

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000265313



# ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Υπό

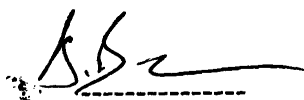
**ΕΥΤΥΧΙΑΣ ΑΝ. ΔΕΡΜΟΥ**

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Συστημάτων  
Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων  
Σχολή Διαχείρισης Φυσικών Πόρων και Επιχειρήσεων  
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

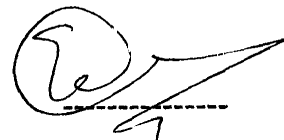
**Δ. ΒΑΓΕΝΑΣ**

Αναπληρωτής Καθηγητής  
Τμ. Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων  
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων  
Πρόεδρος Εξεταστικής Επιτροπής



**Σ. ΠΑΥΛΟΥ**

Καθηγητής  
Τμ. Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών



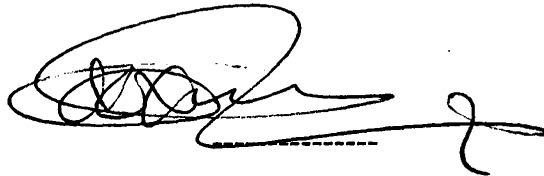
**Γ. ΛΥΜΠΕΡΑΤΟΣ**

Καθηγητής  
Τμ. Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών



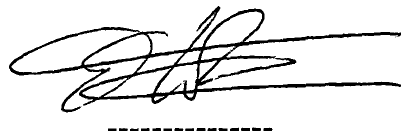
**Κ. ΧΡΥΣΙΚΟΠΟΥΛΟΣ**

Καθηγητής  
Τμ. Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών



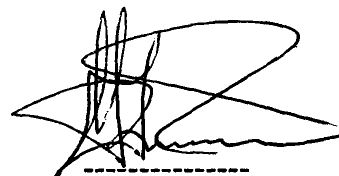
**Ε. ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ**

Αναπληρωτής Καθηγητής  
Τμ. Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων  
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων



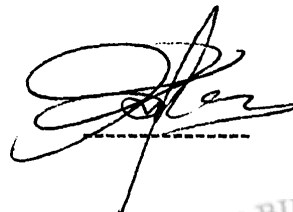
**Μ. ΠΑΠΑΔΑΚΗ**

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια  
Τμ. Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων  
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων



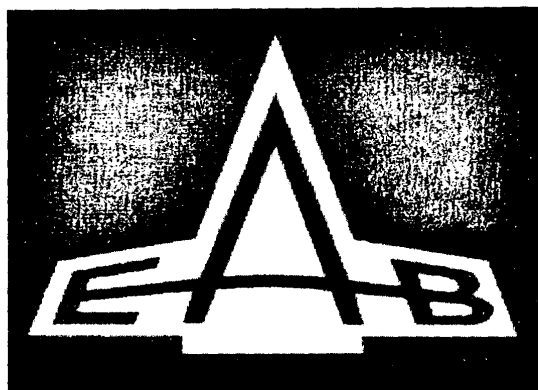
**Ι. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ**

Επίκουρος Καθηγητής  
Τμ. Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων  
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων



Αρ. ατμ.:.....1946.....2008.





**Η ΕΡΕΥΝΑ ΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΘΗΚΕ ΑΠΟ ΤΗΝ  
ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΩΝΥΜΙΑ  
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΑΕΡΟΠΟΡΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ Α.Ε.**



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η έντονη βιομηχανική δραστηριότητα έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια στην παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων υγρών αποβλήτων και κατά συνέπεια στην υποβάθμιση των υδατικών αποθεμάτων σε παγκόσμιο επίπεδο. Το χρώμιο είναι ένα φυσικό μεταλλικό στοιχείο, που παρουσιάζει μεγάλο εύρος βιομηχανικών εφαρμογών. Το εξασθενές χρώμιο είναι ευδιάλυτο, υψηλά τοξικό, καρκινογενές και μεταλλαξιγόνο. Τα τελευταία χρόνια έχει κλιμακωθεί το ενδιαφέρον για το χρώμιο, εξαιτίας της αύξησής του σε τοξικά επίπεδα στο περιβάλλον. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο των βιομηχανικών εκροών για το εξασθενές χρώμιο στα επιφανειακά νερά είναι 0.2 mg/L (US EPA και Ευρωπαϊκή Κοινότητα).

Η τεχνολογία έχει προσφέρει σχετικά οικονομικές λύσεις για την επεξεργασία των παραγόμενων υγρών χρωμικών αποβλήτων και την προστασία του περιβάλλοντος. Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας είναι κυρίως φυσικοχημικές, παρουσιάζουν ωστόσο σημαντικά μειονεκτήματα όπως την παραγωγή τοξικής λάσπης ή άλλων δευτερευόντων προϊόντων που απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία.

Για τους λόγους αυτούς, τα τελευταία χρόνια έχει γίνει στροφή στη μελέτη των βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας των υγρών χρωμικών αποβλήτων. Στις βιολογικές μεθόδους χρησιμοποιούνται βιοτικές διεργασίες για την αποδόμηση ή το μετασχηματισμό των υφιστάμενων επικίνδυνων ουσιών σε λιγότερο ή καθόλου τοξικές μορφές, περιορίζοντας ή εξαλείφοντας τελείως την υπάρχουσα επικινδυνότητα.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάζεται η μελέτη της εφαρμογής χαλικοδιωλιστηρίων πιλοτικής κλίμακας για την επεξεργασία εξασθενούς χρωμίου προερχόμενου από τα βιομηχανικά απόβλητα της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε..

Η εφαρμογή βιολογικών συστημάτων επεξεργασίας του εξασθενούς χρωμίου με τη χρήση κατάλληλα επιλεγμένης βιομάζας επιτρέπει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, μετατρέποντάς το στο λιγότερο επικίνδυνο τρισθενές χρώμιο, μέσω κυτταρικών δραστηριοτήτων των μικροοργανισμών. Στην κατεύθυνση αυτή ορίστηκε το θέμα της παρούσας εργασίας με τίτλο: «Απομάκρυνση χρωμίου από τα Βιομηχανικά Απόβλητα».

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Συστημάτων του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του



Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Με δεδομένη την ύπαρξη του εργαστηριακού χώρου αλλά και του απαραίτητου εργαστηριακού εξοπλισμού, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία Α.Ε. για τη χρηματοδότηση της παρούσας εργασίας. Θα πρέπει ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τους: Θ. Ρίζο, Γ. Καραγιώργο, Ι. Καρκαντζό, Δ. Ζήκα, Α. Βελισσαρίου, Α. Πετρόπουλο και Δ. Ξένο για τη συνεργασία τους, τις χρήσιμες συζητήσεις και παρατηρήσεις κατά την πορεία της εργασίας και την παροχή πληροφοριών και στοιχείων σχετικά με την παραγωγή και επεξεργασία χρωμικών αποβλήτων στην εταιρεία.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Δημήτριο Βαγενά για τη συνεχή καθοδήγηση και παρακολούθηση του θέματος, για την ηθική υποστήριξη και την τεράστια υπομονή που επέδειξε όλα αυτά τα χρόνια.

Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Σταύρο Παύλου και τον Καθηγητή του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο, μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου, για τις χρήσιμες συζητήσεις και παρατηρήσεις κατά την πορεία και τη συγγραφή της διατριβής.

Θερμότατα θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων για τις πολύτιμες συμβουλές και παρατηρήσεις τους.

Ευχαριστώ επίσης τους κ. Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο, Καθηγητή του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, τον κ. Ευάγγελο Παπαδάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, την κα. Μαρία Παπαδάκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων και τον κ. Ιωάννη Κωνσταντίνου, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην Επταμελή Επιτροπή Αξιολόγησης της διατριβής μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, τους διπλωματικούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Συστημάτων και κυρίως τους φίλους μου για την πολύτιμη ηθική υποστήριξη και αγάπη που μου προσέφεραν όλα τα χρόνια της φοιτητικής μου ζωής. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ.



Τεκερλεκοπούλου Αθανασία για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή της και κυρίως για τη συμπαράσταση και το ενδιαφέρον που έδειχνε κάθε στιγμή.

Τέλος, ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου τους γονείς μου Βασιλική και Ανάργυρο που μου έχουν προσφέρει τα πάντα στηρίζοντας τις επιλογές μου, την αδερφή μου Ανθή για τη στήριξη και την αισιοδοξία που μου προσέφερε ακόμα και στις πιο δύσκολες στιγμές και τον Δημήτρη για την αμέριστη ηθική του συμπαράσταση και αγάπη.

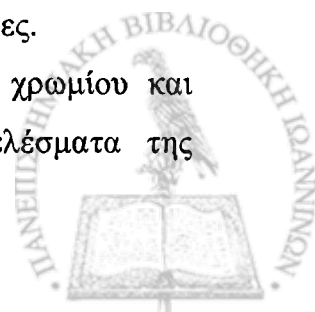


## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η βιολογική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα βιομηχανικά απόβλητα με την εφαρμογή ετερογενών βιολογικών συστημάτων και συγκεκριμένα με τη χρήση χαλικοδυλιστηρίων πιλοτικής κλίμακας. Τα χαλικοδυλιστήρια παρέχουν τα κατάλληλα υποστρώματα για την ανάπτυξη και συγκράτηση των μικροοργανισμών για μεγάλο χρονικό διάστημα, επιτυγχάνοντας έτσι υψηλές συγκεντρώσεις βιομάζας σε μικρούς όγκους. Για την επίτευξη αυτού του στόχου σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν χαλικοδυλιστήρια πιλοτικής κλίμακας στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Συστημάτων του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Αναπτύχθηκε μικτή αερόβια καλλιέργεια ετερότροφων μικροοργανισμών σε φιάλες, που προήλθε από τη βιομηχανική ιλύ της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε.. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα εγκλιματισμού των μικροοργανισμών στον υπό μελέτη ρύπο και διερευνήθηκε ο βέλτιστος τρόπος λειτουργίας των χαλικοδυλιστηρίων (μελέτη λειτουργικών και υδραυλικών παραμέτρων, μελέτη της επίδρασης του πληρωτικού υλικού) με στόχο το μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου.

Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην απόδοση των αντιδραστήρων για ένα πολύ μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων από 5-100 mg Cr(VI)/L, αν και η μέση τιμή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στο απόβλητο της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε., δεν ξεπερνά τα 5 mg Cr(VI)/L. Παράλληλα έγινε η μοντελοποίηση της διεργασίας απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, με κύριο στόχο την ανάπτυξη κινητικού μοντέλου που θα επιτρέπει το σωστό σχεδιασμό οικονομικών αλλά και αποτελεσματικών συστημάτων απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα βιομηχανικά απόβλητα. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η εφαρμογή της συνεχούς λειτουργίας με ανακυκλοφορία για τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, καταλήγοντας σε σημαντικούς ρυθμούς απομάκρυνσης του ρύπου. Αξίζει να σημειωθεί ότι είναι η πρώτη φορά που επιτυγχάνονται τόσο υψηλοί ρυθμοί απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου σε πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρες.

Τέλος μελετήθηκε η ταυτόχρονη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου και φαινόλης στον ίδιο πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα της





παραπάνω έρευνας κρίνονται ιδιαίτερα ενθαρρυντικά εφόσον επιτρέπουν την ταυτόχρονη απομάκρυνση δύο ιδιαίτερας επικίνδυνων ρύπων που συναντώνται στο ίδιο βιομηχανικό απόβλητο.



## ABSTRACT

At the present study biological reduction of hexavalent chromium from industrial waste was examined with the implementation of heterogeneous biological systems and particularly with the use of pilot-scale trickling filters. Trickling filters provide the suitable substrates for the growth and retention of microorganisms for longer time intervals, thus achieving high concentrations of biomass in small volumes. For the achievement of the above objective pilot-scale trickling filters were designed and constructed at the Environmental Systems Laboratory of the Department of Environmental and Natural Resources Management of the University of Ioannina. A mixed aerobically grown heterotrophic indigenous culture was developed, originated from samples of industrial sludge taken from the Hellenic Aerospace Industry S.A.. Subsequent, experiments were conducted for biomass acclimatization at the pollutant and the optimal operation mode for the trickling filters was investigated in order to accomplish higher hexavalent chromium reduction rates (study of the effect of operating conditions and of the support material on filter performance).

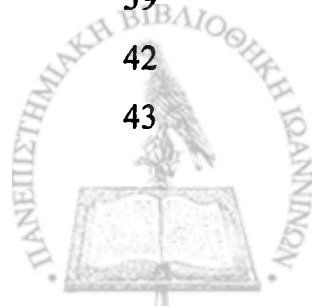
Moreover, the effect of different feed Cr(VI) concentrations on filter efficiency was studied for a wide range of Cr(VI) concentrations 5-100 mg/L, even though the typical Cr(VI) concentration for the wastewater effluent of the Hellenic Aerospace Industry does not exceed the value of 5 mg Cr(VI)/L. The modeling of the procedures was completed with the main aim of the development of a kinetic model, which will allow the proper design of economical and effective systems for biological hexavalent chromium reduction from industrial waste. The effect of the continuous operation mode with recirculation was also studied for biological hexavalent chromium reduction, and resulted in significant reduction rates. It worth mentioning that Cr(VI) reduction rates accomplished in the current study are the highest ever reported in pilot-scale reactors.

Finally, the simultaneous biological reduction of hexavalent chromium and degradation of phenol in a pilot-scale trickling filter reactor was studied. Experimental results are evaluating as particularly encouraging since enable the simultaneous removal of two extremely dangerous pollutants that coexist in the same industrial waste.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

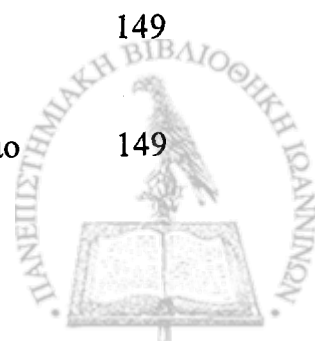
Πρόλογος	i
Περίληψη	iv
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ</b>	
<b>Κεφάλαιο 1: Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Χρωμίου</b>	1
1. Γενικά Στοιχεία	1
1.1 Προέλευση	2
1.2 Φυσικές ιδιότητες	4
1.3 Χημικές ιδιότητες	6
1.1.3 Χημικές ενώσεις του χρωμίου	6
1.4 Η χημεία του χρωμίου στο περιβάλλον	8
1.4.1 Η χημεία του τρισθενούς χρωμίου [Cr(III)]	10
1.4.2 Η χημεία του εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)]	11
1.4.3 Η κινητική του χρωμίου	12
<b>Κεφάλαιο 2: Το χρώμιο στο περιβάλλον</b>	15
2.1 Εμφάνιση του χρωμίου στο περιβάλλον	15
2.2 Εφαρμογές- Χρήσεις χρωμίου	17
2.3 Ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης με χρώμιο	19
2.4 Επιπτώσεις του χρωμίου στην υγεία-Τοξικότητα χρωμίου	22
<b>Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι Επεξεργασίας Χρωμικών Αποβλήτων</b>	27
3.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών χρωμικών	27
3.2 Μειονεκτήματα συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων	33
3.3 Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων	34
3.3.1 Βιολογικές διεργασίες	34
3.3.2 Ενζυματική αναγωγή	39
3.4 Βιολογική αναγωγή Cr(VI) σε αντιδραστήρες	42
3.5 Τεχνολογίες επεξεργασίας χρωμικών στο υπόγειο νερό και στο	43



έδαφος	
<b>Κεφάλαιο 4: Χαλικοδυλιστήρια</b>	<b>47</b>
4.1 Γενικά στοιχεία	47
4.2 Επίδραση της ανακυκλοφορίας	55
4.3 Τρόποι λειτουργίας των βιοαντιδραστήρων	55
4.4 Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία Sequencing Batch Reactor) (SBR)	56
4.4.1 Πλεονεκτήματα αντιδραστήρα SBR	59
<b>Κεφάλαιο 5: Μοντελοποίηση Διεργασιών Ενζυματικής Αναγωγής Cr(VI)</b>	<b>61</b>
5.1 Μοντελοποίηση Διεργασιών Ενζυματικής Αναγωγής Cr(VI)	61
5.2 Αναλυτική περιγραφή του μοντέλου των δύο ενζύμων	64
<b>Κεφάλαιο 6: Η Περίπτωση της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε.</b>	<b>71</b>
6.1 Υγρά Χρωμικά Βιομηχανικά Απόβλητα	71
6.2 Αντικείμενο και Συμβολή της Διδακτορικής Διατριβής	76
<b>Κεφάλαιο 7: Πειραματική Διάταξη – Αναλυτικές Μέθοδοι</b>	<b>79</b>
7.1 Εισαγωγή	79
7.2 Χαλικοδυλιστήρια πιλοτικής κλίμακας	79
7.3 Ανάπτυξη μικροοργανισμών – Θρεπτικά μέσα για συντήρηση και ανάπτυξη	86
7.4 Αναλυτικές μέθοδοι	91
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>	
<b>Κεφάλαιο 8: Πειράματα για τη φυσικοχημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και τη δυνατότητα προσρόφησής του από τα κύτταρα</b>	<b>101</b>
8.1 Εισαγωγή	101
8.2 Φυσικοχημική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου	102



8.3	Πειράματα αναγωγής εξασθενούς χρωμίου με βακτήρια σε αιώρηση	103
8.4	Προσρόφηση του χρωμίου στα βακτηριακά κύτταρα	106
<b>Κεφάλαιο 9: Εναλλακτικοί τρόποι λειτουργίας του χαλικοδιωλιστηρίου</b>		109
9.1	SBR (Διαδοχικών περιόδων διαλείπουσα λειτουργία) λειτουργία του χαλικοδιωλιστηρίου	109
9.2	SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία	112
9.3	Σύγκριση πληρωτικών υλικών ως προς το ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου στην SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία	113
9.4	Συνεχής λειτουργία	120
9.5	Μεταβολή των συγκεντρώσεων των Cr(VI), TOC, Eh, DO και pH κατά την SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία	121
9.6	Συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος	126
9.7	Προσδιορισμός του μηχανισμού της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου	128
<b>Κεφάλαιο 10: Μοντελοποίηση της διεργασίας ενζυματικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου κατά την SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία</b>		133
10.1	Μοντελοποίηση της διεργασίας ενζυματικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου κατά την SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία	133
<b>Κεφάλαιο 11: Μελέτη στις συνεχούς λειτουργίας με ανακυκλοφορία για το χαλικοδιωλιστήριο ημι-βιομηχανικής κλίμακας με το πλαστικό πληρωτικό υλικό</b>		141
11.1	Πειραματικά αποτελέσματα για το ημι-βιομηχανικής κλίμακας χαλικοδιωλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό στη συνεχή λειτουργία με ανακυκλοφορία	141
<b>Κεφάλαιο 12: Ταυτόχρονη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου και φαινόλης</b>		149
12.1	Ταυτόχρονη παρουσία εξασθενούς χρωμίου και φαινόλης στο ίδιο	149



απόβλητο	
12.2 Φαινόλη	150
12.3 Παραγωγή και χρήση φαινόλης	151
12.4 Επιπτώσεις της φαινόλης στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον	152
12.5 Βιολογική αποδόμηση της φαινόλης	153
12.6 Φυσικοχημική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου και φαινόλης	153
12.7 Μελέτη της συμπεριφοράς του χαλικοδυλιστηρίου για σταθερή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου	154
<b>Κεφάλαιο 13: Σχεδιασμός εγκατάστασης βιολογικής επεξεργασίας χρωμικών Ε.Α.Β. Α.Ε.</b>	163
13.1 Εισαγωγή	163
13.2 Σχεδιασμός εγκατάστασης επεξεργασίας χρωμικών	165
<b>Κεφάλαιο 14: Συμπεράσματα και Μελλοντική εργασία</b>	171
14.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων-Συμπεράσματα	171
14.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία	177
Βιβλιογραφία	179
Παράρτημα	197

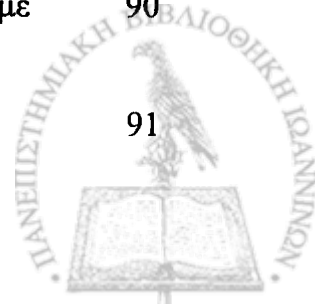


## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1	Χρωμίτης ( <a href="http://www.mineralinfo.org/mineraux/chromite.htm">www.mineralinfo.org/mineraux/chromite.htm</a> , <a href="http://www.fasc.net/images/chromite">http://www.fasc.net/images/chromite</a> ).	3
Σχήμα 1.2	Μεταλλικό χρώμιο ( <a href="http://www.webelements.com">www.webelements.com</a> , <a href="http://chemistry.about.com">http://chemistry.about.com</a> ).	4
Σχήμα 1.3	Μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής του χρωμίου κατά την αναγωγική διαδικασία ( $E^0/V$ ) (Bard et al. 1985, Greenwood et al. 1997).	5
Σχήμα 1.4	Ηλεκτρονιακός τύπος του χρωμίου ( <a href="http://www.webelements.com">www.webelements.com</a> ).	6
Σχήμα 1.5	Στερεοχημικός τύπος του $Cr_2O_3$ ( <a href="http://www.webelements.com">www.webelements.com</a> ).	6
Σχήμα 1.6	Διάγραμμα για τις μορφές του χρωμίου σε όξινα διαλύματα (Shriver et al. 1994).	8
Σχήμα 1.7	Εξάρτηση του $E_0$ του εξασθενούς χρωμίου από το pH, όπως υπολογίστηκε από τις αντιδράσεις (1) (διακεκομμένη γραμμή) και (2) (συνεχής γραμμή). Οι κύκλοι παρουσιάζουν το αποτέλεσμα της υδρόλυσης του $Cr(OH)_3$ που οδηγεί στο σχηματισμό των $Cr(OH)^{2+}.aq$ . Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές παρουσιάζουν τη διακύμανση του pH στα φυσικά νερά (Nieboer et al., 1988).	9
Σχήμα 1.8	Διάγραμμα για τις διάφορες μορφές χρωμίου και τη μεταβολή τους για διάφορες τιμές pH και Δυναμικού οξειδοαναγωγής (Rai et al., 1987 and 1989).	10
Σχήμα 1.9	Περιεκτικότητα των μορφών εξασθενούς χρωμίου σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση $Cr(VI)$ $1 \cdot 10^{-6}$ M και σε εύρος pH 1 έως 14 (Tandon et al., 1984).	12
Σχήμα 2.1	Χρωμικά απόβλητα βιομηχανιών επιμετάλλωσης ( <a href="http://www.mindfully.org/Pesticide/Hexavalent-Chromium">www.mindfully.org/Pesticide/Hexavalent-Chromium</a> ).	20
Σχήμα 2.2	Αλλεργική διαταραχή από την επαφή με χρώμιο ( <a href="http://www.neutralite.com/allergies.html">www.neutralite.com/allergies.html</a> ).	23
Σχήμα 3.1	Προτεινόμενος μηχανισμός για τη βιοπροσρόφηση του	38

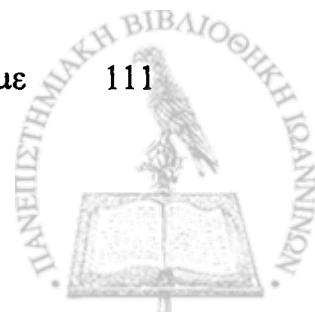


	εξασθενούς χρωμίου από τη νεκρή βιομάζα (Park et al., 2005).	
Σχήμα 3.2	Σχηματικό διάγραμμα της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου (Cheung et al., 2007).	39
Σχήμα 4.1	Τυπικά χαλικοδυλιστήρια: (α) τομή χαλικοδυλιστηρίου, (β) και (γ) συμβατικά χαλικοδυλιστήρια με πληρωτικό υλικό χαλίκι ( <a href="http://projects.andassoc.com">http://projects.andassoc.com</a> , <a href="http://industrial-landscape.com">http://industrial-landscape.com</a> ).	49
Σχήμα 4.2	Σχηματισμός και ανάπτυξη βιοφίλμ ( <a href="http://www.science.marshall.edu">www.science.marshall.edu</a> ).	50
Σχήμα 4.3	Τυπικά πληρωτικά υλικά για χαλικοδυλιστήρια: (α) χαλίκια, (β) πλαστικά διάταξης σταυρωτής ροής (γ) και (δ) πλαστικά διάταξης κατακόρυφης ροής (Hammer, 2001).	54
Σχήμα 6.1	Διάγραμμα ροής της εγκατάστασης επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων στην Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία.	74
Σχήμα 7.1	Φιάλη Erlenmeyer 3 L για την ανάπτυξη της βακτηριακής καλλιέργειας και τη διεξαγωγή πειραμάτων διαλείποντος έργου	79
Σχήμα 7.2	Γενική άποψη των χαλικοδυλιστηρίων πιλοτικής κλίμακας.	80
Σχήμα 7.3	Σχηματική απεικόνιση του χαλικοδυλιστηρίου πιλοτικής κλίμακας.	81
Σχήμα 7.4	Σχηματική απεικόνιση ασβεστούχων χαλικιών που χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτικό υλικό.	83
Σχήμα 7.5	Σχηματική απεικόνιση ενός τεμαχίου πλαστικού πληρωτικού υλικού με συνολικό μήκος 3.02 cm.	84
Σχήμα 7.6	Μικροσκοπική απεικόνιση του <i>Acinetobacter</i> sp. ( <a href="http://www.vietsciences.free.fr">www.vietsciences.free.fr</a> ).	88
Σχήμα 7.7	Τα κύτταρα του <i>Acinetobacter</i> sp. ( <a href="http://www.microbiology.unh.edu">www.microbiology.unh.edu</a> ).	88
Σχήμα 7.8	Σχηματική απεικόνιση της διαλείπουσας λειτουργίας του χαλικοδυλιστηρίου με τεχνητό αερισμό.	89
Σχήμα 7.9	Σχηματική απεικόνιση της SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία του χαλικοδυλιστηρίου.	90
Σχήμα 7.10	Κυκλοφορητής.	91

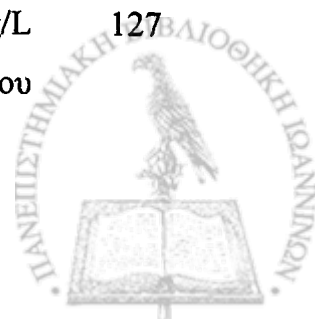




Σχήμα 7.11	Δοσομετρικές αντλίες.	91
Σχήμα 7.12	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου.	92
Σχήμα 7.13	Πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).	93
Σχήμα 7.14	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό των διαλυτών φαινολών- καμπύλη συριγγικού οξέος.	95
Σχήμα 7.15	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό των πρωτεϊνών.	98
Σχήμα 7.16	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της βιομάζας συναρτήσει της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών.	99
Σχήμα 8.1	Οι πειραματικές διατάξεις των χαλικοδιωλιστηρίων και των πληρωτικών υλικών τους.	101
Σχήμα 8.2	Μελέτη της φυσικοχημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου στο χαλικοδιωλιστήριο με πληρωτικό υλικό ασβεστούχο χαλίκι.	102
Σχήμα 8.3	Πείραμα διαλείπουσας λειτουργίας σε φιάλη για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 5.9 mg/L.	103
Σχήμα 8.4	Πείραμα διαλείπουσας λειτουργίας σε φιάλη για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 13.3 mg/L.	104
Σχήμα 8.5	Πείραμα διαλείπουσας λειτουργίας σε φιάλη για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 30.5 mg/L.	104
Σχήμα 8.6	Πείραμα διαλείπουσας λειτουργίας σε φιάλη για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 115.0 mg/L.	105
Σχήμα 8.7	Μελέτη απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για συγκέντρωση 5.6 mg/L και 30 mg/L με προσθήκη πηγής άνθρακα και χωρίς προσθήκη άνθρακα.	107
Σχήμα 9.1	Πειραματική διάταξη χαλικοδιωλιστηρίου κατά τη SBR λειτουργία.	109
Σχήμα 9.2	Η δημιουργία βιοφίλμ πάνω στην επιφάνεια του ασβεστούχου πληρωτικού υλικού.	110
Σχήμα 9.3	Εγκλιματισμός βακτηρίων στο χαλικοδιωλιστήριο με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι.	111



Σχήμα 9.4	Διαδοχικοί πειραματικοί κύκλοι λειτουργίας διαλείποντος έργου στο χαλικοδυλιστήριο με πληρωτικό υλικό ασβεστούχο χαλίκι.	112
Σχήμα 9.5	Σχηματισμός ιζήματος κατά τη διαλείποντος έργου λειτουργία στο επάνω μέρος του χαλικοδυλιστηρίου.	113
Σχήμα 9.6	Σχηματισμός ιζήματος κατά τη SBR λειτουργία.	113
Σχήμα 9.7	Επαναληπτικοί κύκλοι στην τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία στο φίλτρο (α) με τα ασβεστούχα χαλίκια και στο φίλτρο (β) με το πλαστικό πληρωτικό υλικό.	115
Σχήμα 9.8	Συγκεντρωτικές πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου για μέσες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας περίπου 5-100 mg/L για το φίλτρο με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι (α) και για το φίλτρο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό (β).	118
Σχήμα 9.9	Οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για τα δύο χαλικοδυλιστήρια σε SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία.	120
Σχήμα 9.10	Μεταβολή της τιμής του pH, της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής στη διάρκεια ενός πειραματικού κύκλου τύπου SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία.	122
Σχήμα 9.11	Μεταβολή των συγκεντρώσεων του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια ενός πειραματικού κύκλου τύπου SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία.	123
Σχήμα 9.12	Μεταβολή των συγκεντρώσεων του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh), του pH και του διαλυμένου οξυγόνου (D.O.) κατά τη διάρκεια πειραματικών κύκλων SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία για συγκέντρωση εισόδου του Cr(VI) α) 5.65 mg/L και β) 11.41 mg/L.	125
Σχήμα 9.13	Επίδραση της συγκέντρωσης των 20, 180 και 265 mg/L υποστρώματος/πηγής άνθρακα στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.	127



Σχήμα 9.14	Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στις βακτηριακές καλλιέργειες και στα διηθημένα αιωρήματα.	129
Σχήμα 9.15	Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στις βακτηριακές καλλιέργειες και στα διηθημένα αιωρήματα, μετά την προσθήκη του οργανικού άνθρακα.	130
Σχήμα 9.16	Μεταβολή της τιμής του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής στις βακτηριακές καλλιέργειες και στα διηθημένα αιωρήματα.	131
Σχήμα 10.1	Συγκεντρωτικές προβλεπόμενες και πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου για μέσες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας περίπου 5-100 mg/L για το φίλτρο με πληρωτικό υλικό το ασβεστόχο χαλίκι (α) και για το φίλτρο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό (β).	135
Σχήμα 10.2	Σταθερά (α) του ρυθμού που περιγράφει τη δράση του σταθερού ενζύμου (stable enzyme) για τα χαλικοδιυλιστήρια με πληρωτικό υλικό το ασβεστόχο χαλίκι και το πλαστικό υλικό.	138
Σχήμα 10.3	Σταθερά (β) του ρυθμού που περιγράφει τη δράση του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme) για τα χαλικοδιυλιστήρια με πληρωτικό υλικό το ασβεστόχο χαλίκι και το πλαστικό υλικό.	138
Σχήμα 10.4	Σταθερά (γ) του ρυθμού που περιγράφει τη δράση του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme) για τα χαλικοδιυλιστήρια με πληρωτικό υλικό το ασβεστόχο χαλίκι και το πλαστικό υλικό.	139
Σχήμα 11.1	Μεταβολή των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου κατά βάθος του φίλτρου για ογκομετρική παροχή δικτύου 60, 750 και 900 ml/min.	144
Σχήμα 11.2	Μεταβολή των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου κατά βάθος του φίλτρου για ογκομετρική παροχή δικτύου 350 ml/min και μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα 150, 175 και 200 mg/L στην είσοδο του αντιδραστήρα.	146



Σχήμα 11.3	Η συχνότητα αντίστροφης πλύσης του χαλικοδιωλιστηρίου κατά τη διάρκεια της συνεχούς λειτουργίας με ανακυκλοφορία σε σχέση με τις εφαρμοζόμενες υδραυλικές φορτίσεις στο σύστημα επεξεργασίας και την ογκομετρική παροχή του δικτύου.	147
Σχήμα 11.4	Οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για το χαλικοδιωλιστήριο με το πλαστικό υλικό πλήρωσης στη συνεχή λειτουργία με ανακυκλοφορία.	148
Σχήμα 12.1	Μεταβολή της συγκέντρωσης α) του εξασθενούς χρωμίου και β) της φαινόλης στο ίδιο θρεπτικό μέσο, με συνθήκες ανάδευσης και αερισμού, απουσία μικροοργανισμών.	154
Σχήμα 12.2	Πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων της φαινόλης και του εξασθενούς χρωμίου με συγκεντρώσεις τροφοδοσίας (α) 350 mg/L και 5.5 mg/L και (β) 500 mg/L και 5.5 mg/L αντίστοιχα, σε τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία.	156
Σχήμα 12.2	Πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων της φαινόλης και του εξασθενούς χρωμίου με συγκεντρώσεις τροφοδοσίας (γ) 1000 mg/L και 5.5 mg/L και (δ) 1500 mg/L και 5.5 mg/L αντίστοιχα, σε τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία.	156
Σχήμα 12.3	Ρυθμοί απομάκρυνσης της φαινόλης και του εξασθενούς χρωμίου σε τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία, για συγκεντρώσεις τροφοδοσίας φαινόλης 350-1500 mg/L και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 5.5 mg/L, αντίστοιχα.	159
Σχήμα 12.4	Πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων της φαινόλης και του εξασθενούς χρωμίου με συγκεντρώσεις τροφοδοσίας 1000 mg/L και 12 mg/L σε τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία.	160
Σχήμα 12.5	Πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων της φαινόλης και του εξασθενούς χρωμίου με συγκεντρώσεις τροφοδοσίας 1500 mg/L και 17.75 mg/L σε τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία.	160
Σχήμα 13.1	Διάγραμμα ροής της εγκατάστασης επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων στην Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία Α.Ε.	167



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1	Οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες του χρωμίου ( <a href="http://www.webelements.com">www.webelements.com</a> ).	5
Πίνακας 1.2	Χημικές ενώσεις χρωμίου ( <a href="http://en.wikipedia.org">http://en.wikipedia.org</a> ).	6
Πίνακας 2.1	Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στο στερεό φλοιό της Γης και στα διάφορα πετρώματα (Guertin et al., 2005).	15
Πίνακας 2.2	Τα κυριότερα κράματα του χρωμίου.	18
Πίνακας 4.1	Κατηγορίες Χαλικοδυλιστηρίων.	53
Πίνακας 7.1	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του νερού δικτύου πόλεως.	81
Πίνακας 7.2	Δυναμικό του standard ZoBell solution σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (APHA et al., 1989).	96
Πίνακας 9.1	Χαρακτηριστικές τιμές παραμέτρων κατά τη συνεχή λειτουργία.	121
Πίνακας 11.1	Τα δεδομένα της συνεχούς λειτουργίας με ανακυκλοφορία για το χαλικοδυλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό.	142
Πίνακας 12.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες της φαινόλης (Munn et al., 2006).	151
Πίνακας 13.1	Οι μέγιστοι ρυθμοί απομάκρυνσης για την τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία.	163
Πίνακας 13.2	Οι μέγιστοι ρυθμοί απομάκρυνσης για συνεχή λειτουργία με ανακυκλοφορία για πλαστικό πληρωτικό υλικό.	164



ΕΙΣΑΓΩΓΗ  
ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

---

---



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

---

---

## Φυσικοχημικές ιδιότητες του χρωμίου



# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες χρωμίου

### 1 Γενικά στοιχεία

Το χρώμιο (Cr) είναι από τα πιο διαδεδομένα υλικά στον κόσμο, παρουσιάζοντας μεγάλη έκταση εφαρμογών στη χημική βιομηχανία και στις βιομηχανίες μετάλλου. Συνέπεια των πολλών βιομηχανικών εφαρμογών του χρωμίου είναι η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων με χρωμικά ιόντα.

Το χρώμιο συναντάται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, από τις οποίες το εξασθενές και το τρισθενές χρώμιο είναι μεγάλης περιβαλλοντικής σημασίας εξαιτίας της σταθερότητας των μορφών αυτών στο περιβάλλον. Ωστόσο το εξασθενές και το τρισθενές χρώμιο διαφέρουν σημαντικά στις φυσικοχημικές ιδιότητες, καθώς και στη χημική και βιοχημική αντιδραστικότητα της κάθε μορφής.

Το εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)] είναι υψηλά διαλυτό προκαλώντας τοξικές επιδράσεις στα βιολογικά συστήματα, ενώ έχει αναφερθεί ότι η εργασιακή έκθεση σε σύμπλοκα εξασθενούς χρωμίου επιφέρει στον ανθρώπινο οργανισμό διάφορα κλινικά προβλήματα. Η εισπνοή και η κατακράτηση ουσιών που περιέχουν χρώμιο μπορεί να προκαλέσει διάτρηση του ρινικού διαφράγματος, άσθμα, βρογχίτιδα, πνευμονία, φλεγμονές του λάρυγγα και του συκωτιού και αυξανόμενη πιθανότητα εμφάνισης του βρογχογενετικού καρκινώματος. Η δερματική επαφή με σύμπλοκα του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να επιφέρει δερματικές αλλεργίες, δερματίτιδες καθώς και δερματική νέκρωση και απόπτωση. Επιπλέον είναι τοξικό και για άλλους οργανισμούς (O'Brien et al. 2002, Smith et al. 2002, Bhide et al. 1996, Kotas et al. 2000). Η βαρύτητα της τοξικολογικής επίπτωσης του εξασθενούς χρωμίου οφείλεται στην οξειδωτική δράση της ίδιας της μορφής του εξασθενούς χρωμίου, καθώς και στο γεγονός ότι σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες κατά τη διάρκεια της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές μέσα στο κύτταρο.

Το τρισθενές χρώμιο [Cr(III)] αποτελεί βασικό συστατικό για την ισορροπημένη διατροφή ανθρώπων και ζώων. Η έλλειψή του μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στο μεταβολισμό της γλυκόζης και των λιπιδίων (Kotas et al. 2000), ενώ αποτελεί πιο σταθερή οξειδωτική μορφή χρωμίου (Krishna Rama et al. 2005), επιπλέον είναι 100 φορές λιγότερο τοξικό από το εξασθενές χρώμιο (Ganguli et al. 1999, Ishibashi et al. 1990).





Τα τελευταία χρόνια έχει κλιμακωθεί το ενδιαφέρον για την επεξεργασία και διάθεση των αποβλήτων με χρωμικά ιόντα εξαιτίας της αύξησής τους σε τοξικά επίπεδα για το περιβάλλον, με συνέπεια την επανεξέταση των ανώτερων επιτρεπτών συγκεντρώσεων καθώς και των μεθόδων επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων.

Για τους παραπάνω λόγους το εξασθενές χρώμιο θεωρείται σήμερα ένας από τους πιο επικίνδυνους ρύπους και τα αντίστοιχα επιτρεπτά όρια έχουν θεσπιστεί σε ιδιαίτερα αυστηρές τιμές. Σύμφωνα με την Environmental Protection Agency (EPA) η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι τα 0.05 mg/L, η αντίστοιχη επιτρεπτή συγκέντρωση για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό είναι τα 0.1 mg/L, η αντίστοιχη επιτρεπτή συγκέντρωση των βιομηχανικών εκροών στα επιφανειακά νερά είναι τα 0.2 mg/L, ενώ το αντίστοιχο όριο για το ολικό χρώμιο στα επιφανειακά νερά έχει θεσπιστεί στα 2 mg/L. Τα παραπάνω επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων για τις διάφορες μορφές του χρωμίου έχουν υιοθετηθεί από την Ευρωπαϊκή Κοινοτική νομοθεσία και έχουν ενσωματωθεί και στην Ελληνική νομοθεσία (ΦΕΚ Α/15/2001) (Baral et al., 2002, EC-98/83, 1998, IRIS 1998a;USEPA).

## 1.1 Προέλευση

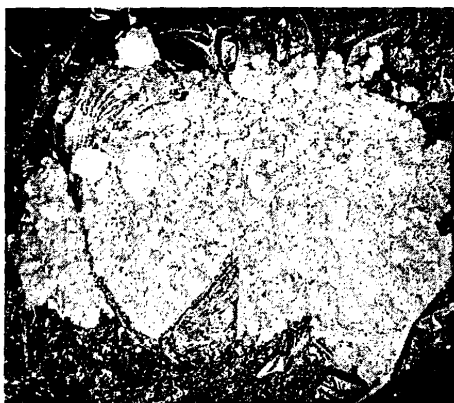
Το χρώμιο ανακαλύφθηκε το 1797 από το Γάλλο χημικό Louis-Nicolas Vauquelin υπό τη μορφή του οξειδίου του, αναλύοντας δείγματα μεταλλεύματος κροκοίτη ( $PbCrO_4$ ). Το στοιχείο ελήφθη σε μεταλλική μορφή ένα χρόνο αργότερα, με αναγωγή με άνθρακα. Το νέο αυτό μεταλλικό στοιχείο ονομάστηκε από τον Vauquelin χρώμιο από την ελληνική λέξη 'χρώμα', εξαιτίας των λαμπερών και μοναδικών αποχρώσεων των ενώσεων του (Winter M., 2004).

Η ιδιομορφία του σε σχέση με άλλα στοιχεία είναι ότι οι ορυκτές προέλευσης ενώσεις του είχαν ήδη αρχίσει να χρησιμοποιούνται ευρύτατα πριν από τη λήψη του ίδιου του μετάλλου σε καθαρή κατάσταση. Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία, όπως είναι κυρίως, το οξυγόνο. Η συγκέντρωση του χρωμίου στο στερεό φλοιό της γης είναι περίπου 100 ppm και είναι το 13<sup>ο</sup> κατά σειρά αφθονίας στοιχείο στον κόσμο (ICDA 2007). Το χρώμιο βρίσκεται στο σύμπαν σε 15 μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) κατά μάζα, στον ήλιο σε 20 ppm και στους ανθρακώδεις μετεωρίτες στα 3.1 μέρη ανά χιλιάδα κατά μάζα. Τα κρυσταλλικά πετρώματα στη γη περιέχουν κατά μέσο όρο 140 ppm



χρωμίου, το θαλασσινό νερό 0.6 ppb, το νερό από χείμαρρους έχει 1 ppb, ενώ στο ανθρώπινο σώμα το χρώμιο εντοπίζεται σε συγκέντρωση 30 ppb.

Το σημαντικότερο μέταλλευμα του χρωμίου, αποτελώντας την κύρια εμπορική πηγή εξαγωγής χρωμίου, είναι ο χρωμίτης  $[(Mg,Fe^{+2})(Al,Cr,Fe^{3+})_2O_4]$ , ενώ το περιεχόμενο του οξειδίου του χρωμίου στο ορυκτό κυμαίνεται στα 15-65%, εξαρτώμενο από την ισομορφή αντικατάσταση του σιδήρου και του αργιλίου από το χρώμιο. Η συγκέντρωση του χρωμίου στο ορυκτό του χρωμίτη αποτελεί κατά μέσο όρο το 46.46% (Darrie G., 2001). Πρόκειται για ένα ελαφρά μαγνητικό, καφετί - μαύρο προς ασημί λευκό ορυκτό, με σχετικά μεγάλη σκληρότητα και μεταλλική λάμψη. Έχει πυριγενή προέλευση και σχηματίζεται στον περιδοτική πλουτωνικών πετρωμάτων. Βρίσκεται αποκλειστικά σε μαφικά και υπερμαφικά πετρώματα σαν κρύσταλλος που διαμορφώνεται στα αρχικά στάδια της μαγματικής κρυστάλλωσης. Ο χρωμίτης έχει επίσης ανιχνευθεί σε σερπεντινίτες, οι οποίοι μπορεί να σχηματίζονται με την υδροθερμική μετατροπή του περιδοτική. Ο ουβαροβίτης, το πυριτικό άλας του χρωμίου, συσχετίζεται συνήθως με τον χρωμίτη. Η σκληρότητα του χρωμίτη στην κλίμακα Moh είναι 5.5 και η συγκεκριμένη βαρύτητα είναι 4.3 ως 5. Εξαιτίας αυτών των χαρακτηριστικών του χρωμίτη, το μέταλλο συγκεντρώνεται περιστασιακά σε επιφανειακά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα.



Σχήμα 1.1 Χρωμίτης ([www.mineralinfo.org/mineraux/chromite.htm](http://www.mineralinfo.org/mineraux/chromite.htm), <http://www.fasc.net/images/chromite>).

Η παγκόσμια παραγωγή εμπορεύσιμου χρωμίου υπολογίζεται για το 2005 στους 19 εκατομμύρια τόνους, με τη Νότια Αφρική να καλύπτει το 38% της παγκόσμιας παραγωγής, το Καζακστάν το 19%, την Ινδία το 17%, τα κράτη της Βραζιλίας, της Φιλανδίας, της

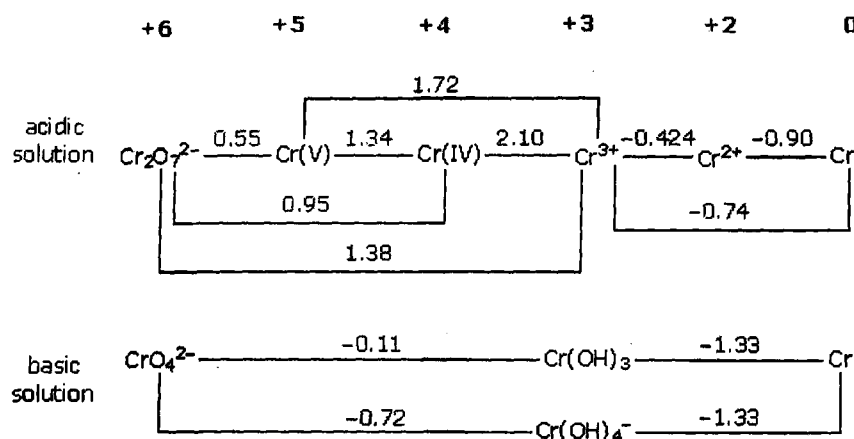
Τουρκίας και του Ζιμπάμπουε παράγουν συνολικά το 15%, ενώ έντεκα μικρότερες παραγωγές χώρες συμπληρώνουν το 11% της παγκόσμιας παραγωγής χρωμίου.

## 1.2 Φυσικές ιδιότητες

Το χρώμιο είναι μεταλλικό στοιχείο μεγάλης βιομηχανικής σημασίας εξαιτίας του πλήθους των εφαρμογών του, με σύμβολο Cr, ατομικό αριθμό 24, και ανήκει στην ομάδα VIb των στοιχείων μετάπτωσης του περιοδικού συστήματος. Πρόκειται για μέταλλο αργυρόλευκο, με ελαφρά κυανίζουσα απόχρωση, σκληρό αλλά εύθραυστο και εξαιρετικά ανθεκτικό στη δράση συνηθισμένων οξειδωτικών και διαβρωτικών μέσων. Ανήκει στα παραμαγνητικά υλικά. Το φυσικό χρώμιο αποτελείται από ένα μίγμα των τεσσάρων σταθερών ισοτόπων του στοιχείου (Cr-50 (4.345%), Cr-52 (83.789%), Cr-53 (9.501%), Cr-54 (2.365%)). Είναι επίσης γνωστά και ραδιενεργά ισότοπα του χρωμίου με μαζικούς αριθμούς μεταξύ 43 και 55 (IUPAC, 1998). Στο σχήμα 1.3 παρουσιάζονται οι μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής του χρωμίου στις διάφορες οξειδωτικές του βαθμίδες.



Σχήμα 1.2 Μεταλλικό χρώμιο ([www.webelements.com](http://www.webelements.com), <http://chemistry.about.com>).



Σχήμα 1.3 Μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής του χρωμίου στις διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες ( $E^{\circ} / V$ ) (Bard et al. 1985, Greenwood et al. 1997).

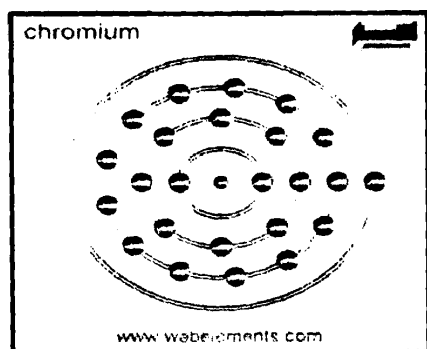
Πίνακας 1.1 Οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες του χρωμίου ([www.webelements.com](http://www.webelements.com)).

Φυσικές ιδιότητες του χρωμίου (Cr)

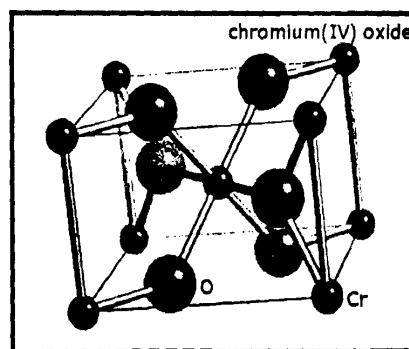
Ατομικός αριθμός	24
Ατομικό βάρος	51.996
Μοριακός όγκος ( $/\text{cm}^3$ )	7.23
Σημείο τήξης ( $^{\circ}\text{C}$ )	1907
Σημείο ζέσης ( $^{\circ}\text{C}$ )	2671
Θερμική αγωγιμότητα ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	94
Ειδικό βάρος ( $28^{\circ}\text{C}$ )	7.20
Πυκνότητα στερεού ( $/\text{kg m}^{-3}$ )	7140
Κύρια σθένη	+2, +3, +6
Ηλεκτρονική δομή	(Ar)3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>

### 1.3 Χημικές ιδιότητες

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



Σχήμα 1.4 Ηλεκτρονιακός τύπος του χρωμίου ([www.webelements.com](http://www.webelements.com)).



Σχήμα 1.5 Στερεοχημικός τύπος του  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ([www.webelements.com](http://www.webelements.com)).

#### 1.3.1 Χημικές ενώσεις του χρωμίου

Οι κυριότερες χημικές ενώσεις του χρωμίου με τη μορφή  $\text{M}_x\text{A}_y$ , παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 1.2 Χημικές ενώσεις χρωμίου (<http://en.wikipedia.org>).

Χημικές ενώσεις του χρωμίου	
Φθορίδια	$\text{CrF}_2, \text{CrF}_3, \text{CrF}_4, \text{CrF}_5, \text{CrF}_6$
Χλωρίδια	$\text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{CrCl}_4$
Ιωδιούχα	$\text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{CrI}_4$
Βρωμίδια	$\text{CrBr}_2, \text{CrBr}_3, \text{CrBr}_4$

Οξειδία	$\text{CrO}_2, \text{CrO}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Cr}_3\text{O}_4$
Νιτρίδια	$\text{CrN}$
Τελλουρίδια	$\text{Cr}_2\text{Te}_3$
Σεληνίδια	$\text{CrSe}$
Σουλφίδια	$\text{Cr}_2\text{S}_3$
Καρβονύλια	$\text{Cr}(\text{CO})_6$

Από τις παραπάνω ενώσεις του χρωμίου μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα οξειδιά του. Το χρώμιο σχηματίζει τέσσερα κύρια οξειδία, με αριθμούς οξείδωσης +2, +3, +6 και με χημικούς τύπους  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  και  $\text{CrO}_3$ . Από αυτά τα δύο τελευταία είναι σημαντικά από την άποψη των τεχνικών εφαρμογών τους. Το  $\text{CrO}_2$  έχει τη μορφή ενός κρυσταλλικού στερεού με μαύρο χρώμα. Το  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  προέρχεται από το ορυκτό του χρωμίτη και παρασκευάζεται κατά την πύρωση του διχρωμικού νατρίου με παρουσία άνθρακα ή θείου. Είναι πράσινο κρυσταλλικό στερεό, αδιάλυτο στο νερό και ελάχιστα διαλυτό σε ανόργανα οξέα και βάσεις. Απαντάται και υπό ένυδρη κρυσταλλική μορφή, γνωστή ως «άλας του Guignet». Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως χρωστική ύλη (Holleman et al. 2001). Το  $\text{CrO}_3$  προκύπτει κατά την κατεργασία του διχρωμικού νατρίου με θειικό οξύ, είναι κόκκινο κρυσταλλικό και υγροσκοπικό στερεό. Αποτελεί δραστικό οξειδωτικό μέσο, αφού αντιδρά με πολλά οργανικά αντιδραστήρια. Υπό ελεγχόμενες συνθήκες, βρίσκει εφαρμογή σε οργανικές συνθέσεις. Χρησιμοποιείται κυρίως στις επιχρωμιώσεις και για τον χρωματισμό κεραμικών προϊόντων (<http://en.wikipedia.org>).

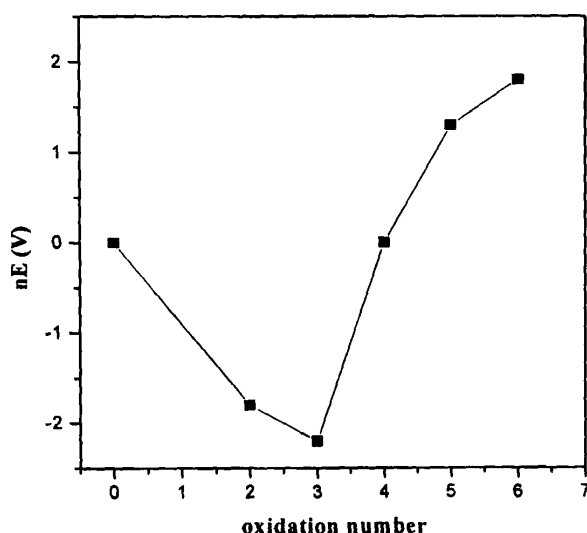
Τα χρωμικά και διχρωμικά άλατα είναι παράγωγα του  $\text{CrO}_3$ , του ανυδρίτη του χρωμικού ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) και του διχρωμικού οξέος ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Από τα χρωμικά άλατα, σημαντικότερο είναι το χρωμικό κάλιο ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), κίτρινο κρυσταλλικό στερεό, ευδιάλυτο στο νερό και τοξικό, που προκύπτει κατά την προσθήκη ανθρακικού καλίου (ποτάσας) σ' ένα διάλυμα διχρωμικού καλίου. Από τα διχρωμικά άλατα, τα οποία προκύπτουν με την προσθήκη οξέος στα διαλύματα των χρωμικών αλάτων, σημαντικότερο είναι το διχρωμικό κάλιο ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Πρόκειται για το σημαντικότερο από τα άλατα του χρωμίου, που παρασκευάζεται σε βιομηχανική κλίμακα με πύρωση του χρωμίτη, κατά την παρουσία ασβέστη και ανθρακικού καλίου. Είναι ιδιαίτερα ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Με την προσθήκη του σε πυκνά διαλύματα θειικού οξέος, παράγονται δραστικά οξειδωτικά μίγματα

(χρωμοθειικά οξέα), που χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση πολυάριθμων οργανικών αντιδράσεων οξείδωσης, όπως είναι η μετατροπή των αλκοολών σε αλδεύδες και κετόνες. Επίσης, βρίσκει εφαρμογή ως πρόστυμμα στις βαφές, ενώ υπό την επίδραση του φωτός, καθίσταται αδιάλυτη η ζελατίνη και έτσι είναι δυνατή η χρήση του στην φωτογραφία. Χρησιμοποιείται και για τη δέψη των δερμάτων (<http://en.wikipedia.org>).

#### 1.4 Η χημεία του χρωμίου στο περιβάλλον

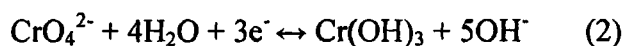
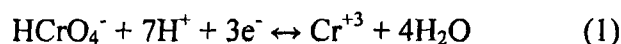
Το εξασθενές και το τρισθενές χρώμιο αποτελούν τις δύο πιο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου στο περιβάλλον. Το Cr(IV) και το Cr(V) σχηματίζουν μόνο μη σταθερές μορφές ενώσεων σε αντιδράσεις του τρισθενούς και του εξασθενούς χρωμίου με οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα, αντίστοιχα.

Η πιο σταθερή μορφή του χρωμίου είναι αυτή του τρισθενούς χρωμίου και η μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας (Σχήμα 1.6). Το Cr(II) οξειδώνεται πολύ εύκολα σε Cr(III), γι' αυτό οι διάφορες μορφές Cr(II) είναι σταθερές μόνο υπό την απουσία οποιουδήποτε οξειδωτικού μέσου (αναερόβιες συνθήκες). Το εξασθενές χρώμιο σε όξινα διαλύματα επιδεικνύει ένα πολύ υψηλό θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής ( $E^0$  μεταξύ 1.33-1.38V) (Σχήμα 1.6), το οποίο δηλώνει ότι είναι ισχυρά οξειδωτικό και ασταθές υπό την παρουσία δοτών ηλεκτρονίων.

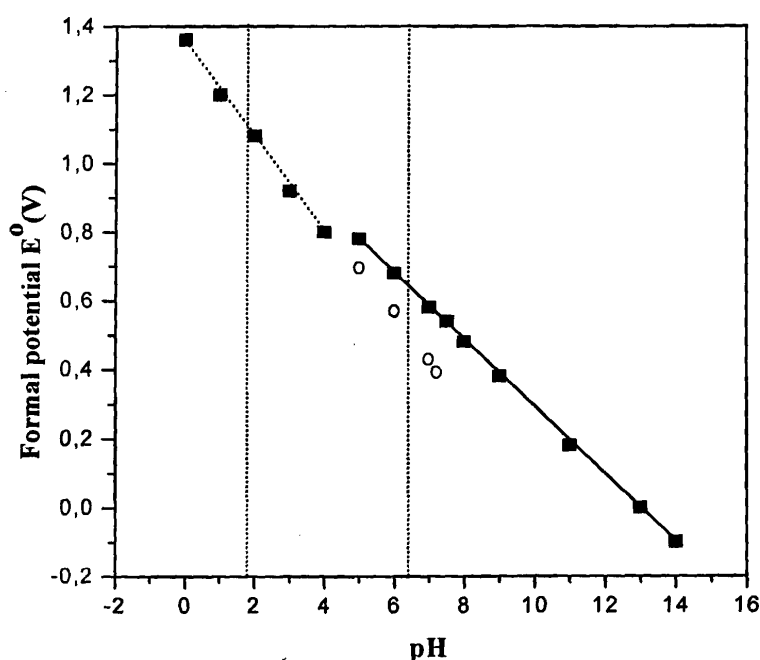


Σχήμα 1.6 Διάγραμμα που περιγράφει τις μορφές του χρωμίου σε διαφορετικές τιμές pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής (Shriver et al. 1994).

Όταν η αναγωγή του  $\text{HCrO}_4^-$  συνοδεύεται με τη κατανάλωση  $\text{H}^+$ , η αύξηση του pH προκαλεί μείωση στο τυπικό δυναμικό (Σχήμα 1.7).



Σε πιο βασικά διαλύματα η αναγωγή των  $\text{CrO}_4^{2-}$  απελευθερώνει  $\text{OH}^-$  ( $E^0 = -0.13\text{V}$ ). Αυτό αποσταθεροποιεί το Cr(III) σε σχέση με το Cr(VI) και έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του τυπικού δυναμικού με αύξηση της τιμής του pH ( $\text{pH} > 4$ ) (Σχήμα 1.7) (Kotas et al., 2000).

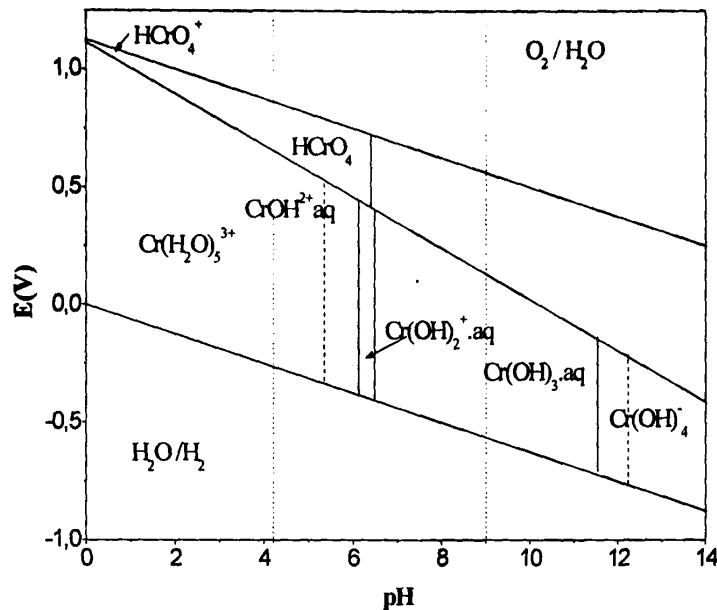


Σχήμα 1.7 Εξάρτηση του  $E_0$  του εξασθενούς χρωμίου από το pH, όπως υπολογίστηκε από τις αντιδράσεις (1) (διακεκομμένη γραμμή) και (2) (συνεχής γραμμή). Οι κύκλοι παρουσιάζουν το αποτέλεσμα της υδρόλυσης του  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  που οδηγεί στο σχηματισμό των  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^+_{2.aq}$ . Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές παρουσιάζουν τη διακύμανση του pH στα φυσικά νερά (Nieboer et al., 1988).

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι διάφορες μορφές του χρωμίου ανάλογα με το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζονται τα διάφορα είδη χρωμικών σε αραιωμένα υδατικά διαλύματα, παρουσία αέρα και απουσία παραγόντων συμπλοκοποίησης, άλλων εκτός του νερού και των υδροξυλιόντων, χωρίς



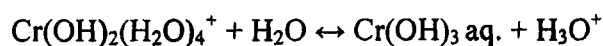
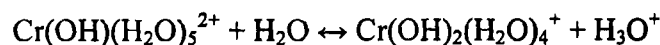
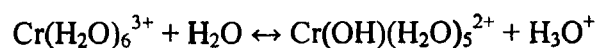
ωστόσο να λαμβάνονται υπόψη κινητικές παρεμπόδισης καθώς και οι πραγματικές μορφές και οι σχηματισμοί του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον.



Σχήμα 1.8 Διάγραμμα για τις διάφορες μορφές χρωμίου και τη μεταβολή τους για διάφορες τιμές pH και Δυναμικού οξειδοαναγωγής (Rai et al., 1987 and 1989).

### 1.4.1 Η χημεία του τρισθενούς χρωμίου [Cr(III)]

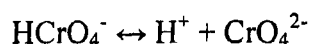
Η παρουσία του τρισθενούς χρωμίου [Cr(III)] στο περιβάλλον εξαρτάται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες, όπως η υδρόλυση, η συμπλοκοποίηση, η προσρόφηση και οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Υπό την απουσία άλλων μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός από το H<sub>2</sub>O και το OH<sup>-</sup>, το Cr(III) υπάρχει ως ένυδρο [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>], με τα προϊόντα υδρόλυσής του (Σχήμα 1.8) (Rai et al., 1987). Το Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> είναι ένα μέτρια ισχυρό οξύ (pK<sub>a</sub>~4), ενώ σε pH 4-10 επικρατούν οι μορφές: CrOH<sup>2+</sup> aq., Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> aq. και Cr(OH)<sub>3</sub> aq., σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Ωστόσο, το τρι-υδροξείδιο του χρωμίου  $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$ , είναι σπάνια διαλυτό σε εύρος pH 5.5 έως 12, στην περιοχή τιμών που βρίσκεται και το pH των φυσικών υδάτων (σχήμα 1.8). Κατά συνέπεια, τα ύδροξυ σύμπλοκα,  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  aq. και  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  aq. αναμένονται ως οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) στο περιβάλλον. Σε υψηλότερο pH, το  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  aq. μετασχηματίζεται στο εύκολα διαλυτό τετρα-ύδροξυ σύμπλοκο,  $[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$ . Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ζεύγους, Cr(VI)/Cr(III), είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε στα φυσικά συστήματα να παρουσιάζονται λίγα οξειδωτικά μέσα, ικανά να οξειδώνουν το Cr(III) σε Cr(VI). Η οξείδωση του Cr(III) από το διαλυμένο οξυγόνο, χωρίς να μεσολαβήσουν άλλα χημικά είδη έχει αναφερθεί ότι είναι μηδαμινή (Eary et al., 1987), αν και βρέθηκε ότι τα οξείδια του μαγγανίου μεσολαβούν αποτελεσματικά σε τέτοιου είδους μηχανισμούς οξείδωσης (Johnson et al. 1991).

#### 1.4.2 Η χημεία του εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)]

Οι διάφορες χημικές μορφές του εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)] και η σχετική αναλογία τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Η εξάρτηση από το pH φαίνεται στο σχήμα 1.9 (Tandon et al., 1984). Σε  $\text{pH} > 1$ , επικρατούν οι αποπρωτονιωμένες μορφές του  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα:

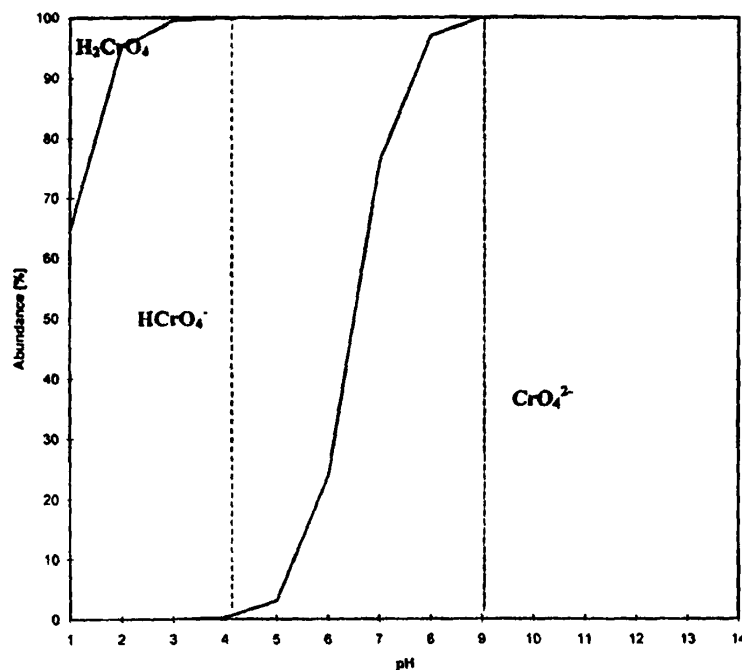
$$\text{H}_2\text{CrO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$$


Σε  $\text{pH} > 7$ , επικρατούν τα χρωμικά ιόντα του  $\text{CrO}_4^{2-}$ , για όλο το εύρος συγκεντρώσεων. Σε pH 1 έως 6, η επικρατέστερη μορφή για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου έως  $10^{-2}$  M, είναι το  $\text{HCrO}_4^-$ , όπου σε αυτή τη συγκέντρωση αρχίζει να συμπυκνώνεται σχηματίζοντας πορτοκαλό-κόκκινα διχρωμικά ιόντα (Nieboer et al., 1988):



Εντός της φυσιολογικής διακύμανσης του pH στα φυσικά νερά, οι αναμενόμενες μορφές του εξασθενούς χρωμίου είναι:  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (Σχήμα 1.9). Τα ιόντα αυτά απαρτίζουν τα περισσότερα σύμπλοκα του εξασθενούς χρωμίου, που είναι διαλυτά και επομένως περισσότερο κινητικά στο περιβάλλον. Ωστόσο, τα ανιόντα του εξασθενούς χρωμίου ανάγονται εύκολα σε τρισθενείς μορφές από δότες ηλεκτρονίων, όπως είναι η

οργανική ύλη ή οι ανηγμένες ανόργανες μορφές, που είναι ευρέως διαδεδομένες στο περιβάλλον (Stollenwerk et al., 1985).



Σχήμα 1.9 Περιεκτικότητα των μορφών εξασθενούς χρωμίου σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI)  $1 \cdot 10^{-6}$  M και σε εύρος pH 1 έως 14 (Tandon et al., 1984).

### 1.4.3 Η κινητική οξείδωσης και αναγωγής του χρωμίου

Η κινητική – οι ρυθμοί αντίδρασης του χρωμίου (πόσο γρήγορα μια αντίδραση θα πραγματοποιηθεί) από την τρισθενή στην εξασθενή μορφή του χρωμίου με οξείδωση και ξανά πάλι σε τρισθενές χρώμο με αναγωγή, έχουν μελετηθεί εκτενώς σε εργαστηριακή κλίμακα (Lin C., 2000). Το τρισθενές χρώμο μπορεί να οξειδωθεί σε εξασθενές κάτω από την καταλυτική επίδραση των οξειδίων του τετρασθενούς μαγγανίου. Οι Early και Rai (1986) διαπίστωσαν ότι η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου δεν γινόταν από επιφανειακές καταλυτικές αντιδράσεις αλλά από άμεσες αντιδράσεις του  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

Πειράματα κινητικής από τους Saleh et al. (1989) σε δείγματα νερού λίμνης, ιζήματος και εδάφους, έδειξαν πως οι τιμές αντίδρασης για την οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές χρώμο είναι σχετικά αργές με  $t_{1/2}$  που κυμαίνονται από 0.58 ως 37.2 χρόνια. Οι τιμές αντίδρασης για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές τείνουν να είναι πολύ γρήγορες με  $t_{1/2}$  που κυμαίνονται από ακαριαίες ως 53 μέρες υπό αναερόβιες

συνθήκες ή συνθήκες αναγωγής. Για αερόβιες συνθήκες, ο αντίστοιχος χρόνος αντίδρασης  $t_{1/2}$  μετρήθηκε από 15 λεπτά ως 21.5 μέρες.

Το χρώμα στο κέντρο



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

---

---

### Το χρώμιο στο περιβάλλον



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Το χρώμιο στο περιβάλλον

### 2.1 Εμφάνιση του χρωμίου στο περιβάλλον

Το χρώμιο εμφανίζεται στο περιβάλλον φυσικά σε υψηλές συγκεντρώσεις στα υπερμαφικά πετρώματα και ως ρυπαντής των επιφανειακών και υπόγειων νερών (Bartlett R.J., 1991). Η συχνή εμφάνιση του χρωμίου ως ρύπου των επιφανειακών και υπόγειων νερών αντανακλά την αυξημένη του χρήση σαν ένα σημαντικό βιομηχανικό μέταλλο καθώς και την ποικιλία των διαφόρων παραγόμενων προϊόντων και διεργασιών στις οποίες συμμετέχει. Η συγκέντρωση του χρωμίου στο στερεό φλοιό της γης και στα πετρώματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 2.1 Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στο στερεό φλοιό της Γης και στα διάφορα πετρώματα (Guertin et al., 2005).

Υλικό	Συγκέντρωση χρωμίου (mg/kg)
Ασθενόσφαιρα (ηπειρ. φλοιού)	126/102/185
Λιθόσφαιρα (ηπειρ. φλοιού)	35/35
Υπερμαφικά πετρώματα	2,300
Βασαλτικές κορυφογραμμές ωκεανών	300
Βασάλτης	250
Γρανίτης	10
Ψαμμίτης	35
Ψαμμιτικοί σχιστόλιθοι	88
Σχιστόλιθος	100
Ασβεστόλιθος	5
Λιθάνθρακας	20
Ηπειρωτικός φλοιός (μάζα σε kg.)	$2.97 \cdot 10^{18}$
Ωκεανοί	$3.97 \cdot 10^{11}$
Φυτά	$2.67 \cdot 10^9$

Στα υπόγεια νερά καθώς και στο έδαφος το χρώμιο εντοπίζεται σε δύο βασικές οξειδωτικές καταστάσεις: το οξειδωτικό εξασθενές χρώμιο και το λιγότερο οξειδωτικό

τρισθενές χρώμιο. Η μορφή του χρωμίου που θα επικρατήσει σε δεδομένο περιβαλλοντικό σύστημα καθορίζεται από τις ιδιαίτερες συνθήκες του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh), της συνολικής συγκέντρωσης χρωμίου στο σύστημα και τη γενικότερη υδατική χημεία του συστήματος.

Σε υδατικά διαλύματα, το τρισθενές χρώμιο είναι διαλυτό σε  $\text{pH} < 3$ . Καθώς το pH αυξάνει το τρισθενές χρώμιο υδρολύεται στις μορφές  $\text{CrOH}^{+2}$ ,  $\text{Cr(OH)}_2^+$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$  και  $\text{Cr(OH)}_4^-$  (Rai et al., 1994). Σε ελαφρώς όξινες προς αλκαλικές συνθήκες το τρισθενές χρώμιο μπορεί να κατακρημνιστεί ως άμορφο  $\text{Cr(OH)}_3$  και στη συνέχεια να κρυσταλλωθεί στη μορφή του  $\text{Cr(OH)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Palmer et al., 1994).

Το τρισθενές χρώμιο μπορεί να κατακρημνιστεί σαν στερεό και παρουσία σιδήρου. Κάτω από την εδαφική επιφάνεια, η συγκέντρωση ισορροπίας του τρισθενούς χρωμίου σε διάλυμα με pH από 5 έως και 12 είναι μικρότερη από  $10^{-6}$  eq/L (<50 ppb), που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση μικρότερη από το ανώτατο επιτρεπτό όριο των  $10^{-5}$  mol/l. Το εξασθενές χρώμιο είναι πολύ περισσότερο κινητικό. Η κινητικότητά του σε συστήματα κάτω από την εδαφική επιφάνεια εξαρτάται από το pH, από τα ελεύθερα οξείδια του σιδήρου και από το ολικό μαγγάνιο. Οι δύο τελευταίοι παράγοντες επιβραδύνουν την κινητικότητα του εξασθενούς χρωμίου, ενώ το pH είναι αντιστρόφως ανάλογο της κινητικότητας του εξασθενούς χρωμίου. Ιδιότητες του εδαφικού συστήματος, όπως η ικανότητα της ιόν-ανταλλαγής, η ειδική επιφάνεια και το αργιλικό περιεχόμενο δεν επηρεάζουν την κινητικότητα του εξασθενούς χρωμίου, όπως συμβαίνει για τα περισσότερα μέταλλα. Η κινητικότητα του τρισθενούς χρωμίου είναι γενικά πολύ χαμηλή. Επιπλέον, το τρισθενές χρώμιο εύκολα προσροφάται σε διάφορα είδη εδαφών. Ωστόσο, η παρουσία οργανικών συμπλόκων καθιστά το τρισθενές χρώμιο περισσότερο διαλυτό και επομένως διευκολύνεται η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές από την οργανική ύλη (Bartlett R.J., 1991).

Εξαιτίας της κατιονικής φύσης του εξασθενούς χρωμίου, η προσρόφησή του στα εδάφη είναι περιορισμένη στις θέσεις των θετικά φορτισμένων εδαφικών επιφανειών, που βαθμιαία μειώνονται με αύξηση του pH. Εδαφικές επιφάνειες με σίδηρο και οξείδια του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) προσροφούν  $\text{CrO}^{-2}_4$  σε όξινες και ουδέτερες τιμές pH. Η παρουσία των  $\text{CrO}^{-2}_4$  και νιτρικών ( $\text{NO}_3^-$ ) επιδρούν ελάχιστα στην προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου, ενώ τα θειικά ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) και τα φωσφορικά ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) ιόντα παρεμποδίζουν την προσρόφηση. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι τα θειικά ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) ιόντα και ο διαλυτός οργανικός άνθρακας παρεμποδίζουν την προσρόφηση των  $\text{CrO}^{-2}_4$  από τα άμορφα οξείδια του σιδήρου και το χώμα (Zachara et al., 1987 and 1989). Ωστόσο, η παρουσία των θειικών ιόντων ενισχύει την



προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον καολινίτη (Zachara et al., 1988). Ο Rai και οι συνεργάτες του εισηγήθηκαν το σχηματισμό του χρωμικού βαρίου- $\text{BaCrO}_4(\text{s})$  σε εδάφη που είναι ρυπασμένα με χρώμιο (Rai et al., 1987), ενώ σε pH από 1 έως 9 δεν μπορεί να σχηματιστεί κανένα άλλο ίζημα του εξασθενούς χρωμίου.

## 2.2 Εφαρμογές – Χρήσεις του χρωμίου

Το χρώμιο χρησιμοποιείται για δεκάδες βιομηχανικούς σκοπούς δημιουργώντας χιλιάδες καταναλωτικά προϊόντα. Πιο συγκεκριμένα, το χρώμιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή ανοξειδωτού χάλυβα, στη σύνθεση κραμάτων, στη σύνθεση προστατευτικών επικαλύψεων (επιχρωμιώσεις), στη σύνθεση χρωστικών υλών, στους καταλύτες, στη βιομηχανία υφάνσιμων υλών, στη βυρσοδεψία, στον εμποτισμό ξυλείας, στην κατασκευή πυρίμαχων τούβλων, στην παρασκευή μαγνητικών ταινιών, σε διεργασίες λεύκανσης και χημικών καθαρισμών, ως οξειδωτικό μέσο και αλλού.

Το χρώμιο υπό μεταλλική μορφή, χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση προστατευτικών επικαλύψεων διαφόρων αντικειμένων, επειδή συνδυάζει ορισμένες σημαντικές ιδιότητες, όπως την υψηλή αντοχή στην οξείδωση και στη διάβρωση από τον αέρα ή από ορισμένα χημικά αντιδραστήρια, την αντίσταση στην φθορά και τη μεγάλη σκληρότητα.

Μια άλλη σημαντική εφαρμογή του χρωμίου είναι η εισαγωγή του στη σύνθεση διαφόρων κραμάτων, κυρίως του σιδήρου, στα οποία προσδίδει ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Οι κυριότερες απ' αυτές είναι η βελτίωση της συμπεριφοράς στην οξείδωση και στη διάβρωση των χάλυβων και των χυτοσιδηρών, η αύξηση της σκληρότητάς του, η βελτίωση της αντοχής τους στην φθορά και η μεγαλύτερη ευκολία πραγματοποίησης θερμικής κατεργασίας, λόγω τροποποίησης των σημείων, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντίστοιχοι μετασχηματισμοί.

Οι χρωστικές ύλες με βάση το χρώμιο αντιπροσωπεύουν το 1/3 της παραγωγής χημικών προϊόντων αυτού του στοιχείου. Το πράσινο οξείδιο του χρωμίου ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) είναι η σταθερότερη γνωστή πράσινη χρωστική ύλη. Χρησιμοποιείται για τον χρωματισμό επιχρισμάτων, τσιμέντων και γύψινων κατασκευών. Σε μορφή πολύ λεπτής σκόνης, αποτελεί άριστο στιλβωτικό μέσο. Το κίτρινο του χρωμίου, αποτελούμενο κατά βάση από χρωμικό μόλυβδο ( $\text{PbCrO}_4$ ) και διαθέσιμο σε ποικιλία αποχρώσεων, αποτελεί εξαιρετική βαφή ξύλινων και μεταλλικών επιφανειών. Το κίτρινο του ψευδαργύρου, αποτελούμενο από



βασικό χρωμικό ψευδάργυρο, χρησιμοποιείται σε αντιδιαβρωτικές βαφές, κατάλληλες για την επικάλυψη τμημάτων αεροσκαφών, κατασκευασμένων από αλουμίνιο ή μαγνήσιο. Το πορτοκαλί του μολυβδαινίου προέρχεται από το συνδυασμό χρωμικού μολύβδου με άλατα του μολυβδαινίου. Τέλος, το πράσινο του χρωμίου, μίγμα χρωμικού μολύβδου και κυανού του Βερολίνου (σιδηροκυανιούχου σιδήρου) χαρακτηρίζεται από εξαιρετική καλυπτική και πληρωτική ικανότητα αποτελώντας για το λόγο αυτό συστατικό πολυάριθμων βαφών και χρωμάτων.

Η βιομηχανία υφάνσιμων υλών απορροφά το 10% περίπου των παραγόμενων χημικών προϊόντων του χρωμίου. Χρησιμοποιούνται ως μέσα πρόστυψης και κατεργασίας των υφασμάτων. Το 25% των παραγόμενων προϊόντων χρωμίου χρησιμοποιούνται στη βυρσοδεψία. Για τη δέψη των δερμάτων χρησιμοποιείται το βασικό θεικό τρισθενές χρώμιο, το οποίο με τη σειρά του παράγεται από το διχρωμικό νάτριο.

Τέλος, ορισμένα χημικά προϊόντα του χρωμίου, βρίσκουν σημαντική εφαρμογή κατά την πραγματοποίηση οργανικών αντιδράσεων οξειδωσης, μέσω των οποίων παράγονται ποικίλες συνθετικές χρωστικές ύλες, σακχαρίνη, βενζοϊκό οξύ, ανθρακινόνη, καμφορά και συνθετικές ίνες. Χρησιμοποιούνται επίσης σε λευκαντικά προϊόντα, σε χημικούς καθαρισμούς, σε ανόργανες και ηλεκτροχημικές οξειδώσεις καθώς και κατά την παραγωγή του αφρώδους καουτσούκ. Ακόμη βρίσκουν εφαρμογή σε ξηρά ηλεκτρικά στοιχεία, σε προϊόντα αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων και σε καταλύτες (<http://minerals.usgs.gov>, <http://webelements.com>).

Πίνακας 2.2 Τα κυριότερα κράματα του χρωμίου.

Κράματα χρωμίου	Περιεκτικότητα	Χρήσεις
Χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε Cr	1-3% Cr, 0.5-1.5% C	Μαχαιροπίρουνα, εργαλεία (λίμες, άκμονες)
Χάλυβες υψηλής περιεκτικότητας σε Cr	10% Cr, 1% C 13% Cr, 2% C Cr, Co ή Cr, Si, V	Χάλυβες τριβείων, χάλυβες εργαλείων χαμηλής παραμόρφωσης, χάλυβες κατασκευής βαλβίδων



Ανοξείδωτοι χάλυβες, πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε C	13-20% Cr, 7-15% Ni, προσμίξεις (Mo,Ti,Nb)	Εξαρτήματα βιομηχανίας τροφίμων, ιατρικά όργανα, μαχαιροπίρουνα
Πυρίμαχοι χάλυβες, κράματα (αυξημένη αντοχή σε αέρα, SO <sub>2</sub> , αέρια σε θερμοκρασίες 1.000°C)	30% Cr, Al, Si, Mn, Mo, Bo	Τμήματα καμίνων, ηλεκτρικές αντιστάσεις, στοιχεία λεβήτων, εξαρτήματα μηχανών
Πυρίμαχοι χυτοσίδηροι	30% Cr	Εσχάρες φούρνων
Χυτοσίδηροι (ανθεκτικοί στη φθορά)	0.7-2% Cr	Κύλινδροι ελασματουργίας, οδοντωτοί τροχοί, σκαπτικά γεωργικά εργαλεία

### 2.3 Ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης με χρώμιο

Το έδαφος και κάτω από ορισμένες συνθήκες και το υπόγειο νερό ρυπαίνονται από το χρώμιο μέσω των στραγγισμάτων των χωματερών και των εγκαταστάσεων των αποχετευτικών δικτύων, από διαρροές των στραγγισμάτων μεταλλευτικών αποβλήτων, των βιομηχανικών τάφρων, των βιομηχανιών συντήρησης και εμπορίας ξυλείας και από διάφορες άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες.

Στη γεωργία, η συγκέντρωση του χρωμίου στα φωσφορικά λιπάσματα είναι αρκετά υψηλή και κυμαίνεται στα 30-3000 mg/kg, ενώ σε εδαφοβελτιωτικά με ασβέστη, που χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση της οξύτητας του εδάφους, η συγκέντρωση του χρωμίου είναι αρκετά χαμηλή στα 1-120 mg/kg, και στα ζωικά απόβλητα (κοπριά) είναι ακόμα πιο μειωμένη. Το χρωμικό οξύ (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) χρησιμοποιείται ως μυκητοκτόνο και εντομοκτόνο για την προστασία της δομικής ξυλείας, ενώ το διχρωμικό νάτριο (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) χρησιμοποιείται ως εντομοκτόνο για την προστασία των ξύλινων προϊόντων από τη δράση του τερμίτη.

Υγρά απόβλητα που περιέχουν χρώμιο εκλύονται καθημερινά από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες (επιμεταλλώσεις, βαφές, ύφανση, βυρσοδεψία, αντιδιαβρωτικά κ.ά.) και η σύγχρονη πρακτική απαιτεί είτε την επεξεργασία τους στην πηγή είτε τη μεταφορά τους σε μονάδες επεξεργασίας για την απομάκρυνση του επικίνδυνου εξασθενούς χρωμίου

από την οργανική ύλη, ενώ το προϊόν της επεξεργασίας (ύλς) περιέχει σύμπλοκα του τρισθενούς χρωμίου. Τα υγρά απόβλητα ανθρωπογενούς προέλευσης προέρχονται από υγρά και στερεά απόβλητα που περιέχουν εξασθενές ή/και τρισθενές χρώμιο σε διάφορες διαλυτότητες. Η παρουσία, η μορφή και η συγκέντρωση του χρωμίου στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα εξαρτάται από τα διάφορα σύμπλοκα χρωμίου που χρησιμοποιεί η κάθε βιομηχανία, από το pH των αποβλήτων και από την παρουσία οργανικών και ανόργανων συμπλόκων στα απόβλητα.



Σχήμα 2.1 Χρωμικά απόβλητα βιομηχανιών επιμετάλλωσης ([www.mindfully.org/Hexavalent-Chromium](http://www.mindfully.org/Hexavalent-Chromium)).

Χημικές ουσίες που περιέχουν εξασθενές χρώμιο χρησιμοποιούνται πρωταρχικά στη βιομηχανία επιμετάλλωσης (χρωμικό οξύ- $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), στις χρωστικές ύλες και τις βαφές, καθώς και στη βυρσοδεψία. Το διχρωμικό οξύ ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) χρησιμοποιείται στην επιμετάλλωση του χρωμίου στα άλλα μέταλλα. Επομένως, το εξασθενές χρώμιο κυριαρχεί στα απόβλητα της μεταλλουργικής βιομηχανίας, της βιομηχανίας επιμεταλλώσεων, της βιομηχανίας κατασκευής πυρίμαχων υλικών και δύστηκτων μετάλλων και στην παραγωγή χρωστικών υλών. Το τρισθενές χρώμιο εντοπίζεται κυρίως στα υγρά απόβλητα των βυρσοδεψιών, της βιομηχανίας ύφανσης και της βιομηχανίας των διακοσμητικών επιμεταλλώσεων. Ωστόσο, αντιδράσεις οξειδοαναγωγής αλλάζουν συχνά τη μορφή του χρωμίου στα υγρά απόβλητα, μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις του εξασθενούς και του τρισθενούς χρωμίου στη βιομηχανική λάσπη.

Η μεγαλύτερη ποσότητα του χρωμίου που διατίθεται άμεσα στο έδαφος προέρχεται από τη διάθεση/απόρριψη της ιπτάμενης τέφρας και του λιθάνθρακα, καταλήγοντας σε αυξημένες συγκεντρώσεις χρωμίου στο έδαφος σε σχέση με τις φυσιολογικές τιμές

συγκέντρωσης του χρωμίου, ενώ και η βλάστηση προσλαμβάνει κάποιες μικρές ποσότητες χρωμίου (Furr et al., 1976).

Οι εκπομπές των αποβλήτων της μεταλλευτικής δραστηριότητας και των χυτηρίων επιβαρύνουν το έδαφος με αυξημένες συγκεντρώσεις χρωμίου, ενώ έχει αναφερθεί ότι αυξημένες ποσότητες χρωμικών αποβλήτων ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) στη μορφή του εξασθενούς χρωμίου προκαλούν φαινόμενα φυτοτοξικότητας (Breeze V.G., 1973).

Η συγκέντρωση του χρωμίου στα επιφανειακά νερά υπολογίζεται στο 1 ppb (Guertin et al., 2005). Η συγκράτηση του χρωμίου πραγματοποιείται με την κατακρήμνισή του σε στερεές φάσεις σαν αποτέλεσμα της μεταβολής του pH ή της οξειδωτικής του κατάστασης (Eh). Η ρύθμιση του pH είναι συχνά ευκολότερη, αλλά η μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης καθιστά μια πιο μόνιμη και σταθερή κατάσταση, ειδικά στα περιβάλλοντα κάτω από την επιφάνεια του εδάφους, όπου η ενέργεια ενεργοποίησης συνδέεται με πολλές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Επιπλέον, οι αλλαγές στη τιμή του pH του συστήματος συνοδεύονται συχνά από τη δέσμευση του ρύπου σε ακινητοποιημένες μορφές/φάσεις, που επιδρούν στην κινητικότητα του ρύπου αλλά δεν περιορίζουν την τοξικότητα του μετάλλου.

Το χρώμιο στα υδατικά περιβάλλοντα υφίσταται κυρίως στη μορφή του σχετικά αδρανούς τρισθενούς χρωμίου σε αναγωγικές συνθήκες, ενώ σε οξειδωτικές συνθήκες εντοπίζεται στη μορφή του κινητικού και τοξικού εξασθενούς χρωμίου. Επομένως, η μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης του μετάλλου αποτελεί την προτιμητέα επιλογή για την ακινητοποίηση του χρωμίου. Το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές μέσω πολλών διεργασιών, ενώ το τρισθενές χρώμιο δύσκολα οξειδώνεται σε εξασθενές χρώμιο. Ο βαθμός της ακινητοποίησης του χρωμίου και η επιτυχία της εφαρμοσμένης μεθόδου επεξεργασίας εξαρτώνται από τις γενικότερες χημικές συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα και περιλαμβάνουν διεργασίες όπως τη ρόφηση, την κατακρήμνιση και τη συμπλοκοποίηση (Guertin et al., 2005).

Οι μεγαλύτερες ποσότητες χρωμίου που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα προκύπτουν από τις μεταλλουργικές βιομηχανίες, τις χημικές βιομηχανίες και την καύση του φυσικού αερίου, του πετρελαίου και του κάρβουνου. Άλλες πηγές εκπομπής χρωμίου στο περιβάλλον προέρχονται από διάφορα καταναλωτικά προϊόντα, από βιομηχανικά απόβλητα, στον εργασιακό χώρο βιομηχανιών παραγωγής τσιμέντου και από εκπομπές αερίων από καταλυτών. Μελέτη των Nriagu et al., 1988, που καλύπτει χρονική περίοδο μεγαλύτερη της δεκαετίας, συνάγει στο συμπέρασμα πως οι βιομηχανίες σιδήρου και χάλυβα αποτελούν τις κυριότερες πηγές ανθρωπογενούς εκπομπής χρωμίου σε παγκόσμιο επίπεδο.

Αναφορικά με τις αέριες εκπομπές χρωμίου στο περιβάλλον, το χρώμιο εμφανίζεται φυσικά ως ιχνοστοιχείο στο αργό πετρέλαιο καθώς και στα υπολείμματα και αποστάγματα του πετρελαίου. Το τρισθενές χρώμιο εκπέμπεται από την καύση του πετρελαίου, την αποτέφρωση λάσπης αστικών στερεών απορριμμάτων και τη σταθεροποίηση της ενεργού ύλης, και κατά τη διεργασία παραγωγής τσιμέντου και πυρίμαχων υλικών. Οι διεργασίες ηλεκτρομετάλλωσης λαμβάνουν χώρα σε λουτρά που περιέχουν χρωμικό οξύ ( $H_2CrO_4$ ). Στη διάρκεια αυτών των διεργασιών, φυσαλίδες αέρα εκλύονται από την επιφάνεια των λουτρών της επιμετάλλωσης που περιέχουν εξασθενές χρώμιο απελευθερώνοντάς το στο περιβάλλον. Πυρίμαχα τούβλα που χρησιμοποιούνται ως επενδυτικό υλικό σε φούρνους γυαλιού εκπέμπουν χρώμιο στην ατμόσφαιρα, ενώ ο χρωμικός μόλυβδος ( $PbCrO_4$ ) – χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται σε κίτρινες βαφές (για παράδειγμα η κίτρινη γραμμή οριοθέτησης στο οδόστρωμα) αποτελεί πηγή αέριας εκπομπής χρωμίου (Guertin et al., 2005).

#### 2.4 Επιπτώσεις του χρωμίου στην υγεία- Τοξικότητα του χρωμίου

Το μεταλλικό και το τρισθενές χρώμιο είναι σταθερά και σχετικά μη τοξικά, ενώ αντιθέτως οι υδατοδιαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι ιδιαίτερα ερεθιστικές, διαβρωτικές και τοξικές για τους ιστούς του ανθρώπινου σώματος. Οι αδιάλυτες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου συγκρατούνται στους πνεύμονες για μεγάλο χρονικό διάστημα και διαδραματίζουν πρωτεύοντα ρόλο στην ανάπτυξη καρκίνου των πνευμόνων. Αξίζει να αναφερθεί, ότι ενώσεις χρωμίου έχουν βρεθεί τουλάχιστον σε 386 από τις 1177 αναφορές για τον χαρακτηρισμό των επικίνδυνων αποβλήτων στην National Priorities List (NPL) (CERCLA- NTP Substance Profile, 2005).

Αντιθέτως, το τρισθενές χρώμιο διατροφικά αποτελεί βασικό ιχνοστοιχείο για το μεταβολισμό των λιπών και των υδατανθράκων στα θηλαστικά, καθώς επίσης και για τη διατήρηση της δομής των νουκλεϊκών οξέων. Το χρώμιο αποτελεί επιπλέον συστατικό ενός πολύ βασικού συμπλέγματος, που συμμετέχει στη δράση της ινσουλίνης και προλαμβάνει την υπογλυκαιμία. Έτσι, αναγνωρίστηκε ως ενεργό συστατικό του μορίου, που ονομάζεται παράγοντας ανεκτικότητας της γλυκόζης (GTF). Ο παραπάνω παράγοντας δρα ως ένζυμο, δεσμεύοντας την ινσουλίνη σε μια περιοχή δέκτη και βελτιώνοντας τη δυναμικότητά της. Παρόλο που υπάρχει σε πολύ μικρές ποσότητες στο σώμα, θεωρείται σήμερα απαραίτητο για τον έλεγχο του επιπέδου του σακχάρου του αίματος και για τη διατήρησή του σε φυσιολογικά



επίπεδα. Η συνιστώμενη ημερήσια δόση τρισθενούς χρωμίου για την καλή λειτουργία του οργανισμού είναι 50-200  $\mu\text{g}/\text{d}$  για τα ενήλικα άτομα (Baral et al., 2002, Anderson R.A., 1997).



Σχήμα 2.2 Αλλεργική διαταραχή από την επαφή με χρώμιο ([www.neutralite.com/allergies.html](http://www.neutralite.com/allergies.html)).

Η επίδραση του χρωμίου στην υγεία ανθρώπων και ζώων εξαρτάται αφενός από τις διάφορες μορφές χρωμίου και αφετέρου από τον τρόπο πρόσληψης της ουσίας. Ο τρόπος πρόσληψης της ουσίας μπορεί να είναι με τη λήψη/κατάποση της ουσίας (βρώση και πόση), τη δερματική επαφή (διείσδυση στο δέρμα) και την εισπνοή (αναπνοή).

Ο συνηθέστερος τρόπος λήψης/κατάποσης του χρωμίου είναι η κατανάλωση τροφής και πόσιμο νερού, ενώ για τα παιδιά ισχύει και η κατάποση χρώματος. Από την ολική ποσότητα χρωμίου που καταναλώθηκε μέσω τροφής ή νερού, μόνο το 2% με 3% απορροφάται από τη γαστρεντερική οδό (σύνολο εντέρων), όπως αποδεικνύεται από την ποσότητα χρωμίου που προσδιορίζεται στα ούρα. Τα γαστρικά υγρά άμεσα ανάγουν το εξασθενές σε τρισθενές χρώμιο, το οποίο σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητο θρεπτικό συστατικό. Η διαδικασία της αναγωγής πραγματοποιείται επιτυχώς, με συνέπεια να μην εντοπίζεται καθόλου εξασθενές χρώμιο στη γαστρεντερική οδό ή στο αίμα μετά την κατάποση μικρών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου, για τον παραπάνω λόγο το εξασθενές χρώμιο δεν θεωρείται επικίνδυνο για την υγεία μέσω κατάποσης (IRIS, 1998a and 1998b, ATSDR 2000, Khitron 2001, Flegal et al., 2001).

Ωστόσο, η κατάποση εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προκαλέσει αδιαθεσία και ενδεχομένως και το θάνατο σε μεγαλύτερες δόσεις. Ένας ενήλικας άντρας πέθανε από γαστρεντερική αιμορραγία ένα μήνα μετά την κατάποση 4.1  $\text{mg Cr(VI)}/(\text{kg body mass})$  στη μορφή του χρωμικού οξέος ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ). Η κατάποση μεγαλύτερης ποσότητας εξασθενούς

χρωμίου 29 mg Cr(VI)/(kg body mass) στη μορφή του διχρωμικού καλίου ( $K_2Cr_2O_7$ ) σκότωσε ένα 17χρονο αγόρι. Σε πειράματα που έγιναν σε αρουραίους για τον προσδιορισμό των θανατηφόρων δόσεων παρατηρήθηκε ότι η ποσότητα του χρωμίου στην οποία ο κάθε οργανισμός παρουσιάζει ανοχή διαφοροποιείται ανάλογα με το φύλο και τα σύμπλοκα του χρωμίου, έτσι η θανάσιμη δόση  $LD_{50}$  για τους θηλυκούς αρουραίους είναι περίπου 16 mg Cr(VI)/(kg body mass) (ATSDR 2000) και 24.5 mg Cr(VI)/(kg body mass) για τους αρσενικούς αρουραίους, αντίστοιχα.

Άλλες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία που οφείλονται στην κατάποση υψηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου είναι η γαστρεντερική αιμορραγία, η καταστροφή του ήπατος και των νεφρών, η διάρροια, τα έλκη, ο αφύσικος πόνος, το πνευμονικό οίδημα, η καρδιακή ανακοπή και ο θάνατος (ATSDR 2000).

Αναφορικά με την αναπαραγωγική ικανότητα δεν υπάρχουν δεδομένα για την επίδραση της κατάποσης χρωμίου σε ανθρώπους. Από πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί σε ποντίκια η κατάποση 6 mg Cr(VI)/(kg body mass) στη μορφή του διχρωμικού καλίου για δώδεκα εβδομάδες προκάλεσε μειωμένη παραγωγή σπέρματος και γονιμότητας (Elbetieha et al., 1997). Πειράματα σε αρουραίους που κατανάλωναν τρισθενές χρώμιο σε συγκέντρωση 1.806 mg Cr(III)/(kg body mass) για 60 συνολικά μέρες (αλλά 5 ημέρες την εβδομάδα) πριν και κατά τη διάρκεια της κύησης, έδειξαν φυσιολογικά επίπεδα γονιμότητας και τον αναμενόμενο αριθμό νεογνών (Ivankovic et al., 1975). Σε έρευνα που διεξήχθη για ημερήσια δόση 9 mg Cr(VI)/(kg body mass)/d στο πόσιμο νερό τους σε τρεις γενιές ποντικών (880 ημέρες), δεν αναφέρθηκαν καρκινογόνες επιδράσεις, ενώ σε παρόμοια αποτελέσματα καταλήγει και έρευνα με αρουραίους με ημερήσια δόση 2.040 mg Cr(III)/(kg body mass)/d για 5 ημέρες την εβδομάδα για δύο χρόνια (Ivankovic et al., 1975, ATSDR 2000).

Τα παραπάνω συμφωνούν με τη θεωρία του μη τοξικού τρισθενούς χρωμίου και του εν δυνάμει τοξικού εξασθενούς χρωμίου. Ο Kanojia et al., (1998) απέδειξε πως η πρόσληψη 85 mg Cr(VI)/(kg body mass) για χρονική διάρκεια 3 μηνών (πριν την περίοδο αναπαραγωγής) μείωσε το ωφέλιμο μητρικό βάρος, την εμβρυική μάζα και το σχηματισμό των οστών στα έμβρυα (Kanojia et al., 1998).

Πειράματα σε ποντίκια που κατανάλωσαν 10 mg/l Cr(VI) στο νερό τους για 48 ώρες στη μορφή του διχρωμικού καλίου δεν έδειξαν αλλοιώσεις στη σύνθεση του DNA στα υπατικά κύτταρα, αλλά μια αύξηση στην ποσότητα της παραγόμενης πρωτεΐνης που συνδέεται με το DNA στο ήπαρ τους (Coogan et al., 1991).



Η **δερματική επαφή** στο εξασθενές χρώμιο είναι συχνή, είτε μέσω της επαφής με τη σκόνη που περιέχει μικροσωματίδια χρωμίου είτε μέσω της δερματικής επαφής με υγρά που περιέχουν χρώμιο σε εργαζόμενους σε βιομηχανίες επιμεταλλώσεων και χημικών. Η επίδραση του χρωμίου εκδηλώνεται με εκζεματοειδείς αλλοιώσεις και εξελκώσεις του δέρματος. Τα σύμπλοκα του εξασθενούς χρωμίου είναι πολύ πιο διαλυτά στο νερό συγκριτικά με τα σύμπλοκα του τρισθενούς χρωμίου, επομένως το εξασθενές χρώμιο διεισδύει την επιδερμίδα 10000 φορές πιο γρήγορα από το τρισθενές χρώμιο με ταχύτητες  $5 \times 10^{-7}$  cm/s και  $5 \times 10^{-11}$  cm/s, αντίστοιχα. (ATSDR 2000). Ωστόσο, αν υπάρχουν δερματικές κακώσεις οι ρυθμοί διείσδυσης του τρισθενούς και του εξασθενούς χρωμίου γίνονται πανομοιότυποι, επομένως φαίνεται ότι η αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο πραγματοποιείται στο αίμα πριν την απορρόφηση του, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση της κατάποσης του εξασθενούς χρωμίου (Corbett et al., 1997). Το εξασθενές χρώμιο έχει την υψηλότερη ικανότητα να προκαλεί αλλεργικές διαταραχές μετά το νικέλιο. Το τσιμέντο επίσης περιέχει ποσότητες χρωμίου (0.03-7  $\mu\text{g/g}$ ) ικανές να προκαλέσουν δερματίτιδες σε ευαίσθητα άτομα.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι δεν υπάρχει δημοσιευμένη πληροφορία αναφορικά με την εμφάνιση καρκίνου σε ανθρώπους και ζώα μετά από τη δερματική έκθεση στο χρώμιο. Ωστόσο, μερικά σύμπλοκα του εξασθενούς χρωμίου είναι καυστικά, διαβρωτικά και προκαλούν εγκαύματα κατά την επαφή με το δέρμα, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την απορρόφηση του εξασθενούς χρωμίου και καταλήγοντας σε βλαβερές επιπτώσεις για την υγεία, αποκλείοντας ωστόσο την καρκινογένεση.

Το εξασθενές χρώμιο και τα σύμπλοκά του ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) μπορεί να προκαλέσουν εγκαύματα στο δέρμα, να το διαπεράσουν προκαλώντας συστηματική τοξικότητα και να οδηγήσουν ακόμα και στο θάνατο. Τα συμπτώματα που προηγούνται του θανάτου είναι η δερματική νέκρωση, η εμφάνιση εκδορών, η διάρροια, το δερματικό οίδημα και το ερύθημα (ATSDR 2000).

Η **εισπνοή** χρωμίου στη μορφή των ατμών, της σκόνης και των αεροζόλ αποτελεί μία σημαντική πηγή πρόσληψης χρωμίου. Οι επιπτώσεις της εισπνοής εξασθενούς χρωμίου είναι σημαντικά διαφορετικές από εκείνες που προκαλεί η εισπνοή του τρισθενούς χρωμίου. Η εισπνοή εξασθενούς χρωμίου στη μορφή του οξειδίου του χρωμίου ( $\text{CrO}_3$ ) προκαλεί διάτρηση του ρινικού διαφράγματος, ενώ δεν έχει σημειωθεί ερεθισμός από την εισπνοή τρισθενούς χρωμίου. Το εξασθενές χρώμιο εξαιτίας της μεγάλης διαλυτότητάς του απορροφάται πιο εύκολα από τους πνεύμονες, ενώ και η μεταφορά του στο αίμα είναι τρεις



φορές πιο γρήγορη από την αντίστοιχη του τρισθενούς χρωμίου (Suzuki et al., 1984, ATSDR 2000). Το τρισθενές χρώμιο που απορροφάται από τους πνεύμονες μπορεί να σχηματίζει εκεί διαλυτά σύμπλοκα, ενώ το εξασθενές χρώμιο σε ποσοστό 53% με 85% απομακρύνεται από τους πνεύμονες είτε με απορρόφηση του χρωμίου στο αίμα είτε μέσω των βλεννογόνων του φάρυγγα. Το γεγονός αυτό έχει αποδοθεί στην τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου και έχει συνδεθεί με την εμφάνιση καρκίνου (ATSDR 2000). Η εισπνοή ορισμένων μορφών εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της ρινικής βλεννογόνου μεμβράνης, ρινορραγία, διατιτραίνον έλκος του ρινικού διαφράγματος καθώς και ειδική πνευμονοκονίαση.

Μελέτες που έχουν γίνει σε εργαζόμενους στη βιομηχανία επιχρωμώσεων (κυρίως στη μορφή του εξασθενούς χρωμίου) έδειξαν σημαντική συσχέτιση του εισπνεόμενου χρωμίου με την εμφάνιση διαφόρων μορφών καρκίνου, ενώ κάτι αντίστοιχο δεν μπόρεσε να αποδειχθεί για την εισπνοή του τρισθενούς χρωμίου (ATSDR 2000). Η μέγιστη επιτρεπόμενη εισπνεόμενη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου είναι μικρότερη από  $0.001 \text{ mg/m}^3$  για την αποφυγή ρινικών και πνευμονικών διαταραχών. Ενώ, σε έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σε εργαζόμενους-συγκολλητές της βιομηχανίας ανοξείδωτου χάλυβα, φανέρωσαν πως αν και τα επίπεδα της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου ήταν υψηλότερα από τα κανονικά, ωστόσο δεν υπήρχε καμία επίπτωση στη νεφρική λειτουργία (ATSDR 2000, Verschoor et al., 1988, Littorin et al., 1984).

Μελετώντας τις νευρολογικές επιπτώσεις από την εισπνοή τρισθενούς χρωμίου σε ανθρώπους και ζώα καθώς και από την εισπνοή εξασθενούς χρωμίου από ζώα δεν προσδιορίστηκαν νευρολογικές διαταραχές. Επιπλέον, δεν βρέθηκαν ιστολογικά ευρήματα σε δείγματα μυαλού, νωτιαίου μυελού και ιστούς νεύρων σε αρουραίους που εκτέθηκαν σε εξασθενές χρώμιο συγκέντρωσης  $15 \text{ mg/m}^3$  για χρονικό διάστημα δύο ετών (Lee et al., 1989).

Σε επίπεδο αναπτυξιακών διαταραχών στο μυϊκό και σκελετικό σύστημα ανθρώπων και ζώων δεν έχουν αναφερθεί ποτέ ως τώρα επιπτώσεις από την εισπνοή χρωμίου και των συμπλόκων του (ATSDR 2000). Η γενετοξική επίδραση των διχρωμικών ιόντων ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ) σε συγκέντρωση περίπου  $0.03 \text{ mg/m}^3$  σε εργαζόμενους στη βιομηχανία δεν φανέρωσε βλάβες στο DNA ή υδροξυλιώσεις στη δεοξυγουανοσίνη των λεμφοκυττάρων (Gao et al., 1994). Ωστόσο, εισπνοή διαφόρων μορφών χρωμίου μπορεί να προκαλέσει χρωμοσωμικές επιδράσεις στους ανθρώπους, και να ευθύνεται για κάποιες μορφές καρκίνου, εφόσον οι αλληλεπιδράσεις με το DNA έχουν συνδεθεί με τους μηχανισμούς της καρκινογένεσης.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

---

---

Μέθοδοι επεξεργασίας  
χρωμικών αποβλήτων



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μέθοδοι επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων

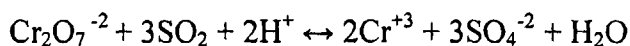
### 3.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών χρωμικών αποβλήτων

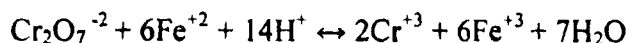
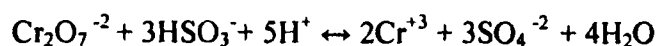
Η επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας επεξεργασίας των χρωμικών από τα βιομηχανικά απόβλητα πρέπει να πληρεί κάποιες προϋποθέσεις, όπως να είναι συμβατή με τις υπάρχουσες εφαρμογές επεξεργασίας, ικανοποιητική ως προς το κόστος, προσαρμοστική στις διακυμάνσεις της ποιότητας και της ποσότητας των υγρών αποβλήτων, αξιόπιστη στη συνεχή λειτουργία, κατάλληλη για ελάχιστη επιτήρηση και συντήρηση, επιλεκτική στην απομάκρυνση των ρυπογόνων μετάλλων και απλή για ελάχιστη αυτοματοποίηση και ανάγκη για εξειδικευμένους χειριστές.

Το εξασθενές χρώμιο απομακρύνεται από τα υγρά απόβλητα και τα υδατικά διαλύματα μέσω πολλών διεργασιών όπως η χημική αναγωγή και κατακρήμνιση, η ιόν-ανταλλαγή, η χρήση μεμβρανών, η προσρόφηση σε υλικά (π.χ. ο ενεργός άνθρακας), η ανάκτηση του μετάλλου μέσω εξάτμισης και η ηλεκτροδιάλυση.

Η μέθοδος που εφαρμόζεται πιο συχνά στην επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων είναι αυτή της **χημικής αναγωγής και κατακρήμνισης**, κατά την οποία το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές και στη συνέχεια ιζηματοποιείται στη μορφή του υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου  $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$ . Τα αναγωγικά μέσα που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι άλατα του θείου  $[\text{S}(\text{IV})]$  και του σιδήρου  $[\text{Fe}(\text{II})]$ . Η διεργασία περιλαμβάνει δύο στάδια που πραγματοποιούνται διαδοχικά, αυτό της αναγωγής που γίνεται σε όξινο περιβάλλον και αυτό της κατακρήμνισης που γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον.

Πιο αναλυτικά, το πρώτο στάδιο στην τεχνική αυτή επεξεργασίας των χρωμικών περιλαμβάνει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, η οποία πραγματοποιείται γιατί το εξασθενές χρώμιο δεν καθιζάνει εύκολα με την αύξηση του pH. Έτσι μετατρέπεται σε τρισθενές και καθιζάνει σε δεύτερη φάση. Η αναγωγή του  $\text{Cr}(\text{VI})$  σε  $\text{Cr}(\text{III})$  γίνεται με τη βοήθεια ενώσεων όπως τα  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{SO}_2$  ή  $\text{NaHSO}_3$  σε  $\text{pH} \leq 3$  με την προσθήκη οξέος. Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση της αναγωγής, προστίθεται ένα αλκάλιο (π.χ. ασβέστης ή καυστική σόδα) για την εξουδετέρωση της οξύτητας και την καθίζηση του τρισθενούς χρωμίου σε  $\text{pH}$  7.5 με 9 :





Αξίζει να αναφερθεί, ότι για την απομάκρυνση 1 mg Cr(VI) απαιτούνται περίπου 16 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 6 mg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  για τη μείωση του pH και 9.5 mg ασβέστη για την κατακρήμνιση του Cr(III). Στο τέλος της διεργασίας σχηματίζεται αδιάλυτο ίζημα του υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου (λάσπη).

Μία παραλλαγή της μεθόδου εφαρμόζεται την τελευταία δεκαετία, σύμφωνα με την οποία η αναγωγή και η κατακρήμνιση του εξασθενούς χρωμίου από τα υγρά απόβλητα πραγματοποιείται σε ένα στάδιο με την ηλεκτροχημική προσθήκη του δισθενούς σιδήρου [Fe(II)]. Τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου απελευθερώνονται από το ηλεκτρόδιο του σιδήρου στο υδατικό διάλυμα ενεργοποιώντας τη διεργασία της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, ενώ στην κάθοδο τα μόρια του νερού ανάγονται παρέχοντας υδροξυλιόντα  $[\text{OH}^-]$  στο διάλυμα, διατηρώντας το pH του διαλύματος σε αλκαλικά επίπεδα. Το αλκαλικό pH του διαλύματος επιτρέπει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές και την ταυτόχρονη κατακρήμνιση των υδροξειδίων του τρισθενούς χρωμίου και του σιδήρου.

Η μέθοδος της ηλεκτροχημικής προσθήκης του δισθενούς σιδήρου πλεονεκτεί της κλασσικής μεθόδου της χημικής αναγωγής και κατακρήμνισης στα εξής: 1) η απουσία των θεικών και χλωρικών ιόντων ελαχιστοποιεί τον ανταγωνισμό των ιόντων στο διάλυμα, 2) μειώνονται οι υπολειμματικές συγκεντρώσεις των μετάλλων (ρυπαντών), 3) παράγεται μικρότερη ποσότητα λάσπης, 4) η ρύθμιση του pH γίνεται με φυσικό τρόπο από την απελευθέρωση υδροξυλιόντων στο διάλυμα, 5) η παρουσία των υδροξυλιόντων οδηγεί την ισορροπία της αντίδρασης, στο σχηματισμό και την κατακρήμνιση των υδροξειδίων του τρισθενούς χρωμίου και του σιδήρου, 6) η αντίδραση πραγματοποιείται σε λίγα λεπτά από την προσθήκη του σιδήρου και 7) στην περίπτωση που στο υγρό απόβλητο περιέχονται και άλλοι ρυπαντές απομακρύνονται από το διάλυμα με την κατακρήμνισή τους μέσω διάφορων μηχανισμών (κατακρήμνιση μεταλλικών υδροξειδίων, επιφανειακή συμπλοκοποίηση, προσρόφηση και ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με την επιφάνεια του υδροξειδίου του σιδήρου) (Mukhopadhyay et al., 2007).

Η μέθοδος της ηλεκτροχημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με τη χρήση αγώγιμων πολυμερών στο ρόλο του δότη ηλεκτρονίων μελετάται εκτεταμένα τα τελευταία χρόνια. Η ερευνητική ομάδα των Ruotolo et al., (2004) μελέτησε τη χρήση διαφορετικών



αγώγιμων πολυμερών, προσδιορίζοντας το πολυμερές πολυανιλίνη ως το καταλληλότερο, εφόσον παρείχε τους μεγαλύτερους ρυθμούς αντίδρασης και παρέμενε σταθερό σε όλη τη διεργασία απομάκρυνσης των χρωμικών ακόμα και όταν το ηλεκτρικό κύκλωμα ήταν κλειστό. Σε πρόσφατη μελέτη, χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένο ηλεκτρόδιο πολυανιλίνης/υαλώδους τετραγωνισμένου άνθρακα (RVC/PANI) [Reticulated vitreous carbon (RVC) and polyaniline-modified (PANI)] για τη μελέτη της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Με τη χρήση του παραπάνω ηλεκτροδίου η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ολοκληρώθηκε με επιτυχία, ενώ προσδιορίστηκαν παράμετροι όπως η κατανάλωση ενέργειας και η αποδοτικότητα του παρεχόμενου ηλεκτρικού ρεύματος για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας και την αύξηση του ρυθμού αντίδρασης. Σημαντική ήταν η επίδραση του pH (με βέλτιστη τιμή το  $\text{pH}=1$ ) και της παροχής του ηλεκτρικού ρεύματος (4.60 A) (Ruotolo et al., 2006).

Η ηλεκτροδιάλυση ανήκει στην κατηγορία μεθόδων επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων διαχωρισμού με εκλεκτικές μεμβράνες. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση χρωμίου από απόβλητα επιμεταλλώσεων (πλυσίματα λουτρών). Η μέθοδος της ηλεκτροδιάλυσης μοιάζει με την ιόν-ανταλλαγή, με τη διαφορά ότι τα ιόντα του διαλύματος εμποδίζονται να περάσουν από τις εκλεκτικά ημιπερατές μεμβράνες 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, μειώνοντας σημαντικά και την ποσότητα της παραγόμενης λάσπης (Μαρκαντωνάτος Γ.Π., 1990).

Η μέθοδος της ηλεκτροδιάλυσης έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την ανάκτηση του τρισθενούς χρωμίου από απόβλητα βυρσοδεψείου καθώς και για την επαναχρησιμοποίηση του νερού του αποβλήτου. Η διεργασία βελτιστοποιήθηκε με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων EDTA, με την αντιστροφή της πολικότητας του ηλεκτροδίου, τη βελτίωση της πυκνότητας του ρεύματος και την αύξηση της διάρκειας της ηλεκτροδιάλυσης (Raghava Rao et al., 1989). Στην εργασία των Tor et al., (2004), εξετάστηκε η δυνατότητα της ταυτόχρονης ανάκτησης του τρισθενούς και του εξασθενούς χρωμίου με τη βοήθεια τριών αποσπάσιμων μεμβρανών από Teflon (ηλεκτρολυτικές μεμβράνες). Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν πως η ανάκτηση του τρισθενούς και του εξασθενούς χρωμίου είναι περισσότερο αποτελεσματική στην απουσία άλλων ιόντων (π.χ.  $\text{K}^+$  και  $\text{Cu}^{+2}$  για το τρισθενές χρώμιο,  $\text{Cl}^-$

και  $\text{SO}_4^{2-}$  για το εξασθενές χρώμιο), ενώ μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω με τη χρήση κατιονικών και ανιονικών μεμβρανών εναλλαγής για το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο αντίστοιχα (Tor et al., 2004).

Η **ión-ανταλλαγή** έχει εφαρμοστεί για την επεξεργασία υγρών χρωμικών αποβλήτων επιμεταλλώσεων υψηλών και χαμηλότερων συγκεντρώσεων, με προηγούμενη ηλεκτροοξειδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται η ανάκτηση του χρωμίου και του νερού και ελαχιστοποιείται ο σχηματισμός λάσπης. Επιπλέον, έχει μελετηθεί η επεξεργασία ποσοτήτων λάσπης, που έχει προέλθει από τη διεργασία της χημικής αναγωγής και κατακρήμνισης, μετά την επαναδιάλυση της με διάλυμα χρωμικού οξέος. Το πυκνό διάλυμα του χρωμικού οξέος που προκύπτει από αυτή τη διαδικασία απομακρύνεται στη συνέχεια με τη μέθοδο της **ión-ανταλλαγής**.

Η διεργασία της **ión-ανταλλαγής** για τα υψηλής συγκέντρωσης υγρά χρωμικά απόβλητα περιλαμβάνει την ηλεκτροοξειδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές, το φιλτράρισμα, την αραιώση του προς επεξεργασία υγρού (αν χρειάζεται) και τη διέλευση από τον κατιονικό εναλλάκτη. Το πυκνό διάλυμα του χρωμικού οξέος που προκύπτει στην απορροή του αποβλήτου μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί στα λουτρά της επιμετάλλωσης. Τα μεταλλικά κατιόντα εκπλένονται από τον εναλλάκτη με διάλυμα θεικού οξέος. Ο χαλκός απομακρύνεται από το απόβλητο με τη διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για την έκπλυση αρκετές φορές, μέχρις ότου η συγκέντρωση του χρωμίου και των άλλων μετάλλων αυξηθεί σημαντικά. Το απόβλητο αυτό στη συνέχεια υφίσταται την κλασική διεργασία ιζηματοποίησης, με στόχο το σχηματισμό μικρών ποσοτήτων μη τοξικής λάσπης.

Στην περίπτωση των χαμηλής συγκέντρωσης υγρών χρωμικών αποβλήτων, η διεργασία της **ión-ανταλλαγής** είναι ίδια με αυτή για τα υψηλής συγκέντρωσης χρωμικά απόβλητα, με τη διαφορά ότι η συγκέντρωση του χρωμικού οξέος που προκύπτει στην απορροή είναι πολύ μικρότερη, έτσι το απόβλητο περνά από τον ανιονικό εναλλάκτη, όπου τα χρωμικά προσροφώνται. Τα χρωμικά στη συνέχεια εκπλένονται από τον εναλλάκτη με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Το πυκνό απόβλητο του χρωμικού νατρίου περνά από επόμενο κατιονικό εναλλάκτη (στη μορφή των  $\text{H}^+$ ), όπου γίνεται ο μετασχηματισμός σε χρωμικό οξύ, που μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί στα λουτρά της επιμετάλλωσης (Chmielewski et al., 1997).

Εναλλακτική μέθοδος για την επεξεργασία των υγρών χρωμικών αποβλήτων επιμεταλλώσεων είναι και αυτή της εκχύλισης με χρήση διαλυτών (**solvent extraction**). Σαν



διαλύτες χρησιμοποιούνται ιονοεναλλάκτες. Οι ανιονικοί εναλλάκτες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από χλωριούχα και θειούχα διαλύματα σε απόβλητα επιμετάλλωσης. Η μέθοδος είναι αποδοτική για την ανάκτηση του εξασθενούς χρωμίου, όμως δεν έχει εφαρμοστεί σε εμπορική κλίμακα στη βιομηχανία (Agrawal et al., 2006).

Οι διεργασίες απομάκρυνσης των υγρών χρωμικών αποβλήτων με τη χρήση **μεμβρανών** όπως την υπερδιήθηση, τη νανοδιήθηση και την αντίστροφη όσμωση έχουν αποδειχτεί ιδιαίτερα ικανοποιητικές φυσικές διεργασίες είτε εφαρμόζονται σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους είτε εφαρμόζονται μόνες τους. Η κινητήρια δύναμη για την επίτευξη του διαχωρισμού προέρχεται από την υδροστατική πίεση, το ηλεκτρικό δυναμικό και τη διαφορά των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων. Η εφαρμογή της νανοδιήθησης σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων βυρσοδεψείου βελτίωσε την ποιότητα του ανακτημένου χρωμίου.

Η εφαρμογή της αντίστροφης όσμωσης στο υγρό απόβλητο που προήλθε από την κατακρήμνιση του τρισθενούς χρωμίου, μείωσε τη συγκέντρωση των χρωμικών στα ανώτατα επιτρεπτά όρια. Η χρήση μεμβρανών επιτυγχάνει την επαναχρησιμοποίηση της λάσπης, μειώνει το κόστος διάθεσής της και τη χρήση χημικών αντιδραστηρίων, και νερού καθώς και το περιβαλλοντικό αντίκτυπο από τη χρήση του χρωμίου (Cassano et al., 1996, Chakravarti et al., 1995, Cassano et al., 1997). Η διεργασία με τη χρήση μεμβρανών έχει μελετηθεί σε πιλοτική κλίμακα, αλλά απαιτείται περαιτέρω διερεύνησή της για την εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα.

Η **ανάκτηση μέσω εξάτμισης** αποτελεί άλλη μία μέθοδο για την επεξεργασία των υγρών χρωμικών αποβλήτων. Το χρώμιο που προέρχεται από το νερό των εκπλύσεων και των ηλεκτρολυτών ανακτάται μέσω εξάτμισης. Η εξάτμιση συνίσταται στο βρασμό των αποβλήτων, κάτω από τη συνηθισμένη ατμοσφαιρική πίεση ή με ελαφρό κενό. Τα περιεχόμενα χρωμικά στα απόβλητα συγκεντρώνονται στο υπόλειμμα, που μπορεί να συμπυκνωθεί αρκετά, για να ξαναχρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ή να διατεθεί κατάλληλα. Η μέθοδος έχει χαμηλό λειτουργικό κόστος αλλά μεγάλη ενεργειακή κατανάλωση (Agrawal et al., 2006).

Η **προσρόφηση**, δηλαδή η συσσώρευση στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού ή αερίου-στερεού, είναι η βάση των περισσοτέρων επιφανειακών-χημικών διαδικασιών. Η αλληλεπίδραση των ρύπων με τα υλικά συχνά περιλαμβάνει την προσρόφηση του ρύπου πάνω στην επιφάνεια του πορώδους υλικού. 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 προσδιορίζει τα φαινόμενα προσρόφησης, την δυναμική της επιφανειακής δέσμευσης και άλλες φυσικοχημικές διαδικασίες, οι οποίες συνήθως αποτελούν το κρίσιμο στάδιο αλληλεπίδρασης ρύπου-υλικού. Μερικά παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι η χητοσάνη, οι φυσικοί ζεόλιθοι, οι πηλοί, η τύρφη, η ιπτάμενη τέφρα, τα φυσικά οξείδια, ο ενεργός άνθρακας κ.ά.

Σε πειράματα που έχουν γίνει για την προσρόφηση χρωμικών σε ενεργό άνθρακα, οι αποδόσεις διαφέρουν ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, 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 (πχ. ικανότητα απομάκρυνσης 109.08 g Cr(VI)/day). Η μέθοδος της προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα είναι ιδιαίτερα επιτυχής, αλλά το υψηλό κόστος την καθιστά ασύμφορη για εφαρμογή σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα. Συγκεκριμένα, το υψηλό κόστος του ενεργού άνθρακα και της χημικής και θερμικής αναγέννησης του ήδη χρησιμοποιημένου άνθρακα, καθώς και η παραγωγή επιπλέον εκροών καθιστούν ανέφικτη τη χρήση του υλικού αυτού σε μεγαλύτερη κλίμακα (Aksu et al., 2002).

Στην περίπτωση που ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιηθεί ο γαιάνθρακας, το κόστος του οποίου είναι πολύ μικρότερο συγκριτικά με αυτό του ενεργού άνθρακα, η απομάκρυνση των υγρών χρωμικών αποβλήτων εξαρτάται από επιφανειακές λειτουργίες/ιδιότητες του υλικού και η απομάκρυνση μπορεί να οφείλεται σε διεργασίες προσρόφησης, ιόν-ανταλλαγής, χηλικοποίησης και οξειδοαναγωγικούς μηχανισμούς με τις επιφανειακές λειτουργίες/ιδιότητες του υλικού να συμμετέχουν στη μεταφορά των ηλεκτρονίων.

Η ερευνητική ομάδα των Lakatos et al., (2002), σύγκρινε την ικανότητα προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου παρουσία και απουσία άλλων ιόντων ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  και  $\text{Hg}^{+2}$ ) στον απλό γαιάνθρακα και στον οξειδωμένο ασφαλούχο λιθάνθρακα. Τα πειραματικά αποτελέσματα φανέρωσαν πως η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση και από τις λειτουργίες/ιδιότητες των δοτών ηλεκτρονίων στα προσροφητικά υλικά (εξάρτηση από το pH). Τα δύο προσροφητικά υλικά παρουσίασαν παρόμοια ικανότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου παρουσία και άλλων ιόντων, ενώ ο ασφαλούχος λιθάνθρακας επέδειξε τη μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Το προϊόν της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, το τρισθενές χρώμιο





απομακρύνεται από το υγρό ρεύμα του αποβλήτου μέσω της προσρόφησής του στην επιφάνεια του γαιάνθρακα (Lakatos et al., 2002).

### 3.2 Μειονεκτήματα συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων δεν κρίνονται πάντα ικανοποιητικές, διότι κατά το μεγαλύτερο μέρος τους μεταφέρουν το πρόβλημα από τη μια φάση στην άλλη. Συγκεκριμένα, η εφαρμογή της μεθόδου της χημικής αναγωγής και κατακρήμνισης, δείχνει ότι τα επίπεδα χρωμίου στις φάσεις του διαλύματος δεν μπορούν να πέσουν κάτω από την τιμή 0.5-2 mg/L ακόμα και αν το pH κυμαίνεται στις τιμές 10-11. Ο απλούστερος τρόπος για να πετύχουμε τα επιθυμητά όρια (0.05 mg Cr(VI)/L στο πόσιμο νερό) είναι να αραιώσουμε τις εκροές μετά την κατακρήμνιση. Απαιτούνται ωστόσο μεγάλες ποσότητες νερού, 10-15 φορές την ποσότητα του προς επεξεργασία αποβλήτου, γεγονός που καθιστά οικονομικά ασύμφορη την όλη μέθοδο επεξεργασίας. Επιπλέον, παράγονται μεγάλες ποσότητες ιλύος. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε mole εξασθενούς χρωμίου (52 gr) που ανάγεται, παράγονται 3 moles  $\text{CaSO}_4$  (3x136 gr) και 1 mole  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (103 gr) σαν ίζημα (η περιεχόμενη υγρασία της ιλύος φτάνει το 35%). Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η επεξεργασία 1 tn εξασθενούς χρωμίου οδηγεί στο σχηματισμό 15 tn υγρής λάσπης (Chandrasekhar et al., 2002).

Ορισμένα από τα μειονεκτήματα των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων είναι:

- Η ατελής απομάκρυνση του μετάλλου από τις εκροές.
- Η μη αποτελεσματική κατακρήμνιση, όταν τα μέταλλα βρίσκονται στη μορφή ανιόντων ή συμπλοκών.
- Οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις.
- Η μεγάλη χρήση χημικών αντιδραστηρίων.
- Το υψηλό κόστος του απαιτούμενου εξοπλισμού, καθώς και των συστημάτων παρακολούθησης.
- Η παραγωγή τοξικής λάσπης ή άλλων αποβλήτων, που απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία.

Από τα παραπάνω, γίνεται επιτακτική η ανάγκη της επεξεργασίας των εκροών για την απομάκρυνση του χρωμίου με τρόπο περισσότερο φιλικό προς το περιβάλλον, με μεγαλύτερο οικονομικό όφελος για τη μονάδα επεξεργασίας (κατασκευή, λειτουργία και συντήρηση) και μεγαλύτερη ευκολία στο χειρισμό της μεθόδου επεξεργασίας. Τα τελευταία χρόνια πολλές μελέτες αφορούν στην εφαρμογή βιολογικών συστημάτων επεξεργασίας των μετάλλων. Στις μελέτες αυτές η απομάκρυνση του χρωμίου από τις εκροές γίνεται με τη χρήση κατάλληλα επιλεγμένης βιομάζας.

### 3.3 Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων

Όταν το εξασθενές χρώμιο απελευθερωθεί στο περιβάλλον, προερχόμενο είτε από φυσικές είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες μπορεί να μετασχηματιστεί σε λιγότερο επικίνδυνες μορφές ή και να ακινητοποιηθεί. Πολλοί μικροοργανισμοί μέσω των κυτταρικών τους δραστηριοτήτων ή/ και μέσω των προϊόντων τους συμβάλλουν σημαντικά στους παραπάνω βιογεωχημικούς κύκλους. Η βιοτεχνολογική προσέγγιση μετριάζει την τοξική ρύπανση από τα μέταλλα εφαρμόζοντας επιλεκτικά αυτές τις βιολογικά φυσικές διεργασίες για την επεξεργασία συγκεκριμένων αποβλήτων. Πρόκειται για διεργασίες ανταγωνιστικές, αποτελεσματικές και οικονομικές σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους απομάκρυνσης.

Αρκετοί μικροοργανισμοί έχουν αναφερθεί ότι μετατρέπουν το ισχυρά διαλυτό και τοξικό εξασθενές χρώμιο στο λιγότερο επικίνδυνο και αδιάλυτο τρισθενές. Μερικοί από αυτούς είναι οι: *Pseudomonas ambigua* G-1, *Pseudomonas fluorescence* LB 300, *Escherichia coli* ATCC 33456, *Bacillus* sp., *Enterobacter cloacae*, *Desulfovibrio vulgaris* ATCC 29579, *Acinetobacter* sp., *Clavibacter michiganense*. Οι παραπάνω μικροοργανισμοί επιτυγχάνουν ικανοποιητική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (Wang et al., 1997, Francisco et al., 2002, Camargo et al., 2005).

#### 3.3.1 Βιολογικές διεργασίες

Η συνεχής παρουσία του χρωμίου στο περιβάλλον, κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης, καθιστά διάφορους μικροοργανισμούς ικανούς να αναπτύσσονται παρουσία του τοξικού εξασθενούς χρωμίου και να το ανάγουν στο λιγότερο επικίνδυνο και τοξικό τρισθενές χρώμιο. Οι βασικές διεργασίες που πραγματοποιούνται από τους



μικροοργανισμούς είναι η αναγωγή, η βιοσυσσώρευση στο εσωτερικό του κυττάρου και η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων στην κυτταρική επιφάνεια.

Η **μικροβιακή αναγωγή** του εξασθενούς χρωμίου διακρίνεται στην άμεση (ενζυματική) μείωση και στην έμμεση, μέσω της παραγωγής του υδρόθειου που ιζηματοποιεί το εξασθενές χρώμιο στη μορφή του  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ . Η άμεση μικροβιακή ενζυματική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να είναι *αερόβια*, *αναερόβια* ή/και να πραγματοποιείται από βακτήρια που αναπτύσσονται παρουσία και απουσία οξυγόνου.

Στην περίπτωση της αερόβιας μικροβιακής ενζυματικής αναγωγής, η διεργασία της αναγωγής οφείλεται σε διαλυτές πρωτεΐνες που βρίσκονται στο κυτταρόπλασμα ή στο διαλυτό κλάσμα του κυττάρου και χρειάζονται την προσθήκη πηγής άνθρακα για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή. Στην περίπτωση της αναερόβιας μικροβιακής ενζυματικής αναγωγής, η αναγωγή οφείλεται σε αναγωγάσες της κυτταρικής μεμβράνης. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι στην πραγματικότητα μία αντίδραση οξειδοαναγωγής επομένως απαιτεί τη μεταφορά/παροχή ηλεκτρονίων (Pal et al., 2005).

Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι το *Agrobacterium radiobacter* EPS-916 και το *E.coli* ATCC 33456 ανάγουν το εξασθενές χρώμιο σε υγρή καλλιέργεια κάτω από αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Τα αποτελέσματα της αναγωγής ήταν καλύτερα στις αναερόβιες συνθήκες. Το *A. radiobacter* EPS-916 απομάκρυνε ικανοποιητικά 0.05 mM χρωμικών σε αερόβιες συνθήκες και 0.15 mM χρωμικών σε αναερόβιες συνθήκες (Wang et al., 1995).

Η έμμεση βακτηριακή αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου παρατηρήθηκε πειραματικά από τους μικροοργανισμούς *Acidithiobacillus thiooxidans* και *Desulfovibrio* sp.. Η οξείδωση του θείου, που χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας, κάτω από αερόβιες συνθήκες απελευθερώνει θειικά σύμπλοκα που δρουν ως αναγωγικοί παράγοντες με τη βοήθεια του *Acidithiobacillus thiooxidans*, ενώ η κατακρήμνιση του τρισθενούς χρωμίου γίνεται σε αναερόβιες συνθήκες από το *Desulfovibrio* sp. με το σχηματισμό των ιζημάτων του φωσφορικού χρωμίου και του θεικού χρωμίου (Viera et al., 2003).

Στις περισσότερες διεργασίες βιολογικής απομάκρυνσης, ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, τη θερμοκρασία, το pH και την παρουσία άλλων μετάλλων στο διάλυμα. Οι τιμές της θερμοκρασίας και του pH ταυτίζονται στις περισσότερες περιπτώσεις με τις βέλτιστες τιμές για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Wang et al., 1995).

Η μελέτη των Fein et al., (2002) φανέρωσε τη δυνατότητα των μικροοργανισμών να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο μέσω ενζυματικών μη μεταβολικών διεργασιών. Πιο

συγκεκριμένα, σε πειράματα που διεξήχθησαν με Cs-ακτινοβολημένα κύτταρα και μη-ακτινοβολημένα κύτταρα, παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχε καμία μεταβολή στα ποσοστά απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Εφόσον η ακτινοβολία καταστρέφει τη μεταβολική δράση των κυττάρων, αφήνοντας ανέπαφα τα κυτταρικά τους τοιχώματα θεωρήθηκε από τους ερευνητές ότι πρόκειται για μια μη- μεταβολική κυτταρική διεργασία, που απουσία εξωτερικών δοτών ηλεκτρονίων οφείλεται στην οξείδωση των οργανικών μορίων (κυτοχρώματα) μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα (Fein et al., 2002).

Η διεργασία της βιοσυσσώρευσης αποτελείται από δύο φάσεις. Μια αρχικά γρήγορη φάση που περιλαμβάνει τη φυσική προσρόφηση στην κυτταρική επιφάνεια και μια μεταγενέστερη αργή φάση, που περιλαμβάνει μια ενεργή μεταβολικά εξαρτώμενη μεταφορά του μετάλλου μέσα στα βακτηριακά κύτταρα. Η βιοσυσσώρευση συνοδεύεται από μια ποικιλία μηχανισμών ικανών να τροποποιήσουν γενετικά τα κύτταρα και να επιφέρουν αλλαγές στα μορφολογικά και φυσιολογικά τους χαρακτηριστικά. Η βασική αρχή που διέπει τον παραπάνω μηχανισμό βιολογικής απομάκρυνσης του χρωμίου στηρίζεται στη φυσική συγγένεια των βιολογικών συστατικών με τα μεταλλικά στοιχεία (Gadd G.M., 1990, Srinath et al., 2002).

Τα χρωμικά ιόντα ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) διαπερνούν τις κυτταρικές μεμβράνες μέσω του συστήματος μεταφοράς των θεικών ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) και φωσφορικών ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) ιόντων και στο εσωτερικό των κυττάρων είναι βιολογικά ενεργά. Από τη στιγμή που το εξασθενές χρώμιο εισέρχεται στο κύτταρο, σαν μεταβατικό μέταλλο θα αναχθεί στις μορφές του πεντασθενούς, τετρασθενούς και τρισθενούς χρωμίου ( $\text{Cr(V/IV/III)}$ ) από μη-εξειδικευμένες αναγωγάσες όπως η γλουταθειόνη, η κυστεΐνη, τα NADH και NADPH και τα νουκλεοτίδια. Με δεδομένη τη σύσταση του κυτταρικού τοιχώματος και τη δράση μη-εξειδικευμένων μεμβρανικών ουσιών που ευθύνονται για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, πιστεύεται ότι η αναγωγή σε πολύ μικρό ποσοστό πραγματοποιείται πάνω στο βακτηριακό κυτταρικό τοίχωμα (Asatiani et al., 2004). Επιπλέον, έχει αναφερθεί και η περίπτωση της εσωκυτταρικής ιζηματοποίησης (Cervantes et al., 2001).

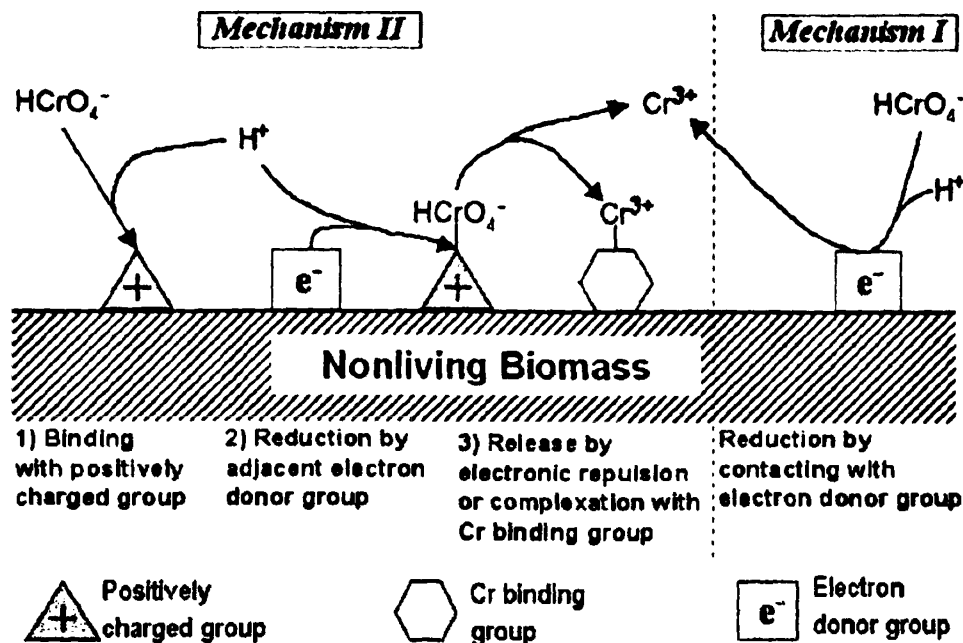
Η βιοπροσρόφηση μπορεί να οριστεί, ως η δυνατότητα των βιολογικών υλικών να συσσωρεύουν τα βαρέα μέταλλα απομακρύνοντάς τα από το υποβαθμισμένο νερό. Είναι μια διαδικασία ανεξάρτητη του μεταβολισμού, επομένως μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο από ζωντανά όσο και από νεκρά κύτταρα. Η προσρόφηση γίνεται μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα και βασίζεται σε μηχανισμούς όπως η συμπλοκοποίηση, η ιόν-ανταλλαγή, ο σχηματισμός χηλικών ενώσεων και η μικροκαθίζηση. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να λειτουργούν



συνεργιστικά ή ανεξάρτητα. Οι μικροοργανισμοί διαθέτουν πολλές ενεργές θέσεις στο κυτταρικό τους τοίχωμα, στις οποίες τα χρωμικά ιόντα μπορούν να προσδεθούν, και η ύπαρξη των θέσεων αυτών οφείλεται στην ειδική επιφάνεια, την αναλογία τους κατά όγκο και την παρουσία ηλεκτραρνητικού φορτίου στο κυτταρικό τους τοίχωμα (Srivastava et al., 2006).

Τα πλεονεκτήματα της βιοπροσρόφησης είναι η επαναχρησιμοποίηση της βιομάζας, η απομάκρυνση των μετάλλων από το απόβλητο ανεξαρτήτως της τοξικότητας, οι καλές αποδόσεις του συστήματος, το χαμηλό κόστος, η μικρή χρονική διάρκεια της διαδικασίας (~90 min), και η μη παραγωγή δευτερευόντων προϊόντων, που ίσως είναι τοξικά. Επιπλέον, η χρήση της νεκρής βιομάζας πλεονεκτεί γιατί ελαχιστοποιείται η επίδραση της τοξικότητας του μετάλλου στη βιομάζα, μειώνεται η παροχή των θρεπτικών, δεν είναι απαραίτητη η διατήρηση της καλλιέργειας και με τη λύση του κυττάρου δημιουργούνται αυτόματα πολλές νέες θέσεις δέσμευσης του μετάλλου (Hu et al., 1996, Srinath et al., 2002).

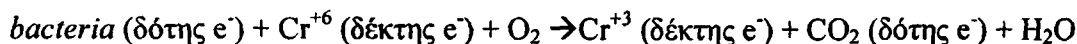
Η βιοπροσρόφηση έχει μελετηθεί πειραματικά με τη χρήση νεκρής βιομάζας που προήλθε από το είδος *Ecklonia* sp. (θαλάσσια καφέ φύκη). Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές πραγματοποιείται μέσω άμεσων και έμμεσων μηχανισμών. Στον έμμεσο μηχανισμό αναγωγής συμμετέχουν αμινομάδες καθώς και ομάδες καρβοξυλίων, που επιταχύνουν το ρυθμό αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Όπως περιγράφεται και στο σχήμα 3.1 που ακολουθεί, ο πρώτος μηχανισμός είναι αυτός της άμεσης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Το εξασθενές χρώμιο ανάγεται άμεσα σε τρισθενές καθώς ο ρύπος έρχεται σε επαφή με τις ομάδες των δοτών ηλεκτρονίων της βιομάζας. Ο δεύτερος έμμεσος μηχανισμός αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου περιλαμβάνει τρία στάδια: 1) το «δέσιμο» των ανιονικών ιόντων του εξασθενούς χρωμίου με τις θετικά φορτισμένες ομάδες της βακτηριακής επιφάνειας, 2) την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από τις παρακείμενες ομάδες των δοτών ηλεκτρονίων και 3) την απελευθέρωση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα, είτε εξαιτίας της ηλεκτρονικής απόθησης των θετικά φορτισμένων ομάδων και των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου, είτε εξαιτίας της συμπλοκοποίησης του τρισθενούς χρωμίου με γειτονικές ομάδες ικανές να δεσμεύσουν το χρώμιο (Park et al., 2005).



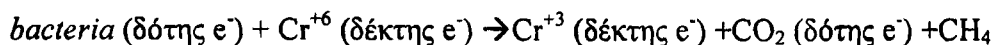
Σχήμα 3.1 Προτεινόμενος μηχανισμός για τη βιοπροσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από τη νεκρή βιομάζα (Park et al., 2005).

Η μέθοδος της βιοαποκατάστασης εφαρμόζεται με τη χρήση βακτηριακών πληθυσμών σε υδάτινα συστήματα και σε εδάφη που έχουν ρυπανθεί από το τοξικό εξασθενές χρώμιο. Στους ετερότροφους οργανισμούς, η αντίδραση αναπνοής παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια για το μεταβολισμό των κυττάρων και την ανάπτυξη τους. Η ενέργεια αυτή αποκτάται και από τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το δότη στο δέκτη, οπότε ανάγεται και το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές.

Για την αερόβια αναπνοή:



Για την αναερόβια αναπνοή:



όπου : δότης  $e^-$  = οργανικά υποστρώματα, οξειδώνεται σε  $CO_2$

δέκτης  $e^-$  =  $Cr^{+6}$ , ανάγεται σε  $Cr^{+3}$

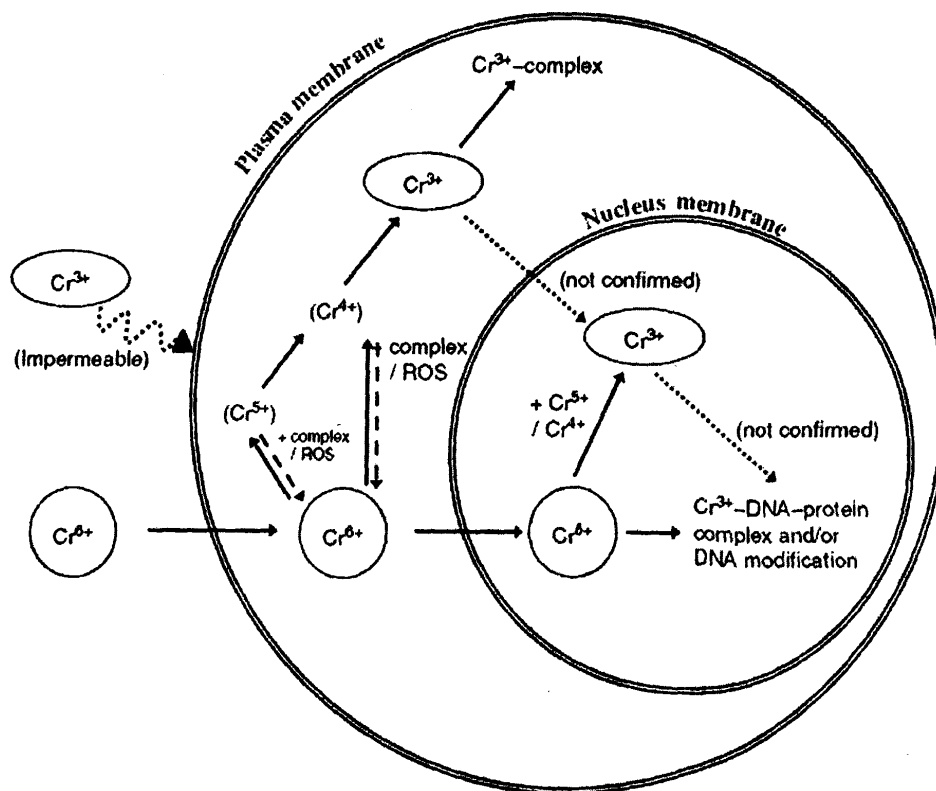
Επομένως, η επιτυχημένη βιολογική μείωση του  $Cr(VI)$  σε  $Cr(III)$  εξαρτάται από την πηγή ενεργείας δηλαδή το δότη ηλεκτρονίων. Η εφαρμογή της βιοαποκατάστασης (bioremediation) σε ρυπασμένα εδάφη εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα του κατάλληλου υποστρώματος (Guha et al., 2001).



### 3.3.2 Ενζυματική αναγωγή

Ο μηχανισμός της ενζυματικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο, σε επίπεδο βακτηρίων και μυκήτων, έχει μελετηθεί τα τελευταία χρόνια επισταμένως σε μια προσπάθεια να προσδιοριστεί αναλυτικά κάθε βήμα της διεργασίας και να αποσαφηνιστεί ο ρόλος όλων των οργανισμών που συμμετέχουν σ' αυτή.

Η κυτταρική μεμβράνη των περισσότερων μικροοργανισμών είναι αδιαπέραστη στο τρισθενές χρώμιο, με συνέπεια η τοξικότητα του τρισθενούς χρωμίου να είναι χίλιες φορές μικρότερη από αυτή του εξασθενούς χρωμίου. Το εξασθενές χρώμιο ωστόσο μπορεί να εισέλθει στο κύτταρο διαμέσου του μεταβολικού μονοπατιού των θεικών. Κάτω από φυσιολογικές συνθήκες, το εξασθενές χρώμιο αντιδρά με τις εσωκυτταρικές αναγωγάσες (π.χ. ασκορβικό οξύ και γλουταθειόνη) με αποτέλεσμα το σχηματισμό των ασταθών ενδιάμεσων του πεντασθενούς χρωμίου ή/και του τετρασθενούς χρωμίου, των ελεύθερων ριζών και του τελικού προϊόντος του τρισθενούς χρωμίου (Cheung et al., 2007).



Σχήμα 3.2 Σχηματικό διάγραμμα της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου (Cheung et al., 2007).

Το πεντασθενές χρώμιο υφίσταται έναν κύκλο οξειδωσης με ένα ηλεκτρόνιο απελευθερώνοντας εξασθενές χρώμιο, ενώ η διαδικασία παράγει και μόρια ενεργού οξυγόνου που εύκολα συνδέονται με τα σύμπλοκα DNA-πρωτεϊνών. Το τετρασθενές χρώμιο δεσμεύεται στο κυτταρικό υλικό αποτρέποντας τις φυσιολογικές λειτουργίες του κυττάρου. Το σχήμα 3.2 περιγράφει τα διάφορα μονοπάτια που μπορεί να ακολουθήσει το εξασθενές χρώμιο αφού εισέλθει στο κύτταρο (Cheung et al., 2007).

Η ενζυματική αναγωγή λαμβάνει χώρα σε διαφορετικά σημεία του κυττάρου εξαρτώμενη πάντα από το είδος του μικροοργανισμού και τις συνθήκες της καλλιέργειας ή του μικροπεριβάλλοντος στις οποίες αναπτύσσεται ο μικροοργανισμός και ανάγει το εξασθενές χρώμιο. Στελέχη του γένους *Bacillus* strain QC1-2 και βακτήρια του είδους *Shewanella putrefaciens* MR-1 ανάγουν το εξασθενές χρώμιο στο κυτταρόπλασμα. Το είδος *Pseudomonas putida* πραγματοποιεί την αναγωγή στο διαλυτό κλάσμα του κυττάρου, ενώ σε βακτήρια του γένους *Enterobacter* και του είδους *Pseudomonas fluorescens* η αναγωγή πραγματοποιείται από μεμβρανικές πρωτεΐνες (Myers et al., 2000).

Τα βακτήρια που μειώνουν τα θειικά (SRB-sulfate reducing bacteria) έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό για την ικανότητά τους να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο. Το εξασθενές χρώμιο μπορεί να εισέλθει στο κύτταρο διαμέσου του μεταβολικού μονοπατιού των θειικών και αυτό γιατί τα χρωμικά ιόντα έχουν το ίδιο φορτίο και αναλογική δομή με αυτή των θειικών ιόντων. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από τα SRB βακτήρια μπορεί να γίνει είτε με χημική αναγωγή μέσω της παραγωγής του υδρόθειου ( $H_2S$ ), είτε με ενζυματική αναγωγή που καταλύεται από πρωτεΐνες, όπως το κυτόχρωμα  $c_3$  και τις υδρογονάσες, που είναι περιπλασματικά ή μεμβρανικά ένζυμα (Goulhen et al., 2006).

Θαλάσσια SRB βακτήρια ανάγουν εσωκυτταρικά το εξασθενές χρώμιο, ενώ βακτήρια του είδους *Thiobacillus ferrooxidans* και άλλα SRB βακτήρια πραγματοποιούν την αναγωγή εξωκυτταρικά από την έκκριση μεταβολιτών που έχουν αναγωγικές ιδιότητες (Fulladosa et al., 2006). Βακτήρια του είδους *Acidithiobacillus ferrooxidans* και του είδους *Acidithiobacillus thiooxidans* ευθύνονται για τη χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Viera et al., 2003), ενώ βακτήρια του είδους *Desulfonvibrio vulgaris* ATCC 29579 μειώνουν το χρώμιο ενζυματικά με τη βοήθεια περιπλασματικών υδρογονασών και του κυτοχρώματος  $c_3$ . Πρόκειται για μηχανισμό πολλών σταδίων που ενεργοποιείται με την είσοδο των χρωμικών ιόντων στο περίπλασμα (Mabbett et al., 2002).

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετοί μικροοργανισμοί, στους οποίους η διεργασία της αναγωγής πραγματοποιείται στο διαλυτό κλάσμα του κυττάρου (soluble fractions of the





cell extract) και όχι εξωκυτταρικά, όπως βακτήρια του είδους *Brucella* sp. (Thacker et al., 2007) και βακτήρια του είδους *Corynebacterium hoagii* (Viti et al., 2003). Η εμφάνιση πολυσακχαριδικών περιβλημάτων στα κύτταρα των βακτηρίων του είδους *Corynebacterium hoagii* αποκλείει την πιθανότητα εξωκυτταρικά πολυμερή να ευθύνονται για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Viti et al., 2003). Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο υπερκείμενο κυττάρων βακτηρίων του είδους *Brucella* sp. δεν έδειξαν καμία αναγωγική ικανότητα, γεγονός που αποδεικνύει ότι η αναγωγική ικανότητα των συγκεκριμένων βακτηρίων συνδέεται με το διαλυτό κλάσμα του κυττάρου και δεν είναι εξωκυτταρική (Thacker et al., 2007).

Στελέχη του γένους *Ochrobactrum intermedium* strain SDCr-5 παρουσίασαν αυξημένη αναγωγική ικανότητα των (διαπερατών) σε αιώρηση κυττάρων, γεγονός που συνάγει στο συμπέρασμα ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου γίνεται από διαλυτές ουσίες που εκκρίνονται από τα κύτταρα και δεν είναι συνδεδεμένες με την κυτταρική μεμβράνη (Sultan et al., 2007). Βακτήρια του είδους *Arthrobacter* sp. και *Bacillus* sp. παρουσία γλυκόζης ως πηγή ενέργειας, πραγματοποιούν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο κυτταρικό αιώρημα και στις κυτταρικές εκκρίσεις (Megharaj et al., 2003), ενώ και η αναγωγική ικανότητα των βακτηρίων του είδους *Bacillus sphaericus* AND 303 προσδιορίζεται στο διαλυτό κλάσμα των κυττάρων και αυξάνεται με την προσθήκη δότη ηλεκτρονίων (Pal et al. 2005).

Η εξωκυτταρική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου έχει αναφερθεί και για μύκητες. Πιο συγκεκριμένα, οι μύκητες *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia guilliermondii* ATCC 20191, *Rhodotorula pilimanae* D-76, *Yarrowia lipolytica* VKM Y-917 και *Hansenula polymorpha* 356 εξετάστηκαν για την ικανότητα τους να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο. Η αναγωγική τους ικανότητα πιστεύεται ότι οφείλεται σε μικρομοριακά προϊόντα που εκκρίνουν τα κύτταρα των μυκήτων, επιτρέποντας την εξωκυτταρική αναγωγή του χρωμίου. Η ροή αυτών των μεταβολικών μικρομοριακών προϊόντων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του οργανικού υποστρώματος στο μέσο ανάπτυξής τους. Η αύξηση της συγκέντρωσης της σακχαρόζης (πηγή άνθρακα) βελτίωσε την αναγωγική ικανότητα, γεγονός που οφείλεται στη βελτίωση της εκκριτικής ικανότητας των μυκήτων, όταν αυτοί αναπτύσσονται σε υψηλές συγκεντρώσεις άνθρακα (Ksheminska et al., 2006).

### 3.4 Βιολογική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου σε αντιδραστήρες

Στη βιβλιογραφία πολλές μελέτες που περιγράφουν τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου διεξήχθησαν σε αποστειρωμένες συνθήκες και σε διαλείποντος έργου αντιδραστήρες χρησιμοποιώντας καθαρές μικροβιακές καλλιέργειες των ATCC 700729, *Bacillus* sp., *Pseudomonas fluorescens* LB300, *Escherichia coli* ATCC 33456, *Enterobacter cloacae* καταλήγοντας σε σχετικά μικρούς ρυθμούς αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, ενώ η διατήρηση καθαρών μικροβιακών καλλιεργειών είναι εξαιρετικά δύσκολη στην περίπτωση της βιομηχανικής εφαρμογής (Shakoori et al., 2000, Wang et al., 1995, Funjie et al., 1996, Wang et al., 1997).

Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, εργαστηριακής κλίμακας συνεχούς λειτουργίας σταθερής κλίνης έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε (Shakoori et al., 2000, Fein et al., 2002, Chirwa et al., 1997, Megharaj et al., 2003) καταλήγοντας σε μικρούς ρυθμούς απομάκρυνσης του χρωμίου. Οι Shen και Wang (1995) χρησιμοποίησαν σύστημα αντιδραστήρων δύο σταδίων, που περιελάμβανε έναν αερόβιο αντιδραστήρα (χημοστάτη) για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και έναν αυλωτό αντιδραστήρα ανοδικής ροής για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με τη χρήση καλλιεργειών *Escherichia coli* ATCC 33456. Οι Chen και Hao (1997) χρησιμοποίησαν αναερόβιο χημοστάτη με χρήση μικτής βακτηριακής καλλιέργειας για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Η μικτή βακτηριακή καλλιέργεια προήλθε από μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Η ερευνητική ομάδα των Humphries et al., (2005) μελέτησε τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με ακινητοποιημένα σε άγαρ κύτταρα, χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές βακτηριακές καλλιέργειες του *Desulfovibrio vulgaris* NCIMB 8303, με ποσοστά απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου 95% και του *Microbacterium* sp. NCIMB 13776, με ποσοστά απομάκρυνσης 60% αντίστοιχα. Στη βιβλιογραφία πρόσφατα έχει αναφερθεί η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε υδρογονοτροφικής απονιτροποίησης αντιδραστήρα με χρήση μικτών βακτηριακών καλλιεργειών (Chung et al., 2006). Ενώ, οι Chang et al. (2007) χρησιμοποίησαν σύστημα αντιδραστήρων δύο σταδίων για την επεξεργασία αποβλήτων επιμεταλλώσεων, που περιελάμβανε δύο ανοδικής ροής αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Στον πρώτο αντιδραστήρα το απόβλητο εξουδετερώνεται καθώς αντιδρά με το ασβεστολιθικό πληρωτικό υλικό, ενώ στον δεύτερο αντιδραστήρα το εξουδετερωμένο απόβλητο υφίσταται τη βιολογική αναγωγή.



Στην παρούσα διδακτορική διατριβή για τη μελέτη της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου επιλέχθηκε η χρήση χαλικοδιυλιστηρίου για τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με ανάπτυξη κατάλληλα επιλεγμένης βιομάζας. Πρόκειται για ετερογενή βιολογική διεργασία (προσκολλημένης ανάπτυξης), που παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα (χαμηλό κόστος λειτουργίας, υψηλή απόδοση, απουσία προσθήκης χημικών ουσιών) και περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4 που ακολουθεί.

### 3.5 Τεχνολογίες επεξεργασίας χρωμικών στο υπόγειο νερό και στο έδαφος

Η επιτυχημένη εφαρμογή των σύγχρονων μεθόδων επεξεργασίας των χρωμικών εξαρτάται από τη γνώση των ιδιαίτερων συνθηκών που επικρατούν στο υπό μελέτη περιβαλλοντικό σύστημα, την ευελιξία στο σχεδιασμό και στην εφαρμογή της μεθόδου αποκατάστασης και από την πρωτοτυπία στη βελτιστοποίηση των διεργασιών. Οι μέθοδοι επεξεργασίας των χρωμικών στο υπόγειο νερό και στο έδαφος διακρίνονται στις κατηγορίες των μεθόδων για τη μείωση της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου, τις διεργασίες απομάκρυνσης και τις τεχνολογίες εγκιβωτισμού.

Οι μέθοδοι για τη μείωση της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου περιλαμβάνουν τη χημική αναγωγή, τη μικροβιακή αναγωγή και τη φυτοαποκατάσταση. Η μείωση της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να γίνει βιολογικά ή αβιοτικά και συχνά αποτελεί συνδυασμό και των δύο διεργασιών.

Με τον όρο χημική αναγωγή εννοούμε την *in situ* ή *ex situ* (μεταφορά του ρυπασμένου εδάφους για επεξεργασία) αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με τη βοήθεια δότη ηλεκτρονίων (S, Fe(0), Fe(II)). Το τρισθενές χρώμιο κατακρημνίζεται και απομακρύνεται από το διάλυμα. Η προσέγγιση αυτή επιτυγχάνει την αναγωγή του χρωμίου καθώς και την απομάκρυνσή του από το διάλυμα. Επιπλέον, η χημική αναγωγή περιλαμβάνει και διεργασίες φυσικής αναγωγής από τη δράση οξειδίων του εδάφους και οργανικής ύλης.

Πολλοί μικροοργανισμοί (βακτήρια, άλγη, μύκητες) έχουν την ικανότητα να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο μετατρέποντάς το στο λιγότερο επικίνδυνο και τοξικό τρισθενές, όπως έχει περιγραφεί αναλυτικά στην παράγραφο 3.3.1, μέσω μηχανισμών όπως η αναγωγή, η βιοσυσσώρευση στο εσωτερικό του κυττάρου και η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων στην κυτταρική επιφάνεια (Cervantes et al., 2001).

Η φυτοαποκατάσταση αποτελεί έναν από τους πιο πολύπλευρους μηχανισμούς απομάκρυνσης του χρωμίου. Τα φυτά συγκρατούν το εξασθενές χρώμιο μετατρέποντάς το στο λιγότερο κινητικό και επικίνδυνο τρισθενές χρώμιο (phytostabilization), μειώνοντας ταυτόχρονα την τοξικότητά του. Το χρώμιο μπορεί να απομακρυνθεί τελείως από τους ιστούς των φυτών με τη συγκομιδή τους (phytoextraction και rhizofiltration). Η μέθοδος της φυτοαποκατάστασης μελετάται σήμερα σε επίπεδο εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας (USEPA, 1997).

Οι **διεργασίες απομάκρυνσης** του εξασθενούς χρωμίου περιλαμβάνουν τις *ex situ* και τις *in situ* διεργασίες. Οι περισσότερες *ex situ* διεργασίες (μεταφορά του ρυπασμένου εδάφους για επεξεργασία) εφαρμόζονται για την απομάκρυνση του χρωμίου από υγρά ρεύματα υπόγειου νερού μετά την άντλησή τους. Άλλες *ex situ* διεργασίες έχουν εφαρμοστεί στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών χρωμικών αποβλήτων υψηλών συγκεντρώσεων, όπως από βιομηχανίες επιμεταλλώσεων, από εγκαταστάσεις επεξεργασίας ξυλείας και από βυρσοδεψεία). Οι *ex situ* μέθοδοι επεξεργασίας περιλαμβάνουν τις διεργασίες της ιόν-ανταλλαγής, της χρήσης προσροφητικών υλικών και ενεργού άνθρακα, τη χρήση μεμβρανών και τη διεργασία της έκπλυσης του εδάφους και του διαχωρισμού.

Οι *in situ* διεργασίες απομάκρυνσης του χρωμίου πλεονεκτούν των *ex situ* διεργασιών εφόσον το κόστος της εκσκαφής ή/και της άντλησης περιορίζονται σημαντικά. Οι διεργασίες αυτές βρίσκουν εφαρμογή στην απομάκρυνση του ολικού χρωμίου στην επιφάνεια του εδάφους και περιλαμβάνουν την επιτόπια έκπλυση του εδάφους και τη χρήση ηλεκτροκινητικής ενέργειας (χρήση ηλεκτροδίων για την ακινητοποίηση των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου).

Οι **τεχνολογίες εγκιβωτισμού** χρησιμοποιούνται είτε για να περιορίσουν με φυσικό τρόπο τη ρύπανση του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα είτε για να ακινητοποιήσουν με χημικό τρόπο τους ρυπαντές σε αδιάλυτες μορφές. Οι περισσότερες τεχνολογίες εγκιβωτισμού εφαρμόζονται *in situ*, με την εξαίρεση της μεθόδου της εδαφικής υαλοποίησης (soil vitrification). Οι τεχνολογίες εγκιβωτισμού υπόγειου νερού περιλαμβάνουν την κατασκευή ενός φυσικού, χημικού ή υδραυλικού διαχωριστικού που απομονώνει την περιοχή ρύπανσης, με στόχο είτε την αποφυγή της εξάπλωσής της (οριζόντια και κατακόρυφη μεταφορά του ρύπου) είτε την άμεση επεξεργασία της ρυπασμένης περιοχής με παροχή νερού. Οι ρυπαντές του εδάφους απομονώνονται φυσικά με τη χρήση διαχωριστικού (πλέγματος) ή απομακρύνονται με χημική επεξεργασία και ακινητοποιούνται στο έδαφος (Guertin et al., 2005).



Οι τεχνολογίες εγκιβωτισμού περιλαμβάνουν τις διεργασίες διαχωριστικού πλέγματος (χαμηλής διαπερατότητας παθητικά φυσικά διαχωριστικά πλέγματα και διαπερατά χημικά πλέγματα), της εδαφικής υαλοποίησης (soil vitrification) και της στερεοποίησης/σταθεροποίησης (solidification/stabilization process) (Guertin et al., 2005).

Η διεργασία της στερεοποίησης περιλαμβάνει τη στερεοποίηση του χρωμίου σε ένα ακινητοποιημένο μίγμα όπως το τσιμέντο, ενώ η διεργασία της σταθεροποίησης περιλαμβάνει τη δέσμευση του χρωμίου και το σχηματισμό ενός αδιάλυτου χρωμικού συμπλόκου. Σαν αποτέλεσμα, η διαπερατότητα της περιοχής ρύπανσης με το ακινητοποιημένο πλέον χρώμιο μειώνεται και η ροή του υπόγειου νερού δεν περνά μέσα από τη ρυπασμένη περιοχή αλλά γύρω από αυτή. Η μεγαλύτερη ανησυχία για τη διεργασία της στερεοποίησης/σταθεροποίησης είναι η μακροχρόνια σταθερότητα του χρωμίου στο σύστημα. Το εξασθενές χρώμιο μπορεί να διαφύγει του συστήματος δέσμευσης προς τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα εξαιτίας μεταβολών στις συνθήκες περιβάλλοντος (Dermatas et al., 2006).

Η μέθοδος επεξεργασίας που εφαρμόζεται περισσότερο την τελευταία δεκαετία σε ρυπασμένες με χρώμιο περιοχές είναι η διεργασία της στερεοποίησης/σταθεροποίησης εξαιτίας του χαμηλού κόστους εφαρμογής και του περιβαλλοντικού οφέλους που παρουσιάζει (Chrysochoou et al., 2006).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

---

---

# Χαλικοδιυλιστήρια



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Χαλικοδυλιστήρια

### 4.1 Γενικά στοιχεία

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας διακρίνονται σε ομογενείς (διεργασίες σε αιώρημα) και ετερογενείς (διεργασίες προσκολλημένης ανάπτυξης). Στις ομογενείς μεθόδους, η διεργασία της απομάκρυνσης λαμβάνει χώρα σε δεξαμενές αερισμού, ενώ στις ετερογενείς μεθόδους η απομάκρυνση επιτυγχάνεται με τη χρήση χαλικοδυλιστηρίων ή βιολογικών δίσκων. Η χρήση των βιολογικών μεθόδων είναι ιδιαίτερα ελκυστική. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό κόστος λειτουργίας των μεθόδων αυτών, στην υψηλή απόδοση που επιτυγχάνουν και στην απουσία ανάγκης για προσθήκη χημικών ουσιών, οι οποίες επιβαρύνουν το επεξεργασμένο υγρό ρεύμα.

Οι βασικότερες κατηγορίες βιολογικής επεξεργασίας, ανάλογα με τον τρόπο οξείδωσης, είναι οι: αερόβιες, ανοξικές, αναερόβιες, συνδυασμένες αερόβιες, ανοξικές και αναερόβιες. Οι κατηγορίες αυτές χωρίζονται σε υποκατηγορίες ανάλογα με το αν η επεξεργασία είναι ανάπτυξης σε αιώρημα (ομογενείς), προσκολλημένης ανάπτυξης (ετερογενείς) ή συνδυασμός και των δύο (Metcalf and Eddy, 2003). Για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και του νερού χρησιμοποιούνται συνήθως οι αερόβιες βιολογικές διαδικασίες. Η διεργασία της δραστικής ιλύος είναι αυτή που χρησιμοποιείται κυρίως στη δευτεροβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Στις αερόβιες διεργασίες προσκολλημένης ανάπτυξης, διακρίνονται τα χαλικοδυλιστήρια, οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι και οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Από αυτές η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη διαδικασία είναι το χαλικοδυλιστήριο.

Το χαλικοδυλιστήριο είναι μια ετερογενής βιολογική διεργασία που έχει ως στόχο την απομάκρυνση οργανικών ουσιών από τα λύματα, με τις διαδικασίες της οξείδωσης και της σύνθεσης.

Η χρήση χαλικοδυλιστηρίων για τη απομάκρυνση ρύπων από το πόσιμο νερό και τα υγρά απόβλητα έχει σημαντικά πλεονεκτήματα καθώς οι μικροοργανισμοί παραμένουν προσκολλημένοι πάνω στο πληρωτικό υλικό διατηρώντας τη συγκέντρωση της βιομάζας σε υψηλά επίπεδα, αυξάνεται η ικανότητα επεξεργασίας του αντιδραστήρα, αυξάνεται η σταθερότητα της διεργασίας απομάκρυνσης, μειώνεται δραστικά η ποσότητα της παραγόμενης λάσπης, μειώνεται το φορτίο των στερεών, η παροχή οξυγόνου γίνεται με

φυσικό τρόπο και ελαχιστοποιείται το λειτουργικό κόστος καθώς και το κόστος συντήρησης της μονάδας επεξεργασίας (Metcalf and Eddy, 2003).

Η χρήση ομογενών διεργασιών δεν ενδείκνυται στη βιολογική απομάκρυνση ρύπων από μικροοργανισμούς που χαρακτηρίζονται από μικρούς ειδικούς ρυθμούς ανάπτυξης. Αυτό γιατί, προκειμένου να επιτευχθεί μεγάλος χρόνος παραμονής των βακτηρίων μέσα στις δεξαμενές για την ανάπτυξη τους, θα πρέπει να έχουν ή πολύ μεγάλο όγκο ή να λειτουργούν με πολύ μικρές παροχές.

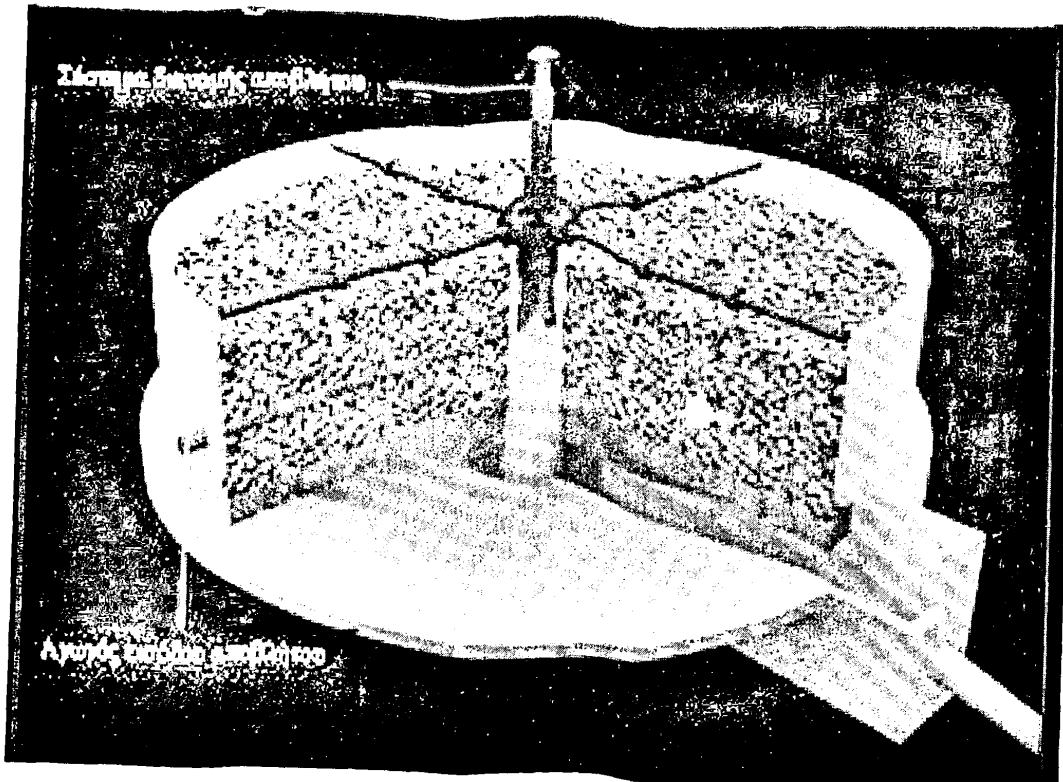
Αντίθετα με τις ομογενείς διεργασίες, στις ετερογενείς, οι μικροοργανισμοί παραμένουν μέσα στα βιολογικά φίλτρα (χαλικοδιυλιστήρια) για μεγάλο χρονικό διάστημα, καθώς προσκολλώνται πάνω στο πληρωτικό υλικό δημιουργώντας εστίες μικροβιακής ανάπτυξης. Με τον τρόπο αυτό η βιολογική οξείδωση των ρύπων μπορεί να λάβει χώρα σε μικρότερους όγκους με πολύ καλύτερα αποτελέσματα και φυσικά με χαμηλότερο κόστος.

Το πρώτο χαλικοδιυλιστήριο λειτούργησε στην Αγγλία το 1893. Από τότε βέβαια και μέχρι σήμερα εφαρμόστηκαν στα χαλικοδιυλιστήρια διαφορετικές τεχνικές και τεχνολογίες με στόχο τη μεγιστοποίηση της απόδοσης των διεργασιών που εκτελούνται μέσα σ'αυτά και τη διεύρυνση των χρήσεων τους.

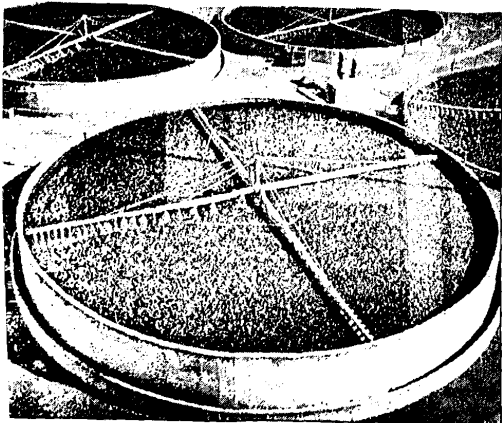
Τα μοντέρνα βιολογικά φίλτρα (Σχήμα 4.1) έχουν μορφή κυκλικής, τετραγωνικής, ή και πολυγωνικής κλίνης πληρωμένης με κάποιο πληρωτικό υλικό πάνω στο οποίο αναπτύσσονται οι μικροοργανισμοί. Σε όλους τους τύπους βιολογικών φίλτρων μεγάλη σημασία έχει η ομοιόμορφη διανομή των λυμάτων σε όλη την επιφάνεια. Η διανομή αυτή επιτυγχάνεται συνήθως με τη βοήθεια περιστρεφόμενων βραχιόνων με πλευρικές οπές που επιτρέπουν την έξοδο των λυμάτων. Η περιστροφή γίνεται είτε με την πίεση που ασκείται κατά την έξοδο των λυμάτων, ή σε μεγαλύτερα φίλτρα με τη βοήθεια κινητήρα. Σε αρκετές περιπτώσεις, ιδίως στα φίλτρα που δεν είναι κυκλικής διατομής, το σύστημα διανομής αποτελείται από δίκτυο διάτρητων σωλήνων προσαρμοσμένων σταθερά σε όλη την επιφάνεια του φίλτρου. Η κλίνη αερίζεται από ρεύματα αέρος που δημιουργούνται με φυσικό τρόπο, από τη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του χαλικοδιυλιστηρίου και της ατμόσφαιρας. Εάν το προς επεξεργασία υγρό είναι πιο κρύο από τον περιβάλλοντα αέρα, ο αέρας που βρίσκεται μέσα στο χαλικοδιυλιστήριο θα είναι πιο κρύος και η διεύθυνση της ροής θα είναι προς τα κάτω. Όταν συμβαίνει το αντίθετο, δηλαδή το προς επεξεργασία υγρό είναι πιο ζεστό από τον περιβάλλοντα αέρα, η ροή του αέρα θα είναι προς τα πάνω.



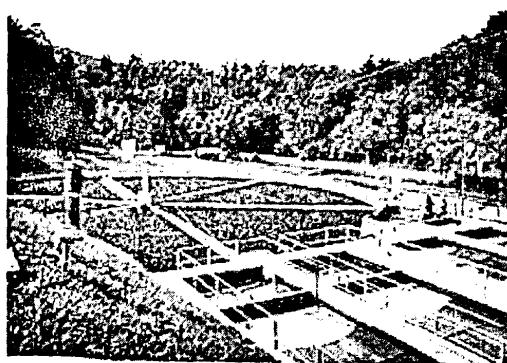




(α)



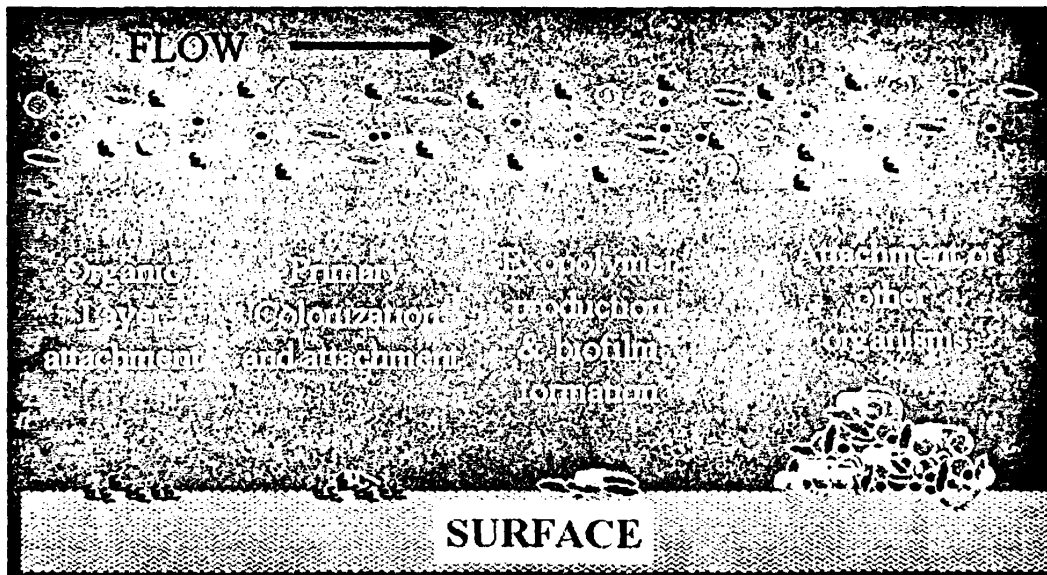
(β)



(γ)

ια 4.1 Τυπικά χαλικοδωλιστήρια: (α) τομή χαλικοδωλιστηρίου, (β) και (γ) συμβατικά  
κωδωλιστήρια με πληρωτικό υλικό χαλίκι (<http://projects.andassoc.com>, <http://industrial-cape.com>).

Τα λύματα κατά την κάθοδό τους μέσα στο φίλτρο, έρχονται σε επαφή με το υλικό πλήρωσης. Πάνω στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού, εξαιτίας του αρνητικού φορτίου που συνήθως εμφανίζουν οι επιφάνειες, προσκολλώνται θετικά φορτισμένα σωματίδια όπως πρωτεΐνες ή άλλες ουσίες. Το γεγονός ότι οι ουσίες αυτές αποτελούν τροφή για τα βακτήρια, έχει σαν αποτέλεσμα την προσκόλληση αυτών πάνω στο πληρωτικό υλικό. Ο σχηματισμός ενός εξωπολυσακχαρικού-εξωπολυμερικού περιβλήματος βοηθάει την προσκόλληση των βακτηρίων μεταξύ τους καθώς και στη μόνιμη προσκόλληση τους πάνω στην επιφάνεια. Η ανάπτυξη βακτηρίων και ο σχηματισμός αποικιών οδηγεί στο σχηματισμό του βιοφίλμ (βιολογικού στρώματος), του οποίου η κατακράτηση πάνω στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού αποτελεί σημαντικό κριτήριο για μια επιτυχημένη βιολογική διεργασία. Ο εφοδιασμός των βακτηρίων μέσα στο βιοφίλμ με θρεπτικά συστατικά από το υγρό ρεύμα, ελέγχεται από επιφανειακά φαινόμενα μεταφοράς. Πιο συγκεκριμένα, τα θρεπτικά συστατικά μεταφέρονται από το υγρό ρεύμα στην εξωτερική επιφάνεια του βιοφίλμ. Στη συνέχεια διαχέονται μέσα στο βιοφίλμ, όπου και μεταβολίζονται (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.2 Σχηματισμός και ανάπτυξη βιοφίλμ ([www.science.marshall.edu](http://www.science.marshall.edu)).

Τα λύματα κατά την κάθοδό τους μέσα από τους πόρους του υλικού πλήρωσης έρχονται σε επαφή με τη βιομάζα. Στο εξωτερικό κλάσμα του πάχους του βιοφίλμ (0.1-0.2 mm), η αποικοδόμηση της οργανικής ύλης γίνεται από αερόβιους μικροοργανισμούς. Καθώς οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται, αυξάνει το πάχος του βιολογικού φιλμ και το διαχεόμενο οξυγόνο καταναλώνεται πριν διεισδύσει σε όλο το βάθος του βιοφίλμ, δημιουργώντας έτσι ένα αναερόβιο

περιβάλλον κοντά στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού. Καθώς αυξάνει το πάχος του στρώματος της βιολογικής λάσπης, η προσροφημένη οργανική ύλη μεταβολίζεται πριν φτάσει στους μικροοργανισμούς που βρίσκονται στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού. Σαν αποτέλεσμα της έλλειψης εξωτερικής πηγής οργανικών (για τον σχηματισμό των κυττάρων), οι μικροοργανισμοί κοντά στο πληρωτικό υλικό περνούν στη φάση της ενδογενούς αναπνοής, μεταβολίζοντας το πρωτόπλασμά τους και χάνοντας έτσι την ικανότητα τους να προσκολλώνται στο πληρωτικό υλικό. Ακολουθώντας, το στρώμα της βιομάζας αποκολλάται και αρχίζει να δημιουργείται στη θέση του νέο στρώμα βιοφίλμ.

Στη συνέχεια τα λύματα εισέρχονται από τα ανοίγματα του δαπέδου στο υποκείμενο σύστημα αποχέτευσης (αποστραγγιστικό σύστημα) και μέσω διώρυγας οδηγούνται στη δεξαμενή καθίζησης. Η ύπαρξη δεξαμενής καθίζησης είναι αναγκαία για το διαχωρισμό των στερεών από το επεξεργασμένο απόβλητο, ενώ το αποστραγγιστικό σύστημα λειτουργεί ως μονάδα συλλογής επιτρέποντας το διαχωρισμό της βιομάζας. Η βιομάζα λόγω υπερβολικής ανάπτυξης αποκολλάται περιοδικά από την επιφάνεια του υλικού πλήρωσης του φίλτρου και συμπαρασύρεται με τα επεξεργασμένα λύματα.

Ανάλογα με το υλικό πλήρωσης, τα βιολογικά φίλτρα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: στα βιολογικά φίλτρα με χαλίκια και στα βιολογικά φίλτρα με πλαστικά πληρωτικά υλικά. Τα πρώτα αποτελούνται από χαλίκια ποικίλου μεγέθους ως προς τη μέση διάμετρο και το βάθος τους κυμαίνεται από 1.0-2.0 μέτρα. Επιπλέον, τα χαλικοδιωλιστήρια ταξινομούνται και σύμφωνα με τις οργανικές και υδραυλικές φορτίσεις, όπως θα αναλυθεί παρακάτω. Το περίβλημα των χαλικοδιωλιστηρίων κατασκευάζεται από οπλισμένο σκυρόδεμα ή άλλο ανθεκτικό υλικό, ώστε να συγκρατεί τα χαλίκια στη θέση τους και να μπορεί να δεχθεί την υδροστατική πίεση σε περίπτωση πλήρωσης του φίλτρου.

Το βασικότερο πλεονέκτημα των βιολογικών φίλτρων είναι η απλότητα, η ευκολία και η χαμηλή δαπάνη λειτουργίας, που τα καθιστά κατάλληλα για επεξεργασία λυμάτων απομακρυσμένων ή μικρών πόλεων. Ωστόσο, η μη ελεγχόμενη ανάπτυξη βιομάζας, κυρίως κατά την επεξεργασία επιβαρυμένων λυμάτων, είναι δυνατό να παρουσιάσει προβλήματα που οφείλονται στη δυσκολία προσαρμογής της σε τυχόν μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας. Επίσης προβλήματα είναι δυνατό να παρουσιαστούν και στην περίπτωση που η ποσότητα του οξυγόνου, που παρέχεται με φυσικό τρόπο λόγω θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ του χαλικοδιωλιστηρίου και της ατμόσφαιρας, δεν είναι επαρκής για την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης του φίλτρου. Στην περίπτωση αυτή, η προσθήκη τεχνητού αερισμού αποτελεί μια λύση, με την οποία όμως χάνεται σημαντικό μέρος της λειτουργικής απλότητας.

Σε μια προσπάθεια να ξεπεραστούν οι αδυναμίες των φίλτρων, καθιερώθηκε κατά τη δεκαετία του 1930 η επανακυκλοφορία μέρους, ή του συνόλου της τελικής εκροής δια μέσου του φίλτρου. Το φίλτρο που λειτουργεί με ανακυκλοφορία μπορεί να δεχθεί αυξημένες υδραυλικές και οργανικές φορτίσεις και να επιτύχει μεγάλους βαθμούς απόδοσης. Η δυνατότητα αύξησης της φόρτισης στα φίλτρα που εφαρμόζεται η επανακυκλοφορία, έχει ως συνέπεια σημαντική μείωση της επιφάνειας (στο 1/3 περίπου σε σχέση με το βραδύφιλτρο).

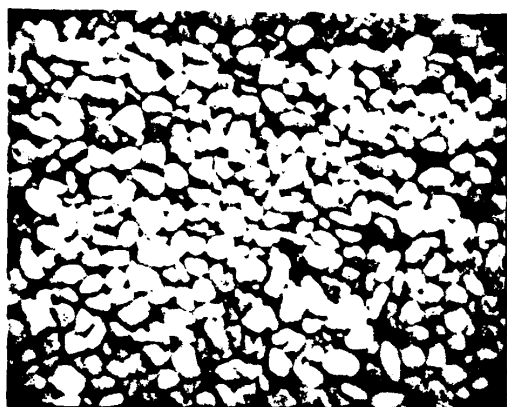
Η υδραυλική φόρτιση είναι υπεύθυνη για τις διατμητικές τάσεις, ενώ η οργανική φόρτιση είναι υπεύθυνη για το ρυθμό μεταβολισμού μέσα στο στρώμα της λάσπης. Στα μοντέρνα χαλικοδυλιστήρια η υδραυλική φόρτιση ρυθμίζεται έτσι ώστε να διατηρείται ένα στρώμα λάσπης με ομοιόμορφο πάχος. Τα χαλικοδυλιστήρια ταξινομούνται σύμφωνα με τις οργανικές και υδραυλικές φορτίσεις κάτω από τις οποίες μπορούν να έχουν ομαλή λειτουργία. Οι κατηγορίες που διακρίνονται παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 (Qasim, 1999).

Κατά τη δεκαετία του 1960 οι έρευνες για την εξεύρεση νέων υλικών πλήρωσης των βιολογικών φίλτρων οδήγησαν στην εμφάνιση των φίλτρων με πλαστικό πληρωτικό υλικό. Τα διάφορα πλαστικά μέσα πλήρωσης από PVC ή πολυπροπυλένιο παρουσιάζουν δύο πολύ σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα χαλίκια: το ποσοστό κενού χώρου μέσα στο φίλτρο είναι μεγαλύτερο και βέβαια το βάρος τους είναι πολύ μικρότερο. Το υψηλό ποσοστό κενού χώρου επιτρέπει την επεξεργασία ισχυρών λυμάτων χωρίς κίνδυνο έμφραξης, καθώς και καλύτερη διακίνηση του οξυγόνου. Έτσι είναι δυνατό να αυξηθεί το ωφέλιμο βάθος φίλτρου (μέχρι και 12 m) και κατά συνέπεια να μειωθεί η επιφάνεια. Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο τύποι πλαστικών υλικών: (α) διάταξη κατακόρυφης ροής και (β) διάταξη σταυρωτής ροής (Σχήμα 4.3).

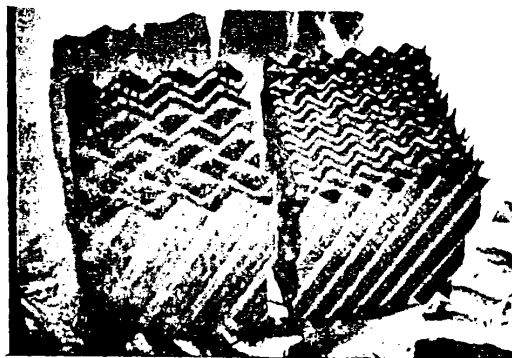


Πίνακας 4.1 Κατηγορίες Χαλικοδουλιστηρίων.

	Χαλικοδουλιστήριο Χαμηλής Φόρτισης	Χαλικοδουλιστήριο Ενδιάμεσης Φόρτισης	Χαλικοδουλιστήριο Υψηλής Φόρτισης	Χαλικοδουλιστήριο Υπερυψηλής Φόρτισης	Χαλικοδουλιστήριο Δύο σταδίων
<b>Περιγραφή Βιολογικού φίλτρου</b>	Μικρό βάθος φίλτρου, απλό στο σχεδιασμό, σταθερή απόδοση. Μειονέκτημα: δημιουργία δυσάρεστων οσμών.	Μικρό βάθος φίλτρου. Η χρήση ανακυκλοφορίας επιτρέπει τη χρήση μεγαλύτερης οργανικής και υδραυλικής φόρτισης	Μικρό βάθος φίλτρου. Υψηλές οργανικές και υδραυλικές φορτίσεις. Ελαχιστοποίηση οσμών.	Μεγάλο βάθος φίλτρου. Υψηλές οργανικές και υδραυλικές φορτίσεις.	Δύο φίλτρα με ενδιάμεσο διαγραστή για απομάκρυνση στερεών από το πρώτο φίλτρο. Υψηλός βαθμός ντροποίησης
<b>Λειτουργία</b>	Διαλείπουσα Λειτουργία	Συνεχή Λειτουργία	Συνεχή Λειτουργία	Συνεχή Λειτουργία	Συνεχή Λειτουργία
<b>Ρυθμός</b>	0	0-1	1.0-2.5	1.0-4.0	0.5-3.0
<b>Ανακυκλοφορίας</b>					
<b>Βάθος φίλτρου, m</b>	1.5-3.0	1.25-2.5	1.0-2.0	4.5-12	2.0-3.0
<b>Υδραυλική φόρτιση (<math>m^3/m^2 \cdot day</math>)</b>	1-4	4-10	10-40	40-200	10-40
<b>BOD<sub>5</sub> (<math>Kg/m^3 \cdot day</math>)</b>	0.08-0.32	0.24-0.48	0.32-1.0	0.8-6.0	1.0-2.0
<b>Πληρωτικό υλικό</b>	χαλίκι	χαλίκι	χαλίκι ή πλαστικό υλικό	πλαστικό υλικό	χαλίκι ή πλαστικό υλικό
<b>Ισχύς (<math>Kw/10^3 m^3</math>)</b>	2-4	2-8	6-10	10-20	6-10
<b>Ποσοστό απομάκρυνσης Οργανικής ύλης</b>	74-80	80-85	80-85	60-80	85-95



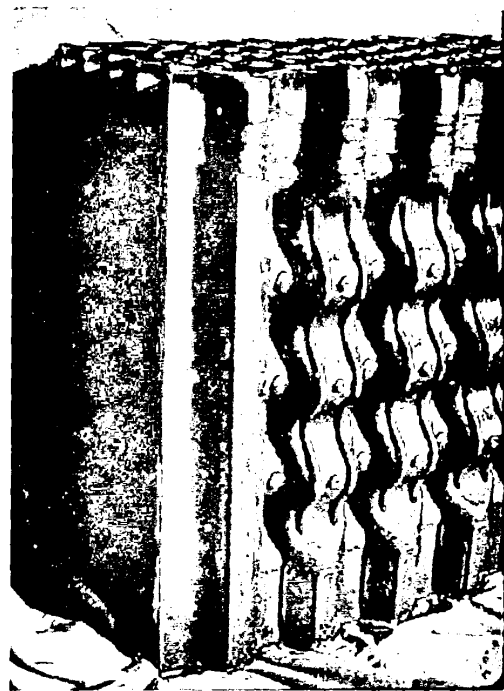
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 4.3 Τυπικά πληρωτικά υλικά για χαλικοδιυλιστήρια: (α) χαλίκια, (β) πλαστικά διάταξης σταυρωτής ροής (γ) και (δ) πλαστικά διάταξης κατακόρυφης ροής (Hammer, 2001).

## 4.2 Επίδραση της ανακυκλοφορίας

Σημαντικός παράγοντας στην απόδοση του χαλικοδιωλιστηρίου είναι η επίδραση της ανακυκλοφορίας του υγρού ρεύματος στο πορώδες μέσο. Η ωφέλειά της συνίσταται πρωτίστως στη βελτίωση της ύφανσης του πληρωτικού υλικού, στη μείωση της ισχύς του αποβλήτου, στην αποφυγή αναερόβιας ζώνης, στην καλύτερη κατανομή οργανικού φορτίου και στην καλύτερη συσσώρευση βιομάζας κατά μήκος του βάθους του φίλτρου (Vayenas et al., 1994).

Ο μικρότερος ρυθμός υδραυλικής φόρτισης που έχει προταθεί από τον οργανισμό Dow Chemical (WEF, 2000) για την επίτευξη μεγαλύτερης αποδοτικότητας είναι τα  $0.5 \text{ L/m}^2\text{s}$  ( $0.75 \text{ gal/ft}^2\text{min}$ ). Ο σχεδιασμός ρηχών/επιφανειακών φίλτρων απαιτεί τη λειτουργία της ανακυκλοφορίας για την εξασφάλιση της ελάχιστης διαβρεχτότητας του πληρωτικού υλικού. Ωστόσο, στην εφαρμογή μεγαλύτερων ρυθμών υδραυλικής φόρτισης η ανακυκλοφορία δεν έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποδοτική. Η ανακυκλοφορία ενισχύει σημαντικά την απόδοση φίλτρων με χαμηλές υδραυλικές φορτίσεις και υψηλά οργανικά φορτία, βελτιώνοντας τη διαβροχή του πληρωτικού υλικού και τη ροή του υγρού ρεύματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (Metcalf and Eddy, 2003).

## 4.3 Τρόποι λειτουργίας βιοαντιδραστήρων

Οι βασικοί τύποι λειτουργίας των βιοαντιδραστήρων είναι τρεις, ο αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, ο αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση (CSTR) και ο αυλωτός αντιδραστήρας:

α) αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch), ο αντιδραστήρας παραμένει κλειστός όσον αφορά στη μεταφορά μάζας κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του. Η σύσταση μεταβάλλεται χρονικά και τα προϊόντα συλλέγονται αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση. Αυτού του είδους οι αντιδραστήρες χρησιμοποιούνται συχνά σε εργαστηριακή κλίμακα, εξαιτίας της ευκολίας στο χειρισμό τους και του χαμηλού τους κόστους.

β) συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση (CSTR), ο οποίος χαρακτηρίζεται από συνεχή τροφοδότηση και απορροή. Οι CSTRs αντιδραστήρες χρησιμοποιούνται κατά την αερόβια και αναερόβια επεξεργασία ρύπων υψηλής οργανικής φόρτισης, καθώς και βιομηχανικών αποβλήτων.

γ) αυλωτός αντιδραστήρας, κατά την ιδανική λειτουργία του οποίου το υγρό κινείται σταθερά προς μία κατεύθυνση παράλληλη προς τον άξονα του αντιδραστήρα. Οι αυλωτοί αντιδραστήρες από τη φύση τους λειτουργούν με συνεχή τρόπο.

Στην συνέχεια θα αναλυθεί με μεγαλύτερη λεπτομέρεια η λειτουργία του αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία (Sequencing Batch Reactor, SBR), που εφαρμόστηκε κατά το μεγαλύτερο μέρος των πειραμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

#### **4.4 Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία (Sequencing Batch Reactor, SBR)**

Οι αντιδραστήρες διαλείποντος έργου είναι συστήματα πλήρωσης και άντλησης (fill and draw) που χρησιμοποιούν τη διεργασία δραστικής λάσπης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Το σημαντικότερο λειτουργικό πρόβλημα που παρουσιάστηκε κατά τη χρήση τέτοιων συστημάτων ήταν η στόμωση των διαχυτήρων, όταν έκλειναν στη φάση της καθίζησης και της απορροής. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε η διεργασία δραστικής λάσπης συνεχούς ροής, διαχωρίζοντας τον αερισμό και την οξείδωση του οργανικού φορτίου από την καθίζηση των βιοκροκίδων και τη διαύγαση του επεξεργασμένου νερού.

Ωστόσο, οι υψηλότεροι ρυθμοί επεξεργασίας που επιτυγχάνονται με τη χρήση των αντιδραστήρων διαλείποντος έργου συγκριτικά με τα συστήματα συνεχούς ροής και η ανάπτυξη του απαιτούμενου τεχνολογικού εξοπλισμού, έστρεψε το ενδιαφέρον των ερευνητών και πάλι στους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων (Irvine et al., 1985, Herzbrun et al., 1985).

Παρακάτω περιγράφεται αναλυτικά η αρχή λειτουργίας καθώς και τα στάδια ενός τυπικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία (SBR).

##### *Αρχή λειτουργίας*

Η λειτουργία των αντιδραστήρων SBR (Sequencing Batch Reactor) είναι περιοδική. Το προς επεξεργασία απόβλητο τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, υφίστανται διάφορες επεξεργασίες σε έναν μόνο αντιδραστήρα, ενώ διαφορετικές φάσεις λειτουργίας διαδέχονται η μία την άλλη σε συγκεκριμένες χρονικές περιόδους,





απομακρύνοντας σταδιακά το ρύπο. Έτσι, ο SBR αντιδραστήρας παρέχει σε χρόνο ό,τι μια μονάδα συνεχούς ροής παρέχει σε χώρο. Η τυπική SBR λειτουργία του αντιδραστήρα περιλαμβάνει πέντε χρονικές περιόδους που συνολικά αποτελούν ένα κύκλο λειτουργίας: τη φάση πλήρωσης (*fill phase*) του αντιδραστήρα με απόβλητο, τη φάση αντίδρασης (*react phase*) για την απομάκρυνση του ρύπου, τη φάση καθίζησης (*settle phase*) για το διαχωρισμό των βιολογικών στερεών από το επεξεργασμένο υγρό, τη φάση απορροής (*draw phase*) για την απομάκρυνση του επεξεργασμένου υγρού και τη φάση αδράνειας (*idle phase*) για την προετοιμασία του αντιδραστήρα μέχρι την έναρξη του επόμενου κύκλου λειτουργίας.

α) φάση πλήρωσης (*fill phase*): Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με απόβλητο για ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα ή μέχρι το υγρό να φτάσει σε ένα συγκεκριμένο ύψος. Ανάλογα με την επιλεγμένη μέθοδο λειτουργίας είτε παρέχεται αερισμός στο σύστημα (αερόβιες συνθήκες) είτε παρέχεται μόνο ανάμιξη του υγρού (ανοξικές/ αναερόβιες συνθήκες). Προκειμένου να αποφευχθεί το πρόβλημα της διόγκωσης της λάσπης (*bulking sludge*), η πλήρωση του αντιδραστήρα θα πρέπει να γίνεται κάτω από ανοξικές συνθήκες και σε μικρό χρονικό διάστημα. Η διόγκωση της λάσπης μειώνει την πυκνότητα και την ταχύτητα καθίζησης της λάσπης, υποβαθμίζοντας την ποιότητά της ως προς τα αιωρούμενα στερεά (στη φάση της απορροής).

β) φάση αντίδρασης (*react phase*): Στη φάση αντίδρασης πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις για την επεξεργασία του αποβλήτου. Ανάλογα με τον τύπο του αποβλήτου εφαρμόζονται αερόβιες, ανοξικές- αναερόβιες ή εναλλακτικές συνθήκες. Για οξείδωση του οργανικού υλικού μόνο, παρέχεται αερισμός καθ' όλη τη διάρκεια της φάσης αντίδρασης. Η φάση αντίδρασης διαρκεί πάνω από το 35% του συνολικού χρόνου του κύκλου λειτουργίας.

γ) φάση καθίζησης (*settle phase*): Στη φάση καθίζησης ο αντιδραστήρας λειτουργεί ως δεξαμενή καθίζησης με στόχο το διαχωρισμό των βιολογικών στερεών από το επεξεργασμένο υγρό. Στους αντιδραστήρες SBR ο παραπάνω διαχωρισμός είναι πιο αποτελεσματικός απ' ό,τι σε μονάδες συνεχούς ροής, γιατί γίνεται κάτω από συνθήκες πλήρους ηρεμίας, χωρίς εισροή νέου ρευστού ή εσωτερικά ρεύματα λόγω άντλησης της ιλύος που έχει καθιζάνει. Επιπλέον, αντιμετωπίζεται και το φαινόμενο της μη αποτελεσματικής επεξεργασίας αποβλήτων, που παρατηρείται συχνά σε συστήματα συνεχούς ροής και οφείλεται στην ταυτόχρονη εισροή και εκροή υγρού από τον αντιδραστήρα. Τυπικά η φάση καθίζησης διαρκεί από 0.5 έως 1 ώρα.

δ) φάση απορροής (draw phase): Στη φάση απορροής το επεξεργασμένο υγρό απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα είτε μέσω της βαρύτητας είτε μέσω εμβαπτιζόμενης αντλίας. Το ελάχιστο βάθος του αντιδραστήρα απ' όπου θα γίνεται η απορροή του επεξεργασμένου υγρού αποτελεί σημαντική παράμετρο, εφόσον μπορεί να οδηγήσει στη λανθασμένη απομάκρυνση της ιλύος στο στάδιο της απορροής του συστήματος. Η διάρκεια της φάσης απορροής κυμαίνεται τυπικά από 5-30% του συνολικού χρόνου του κύκλου λειτουργίας (τυπική διάρκεια 45-60 λεπτά).

ε) φάση αδράνειας (idle phase): Η φάση αδράνειας εφαρμόζεται για συστήματα SBR που αποτελούνται από δύο τουλάχιστον αντιδραστήρες που λειτουργούν παράλληλα. Για παράδειγμα, σε σύστημα δύο αντιδραστήρων, αν ο ένας έχει ολοκληρώσει τη φάση απορροής του πριν ο άλλος ολοκληρώσει τη φάση πλήρωσης (σύννηθες φαινόμενο σε περιπτώσεις χαμηλής παροχής), απαιτείται μια φάση αδράνειας για τον πρώτο αντιδραστήρα. Σε συνθήκες υψηλής παροχής η φάση αδράνειας δεν χρειάζεται.

Στο σύστημα SBR που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, ένας τυπικός κύκλος λειτουργίας περιλαμβάνει τρία στάδια: το στάδιο της πλήρωσης (fill phase), με διάρκεια όχι μεγαλύτερη από 10 λεπτά, το στάδιο της αντίδρασης (react phase), η διάρκεια του οποίου είχε άμεση εξάρτηση από τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στη είσοδο του αντιδραστήρα, και το στάδιο της απορροής (draw phase), με διάρκεια 15 λεπτών. Τα στάδια της καθίζησης και της αδράνειας δεν εφαρμόστηκαν στο σύστημά μας.

#### 4.4.1 Πλεονεκτήματα SBR αντιδραστήρα

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης SBR αντιδραστήρα συγκριτικά με τη χρήση συστημάτων συνεχούς ροής για την επεξεργασία αποβλήτων αναφέρονται παρακάτω:

- Ο SBR αντιδραστήρας παρουσιάζει την ικανότητα εξισορρόπησης της ροής του αποβλήτου, ιδιαίτερα για περιπτώσεις μεγάλων ημερήσιων διακυμάνσεων στην παροχή του αποβλήτου.
- Τα αιωρούμενα στερεά παραμένουν στον αντιδραστήρα για μεγάλο χρονικό διάστημα λόγω υδραυλικής υπερφόρτωσης.



- Σε SBR σύστημα δεν απαιτείται η ανακυκλοφορία της ιλύος, εφόσον η βιομάζα διατηρείται σε υψηλά επίπεδα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.
- Σε SBR σύστημα δεν απαιτείται ξεχωριστή δεξαμενή καθίζησης εφόσον ο διαχωρισμός στερεών- υγρού λαμβάνει χώρα στον ίδιο αντιδραστήρα.
- Η εμφάνιση νηματοειδών βακτηρίων περιορίζεται με την εφαρμογή της ανοξικής πλήρωσης του αντιδραστήρα χωρίς ανάδευση.
- Σε SBR αντιδραστήρα η ποιότητα απορροής είναι συνήθως ικανοποιητική, ενώ το απόβλητο μπορεί να παραμείνει στον αντιδραστήρα έως ότου η επεξεργασία του καταλήξει στην επιθυμητή ποιότητα απορροής.

Από τα παραπάνω καθίσταται σαφές πως ένας αντιδραστήρας διαλείποντος έργου με περιοδική λειτουργία αποτελεί ένα από τα πιο απλά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, με μικρό κόστος λειτουργίας και συντήρησης, ευκολία στο χειρισμό και τη λειτουργία και περιορισμένο σε απαιτήσεις χώρου και εξοπλισμού.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

---

---

Μοντελοποίηση  
διεργασιών ενζυματικής  
αναγωγής Cr(VI)



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Μοντελοποίηση διεργασιών ενζυματικής αναγωγής εξασθενούς χρωμίου

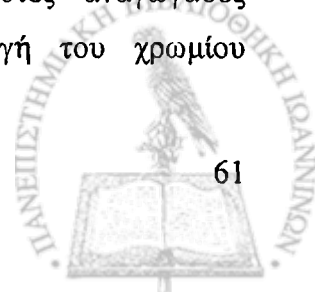
### 5.1 Μοντελοποίηση διεργασιών ενζυματικής αναγωγής εξασθενούς χρωμίου

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων οι μικροοργανισμοί αλληλεπιδρούν με τα τοξικά μέταλλα επιτρέποντας την απομάκρυνσή τους είναι η βιοπροσρόφηση, η βιοσυσσώρευση και η ενζυματική μείωση. Για όλους τους παραπάνω μηχανισμούς έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα ικανά να περιγράψουν ικανοποιητικά τη διεργασία απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου με τη χρήση κατάλληλα επιλεγμένης βιομάζας.

Ο μηχανισμός που ευθύνεται για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο βιολογικό σύστημα που αναπτύχθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια (παράγραφοι 8.4 και 9.7) είναι αυτός της ενζυματικής αναγωγής. Πιο συγκεκριμένα, απεδείχθη πειραματικά ότι ο μηχανισμός της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου δεν είναι η προσρόφηση (παράγραφος 8.4), ενώ από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε βακτηριακές καλλιέργειες και σε κυτταρικά αιωρήματα προέκυψε ότι ο μηχανισμός της απομάκρυνσης είναι αυτός της εξωκυτταρικής ενζυματικής αναγωγής (παράγραφος 9.7). Επιπλέον, τα αποτελέσματα πειραμάτων κατά την SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία με διαφορετικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στα πιλοτικής κλίμακας χαλικοδιωλιστήρια φανέρωσαν μία γρήγορη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου στα πρώτα λεπτά της διαδικασίας, η οποία είχε άμεση εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που εφαρμοζόταν κάθε φορά στην είσοδο του χαλικοδιωλιστηρίου (παράγραφος 9.3). Τον αρχικά γρήγορο ρυθμό ακολουθούσε ένας δευτερεύον ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου πιο αργός και σχεδόν σταθερός στη διάρκεια του πειράματος.

Ο μηχανισμός της ενζυματικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)] από τους μικροοργανισμούς καθώς και τα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή του, θα παρουσιαστούν αναλυτικά παρακάτω.

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου καταλύεται είτε από διαλυτές αναγωγάσες είτε από πρωτεΐνες συνδεδεμένες στην κυτταρική μεμβράνη. Οι διαλυτές αναγωγάσες χρησιμοποιούν το NADH σαν δότη ηλεκτρονίων, ενώ η αναγωγή του χρωμίου



πραγματοποιείται ως συμεταβολική διεργασία, που δεν παράγει βιοχημική ενέργεια για να υποστηρίξει τις κυτταρικές ανάγκες ανάπτυξης. Από την άλλη πλευρά, η δράση των πρωτεϊνών που είναι συνδεδεμένες στην κυτταρική μεμβράνη ενδέχεται να συνδέεται με την αλυσίδα αναπνοής, όπου το εξασθενές χρώμιο κάτω από αναερόβιες συνθήκες γίνεται δέκτης ηλεκτρονίων (Shen et al, 1994).

Στη βιβλιογραφία αρκετά κινητικά μοντέλα έχουν χρησιμοποιηθεί για να περιγράψουν τη βιολογική διεργασία της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, περιγράφοντας τη συμπεριφορά τόσο των βακτηριακών πληθυσμών όσο και των αντιδραστήρων που χρησιμοποιήθηκαν. Οι Shen και Wang (1994) ανέπτυξαν ένα μοντέλο βασισμένο σε ενζυματικές αντιδράσεις για να περιγράψουν το ρυθμό και την έκταση της μικροβιακής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με τη χρήση του βακτηριακού πληθυσμού του *Escherichia coli*. Η έννοια της πεπερασμένης αναγωγικής ικανότητας προτάθηκε και ενσωματώθηκε στο ενζυματικό μοντέλο για να περιγράψει την τοξική επίδραση του εξασθενούς χρωμίου στα βακτηριακά κύτταρα. Το παραπάνω μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει τη βιολογική απομάκρυνση του χρωμίου σε αντιδραστήρα δύο-σταδίων (Shen et al., 1995) καθώς και την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε καθαρές βακτηριακές καλλιέργειες (Wang et al., 1997). Αυτά τα κινητικά μοντέλα αναπτύχθηκαν βασισμένα σε ενζυματικές αντιδράσεις στάσιμων αναπτυξιακά κυττάρων με ταυτόχρονη αδρανοποίηση ζώντων κυττάρων. Όμως, σε συστήματα συνεχούς ροής κάποια κύτταρα εκπλένονται από τον αντιδραστήρα, ενώ νέα κύτταρα παράγονται συνεχώς.

Οι Nkhalambayausi-Chirwa και Wang (2004) ανέπτυξαν κινητικό μοντέλο που προσομοιώνει την επίδραση της παρεμπόδισης και της αδρανοποίησης των κυττάρων σε αντιδραστήρα προσκολλημένης ανάπτυξης με καθαρή καλλιέργεια *Bacillus* sp.. Τα αποτελέσματα φανέρωσαν ότι η απομάκρυνση των νεκρών κυττάρων ήταν ιδιαίτερα κρίσιμο ζήτημα για την ύπαρξη διαθέσιμου χώρου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ώστε να αναπτυχθούν νέα κύτταρα στο βιοφίλμ ικανά να προκαλέσουν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Σε αντίθετη περίπτωση, ο αντιδραστήρας καθίσταται ανενεργός από την παρουσία νεκρών κυττάρων και η βιομάζα χάνει την ικανότητά της να ανάγει το εξασθενές χρώμιο.

Οι προηγούμενες αναφορές στη μοντελοποίηση της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου στηρίζονται στην προσέγγιση της κινητικής του ενός ενζύμου (single enzyme kinetic approach). Η κινητική εξίσωση των Michaelis-Menten έχει εφαρμοστεί σε αρκετές περιπτώσεις, ενώ άλλοι ερευνητές έχουν τροποποιήσει την εξίσωση ώστε να συμπεριλαμβάνει και παρεμποδισείς υποστρώματος (Shen et al., 1994).



Ο Mohamed et al., (2005) πραγματοποίησε συγκριτική μελέτη τεσσάρων αριθμητικών μεθόδων για την αποτελεσματικότητα και την αξιοπιστία τους στην επίλυση συστήματος μη-γραμμικών συνήθων διαφορικών εξισώσεων, που περιγράφουν μικροβιακές οξειδωτικές/αναγωγικές διεργασίες. Η σύγκριση πραγματοποιήθηκε για τις αριθμητικές μεθόδους QSSA (quasi-steady state approximation)-προσέγγιση ψευδομόνιμης κατάστασης, RKM (fourth order Runge-Kutta method)- τέταρτης τάξης Runge-Kutta, FDM (finite difference method)- μέθοδος πεπερασμένων διαφορών, TSA (Taylor series expansion approximation)- μέθοδος των σειρών κατά Taylor. Οι προσομοιώσεις των μοντέλων συγκρίθηκαν στη συνέχεια με πειραματικά αποτελέσματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου για την απομάκρυνση των νιτροδών και τη βιολογική αναγωγή του χρωμίου. Η αριθμητική προσέγγιση της ψευδομόνιμης κατάστασης απεδείχθη η περισσότερο ακριβής, γρήγορη, εύκολη στο χειρισμό και στη διαδικασία της προσομοίωσης και προτάθηκε από τους ερευνητές για την εφαρμογή της στην επίλυση συστήματος μη-γραμμικών συνήθων διαφορικών εξισώσεων σε ευρύτερα περιβαλλοντικά συστήματα για την προσομοίωση εξισώσεων που περιγράφουν τη μεταφορά και τύχη των μετάλλων κάτω από την επιφάνεια του εδάφους (Mohamed et al., 2005).

Η ομάδα του Liu et al., (2002), χρησιμοποιώντας αναερόβια βακτήρια (καταβολικές διεργασίες) (*Shewanella alga* strain BrY, *Shewanella putrefaciens* strain CN32, *Shewanella oneidensis* MR-1, *Geobacter metallireducers* strain GS-15) επιδίωξε να προσδιορίσει το πού πραγματοποιείται η απομάκρυνση των μετάλλων και να εντοπίσει το κατάλληλο κινητικό μοντέλο για την περιγραφή της διεργασίας απομάκρυνσης. Τα παραπάνω βακτήρια μειώνουν τα μέταλλα κατά τη διάρκεια της αναερόβιας αναπνοής μέσω ενός συστήματος μεταφοράς ηλεκτρονίων που είναι συνδεδεμένο με την κυτταρική μεμβράνη. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει λειτουργικά και εξειδικευμένα ένζυμα και συνένζυμα, που μεσολαβούν στις ενδιάμεσες και τελικές οξειδοαναγωγικές διεργασίες και στη μεταφορά των ηλεκτρονίων. Οι κινητικές εκφράσεις που προέκυψαν εξαρτώνται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του κάθε βακτηριακού στελέχους, το είδος του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων και από τις ιδιότητες και τις θέσεις των προϊόντων αναγωγής. Το κινητικό μοντέλο Monod που χρησιμοποιήθηκε προσομοιώνει σε ικανοποιητικό βαθμό τη βακτηριακή απομάκρυνση των μετάλλων, χωρίς ωστόσο να περιλαμβάνει τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στις ηλεκτροχημικές και βιολογικές δομές των βακτηριακών επιφανειών και μεμβρανών (Liu et al., 2002).

Η ερευνητική ομάδα των Viamajala et al., (2003) ανέπτυξε το μη-γραμμικό κινητικό μοντέλο των δύο ενζύμων, κάνοντας την υπόθεση ότι δύο ένζυμα ευθύνονται για την

απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και τη μετατροπή του σε τρισθενές χρώμιο [Cr(III)]. Το πρώτο ένζυμο δρα γρήγορα, αλλά η δράση του τερματίζεται χρονικά σύντομα, ενώ το δεύτερο ένζυμο παρουσιάζει έναν πολύ πιο αργό, αλλά σταθερό ρυθμό στη διαδικασία της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.

Τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής έρχονται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις των Viamajala et al., (2003) αναφορικά με το μηχανισμό της ενζυματικής αναγωγής και τα στάδια που περιλαμβάνει. Το μη-γραμμικό κινητικό μοντέλο των δύο ενζύμων χρησιμοποιήθηκε στη μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής και περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω.

## 5.2 Αναλυτική περιγραφή του μοντέλου των δύο ενζύμων

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της ομάδας των Viamajala et al., (2002b), ο μικροοργανισμός *Shewanella oneidensis* MR-1 μπορεί να μειώσει ικανά το εξασθενές χρώμιο και η μείωση αυτή επιτυγχάνεται από περισσότερους από ένα μηχανισμούς. Βάση αυτών των δεδομένων, η παραπάνω ομάδα (Viamajala et al., 2003) ανέπτυξε ένα μη γραμμικό κινητικό μοντέλο δύο ενζύμων για να περιγράψει την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τις βακτηριακές καλλιέργειες *Shewanella oneidensis* MR-1 σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν πως η διαδικασία της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται άμεσα από τη φυσιολογική κατάσταση των κυττάρων, με μηχανισμούς που διαφοροποιούνται ανάλογα με το στάδιο ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Η αναγωγή περιλαμβάνει διάφορα μονοπάτια μεταφοράς ηλεκτρονίων, επομένως για την περιγραφή της αναγωγικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε κυτταρικό σύστημα και όχι καθαρά ένζυμα. Το μοντέλο βασίστηκε στην υπόθεση ότι δύο ένζυμα είναι υπεύθυνα για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές [Cr(III)], ενώ οι παραπάνω ενζυματικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταυτόχρονα σε ένα σύστημα που έχει σταθερή συγκέντρωση βιομάζας.

Το κινητικό μοντέλο των δύο ενζύμων βασίζεται στο ακόλουθο σχήμα αντιδράσεων.





Όπου, το  $Ed$  είναι το ανενεργό ένζυμο (deactivating enzyme) που ενεργεί γρήγορα αλλά μετατρέπεται στη μη ενεργή μορφή  $Ed^*$ , ενώ αντιδρά με  $Cr(VI)$ ,  $Cr^*$  είναι το προϊόν της αντίδρασης του  $Cr(VI)$  που απομακρύνθηκε και θεωρείται ότι είναι το  $Cr(III)$  και  $Es$  είναι το σταθερό ένζυμο (stable enzyme) που ενεργεί αργά.

Η συνολική αντίδραση που περιγράφει το ρυθμό της αναγωγής του  $Cr(VI)$  είναι το άθροισμα των ρυθμών των αντιδράσεων (1) και (2) και μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$-r_{Cr(VI)} = -\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = \left(\frac{d[Cr(VI)]}{dt}\right)_d + \left(\frac{d[Cr(VI)]}{dt}\right)_s \quad (3)$$

Ο ρυθμός της αναγωγής του  $Cr(VI)$  με καθεμία από τις αντιδράσεις (1) ή (2) μπορεί να γραφτεί σε όρους της κινητικής Michaelis-Menten ως εξής:

$$r_{Cr(VI)} = -\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = \frac{r_{max}[Cr(VI)]}{K_M + [Cr(VI)]} [E^*] \quad (4)$$

Όπου  $r_{Cr(VI)}$  είναι ο ρυθμός της αναγωγής του  $Cr(VI)$  ( $mM-Cr(VI)h^{-1}$ ),  $[Cr(VI)]$  είναι η συγκέντρωση του  $Cr(VI)$  σε κάθε χρονική στιγμή της αναγωγικής διεργασίας ( $mM-Cr(VI)h^{-1}$ ),  $r_{max}$  είναι ο μέγιστος ειδικός ρυθμός αναγωγής ( $mM-Cr(VI)h^{-1}$  ( $mg-enzyme L^{-1}$ ) $^{-1}$ ),  $K_M$  είναι η σταθερά Michaelis ( $mM-Cr(VI)$ ), και  $[E^*]$  είναι η συγκέντρωση του ενζύμου ( $mg-enzyme L^{-1}$ ). Από προηγούμενη μελέτη της ίδιας ερευνητικής ομάδας (Viamajala et al., 2002b), για βακτηριακό σύστημα με σταθερή συγκέντρωση κυττάρων παρατηρήθηκε πως τα ένζυμα που ευθύνονται για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου παρουσίασαν κορεσμό στη μικρότερη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που δοκιμάστηκε (0.04 mM). Επομένως, θεωρήθηκε ότι  $K_M \ll [Cr(VI)]$  και ο ρυθμός αναγωγής του  $Cr(VI)$  μπορεί να γραφτεί ως το άθροισμα των μηδενικής τάξης εξισώσεων Michaelis-Menten που περιγράφουν τη δράση του ανενεργού (deactivating enzyme) και του σταθερού (stable enzyme) ενζύμου. Δηλαδή,

$$r_{Cr(VI)} = -\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = k_1 [Ed][X] + k_2 [Es][X] \quad (5)$$

Όπου,  $k_1, k_2$  αναπαριστούν μηδενικής τάξης σταθερές ρυθμών ((mM-Cr(VI)h<sup>-1</sup>) (mg-enzyme L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>) για την αναγωγή του Cr(VI) από το ανενεργό ένζυμο (deactivating enzyme) (αντίδραση 1) και από το σταθερό ένζυμο (stable enzyme) (αντίδραση 2), αντίστοιχα  $[E_d]$  είναι η ειδική συγκέντρωση του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme) σε κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης ((mg-enzyme) (mg-cell-protein)<sup>-1</sup>),  $[E_s]$  είναι ειδική συγκέντρωση του σταθερού ενζύμου (stable enzyme) σε κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης ((mg-enzyme) (mg-cell-protein)<sup>-1</sup>),  $[X]$  είναι η ολική συγκέντρωση της πρωτεΐνης ((mg-cell-protein)L<sup>-1</sup>).

Επομένως, η συγκέντρωση των ενζύμων για κάθε συγκέντρωση πρωτεΐνης και σε κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης αναγωγής θα είναι για το ανενεργό ένζυμο (deactivating enzyme)  $[E_d][X]$  και για το σταθερό ένζυμο (stable enzyme)  $[E_s][X]$ .

Εφόσον, η αναγωγή του Cr(VI) πραγματοποιείται από τις αντιδράσεις (1) και (2), που είναι ανεξάρτητες η μία από την άλλη, οι ρυθμοί για την κάθε αντίδραση μπορούν να αναπτυχθούν ανεξάρτητα και να συνδυαστούν σε μία έκφραση για το ισοζύγιο μάζας που να περιγράφει το συνολικό ρυθμό της αναγωγής του Cr(VI).

Σύμφωνα με το μαθηματικό μοντέλο, η συγκέντρωση του ενζύμου που απενεργοποιείται (deactivating) και περιγράφεται από την αντίδραση (1) είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του Cr(VI) που αντιδρά με το ένζυμο. Επομένως, μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\text{Όπου,} \quad -d([E_d][X]) = -k_d d([Cr(VI)]_d) \quad k_d ((\text{mg-enzymeL}^{-1}) (\text{mM-Cr(VI)})^{-1})$$

είναι ο συντελεστής στοιχειομετρίας για την αντίδραση (1) και  $[Cr(VI)]_d$  είναι η συγκέντρωση του Cr(VI) (mM-Cr(VI)) η οποία παραμένει στο διάλυμα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, αν η μόνη αντίδραση αναγωγής που λαμβάνει χώρα είναι η αντίδραση (1). Επιπλέον, σε στάσιμη φάση βακτηριακής ανάπτυξης, η συγκέντρωση της ολικής πρωτεΐνης  $[X]$  παραμένει σταθερή, εφόσον δεν υπάρχει ανάπτυξη. Η εξίσωση (6) μπορεί να ξαναγραφεί στην παρακάτω μορφή:

$$[E_d]_0[X] - [E_d][X] = k_d ([Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]_d) \quad (7)$$



Όπου,  $[E_d]_0$  είναι η ειδική συγκέντρωση του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme)  $((\text{mg-enzyme})(\text{mg-cell-protein})^{-1})$  και  $[Cr(VI)]_0$  είναι η συγκέντρωση του Cr(VI) στην αρχή της αναγωγικής αντίδρασης ( $t=0$ ).

Ο ρυθμός της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI) εξαιτίας της δράσης του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme)  $E_d$ , χρησιμοποιώντας μηδενικής τάξης κινητικής Michaelis-Menten, μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$\left( -\frac{d[Cr(VI)]_d}{dt} \right) = k_1 [E_d] [X] \quad (8)$$

Επιλύοντας τις εξισώσεις (7) και (8) ως προς  $[Cr(VI)]_d$  προκύπτουν:

$$-\frac{d[Cr(VI)]_d}{dt} = k_1 ([E_d]_0 [X] - k_d ([Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]_d)) \quad (9)$$

$$-\frac{d[Cr(VI)]_d}{dt} = r_{d0} - k'_d ([Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]_d) \quad (10)$$

Όπου,  $r_{d0} = k_1 [E_d]_0 [X]$  είναι ο αρχικός ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI) εξαιτίας της δράσης του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme)  $(\text{mM-Cr(VI)}\text{h}^{-1})$ ,  $k'_d = k_1 k_d$  είναι συντελεστής ανάλογος με σταθερά απενεργοποίησης (deactivation) πρώτης τάξης  $(\text{h}^{-1})$ .

Επιλύοντας την εξίσωση (10) με την αρχική συνθήκη ότι  $[Cr(VI)] = [Cr(VI)]_0$  καταλήγουμε στην εξίσωση (11) που αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση του Cr(VI) που ανάγεται κάθε χρονική στιγμή από την αντίδραση του Cr(VI) με το ανενεργό ένζυμο (deactivating enzyme)  $E_d$ .

$$[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]_d = \frac{r_{d0}}{k'_d} (1 - \exp(-k'_d t)) \quad (11)$$

Με αντίστοιχο τρόπο προκύπτουν οι εξισώσεις που περιγράφουν τη δράση του σταθερού ενζύμου (stable enzyme), που περιγράφεται από την αντίδραση (2). Ο ρυθμός της αντίδρασης αναγωγής του Cr(VI) εξαιτίας της δράσης του σταθερού ενζύμου (stable enzyme)  $E_s$ , χρησιμοποιώντας μηδενικής τάξης κινητικής Michaelis-Menten, μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$\left( -\frac{d[Cr(VI)]_s}{dt} \right) = k_2 [E_s] [X] \quad (12)$$

Εφόσον η συγκέντρωση του σταθερού ενζύμου (stable enzyme) παραμένει σταθερή, η εξίσωση (12) μπορεί να γραφτεί στη μορφή:

$$\left( -\frac{d[Cr(VI)]_s}{dt} \right) = k_2 [E_s]_0 [X] = r_{s0} \quad (13)$$

Όπου,  $[E_s]_0 [X]$  είναι η συγκέντρωση του σταθερού ενζύμου (stable enzyme) ( $\text{mg-enzyme L}^{-1}$ ) τη χρονική στιγμή  $t=0$  της έναρξης της αναγωγικής διεργασίας και  $r_{s0}$  είναι ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης εξαιτίας της δράσης του σταθερού ενζύμου (stable enzyme)  $E_s$ , που παραμένει σταθερή. Η εξίσωση (13) επιλύεται με την αρχική συνθήκη ότι η συγκέντρωση του Cr(VI) τη χρονική στιγμή  $t=0$  είναι  $[Cr(VI)]_0$ , εφόσον οι αντιδράσεις (1) και (2) θεωρείται ότι πραγματοποιούνται ταυτόχρονα. Επομένως, για την αντίδραση (2) ισχύουν τα εξής:

$$[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]_s = r_{s0} t \quad (14)$$

Η εξίσωση (14) αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση του Cr(VI) που ανάγεται κάθε χρονική στιγμή από την αντίδραση του Cr(VI) με το σταθερό ένζυμο (stable enzyme)  $E_s$ , [αντίδραση (2)].

Εφόσον, η συνολική συγκέντρωση του Cr(VI) που ανάγεται οφείλεται στη δράση και των δύο ενζύμων, όπως περιγράφεται και στις αντιδράσεις (1) και (2), το ισοζύγιο μάζας



για τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) σε διαλείποντος έργου αντιδραστήρα μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\Delta[Cr(VI)] = \Delta[Cr(VI)]_d + \Delta[Cr(VI)]_r \quad (15)$$

ή πιο αναλυτικά στη μορφή:

$$[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)] = ([Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]_d) + ([Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]_r) \quad (16)$$

Όπου,  $[Cr(VI)]$  είναι η μετρήσιμη συγκέντρωση του Cr(VI) στο υγρό ρεύμα αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και είναι το αποτέλεσμα των αντιδράσεων (1) και (2). Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις στο δεξί μέρος της εξίσωσης (16) με τις εξισώσεις (11) και (14), προκύπτει η εξίσωση (17), που αποτελεί την κυρίαρχη εξίσωση του μοντέλου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει την αναγωγή του Cr(VI) σε συστήματα διαλείποντος έργου.

$$[Cr(VI)] = [Cr(VI)]_0 - \left[ r_{s0}t + \frac{r_{d0}}{k_d} (1 - \exp(-k_d t)) \right] \quad (17)$$

Ο Hossain (2006) ανέπτυξε μία γραφική μέθοδο για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου των δύο ενζύμων, απλοποιώντας την παραπάνω εξίσωση. Έτσι αντικατέστησε τον αρχικό ρυθμό της αντίδρασης εξαιτίας της δράσης του σταθερού ενζύμου (stable enzyme)  $r_{s0}$  με τη σταθερά  $\alpha$ , τον αρχικό ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI) εξαιτίας της δράσης του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme)  $r_{d0}$  με τη σταθερά  $\beta$  και τον συντελεστή  $k_d'$  που είναι ανάλογος με σταθερά απενεργοποίησης (deactivation) με τη σταθερά  $\gamma$ , καταλήγοντας στην ακόλουθη σχέση που μπορεί να περιγράψει ακολούθως τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου για αντιδραστήρα διαλείποντος έργου:

$$Cr = Cr_0 - \left[ \alpha t + \frac{\beta}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \right] \quad (18)$$

Όπου,  $Cr$  είναι η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή,  $Cr_0$  είναι η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην αρχική χρονική στιγμή,  $\alpha$

είναι ο ρυθμός του σταθερού ένζυμου (stable enzyme),  $t$  είναι ο χρόνος, και τέλος,  $\beta$  και  $\gamma$  είναι οι σταθεροί ρυθμοί του ανενεργού ένζυμου (deactivating enzyme).

Η εξίσωση (19) είναι η διαφορική μορφή της παραπάνω εξίσωσης (18) και αποτελεί την κυρίαρχη έκφραση του μοντέλου.

$$-\frac{dCr}{dt} = \alpha + \beta e^{-\gamma t} \quad (19)$$

Η έκφραση αυτή είναι μη γραμμική, εξαρτώμενη από τον χρόνο και μηδενικής τάξης. Το σταθερό ένζυμο (stable enzyme) είναι ανεξάρτητο του χρόνου και συνεχίζει με σταθερό ρυθμό  $\alpha$ . Το ανενεργό ένζυμο (deactivating enzyme) ελαττώνεται εκθετικά με τον χρόνο, με τον υψηλότερο ρυθμό  $\beta$  στην αρχή της διαδικασίας απομάκρυνσης (Hossain, 2006).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το μη-γραμμικό κινητικό μοντέλο των δύο ενζύμων είναι ένα εμπειρικό μοντέλο, ενώ το ζητούμενο είναι ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\gamma$  για διαφορετικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου και περιβαλλοντικές συνθήκες.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

---

---

Η περίπτωση της  
Ελληνικής Αεροπορικής  
Βιομηχανίας Α.Ε.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Η Περίπτωση της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε.

### 6.1 Υγρά χρωμικά βιομηχανικά απόβλητα

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα μεταφέρουν κατά κανόνα σημαντικό ρυπαντικό φορτίο, που διαφοροποιείται, τόσο από κλάδο σε κλάδο βιομηχανίας, όσο και μεταξύ παρόμοιων βιομηχανιών, ανάλογα με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται και με την παραγωγική διαδικασία που εφαρμόζεται. Αν και έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην τεχνολογία της επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων τις τελευταίες δεκαετίες, η λύση του προβλήματος παρουσιάζει πάντα δυσκολίες και πρέπει κατά κανόνα να μελετηθεί η κάθε μονάδα καθαρισμού με βάση τα ειδικά χαρακτηριστικά και τις τοπικές συνθήκες. Σε πολύ λίγες μόνο περιπτώσεις μπορεί να εφαρμοσθούν τυποποιημένες λύσεις, ενώ στις περισσότερες είναι απαραίτητη η μελέτη σε πιλοτική μονάδα (pilot plant).

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πρωταρχικός στόχος ήταν η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα βιομηχανικά απόβλητα της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε., που αποτελεί σήμερα τη μεγαλύτερη κρατική αμυντική βιομηχανία της χώρας, με κύρια αποστολή την παροχή υπηρεσιών και προϊόντων προς υποστήριξη των πτητικών μέσων των Ελληνικών Ενόπλων Δυνάμεων και ιδιαίτερα της Πολεμικής Αεροπορίας. Τα παραγόμενα χρωμικά υγρά απόβλητα της εταιρείας προέρχονται από τη διαδικασία των επιμεταλλώσεων (επιχρωμιώσεις, επιψευδαργύρωση).

Ως επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας, η οποία αποβλέπει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Η επικάλυψη αυξάνει το χρόνο ζωής του μεταλλικού προϊόντος, προστατεύοντάς το από τη διάβρωση και τη φθορά. Η επικάλυψη τροποποιεί γενικά την επιφάνεια των μεταλλικών προϊόντων και αποσκοπεί στην ενίσχυση της:

- αντίστασης στη διάβρωση
- αντοχής στη φθορά
- ηλεκτρικής αγωγιμότητας ή ηλεκτρικής αντίστασης
- φωτεινότητας και λάμψης
- συγκολλητικότητας



- αντοχής σε χημική προσβολή
- σκληρότητας.

Κατά την επικάλυψη χρησιμοποιείται ένας μεγάλος αριθμός υλικών και διαδικασιών για τον καθαρισμό, τη χάραξη και την επίστρωση, με στόχο τη δημιουργία τελικών προϊόντων με επιθυμητά χαρακτηριστικά επιφάνειας. Ορισμένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι διαλύτες και αντιδραστήρια για τον καθαρισμό, οξέα και βάσεις για τη χάραξη, και διαλύματα μεταλλικών αλάτων για την επικάλυψη του υποστρώματος (ΟΟΠΕΑ-Life περιβάλλον).

Οι διεργασίες επικάλυψης γενικά κατηγοριοποιούνται σε ηλεκτρολυτικές και μη ηλεκτρολυτικές ανάλογα με το αν πραγματοποιείται χρήση εξωτερικής πηγής ηλεκτρικού ρεύματος ή όχι. Στην ΕΑΒ Α.Ε. εφαρμόζεται η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης (electroplating), επιτυγχάνεται με την παροχή συνεχούς ρεύματος σε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιέχει μεταλλικά ιόντα και το υπόστρωμα (συνήθως μεταλλικό) το οποίο πρόκειται να επικαλυφθεί. Το μεταλλικό υπόστρωμα λειτουργεί ως κάθοδος, και έλκει τα ιόντα του διαλύματος. Σιδηρούχα και μη σιδηρούχα υποστρώματα επικαλύπτονται με χρώμιο αλλά και πλήθος μετάλλων όπως αλουμίνιο, κάδμιο, χαλκός, χρυσός, μόλυβδος, κ.ά..

Τα λουτρά που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις είναι τριών ειδών: τα όξινα διαλύματα (στην περίπτωση της επιχρωμίωσης παρασκευάζονται από χρωμικό οξύ), τα αλκαλικά διαλύματα (κυανιούχα) και τα σύνθετα διαλύματα, που διαχωρίζονται σε όξινα και ουδέτερα (σουλφαμικά, φθοριοβορικά και φθοριοπυριτικά, πυροφωσφορικά). Τα υγρά χρωμικά απόβλητα προέρχονται κυρίως από τις εκπλύσεις. Τα κύρια λουτρά της ηλεκτρόλυσης δεν αδειάζουν αλλά λόγω εξάντλησης των περιεχομένων αλάτων, διαβρεκτών κ.ά. πρέπει να συμπληρώνονται στις επιθυμητές συγκεντρώσεις. Τα λουτρά των συμπληρωματικών κατεργασιών αδειάζουν πολύ αραιά (μία φορά σε διάρκεια έξι μηνών), ενώ η απολίπανση είναι δυνατό να αδειάζει και μία φορά την εβδομάδα.

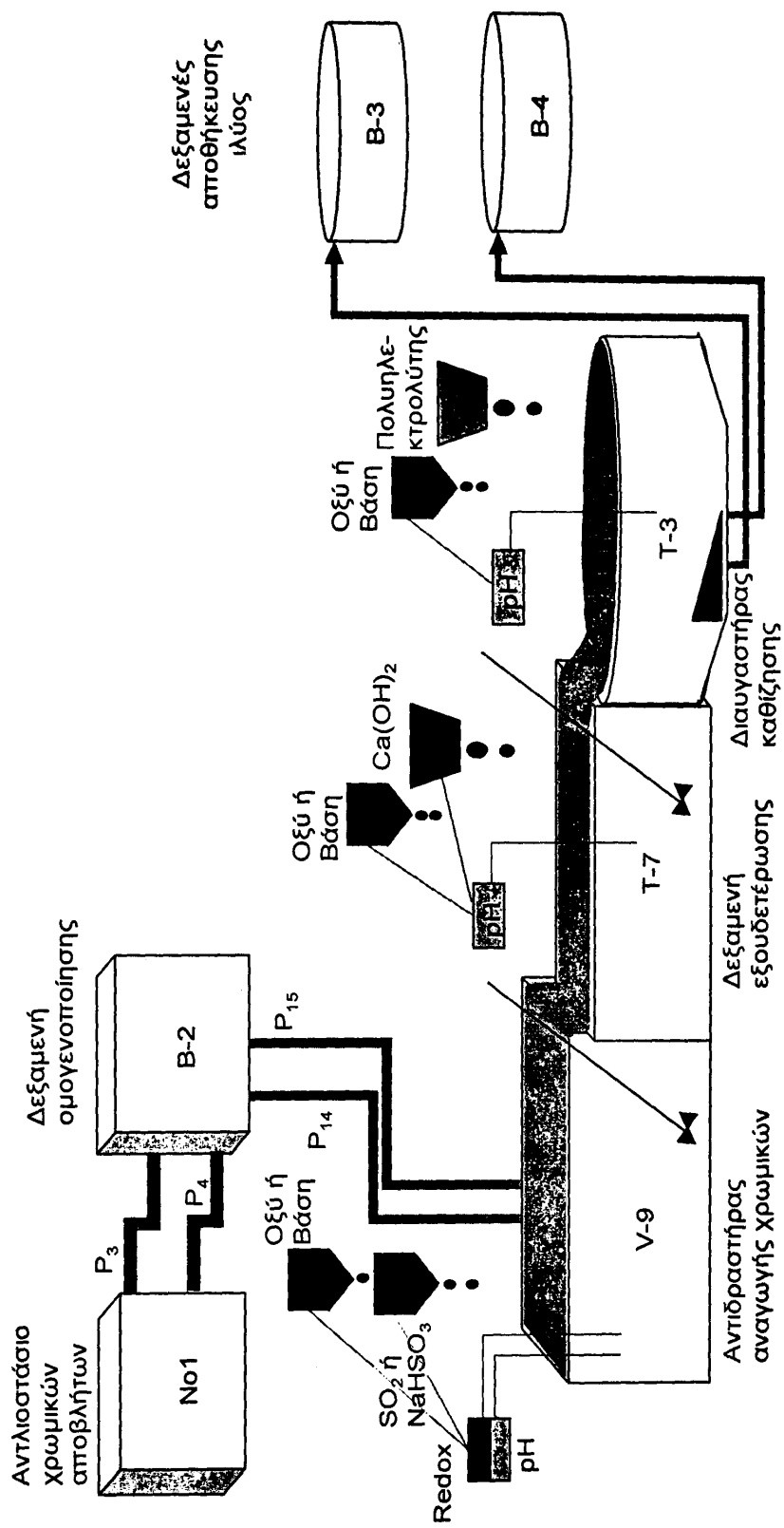
Η βασική τεχνική επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων έτσι όπως αυτή εφαρμόζεται στην εταιρεία προϋποθέτει τον διαχωρισμό των αποβλήτων σε ρεύμα όξινων ( $\text{Cr}^{+6}$  και  $\text{Cr}^{+3}$ ) και αλκαλικών ( $\text{CN}^-$ ), την αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο, τη μετατροπή των βαρέων μετάλλων σε οξειδία, την καθίζηση, τον διαχωρισμό υγρών επεξεργασμένων αποβλήτων και ιζήματος και τέλος τη διάθεσή τους. Το



πρόβλημα που ανακύπτει είναι το ίζημα και ως προς την απομάκρυνση του νερού και ως προς τη διάθεσή του. Η λάσπη της κατεργασίας μεταφέρεται από τις δεξαμενές αποθήκευσης ιλύος από εξειδικευμένη εταιρεία για αποτέφρωση στο Βέλγιο με σημαντικό οικονομικό κόστος.

Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η διεργασία της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων του ρεύματος των όξινων χρωμικών βιομηχανικών αποβλήτων και ακολουθεί επεξήγηση του διαγράμματος ροής (Σχήμα 6.1).

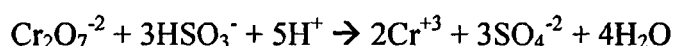
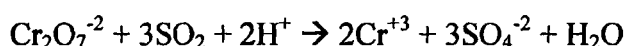
Σχήμα 6.1 Διάγραμμα ροής της εγκατάστασης επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων στην Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία.



Επεξήγηση διαγράμματος ροής 6.1

Τα χρωμικά απόβλητα από το αντλιοστάσιο Νο1 οδηγούνται στην δεξαμενή ομογενοποίησης χρωμικών Β-2, χωρητικότητας 144 m<sup>3</sup>. Μετά την δεξαμενή ομογενοποίησης, τα τοξικά απόβλητα μεταφέρονται στον κύριο αντιδραστήρα αναγωγής χρωμικών V-9, χωρητικότητας 1.9 m<sup>3</sup>. Ο αντιδραστήρας είναι εφοδιασμένος με pH-meter και Redox-meter.

Στον αντιδραστήρα αναγωγής, τα υψηλής τοξικότητας ιόντα του εξασθενούς χρωμίου ανάγονται σε τρισθενές με την προσθήκη των αναγωγικών SO<sub>2</sub> ή NaHSO<sub>3</sub> σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Σημειώνεται επίσης, ότι η ιδανική τιμή για το pH είναι 2.5-3, ενώ για το δυναμικό οξειδοαναγωγής κυμαίνεται από 200-400 mV. Η αντίδραση γίνεται με ανάδευση σε χρόνο 2 min (χρόνος ασφαλείας 10 min).

Στην συνέχεια τα απόβλητα του χρωμίου, που έχουν αναχθεί, περιέρχονται με υπερχειλίση στην δεξαμενή εξουδετέρωσης T-7. Έπειτα, τα απόβλητα αυτά περιέρχονται βαρυτικά στον κυκλικής γεωμετρίας διαυγαστήρα T-3, όπου το τρισθενές χρώμιο και τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα καθιζάνουν με την βοήθεια του προστιθέμενου πολυηλεκτρολύτη.

Τέλος, οι λάσπες κατεργασίας περιέρχονται με την βοήθεια υποβρυχίου ξέστρου στις δεξαμενές αποθήκευσης ιλύος Β-3 και Β-4 και στη συνέχεια μεταφέρονται από εξειδικευμένη εταιρεία στο Βέλγιο για αποτέφρωση της ιλύος.

## 6.2 Αντικείμενο και Συμβολή της Διδακτορικής Διατριβής

Το χρώμιο είναι ένα από τα σημαντικότερα μέταλλα εξαιτίας του τεράστιου εύρους των βιομηχανικών του εφαρμογών και φυσικά της αξίας του για την παγκόσμια οικονομία. Η αυξημένη χρήση του μετάλλου από τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα μέχρι και σήμερα οδήγησε στην αύξηση των συγκεντρώσεων των αποβλήτων του σε τοξικά επίπεδα για το περιβάλλον. Το εξασθενές χρώμιο αποτελεί την πιο επικίνδυνη οξειδωτική μορφή του χρωμίου με καρκινογόνες και μεταλλαξιγόνες επιδράσεις στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Σύμφωνα, με την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία οι βιομηχανικές μονάδες που χρησιμοποιούν το εξασθενές χρώμιο υποχρεώνονται να διαθέτουν και να λειτουργούν συστήματα για την ειδική κατεργασία του μετάλλου για την απομάκρυνση του από τις εκροές στα πλαίσια μιας ολοκληρωμένης διαχείρισης.

Η συνηθέστερη μέθοδος επεξεργασίας των υγρών χρωμικών αποβλήτων είναι η χημική αναγωγή και κατακρήμνιση του εξασθενούς χρωμίου με τη μετατροπή του σε τρισθενές, που αποτελεί λιγότερο επικίνδυνη και τοξική μορφή του χρωμίου. Η διεργασία ωστόσο της χημικής αναγωγής και κατακρήμνισης καταλήγει στο σχηματισμό μεγάλων ποσοτήτων λάσπης, που απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία.

Τα τελευταία χρόνια η ερευνητική μας ομάδα ασχολήθηκε εκτεταμένα με τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από τα βιομηχανικά απόβλητα με τη χρήση ετερογενών διεργασιών προσκολλημένης ανάπτυξης. Αφορμή για την ερευνητική ενασχόληση με το εξασθενές χρώμιο αποτέλεσε η σοβαρότητα των επιπτώσεών του στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Επιπλέον, η επιθυμία της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε. για την εφαρμογή μιας περισσότερο περιβαλλοντικά φιλικής και οικονομικής μεθόδου επεξεργασίας του εξασθενούς χρωμίου, με τη δυνατότητα πιλοτικής εφαρμογής της στις εγκαταστάσεις της εταιρείας, έδωσε απόλυτα ρεαλιστική διάσταση στο υπό μελέτη πρόβλημα.

Στη διεθνή βιβλιογραφία, η δυνατότητα της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου έχει μελετηθεί εκτεταμένα με τη χρήση αερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών σε καθарές καλλιέργειες σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (φιάλες) καθώς και σε αντιδραστήρες εργαστηριακής κυρίως κλίμακας. Ωστόσο, είναι λίγες οι αναφορές που αφορούν στη χρήση μικτών ετερότροφων καλλιεργειών για τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, ενώ για πρώτη φορά χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες πιλοτικής κλίμακας.



Στην παρούσα διδακτορική διατριβή τέθηκε ο στόχος να μελετηθεί η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με χρήση μικτής αερόβιας ετερότροφης καλλιέργειας μικροοργανισμών και με την εφαρμογή ενός συστήματος πιλοτικού αντιδραστήρα.

Στα πλαίσια αυτά, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 7, σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν πιλοτικής κλίμακας χαλικοδυλιστήρια καθώς και αναπτύχθηκε αερόβια ενδογενή ετερότροφη βακτηριακή καλλιέργεια για την ανάπτυξη μικροοργανισμών ικανών να ανάγουν το τοξικό εξασθενές χρώμιο στο λιγότερο επικίνδυνο τρισθενές χρώμιο. Στο ίδιο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά το σύνολο των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων, η σύσταση των συνθετικών θρεπτικών μέσων για τη συντήρηση και την ανάπτυξη των βακτηριών καθώς και οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο 8<sup>ο</sup> κεφάλαιο διεξήχθησαν πειράματα για τον έλεγχο της φυσικοχημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες που επιλέχθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων, μελετήθηκε η δυνατότητα της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στα βακτηριακά κύτταρα, ενώ πραγματοποιήθηκαν πειράματα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με βακτήρια σε αιώρηση.

Στο 9<sup>ο</sup> κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαφορετικούς τρόπους λειτουργίας των χαλικοδυλιστηρίων για τον προσδιορισμό του βέλτιστου τρόπου λειτουργίας στην περίπτωση βιομηχανικής εφαρμογής. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση του πληρωτικού υλικού στην απόδοση των χαλικοδυλιστηρίων και προσδιορίστηκε ο βέλτιστος τύπος πληρωτικού υλικού στην περίπτωση βιομηχανικής εφαρμογής. Στο ίδιο κεφάλαιο μελετήθηκε η μεταβολή των συγκεντρώσεων του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh), του διαλυμένου οξυγόνου (DO) και του pH για διάφορες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου και στα δύο πιλοτικής κλίμακας χαλικοδυλιστήρια. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τη μελέτη της επίδρασης του οργανικού άνθρακα στη διεργασία της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Τέλος, μελετήθηκε ο μηχανισμός της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου με πειράματα σε βακτηριακές καλλιέργειες και σε κυτταρικά αιωρήματα, και προσδιορίστηκε στο μηχανισμό της εξωκυτταρικής ενζυματικής αναγωγής.

Στο 10<sup>ο</sup> κεφάλαιο εφαρμόστηκε το μη-γραμμικό κινητικό μοντέλο των δύο ενζύμων για την προσομοίωση της διεργασίας της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Το κινητικό μοντέλο περιγράφει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά των χαλικοδυλιστηρίων πιλοτικής κλίμακας κατά την SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία για μεγάλο εύρος

συγκεντρώσεων εισόδου εξασθενούς χρωμίου (5-100 mg Cr(VI)/L) και για τα δύο διαφορετικά πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο 11<sup>ο</sup> κεφάλαιο μελετήθηκε η συνεχής λειτουργία με ανακυκλοφορία στο χαλικοδιυλιστήριο πιλοτικής κλίμακας με το πλαστικό πληρωτικό υλικό, στα πλαίσια της πιλοτικής εφαρμογής του βιολογικού συστήματος επεξεργασίας. Η εφαρμογή της συνεχούς λειτουργίας με ανακυκλοφορία κατέληξε σε σημαντικά υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, ξεπερνώντας τους αντίστοιχους ρυθμούς απομάκρυνσης που προέκυψαν από την SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία.

Στο 12<sup>ο</sup> κεφάλαιο μελετήθηκε η δυνατότητα της ταυτόχρονης απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου και της φαινόλης, εφόσον οι δύο ρύποι συναντώνται συχνά στο ίδιο βιομηχανικό απόβλητο. Στα συγκεκριμένα πειράματα η φαινόλη αντιμετωπίστηκε ως εναλλακτική πηγή άνθρακα. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν πως είναι εφικτή η ταυτόχρονη απομάκρυνση των δύο ρύπων στο ίδιο πιλοτικής κλίμακας χαλικοδιυλιστήριο, για συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου που κυμαίνονται από 5.5-17.75 mg/L και φαινόλης 350-1500 mg /L αντίστοιχα.

Οι παροχές και οι συγκεντρώσεις των υγρών χρωμικών αποβλήτων της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε. ελήφθησαν υπόψη για το σχεδιασμό εγκατάστασης βιολογικής επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων στις εγκαταστάσεις της εταιρείας που περιγράφεται στο κεφάλαιο δεκατρία, ενώ ήταν καθοριστικές και για την επιλογή των μέγιστων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου που μελετήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Επιπλέον, ελήφθησαν υπόψη διακυμάνσεις στη ροή της παροχής των υγρών χρωμικών αποβλήτων – συνεχής παροχή ή διακοπτόμενη παροχή αποβλήτων – και προσδιορίστηκαν οι βέλτιστοι τρόποι λειτουργίας ανάλογα με τη ροή των χρωμικών αποβλήτων για την αποδοτικότερη λειτουργία του συστήματος επεξεργασίας.

Στο τελευταίο κεφάλαιο συνοψίζονται τα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν από αυτή τη Διδακτορική Διατριβή και γίνονται προτάσεις για μελλοντική εργασία.

Τα αποτελέσματα από αυτή την έρευνα συμβάλλουν στο σχεδιασμό ενός εύχρηστου, αποτελεσματικού, οικονομικού και περισσότερο περιβαλλοντικά αποδεκτού συστήματος επεξεργασίας του εξασθενούς χρωμίου από τα υγρά χρωμικά βιομηχανικά απόβλητα των επιμεταλλώσεων.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

---

---

Πειραματική διάταξη-  
Αναλυτικές μέθοδοι

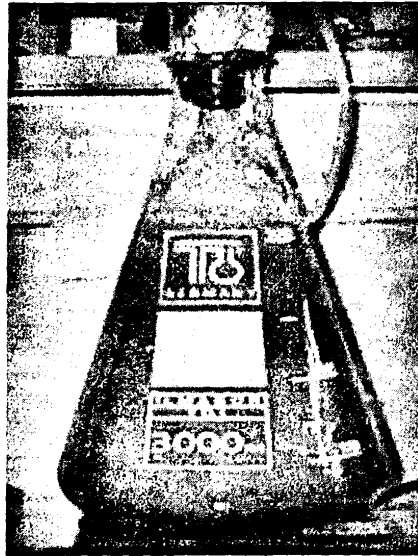




## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Πειραματική Διάταξη – Αναλυτικές Μέθοδοι

### 7.1 Εισαγωγή

Για την κατανόηση των βιολογικών διεργασιών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου και για την ανάπτυξη της απαραίτητης τεχνογνωσίας, διεξήχθησαν πειράματα διαλείπουσας λειτουργίας (batch) σε φιάλες (Σχήμα 7.1) και κατασκευάστηκαν χαλικοδυλιστήρια πιλοτικής κλίμακας (Σχήμα 7.2).



Σχήμα 7.1 Φιάλη Erlenmeyer 3 L για την ανάπτυξη της βακτηριακής καλλιέργειας και τη διεξαγωγή πειραμάτων διαλείποντος έργου.

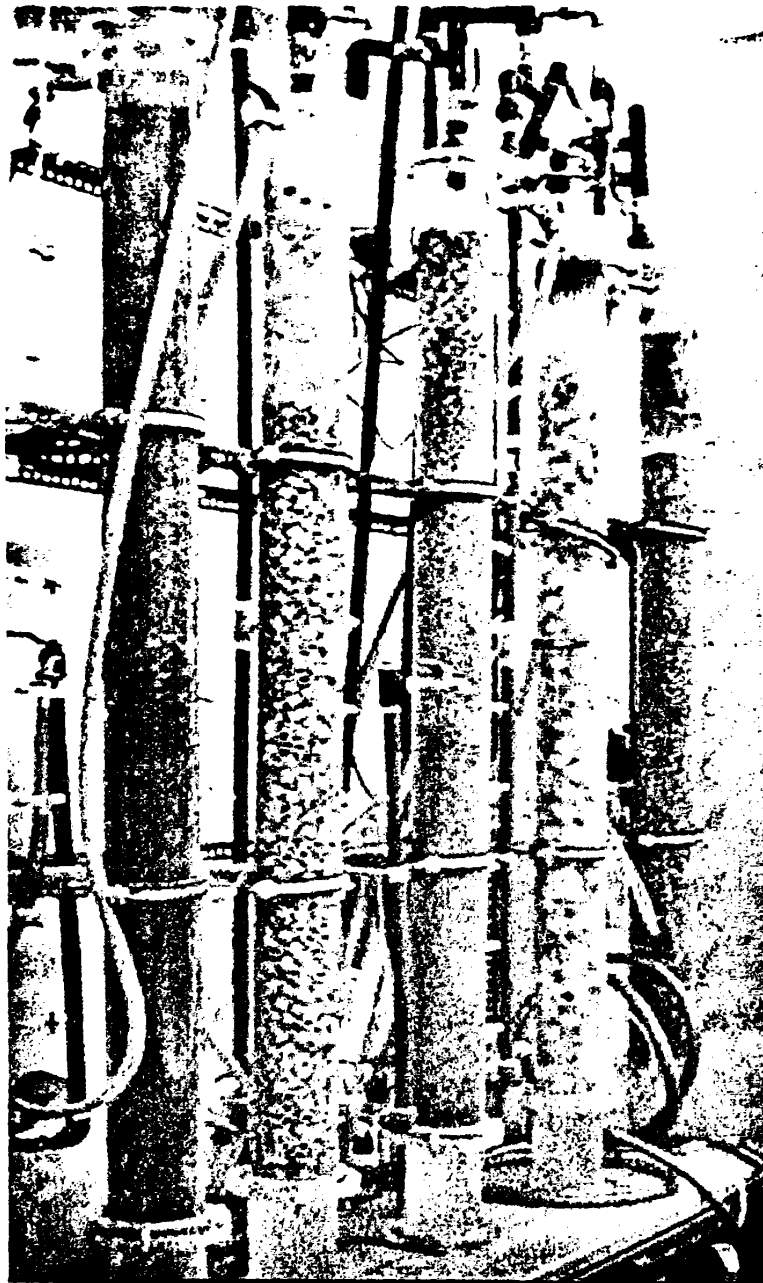
### 7.2 Χαλικοδυλιστήριο Πιλοτικής Κλίμακας

Τα πειραματικής κλίμακας βιολογικά φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για όλα τα πειράματα αποτελούνταν από ένα σωλήνα Plexiglass ύψους 160 cm και εσωτερικής διαμέτρου 9 cm, ενώ το βάθος του πληρωτικού υλικού ήταν 143 cm (Σχήμα 7.2). Αξίζει να σημειωθεί ότι το ύψος του φίλτρου – πλότου είναι τυπικό για τα φίλτρα βιομηχανικής κλίμακας.

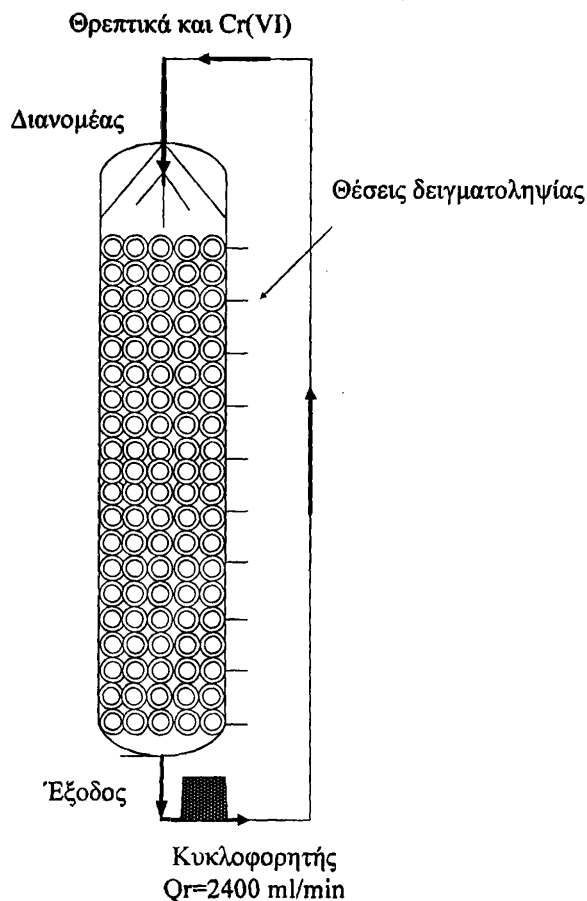
Στην κορυφή του φίλτρου υπήρχε σταθερό ακροφύσιο το οποίο διένειμε το εισερχόμενο νερό ομοιόμορφα στην επιφάνεια του φίλτρου. Ένα αποστραγγιστικό σύστημα ήταν υπεύθυνο για τη συλλογή του επεξεργασμένου αποβλήτου και τυχόν βιολογικών στερεών, που αποκολλώνταν από το πληρωτικό υλικό. Κατά μήκος του φίλτρου υπήρχαν



δέκα δειγματοληπτικές βαλβίδες για μετρήσεις της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στα διάφορα τμήματα του φίλτρου. Έτσι ήταν δυνατόν να έχουμε μια πειραματική εκτίμηση της κατανομής των συγκεντρώσεων κατά βάθος του φίλτρου.



Σχήμα 7.2 Γενική άποψη των χαλικοδωλιστηρίων πιλοτικής κλίμακας.



Σχήμα 7.3 Σχηματική απεικόνιση του χαλικοδωλιστηρίου πιλοτικής κλίμακας.

Για την αποφυγή της βακτηριακής ανάπτυξης στο μέσο τροφοδοσίας τα διαλύματα εξασθενούς χρωμίου παρασκευάζονταν εκ νέου κάθε φορά με νερό από το δίκτυο της πόλης στην επιθυμητή συγκέντρωση τροφοδοσίας. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του νερού δικτύου πόλεως δίνονται στον Πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του νερού δικτύου πόλεως.

Αγωγιμότητα	330	μS/ cm
pH	7.2	
Θερμοκρασία	20	<sup>0</sup> C
Ολική σκληρότητα	180	mg/L CaCO <sub>3</sub>
[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N]	0.0	mg/L
[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N]	0.0	mg/L

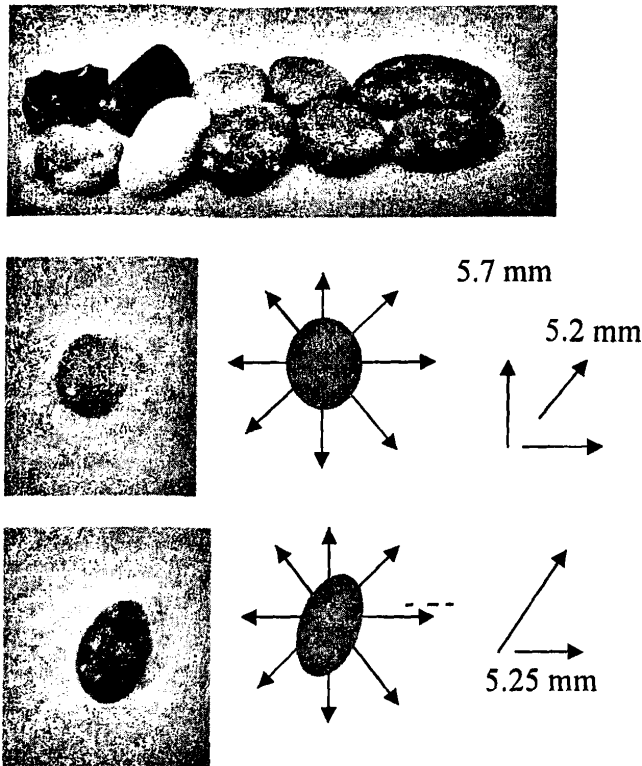
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N]	0.25	mg/L
Fe	0.01	mg/L
Mn	0.0	mg/L
Cr(VI)	0.0	mg/L

Το κύριο πλεονέκτημα αυτού του βιολογικού φίλτρου είναι ότι, το προς επεξεργασία απόβλητο ρέει με φυσικό τρόπο υπό την επίδραση της βαρύτητας. Επιπλέον, λόγω της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ του περιβάλλοντα αέρα και του αέρα που βρίσκεται στα διάκενα του χαλικοδιυλιστηρίου, παρέχεται η δυνατότητα φυσικού αερισμού του φίλτρου. Τα ανωτέρω προσφέρουν μια σημαντική μείωση του κόστους εγκατάστασης και λειτουργίας μιας μονάδας μεμονωμένης ή/και συνδυασμένης απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου και κάποιου άλλου ρύπου (π.χ. φαινολών) από τα βιομηχανικά απόβλητα.

Το πληρωτικό μέσο αποτελεί μια σημαντική παράμετρο για τη λειτουργία των χαλικοδιυλιστηρίων. Για το λόγο αυτό προσδιορίστηκαν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των πληρωτικών υλικών καθώς και το πορώδες των βιολογικών φίλτρων:

Μέση διάμετρος του πληρωτικού υλικού: σαν πληρωτικό υλικό επιλέχθηκε απλό χαλίκι, γιατί είναι φυσικό υλικό, μπορεί κανείς να το προμηθευτεί πολύ εύκολα και φυσικά είναι πολύ φθηνό καθώς και πλαστικό ηλεκτρολογικό καλώδιο, εξαιτίας του πολύ χαμηλού του κόστους. Χρησιμοποιήθηκε ασβεστούχο χαλίκι, σύμφωνα με εργαστηριακές αναλύσεις τύπου XRD (x-ray diffraction analysis, Πανεπιστήμιο Πατρών). Στην περίπτωση του ασβεστούχου χαλικιού, πραγματοποιήθηκε μηχανικός διαχωρισμός με κόσκινα. Η διαφορά μεταξύ του μεγέθους των οπών δύο διαδοχικών κόσκινων που χρησιμοποιήθηκαν είναι η τάξη εύρους της διαμέτρου των χαλικιών. Για τον προσδιορισμό της μέσης διαμέτρου κάθε κλάσματος των χαλικιών, επιλέχθηκαν τυχαία 50 χαλίκια και μετρήθηκαν σε κάθε χαλίκι (ακανόνιστο σχήμα), με χρήση παχυμέτρου, οι διάμετροι ως προς διάφορες κατευθύνσεις (Σχήμα 7.4). Ο μέσος όρος των τιμών αυτών οδήγησε στον υπολογισμό της μέσης διαμέτρου των χαλικιών που χρησιμοποιήθηκαν στα φίλτρα.





Σχήμα 7.4 Σχηματική απεικόνιση ασβεστούχων χαλικιών που χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτικό υλικό.

Ειδική επιφάνεια του πληρωτικού υλικού: Η ειδική επιφάνεια των χαλικιών μετρήθηκε σύμφωνα με την ακόλουθη μέθοδο: αρχικά υπολογίστηκε ο συνολικός όγκος 50 χαλικιών μετρώντας τον όγκο του υγρού που εκτοπίζουν σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο. Θεωρώντας το κάθε χαλίκι σαν σφαίρα και γνωρίζοντας τη μέση διάμετρο τους (σύμφωνα με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω), υπολογίζεται η συνολική επιφάνεια των χαλικιών. Η ειδική επιφάνεια είναι το πηλίκο της συνολικής επιφάνειας των 50 χαλικιών διά του συνολικού τους όγκου και δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

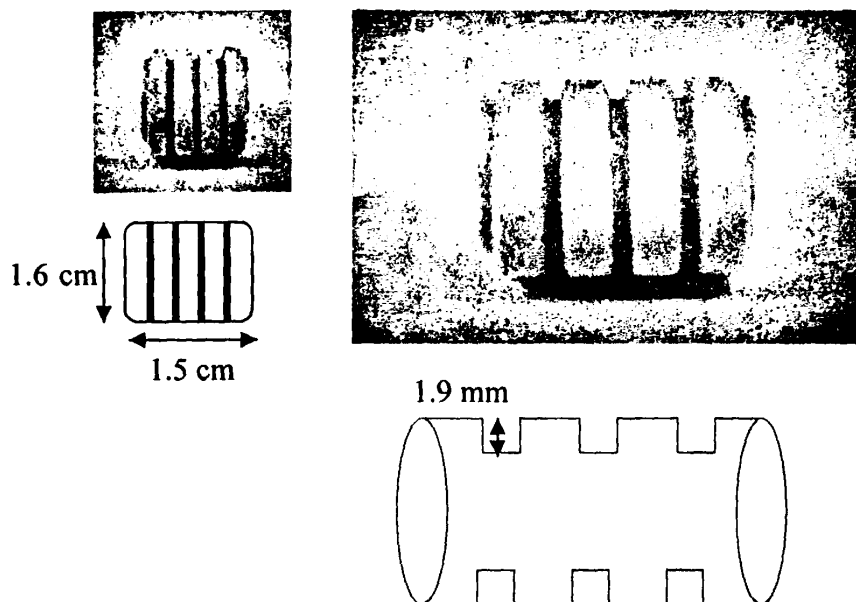
$$A_s = \frac{\text{επιφάνεια } 50 \text{ χαλικιών}}{V_{\text{εκτοπίζεται}}} = \frac{50 \cdot 4\pi r^2}{V_{\text{εκτοπ.}}}$$

Η ειδική επιφάνεια του πλαστικού πληρωτικού υλικού υπολογίστηκε ως εξής: πλαστικό ηλεκτρολογικό καλώδιο μήκους 28.305 m κόπηκε σε κομμάτια μήκους 1.5 cm. Προέκυψαν 1887 κομμάτια στα οποία προσδιορίστηκε η συνολική επιφάνεια, ενώ στη συνέχεια υπολογίστηκε ο όγκος του κάθε κυλίνδρου/τεμαχίου καθώς και το εμβαδόν της επιφάνειας του (Σχήμα 7.5). Ο λόγος του εμβαδού της επιφάνειας του κάθε



κυλίνδρου/τεμαχίου προς τον όγκο του, δίνει την ειδική επιφάνεια του πλαστικού πληρωτικού υλικού, όπως φαίνεται και στον παρακάτω τύπο:

$$A_s = \frac{\text{εμβαδόν επιφάνειας τεμαχίου}}{V_{\text{τεμαχίου}}}$$



Σχήμα 7.5 Σχηματική απεικόνιση ενός τεμαχίου πλαστικού πληρωτικού υλικού με συνολικό μήκος 3.02 cm.

Πορώδες του χαλικοδυλιστηρίου: Χρησιμοποιώντας ένα δείγμα χαλικών μετρήθηκε ο όγκος που καταλαμβάνουν σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο. Ο όγκος αυτός είναι το άθροισμα του πραγματικού όγκου των χαλικών και του κενού χώρου. Στη συνέχεια τα χαλίκια αυτά τοποθετήθηκαν σε έναν άλλο κύλινδρο με νερό και μετρήθηκε ο όγκος του νερού που εκτοπίζουν, δηλαδή μετρήθηκε ο πραγματικός όγκος των χαλικών. Η διαφορά του συνολικού όγκου από τον πραγματικό όγκο των χαλικών δίνει τον όγκο του κενού χώρου μεταξύ των χαλικών. Το πηλίκο της διαφοράς του συνολικού μείον τον πραγματικό όγκο των χαλικών διά τον συνολικό όγκο, δίνει το πορώδες του χαλικοδυλιστηρίου για το συγκεκριμένο πληρωτικό υλικό. Με παρόμοιο τρόπο υπολογίστηκε το πορώδες για το πλαστικό πληρωτικό υλικό. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε πολλές φορές και στη συνέχεια με το μέσο όρο των τιμών εκτιμήθηκε το πορώδες του φίλτρου για κάθε πληρωτικό υλικό.

$$\varepsilon = \frac{V_{ολικό} - V_{χαλικών}}{V_{ολικό}}$$

$$V_{ολικό} = V_{χαλικών} + V_{αέρα}$$

Για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου κατασκευάστηκαν δύο χαλικοδιωλιστήρια με πληρωτικό υλικό ασβεστούχο χαλίκι και πλαστικό υλικό. Η μέση διάμετρος του χαλικιού ήταν 5.5 mm, ενώ το συνολικό μήκος κάθε πλαστικού τεμαχίου είναι 3.02 cm. Οι ειδικές επιφάνειες που υπολογίστηκαν ήταν 1059 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> και 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, ενώ τα πορώδη ήταν 0.4 και 0.8 αντίστοιχα. Το βάθος φίλτρου και για τα δύο χαλικοδιωλιστήρια ήταν 143 cm. Ο λειτουργικός όγκος (όγκος προς επεξεργασία απόβλητου) των αντιδραστήρων μετά από αρκετούς κύκλους λειτουργίας ήταν περίπου 7.5 L για το χαλικοδιωλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό και 3.3 L για το χαλικοδιωλιστήριο με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι.

Τα ιζήματα και η περίσσεια της βιομάζας απομακρυνόταν από το εσωτερικό των αντιδραστήρων με αντίστροφη πλύση με νερό και αέρα. Μετά τη διαδικασία του πλυσίματος, οι αντιδραστήρες έφθαναν σε μόνιμη κατάσταση σε δύο περίπου ώρες. Στοιχειακή ανάλυση των ιζημάτων όταν οι αντιδραστήρες ήταν σε μόνιμη κατάσταση έδειξε ότι το 44% του ιζήματος αποτελείται από οργανική ύλη, ενώ το 56% από το ίζημα του τρισθενούς χρωμίου (Cr(OH)<sub>3</sub>).

Για την ταυτόχρονη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου και φαινόλης χρησιμοποιήθηκε ένα τρίτο χαλικοδιωλιστήριο πιλοτικής κλίμακας με τα ίδια κατασκευαστικά χαρακτηριστικά με τα προηγούμενα και πληρωτικό υλικό ασβεστούχο χαλίκι μέσης διαμέτρου 5.75 mm, με ειδική επιφάνεια 1123 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> και πορώδες 0.36, που προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναφέρθηκε παραπάνω.



### 7.3 Ανάπτυξη μικροοργανισμών - Θρεπτικά μέσα για συντήρηση και ανάπτυξη

Προέλευση βιομάζας: Για την ανάπτυξη ενδογενών μικροβιακών πληθυσμών που ανάγουν το εξασθενές χρώμιο και κατ' επέκταση για την ανάπτυξη του βιοφίλμ στα πληρωτικά υλικά των χαλικοδιυλιστηρίων, χρησιμοποιήθηκαν μεικτές καλλιέργειες μικροοργανισμών, που προήλθαν από δείγματα βιομηχανικής ύλης, εξαιτίας της δυσκολίας στη διατήρηση καθαρών καλλιεργειών σε βιομηχανικές συνθήκες. Η βιομηχανική ύλη παράχθηκε κατά την επεξεργασία των χρωμικών αποβλήτων της μονάδας επιμεταλλώσεων της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε., ως αποτέλεσμα της χημικής αναγωγής και κατακρήμνισης του εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)]. Σύμφωνα με μετρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο Περιβαλλοντικών Συστημάτων η βιομηχανική λάσπη δεν περιέχει καθόλου εξασθενές χρώμιο. Δείγμα 10 gr βιομηχανικής ύλης από την ΕΑΒ Α.Ε προστέθηκε σε φιάλη Erlenmeyer 2 L και αραιώθηκε σε θρεπτικό μέσο με μοναδική πηγή άνθρακα (acetate-minimal medium), ενώ σ' αυτό προστέθηκε εξασθενές χρώμιο (στη μορφή του  $K_2Cr_2O_7$ ) σε συγκέντρωση 50 mg/L. Ο τελικός όγκος του διαλύματος ήταν 1 L, ενώ η φιάλη βρισκόταν σε συνεχή ανάδευση και αερισμό.

Το θρεπτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των κατάλληλων μικροοργανισμών σε φιάλη είναι το ακόλουθο:

- |  |            |
|--|------------|
| • Ένυδρο οξικό νάτριο ( $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ )      | 5 gr/L     |
| • Χλωριούχο αμμώνιο ( $NH_4Cl$ )                       | 1 gr/L     |
| • Θεικό μαγνήσιο ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ )              | 0.2 gr/L   |
| • Θεικός σίδηρος ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )              | 0.001 gr/L |
| • Χλωριούχο ασβέστιο ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ )          | 0.001 gr/L |
| • Όξινο φωσφορικό κάλιο ( $K_2HPO_4$ )                 | 0.5 gr/L   |
| • Yeast extract  | 1 gr/L     |
| (προστίθεται μόνο μία φορά στην αρχή της καλλιέργειας) |            |
| • pH   | 7.0-7.5    |
| • Θερμοκρασία  | 26 °C      |

Για την επικράτηση και ανάπτυξη εκείνων των ετερότροφων μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, πραγματοποιούνταν κάθε 3 μέρες αραιώσεις 1/10, και καθημερινώς προσθήκη νέων θρεπτικών μέσων. Με τον τρόπο αυτό



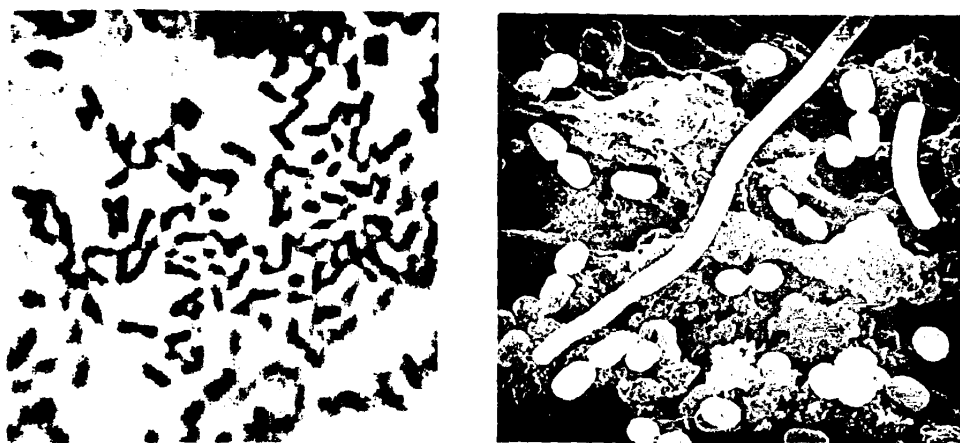


επιτεύχθηκε με φυσική επιλογή η ανάπτυξη των μικροοργανισμών εκείνων που μπορούσαν να επιβιώσουν στο συγκεκριμένο θρεπτικό μέσο-παρουσία εξασθενούς χρωμίου και ταυτόχρονα να προκαλέσουν και την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Μετά από 30 ημέρες, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στη φιάλη παρουσίασε σημαντική πτώση.

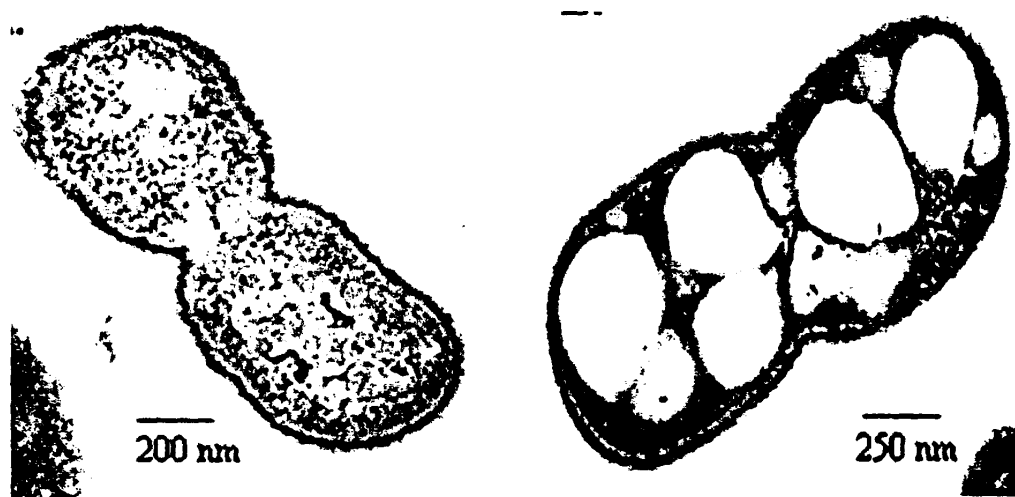
Στο χρονικό αυτό σημείο, θεωρήθηκε ότι η καλλιέργεια ήταν έτοιμη να χρησιμοποιηθεί για τον εμβολιασμό των βιολογικών φίλτρων. Παράλληλα, από τη φιάλη της καλλιέργειας έγινε ταυτοποίηση των μικροοργανισμών με την τεχνική της αλληλούχισης του γονιδίου 16S rRNA (Marchesi et al., 1998, Altschul et al., 1997, Pattanapitpaisal et al. 2001) στο εργαστήριο Μοριακής Βιολογίας και Βιοχημείας, του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων και βρέθηκε ότι επικρατούν βακτήρια του γένους *Acinetobacter* sp.. Το συγκεκριμένο είδος έχει αναφερθεί και σε άλλη παρεμφερή μελέτη (Francisco et al., 2002).

Το *Acinetobacter* sp. είναι γένος παθογόνων πρωτεοβακτηρίων, τα είδη των οποίων παρουσιάζουν μεγάλη εξάπλωση σε ποικίλα περιβάλλοντα. Τα βακτήρια αυτά αποτελούν τη συχνότερη αιτία για την εμφάνιση πνευμονίας σε νοσηλευμένους ασθενείς, προσβάλλοντας ειδικότερα τους ασθενείς με αναπνευστική υποστήριξη στην Εντατική Μονάδα Παρακολούθησης. Τα κύτταρα του *Acinetobacter* sp. είναι μικρά, Gram-negative ραβδόμορφα, και γίνονται περισσότερο κοκκοειδή κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους. Τα κύτταρα εμφανίζονται σε ζεύγη ή σε μικρές συστάδες, σχηματίζοντας λείες και ωχρές αποικίες σε στερεά μέσα. Όλα τα είδη του γένους *Acinetobacter* είναι υποχρεωτικά αερόβια, θετικά στην καταλάση, αρνητικά στην οξειδάση, ενώ χρησιμοποιούν ποικίλες οργανικές ενώσεις σαν πηγή άνθρακα. Εμφανίζονται στο νερό, στο έδαφος και σε διάφορους ζωντανούς οργανισμούς, στους οποίους μπορεί να παρουσιάσουν παθογόνα δράση. Τα τελευταία χρόνια πολλές μελέτες αφορούν στην έρευνα της γονιδιακής δομής (DNA structure) των βακτηρίων του γένους εξαιτίας της ανθεκτικότητας που έχουν επιδείξει σε διάφορα αντιβιοτικά καθώς και της δυσκολίας να διαχωριστούν τα διάφορα είδη του γένους, όταν απομονώνονται από ασθενείς.





Σχήμα 7.6 Μικροσκοπική απεικόνιση του *Acinetobacter* sp. ([www.vietsciences.free.fr](http://www.vietsciences.free.fr)).

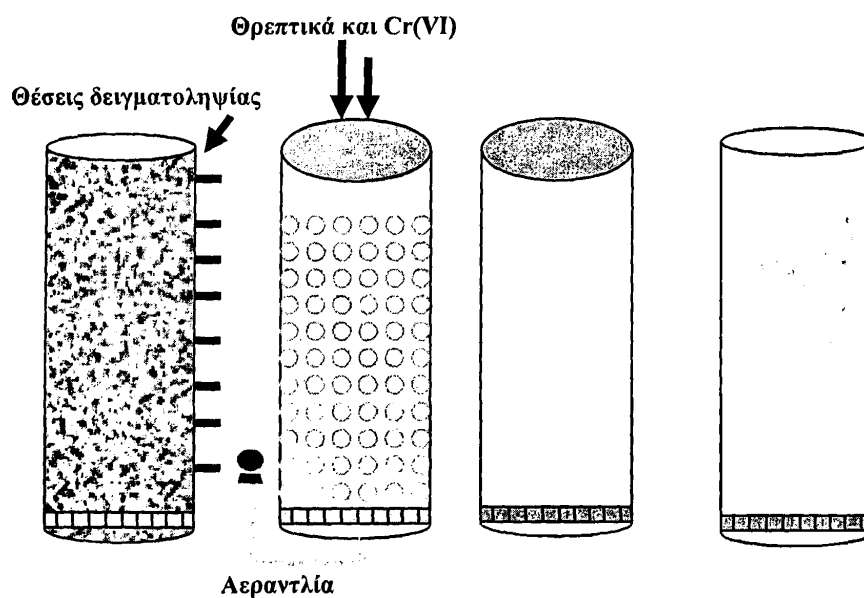


Σχήμα 7.7 Τα κύτταρα του *Acinetobacter* sp. ([www.microbiology.unh.edu](http://www.microbiology.unh.edu)).

Μετά την ανάπτυξη των μικροοργανισμών στη φιάλη και τον εγκλιματισμό τους στο ρύπο, οι μικροοργανισμοί φορτώθηκαν στα φίλτρα. Πριν τη λειτουργία των βιολογικών φίλτρων, είναι απαραίτητη η ύπαρξη κάποιου χρόνου εκκίνησης (start-up time), για την ανάπτυξη και την προσκόλληση των βακτηριδίων στο πληρωτικό υλικό του χαλικοδιωλιστηρίου (δημιουργία και ανάπτυξη του βιοφίλμ). Ο απαιτούμενος χρόνος εκκίνησης για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από το υγρό απόβλητο με τη χρήση των συγκεκριμένων μικτών βακτηριακών καλλιεργειών υπολογίστηκε στις περίπου 50 μέρες. Κατά τη διαλείπουσα λειτουργία, το φίλτρο αεριζόταν τεχνητά με χρήση αεραντλίας με παροχή 10 L/min συνδεδεμένη στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα, ενώ ήταν απαραίτητη ανά

τρία περίπου 24ωρα η προσθήκη νέων θρεπτικών μέσων με άδειασμα του φίλτρου. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα στάδια κατά τη διαλείπουσα λειτουργία του χαλικοδυλιστηρίου πιλοτικής κλίμακας (Σχήμα 7.8).

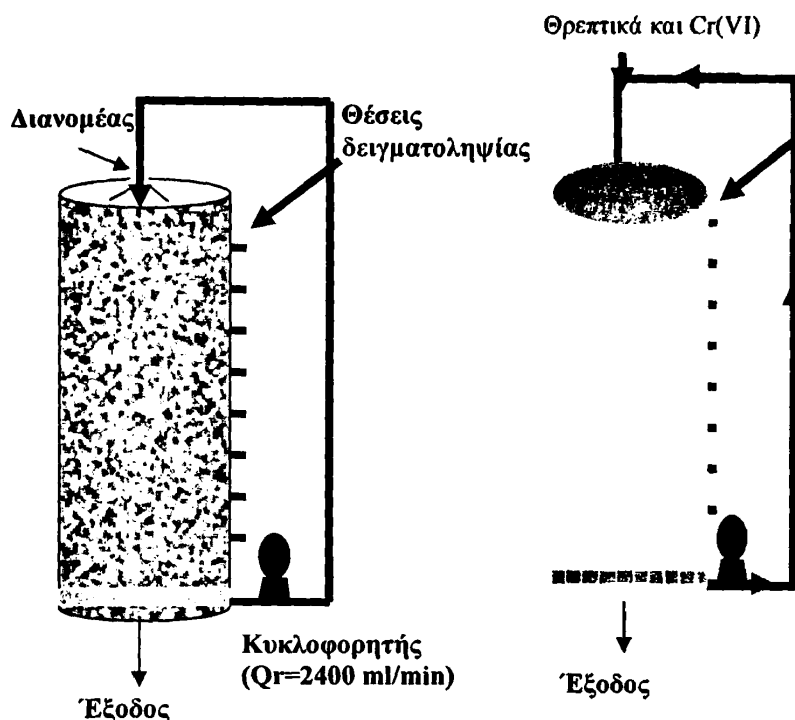
Στο πρώτο στάδιο της διαλείπουσας λειτουργίας στο χαλικοδυλιστήριο προστίθενται συνθετικό θρεπτικό μέσο καθώς και επιθυμητή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Στη συνέχεια παρέχεται στο σύστημα τεχνητός αερισμός στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα. Σταδιακά το εξασθενές χρώμιο ανάγεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα από τη δράση των βακτηρίων. Η αναγωγή συνοδεύεται από τον αποχρωματισμό του διαλύματος. Μετά το πέρας της αναγωγικής διεργασίας, ο αντιδραστήρας αδειάζει για να επαναλειτουργήσει με τον ίδιο τρόπο.



Σχήμα 7.8 Σχηματική απεικόνιση της διαλείπουσας λειτουργίας του χαλικοδυλιστηρίου με τεχνητό αερισμό.

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές συνοδεύεται από το σχηματισμό ιζημάτων. Η αυξημένη απόθεση των ιζημάτων στο εσωτερικό του φίλτρου προκαλεί το φράξιμο των πόρων και την εμφάνιση χωρικής ανομοιογένειας, με συνέπεια τη μη ικανοποιητική αξιοποίηση της στήλης. Για το λόγο αυτό άλλαξε ο τρόπος λειτουργίας από batch σε τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία. Έτσι, επιτεύχθηκε η ομοιόμορφη κατανομή των ιζημάτων κατά μήκος της στήλης, αξιοποιήθηκε πλήρως ο αντιδραστήρας και εξασφαλίστηκε μεγαλύτερη χωρική ομοιογένεια. Η ανακυκλοφορία δοκιμάστηκε σε τρεις διαφορετικές παροχές, στα 960, 2400 και 3520 ml/min με χρήση κυκλοφορητή (Σχήματα 7.9-

7.10). Εφόσον δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση από τις διαφορετικές παροχές, υιοθετήθηκε η παροχή των 2400 ml/min, που παρείχε βέλτιστη ύγρανση στο φίλτρο, χωρίς ταυτόχρονα να το πλημμυρίζει. Η παροχή αυτή εφαρμόστηκε σε όλα τα πειράματα.



Σχήμα 7.9 Σχηματική απεικόνιση της SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία του χαλικοδυλιστηρίου.

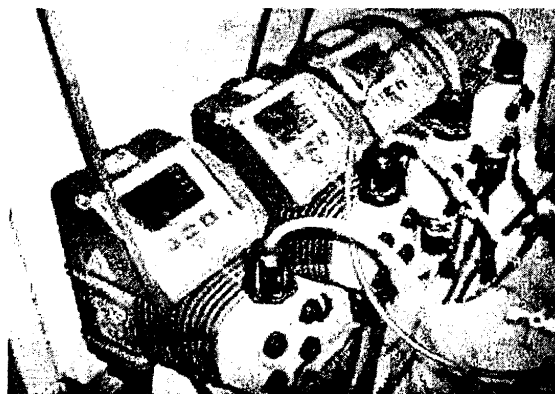
Παραπάνω παρουσιάζονται αναλυτικά τα στάδια κατά την SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία του χαλικοδυλιστηρίου πιλοτικής κλίμακας (Σχήμα 7.9). Στο πρώτο στάδιο της διαλείπουσας λειτουργίας στο χαλικοδυλιστήριο προστίθενται συνθετικό θρεπτικό μέσο καθώς και επιθυμητή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια κυκλοφορητή εφαρμόζεται στο σύστημα ανακυκλοφορία του ρυπαντικού φορτίου. Σταδιακά το εξασθενές χρώμιο ανάγεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα από τη δράση των βακτηρίων. Η αναγωγή συνοδεύεται από τον αποχρωματισμό του διαλύματος. Μετά το πέρας της αναγωγικής διεργασίας, ο αντιδραστήρας αδειάζει για να επαναλειτουργήσει με τον ίδιο τρόπο.

Μετά την ανάπτυξη και προσκόλληση των μικροοργανισμών στο πληρωτικό υλικό το φίλτρο τέθηκε σε συνεχή λειτουργία. Η ογκομετρική παροχή που εφαρμόστηκε ήταν

χαμηλή, περίπου 30 ml/min και σταδιακά αυξήθηκε στα 120 ml/min. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε η συνεχής λειτουργία με ανακυκλοφορία για μεγαλύτερο εύρος παροχών (60-1300 ml/min). Το πυκνό διάλυμα του εξασθενούς χρωμίου διατηρούνταν σε ψυγείο για την αποφυγή ανάπτυξης μικροοργανισμών στο θρεπτικό μέσο. Με τη βοήθεια δοσομετρικών αντλιών (Σχήμα 7.11) το πυκνό διάλυμα εξασθενούς χρωμίου μεταφερόταν στην κορυφή του αντιδραστήρα, όπου αναμιγνυόταν με το νερό από το δίκτυο της πόλης στην επιθυμητή συγκέντρωση εισόδου εξασθενούς χρωμίου.



Σχήμα 7.10 Κυκλοφορητής.



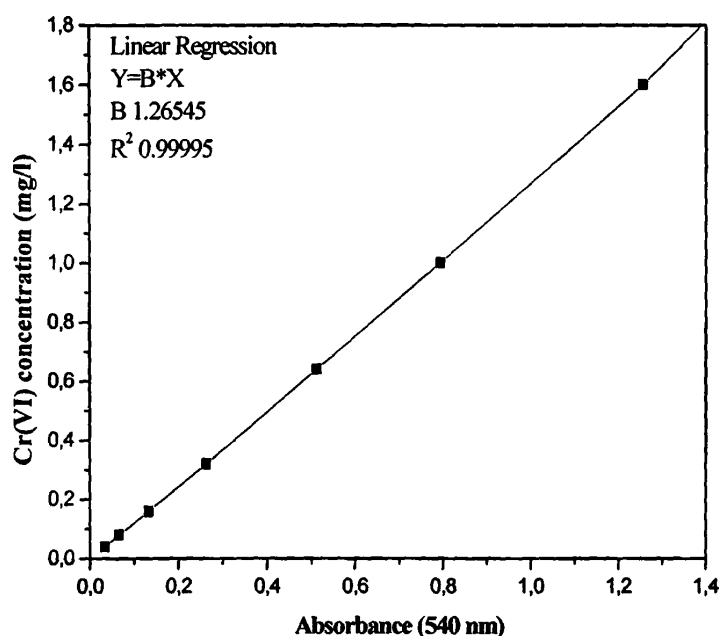
Σχήμα 7.11 Δοσομετρικές αντλίες.

#### 7.4 Αναλυτικές Μέθοδοι

Κατά τη διάρκεια λειτουργίας των βιολογικών φίλτρων λάμβανε χώρα ανάλυση δειγμάτων από το υγρό ρεύμα. Οι τυπικές αναλύσεις περιελάμβαναν τη λήψη δειγμάτων από όλες τις δειγματοληπτικές θέσεις (ώστε να εξασφαλιστεί και πειραματικά η χωρική ομοιογένεια κατά τη SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία), από την είσοδο του φίλτρου καθώς και από την έξοδό του. Οι μετρήσεις όλων των απαραίτητων στοιχείων έγιναν ως εξής:

Το δείγμα αρχικά φιλτράρονταν με μεμβράνη 0.45  $\mu\text{m}$  – Millipore filters (GN-6 MetriceI Grid 47 mm, Pall Corporation).

Εξασθενές χρώμιο: Για τις μετρήσεις του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιήθηκε η φασματοφωτομετρική μέθοδος 3500-Cr D Colorimetric method σύμφωνα με τα πρωτόκολλα του *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater* (APHA et al., 1989). Η αντίδραση αυτή είναι πολύ ευαίσθητη και η απορροφητικότητα του χρωμίου προσδιορίζεται περίπου στα  $40000 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  στα 540 nm. Ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου γίνεται χρωματομετρικά με το σχηματισμό ερυθροπορφυρού διαλύματος σε pH  $1 \pm 0.3$  με την αντίδραση του diphenylcarbazide διαλύματος. Στη συνέχεια ακολουθεί φασματοφωτομετρική μέτρηση της απορρόφησης του χρώματος του διαλύματος στα 540 nm. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό έως και  $1.6 \text{ mg Cr(VI)/L}$ , οπότε για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου είναι απαραίτητη η αραίωση των δειγμάτων. Για την παραπάνω μέτρηση χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης V-530 (Jasco Corporation). Παρακάτω παρουσιάζεται η πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, όπως προέκυψε πειραματικά.



Σχήμα 7.12 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου.

Ολικός οργανικός άνθρακας (T.O.C.): Η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα γινόταν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του οξικού νατρίου (πηγή άνθρακα) τόσο στις υγρές καλλιέργειες όσο και στο υγρό ρεύμα των βιολογικών φίλτρων, σύμφωνα με το

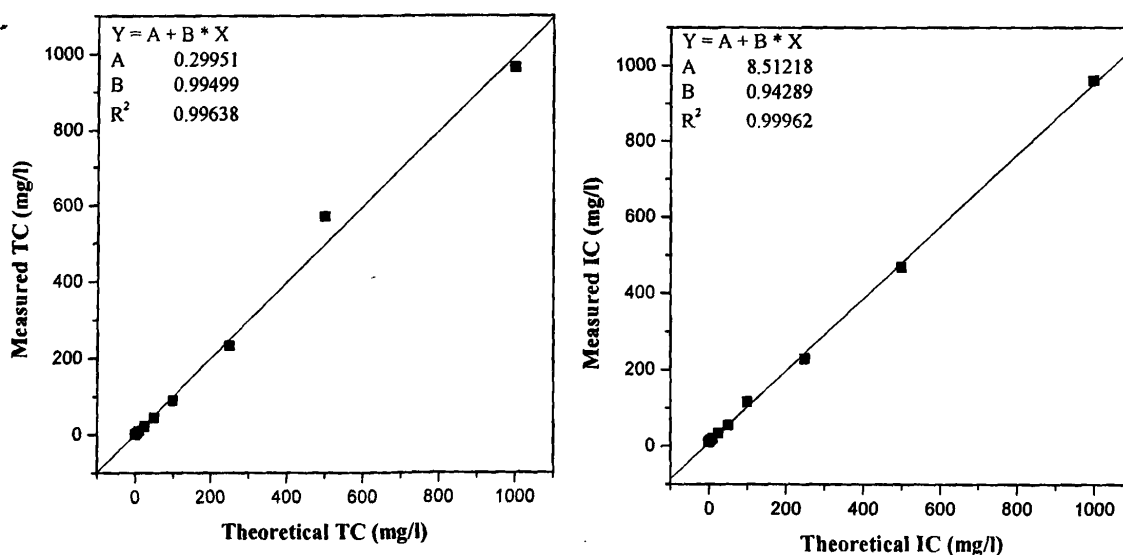
*Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater* (APHA et al., 1989), χρησιμοποιώντας το όργανο Total Organic Carbon Analyzer (TOC - V<sub>CSH</sub>, SHIMAZDU Corporation, Japan). Για τις μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα, γινόταν διήθηση των δειγμάτων με μεμβράνη 0.45μm Millipore filters (GN-6 Metricel Grid 47mm, Pall Corporation). Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) αναφέρεται στο σύνολο των περιεχόμενων οργανικών ενώσεων ενός υγρού αποβλήτου, δηλαδή τόσο των βιοδιασπάσιμων (που προσδιορίζεται με την μέτρηση του BOD<sub>5</sub>), όσο και των μη-βιοδιασπάσιμων ενώσεων και δίνεται από τη σχέση:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$$

όπου

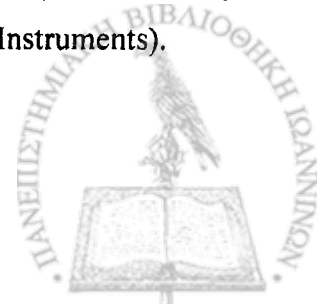
TOC: Total Organic Carbon, TC: Total Carbon, IC: Inorganic Carbon.

Για τις ακριβείς μετρήσεις των δειγμάτων, έγιναν δύο πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης. Μία βαθμονόμηση γίνεται για τη μέτρηση του TC (Total Carbon) με διαλύματα που έχουν προέλθει από stock διάλυμα (potassium hydrogen phthalate) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού άνθρακα και μία βαθμονόμηση γίνεται για τη μέτρηση του IC (Inorganic Carbon) με διαλύματα από το αντίστοιχο stock διάλυμα (sodium hydrogen carbonate) του IC. Οι δύο βαθμονομήσεις που έγιναν ήταν δέκα σημείων και παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 7.13 Πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).

**pH:** Η μέτρηση του pH των δειγμάτων γινόταν με τη βοήθεια μιας συσκευής μέτρησης pH εργαστηριακού τύπου, 210 microprocessor pH meter (Hanna Instruments).



Διαλυμένο οξυγόνο (D.O.): Η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου γινόταν με τη βοήθεια ενός οξυγονομέτρου (Microprocessor Dissolved Oxygen Meter) HI 9143 (Hanna Instruments SpA).

Προσδιορισμός διαλυτών φαινολικών: Για τον προσδιορισμό των φαινολικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Folin & Ciocalteu (Waterman et al., 1994). Η μέθοδος αυτή ανιχνεύει το σύνολο των υδροξυ-φαινολυομάδων (phenolic hydroxyl groups) που υπάρχει σε ένα δείγμα χωρίς όμως να τις διαχωρίζει. Βασίζεται στην ικανότητα των φαινολικών ενώσεων να ανάγουν τις ενώσεις του φωσφομολυβδαινικού οξέως (phosphomolybdic acid) και του φωσφοβολφραμικού οξέως (phosphotungstic acid) που περιέχονται στο αντιδραστήριο Folin & Ciocalteu, δημιουργώντας χρωμοφόρες ενώσεις (μπλε χρώματος) και από την τιμή της απορρόφησής τους στα 760nm, προσδιοριζόταν η συγκέντρωση φαινολικών.

Επειδή η αναγωγική δράση (μεταφορά ηλεκτρονίων) των φαινολικών ενώσεων προάγεται σε αλκαλικό περιβάλλον, γινόταν προσθήκη διαλύματος ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) κατά την εφαρμογή της μεθόδου. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των φαινολικών γινόταν από την πρότυπη καμπύλη συγκέντρωσης, έναντι απορρόφησης για μία συγκεκριμένη φαινολική ένωση. Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης χρησιμοποιήθηκε το συριγγικό οξύ (syngic acid) και η τιμή της συγκέντρωσης των φαινολικών κάθε δείγματος εκφραζόταν σε ισοδύναμο συριγγικό οξύ (Σχήμα 7.13).

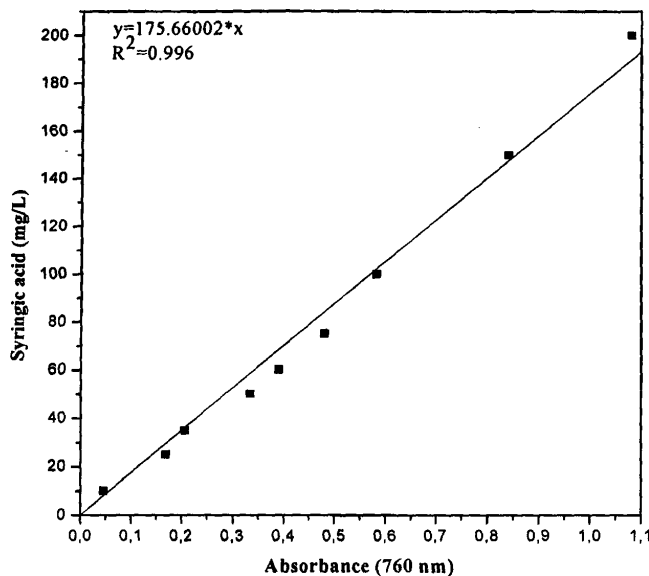
Πιο αναλυτικά, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των φαινολικών ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- ◆ Σε τρία φιαλίδια, δύο για το αραιωμένο διήθημα και ένα για το τυφλό, προστίθεται 6 ml απιονισμένο νερό.
- ◆ Στα δύο φιαλίδια προστίθεται από 1 ml διηθήματος σε κατάλληλη αραιώση, ενώ στο τρίτο 1 ml απιονισμένο νερό που αποτελεί το τυφλό διάλυμα, με τελικό όγκο και στα τρία φιαλίδια 7 ml.
- ◆ Προστίθεται 0.5 ml Folin & Ciocalteu Reagent
- ◆ Αναμονή 1-8 min (~2 min στην παρούσα εργασία)
- ◆ Προστίθεται 1.5 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (200 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /L)
- ◆ Προστίθεται 1 ml απιονισμένο νερό
- ◆ Αναμονή για 2h και μέτρηση των απορροφήσεων σε φασματοφωτόμετρο (760nm)





- ♦ Εξαγωγή του μέσου όρου των απορροφήσεων των δειγμάτων, αφαίρεση της απορρόφησης του τυφλού, προσθήκη της τελικής απορρόφησης στον τύπο της πρότυπης καμπύλης και λήψη της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολικών στο δείγμα.



Σχήμα 7.14 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό των διαλυτών φαινολικών –καμπύλη συριγγικού οξέος.

Δυναμικό οξειδοαναγωγής: Για τη μέτρηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Ag/AgCl. Για τον ακριβή υπολογισμό του δυναμικού ενός δείγματος γίνεται μέτρηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής του δείγματος καθώς και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του standard ZoBell solution στην ίδια θερμοκρασία ( $\pm 0.1$  °C). Το standard ZoBell solution παρασκευάζεται από ανάμιξη 1.4080 gr potassium ferrocyanide ( $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ), 1.0975 gr potassium ferricyanide ( $K_3Fe(CN)_6$ ) και 7.4555 gr potassium chloride (KCl) σε 1000 ml νερό. Στη συνέχεια υπολογίζεται η τιμή του δυναμικού από την παρακάτω σχέση:

$$Eh_{\text{system}} = Eh_{\text{observed}} + Eh_{\text{ZoBell/reference}} - Eh_{\text{ZoBell/observed}} \quad (7.1)$$

Όπου:  $Eh_{\text{observed}}$  = η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του δείγματος που μας δίνει το ηλεκτρόδιο.

$Eh_{\text{ZoBell/reference}}$  = Θεωρητική τιμή  $Eh$  του standard ZoBell solution που φαίνεται στον Πίνακα 6.2 (*Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater* (APHA et al., 1989)).

$Eh_{ZoBell/observed}$  = Η τιμή του δυναμικού του standard ZoBell solution που μας δίνει το ηλεκτρόδιο.

Πίνακας 7.2 Δυναμικό του standard ZoBell solution σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (ARHA et al., 1989).

T (°C)	Eh (V)
22	0.435
23	0.432
24	0.430
25	0.428
26	0.426
27	0.424
28	0.422
29	0.420
30	0.418

Συγκέντρωση βιομάζας: Για το προσδιορισμό της συγκέντρωσης της βιομάζας έγινε ανάπτυξη υγρής καλλιέργειας από τη βιομηχανική λάσπη της E.A.B. A.E. σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Η οπτική πυκνότητα (O.D.) της υγρής καλλιέργειας προσδιορίστηκε φασματοφωτομετρικά στα 600 nm. Όταν η τιμή της απορρόφησης προσέγγιζε το 0.8, γίνονταν αραιώσεις (1/10) στη καλλιέργεια με νερό βρύσης, για την απομάκρυνση των στερεών που περιείχε η βιομηχανική λάσπη, ενώ ταυτόχρονα προσθέτονταν θρεπτικά (χωρίς yeast extract) και χωρίς  $K_2Cr_2O_7$  για την αποφυγή του σχηματισμού των ιζημάτων Cr(III). Ύστερα από 6 διαδοχικές αραιώσεις της υγρής καλλιέργειας πραγματοποιήθηκε πείραμα βαθμονόμησης της βιομάζας, όταν η τιμή της οπτικής απορρόφησης της τελευταίας αραιώσης έφτασε τα 0.84 (Πρότυπη καμπύλη 7.16).

Κατά τη διάρκεια του πειράματος, σε κάθε δείγμα, μετρήθηκαν οι εξής παράμετροι:  
Συγκέντρωση βιομάζας (mg/l): Η συγκέντρωση της βιομάζας μετρήθηκε με διήθηση συγκεκριμένου όγκου από κάθε δείγμα σε προζυγισμένα φίλτρα με διάμετρο οπών 0.45 μm (GN-6 Metricel Grid 47mm, Pall Corporation) για τη συγκράτηση της βιομάζας, ενώ στη συνέχεια τα φίλτρα οδηγούνταν στο πυριαντήριο για ξήρανση στους 104 °C για δύο ώρες. Ακολούθως τα φίλτρα παρέμεναν για μισή ώρα στο ξηραντήρα για να περιέλθουν σε



θερμοκρασία δωματίου και τέλος πραγματοποιούνταν η μέτρησή τους σε ζυγό ακριβείας. Η βιομάζα (ξηρό βάρος βιομάζας) υπολογίζονταν από τη διαφορά του βάρους των φίλτρων πριν και μετά τη διήθηση, διαιρούμενη με τον όγκο δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για τη διήθηση. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβανόταν μέχρι να μην υπάρχει καμία μεταβολή στη μέτρηση του ξηρού βάρους της βιομάζας.

Οπτική απορρόφηση βιομάζας (abs): Η οπτική απορρόφηση βιομάζας, μετρήθηκε φασματοφωτομετρικά στα 600 nm.

Συγκέντρωση πρωτεϊνών (mg/L): Η συγκέντρωση των πρωτεϊνών προσδιορίστηκε σύμφωνα με παραλλαγή της μεθόδου Lowry, που αποτελεί μία από τις πιο ευαίσθητες μεθόδους προσδιορισμού συγκεντρώσεων πρωτεΐνης σε βιολογικά υγρά. Η παραλλαγή της μεθόδου προτιμήθηκε εφόσον επιτρέπει τη χρήση λιγότερων αντιδραστηρίων, βελτιώνει την ευαισθησία της μεθόδου για τον προσδιορισμό των πρωτεϊνών, είναι περισσότερο συμβατή με αλκαλικά διαλύματα, είναι γραμμική και τα διαλύματα για τον προσδιορισμό των πρωτεϊνών δεν φθάνουν σε συνθήκες κορεσμού. Κατά τη βαθμονόμηση της βιομάζας, σε κάθε δείγμα υπολογιζόταν και η συγκέντρωση της πρωτεΐνης, έτσι ώστε να κατασκευαστεί μια πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης βιομάζας σε συνάρτηση με τις πρωτεΐνες. Σκοπός της βαθμονόμησης αυτής ήταν ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης της βιομάζας μέσω της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών, ώστε να αποφευχθεί το σφάλμα από το παραγόμενο ίζημα του τρισθενούς χρωμίου (Cr(III)), το οποίο κατακρατείται μαζί με τη βιομάζα στα φίλτρα, κατά τη διήθηση του δείγματος. Η μέθοδος βασίζεται σε δύο διαδοχικές αντιδράσεις. Αρχικά, οι πρωτεΐνες αντιδρούν με τα ιόντα του χαλκού ( $\text{Cu}^{2+}$ ) σε αλκαλικό περιβάλλον σχηματίζοντας χηλικά σύμπλοκα που έχουν μπλε σκούρο χρώμα. Η χρώση προκύπτει από την ένωση του χαλκού με τέσσερα άτομα αζώτου των πεπτιδικών αλυσίδων. Στη συνέχεια, το σχηματιζόμενο σύμπλοκο δρα σαν δότης ηλεκτρονίων και ανάγει το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu (πολυφωσφομολυβδανικό και πολυφωσφοβολφραμικό οξύ). Κατά την παραπάνω αντίδραση, τα αμινοξέα τυροσίνη, κυστεΐνη και τρυπτοφάνη αντιδρούν με το βολφράμιο και το μόλυβδο αυξάνοντας σημαντικά το μπλε χρώμα που έχει δημιουργηθεί από το σύμπλοκο  $\text{Cu}^{2+}$ - πρωτεΐνης (<http://www.ruf.rice.edu>).

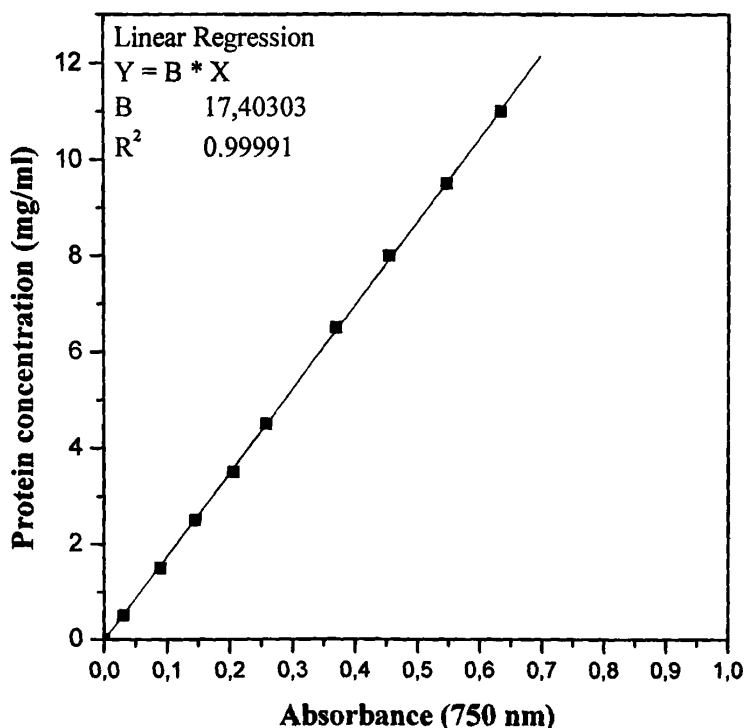
Ο ποσοτικός προσδιορισμός ενός αγνώστου διαλύματος πρωτεΐνης γίνεται με σύγκριση της έντασης της απορρόφησης του φωτός από το χρώμα που αναπτύχθηκε με την προσθήκη των αντιδραστηρίων με εκείνο μιας γνωστής συγκέντρωσης πρωτεϊνικού



διαλύματος. Η προεπεξεργασία του δείγματος για μέτρηση σε κύτταρα περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

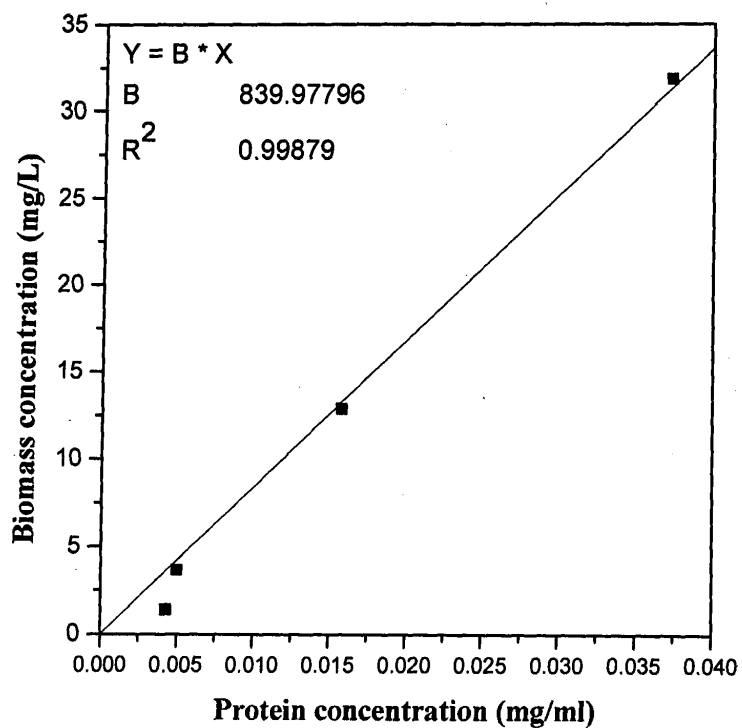
- ✓ Φυγοκέντριση 1ml καλλιέργειας στις 14000 rpm για 15min.
- ✓ Επαναδιάλυση ιζήματος σε 1ml πρόσφατου διαλύματος NaOH 1N.
- ✓ Χώνευση για 10 min σε λουτρό βραστού νερού.
- ✓ Τοποθέτηση σε παγωμένο λουτρό για 5 min.
- ✓ Φυγοκέντριση στις 14000 rpm για 15 min.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών γίνεται με την προσθήκη σε 1.2 ml δείγματος (στην επιθυμητή αραιώση εφόσον χρειάζεται), 1.2 ml του αντιδραστηρίου Lowry και 0.6 ml του αντιδραστηρίου Folin, ισχυρή ανάδευση, παραμονή του δείγματος σε ηρεμία για 20-30 min σε θερμοκρασία δωματίου και μέτρηση της απορρόφησής του στα 750 nm σε φασματοφωτόμετρο. (Τα αντιδραστήρια που απαιτούνται για τον προσδιορισμό των πρωτεϊνών καθώς και ο τρόπος παρασκευής τους περιγράφονται αναλυτικά στο παράρτημα).



Σχήμα 7.15 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό των πρωτεϊνών.





Σχήμα 7.16 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της βιομάζας συναρτήσει της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ  
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

---



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

---

---

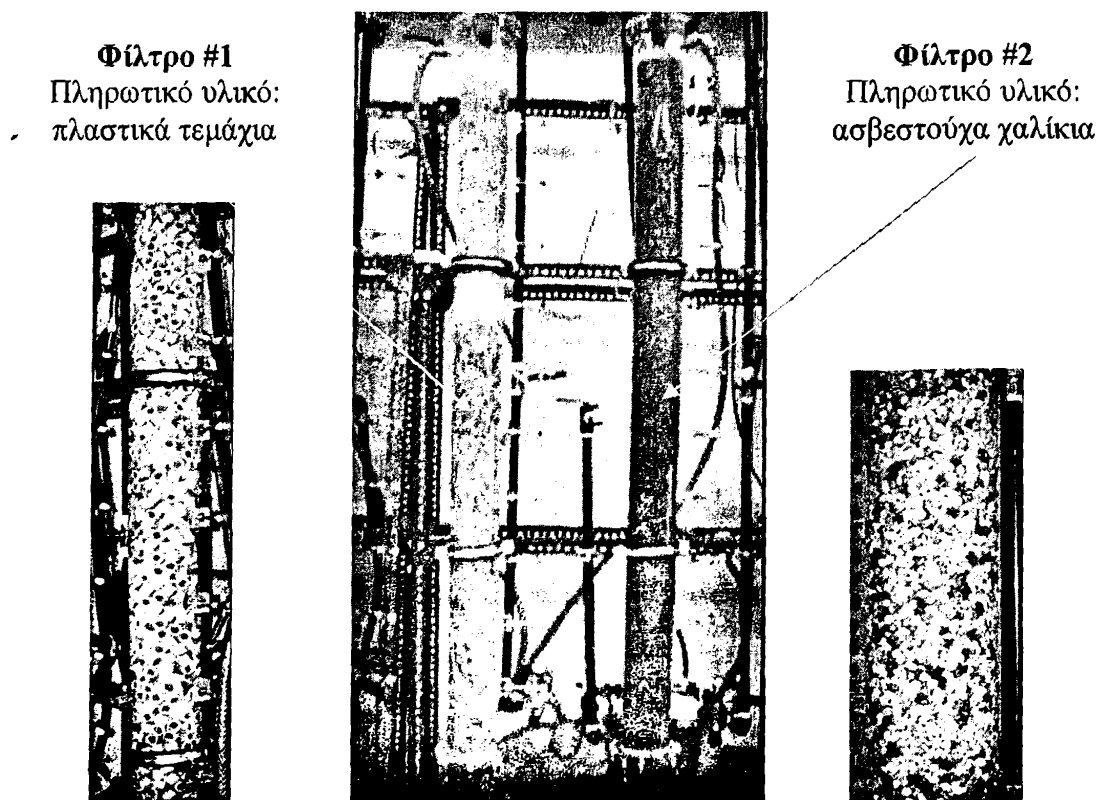
Πειράματα για τη φυσικοχημική  
αναγωγή του Cr(VI) και τη  
δυνατότητα προσρόφησής του από  
τα κύτταρα



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Πειράματα για τη φυσικοχημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και τη δυνατότητα προσρόφησής του από τα κύτταρα

### 8.1 Εισαγωγή

Για την κατανόηση των βιολογικών και φυσικοχημικών διεργασιών και για την ανάπτυξη της απαραίτητης τεχνογνωσίας διεξήχθησαν πειράματα διαλείπουσας λειτουργίας (batch operation) σε φιάλες και κατασκευάστηκαν δύο χαλικοδυλιστήρια πιλοτικής κλίμακας, με τα χαρακτηριστικά που έχουμε προαναφέρει. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείπουσας λειτουργίας (batch operation) σε φιάλες και στα φίλτρα, πειράματα σε διαδοχικές περιόδους διαλείπουσας λειτουργίας με ανακυκλοφορία (τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία), πειράματα σε συνεχή λειτουργία καθώς και πειράματα σε συνεχή λειτουργία με ανακυκλοφορία.



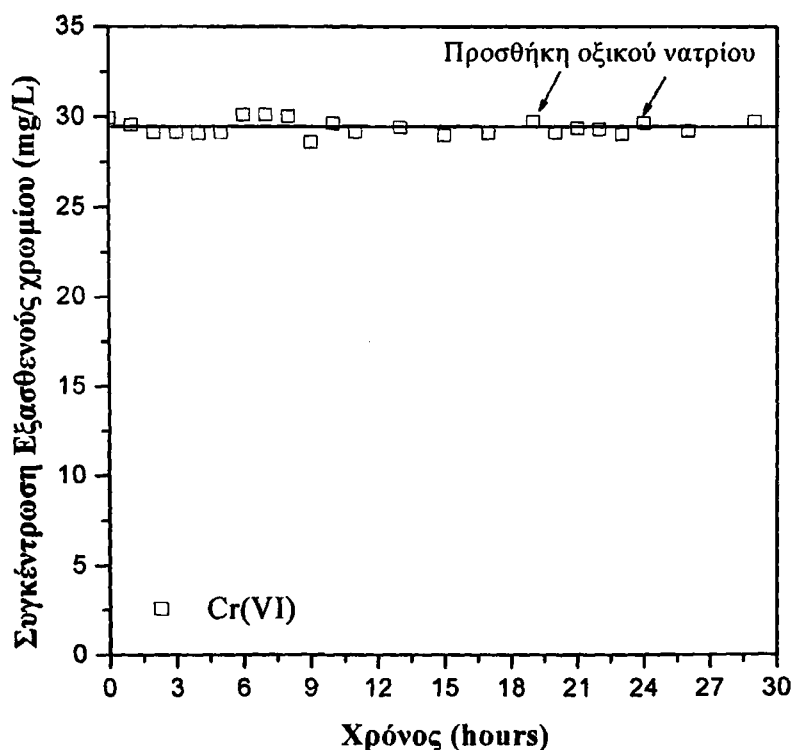
Σχήμα 8.1 Οι πειραματικές διατάξεις των χαλικοδυλιστηρίων και των πληρωτικών υλικών τους.



## 8.2 Φυσικοχημική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου

Για τη μελέτη της δυνατότητας της φυσικοχημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, πραγματοποιήθηκε πείραμα στο χαλικοδιυλιστήριο πιλοτικής κλίμακας με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι. Το φίλτρο φορτώθηκε με περίπου 30 mg Cr(VI)/L, απουσία μικροοργανισμών σε διαλείπουσα λειτουργία. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, προστέθηκαν δύο φορές ποσότητες οξικού νατρίου (5g/L CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O - πηγή άνθρακα), ενώ σε τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν μετρήσεις της μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Από τη μελέτη του παρακάτω διαγράμματος (Σχήμα 8.2) προκύπτει ότι η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου δεν μεταβάλλεται με τη πάροδο του χρόνου απουσία μικροοργανισμών ακόμα και μετά την προσθήκη άνθρακα. Έτσι προκύπτει, ότι στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, δεν υφίσταται φυσικοχημική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και η προσθήκη μικροοργανισμών είναι απαραίτητη για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

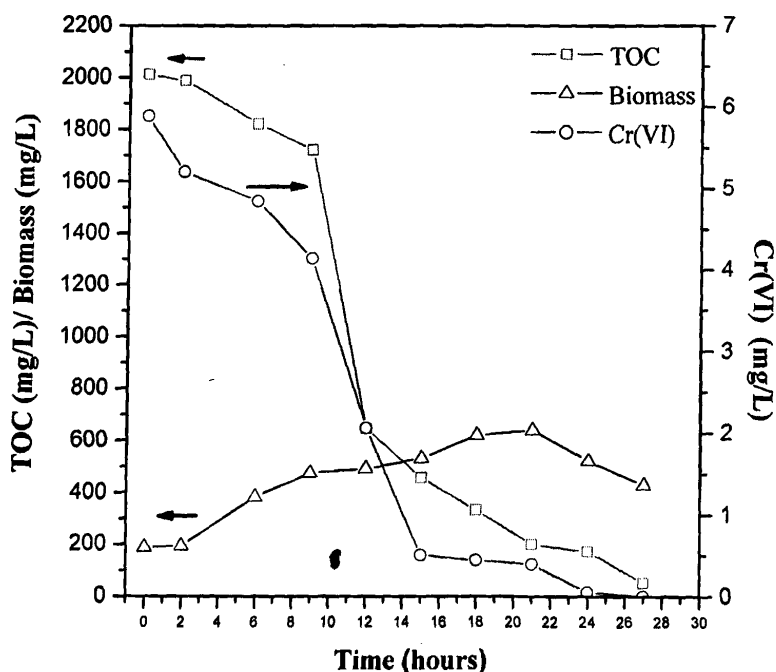


Σχήμα 8.2 Μελέτη της φυσικοχημικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου στο χαλικοδιυλιστήριο με πληρωτικό υλικό ασβεστούχο χαλίκι.

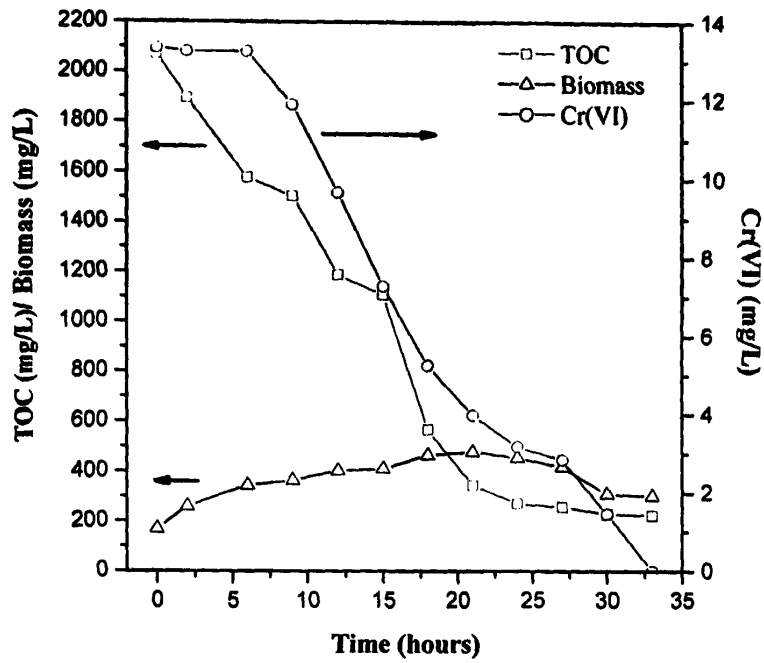
### 8.3 Πειράματα αναγωγής εξασθενούς χρωμίου με βακτήρια σε αιώρηση

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε φιάλες, επιδιώκοντας αφενός την ανάπτυξη ενδογενών μικροοργανισμών για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε όσο το δυνατόν μικρότερο χρονικό διάστημα και αφετέρου τη μελέτη της αναγωγικής ικανότητας των βακτηρίων σε αιώρηση.

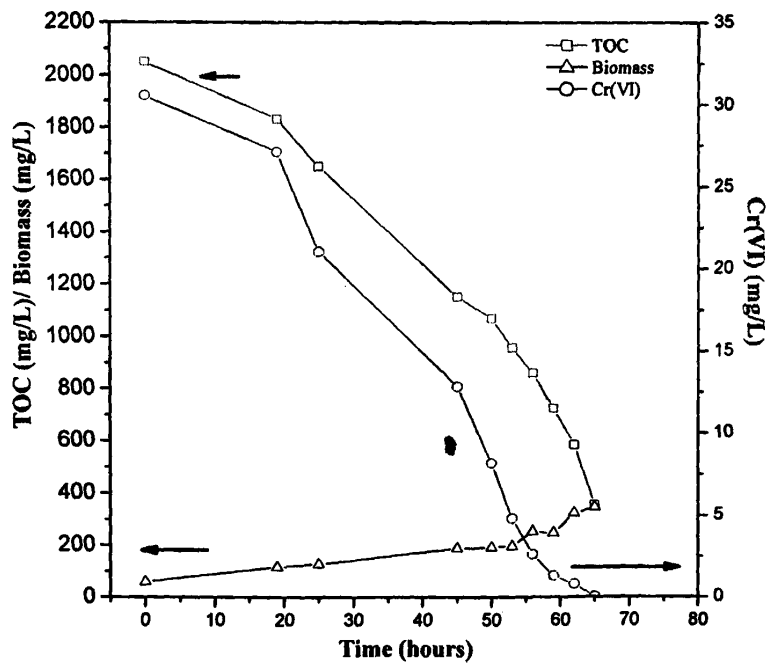
Η δυνατότητα της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με βακτήρια σε αιώρηση μελετήθηκε για τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου (5.9, 13.34, 30.55 και 115.0 mg Cr(VI)/L) σε πειράματα διαλείποντος έργου σε φιάλες. Σε όλα τα πειράματα με βακτήρια σε αιώρηση, η αρχική συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα ήταν περίπου ίση με 2000 ppm καθώς και η οπτική πυκνότητα των εμβολίων περίπου ίση με 0.85. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι μεταβολές των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου, του ολικού οργανικού άνθρακα και της βιομάζας για κάθε μία από τις παραπάνω εξεταζόμενες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 8.3 Πείραμα διαλείπουσας λειτουργίας σε φιάλη για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 5.9 mg/L.

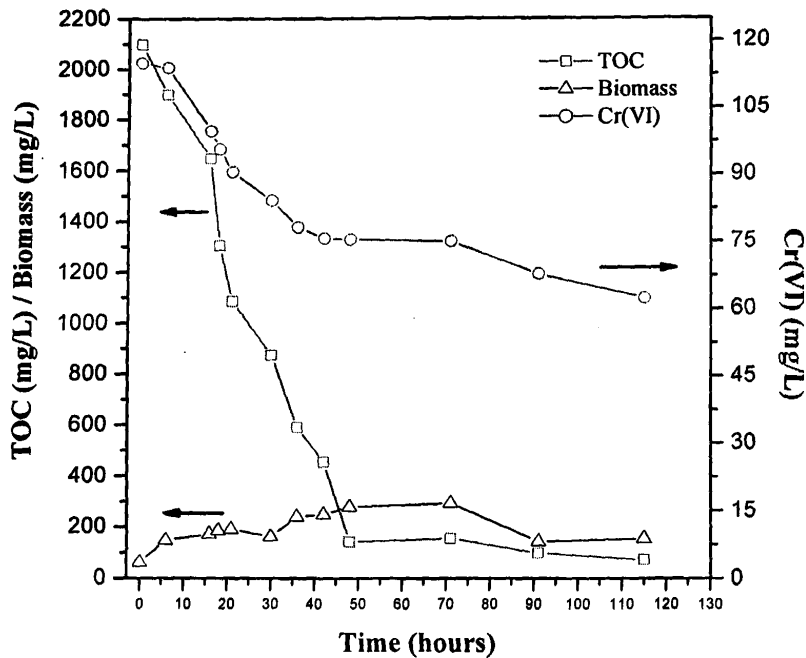


Σχήμα 8.4 Πείραμα διαλείπουσας λειτουργίας σε φιάλη για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 13.3 mg/L.



Σχήμα 8.5 Πείραμα διαλείπουσας λειτουργίας σε φιάλη για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 30.5 mg/L.





Σχήμα 8.6 Πείραμα διαλείπουσας λειτουργίας σε φιάλη για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 115.0 mg/L.

Από τα παραπάνω πειράματα διαλείπουσας λειτουργίας σε φιάλες με βακτήρια σε αιώρηση προκύπτει ότι η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου ήταν δυνατή για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου 5.9, 13.3, 30.55, και 115.0 mg Cr(VI)/L, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου συνοδεύεται από αύξηση του χρόνου που απαιτείται για την αναγωγική διεργασία.

Η αρχική τιμή συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα ήταν ίδια για όλες τις συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου και περίπου σταθερή στη τιμή των 2000 mg C/L. Για τη συγκέντρωση των 115.0 mg Cr(VI)/L, παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα μειώθηκε σημαντικά μέχρι τις 50 ώρες, παρεμποδίζοντας την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Σχήμα 8.6).

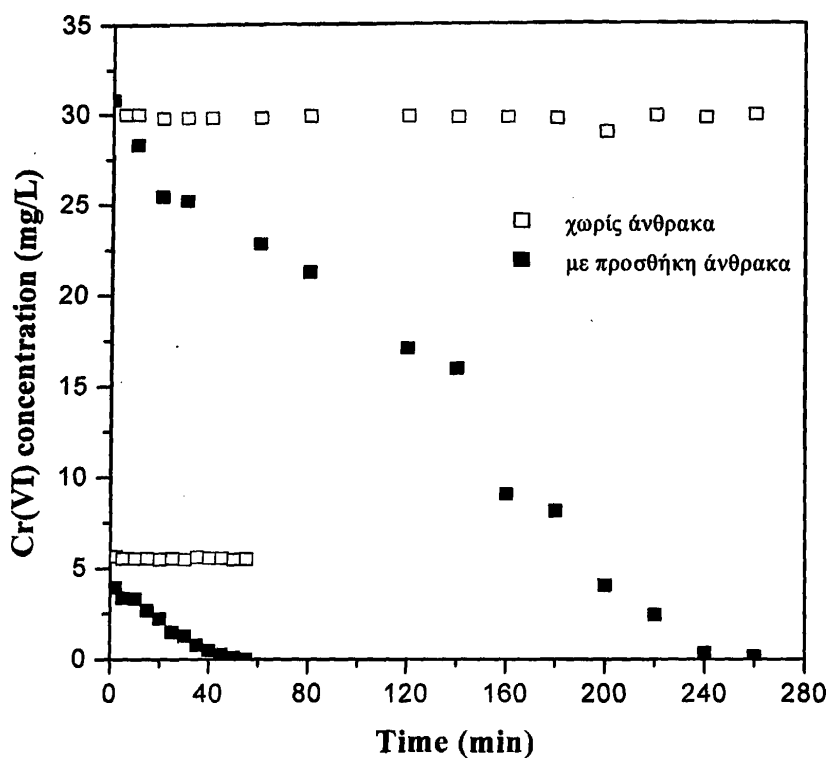
Η αρχική συγκέντρωση της βιομάζας δεν είναι ίδια σε όλα τα πειράματα με βακτήρια σε αιώρηση. Όπως αναφέρθηκε αρχικά, η οπτική πυκνότητα του εμβολίου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των τεσσάρων βακτηριακών καλλιεργειών ήταν περίπου ίδια και ίση με 0.85. Οι μετρήσιμες ωστόσο τιμές της αρχικής συγκέντρωσης της βιομάζας διαφοροποιούνται, πιθανώς λόγω του σχηματισμού των ιζημάτων του υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου.

## 8.4 Προσρόφηση του χρωμίου στα βακτηριακά κύτταρα

Όπως έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφική ανασκόπηση (Κεφάλαιο 3), οι κύριοι μηχανισμοί μέσω των οποίων οι μικροοργανισμοί αντιδρούν με τα τοξικά μέταλλα και πετυχαίνουν την απομάκρυνσή τους από το περιβάλλον είναι η βιοπροσρόφηση, η βιοσυσσώρευση και η ενζυματική αναγωγή. Η βιοπροσρόφηση έχει μελετηθεί εκτεταμένα, επειδή ως μη-μεταβολικά εξαρτώμενη διεργασία μπορεί να επιτευχθεί τόσο από ζωντανά όσο και από νεκρά κύτταρα (Srinath et al., 2002). Συχνά περιλαμβάνει δύο στάδια (ένα πρώτο στάδιο γρήγορης απομάκρυνσης του χρωμίου και ένα δεύτερο στάδιο με σταθερό και μικρότερο ρυθμό απομάκρυνσης) (Mabbett et al., 2002). Ο προσδιορισμός του μηχανισμού της βιολογικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για τη μοντελοποίηση της διεργασίας καθώς και τον καταλληλότερο σχεδιασμό της μελλοντικής μονάδας επεξεργασίας του αποβλήτου.

Για να εξεταστεί η δυνατότητα της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στα βακτηριακά κύτταρα, οι μικτές βακτηριακές καλλιέργειες που αναπτύχθηκαν εκπλύθηκαν με νερό Milli-Q και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δύο λειτουργικοί κύκλοι στα 5.6 και 30.8 mg Cr(VI)/L με προσθήκη πηγής άνθρακα (οξικό νάτριο) και χωρίς την προσθήκη πηγής άνθρακα, στο χαλικοδιυλιστήριο με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι. Όπως φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα 8.7, δεν παρατηρήθηκε σημαντική αλλαγή της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του χαλικοδιυλιστηρίου, ακόμη και μετά από αρκετές ώρες αερόβιας λειτουργίας και για τις δύο συγκεντρώσεις του χρωμίου, απουσία άνθρακα, γεγονός που αποκλείει τη δυνατότητα της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από τα βακτηριακά κύτταρα. Αντίθετα, η προσθήκη του οργανικού άνθρακα ενεργοποίησε τη διεργασία της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, και για τις δύο συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου που εφαρμόστηκαν στην είσοδο του αντιδραστήρα (5.6 και 30 mg Cr(VI)/L).





Σχήμα 8.7 Μελέτη απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για συγκέντρωση 5.6 mg/L και 30 mg/L με προσθήκη πηγής άνθρακα και χωρίς προσθήκη άνθρακα.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι εφόσον η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται στο σύστημά μας μόνο παρουσία πηγής άνθρακα, αποκλείεται ο μηχανισμός της βιοπροσρόφησης, ενώ θεωρείται ότι η ενζυματική αναγωγή είναι η βιολογική διεργασία που ευθύνεται για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από το υγρό ρεύμα των αντιδραστήρων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

---

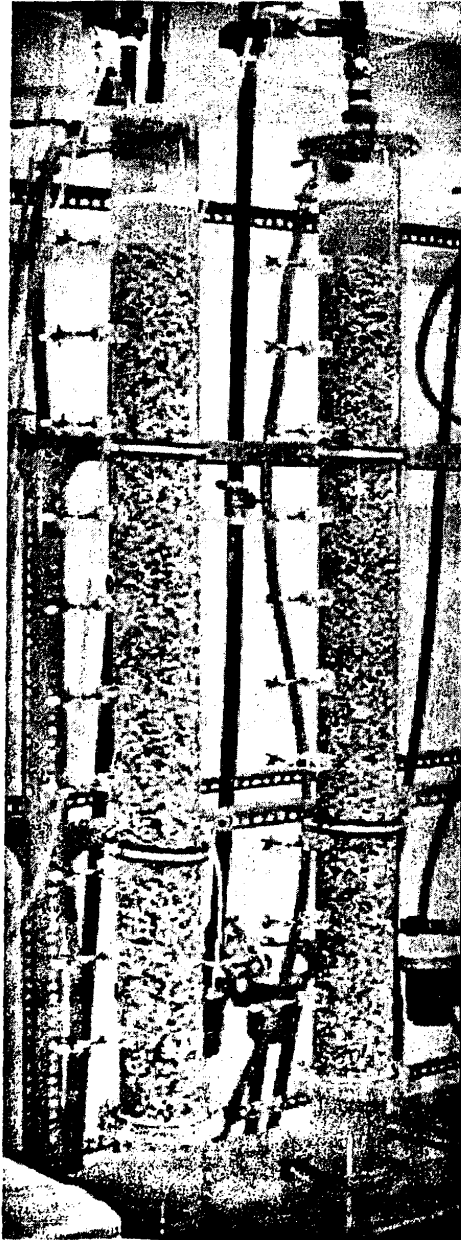
---

Εναλλακτικοί τρόποι λειτουργίας  
του χαλικοδιωλιστηρίου



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Εναλλακτικοί τρόποι λειτουργίας του χαλικοδυλιστηρίου

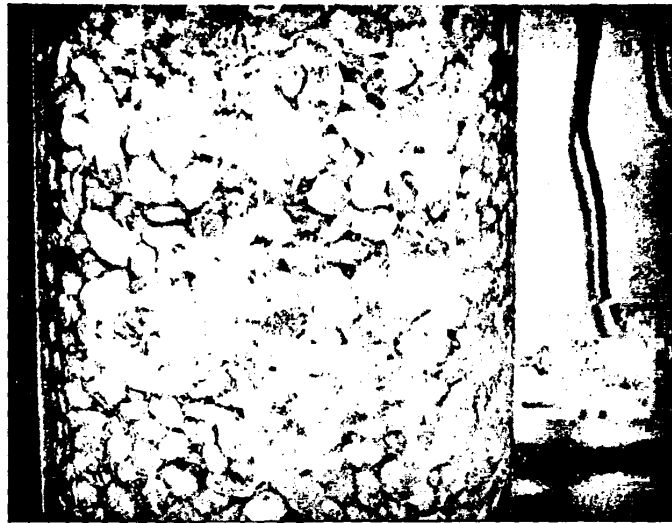
### 9.1 SBR (Διαδοχικών περιόδων διαλείπουσα λειτουργία) λειτουργία του χαλικοδυλιστηρίου



Σχήμα 9.1 Πειραματική διάταξη χαλικοδυλιστηρίου κατά τη SBR λειτουργία.

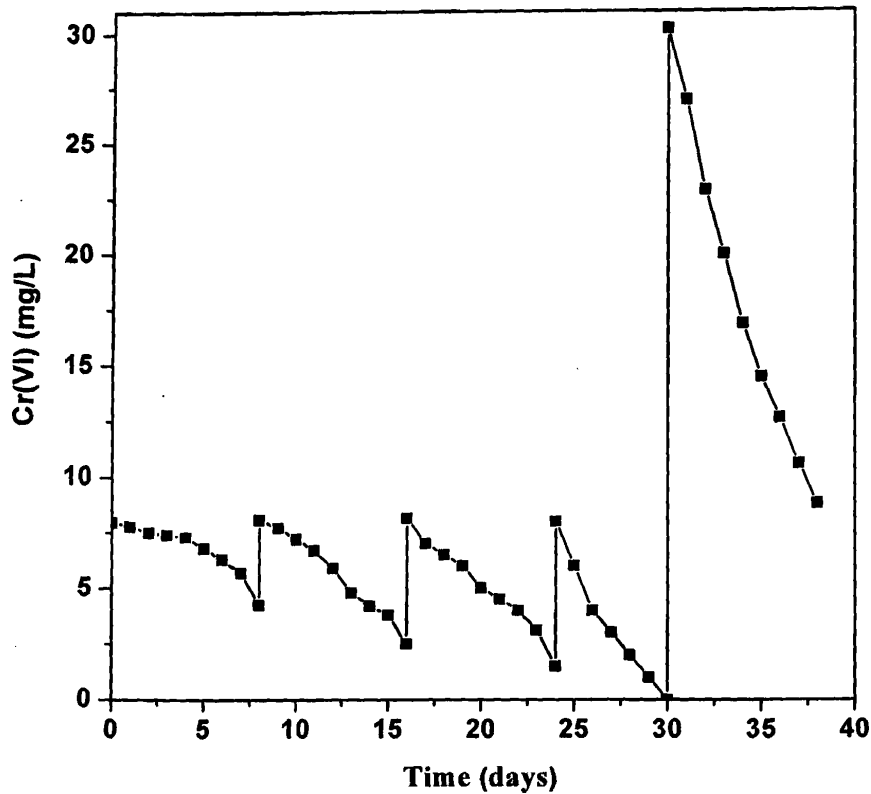


Μετά την ανάπτυξη των ενδογενών βακτηριακών πληθυσμών για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, τα δύο πιλοτικής κλίμακας χαλικοδιυλιστήρια τέθηκαν σε διαλείπουσα λειτουργία με τεχνητό αερισμό. Στόχος ήταν η προσκόλληση των μικροοργανισμών και η ανάπτυξη βιοφίλμ στο πληρωτικό υλικό των δύο αντιδραστήρων.



Σχήμα 9.2 Η δημιουργία βιοφίλμ πάνω στην επιφάνεια του ασβεστούχου πληρωτικού υλικού.

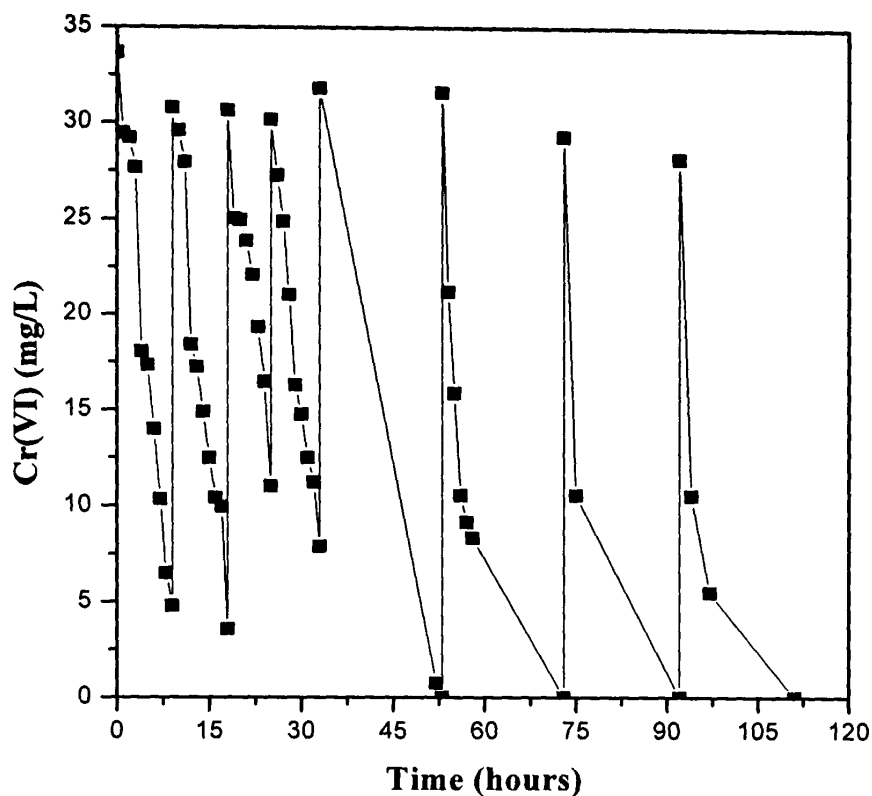
Στη βακτηριακή καλλιέργεια που χρησιμοποιήθηκε για τον εμβολιασμό των αντιδραστήρων προστέθηκαν θρεπτικά και  $8 \text{ mg Cr(VI)/L}$ . Μετά τη πάροδο 8 ημερών, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου παρουσίασε μείωση σε ποσοστό 47% για το χαλικοδιυλιστήριο με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι. Κατόπιν ακολούθησαν άλλοι τρεις διαδοχικοί κύκλοι, προσθέτοντας στο ίδιο διάλυμα θρεπτικά και διατηρώντας σταθερή την αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου του διαλύματος στα  $8 \text{ mg Cr(VI)/L}$  ώστε να επιταχυνθεί η περίοδος εκκίνησης του αντιδραστήρα (start up period). Στο δεύτερο κύκλο διαλείπουσας λειτουργίας και μετά την πάροδο 8 ημερών σημειώθηκε απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε ποσοστό 69%, ενώ στον τρίτο κύκλο διαλείπουσας λειτουργίας το ποσοστό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου αυξήθηκε στο 82%. Κατά τη διάρκεια του τέταρτου κύκλου διαλείπουσας λειτουργίας το εξασθενές χρώμιο απομακρύνθηκε σε ποσοστό 100% σε μόλις 6 ημέρες διαλείπουσας λειτουργίας και θεωρήθηκε ότι η περίοδος εκκίνησης του αντιδραστήρα είχε πλέον ολοκληρωθεί (Σχήμα 9.3).



Σχήμα 9.3 Εγκλιματισμός βακτηρίων στο χαλικοδιωλιστήριο με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι.

Στη συνέχεια, νέο θεραπευτικό διάλυμα και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 30.2 mg/L προστέθηκαν στον αντιδραστήρα με πληρωτικό υλικό ασβεστούχο χαλίκι (Σχήμα 9.3). Η τιμή αυτής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου επιλέχθηκε μετά την επεξεργασία των δεδομένων της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε., ως μία υψηλή τιμή συγκέντρωσης για τα παραγόμενα υγρά χρωμικά απόβλητα στην εταιρεία (όριο ασφαλείας), εφόσον η μέση τιμή συγκέντρωσης χρωμικών αποβλήτων από τις διεργασίες των επιμεταλλώσεων στην εταιρεία ήταν περίπου 5 mg Cr(VI)/L.

Για να μελετηθεί ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε μια νέα σειρά διαδοχικών περιόδων διαλείπουσας λειτουργίας στον αντιδραστήρα με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι. Σε αυτόν τον τρόπο λειτουργίας, ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης βρέθηκε ότι είναι 18.86 g Cr(VI)/m<sup>2</sup>d, με χρόνο παραμονής 19 ώρες και απόδοση του χαλικοδιωλιστηρίου 100% (Σχήμα 9.4).



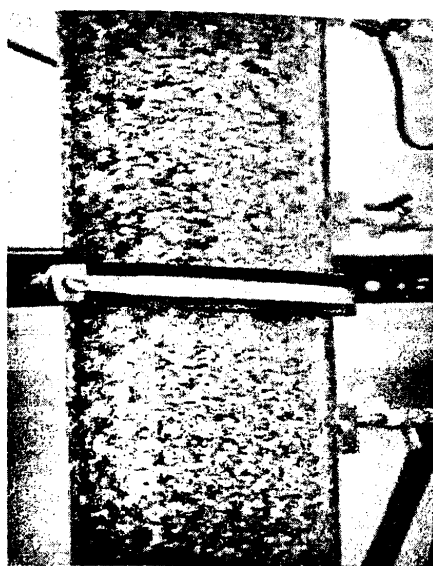
Σχήμα 9.4 Διαδοχικοί πειραματικοί κύκλοι λειτουργίας διαλείποντος έργου στο χαλικοδυλιστήριο με πληρωτικό υλικό ασβεστούχο χαλίκι.

## 9.2 SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία

Η αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο συνοδεύτηκε από το σχηματισμό πράσινων ιζημάτων του υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ). Η αυξημένη απόθεση των ιζημάτων στο εσωτερικό του φίλτρου προκάλεσε φράξιμο των πόρων και χωρική ανομοιογένεια, με συνέπεια τη μη ικανοποιητική αξιοποίηση της στήλης. Έτσι, μετά την προσκόλληση των μικροοργανισμών στο πληρωτικό υλικό των δύο χαλικοδυλιστηρίων επιλέχθηκε η εφαρμογή των διαδοχικών περιόδων διαλείπουσας λειτουργίας με ανακυκλοφορία (SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία). Επιτεύχθηκε με τον τρόπο αυτό η ομοιόμορφη κατανομή των ιζημάτων κατά μήκος της στήλης.



Σχήμα 9.5 Σχηματισμός ιζήματος κατά τη διαλείποντος έργου λειτουργία στο επάνω μέρος του χαλικοδυλιστηρίου.



Σχήμα 9.6 Σχηματισμός ιζήματος κατά τη SBR λειτουργία.

### 9.3 Σύγκριση πληρωτικών υλικών ως προς το ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου στη SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία

Στην τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία μελετήθηκε ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου στα δύο χαλικοδυλιστήρια με διαφορετικά πληρωτικά υλικά. Το πληρωτικό υλικό αποτελεί μία σημαντική παράμετρο για τη λειτουργία των χαλικοδυλιστηρίων και για το λόγο αυτό έχουν μελετηθεί και συγκριθεί διάφοροι τύποι πληρωτικού υλικού (Lekang, 2000). Επιπλέον, ο σχηματισμός του ιζήματος του υδροξειδίου

του τρισθενούς χρωμίου στο εσωτερικό των στηλών, ως αποτέλεσμα της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, κάνει ακόμα πιο επιτακτική την ανάγκη για τον προσδιορισμό του βέλτιστου πληρωτικού υλικού. Τα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιούνται κυρίως στα χαλικοδιυλιστήρια είναι πέτρες, χαλίκια, άμμος ή πλαστικά υλικά.

Τα πλαστικά πληρωτικά υλικά παρέχουν ικανοποιητική ειδική επιφάνεια και είναι δελεαστικά για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων όπου το οργανικό φορτίο είναι υψηλό και η παρουσία των αιωρούμενων στερεών οδηγεί στο σχηματισμό πυκνού βιοφίλμ (150-2000 μm) (Hao et al., 1991). Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ο σχηματισμός ιζημάτων του τρισθενούς χρωμίου, των οποίων η μέση διάμετρος δεν ξεπερνά τα 45 μm σε πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με πλαστικό πληρωτικό υλικό (Ekenberg et al., 2005).

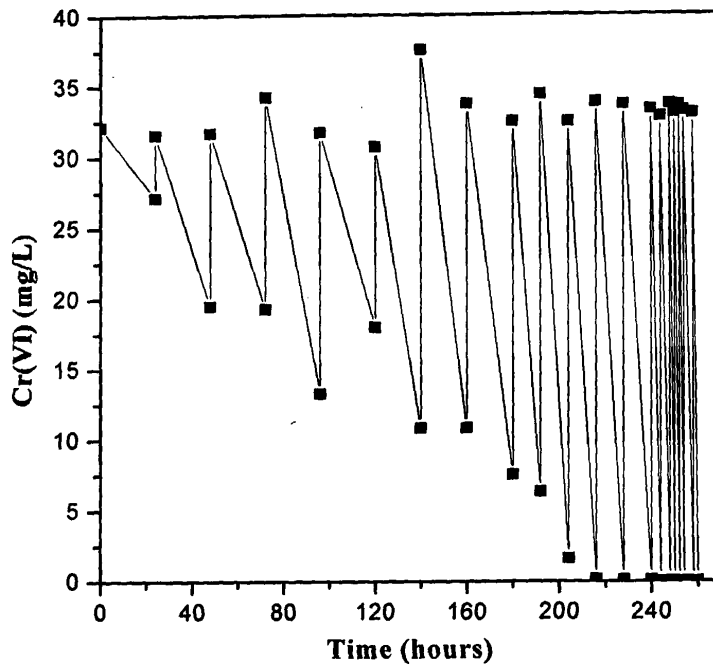
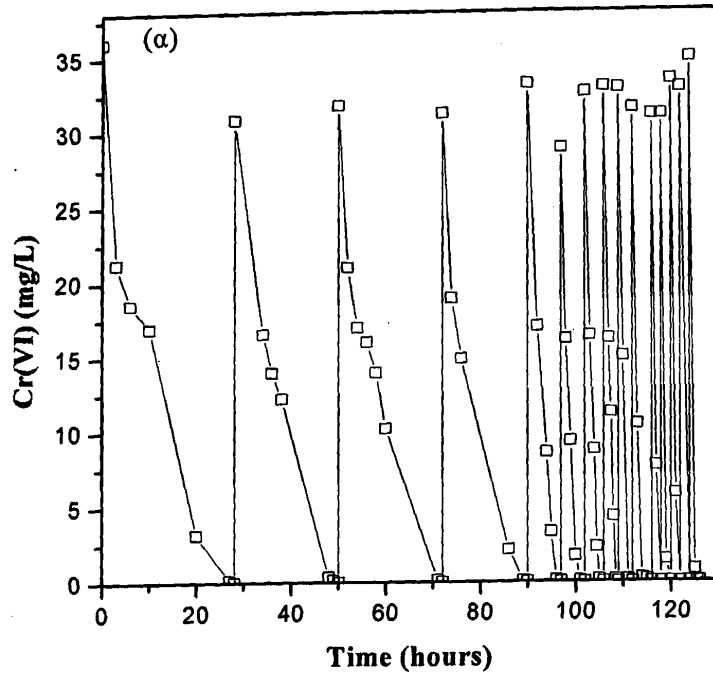
Η επιλογή των ασβεστούχων χαλικιών ως υλικό πλήρωσης του ενός από τους δύο αντιδραστήρες στην παρούσα μελέτη, έγινε εξαιτίας του χαμηλού κόστους και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που το υλικό αυτό παρέχει και είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς πάνω στην επιφάνειά του θα προσκολληθούν οι μικροοργανισμοί που ευθύνονται για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Ενώ, στην περίπτωση του πλαστικού πληρωτικού υλικού βασικό κριτήριο για την επιλογή του ήταν το ιδιαίτερα χαμηλό του κόστος καθώς και το μεγάλο πορώδες.

Το πορώδες του υλικού πλήρωσης αποτελεί σημαντική παράμετρο στη διεργασία της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου του συστήματός μας, εφόσον ο σχηματισμός του ιζήματος του τρισθενούς χρωμίου φράζει τους πόρους και δημιουργεί κατά τόπους ελλείψεις στην κατανομή/μεταφορά των θρεπτικών και του οξυγόνου στο εσωτερικό του βιοφίλμ.

Έτσι, επιλέχθηκαν για τη μελέτη της επίδρασης του πληρωτικού υλικού στη διαδικασία της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου δύο πληρωτικά υλικά με σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες ειδικής επιφάνειας και πορώδους (το πλαστικό πληρωτικό υλικό έχει διπλάσιο πορώδες από το ασβεστούχο υλικό πλήρωσης και σχεδόν τη μισή ειδική επιφάνεια).

Οι μέγιστοι ρυθμοί απομάκρυνσης που σημειώθηκαν για κάθε πληρωτικό υλικό προέκυψαν μετά από διαδοχικούς επαναληπτικούς κύκλους για μέση συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου περίπου 32 mg/L και για τα δύο χαλικοδιυλιστήρια, όπως φαίνεται στα διαγράμματα που ακολουθούν.





Σχήμα 9.7 Επαναληπτικοί κύκλοι στην τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία στο φίλτρο (α) με τα ασβεστούχα χαλίκια και στο φίλτρο (β) με το πλαστικό πληρωτικό υλικό.

Οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου όπως προέκυψαν πειραματικά ήταν  $520 \text{ gr Cr(VI)/m}^2\text{d}$  για το χαλικοδυλιστήριο με το ασβεστούχο χαλίκι και  $533 \text{ gr Cr(VI)/m}^2\text{d}$  για το χαλικοδυλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό, για τον ίδιο τρόπο λειτουργίας και για μέση συγκέντρωση εισόδου εξασθενούς χρωμίου  $32.1 \text{ mg/L}$  και στα δύο χαλικοδυλιστήρια. Η σύγκριση των ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για τα δύο διαφορετικά πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στα πιλοτικής κλίμακας χαλικοδυλιστήρια, φανερώνουν πως η χρήση του πλαστικού πληρωτικού υλικού καταλήγει σε ελαφρώς μεγαλύτερο ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, γεγονός που αποδίδεται στο μεγαλύτερο λειτουργικό όγκο του αντιδραστήρα. Οι παραπάνω ρυθμοί απομάκρυνσης είναι ανάμεσα στους μεγαλύτερους που έχουν αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία για τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Shen et al., 1995, Chirwa et al., 1997).

Η τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία μελετήθηκε στη συνέχεια για ένα μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου στα δύο χαλικοδυλιστήρια με τα διαφορετικά πληρωτικά υλικά. Οι αερόβιες μικτές καλλιέργειες εκτέθηκαν εκ νέου σε έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου περίπου  $5, 10, 20, 30, 50, 100 \text{ mg/L}$ , ενώ η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα ήταν σταθερή στα  $400 \text{ mg/L}$ , προκειμένου να αποφευχθούν οι περιορισμοί από άνθρακα στο υγρό ρεύμα και κατ' επέκταση στις βακτηριακές καλλιέργειες (Σχήμα 9.8). Τα πειραματικά αποτελέσματα φανερώνουν μία γρήγορη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου στα πρώτα λεπτά της διαδικασίας, η οποία είχε άμεση εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που εφαρμόζοταν κάθε φορά ( $5-100 \text{ mg Cr(VI)/L}$ ) στην είσοδο του χαλικοδυλιστηρίου. Η παραπάνω παρατήρηση ισχύει και για τα δύο διαφορετικά πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στα χαλικοδυλιστήρια πιλοτικής κλίμακας.

Ο αρχικά γρήγορος ρυθμός ακολουθήθηκε από ένα δευτερεύον ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου πιο αργό και σχεδόν σταθερό στη διάρκεια του πειράματος. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, το χρονικό διάστημα για την απομάκρυνση του χρωμίου εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του χρωμίου στο διάλυμα. Όσο μικρότερη είναι η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου που εφαρμόζεται στην είσοδο του αντιδραστήρα, τόσο μικρότερος είναι ο χρόνος που απαιτείται για την απομάκρυνσή του.



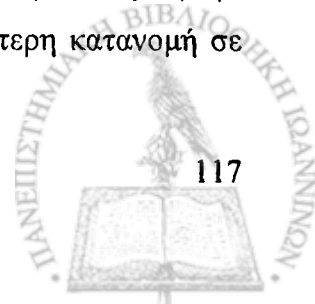
Για τη μελέτη της συμπεριφοράς του κάθε χαλικοδιωλιστηρίου πιλοτικής κλίμακας, διεξήχθησαν τουλάχιστον δέκα λειτουργικοί κύκλοι για κάθε συγκέντρωση και λήφθηκε ο μέσος όρος των τιμών της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του χαλικοδιωλιστηρίου από τους τελευταίους τρεις λειτουργικούς κύκλους. Σε όλα τα πειράματα η θερμοκρασία στο υγρό ρεύμα ήταν σχεδόν σταθερή στους  $28 \pm 1$  °C (θερμοκρασία περιβάλλοντα χώρου  $26$ °C). Το pH κυμαινόταν από 7.2 έως 9.2 και η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο υγρό ρεύμα δεν έπεσε κάτω από την τιμή των 4.5 mg DO/L.

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις έξι εξεταζόμενες συγκεντρώσεις που εφαρμόστηκαν στην είσοδο των αντιδραστήρων (5-100 mg/L Cr(VI)) για το κάθε χαλικοδιωλιστήριο ξεχωριστά. Τα σημεία στα διαγράμματα αναπαριστούν αυτές τις μέσες τιμές.

Στο χαλικοδιωλιστήριο με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι το εξασθενές χρώμιο απομακρύνεται σε μικρότερα χρονικά διαστήματα από τα αντίστοιχα του χαλικοδιωλιστηρίου με το πλαστικό πληρωτικό υλικό, γεγονός που αποδόθηκε στον μικρότερο λειτουργικό όγκο του αντιδραστήρα.

Ο τύπος του πληρωτικού υλικού καθορίζει το λειτουργικό όγκο του αντιδραστήρα καθώς και τη συμπεριφορά των μικροοργανισμών, που θα προσκολληθούν στην επιφάνειά του. Η χρήση συστημάτων προσκολλημένης βιομάζας σε πληρωτικό υλικό παρέχει την απαραίτητη επιφάνεια για την καλύτερη ανάπτυξη του βιοφίλμ στο εσωτερικό ενός αντιδραστήρα. Ο σχηματισμός του βιοφίλμ επιτρέπει τη δημιουργία μεγαλύτερης συγκέντρωσης βιομάζας ανά όγκο αντιδραστήρα, ενώ οι μικροοργανισμοί παραμένουν στον αντιδραστήρα για πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, γεγονός που με τη σειρά του τους επιτρέπει την καλύτερη προσαρμογή στις συνθήκες του εκάστοτε περιβάλλοντος.

Η ειδική επιφάνεια είναι μια εξίσου σημαντική παράμετρος, η οποία επηρεάζεται δραστικά από το τύπο του πληρωτικού υλικού. Το ασβεστούχο χαλίκι παρέχει στο σύστημα μεγάλη ειδική επιφάνεια ( $As=1059$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>), αλλά μικρότερο λειτουργικό όγκο (όγκος επεξεργασμένου αποβλήτου). Η ανάπτυξη του βιοφίλμ είναι περιορισμένη εξαιτίας του μικρότερου κενού χώρου μεταξύ των χαλικιών, ενώ το φράξιμο των πόρων αποτελεί σημαντικό πρόβλημα κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα. Το πλαστικό πληρωτικό υλικό παρέχει σχεδόν τη μισή ειδική επιφάνεια ( $As=500$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>), αλλά ο λειτουργικός όγκος του αντιδραστήρα είναι σχεδόν διπλάσιος από αυτόν του χαλικιού. Ο μεγαλύτερος κενός χώρος στο εσωτερικό του φίλτρου επιτρέπει τη διαμόρφωση πολύ λεπτών στρωμάτων βιοφίλμ. Επιπλέον, ο σχηματισμός των ιζημάτων και η απόθεσή τους έχουν καλύτερη κατανομή σε

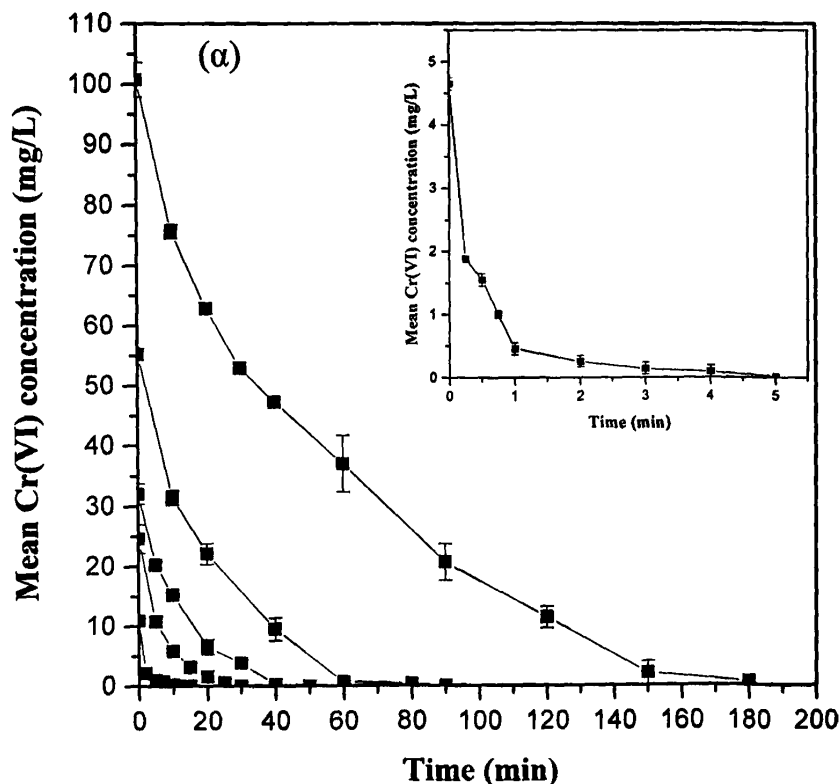


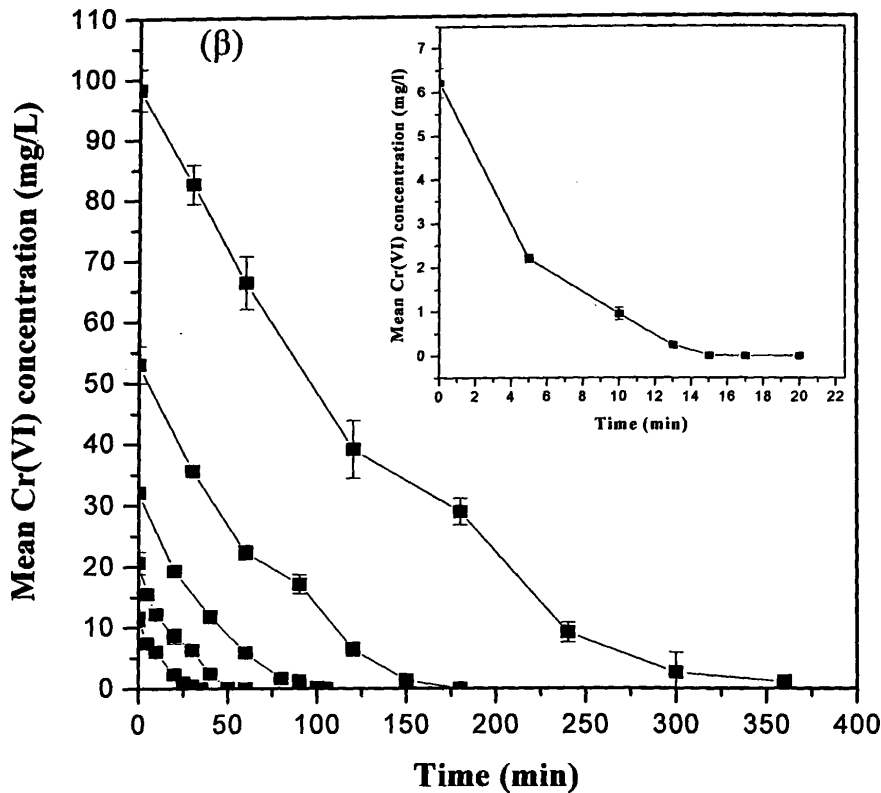


ολόκληρο τον εσωτερικό όγκο του φίλτρου, δίνοντας μεγαλύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης για το εξασθενές χρώμιο.

Τα δύο διαφορετικά πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν παρουσίασαν παρόμοιους ρυθμούς απομάκρυνσης κατά την τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία, αν και φαίνεται να πλεονεκτεί ελάχιστα το πλαστικό πληρωτικό υλικό.

Το φράξιμο των πόρων στο χαλικοδυλιστήριο πιλοτικής κλίμακας με το πλαστικό πληρωτικό υλικό ήταν πιο σπάνιο φαινόμενο σε συχνότητα σε σύγκριση με το ασβεστόχο χαλίκι και συνεπώς η λειτουργία του φίλτρου παρέμενε ανεμπόδιστη για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Η χρήση του πλαστικού πληρωτικού υλικού ελαχιστοποιεί τα λειτουργικά προβλήματα σε επίπεδο βιομηχανικών εφαρμογών, εφόσον επιτρέπει την ανάπτυξη λεπτότερων στρωμάτων βιοφίλμ και περιορίζει το φράξιμο των πόρων. Επομένως, το πλαστικό πληρωτικό υλικό είναι προτιμητέο σε σχέση με το ασβεστόχο χαλίκι στη περίπτωση της βιομηχανικής εφαρμογής.

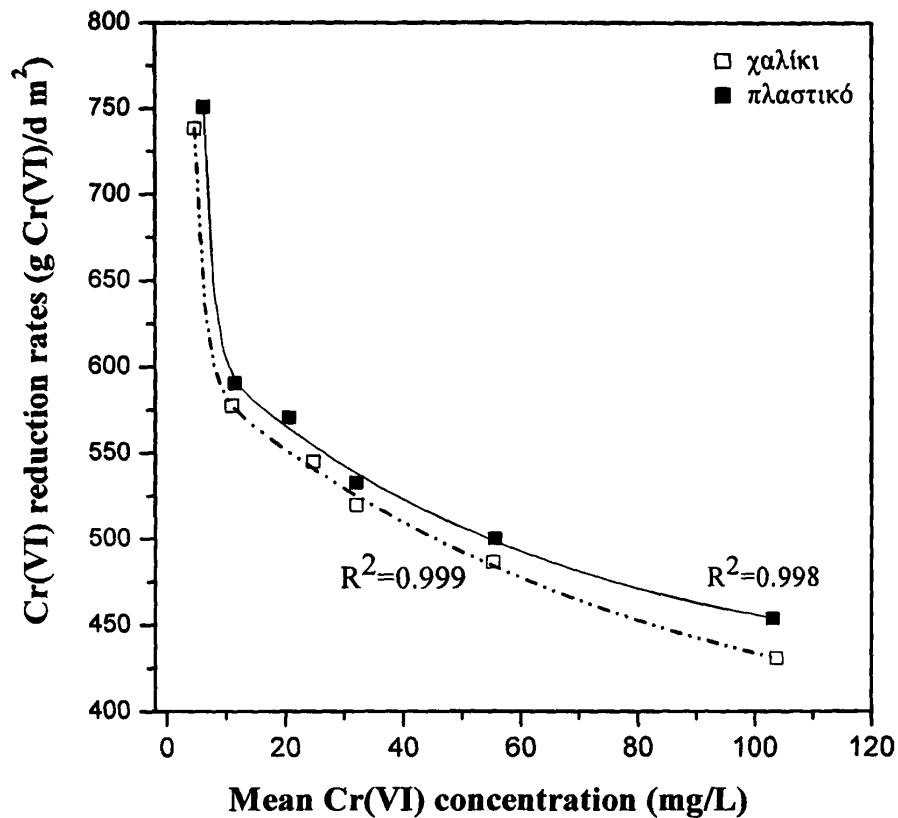




Σχήμα 9.8 Συγκεντρωτικές πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου για μέσες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας περίπου 5-100 mg/L για το φίλτρο με πληρωτικό υλικό το ασβεστόχο χαλίκι (α) και για το φίλτρο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό (β).

Παρακάτω παρουσιάζονται οι βέλτιστοι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κατά την SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία για τα δύο χαλικοδιυλιστήρια. Είναι φανερό ότι οι ρυθμοί της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου φθίνουν καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση εισόδου του ρύπου και για τους δύο αντιδραστήρες. Συγκεκριμένα, οι ρυθμοί απομάκρυνσης για το χαλικοδιυλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό είναι  $750.9 \pm 3.1$ ,  $590.4 \pm 1.4$ ,  $570.6 \pm 3.1$ ,  $533 \pm 4.7$ ,  $500.1 \pm 3.1$  και  $454 \pm 1.6$  g Cr(VI)/m<sup>2</sup>d, για συγκεντρώσεις εισόδου περίπου 5, 10, 20, 30, 50 και 100 mg/L αντίστοιχα. Οι αντίστοιχοι ρυθμοί απομάκρυνσης για το φίλτρο με πληρωτικό υλικό ασβεστόχο χαλίκι είναι  $738.3 \pm 3.1$ ,  $577.3 \pm 3.1$ ,  $545 \pm 9.4$ ,  $519.5 \pm 6.3$ ,  $486.4 \pm 9.4$  και  $430.6 \pm 11$  g Cr(VI)/m<sup>2</sup>d όπως προέκυψαν πειραματικά. Πρέπει να αναφερθεί ότι οι ρυθμοί απομάκρυνσης που σημειώθηκαν είναι από τους μεγαλύτερους που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Wang et al., 1995, Shen et al.,

1995, Funjie et al., 1996, Wang et al., 1997, Chen et al., 1997, Chirwa et al., 1997, Shakoori et al., 2000, Stasinakis et al., 2003, Stasinakis et al., 2004, Chen et al., 2005, Humphries et al., 2005, Chung et al., 2006, Chang et al., 2007).



Σχήμα 9.9 Οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για τα δύο χαλικοδιυλιστήρια σε SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία.

#### 9.4 Συνεχής λειτουργία

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η συνεχής λειτουργία στο χαλικοδιυλιστήριο με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι. Ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ήταν 201.2 g Cr(VI)/m<sup>2</sup>d, για παροχή 30 ml/min, απόδοση φίλτρου 99.97%, και με καθοδική ροή του υγρού ρεύματος. Για μεγαλύτερες παροχές, ο ρυθμός απομάκρυνσης παρουσίασε σημαντική μείωση. Η μείωση των ρυθμών απομάκρυνσης σε μεγαλύτερες παροχές κατά την συνεχή λειτουργία, οφείλεται στον μικρό χρόνο παραμονής του υγρού στο εσωτερικό του χαλικοδιυλιστηρίου, με συνέπεια τη μείωση του χρόνου της ενζυματικής

αντίδρασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (υγρό ρεύμα). Τα αποτελέσματα της συνεχούς λειτουργίας παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 9.1 Χαρακτηριστικές τιμές παραμέτρων κατά τη συνεχή λειτουργία.

Παροχή (ml/min)	Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Απόδοση (%)	Ρυθμός απομάκρυνσης (g Cr(VI)/m <sup>2</sup> d)
30	29.6	99.97	201.2
40	39.5	59.5	213
40	13.3	70	84.1
120	4.25	59.8	6.9

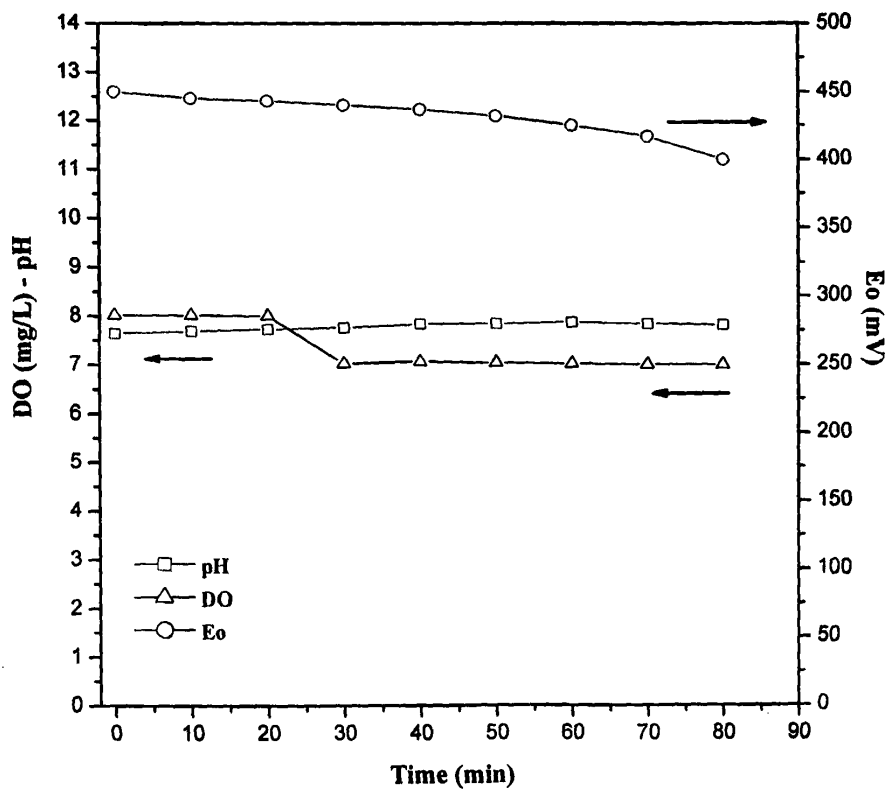
Η μειωμένη απόδοση του χαλικοδιωλιστηρίου σε συνδυασμό με τους χαμηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου στη συνεχή λειτουργία, συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από την τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία, οδηγούν στο συμπέρασμα πως ο βέλτιστος τρόπος λειτουργίας των χαλικοδιωλιστηρίων για την ταχύτερη και ολοκληρωμένη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι αυτός της τύπου SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία. Για το λόγο αυτό η συνεχής λειτουργία δεν εφαρμόστηκε καθόλου στο δεύτερο ημι-βιομηχανικής κλίμακας χαλικοδιωλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό.

### 9.5 Μεταβολή των συγκεντρώσεων των Cr(VI), TOC, Eh, D.O. και pH κατά την SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία

Κατά τη διάρκεια της SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία, έγιναν μετρήσεις της μεταβολής των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)), του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), του διαλυμένου οξυγόνου (DO) και του pH, σε δείγματα που ελήφθησαν από την έξοδο του χαλικοδιωλιστηρίου με πληρωτικό υλικό τα ασβεστόχα χαλίκια, με στόχο να μελετηθεί η μεταβολή των παραπάνω παραμέτρων στη διάρκεια της αερόβιας βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.

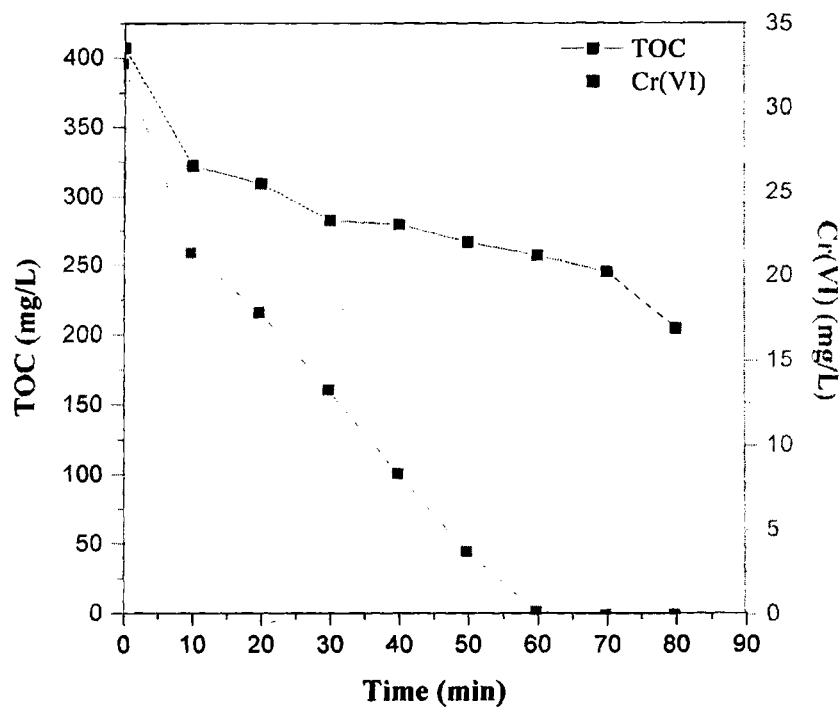
Στη βιβλιογραφία πολλές μελέτες προσδιορίζουν τις βέλτιστες συνθήκες pH και θερμοκρασίας, ώστε να επιτευχθεί ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι μεταβολές του pH, του διαλυμένου οξυγόνου (DO) και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) για έναν πειραματικό κύκλο στο χαλικοδιωλιστήριο με πληρωτικό υλικό το ασβεστόχο χαλίκι και συγκέντρωση εισόδου

περίπου 32 mg Cr(VI)/L) (Σχήμα 9.10). Η τιμή του pH τη χρονική στιγμή της έναρξης του πειράματος ( $t=0$ ), αντιστοιχεί στη τιμή του pH του νερού του δικτύου της πόλεως ( $pH \approx 7.6$ ), το οποίο αποτελεί το διαλύτη των θρεπτικών και του ρύπου. Κατά την διάρκεια του πειραματικού κύκλου παρατηρείται μικρή αύξηση στη τιμή του pH, από 7.65 σε 7.81. Η θερμοκρασία στο υγρό ρεύμα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ήταν σταθερή στους  $28 \pm 1$  °C (θερμοκρασία περιβάλλοντα χώρου  $26$  °C), λόγω της ανακυκλοφορίας του υγρού ρεύματος. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (D.O.) διατηρείται πάνω από τα 7 mg διαλυμένου οξυγόνου/L ακόμη και μετά την πλήρη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, επομένως η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μέσα στο φίλτρο επαρκεί για να καλύψει τις ανάγκες των βακτηρίων.



Σχήμα 9.10 Μεταβολή της τιμής του pH, της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής στη διάρκεια ενός πειραματικού κύκλου τύπου SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι μεταβολές των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου και του οργανικού άνθρακα. Το εξασθενές χρώμιο απομακρύνεται πλήρως σε χρονική διάρκεια 60 λεπτών, ενώ στα πρώτα δέκα λεπτά της αναγωγικής διαδικασίας η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου παρουσιάζει σημαντική μείωση (11 mg/L), που συνοδεύεται από δευτερεύουσα μείωση του εξασθενούς χρωμίου με πιο αργό αλλά σταθερό ρυθμό μέχρι το μηδενισμό της συγκέντρωσης του ρύπου. Η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα (οξικό νάτριο) παρουσιάζει σημαντική μείωση. Οι μικροοργανισμοί ωστόσο δεν καταναλώνουν όλη την ποσότητα του οξικού νατρίου για την απομάκρυνση του ρύπου (καταναλώθηκαν μόνο 162 mg/l) με αποτέλεσμα το υπόστρωμα του οργανικού άνθρακα να βρίσκεται σε περίσσεια.



Σχήμα 9.11 Μεταβολή των συγκεντρώσεων του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια ενός πειραματικού κύκλου τύπου SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία.

Στο παραπάνω πείραμα επιλέχθηκε η συγκέντρωση των 400 mg C/L οργανικού άνθρακα, ώστε να αποφευχθούν τυχόν περιορισμοί από άνθρακα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 9.11. Στη βιβλιογραφία πολλές μελέτες που αφορούν στη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, χρησιμοποιούν μεγάλες συγκεντρώσεις άνθρακα για τον ίδιο λόγο (5 gr/L γλυκόζη) (Chirwa et al., 1997, Wang et al., 1995).

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής θεωρείται σε πολλές βιολογικές διεργασίες ιδιαίτερα κρίσιμη παράμετρος για την απομάκρυνση του ρύπου που οξειδώνεται ή ανάγεται. Στον παραπάνω πειραματικό κύκλο λειτουργίας η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου μηδενίζεται, ενώ η αρχική τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής είναι αρκετά υψηλή στα +450 mV (Σχήμα 9.10). Το εξασθενές χρώμιο απομακρύνεται από τον πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σε 60 λεπτά, ενώ η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής μειώνεται βαθμιαία στα +400 mV, μεταβολή που ωστόσο δεν θεωρείται σημαντική (50 mV) (Σχήμα 9.10).

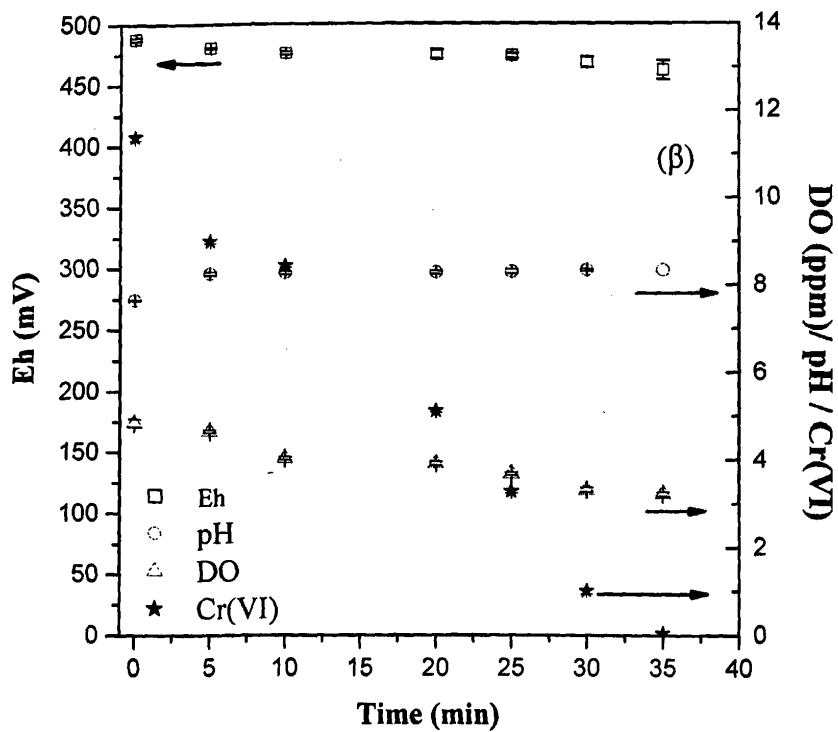
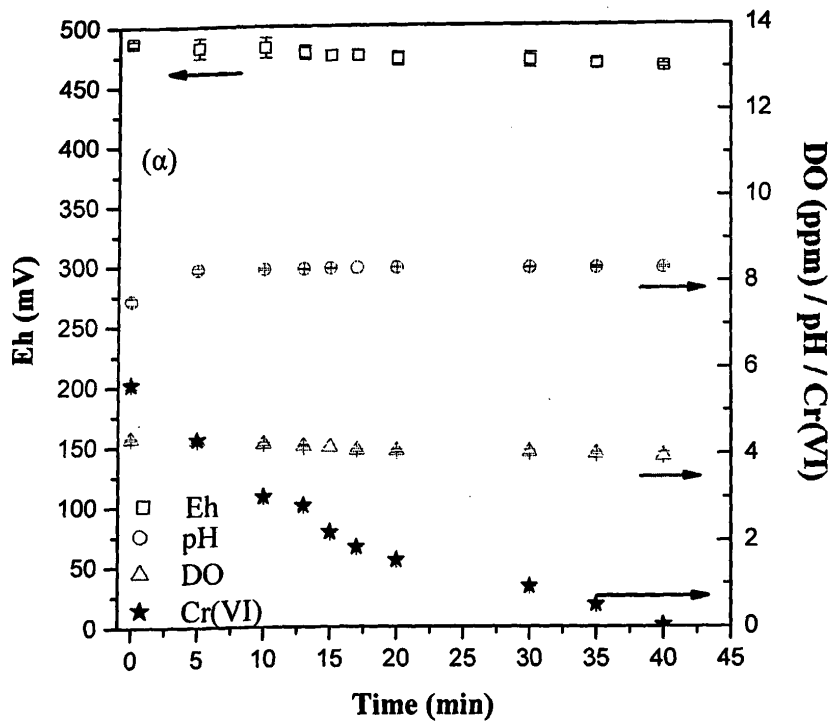
Η μελέτη της επίδρασης της μεταβολής του δυναμικού οξειδοαναγωγής ολοκληρώθηκε με δύο άλλα πειράματα που διεξήχθησαν για δύο μικρότερες συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου, 5.65 και 11.41 mg/L, για το χαλικοδιυλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό σε τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μεταβολές των τιμών του δυναμικού οξειδοαναγωγής, του pH και του διαλυμένου οξυγόνου για τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, καθώς και η διακύμανση του πειραματικού σφάλματος. Τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψαν μετά από τρεις επαναληπτικούς κύκλους (Σχήμα 9.12).

Είναι φανερό πως η μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής και για τις δύο εξεταζόμενες συγκεντρώσεις είναι πολύ μικρή. Επιπλέον, η μεταβολή του pH είναι αυξητική και για τις δύο συγκεντρώσεις, γεγονός που φανερώνει σημαντική βακτηριακή δραστηριότητα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και αυξημένη συγκέντρωση βιομάζας. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται και από τη μεταβολή των συγκεντρώσεων του διαλυμένου οξυγόνου. Για τη συγκέντρωση των 5.6 mg Cr(VI)/L το διαλυμένο οξυγόνο μειώνεται στα 3.9 mg/L, για τη συγκέντρωση των 11.4 mg Cr(VI)/L το διαλυμένο οξυγόνο μειώνεται στα 3.2 mg/L, ενώ και οι αρχικές τιμές στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ήταν χαμηλές (4.4 και 4.87 mg/L).

Οι τιμές του διαλυμένου οξυγόνου παρουσιάζονται πολύ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές του πειραματικού κύκλου που περιγράφηκε προηγουμένως (Σχήμα 9.10) για το χαλικοδιυλιστήριο με το ασβεστούχο πληρωτικό υλικό, γεγονός που αποδίδεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση βιομάζας στο χαλικοδιυλιστήριο με το πλαστικό υλικό πλήρωσης.

Επιπλέον, πρέπει να αναφερθεί ότι και για τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, 5.6 και 11.4 mg/L, το εξασθενές χρώμιο ανάχθηκε πλήρως στον αντιδραστήρα.





Σχήμα 9.12 Μεταβολή των συγκεντρώσεων του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh), του pH, του διαλυμένου οξυγόνου (D.O.) και των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια πειραματικών κύκλων SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία για συγκέντρωση εισόδου του Cr(VI) α) 5.6 mg/L και β) 11.4 mg/L.



Σύμφωνα με τα παραπάνω πειράματα η μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής είναι μικρή στη διάρκεια της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου και μειώνεται ελάχιστα καθώς ανάγεται το εξασθενές χρώμιο. Οι παρατηρήσεις αυτές συμφωνούν με εκείνες των Wang et al. (1995), που καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι το εξασθενές χρώμιο μπορεί να απομακρυνθεί σε ένα πολύ μεγάλο εύρος τιμών του δυναμικού οξειδοαναγωγής, από +250 mV έως -500 mV, για βακτηριακή καλλιέργεια του *Bacillus subtilis* μετά από επώαση 6 ωρών. Παρόμοιες παρατηρήσεις προκύπτουν και από άλλες μελέτες (Vainshtein et al., 2003). Επομένως, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από τη μικτή αερόβια ετερότροφη καλλιέργεια δεν περιορίζεται σε συγκεκριμένη περιοχή του δυναμικού οξειδοαναγωγής, ενώ κατά τη διάρκεια της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου η μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής είναι μικρή και στα δύο πιλοτικής κλίμακας χαλικοδιωλιστήρια με τα διαφορετικά πληρωτικά υλικά.

## 9.6 Συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος

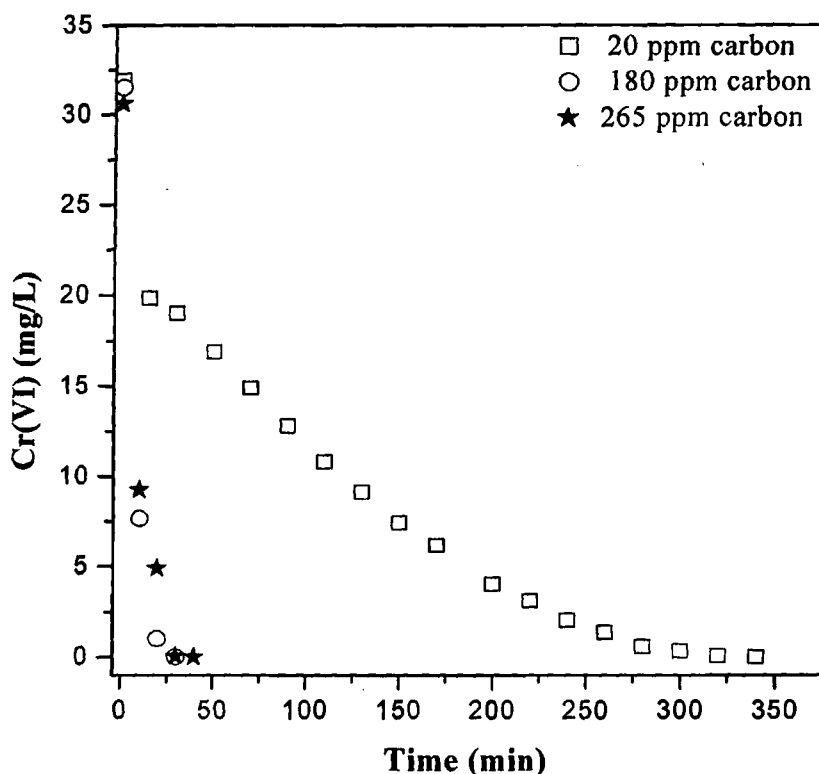
Η παρουσία του οργανικού υποστρώματος αποτελεί απαραίτητο συστατικό για την ετερότροφη βακτηριακή ανάπτυξη. Έτσι, αν το υπόστρωμα βρίσκεται σε περιορισμένη ποσότητα καταναλώνεται πρώτο και η ανάπτυξη των μικροοργανισμών σταματάει. Στο προηγούμενο όμως πείραμα (παράγραφος 9.5) παρατηρήθηκε ότι ο οργανικός άνθρακας δεν καταναλώθηκε πλήρως από τους μικροοργανισμούς, οπότε κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα στην αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών, προσδιορίζοντας μία βέλτιστη περιοχή συγκεντρώσεων για την πηγή άνθρακα που δεν θα παρεμποδίζει τη μικροβιακή ανάπτυξη.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα που προκύπτουν από τη σύγκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων οξικού νατρίου ως προς την απομάκρυνση της ίδιας περιόδου συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου (30 mg/L Cr(VI)). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο χαλικοδιωλιστήριο με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι, στην ίδια παροχή ανακυκλοφορίας ( $Q_R=2400$  ml/min) και σε θερμοκρασία δωματίου 26 °C.

Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 9.13) παρουσιάζονται αναλυτικά οι μεταβολές της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στη διάρκεια λειτουργικών κύκλων SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία στο χαλικοδιωλιστήριο ημι-βιομηχανικής κλίμακας με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι, για συγκέντρωση οργανικού άνθρακα περίπου ίση με 20 ppm, 180 και



265 ppm. Η επιλογή των συγκεντρώσεων του οργανικού άνθρακα έγινε με στόχο να εξεταστεί η απόδοση του χαλικοδιυλιστηρίου αναφορικά με την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου για σημαντικά μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα.



Σχήμα 9.13 Επίδραση της συγκέντρωσης των 20, 180 και 265 mg/L υποστρώματος/πηγής άνθρακα στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

Από τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ότι η συγκέντρωση των 20 mg/L οργανικού άνθρακα αρκεί για την αναγωγή περίπου 30 mg/L εξασθενούς χρωμίου, αυξάνοντας ωστόσο δραματικά το χρονικό διάστημα της αναγωγής και μειώνοντας τον αντίστοιχο ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Για τις συγκεντρώσεις των 180 και 265 mg/L υποστρώματος/πηγής άνθρακα, παρατηρείται ότι η αύξηση των 85 ppm στη συγκέντρωση του άνθρακα στην είσοδο του αντιδραστήρα παρεμποδίζει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου κατά 10 λεπτά.

Η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα σχετίζεται με την κάλυψη των βακτηριακών αναγκών και επομένως τη συγκέντρωση της βιομάζας καθώς όμως και με την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, εφόσον τα βακτήρια δεν ανάγουν το εξασθενές χρώμιο απουσία άνθρακα (Σχήμα 8.7). Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε η μεγαλύτερη συγκέντρωση των

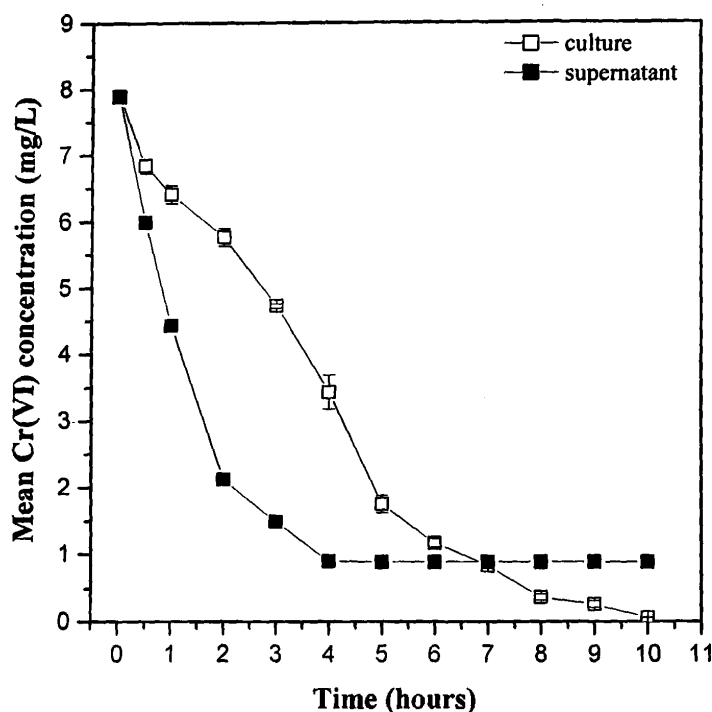
400 mg C/L για τη διεξαγωγή των υπόλοιπων πειραμάτων, ώστε να αποφευχθούν τυχόν περιορισμοί από άνθρακα στις βακτηριακές καλλιέργειες εφόσον το εξεταζόμενο εύρος συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου είναι μεγαλύτερο.

### 9.7 Προσδιορισμός του μηχανισμού της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου

Όπως αναφέρθηκε αναλυτικά και στην παράγραφο 3.3.1 της βιβλιογραφικής ανασκόπησης, οι βιολογικές διεργασίες που αφορούν στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων το μηχανισμό της μικροβιακής ενζυματικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Ο προσδιορισμός του μηχανισμού που ευθύνεται για τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου αποτελεί σημαντικό βήμα τόσο για την κατανόηση της διεργασίας που λαμβάνει χώρα, όσο και για την ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου ικανού να περιγράφει και να προβλέπει τη διεργασία της αναγωγής.

Στα πλαίσια αυτά διερευνήθηκε ο μηχανισμός της βιολογικής αναγωγής με τη διεξαγωγή πειραμάτων διαλείποντος έργου με βακτήρια σε αιώρηση. Για το πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν έξι κωνικές φιάλες των 500 ml. Σε τρεις από αυτές χρησιμοποιήθηκε εμβόλιο από βακτηριακή stock καλλιέργεια, που αναπτύχθηκε με διαδικασίες που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 7 και συντηρείται στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Συστημάτων. Η αρχική οπτική απορρόφηση του κάθε εμβολίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν περίπου ίση με 1. Στις τρεις αυτές βακτηριακές καλλιέργειες προστέθηκαν θρεπτικά, εξασθενές χρώμιο σε συγκέντρωση 8 mg/L, ανάδευση και αερισμός. Ίδιος όγκος εμβολίου προστέθηκε σε τρεις νέες φιάλες. Το κυτταρικό αιώρημα που προέκυψε φυγοκεντρίθηκε στις 9000 στροφές/ανά λεπτό (rpm) για 10 λεπτά και τα αντίστοιχα αιωρήματα διηθήθηκαν με μεμβράνες 0.2 μm Whatman. Σε κάθε διηθημένο αιώρημα προστέθηκαν θρεπτικά, εξασθενές χρώμιο σε συγκέντρωση 8 mg/L, ανάδευση και αερισμός, ακριβώς όπως και στις τρεις πρώτες καλλιέργειες. Στις συνολικά έξι φιάλες προσδιορίστηκε πειραματικά η μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην πάροδο του χρόνου, όπως περιγράφεται στα διαγράμματα που ακολουθούν. Τα σημεία αναπαριστούν τη μέση τιμή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου για κάθε χρονική στιγμή για τις τρεις βακτηριακές καλλιέργειες καθώς και για τα διηθημένα αιωρήματα, ενώ παρουσιάζεται και η διακύμανση του πειραματικού σφάλματος.

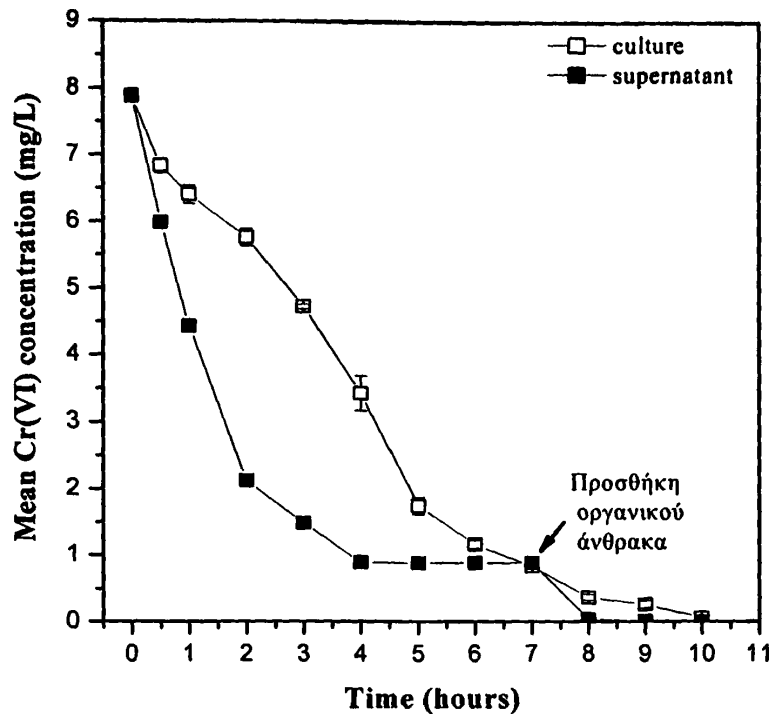




Σχήμα 9.14 Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στις βακτηριακές καλλιέργειες και στα διηθημένα αιωρήματα.

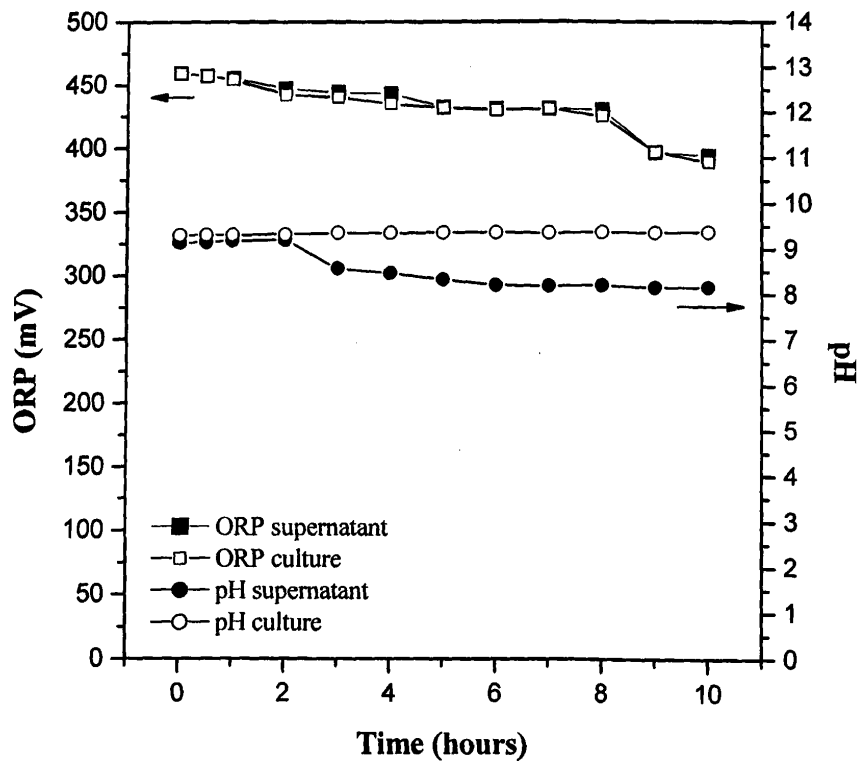
Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα η μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου είναι πιο έντονη για τα διηθημένα αιωρήματα. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου μετά από 4 ώρες έχει μειωθεί στα διηθημένα αιωρήματα σε ποσοστό 88.67%, ενώ η αντίστοιχη μείωση στις βακτηριακές καλλιέργειες ήταν 56.48%. Επιπλέον, στα διηθημένα αιωρήματα μετά την πάροδο των 4 ωρών η αναγωγική διαδικασία παραμένει σταθερή χωρίς μεταβολές στη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, ενώ στις βακτηριακές καλλιέργειες η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου συνεχίζεται με πιο αργό αλλά σταθερό ρυθμό.

Μετά τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου στις 7 ώρες από την έναρξη του πειράματος, σε δύο από τις τρεις φιάλες των διηθημένων αιωρημάτων προστέθηκε οργανική πηγή άνθρακα σε συγκέντρωση ίση με την αρχική (στην έναρξη του πειράματος). Όπως φαίνεται και στο σχήμα 9.15, η προσθήκη του οργανικού άνθρακα ενεργοποίησε το μηχανισμό της αναγωγής μηδενίζοντας τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στα διηθημένα αιωρήματα. Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα πως ένζυμα που εκκρίνονται εξωκυτταρικά από τους μικροοργανισμούς εκμεταλλεύονται την παρουσία πηγής άνθρακα (οξικό νάτριο) για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου που υπάρχει στο υγρό ρεύμα, σε μια προσπάθεια αποτοξικοποίησης του μικροπεριβάλλοντός τους.



Σχήμα 9.15 Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στις βακτηριακές καλλιέργειες και στα διηθημένα αιωρήματα, μετά την προσθήκη του οργανικού άνθρακα.

Στο σχήμα 9.16 παρουσιάζονται οι μεταβολές στην τιμή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής στις βακτηριακές καλλιέργειες και τις καλλιέργειες των υπερκειμένων για το χρονικό διάστημα της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Η μεταβολή του pH παρουσιάζεται ελάχιστα αυξητική στις βακτηριακές καλλιέργειες, από 9.29 σε 9.36, ενώ στα διηθημένα αιωρήματα η τιμή του pH μειώνεται, από την τιμή 9.12 στην τιμή 8.15. Στην περίπτωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής, οι μεταβολές που υφίσταται είναι παρόμοιες για τις βακτηριακές καλλιέργειες και για τις καλλιέργειες των υπερκειμένων, παρουσιάζοντας μικρή πτώση (70mV σε 10 ώρες).



Σχήμα 9.16 Μεταβολή της τιμής του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής στις βακτηριακές καλλιέργειες και στα διηθημένα αιωρήματα.

Επομένως, ο μηχανισμός που ευθύνεται για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στις βακτηριακές καλλιέργειες είναι η εξωκυτταρική ενζυματική αναγωγή. Τα πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν με τις παρατηρήσεις των Megharaj et al., 2003, Pal et al., 2005, Ksheminska et al., 2006 και Sultan et al., 2007, που αποδεικνύουν πειραματικά τη δυνατότητα της μικροβιακής εξωκυτταρικής ενζυματικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου καθώς και την εξάρτηση της αναγωγικής διαδικασίας από την παρουσία πηγής άνθρακα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

---

---

Μοντελοποίηση της διεργασίας  
ενζυματικής αναγωγής του  
εξασθενούς χρωμίου κατά την SBR  
λειτουργία με ανακυκλοφορία



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Μοντελοποίηση της διεργασίας ενζυματικής αναγωγής εξασθενούς χρωμίου κατά την SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία**

### **10.1 Μοντελοποίηση της διεργασίας ενζυματικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου κατά την SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία**

Εφόσον προσδιορίστηκε ο βέλτιστος τρόπος λειτουργίας των χαλικοδιωλιστηρίων και επιλέχθηκε η τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία, πραγματοποιήθηκε η μοντελοποίηση της διεργασίας της ενζυματικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου για τις έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου περίπου 5, 10, 20, 30, 50, 100 mg/L, που μελετήθηκαν στο κεφάλαιο 9 (σχήματα 9.8 α και 9.8 β) και για τα δύο πιλοτικής κλίμακας χαλικοδιωλιστήρια.

Τα πειραματικά αποτελέσματα φανερόνουν μία γρήγορη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου στα πρώτα λεπτά της διαδικασίας, η οποία είχε άμεση εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που εφαρμοζόταν κάθε φορά (5 -100 mg/L Cr(VI)) στην είσοδο του χαλικοδιωλιστηρίου. Η παραπάνω παρατήρηση ισχύει και για τα δύο διαφορετικά πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στα χαλικοδιωλιστήρια πιλοτικής κλίμακας, ενώ έρχεται σε συμφωνία και με τις παρατηρήσεις των Viamajala et al. (2002a and 2002b).

Πιο συγκεκριμένα, ο αρχικά γρήγορος ρυθμός ακολουθήθηκε από ένα δευτερεύον ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου πιο αργό και σχεδόν σταθερό στη διάρκεια του πειράματος. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, το χρονικό διάστημα για την απομάκρυνση του χρωμίου φαίνεται να εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του χρωμίου στο διάλυμα. Όσο μικρότερη είναι η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου που εφαρμόζεται στην είσοδο του αντιδραστήρα, τόσο μικρότερος είναι ο χρόνος που απαιτείται για την απομάκρυνσή του.

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις πραγματοποιήθηκε η μοντελοποίηση της διεργασίας της αερόβιας βιολογικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιώντας το μη-γραμμικό κινητικό μοντέλο των δύο ενζύμων που προτάθηκε από τους Viamajala et al. (2003) και εμπλουτίστηκε από τον Hossain (2006), όπως έχει αναφερθεί



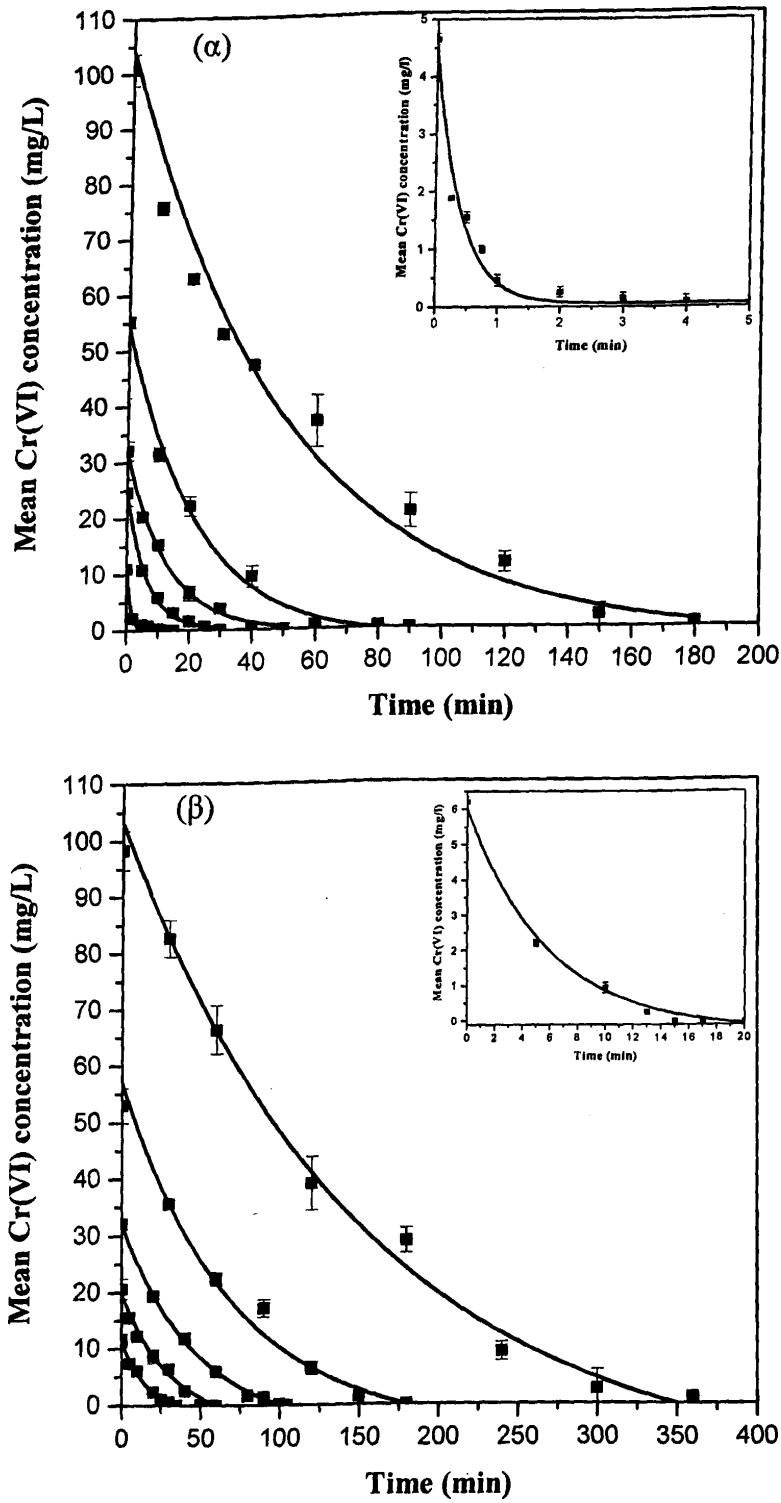
και στο κεφάλαιο 1. Οι κινητικές παράμετροι  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\gamma$  προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας το OriginPro 7.0, το οποίο χρησιμοποιώντας μη γραμμικές καμπύλες (Non linear fitting tool), εντοπίζει βέλτιστες τιμές για τα  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\gamma$  εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο των ελαχίστων τετραγώνων Levenberg-Marquadt.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά οι λειτουργικοί κύκλοι στις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις (5-100 mg/L Cr(VI)) για τα δύο χαλικοδυλιστήρια πιλοτικής κλίμακας ξεχωριστά, καθώς και οι αντίστοιχες προβλέψεις του μη-γραμμικού κινητικού μοντέλου των δύο ενζύμων.

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς του κάθε χαλικοδυλιστηρίου πιλοτικής κλίμακας, διεξήχθησαν πολλαπλοί λειτουργικοί κύκλοι για κάθε συγκέντρωση και λήφθηκε ο μέσος όρος των τιμών της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του χαλικοδυλιστηρίου από τους τελευταίους τρεις λειτουργικούς κύκλους.

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις έξι εξεταζόμενες συγκεντρώσεις που εφαρμόστηκαν στην είσοδο των αντιδραστήρων (5-100 mg/l Cr(VI)) για το κάθε χαλικοδυλιστήριο ξεχωριστά. Τα σημεία στα διαγράμματα αναπαριστούν αυτές τις μέσες τιμές. Η πρόβλεψη του μαθηματικού μοντέλου περιγράφεται από τις σταθερές γραμμές στο σχήμα 10.1 (α) για το χαλικοδυλιστήριο με πληρωτικό υλικό ασβεστόχο χαλίκι και στο σχήμα 10.1 (β) για το χαλικοδυλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό. Όπως φαίνεται τα πειραματικά αποτελέσματα ανταποκρίνονται ικανοποιητικά στο συγκεκριμένο μαθηματικό μοντέλο για όλο το εύρος των εξεταζομένων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου.





Σχήμα 10.1 Συγκεντρωτικές προβλεπόμενες και πειραματικές τιμές συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου για μέσες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας περίπου 5-100 mg/L για το φίλτρο με πληρωτικό υλικό το ασβεστόχο χαλίκι (α) και για το φίλτρο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό (β).

Τα πειραματικά αποτελέσματα από τους λειτουργικούς κύκλους για διάφορες συγκεντρώσεις εισόδου του εξασθενούς χρωμίου φανερώνουν ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης του χρωμίου εξαρτάται άμεσα από την αρχική συγκέντρωση χρωμίου που εφαρμόζεται στην είσοδο του αντιδραστήρα και για τα δύο πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν. Το κινητικό μοντέλο που εφαρμόστηκε περιγράφει πολύ ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα και για τα δύο χαλικοδιυλιστήρια.

Στο χαλικοδιυλιστήριο με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε σε μικρότερα χρονικά διαστήματα από τα αντίστοιχα του χαλικοδιυλιστηρίου με το πλαστικό πληρωτικό υλικό. Εφόσον, η ενζυματική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου λαμβάνει χώρα κυρίως στο υγρό ρεύμα, η παραπάνω παρατήρηση είναι μάλλον αναμενόμενη εξαιτίας του μικρότερου λειτουργικού όγκου του αντιδραστήρα με το ασβεστούχο χαλίκι ως πληρωτικό υλικό.

Ο τρόπος λειτουργίας των χαλικοδιυλιστηρίων (χωρίς εισροή και εκροή και με υψηλό ρυθμό ανακυκλοφορίας) επιτυγχάνει απόλυτη ομοιογένεια στη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο υγρό ρεύμα των δύο χαλικοδιυλιστηρίων. Επομένως οι αντιδραστήρες μπορούν να θεωρηθούν ότι βρίσκονται σε διαλείπουσα λειτουργία. Βάσει των πειραματικών παρατηρήσεων, ο σχηματισμός των ιζημάτων του τρισθενούς χρωμίου ήταν ιδιαίτερα έντονος για όλες τις συγκεντρώσεις του χρωμίου που εφαρμόστηκαν στους δύο αντιδραστήρες (5-100 mg/l), ενώ και τα δύο πληρωτικά υλικά ήταν πάντα ισχυρά καλυμμένα από τα ιζήματα.

Ο σχηματισμός ιζημάτων του τρισθενούς χρωμίου ως το αποτέλεσμα της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία σε πρόσφατες έρευνες. Οι Fulladosa et al. (2006) αναφέρουν την παρουσία πράσινου ιζήματος μετά από κατακρήμνιση των υγρών καλλιεργειών του βακτηρίου *Vibrio fischeri* που εκτέθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου (50-250  $\mu\text{M}$ ). Η ερευνητική ομάδα των Chung et al., (2006) μελετώντας την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε υδρογονοτροφικής απονιτροποίησης αντιδραστήρα, παρατήρησε μέγιστη ιζηματοποίηση του τρισθενούς χρωμίου (σε ποσοστό περίπου 33%) για τιμές pH από 7.5 έως 9.

Τα παραπάνω συμφωνούν και με τη δική μας παρατήρηση ότι τα πληρωτικά υλικά ήταν πάντα καλυμμένα από πράσινα ιζήματα. Επιπλέον, στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων που ελήφθησαν από τρεις διαφορετικές θέσεις από τον αντιδραστήρα με το πλαστικό πληρωτικό υλικό έδειξε ότι το 44% του ιζήματος αποτελείται από οργανική ύλη, ενώ το 56% από ιζήματα πιθανώς τρισθενούς χρωμίου.

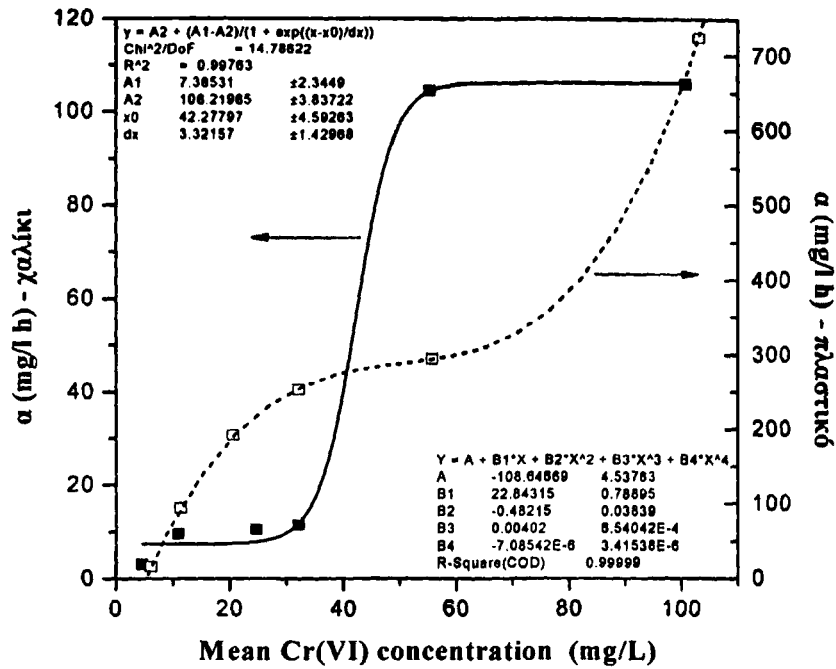


Επομένως, θεωρήθηκε ότι η διάχυση του εξασθενούς χρωμίου στο στρώμα του βιοφίλμ ήταν περιορισμένη και ότι ο κύριος μηχανισμός της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ήταν η εξωκυτταρική ενζυματική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο υγρό ρεύμα των χαλικοδιωλιστηρίων. Σύμφωνα με τις παραπάνω υποθέσεις, απλουστεύθηκε το ζήτημα της μεταφοράς της μάζας και της διάχυσης του εξασθενούς χρωμίου στα δύο χαλικοδιωλιστήρια και η βιολογική αναγωγή του χρωμίου θεωρήθηκε ότι λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρες διαλείπουσας λειτουργίας σε αιώρηση με τον ίδιο λειτουργικό όγκο.

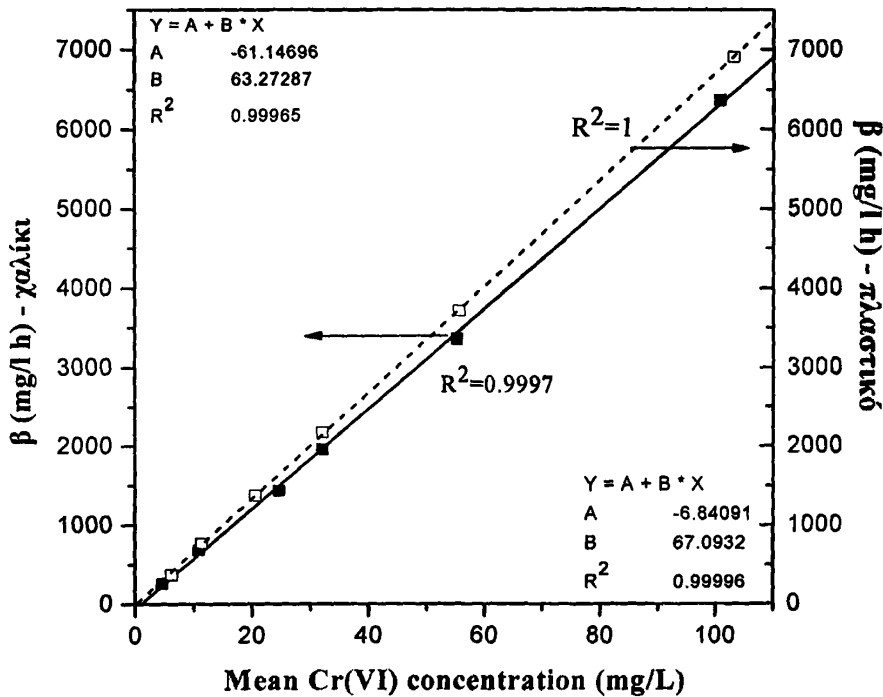
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τιμές των ρυθμών των σταθερών  $\alpha$  ( $\text{mg l}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) και  $\beta$  ( $\text{mg l}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) και  $\gamma$  ( $\text{h}^{-1}$ ) για το σταθερό (stable enzyme) και το ανενεργό ένζυμο (deactivating enzyme) αντίστοιχα. Οι τιμές των σταθερών αυτών προέκυψαν βάσει της μεθοδολογίας που προαναφέρθηκε για κάθε συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που μελετήθηκε και για κάθε αντιδραστήρα ξεχωριστά.

Η σταθερά  $\alpha$  του ρυθμού που περιγράφει τη δράση του σταθερού ενζύμου (stable enzyme) για το χαλικοδιωλιστήριο με το ασβεστόχο χαλίκι ως πληρωτικό υλικό περιγράφεται από μια σιγμοειδή εξίσωση, όπως φαίνεται και στο σχήμα 10.2, ενώ η σταθερά  $\beta$  του ρυθμού που περιγράφει τη δράση του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme) περιγράφεται από μια γραμμική εξίσωση, σχήμα 10.3. Η σταθερά  $\gamma$  ελαττώνεται εκθετικά με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο του χαλικοδιωλιστηρίου, σχήμα 10.4.

Αντίστοιχα, η σταθερά  $\alpha$  του ρυθμού που περιγράφει τη δράση του σταθερού ενζύμου (stable enzyme) για το χαλικοδιωλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό περιγράφεται από πολυωνυμική εξίσωση τρίτου βαθμού (Σχήμα 10.2), ενώ η σταθερά  $\beta$  του ρυθμού που περιγράφει τη δράση του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme) περιγράφεται από μια γραμμική εξίσωση, σχήμα 10.3. Η σταθερά  $\gamma$  ελαττώνεται εκθετικά με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο του χαλικοδιωλιστηρίου (σχήμα 10.4), όπως και στην περίπτωση του ασβεστόχου χαλικιού.

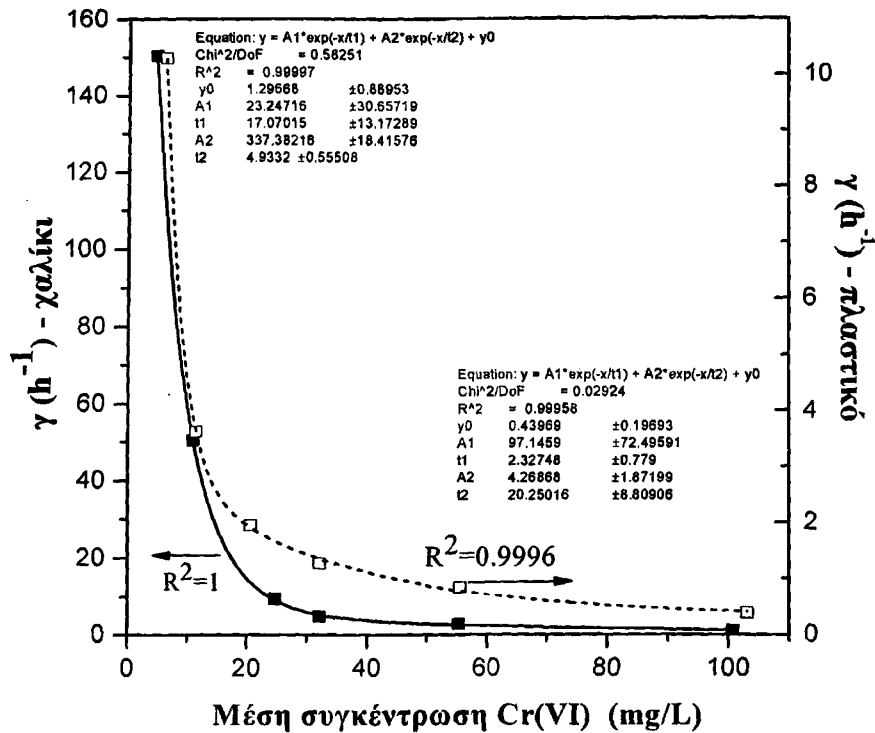


Σχήμα 10.2 Σταθερά (α) του ρυθμού που περιγράφει τη δράση του σταθερού ενζύμου (stable enzyme) για τα χαλικοδιωλιστήρια με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι και το πλαστικό υλικό.



Σχήμα 10.3 Σταθερά (β) του ρυθμού που περιγράφει τη δράση του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme) για τα χαλικοδιωλιστήρια με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι και το πλαστικό υλικό.





Σχήμα 10.4 Σταθερά ( $\gamma$ ) του ρυθμού που περιγράφει τη δράση του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme) για τα χαλικοδιυλιστήρια με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι και το πλαστικό υλικό.

Οι σταθερές  $\beta$  και  $\gamma$  που περιγράφουν τη δράση του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme) υφίστανται την ίδια μεταβολή και για τους δύο αντιδραστήρες καθώς η συγκέντρωση εισόδου του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται σταδιακά. Πιο συγκεκριμένα, η σταθερά του ρυθμού  $\beta$  περιγράφεται από μία γραμμική εξίσωση και για τους δύο αντιδραστήρες, ενώ και οι τιμές του  $\beta$  είναι παρόμοιες (Σχήμα 10.3). Η σταθερά  $\gamma$  μειώνεται εκθετικά και για τους δύο αντιδραστήρες, ενώ οι τιμές του  $\gamma$  για το χαλικοδιυλιστήριο με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι είναι μεγαλύτερες (μία τάξη μεγέθους) από τις αντίστοιχες τιμές του  $\gamma$  για το χαλικοδιυλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό.

Η παραπάνω παρατήρηση μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η δράση του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme) περιορίζεται πιο γρήγορα στο φίλτρο με πληρωτικό υλικό το ασβεστούχο χαλίκι. Ο μικρότερος κενός χώρος ανάμεσα στα χαλίκια και ο σχηματισμός των ίζημάτων περιορίζει τον λειτουργικό όγκο του αντιδραστήρα, καταλήγοντας έτσι σε μείωση της αναγωγικής επίδρασης/ικανότητας του ανενεργού ενζύμου (deactivating enzyme).

Η σταθερά  $a$  του ρυθμού που περιγράφει τη δράση του σταθερού ενζύμου (stable enzyme) για το φίλτρο με πληρωτικό υλικό το ασβεστόχο χαλίκι αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση εισόδου του εξασθενούς χρωμίου μέχρι την τιμή των 50 mg/L. Πέρα από αυτή την τιμή συγκέντρωσης του χρωμίου η σταθερά  $a$  φτάνει σε ισορροπία. Επομένως, η σταθερά  $a$  του ρυθμού που περιγράφει τη δράση του σταθερού ενζύμου (stable enzyme), φαίνεται να παρουσιάζει πεπερασμένη αναγωγική ικανότητα, ενώ η αντίστοιχη τιμή της σταθεράς  $a$  για το χαλικοδιυλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό δεν σημείωσε παρόμοια συμπεριφορά (Σχήμα 10.2). Οι παραπάνω παρατηρήσεις οφείλονται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά των πληρωτικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν.

Η παραγωγή των ενζύμων εξαρτάται άμεσα από το σχηματισμό και την παραγωγή της βιομάζας, καθώς και από τη συγκέντρωση εισόδου του εξασθενούς χρωμίου, εφόσον πρόκειται για τη βακτηριακή αντίδραση στην παρουσία του τοξικού εξασθενούς χρωμίου και διαφέρει σημαντικά στα δύο φίλτρα. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζεται στις διαφορετικές τιμές των κινητικών παραμέτρων των δύο χαλικοδιυλιστηρίων. Αυτό φαίνεται πιο ξεκάθαρα στην περίπτωση της σταθεράς  $\gamma$ , που καθορίζει το χρονικό διάστημα στο οποίο το ανενεργό ένζυμο (deactivating enzyme) δραστηριοποιείται.

Το πλαστικό πληρωτικό υλικό έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια αλλά το πορώδες του είναι διπλάσιο από αυτό του χαλικιού. Ο σχηματισμός και η απόθεση των ιζημάτων παρουσιάζουν καλύτερη κατανομή σε όλο τον όγκο του φίλτρου. Ο λειτουργικός όγκος του φίλτρου, στον οποίο κατά κύριο λόγο πραγματοποιείται η ενζυματική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι μεγαλύτερος εξαιτίας του περισσότερου κενού χώρου καταλήγοντας έτσι σε μεγαλύτερες τιμές για τη σταθερά του ρυθμού  $a$ , αφού η αντίδραση της αναγωγής παραμένει ανεμπόδιστη για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

---

---

Μελέτη της συνεχούς λειτουργίας  
με ανακυκλοφορία για το  
χαλικοδιυλιστήριο ημι-βιομηχανικής  
κλίμακας με το πλαστικό πληρωτικό  
υλικό





## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: Μελέτη της συνεχούς λειτουργίας με ανακυκλοφορία για το χαλικοδιυλιστήριο ημι-βιομηχανικής κλίμακας με το πλαστικό πληρωτικό υλικό**

### **11.1 Πειραματικά αποτελέσματα για το ημι-βιομηχανικής κλίμακας χαλικοδιυλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό στη συνεχή λειτουργία με ανακυκλοφορία**

Σε βιομηχανικό επίπεδο η παραγωγή χρωμικών αποβλήτων μπορεί να είναι συνεχής ή διακοπτόμενη ανάλογα με τη συχνότητα των διεργασιών επιμετάλλωσης, επομένως η μέθοδος επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει την παράμετρο αυτή στο σχεδιασμό της μονάδας. Στην περίπτωση της διακοπτόμενης παροχής χρωμικών αποβλήτων από τα λουτρά επιμεταλλώσεων η SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία αποτελεί ίσως τον πιο ενδεδειγμένο τρόπο λειτουργίας της μονάδας βιολογικής επεξεργασίας. Στην περίπτωση όμως της συνεχούς παραγωγής χρωμικών αποβλήτων από τα λουτρά επιμεταλλώσεων η συνεχής λειτουργία εξασφαλίζει τη διαρκή βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, απομακρύνοντας με ασφάλεια τον ρύπο από τις εκροές.

Για το λόγο αυτό μελετήθηκε στη συνέχεια η δυνατότητα της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου με την εφαρμογή της συνεχούς λειτουργίας με ανακυκλοφορία στο ημι-βιομηχανικής κλίμακας χαλικοδιυλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό. Η συνεχής λειτουργία με ανακυκλοφορία δοκιμάστηκε μόνο στο φίλτρο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό, εφόσον η χρήση του στην περίπτωση της SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία έδωσε τον μεγαλύτερο ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου  $754.5 \text{ g Cr(VI)/m}^2\text{d}$  για μέση συγκέντρωση εισόδου του εξασθενούς χρωμίου  $5 \text{ mg Cr(VI)/L}$ . Επιπλέον, το πλαστικό πληρωτικό υλικό κρίθηκε ως περισσότερο εύχρηστο, λειτουργικό και οικονομικό στην περίπτωση της βιομηχανικής εφαρμογής του υπό μελέτη βιολογικού συστήματος επεξεργασίας.

Η συνεχής λειτουργία είχε δοκιμαστεί στο πιλοτικής κλίμακας χαλικοδιυλιστήριο με πληρωτικό υλικό το ασβεστόχο χαλίκι, χωρίς σημαντικά αποτελέσματα. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου παρουσίασαν σημαντική μείωση κατά την αύξηση των παροχών του συστήματος, γεγονός που αποδόθηκε στον μικρό χρόνο παραμονής του

υγρού στο εσωτερικό του χαλικοδιυλιστηρίου, με συνέπεια τη μείωση του χρόνου της ενζυματικής αντίδρασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (υγρό ρεύμα).

Στην περίπτωση του χαλικοδιυλιστηρίου με το πλαστικό υλικό πλήρωσης, η παροχή του δικτύου που εφαρμόστηκε ήταν αρχικά μικρή, περίπου 60 ml/min και σταδιακά αυξανόταν, η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα στην είσοδο του φίλτρου παρέμενε σταθερή στα 200 ppm, ώστε να αποφευχθεί ο περιορισμός από τον άνθρακα, ενώ η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν περίπου σταθερή στα 5.5 mg Cr(VI)/L, τιμή συγκέντρωσης που επιλέχθηκε μετά την επεξεργασία των δεδομένων των παραγόμενων χρωμικών αποβλήτων της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε. και αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή συγκέντρωσης των πραγματικών χρωμικών αποβλήτων. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές της μέσης συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο του αντιδραστήρα, οι τιμές της παροχής του νερού του δικτύου, οι τιμές της παροχής της ανακυκλοφορίας καθώς και οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου που επιτεύχθηκαν για την κάθε παροχή.

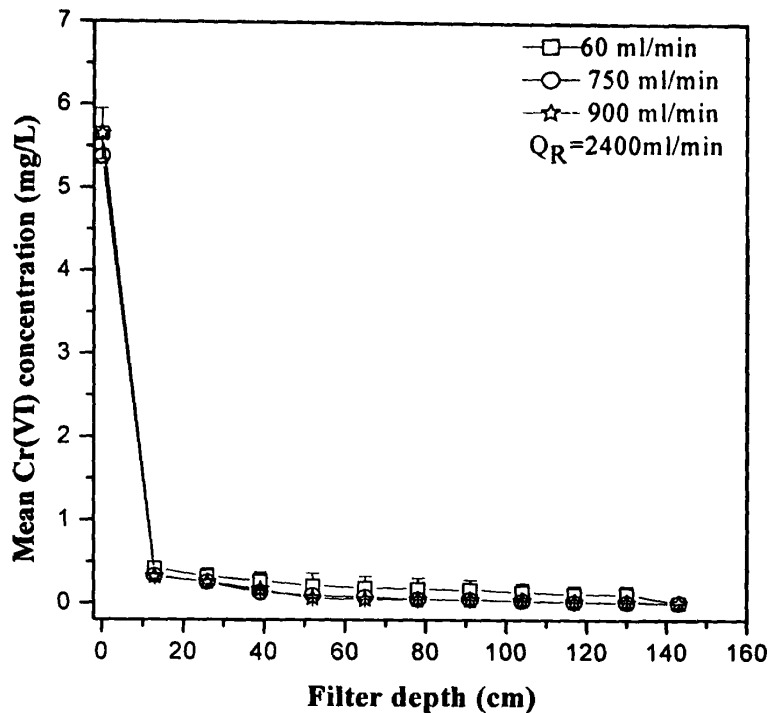
Πίνακας 11.1 Δεδομένα συνεχούς λειτουργίας με ανακυκλοφορία για το χαλικοδιυλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό.

Μέση Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Παροχή δικτύου (ml/min)	Παροχή ανακυκλοφορίας (ml/min)	Ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) (g/m <sup>2</sup> d <sup>1</sup> )
5.5	60	2400	74.7
5.2	125	2400	148.1
5.8	250	2400	329.4
5.5	350	2400	437.8
5.4	500	2400	607.7
5.3	750	2400	900.6
5.5	900	2400	1116.5

	1300	πλημμύρα
--	------	----------

Οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου όπως προέκυψαν πειραματικά φανερώουν ότι κατά την εφαρμογή της συνεχούς λειτουργίας με ανακυκλοφορία για το ημι-βιομηχανικής κλίμακας χαλικοδυλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό, οι ρυθμοί που προέκυψαν είναι αρκετά υψηλοί ξεπερνώντας σημαντικά τους ρυθμούς των αντίστοιχων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου κατά τη εφαρμογή της SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία. Ωστόσο, για παροχή αποβλήτου μεγαλύτερη από 900 ml/min το φίλτρο πλημμύριζε και ήταν αδύνατη η σωστή λειτουργία του.

Για την περαιτέρω μελέτη της συμπεριφοράς του χαλικοδυλιστηρίου πιλοτικής κλίμακας στη συνεχή λειτουργία με ανακυκλοφορία, εξετάστηκε η μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου κατά μήκος του φίλτρου σε τρεις διαφορετικές παροχές δικτύου 60, 750 και 900 ml/min, με σταθερή την παροχή της ανακυκλοφορίας, τη μέση συγκέντρωση εισόδου του εξασθενούς χρωμίου και του οργανικού άνθρακα. Τα σημεία στα διαγράμματα αναπαριστούν τις μέσες τιμές από τρεις διαδοχικούς πειραματικούς κύκλους, ενώ παρουσιάζεται και η διακύμανση του πειραματικού σφάλματος. Σε όλα τα πειράματα στη συνεχή λειτουργία η θερμοκρασία στο υγρό ρεύμα ήταν σχεδόν σταθερή στους  $27 \pm 1$  °C (θερμοκρασία περιβάλλοντα χώρου 26°C). Το pH κυμαινόταν από 7.2 έως 8.0 και η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο υγρό ρεύμα ήταν μεγαλύτερη από την τιμή των 5 mg DO/L.



Σχήμα 11.1 Μεταβολή των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου κατά βάθος του φίλτρου για ογκομετρική παροχή δικτύου 60, 750 και 900 ml/min.

Από τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι η εφαρμογή της ανακυκλοφορίας ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματική για τις μεγαλύτερες ογκομετρικές παροχές των 750 και 900 ml/min. Πιο συγκεκριμένα στην ογκομετρική παροχή των 60 ml/min, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου πέφτει κάτω από το όριο των 0.05 mg Cr(VI)/L στην έξοδο του χαλικοδιωλιστηρίου, ενώ στην περίπτωση των μεγαλύτερων ογκομετρικών παροχών των 750 και 900 ml/min, η μέση τιμή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου είναι κάτω από το παραπάνω όριο για το πόσιμο νερό στα 78 και 65 cm βάθος φίλτρου αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη ογκομετρική παροχή σε συνδυασμό με την εφαρμογή της ανακυκλοφορίας εξασφαλίζει μεγαλύτερη ομογενοποίηση στο υγρό ρεύμα του χαλικοδιωλιστηρίου, επιτυγχάνοντας έτσι την καλύτερη δυνατή εκμετάλλευση του αντιδραστήρα.

Στη συνέχεια προσδιορίστηκε, όπως και στην SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία, η βέλτιστη συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα για την αποτελεσματικότερη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σ' αυτό τον τρόπο λειτουργίας, με στόχο την ελαχιστοποίηση της

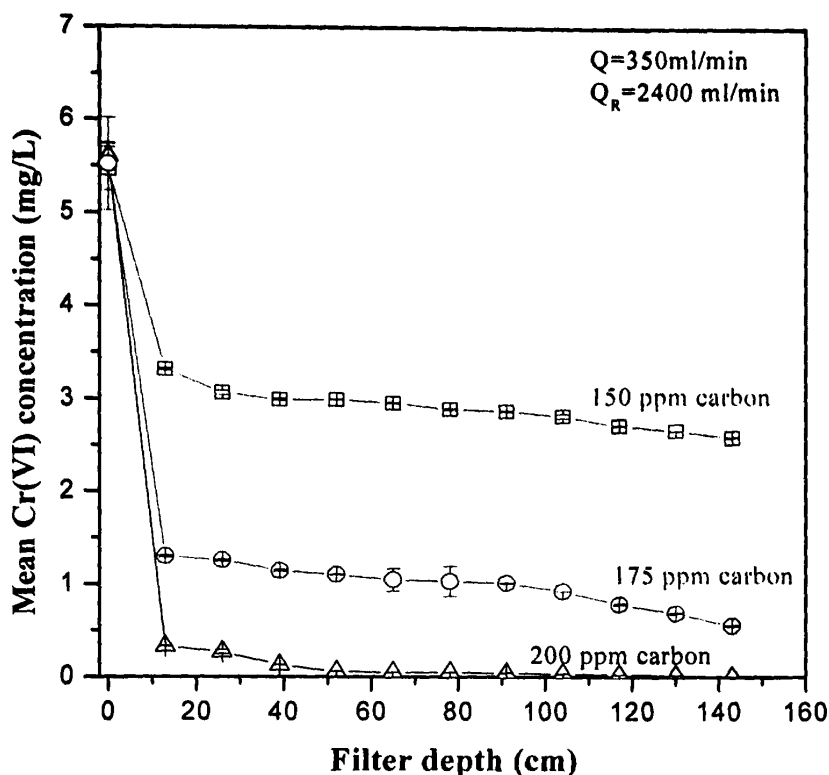
απαραίτητης συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα, καθώς η προσθήκη του άνθρακα αποτελεί επιπλέον λειτουργικό κόστος στην περίπτωση της βιομηχανικής εφαρμογής.

Για το σκοπό αυτό στο χαλικοδυλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό εφαρμόστηκε ογκομετρική παροχή δικτύου 350 ml/min και παροχή ανακυκλοφορίας 2400 ml/min, ενώ μεταβαλλόταν σταδιακά η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα στην είσοδο του αντιδραστήρα (150, 175 και 200 mg C/L).

Στο σχήμα 11.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου κατά μήκος του φίλτρου για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα. Τα σημεία αναπαριστούν τις μέσες τιμές από τρεις διαδοχικούς πειραματικούς κύκλους, ενώ παρουσιάζεται και η διακύμανση του πειραματικού σφάλματος.

Όπως προκύπτει και από τα πειραματικά αποτελέσματα η συγκέντρωση των 200 mg/L του οργανικού υποστρώματος εξασφαλίζει την αποτελεσματικότερη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, εφόσον η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι μικρότερη από την τιμή των 0.05 mg/L, που αποτελεί το ανώτατο επιτρεπτό όριο της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό. Στην εφαρμογή των συγκεντρώσεων των 150 και 175 mg/L οργανικού άνθρακα, η μέση τιμή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο του αντιδραστήρα ήταν 2.59 και 0.55 mg/L, αντίστοιχα.

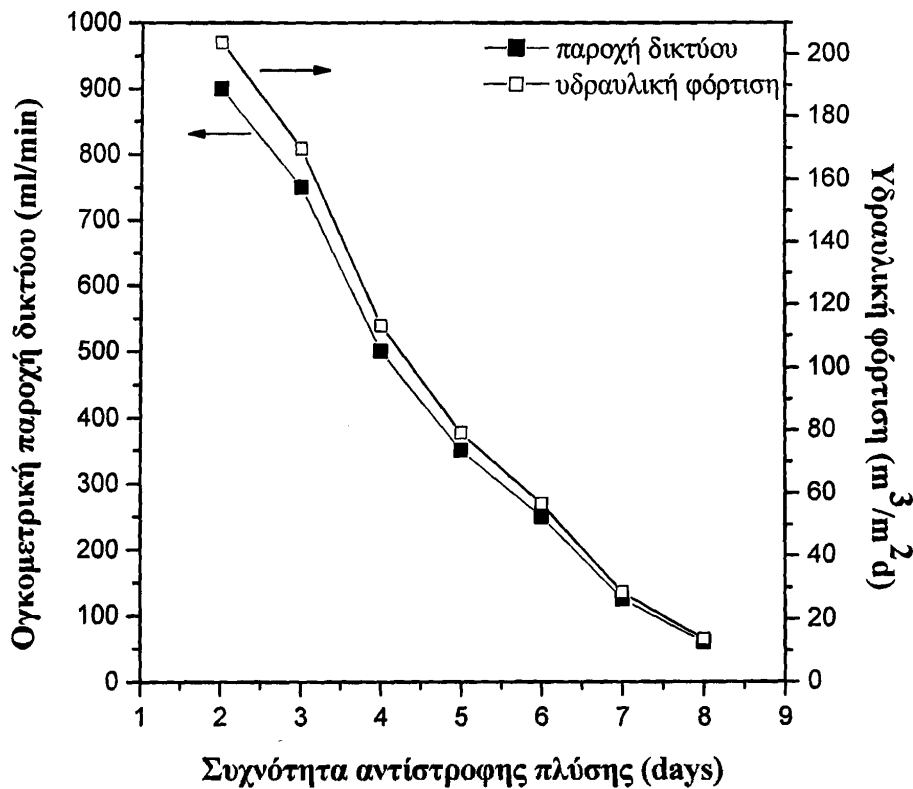
Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με τις αντίστοιχες πειραματικές παρατηρήσεις της μεταβολής της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με τη συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα για την τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία του αντιδραστήρα (Παράγραφος 9.5). Και στους δύο τρόπους λειτουργίας του αντιδραστήρα (SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία και συνεχής λειτουργία με ανακυκλοφορία) η συγκέντρωση των 200 mg/L οργανικού άνθρακα φαίνεται ότι είναι η βέλτιστη τιμή συγκέντρωσης του άνθρακα.



Σχήμα 11.2 Μεταβολή των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου κατά βάθος του φίλτρου για ογκομετρική παροχή δικτύου 350 ml/min και μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα 150, 175 και 200 mg/L στην είσοδο του αντιδραστήρα.

Η εφαρμογή της συνεχούς λειτουργίας με ανακυκλοφορία για διάφορες ογκομετρικές παροχές δικτύου σε 24ωρη βάση επιβάρυνε το χαλικοδυλιστήριο ημι-βιομηχανικής κλίμακας με το πλαστικό υλικό πλήρωσης, με τη δημιουργία ιζημάτων του τρισθενούς χρωμίου κάνοντας επιτακτική την ανάγκη της αντίστροφης πλύσης. Η διαδικασία της αντίστροφης πλύσης γινόταν με την ταυτόχρονη παροχέτευση νερού με παροχή 10 L/min και αέρα με παροχή 12 L/min στο κάτω μέρος του χαλικοδυλιστηρίου για χρονική διάρκεια 5 λεπτών. Η συχνότητα της αντίστροφης πλύσης είχε άμεση εξάρτηση από την ογκομετρική παροχή που εφαρμοζόταν κάθε φορά στην είσοδο του αντιδραστήρα.

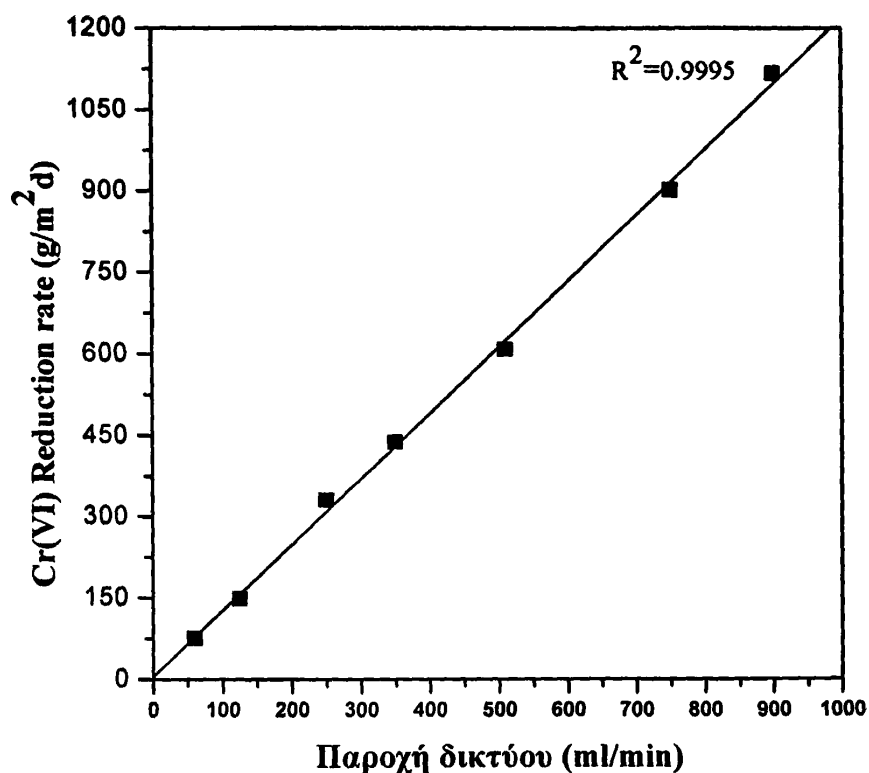
Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η συχνότητα της αντίστροφης πλύσης του φίλτρου σε ημέρες, η ογκομετρική παροχή του δικτύου καθώς και οι υδραυλικές φορτίσεις που επιβλήθηκαν στο σύστημα επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, η συχνότητα των πλύσεων του χαλικοδυλιστηρίου αυξανόταν, καθώς αυξανόταν σταδιακά η υδραυλική φόρτιση του συστήματος, γεγονός που αποδίδεται στην επιβάρυνση του χαλικοδυλιστηρίου με την επεξεργασία μεγαλύτερης ποσότητας εξασθενούς χρωμίου, που συνοδεύεται και από τη μεγαλύτερη ποσότητα σχηματιζόμενων ιζημάτων του τρισθενούς χρωμίου.



Σχήμα 11.3 Η συχνότητα αντίστροφης πλύσης του χαλικοδυλιστηρίου κατά τη διάρκεια της συνεχούς λειτουργίας με ανακυκλοφορία σε σχέση με τις εφαρμοζόμενες υδραυλικές φορτίσεις στο σύστημα επεξεργασίας.

Οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου όπως προέκυψαν πειραματικά φανερώνουν ότι η συνεχής λειτουργία με ανακυκλοφορία για το ημι-βιομηχανικής κλίμακας χαλικοδυλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό παρέχει αρκετά υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης και συγκριτικά με αυτούς που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία, οι

ρυθμοί που προέκυψαν βρίσκονται ανάμεσα στους μεγαλύτερους ρυθμούς βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου (Chirwa et al., 1997, Shakoori et al., 2000, Stasinakis et al., 2004, Chen et al., 2005, Humphries et al., 2005, Chung et al., 2006, Chang et al., 2007).



Σχήμα 11.4 Οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για το χαλικοδιωλιστήριο με το πλαστικό υλικό πλήρωσης στη συνεχή λειτουργία με ανακυκλοφορία.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

---

Ταυτόχρονη απομάκρυνση  
εξασθενούς χρωμίου και φαινόλης



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: Ταυτόχρονη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου και φαινόλης

### 12.1 Ταυτόχρονη παρουσία εξασθενούς χρωμίου και φαινόλης στο ίδιο απόβλητο

Το εξασθενές χρώμιο συναντάται σε μεγάλο αριθμό βιομηχανικών εκροών με ταυτόχρονη παρουσία φαινόλης ή παραγώγων της. Στην περίπτωση της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε., οι διεργασίες του καθαρισμού και της αντιδιαβρωτικής προστασίας των αεροσκαφών καθώς και η διεργασία αποχρωματισμού εξαρτημάτων πραγματοποιούνται με τη χρήση φαινολικών ενώσεων. Τα φαινολικά απόβλητα που προκύπτουν από τις παραπάνω διεργασίες συγκεντρώνονται σε συγκεκριμένο φρεάτιο στη μονάδα επεξεργασίας της εταιρείας και οξειδώνονται με την προσθήκη υπερμαγγανικού καλίου ( $\text{KMnO}_4$ ), στη συνέχεια τα εξουδετερωμένα απόβλητα στη μορφή των οξειδίων τους υφίστανται κροκίδωση και ιζηματοποίηση.

Τα τελευταία χρόνια μελετάται η δυνατότητα της ταυτόχρονης απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου και της φαινόλης μέσω βιολογικών διεργασιών. Η ερευνητική ομάδα των Wang et al., (1998) αναφέρει για πρώτη φορά την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου με ταυτόχρονη αποδόμηση της φαινόλης σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής, από μικτή καλλιέργεια μικροοργανισμών (*P.putida*-phenol degrader και *E.coli*-Cr(VI) reducing strain). Η ερευνητική ομάδα των Chirwa et al., (2000) μελέτησε την ταυτόχρονη απομάκρυνση των δύο ρύπων από μικτή καλλιέργεια βακτηρίων αποδομητών της φαινόλης και *E.coli*. Προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις του Cr(VI) και της φαινόλης για το βέλτιστο ρυθμό απομάκρυνσής τους από την καλλιέργεια καθώς και ο μηχανισμός της απομάκρυνσης. Η ίδια ερευνητική ομάδα (Chirwa et al., 2001) μελέτησε την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και της φαινόλης, με δύο είδη μικροοργανισμών (*P.putida*-phenol degrader και *E.coli*-Cr(VI) reducing strain) σε αντιδραστήρα προσκολλημένης ανάπτυξης συνεχούς ροής. Η μέγιστη απομάκρυνση σημειώθηκε για το εξασθενές χρώμιο στη τιμή των 26.5 mg Cr(VI)/d L, λίγο πριν την υπερφόρτωση του συστήματος.

Επιλέον έχει αναφερθεί και η δυνατότητα της βιολογικής προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου και της φαινόλης ως μηχανισμού απομάκρυνσης. Σύμφωνα με τους

Aksu et al., (2001), η χρήση ξηρής αναερόβιας ενεργού ιλύος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βιοπροσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου και της φαινόλης, ενώ μαθηματικά μοντέλα ισόθερων προσρόφησης περιγράφουν ικανοποιητικά τη διεργασία της απομάκρυνσης.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η δυνατότητα της ταυτόχρονης απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου και της φαινόλης, σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης πιλοτικής κλίμακας με πληρωτικό υλικό ασβεστούχο χαλίκι, αντιμετωπίζοντας τη φαινόλη ως εναλλακτική πηγή άνθρακα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με στόχο την ανάπτυξη μικτής αερόβιας καλλιέργειας ικανής να προκαλέσει τόσο την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου όσο και τη βιοαποδόμηση της φαινόλης στον ίδιο αντιδραστήρα. Έτσι, με ένα βιολογικό σύστημα θα είναι εφικτή η επεξεργασία δύο ιδιαίτερα επικίνδυνων ρύπων που συναντώνται στα ίδια απόβλητα πολλών βιομηχανικών μονάδων, όπως της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε.

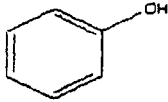
## 12.2 Φαινόλη

Η φαινόλη και οι φαινολικές ενώσεις είναι συστατικά των υγρών αποβλήτων από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες όπως πετροχημικές, κεραμικές και χαλυβουργικές βιομηχανίες, καθώς και τις διεργασίες παραγωγής ελαιόλαδου, και βιομηχανίες ρητινών (Santos et al., 2004). Τα απόβλητα που περιέχουν φαινόλες και άλλα τοξικά συστατικά απαιτούν ιδιαίτερη επεξεργασία πριν τη τελική απόθεσή τους στον υδάτινο αποδέκτη. Η Ευρωπαϊκή Κοινότητα με αντίστοιχη οδηγία έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο της φαινόλης στο πόσιμο νερό το 0.5  $\mu\text{g/l}$  (EC-Official Journal of the European communities, No 80/779, 1980).

Πρόκειται για οργανική ένωση στην οποία μία ομάδα υδροξυλίου (-OH) συνδέεται με έναν αρωματικό δακτύλιο υδρογονανθράκων και είναι η απλούστερη ένωση στην κατηγορία των φαινολικών ενώσεων. Η φαινόλη παρουσιάζει πολύ μεγάλη διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες. Ο μοριακός και συντακτικός τύπος καθώς και οι φυσικοχημικές ιδιότητες της φαινόλης παρουσιάζονται στον πίνακα 12.1.



Πίνακας 12.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες της φαινόλης (Munn et al., 2006).

Μοριακός τύπος και δομή	$C_6H_6O$ 
Μοριακό βάρος (g/mol)	94.11
Διαλυτότητα στο νερό στους 20°C (g/l)	84
Σημείο τήξης (°C)	40.9
Σημείο βρασμού στα 1.013hPa (°C)	181.8
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> στους 25°C)	1.132
Τάση ατμών στους 20°C (hPa)	0.2
Θερμοκρασία ανάφλεξης (°C)	82
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (°C)	595
Σταθερά διάστασης στους 20°C	9.89

Η φαινόλη και οι χλωροφαινόλες, τα προϊόντα της αντίδρασης της φαινόλης με το χλώριο (2 και 4-χλωροφαινόλη, 2,4- και 2,6-διχλωροφαινόλη, 2,4,6-τριχλωροφαινόλη) έχουν δυσάρεστη οσμή και γεύση. Η παρουσία της φαινόλης στο πόσιμο νερό προσδιορίζεται μετά τη διαδικασία χλωρίωσης του νερού μέσω της γεύσης ή της οσμής. Η φαινόλη ανιχνεύεται μέσω της οσμής στον αέρα μέχρι και τα 0.18 mg/m<sup>3</sup>, ενώ το όριο ανίχνευσης στο νερό είναι στα 0.15 mg/l (Verschueren, 1996).

### 12.3 Παραγωγή και χρήση φαινόλης

Η φαινόλη παράγεται κυρίως συνθετικά με την μέθοδο Hock, κατά την οποία χρησιμοποιείται το ισοπροπυλοβενζόλιο (κουμένιο) ως ενδιάμεσο για την παραγωγή της φαινόλης και προκύπτει από την αλκυλίωση του βενζολίου με προπάνιο, παρουσία  $AlCl_3$ . Σε βιομηχανικό επίπεδο χρησιμοποιείται για την παραγωγή φαινόλης και το λουόλιο ως πρώτη ύλη. Η φαινόλη μπορεί επίσης να παραχθεί και από την επεξεργασία κλασμάτων της πίσσας (coal tar fractions) (Munn et al., 2006).

Η φαινόλη χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο για την σύνθεση πολλών οργανικών ενώσεων όπως η δισφαινόλη Α (αντιοξειδωτικό σε πλαστικά), ρητίνες (π.χ. βακελίτης), η καπρολακτάμη (για την παρασκευή nylon), το σαλικυλικό οξύ (για την παρασκευή της

ασπιρίνης), οι νιτροφαινόλες (για την παρασκευή βαφών, πλαστικών, δερμάτων, φυτοφαρμάκων κ.α.) και πολλές άλλες χημικές ενώσεις. Μικρό ποσοστό της παραγόμενης φαινόλης χρησιμοποιείται ως συστατικό σε καλλυντικά και στην παρασκευή ιατρικών παρασκευασμάτων.

Η εμφάνιση της φαινόλης στο περιβάλλον έχει καθαρά ανθρωπογενή προέλευση. Οι κύριες πηγές ρύπανσης περιλαμβάνουν εξατμίσεις οχημάτων (απευθείας εκπομπή αλλά και φωτοχημική διάσπαση του βενζολίου), τον μεταβολισμό των ανθρώπων και των ζώων και διάφορες διεργασίες καύσης. Οι βιομηχανικές πηγές απελευθέρωσης της φαινόλης στο περιβάλλον προέρχονται από διεργασίες παραγωγής και μεταποίησης της φαινόλης, από εργοστάσια παρασκευής και επεξεργασίας πίσσας, από διυλιστήρια, από ελαιοτριβεία καθώς και από τα στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων.

#### 12.4 Επιπτώσεις της φαινόλης στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον

Τοξικολογική έκθεση της Αμερικανικής Περιβαλλοντικής Υπηρεσίας (EPA) για τις επιπτώσεις της φαινόλης στην ανθρώπινη υγεία αποδεικνύει ότι οι επιπτώσεις που προκαλεί στην υγεία του ανθρώπου είναι σοβαρότερες, εάν η φαινόλη καταναλωθεί απευθείας αντί να διαλυθεί στο νερό (EPA, 2002). Οι επιπτώσεις που έχουν παρατηρηθεί σε αυτή την περίπτωση περιλαμβάνουν παθήσεις των πνευμόνων, των νεφρών, του συκωτιού, επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα, και φυσικά σε αρκετά μεγάλες ποσότητες, τον θάνατο. Σύμφωνα με την ίδια έκθεση δεν υπάρχει ικανοποιητικός αριθμός ερευνών όσο αφορά τις επιπτώσεις στην υγεία εξαιτίας της εισπνοής φαινόλης. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις όπου η επαναλαμβανόμενη έκθεση στην φαινόλη σε χώρους εργασίας έχει προκαλέσει βλάβες στα νεφρά και στο συκώτι. (ATSDR-MMG). Η χρόνια έκθεση έχει επίσης συσχετισθεί με προβλήματα στις αρτηρίες, το αίμα και την καρδιά (ATSDR-MMG).

Η φαινόλη δεν συμπεριλαμβάνεται στις χημικές ενώσεις που έχουν επιπτώσεις στην αναπαραγωγή και ανάπτυξη του ανθρώπου. Ωστόσο, υπάρχουν αναφορές σύμφωνα με τις οποίες η φαινόλη έδρασε τοξικά σε έμβρυα ζώων, αλλά δεν αναφέρεται ότι προκαλεί τερατογενέσεις και προβλήματα στην ανάπτυξη των ζώων (ATSDR-MMG).

Επίσης αρκετές έρευνες έχουν γίνει για να διαπιστωθεί εάν η φαινόλη σχετίζεται με την καρκινογένεση. Ωστόσο μέχρι σήμερα δεν έχει καταστεί δυνατή η συσχέτιση της εμφάνισης καρκίνου με συγκεκριμένη ποσότητα φαινόλης, εξαιτίας του γεγονότος ότι οι συμμετέχοντες στη μελέτη εκτίθεντο και σε άλλα χημικά (EPA, 2002).



## 12.5 Βιολογική αποδόμηση της φαινόλης

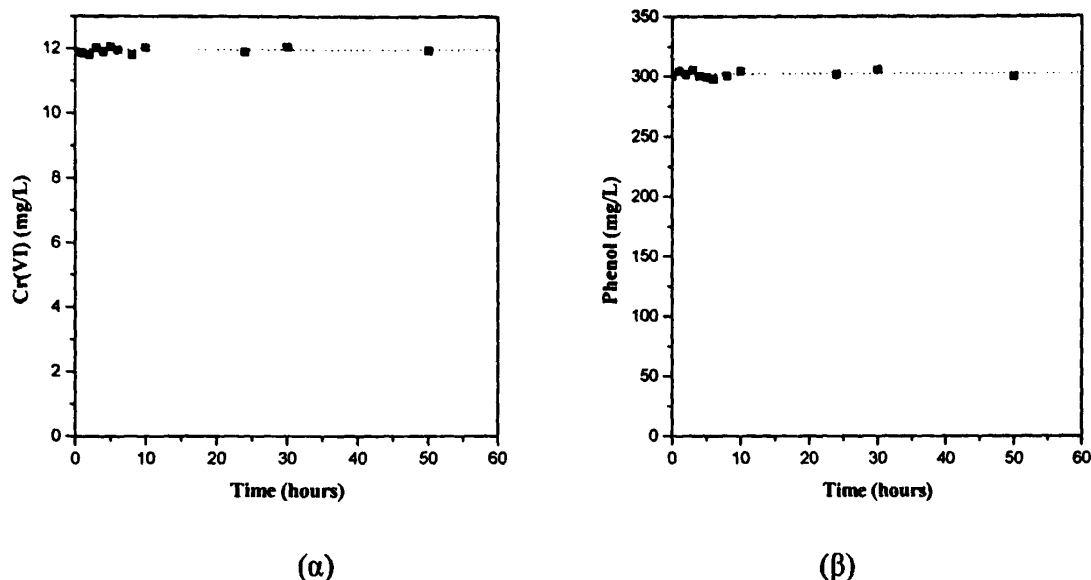
Πολλά είδη βακτηρίων έχουν μελετηθεί για την ικανότητά τους να αποδομούν τη φαινόλη σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας. Η πλειοψηφία των βακτηρίων που κυρίως χρησιμοποιούνται για τη βιοαποδόμηση της φαινόλης ανήκουν στο είδος των *Pseudomonas* με πιο συχνά εμφανιζόμενα τα είδη των *P. putida* (Chung et al., 2004, Kumar et al., 2005) και *P. fluorescens* (Oboirien et al., 2005, Goswami et al., 2005). Επιπλέον, έχουν αναφερθεί και άλλα είδη βακτηρίων όπως τα είδη *Acinetobacter* (Tziotzios et al., 2005, Kumaran et al., 1997), *Candida Tropocallis* (Yan et al., 2005) κ.α..

Για τη μελέτη της βιοαποδόμησης της φαινόλης έχουν χρησιμοποιηθεί καθαρές βακτηριακές καλλιέργειες καθώς και μικτές καλλιέργειες μικροοργανισμών. Στην περίπτωση των μικτών καλλιεργειών, το εμβόλιο των μικροοργανισμών προήλθε από δείγματα διαφόρων πηγών, όπως δείγμα χώματος ή νερού της ρυπασμένης με φαινόλη περιοχής (Antizar-Ladislao et al., 2003), από δείγμα αποβλήτου ενεργού ή χωνευμένης υλός βιολογικών καθαρισμών (Lin et al., 2001) ή από τον καρπό της ελιάς (Tziotzios et al., 2005).

Η μελέτη της κινητικής της βιοαποδόμησης της φαινόλης και της ανάπτυξης των βακτηρίων έχει πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (Polymenakou et al., 2005), σε αντιδραστήρες CSTR (αντιδραστήρας ανάμειξης και συνεχούς λειτουργίας) (Kim et al., 2002), αλλά και σε αντιδραστήρες σταθερής και ή ρευστής κλίνης πληρωμένους με διαφορετικά υλικά (Venu Vinod et al., 2005, Aksu et al., 1998), και σε αντιδραστήρες βιοφίλμ (Lin et al., 2001).

## 12.6 Φυσικοχημική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου και φαινόλης

Για τη μελέτη της δυνατότητας της φυσικοχημικής οξειδωσης του εξασθενούς χρωμίου και της φαινόλης στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου στο ίδιο θρεπτικό μέσο (mineral media- θρεπτικό διάλυμα ανάπτυξης φαινολοβακτηρίων) για συγκεντρώσεις 12 mg Cr(VI)/L και 300 mg/L φαινόλης, σε συνθήκες πλήρους ανάδευσης και αερισμού, απουσία μικροοργανισμών.



Σχήμα 12.1 Μεταβολή της συγκέντρωσης α) του εξασθενούς χρωμίου και β) της φαινόλης στο ίδιο θρεπτικό μέσο, με συνθήκες ανάδευσης και αερισμού, απουσία μικροοργανισμών.

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι τόσο το εξασθενές χρώμιο όσο και η φαινόλη δεν οξειδώνονται φυσικοχημικά στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες ακόμα και μετά από περίπου πενήντα ώρες από την έναρξη του πειράματος απουσία μικροοργανισμών. Παρόμοια ήταν η μεταβολή των συγκεντρώσεων των δύο ρύπων, όταν καθένας από αυτούς βρέθηκε ξεχωριστά στα αντίστοιχα θρεπτικά διαλύματα σε φιάλες με ανάδευση και αερισμό (control experiments) (τα πειραματικά αποτελέσματα δεν παρουσιάζονται). Επομένως, στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες η προσθήκη μικροοργανισμών είναι απαραίτητη τόσο για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου όσο και για την οξείδωση της φαινόλης.

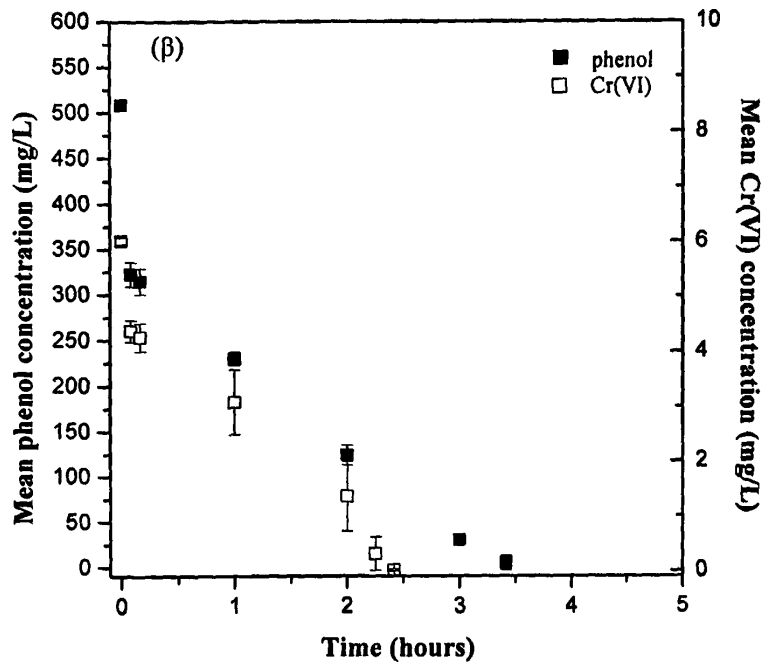
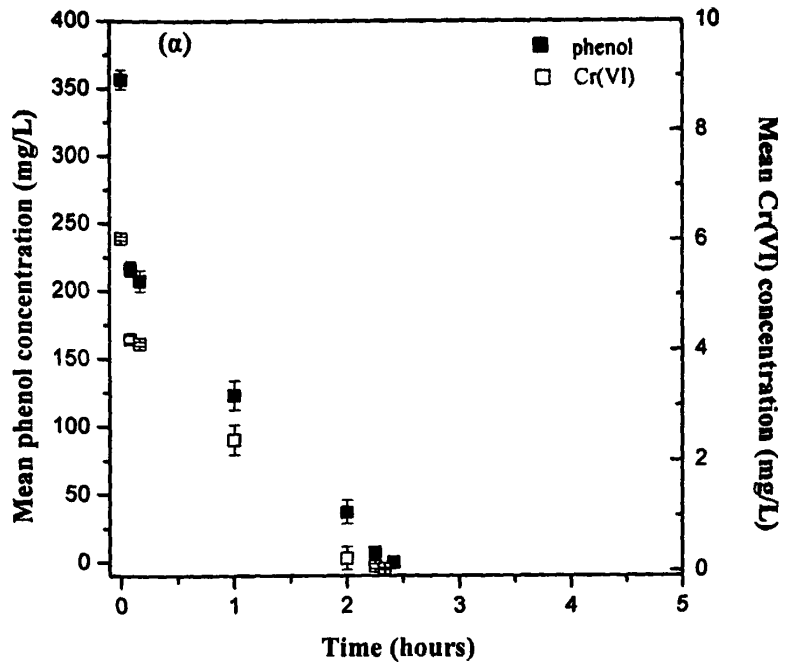
## 12.7 Μελέτη της συμπεριφοράς του χαλικοδυλιστηρίου για σταθερή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου

Σε χαλικοδυλιστήριο με πληρωτικό υλικό ασβεστούχο χαλίκι εμβολιάστηκαν μικροοργανισμοί που με διεργασίες φυσικής επιλογής αναπτύχθηκαν για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Dermou et al., 2005) καθώς και για τη βιοαποδόμηση της φαινόλης (Tziotziou et al., 2005). Το πιλοτικής κλίμακας χαλικοδυλιστήριο τέθηκε σε τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία, με λειτουργικό όγκο 3.5 L. Το διαλυμένο οξυγόνο (D.O.) στο

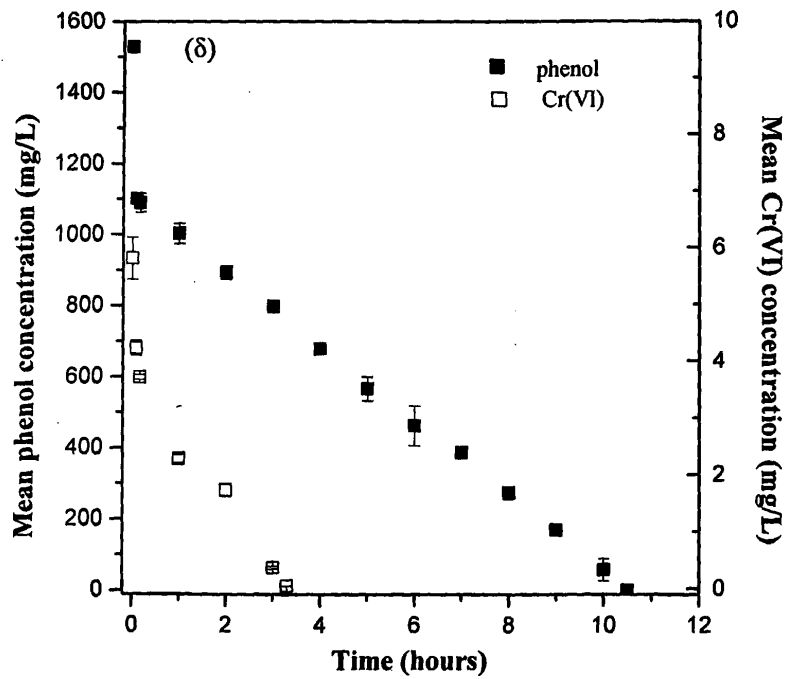
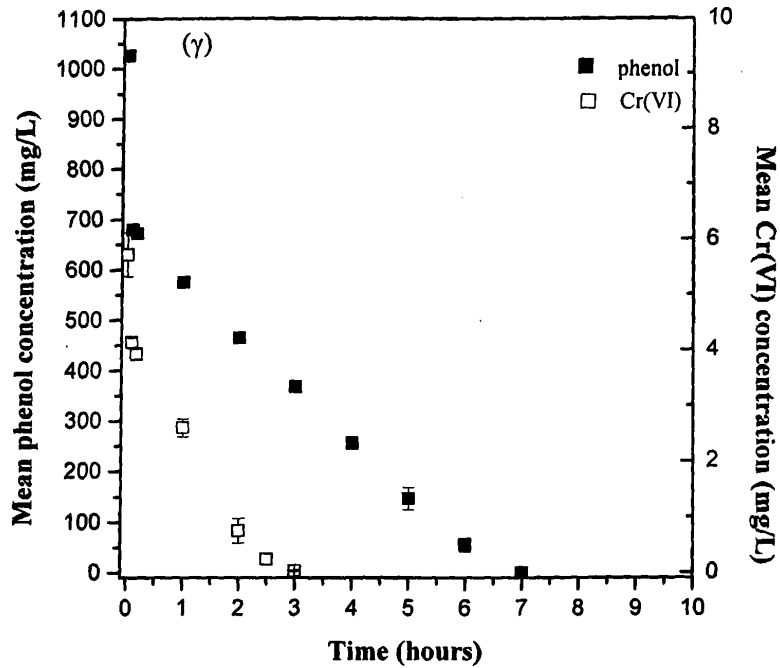
υγρό ρεύμα κυμαινόταν σε συγκεντρώσεις πάνω από 5 rpm, ενώ η θερμοκρασία στο εσωτερικό του φίλτρου ήταν  $28 \pm 1$  °C. Η τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία επιλέχθηκε για την καλύτερη κατανομή των ιζημάτων του τρισθενούς χρωμίου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της φαινόλης στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Επομένως, η συγκέντρωση εισόδου του εξασθενούς χρωμίου διατηρήθηκε σταθερή στην τιμή των 5.5 mg/L, ενώ η συγκέντρωση της φαινόλης μεταβαλλόταν στα 350, 500, 1000 και 1500 mg/L. Σε όλα τα ζεύγη των συγκεντρώσεων χρωμίου-φαινόλης που εφαρμόστηκαν στην είσοδο του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκαν αρκετοί λειτουργικοί κύκλοι, ώστε να επιτευχθεί ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης και για τους δύο ρύπους. Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των τριών τελευταίων λειτουργικών κύκλων για τους δύο ρύπους στην έξοδο του αντιδραστήρα και η διακύμανση του πειραματικού σφάλματος.





Σχήμα 12.2 Πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων της φαινόλης και του εξασθενούς χρωμίου με συγκεντρώσεις τροφοδοσίας (α) 350 mg/L και 5.5 mg/L και (β) 500 mg/L και 5.5 mg/L αντίστοιχα, σε τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία.



Σχήμα 12.2 Πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων της φαινόλης και του εξασθενούς χρωμίου με συγκεντρώσεις τροφοδοσίας (γ) 1000 mg/L και 5.5 mg/L και (δ) 1500 mg/L και 5.5 mg/L αντίστοιχα, σε τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία.

Από τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα είναι φανερό πως η παρουσία της φαινόλης επηρεάζει το ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, αυξάνοντας σημαντικά τον απαιτούμενο χρόνο για την πλήρη αναγωγή των περίπου 5.5 mg/L εξασθενούς χρωμίου για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων της φαινόλης που εξετάστηκαν. Πιο συγκεκριμένα, η σύγκριση των ρυθμών απομάκρυνσης που προέκυψαν πειραματικά με πηγή άνθρακα τη φαινόλη σε σχέση με τους αντίστοιχους ρυθμούς με πηγή άνθρακα το οξικό νάτριο (Κεφάλαιο 9.3, σχήμα 9.9), φανερώνει πως η φαινόλη αποδομείται πολύ πιο δύσκολα από τη βακτηριακή καλλιέργεια, μειώνοντας τον ρυθμό αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.

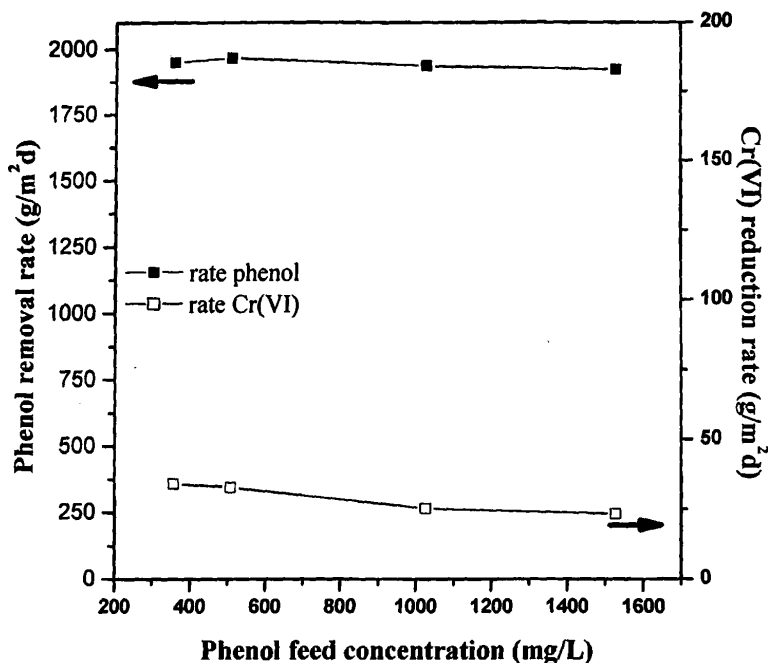
Η επιλογή της συγκέντρωσης των 5.5 mg/L του εξασθενούς χρωμίου προέκυψε μετά την επεξεργασία των δεδομένων των παραγόμενων χρωμικών αποβλήτων στην Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία Α.Ε.. Πειράματα που διεξήχθησαν από την ερευνητική ομάδα των Tziotzios et al., 2005, σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με φαινόλη σαν μοναδικό ρύπο, σε αντίστοιχες συγκεντρώσεις φαινόλης με αυτές που δοκιμάστηκαν στα παραπάνω πειράματα (350, 500, 1000 και 1500 mg/L), οδήγησαν σε σημαντικά μεγαλύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης της φαινόλης. Προφανώς, και η παρουσία του τοξικού εξασθενούς χρωμίου επηρεάζει την ανάπτυξη και τη συμπεριφορά των βακτηρίων που αποδομούν τη φαινόλη.

Ωστόσο, τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα φανερώνουν πως είναι εφικτή η ταυτόχρονη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και της φαινόλης από μια νέα μικτή αερόβια καλλιέργεια μικροοργανισμών, που αποτελείται από φαινολοβακτήρια και από βακτήρια που ανάγουν το εξασθενές χρώμιο, στον ίδιο πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα σε SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία.

Το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση εισόδου της φαινόλης από τα 350 στα 1500 ml/L, χωρίς ωστόσο να ξεπερνά σημαντικά τις 3.3 ώρες λειτουργίας. Το εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων φαινόλης είναι αρκετά μεγάλο, ωστόσο απαιτούνται 2.3-3.3 ώρες για την πλήρη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από τη μικτή βακτηριακή καλλιέργεια.

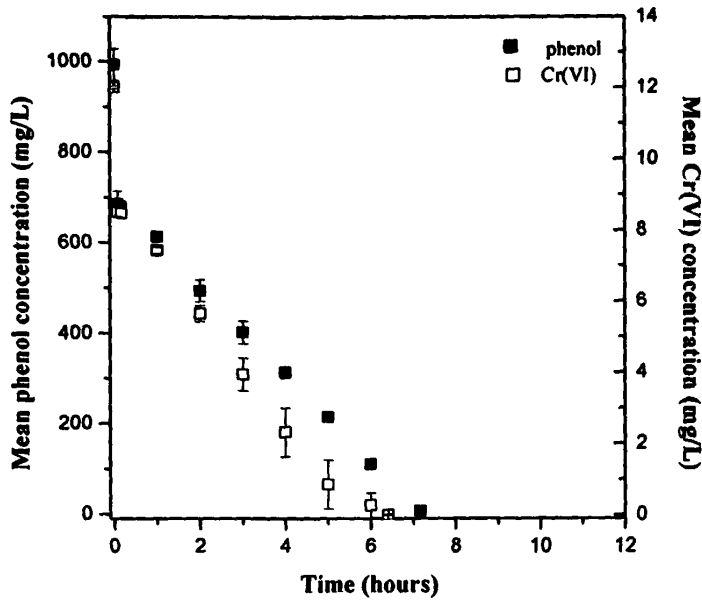
Οι βέλτιστοι ρυθμοί απομάκρυνσης όπως προέκυψαν πειραματικά από τους προηγούμενους κύκλους λειτουργίας παρουσιάζονται παρακάτω.



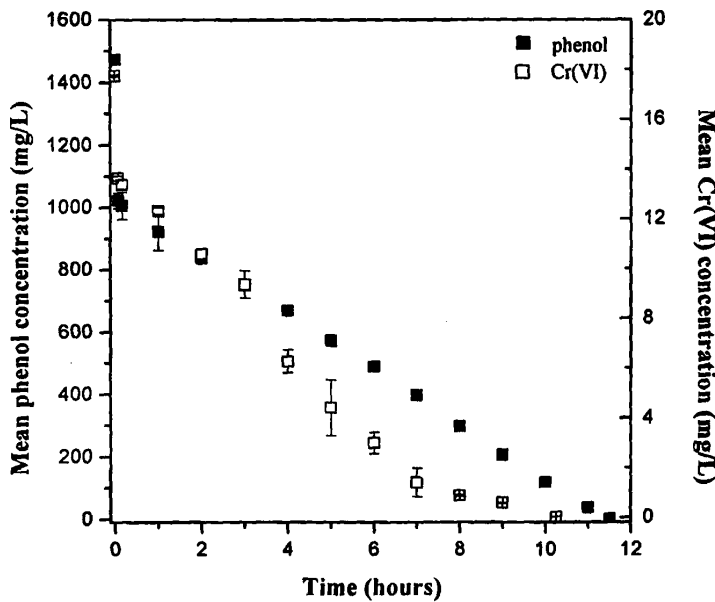


Σχήμα 12.3 Ρυθμοί απομάκρυνσης της φαινόλης και του εξασθενούς χρωμίου σε τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία, για συγκεντρώσεις τροφοδοσίας φαινόλης 350-1500 mg/L και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 5.5 mg/L, αντίστοιχα.

Για την καλύτερη κατανόηση της αλληλεπίδρασης του εξασθενούς χρωμίου και της φαινόλης, τη βιολογική του αναγωγή και τη βιοαποδόμηση της φαινόλης εφαρμόστηκαν στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης για τις δύο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαινόλης (1000 και 1500 mg/L) δύο υψηλές τιμές συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου 12 και 17.75 mg/L. Για κάθε ζευγάρι συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου και φαινόλης πραγματοποιήθηκαν αρκετοί λειτουργικοί κύκλοι, ώστε να επιτευχθεί ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης και για τους δύο ρύπους. Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των τριών τελευταίων λειτουργικών κύκλων για τους δύο ρύπους στην έξοδο του αντιδραστήρα και η διακύμανση του πειραματικού σφάλματος.



Σχήμα 12.4 Πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων της φαινόλης και του εξασθενούς χρωμίου με συγκεντρώσεις τροφοδοσίας 1000 mg/L και 12 mg/L σε τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία.



Σχήμα 12.5 Πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων της φαινόλης και του εξασθενούς χρωμίου με συγκεντρώσεις τροφοδοσίας 1500 mg/L και 17.75 mg/L σε τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία.

Για τη μελέτη της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου στην αποδόμηση της φαινόλης, έγινε σύγκριση των παραπάνω πειραματικών αποτελεσμάτων για συγκέντρωση εισόδου φαινόλης 1000 mg/L και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 12 mg/L, με τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα για συγκέντρωση εισόδου φαινόλης 1000 mg/L και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 5.5 mg/L (Σχήμα 12.2-γ). Από τη σύγκριση προκύπτει ότι η παρουσία σχεδόν διπλάσιας συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου αυξάνει το χρονικό διάστημα για τη βιοαποδόμηση της φαινόλης κατά 10 λεπτά, ενώ στην περίπτωση της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την πλήρη αναγωγή του χρωμίου διπλασιάζεται.

Για τις συγκεντρώσεις εισόδου 1500 mg φαινόλης/L και 17.75 mg Cr(VI)/L στον ίδιο τρόπο λειτουργίας του αντιδραστήρα και για τον ίδιο λειτουργικό όγκο, το χρονικό διάστημα που απαιτήθηκε για τη βιοαποδόμηση της φαινόλης αυξήθηκε κατά περίπου 1 ώρα, συγκρινόμενο με το αντίστοιχο για συγκεντρώσεις φαινόλης και εξασθενούς χρωμίου 1500 mg/L και 5.5 mg/L αντίστοιχα, ενώ αναφορικά με το χρονικό διάστημα που απαιτήθηκε για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, σχεδόν τριπλασιάστηκε ακολουθώντας τον τριπλασιασμό της αύξησης στη συγκέντρωση εισόδου του εξασθενούς χρωμίου.

Οι συγκεντρώσεις φαινόλης και εξασθενούς χρωμίου που εφαρμόστηκαν στην είσοδο του αντιδραστήρα καλύπτουν μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων φαινολικών και χρωμικών αποβλήτων για την περίπτωση της βιομηχανικής εφαρμογής του συστήματος επεξεργασίας. Ενώ, και για τους δύο ρύπους που μελετήθηκαν, οι συγκεντρώσεις φαινόλης και εξασθενούς χρωμίου δεν ήταν παρεμποδιστικές για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και την πραγματοποίηση των διεργασιών της αποδόμησης και της αναγωγής αντίστοιχα. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου και οι ρυθμοί βιοαποδόμησης της φαινόλης που προέκυψαν πειραματικά από τη μελέτη της ταυτόχρονης απομάκρυνσης είναι σημαντικά μικρότεροι από τους αντίστοιχους ρυθμούς, όπως προέκυψαν πειραματικά για κάθε ρύπο ξεχωριστά (Tziotzios et al., 2005, Dermou et al., 2007).

Σε όλα τα πειράματα της ταυτόχρονης απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου και φαινόλης που διεξήχθησαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, παρατηρήθηκε το φαινόμενο της έντονης προσρόφησης και των δύο ρύπων στο βιοφίλμ στα πρώτα πέντε λεπτά της διεργασίας απομάκρυνσης για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις. Η παραπάνω παρατήρηση δεν ισχύει για τα πειράματα που έχουν περιγραφεί στα προηγούμενα κεφάλαια και αφορούν στη μελέτη της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου (με χρήση οξικού νατρίου ως πηγή άνθρακα), ενώ έχει παρατηρηθεί σε πειράματα για τη βιοαποδόμηση της

φαινόλης σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης άντλησης-πλήρωσης (Tziotziou et al., 2007). Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου που παρατηρήθηκε, θα μπορούσε να αποδοθεί στη διαφορετική συμπεριφορά της νέας βακτηριακής καλλιέργειας που αναπτύχθηκε στο πιλοτικής κλίμακας χαλικοδιυλιστήριο καθώς και στη διαφορετική διαμόρφωση του βιοφίλμ.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι είναι εφικτή η ταυτόχρονη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου και φαινόλης στον ίδιο αντιδραστήρα, με αύξηση ωστόσο του χρόνου αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου και αποδόμησης της φαινόλης και κατ'έκταση ελάττωση των αντίστοιχων ρυθμών αναγωγής του χρωμίου και οξείδωσης της φαινόλης.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13

---

---

Σχεδιασμός εγκατάστασης  
βιολογικής επεξεργασίας χρωμικών  
ΕΑΒ ΑΕ





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13: Σχεδιασμός εγκατάστασης βιολογικής επεξεργασίας χρωμικών Ε.Α.Β. Α.Ε.

### 13.1 Εισαγωγή

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της βιολογικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα βιομηχανικά απόβλητα και ο σχεδιασμός της αντίστοιχης εγκατάστασης βιολογικής επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων της Ε.Α.Β. Α.Ε.. Συνοπτικά τα αποτελέσματα της έρευνας σχετικά με τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν. Στον πίνακα 13.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία για το πλαστικό πληρωτικό υλικό, για συγκεντρώσεις εισόδου του εξασθενούς χρωμίου από 5-100 mg/L. Στον πίνακα 13.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη συνεχή λειτουργία με ανακυκλοφορία για το ημι-βιομηχανικής κλίμακας χαλικοδιωλιστήριο με το πλαστικό πληρωτικό υλικό και για μέση συγκέντρωση εισόδου του εξασθενούς χρωμίου περίπου 5.5 mg/L.

Πίνακας 13.1 Οι μέγιστοι ρυθμοί απομάκρυνσης για την τύπου SBR λειτουργία με άνακυκλοφορία.

	Πλαστικό υλικό	Χρόνος απομάκρυνσης (min)	Ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) (g/m <sup>2</sup> d)
Μέση συγκέντρωση Cr(VI) (mg/ L)	6.2	15	750.9
	11.4	35	590.4
	20.6	60	570.6
	32.1	105	532.7
	55.6	180	500.1
	103.2	360	454

Πίνακας 13.2 Οι μέγιστοι ρυθμοί απομάκρυνσης για συνεχή λειτουργία με ανακυκλοφορία για πλαστικό πληρωτικό υλικό.

Μέση Συγκέντρωση Cr(VI) (mg/L)	Παροχή δικτύου (ml/min)	Παροχή ανακυκλοφορίας (ml/min)	Ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) (g/m <sup>2</sup> d)
5.5	60	2400	74.7
5.2	125	2400	148.1
5.8	250	2400	329.4
5.5	350	2400	437.8
5.4	500	2400	607.7
5.3	750	2400	900.6
5.5	900	2400	1116.5
	1300	πλημμύρα	

Στις εγκαταστάσεις της Ε.Α.Β. Α.Ε. εφαρμόζεται η επεξεργασία της χημικής αναγωγής και κατακρήμνισης. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης φαίνεται παρακάτω:



Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου συνοδεύεται από το σχηματισμό των ιζημάτων του υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου και του θεικού ασβεστίου.

Στην περίπτωση της βιολογικής επεξεργασίας η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου συνοδεύεται μόνο από το σχηματισμό των ιζημάτων του υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου. Πειραματικά υπολογίστηκε η ποσότητα της παραγόμενης λάσπης για συγκεκριμένη ποσότητα εξασθενούς χρωμίου, με αντίστροφη πλύση του αντιδραστήρα, διήθηση των δειγμάτων και ξήρανση της λάσπης. Επιπλέον, εκτιμήθηκε θεωρητικά η αντίστοιχη ποσότητα παραγόμενης λάσπης αν η επεξεργασία του ρύπου είχε πραγματοποιηθεί με τη διεργασία της



χημικής αναγωγής και κατακρήμνισης. Προέκυψε ότι ο λόγος της παραγόμενης φυσικοχημικά λάσπης προς την παραγόμενη βιολογικά λάσπη είναι 1.66. Πρέπει να αναφερθεί ότι η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε πολλές φορές και η τιμή του παραπάνω λόγου αποτελεί το μέσο όρο.

Επιπλέον, στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων της βιολογικής λάσπης έδειξε ότι η λάσπη αποτελείται σε ποσοστό 44% από οργανική ύλη και 56% από το ίζημα του υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου.

Από τα παραπάνω είναι φανερό πως η βιολογική επεξεργασία του εξασθενούς χρωμίου πλεονεκτεί της φυσικοχημικής και είναι ανταγωνιστική, αναφορικά με τον χρόνο της απομάκρυνσης των χρωμικών από τις εκροές καθώς και στην ποσότητα της παραγόμενης λάσπης.

Στην περίπτωση της συνεχούς λειτουργίας με ανακυκλοφορία που δοκιμάστηκε μόνο για το πλαστικό πληρωτικό υλικό, εφόσον η χρήση του πλεονεκτεί στην περίπτωση της βιομηχανικής εφαρμογής, οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου είναι σημαντικά μεγαλύτεροι συγκριτικά με τους αντίστοιχους από την τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία, όπως φαίνεται και στον πίνακα 13.2.

Η συνεχής λειτουργία του αντιδραστήρα είναι απαραίτητη για την επεξεργασία υγρών χρωμικών αποβλήτων που παρουσιάζουν συνεχόμενη ροή, παράγονται δηλαδή διαρκώς στις εγκαταστάσεις της μονάδας. Η εφαρμογή της ανακυκλοφορίας βελτίωσε σημαντικά την απόδοση του αντιδραστήρα εφόσον εξασφάλισε μεγαλύτερο χρόνο παραμονής του υγρού ρεύματος στο εσωτερικό της στήλης και κατ'επέκταση και τον χρόνο της ενζυματικής αναγωγικής αντίδρασης του εξασθενούς χρωμίου. Με τη συνεχή λειτουργία με ανακυκλοφορία εξασφαλίζεται η δυνατότητα της συνεχούς βιολογικής ενζυματικής αναγωγής των χρωμικών αποβλήτων στη μονάδα επεξεργασίας και απλοποιούνται ζητήματα χειρισμού και λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας.

### 13.2 Σχεδιασμός εγκατάστασης επεξεργασίας χρωμικών

Για το σχεδιασμό της εγκατάστασης επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων στην Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία Α.Ε., ελήφθησαν υπόψη, μετά την επεξεργασία των δεδομένων του τμήματος Διαχείρισης Υγρών Αποβλήτων του εργοστασίου, η μέση παροχή των χρωμικών αποβλήτων της εταιρείας ( $350 \text{ m}^3/\text{d}$ ) και η μέση συγκέντρωση των παραγόμενων χρωμικών αποβλήτων ( $5 \text{ mg Cr(VI)/L}$ ), από τα οποία προκύπτει ότι η ημερήσια

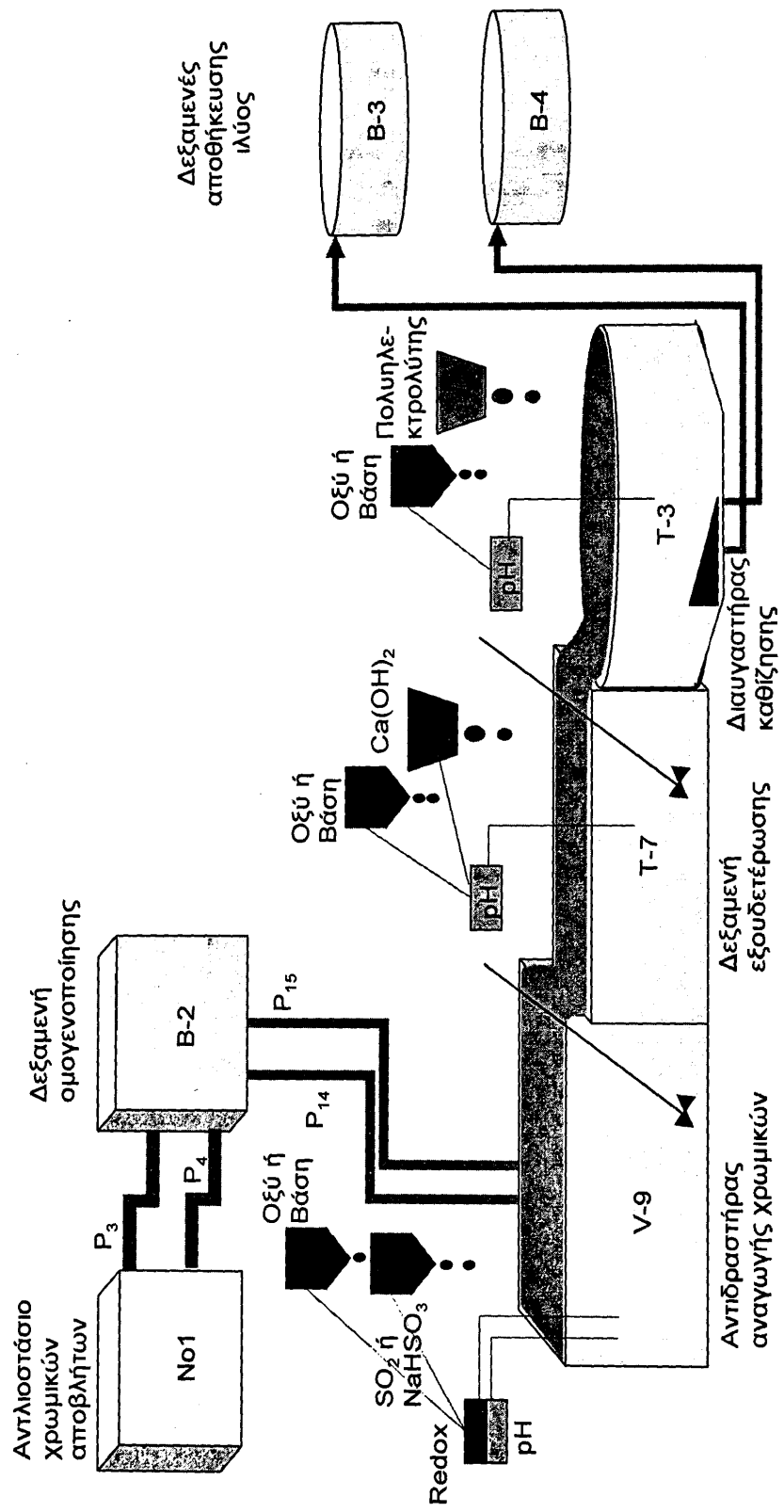
φόρτιση σε εξασθενές χρώμιο είναι περίπου 1.75 kg. Λαμβάνονται επίσης υπόψη ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για συγκέντρωση περίπου 5 mg Cr(VI)/l για το χαλικοδυλιστήριο με πλαστικό πληρωτικό υλικό (751 gr Cr(VI)/m<sup>2</sup>d για την SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία ή/και 1116.5 gr Cr(VI)/m<sup>2</sup>d για συνεχή λειτουργία με ανακυκλοφορία) και το εμβαδόν της επιφάνειας διατομής του χαλικοδυλιστηρίου ( $\pi d^2/4$ ).

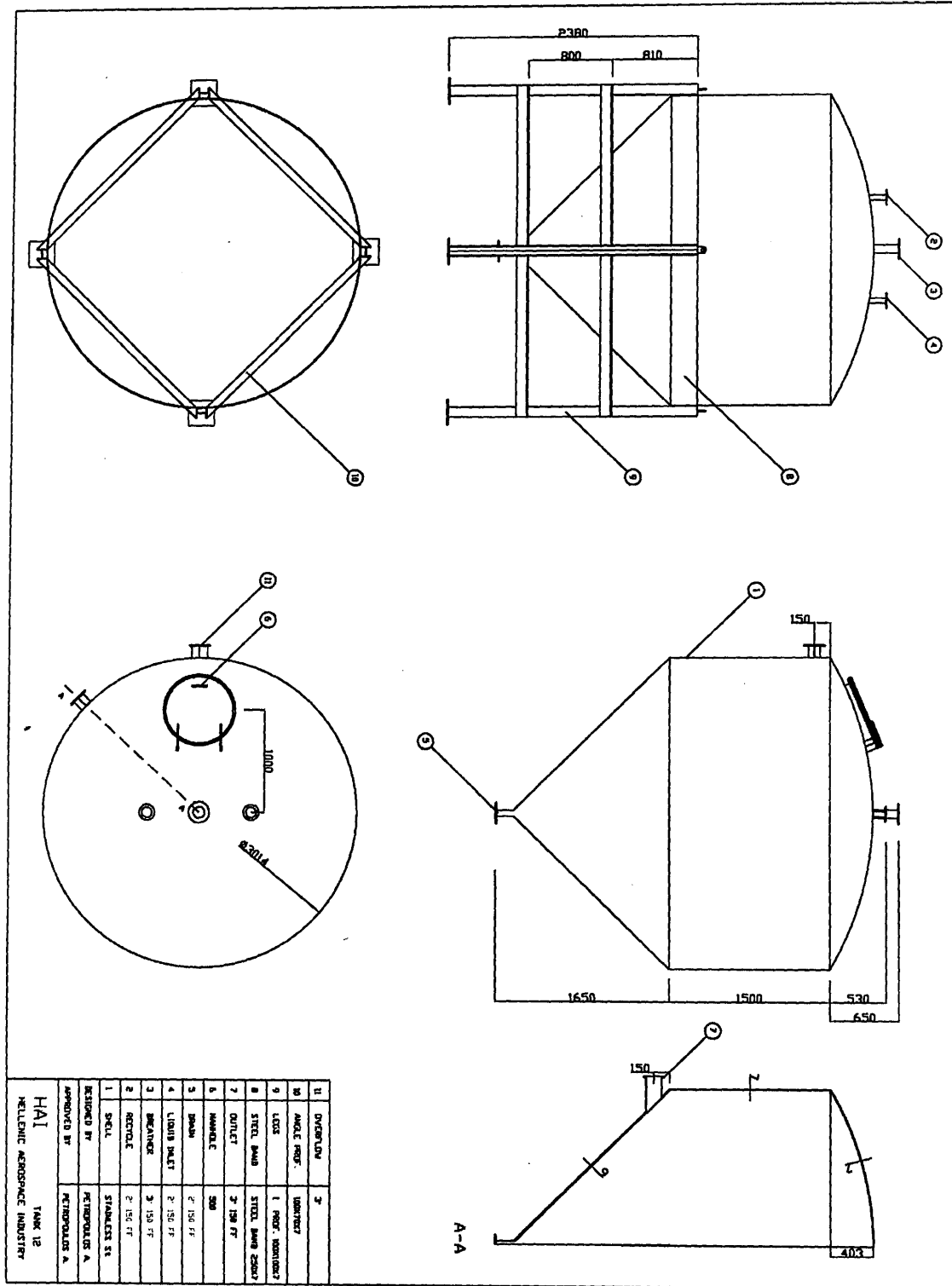
Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, προτείνεται η κατασκευή δύο αντιδραστήρων κυκλικής διατομής με κωνική βάση, πληρωμένους με πλαστικό υλικό εσωτερικής διαμέτρου 1.7 m στην περίπτωση της διακοπτόμενης παροχής χρωμικών αποβλήτων, ή εναλλακτικά εσωτερικής διαμέτρου 1.4 m στην περίπτωση της συνεχούς ροής στην παροχή των χρωμικών αποβλήτων. Τα χρωμικά απόβλητα θα εισέρχονται στο σύστημα των αντιδραστήρων μέσω σωληνώσεων από τη δεξαμενή καθίζησης, που θα προηγείται των αντιδραστήρων. Τα δύο φίλτρα είναι πανομοιότυπα στον τρόπο κατασκευής και λειτουργίας και μπορούν να λειτουργούν ταυτόχρονα σε σειρά ή περιοδικά, ανάλογα με την παροχή των αποβλήτων.

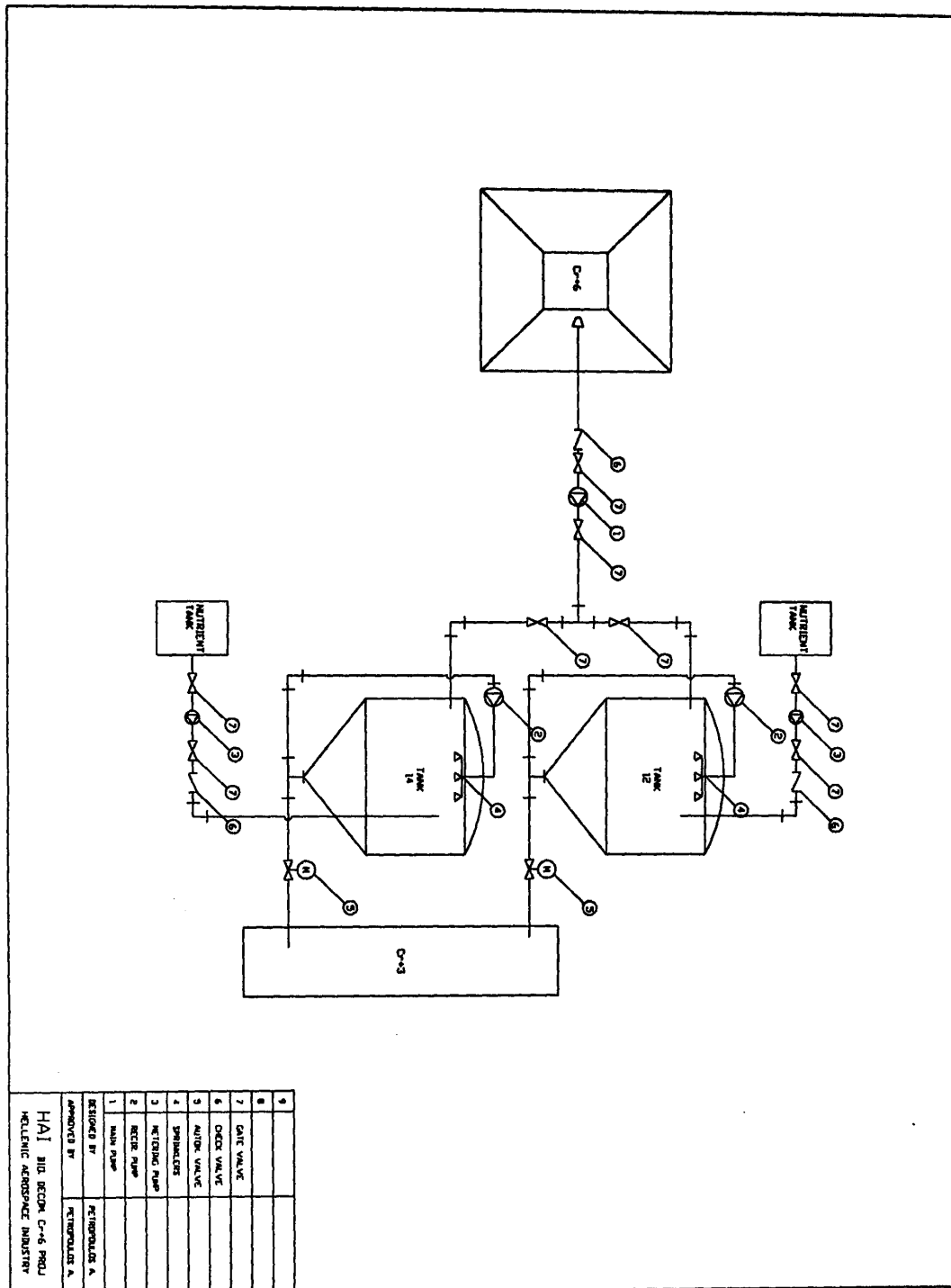
Το βιομηχανικό σχέδιο της εγκατάστασης παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω, όπως σχεδιάστηκε από μηχανικό της εταιρείας,. Η σύγκριση των δύο συστημάτων επεξεργασίας, της χημικής αναγωγής και κατακρήμνισης που περιγράφεται από το διάγραμμα ροής (τρόπος επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων στην Ε.Α.Β. Α.Ε., όπως έχει περιγραφεί αναλυτικά στο Κεφάλαιο 6 και ξαναπαρουσιάζεται εδώ) και της βιολογικής επεξεργασία (το σύστημα βιολογικής επεξεργασίας περιγράφεται με τη βοήθεια του βιομηχανικού σχεδίου), δείχνει πως η μέθοδος της βιολογικής επεξεργασίας απαιτεί σημαντικά μικρότερο αριθμό δεξαμενών (μειωμένες ανάγκες σε εξοπλισμό και χώρο), δεν γίνεται προσθήκη αντιδραστηρίων για τη ρύθμιση του pH και την κατακρήμνιση του ιζήματος, και παρουσιάζει μεγάλη ευκολία στο χειρισμό και τη λειτουργία.



Σχήμα 13.1 Διάγραμμα ροής της εγκατάστασης επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων στην Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία.







## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14

---

---

### Συμπεράσματα και Μελλοντική εργασία





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14: Συμπεράσματα και Μελλοντική εργασία

### 14.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η δυνατότητα της βιολογικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από βιομηχανικού τύπου απόβλητα, που έχουν προέλθει από διεργασίες ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων. Η συνηθέστερη μέθοδος επεξεργασίας των υγρών χρωμικών αποβλήτων είναι η χημική αναγωγή και κατακρήμνιση του εξασθενούς χρωμίου. Η διεργασία ωστόσο αυτή καταλήγει στο σχηματισμό μεγάλων ποσοτήτων λάσπης, που απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία. Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών χρωμικών αποβλήτων παρουσιάζουν τα τελευταία χρόνια μεγάλο ερευνητικό και πρακτικό ενδιαφέρον, εφόσον η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου γίνεται με τη χρήση κατάλληλα επιλεγμένης βιομάζας με τρόπο περισσότερο φιλικό προς το περιβάλλον, με μεγαλύτερο οικονομικό όφελος για τη μονάδα επεξεργασίας (κατασκευή-λειτουργία-συντήρηση) και μεγαλύτερη ευκολία στο χειρισμό της μεθόδου επεξεργασίας.

Στα πλαίσια αυτά, αρχικά αναπτύχθηκε πρωτόκολλο – μεθοδολογία για την ανάπτυξη αερόβιων ετερότροφων ενδογενών βακτηριακών καλλιεργειών ικανών να αναπτύσσονται παρουσία εξασθενούς χρωμίου και να το αναγάγουν στη μορφή του λιγότερο επικίνδυνου και τοξικού τρισθενούς χρωμίου. Οι βακτηριακές καλλιέργειες που αναπτύχθηκαν προήλθαν από τη βιομηχανική ιλύ της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε.. Η πηγή αυτή επιλέχθηκε εφόσον οι μικροοργανισμοί μπορούν με διεργασίες φυσικής επιλογής να εγκλιματιστούν και να αναπτυχθούν ακόμα και σε επιβαρυμένα τοξικά περιβάλλοντα. Ως πηγή άνθρακα επιλέχθηκε το ένυδρο οξικό νάτριο, εφόσον αποτελεί εύκολα βιοαποδομήσιμη πηγή άνθρακα για τους μικροοργανισμούς. Για τη μελέτη και βελτιστοποίηση της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης και ετερογενή βιολογικά συστήματα. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν χαλικοδιωλιστήρια (ημι-βιομηχανικής κλίμακας). Η παραπάνω επιλογή έγινε εφόσον τα ετερογενή βιολογικά συστήματα παρέχουν τα κατάλληλα υποστρώματα για την ανάπτυξη και συγκράτηση των μικροοργανισμών για μεγάλο χρονικό διάστημα στο πληρωτικό υλικό, επιτυγχάνοντας έτσι υψηλές συγκεντρώσεις βιομάζας σε μικρούς όγκους αντιδραστήρων.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα πιλοτικής κλίμακας χαλικοδιυλιστήρια σε λειτουργία τύπου διαδοχικών περιόδων διαλείπουσας λειτουργίας -SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία- (τα στάδια της καθίζησης και της αδράνειας δεν εφαρμόστηκαν στο σύστημά μας) με χρήση δύο διαφορετικών πληρωτικών υλικών. Τα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν ασβεστόχο χαλίκι και πλαστικό πληρωτικό υλικό (ηλεκτρολογικό καλώδιο), με σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες όσον αφορά την ειδική επιφάνεια και το πορώδες. Συγκεκριμένα, το πλαστικό πληρωτικό υλικό είχε διπλάσιο πορώδες από το ασβεστόχο χαλίκι και ακριβώς τη μισή ειδική επιφάνεια. Η συγκέντρωση εισόδου εξασθενούς χρωμίου που εφαρμόστηκε στα πιλοτικής κλίμακας χαλικοδιυλιστήρια, επιλέχθηκε μετά την επεξεργασία των δεδομένων των συγκεντρώσεων των χρωμικών αποβλήτων της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε. στο αρκετά υψηλό όριο ασφάλειας των 30 mg Cr(VI)/L. Τα αποτελέσματα από τα πειράματα αυτά έδειξαν ότι οι μικροοργανισμοί που αναπτύχθηκαν μπορούν να αναγάγουν το εξασθενές χρώμιο μετατρέποντάς το στη μορφή του τρισθενούς χρωμίου καταλήγοντας σε ικανοποιητικούς ρυθμούς απομάκρυνσης.

Ωστόσο, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο συνοδεύτηκε από το σχηματισμό ιζημάτων του υδροξειδίου του τρισθενούς χρωμίου ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ). Η αυξημένη απόθεση των ιζημάτων στο εσωτερικό του φίλτρου προκάλεσε φράξιμο των πόρων και χωρική ανομοιογένεια, με συνέπεια τη μη ικανοποιητική αξιοποίηση της στήλης. Έτσι, μετά την προσκόλληση των μικροοργανισμών στο πληρωτικό υλικό των δύο χαλικοδιυλιστηρίων επιλέχθηκε η εφαρμογή των διαδοχικών περιόδων διαλείπουσας λειτουργίας με ανακυκλοφορία (SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία). Επιτεύχθηκε με τον τρόπο αυτό η ομοιόμορφη κατανομή των ιζημάτων κατά μήκος της στήλης.

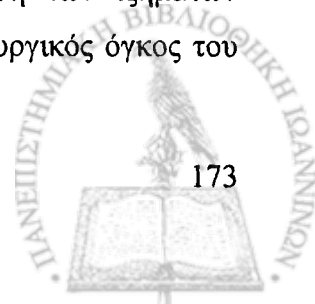
Στο σημείο αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου ανάπτυξης σε αιώρηση για τον προσδιορισμό του ενζυματικού μηχανισμού που λαμβάνει χώρα στις μικτές αερόβιες ετερότροφες βακτηριακές καλλιέργειες. Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν το μηχανισμό της εξωκυτταρικής ενζυματικής αναγωγής, που πιθανώς οφείλεται σε μεταβολικά πρωτεϊνικά προϊόντα που εκκρίνονται από το κυτταρόπλασμα των βακτηριακών κυττάρων και ευθύνονται για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο. Επιπλέον, ο ρυθμός της εξωκυτταρικής ενζυματικής αναγωγής επιταχύνθηκε σημαντικά από την προσθήκη πηγής άνθρακα στην καλλιέργεια. Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνονται και από τη βιβλιογραφία.



Στην τύπου SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου βελτιώθηκαν σημαντικά και για τα δύο πιλοτικής κλίμακας χαλικοδιωλιστήρια και κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η συμπεριφορά και η απόδοση των αντιδραστήρων για ένα μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου 5-100 mg/L, με συγκέντρωση οργανικού άνθρακα 400 mg/L, ώστε να αποφευχθούν περιορισμοί από άνθρακα στο υγρό ρεύμα και κατ' επέκταση στις βακτηριακές καλλιέργειες. Τα πειραματικά αποτελέσματα φανέρωσαν μία γρήγορη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου στα πρώτα λεπτά της διαδικασίας, η οποία είχε άμεση εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου που εφαρμοζόταν κάθε φορά στην είσοδο των αντιδραστήρων. Η παραπάνω παρατήρηση ισχύει και για τα δύο διαφορετικά πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στα πιλοτικής κλίμακας χαλικοδιωλιστήρια.

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις πραγματοποιήθηκε η μοντελοποίηση της διεργασίας της αερόβιας βιολογικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιώντας το μη-γραμμικό κινητικό μοντέλο των δύο ενζύμων που προτάθηκε από τους Viamaajala et al., (2003) και εμπλουτίστηκε από τον Hossain (2006). Η μοντελοποίηση αποτελεί απαραίτητο εργαλείο τόσο για την ολοκληρωμένη κατανόηση των βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σ' ένα σύστημα επεξεργασίας, όσο και γιατί παρέχει τη δυνατότητα της πρόβλεψης της μεταβολής των συγκεντρώσεων των ρύπων στο σύστημα επεξεργασίας. Οι κινητικές παράμετροι προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας το OriginPro 7.0, το οποίο χρησιμοποιώντας μη γραμμικές καμπύλες (Non linear fitting tool), εντοπίζει βέλτιστες τιμές για τις κινητικές παραμέτρους εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο των ελαχίστων τετραγώνων Levenberg-Marquadt. Τα πειραματικά αποτελέσματα και για τα δύο χαλικοδιωλιστήρια πιλοτικής κλίμακας περιγράφονται ικανοποιητικά από το συγκεκριμένο μαθηματικό μοντέλο. Τα δύο διαφορετικά πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν παρουσίασαν παρόμοιους ρυθμούς απομάκρυνσης κατά την SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία, αν και φαίνεται να πλεονεκτεί ελάχιστα το πλαστικό πληρωτικό υλικό, ενώ οι ρυθμοί απομάκρυνσης φθίνουν και για τους δύο αντιδραστήρες καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση εισόδου του εξασθενούς χρωμίου.

Ο τύπος του πληρωτικού υλικού καθορίζει το λειτουργικό όγκο του αντιδραστήρα καθώς και τη συμπεριφορά των μικροοργανισμών, που θα προσκολληθούν στην επιφάνειά του. Το πλαστικό πληρωτικό υλικό είχε μικρότερη ειδική επιφάνεια αλλά το πορώδες του ήταν διπλάσιο από αυτό του χαλικιού. Ο σχηματισμός και η απόθεση των ιζημάτων παρουσίασαν καλύτερη κατανομή σε όλο τον όγκο του φίλτρου. Ο λειτουργικός όγκος του



φίλτρου, στον οποίο κατά κύριο λόγο πραγματοποιείται η ενζυματική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι μεγαλύτερος εξαιτίας του περισσότερου κενού χώρου καταλήγοντας έτσι σε μεγαλύτερες τιμές για τη σταθερά του ρυθμού, αφού η αντίδραση της αναγωγής παραμένει ανεμπόδιστη για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Η ειδική επιφάνεια είναι μια εξίσου σημαντική παράμετρος, η οποία επηρεάζεται δραστικά από το τύπο του πληρωτικού υλικού. Το ασβεστούχο χαλίκι παρέχει στο σύστημα μεγάλη ειδική επιφάνεια ( $A_s=1059 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ), αλλά μικρότερο λειτουργικό όγκο (όγκος επεξεργασμένου αποβλήτου). Η ανάπτυξη του βιοφίλμ είναι περιορισμένη εξαιτίας του μικρότερου κενού χώρου μεταξύ των χαλικιών, ενώ το φράξιμο των πόρων αποτελεί σημαντικό πρόβλημα κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα. Το πλαστικό πληρωτικό υλικό παρέχει σχεδόν τη μισή ειδική επιφάνεια ( $A_s=500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ), αλλά ο λειτουργικός όγκος του αντιδραστήρα είναι σχεδόν διπλάσιος από αυτόν του χαλικιού. Ο μεγαλύτερος κενός χώρος στο εσωτερικό του φίλτρου επιτρέπει τη διαμόρφωση πολύ λεπτών στρωμάτων βιοφίλμ. Επιπλέον, ο σχηματισμός των ιζημάτων και η απόθεσή τους έχουν καλύτερη κατανομή σε ολόκληρο τον εσωτερικό όγκο του φίλτρου, δίνοντας μεγαλύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης για το εξασθενές χρώμιο. Το φράξιμο των πόρων στο χαλικοδιυλιστήριο πιλοτικής κλίμακας με το πλαστικό πληρωτικό υλικό ήταν πιο σπάνιο φαινόμενο σε συχνότητα σε σύγκριση με το ασβεστούχο χαλίκι και συνεπώς η λειτουργία του φίλτρου παρέμενε ανεμπόδιστη για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Σε βιομηχανικό επίπεδο η παραγωγή χρωμικών αποβλήτων μπορεί να είναι συνεχής ή διακοπτόμενη ανάλογα με τη συχνότητα των διεργασιών επιμετάλλωσης, επομένως η μέθοδος επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει την παράμετρο αυτή στο σχεδιασμό της μονάδας. Στην περίπτωση της διακοπτόμενης παροχής χρωμικών αποβλήτων από τα λουτρά επιμεταλλώσεων η SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία αποτελεί τον ενδεδειγμένο τρόπο λειτουργίας της μονάδας βιολογικής επεξεργασίας. Στην περίπτωση όμως της συνεχούς παραγωγής χρωμικών αποβλήτων από τα λουτρά επιμεταλλώσεων η συνεχής λειτουργία εξασφαλίζει τη διαρκή βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, απομακρύνοντας με ασφάλεια τον ρύπο από τις εκροές.

Επομένως, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η συνεχής λειτουργία των χαλικοδιυλιστηρίων πιλοτικής κλίμακας για την περίπτωση συνεχούς ροής στην παροχή των υγρών χρωμικών αποβλήτων της εταιρείας. Ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ήταν  $201.2 \text{ g Cr(VI)/m}^2\text{d}$ , με παροχή  $30 \text{ ml/min}$  και απόδοση του φίλτρου  $99.97\%$  και με καθοδική ροή του υγρού ρεύματος. Για μεγαλύτερες παροχές, ο ρυθμός απομάκρυνσης παρουσίασε σημαντική μείωση. Η μείωση των ρυθμών απομάκρυνσης



σε μεγαλύτερες παροχές κατά την συνεχή λειτουργία, αποδόθηκε στον μικρό χρόνο παραμονής του υγρού στο εσωτερικό του χαλικοδυλιστηρίου, με συνέπεια τη μείωση του χρόνου της ενζυματικής αντίδρασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (υγρό ρεύμα).

Στη συνέχεια στο χαλικοδυλιστήριο πιλοτικής κλίμακας με το πλαστικό πληρωτικό υλικό εφαρμόστηκε η συνεχής λειτουργία με ανακυκλοφορία. Η συνεχής λειτουργία με ανακυκλοφορία δοκιμάστηκε μόνο στον αντιδραστήρα με το πλαστικό πληρωτικό υλικό, εφόσον η χρήση του στην περίπτωση της SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία έδωσε τον μεγαλύτερο ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου  $754.5 \text{ g Cr(VI)/m}^2\text{d}$  για μέση συγκέντρωση εισόδου του εξασθενούς χρωμίου  $5.5 \text{ mg Cr(VI)/L}$ . Η παροχή του δικτύου που εφαρμόστηκε ήταν  $60 \text{ ml/min}$  και σταδιακά αυξήθηκε στα  $900 \text{ ml/min}$ , η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα στην είσοδο του φίλτρου παρέμενε σταθερή στα  $200 \text{ ppm}$ , ενώ η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν περίπου σταθερή στα  $5.5 \text{ mg Cr(VI)/L}$ , τιμή συγκέντρωσης που αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή συγκέντρωσης των πραγματικών χρωμικών αποβλήτων της Ελληνική Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε..

Οι ρυθμοί απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου όπως προέκυψαν πειραματικά ( $1116.5 \text{ g Cr(VI)/m}^2\text{d}$ , με παροχή  $900 \text{ ml/min}$  και απόδοση του φίλτρου  $100\%$ ) φανερώνουν ότι η συνεχής λειτουργία με ανακυκλοφορία για το χαλικοδυλιστήριο πιλοτικής κλίμακας με το πλαστικό πληρωτικό υλικό είναι πολύ υψηλοί συγκριτικά με αυτούς που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία, ξεπερνώντας σημαντικά και τους ρυθμούς των αντίστοιχων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου κατά τη εφαρμογή της τύπου SBR λειτουργίας με ανακυκλοφορία. Ωστόσο, για παροχή αποβλήτου μεγαλύτερη από  $900 \text{ ml/min}$  το φίλτρο πλημμύριζε και ήταν αδύνατη η ομαλή λειτουργία του. Η εφαρμογή της ανακυκλοφορίας βελτίωσε σημαντικά την απόδοση του αντιδραστήρα εφόσον αύξησε το χρόνο παραμονής του υγρού ρεύματος στο εσωτερικό της στήλης και κατ' επέκταση και τον χρόνο της ενζυματικής αναγωγικής αντίδρασης του εξασθενούς χρωμίου.

Επόμενη σειρά πειραμάτων ήταν εκείνα για τον προσδιορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα τόσο στην SBR λειτουργία με ανακυκλοφορία όσο και στη συνεχή λειτουργία με ανακυκλοφορία. Η βέλτιστη τιμή συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα προσδιορίστηκε πειραματικά στα  $200 \text{ mg/L}$  και για τους δύο τρόπους λειτουργίας.

Τα πειραματικά αποτελέσματα από τη μελέτη της ταυτόχρονης απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου και της φαινόλης φανερώνουν πως είναι εφικτή η ταυτόχρονη απομάκρυνση των δύο αυτών επικίνδυνων ρύπων στον ίδιο πιλοτικής κλίμακας χαλικοδυλιστήριο και μάλιστα για σημαντικά μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων φαινόλης.

Συμπερασματικά, φαίνεται από τα παραπάνω πως η βιολογική ενζυματική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι εφικτή, απολύτως αποτελεσματική και ανταγωνιστική διεργασία απομάκρυνσης σε χαλικοδιυλιστήρια πιλοτικής κλίμακας με τη χρήση μικτών αερόβιων ετερότροφων ενδογενών βακτηριακών καλλιεργειών. Η ροή της παροχής των υγρών χρωμικών αποβλήτων σε επίπεδο πλέον βιομηχανικής εφαρμογής θα προσδιορίσει τον τρόπο λειτουργίας του αντιδραστήρα (συνεχής ή διακοπτόμενη). Επιπλέον, το πλαστικό πληρωτικό υλικό κρίνεται ως περισσότερο εύχρηστο, λειτουργικό και οικονομικό στην περίπτωση της βιομηχανικής εφαρμογής του υπό μελέτη βιολογικού συστήματος επεξεργασίας. Το προτεινόμενο βιολογικό σύστημα επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων δεν επιβαρύνει το περιβάλλον, υπάρχει ωστόσο και το ζήτημα της παραγόμενης βιολογικής λάσπης, που αν μελλοντικά μελετηθεί επισταμένως και αντιμετωπιστεί, τότε η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης θα αποτελεί την πιο ενδεδειγμένη περιβαλλοντικά και οικονομικά λύση στην αντιμετώπιση της τοξικότητας των χρωμικών αποβλήτων.



## 14.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής αναφορικά με τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε χαλικοδιωλιστήρια πιλοτικής κλίμακας με διαφορετικά πληρωτικά υλικά, αποτελούν το έναυσμα για προτάσεις για μελλοντική εργασία, ώστε να συνεχιστεί η έρευνα σχετικά με τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

Οι προτάσεις αυτές αφορούν την ολοκλήρωση της μελέτης της ταυτόχρονης απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου και της και φαινόλης κυρίως σε μικροβιολογικό επίπεδο, ώστε να κατανοηθεί σε βάθος η σύσταση και η συμπεριφορά της μικτής βακτηριακής κοινότητας, καθώς και η μοντελοποίηση της διεργασίας απομάκρυνσης των δύο ρύπων. Ενδιαφέρον θα είχε και η μελέτη της ταυτόχρονης βιολογικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου με ρύπους που συναντώνται στο ίδιο βιομηχανικό απόβλητο (κυανιούχα απόβλητα) στα πλαίσια ενός πιο ολοκληρωμένου συστήματος επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

Επιπλέον, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η ίδια τεχνολογία, δηλαδή η χρήση χαλικοδιωλιστηρίου πιλοτικής κλίμακας για τη μελέτη της ταυτόχρονης βιολογικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου με άλλα επικίνδυνα βαρέα μέταλλα (Cd, Pb, Zn).

Ιδιαίτερα σημαντικό ζήτημα είναι αυτό που αφορά στη μελέτη της χρήσης συστημάτων για την περαιτέρω επεξεργασία της βιολογικής ύλης, όπως προκύπτει από τη διεργασία της βιολογικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, και την παραγωγή ενέργειας.

Η ολοκλήρωση αυτών των μελετών θα οδηγήσει σε ολοκληρωμένα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας επικίνδυνων και τοξικών ρύπων, ικανών να επιτυγχάνουν την ασφαλή, αποτελεσματική και πιο οικονομική απομάκρυνση των βιομηχανικών ρύπων από το περιβάλλον.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ





## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ελληνική

- Μαρκαντωνάτος Γ.Π., (1990), Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα.
- Κατεργασία και επικάλυψη μετάλλων, Οδηγός Ορθής Πρακτικής για την Ελαχιστοποίηση Αποβλήτων, Life Περιβάλλον, <http://www.sbbe.gr>



- Agrawal A., Kumar V., Pandey B.D., (2006), Remediation options for the treatment of electroplating and leather tanning effluent containing chromium- A review. *Mineral processing & Extractive Metall. Rev.*, 27, 99-130.
- Aksu Z., Akpınar D., (2001), Competitive biosorption of phenol and chromium (VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 7, 183-193.
- Aksu Z., Bulbul G., (1998), Investigation of the combined effects of external mass transfer and biodegradation rates on phenol removal using immobilized *P. putida* in a packed-bed column reactor. *Enzyme and Microbial Technology*, 22, (5), 397-403.
- Aksu Z., Gonen F., Demicran Z., (2002), Biosorption of Chromium (VI) ions by Mowital B3OH resin immobilized activated sludge in a packed-bed: comparison with granular activated carbon. *Process Biochemistry*, 38, 175-786.
- Altschul S.F., Maden T.L., Schaffer A.A., Zhang, J., Zhang Z., Miller W. and Lipman D.J., (1997), Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs. *Nucleic Acids Research*, 25, (17), 3389-402.
- Anderson R.A., (1997), Chromium as an essential nutrient for humans. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26, (1), 535-541.
- Antizar-Ladislao B., Galil N.I., (2003a), Simulation of bioremediation of chlorophenols in a sandy aquifer. *Water Research*, 37, 238-244.
- APHA, AWWA and WPCF, (1989), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17<sup>th</sup> edition. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington, D.C.
- Asatiani N.V., Abuladze M.K., Kartvelishvili T.M., Bakradze N.G., Sapojnikova N.A., Tsibakhashvili N.Ya., Tadatadze L.V., Lejava L.V., Asanishvili L.L., Holman H.Y., (2004), Effect of chromium (VI) action on *Arthrobacter oxydans*. *Current Microbiology*, 49, 321-326.
- Baral A., Engelken R.D., (2002), Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. *Environmental Science and Policy*, 5, (2), 121-133.
- Bard A.J., Parsons R., Jordan J., (1985), *Standard potentials in aqueous solutions*, IUPAC, New York, USA.

- Bartlett R. J., (1991), Chromium cycling in soils and water: links, gaps and methods. *Environmental Health Perspective*, 92, 17-24.
- Bhide J.V., Dhakephalkar P.K., Paknikar K.M., (1996), Microbiological process for the removal of Cr(VI) from chromate bearing cooling tower effluent. *Biotechnology Letters*, 18, 667-672.
- Breeze V.G., (1973), Land reclamation and river pollution problems in the Croal Valley caused by waste from chromate manufacture. *Journal of Applied Ecology*, 10, (2), 513-525.
- Camargo F.A.O., Okeke B.C., Bento F.M., Frankenberger W.T., (2005), Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. *Applied soil ecology*, 29, 193-202.
- Cassano A., Drioli E., Molinari R., (1997), Recovery and reuse of chemicals in unhairing, degreasing and chromium tanning processes by membranes. *Desalination*, 113, 251-261.
- Cassano A., Drioli E., Molinari R., Bertolutti C., (1996), Quality improvement of recycled chromium in the tanning operation by membrane processes. *Desalination*, 108, 193-203.
- Cervantes C., Campos-Garcia J., Devars S., Gutierrez-Corona F., Loza-Tavera H., Torres-Guzman J.C., Moreno-Sanchez R., (2001), Interactions of Cr with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 335-347.
- Chakravarti A.K., Chowdhury S.B., Chakrabarty S., Chakrabarty T., Mukherjee D.C., (1995), Liquid membrane multiple emulsion process of chromium (VI) separation from waste waters. *Colloid and Surfaces*, 103, 59-71.
- Chandrasekhar K., Chary N.S., Kamala C.T., Rajini Supriya K., Rameshwar Rao T., (2002), Application of *Garcinia cambogia*, a plant biomass for chromium removal and speciation studies. *International Journal of Environmental Studies*, 5, 1-6.
- Chang I.S., Kim B.H., (2007), Effect of sulphate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulphate-rich condition. *Chemosphere*, 68, 218-226.
- Chen J.M., Hao O.J., (1997), Biological removal of aqueous hexavalent chromium. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 69, 70-76.
- Chen Y., Gu G., (2005), Preliminary studies on continuous chromium (VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process. *Bioresource Technology*, 96, 1713-1721.



- Cheung K.H., Gu J.-D., (2007), Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, 8-15.
- Chirwa E.M., Wang Y.T., (2000), Simultaneous chromium (VI) reduction and phenol degradation in an anaerobic consortium of bacteria. *Water Research*, 34, (8), 2376-2384.
- Chirwa E.M., Wang Y.T., (2001), Simultaneous chromium (VI) reduction and phenol degradation in a fixed-film coculture bioreactor: reactor performance. *Water Research*, 35, (8), 1921-1932.
- Chirwa E.M.N., Wang Y., (1997), Hexavalent Chromium reduction by *Bacillus sp.* in a packed bed bioreactor. *Environmental Science and Technology*, 31, (5), 1446-1451.
- Chmielewski A.G., Urbanski T.S., Migdal W., (1997), Separation technologies for metal recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy*, 45, 333-344.
- Chrysochoou M., Dermatas D., (2006), Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 20-33.
- Chung J., Nerenberg R., Rittmann B.E., (2006), Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. *Water Research*, 40, 1634-1642.
- Chung T.P., Liu W.T., Juang R.S., (2004), Effects of substrate induction and added carbon source on phenol degradation by *Pseudomonas putida*. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 35, (4), 409-416.
- Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances report for the International Union of Pure and Applied Chemistry in *Isotopic Compositions of the Elements 1989*, (1998). *Pure and Applied Chemistry*, 70, 217,
- Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA), 2005, NTP 11<sup>th</sup> Report on Carcinogens, NTP Substance Profiles.
- Coogan T., Motz J., Snyder C., Squibb K.S., Costa M., (1991), Differential DNA-protein crosslinking in lymphocytes and liver following chronic drinking water exposure of rats to potassium chromate. *Toxicological Applied Pharmacology*, 109, 60-72.
- Corbett G.E., Finley B.L., Paustenbach D.J., Kerger B.D., (1997), Systemic uptake of chromium in human volunteers following dermal contact with hexavalent chromium (22 mg/l). *Journal of exposure analysis and environment epidemiology*, 7, (2), 179-189.

- Darrie G., (2001), Commercial extraction technology and process waste disposal in the manufacture of chromium chemicals from ore. *Environmental Geochemistry and Health*, 23, (3), 187-193.
- Dermatas D., Moon D.H., (2006), Chromium leaching and immobilization in treated soils. *Environmental Engineering Science*, 23, (1), 77-87.
- Dermou E., Velissariou A., Xenos D., Vayenas D.V., (2005), Biological chromium (VI) reduction using a trickling filter. *Journal of Hazardous Materials*, B126, 78-85.
- Eary L.E., Rai D., (1986), The kinetics of Cr(VI) reduction to Cr(III) by ferrous iron-containing solids. *The Geological Society of America Abstracts Programs*, 18, (6), 591.
- Eary L.E., Rai D., (1987), Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science and Technology*, 21, 1187-1193.
- Ekenberg M., Martander H., Welander T. (2005), Biological reduction of Hexavalent chromium- A field study. *Water Environmental Research*, 77, (4), 425-428.
- Elangovan R., Abhipsa S., Rohit B., Ligy P. and Chandraraj K., (2006), Reduction of Cr(VI) by a *Bacillus sp.* *Biotechnology Letters*, 28, 247-252.
- Elbetieha A., Al-Hamood M.H., (1997), Long-term exposure of male and female mice to trivalent and hexavalent chromium compounds: effect on fertility. *Toxicology*, 116, 39-47.
- EEC-Official Journal of the European Communities, (1980), No 80/779.
- EEC-Official Journal of the European Communities, (1998) L330- Directive 98/83/EC.
- Fein J.B., Kemmer K., Fowle D.A., Cahill J., Boyanov M., Bunker B., (2002), Non-metabolic reduction of Cr(VI) by bacterial surfaces under nutrient-absent conditions. *Geomicrobiology Journal*, 19, (3), 369-382.
- Flegal R., Last J., McConell E., Schenker M., Witschi H., (2001), Scientific review of toxicological and human health issues related to the development of a public health goal for chromium (VI). Report prepared for the Chromate toxicity review committee, 6.
- Francisco R., Alpoim M.C., Morais P.V., (2002), Diversity of chromium-resistant and-reducing bacteria in a chromium-contaminated sludge. *Journal of Applied Microbiology*, 92, 837-843.
- Fulladosa E., Desjardin V., Murat J-C., Goudron R., Villaescusa I., (2006), Cr(VI) reduction into Cr(III) as a mechanism to explain the low sensitivity of *Vibrio fischeri* bioassay to detect chromium pollution. *Chemosphere*, 65, 644-650.



- Funjie K., Hu H.Y., Xia H., Tanaka Y., Urano K., Ohtake H., (1996), Optimal operation of bioreactor system developed for the treatment of chromate wastewater using *Enterobacter cloacae* HO-1. *Water Science and Technology*, 34, 178-182.
- Furr A.K., Kelly W.C., Bache C.A., Gutenmann W.H., Lisk D.J., (1976), Multielement uptake by vegetables and millet grown in pots on fly ash amended soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 24, (4), 885-888.
- Gadd G.M., (1990), Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*, 46, (8), 834-840.
- Ganguli A., Tripathi A.K., (1999), Survival and chromate reducing ability of *Pseudomonas aeruginosa* in industrial effluent. *Letters in Applied Microbiology*, 28, (1), 76-80.
- Gao M., Levy L.S., Faux S.P., Ching A.T., Braithwaite R.A., Brown S.B., (1994), Use of molecular epidemiological techniques in a pilot study on workers exposed to chromium. *Occupational Environmental Medicine*, 51, (10), 663-668.
- Goswami M., Shivaraman N., Singh R.P., (2005), Microbial metabolism of 2-chlorophenol, phenol and p-cresol by *Rhodococcus erythropolis* M1 in co-culture with *Pseudomonas fluorescens* P1. *Microbiological Research*, 160, (2), 101-109.
- Greenwood N.N., Earnshaw A., (1997), *Chemistry of the elements*, 2<sup>nd</sup> edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.
- Guertin J., Jacobs J.A., Avakian C.P., (2005), *Chromium (VI) Handbook*, CRC Press, Florida.
- Guha H., Jayachandran K., Maurrasse F., (2001), Kinetics of chromium (VI) reduction by a type strain *Shewanella alga* under different growth conditions. *Environmental Pollution*, 115, 209-218.
- Goulhen F., Gloter A., Guyot F., Bruschi M., (2006), Cr(VI) detoxification by *Desulfovibrio vulgaris* strain Hildenborough: microbe-metal interactions studies. *Applied Microbial and Cell Physiology*, 71, 892-897.
- Hammer J.M., Hammer J.M.J., (2001), *Water and Wastewater Technology*, Fourth Edition.
- Hao O.J., Chen J.M., Davis A.P., Al-Ghusain I.A., Phull K.K. and Kim M.H. (1991), Biological fixed-film systems. *Research Journal WPCF*, 63, 388-394.

- Herzbrun P.A., Irvine R.L., Malinowski K.C., (1985), Biological treatment of hazardous waste in sequencing batch reactors. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 57, (12), 1163-1167.
- Hollemann A.F., Wiberg E., (2001), "Inorganic chemistry" Academic press, 2001, New York.
- Hossain Md. Akram, (2006), Graphical estimation of the dual- enzyme kinetic parameters for Cr(VI) reduction. *Chemosphere*, 63, 171-174.
- Hu M.Z.-C., Norman J.M., Faison B.D., Reeves M.E., (1996), Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU: characterization and comparison studies. *Biotechnology and Bioengineering*, 51, (2), 237-247.
- Humphries A.C., Nott K.P., Hall L.D., Macaskie L.E., (2005), Reduction of Cr(VI) by immobilized cells of *Desulfovibrio vulgaris* NCIMB 8303 and *Microbacterium* sp. NCIMB 13776. *Biotechnology and Bioengineering*, 90, (5), 589-596.
- Irvine R.L., Ketchum L.H., Arora M.L., Barth E.F., (1985), An organic loading study of full-scale Sequencing Batch Reactors. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 57, (8), 847-853.
- Ishibashi Y., Cervantes C., Silver S., (1990), Chromium reduction in *Pseudomonas putida*. *Applied and Environmental Microbiology*, 56, (7), 2268-2270.
- Ivankovic S., Preussmann R., (1975), Absence of toxic and carcinogenic effects after administration of high doses of chromic oxide pigment in subacute and long-term feeding experiments in rats. *Food Cosmetic Toxicology*, 13, (3), 347-351.
- Johnson C.A., Xyla A.G., (1991), The oxidation of chromium (III) to chromium (VI) on the surface of manganite ( $\gamma$ -MnOOH). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2861-2866.
- Kanojia R.K., Junaid M., Murthy R.C., (1998), Embryo and fetotoxicity of hexavalent chromium: a long-term study. *Toxicology Letters*, 95, 165-172.
- Kim J.H., Oh K.K., Lee S.T., Kim S.W., Hong S.I., (2002), Biodegradation of phenol and chlorophenols with defined mixed culture in shake-flasks and a packed bed reactor. *Process Biochemistry*, 37, 1367-1373.
- Kotas J. and Stasicka Z. (2000), Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107 (3), 263-283.
- Krishna Rama K., Philip L., (2005), Bioremediation of Cr(VI) in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, B121, 109-117.



- Ksheminska H.P., Honkar T.M., Gayda G.Z., Gonchar M.V., (2006), Extra-cellular chromate-reducing activity of the yeast cultures. *Central European Journal of Biology*, 1, (1), 137-149.
- Kumar A., Kumar S., Kumar S., (2005), Biodegradation kinetics of phenol and catechol using *Pseudomonas putida* MTCC 1194. *Biochemical Engineering Journal*, 22, (2), 151-159.
- Kumaran P., Parachuri Y.L., (1997), Kinetics of phenol biotransformation. *Water Research*, 31, (1), 11-22.
- Lakatos J., Brown S.D., Snape C.E., (2002), Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams. *Fuel*, 81, 691-698.
- Lee K.P., Ulrich C.E., Geil R.G., Trochimowicz H.J., (1989), Inhalation toxicity of chromium dioxide dust to rats after two years exposure. *Science of the Total Environment*, 86, (1-2), 83-108.
- Lee S.E., Lee J.-U., Lee J.S., Chon H.T., (2006), Effects of indigenous bacteria on Cr(VI) reduction in Cr-contaminated sediment with industrial wastes. *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 41-44.
- Lekang O., Kleppe H. (2000), Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media. *Aquacultural Engineering*, 21, (3), 181-199.
- Lin Y.H., Lee K.K., (2001), Verification of anaerobic biofilm model for phenol degradation with sulphate reduction. *Journal of Environmental Engineering*, 127, 119-125.
- Littorin M., Welinder H., Hutlberg B., (1984), Kidney function in stainless steel welders. *International Archives of Occupational Environmental Health*, 53, (3), 279-282.
- Liu C., Gorby Y.A., Zachara J.M., Fredrickson J.K., (2002), Reduction kinetics of Fe(III), Co(III), U(VI), Cr(VI), and Tc(VII) in cultures of dissimilatory metal-reducing bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, 80, (6), 637-649.
- Mabbett A.N., Lloyd J.R., Macaskie L.E., (2002), Effect of complexing agents on reduction of Cr(VI) by *Desulfovibrio vulgaris* ATCC 29579. *Biotechnology and Bioengineering*, 79, (4), 389-397.
- Marchesi J.R., Sato T., Weightman A.J., Martin T.A., Fry J.C., Hiom S.J. and Wade W.G., (1998), Design and evaluation of useful bacterium-specific PCR primers that amplify genes coding for bacterial 16S rRNA. *Applied and Environmental Microbiology*, 64, 795-799.



- Megharaj M., Avudainayagam S., Naidu R., (2003), Toxicity of hexavalent chromium and its reduction by bacteria isolated from soil contaminated with tannery waste. *Current Microbiology*, 47, 51-54.
- Metcalf and Eddy, (2003), *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse*, 4<sup>th</sup> edition. McGraw-Hill, New York.
- Mohamed M.M., Hatfield K., (2005), Modeling microbial-mediated reduction in batch reactors. *Chemosphere*, 59, 1207-1217.
- Mukhopadhyay B., Sundquist J., Schmitz J.R., (2007), Removal of Cr(VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II). *Journal of Environmental Management*, 82, 66-76.
- Munn S.J., Aschberger K., Cosgrove O., Pakalin S., Paya-Perez A., Schwarz-Schulz B., Vegro S., (2006), European Union risk assessment report, phenol, Vol. 64, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Myers C.R., Carstens B.P., Antholine W.E., Myers J.M., (2000), Chromium (VI) reductase activity is associated with the cytoplasmic membrane of anaerobically grown *Shewanella putrefaciens* MR-1. *Journal of Applied Microbiology*, 88, 98-106.
- Nieboer E., Jusys A.A., (1988), Chromium in natural and human environments. Wiley Interscience, New York, 21-81.
- Nkhalambayausi-Chirwa E.M., Wang Y.T., (2004), Modeling hexavalent chromium removal in a *Bacillus* sp. fixed-film bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 87, (7), 874-883.
- Nriagu J.O., Pacyna J.M., (1988), Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134-139.
- O'Brien J.T., Fornisaglio J.L., Ceryak S., Patierno R.S., (2002), Effect of Hexavalent chromium on the survival and cell cycle distribution of DNA repair-deficient *S. cerevisiae*. *DNA repair*, 1, 617-627.
- Oboirien B.O., Amigun B., Ojumu T.V., Ogunkunle O.A., Adetunji O.A., Betiku E., Solomon B.O., (2005), Substrate inhibition kinetics of phenol degradation by *Pseudomonas aeruginosa* and *Pseudomonas fluorescens*. *Biotechnology*, 4, 56-61.
- Pal A., Dutta S., Paul A.K., (2005), Reduction of hexavalent chromium by cell-free extract of *Bacillus sphaericus* AND 303 isolated from serpentine soil. *Current Microbiology*, 51, 327-330.



- Palmer C.D., Puls R.W., (1994), Natural attenuation of Hexavalent chromium in groundwater and soils: ground water issue. *Environmental Protection Agency*, EPA/540/S-94/505, 13.
- Park D., Yun Y.-S., Park J.M., (2005), Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia sp.* *Chemosphere*, 60, 1356-1364.
- Pattanapitpaisal P., Brown, N.L., Macaskie L.E., (2001), Chromate reduction and 16S rRNA identification of bacteria isolated from a Cr(VI)-contaminated site. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57, (1-2), 257-261.
- Polymenakou P.N., Stephanou E.G., (2005), Effect of temperature and additional carbon sources on phenol degradation by an indigenous soil *Pseudomonad*. *Biodegradation*, 16, 403-413.
- Powell R.M., Puls S.K., Hightower S.K., Sabatini D.A., (1995), Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanism for substrate remediation. *Environmental Science and Technology*, 29, 1913-1922.
- Qasim S.R., (1999), *Wastewater Treatment Plants, Planning, Design and Operation*, 2<sup>nd</sup> Edition, Technomic Publishing Company, Pennsylvania, U.S.A.
- Raghava R.J., Prasad B.G.S., Narasimhan V., Ramasami T., (1989). Electrodialysis in the recovery and reuse of chromium from industrial effluents. *Journal of Membrane Science*, 46, 215-224.
- Rai D., Eary L.E., Zachara J.M., (1989), Environmental Chemistry of chromium. *Science of the Total Environment*, 86, (1-2), 15-23.
- Rai D., Sass B.M., Moore D.A., (1987), Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium hydroxide. *Inorganic Chemistry*, 26, 345-349.
- Ruotolo L.A.M., Liao A.A., Gubulin J.C, (2004), Reaction rate and electrochemical stability of conducting polymer films used for the reduction of hexavalent chromium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, (12), 1259-1263.
- Ruotolo L.A.M., Santos-Junior D.S., Gubulin J.C, (2006), Electrochemical treatment of effluents containing Cr(VI). Influence of pH and current on the kinetic. *Water Research*, 40, 1555-1560.
- Saleh F.Y., Parkerton T.F., Lewis R.V., Huang J.H., Dickson K.L., (1989), Kinetics of chromium transformations in the environment. *Science of the Total Environment*, 86, 25-41.

- Santos V.L., Linardi V.R., (2004), Biodegradation of phenol by a filamentous fungi isolated from industrial effluents-identification and degradation potential. *Process Biochemistry*, 39, 1001-1006.
- Shakoory A.R., Makhdoom M., Haq R.U., (2000), Hexavalent chromium reduction by a dichromate-resistant gram-positive bacterium isolated from effluents of tanneries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 348-351.
- Shen H., Wang Y.T., (1994), Modeling hexavalent chromium reduction in *Escherichia coli* 33456. *Biotechnology and Bioengineering*, 43, 293-300.
- Shen H., Wang Y.T., (1995), Hexavalent chromium removal in two-stage bioreactor system. *Journal of Environmental Engineering*, 121, (11), 798-804.
- Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H., (1994), *Inorganic Chemistry* 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford University Press, Oxford.
- Smith W.A., Apel W.A., Petersen J.N., Peyton B.M., (2002), Effect of carbon and energy source on bacterial chromate reduction. *Bioremediation Journal*, 6, (3), 205-215.
- Srinath T., Verma T., Ramteke P.W., Garg S.K., (2002), Chromium(VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere*, 48, 427-435.
- Srivastava S., Thakur I.S., (2006), Evaluation of biosorption potency of *Acinetobacter* sp. for removal of hexavalent chromium from tannery effluent. *Biodegradation*, DOI 10.1007/s10532-006-9096-0.
- Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Mamais D., Karivali M., Lekkas T.D., (2003), Chromium species behaviour in the activated sludge process. *Chemosphere*, 52, 1059-1067.
- Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Mamais D., Lekkas T.D., (2004), Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems. *Chemosphere*, 57, 1069-1077.
- Stollenwerk K.G., Grove D.B., (1985), Adsorption and desorption of Hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado. *Journal of Environmental Quality*, 14, 396-399.
- Sultan S., Hasnain S., (2007), Reduction of toxic hexavalent chromium by *Ochrobactrum intermedium* strain SDCr-5 stimulated by heavy metals. *Bioresource Technology*, 98, 340-344.
- Suzuki Y., Homma K., Minami M., Yoshikawa H., (1984), Distribution of chromium in rats exposed to hexavalent chromium and trivalent chromium aerosols. *Industrial Health*, 22, 261-267.



- Tandon R.K., Crisp P.T., Ellis J., (1984), Effect of pH chromium (VI) species in solution. *Talanta* 31, 227-228.
- Thacker U., Parikh R., Shouche Y., Madamwar D., (2007), Reduction of chromate by cell-free extract of *Brucella* sp. Isolated from Cr(VI) contaminated sites. *Bioresource Technology*, 98, (8), 1541-1547.
- Thaker U., Parikh R., Shouche Y., Madamwar D., (2006), Hexavalent chromium reduction by *Providencia* sp.. *Process Biochemistry*, 41, 1332-1337.
- Tor A., Buyukerkek T., Cengeloglu Y., Ersoz M., (2004), Simultaneous recovery of Cr(III) and Cr(VI) from the aqueous phase with ion-exchange membranes. *Desalination*, 171, 233-241.
- Tziotzios G., Lyberatos G., Pavlou S., Vayenas D.V., (2007), Modelling of biological phenol removal in draw-fill reactors using suspended and attached growth olive pulp bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation*, article in press.
- Tziotzios G., Teliou M., Kaltsouni V., Lyberatos G., Vayenas D.V., (2005), Biological phenol removal using suspended growth and packed bed reactors. *Biochemical Engineering Journal*, 26, 65-71.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), (1997), Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils.
- Vainshtein M., Kusch P., Mattusch J., Vatsourina A., Wiessner A., (2003), Model experiments on the microbial removal of chromium from contaminated groundwater. *Water Research*, 37, 1401-1405.
- Vayenas D.V., Lyberatos G., (1994), A novel model for nitrifying trickling filters. *Water Research*, 28, (6), 1275-1284.
- Venu Vinod A., Venkat Reddy G., (2005), Simulation of biodegradation process of phenolic wastewater at higher concentrations in a fluidized-bed bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 24, (1), 1-10.
- Verschoor M.A., Bragt P.C., Herber R.F.M., Zielhuis R.L., Zwennis W.C.M., (1988), Renal function of chrome-plating workers and welders. *International Archives of Occupational Environmental Health*, 60, (1), 67-70.
- Verschueren (1996), Handbook of Environmental data on organic chemicals, 3<sup>rd</sup> edition, Van Nostrand Reinhold.

- Viamajala S., Peyton B.M., Apel W.A., Petersen J.N., (2002a), Chromate Reduction in *Shewanella oneidensis* MR-1. Is an Inducible Process Associated with Anaerobic Growth. *Biotechnology Progress*, 18, 290-295.
- Viamajala S., Peyton B.M., Apel W.A., Petersen J.N., (2002b), Chromate/nitrite interactions in *Shewanella oneidensis* MR-1: Evidence for multiple hexavalent chromium [Cr(VI)] reduction mechanisms dependent on physiological growth conditions. *Biotechnology and Bioengineering*, 78, 770-778.
- Viamajala S., Peyton B.M., Petersen J.N., (2003), Modeling Chromate Reduction in *Shewanella oneidensis* MR-1: Development of a Novel Dual-Enzyme Kinetic Model. *Biotechnology and Bioengineering*, 83 (7), 790-797.
- Viera M., Curutchet G., Donati E., (2003), A combined bacterial process for the reduction and immobilization of chromium. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52, 31-34.
- Viti C., Pace A., Giovannetti L., (2003), Characterization of Cr(VI)-resistant bacteria isolated from chromium contaminated soil by tannery activity. *Current Microbiology*, 46, 1-5.
- Wang Y., Shen H., (1997), Modelling Cr(VI) reduction by pure bacterial cultures. *Water Research*, 31 (4), 727-732.
- Wang Y., Xiao C., (1995), Factors affecting hexavalent chromium reduction in pure cultures of bacteria. *Water Research*, 29 (11), 2467-2474.
- Wang Y.T., Chirwa E.M., (1998), Simultaneous removal of Cr(VI) and phenol in chemostat culture of *E.coli* ATCC 33456 and *P.putida* DMP-1. *Water Science and Technology*, 38, (8-9), 113-119.
- Waterman P.G., Mole S., (1994), Analysis of phenolic plant metabolites, In: Lawton J.H., Likens J.E., *Methods in ecology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Winter M., webelements: History of chromium, <http://www.webelements.com>.
- Yan J., Jianping W., Hongmei L., Suliang Y., Zongding H., (2005), The biodegradation of phenol at high initial concentration by the yeast *Candida tropicalis*. *Biochemical Engineering Journal*, 24, (3), 243-247.
- Zachara J.M., Ainsworth C.C., Cowan C.E., Resch C.T., (1989), Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. *Soil Science Society of America Journal*, 53, 418-428.
- Zachara J.M., Cowan C.E., Schmidt R.L., Ainsworth C.C., (1988), Chromate adsorption on kaolinite. *Clay Mineralogy*, 36, 317-326.



- Zachara J.M., Girvin D.C., Schmidt R.L., Resch C.T., (1987), Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in presence of major ground water ions. *Environmental Science and Technology*, 21, 589-594.



## Ηλεκτρονικές διευθύνσεις

- Chemical Education Division groups, <http://chemed.chem.purdue.edu>
- <http://chemistry.about.com>
- <http://en.wikipedia.org>
- <http://www.fasc.net/images/chromite>
- <http://www.ruf.rice.edu>
- Integrated Risk Information System (IRIS), (1998a), Toxicological review of Hexavalent chromium, in support of summary information on the IRIS: USEPA, 6, 47.
- Integrated Risk Information System (IRIS), (1998b), Chromium (VI), CASRN 18540-29-9, 13-15.
- International Chromium Development Association, (2007), <http://www.chromium-asoc.com>
- International Union of Pure and Applied Chemistry, (2007), [http://www.iupac.org/index\\_to.html](http://www.iupac.org/index_to.html)
- Khitrov G., Jaeger R., (2001), Chromium toxicity, Department of toxicology NYU, [http://www.nyu.edu/classes/jaeger/chromium\\_toxicity.htm](http://www.nyu.edu/classes/jaeger/chromium_toxicity.htm)
- Lin C., (2000), A chemical kinetic mechanism for chromium transformations in natural water. Lamar University, Beaumont, TX, <http://even.tamuk.edu/STEC2000/Che-Jenlin.htm>, 17 p.
- Medical Management Guidelines (MMG) for phenol, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), <http://www.atsdr.cdc.gov>
- Toxicological profile for chromium, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Statement (ATSDR) (2000), <http://www.atsdr.cdc.gov>
- Toxicological profile for phenol, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1998), <http://www.atsdr.cdc.gov>
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), (1997), Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils, Office of Solid Waste and Emergency Response. <http://www.epa.gov>
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), (2002), Toxicological review of phenol, Washington DC, <http://www.epa.gov>



- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), (2004), List of drinking water contaminants and MCLs, U.S. Environmental Protection Agency, Office of ground water and drinking water, <http://www.epa.gov/safewater/mcl.ht-ml#mcls>
- U.S. Geological survey, <http://minerals.usgs.gov>
- Webelements periodic table of the Elements, <http://www.webelements.com>
- Winter M., (2004), History of chromium-Web Elements, <http://www.webelements.com>
- [www.microbiology.unh.edu](http://www.microbiology.unh.edu)
- [www.mindfully.org/Pesticide/Hexavalent-Chromium](http://www.mindfully.org/Pesticide/Hexavalent-Chromium)
- [www.mineralinfo.org/mineraux/chromite.htm](http://www.mineralinfo.org/mineraux/chromite.htm)
- [www.neutralite.com/allergies.html](http://www.neutralite.com/allergies.html)
- [www.science.marshall.edu](http://www.science.marshall.edu)
- [www.vietsciences.free.fr](http://www.vietsciences.free.fr)



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



## I. Πρωτόκολλο Ανάπτυξης Μικροοργανισμών

- ✓ Δείγμα 10g λάσπης από ΕΑΒ.

(Η Βιομηχανική λάσπη δεν περιέχει καθόλου εξασθενές χρώμιο.)

- ✓ Προσθήκη 1000 ml νερού βρύσης.
- ✓ Προσθήκη θρεπτικών.
- ✓ Προσθήκη 1g yeast extract (προστίθεται μόνο μία φορά στην αρχή της καλλιέργειας).
- ✓ Ρύθμιση pH διαλύματος στην τιμή 7.
- ✓ Πλήρης ανάδευση και αερισμός.

## II. Παρασκευή Θρεπτικού Διαλύματος

Το θρεπτικό μέσο παρασκευάζεται με την προσθήκη των παρακάτω χημικών ουσιών σε 1000 ml πόσιμου νερού.

- ✓ 1.0 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Fluka Chemical)
- ✓ 5.0 g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Fluka Chemical)
- ✓ 0.2 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Riedel-de Haen)
- ✓ 0.5 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (Fluka Chemical)
- ✓ 0.001 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Riedel-de Haen)
- ✓ 0.001 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Riedel-de Haen)



### III. Χημικά Αντιδραστήρια

#### Stock solution Cr(VI) συγκέντρωσης 500 mg/L

Παρασκευάζεται με την προσθήκη 0.1414 g 99.5% ξηρού (στους 103°C για 2 ώρες στο πυριαντήριο)  $K_2Cr_2O_7$  (Sigma Chemical Co) σε 100 ml Milli-Q water.

#### Standard solution Cr(VI) συγκέντρωσης 5 mg/L

Παρασκευάζεται με την προσθήκη 1 ml το Stock διάλυμα σε 100 ml Milli-Q water.

#### Diphenyl Carbazide Solution

Παρασκευάζεται με την προσθήκη 0.25 g από το 1,5-diphenyl-carbazide reagent (Fluka Chemical) σε 50 ml καθαρής ακετόνης 97-99%. Το αντιδραστήριο φυλάσσεται σε σκοτεινή φιάλη και μπορεί να διατηρηθεί μόνο για 4 ημέρες.

#### Αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό των πρωτεϊνών

- Copper reagent: Παρασκευάζεται διαλύοντας 20 gm άνυδρου ανθρακικού νατρίου σε 260 ml νερού, 0.4 gm κρυσταλλικού θεικού χαλκού σε 20 ml νερού και 0.2 gm κιτρικού νατρίου σε 20 ml νερού, τα τρία διαλύματα αναμιγνύονται αποτελώντας το Copper reagent.
- SDS reagent: Παρασκευάζεται με τη διάλυση 1 gm SDS (sodium dodecyl sulfate) σε 100 ml νερού.
- NaOH 1N: Παρασκευάζεται με τη διάλυση 4 gm NaOH σε 100 ml νερού.
- Lowry reagent: Παρασκευάζεται με την ανάμιξη των παραπάνω αντιδραστηρίων ως εξής: 3 μέρη Copper reagent, 1 μέρος SDS reagent και 1 μέρος NaOH 1N. Το νέο αντιδραστήριο θα πρέπει να παρασκευάζεται κάθε φορά εκ νέου μόλις πριν την χρήση του.
- Folin reagent 0.2N: Παρασκευάζεται με την ανάμιξη 10 ml 2N Folin reagent σε 90 ml νερού και διατηρείται για αρκετούς μήνες σε σκοτεινή φιάλη.

#### Stock Albumin Bovine

Πρωτεϊνικό διάλυμα Αλβουμίνης (1 mg/ml).

#### IV. Προσδιορισμός Χαρακτηριστικών των Πληρωτικών Υλικών Χαλικοδιυλιστηρίων Πιλοτικής Κλίμακας

##### i. Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας ( $A_s$ )

Η ειδική επιφάνεια των χαλικιών μετρήθηκε σύμφωνα με την ακόλουθη μέθοδο. Χρησιμοποιήθηκε δείγμα 50 χαλικιών. Αρχικά υπολογίστηκε ο συνολικός όγκος των χαλικιών μετρώντας τον όγκο του υγρού που εκτοπίζουν σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο. Στη συνέχεια για τον προσδιορισμό της συνολικής επιφάνειας των χαλικιών μετρήθηκαν σε κάθε χαλίκι (ακανόνιστο σχήμα) με χρήση παχυμέτρου οι διάμετροι ως προς διάφορες κατευθύνσεις και υπολογίστηκε μία μέση διάμετρος. Έτσι κάθε χαλίκι θεωρήθηκε σαν σφαίρα με μια μέση διάμετρο και στη συνέχεια υπολογίστηκε η συνολική επιφάνεια των χαλικιών. Η ειδική επιφάνεια ορίζεται ως το πηλίκο της συνολικής επιφάνειας των 50 χαλικιών δια του συνολικού τους όγκου. Με όμοιο τρόπο υπολογίστηκε και η ειδική επιφάνεια των πλαστικών τεμαχίων κυλινδρικού σχήματος.

Η ειδική επιφάνεια του πλαστικού πληρωτικού υλικού υπολογίστηκε ως εξής: πλαστικό ηλεκτρολογικό καλώδιο μήκους 28.305 m κόπηκε σε κομμάτια μήκους 1.5 cm. Προέκυψαν 1887 κομμάτια στα οποία προσδιορίστηκε η συνολική επιφάνεια, ενώ στη συνέχεια υπολογίστηκε ο όγκος του κάθε κυλίνδρου/τεμαχίου καθώς και το εμβαδόν της επιφάνειας του (Σχήμα 7.4). Ο λόγος του εμβαδού της επιφάνειας του κάθε κυλίνδρου/τεμαχίου προς τον όγκο του, δίνει την ειδική επιφάνεια του πλαστικού πληρωτικού υλικού, όπως φαίνεται και στον παρακάτω τύπο:

$$A_s = \frac{\text{εμβαδόν επιφάνειας τεμαχίου}}{V_{\text{τεμαχίου}}}$$

##### Ειδική Επιφάνεια Ασβεστολιθικών Χαλικιών

$A_s = \text{επιφάνεια 50 χαλικιών} / V \text{ που εκτοπίζεται}$

$$= 50 \cdot 4\pi r^2 / V \text{ που εκτοπίζεται}$$

$$= 50 \cdot 4 \cdot 3.14 \cdot 2.75^2 \text{ mm}^2 / 4.484 \text{ ml}$$

$$= 1059 \text{ mm}^2/\text{ml} \cdot 1 \text{ m}^2/10^6 \text{ mm}^2 \cdot 10^6 \text{ ml}/1 \text{ m}^3$$

$$A_s = 1059 \text{ m}^2/\text{m}^3$$



### Ειδική Επιφάνεια Πλαστικών Τεμαχίων

$A_s =$  επιφάνεια 50 πλαστικών / V που εκτοπίζεται

$$= 50 \cdot 2\pi r \cdot h / V \text{ που εκτοπίζεται}$$

$$= 50 \cdot 2 \cdot 3.14 \cdot 0.6 \cdot 3.02 \cdot 100 \text{ mm}^2 / 113,7 \text{ ml}$$

$$= 500 \text{ mm}^2/\text{ml} \cdot 1 \text{ m}^2/10^6 \text{ mm}^2 \cdot 10^6 \text{ ml}/1 \text{ m}^3$$

$$A_s = 500 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

### ii. Μέτρηση Πορώδους ( $\epsilon$ )

Χρησιμοποιώντας ένα δείγμα χαλικιών μετρήθηκε ο όγκος που καταλαμβάνουν σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο. Ο όγκος αυτός είναι το άθροισμα του πραγματικού όγκου των χαλικιών και του κενού χώρου. Στη συνέχεια τα χαλίκια αυτά τοποθετήθηκαν σε έναν άλλο κύλινδρο με νερό και μετρήθηκε ο όγκος του νερού που εκτοπίζουν, δηλαδή μετρήθηκε ο πραγματικός όγκος των χαλικιών. Η διαφορά του συνολικού όγκου από τον πραγματικό όγκο των χαλικιών δίνει τον όγκο του κενού χώρου μεταξύ των χαλικιών. Το πηλίκο της διαφοράς του συνολικού μείον τον πραγματικό όγκο των χαλικιών διά τον συνολικό όγκο, δίνει το πορώδες του χαλικοδωλιστηρίου για το συγκεκριμένο πληρωτικό υλικό. Με παρόμοιο τρόπο υπολογίστηκε και το πορώδες για το πλαστικό πληρωτικό υλικό. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε πολλές φορές και στη συνέχεια με το μέσο όρο των τιμών εκτιμήθηκε το πορώδες του φίλτρου για κάθε πληρωτικό υλικό.

### Πορώδες Ασβεστολιθικών Χαλικιών

$$\epsilon = V_{ολ} - V_{χαλικιών} / V_{ολ}, \text{ όπου } V_{ολ} = V_{χαλικιών} + V_{αέρα}$$

$$\epsilon = 0.4$$

### Πορώδες Πλαστικών Τεμαχίων

$$\epsilon = V_{ολ} - V_{πλαστικών} / V_{ολ}, \text{ όπου } V_{ολ} = V_{πλαστικών} + V_{αέρα}$$

$$\epsilon = 0.8$$

## V. Κατασκευή Πρότυπης Καμπύλης Βαθμονόμησης για την μέτρηση του Cr(VI)

Έχοντας παρασκευάσει το Stock και το Standard διάλυμα, επιλέγεται και η αντίστοιχη περιοχή συγκεντρώσεων για τα πρότυπα διαλύματα, η οποία στην προκειμένη περίπτωση θα κυμαίνεται από 0.04ppm έως 4ppm.

Χρησιμοποιώντας τον νόμο της Αραίωσης, η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων γίνεται ως εξής:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \leftrightarrow C_{\text{standard}} * V_1 = C_{\text{διαλύματος}} * V_2 \quad (1)$$

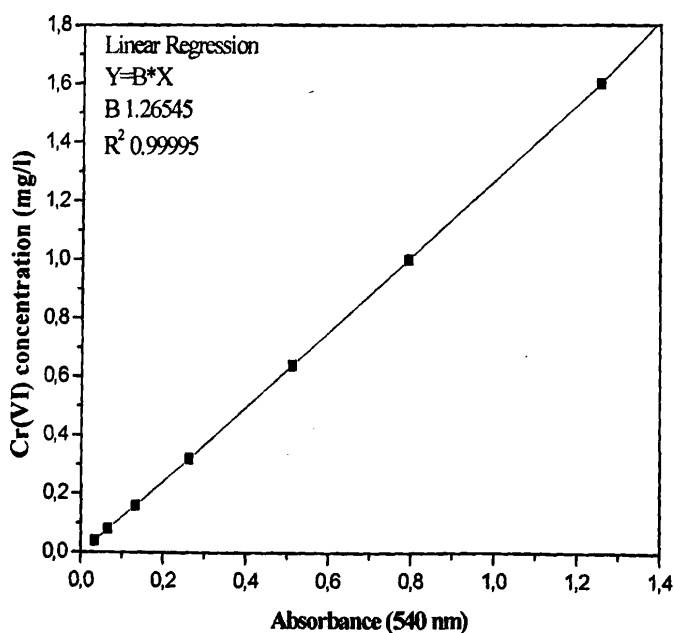
Με  $V_2=50$  ml και  $C_{\text{standard}}=5$  ppm, σταθερά για όλο το εύρος των τιμών των συγκεντρώσεων στα δείγματα.

1. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=0.04$  ppm, ο ζητούμενος όγκος  $V_1$  του Standard διαλύματος που θα πρέπει να προστεθεί στο δείγμα, τελικού όγκου  $V_2=50$  ml, θα είναι:  $(1) \rightarrow 5 \text{ ppm} * V_1 = 0.04 \text{ ppm} * 50 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.04 \text{ ppm} * 50 \text{ ml} / 5 \text{ ppm} \rightarrow V_1 = 0.4 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(50 \text{ ml} - 0.4 \text{ ml}) = 49.6 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 0.4 ml από το Standard διάλυμα, με ανάδευση πάντα.
2. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=0.08$  ppm, η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  με τον ίδιο τρόπο, γίνεται:  $(1) \rightarrow 5 \text{ ppm} * V_1 = 0.08 \text{ ppm} * 50 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.08 \text{ ppm} * 50 \text{ ml} / 5 \text{ ppm} \rightarrow V_1 = 0.8 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(50 \text{ ml} - 0.8 \text{ ml}) = 49.2 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 0.8 ml από το Standard διάλυμα.
3. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=0.16$  ppm, η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 5 \text{ ppm} * V_1 = 0.16 \text{ ppm} * 50 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.16 \text{ ppm} * 50 \text{ ml} / 5 \text{ ppm} \rightarrow V_1 = 1.6 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(50 \text{ ml} - 1.6 \text{ ml}) = 48.4 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 1.6 ml από το Standard διάλυμα.
4. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=0.32$  ppm, η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 5 \text{ ppm} * V_1 = 0.32 \text{ ppm} * 50 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.32 \text{ ppm} * 50 \text{ ml} / 5 \text{ ppm} \rightarrow V_1 = 3.2 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(50 \text{ ml} - 3.2 \text{ ml}) = 46.8 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 3.2 ml από το Standard διάλυμα.
5. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=0.64$  ppm, η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 5 \text{ ppm} * V_1 = 0.64 \text{ ppm} * 50 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.64 \text{ ppm} * 50 \text{ ml} / 5 \text{ ppm} \rightarrow V_1 = 6.4 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(50 \text{ ml} - 6.4 \text{ ml}) = 43.6 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 6.4 ml από το Standard διάλυμα.
6. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=1$  ppm, η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 5 \text{ ppm} * V_1 = 1 \text{ ppm} * 50 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 1 \text{ ppm} * 50 \text{ ml} / 5 \text{ ppm} \rightarrow V_1 = 10 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(50 \text{ ml} - 10 \text{ ml}) = 40 \text{ ml}$  milli-Q water προστίθενται 10 ml από το Standard διάλυμα.



7. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=1.6 \text{ ppm}$ , η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 5 \text{ ppm} \cdot V_1=1.6 \text{ ppm} \cdot 50 \text{ ml} \rightarrow V_1=1.6 \text{ ppm} \cdot 50 \text{ ml} / 5 \text{ ppm} \rightarrow V_1=16 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(50 \text{ ml}-16 \text{ ml})=34 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 16 ml από το Standard διάλυμα.
8. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=2.24 \text{ ppm}$ , η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 5 \text{ ppm} \cdot V_1=2.24 \text{ ppm} \cdot 50 \text{ ml} \rightarrow V_1=2.24 \text{ ppm} \cdot 50 \text{ ml} / 5 \text{ ppm} \rightarrow V_1=22.4 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(50 \text{ ml}-22.4 \text{ ml})=27.6 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 22.4 ml από το Standard διάλυμα.
9. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=3.52 \text{ ppm}$ , η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 5 \text{ ppm} \cdot V_1=3.52 \text{ ppm} \cdot 50 \text{ ml} \rightarrow V_1=3.52 \text{ ppm} \cdot 50 \text{ ml} / 5 \text{ ppm} \rightarrow V_1=35.2 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(50 \text{ ml}-35.2 \text{ ml})=14.8 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 35.2 ml από το Standard διάλυμα.
10. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=4 \text{ ppm}$ , η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 5 \text{ ppm} \cdot V_1=4 \text{ ppm} \cdot 50 \text{ ml} \rightarrow V_1=4 \text{ ppm} \cdot 50 \text{ ml} / 5 \text{ ppm} \rightarrow V_1=40 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(50 \text{ ml}-40 \text{ ml})=10 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 40 ml από το Standard διάλυμα.

Αφού παρασκευαστούν τα παραπάνω πρότυπα διαλύματα, ακολουθείται για αυτά η μεθοδολογία μέτρησης του Cr(VI), χωρίς να μεσολαβήσει η διήθηση τους, έτσι ώστε στην συνέχεια να κατασκευαστεί η πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Στη συνέχεια κατασκευάζεται η γραφική παράσταση, έχοντας στον άξονα y τις τιμές των συγκεντρώσεων και στον άξονα x τις αντίστοιχες τιμές των απορροφήσεων. Η ζητούμενη καμπύλη βαθμονόμησης, είναι της μορφής  $y=\beta \cdot x$  και με συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  να προσεγγίζει τη μονάδα.



## VI. Κατασκευή Πρότυπης Καμπύλης Βαθμονόμησης για την Μέτρηση Πρωτεϊνών

Από το Stock Albumin Bovine, ζυγίστηκαν 0.2248 g και διαλύθηκαν σε 1 ml Milli-Q water με ισχυρή ανάδευση. Έπειτα ακολούθησε αραιώση του παραπάνω διαλύματος σε 20 ml Milli-Q water, ώστε να παρασκευαστεί ένα νέο Standard διάλυμα πρωτεΐνης συγκέντρωσης 11.24 mg/ml. Για τη κατασκευή της πρότυπης καμπύλης αναφοράς ακολούθησαν διαδοχικές αραιώσεις σε περιοχή συγκεντρώσεων από 0.5 έως 11 mg/ml.

Χρησιμοποιώντας το νόμο της Αραιώσης, η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων γίνεται ως εξής:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \leftrightarrow C_{\text{standard}} * V_1 = C_{\text{διαλύματος}} * V_2 \quad (1)$$

Με  $V_2=1$  ml και  $C_{\text{standard}}=11.24$  mg/ml, σταθερά για όλο το εύρος των τιμών των συγκεντρώσεων στα δείγματα.

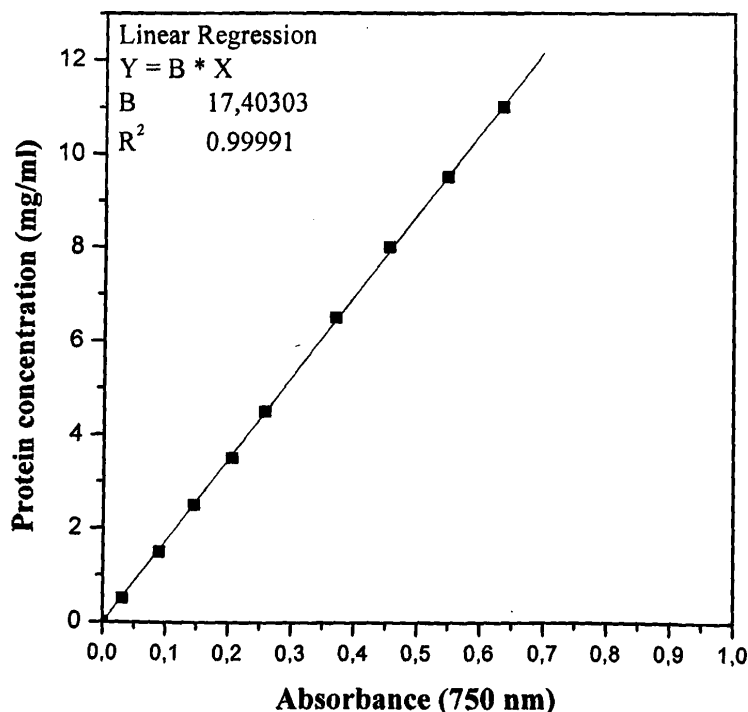
1. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=0.5$  mg/ml, ο ζητούμενος όγκος  $V_1$  του Standard διαλύματος που θα πρέπει να προστεθεί στο δείγμα, τελικού όγκου  $V_2=1$  ml, θα είναι:  $(1) \rightarrow 11.24 \text{ mg/ml} * V_1 = 0.5 \text{ mg/ml} * 1 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.044 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(1 \text{ ml} - 0.044 \text{ ml}) = 0.956 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 0.044 ml από το Standard διάλυμα, με ανάδευση πάντα.
2. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=1.5$  mg/ml, η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  με τον ίδιο τρόπο, γίνεται:  $(1) \rightarrow 11.24 \text{ mg/ml} * V_1 = 1.5 \text{ mg/ml} * 1 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.133 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(1 \text{ ml} - 0.133 \text{ ml}) = 0.867 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 0.133 ml από το Standard διάλυμα.
3. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=2.5$  mg/ml, η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 11.24 \text{ mg/ml} * V_1 = 2.5 \text{ mg/ml} * 1 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.222 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(1 \text{ ml} - 0.222 \text{ ml}) = 0.778 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 0.222 ml από το Standard διάλυμα.
4. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=3.5$  mg/ml, η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 11.24 \text{ mg/ml} * V_1 = 3.5 \text{ mg/ml} * 1 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.311 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(1 \text{ ml} - 0.311 \text{ ml}) = 0.689 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 0.311 ml από το Standard διάλυμα.
5. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=4.5$  mg/ml, η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 11.24 \text{ mg/ml} * V_1 = 4.5 \text{ mg/ml} * 1 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.4 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(1 \text{ ml} - 0.4 \text{ ml}) = 0.6 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 0.4 ml από το Standard διάλυμα.
6. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=6.5$  mg/ml, η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 11.24 \text{ mg/ml} * V_1 = 6.5 \text{ mg/ml} * 1 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.578 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(1 \text{ ml} - 0.578 \text{ ml}) = 0.422 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 0.578 ml από το Standard διάλυμα.





7. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=8 \text{ mg/ml}$ , η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 11.24 \text{ mg/ml} \cdot V_1 = 8 \text{ mg/ml} \cdot 1 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.711 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(1 \text{ ml} - 0.711 \text{ ml}) = 0.289 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 0.711 ml από το Standard διάλυμα.
8. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=9.5 \text{ mg/ml}$ , η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 11.24 \text{ mg/ml} \cdot V_1 = 9.5 \text{ mg/ml} \cdot 1 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.845 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(1 \text{ ml} - 0.845 \text{ ml}) = 0.155 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 0.845 ml από το Standard διάλυμα.
9. Για  $C_{\text{διαλύματος}}=11 \text{ mg/ml}$ , η εξίσωση (1) λύνοντας ως προς  $V_1$  γίνεται:  $(1) \rightarrow 11.24 \text{ mg/ml} \cdot V_1 = 11 \text{ mg/ml} \cdot 1 \text{ ml} \rightarrow V_1 = 0.978 \text{ ml}$ . Άρα σε  $(1 \text{ ml} - 0.978 \text{ ml}) = 0.022 \text{ ml}$  Milli-Q water προστίθενται 0.978 ml από το Standard διάλυμα.

Μετά την παρασκευή των παραπάνω δειγμάτων, προστίθενται 1.2 ml του αντιδραστηρίου Lowry και 0.6 ml του αντιδραστηρίου Folin σε όλα τα διαλύματα της καθαρής πρωτεΐνης. Τα διαλύματα αυτά αναδεύονται ισχυρά και αφήνονται σε ηρεμία για 20-30 min, σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ακολουθεί ο φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός τους, έναντι του τυφλού, σε μήκος κύματος 750 nm. Στη συνέχεια κατασκευάζεται η γραφική παράσταση, έχοντας στον άξονα y τις τιμές των συγκεντρώσεων και στον άξονα x τις αντίστοιχες τιμές των απορροφήσεων.



## VII. Κατασκευή Πρότυπης Καμπύλης Βαθμονόμησης για τη Μέτρηση της Βιομάζας

Με εμβόλιο από την τελευταία αραιωμένη φιάλη υγρής καλλιέργειας λάσπης της ΕΑΒ (χωρίς  $K_2Cr_2O_7$ ), παρασκευάστηκαν 7 νέες φιάλες τελικού όγκου 1 L ως εξής:

Φιάλη	A	B	Γ	Δ	Ε	Z	H
Αραιώση	1/2	1/5	1/10	1/20	1/50	1/100	1/200
Εμβόλιο (ml)	500	200	100	50	20	10	5
Tap water (ml)	500	800	900	950	980	990	995

Από την κάθε φιάλη έγινε διήθηση διαφορετικού όγκου δείγματος και ταυτόχρονα μετρήθηκαν η βιομάζα από τη διαφορά βάρους των φίλτρων πριν και μετά τη διήθηση, η οπτική απορρόφηση της βιομάζας (600 nm) και η οπτική απορρόφηση των πρωτεϊνών (750 nm).

Φιάλη	A	B	Γ	Δ	Ε	Z	H
Φίλτρα (No)	1	2	3	4	5	6	7
Διήθ. δείγμα (ml)	25	30	60	110	210	385	500
Φίλτρα Π.Δ. (g)	0.0694	0.0707	0.0701	0.0730	0.0719	0.0728	0.0725
Φίλτρα Μ.Δ. (g)	0.0741	0.0737	0.0737	0.0765	0.0746	0.0742	0.0732
Βιομάζα (g)	0.0047	0.0030	0.0036	0.0035	0.0027	0.0014	0.0007
O.D. <sub>600</sub> (abs)	0.494	0.204	0.102	0.051	0.018	0.008	0.004

O.D. 540 (abs)	0.0025	0.023	0.033	0.026	0.022	0.015	0.012
-------------------	--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Τέλος, υπολογίστηκαν:

- ✓ Η συγκέντρωση της βιομάζας προκύπτει από το πηλίκο της διαφοράς του βάρους των φίλτρων πολλαπλασιασμένο επί 1000 διά τον όγκο του διηθημένου δείγματος.
- ✓ Η συγκέντρωση των πρωτεϊνών σύμφωνα με την πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για την μέτρηση πρωτεϊνών.

### VIII. Κατασκευή Πρότυπης Καμπύλης Βαθμονόμησης για τη Μέτρηση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα

Ολικός οργανικός άνθρακας (T.O.C.): Η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα γινόταν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του οξικού νατρίου (πηγή άνθρακα) τόσο στις υγρές καλλιέργειες όσο και στο υγρό ρεύμα των βιολογικών φίλτρων, σύμφωνα με το *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater* (APHA et al., 1989), χρησιμοποιώντας το όργανο Total Organic Carbon Analyzer (TOC - V<sub>CSH</sub>, SHIMAZDU Corporation, Japan). Για τις μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα, γινόταν διήθηση των δειγμάτων με μεμβράνη 0.45μm Millipore filters (GN-6 Metrical Grid 47mm, Pall Corporation). Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) αναφέρεται στο σύνολο των περιεχόμενων οργανικών ενώσεων ενός υγρού αποβλήτου, δηλαδή τόσο των βιοδιασπάσιμων (που προσδιορίζεται με την μέτρηση του BOD<sub>5</sub>), όσο και των μη-βιοδιασπάσιμων ενώσεων και δίνεται από τη σχέση:

$$TOC=TC-IC$$

όπου TOC: Total Organic Carbon, TC: Total Carbon, IC: Inorganic Carbon.

Για τις ακριβείς μετρήσεις των δειγμάτων, έγιναν δύο πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης. Μία βαθμονόμηση γίνεται για τη μέτρηση του TC (Total Carbon) με διαλύματα που έχουν προέλθει από stock διάλυμα (potassium hydrogen phthalate) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού άνθρακα και μία βαθμονόμηση γίνεται για τη μέτρηση του IC (Inorganic Carbon) με διαλύματα από το αντίστοιχο stock διάλυμα (sodium hydrogen carbonate) του IC. Οι δύο βαθμονομήσεις που έγιναν ήταν δέκα σημείων και παρουσιάζονται παρακάτω.

#### Παρασκευή διαλυμάτων για TC:

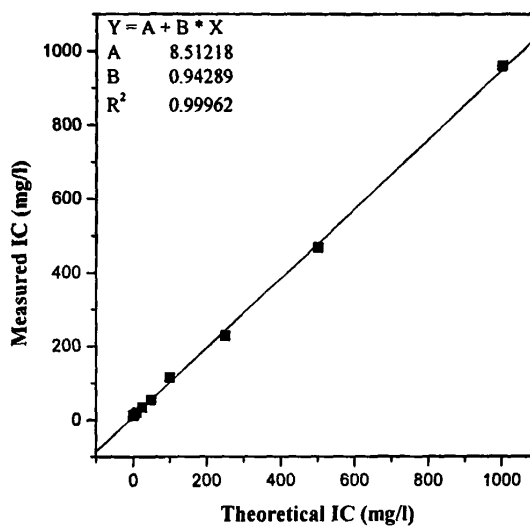
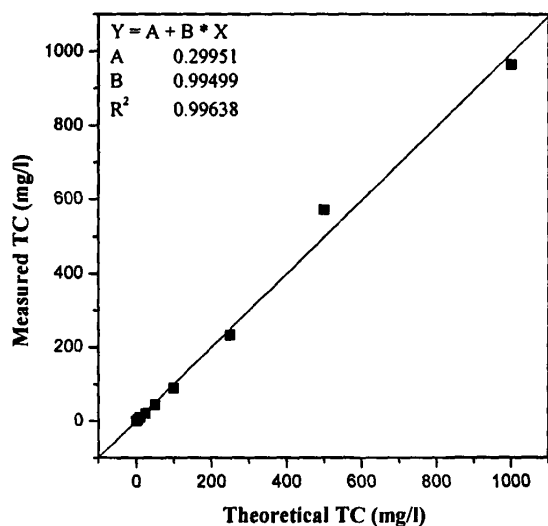
- Ζυγίζουμε 2.125 gr potassium hydrogen phthalate, που πριν ξηράναμε στους 105-120 °C για μία ώρα και που αφήσαμε να κρυσταλλώσει σε ξηραντήρα.
- Τα μεταφέρουμε σε μία ογκομετρική φιάλη του 1L και διαλύουμε με νερό Milli-Q.



- Το νερό Milli-Q που προσθέτουμε είναι 1L και αναδεύουμε. Η περιεκτικότητα του διαλύματος σε άνθρακα είναι 1000 mg C/L (1000 ppm C). Το διάλυμα αυτό αποτελεί το stock διάλυμα.
- Το stock διάλυμα χρησιμοποιείται για την παρασκευή άλλων μικρότερων σε συγκέντρωση διαλυμάτων με αραιώσεις για τη βαθμονόμηση.

Παρασκευή διαλυμάτων για IC:

- Ζυγίζουμε 3.5 gr sodium hydrogen carbonate, που πριν τοποθετήσαμε σε ξηραντήρα για δύο ώρες και 4.41 gr sodium carbonate, που πριν ξηράναμε στους 280-290 °C για μία ώρα και που αφήσαμε να κρυσταλλώσει σε ξηραντήρα.
- Τα μεταφέρουμε σε μία ογκομετρική φιάλη του 1L και διαλύουμε με νερό Milli-Q.
- Το νερό Milli-Q που προσθέτουμε είναι 1L και αναδεύουμε. Η περιεκτικότητα του διαλύματος σε άνθρακα είναι 1000 mg C/L (1000 ppm C). Το διάλυμα αυτό αποτελεί το stock διάλυμα.
- Το stock διάλυμα χρησιμοποιείται για την παρασκευή άλλων μικρότερων σε συγκέντρωση διαλυμάτων με αραιώσεις για τη βαθμονόμηση.



### IX. Κατασκευή Πρότυπης Καμπύλης Βαθμονόμησης για τη Μέτρηση των διαλυτών φαινολών

Προσδιορισμός διαλυτών φαινολικών: Για τον προσδιορισμό των φαινολικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Folin & Ciocalteu (Waterman et al., 1994). Η μέθοδος αυτή ανιχνεύει το σύνολο των υδροξυ-φαινολυμάδων (phenolic hydroxyl groups) που υπάρχει σε ένα δείγμα χωρίς όμως να τις διαχωρίζει. Βασίζεται στην ικανότητα των φαινολικών ενώσεων να ανάγουν τις ενώσεις του φωσφομολυβδαινικού οξέως (phosphomolybdic acid) και του φωσφοβολφραμικού οξέως (phosphotungstic acid) που περιέχονται στο αντιδραστήριο Folin & Ciocalteu, δημιουργώντας

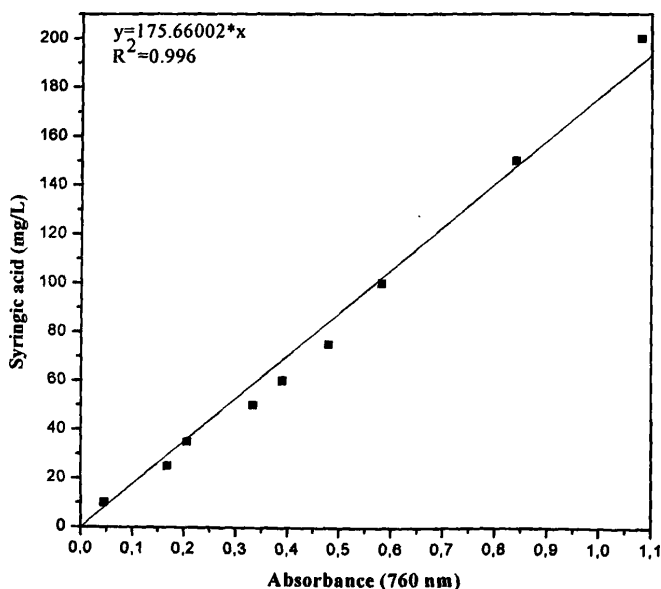


χρωμοφόρες ενώσεις (μπλε χρώματος) και από την τιμή της απορρόφησής τους στα 760nm, προσδιορίζεται η συγκέντρωση φαινολικών.

Επειδή η αναγωγική δράση (μεταφορά ηλεκτρονίων) των φαινολικών ενώσεων προάγεται σε αλκαλικό περιβάλλον, γινόταν προσθήκη διαλύματος ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) κατά την εφαρμογή της μεθόδου. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των φαινολικών γινόταν από την πρότυπη καμπύλη συγκέντρωσης, έναντι απορρόφησης για μία συγκεκριμένη φαινολική ένωση. Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης χρησιμοποιήθηκε το συριγγικό οξύ (syringic acid) και η τιμή της συγκέντρωσης των φαινολικών κάθε δείγματος εκφραζόταν σε ισοδύναμο συριγγικό οξύ (Σχήμα 7.13).

Πιο αναλυτικά, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των φαινολικών ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- ♦ Σε τρία φιαλίδια, δύο για το αραιωμένο διήθημα και ένα για το τυφλό, προστίθεται 6 ml απιονισμένο νερό.
- ♦ Στα δύο φιαλίδια προστίθεται από 1 ml διηθήματος σε κατάλληλη αραιώση, ενώ στο τρίτο 1 ml απιονισμένο νερό που αποτελεί το τυφλό διάλυμα, με τελικό όγκο και στα τρία φιαλίδια 7 ml.
- ♦ Προστίθεται 0.5 ml Folin & Ciocalteu Reagent
- ♦ Αναμονή 1-8 min (~2 min στην παρούσα εργασία)
- ♦ Προστίθεται 1.5 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (200 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /L)
- ♦ Προστίθεται 1 ml απιονισμένο νερό
- ♦ Αναμονή για 2h και μέτρηση των απορροφήσεων σε φασματοφωτόμετρο (760nm)
- ♦ Εξαγωγή του μέσου όρου των απορροφήσεων των δειγμάτων, αφαίρεση της απορρόφησης του τυφλού, προσθήκη της τελικής απορρόφησης στον τύπο της πρότυπης καμπύλης και λήψη της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολικών στο δείγμα.



## ΣΥΝΤΟΜΟ ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

**Δέρμου Ευτυχία**

**Ημερομηνία Γεννήσεως:** 9 Αυγούστου 1980 (Ιωάννινα)

**Διεύθυνση:**

- **Γραφείο:** Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σχολή Διαχείρισης Φυσικών Πόρων και Επιχειρήσεων, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Γ. Σεφέρη 2, Αγρίνιο, Τ.Κ. 30100
- **Οικία:** Χαρ. Τρικούπη 4, Αγρίνιο, Τ.Κ. 30100

**Παρούσα απασχόληση:** Υποψήφια Διδάκτορας του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με θέμα διδακτορικής διατριβής «Βιολογική απομάκρυνση χρωμικών από τα Βιομηχανικά Απόβλητα».

Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτήθηκε από την Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία Α.Ε..

**Εκπαίδευση:** Πτυχιούχος Περιβαλλοντολόγος-Διαχειριστής Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, απόφοιτος του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Ιούλιος 2003, Βαθμός πτυχίου 7.89).

Θέμα Διπλωματικής εργασίας: «Απομάκρυνση αμμωνίας από το πόσιμο νερό με τη χρήση πορωδών μέσων».

**Ξένες Γλώσσες:**

**Αγγλικά:** Certificate of Proficiency in English by the University of Cambridge (07-12-1996).

**Ιταλικά:** Diploma di Lingua Italiana, Istituto Italiano di Cultura (04-11-2002).



### Δημοσιεύσεις:

1. E. Dermou, A. Velissariou, D. Xenos, D.V. Vayenas, (2005), "Biological chromium (VI) reduction using a trickling filter", *Journal of Hazardous Materials* B126, 78-85.
2. E. Dermou, A. Velissariou, D. Xenos, D.V. Vayenas, (2007), "Biological removal of hexavalent chromium in trickling filters operating with different filter media types", *Desalination* 211, 156-163.
3. E. Dermou, D.V. Vayenas, (2007), "A kinetic study of biological Cr(VI) reduction in trickling filters with different filter media types", *Journal of Hazardous Materials* 145, 256-262.
4. G. Tziotzios, E. Dermou, D. Politi, D.V. Vayenas, (2007), "Simultaneous phenol biodegradation and biological reduction of hexavalent chromium in a packed-bed reactor", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (submitted).
5. E. Dermou, D.V. Vayenas, (2007), "Biological Cr(VI) reduction in trickling filter under continuous operation with recirculation", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (submitted).

### Συμμετοχή σε Διεθνή και Ελληνικά Συνέδρια - Δημοσιεύσεις σε Πρακτικά Συνεδρίων:

1. Α.Γ. Τεκερλεκοπούλου, Ε. Δέρμου, Δ.Β. Βαγενάς (2004), «Βιολογική απομάκρυνση αμμωνίας από το πόσιμο νερό με τη χρήση χαλικοδυλιστηρίου», 1<sup>ο</sup> Περιβαλλοντικό Συνέδριο, 7-9 Μαΐου 2004, Ορεστιάδα.
2. Ε. Δέρμου, Δ. Ξένος, Α. Βελισσαρίου, Δ.Β. Βαγενάς (2004), «Βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από βιομηχανικά απόβλητα», 5ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη 2005.
3. Dermou E., Velissariou A., Xenos D., Vayenas D.V.(2005), «Biological removal of hexavalent chromium from industrial waste». 9<sup>th</sup> International Conference of Environmental Science and Technology- 9CEST 2005, Rhodes island, Greece 2005.
4. Α.Γ. Τεκερλεκοπούλου, Ε. Δέρμου, Γ. Τζιώτζιος, Ι.Α. Βασιλειάδου και Δ.Β. Βαγενάς (2005), «Εφαρμογές ετερογενών βιολογικών συστημάτων για την



- επεξεργασία πόσιμου νερού και υγρών αποβλήτων», 2ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας, 8-12 Οκτωβρίου, Θεσσαλονίκη 2005.
5. Τζιώτζιος Γ., Δέρμου Ε., Βασιλειάδου Ι.Α., Βαγενάς Δ.Β. (2006), «Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη χρήση αντιδραστήρων σταθερής κλίνης». Πανελλήνιο Συνέδριο «Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων Μικρής Κλίμακας», Πορταριά Πηλίου, 8-9 Απριλίου 2006.
  6. Dermou E., Antoniou K.H., Mauroncola Ch.A., Vayenas D.V. (2006), «A kinetic study of biological Cr(VI) reduction using a trickling filter». 8<sup>th</sup> International Conference “Protection and Restoration of the Environment VIII”, Chania 2006.
  7. E. Dermou, D.V. Vayenas (2006), “Chromium reduction from industrial wastewater”, 4<sup>th</sup> CCMS/NATO Workshop on “Management of industrial toxic wastes and substances research”, Ioannina 26-27 August, Greece 2006.
  8. Ε. Δέρμου, Δ.Β. Βαγενάς (2006), «Βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) από βιομηχανικά απόβλητα», 3<sup>ο</sup> Διεθνές συνέδριο Βιοτεχνολογίας, 5-7 Οκτωβρίου 2006, Αθήνα.
  9. G. Tziotzios, E. Dermou, D. Politi, D. V. Vayenas, (2007), “Simultaneous biological reduction of hexavalent chromium and degradation of phenol in a packed-bed reactor”, 1st International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE), Skiathos island, Greece, June 24 to 28, 2007.

