



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

SCHOOL OF CIVIL ENGINEERING
DEPARTMENT OF WATER RESOURCES
AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING

**ΑΝΑΓΩΓΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΚΑΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΛΙΚΟΥ
ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ
ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ Π. ΚΑΛΔΗΣ

Επιβλέπων: Δανιήλ Μαμάης
Αναπληρωτής Καθηγητής Σχολής Πολιτικών Μηχανικών

Αθήνα, Οκτώβριος 2012

**ΑΝΑΓΩΓΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΚΑΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΛΙΚΟΥ
ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ
ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ Π. ΚΑΛΔΗΣ - Αριθμός Μητρώου: 01107081

Επιβλέπων: Δανιήλ Μαμάης

Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας

Τομέας Υδατικών πόρων και περιβάλλοντος

Σχολή Πολιτικών Μηχανικών

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

Αθήνα, Οκτώβριος 2012

Μηχανικός σημαίνει Φώς

Νερό

Τηλέφωνο

(Παράφραση του γνωστού τίτλου του τραγουδιού «Ηθοποιός σημαίνει Φως» του Μάνου Χατζιδάκη)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στα συστήματα υπόγειων υδάτων της λεκάνης απορροής του Ασωπού έχουν ανιχνευθεί υψηλές συγκεντρώσεις ολικού και εξασθενούς χρωμίου γεγονός που έχει οδηγήσει σε αυξημένη ανησυχία στο ευρύτερο κοινό, καθώς μέρος των υπόγειων υδάτων χρησιμοποιείται για την άντληση νερού για ανθρώπινη κατανάλωση και ένα ακόμη μεγαλύτερο μέρος του για αρδευτικούς σκοπούς.

Στις 15 Φεβρουαρίου 2012 υπεγράφη από τον Περιφερειάρχη Στερεάς Ελλάδας, παρουσία της Επιτροπής Περιβάλλοντος και Ανάπτυξης, η προγραμματική σύμβαση με το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο για το πρόγραμμα «Χρώμιο στο υπόγειο υδάτινο σύστημα της λεκάνης του Ασωπού: Τεχνολογίες και μέτρα αποκατάστασης».

Το αντικείμενο του προγράμματος είναι η διερεύνηση της παρουσίας του ολικού και εξασθενούς χρωμίου στους υπόγειους υδροφορείς της υδάτινης λεκάνης του Ασωπού ποταμού και διαμόρφωση προγράμματος μέτρων και αξιολόγηση τεχνολογιών απορρύπανσης για την αντιμετώπιση της ρύπανσης του υπόγειου νερού.

Στο πλαίσιο υλοποίησης του ερευνητικού προγράμματος, έχει προβλεφθεί η εκτέλεση πέντε πιλοτικών δράσεων οι οποίες θα εξετάσουν ειδικές τεχνολογίες ως προς την αποτελεσματικότητά τους στην απομάκρυνση του χρωμίου και του εξασθενούς χρωμίου.

α) Πιλοτική δράση επιτόπου (in situ) απομάκρυνσης χρωμίου μέσω νανοσωματιδίων σιδήρου: Αφορά σε σύστημα άντλησης και επεξεργασίας μέσω φίλτρων με νανοσωματίδια σιδήρου, στα οποία ο σίδηρος οξειδώνεται από το νερό και το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές, το οποίο είτε κατακρημνίζεται είτε προσροφάται στην επιφάνεια του σιδήρου.

β) Πιλοτική δράση βιολογικής επεξεργασίας ρυπασμένων υδάτων για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές: Αφορά σε σύστημα άντλησης και βιολογικής επεξεργασίας του υπόγειου νερού κάτω από αναερόβιες και/ή ανοξικές συνθήκες στις οποίες το εξασθενές χρώμιο ανάγεται βιοχημικά σε τρισθενές, το οποίο στη συνέχεια απομακρύνεται με την περίσσεια βιομάζα.

γ) Πιλοτική δράση επί τόπου (in-situ) μετατροπής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές μέσω χημικών και βιολογικών μεθόδων: Αφορά στην εφαρμογή χαμηλού κόστους επί τόπου (in situ) τεχνικών αποκατάστασης ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο χώρων, συμπεριλαμβανομένων τόσο των χημικών όσο και των βιολογικών μεθόδων.

δ) Πιλοτική δράση παρόχθιας ζώνης ελέγχου μέσω φυτοεξαγωγής του χρωμίου: Αφορά στη δημιουργία ενός παραποτάμιου δάσους που θα αποτελέσει μέσο για τον επιτόπου (in-situ) έλεγχο του χρωμίου και άλλων βαρέων μετάλλων μέσω φυτοεξαγωγής.

ε) Πιλοτική δράση απομάκρυνσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα μέσω φυτοεξαγωγής και φυτοσταθεροποίησης: Αφορά σε σύστημα φυτοεξαγωγής και φυτοσταθεροποίησης μέσω των αλόφυτων *Tamarix smyrsenis* και *Oleander*.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο της (β) πιλοτικής δράσης. Τα εργαστηριακά αποτελέσματα αυτής θα αξιοποιηθούν στον σχεδιασμό και την λειτουργία του πιλότου που πρόκειται να εγκατασταθεί σε ρυπασμένη περιοχή της λεκάνης του Ασωπού.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εξετάζει ένα αναερόβιο σύστημα ενεργού ιλύος διαλείποντος έργου, για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα υπόγεια ύδατα. Η εξέταση του συστήματος αυτού έγινε σε εργαστηριακή κλίμακα, ως πιλότος για την εφαρμογή του στο πεδίο. Ο εργαστηριακός πιλότος αποτελεί τροποποίηση ενός υφιστάμενου αναερόβιου αντιδραστήρα που λειτούργησε με γάλα ως υπόστρωμα. Τα πειράματα διήρκησαν 5 μήνες και έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ.) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π.). Ο αντιδραστήρας λειτούργησε με υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ώρες και ηλικία ιλύος 10 ημέρες. Επεξεργαζόταν και απέρριπτε καθημερινά νερό όγκου 2.9 λίτρων. Ο όγκος αυτός περιείχε υπόστρωμα, κατά 4/5 ζάχαρη και κατά 1/5 γάλα, άζωτο, φώσφορο και εξασθενές χρώμιο. Λειτούργησε σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (23°C, 33°C, 18.6°C) και σε 2 διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου (200 μg/l, 300 μg/l).

Καθ' όλη την διάρκεια λειτουργίας του, το εξασθενές χρώμιο αναγόταν εντός 1-2 ωρών, κατά τουλάχιστον 99%, στο σαφώς λιγότερο τοξικό τρισθενές, ενώ αποκλείστηκε το ενδεχόμενο προσρόφησής του από τη βιομάζα. Ωστόσο, η απόδοση του αντιδραστήρα, ως προς το ολικό χρώμιο εξόδου, παρουσίασε υπέρβαση του νομοθετημένου ορίου για πόση, παρά την υψηλή μέση απόδοση απομάκρυνσης (>80%). Συγκεκριμένα, η εκροή, στο 66% του χρόνου λειτουργίας του αντιδραστήρα, είχε τιμές ολικού χρωμίου άνω των 50 μg/l (όριο ύδρευσης) και 27% του χρόνου λειτουργίας του, άνω των 100 μg/l (όριο άρδευσης). Το ολικό χρώμιο στην έξοδο ταυτίζεται πρακτικά με το τρισθενές, εφόσον το εξασθενές έχει αναχθεί πλήρως μέχρι τις πρώτες 2 ώρες ανάδευσης. Κατά την παρακολούθηση του ολικού χρωμίου, διαπιστώθηκε μείωση της συγκέντρωσής του διαλυτού και αύξηση του σωματιδιακού, με την άνοδο της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Η μείωση αυτή εκτιμάται ότι οφείλεται στην αυξημένη προσρόφηση ή/και κατακρήμνιση του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου που προκαλεί η αύξηση της θερμοκρασίας. Για την μείωση της τιμής του ολικού χρωμίου στην έξοδο, εξετάστηκαν 2 δράσεις: Μείωση του σωματιδιακού χρωμίου και μείωση του διαλυτού χρωμίου στην έξοδο. Για την πρώτη δράση, τοποθετήθηκε κατάντη της εκροής του αντιδραστήρα, αμμοδιυλιστήριο για συγκράτηση των αιωρούμενων στερεών που περιέχουν το προσροφημένο/κατακρημνισμένο χρώμιο και επιβαρύνουν την έξοδο. Για την δεύτερη δράση πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστά πειράματα προσρόφησης με κλιμακούμενες συγκεντρώσεις εγκλιματισμένης και μη εγκλιματισμένης, στο χρώμιο, βιομάζας. Μέσω των πειραμάτων, εκτιμήθηκε η επίδραση της αύξησης των στερεών και της αύξησης του υποστρώματος. Η πρώτη δράση εφαρμόστηκε για περίοδο 3 μηνών και βελτίωσε σημαντικά την ποιότητα εκροής του αντιδραστήρα, ως προς το ολικό χρώμιο, ενώ παρατηρήθηκε απομάκρυνση και του διαλυτού χρωμίου. Συγκεκριμένα, προσέφερε 78-86% επιπλέον απομάκρυνση ολικού χρωμίου, επιτυγχάνοντας εκροή πολύ χαμηλότερη των νομοθετημένων ορίων. Η δεύτερη δράση, δηλαδή η βιοπροσρόφηση, επέδειξε χαμηλότερες αποδόσεις απομάκρυνσης που μόλις υπερέβαιναν το 50% και κρίθηκε οικονομικά και τεχνικά ασύμφορη.

ABSTRACT

This Diploma Thesis examines a sequencing batch reactor of anaerobic activated sludge, for the removal of hexavalent chromium from groundwater. This system was examined in a laboratory scale, as a pilot for field application. The laboratory pilot was a modification of an existing anaerobic reactor, operated with milk as a substrate.

The experiments lasted 5 months and took place in the Sanitary Engineering Laboratory of School of Civil Engineering at National Technical University of Athens (NTUA). The reactor was operated with a hydraulic retention time of 24 hours and sludge retention time of 10 days. The reactor was treating and rejecting water volume of 2.9 litres per day. This volume contained substrate, 4/5 sugar and 1/5 milk, nitrogen, phosphorus and hexavalent chromium. The reactor operated at 3 different temperatures (23°C, 33°C, 18.6°C) and at 2 different initial concentrations of hexavalent chromium (200 µg/l, 300µg/l). Throughout its operation, the hexavalent chromium was being reduced in 1-2 hours, at least 99%, to the, considerably less toxic, trivalent, while the possibility of its adsorption on the biomass was excluded. However, the efficiency of the reactor, based on the total chromium effluent, showed exceedance of the drinking water limit, despite its relatively high average removal efficiency (> 80%). Specifically, the outflow, at 66% of the operating time, had values of total chromium above 50 µg/l (limit for drinking water) and 27% of the operating time above 100 µg/l (limit for irrigation use). Total chromium at the effluent coincides practically with trivalent, since hexavalent has been reduced during the first 2 hours of stirring. With increasing temperatures, a decrease in total chromium concentration in the dissolved phase and an increase in total chromium concentration in suspended solids were observed. This decrease is estimated to be due to the increased absorption and/or precipitation of the soluble trivalent chromium, which is caused by the increase of temperature.

To reduce the value of the total chromium in the outlet, 2 actions were examined: Decrease of the particulate chromium and decrease of the soluble chromium in the effluent. For the first action, a sand filter was placed downstream of the reactor to remove the suspended solids containing adsorbed/precipitated chromium. For the second action, separate adsorption experiments, having various concentrations of acclimatized and non-acclimatized, in chromium, biomass, were conducted. Through the experiments the effect of increasing the solids and the growth substrate was evaluated. The first action was applied for a period of 3 months and, based on the total chromium, it significantly improved the effluent quality of the reactor, while removal of soluble chromium was observed, as well. Specifically, it provided an additional 78-86% removal of total chromium, achieving very low effluent values, well below the irrigation and drinking water limits. Bio-adsorption exhibited lower chromium removal efficiency barely exceeding 50% and it was considered economically and technically less sustainable.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Σκοπός	1
1.2 Διάρθρωση της Εργασίας.....	1
2.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	3
2.1 Γενικά	3
2.1.1 Οξειδωτικές καταστάσεις του Χρωμίου	3
2.1.2 Το Χρώμιο στα Υδάτινα Συστήματα.....	4
2.1.3 Τοξικότητα του Χρωμίου στον άνθρωπο	5
2.1.4 Όρια-Νομοθεσία	6
2.2 Βασικοί Μηχανισμοί Επεξεργασίας	7
2.2.1 Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις.....	7
2.2.2 Κατακρήμιση	7
2.2.3 Προσρόφηση.....	8
2.3 Συμβατικές Τεχνολογίες Επεξεργασίας	9
2.3.1 Χημική Αναγωγή και Κατακρήμιση	9
2.3.2 Προσρόφηση.....	10
2.3.3 Ιοντοανταλλαγή	11
2.3.4 Μεμβράνες Διύλισης-Ηλεκτροδιάλυσης	11
2.3.5 Μειονεκτήματα Συμβατικών Τεχνολογιών.....	12
2.4 Βιολογική Επεξεργασία	12
2.4.1 Βιολογική Αναγωγή.....	13
2.4.2 Χημική Βιολογικά Επαγόμενη Αναγωγή	15
2.4.3 Βιοπροσρόφηση.....	15
2.4.4 Σύστημα Ενεργού Ιλύος	16
2.5 Ερευνητικά Αποτελέσματα επί της Απομάκρυνσης Χρωμίου από την Ενεργό Ιλύ.....	19
2.5.1 Ανθεκτικότητα-Εγκλιματισμός Βιομάζας στο Cr ⁺⁶	19
2.5.2 Βιολογική Αναγωγή.....	21
2.5.2.1 Επίδραση Υποστρώματος	21
2.5.2.2 Επίδραση Περιβαλλοντικών Συνθηκών (DO, T)	26
2.5.2.3 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cr ⁺⁶	31
2.5.2.4 Επίδραση Συγκέντρωσης Ενεργού Ιλύος (MLSS)	36
2.5.3 Χημική Βιολογικά Επαγόμενη Αναγωγή	39
2.5.4 Βιοπροσρόφηση-Κατακρήμιση του Cr ⁺³	42
2.5.4.1 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cr ⁺³	43
2.5.4.2 Επίδραση Συγκέντρωσης Ενεργού Ιλύος (MLSS)	44
2.5.4.3 Επίδραση Ηλικίας Ιλύος (Θc) και Εγκλιματισμού της στο Cr ⁺⁶	45
3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	48
3.1 Γενικά	48
3.2 Περιγραφή Συστήματος ASBR.....	49

3.2.1	Εργαστηριακή Διάταξη.....	49
3.2.2	Κύκλος Λειτουργίας	50
3.2.3	Έναρξη Λειτουργίας	51
3.2.4	Σύσταση Τροφοδοσίας	52
3.2.5	Μετρούμενα Μεγέθη.....	54
3.3	Περιγραφή Συστήματος ASBR-SF.....	56
3.3.1	Εργαστηριακή Διάταξη.....	56
3.3.2	Κύκλος Λειτουργίας	58
3.3.3	Μετρούμενα Μεγέθη.....	59
3.4	Περιγραφή Πειραμάτων Προσρόφησης.....	60
3.4.1	Σκοπός.....	60
3.4.2	Εργαστηριακή Διάταξη.....	62
3.4.3	Πρωτόκολλο Πειραμάτων Προσρόφησης	65
3.4.4	Μετρούμενα Μεγέθη.....	69
3.5	Περιγραφή Μεθόδων Μέτρησης-Πρωτόκολλο Μετρήσεων	70
3.5.1	Μέτρηση Στερεών και Περιβαλλοντικών Συνθηκών	70
3.5.2	Μέτρηση Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)	75
3.5.3	Μέτρηση Διαλυτού Εξασθενούς Χρωμίου (Cr^{+6}_{sol})	77
3.5.4	Μέτρηση Σωματιδιακού Εξασθενούς Χρωμίου (Cr^{+6}_{par})	78
3.5.5	Μέτρηση Ολικού Χρωμίου (TCr)	80
4.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	82
4.1	Γενικά	82
4.2	Αποτελέσματα Λειτουργίας Συστήματος ASBR	84
4.2.1	Χρονική Διακύμανση Στερεών και Περιβαλλοντικών Συνθηκών	84
4.2.2	Χρονική Διακύμανση Cr^{+6}	91
4.2.3	Ρυθμοί Απομάκρυνσης Cr^{+6}	92
4.2.4	Χρονική Διακύμανση TCr	96
4.2.5	Ρυθμοί Απομάκρυνσης TCr.....	100
4.2.6	Μηχανισμός Απομάκρυνσης TCr	103
4.3	Αποτελέσματα Λειτουργίας Συστήματος ASBR-SF	105
4.3.1	Χρονική Διακύμανση Cr^{+3}	105
4.3.2	Απόδοση Προσθήκης Διυλιστηρίου	108
4.4	Αποτελέσματα Πειραμάτων Προσρόφησης	109
4.4.1	Αποδόσεις Απομάκρυνσης Cr^{+3}_{sol}	109
4.4.2	Κατανομές Μορφών Cr^{+3} στα Πειράματα	117
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	120
5.1	Σύνοψη Αποτελεσμάτων.....	121
5.2	Αξιολόγηση Ολοκληρωμένου Συστήματος Επεξεργασίας ASBR-SF	123
5.3	Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα	124
6.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	126

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Σκοπός

Στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αναφορές σε εφαρμογές βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από, βεβαρημένα με αυτό, αρδευτικά ή πόσιμα ύδατα. Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εξετάζει σύστημα βιολογικής επεξεργασίας ρυπασμένων υπογείων υδάτων για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Τέτοιου είδους συστήματα είθισται να μελετώνται σε εργαστηριακή κλίμακα (εργαστηριακός πιλότος) πριν την πιλοτική εφαρμογή στο πεδίο.

Στο πλαίσιο, παράλληλων με την παρούσα, εργασιών εξετάστηκε πλήρως αερόβιο, αερόβιο-αναερόβιο, ανοξικό-αερόβιο και πλήρως αναερόβιο σύστημα ενεργού ιλύος διαλείποντος έργου (SBR). Τα συστήματα αυτά λειτούργησαν σε χαμηλές συγκεντρώσεις βιομάζας, υποστρώματος και συγκέντρωσης ρύπου (Cr^{+6}), που αντιστοιχεί σε επίπεδα που συναντώνται στο ρυπασμένο πεδίο. Από τη λειτουργία τους κατέστη προφανής η υπεροχή του πλήρως αναερόβιου συστήματος. Συγκεκριμένα, το πλήρως αναερόβιο σύστημα σημείωσε το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης (>99%) και τους υψηλότερους ρυθμούς αναγωγής του Cr^{+6} , σε όλο το σύννηθες εύρος θερμοκρασίας περιβάλλοντος ($17^\circ - 30^\circ \text{C}$).

Ωστόσο, ενώ το Cr^{+6} ανάγεται πλήρως, η έξοδος του αναερόβιου παρατηρείται ότι μπορεί να είναι βεβαρυμένη με ολικό χρώμιο TCr (που αποτελείται κατά 99% από Cr^{+3}), σε συγκεντρώσεις που ξεπερνούν τα όρια της νομοθεσία. Επιπλέον, είναι επιθυμητή η αλλαγή του χρησιμοποιηθέντος υποστρώματος με φθηνότερο, για την μείωση του λειτουργικού κόστους του συστήματος. Συνεπώς, η παρούσα Διπλωματική Εργασία μελετάει την απόδοσή του αναερόβιου SBR με φθηνότερο υπόστρωμα, την ζάχαρη και εξετάζει τεχνικές μείωσης του ολικού χρωμίου στην έξοδό του.

1.2 Διάρθρωση της Εργασίας

Στο 2^ο Κεφάλαιο περιγράφονται οι, κυρίως συναντώμενες, χημικές μορφές του χρωμίου και η παρουσία αυτών στα υδάτινα συστήματα. Γίνεται αναφορά στην τοξικοκινητική των μορφών χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό και παρατίθενται τα νομοθετημένα όρια των επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων τους για ύδρευση και άρδευση. Στη συνέχεια αναλύονται οι βασικές διεργασίες μέσω των οποίων μεταβάλλεται η χημική κατάσταση του χρωμίου. Με γνώμονα αυτές, παρατίθενται οι συμβατικές τεχνολογίες απομάκρυνσής του από το νερό, αλλά και η βιοτεχνολογική προσέγγιση απορρύπανσης, όπως αυτή της χρήσης ενεργού ιλύος. Εν συνεχεία, η βιβλιογραφική ανασκόπηση εστιάζει στα ερευνητικά αποτελέσματα, από δημοσιευμένο υλικό, σχετικά με την απομάκρυνση χρωμίου (εξασθενούς και τρισθενούς) σε συστήματα ενεργού ιλύος.

Στο 3^ο Κεφάλαιο, με αφορμή τα ερευνητικά αποτελέσματα, αναδεικνύεται η σκοπιμότητα μελέτης των συστημάτων ενεργού ιλύος ως προς την απόδοσή τους, στην επεξεργασία πόσιμων και αρδευτικών υδάτων, ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο.

Περιγράφεται ο εργαστηριακός πλότος του αναερόβιου αντιδραστήρα επεξεργασίας εξασθενούς χρωμίου και οι υπόλοιπες εργαστηριακές διατάξεις που υποστήριξαν την μελέτη του. Δίνεται το πρωτόκολλο λειτουργίας αυτών και περιγράφονται οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση του συστήματος.

Στο 4^ο Κεφάλαιο παρουσιάζονται και σχολιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από την λειτουργία και παρακολούθηση του συστήματος και των πειραμάτων που διεξήχθησαν. Κατά την παρουσίαση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται, όπου είναι εφικτό, σύγκριση με τα ερευνητικά αποτελέσματα της βιβλιογραφικής ανασκόπησης.

Στο 5^ο Κεφάλαιο συνοψίζονται τα αποτελέσματα, υπό τη μορφή πίνακα, σχετικά με την απόδοση του εργαστηριακού πλότου στην απομάκρυνση του χρωμίου. Παρατίθενται τα πλεονεκτήματα εφαρμογής του στο πεδίο και προτείνονται δράσεις προς μελλοντική διερεύνηση, για την αύξηση της παραγωγικότητας και για την μείωση του κόστους λειτουργίας του.

Το 6^ο Κεφάλαιο αποτελεί συλλογή των βιβλιογραφικών αναφορών που έγιναν στην εργασία.

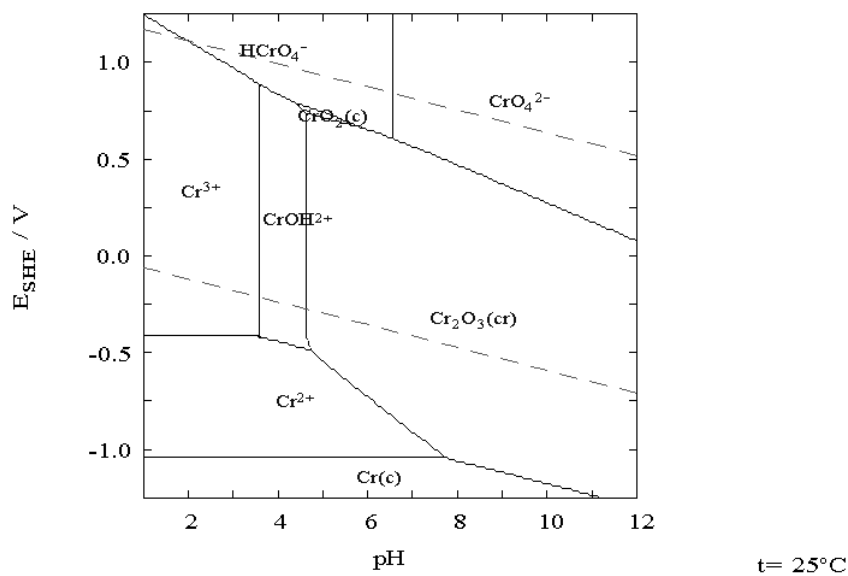
2.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Γενικά

2.1.1 Οξειδωτικές καταστάσεις του Χρωμίου

Το χρώμιο ανήκει στα βαρέα μέταλλα. Υφίσταται σε δύο κύριες οξειδωτικές καταστάσεις: ως τρισθενές Cr^{+3} και ως εξασθενές Cr^{+6} . Εκτός από την σπανίως συναντούμενη στη φύση στοιχειακή του μορφή $\text{Cr}(0)$, οι υπόλοιπες οξειδωτικές καταστάσεις είναι ενεργειακά ασταθείς και συνεπώς δε συναντώνται στο φυσικό περιβάλλον. Οι διάφορες (σταθερές) οξειδωτικές καταστάσεις του μπορούν να αποτυπωθούν σε ένα διάγραμμα δυναμικού/pH, γνωστό και ως διάγραμμα Pourbaix (Διάγραμμα 2.1).

$$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$



Διάγραμμα 2.1 Οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου ως συνάρτηση του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Υπό ισχυρά όξινη συνθήκη ($\text{pH} < 1$) το Cr^{+6} υφίσταται ως $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ενώ στο εύρος pH 2 με 6, ως HCrO_4^- . Σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH συναντάται ως CrO_4^{2-} . (Kimbrough et al., 1999). Οι σύμπλοκες ενώσεις των ιόντων του Cr^{+6} είναι υδατοδιαλυτές και μπορεί να παραμένουν διαλυμένες στο νερό για παρατεταμένα χρονικά διαστήματα. Τα ιόντα αυτά αποτελούν αρκετά διαλυτές, καθώς και αρκετά κινητικές μορφές χρωμίου στα περιβαλλοντικά συστήματα (εδαφικά, υδάτινα, ατμοσφαιρικά). Αντιθέτως, στα υδατικά διαλύματα το Cr^{+3} παρουσιάζει τάση κατακρήμνισης ως υδροξείδιο $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Αντιδρώντας χημικά με άλλα ανόργανα και οργανικά μόρια, που είναι διαλυμένα στο νερό, σχηματίζει σταθερές σύμπλοκες ενώσεις. Συνεπώς, ο χρόνος παραμονής του Cr^{+3} στο νερό είναι μικρός και υπάρχει σε μικρό ποσοστό στα ρυπασμένα ύδατα (U.S EPA, 1998, WHO, 2000).

Η ισορροπία του Cr μεταξύ των δύο οξειδωτικών του καταστάσεων ελέγχεται από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του περιβάλλοντος (Redox), το οποίο μπορεί να συσχετιστεί με

την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε αυτό. Ενδεικτικά το εν λόγω περιβάλλον χαρακτηρίζεται οξειδωτικό για συγκεντρώσεις $DO > 2 \text{ mg/l}$ και αναγωγικό για DO κοντά στο 0.

Ωστόσο, Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του λόγου, Cr^{+6}/Cr^{+3} , είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε στα φυσικά συστήματα να παρουσιάζονται λίγα οξειδωτικά μέσα, ικανά να οξειδώνουν το Cr^{+3} σε Cr^{+6} . Η οξείδωση του Cr^{+3} από το διαλυμένο οξυγόνο, χωρίς να μεσολαβήσουν άλλες χημικές ενώσεις, έχει αναφερθεί ότι είναι μηδαμινή, αν και βρέθηκε ότι τα οξείδια του μαγγανίου MnO_2 παρουσία βακτηρίων μεσολαβούν αποτελεσματικά σε τέτοιου είδους μηχανισμούς οξείδωσης. Οι κινητικές ωστόσο είναι αργές.

2.1.2 Το Χρώμιο στα Υδάτινα Συστήματα

Το χρώμιο στα υδάτινα συστήματα προέρχεται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Από φυσικές πηγές όπως την αποσάθρωση πετρωμάτων (χρωμίτης $FeCr_2O_4$, κροκοϊτης $PbCrO_4$), την υγρή και ξηρή απόθεση από την ατμόσφαιρα και την απόπλυση χερσαίων συστημάτων. Η ανθρωπογενής τοπική αύξηση του χρωμίου στα ύδατα προκαλείται από απόρριψη αποβλήτων από τις μεταλλουργικές βιομηχανίες, τη βυρσοδεψία, τις επιχρωμιώσεις, από βαφεία-υφαντουργεία, από απόπλυση από χωματερές, από νερά ψύξης και από άλλες χημικές βιομηχανίες. Η ποσότητα και το είδος των ενώσεων χρωμίου στα απόβλητα εξαρτώνται από τη φύση των βιομηχανικών διεργασιών που χρησιμοποιούν χρώμιο. Τυπικές συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου σε διάφορα είδη υδάτων φαίνονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 Τυπικές συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στους υδατικούς πόρους

Τύπος νερού	Συγκέντρωση χρωμίου	
	(nmol/L)	(μg/L)
Θαλασσινό νερό	0,1 – 16	0,005 – 0,83
Νερό πόρων σε θαλασσινό ίζημα	1,0 – 6,6	0,05 – 0,34
Νερό Ποταμού	0 – 2.200	0 – 114
Νερό Λίμνης	< 2,00 – 33,0	< 0,10 – 1,72
Ποτάμια-Λίμνες	0,50 – 100	0,03 – 5,20
Υπόγεια ύδατα	10 – 4.000	0,52 – 208
Ρυπασμένο νερό	960 – 27.000	50 – 1.404
Νερό βρύσης	0 – 700	0 – 36,4

Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από χρώμιο αποτελεί σημαντικό πρόβλημα σε πολλές βιομηχανοποιημένες περιοχές. Επιβάρυνση προκαλείται ειδικά όπου υπάρχουν μονάδες επιμεταλλώσεων (επιχρωμιώσεων), βυρσοδεψία, μονάδες επεξεργασίας ξύλου, καθώς και εξορύξεις χρωμίου. Τα απόβλητα που περιέχουν χρώμιο απορρίπτονται σε κοιλάτητες επιφανειακές και λόγω διαρροής από αυτές το χρώμιο εισέρχεται στα υπόγεια ύδατα. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από χρώμιο μπορεί να είναι εκτεταμένη σε υδροφορείς με άμμο και πετρώματα με ρήγματα ή πέτρες, διότι οι ταχύτητες με τις οποίες μεταφέρεται σε αυτούς είναι 0.1-5.0 m/d. Αντίθετα, οι ταχύτητες μεταφοράς σε αργιλικά εδάφη είναι πολύ μικρή, της τάξης των μερικών εκατοστών το χρόνο. Η ευκινησία του χρωμίου στα υπόγεια

ύδατα επηρεάζεται επίσης από τη φύση των ενώσεών του, ευδιάλυτες ή δυσδιάλυτες, και από την τάση της προσρόφησής του στο έδαφος ή τα υλικά του υδροφορέα.

Συγκεκριμένα, το Cr^{+6} θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Αντίθετα το Cr^{+3} 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 μορφών-και κατ'επέκταση των οξειδωτικών καταστάσεων-του χρωμίου. Ιδιαίτερη σημασία έχει ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου στα βιομηχανικά αλλά και στα αστικά υγρά απόβλητα, γιατί συχνά ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις του. Οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις είναι δυνατό να επηρεάσουν και τη βιολογική επεξεργασία τους (κυρίως τη νιτροποίηση), ειδικά σήμερα όπου υπάρχει τάση συνεπεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων σε μονάδες ενεργού ιλύος.

2.1.3 Τοξικότητα του Χρωμίου στον άνθρωπο

Το Cr^{+3} είναι η κύρια μορφή χρωμίου στα τρόφιμα, καθώς επίσης και η μορφή που χρησιμοποιείται από το σώμα (Mohan & Pittman, 2006). Σε μικροποσότητες αναγνωρίζεται ως θρεπτικά απαραίτητο μεταλλικό στοιχείο (Mahdi, 2004). Η ακριβής δομή της βιολογικά ενεργής μορφής του χρωμίου δεν είναι γνωστή, ωστόσο πιστεύεται ότι συμμετέχει στο μεταβολισμό της γλυκόζης, των λιπιδίων και των πρωτεϊνών, με την ενίσχυση της δράσης της ινσουλίνης (Anderson, 1997, Vincent, 2004).

Σε αντίθεση με το Cr^{+3} , το Cr^{+6} είναι μια αναγνωρισμένη καρκινογόνος ουσία (U.S. EPA,1998). Από τις διάφορες ιοντικές μορφές του χρωμίου το Cr^{+6} απορροφάται σε μεγαλύτερο βαθμό. Από τη στιγμή που το χρώμιο θα απορροφηθεί και θα εισέλθει στα κύτταρα η περαιτέρω τύχη του εξαρτάται από το οξειδωτικό του σθένος. Το Cr^{+6} επειδή είναι υδατοδιαλυτό διαπερνά εύκολα τη μεμβράνη των κυττάρων κυρίως μέσω των αντλιών μεταφοράς ιόντων θείου. Στο εσωτερικό των κυττάρων το Cr^{+6} ανάγεται σε Cr^{+3} , χρησιμοποιώντας διάφορους δότες ηλεκτρονίων, όπως είναι το ασκορβικό οξύ, η γλουταθειόνη, φλαβοένζυμα (κυτόχρωμα P-450 και αναγωγή της γλουταθειόνης) και η ριβοφλαβίνη. Ωστόσο, η ενδοκυτταρική αναγωγή του Cr^{+6} παράγει ενεργές ενδιάμεσες μορφές πενταθενούς και τετραθενούς χρωμίου, όπως επίσης και ρίζες υδροξυλίου και ελεύθερες ρίζες οξυγόνου. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι ρίζες αυτές προκαλούν αλλοιώσεις του γενετικού υλικού, όπως οξειδωτική καταστροφή (παραγωγή 8-όξο-δέοξυ-γουανοσίνη) και αποδιάταξη του DNA (σπάσιμο γεφυρών θείου, μετουσίωση χρωμοσωμικών πρωτεϊνών, μετάλλαξη των πουρινών/πυριμιδινών) και όχι άμεσα το ίδιο το Cr^{+6} (Katz & Salem,1993, Bridgewater et al., 1994, Hodgew et al., Cervantes et al., 2001, Xu et al.,2004).

Στην περίπτωση πρόσληψης υψηλών συγκεντρώσεων χρωμίου διαμέσου της στοματικής οδού μέρος του τοξικού απορροφάται από το γαστρεντερικό σωλήνα και περνά στο αίμα,

ενώ το μη απορροφούμενο μέρος αποβάλλεται μέσω του απεκκριτικού συστήματος (ούρα, κόπρανα). Επιπλέον, στο στομάχι σημαντικό μέρος του Cr^{+6} ανάγεται από το γαστρικό υγρό σε Cr^{+3} , μειώνοντας το ποσοστό απορρόφησης από τον οργανισμό και αυξάνοντας το ποσοστό απέκκρισης με τα παραπροϊόντα του μεταβολισμού, καθώς το Cr^{+3} δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη (U.S. EPA, 1998, Cohen et al., 1999). Ωστόσο, η πρόσληψη Cr^{+6} διαμέσου της στοματικής οδού σχετίζεται με αυξημένες συγκεντρώσεις του στοιχείου σε ιστούς και όργανα, καθώς και με περιπτώσεις καρκίνου του ήπατος (U.S. EPA, 1998).

Η έκθεση στο Cr^{+6} σε σκόνη συνδέεται με αυξημένη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου των πνευμόνων (U.S. EPA, 1998, De Flora, 2000, Park et al., 2004). Άλλες σοβαρές βλάβες της υγείας του ανθρώπου, που έχουν αναφερθεί εξαιτίας της παρουσίας Cr^{+6} είναι: δερματοπάθειες, γαστρεντερικές διαταραχές, αιμορραγικά επεισόδια, σπασμοί, ακόμα και θάνατος (Bruynzeel et al., 1998, Katz et al., U.S. EPA, 1998, Cohen et al., 1999, WHO, 2000).

2.1.4 Όρια-Νομοθεσία

Τα όρια συγκεντρώσεων τίθενται για το ολικό χρώμιο χωρίς να γίνεται διάκριση μεταξύ των δύο οξειδωτικών του καταστάσεων. Παρά την υψηλή τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου, όλοι οι κανονισμοί των ανεπτυγμένων χωρών έχουν επιλέξει, κυρίως λόγω των πρακτικών δυσκολιών μέτρησης του εξασθενούς χρωμίου, τον καθορισμό ορίων σε όρους ολικού χρωμίου. Το όριο της ελληνικής νομοθεσίας για το πόσιμο νερό, το οποίο είναι 50 $\mu\text{g/l}$ για το ολικό χρώμιο, (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 περί της ποιότητας νερού για πόση και ΚΥΑ 50388/2704/2003), είναι ίδιο με αυτό της Οδηγίας 98/83/ΕΕ για το πόσιμο νερό. Ίδιο όριο προτείνεται και από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), τον κανονισμό του Καναδά και της Αυστραλίας, ενώ ο κανονισμός των ΗΠΑ, θέτει όριο ολικού χρωμίου τη συγκέντρωση 100 $\mu\text{g/l}$. Αντίστοιχα, στα αρδευτικά νερά δεν υπάρχει κάποιο όριο για το εξασθενές χρώμιο, ενώ το όριο για το ολικό χρώμιο ανέρχεται σε 100 $\mu\text{g/l}$. Πολλοί ειδικοί διαφωνούν με την προσέγγιση αυτή και προτείνουν να τεθεί συγκεκριμένο όριο στο νερό για το εξασθενές χρώμιο, που θεωρείται ότι πρέπει να χαρακτηριστεί ως ύποπτο καρκινογόνο.

Ωστόσο, στις 29 Αυγούστου 2011 η EPA της Καλιφόρνιας έθεσε Στόχο Δημόσιας Υγείας (PHG) για το εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό την τιμή 0.02 ppb (0.02 $\mu\text{g/l}$), δηλαδή 2500 φορές χαμηλότερα από την τρέχουσα για το ολικό (50 $\mu\text{g/l}$). Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει δημοσιευμένη τεχνική επεξεργασίας που θα μπορούσε να επιτύχει τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις. Εξ άλλου η εφαρμογή μιας τέτοιας τεχνολογίας σε κλίμακα πεδίου θεωρείται οικονομικά μη βιώσιμη.

Σε Εθνικό επίπεδο, η σχετική νομοθεσία έχει ενσωματώσει την Οδηγία 86/278 της Ε.Ε., η οποία προβλέπει οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος, στην ιλύ και για τις ποσότητες βαρέων μετάλλων που μπορούν υπεισέρχονται στο έδαφος σε ετήσια βάση. Στην περίπτωση του χρωμίου, επειδή η Οδηγία της Ε.Ε. δεν προέβλεπε όρια για το

χρώμιο, έγινε προσθήκη ορίων της τάξεως των 500 mg/kg ξηρού βάρους ιλύος, για το Cr⁺³ και 10 mg/kg ξηρού βάρους ιλύος, για το Cr⁺⁶ (ΚΥΑ 80568/4225/91).

2.2 Βασικοί Μηχανισμοί Επεξεργασίας

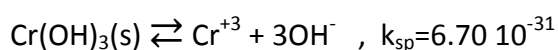
Όπως αναφέρθηκε, οι διάφορες μορφές το χρωμίου που συναντώνται στο περιβάλλον εξαρτώνται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Redox, pH, T). Η μορφή του χρωμίου καθορίζει την τοξικότητα, την κινητικότητα και την εφαρμοστικότητα των διαφόρων τεχνικών επεξεργασίας. Συνεπώς, η γνώση των βασικών διεργασιών μέσω των οποίων αλλάζει χημική μορφή το χρώμιο οδηγεί στη σύλληψη των διαφόρων τεχνικών επεξεργασίας. Οι τρεις βασικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για να επηρεάσουν την ισορροπία μεταξύ Cr⁺⁶ και Cr⁺³, και συνιστούν τη βάση τόσο της χημικής όσο και της βιολογικής επεξεργασίας, είναι οι Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις, η Κατακρήμνιση και η Προσρόφηση.

2.2.1 Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις

Μία από τις πιο κοινές τεχνικές επεξεργασίας κάνει χρήση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, μετατρέποντας το ιδιαίτερα τοξικό Cr⁺⁶ στο λιγότερο τοξικό και πιο σταθερό Cr⁺³. Ένας συχνά χρησιμοποιούμενος δότης ηλεκτρονίων που οδηγεί αυτή την αντίδραση είναι ο δισθενής σίδηρος Fe(II). Ως ισχυροί αναγωγικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται επίσης τα H₂S, SO₂, S²⁻, H₂O₂ και διάφορες οργανικές ενώσεις (γλυκερόλη, χουμικά οξέα, αμινοξέα, ασκορβικό οξύ/βιταμίνη C κλπ). Της προσθήκης των αναγωγικών παραγόντων προηγείται ρύθμιση του pH του διαλύματος, η τιμή του οποίου καθορίζει την αποδοτικότητα των πρώτων. Επίσης, η χρήση μικροοργανισμών μπορεί άμεσα ή/και έμμεσα να παράσχει τις ζητούμενες αυτές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οι βιολογικά επαγόμενες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις εξετάζονται εκτενώς σε παράγραφο επόμενου υποκεφαλαίου.

2.2.2 Κατακρήμνιση

Η ισορροπία μεταξύ στερεών και διαλυμένων μορφών του Cr είναι μια φυσικοχημική διεργασία που χρησιμοποιείται στις τεχνικές επεξεργασίας. Η κατακρήμνιση του Cr⁺³ πραγματοποιείται ως Cr(OH)₃(s), FeCr₂O₄(s), ή Fe_xCr_y(OH)₃(s) κ.α. (Richard and Bourg, 1991). Η διαλυτότητα του Cr⁺³ καθορίζει την κινητικότητά του. Το σημείο ισορροπίας μεταξύ κατακρημισμένης (στερεής) και διαλυτής μορφής είναι συνάρτηση του pH, της συμπλοκοποίησης με οργανικές ενώσεις και της ύπαρξης άλλων ιόντων. Αύξηση του pH στο υδατικό διάλυμα επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης των OH⁻ και συνεπώς κατακρημνίζεται μεγαλύτερο ποσοστό του Cr⁺³. Το παραπάνω φαινόμενο διατυπώνεται με την παρακάτω εξίσωση ιοντικής ισορροπίας:



$$\text{όπου } k_{\text{sp}}=[\text{Cr}^{+3}] \cdot [\text{OH}^{-}]^3 = x \cdot (3x)^3$$

$$[\text{Cr}^{+3}] = x = 1.255 \times 10^{-8} \text{ M}$$

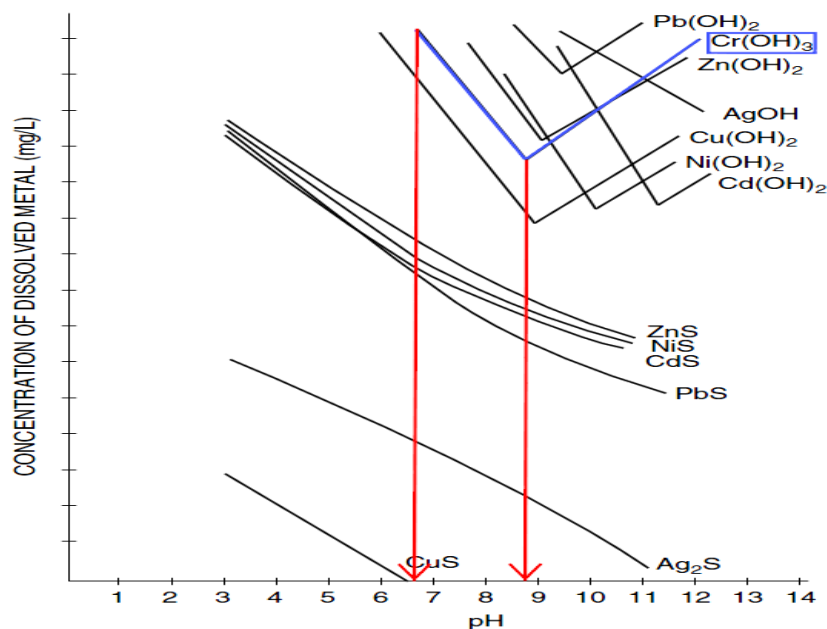
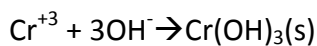
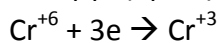
$$[\text{OH}^-] = 3x = 3.765 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(3.765 \times 10^{-8}) = 7.424$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 7.424 = 6.576$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, αύξηση του pH ισοδυναμεί με μείωση του pOH. Μείωση του pOH ισοδυναμεί με αύξηση της συγκέντρωσης των υδροξειδίων $[\text{OH}^-]$, η οποία βάσει της αρχής Le Chatelier οδηγεί την παραπάνω αντίδραση ισορροπίας προς τα αριστερά. Συνεπώς αυξάνεται η παραγωγή του ιζήματος $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Επιπλέον, η ελάχιστη τιμή pH που απαιτείται στο διάλυμα για να πραγματοποιηθεί η κατακρήμνιση υπολογίζεται περίπου 6.6. Το συμπέρασμα αυτό αποτυπώνεται και στο Διάγραμμα 2.2. Η αύξηση του διαλυτού Cr^{+3} που παρατηρείται, μετά την τιμή $\text{pH}=8.8$, υποδηλώνει ότι η κατακρήμνιση θα περιοριστεί όταν η συγκέντρωση του ιζήματος του Cr^{+3} εξισωθεί με την συγκέντρωση κορεσμού του διαλύματος σε αυτό.

Ταυτόχρονα, βάσει της αρχής Le Chatelier, η αύξηση των OH^- μέσω της αύξησης του pH ευνοεί την μετατόπιση προς τη παραγωγή $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ με παράλληλη κατανάλωση Cr^{+3} . Η κατανάλωση Cr^{+3} , βάσει της ίδιας πάντα αρχής, ευνοεί την κατανάλωση Cr^{+6} στο υδατικό διάλυμα και άρα την αύξηση του ρυθμού αναγωγής του. Παρατηρείται λοιπόν ευνοϊκά συνεργαζόμενη δράση των δύο μηχανισμών. Ενδεικτικά:



Διάγραμμα 2.2 Διαλυτότητα του $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ως συνάρτηση του pH (πηγή: *Chromium(VI) Handbook*, 2004)

2.2.3 Προσρόφηση

Η προσρόφηση πραγματοποιείται μέσω φυσικών, χημικών διεργασιών καθώς και διεργασιών ιοντοανταλλαγής. Η φυσική προσρόφηση στην εξωτερική επιφάνεια ενός σωματιδίου βασίζεται στις δυνάμεις *van der Waals*. Η χημική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ των ιόντων ή των μορίων του διαλύματος και

της επιφάνειας των σωματιδίων. Η προσρόφηση που βασίζεται στην ανταλλαγή ιόντων είναι μια χημική διεργασία, στην οποία το θετικό ή αρνητικό φορτίο της επιφάνειας των σωματιδίων εξουδετερώνεται από ιόντα ετερόνυμου φορτίου (Stasinakis et al., 2002).

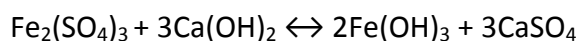
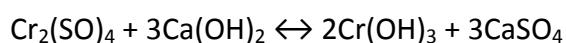
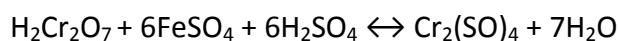
Από τις δύο επικρατέστερες οξειδωτικές μορφές του Cr, το Cr⁺³ είναι η κυρίαρχη μορφή που συγκρατείται με την προσρόφηση. Το Cr⁺³ συμπεριφέρεται ως θετικά φορτισμένο ιόν όταν προσροφάται πάνω σε επιφάνειες. Η αύξηση του pH επιφέρει αποπρωτονίωση των επιφανειών, αυξάνοντας έτσι την έλξη μεταξύ αυτών και του Cr⁺³. Επομένως η προσρόφηση του Cr⁺³ ενισχύεται από την αύξηση του pH.

Όπως αναφέρθηκε, σε υδατικά διαλύματα, το Cr⁺⁶ υπάρχει με τη μορφή όξινων χρωμικών HCrO₄²⁻ και διχρωμικών Cr₂O₇²⁻ ιόντων και παρουσιάζει υψηλή κινητικότητα. Αντίθετα με το Cr⁺³, το Cr⁺⁶, υπό αυτές τις μορφές, συμπεριφέρεται ως ανιόν, ώστε η προσρόφηση του μειώνεται με την αύξηση του pH. Σε χαμηλές τιμές pH, οι επιφάνειες είναι ουδέτερα ή θετικά φορτισμένες, έλκοντας τα ανιόντα. Ωστόσο, η προσρόφηση του Cr⁺⁶ περιορίζεται καθώς η συγκέντρωση άλλων ανταγωνιστικών ανιόντων, που προσροφούνται στις επιφάνειες, αυξάνεται. Επομένως, οι διεργασίες προσρόφησης χρησιμοποιούνται εμμέσως για την απομάκρυνση του Cr⁺⁶. Το Cr⁺⁶ ανάγεται πρώτα σε Cr⁺³, το οποίο συγκρατείται σε αρκετά μεγαλύτερο βαθμό στις επιφάνειες του προσροφητικού μέσου. Πάντως άμεση και ποσοτική προσρόφηση του Cr⁺⁶ μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ενός αριθμού υλικών. Όμως, όπως αναφέρθηκε η προσρόφηση του είναι ισχυρά εξαρτώμενη από το pH. Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ως βέλτιστη τιμή pH το 1, στην οποία το Cr⁺⁶ υφίσταται στην πλέον προσροφήσιμη μορφή του, την HCrO₄⁻.

2.3 Συμβατικές Τεχνολογίες Επεξεργασίας

2.3.1 Χημική Αναγωγή και Κατακρήμιση

Η τεχνική αυτή επεξεργασίας των χρωμικών, περιλαμβάνει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Η αναγωγή αυτή γίνεται, διότι το εξασθενές χρώμιο δεν καθιζάνει εύκολα με την αύξηση του pH. Έτσι μετατρέπεται σε τρισθενές και καθιζάνει σε δεύτερη φάση. Η αναγωγή του Cr⁺⁶ σε Cr⁺³ γίνεται με FeSO₄, SO₂ ή NaHSO₃ σε pH≤3 με την προσθήκη οξέος. Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση της αναγωγής, προστίθεται ένα αλκάλιο (π.χ. ασβέστης) για την εξουδετέρωση της οξύτητας και την καθίζηση του τρισθενούς χρωμίου (ή ένας πολυηλεκτρολύτης):



Αξίζει να αναφερθεί, ότι για την αναγωγή 1 mg Cr⁺⁶ απαιτούνται περίπου 16 mg FeSO₄·7H₂O, 6 mg H₂SO₄ για τη μείωση του pH και 9.5 mg ασβέστη για τη κατακρήμιση του παραγομένου Cr⁺³.

2.3.2 Προσρόφηση

Τα πορώδη υλικά κατέχουν κεντρική θέση σε εφαρμογές καταπολέμησης ρύπανσης. Αυτό οφείλεται στο ότι, για μια ποικιλία χημικών συστάσεων και μεθόδων παρασκευής, η γεωμετρική μικροδομή του υλικού (το πορώδες του) προσδιορίζει τα φαινόμενα προσρόφησης, την δυναμική της επιφανειακής δέσμευσης και άλλες φυσικοχημικές διαδικασίες, οι οποίες συνήθως αποτελούν το κρίσιμο στάδιο αλληλεπίδρασης ρύπου-υλικού. Τα υλικά αυτά λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους, της ελεγχόμενης διαμέτρου των πόρων τους, της θερμικής σταθερότητάς τους και των καταλυτικών ιδιοτήτων τους παρουσιάζουν μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον ως υλικά προσρόφησης. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι ικανότητες προσρόφησης των προσροφητών ποικίλουν, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους, την έκταση των χημικών τροποποιήσεων και τη συγκέντρωση της προσροφόμενης ουσίας.

Σε πειράματα που έχουν γίνει για την προσρόφηση χρωμικών σε ενεργό άνθρακα (εσωτερική ειδική επιφάνεια $500 - 1500 \text{ m}^2/\text{g}$), οι αποδόσεις διαφέρουν ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του Cr^{+6} , τη θερμοκρασία, καθώς και με την παροχή προς τον αντιδραστήρα. Στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα γίνεται κατά κανόνα φυσική προσρόφηση και, μετά τον κορεσμό, ο άνθρακας αναγεννάται. Η απόδοση του ενεργού άνθρακα μπορεί να κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα. Η μέθοδος της προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα είναι ιδιαίτερα επιτυχής, αλλά το υψηλό κόστος της, την καθιστά ασύμφορη για εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα. Συγκεκριμένα, το υψηλό κόστος του ενεργού άνθρακα, το υψηλό κόστος που απαιτείται για την χημική και θερμική αναγέννηση του ήδη χρησιμοποιημένου άνθρακα, καθώς και η παραγωγή επιπλέον εκρών, καθιστούν ανέφικτη τη χρήση του υλικού αυτού σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Εναλλακτικά προσροφητικά υλικά έχουν προταθεί για την απομάκρυνση του Cr^{+6} , με στόχο την εξοικονόμηση χρηματικών πόρων, αλλά και την ανακύκλωση αποβλήτων. Τα υλικά που έχουν εξεταστεί μέχρι τώρα ποικίλουν από χρησιμοποιημένα ελαστικά τροχών κίνησης μέχρι φύκια. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η απομάκρυνση που επιτυγχάνουν μπορεί να είναι ισοδύναμη ή υψηλότερη από αυτή που παρέχουν οι ρητίνες ιονανταλλαγής (Bailey et al., 1999). Οι ερευνητές έχουν επίσης δοκιμάσει ζώσα και νεκρή βιομάζα, όπως βακτήρια, ζύμες, αλεσμένη τύρφη και μύκητες. Άλλα φυσικά υλικά που έχουν δοκιμαστεί περιλαμβάνουν άργιλο, τύρφη, και κονιοροποιημένα υπολλείματα ή παραπροϊόντα παραγωγής φυτικών υλών (κέλυφος ξηρών καρπών, φυτικές ίνες, πριονίδια κλπ). Τα προσροφητικά υλικά χαμηλού κόστους δεν αναγεννώνται, αλλά απορρίπτονται όταν σημειωθεί σημαντική εξάντλησή τους. Η μάζα του Cr^{+6} που προσροφάται, εξαρτάται από τα είδη των χημικών δεσμών μεταξύ προσροφητικού και Cr^{+6} (όπως οι ιοντικοί δεσμοί, ηλεκτροστατική ελξη, δεσμοί υδρογόνου), οι οποίοι διαμορφώνονται από το pH και την παρουσία ή απουσία συναγωνιστικών μορίων. Η προσροφητική ικανότητα των παραπάνω υλικών μπορεί να διαμορφωθεί με την κατάλληλη προεπεξεργασία τους. Ωστόσο, ο βαθμός της προεπεξεργασίας αυξάνει το κόστος των υλικών αυτών, αν και μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη εξοικονόμηση κόστους τελικώς, λόγω υψηλότερης ικανότητας προσρόφησης.

2.3.3 Ιοντοανταλλαγή

Η ιοντοανταλλαγή είναι μια φυσική διεργασία κατά την οποία ένα ιόν με υψηλή συγγένεια με τη ρητίνη της στήλης ανταλλάσσεται με ένα ιόν με χαμηλότερη συγγένεια που ήταν προηγουμένως συνδεδεμένο στη ρητίνη της στήλης. Καθώς ρέει το, προς επεξεργασία, υδατικό διάλυμα μέσω της στήλης, τα διαλυμένα ιόντα Cr^{+6} δεσμεύονται στην ρητίνη αντικαθιστώντας τα προηγουμένως δεσμευμένα ιόντα (συνήθως Cl^- ή OH^-). Οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται για την δέσμευση του Cr^{+6} είναι συνήθως φυσικός ανόργανος ζεόλιθος ή τεχνητή ασθενής βάση ή ρητίνη εναλλαγής ανιόντων ισχυρής βάσης.

Μόλις οι ρητίνες συσσωρεύσουν Cr^{+6} μέχρι μια ανώτατη τιμή πρέπει να αναγεννηθούν. Οι ρητίνες ιοντοανταλλαγής είναι ικανές να μειώσουν τις συγκεντρώσεις Cr^{+6} σε τιμές κάτω των ορίων ανίχνευσης. Οι ρητίνες είναι συνήθως πιο αποτελεσματικές σε χαμηλές τιμές pH, διότι σε αυτές το Cr^{+6} υφίσταται ως HCrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, και όχι ως CrO_4^{2-} . Αυτό ισχύει διότι ο λόγος των θέσεων ιοντοανταλλαγής προς τα δεσμευμένα ιόντα HCrO_4^{2-} ή $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ είναι 1:1, ενώ προς το CrO_4^{2-} 2:1 (δηλαδή δεσμεύει δύο θέσεις ιοντοανταλλαγής). Ο ανταγωνισμός από άλλα ανιόντα (όπως SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) δεν αποτελεί πρόβλημα στις περισσότερες εφαρμογές, εφόσον το Cr^{+6} παρουσιάζει υψηλότερη συγγένεια με όλους τους πολυμερείς εναλλάκτες ανιόντων. Αύξηση του λόγου συγκέντρωσης των ανταγωνιστικών ιόντων προς τη συγκέντρωση των ιόντων Cr^{+6} μπορεί να αλλάξει σημαντικά την επιλεκτικότητα υπέρ των Cr^{+6} . Ο κορεσμός της ρητίνης είναι σταδιακός και διέπεται από την ισορροπία μεταξύ αυτής και της υδατικής φάσης (U.S. Filter Recovery Services, Inc., 2001). Η αναγέννηση συνήθως επιτυγχάνεται με τη χρήση NaOH και αλκαλικής άλμης. Το Cr^{+6} στην εκροή της αναγέννησης είτε διατίθεται σε συμπυκνωμένη μορφή ή ανακτάται για επαναχρησιμοποίηση.

2.3.4 Μεμβράνες Διύλισης-Ηλεκτροδιάλυσης

Η αρχή λειτουργίας των μεμβράνων διύλισης συνίσταται εν γένει στη διέλευση, υπό την επίδραση πίεσης, της υγρής φάσης δια μέσου μεμβρανών οι οποίες συγκρατούν τις αδιάλυτες και μεγάλο μέρος των διαλυμένων ουσιών, λόγω της μικρής διαπερατότητάς τους. Τα συστήματα αυτά κατηγοριοποιούνται με βάση το μέγεθος των πόρων της χρησιμοποιούμενης μεμβράνης (μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση και αντίστροφη όσμωση). Παρότι οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης επιτυγχάνουν την υψηλότερη καθαρότητα του νερού εκροής, καλούνται να λειτουργούν σε υψηλότερες συγκριτικά πιέσεις. Εξ άλλου, τα ιόντα Cr^{+6} είναι πολύ μικρά για να απομακρυνθούν με μεμβράνες μικροδιύλισης ή υπερδιύλισης, εκτός και αν εφαρμοστεί προεπεξεργασία ώστε να συμπλοκοποιηθεί το Cr^{+6} σε μόρια μεγαλύτερου μεγέθους. Για αυτό η νανοδιήθηση έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Εξ αιτίας της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας της μεμβράνης, το Cr^{+6} και άλλα ανιόντα απωθούνται από αυτήν. Καθώς το ηλεκτρικό δυναμικό του νερού αυξάνεται από την παρουσία των ανιόντων, το παραπάνω φαινόμενο παγιώνεται και η απομάκρυνση του Cr^{+6} μειώνεται.

Η μέθοδος των μεμβρανών ηλεκτροδιάλυσης μοιάζει με την εναλλαγή ιόντων, με τη διαφορά ότι τα ιόντα του διαλύματος εμποδίζονται να περάσουν από τις εκλεκτικά ημιπερατές μεμβράνες σε ανιόντα (-) και σε κατιόντα (+) και κινούνται κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού.

Λόγω της εναλλακτικής διατάξεως των μεμβρανών και της εκλεκτικής περατότητας σε ανιόντα ή σε κατιόντα, τα χρωμικά ιόντα εμποδίζονται να περάσουν από τις αδιαπέραστες μεμβράνες και τελικά απομακρύνονται με έκπλυση, λαμβάνοντας έτσι δύο είδη απορροών, μια αραιωμένη (καθαρή) και μια πιο πυκνή.

2.3.5 Μειονεκτήματα Συμβατικών Τεχνολογιών

Καθεμιά από τις τεχνολογίες επεξεργασίας και απομάκρυνσης χρωμίου που αναφέρθηκαν δίνει διαφορετικά επίπεδα εκροής. Η αποδοτικότητα της επεξεργασίας που παρέχει κάθε τεχνολογία εξαρτάται από τις συνθήκες περιβάλλοντος (οι οποίες όπως αναφέρθηκε καθορίζουν τη χημική μορφή του χρωμίου), την αρχική συγκέντρωση και την παρουσία άλλων ενώσεων στο διάλυμα.

Για την απομάκρυνση των ιόντων χρωμίου από υδατικά διαλύματα, οι τενικές που χαίρουν μεγαλύτερης αποδοχής σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, είναι η προσρόφηση, κυρίως ενεργού άνθρακα, η χημική αναγωγή και κατακρήμνιση και η ιοντοανταλλαγή (Fadali *et al.* 2004, Mohan & Pittman, 2006) Ωστόσο, κάθε τέτοια τεχνολογία επεξεργασίας χρωμίου (αλλά, και εν γένει, μετάλλων). εκτός του υψηλού κόστους απόκτησης, εφαρμογής, παρακολούθησης και συντήρησης, δίνει ένα υπόλειμμα αποβλήτων το οποίο απαιτεί περαιτέρω διαχείριση. Οι τύποι των υπολειμμάτων αυτών είναι:

- Επιβεβαρημένη με χρώμιο ιλύς που παράγεται από τη χημική καθίζηση (ενδεικτικά η επεξεργασία 1 tn Cr⁺⁶ έχει ως παραπροϊόν 15 tn υγρής λάσπης)
- Επιβεβαρημένα με χρώμιο υψηλής συγκέντρωσης απόνερα έκπλυσης στοιχείων διύλισης και ιονταλλαγής
- Διαλύματα αλάτων υψηλής συγκέντρωσης, που χρησιμοποιήθηκαν ως κροκιδωτικά
- Χρησιμοποιημένα προσροφητικά και ρητίνες ιοντοανταλλαγής

Επιπλέον οι μέθοδοι αναγέννησης τόσο του μετάλλου (χρώμιο) όσο και των μέσων απορρύπανσης έχουν επίσης υψηλό κόστος.

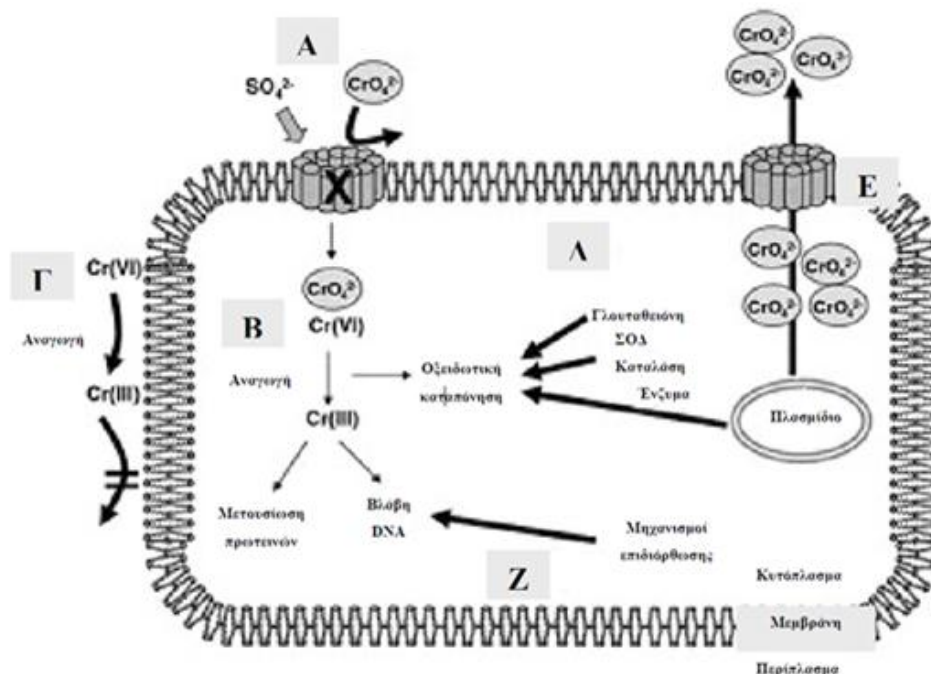
2.4 Βιολογική Επεξεργασία

Έχει παρατηρηθεί ότι αρκετοί μικροοργανισμοί μέσω των κυτταρικών τους δραστηριοτήτων ή/και των παραγομένων εξ αυτών προϊόντων, συμβάλλουν στη διαμόρφωση του βιογεωχημικού κύκλου του χρωμίου. Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την αξιοποίηση των μικροοργανισμών στην απομάκρυνση των μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα. Πρόκειται για αξιοποίηση βιολογικών ή βιολογικά επαγομένων διεργασιών που είναι ανταγωνιστικές, αποτελεσματικές και οικονομικές σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους απομάκρυνσης.

2.4.1 Βιολογική Αναγωγή

Πλήθος μικροοργανισμών (βακτήρια, άλγη, ζύμες, μύκητες) είναι σε θέση να διεξάγουν εξω- και ενδο-κυτταρικά ενζυματική αναγωγή, αλλά και δέσμευση του χρωμίου. Οι μηχανισμοί αυτοί αποτελούν ουσιαστικά μηχανισμούς προστασίας έναντι των τοξικών επιδράσεων του χρωμίου. Είναι βιοχημικοί στη φύση τους και έχουν ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του ιόντος του χρωμίου. Οι μηχανισμοί αυτοί περιλαμβάνουν (Σχήμα 2.1):

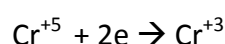
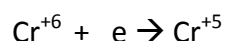
- A) Είσοδος Cr^{+6} μέσω αντλιών θείου
- B) Ενδοκυτταρική αναγωγή Cr^{+6}
- Γ) Εξωκυτταρική αναγωγή Cr^{+6}
- Δ) Ενεργοποίηση μηχανισμών οξειδωτικής καταπόνησης
- E) Μεταφορά ιόντων Cr^{+6} έξω από το κύτταρο
- Z) Ενεργοποίηση μηχανισμών επιδιόρθωσης βλαβών DNA από τα προϊόντα της αναγωγής του Cr^{+6} (ενεργές ρίζες που προκαλούν οξειδωτική βλάβη στο DNA)



Σχήμα 2.1 Μηχανισμοί προστασίας των μικροοργανισμών σε ενώσεις του Cr^{+6} (πηγή: Ramirez-Diaz et al. 2007)

Έχουν εντοπιστεί δύο είδη ενζυματικών μηχανισμών αναγωγής του Cr^{+6} :

- Η αναγωγή του Cr^{+6} υπό αερόβιες συνθήκες, η οποία καταλύεται με τη βοήθεια διαλυτών ενζύμων, ενώ χρησιμοποιείται NADH ως δότης ηλεκτρονίων (Ishibashi *et al.*, 1990, Shen and Wang, 1993, Philips *et al.*, 1998). Η αντίδραση της αναγωγής διεξάγεται σε δύο ενδιάμεσα στάδια. Στο πρώτο στάδιο το Cr^{+6} δέχεται ένα ηλεκτρόνιο από το μόριο της NADH και παράγεται Cr^{+5} ως ενδιάμεσο προϊόν. Στο δεύτερο στάδιο το Cr^{+5} δέχεται δύο ηλεκτρόνια από το μόριο της NADH και σχηματίζεται το Cr^{+3} ως τελικό προϊόν:



Η συγκεκριμένη διεργασία αναγωγής του Cr^{+6} αποτελεί διεργασία συν-μεταβολισμού, και ως εκ τούτου δεν παράγεται βιοχημική ενέργεια για την υποστήριξη της κυτταρικής αύξησης.

- Η αναγωγή του Cr^{+6} υπό αναερόβιες συνθήκες, η οποία καταλύεται από ένα ένζυμο που είναι συνδεδεμένο στη μεμβράνη του κυττάρου. Η δραστηριότητα του εν λόγω ενζύμου συνδέεται με την αναπνευστική αλυσίδα και το Cr^{+6} δρα ως τελικός δέκτης ηλεκτρονίων (Wang *et al.*, 1991).

Πλήθος ερευνών με αμιγείς καλλιέργειες μικροοργανισμών, έχει αναδείξει μικροοργανισμούς ικανούς να ανάγουν το Cr^{+6} υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες περιβάλλοντος. Η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στην αναγωγή του Cr^{+6} φαίνεται να εξαρτάται από το είδος των μικροβίων. Στον Πίνακα 2.2 παρατίθενται μερικά είδη βακτηρίων ικανών να ανάγουν το Cr^{+6} , με τον αντίστοιχο μηχανισμό.

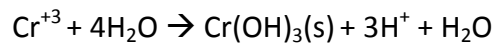
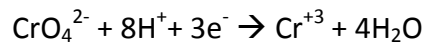
Πίνακας 2.2 Βακτήρια ικανά να ανάγουν το Cr^{+6} και μηχανισμοί αναγωγής

Βακτήριο	Επικρατούσες Συνθήκες	Τοποθεσία Ενζύμου	Δότης Ηλεκτρονίων
<i>E. cloacae</i>	Αναρόβιες	Κυτταρική Μεμβράνη	NADH
<i>Pseudomonas ambigua</i>	Αερόβιες	Διάλυμα	NAD(P)H
<i>Bacillus sp.</i>	Αερόβιες Αναερόβιες	Διάλυμα	NADH
<i>P. fluorescens</i>	Αερόβιες Αναερόβιες	Κυτταρική Μεμβράνη	-
<i>P. putida</i>	Αερόβιες	Διάλυμα	NAD(P)H
<i>E. coli</i>	Αερόβιες Αναερόβιες	Διάλυμα	-
<i>D. vulgaris</i>	Αναρόβιες	Κυτταρική Μεμβράνη Διάλυμα	H ₂

Ωστόσο, η αναγωγική αυτή ικανότητα που διαθέτει πλήθος μικροοργανισμών είναι πεπερασμένη. Διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του Cr^{+6} στην παρατηρούμενη αναγωγή του, έδειξε ότι πλήρης αναγωγή επιτεύχθηκε μόνο στις χαμηλότερες τιμές. Η εμφάνιση πεπερασμένης αναγωγικής ικανότητας στους μικροοργανισμούς πιθανότατα συνδέεται με τοξικές επιδράσεις ή χρωμοσωμικές ανωμαλίες που προκαλεί το Cr^{+6} σε υψηλές δόσεις (Wang and Shen, 1997). Κατ'επέκταση η αμιγώς βιολογική αναγωγική ικανότητα καθορίζεται από την ικανότητα των επιδορθωτικών μηχανισμών του κυττάρου να αναιρεί τις γενετικές βλάβες που προκαλούν οι ενεργές ρίζες. Προφανώς, η αύξηση του ρυθμού παραγωγής νέας βιομάζας ενισχύει συνολικά την αναγωγική ικανότητα. Τέτοια αύξηση ευνοείται σε περιβάλλον όπου οι πηγές άνθρακα (υπόστρωμα) ή θρεπτικών δεν αποτελούν περιοριστικό παράγοντα.

Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι το Cr^{+3} που προκύπτει από την αναγωγή του Cr^{+6} βρίσκεται στο περιβάλλον μέσο, κυρίως στη μορφή του δυσδυάλυτου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Shen and Wang, 1994).

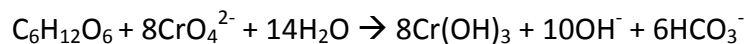
Η συνολική βιο-αναγωγή του Cr^{+6} και η επακόλουθη κατακρήμνιση του Cr^{+3} , ως $\text{Cr}(\text{OH})_3$, μπορεί να αποδοθεί γενικώς με τις κάτωθι εξισώσεις:



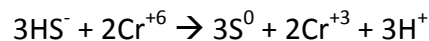
2.4.2 Χημική Βιολογικά Επαγόμενη Αναγωγή

Το Cr^{+6} μπορεί επίσης να αναχθεί μέσω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη κυτταρική επιφάνεια μικροοργανισμών (βακτήρια), αλλά που δεν αποτελούν μέρος των μεταβολικών διεργασιών. Στις αντιδράσεις αυτές τα χρωμικά δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων, ενώ ως δότες δρουν καρβοξυλικές ομάδες και αμινομάδες.

Αντίστοιχα, η παρουσία υποστρώματος στο διάλυμα εκτός από πηγή άνθρακα μπορεί να αποτελεί και τον δότη ηλεκτρονίων για την χημική αναγωγή του Cr^{+6} . Ωστόσο, οι αντιδράσεις αυτές καταλύονται από τους μικροοργανισμούς, οι οποίοι τροποποιούν τις οργανικές ενώσεις σε κατάλληλους δότες ηλεκτρονίων. Ως τέτοια υποστρώματα μπορούν να δράσουν η λακτόζη, η γλυκόζη, ο ορός γάλακτος, κυτρικά και οξεικά άλατα κ.α. Παράδειγμα αναγωγής του Cr^{+6} από υπόστρωμα γλυκόζης, υπό αναερόβιες συνθήκες δίδεται παρακάτω:



Ως αναγωγικές ενώσεις μπορούν να δράσουν παραπροϊόντα των μεταβολικών διεργασιών συγκεκριμένων μικροοργανισμών. Χαρακτηριστικά, τα αναερόβια θειοαναγωγικά βακτήρια για την οξείδωση του υποστρώματος (παραγωγή ενέργειας) χρησιμοποιούν ως δέκτη ηλεκτρονίων, θειικά SO_4^- , τα οποία τελικώς ανάγονται σε HS^- . Το HS^- δρα ως αναγωγικό του Cr^{+6} :



Η μη-βιολογική αναγωγή συναγωνίζεται την βιολογική αναγωγή του Cr^{+6} . Συνεπώς, η επικράτηση της καθαρά βιολογικής ή της χημικής (αλλά βιολογικά επαγόμενης) οδού αναγωγής του Cr^{+6} εξαρτάται από το βιολογικό περιβάλλον το οποίο καθορίζεται κυρίως από τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (αερόβιες-αναερόβιες συνθήκες). Το pH, η θερμοκρασία και οι γεωχημικές συνθήκες επηρεάζουν επίσης το ρυθμό αναγωγής.

2.4.3 Βιοπροσρόφηση

Η βιοπροσρόφηση μπορεί να οριστεί, ως η δυνατότητα των βιολογικών υλικών να συσσωρεύουν τα βαρέα μέταλλα από το υποβαθμισμένο 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 προσρόφηση επιτελείται κυρίως από εξωκυτταρικά πολυμερή που παράγουν οι μικροοργανισμοί και εντοπίζονται στο κυτταρικό τοίχωμα. Τα εξωκυτταρικά πολυμερή έχουν τη μορφή κάψας που περιβάλλει το κυτταρικό τοίχωμα (capsular polymers), είτε τη μορφή ρευστού πολυμερούς υλικού που είναι διασπαρμένο στο

μέσο ανάπτυξης (slime polymers). Τα δύο είδη πολυμερών δε φαίνεται να διαφέρουν ως προς την χημική τους σύσταση (Dudman and Wilkinson, 1956). Το χρώμιο βιο-προσροφάται ποσοτικά κυρίως υπό την τρισθενή μορφή του, Cr^{+3} . Συνεπώς, αφού το Cr^{+6} αναχθεί σε Cr^{+3} μέσω των παραπάνω μηχανισμών, το δεύτερο καλείται να προσροφηθεί στη βιομάζα του διαλύματος. Επιπλέον, ορισμένα βακτήρια ευνοούν την κατακρήμνιση του παραγόμενου Cr^{+3} ως υδροξείδιο ή σουλφίδιο μέσω της παραγωγής αμμωνίας, οργανικών βάσεων ή υδροθείου (Stasinakis et al., 2002).

2.4.4 Σύστημα Ενεργού Ιλύος

Το σύστημα ενεργού ιλύος διαθέτει ένα σύνολο χαρακτηριστικών που ευνοούν την επιστράτευση και τον χειρισμό των παραπάνω διεργασιών (αναγωγή, προσρόφηση, κατακρήμνιση):

-Η βιομάζα που εντοπίζεται σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος αποτελεί μικτή καλλιέργεια μικροοργανισμών (κυρίως βακτηρίων). Σε αντίθεση με τις αμιγείς καλλιέργειες, η βιομάζα αυτή προσαρμόζεται εύκολα σε διαφορετικά περιβάλλοντα και δε χρειάζεται αυστηρούς χειρισμούς των συνθηκών περιβάλλοντος.

-Μια άλλη σημαντική ιδιότητα της βιομάζας αυτής είναι η δυνατότητα να συσσωματώνεται. Η βιοπροσρόφηση ενισχύεται σημαντικά από την ύπαρξη των βιοκροκίδων, οι οποίες παρέχουν μεγάλο πλήθος θέσεων προς κατάληψη από το διαλυτό χρώμιο. Αφού το χρώμιο προσροφηθεί απομακρύνεται από το επεξεργαζόμενο νερό μέσω της καθίζησης. Οι σχηματιζόμενες κροκίδες παρουσιάζουν αποδεκτούς τεχνολογικά ρυθμούς καθίζησης. Η καθίζηση βαρύτητας είναι η βιωσιμότερη οικονομικά μέθοδος διαχωρισμού της βιομάζας από το επεξεργασμένο υγρό σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας πλήρους κλίμακας.

-Εξ ορισμού του συστήματος, είναι δυνατή η ρύθμιση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου και συνεπώς η εφαρμογή αερόβιων ή αναερόβιων συνθηκών. Οι τελευταίες καθορίζουν το είδος των μηχανισμών αναγωγής του Cr^{+6} (βλ. 2.4.1).

-Εξ ορισμού του συστήματος, είναι δυνατή η ρύθμιση της συγκέντρωσης των στερεών βιομάζας και του βιολογικού χρόνου παραμονής αυτών. Η ρύθμιση αυτή γίνεται μέσω του ελέγχου της ιλύος, η οποία εν μέρει ανακυκλοφορείται στο σύστημα και εν μέρει απορρίπτεται. Η μεν ποσότητα της βιομάζας (συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών) συνδέεται με την αναγωγική ικανότητα της (βλ. 2.4.1). Η δε ηλικία της βιομάζας (βιολογικός χρόνος παραμονής) συνδέεται με την παραγωγή των εξωκυτταρικών πολυμερών τα οποία καταλύουν την βιοπροσρόφηση (βλ. 2.4.3).

-Η δυνατότητα επιλογής του υποστρώματος, το οποίο μπορεί να έχει καθοριστικό ρόλο στην αναγωγή του Cr^{+6} (βλ. 2.4.2).

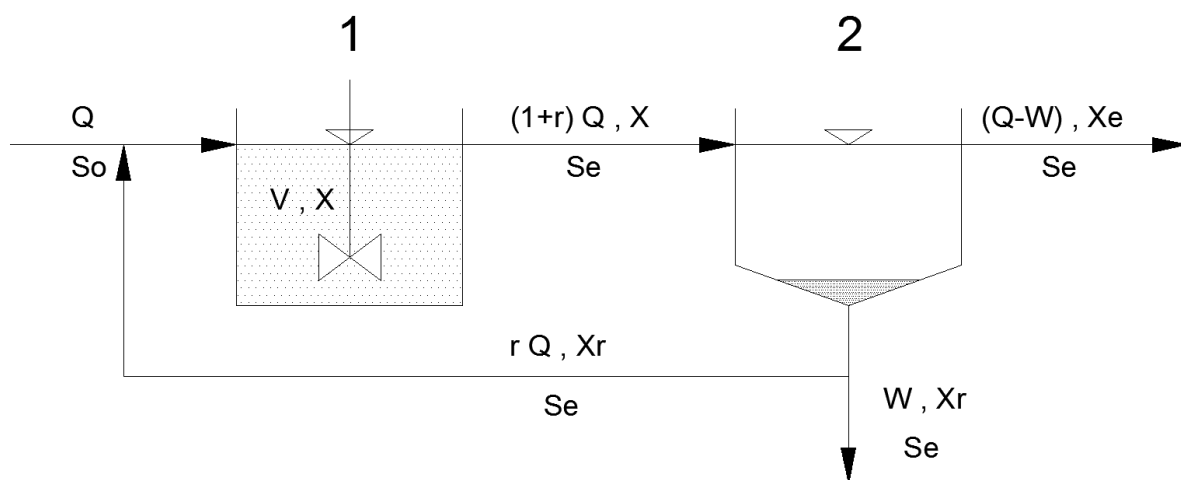
-Το pH του υγρού περιβάλλοντος ενός συστήματος ενεργού ιλύος αυτό-ρυθμίζεται σε τιμές που ευνοούν την κατακρήμνιση (~7), του παραγόμενου από αναγωγή, Cr^{+3} (βλ. 1.2.2). Το κατακρημνισμένο Cr^{+3} , υπό τη μορφή $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, απομακρύνεται προστιθέμενο στη παραγόμενη ιλύ.

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν το σύστημα ενεργού ιλύος μια ιδιαίτερα ελκυστική τεχνολογία απομάκρυνσης του χρωμίου. Το συμπέρασμα αυτό μπορεί να γενικευθεί και για τις διάφορες παραλλαγές του συστήματος ενεργού ιλύος, είτε είναι συνεχούς ροής, είτε διαλείποντος έργου (σύστημα SBR).

Κρίνεται σκόπιμο να προηγηθεί σύντομη περιγραφή των βασικών χαρακτηριστικών και μεγεθών ενός συστήματος ενεργού ιλύος αιωρούμενης βιομάζας, *συνεχούς ροής και διαλείποντος έργου*:

Συνεχούς Ροής

Αποτελεί την πλέον συνήθη διεργασία αιωρούμενης βιομάζας στην επεξεργασία αστικών λυμάτων. Το διάγραμμα ροής φαίνεται στο Σχήμα 2.2.



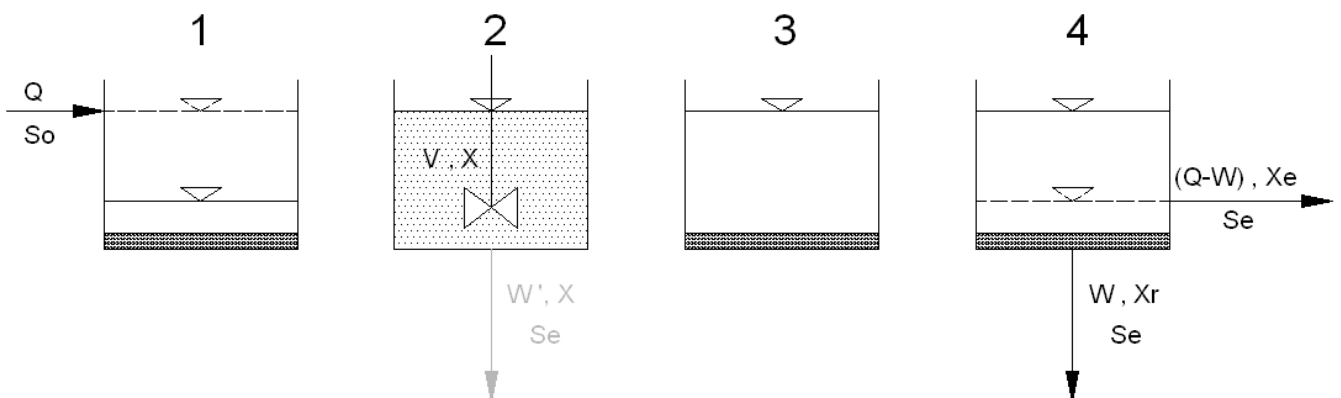
Σχήμα 2.2 Διάγραμμα λειτουργίας συστήματος ενεργού ιλύος συνεχούς λειτουργίας

Στη δεξαμενή αερισμού (1), λαμβάνει χώρα πλήρης ανάδευση και αερισμός μέσω κατάλληλων συστημάτων (διαχυτήρες πεπιεσμένου αέρα, επιφανειακή ανάδευση κτλ), ενώ παράλληλα λαμβάνει χώρα είσοδος ανεπεξέργαστου λύματος με σταθερή και συνεχή παροχή (Q). Στην δεξαμενή αερισμού διεξάγεται ο μεταβολισμός-οξείδωση της αιωρούμενης και διαλυτής οργανικής ύλης (S_o) από τους μικροοργανισμούς (X). Μέρος αυτής αξιοποιείται στην σύνθεση νέας βιομάζας και το υπόλοιπο οξειδώνεται σε CO_2 και νερό ώστε να παραχθεί η απαιτούμενη βιοχημική ενέργεια. Κατόπιν το μικτό υγρό υπερχειλίζει συνεχώς από την δεξαμενή αερισμού προς μια δεξαμενή καθίζησης (2) όπου και λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων (ενεργός ιλύς) με την βοήθεια της βαρύτητας προς τον πυθμένα της δεξαμενής, απ' όπου και απομακρύνεται (W), ενώ ταυτόχρονα ένα μέρος ανακυκλοφορείται προς την δεξαμενή αερισμού (ιλύς ανακυκλοφορίας) (rQ). Το διευγασμένο υπερκείμενο υγρό της δεξαμενής αερισμού υπερχειλίζει για απόρριψη ή περαιτέρω επεξεργασία πριν την τελική διάθεση στο περιβάλλον.

Διαλείποντος Έργου

Ο αντιδραστήρας διαλείποντος έργου ή διαδοχικών φάσεων (sequencing batch reactor, SBR) αποτελεί μία από τις γνωστότερες παραλλαγές της συμβατικής μεθόδου ενεργού ιλύος. Η ειδοποιός διαφορά με το παραπάνω σύστημα είναι ότι συνδυάζει όλα τα στάδια επεξεργασίας σε μία δεξαμενή. Πρόκειται δηλαδή για μια διεργασία πλήρωσης και εκκένωσης (fill-and-draw process), όπου τα διαδοχικά βήματα της βιολογικής οξείδωσης και καθίζησης πραγματοποιούνται στην ίδια δεξαμενή. Η εφαρμογή της τεχνολογίας SBR παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των υπολοίπων συμβατικών μεθόδων βιολογικής επεξεργασίας. Τα εν λόγω πλεονεκτήματα απορρέουν από την εγγενή προσαρμοστικότητα και ευελιξία που παρέχει η κυκλική εναλλαγή λειτουργικών φάσεων, σήμα κατατεθέν της μεθόδου SBR. Έτσι, ο κυκλικός χαρακτήρας της λειτουργίας του SBR μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί οποιαδήποτε χρονική στιγμή, προκειμένου να αντισταθμιστούν τυχόν μεταβολές στις συνθήκες επεξεργασίας, στα χαρακτηριστικά της εισροής, ή στις απαιτήσεις ποιότητας της παραγόμενης εκροής (Kang et al., 2002).

Η λειτουργία όλων των συστημάτων SBR βασίζεται στη διαδοχική εφαρμογή των κάτωθι λειτουργικών βημάτων (Metcalf & Eddy, 2003):



Σχήμα 2.3 Διάγραμμα λειτουργίας συστήματος ενεργού ιλύος διαλείποντος έργου

1) Βήμα πλήρωσης (fill step), κατά το οποίο λαμβάνει χώρα τροφοδοσία του προς επεξεργασία υγρού αποβλήτου στον αντιδραστήρα σε συνθήκες πλήρους ανάμιξης.

2) Βήμα αντίδρασης (react step), κατά το οποίο λαμβάνει χώρα κατανάλωση του οργανικού υποστρώματος από την ενεργό βιομάζα υπό ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος. Ο τύπος επεξεργασίας (αερόβιος, αναερόβιος, ανοξικός) καθορίζεται από την ρυθμιζόμενη τιμή του διαλυμένου οξυγόνου (DO). Ως εκ τούτου, το βήμα αυτό μπορεί να αποτελείται από εναλλασσόμενες αερόβιες-ανοξικές-αναερόβιες περιόδους, με ή χωρίς αερισμό αντίστοιχα.

3) Βήμα καθίζησης (settle step), κατά το οποίο λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των στερεών από το επεξεργασμένο υγρό απόβλητο σε συνθήκες ηρεμίας, με αποτέλεσμα την παραγωγή διαυγούς υπερκείμενου.

4) Βήμα εκκένωσης (draw/decant step), κατά το οποίο λαμβάνει χώρα απόρριψη του παραγόμενου υπερκείμενου από τον αντιδραστήρα ως εκροή.

Στο πέρας του βήματος αυτού γίνεται η αφαίρεση της περίσσειας ιλύος (W). *Εναλλακτικά*, η αφαίρεση της περίσσειας ιλύος μπορεί να γίνει στο πέρας του 2^{ου} βήματος. Ο όγκος λάσπης που θα αφαιρείται ωστόσο θα είναι σαφώς μεγαλύτερος από αυτόν που θα αφαιρούταν στο 4^ο βήμα ($W' > W$). Ο όγκος αυτός καθορίζεται άμεσα από το ισοζύγιο μάζας των μικροοργανισμών (X) στο σύστημα ($W'X = WXr \rightarrow W' = WXr/X$)

Χαρακτηριστικό μέγεθος της λειτουργίας των συστημάτων αυτών είναι ο Βιολογικός Χρόνος Παραμονής ή αλλιώς η ηλικία της ιλύος (Sludge Retention Time, SRT), Θ_c :

$$\Theta_c = \frac{V X}{WXr + (Q - W)Xe}$$

2.5 Ερευνητικά Αποτελέσματα επί της Απομάκρυνσης Χρωμίου από την Ενεργό Ιλύ

Τα ερευνητικά αποτελέσματα κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- 1) Αποτελέσματα σχετικά με την ανθεκτικότητα και τον εγκλιματισμό της βιομάζας στο Cr^{+6}
- 2) Αποτελέσματα σχετικά με τη βιολογική αναγωγή του Cr^{+6} σε Cr^{+3}
- 3) Αποτελέσματα σχετικά με τη βιολογικά επαγόμενη χημική αναγωγή του Cr^{+6} σε Cr^{+3}
- 4) Αποτελέσματα σχετικά με τη βιοπροσρόφηση ή/και κατακρήμνιση του παραγόμενου Cr^{+3}

Η κατηγοριοποίηση αυτή ακολουθεί τα στάδια-διεργασίες μέσω των οποίων απομακρύνεται το ολικό χρώμιο με τη χρήση συστήματος ενεργού ιλύος:

- i) Αναγωγή Cr^{+6} (βιολογική ή/και βιολογικά επαγόμενη) σε Cr^{+3}
- ii) Απομάκρυνση του παραγόμενου Cr^{+3} (μέσω κατακρήμνισης ή/και προσρόφησης)

Τα αποτελέσματα και οι παρατηρήσεις έχουν προκύψει από λειτουργία εργαστηριακών πλόντων διαφόρων συστημάτων ενεργού ιλύος: αερόβια-αναερόβια-ανοξικά, συνεχούς-διαλείπουσας λειτουργίας, με διάφορα οργανικά υποστρώματα, σε διάφορες συγκεντρώσεις και ηλικίες ιλύος και σε διάφορες συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία, διαλυμένο οξυγόνο).

2.5.1 Ανθεκτικότητα-Εγκλιματισμός Βιομάζας στο Cr^{+6}

Η δυνατότητα βιομετατροπής του Cr^{+6} σε Cr^{+3} μπορεί να διαφέρει μεταξύ μικροοργανισμών. Επιπλέον διαφορετικά βακτήρια μπορούν να ανέχονται διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr^{+6} . Συνεπώς, μια σημαντική πρόκληση που πρέπει να ξεπεραστεί πριν την εφαρμογή της βιολογικής απομάκρυνσης του Cr^{+6} είναι η τοξικότητά του, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε κυτταρική αδρανοποίηση, δυσχεραίνοντας έτσι και την απόδοση της απομάκρυνσης.

Η βιβλιογραφία παρέχει πολλές αναφορές που περιγράφουν την τοξική επίδραση του Cr^{+6} στην ενεργό ιλύ και ειδικά, στον ρυθμό αναπνοής και ανάπτυξης των βακτηρίων.

Ωστόσο, οι παρατηρούμενες επιδράσεις του Cr^{+6} στην ενεργό ιλύ είναι συχνά αντικρουόμενες.

-Από τους Barth et al. (1965) και Moore et al. (1961) είχε παρατηρηθεί ότι η παρουσία Cr^{+6} σε τιμές 10-50 mg/l δεν είχε σημαντική επίδραση στην απόδοση της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων. Επιπρόσθετα, σε συγκέντρωση Cr^{+6} 5 mg/l, οι Moore et al. (1961) έδειξαν ότι η μονάδα επεξεργασίας με χρώμιο απέδιδε καλύτερα σε σχέση με την μονάδα ελέγχου (χωρίς χρώμιο).

-Οι Gokcay and Yetis (1991) παρατήρησαν ότι η συνεχής τροφοδοσία 1-25 mg/l Cr^{+6} σε, εγκλιματισμένο σε χρώμιο, αερόβιο σύστημα ενεργού ιλύος προκάλεσε επαγωγή μικροβιακής ανάπτυξης.

-Ωστόσο, οι Lamb and Tollefson (1973) έδειξαν ότι ξαφνική προσθήκη 5 mg/l Cr^{+6} σε σύστημα ενεργού ιλύος είχε ως αποτέλεσμα 50% μείωση της απομάκρυνσης οργανικού υποστρώματος. Σύμφωνα με τους Gokcay and Yetis (1991) αυτά τα αντικρουόμενα ερευνητικά αποτελέσματα πιθανότατα σχετίζονται με το βαθμό εγκλιματισμού της βιομάζας στο τοξικό Cr^{+6} .

-Οι Vankova et al. (1999) ανέφεραν ότι συγκεντρώσεις Cr^{+6} 40-90 mg/l σε διάρκεια έκθεσης 1 h αναχαίτισαν τον ρυθμό αναπνοής της ενεργού βιομάζας κατά 50%.

-Οι Madoni et al. (1999) βρήκαν ότι 1h έκθεσης της ενεργού ιλύος σε 100 mg/l Cr^{+6} μείωσαν την ταχύτητα αποξυγόνωσης (OUR) κατά 21.5%.

-Οι Maziersky et al. (1995) παρατήρησαν μια συνεχή μείωση της μέγιστης ειδικής ταχύτητας αύξησης, μ_m με την παρουσία 2-11 mg/l Cr^{+6} .

-Σύμφωνα με τους Stasinakis et al. (2002), συγκεντρώσεις Cr^{+6} ίσες με 1mg/l προκάλεσαν μικρή έως μηδαμινή αναχαίτιση στις τιμές της μέγιστης ειδικής ταχύτητας αύξησης των μη-εγκλιματισμένων μικροοργανισμών, μ_m και στο συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα, Y_H . Αντίθετα, συγκεντρώσεις Cr^{+6} ίσες ή μεγαλύτερες των 10 mg/l αναχαίτισαν σημαντικά τις τιμές των συγκεκριμένων κινητικών παραμέτρων. Ο εγκλιματισμός της βιομάζας στο Cr^{+6} και η ύπαρξη μεγαλύτερων ηλικιών ιλύος συνέβαλλε στη μείωση της παρατηρούμενης τοξικότητας του Cr^{+6} .

-Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές, συγκεντρώσεις Cr^{+6} ίσες με 0.5 mg/l αναχαίτισαν σημαντικά τη διεργασία της νιτροποίησης ($\Theta_c = 8$ ημέρες). Αντίθετα, η απομάκρυνση του οργανικού υποστρώματος επηρεάστηκε σε μικρό βαθμό παρουσία συγκεντρώσεων Cr^{+6} έως και 5 mg/l, υποδεικνύοντας τη μεγαλύτερη ευαισθησία των αυτότροφων νιτροποιητών στο Cr^{+6} , σε σύγκριση με τους ετερότροφους. Στην ίδια ηλικία ιλύος, συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1 mg/l Cr^{+6} σταδιακά μείωσαν την ποικιλότητα των τροχόζων και πρωτόζων και επηρέασαν την αφθονία των νηματοειδών μικροοργανισμών. Ως αποτέλεσμα, μειώθηκε η κατανομή μεγέθους των αιωρούμενων στερεών και ευνοήθηκε η παρουσία μικροσκοπικών βιοκροκίδων και ελεύθερα διεσπαρμένων βακτηρίων στο ανάμεικτο υγρό.

Μπορεί λοιπόν να εξαχθεί το ασφαλές συμπέρασμα ότι ο εγκλιματισμός της βιομάζας της ενεργού ιλύος στο Cr^{+6} , συμβάλει στην ανάπτυξη ανθεκτικών μικροοργανισμών στην τοξικότητά του. Συντηρητικά μπορεί να εξαχθεί επίσης ότι, η βιομάζα της ενεργού ιλύος ανέχεται ικανοποιητικά συγκεντρώσεις Cr^{+6} 0-10 mg/l.

Από τη μελέτη της παραπάνω βιβλιογραφίας, ένα αξιοποιήσιμο συμπέρασμα είναι ότι εγκλιματισμένη σε Cr^{+6} ενεργός ιλύς αναμένεται να απομακρύνει αποδοτικά τιμές Cr^{+6} τουλάχιστον 0-10 mg/l.

2.5.2 Βιολογική Αναγωγή Cr^{+6}

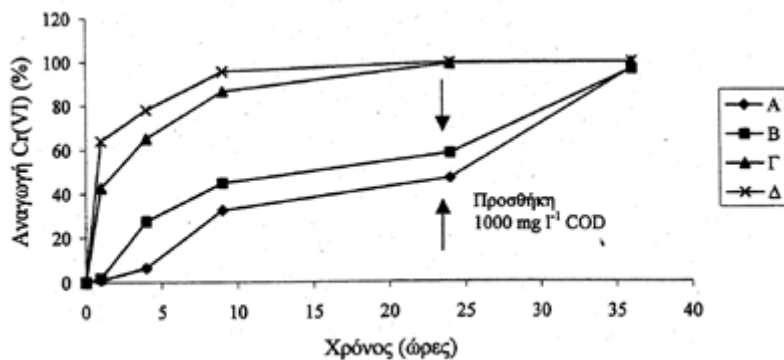
Τα συλλεχθέντα ερευνητικά αποτελέσματα επιλέχθηκε να παρουσιάζουν την παρατηρημένη βιολογική αναγωγή σε σχέση με την :

- i) Επίδραση Υποστρώματος
- ii) Επίδραση Περιβαλλοντικών Συνθηκών (DO, T)
- iii) Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cr^{+6} (Cr^{+6}_0)
- iv) Επίδραση Συγκέντρωσης Ενεργού Ιλύος (MLSS)

2.5.2.1 Επίδραση Υποστρώματος

Σύμφωνα με τους Stasinakis et al. (2002), η χρήση αντιδραστήρων ελέγχου που περιείχαν μόνο υπόστρωμα, ρυθμιστικό διάλυμα και Cr^{+6} , έδειξε ότι δεν πραγματοποιήθηκε αβιοτική αναγωγή του Cr^{+6} . Αντίστροφα, παρουσία βιομάζας και Cr^{+6} , αλλά απουσία υποστρώματος, πάλι δεν παρατηρήθηκε αναγωγή του Cr^{+6} .

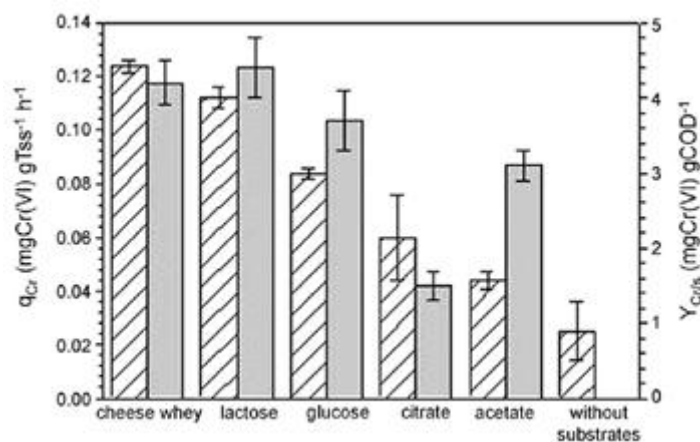
Για να γίνει κατανοητή η επίδραση της συγκέντρωσης του οργανικού υποστρώματος στην αναγωγή του Cr^{+6} από την ενεργό ιλύ, ο ερευνητής διεξήγαγε batch πειράματα με αερόβια μη-εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ, για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις COD (οξικό οξύ): 100, 500, 1000, 2000 mg/l. Τα πειράματα έγιναν με αρχική συγκέντρωση Cr^{+6} =5 mg/l και MLSS=4000 mg/l. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ολόκληρη η συγκέντρωση του COD οξειδώθηκε στους αντιδραστήρες. Από το Διάγραμμα 2.3 προκύπτει ότι η αναγωγή των 5 mg/l Cr^{+6} σχεδόν ολοκληρώθηκε 24 ώρες μετά την προσθήκη 1000 και 2000 mg/l COD.



Διάγραμμα 2.3 Αναγωγή Cr^{+6} (%) σε αρχικές συγκεντρώσεις COD: 100mg/l (Α), 500mg/l (Β), 1000mg/l (Γ) και 2000 mg/l (Δ) (αρχική συγκέντρωση Cr^{+6} =5.0mg/l, MLSS=4000mg/l) (πηγή:Stasinakis et al., 2002)

Η παρουσία χαμηλότερων αρχικών συγκεντρώσεων COD συντέλεσε σε χαμηλότερη αναγωγή του Cr^{+6} , αποδεικνύοντας ότι η αναγωγή του μπορεί να περιορίζεται από το δότη ηλεκτρονίων. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώθηκε μετά από εμβολιασμό με οξικό οξύ (συγκέντρωση COD ίση με 1000 mg/l) των αντιδραστήρων Α και Β, 24 ώρες μετά την έναρξη του κάθε πειράματος. Αυτή η προσθήκη επέτρεψε την πλήρη αναγωγή του υπολειμματικού διαλυτού Cr^{+6} κατά την διάρκεια των επόμενων 12 ωρών του πειράματος.

Οι Orozco et al. (2009) πειραματίστηκαν με 5 διαφορετικές πηγές άνθρακα (υποστρώματα) ως δότες ηλεκτρονίων για την αναγωγή 25 mg/l Cr^{+6} από αερόβια ενεργό ιλύ: ορός γάλακτος, λακτόζη, γλυκόζη, κιτρικό άλας, οξεικό άλας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ρυθμός και η ποσότητα αναγωγής του διέφεραν σημαντικά ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στο Διάγραμμα 2.4.

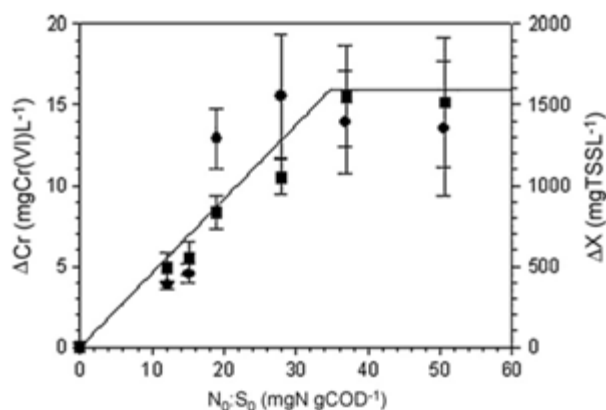


Διάγραμμα 2.4 Επίδραση του τύπου της πηγής άνθρακα στον ειδικό ρυθμό αναγωγής του Cr^{+6} (q_{Cr}) (διαγραμμισμένοι ράβδοι) και στην ποσότητα του Cr^{+6} που απομακρύνθηκε ανά μονάδα καταναλισκόμενου οργανικού υποστρώματος ($Y_{\text{Cr/s}}$) (πλήρεις ράβδοι) (πηγή: Orozco et al., 2009)

Η υψηλότερη ειδική ταχύτητα αναγωγής q_{Cr} (mg Cr^{+6} /g_{MLSS}/h) επιτεύχθηκε με τη χρήση ορού γάλακτος και λακτόζης ως δότη ηλεκτρονίων ακολουθώντας, κατά φθίνουσα σειρά απόδοσης: γλυκόζη>κιτρικό άλας>οξεικό άλας. Ωστόσο, εφαρμόζοντας ισοζύγιο ηλεκτρονίων, έδειξαν ότι λιγότερο από 0.2% των συνολικά μεταφερόμενων ηλεκτρονίων από κάθε υπόστρωμα αξιοποιήθηκε για την αναγωγή του Cr^{+6} . Το υπόλοιπο 99.8% χρησιμοποιήθηκε για σύνθεση νέας βιομάζας και για την παραγωγή ενέργεια, ανάγοντας το μοριακό οξυγόνο O_2 . Η παρατηρούμενη αναγωγή λοιπόν, κρίνεται βιολογική.

Στην ίδια εργασία, μέσω πειραμάτων με διαφορετικούς λόγους αρχικού αζώτου προς αρχικό άνθρακα (No/So), επέδειξαν ότι η βιολογική αναγωγή του Cr^{+6} σχετίζεται με την φάση κυτταρικού πολλαπλασιασμού (ΔX). Συγκεκριμένα, η μέγιστη ταχύτητα αναγωγής του χρωμίου λαμβάνει χώρα όταν η πηγή άνθρακα και αζώτου δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα.

Τα παραπάνω πορίσματα συνοψίζονται στο Διάγραμμα 2.5. Το ευθύγραμμο τμήμα του διαγράμματος (No/So>28-38) υποδηλώνει ότι δεν ήταν δυνατή περαιτέρω αύξηση της κυτταρικής αναπαραγωγής και της αναγωγής χρωμίου. Σε αυτές τις περιπτώσεις η πηγή άνθρακα ήταν περιοριστικός παράγοντας των δύο αυτών διεργασιών.



Διάγραμμα 2.5 Παραγωγή βιομάζας (ΔX) και κατανάλωση Cr^{+6} (ΔCr) ως συνάρτηση του αρχικού λόγου πηγής αζώτου προς πηγή άνθρακα ($N_0:S_0$) (πηγή: Orozco *et al.*, 2009)

Τέλος, από τα πειράματα της ίδιας εργασίας, προέκυψε ότι η μικροβιακή κοινότητα μπορεί να εγκλιματίζεται σε νέο περιβάλλον με παρουσία χρωμικών. Επιπλέον, τα νέα κύτταρα που παράγονται παρουσία Cr^{+6} διατηρούν την αναγωγική ικανότητα των μητρικών.

Η υπεροχή της γλυκόζης έναντι του οξεικού άλατος, ως χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα στην αναγωγή του Cr^{+6} , παρατηρήθηκε και από άλλη ομάδα ερευνητών. Οι Tekerlorouli *et al.* (2010), εργαζόμενοι σε batch αντιδραστήρες με βιομηχανική ιλύ μονάδος επιμεταλλώσεων, εξέτασαν την αναγωγή του Cr^{+6} ως προς δύο πηγές άνθρακα (οξεικό νάτριο και ζάχαρη/δισακχαρίτης γλυκόζης). Η αλλαγή του υποστρώματος τροποποίησε ριζικά τη δομή της μικροβιακής κοινότητας από βακτήρια σε μύκητες, με τους οποίους επιτεύχθηκαν μεγαλύτεροι ρυθμοί αναγωγής. Σε συνδυασμό με το πόρισμα των παραπάνω ερευνητών (ελάχιστο μέρος του υποστρώματος χρησιμοποιείται ως δότης ηλεκτρονίων για την αναγωγή του Cr^{+6}) συμπεραίνεται ότι το υπόστρωμα μπορεί να επάγει την αναγωγή του Cr^{+6} μέσω αλλαγής της μικροβιακής κοινότητας, παρά μέσω της χημικής αντίδρασης αυτού με το Cr^{+6} .

Οι Chen *et al.* (2005), πειραματίστηκαν με γλυκόζη ως υπόστρωμα σε αερόβια και αναερόβια ενεργό ιλύ σε αντιδραστήρες μικρής διάρκειας λειτουργίας (short-term batch), με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

MLSS= 9600 mg/l

COD₀= 281, 562, 1125 mg/l (1 mg γλυκόζης = 1 mg COD)

Cr^{+6}_0 = 9.81 mg/l.

HRT= 24 d (=χρόνος επαφής-αντίδρασης)

SRT=18 d

Αερόβια: DO= 8 mg/l

Αναερόβια: DO= 0 mg/l

Παρατήρησαν ότι η αύξηση της γλυκόζης επηρέασε αρνητικά την απομάκρυνση του χρωμίου τόσο της αερόβιας, όσο και της αναερόβιας βιομάζας. Επίσης, οι υψηλές δόσεις γλυκόζης ανέστειλαν σημαντικά την αερόβια απομάκρυνση χρωμίου από την 1^η ώρα της αντίδρασης. Ωστόσο, η μέση απομάκρυνση χρωμίου σε αναερόβιες συνθήκες, ήταν

υψηλότερη από ότι σε αερόβιες συνθήκες, και στις 3 κλιμακούμενες συγκεντρώσεις γλυκόζης (Πίνακας 2.3).

Πίνακας 2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στην απόδοση απομάκρυνσης του χρωμίου

Glucose concentration (mg/l)	Time (h)	DO (mg/l)	Chromium removal efficiency (%)	Cr(VI) TCr	
				Cr(VI)	TCr
281.3	1	0	Average	14.11	9.15
			STDEV ^a	0.74	0.61
	8	Average	8.13	4.20	
		STDEV	0.67	0.55	
	24	0	Average	74.23	70.12
			STDEV	0.56	0.67
8	Average	67.76	61.49		
	STDEV	0.78	0.74		
562.5	1	0	Average	10.33	6.18
			STDEV	0.59	0.86
	8	Average	3.75	1.46	
		STDEV	0.31	0.11	
	24	0	Average	60.45	55.27
			STDEV	0.85	0.91
8	Average	53.39	48.65		
	STDEV	0.79	0.48		
1125.0	1	0	Average	7.87	4.04
			STDEV	0.31	0.26
	8	Average	1.79	0.75	
		STDEV	0.16	0.08	
	24	0	Average	49.48	43.34
			STDEV	0.73	0.22
8	Average	42.07	37.56		
	STDEV	0.54	0.17		

^a Abbreviation STDEV: standard deviation.

Σύμφωνα με τους ερευνητές, μια πιθανή αιτία για την συσχέτιση αυτή, είναι ότι οι μη-εγκλιματισμένοι μικροοργανισμοί της ιλύος, προτιμούν να αξιοποιήσουν τη γλυκόζη στις μεταβολικές τους δραστηριότητες παρά στην αναγωγή του Cr⁺⁶. Η τάση αυτή αυξάνεται αυξανόμενης της παρουσίας της γλυκόζης στο διάλυμα.

Τέλος, οι ερευνητές σημειώνουν ότι για να επιτευχθεί αποδοτικότερη απομάκρυνση χρωμίου θα πρέπει η συγκέντρωση γλυκόζης να διατηρηθεί χαμηλή, χωρίς ωστόσο να επηρεάσει αρνητικά την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που ευθύνονται για την απομάκρυνση (βελτιστοποίηση διεργασιών).

Οι ίδιοι ερευνητές, πειραματιζόμενοι σε συνεχές σύστημα αερόβιας-αναερόβιας ενεργού ιλύος εξέτασαν και πάλι την επίδραση της συγκέντρωσης της εισρέουσας γλυκόζης στην απομάκρυνση χρωμίου. Ωστόσο, το σύστημα αυτό ήταν μακροπρόθεσμης λειτουργίας (100 ημέρες) και δεχόταν υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr⁺⁶.

MLSS= 3500 mg/l

COD_o= 1125 mg/l (1 mg γλυκόζης = 1 mg COD)

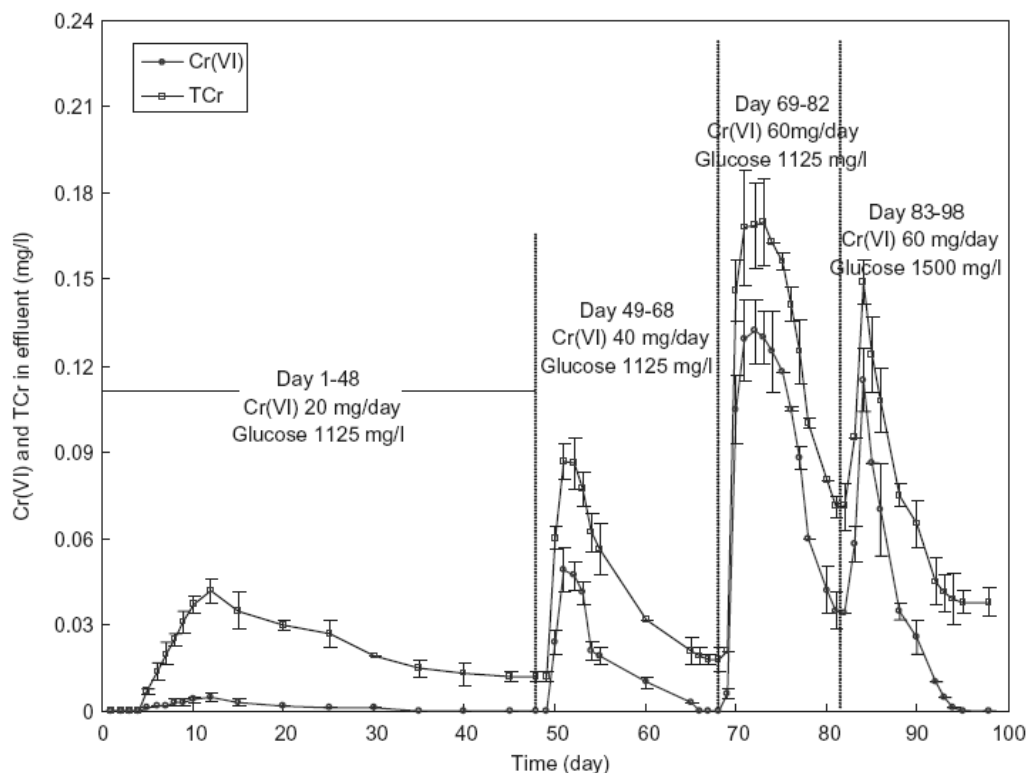
Cr⁺⁶_o= 20-60 mg/l.

SRT=18 d

Αερόβια: DO= 6.2-6.6 mg/l

Αναερόβια: DO= 0 mg/l

Το χρονικό προφίλ εξασθενούς (Cr(VI)) και ολικού χρωμίου (TCr), στην έξοδο του συστήματος, αποδίδεται στο Διάγραμμα 2.6.



Διάγραμμα 2.6 Επίδραση της αύξησης του Cr+6 στις συγκεντρώσεις του χρωμίου στην εκροή του συστήματος (πηγή:Chen *et al.*, 2005)

Την 83^η ημέρα, η συγκέντρωση της γλυκόζης στην είσοδο αυξήθηκε από τα 1125 mg/l στα 1500 mg/l, χωρίς παράλληλη αύξηση της συγκέντρωσης του Cr⁺⁶ στην είσοδο. Ως αποτέλεσμα, οι τιμές εξόδου του Cr⁺⁶, και αναλόγως του TCr, αυξήθηκαν ραγδαία. Ωστόσο, από την 85^η ημέρα και έπειτα, οι συγκεντρώσεις τους μειώθηκαν σταδιακά και σταθεροποιήθηκαν την 95^η ημέρα, και μάλιστα σε σημαντικά χαμηλότερες τιμές.

Η αύξηση της γλυκόζης επέφερε απότομη μείωση της απόδοσης απομάκρυνσης του χρωμίου. Η παρατήρηση αυτή είναι συνεπής και με τα batch πειράματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Ωστόσο, στο συνεχές σύστημα μακράς λειτουργίας, η διαταραχή αυτή αποσβένεται συν τω χρόνω, λόγω του εγκλιματισμού της βιομάζας στις νέες συνθήκες. Επιπρόσθετα, η αύξηση της γλυκόζης επέφερε τελικώς αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης του χρωμίου.

Αξιοποιήσιμα πορίσματα:

- Η αναγωγή του Cr⁺⁶ περιορίζεται σε περιπτώσεις ανεπάρκειας υποστρώματος, το οποίο δρα ως δότης ηλεκτρονίων για την αναγωγή του.
- Από τα διάφορα υποστρώματα ανάπτυξης της ενεργού ύλης, αποδοτικότερα για την απομάκρυνση χρωμίου προκύπτουν ο ορός γάλακτος και η γλυκόζη.
- Το υπόστρωμα μπορεί να επάγει την αναγωγή του Cr⁺⁶ μέσω αλλαγής της μικροβιακής κοινότητας, παρά μέσω της χημικής αντίδρασης αυτού με το Cr⁺⁶.

- Η βιολογική αναγωγή του Cr^{+6} σχετίζεται με την φάση κυτταρικού πολλαπλασιασμού (ΔΧ). Συγκεκριμένα, η μέγιστη ταχύτητα αναγωγής του χρωμίου λαμβάνει χώρα όταν η πηγή άνθρακα και αζώτου δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα.

-Αύξηση του υποστρώματος μπορεί να οδηγήσει αρχικά σε μείωση της απομάκρυνσης του χρωμίου και, μετά τον εγκλιματισμό της βιομάζας, στη βελτίωση της.

2.5.2.2 Επίδραση Περιβαλλοντικών Συνθηκών (DO, T)

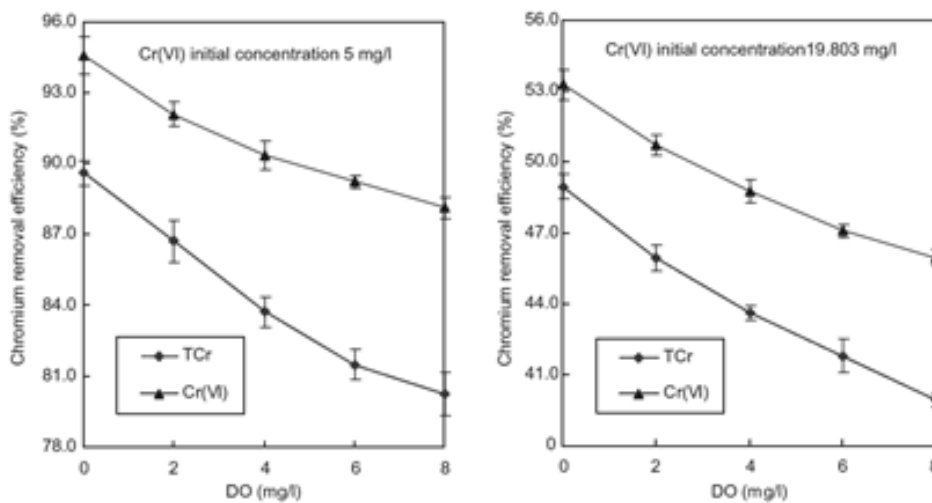
Οι παράγοντες DO και T παρουσιάζονται στην ίδια ενότητα, διότι στην βιβλιογραφία συχνά συν-εξετάζονται. Στη βιβλιογραφία, κυριαρχεί η άποψη ότι η βιολογική απομάκρυνση του Cr^{+6} ταυτίζεται με την μικροβιακή ενζυματική αναγωγή του σε Cr^{+3} (Imai and Gloyna, 1990, Schmieman et al., 1998, Wang and Xiao, 1995). Η αύξηση του οξυγόνου στο σύστημα ενεργού ιλύος παρεμβαίνει στην ενζυματική αυτή αναγωγή, με αποτέλεσμα την μειωμένη απομάκρυνση χρωμίου. Οι Komori et al. (1990), μελετώντας αμιγή καλλιέργεια του στελέχους *E. cloacae* HO1, παρατήρησαν ότι η απόδοση απομάκρυνσης του Cr^{+6} μειώθηκε με αύξηση του DO, παρά το γεγονός ότι τα κύτταρα αναπτύσσονταν σαφώς ταχύτερα υπό αερόβιες, παρά αναερόβιες, συνθήκες. Όταν το DO ήταν πάνω από 4.5 mg/l στα πειράματά τους, παρατήρησαν ισχυρή αναστολή της απομάκρυνσης Cr^{+6} . Επιπλέον, δεν παρατηρήθηκε απομάκρυνση Cr^{+6} στις αερόβιες καλλιέργειες (DO>6.0 mg/l)

Στη βιβλιογραφία εμφανίζεται και μια άλλη πιθανή εξήγηση της μείωσης της απομάκρυνσης του Cr^{+6} με αύξηση του DO: Το χρώμιο, μέσω της ειδικής προσρόφησης, προσροφάται στη βακτηριακή επιφάνεια και έπειτα ανάγεται στις κροκίδες της ενεργού ιλύος (Imai and Gloyna, 1990). Η αύξηση της ροής του αέρα (μέσω της οποίας επιτυγχάνεται τεχνητά η αύξηση του DO στο διάλυμα) δυσχεραίνει την ειδική προσρόφηση με επακόλουθη μείωση της αναγωγής του Cr^{+6} .

Η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου, DO, στην παρατηρούμενη αναγωγή του φαίνεται επίσης να εξαρτάται από το είδος του μικροοργανισμού. Συγκεκριμένα, οι Shen και Wang (1993), σε πειράματα με τον μικροοργανισμό *E.Coli*, υποστήριξαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του DO αναχαίτισε την αναγωγή του Cr^{+6} και ότι οι αναερόβιες καλλιέργειες έδειξαν υψηλότερη ταχύτητα αναγωγής του Cr^{+6} σε σχέση με τις αερόβιες. Αντίθετα, οι Guha et al. (2001), σε πειράματα με το μικροοργανισμό *Shewanella alga*, υποστήριξαν ότι για τις περισσότερες των συγκεντρώσεων που εφαρμόστηκαν η αναγωγή του Cr^{+6} ήταν παρόμοια τόσο υπό αερόβιες, όσο και υπό αναερόβιες συνθήκες. Στη μέγιστη όμως αρχική συγκέντρωση Cr^{+6} που εφαρμόστηκε, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη αναγωγή του Cr^{+6} υπό αερόβιες συνθήκες. Συνεπώς, η μεγάλη ποικιλότητα των μικροοργανισμών σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος, οδηγεί στην υπόθεση ότι η αναγωγή του Cr^{+6} από την ενεργό ιλύ ενδέχεται να πραγματοποιείται τόσο υπό αερόβιες, όσο και υπό αναερόβιες συνθήκες (Stasinakis et al., 2002).

Όπως έχει σημειωθεί, η απομάκρυνση του Cr^{+6} οφείλεται κατ'αρχήν στο σχηματισμό του σε Cr^{+3} , που αποτελεί το προϊόν αναγωγής του Cr^{+6} . Η επίδραση της θερμοκρασίας (T) στην απόδοση της αναγωγής αυτής έχει διαπιστωθεί ότι ακολουθεί εξίσωση τύπου Arrhenius για το εύρος 10-30° C (Ohtake et al., 1990; Shenand Wang, 1994b). Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η μετατροπή του Cr^{+6} σε Cr^{+3} επιταχύνεται, και ως εκ τούτου, η απομάκρυνση του Cr^{+6} βελτιώνεται. Παρόμοια ευρήματα έχουν αναφερθεί από τους Chen and Hao (1997) και Wang and Xiao (1995). Οι μελέτες των Chen and Hao (1997) έδειξαν ότι η ικανότητα απομάκρυνσης του Cr^{+6} ήταν πολύ υψηλότερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Πειραματιζόμενοι επί αμιγούς καλλιέργειας του στελέχους *Bacillus* sp., οι Wang and Xiao (1995) παρατήρησαν ότι η απομάκρυνση του Cr^{+6} αυξήθηκε ραγδιαία με τη θερμοκρασία, σε θερμοκρασίες κάτω των 30° C.

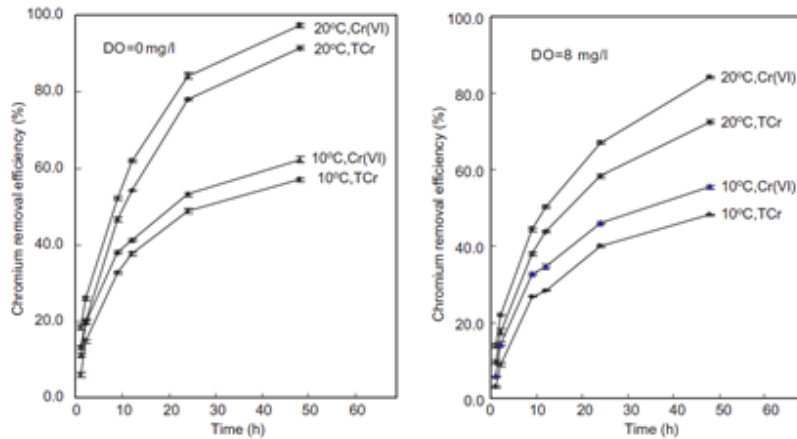
Οι Chen et al. (2005) εργάστηκαν σε 5 batch αντιδραστήρες. Ρυθμίζοντας την παροχή αέρα, μελέτησαν το σύστημα από αερόβιες (DO=8 mg/l) έως αναερόβιες (DO=0 mg/l) συνθήκες, καθώς και σε δύο θερμοκρασίες περιβάλλοντος (T =10° , 20° C). Οι 5 batch αντιδραστήρες λειτούργησαν ταυτόχρονα σε διαφορετικά επίπεδα DO. Η επιρροή του DO στην απομάκρυνση του TCr και του Cr^{+6} αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 2.7a, για αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}^{+6}_0 = 5 \text{ mg/l}$ και 19.80 mg/l, αντίστοιχα, χρόνο επαφής HRT= 24h και MLSS= 9600 mg/l :



Διάγραμμα 2.7a Επίδραση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) στην απόδοση απομάκρυνσης του χρωμίου (πηγή:Chen et al., 2005)

Είναι προφανές ότι η απομάκρυνση χρωμίου από το σύστημα μειώθηκε με την αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου και στις δύο αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου. Βασιζόμενοι στη παρατήρηση αυτή, οι ερευνητές προτείνουν τη διατήρηση του DO σε χαμηλά επίπεδα σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος που στόχο έχει την αποδοτική απομάκρυνση χρωμίου.

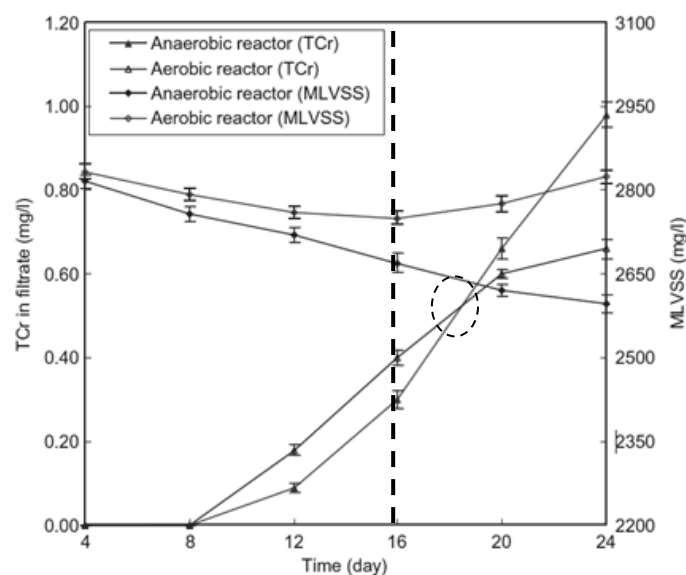
Στον ίδιο κύκλο πειραμάτων εξετάστηκε και η επίδραση της θερμοκρασίας των αντιδραστήρων στην απομάκρυνση του χρωμίου, που αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 2.7b.



Διάγραμμα 2.7b Επίδραση της θερμοκρασίας (T) στην απόδοση απομάκρυνσης του χρωμίου (πηγή:Chen *et al.*, 2005)

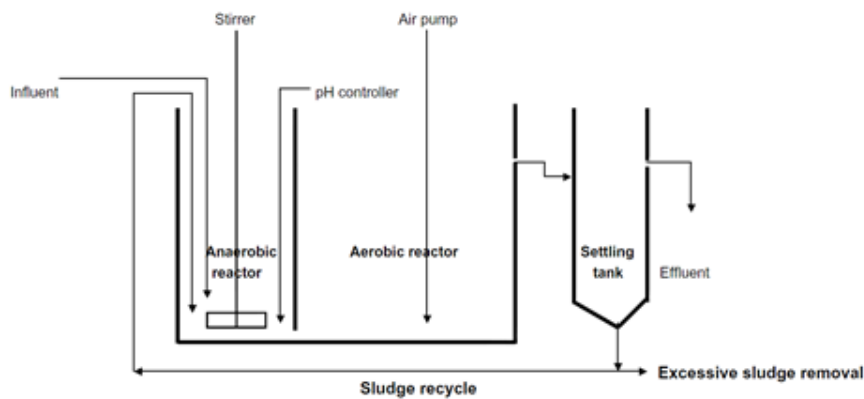
Προκύπτει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από 10^o C στους 20^o C αύξησε την απόδοση της απομάκρυνσης του χρωμίου. Στο ίδιο διάγραμμα αποτυπώνεται και η δυσμενής επιρροή της αύξησης του DO στην απομάκρυνση χρωμίου, για την οποία έγινε λόγος παραπάνω. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση ήταν υψηλότερη υπό αναερόβιες (DO= 0 mg/l) συνθήκες από ότι υπό αερόβιες (DO=8 mg/l). Επιπλέον, η συν-εξέταση DO και T στην απομάκρυνση χρωμίου έδειξε ότι η αναερόβια απομάκρυνση ήταν πιο ευαίσθητη στην αλλαγή θερμοκρασίας σε σχέση με την αερόβια. Τέλος, είναι εμφανές ότι η απομάκρυνση του χρωμίου αυξάνεται συν τω χρόνω.

Οι ίδιοι ερευνητές μελέτησαν 2 αντιδραστήρες διάρκειας λειτουργίας 24 ημερών τροφοδοτούμενοι με βιομάζα άπαξ: έναν αερόβιο (DO = 6.2-6.6 mg/l) και έναν αναερόβιο (DO= 0.0 mg/l). Το διαλυτό ολικό χρώμιο (TCr) στην έξοδο του αερόβιου και του αναερόβιου αντιδραστήρα αποδίδεται χρονικά μαζί με την αντίστοιχη εξέλιξη των μικροοργανισμών (MLVSS) στο Διάγραμμα 2.8.



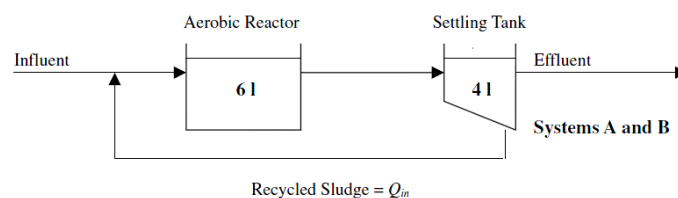
Διάγραμμα 2.8 Χρονική εξέλιξη της βιομάζας και του διαλυτού ολικού χρωμίου στο σύστημα (πηγή:Chen *et al.*, 2005)

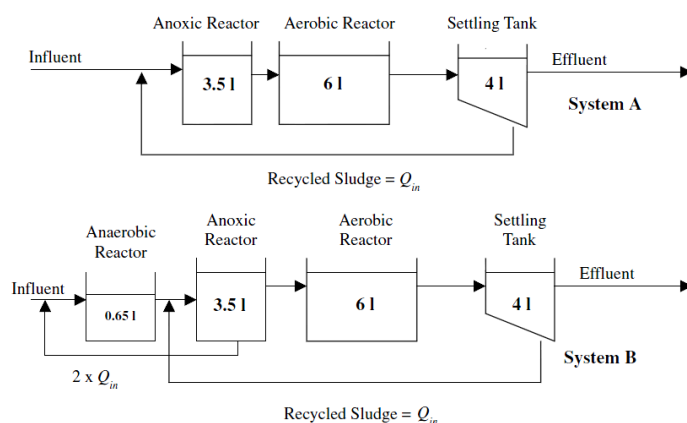
Βραχυπρόθεσμα (μέχρι τη 16^η μέρα), η αναερόβια απομάκρυνση χρωμίου ήταν υψηλότερη από την αερόβια. Αντιθέτως, μετά την 16^η ημέρα λειτουργίας παρατηρείται το αντίθετο. Οι ερευνητές εντοπίζουν τη συμπεριφορά αυτή στη χρονική συμπεριφορά της βιομάζας στα δύο συστήματα (MLVSS). Η πυκνότητα της βιομάζας στα δύο συστήματα κατά την έναρξη λειτουργίας τους κρίνεται παρόμοια. Η συγκέντρωση της και στους δύο αντιδραστήρες μειώθηκε με το χρόνο από την ημέρα 4 έως την ημέρα 16. Ωστόσο, η αναερόβια βιομάζα εξακολουθεί να μειώνεται μετά την 16^η ημέρα, ενώ αντίθετα, η αερόβια αυξάνεται (μετά την διακεκομμένη γραμμή). Κρίνεται λοιπόν δυσχερής η συνεχής απομάκρυνση χρωμίου υπό αναερόβιες συνθήκες, σε μακροπρόθεσμη λειτουργία, χωρίς την επανατροφοδότηση βιομάζας. Βασιζόμενοι στη παραπάνω παρατήρηση, οι ερευνητές προτείνουν και εξετάζουν ένα αναερόβιο-αερόβιο συνεχές σύστημα ενεργού ιλύος. Αυτό τροφοδοτείται με βιομάζα άπαξ και προορίζεται για μακροπρόθεσμη λειτουργία. Εκμεταλλεύεται την υψηλότερη απόδοση της αναερόβιας απομάκρυνσης χρωμίου και την καλύτερα συντηρούμενη αερόβια βιομάζα η οποία ανακυκλοφορείται. Η διάταξη του συστήματος αποδίδεται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4 Διάταξη αναερόβιου-αερόβιου συστήματος συνεχούς ροής για την αναγωγή του Cr^{+6}
(πηγή:Chen *et al.*, 2005)

Οι Stasinakis *et al.* (2002) εργαζόμενοι σε μονάδες ενεργού ιλύος συνεχούς ροής διερεύνησαν την επίδραση του DO στην αναγωγή του Cr^{+6} (αρχική συγκέντρωση 1.0 mg/l). Τα εναλλακτικά συστήματα που δοκίμασαν, αποτελούμενα από συνδυασμό αναερόβιου-αερόβιου αντιδραστήρα και δεξαμενή καθίζησης, παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.5.





Σχήμα 2.5 Εναλλακτικά συστήματα ενεργού ιλύος συνεχούς ροής για την διερεύνηση της επίδρασης του διαλυμένου οξυγόνου (DO) στην αναγωγή του Cr^{+6} (από πάνω προς τα κάτω: αερόβιο, ανοξικό-αερόβιο, αναερόβιο-ανοξικό-αερόβιο) (πηγή: Stasinakis *et al.*, 2002)

Αερόβιος αντιδραστήρας: DO= 5 mg/l

Ανοξικός αντιδραστήρας: DO= 0.2-0.3 mg/l

Αναερόβιος αντιδραστήρας: DO= 0.0 mg/l

Η συμβολή του κάθε συστήματος στην απομάκρυνση του Cr^{+6} παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.3, ως ποσοστιαία απομάκρυνση και ως ειδική ταχύτητα απομάκρυνσης.

Πίνακας 2.4 Αναγωγή του Cr^{+6} (%) και ειδικός ρυθμός αναγωγής του Cr^{+6} στα συστήματα ($\Theta_c=20\text{h}$, COD=300mg/l, MLSS=1500-1700mg/l) (πηγή: Stasinakis *et al.*, 2002)

Experimental system	Cr(VI) reduction (%)	Specific Cr(VI) reduction rate (mg Cr(VI)g ⁻¹ MLSSh ⁻¹)
Aerobic	42 ± 11 (n = 47)	0.014 ± 0.005
Anoxic-aerobic	84 ± 9 (n = 44)	0.027 ± 0.003
Anaerobic-anoxic-aerobic	80 ± 11 (n = 44)	0.025 ± 0.004

Από την σύγκριση αποδόσεων των συστημάτων, προκύπτει ότι η προσθήκη ανοξικού αντιδραστήρα ευνόησε σημαντικά την αναγωγή του Cr^{+6} από την ενεργό ιλύ.

Αξιοποιήσιμα πορίσματα:

-Η απόδοση απομάκρυνσης του Cr^{+6} συνήθως μειώνεται με αύξηση του DO

-Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η μετατροπή του Cr^{+6} σε Cr^{+3} επιταχύνεται, και ως εκ τούτου, η απομάκρυνση του Cr^{+6} βελτιώνεται

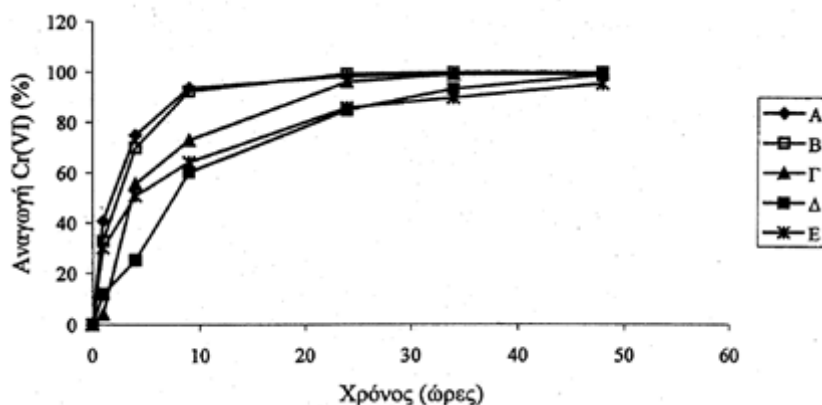
-Είναι δυσχερής η συνεχής απομάκρυνση χρωμίου υπό αναερόβιες συνθήκες, σε μακροπρόθεσμη λειτουργία, χωρίς την επανατροφοδότηση βιομάζας

-Ένα αναερόβιο-αερόβιο συνεχές σύστημα ενεργού ιλύος εκμεταλλεύεται την υψηλότερη απόδοση της αναερόβιας απομάκρυνσης χρωμίου και την καλύτερα συντηρούμενη αερόβια βιομάζα η οποία ανακυκλοφορείται

-Η προσθήκη ανοξικού αντιδραστήρα σε ένα συνεχές σύστημα ενεργού ιλύος ευνοεί σημαντικά την αναγωγή του Cr^{+6} από την ενεργό ιλύ.

2.5.2.3 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cr⁺⁶

Για να γίνει κατανοητή η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr⁺⁶ στην ταχύτητα αναγωγής του Cr⁺⁶, οι Stasinakis et al. διεξήγαγαν batch πειράματα με αερόβια μη-εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ, για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις Cr⁺⁶: 0.5-10 mg/l. Τα πειράματα έγιναν με αρχική συγκέντρωση COD=1000 mg/l και MLSS=4000 mg/l.



Διάγραμμα 2.9 Αναγωγή του Cr⁺⁶ (%) σε πείραμα με αρχικές συγκεντρώσεις Cr⁺⁶₀=0.50mg/l (A), 1.0mg/l (B), 3.0mg/l (Γ), 5,0mg/l (Δ) και 10.0mg/l (E) (αρχική συγκέντρωση COD=1000mg/l, MLSS=4000mg/l) (πηγή:Stasinakis et al., 2002)

Παρατηρήσεις του ερευνητή επί του διαγράμματος:

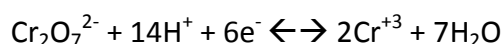
-Ο χρόνος που απαιτήθηκε για την πλήρη αναγωγή του Cr⁺⁶ αυξήθηκε με την αρχική συγκέντρωσή του. Συγκεκριμένα, 9 ώρες μετά την έναρξη των πειραμάτων, περισσότερο από 90% του Cr⁺⁶ είχε αναχθεί στους αντιδραστήρες A (0.5 mg/l) και B (1.0 mg/l). Στους αντιδραστήρες Γ (3.0 mg/l), Δ (5.0 mg/l) και E (10.0 mg/l), παρόμοια ποσοστιαία αναγωγή παρατηρήθηκε μετά από 24, 34 και 48 ώρες αντίστοιχα.

-Η μέση ταχύτητα αναγωγής του Cr⁺⁶, που παρατηρήθηκε κατά τις πρώτες 9 ώρες του πειράματος, αυξήθηκε με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr⁺⁶, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.5:

Πίνακας 2.5 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr⁺⁶₀ στο μέσο ρυθμό αναγωγής του Cr⁺⁶ που παρατηρήθηκε 9 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος (αρχική συγκέντρωση COD=1000mg/l, MLSS=4000mg/l) (πηγή:Stasinakis et al., 2002)

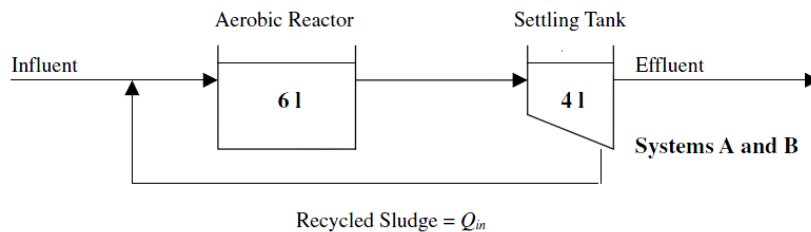
Initial Cr(VI) (mg l ⁻¹)	Average rate of Cr(VI) reduction (mg l ⁻¹ h ⁻¹)
0.5	0.052
1	0.103
3	0.24
5	0.33
10	0.71

Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική θεώρηση, αύξηση στην αρχική συγκέντρωση του Cr⁺⁶ θα πρέπει να ευνοεί τη δράση του Cr⁺⁶ ως δέκτη ηλεκτρονίων, σύμφωνα με την αντίδραση:



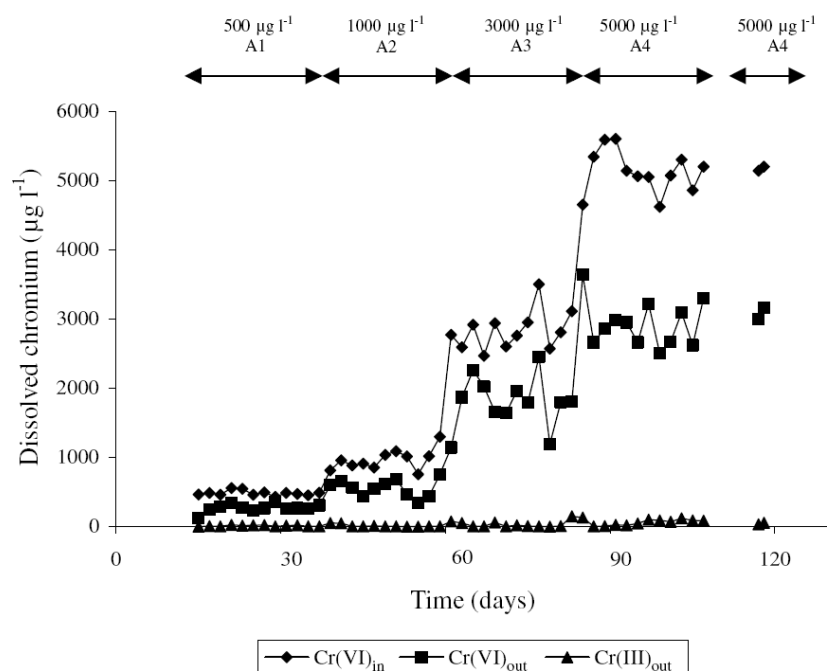
Οι ερευνητές σημειώνουν ότι, η ύπαρξη υψηλότερων αρχικών ταχυτήτων αναγωγής του Cr^{+6} σε περιπτώσεις παρουσίας υψηλότερων αρχικών συγκεντρώσεων Cr^{+6} συμφωνεί με την παραπάνω υπόθεση.

Ο ίδιοι εξέτασαν την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης χρωμίου σε μονάδα συνεχούς ροής. Λειτουργήσαν παράλληλα δύο όμοιες μονάδες αερόβιου αντιδραστήρα-δεξαμενής καθίζησης (Σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6 Αερόβιο σύστημα ενεργού υλίου συνεχούς ροής για την διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης Cr^{+6}_0 στην αναγωγή του Cr^{+6} (πηγή:Stasinakis *et al.*, 2002)

Η Μονάδα Α (System A) λειτουργήσε ως μονάδα ελέγχου χωρίς να δέχεται Cr^{+6} , ενώ στη Μονάδα Β (System B) μετά τη φάση εγκλιματισμού προστέθηκαν διαδοχικά συγκεντρώσεις $\text{Cr}^{+6}_0 = 0.5$ (A1), 1.0 (A2), 3.0 (A3) και 5.0 (A4) mg/l. Η απόκριση του συστήματος ως προς το εξερχόμενο χρώμιο (εξασθενές και τρισθενές) στη διαλυτή φάση παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 2.10.



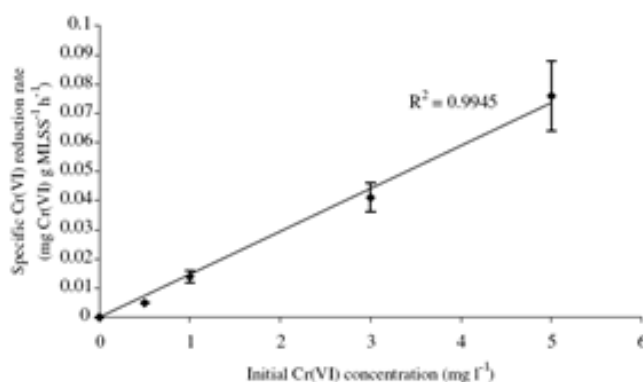
Διάγραμμα 2.10 Συγκεντρώσεις διαλυτού χρωμίου στην είσοδο και έξοδο της Μονάδας Β (πηγή:Stasinakis *et al.*, 2002)

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.6, η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση του Cr^{+6} είχε τιμή $42 \pm 11\%$ και ήταν ανεξάρτητη της αρχικής συγκέντρωσης του Cr^{+6} :

Πίνακας 2.6 Μέση απομάκρυνση Cr+6 (%) από την Μονάδα Β (MLSS=1500-2000mg/l)
(πηγή:Stasinakis *et al.*, 2002)

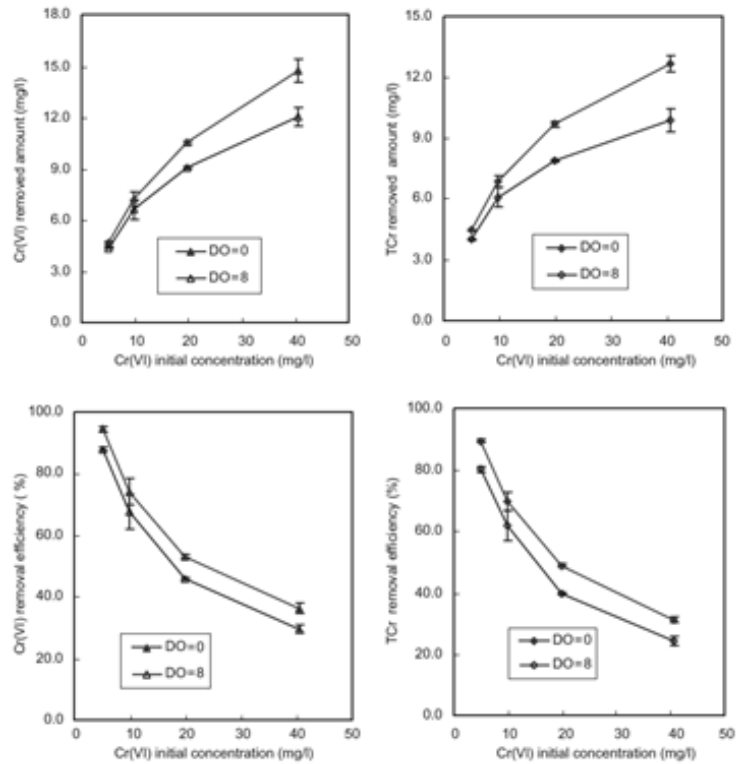
Experimental phases	Cr(VI) _{in} (μg l ⁻¹)	Cr(VI) _{out} (μg l ⁻¹)	Cr(VI) removal/reduction (%)
BA ₁	484 ± 37	267 ± 59	45 ± 13 (n = 12)
BA ₂	967 ± 151	556 ± 123	42 ± 10 (n = 11)
BA ₃	2832 ± 282	1798 ± 377	37 ± 12 (n = 12)
BA ₄	5124 ± 314	2929 ± 337	43 ± 8 (n = 12)
Total			42 ± 11 (n = 47)

Προσδιορισμός της ειδικής ταχύτητας αναγωγής του Cr⁺⁶, q_{Cr} (mg Cr⁺⁶/g_{MLSS}/h) στις διάφορες φάσεις του πειράματος έδειξε ότι, αυτή αυξήθηκε γραμμικά με αύξηση της συγκέντρωσης του Cr⁺⁶₀ (Διάγραμμα 2.11). Σύμφωνα με τους ερευνητές, η συγκεκριμένη παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των πειραμάτων στους αντιδραστήρες διεκοπτόμενης ροής (batch πειράματα, βλ. παραπάνω), υποδεικνύοντας ότι για τις συνθήκες του πειράματος (Cr⁺⁶₀, MLSS) δεν πραγματοποιήθηκε κορεσμός της αναγωγικής ικανότητας των μικροοργανισμών.



Διάγραμμα 2.11 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr⁺⁶₀ στον ειδικό ρυθμό αναγωγής του Cr⁺⁶ στη Μονάδα Β (πηγή:Stasinakis *et al.*, 2002)

Οι Chen *et al.* (2005) εργάστηκαν σε batch αντιδραστήρες τροφοδοτούμενους με διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις Cr⁺⁶₀= 5.00, 9.81, 19.80 και 40.52 mg/l. Τα πειράματα διεξήχθησαν τόσο υπό αερόβιες (DO=0 mg/l), όσο και υπό αναερόβιες (DO=8 mg/l) συνθήκες. Η επιρροή του Cr⁺⁶₀ στην απόλυτη, αλλά και ποσοστιαία, απομάκρυνση του TCr και του Cr⁺⁶ αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 2.12, για DO=0 και 8 mg/l, χρόνο επαφής HRT= 24h και MLSS= 9600 mg/l.



Διάγραμμα 2.12 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr^{+6} στην απομάκρυνση χρωμίου (πηγή:Chen *et al.*, 2005)

Παρατηρήσεις των ερευνητών επί του διαγράμματος:

- Ενώ η απομάκρυνση του χρωμίου (εξασθενούς και ολικού) σε απόλυτες μονάδες (mg/l) αυξάνεται με την αύξηση του Cr^{+6} , η απόδοση απομάκρυνσης (% του Cr^{+6}) μειώνεται.
- Η συμπεριφορά αυτή είναι ποιοτικά ανεξάρτητη του DO, αν και παρατηρείται η ποσοτική υπεροχή της αναερόβιας απομάκρυνσης έναντι της αερόβιας.

Οι ερευνητές σημειώνουν ότι η αρνητική επιρροή της αύξησης της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου στην απόδοση απομάκρυνσης του οφείλεται στην τοξικότητα και το υψηλό οξειδωτικό δυναμικό των χρωμικών (CrO_2^{-4}). Η βιολογική διεργασία της ενζυματικής αναγωγής του Cr^{+6} αναστάληκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτού.

Παρόμοιες παρατηρήσεις σημειώθηκαν και από άλλους ερευνητές. Οι Chen and Hao (1997) εξέτασαν την αναερόβια επεξεργασία του χρωμίου και ανέφεραν ότι η απόδοση απομάκρυνσης του Cr^{+6} μειώθηκε σημαντικά για αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}^{+6} > 5$ mg/l. Οι μελέτες των Chirva and Wang (2000) έδειξαν ότι η μέση απόδοση αναγωγής του Cr^{+6} αυξήθηκε με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Cr^{+6} , μέχρι τη (βέλτιστη) τιμή των 20 mg/l. Ωστόσο, η μέση απόδοση αναγωγής άρχισε να ελαττώνεται για αρχικές συγκεντρώσεις $\text{Cr}^{+6} > 20$ mg/l.

Οι ερευνητές Chen et al. (2005) εργαζόμενοι στο συνεχές αναερόβιο-αερόβιο σύστημα του Σχήματος 2.4, μελέτησαν την απόκριση του διαλυτού Cr^{+6} και TCr στην έξοδο, για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις Cr^{+6} στην είσοδο. Το χρονικό προφίλ των Cr^{+6} και TCr στην έξοδο έχει παρατεθεί ήδη στο Διάγραμμα 2.6, κατά την εξέταση της επίδρασης του

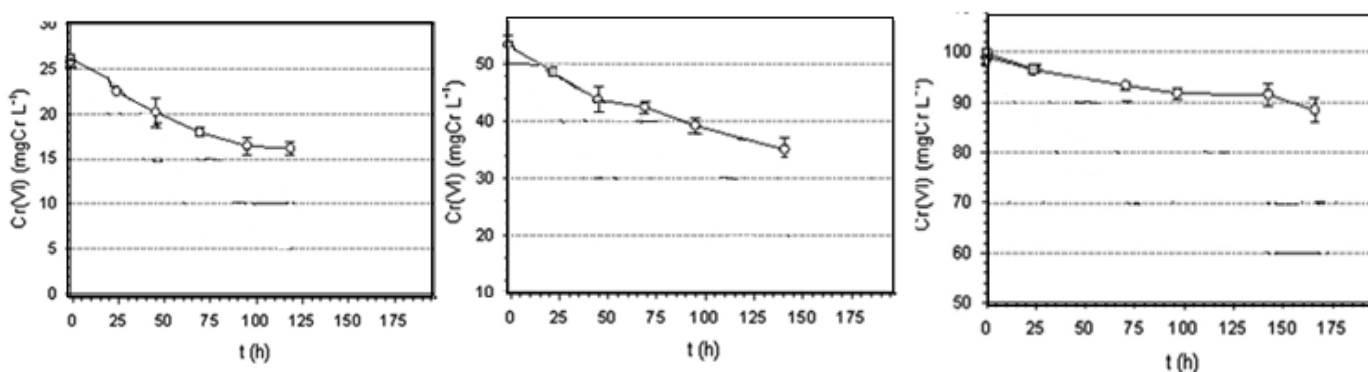
υποστρώματος. Παρατηρείται ότι η αύξηση του εισερχόμενου Cr^{+6} την 49^η ημέρα (20→40 mg/l) και η περαιτέρω αύξηση την 69^η ημέρα (40→60 mg/l) οδήγησε σε αξιοσημείωτη αύξηση των εξερχόμενων Cr^{+6} και TCr. Η αύξηση αυτή διήρκεσε τις πρώτες λίγες μέρες αλλά ακολουθήθηκε από, παρόμοιου ρυθμού, μείωση. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η αύξηση του Cr^{+6} οδηγεί αρχικά σε σημαντικά μειωμένη απόδοση της απομάκρυνσης χρωμίου, η οποία όμως βελτιώνεται με την πάροδο του χρόνου. Οι ερευνητές υπολόγισαν την ποσοστιαία απομάκρυνση του εισερχόμενου χρωμίου μια ημέρα πριν τις αυξήσεις του Cr^{+6} (Πίνακας 2.7).

Πίνακας 2.7 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr^{+6} στην απομάκρυνση χρωμίου από το αναερόβιο-αερόβιο σύστημα ενεργού ιλύος συνεχούς ροής (πηγή:Chen *et al.*, 2005)

Time (day)	Influent Cr(VI) (mg/day)	Influent glucose (mg/l)	Chromium removal efficiency (%)	
			Cr(VI)	TCr
48	20	1125	100 ± 0.04	98.56 ± 0.08
68	40	1125	100 ± 0.02	98.92 ± 0.04
82	60	1125	98.64 ± 0.07	97.16 ± 0.04
98	60	1500	100 ± 0.06	98.48 ± 0.10

Διαπιστώνεται, και εδώ, ότι η απομάκρυνση του χρωμίου (εξασθενούς και ολικού) σε απόλυτες μονάδες (mg/l) αυξάνεται με την αύξηση του Cr^{+6} . Η απόδοση απομάκρυνσης όμως (εκφρασμένη ως % Cr^{+6}) μειώνεται, αν και ελαφρώς (μετά τη προσθήκη 60 mg/l). Ο εγκλιματισμός της βιομάζας στο Cr^{+6} αποτελεί, όπως και στην επιρροή υποστρώματος, θετικό παράγοντα για την ανάσχεση της αρνητικής επιρροής των υψηλών Cr^{+6} .

Οι ερευνητές Orozcoa *et al.* (2009) εκτέλεσαν πείραμα αναγωγής Cr^{+6} από αερόβια ενεργό ιλύ με MLSS= 700 ± 50 mg/l και COD= 5000 mg/l (1500 mg/l ορό γάλακτος). Η απόδοση του αντιδραστήρα ελέγχθηκε σε αρχικές συγκεντρώσεις Cr^{+6}_0 = 25, 50, 100 mg/l. Η χρονική εξέλιξη του Cr^{+6} για τις 3 διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φαίνονται στο Διάγραμμα 2.13.



Διάγραμμα 2.13 Χρονική εξέλιξη του Cr^{+6} για τις 3 διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις (πηγή:Orozcoa *et al.*, 2009)

Πίνακας 2.8 Ποσότητα Cr^{+6} που απομακρύνθηκε σε σχέση με τις 3 αρχικές συγκεντρώσεις Cr^{+6}_0
(πηγή: Orozco *et al.*, 2009)

Cr(VI) (mgCr L^{-1})	ΔCr_{AS} (mgCr L^{-1})
25	13.39 ± 3.51
50	16.15 ± 2.45
100	13.42 ± 2.72

Παρατηρείται ότι ενώ η απόδοση απομάκρυνσης μειώνεται με την αύξηση του Cr^{+6}_0 (μειώνεται η κλίση των καμπυλών του διαγράμματος), η ποσότητα χρωμίου που απομακρύνεται είναι περίπου σταθερή: ανήχθηκαν 11-16mg/l Cr^{+6} ανεξαρτήτως της αρχικής συκέντρωσης. Η παρατήρηση αυτή δεν είναι συνεπής με τις προηγούμενες μελέτες (δηλαδή, αύξηση της απομάκρυνσης χρωμίου σε απόλυτες μονάδες). Ωστόσο, η (περίπου σταθερή) ποσότητα που ανήχθηκε στα τρία πειράματα αντιστοιχεί σε αναλογία $(11-16 \text{ mg/l } \text{Cr}^{+6}) / (5 \text{ mg/l COD}) = 2.2-3.2 \text{ mg}_{\text{Cr}^{+6}}/\text{g}_{\text{COD}}$. Ο λόγος αυτός εμφανίζεται συχνά στη βιβλιογραφία και θεωρείται σταθερός.

Αξιοποιήσιμα πορίσματα:

- Ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη αναγωγή του Cr^{+6} αυξάνεται με την αρχική συκέντρωση του.
- Η ειδική ταχύτητα αναγωγής του Cr^{+6} ($\text{mg}_{\text{Cr}^{+6}}/\text{g}_{\text{MLSS}}/\text{h}$) αυξάνεται με αύξηση της αρχικής συκέντρωσης Cr^{+6}_0 , εφόσον δεν πραγματοποιείται κορεσμός της αναγωγικής ικανότητας των μικροοργανισμών.
- Η απομάκρυνση του χρωμίου (εξασθενούς και ολικού) σε απόλυτες μονάδες (mg/l) αυξάνεται με την αύξηση του Cr^{+6}_0 . Η απόδοση απομάκρυνσης όμως (εκφρασμένη ως % Cr^{+6}_0) μειώνεται.
- Αύξηση του Cr^{+6}_0 μπορεί να οδηγήσει αρχικά σε μείωση της απομάκρυνσης του χρωμίου και, μετά τον εγκλιματισμό της βιομάζας, στη βελτίωση της.

2.5.2.4 Επίδραση Συκέντρωσης Ενεργού Ιλύος (MLSS)

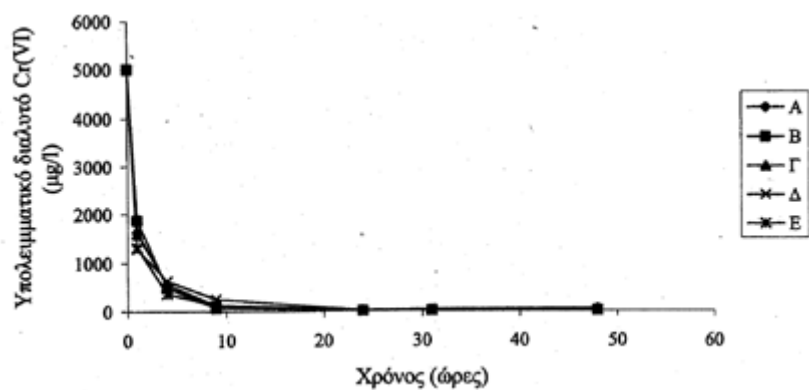
Στη βιβλιογραφία συχνά ανφέρεται ότι τόσο η συνολική ικανότητα αναγωγής του Cr^{+6} , όσο και η ταχύτητα αναγωγής του εξαρτάται από την συκέντρωση των αιωρούμενων στερεών. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αιτιολογείται με την υποθεση της πεπερασμένης αναγωγικής ικανότητας των μικροοργανισμών (reduction finite capacity) (Shen and Wang, 1995; Wang and Shen, 1997). Η πεπερασμένη αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών υποδεικνύει το μέγιστο ποσοστό Cr^{+6} που μπορεί να αναχθεί από αυτούς, και η ύπαρξή της αποδίδεται στη σταδιακή τοξική δράση του Cr^{+6} στα κύτταρα και συγκεκριμένα στους μηχανισμούς αναγωγής του Cr^{+6} σε Cr^{+3} (Shen and Wang, 1995). Η ικανότητα αναγωγής χάνεται πλήρως, όταν προσεγγιστεί η πεπερασμένη ικανότητα αναγωγής των μικροοργανισμών.

Προκύπτει ότι ένα πρακτικό μέγεθος για την περιγραφή της αναγωγικής ικανότητας των μικροοργανισμών είναι ο λόγος της μάζας του αρχικού Cr^{+6}_0 προς τη μάζα των μικροοργανισμών που καλούνται να το ανάξουν ($\text{mg}_{\text{Cr}^{+6}}/\text{g}_{\text{MLSS}}$). Στη βιβλιογραφία, φαινόμενα κορεσμού της αναγωγικής ικανότητας των μικροοργανισμών έχουν αναφερθεί,

ύστερα από εφαρμογή συγκεντρώσεων Cr^{+6} της τάξης των 50-250 mg/l, σε κύτταρα συγκέντρωσης 500 mg/l (Philip et al., 1998). Αυτό αντιστοιχεί σε οριακή αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών εύρους 0.10 - 0.50 $\text{mg}_{\text{Cr}^{+6}}/\text{g}_{\text{MLSS}}$.

Οι μελέτες των Chen and Hao (1996) έδειξαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της βιομάζας βελτίωσε την απομάκρυνση Cr^{+6} . Στη περίπτωση καλλιέργειας του στελέχους E. coli ATCC 33456, οι Shen and Wang (1994a) παρατήρησαν ότι ενώ η απόδοση απομάκρυνσης του Cr^{+6} αυξήθηκε με αύξηση της κυτταρικής πυκνότητας, η ειδική απομάκρυνση ($\text{mg}_{\text{Cr}^{+6}}/\text{g}_{\text{MLSS}}$) μειώθηκε. Πλήρης αναγωγή του Cr^{+6} έλαβε χώρα μόνο υπό υψηλή συγκέντρωση βιομάζας.

Οι Stasinakis et al. (2002) μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης ενεργού ιλύος στην αναγωγή του Cr^{+6} σε αντιδραστήρες διεκοπτόμενης ροής που περιείχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών (MLSS), αλλά ίδια συγκέντρωση Cr^{+6}_0 ίση με 5 mg/l.



Διάγραμμα 2.14 Υπολειμματική συγκέντρωση διαλυτού Cr^{+6} σε πειράματα με αρχικές συγκεντρώσεις MLSS=10000mg/l (A), 5600mg/l (B), 3400mg/l (Γ), 1720mg/l (Δ) και 1180mg/l (E) (αρχικές συγκεντρώσεις COD=1000mg/l, $\text{Cr}^{+6}_0=5.0\text{mg/l}$) (πηγή:Stasinakis et al., 2002)

Παρατηρείται ότι πραγματοποιήθηκε πλήρης αναγωγή του Cr^{+6} σε 24 h, σε όλες τις συγκεντρώσεις ενεργού ιλύος που εξετάστηκαν. Επιπλέον, η μέση ταχύτητα αναγωγής (σε $\text{mg}_{\text{Cr}^{+6}}/\text{l/h}$) δε φάνηκε να επηρεάζεται από τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών (στο Διάγραμμα 2.14 οι καμπύλες σχεδόν ταυτίζονται, οπότε η κλίσεις τους- $\text{mg}_{\text{Cr}^{+6}}/\text{l/h}$ - τείνουν να είναι ίσες). Σύμφωνα με τον ερευνητή, είναι πιθανόν ότι η εφαρμοζόμενη συγκέντρωση ($\text{Cr}^{+6}_0 = 5 \text{ mg/l}$) δεν ήταν αρκετά υψηλή ώστε να προκαλέσει κορεσμό της αναγωγικής ικανότητας των αιωρούμενων στερεών (MLSS), που στα πειράματα ήταν άνω των 1200 mg/l

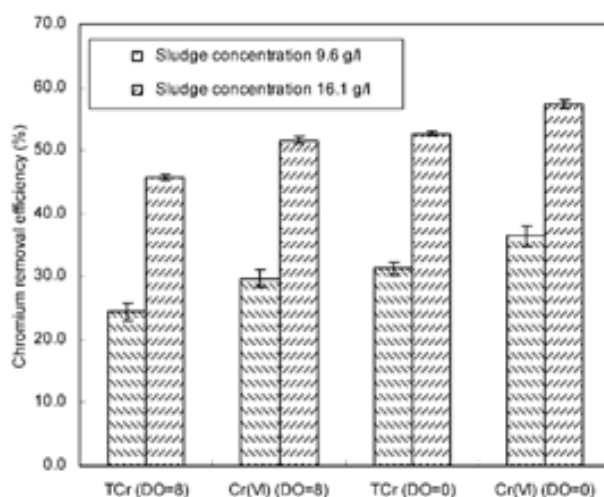
Ωστόσο, η ειδική ταχύτητα αναγωγής του Cr^{+6} (δηλαδή η ταχύτητα αναγωγής ανηγμένη στη μάζα των στερεών) ήταν υψηλότερη στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις ενεργού ιλύος, το οποίο είναι αναμενόμενο εφόσον μειώνεται ο παρανομαστής (MLSS) με τον αριθμητή (ταχύτητα αναγωγής) σταθερή.

Στον Πίνακα 2.9 φαίνεται η σταθερότητα της ταχύτητας αναγωγής και η μεταβολή της ειδικής ταχύτητας αναγωγής σε σχέση με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών.

Πίνακας 2.9 Επίδραση συγκέντρωσης ιλύος στη μέση και ειδική ταχύτητα αναγωγής (αρχική συγκέντρωση COD=1000mg/l, Cr⁺⁶₀=5.0mg/l) (πηγή: Stasinakis *et al.*, 2002)

Συγκέντρωση ενεργού ιλύος (g l ⁻¹ MLSS)	Μέση ταχύτητα αναγωγής (mg l ⁻¹ h ⁻¹)			Ειδική ταχύτητα αναγωγής (mg Cr(VI) g ⁻¹ MLSS h ⁻¹)
	4 h	9 h	24 h	24 h
10	1.11	0.54	0.21	0.021
5.6	1.13	0.55	0.21	0.038
3.4	1.11	0.55	0.21	0.062
1.7	1.09	0.53	0.21	0.124
1.2	1.16	0.54	0.21	0.175

Οι Chen *et al.* (2005) εξέτασαν δύο συγκεντρώσεις ιλύος (MLSS=9.6, 16.1 mg/l) ως προς την επιρροή τους στην απομάκρυνση χρωμίου (Cr⁺⁶₀= 40.52 mg/l) σε αερόβιες (DO= 8 mg/l) και αναερόβιες (DO= 0 mg/l) συνθήκες. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στο Διάγραμμα 2.15.



Διάγραμμα 2.15 Επίδραση συγκέντρωσης ιλύος στην απόδοση απομάκρυνσης του χρωμίου (πηγή: Chen *et al.*, 2005)

Παρατηρείται ότι η απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου (εξασθενούς και ολικού) αυξήθηκε με την αύξηση των αιωρούμενων στρεών υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Οι ερευνητές εντοπίζουν τη συμπεριφορά αυτή στην παρουσία μεγαλύτερου αριθμού διαθέσιμων περιοχών προσρόφησης που αναμένεται με την αύξηση της συγκέντρωσης στερεών. Οι περιοχές αυτές διατίθενται για πρόσληψη του Cr⁺⁶ είτε στο κυτταρόπλασμα και στο κυτταρικό τοίχωμα ή στα εξωκυτταρικά πολυμερή, η οποία ακολουθείται από αναγωγή του. Ωστόσο, η απομάκρυνση του Cr⁺⁶ εκφραζόμενη ανά γραμμάριο ενεργού ιλύος (ειδική απομάκρυνση) προκύπτει σαφώς λιγότερο σημαντική (Πίνακας 5.10). Ως εκ τούτου, οι ερευνητές κρίνουν αντιοικονομική την αύξηση των MLSS για επίτευξη μεγαλύτερης ειδικής ταχύτητας αναγωγής του Cr⁺⁶.

Πίνακας 2.10 Επίδραση συγκέντρωσης ιλύος στην ειδική απόδοση απομάκρυνσης του χρωμίου
(πηγή: *Chen et al., 2005*)

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

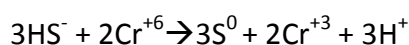
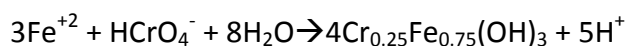
^a Abbreviation STDEV: standard deviation.

Αξιοποιήσιμα πορίσματα:

- Η οριακή αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών κυμαίνεται στο εύρος 0.10 - 0.50 $\text{mg}_{\text{Cr}^{+6}}/\text{g}_{\text{MLSS}}$.
- Η απόδοση απομάκρυνσης του Cr^{+6} (ως % Cr^{+6}_0) αυξάνεται με αύξηση των MLSS. Σε φορτίσεις ($\text{mg}_{\text{Cr}^{+6}}/\text{g}_{\text{MLSS}}$) αρκετά μικρότερες της οριακής αναγωγικής ικανότητας, η απόδοση απομάκρυνσης τείνει να είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης των MLSS.
- Η ειδική απομάκρυνση ($\text{mg}_{\text{Cr}^{+6}}/\text{g}_{\text{MLSS}}$) μειώνεται με αύξηση των MLSS.

2.5.3 Χημική Βιολογικά επαγόμενη Αναγωγή

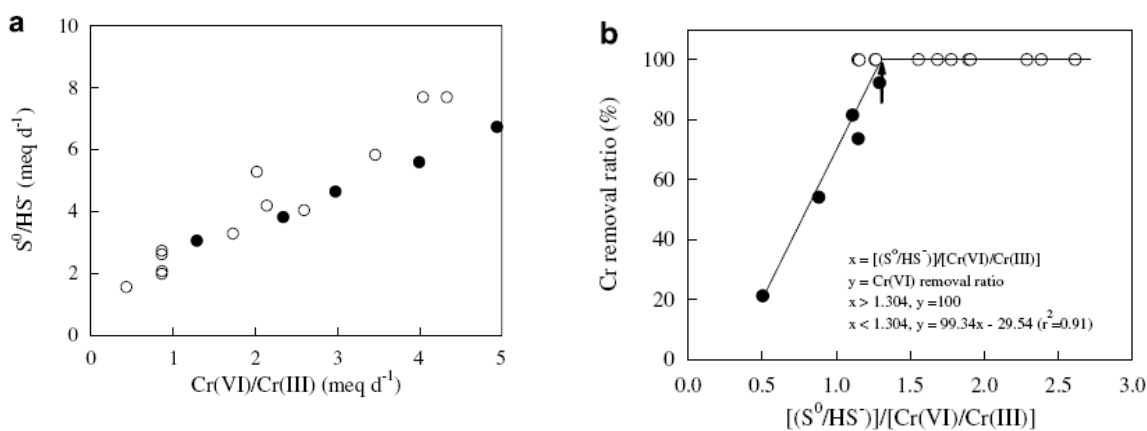
Στη βιβλιογραφία συναντώνται ομάδες μικροοργανισμών των οποίων τα προϊόντα του μεταβολισμού τους προσφέρονται ως αναγωγείς του Cr^{+6} . Πρόκειται για τα θειο-αναγωγικά και τα σιδηρο-αναγωγικά βακτήρια. Ελλείψη οξυγόνου ($\text{DO} = 0$), τα πρώτα ανάγουν τα θειικά SO_4^{-2} σε HS^- , ενώ τα δεύτερα ανάγουν τα οξειδία τρισθενούς σιδήρου Fe^{+3} σε υδροξείδια δισθενούς σιδήρου Fe^{+2} . Η αναγωγή συνοδεύεται από την οξείδωση υποστρώματος για την παραγωγή, της απαραίτητης γι'αυτά, ενέργειας. Ωστόσο τα προϊόντα HS^- , Fe^{+2} μπορούν να ανάγουν το Cr^{+6} σε Cr^{+3} σύμφωνα με τις παρακάτω οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις:



Η αναγωγή αυτή χαρακτηρίζεται σαφώς χημική, αλλά προαπαιτεί την πραγματοποίηση βιολογικών διεργασιών για να λάβει χώρα (τα προϊόντα της αναπνόης των βακτηρίων δρουν ως αντιδρώντα της αναγωγής του Cr^{+6}).

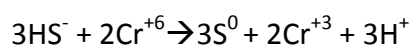
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ερευνητών σχετικά με τη χρήση θειο-αναγωγικών και σιδηρο-αναγωγικών βακτηρίων για την (χημική) αναγωγή του Cr⁺⁶.

Οι Chang et al. (2007) μελέτησαν έναν θειογεννή (αναερόβιο) βιοαντιδραστήρα με υψηλές συγκεντρώσεις σε SO₄⁻² ως προς την αναγωγή του Cr⁺⁶ (225±5 mg/l). Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν ώστε να προσδιοριστεί εάν το Cr⁺⁶ ανάγεται βιολογικά ή χημικά, μέσω οξείδωσης του, παραγόμενου από τα θειο-αναγωγικά βακτήρια, HS⁻ σε στοιχειακό S⁰. Έθεσαν την υπόθεση ότι αν το Cr⁺⁶ αναγόταν κυρίως ενζυματικά-βιολογικά, τότε το HS⁻ θα συσσωρευόταν γρήγορα στο διάλυμα (εφόσον δε θα οξειδωνόταν σε S⁰ από το Cr⁺⁶). Το Διάγραμμα 2.15 αποδίδει τη σχέση μεταξύ της βακτηριακής αναγωγής του HS⁻ και της αναγωγής του Cr⁺⁶, όταν το HS⁻ βρισκόταν σε περίσσεια.



Διάγραμμα 2.16 Σχέση μεταξύ του ρυθμού αναγωγής του Cr⁺⁶ και του ρυθμού παραγωγής του HS⁻ (a) και παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση απομάκρυνσης του Cr⁺⁶ (πηγή: Chang et al., 2007)

Οι ερευνητές προτείνουν ότι η ακόλουθη χημική εξίσωση ως την πιο πιθανή περιγραφή του μηχανισμού αναγωγής του Cr⁺⁶ στο σύστημα:

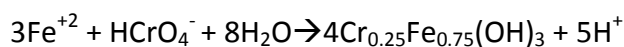


Εκτίμησαν ότι περίπου 30% περίσσεια HS⁻ ήταν αρκετή για πλήρη απομάκρυνση του Cr⁺⁶. Η στοιχειομετρία έδειξε ότι περίπου 63% των ηλεκτρονίων από τη κατανάλωση του οργανικού υποστρώματος χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή των SO₄⁻² σε HS⁻. Όταν τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια από την οξείδωση του HS⁻ σε S⁰ ήταν τουλάχιστον 1.3 φορές παραπάνω από αυτά για την αναγωγή του Cr⁺⁶ σε Cr⁺³, το Cr⁺⁶ απομακρυνόταν πλήρως. Οι ερευνητές τελικώς συμπεραίνουν ότι μπορεί να αναμένεται αναγωγή του Cr⁺⁶ σε αναερόβιο περιβάλλον πλούσιο σε θειικά, καθώς τα παραγόμενα σουλφίδια από την βιο-αναγωγή των θειικών συμμετέχουν στην αναγωγή του Cr⁺⁶.

Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι τα βιολογικά παραγόμενα σουλφίδια HS⁻ από αναερόβιους SBR εύκολα αντιδρούν με βαρέα μέταλλα (όπως το χρώμιο) και σχηματίζουν αδιάλυτα κατακρημνίσματα της μορφής Me_xS_y, τα οποία στη συνέχεια απομακρύνονται με την βιολογική λάσπη.

Οι Hansel et al. (2002) έδειξαν ότι η αναγωγή του Cr^{+6} σε Cr^{+3} πραγματοποιήθηκε από τον σιδηρο-αναγωγέα *Shewanella alga*. Ο τελευταίος παράγει Fe^{+2} από την αναγωγή υδροξειδίων του Fe^{+3} . Ο Fe^{+2} δρά αποτελεσματικά ως αναγωγέας του Cr^{+6} με έναν μέγιστο διατηρήσιμο ρυθμό αναγωγής $5.5 \text{ g}_{\text{Cr}^{+6}}/\text{mg}_{\text{SS}}/\text{h}$.

Σε σιδηρο-αναγωγικά περιβάλλοντα, η αναγωγή του Cr^{+6} από τον δισθενή σίδηρο Fe^{+2} ευνοείται κινητικά. Η αναγωγή και η αδρανοποίηση των χρωμικών είναι αποτέλεσμα μιας συνδυασμένης, βιοτικής-αβιοτικής αντίδρασης, στην οποία ο Fe^{+2} , που παράγεται κατά τον μεταβολισμό του σιδήρου, καταλύει την αναγωγή του Cr^{+6} . Συγκεκριμένα, ο δισθενής σίδηρος, Fe^{+2} που παράγεται από σιδηροαναγωγικά βακτήρια, ανάγει το Cr^{+6} και συνεπώς ο ίδιος οξειδώνεται σε τρισθενή, Fe^{+3} και συμπλοκοποιείται με το παραγόμενο Cr^{+3} υπό μορφή υδροξειδίου, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Ωστόσο, τα σιδηροαναγωγικά βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιήσουν το παραπροϊόν υδροξειδίου του Cr^{+3} - Fe^{+3} ως περαιτέρω μεταβολικό υπόστρωμα αναγεννώντας έτσι τον Fe^{+2} . Ο τελευταίος προσφέρεται για εκ νέου αναγωγή υπολειπόμενου Cr^{+6} . Προκύπτει λοιπόν, ότι ο σίδηρος μπορεί να συμμετέχει στην αναγωγή του Cr^{+6} σε ποσότητες ανάλογες ενός καταλύτη. Βασιζόμενοι σε αυτόν τον βιο-χημικό κύκλο που συντηρούν οι μικροοργανισμοί, οι ερευνητές σημειώνουν ότι αξιόλογες ποσότητες Cr^{+6} μπορούν να ανάγονται σε περιβάλλοντα με πολύ χαμηλά επίπεδα σιδήρου.

Ωστόσο, καθώς ο σίδηρος ανακυκλώνεται ($\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ - $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$), παραμένει σταθερή η συγκέντρωσή του στο διάλυμα. Αντίθετα, το Cr^{+3} αυξάνεται καθώς ανάγονται όλο και μεγαλύτερες ποσότητες Cr^{+6} . Συνεπώς, το παραπροϊόν υδροξειδίου του Fe^{+3} - Cr^{+3} μετά από κάθε «κύκλο» εμπλουτίζεται σε κλάσμα Cr^{+3} , τείνοντας να λάβει την καθαρή μορφή υδροξειδίου $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Η διαλυτότητα του συμπλόκου υδροξειδίου του Fe^{+3} - Cr^{+3} αυξάνεται αυξανόμενης της αναλογίας $\text{Cr}^{+3}/\text{Fe}^{+3}$ δηλαδή αυξανόμενου του Cr^{+3} . Αυτό μειώνει τη συνολική απομάκρυνση του ολικού χρωμίου από την διαλυτή φάση. Ωστόσο, η συνολική διαλυτότητα του χρωμίου μειώνεται ουσιαστικά μέσω της αρχικής μείωσης του Cr^{+6} στο λιγότερο διαλυτό υδροξείδιο του Cr^{+3} , $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Αξιοποιήσιμα πορίσματα:

- Αναμένεται αναγωγή του Cr^{+6} σε αναερόβιο περιβάλλον πλούσιο σε θειικά, καθώς τα παραγόμενα σουλφίδια από την βιο-αναγωγή των θειικών συμμετέχουν στην αναγωγή του Cr^{+6} .
- Τα βιολογικά παραγόμενα σουλφίδια HS^- από αναερόβιους SBR εύκολα αντιδρούν με βαρέα μέταλλα (όπως το χρώμιο) και σχηματίζουν αδιάλυτα κατακρημνίσματα, τα οποία στη συνέχεια απομακρύνονται με την βιολογική λάσπη.
- Αξιόλογες ποσότητες Cr^{+6} μπορούν να ανάγονται σε αναερόβια περιβάλλοντα με πολύ χαμηλά επίπεδα σιδήρου.

2.5.4 Βιοπροσρόφηση-Κατακρήμιση του Cr^{+3}

Οι διεργασίες που έπονται της αναγωγής (βιολογικής ή χημικής, αλλά βιολογικά επαγόμενης) του Cr^{+6} , σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος, είναι η προσρόφηση και η κατακρήμιση. Η κατακρήμιση και η προσρόφηση συντίθενται από αντιδράσεις που έχουν ως αντιδρόν το Cr^{+3} : αντιδράσεις παραγωγής $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ή ίζηματος με άλλο ανιόν, για την κατακρήμιση και αντιδράσεις συμπλοκοποίησης μεταξύ Cr^{+3} και αμινοομάδων ή καρβοξυλοομάδων της κυτταρικής επιφάνειας, για την βιοπροσρόφηση.

Το προϊόν της αναγωγής του Cr^{+6} (δηλαδή το Cr^{+3}) δρά λοιπόν ως αντιδρόν της κατακρήμισης και της προσρόφησης. Αύξηση της αναγωγής του Cr^{+6} οδηγεί σε αύξηση της παραγωγής του αντιδρόντος. Βάσει της αρχής Le Chatelier, η αύξηση του αντιδρόντος Cr^{+3} οδηγεί σε αύξηση των προϊόντων της κατακρήμισης και της βιοπροσρόφησης και τελικά σε αύξηση της απομάκρυνσης του Cr^{+3} από τη διαλυτή/υγρή φάση. Προκύπτει το λογικό συμπέρασμα ότι οι παράγοντες αύξησης της αναγωγής του Cr^{+6} σε Cr^{+3} αποτελούν και παράγοντες αύξησης της απομάκρυνσης του Cr^{+3} , ήτοι της κατακρήμισης και της βιοπροσρόφησης. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα των διεργασιών αυτών δεν αυξάνεται απεριόριστα με την αύξηση του Cr^{+3} . Συγκεκριμένα, η κατακρήμιση θα περιοριστεί όταν η συγκέντρωση του ιζήματος του Cr^{+3} εξισωθεί με την συγκέντρωση κορεσμού του διαλύματος σε αυτό. Αντίστοιχα, η βιοπροσρόφηση του παραγόμενου Cr^{+3} θα ελαττώνεται καθώς θα εξαντλούνται οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης των στερεών.

Ήδη στη μελέτη της βιβλιογραφίας για την αναγωγή του Cr^{+6} συμπαραουσιάσθηκαν διαγράμματα απομάκρυνσης ολικού χρωμίου με τα αντίστοιχα εξασθενούς (διαγράμματα TCr , Cr^{+6}). Η απομάκρυνση του ολικού χρωμίου (TCr), μετά την αναγωγή του Cr^{+6} , ταυτίζεται ουσιαστικά με την απομάκρυνση του Cr^{+3} ($[\text{TCr}] = [\text{Cr}^{+6}] + [\text{Cr}^{+3}]$). Αρκετά από τα παραπάνω αξιοποιήσιμα πορίσματα ισχύουν και για την απομάκρυνση του Cr^{+3} . Συγκεκριμένα, τα παρακάτω έχουν γενική ισχύ και για την απομάκρυνση του Cr^{+3} :

-Αύξηση του υποστρώματος μπορεί να οδηγήσει αρχικά σε μείωση της απομάκρυνσης του χρωμίου και, μετά τον εγκλιματισμό της βιομάζας, στη βελτίωση της.

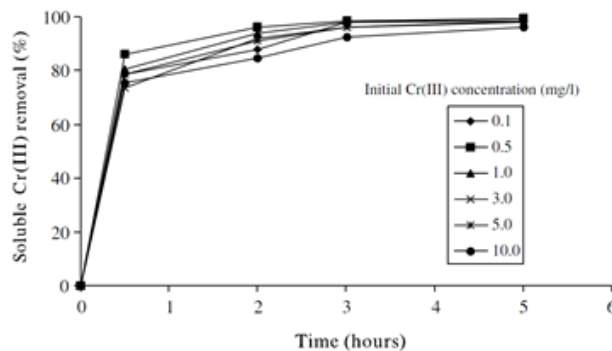
-Η απομάκρυνση του χρωμίου σε απόλυτες μονάδες (mg/l) αυξάνεται με την αύξηση του Cr_0 . Η απόδοση απομάκρυνσης όμως (εκφρασμένη ως % Cr_0) μειώνεται

-Αύξηση του Cr_0 μπορεί να οδηγήσει αρχικά σε μείωση της απομάκρυνσης του χρωμίου και, μετά τον εγκλιματισμό της βιομάζας, στη βελτίωση της.

Στη συνέχεια παρατίθενται αποτελέσματα πειραμάτων στα οποία μελετήθηκε απομονωμένα η επίδραση παραγόντων στην προσρόφηση του Cr^{+3} , όπως η αρχική συγκέντρωση Cr^{+3} (Cr^{+3}_0), η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών (MLSS) και η ηλικία της ιλύος (Θ_c), σε συστήματα ενεργού ιλύος. Επίσης στα πειράματα αυτά εξετάστηκε η κατανομή του Cr^{+3} στις διάφορες μορφές που έλαβε κατά την διεξαγωγή τους (διαλυτό, προσροφημένο, κατακρημισμένο).

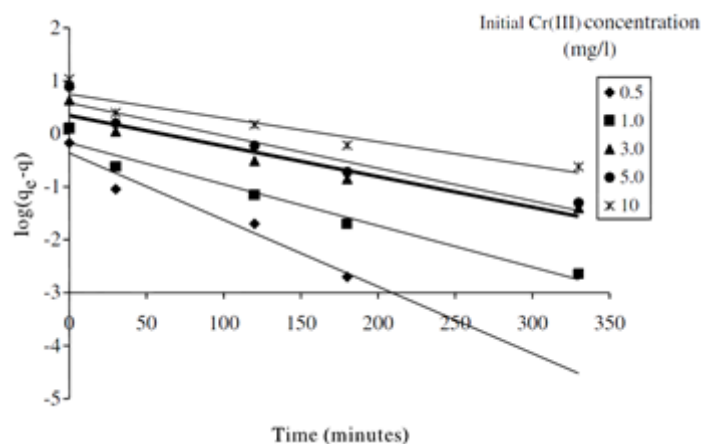
2.5.4.1 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cr⁺³

Οι Stasinakis et al. (2002) διεξήγαγαν πειράματα σε αντιδραστήρες διεκοπτόμενης ροής, για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις τρισθενούς χρωμίου Cr⁺³ (Cr⁺³₀). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο Διάγραμμα 2.17, σε όλες τις συγκεντρώσεις που εφαρμόστηκαν (0.1-10 mg/l), η απομάκρυνση του Cr⁺³ ήταν ιδιαίτερα υψηλή κατά τη διάρκεια των πρώτων 30 min του πειράματος. Στη συνέχεια, η ταχύτητα απομάκρυνσης μειώθηκε βαθμιαία και έφτασε σε ένα σταθερό σημείο, 5 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος. Τη δεδομένη στιγμή, περίπου το 95% της αρχικής δόσης του Cr⁺³ είχε απομακρυνθεί.



Διάγραμμα 2.17 Ικανότητα απομάκρυνσης διαλυτού Cr⁺³ (%) σε αρχικές συγκεντρώσεις 0.1mg/l, 0.5mg/l, 1.0mg/l, 3.0mg/l, 5.0mg/l και 10.0mg/l (Θc=2d, MLSS=800mg/l) (πηγή: Stasinakis et al., 2002)

Οι ερευνητές για να διερευνήσουν τον μηχανισμό απομάκρυνσης του Cr⁺³ από την ενεργό ιλύ κατασκεύασαν γραφήματα με βάση την εξίσωση ισόθερμης προσρόφησης Lagergren. Η γραμμική μορφή των διαγραμμάτων που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 2.18, σύμφωνα με τους ερευνητές, υποδεικνύει ότι η απομάκρυνση του Cr⁺³ ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης ως προς το ποσό του Cr⁺³ που έχει προσροφηθεί. Είναι ευρύτερα γνωστό ότι η προσρόφηση είναι διεργασία 1^{ης} τάξης (Namasivayam and Yamuna, 1995). Υπογραμμίζουν λοιπόν οι ερευνητές, ότι η προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων στην ισόθερμη εξίσωση (γραμμικά διαγράμματα/κινητική 1^{ης} τάξης) είναι μία απόδειξη ότι η απομάκρυνση του Cr⁺³ είναι κυρίως μια διαδικασία προσρόφησης στα αιωρούμενα στερεά.



Διάγραμμα 2.18 Γραφήματα Lagergren για προσρόφηση Cr⁺³ από την ενεργό ιλύ, σε αρχικές συγκεντρώσεις 0.1mg/l, 0.5mg/l, 1.0mg/l, 3.0mg/l, 5.0mg/l και 10.0mg/l (Θc=2d, MLSS=800mg/l) (πηγή: Stasinakis et al., 2002)

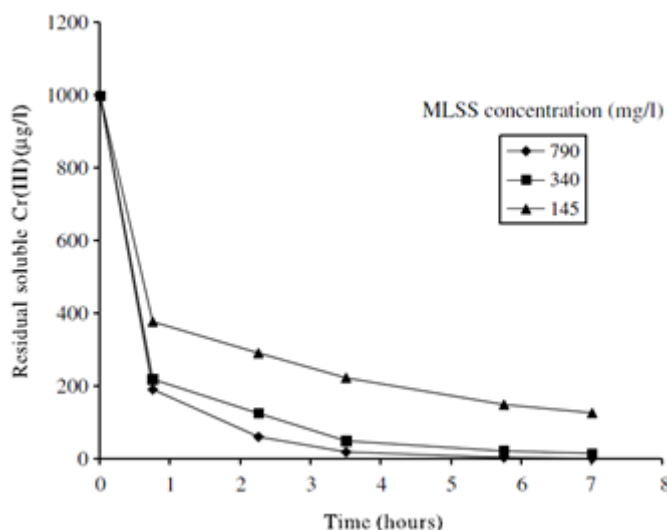
Οι ερευνητές υπολογίζοντας τη σταθερά ταχύτητας προσρόφησης, k_{ad} έδειξαν ότι οι τιμές k_{ad} μειώνονται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr^{+3} (Πίνακας 2.11). Η συγκεκριμένη μείωση της ταχύτητας προσρόφησης, σύμφωνα με τους ερευνητές, πιθανότατα οφείλεται στο σταδιακό κορεσμό των θέσεων προσρόφησης του Cr^{+3} στα αιωρούμενα στερεά.

Πίνακας 2.11 Υπολογισμός σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης k_{ad} σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr^{+3} (πηγή: Stasinakis et al., 2002)

Αρχική συγκέντρωση $Cr(III)$ ($mg\ l^{-1}$)	Σταθερά ταχύτητας προσρόφησης, k_{ad} (min^{-1})
0.5	0.029
1	0.018
3	0.013
5	0.014
10	0.010

2.5.4.2 Επίδραση Συγκέντρωσης Ενεργού Ιλύος (MLSS)

Η υπόθεση της συσχέτισης ταχύτητας προσρόφησης Cr^{+3} με τα αιωρούμενα στερεά (MLSS) εξετάστηκε από τους Stasinakis et al. (2002) ερευνητή. Διεξήγαγαν batch πειράματα με κλιμακούμενα MLSS και ίδια Cr^{+3}_0 και Θ_c (Διάγραμμα 2.19)

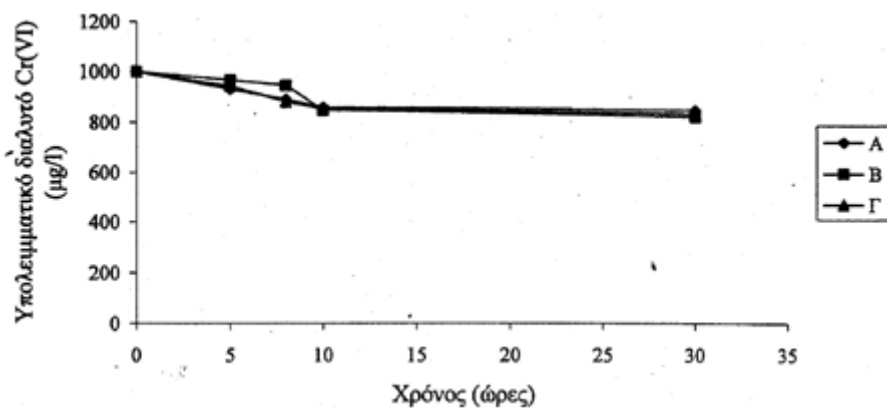


Διάγραμμα 2.19 Υπολειμματική συγκέντρωση διαλυτού Cr^{+3} σε συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών MLSS=790mg/l, 340mg/l και 145mg/l ($\Theta_c=2d$, αρχική συγκέντρωση $Cr^{+3}=1.0mg/l$) (πηγή: Stasinakis et al., 2002)

Από το διάγραμμα διαπιστώνεται ότι η υπολειμματική συγκέντρωση του διαλυτού Cr^{+3} μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών. Οι ερευνητές σημειώνουν ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων (όπως το Cr^{+3}) παρουσία υψηλότερης συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών οφείλεται στην ύπαρξη περισσότερων διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης στα εξωκυτταρικά πολυμερή, στο κυτόπλασμα και στο κυτταρικό τοίχωμα. Παρόμοιες παρατηρήσεις για την επίδραση της συγκέντρωσης των

αιωρουμένων στερεών στην απομάκρυνση των μετάλλων έχουν αναφερθεί σε προηγούμενες εργασίες, όπως των Cheng *et al.* (1975) και Fristoe and Nelson (1983).

Επιπλέον, οι ερευνητές διεξήγαγαν αντίστοιχα πειράματα με κλιμακούμενα MLSS για την μελέτη της επίδρασής τους στην προσρόφηση του Cr^{+6} . Από το Διάγραμμα 2.20 προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cr^{+6} ήταν αργή κατά τις πρώτες ώρες και έφτασε σε ένα σταθερό επίπεδο 10 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η συνολική απομάκρυνση του Cr^{+6} ήταν σημαντικά χαμηλότερη από αυτή του Cr^{+3} και δεν ξεπέρασε το 15% της αρχικής του συγκέντρωσης. Επιπλέον, σημειώνουν ότι δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση της συγκέντρωσης των αιωρουμένων στερεών στην απομάκρυνση του Cr^{+6} , ενώ και η επίδραση της ηλικίας της ιλύος (Θ_c) κρίθηκε μηδαμινή.

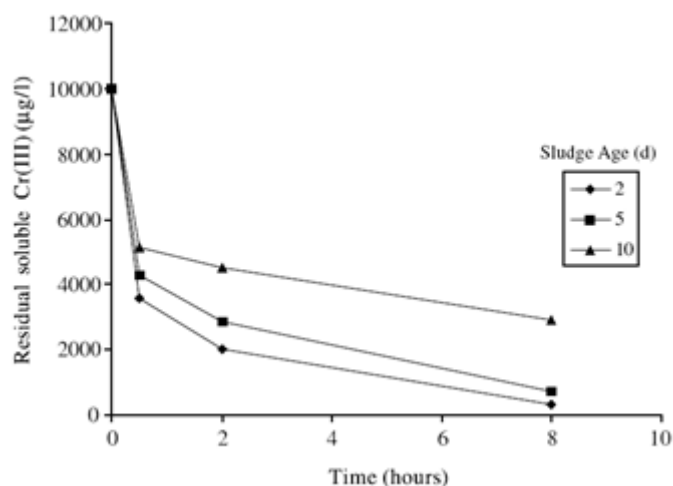


Διάγραμμα 2.20 Υπολειμματική συγκέντρωση διαλυτού Cr^{+6} σε συγκεντρώσεις αιωρουμένων στερεών MLSS=260mg/l (A), 500mg/l (B) και 750mg/l (Γ) ($\Theta_c=2d$, αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}^{+6}=1.0\text{mg/l}$) (πηγή: Stasinakis *et al.*, 2002)

2.5.4.3 Επίδραση Ηλικίας Ενεργού Ιλύος (Θ_c) και Εγκλιματισμού της στο Cr^{+6}

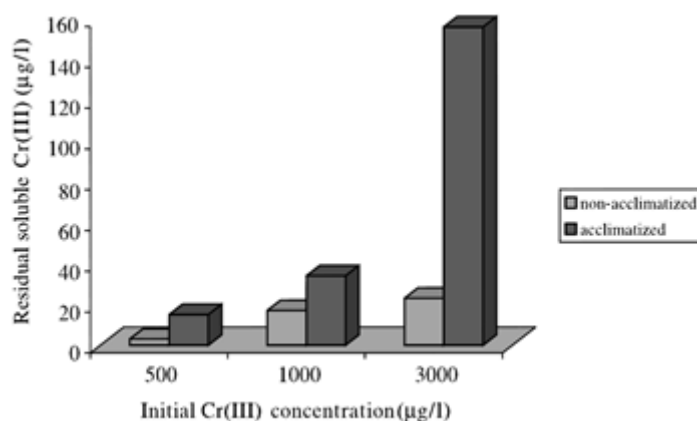
Οι μικροοργανισμοί παράγουν εξωκυτταρικά πολυμερή που έχουν τη μορφή κάψας που περιβάλλει το κυτταρικό τοίχωμα, είτε τη μορφή ρευστού πολυμερούς υλικού που είναι διασπαρμένο στο μέσο ανάπτυξης. Οι Brown and Lester (1982) και Battistoni *et al.* (1993) υποστήριξαν ότι, ο λόγος εξωκυτταρικών πολυμερών προς ολικά αιωρούμενα στερεά παραμένει σταθερός, ανεξάρτητα από την ηλικία ιλύος. Οι ίδιοι ερευνητές υποστήριξαν επίσης ότι, αναμένεται διαφορετική κατανομή των ειδών των εξωκυτταρικών πολυμερών σε διαφορετικές ηλικίες ιλύος. Συγκεκριμένα όμως, οι Saunders και Dick (1981), παρατήρησαν ότι η συγκέντρωση των πολυμερών υπό μορφή κάψας αυξάνεται με αύξηση της ηλικίας ιλύος. Το αντίθετο συμβαίνει με το ρευστό πολυμερές υλικό.

Οι Stasinakis *et al.* (2002) διεξήγαγαν batch πειράματα με κλιμακούμενες ηλικίες ενεργού ιλύος (Θ_c). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απομάκρυνση του Cr^{+3} μειώνεται σε μεγαλύτερες ηλικίες ιλύος (Διάγραμμα 2.21). Σύμφωνα με την παρατήρηση των Saunders και Dick, η μείωση αυτή υποδεικνύει την τάση για σύνδεση του Cr^{+3} με το ρευστό πολυμερές υλικό (το οποίο, σε αντίθεση με την κάψα, μειώνεται με αύξηση του Θ_c).



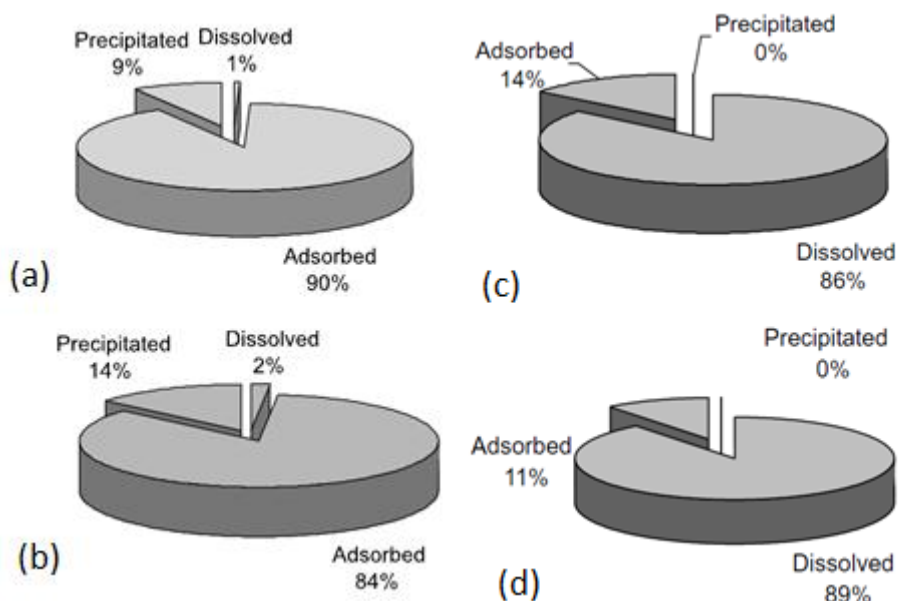
Διάγραμμα 2.21 Υπολειμματική συγκέντρωση διαλυτού Cr^{+3} σε ηλικία ιλύος $\Theta_c=2\text{d}$, 5d και 10d , αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}^{+3}=10\text{mg/l}$, $\text{MLSS}=800\text{mg/l}$ (πηγή: *Stasinakis et al., 2002*)

Οι ερευνητές εξέτασαν επίσης την επίδραση του εγκλιματισμού της βιομάζας σε Cr^{+6} στην απομάκρυνση του Cr^{+3} . Εγκλιματισμένη ορίστηκε η βιομάζα που λειτούργησε σε SBR παρουσία 1 mg/l Cr^{+6} για χρονικό διάστημα $3\Theta_c$. Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι, 8 ώρες μετά την έναρξη λειτουργίας κάθε αντιδραστήρα, η εγκλιματισμένη βιομάζα παρουσίασε χαμηλότερη ικανότητα απομάκρυνσης του Cr^{+3} (Διάγραμμα 2.22). Την συγκεκριμένη παρατήρηση οι ερευνητές την εντοπίζουν στο μεγαλύτερο κορεσμό θέσεων προσρόφησης που έχει υποστεί η εγκλιματισμένη βιομάζα (προηγήθηκε αναγωγή του, τροφοδοτούμενου σε αυτήν, Cr^{+6} σε Cr^{+3} , το οποίο εν συνεχεία προσροφήθηκε στη βιομάζα).



Διάγραμμα 2.22 Υπολειμματική συγκέντρωση διαλυτού Cr^{+3} στο τέλος των πειραμάτων σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής για μη-εγκλιματισμένη και εγκλιματισμένη βιομάζα ($\Theta_c=2\text{d}$, $\text{MLSS}=500\text{mg/l}$) (πηγή: *Stasinakis et al., 2002*)

Όπως αναφέρθηκε, στο σύστημα ενεργού ιλύος, η απομάκρυνση των μετάλλων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω των μηχανισμών της προσρόφησης και της κατακρήμνισης. Οι *Stasinakis et al. (2002)*, για να διερευνήσουν την συνεισφορά των δύο μηχανισμών στην απομάκρυνση των χημικών μορφών του χρωμίου, προσέθεσαν συγκεντρώσεις 1 και 10 mg/l Cr^{+6} και Cr^{+3} σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής. Παρακάτω αποδίδεται η κατανομή του Cr^{+6} και του Cr^{+3} , για τις δύο αρχικές συγκεντρώσεις, δώδεκα ώρες μετά την έναρξη των πειραμάτων (Σχήμα 2.7)



Σχήμα 2.7 Κατανομή Cr^{+3} σε αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}^{+3}=1.0\text{mg/l}$ (a) και 10.0mg/l και κατανομή Cr^{+6} σε αρχική συγκέντρωση $\text{Cr}^{+6}=1.0\text{mg/l}$ (c) και 10.0mg/l (d) (πηγή: *Stasinakis et al., 2002*)

Οι ερευνητές παρατηρούν, αναφερόμενοι στο Cr^{+3} , ότι κυριαρχεί η προσροφημένη του μορφή στο διάλυμα, ενώ για αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης, αυξάνεται η κατακρήμνισή του.

Αντίθετα, το Cr^{+6} εντοπίζεται ως επί τω πλείσθω στη διαλυτή φάση (>85%), ενώ έχει προσροφηθεί ένα μικρό μέρος του. Η κατακρήμνιση κρίνεται ασήμαντη και ανεξαρτητη από την αρχική του συγκέντρωση.

Τέλος, οι ερευνητές χρησιμοποίησε ισόθερμες προσρόφησης Freundlich για να εξετάσουν τον μηχανισμό της προσρόφησης των Cr^{+3} και Cr^{+6} . Οι σταθερές των ισόθερμων Freundlich που υπολόγισε παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.12.

Πίνακας 2.12 Σταθερές ισόθερμων Freundlich για προσρόφηση Cr^{+3} και Cr^{+6} στην ενεργό λύ (πηγή: *Stasinakis et al., 2002*)

Sludge age (days)	Cr(III)			Cr(VI)		
	K_F	N	r^2	K_F	n	r^2
10	0.80	1.3	0.999	0.06	1.4	0.999
5	6.5	1.3	0.97	0.05	0.97	0.88
2	49.3	1.4	0.96	0.16	1.0	0.99
2 ^a	13.1	1.8	0.98	–	–	–

^a Acclimatized biomass in 1 mg l^{-1} of Cr(VI) .

Η σταθερά K_F συνδέεται με την ικανότητα προσρόφησης και μειώνεται με αύξηση του Θ_c (όπως διαπιστώθηκε στο (iii)). Τιμές της σταθεράς n κοντά στο 1 υποδεικνύουν ένα σταθερό μηχανισμό προσρόφησης, σύμφωνα με τον οποίο το προσροφούμενο υλικό (Cr^{+3} ή Cr^{+6}) διεισδύει εύκολα στο προσροφητικό μέσο (ενεργός λύς) (Kennedy and Pham, 1995).

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

3.1 Γενικά

Η βιολογική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα υγρά απόβλητα έχει μελετηθεί εκτενώς, όπως προκύπτει και από την βιβλιογραφία του 2^{ου} Κεφαλαίου. Ωστόσο, στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αναφορές σε εφαρμογές βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από, βεβαρημένα με αυτό, αρδευτικά ή πόσιμα ύδατα. Όπως αναφέρθηκε και στην Εισαγωγή, η παρούσα Διπλωματική Εργασία εξετάζει σύστημα βιολογικής επεξεργασίας ρυπασμένων υπογείων υδάτων για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Τέτοιου είδους συστήματα είθισται να μελετώνται σε εργαστηριακή κλίμακα (εργαστηριακός πιλότος) πριν την πιλοτική εφαρμογή στο πεδίο.

Στο πλαίσιο, παράλληλων με την παρούσα, εργασιών εξετάστηκε αερόβιο, αερόβιο-αναερόβιο, ανοξικό-αερόβιο και αναερόβιο σύστημα ενεργού ιλύος διαλείποντος έργου (SBR). Τα συστήματα αυτά λειτούργησαν σε χαμηλές συγκεντρώσεις βιομάζας και υποστρώματος, της τάξης του 10^2 mg/l. Η συγκέντρωση του ρύπου (Cr^{+6}) που εφαρμόστηκε στο προς επεξεργασία νερό αντιστοιχεί σε επίπεδα που συναντώνται στο ρυπασμένο πεδίο και είναι της τάξης του 10^2 mg/l. Οι συγκεντρώσεις βιομάζας, υποστρώματος (γάλα) και εξασθενούς χρωμίου ήταν σαφώς χαμηλότερες από τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας, καθώς πρόκειται για νερό και όχι απόβλητο (MLSS=200-500 mg/l, COD=200 mg/l, Cr^{+6}_o =200-300 mg/l). Οι διεργασίες που αξιοποιούνται από τους SBR για την απομάκρυνση του Cr^{+6} από το νερό είναι το, εξεταζόμενο στα προηγούμενα κεφάλαια, τρίπτυχο: βιοχημική αναγωγή-προσρόφηση-κατακρήμνιση. Από τη λειτουργία τους κατέστη προφανής η υπεροχή του πλήρως αναερόβιου συστήματος. Συγκεκριμένα, το πλήρως αναερόβιο σύστημα σημείωσε το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης (>99%) και τους υψηλότερους ρυθμούς αναγωγής του Cr^{+6} σε όλο το σύννηθες εύρος θερμοκρασίας περιβάλλοντος ($17^\circ - 30^\circ C$).

Ωστόσο, ενώ το Cr^{+6} ανάγεται πλήρως, η έξοδος του αναερόβιου παρατηρείται ότι μπορεί να είναι βεβαρυμένη με ολικό χρώμιο TCr (κατά 99% Cr^{+3}) της τάξης των 100 mg/l. Η ποσότητα αυτή του Cr^{+3} διαφεύγει στην έξοδο μέσω της διαλυτής, αλλά και της σωματιδιακής της φάσης (προσρόφηση στα στερεά εξόδου, TSS). Η διαλυτή ποσότητα Cr^{+3} δύναται να μειωθεί μέσω αύξησης της προσρόφησης, ήτοι αύξησης της βιομάζας. Η σωματιδιακή είτε μέσω της αύξησης του χρόνου καθίζησης, ή μέσω διύλισης της εξόδου.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα παραπάνω, η παρούσα Διπλωματική Εργασία ερευνά το διακεκριμένο σύστημα του αναερόβιου SBR (εφ' εξής ASBR) και:

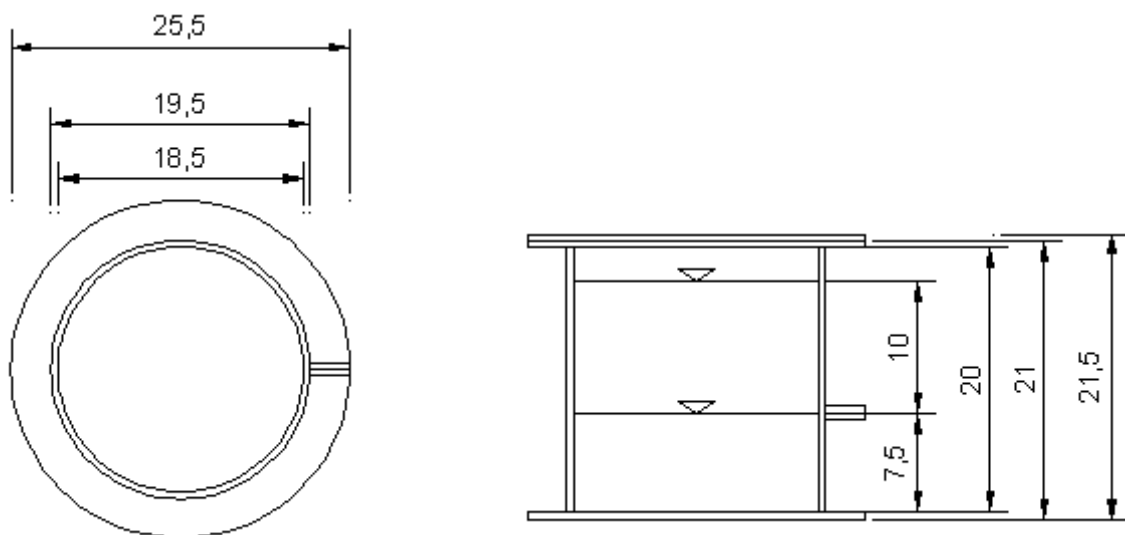
- 1) Μελετάει την συμπεριφορά των βασικών μεγεθών του μετά την αλλαγή του υποστρώματος από γάλα σε ζάχαρη (διότι ως φθινότερη πρώτη ύλη ελαττώνει σαφώς το λειτουργικό κόστος του συστήματος, ενώ αποτελεί πλήρως βιοδιασπάσιμη πηγή οργανικού άνθρακα).

- 2) Εξετάζει το ενδεχόμενο τοποθέτησης αμμοδιυλιστηρίου κατάντη της εκροής του ASBR για την απομάκρυνση του παραγόμενου σωματιδιακού Cr^{+3} μέσω κατακράτησης των στερεών εξόδου που το περιέχουν.
- 3) Εξετάζει το ενδεχόμενο αύξησης της προσρόφησης (και άρα απομάκρυνσης) του παραγόμενου διαλυτού Cr^{+3} μέσω αύξησης της βιομάζας.
- 4) Αποσκοπεί στο να παράσχει εργαλεία σχεδιασμού και λειτουργίας μονάδων πραγματικής κλίμακας με βάση τα αποτελέσματα του εργαστηριακού πιλότου.

3.2 Περιγραφή Συστήματος ASBR

3.2.1 Εργαστηριακή Διάταξη

Το σύστημα απαρτίζεται από κυλινδρική διάφανη plexiglas δεξαμενή χωρητικότητας 5l, εδραζόμενη σε τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης Thermolyne – Cimarec 2. Η δεξαμενή φέρει άνω κάλυπτρο για αποφυγή εισροής αέρα κατά την ανάδευση και στόμιο εκροής σε καθορισμένη στάθμη. Το στόμιο εκροής μοιράζει τη δεξαμενή σε δύο όγκους: άνω 2.9l - κάτω 2.1l. Ο άνω όγκος ($Q=2.9l$) αποτελεί τον λειτουργικό όγκο του συστήματος, ο οποίος εισέρχεται βεβαρυμένος με Cr^{+6} , επεξεργάζεται (υπό ανάδευση) και τέλος εξέρχεται από το στόμιο εκροής. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά με τις διαστάσεις σε μονάδες cm αποδίδονται από τα σχέδια κάτοψης και όψης στο Σχήμα 3.1. Ο ASBR απεικονίζεται στην Φωτογραφία 3.1.



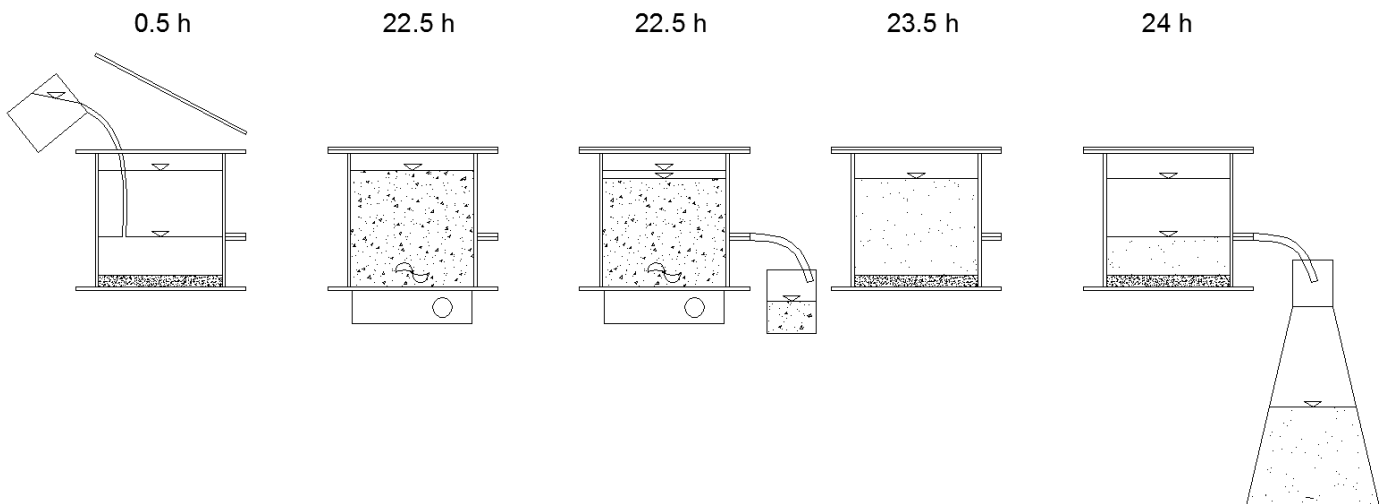
Σχήμα 3.1. Γεωμετρία δεξαμενής ASBR



Φωτογραφία 3.1. Δεξαμενή ASBR με μαγνητική ανάδευση

3.2.2 Κύκλος Λειτουργίας

Όλες οι διεργασίες του συστήματος λαμβάνουν χώρα εντός της δεξαμενής και διακρίνονται σε 5 λειτουργικές φάσεις συνολικής διάρκειας 24 ωρών: 0.5 ώρα τροφοδοσία, 22 ώρες αναερόβιας λειτουργίας υπό ανάδευση (στο τέλος της οποίας αφαιρείται κατάλληλος όγκος υλός), 1 ώρα καθίζηση και 0.5 ώρα άδειασμα όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2:



Σχήμα 3.2. Κύκλος λειτουργίας ASBR : τροφοδοσία, ανάδευση, αφαίρεση υλός, καθίζηση, κένωση-συλλογή υπερκειμένου

Παρακάτω περιγράφονται οι λειτουργικές φάσεις του ASBR:

- 1) **Τροφοδοσία:** Ο κάτω όγκος της δεξαμενής (2.1l) περιέχει την ενεργό ιλύ (βιομάζα). Προστίθενται Q=2.9l νερού (άνω όγκος) προς επεξεργασία. Το νερό περιέχει το εξασθενές χρώμιο, το υπόστρωμα (ζάχαρη,γάλα) και τα απαραίτητα, για τους μικροοργανισμούς, θρεπτικά (άζωτο, φώσφορο).
- 2) **Ανάδευση:** Ο προστιθέμενος όγκος νερού (Q) έρχεται σε επαφή με την βιομάζα μέσω της ανάδευσης. Στο στάδιο αυτό λαμβάνουν χώρα οι κυρίως εξεταζόμενες διεργασίες (αναγωγή Cr⁺⁶, προσρόφηση του παραγομένου Cr⁺³ στα στερεά της βιομάζας, κατακρήμνιση του παραγομένου Cr⁺³). Παράλληλα λαμβάνουν χώρα και οι πάγιες διεργασίες ανάπτυξης της βιομάζας (κατανάλωση υποστρώματος, ενδογενής αναπνοή, παραγωγή στερεών, μεταβολή T,DO και Redox)
- 3) **Αφαίρεση ιλύος:** Στο τέλος του σταδίου της ανάδευσης-αντίδρασης, αφαιρείται κατάλληλη ποσότητα ανάμικτου υγρού (W) με σκοπό την διατήρηση του χρόνου παραμονής των στερεών (Θc) με τον οποίο έχει επιλεγεί να λειτουργεί το σύστημα. Ο εξεταζόμενος ASBR επιλέχθηκε να λειτουργεί με χρόνο ιλύος Θc=10 d. Η ποσότητα αυτή προκύπτει λύνοντας την εξίσωση του Θc ως προς W (βλ. 2.4.4), αφού τεθεί X=Xr, εφόσον η ιλύς δεν αφαιρείται από την καθίζηση, αλλά από τη φάση ανάδευσης (W→W'):

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

Στο σημείο αυτό τίθεται: X=MLSS και Xe=TSS, όπου MLSS η συγκέντρωση στερεών στο ανάμεικτο υγρό της φάσης 2 (ανάδευση) και TSS η συγκέντρωση στερεών στο υπερκείμενο της φάσης 4 (καθίζηση). Οπότε η σχέση υπολογισμού του όγκου της αφαιρούμενης ιλύος προκύπτει:

$$W = \frac{V MLSS - Q TSS \Theta_c}{\Theta_c (MLSS - TSS)}$$

- 4) **Καθίζηση:** Μετά την πραγματοποίηση των επιθυμητών διεργασιών (αναγωγή Cr⁺⁶, προσρόφηση και κατακρήμνιση του παραγομένου Cr⁺³) επιδιώκεται ο διαχωρισμός της απορρυπασμένης υγρής φάσης από την στερεή φάση (βιομάζα). Αυτό επιτυγχάνεται μέσω καθίζησης των στερεών που επιτρέπει η διακοπή της ανάδευσης.
- 5) **Κένωση-Συλλογή Υπερκειμένου:** Η απορρυπασμένη υγρή φάση όγκου Q (2.9l) συλλέγεται μέσω του στομίου εκροής της δεξαμενής.

3.2.3 Έναρξη Λειτουργίας

Ο ASBR με υπόστρωμα ζάχαρη (ASBR-S) λειτούργησε εντός της δεξαμενής των 5l. Η απαιτούμενη βιομάζα συλλέχθηκε σταδιακά από την συστηματικά αφαιρούμενη ιλύ του υφιστάμενου ASBR με υπόστρωμα γάλα (ASBR-M). Η πλήρωση της δεξαμενής των 5l γίνεται

με ρυθμό 200ml ανά ημέρα από το ημερήσιο W του ASBR-M. Σημειώνεται ότι η βιομάζα του υφιστάμενου ASBR-M έχει προκύψει από χωνευμένη ιλύ από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας. Για τις πρώτες 4 ημέρες ο ASBR-S τροφοδοτείται με 2ml γάλα, ενώ δε προστίθενται θρεπτικά, ούτε εξασθενές χρώμιο.

Την 5^η ημέρα τροφοδοτείται με το νέο εξεταζόμενο υπόστρωμα: ζάχαρη και γάλα. Η απαιτούμενη ποσότητα COD παρέχεται κατά 4/5 από τη ζάχαρη και κατά 1/5 από το γάλα. Προστίθενται επίσης οι κατάλληλες ποσότητες θρεπτικών: άζωτο N και φώσφορος P, υπό τη μορφή αμμωνιακού NH₄-N και όξινου φωσφορικού HPO₄-P άλατος, αντίστοιχα. Δε προστίθεται ακόμα εξασθενές χρώμιο.

Μετά το πέρας μιας εβδομάδος από την έναρξη, και έχοντας αναπτύξει ικανή ποσότητα βιομάζας, ο ASBR-S αρχίζει να λειτουργεί με βάση τον παραπάνω κύκλο λειτουργίας (3.2.2). Προστίθεται πλέον στο Q, πέραν του υποστρώματος και των θρεπτικών, ο εξεταζόμενος ρύπος (Cr⁺⁶) και διεξάγονται οι ημερήσιες μετρήσεις στερεών, διαλυτού COD και διαλυτού Cr⁺⁶, στο τέλος κάθε κύκλου.

3.2.4 Σύσταση Τροφοδοσίας

Στην αρχή του κύκλου προστίθεται ο όγκος νερού Q=2.9l (Σχήμα 3.2). Ο όγκος αυτός περιέχει το υπόστρωμα, τα θρεπτικά και το εξασθενές χρώμιο και προσομοιώνει το ρυπασμένο νερό που καλείται να απορρυπάνει ο ASBR-S μετά την προσθήκη του υποστρώματος. Η περιεκτικότητα των συστατικών αυτών στον όγκο Q δίνεται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1. Σύσταση εισερχόμενου όγκου Q προς επεξεργασία

Συστατικά Εισόδου	Συγκεντρώσεις
COD (ζάχαρη)	160 mg/l
COD (γάλα)	40 mg/l
NH ₄ -N	3 mg/l
HPO ₄ -P	2 mg/l
Cr ⁺⁶	200 μg/l

Με βάση τις επιθυμητές συγκεντρώσεις υποστρώματος, θρεπτικών και ρύπου υπολογίζονται οι μάζες και οι αντίστοιχοι όγκοι διαλυμάτων που θα πρέπει να προστεθούν στο Q:

-Υπόστρωμα: 200mg/l COD

$$2.9l * 200mg/l = 580mg$$

Από Σακχαρόζη : $4/5 * 580 = 464mg$ COD

1 g Σακχαρόζης περιέχει 1.1107 g COD

0.4177 g Σακχαρόζης περιέχουν 0.4640 g COD

Από Γάλα : $1/5 * 580 = 116mg$ COD

1 ml Γάλακτος περιέχει 200mg COD

0.58ml Γάλακτος περιέχουν 116mg COD

-NH₄-N: 3mg/l

2.9l*3mg/l=8.7mg

Stock Διάλυμα NH₄Cl με 1000mg/l N

1000 ml NH₄Cl περιέχουν 1000mg N

8.7ml NH₄Cl περιέχουν 8.7mg N

-HPO₄-P: 2mg/l

2.9l*2mg/l=5.8mg

Stock Διάλυμα K₂HPO₄ με 1000mg/l P

1000 ml K₂HPO₄ περιέχουν 1000mg P

5.8ml K₂HPO₄ περιέχουν 5.8mg P

-Cr⁺⁶: 200μg/l

2.9l*200μg/l=580μg

Stock Διάλυμα K₂Cr₂O₇ με 1000mg/l Cr⁺⁶

1000 ml K₂Cr₂O₇ περιέχουν 1000mg Cr⁺⁶

580 μl K₂Cr₂O₇ περιέχουν 580μg Cr⁺⁶

Για την εκτίμηση της συγκέντρωσης COD που αντιστοιχεί στη ζάχαρη και στο γάλα παρασκευάστηκαν διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπα) σε ζάχαρη και γάλα και μετρήθηκε το COD που περιέχουν. Π.χ. παρασκευάστηκε διάλυμα ζάχαρης με συγκέντρωση 7500 mg/l (προστέθηκε 1.5 g σε 200 ml). Το COD του διαλύματος αυτού μετρήθηκε 8330,4543 mg/l. Συνεπώς, λόγος μαζών COD/ζάχαρη= $\frac{8330,4543}{7500} = 1,110727$. Προκύπτει λοιπόν η αναλογία ζάχαρης-COD που χρησιμοποιείται παραπάνω. Ομοίως εκτιμήθηκε ο λόγος μάζας όγκου COD/γάλα= 200mg/1ml=200.

Τα θρεπτικά N και P, και ο ρύπος Cr⁺⁶ παρέχονται στο σύστημα με τη μορφή των αλάτων NH₄Cl, K₂HPO₄ και K₂Cr₂O₇, αντίστοιχα. Τα άλατα αυτά υπάρχουν σε μορφή υδατικών διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης (1000 mg/l).

Οι ποσότητες (μάζες, όγκοι) που προστίθενται στον τροφοδοτούμενο όγκο Q= 2.9 l/d δίνονται στον Πίνακα 3.2:

Πίνακας 3.2. Ποσότητες εισερχόμενου όγκου Q=2.9 l/d προς επεξεργασία

Συστατικά Εισόδου	Ποσότητες
Ζάχαρη	0.4177 g
Γάλα	580 μl
NH ₄ Cl	8.7 ml
K ₂ HPO ₄	5.8 ml
K ₂ Cr ₂ O ₇	580 μl

3.2.5 Μετρούμενα Μεγέθη

Ο ASBR-S λειτούργησε, με τον παραπάνω κύκλο λειτουργίας, περίπου 150 ημέρες (5 μήνες). Για την παρακολούθηση και αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος διεξάγονταν τακτικά οι παρακάτω μετρήσεις:

-**MLSS** (καθημερινά): Τα ολικά αιωρούμενα στερεά του ανάμικτου υγρού του ASBR μετρώνται σε κάθε κύκλο στο τέλος της ανάδευσης. Αποτελούν μια αδρομερή εκτίμηση της πυκνότητας των μικροοργανισμών και των αδρανών στερεών στο υπό ανάδευση σύστημα. Όπως διαπιστώθηκε και στην βιβλιογραφική ανασκόπηση, η συγκέντρωση των στερεών επιδρά στις κυρίως εξεταζόμενες διεργασίες (αναγωγή Cr^{+6} και προασρόφηση Cr^{+3})

-**MLVSS** (καθημερινά): Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά του ανάμικτου υγρού του ASBR μετρώνται σε κάθε κύκλο. Αποτελούν πιο αντιπροσωπευτική τιμή της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών στο υπό ανάδευση σύστημα.

-**TSS** (καθημερινά): Τα ολικά αιωρούμενα στερεά του υπερκειμένου υγρού μετά το πέρας της καθίζησης μετρώνται σε κάθε κύκλο. Αποτελούν ένα μέτρο της ποιότητας της καθίζησης της βιομάζας. Περιέχονται στον επεξεργασμένο όγκο Q και τον επιβαρύνουν με σωματιδιακό χρώμιο, που ενδεχομένως έχει κατακρημνισθεί ή προσροφηθεί στη βιομάζα, αλλά διαφεύγει στην εκροή.

Εξ άλλου, η μέτρηση των MLSS και TSS απαιτείται για τον υπολογισμό της αφαιρούμενης ποσότητας ιλύος (W), σύμφωνα με την σχέση.

$$W = \frac{V MLSS - QTSS\theta c}{\theta c(MLSS - TSS)}$$

-**COD sol** (2 φορές/εβδομάδα): Το εισερχόμενο υπόστρωμα καταναλώνεται στη διάρκεια ενός κύκλου για τις μεταβολικές ανάγκες των μικροοργανισμών ή/και για την βιοχημική αναγωγή του Cr^{+6} . Το υπολειμματικό διαλυτό COD στο τέλος του κύκλου δίνει εκτίμηση του μεταβολικού ρυθμού της βιομάζας (κατανάλωση). Παράλληλα, εκτιμάται και η ικανότητα του ASBR να απομακρύνει το υπόστρωμα μετά το πέρας της επιθυμητής επεξεργασίας (απομάκρυνση χρωμίου). Δίδεται έτσι η δυνατότητα επιλογής της βέλτιστης δόσης COD στη βιομάζα, ώστε να απομακρύνει το χρώμιο, αλλά να μην επιβαρύνει την εκροή με οργανικό φορτίο.

-**Cr⁺⁶sol** (2 φορές/εβδομάδα): Ο εισερχόμενος ρύπος ανάγεται βιοχημικά στη διάρκεια ενός κύκλου. Το υπολειμματικό διαλυτό Cr^{+6} στο τέλος του κύκλου δίνει εκτίμηση της αναγωγικής ικανότητας και άρα της απόδοσης του συστήματος.

-**Cr⁺⁶tot** (1-2 φορές συνολικά): Το εισερχόμενο, με τον όγκο Q, διαλυτό Cr^{+6} ανάγεται σε Cr^{+3} , ακολουθώντας την διεργασία της προασρόφησης, της κατακρήμνισης, ή μένοντας στη διαλυτή φάση. Για να διερευνηθεί αν κλάσμα του ολικού Cr^{+6}_{tot} λαμβάνει σωματιδιακή μορφή, προσροφούμενο στα στερεά, ελήφθησαν δείγματα ιλύος από το ανάμεικτο υγρό. Με ειδική τεχνική μετρήθηκε 1-2 φορές η περιεκτικότητα της ιλύος σε ολικό, Cr^{+6}_{tot} και μέσω της πράξης $[Cr^{+6}_{par}] = [Cr^{+6}_{tot}] - [Cr^{+6}_{sol}]$, σε σωματιδιακό Cr^{+6}_{par} .

-TCr sol (1 φορά/εβδομάδα): Το υπολειμματικό Cr^{+3}_{sol} , που προκύπτει από την αναγωγή του Cr^{+6} , παραμένει στην διαλυτή φάση, εφόσον δεν κατακρημνιστεί ή δεν προσροφηθεί στα στερεά. Ωστόσο, μετρήσιμα μεγέθη είναι το εξασθενές και το ολικό χρώμιο. Η ποσότητα του Cr^{+3} που παρέμεινε στη διαλυτή φάση εκτιμάται από την διαφορά $[Cr^{+3}_{sol}] = [TCr_{sol}] - [Cr^{+6}_{sol}]$. Το υπολειμματικό Cr^{+3}_{sol} στο τέλος του κύκλου δίνει εκτίμηση της ικανότητας προσρόφησης ή/και κατακρήμνισης και άρα της απόδοσης του συστήματος.

-TCrtot (2 φορές/εβδομάδα): Η μέτρηση του συνολικού ολικού χρωμίου (διαλυτού+σωματιδιακού) εφαρμόζεται στο ανάμεικτο υγρό (όγκος W) και στην έξοδο του συστήματος (επεξεργασμένος όγκος Q). Οι όγκοι αυτοί περιέχουν, πέραν της διαλυτής φάσης του Cr^{+3} , που δεν προσροφήθηκε/κατακρημνίστηκε, και σωματίδια (MLSS, TSS) που ενέχουν Cr^{+3} . Επίσης, μέσω της πράξης $[TCr_{par}] = [TCr_{tot}] - [TCr_{sol}]$ εκτιμάται η ποσότητα του TCr (κυρίως Cr^{+3}) που έχει προσροφηθεί ή κατακρημνιστεί. Διαιρώντας την με τα στερεά MLSS και TSS, κανονικοποιείται η απόδοση της προσρόφησης/κατακρήμνισης, διότι απαλάσσεται από την επίδραση της κυμαινόμενης ποσότητας των στερεών (π.χ. μεγάλη διαφυγή στην έξοδο, λόγω κακής καθίζησης → μεγάλη συγκέντρωση σωματιδιακού χρωμίου στην έξοδο).

-T (καθημερινά): Όπως διαπιστώθηκε και στην βιβλιογραφική ανασκόπηση, η θερμοκρασία είναι βασικός παράγοντας επίδρασης των κυρίως εξεταζομένων διεργασιών. Επιδρά στον ρυθμό και την απόδοση της αναγωγής του Cr^{+6} , της προσρόφησης και της κατακρήμνισης του Cr^{+3} , καθώς και στην μικροβιακή ανάπτυξη. Ο ASBR λειτούργησε σε εύρος θερμοκρασιών $18^{\circ}-35^{\circ}C$.

-DO (2 φορές/εβδομάδα): Η τιμή του διαλυμένου οξυγόνου στο διάλυμα του συστήματος καθορίζει τη μικροβιακή κοινότητα που επικρατεί εντός αυτού. Επίσης εξετάστηκε στη βιβλιογραφία η επίδραση της, αναδεικνύοντας τα αναερόβια συστήματα ($DO=0$) ως αποδοτικότερα ως προς την απομάκρυνση χρωμίου. Ο ASBR ως αμειγώς αναερόβιο σύστημα λειτούργησε σε τιμές κοντά στο 0.

-Redox (2 φορές/εβδομάδα): Το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι ένας δείκτης του πόσο ισχυρή είναι ή οξειδωτική/αναγωγική ικανότητα ενός διαλύματος. 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 (όπως στον ASBR).

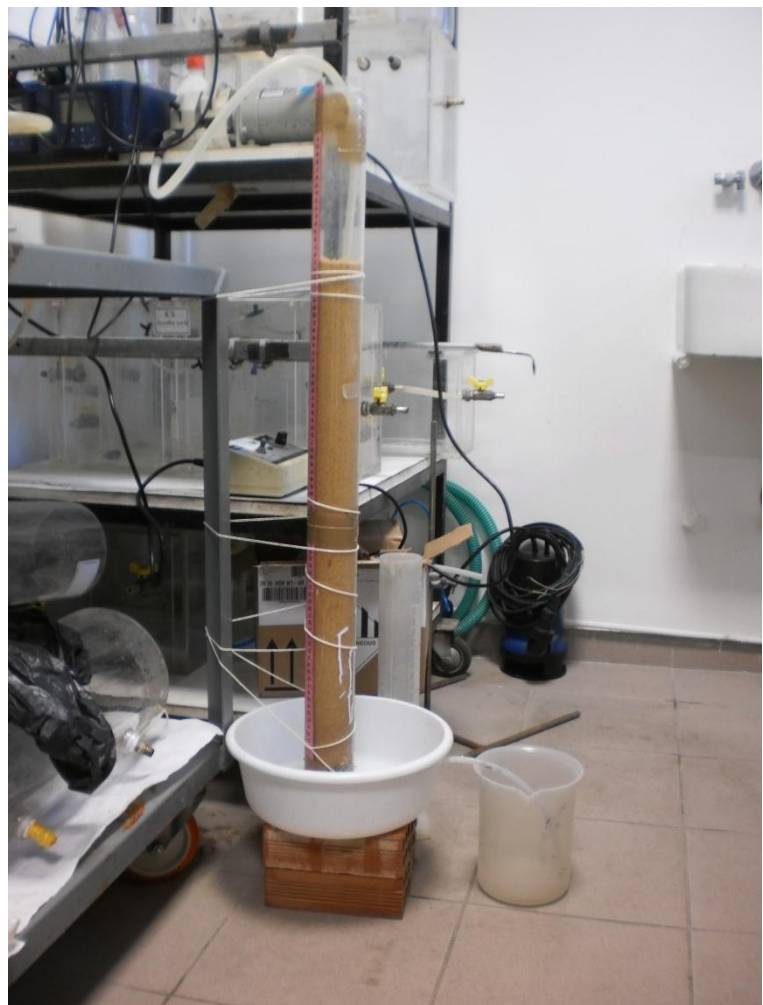
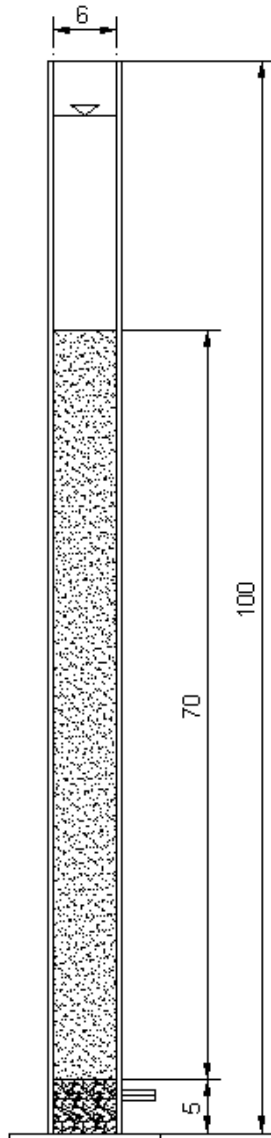
-pH (2 φορές/εβδομάδα): Το pH σε συστήματα ενεργού ιλύος κυμαίνεται σε ουδέτερο (~ 7). Ο ASBR διατήρησε pH στο εύρος 6.9-7.3.

Συμπληρωματικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα τύπου batch, για τον προσδιορισμό των ταχυτήτων απομάκρυνσης των Cr^{+6}_{sol} , TCr_{sol} (Cr^{+3}_{sol}) και COD_{sol} . Κατά την διεξαγωγή τους, μετρήσεις των μεγεθών αυτών λαμβάνονταν ανά μισάωρο, για την κατασκευή των αντίστοιχων διαγραμμάτων κινητικής.

3.3 Περιγραφή Συστήματος ASBR-SF

3.3.1 Εργαστηριακή Διάταξη

Για την διατήρηση του συνολικού ολικού χρωμίου (TCr_{tot}) σε χαμηλά επίπεδα ($<50 \mu\text{g/l}$ – νομοθετικό όριο νερού ύδρευσης) προστίθεται κατάντη της εκροής του ASBR μια μονάδα διύλισης-αμμόφιλτρο (SandFilter-SF). Η γεωμετρία της μονάδας του αμμόφιλτρου αποδίδεται στο Σχήμα 3.3 και απεικονίζεται στην Φωτογραφία 3.2.

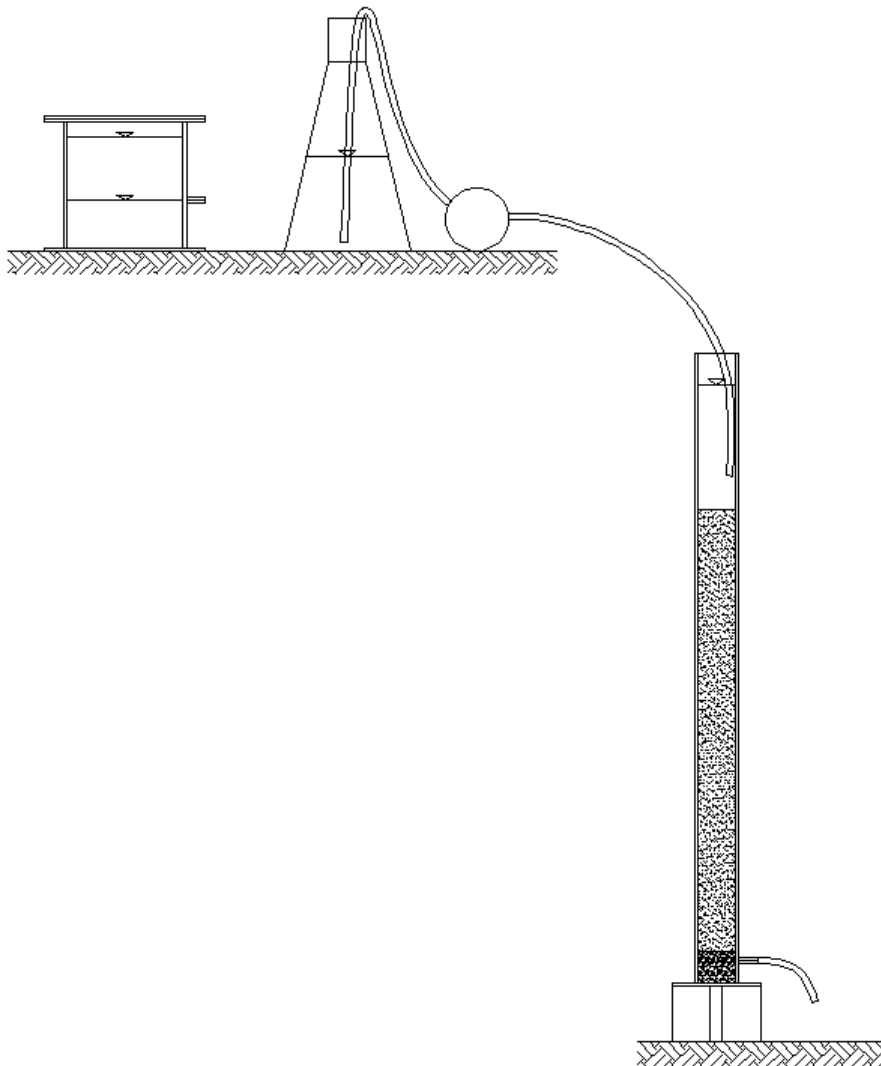


Σχήμα 3.3. Γεωμετρία αμμόφιλτρου

Φωτογραφία 3.2. Αμμόφιλτρο

Η στήλη διύλισης του 1m πληρούται με 70cm χαλαζιακή άμμο, η οποία εδράζεται σε 5cm αποστραγγιστικής βάσης χαλικιού. Στο ύψος της βάσης χαλικιού, το διυλιστήριο φέρει στόμιο εκροής. Η μονάδα εδράζεται εντός λεκάνης για την συλλογή τυχόν διαρροών. Η βάση της στήλης ενισχύθηκε με στεγανωτική κόλλα για ελαχιστοποίηση των διαρροών.

Επιπλέον, η μονάδα εξασφαλίστηκε έναντι πτώσης ή καμπτικής καταπόνησης με κατάλληλη πρόσδεση. Η εργαστηριακή διάταξη του ολοκληρωμένου συστήματος ASBR-SF αποδίδεται στο Σχήμα 3.4.

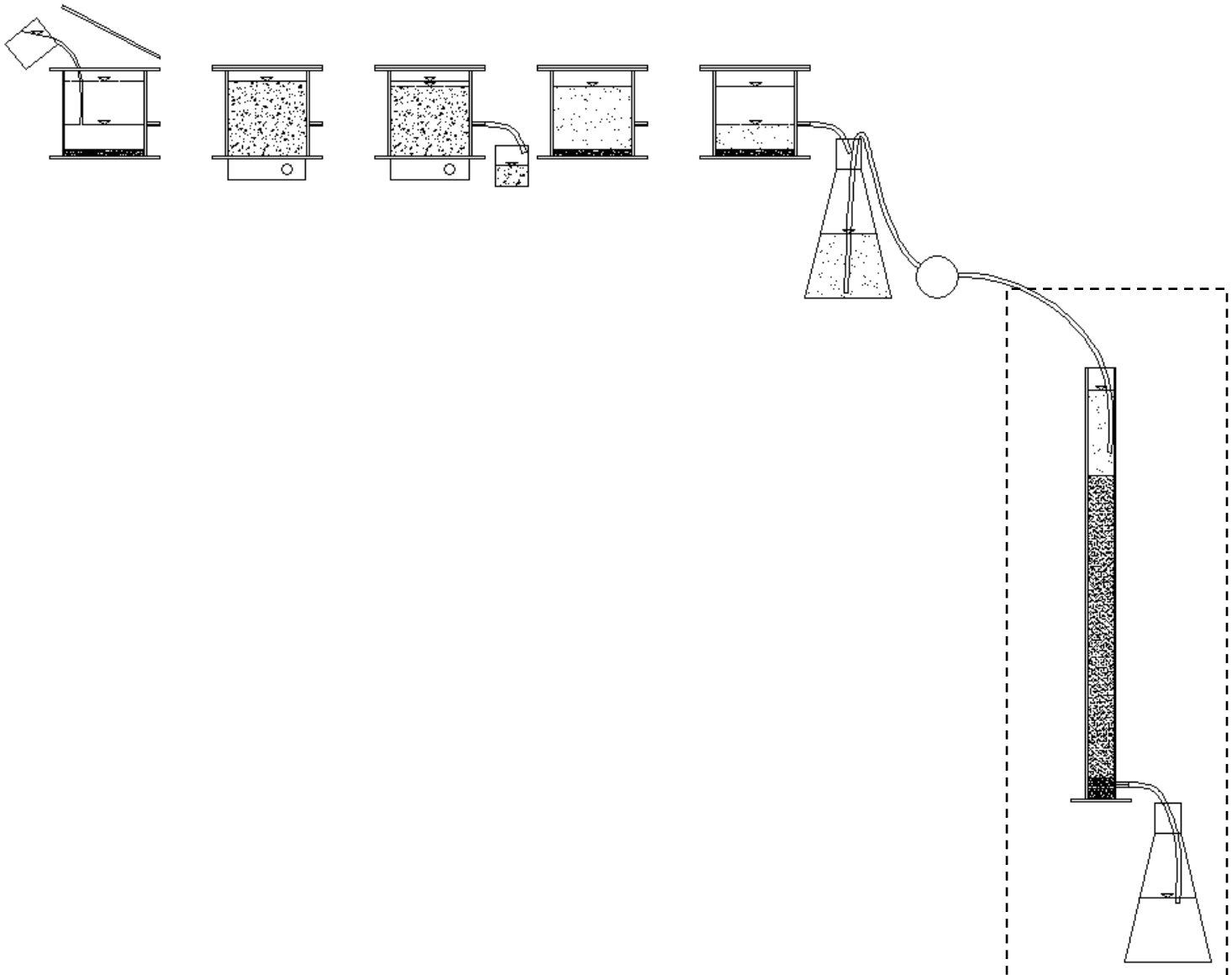


Σχήμα 3.4. Εργαστηριακή διάταξη ολοκληρωμένου συστήματος ASBR-SF

Το αμμοδιωλιστήριο σχεδιάζεται να λειτουργεί με υδραυλική φόρτιση περί τα $6 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ που αντιστοιχεί σε ρυθμό εφαρμογής του υπερκειμένου Q στη κεφαλή του διωλιστηρίου περί τα 0.40 l/min . Η παροχή αυτή εφαρμόζεται με τη χρήση περισταλτικής αντλίας διπλής κεφαλής, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.4. Καθ'όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του, δεν έγινε καθαρισμός του διωλιστικού μέσου, ήτοι δεν αφαιρέθηκε επιφανειακό στρώμα χαλαζιακής άμμου. Ωστόσο σταδιακά παρατηρήθηκε για σταθερή παροχή 0.40 l/min ταχύτερη άνοδος της στάθμης της ελεύθερης επιφάνειας εντός της στήλης (ένδειξη άυξησης ενεργειακών απωλειών). Εφαρμόστηκε χειροκίνητη αυξομείωση της παροχής ώστε να αποφευχθεί υπερχείλιση του προς διύλιση όγκου.

3.3.2 Κύκλος Λειτουργίας

Ο κύκλος λειτουργίας του συστήματος ASBR-SF είναι προφανώς επέκταση αυτού του ASBR. Οι 5 λειτουργικές φάσεις εκτελούνται κατά τα γνωστά και προστίθεται το στάδιο διύλισης και συλλογής του εξερχομένου όγκου Q (διακεκομένο περίγραμμα). Ένας πλήρης κύκλος λειτουργίας του ολοκληρωμένου συστήματος ASBR-SF αποδίδεται γραφικά στο Σχήμα 3.5.



Σχήμα 3.5. Κύκλος λειτουργίας ASBR-SF : τροφοδοσία, ανάδευση, αφαίρεση υλός, καθίζηση, κένωση-συλλογή υπερκειμένου, διύλιση υπερκειμένου-συλλογή διυλισμένου

3.3.3 Μετρούμενα Μεγέθη

Το ολοκληρωμένο σύστημα ASBR-SF λειτούργησε τις τελευταίες περίπου 90 ημέρες (3 μήνες) από τις 150 ημέρες (5 μήνες) που συνολικά λειτούργησε ο ASBR. Στόχος της προσθήκης της επιπλέον βαθμίδας επεξεργασίας (διύλιση) ήταν η μείωση του συνολικού TCr, ήτοι κυρίως του Cr^{+3} (η αναγωγή του Cr^{+6} σε Cr^{+3} είναι πλήρης). Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της συγκράτησης των χρωμιούχων στερεών, αλλά και όπως προέκυψε, και του διαλυτού χρωμίου. Παράλληλα, απομακρύνονται στερεά και υπόστρωμα. Για την παρακολούθηση και αξιολόγηση της απόδοσης της επέκτασης αυτής διεξάγονταν τακτικά οι παρακάτω μετρήσεις:

-**TSSsf** (καθημερινά): Τα ολικά αιωρούμενα στερεά του υπερκειμένου υγρού μετά το πέρας της διύλισης μετρώνται σε κάθε κύκλο. Αποτελούν μέτρο της απόδοσης της διύλισης στην κατακράτηση στερεών. Μετά τη βαθμίδα της διύλισης ο επεξεργασμένος όγκος Q απαλάσσεται σε σημαντικό βαθμό από το σωματιδιακό κυρίως χρώμιο, που περιέχουν τα συγκρατούμενα στερεά.

-**COD sol sf** (2 φορές/εβδομάδα): Το υπολειμματικό διαλυτό COD στο τέλος του κύκλου του ASBR, αφού διέλθει από το διυλιστήριο ενδέχεται να μειώνεται περεταίρω. Η μείωση αυτή είναι επιθυμητή, διότι απαλλάσσει την τελική έξοδο από υπολλέιμματα οργανικού φορτίου.

-**Cr⁺⁶ sol sf** (2 φορές/εβδομάδα): Το υπολειμματικό διαλυτό Cr^{+6} στο τέλος του κύκλου του ASBR, αφού διέλθει από το διυλιστήριο ενδέχεται να μειώνεται περεταίρω. Ωστόσο, η πλήρης απομάκρυνση του Cr^{+6} , ήδη από τον ASBR, οδήγησε στην κατάργηση της μέτρησης αυτής, πλην τις πρώτες ημέρες λειτουργίας.

-**TCr sol sf** (1 φορά/εβδομάδα): Η ποσότητα του TCr (κυρίως Cr^{+3}) που παρέμεινε στη διαλυτή φάση ενδέχεται να μειώνεται μετά την διύλιση. Μετρώντας την, εκτιμάται η απόδοση του διυλιστηρίου στην απομάκρυνση διαλυτού χρωμίου.

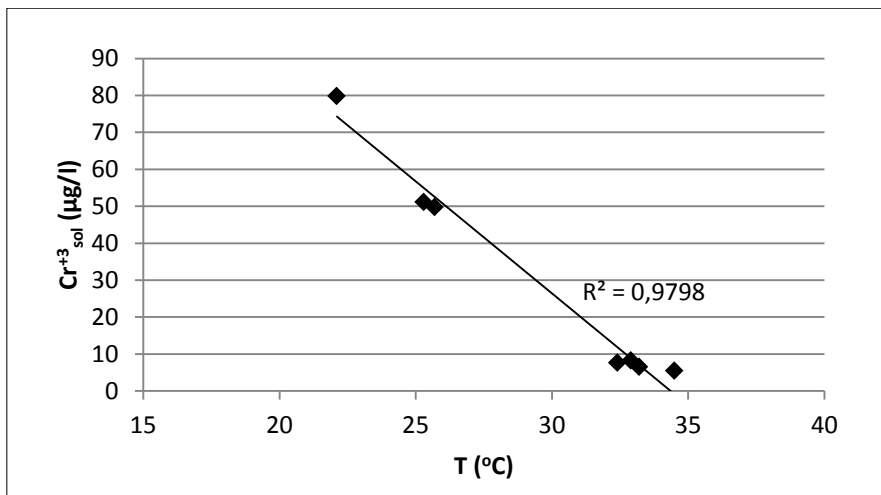
-**TCr tot sf** (2 φορές/εβδομάδα): Η συνολική ποσότητα TCr (κυρίως Cr^{+3}) που διαφεύγει στην έξοδο του ASBR ως διαλυτή, αλλά και ως σωματιδιακή (εντός των TSS) δέχεται σημαντική μείωση μετά τη διύλιση. Μετρώντας την εκτιμάται η απόδοση του διυλιστηρίου στην απομάκρυνση του συνολικού ολικού χρωμίου.

-**Υδραυλική Φόρτιση** (καθημερινά): Μετράται ο όγκος που οδηγείται προς διύλιση και ο χρόνος που απαιτείται σε κάθε κύκλο για την εφαρμογή του στην κεφαλή του αμμόφιλτρου. Επιχειρείται να προκύπτει λόγος μετρούμενος όγκος/χρόνος κοντά στην παροχή σχεδιασμού 0.40l/min.

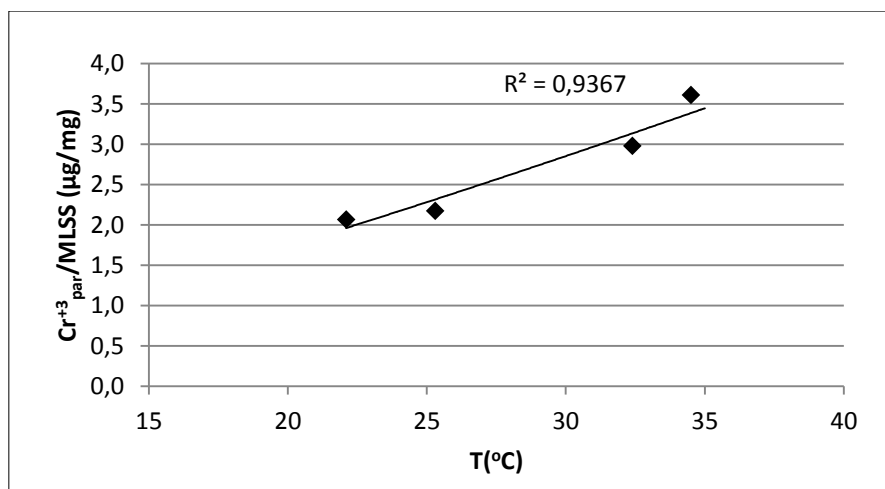
3.4 Περιγραφή Πειραμάτων Προσρόφησης

3.4.1 Σκοπός

Κατά την πολύμηνη λειτουργία του συστήματος, ο ASBR λειτούργησε σε εύρος θερμοκρασιών 18°-35°C. Κατά την παρακολούθηση της εξέλιξης των μεγεθών του συστήματος, παρατηρήθηκε εξάρτηση της συγκέντρωσης του διαλυτού Cr^{+3}_{sol} από την θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, στις χαμηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος (22°C), στην έξοδο του ASBR, το διαλυτό Cr^{+3}_{sol} μετρήθηκε 80 $\mu\text{g/l}$, ενώ στις υψηλές (35°C) μετρήθηκε μόλις 5 $\mu\text{g/l}$. Η παρατήρηση αυτή ήταν συστηματική (Διάγραμμα 3.1). Προφανώς η μείωση του διαλυτού Cr^{+3}_{sol} συνοδεύεται από αύξηση του ανηγμένου σωματιδιακού Cr^{+3}_{par}/SS , ήτοι αύξηση της προσρόφησης ή/και κατακρήμνισης (Διάγραμμα 3.2). Η παρατήρηση αυτή είναι σύμφωνη με την βιβλιογραφία, ως προς την επίδραση της θερμοκρασίας στις αντιδράσεις που διέπουν τα φαινόμενα της προσρόφησης και της κατακρήμνισης.



Διάγραμμα 3.1. Συσχέτιση διαλυτού Cr^{+3} εξόδου με την θερμοκρασία



Διάγραμμα 3.2. Συσχέτιση ανηγμένου σωματιδιακού Cr^{+3} συστήματος με την θερμοκρασία

Για θερμοκρασίες κάτω των 25° C σημειώθηκαν στην έξοδο του ASBR συγκεντρώσεις διαλυτού Cr⁺³>50 μg/l. Προκύπτει λοιπόν το ζήτημα αντιμετώπισης των υψηλών συγκεντρώσεων διαλυτού Cr⁺³ στην έξοδο του ASBR, την περίοδο των χαμηλών κυρίως θερμοκρασιών περιβάλλοντος. Η ελάττωση του υπολειμματικού διαλυτού Cr⁺³ μπορεί να γίνει κυρίως μέσω αύξησης της προσρόφησης. Αυτό πρακτικά επιτυγχάνεται με αύξηση της βιομάζας, η οποία αποτελεί το κύριο προσροφητικό μέσο του συστήματος.

Για την εύρεση της καταλληλότερης συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών (MLSS) διεξήχθησαν batch πειράματα σε μικρούς αντιδραστήρες, υπό ανάδευση, με κλιμακούμενες φορτίσεις διαλυτού Cr⁺³ σε βιομάζα (μg_{Cr+3}/mg_{SS}). Τα πειράματα αυτά τροφοδοτούνταν από το υπολειμματικό διαλυτό Cr⁺³ της εξόδου και από την βιομάζα (MLSS) της αφαιρούμενης λύσης του ASBR. Κάθε πείραμα αντιστοιχεί σε μια φόρτιση και διαρκεί 24h. Σε κάθε πείραμα η μάζα του διαλυτού Cr⁺³ (μg_{Cr+3}) είναι περίπου σταθερή, ενώ η μάζα των στερεών (mg_{SS}) αυξάνεται (και άρα η φόρτιση μειώνεται).

Ωστόσο, θεωρείται ότι τα batch πειράματα με βιομάζα του, εγκλιματισμένου στο χρώμιο, συστήματος δεν είναι απολύτως αντιπροσωπευτικά του μητρικού (ASBR). Κατά την διεξαγωγή τους δεν τροφοδοτούνται με υπόστρωμα (όπως γίνεται στον 24ωρο κύκλο του ASBR) με συνέπεια να μην παράγεται νέα βιομάζα. Η νέα βιομάζα όμως, όντας απηλλαγμένη από Cr⁺³, συνεισφέρει στην προσροφητική ικανότητα του συστήματος. Για το λόγο αυτό παράλληλα προς τον εγκλιματισμένο ASBR, λειτουργεί ένας όμοιος, αλλά μη-εγκλιματισμένος στο Cr⁺⁶, αντιδραστήρας. Το κάθε πείραμα προσρόφησης γίνεται εις διπλούν: με εγκλιματισμένη και με μη-εγκλιματισμένη βιομάζα. Ο επικουρικός αυτός αντιδραστήρας δημιουργήθηκε ακριβώς για τις ανάγκες των προκειμένων πειραμάτων. Η δημιουργία του έγινε με σταδιακή συλλογή βιομάζας από τον ASBR και έπειτα λειτουργία με ίδιο κύκλο και ίδιες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, εκτός του Cr⁺⁶. Ο από-εγκλιματισμός της βιομάζας από το χρώμιο θεωρείται ότι γίνεται σε χρόνο ίσο με 3Θc (30 d) από την έναρξη λειτουργίας του νέου αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα απόδοσης των διπλών πειραμάτων προσρόφησης αξιοποιούνται ώστε να δώσουν την απόδοση που θα αντιστοιχούσε στον ASBR. Τα αποτελέσματα προσρόφησης της μη-εγκλιματισμένης βιομάζας συνδυάζονται με τον συντελεστή μετατροπής του υποστρώματος σε βιομάζα (Y) στο αναερόβιο σύστημα. Εν γένει, στα αναερόβια συστήματα ο συντελεστής Y είναι μικρός, της τάξης του 0.15-0.20 mg_{vss}/mg_{cod}.

Ωστόσο, το υπολειμματικό διαλυτό Cr⁺³ της εξόδου ήταν αρκετά χαμηλό την περίοδο των υψηλών θερμοκρασιών (βλ.Διάγραμμα 3.1). Στα πειράματα προσρόφησης απαιτείται μια σεβαστή αρχική ποσότητα Cr⁺³₀, ώστε να εξεταστεί η προσροφητική ικανότητα της βιομάζας. Για το λόγο αυτό, στην περίοδο των υψηλών θερμοκρασιών περιβάλλοντος (καλοκαιρινοί μήνες), το σύστημα ASBR δέχτηκε δύο διαδοχικές μεταβολές:

-Τεχνητή μείωση της θερμοκρασίας του. Η αλλαγή έγινε με τοποθέτηση του ASBR σε κατάλληλο λουτρό (bath), όπου επεβλήθη σταθερή θερμοκρασία περί τους 19°C. Στη θερμοκρασία αυτή αναμένεται αύξηση του διαλυτού Cr⁺³ στην έξοδο, εξαιτίας της μείωσης της απόδοσης της προσρόφησης και της κατακρήμνισης.

-Αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης τροφοδοσίας του σε Cr^{+6} από 200 $\mu\text{g/l}$ σε 300 $\mu\text{g/l}$. Η αναγωγή μεγαλύτερης ποσότητας Cr^{+6} (300 $\mu\text{g/l}$ αντί για 200 $\mu\text{g/l}$) ανά κύκλο οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή Cr^{+3} . Εν τέλει αναμένεται αύξηση του Cr^{+3} στη διαλυτή φάση της εξόδου, διότι στις 22h ανάδευσης, το σύστημα προλαβαίνει να προσροφήσει ή/και κατακρήμνισει μικρότερο ποσοστό του αρχικού Cr^{+6} (300 $\mu\text{g/l}$ αντί για 200 $\mu\text{g/l}$).

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειράματα προσρόφησης επιχειρήθηκε να τροφοδοτούνται με τεχνητό διάλυμα Cr^{+3} (stock CrCl_3). Το Cr^{+3} όμως απομακρυνόταν σχεδόν ακαριαία, από τα πρώτα λεπτά ανάδευσης, σε αντίθεση με το προερχόμενο από την έξοδο του ASBR, Cr^{+3} . Τα πειράματα αυτά επαναλήφθηκαν με υπερκάθαρο νερό και ξεπλυμένη βιομάζα, ώστε να αποκλειστεί το ενδεχόμενο χημικής κατακρήμνισης του Cr^{+3} από ιόντα του νερού βρύσης ή του νερού του συστήματος. Παρ'όλα αυτά, η μειωσή του ήταν ταχύτατη, υποδηλώνοντας διαφορετική ικανότητα προσρόφησης του τεχνητού Cr^{+3} από την βιομάζα.

Τέλος, σημειώνεται ότι όλα τα διπλά πειράματα προσρόφησης (2 μικροί αντιδραστήρες ανά πείραμα με εγκλιματισμένη και μη εγκλιματισμένη βιομάζα αντίστοιχα) συνοδεύτηκαν από τρίτο αντιδραστήρα χωρίς βιομάζα για την απομόνωση της επίδρασης της κατακρήμνισης (αντιδρασής ελέγχου). Η απόδοση της προσρόφησης εκτιμήθηκε αφαιρώντας την απόδοση της κατακρήμνισης. Τα πειράματα έλαβαν χώρα εντός του bath (19°C), καθώς επιθυμείται η προσρόφηση να εξεταστεί στις δυσμενείς συνθήκες (χαμηλή θερμοκρασία).

3.4.2 Εργαστηριακή Διάταξη

Των πειραμάτων προσρόφησης προηγήθηκε η δημιουργία του μη-εγκλιματισμένου στο Cr^{+6} ASBR. Για το σκοπό αυτό συλλέχθηκε σταδιακά ανάμεικτο υγρό από την καθημερινώς αφαιρούμενη ιλύ του εγκλιματισμένου ASBR σε φιάλη 2l. Το νέο σύστημα τροφοδοτείται με τις ίδιες συγκεντρώσεις υποστρώματος και θρεπτικών (Πίνακας 3.1) και λειτουργεί με τον ίδιο κύκλο. Ο αντίστοιχος άνω όγκος είναι $Q=1.2l$. Πολλαπλασιαζόμενος με τις συγκεντρώσεις του Πίνακα 3.1 δίνει τις αντίστοιχες ποσότητες (μάζες, όγκοι) που πρέπει να προστίθενται σε αυτόν (Πίνακας 3.3). Σε αυτόν όμως δεν προστίθεται Cr^{+6} , ώστε η νέα βιομάζα να αποεγκλιματιστεί από αυτό και να μπορεί να προσομοιώνει την καθημερινώς παραγόμενη βιομάζα στον εγκλιματισμένο ASBR.

Πίνακας 3.3. Ποσότητες εισερχόμενου όγκου Q προς επεξεργασία

Συστατικά Εισόδου	Ποσότητες
Ζάχαρη	0.1728 g
Γάλα	240 μl
NH_4Cl	3.6 ml
K_2HPO_4	2.4 ml

Ο από-εγκλιματισμένος ASBR φαίνεται στην Φωτογραφία 3.3 (δεξιά). Εδράζεται επί τράπεζας μαγνητικής ανάδευσης Thermolyne – Cimarec 2. Το στάδιο της αφαίρεσης ιλύος, W

και της εκροής του άνω όγκου, Q γίνεται με τη χρήση ανεστραμμένου σίφωνα (περιελιγμένος στην τράπεζα ανάδευσης στην Φωτογραφία 3.3/δεξιά).

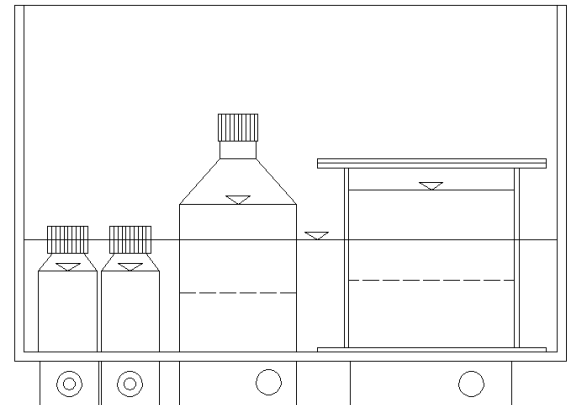
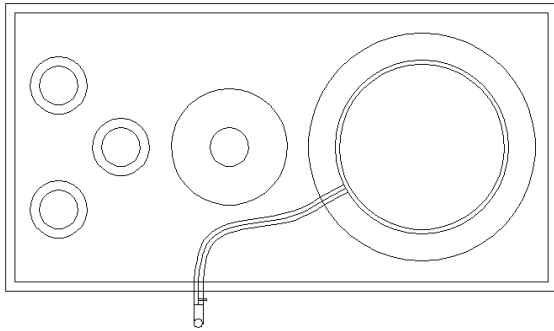


Φωτογραφία 3.3. Εγκλιματισμένος (αριστερά) και Μη-Εγκλιματισμένος (δεξιά) ASBR

Όπως διαπιστώθηκε, η διεργασία της προσρόφησης είναι κρίσιμότερη για την απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου από τον ASBR στις χαμηλές θερμοκρασίες. Συνεπώς, τα πειράματα προσρόφησης επιλέγεται να γίνουν στους 17-18°C. Το χρησιμοποιούμενο προσροφητικό μέσο είναι η βιομάζα (εγκλιματισμένη και μη στο Cr⁺⁶). Κρίνεται σκόπιμο λοιπόν, η βιομάζα που χρησιμοποιείται στα πειράματα να έχει αναπτυχθεί και εγκλιματισθεί στην ίδια θερμοκρασία. Επιπλέον, υψηλό διαλυτό Cr⁺³ αποκτάται σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του ASBR.

Τα παραπάνω οδηγούν στην τοποθέτηση των δύο αντιδραστήρων ASBR σε λουτρό με σταθερή θερμοκρασία περί τους 18°C. Στο ίδιο λουτρό διεξάγονται και τα batch πειράματα προσρόφησης με τοποθέτηση των τριών μικρών αντιδραστήρων (προσρόφησης εγκλιματισμένης, προσρόφησης μη-εγκλιματισμένης, κατακρήμνισης). Κάθε επιμέρους μονάδα συνοδεύεται από μαγνητικές τράπεζες ανάδευσης, επί των οποίων στηρίζεται και η όλη διάταξη. Η επιθυμητή θερμοκρασία επιτυγχάνεται με σύστημα ψύξης, Η εργαστηριακή διάταξη της θερμοκρασιακής σταθεροποίησης των δύο ASBR και των πειραμάτων προσρόφησης αποδίδεται σε κάτοψη και όψη στο Σχήμα 3.6. Άποψη της εργαστηριακής διάταξης δίνεται στην Φωτογραφία 3.4.

Η ταπείνωση της θερμοκρασίας του συστήματος από τους 32-35°C (Αύγουστος) στους 18°C (bath) επέφερε την αναμενόμενη αύξηση του Cr^{+3}_{sol} από τα 7 $\mu\text{g/l}$ στα 40 $\mu\text{g/l}$. Ωστόσο, τα πειράματα προσρόφησης επιθυμείται να έχουν αρχική τιμή $>50 \mu\text{g/l}$. Για το λόγο αυτό εφαρμόστηκε η δεύτερη μεταβολή στο σύστημα: αυξήθηκε η τροφοσσοσία του Cr^{+6}_0 από 200 $\mu\text{g/l}$ σε 300 $\mu\text{g/l}$. Η μεταβολή αυτή αύξησε περεταίρω το Cr^{+3}_{sol} στην έξοδο του ASBR κοντά στα 60 $\mu\text{g/l}$.



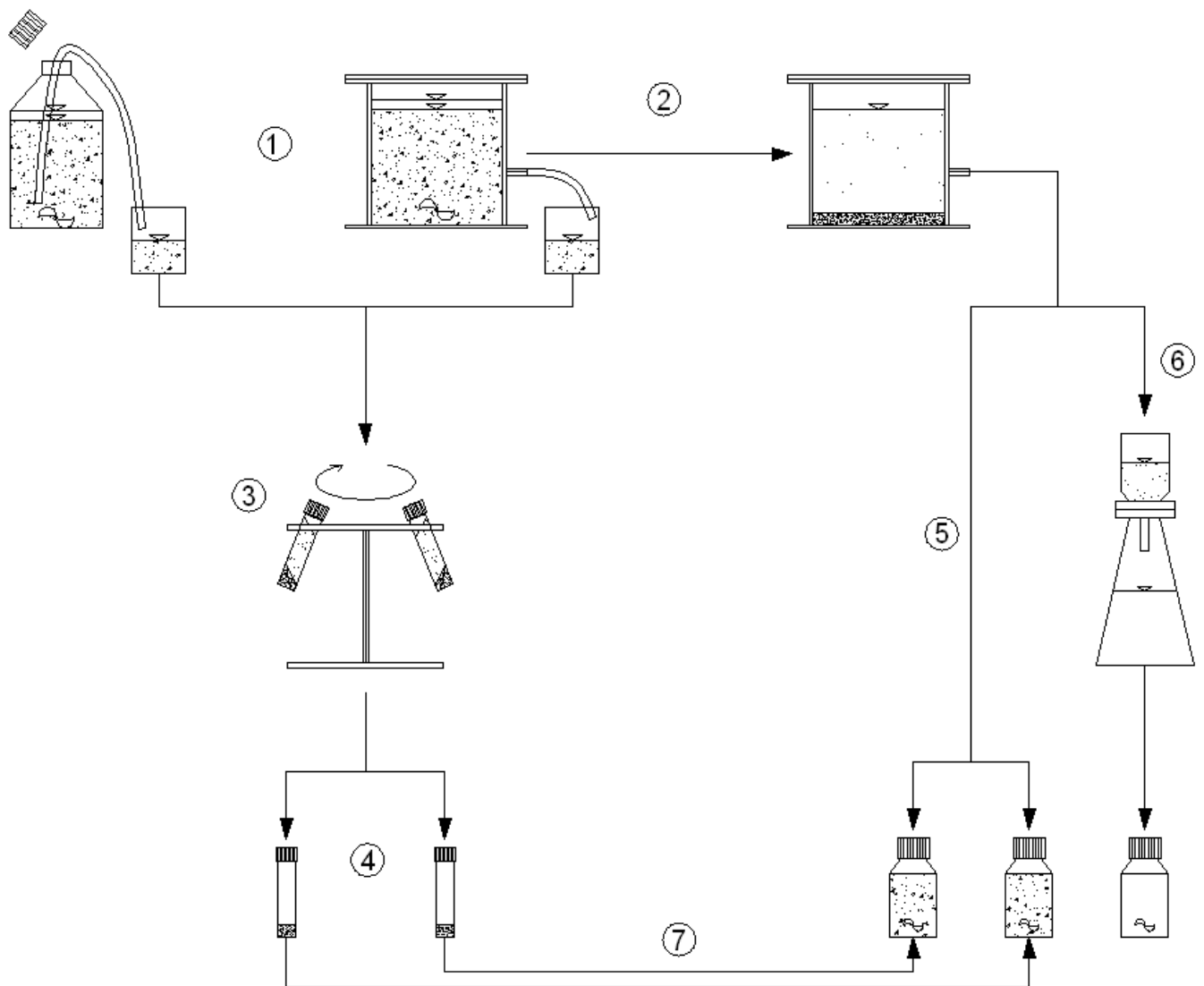
Σχήμα 3.6. Κάτοψη και όψη μονάδας σταθεροποίησης θερμοκρασίας (bath) των ASBR και των πειραμάτων προσρόφησης



Φωτογραφία 3.4. Εργαστηριακή διάταξη του bath με τους δυο ASBR και τους μικρούς αντιδραστήρες πειραμάτων προσρόφησης

3.4.3 Πρωτόκολλο Πειραμάτων Προσρόφησης

Μετά την επίτευξη $Cr^{+3}_{sol} > 50 \mu\text{g/l}$ που επέφεραν οι μεταβολές στην έξοδο του ASBR, πραγματοποιήθηκαν 4 πειράματα προσρόφησης με μειούμενες φορτίσεις. Σε κάθε επόμενη φόρτιση αυξάνεται ο όγκος ανάμεικτου υγρού που λαμβάνεται από τους δύο ASBR. Ο όγκος αυτός περιέχει το προσροφητικό υλικό (βιομάζα). Το διάγραμμα ροής ετοιμασίας των πειραμάτων προσρόφησης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7. Διάγραμμα ροής ετοιμασίας των πειραμάτων προσρόφησης: 1. Συλλογή κατάλληλου όγκου ανάμεικτου υγρού, 2. Καθίζηση 1-2h, 3. Φυγοκέντριση ανάμεικτου υγρού, 4. Συλλογή στερεής φάσης φυγοκέντρισης, 5. Συλλογή υπερκευμένου υγρού μετά την καθίζηση και τοποθέτηση στις φιάλες εγκλιματισμένης και μη-εγκλιματισμένης προσρόφησης, 6. Διήθηση μέρους υπερκευμένου υγρού μετά την καθίζηση μέσω φίλτρων GFC (1.2 μm) και τοποθέτηση στη φιάλη κατακρήμνισης, 7. Τοποθέτηση στερεών φυγοκέντρισης (4) μαζί με υπερκευμένο υγρό (5) στις φιάλες εγκλιματισμένης και μη-εγκλιματισμένης προσρόφησης

Παρακάτω περιγράφονται τα βήματα προετοιμασίας των πειραμάτων προσρόφησης:

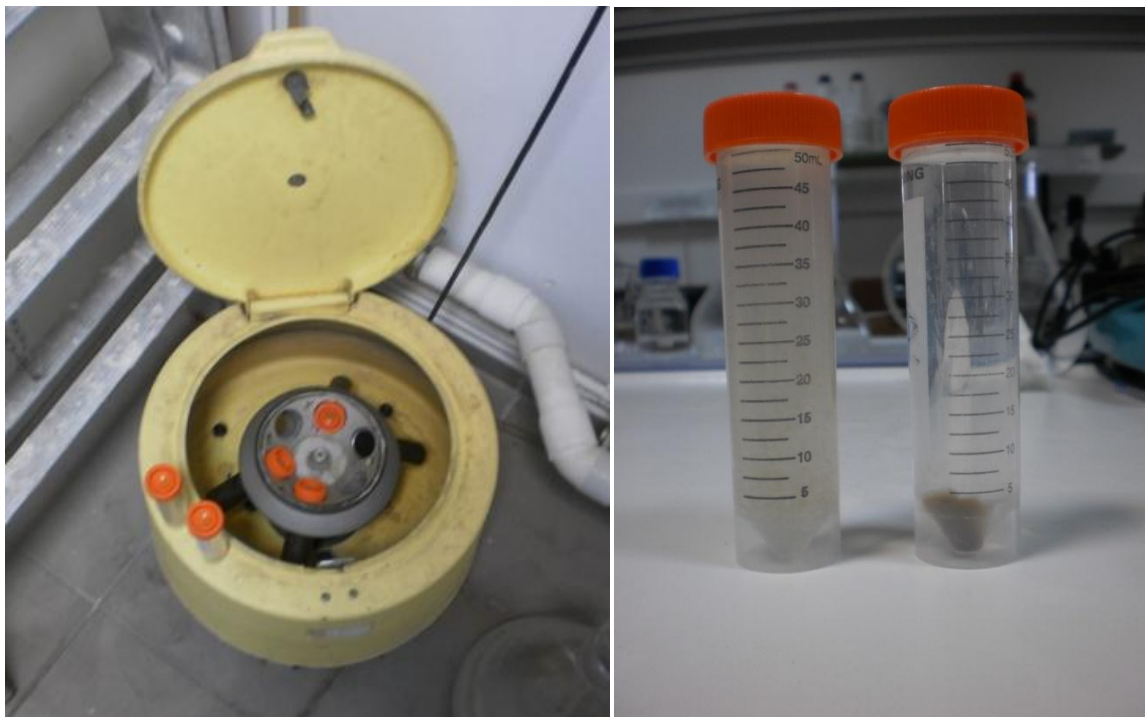
1) Αρχικά συλλέγεται ο κατάλληλος όγκος ανάμεικτου υγρού από την εγκλιματισμένη και την μη-εγκλιματισμένη βιομάζα, στο τέλος του κύκλου των ASBR. Ο απαιτούμενος όγκος προκύπτει από την φόρτιση που επιθυμείται να επιτευχθεί και την συγκέντρωση του όγκου αυτού σε στερεά. Οι 4 φορτίσεις που σχεδιάστηκαν αντιστοιχούν στους παρακάτω όγκους ανάμεικτου υγρού για εγκλιματισμένη και μη-εγκλιματισμένη βιομάζα:

Πίνακας 3.4. Όγκοι ανάμεικτου υγρού που περιέχουν την απαιτούμενη βιομάζα για τα πειράματα

Φόρτιση (Αριθμός)	Όγκος Ιλύος Εγκλιματισμένης (ml)	Όγκος Ιλύος Μη-Εγκλιματισμένης (ml)
1	80	100
2	110	130
3	170	200
4	330	380

2) Ο εγκλιματισμένος ASBR τίθεται σε καθίζηση 1-2h ώστε να απομονωθεί το υπερκείμενο υγρό, το οποίο περιέχει το Cr^{+3}_{sol} που απαιτείται για τα πειράματα προσρόφησης.

3) Οι όγκοι ανάμεικτου υγρού που δίνονται στον Πίνακα 3.4 φυγοκεντρίζονται ώστε να ληφθούν τα περιεχόμενα στερεά (βιομάζα) που αποτελούν το προσροφητικό υλικό για τα πειράματα προσρόφησης. Η συσκευή φυγοκέντρισης και το προϊόν αυτής φαίνονται στην Φωτογραφία 3.5.



Φωτογραφία 3.4. Συσκευή (αριστερά) και προϊόν (δεξιά) φυγοκέντρισης του ανάμεικτου υγρού

4) Απορρίπτεται το υπερκείμενο υγρό από τα φιαλίδια που περιέχουν την φυγοκεντρισμένη βιομάζα και συλλέγονται τα φυγοκεντρισμένα στερεά από τον πυθμένα τους (Φωτογραφία 3.5). Τα φιαλίδια έχουν όγκο 50ml, οπότε ο αριθμός που χρησιμοποιείται αυξάνεται με τον όγκο υλίου προς φυγοκέντρωση της κάθε φόρτισης (Πίνακας 3.4)

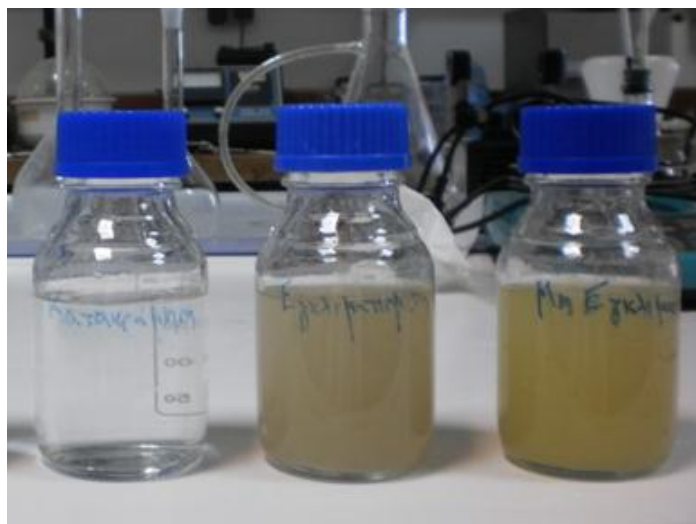


Φωτογραφία 3.4. Φιαλίδια με φυγοκεντρισμένα στερεά

5) Μετά το πέρας της καθίζησης του εγκλιματισμένου ASBR συλλέγεται το υπερκείμενο υγρό (όγκος $Q=2.9l$). Από αυτόν τα 500ml τοποθετούνται σε δύο φιάλες 250ml. Η μία αποτελεί τον αντιδραστήρα προσρόφησης της εγκλιματισμένης βιομάζας, ενώ η άλλη της μη εγκλιματισμένης.

6) Διηθείται όγκος 250ml από το Q μέσω φίλτρου GFC διαμέτρου πόρων 1.2 μm . Ο όγκος αυτός μετά την διήθηση απαλλάσσεται από τα TSS που δεν καθίζαναν και άρα από τη βιομάζα. Ο διηθημένος αυτός όγκος τοποθετείται σε τρίτη φιάλη 250ml. Η φιάλη αυτή αποτελεί τον αντιδραστήρα κατακρήμνισης. Αναδεύεται παράλληλα με τους άλλους δύο και δίνει την απόδοση μόνο της κατακρήμνισης του Cr^{+3}_{sol} , εφόσον δεν υπάρχουν στερεά να το προσροφήσουν.

7) Τέλος, τοποθετούνται και τα φυγοκεντρισμένα στερεά στις 2 φιάλες που περιέχουν το νερό με το Cr^{+3}_{sol} . Η φυγοκεντρισμένη βιομάζα του εγκλιματισμένου τοποθετείται στην πρώτη φιάλη, ενώ του μη-εγκλιματισμένου στη δεύτερη. Σημειώνεται ότι το περιεχόμενο νερό προέρχεται από τον εγκλιματισμένο ASBR, καθώς σε αυτόν υπάρχει το ζητούμενο Cr^{+3}_{sol} προς προσρόφηση/κατακρήμνιση. Οι 3 φιάλες που περιέχουν το νερό με Cr^{+3}_{sol} και την κατάλληλη ποσότητα βιομάζας φαίνονται στη Φωτογραφία 3.5.



Φωτογραφία 3.5. Από αριστερά προς δεξιά: Φιάλη Κατακρήμισης, Φιάλη Εγκλιματισμένης Βιομάζας, Φιάλη Μη-Εγκλιματισμένης Βιομάζας

Οι 3 φιάλες τοποθετούνται στο bath (Σχήμα 3.6) και τίθενται ταυτόχρονα υπό ανάδευση. Η ανάδευση διαρκεί 24h. Δείγματα υγρού όγκου 50ml λαμβάνονται στη 1h και στις 24h και από τις 3 φιάλες. Τα δείγματα αυτά διηθούνται μέσω μεμβράνης διαμέτρου σπών 0.45 μm, ώστε να απομακρυνθούν τα στερεά και το σωματιδιακό Cr^{+3} , οπότε το διήθημα να περιέχει μόνο το υπολειμματικό Cr^{+3}_{sol} . Το συλλεγμένο διήθημα κάθε δείγματος οξυνίζεται με προσθήκη λίγων σταγόνων HNO_3 0.6M και συντηρείται στο ψυγείο μέχρι να αναλυθεί.

Στην αρχή του πειράματος (ανάδευση) λαμβάνεται δείγμα από τον όγκο Q, ώστε να μετρηθεί η αρχική τιμή Cr^{+3}_{sol} των πειραμάτων. Αντίστοιχα, διηθείται μέσω μεμβράνης διαμέτρου σπών 0.45 μm, ώστε να απομακρυνθούν τα στερεά και το σωματιδιακό Cr^{+3} . Το συλλεγμένο διήθημα του δείγματος οξυνίζεται με προσθήκη λίγων σταγόνων HNO_3 0.6M και συντηρείται στο ψυγείο μέχρι να αναλυθεί. Μετά το πέρας της 24ωρης ανάδευσης, μετράται η συγκέντρωση στερεών (MLSS) που περιείχαν τελικά οι φιάλες εγκλιματισμένης και μη-εγκλιματισμένης βιομάζας. Διαιρώντας το αρχικό Cr^{+3}_{sol} με τα MLSS (περιέχονται στον ίδιο όγκο 250ml) προκύπτει η φόρτιση του πειράματος ($\mu g_{Cr^{+3}}/mg_{SS}$).

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με 4 Φορτίσεις ανά τύπο βιομάζας:

Πίνακας 3.5. Φορτίσεις για Εγκλιματισμένη Βιομάζα

Αρ. Πειράματος	Cr^{+3}_{sol} (μg/l)	MLSS (mg/l)	Φόρτιση ($\mu g_{Cr^{+3}}/mg_{SS}$)
1	52	211	0.246
2	51	273	0.187
3	58	440	0.132
4	59	790	0.075

Πίνακας 3.6. Φορτίσεις για Μη-Εγκλιματισμένη Βιομάζα

Αρ. Πειράματος	Cr^{+3}_{sol} (μg/l)	MLSS (mg/l)	Φόρτιση (μg _{Cr+3} /mg _{SS})
1	52	224	0.232
2	51	330	0.155
3	58	460	0.126
4	59	830	0.071

3.4.4 Μετρούμενα Μεγέθη

Τα 4 πειράματα προσρόφησης/κατακρήμισης πραγματοποιήθηκαν για να εξετασθεί η επίδραση της αύξησης της βιομάζας στην ικανότητα του ASBR να απομακρύνει το Cr^{+3}_{sol} που παράγεται από την αναγωγή του Cr^{+6} . Η ικανότητα αυτή προσρόφησης/κατακρήμισης εξετάστηκε σε χαμηλή θερμοκρασία, στην οποία ο ASBR εμφανίζει υψηλές τιμές υπολειμματικού Cr^{+3}_{sol} στην έξοδο. Τα μεγέθη που μετρήθηκαν σε κάθε πείραμα (φόρτιση) είναι:

-**TCr sol**: Όπως έχει αναφερθεί, στην έξοδο του ASBR το TCr_{sol} ταυτίζεται με το Cr^{+3}_{sol} , διότι το Cr^{+6} έχει αναχθεί πλήρως. Το υπολειμματικό Cr^{+3}_{sol} στο τέλος του κύκλου δίνει εκτίμηση της ικανότητας προσρόφησης ή/και κατακρήμισης-και άρα της απόδοσης-που θα επιφέρει η εξεταζόμενη φόρτιση στο σύστημα.

-**MLSS**: Η μέτρηση των στερεών που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικό υλικό στο κάθε πείραμα χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της φόρτισης που επετεύχθει.

-**T**: Η θερμοκρασία είναι βασικός παράγοντας επίδρασης των κυρίως εξεταζομένων διεργασιών. Επιδρά στην απόδοση της προσρόφησης και της κατακρήμισης του Cr^{+3}_{sol} . Τα 4 πειράματα έλαβαν χώρα εντός του bath σε σταθερή θερμοκρασία 17^o-18^o C.

3.5 Περιγραφή Μεθόδων Μέτρησης-Πρωτόκολλο Μετρήσεων

3.5.1 Μέτρηση Στερεών και Περιβαλλοντικών Συνθηκών

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 (2005) 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 μm) 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 CO₂ 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 μm

Προσδιορισμός Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (MLSS,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:

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

όπου:

Ζύγιση_{τελική} : η μάζα του φίλτρου μετά τη ξήρανση στους 103° C (g)

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

V: ο όγκος του δείγματος (ml)

Προσδιορισμός Αιωρούμενων Πτητικών 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:

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

όπου:

Ζύγιση_{550°C}: η μάζα του φίλτρου μετά την καύση στους 550 °C (g)

Ζύγιση_{103°C}: η μάζα του φίλτρου μετά τη ξήρανση στους 103 °C (g)

V: ο όγκος του δείγματος (ml)



Φωτογραφία 3.6. Φούρνοι για τον προσδιορισμό ολικών (αριστερά) και οργανικών (δεξιά) στερεών



Φωτογραφία 3.7. Ηλεκτρονικός ζυγός (αριστερά), Ξηραντήρας φίλτρων (δεξιά).

Προσδιορισμός 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.



Φωτογραφία 3.8. Συσκευή μέτρησης DO, T μοντέλο Oxi 3301 της WTW

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 (NO_3^-), τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), ενώ αντίστοιχα αναγωγικές ενώσεις είναι τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+), το θειικό νάτριο (Na_2SO_3), και το υδρόθειο (H_2S).

Οι τιμές του Redox κυμαίνονται μεταξύ -300 έως +400 mV με τις πιο αρνητικές τιμές να δηλώνουν αναγωγικό περιβάλλον. 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 H. Michael, The Microbiology of Anaerobic Digesters). Το Redox μετρήθηκε με συσκευή της εταιρείας WTW (Φωτογραφία 3.9).

Πίνακας 3.7. Αντιστοίχιση τιμών με επικρατούσες συνθήκες

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



Φωτογραφία 3.9. Συσκευή μέτρησης Redox της WTW

Προσδιορισμός pH

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

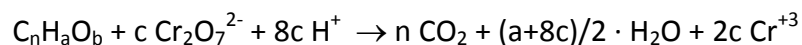


Φωτογραφία 3.10. Φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW

3.5.2 Μέτρηση Χημικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

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.

Η μέτρηση του COD που έχει διάρκεια 2 περίπου ώρες, γίνεται σε έντονα όξινο περιβάλλον (50% H₂SO₄), σε θερμοκρασία 150°C και παρουσία Ag₂SO₄ που προστίθεται ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO₂, H₂O, NH₄⁺¹, PO₄⁻³, SO₄⁻², και το διχρωμικό ανιόν Cr⁺⁶ (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr⁺³(πράσινο). Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται είτε είναι βιοαποικοδομήσιμες είτε όχι με αποτέλεσμα το COD να εμφανίζεται σχεδόν πάντα μεγαλύτερο από τη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) 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 Ag₂SO₄. Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD δίνεται κατωτέρω:



όπου $c = 2/3 c + a/6 - b/3$

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

Για τη διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν:

- ✓ συσκευή χώνευσης φιαλιδίων,
- ✓ φιαλίδια COD με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο Ag₂SO₄ και θειικό υδράργυρο HgSO₄
- ✓ φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR 2000



Φωτογραφία 3.11. Από αριστερά προς δεξιά: διάταξη διήθησης, συσκευή χώνευσης φιαλιδίων, φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2000

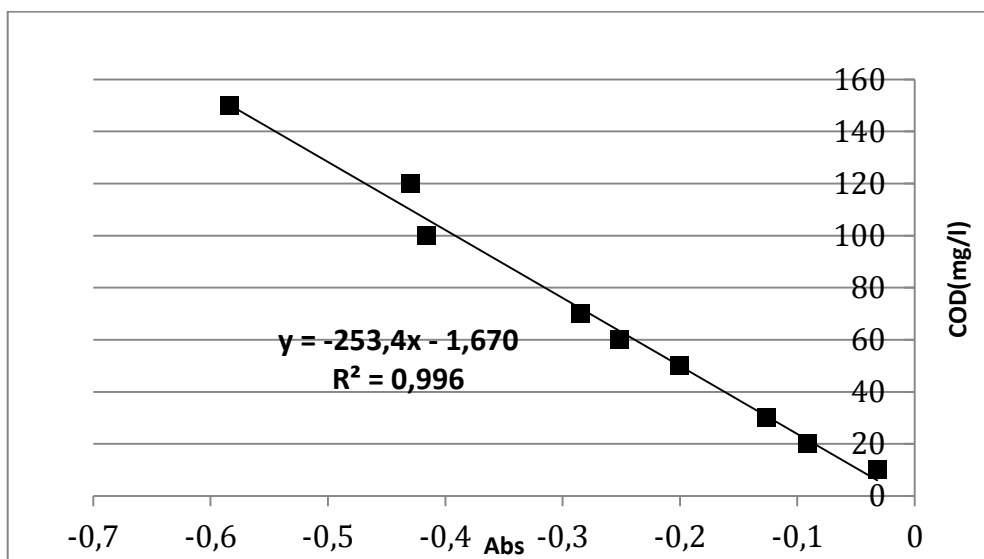
Προσδιορισμός ολικού COD με φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός

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°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, διηθούνται με τη βοήθεια αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη (με διάμετρο πόρων 0,45 μm) και 2 ml από το διήθημα εισάγονται 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, 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 φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός και η καμπύλη βαθμονόμησης που προέκυψε δίνεται Διάγραμμα 3.3.



Διάγραμμα 3.3. Καμπύλη βαθμονόμησης COD (10-150 mg/l)

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

$$\text{COD (mg/l)} = - 253,4 * \text{Abs} - 1,67$$

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 χρώμιο που περιέχεται στο φιαλίδιο δεν έχει καταναλωθεί. Για αυτό το λόγο και οι μετρούμενες απορροφήσεις στην πρότυπη καμπύλη αναφοράς έχουν αρνητικές τιμές.

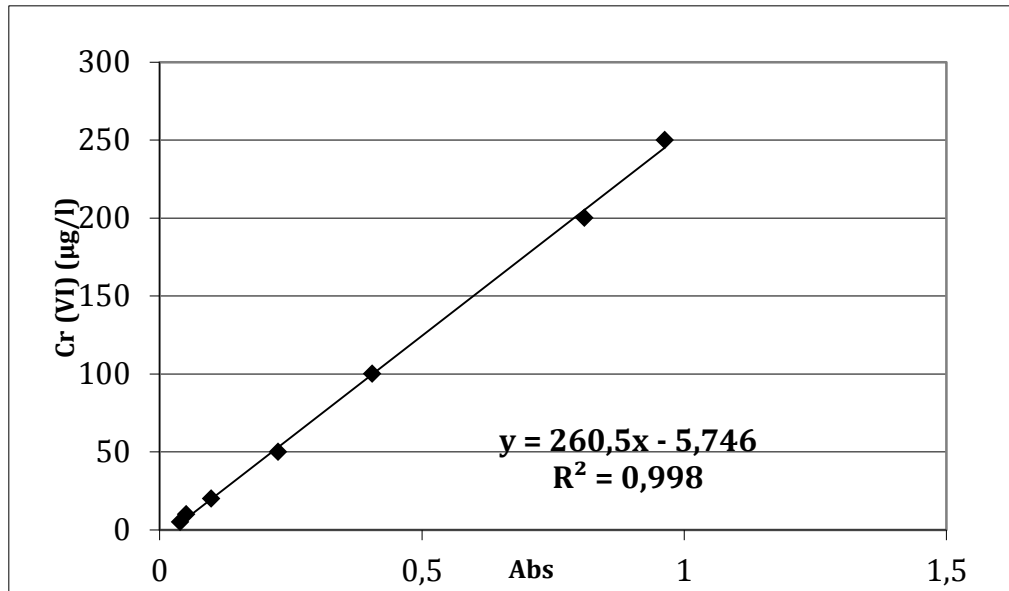
3.5.3 Μέτρηση Διαλυτού Εξασθενούς Χρωμίου ($\text{Cr}^{+6}_{\text{sol}}$)

Η μέτρηση του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αντιδραστηρίων HACH, τα LCK 313, τα οποία αφορούν στο εύρος τιμών διαλυτού Cr^{+6} : 2.5 – 250 $\mu\text{g/l}$. 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^{+6} αντιδρούν με 1,5 diphenylcabazide ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCONHNHC}_6\text{H}_5$) για 2 λεπτά και σχηματίζουν 1.5 diphenylcarbazone, το οποίο δημιουργεί ένα κόκκινο σύμπλεγμα με το Cr^{+6} . Στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση αυτού του συμπλέγματος στο φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2000 (Φωτογραφία 3.12) σε μήκος κύματος ίσο με 620 nm.



Φωτογραφία 3.12. Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2000

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του Cr^{+6} 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 $\mu\text{g/l}$ Cr^{+6} η οποία δίνεται στο Διάγραμμα 3.4.



Διάγραμμα 3.4: Καμπύλη Αναφοράς Cr(VI) (25-250 $\mu\text{g/l}$)

Με βάση την πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του δείγματος σε Cr^{+6} με τη βοήθεια του ακόλουθου τύπου:

$$[\text{Cr}^{+6}] (\mu\text{g/l}) = 260,5 \cdot \text{Abs} + 5,746$$

Επιπλέον, για λόγους ακριβείας έγινε μέτρηση του $\text{Cr}^{+6}_{\text{sol}}$ με τη μέθοδο IC Ιοντικής Χρωματογραφία, με κάτω όριο ανίχνευσης τα 0.5 $\mu\text{g/l}$. Διαπιστώθηκε ότι ο ASBR στο τέλος του κύκλου του έχει $\text{Cr}^{+6}_{\text{sol}} < 0.5 \mu\text{g/l}$.

3.5.4 Μέτρηση Σωματιδιακού Εξασθενούς Χρωμίου ($\text{Cr}^{+6}_{\text{par}}$)

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^{+6} εξάγεται από όλες τις διαλυτές, προσροφημένες και κατακρημνισμένες μορφές ενώσεων στις οποίες υπάρχει. Τα στάδια της διαδικασίας που ακολουθήθηκε περιγράφονται παρακάτω:

1^ο 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 Cr^{+6} σε διηθημένο δείγμα από το W

-Σε ειδικό δοχείο τοποθετούνται:

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

(θα πρέπει $m = \text{MLSS}_2 * a < 30\text{ml}$, δηλ με δεδομένο το MLSS_2 προκύπτει το a που ενδέχεται να μην είναι πάντα 2ml)

10ml NaOH- Na_2CO_3 (διάλυμα χώνευσης)

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

Παρασκευή NaOH- Na_2CO_3

Σε **1l** απιονισμένου νερού προστίθενται:

- NaOH : **20g ±0.05g**

- Na_2CO_3 : **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_3 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^{+6}

-Στο τελικό δείγμα μετράται το διαλυτό πλέον Cr^{+6} με τη φασματοφωτομετρική μέθοδο .

Με τις κατάλληλες αναγωγές στους όγκους V_1 - V_6 η παραπάνω μέτρηση δίνει την τιμή του σωματιδιακού Cr^{+6}

Ωστόσο, τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτής της μεθόδου κρίνονται μάλλον συντηρητικά, διότι υπερεκτιμάνε τη συγκέντρωση του $\text{Cr}^{+6}_{\text{par}}$ στα στερεά. Αν και υπερεκτιμημένη, η συγκέντρωση του $\text{Cr}^{+6}_{\text{par}}$ στη βιομάζα του ASBR μετρήθηκε περί τα 0.08 $\mu\text{g}_{\text{Cr}^{+6}\text{par}}/\text{mg}_{\text{SS}}$. Δείγματα για μέτρηση σωματιδιακού εξασθενούς χρωμίου εστάλησαν για ανάλυση σε εξωτερικό εργαστήριο. Οι μετρήσεις αυτών έδειξαν σαφώς χαμηλότερες συγκεντρώσεις $\text{Cr}^{+6}_{\text{par}}$ στα στερεά (0.8 $\text{ng}_{\text{Cr}^{+6}\text{par}}/\text{mg}_{\text{SS}}$ - 2 τάξεις μεγέθους κάτω από την συντηρητική μέθοδο). Προφανώς, τα αποτελέσματα μετρήσεων του $\text{Cr}^{+6}_{\text{par}}$ επιβεβαιώνουν ότι στον ASBR ανάγεται πλήρως το Cr^{+6} και δεν προσροφάται στα στερεά, ούτε ανιχνεύεται στην διαλυτή φάση (<0.5 $\mu\text{g}/\text{l}$).

3.5.5 Μέτρηση Ολικού Χρωμίου (TCr)

Με σκοπό τη μελέτη της τύχης του χρωμίου στους βιολογικούς αντιδραστήρες, μετρήσαν 2 φορές 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 (Φωτογραφία 3.13) για περίπου δύο ώρες στη θερμοκρασία των 90°C με προσθήκη 1 ml πυκνού νιτρικού οξέος HNO₃ ανά 10 ml δείγματος.



Φωτογραφία 3.13. Θερμαντική πλάκα χώνευσης δειγμάτων , Cimarec 3

3° 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° 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 Πίνακα 3.8.

Πίνακας 3.8. Περιγραφή σταδίων Λειτουργίας Φασματόμετρου Ατομικής Απορρόφησης

Χρώμιο (Cr)				
Πρόγραμμα ανάλυσης				Τροποποιητής
Στάδιο	T (°C)	Χρόνος (sec) μέχρι σταθεροποίηση θερμοκρασίας	Χρόνος θέρμανσης (sec)	0.05 mg Mg(NO₃)₂
Ξήρανση	120	10	60	
Προεπεξεργασία	1650	20	30	
Ατομοποίηση	2500	0	4	
Καθαρισμός	2600	1	3	

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Γενικά

Τα πειραματικά αποτελέσματα από την 5μηνη (2/4-15/9) λειτουργία του ASBR ταξινομούνται σε 4 φάσεις (A, B, C, D). Η ταξινόμηση αυτή βασίζεται στις 2 βασικές μεταβολές που δέχτηκε το σύστημα: αλλαγή θερμοκρασίας και αύξηση συγκέντρωσης του εισερχομένου Cr^{+6} . Συγκεκριμένα:

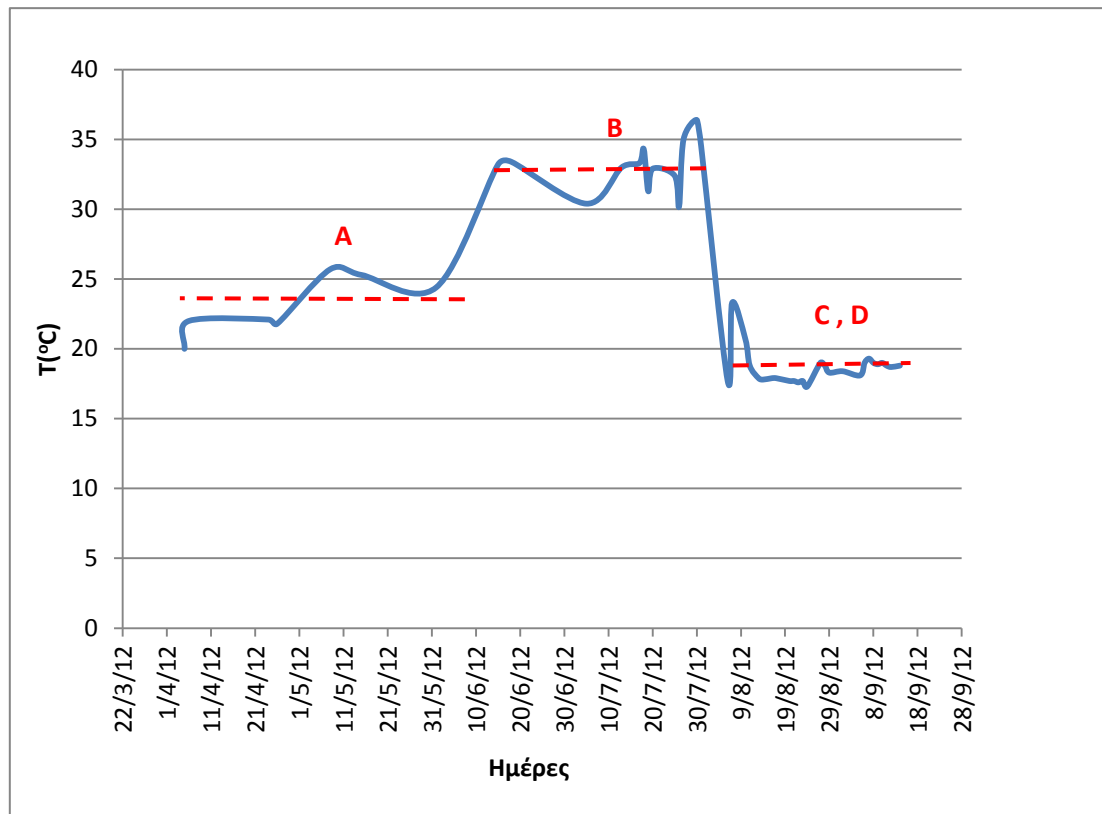
-**Φάση A:** Ο ASBR από 2/4 μέχρι 5/6 (64 ημέρες) λειτούργησε με μέση θερμοκρασία 23°C. Για την περίοδο αυτή η θερμοκρασία δε παρουσίασε σημαντική διακύμανση και ως εκ τούτου θεωρήθηκε περίπου σταθερή. Το σύστημα δεχόταν καθημερινώς, στην έναρξη του κύκλου του, $\text{Cr}^{+6} = 200 \mu\text{g/l}$.

-**Φάση B:** Ο ASBR από 6/6 μέχρι 31/7 (55 ημέρες) λειτούργησε με μέση θερμοκρασία 33°C. Για την περίοδο αυτή η θερμοκρασία δε παρουσίασε σημαντική διακύμανση και ως εκ τούτου θεωρήθηκε περίπου σταθερή. Το σύστημα δεχόταν καθημερινώς, στην έναρξη του κύκλου του, $\text{Cr}^{+6} = 200 \mu\text{g/l}$.

-**Φάση C:** Ο ASBR από 1/8 μέχρι 22/8 (21 ημέρες) λειτούργησε με μέση θερμοκρασία 18.6°C. Η θερμοκρασία αυτή επετεύχθει με τοποθέτηση του συστήματος στο bath για τους λόγους που αναφέρθηκαν στα 3.4.1 και 3.4.2. Το σύστημα δεχόταν καθημερινώς, στην έναρξη του κύκλου του, $\text{Cr}^{+6} = 200 \mu\text{g/l}$.

-**Φάση D:** Ο ASBR από 23/8 μέχρι 15/9 (23 ημέρες) λειτούργησε με μέση θερμοκρασία 18.6°C, καθώς παρέμεινε στο bath. Ωστόσο, η καθημερινή τροφοδοσία του συστήματος σε Cr^{+6} μεταβλήθηκε από 200 $\mu\text{g/l}$ σε 300 $\mu\text{g/l}$ για τους λόγους που αναφέρθηκαν στα 3.4.1 και 3.4.2 .

Στο Διάγραμμα 4.1 αποδίδεται η μεταβολή της θερμοκρασίας του ASBR στην 5μηνη διάρκεια λειτουργίας του. Οι περίοδοι περίπου σταθερής θερμοκρασίας επισημαίνονται με διακεκομμένη ευθεία γραμμή. Επίσης σημειώνονται οι 4 φάσεις λειτουργίας. Η φάσεις C και D ανήκουν στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή, αλλά διαφέρουν ως προς την εισερχόμενη συγκέντρωση Cr^{+6} .



Διάγραμμα 4.1: Χρονική μεταβολή θερμοκρασίας και φάσεις συστήματος

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων διαρθρώνεται με την εξής σειρά:

-Παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των στερεών στο σύστημα και στην έξοδό του. Παρουσιάζεται χρονικά η απόδοση του συστήματος στην απομάκρυνση του διαλυτού COD και υπολογίζεται η μέση τιμή του συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα (Y) για κάθε φάση λειτουργίας του ASBR.

-Παρουσιάζεται χρονικά η απόδοση του ASBR στην απομάκρυνση του Cr^{+6} για την 5μηνη λειτουργία του. Για τον προσδιορισμό των ταχυτήτων απομάκρυνσης του Cr^{+6} από το σύστημα, για τις διάφορες θερμοκρασίες, πραγματοποιήθηκαν batch πειράματα. Από αυτά προέκυψαν οι μέγιστοι ρυθμοί αναγωγής του Cr^{+6} και συσχετίστηκαν με την θερμοκρασία μέσω της εξίσωσης του Arrhenius.

-Αντίστοιχα προς το Cr^{+6} , παρουσιάζεται χρονικά η απόδοση του ASBR στην απομάκρυνση πλέον του διαλυτού TCr (πρακτικά Cr^{+3}) για την 5μηνη λειτουργία του. Για τον προσδιορισμό των ταχυτήτων απομάκρυνσης του TCr και του Cr^{+3} από το σύστημα, για τις διάφορες θερμοκρασίες, πραγματοποιήθηκαν batch πειράματα. Επίσης, παρουσιάζεται και η ποιότητα εκροής του συστήματος ως προ το συνολικό TCr που διαφεύγει με τα στερεά εξόδου.

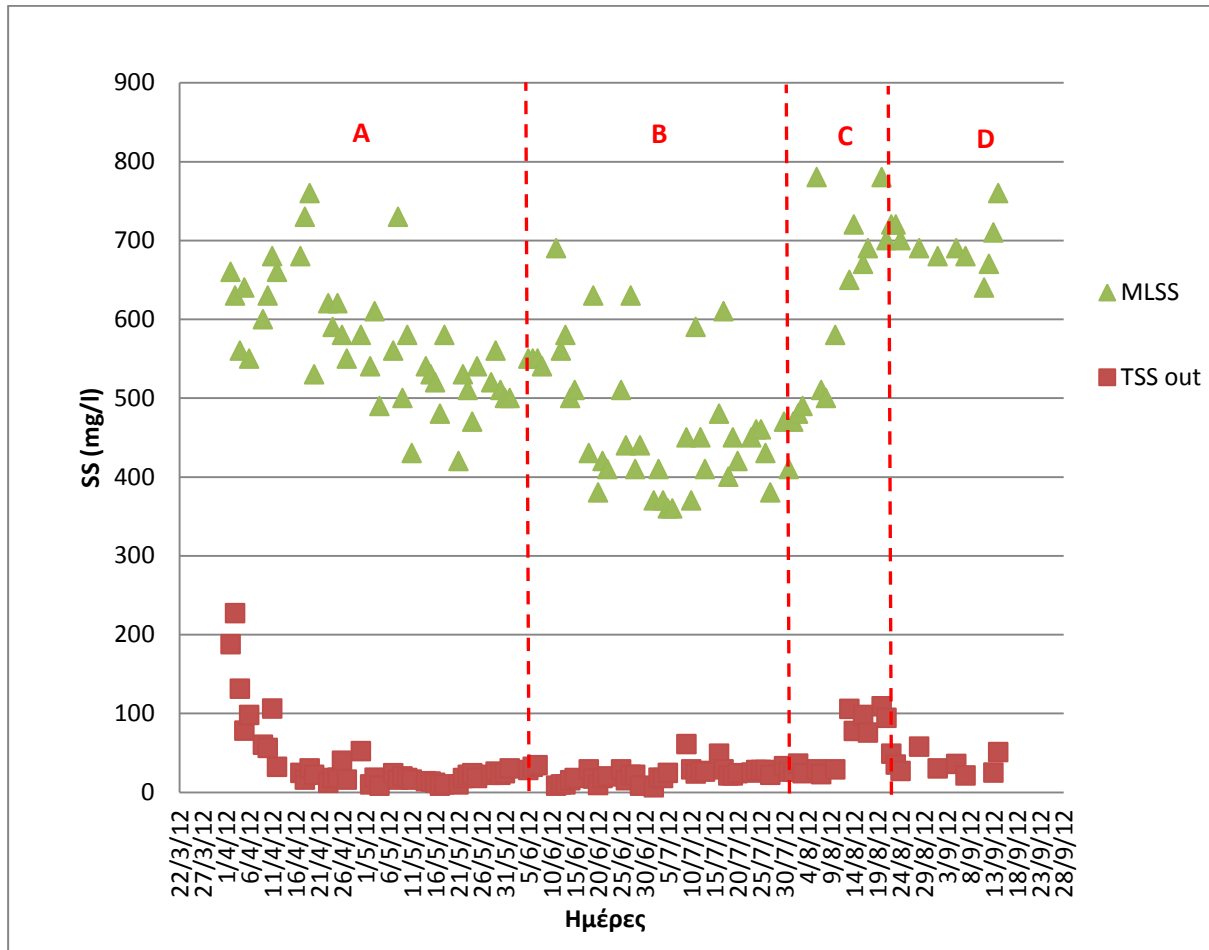
-Παρουσιάζεται χρονικά η απόδοση της κατάντη προσθήκης διωλιστηρίου (SF) στην βελτίωση των τιμών του συνολικού και διαλυτού TCr (πρακτικά Cr^{+3}) στην έξοδο του ASBR.

-Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα batch πειράματα προσρόφησης. Διερευνάται η επίδραση αύξησης της βιομάζας του ASBR στη βελτίωση απομάκρυνσης του διαλυτού Cr^{+3} .

4.2 Αποτελέσματα Λειτουργίας Συστήματος ASBR

4.2.1 Χρονική Διακύμανση Στερεών και Περιβαλλοντικών Συνθηκών

Βάσει του θερμοκρασιακού Διαγράμματος 4.1 ορίζονται 3 θερμοκρασιακές περιοχές, οι οποίες φαίνεται να επιδρούν στα MLSS (Διάγραμμα 4.2):



Διάγραμμα 4.2: Χρονική μεταβολή MLSS και TSS

Παρατηρείται μια γενική πτώση των στερεών της βιομάζας (MLSS) κατά την φάση A και B. Η πτώση αυτή φαίνεται να ακολουθεί την άνοδο της θερμοκρασίας του συστήματος από τους 23°C (φάση A) στους 33°C (φάση B). Τα στερεά από 700 mg/l φτάνουν τα 400 mg/l. Αντίθετα, αφού τοποθετηθεί ο ASBR στο bath των 18°-19°C (φάση C) σημειώνεται ραγδαία άνοδος των MLSS φτάνοντας σε σύντομο χρονικό διάστημα τα 780 mg/l. Στη φάση D, τα MLSS σταθεροποιούνται υποδηλώνοντας επίτευξη σταθερών συνθηκών στο σύστημα, λόγω σταθερής θερμοκρασίας (18.6°C).

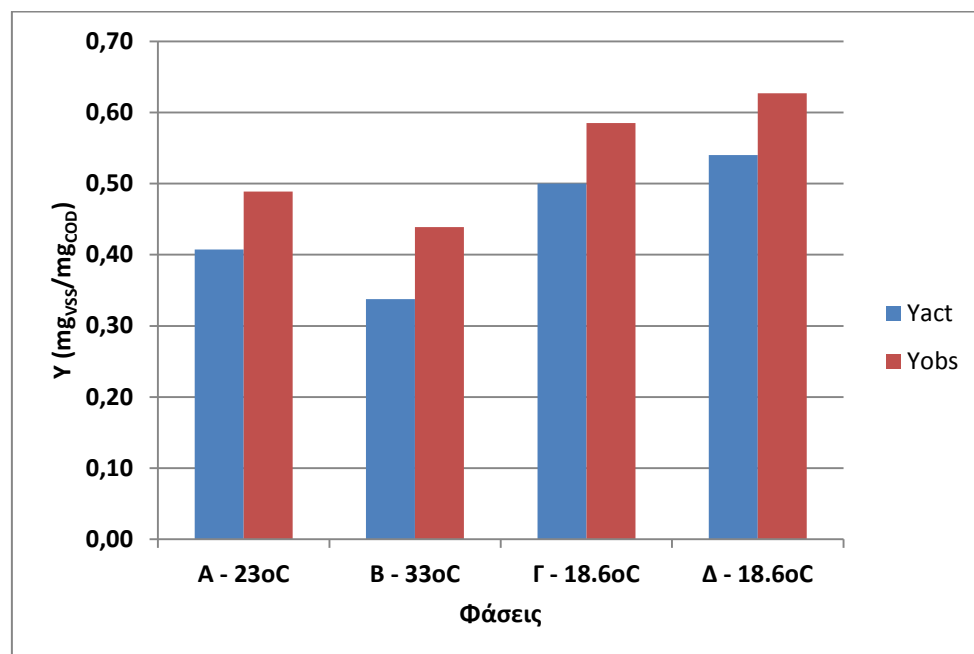
Η παρατήρηση μείωσης της βιομάζας με αύξηση της θερμοκρασίας ενδέχεται να οφείλεται στην επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό ενδογενούς αναπνοής (φθορά βιομάζας), ο οποίος εκφράζεται στο σύστημα ως μείωση των αιωρούμενων στερεών (MLSS). Ο ρυθμός φθοράς, b ελαττώνεται με την μείωση της θερμοκρασίας σύμφωνα με την σχέση $b=0.03 * 1.035^{(T-35)}$.

Η παρατήρηση αυτή στοιχειοθετείται επίσης με υπολογισμό του μέσου συντελεστή μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα (Y) για κάθε φάση. Ο συντελεστής Y διακρίνεται σε παρατηρούμενο (Y_{obs}) και πραγματικό (Y_{act}). Πειραματικά, υπολογίζεται ο Y_{obs} , ενώ ο Y_{act} συνδέεται με τον πρώτο μέσω του συντελεστή θανάτου των μικροοργανισμών, b. Ο b αυξάνεται με την θερμοκρασία και αποτελεί δείκτη της ταχύτητας της ενδογενούς αναπνοής (θάνατος). Στη 5μηνη λειτουργία του ASBR ο b κυμάνθηκε στο εύρος $0.0163 \div 0.0315$, ανάλογα με την θερμοκρασία.

$$Y_{obs} = \frac{W VSS + (Q - W) TSS \frac{VSS}{MLSS}}{Q(COD_{in} - COD_{out})}$$

$$Y_{act} = \frac{Y_{obs}}{1 + b\theta_c}, \text{ όπου } b = 0.03 * 1.035^{(T-35)}$$

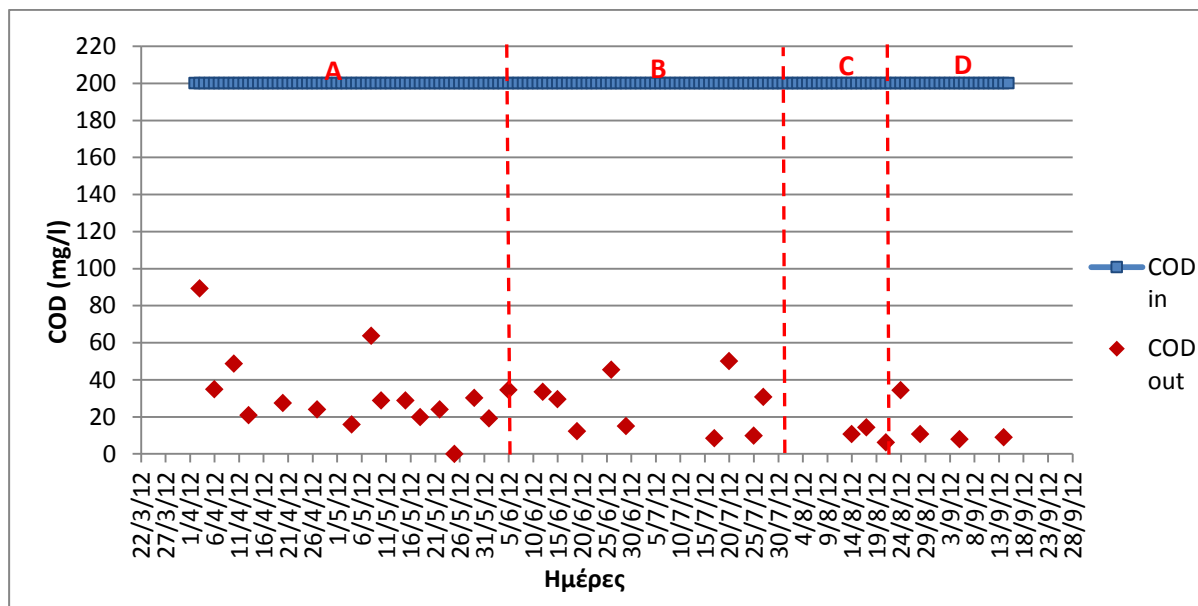
Οι μέσες τιμές των Y για τις 3 θερμοκρασίες λειτουργίας του ASBR δίνονται στο Διάγραμμα 4.3:



Διάγραμμα 4.3: Μέσες τιμές Y ανά θερμοκρασιακή περίοδο

Φαίνεται σαφέστερα η επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάπτυξη της βιομάζας. Πράγματι στους 33°C η παραγωγικότητα βιομάζας μειώνεται σε σχέση με τη παραγωγικότητα στους 22°C. Αντίθετα, η παραγωγικότητα βιομάζας αυξάνεται αισθητά μετά την μείωση της θερμοκρασίας από τους 33°C στους 18.6°C. Επιπλέον, παρατηρείται περαιτέρω αύξηση της παραγωγικότητας μετά την άυξηση της δόσης του Cr^{+6} . Ευνοϊκή επίδραση της αύξησης του Cr^{+6} στην αύξηση του Y έχει παρατηρηθεί και από τον Stasinakis (2002). Σύμφωνα με αυτόν συγκέντρωση 1-10 mg/l Cr^{+6} σε εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ, ηλικίας 20 d, προκαλεί διέγερση του μικροβιακού πληθυσμού. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις στον ASBR είναι 1-2 τάξεις μεγέθους μικρότερες και απαιτείται διερεύνηση για το αν ισχύει και εδώ η ερμηνεία αυτή.

Ο αντιδραστήρας λοιπόν, βρίσκεται σε φάση μειωμένης ανάπτυξης, οπότε το υπόστρωμα είναι περιορισμένο. Αναμένεται λοιπόν εκροή με χαμηλές σχετικά τιμές συγκέντρωσης υποστρώματος (COD) στο τέλος κάθε κύκλου. Η χρονική διακύμανση του COD στην έξοδο του ASBR φαίνεται στο Διάγραμμα 4.4:



Διάγραμμα 4.4: Χρονική μεταβολή COD στην έξοδο

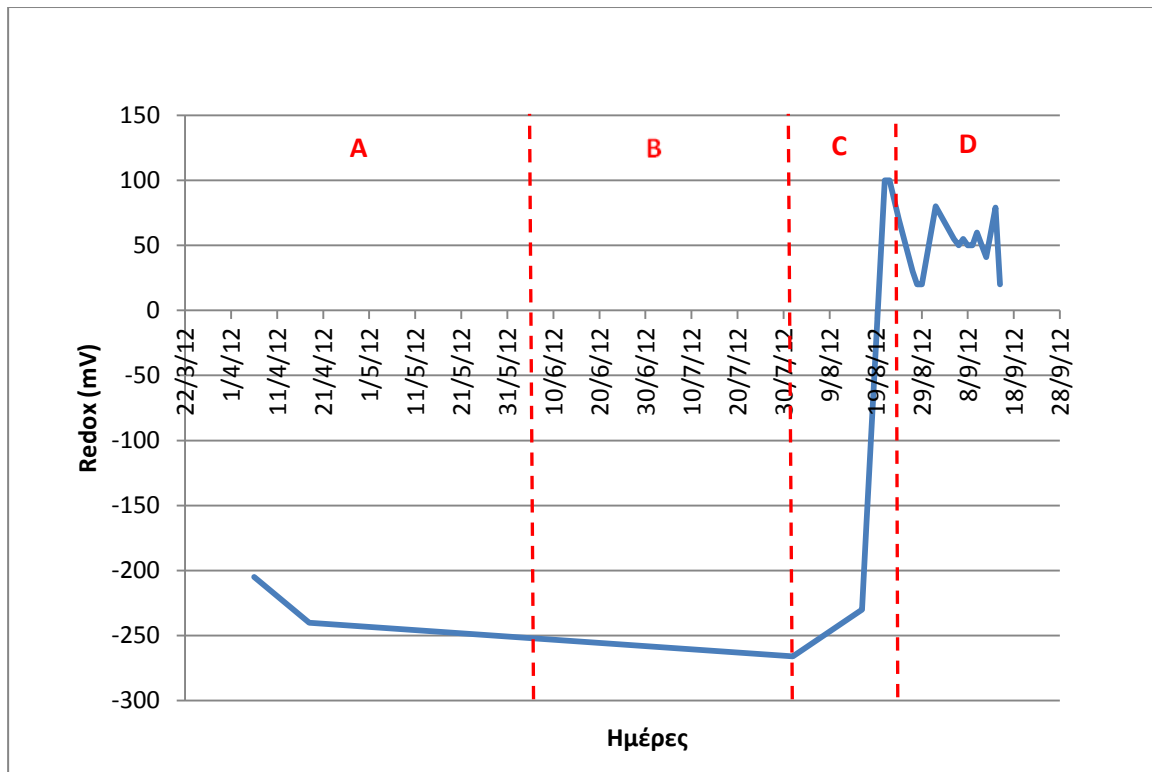
Το υπολειμματικός διαλυτό COD στο τέλος του κύκλου μειώνεται βαθμιαία από την φάση A στην D. Γενικώς καταναλώνεται το 84-95% του εισερχομένου υποστρώματος, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το υπόστρωμα αποτελεί περιοριστικό παράγοντα.

Οι μέσες τιμές των χαρακτηριστικών λειτουργίας του ASBR, ανά φάση, συγκεντρώνονται στον Πίνακα 4.1:

Πίνακας 4.1: Μέσες τιμές χαρακτηριστικών λειτουργίας ASBR

ΦΑΣΗ		A	B	C	D
T	° C	23	33	18.6	18.6
Διάρκεια	%	39.29	33.74	12.88	14.11
MLSS	mg/l	571	469	624	694
TSS	mg/l	39	23	60	35
Φόρτιση σε Cr ⁺⁶	μg _{Cr+6} /mg _{SS}	0.206	0.255	0.181	0.250
Φόρτιση σε TCr	μg _{TCr} /mg _{SS}	0.302	0.290	0.226	0.332
CODout	mg/l	32	26	10	15
%COD	%	84.07	86.95	94.80	92.25
Yobs	mg _{VSS} /mg _{COD}	0.49	0.44	0.58	0.63
Yact	mg _{VSS} /mg _{COD}	0.41	0.34	0.50	0.54

Τέλος, στο Διάγραμμα 4.5 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη του οξειδοαναγωγικού δυναμικού (Redox) του συστήματος:

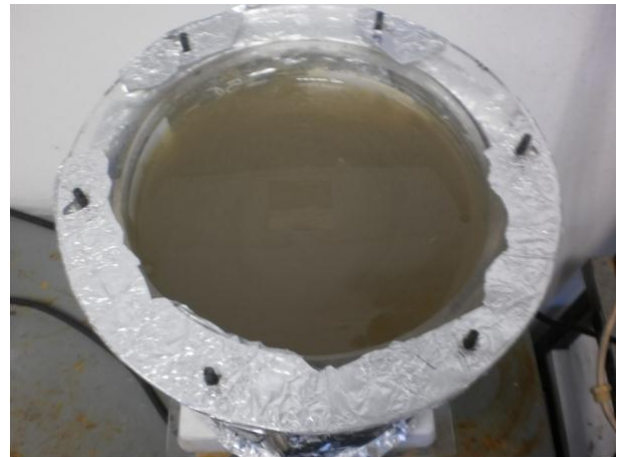
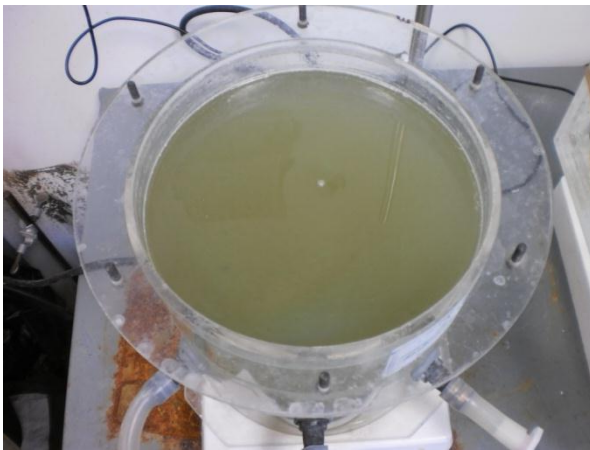


Διάγραμμα 4.5: Χρονική μεταβολή Redox του ASBR

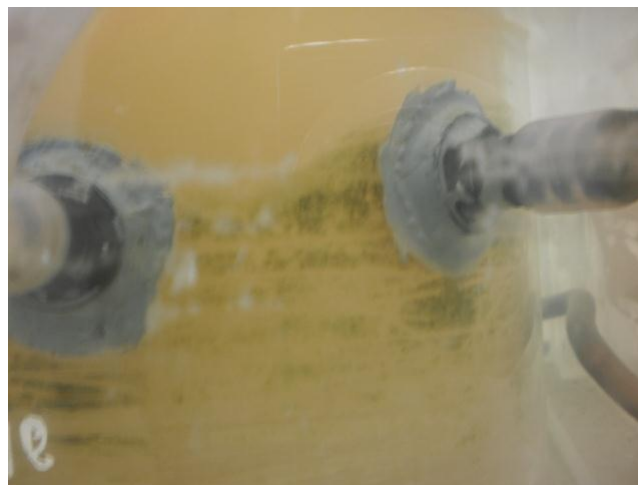
Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.7, τιμή Redox στο εύρος $-50\text{mV} \div -300\text{mV}$ υποδηλώνει επικράτηση αναερόβιων συνθηκών στο σύστημα. Θετικές τιμές Redox, κοντά στα $+50\text{mV}$, δηλώνουν ύπαρξη ποσοτήτων νιτρικών ή διαλυμένου οξυγόνου. Από το Διάγραμμα 4.5 προκύπτει ότι ο ASBR διατήρησε σταθερά αμιγώς αναερόβιο περιβάλλον ($\text{Redox}=-250\text{mV}$) κατά τις φάσεις A και B. Την περίοδο αυτή ο αντιδραστήρας καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο ώστε να εμποδιστεί η ανάπτυξη φωτοσυνθετικών αλγών (Φωτογραφίες 4.1, 4.2). Ειδικά, τα φωτοσυνθετικά άλγη αναπτύσσονται υπό την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας επί και εντός της δεξαμενής και ενδέχεται να διαχέουν ποσότητες οξυγόνου στο διάλυμα του αντιδραστήρα. Κατά την τοποθέτηση του στο bath, ο αντιδραστήρας αποδεσμεύτηκε από το αλουμινόχαρτο. Πιθανολογείται ότι η απότομη αύξηση του Redox είναι απόρροια της ενέργειας αυτής, διότι αρχίζει με την έναρξη της φάσης C (τοποθέτηση σε bath). Εξ άλλου, παρατηρήθηκε πράγματι ανάπτυξη αλγών μετά την αφαίρεση της προστασίας (φάση C και D), όπως φαίνεται στην Φωτογραφία 4.3. Άλλωστε, οι μετρήσεις θετικών υψηλών τιμών Redox ($70-100\text{mV}$) συνοδεύτηκαν από μετρήσεις DO σε αντίστοιχο εύρος $0.40-2.00 \text{ mg/l}$, δηλαδή άνω του συνήθως μετρούμενου 0.07 mg/l .



Φωτογραφία 4.1: Προστασία ASBR έναντι ανάπτυξης φωτοσυνθετικών αλγών

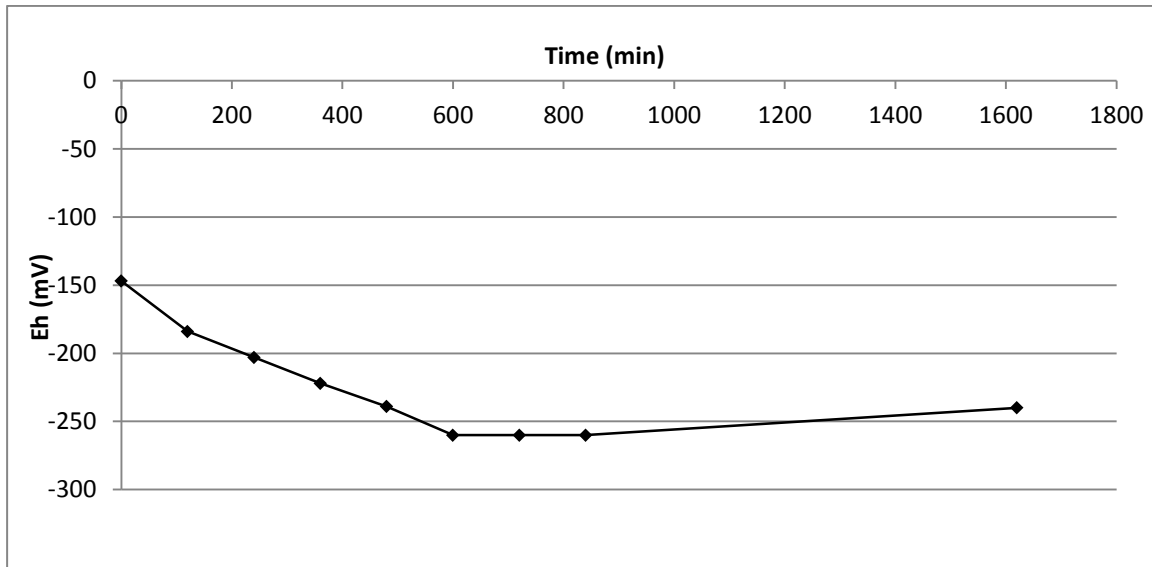


Φωτογραφία 4.2: Ανάμεικτο υγρό ASBR πριν (πρασινίζον) και μετά (καφέ) την προστασία

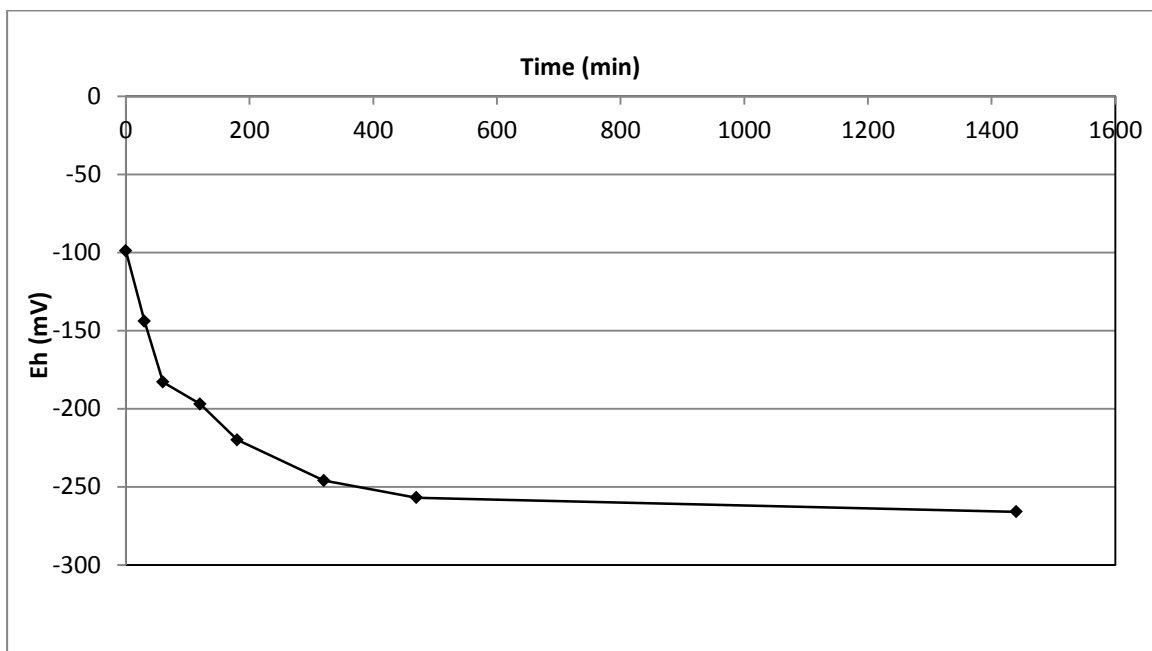


Φωτογραφία 4.3: Ανάπτυξη φωτοσυνθετικών αλγών στα τοιχώματα του ASBR

Στο Διάγραμμα 4.5 παρουσιάστηκε η μεταβολή του Redox του ASBR στην αναγωγή του Cr^{+6} ανά τις φάσεις λειτουργίας του. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν batch πειράματα, για την παρακολούθηση της εξέλιξης του Redox από την αρχή μέχρι το τέλος ενός κύκλου λειτουργίας. Τα Διαγράμματα 4.6a και 4.6b ανήκουν στις φάσεις A και B αντίστοιχα.



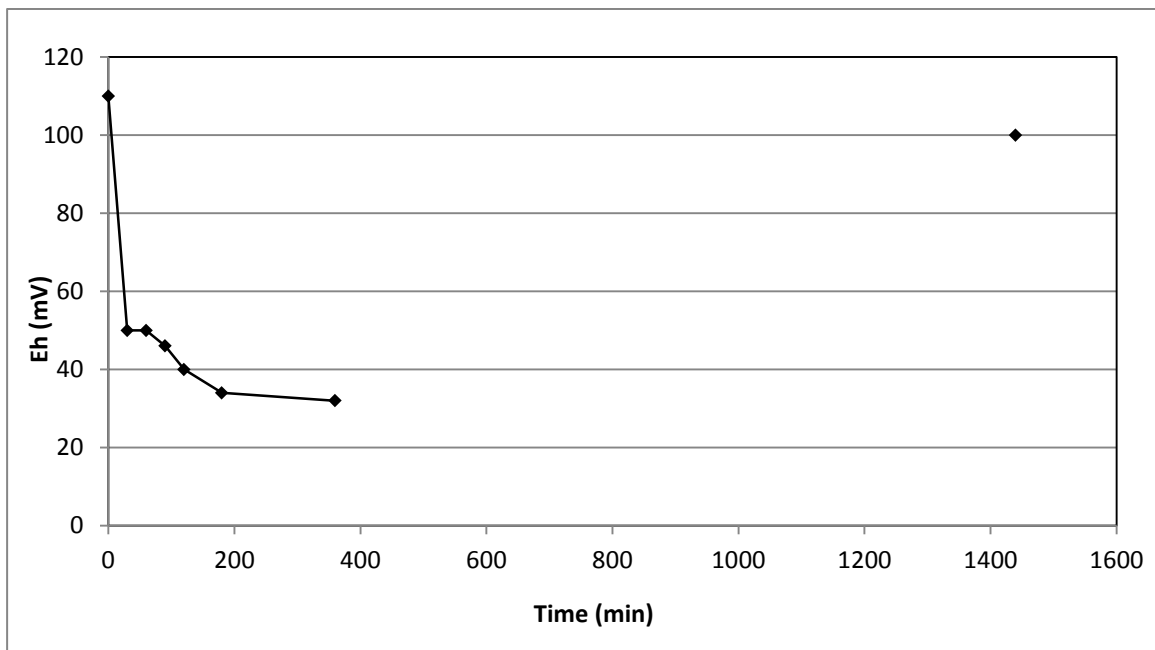
Διάγραμμα 4.6a: Ενδεικτική μεταβολή Redox του ASBR στη φάση A, στη διάρκεια ενός κύκλου



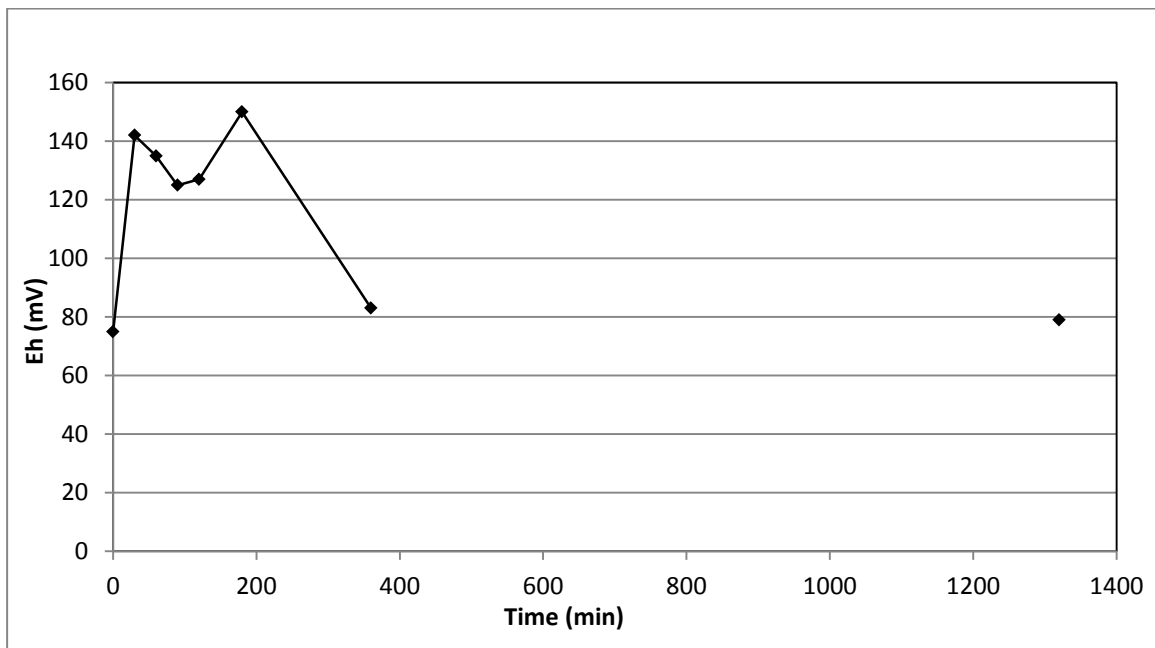
Διάγραμμα 4.6b: Ενδεικτική μεταβολή Redox του ASBR στη φάση B, στη διάρκεια ενός κύκλου

Μετά την έναρξη του κύκλου, και κατά την περίοδο ανάδευσης, παρατηρείται βαθμιαία πτώση και σταθεροποίηση του Redox σε τιμές που αντιστοιχούν σε έντονα αναγωγικά περιβάλλοντα (-250mV). Ο κύκλος αρχίζει με υψηλότερες τιμές Redox εξαιτίας της εισόδου του όγκου Q (2.9l) στο σύστημα, ο οποίος προερχόμενος από το δίκτυο ύδρευσης έχει υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου. Ωστόσο, κατά την ανάδευση της αναερόβιας βιομάζας, το διαλυμένο οξυγόνο απομακρύνεται.

Σαφής αλλαγή της συμπεριφοράς του Redox παρατηρείται στα Διαγράμματα 4.7a και 4.7b, που ανήκουν στις φάσεις C και D αντίστοιχα. Η αλλαγή αυτή διαπιστώθηκε ήδη από την μακροπρόθεσμη μεταβολή του Redox στο Διάγραμμα 4.5.



Διάγραμμα 4.7a: Ενδεικτική μεταβολή Redox του ASBR στη φάση C, στη διάρκεια ενός κύκλου



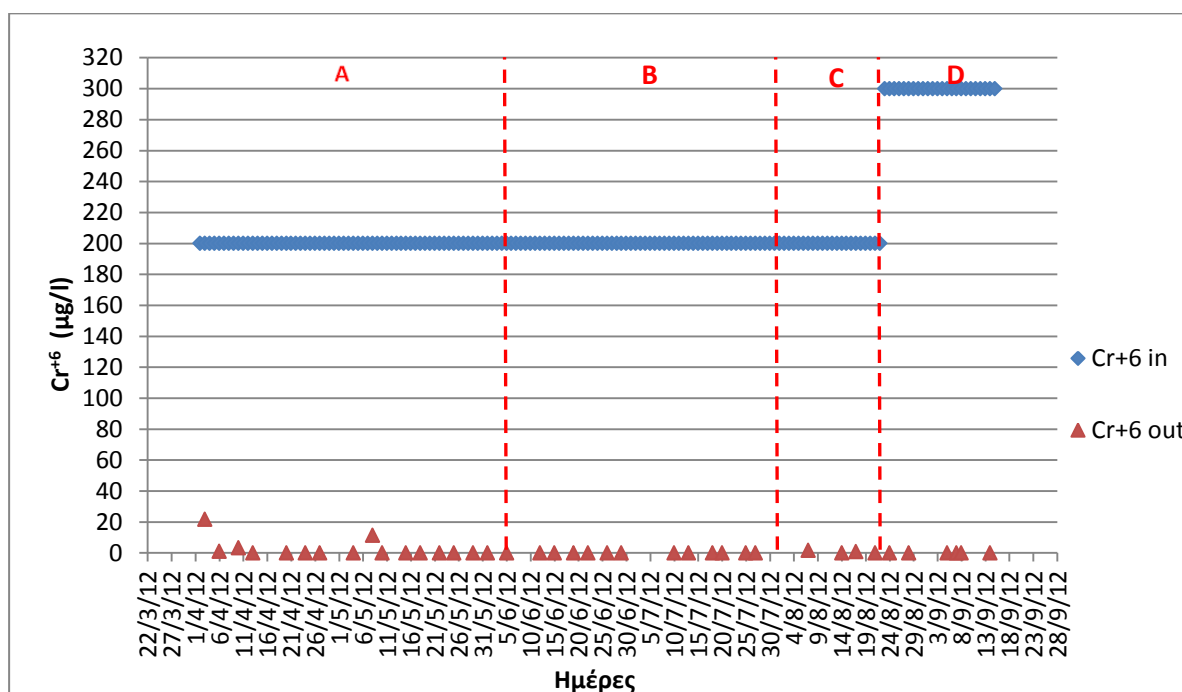
Διάγραμμα 4.7b: Ενδεικτική μεταβολή Redox του ASBR στη φάση D, στη διάρκεια ενός κύκλου

Στη φάση C παρατηρείται ότι ο ASBR μειώνει ταχύτατα το Redox στην αρχή λειτουργίας του, υποδηλώνοντας αναγωγικό περιβάλλον. Ωστόσο, η μείωση αυτή αρχίζει από θετική υψηλή τιμή (110mV) και μετά το πέρας του κύκλου αυτή επανέρχεται (100mV). Ο ASBR έχει απωλέσει το αναγωγικό περιβάλλον (πάντα σε όρους Redox) που διατηρούσε στις δύο προηγούμενες φάσεις. «Κατοπτρική» εικόνα παρουσιάζει το Διάγραμμα 4.7b της φάσης D.

Ο ASBR αυξάνει το Redox στην αρχή λειτουργίας του, υποδηλώνοντας οξειδωτικό περιβάλλον. Ωστόσο, η αύξηση αυτή διαρκεί μερικές ώρες, για να επανέλθει στην αρχική τιμή Redox (80mV). Η συμπεριφορά αυτή ενδέχεται να οφείλεται στην συμμετοχή των φωτοσυνθετικών αλγών που αναπτύχθηκαν στο σύστημα, τα οποία διοχετεύουν ποσότητες διαλυμένου οξυγόνου σε αυτό.

4.2.2 Χρονική Διακύμανση Cr⁺⁶

Το κυρίως εξεταζόμενο μέγεθος στην λειτουργία του ASBR ήταν το εξασθενές χρώμιο, Cr⁺⁶. Στο Διάγραμμα 4.8 παρουσιάζεται η τιμή του διαλυτού Cr⁺⁶ στην έξοδο του ASBR, στο τέλος 24ωρων κύκλων, και για το σύνολο της περιόδου λειτουργίας του. Η μέση φόρτιση του συστήματος σε Cr⁺⁶, ανά φάση δίνεται στον Πίνακα 4.1. Αυτή προκύπτει διαιρώντας την συγκέντρωση του Cr⁺⁶ (εισερχόμενη+υπολειμματική από προηγούμενο κύκλο) με τα MLSS στην αρχή του κύκλου.



Διάγραμμα 4.8: Χρονική μεταβολή διαλυτού Cr⁺⁶ στην έξοδο

Παρατηρείται ότι το εισερχόμενο, στον ASBR, Cr⁺⁶ ανάγεται πλήρως καθ'όλη την 5μηνη λειτουργία του. Η άκρως ικανοποιητική αυτή απόδοση διατηρήθηκε και μετά την αύξηση κατά 150% της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, (Φάση D: από 200 μg/l σε 300 μg/l). Ωστόσο, σημειώνεται ότι η τιμή «0» στο Διάγραμμα 4.8 αντιστοιχεί στο κάτω όριο μέτρησης της εφαρμοζόμενης μεθόδου, που είναι 2.5 μg/l. Για να εξακριβωθεί η ακριβής υπολειμματική ποσότητα διαλυτού Cr⁺⁶ στην έξοδο, πραγματοποιήθηκε μέτρηση με τη μέθοδο της Ιοντικής Χρωματογραφίας (IC) (3.5.3). Το αποτέλεσμα της μέτρησης δείγματος υπέδειξε συγκέντρωση [Cr⁺⁶_{sol}] < 0.5 μg/l στην εξόδο του ASBR. Επιπλέον, για να αποκλειστεί το ενδεχόμενο προσρόφησης του Cr⁺⁶ στη βιομάζα έγιναν μετρήσεις σωματιδιακού Cr⁺⁶_{par} (3.5.4). Αυτό βρέθηκε μόλις 0.8 ng_{Cr+6par}/mg_{SS}, υποδηλώνοντας πρακτικά ότι το Cr⁺⁶ στο τέλος του κύκλου βρισκόταν πλήρως στη διαλυτή φάση.

Προκύπτει λοιπόν ότι το σύστημα ASBR απομακρύνει τουλάχιστον $\frac{(200-2.5)}{200} * 100\%$ =97.94% του Cr^{+6} , όταν εισέρχονται 200 $\mu\text{g/l}$ και τουλάχιστον $\frac{(300-2.5)}{300} * 100\%$ = 99.16%, όταν εισέρχονται 300 $\mu\text{g/l}$. Λαμβάνοντας υπ'όψιν την μέτρηση ακριβείας ($[Cr^{+6}] < 0.5 \mu\text{g/l}$), τότε η απόδοση απομάκρυνσης Cr^{+6} προσεγγίζει το 99.80%. Αξίζει, τέλος, να σημειωθεί ότι η αναγωγική ικανότητα του συστήματος διατηρείται και στην φάση D, όπου σημειώθηκε διατάραξη των αναερόβιων συνθηκών με αύξηση του οξειδωτικού έναντι του αναγωγικού περιβάλλοντος του ASBR.

4.2.3 Ρυθμοί Απομάκρυνσης Cr^{+6}

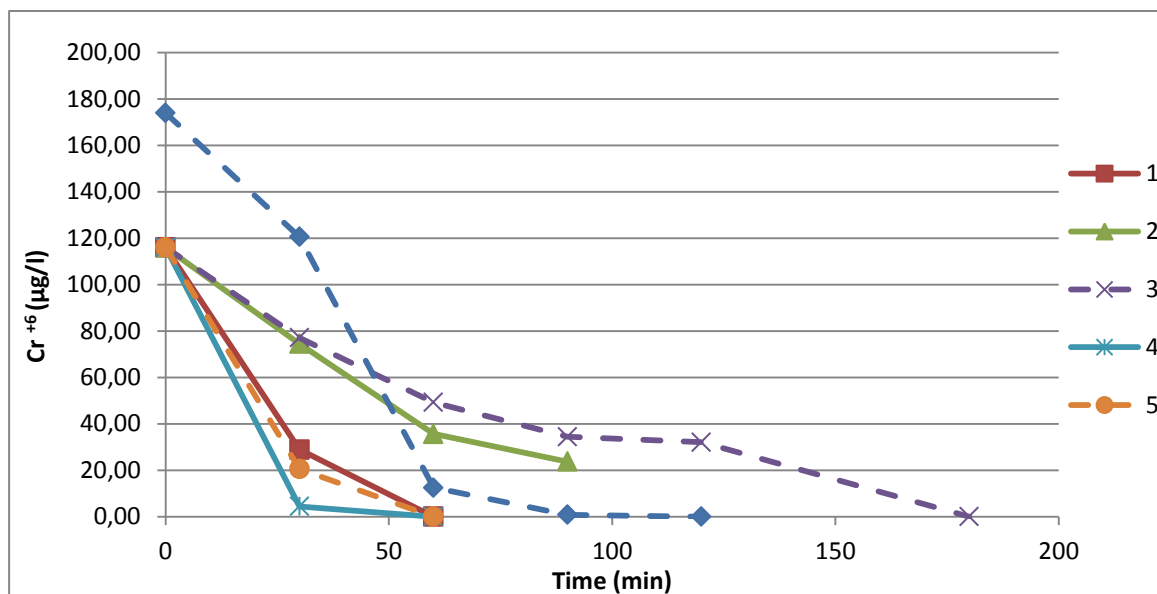
Στην παράγραφο 4.2.2 παρουσιάστηκε η απόδοση του συστήματος ASBR στην αναγωγή του Cr^{+6} στη διάρκεια ενός 24ωρου κύκλου λειτουργίας. Παράλληλα προς την παρακολούθηση του Cr^{+6} στην έξοδο του συστήματος, πραγματοποιήθηκαν 6 batch πειράματα, για τον προσδιορισμό του ρυθμού απομάκρυνσής του. Αυτά άρχιζαν με την έναρξη της ανάδευσης του ASBR και έληγαν όταν σημειωνόταν μηδενική τιμή για το υπολειμματικό διαλυτό Cr^{+6} στο υπό ανάδευση υγρό. Οι μετρήσεις του υπολειμματικού διαλυτού Cr^{+6} γίνονταν ανά 30 λεπτά. Αυτές τοποθετούνται σε διάγραμμα με άξονα χρόνου, αποδίδοντας έτσι την κινητική του συστήματος για τις δεδομένες συνθήκες διεξαγωγής του batch πειράματος. Τα χαρακτηριστικά των batch πειραμάτων δίνονται στον Πίνακα 4.2:

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά batch πειραμάτων Cr^{+6}

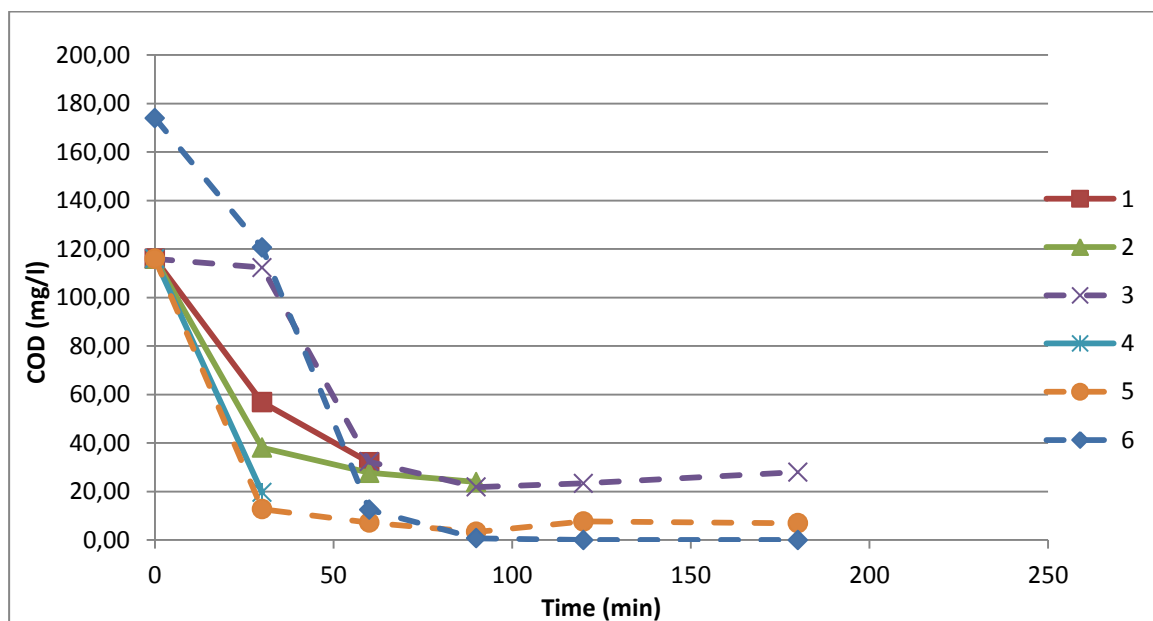
ΦΑΣΗ	Αρ.Πειράματος	VSS	T	Redox	DO	p H	$q_{mT/vss}$	$\mu_{mT/vss}$
-	-	mg/l	°C	m V	mg/l		$\frac{\mu\text{g}_{Cr^{+6}}}{\text{g}_{vss/h}}$	$\frac{\text{mg}_{COD}}{\text{g}_{vss/h}}$
A	1	475	25.4	<-200	0.09	7.3	311.07	149.94
A	2	520	22.87	<-200	0.09	7.3	154.47	299.56
B	3	500	26.27	<-200	0.08	7.3	133.56	320.30
B	4	415	31.8	<-200	0.06	7.3	537.77	464.50
C	5	680	18	>50	2.26	7.3	280.69	303.61
D	6	680	18.55	>50	0.07	7.3	237.52	149.00

Ως $q_{mT/vss}$ ορίζεται η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης (αναγωγής) του Cr^{+6} ανηγμένη ως προς τα στερεά της βιομάζας (VSS). Αντίστοιχα, $\mu_{mT/vss}$ είναι η μέγιστη ταχύτητα κατανάλωσης υποστρώματος (COD) ανηγμένη ως προς τα στερεά. Οι τιμές των ρυθμών αυτών ορίζονται γραφικά από την μέγιστη κλίση των πειραματικών καμπυλών (Διαγράμματα 4.9 και 4.10). Το πείραμα 3, ενώ ανήκει στη περίοδο αρνητικού Redox (φάση A και B) δεν θεωρείται έγκυρο λόγω διακοπής της ανάδευσης κατά την εκτέλεσή του. Τα πειράματα 5 και 6 ανήκουν στην περίοδο θετικού Redox (φάση C και D), οπότε δεν είναι δόκιμη η σύγκριση των αποτελεσμάτων τους με τα υπόλοιπα. Για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα των πειραμάτων 3, 5 και 6 παρουσιάζονται με διακεκομμένη γραμμή. Ωστόσο, συγκρίνοντας τις καμπύλες Cr^{+6} και COD (π.χ. με υπέρθεση) παρατηρείται όμοια κινητική απομάκρυνσης του ρύπου (Cr^{+6}) και του υποστρώματος (COD) συνεισφέροντας στην

συμμετοχή του υποστρώματος στην βιοχημική αναγωγή του Cr^{+6} . Η συσχέτιση αυτή παρατηρήθηκε και στην βιβλιογραφία του 2^{ου} Κεφαλαίου.



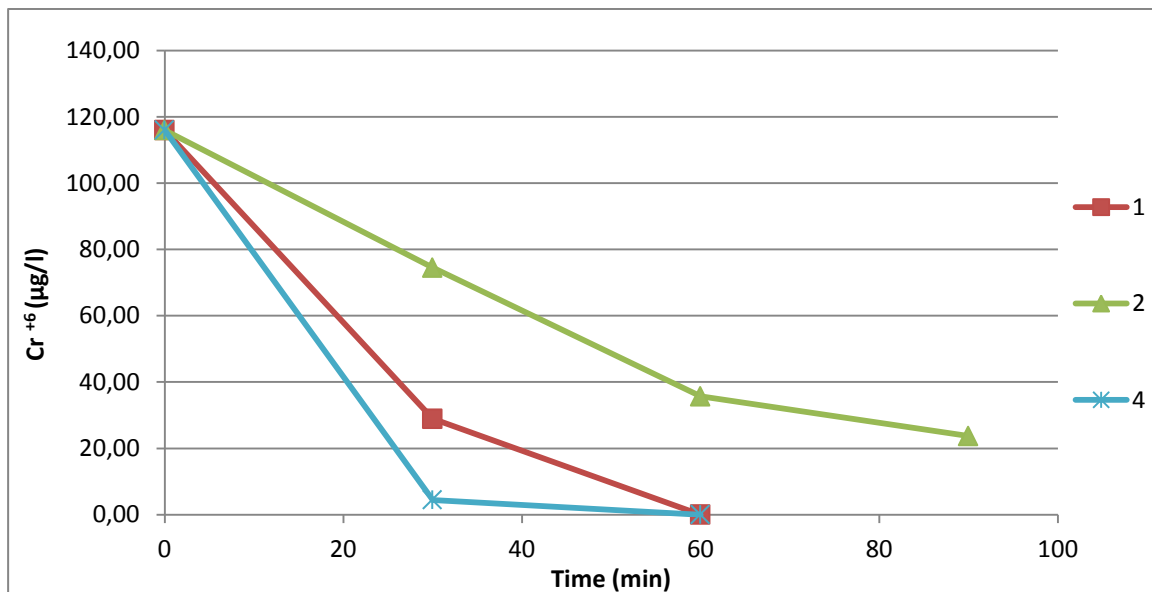
Διάγραμμα 4.9: Συγκεντρωμένα batch αποτελέσματα απομάκρυνσης Cr^{+6}



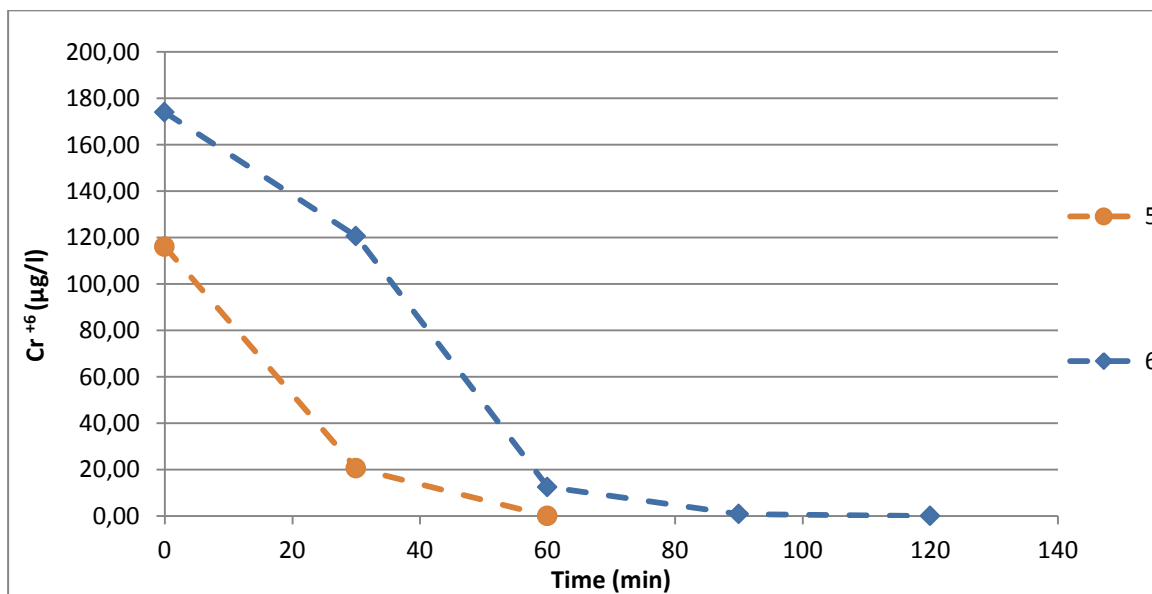
Διάγραμμα 4.10: Συγκεντρωμένα batch αποτελέσματα απομάκρυνσης COD

Εξαιρώντας το πείραμα 3 και διαχωρίζοντας τα αποτελέσματα απομάκρυνσης Cr^{+6} των φάσεων A και B από αυτά των φάσεων C και D, προκύπτουν τα Διαγράμματα 4.11a και 4.11b. Στο Διάγραμμα 4.11a η μέγιστη κλίση των καμπυλών μειώνεται με τη θερμοκρασία (βλ. Πίνακα 4.2 για αντιστοίχιση Αρ. Πειράματος με θερμοκρασία T). Τα πειράματα 5 και 6 διεξήχθησαν εντός της ίδιας περίπου θερμοκρασίας. Παρά το γεγονός ότι το πείραμα 6 αρχίζει με αρχική συγκέντρωση Cr^{+6} κατά 1.5 φορές μεγαλύτερη, η μέγιστη κλίση των δύο καμπυλών είναι παρόμοια (5: 280.69, 6:237.52). Ωστόσο, ο χρόνος που απαιτήθηκε για την

πλήρη αναγωγή του Cr^{+6} αυξήθηκε με την αρχική συγκέντρωση του, παρατήρηση που συναντήθηκε και στην βιβλιογραφία.



Διάγραμμα 4.11a: Συγκεντρωμένα batch αποτελέσματα απομάκρυνσης Cr^{+6} φάσεων A και B



Διάγραμμα 4.11b: Συγκεντρωμένα batch αποτελέσματα απομάκρυνσης Cr^{+6} φάσεων C και D

Στην πλειονότητα των έγκυρων πειραμάτων, ο απαιτούμενος χρόνος για την πλήρη αναγωγή του Cr^{+6} δεν ξεπέρασε τις 2 ώρες. Ωστόσο, ο ASBR λειτούργησε στις φάσεις A και B για πάνω από το 75% της συνολικής διάρκειας λειτουργίας του (142 από τις 187 ημέρες). Επομένως τα αποτελέσματα της περιόδου αυτής κρίνονται ως τα πλέον αξιόπιστα για την διεξαγωγή γενικών συμπερασμάτων σχετικά με την λειτουργία του ASBR. Συγκεκριμένα τα αποτελέσματα των πειραμάτων 1, 2 και 4 αξιοποιούνται για την εύρεση της εξίσωσης Arrhenius. Αυτή συνδέει την θερμοκρασία του συστήματος με την ταχύτητα της αντίδρασης εντός αυτού (αναγωγή Cr^{+6}):

$$q = A e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

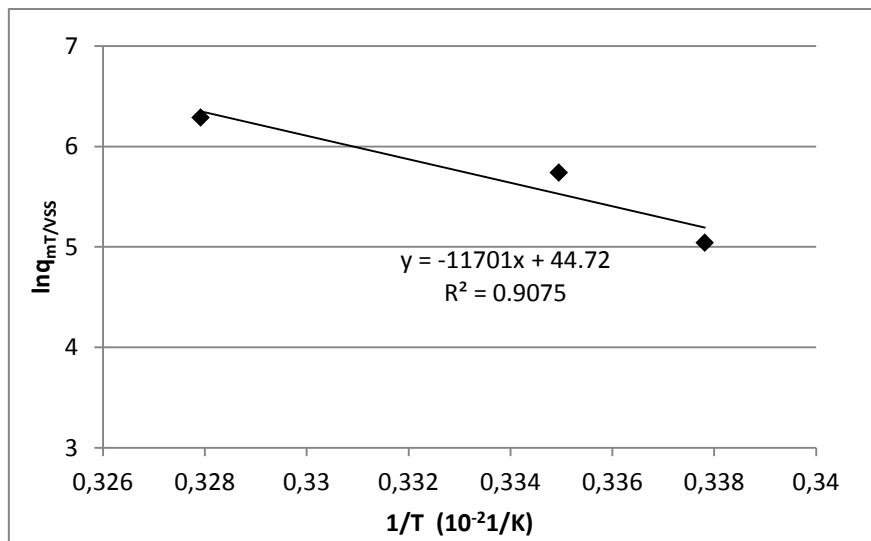
όπου A σταθερά, Ea η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και R η παγκόσμια σταθερά αερίων. Η εκθετική αυτή σχέση συνδέει την ταχύτητα αντίδρασης q με την θερμοκρασία T στην οποία πραγματοποιείται. Λογαριθμίζοντας την σχέση προκύπτει γραμμική εξίσωση ως προς την θερμοκρασία, ως 1/T (σε βαθμούς Κέλβιν) και και την q, ως lnq:

$$\ln q = -\frac{Ea}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

Τοποθετώντας τα ζεύγη (lnq, 1/T) των πειραμάτων 1, 2 και 4 (Πίνακας 4.3) σε άξονες προκύπτει το Διάγραμμα 4.12:

Πίνακας 4.3: Δεδομένα για κατασκευή εξίσωσης Arrhenius

Αρ.Πειράματος	q _{mT/vss}	T	T	lnq _{mT/vss}	1/T
-	μg _{Cr+6} /g _{vss} /h	°C	K		
1	311.07	25.4	298.55	5.74002	0.003350
2	154.47	22.87	296.02	5.04003	0.003378
4	537.77	31.8	304.95	6.28742	0.003279



Διάγραμμα 4.12: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Arrhenius

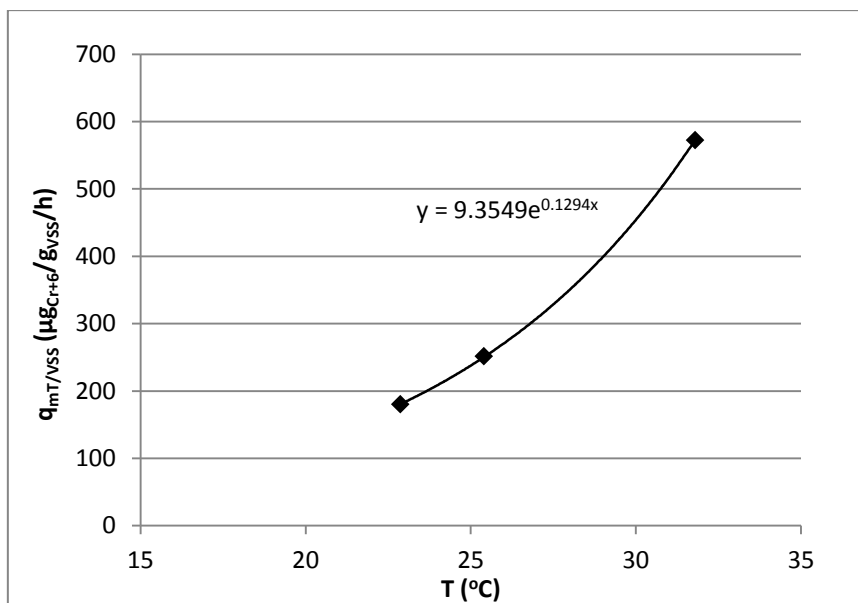
Η καλή προσαρμογή της ευθείας στα πειραματικά σημεία υποδηλώνει ότι η αντίδραση αναγωγής του Cr⁺⁶ υπακούει στην εξίσωση Arrhenius, διαπίστωση που συναντάται και στην βιβλιογραφία (2.5.2.2). Από τους συντελεστές της ευθείας y=ax+b προκύπτουν οι ποσότητες Ea/R (=a) και lnA (=b). Αντικαθιστώντας τες στην εξίσωση Arrhenius, προκύπτει η εκθετική εξίσωση:

$$q = e^{44.72} e^{-\frac{11701}{T}}$$

ή σε απλούστερη μορφή:

$$q = 9.355 e^{0.129 T}$$

όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 4.13:



Διάγραμμα 4.13: Εκθετική σχέση μέγιστης ταχύτητας αναγωγής και θερμοκρασίας

4.2.4 Χρονική Διακύμανση TCr

Στο 4.2.2 διαπιστώθηκε ότι τουλάχιστον 98% του εισερχομένου Cr⁺⁶ ανάγεται σε Cr⁺³, ενώ αποκλείστηκε η απομάκρυνσή του από την διαλυτή φάση λόγω προσρόφησης. Συνεπώς, το χρώμιο, μετά την αναγωγή του σε διαλυτό Cr⁺³, ακολουθεί δύο οδούς περεταίρω απομάκρυνσης: προσρόφηση στη βιομάζα και κατακρήμνιση. Η ποσότητα Cr⁺³ που δεν προσροφάται/κατακρημνίζεται παραμένει στην διαλυτή φάση. Στην 5μηνη λειτουργία του ASBR παρακολούθηθηκε η ποιότητα εκροής του, ως προς το Cr⁺³, στο τέλος του κύκλου. Οι μετρήσεις ολικού χρωμίου, TCr ταυτίζονται πρακτικά με τις μετρήσεις Cr⁺³, εφόσον το Cr⁺⁶ ανάγεται πλήρως. Η μέση φόρτιση του συστήματος σε TCr, ανά φάση δίνεται στον Πίνακα 4.1. Αυτή προκύπτει διαιρώντας την συγκέντρωση του TCr (εισερχόμενη+υπολειμματική από προηγούμενο κύκλο) με τα MLSS στην αρχή του κύκλου.

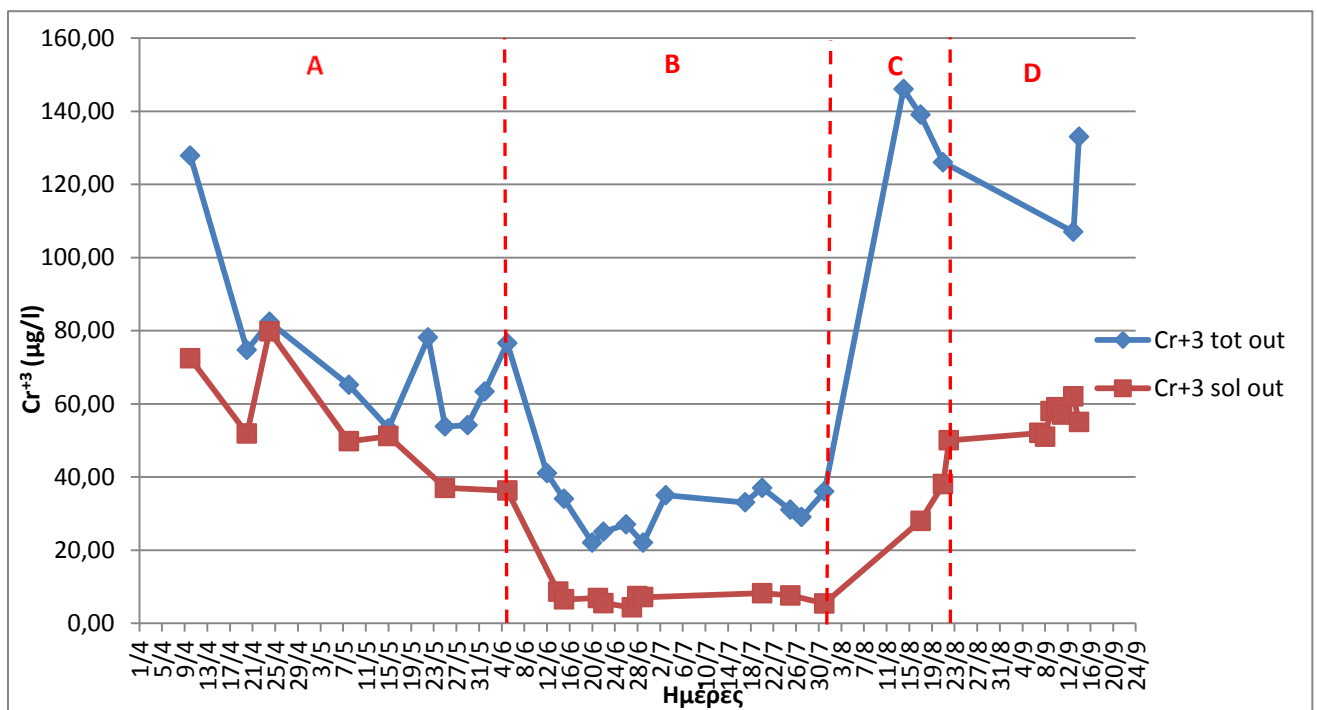
Στο Διάγραμμα 4.15 παρουσιάζεται η τιμή του διαλυτού Cr⁺³ στην έξοδο του ASBR, στο τέλος 24ωρων κύκλων, και για το σύνολο της περιόδου λειτουργίας του. Αντίστοιχα, παρουσιάζεται και η τιμή του συνολικού Cr⁺³ (διαλυτό και σωματιδιακό) που διαφεύγει στην εκροή. Το συνολικό Cr⁺³ καθορίζεται κυρίως από το διαλυτό και από την ποιότητα της καθίζησης. Υψηλές τιμές στερεών (TSS) στην εκροή του συστήματος (Διάγραμμα 4.16) επιβαρύνουν την έξοδο με σωματιδιακό Cr⁺³ (Διάγραμμα 4.17). Παρατηρούνται 4 διακριτές περιοχές στην εξέλιξη του Cr⁺³, οι οποίες ταυτίζονται χρονικά με τις φάσεις A, B, C και D.

-Περιοχή A: Ο ASBR λειτουργεί σε μέση θερμοκρασία 23°C με σταδιακή αύξηση από τους 20°C-25°C. Τα Cr⁺³_{tot} και Cr⁺³_{sol} μειώνονται σταδιακά καθώς η θερμοκρασία του συστήματος μεταβάλλεται από τους 23°C (φάση A) στους 33°C (φάση B). Η έξοδος του ASBR έχει μέση τιμή διαλυτού χρωμίου 54 μg/l, ενώ συνολικά απορρέουν 73 μg/l (άνω του νομοθετικού ορίου για ύδρευση-50 μg/l, αλλά κάτω του ορίου για άρδευση-100 μg/l).

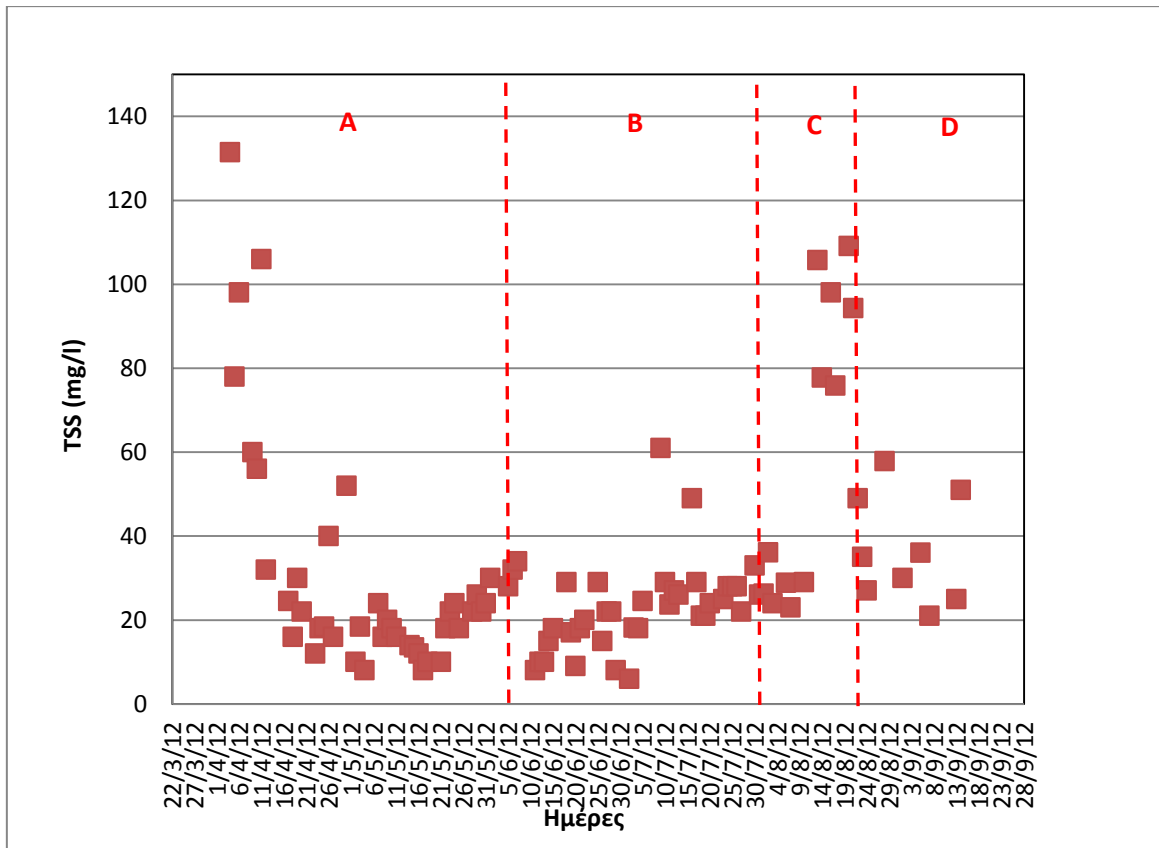
-Περιοχή B: Αφού ο ASBR εισέλθει στην θερμοκρασιακή περιοχή B (33°C) παρατηρείται απότομη μείωση του διαλυτού και κατ'έκταση του συνολικού χρωμίου στην έξοδο. Το Cr^{+3}_{tot} επηρεάζεται κυρίως από το διαλυτό του κλάσμα, Cr^{+3}_{sol} , καθώς η συγκέντρωση των TSS στην έξοδο σταθεροποιείται. Οι τιμές διαλυτού και ολικού χρωμίου στην έξοδο παρουσιάζουν μεγάλη βελτίωση, με μέσες τιμές 7 $\mu\text{g/l}$ και 31 $\mu\text{g/l}$ αντίστοιχα.

-Περιοχή C: Αφού ο ASBR τοποθετηθεί στο bath (18.6°C), στην αρχή της φάσης C, παρατηρείται ραγδαία αύξηση του διαλυτού και συνολικού χρωμίου. Η αύξηση του Cr^{+3}_{tot} ενισχύεται από την παράλληλη αύξηση των στερεών στην έξοδο (Διάγραμμα 4.17). Οι μέσες τιμές για την περίοδο αυτή είναι $[Cr^{+3}_{sol}] = 39 \mu\text{g/l}$ και $[Cr^{+3}_{tot}] = 137 \mu\text{g/l}$.

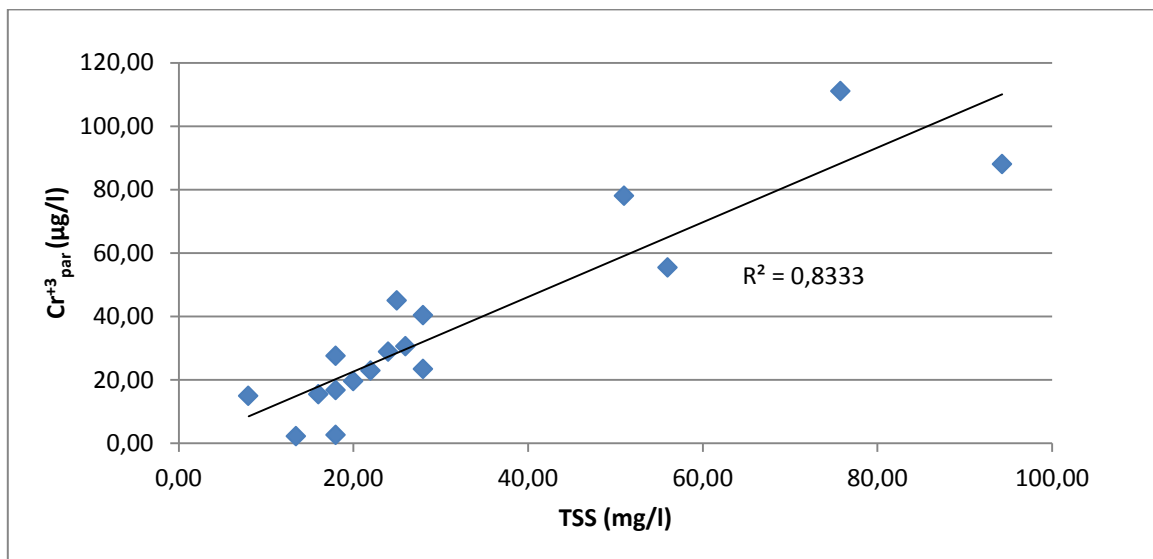
-Περιοχή D: Μετά την αύξηση της αρχικής δόσης εξασθενούς Cr^{+6} (φάση D) το υπολειμματικό διαλυτό Cr^{+3} στην έξοδο αυξάνεται περαιτέρω. Λόγω της μείωσης των TSS, ανακόπτεται η αύξηση του Cr^{+3}_{tot} . Οι μέσες τιμές για την περίοδο αυτή είναι $[Cr^{+3}_{sol}] = 55 \mu\text{g/l}$ και $[Cr^{+3}_{tot}] = 120 \mu\text{g/l}$.



Διάγραμμα 4.15: Χρονική μεταβολή του διαλυτού και του ολικού Cr^{+3} στην έξοδο του ASBR



Διάγραμμα 4.16: Χρονική μεταβολή των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο του ASBR



Διάγραμμα 4.17: Συσχέτιση του σωματιδιακού χρωμίου στην έξοδο του συστήματος με τη συγκέντρωση των στερεών στην εκροή

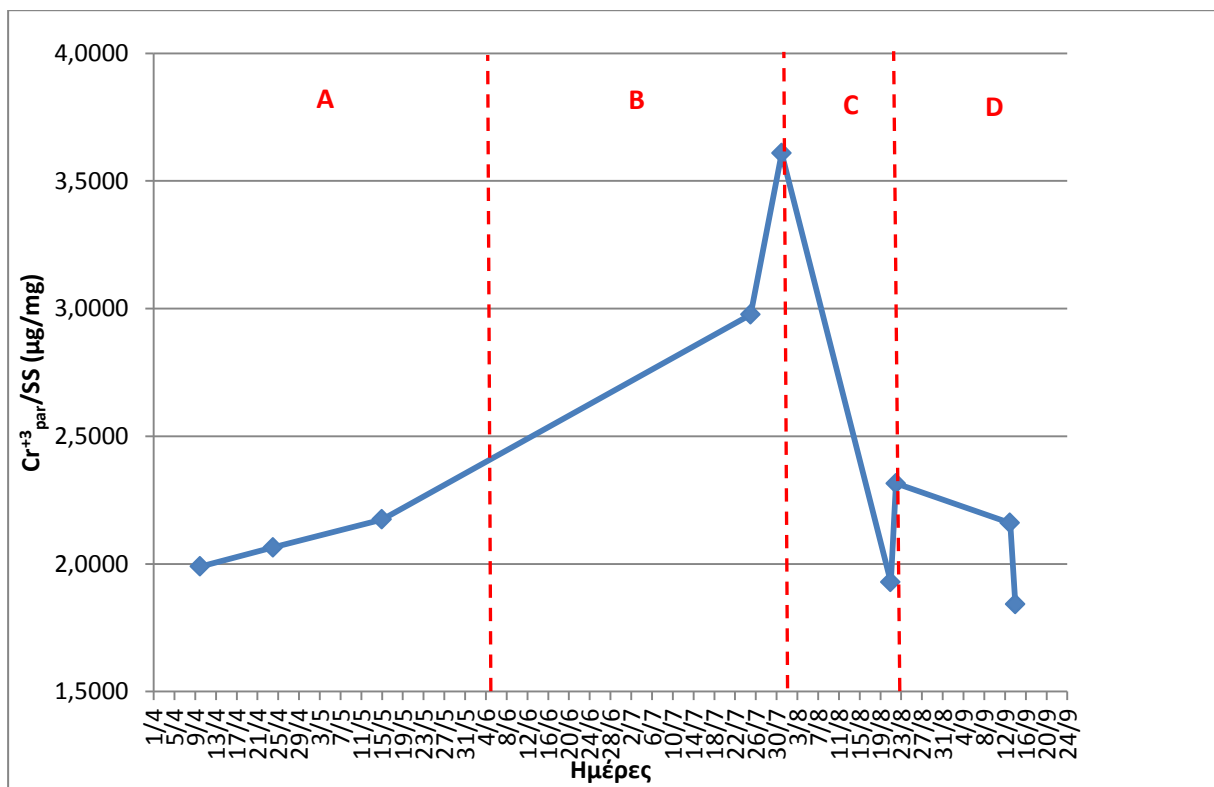
Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε σαφής μείωση του Cr^{+3}_{sol} με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό σημαίνει ότι το σύστημα στις υψηλές ($33^{\circ}C$) θερμοκρασίες απομάκρυνε μεγαλύτερη ποσότητα διαλυτού χρωμίου, απ'ότι στις χαμηλές ($23^{\circ}C$, $18.6^{\circ}C$). Η σχέση της συγκέντρωσης του Cr^{+3}_{sol} με την θερμοκρασία αποδόθηκε ήδη στο Διάγραμμα 3.1.

Η ποσότητα που απομακρύνεται από την διαλυτή φάση εισέρχεται στην σωματιδιακή. Επομένως, η μεταβολή του σωματιδιακού Cr^{+3} στο σύστημα αναμένεται να είναι αντίστροφη αυτής του διαλυτού (Διαγράμματα 3.1-3.2). Ωστόσο, για να απομονωθεί το μέγεθος του Cr^{+3}_{par} από την επιρροή της αυξομείωσης των στερεών στο σύστημα, κανονικοποιείται ως προς αυτά (Διάγραμμα 4.18). Πράγματι, συγκρίνοντας (π.χ. με υπέρθεση) το διάγραμμα Cr^{+3}_{par} με το διάγραμμα Cr^{+3}_{sol} , παρατηρείται απολύτως αντίστροφη εξέλιξη:

-Αύξηση στις φάσεις A και B,

-Απότομη μείωση στην φάση C και

-Μείωση στη φάση D, ενδεχομένως λόγω κορεσμού της προσροφητικής ικανότητας στην αυξημένη δόση χρωμίου.



Διάγραμμα 4.18: Χρονική μεταβολή του ανηγμένου σωματιδιακού Cr^{+3} στο σύστημα

Στον Πίνακα 4.4 συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα της λειτουργίας του ASBR ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού, αλλά και του συνολικού πλέον χρωμίου από τον εισερχόμενο όγκο Q. Η απόδοση του ASBR στην απομάκρυνση του ολικού χρωμίου, TCr από την διαλυτή φάση, για την 5μηνη λειτουργία του, κυμάνθηκε από 72% μέχρι 97%, αναλόγως της θερμοκρασίας και του βαθμού ρύπανσης του όγκου Q (αρχική συγκέντρωση χρωμίου).

Πίνακας 4.4: Μέσες τιμές απόδοσης απομάκρυνσης TCr

ΦΑΣΗ		A	B	C	D
T	°C	23	33	18.6	18.6
Διάρκεια	%	39.29	33.74	12.88	14.11
TSS _{out}	mg/l	39	23	60	35
Φόρτιση σε TCr	μg _{TCr} /mg _{SS}	0.302	0.290	0.226	0.332
TCr _{tot out}	μg/l	73	31	137	120
TCr _{sol out}	μg/l	54	7	39	55
%TCr _{sol}	%	72.99	96.63	80.67	71.86

4.2.5 Ρυθμοί Απομάκρυνσης TCr

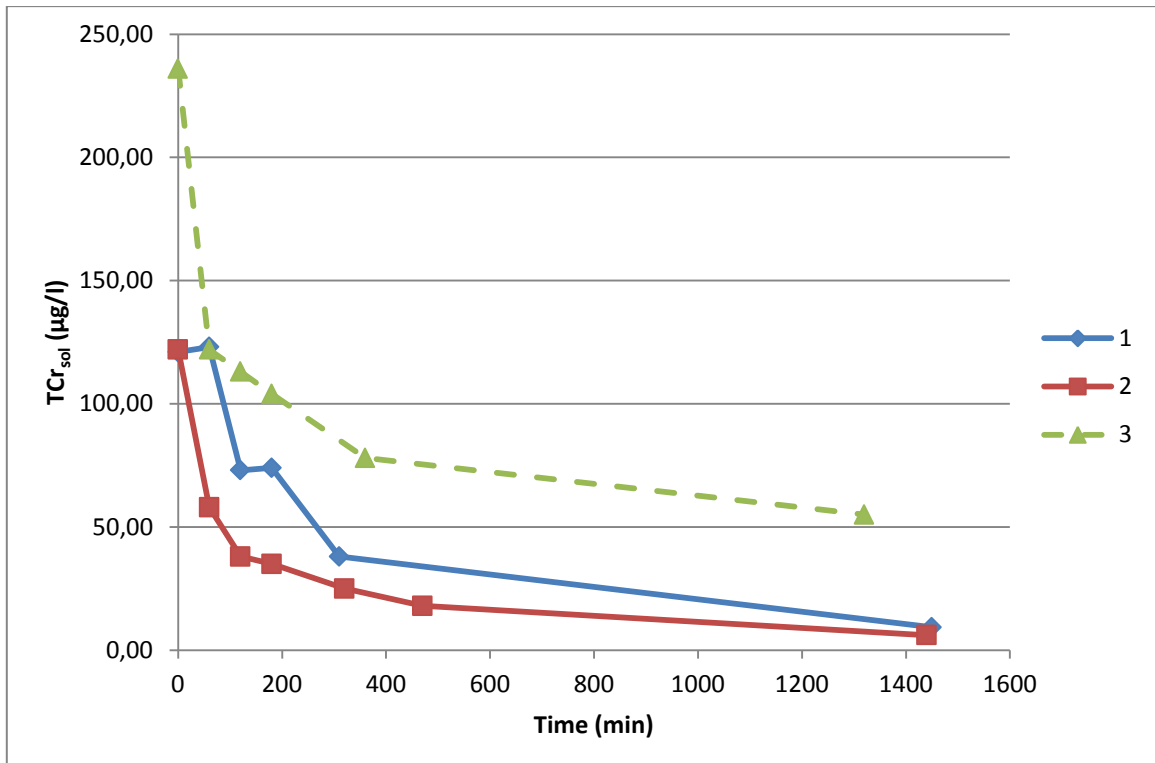
Για την εκτίμηση της ταχύτητας με την οποία απομακρύνεται το διαλυτό ολικό χρώμιο από το σύστημα, διεξήχθησαν 3 batch πειράματα, αντίστοιχα με αυτά του Cr⁺⁶ (4.2.3). Τα πειράματα 1, 2, 3 αντιστοιχούν στα batch πειράματα Cr⁺⁶, 3, 4 και 6. Τα χαρακτηριστικά των batch πειραμάτων δίνονται στον Πίνακα 4.5a και 4.5b. Ο Πίνακας 4.5b δίνει τις μέγιστες ταχύτητες απομάκρυνσης του Cr⁺⁶ και COD, που υπολογίστηκαν στα batch πειράματα Cr⁺⁶, αλλά ανήκουν στον ίδιο κύκλο πειραμάτων, σύμφωνα με την παραπάνω αντιστοίχιση. Ως $v_{mT/vss}$ ορίζεται η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης TCr ανηγμένη ως προς τα στερεά της βιομάζας (VSS). Η ταχύτητα απομάκρυνσης του ολικού ταυτίζεται ουσιαστικά με αυτήν του Cr⁺³ λόγω προσρόφησης/κατακρήμνισης. Η τιμή της ταχύτητας αυτής ορίζεται γραφικά από την μέγιστη κλίση των πειραματικών καμπυλών (Διάγραμμα 4.19a).

Πίνακας 4.5a: Χαρακτηριστικά batch πειραμάτων TCr, Cr⁺³

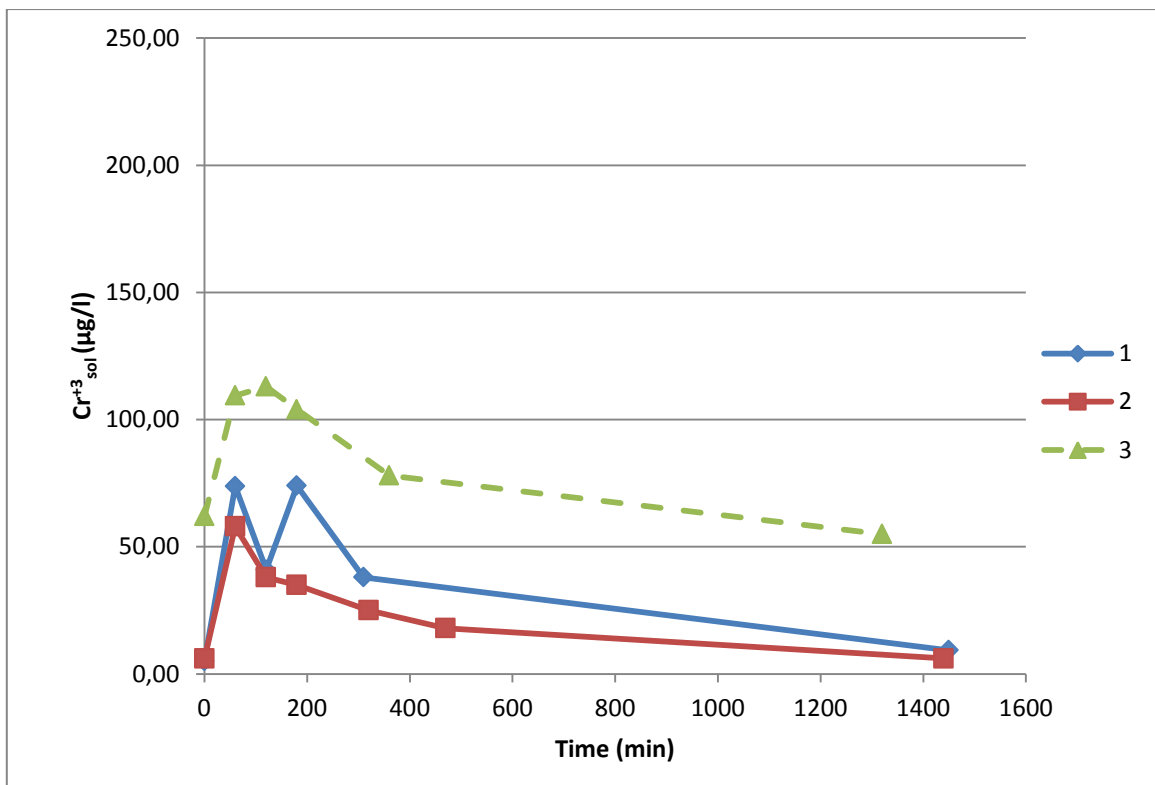
ΦΑΣΗ	Αρ.Πειράματος	VSS	T	Redox	DO	pH	$v_{mT/vss}$
-	-	mg/l	°C	mV	mg/l		μg _{TCr} /g _{VSS} /h
B	1	500	26.7	<-200	0.11	7.3	32.13
B	2	415	31.8	<-200	0.08	7.3	101.20
D	3	680	18.4	>50	0.28	7.3	167.65

Πίνακας 4.5b: Χαρακτηριστικά batch πειραμάτων Cr⁺⁶

ΦΑΣΗ	Αρ.Πειράματος	$q_{mT/vss}$	$\mu_{mT/vss}$
-	-	μg _{Cr+6} /g _{VSS} /h	mg _{COD} /g _{VSS} /h
B	1 (3)	133.56	320.30
B	2 (4)	537.77	464.50
D	3 (6)	237.52	149.00

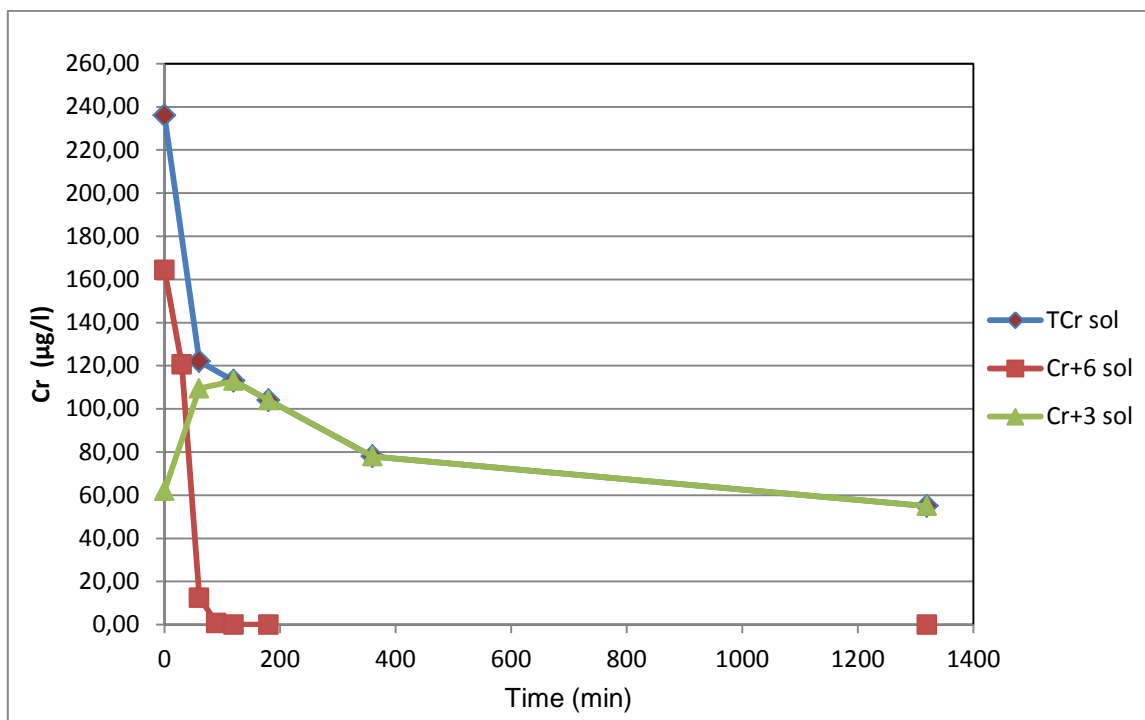


Διάγραμμα 4.19α: Συγκεντρωμένα batch αποτελέσματα απομάκρυνσης TCr φάσεων B και D (διακεκομμένη)

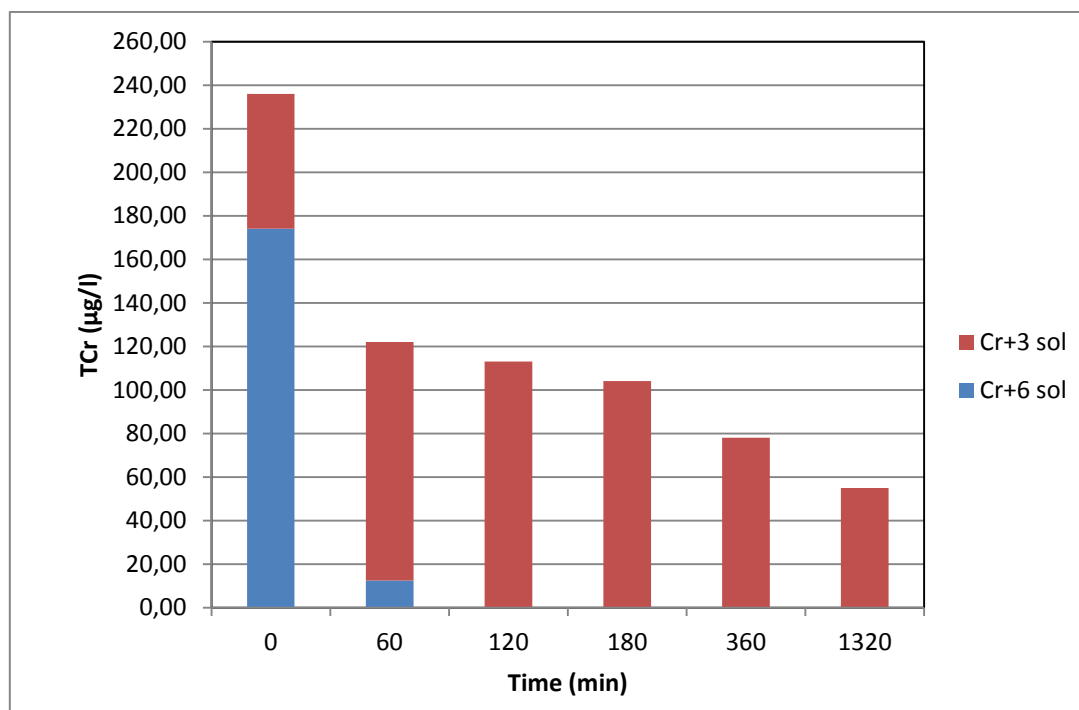


Διάγραμμα 4.19β: Συγκεντρωμένα batch αποτελέσματα εξέλιξης Cr⁺³ φάσεων B και D (διακεκομμένη)

Οι καμπύλες Cr^{3+}_{sol} (Διάγραμμα 4.19b) προκύπτουν αφαιρώντας κατ'αντιστοιχία τις καμπύλες Cr^{6+}_{sol} (Διάγραμμα 4.9) από τις καμπύλες TCr_{sol} (Διάγραμμα 4.19a), σύμφωνα με την σχέση $[TCr_{sol}] = [Cr^{6+}_{sol}] + [Cr^{3+}_{sol}]$. Διαφορετικά, η υπέρθεση των καμπυλών Cr^{6+}_{sol} στις αντίστοιχες Cr^{3+}_{sol} , δίνουν τις καμπύλες TCr_{sol} . Ενδεικτικά, στα Διαγράμματα 4.20a και 4.20b αποτυπώνεται από η εξέλιξη και των τριών μεγεθών του πειράματος 3.



Διάγραμμα 4.20a: Συσχέτιση χρονικής εξέλιξης TCr_{sol} , Cr^{6+}_{sol} , Cr^{3+}_{sol} στο πείραμα 3



Διάγραμμα 4.20b: Συσχέτιση χρονικής εξέλιξης TCr_{sol} , Cr^{6+}_{sol} , Cr^{3+}_{sol} στο πείραμα 3

Τα διαγράμματα εξέλιξης του $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$ παρουσιάζουν αρχικά ανοδικό κλάδο και ύστερα καθοδικό. Ο ανοδικός κλάδος υποδηλώνει παραγωγή $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$ προφανώς λόγω της κατανάλωσης (αναγωγής) του $\text{Cr}^{+6}_{\text{sol}}$. Η άνοδος διαρκεί μέχρι την πλήρη αναγωγή του $\text{Cr}^{+6}_{\text{sol}}$. Ο ακόλουθος καθοδικός κλάδος υποδηλώνει ότι το παραγόμενο $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$ καταναλώνεται από το σύστημα, προφανώς λόγω προσρόφησης ή/και κατακρήμνισης. Η εναλλασσόμενη άνοδος του $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$ στο πείραμα 1, οφείλεται στην αργή αναγωγή του Cr^{+6} , η οποία επιτρέπει την κατανάλωση του παραγομένου $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$ πριν την πλήρη αναγωγή του. Η αργή αναγωγή του πειράματος 1 οφείλεται στην διακοπτόμενη ανάδευση του ASBR.

Από τις μέγιστες ταχύτητες απομάκρυνσης των δύο μορφών χρωμίου, μικρότερη παρουσιάζει το Cr^{+3} . Προκύπτει λοιπόν, ότι η κρίσιμη διεργασία του ASBR για την απομάκρυνση του ολικού χρωμίου από τη διαλυτή φάση είναι η προσρόφηση ή/και η κατακρήμνιση μέσω των οποίων απομακρύνεται το Cr^{+3} . Και στις δύο φάσεις που εξετάστηκε (φάση Β και D), ο ASBR απομακρύνει το $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$ σταδιακά και καθ'όλη την διάρκεια της ανάδευσης (1320 min). Η αρχικά γρήγορη και έπειτα βαθμιαία μειούμενη ταχύτητα απομάκρυνσης του Cr^{+3} σημειώνεται και στην βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, οι Cheng et al. (1975) πρότειναν την ύπαρξη ενός μοντέλου με δύο φάσεις για την απομάκρυνση των μετάλλων. Κατά την πρώτη φάση, μία μεγάλη ποσότητα των μεταλλικών ιόντων προσροφάται γρήγορα στις βιοκροκίδες, ενώ κατά τη δεύτερη που μπορεί να διαρκεί αρκετές ώρες, η απομάκρυνση των μετάλλων γίνεται με πολύ αργό ρυθμό και εξαρτάται από την ενεργότητα της λύσης (Lamp and Tollfson, 1973; Cheng et al., 1975).

4.2.6 Μηχανισμός Απομάκρυνσης TCr

Για να τεκμηριωθεί ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης του TCr_{sol} (δηλαδή του $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$) από την βιομάζα του ASBR, είναι κυρίως η προσρόφηση, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Lagergren. Η εξίσωση Lagergren χρησιμοποιήθηκε και σε αντίστοιχη εργασία του Stasinakis (2002) για την διερεύνηση του μηχανισμού απομάκρυνσης του Cr^{+3} από την ενεργό ιλύ.

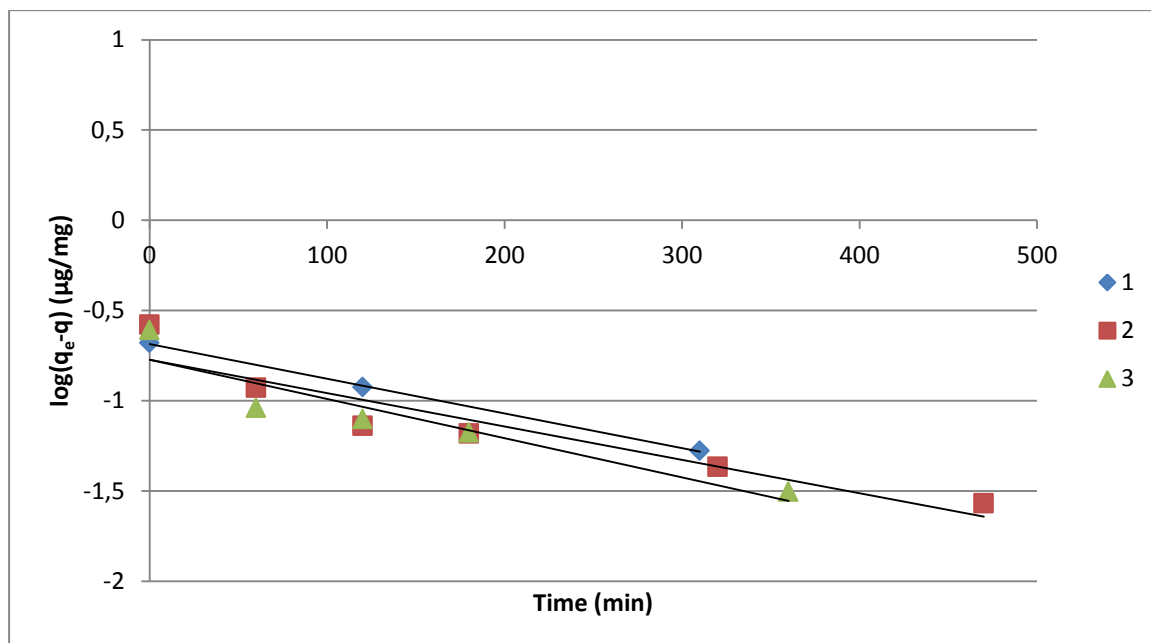
$$\log(q_e - q) = \log q_e - (k_{ad} t) / 2.303$$

όπου: q = ποσό $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$ (μg/mg) που έχει προσροφηθεί τη χρονική στιγμή t

q_e = ποσό $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$ (μg/mg) που έχει προσροφηθεί στην κατάσταση ισορροπίας

k_{ad} = σταθερά ταχύτητας προσρόφησης (min^{-1})

Εφαρμόζοντας την εξίσωση αυτή για τα τρία batch πειράματα της παραγράφου 4.2.5 προκύπτει το Διάγραμμα 4.21. Η γραμμική σχέση μεταξύ $\log(q_e - q)$ και χρόνου που παρατηρείται, υποδεικνύει ότι η απομάκρυνση του $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$ ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης ως προς το ποσό του $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$ που έχει προσροφηθεί (q). Είναι γνωστό ότι η προσρόφηση είναι διεργασία 1^{ης} τάξης (Namasivayam and Yamuna, 1995). Επομένως, η εφαρμογή της παραπάνω εξίσωσης είναι μια απόδειξη ότι η απομάκρυνση του $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$, και άρα του TCr_{sol} , είναι κυρίως μία διαδικασία προσρόφησης στα αιωρούμενα στερεά.



Διάγραμμα 4.21: Γραφήματα Lagergren για την προσρόφηση Cr^{+3}_{sol} από την βιομάζα του ASBR για τις φάσεις B και D

Υπολογισμός της σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης, k_{ad} (Πίνακας 4.6) έδωσε ταχύτητες k_{ad} μικρότερες κατά μία τάξη μεγέθους σε σχέση με αυτές του Stasinakis. Συγκεκριμένα για αρχική συγκέντρωση $[Cr^{+3}_{sol, 0}] = 500 \mu\text{g/l}$, ο Stasinakis υπολόγισε $k_{ad} = 0.029 \text{ min}^{-1}$. Επίσης παρατήρησε μείωση της ταχύτητας αυτής για μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις Cr^{+3}_{sol} , σε αντίθεση με τα εδώ αποτελέσματα. Εκτιμά ότι η μείωση που παρατήρησε οφείλεται στον σταδιακό κορεσμό των θέσεων προσρόφησης του Cr^{+3}_{sol} στα αιωρούμενα στερεά. Οι διαφορές των αποτελεσμάτων ενδέχεται να οφείλονται στην σημαντική διαφορά των συστημάτων: η παρούσα πειραματική εργασία μελετά την απομάκρυνση σαφώς μικρότερων ποσοτήτων χρωμίου από σαφώς μικρότερες συγκεντρώσεις στερεών.

Πίνακας 4.6: Σταθερά ταχύτητας προσρόφησης, k_{ad} στα 3 πειράματα

ΦΑΣΗ	Αρ.Πειράματος	$Cr^{+3}_{sol,0}$	R^2	k_{ad}
-	-	$\mu\text{g/l}$	-	min^{-1}
B	1	121	0.999	0.0044
B	2	122	0,879	0.0041
D	3	236	0,871	0.0051

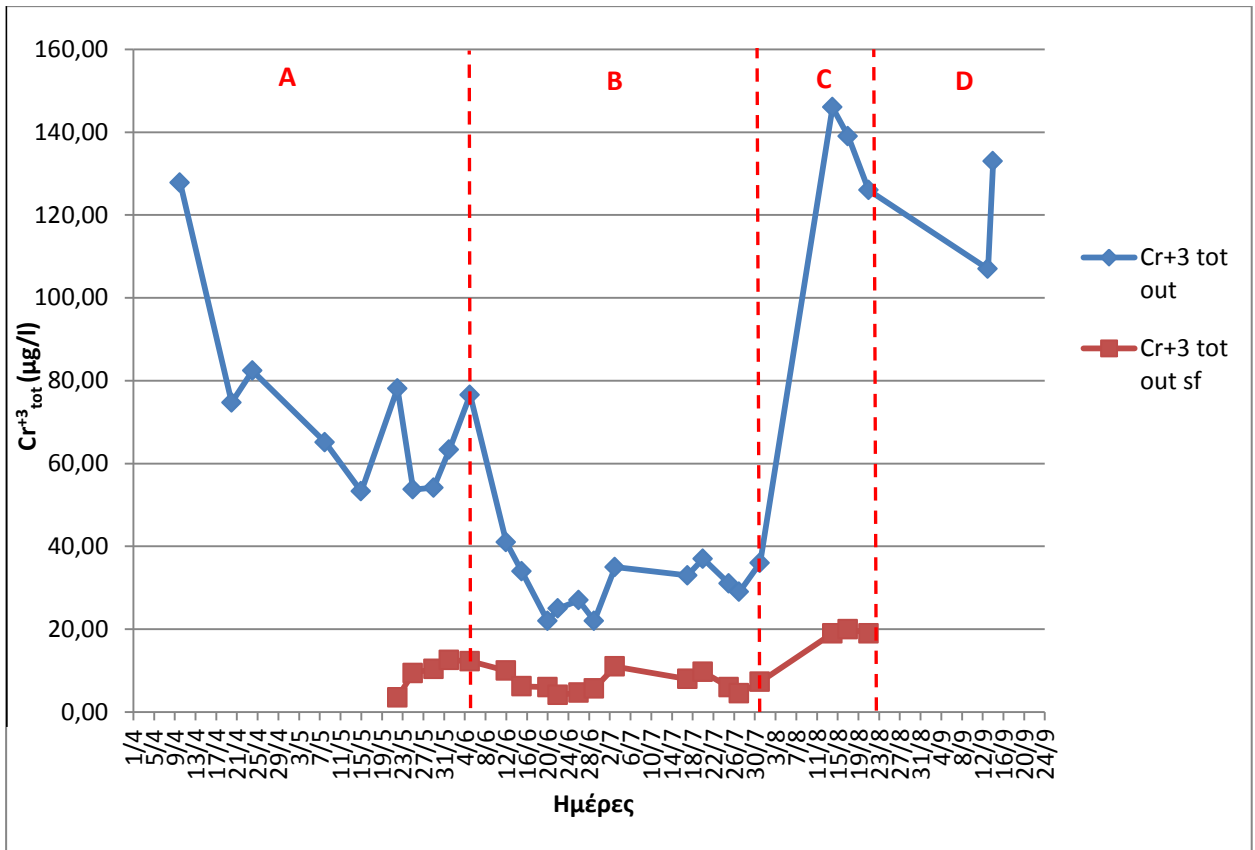
4.3 Αποτελέσματα Λειτουργίας Συστήματος ASBR-SF

4.3.1 Χρονική Διακύμανση Cr^{+3}

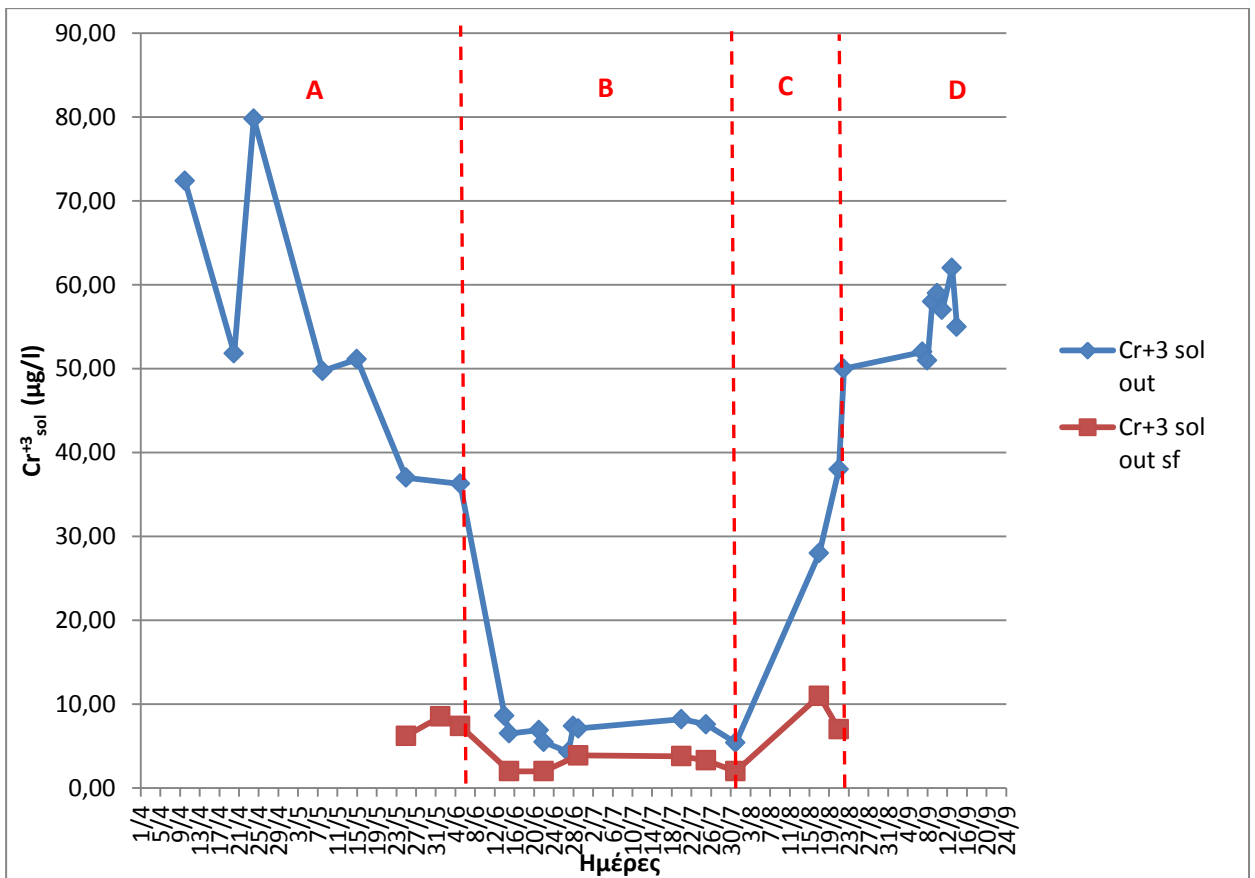
Η προσθήκη του αμμοδιωλιστηρίου (SF) κατάντη της εκροής του ASBR έλαβε χώρα την περίοδο 21/5-21/8 (90 ημέρες), λειτουργώντας καθ'όλη την φάση Β και C, και εν μέρει την Α. Η επιπλέον αυτή μονάδα επεξεργασίας επέφερε μεταβολές στα κυρίως εξεταζόμενα μεγέθη εξόδου, $\text{Cr}^{+3}_{\text{tot}}$ και $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$ (Διαγράμματα 4.22 και 4.23, αντίστοιχα). Οι έντονες μεταβολές της εξόδου του ASBR, ανά τις φάσεις Α,Β και C, δεν επηρεάζουν ανάλογα την έξοδο του αμμοδιωλιστηρίου, το οποίο φαίνεται να διατηρεί σχετικά σταθερή ποιότητα εξόδου, ακόμα και για τις υψηλές τιμές χρωμίου εισόδου.

Παρατηρείται ότι η προσθήκη του αμμοδιωλιστηρίου επέφερε μείωση και στις τιμές του διαλυτού Cr^{+3} , πέραν του αναμενόμενου σωματιδιακού. Ωστόσο, ως $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$ έχει οριστεί η ποσότητα Cr^{+3} που διέρχεται από μεμβράνη διαμέτρου σπών 0.45 μm , η οποία χρησιμοποιήθηκε συστηματικά στις μετρήσεις. Κλασματοποίηση του Cr^{+3} διηθώντας το δείγμα από μεμβράνες μικρότερων σπών (30kD και 1kD) έδειξε περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του Cr^{+3} . Συνεπώς, το πραγματικά διαλυτό Cr^{+3} είναι χαμηλότερο από το συμβατικό. Επομένως, η μείωση που υφίσταται το $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$ κατά την διέλευσή του από το διωλιστήριο ενδέχεται να οφείλεται στις διαμορφωμένες σπές του, με $d < 0.45 \mu\text{m}$, παρά στην προσρόφηση του στους κόκκους άμμου.

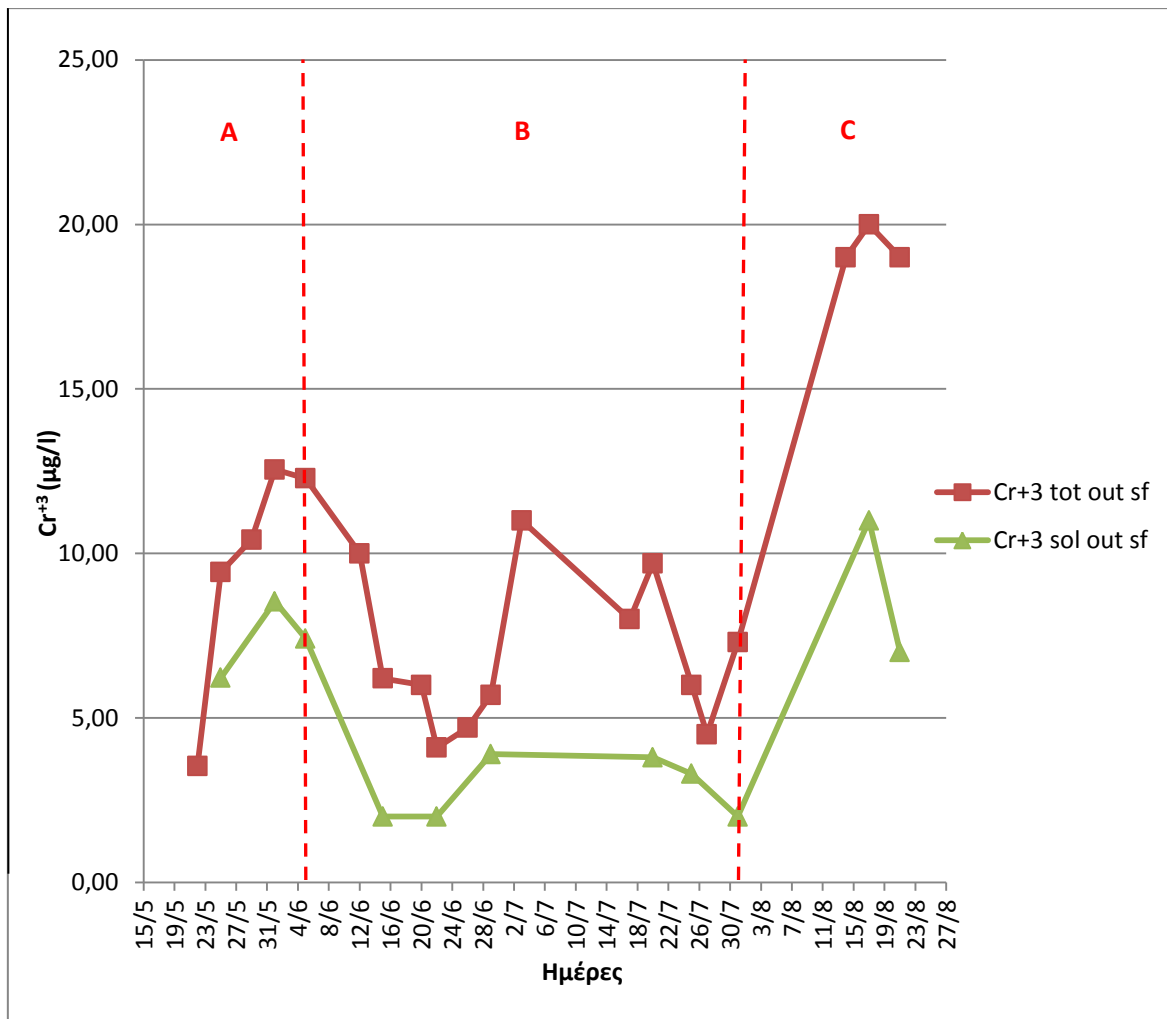
Στο Διάγραμμα 4.24 δίνεται η χρονική διακύμανση του διαλυτού και του συνολικού χρωμίου στην έξοδο του ASBR-SF, θεωρώντας το ως ένα εννιαίο σύστημα επεξεργασίας ολικού χρωμίου. Στο Διάγραμμα 4.25 δίνεται η αθροιστική καμπύλη της συγκέντρωσης του συνολικού και διαλυτού χρωμίου στην έξοδο του αμμοδιωλιστηρίου, ήτοι στην έξοδο του συστήματος ASBR-SF. Παρατηρείται ότι μόλις το 10% των δειγμάτων εξόδου στην 3μηνη λειτουργία του ASBR-SF λαμβάνει τιμές $[\text{Cr}^{+3}_{\text{tot}}]=20 \mu\text{g/l}$ και $[\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}]=11 \mu\text{g/l}$. Οι τιμές αυτές αποτελούν και τις μέγιστες παρατηρούμενες. Στο 90% του χρόνου λειτουργίας του, το σύστημα είχε τιμές αρκετά χαμηλότερες από τις παραπάνω, με μέσες τιμές 9 $\mu\text{g/l}$ ολικό και 5 $\mu\text{g/l}$ διαλυτό. Προφανώς η εκροή του συστήματος ASBR-SF ικανοποιεί τα νομοθετημένα όρια σε χρώμιο, για άρδευση ($[\text{TCr}_{\text{tot}}] < 100 \mu\text{g/l}$) και ύδρευση ($[\text{TCr}_{\text{tot}}] < 50 \mu\text{g/l}$). Όπως έχει αναφερθεί, το TCr στην έξοδο του ASBR ταυτίζεται με το Cr^{+3} . Σημειώνεται ότι εξασθενές χρώμιο, Cr^{+6} δεν ανιχνεύτηκε στην έξοδο του διωλιστηρίου, καθώς είχε ήδη αναχθεί πλήρως από τον ASBR.



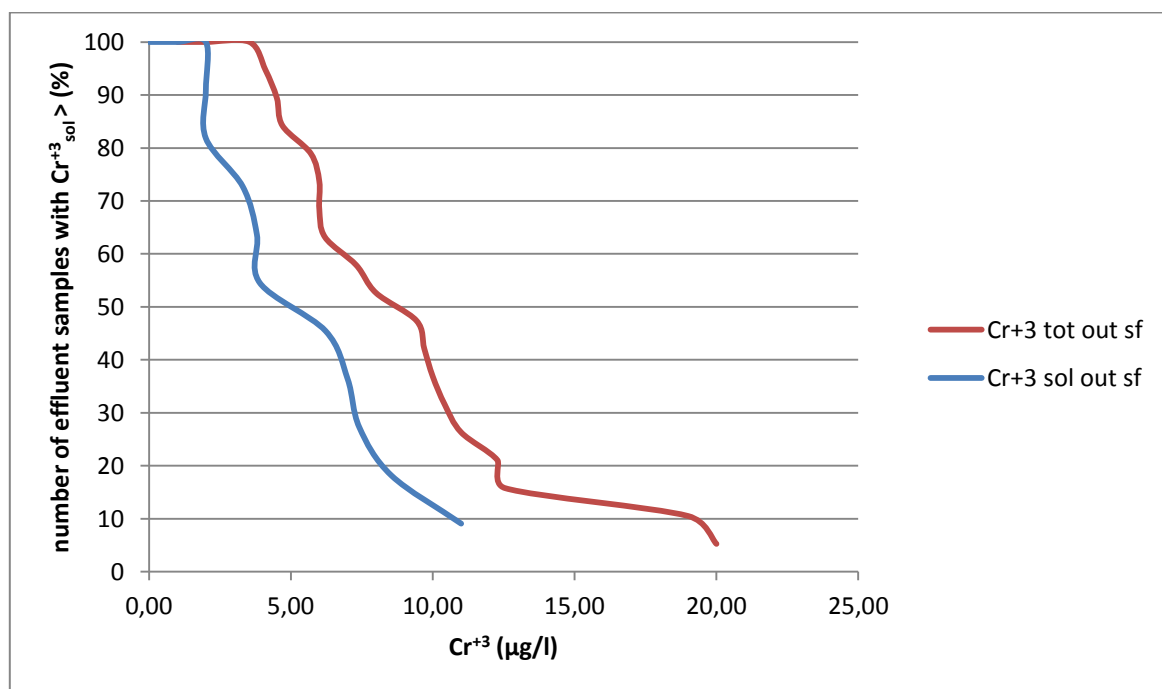
Διάγραμμα 4.22: Βελτίωση Cr⁺³_{tot} στην έξοδο του ASBR μετά την προσθήκη του αμμοδιυλιστηρίου



Διάγραμμα 4.23: Βελτίωση Cr⁺³_{sol} στην έξοδο του ASBR μετά την προσθήκη του αμμοδιυλιστηρίου



Διάγραμμα 4.24: Χρονική μεταβολή του διαλυτού και του ολικού Cr⁺³ στην έξοδο του ASBR-SF



Διάγραμμα 4.25: Αθροιστική καμπύλη συγκεντρώσεων διαλυτού και ολικού χρωμίου στην έξοδο του ASBR-SF

4.3.2 Απόδοση Προσθήκης Διυλιστηρίου

Η προσθήκη του SF αποσκοπεί στην απομάκρυνση του ολικού χρωμίου που διαφεύγει στην εκροή του ASBR. Δευτερευόντως όμως, μειώνονται τα στερεά εξόδου (TSS) και το υποστρώμα (COD). Η μείωση των TSS αποτελεί τον πρωτεύοντα μηχανισμό απομάκρυνσης του σωματιδιακού χρωμίου. Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζεται η απόδοση του SF ως προς τα διάφορα μεγέθη που εισέρχονται σε αυτό, από την εκροή του ASBR.

Πίνακας 4.6: Μέσες τιμές απόδοσης SF ανά φάση και συνολικά

ΦΑΣΗ	-	A	B	C	ΣΥΝΟΛΙΚΑ
T	°C	23	33	18.6	
Διάρκεια	%	16.67	61.11	22.22	100
Φόρτιση	l/min	0.28	0.35	0.32	0.32
TSS _{out}	mg/l	9	10	14	11
%TSS	%	57.52	48.65	73.82	55.68
TCr _{sol out}	μg/l	7	3	9	5
%TCr _{sol}	%	81.38	58.52	71.15	65.62
TCr _{tot out}	μg/l	10	7	20	9
%TCr _{tot}	%	84.56	77.78	86.30	80.46
COD _{out}	mg/l	23	17	5	19
%COD	%	6	26	57	21.14

Παρατηρείται σημαντική πτώση της απόδοσης απομάκρυνσης διαλυτού χρωμίου στην φάση B. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η προσθήκη του SF λειτούργησε κατά 61% του χρόνου λειτουργίας του, στην φάση B, όπου παρατηρήθηκαν οι πλέον χαμηλές τιμές εξόδου του ASBR (και άρα εισόδου του SF). Ωστόσο η απόδοση απομάκρυνσης του ολικού χρωμίου παρουσιάζεται σχετικά σταθερή. Η απόδοση απομάκρυνσης του ολικού χρωμίου παρατηρείται υψηλότερη όταν εισέρχονται στο SF υψηλές τιμές χρωμίου. Η απομάκρυνση των στερεών, που διαφεύγουν στην εκροή του ASBR, κρίνεται ικανοποιητική (50-70%), ενώ η απομάκρυνση του υπολειμματικού υποστρώματος κρίνεται μη σημαντική, στο μεγαλύτερο μέρος της διάρκειας λειτουργίας.

Επομένως, η βελτίωση που καλείται να επιφέρει το SF στην ποιότητα εκροής του ASBR, κυρίως ως προς το χρώμιο, είναι σαφής:

- απομάκρυνση διαλυτού 75% για τις υψηλές τιμές εκροής του ASBR (φάση A,C)
- απομάκρυνση ολικού 85% για τις υψηλές τιμές εκροής του ASBR (φάση A,C)
- απομάκρυνση διαλυτού 60% για τις χαμηλές τιμές εκροής του ASBR (φάση B)
- απομάκρυνση ολικού 78% για τις χαμηλές τιμές εκροής του ASBR (φάση B)

4.4 Αποτελέσματα Πειραμάτων Προσρόφησης

4.4.1 Αποδόσεις Απομάκρυνσης Cr^{+3}_{sol}

Τα 4 πειράματα προσρόφησης έγιναν με υπερκείμενο υγρό και βιομάζα της φάσης D. Η μέση φόρτιση σε $T_{Cr_{sol}}$ (τελικά Cr^{+3}_{sol}) που δεχόταν ο ASBR την περίοδο αυτή ήταν $0.332 \mu g_{TCr}/mg_{SS}$, ενώ ο πραγματικός συντελεστής μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα ήταν $Y_{act}=0.54 mg_{VSS}/mg_{COD}$. Τα χαρακτηριστικά των batch πειραμάτων δίνονται στον Πίνακα 3.5 για την Εγκλιματισμένη και 3.6 για την Μη-Εγκλιματισμένη Βιομάζα. Οι αρχικές τιμές Cr^{+3}_{sol} (0h) είναι ίδιες και στις 3 αναδευόμενες φιάλες (εγκλιματισμένη, μη εγκλιματισμένη, κατακρήμνιση). Τα 4 πειράματα διεξήχθησαν σε σταθερή θερμοκρασία $T=17^{\circ}-18^{\circ}C$ (bath).

Πίνακας 3.5. Φορτίσεις για Εγκλιματισμένη Βιομάζα

Αρ. Πειράματος	Cr^{+3}_{0sol} (μg/l)	MLSS (mg/l)	Φόρτιση ($\mu g_{Cr^{+3}}/mg_{SS}$)
1	52	211	0.246
2	51	273	0.187
3	58	440	0.132
4	59	790	0.075

Πίνακας 3.6. Φορτίσεις για Μη-Εγκλιματισμένη Βιομάζα

Αρ. Πειράματος	Cr^{+3}_{0sol} (μg/l)	MLSS (mg/l)	Φόρτιση ($\mu g_{Cr^{+3}}/mg_{SS}$)
1	52	224	0.232
2	51	330	0.155
3	58	460	0.126
4	59	830	0.071

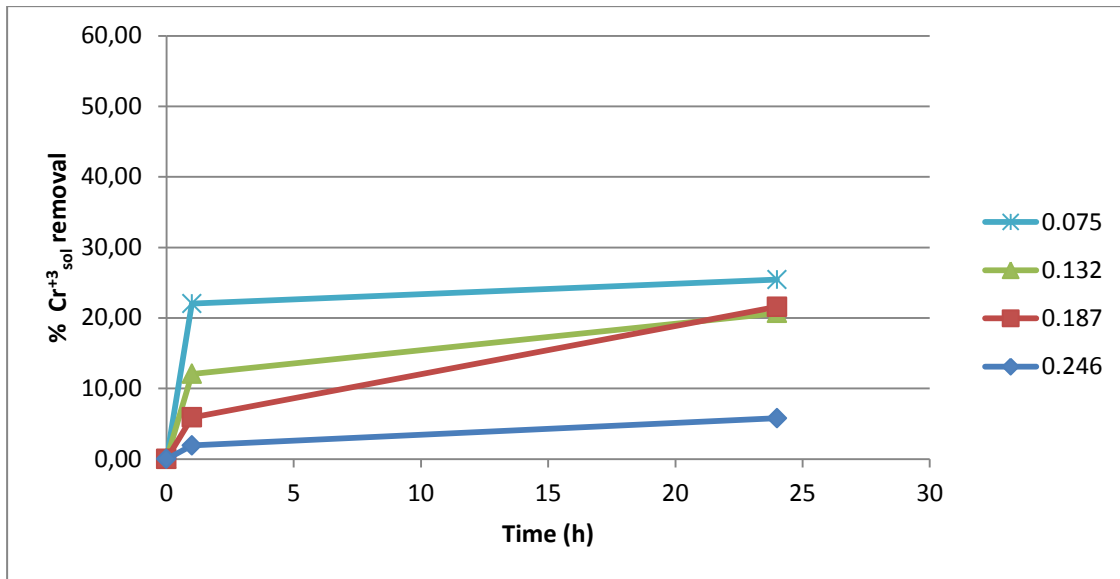
Τιμές υπολειμματικού Cr^{+3}_{sol} μετρώνται στην 1h και στις 24h, και στις 3 αναδευόμενες φιάλες (εγκλιματισμένη απομάκρυνση, μη εγκλιματισμένη απομάκρυνση, κατακρήμνιση). Οι μετρήσεις αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7a για την Εγκλιματισμένη και 4.7b για την Μη-Εγκλιματισμένη Βιομάζα. Από τις τιμές αυτές υπολογίζεται το ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης και το ποσοστό κατακρήμνισης του Cr^{+3}_{sol} στην 1h και στις 24h. Το ποσοστό προσρόφησης προκύπτει από αφαίρεση του ποσοστού κατακρήμνισης από το ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης. Το ποσοστό κατακρήμνισης δίνεται από τον 3^η φιάλη, η οποία αποτελεί αντιδραστήρα ελέγχου, εφόσον δεν περιέχει βιομάζα, παρά μόνο Cr^{+3}_{sol} . Στα Διαγράμματα 4.26a και 4.26b παρουσιάζεται χρονικά η προσρόφηση του Cr^{+3}_{sol} για κάθε φόρτιση και για τους δύο τύπους βιομάζας.

Πίνακας 4.7a. Αποτελέσματα πειραμάτων με Εγκλιματισμένη Βιομάζα

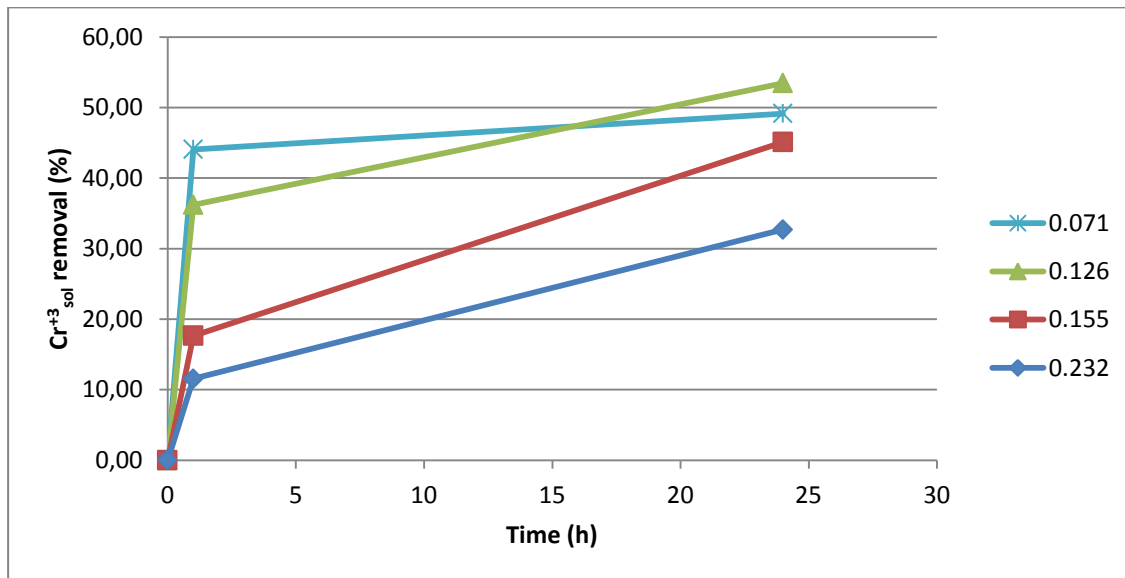
ΦΟΡΤΙΣΗ	0.246	0 h	1 h	δ% 1h	24 h	δ% 24h
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ		52	48	7.69	35	32.69
ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ		52	49	5.77	38	26.92
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ		0	1	1.92	3	5.77
ΦΟΡΤΙΣΗ	0.187	0 h	1 h	δ% 1h	24 h	δ% 24h
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ		51	48	5.88	29	43.14
ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ		51	51	0.00	40	21.57
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ		0	3	5.88	11	21.57
ΦΟΡΤΙΣΗ	0.132	0 h	1 h	δ% 1h	24 h	δ% 24h
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ		58	51	12.07	35	39.66
ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ		58	58	0.00	47	18.97
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ		0	7	12.07	12	20.69
ΦΟΡΤΙΣΗ	0.075	0 h	1 h	δ% 1h	24 h	δ% 24h
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ		59	46	22.03	29	50.85
ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ		59	59	0.00	44	25.42
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ		0	13	22.03	15	25.42

Πίνακας 4.7b. Αποτελέσματα πειραμάτων με Μη-Εγκλιματισμένη Βιομάζα

ΦΟΡΤΙΣΗ	0.232	0 h	1 h	δ% 1h	24 h	δ% 24h
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ		52	43	17.31	21	59.62
ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ		52	49	5.77	38	26.92
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ		0	6	11.54	17	32.69
ΦΟΡΤΙΣΗ	0.155	0 h	1 h	δ% 1h	24 h	δ% 24h
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ		51	42	17.65	17	66.67
ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ		51	51	0.00	40	21.57
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ		0	9	17.65	23	45.10
ΦΟΡΤΙΣΗ	0.126	0 h	1 h	δ% 1h	24 h	δ% 24h
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ		58	37	36.21	16	72.41
ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ		58	58	0.00	47	18.97
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ		0	21	36.21	31	53.45
ΦΟΡΤΙΣΗ	0.071	0 h	1 h	δ% 1h	24 h	δ% 24h
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ		59	33	44.07	15	74.58
ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ		59	59	0.00	44	25.42
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ		0	26	44.07	29	49.15



Διάγραμμα 4.26a: Ικανότητα προσρόφησης Cr⁺³_{sol} Εγκλιματισμένης Βιομάζας για τις 4 φορτίσεις

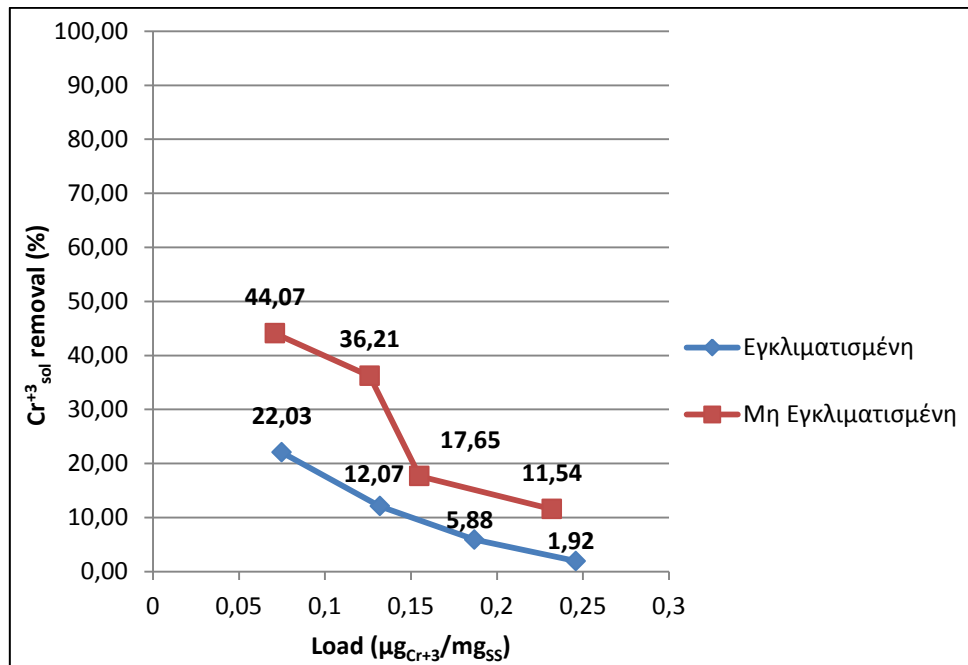


Διάγραμμα 4.26b: Ικανότητα προσρόφησης Cr⁺³_{sol} Μη-Εγκλιματισμένης Βιομάζας για τις 4 φορτίσεις

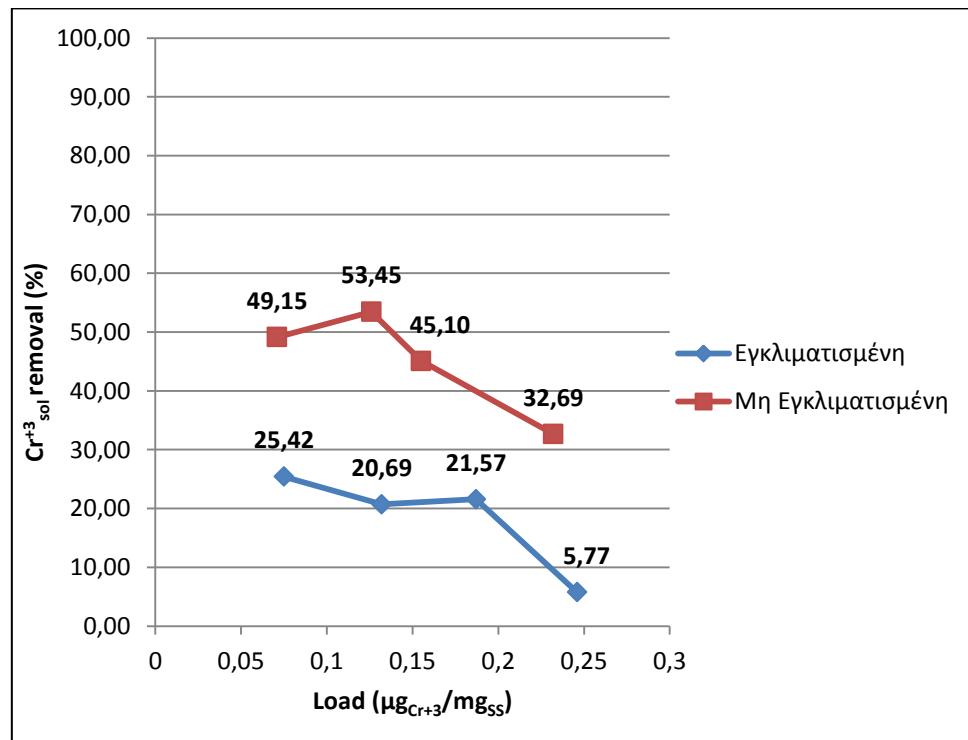
Παρατηρείται η αρχικά γρήγορη και έπειτα βαθμιαία μειούμενη απόδοση απομάκρυνσης του Cr⁺³ που αναφέρθηκε ήδη στο 4.2.5: κατά την πρώτη φάση, μία μεγάλη ποσότητα του Cr⁺³ προσροφάται γρήγορα στη βιομάζα, ενώ κατά τη δεύτερη η απομάκρυνση του γίνεται με αργό ρυθμό (μοντέλο δύο φάσεων). Και για τις 4 φορτίσεις η Μη-Εγκλιματισμένη Βιομάζα παρουσιάζει σαφώς μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης από την Εγκλιματισμένη. Η παρατήρηση αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς η Εγκλιματισμένη Βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε για τα 4 πειράματα έχει απολέσει μέρος της προσροφητικής της ικανότητας κατά την παραμονή της στον ASBR.

Η απομάκρυνση του Cr⁺³_{sol} ενισχύεται από την παράλληλη κατακρήμνιση. Στα 4 πειράματα η κατακρήμνιση είχε περίπου σταθερή συμμετοχή 19-27% στην απόδοση της συνολικής απομάκρυνσης, με μέση τιμή 23%. Άρα, η ικανότητα του ASBR να κατακρημνίζει το Cr⁺³_{sol} δεν σταματά στον 24ωρο κύκλο λειτουργίας του, αλλά μπορεί να συνεχιστεί, εφόσον

παραταθεί χρονικά ο κύκλος. Ωστόσο, έχοντας δεδομένη την διάρκεια του κύκλου, βελτίωση της απομάκρυνσης του Cr^{+3}_{sol} επέρχεται μόνο με αύξηση της προσρόφησης. Για το λόγο αυτό, εξετάζεται η απόδοση της προσρόφησης και όχι η συνολική απόδοση (προσρόφηση+κατακρήμνιση). Στα Διαγράμματα 4.27a και 4.27b παρουσιάζεται η απόδοση της προσρόφησης ως συνάρτηση της φόρτισης, για την 1h και για τις 24h ανάδευσης:



Διάγραμμα 4.27a: Απόδοση προσρόφησης 1 ώρας ως συνάρτηση της φόρτισης

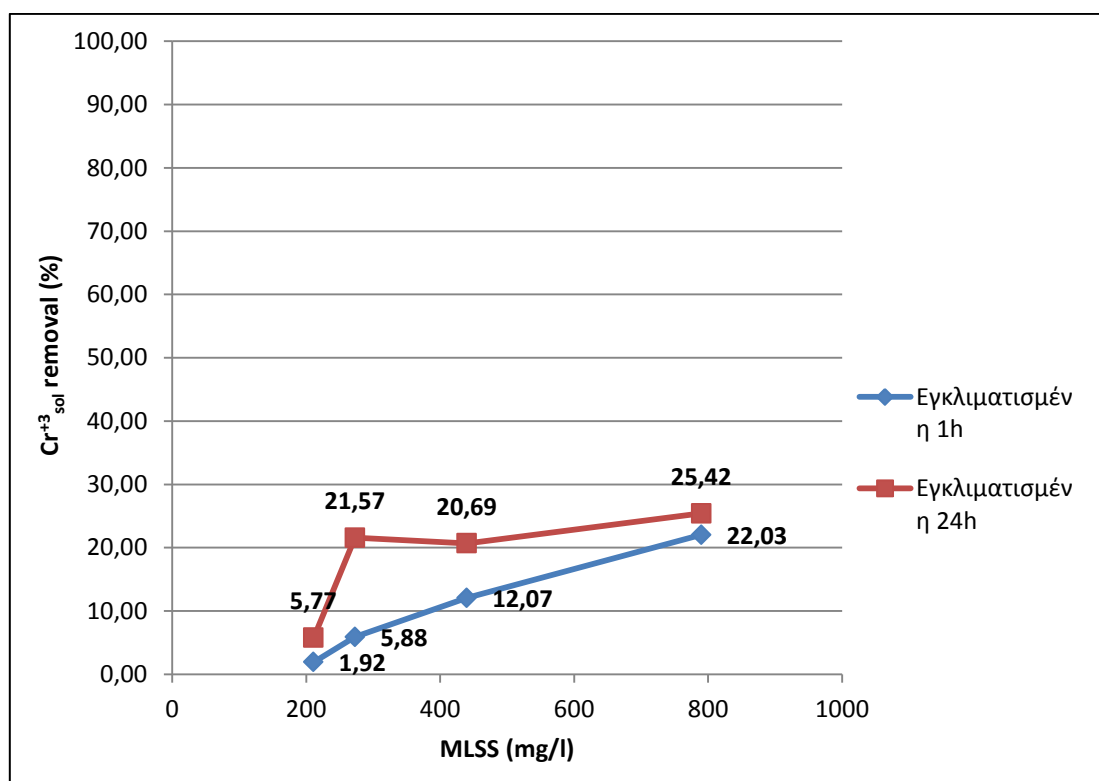


Διάγραμμα 4.27b: Απόδοση προσρόφησης 24 ωρών ως συνάρτηση της φόρτισης

Και σε αυτά τα διαγράμματα είναι προφανής η υπεροχή της Μη-Εγκλιματισμένης Βιομάζας ως προς την προσρόφηση. Εξάγεται το γενικό, αλλά αναμενόμενο συμπέρασμα ότι μείωση της φόρτισης προκαλεί αύξηση της απόδοσης της προσρόφησης. Όμως η φόρτιση στα πειράματα ρυθμίστηκε πρακτικά μόνο με αύξηση του παρανομαστή, δηλαδή με αύξηση των στερεών. Επομένως, η αύξηση της απόδοσης της προσρόφησης προκαλείται από αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών (MLSS). Η παρατήρηση αυτή βασίζεται στο ότι η αύξηση των στερεών παρέχει στο διάλυμα μεγαλύτερο αριθμό θέσεων προσρόφησης του Cr^{+3}_{sol} .

Όλες οι φορτίσεις που εξετάστηκαν είναι μικρότερες της μέσης φόρτισης TCr που δέχτηκε το σύστημα του ASBR στην φάση D. Στον Πίνακα 4.4 δίνεται ότι η μέση φόρτιση TCr του ASBR στη φάση D ήταν $0.332 \mu g_{Cr^{+3}}/mg_{SS}$, ενώ η μεγαλύτερη φόρτιση στα πειράματα εγκλιματισμένης ήταν $0.246 \mu g_{Cr^{+3}}/mg_{SS}$. Αν και μεγαλύτερη, η $0.332 \mu g_{Cr^{+3}}/mg_{SS}$ αντιστοιχεί σε συνολική απόδοση $[\%TCr_{sol}]=[\%Cr^{+3}_{sol}]=72\%$, ενώ η πλέον αποδοτικότερη φόρτιση, $0.075 \mu g_{Cr^{+3}}/mg_{SS}$, στα πειράματα εγκλιματισμένης, δεν ξεπέρασε το 51% (Πίνακας 4.7a). Αυτό οφείλεται και στο γεγονός ότι σε 24 ώρες, στον ASBR παράγεται μη-εγκλιματισμένη βιομάζα, ενώ στα 24ωρα πειράματα όχι (δεν τροφοδοτούνται με υπόστρωμα). Ωστόσο, η πρώτη φόρτιση (ASBR) προκύπτει από $Cr^{+3}_{0\ sol}=300 \mu g/l$, ενώ η δεύτερη από υπο-5πλάσια, $60 \mu g/l$. Προκύπτει λοιπόν ότι η τιμή της φόρτισης και μόνο, δεν επιτρέπει αναλογικές συγκρίσεις της απόδοσης αν δε συνοδεύεται από την αρχική τιμή $Cr^{+3}_{0\ sol}$.

Στο Διάγραμμα 4.28a δίνεται η απόδοση προσρόφησης της Εγκλιματισμένης Βιομάζας ως συνάρτηση της συγκέντρωσης στερεών, για την 1h και τις 24h ανάδευσης.



Διάγραμμα 4.28a: Απόδοση προσρόφησης Εγκλιματισμένης Βιομάζας ως συνάρτηση της συγκέντρωσης στερεών για 1h και 24h ανάδευσης

Παρατηρείται ότι η προσροφητική ικανότητα, αυξάνεται με τα στερεά. Ωστόσο, στις 24h, και μετά τα 300 mg/l, παρατηρήθηκε μικρότερη επίδραση των στερεών στην απόδοση της προσρόφησης (αλλαγή κλίσης καμπύλης 24h).

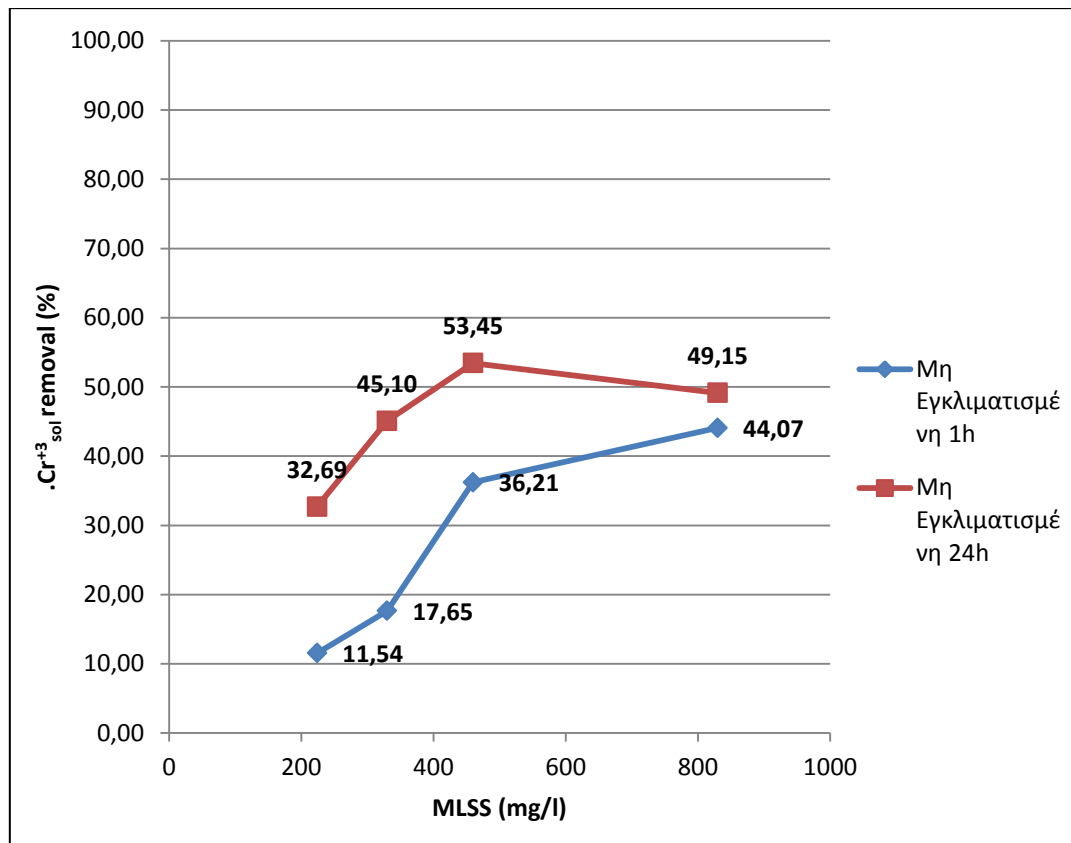
Στον Πινάκων 4.8 φαίνεται η επίδραση της επιπλέον βιομάζας στην μείωση του $Cr^{+3}_{sol out}$ στην έξοδο του ASBR (Πίνακας 4.8):

Πίνακας 4.8: Αύξηση προσροφητικής ικανότητας ASBR με επιπλέον βιομάζα

$Cr^{+3}_{sol out}$ ($\mu\text{g/l}$) με ASBR Βιομάζα	MLSS (mg/l) ASBR Βιομάζα	MLSS (mg/l) Επιπλέον Βιομάζα	Επιπλέον προσρόφηση (%) Επιπλέον Βιομάζας	MLSS (mg/l) Συνολική Βιομάζα	$Cr^{+3}_{sol out}$ ($\mu\text{g/l}$) με Συνολική Βιομάζα
55	694	211	5.77	905	52
55	694	273	21.57	967	43
55	694	440	20.69	1134	44
55	694	790	25.42	1484	41

Στη πρώτη στήλη του παραπάνω πίνακα σημειώνεται η μέση τιμή του $Cr^{+3}_{sol out}$ και στη δεύτερη η μέση τιμή των MLSS για τη φάση D, κατά την οποία έλαβαν χώρα τα πειράματα. Παρατηρείται ότι διπλασιασμός σχεδόν της βιομάζας από 700 στα 1500 mg/l βελτιώνει την εκροή του ASBR, ως προς το διαλυτό χρώμιο, μόλις 25% (55→41 $\mu\text{g/l}$). Δηλαδή γίνεται η δόκιμη υπόθεση ότι εάν ο ASBR λειτουργούσε με 830 mg/l *επιπλέον* βιομάζα, στις 24h θα επετύχανε εκροή περί τα 40 $\mu\text{g/l}$, αντί για 55 $\mu\text{g/l}$. Ωστόσο, από τον Πίνακα 4.8 προκύπτει ότι παρόμοια απόδοση μπορεί να επιτευχθεί ακόμα και με 300 mg/l *επιπλέον* βιομάζα (δηλαδή σύνολο 1000 αντί για 1500 mg/l στον ASBR). Δηλαδή, όπως παρατηρήθηκε προηγουμένως, η έντονη αύξηση της απόδοσης της εγκλιματισμένης σταματάει στα 300 mg/l και έπειτα είναι σχετικά αδιάφορη ως προς τα στερεά.

Ωστόσο η αύξηση της βιομάζας του ASBR προϋποθέτει αύξηση του υποστρώματος (COD) πέραν των 200 mg/l. Η αύξηση του υποστρώματος οδηγεί σε παραγωγή νέας μη-εγκλιματισμένης βιομάζας (απαλλαγμένη από προσροφούμενο $Cr^{+3}_{sol out}$). Η ποσότητα της νέας βιομάζας εξαρτάται από το εισερχόμενο υπόστρωμα μέσω του συντελεστή Y_{act} . Στη φάση D, κατά την οποία έλαβαν χώρα τα πειράματα, ο μέσος συντελεστής ήταν $Y_{act}=0.54 \text{ mg}_{VSS}/\text{mg}_{COD}$. Ο συντελεστής πολλαπλασιαζόμενος με την ποσότητα υποστρώματος, που επιλέγεται να τροφοδοτεί τον ASBR, δίνει την ποσότητα νέας βιομάζας που παράγεται ανά κύκλο. Ωστόσο, η παραγωγή νέας βιομάζας αντισταθμίζεται από την αφαίρεση του όγκου ιλύος W , στο τέλος κάθε κύκλου, διατηρώντας τα στερεά στο σύστημα περίπου σταθερά. Κατά την διάρκεια όμως του κύκλου (ανάδευση) η νέα βιομάζα αντιδρά με το χρώμιο, προσροφώντας το. Στο Διάγραμμα 4.28b δίνεται η απόδοση προσρόφησης της Μη-Εγκλιματισμένης Βιομάζας ως συνάρτηση της συγκέντρωσης στερεών, για την 1h και τις 24h ανάδευσης.



Διάγραμμα 4.28b: Απόδοση προσρόφησης Μη-Εγκλιματισμένης Βιομάζας ως συνάρτηση της συγκέντρωσης στερεών για 1h και 24h ανάδευσης

Όπως στην Εγκλιματισμένη, έτσι και εδώ, παρατηρείται ότι η προσροφητική ικανότητα, αυξάνεται με τα στερεά. Αντίστοιχα, στις 24h, και μετά τα 450 mg/l, παρατηρήθηκε μικρότερη επίδραση των στερεών στην απόδοση της προσρόφησης (αλλαγή κλίσης καμπύλης 24h). Επομένως, η παραγωγή νέας (και άρα μη επιβεβαρυμένης με χρώμιο) βιομάζας ίσης με 460 mg/l αποδίδει εξίσου καλά με την παραγωγή 830 mg/l, στη διάρκεια ενός κύκλου του ASBR (24 ώρες). Γενικώς, από τα πειράματα με την Μη-Εγκλιματισμένη Βιομάζα μπορεί να προκύψει η επιπλέον ποσότητα υποστρώματος που πρέπει να προστεθεί στον ASBR, ώστε να αυξηθεί η προσροφητική του ικανότητα, λόγω παραγωγής νέας βιομάζας. Στον Πίνακα 4.9 δίνεται το επιπλέον υπόστρωμα που πρέπει να προστεθεί στον ASBR ώστε να παραχθούν οι ποσότητες της νέας βιομάζας με τις αντίστοιχες αποδόσεις προσρόφησης. Η αντιστοιχία βιομάζας-υποστρώματος έγινε διαρώντας τις 4 συγκεντρώσεις βιομάζας των πειραμάτων με τον μέσο Y_{act} της φάσης D. Αντίστοιχα, οι συγκεντρώσεις βιομάζας (VSS) προκύπτουν από τον πολλαπλασιασμό των συγκεντρώσεων στερεών των πειραμάτων (MLSS) με τον μέσο λόγο $VSS/MLSS$ της φάσης D (περίπου $0.925 \text{ mg}_{VSS}/\text{mg}_{MLSS}$).

Πίνακας 4.9: Αύξηση προσροφητικής ικανότητας ASBR με επιπλέον υπόστρωμα

$Cr^{+3}_{sol\ out}$ ($\mu g/l$) με ASBR Βιομάζα	MLSS (mg/l) Παραγόμενα Στερεά	VSS (mg/l) Παραγόμενη Βιομάζα	Επιπλέον προσρόφηση (%) Παραγομένων Στερεών	COD (mg/l) Επιπλέον Υπόστρωμα	$Cr^{+3}_{sol\ out}$ ($\mu g/l$) με Επιπλέον Υπόστρωμα
55	224	209	32.69	387	37
55	330	300	45.10	555	30
55	460	430	53.45	796	26
55	830	768	49.15	1422	28

Από τις 2 τελευταίες στήλες του Πίνακα 4.9 προκύπτει θεωρητικά το αποτέλεσμα της προσθήκης επιπλέον υποστρώματος στην τιμή Cr^{+3}_{sol} εκροής του ASBR. Για παράδειγμα αν προστίθενται στην αρχή του κύκλου 500 mg/l επιπλέον υπόστρωμα (δηλαδή σύνολο 700 mg/l) αναμένεται εκροή διαλυτού χρωμίου στο τέλος του κύκλου, περίπου 30 $\mu g/l$. Προφανώς η συστηματική προσθήκη COD στον ASBR θα προκαλέσει αύξηση της βιομάζας μακροπρόθεσμα. Η αύξηση αυτή θα έχει απόδοση που προκύπτει από το επαλληλία των αποδόσεων των Πινάκων 4.8 και 4.9.

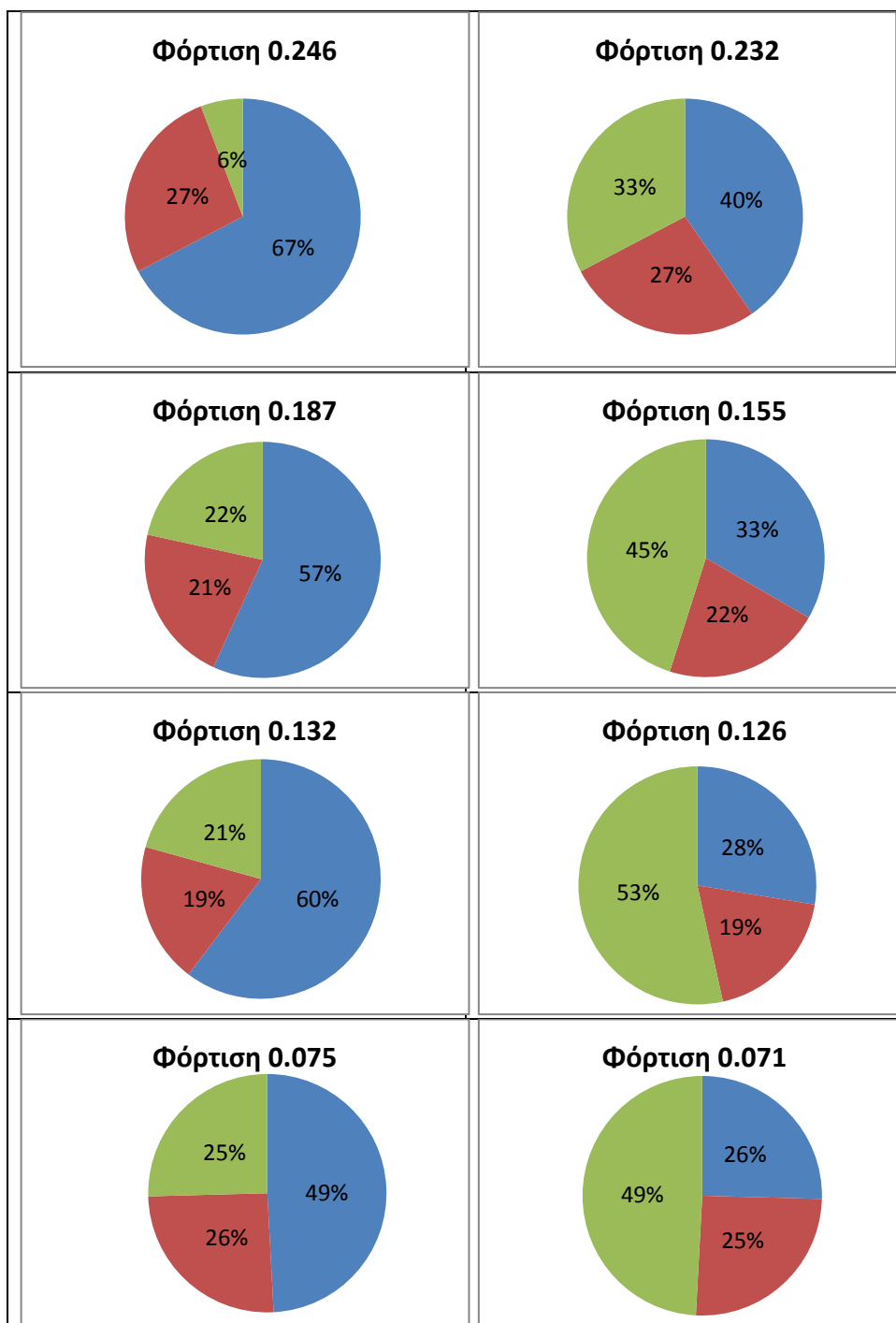
Συμπερασματικά:

- Ο Πίνακας 4.8 (πειράματα Εγκλιματισμένης) εκτιμά την επίδραση της μακροπρόθεσμης αύξησης των στερεών στην απόδοση του ASBR, ως προς την εκροή του σε Cr^{+3}_{sol} .
- Ο Πίνακας 4.9 (πειράματα Μη-Εγκλιματισμένης) εκτιμά την επίδραση της αύξησης του υποστρώματος στην απόδοση του ASBR, ως προς την εκροή του σε Cr^{+3}_{sol} .

Προφανώς, τα αποτελέσματα αυτά έχουν ισχύ για το σύστημα ASBR στην φάση λειτουργίας D. Οι πληροφορίες που δίνουν για την συμπεριφορά του ASBR έχουν μάλλον ποιοτικό, παρά ποσοτικό χαρακτήρα. Ωστόσο, οι δράσεις που προτείνουν για βελτίωση της εκροής του ASBR αναφέρονται στην μείωση του διαλυτού μόνο χρωμίου και κρίνονται μάλλον ασύμφωρες οικονομικά. Πράγματι, και οι δύο τεχνικές μείωσης του διαλυτού χρωμίου, μέσω προσρόφησης, απαιτούν μεγάλη αύξηση του υποστρώματος (ζάχαρη). Η μακροπρόθεσμη αύξηση των στερεών μπορεί βέβαια να γίνει και μέσω της αύξησης του χρόνου παραμονής της βιομάζας στο σύστημα (Θς). Η λύση αυτή όμως έχει αμφίβολο αποτέλεσμα διότι, όπως διαπιστώνεται στην βιβλιογραφία, η απομάκρυνση του Cr^{+3} μειώνεται σε μεγαλύτερες ηλικίες υλός. Τέλος, ο ακριβέστερος τρόπος εκτίμησης της απόδοσης των παραπάνω δράσεων είναι η εφαρμογή τους στον εργαστηριακό πιλότο ASBR.

4.4.2 Κατανομές Μορφών Cr⁺³ στα Πειράματα

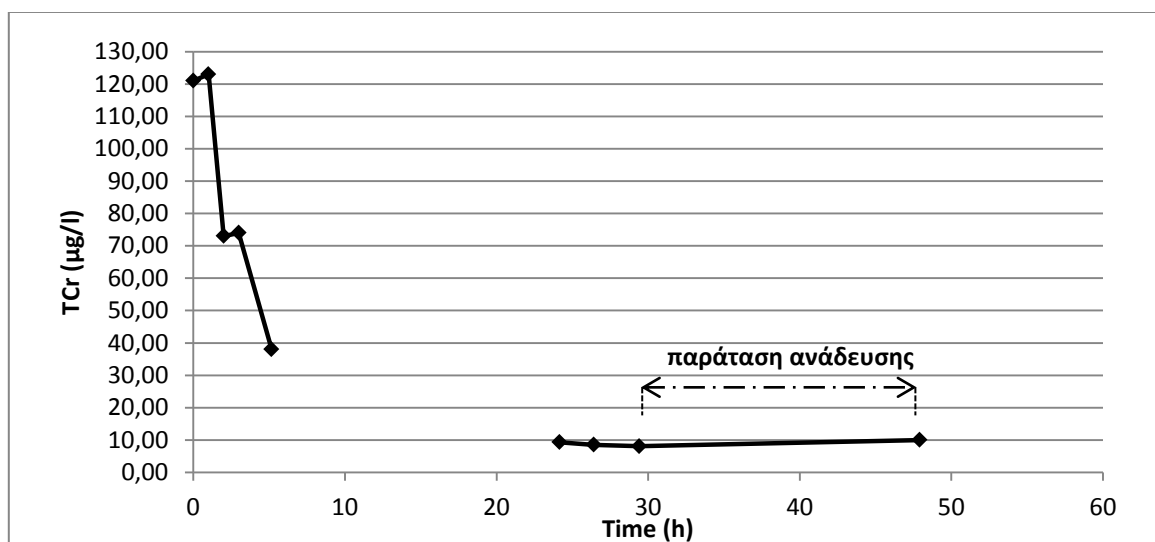
Για τα 4 πειράματα προσρόφησης κατασκευάστηκαν πίτες που περιέχουν το ποσοστό συμμετοχής κάθε φάσης του εισερχομένου χρωμίου (διαλυτό, κατακρημνισμένο, προσροφημένο) στο τέλος των 24 ωρών ανάδευσης. Η πλήρης πίτα αντιπροσωπεύει το ολικό χρώμιο (51-59 μg/l) που εισέρχεται ως διαλυτό στα δύο αντιδραστήρια (Εγκλιματισμένης και Μη-Εγκλιματισμένης βιομάζας) Αριστερά έχουν τοποθετηθεί τα αποτελέσματα των πειραμάτων με την Εγκλιματισμένη, ενώ δεξιά αυτών με την Μη-Εγκλιματισμένη στο χρώμιο βιομάζα.



Διάγραμμα 4.29: Ποσοστά διαλυτού (μπλε), κατακρημνισμένου (κόκκινου) και προσροφημένου (πράσινο) χρωμίου για την εγκλιματισμένη και μη βιομάζα, στο τέλος της 24h ανάδευσης

Είναι προφανής η υπεροχή της προσροφητικής ικανότητας της Μη-Εγκλιματισμένης έναντι της Εγκλιματισμένης Βιομάζας (πράσινος κυκλικός τομέας). Το προσροφημένο κλάσμα του ολικού χρωμίου αυξάνεται καθώς μειώνεται η φόρτιση, ήτοι καθώς αυξάνεται η βιομάζα. Η αύξηση των στερεών οδηγεί σε αύξηση του αριθμού των θέσεων προσρόφησης για το διαλυτό χρώμιο και έτσι αυξάνεται η ποσότητα του προσροφημένου κλάσματος. Προφανώς, αυτό γίνεται εις βάρος του διαλυτού κλάσματος (μπλε κυκλικός τομέας), το οποίο προστίθεται στο προσροφημένο (πράσινο κυκλικός τομέας). Ωστόσο, η ύπαρξη του πράσινου τομέα στα πειράματα Εγκλιματισμένης Βιομάζας υποδηλώνει ότι η προσροφητική ικανότητα του ASBR δεν έχει κορεστεί. Τέλος, το κατακρημνισμένο κλάσμα (κόκκινος κυκλικός τομέας) έχει σταθερή σχετικά συμμετοχή στην πίτα του ολικού χρωμίου (περίπου 25%). Επομένως, συμπεραίνεται ότι αν η φάση ανάδευσης του ASBR παραταθεί χρονικά πέραν των 22h, αναμένεται περεταίρω προσρόφηση και κατακρήμνιση του διαλυτού χρωμίου από την βιομάζα.

Ωστόσο, πείραμα παρακολούθησης της εξέλιξης του διαλυτού ολικού χρωμίου στον ASBR σε 48 συνεχή ανάδευση, χωρίς επανατροφοδότηση υποστρώματος και χρωμίου, έδειξε διαφορετική συμπεριφορά (Διάγραμμα 4.30). Το διαλυτό ολικό χρώμιο μετά τις πρώτες 3h έχει μετατραπεί πλήρως σε τρισθενές.



Διάγραμμα 4.30: Εξέλιξη διαλυτού ολικού χρωμίου σε 48h ανάδευση ASBR

Το πείραμα παρακολούθησης έγινε στην φάση Β του ASBR με μέση θερμοκρασία 28°C. Αντίθετα με τις παρατηρήσεις των πειραμάτων προσρόφησης, έδειξε ότι ο ASBR μετά το πέρας της 24ωρης ανάδευσης δεν απομακρύνει περεταίρω Cr^{+3}_{sol} , αλλά φαίνεται να έχει αποκατασταθεί τιμή ισορροπίας γ'αυτό. Η παρατήρηση αυτή σημειώθηκε στις 2h, 5h και 24h παράτασης της ανάδευσης του συστήματος. Ωστόσο, η τιμή ισορροπίας ισούται με 10

μg/l και έχει αποκατασταθεί ήδη από το πέρας του κανονικού κύκλου του ASBR (24 ώρες). Τέτοιες χαμηλές τιμές διαλυτού χρωμίου σημειώθηκαν καθ'όλη την περίοδο Β, όπου επικρατούσε υψηλή θερμοκρασία στο σύστημα. Προφανώς, η θερμοδυναμική ισορροπία αποκαθίσταται στις χαμηλές τιμές του Cr^{+3}_{sol} . Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώθηκε με batch πειράματα με το νερό εξόδου του ASBR της φάσης Β. Η αρχική τιμή του διαλυτού χρωμίου ήταν ήδη πολύ χαμηλή από την εκροή του ASBR. Τα αποτελέσματα της 24ωρης ανάδευσης με βιομάζα δίνονται στον Πίνακα 4.10a, ενώ χωρίς βιομάζα (κατακρήμνιση) στον Πίνακα 4.10b.

Πίνακας 4.10a: Αποτελέσματα απομάκρυνσης για $[Cr^{+3}_{sol}] < 10 \mu\text{g/l}$

t(h)	Cr^{+3}_{sol} (μg/l)	T(° C)	Cr^{+3}_{sol} (μg/l)	T(° C)	Cr^{+3}_{sol} (μg/l)	T(° C)	Cr^{+3}_{sol} (μg/l)	T(° C)
Φόρτιση	0.0186		0.045		0.0593		0.1762	
0	7	-	9	-	4	-	7	-
1	5	25.0	6	29.7	4	25.0	6	25.0
24	4	26.7	4	29.4	4	26.7	6	26.7

Πίνακας 4.10b: Αποτελέσματα κατακρήμνισης για $[Cr^{+3}_{sol}] < 10 \mu\text{g/l}$

t(h)	Cr^{+3}_{sol} (μg/l)	T(° C)	Cr^{+3}_{sol} (μg/l)	T(° C)	Cr^{+3}_{sol} (μg/l)	T(° C)	Cr^{+3}_{sol} (μg/l)	T(° C)
0	9	-	7	-	4	-	7	-
1	8	30.2	6	28.0	5	28.3	11	28.0
24	4	30.8	4	26.6	5	26.6	8	26.6

Οι διαφορές των τιμών μεταξύ 0, 1 και 24 h βρίσκονται στα όρια του στατιστικού λάθους των οργάνων μέτρησης. Ωστόσο, είναι προφανές στον Πίνακα 4.10a, ότι απαιτείται αρκετά μεγάλη συγκέντρωση στερεών (μικρή φόρτιση) ώστε να επιτευχθεί μια δυσανάλογα μικρή αύξηση στην απομάκρυνση του διαλυτού χρωμίου. Εξ'άλλου, στον Πίνακα 4.10b, φαίνεται ότι οι τιμές της κατακρήμνισης αυξομειώνονται με τον χρόνο, υποδηλώνοντας τάση αποκατάστασης θερμοδυναμικής ισορροπίας του διαλυτού χρωμίου. Από την παρακολούθηση του ASBR και των παραπάνω batch πειραμάτων στην φάση Β, συμπεραίνεται ότι το σύστημα τείνει να ισορροπήσει κάτω από τα 10 μg/l διαλυτού χρωμίου, ανεξαρτήτως των στερεών. Επομένως τα συμπεράσματα περί παράτασης λειτουργίας και απόδοσης του ASBR αναμένεται να έχουν εφαρμογή για αξιόλογες τιμές διαλυτού χρωμίου στην έξοδο (>10- 50 μg/l)

5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Σύνοψη Αποτελεσμάτων

Στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αναφορές σε εφαρμογές βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από, βεβαρημένα με αυτό, αρδευτικά ή πόσιμα ύδατα. Στο πλαίσιο, παράλληλων με την παρούσα, εργασιών εξετάστηκε αερόβιο, αερόβιο-αναερόβιο, ανοξικό-αερόβιο και αναερόβιο SBR σύστημα ενεργού ιλύος. Τα συστήματα λειτούργησαν με χαμηλες συγκεντρώσεις βιομάζας και τροφοδοτήθηκαν με υπόστρωμα γάλα. Οι διεργασίες που αξιοποιούνται από τους SBR για την απομάκρυνση του Cr^{+6} από το νερό είναι το τρίπτυχο διεργασιών: βιοχημική αναγωγή-προσρόφηση-κατακρήμνιση. Από τη λειτουργία τους κατέστη προφανής η υπεροχή του πλήρως αναερόβιου συστήματος. Συγκεκριμένα, το πλήρως αναερόβιο σύστημα σημείωσε το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης (>99%) και τους υψηλότερους ρυθμούς αναγωγής του Cr^{+6} σε όλο το σύνθετο εύρος θερμοκρασίας περιβάλλοντος (17° - 30° C)

Ωστόσο, ενώ το Cr^{+6} ανάγεται πλήρως, η έξοδος του αναερόβιου παρατηρείται ότι μπορεί να είναι βεβαρυμένη με ολικό χρώμιο TCr (κατά 99% Cr^{+3}) της τάξης των 100 $\mu\text{g}/\text{l}$. Η ποσότητα αυτή του Cr^{+3} διαφεύγει στην έξοδο μέσω της διαλυτής, αλλά και της σωματιδιακής της φάσης (προσρόφηση στα στερεά εξόδου, TSS). Η διαλυτή ποσότητα Cr^{+3} δύναται να μειωθεί μέσω αύξησης της προσρόφησης, ήτοι αύξησης της βιομάζας. Η σωματιδιακή είτε μέσω της αύξησης του χρόνου καθίζησης, ή μέσω διύλισης της εξόδου. Επιπλέον, ενδιαφέρον παρουσιάζει η αλλαγή του απαιτούμενου υποστρώματος από γάλα σε ζάχαρη. Η δεύτερη είναι σαφώς φθηνότερη ύλη αλλά και πλήρως βιοδιασπασίμη πηγή οργανικού άνθρακα.

Για τους παραπάνω λόγους, λειτούργησε για 5 μήνες (2/4-15/9) εργαστηριακός πιλότος αναερόβιου SBR (ASBR) όγκου 5l και ηλικίας ιλύος 10 ημέρες που, σε κύκλο 24 ωρών, επεξεργαζόταν και απέρριπτε όγκο $Q=2.9\text{l}$. Ο όγκος ήταν τεχνητά ρυπασμένος με 200-300 $\mu\text{g}/\text{l}$. Στον όγκο αυτόν, προστίθεται πηγή αζώτου και φωσφόρου και υπόστρωμα, κατά 4/5 ζάχαρη και 1/5 γάλα, για την υποβοήθεια της βιοχημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.

Στο διάστημα αυτό διακρίθηκαν 4 φάσεις λειτουργίας: 3 με διαφορετικές θερμοκρασίες και 1 με διαφορετική αρχική δόση εξασθενούς χρωμίου. Τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του και η μέση απόδοσή του για κάθε φάση δίνονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Μέσες τιμές λειτουργικών χαρακτηριστικών και απόδοσης του ASBR, ανά φάση

ΦΑΣΗ		A	B	C	D
T	° C	23	33	18.6	18.6
Ημερομηνίες	ημέρα/μήνας	2/4-5/6	6/6-31/7	1/8-22/8	23/8-15/9
Διάρκεια	%	39.29	33.74	12.88	14.11
Redox	mV	<-200	<-200	>50	>50
DO	mg/l	0.08	0.10	0.46	0.21
MLSS	mg/l	571	469	624	694
TSS _{out}	mg/l	39	23	60	35
COD _{out}	mg/l	32	26	10	15
%COD	%	84.07	86.95	94.80	92.25
Y _{obs}	mg _{VSS} /mg _{COD}	0.49	0.44	0.58	0.63
Y _{act}	mg _{VSS} /mg _{COD}	0.41	0.34	0.50	0.54
Φόρτιση σε Cr ⁺⁶	μg _{Cr+6} /mg _{SS}	0.206	0.255	0.181	0.250
Cr ⁺⁶ _{out}	μg/l	<2.50	<2.50	<2.50	<2.50
%Cr ⁺⁶	%	>98.75	>98.75	>98.75	>99.16
Φόρτιση σε TCr	μg _{TCr} /mg _{SS}	0.302	0.290	0.226	0.332
TCr _{sol out}	μg/l	54	7	39	55
%TCr _{sol}	%	72.99	96.63	80.67	71.86
TCr _{tot out}	μg/l	73	31	137	120

Τα κυρίως εξεταζόμενα μεγέθη κατά την λειτουργία του ASBR ήταν το εξασθενές και το ολικό χρώμιο σε διαλυτή και σωματιδιακή φάση. Με βάση τον Πίνακα 5.1 συμπεραίνονται τα εξής:

1) Η απόδοση του ASBR ως προς την αναγωγή του Cr⁺⁶ ήταν άκρως ικανοποιητική. Ο τοξικός ρύπος ανάγεται, κατά τουλάχιστον 99%, στο σαφώς αδρανέστερο Cr⁺³. Για να αποκλειστεί το ενδεχόμενο προσρόφησης του Cr⁺⁶ στη βιομάζα έγιναν μετρήσεις σωματιδιακού Cr⁺⁶_{par}. Αυτό βρέθηκε μόλις 0.8 ng_{Cr+6par}/mg_{SS}, υποδηλώνοντας πρακτικά ότι η απομάκρυνση Cr⁺⁶. Οφειλόταν αμιγώς στην αναγωγή και όχι σε προσρόφησης του. Εξέταση της ταχύτητας αναγωγής του Cr⁺⁶ από τον ASBR, έδειξε ότι το Cr⁺⁶ απομακρύνεται από το σύστημα εντός 1-2 ωρών από την έναρξη ανάδευσής του. Οι μέγιστες ειδικές ταχύτητες αναγωγής βρέθηκε ότι αυξάνονται με την θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius. Στο διάστημα 5 μηνών, αυτές κυμάνθηκαν από 200 μέχρι 540 μg_{Cr+6}/g_{VSS}/h, αναλόγως της θερμοκρασίας. Παρατηρήθηκε επίσης, όμοια κινητική απομάκρυνσης του Cr⁺⁶ και του υποστρώματος (COD) συνηγορώντας στην συμμετοχή του υποστρώματος στην βιοχημική αναγωγή του Cr⁺⁶. Ο ASBR, αφού αξιοποιούσε το προστιθέμενο υπόστρωμα, καταναλώνοντας περί το 90%, απάλασσε την εκροή από οργανικό φορτίο (COD_{out}=10-30 mg/l).

2) Η απόδοση του ASBR, ως προς το δεύτερο εξεταζόμενο μέγεθος, το ολικό χρώμιο, παρουσίασε υπέρβαση του νομοθετημένου ορίου, παρά την υψηλή μέση απόδοση απομάκρυνσης (>80%). Συγκεκριμένα, η εκροή του ASBR, στο 66% του χρόνου λειτουργίας

του, είχε τιμές ολικού χρωμίου άνω των 50 μg/l (όριο ύδρευσης) και 27% του χρόνου λειτουργίας του, άνω των 100 μg/l (όριο άρδευσης). Το ολικό χρώμιο στην έξοδο ταυτίζεται πρακτικά με το τρισθενές, εφ' όσον το εξασθενές έχει αναχθεί πλήρως μέχρι τις πρώτες 2 ώρες ανάδευσης.

Το ολικό χρώμιο στην έξοδο διακρίνεται σε διαλυτό και σωματιδιακό. Το σωματιδιακό διαφεύγει στην εκροή μέσω των αιωρουμένων στερεών. Το διαλυτό βρέθηκε ότι εξαρτάται σημαντικά από την θερμοκρασία του συστήματος. Αύξηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος οδήγησε σε μείωση της συγκέντρωσής του στην έξοδο. Η μείωση αυτή συνοδεύτηκε από αύξηση του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στο σύστημα, υποδηλώνοντας αύξηση της προσρόφησης/κατακρήμνισης του διαλυτού με την θερμοκρασία. Μετρήθηκε η εξέλιξη του υπολειμματικού διαλυτού ολικού χρωμίου στο σύστημα, στην διάρκεια του 24ωρου κύκλου του ASBR. Τα αποτελέσματα έδειξαν ικανοποιητική προσαρμογή στην εξίσωση προσρόφησης Langergren, υποδηλώνοντας ότι η απομάκρυνση του διαλυτού ολικού χρωμίου οφείλεται κυρίως στην προσρόφηση. Οι ταχύτητες προσρόφησης υπολογίστηκαν κατά μέσο όρο 0.0042 min^{-1} για αρχική δόση εξασθενούς 200 μg/l και 0.0051 min^{-1} για αρχική δόση εξασθενούς 300 μg/l.

Η μέγιστη ειδική ταχύτητα απομάκρυνσης του ολικού (τρισθενούς) εκτιμήθηκε περί τα $130 \text{ mg}_{\text{Cr}^{+6}}/\text{mg}_{\text{VSS}}/\text{h}$, αρκετά μικρότερη της αντίστοιχης για το εξασθενές χρώμιο. Προκύπτει λοιπόν, ότι η κρίσιμη διεργασία του ASBR για την απομάκρυνση του ολικού χρωμίου από τη διαλυτή φάση είναι η προσρόφηση ή/και η κατακρήμνιση μέσω των οποίων απομακρύνεται το $\text{Cr}^{+3}_{\text{sol}}$.

Για την μείωση της τιμής του ολικού χρωμίου στην έξοδο, εξετάστηκαν οι ακόλουθες δράσεις:

1) Μείωση διαλυτού χρωμίου στην έξοδο: Αύξηση του υποστρώματος με σκοπό:

- α) Την αυξημένη παραγωγικότητα νέας βιομάζας, η οποία ως προσροφητικά ακόρεστη είναι σε θέση να προσροφά μεγαλύτερες ποσότητες διαλυτού τρισθενούς χρωμίου
- β) Την μακροπρόθεσμη αύξηση της συγκέντρωσης της, εγκλιματισμένης στο χρώμιο, βιομάζας, παρέχοντας αθροιστικά περισσότερες θέσεις προσρόφησης του διαλυτού χρωμίου.

2) Μείωση σωματιδιακού χρωμίου στην έξοδο: Τοποθέτηση κατάντη της εκροής του ASBR, αμμοδιωλιστηρίου (sand filter-SF) για συγκράτηση των αιωρουμένων στερεών που περιέχουν το προσροφημένο/κατακρημνισμένο χρώμιο και επιβαρύνουν την έξοδο.

Η πρώτη δράση κρίθηκε ασύμφορη οικονομικά, αλλά και τεχνικά. Πράγματι, η τεχνική μείωσης του διαλυτού χρωμίου, μέσω προσρόφησης, απαιτούν δυσανάλογα μεγάλη αύξηση του υποστρώματος (ζάχαρη) σε σχέση με την επιτυγχανόμενη απόδοση. Άλλωστε, η απόδοση αυτή αναφέρεται στην απομάκρυνση του διαλυτού μόνο χρωμίου και όχι του ολικού. Επομένως, η εκροή παραμένει επιβαρυνόμενη με, σωματιδιακό κυρίως, χρώμιο. Οι πληροφορίες που δίνουν για την συμπεριφορά του ASBR έχουν μάλλον ποιοτικό, παρά ποσοτικό χαρακτήρα.

Η δεύτερη δράση (προσθήκη μονάδας διυλιστηρίου) εφαρμόστηκε για περίοδο 3 μηνών, εντός των φάσεων Α, Β και C και βελτίωσε σημαντικά την ποιότητα εκροής του ASBR, ως προς το συνολικό ολικό χρώμιο. Συγκεκριμένα, το SF προσέφερε 78-86% επιπλέον απομάκρυνση ολικού χρωμίου, επιτυγχάνοντας εκροή πολύ χαμηλότερη των νομοθετημένων ορίων. Παρατηρείται ότι μόλις το 10% των δειγμάτων εξόδου στην 3μηνη λειτουργία του ASBR-SF λαμβάνει τιμές $[Cr^{+3}_{tot}] = 20 \mu\text{g/l}$ και $[Cr^{+3}_{sol}] = 11 \mu\text{g/l}$. Οι τιμές αυτές αποτελούν και τις μέγιστες παρατηρούμενες. Στο 90% του χρόνου λειτουργίας του το σύστημα είχε τιμές αρκετά χαμηλότερες από τις παραπάνω, με μέσες τιμές 9 $\mu\text{g/l}$ ολικό και 5 $\mu\text{g/l}$ διαλυτό.

5.2 Αξιολόγηση Ολοκληρωμένου Συστήματος Επεξεργασίας ASBR-SF

Κρίνεται σκόπιμο, η βιολογική μονάδα (ASBR) και η μονάδα διύλισης (SF) να αξιολογηθούν ως ένα ενιαίο σύστημα επεξεργασίας. Η μέση απόδοσή του ASBR-SF για κάθε φάση δίνονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Μέσες τιμές απόδοσης του ASBR-SF, ανά φάση

ΦΑΣΗ		A	B	C
T	° C	23	33	18.6
Ημερομηνίες	ημέρα/μήνας	21/5-5/6	6/6-31/7	1/8-21/8
Διάρκεια	%	16.67	61.11	22.22
TSS _{out}	mg/l	9	10	14
COD _{out}	mg/l	23	7	20
%COD	%	88.50	96.50	90.00
Φόρτιση σε Cr ⁺⁶	μg _{Cr+6} /mg _{SS}	0.206	0.255	0.181
Cr ⁺⁶ _{out}	μg/l	<2.50	<2.50	<2.50
%Cr ⁺⁶	%	>98.75	>98.75	>98.75
Φόρτιση σε TCr	μg _{TCr} /mg _{SS}	0.302	0.290	0.226
TCr _{sol out}	μg/l	7	3	9
%TCr _{sol}	%	96.50	98.50	95.55
TCr _{tot out}	μg/l	10	7	20
%TCr _{tot}	%	95.00	96.50	90.00

Με βάση τον Πίνακα 5.2, συνάγεται ότι η επεξεργασία νερού, που περιέχει συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου της τάξης των $10^2 \mu\text{g/l}$, από ένα σύστημα αναερόβιο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου-διυλιστηρίου, μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Συγκεκριμένα, επιτυγχάνεται απομάκρυνση εξασθενούς πάνω από 99% και ολικού πάνω από 90%. Οι τελικές συγκεντρώσεις εκροής είναι αντίστοιχα 0.5-2.5 $\mu\text{g/l}$ και 3-20 $\mu\text{g/l}$, ανάλογα με τα επίπεδα ρύπανσης της υδροληψίας. Παράλληλα, απομακρύνει ικανοποιητικά το προστιθέμενο υπόστρωμα, που χρειάζεται για την

συντήρηση της βιομάζας και την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, απαλλάσσοντας έτσι την εκροή από οργανικό φορτίο.

Περίληπτικά, τα πλεονεκτήματα της επεξεργασίας του ASBR-SF είναι τα ακόλουθα:

- Είναι απλή στην εφαρμογή της, καθώς δεν απαιτεί εξειδικευμένη τεχνολογία ή προσωπικό, και μπορεί να εφαρμοσθεί σε οποιαδήποτε κλίμακα και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος με την ίδια επιτυχία. Η μέθοδος είναι διαθέσιμη στο κοινό, απαιτεί εξοπλισμό που μπορεί να προμηθευτεί ο κάθε ιδιώτης και δεν χρειάζεται ιδιαίτερη τεχνογνωσία κατά την εφαρμογή και τη λειτουργία της.
- Είναι χαμηλού λειτουργικού κόστους, καθώς δεν εφαρμόζονται ενεργοβόρες διεργασίες και δεν προστίθενται χημικά κατά την επεξεργασία των υπόγειων υδάτων. Πρακτικά, το λειτουργικό κόστος της μεθόδου ισούται με το κόστος της τροφής (ζάχαρη και γάλα) που προστίθεται στο νερό με εκτιμώμενο κόστος τα 0.20 €/m³ επεξεργασμένου νερού.
- Επιτυγχάνει πλήρη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου και μεγαλύτερη από 90% απομάκρυνση ολικού χρωμίου από τα υπόγεια ύδατα, με αποτέλεσμα να μπορεί εύκολα να εφαρμοσθεί για την επεξεργασία του αντλούμενου νερού που προορίζεται για άρδευση, πόση ή βιομηχανική χρήση.

5.3 Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Η εφηρμοσμένη έρευνα των συστημάτων ενεργού ιλύος για την απορρύπανση νερού, σκόπιμο είναι να επικεντρωθεί στην μελέτη του, πλέον αποδοτικότερου και βιωσιμότερου, αναερόβιου συστήματος. Ο εργαστηριακός πιλότος, που μελέτησε η παρούσα διπλωματική εργασία, δεν εξαντλήθηκε ως προς την ικανότητά του να ανάγει το Cr⁺⁶. Αυτό υπονοείται από την πλήρη αναγωγή των 200 μg/l και 300 μg/l εξασθενούς χρωμίου που πραγματοποίησε, εντός 1-2 ωρών από τις 22 ώρες αντίδρασης (ανάδευση). Επίσης, πιστεύεται ότι το σύστημα που εξετάστηκε επιδέχεται βελτιστοποίηση ως προς την ποσότητα του υποστρώματος που προστίθεται. Η μείωση του υποστρώματος, χωρίς να παρεμποδίζει την ικανοποιητική απομάκρυνση χρωμίου, οδηγεί σε μείωση του λειτουργικού κόστους του συστήματος. Παρακάτω προτείνονται δράσεις προς διερεύνηση, για την αύξηση της παραγωγικότητας επεξεργασμένου νερού ανά ημέρα και για την μείωση του κόστους λειτουργίας:

- Μείωση της διάρκειας του λειτουργικού κύκλου του ASBR. Δηλαδή, προτείνεται η αύξηση του αριθμού των κύκλων επεξεργασίας νερού μέσα σε ένα 24ωρο, με στόχο την πολλαπλάσια παραγωγή επεξεργασμένου νερού σε σχέση με τον υφιστάμενο.
- Μετατροπή του SBR συστήματος, σε σύστημα συνεχούς ροής με δύο μονάδες: ανάδευσης και καθίζησης. Στόχο έχει επίσης την αύξηση της παραγωγικότητας επεξεργασμένου νερού και την συνεχή ροή προς τον χρήστη.

- Ωστόσο, μειώνοντας τον χρόνο ανάδευσης του συστήματος ενδέχεται να αυξηθεί το διαλυτό τρισθενές χρώμιο στην έξοδο, που δεν πρόλαβε να προσροφηθεί/κατακρημνισθεί. Αυτό οφείλεται στον σαφώς χαμηλότερο ρυθμό απομάκρυνσής του, σε σχέση με τον ρυθμό αναγωγής του εξασθενούς. Η λύση αύξησης της βιομάζας για την αύξηση της προσρόφησης κρίθηκε ασύμφορη οικονομικά. Η τοποθέτηση μονάδας διύλισης έδειξε υψηλή απομάκρυνση διαλυτού και ολικού χρωμίου στην έξοδο. Συνεπώς, προτείνεται η διερεύνηση της συμπεριφοράς του αμμοδιωλιστηρίου, στην αυξημένη και συχνότερη φόρτιση χρωμίου, που συνεπάγεται η αύξηση του αριθμού των κύκλων λειτουργίας.
- Αύξηση του χρόνου καθίζησης της βιομάζας συνεπάγεται μειωμένη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στην έξοδο και άρα μείωση του ολικού χρωμίου, μέσω μείωσης του σωματιδιακού. Ωστόσο, η δράση αυτή, σε αντίθεση με το διωλιστήριο, μειώνει την παραγωγικότητα του ASBR στη διάρκεια 24 ωρών, στερώντας χρόνο από την κύρια διεργασία (ανάδευση-αναγωγή). Αποτελεί όμως βιωσιμότερη τεχνική απομάκρυνσης στερεών από το υπερκείμενο, σε σχέση με την διύλιση.
- Λειτουργία του ASBR, με διοχέτευση της αφαιρούμενης ιλύος (W), μετά το τέλος της φάσης ανάδευσης, στο διωλιστήριο. Η ιλύς αυτή, περιείχε συγκέντρωση τρισθενούς χρωμίου, ανηγμένο ως προς τα στερεά, που κυμάνθηκε από 2000 μέχρι 3300 mg_{Cr+3}/kg_{SS}, με μια μέση τιμή τα 2370 mg_{Cr+3}/kg_{SS}. Όμως, η ΚΥΑ 80568/4225/91 προβλέπει όριο για το Cr⁺³ της τάξεως των 500 mg/kg ξηρού βάρους ιλύος. Απορρίπτοντας τον όγκο W, το όριο αυτό υπερβαίνεται κατά περίπου 400-600%. Συνεπώς, προτείνεται να διερευνηθεί η ικανότητα και η βιωσιμότητα του διωλιστηρίου να απορρυπαίνει την απορριπτόμενη, μικρού σχετικά όγκου (300ml), ιλύ.
- Χρήση φθινότερου υποστρώματος που να διατηρεί την υψηλή απόδοση του ASBR και παράλληλα να μην επιβαρύνει την έξοδο με οργανικό φορτίο. Η χρήση παραπροϊόντων από την βιομηχανία τροφίμων φαίνεται να ικανοποιεί την απαίτηση για φθινό υπόστρωμα. Ο ορός γάλακτος είναι ένα παραπροϊόν της διαδικασίας παραγωγής του τυριού, είναι απολύτως διαλυτός και έχει ιδιαίτερα υψηλή βιολογική αξία. Στη βιβλιογραφία ξεχώρισε μεταξύ άλλων υποοστρωμάτων, ως δότης ηλεκτρονίων για αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.
- Σταδιακή μείωση του υποστρώματος, χωρίς όμως την μείωση της απόδοσης του υφιστάμενου ASBR (βελτιστοποίηση). Επίσης, σταδιακή μείωση της ποσότητας γάλακτος, ώστε να ελαχιστοποιηθεί το-ακριβότερο-γάλα στο μείγμα ζάχαρη-γάλα. Επιτυχία της δράσης αυτής συνεπάγεται κόστος κάτω των 0.20 €/m³ επεξεργασμένου νερού.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

ΑΡΘΡΑ

1. Y. Chen, G. Gu, "Short-term batch studies on biological removal of chromium from synthetic wastewater using activated sludge biomass, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1722–1729.
2. Y. Chen, G. Gu, "Preliminary studies on continuous chromium (VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process", *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1713–1721.
3. 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 (2010) 657–665.
4. 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) 2495–2502.
5. 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* 68 (2007) 218–226.
6. C.M. Hansel, B.W. Wielinga and Scott Fendorf, "Structural and compositional evolution of Cr/Fe solids after indirect chromate reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 3, pp. 401–412, 2003.
7. 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 (2011) 677–682.
8. Siew-Leng Loo, Kwok-Yii Leong and Poh-Eng Lim, "Removal and transformation of hexavalent chromium in sequencing batch reactor", *Water SA* Vol. 38 No. 1 January 2012
9. 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 (2002) 3341–3349.
10. Athanasios S. Stasinakis, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Marianna Karivali, Themistokles D. Lekkas, "Chromium species behaviour in the activated sludge process", *Chemosphere* 52 (2003) 1059–1067.
11. 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 (2003) 2140–2148.

12. Athanasios S. Stasinakis, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Themistokles D. Lekkas, "Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems", *Chemosphere* 57 (2004) 1069–1077.

BIBΛΙΑ

1. *"Chromium(VI) Handbook"*, Jacques Guertin, James A. Jacobs, Cynthia P. Avakian, CRC Press, 2004.

2. *"Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater"*, Centennial Edition, 2005.

3. Σημειώσεις Μαθήματος «Υγειονομική Τεχνολογίας» Σχολής Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ, Κατεύθυνσης Υδραυλικού: «Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων και Ιλύων», Ανδρεαδάκης Ανδρέας, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2008.

4. «Επεξεργασία Νερού Βασικές Αρχές και Διεργασίες», Ανδρεαδάκης Ανδρέας, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2008.

5. Σημειώσεις Μαθήματος «Εργαστηριακές Μέθοδοι Υγειονομικής Τεχνολογίας» Διεπιστημονικού-Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων» Σχολής Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ, Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Μαμάης Σ. Δανιήλ, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2009.

6. Διδακτορική Διατριβή: «Διερεύνηση Τοξικότητας και Μελέτη Συμπεριφοράς Χημικών Μορφών Μετάλλων σε Συστήματα Ενεργού Ιλύος με Έμφαση στο Χρώμιο», Στασιάκης Σ. Αθανάσιος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Τομέας Περιβαλλοντικής Μηχανικής και Επιστήμης, Μυτιλήνη, 2002.

7. Διπλωματική Εργασία: «Βιολογική απομάκρυνση χρωμικών από βιομηχανικά απόβλητα με τη χρήση πορώδων μέσων», Αντωνίου Κορνηλία, Μαυρονικόλα Χαρίκλεια, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σχολή Διαχείρισης Φυσικών Πόρων και Επιχειρήσεων, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Ιωάννινα, 2005-2006.

8. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία: «Απομόνωση και χαρακτηρισμός μικροοργανισμών από αστικά λύματα που φέρουν υψηλή περιεκτικότητα σε χρώμιο», Βαβουλίδου Δήμητρα, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, Κατεύθυνση «Περιβαλλοντική Βιολογία», Θεσσαλονίκη, 2007.

9. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία: «Συνεπεξεργασία Διασταλλαγμάτων Χ.Υ.Τ.Α. & Προσομοιωμένου Αστικού Αποβλήτου με Πιλοτικό Βιοαντιδραστήρα Εμβαπτισμένων Μembranών Μικροδιάθησης (MF – SMBBR)», Λίτας Χ. Γεώργιος, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Γενικής και Ανόργανης Χημικής Τεχνολογίας, Θεσσαλονίκη, 2009.

10. Πρακτικά 4^{ου} Περιβαλλοντικού Συνεδρίου Μακεδονίας: «Βιολογική Αναγωγή Εξασθενούς Χρωμίου», Τεκερλοπούλου Α.Γ, Τσιάμης Γ., Μπούρτζης Κ., Βαγενάς Δ.Β, Θεσσαλονίκη, 2011.

ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΕΙΣ

Η εκπόνηση του παρόντος δε θα ήταν επιτυχής, χωρίς τη συνδρομή των συνεργατών και συνοδοιπόρων στην πολύμηνη, και συχνά επίπονη, εργαστηριακή καθημερινότητα. Οφείλω να αναγνωρίσω την πολύτιμη βοήθεια των συνερευνητών, Καβαλλάρη Ιωάννα και Νύκταρη Ελένη, στον εγκλιματισμό μου στον εργαστηριακό χώρο εργασίας. Η παρουσία τους χρωμάτισε τις αμέτρητες ώρες πειραμάτων και νεκρών χρόνων αναμονής στο εργαστήριο. Φυσικά, η πραγματοποίηση των σημαντικότερων εργαστηριακών αναλύσεων θα ήταν αδύνατη χωρίς το έργο του Νίκου Κουρή. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερω για το ενδιαφέρον του για την εργασία, το οποίο το έδειξε έμπρακτα, αφιερώνοντας χρόνο και ενέργεια σε αυτήν. Ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Μαμάη Δανιήλ, ο οποίος μου έδωσε την ευκαιρία να εργαστώ στην πηγή ενός εξαιρετικά ενδιαφέροντος και πολλά υποσχόμενου ερευνητικού προγράμματος. Τον ευχαριστώ επίσης για την ευχέρεια με την οποία διέθεσε το χρόνο του στις συναντήσεις μας και στις πολύωρες συζητήσεις επί των αναδυόμενων προβληματισμών μου. Ευχαριστώ επίσης το συν-επιβλέποντα Νουστόπουλο Κωνσταντίνο, για τη συμμετοχή του στην παρακολούθηση της προόδου της εργασίας. Την θητεία μου στο εργαστήριο διάνθισε η παρουσία των μονίμων μελών του, Μαντζιάρη Ιωάννη και Ανδρονίκου Ευαγγελία. «Αφανείς ήρωες» στην προσπάθεια αυτή, ήταν η οικογένειά μου και το στενό φιλικό μου περιβάλλον. Τέλος, η παρούσα εργασία αφιερώνεται στη μνήμη της Αρχοντούλας του ανθρώπου που μπορεί να μην πρόλαβε τη λήξη ενός μεγάλου ακαδημαϊκού μου οδοιπορικού, αλλά με συνόδευσε σε αυτά που πέρασαν και θα την θυμάμαι σε αυτά που θά'ρθουν.