστικές Ενώσεις Χρωμίου .....	19
1.4.1 Ενώσεις Cr (III) .....	22
1.4.2 Ενώσεις Cr (VI) .....	22
1.4.3 Ενώσεις Cr (IV) και Cr (V) .....	25
1.4.4 Ενώσεις Cr (II) .....	25
1.5 Επικρατούσες Μορφές χρωμίου .....	25
1.5.1 Χημικές Μορφές Τρισθενούς Χρωμίου .....	26
1.5.2 Χημικές Μορφές Εξασθενούς Χρωμίου.....	27
1.6 Χρήσεις Χρωμίου .....	28
1.6.1 Μεταλλουργία .....	28
1.6.2 Χρωστική Ύλη .....	29
1.6.3 Συντηρητικό Ξύλου.....	30
1.6.4 Βυρσοδεψία .....	30
1.6.5 Πυρίμαχα Υλικά .....	30
1.6.6 Καταλύτες .....	31
1.7. Χρώμιο στο περιβάλλον .....	31
1.7.1 Επίπεδα .....	31
1.7.2. Νομοθετημένα όρια.....	32
1.7.3 Επιπτώσεις και τύχη του Cr(VI) στο περιβάλλον .....	32

1.8. Επιπτώσεις Χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία .....	33
1.8.1 Εργασιακό περιβάλλον .....	33
1.8.2. Χρώμιο Στις Τροφές και Στο Πόσιμο Νερό .....	34
1.8.3. Χρώμιο και μηχανισμοί καρκινογένεσης .....	34
Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι Απομάκρυνσης Χρωμίου από τα Υγρά Απόβλητα και τα Νερά .....	37
2.1 Εισαγωγή .....	37
2.2 Τεχνολογίες Περιορισμού .....	37
2.2.1 Τεχνολογίες Φραγμάτων .....	37
2.2.2 Τεχνική της Υαλοποίησης .....	39
2.2.3 Στερεοποίηση / Σταθεροποίηση .....	39
2.3 Τεχνολογίες Απομάκρυνσης .....	40
2.3.1 Εναλλαγή Ιόντων .....	40
2.3.2 Κοκκώδης Ενεργός Άνθρακας .....	40
2.3.3 Προσοφητικά Υλικά .....	41
2.3.4 Μεμβράνες Διήθησης .....	44
2.3.5 Ηλεκτροδιάλυση .....	45
2.4 Τεχνολογίες Περιορισμού Τοξικότητας .....	45
2.4.1 Χημική Αναγωγή .....	45
2.4.2 Φυτοαποκατάσταση .....	47
2.4.3 Βιολογική Αναγωγή .....	48
2.5 Υπόθεση Εργασίας .....	66
Κεφάλαιο 3: Πειραματική Διάταξη .....	67
3.1 Εισαγωγή .....	67
3.2 Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων .....	67
3.2.1 Αναερόβιος- Αερόβιος αντιδραστήρας .....	67
3.2.2 Ανοξικός- Αερόβιος αντιδραστήρας .....	69
3.2.3 Ανοξικός - Αναερόβιος αντιδραστήρας .....	70
3.3 Τροφοδοσία .....	70
3.3.1 Εισαγωγή .....	70
3.3.2 COD (Γάλα) .....	70
3.3.3 Cr(VI) .....	73
3.3.4 Θρεπτικά ( $\text{NH}_4^+$ , $\text{PO}_4^{-3}$ ) .....	73

3.4 Περιγραφή Καθημερινής Λειτουργίας.....	74
3.4.1 Εισαγωγή.....	74
3.4.2 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων .....	75
3.5 Αναλυτικές Μέθοδοι Προσδιορισμού Λειτουργικών Παραμέτρων.....	78
3.5.1 Εισαγωγή.....	78
3.5.2 Μέθοδος Προσδιορισμού Διαλυτού Εξασθενούς Χρωμίου.....	78
3.5.3 Μέτρηση Ολικού Χρωμίου.....	79
3.5.4 Μέτρηση Σωματιδιακού Εξασθενούς Χρωμίου.....	81
3.5.5 Προσδιορισμός Στερεών.....	83
3.5.6 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	85
3.5.7 Μέτρηση Νιτρικού Αζώτου ( $\text{NO}_3 - \text{N}$ ).....	88
3.5.8 Μέτρηση Αμμωνιακού Αζώτου ( $\text{NH}_4 - \text{N}$ ).....	89
3.5.9 Προσδιορισμός pH.....	89
3.5.10 Προσδιορισμός δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox/ORP).....	90
3.5.11 Μέτρηση διαλυμένου Οξυγόνου, Θερμοκρασίας (DO, T).....	91
Κεφάλαιο 4: Αναερόβιος –Αερόβιος Αντιδραστήρας.....	93
4.1 Εισαγωγή.....	93
4.2. Παρακολούθηση/ Λειτουργία Συστήματος.....	96
4.2.1 Καθημερινές Μετρήσεις Αιωρούμενων Ολικών/ Πτητικών Στερεών και Στερεών Εξόδου.....	96
4.2.2 Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου στην Έξοδο του Συστήματος.....	98
4.2.3 Μετρήσεις Διαλυτού COD στην Έξοδο του Συστήματος.....	100
4.2.4 Υπολογισμός Συντελεστή Y.....	101
4.3 Πειράματα Μέτρησης μέγιστου ρυθμού αναγωγής εξασθενούς χρωμίου (Batch) στο Αναερόβιο – Αερόβιο σύστημα.....	102
4.3.1 Πειράματα Batch κατά την πρώτη φάση λειτουργίας (x 1 Q,Cr(VI), $\theta_c=3$ ημέρες).....	103
4.3.2 Πειράματα Batch κατά την Δεύτερη φάση λειτουργίας (x2 Q,Cr (VI), $\theta_c = 6$ ημέρες).....	108
4.3.3 Πειράματα Batch κατά την Τρίτη φάση λειτουργίας (x1,5 Q,Cr (VI), $\theta_c = 6$ ημέρες).....	110
4.4 Διακύμανση Ολικού Χρωμίου.....	114
4.4.1 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα.....	114

4.4.2 Ολικό Χρώμιο Ανάμικτου Υγρού .....	116
4.4.3 Ολικό Χρώμιο Εξόδου .....	118
4.4.4 Κλασματοποίηση.....	119
4.4.5 Ποσοτικοποίηση Μορφών Χρωμίου.....	120
4.4.6 Ισοζύγιο Ολικού Χρωμίου .....	124
Κεφάλαιο 5. Ανοξικός –Αερόβιος Αντιδραστήρας.....	125
5.1 Εισαγωγή.....	125
5.2. Παρακολούθηση/ Λειτουργία Συστήματος.....	127
5.2.2 Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου στην Έξοδο του Συστήματος .....	130
5.2.3 Μετρήσεις Διαλυτού COD στην Έξοδο του Συστήματος .....	132
5.2.4 Υπολογισμός Συντελεστή Υ .....	132
5.3 Πειράματα μέτρησης μέγιστου ρυθμού αναγωγής εξασθενούς χρωμίου (batch) για το Ανοξικό – Αερόβιο σύστημα .....	134
5.3.1 Πειράματα Batch κατά την πρώτη φάση λειτουργίας.....	134
5.3.2 Πειράματα Batch κατά την Δεύτερη φάση λειτουργίας.....	142
5.4 Διακύμανση Ολικού Χρωμίου .....	148
5.4.1 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα.....	148
5.4.2 Ολικό Χρώμιο Ανάμικτου Υγρού .....	149
5.4.3 Ολικό Χρώμιο Εξόδου .....	150
5.4.4 Κλασματοποίηση.....	152
5.4.5 Ποσοτικοποίηση Μορφών Χρωμίου.....	153
5.4.6 Ισοζύγιο Ολικού Χρωμίου .....	156
Κεφάλαιο 6: Τελικό Στάδιο Πειραμάτων και Σύγκριση Αποτελεσμάτων .....	157
6.1 Ανοξικός –Αναερόβιος .....	157
6.1.1 Εισαγωγή.....	157
6.1.2 Παρακολούθηση/ Λειτουργία Συστήματος.....	158
6.1.3 Πειράματα μέτρησης μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης ρύπων στον Ανοξικό – Αναερόβιο Αντιδραστήρα (batches).....	161
6.1.4 Ολικό Χρώμιο .....	167
6.2 Σύγκριση Αποτελεσμάτων.....	171
6.2.1 Ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI).....	171
6.2.2 Ικανότητα απομάκρυνσης ολικού χρωμίου.....	172

Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα και προτάσεις .....	177
7.1 Σύνοψη Αποτελεσμάτων .....	177
7.2 Προτάσεις προς μελλοντική έρευνα .....	180
Βιβλιογραφικές Αναφορές .....	181





## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα	Τίτλος	Σελίδα
1.1	Δείγμα Χρωμίτη, $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ (Wikipedia)	19
1.2	Κροκοϊτης ( $\text{PbCrO}_4$ ) από Τασμανία (Wikipedia)	20
1.3	Ένυδρο χλωριούχο χρώμιο $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22
1.4	Άνυδρο χλωριούχο χρώμιο ( $\text{CrCl}_3$ )	22
1.5	Χημικές Αντιδράσεις Εξασθενούς Χρωμίου	23
1.6	Χρωμικό Κάλιο ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) (Wikipedia)	23
1.7	Διχρωμικό Κάλιο ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) (Wikipedia)	23
1.8	Τριοξείδιο του χρωμίου ( $\text{CrO}_3$ ) (Wikipedia)	24
1.9	Χλωριούχο χρωμύλιο ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ )	25
1.10	Συλλογή από διάφορα μηχανικά εξαρτήματα με προστατευτική επιστρώση χρωμικού ψευδαργύρου	29
1.11	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ ως πράσινο πιγμέντο (Wikipedia)	30
2.1	Διάταξη αντιδραστήρα πληρωτικού υλικού (Rosaria Boni Maria & Scaffoni Silvia, 2008)	54
2.2	Σχηματικό διάγραμμα συστήματος επεξεργασίας αποβλήτων ηλεκτρόλυσης (Seop Chang et al., 2007)	55
2.3	Διάταξη αναερόβιου-αερόβιου συστήματος ενεργού ιλύος για απομάκρυνση Cr(VI) (Y. Chen et al., 2005b)	62
2.4	Διάγραμμα ροής των αερόβιων πιλοτικών μονάδων ενεργού ιλύος A και B για την απομάκρυνση Cr(VI). (Πηγή: Statinakis et al., 2004)	63
2.5	Διάγραμμα ροής των πιλοτικών μονάδων A και B. (Πηγή: Statinakis et al., 2004)	65
3.1	Διαστάσεις αντιδραστήρων SBR που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα	68
3.2	Αναερόβιος - Αερόβιος αντιδραστήρας	68
3.3	Ανοξικός – Αερόβιος αντιδραστήρας	69
3.4	Σύνθεση λακτόζης από γαλακτόζη και γλυκόζη	71
3.5	Δομή Πρωτεϊνών (τα $R_1, R_2, \dots, R_n$ αποτελούν γενικό συμβολισμό για οποιαδήποτε χημική δομή που μπορεί να περιέχει πολλά διαφορετικά άτομα) ο αριθμός αμινοξέων στην καζεΐνη ποικίλει από 199 έως 209	72
3.6	Δομή τριγλυκεριδίων (τα $R_1, R_2, R_3$ αντιπροσωπεύουν τις αλυσίδες άνθρακα των λιπαρών οξέων, που προσδίδουν στα τριγλυκερίδια τα ξεχωριστά τους χαρακτηριστικά)	72
3.7	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή διαλύματος ως πηγή Cr(VI)	73
3.8	Κύκλος πειράματος στους αντιδραστήρες SBR που χρησιμοποιήθηκαν : γέμισμα, ανάδευση, αφαίρεση λάσπης, καθίζηση, συλλογή εκροής	75
3.9	Διάγραμμα ροής για τις καθημερινές μετρήσεις των συστημάτων	77
3.10	Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2000	78
3.11	Θερμαντική πλάκα χώνευσης δειγμάτων , Cimarec 3	80

<b>3.12</b>	Φούρνοι για τον προσδιορισμό ολικών (αριστερά) και οργανικών (δεξιά) στερεών	<b>85</b>
<b>3.13</b>	Ηλεκτρονικός ζυγός (αριστερά), Ξηραντήρας φίλτρων (δεξιά)	<b>85</b>
<b>3.14</b>	Συσκευή διήθησης, Χωνευτής για φιαλίδια COD και φασματοφωτόμετρο HACH	<b>86</b>
<b>3.15</b>	Φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW	<b>89</b>
<b>3.16</b>	Συσκευή μέτρησης Redox της WTW	<b>91</b>
<b>3.17</b>	Συσκευή μέτρησης DO, T μοντέλο Oxi 3301 της WTW	<b>91</b>
<b>4.1</b>	Εικόνα αναερόβιου - αερόβιου αντιδραστήρα κατά την εκκίνηση λειτουργίας του	<b>93</b>
<b>4.2</b>	Εικόνα αναερόβιου – αερόβιου κατά τη κανονική λειτουργία του (φάση καθίζησης)	<b>94</b>
<b>5.1</b>	Εικόνα ανοξικού - αερόβιου αντιδραστήρα κατά τις πρώτες μέρες λειτουργίας του	<b>125</b>
<b>5.2</b>	Εικόνα ανοξικού – αερόβιου κατά τη κανονική λειτουργία του (φάση καθίζησης)	<b>126</b>

## Κατάλογος Πινάκων

<b>Πίνακας</b>	<b>Τίτλος</b>	<b>Σελίδα</b>
<b>1.1</b>	Φυσικές Ιδιότητες Χρωμίου (Wikipedia)	<b>18</b>
<b>1.2</b>	Αριθμοί Οξείδωσης Χρωμίου και Χαρακτηριστικές Ενώσεις (Greenwood et al.,1997)	<b>20</b>
<b>1.3</b>	Χημικές Ενώσεις Χρωμίου (Αντωνίου Κ, 2006)	<b>21</b>
<b>2.1</b>	Επίδραση συγκέντρωσης ιλύος στην ειδική απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου(Πηγή: Υ. Chen et al., 2005a)	<b>59</b>
<b>2.2</b>	Υπολογισμός ειδικών ταχυτήτων αναγωγής Cr(VI) και ποσοστιαίας αναγωγής Cr(VI) στα διάφορα συστήματα ενεργού ιλύος (Statinakis et al., 2004)	<b>66</b>
<b>3.1</b>	Περιεκτικότητα Συστατικών Γάλακτος (Wattiaux M.)	<b>71</b>
<b>3.2</b>	Συγκεντρώσεις μετάλλων και βιταμινών στο γάλα (μg/100ml) (Wattiaux M.)	<b>73</b>
<b>3.3</b>	Συγκέντρωση συστατικών τροφοδοσίας	<b>74</b>
<b>3.4</b>	Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων	<b>75</b>
<b>3.5</b>	Περιγραφή σταδίων Λειτουργίας Φασματόμετρου Ατομικής Απορρόφησης	<b>81</b>
<b>3.6</b>	Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες (Gerardi M.)	<b>90</b>
<b>4.1</b>	Αρχικά Λειτουργικά χαρακτηριστικά Αναερόβιου – Αερόβιου Συστήματος	<b>94</b>
<b>4.2</b>	Τροφοδοσία Συστήματος Αναερόβιου – Αερόβιου Αντιδραστήρα	<b>95</b>
<b>4.3</b>	Συγκεντρωτικά στοιχεία για MLSS, MLVSS & TSS <sub>out</sub> στον αναερόβιο - αερόβιο αντιδραστήρα για τις τρεις φάσεις λειτουργίας του	<b>97</b>
<b>4.4</b>	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αναερόβιου – αερόβιου συστήματος ως προς το εξασθενές χρώμιο ανά περίοδο	<b>99</b>
<b>4.5</b>	Αποτελέσματα συστήματος ως προς το διαλυτό COD εξόδου ανά περίοδο λειτουργίας του αναερόβιου – αερόβιου συστήματος	<b>100</b>
<b>4.6</b>	Αποτελέσματα υπολογισμού συντελεστή παραγόμενης βιομάζας στις φάσεις λειτουργίας του αναερόβιου - αερόβιου	<b>101</b>
<b>4.7</b>	Μέσοι Όροι Λειτουργικών Παραμέτρων Αναερόβιου – Αερόβιου Συστήματος	<b>102</b>
<b>4.8</b>	Αποτελέσματα batch πειραμάτων για τον αναερόβιο – αερόβιο κατά την πρώτη φάση λειτουργίας	<b>107</b>
<b>4.9</b>	Αποτελέσματα batch πειραμάτων για τον αναερόβιο – αερόβιο κατά το πρώτο, δεύτερο και τρίτο κύκλο λειτουργίας του	<b>114</b>
<b>4.10</b>	Αποτελέσματα ολικού χρωμίου για αναερόβιο-αερόβιο αντιδραστήρα	<b>115</b>
<b>4.11</b>	Αποτελέσματα Κλασματοποίησης για τον αναερόβιο – αερόβιο αντιδραστήρα	<b>119</b>
<b>5.1</b>	Λειτουργικά χαρακτηριστικά ανοξικού – αερόβιου συστήματος	<b>126</b>
<b>5.2</b>	Τροφοδοσία Συστήματος Ανοξικού – Αερόβιου Αντιδραστήρα	<b>127</b>

<b>5.3</b>	Συγκεντρωτικά στοιχεία για MLSS, MLVSS & TSS <sub>out</sub> στον ανοξικό - αερόβιο αντιδραστήρα για τις δύο φάσεις λειτουργίας του	<b>129</b>
<b>5.4</b>	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της λειτουργίας του ανοξικού – αερόβιου συστήματος ως προς το εξασθενές χρώμιο ανά περίοδο	<b>131</b>
<b>5.5</b>	Αποτελέσματα ανοξικού – αερόβιου συστήματος ως προς το διαλυτό COD εξόδου ανά περίοδο	<b>132</b>
<b>5.6</b>	Αποτελέσματα υπολογισμού συντελεστή παραγόμενης βιομάζας στις δύο φάσεις λειτουργίας του ανοξικού – αερόβιου συστήματος	<b>133</b>
<b>5.7</b>	Μέσοι Όροι Λειτουργικών Παραμέτρων Ανοξικού – Αερόβιου Συστήματος	<b>133</b>
<b>5.8</b>	Αποτελέσματα batch πειραμάτων για τον ανοξικό – αερόβιο κατά την πρώτη φάση λειτουργίας	<b>141</b>
<b>5.9</b>	Αποτελέσματα batch πειραμάτων για τον ανοξικό – αερόβιο κατά το δεύτερο κύκλο λειτουργίας του	<b>147</b>
<b>5.10</b>	Αποτελέσματα ολικού χρωμίου για ανοξικό-αερόβιο αντιδραστήρα	<b>148</b>
<b>5.11</b>	Αποτελέσματα κλασματοποίησης για τον ανοξικό – αερόβιο αντιδραστήρα	<b>152</b>
<b>6.1</b>	Λειτουργικά χαρακτηριστικά ανοξικού – αναερόβιου συστήματος	<b>157</b>
<b>6.2</b>	Τροφοδοσία Συστήματος Ανοξικού – Αναερόβιου Αντιδραστήρα	<b>157</b>
<b>6.3</b>	Μέσοι Όροι Λειτουργικών Παραμέτρων Ανοξικού – Αναερόβιου Συστήματος	<b>160</b>
<b>6.4</b>	Αποτελέσματα batch πειραμάτων για το σύστημα ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα	<b>166</b>
<b>6.5</b>	Αποτελέσματα ολικού χρωμίου για ανοξικό-αναερόβιο σύστημα	<b>167</b>
<b>6.6</b>	Σύνοψη χαρακτηριστικών συστημάτων που μελετήθηκαν ως προς την απομάκρυνση Cr(VI)	<b>171</b>
<b>6.7</b>	Σύγκριση αποδόσεων των συστημάτων ως προς ολικό χρώμιο	<b>173</b>
<b>6.8</b>	Περιεκτικότητα σωματιδιακού χρωμίου ανά βιομάζα στα τρία συστήματα κατά τη μέγιστη απόδοσή τους	<b>175</b>
<b>7.1</b>	Αποδόσεις κάθε συστήματος με τις επιμέρους αλλαγές του ως προς την απομάκρυνση Cr(VI)	<b>177</b>
<b>7.2</b>	Αποδόσεις κάθε συστήματος με τις επιμέρους αλλαγές του ως προς την απομάκρυνση ολικού Cr	<b>178</b>

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

<b>Διάγραμμα</b>	<b>Τίτλος</b>	<b>Σελίδα</b>
<b>3.1</b>	Καμπύλη Αναφοράς Cr(VI)	<b>79</b>
<b>3.2</b>	Καμπύλη βαθμονόμησης COD (10 – 150mg/l)	<b>88</b>
<b>4.1</b>	Χρονική διακύμανση MLSS για το αναερόβιο - αερόβιο σύστημα	<b>96</b>
<b>4.2</b>	Χρονική διακύμανση TSS <sub>out</sub> για το αναερόβιο-αερόβιο σύστημα	<b>97</b>
<b>4.3</b>	Χρονική διακύμανση Cr(VI) <sub>out</sub> για το αναερόβιο - αερόβιο σύστημα	<b>99</b>
<b>4.4</b>	Χρονική διακύμανση διαλυτού COD <sub>out</sub> για τον αναερόβιο-αερόβιο αντιδραστήρα	<b>100</b>
<b>4.5</b>	Μείωση Εξασθενούς Χρωμίου για τα τρία batch πειράματα του πρώτου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου	<b>103</b>
<b>4.6</b>	Κατανάλωση Διαλυτού COD για τα τρία batch πειράματα του πρώτου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου	<b>106</b>
<b>4.7</b>	Μεταβολή Δυναμικού Οξειδοαναγωγής για τα τρία batch πειράματα του πρώτου κύκλου του αναερόβιου - αερόβιου	<b>107</b>
<b>4.8</b>	Μείωση Εξασθενούς Χρωμίου για το batch πείραμα του δεύτερου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου	<b>108</b>
<b>4.9</b>	Κατανάλωση Διαλυτού COD για το batch πείραμα του δεύτερου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου	<b>109</b>
<b>4.10</b>	Μεταβολή Redox στο batch πείραμα του δεύτερου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου	<b>110</b>
<b>4.11</b>	Μείωση Εξασθενούς Χρωμίου για το batch πείραμα του τρίτου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου	<b>111</b>
<b>4.12</b>	Κατανάλωση Διαλυτού COD για το batch πείραμα του τρίτου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου	<b>112</b>
<b>4.13</b>	Μεταβολή Δυναμικού Οξειδοαναγωγής κατά το batch πείραμα του τρίτου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου	<b>113</b>
<b>4.14</b>	Συγκεντρωτική απεικόνιση των μετρήσεων ολικού χρωμίου στο ανάμεικτο υγρό του αναερόβιου - αερόβιου	<b>116</b>
<b>4.15</b>	Συσχέτιση λόγου σωματιδιακού χρωμίου ανά βιομάζα με την αύξηση των αιωρούμενων στερεών στο αναερόβιο – αερόβιο σύστημα	<b>117</b>
<b>4.16</b>	Συγκεντρωτική απεικόνιση των μετρήσεων ολικού και διηθημένου χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου - αερόβιου συστήματος	<b>118</b>
<b>4.17</b>	Συσχέτιση θερμοκρασίας και διηθημένου χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου – αερόβιου αντιδραστήρα	<b>119</b>
<b>5.1</b>	Χρονική διακύμανση MLSS για το ανοξικό-αερόβιο σύστημα	<b>128</b>
<b>5.2</b>	Χρονική διακύμανση TSS <sub>out</sub> για το ανοξικό-αερόβιο σύστημα	<b>129</b>
<b>5.3</b>	Χρονική διακύμανση Cr(VI) <sub>out</sub> για το ανοξικό-αερόβιο σύστημα	<b>130</b>
<b>5.4</b>	Συσχέτιση Εξασθενούς Χρωμίου εξόδου στην έξοδο του ανοξικού – αερόβιου και Θερμοκρασίας	<b>131</b>
<b>5.5</b>	Χρονική διακύμανση διαλυτού COD <sub>out</sub> για τον ανοξικό-αερόβιο	<b>132</b>

	αντιδραστήρα	
<b>5.6</b>	Μείωση Εξασθενούς Χρωμίου για τα τρία batch πειράματα του ανοξικού – αερόβιου στη πρώτη φάση λειτουργίας του συστήματος	<b>134</b>
<b>5.7</b>	Μεταβολή εξασθενούς χρωμίου υπό αερόβιες συνθήκες	<b>137</b>
<b>5.8</b>	Μεταβολή διαλυτού COD υπό αερόβιες συνθήκες	<b>137</b>
<b>5.9</b>	Μείωση Νιτρικού Αζώτου για τα τρία batch πειράματα του πρώτου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου	<b>138</b>
<b>5.10</b>	Κατανάλωση Διαλυτού COD για τα τρία batch πειράματα του πρώτου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου	<b>140</b>
<b>5.11</b>	Μεταβολή Δυναμικού Οξειδοαναγωγής για τα τρία batch πειράματα του πρώτου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου	<b>141</b>
<b>5.12</b>	Μείωση Εξασθενούς Χρωμίου για τα δύο batch πειράματα του δεύτερου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου	<b>142</b>
<b>5.13</b>	Μείωση Νιτρικού Αζώτου για τα δύο batch πειράματα του δεύτερου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου	<b>144</b>
<b>5.14</b>	Κατανάλωση Διαλυτού COD για τα δύο batch πειράματα του δεύτερου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου	<b>146</b>
<b>5.15</b>	Καταγραφή Δυναμικού Οξειδοαναγωγής για τα δύο batch πειράματα του δεύτερου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου	<b>147</b>
<b>5.16</b>	Συγκεντρωτική απεικόνιση των μετρήσεων ολικού χρωμίου στο ανάμεικτο υγρό του ανοξικού – αερόβιου συστήματος	<b>149</b>
<b>5.17</b>	Συσχέτιση λόγου σωματιδιακού χρωμίου ανά βιομάζα με την αύξηση των αιωρούμενων στερεών στο σύστημα του ανοξικού - αερόβιου	<b>150</b>
<b>5.18</b>	Συγκεντρωτική απεικόνιση των μετρήσεων ολικού και διηθημένου χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού – αερόβιου συστήματος	<b>151</b>
<b>5.19</b>	Συσχέτιση θερμοκρασίας και διηθημένου χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού – αερόβιου αντιδραστήρα	<b>152</b>
<b>6.1</b>	Χρονική διακύμανση MLSS/TSS <sub>out</sub> για το ανοξικό-αναερόβιο σύστημα	<b>158</b>
<b>6.2</b>	Χρονική διακύμανση διαλυτού COD <sub>out</sub> για το ανοξικό-αναερόβιο σύστημα	<b>159</b>
<b>6.3</b>	Χρονική διακύμανση Cr(VI) <sub>out</sub> για το ανοξικό-αναερόβιο σύστημα	<b>159</b>
<b>6.4</b>	Μείωση Εξασθενούς Χρωμίου για τα δύο batch πειράματα του ανοξικού – αναερόβιου συστήματος	<b>161</b>
<b>6.5</b>	Μείωση Νιτρικού Αζώτου για τα δύο batch πειράματα του ανοξικού – αναερόβιου συστήματος	<b>163</b>
<b>6.6</b>	Κατανάλωση Διαλυτού COD για τα δύο batch πειράματα του ανοξικού – αναερόβιου συστήματος	<b>164</b>
<b>6.7</b>	Καταγραφή Δυναμικού Οξειδοαναγωγής για τα δύο batch πειράματα του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα	<b>166</b>
<b>6.8</b>	Συγκεντρωτική απεικόνιση των μετρήσεων ολικού χρωμίου στο σύστημα του ανοξικού - αναερόβιου	<b>168</b>

## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα	Τίτλος	Σελίδα
1.1	Διάγραμμα Frost για τις μορφές του χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής (Κοταάς, J.; Stasicka, Z 2000)	26
1.2	Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H <sub>2</sub> O και των OH-	27
1.3	Περιεκτικότητα των μορφών Cr(VI) σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) 1*10 <sup>-6</sup> M και σε εύρος pH 1 έως 14(Κοταάς, J. & Stasicka Z., 2000)	28
2.1	Επίδραση της πηγής άνθρακα στο ειδικό ρυθμό Cr(VI) $q_{Cr}$ (διαγραμμισμένοι ράβδοι) και στο ποσοστό απομάκρυνσης ανά μονάδα καταναλισκόμενου οργανικού υποστρώματος $Y_{Cr/S}$ (πλήρεις ράβδοι) (Orozco Ferro A. M. et al. , 2009)	52
2.2	Συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού αναγωγής του Cr(VI) και του ρυθμού παραγωγής HS <sup>-</sup> (a) και παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό απομάκρυνσης Cr(VI) (Chang et al.,2007)	56
2.3	Επίδραση συγκέντρωσης DO στο ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) και TCr (Y. Chen et al., 2005a)	57
2.4	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην απομάκρυνση χρωμίου.(Y. Chen et al., 2005a)	58
2.5	Επίδραση της συγκέντρωσης ενεργού ιλύος στην απομάκρυνση χρωμίου(Πηγή: Y. Chen et al., 2005a)	59
2.6	Σύγκριση των αποτελεσμάτων απομάκρυνσης χρωμίου για θερμοκρασίες 10 και 20 °C. (Y. Chen et al., 2005a)	60
2.7	Μεταβολή MLVSS και TCr συναρτήσει του χρωμίου για τον αναερόβιο και αερόβιο αντιδραστήρα. (Πηγή Y. Chen et al., 2005b)	61
2.8	Συγκέντρωση των μορφών του διαλυτού χρωμίου στην εισροή και την εκροή του συστήματος Β( 15 <sup>h</sup> -108 <sup>h</sup> μέρα) και του συστήματος Α (117 <sup>h</sup> - 118 <sup>h</sup> μέρα). (Statinakis et al., 2004)	64
2.9	Συγκέντρωση διαλυτού Cr(VI) στην εισροή και εκροές των συστημάτων Α και Β.(Statinakis et al., 2004)	65
4.1	Ποσόστωση των μορφών χρωμίου στην έξοδο αναερόβιου - αερόβιου	120
4.2	Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο διάλυμα ανάμεικτου υγρού του αναερόβιου-αερόβιου συστήματος στους τρεις κύκλους λειτουργίας του	121
4.3	Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο διάλυμα εξόδου του αναερόβιου-αερόβιου συστήματος στους τρεις κύκλους λειτουργίας του	123
5.1	Ποσόστωση των μορφών χρωμίου στην έξοδο ανοξικού – αερόβιου συστήματος	153
5.2	Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο ανάμεικτου υγρού του ανοξικού-αερόβιου συστήματος στους δύο κύκλους λειτουργίας του	154
5.3	Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο διάλυμα εξόδου του	155

<b>6.1</b>	ανοξικού-αερόβιου συστήματος στους δύο κύκλους λειτουργίας του Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο διάλυμα ανάμικτου υγρού του ανοξικού-αναερόβιου συστήματος	<b>169</b>
<b>6.2</b>	Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο διάλυμα εξόδου του ανοξικού-αναερόβιου συστήματος	<b>169</b>
<b>6.3</b>	Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην έξοδο αναερόβιου – αερόβιου αντιδραστήρα κατά το διάστημα του πρώτου κύκλου λειτουργίας του	<b>173</b>
<b>6.4</b>	Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην έξοδο ανοξικού – αερόβιου κατά το διάστημα του δεύτερου κύκλου λειτουργίας του	<b>174</b>
<b>6.5</b>	Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στην έξοδο ανοξικού – αναερόβιου συστήματος	<b>174</b>



## Εισαγωγή

### Σκοπός

Στην διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται βιολογικά συστήματα απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από βιομηχανικά απόβλητα , ενώ δεν υπάρχουν αναφορές σε εφαρμογές τους για αρδευτικά ή πόσιμα ύδατα. Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι να εξεταστούν συστήματα βιολογικής επεξεργασίας ρυπασμένων με Cr(VI) υπόγειων υδάτων σε διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες με τη χρήση αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής.

Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκε αναερόβιο – αερόβιο, ανοξικό – αερόβιο και ανοξικό – αναερόβιο σύστημα. Τα συστήματα αυτά λειτουργούσαν σε χαμηλές συγκεντρώσεις βιομάζας, υποστρώματος και συγκέντρωσης ρύπου ( $\text{Cr}^{+6}$ ), αντίστοιχα με τα επίπεδα που συναντώνται στο ρυπασμένο πεδίο. Κύριος στόχος της παρούσας διπλωματικής είναι η διερεύνηση του κάθε συστήματος ως προς την απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου, αλλά και η εξέταση των επιμέρους οξειδοαναγωγικών συνθηκών ως προς την αποδοτικότητα τους και το λειτουργικό τους κόστος.

### Διάρθρωση εργασίας

#### ✓ **Κεφάλαιο 1**

Περιγράφεται η παρουσία του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον, αναλύονται οι μορφές του και εξετάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες. Επίσης γίνεται αναφορά στην τοξικότητα των διάφορων μορφών του χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό και παρατίθενται τα νομοθετικά όρια των επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων τους για ύδρευση και άρδευση.

#### ✓ **Κεφάλαιο 2**

Παρατίθενται οι συμβατικές τεχνολογίες απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υπόγεια νερά και έπειτα αναλύεται μέσω αντίστοιχης βιβλιογραφικής ανασκόπησης η βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Μέσω των παρατιθέμενων ερευνητικών αποτελεσμάτων, προτείνεται η σημασία μελέτης συστημάτων ενεργού ιλύος στην επεξεργασία ρυπασμένων με Cr(VI) υδάτων.

#### ✓ **Κεφάλαιο 3**

Περιγράφονται οι διατάξεις των αντιδραστήρων που μελετήθηκαν και το πρωτόκολλο καθημερινής λειτουργίας τους. Επίσης, δίνονται οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση των συστημάτων.

Στα κεφάλαια 4 – 6 που ακολουθούν χωρίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα ανά επιμέρους σύστημα.

#### ✓ **Κεφάλαιο 4**

Παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα από τη λειτουργία και παρακολούθηση του αναερόβιο – αερόβιου συστήματος κατά τις τρεις φάσεις λειτουργίας του.

✓ **Κεφάλαιο 5**

Παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα από τη λειτουργία και παρακολούθηση του ανοξικού – αερόβιου συστήματος κατά τους δύο κύκλους λειτουργίας του.

✓ **Κεφάλαιο 6**

Στο πρώτο μέρος του κεφαλαίου 6 δίνονται τα αποτελέσματα από τη λειτουργία του ανοξικού – αναερόβιου συστήματος και έπειτα στο δεύτερο μέρος του ακολουθεί μία σύγκριση συνολικά όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν

✓ **Κεφάλαιο 7**

Συνοψίζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απόδοση των πιλοτικών συστημάτων σχετικά με την απόδοση στην απομάκρυνση του χρωμίου. Παρατίθενται τα πλεονεκτήματα εφαρμογής τους στο πεδίο και προτείνονται δράσεις με σκοπό την αύξηση της παραγωγικότητας και τη μείωση του κόστους.

Τέλος, παρατίθενται οι βιβλιογραφικές αναφορές που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία.

## Κεφάλαιο 1: Η Παρουσία του Χρωμίου στο Φυσικό Περιβάλλον

### 1.1 Εισαγωγή

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

Ανακαλύφθηκε το 1797 από το Γάλλο χημικό Louis-Nicolas Vauquelin υπό τη μορφή οξειδίου από το ορυκτό κροκοΐτη. Το στοιχείο όμως, ελήφθη σε μεταλλική μορφή ένα χρόνο αργότερα, με αναγωγή με άνθρακα. Ωστόσο, οι ορυκτές προέλευσης ενώσεις του είχαν ήδη αρχίσει να χρησιμοποιούνται ευρύτατα πριν από τη λήψη του ίδιου του μετάλλου σε καθαρή κατάσταση. Από το 1800, ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ύλες, καθώς και στην επίχρωση όπλων όπως μπρούτζινα τόξα και χαλύβδινα σπαθιά. Το 1893, ο Γάλλος χημικός Henri Moissan παρασκεύασε μεταλλικό χρώμιο σε καθαρή κατάσταση μέσω αναγωγής του Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με άνθρακα σε ηλεκτρική κάμινο. Το 1898, ο Hans Goldschmidt παρέλαβε μεταλλικό χρώμιο, απαλλαγμένο από άνθρακα, με αναγωγή του ίδιου οξειδίου με αργίλιο (αλουμίνιο). Ήδη από το 1910 έχει αναγνωριστεί η μεγάλη σημασία των μεταλλευμάτων του χρωμίου στη μεταλλουργία. Καινοτομία, όμως θεωρείται η χρήση του ως συστατικό στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα, , λόγω της υψηλής αντίστασης του στη διάβρωση αλλά και της σκληρότητάς του.

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

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

Το χρώμιο είναι το 21<sup>ο</sup> στοιχείο σε αφθονία στο φλοιό της γης με μέσο όρο συγκέντρωσης τα 100 ppm. Ενώσεις χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον λόγω διάβρωσης βράχων που περιέχουν χρώμιο και κατ' επέκταση μέσω ηφαιστειακών εκρήξεων. Το εύρος τιμών στο έδαφος είναι 1 – 3000 mg/kg, στο θαλασσινό νερό 5 – 800 µg/l και στα ποτάμια και τις λίμνες 26 µg/l – 5,2 mg/l, κυρίως με τη μορφή ιζημάτων (Kotsas, J.; Stasicka, Z., 2000). Παρόλο που το τρισθενές χρώμιο απαιτείται ως ιχνοστοιχείο για το μεταβολισμό των λιπών

και των σακχάρων, σε μεγαλύτερα ποσοστά και σε διαφορετικές μορφές μπορεί να γίνει τοξικό ή ακόμη και καρκινογόνο. Η πιο τοξική μορφή του χρωμίου είναι το εξασθενές χρώμιο.

## 1.2 Φυσικές Ιδιότητες

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

Πίνακας 1.1 Φυσικές Ιδιότητες Χρωμίου (Wikipedia)

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

Το φυσικό χρώμιο αποτελείται από ένα μίγμα των τεσσάρων σταθερών ισotόπων του στοιχείου και συγκεκριμένα των  $^{50}\text{Cr}$  (4.31%),  $^{52}\text{Cr}$  (83.76%),  $^{53}\text{Cr}$  (9.55%) και  $^{54}\text{Cr}$  (2.38%). Δεκαεννιά ραδιοϊσότοπα χρωμίου έχουν χαρακτηριστεί με το πιο σταθερό να είναι το  $^{50}\text{Cr}$  με χρόνο ημιζωής  $1,8 \cdot 10^{17}$  χρόνια και το  $^{51}\text{Cr}$  με χρόνο ημιζωής 27,7 ημέρες. Όλα τα υπόλοιπα ραδιοϊσότοπα έχουν χρόνους ημιζωής μικρότερους από 24 ώρες, ενώ η πλειονότητα αυτών έχει χρόνο ημιζωής λιγότερο από 1 λεπτό (atsdr.cdc.gov, webelements).

### 1.3 Χημικές Ιδιότητες

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

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

### 1.4 Χαρακτηριστικές Ενώσεις Χρωμίου

Το βασικό μέταλλευμα χρωμίου είναι το ορυκτό τρισθενούς χρωμίου, **χρωμίτης**,  $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ , (εικόνα 1.1). Περίπου τα 2/5 χρωμίτη που υπάρχουν στον κόσμο και από τα οποία εξορύσσεται χρώμιο είναι συγκεντρωμένα στη Νότια Αφρική, στο Καζακστάν, στην Ινδία, στη Ρωσία και την Τουρκία (Parr J., 2009).



Εικόνα 1.1 Δείγμα Χρωμίτη,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Wikipedia)

Υπάρχουν και ορισμένα σπάνια ορυκτά όπου το χρώμιο είναι εξασθενές από τα οποία το γνωστότερο είναι ο **κροκοϊτης**, με χημικό τύπο  $\text{PbCrO}_4$  (χρωμικός μόλυβδος, Εικόνα 1.2).



Εικόνα 1.2 Κροκοΐτης (PbCrO<sub>4</sub>) από Τασμανία (Wikipedia)

Το Cr (0) έχει την ηλεκτρονική διαμόρφωση  $3d^54s^1$  και παρουσιάζει μία ευρεία περιοχή πιθανών αριθμών οξείδωσης, από -2 έως +6. Ωστόσο, οι πιο συνηθισμένες είναι οι ενώσεις του **δισθενούς χρωμίου Cr(II)** (ισχυρό αναγωγικό, ασταθές παρουσία οξυγόνου), του **τριθενούς χρωμίου Cr(III)** (οι πλέον σταθερές ενώσεις του χρωμίου) και του **εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)** (χρωμικά και διχρωμικά άλατα: σταθερές ενώσεις αλλά και σχετικά ισχυρά οξειδωτικά). Στο πίνακα 1.2 που ακολουθεί παρατίθενται κάποιες χαρακτηριστικές ενώσεις για κάθε σθένος του χρωμίου:

Πίνακας 1.2 Αριθμοί Οξείδωσης Χρωμίου και Χαρακτηριστικές Ενώσεις (Greenwood et al.,1997)

Αριθμός Οξείδωσης	Χαρακτηριστική Ένωση
-2	Na <sub>2</sub> [Cr(CO) <sub>5</sub> ]
-1	Na <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ]
0	Cr(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
+1	K <sub>3</sub> [Cr(CN) <sub>5</sub> NO]
+2	CrCl <sub>2</sub>
+3	CrCl <sub>3</sub>
+4	K <sub>2</sub> CrF <sub>6</sub>

+5	$K_3CrO_8$
+6	$K_2CrO_4$

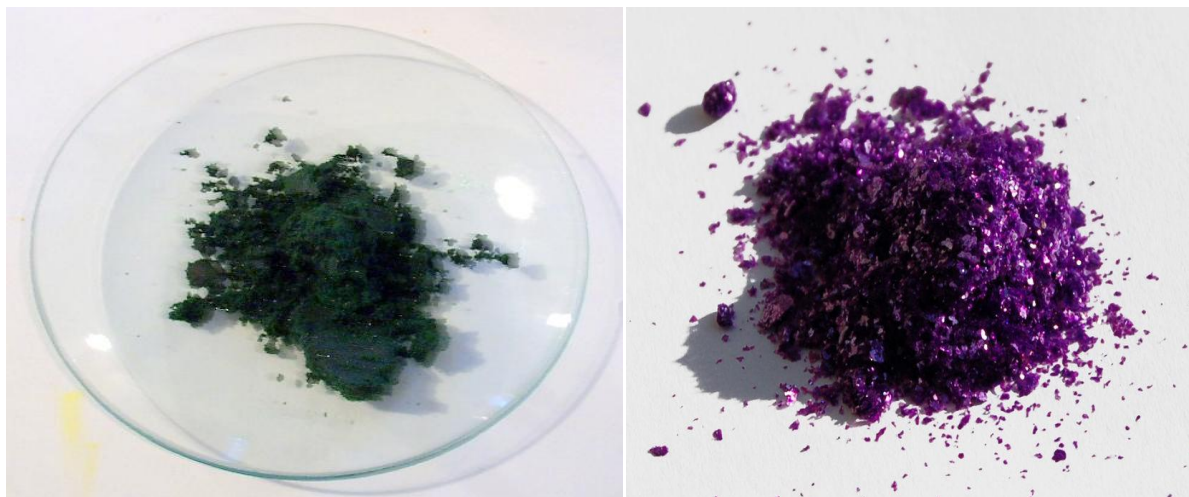
Το χρώμιο σχηματίζει ενώσεις με το οξυγόνο (οξειδία), με τα αλογόνα, αλλά και με άλλα στοιχεία. Οι κυριότερες χημικές ενώσεις του χρωμίου με τη μορφή  $Cr_xA_y$  δίνονται στον παρακάτω πίνακα 1.3:

Πίνακας 1.3 Χημικές Ενώσεις Χρωμίου (Αντωνίου Κ, 2006)

<b>Χημικές ενώσεις του χρωμίου</b>	
<b>Φθορίδια</b>	<u><math>CrF_2</math></u> , <u><math>CrF_3</math></u> , <u><math>CrF_4</math></u> , <u><math>CrF_5</math></u> , <u><math>CrF_6</math></u>
<b>Χλωρίδια</b>	<u><math>CrCl_2</math></u> , <u><math>CrCl_3</math></u> , <u><math>CrCl_4</math></u>
<b>Ιωδιούχα</b>	<u><math>CrI_2</math></u> , <u><math>CrI_3</math></u> , <u><math>CrI_4</math></u>
<b>Βρωμίδια</b>	<u><math>CrBr_2</math></u> , <u><math>CrBr_3</math></u> , <u><math>CrBr_4</math></u>
<b>Οξειδία</b>	<u><math>CrO_2</math></u> , <u><math>CrO_3</math></u> , <u><math>Cr_2O_3</math></u> , <u><math>Cr_3O_4</math></u>
<b>Νιτρίδια</b>	<u><math>CrN</math></u>
<b>Τελλουρίδια</b>	<u><math>Cr_2Te_3</math></u>
<b>Σεληνίδια</b>	<u><math>CrSe</math></u>
<b>Σουλφίδια</b>	<u><math>Cr_2S_3</math></u>
<b>Καρβονύλια</b>	<u><math>Cr(CO)_6</math></u>

### 1.4.1 Ενώσεις Cr (III)

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



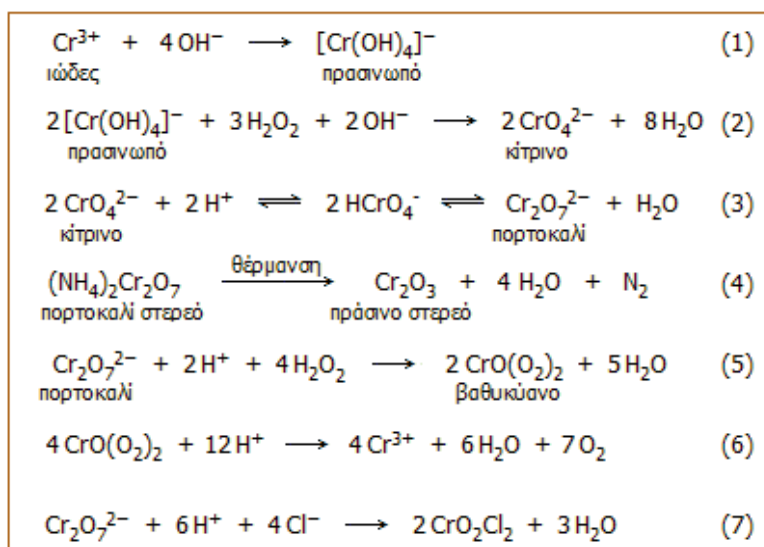
Εικόνα 1.3. Ένυδρο χλωριούχο χρώμιο  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$     Εικόνα 1.4 Άνυδρο χλωριούχο χρώμιο ( $\text{CrCl}_3$ )

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

### 1.4.2 Ενώσεις Cr (VI)

Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι ισχυρά οξειδωτικά σε χαμηλά ή ουδέτερα pH με τις πιο σημαντικές να είναι το χρωμικό ανιόν  $\text{CrO}_4^{2-}$  και το διχρωμικό ανιόν  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Παρασκευάζονται εύκολα με οξείδωση του Cr(III) με ήπια οξειδωτικά μέσα σε αλκαλικό περιβάλλον.





**Εικόνα 1.5.** Χημικές Αντιδράσεις Εξασθενούς Χρωμίου

Σε αλκαλικά διαλύματα το Cr(III) παρέχει διαλυτά υδροξυσύμπλοκα, τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται προς χρωμικά άλατα με υπεροξείδιο του υδρογόνου (αντιδράσεις 1 και 2, Εικόνα 1.5). Βιομηχανικά τα χρωμικά άλατα παρασκευάζονται με σύντηξη χρωμίτη με  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (υπεροξείδιο του νατρίου).

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



**Εικόνα 1.6** Χρωμικό Κάλιο ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) (Wikipedia)



**Εικόνα 1.7** Διχρωμικό Κάλιο ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) (Wikipedia)

Το Cr(VI), ως διχρωμικό ιόν, είναι σχετικώς ισχυρό οξειδωτικό σε όξινα διαλύματα και παρέχει αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ανόργανες αναγωγικές ουσίες όπως π.χ. Fe(II),  $\text{SO}_2$ , όπως και με οργανικές ενώσεις (π.χ. οξείδωση της αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη) κατά τις οποίες το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III). Εντυπωσιακή είναι η αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής του διχρωμικού αμμωνίου (αντίδραση 4, εικόνα 1.5), που

χρησιμοποιείται συχνά σε επιδείξεις χημικών πειραμάτων και είναι γνωστή ως **χημικό ηφαίστειο** (chemical volcano).

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

Άλλη ένωση του Cr(VI) είναι το **τριοξείδιο του χρωμίου**, ανυδρίτης του χρωμικού οξέος,  $\text{CrO}_3$  (εικόνα 1.8), το οποίο διαλύεται εύκολα στο νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Το  $\text{CrO}_3$  είναι εξαιρετικά ισχυρή οξειδωτική ένωση και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση της γιατί σε επαφή με οργανικά υλικά προκαλεί ανάφλεξή τους. Μπορεί να παρασκευαστεί από την ανάμειξη θειικού οξέος με διχρωμικά ιόντα (Holleman A. et al., 1985).



**Εικόνα 1.8** Τριοξείδιο του χρωμίου ( $\text{CrO}_3$ ) (Wikipedia)

Ενδιαφέρουσα ένωση του Cr(VI) είναι το **χλωριούχο χρωμύλιο** ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) λόγω της πτητικότητάς του (εικόνα 1.9). Είναι ένα έντονα κόκκινο υγρό με σημείο βρασμού  $117^\circ\text{C}$ , πυκνότητα  $1,91 \text{ g/ml}$  και σε εμφάνιση θυμίζει το υγρό βρώμιο. Αντιδρά έντονα με το νερό παρέχοντας χρωμικό οξύ και αέριο  $\text{HCl}$ . Παρασκευάζεται με απευθείας επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε στερεό μίγμα  $\text{NaCl}$  και  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (αντίδραση 7, εικόνα 1.5). Η αντίδραση αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση χλωριούχων αλάτων σε στερεή κατάσταση (από τους παραγόμενους κόκκινους ατμούς), ωστόσο απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω της πιθανότητας εισπνοής των ατμών του χλωριούχου χρωμυλίου, γεγονός το οποίο συνεπάγεται την απευθείας μεταφορά του τοξικότατου Cr(VI) στους πνεύμονες, που αποτελεί και τον πιο επικίνδυνο για την υγεία τρόπο εισόδου Cr(VI) στον οργανισμό.



Εικόνα 1.9. Χλωριούχο χρωμύλιο ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ )

#### 1.4.3 Ενώσεις Cr (IV) και Cr (V)

Λίγες ενώσεις χρωμίου είναι γνωστές με αριθμό οξείδωσης +5, αλλά είναι ενδιάμεσα σε πολλές αντιδράσεις. Μία από αυτές είναι το πτητικό  $\text{CrF}_5$ , το οποίο είναι κόκκινο στερεό με σημείο τήξης  $30^\circ\text{C}$  και σημείο βρασμού  $117^\circ\text{C}$ . Επίσης, μέσω αντίδρασης του διχρωμικού καλίου με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρασκευάζεται το  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ . Πρόκειται για καφεκόκκινη ένωση που είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά διασπάται αυθόρμητα στους  $150 - 170^\circ\text{C}$ . (Haxhillazi and Gentiana, 2003)

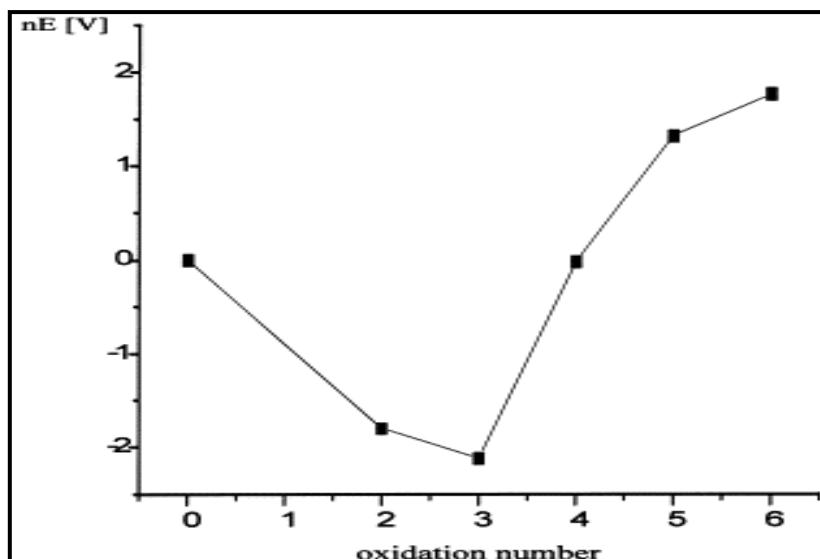
Ενώσεις τετρασθενούς χρωμίου είναι πιο γνωστές, και κυρίως αυτές μεταξύ χρωμίου και αλογόνων:  $\text{CrF}_4$ ,  $\text{CrCl}_4$  και  $\text{CrBr}_4$ , οι οποίες ωστόσο δεν είναι σταθερές στο νερό.

#### 1.4.4 Ενώσεις Cr (II)

Η πιο γνωστή ένωση δισθενούς χρωμίου είναι η  $\text{CrCl}_2$ , η οποία μπορεί να παρασκευαστεί μέσω αντίδρασης  $\text{CrCl}_3$  με  $\text{Zn}$ . Το λαμπερό μπλε διάλυμα που προκύπτει είναι σταθερό μόνο σε ουδέτερο pH. Επίσης είναι γνωστά πολλά χρωμικά καρβοξύλια, όπως το κόκκινο  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$  (Holleman, A., 1985).

#### 1.5 Επικρατούσες Μορφές χρωμίου

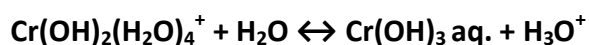
Ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες (δυναμικό οξειδοαναγωγής, pH) σε διάφορα περιβάλλοντα και βάσει των διαφορετικών χημικών και φυσικών διεργασιών, όπως υδρόλυση, συμπλοκοποίηση, προσρόφηση και αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, κυριαρχούν διαφορετικές μορφές χρωμίου σε ότι αφορά στους αριθμούς οξείδωσης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



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

### 1.5.1 Χημικές Μορφές Τρισθενούς Χρωμίου

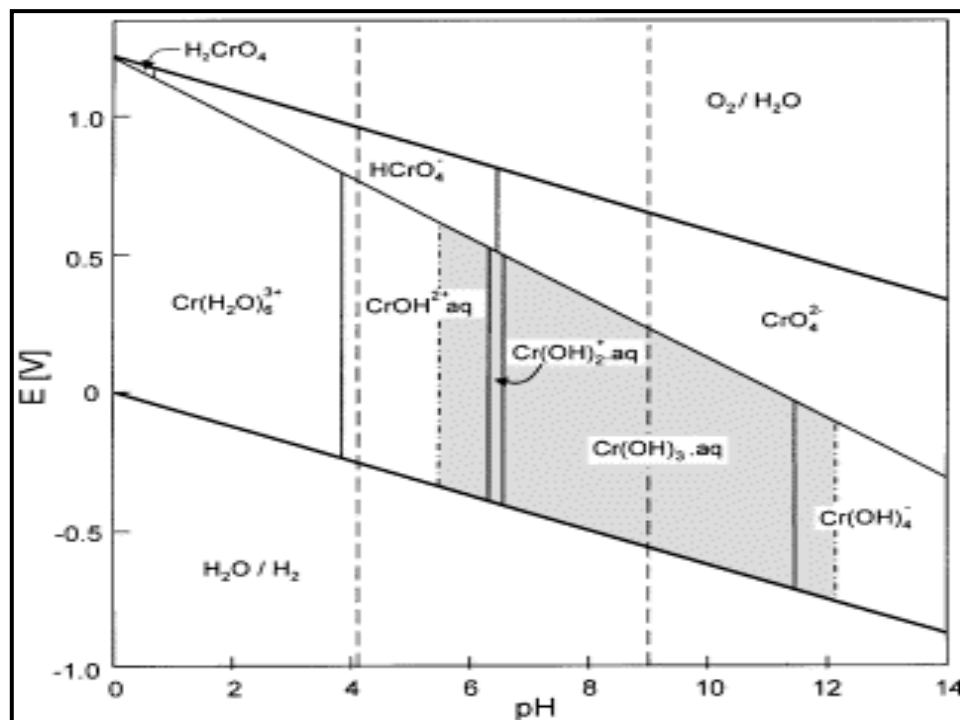
Μέσω του διαγράμματος Pourbaix (σχήμα 1.2) παρουσιάζονται οι δυναμικές ισορροπίες μεταξύ των διάφορων μορφών χρωμίου, ανάλογα το δυναμικό και το pH. Υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός από το H<sub>2</sub>O και το OH<sup>-</sup>, το Cr(III) υπάρχει ως ένυδρο [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>], με τα προϊόντα υδρόλυσής του. Το Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> είναι ένα μέτρια ισχυρό οξύ (pK~4) και σε pH μεταξύ 4 έως 10 επικρατούν οι εξής αποπρωτονιομένες του μορφές: CrOH<sup>2+</sup> aq., Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> aq. και Cr(OH)<sub>3</sub> aq., σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



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

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

οξειδία του μαγγανίου μεσολαβούν αποτελεσματικά σε τέτοιου είδους μηχανισμούς οξειδωσης (Kotas, J.; Stasicka, Z 2000).



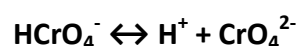
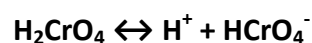
**Σχήμα 1.2** Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H<sub>2</sub>O και των OH<sup>-</sup>

### 1.5.2 Χημικές Μορφές Εξασθενούς Χρωμίου

Το Cr(VI) σε όξινα διαλύματα επιδεικνύει ένα πολύ υψηλό θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής ( $E^0$  μεταξύ 1.33 έως 1.38V), το οποίο δηλώνει ότι είναι ισχυρά οξειδωτικό και ασταθές υπό τη παρουσία δοτών ηλεκτρονίων. Σε πιο βασικά διαλύματα η αναγωγή των  $\text{CrO}_4^{2-}$  παράγει  $\text{OH}^-$  έναντι μιας μεταβολής  $E^0 = -0.13\text{V}$ .

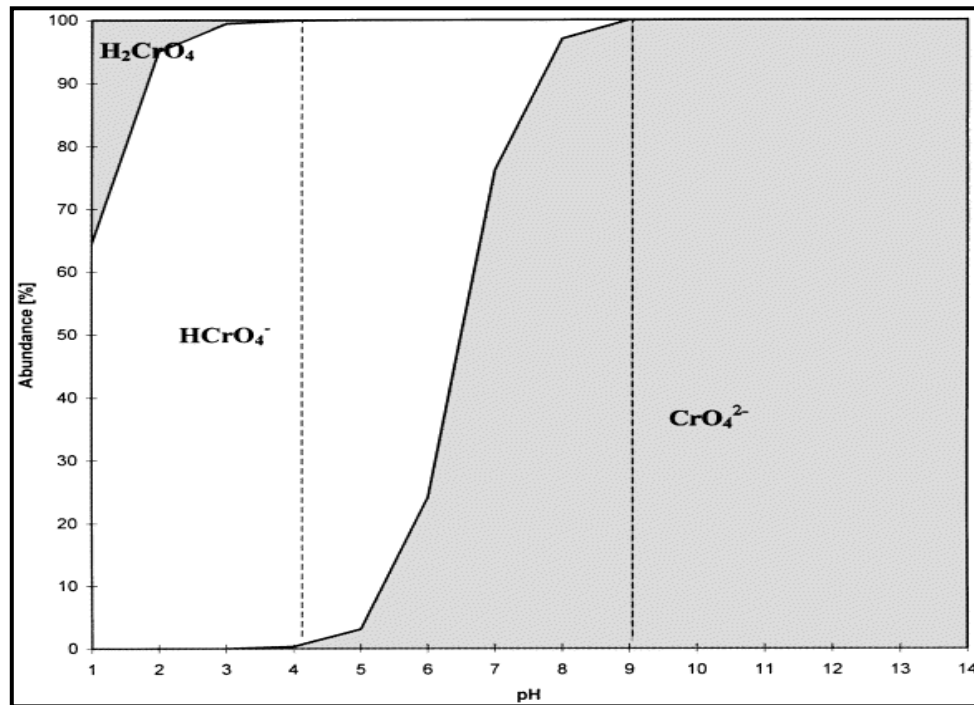
Οι διάφορες χημικές μορφές του Cr(VI) και η σχετική αναλογία τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI). Η εξάρτηση από το pH φαίνεται στο σχήμα 1.3.

Σε  $\text{pH} > 1$ , επικρατούν οι αποπρωτονιωμένες μορφές του  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα:



Σε pH>7, επικρατούν εξ' ολοκλήρου σε όλο το διάλυμα τα χρωμικά ιόντα ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), για όλο το εύρος συγκεντρώσεων του Cr(VI).

Σε pH μεταξύ 1 έως 6, η επικρατέστερη μορφή για συγκέντρωση Cr(VI) έως  $10^{-2}$  M, είναι το  $[\text{HCrO}_4^-]$ , όπου σε αυτή τη συγκέντρωση αρχίζει να συμπυκνώνεται σχηματίζοντας διχρωμικά ιόντα:



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

## 1.6 Χρήσεις Χρωμίου

Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα. Με προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13% (κατ' ελάχιστο), το οποίο μπορεί να αυξηθεί μέχρι 30%, οι χρωμιοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , απρόσβλητη από το νερό και τον αέρα, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του. (Ashby MF, Jones DRH 1998).

### 1.6.1 Μεταλλουργία

Οι μεταλλοβιομηχανίες χρησιμοποιούν πολλές ενώσεις του Cr(VI) ως επιστρώσεις προστασίας μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση, επειδή συνδυάζουν σημαντικές



ιδιότητες, όπως υψηλή αντοχή στην οξείδωση και στη διάβρωση από τον αέρα, αλλά και από ορισμένα χημικά αντιδραστήρια, αντίσταση στη φθορά και μεγάλη σκληρότητα (Xia L et al., 2000). Στη συγκεκριμένη διεργασία, τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας μετατρέπεται με χημικό ή ηλεκτροχημικό τρόπο σε αδρανή επίστρωση. (INCHEM, 1988, Xia L et al., 1998).

Τυπική είναι **διεργασία Cronak** για επιφάνειες ψευδαργύρου ή καδμίου κατά την οποία το αντικείμενο εμβαπτίζεται για 5-10 s σε διάλυμα 182 g/l  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και 6 ml πυκνού  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /l (Wikipedia).



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

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

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

### 1.6.2 Χρωστική Υλη

Ο χρωμικός μόλυβδος ( $\text{PbCrO}_4$ ), γνωστός ως **κίτρινο του χρωμίου** είναι μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική, χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, του ελαστικού (rubber) και του χαρτιού, αλλά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του η χρήση του πλέον αποθαρρύνεται. Το πιγμέντο αυτό που δε φωτοδιασπάται και έχει δυνατό χρώμα, χρησιμοποιήθηκε τόσο στη βαφή σχολικών λεωφορείων, αλλά και στην Ταχυδρομική Υπηρεσία (Gettens and Rutherford John 1966).

Στο χρωμικό μόλυβδο οφείλονται και άλλες χρωστικές όπως το λαμπερό κόκκινο ( $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), οι οποίες όμως λόγω περιβαλλοντικών λόγων αλλά και λόγων ασφαλείας αντικαταστάθηκαν από οργανικά πιγμέντα, απαλλαγμένα από την παρουσία μόλυβδου.

Επίσης, το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , εικόνα 1.11) χρησιμοποιείται ως πράσινο χρώμα στην υαλοποιία, στα πλαστικά αλλά και στην κεραμική (Gerd Anger et al. (2004), Royal Society of Chemistry, 2012).



Εικόνα 1.11  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ως πράσινο πιγμέντο (Wikipedia)

### 1.6.3 Συντηρητικό Ξύλου

Ενώσεις του  $\text{Cr(VI)}$  χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου. Το 1996, το 52% της παραγωγής των ενώσεων  $\text{Cr}$  στις ΗΠΑ χρησιμοποιούνταν στην παρασκευή ενός συντηρητικού ξύλου, του **χρωμιωμένου αρσενικού χαλκού** (chromated copper arsenate, CCA). Το CCA είναι μίγμα χρωμικών αλάτων, οξειδίου του χαλκού και οξειδίου του αρσενικού ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) (National Toxicology Program). Τα χρωμικά βασικά δρουν ως χημικά στερεωτικά μέσα (chemical fixing) του χαλκού και αρσενικού, τα οποία δρουν ως μυκητοκτόνα/βακτηριοκτόνα και ως εντομοκτόνα, αντίστοιχα (Hingston, J. et al. 2001).

### 1.6.4 Βυρσοδεψία

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

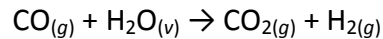
### 1.6.5 Πυρίμαχα Υλικά

Η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και το υψηλό σημείο τήξης καθιστούν το χρωμίτη  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  και το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) χρήσιμα στην κατασκευή υψικαμίνων, τσιμεντοκαμίνων, καλουπιών για την παρασκευή τούβλων αλλά και ως άμμο χυτηρίου. Στις εφαρμογές αυτές χρησιμοποιούνται πυρίμαχα υλικά από μίγμα χρωμίτη και ανθρακικού μαγνησίου ( $\text{MgCO}_3$ ). Η χρήση αυτή βέβαια, έχει μειωθεί λόγω περιβαλλοντικών περιορισμών από τον πιθανό σχηματισμό εξασθενούς χρωμίου. (Parr J. et al., 2006).



### 1.6.6 Καταλύτες

Αρκετές ενώσεις χρωμίου χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στην παραγωγή υδρογονανθράκων. Για παράδειγμα, οι καταλύτες Phillips για την παρασκευή πολυαιθυλενίου είναι μείγματα από χρώμιο και διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) ή μείγματα χρωμίου, τιτανίου και οξειδίου του αλουμινίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (Weckhuysen B. et al., 1999). Επίσης, οξείδια σιδήρου και χρωμίου έχουν χρησιμοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες ως καταλύτες της αντίδρασης αερίου μονοξειδίου του άνθρακα με ατμούς νερού (Twig, M. V. E., 1989).



Επίσης, χρωμικός χαλκός, Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, είναι ένας χρήσιμος καταλύτης στην αντίδραση υδρογόνωσης (orgsyn.org).

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

## 1.7. Χρώμιο στο περιβάλλον

### 1.7.1 Επίπεδα

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης 100 ppm. Τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1 - 10 µg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 - 8 µg/L. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις <0,1 µg/m<sup>3</sup>. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 mg/kg). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο (INCHEM, 1988).

Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται ως τρισθενές χρώμιο, Cr(III) από φυσικές διεργασίες όπως αποσάθρωση πετρωμάτων, υγρά κατακρημνίσματα ή διαρροές από

εδαιφικά συστήματα. Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), που συναντάται στο περιβάλλον, είναι σχεδόν αποκλειστικά ανθρωπογενές (προέρχεται από δραστηριότητες του ανθρώπου). Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI). Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III), όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς ( IPCS, WHO, 1988, E. Merian , 1991).

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

### 1.7.2. Νομοθετημένα όρια

Στο πόσιμο νερό έχει θεσπιστεί με την Οδηγία 98/83/EC ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου τα 50 μg/l Οδηγία 98/83/ΕΚ της 3/11/1998. Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο. Στις ΗΠΑ, η EPA έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό τα 100 μg/L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου (USEPA).

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 (ΚΥΑ) 4859/726: Οι εκπομπές ρύπων των βιομηχανιών στην Ελλάδα (φυσικά και του εξασθενούς χρωμίου) μπορούν να καθοριστούν από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις, κατά περίπτωση και κυμαίνονται για το Cr(VI) από 0,3 έως 1 mg/L στα υγρά απόβλητα. Όριο για το έδαφος δεν έχει θεσπιστεί ακόμα.

Η έκθεση σε Cr(VI) από τον αέρα στον εργασιακό χώρο είναι πιο σημαντική και επικίνδυνη. Ο OSHA (Occupational Safety and Health Administration) και ο NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) των ΗΠΑ έχουν θεσπίσει **επιτρεπτά όρια έκθεσης** (Permissible Exposure Limits, PELs) και **προτεινόμενα όρια έκθεσης** (Recommended Exposure Limits, RELs) για τους εργασιακούς χώρους. Το νέο PEL για το Cr(VI) στον αέρα εργασιακού χώρου όπου εκτελούνται συγκολλήσεις μετάλλων (welding) κατά τη διάρκεια 8ώρου (για εβδομάδα 40ώρου) είναι 5 μg/m<sup>3</sup>, ενώ υπάρχουν δεκάδες ρυθμίσεις κατά περίπτωση (OSHA). Το PEL για διάφορες καρκινογόνες ενώσεις του Cr(VI) στον αέρα εργασιακού χώρου είναι ακόμα μικρότερο: μόλις 1 μg/m<sup>3</sup> (NIOSH , Focus).

### 1.7.3 Επιπτώσεις και τύχη του Cr(VI) στο περιβάλλον

Το Cr(VI) θεωρείται **ευκίνητο** (labile) στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επίσης είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC50 (LC50: Lethal Concentration 50, η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από

0,032 - 6,4 mg/l (PCS, WHO, 1988, E. Merian, 1991). Αντίθετα το Cr(III) θεωρείται "μη ευκίνητο", καθώς έχει τάση να προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, λιγότερο βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς.

Είναι προφανές ότι ο προσδιορισμός του ολικού χρωμίου στα περιβαλλοντικά δείγματα ελάχιστες πληροφορίες μπορεί να δώσει, ενώ επιβάλλεται ο προσδιορισμός των χημικών ειδών του χρωμίου. Ιδιαίτερη σημασία έχει ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου στα βιομηχανικά αλλά και αστικά υγρά απόβλητα, γιατί συχνά ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις του, οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν και τη βιολογική επεξεργασία τους στις μονάδες ενεργού ιλύος.

Ωστόσο, αποδείχθηκε ότι η μέθοδος ενεργού ιλύος είναι η πλέον κατάλληλη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυμένων με Cr(VI), καθώς ανάγεται σε Cr(III), το οποίο προσροφάται σχεδόν πλήρως στις βιοκροκίδες και συσσωρεύεται στη λυματολάσπη. Έτσι το τοξικό Cr(VI) απομακρύνεται από τη διαλυτή φάση και προστατεύεται ο τελικός υδάτινος αποδέκτης (Statinakis At. et al., 2004).

## 1.8. Επιπτώσεις Χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία

### 1.8.1 Εργασιακό περιβάλλον

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον **παράγοντα ανοχής της γλυκόζης** (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα (INCHEM, 1988). Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50 μg Cr(III) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας (Food-Info Net, Krejrcio Z., 2001). Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο (WHO, 1997).

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). Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα (σε ζώα). Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα ότι ενώσεις του Cr(VI) καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις.

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

Ακόμη, δερματική έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI) προκαλεί δερματικά έλκη και δριμύεις αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr(VI) (Environmental Health Perspectives 2000, Costa M., 1997).

### 1.8.2. Χρώμιο Στις Τροφές και Στο Πόσιμο Νερό

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

Το χρώμιο μπορεί να βρίσκεται στο νερό ως τρισθενές, αλλά και ως εξασθενές, αν και το τρισθενές χρώμιο σπάνια βρίσκεται στο πόσιμο νερό. Άλατα του χρωμίου που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία μπορούν να ρυπάνουν τις πηγές νερού, μέσω των υγρών αποβλήτων. Επίσης, η έκθεση του πόσιμου νερού σε χρώμιο μπορεί να αυξηθεί, λόγω της οξειδωσης που προκαλεί το νερό κατά τη μετάβαση του μέσω των υδραυλικών εγκαταστάσεων που περιέχουν χρώμιο (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000),(Λεοτσινίδης Μ., 1989).

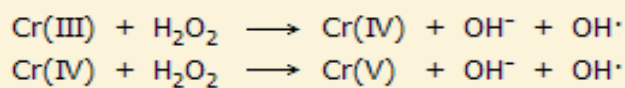
Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι η πόση νερού επιβαρυσμένου με Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με την IARC, το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη (National Institute of Health , 2007).

### 1.8.3. Χρώμιο και μηχανισμοί καρκινογένεσης

Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) (Environmental Health Perspectives ,2000).Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου (Fan AM, Harding-Barlow J., 1987, Wetterhahn KE, Hamilton JW. , 1989 ). Επομένως, Το χρώμιο (III) απεκκρίνεται από το σώμα, ενώ το χρωμικό ανιόν μεταφέρεται εντός του κυττάρου και η οξεία τοξικότητα του χρωμίου (VI) οφείλεται στην ισχυρή οξειδωτική του δράση. Αφού φτάσει στο αίμα, βλάπτει τα νεφρά, το ήπαρ και τα κύτταρα του αίματος μέσω αντιδράσεων οξειδωσης (Dayan, A. D. And Paine, A.J. 2001).

Η πορεία αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA.

Έρευνες έδειξαν ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους. Τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του χρωμίου με το υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ενός φυσικού συστατικού του κυτταροπλάσματος (σε πολύ μικρές βέβαια συγκεντρώσεις), παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες (ιδιαίτερα τη ρίζα υδροξυλίου, OH·). Οι έρευνες έδειξαν ότι το Cr(V), Cr(IV) και Cr(III) με το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μπορούν να δημιουργήσουν τις ρίζες OH· με αντιδράσεις (τύπου αντίδρασης Fenton, δηλαδή της αντίδρασης Fe(II) με το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) όπως:



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



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

### 2.1 Εισαγωγή

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

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

### 2.2 Τεχνολογίες Περιορισμού

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

#### 2.2.1 Τεχνολογίες Φραγμάτων

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



### 2.2.1.1 Χαμηλής Διαπερατότητας Φυσικά Γεωφράγματα

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

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

Στην περίπτωση χρήσης ενεμάτων χρησιμοποιείται εναιώρημα υλικών όπως πηλός, μπετονίτης, τσιμέντο ή συνδυασμός αυτών. Το σωματιδιακό ένεμα που προκύπτει αποτελείται από μόρια μεγάλου μεγέθους κι έτσι βρίσκει εφαρμογή σε εδάφη μεγάλου πορώδους. Αντίθετα, τα αντίστοιχα χημικά μίγματα που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από υλικά γέλης (gel) με βάση  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  τα οποία σκληραίνουν έπειτα, ή πολυμερή, όπου ξεκινά η αντίδραση πολυμερισμού και αφού σχηματιστεί το πολυμερές σκληραίνει το υλικό. Το ιξώδες τους είναι αρχικά χαμηλό, οπότε μπορεί να αντληθεί σε λεπτόκοκκο χώμα. Πρόσφατα, έχουν χρησιμοποιηθεί συνθετικά φράγματα από υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE) στον περιορισμό υπόγειου ρυπασμένου νερού.

### 2.2.1.2 Διαπερατά Χημικά Φράγματα

Τα διαπερατά φράγματα δεν εμποδίζουν τη ροή του νερού, αλλά την κινητικότητα του ρύπου. Χρησιμοποιούνται για να φιλτράρουν, να ανάγουν το Cr(VI) και να προκαλέσουν κατακρήμνιση, μειώνοντας έτσι την τοξικότητά του και την κινητικότητά του. Τα διαπερατά αυτά τοιχώματα κατασκευάζονται από υλικά όπως Fe(0),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaS, FeS, τα οποία ανάγουν το Cr(VI). Εναλλακτικά, προσροφητικά όπως ζεόλιθοι, κοκκώδης ενεργός άνθρακας ή πολυμερή, μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

Ποικίλες παράμετροι επηρεάζουν την αναγωγή του Cr(VI) από ένα «τοιχώμα» - φράγμα σιδήρου. Το pH μειώνεται κατά την αναγωγή του Cr(VI) από Fe(II), αλλά χαμηλό pH μπορεί να εμποδίσει την κατακρήμνιση του Cr(III). Από την άλλη, αν προστεθεί βάση για την αύξηση του pH και το σύστημα είναι αερόβιο, ο σίδηρος (II) θα οξειδωθεί από το  $\text{O}_2$ . Επομένως, πρέπει να γίνουν πειράματα που να ελέγχουν αν το pH και οι γεωχημικές συνθήκες της περιοχής ευνοούν την εγκατάσταση ενός χημικού φράγματος.



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

### 2.2.2 Τεχνική της Υαλοποίησης

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

Το ενεργειακό κόστος βέβαια πρέπει να ληφθεί υπόψη καθώς και οι συνθήκες του εδάφους. Αν για παράδειγμα, το έδαφος είναι πολύ ξηρό, η θερμοκρασία του και η αγωγιμότητά του θα χρειαστούν ενίσχυση για να επιτευχθεί ένα αρχικό μονοπάτι για τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Λόγω όμως του υψηλού κόστους, η υαλοποίηση παραμένει σπάνια χρησιμοποιούμενη μέθοδος, ενώ ένα ακόμα ελάττωμα της είναι η εναπομένουσα υαλώδη μάζα που καθιστά το έδαφος ακατάλληλο για πολλές συχνές εφαρμογές, όπως την καλλιέργεια σπαρτών (Guertin J. et al, 2004).

### 2.2.3 Στερεοποίηση / Σταθεροποίηση

Η στερεοποίηση αναφέρεται στην επεξεργασία του χρωμίου με σκοπό να πάρει τη μορφή στερεού μίγματος μέσω ενός προσθέτου, όπως τσιμέντο. Η σταθεροποίηση αφορά στο σχηματισμό αδιάλυτης χημικής ένωσης χρωμίου. Ο κύριος σκοπός με αυτές τις τεχνολογίες είναι η μακροπρόθεσμη σταθεροποίηση του χρωμίου.

Ωστόσο μερικές φορές το Cr(VI) μπορεί να ξεπλυθεί στο υπόγειο νερό με τον καιρό ή με μια αλλαγή στις περιβαλλοντικές συνθήκες του πεδίου. Η αναγωγή του με  $S^{-2}$  πριν τη σταθεροποίηση μειώνει τις πιθανότητες επανακινητοποίησης του Cr(VI). Οι Allan και Kukacha (1995) βρήκαν ότι κατά τη σταθεροποίηση με τροποποιημένο μίγμα σκωρίας / τσιμέντου δεν εκπλύθηκε τόση ποσότητα Cr(VI) όση με τσιμέντο Portland ή με ασβέστη. Με αύξηση της περιεχόμενης σκωρίας μειωνόταν η ποσότητα Cr(VI) που επλενόταν (Allan & Kukacha, 1995).

Η στερεοποίηση / σταθεροποίηση είναι μέθοδος εφαρμόσιμη σε περιοχές με χαμηλού βάθους ρύπανση (2 έως 5 m). Το εκτιμώμενο κόστος πρέπει να περιλαμβάνει το κόστος για τα χημικά της προκατεργασίας, τα αντιδραστήρια σταθεροποίησης, τον

εξοπλισμό, τις ενεργειακές απαιτήσεις, τις δοκιμές και το κόστος επίβλεψης (Guertin J. et al, 2004).

### **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, επεξεργασίας ξύλου), τα οποία περιλαμβάνουν υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI).

#### **2.3.1 Εναλλαγή Ιόντων**

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  $\text{Cl}^-$  και  $\text{OH}^-$ ). Οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται συνήθως στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου είναι φυσικοί ανόργανοι ζεόλιθοι ή συνθετικές ρητίνες εναλλαγής με ασθενή ή ισχυρά βασικά ιόντα.

Οι ρητίνες εναλλαγής είναι δυνατόν να μειώσουν το Cr(VI) σε μη ανιχνεύσιμες τιμές και είναι συνήθως πιο αποτελεσματικές σε χαμηλές τιμές pH, όπου το Cr (VI) βρίσκεται στις μορφές  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  και όχι ως  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Στις δύο πρώτες μορφές η αναλογία ιόντος εναλλαγής προς ιόντος Cr είναι 1/1, ενώ στην περίπτωση του  $\text{CrO}_4^{2-}$  απαιτούνται δύο θέσεις ιόντων εναλλαγής για την αντικατάσταση ενός ιόντος Cr (Guertin J. et al, 2004).

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

#### **2.3.2 Κοκκώδης Ενεργός Άνθρακας**

Ο ενεργός άνθρακας είναι μια αποτελεσματική τεχνολογία απομάκρυνσης οργανικών ενώσεων από υδάτινα συστήματα και έχει αποδειχθεί και ικανός στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, όπως το χρώμιο. Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας έχει υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας της τάξεως  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . 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 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) προσροφώνται, η ένωση  $\text{HCrO}_4^-$  προσροφάται πολύ πιο εύκολα από τις άλλες δύο (Guertin J. et al, 2004).

Ωστόσο, ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας δεν είναι ευρέως εφαρμόσιμος, λόγω των λειτουργικών παραμέτρων που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, όπως το γεγονός ότι η

προσρόφηση χρωμίου είναι άμεσα συνδεδεμένη με το pH και απαιτείται χημική προεπεξεργασία για την μείωση της τιμής του. Επίσης, απαιτείται και η μελέτη της διάθεσης του Cr(VI) , κατόπιν της διαδικασίας αναγέννησης του κοκκώδους ενεργού άνθρακα, δημιουργώντας ένα δεύτερο ρεύμα που απαιτεί επεξεργασία.

### 2.3.3 Προσροφητικά Υλικά

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

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

#### 2.3.3.1 Φυσικά υλικά προσρόφησης

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

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες για ποικίλα υλικά προσρόφησης φυσικής προέλευσης, τα οποία έχουν δοκιμαστεί για το εξασθενές χρώμιο όπως φυλλώματα (Sharma και Forster, 1994α), φλοιός καρύδας και πεπιεσμένες ίνες φοίνικα (Tan et al., 1993), ενεργός άνθρακας από κέλυφος καρύδας (Alaerts et al., 1989), το κέλυφος καρύδας, ξύλο και σκόνη ενεργού άνθρακα (Selomulya et al., 1999), πριονίδι επεξεργασμένο με φωσφορικά (Ajmal et al., 1996), άνθρακας από φλοιό ρυζιού (Low et al, 1999, Srinivasan et al, 1988), βρύα (Lee et al, 1995), άνθρακας από κέλυφος φουντουκιού (Kobya, 2004), άνθρακας από κέλυφος αμυγδάλου κ.ά..

Οι Demirbas E. et al. (2004) μελέτησαν την απομάκρυνση του Cr (VI) από υδατικό διάλυμα με τη χρήση χαμηλού - κόστους προσροφητικών υλικών όπως cornelian cherry, βερίκοκο και κέλυφος αμύγδαλου με αρκετά καλά αποτελέσματα φθάνοντας σε 99.99% απομάκρυνση του Cr (VI) στους 25°C. Η προσρόφηση του Cr (VI) ήταν υψηλά εξαρτώμενη από το pH και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βέλτιστη τιμή pH για την απομάκρυνση είναι 1, στην οποία το Cr (VI) υφίσταται κυρίως στην πιο εύκολα προσροφημένη μορφή του,  $\text{HCrO}_4^-$ . Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Cr (VI) και του χρόνου επαφής βρέθηκαν να αυξάνουν την εκατοστιαία απομάκρυνση του Cr (VI).

Η προσρόφηση του Cr (VI), έλαβε χώρα σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο ήταν η άμεση πρόσληψη διαλυμένης ουσίας η οποία επιτυγχάνεται μέσα σε λίγες ώρες, ακολουθούμενο από το δεύτερο στάδιο, δηλαδή την επακόλουθη πρόσληψη της διαλυμένης ουσίας, η οποία συνεχίστηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η κινητική προσρόφησης του Cr (VI) από διάφορα προσροφητικά μέσα βρέθηκε ότι ακολουθεί μια ψευδο - δεύτερης τάξης εξίσωση (pseudo – second order rate equation) (Demirbas et al., 2004).

#### 2.3.3.2 Βιοπροσρόφηση

Η βιοπροσρόφηση μπορεί να οριστεί, ως η δυνατότητα των βιολογικών υλικών να συσσωρεύουν τα βαρέα μέταλλα από το ρυπασμένο νερό. Είναι μια διαδικασία ανεξάρτητη του μεταβολισμού και επιπλέον μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο από ζωντανά όσο και από νεκρά κύτταρα. Η προσρόφηση γίνεται μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα και βασίζεται σε μηχανισμούς όπως η συμπλοκοποίηση, η ιοντική ανταλλαγή, ο σχηματισμός χημικών ενώσεων και η μικροκαθίζηση. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να λειτουργούν σε συνεργασία ή ανεξάρτητα. Η επιτυχής εφαρμογή της μεθόδου βιοπροσρόφησης για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά λύματα εξαρτάται από τη προσροφητική ικανότητα του υλικού (mg-contaminant/g-biosorbent), το κόστος και τη διαθεσιμότητα του βιοπροσροφητικού υλικού, και την ευκολία αναγέννησης του (Mulligan, 2002). Στην περίπτωση της ενεργού βιομάζας η τοξικότητα του μετάλλου είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος. Τα χαμηλού κόστους βιομηχανικά απόβλητα, οι φυσικά διαθέσιμοι μικροοργανισμοί, και οι ταχύτατα αναπτυσσόμενοι οργανισμοί, είναι μερικές πηγές πιθανών βιοπροσροφητικών ουσιών.

Στα πλαίσια μελετών για την προσροφητική ικανότητα της ενεργού ιλύος, οι Stasinakis et al. (2003) διερεύνησαν σε batch πειράματα τη συμπεριφορά μη εγκλιματισμένης βιομάζας παρουσία Cr(III) αλλά και Cr(VI). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι περίπου 95% του Cr(III) απομακρύνθηκε μέσω προσρόφησης, ενώ αντίθετα η απομάκρυνση του Cr(VI) δεν ξεπέρασε το 15% της αρχικής του συγκέντρωσης. Η προσρόφηση δε του Cr(III) αυξανόταν όσο η ηλικία της λάσπης μειωνόταν από 10 σε 2 ημέρες, αλλά και με την αύξηση των αιωρούμενων στερεών (Stasinakis et al. 2003).

Επιπλέον έχουν μελετηθεί οι μύκητες για την ικανότητά τους να απομακρύνουν το εξασθενές χρώμιο. Συγκεκριμένα, οι Sarabjeet S. et al. (2010) ανέφεραν ότι η ζωντανή βιομάζα των διαφόρων μυκήτων ήταν αποτελεσματική με βάση την ακόλουθη σειρά: *Aspergillus terricola* > *Aspergillus niger* > *Acremonium strictum* > *Aureobasidium pullulans* > *Paecilomyces variotii* > *Aspergillus foetidus* > *Cladosporium resinae* > *Phanerochaete chrysosporium* (Sarabjeet S. et al. , 2010).

Η νεκρή βιομάζα από μύκητες έχει ,επίσης, μελετηθεί για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Συγκεκριμένα, μύκητες όπως *P. chrysosporium*, *C. resinae* και *P. Variotii* έδειξαν μέγιστη προσροφητική ικανότητα, η οποία ήταν 11.02, 10.69, και 10.35 mg/g ξηρής βιομάζας, αντίστοιχα, σε batch πειράματα προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο *P. Chrysosporium* συγκεκριμένα, αποδείχθηκε ότι μπορεί να απομακρύνει Cr(VI) από συνθετικά διαλύματα με πολλά μέταλλα, όπως επίσης και από βιομηχανικά απόβλητα, μειώνοντας το υπολειμματικό Cr(VI) σε τιμές 0.1 mg/l, που είναι εντός των αποδεκτών ορίων. Η καλή εφαρμογή των δεδομένων προσρόφησης στις ισόθερμες Langmuir και Freundlich δηλώνει ότι τόσο φυσικοχημικές, όσο και δυνάμεις ιοντοεναλλαγής λαμβάνουν χώρα στην προσρόφηση Cr(VI) (Sarabjeet S. & Goyal Dinesh, 2010).

Οι Khambhaty Yasmin et al. (2008), από την άλλη, μελέτησαν νεκρή βιομάζα του θαλάσσιου μύκητα, *Aspergillus niger* ως βιοπροσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του Cr (VI). Διαπιστώθηκε η αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης του Cr (VI) με τη μείωση του pH και την αύξηση της συγκέντρωσης Cr (VI) και βιομάζας. Επίσης η αύξηση της θερμοκρασίας αύξησε το ποσοστό βιοπροσρόφησης του Cr (VI) και μείωσε τον χρόνο επαφής που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση του. Κινητικές μελέτες για τη ρόφηση του Cr (VI) σε *A. niger* έδειξαν την καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε ψευδο-μοντέλο δεύτερης τάξης (pseudo – second order model). Αυτό το μοντέλο υποθέτει ότι δύο αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα, η πρώτη είναι γρήγορη και φθάνει σε ισορροπία γρήγορα ενώ η δεύτερη είναι μια πιο αργή αντίδραση που μπορεί να συνεχιστεί για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ακόμα, η μελέτη ισορροπίας προσρόφησης απέδωσε ότι η ισόθερμη Langmuir έδωσε την καλύτερη προσαρμογή (Khambhaty Y. et al, 2008).

Οι Hasef Massara et al. (2008) διερεύνησαν την απομάκρυνση του Cr(VI) χρησιμοποιώντας κοκκώδη αναερόβια βιομάζα ως βιοπροσροφητικό υλικό. Η αναερόβια βιομάζα ελήφθη από ένα αναερόβιο αντιδραστήρα επεξεργασίας ορού γάλακτος. Τα batch πειράματα διεξήχθησαν διαχωρίζοντας τη βιομάζα σε 2 φάσεις (οξυγένωση και μεθανογένωση) χρησιμοποιώντας ένα αναερόβιο batch αντιδραστήρα δύο φάσεων (ASBR). Δοκιμάστηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr (VI) (56, 112, 223, 446 mg/l) ώστε να διερευνηθεί το πώς επηρεάζει η τοξικότητα του Cr (VI) τις δύο φάσεις. Αρχικά προετοιμάστηκαν οι καλλιέργειες για τις 2 φάσεις, χρησιμοποιώντας βέλτιστο υπόστρωμα, pH, και υδραυλικό χρόνο παραμονής. Η σύνθεση των λυμάτων προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκε για κάθε φάση δίνεται παρακάτω:

**Φάση I:** 8 g/l σουκρόζη  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , 0.2 g/l  $(NH_4)_2CO_3$ , 0.4 g/l  $KH_2PO_4$ , 0.4 g/l  $NaHCO_3$ , 1ml Διάλυμα A<sup>a</sup>, 1ml Διάλυμα B<sup>b</sup>

**Φάση II:** 8 g/l οξικό νάτριο  $CH_3COONa$ , 0.2 g/l  $(NH_4)_2CO_3$ , 0.4 g/l  $KH_2PO_4$ , 0.4 g/l  $NaHCO_3$ , 1ml Διάλυμα A<sup>a</sup>, 1ml Διάλυμα B<sup>b</sup>

**a** Διάλυμα A.  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (5g/l),

**b** Διάλυμα B,  $FeCl_3$  (5 g/l),  $CaCl_2$  (5 g/l),  $KCl$  (5 g/l),  $CoCl_2$  (1 g/l) και  $NiCl_2$  (1 g/l)

Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι τόσο φυσικοχημικά όσο και βιολογικά μονοπάτια λειτουργούν κατά τη διεργασία απομάκρυνσης του Cr (VI). Τα μεθανογενή βακτήρια στη φάση II αποδείχθηκαν πιο ευαίσθητα κατά την έκθεσή τους σε Cr (VI) σε σχέση με αυτά της φάσης I. Αυτό δικαιολογεί τη λογική των δύο-φάσεων ASBR για την απομόνωση της παραγωγής μεθανίου σε ένα περιβάλλον χωρίς χρώμιο, προκειμένου να διατηρηθεί η βέλτιστη παραγωγή μεθανίου. Διαπιστώθηκε επίσης ότι η ζωντανή βιομάζα από ορό γάλακτος είναι ένα αποτελεσματικό βιοπροσροφητικό υλικό σε σύγκριση με την αποξηραμένη. Τα αποτελέσματα αυτά συνιστούν περαιτέρω τη χρήση της ζωντανής αναερόβιας βιομάζας ως μέσο επεξεργασίας για την απομάκρυνση του χρωμίου (H. Massara et al., 2008).

#### 2.3.4 Μεμβράνες Διήθησης

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

Οι Hafiane et al. (2000) δοκίμασαν ένα λεπτό φιλμ μεμβράνης μέσω νανο - διήθησης για την απομάκρυνση Cr(VI) και τα αποτελέσματα ήταν πολύ υποσχόμενα. Εξαιτίας του αρνητικού φορτίου που έφερε η μεμβράνη, το χρωμικά και λοιπά ανιόντα απωθούνται από την επιφάνεια της μεμβράνης. Η απομάκρυνση Cr(VI) αυξάνεται όσο μειώνεται το pH, καθώς η επιφάνεια της μεμβράνης αποπρωτονιώνεται, αυξάνοντας έτσι την ηλεκτροστατική απώθηση προς τα ανιόντα, αλλά και όσο σχηματίζονται ιόντα  $CrO_4^{2-}$  (Hafiane et al., 2000).

Τα ιόντα Cr(VI) είναι πολύ μικρά για να απομακρυνθούν μέσω μικρο - διήθησης ή υπέρ - διήθησης, εκτός αν υποστούν κάποιο είδος προκατεργασίας, ώστε να σχηματίσουν



σύμπλοκα Cr(VI) με μεγαλύτερα μόρια. Αντίθετα, η μικρο – διήθηση έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ιζημάτων Cr(III) σε βιομηχανικά απόβλητα (Guertin J. et al, 2004).

### 2.3.5 Ηλεκτροδιάλυση

Η ηλεκτροδιάλυση βασίζεται στην εφαρμογή μικρής συγκέντρωσης δυναμικού (50 - 150 V), σε εδάφη ρυπασμένα με χρώμιο, κατά την οποία τα ιόντα Cr(VI) συγκεντρώνονται στην άνοδο, ενώ το λιγότερο διαλυτό Cr (III) πηγαίνει στην κάθοδο. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται επιτόπου με τα ηλεκτρόδια να τοποθετούνται κατευθείαν στο έδαφος σε βάθος 3 έως 5 μέτρα. Η διαδικασία αυτή βελτιστοποιείται σε συνθήκες υψηλής υγρασίας του εδάφους, αλλά όχι σε σημείο κορεσμού, σε χαμηλή αλμυρότητα, σε χαμηλή αγωγιμότητα και σε υψηλά ποσοστά συγκέντρωσης διαλυτού χρωμίου. Γενικά, η τροφοδότηση του συστήματος με νερό ίσως είναι απαραίτητη για να αντισταθμίσει τις μεγάλες ενδεχομένως αυξομειώσεις στην τιμή του pH, που παρατηρούνται τοπικά από τη «μετανάστευση» ιόντων  $H_3O^+$  και  $OH^-$  σε διαφορετικές διευθύνσεις (Guertin J. et al, 2004).

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

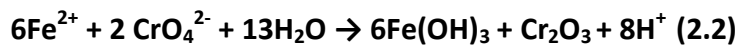
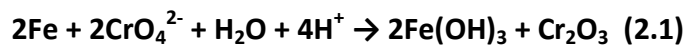
## 2.4 Τεχνολογίες Περιορισμού Τοξικότητας

Οι τεχνολογίες που επικεντρώνονται στη μείωση της τοξικότητας του χρωμίου έχουν κύριο σκοπό την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί φυσικά δημιουργώντας τις κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες που προκαλούν τις απαραίτητες γεωχημικές ή βιολογικές δραστηριότητες για αυτή την αναγωγή. Η αναγωγή βέβαια, προκαλείται και με τη χρήση κατάλληλων χημικών που προστίθενται απευθείας για να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο.

### 2.4.1 Χημική Αναγωγή

Οι τεχνικές της χημικής αναγωγής περιλαμβάνουν την επί τόπου προσθήκη δότη ηλεκτρονίων όπως υδρόθειο  $H_2S$  (Thornton and Amonette, 1999),  $Na_2S_2O_4$  (Fruchter et al., 2000),  $NaHSO_3$ ,  $CaHSO_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $CaS_5$  (Jacobs et al., 2001), Fe (II) (Seaman et al., 1999), Fe (0) (Ponder et al., 2000) ή γλωριούχο κασσίτερο (II),  $SnCl_2$ . Σε επαφή με αναγωγικά μέσα, το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές, το οποίο σχηματίζει  $S^{2-}$  ή/και  $OH^-$  ιζήματα. Η τιμή του pH προσαρμόζεται έτσι ώστε να καθιζάνουν ευκολότερα τα ιζήματα του τρισθενούς που σχηματίζονται, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις υψηλής συγκέντρωσης εξασθενούς, όπως σε βιομηχανικά απόβλητα.

Εργαστηριακές και πιλοτικές εφαρμογές έχουν δείξει ότι υπάρχει υψηλή πιθανότητα επιτυχίας για επί τόπου εφαρμογή αναγωγικών μέσων, αν και για την πραγματική εφαρμογή τους απαιτείται διεξοδική μελέτη λεπτομερειών. Οι Powell et al. (1995) για παράδειγμα, απέδειξαν ότι διαφορετικές μορφές σιδήρου επηρεάζουν την κινητική αναγωγής του χρωμίου (VI), με τον μερικώς οξειδωμένο μεταλλικό σίδηρο να είναι πιο αποτελεσματικός από τον «καθαρό σίδηρο» **Fe(0)**. Πιθανή εξήγηση είναι ότι ο καθαρός σίδηρος δε φέρει υλικά ικανά να προκαλέσουν την οξείδωσή του προς **Fe<sup>+2</sup>** (Powell et al., 1995). Επίσης ανάλογα με το σθένος του σιδήρου που χρησιμοποιείται αυξάνεται η αλκαλικότητα ή η οξύτητα. Στην εξίσωση 2.1 φαίνεται η πιθανή αύξηση του pH χρησιμοποιώντας **Fe(0)**, ενώ αντίθετα στην εξίσωση 2.2 όπου χρησιμοποιείται Fe(II) ως δότης ηλεκτρονίων, παράγονται **H<sup>+</sup>** με συνέπεια το pH του εδάφους να μειώνεται ίσως και σημαντικά, αναλόγως τη ρυθμιστική του ικανότητα (James et al., 1997).



Από την άλλη, η επιφάνεια του Fe παίζει επίσης πολύ σημαντικό ρόλο, καθώς σύμφωνα με τους Pondre et al. (2000), η κινητική αναγωγής είναι έως και 21 φορές πιο μεγάλη όταν τα μόρια του σιδήρου είναι σε νανοσωματίδια (με διάμετρο 10 έως 30 nm) (Ponder et al., 2000). Επίσης, το υδρόθειο (**H<sub>2</sub>S**) έχει αποδειχθεί ότι ανάγει το Cr(VI), προσθέτοντας είτε αέριο **H<sub>2</sub>S** στο έδαφος απευθείας, ή εντείνοντας στο υπέδαφος αναγωγείς θειικών (**SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**).

Πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι και η χρήση **διθειονώδες νάτριο Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**, ανάγει επιτυχώς τα χρωμικά ιόντα. Εφαρμογή του απ' ευθείας σε υδροφόρο ορίζοντα, χωρίς το κόστος άντλησης και επεξεργασίας, μείωσε τη συγκέντρωση χρωμικών από 900 μg/l σε τιμές χαμηλότερες από 8 μg/l (USDOE, 2000). Επιπλέον πειράματα στο Frontier Hard Chrome Superfund Site στο Vancouver, Washington έδειξαν ότι μπορούν να απομακρυνθούν συγκεντρώσεις χρωμικών από 4500 μg/l σε επίπεδα < 20 μg/l με χρήση διθειονώδες νάτριο **Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** (Vermeul et al., 2002).

Οι Xu Xiang – Rong et al. (2004) μελέτησαν την αναγωγή Cr(VI) σε Cr(III) με την προσθήκη ασκορβικού οξέος (βιταμίνη C), **C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>**. Η συγκέντρωση της βιταμίνης C επηρέασε κατά πολύ την αναγωγή του Cr(VI) και η απαιτούμενη μοριακή αναλογία βιταμίνης C ήταν 1:3. Η αναγωγή μπορεί να λάβει χώρα και σε αλκαλικό διάλυμα (pH 8–10), αλλά η απόδοση της αυξάνεται σε όξινες συνθήκες, ενώ σε pH > 12 το Cr(VI) δεν αναγόταν. Επίσης, σε θερμοκρασίες 5 – 25°C παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης, ενώ από 25 – 40 °C παρατηρήθηκε μικρότερη αύξηση αναγωγής Cr(VI). Η βιταμίνη C είναι ένας σημαντικός βιολογικός αναγωγικός και μη τοξικός παράγοντας για τους ανθρώπους και τα ζώα. Είναι επίσης υδατο-διαλυτή και μπορεί εύκολα να διαπεράσει σε διάφορα τύποι εδαφών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βιταμίνη C μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην



αποτελεσματική αποκατάσταση Cr (VI)-ρυπασμένων εδαφών και υπογείων υδάτων σε ένα ευρύ φάσμα pH, με ή χωρίς ηλιακό φως (Xu Xiang – Rong et al., 2004).

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

#### 2.4.2 Φυτοαποκατάσταση

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

Η *φυτοσυσσώρευση* είναι η πιο γνωστή μέθοδος φυτοαποκατάστασης για το Cr(VI) και περιλαμβάνει την πρόσληψη χρωμίου από το έδαφος στις ρίζες του φυτού και τελικά στα μέρη του φυτού που είναι πάνω από το έδαφος. Πολλά φυτά μπορούν να συσσωρεύσουν μεγάλα ποσά από ένα συγκεκριμένο μέταλλο. Για παράδειγμα, το φυτό *Leptospermum scorarium* έχει βρεθεί ότι περιλαμβάνει διαλυτό τρισθενές χρώμιο σε μορφή ιόντος  $Cr(Cr_2O_4)_3^{3-}$  (Guertin J. et al, 2004).

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

Περισσότερες εργαστηριακές έρευνες για το χρώμιο έχουν γίνει με *φυτοεξαγωγή* και *ριζοδιήθηση*. Μερικές από αυτές έχουν δείξει ότι το χρώμιο προσλαμβάνεται καλύτερα ως οργανικό υλικό ή με μορφή συμπλεγμάτων (Cervantes et al., 2001). Ριζοδιήθηση (*φυτό-διήθηση*) είναι η προσρόφηση ή η κατακρήμνιση πάνω στο ριζικό σύστημα, ή η απορρόφηση από αυτό, των τοξικών μετάλλων που βρίσκονται σε διάλυμα που περιβάλλει τη ριζόσφαιρα μέσω βιοτικών ή αβιοτικών διεργασιών. Το μέταλλο μπορεί να παραμείνει πάνω στη ρίζα, μέσα στη ρίζα ή μπορεί να απορροφηθεί και να μεταφερθεί σε συγκεκριμένα

τιμήματα του φυτού γεγονός που εξαρτάται από τη φύση του, τη συγκέντρωσή του και το είδος του φυτού. Φυτά όπως τύπου υάκινθος (*Eichhornia crassipes*) μελετήθηκε ότι συσσωρεύουν στις ρίζες τους χρώμιο με τη μορφή τρισθενούς έως και 6 mg /g ξηρής μάζας, ενώ και το *Herniaria hirsuta* αποδείχθηκε ικανός συσσωρευτής χρωμίου. Επίσης, λαχανικά όπως το κουνουπίδι και το λάχανο έδειξαν υψηλά ποσά συσσώρευσης χρωμίου (135 έως 160 mg/kg στις ρίζες και 1,6 – 2,0 mg/kg στους βλαστούς) (Cervantes et al., 2001).

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

### 2.4.3 Βιολογική Αναγωγή

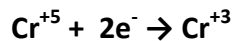
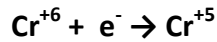
Οι μικροοργανισμοί σε συνδυασμό με ορισμένους ειδικούς μηχανισμούς, όπως η βιοσυσώρευση, η βιοπροσρόφηση, η ενζυματική αναγωγή μπορούν να καταλύσουν αναγωγικές αντιδράσεις, όπως η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Μικροοργανισμοί που ανάγουν εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές περιλαμβάνουν βακτήρια όπως, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Escherichia*, *Enterobacter*, *Bacillus*, *Aeromonas*, *Achromobacter*, *Desulfomaculium* (Cervantes et al., 1994), *Ochrobactrum*, *Brevibacterium*, *Shewanella* (Caravelli H. et al, 2007).

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

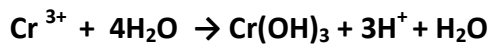
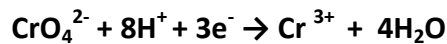
Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με μικροοργανισμούς έχουν δείξει ότι η μικροβιακή απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από διαλύματα, περιλαμβάνει τυπικά τα ακόλουθα στάδια (Singh Rajesh et al, 2010):

1. Δέσμευση του χρωμίου στην κυτταρική επιφάνεια
2. Μεταφορά του χρωμίου εντός του κυττάρου
3. Αναγωγή του χρωμίου (VI) προς χρώμιο (III) στις κροκίδες της ιλύος.

Δύο είδη των ενζυματικών μηχανισμών της αναγωγής του Cr (VI) έχουν προταθεί: Η *αερόβια αναγωγή του Cr (VI)* η οποία γίνεται με ένα διαλυτό κλάσμα πρωτεΐνης χρησιμοποιώντας NADH ως δότη ηλεκτρονίων. Δύο στάδια αντίδρασης φαίνονται να εμπλέκονται στις αντιδράσεις αναγωγής υπό αερόβιες συνθήκες. Αρχικά, το Cr (VI) δέχεται ένα μόριο NADH και παράγεται Cr(V) σαν ενδιάμεσο προϊόν, στη συνέχεια, το Cr (V) δέχεται δύο ηλεκτρονία προς σχηματισμό Cr(III), όπως περιγράφεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Παρατηρήθηκε επίσης ότι το παραγόμενο Cr(III) από την μικροβιακή αναγωγή του Cr(VI) υπάρχει κυρίως με τη μορφή του αδιάλυτου Cr(OH)<sub>3</sub> (Shen and Wang, 1994). Η συνολική βιο-αναγωγή του Cr(VI) και η καθίζηση του Cr(III) μπορεί να απεικονισθεί από τις εξισώσεις (Yinguang Chen, Guowei Gu, 2005):



Υπό αναερόβιες συνθήκες, το Cr(VI) δρα ως τελικός δέκτης ηλεκτρονίων μέσω μιας αναγωγικής δραστηριότητας που πραγματοποιείται στη μεμβράνη των κυττάρων (Wang et al., 1990). Οι Imai και Gloyna (1993) έχουν υποστηρίξει ότι η αναγωγή γίνεται στην εξωτερική επιφάνεια του βακτηριακού κυττάρου. Επειδή σε pH 7 το Cr(VI) εμφανίζεται ως CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, η προσέγγιση των χρωμικών ανιόντων στις αρνητικά φορτισμένες βακτηριακές επιφάνειες επιτυγχάνεται πιθανότατα με τη βοήθεια μηχανισμών ειδικής προσρόφησης (Imai and Gloyna, 1993).

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

Η ύπαρξη μικροοργανισμών που παρουσιάζουν την ικανότητα αναγωγής του Cr (VI), τόσο υπό αερόβιες, όσο και υπό αναερόβιες συνθήκες, σε συνδυασμό με τη μεγάλη ποικιλότητα των μικροοργανισμών σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος, οδηγεί στην υπόθεση ότι η βιολογική απομάκρυνση του Cr(VI) είναι δυνατή. Στα παραδείγματα που ακολουθούν γίνεται αναφορά σε έρευνες που έχουν διεξαχθεί τόσο σε αερόβιες, αναερόβιες αλλά και συνδυαστικές συνθήκες όπου μελετάται η δυνατότητα και η απόδοση συστημάτων ως προς την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III).

#### 2.4.3.1 Αερόβια βιολογική απομάκρυνση Cr (VI)

Οι Caravelli H. Alejandro et al (2007) μελέτησαν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από το *Sphaerotilus natans*, έναν νηματοειδή μικροοργανισμό, που βρίσκονται συνήθως στις οικολογικές κοινότητες ρυπασμένων νερών και σε συστήματα ενεργού ιλύος κυρίως με νηματοειδή προβλήματα διόγκωσης. Για τους σκοπούς της μελέτης αυτής ο *S. natans* αναπτύχθηκε σε ένα χημειοστάτη (chemostate) με την παρακάτω σύνθεση του μέσου καλλιέργειας:

3480 mg/l Ένυδρο κιτρικό οξύ  $C_6H_8O_7$ , 1000 mg/l  $(NH_4)_2SO_4$ , 400 mg/l  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 50 mg/l  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , 250 mg/l  $KH_2PO_4$ , 1000 mg/l  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ , 0.1 mg/l Vitamin B12, 15 mg/l  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 5 mg/l  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , 3 mg/l  $MnSO_4 \cdot H_2O$ , 0.75 mg/l  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 0.15 mg/l  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , 0.5 mg/l  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , 0.1 mg/l  $BO_3H_3$ , 0.1 mg/l KI

Τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας έδειξαν 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. Αν και είναι γνωστό ότι ο *S. natans* απομακρύνει κατιόντα βαρέων μετάλλων με βιοπροσρόφηση, η δυνατότητα αυτού του μικροοργανισμού να αναγάγει το Cr (VI) μέσω μιας βιολογικής διεργασίας που απαιτεί πηγή ενέργειας είναι ένα πολύ σημαντικό εύρημα.

Στην περίπτωση αναγωγής του με Cr(VI) με *S. natans* δεν απαιτείται το στάδιο του εγκλιματισμού για τη βελτίωση της βιολογικής διαδικασίας. Επίσης, αντίθετα με άλλους μικροοργανισμούς, δεν ήταν απαραίτητη η καλλιέργεια του σε πλούσια σε θρεπτικά συστατικά μέσα για να επιτευχθεί μια καλή απόδοση. Ακόμα ένα πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η συγκέντρωση της βιομάζας *S. natans* παρέμεινε περίπου σταθερή κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων, μειώνοντας τα προβλήματα τελικής διάθεσης της βιομάζας. Το ποσοστό αναγωγής του Cr(VI) αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) και /ή την αρχική συγκέντρωση της βιομάζας. Η αναλογία μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) προς εκείνη της βιομάζας αποτελεί επίσης μια σημαντική παράμετρο που καθορίζει το συντελεστή αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου για αυτόν τον μικροοργανισμό (Caravelli H. et al, 2007).

Οι Orozco Ferro A. M. et al. (2010) μελέτησαν το συνδυασμό βιολογικής επεξεργασίας και ενεργού άνθρακα για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Η προσθήκη ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC) σε αντιδραστήρα ενεργού ιλύος (AS) είναι γνωστή για την ικανότητά της να βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της βιολογικής επεξεργασίας, να απομακρύνει οργανικές ενώσεις, και για την ενίσχυση της νιτροποίησης. Η παρουσία του PAC ενισχύει την απόδοση του συστήματος, λόγω της ταυτόχρονης βιολογικής απομάκρυνσης και της προσρόφησης των ρύπων. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι η βιολογική αναστολή που προκαλείται από ορισμένες οργανικές ενώσεις μειώνεται λόγω της παρουσίας του PAC.

Η βιομάζα που χρησιμοποιείται σε όλα τα πειράματα συλλέχθηκε από ένα αερόβιο αντιδραστήρα ενεργού ιλύος εργαστηριακής κλίμακας (4,5 l) με μερική επανακυκλοφορία βιομάζας. Ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε με συνθετικά λύματα ακόλουθης σύνθεσης: 1,5 g αφυδατωμένο τυρόγαλα, 0,94 g  $(NH_4)_2SO_4$ , και 1,03 g  $NaHCO_3$  διαλυμένο σε 1 λίτρο νερού της βρύσης. Το διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (CODs) του συνθετικού λύματος ήταν 1500 mg/l. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν 2 μέρες, η ηλικία ιλύος διατηρήθηκε στις 45 ημέρες με καθημερινό άδειασμα ανάμικτου υγρού απευθείας από τον αντιδραστήρα. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η θερμοκρασία του αντιδραστήρα ήταν 20

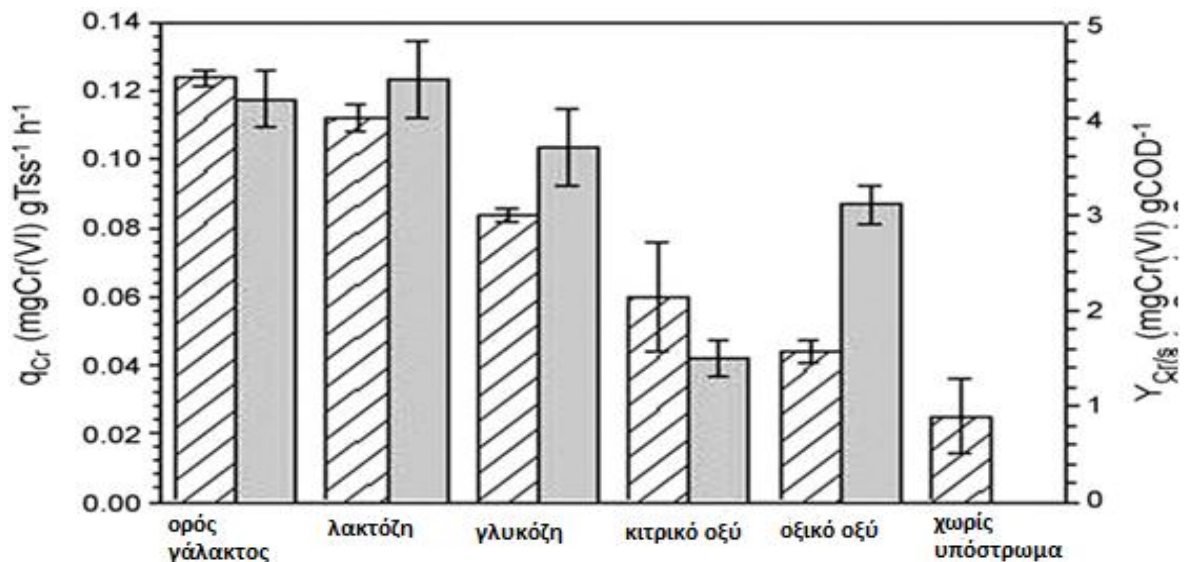
$\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) ήταν πάνω από 4 mg /l, το pH ήταν  $7,5 \pm 0,4$ , το CODs της εκροής κυμαινόταν μεταξύ 30 και 80 mg / l, και τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) κυμάνθηκαν μεταξύ 2600 και 2900 TSS mg/l. Η σύνθεση του μέσου για την εκτέλεση των πειραμάτων ήταν η ακόλουθη:

5000 mg/l COD από ορό γάλακτος (Cheese whey), 2000 mg/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 6 mg/l κιτρικό οξύ , 15 mg/l  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 5 mg/l  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 3 mg/l  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0.75 mg/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0.15 mg/l  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.5 mg/l  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 mg/l  $\text{BO}_3\text{H}_3$ , 0.1 mg/l KI

Τα αποτελέσματα μετά της μελέτης για την απομάκρυνση του Cr(VI) χρησιμοποιώντας ενεργό ιλύ (AS), σκόνη ενεργού άνθρακα (PAC), και ο συνδυασμός AS-PAC συστήματος έδειξε ότι η απομάκρυνση χρωμίου χρησιμοποιώντας τον συνδυασμό AS-PAC ήταν υψηλότερη από ό, τι με τη χρήση AS ή PAC μεμονωμένα. Εντούτοις, η παρατηρούμενη βελτίωση σχετικά με την απομάκρυνση του Cr(VI) στο συνδυασμό AS - PAC μπορεί να περιγραφεί επαρκώς ως το άθροισμα των αποτελεσμάτων του κάθε συστήματος χωριστά (AS και PAC), αντί να αντιπροσωπεύει μια συνεργατική μέθοδο και χωρίς καμία σημαντική παρεμβολή μεταξύ των (Orozco Ferro AM et al, 2010).

Οι Orozco Ferro A. M. et al. (2009) σε μια άλλη μελέτη ανέλυσαν το πώς επηρεάζεται η ικανότητα αναγωγής του Cr (VI) της ενεργού ιλύος από πηγές αζώτου και άνθρακα, το μικροβιακό εγκλιματισμό και τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό. Η βιομάζα συλλέχθηκε και αναπτύχθηκε σε ένα συνθετικό μέσο με τον ίδιο τρόπο όπως περιγράφηκε παραπάνω, με πέντε όμως διαφορετικούς δότες ηλεκτρονίων οι οποίοι ήταν ορός γάλακτος (cheese whey), λακτόζη, γλυκόζη, κιτρικό οξύ και οξικό οξύ. Τα batch πειράματα με τις διαφορετικές αναλογίες αζώτου προς άνθρακα έδειξαν ότι η βιολογική αναγωγή του Cr(VI) συνδέεται με τη φάση πολλαπλασιασμού του κυττάρου.

Η αναγωγή του χρωμίου με το σύστημα της ενεργού ιλύος μελετήθηκε για όλους τους δότες ηλεκτρονίων, αν και ο ρυθμός και το ποσοστό αναγωγής Cr(VI) διέφεραν σημαντικά συγκρίνοντας τις πέντε πηγές άνθρακα. Στο σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η επίδραση του οργανικού υποστρώματος στο ειδικό ρυθμό απομάκρυνσης Cr (VI) ( $q_{Cr}$ ,  $\text{mgCr(VI) gTSS}^{-1} \text{h}^{-1}$ ), και στην ποσότητα του Cr(VI) που απομακρύνεται ανά μονάδα καταναλωθέντος οργανικού υποστρώματος ( $Y_{Cr/s}$ ,  $\text{mgCr(VI) gCOD}^{-1}$ ). Όσον αφορά το  $q_{Cr}$ , από το σχήμα 2.1 διαπιστώνεται ότι η απόδοση του συστήματος ενεργού ιλύος για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου με τους πέντε δοκιμασμένες δότες ηλεκτρονίων μειώνεται ως εξής: ορός γάλακτος (cheese whey)  $\approx$  λακτόζη > γλυκόζη > κιτρικό > οξικό. Σε γενικές γραμμές, υψηλές τιμές  $q_{Cr}$  λήφθηκαν στις περιπτώσεις ζυμώσιμων υποστρωμάτων, όπως τυρόγαλα, λακτόζη και γλυκόζη. Αντιθέτως, σχετικώς χαμηλό ειδικό ρυθμό απομάκρυνσης Cr (VI) παρουσιάστηκε με μη-ζυμώσιμα υποστρώματα όπως κιτρικό οξύ και οξικό οξύ .



**Σχήμα 2.1 :** Επίδραση της πηγής άνθρακα στο ειδικό ρυθμό Cr(VI)  $q_{Cr}$  (διαγραμμισμένοι ράβδοι) και στο ποσοστό απομάκρυνσης ανά μονάδα καταναλισκόμενου οργανικού υποστρώματος  $Y_{Cr/s}$  (πλήρεις ράβδοι) (Orozco Ferro A. M. et al., 2009)

Οι υπολογισμοί που προέκυψαν από αυτή την έρευνα έδειξαν επίσης ότι η ποσότητα Cr(VI) που ανάγεται ανά μονάδα καταναλισκόμενου COD ( $Y_{Cr(VI)/s}$ ) είναι υψηλότερη στην περίπτωση του ορού γάλακτος και της λακτόζης, ενώ μειώνεται αρκετά στην περίπτωση του κιτρικού οξέος. Γενικά, από αντίστοιχα αποτελέσματα πειραμάτων έχουν υπολογιστεί τιμές  $Y_{Cr(VI)/s}$  για μικροοργανισμούς, από περιοχές ρυπασμένες με Cr(VI), μεταξύ 2 – 7 mg Cr(VI)/COD (Villegas et al., 2008). Επιπλέον, υπολογίστηκε ότι λιγότερο από το 0,2% του συνόλου των ηλεκτρονίων από κάθε οργανικό υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή του Cr(VI), ενώ το άλλο 99,8% χρησιμοποιείται για τη σύνθεση βιομάζας και την παραγωγή ενέργειας από μοριακό οξυγόνο. Συνεπώς, για τη βελτίωση της βιολογικής αναγωγής, απαιτείται επιπλέον έρευνα, σχετικά με τους παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων.

Αποδείχθηκε τέλος, ότι η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης χρωμίου εμφανίζεται όταν δεν υπάρχει περιορισμός σε πηγές άνθρακα ή αζώτου. Συνεπώς, ο ορός γάλακτος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια εναλλακτική λύση λόγω του χαμηλού κόστους του, καθώς αποτελεί ένα υπόλειμμα από τις βιομηχανίες γαλακτοκομικών προϊόντων, αλλά και λόγω των ικανοποιητικών αποδόσεων του σε σχέση με αντίστοιχες πηγές άνθρακα που μελετήθηκαν (Orozco Ferro AM et al, 2009).

#### 2.4.3.2 Αναερόβια βιολογική απομάκρυνση Cr(VI)

Οι αναερόβιες μέθοδοι γίνονται όλο και πιο σημαντικές και μελετώνται εντατικότερα, δεδομένου ότι είναι οικονομικά αποδοτικότερες και ασφαλέστερες για το περιβάλλον. Για παράδειγμα, η βιολογική επεξεργασία με θειογενή βακτήρια (SRB) έχει

θεωρηθεί ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση για την επεξεργασία διαφόρων τύπων βιομηχανικών αποβλήτων. Οι οργανισμοί αναγωγής θεικών (SRO) είναι σημαντικά μέλη των μικροβιακών κοινοτήτων με ενδιαφέρον οικονομικό, περιβαλλοντικό και βιοτεχνολογικό, δεδομένου ότι μπορούν να υπάρχουν σε διάφορα περιβάλλοντα, όπως το έδαφος, τα ιζήματα και εγχώριες, βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα, θαλάσσια και γλυκά ύδατα, καθώς και στο στόμα και το έντερο πολλών ζώων, συμπεριλαμβανομένου του ανθρώπου (Singh Rajesh. et al. 2010).

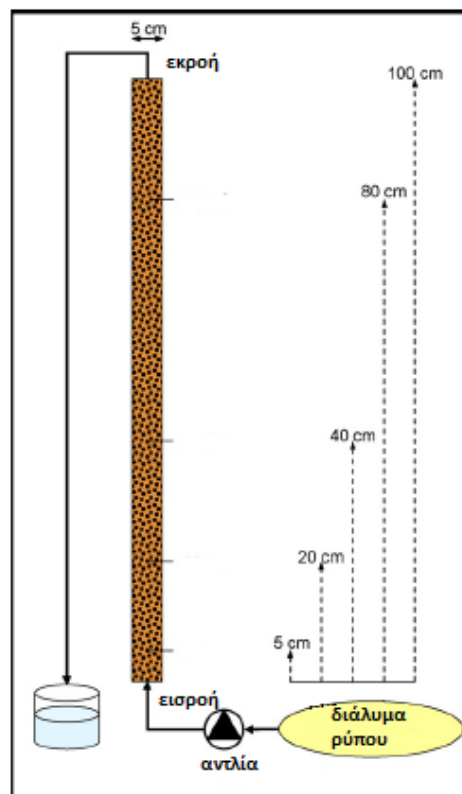
Οι Rajesh Singh et al. (2010) μελέτησαν τα θειογενή βακτήρια με τη χρήση υλός αναερόβιας χώνευσης από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Ο αντιδραστήρας διατηρείται σε αναερόβιες συνθήκες για την ανάπτυξη των αναερόβιων βακτηρίων για μια περίοδο 7 ημερών στους 37°C. Μετά από 7 ημέρες αναερόβιας επώασης, 100 ml μεταφέρθηκαν σε 400 ml αποστειρωμένου μέσου ανάπτυξης (Postgate) σε αντιδραστήρα 500ml. Η σύνθεση του χρησιμοποιούμενου μέσου ανάπτυξης ήταν σε mg/l:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,5,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1.0,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2,0,  $\text{CaCl}_2$  0.06,  $\text{FeSO}_4$  0.005, Κιτρικό νάτριο 0,3 , εκχύλισμα ζύμης 0.1 , Γαλακτικό νάτριο 15 ml. Το μέσο Postgate είναι μερικώς επιλεκτικό για SRB, με το γαλακτικό νάτριο ως δότη ηλεκτρονίων και πηγή άνθρακα.

Η επίδραση των διαφόρων πηγών άνθρακα μελετήθηκε χρησιμοποιώντας το μέσο ανάπτυξης Postgate αλλά τροποποιημένο με διάφορες πηγές άνθρακα, όπως γαλακτικό νάτριο, γλυκόζη, σακχαρόζη και φρουκτόζη. Οι διάφορες πηγές άνθρακα είχαν τροποποιηθεί με τέτοιο τρόπο ότι η συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα ήταν περίπου 2,58% από τις διάφορες πηγές άνθρακα. Η γλυκόζη, φρουκτόζη, σακχαρόζη και γαλακτικό νάτριο,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COONa}$ , που προστέθηκαν ήταν 5,0 mg / l, 5.0 mg / l, 5.9 g / l και 15 ml / l, αντίστοιχα.

Από τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης αποδείχθηκε ότι η χαμηλότερη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου 58,4% και 68,2% ελήφθη κατά τη χρήση φρουκτόζης και γλυκόζης, αντίστοιχα. Η φρουκτόζη , η σακχαρόζη και η γλυκόζη ως υποστρώματα , υφίστανται ζύμωση και όχι οξειδωση και έτσι υποστηρίζουν τα επαμφοτερίζοντα βακτήρια αντί των αναγωγικών. Η μείωση του pH σε όξινες συνθήκες, που υποστηρίζεται από τη φρουκτόζη, τη σακχαρόζη και τη γλυκόζη ως πηγές άνθρακα ήταν ένας ακόμα ένας δείκτης ότι όταν οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται με αυτές τις πηγές άνθρακα λάμβανε χώρα ζύμωση. Αντίθετα, η μέγιστη απομάκρυνση χρωμίου 96,7% ελήφθη με τα γαλακτικά ιόντα ,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ , ως πηγή άνθρακα. Αυτό ίσως οφείλεται στις υψηλότερες τιμές του pH που επικρατούν όταν αναπτύσσονται «κοινότητες» SRB. Το pH του μέσου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, στην αναγωγή των θεικών ιόντων,  $\text{SO}_4^{2-}$ , σε σουλφίδια  $\text{S}^{2-}$  ή  $\text{HS}^-$  καθώς σε ουδέτερες συνθήκες και σε τιμές pH < 7 η κύρια μορφή υδρόθειου είναι η αδιάστατη μορφή  $\text{H}_2\text{S}$  (Perry and Green, 1984) και μόνο όταν αυξηθεί η τιμή του pH, σε περιπτώσεις όπως την προαναφερθείσα με τη χρήση γαλακτικών ιόντων ως πηγή άνθρακα, το υδρόθειο διασπάται μέσω των SRB, σε  $\text{S}^{2-}$  ή  $\text{HS}^-$ , οπότε και ευνοείται η αναγωγή των χρωμικών ιόντων.



Εναλλακτική μέθοδος που έχει επίσης εξεταστεί για την απομάκρυνση Cr(VI) από ρυπασμένο υπόγειο νερό είναι η χρήση στήλης με βιολογικό διαπερατό υλικό χαμηλού κόστους. Οι Rosaria Boni M. και Scaffoni S. (2008) εξέτασαν ένα μίγμα πυριτιούχου χαλκιού και προϊόντος κομποστοποίησης σε αναλογία 1:1 σε στήλη από όπου περνούσε διάλυμα Cr(VI) συγκέντρωσης 10 mg/l. Η διάταξη δίνεται στην εικόνα 2.1. Το οργανικό προϊόν κομποστοποίησης αποτελούνταν από υπολείμματα φυτών, υπολείμματα κυτταρίνης από ξύλο, οργανικά κλάσματα από δημοτικά απόβλητα ή απόβλητα της αγοράς που συλλέγονται χωριστά. Είναι εμπονομαζόμενο ως «πράσινο» λόγω του υψηλού οργανικού του φορτίου (31.95%) και του υψηλού του pH (8.48).



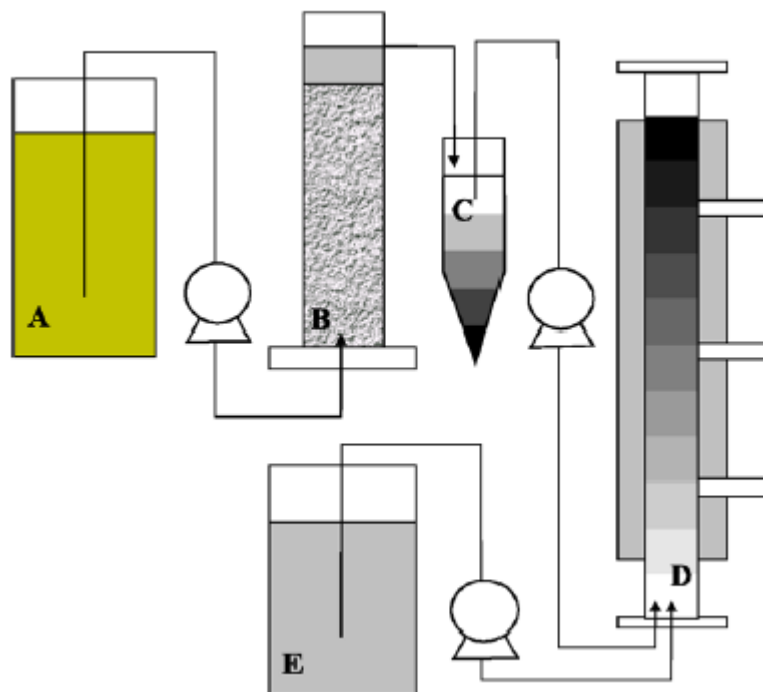
**Εικόνα 2.1:** Διάταξη αντιδραστήρα πληρωτικού υλικού (Rosaria Boni Maria & Scaffoni Silvia, 2008).

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις εξόδου της στήλης έδειξαν ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) έως και 99%. Η απομάκρυνση Cr(VI) συνδέεται με την βιολογική δραστηριότητα της περιεχόμενης βιομάζας υπό τις ανοξικές - αναερόβιες συνθήκες που αναπτύσσονται κατά μήκος της στήλης. Στην έξοδο η ποσότητα του Cr(III) ήταν αμελητέα, υποδηλώνοντας πως το Cr(VI) αναγόταν σε σταθερές και αδιάλυτες ενώσεις Cr(III), οι οποίες «παγιδεύονταν» στο χαλίκι, καθώς οι φυσικοί κατιονικοί ζεόλιθοι που υπάρχουν σε αυτό μπορούν να προσροφούν κατιόντα όπως το Cr(III). Επομένως, το οργανικό κλάσμα που χρησιμοποιήθηκε αποδείχθηκε εναλλακτική λύση λόγω της καλής του απόδοσης, αλλά κυρίως του χαμηλού του κόστους, αν και χρειάζεται προσοχή στον έλεγχο του ολικού άνθρακα, καθώς αν μειωθεί θα έχει αρνητικά αποτελέσματα στο μεταβολισμό των



μικροοργανισμών και κατά συνέπεια στην αναγωγή Cr(VI) (Rosaria Boni Maria & Scaffoni Silvia, 2008).

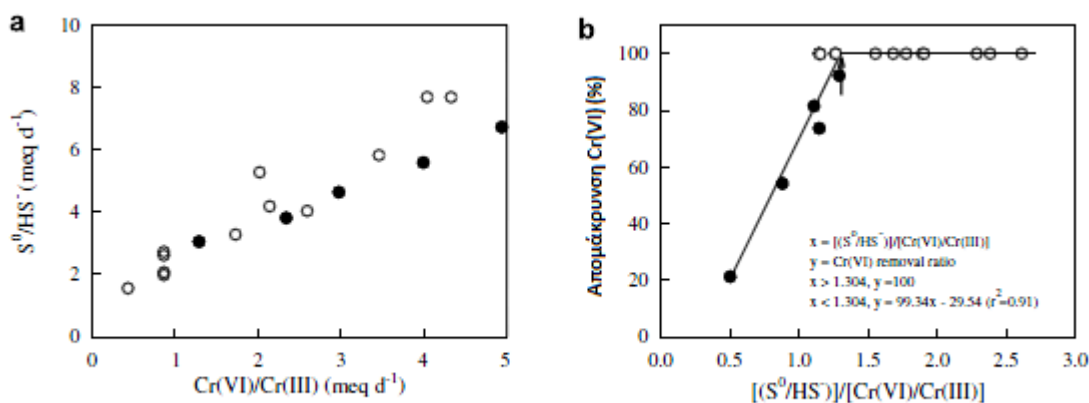
Οι Seop Chang et al. (2007) μελέτησαν την βιολογική επεξεργασία ρυπασμένων σε Cr (VI) λυμάτων έπειτα από διεργασία ηλεκτρόλυσης. Χρησιμοποίησαν ένα σύστημα αντιδραστήρα πληρωτικού υλικού (εικόνα 2.2). Τα λύματα ηλεκτρόλυσης (EW) περιείχαν βαρέα μέταλλα σε συγκεντρώσεις Cr ( $225 \pm 5 \text{ mg / l}$ ), Cu ( $36,5 \pm 2,5 \text{ mg / l}$ ) και Ni ( $54,5 \pm 5,0 \text{ mg / l}$ ), αλλά και Fe, Zn, Sn και Ag σαν ελάσσονα συστατικά. Αυτό το όξινο EW εξουδετερώθηκε αποτελεσματικά σε ένα αλκαλικό αντιδραστήρα με ασβεστόλιθο. Το εξουδετερωμένο λύμα μαζί με οργανικά λύματα από ένα εργοστάσιο επεξεργασίας αμύλου (SPW) τροφοδοτήθηκε σε έναν βιοαντιδραστήρα με βιομάζα απόβλητων. Το SPW χρησιμοποιήθηκε για να συμπληρώσει τον δότη ηλεκτρονίων στον θειογενή βιοαντιδραστήρα. Καθ' όλη τη διάρκεια της λειτουργίας, μελετήθηκε η στοιχειομετρία των ηλεκτρονίων ώστε να εντοπιστεί ποιος είναι ο σημαντικός παράγοντας για την απομάκρυνση Cr στα υγρά απόβλητα. Τα ποσοστά απομάκρυνσης θεικών και Cr(VI) εξαρτώνται από την ταχύτητα κατανάλωσης των οργανικών υλών στα υγρά απόβλητα.



**Εικόνα 2.2** Σχηματικό διάγραμμα συστήματος επεξεργασίας αποβλήτων ηλεκτρόλυσης (Seop Chang et al., 2007)

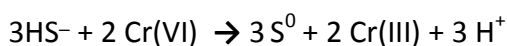
Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν διεξοδικά για να καθοριστεί εάν το Cr ανάγεται βιολογικά ή χημικά, μέσω της οξειδωσης του παραγόμενου από τα θειο - αναγωγικά βακτήρια,  $\text{HS}^-$  σε στοιχειακό  $\text{S}^0$ . Στηρίχτηκαν στην υπόθεση ότι αν το  $\text{Cr}^{+6}$  αναγόταν κυρίως ενζυματικά - βιολογικά, τότε το  $\text{HS}^-$  θα συσσωρεύονταν ταχέως στο διάλυμα, εφόσον δε θα οξειδώνονταν σε  $\text{S}^0$  από το  $\text{Cr}^{+6}$ . Ωστόσο, όταν ανιχνεύθηκε Cr(VI), δεν ανιχνεύτηκαν στην

εκροή  $\text{HS}^-$ . Στο σχήμα 2.2 απεικονίζεται η σχέση μεταξύ της παραγωγής  $\text{HS}^-$  και αναγωγής  $\text{Cr(VI)}$  όταν το  $\text{HS}^-$  βρισκόταν σε περίσσεια.



**Σχήμα 2.2 :** Συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού αναγωγής του  $\text{Cr(VI)}$  και του ρυθμού παραγωγής  $\text{HS}^-$  (a) και παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό απομάκρυνσης  $\text{Cr(VI)}$  (Chang et al., 2007)

Έτσι, προτάθηκε η ακόλουθη αντίδραση από τον *I.S. Chang et al.* η οποία αντιπροσωπεύει τον μηχανισμό αναγωγής του  $\text{Cr(VI)}$  γι αυτό το σύστημα:



Περίπου 30% περίσσεια  $\text{HS}^-$  ήταν απαραίτητη για την πλήρη απομάκρυνση του  $\text{Cr(VI)}$ . Υπό τις δεδομένες συνθήκες της έρευνας, η στοιχειομετρική ανάλυση έδειξε ότι το 63% περίπου των ηλεκτρονίων από την κατανάλωση οργανικών χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή των θεικών. Η πλήρης απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου επετεύχθη όταν τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια για την αναγωγή των θεικών προς στοιχειακό θείο ήταν τουλάχιστον 1.3 φορές υψηλότερα από ότι για την αναγωγή του  $\text{Cr(VI)}$  σε  $\text{Cr(III)}$ . Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η αναγωγή του  $\text{Cr(VI)}$  αναμένεται να λάβει χώρα κάτω από αναερόβιες συνθήκες πλούσιες σε θειικά, καθώς τα σουλφίδια που παράγονται από τη βιο – αναγωγή των θεικών συμβάλλουν στην αναγωγή του  $\text{Cr(VI)}$ .

### 2.4.3.3 Συνδυαστικά Συστήματα Αναερόβιας - Αερόβιας βιολογική απομάκρυνση Cr (VI)

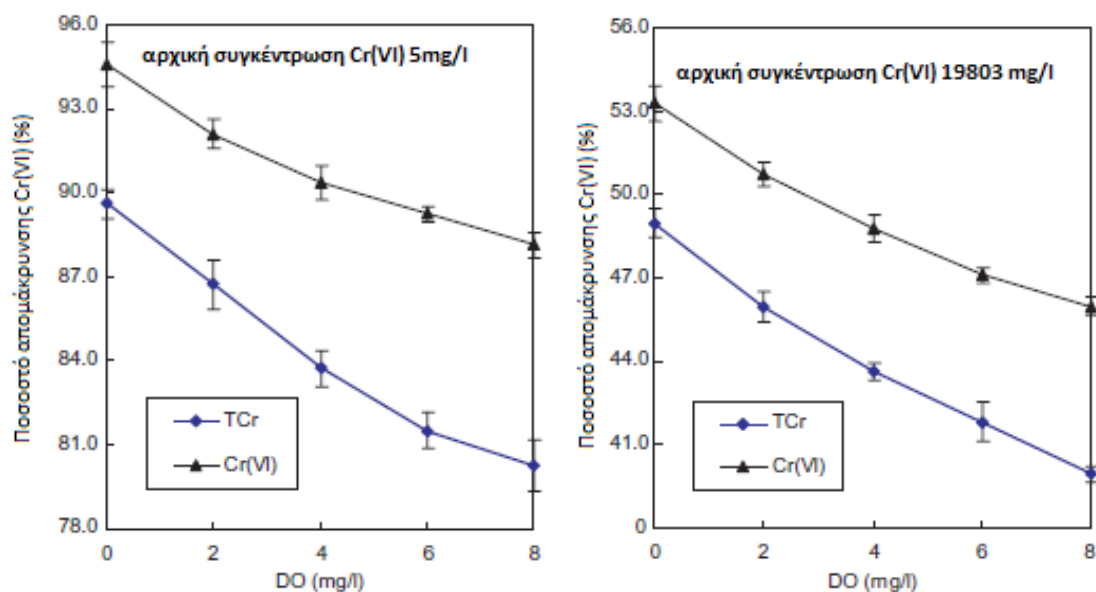
#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΚΟΠΤΟΜΕΝΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ (BATCH ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ)

Οι Yinguang Chen et al. (2005) διενέργησαν batch πειράματα για τη μελέτη των περιβαλλοντικών στοιχείων που επηρεάζουν τη βιολογική απομάκρυνση του χρωμίου από συνθετικά λύματα. Το διαλυμένο οξυγόνο (DO), η αρχική συγκέντρωση  $\text{Cr(VI)}$ , η πυκνότητα της βιομάζας, η θερμοκρασία, η περιεκτικότητα σε γλυκόζη και ο χρόνος επαφής διαπιστώθηκε ότι επηρεάζουν έντονα την απομάκρυνση του χρωμίου. Η ενεργός ιλύς ελήφθη από την ζώνη μεταξύ αερόβιας δεξαμενής και καθίζησης της εγκατάστασης

επεξεργασίας λυμάτων Quyang στη Σαγκάη. Το συνθετικό μέσο που προστέθηκε για τα πειράματα περιείχε τα ακόλουθα συστατικά:

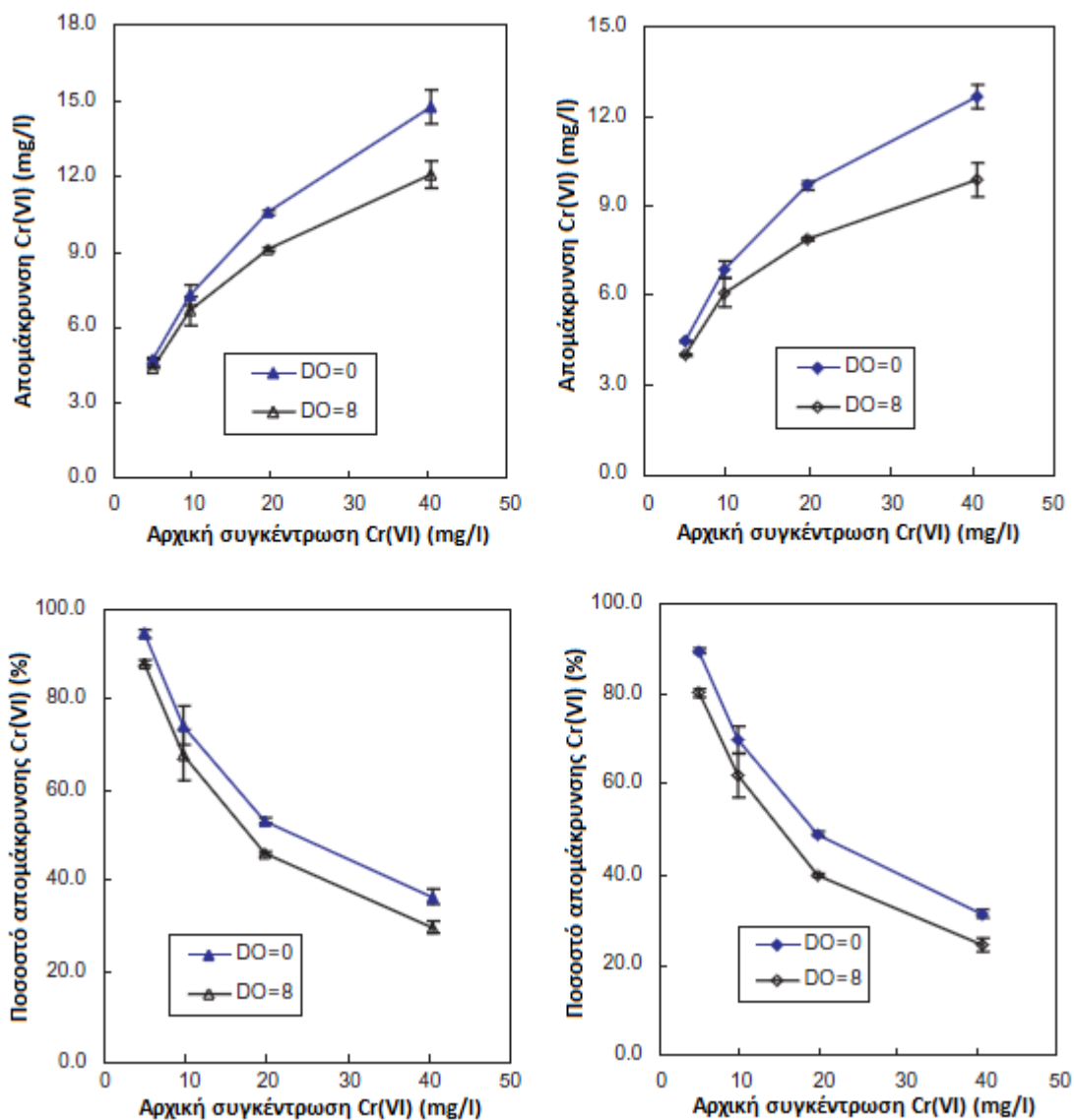
281.3 mg/l γλυκόζη  $C_6H_{12}O_6$ , 100 mg/l  $NH_4SO_4$ , 29.2 mg/l NaCl, 10 mg/l  $FeSO_4$ , 2.5 mg/l  $ZnSO_4$ , 2.5 mg/l  $MnSO_4$ , 4 mg/l  $CuSO_4$ , 1 mg/l  $CoCl_2$ , 2 mg/l  $H_2MoO_4$ , 33.3 mg/l  $KH_2PO_4$ , 4 mg/l  $CaCl_2$ , 16.2 mg/l  $MgSO_4$

Τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας έδειξαν ότι η απόδοση απομάκρυνσης Cr(VI) μειώθηκε με την αύξηση του DO (σχήμα 2.3). Η αύξηση διαλυμένου οξυγόνου παρεμποδίζει ίσως την ενζυμική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Ένας ακόμη πιθανός λόγος μπορεί να είναι ότι η αύξηση της ροής του αέρα (σε υψηλά επίπεδα DO), μειώνει την ειδική προσρόφηση στην επιφάνεια των βακτηρίων, και συνεπώς την μετέπειτα αναγωγή του Cr(VI). Έτσι, το DO στο σύστημα ενεργού ιλύος πρέπει να διατηρείται σε μία χαμηλή τιμή για την επίτευξη μιας υψηλότερης απόδοσης απομάκρυνσης χρωμίου.



**Σχήμα 2.3:** Επίδραση συγκέντρωσης DO στο ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) και TCr. (Y. Chen et al., 2005a)

Όσον αφορά την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI), παρατηρήθηκε αύξηση του χρωμίου που απομακρύνθηκε, αλλά παρ' όλα αυτά η τελική απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου μειώθηκε. Μία εξήγηση είναι ίσως η τοξική δράση του Cr(VI) που σε υψηλές συγκεντρώσεις εμποδίζει τη βιολογική δραστηριότητα. Για παράδειγμα οι μελέτες των Chirwa και Wang (2000) 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 (Chirwa & Wang, 2000).

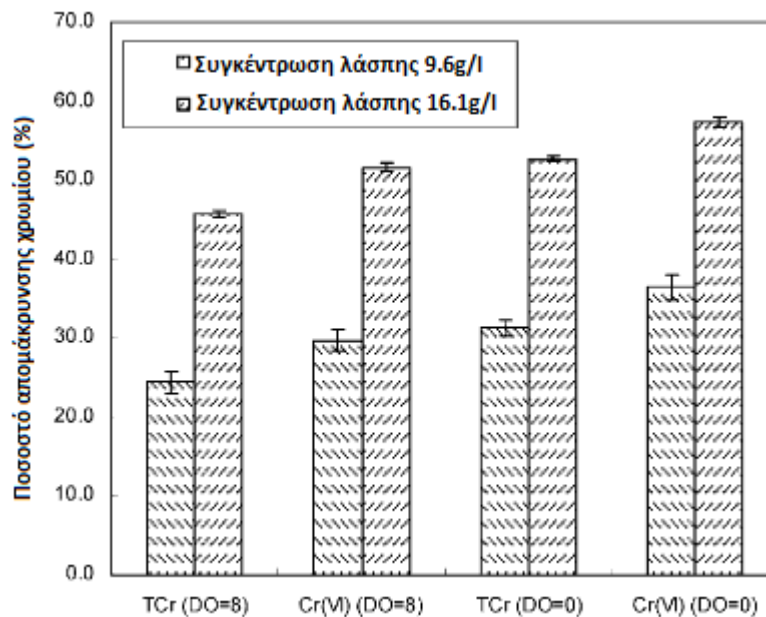


Σχήμα 2.4: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην απομάκρυνση χρωμίου.(Y. Chen et al., 2005a)

Οι Chen et al. (2005) εξέτασαν δύο συγκεντρώσεις ιλύος (MLSS = 9,6 & 16,1 mg/l) ως προς την επιρροή τους στην απομάκρυνση χρωμίου ( $\text{Cr(VI)} = 40,52\text{mg/l}$ ) σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες ( $\text{DO} = 0 \text{ \& } 8 \text{ mg/l}$ ). Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στο σχήμα 2.5. Από αυτό συμπεραίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης βιομάζας οδήγησε στην αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης χρωμίου. Πιθανή εξήγηση σε αυτή την αύξηση αποτελεί η παρουσία μεγαλύτερου αριθμού διαθέσιμων περιοχών προσρόφησης που αναμένεται με την αύξηση συγκέντρωσης των στερεών.

Ωστόσο, η επίδραση της αύξησης των MLSS της ενεργού ιλύος στην ειδική απομάκρυνση χρωμίου, ανά μονάδα μικροοργανισμού, ήταν ελαφρώς θετική σε συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου 8 mg/l, αλλά είχε αντίθετη επίδραση υπό αναερόβιες συνθήκες (πίνακας 2.1). Συνεπώς, η αύξηση συγκέντρωσης της ενεργού ιλύος για τη

βελτίωση της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, αποδείχθηκε μάλλον μη συμφέρουσα τόσο υπό αναερόβιες αλλά και υπό αερόβιες συνθήκες.



**Σχήμα 2.5:** Επίδραση της συγκέντρωσης ενεργού ιλύος στην απομάκρυνση χρωμίου (Πηγή: Y. Chen et al., 2005a)

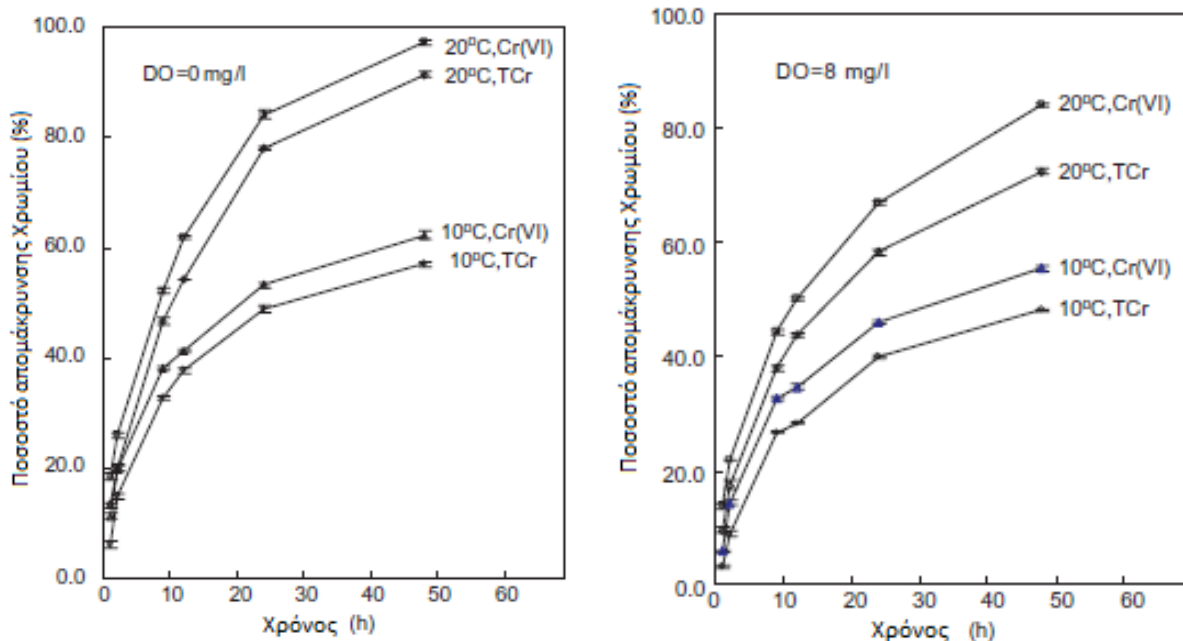
**Πίνακας 2.1** Επίδραση συγκέντρωσης ιλύος στην ειδική απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου (Πηγή: Y. Chen et al., 2005a)

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

<sup>a</sup> Abbreviation STDEV: standard deviation.

Αύξηση της θερμοκρασίας από 10 σε 20°C αύξησε την απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου και η αύξηση ήταν μεγαλύτερη υπό αναερόβιες συνθήκες από ότι σε αερόβιες (σχήμα 2.6). Έτσι, συμπεραίνεται ότι η αναερόβια απομάκρυνση χρωμίου είναι περισσότερο

ευαίσθητη στις μεταβολές της θερμοκρασίας από ότι η αερόβια. Παρόμοια αποτελέσματα είχαν και άλλες έρευνες, όπως των Ohtake et al. (1990) και των Shen και Wang (1994), που έδειξαν ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση ακολουθεί εξίσωση τύπου Arrhenius στην περιοχή θερμοκρασιών 10 – 30°C (Ohtake et al., 1990; Shen and Wang, 1994b).



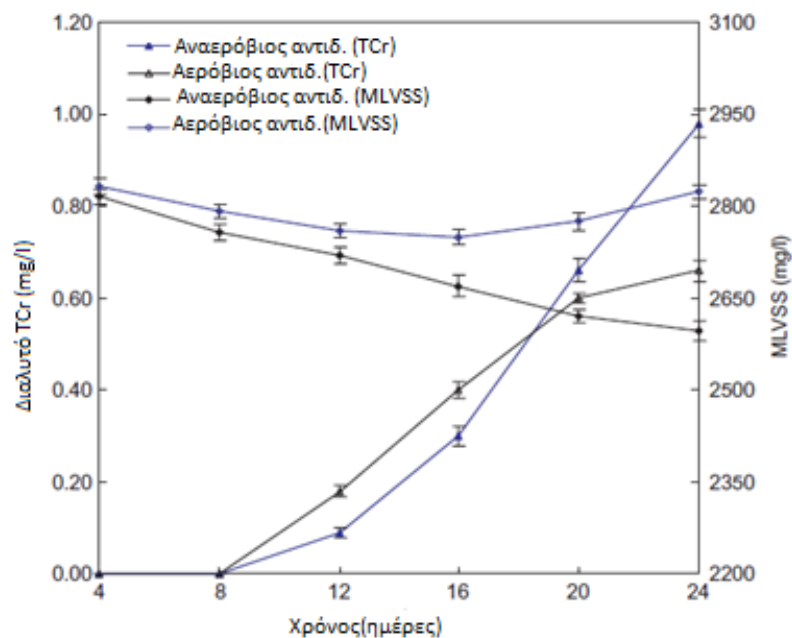
**Σχήμα 2.6:** Σύγκριση των αποτελεσμάτων απομάκρυνσης χρωμίου για θερμοκρασίες 10 και 20 °C. (Y. Chen et al., 2005a)

Περαιτέρω μελέτες έδειξαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στην τροφοδοσία είχε αρνητική επίδραση στην απομάκρυνση του χρωμίου, αλλά η απόδοση της απομάκρυνσης του χρωμίου αυξήθηκε με τον χρόνο. Ένας πιθανός λόγος για το αρνητικό αποτέλεσμα της αύξησης της συγκέντρωσης της γλυκόζης στην απομάκρυνση του χρωμίου σε βραχυπρόθεσμα batch-test είναι ότι η μη-εγκλιματισμένη βιομάζα ιλύος προτιμά να χρησιμοποιεί γλυκόζη αντί να ανάγει το Cr (VI) όταν τα αποθέματα γλυκόζης είναι υψηλά. Επομένως, η απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου γίνεται μικρότερη σε σύγκριση με την απόδοση σε χαμηλότερη συγκέντρωση γλυκόζης. Ωστόσο, η μέση απόδοση της απομάκρυνσης χρωμίου σε αναερόβιες συνθήκες ήταν ακόμα υψηλότερη από την αερόβια σε οποιαδήποτε συγκέντρωση γλυκόζης (Yinguang Chen et al., 2005).

Οι Yinguang Chen et al. σε μια άλλη έρευνα, μελέτησαν την μακροπρόθεσμη συνεχή απομάκρυνση χρωμίου (VI) από συνθετικά υγρά λύματα με υπόστρωμα γλυκόζης με τη διεργασία αναερόβιας-αερόβιας ενεργού ιλύος. Η ενεργός ιλύς συλλέχθηκε από τη ζώνη μεταξύ αερόβιας δεξαμενής και δεξαμενής καθίζησης της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων στην Quyang, Σαγκάη, Κίνα. Η σύνθεση του συνθετικού διαλύματος τροφοδοσίας ήταν η ακόλουθη: 1125 mg/l γλυκόζη, 100 mg/l  $\text{NH}_4\text{SO}_4$ , 33.3 mg/l  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 29.2 mg/l NaCl, 5.4mg/l

MgSO<sub>4</sub>, 4 mg/l CaCl<sub>2</sub>, 3.3 mg/l FeSO<sub>4</sub>, 1.3 mg/l CuSO<sub>4</sub>, 0.8 mg/l ZnSO<sub>4</sub>, 0.8 mg/l MnSO<sub>4</sub>, 0.7 mg/l H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 0.3 mg/l CaCl<sub>2</sub>.

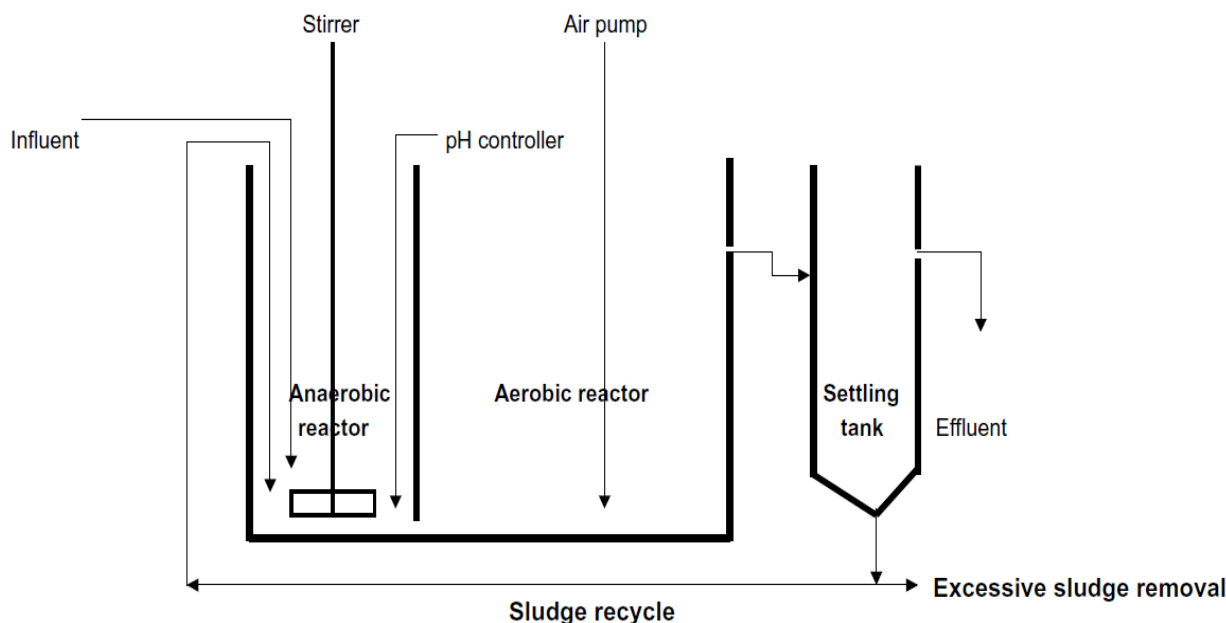
Αρχικά διεξήχθησαν δύο batch πειράματα σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Ο όρος αναερόβιες συνθήκες αντιπροσωπεύει την απουσία τροφοδότησης σε οξυγόνο, νιτρικά και νιτρώδη. Οι τιμές pH στους δύο αντιδραστήρες ελέγχονταν αυτόματα στο 6,5 με 4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ή 4N NaOH, και οι αντιδραστήρες επωάστηκαν στους 20°C. Η αναερόβια απομάκρυνση χρωμίου ήταν υψηλότερη από την αερόβια σε βραχυπρόθεσμα συνθήκες (μέχρι 16 ημέρες), αλλά το αντίθετο αποτέλεσμα παρατηρήθηκε στα μακροχρόνια πειράματα (μετά 16 ημέρες). Ένας λόγος για αυτή τη διαφορά προκλήθηκε από τη διαφορετική εξέλιξη της βιομάζας στους δύο αντιδραστήρες. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.7, τα MLVSS στους δύο αντιδραστήρες μειώθηκαν με το χρόνο από την 4<sup>η</sup> ημέρα έως την 16<sup>η</sup>. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι τα αερόβια MLVSS άρχισαν να αυξάνονται μετά από την 16<sup>η</sup> ημέρα ενώ στον αναερόβιο αντιδραστήρα συνεχίστηκε η μείωσή τους. Φαίνεται δηλαδή ότι είναι δύσκολη η συνεχής απομάκρυνση χρωμίου υπό αναερόβιες συνθήκες χωρίς επανατροφοδότηση βιομάζας.



**Σχήμα 2.7:**Μεταβολή MLVSS και TCr συναρτήσει του χρωμίου για τον αναερόβιο και αερόβιο αντιδραστήρα. (Πηγή Y. Chen et al., 2005b)

Για την επίτευξη της μακροπρόθεσμης και αποτελεσματικής απομάκρυνσης Cr(VI), χωρίς επανατροφοδότηση βιομάζας, επιλέχθηκε λοιπόν στην προαναφερθείσα μελέτη η αναερόβια-αερόβια μέθοδος ενεργού ιλύος για την επεξεργασία λυμάτων ρυπασμένων με Cr(VI). Οι ερευνητές επομένως, πρότειναν την εξέταση ενός συνεχούς αναερόβιου – αερόβιου συστήματος που τροφοδοτείται με βιομάζα άπαξ και προορίζεται για μακροπρόθεσμη λειτουργία. Η διάταξη δίνεται στην εικόνα 2.3 και βασίζεται στην υψηλότερη απόδοση της αναερόβιας απομάκρυνσης χρωμίου και της καλύτερα συντηρούμενης αερόβιας βιομάζας που επανακυκλοφορεί.



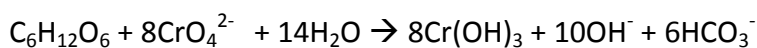


**Εικόνα 2.3:** Διάταξη αναερόβιου-αερόβιου συστήματος ενεργού ιλύος για απομάκρυνση Cr(VI)  
(Y. Chen et al., 2005b)

Στο προαναφερθέν αναερόβιο-αερόβιο σύστημα ενεργού ιλύος μελετήθηκαν οι μακροπρόθεσμες επιδράσεις των διαφορετικών συγκεντρώσεων Cr(VI), γλυκόζης στην απομάκρυνση εξασθενούς και ολικού χρωμίου. Διαπιστώθηκε ότι καθώς το εισρέον χρώμιο αυξήθηκε, το χρώμιο στην έξοδο αυξήθηκε κατά τη διάρκεια των πρώτων λίγων ημερών. Ωστόσο, μετά τον εγκλιματισμό της βιομάζας το Cr(VI) και το ολικό χρώμιο (TCr) στην εκροή μειώθηκαν με την αύξηση του χρόνου, η οποία έφθασε ένα μέγιστο και ακολούθως σταθεροποιήθηκε. Στο τέλος της κάθε φάσης της αλλαγής της συγκέντρωσης εισρέοντος Cr(VI), οι συγκεντρώσεις εκροής για Cr(VI), και TCr ήταν 0 και 0,012 mg/l, αντίστοιχα για εισροή 20 mg/ημέρα Cr (VI) // 0 mg / l Cr (VI) και 0,018 mg/l TCr ,για εισροή 40 mg/ημέρα Cr (VI), και 0,034 mg/l Cr(VI) και TCr 0,071 mg/l για εισροή 60 mg/ημέρα Cr (VI). Οι αντίστοιχες αποδόσεις Cr(VI) και TCr σε αυτά τα τρία πειράματα ήταν 100% και 98.56%, 100% και 98.92%, και 98.64% και 97.16%, αντίστοιχα.

Η αύξηση της συγκέντρωσης γλυκόζης από 1125 σε 1500 mg / l στην εισροή για δόση Cr(VI) 60 mg / ημέρα είχε ως αποτέλεσμα η απόδοση απομάκρυνσης για το Cr(VI) και TCr να βελτιωθεί από 98.64% και 97.16% σε 100% και 98.48%, αντίστοιχα, και η συγκέντρωση χρωμίου στην εκροή μειώθηκε από 0.034 mg / l του Cr(VI) και 0,071 mg / l του TCr σε 0 Cr(VI) και 0,038 mg/l (TCr).

Στην περίπτωση όπου ο δότης ηλεκτρονίων είναι γλυκόζη, η μικροβιακή αναγωγή του Cr(VI) υπό αναερόβιες συνθήκες μπορεί να εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:



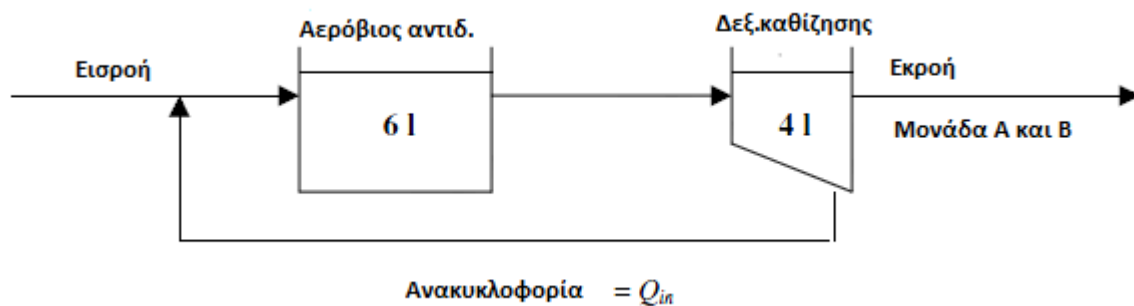
Μια άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση ήταν ότι ο εγκλιματισμός της βιομάζας στο Cr(VI) βελτίωσε την καθιζηματικότητα της ιλύος. Ο όγκος της ενεργού ιλύος στην καθίζηση μειωνόταν όσο αυξανόταν η συγκέντρωση Cr(VI). Παρόλο που ο λόγος δεν είναι ξεκάθαρος,



το ίδιο παρατήρησαν και οι Gokcay και Yetis (1991) καθώς στις έρευνές τους η καθιζηματικότητα της λάσπης βελτιωνόταν σε συγκεντρώσεις όχι υψηλότερες από 5 mg/l (Gokcay και Yetis, 1991).

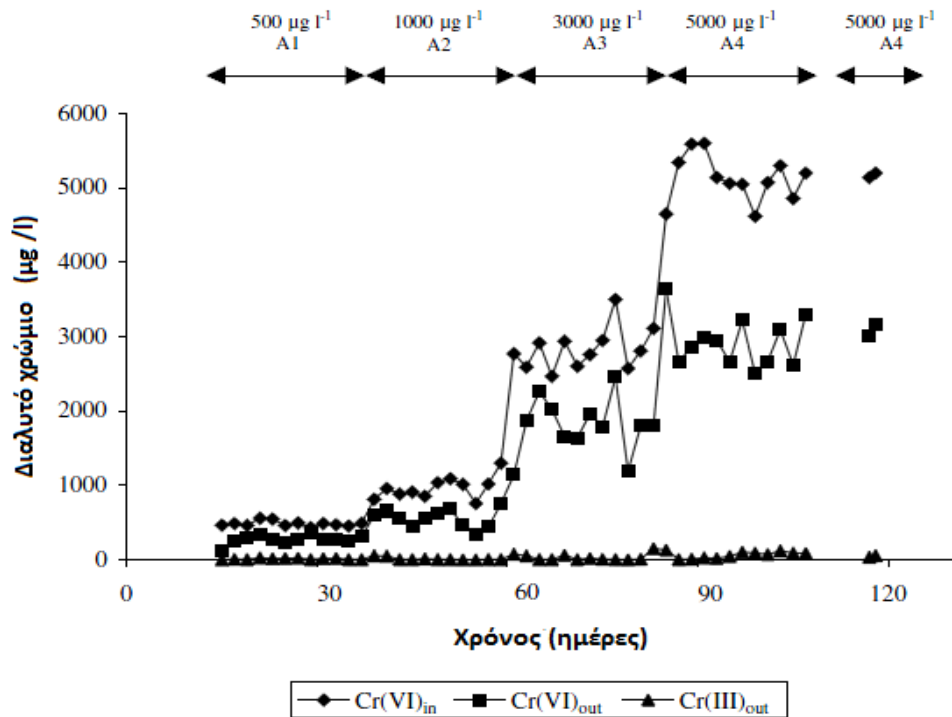
#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΟΗΣ

Οι Statinakis et al. (2004) διερεύνησαν τη δυνατότητα αναγωγής του Cr (VI) σε μονάδες συνεχούς ροής πραγματοποιώντας μία σειρά πειραμάτων. Στο πείραμα A χρησιμοποιήθηκαν δύο μονάδες που λειτουργούσαν παράλληλα και κάθε μία αποτελούνταν από αερόβιο αντιδραστήρα και δεξαμενή καθίζησης. Η μία μονάδα λειτουργούσε ως έλεγχος (μονάδα A), ενώ στη δεύτερη (μονάδα B) μετά τη φάση εγκλιματισμού προστέθηκαν διαδοχικά συγκεντρώσεις Cr(VI) 0.5 , 1, 3 και 5 mg/l. (σχήμα...). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ο χρόνος παραμονής της λάσπης διατηρούνταν 8 ημέρες, ενώ η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών MLSS μεταξύ 1500 – 2900 mg/l (Statinakis et al., 2004).



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

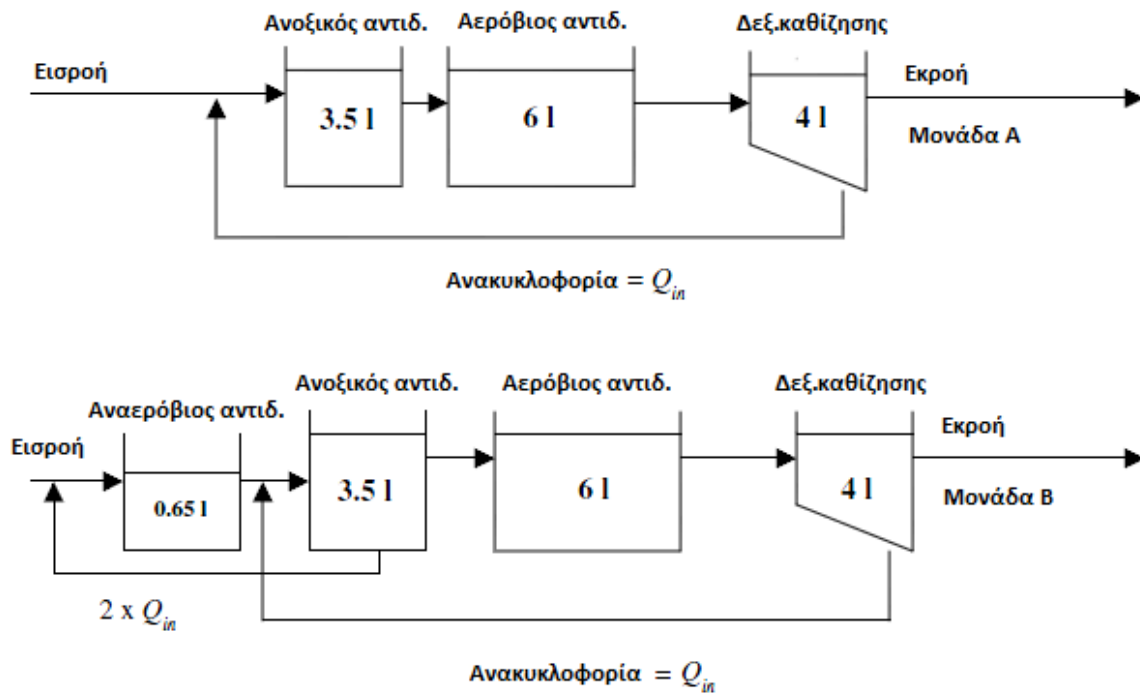
Τα αποτελέσματα συγκέντρωσης Cr(VI) στην είσοδο, αλλά και την έξοδο δίνονται στο παρακάτω Σχήμα 2.8. Η συγκέντρωση του Cr(VI) στην έξοδο είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη εισόδου, ενώ η συγκέντρωση διαλυτού Cr(III) στα επεξεργασμένα απόβλητα είναι χαμηλή, αποτελώντας κατά μέσο όρο το 3% του ολικού διαλυτού χρωμίου στην έξοδο. Παρόμοια συμπεριφορά καταγράφηκε και στη μονάδα A όταν την 117<sup>η</sup> ημέρα εφαρμόστηκε συγκέντρωση 5 mg/l Cr(VI) για διάστημα 48 ωρών.



**Σχήμα 2.8:** Συγκέντρωση των μορφών του διαλυτού χρωμίου στην εισροή και την εκροή του συστήματος Β (15<sup>η</sup> -108<sup>η</sup> μέρα) και του συστήματος Α (117<sup>η</sup> -118<sup>η</sup> μέρα). (Statinakis et al., 2004)

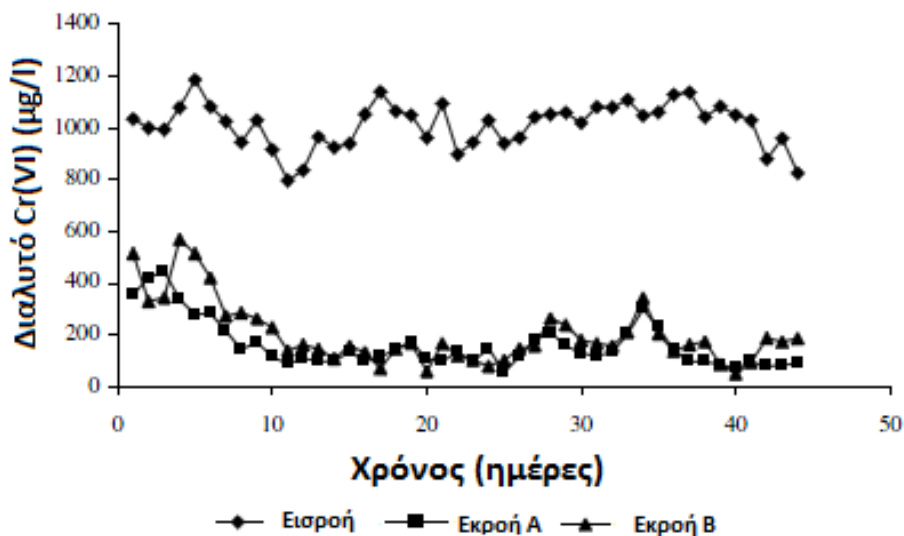
Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση  $Cr(VI)$  για τις τέσσερις διαφορετικές τιμές εισόδου, είχε τιμή  $41.5 \pm 11\%$  και βρέθηκε ανεξάρτητη της αρχικής συγκέντρωσης του  $Cr(VI)$ .

Για να διερευνηθεί ο ρόλος της ύπαρξης ανοξικών και αναερόβιων συνθηκών στην αναγωγή του  $Cr(VI)$  εφαρμόστηκε 1 mg/l συγκέντρωση  $Cr(VI)$  σε δύο μονάδες συνεχούς ροής που λειτουργούσαν παράλληλα και αποτελούνταν από ανοξικό αντιδραστήρα - αερόβιο αντιδραστήρα - δεξαμενή καθίζησης (μονάδα Α) και αναερόβιο αντιδραστήρα - ανοξικό - αντιδραστήρα - αερόβιο αντιδραστήρα - δεξαμενή καθίζησης (μονάδα Β) (εικόνα 2.5).



Εικόνα 2.5 : Διάγραμμα ροής των πιλοτικών μονάδων A και B. (Statinakis et al., 2004)

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9 η υπολειμματική συγκέντρωση του διαλυτού Cr(VI) ήταν παρόμοια στα επεξεργασμένα απόβλητα και των δύο μονάδων σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας τους.



Σχήμα 2.9: Συγκέντρωση διαλυτού Cr(VI) στην εισροή και εκροές των συστημάτων A και B. (Statinakis et al., 2004)

Προσδιορισμός της μέσης ποσοστιαίας αναγωγής έδειξε ότι αυτή κυμάνθηκε σε τιμές  $84.1 \pm 8.9\%$  και  $80.0 \pm 11.1\%$  στις μονάδες A και B αντίστοιχα. Σύγκριση των συγκεκριμένων τιμών με αυτές που παρατηρήθηκαν στο προηγούμενο πείραμα και σύγκριση των ειδικών ταχυτήτων αναγωγής που προσδιορίστηκαν σε κάθε σύστημα ενεργού ιλύος που

χρησιμοποιήθηκε (πίνακας 2.2) δείχνουν ότι η προσθήκη ανοξικού αντιδραστήρα ευνόησε σημαντικά την αναγωγή του Cr(VI) από την ενεργό ιλύ, ενώ η ύπαρξη αναερόβιου αντιδραστήρα στη μονάδα Β, δεν επηρέασε τη λειτουργία ιδιαίτερα.

**Πίνακας 2.2** Υπολογισμός ειδικών ταχυτήτων αναγωγής Cr(VI) και ποσοστιαίας αναγωγής Cr(VI) στα διάφορα συστήματα ενεργού ιλύος (Statinakis et al., 2004)

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

### 2.5 Υπόθεση Εργασίας

Με βάση την παραπάνω βιβλιογραφική ανασκόπηση μελετώντας τα πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα των μεθόδων που έχουν εφαρμοστεί ως τώρα για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου οι βιολογικές μέθοδοι φαίνεται να κερδίζουν συνεχώς έδαφος λόγω του χαμηλού κόστους τους (κατασκευαστικού και λειτουργικού), την εύκολη συντήρηση και λειτουργία, τα υψηλά ποσοστά απόδοσης αλλά και το πλεονέκτημα της μη παραγωγής τοξικών αποβλήτων

Ωστόσο οι περισσότερες μελέτες εφαρμόστηκαν σε λύματα ή βιομηχανικά απόβλητα ενώ τα τελευταία μόλις χρόνια έχει κριθεί αναγκαία η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και από τα υπόγεια νερά. Συγκεκριμένα στην Ελλάδα λόγω της έκτασης που έχει λάβει το πρόβλημα στο ποταμό του Ασωπού εστίασαμε την έρευνα μας στην βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υπόγειο νερό συνδυάζοντας πειράματα διακοπτόμενης ροής με διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες (αναερόβιες, αερόβιες, ανοξικές).

Έτσι, επιλέχθηκε η μελέτη τριών συστημάτων ενεργού ιλύος, που να συνδυάζουν εναλλαγές αερόβιων, ανοξικών και αναερόβιων συνθηκών, με χαμηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών, καθώς πρόκειται για νερό κι όχι απόβλητο. Επίσης η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο θα είναι σαφώς χαμηλότερη από τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας, για να αντιστοιχεί στα επίπεδα που συναντώνται στο ρυπασμένο πεδίο.

## Κεφάλαιο 3: Πειραματική Διάταξη

### 3.1 Εισαγωγή

Στην βιβλιογραφική ανασκόπηση διαπιστώθηκε ότι έχει μελετηθεί εκτενώς η βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υγρά απόβλητα, ωστόσο είναι ελλιπής η μελέτη όσον αφορά στα υπόγεια ύδατα. Η παρούσα εργασία εστιάζεται σε αυτόν τον τομέα με αφορμή τον εντοπισμό υψηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς στην υδάτινη λεκάνη του Ασωπού. Σχεδιάστηκαν λοιπόν συστήματα βιολογικής επεξεργασίας με βάση τα πορίσματα προηγούμενων μελετών, όπως αναφέρεται στην παράγραφο 2.5. Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι διατάξεις των αντιδραστήρων, το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε καθώς και οι μέθοδοι προσδιορισμού των λειτουργικών παραμέτρων τους.

### 3.2 Περιγραφή εργαστηριακών διατάξεων

Τα συστήματα επεξεργασίας ρυπασμένου υπογείου νερού σε εξασθενές χρώμιο λειτούργησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από τον Δεκέμβριο του 2011 έως τον Ιούλιο του 2012. Περιλαμβάνουν τη μελέτη 2 κύριων αντιδραστήρων με επιμέρους τροποποιήσεις ανά σύστημα:

✓ **Αναερόβιος - Αερόβιος:**

1. Είσοδος προς επεξεργασία ρυπασμένου νερού: 5,2l
2. Είσοδος προς επεξεργασία ρυπασμένου νερού: 10,4l
3. Είσοδος προς επεξεργασία ρυπασμένου νερού: 7,8l

✓ **Ανοξικός - Αερόβιος:**

1. Είσοδος COD: 200 mg/l
2. Είσοδος COD: 400 mg/l

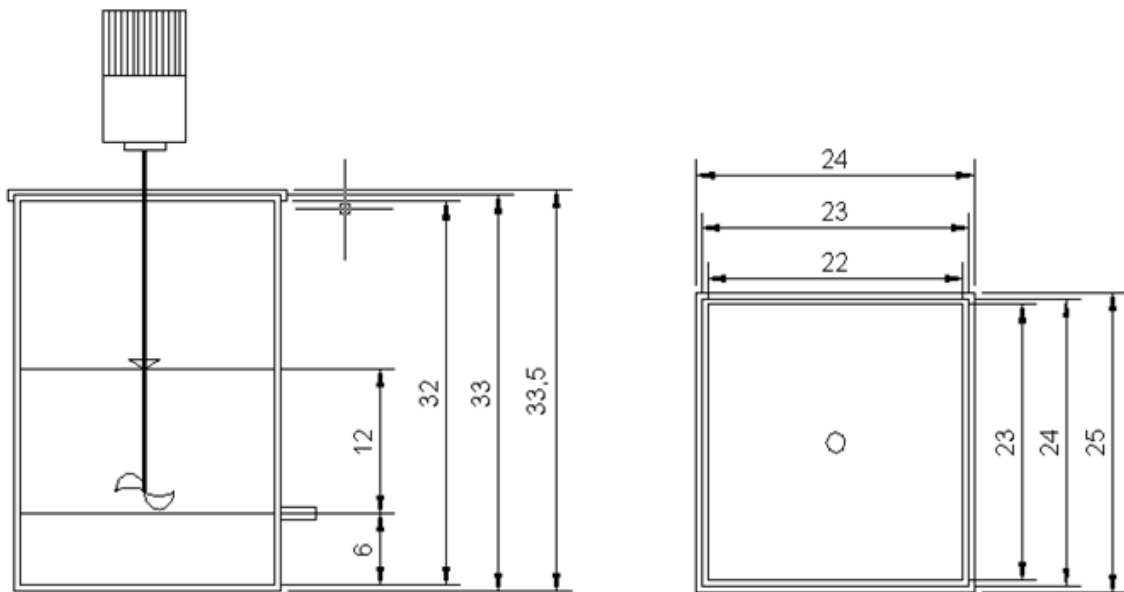
✓ **Ανοξικός - Αναερόβιος:**

Κατάργηση αερισμού στον ανοξικό – αερόβιο αντιδραστήρα

#### 3.2.1 Αναερόβιος- Αερόβιος αντιδραστήρας

Ως αναερόβιος - αερόβιος αντιδραστήρας διακοπτόμενης λειτουργίας (SBR) χρησιμοποιήθηκε μια ορθογώνια διάφανη plexiglas δεξαμενή συνολικής χωρητικότητας περίπου 15l, η οποία αποτυπώνεται σε όψη και κάτοψη με τις διαστάσεις της στην εικόνα 3.1. Στην δεξαμενή προσαρμοζόταν ειδικά σχεδιασμένο κάλυπτρο για την εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών. Ο κύκλος λειτουργίας του ήταν 24 ώρες και περιελάμβανε 22 ώρες λειτουργίας υπό ανάδευση, 1 ώρα καθίζηση και 1 ώρα άδειασμα και τροφοδοσία. Η ανάδευση γινόταν με μηχανικό αναδευτήρα τύπου IKA τύπου RW20 digital & RW20n. Από τις 22 ώρες λειτουργίας κατά τις 12(αρχικά)//14(τελικά) πρώτες ώρες μετά την τροφοδοσία επικρατούν αναερόβιες συνθήκες και τις υπόλοιπες 10(αρχικά)//8(τελικά) αερόβιες.

Για την παροχή αέρα χρησιμοποιήθηκε αεροσυμπιεστής και χρονοδιακόπτης για αυτόματη λειτουργία της βαλβίδας παροχής αέρα. Με χρήση τεσσάρων διαχυτήρων σε κάθε γωνία του αντιδραστήρα γινόταν η παροχέτευση του αέρα για καλύτερη ανάδευση και ομοιόμορφη διάχυσή αυτού στο ανάμεικτο υγρό, όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.2. Επίσης, με τη είσοδο αέρα στο βάθος του αντιδραστήρα αποτρέπεται τυχόν «συλλογή» βιομάζας στις γωνίες του αντιδραστήρα, καθότι η μηχανική ανάδευση σε περιπτώσεις ορθογώνιων δεξαμεμών ίσως δεν επαρκεί για να αποτρέψει αυτό το φαινόμενο.



**Εικόνα 3.1** Διαστάσεις αντιδραστήρων SBR που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα



**Εικόνα 3.2** Αναερόβιος - Αερόβιος αντιδραστήρας

### 3.2.2 Ανοξικός- Αερόβιος αντιδραστήρας

Λόγω της πιθανής παρουσίας νιτρικών ιόντων στα υπόγεια νερά κρίθηκε αναγκαία η μελέτη ενός συστήματος σε παρόμοιες συνθήκες. Έτσι πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε δεύτερο ορθογώνιο αντιδραστήρα SBR με τις διαστάσεις όπως περιγράφονται και στην εικόνα 1. Ο όγκος εισόδου είναι  $V = 7,5\text{l}$  και λειτούργησε υπό ανοξικές - αερόβιες συνθήκες με τιμές  $\text{DO} \cong 8\text{mg/l}$  στον αερόβιο κύκλο και  $\text{DO} < 1\text{mg/l}$  κατά τον ανοξικό. Ο κύκλος λειτουργίας του ήταν 24 ώρες και περιελάμβανε 22 ώρες λειτουργίας υπό ανάδευση, 1 ώρα καθίζηση και 1 ώρα άδειασμα και τροφοδοσία. Η ανάδευση γινόταν με μηχανικό αναδευτήρα τύπου IKA τύπου RW20 digital & RW20n. Από τις 22 ώρες λειτουργίας κατά τις 12-14 πρώτες ώρες μετά την τροφοδοσία επικρατούν ανοξικές συνθήκες και ακολουθούν αερόβιες συνθήκες για 8 – 10 ώρες. Η είσοδος του συστήματος είναι νερό όγκου  $Q=5\text{l}$ .

Για την παροχή αέρα, όπως και στον πρώτο αντιδραστήρα, χρησιμοποιήθηκε αεροσυμπιεστής και χρονοδιακόπτης για αυτόματη λειτουργία έναρξης και λήξης του αερισμού. Με κατάλληλα λεπτά ελαστικά σωληνάκια γινόταν ο απαραίτητος επιμερισμός του αέρα από την βαλβίδα στους δύο αντιδραστήρες που λειτουργούσαν παράλληλα και ρυθμιζόταν η παροχή με κατάλληλα ρυθμιζόμενα ταυ και λοιπές συνδέσεις που χώριζαν τον αέρα σε τέσσερις επιμέρους διαχυτήρες για κάθε αντιδραστήρα (εικόνα 3.3).



**Εικόνα 3.3** Ανοξικός – Αερόβιος αντιδραστήρας



### 3.2.3 Ανοξικός - Αναερόβιος αντιδραστήρας

Από τις 6/7/2012 ως τις 8/8/2012 ο αντιδραστήρας που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.2.2 λειτούργησε ως ανοξικός – αναερόβιος με την κατάργηση του αερισμού σε αυτόν. Ο αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε ως είχε με τη βιομάζα και την είσοδο του ανοξικού – αερόβιου και η αλλαγή αυτή είχε σκοπό να ενισχύσει την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, η οποία μετά τις μελέτες που είχαν προηγηθεί βρέθηκε να εκτελείται αποτελεσματικά υπό αναερόβιες συνθήκες και όχι ελάχιστα υπό αερόβιες. Ο κύκλος λειτουργίας του ήταν 24 ώρες και περιελάμβανε 22 ώρες λειτουργίας υπό ανάδευση, 1 ώρα καθίζηση και 1 ώρα άδειασμα και τροφοδοσία. Από τις 22 ώρες λειτουργίας κατά τις 4 πρώτες ώρες μετά την τροφοδοσία επικρατούν ανοξικές συνθήκες και έπειτα λόγω της πλήρους κατανάλωσης των νιτρικών γίνονται αναερόβιες.

## 3.3 Τροφοδοσία

### 3.3.1 Εισαγωγή

Η είσοδος υπόγειου νερού από το πολυτεχνείο μαζί με εξασθενές χρώμιο δεν προσέδιδε αυτούσια κάποια πηγή άνθρακα στο σύστημα για την απαραίτητη ανάπτυξη της βιομάζας καθιστώντας αναγκαία την εύρεση κατάλληλης τροφής για τους μικροοργανισμούς. Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση προέκυψε μεγάλο εύρος τροφών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή COD για τα συγκεκριμένα συστήματα. Επιλέχθηκε να δοκιμαστεί το γάλα αφενός διότι αποτελεί μια τροφή πλούσια σε θρεπτικά και ιχνοστοιχεία, πλεονέκτημα το οποίο δεν εμφανίζουν άλλα υποστρώματα όπως η ζάχαρη ή το ξύδι, αφετέρου διότι σε προηγούμενες μελέτες ο ορός γάλακτος και η λακτόζη εμφάνισαν πολύ ικανοποιητικές αποδόσεις σε σχέση με αντίστοιχες πηγές άνθρακα. (Orozco F. et al, 2009). Για τη διασφάλιση και της απαραίτητης ποσότητας αζώτου και φωσφόρου προστέθηκαν και κάποιες κατάλληλες ενώσεις ως θρεπτικά, ώστε να μην υπάρχει κάποιος περιοριστικός παράγοντας στην ανάπτυξη της βιομάζας.

### 3.3.2 COD (Γάλα)

Ως πηγή COD χρησιμοποιήθηκε αγελαδινό γάλα της εταιρίας «Δέλτα», καθώς θεωρείται μία πηγή πλούσια σε θρεπτικά, πρωτεΐνες και ιχνοστοιχεία και παράλληλα θεωρείται σχετικά φθηνό. Το γάλα περιέχει πάνω από 100 ενώσεις από τις άλλες είναι διαλυμένες, ενώ άλλες είναι σε μορφή αιωρήματος ή γαλακτώματος. Για παράδειγμα η καζεΐνη, η κύρια πρωτεΐνη του γάλακτος είναι διεσπαρμένη στο γάλα ως μεγάλο αριθμό σωματιδίων, τόσο μικροσκοπικών που δεν καθιζάνουν, αλλά παραμένουν σε αιώρηση. Τα σωματίδια αυτά ονομάζονται μικκύλια. Από την άλλη, τα λίπη βρίσκονται στο γάλα με τη μορφή γαλακτώματος, ως μικρά σφαιρίδια. Τέλος, η λακτόζη που αποτελεί το κύριο σάκχαρο του γάλακτος, μερικές πρωτεΐνες, όπως ο ορός γάλακτος, τα μεταλλικά άλατα και άλλες ουσίες βρίσκονται διαλυμένες στο νερό του γάλακτος (Wattiaux M.).



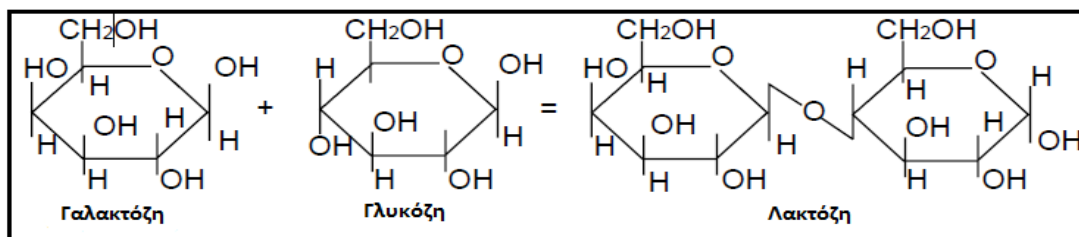
Από εργαστηριακές μετρήσεις που διεξήχθησαν για το γάλα που χρησιμοποιούνταν προέκυψε ότι η τιμή COD του γάλακτος είναι κατά μέσο όρο **201.600 mg/l**, ενώ το διαλυτό COD προέκυψε **49.177 mg/l**, δηλαδή περίπου το 25% του ολικού COD του γάλακτος είναι διαλυτό. Μία τυπική σύσταση των συστατικών του γάλακτος δίνεται στον ακόλουθο πίνακα 3.1 και έπειτα ακολουθεί μία περιγραφή των συστατικών του.

**Πίνακας 3.1:** Περιεκτικότητα Συστατικών Γάλακτος (Wattiaux M.)

<b>ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΓΑΛΑΚΤΟΣ</b>	<b>% ΠΟΣΟΣΤΟ</b>
<b>ΝΕΡΟ</b>	87,6
<b>ΛΙΠΑΡΑ</b>	3,5
<b>ΛΑΚΤΟΖΗ</b>	4,6
<b>ΚΑΖΕΙΝΗ</b>	2,7
<b>ΟΡΡΟΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ</b>	0,6
<b>ΑΛΑΤΑ</b>	0,17
<b>ΜΕΤΑΛΛΑ</b>	0,7
<b>ΒΙΤΑΜΙΝΕΣ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ</b>	0,13

### ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

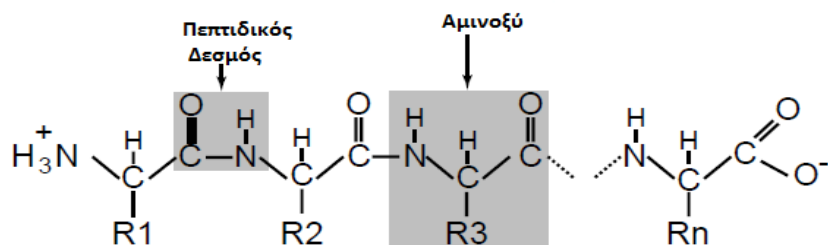
Η κύρια μορφή υδατάνθρακα στο γάλα είναι η λακτόζη και η συγκέντρωσή της σε αυτό είναι περίπου 5% (4,8 – 5,2%) (εικόνα 3.4). Τα μόρια από τα οποία σχηματίζεται η λακτόζη βρίσκονται στο γάλα σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις (14mg/l γλυκόζη και 12mg/l γαλακτόζη).



**Εικόνα 3.4** Σύνθεση λακτόζης από γαλακτόζη και γλυκόζη

### ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ

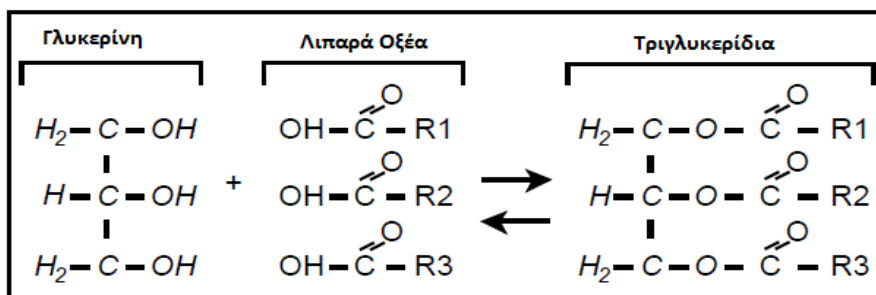
Το περισσότερο άζωτο στο γάλα βρίσκεται στη μορφή πρωτεϊνών, των οποίων η συγκέντρωση στο γάλα ποικίλει από 3 – 4% (30 – 40 g/l) (εικόνα 3.5). Υπάρχει επίσης σχέση μεταξύ του ποσοστού λιπών και πρωτεϊνών στο γάλα – όσο πιο μεγάλη είναι η ποσότητα λιπών τόσο περισσότερη είναι και η ποσότητα πρωτεϊνών. Οι πρωτεΐνες του γάλακτος χωρίζονται σε δύο μεγάλες ομάδες: της καζεΐνης (80%) και του ορρού του γάλακτος (20%).



**Εικόνα 3.5** Δομή Πρωτεϊνών (τα R1, R2, ..., Rn αποτελούν γενικό συμβολισμό για οποιαδήποτε χημική δομή που μπορεί να περιέχει πολλά διαφορετικά άτομα) ο αριθμός αμινοξέων στην καζεΐνη ποικίλει από 199 έως 209

## ΛΙΠΗ

Τα λίπη στο γάλα υπάρχουν συνήθως σε συγκεντρώσεις 3,5 – 6,0% και αιωρούνται με τη μορφή μικρών σωματιδίων στο γάλα. Κάθε σωματίδιο περιβάλλεται από ένα «στρώμα» φωσφολιπιδίων το οποίο τα αποτρέπει από το να συσσωματωθούν, καθώς το καθένα από αυτά απωθεί τα άλλα λιπίδια και έλκει νερό. Η πλειονότητα των λιπαρών στο γάλα βρίσκεται υπό τη μορφή τριγλυκεριδίων που σχηματίζονται από τη σύνδεση λιπαρών οξέων με γλυκερίνη (εικόνα 3.6). Τα λίπη στο γάλα περιλαμβάνουν κατά κύριο λόγο μικρές αλυσίδες (με λιγότερο από 8 άτομα άνθρακα) λιπαρών οξέων, οι οποίες αποτελούνται κυρίως από οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), ενώ οι μεγάλες αλυσίδες λιπαρών οξέων αποτελούνται από ακόρεστα οξέα, με κυρίαρχο το ολεϊκό οξύ (oleic acid),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  με 18 άτομα άνθρακα και πολυακόρεστα, όπως το linoleic acid  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ .



**Εικόνα 3.6** Δομή τριγλυκεριδίων (τα R1,R2,R3 αντιπροσωπεύουν τις αλυσίδες άνθρακα των λιπαρών οξέων, που προσδίδουν στα τριγλυκερίδια τα ξεχωριστά τους χαρακτηριστικά)

## ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΒΙΤΑΜΙΝΕΣ

Το γάλα είναι εξαιρετική πηγή πολλών μετάλλων, όπως ασβέστιο και φώσφορο, αλλά και σίδηρο. Αν και ο σίδηρος βρίσκεται σε χαμηλή συγκέντρωση, έχει θετικό αντίκτυπο καθώς δρα ως περιοριστικός παράγοντας στην ανάπτυξη βακτηριδίων, καθώς είναι απαραίτητος στην ανάπτυξη πολλών μικροοργανισμών. Οι συγκεντρώσεις μετάλλων και βιταμινών δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3.2 : Συγκεντρώσεις μετάλλων και βιταμινών στο γάλα (μg/100ml) (Wattiaux M.)

Μέταλλα	μg /100 ml	Βιταμίνες	μg /100 ml
Κάλιο (K)	138	Βιταμίνη A	30,0
Ασβέστιο (Ca)	125	Βιταμίνη D	0,06
Χλωριόντα Cl <sup>-</sup>	103	Βιταμίνη E	88,0
Φώσφορος (P)	96	Βιταμίνη K	17,0
Νάτριο (Na)	58	Βιταμίνη B1	37,0
Θείο (S)	30	Βιταμίνη B2	180,0
Μαγνήσιο (Mg)	12	Βιταμίνη B6	46,0
Λοιπά Ίχνη Μετάλλων <sup>1</sup>	< 0,1	Βιταμίνη B12	0,42
		Βιταμίνη C	1,7

<sup>1</sup>: περιλαμβάνει κοβάλτιο, χαλκό, σίδηρο, ψευδάργυρο, σελήνιο, μαγγάνιο, μολυβδαίνιο, ιώδιο κ.ά.

### 3.3.3 Cr(VI)

Παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα  $K_2Cr_2O_7$  (εικόνα 3.7) με περιεκτικότητα ως προς Cr(VI) **1000 mg/l**. Από αυτό το διάλυμα γινόταν προσθήκη σε κάθε αντιδραστήρα συγκέντρωσης **200 μg/l**.



Εικόνα 3.7 :  $K_2Cr_2O_7$  που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή διαλύματος ως πηγή Cr(VI)

### 3.3.4 Θρεπτικά ( $NH_4^+$ , $PO_4^{3-}$ )

Έπειτα από αρχική μέτρηση διηθημένου δείγματος εξόδο από τους αντιδραστήρες, υπολογίστηκαν τιμές αμμωνιακού αζώτου και φωσφόρου μικρότερες από 1mg/l. Επομένως, για την εξασφάλιση της σωστής λειτουργίας των συστημάτων και τη μη έλλειψη θρεπτικών, ακολουθήθηκε η προσθήκη αζώτου και φωσφόρου με τη μορφή διαλυμάτων  $NH_4Cl$  και  $K_2HPO_4$  αντίστοιχα.

Παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα  $NH_4Cl$  με περιεκτικότητα ως προς άζωτο (N) **1000 mg/l**. Από αυτό το διάλυμα γινόταν αρχικά προσθήκη σε κάθε αντιδραστήρα συγκέντρωσης 5 mg/l. Όμως, σε ακόλουθη μέτρηση που έγινε στις 18/01/2012, η ποσότητα αμμωνιακού αζώτου στην έξοδο βρέθηκε μεγαλύτερη από 3mg/l, άρα αφού περίσσευε αρκετή, μειώθηκε η αρχική ποσότητα τροφοδοσίας σε **3mg/l**. Αντίστοιχα, παρασκευάστηκε

και πρότυπο διάλυμα  $K_2HPO_4$  με περιεκτικότητα ως προς φώσφορο (P) **1000 mg/l**. Από αυτό το διάλυμα γινόταν προσθήκη σε κάθε αντιδραστήρα συγκέντρωσης 2 mg/l.

**Πίνακας 3.3:** Συγκέντρωση συστατικών τροφοδοσίας

Συστατικά τροφοδοσίας	C (mg/l)
ΓΑΛΑ (COD)	200
$Cr^{+6}$	0,2
$NH_4-N$	3
$PO_4-P$	2
$NO_3-N$	10

### 3.4 Περιγραφή Καθημερινής Λειτουργίας

#### 3.4.1 Εισαγωγή

Η επιλογή της χρήσης αντιδραστήρων διαλείποντος έργου (SBR) αποτελεί μία χρήσιμη παραλλαγή της συμβατικής μεθόδου συστήματος ενεργού ιλύος. Η διαφορά του έγκειται στο ότι συνδυάζει όλα τα στάδια επεξεργασίας σε μια δεξαμενή. Η εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας έχει το πλεονέκτημα της προσαρμοστικότητας και της ευελιξίας που παρέχει η κυκλική εναλλαγή λειτουργικών φάσεων. Η λειτουργία των συστημάτων SBR περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

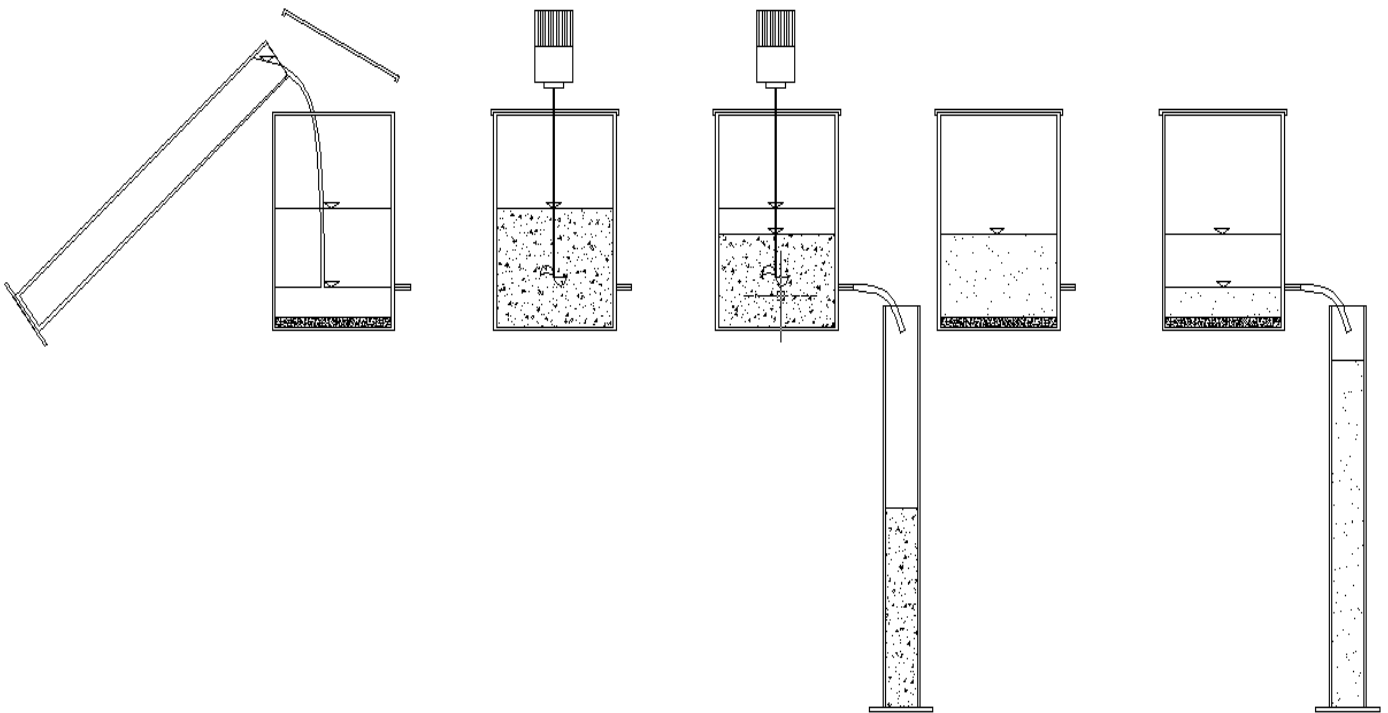
- ✓ **Βήμα πλήρωσης** → Τροφοδοσία του προς επεξεργασία υγρού στον αντιδραστήρα
- ✓ **Βήμα Αντίδρασης** → Κατανάλωση οργανικού υποστρώματος υπό ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος (αερόβιες, ανοξικές, αναερόβιες)
- ✓ **Βήμα καθίζησης** → Διαχωρισμός στερεών από το επεξεργασμένο υγρό σε συνθήκες ηρεμίας
- ✓ **Βήμα Εκκένωσης** → Απόρριψη παραγόμενου υπερκείμενου υγρού από τον αντιδραστήρα

Κατά το βήμα της εκκένωσης γίνεται και αφαίρεση της περίσσειας ιλύος (W) ή εναλλακτικά, μετά το τέλος του δεύτερου βήματος. Ωστόσο, στην δεύτερη περίπτωση ο όγκος που θα πρέπει να αφαιρεθεί είναι σαφώς μεγαλύτερος και καθορίζεται από το ισοζύγιο μάζας των μικροοργανισμών στο οποίο σαφώς εμπλέκεται και ο χρόνος παραμονής του κάθε συστήματος. Ο τύπος από τον οποίο προκύπτει τελικά το W είναι ο ακόλουθος:

$$W = \frac{(V * MLSS - Q * SS_{out} * \theta_c)}{\theta_c * (MLSS - SS_{out})} \quad \text{Εξίσωση 3.1}$$

Για την αρχική ποσότητα λάσπης που αφαιρείται απλοποιούμε την παραπάνω εξίσωση 3.1 με  $SS_{out} = 0$  mg/l, οπότε και προκύπτει η τιμή της από τον εξής απλοποιημένο τύπο:  $W=1/\theta_c * V_{δελ}$  για κάθε αντιδραστήρα. Έπειτα, με βάση τις προκύπτουσες μετρήσεις MLSS και  $TSS_{out}$ , γινόταν καθημερινή επαλήθευση της ποσότητας W για τη διατήρηση του επιθυμητού χρόνου παραμονής στερεών και αναλόγως το αποτέλεσμα γινόταν ανάλογη

προσθήκη στους αντιδραστήρες, από τη λάσπη που κρατήθηκε. Ακολουθούσε ο τερματισμός της ανάδευσης για το στάδιο της καθίζησης διάρκειας 1 ώρας. Μετά το πέρας της καθίζησης γινόταν αρχικά η αφαίρεση του υπερκείμενου υγρού (εκροή) , η τροφοδοσία εκ νέου με νερό βρύσης και τα συστατικά του πίνακα 3.3 για κάθε αντιδραστήρα και η επανεκκίνηση της ανάδευσης. Τα στάδια φαίνονται σχηματικά και στην εικόνα 3.8:



**Εικόνα 3.8** Κύκλος πειράματος στους αντιδραστήρες SBR που χρησιμοποιήθηκαν : γέμισμα, ανάδευση, αφαίρεση λάσπης, καθίζηση, συλλογή εκροής

### 3.4.2 Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

Οι βασικές λειτουργικές παράμετροι που παρακολουθούνταν συστηματικά για τον χαρακτηρισμό και τον έλεγχο των συστημάτων παρουσιάζονται στην συνέχεια, ενώ παρατίθεται στον πίνακα 3.4 η συνοπτική παρουσίαση τους και η συχνότητα παρακολούθησης.

**Πίνακας 3.4:** Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

Μετρούμενη παράμετρος	Συχνότητα
TSS & VSS	καθημερινά
Cr <sup>+6</sup>	2 φορές/εβδομάδα
Διαλυτό COD	2 φορές/εβδομάδα
Redox	2 φορές/εβδομάδα
Θερμοκρασία και pH	2 φορές/εβδομάδα
Ολικό Χρώμιο	1φορά/εβδομάδα

**TSS & VSS:** Η μέτρηση ολικών αιρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό και στην έξοδο καθώς και των πτητικών στερεών στο ανάμικτο υγρό γινόταν καθημερινά, τόσο για τον υπολογισμό της αφαιρούμενης λάσπης από το σύστημα, όσο και για τη μελέτη της πορείας των τιμών τους, ως προς το αν εμφανίζουν σταθερότητα ή αν μεταβάλλονται σε τυχών αλλαγές.

**Cr<sup>+6</sup>:** Το εξασθενές χρώμιο μετριόταν στην διαλυτή φάση της εξόδου του συστήματος 2 φορές την εβδομάδα, για τον έλεγχο της λειτουργίας των συστημάτων, ως προς το ποσοστό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου

**Redox :** Το δυναμικό οξειδοαναγωγής μετριόταν στο διάλυμα ανάμικτου υγρού των αντιδραστήρων 2 φορές την εβδομάδα, ώστε να επαληθευτεί η επικράτηση των αναερόβιων ή αερόβιων συνθηκών, καθώς η τιμή του ORP αποτελεί ένδειξη για τον επικρατέστερο δότη ηλεκτρονίων, ανάλογα τις συνθήκες.

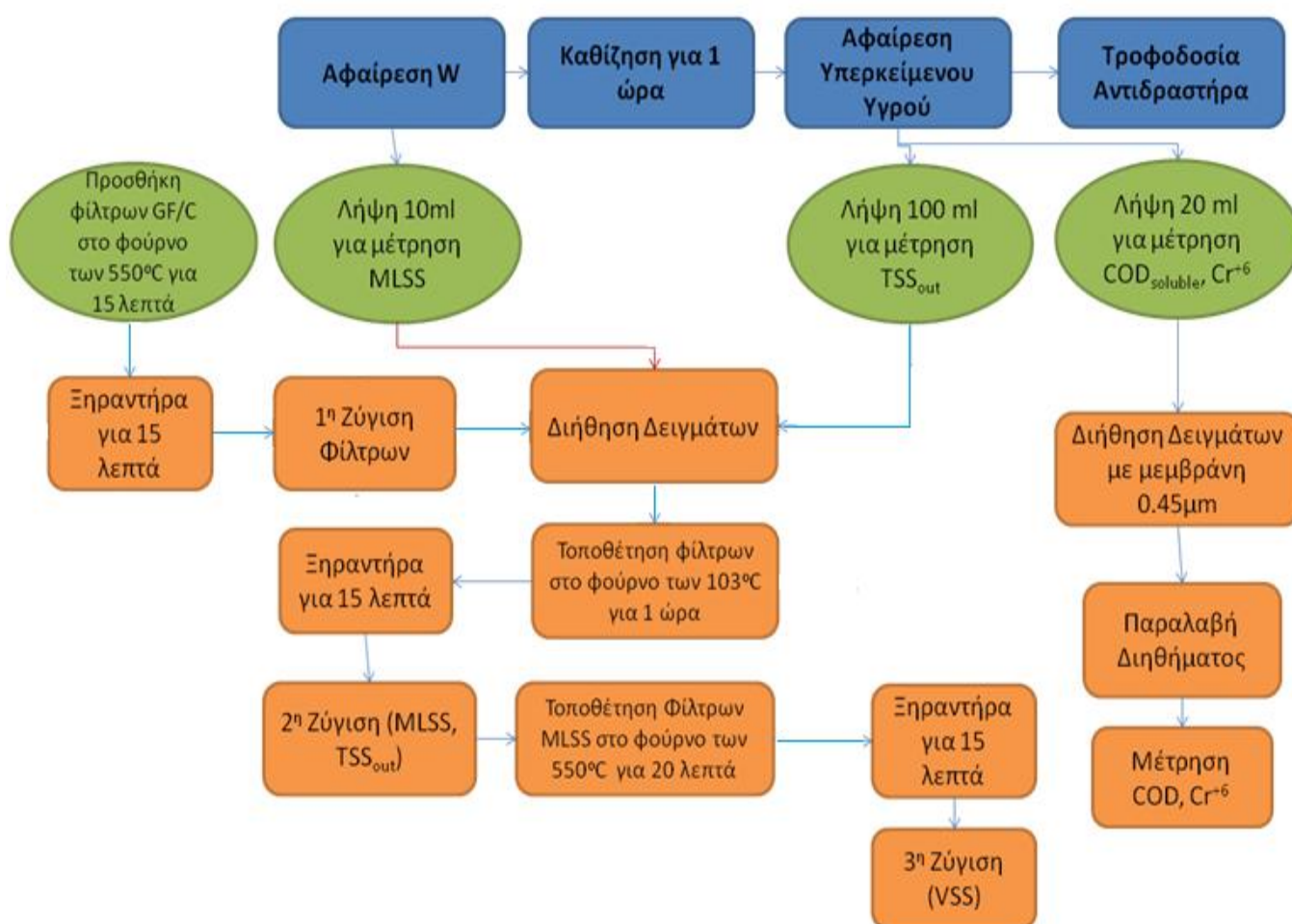
**Διαλυτό COD (Chemical Oxygen Demand):** το διαλυτό COD μετριόταν 2 φορές την εβδομάδα στην έξοδο κάθε δεξαμενής ως δείκτης για τη σωστή λειτουργία των συστημάτων, δηλαδή την κατανάλωση οργανικού φορτίου που μπαίνει στην είσοδο και τον έλεγχο της μη επιβάρυνσης της εξόδου από οργανικό φορτίο

**Θερμοκρασία και pH :** Μετριούνταν 2 φορές την εβδομάδα στο ανάμικτο υγρό των αντιδραστήρων καθώς πρόκειται για παραμέτρους που σαφώς επηρεάζουν τη μικροβιακή ανάπτυξη, την απόδοση της αναγωγής του Cr(VI), αλλά και την προσρόφηση/κατακρήμιση του Cr(III).

**TCr διαλυτό:** Το διαλυτό χρώμιο θεωρούμε πως αφορά στο διηθημένο υπερκείμενο του συστήματος και περιέχει τη διαλυτή φάση του τρισθενούς χρωμίου που δεν έχει προσροφηθεί / κατακρημνιστεί αλλά και το εξασθενές χρώμιο που είναι έτσι κι αλλιώς διαλυτό.

**TCr total:** η μέτρηση ολικού χρωμίου γινόταν τόσο στο ανάμικτο υγρό όσο και στην έξοδο του συστήματος. Η τιμή που προκύπτει εμπεριέχει τόσο τη διαλυτή φάση του Cr(VI) που δεν έχει αναχθεί και του Cr(III) που δεν προσροφήθηκε αλλά και το σωματιδιακό χρώμιο που περιέχεται στους μικροοργανισμούς. Με την αφαίρεση του διαλυτού χρωμίου από το ολικό προκύπτει το σωματιδιακό προσροφημένο χρώμιο το οποίο ανοιγμένο ανά MLSS δίνει μια εικόνα της λάσπης που αφαιρείται ως προς το αν ικανοποιεί τα όρια αγροτικής διάθεσης ή αν χρήζει περαιτέρω επεξεργασίας. Αποτελεί μία ένδειξη για το ποσοστό ολικού χρωμίου που τελικά απομακρύνει το σύστημα και συμβάλει στην κατάστροψη ισοζυγίου χρωμίου καθώς αφορά και στις δύο δυνατές μορφές του (Cr(VI) & Cr(III)).

Συνοπτικά αποδίδεται στην εικόνα 3.9 το διάγραμμα ροής για τις καθημερινές διαδικασίες παρακολούθησης των συστημάτων.



Εικόνα 3.9 Διάγραμμα ροής για τις καθημερινές μετρήσεις των συστημάτων

Εκτός από την καθημερινή λειτουργία των συστημάτων όπως περιγράφηκε, πραγματοποιήθηκαν κάποια επιπλέον πειράματα διακοπτόμενης λειτουργίας (θα αναφέρονται ως batch πειράματα) όπου οι μετρήσεις των παραμέτρων γινόταν περίπου κάθε δύο ώρες, ανάλογα και με την ανταπόκριση του συστήματος. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η μελέτη της κινητικής που ακολουθεί η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, ο προσδιορισμός του ρυθμού απομάκρυνσης  $Cr^{+6}$  αλλά και η λεπτομερέστερη εποπτεία των συστημάτων.



### 3.5 Αναλυτικές Μέθοδοι Προσδιορισμού Λειτουργικών Παραμέτρων

#### 3.5.1 Εισαγωγή

Ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των απαραίτητων παραμέτρων ώστε να ελέγχεται η λειτουργία κάθε συστήματος.

#### 3.5.2 Μέθοδος Προσδιορισμού Διαλυτού Εξασθενούς Χρωμίου

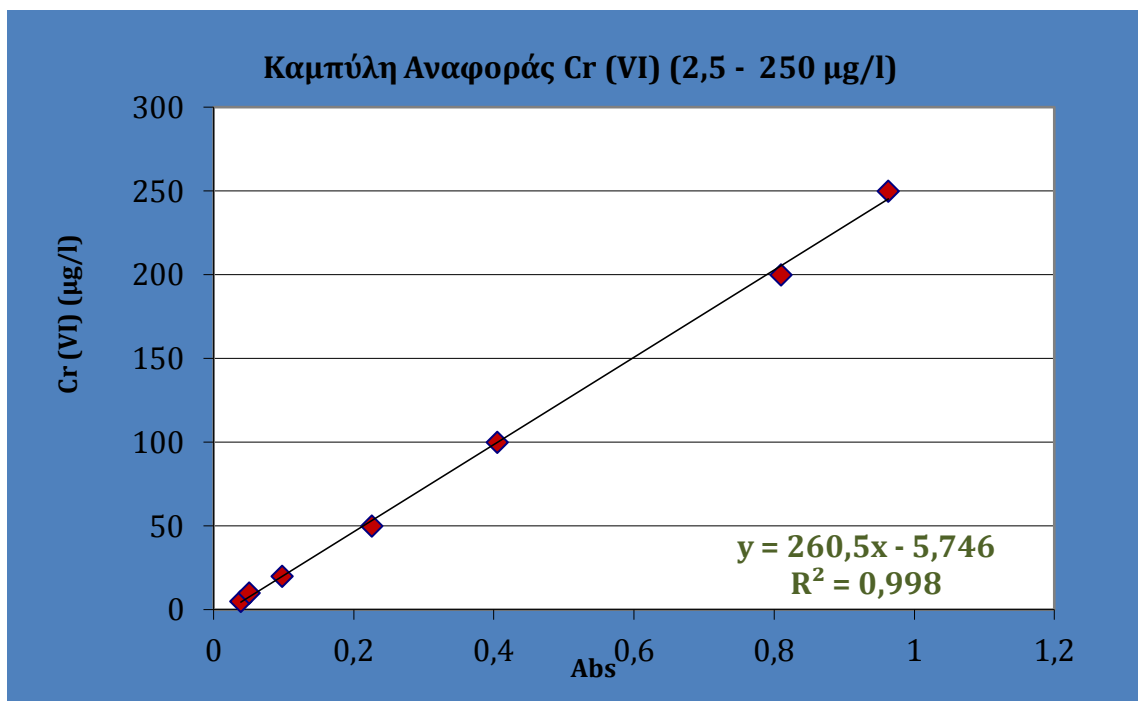
Η μέτρηση του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αντιδραστηρίων HACH, τα LCK 313, τα οποία αφορούν στο εύρος τιμών διαλυτού Cr(VI): 2,5 – 250 µg/l. Το δείγμα, αρχικά, διηθείται με τη βοήθεια αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη (με διάμετρο πόρων 0,45 µm) και 4 ml από το διήθημα εισάγονταν στα φιαλίδια των αντιδραστηρίων. Πραγματοποιείται αντίδραση, κατά την οποία τα ιόντα Cr(VI) αντιδρούν με 1,5 diphenylcabazide ( $C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$ ) για 2 λεπτά και σχηματίζουν 1,5 diphenylcarbazon, το οποίο δημιουργεί ένα κόκκινο σύμπλεγμα με το Cr(VI). Στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση αυτού του συμπλέγματος στο φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2000 (εικόνα 3.10) σε μήκος κύματος ίσο με 543 nm.



**Εικόνα 3.10** Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2000

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του Cr (VI) του δείγματος απαιτείται η κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης. Με πρότυπο διάλυμα εξασθενούς χρωμίου της HACH συγκέντρωσης 1000 mg/l δημιουργήθηκε η καμπύλη αναφοράς για εύρος τιμών 5 - 250 µg/l Cr(VI) η οποία δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα 3.1.





**Διάγραμμα 3.1:** Καμπύλη Αναφοράς Cr(VI)

Με βάση την πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του δείγματος σε Cr(VI) με τη βοήθεια του ακόλουθου τύπου:

$$\text{Cr(VI)} (\mu\text{g/l}) = 260,5 \cdot \text{Abs} - 5,746 \quad \text{Εξίσωση 3.2}$$

όπου: Abs η απορρόφηση του εκάστοτε δείγματος.

Για τον ακριβέστερο προσδιορισμό δειγμάτων που δεν προσδιορίζονται με την παραπάνω μέθοδο (κάτω από το όριο καμπύλης) έγιναν ορισμένες φορές μετρήσεις από αναλυτή του εργαστηρίου με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας.

### 3.5.3 Μέτρηση Ολικού Χρωμίου

Με σκοπό τη μελέτη της τύχης του χρωμίου στους βιολογικούς αντιδραστήρες, μετριόταν 1 φορά την εβδομάδα η τιμή ολικού χρωμίου τόσο στη φάση ανάδευσης αλλά και στο υπερκείμενο υγρό, ως ολικό αλλά και ως ολικό διαλυτό χρώμιο.

#### 1° Στάδιο – Συλλογή δειγμάτων

Οι αναλύσεις ολικού χρωμίου αφορούν σε δείγματα των 50 ml ανάμεικτου υγρού, υπερκείμενου υγρού και υπερκείμενου διηθημένου υγρού από κάθε αντιδραστήρα.

#### 2° Στάδιο – Χώνευση δείγματος

Γίνεται όξινη χώνευση των δειγμάτων σε ήπια θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, τοποθετούνται τα δείγματα σε θερμαντική πλάκα (εικόνα 3.11) για περίπου δύο ώρες στη

θερμοκρασία των 90°C με προσθήκη 1 ml πυκνού νιτρικού οξέος HNO<sub>3</sub> ανά 10 ml δείγματος.



Εικόνα 3.11 Θερμαντική πλάκα χώνευσης δειγμάτων , Cimarec 3

### **3<sup>ο</sup> Στάδιο – Διήθηση χωνευμένου δείγματος**

Μετά το πέρας της χώνευσης και αφού τα δείγματα έχουν επέλθει σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί διήθηση αυτών από μεμβράνες των 0,45 μm.

### **4<sup>ο</sup> Στάδιο – Μέτρηση ολικού Cr**

Τέλος, τα διηθημένα δείγματα μετρώνται με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης. Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο Perkin Elmer 3110 εξοπλισμένο με φούρνο γραφίτη Perkin Elmer HGA – 600 με σύστημα διόρθωσης υποβάθρου λυχνία δευτερίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα 357.9 nm, χρησιμοποιώντας λυχνία κοίλης καθόδου Varian που δεχόταν ρεύμα έντασης 20 mA. Όγκος 20 μl δειγμάτων εισαγόταν 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 στην συνέχεια να καταστραφεί τυχόν υπάρχουσα οργανική ύλη και τέλος να ατομοποιηθούν τα επιθυμητά μέταλλα. Τα στάδια αυτά παρουσιάζονται στον κάτωθι πίνακα (πίνακας 3.5):

**Πίνακας 3.5 :** Περιγραφή σταδίων Λειτουργίας Φασματομέτρου Ατομικής Απορρόφησης

<b>Χρώμιο (Cr)</b>				
<b>Πρόγραμμα ανάλυσης</b>				<b>Τροποποιητής</b>
<b>Στάδιο</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Χρόνος (sec) μέχρι σταθεροποίηση θερμοκρασίας</b>	<b>Χρόνος θέρμανσης (sec)</b>	<b>0,05 mg Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>
<b>Ξήρανση</b>	120	10	60	
<b>Προεπεξεργασία</b>	1650	20	30	
<b>Ατομοποίηση</b>	2500	0	4	
<b>Καθαρισμός</b>	2600	1	3	

### 3.5.4 Μέτρηση Σωματιδιακού Εξασθενούς Χρωμίου

Βάσει της βιβλιογραφίας, λίγες εργασίες έχουν αναφερθεί στην ικανότητα βιομάζας (ζώσας ή νεκρής) να προσροφά Cr(VI) και δεν έχουν δείξει ιδιαίτερη ικανότητα της ενεργού ιλύος ως προσροφητικό υλικό για το Cr(VI). Έτσι και αλλιώς, η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου έχει αποδειχθεί άμεσα εξαρτώμενη από την τιμή του pH, καθώς αυξάνεται σε χαμηλές τιμές, ειδικά στο διάστημα 1 – 4, όπου η κύρια μορφή του είναι η  $\text{HCrO}_4^-$ , που είναι και η πιο εύκολα προσροφήσιμη (Demirbas E. et al.,2004). Βέβαια, στις συνθήκες που επικρατούν στον αντιδραστήρα με  $\text{pH} \approx 7$ , δε αναμενόταν μεγάλο ποσοστό προσροφημένου Cr(VI).

Ωστόσο, στα πλαίσια ελέγχου της πιθανότητας προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου στη βιομάζα, εφαρμόστηκε μέθοδος με βάση τη βιβλιογραφική έρευνα για τον προσδιορισμό σωματιδιακού εξασθενούς. Δοκιμάστηκε η μέθοδος της ήπιας αλκαλικής χώνευσης κατά την οποία το Cr(VI) εξάγεται από όλες τις διαλυτές, προσροφημένες και κατακρημνισμένες μορφές ενώσεων στις οποίες υπάρχει. Τα στάδια της διαδικασίας που ακολουθήθηκε περιγράφονται παρακάτω:

#### 1<sup>ο</sup> Στάδιο – Προετοιμασία δείγματος

- Ογκομέτρηση δείγματος από ανάμεικτο υγρό αντιδραστήρα ( $V_1$ )
- Μέτρηση συγκέντρωσης δείγματος ( $MLSS_1$ )
- Συμπύκνωση δείγματος **1:10** με **1:20** ( $V_2$ )
- Μέτρηση συγκέντρωσης μετά την συμπύκνωση ( $MLSS_2$ )
- Μέτρηση διαλυτού  $\text{Cr}^{+6}$  σε διηθημένο δείγμα από το W
- Σε ειδικό δοχείο τοποθετούνται:

**a=2ml** από το συμπυκνωμένο δείγμα ( $V_2, MLSS_2$ )

(θα πρέπει  $m=MLSS_2 \cdot a < 30ml$  , δηλαδή με δεδομένο το  $MLSS_2$  προκύπτει το  $a$  που ενδέχεται να μην είναι πάντα 2ml)

**10ml** NaOH-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (διάλυμα χώνευσης)

Προκύπτει αραιωμένο δείγμα όγκου **12ml** ( $V_3$ )

Παρασκευή NaOH-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

*Σε 1l* απιονισμένου νερού προστίθενται:

- NaOH : **20g ±0.05g**

- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: **30g±0.05g**

Έλεγχος pH > 11.5

2° Στάδιο – Χώνευση δείγματος

Τοποθέτηση δοχείου στη συσκευή υπερήχων και χώνευση στους 70°C για 45 λεπτά.

3° Στάδιο – Διήθηση χωνευμένου δείγματος

-Αραιώνεται το δείγμα ( $V_3$ ) στα **20ml** ( $V_4$ )

-Το δείγμα διηθείται από μεμβράνη 0.45μm μέχρι να συλλεχθεί όγκος **15-16ml** ( $V_5$ )

-Μεταφέρεται το διηθημένο δείγμα ( $V_5$ ) σε ποτήρι ζέσεως για ρύθμιση pH

4° Στάδιο – Εξουδετέρωση/μείωση pH

-Στο ποτήρι ζέσεως προστίθεται στάγδην **HNO<sub>3</sub> 5M** με παράλληλη χειροκίνητη ανάδευση μετρώντας παράλληλα τη μείωση της τιμής του pH μέχρι φτάσει την τιμή 6,1.

-Μετράται ο όγκος διαλύματος οξέος που προστέθηκε

-Υπολογίζεται ο νέος όγκος ( $V_6$ ) του δείγματος (η προσθήκη του διαλύματος οξέος το αραιώσει)

5° Στάδιο – Μέτρηση διαλυτού Cr<sup>+6</sup>

-Στο τελικό δείγμα μετράται το διαλυτό πλέον Cr<sup>+6</sup> με τη φασματοφωτομετρική μέθοδο .

**Με τις κατάλληλες αναγωγές στους όγκους  $V_1-V_6$  η παραπάνω μέτρηση δίνει την τιμή του σωματιδιακού Cr<sup>+6</sup>**

Κατά την εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου προέκυψαν κάποια προβλήματα στην τελική μέτρηση των δειγμάτων, γεγονός που ενέτειναν την αβεβαιότητα μας για την

αξιοπιστία της μεθόδου. Γι αυτό το λόγο στάλθηκαν τα δείγματα σε εξωτερικό εργαστήριο για σύγκριση των αποτελεσμάτων. Τελικά, τα αποτελέσματα αυτά σε σχέση με τους δικούς μας υπολογισμούς προέκυψαν περίπου 2 τάξεις μεγέθους χαμηλότερα,  $\text{ng Cr}^{+6}/\text{mg VSS}$ , οπότε και επιβεβαιώνεται η υπόθεση μας για την αμελητέα προσρόφηση του εξασθενούς στην βιομάζα.

### 3.5.5 Προσδιορισμός Στερεών

#### Εισαγωγή

Με σκοπό τον προσδιορισμό των ολικά αιωρούμενων στερεών και των οργανικά αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό αλλά και στην έξοδο των συστημάτων ακολουθήθηκε η τεχνική προσδιορισμού που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater και περιλαμβάνει τα εξής βήματα διαχωρισμός μέσω διήθησης, εξάτμιση, καύση, ζύγιση.

Ο διαχωρισμός των στερεών μεταξύ αιωρούμενων και διαλυτών γίνεται μέσω διύλισης. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: α) φίλτρα με πόρους και β) στρωματικά φίλτρα. Τα πρώτα (πχ μεμβράνες) φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου (πχ 0,22, 0,45  $\mu\text{m}$ ) και απομακρύνουν τα σωματίδια στην επιφάνειά τους μη επιτρέποντας την διέλευση σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης της διαμέτρου των πόρων που φέρουν. Τα δεύτερα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο (πχ glass fibre filters GF/C). Τα στρωματικά φίλτρα (πχ GF/C φίλτρα) χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών.

Ακολουθεί η εξάτμιση του νερού, η οποία γίνεται στους 103-105°C ή 179-181°C. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες συνήθως χρησιμοποιούνται όταν έχουμε δείγματα που περιέχουν οργανικές ουσίες που μπορεί να εξατμισθούν μαζί με το νερό στους 180°C. Γενικά παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών στους 103°C. Μόνο κάποιες μικρές ποσότητες  $\text{CO}_2$  μπορεί να εκλυθούν λόγω μετατροπής των όξινων ανθρακικών σε ανθρακικά. Κάποια προβλήματα παρουσιάζονται κατά τον διαχωρισμό του νερού από τα στερεά στους 103°C λόγω κάποιων ποσοτήτων νερού που δεν εξατμίζονται πλήρως λόγω παγίδευσης του νερού σε κρυστάλλους ένυδρων ανόργανων αλάτων. Σε αυτές τις περιπτώσεις προτιμάται η μέτρηση των στερεών στους 179-181°C, όπου όμως υπάρχει ο κίνδυνος απώλειας ποσοτήτων ανθρακικού αμμωνίου. Στη περίπτωση του συγκεκριμένου πειράματος που αφορά σε συνθετικά λύματα προτιμάται η θερμοκρασία των 103°C.

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν:

- ✓ αναλυτικός ζυγός ακριβείας
- ✓ φούρνοι 103 °C και 550 °C
- ✓ ξηραντήρας
- ✓ φίλτρα GF/C με διάμετρο πόρων 1,2  $\mu\text{m}$

### Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS)

Ζυγίζουμε προξηραμένο φίλτρο GF/C διαμέτρου 4,7 cm με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας. Τοποθετούμε το φίλτρο στη συσκευή διήθησης και χρησιμοποιώντας την αντλία κενού διηθούμε ποσότητα δείγματος, 10 ml για δείγματα ανάμικτου υγρού και 50-100 ml για δείγματα εξόδου. Αφαιρούμε το φίλτρο με τη λαβίδα και τοποθετούμε το δείγμα στο φούρνο των 103°C για 1 hr. Στη συνέχεια μεταφέρουμε το φίλτρο από τον φούρνο στον ξηραντήρα και το αφήνουμε για 15 min και επαναλαμβάνουμε μέτρηση του βάρους του δείγματος χρησιμοποιώντας τον αναλυτικό ζυγό. Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$TSS (mg/l) = \frac{Zύγιση_{τελική} - Zύγιση_{αρχική}}{V_{δείγματος}} * 10^6 \quad \text{Εξίσωση 3.3}$$

όπου:

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

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

V: ο όγκος του δείγματος (ml)

### Προσδιορισμός αιωρούμενων οργανικών στερεών (VSS)

Αφού ολοκληρωθεί η παραπάνω διαδικασία τοποθετούμε το φίλτρο σε φούρνο στους 550°C για 15 min με σκοπό την καύση των οργανικών στερεών. Αφαιρούμε το δείγμα από τον φούρνο και το τοποθετούμε σε ξηραντήρα για 15 min. Στη συνέχεια μετράται το βάρος του φίλτρου. Η μείωση του βάρους μετά την καύση αντιστοιχεί στην ποσότητα των οργανικών αιωρούμενων στερεών και η συγκέντρωση αυτών υπολογίζεται από τη σχέση:

$$VSS (mg/l) = \frac{Zύγιση_{103°C} - Zύγιση_{550°C}}{V_{δείγματος}} * 10^6 \quad \text{Εξίσωση 3.4}$$

όπου:

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

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

V: ο όγκος του δείγματος (ml)





Εικόνα 3.12 Φούρνοι για τον προσδιορισμό ολικών (αριστερά) και οργανικών (δεξιά) στερεών



Εικόνα 3.13 Ηλεκτρονικός ζυγός (αριστερά), Ξηραντήρας φίλτρων (δεξιά)

### 3.5.6 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

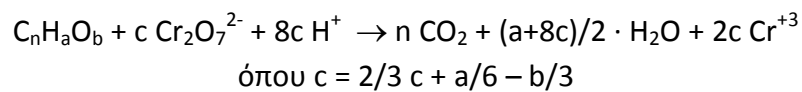
#### Εισαγωγή

Η μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται ευρύτατα για την μέτρηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε λύματα. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα.

### Μέθοδος μέτρησης COD

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

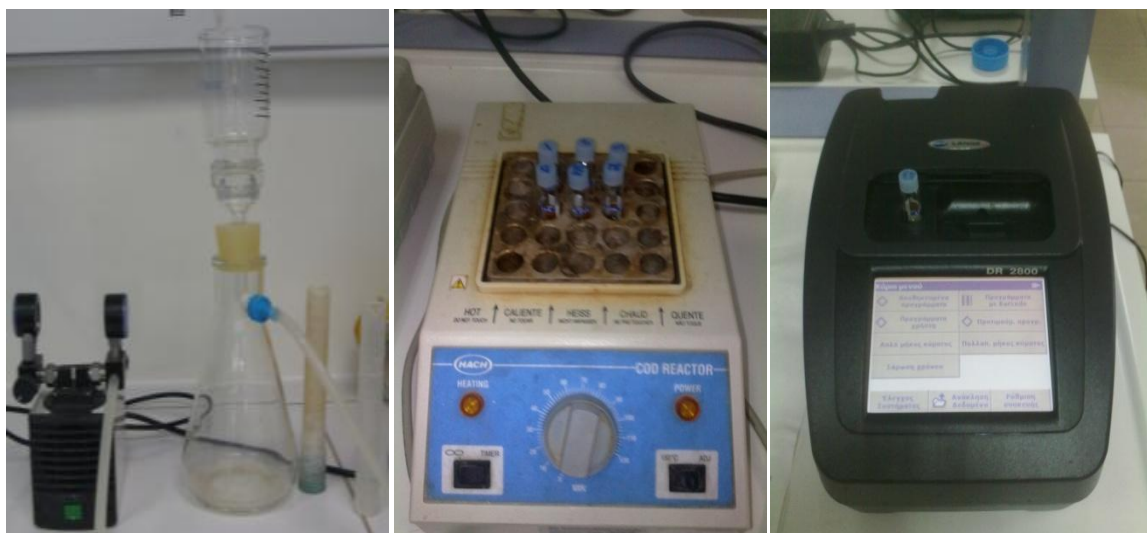
Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD δίνεται κατωτέρω:



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

Για τη διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν:

- ✓ συσκευή χώνευσης φιαλιδίων,
- ✓ φιαλίδια COD με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και θειικό υδράργυρο HgSO<sub>4</sub>
- ✓ φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR 2000



**Εικόνα 3.14** Συσκευή διήθησης, Χωνευτής για φιαλίδια COD και φασματοφωτόμετρο HACH



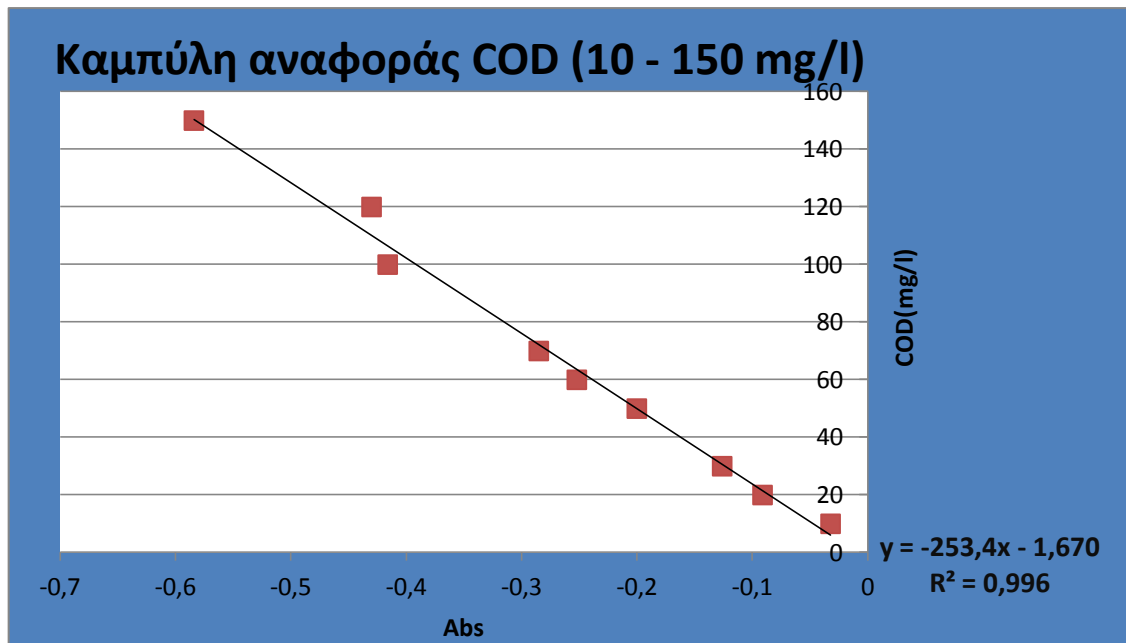
### Προσδιορισμός ολικού COD με φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός

Προσθέτουμε 2 ml δείγματος στα φιαλίδια που περιέχουν τα αντιδραστήρια και τα κλείνουμε με προσοχή. Τοποθετούμε τα φιαλίδια και ένα δείγμα απιονισμένου νερού στη συσκευή χώνευσης, όπου θερμαίνονται στους 150<sup>0</sup>C, για περίπου 2 hr. Αφήνουμε τα δείγματα να κρυώσουν για 30 min και στη συνέχεια μετρούμε τη συγκέντρωση του ολικού COD κάθε δείγματος χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2010 σε μήκος κύματος ίσο με 620 nm, αφού πρώτα μηδενίσουμε την ένδειξη απορρόφησης με ένα χωνεμένο τυφλό (2ml απιονισμένου νερού αντί δείγματος στο φιαλίδιο COD).

### Προσδιορισμός διαλυτού COD με φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός

Για τη μέτρηση του διαλυτού COD, το δείγμα, αρχικά, διηθούνταν με τη βοήθεια αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη (με διάμετρο πόρων 0,45 μm) και 2 ml από το διήθημα εισάγονταν στα φιαλίδια COD της LANGE με κωδικό LCK 314 με τα αντιδραστήρια. Αφήνουμε τα δείγματα να κρυώσουν για 30 min και στη συνέχεια μετρούμε τη συγκέντρωση του διαλυτού COD χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2000, αφού πρώτα μηδενίσουμε με το δείγμα του χωνεμένου τυφλού, το οποίο περιέχει 2ml απιονισμένου νερού. Στην περίπτωση αυτή, των χαμηλών συγκεντρώσεων, μετράμε τα δείγματα σε μήκος κύματος ίσο με 448 nm καθώς σε αυτή την περίπτωση μετράται το υπολειπόμενο εξασθενές χρώμιο και οι τιμές απορρόφησης αναμένονται μειούμενες με την αύξηση της συγκέντρωσης COD.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του COD στο εύρος των χαμηλών τιμών, 15 – 150 mg/l COD, πραγματοποιήθηκε κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης. Τα πρότυπα διαλύματα κατασκευάστηκαν από οξικό οξύ αρχικής συγκέντρωσης 1000 mg/l με κατάλληλες αραιώσεις που είχαν εύρος από 10 – 150 mg/l COD. Οι απορροφήσεις των γνωστών συγκεντρώσεων των προτύπων μετρήθηκαν, στη συνέχεια, με φασματομέτρο ορατού φωτός και η καμπύλη βαθμονόμησης που προέκυψε δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα 3.2.



**Διάγραμμα 3.2** :Καμπύλη βαθμονόμησης COD (10 – 150mg/l)

Με βάση την πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του δείγματος σε COD με τη βοήθεια του ακόλουθου τύπου:

$$\text{COD (mg/l)} = - 253,4 \cdot \text{Abs} - 1,67 \quad \text{Εξίσωση 3.5}$$

όπου: Abs η απορρόφηση του εκάστοτε δείγματος.

Χρησιμοποιώντας για το μηδενισμό της ένδειξης απορρόφησης, ένα χωνεμένο τυφλό (2ml απιονισμένου νερού αντί δείγματος στο φιαλίδιο COD), οι μετρούμενες τιμές απορρόφησης των δειγμάτων αναμένονται αρνητικές, καθώς σε αυτή την περίπτωση το τυφλό έχει τη μέγιστη απορρόφηση, αφού το εξασθενές χρώμα που περιέχεται στο φιαλίδιο δεν έχει καταναλωθεί. Για αυτό το λόγο και οι μετρούμενες απορροφήσεις στην πρότυπη καμπύλη αναφοράς έχουν αρνητικές τιμές.

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

Το νιτρικό άζωτο (NO<sub>3</sub> - N), ορίζεται ως η ποσότητα αζώτου που υπολογίζεται στα νιτρικά ιόντα και μόνο. Ο προσδιορισμός τους γίνεται με χρήση φιαλιδίων με αντιδραστήρια της Hach Lange με κωδικό LCK 339 και βασίζεται στην αντίδραση των νιτρικών ανιόντων με 2,6 - διμεθυλφαινόλη προς σχηματισμό 4 - νίτρο - 2,6 - διμεθυλφαινόλη, σε διάλυμα που περιέχει θειικό και φωσφορικό οξύ. Η διαδικασία ανάλυσης προτείνεται από την κατασκευάστρια εταιρία ως εξής: σε κάθε φιαλίδιο προστίθεται 1ml δείγματος και 0,2 ml από το περιεχόμενο στη συσκευασία διάλυμα. Στη συνέχεια ανακινούμε το φιαλίδιο και περιμένουμε 15 min. Μηδενίζουμε με ένα φιαλίδιο blank με νερό και μετράμε την απορρόφηση στα 345nm.

Το εύρος τιμών νιτρικού αζώτου που μετράται είναι μεταξύ 0,23 – 13,50 mg/l NO<sub>3</sub> – N. Για τον υπολογισμό συγκεντρώσεων απαιτείται η χρήση καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία κατασκευάζεται από πρότυπα διαλύματα νιτρικού καλίου (KNO<sub>3</sub>). Η καμπύλη αυτή είχε ήδη κατασκευαστεί και χρησιμοποιήθηκε για τη μετατροπή των τιμών απορρόφησης σε συγκέντρωση νιτρικού αζώτου και δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\text{NO}_3 - \text{N (mg/l)} = 8,8364 * \text{Abs} + 0,0210 \quad \text{Εξίσωση 3.6}$$

### 3.5.8 Μέτρηση Αμμωνιακού Αζώτου (NH<sub>4</sub> - N)

Το αμμωνιακό άζωτο (NH<sub>4</sub> – N), ορίζεται ως η ποσότητα αζώτου που υπολογίζεται στα αμμωνιακά ιόντα και μόνο. Ο προσδιορισμός τους γίνεται με χρήση φιαλιδίων με αντιδραστήρια της Hach Lange με κωδικό LCK 304 και βασίζεται στην αντίδραση των αμμωνιακών ιόντων σε pH 12,6 με ανιόντα ClO<sup>-</sup> και σαλικυλικά ιόντα C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)COO<sup>-</sup> υπό την παρουσία Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO].2H<sub>2</sub>O, που δρα ως καταλύτης στο σχηματισμό indorphenol blue (N-(p-dimethylaminophenyl)-1,4-naphthoquinoneimine). Η διαδικασία ανάλυσης έχει ως εξής: σε κάθε φιαλίδιο προστίθεται 5ml δείγματος, ανακινούμε το φιαλίδιο 2 -3 φορές και περιμένουμε 15 min. Μηδενίζουμε με ένα φιαλίδιο blank με απιονισμένο νερό και μετράμε την απορρόφηση στα 604 nm.

Το εύρος τιμών αμμωνιακού αζώτου που μετράται είναι μεταξύ 0,015 – 2,0 mg/l NH<sub>4</sub> – N. Η μέτρηση της συγκέντρωσης τους γίνεται απευθείας με χρήση προγράμματος barcode από το φασματοφωτόμετρο, από όπου διαβάζεται ο κωδικός του κάθε φιαλιδίου και μεταφράζεται η απορρόφηση αυτόματα σε τιμή συγκέντρωσης NH<sub>4</sub> – N σε mg/l.

### 3.5.9 Προσδιορισμός pH

Το pH μετρήθηκε με φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Εικόνα 3.15 Φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW

### 3.5.10 Προσδιορισμός δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox/ORP)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι ένας δείκτης του πόσο ισχυρή είναι ή οξειδωτική/αναγωγική ικανότητα ενός διαλύματος. Η τιμή του εξαρτάται από τη συγκέντρωση στο διάλυμα αντίστοιχων ενώσεων. Χαρακτηριστικές ενώσεις με οξειδωτική δράση είναι το οξυγόνο, τα νιτρικά ιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ), τα θειικά ιόντα ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), ενώ αντίστοιχα αναγωγικές ενώσεις είναι τα αμμωνιακά ιόντα ( $\text{NH}_4^+$ ), το θειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), και το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Οι τιμές του Redox κυμαίνονται μεταξύ -300 έως +400 mV με τις πιο αρνητικές τιμές να δηλώνουν αναγωγικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα όσον αφορά σε συστήματα βιολογικής επεξεργασίας, στην περιοχή τιμών +50 mV και άνω υπάρχει ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, όπως είναι το διαλυμένο οξυγόνο. Για τιμές +50 έως -50 mV μοριακό οξυγόνο δεν είναι διαθέσιμο, αλλά νιτρικά και νιτρώδη ιόντα δρουν ως ήπιοι οξειδωτικοί παράγοντες (ανοξικές συνθήκες) ενώ τέλος στις πιο χαμηλές τιμές επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Συγκεντρωτικά, στον πίνακα 3.6 παρουσιάζεται η αντιστοίχιση τιμών ORP και συνθηκών. (Gerardi M.). Το Redox μετρήθηκε με συσκευή της εταιρείας WTW (εικόνα 3.18).

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

Περιοχή Τιμών ORP (mV)	Οξειδωτικοί / Αναγωγικοί Παράγοντες	Επικρατούσες Συνθήκες
>+ 50	$\text{O}_2$	Οξειδωτικές / Αερόβιες
+50 έως -50	$\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$	Ανοξικές
<-50	$\text{SO}_4^{2-}$	Αναγωγή Θεικών Ιόντων/Αναερόβιες
<-100	Οργανικές Ενώσεις	Οξυγένεση/Αναερόβιες
<-300	$\text{CO}_2$	Παραγωγή Βιοαερίου / Αναερόβιες



Εικόνα 3.16 Συσκευή μέτρησης Redox της WTW

### 3.5.11 Μέτρηση διαλυμένου Οξυγόνου, Θερμοκρασίας (DO, T)

Η μέτρηση διαλυτού οξυγόνου και θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με το φορητό οξυγονόμετρο Oxi 3301 της εταιρείας WTW. Το συγκεκριμένο οξυγονόμετρο περιλάμβανε και στοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας, όποτε σε κάθε αντιδραστήρα μετριόταν ταυτόχρονα και η θερμοκρασία σε °C, αλλά και το διαλυμένο οξυγόνο σε mg/l.



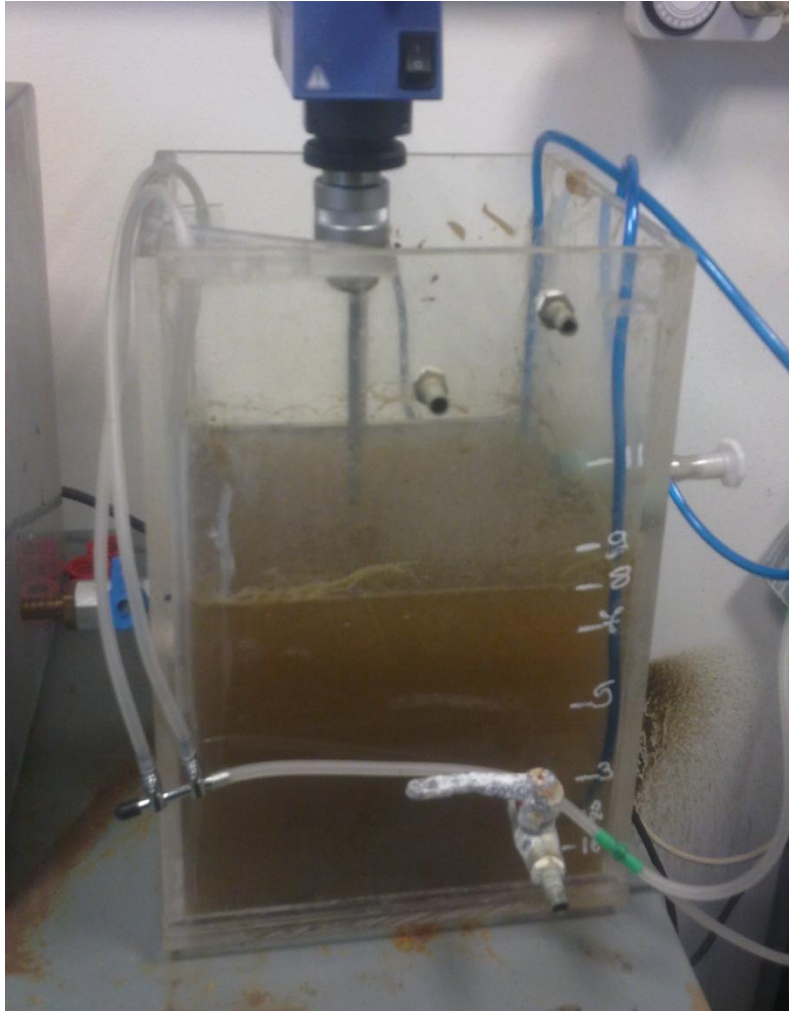
Εικόνα 3.17 Συσκευή μέτρησης DO, T μοντέλο Oxi 3301 της WTW



## Κεφάλαιο 4: Αναερόβιος –Αερόβιος Αντιδραστήρας

### 4.1 Εισαγωγή

Η λειτουργία αναερόβιου – αερόβιου αντιδραστήρα μελετήθηκε σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης ροής, SBR όγκου  $V = 7,8\text{l}$  αρχικά, ο οποίος τροφοδοτούνταν καθημερινά με νερό συγκέντρωσης  $200\ \mu\text{g/l Cr}^{+6}$  και συγκέντρωση τροφής  $200\ \text{mg/l COD}$ . Η εκκίνηση του αναερόβιου - αερόβιου αντιδραστήρα έγινε με  $2\ \text{l}$  ανάμικτου υγρού ( $\approx 3000\ \text{mg/l MLSS}$ ) από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας (εικόνα 4.1).



**Εικόνα 4.1** Εικόνα αναερόβιου - αερόβιου αντιδραστήρα κατά την εκκίνηση λειτουργίας του

Ο χρόνος εγκλιματισμού της βιομάζας θεωρούμε ότι είναι  $3\theta_c$  (9 ημέρες). Ο αντιδραστήρας λειτούργησε από 01/12/2011 έως 9/7/2012 υπό αναερόβιες – αερόβιες συνθήκες, αλλά με ενδιάμεσες τροποποιήσεις. Ο χρόνος παραμονής αρχικά ήταν 3 ημέρες και ο κύκλος λειτουργίας του ήταν 24 ώρες και περιελάμβανε αρχικά 12 ώρες λειτουργίας υπό ανάδευση χωρίς αερισμό (αναερόβιες συνθήκες), 10 ώρες λειτουργίας υπό ανάδευση παρουσία αερισμού (αερόβιες συνθήκες), 1 ώρα καθίζηση και 1 ώρα άδειασμα και τροφοδοσία. Ωστόσο, στις **3/2/2012** με βάση την παρατηρούμενη συμβολή των αναερόβιων συνθηκών στη μείωση του εξασθενούς, από τις μέχρι τότε μετρήσεις,



αυξήθηκε ο χρόνος αναερόβιων συνθηκών από 12 σε 14 ώρες, αλλαγή που τελικά διατηρήθηκε ως το τέλος λειτουργίας του αντιδραστήρα. Οπότε τα γενικά χαρακτηριστικά του συστήματος εμφανίζονται παρακάτω:

**Πίνακας 4.1** Αρχικά Λειτουργικά χαρακτηριστικά Αναερόβιου – Αερόβιου Συστήματος

<b>Χαρακτηριστικά συστήματος</b>	<b>Τιμή</b>
<b>Χρόνος παραμονής στερεών (θc)</b>	3 ημέρες
<b>Υδραυλικός χρόνος παραμονής</b>	24 ώρες
<b>Q</b>	5,2 l
<b>V</b>	7.8 l
<b>Αερόβια Λειτουργία</b>	8 ώρες
<b>Αναερόβια Λειτουργία</b>	14 ώρες
<b>Καθίζηση</b>	1 ώρα
<b>Άδειασμα/Τροφοδοσία</b>	1 ώρα

Η αφαίρεση της λάσπης και του υπερκείμενου υγρού διεξαγόταν από την κατώτερη οπή του αντιδραστήρα που είναι στα 2,6 l, όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.2.



**Εικόνα 4.2** Εικόνα αναερόβιου – αερόβιου κατά τη κανονική λειτουργία του (φάση καθίζησης)

Η λειτουργία του αναερόβιου – αερόβιου αντιδραστήρα θα μελετηθεί σε τρεις κύριες φάσεις, λόγω της τροποποίησης της προστιθέμενης προς επεξεργασία εισόδου. Πιο



συγκεκριμένα, στις **19/03/2012** διπλασιάστηκε η είσοδος του συστήματος και αναλογικά και η ποσότητα χρωμίου με σταθερή όμως την ποσότητα τροφής (COD). Ως τότε ο αντιδραστήρας έδινε υψηλές αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, οπότε και δοκιμάστηκε αυτή η τροποποίηση για να διερευνηθούν τα όρια του συστήματος ως προς τη δυνατότητα απομάκρυνσης χρωμίου, σε μία διπλάσια τροφοδοσία π.χ..

Ωστόσο, το σύστημα δεν έδειξε να λειτουργεί αποδοτικά στην διπλάσια είσοδο Q, τα αιωρούμενα στερεά μειώθηκαν σημαντικά, λόγω αραιώσης τους σε διπλάσιο Q, χωρίς ανάλογη αύξηση τροφής (COD) και οι αποδόσεις ως προς το εξασθενές χρωμίου εξόδου μειώθηκαν σημαντικά. Επομένως, στις **12/04/2012** διπλασιάστηκε ο χρόνος παραμονής των στερεών από 3 σε 6 ημέρες με σκοπό την αύξησή τους και την «τόνωση» του συστήματος. Επειδή η αλλαγή του χρόνου παραμονής έγινε σε διάστημα 8<sup>th</sup> από την προηγούμενη αλλαγή, από τα οποία τα τρία πρώτα ήταν στη φάση εγκλιματισμού του συστήματος στη διπλή είσοδο, η δεύτερη αυτή αλλαγή στην ουσία αποτελεί μέρος της πρώτης και θα μελετηθούν συνδυαστικά. Εξάλλου, η αλλαγή του χρόνου παραμονής έγινε ακριβώς για να ενισχύσει την πρώτη αλλαγή που δεν έδειξε να αποδίδει.

Τέλος, επειδή η απόδοση του συστήματος ως προς το χρώμιο δεν έδειξε έπειτα από ένα μήνα κάποια βελτίωση, στις **4/5/2012** η είσοδος του συστήματος έγινε από 2Q 1,5Q με σταθερή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου ίση με 200μg/l και συγκέντρωση COD εισόδου ίση με 133,34mg/l. Το σύστημα δούλεψε με 1,5Q και 1,5Cr(VI) σε θc = 6 ημέρες ως το τέλος λειτουργίας του, στις 9/7/2012. Η τροφοδοσία των τριών φάσεων δίνεται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 4.2. Τροφοδοσία Συστήματος Αναερόβιου – Αερόβιου Αντιδραστήρα

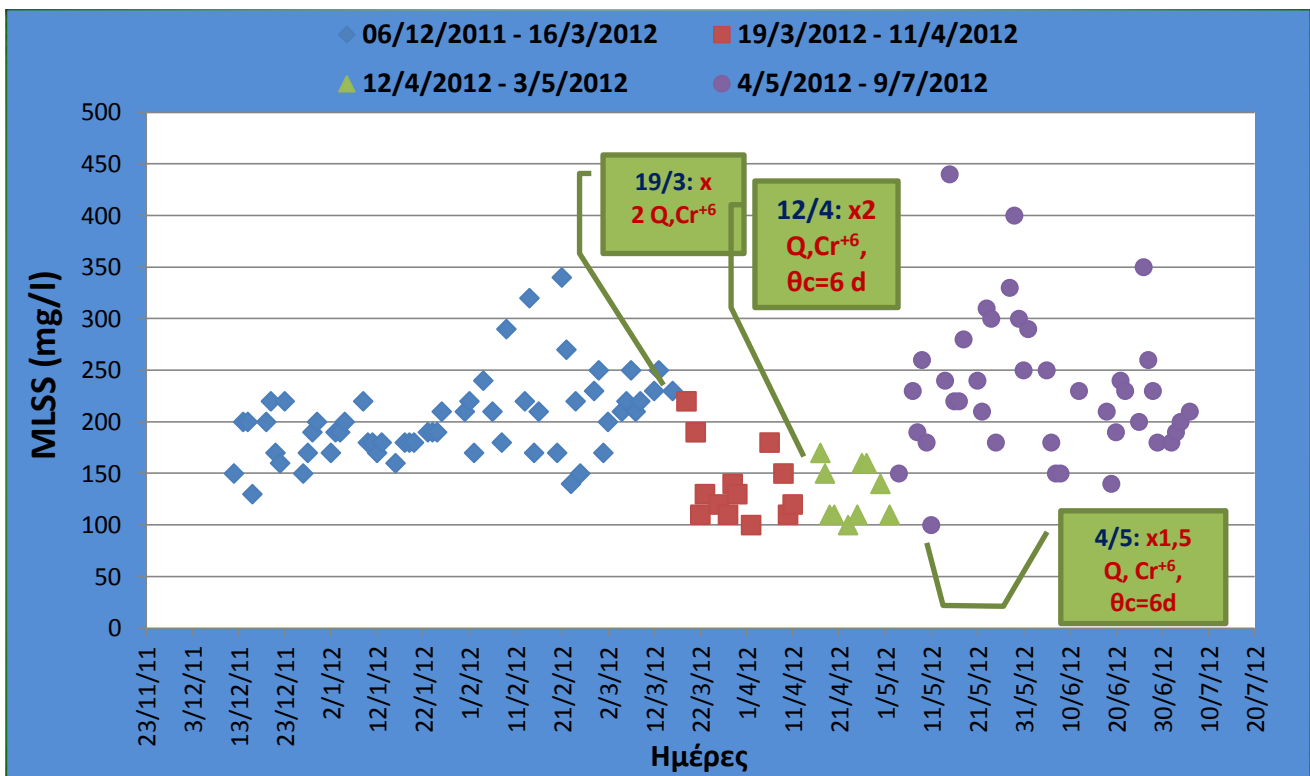
Ουσίες που προστίθεντο	1 <sup>η</sup> Φάση Τιμή	2 <sup>η</sup> Φάση Τιμή	3 <sup>η</sup> Φάση Τιμή
Ημερομηνίες	1/12/2012 – 16/3/2012	19/3/2012 – 4/5/2012	4/5/2012 – 9/7/2012
Q (l)	5,2	10,4	7,8
V <sub>total</sub> (l)	7,8	13	10,4
Γάλα	1 ml/l	0,5 ml/l	0,67ml/l
Αμμωνιακά (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N)	3 mg/l	3 mg/l	3 mg/l
Φωσφορικά (PO <sub>4</sub> -P)	2 mg/l	2 mg/l	2 mg/l
Cr <sup>+6</sup> (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	200 μg/l	200 μg/l	200 μg/l

Στις παραγράφους που ακολουθούν μελετώνται οι καθημερινές λειτουργικές παράμετροι, τα πειράματα batch καθώς και οι μετρήσεις ολικού χρωμίου για τις τρεις φάσεις του αναερόβιου – αερόβιου αντιδραστήρα.

## 4.2. Παρακολούθηση/ Λειτουργία Συστήματος

### 4.2.1 Καθημερινές Μετρήσεις Αιωρούμενων Ολικών/ Πτητικών Στερεών και Στερεών Εξόδου

Οι καθημερινές μετρήσεις που αφορούσαν στον υπολογισμό των συγκεντρώσεων αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό (MLSS) και στην εκροή του συστήματος ( $TSS_{out}$ ), για τον υπολογισμό της παραγόμενης περίσσειας ιλύος ( $W$ ) φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα 4.1 για κάθε φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα:

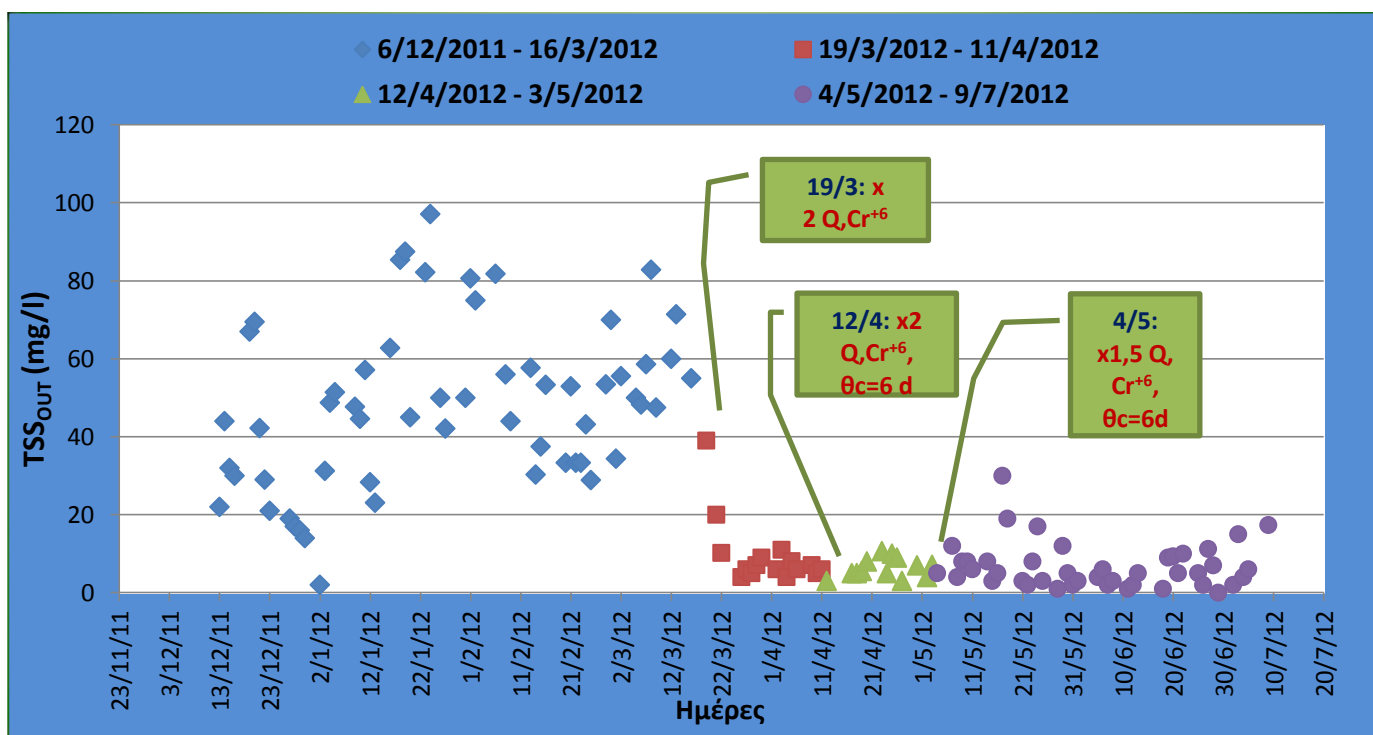


Διάγραμμα 4.1: Χρονική διακύμανση MLSS για το αναερόβιο - αερόβιο σύστημα

Είναι φανερή η σημαντική μείωση των αιωρούμενων στερεών στον αντιδραστήρα με το διπλασιασμό της τροφοδοσίας και τη διατήρηση της τροφής σταθερή. Τα αιωρούμενα στερεά αραιώνονται και ο μέσος όρος από 200mg/l πέφτει στα 140mg/l. Με την αύξηση του χρόνου παραμονής, η τιμή τους παραμένει σχετικά σταθερή. Μόνο μετά την μείωση της τροφοδοσίας στο 1,5Q και με χρόνο παραμονής 6 ημέρες ξεκίνησε η τιμή τους να αυξάνεται φτάνοντας στα 230mg/l.

Αντίστοιχα, η διακύμανση των στερεών εξόδου δίνεται στο διάγραμμα 4.2 για τις τρεις περιόδους λειτουργίας του αντιδραστήρα. Όπως συνέβη και με τα αιωρούμενα στερεά του ανάμικτου υγρού, τα αιωρούμενα στερεά εκροής μετά την πρώτη αλλαγή στη λειτουργία του συστήματος μειώνονται, ενώ μειώνεται και η διακύμανση μεταξύ των τιμών τους, η οποία είναι έντονη κατά τη πρώτη φάση λειτουργίας του αναερόβιου –

αερόβιου. Διατηρούν αυτή τη μειωμένη τιμή και έπειτα από την αλλαγή της εισόδου σε 1,5Q δίνοντας στο σύστημα μία πολύ σταθερή και καλή έξοδο, τουλάχιστον ως προς στερεά.



**Διάγραμμα 4.2:** Χρονική διακύμανση TSS<sub>out</sub> για το αναερόβιο-αερόβιο σύστημα

Συγκεντρωτικά, οι μετρήσεις για τις δύο φάσεις λειτουργίας, οι μέσοι όροι των MLSS, MLVSS και TSS<sub>out</sub> δίνονται στον πίνακα 4.3. Στις ημερομηνίες που χρησιμοποιήθηκαν για τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων δε συμπεριλήφθηκαν οι φάσεις εγκλιματισμού του συστήματος κατά τα στάδια εγκλιματισμού του στην κάθε φάση ( $3 \cdot \theta_c = 9$  ημέρες στην αρχή και  $3 \cdot 6 = 18$  ημέρες στις δύο επόμενες αλλαγές). Σημειώνεται ότι στον κάτωθι πίνακα ο συντελεστής μεταβλητότητας ορίζεται ως η κανονικοποιημένη τιμή της τυπικής απόκλισης και εκφράζεται επί τοις εκατό του μέσου όρου:

$$CV = \frac{\text{τυπική απόκλιση}}{\text{μέσος όρος}} * 100\% \%$$

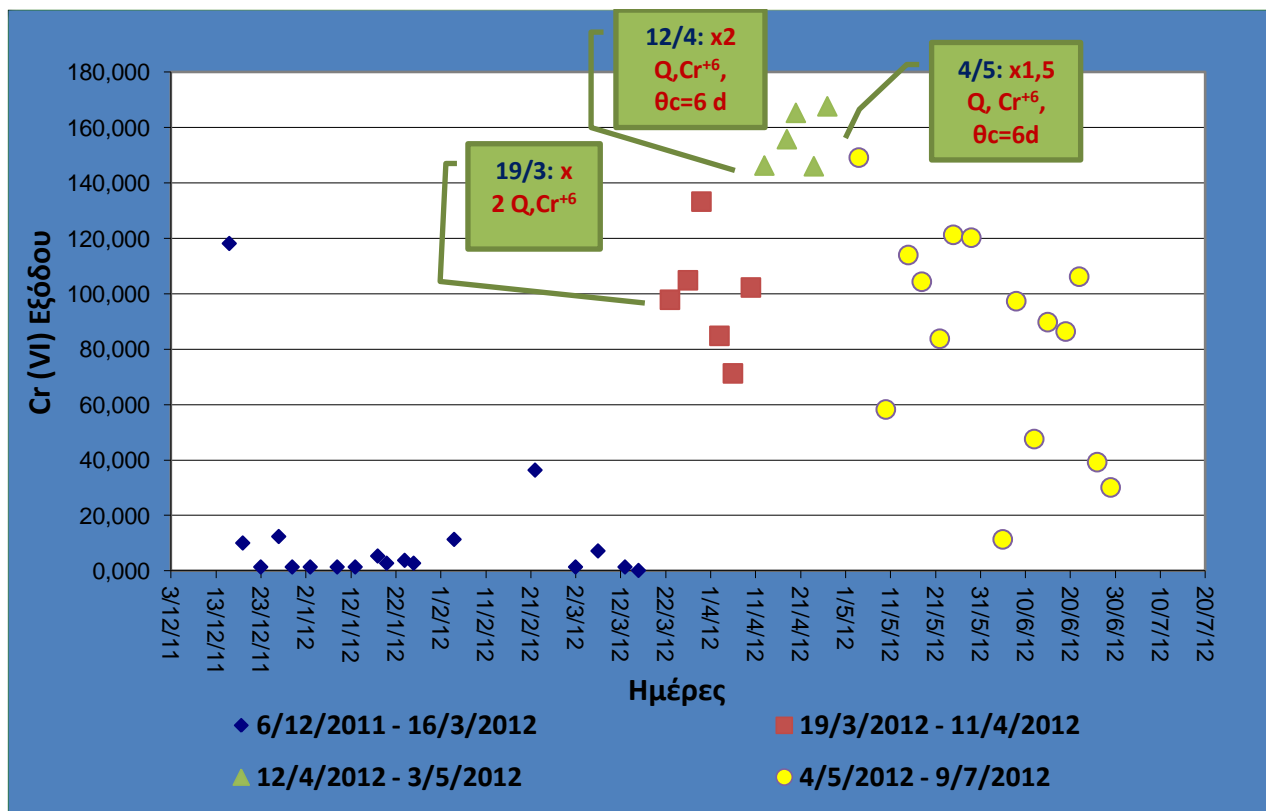
**Πίνακας 4.3** Συγκεντρωτικά στοιχεία για MLSS, MLVSS & TSS<sub>out</sub> στον αναερόβιο - αερόβιο αντιδραστήρα για τις τρεις φάσεις λειτουργίας του

<b>12/12/2012 - 16/3/2012</b>				
	<b>MLSS</b>	<b>MLVSS</b>	<b>MLVSS/MLSS</b>	<b>TSS<sub>out</sub></b>
<b>Μέσος Όρος</b>	202mg/l	181,4mg/l	0,851	48mg/l
<b>Τυπική Απόκλιση</b>	40	37	0,243	21
<b>Συντελεστής</b>	20%	20,4%	28,5%	43,8%

Μεταβλητότητας CV (%)				
<b>28/3/2012 - 3/5/2012</b>				
	<b>MLSS</b>	<b>MLVSS</b>	<b>MLVSS/MLSS</b>	<b>TSS<sub>out</sub></b>
<b>Μέσος Όρος</b>	132mg/l	118,3mg/l	0,886	6,7mg/l
<b>Τυπική Απόκλιση</b>	25	27,5	0,089	2,3
<b>Συντελεστής Μεταβλητότητας CV (%)</b>	19%	23,2%	10%	34,3%
<b>22/5/2012 - 9/7/2012</b>				
	<b>MLSS</b>	<b>MLVSS</b>	<b>MLVSS/MLSS</b>	<b>TSS<sub>out</sub></b>
<b>Μέσος Όρος</b>	234 mg/l	214 mg/l	0,870	5,6mg/l
<b>Τυπική Απόκλιση</b>	64,3	55,5	0,19	4,3
<b>Συντελεστής Μεταβλητότητας CV (%)</b>	27,4%	26%	22%	76,7%

#### 4.2.2 Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου στην Έξοδο του Συστήματος

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της λειτουργίας του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου δίνονται στο διάγραμμα 4.3 και στον πίνακα 4.4. Οι μετρήσεις του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του αντιδραστήρα κατά την αρχική φάση λειτουργίας του συστήματος είναι πολύ ικανοποιητικές, με το σύστημα να δίνει από 19/12/2012 – 16/3/2012 τιμές Cr(VI) εξόδου, ως επί τα πλείστον, < 10μg/l. Ο διπλασιασμός της εισόδου εξάλλου, βασίστηκε κυρίως σε αυτή την καλή εικόνα του συστήματος και είχε σκοπό την εύρεση των ορίων του αντιδραστήρα, ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Ωστόσο, καμία από τις αλλαγές δεν έδειξαν να αποδίδουν, αυξάνοντας την έξοδο του συστήματος ως προς Cr( VI) σε τιμές ως και 150μg/l, μετά το διπλασιασμό της εισόδου ρυπασμένου νερού. Κατά την τελευταία αλλαγή με την είσοδο να είναι 1,5 της αρχικής οι τιμές Cr(VI) στην έξοδο μειώνονται λίγο στα 75μg/l.



Διάγραμμα 4.3 : Χρονική διακύμανση  $Cr(VI)_{out}$  για το αναερόβιο - αερόβιο σύστημα

Πίνακας 4.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αναερόβιου – αερόβιου συστήματος ως προς το εξασθενές χρώμιο ανά περίοδο

	T(°C)	Cr(VI) εξόδου (µg/l)	% Ποσοστό Απομάκρυνσης Cr(VI)
12/12/2012 – 16/3/2012	16,3	6,1	97%
28/3/2012 – 3/5/2012	19,1	130,4	34,8%
22/5/2012 – 9/7/2012	25,5	76	62%

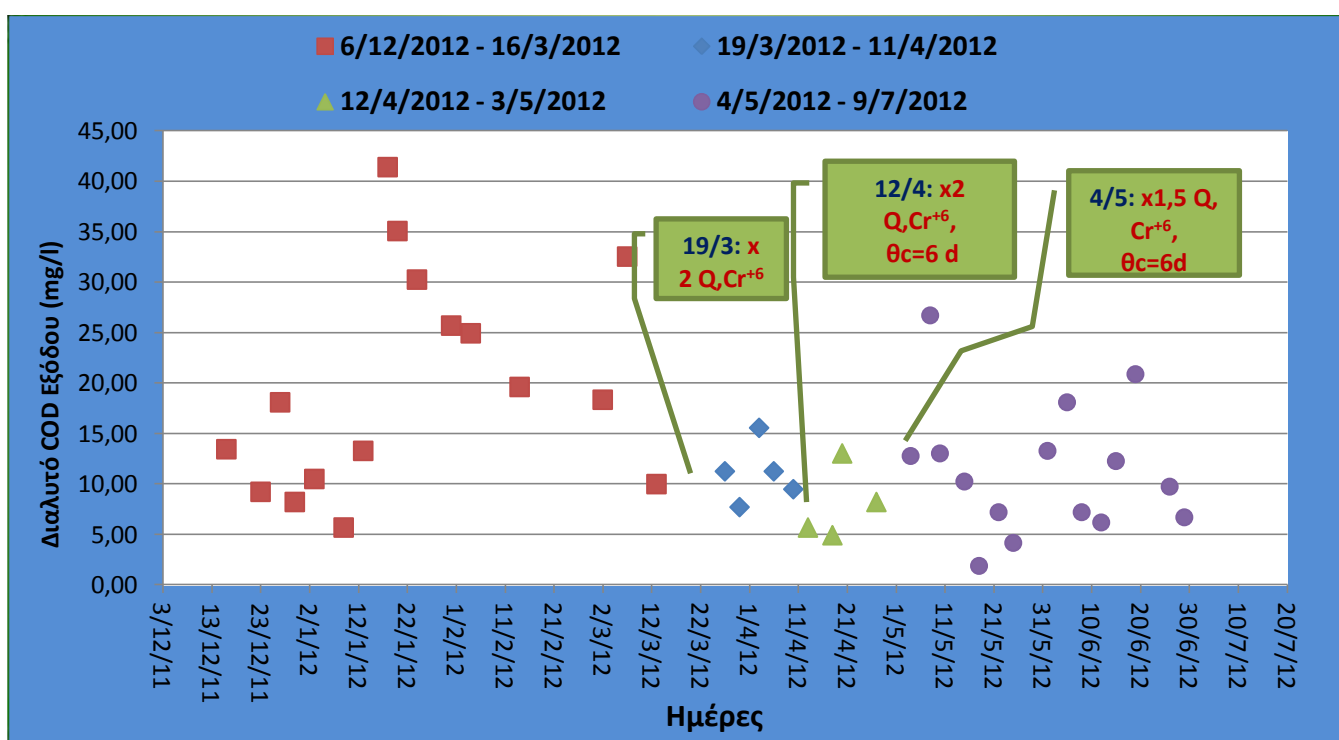
Από τους υπολογισμούς αυτούς παρατηρούμε ότι κατά το πρώτο διάστημα λειτουργίας του αντιδραστήρα τα ποσοστά απομάκρυνσης του εξασθενούς είναι ιδιαίτερα υψηλά. Στη συνέχεια, ωστόσο, με το διπλασιασμό του Q και του Cr(VI), χωρίς τον παράλληλο διπλασιασμό της τροφής, το σύστημα δεν αποδίδει εξίσου και ο βαθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου μειώνεται στο 34,8%. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μείωση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών, στη χαμηλότερη συγκέντρωση προστιθέμενου COD, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών, και επομένως και η βιολογική τους δράση, ως προς την αναγωγή εξασθενούς σε τρισθενές.

Σε μια προσπάθεια τόνωσης του συστήματος διπλασιάστηκε ο χρόνος παραμονής των στερεών προς αύξηση αυτών. Με την αλλαγή αυτή, την αύξηση των αιωρούμενων στερεών και τη μετέπειτα μεταβολή της εισόδου σε 1,5Q και 1,5Cr(VI), το σύστημα επανέρχεται μερικώς και η απόδοση του ως προς την απομάκρυνση Cr(VI) αυξάνεται στο

62%. Ωστόσο, σε καμία αλλαγή το σύστημα δεν επανήλθε σε ότι αφορά στην απομάκρυνση χρωμίου στις αρχικές του αποδόσεις. **Οπότε, παρά τη μελέτη του συστήματος ως προς τα όρια απομάκρυνσης χρωμίου, συμπεραίνουμε ότι το αναερόβιο – αερόβιο σύστημα απέδωσε κατά την πρώτη περίοδο μόνο, με  $Q_{in} = 5,2l$ ,  $COD_{in} = 200mg/l$  και  $Cr(VI)_{in} = 200\mu g/l$ .**

#### 4.2.3 Μετρήσεις Διαλυτού COD στην Έξοδο του Συστήματος

Οι τιμές του διαλυτού COD κυμάνθηκαν ως επί το πλείστον κάτω από 30mg/l, εκτός μερικών πρώτων μετρήσεων που έφτασαν στα 41 mg/l. Οι τιμές του διαλυτού COD στην έξοδο του συστήματος έπειτα από το διπλασιασμό από τις αλλαγές, μειώθηκαν και διατηρήθηκαν σε επίπεδα χαμηλά, δείχνοντας πολύ ικανοποιητική απομάκρυνση του συστήματος ως προς COD.



**Διάγραμμα 4.4:** Χρονική διακύμανση διαλυτού  $COD_{out}$  για τον αναερόβιο-αερόβιο αντιδραστήρα

**Πίνακας 4.5** Αποτελέσματα συστήματος ως προς το διαλυτό COD εξόδου ανά περίοδο λειτουργίας του αναερόβιου – αερόβιου συστήματος

	Διαλυτό COD Εξόδου (mg/l)	% Ποσοστό Απομάκρυνσης COD
12/12/2012 – 16/3/2012	20,2	90%
28/3/2012 – 3/5/2012	9,7	90,3%
22/5/2012 – 9/7/2012	10,6	92%

Παρά τις αλλαγές, η απομάκρυνση COD γινόταν επιτυχώς στο σύστημα κάθε φορά. Η αρχική συγκέντρωση ολικού COD σύμφωνα με την οποία υπολογίστηκε το εκάστοτε ποσοστό απομάκρυνσης διαφέρει. Κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας η αρχική τιμή συγκέντρωσης COD ισούται με 200 mg/l και στη συνέχεια λόγω του διπλασιασμού της παροχής χωρίς αύξηση της προστιθέμενης τροφής ισούται με 100 mg/l. Τέλος, κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας όπου προστίθεται 50% περισσότερη παροχή νερού (σε σχέση με την αρχική), η συγκέντρωση ολικού COD είναι 133,34mg/l COD.

#### 4.2.4 Υπολογισμός Συντελεστή Y

Εκτός των τυπικών μετρήσεων έγινε και υπολογισμός του παρατηρούμενου συντελεστή παραγωγής βιομάζας (Y, παραγόμενη βιομάζα/καταναλισκόμενη τροφή) βάσει του ισοζυγίου μάζας, καταλήγοντας στον τύπο :

$$Y_{\text{παρατ.}} = \frac{(W * MLVSS) + [(Q - W) * TSS_{\text{out}} * \left(\frac{MLVSS}{MLSS}\right)]}{(COD_{\text{in}} - COD_{\text{out}}) * Q}$$

Για τον υπολογισμό του πραγματικού Y χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής b=0,05 d<sup>-1</sup> με βάση τη βιβλιογραφία.

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

Τα αποτελέσματα των συντελεστών Y ως μέσοι όροι ανά αλλαγή δίνονται στον επόμενο πίνακα 4.6:

**Πίνακας 4.6** Αποτελέσματα υπολογισμού συντελεστή παραγόμενης βιομάζας στις φάσεις λειτουργίας του αναερόβιου - αερόβιου

	<b>COD<sub>IN</sub></b> <b>(mg/l)</b>	<b>W (l)</b>	<b>Y<sub>παρατ.</sub>(mg</b> <b>VSS/mg COD)</b>	<b>Y<sub>πραγμ.</sub> (mg VSS/mg</b> <b>COD)</b>
<b>12/12/2012 – 16/3/2012</b>	200	1,78	0,496	<b>0,57</b>
<b>19/3/2012 – 11/4/2012</b>	100	3,95	0,478	<b>0,55</b>
<b>12/4/2012 – 3/5/2012</b>	100	1,69	0,215	<b>0,28</b>
<b>22/5/2012 – 9/7/2012</b>	133,34	1,55	0,346	<b>0,45</b>

Για τον υπολογισμό του συντελεστή Y διαχωρίστηκαν οι περίοδοι της δεύτερης αλλαγής καθώς η αλλαγή του χρόνου παραμονής επηρεάζει άμεσα το συντελεστή σύνθεσης βιομάζας. Έτσι ενώ η μείωση της τροφής αρχικά δεν επηρεάζει το συντελεστή σύνθεσης βιομάζας, όπως και είναι αναμενόμενο, ο μετέπειτα διπλασιασμός του χρόνου παραμονής

από 3 σε 6 ημέρες, μειώνει περίπου 50% την τιμή του. Τέλος, μετά την τελευταία αλλαγή, όπου η παροχή του προς επεξεργασία νερού μειώνεται από 2Q πήγε σε 1,5Q παρατηρήθηκε μία αύξηση στο  $Y_{\text{παρατηρούμενο}}$ , λόγω της αύξησης του COD αλλά και των MLSS. Αν και οι τιμές πραγματικού  $Y$  δε διαφέρουν πολύ στην αρχή και στην τελική αλλαγή, η μειωμένη τιμή του έπειτα από το διπλασιασμό του χρόνου παραμονής δε δικαιολογείται, αφού κανονικά δεν θα αναμενόταν να επηρεαστεί.

Συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα 4.7 παρουσιάζονται τα βασικά λειτουργικά στοιχεία και οι μέσοι όροι μετρήσεων για τον αναερόβιο – αερόβιο αντιδραστήρα κατά τις τρεις φάσεις λειτουργίας του:

**Πίνακας 4.7** Μέσοι Όροι Λειτουργικών Παραμέτρων Αναερόβιου – Αερόβιου Συστήματος

Λειτουργικοί παράμετροι	Μέσος όρος μετρήσεων 12/12/2011 - 16/3/2012	Μέσος όρος μετρήσεων 28/3/2012 – 3/5/2012	Μέσος όρος μετρήσεων 22/5/2012 – 9/7/2012
Αιωρούμενα στερεά MLSS	202 mg/l	132 mg/l	234 mg/l
Αιωρούμενα οργανικά στερεά MLVSS	181,4 mg/l	118,3 mg/l	214
MLVSS/MLSS	0,851	0,886	0,870
W (l)	1,78	1,69	1,55
Αιωρούμενα στερεά εκροής TSS <sub>out</sub>	48 mg/l	6,7 mg/l	5,6
Διαλυτό COD εκροής	20,2	9,7	10,6
% Απομάκρυνση COD	90%	90,3%	92%
CrVI εκροής	6,1 μg/l	130,4 μg/l	76 μg/l
% απομάκρυνση Cr(VI)	97%	34,8%	62%
Y πραγματικό (mg VSS/mg COD)	0,57	0,28	0,45
T (°C)	16,3	19,1	25,5
pH	7,8	7,8	7,7

#### 4.3 Πειράματα Μέτρησης μέγιστου ρυθμού αναγωγής εξασθενούς χρωμίου (Batch) στο Αναερόβιο – Αερόβιο σύστημα

Στα πλαίσια της παρακολούθησης λειτουργίας του αναερόβιου – αερόβιου συστήματος και της εύρεσης του ρυθμού απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου διεξήχθησαν 5 batch πειράματα συνολικά, τα οποία διήρκεσαν 12 - 14 ώρες έκαστο. Δείγμα λαμβανόταν κάθε δύο ώρες, υπό κατάσταση ανάδευσης, ακολουθούσε διήθηση και μέτρηση της τιμής εξασθενούς χρωμίου και διαλυτού COD. Αντίστοιχα, στον αντιδραστήρα μετριόταν κάθε



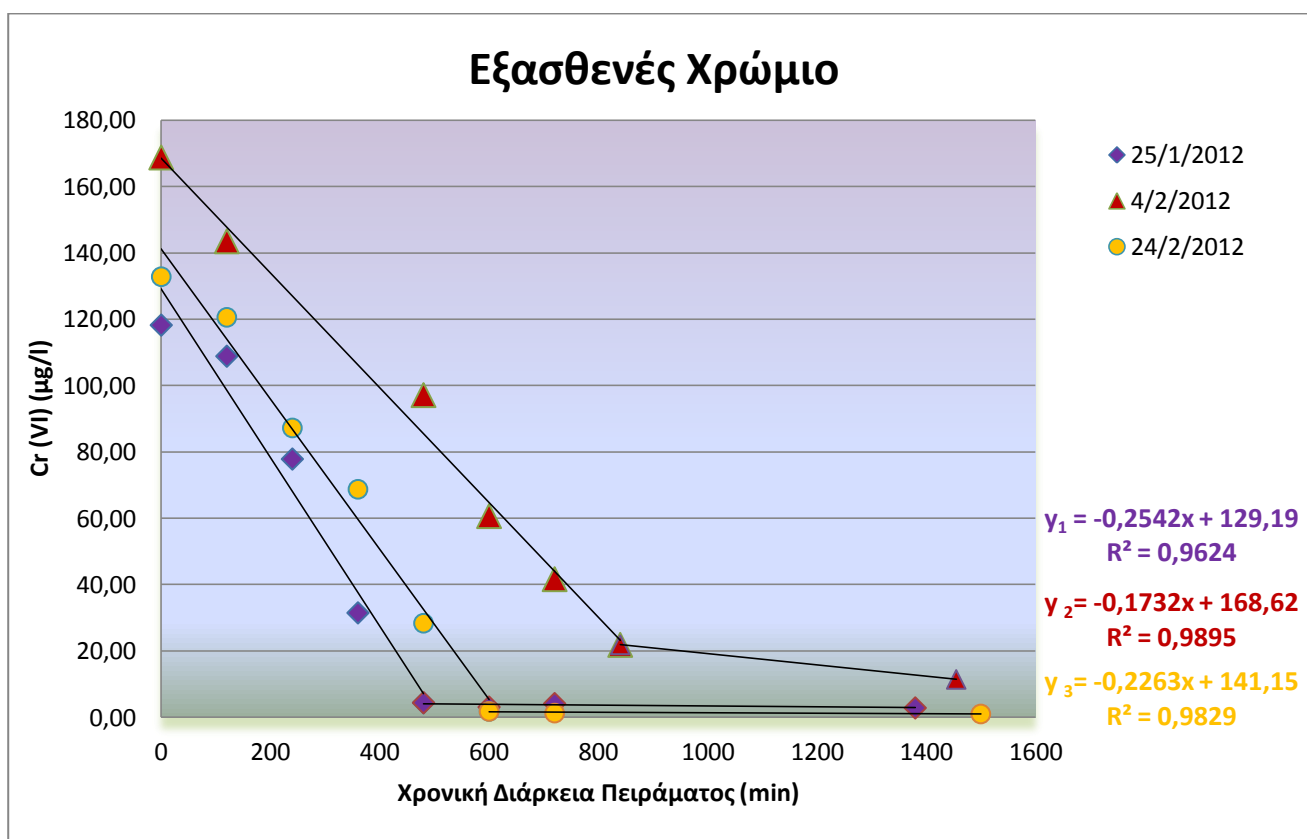
φορά η τιμή της θερμοκρασίας, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox) και του διαλυτού οξυγόνου (DO).

#### 4.3.1 Πειράματα Batch κατά την πρώτη φάση λειτουργίας (x 1 Q,Cr(VI), θc=3 ημέρες)

Στο διάστημα μεταξύ 1/12/2011 ως 16/3/2012 έγιναν 3 batch πειράματα για την μελέτη λειτουργίας του συστήματος. Στο πρώτο (24/1/2012) ο αναερόβιος κύκλος του αντιδραστήρα ήταν 12 ώρες, ενώ από το δεύτερο batch (3/2/2012) και μετά έγινε 14 ώρες με στόχο την αύξηση του χρόνου επαφής των μικροοργανισμών με το εξασθενές χρώμιο υπό αναερόβιες συνθήκες. Η θερμοκρασία στα τρία πειράματα κυμάνθηκε μεταξύ 17,4 – 19,4°C, ενώ η τιμή του pH παρέμεινε σταθερή στα 7,8.

##### 4.3.1.1 Ρυθμός Απομάκρυνσης Εξασθενούς Χρωμίου (1 x Q,Cr(VI), θc = 3 ημέρες)

Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου κατά την χρονική διάρκεια των τριών πειραμάτων περιγράφεται στο παρακάτω διάγραμμα:



**Διάγραμμα 4.5** Μείωση Εξασθενούς Χρωμίου για τα τρία batch πειράματα του πρώτου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου

Η αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου αμέσως μετά την τροφοδοσία, λαμβάνοντας υπόψη ότι προστίθεται χρώμιο με τη μορφή εξασθενούς συγκέντρωσης 200μg/l, υπολογίζεται σύμφωνα και με την αραιώση που γίνεται στον αντιδραστήρα, ίση με:

$$\frac{200\mu\text{g/lCr(VI)} * Q}{V} = \frac{200\mu\text{g/lCr(VI)} * 5\text{l}}{7,5\text{l}} = 133,34 \mu\text{g/l Cr(VI)}$$

Βέβαια, ο υπολογισμός αυτός προϋποθέτει ότι η συγκέντρωση του εξασθενούς στην ιλύ, πριν την προσθήκη της εισόδου, είναι μηδέν. Παρόλο που ο αναερόβιος- αερόβιος αντιδραστήρας απομακρύνει σε μεγάλο ποσοστό το Cr(VI), παραμένει κάποια ποσότητα στο τέλος κάθε κύκλου, δικαιολογώντας έτσι τις λίγο αυξημένες, σε σχέση με την υπολογισθείσα, αρχικές τιμές των πειραμάτων, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 118,3 - 168,8 μg/l Cr(VI). Σε όλες τις περιπτώσεις η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, είναι υψηλή:

✚ 25/01/2012:

$$\frac{\text{Είσοδος} - \text{Τελική Μέτρηση}}{\text{Είσοδος}} =$$

$$\frac{200\mu\text{gCr(VI)/l} - 4,15\mu\text{gCr(VI)/l}}{200\mu\text{gCr(VI)/l}} * 100\% = 98\%$$

✚ 04/02/2012:

$$\frac{200\mu\text{gCr(VI)/l} - 21,87\mu\text{gCr(VI)/l}}{200\mu\text{gCr(VI)/l}} * 100\% = 89\%$$

✚ 24/02/2012:

$$\frac{200\mu\text{gCr(VI)/l} - 1,29\mu\text{gCr(VI)/l}}{200\mu\text{gCr(VI)/l}} * 100\% = 99,4\%$$

Από την κλίση της κάθε ευθείας ( $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ ) που αφορά στις 12 ώρες διεξαγωγής του κάθε πειράματος, προκύπτει ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου ανοιγμένος ανά g VSS, για τα τρία πειράματα ως εξής:

✚ 25/01/2012:

$$\frac{0,2542\mu\text{gCr(VI)}}{\text{l}} * \frac{60\text{min}}{\text{h}} \cong 89,7 \frac{\mu\text{gCr(VI)}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$

✚ 04/02/2012:

$$\frac{0,1732\mu\text{gCr(VI)}}{\text{l}} * \frac{60\text{min}}{\text{h}} \cong 54,7 \frac{\mu\text{gCr(VI)}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$



24/02/2012:

$$\frac{0,2263 \mu\text{gCr(VI)}}{\text{min}} * \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} = \frac{13,578 \mu\text{gCr(VI)}}{\text{h}} \cong 69,6 \frac{\mu\text{gCr(VI)}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$

Οι ρυθμοί απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικοί. Σε όλες τις περιπτώσεις διαπιστώνεται ολική απομάκρυνση Cr(VI) κατά τον αναερόβιο κύκλο λειτουργίας του αντιδραστήρα, χωρίς σημαντική περαιτέρω μείωσή του μετά την έναρξη του αερόβιου κύκλου. Το Cr(VI) μειώνεται σε διάστημα 8 – 10 ωρών τόσο στο πρώτο όσο και στο τρίτο, ενώ στο δεύτερο batch χρειάστηκαν παραπάνω ώρες επειδή η αρχική τιμή του Cr(VI) είναι σχετικά υψηλή, 168,8mg/l. Η υψηλή αυτή τιμή πιθανότατα είναι απόρροια κάποιου σφάλματος, όπως εισαγωγή παραπάνω ποσότητας κατά την τροφοδοσία ή λάθος κατά τη λήψη του δείγματος, π.χ. να μην είχε γίνει επαρκής ανάδευση.

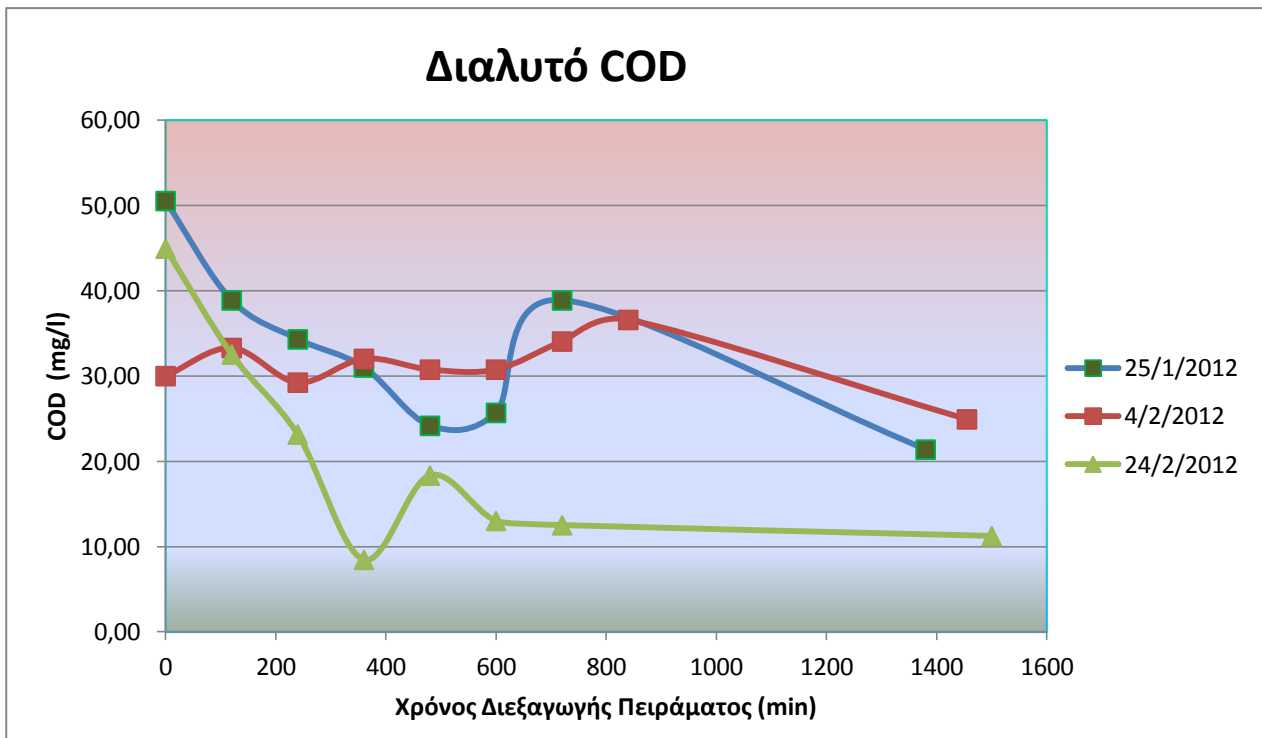
#### 4.3.1.2 Απομάκρυνση Διαλυτού COD (1 x Q, Cr(VI), θc = 3 ημέρες)

Με είσοδο ολικό COD 200mg/l από το οποίο έχει μετρηθεί ότι περίπου το 25% είναι διαλυτό, εύκολα υπολογίζεται ότι το προστιθέμενο διαλυτό COD κατά την τροφοδοσία, σύμφωνα και με την αραιώση που γίνεται στον αντιδραστήρα, αλλά και το εναπομένον διαλυτό COD της ιλύος (≈20,19 mg/l), είναι:

$$\frac{\frac{200 \text{ mg COD}}{\text{l}} * 25\% * Q + \left( \frac{20,19 \text{ mg}}{\text{l}} * 2,6 \text{ l} \right)}{V} = \frac{\left( 50 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{ COD}_{\text{soluble}} * 5,2 \text{ l} \right) + 52,5 \text{ mg}}{7,8 \text{ l}}$$

$$\cong 40 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{ COD}_{\text{soluble}}$$

Βάσει αυτού του υπολογισμού, δικαιολογούνται οι αρχικές τιμές διαλυτού COD οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 30 – 50 mg/l. Η διακύμανση του διαλυτού COD κατά τη διάρκεια των τριών πειραμάτων δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



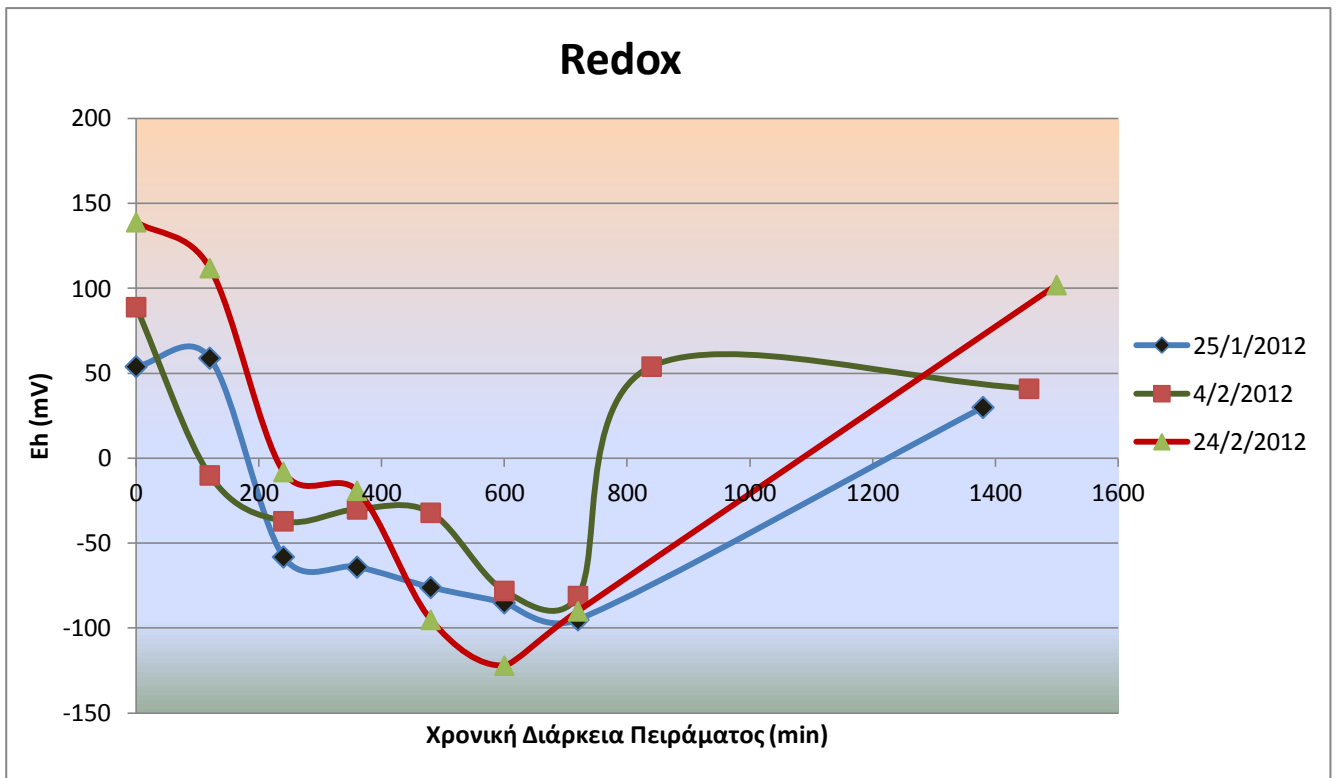
**Διάγραμμα 4.6** Κατανάλωση Διαλυτού COD για τα τρία batch πειράματα του πρώτου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου

Η απομάκρυνση του διαλυτού COD δεν είναι τόσο σημαντική ειδικά στα δύο πρώτα batch. Σημειώνονται αυξομειώσεις λόγω των διαδικασιών υδρόλυσης που πραγματοποιούνται από τους μικροοργανισμούς προς μετατροπή του δύσκολα υδρολύσιμου COD σε διαλυτό COD και έπειτα την κατανάλωση αυτού από τους μικροοργανισμούς. Ωστόσο, η κατανάλωση της τροφής διεξάγεται κανονικά υπό αναερόβιες συνθήκες, φτάνοντας σε τιμές που παραμένουν σχετικά σταθερές και κατά τον αερόβιο κύκλο, ειδικά σύμφωνα με το τρίτο batch στις 24/2/2012.

#### 4.3.1.4 Μεταβολή REDOX (Δυναμικού Οξειδοαναγωγής) (1 x Q,Cr(VI) ,θc = 3 ημέρες)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής ξεκινάει σε θετικές τιμές , λόγω της παρουσίας διαλυμένου οξυγόνου στο νερό της βρύσης, κατά την είσοδο – τροφοδοσία. Στη συνέχεια μειώνεται φτάνοντας στα  $-100$  mV και κάτω, όπου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Τέλος, με την έναρξη του αερισμού, παρατηρείται αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής , έως τις θετικές τιμές των  $30 - 100$  mV, λόγω της ύπαρξης διαλυτού οξυγόνου και επομένως ισχυρά οξειδωτικών συνθηκών.

Το διάστημα στο οποίο επικρατούν αναγωγικές συνθήκες ταυτίζεται με το διάστημα μέγιστου ρυθμού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, γεγονός το οποίο συνάδει με τον ισχυρισμό που θέλει την απομάκρυνση χρωμίου να σχετίζεται άμεσα με τις επικρατούσες συνθήκες δυναμικού οξειδοαναγωγής.



**Διάγραμμα 4.7** Μεταβολή Δυναμικού Οξειδοαναγωγής για τα τρία batch πειράματα του πρώτου κύκλου του αναερόβιου - αερόβιου

Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 4.8** Αποτελέσματα batch πειραμάτων για τον αναερόβιο – αερόβιο κατά την πρώτη φάση λειτουργίας

	<b>25/01/2012 (1<sup>ο</sup> Batch Πείραμα)</b>	<b>04/02/2012 (2<sup>ο</sup> Batch Πείραμα)</b>	<b>25/02/2012 (3<sup>ο</sup> Batch Πείραμα)</b>
<b>MLSS (mg/l)</b>	200	240	220
<b>MLVSS (mg/l)</b>	170	190	195
<b>DO<sup>1</sup> (mg/l)</b>	0,05	0,02	0,03
<b>T (°C)</b>	17,4	19,4	18,5
<b>Ποσοστό Απομάκρυνσης Cr(VI) (%)</b>	98	89	99,4
<b>Μέγιστος Ρυθμός Απομάκρυνσης Cr(VI) (μg Cr(VI)/h/g VSS)</b>	89,7	54,7	69,6

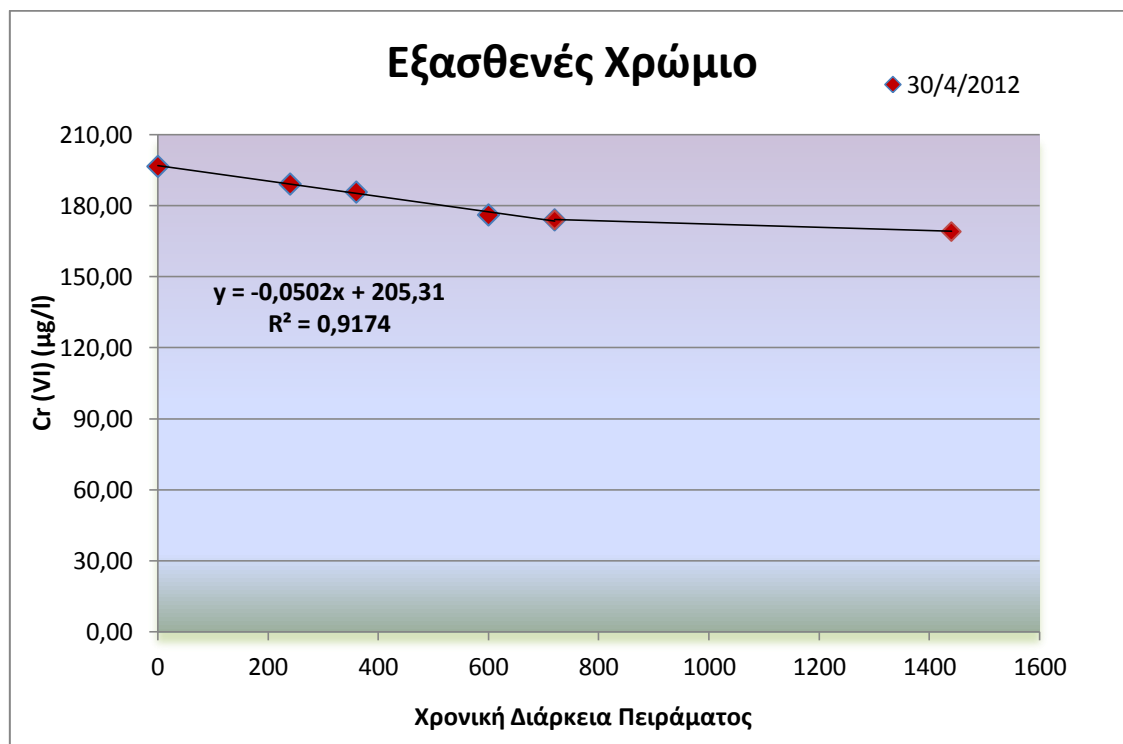
<sup>1</sup>: δεν αφορά στις δύο πρώτες μετρήσεις, οι οποίες λόγω του νερού εισόδου είναι > 2mg/l

#### 4.3.2 Πειράματα Batch κατά την Δεύτερη φάση λειτουργίας (x2 Q,Cr (VI), θc = 6 ημέρες)

Στο διάστημα μεταξύ 28/3/2012 ως 3/5/2012 έγινε 1 batch πείραμα για την μελέτη λειτουργίας του συστήματος με διπλάσια είσοδο. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στις 30/4/2012, με υπόγειο νερό αρχικής συγκέντρωσης COD ίσης με 100mg/l και εξασθενούς χρωμίου 200μg/l. Ο κύκλος λειτουργίας περιλάμβανε 14 ώρες αναερόβιες συνθήκες και 8 ώρες αερόβιες. Η μεταβολή του χρωμίου μελετήθηκε στο πρώτο στάδιο, του αναερόβιου κύκλου, αμέσως μετά την τροφοδοσία ως την έναρξη του αερόβιου. Δείγμα λαμβανόταν κάθε δύο ώρες υπό ανάδευση και η τιμή της θερμοκρασίας ήταν στους 21,9°C , ενώ το pH διατηρήθηκε 7,8.

##### 4.3.2.1 Ρυθμός Απομάκρυνσης Εξασθενούς Χρωμίου (x2 Q,Cr (VI), θc = 6 ημέρες)

Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου κατά την χρονική διάρκεια του πειράματος περιγράφεται στο παρακάτω διάγραμμα:



**Διάγραμμα 4.8** Μείωση Εξασθενούς Χρωμίου για το batch πείραμα του δεύτερου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου

Η αρχική τιμή του εξασθενούς χρωμίου είναι σχετικά υψηλή, γεγονός που ίσως οφείλεται σε κάποιο σφάλμα κατά την αρχική ανάδευση, πριν τη λήψη του πρώτου δείγματος. Η τιμή του χρωμίου ωστόσο κατά τη διάρκεια όλου του batch δε παρουσιάζει κάποια μείωση και η απόδοση του συστήματος είναι πολύ χαμηλή:

**30/04/2012:**

$$\frac{200\mu\text{gCr(VI)/l} - 169,5\mu\text{gCr(VI)/l}}{200\mu\text{gCr(VI)/l}} * 100\% = \mathbf{15,3\%}$$

Από την κλίση της ευθείας που αφορά στις πρώτες 12 ώρες διεξαγωγής του πειράματος προκύπτει ο ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου ανοιγμένος ανά g VSS, για το πείραμα ως εξής:



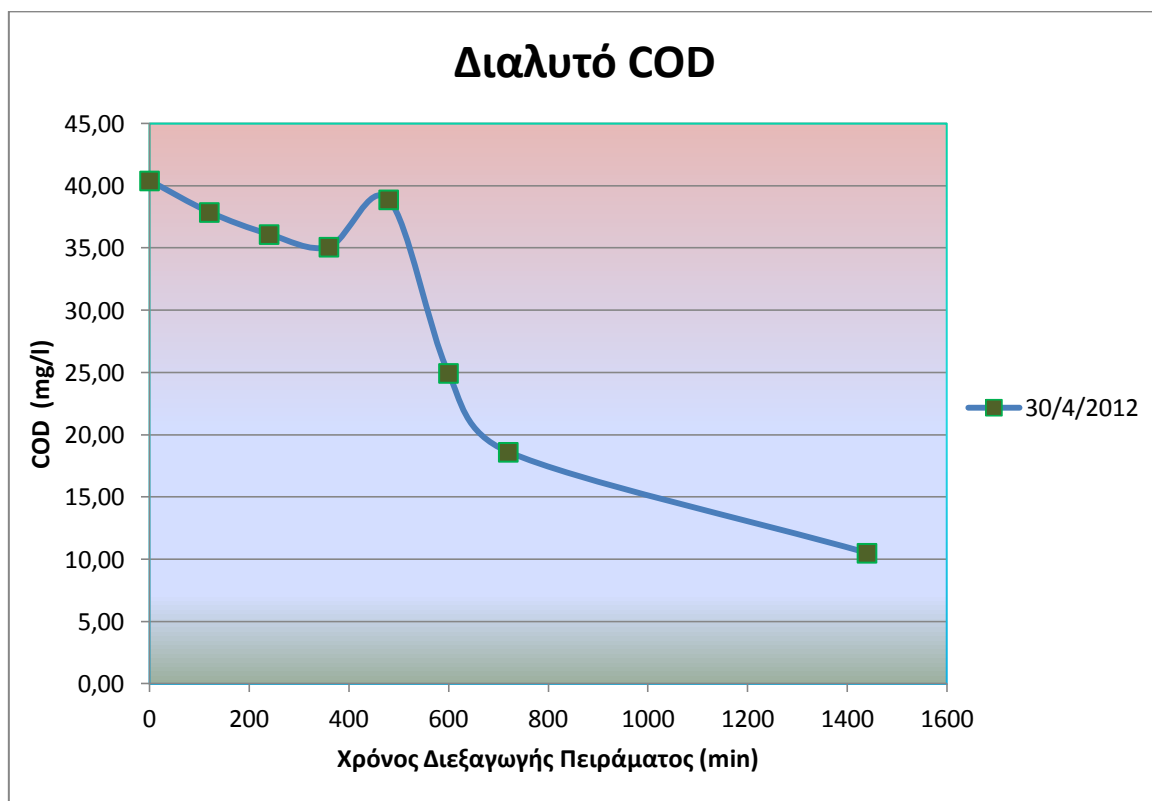
30/04/2012:

$$\frac{0,0502 \mu\text{gCr(VI)}}{1 \text{ min}} * \frac{60 \text{ min}}{120 * 10^{-3} \frac{\text{gVSS}}{\text{l}}} \cong 25 \frac{\mu\text{gCr(VI)}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$

Η μείωση των MLSS στο δεύτερο κύκλο με το διπλασιασμό της εισόδου ως προς Q και Cr(VI) μειώνει την απόδοση του συστήματος.

#### 4.3.2.3 Απομάκρυνση Διαλυτού COD (x2 Q, Cr (VI), θc = 6 ημέρες)

Η διακύμανση του διαλυτού COD κατά τη διάρκεια του πειράματος δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.9 Κατανάλωση Διαλυτού COD για το batch πείραμα του δεύτερου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου

Με είσοδο ολικό COD 100mg/l από το οποίο έχει μετρηθεί ότι περίπου το 25% είναι διαλυτό, εύκολα υπολογίζεται ότι το προστιθέμενο διαλυτό COD κατά την τροφοδοσία, σύμφωνα και με την αραιώση που γίνεται στον αντιδραστήρα, αλλά και το εναπομένον διαλυτό COD της ιλύος ( $\approx 10 \text{ mg/l}$ ), είναι:

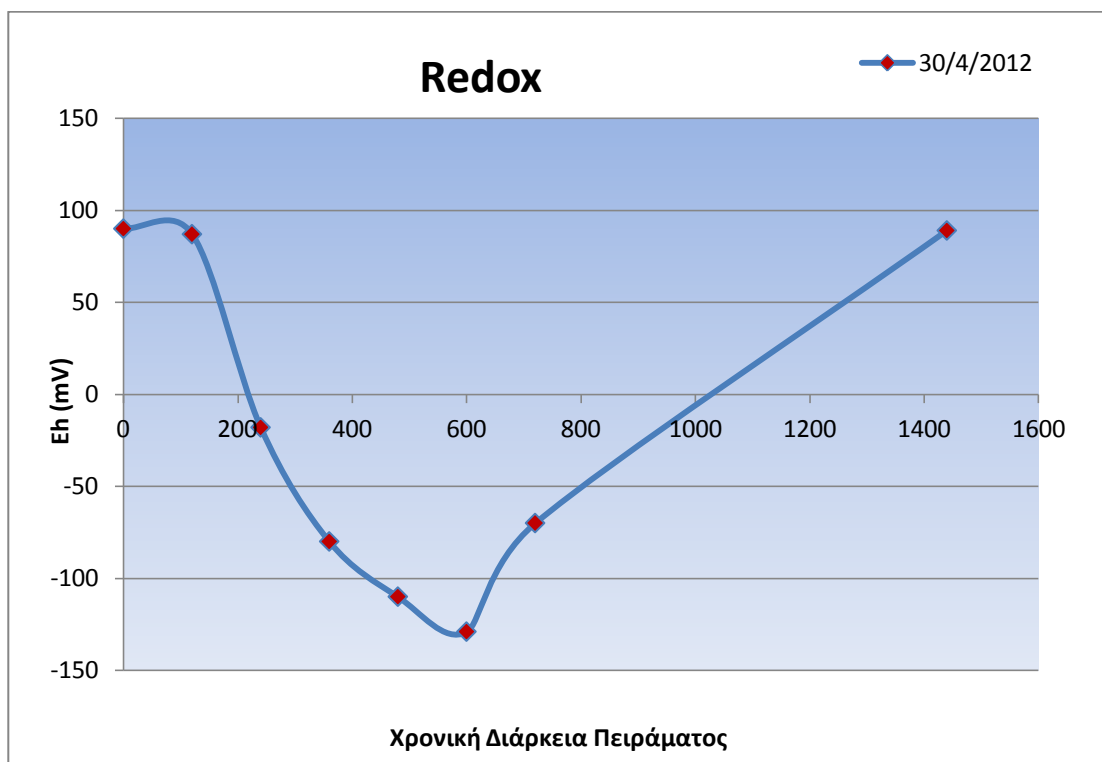
$$\frac{\frac{100mgCOD}{l} * 25\% * Q + \left(\frac{10mg}{l} * 2,6l\right)}{V} = \frac{\left(25 \frac{mg}{l} COD_{soluble} * 10,4l\right) + 26mg}{13l}$$

$$\cong 22 \frac{mg}{l} COD_{soluble}$$

Ωστόσο, η τιμή αρχικής συγκέντρωσης διαλυτού COD είναι υψηλότερη (40mg/l) και ξεκινάει να μειώνεται έπειτα από 8 ώρες, ενώ η τιμή του φτάνει στα 10 mg/l μετά το πέρας και του αερόβιου κύκλου, καταδεικνύοντας ότι δεν σημειώθηκε ιδιαίτερη μείωση διαλυτού COD κατά τον αναερόβιο κύκλο.

#### 4.3.2.4 Μεταβολή REDOX (Δυναμικού Οξειδοαναγωγής) (x2 Q,Cr (VI), θc = 6 ημέρες)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής ξεκινάει σε θετικές τιμές και στη συνέχεια μειώνεται φτάνοντας και τιμές της τάξης - 150 mV, καθώς επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Τέλος, με την έναρξη του αερισμού, ξεκινάει και η αύξηση της τιμής του, έως τις θετικές τιμές των 90 mV, λόγω της ύπαρξης διαλυτού οξυγόνου και επομένως ισχυρά οξειδωτικών συνθηκών.



**Διάγραμμα 4.10** Μεταβολή Redox στο batch πείραμα του δεύτερου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου

#### 4.3.3 Πειράματα Batch κατά την Τρίτη φάση λειτουργίας (x1,5 Q,Cr (VI), θc = 6 ημέρες)

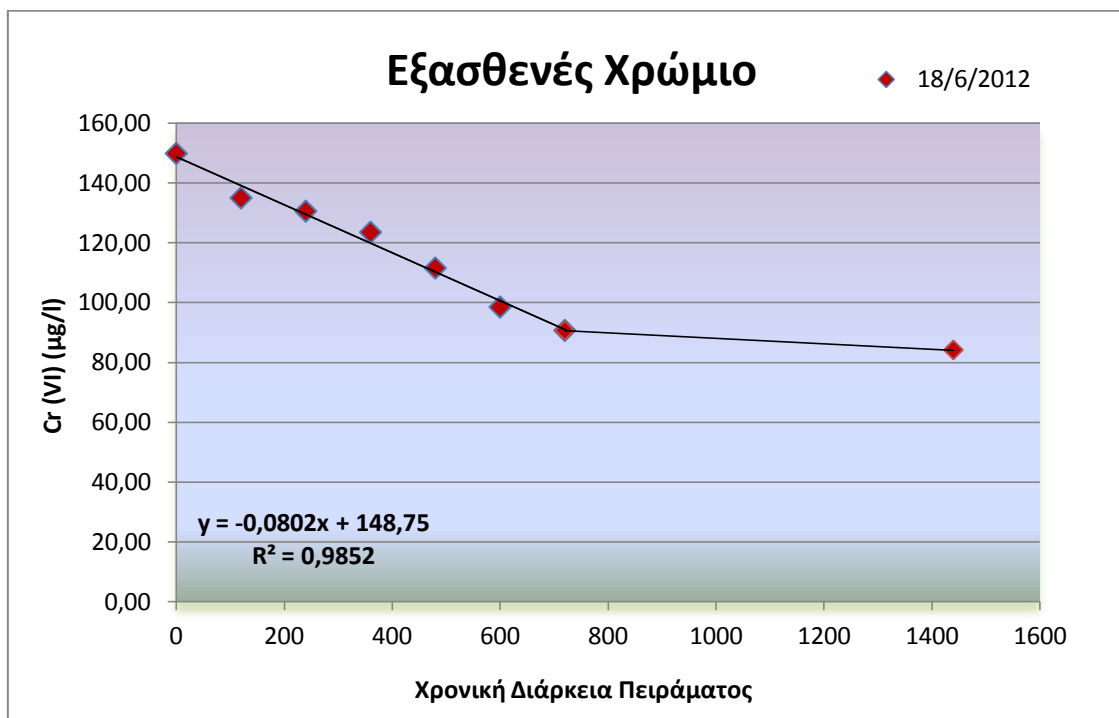
Στο διάστημα μεταξύ 4/5/2012 ως 9/7/2012 έγινε 1 batch πείραμα για την μελέτη λειτουργίας του συστήματος με είσοδο 1,5Q και 1,5Cr(VI). Το πείραμα πραγματοποιήθηκε



στις 18/6/2012, με είσοδο COD 133,34mg/l και κύκλο λειτουργίας 14 ώρες αναερόβιο και 8 ώρες αερόβιο. Η μεταβολή του χρωμίου μελετήθηκε στο πρώτο στάδιο, του αναερόβιου κύκλου, αμέσως μετά την τροφοδοσία ως την έναρξη του αερόβιου. Δείγμα λαμβανόταν κάθε δύο ώρες υπό ανάδευση και η τιμή της θερμοκρασίας ήταν στους 28°C , ενώ το pH διατηρήθηκε 7,8.

#### 4.3.3.1 Ρυθμός Απομάκρυνσης Εξασθενούς Χρωμίου (x1,5 Q,Cr (VI), θc = 6 ημέρες)

Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου κατά την χρονική διάρκεια του πειράματος περιγράφεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 4.11 Μείωση Εξασθενούς Χρωμίου για το batch πείραμα του τρίτου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου

Η τιμή του χρωμίου κατά τη διάρκεια του batch μειώνεται με πολύ χαμηλό ρυθμό, χωρίς τελικά να πέφτει κάτω από 85μg/l. Συνεπώς, η απόδοση του συστήματος είναι χαμηλή:

✚ **18/06/2012:**

$$\frac{200\mu\text{gCr(VI)/l} - 84,13\mu\text{gCr(VI)/l}}{200\mu\text{gCr(VI)/l}} * 100\% = \mathbf{58\%}$$

Από την κλίση της ευθείας που αφορά στις πρώτες 12 ώρες διεξαγωγής του πειράματος προκύπτει ο ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου ανοιγμένος ανά g VSS, για το πείραμα ως εξής:



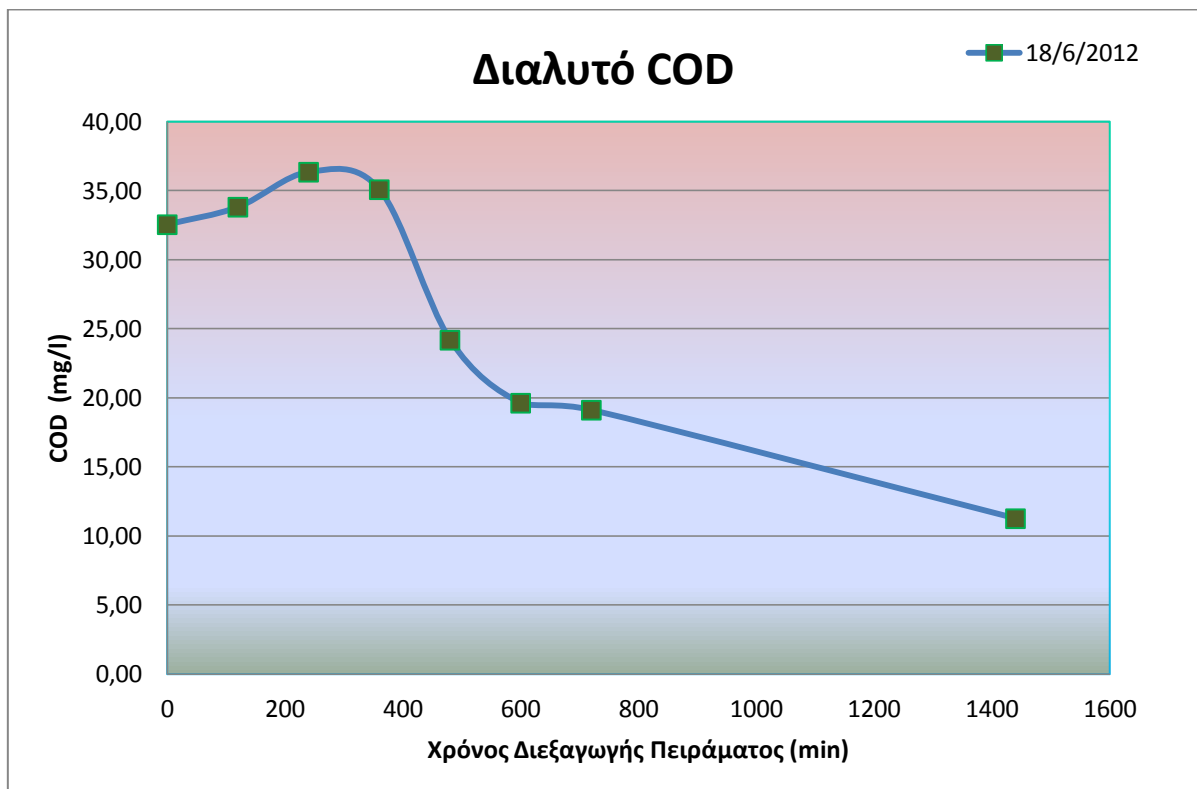
18/06/2012:

$$\frac{\frac{0,0802 \mu\text{gCr(VI)}}{\text{l}}}{\text{min}} * \frac{\frac{60 \text{min}}{\text{h}}}{200 * 10^{-3} \frac{\text{gVSS}}{\text{l}}} \cong 24 \frac{\mu\text{gCr(VI)}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$

Σε σχέση με το προηγούμενο κύκλο λειτουργίας η απόδοση του συστήματος έχει παρουσιάσει μία βελτίωση, η απόδοση έχει αυξηθεί από 15,3% σε 58%. Παρόλο που η μείωση του εξασθενούς χρωμίου είναι πιο μεγάλη στο πείραμα του τρίτου κύκλου, δε φάνηκε αυτό στον ανοιγμένο ρυθμό απομάκρυνσης Cr(VI), καθώς αυξήθηκε εν τω μεταξύ η τιμή των MLVSS.

#### 4.3.3.2 Απομάκρυνση Διαλυτού COD (x1,5 Q, Cr (VI), θc = 6 ημέρες)

Η διακύμανση του διαλυτού COD κατά τη διάρκεια του πειράματος δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



**Διάγραμμα 4.12** Κατανάλωση Διαλυτού COD για το batch πείραμα του τρίτου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου

Με συγκέντρωση ολικό COD 133,34 mg/l στην είσοδο από το οποίο έχει μετρηθεί ότι περίπου το 25% είναι διαλυτό, εύκολα υπολογίζεται ότι το προστιθέμενο διαλυτό COD κατά την τροφοδοσία, σύμφωνα και με την αραιώση που γίνεται στον αντιδραστήρα, αλλά και το εναπομένον διαλυτό COD της υλούς (≈11 mg/l), είναι:

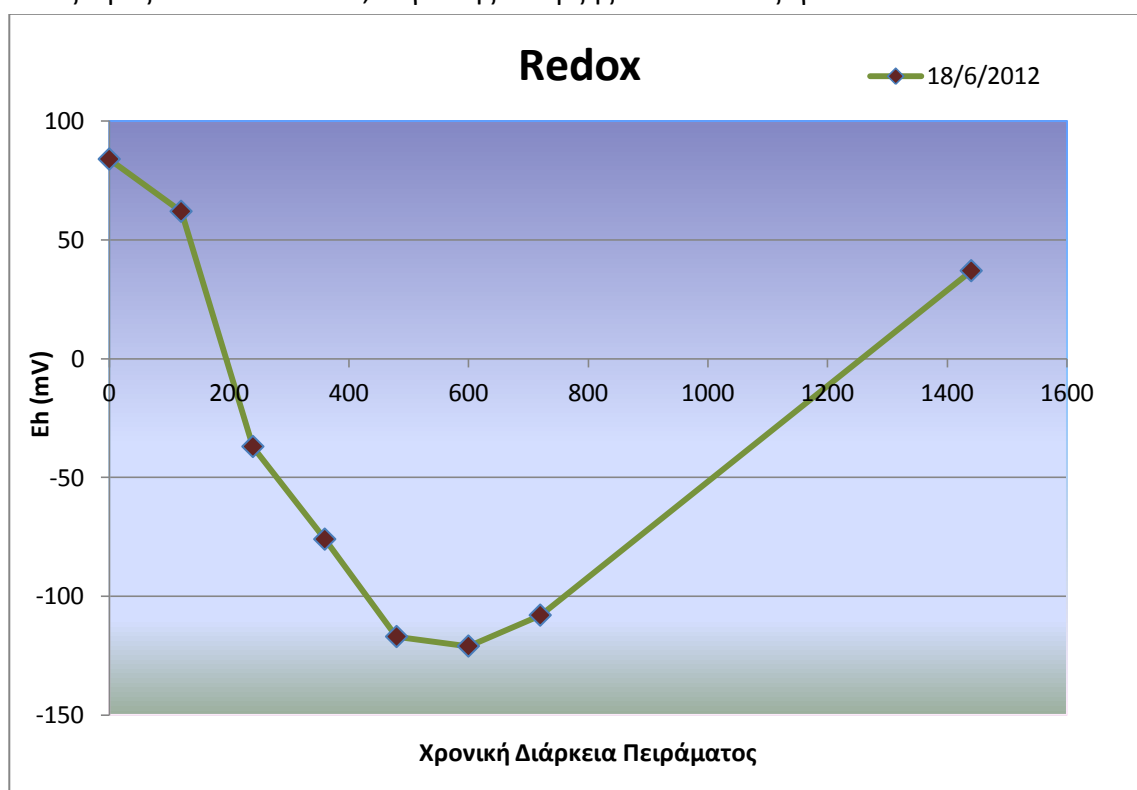
$$\frac{\frac{133,34 \text{mgCOD}}{\text{l}} * 25\% * Q + \left(\frac{11 \text{mg}}{\text{l}} * 2,6 \text{l}\right)}{V} = \frac{\left(33,34 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{COD}_{\text{soluble}} * 7,8 \text{l}\right) + 28,6 \text{mg}}{10,4 \text{l}}$$

$$\cong 27,8 \frac{mg}{l} COD_{soluble}$$

Η τιμή του διαλυτού COD,ωστόσο, ξεκινάει στα 32,5 mg/l και αρχίζει να μειώνεται έπειτα από 8 ώρες, ενώ η τιμή του φτάνει στα 11 mg/l μετά το πέρας και του αερόβιου κύκλου, αφού παρατηρήθηκαν στην αρχή ορισμένες αυξομειώσεις στην τιμή του λόγω διαδικασιών υδρόλυσης.

#### 4.3.3.3 Μεταβολή REDOX (Δυναμικού Οξειδοαναγωγής) (x1,5 Q,Cr (VI), θc = 6 ημέρες)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής ξεκινάει σε θετικές τιμές , κατά την είσοδο – τροφοδοσία και στη συνέχεια μειώνεται φτάνοντας και τιμές της τάξης των – 120 mV . Τέλος, με την έναρξη του αερισμού, ξεκινάει και η αύξηση της τιμής του σταδιακά, έως τις θετικές τιμές των 30 – 40 mV, λόγω της ύπαρξης διαλυτού οξυγόνου.



**Διάγραμμα 4.13** Μεταβολή Δυναμικού Οξειδοαναγωγής κατά το batch πείραμα του τρίτου κύκλου αναερόβιου - αερόβιου

Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων που αφορούν στη μέτρηση του ρυθμού αναγωγής Cr(VI) για τις τρεις περιόδους λειτουργίας του αναερόβιου – αερόβιου αντιδραστήρα δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 4.9** Αποτελέσματα batch πειραμάτων για τον αναερόβιο – αερόβιο κατά τον πρώτο, δεύτερο και τρίτο κύκλο λειτουργίας του

	25/1 – 25/2/2012	30/04/2012	18/06/2012
<b>MLSS (mg/l)</b>	220	140	210
<b>MLVSS (mg/l)</b>	185	120	200
<b>DO<sup>1</sup> (mg/l)</b>	0,03	0,12	0,11
<b>T (°C)</b>	18,4	21,9	28,04
<b>Ποσοστό Απομάκρυνσης Cr(VI) (%)</b>	95,5	15,3	58
<b>Μέγιστος Ρυθμός Απομάκρυνσης Cr(VI) (μg Cr(VI)/h/g VSS)</b>	71,3	25	24

<sup>1</sup>: δεν αφορά στις δύο πρώτες μετρήσεις, οι οποίες λόγω του νερού εισόδου είναι > 2mg/l

Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.9, όπου δίνονται οι ρυθμοί απομάκρυνσης Cr(VI), τα batch πειράματα επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα παρακολούθησης της λειτουργίας του συστήματος και καταδεικνύουν τη σημαντικά υψηλότερη απόδοση του συστήματος κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του.

#### 4.4 Διακύμανση Ολικού Χρωμίου

##### 4.4.1 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων κρίθηκε απαραίτητη η εξέταση της “τύχης” του ολικού χρωμίου στο σύστημα λόγω των ορίων που θα πρέπει να πληροί η έξοδος του συστήματος αλλά και για τη διερεύνηση της σύστασης της λάσπης και την πιθανή ανάγκη επεξεργασίας της πριν την διάθεση. Η μέτρηση ολικού χρωμίου ξεκίνησε στις 24/01/2012 και λαμβάνονταν δείγματα ανάμεικτου υγρού κάθε δύο εβδομάδες, ενώ δείγματα εκροής και διηθημένης εκροής λαμβάνονταν κάθε βδομάδα. Στον παρακάτω πίνακα 4.10 παρατίθενται οι μετρήσεις της συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στις διάφορες φάσεις του συστήματος (ανάμικτο υγρό, έξοδος συστήματος και διηθημένο δείγμα εξόδου αντίστοιχα), καθώς και η απόδοση του συστήματος.

**Πίνακας 4.10** Αποτελέσματα ολικού χρωμίου για αναερόβιο-αερόβιο αντιδραστήρα

Ημερομηνία	Θερμοκρασία (°C)	Ολικό Χρώμιο MLSS (μg/l)	Ολικό Χρώμιο Εκροής (μg/l)	Εκροή Διηθημένη (μg/l)	Απόδοση ως προς Cr <sub>out</sub>	Απόδοση ως προς Διηθημένο Cr <sub>out</sub>
24-Ιαν-12	16,60	372,00	316,67	55,00		72,50
15-Φεβ-12	19,40	580,00	142,50	57,14	28,75	71,43
22-Φεβ-12	16,70		102,00	110,87	49,00	44,57
24-Φεβ-12	16,10	494,00		140,00		
25-Φεβ-12	15,50	351,79		36,36		81,82
<b>Μ.Ο.</b>	<b>16,86</b>	<b>449,45</b>	<b>122,25</b>	<b>79,88</b>	<b>38,88</b>	<b>67,58</b>
10-Απρ-12	18,7	695,74	245,00	140,00		30,00
<b>Αλλαγή θc από 3 σε 6 ημέρες</b>						
20-Απρ-12	19,40		192,45	189,66	3,77	5,17
24-Απρ-12	19,90	204,00	186,40	154,00	6,80	23,00
<b>Μ.Ο.</b>	<b>19,65</b>	<b>204,00</b>	<b>189,43</b>	<b>161,22</b>	<b>5,29</b>	<b>19,39</b>
08-Μαΐ-12	23,90		210,20	180,80		9,60
15-Μαΐ-12	23,00	371,43	152,73	119,04	23,63	40,48
22-Μαΐ-12	22,90		91,43	89,67	54,29	55,16
29-Μαΐ-12	25,40	354,90	168,74	136,32	15,63	31,84
05-Ιουν-12	26,80		35,85	22,65	82,07	88,67
03-Ιουλ-12	27,60	435,20	39,13	31,58	80,43	84,21
<b>Μ.Ο.</b>	<b>25,14</b>	<b>387,17</b>	<b>116,35</b>	<b>96,68</b>	<b>51,21</b>	<b>51,66</b>

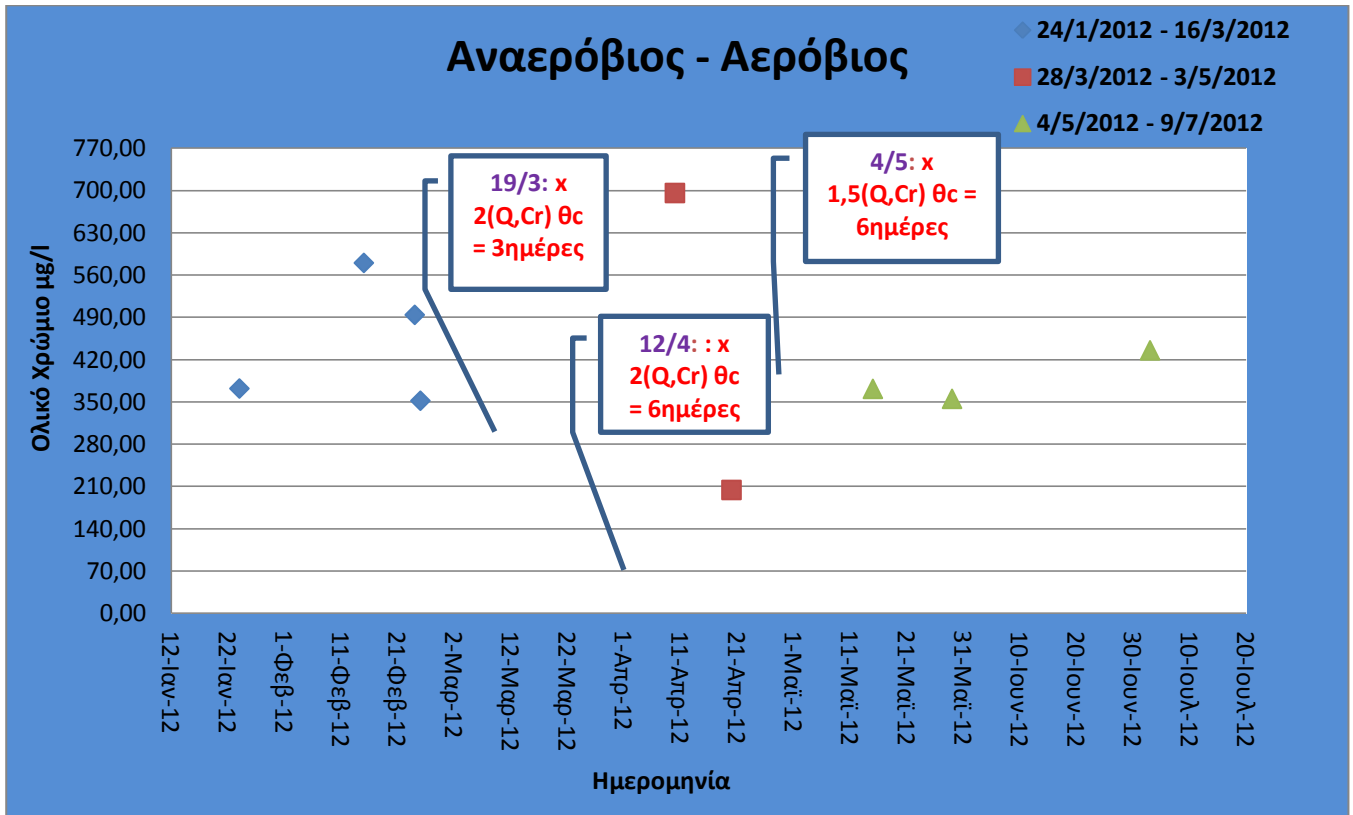
Η απόδοση του συστήματος ως προς το ολικό χρώμιο υπολογίστηκε τόσο με τιμή τελικής εξόδου το ολικό χρώμιο αλλά και τη διηθημένη έξοδο αφού ο σχεδιασμός για την εφαρμογή του συστήματος περιλαμβάνει και το δυλιστήριο το οποίο δίνει καλύτερα αποτελέσματα, λόγω παρακράτησης μέρους του τρισθενούς σωματιδιακού χρωμίου εξόδου. Σαν τιμή εισόδου λήφθηκε η τιμή του εξασθενούς χρωμίου που προστίθεται καθημερινά. Ο τύπος υπολογισμού της απόδοσης είναι:

$$E_{\text{ολικού χρωμίου}} = \frac{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} TCr - \text{Τιμή Εξόδου}}{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} TCr}$$

Από τις αποδόσεις προκύπτει ότι ο αναερόβιος – αερόβιος απέδωσε καλύτερα στο αρχικό στάδιο λειτουργίας του, αλλά και στο τρίτο οι αποδόσεις του δεν είναι πολύ μειωμένες, καθώς μειώνεται το ολικό χρώμιο εξόδου μετά το Μάιο. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας και επομένως στην αύξηση προσρόφησης του όσου τρισθενούς έχει παραχθεί στη βιομάζα και τη αντίστοιχη μείωση αυτού από τη διαλυτή φάση.

#### 4.4.2 Ολικό Χρώμιο Ανάμικτου Υγρού

Η τιμή ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό είναι όπως αναμενόταν μεγαλύτερη από την καθημερινή τιμή εισόδου εξασθενούς καθώς σε αυτήν την μέτρηση συμπεριλαμβάνεται και η συσσώρευση χρωμίου που έχει γίνει μέσα στους μικροοργανισμούς (έχει μετατραπεί σε τρισθενές). Συγκεντρωτικά παρουσιάζονται στο επόμενο διάγραμμα όλες οι μετρήσεις για το ολικό χρώμιο.

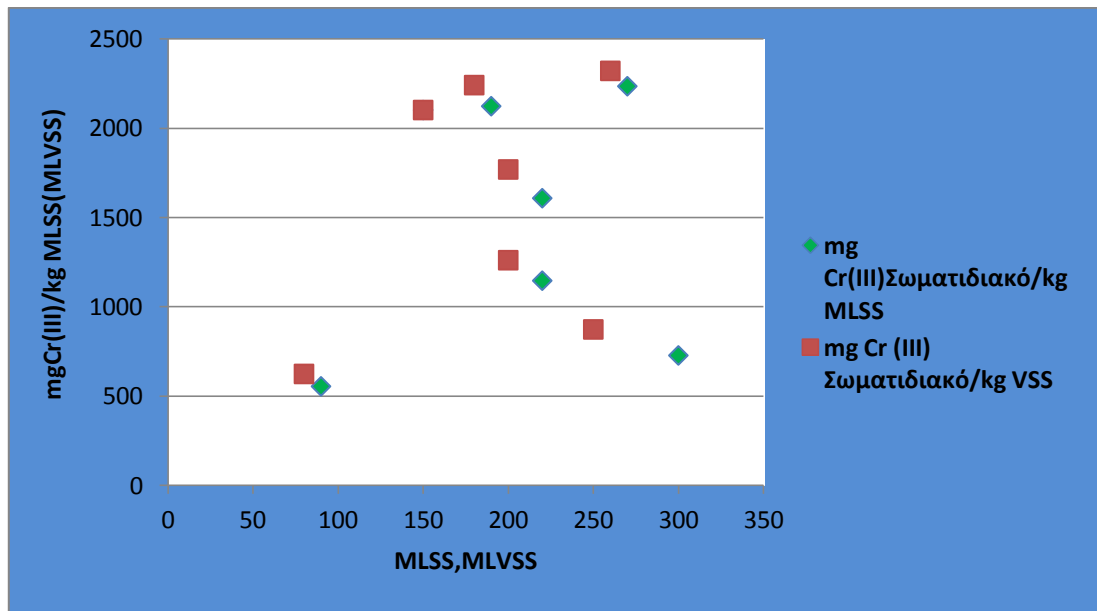


**Διάγραμμα 4.14** Συγκεντρωτική απεικόνιση των μετρήσεων ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αναερόβιου - αερόβιου

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η τιμή του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό δεν παραμένει σταθερή, μετά τις αλλαγές που γίνονται στο σύστημα. Στην πρώτη φάση πειραμάτων κυμαίνεται στα **450 µg/l TCr**, ενώ στη δεύτερη όπου έχει μειωθεί και η συγκέντρωση των MLSS μετά το διπλασιασμό της εισόδου ως προς Q και Cr(VI), η τιμή πέφτει στα **204 µg/l TCr**. Πριν από αυτή την αλλαγή του χρόνου παραμονής, λαμβάνεται μία σχετικά υψηλή τιμή για το ολικό χρώμιο ανάμικτου υγρού (695 µg/l TCr), η οποία και δε λαμβάνεται υπόψη λόγω της μη επαναληψιμότητας της και πιθανότατα οφείλεται σε σφάλμα κατά τη λήψη του δείγματος. Τέλος, έπειτα από την αλλαγή της εισόδου από 2 σε 1,5Q, το σύστημα παρουσιάζει πάλι μία αύξηση ως προς τα MLSS και μία αντίστοιχη αύξηση και στην τιμή ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό, η οποία φτάνει στα **387,17 µg/l TCr**. Η αύξηση αυτή οφείλεται και στη μικρή βελτίωση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, καθώς με την αύξηση της αναγωγικής δράσης των

μικροοργανισμών ευνοήθηκε η μετατροπή του εξασθενούς σε τρισθενές και η μετέπειτα συσσώρευση αυτού στη βιομάζα.

Επίσης με την μείωση των MLSS, MLVSS και τη μείωση και του σωματιδιακού χρωμίου στη βιομάζα, έπειτα από την πρώτη αλλαγή επηρεάζεται το ποσοστό σωματιδιακού χρωμίου στη λάσπη, το οποίο μας ενδιαφέρει ως προς το αν ξεπερνά τα όρια αγροτικής διάθεσης ή αν χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία. Στο γράφημα που ακολουθεί δίνεται η συσχέτιση της αναλογίας ολικού χρωμίου στη λάσπη με το ποσό των αιωρούμενων στερεών.



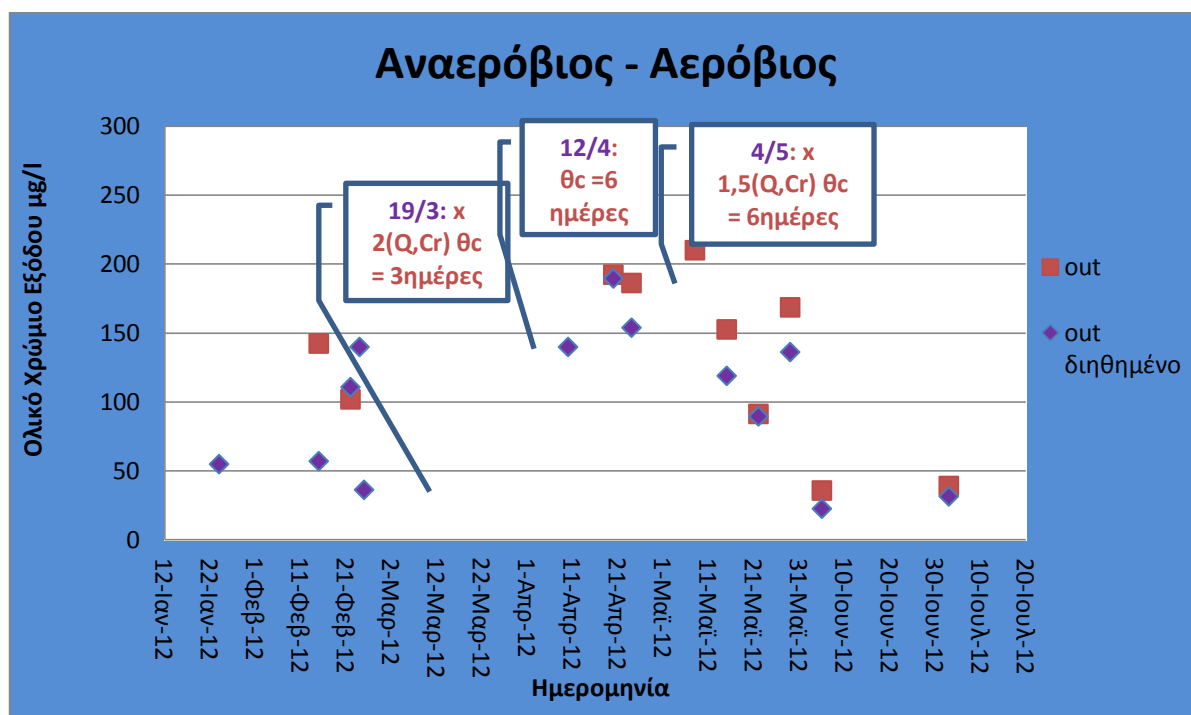
**Διάγραμμα 4.15** Συσχέτιση λόγου σωματιδιακού χρωμίου ανά βιομάζα με την αύξηση των αιωρούμενων στερεών στο αναερόβιο – αερόβιο σύστημα

Συμπεραίνεται ότι στην πρώτη φάση λειτουργίας του ο αναερόβιος – αερόβιος δίνει τιμές γύρω στα 1904 mgTCr/kg MLSS, το οποίο ξεπερνάει κατά πολύ τα όρια αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης λάσπης (500 mgTCr/kg MLSS). Ωστόσο, μετά τις δύο αλλαγές που περιλάμβαναν αύξηση της εισόδου, ο λόγος αυτός μειώνεται, κυμαίνεται γύρω στα 1070 mgTCr/kg MLSS, φτάνοντας και στα 728 mgTCr/kg MLSS (740 mgTCr/kg MLVSS). Παρά την σημαντική μείωση της τιμής σωματιδιακού χρωμίου ανά βιομάζα, παραμένει πρόβλημα η διαλυτή φάση της λάσπης στην οποία περιέχεται αρκετή ποσότητα εξασθενούς χρωμίου, καθώς μετά τις αλλαγές, η αναγωγή του αναστέλλεται, μειώνοντας τη σωματιδιακή φάση χρωμίου, αλλά εντείνοντας τη συσσώρευση εξασθενούς στη διαλυτή που είναι και τοξικό.

Άρα, σαν συμπέρασμα με την πρώτη φάση του αναερόβιου – αερόβιου να υπερτερεί σε ότι αφορά το κύριο πρόβλημα της απομάκρυνσης χρωμίου, τίθεται θέμα επεξεργασίας της λάσπης που προκύπτει με ποσοστό σωματιδιακού τρισθενούς στα 1904 mgTCr/kg MLSS (2014 mgTCr/kg MLVSS).

#### 4.4.3 Ολικό Χρώμιο Εξόδου

Το ολικό χρώμιο εξόδου όπως και το διηθημένο δίνονται στον διάγραμμα που ακολουθεί:

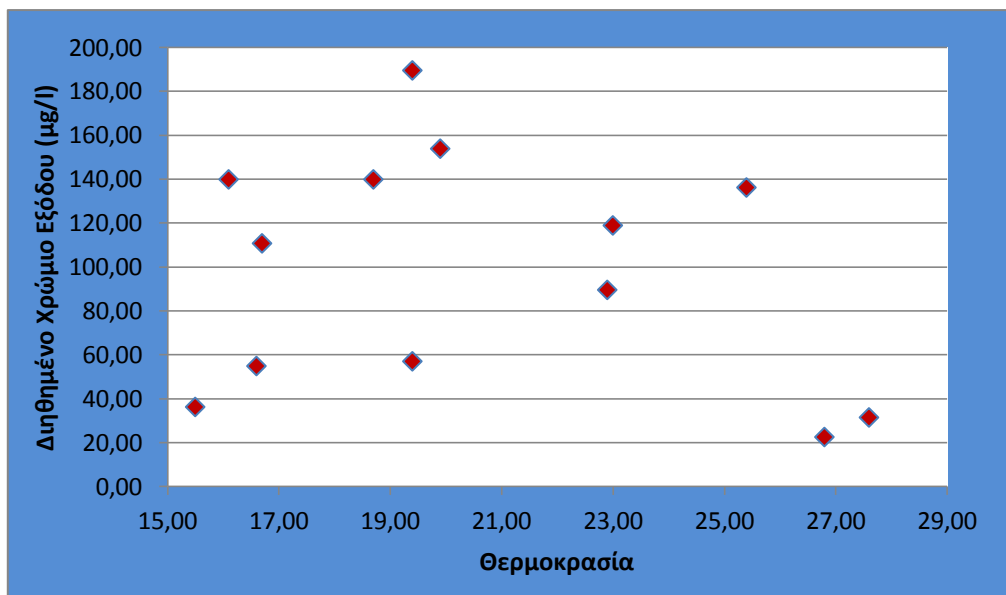


**Διάγραμμα 4.16** Συγκεντρωτική απεικόνιση των μετρήσεων ολικού και διηθημένου χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου – αερόβιου συστήματος

Στη διάρκεια του πρώτου κύκλου λειτουργίας του συστήματος οι τιμές ολικού υπερβαίνουν τα όρια των 100μg/l που αφορούν στο ολικό χρώμιο εξόδου, ενώ η τιμή του ολικού διηθημένου χρωμίου κυμαίνεται στα 80μg/l. Έπειτα από τον διπλασιασμό της εισόδου σε Q και Cr(VI) παρατηρείται άνοδος τόσο του ολικού όσο και του διηθημένου χρωμίου στην έξοδο του συστήματος, με τιμές 190 μg/l και 160 μg/l αντίστοιχα. Η άνοδος αυτή οφείλεται στη μείωση της απόδοσης του συστήματος ως προς το εξασθενές χρώμιο, με αποτέλεσμα η έξοδος να είναι αρκετά επιβαρυσμένη διαλυτό Cr(VI).

Στη τελευταία φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα οι τιμές ξαναχαμηλώνουν φτάνοντας σε επίπεδα 116 μg/l για το ολικό και 97 μg/l για το διηθημένο χρώμιο εξόδου. Η περιεκτικότητα της εξόδου σε εξασθενές χρώμιο μειώνεται, αλλά όχι σημαντικά, μην επιτρέποντας έτσι μία πιο έντονη μείωση στην τιμή του ολικού/διηθημένου χρωμίου εξόδου. Ωστόσο, κατά τον τελευταίο μήνα λειτουργίας, παρουσιάζεται μία έντονη μείωση στο διαλυτό χρώμιο εξόδου, που ίσως οφείλεται και στην αύξηση της θερμοκρασίας η οποία εντείνει φαινόμενα κατακρήμνισης και της προσρόφησης του τρισθενούς χρωμίου, οπότε και μείωσή του από τη διαλυτή φάση. Στο διάγραμμα 4.17 που ακολουθεί δίνεται αυτή η συσχέτιση διηθημένου χρωμίου με τη θερμοκρασία:





**Διάγραμμα 4.17** Συσχέτιση θερμοκρασίας και διηθημένου χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου – αερόβιου αντιδραστήρα

#### 4.4.4 Κλασματοποίηση

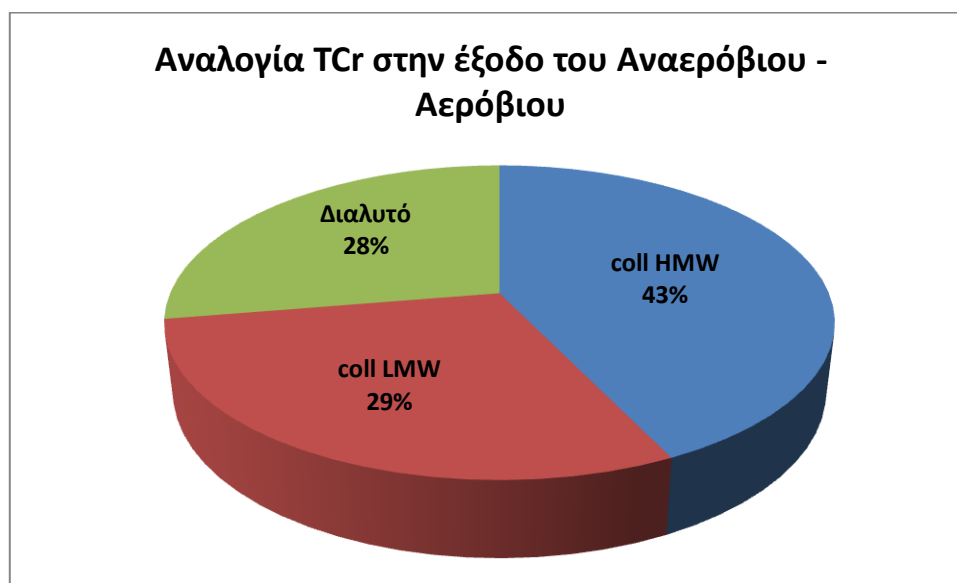
Στα πλαίσια ελέγχου της διαλυτής φάσης του τρισθενούς χρωμίου, πραγματοποιήθηκε κλασματοποίηση στην έξοδο του συστήματος στις 06/03/2012. Το δείγμα πέρασε από διήθηση αρχικά από φίλτρο των 1,2μm, έπειτα από μεμβράνη των 0,44μm και τέλος από ειδικές μεμβράνες των 30kDa και 1kDa.

**Πίνακας 4.11** Αποτελέσματα κλασματοποίησης για τον αναερόβιο – αερόβιο αντιδραστήρα

	1,2μm	0,45μm	30kDa	1kDa
<b>Ολικό Χρώμιο (μg/l)</b>	66,95	49,83	38,04	27
<b>Cr (VI) (μg/l)</b>	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
<b>Cr (III) (μg/l)</b>	66,95	49,83	38,04	27

Η διαφορά μεταξύ των 1,2μm και 0,45μm αντιστοιχεί σε κολλοειδή υψηλού μοριακού βάρους που συγκρατούνται στη μεμβράνη. Αντίστοιχα η διαφορά μεταξύ μεμβράνης 0,44μm και μεμβράνης 30kDa αντιστοιχεί στα κολλοειδή χαμηλού μοριακού βάρους που περνάνε στο διήθημα και μετρώνται ως διαλυτό χρώμιο. Ενώ, από τα 30kDa και κάτω θεωρούνται διαλυτή φάση. Το εξασθενές στην περίπτωση του αναερόβιου – αερόβιου ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου, επομένως όλο το ολικό χρώμιο εξόδου θεωρήθηκε τρισθενές. Συνεπώς, η μείωση του ολικού χρωμίου υποδηλώνει ότι το τρισθενές σχηματίζει λόγω κατακρήμνισης κολλοειδή που είναι δυνατόν να περάσουν από τη μεμβράνη των 0,45μm, χωρίς τελικά να ανήκουν απόλυτα στη διαλυτή φάση.

Οι διαφορές ανάμεσα στα επιμέρους κλάσματα του ολικού: κολλοειδή χαμηλού μοριακού βάρους (coll LMW), κολλοειδή υψηλού μοριακού βάρους (coll HMW) και διαλυτά, εμφανίζονται στην παρακάτω ποσόστωση (σχήμα 4.1):



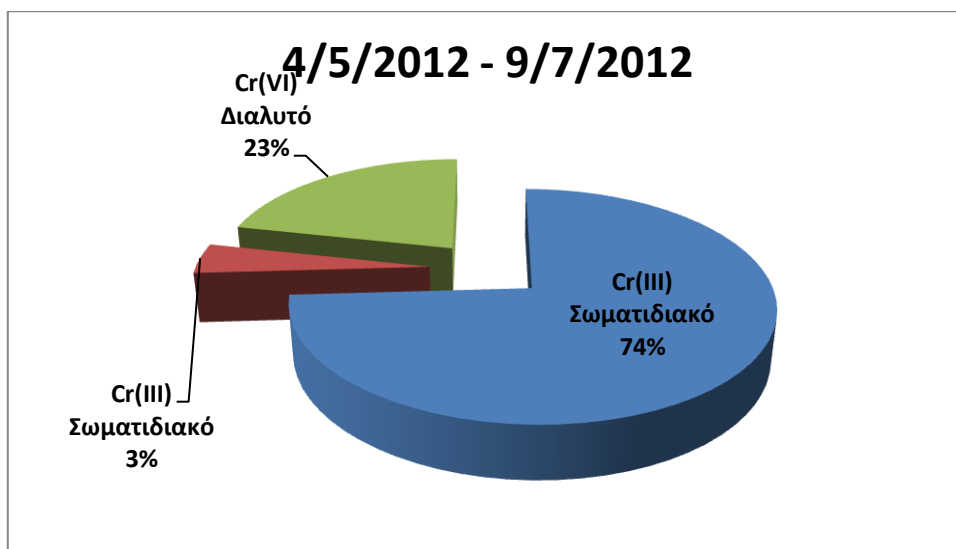
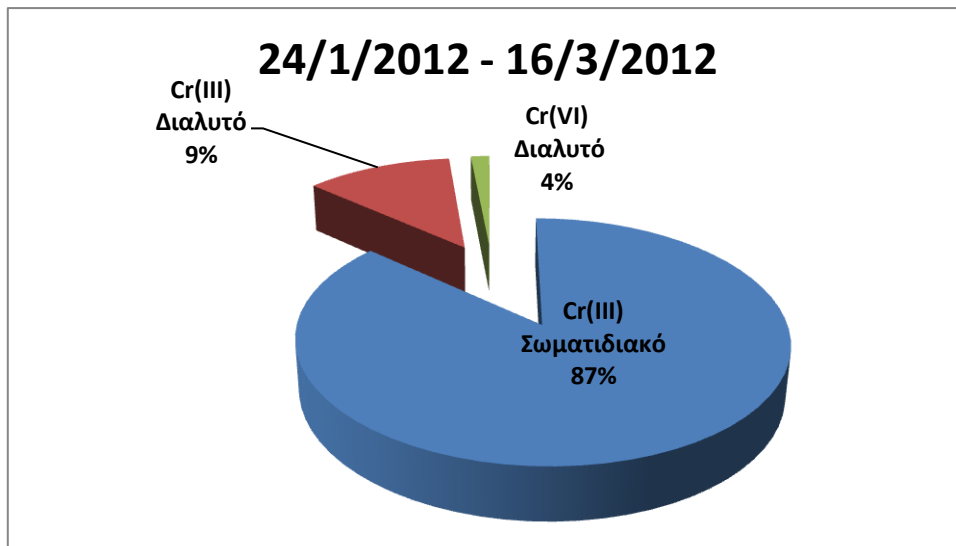
**Σχήμα 4.1** Ποσόστωση των μορφών χρωμίου στην έξοδο αναερόβιου - αερόβιου

Από την κλασματοποίηση συμπεραίνεται ότι από το ολικό χρώμιο της εξόδου μόλις το 30% είναι πραγματικά διαλυτό, ενώ το υπόλοιπο είναι κολλοειδές ίζημα. Μάλιστα το μεγαλύτερο μέρος του είναι κολλοειδή υψηλού μοριακού βάρους (43%), τα οποία με την παρουσία ενός κατάλληλου διυλιστηρίου θα μπορούν να παρακρατηθούν, μειώνοντας την τελική έξοδο του αντιδραστήρα και βελτιώνοντας τις πιθανότητες διάθεσης της.

#### 4.4.5 Ποσοτικοποίηση Μορφών Χρωμίου

Από τις μετρήσεις ολικού και εξασθενούς χρωμίου μπορούμε επίσης να εξαγάγουμε συμπέρασμα για την κατανομή των 2 μορφών χρωμίου (εξασθενούς και τρισθενούς) σε κάθε φάση του συστήματος. Το τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας την τιμή του εξασθενούς από το ολικό. Έχει θεωρηθεί ότι η διηθημένη έξοδος του συστήματος (διήθηση από μεμβράνη 0,45 μm) αποτελεί τη διαλυτή φάση. Για τον υπολογισμό λοιπόν της σωματιδιακής φάσης αφαιρείται από το ολικό χρώμιο ανάμικτου υγρού το ολικό διαλυτό χρώμιο εξόδου (είναι ίδιο με τη διαλυτή φάση του ανάμικτου υγρού).

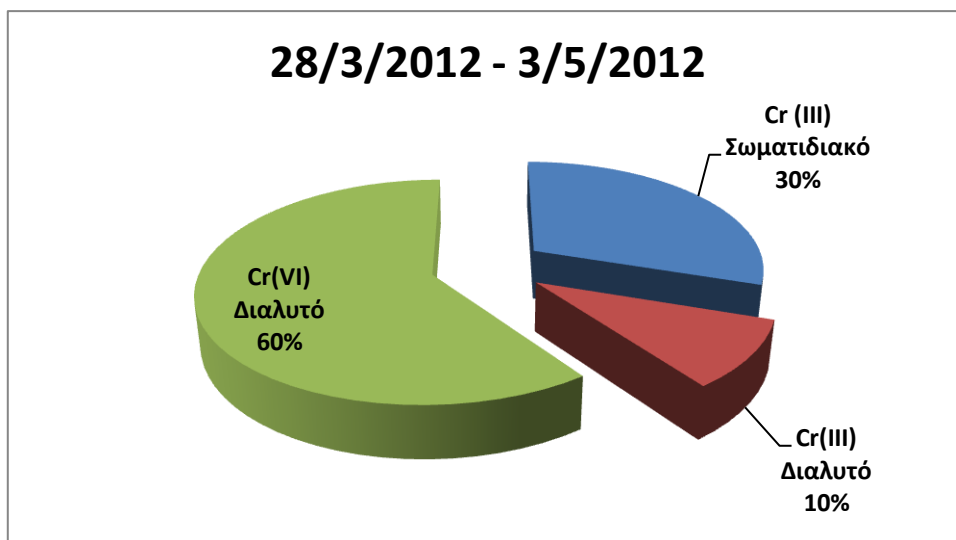
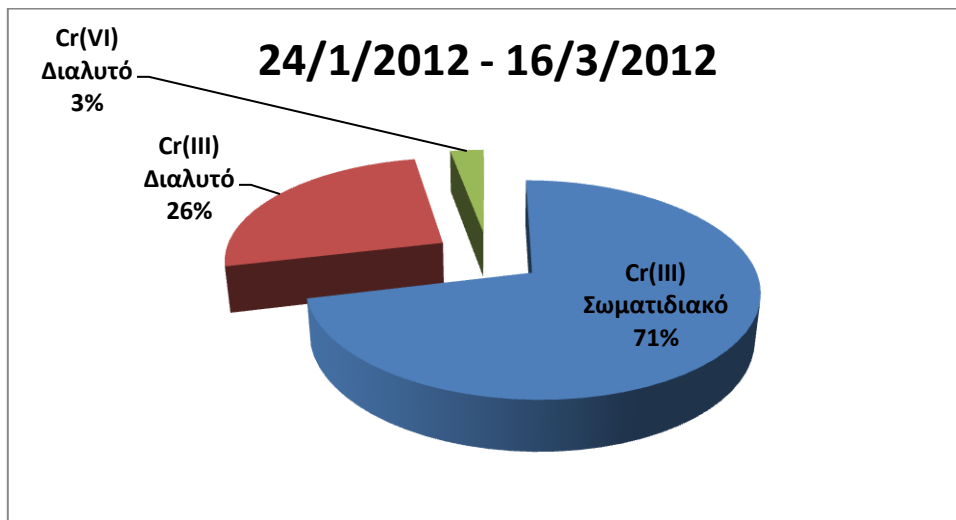
Για το εξασθενές χρώμιο θεωρήθηκε ότι παρουσιάζεται μόνο σε διαλυτή φάση και το συμπέρασμα αυτό εξήχθη ύστερα από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν και στο Εργαστήριο Υγιεινομικής τεχνολογίας του ΕΜΠ αλλά και σε εξωτερικό εργαστήριο, οι οποίες έδειξαν ότι το εξασθενές χρώμιο στους μικροοργανισμούς (σωματιδιακό) στον αναερόβιο – αερόβιο αντιδραστήρα ήταν της τάξης των **1,2ng Cr(VI)/mg TSS** το οποίο και θεωρείται αμελητέο. Τα παρακάτω σχήματα δείχνουν σε ποσοστά τη σύσταση χρωμίου στο ανάμικτο υγρό (σχήμα 4.2) και στην έξοδο του συστήματος (σχήμα 4.3).

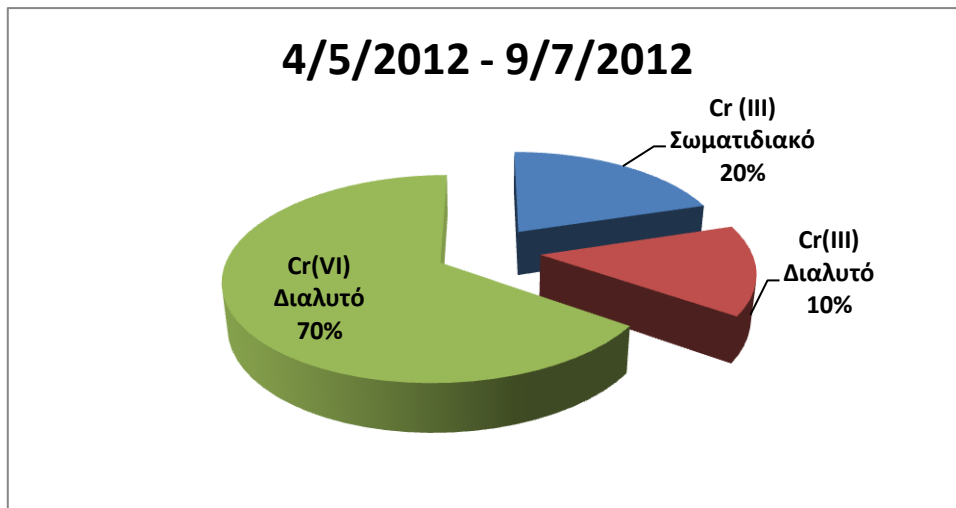


**Σχήμα 4.2** Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο διάλυμα ανάμεικτου υγρού του αναερόβιου-αερόβιου συστήματος στους τρεις κύκλους λειτουργίας του

Παρατηρείται ότι στην πρώτη περίοδο λειτουργίας του συστήματος υπερτερεί στο ανάμεικτο υγρό η σωματιδιακή μορφή τρισθενούς, καθώς το εξασθενές ανάγεται σε μεγάλο ποσοστό, και μετατρεπόμενο σε τρισθενές συσσωρεύεται στη βιομάζα. Στη δεύτερη περίοδο, όπου το σύστημα δεν απομακρύνει εξασθενές ικανοποιητικά, το ποσοστό Cr(VI) αυξάνεται από 4% σε 43%, έναντι του σωματιδιακού το οποίο μειώνεται από 87% σε 52%, λόγω της μείωσης των αιωρούμενων στερεών και της μείωσης αναγωγής εξασθενούς σε τρισθενές. Τέλος, στην τελευταία περίοδο επικρατούν ενδιάμεσες τιμές με το διαλυτό εξασθενές να μειώνεται και το σωματιδιακό αντίστοιχα να αυξάνεται, αλλά δεν παρουσιάζεται η αρχική εικόνα του συστήματος που ήταν εν τέλει η πιο αποδοτική ως προς την αναγωγή εξασθενούς χρωμίου.

Αντίστοιχη εικόνα δίνουν και οι ανάλογες ποσοστώσεις για τις εξόδους κατά τις τρεις αυτές περιόδους.





**Σχήμα 4.3** Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο διάλυμα εξόδου του αναερόβιου-αερόβιου συστήματος στους τρεις κύκλους λειτουργίας του

Όπως και στο ανάμεικτο υγρό, έτσι και στην έξοδο των συστημάτων, αποτυπώνεται η αύξηση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, με τη διπλάσια είσοδο και τη μονή δόση τροφής. Η αύξηση αυτή του εξασθενούς προκαλεί μείωση του ποσοστού σωματιδιακού χρωμίου, καθώς δεν πραγματοποιείται αναγωγή σε τρισθενές και προσρόφηση αυτού στη βιομάζα. Παράλληλα, μετά τον πρώτο κύκλο ο αριθμός στερεών στην έξοδο ελαττώνεται (<15 mgTSS/l) συμβάλλοντας έτσι και στη μείωση του σωματιδιακού χρωμίου.

Τέλος, στον τρίτο κύκλο παρόλο που στο ανάμεικτο υγρό σημειώθηκε αύξηση του σωματιδιακού ποσοστού σε σχέση με το δεύτερο, δεν αποτυπώθηκε κάτι ανάλογο και στην έξοδο του συστήματος. Τα χαμηλά στερεά εξόδου και η χαμηλή απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση Cr(VI), έδωσαν προβάδισμα στις διαλυτές μορφές κυρίως του χρωμίου, με το ποσοστό του εξασθενούς να φτάνει τα 70%. Το διαλυτό τρισθενές, δε σημείωσε ιδιαίτερη μεταβολή μεταξύ δεύτερης και τρίτης φάσης, όπως φαίνεται και στις αντίστοιχες ποσοστώσεις του ανάμεικτου υγρού.

Το ποσοστό του διαλυτού τρισθενούς που μετρήθηκε είναι σχετικά μεγάλο συγκρινόμενο με αντίστοιχες τιμές από την βιβλιογραφία ( ≈1% ,Stasinakis et al. , 2003), αλλά ευθύνεται το ότι ως διηθημένο περιέχει και σημαντικές ποσότητες κolloειδών, οι οποίες είδαμε μέσω της κλασματοποίησης ότι διαπερνούν την μεμβράνη των 0,45 μm, επομένως θα μπορούσαν να αφαιρεθούν με μία περαιτέρω επεξεργασία της εξόδου.

#### 4.4.6 Ισοζύγιο Ολικού Χρωμίου

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων ολικού χρωμίου μπορούμε να ελέγξουμε το ισοζύγιο ολικού χρωμίου με βάσει τους μέσους όρους που υπολογίστηκαν ανά κύκλο ως εξής:

$$Q * TCr_{in} = (Q - W) * TCr_{out} + W * TCr_{mix}$$

Επομένως για τον πρώτο κύκλο ισχύει:

$$Q * TCr_{in} = 5,2l * 200\mu\text{g/lCr} = \mathbf{1040 \mu\text{gCr}_{IN}}$$

$$(Q - W) * TCr_{out} + W * TCr_{mix} = (5,2 - 1,78)l * 122,25\mu\text{g/lCr} + (1,78l * 449,45\mu\text{g/lCr}) = \\ 418 \mu\text{gCr} + 800 \mu\text{gCr} = \mathbf{1218 \mu\text{gCr}_{OUT}}$$

Αντίστοιχα για τον δεύτερο κύκλο ισχύει:

$$Q * TCr_{in} = 10,4l * 200\mu\text{g/lCr} = \mathbf{2080 \mu\text{gCr}_{IN}}$$

$$(Q - W) * TCr_{out} + W * TCr_{mix} = (10,4 - 1,69)l * 190\mu\text{g/lCr} + (1,69l * 204\mu\text{g/lCr}) \cong \\ 1655 \mu\text{gCr} + 345 \mu\text{gCr} = \mathbf{2000 \mu\text{gCr}_{OUT}}$$

Τέλος, για τον τρίτο κύκλο ισχύει:

$$Q * TCr_{in} = 7,8l * 200\mu\text{g/lCr} = \mathbf{1560 \mu\text{gCr}_{IN}}$$

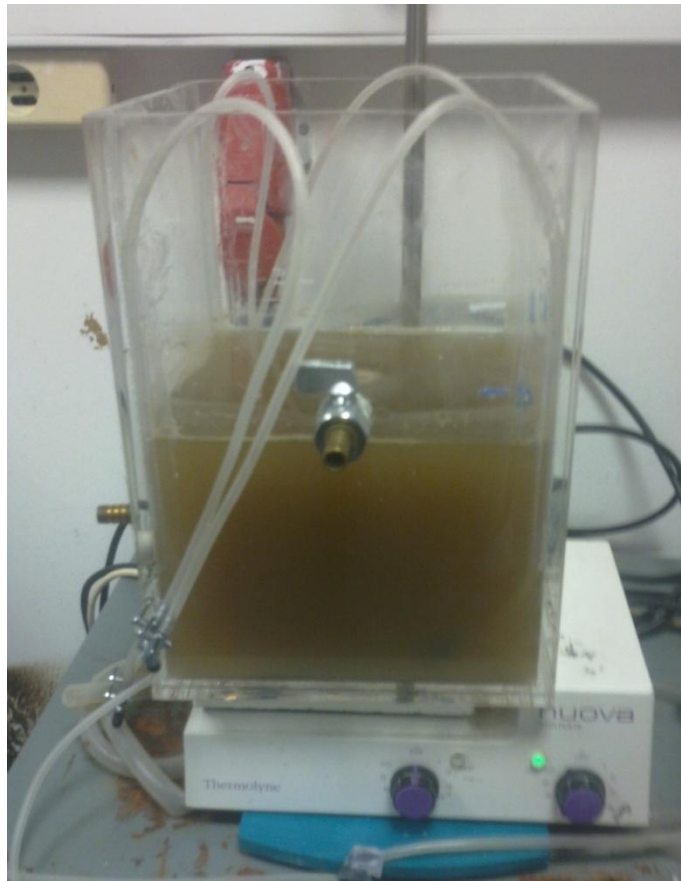
$$(Q - W) * TCr_{out} + W * TCr_{mix} = (7,8 - 1,55)l * 116,35\mu\text{g/lCr} + (1,55l * 387,2\mu\text{g/lCr}) \cong \\ 727 \mu\text{gCr} + 600 \mu\text{gCr} = \mathbf{1327 \mu\text{gCr}_{OUT}}$$

Οι αποκλίσεις στα τρία ισοζύγια είναι χαμηλές <17% και δικαιολογούνται λαμβάνοντας υπόψη ότι χρησιμοποιούνται μέσοι όροι σε κάθε περίπτωση καθώς και τυχών σφάλματα που μπορεί να προκύπτουν στις μεθόδους σε κάθε μέτρηση. Απλά γίνεται ένας έλεγχος ως ένδειξη του γενικού καταμερισμού του χρωμίου στην έξοδο του συστήματος στην κάθε φάση, σε σχέση με την είσοδο που σε κάθε φάση του αναερόβιου αερόβιο αλλάζει. Εκτός από τον πρώτο κύκλο όπου η έξοδος χρωμίου γίνεται κυρίως ως σωματιδιακό τρισθενές, στις άλλες δύο περιπτώσεις που το εξασθενές δεν απομακρύνεται φεύγει το περισσότερο στο υπερκείμενο κι όχι στη λάσπη ως σωματιδιακό τρισθενές, ενισχύοντας τον όρο  $(Q - W) * TCr_{out}$  του ισοζυγίου.

## Κεφάλαιο 5. Ανοξικός –Αερόβιος Αντιδραστήρας

### 5.1 Εισαγωγή

Λόγω της εκτεταμένης παρουσίας νιτρικών ιόντων στα υπόγεια νερά , όπως παρατηρείται σε αρκετούς υπόγειους υδροφορείς στην Ελλάδα, κρίθηκε αναγκαία η μελέτη ενός συστήματος που θα λειτουργούσε υπό συνθήκες παρουσίας νιτρικών. Έτσι πραγματοποιήθηκαν πειράματα με αντιδραστήρα SBR όγκου  $V = 7,5\text{l}$ , ο οποίος τροφοδοτούνταν καθημερινά με νερό συγκέντρωσης  $200\ \mu\text{g/l Cr}^{+6}$ ,  $10\ \text{mg NO}_3^- \text{ N/l}$  και  $200\ \text{mg/l COD}$ . Η εκκίνηση του ανοξικού-αερόβιου αντιδραστήρα έγινε με  $2\ \text{l}$  ανάμικτου υγρού ( $\approx 3000\ \text{mg/l MLSS}$ ) από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας (εικόνα 5.1).



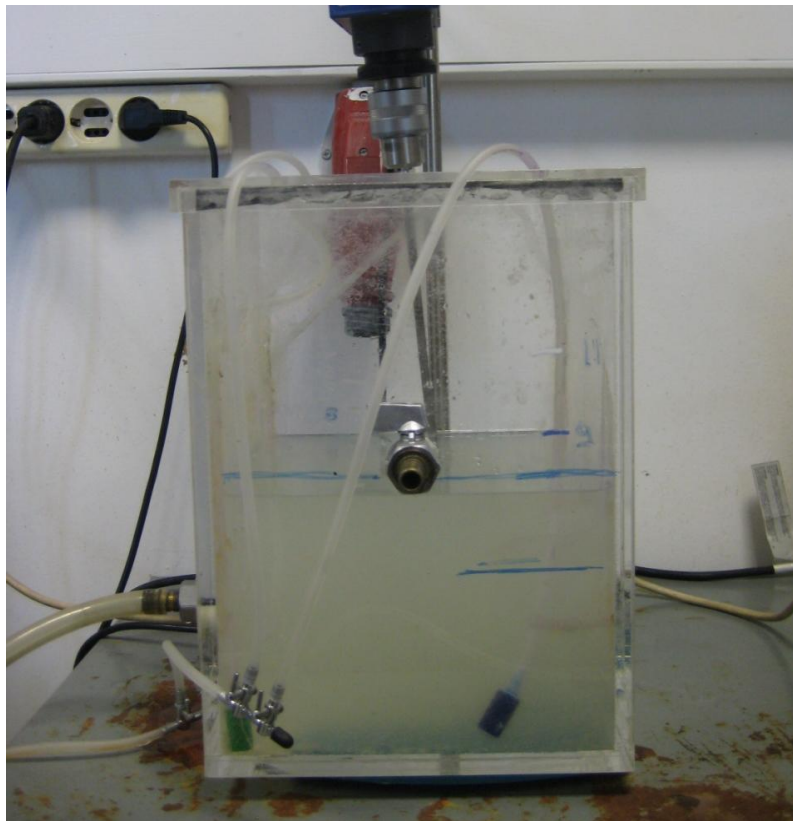
**Εικόνα 5.1** Εικόνα ανοξικού - αερόβιου αντιδραστήρα κατά τις πρώτες μέρες λειτουργίας του

Ο χρόνος εγκλιματισμού της βιομάζας θεωρούμε ότι είναι  $3 \cdot \theta_c$  (9 ημέρες). Ο αντιδραστήρας λειτούργησε από 01/12/2011 έως 5/7/2012 υπό ανοξικές - αερόβιες συνθήκες, αλλά με μία ενδιάμεση τροποποίηση. Ο χρόνος παραμονής ήταν 3 ημέρες και ο κύκλος λειτουργίας του ήταν 24 ώρες και περιελάμβανε αρχικά 12 ώρες λειτουργίας υπό ανάδευση παρουσία νιτρικών, χωρίς αερισμό (ανοξικές συνθήκες), 10 ώρες λειτουργίας υπό ανάδευση παρουσία αερισμού (αερόβιες συνθήκες), 1 ώρα καθίζηση και 1 ώρα άδειασμα και τροφοδοσία. Ωστόσο, περίπου μετά από 55 ημέρες λειτουργίας του και αφού η απόδοση του ως προς την απομάκρυνση χρωμίου δεν ήταν ικανοποιητική, αυξήθηκε ο χρόνος αναερόβιων συνθηκών από 12 σε 14 ώρες, αλλαγή που τελικά διατηρήθηκε ως το

τέλος λειτουργίας του αντιδραστήρα. Οπότε τα γενικά χαρακτηριστικά του συστήματος εμφανίζονται παρακάτω:

Πίνακας 5.1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά ανοξικού – αερόβιου συστήματος

Χαρακτηριστικά συστήματος	Τιμή
Χρόνος παραμονής στερεών (θc)	3 ημέρες
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	24 ώρες
Q	5 l
V	7.5 l
Αερόβια Λειτουργία	8 ώρες
Ανοξική Λειτουργία	14 ώρες
Καθίζηση	1 ώρα
Άδειασμα/Τροφοδοσία	1 ώρα



Εικόνα 5.2 Εικόνα ανοξικού – αερόβιου κατά τη κανονική λειτουργία του (φάση καθίζησης)

Η λειτουργία του ανοξικού – αερόβιου αντιδραστήρα θα μελετηθεί σε δύο φάσεις, λόγω της τροποποίησης του προστιθέμενου COD. Πιο συγκεκριμένα, στις **19/03/2012 διπλασιάστηκε η ποσότητα τροφής (γάλακτος) από 200 mg/l COD σε 400mg/l COD**. Ως τότε ο αντιδραστήρας δεν επέδιδε ιδιαίτερα ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, και δοκιμάστηκε αυτή η τροποποίηση με σκοπό την πιο γρήγορη κατανάλωση των



νιτρικών και επομένως την επικράτηση αναερόβιων συνθηκών και συνεπώς και χαμηλού Redox για μεγαλύτερο διάστημα, πριν την φάση αερισμού.

Μέχρι τότε είχε μελετηθεί και η απομάκρυνση Cr(VI) υπό αερόβιες συνθήκες και έχει βρεθεί αμελητέα, οπότε η μείωση του χρόνου αερισμού που ξεκίνησε στις 3/2/2012 σε συνδυασμό με το διπλασιασμό της τροφής έχουν σκοπό να ευνοηθεί τελικά η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Η τροφοδοσία των δύο φάσεων δίνεται στον πίνακα που ακολουθεί:

**Πίνακας 5.2.** Τροφοδοσία Συστήματος Ανοξικού – Αερόβιου Αντιδραστήρα

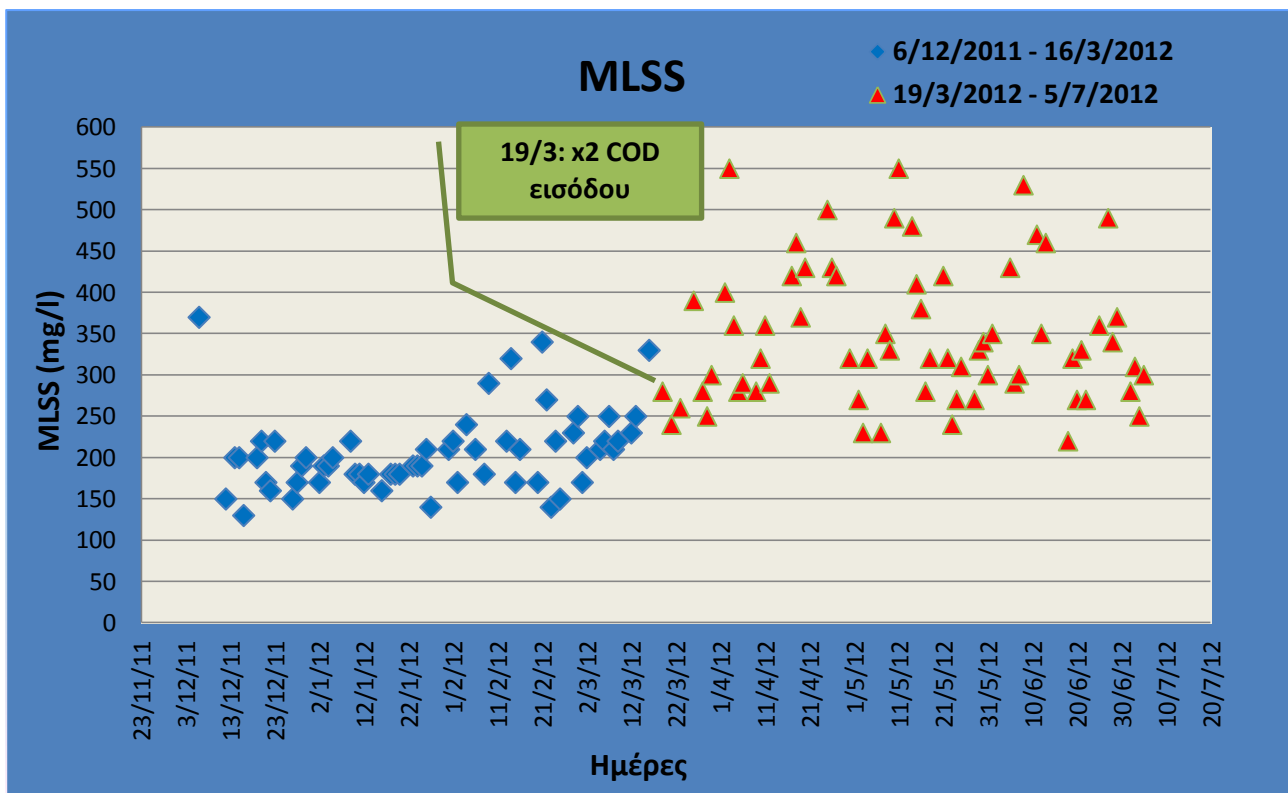
<b>Ουσίες που προστίθεντο</b>	<b>1<sup>η</sup> Φάση τιμή</b>	<b>2<sup>η</sup> Φάση τιμή</b>
<b>Ημερομηνίες</b>	<b>1/12/2012 – 16/3/2012</b>	<b>19/3/2012 – 5/7/2012</b>
<b>Γάλα</b>	1 ml/l	2 ml/l
<b>Νιτρικά (NO<sub>3</sub>-N)</b>	10 mg/l	10 mg/l
<b>Αμμωνιακά (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- N)</b>	3 mg/l	3 mg/l
<b>Φωσφορικά (PO<sub>4</sub>-P)</b>	2 mg/l	2 mg/l
<b>Cr<sup>+6</sup>(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)</b>	200 μg/l	200 μg/l

Στις παραγράφους που ακολουθούν μελετώνται οι καθημερινές λειτουργικές παράμετροι, τα πειράματα batch καθώς και οι μετρήσεις ολικού χρωμίου για τις δύο φάσεις του ανοξικού – αερόβιου αντιδραστήρα.

## 5.2. Παρακολούθηση/ Λειτουργία Συστήματος

### 5.2.1 Καθημερινές Μετρήσεις Αιωρούμενων Ολικών/ Πτητικών Στερεών και Στερεών Εξόδου

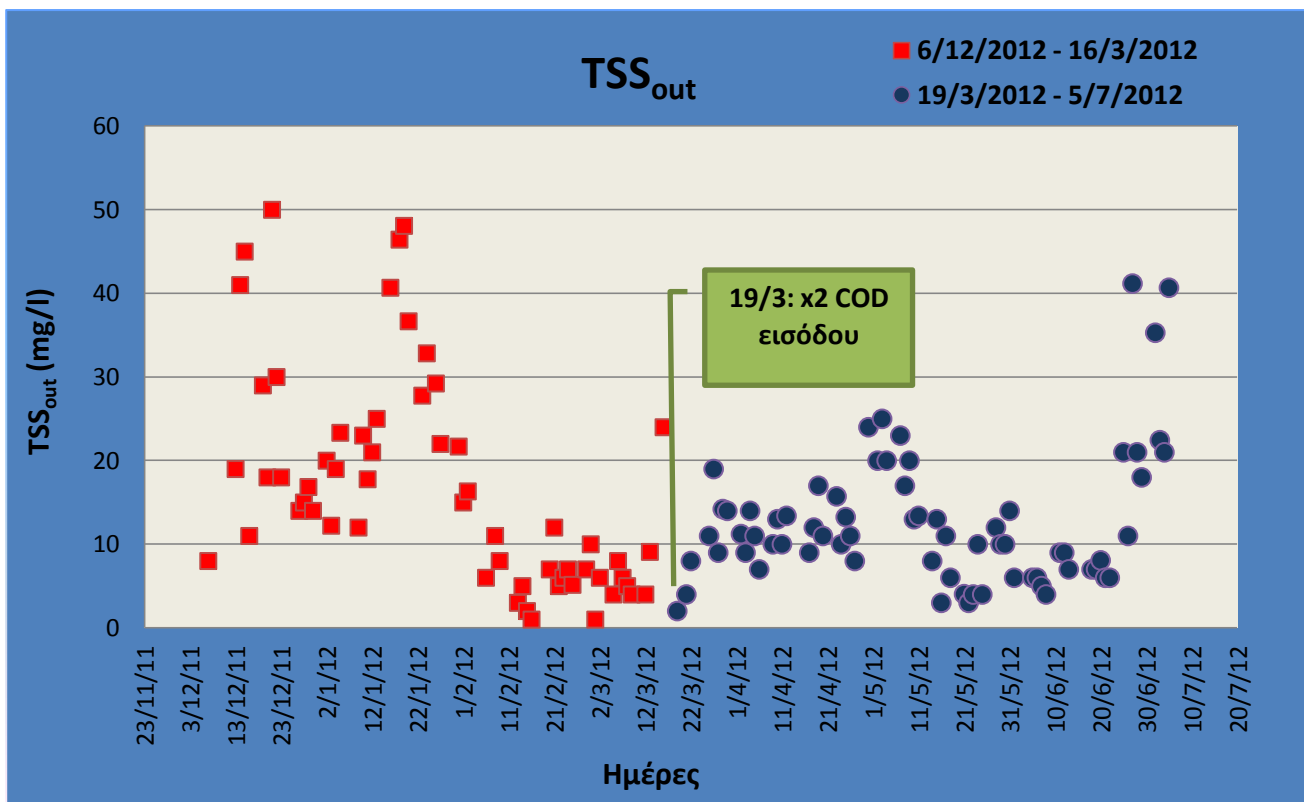
Οι καθημερινές μετρήσεις που αφορούσαν στον υπολογισμό των συγκεντρώσεων αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό (MLSS) και στην εκροή του συστήματος (TSS<sub>out</sub>), για τον υπολογισμό της παραγόμενης περίσσειας ιλύος (W) φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα για κάθε φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα:



**Διάγραμμα 5.1:** Χρονική διακύμανση MLSS για το ανοξικό-αερόβιο σύστημα

Είναι φανερή η σημαντική αύξηση των αιωρούμενων στερεών στον αντιδραστήρα με το διπλασιασμό της τροφής. Ωστόσο, παρατηρείται και έντονη διασπορά των μετρήσεων στη δεύτερη φάση, όπου οι τιμές παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση, οπότε και αυξημένο συντελεστή διασποράς, CV.

Αντίστοιχα, η διακύμανση των στερεών εξόδου δίνεται στο διάγραμμα 5.2 για τις δύο περιόδους λειτουργίας του αντιδραστήρα. Σε αντίθεση με τα mlss, τα  $tss_{out}$  στη δεύτερη φάση λειτουργίας του συστήματος μειώνονται, ενώ μειώνεται και η διακύμανση μεταξύ των τιμών τους, η οποία είναι έντονη κατά την πρώτη φάση λειτουργίας του ανοξικού – αερόβιου.



**Διάγραμμα 5.2:** Χρονική διακύμανση TSS<sub>out</sub> για το ανοξικό-αερόβιο σύστημα

Συγκεντρωτικά, οι μετρήσεις για τις δύο φάσεις λειτουργίας, οι μέσοι όροι των MLSS, MLVSS και TSS<sub>out</sub> δίνονται στον πίνακα 5.3. Στις ημερομηνίες που χρησιμοποιήθηκαν για τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων δε συμπεριλήφθηκαν οι φάσεις εγκλιματισμού του συστήματος κατά τα αρχικά στάδια λειτουργίας του ( $3 \cdot \theta_c = 9$  ημέρες) στην κάθε φάση. Σημειώνεται ότι στον κάτωθι πίνακα ο συντελεστής μεταβλητότητας ορίζεται ως η κανονικοποιημένη τιμή της τυπικής απόκλισης και εκφράζεται επί τοις εκατό του μέσου όρου ( $CV = \frac{\text{τυπική απόκλιση}}{\text{μέσος όρος}} \%$ ).

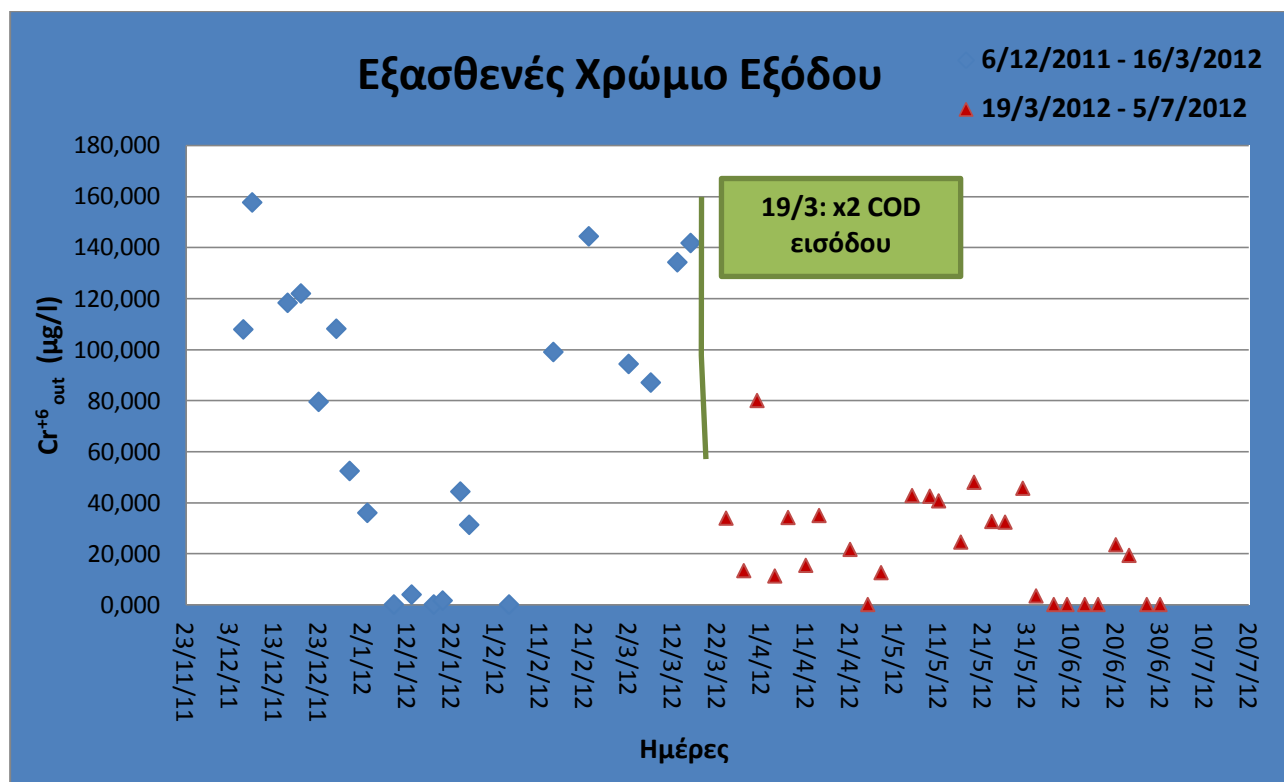
**Πίνακας 5.3** Συγκεντρωτικά στοιχεία για MLSS, MLVSS & TSS<sub>out</sub> στον ανοξικό - αερόβιο αντιδραστήρα για τις δύο φάσεις λειτουργίας του

12/12/2012 – 16/3/2012				
	MLSS	MLVSS	MLVSS/MLSS	TSS <sub>out</sub>
<b>Μέσος Όρος</b>	200 mg/l	182mg/l	0,896	17,2mg/l
<b>Τυπική Απόκλιση</b>	38,3	46,3	0,164	13
<b>Συντελεστής Μεταβλητότητας CV (%)</b>	19%	25,4%	18,3%	75,6%

28/3/2012 - 5/7/2012				
	MLSS	MLVSS	MLVSS/MLSS	TSS <sub>out</sub>
Μέσος Όρος	350 mg/l	320mg/l	0,927	12,5mg/l
Τυπική Απόκλιση	84	77	0,053	7,3
Συντελεστής Μεταβλητότητας CV (%)	24%	24%	5,7%	58,4%

### 5.2.2 Μετρήσεις Εξασθενούς Χρωμίου στην Έξοδο του Συστήματος

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της λειτουργίας του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου δίνονται στο διάγραμμα 5.3 και στον πίνακα 5.4. Οι μετρήσεις του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του συστήματος κατά την πρώτη φάση λειτουργίας του συστήματος παρουσιάζουν ιδιαίτερη διακύμανση. Κατά τον πρώτο μήνα λειτουργίας του συστήματος η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι χαμηλή, ενώ στο διάστημα 9/1/2012 ως 04/2/2012 η απόδοση αυξήθηκε. Τέλος, πριν τη φάση αλλαγής η τιμή του στην έξοδο αυξάνεται πάλι αρκετά. Με το διπλασιασμό της τροφής, ωστόσο, οι τιμές εξασθενούς στην έξοδο μειώθηκαν σημαντικά διατηρώντας τιμές στο διάστημα 20 – 40 µg/l Cr(VI), ενώ στον τελευταίο μήνα λειτουργίας έφτασαν και τιμές κάτω του ορίου ανίχνευσης.

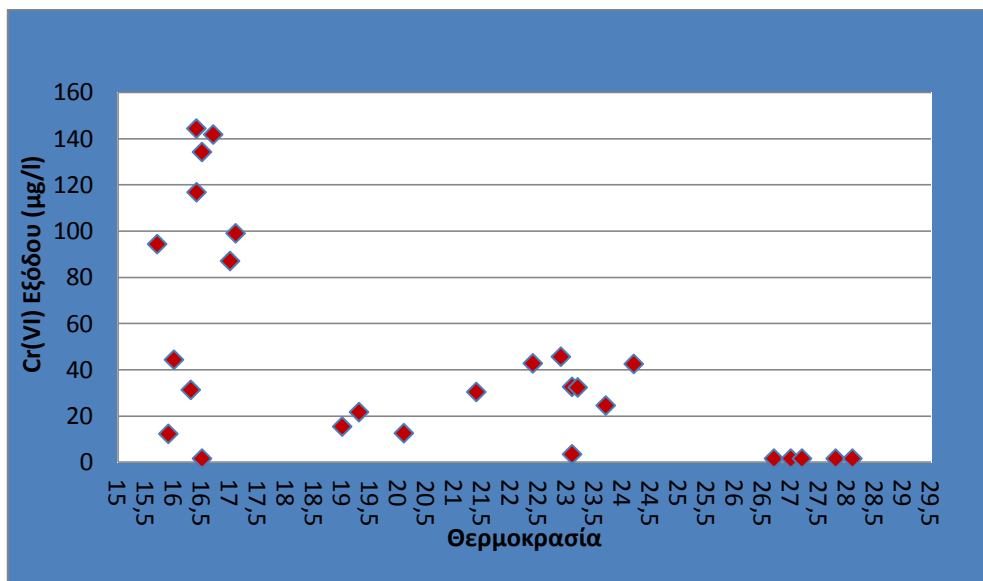


Διάγραμμα 5.3 : Χρονική διακύμανση Cr(VI)<sub>out</sub> για το ανοξικό-αερόβιο σύστημα

**Πίνακας 5.4** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της λειτουργίας του ανοξικού – αερόβιου συστήματος ως προς το εξασθενές χρώμιο ανά περίοδο

	<b>Επιμέρους Διαστήματα</b>	<b>T(°C)</b>	<b>Cr(VI) εξόδου (μg/l)</b>	<b>% Ποσοστό Απομάκρυνσης Cr(VI)</b>
<b>6/12/2011 - 16/3/2012</b>	16/12/2011 – 5/1/2012	15,7	86	<b>57</b>
	9/1/2012 – 4/2/2012	16,2	12,2	<b>94</b>
	14/2/2012 – 16/3/2012	16,6	116,7	<b>41,6</b>
<b>19/3/2012 – 5/7/2012</b>	23/3/2012 – 29/5/2012	21,4	30,3	<b>84,8</b>
	1/6/2012 – 5/7/2012	26,9	6,1	<b>97</b>

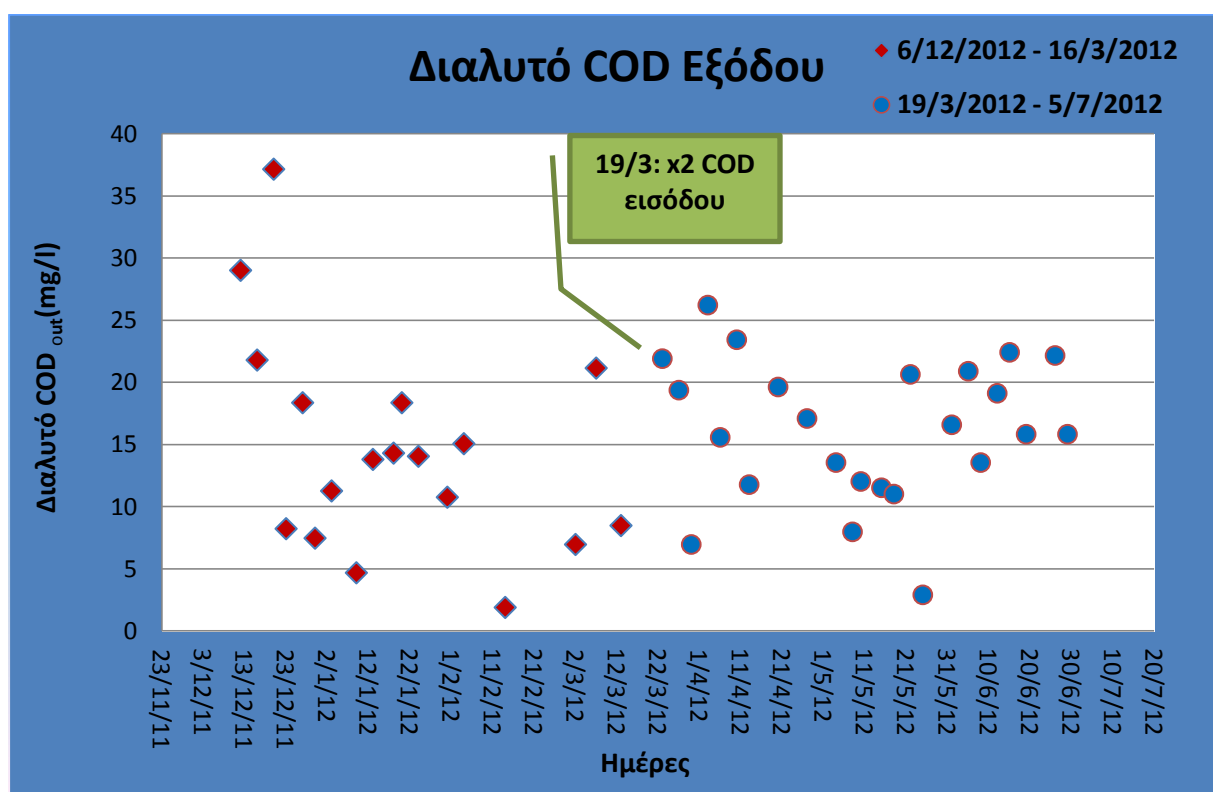
Από τους υπολογισμούς αυτούς παρατηρούμε ότι κατά το πρώτο διάστημα λειτουργίας του αντιδραστήρα τα ποσοστά απομάκρυνσης του εξασθενούς ήταν χαμηλά, εκτός από το διάστημα 9/1/2012 ως 4/2/2012. Στη συνέχεια, ωστόσο, με το διπλασιασμό της τροφής επέρχεται βελτίωση του συστήματος και οι βαθμοί απόδοσης αυξάνονται στα 85%, ενώ στη διάρκεια του Ιουνίου το ποσοστό απομάκρυνσης φθάνει τα 97% , γεγονός που σίγουρα οφείλεται στην αύξηση των αιωρούμενων στερεών, ως μέσα προσρόφησης και αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, αλλά και στην αύξηση της θερμοκρασίας. Η αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της έναρξης της καλοκαιρινής περιόδου ευνοεί την μικροβιακή δράση και επομένως και τις βιολογικές / χημικές αντιδράσεις που συντελούν στη βιοχημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Στο διάγραμμα 5.4 που ακολουθεί δίνεται και μια συσχέτιση μεταξύ των μετρούμενων θερμοκρασιών και των αντίστοιχων τιμών εξόδου εξασθενούς χρωμίου.



**Διάγραμμα 5.4:** Συσχέτιση Εξασθενούς Χρωμίου εξόδου στην έξοδο του ανοξικού – αερόβιου και Θερμοκρασίας

### 5.2.3 Μετρήσεις Διαλυτού COD στην Έξοδο του Συστήματος

Οι τιμές της συγκέντρωσης του διαλυτού COD κυμάνθηκαν ως επί το πλείστον κάτω από 25mg/l, εκτός μερικών πρώτων μετρήσεων που έφτασαν στα 37 mg/l, οι οποίες όμως ήταν έπειτα από τη φάση εγκλιματισμού της βιομάζας. Οι τιμές των συγκεντρώσεων του διαλυτού COD στην έξοδο του συστήματος, όπως δίνεται στο διάγραμμα 5.5, έπειτα από το διπλασιασμό του ολικού COD εισόδου, δεν αυξήθηκαν, διατηρήθηκαν σε επίπεδα χαμηλά, αυξάνοντας έτσι την απόδοση του συστήματος ως προς το ποσοστό απομάκρυνσης COD, καθώς η είσοδος ήταν πλέον 400 mg/l αντί για 200mg/l (πίνακας 5.5).



Διάγραμμα 5.5: Χρονική διακύμανση διαλυτού COD<sub>out</sub> για τον ανοξικό-αερόβιο αντιδραστήρα

Πίνακας 5.5 Αποτελέσματα ανοξικού – αερόβιου συστήματος ως προς το διαλυτό COD εξόδου ανά περίοδο

	Διαλυτό COD Εξόδου (mg/l)	% Ποσοστό Απομάκρυνσης COD
6/12/2011 - 16/3/2012	14,6	92,7
19/3/2012 – 5/7/2012	16,2	96

### 5.2.4 Υπολογισμός Συντελεστή Υ

Εκτός των τυπικών μετρήσεων έγινε και υπολογισμός του παρατηρούμενου συντελεστή παραγωγής βιομάζας (Υ, παραγόμενη βιομάζα/καταναλισκόμενη τροφή) βάσει του ισοζυγίου μάζας, καταλήγοντας στον τύπο :

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

Για τον υπολογισμό του πραγματικού  $Y$  χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής  $b=0,05 \text{ d}^{-1}$  με βάση τη βιβλιογραφία (πίνακας 5.6).

$$Y_{\text{παρατηρούμενο}} = \frac{Y_{\text{πραγματικό}}}{(1 + b * \theta c)}$$

Τα αποτελέσματα των συντελεστών  $Y$  για τις δύο φάσεις δίνονται στον επόμενο πίνακα:

**Πίνακας 5.6** Αποτελέσματα υπολογισμού συντελεστή παραγόμενης βιομάζας στις δύο φάσεις λειτουργίας του ανοξικού – αερόβιου συστήματος

	$Y_{\text{πρατ.}} (\text{mg VSS/mg COD})$	$Y_{\text{πραγμ.}} (\text{mg VSS/mg COD})$
<b>6/12/2011 - 16/3/2012</b>	0,505	<b>0,58</b>
<b>19/3/2012 – 5/7/2012</b>	0,451	<b>0,52</b>

Συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα 5.7 παρουσιάζονται τα βασικά λειτουργικά στοιχεία και οι μέσοι όροι μετρήσεων για τον ανοξικό – αερόβιο αντιδραστήρα κατά τις δύο φάσεις λειτουργίας του, πριν και μετά το διπλασιασμό της τροφής:

**Πίνακας 5.7** Μέσοι Όροι Λειτουργικών Παραμέτρων Ανοξικού – Αερόβιου Συστήματος

<b>Λειτουργικοί παράμετροι</b>	<b>Μέσος όρος μετρήσεων 6/12/2011 - 16/3/2012</b>	<b>Μέσος όρος μετρήσεων 19/3/2012 – 5/7/2012</b>
<b>Αιωρούμενα στερεά MLSS</b>	200 mg/l	350 mg/l
<b>Αιωρούμενα οργανικά στερεά MLVSS</b>	182 mg/l	320 mg/l
<b>MLVSS/MLSS</b>	0,896	0,927
<b>W (l)</b>	2,23	2,44
<b>Αιωρούμενα στερεά εκροής TSS<sub>out</sub></b>	17,2 mg/l	12,5 mg/l
<b>Διαλυτό COD εκροής</b>	14,6 mg/l	16,2 mg/l
<b>% Απομάκρυνση COD</b>	92,7 %	96%
<b>CrVI εκροής</b>	101,4 μg/l	18,2 μg/l
<b>% απομάκρυνση Cr(VI)</b>	<b>49,3%</b>	<b>91</b>
<b>Y πραγματικό (mg VSS/mg COD)</b>	0,58	0,52
<b>T (°C)</b>	16,4	23,3

pH

7,9

7,8

### 5.3 Πειράματα μέτρησης μέγιστου ρυθμού αναγωγής εξασθενούς χρωμίου (batch) για το Ανοξικό – Αερόβιο σύστημα

Στο πλαίσιο της παρακολούθησης λειτουργίας του ανοξικού – αερόβιου συστήματος διεξήχθησαν 5 batch πειράματα συνολικά, τα οποία διήρκεσαν 12 - 14 ώρες έκαστο. Δείγμα λαμβανόταν κάθε δύο ώρες, υπό ανάδευση, ακολουθούσε διήθηση και μέτρηση της τιμής εξασθενούς χρωμίου, νιτρικού αζώτου και διαλυτού COD. Αντίστοιχα, στον αντιδραστήρα μετριόταν κάθε φορά η τιμή της θερμοκρασίας, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox) και του διαλυτού οξυγόνου (DO).

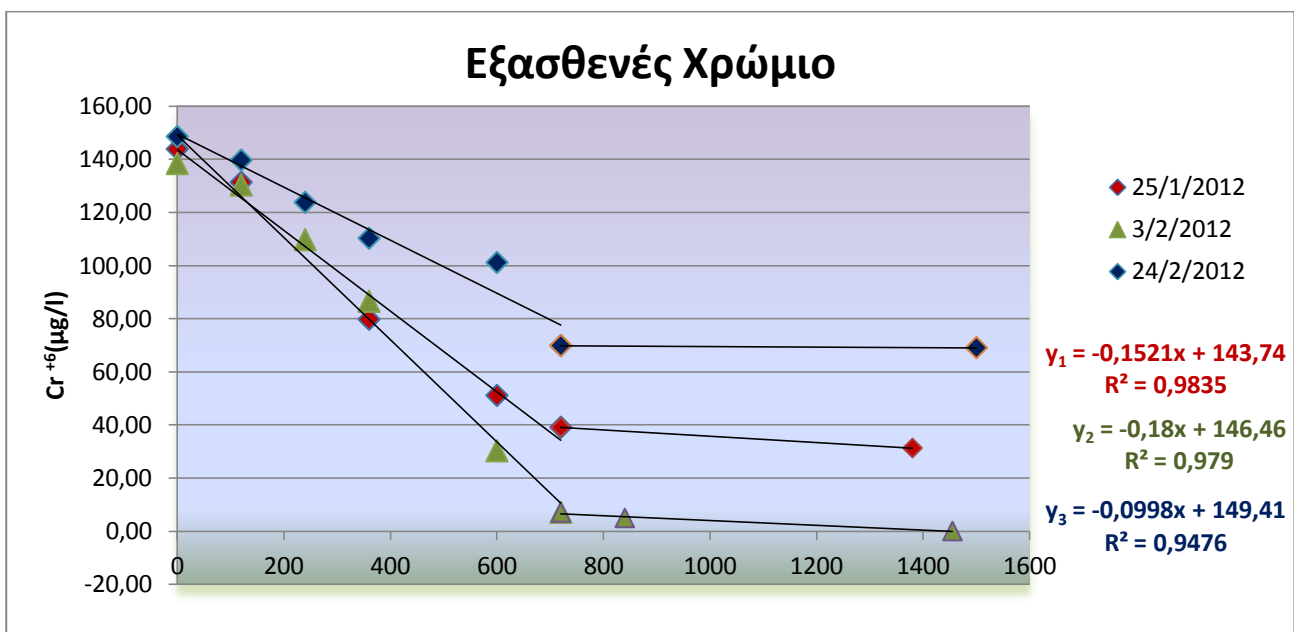
#### 5.3.1 Πειράματα Batch κατά την πρώτη φάση λειτουργίας

Στο διάστημα μεταξύ 1/12/2011 ως 16/3/2012 έγιναν 3 batch πειράματα για την μελέτη λειτουργίας του συστήματος. Στο πρώτο (25/1/2012) ο μη αεριζόμενος κύκλος του αντιδραστήρα ήταν 12 ώρες, ενώ από το δεύτερο batch (3/2/2012) και μετά έγινε 14 ώρες για τη δυνατότητα μεγαλύτερου χρόνου επαφής των μικροοργανισμών με το εξασθενές χρώμιο υπό ανοξικές – αναερόβιες συνθήκες. Η θερμοκρασία στα τρία πειράματα κυμάνθηκε μεταξύ 17,8 – 18,9°C, ενώ η τιμή του pH μεταξύ 7,7 και 8,9.

Παράλληλα με τα ανοξικά – αερόβια batch πειράματα πραγματοποιήθηκε ένα αερόβιο πείραμα batch για την εκτίμηση της δυνατότητας απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου κάτω από πλήρως αερόβιες συνθήκες.

##### 5.3.1.1 Ρυθμός Απομάκρυνσης Εξασθενούς Χρωμίου (1ος Κύκλος Λειτουργίας)

Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου κατά την χρονική διάρκεια των τριών πειραμάτων περιγράφεται στο παρακάτω διάγραμμα 5.6:



**Διάγραμμα 5.6** Μείωση Εξασθενούς Χρωμίου για τα τρία batch πειράματα του ανοξικού – αερόβιου στη πρώτη φάση λειτουργίας του συστήματος



Η αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου αμέσως μετά την τροφοδοσία, λαμβάνοντας υπόψη ότι προστίθεται χρώμιο με τη μορφή εξασθενούς συγκέντρωσης 200μg/l, υπολογίζεται σύμφωνα και με την αραίωση που γίνεται στον αντιδραστήρα, ίση με:

$$\frac{200\mu\text{g/lCr(VI)} * Q}{V} = \frac{200\mu\text{g/lCr(VI)} * 5\text{l}}{7,5\text{l}} = \mathbf{133,34 \mu\text{g/l Cr(VI)}}$$

Βέβαια, ο υπολογισμός αυτός προϋποθέτει ότι η συγκέντρωση του εξασθενούς στην λύ, πριν την προσθήκη της εισόδου, είναι μηδέν. Επομένως, αφού ο αντιδραστήρας δεν απομακρύνει πλήρως το Cr(VI), αλλά μένει κάποια ποσότητα στο τέλος κάθε κύκλου, δικαιολογούνται οι λίγο αυξημένες, σε σχέση με την υπολογισθείσα, αρχικές τιμές των πειραμάτων, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 138,31 – 148,47 μg/l Cr(VI). Ωστόσο, από τα τρία batch πειράματα, μόνο στη δεύτερη περίπτωση (3/2/2012) καταναλώθηκε πλήρως η προστιθέμενη ποσότητα χρωμίου. Στις άλλες δύο περιπτώσεις η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, είναι πολύ μικρότερη:

✚ **25/01/2012:**

$$\frac{\text{Είσοδος} - \text{Τελική Μέτρηση}}{\text{Είσοδος}} =$$

$$\frac{200\mu\text{gCr(VI)/l} - 31,25\mu\text{gCr(VI)/l}}{200\mu\text{gCr(VI)/l}} * 100\% = \mathbf{84,4\%}$$

✚ **03/02/2012:**

$$\frac{200\mu\text{gCr(VI)/l} - 2,5\mu\text{gCr(VI)/l}}{200\mu\text{gCr(VI)/l}} * 100\% = \mathbf{98,8\%}$$

✚ **24/02/2012:**

$$\frac{200\mu\text{gCr(VI)/l} - 69,02\mu\text{gCr(VI)/l}}{200\mu\text{gCr(VI)/l}} * 100\% = \mathbf{65,5\%}$$

Από την κλίση της κάθε ευθείας ( $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ ) που αφορά στις 12 ώρες διεξαγωγής του κάθε πειράματος, προκύπτει ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου ανοιγμένος ανά g VSS, για τα τρία πειράματα ως εξής:

✚ **25/01/2012:**

$$\frac{\frac{0,1521\mu\text{gCr(VI)}}{\text{l}}}{\text{min}} * \frac{\frac{60\text{min}}{\text{h}}}{190 * 10^{-3} \frac{\text{gVSS}}{\text{l}}} \cong \mathbf{48 \frac{\mu\text{gCr(VI)}}{(\text{h} * \text{gVSS})}}$$



03/02/2012:

$$\frac{0,18\mu\text{gCr(VI)}}{\text{l}} \cdot \frac{60\text{min}}{\text{h}} \cdot \frac{1}{180 * 10^{-3} \frac{\text{gVSS}}{\text{l}}} \cong 60 \frac{\mu\text{gCr(VI)}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$



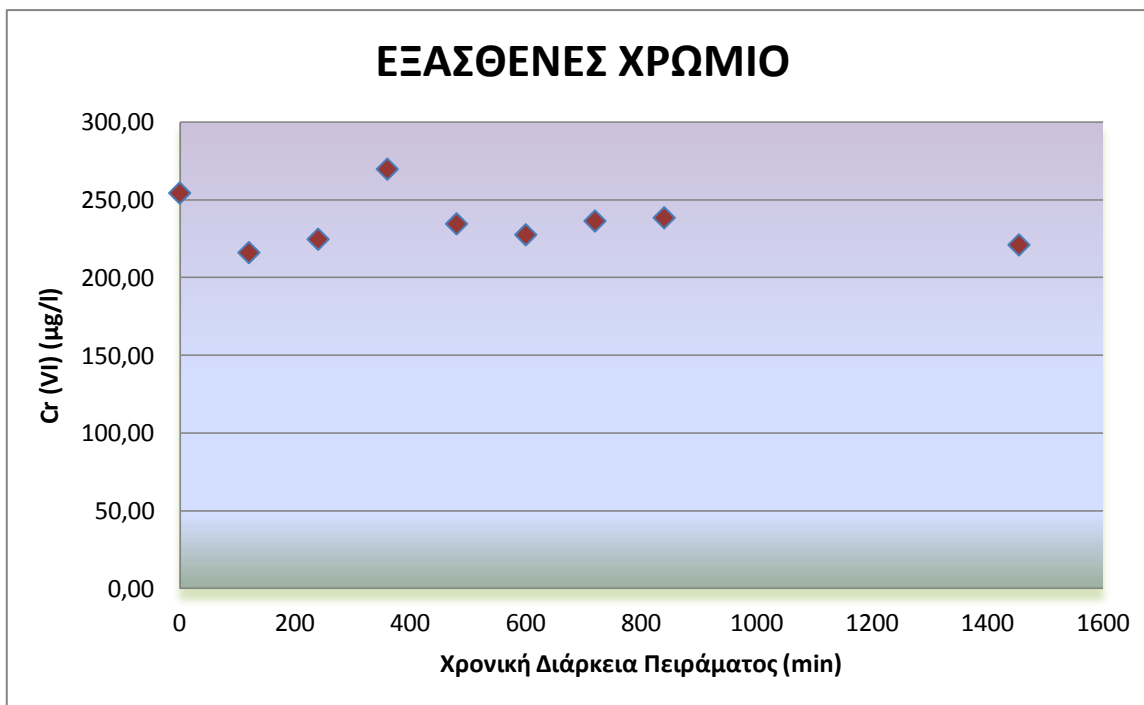
24/02/2012:

$$\frac{0,0998\mu\text{gCr(VI)}}{\text{l}} \cdot \frac{60\text{min}}{\text{h}} \cdot \frac{1}{195 * 10^{-3} \frac{\text{gVSS}}{\text{l}}} \cong 31 \frac{\mu\text{gCr(VI)}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$

Μετά το πέρας των πειραμάτων που ταυτίζεται με την έναρξη του αερισμού, η τιμή του εξασθενούς χρωμίου παραμένει περίπου σταθερή με μικρή μείωση ως την τελική μέτρηση που γίνεται στο πέρας του αερόβιου κύκλου. Γεγονός το οποίο επαληθεύει το πείραμα σύμφωνα με το οποίο κατά τη διάρκεια των αερόβιων συνθηκών δε πραγματοποιείται απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, το οποίο και αναλύεται παρακάτω.

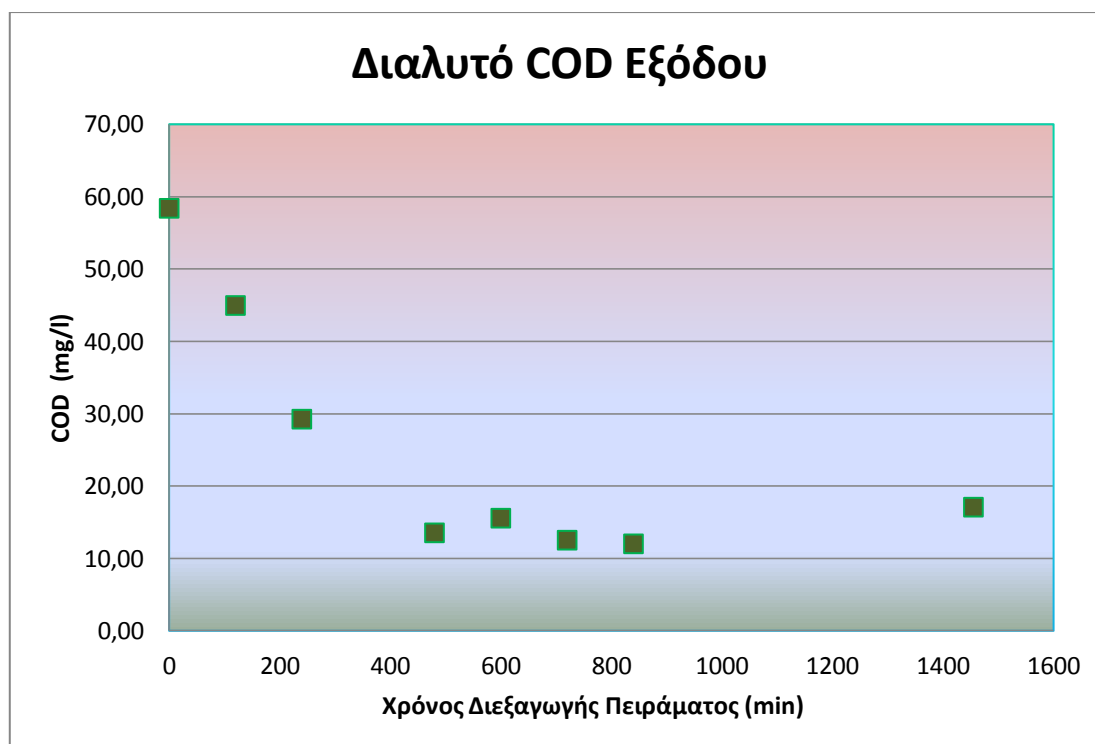
#### 5.3.1.2 Αερόβια Απομάκρυνση Cr(VI)

Με χρήση ενός λίτρου από αφαιρούμενη λάσπη από τον ανοξικό – αερόβιο αντιδραστήρα, σε ένα δοχείο όπου με σωληνάκι γινόταν παροχέτευση αέρα προστέθηκαν 200mg/l COD και 200μg/l Cr(VI) με σκοπό τη μελέτη ενδεχόμενης αερόβιας απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Κατά τη διάρκεια του πειράματος το διαλυμένο οξυγόνο παρέμεινε > 8,1mg/l και οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής ήταν θετικές και κυμάνθηκαν από 60 – 120 mV, επιβεβαιώνοντας έτσι την επικράτηση αερόβιων συνθηκών. Το πείραμα διήρκησε 14 ώρες και λαμβανόταν δείγμα κάθε 2 ώρες. Τα αποτελέσματα εξασθενούς χρωμίου δίνονται στο διάγραμμα 5.7.



**Διάγραμμα 5.7** Μεταβολή εξασθενούς χρωμίου υπό αερόβιες συνθήκες

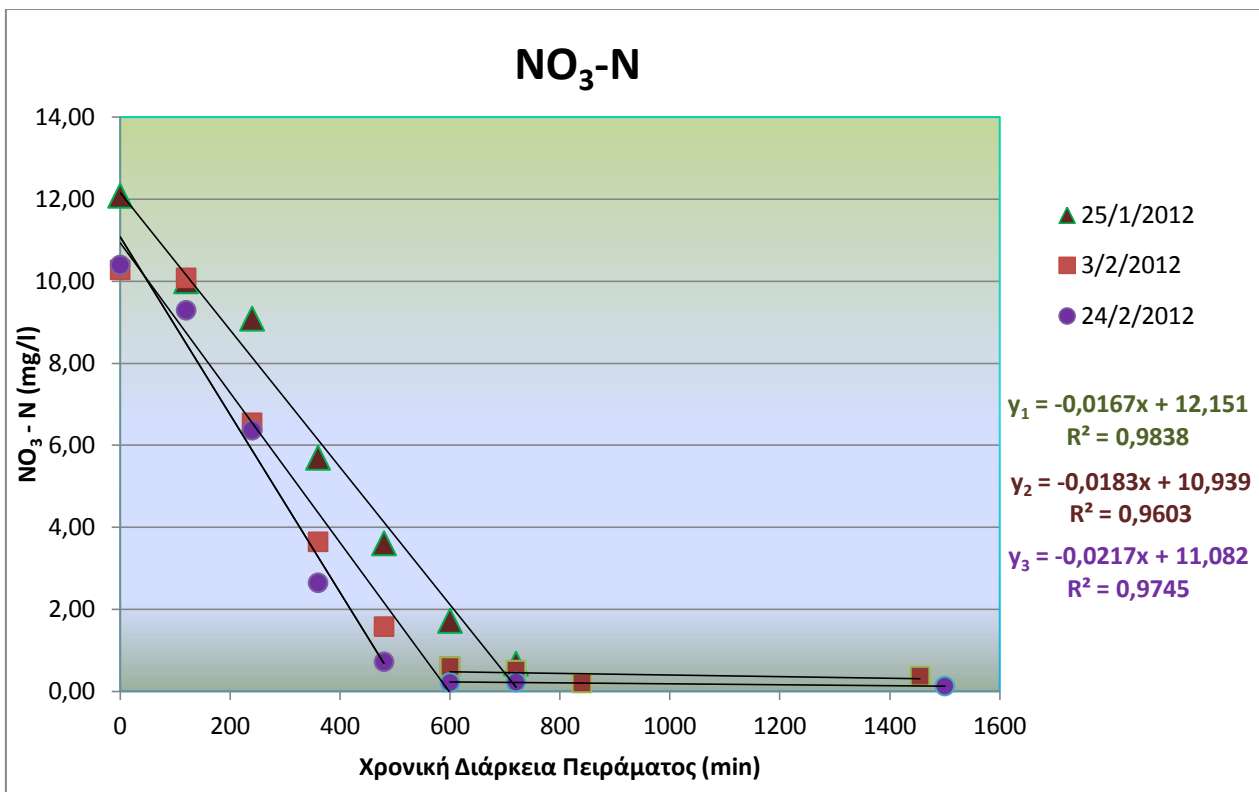
Όπως παρατηρείται οι τιμές του εξασθενούς χρωμίου δε πέφτουν κάτω από 220µg/l, επιβεβαιώνοντας την αρχική μας υπόθεση ότι η αναγωγή χρωμίου διεξάγεται σε αναγωγικές συνθήκες και όχι υπό την παρουσία οξειδωτικών μέσων μέσω, όπως το διαλυμένο οξυγόνο, αλλά υπό αναγωγικές συνθήκες. Από την άλλη, η μείωση του διαλυτού COD διεξήχθη κανονικά, όπως δείχνει και το διάγραμμα 5.8:



**Διάγραμμα 5.8** Μεταβολή διαλυτού COD υπό αερόβιες συνθήκες

### 5.3.1.3 Απομάκρυνση Νιτρικού Αζώτου ( $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ) (1<sup>ος</sup> Κύκλος Λειτουργίας)

Η μείωση των νιτρικών, με τη μορφή νιτρικού αζώτου, κατά την χρονική διάρκεια των τριών πειραμάτων περιγράφεται στο παρακάτω διάγραμμα 5.9. Στο πρώτο πείραμα όπου επικρατούσαν 12 ώρες ανοξικών συνθηκών τα νιτρικά που προστίθενται στο σύστημα ( $10 \text{ mg/l NO}_3^- - \text{N}$ ) καταναλώνονται σε διάστημα 10 ωρών, ενώ στα επόμενα δύο, όπου ο ανοξικός κύκλος ήταν 14 ώρες, καταναλώθηκαν μέσα σε 8 ώρες. Το γεγονός αυτός δηλώνει, ότι από τις 14 ώρες κανονικής λειτουργίας του συστήματος το πολύ στις 8 – 10 επικρατούν οι ανοξικές συνθήκες. Έπειτα από την κατανάλωση των νιτρικών, τις υπόλοιπες 4 – 6 ώρες το σύστημα δρα υπό αναερόβιες συνθήκες.



Διάγραμμα 5.9 Μείωση Νιτρικού Αζώτου για τα τρία batch πειράματα του πρώτου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου

Από τις κλίσεις των ευθειών προκύπτει ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης νιτρικού αζώτου ανοιγμένος ανά  $\text{g VSS}$ , για τα τρία batch πειράματα ως εξής:

✚ 25/01/2012:

$$\frac{\frac{0,0167 \text{ mgNO}_3 - \text{N}}{\text{l}}}{\text{min}} * \frac{\frac{60 \text{ min}}{\text{h}}}{190 * 10^{-3} \frac{\text{gVSS}}{\text{l}}} \cong 5,3 \frac{\text{mgNO}_3 - \text{N}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$



03/02/2012:

$$\frac{0,0183 \text{mgNO}_3 - \text{N}}{\text{l}} \cdot \frac{60 \text{min}}{\text{h}} * \frac{1}{180 * 10^{-3} \frac{\text{gVSS}}{\text{l}}} \cong 6,1 \frac{\text{mgNO}_3 - \text{N}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$



24/02/2012:

$$\frac{0,0217 \text{mgNO}_3 - \text{N}}{\text{l}} \cdot \frac{60 \text{min}}{\text{h}} * \frac{1}{195 * 10^{-3} \frac{\text{gVSS}}{\text{l}}} \cong 6,7 \frac{\text{mgNO}_3 - \text{N}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$

Ο ρυθμός απομάκρυνσης δεν παρουσιάζει μεγάλες διαφορές, ωστόσο στη τρίτη περίπτωση, είναι μεγαλύτερος, όπως φαίνεται και από την αντίστοιχη κλίση της ευθείας. Η κατανάλωση των νιτρικών είναι σαφώς πιο άμεση σε σχέση με τη αντίστοιχη μείωση του εξασθενούς χρωμίου, αλλά συμβαίνει παράλληλα. Βέβαια, η μείωση εξασθενούς χρωμίου συνεχίζεται κι έπειτα από την κατανάλωση των νιτρικών, στο διάστημα δηλαδή που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες για 4 – 6 ώρες ως την έναρξη του αερισμού.

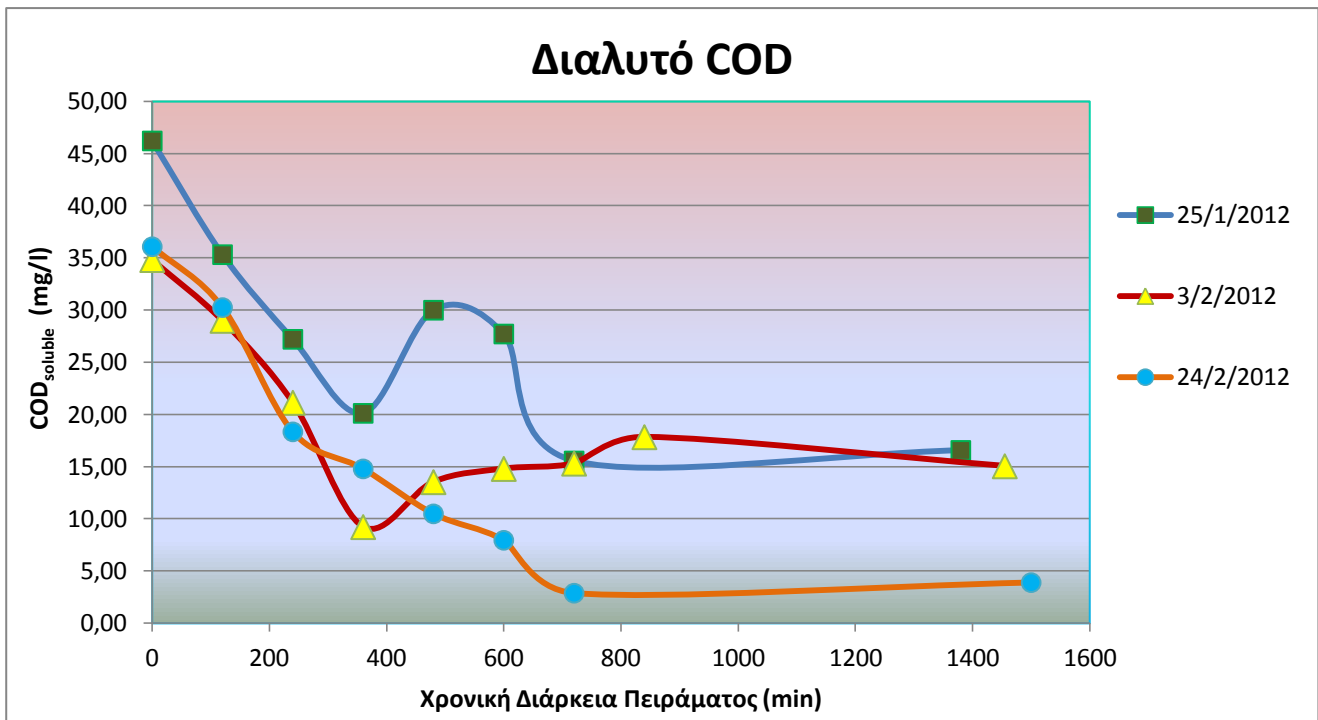
#### 5.3.1.4 Απομάκρυνση Διαλυτού COD (1<sup>ος</sup> Κύκλος Λειτουργίας)

Με είσοδο ολικό COD 200mg/l από το οποίο έχει μετρηθεί ότι περίπου το 25% είναι διαλυτό, εύκολα υπολογίζεται ότι το προστιθέμενο διαλυτό COD κατά την τροφοδοσία, σύμφωνα και με την αραιώση που γίνεται στον αντιδραστήρα, αλλά και το εναπομένον διαλυτό COD της ιλύος ( $\approx 14,6 \text{ mg/l}$ ), είναι:

$$\frac{\left(\frac{200 \text{mg}}{\text{l}} \text{COD} * 25\% * Q\right) + \left(2,5 \text{l} * \frac{14,6 \text{mg}}{\text{l}}\right)}{V} = \frac{\left(50 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{COD}_{\text{soluble}} * 5 \text{l}\right) + 36,5}{7,5 \text{l}}$$

$$\cong 38,2 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{COD}_{\text{soluble}}$$

Βάσει αυτού του υπολογισμού, δικαιολογούνται οι αρχικές τιμές διαλυτού COD οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 34,82 - 46,22mg/l. Η διακύμανση του διαλυτού COD κατά τη διάρκεια των τριών πειραμάτων δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα 5.10.

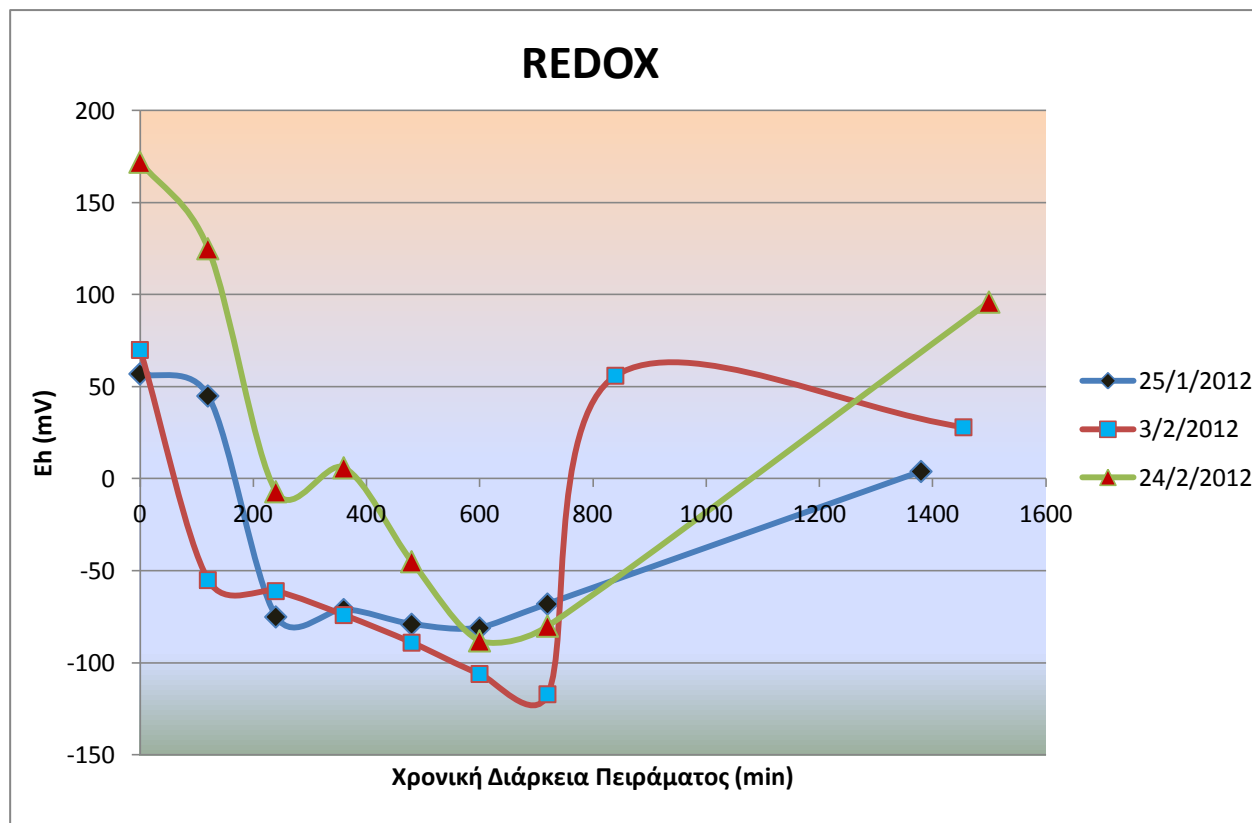


**Διάγραμμα 5.10** Κατανάλωση Διαλυτού COD για τα τρία batch πειράματα του πρώτου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου

Η απομάκρυνση του διαλυτού COD γίνεται με γρήγορο ρυθμό ειδικά τις πρώτες 6 ώρες και στα τρία πειράματα. Αυτή η μείωση διαλυτού COD ταυτίζεται και με την παράλληλη μείωση εξασθενούς χρωμίου, αλλά και νιτρικών ως δότη ηλεκτρονίων για την κατανάλωση τροφής. Έπειτα, παρουσιάζει αυξομειώσεις λόγω των διαδικασιών υδρόλυσης που πραγματοποιείται από τους μικροοργανισμούς προς μετατροπή του σωματιδιακού σε διαλυτό COD και έπειτα την κατανάλωση αυτού από τους μικροοργανισμούς. Παρατηρείται επίσης ότι η ταχεία κατανάλωση του διαλυτού COD συνοδεύεται από ταχεία κατανάλωση εξασθενούς χρωμίου, γεγονός που υποδηλώνει πως το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε συνθήκες αρνητικού δυναμικού οξειδοαναγωγής, χωρίς να αποκλείεται όμως να δρα ως τελικός δέκτης ηλεκτρονίων μέσω μιας αναγωγικής δραστηριότητας που λαμβάνει χώρα κατά την παράλληλη κατανάλωση της τροφής.

#### 5.3.1.5 Μεταβολή REDOX (Δυναμικού Οξειδοαναγωγής) (1<sup>ος</sup> Κύκλος Λειτουργίας)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής ξεκινάει σε θετικές τιμές, λόγω της παρουσίας διαλυμένου οξυγόνου στο νερό της βρύσης, κατά την είσοδο – τροφοδοσία, αλλά και της παρουσίας νιτρικών. Στη συνέχεια μειώνεται παράλληλα με την κατανάλωση των νιτρικών φτάνοντας και τα  $-100$  mV, μετά το πέρας των νιτρικών, όπου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Τέλος, με την έναρξη του αερισμού, ξεκινάει και η άμεση αύξηση της τιμής του, έως τις θετικές τιμές των  $30 - 100$  mV, λόγω της ύπαρξης διαλυτού οξυγόνου και επομένως ισχυρά οξειδωτικών συνθηκών (διάγραμμα 5.11).



**Διάγραμμα 5.11** Μεταβολή Δυναμικού Οξειδοαναγωγής για τα τρία batch πειράματα του πρώτου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου

Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 5.8** Αποτελέσματα batch πειραμάτων για τον ανοξικό – αερόβιο κατά την πρώτη φάση λειτουργίας του ανοξικού – αερόβιου αντιδραστήρα

	<b>25/01/2012 (1<sup>ο</sup> Batch Πείραμα)</b>	<b>03/02/2012 (2<sup>ο</sup> Batch Πείραμα)</b>	<b>24/02/2012 (3<sup>ο</sup> Batch Πείραμα)</b>
<b>MLSS (mg/l)</b>	215	210	220
<b>MLVSS (mg/l)</b>	190	180	195
<b>DO<sup>1</sup> (mg/l)</b>	0,04	0,1	0,13
<b>T (°C)</b>	17,8	18,9	18,8
<b>Ποσοστό Απομάκρυνσης Cr(VI) (%)</b>	84,4	98,8	65,5

<b>Μέγιστος Ρυθμός Απομάκρυνσης Cr(VI) (<math>\mu\text{g Cr(VI)}/\text{h/g VSS}</math>)</b>	48	60	31
<b>Μέγιστος Ρυθμός Απομάκρυνσης NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N (<math>\text{mg NO}_3^- \text{ - N} / \text{h/g VSS}</math>)</b>	5,3	6,1	6,7

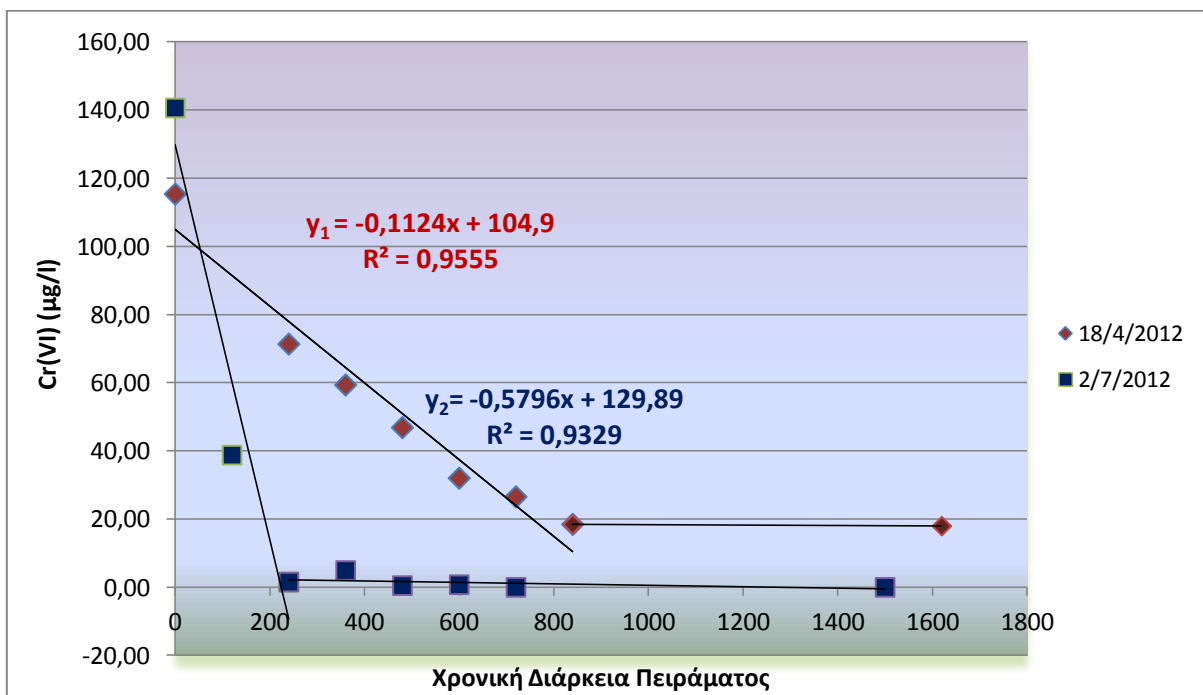
<sup>1</sup>: δεν αφορά στις δύο πρώτες μετρήσεις, οι οποίες λόγω του νερού εισόδου είναι > 2mg/l

### 5.3.2 Πειράματα Batch κατά την Δεύτερη φάση λειτουργίας

Στο διάστημα μεταξύ 19/3/2011 ως 5/7/2012 έγιναν 2 batch πειράματα για την μελέτη λειτουργίας του συστήματος. Το πρώτο στις 18/4 και το δεύτερο στις 2/7, με είσοδο COD 400mg/l και κύκλο λειτουργίας 14 ώρες ανοξικό/αναερόβιο και 8 ώρες αερόβιο. Η μεταβολή του χρωμίου μελετήθηκε στο πρώτο στάδιο, του ανοξικού κύκλου, αμέσως μετά την τροφοδοσία ως την έναρξη του αερόβιου. Δείγμα λαμβανόταν κάθε δύο ώρες υπό ανάδευση και οι τιμές θερμοκρασίας ήταν 18,9°C στο πρώτο πείραμα και 28,2 °C στο δεύτερο, ενώ το pH διατηρήθηκε 7,8.

#### 5.3.2.1 Ρυθμός Απομάκρυνσης Εξασθενούς Χρωμίου (2<sup>ος</sup> Κύκλος Λειτουργίας)

Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου κατά την χρονική διάρκεια των δύο αυτών πειραμάτων περιγράφεται στο παρακάτω διάγραμμα 5.12:



**Διάγραμμα 5.12** Μείωση Εξασθενούς Χρωμίου για τα δύο batch πειράματα του δεύτερου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου



Οι αρχικές τιμές των πειραμάτων κυμαίνονται μεταξύ 115,4 – 140,66  $\mu\text{g/l}$  Cr(VI), όπως και αναμενόταν με είσοδο 200 $\mu\text{g/l}$  Cr(VI). Στη δεύτερη περίπτωση πραγματοποιήθηκε πλήρης απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, αλλά και στην πρώτη η απόδοση του συστήματος ήταν ικανοποιητική:

✚ **18/04/2012:**

$$\frac{200\mu\text{gCr(VI)/l} - 17,96\mu\text{gCr(VI)/l}}{200\mu\text{gCr(VI)/l}} * 100\% = \mathbf{91\%}$$

✚ **02/07/2012:**

$$\frac{200\mu\text{gCr(VI)/l} - 2,5\mu\text{gCr(VI)/l}}{200\mu\text{gCr(VI)/l}} * 100\% = \mathbf{98,8\%}$$

Από την κλίση της κάθε ευθείας ( $\gamma_1, \gamma_2$ ) που αφορά στις πρώτες 13 ώρες διεξαγωγής του πρώτου πειράματος και μόλις στις 4 πρώτες για το δεύτερο πείραμα, προκύπτει ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου ανοιγμένος ανά g VSS, για τα δύο πειράματα ως:

✚ **18/04/2012:**

$$\frac{\frac{0,1124\mu\text{gCr(VI)}}{\text{l}}}{\text{min}} * \frac{\frac{60\text{min}}{\text{h}}}{370 * 10^{-3} \frac{\text{gVSS}}{\text{l}}} \cong \mathbf{18,2} \frac{\mu\text{gCr(VI)}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$

✚ **02/07/2012:**

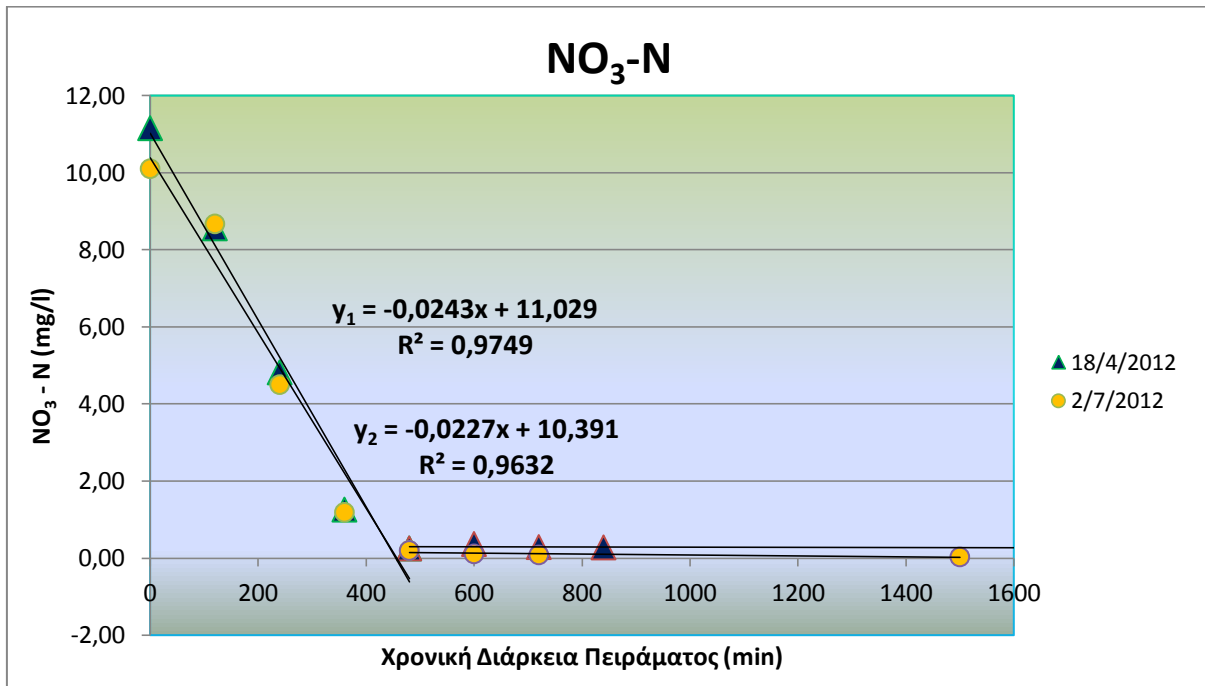
$$\frac{\frac{0,5796\mu\text{gCr(VI)}}{\text{l}}}{\text{min}} * \frac{\frac{60\text{min}}{\text{h}}}{300 * 10^{-3} \frac{\text{gVSS}}{\text{l}}} \cong \mathbf{116} \frac{\mu\text{gCr(VI)}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$

Μετά το πέρας των πειραμάτων που ταυτίζεται με την έναρξη του αερισμού, η τιμή του εξασθενούς χρωμίου παραμένει περίπου σταθερή με μικρή μείωση ως την τελική μέτρηση που γίνεται στο πέρας του αερόβιου κύκλου.

Η αύξηση των MLSS στο δεύτερο κύκλο μειώνει τον ανοιγμένο ρυθμό απομάκρυνσης χρωμίου που στις 18/4/2012 είναι σχετικά υψηλός σε σύγκριση και με τα τρία batch πειράματα του πρώτου κύκλου. Ωστόσο, ως τις 2/7/2012 ο ρυθμός έχει πλέον αυξηθεί σημαντικά και δίνει άμεση μείωση του εξασθενούς χρωμίου μόλις στις 4 πρώτες ώρες, σε σχέση με τα προηγούμενα batch όπου χρειαζόταν όλο το διάστημα του ανοξικού – αναερόβιου κύκλου για την απομάκρυνση Cr(VI). Στο γεγονός αυτό συμβάλλει η καλύτερη λειτουργία του συστήματος γενικά τον τελευταίο μήνα λόγω αυξημένης θερμοκρασίας και μικροβιακής δράσης.

### 5.3.2.2 Απομάκρυνση Νιτρικού Αζώτου ( $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ) (2<sup>ος</sup> Κύκλος Λειτουργίας)

Η μείωση των νιτρικών, κατά την χρονική διάρκεια των δύο πειραμάτων περιγράφεται στο παρακάτω διάγραμμα 5.13. Τα νιτρικά καταναλώνονται άμεσα μέσα σε διάστημα 6 ωρών και στα δύο πειράματα, γεγονός που δηλώνει ότι από τις 14 ώρες κανονικής λειτουργίας του συστήματος το πολύ στις 6 πρώτες ώρες επικρατούν ανοξικές συνθήκες, στις επόμενες 8 ώρες οι συνθήκες που επικρατούν είναι αναερόβιες.



**Διάγραμμα 5.13** Μείωση Νιτρικού Αζώτου για τα δύο batch πειράματα του δεύτερου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου

Από τις κλίσεις των ευθειών προκύπτει ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης νιτρικού αζώτου ανοιγμένος ανά g VSS, για τα δύο batch πειράματα ως εξής:

✚ **18/04/2012:**

$$\frac{0,0243 \text{ mgNO}_3 - \text{N}}{\text{min}} * \frac{\frac{60 \text{ min}}{\text{h}}}{370 * 10^{-3} \frac{\text{gVSS}}{\text{l}}} \cong 3,9 \frac{\text{mgNO}_3 - \text{N}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$

✚ **02/07/2012:**

$$\frac{0,0227 \text{ mgNO}_3 - \text{N}}{\text{min}} * \frac{\frac{60 \text{ min}}{\text{h}}}{300 * 10^{-3} \frac{\text{gVSS}}{\text{l}}} \cong 4,5 \frac{\text{mgNO}_3 - \text{N}}{(\text{h} * \text{gVSS})}$$

Ο ρυθμός απομάκρυνσης δεν παρουσιάζει μεγάλες διαφορές αν και στη δεύτερη περίπτωση είναι ελαφρώς αυξημένος, λόγω της μείωσης της τιμής των MLVSS. Επίσης, σε σχέση με τα batch πειράματα του πρώτου κύκλου, η κατανάλωση νιτρικών συμβαίνει πολύ πιο γρήγορα, λόγω της αυξημένης ποσότητας προστιθέμενου COD. Βέβαια, αυτή η διαφορά

δε φαίνεται στους ανοιγμένους ρυθμούς απομάκρυνσης, καθώς έχουν στο μεταξύ αυξηθεί τα MLVSS στο δεύτερο κύκλο.

Η κατανάλωση των νιτρικών είναι σαφώς πιο άμεση σε σχέση με τη αντίστοιχη μείωση του εξασθενούς χρωμίου, αλλά συμβαίνει παράλληλα. Βέβαια, η μείωση εξασθενούς χρωμίου συνεχίζεται κι έπειτα από την κατανάλωση των νιτρικών, στο διάστημα δηλαδή που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες, για 8 ώρες ως την έναρξη του αερισμού. Η αύξηση του αναερόβιου κύκλου σε αυτή τη δεύτερη φάση του πειράματος ευνοεί την αναγωγή του χρωμίου, αυξάνοντας έτσι την απόδοση του συστήματος.

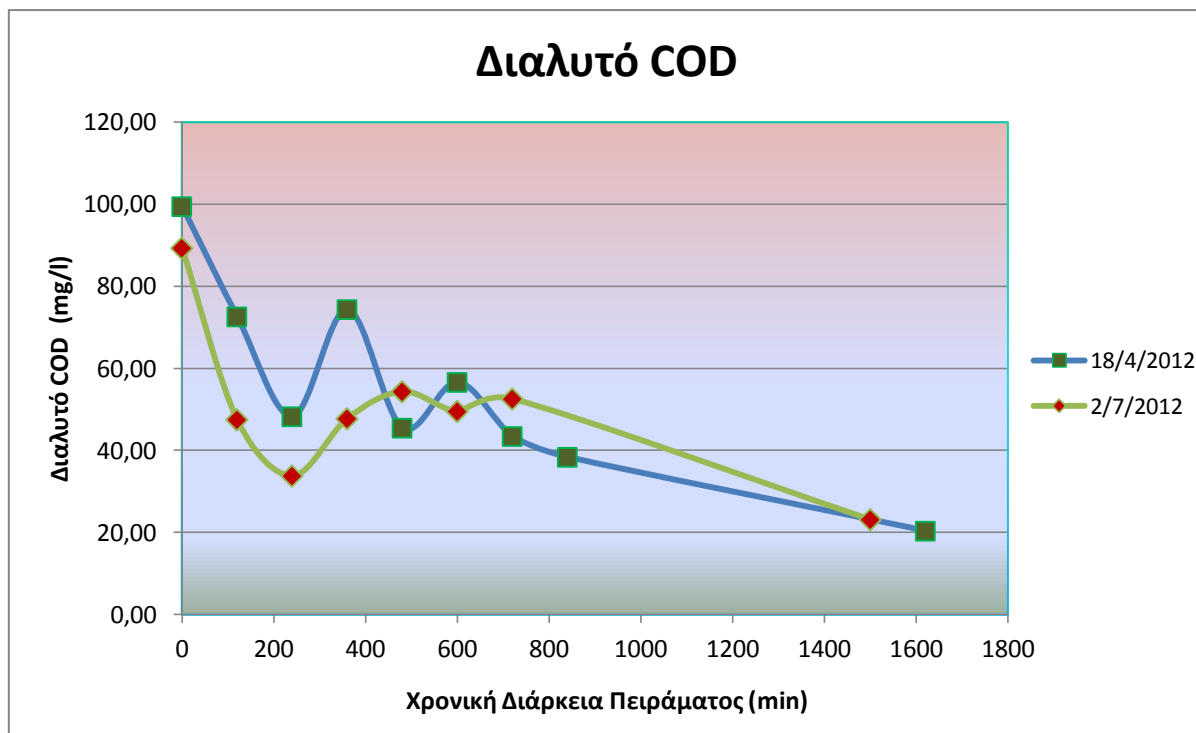
### 5.3.2.3 Απομάκρυνση Διαλυτού COD (2<sup>ος</sup> Κύκλος Λειτουργίας)

Με είσοδο ολικό COD 400 mg/l από το οποίο έχει μετρηθεί ότι περίπου το 25% είναι διαλυτό, υπολογίζεται ότι το προστιθέμενο διαλυτό COD κατά την τροφοδοσία σε συνδυασμό με το εναπομένον διαλυτό COD ιλύος ( $\approx 16,2$  mg/l), σύμφωνα με την αραιώση που γίνεται στον αντιδραστήρα είναι:

$$\frac{\left(\frac{400mg}{lCOD} * 25\% * Q\right) + \left(\frac{16,2mg}{l} * 2,5l\right)}{V} = \frac{\left(100 \frac{mg}{l} COD_{soluble} * 5l\right) + 40,5mg}{7,5l}$$

$$\cong 72,06 \frac{mg}{l} COD_{soluble}$$

Βάσει αυτού του υπολογισμού, δικαιολογούνται οι αρχικές τιμές διαλυτού COD οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 89,3 – 99,4 mg/l, αν και λίγο αυξημένες, ίσως λόγω περιστασιακά μεγαλύτερης τιμής COD στην ιλύ. Η διακύμανση του διαλυτού COD κατά τη διάρκεια των δύο πειραμάτων δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα 5.14.

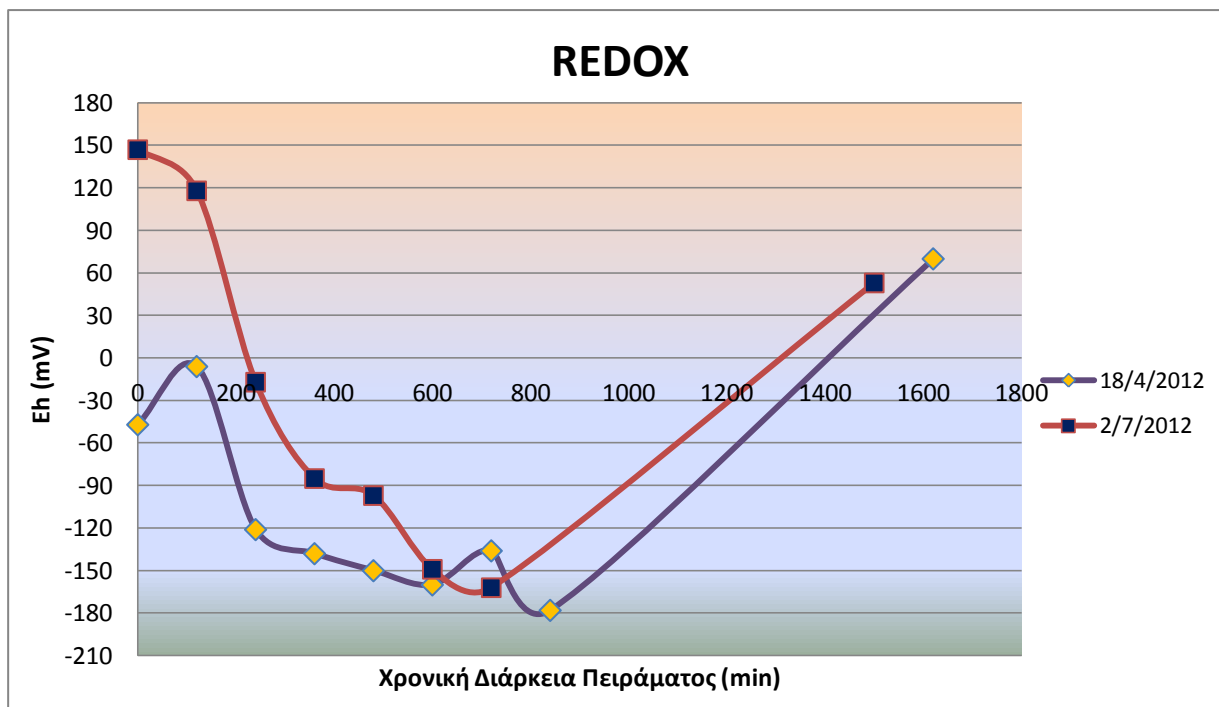


**Διάγραμμα 5.14** Κατανάλωση Διαλυτού COD για τα δύο batch πειράματα του δεύτερου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου

Η απομάκρυνση του διαλυτού COD γίνεται με γρήγορο ρυθμό ειδικά τις πρώτες 4 ώρες και στα δύο πειράματα. Αυτή η μείωση διαλυτού COD ταυτίζεται και με την παράλληλη μείωση εξασθενούς χρωμίου, αλλά και νιτρικών ως δότη ηλεκτρονίων για την κατανάλωση τροφής. Έπειτα, παρουσιάζει αυξομειώσεις λόγω των διαδικασιών υδρόλυσης που πραγματοποιείται από τους μικροοργανισμούς προς μετατροπή του σωματιδιακού σε διαλυτό COD και έπειτα την κατανάλωση αυτού από τους μικροοργανισμούς. Παρατηρείται επίσης ότι η αρχική ταχεία κατανάλωση του διαλυτού COD συνοδεύεται από ταχεία κατανάλωση εξασθενούς χρωμίου, αλλά η κατανάλωση COD συνεχίζεται κι έπειτα ως το πέρας του αερόβιου κύκλου.

#### 5.3.2.4 Μεταβολή REDOX (Δυναμικού Οξειδοαναγωγής) (2<sup>ος</sup> Κύκλος Λειτουργίας)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής ξεκινάει σε θετικές τιμές, λόγω της παρουσίας διαλυμένου οξυγόνου στο νερό της βρύσης, κατά την είσοδο – τροφοδοσία, αλλά και της παρουσίας νιτρικών. Στη συνέχεια μειώνεται παράλληλα με την κατανάλωση των νιτρικών φτάνοντας και τιμές της τάξης – 170 mV, μετά το πέρας των νιτρικών, όπου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Τέλος, με την έναρξη του αερισμού, ξεκινάει και η αύξηση της τιμής του σταδιακά, έως τις θετικές τιμές των 30 – 70 mV, λόγω της ύπαρξης διαλυτού οξυγόνου και επομένως ισχυρά οξειδωτικών συνθηκών.



**Διάγραμμα 5.15** Καταγραφή Δυναμικού Οξειδοαναγωγής για τα δύο batch πειράματα του δεύτερου κύκλου του ανοξικού - αερόβιου

Σε σχέση με την αρχική λειτουργία του συστήματος, οι τιμές του Redox, διατηρούνται στο δεύτερο κύκλο αρνητικές για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, αφού καταναλώνονται πιο άμεσα τα νιτρικά και επέρχονται αναερόβιες συνθήκες. Επίσης, οι τιμές του φτάνουν σε ακόμα πιο χαμηλά επίπεδα σε σχέση με τα προηγούμενα batch του πρώτου κύκλου (-180 mV σε σχέση με -130 mV), γεγονός που συμβάλει σημαντικά στην αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές.

Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των δύο πειραμάτων που αφορούν στο δεύτερο κύκλο πειραμάτων δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 5.9** Αποτελέσματα batch πειραμάτων για τον ανοξικό – αερόβιο κατά το δεύτερο κύκλο λειτουργίας του

	18/04/2012 (1 <sup>ο</sup> Batch Πείραμα)	02/07/2012 (2 <sup>ο</sup> Batch Πείραμα)
MLSS (mg/l)	415	325
MLVSS (mg/l)	370	300
DO <sup>1</sup> (mg/l)	0,08	0,06
T (°C)	19	28,2
Ποσοστό Απομάκρυνσης Cr(VI) (%)	91	98,8

Μέγιστος Ρυθμός Απομάκρυνσης Cr(VI) ( $\mu\text{g Cr(VI)}/\text{h/g VSS}$ )	18,2	116
Μέγιστος Ρυθμός Απομάκρυνσης $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ( $\text{mg NO}_3^- - \text{N} / \text{h/g VSS}$ )	3,9	4,5

<sup>1</sup>: δεν αφορά στις δύο πρώτες μετρήσεις, οι οποίες λόγω του νερού εισόδου είναι  $> 2\text{mg/l}$

## 5.4 Διακύμανση Ολικού Χρωμίου

### 5.4.1 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων κρίθηκε απαραίτητη η εξέταση της "τύχης" του ολικού χρωμίου στο σύστημα λόγω των ορίων που θα πρέπει να πληροί η έξοδος του συστήματος αλλά και για τη διερεύνηση της σύστασης της λάσπης και την πιθανή ανάγκη επεξεργασίας της πριν την διάθεση. Η παρακολούθηση του ολικού χρωμίου ξεκίνησε στις 24/01/2012. Δείγματα ανάμεικτου υγρού λαμβάνονταν κάθε δύο εβδομάδες, ενώ εξόδου και εξόδου διηθημένο κάθε βδομάδα. Στον παρακάτω πίνακα 5.10 παρατίθενται οι μετρήσεις της συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στις διάφορες φάσεις του συστήματος (ανάμικτο υγρό, έξοδος συστήματος και διηθημένο δείγμα εξόδου αντίστοιχα), καθώς και η απόδοση του συστήματος.

**Πίνακας 5.10** Αποτελέσματα ολικού χρωμίου για ανοξικό-αερόβιο αντιδραστήρα

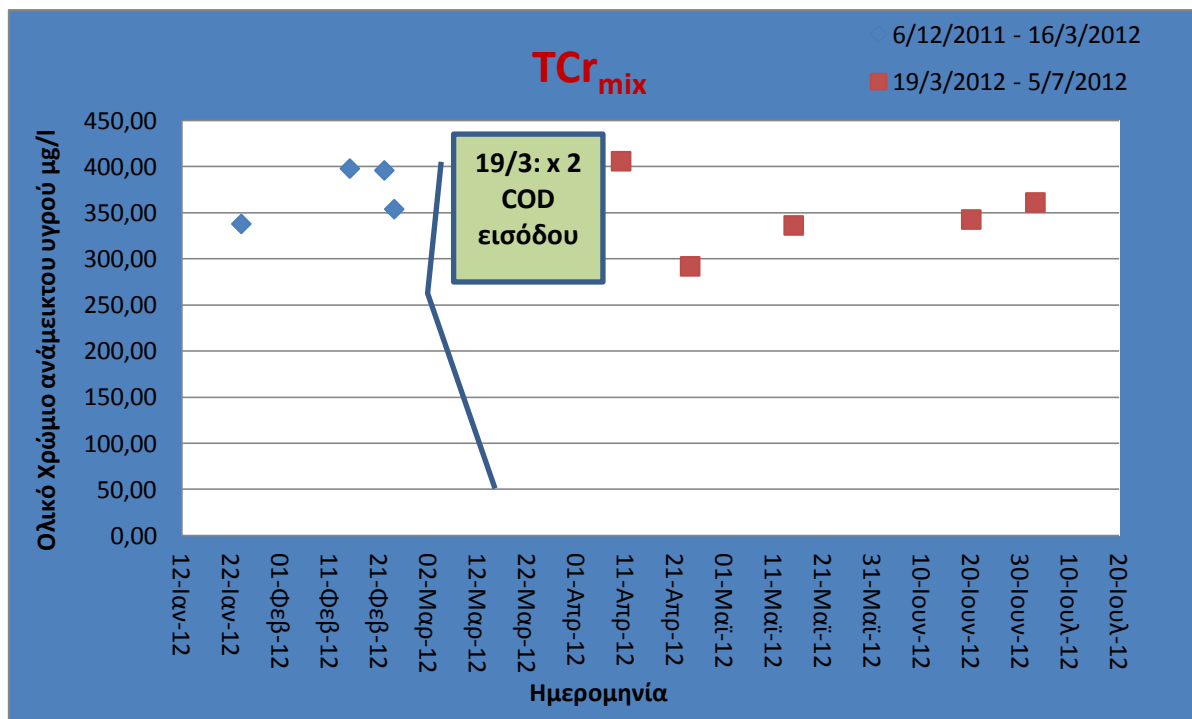
Ημερομηνία	Ολικό Χρώμιο MLSS ( $\mu\text{g/l}$ )	Ολικό Χρώμιο Εκροής ( $\mu\text{g/l}$ )	Εκροή Διηθημένη ( $\mu\text{g/l}$ )	Απόδοση ως προς $\text{Cr}_{\text{out}}$ (%)	Απόδοση ως προς Διηθημένο $\text{Cr}_{\text{out}}$ (%)
24-Ιαν-12	338,00	193,33	110,00	3,33	45,00
15-Φεβ-12	398,00	182,00	136,73	9,00	31,63
22-Φεβ-12	396,00	130,00	148,84	35,00	25,58
24-Φεβ-12	354,00		147,22		26,39
<b>Μ.Ο.</b>	<b>371,5</b>	<b>168,44</b>	<b>135,7</b>	<b>15,7</b>	<b>32,2</b>
10-Απρ-12	406,00	197,39	180,87	1,31	9,57
20-Απρ-12		152,75	138,46	23,63	30,77
24-Απρ-12	292,00	194,12	198,16	2,94	0,92
8-Μαϊ-12		179,60	131,94	10,20	34,03
15-Μαϊ-12	336,36	84,51	55,74		72,13
22-Μαϊ-12		116,69	108,93	41,65	45,54
5-Ιουν-12		66,39	29,57	66,80	85,21
20-Ιουν-12	342,76	35,00	30,24	82,50	84,88
3-Ιουλ-12	361,25	88,32	25,22	55,84	87,39
<b>Μ.Ο.</b>	<b>350,5</b>	<b>135,24</b>	<b>105,42</b>	<b>35,6</b>	<b>50</b>

Η απόδοση του συστήματος ως προς το ολικό χρώμιο υπολογίστηκε τόσο με τιμή τελικής εξόδου το ολικό χρώμιο αλλά και τη διηθημένη έξοδο αφού ο σχεδιασμός για την εφαρμογή του συστήματος μπορεί να περιλαμβάνει και το διυλιστήριο το οποίο δίνει καλύτερα αποτελέσματα, λόγω παρακράτησης μέρους του τρισθενούς σωματιδιακού χρωμίου εξόδου. Σαν τιμή εισόδου λήφθηκε η τιμή του εξασθενούς χρωμίου που προστίθεται καθημερινά. Ο τύπος υπολογισμού της απόδοσης είναι:

$$E_{\text{ολικού χρωμίου}} = \frac{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} TCr - \text{Τιμή Εξόδου}}{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} TCr}$$

#### 5.4.2 Ολικό Χρώμιο Ανάμικτου Υγρού

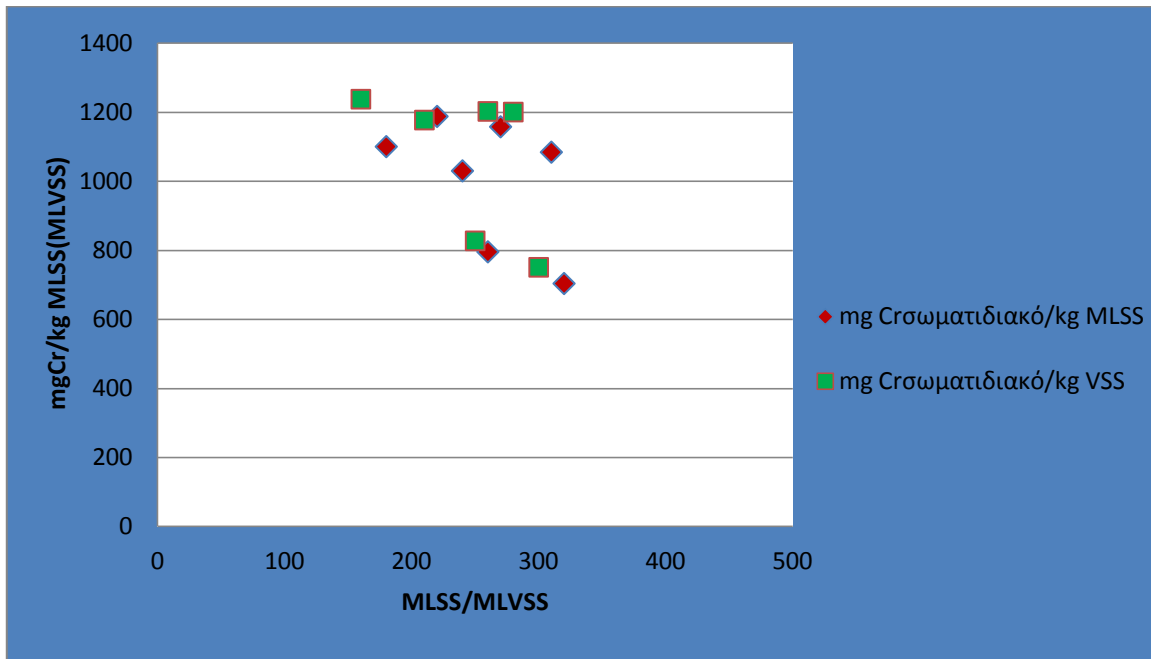
Η τιμή ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό είναι όπως αναμενόταν μεγαλύτερη από την καθημερινή τιμή εισόδου εξασθενούς καθώς σε αυτήν την μέτρηση συμπεριλαμβάνεται και η συσσώρευση χρωμίου που έχει γίνει μέσα στους μικροοργανισμούς (έχει μετατραπεί σε τρισθενές). Συνεπώς η τιμή αυτή έχει άμεση σχέση με την συγκέντρωση μικροοργανισμών στο διάλυμα. Συγκεντρωτικά παρουσιάζονται στο επόμενο διάγραμμα 5.16 όλες οι μετρήσεις για το ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού – αερόβιου αντιδραστήρα.



**Διάγραμμα 5.16** Συγκεντρωτική απεικόνιση των μετρήσεων ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού – αερόβιου συστήματος

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η τιμή του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό παραμένει σχετικά σταθερή, ακόμη και μετά την αλλαγή, κατά το διπλασιασμό της τροφής, όπου τα MLSS έχουν αυξηθεί. Στην πρώτη φάση πειραμάτων κυμαίνεται στα **371 μg/l TCr**, ενώ στη δεύτερη στα **347 μg/l TCr**. Ωστόσο, επηρεάζονται σίγουρα οι επιμέρους μορφές

του, όπως θα εξετάσουμε παρακάτω. Επίσης με την αύξηση των MLSS, MLVSS επηρεάζεται το ποσοστό σωματιδιακού χρωμίου στη λάσπη, το οποίο μας ενδιαφέρει ως το αν ξεπερνά τα όρια αγροτικής διάθεσης ή αν χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία. Στο γράφημα 5.17 που ακολουθεί δίνεται η συσχέτιση της αναλογίας ολικού χρωμίου στη λάσπη με το ποσό των αιωρούμενων στερεών.



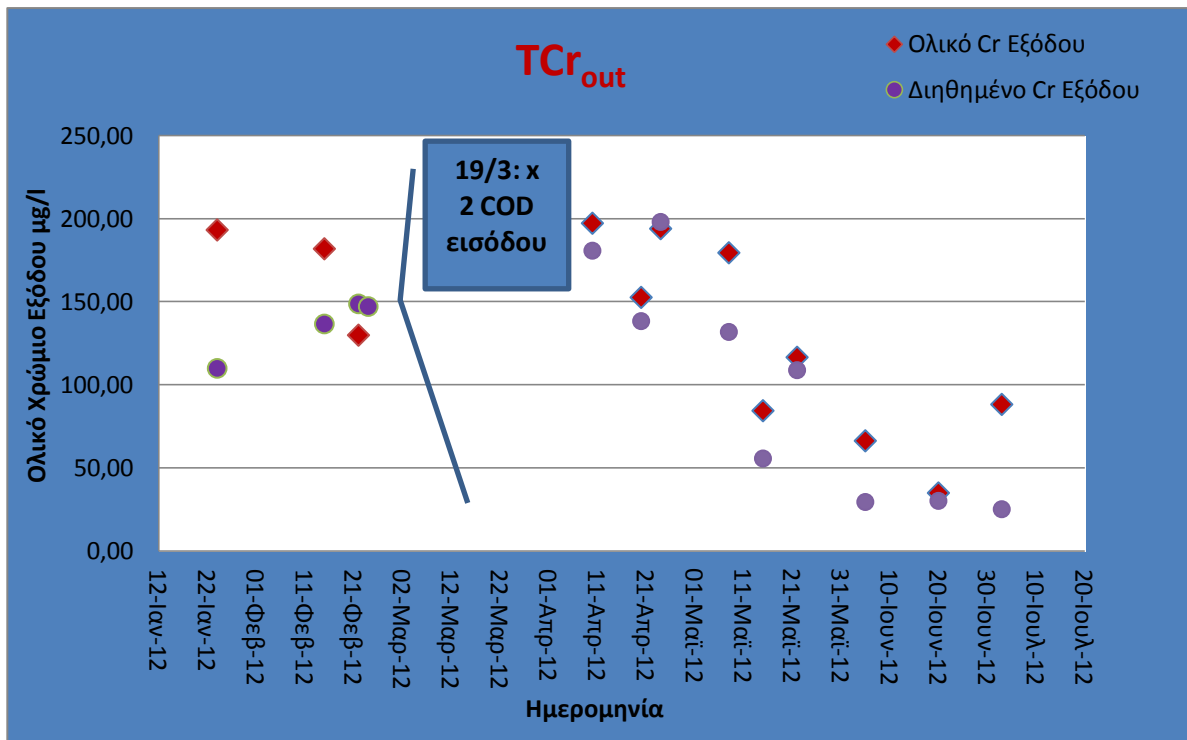
**Διάγραμμα 5.17** Συσχέτιση λόγου σωματιδιακού χρωμίου ανά βιομάζα με την αύξηση των αιωρούμενων στερεών στο σύστημα του ανοξικού - αερόβιου

Συμπεραίνεται ότι στην πρώτη φάση λειτουργίας του ο ανοξικός – αερόβιος δίνει τιμές γύρω στα 1050mgTCr/kg MLSS, το οποίο ξεπερνάει τα όρια αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης λάσπης (500 mgTCr/kg MLSS). Ωστόσο, μετά το διπλασιασμό της τροφής και την αύξηση των αιωρούμενων στερεών, ο λόγος αυτός μειώνεται, κυμαίνεται γύρω στα 980 mgTCr/kg MLSS, αλλά μπορεί να φτάσει και τα 704 mgTCr/kg MLSS (750 mgTCr/kg MVLSS).

#### 5.4.3 Ολικό Χρώμιο Εξόδου

Το ολικό χρώμιο της εκροής, αλλά και της διηθημένης εκροής δίνονται στο διάγραμμα 5.18 που ακολουθεί.

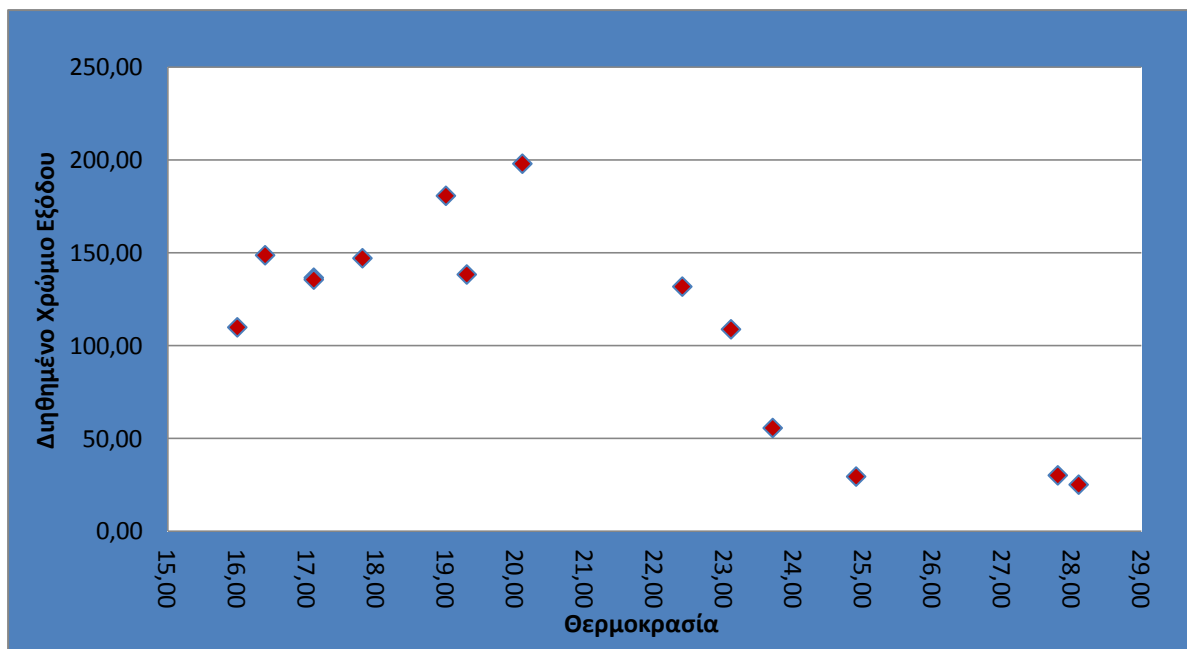




**Διάγραμμα 5.18** Συγκεντρωτική απεικόνιση των μετρήσεων ολικού και διηθημένου χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού – αερόβιου συστήματος

Στη διάρκεια του πρώτου κύκλου λειτουργίας του συστήματος οι τιμές ολικού αλλά και διηθημένου χρωμίου υπερβαίνουν τα όρια των 100mg/l που αφορούν στο ολικό χρώμιο εξόδου, καθώς η έξοδος του συστήματος είναι επιβαρυνμένη με εξασθενές χρώμιο, αφού η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι χαμηλή. Έτσι στην αρχή κυμαίνεται σε τιμές των 170mg/l Cr σε ότι αφορά στο ολικό και των 135 mg/l Cr σε ότι αφορά στο διηθημένο, από το οποίο σημαντικό μέρος είναι εξασθενές.

Στη δεύτερη περίοδο λειτουργίας όπου ξεκινάει και βελτιώνεται το ποσοστό απομάκρυνσης εξασθενούς, σημειώνεται και μείωση του ολικού / διηθημένου χρωμίου στην έξοδο. Έτσι ο μέσος όρος του ολικού πέφτει στα 124mg/l, ενώ το διηθημένο σε τιμές ακόμα και κάτω των 30mg/l, κατά τον τελευταίο μήνα λειτουργίας του συστήματος. Σε αυτή τη μείωση διαλυτού χρωμίου, συμβάλλει και η αύξηση της θερμοκρασίας που φαίνεται να προκαλεί αύξηση της κατακρήμνισης και της προσρόφησης του τρισθενούς χρωμίου, οπότε και μείωσή του από τη διαλυτή φάση. Στο διάγραμμα 5.19 που ακολουθεί δίνεται αυτή η συσχέτιση διηθημένου χρωμίου με τη θερμοκρασία.



**Διάγραμμα 5.19** Συσχέτιση θερμοκρασίας και διηθημένου χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού – αερόβιου αντιδραστήρα

#### 5.4.4 Κλασματοποίηση

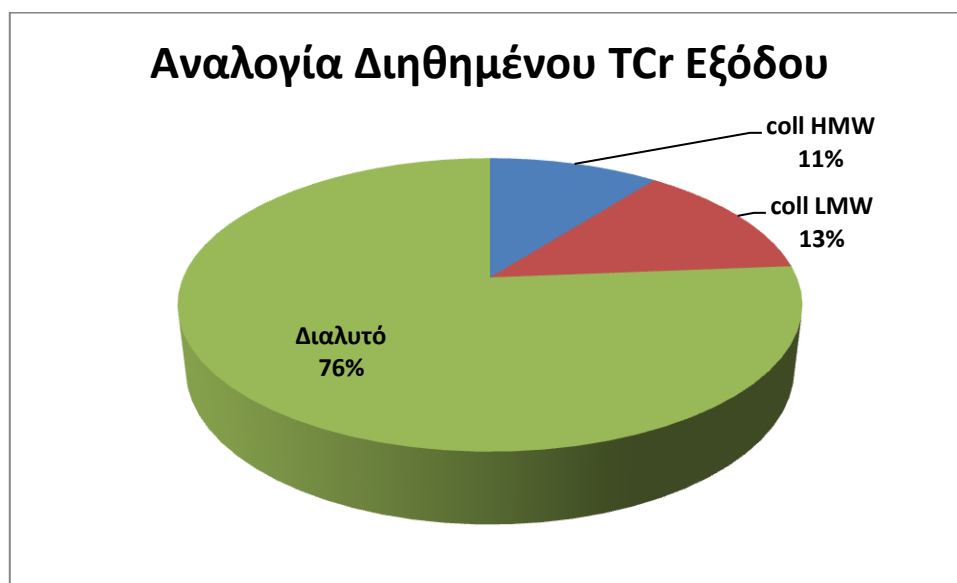
Στα πλαίσια ελέγχου της διαλυτής φάσης του τρισθενούς χρωμίου, πραγματοποιήθηκε κλασματοποίηση στην έξοδο του συστήματος στις 06/03/2012. Το δείγμα πέρασε από διήθηση αρχικά από φίλτρο των 1,2μm, έπειτα από μεμβράνη των 0,45μm και τέλος από ειδικές μεμβράνες των 30kDa και 1kDa και τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 5.11:

**Πίνακας 5.11** Αποτελέσματα Κλασματοποίησης για τον ανοξικό – αερόβιο αντιδραστήρα

	<b>1,2μm</b>	<b>0,45μm</b>	<b>30kDa</b>	<b>1kDa</b>
<b>Ολικό Χρώμιο (μg/l)</b>	118	116,2	114,1	101,3
<b>Cr (VI) (μg/l)</b>	103,7	103,1	102,9	101
<b>Cr (III) (μg/l)</b>	14,3	13,1	11,2	0,3

Η διαφορά μεταξύ των 1,2μm και 0,45μm αντιστοιχεί σε κολλοειδή υψηλού μοριακού βάρους που συγκρατούνται στη μεμβράνη. Αντίστοιχα η διαφορά μεταξύ μεμβράνης 0,45μm και μεμβράνης 30kDa αντιστοιχεί στα κολλοειδή χαμηλού μοριακού βάρους που περνάνε στο διήθημα και μετρώνται ως διαλυτό χρώμιο. Ενώ, από τα 30kDa και κάτω θεωρούνται διαλυτή φάση. Το εξασθενές στην περίπτωση του ανοξικού – αερόβιου παρέμεινε σχετικά σταθερό, με μικρές διαφορές που οφείλονται και σε σφάλματα της μεθόδου μέτρησης, δηλώνοντας ότι είναι διαλυτό, ενώ η παράλληλη μείωση του ολικού χρωμίου υποδηλώνει ότι το τρισθενές σχηματίζει λόγω κατακρήμνισης κολλοειδή που είναι δυνατόν να περάσουν από τη μεμβράνη των 0,45μm, χωρίς τελικά να ανήκουν απόλυτα στη διαλυτή φάση.

Οι διαφορές ανάμεσα στα επιμέρους κλάσματα του ολικού: κολλοειδή χαμηλού μοριακού βάρους (coll LMW), κολλοειδή υψηλού μοριακού βάρους (coll HMW) και διαλυτά, εμφανίζονται στην παρακάτω ποσόστωση, σχήμα 5.1:



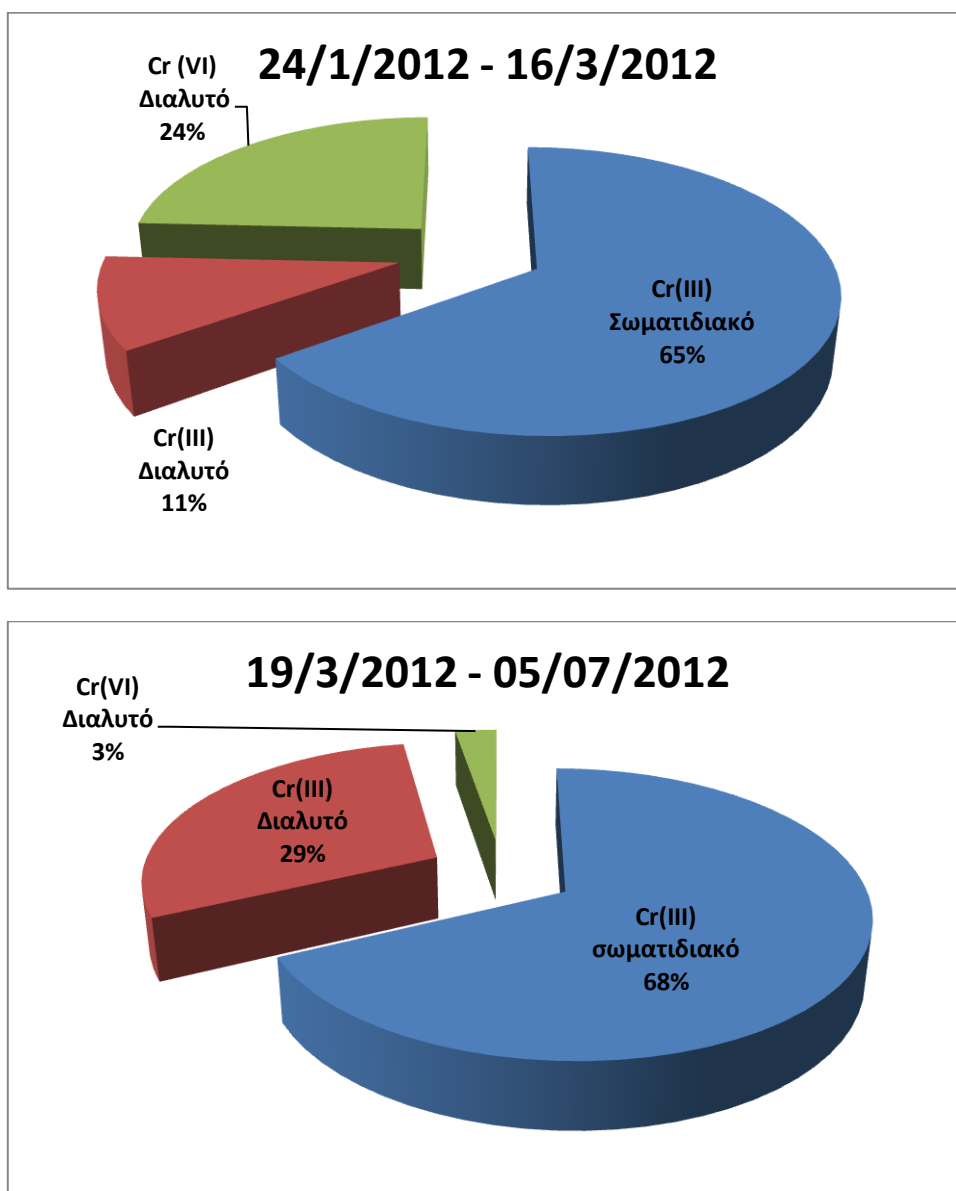
**Σχήμα 5.1** Ποσόστωση των μορφών χρωμίου στην έξοδο ανοξικού – αερόβιου συστήματος

Θεωρώντας αμελητέα τη μεταβολή του εξασθενούς, προκύπτει ότι από το διηθημένο χρώμιο της εξόδου περίπου το 76% είναι πραγματικά διαλυτό, ενώ το υπόλοιπο θεωρείται κολλοειδές ίζημα, το οποίο με την παρουσία ενός κατάλληλου διωλιστηρίου θα μπορούσε να παρακρατηθεί, μειώνοντας την τελική έξοδο του αντιδραστήρα και βελτιώνοντας τις πιθανότητες διάθεσης της.

#### 5.4.5 Ποσοτικοποίηση Μορφών Χρωμίου

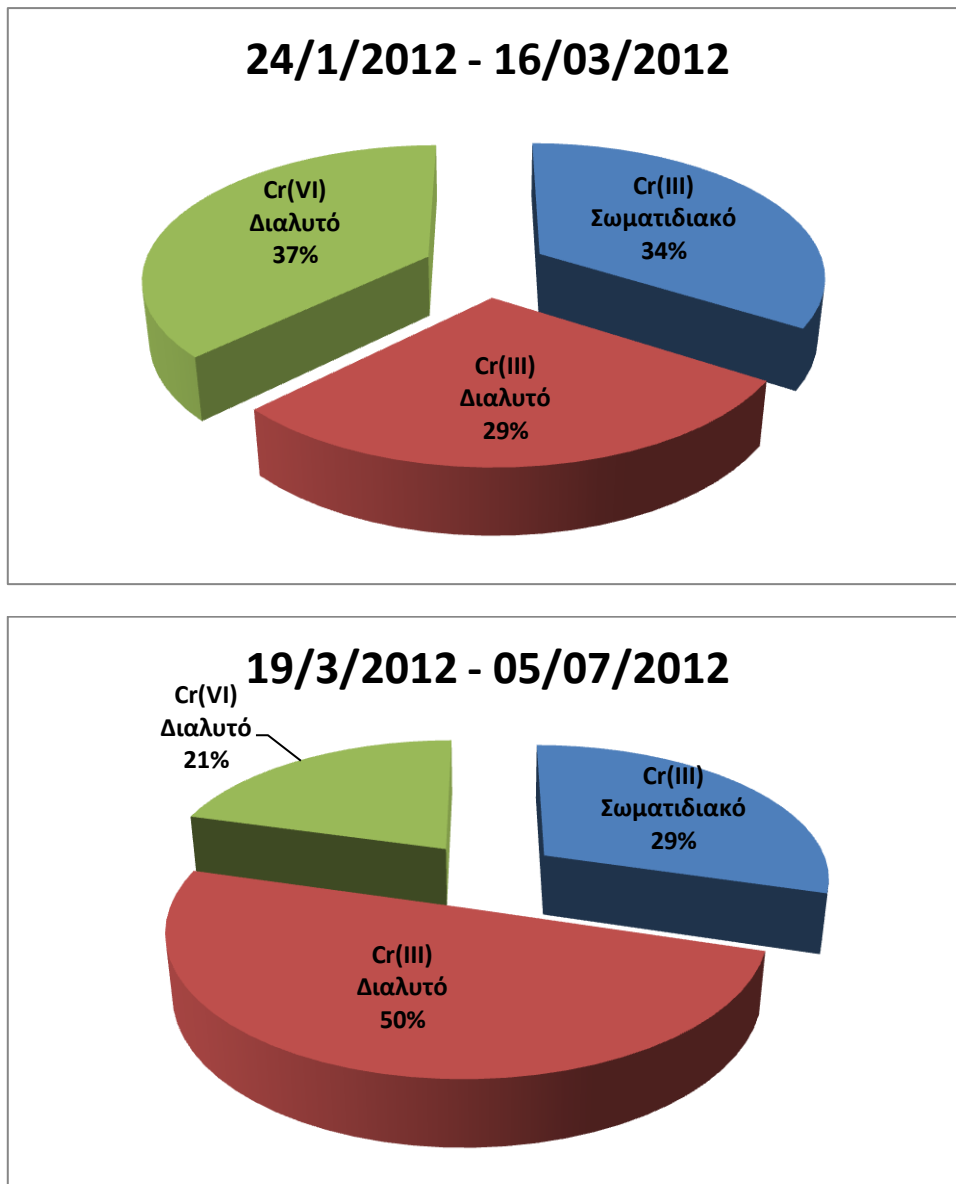
Από τις μετρήσεις ολικού και εξασθενούς χρωμίου μπορούμε επίσης να εξαγάγουμε συμπέρασμα για την κατανομή των 2 μορφών χρωμίου (εξασθενές και τρισθενές) σε κάθε φάση του συστήματος. Το τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας την τιμή του εξασθενούς από το ολικό. Έχει θεωρηθεί ότι η διηθημένη έξοδος του συστήματος (διήθηση από μεμβράνη 0,45 μm) αποτελεί τη διαλυτή φάση. Για τον υπολογισμό λοιπόν της σωματιδιακής φάσης αφαιρείται από το ολικό χρώμιο ανάμικτου υγρού το ολικό διαλυτό χρώμιο εξόδου (είναι ίδιο με τη διαλυτή φάση του ανάμικτου υγρού).

Για το εξασθενές χρώμιο θεωρήθηκε ότι παρουσιάζεται μόνο σε διαλυτή φάση και το συμπέρασμα αυτό εξήχθη ύστερα από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν και στο Εργαστήριο Υγιεινομικής τεχνολογίας του ΕΜΠ αλλά και σε εξωτερικό εργαστήριο μετρήσεων χρωμίου, όπου οι ενδείξεις για τα συστήματα που λειτούργησαν ήταν ότι το εξασθενές χρώμιο στους μικροοργανισμούς (σωματιδιακό) στον ανοξικό – αερόβιο αντιδραστήρα ήταν της τάξης των **4,8ng Cr(VI)/mg TSS** το οποίο και θεωρείται αμελητέο. Τα παρακάτω σχήματα δείχνουν σε ποσοστά τη σύσταση χρωμίου στο ανάμικτο υγρό (σχήμα 5.2) και στην έξοδο του συστήματος (σχήμα 5.3).



**Σχήμα 5.2** Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο ανάμικτου υγρού του ανοξικού-αερόβιου συστήματος στους δύο κύκλους λειτουργίας του

Παρατηρείται ότι και στις δύο φάσεις υπερισχύει το σωματιδιακό τρισθενές όπως ήταν και αναμενόμενο λόγω της βιοχημικής αναγωγής του εξασθενούς σε τρισθενές και τη μετέπειτα προσρόφησή του στη βιομάζα. Στην πρώτη φάση λειτουργίας του ανοξικού – αερόβιου αντιδραστήρα, δε σημειωνόταν ιδιαίτερη απομάκρυνση ως προς το εξασθενές χρώμιο με αποτέλεσμα το ποσοστό διαλυτού Cr(VI) να είναι υψηλό, ενώ στη δεύτερη φάση όπου το σύστημα αποδίδει καλύτερα το ποσοστό διαλυτού εξασθενούς μειώνεται εις βάρος του διαλυτού τρισθενούς, το οποίο από 11% φτάνει το 29%.



**Σχήμα 5.3** Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο διάλυμα εξόδου του ανοξικού-αερόβιου συστήματος στους δύο κύκλους λειτουργίας του

Όπως και στο ανάμεικτο υγρό, έτσι και στην έξοδο των συστημάτων, αποτυπώνεται η μείωση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας, με τη διπλάσια τροφή. Ωστόσο, η διαφορά στο ποσοστό του δεν είναι τόσο έντονη, καθώς στην έξοδο η συγκέντρωση μικροοργανισμών είναι μικρή (<10mgTSS/l), άρα και το ποσοστό σωματιδιακού Cr(III). Στον ίδιο λόγο οφείλεται και η αύξηση στο ποσοστό διαλυτού τρισθενούς σε σχέση με το ποσοστό του στο ανάμεικτο υγρό.

Μεταξύ των δύο κύκλων λειτουργίας παρατηρείται έντονη αύξηση του διαλυτού τρισθενούς, έναντι του εξασθενούς το οποίο μειώνεται λόγω της καλύτερης λειτουργίας του συστήματος και επομένως της μετατροπής του σε τρισθενές, το οποίο λαμβάνεται τόσο ως σωματιδιακό, αλλά και κυρίως ως διηθημένο στην έξοδο του συστήματος. Επίσης, η μείωση

των στερεών εκροής μετά το διπλασιασμό της τροφής, οδηγεί σε χαμηλότερο ποσοστό σωματιδιακού τρισθενούς.

Το ποσοστό του διαλυτού τρισθενούς που μετρήθηκε είναι αρκετά μεγάλο σε σχέση με τιμές από την βιβλιογραφία ( ≈1% ,Stasinakis et al. , 2003), αλλά ευθύνεται το ότι ως διηθημένο περιέχει και σημαντικές ποσότητες κολλοειδών, οι οποίες είδαμε μέσω της κλασματοποίησης ότι διαπερνούν την μεμβράνη των 0,45 μm, επομένως θα μπορούσαν να αφαιρεθούν με μία περαιτέρω επεξεργασία της εξόδου.

#### 5.4.6 Ισοζύγιο Ολικού Χρωμίου

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων ολικού χρωμίου μπορούμε να ελέγξουμε το ισοζύγιο ολικού χρωμίου με βάσει τους μέσους όρους που υπολογίστηκαν ανά κύκλο ως εξής:

$$Q * TCr_{in} = (Q - W) * TCr_{out} + W * TCr_{mix}$$

Επομένως για τον πρώτο κύκλο ισχύει:

$$Q * TCr_{in} = 5l * 200\mu g/lCr = 1000 \mu gCr_{IN}$$

$$(Q - W) * TCr_{out} + W * TCr_{mix} = (5 - 2,23)l * 168,44\mu g/lCr + (2,23l * 354,8\mu g/lCr) =$$

$$466,6 \mu gCr + 791,2 \mu gCr = 1257,8 \mu gCr_{OUT}$$

Αντίστοιχα για τον δεύτερο κύκλο ισχύει:

$$Q * TCr_{in} = 5l * 200\mu g/lCr = 1000 \mu gCr_{IN}$$

$$(Q - W) * TCr_{out} + W * TCr_{mix} = (5 - 2,44)l * 135,24\mu g/lCr + (2,44l * 350,5\mu g/lCr) =$$

$$346,2 \mu gCr + 855,2 \mu gCr = 1201,4 \mu gCr_{OUT}$$

Οι αποκλίσεις στα δύο ισοζύγια είναι γύρω στο 20 – 25% και δικαιολογούνται λαμβάνοντας υπόψη ότι χρησιμοποιούνται μέσοι όροι για ένα εύρος τιμών πέντε μηνών περίπου σε κάθε περίπτωση. Απλά γίνεται ένας έλεγχος ως ένδειξη του γενικού καταμερισμού του χρωμίου στην έξοδο του συστήματος στην κάθε φάση, σε σχέση με την είσοδο που είναι ίδια κάθε φορά.

## Κεφάλαιο 6: Τελικό Στάδιο Πειραμάτων και Σύγκριση Αποτελεσμάτων

### 6.1 Ανοξικός –Αναερόβιος

#### 6.1.1 Εισαγωγή

Μετά από τη μελέτη του αναερόβιου – αερόβιου και ανοξικού – αερόβιου αντιδραστήρα, κρατώντας τα απαραίτητα στοιχεία από τον καθένα προέκυψε η ιδέα του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα. Η μελέτη αυτού του συστήματος συνδύαζε την αναγωγή εξασθενούς χρωμίου που ευνοείται υπό αναερόβιες συνθήκες με την εφαρμογή του ανοξικού συστήματος που συχνά μπορεί να είναι μια αναγκαστική επιλογή, καθώς τα περισσότερα υπόγεια ύδατα περιέχουν νιτρικά. Για τη μελέτη αυτού του συστήματος χρησιμοποιήθηκε η βιομάζα του ανοξικού – αερόβιου αντιδραστήρα με μόνη διαφορά τον τερματισμό παροχής αερισμού.

Ο χρόνος εγκλιματισμού της βιομάζας θεωρούμε ότι είναι 3\*θc (9 ημέρες). Ο αντιδραστήρας λειτούργησε από 6/7/2012 έως 8/8/2012 υπό ανοξικές-αναερόβιες συνθήκες με τιμές DO < 0,1 mg/l και το Redox να κυμαίνεται σε ελαφρά θετικές τιμές λόγω της παρουσίας νιτρικών ( $\approx 50$  mV). Ο χρόνος παραμονής ήταν 3 ημέρες και ο κύκλος λειτουργίας του ήταν 24 ώρες και περιελάμβανε 22 ώρες λειτουργίας υπό ανάδευση , 1 ώρα καθίζηση και 1 ώρα άδειασμα και τροφοδοσία. Τα κύρια χαρακτηριστικά του συστήματος εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα 6.1 και η τροφοδοσία του στον πίνακα 6.2:

**Πίνακας 6.1** Λειτουργικά χαρακτηριστικά ανοξικού – αναερόβιου συστήματος

<b>Χαρακτηριστικά συστήματος</b>	<b>Τιμή</b>
<b>Χρόνος παραμονής στερεών (θc)</b>	3 d
<b>Υδραυλικός χρόνος παραμονής</b>	24 hrs
<b>Q</b>	5 l
<b>v</b>	7.5 l

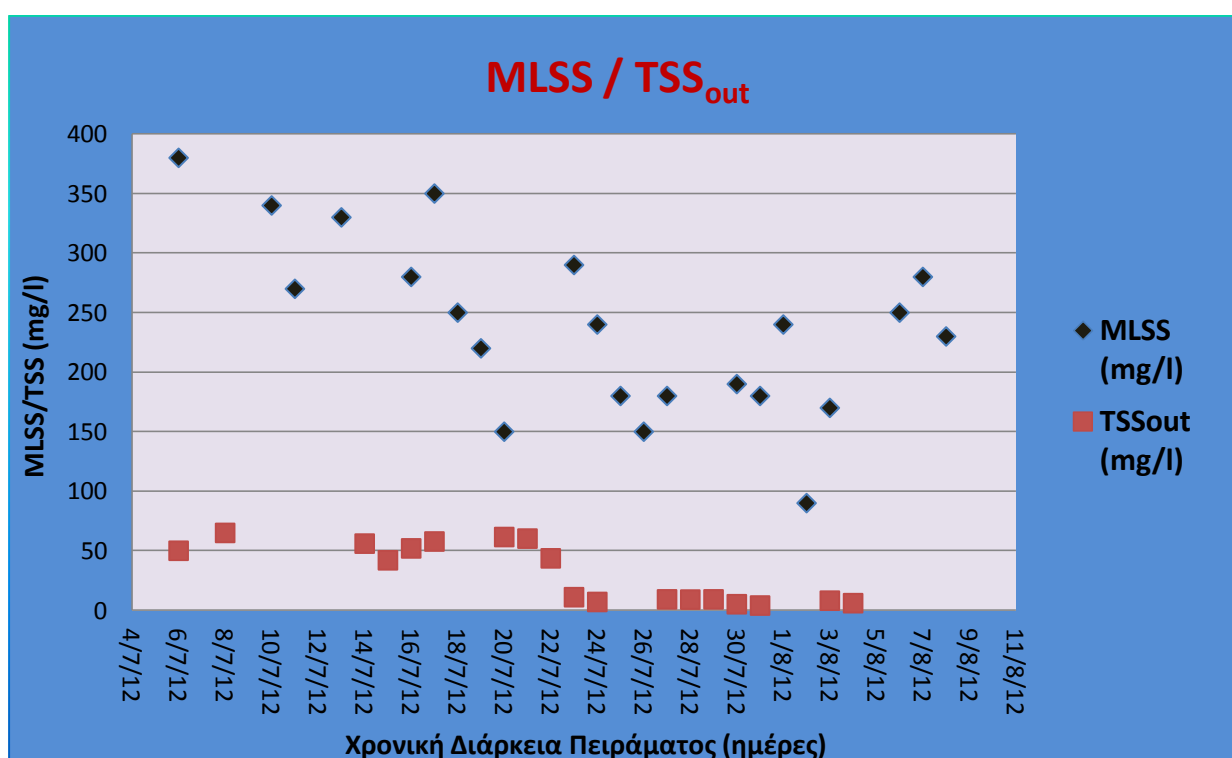
**Πίνακας 6.2** Τροφοδοσία Συστήματος Ανοξικού – Αναερόβιου Αντιδραστήρα

<b>Ουσίες που προστίθεντο</b>	<b>Τιμή</b>
<b>Γάλα</b>	1 ml/l
<b>Νιτρικά (NO<sub>3</sub>-N)</b>	10 mg/l

Αμμωνιακά (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N)	3 mg/l
Φωσφορικά (PO <sub>4</sub> -P)	2 mg/l
Cr <sup>+6</sup> (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	200 μg/l

### 6.1.2 Παρακολούθηση/ Λειτουργία Συστήματος

Οι καθημερινές μετρήσεις που αφορούσαν στην παρακολούθηση των συγκεντρώσεων αιωρούμενων και οργανικών στερεών στο ανάμικτο υγρό (MLSS,MLVSS) και αιωρούμενων στερεών στην εκροή (TSS<sub>OUT</sub>), του συστήματος δίνονται στο παρακάτω διάγραμμα 6.1. Οι τιμές των MLSS κυμάνθηκαν μεταξύ 150 - 330 mg/l, των MLVSS μεταξύ 130 – 280 mg/l και των TSS<sub>OUT</sub> στο διάστημα 5 – 65 mg/l (διάγραμμα 6.1). Κατά την έναρξη της λειτουργίας του συστήματος οι τιμές των MLSS είναι ακόμα υψηλές καθώς πρόκειται για την περίοδο εγκλιματισμού του συστήματος που ακολούθησε την περίοδο τροφοδοσίας του συστήματος ανοξικού – αερόβιου με διπλάσια ποσότητα τροφής. Έπειτα από αυτή τη μεταβατική φάση τα αιωρούμενα στερεά μειώνονται ελαφρώς και κυμαίνονται σε τιμές περί των 220mg/l. Σε ότι αφορά στα TSS<sub>OUT</sub>, ξεκινούν επίσης υψηλά σε τιμές περίπου 50mg/l, αλλά μετά τη μέση μειώνονται < 10 mg/l, δείχνοντας βελτίωση της εξόδου του συστήματος.

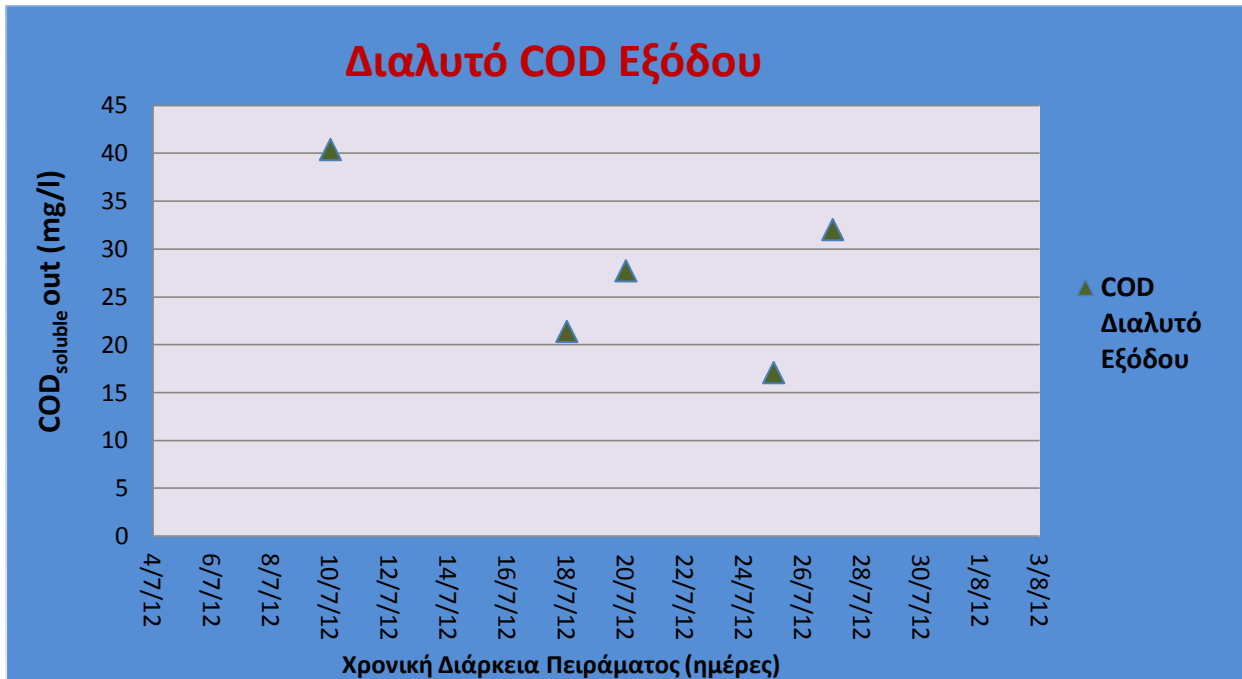


**Διάγραμμα 6.1** Χρονική διακύμανση MLSS/TSS<sub>out</sub> για το ανοξικό-αναερόβιο σύστημα

Οι τιμές του διαλυτού COD κυμάνθηκαν από 30mg/l και κάτω (διάγραμμα 6.2), εκτός της πρώτης μέτρησης (40mg/l) που όμως ήταν κατά τη διάρκεια της φάσης εγκλιματισμού

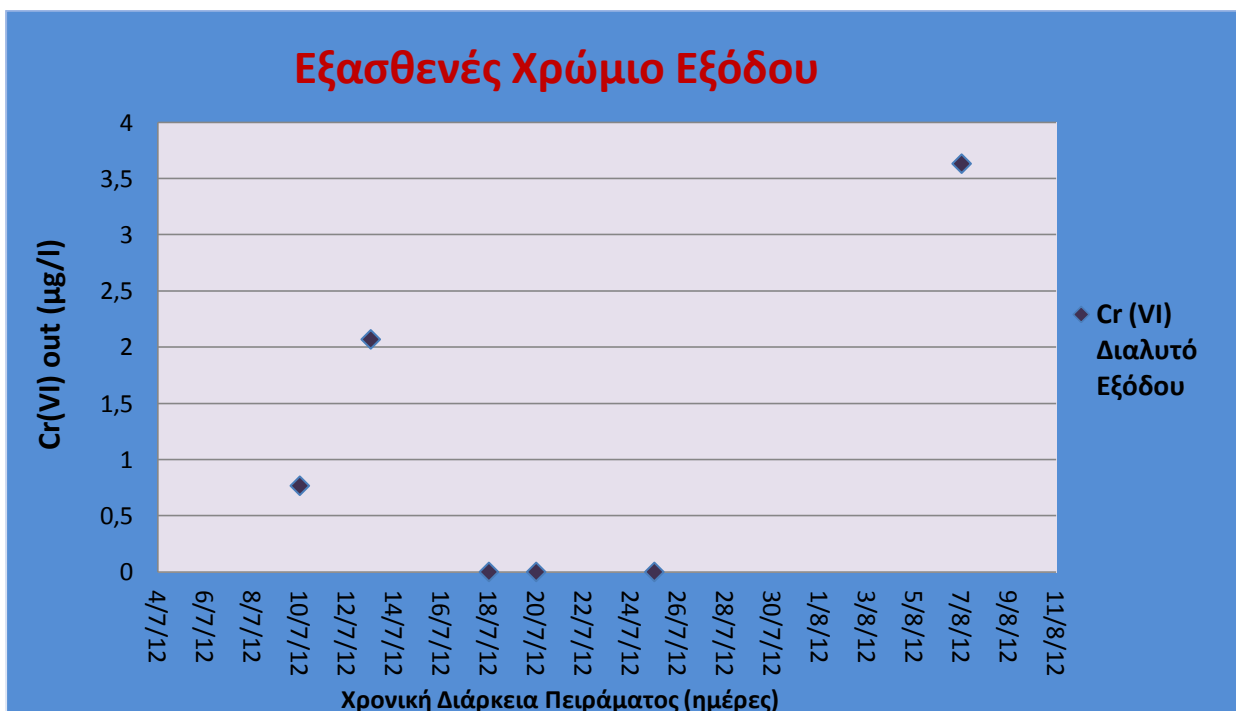


της βιομάζας. Επομένως, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση οργανικού φορτίου είναι ικανοποιητική και κυμαίνεται στο 85%.



**Διάγραμμα 6.2** Χρονική διακύμανση διαλυτού COD<sub>out</sub> για το ανοξικό-αναερόβιο σύστημα

Αντίστοιχα, οι τιμές του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο, παρέμειναν χαμηλές, κάτω από τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου, τις περισσότερες φορές, με μεγαλύτερη τιμή τα 3,6 μg/l (διάγραμμα 6.3).



**Διάγραμμα 6.3** Χρονική διακύμανση Cr(VI)<sub>out</sub> για το ανοξικό-αναερόβιο σύστημα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η λειτουργία του ανοξικού-αναερόβιου συστήματος ενεργού υλός ήταν πολύ ικανοποιητική με πρακτικά μηδενικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου (< 3,6 μg/l) στην έξοδό του και ποσοστό απομάκρυνσης > 99.5%.

Με χρήση μέσων όρων από τις παραπάνω καθημερινές μετρήσεις έγινε και υπολογισμός του παρατηρούμενου συντελεστή παραγωγής βιομάζας (Y, παραγόμενη βιομάζα/καταναλισκόμενη τροφή) βάσει του ισοζυγίου μάζας που αφορά στα αιωρούμενα στερεά:

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

Για τον υπολογισμό του πραγματικού Y χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής  $b=0.05d^{-1}$  με βάση τη βιβλιογραφία.

$$Y_{\text{παρατηρούμενο}} = \frac{Y_{\text{πραγματικό}}}{(1 + b * \theta_c)} \Leftrightarrow Y_{\text{πραγματικό}} = 0,528 * (1 + 0,05 * 3) \Leftrightarrow$$

Άρα  $Y_{\text{ανοξ.-αναερ.}} = 0,61 \text{ mg VSS/mg COD}$

Παρατηρείται ότι ο συντελεστής παραγωγής βιομάζας Y είναι ιδιαίτερα αυξημένος και δεν συμφωνεί με τις αναφερόμενες στη βιβλιογραφία τιμές για αναερόβια συστήματα αλλά ακόμη και για αερόβια. Η αυξημένη τιμή του Y είναι πιθανό να υποδηλώνει την ατελή κατανάλωση τροφής μέσα στο ανοξικό – αναερόβιο σύστημα.

Συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα 6.3 παρουσιάζονται τα βασικά λειτουργικά στοιχεία και μέσοι όροι μετρήσεων για το σύστημα.

**Πίνακας 6.3** Μέσοι Όροι Λειτουργικών Παραμέτρων Ανοξικού – Αναερόβιου Συστήματος

Λειτουργικοί παράμετροι	Μέσος όρος μετρήσεων
Αιωρούμενα στερεά MLSS	218 mg/l
Αιωρούμενα οργανικά στερεά MLVSS	190 mg/l
MLVSS/MLSS	0,888
W (l)	2,11
Αιωρούμενα στερεά εκροής TSS <sub>out</sub>	27,6 mg/l
Διαλυτό COD εκροής	24,6 mg/l
% Απομάκρυνση COD	87,7 %
Cr(VI) εκροής	1,078 μg/l
% απομάκρυνση Cr(VI)	> 99.5%

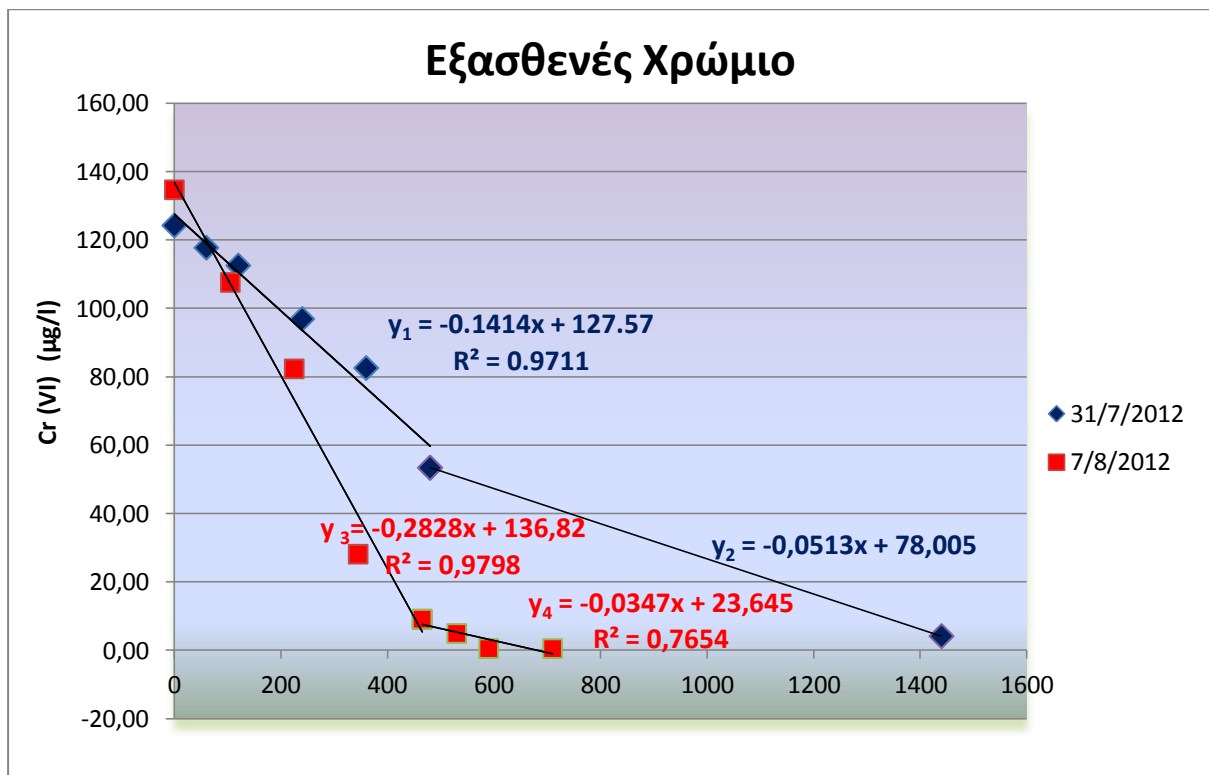
Υ πραγματικό (mg VSS/mg COD)	0,61
T (°C)	31.7 °C
pH	7.5

### 6.1.3 Πειράματα μέτρησης μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης ρύπων στον Ανοξικό – Αναερόβιο Αντιδραστήρα (batches)

Στα πλαίσια της παρακολούθησης του συστήματος και με σκοπό τον υπολογισμό του μέγιστου ρυθμού απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου διεξήχθησαν 2 πειράματα ολόημερα κατά τα οποία λαμβανόταν κάθε 1 ή 2 ώρες δείγμα από τον αντιδραστήρα. Το δείγμα λαμβανόταν υπό κατάσταση ανάδευσης, ακολουθούσε διήθηση και στο κάθε δείγμα μετριόταν η τιμή εξασθενούς χρωμίου, νιτρικού αζώτου ( $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ) και διαλυτού COD. Αντίστοιχα, στον αντιδραστήρα μετριόταν κάθε φορά η τιμή της θερμοκρασίας, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox) και του διαλυτού οξυγόνου (DO).

#### Εξασθενές Χρώμιο

Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου κατά την χρονική διάρκεια των δύο πειραμάτων περιγράφεται στο παρακάτω διάγραμμα:



**Διάγραμμα 6.4** Μείωση Εξασθενούς Χρωμίου για τα δύο batch πειράματα του ανοξικού – αναερόβιου συστήματος

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, και στις δύο περιπτώσεις η μείωση του εξασθενούς χρωμίου είναι πιο απότομη κατά τις 8 πρώτες ώρες, ενώ έπειτα ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώνεται, καθώς βέβαια εξαντλείται σταδιακά και το εξασθενές χρώμιο.

Ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται πλήρη απομάκρυνση του εξασθενούς, αλλά στην δεύτερη είναι πιο άμεση. Πιο συγκεκριμένα, σε ότι αφορά στην απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, είναι 73% στην πρώτη περίπτωση και 95% στη δεύτερη στο διάστημα των 8 πρώτων ωρών λειτουργίας.

Από την κλίση της πρώτης ευθείας ( $\gamma_1, \gamma_3$ ) για το κάθε πείραμα προκύπτει ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου ανοιγμένος ανά g VSS, για τα δύο πειράματα ως εξής:



**31/07/2012:**

$$\frac{0,1414 \mu\text{gCr(VI)}}{\text{l}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} / (165 * 10^{-3}) \frac{\text{gVSS}}{\text{l}} = \frac{51,4 \mu\text{gCr(VI)}}{\text{h}} / \text{gVSS}$$



**07/08/2012:**

$$\frac{0,2828 \mu\text{gCr(VI)}}{\text{l}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} / (215 * 10^{-3}) \frac{\text{gVSS}}{\text{l}} = \frac{78,9 \mu\text{gCr(VI)}}{\text{h}} / \text{gVSS}$$

Ακολούθως, ο ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) μειώνεται κατά 64% στο πρώτο πείραμα και κατά 88% στο δεύτερο, όπως προκύπτει αντίστοιχα από τις κλίσεις των δεύτερων ευθειών ( $\gamma_2, \gamma_4$ ) που είναι αρκετά μειωμένες:



**31/07/2012:**

$$\frac{0,0513 \mu\text{gCr(VI)}}{\text{l}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} / (165 * 10^{-3}) \frac{\text{gVSS}}{\text{l}} = \frac{18,7 \mu\text{gCr(VI)}}{\text{h}} / \text{gVSS}$$



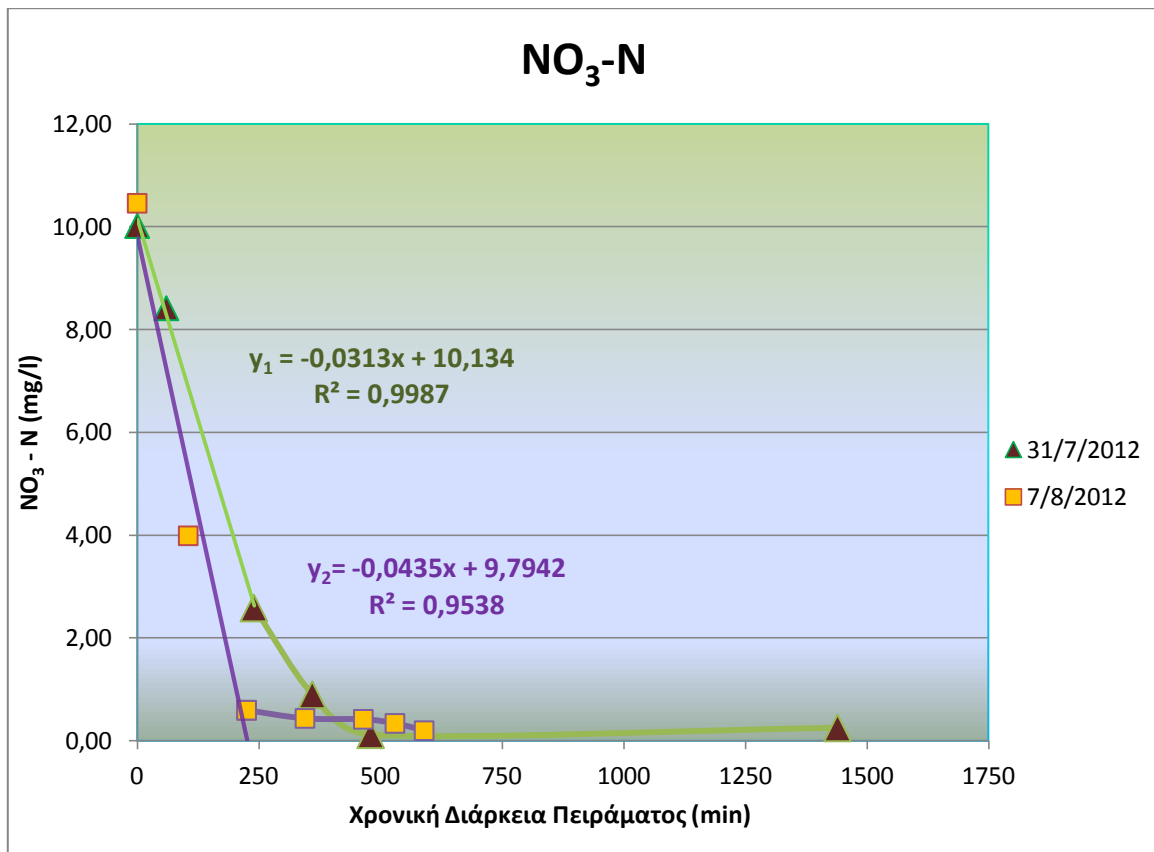
**07/08/2012:**

$$\frac{0,0347 \mu\text{gCr(VI)}}{\text{l}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} / (215 * 10^{-3}) \frac{\text{gVSS}}{\text{l}} = \frac{9,7 \mu\text{gCr(VI)}}{\text{h}} / \text{gVSS}$$

Παρατηρούμε, επομένως πως ενώ τελικά και στις δύο περιπτώσεις το εξασθενές χρώμιο καταλήγει σε τιμές χαμηλότερες των 5μg/l, η μείωση αυτή γίνεται πολύ πιο γρήγορα στη δεύτερη περίπτωση, όπου η απόδοση του συστήματος κατά το μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης χρωμίου είναι αρκετά μεγαλύτερη (95% έναντι 73%). Ωστόσο, στο μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης δε φαίνεται το ίδιο έντονη αυτή η διαφορά, καθώς ενώ η κλίση της ευθείας είναι σαφώς πιο μεγάλη, ο ανοιγμένος ρυθμός απομάκρυνσης, λόγω της χαμηλότερης συγκέντρωσης MLVSS, διαφέρει μόνο κατά 35% περίπου μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου πειράματος.

## NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N (Νιτρικό Άζωτο)

Η μείωση των νιτρικών, με τη μορφή νιτρικού αζώτου, κατά την χρονική διάρκεια των δύο πειραμάτων περιγράφεται στο παρακάτω διάγραμμα 6.5:



**Διάγραμμα 6.5** Μείωση Νιτρικού Αζώτου για τα δύο batch πειράματα του ανοξικού – αναερόβιου συστήματος

Η κατανάλωση των νιτρικών είναι άμεση και από το διάγραμμα 6.5 προκύπτει ότι και τα νιτρικά που προστίθενται στο σύστημα (10 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) καταναλώνονται στην πρώτη περίπτωση σε διάστημα 5 ωρών, ενώ στη δεύτερη μέσα σε 4 ώρες. Το γεγονός αυτός δηλώνει, ότι από τις 22 ώρες κανονικής λειτουργίας του συστήματος το πολύ κατά τις 4 – 5 πρώτες ώρες οι συνθήκες παραμένουν ανοξικές. Έπειτα από την κατανάλωση των νιτρικών, τις υπόλοιπες 17 – 18 ώρες το σύστημα λειτουργεί υπό αναερόβιες συνθήκες.

Αντίστοιχα, από την κλίση της ευθείας προκύπτει ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης νιτρικού αζώτου ανοιγμένος ανά g VSS, για τα δύο πειράματα ως εξής:

+ **31/07/2012:**  

$$\frac{0,0313 \text{ mg NO}_3 - \text{N}}{1 \text{ min}} * \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} / (165 * 10^{-3}) \frac{\text{gVSS}}{\text{l}} = \frac{11,4 \text{ mg NO}_3 - \text{N}}{\text{h}} / \text{gVSS}$$

+ **07/08/2012:**

$$\frac{0,0435 \text{mgNO}_3 - \text{N}}{\text{l}} \cdot \frac{60 \text{min}}{\text{h}} / (230 \cdot 10^{-3}) \frac{\text{gVSS}}{\text{l}} = \frac{11,3 \text{mgNO}_3 - \text{N}}{\text{h}} / \text{gVSS}$$

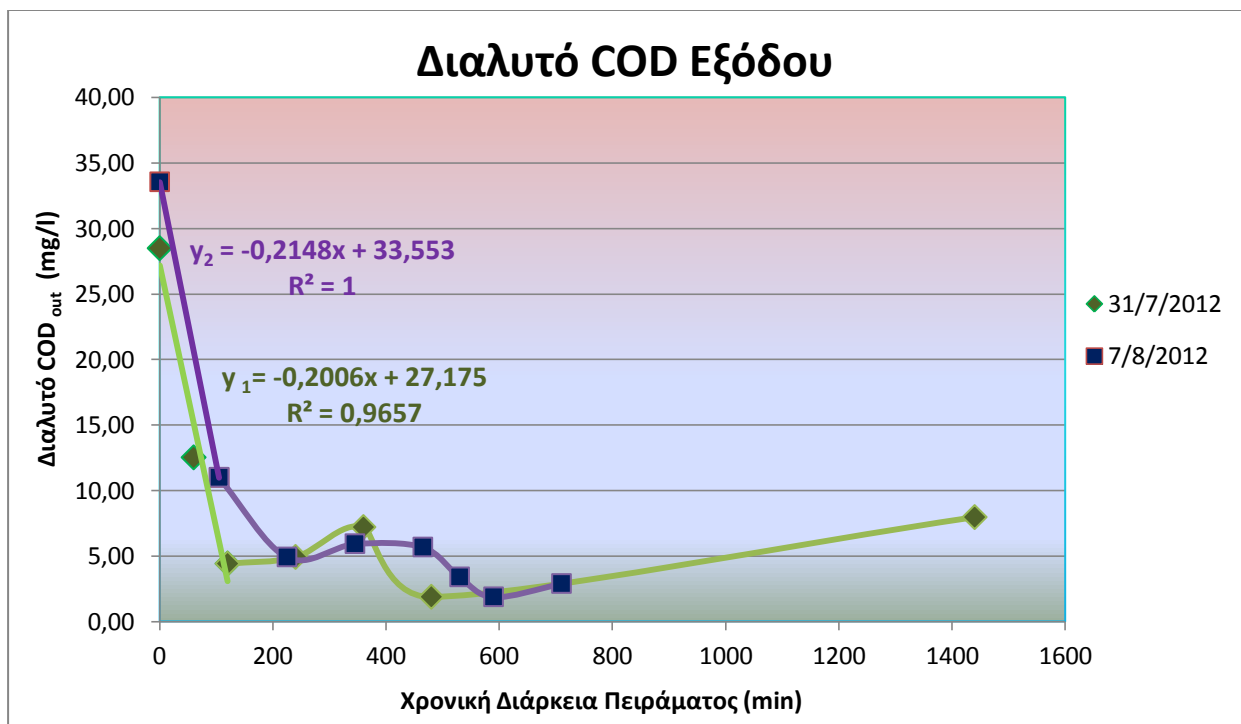
Ο ρυθμός απομάκρυνσης νιτρικών προκύπτει και στις δύο περιπτώσεις ίδιος, παρόλο που στη δεύτερη περίπτωση η κλίση της ευθείας είναι σαφώς μεγαλύτερη. Αυτό συμβαίνει λόγω της αύξησης στην τιμή των VSS στο δεύτερο πείραμα, που όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, επηρεάζει τον ανοιγμένο ρυθμός απομάκρυνσης νιτρικών.

### Διαλυτό COD

Με είσοδο ολικό COD 200mg/l από το οποίο έχει μετρηθεί ότι περίπου το 25% είναι διαλυτό, εύκολα υπολογίζεται ότι το προστιθέμενο διαλυτό COD κατά την τροφοδοσία, σύμφωνα και με την αραιώση που γίνεται στον αντιδραστήρα, αλλά και το εναπομένον διαλυτό COD της ιλύος ( $\approx 24,6 \text{ mg/l}$ ), είναι:

$$\frac{\left(\frac{200 \text{mg}}{\text{l}} \text{COD} \cdot 25\% \cdot Q\right) + \left(2,5 \text{l} \cdot \frac{24,6 \text{mg}}{\text{l}}\right)}{V} = \frac{\left(50 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{COD}_{\text{soluble}} \cdot 5 \text{l}\right) + 61,5 \text{mg}}{7,5 \text{l}}$$

$$\cong 41,5 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{COD}_{\text{soluble}}$$



**Διάγραμμα 6.6** Κατανάλωση Διαλυτού COD για τα δύο batch πειράματα του ανοξικού – αναερόβιου συστήματος

Και στις δύο περιπτώσεις των πειραμάτων το διαλυτό COD μειώνεται άμεσα τις 2 έως 4 πρώτες ώρες κι έπειτα μένει σχετικά σταθερό σε τιμές μικρότερες των 8 mg/l.

Η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση **διαλυτού COD** τις πρώτες αυτές ώρες μέγιστης απομάκρυνσης προέκυψε:

**31/07/2012:**

$$\frac{\frac{28,48\text{mgCOD}_{\text{Soluble}}}{\text{l}} - \frac{7,96\text{mg}}{\text{l}}\text{COD}_{\text{Soluble}}}{28,48\text{mg/lCOD}_{\text{Soluble}}} * 100\% = 72\%$$

**07/08/2012:**

$$\frac{33,55\text{mg/lCOD}_{\text{Soluble}} - 2,89\text{mg/lCOD}_{\text{Soluble}}}{33,55\text{mg/lCOD}_{\text{Soluble}}} * 100\% = 91\%$$

Αντίστοιχα, από την κλίση της ευθείας των πρώτων δύο ωρών, προκύπτει ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD ανοιγμένος ανά g VSS, για τα δύο πειράματα. Σε κάθε περίπτωση ο ρυθμός αυτός είναι μικρότερος του πραγματικού καθώς δεν είναι δυνατό να υπολογισθεί ο ρυθμός υδρόλυσης του σωματιδιακού COD σε διαλυτό.

**31/07/2012:**

$$\frac{\frac{0,2006\text{mgCOD}_{\text{Soluble}}}{\text{min}}}{\text{min}} * \frac{60\text{min}}{\text{h}} / (165 * 10^{-3}) \frac{\text{gVSS}}{\text{l}} = \frac{73 \text{ mgCOD}_{\text{soluble}}}{\text{h}} / \text{gVSS}$$

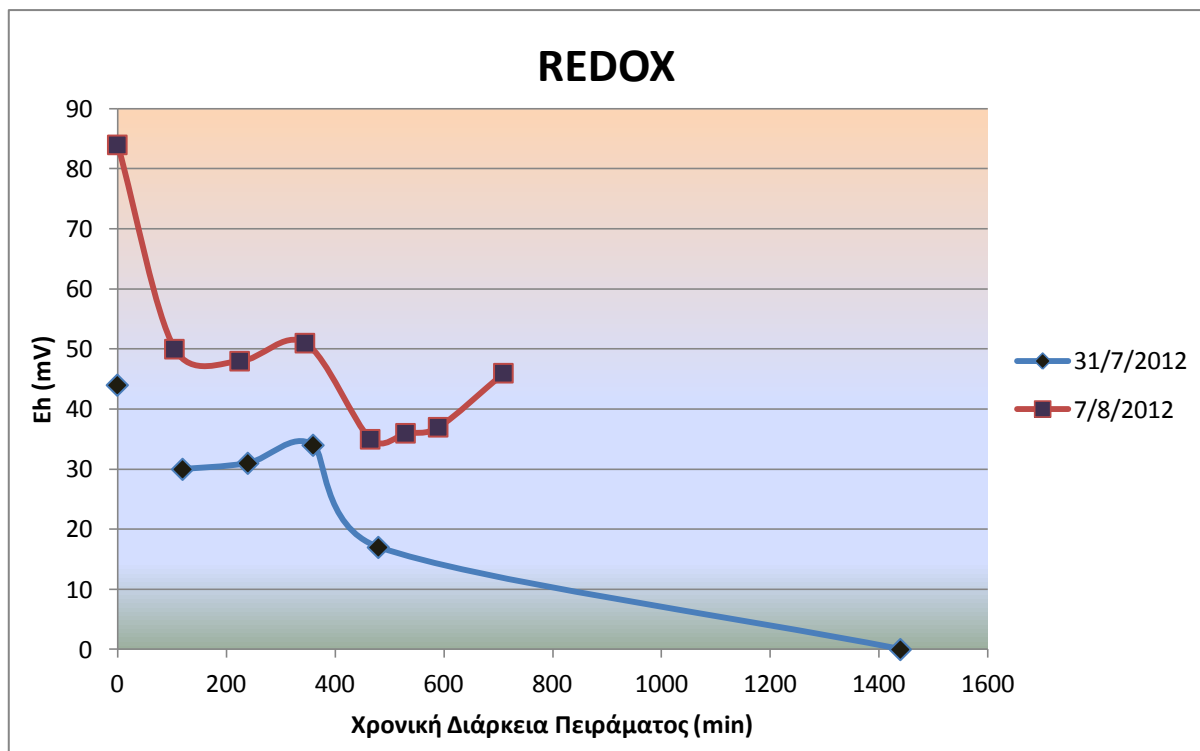
**07/08/2012:**

$$\frac{\frac{0,2148\text{mg}}{\text{l}}\text{COD}_{\text{Soluble}}}{\text{min}} * \frac{60\text{min}}{\text{h}} / (215 * 10^{-3}) \frac{\text{gVSS}}{\text{l}} = \frac{56 \text{ mgCOD}_{\text{soluble}}}{\text{h}} / \text{gVSS}$$

Η ταχεία κατανάλωση του διαλυτού COD συνοδεύεται από ταχεία κατανάλωση και νιτρικού αζώτου, όπως είδαμε στο προηγούμενο διάγραμμα 6.5, γεγονός αναμενόμενο αφού καταναλώνεται η τροφή με παράλληλη χρήση νιτρικών ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων.

### REDOX (Δυναμικό Οξειδοαναγωγής)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής ξεκινάει θετικό λόγω της παρουσίας διαλυμένου οξυγόνου στο νερό της βρύσης, κατά την είσοδο – τροφοδοσία, αλλά και λόγω της παρουσίας νιτρικών που προσδίδουν μία ελαφρώς θετική τιμή, γύρω στα 55mV (διάγραμμα 6.7). Έπειτα, με την κατανάλωση των νιτρικών, μειώνεται και κατά την επικράτηση αναερόβιων συνθηκών, θα αναμένονταν τιμές κάτω του μηδενός. Ωστόσο, είτε λόγω σφαλμάτων κατά την μέτρηση του οργάνου είτε λόγω αδυναμίας του συστήματος, οι τιμές του redox και στα δύο πειράματα δεν έφτασαν να είναι αρνητικές.



**Διάγραμμα 6.7** Καταγραφή δυναμικού οξειδοαναγωγής για τα δύο batch πειράματα του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα

Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των δύο πειραμάτων δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 6.4** Αποτελέσματα batch πειραμάτων για το σύστημα ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα

	<b>31/07/2012 (1<sup>ο</sup> Batch Πείραμα)</b>	<b>07/08/2012 (2<sup>ο</sup> Batch Πείραμα)</b>
<b>MLSS (mg/l)</b>	185	240
<b>VSS (mg/l)</b>	165	215
<b>DO (mg/l)<sup>1</sup></b>	0,22	0,09
<b>T (°C)</b>	30	29,9
<b>Ποσοστό Απομάκρυνσης Cr(VI) (%)</b>	57	93
<b>Μέγιστος Ρυθμός Απομάκρυνσης Cr(VI) (μg Cr(VI)/h/g VSS)</b>	51,4	73,8
<b>Μέγιστος Ρυθμός Απομάκρυνσης COD<sub>soluble</sub> (mg COD<sub>soluble</sub>/h/g VSS)</b>	73	56



<b>Μέγιστος Ρυθμός Απομάκρυνσης NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N (mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/h/g VSS)</b>	11,4	11,3
--	------	------

<sup>1</sup>: δεν αφορά στη πρώτη μέτρηση, η οποία λόγω του νερού εισόδου είναι > 2mg/l

#### 6.1.4 Ολικό Χρώμιο

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων κρίθηκε απαραίτητη και η διερεύνηση της απομάκρυνσης του ολικού χρωμίου ώστε: 1) να είναι δυνατός ο προσδιορισμός της δυνατότητας τήρησης των ορίων για πόσιμο νερό ή νερό άρδευσης, 2) να επιβεβαιωθεί η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές καθώς και 3) να υπολογισθεί η περιεκτικότητα της ιλύος σε χρώμιο και να διερευνηθούν οι διαθέσιμες μέθοδοι διάθεσης της ιλύος. Για τους ανωτέρω λόγους, παραθέτονται στον παρακάτω πίνακα 6.5 οι μετρήσεις της συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στα διάφορα στάδια του συστήματος (ανάμικτο υγρό, έξοδος συστήματος και διηθημένο δείγμα εξόδου αντίστοιχα).

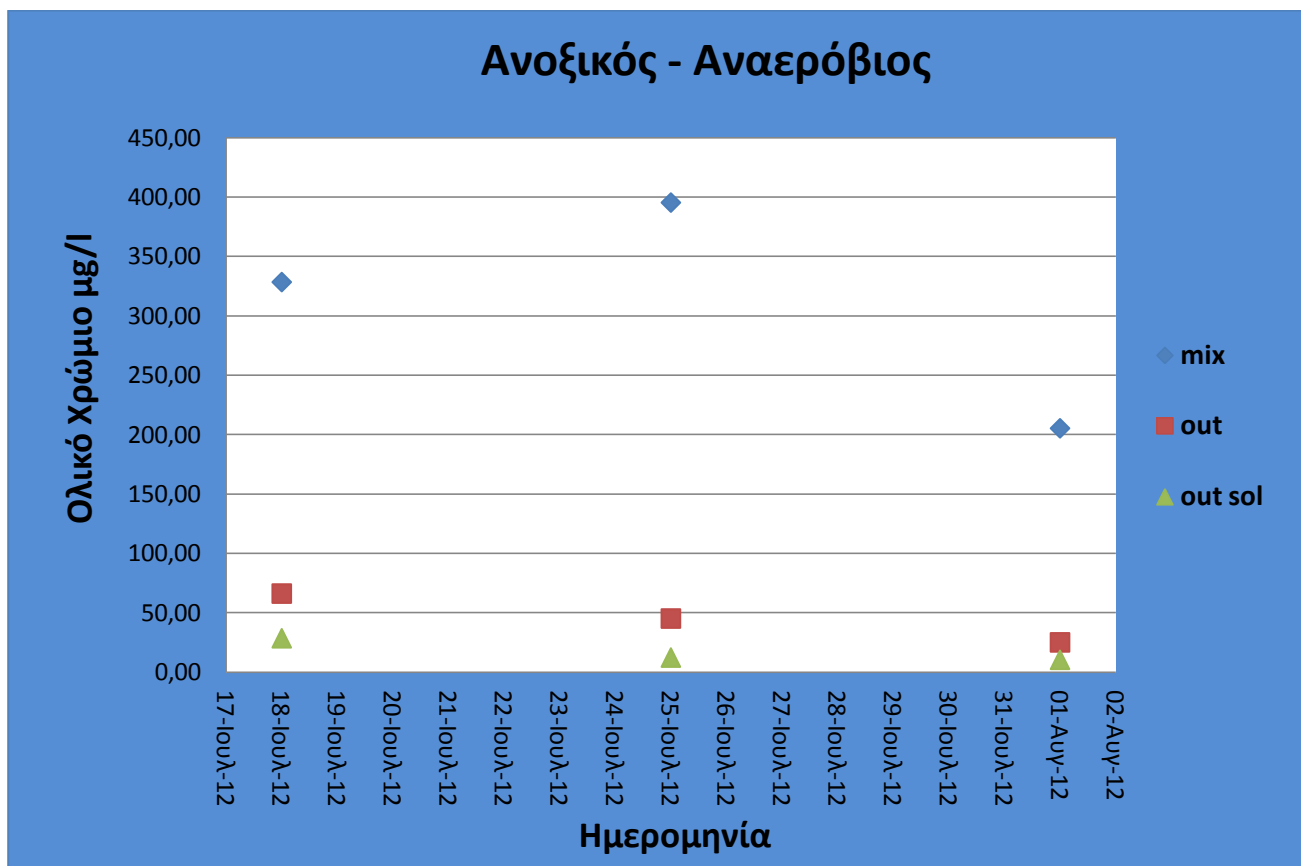
**Πίνακας 6.5** Αποτελέσματα ολικού χρωμίου για ανοξικό-αναερόβιο σύστημα

<b>Ημερομηνία</b>	<b>Ολικό Χρώμιο MLSS (μg/l)</b>	<b>Ολικό Χρώμιο Εκροής (μg/l)</b>	<b>Εκροή Διηθημένη (μg/l)</b>	<b>Απόδοση ως προς Cr<sub>out</sub> (%)</b>	<b>Απόδοση ως προς Διηθημένο Cr<sub>out</sub> (%)</b>
<b>18-Ιουλ-12</b>	328.35	66.14	28.53	67%	86%
<b>25-Ιουλ-12</b>	395.28	45.11	12.27	77,4%	94%
<b>1-Αυγ-12</b>	<b>205.26</b>	25.05	10.36	87,5%	95%
<b>M.O.</b>	<b>362</b>	<b>45,5</b>	<b>17,1</b>	<b>77,3</b>	<b>91,7</b>

Όπως παρατηρείται, και στις τρεις μετρήσεις η έξοδος ακόμα και χωρίς διήθηση είναι αρκετά χαμηλότερη από το όριο που υπάρχει για το ολικό χρώμιο στην άρδευση (100 μg/l). Η απόδοση του συστήματος για το ολικό χρώμιο υπολογίστηκε με τιμή τελικής εξόδου τόσο τη τιμή του ολικού χρωμίου αλλά και τη διηθημένη έξοδο αφού ο σχεδιασμός για την εφαρμογή του συστήματος περιλαμβάνει και το διυλιστήριο το οποίο δίνει αποτελέσματα μεγαλύτερης συγκράτησης ολικού χρωμίου από αυτήν της μεμβράνης.

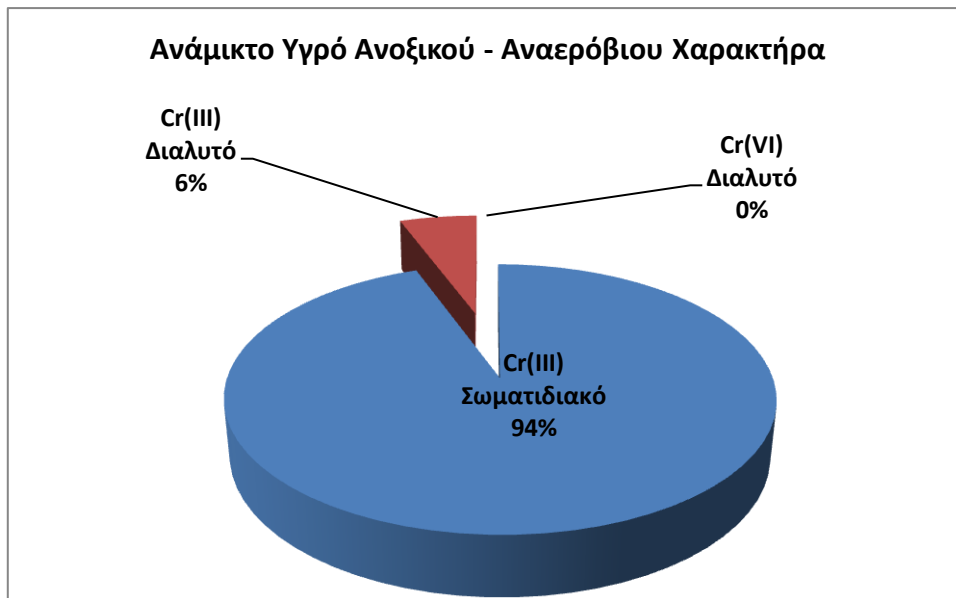
Η τιμή ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό είναι όπως αναμενόταν μεγαλύτερη από την καθημερινή τιμή εισόδου εξασθενούς καθώς σε αυτήν τη μέτρηση συμπεριλαμβάνεται και η συσσώρευση χρωμίου που έχει γίνει μέσα στους μικροοργανισμούς (έχει μετατραπεί σε τρισθενές). Ωστόσο, η τρίτη μέτρηση δε λαμβάνεται υπόψη καθώς είναι σημαντικά μειωμένη σε σχέση με τις άλλες δύο και ίσως οφείλεται σε κάποιο σφάλμα στη λήψη του

δείγματος. Συγκεντρωτικά παρουσιάζονται στο διάγραμμα 6.8 όλες οι μετρήσεις για το ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό αλλά και στην έξοδο του συστήματος.

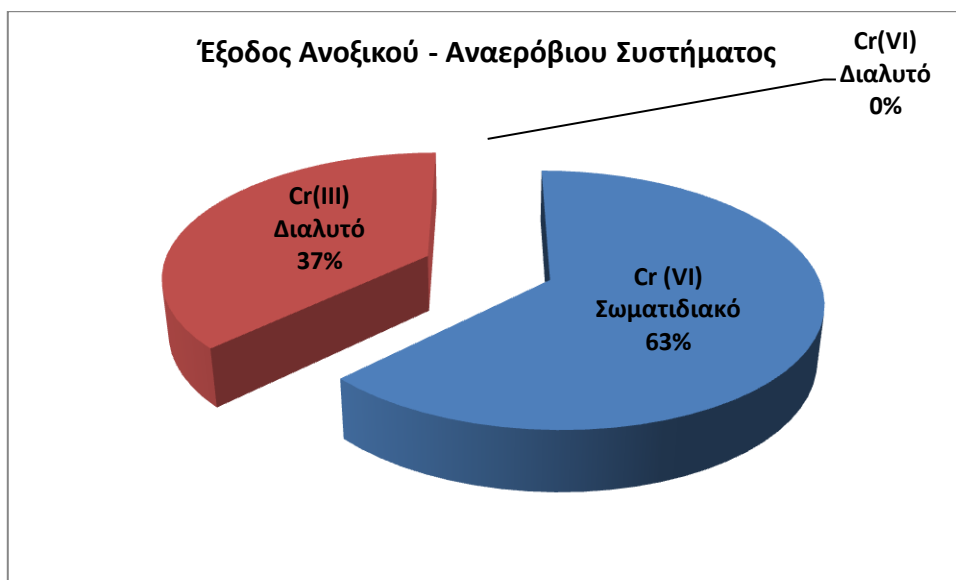


**Διάγραμμα 6.8** Συγκεντρωτική απεικόνιση των μετρήσεων ολικού χρωμίου στο σύστημα του ανοξικού - αναερόβιου

Από τις μετρήσεις ολικού και εξασθενούς χρωμίου μπορούμε επίσης να εξαγάγουμε συμπέρασμα για την κατανομή των 2 μορφών χρωμίου (εξασθενές και τρισθενές) σε κάθε φάση του συστήματος. Το τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας την τιμή του εξασθενούς από το ολικό. Για τον υπολογισμό λοιπόν της σωματιδιακής φάσης αφαιρείται από το ολικό χρώμιο ανάμικτου υγρού το ολικό διαλυτό χρώμιο εξόδου (είναι ίδιο με τη διαλυτή φάση του ανάμικτου υγρού). Για το εξασθενές χρώμιο όπως έχει εξηγηθεί και στα προηγούμενα κεφάλαια, θεωρήθηκε ότι παρουσιάζεται μόνο σε διαλυτή μορφή. Τα παρακάτω σχήματα δείχνουν σε ποσοστά τη σύσταση των διάφορων μορφών χρωμίου στο ανάμικτο υγρό (6.1) και στην έξοδο του συστήματος (6.2).



**Σχήμα 6.1** Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο διάλυμα ανάμικτου υγρού του ανοξικού-αναερόβιου συστήματος



**Σχήμα 6.2** Ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου στο διάλυμα εξόδου του ανοξικού-αναερόβιου συστήματος

Παρατηρείται ότι και στις δύο φάσεις υπερισχύει το σωματιδιακό τρισθενές όπως ήταν και αναμενόμενο βάσει των προηγούμενων μελετών για την αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς. Το εξασθενές ανάγεται σε τρισθενές και συσσωρεύεται στη βιομάζα, ενώ ένα ποσοστό περίπου 6% Cr(III) παρατηρείται στη διαλυτή φάση. Αντίθετα, στην έξοδο αυξάνεται το ποσοστό διαλυτού τρισθενούς το οποίο συμβαίνει λόγω του ότι στην έξοδο συγκέντρωση μικροοργανισμών είναι μικρή (31mg TSS/l), άρα και το ποσοστό σωματιδιακού Cr(III).

Μέσω των μετρήσεων ολικού χρωμίου υπολογίστηκε ο μέσος όρος της συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στα στερεά που με βάση τα αποτελέσματα τριών μετρήσεων ισούται με περίπου **1664 mg Cr<sup>+3</sup>/kg TSS** (1745 mg Cr<sup>+3</sup>/kg VSS). Η τιμή αυτή είναι υψηλότερη του ανώτατου ορίου αγροτικής διάθεσης λάσπης που σύμφωνα με την Ελληνική νομοθεσία ανέρχεται σε 500 mg Cr/kg TSS. Κατά συνέπεια δεν κρίνεται δυνατή η αγροτική χρήση της ιλύος και θα πρέπει να διερευνηθούν εναλλακτικοί τρόποι τελικής διάθεσης αυτής (π.χ. ΧΥΤΑ).

### **Ισοζύγιο Ολικού χρωμίου**

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων ολικού χρωμίου μπορούμε να ελέγξουμε το ισοζύγιο ολικού χρωμίου με βάση τους μέσους όρους των τιμών που έχουμε:

$$Q * TCr_{in} = (Q - W) * TCr_{out} + W * TCr_{mix}$$

Επομένως για το ανοξικό – αναερόβιο σύστημα ισχύει:

$$Q * TCr_{in} = 5l * 200\mu g/lCr = 1000 \mu gCr_{IN}$$

$$(Q - W) * TCr_{out} + W * TCr_{mix} =$$

$$(5 - 2,11)l * 45,5\mu g/lCr + (2,11l * 362\mu g/lCr) =$$

$$131,5 \mu gCr + 764 \mu gCr = 895,5 \mu gCr_{out}$$

Η απόκλιση στο ισοζύγιο είναι της τάξης του 10,5% και θεωρείται απόλυτα ικανοποιητική λαμβάνοντας υπόψη όλα τα πιθανά σφάλματα κατά τη λήψη δειγμάτων ή κατά τις μετρήσεις.

## 6.2 Σύγκριση Αποτελεσμάτων

### 6.2.1 Ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI)

Για κάθε σύστημα που μελετήθηκε παρατίθενται στον πίνακα 6.6 τα λειτουργικά χαρακτηριστικά τους καθώς και οι αποδόσεις τους ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου.

Πίνακας 6.6 Σύνοψη χαρακτηριστικών συστημάτων που μελετήθηκαν ως προς την απομάκρυνση Cr(VI)

	Ανοξικός - Αναερόβιος	Αναερόβιος - Αερόβιος	Αναερόβιος - Αερόβιος	Αναερόβιος - Αερόβιος	Ανοξικός - Αερόβιος	Ανοξικός - Αερόβιος
Διάστημα Λειτουργίας	6/7/ -8/8	19/12/2011 - 16/3/2012	28/3 – 3/5	22/5 – 9/7	19/12/2011 – 16/03/2012	19/3 – 05/07
COD <sub>IN</sub> (mg/l)	200	200	100	133,34	200	400
Παροχή Εισόδου(l/d)	5	5,2	10,4	7,8	5	5
Cr(VI) <sub>IN</sub> (μg/l)	200	200	200	200	200	200
MLSS (mg/l)	240	220	140	210	215	370
MLVSS (mg/l)	215	185	120	200	188	335
DO (mg/l)	0,09	0,03	0,12	0,11	0,04	0,07
T (°C)	29,9	18,4	21,9	28,04	18,5	23,6
Cr(VI) στην εκροή (μg/l)	1,1	6,1	130,4	76	101,4	18,2
Ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) (%)	99,5	97,1	36,4	62	49,3	91
Εύρος διακύμανσης του ποσοστού απομάκρυνσης Cr(VI) (%)	98,9 – 99,5	81, 7 – 99,8	16,1 – 64,3	25,4 – 94,3	27,8 – 99,3	76,0 – 99,3
Μέσος όρος μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) (μg Cr(VI)/h/g VSS)	73,8	71,3	25	24	46,34	67,1
Μέσος όρος μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N /h/g VSS)	11,3	-	-	-	6,03	4,2

Τα διαστήματα τα οποία απέδωσαν ως προς την απομάκρυνση Cr(VI), ήταν τελικά για τον αναερόβιο αερόβιο στη πρώτη φάση λειτουργίας του με τη μονή δόση τροφής και χρωμίου, στον ανοξικό – αερόβιο η δεύτερη φάση του κύκλου λειτουργίας του με διπλάσια είσοδο COD, ενώ για τον ανοξικό – αναερόβιο είναι όλο το διάστημα του ενός μήνα που λειτούργησε. Ωστόσο, ο ανοξικός – αερόβιος δεν δείχνει να υπερτερεί κάπου, παρόλο που υπάρχουν διαστήματα όπου αποδίδει καλύτερα με 99,3% αναγωγή χρωμίου, αλλά κατά κύριο λόγο θα ήταν επιτόλαιο να στηριχτούμε σε τέτοιες μεμονωμένες περιόδους. Ακόμα και κατά τον τελευταίο μήνα λειτουργίας του, όπου παρατηρούνται αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση Cr(VI) > 99% συνέβαλε σίγουρα και η αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, τροφοδοτούνταν με διπλάσια συγκέντρωση COD εισόδου, γεγονός το οποίο τον καθιστά εξαιρετικά ασύμφορα οικονομικά σε συνδυασμό ειδικά με το κόστος αερισμού.

Τα στοιχεία του πίνακα δίνουν ένα μικρό προβάδισμα στον ανοξικό – αναερόβιο με μικρή διαφορά, ωστόσο από τον αναερόβιο – αερόβιο ως προς το μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου (73,8  $\mu\text{gCr(VI)}/\text{h/g VSS}$  και 71,3  $\mu\text{gCr(VI)}/\text{h/g VSS}$  αντίστοιχα). Ο αναερόβιος – αερόβιος έχοντας δοκιμαστεί και σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (17,4°C), σε σχέση με τον ανοξικό – αναερόβιο, θα υπερτερούσε, αν δεν υπήρχε βέβαια το θέμα του κόστους για τον αερισμό. Οπότε, ο ανοξικός – αναερόβιος με σχεδόν πλήρη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου αλλά κυρίως με το χαμηλότερο κόστος όλων φαίνεται τελικά να πλεονεκτεί έναντι των υπολοίπων.

Σημαντική παρατήρηση είναι επίσης και ο αυξημένος ρυθμός κατανάλωσης νιτρικών μεταξύ του ανοξικού – αναερόβιου και του ανοξικού – αερόβιου, ο οποίος παρουσιάζει αύξηση περίπου 150%!! Το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται στη χαμηλότερη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών που αυξάνουν τον τελικό ανοιγμένο ρυθμό, αλλά και στην αυξημένη θερμοκρασία που λειτούργησε ο ανοξικός αναερόβιος, που αυξάνει τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Ίσως επίσης, συμβάλει και το χαμηλότερο Redox από το οποίο ξεκινά η λειτουργία του καθώς δεν προηγείται αερόβιος κύκλος, ούτε διαλυμένο οξυγόνο, εκτός βέβαια, από αυτό του νερού εισόδου. Με την είσοδο επομένως της τροφοδοσίας, καταναλώνονται άμεσα τα νιτρικά με παράλληλη μείωση COD και Cr(VI). Αυτό αποτυπώνεται και στα αντίστοιχα πειράματα εναλλασσόμενης ροής (batches), όπου η μείωση COD & NO<sub>3</sub><sup>-</sup> είναι σαφώς πιο άμεση και απότομη σε σχέση με τους δύο αερόβιους αντιδραστήρες.

### 6.2.2 Ικανότητα απομάκρυνσης ολικού χρωμίου

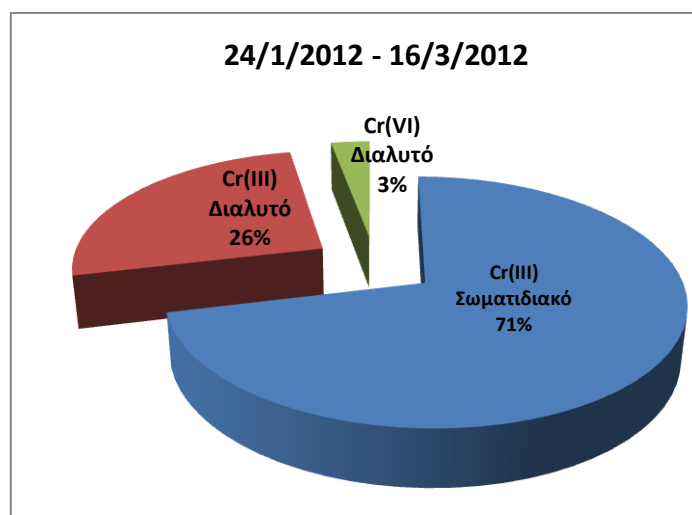
Για τα εναλλακτικά συστήματα που δοκιμάστηκαν τις αντίστοιχες αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση ολικού χρωμίου στον πίνακα 6.7.

**Πίνακας 6.7** Σύγκριση αποδόσεων των συστημάτων ως προς ολικό χρώμιο

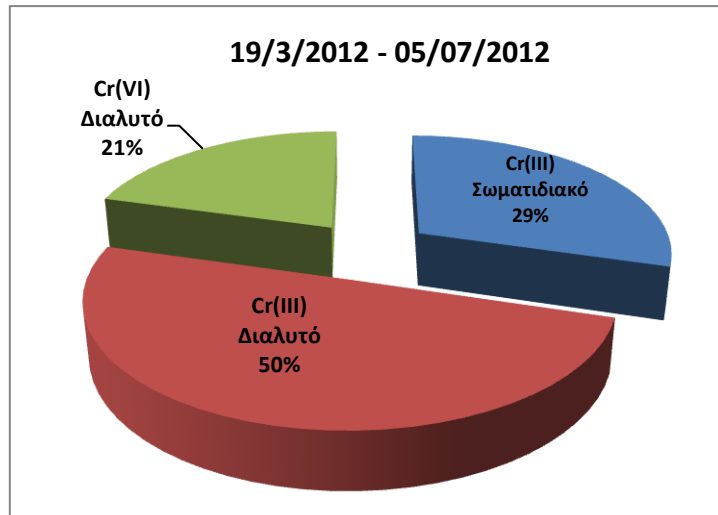
Αντιδραστήρας	Διάστημα Λειτουργίας	Θερμοκρασία (°C)	Ολικό Χρώμιο MLSS (μg/l)	Ολικό Χρώμιο Εκροής (μg/l)	Εκροή Διηθημένη (μg/l)	Απόδοση ως προς Cr <sub>out</sub> (%)	Απόδοση ως προς Διηθημένο Cr <sub>out</sub> (%)
Αναερόβιος - Αερόβιος	19/12/2011 – 16/3/2012	16,86	449,45	122,25	79,88	<b>38,88</b>	<b>67,58</b>
	28/3 – 3/5	19,65	204,00	189,43	161,22	<b>5,29</b>	<b>19,39</b>
	22/5 – 9/7	25,14	387,17	116,35	96,68	<b>51,21</b>	<b>51,66</b>
Ανοξικός - Αερόβιος	19/12/2011 – 16/03/2012	16,4	371,5	168,44	135,7	<b>15,7</b>	<b>32,2</b>
	19/3 – 5/7	23,3	350,5	135,24	105,42	<b>35,6</b>	<b>50</b>
Ανοξικός - Αναερόβιος	6/7/ -8/8	31,7	362	45,5	17,1	<b>77,3</b>	<b>91,7</b>

Σε αυτή τη σύγκριση είναι σαφές το προβάδισμα του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα καθώς δίνει τις μεγαλύτερες αποδόσεις, ενώ το διηθημένο αλλά και ολικό χρώμιο εξόδου παραμένουν σε τιμές κάτω των ορίων (100μg/l). Το εξαιρετικά μειωμένο διαλυτό χρώμιο εξόδου οφείλεται τόσο στην πλήρη απομάκρυνση εξασθενούς αλλά και στην υψηλή θερμοκρασία που βοηθάει την προσρόφηση/κατακρήμνιση του τρισθενούς χρωμίου, απομακρύνοντας το από τη διαλυτή φάση.

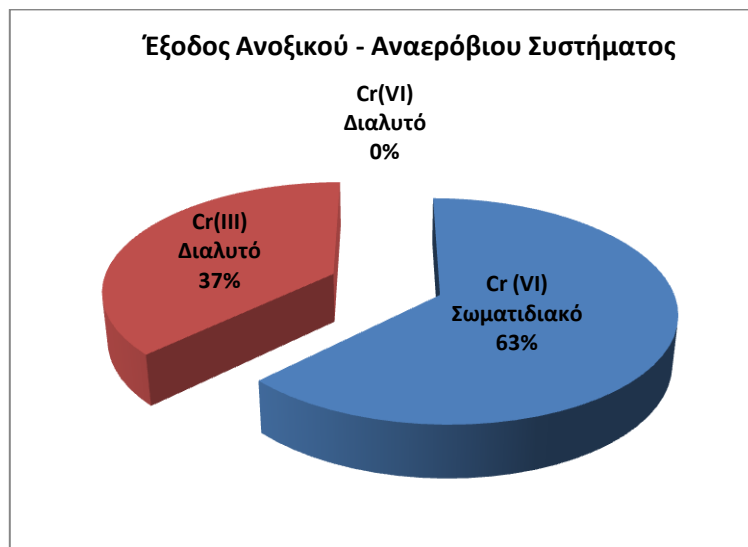
Στα σχήματα 6.3 έως 6.5 δίνονται προς σύγκριση οι έξοδοι των τριών συστημάτων κατά τη διάρκεια της βέλτιστης λειτουργίας τους:



**Σχήμα 6.3** Ποσοτικοποίηση μορφών χρωμίου στην έξοδο αναερόβιου – αερόβιου αντιδραστήρα κατά το διάστημα του πρώτου κύκλου λειτουργίας του



**Σχήμα 6.4** Ποσοτικοποίηση μορφών χρωμίου στην έξοδο ανοξικού – αερόβιου κατά το διάστημα του δεύτερου κύκλου λειτουργίας του



**Σχήμα 6.5** Ποσοτικοποίηση μορφών χρωμίου στην έξοδο ανοξικού – αναερόβιου συστήματος

Το αναερόβιο αερόβιο σύστημα ενώ περιέχει μόλις 3% Cr(VI) είναι ωστόσο επιβαρυνμένο με σωματιδιακό τρισθενές ( $\approx 71\%$ ) καθώς στην έξοδό του συστήματος ο μέσος όρος στερεών εξόδου είναι στα 50mg/l. Από την άλλη, η έξοδος του ανοξικού – αερόβιου συστήματος δίνει τις χαμηλότερες αποδόσεις, καθώς δεν κατάφερε να μειωθεί η περιεκτικότητά της σε εξασθενές χρώμιο κάτω από 20%. Επίσης το διαλυτό τρισθενές παρέμενε υψηλό, σε ποσοστό περίπου 50%, ενώ στον ανοξικό – αναερόβιο κυμάνθηκε στο 37%. Ωστόσο, σημαντικός παράγοντας ήταν και η θερμοκρασία που καθόριζε τις μορφές διαλυτού / σωματιδιακού τρισθενούς σύμφωνα με τα φαινόμενα κατακρήμνισης / προσρόφησης. Επομένως, το σύστημα του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα, το οποίο λειτούργησε τελευταίο είχε έτσι κι αλλιώς ένα προβάδισμα.

Τέλος, η αναλογία σωματιδιακού χρωμίου ανά βιομάζα σε κάθε σύστημα από αυτά που αποδίδουν περισσότερο ανά αντιδραστήρα δίνεται παρακάτω στον πίνακα 6.8:



**Πίνακας 6.8** Περιεκτικότητα σωματιδιακού χρωμίου ανά βιομάζα στα τρία συστήματα κατά τη μέγιστη απόδοσή τους

	<b>mg Cσωματιδιακό/kg TSS</b>	<b>mg Cσωματιδιακό/kg VSS</b>
<b>Αναερόβιος - Αερόβιος</b>	1904	2014
<b>Ανοξικός - Αερόβιος</b>	982	824
<b>Ανοξικός - Αναερόβιος</b>	1664	1745

Ο ανοξικός – αερόβιος δίνει τη λιγότερο επιβαρυμένη λάσπη, αλλά αυτό οφείλεται στην μη αποδοτική λειτουργία του ως προς την απομάκρυνση χρωμίου, καθώς το εξασθενές παραμένει σε σημαντικό ποσοστό διαλυτό, αντί να ανάγεται σε τρισθενές, το οποίο και προσροφάται στη βιομάζα. Ο ανοξικός – αναερόβιος παρά την απομάκρυνση του εξασθενούς και τη συσσώρευση τρισθενούς στη λάσπη του υπερτερεί συγκρινόμενος με τον αναερόβιο – αερόβιο στο αντίστοιχο διάστημα της δικής του αποδοτικής λειτουργίας. Αυτό ίσως οφείλεται στην υψηλότερη ποσότητα αιωρούμενων στερεών, όπως φαίνεται και στον πίνακα 6.6, καθώς έτσι μειώνεται η αναλογία Cσωματιδιακό/TSS. Ωστόσο, η λάσπη δεν μπορεί να διατεθεί προς γεωργική χρήση, αλλά χρήζει εναλλακτικής μεθόδου διάθεσης π.χ. ΧΥΤΑ.



## Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα και προτάσεις

### 7.1 Σύνοψη Αποτελεσμάτων

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, εξήχθησαν σημαντικά συμπεράσματα όσον αφορά στην δυνατότητα απομάκρυνσης ολικού και εξασθενούς χρωμίου από τα υπόγεια ύδατα με βιολογικά συστήματα SBR. Αυτά με τη σειρά τους θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως δεδομένα για περαιτέρω έρευνα.

Ξεκινώντας με τη βασική παράμετρο που είναι η ικανότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, με χρήση του πίνακα 7.1 οδηγούμαστε σε βασικά συμπεράσματα για τον κάθε αντιδραστήρα. Με διαφορετικό χρώμα δίνονται οι επιμέρους αλλαγές που έγιναν στο αναερόβιο – αερόβιο σύστημα με την προς επεξεργασία παροχή υπόγειου νερού (1Q, 2Q, 1.5Q), αλλά και στον ανοξικό – αερόβιο (διπλασιασμός COD).

Πίνακας 7.1 Αποδόσεις κάθε συστήματος με τις επιμέρους αλλαγές του ως προς την απομάκρυνση Cr(VI)

Αντιδραστήρας	Επιμέρους Διαστήματα Λειτουργίας	T(°C)	Cr(VI) εκροής (μg/l)	% Ποσοστό Απομάκρυνσης Cr(VI)
Αναερόβιος - Αερόβιος	12/12/2012 – 16/3/2012	16,3	10,6	94,7
	28/3/2012 – 3/5/2012	19,1	130,4	35
	22/5/2012 – 9/7/2012	25,5	76	62
Ανοξικός - Αερόβιος	16/12/2011 – 5/1/2012	15,7	86	57
	9/1/2012 – 4/2/2012	16,2	12,2	94
	14/2/2012 – 16/3/2012	16,6	116,7	41,6
	23/3/2012 – 29/5/2012	21,4	30,3	84,8
	1/6/2012 – 5/7/2012	26,9	6,1	97
Ανοξικός - Αερόβιος	6/7/2012 – 8/8/2012	31,7	1,1	99,5

Πιο συγκεκριμένα από τα συστήματα που εξετάστηκαν, αναερόβιο - αερόβιο / ανοξικό -αερόβιο και ανοξικό - αναερόβιο, μπορούμε να συμπεράνουμε, σχετικά με την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, τα παρακάτω:

✓ Το αναερόβιο-αερόβιο σύστημα κατά την πρώτη φάση λειτουργίας του με τροφοδοσία ρυπασμένου υπόγειου νερού Q = 5,2l και συγκέντρωση εισόδου COD = 200 mg/l λειτούργησε με απόδοση απομάκρυνσης Cr(VI) ≈ 95%, αρκετά ικανοποιητική. Η αύξηση της εισερχόμενης ποσότητας ρυπασμένου ύδατος (Q) δεν απέδωσε εξίσου, μειώνοντας την απόδοση στην αρχή με το διπλασιασμό της εισόδου στα 35% και έπειτα με την τροποποίηση της εισόδου στο 1,5 της αρχικής στα 62%.

✓ Όσον αφορά στον ανοξικό-αερόβιο αντιδραστήρα κρίθηκε ως μη αποδοτικό σύστημα με την απομάκρυνση του εξασθενούς χρώμιο να είναι χαμηλότερη απ 50% κατά το

πρώτο διάστημα λειτουργίας, εκτός από ένα ενδιάμεσο διάστημα 9/1/2012 – 4/2/2012. Ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του υποστρώματος εισόδου (COD) είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση του συστήματος και την αύξηση της απόδοσης του ως προς την αναγωγή του Cr(VI). Ειδικά, τον τελευταίο μήνα λειτουργίας του με την αύξηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος σημειώθηκε περαιτέρω βελτίωση της λειτουργίας του με την απομάκρυνση να φτάνει από το 85% στο 97%. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η θερμοκρασία είναι ένας καθοριστικός παράγοντας που δρα θετικά στην λειτουργία του συστήματος.

✓ Μέσω των πειραμάτων προσδιορισμού των μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI) προέκυψε ότι η αναγωγή του χρωμίου γινόταν μόνο κατά τη λειτουργία υπό αναερόβιες συνθήκες καθώς με την έναρξη του αερόβιου κύκλου δεν πραγματοποιείται περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου. Για τη επιβεβαίωση αυτού του συμπεράσματος διενεργήθηκε και ένα ημερήσιο πείραμα υπό πλήρως αερόβιες συνθήκες, όπου δεν υπήρχε καθόλου απομάκρυνση Cr(VI).

✓ Το ανοξικό-αναερόβιο σύστημα που αποτέλεσε το τελικό στάδιο πειραμάτων συνδυάζει την απομάκρυνση των νιτρικών από τα υπόγεια νερά με την πλήρη απομάκρυνση Cr(VI), η οποία ευνοείται υπό αναερόβιες συνθήκες. Η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου ήταν >99%, δίνοντας του άμεσο προβάδισμα λόγω και της απαλλαγής του από το κόστος του αερισμού.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων κρίθηκε απαραίτητη και η διερεύνηση της απομάκρυνσης του ολικού χρωμίου από την οποία λαμβάνονται σημαντικά συμπεράσματα, όπως: 1) ο προσδιορισμός της δυνατότητας τήρησης των ορίων για πόσιμο νερό ή νερό άρδευσης, 2) η ικανότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές καθώς και 3) η περιεκτικότητα της ιλύος σε χρώμιο και να διερευνηθούν οι διαθέσιμες μέθοδοι διάθεσης της ιλύος. Για τους λόγους αυτούς, παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα 7.2 οι μετρήσεις της συγκέντρωσης ολικού χρωμίου στην έξοδο κάθε συστήματος σε κάθε αλλαγή καθώς και στο διηθημένο δείγμα εξόδου. Με βάση αυτές τις τιμές υπολογίζονται και οι αντίστοιχες αποδόσεις απομάκρυνσης ολικού χρωμίου.

**Πίνακας 7.2** Αποδόσεις κάθε συστήματος με τις επιμέρους αλλαγές του ως προς την απομάκρυνση ολικού Cr

<b>Αντιδραστήρας</b>	<b>mg TCr/kg MLSS</b>	<b>Εκροή (μg/l)</b>	<b>Εκροή διηθημένη (μg/l)</b>	<b>Απόδοση ως προς Cr<sub>out</sub> (%)</b>	<b>Απόδοση ως προς Διηθημένο Cr<sub>out</sub> (%)</b>
<b>Αναερόβιος - Αερόβιος</b>	1904	122,3	65	38,9	67,5
	555	189,4	161,2	5,3	19,4
	1070	116,4	97	51,2	51,7
<b>Ανοξικός - Αερόβιος</b>	1050	168,44	135,7	15,7	32,2
	980	135,24	105,42	35,6	50
<b>Ανοξικός - Αερόβιος</b>	1664	45,5	17,1	77,3	91,7

- ✓ Το σωματιδιακό χρώμιο διαπιστώθηκε ότι υπάρχει μόνο υπό τη μορφή τρισθενούς καθώς ελέγχθηκε και αποκλείστηκε το ενδεχόμενο προσρόφησης του Cr(VI) στη βιομάζα (< 5 ng Cr(VI)/mg TSS). Συνεπώς, η απομάκρυνση του εξασθενούς γίνεται μέσω αναγωγής του και όχι προσρόφησης του από τους μικροοργανισμούς.
- ✓ Το διαλυτό Cr (III) βρέθηκε ότι εξαρτάται σημαντικά από την θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος. Αύξηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος οδήγησε στην μείωση της συγκέντρωσης του στην έξοδο. Επίσης, έπειτα από πείραμα κλασματοποίησης διαπιστώθηκε ότι η διηθημένη εκροή δεν αποτελείται 100% από διαλυτό τρισθενές αλλά και ορισμένα κολλοειδή αυτού χαμηλού ή υψηλού μοριακού βάρους τα οποία περνάνε από τη μεμβράνη των 0,45μm. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύει την υπόθεσή μας για πιο αυξημένες αποδόσεις των συστημάτων με χρήση αμμοδιωλιστηρίου στο οποίο κατακρατείται μέρος αυτών, μειώνοντας έτσι την τιμή της εκροής.
- ✓ Από τις αποδόσεις του πίνακα 7.2 προκύπτει ότι ο αναερόβιος – αερόβιος απέδωσε καλύτερα στο αρχικό στάδιο λειτουργίας του, αλλά και στο τρίτο οι αποδόσεις του δεν είναι πολύ μειωμένες, καθώς μειώνεται το ολικό χρώμιο εξόδου μετά το Μάιο. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας και επομένως στην αύξηση προσρόφησης του όσου τρισθενούς έχει παραχθεί στη βιομάζα και τη αντίστοιχη μείωση αυτού από τη διαλυτή φάση.
- ✓ Το ανοξικό – αερόβιο σύστημα ωστόσο δε δίνει εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα, ακόμα και μετά το διπλασιασμό της συγκέντρωσης COD εισόδου. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μικρή απόδοση του συστήματος ως προς την αναγωγή εξασθενούς χρωμίου, με αποτέλεσμα να παραμένει διαλυτό Cr(VI) στην έξοδο, ανεβάζοντας τις τιμές εκροής.
- ✓ Αντίθετα, στην περίπτωση του ανοξικού – αναερόβιου συστήματος όλες οι μετρήσεις ολικού χρωμίου τόσο στην εκροή όσο και στο διήθημα αυτής, είναι αρκετά χαμηλότερες του ορίου άρδευσης (100μg/l). Οι αποδόσεις του συστήματος είναι ιδιαίτερα αυξημένες, γεγονός που οφείλεται τόσο στην πλήρη αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), αλλά και στην αυξημένη θερμοκρασία που συμβάλλει στη μείωση διαλυτού τρισθενούς. Έτσι, η διηθημένη εκροή φτάνει στη εξαιρετικά χαμηλή τιμή των 17μg/l!
- ✓ Από τις τιμές περιεκτικότητας ιλύος σε χρώμιο συμπεραίνεται ότι σε όλα τα συστήματα υπερβαίνονται τα όρια αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης λάσπης (500 mgTCr/kg MLSS). Κατά συνέπεια δεν κρίνεται δυνατή η αγροτική χρήση της ιλύος και θα πρέπει να διερευνηθούν εναλλακτικοί τρόποι τελικής διάθεσης αυτής (π.χ. ΧΥΤΑ).

Ως τελικό συμπέρασμα προκύπτει ότι η χρήση ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα πλεονεκτεί των άλλων συστημάτων για τους παρακάτω λόγους:

- ❖ Χαμηλό λειτουργικό κόστος, καθώς δεν εφαρμόζονται ενεργοβόρες διεργασίες, όπως είναι ο αερισμός.

- ❖ Η λειτουργία του είναι απλή και δύναται κατά ένα μεγάλο ποσοστό να αυτοματοποιηθεί, εξασφαλίζοντας την ακόμα πιο εύχρηστη εφαρμογή του.
- ❖ Επιτυγχάνει πλήρη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου.
- ❖ Απομακρύνεται η ποσότητα νιτρικών που υπάρχουν στα υπόγεια νερά ώστε και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.
- ❖ Επιτυγχάνει ικανοποιητική απομάκρυνση ολικού χρωμίου η οποία μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω με χρήση αμμοδιυλιστηρίου.

## 7.2 Προτάσεις προς μελλοντική έρευνα

- ✚ Προσθήκη διυλιστηρίου για την κατακράτηση του σωματιδιακού τρισθενούς στην έξοδο, άρα και την βελτίωση ως προς την απομάκρυνση ολικού χρωμίου.
- ✚ Διερεύνηση της λειτουργίας του ανοξικού – αναερόβιου συστήματος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για την επαλήθευση της αποδοτικότητάς του σε μεγαλύτερο εύρος τιμών, ικανό να καλύπτει τη λειτουργία του στα πλαίσια άρδευσης στον Ελλαδικό χώρο.
- ✚ Για την μέγιστη αξιοποίηση του συστήματος θα μπορούσαν να εφαρμοστούν περισσότεροι κύκλοι λειτουργίας ανά ημέρα. Επίσης μπορεί να εξεταστεί η προσθήκη ρυπασμένου νερού με αυξημένη ποσότητα νιτρικών ή/και εξασθενούς χρωμίου με σκοπό την εύρεση των ορίων επεξεργασίας του συστήματος
- ✚ Χρήση δεξαμενής αποθήκευσης εκροής στην οποία θα μπορεί να προστεθεί ρυθμιστικό διάλυμα προς αύξηση του pH, καθώς σύμφωνα με το διάγραμμα Roubaix, η προσροφούμενη ποσότητα τρισθενούς αυξάνεται σε τιμές pH γύρω στο 8. Έτσι, θα μειώνεται η διαλυτή φάση τρισθενούς στην εκροή, αυξάνοντας την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση ολικού χρωμίου.
- ✚ Για την μείωση του λειτουργικού κόστους προτείνεται η χρήση φθηνότερου υποστρώματος όπως είναι ο ορός γάλακτος ή διάφορα άλλα παραπροϊόντα της βιομηχανίας γάλακτος. Η διάθεση τους μπορεί να είναι και με μηδενικό κόστος αφού αποτελούν απόβλητο για τη βιομηχανία.

## Βιβλιογραφικές Αναφορές

1. A.M. Ferro Orozcoa, E.M. Contrerasa, N.E. Zaritzkya, "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, 2010.
2. A.M. Ferro Orozcoa, E.M. Contrerasa, N.E. Zaritzkya, "Effects of combining biological treatment and activated carbon on hexavalent chromium reduction", *Bioresource Technology* 102 , 2011.
3. Ajmal M., Rao Rak, Siddiqui B.A., 1996, "Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes, *Water Res.* 30, 1478 – 1482.
4. 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.
5. Allan, M.L. and Kukacka, L.E., "Blast furnace slag-modified grouts for in situ stabilization of Cr-contaminated soil", *Waste Management* ,193–202, 1995.
6. Armfield Limited, 2001. Anaerobic Digester W8, Instruction Manual, Issue 3.
7. Ashby MF, Jones DRH (1998): "Engineering materials 2: An introduction to microstructures, processing, and design", 2<sup>nd</sup> Edition Oxford, Pergamon Press.
8. Athanasios S. Stasinakis, Daniel Mamais, Nikolaos S. Thomaidis, Themistokles D. Lekkas, "Effect of chromium(VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass of activated sludge", *Water Research* 36 , 3341–3349, 2002.
9. Athanasios S. Stasinakis, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Marianna Karivali, Themistokles D. Lekkas, "Chromium species behaviour in the activated sludge process", *Chemosphere* 52 , 1059–1067, 2003.
10. Athanasios S. Stasinakis, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Themistokles D. Lekkas, "Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems", *Chemosphere* 57 ,1069–1077, 2004.
11. Athanasios S. Stasinakis, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Themistokles D. Lekkas,: "Speciation of chromium in wastewater and sludge by extraction with liquid anion exchanger Amberlite LA-2 and electrothermal atomic absorption spectrometry", 2003
12. Athanasios S. Stasinakisa, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Evangelia C. Papanikolaou, Angeliki Tsakon, Themistokles D. Lekkas, "Effects of chromium (VI) addition on the activated sludge process", *Water Research* 37 , 2140–2148, 2003.
13. Caravelli H. Alejandro, Giannuzzi Leda, Zaritzky E. Noemi, "Reduction of hexavalent chromium by *Sphaerotilus natans* a filamentous micro – organism present in activated sludges, *Journal of Hazardous Materials* 156 , 214 - 222, 2008.
14. Cervantes, C., Campos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzman, J.C., and Moreno-Sanchez, R., " Interactions of Cr with microorganisms and plants", *FEMS Microbiology Reviews*, in *Heavy Metals*, De Filippis,L.F. and Pallaghy, C.K., *Sources and Biological Effects*, in *Advances in Limnology Series*, *Algae and Water Pollution*, pp. 31–37, 1994.

15. Cervantes, C., Campos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzman, J.C., and Moreno-Sanchez, R., " Interactions of Cr with microorganisms and plants", *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 335–347, 2001.
16. Chirwa E.N., Wang Y.T., 2000, "Simultaneous chromium (VI) reduction and phenol degradation in an anaerobic consortium of bacteria, *Water Res.* 34, 2376 – 2384.
17. Cohen, M. D.; Kargacin, B.; Klein, C. B.; Costa, M. (1993). "Mechanisms of chromium carcinogenicity and toxicity". *Critical Reviews in Toxicology* 23 (3): 255–281. doi:10.3109/10408449309105012. PMID 8260068.
18. Costa M: "Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans", *Crit Rev Toxicol*, 27:431-442, 1997 .
19. De Laune R.D., Reddy K.R., "Redox potential", 2005
20. Demirbas Erhan, Kobya Mehmet, Senturk Elif, Ozkan Tuncay, "Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes", *Water SA* Vol. 30, 4 October 2004
21. *Environmental Health Perspectives* (2000): "Focus: Reflections on Hexavalent Chromium".
22. European Parliament (2003): "Directive on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS)".
23. Fan AM, Harding-Barlow J: "Chromium", in "Genotoxic and carcinogenic metals. Environmental and occupational occurrence exposure. Advances in modern environmental toxicology", Vol. XI. eds. Fishbein et al., Princetown, Princetown Scientific Publishing, 87-125, 1987.
24. Fruchter, J.S., Cole, C.R., Williams, M.D., Vermeul, V.R., Amonette, J.E., Szecsody, J.E., Istok, J.D., and Humphrey, M.D., "Creation of a subsurface permeable treatment barrier using in situ redox manipulation", *Groundwater Monitoring and Remediation Review*, 2000.
25. Gokcay, C.F., Yetis, U., 1991, "Effect of chromium(VI) on activated Sludge", *Water Res.* 25, 65–73.
26. Gomez V., M.P. Callao: "Chromium determination and speciation since 2000", *Trends Anal Chem*, 25:1006-1015, 2006
27. Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1997). *Chemistry of the Elements* (2<sup>nd</sup> ed.), Butterworth–Heinemann. ISBN 0080379419.
28. Hafiane, A., Lemordant, D., and Dhahbi, M., "Removal of Cr(VI) by nanofiltration, Desalination", 130, 305–312, 2000 .
29. 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.
30. 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.
31. Imai A., Gloyna, E.F., 1993, Cr(III) in activated sludge., *J. Environ. Eng.* 119, 137 - 158
32. In Seop Chang, Byung Hong Kim, "Effect of sulfate reduction activity on biological



- treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition”, *Chemosphere* , 218–226, 2007.
33. Inchem, International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM" (Geneva 1988).
  34. IPCS, WHO, 1988, E. Merian (1991): "Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance", VCH, Weinheim, Germany.
  35. IPCS, WHO, 1988.
  36. Ishibashi Y. Cervantes, C., Silver, S., 1990, "Chromium Reduction in *Pseudomonas putida*. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 2268 – 2270.
  37. Iyengar Philip L., Venkobachar C., 1998, "Cr (VI) reduction by *Bacillus Coagulans* isolated from contaminated soils, *J. Environ. Eng.* 124, 1165 – 1170.
  38. Jacobs, J., Hardison, R.L., and Rouse, J.V., "In-situ remediation of heavy metals using sulfur-based treatment technologies", *Hydrovisions*, 10, 2, 1–4, 2001.
  39. Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, "Chromium(VI) Handbook", CRC Press, 2004.
  40. James, B.R., Petura, J.C., Vitale, R.J., and Mussoline, G.R., "Oxidation-reduction chemistry of Cr: relevance to the regulation and remediation of chromate contaminated soils", *Journal of Soil Contamination*, 6, 6, 569–580, 1997.
  41. Kendig MW, Buchheit RG: "Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings", *Corrosion*, 59:379-400, 2003 .
  42. Khambhaty Yasmin, Kalpana Mody, Shaik Basha, Bhavanath Jha, "Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*", *Chemical Engineering Journal* 145 (2009) 489 – 495.
  43. Kobya M., 2004, "Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) by hazelnut shell activated carbon", *Adsorp. Sci. Technol.* 22, 51 – 64.
  44. Kotas J. and Stasicka Z., "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", *Environmental Pollution*, Vol. 107 (3) , 263-283, 2000.
  45. Krejpcio Z: "Essentiality of chromium for human nutrition and health", *Polish J. of Environ. Studies*, 10(6):399-404, 2001
  46. Lee C.K., Low K.S. and Kek K.L., 1995, "Removal of chromium from aqueous solution", *Bioresour. Technol.* 54 183 – 189.
  47. 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.
  48. Massara H., Catherine N. Mulligan, John Hadjinicolaou, "Hexavalent Chromium removal by viable, granular anaerobic biomass", 2008.
  49. Michael H. Gerardi, 2003, "The Microbiology of Anaerobic Digesters", John Wiley & Sons, New Jersey , U.S.A.
  50. Mulligan C.N, 2002, "Environmental Biotreatment. Technologies for Air, Water, Soil and Wastes. ABS consulting, Government Institutes, Maryland, USA.

51. National Institute of Health : "Hexavalent chromium in drinking water causes cancer in lab animals" (NIH News, May 2007).
52. National Toxicology Program, Report on Carcinogens: "Chromium hexavalent compounds, 11th Edition".
53. National Toxicology Program: "TOX 72: NTP Report on sodium dichromate dihydrate (CAS No. 7789-12-0) administered in drinking water to male and female F344/N rats and B6C3F1 mice and male BALB/c and am3-C57BL/6 mice" (NTP Studies Report, Jan. 2007)
54. Niosh Safety and Health Topic: "Hexavalent Chromium".
55. Ohtake, H., Fuji, E., Toda, K., 1990, "Bacterial reduction of hexavalent chromium: kinetic aspects of chromate reduction by *Enterobacter cloacae* HO1", *Biocatalysis* 4, 227–235.
56. Orozco Ferro A.M., Contreras E.M., Zaritzky N.E., "Cr (VI) reduction capacity of activated sludge as affected by nitrogen and carbon sources, microbial acclimation and cell multiplication", *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 657 – 665.
57. Orozco Ferro A.M., Contreras E.M., Zaritzky N.E., "Effect of combining biological treatment and activated carbon on hexavalent chromium reduction", *Bioresource Technology* 102 (2011) 2495 – 2502.
58. Osha: (α) "Health effects of hexavalent chromium". (β) "Safety and Health Topics: hexavalent chromium".
59. Papp, John F., "Commodity Summary 2009: Chromium". United States Geological Survey. Retrieved 2009-03-17.
60. Papp, John F; Lipin Bruce R. (2006). "Chromite". *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses* (7th ed.), SME, ISBN 978-0-87335-233-8.
61. Perry, R.H., Green D., 1984, "Perry's Chemical Engineer's Hand Book, sixth ed., Mc Graw – Hill, Singapore.
62. Piau C., Aspray T.J., "Effectiveness and longevity of a green /food waste derived compost packed column to reduce Cr (VI) contamination in groundwater", *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011), 1249 – 1253
63. Ponder, S.M., Darab, J.G., and Mallouk, T.E., " Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron", *Environmental Science and Technology*, 2564–2569, 2000.
64. Powell, R., Puls, R.W., Hightower, S.K., and Sabatini, D.A, "Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation", *Environmental Science and Technology*, 29, 8, 1913–1922, 1995.
65. Rajesh Singh, Anil Kumar, Anita Kirrolia, Rajender Kumar, Neeru Yadav, Narsi R. Bishnoi, Rajesh K. Lohchab, "Removal of sulphate, COD and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study", *Bioresource Technology* 102 , 677–682, 2011.
66. Rosaria Boni Maria, Sbaffoni Silvia, "The potential of compost – based biobarriers for Cr(VI) removal from contaminated groundwater: Column test, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009), 1087 – 1095.

67. Sarabjeet Singh, Ahluwalia, Dinesh Goyal, "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by fungal biomass", 2010.
68. Seaman, J.C., Bertsch, P.M., and Schwallie, L., " In-situ Cr(VI) reduction within coarse-textured, oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions", *Environmental Science and Technology*, 938–944, 1999.
69. 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.
70. Sharma, D.C. and Forster, C.F., " The treatment of Cr wastewaters using the sorptive potential of leaf mould", *Bioresource Technology*, 49, 31–40, 1994.
71. Shen H., Wang Y.T., 1994, "Biological reduction of chromium by E. Coli", *J. Environ. Eng.* 120, 560 - 572.
72. Shen H., Wang Y.T., 1995, "Hexavalent chromium reduction in two stage bioreactor system", *J. Environ. Eng.* 121, 798 – 804.
73. Srinivasan K., Balasubramanian N., Ramakrishnan TV, 1988, "Studies on chromium removal by rice husk carbon", *Ind. J. Environ. Health* 30, 376 – 387.
74. *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*", Centennial Edition, 2005.
75. Thornton, E.C. and Amonette, J.E., " 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, 1999.
76. Twigg, M. V. E. (1989). "The Water-Gas Shift Reaction", *Catalyst Handbook*, ISBN 978-0-7234-0857-4.
77. U.S. Department of Energy (USDOE), 2000, Office of Environmental Management, Vermeul, Vince, R., Williams, Mark D., Szecsody, Jim E., Fruchter, and John S., "In Situ Redox Manipulation Pilot Field Test: Remedial Design Support for ISRM Barrier Deployment, Frontier Hard Chrome Superfund Site" , Vancouver, WA, 2002.
78. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA, " Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils", Office of Solid Waste and Emergency Response), 1997.
79. US Environmental Protection Agency, *Ground Water & Drinking Water: "Consumer Factsheet on: CHROMIUM"*.
80. Villegas L.B., Fernandez P.M., Amoroso M.J., L.I.C. De Figueroa, "Chromate removal by yeast isolated from sediments of a tanning and a mine site in Argentina, *Biomaterials* 21 (2008), 591 – 600.
81. Wattiaux A. Michael, "Milk Composition and Nutritional Value", Babcock Institute
82. Weckhuysen, Bert M.; Schoonheydt, Robert A (1999). "Olefin polymerization over supported chromium oxide catalysts". *Catalysis Today* 51 (2): 215–221.
83. Wetterhahn KE, Hamilton JW: "Molecular basis of hexavalent chromium carcinogenicity: effect on gene expression", *Sci Total Environ* 86:113-129, 1989 .

84. WHO, International Agency for Research on Cancer (1997): "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding"
85. Xia L, Akiyama E, Frankel G, McCreery R: "Storage and release of soluble hexavalent chromium from chromate conversion coatings - Equilibrium aspects of Cr-VI concentration", *Journal of the Electrochemical Society*, 147:2556-2562, 2000.
86. Xia L, McCreery R: "Chemistry of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA2024-T3 probed by vibrational spectroscopy", *Journal of the Electrochemical Society*, 145:3083-3089, 1998.
87. Xiang – Rong Xu, Hua – Bin Li, Xiao – Yan Li, Ji – Dong Gu, "Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solutions", *Chemosphere* 57 (2004), 609 – 613.
88. Y. Chen, G. Gu, "Preliminary studies on continuous chromium (VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process", *Bioresour. Technol.* 96 , 1713–1721, 2003.
89. Y. Chen, G. Gu, "Short-term batch studies on biological removal of chromium from synthetic wastewater using activated sludge biomass, *Bioresour*". *Technol.* 96 , 1722–1729, 2005.
90. Yinguang Chen, Guowei Gu, " Preliminary studies chromium (VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process", 2005
91. Αντωνίου Κορνηλία, Μαυρονικόλα Χαρίκλεια, Διπλωματική Εργασία: «Βιολογική Απομάκρυνση Χρωμικών από βιομηχανικά απόβλητα με τη χρήση πυρωδών μέσων», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Ιωάννινα, 2005 – 2006.
92. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726: "Μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ", *Εφημερίδα Κυβερνήσεως*, Τευχ. Β', Αρ. Φύλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001.
93. Λεοτσινίδης Μιχαήλ, Επίπεδα Συγκεντρώσεων Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, στα μαλλιά πληθυσμού ημιαστικής περιοχής της Β.Δ. Πελοποννήσου, Διδακτορική Διατριβή στο Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1989.
94. Μαμάης Δανιήλ, Σημειώσεις μαθήματος «Εργαστηριακές Μέθοδοι Υγειονομικής Τεχνολογίας» Διεπιστημονικού – Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», Σχολή Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2009.
95. Μαρκαντωνάτος Γ. Π., Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα 1990.
96. Οδηγία 98/83/ΕΚ της 3/11/1998: "Σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης", *Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων*, L330, 32-54, 5/12/98
97. Στασινάκης Αθανάσιος, Διδακτορική Διατριβή: «Διερεύνηση Τοξικότητας και Μελέτη Συμπεριφοράς Χημικών Μορφών Μετάλλων σε Συστήματα Ενεργού Ιλύος με έμφαση στο Χρώμιο», Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Τομέας Περιβαλλοντικής Μηχανικής και Επιστήμης, Μυτιλήνη, 2002.

## SITES

1. <http://www.atsdr.cdc.gov>
2. <http://webelements.com>
3. <http://chemed.chem.purdue.edu>
4. [http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)
5. Wikipedia: "Chromium"
6. Wikipedia: "Conversion Coating"
7. Wikipedia: "Chromate conversion coating"
8. Wikipedia: "Chromated copper arsenate"
9. <http://www.orgsyn.org/orgsyn/prep.asp?prep=cv2p0142>
10. [http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm)
11. Food-Info Net: "Χρώμιο"