



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων
Ειδίκευση: Συστήματα Διαχείρισης της Ενέργειας &
Προστασίας Περιβάλλοντος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου από
Βιομηχανικά Απόβλητα με Χρήση
Τροποποιημένης Βιομάζας»

Δωροθέα Πολίτη

Τριμελής Επιτροπή

Καθηγητής Φ.Μπατζιάς (Επιβλέπων)
Επίκουρος Καθηγητής Δ.Σιδηράς (Επιβλέπων)
Λέκτορας Χ.Σιοντόρου

ΑΚΑΔΗΜΑΙΚΟ ΕΤΟΣ 2010-2011

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ

1.1 Γενικά Στοιχεία	8
1.2 Φυσικές Ιδιότητες.....	8
1.3 Χημικές Ιδιότητες.....	10
1.4 Περιβαλλοντική Χημεία του Χρωμίου	14
1.5 Εφαρμογές-Χρήσεις του Χρωμίου.....	18
1.6 Πηγές Έκθεσης σε Χρώμιο.....	20
1.7 Επιπτώσεις του Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία	21
1.8 Επιτρεπτά Όρια Συγκέντρωσης Χρωμίου.....	24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1 Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων.....	26
2.2 Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας	27
2.2.1 Αντικείμενα και Χαρακτηριστικά των Φυσικών Συστημάτων Επεξεργασίας.....	28
2.2.2 Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων και Μηχανισμοί Επεξεργασίας.....	32
2.3 Συμβατικά Συστήματα Επεξεργασίας.....	37
2.4 Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων.....	39
2.4.1 Φυσικοχημικοί Μέθοδοι Επεξεργασίας.....	39
2.4.2 Βιολογικές Μέθοδοι Επεξεργασίας.....	44
2.5 Παράμετροι Ρυπαντικού Φορτίου Υγρών Αποβλήτων.....	49
2.6 Παράμετροι Ανόργανου Ρυπαντικού Φορτίου Υγρών Αποβλήτων.....	52
2.7 Νομοθεσία και Κόστος Διαχείρισης.....	53
2.8 Περιβαλλοντικοί Όροι.....	55

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ

ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(VI)

3.1 Χαρακτηριστικά Βιομηχανικών Αποβλήτων.....	58
3.2 Συμβατικοί Μέθοδοι Επεξεργασίας Αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI)	59
3.3. Μειονεκτήματα Συμβατικοί Μέθοδοι Επεξεργασίας Χρωμικών Αποβλήτων.....	62
3.4 Βιολογικές Μέθοδοι Επεξεργασίας Χρωμικών Αποβλήτων	63
3.4.1 Βιολογικές Διεργασίες.....	64
3.4.2 Ενζυματική Αναγωγή.....	67
3.5 Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Βιολογικές Διεργασίες.....	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΓΙΑ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

4.1 Προσρόφηση- Προσροφητικά Υλικά.....	72
4.2 Διεργασίες Εφαρμογής Προσρόφησης	73
4.3 Είδη Προσρόφησης	75
4.4 Στάδια Προσρόφησης.....	76
4.5 Μοντέλα Ισόθερμων Προσρόφησης	77
4.6 Είδη Ισόθερμων.....	81
4.7 Κινητική Προσρόφησης.....	84

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Προκατεργασία βελτίωσης προσροφητικών υλικών.....	87
5.2 Κινητική	88
5.2.1 Εξοπλισμός-Υλικά Κινητικής.....	88
5.2.2 Πειραματική Διαδικασία Κινητικής.....	88
5.3 Ισόθερμες.....	90
5.3.1 Εξοπλισμός-Υλικά Ισόθερμων.....	90
5.3.2 Πειραματική Διαδικασία Ισόθερμων.....	90

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Παρουσίαση προσροφητικών υλικών.....	92
6.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων κινητικής.....	94
6.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ισόθερμων.....	143
6.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα.....	190
6.4.1.Συγκεντρωτικά αποτελέσματα κινητικής.....	190
6.4.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ισόθερμων	199
6.4.3 Προσομοίωση της επίδρασης του χρόνου υδρόλυσης και της συγκέντρωσης του καταλύτη (H_2SO_4) στις παραμέτρους της κινητικής της προσρόφησης.....	208
6.4.4. Προσομοίωση της επίδρασης του χρόνου υδρόλυσης και της συγκέντρωσης του καταλύτη (H_2SO_4) στις παραμέτρους των ισόθερμων.....	215

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

7.1 Συμπεράσματα	223
7.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	224

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	225
--------------------------	------------

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2010-2011 στο Εργαστήριο Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών, του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας, του Πανεπιστημίου Πειραιά στα πλαίσια του ΜΠΣ "Διαχείριση Συστημάτων Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος".

Βασικός σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς τροποποιημένης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση Cr(VI) από βιομηχανικά υγρά απόβλητα.

Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω τους επιβλέποντες καθηγητές, Καθηγητή κ. Φραγκίσκο Μπατζιά και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Δημήτρη Σιδηρά, που μου εμπιστεύτηκε την εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Η επιστημονική του καθοδήγηση, η συμπαράσταση και η στήριξη του μου έδωσαν τα κατάλληλα εφόδια για την ολοκλήρωση της διπλωματικής.

Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η βοήθεια που μου προσέφερε η Λέκτορας κα Σιοντόρου Χριστίνα, καθ' όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της παρούσας εργασίας. Θα ήθελα να τους ευχαριστήσω ιδιαίτερα για τις επιστημονικές και τεχνικές τους συμβουλές. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ.Αγγελική Γεροντή για τη συνεργασία μας.

Θα ήταν παράλειψή μας να μην ευχαριστήσουμε τους υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου κ. Ηλία Κωνσταντίνου, κ. Οδυσσέα Κοψιδά, κα Αθανασία Μπούρνη, καθώς και την κα Παπαδάκη Σοφία και κα Λίνα Πολίτη για τη βοήθεια τους.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και τους φίλους μου, για την συμπαράσταση και την κατανόηση σε όλη την διάρκεια της εργασίας μου.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το χρώμιο είναι ένα φυσικό μεταλλικό στοιχείο, που παρουσιάζει μεγάλο εύρος εφαρμογών σε πολλές βιομηχανικές δραστηριότητες. Το χρώμιο στην τρισθενή του μορφή, αποτελεί βασικό συστατικό για την ισορροπημένη διατροφή ανθρώπων και ζώων. Η έλλειψη του προκαλεί διαταραχές στο μεταβολισμό της γλυκόζης και των λιπιδίων τόσο στους ανθρώπους όσο και στα ζώα. Σε αντίθεση, το εξασθενές χρώμιο είναι ευδιάλυτο, υψηλά τοξικό, καρκινογενές και μεταλλαξιγόνο, προκαλώντας ακόμα και το θάνατο αν καταναλωθεί σε μεγάλες ποσότητες.

Τα τελευταία χρόνια έχει κλιμακωθεί το ενδιαφέρον για το χρώμιο, εξαιτίας της αύξησης του σε τοξικό επίπεδα για το περιβάλλον, συνέπεια των διαφόρων βιομηχανικών και αγροτικών δραστηριοτήτων. Πολλές βιομηχανίες παράγουν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων, που περιέχουν Cr(VI) και Cr(III) σε σημαντικές συγκεντρώσεις.

Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας των χρωμικών από βιομηχανικά απόβλητα είναι κυρίως φυσικοχημικές και παρουσιάζουν αρκετά μειονεκτήματα, όπως την παραγωγή τοξικής λάσπης, την ατελή απομάκρυνση του μετάλλου από τις εκροές, το υψηλό κόστος εφαρμογής. Έτσι, καθίσταται σαφής η αναγκαιότητα της επεξεργασίας τους με τρόπο περισσότερο φιλικό προς το περιβάλλον.

Τελευταία, πολλές μελέτες αφορούν στην εφαρμογή βιολογικών συστημάτων επεξεργασίας του Cr(VI) από τις εκροές βιομηχανικών αποβλήτων με τη χρήση κατάλληλα επιλεγμένης βιομάζας. Πολλοί μικροοργανισμοί μέσω των κυτταρικών τους δραστηριοτήτων ή/και μέσω των προϊόντων τους ανάγουν το Cr(VI) μετατρέποντας το στο λιγότερο επικίνδυνο Cr(III), το οποίο είναι αδιάλυτο και σχηματίζει ιζήματα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η απομάκρυνση του Cr(VI) από βιομηχανικά απόβλητα με χρήση τροποποιημένης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας ως προσροφητικό υλικό.

Στο πρώτο μέρος, γίνεται μια βιβλιογραφική επισκόπηση για το ρόλο του χρωμίου στην φύση, τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλούν οι διάφορες χρήσεις του και τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνσή του από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

Στο δεύτερο μέρος παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μετρήσεων για τη μελέτη της συμπεριφοράς της τροποποιημένης βιομάζας όσον αφορά στην απομάκρυνση Cr(VI) από βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Έγιναν πειράματα προσρόφησης σε συνθήκες Batch (διαλείποντος έργου) ώστε να μελετηθεί η επίδραση των συνθηκών προκατεργασίας (H_2SO_4 στους $100^\circ C$) του

πριονιδιού πεύκου. Η προκατεργασία έγινε προκειμένου να βελτιωθεί η προσροφητική ικανότητα του πριονιδιού.

Το χαμηλό λειτουργικό κόστος οι υψηλοί ρυθμοί απομάκρυνσης, καθιστούν την παραπάνω τεχνολογία, εφικτή και βιώσιμη λύση σε ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, όπως αυτό της επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο.

Η δομή της εργασίας έχει ως εξής:

Στο κεφάλαιο 1 αναλύεται η φύση του χρωμίου, η φυσικές και η χημικές ιδιότητες του. Οι εφαρμογές και οι χρήσεις του χρωμίου καθώς και τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσής του.

Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται οι βασικές μέθοδοι και τα τέσσερα βασικά στάδια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Στη συνέχεια αναλύονται οι μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Στο κεφάλαιο 3 αναλύεται ο καθαρισμός αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI). Οι συμβατικοί και βιολογικοί μέθοδοι επεξεργασίας των αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI).

Στο κεφάλαιο 4 αναλύεται η διεργασία της προσρόφησης, καθώς και τα είδη και τα στάδια της σχετικής διαδικασίας. Τα μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης καθώς και η εξίσωση που χρησιμοποιείται στην κινητική.

Στο κεφάλαιο 5 περιγράφεται η ακολουθούμενη πειραματική διαδικασία, καθώς και ο χρησιμοποιούμενος πειραματικός εξοπλισμός.

Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υγρά απόβλητα με χρήση τροποποιημένης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας ως προσροφητικό υλικό. Καθώς και η επίδραση των συνθηκών προκατεργασίας του πριονιδιού πεύκου με H_2SO_4 στους $100^\circ C$.

Στο κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα της μελέτης και σχετικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Το χρώμιο

1.1 Γενικά Στοιχεία

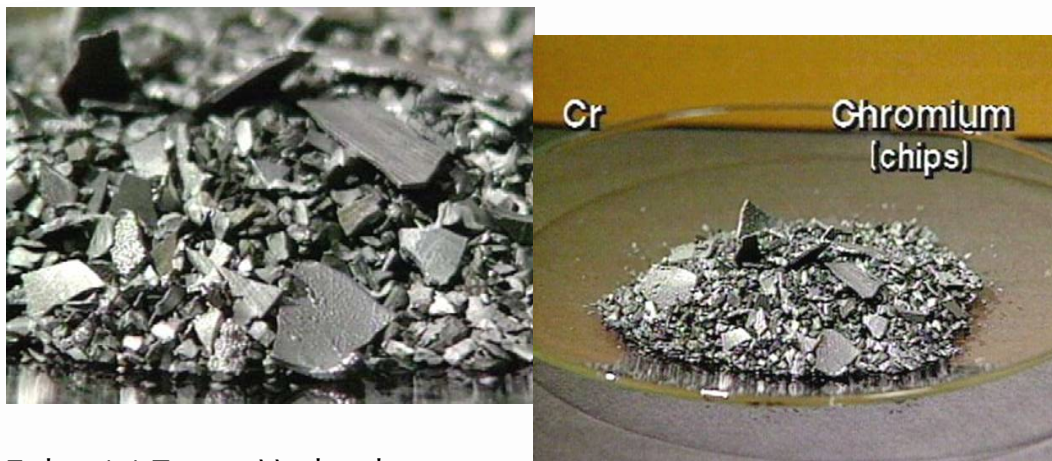
Το χρώμιο ανακαλύφθηκε το 1797 από το Γάλλο χημικό Louis-Nicolas Vauquelin υπό τη μορφή του οξειδίου. Το στοιχείο όμως, ελήφθη σε μεταλλική μορφή ένα χρόνο αργότερα, με αναγωγή με άνθρακα. Η ιδιομορφία του σε σχέση με άλλα στοιχεία είναι ότι οι ορυκτές προέλευσης ενώσεις του είχαν ήδη αρχίσει να χρησιμοποιούνται ευρύτατα πριν από τη λήψη του ίδιου του μετάλλου σε καθαρή κατάσταση. Από το 1800, ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ύλες και από το 1879 έχουν αρχίσει να βρίσκουν εφαρμογή με επιτυχία ως πυρίμαχα υλικά. Το 1893, ο Γάλλος χημικός Henri Moissan παρασκεύασε μεταλλικό χρώμιο σε καθαρή κατάσταση με αναγωγή του Cr_2O_3 με άνθρακα σε ηλεκτρική κάμινο. Το 1898, ο Hans Goldschmidt παρέλαβε μεταλλικό χρώμιο, απαλλαγμένο από άνθρακα, με αναγωγή του ίδιου οξειδίου με αργίλιο (αλουμίνιο). Ήδη από το 1910 έχει αναγνωριστεί η μεγάλη σημασία των μεταλλευμάτων του χρωμίου στη μεταλλουργία. Βέβαια, καινοτομία για την ευρεία χρήση του, υπήρξε η εφεύρεση του ανοξειδωτού χάλυβα, καθότι το χρώμιο αποτελεί συστατικό του.

Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία, όπως είναι, κυρίως, το οξυγόνο. Αποτελεί το 0.02% περίπου του στερεού φλοιού της Γης και είναι το 17^ο κατά σειρά αφθονίας στοιχείο. Τα περισσότερα μεταλλεύματά του, περιέχουν το ορυκτό χρωμίτη (FeCr_2O_3 ή FeCr_2O_4), αλλά και προσμίξεις οξειδίων άλλων στοιχείων, όπως είναι το μαγνήσιο, το αργίλιο και το πυρίτιο, με συνέπεια τα πλουσιότερα σε χρώμιο απ' αυτά να είναι περιεκτικότητας 42-56% σε Cr_2O_3 .

Η παγκόσμια παραγωγή του χρωμίου υπερβαίνει ελαφρώς τους 4 εκατομμύρια (Mt) ετησίως. Απ' αυτή, ποσοστό μεγαλύτερο από 50% προέρχεται από τη Νότια Αφρική και από χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης, ενώ ακολουθούν, με σημαντικά μικρότερη παραγωγή, η Τουρκία, η Αλβανία, η Ζιμπάμπουε, η Φινλανδία και η Ινδία [1, 2].

1.2 Φυσικές Ιδιότητες

Το χρώμιο είναι ένα μεταλλικό χημικό στοιχείο, με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24, που ανήκει στην ομάδα VIb των στοιχείων μετάπτωσης του περιοδικού συστήματος. Οφείλει την ονομασία του, στους ποικίλους χρωματισμούς που παρουσιάζουν οι ενώσεις του. Παραδείγματος χάριν, το κόκκινο χρώμα του ρουμπινιού ή το πράσινο χρώμα του σμαραγδιού, των οποίων το χρώμα οφείλεται κυρίως στην παρουσία σ' αυτά μικρής ποσότητας χρωμίου.



Σχήμα 1.1 Το μεταλλικό χρώμιο

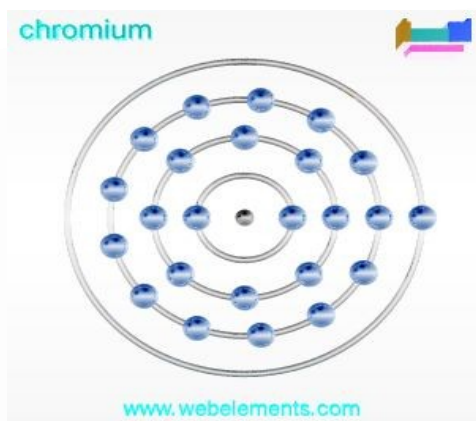
Πρόκειται για μέταλλο αργυρόλευκο, με ελαφρά κυανίζουσα απόχρωση, σκληρό αλλά εύθραυστο και εξαιρετικά ανθεκτικό στη δράση των συνηθισμένων οξειδωτικών και διαβρωτικών μέσων. Ανήκει στα παραμαγνητικά υλικά. Απαντά με δύο αλλοτροπικές μορφές, το α -Cr και το β -Cr, που κρυσταλλώνονται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και στο εξαγωνικό σύστημα μέγιστης πυκνότητας αντίστοιχα. Η θερμοκρασία μετάπτωσης από τη μια μορφή στην άλλη είναι οι $1.850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το φυσικό χρώμιο αποτελείται από ένα μίγμα των τεσσάρων σταθερών ισοτόπων του στοιχείου και συγκεκριμένα των Cr-50 (4.31%), Cr-52 (83.76%), Cr-53 (9.55%) και Cr-54 (2.38%). Είναι επίσης γνωστά και ραδιενεργά ισότοπα του με μαζικούς αριθμούς μεταξύ 43 και 55 [2, 3].

Πίνακας 1.1 Οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες του χρωμίου.

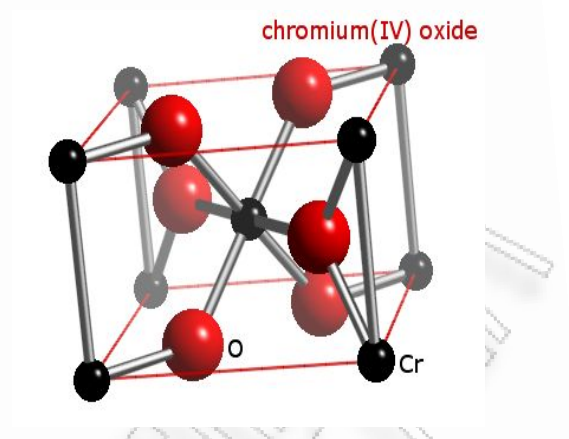
Φυσικές ιδιότητες του χρωμίου	
Σύμβολο	Cr
Ατομικός αριθμός	24
Ατομικό βάρος	51.996
Μοριακός όγκος (cm ³)	7.23
Σημείο τήξης (°C)	1.890
Σημείο ζέσης (°C)	2.482
Θερμική αγωγιμότητα (W m ⁻¹ K ⁻¹)	94
Ηλεκτρική ειδική αντίσταση (mΩ cm)	12.7
Ειδικό βάρος (28°C)	7.20
Πυκνότητα στερεού (kg m ⁻³)	7140
Κύρια σθένη	+2, +3, +6
Ηλεκτρονική δομή	(Ar)3d ⁵ 4s ¹

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 [4].



Σχήμα 1.2 Ηλεκτρονιακός τύπος του χρωμίου.



Σχήμα 1.3 Στερεοχημικός τύπος του Cr_2O_3 .

Χημικές ενώσεις του χρωμίου

Οι κυριότερες χημικές ενώσεις του χρωμίου με τη μορφή M_xA_y , φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2 Χημικές ενώσεις χρωμίου.

Χημικές ενώσεις του χρωμίου	
Φθορίδια	CrF₂ , CrF₃ , CrF₄ , CrF₅ , CrF₆
Χλωρίδια	CrCl₂ , CrCl₃ , CrCl₄
Ιωδιούχα	CrI₂ , CrI₃ , CrI₄
Βρωμίδια	CrBr₂ , CrBr₃ , CrBr₄
Οξειδία	CrO₂ , CrO₃ , Cr₂O₃ , Cr₃O₄
Νιτρίδια	CrN
Τελλουρίδια	Cr₂Te₃
Σεληνίδια	CrSe
Σουλφίδια	Cr₂S₃
Καρβονύλια	Cr(CO)₆

Οξειδία του χρωμίου

Το χρώμιο σχηματίζει τέσσερα κύρια οξειδία, με τους αριθμούς οξειδωσης +2, +3, +6 και με χημικούς τύπους CrO_2 , Cr_3O_4 , Cr_2O_3 και CrO_3 . Τα δύο τελευταία είναι σημαντικά από την άποψη των τεχνικών εφαρμογών τους. Το CrO_2 έχει τη μορφή ενός κρυσταλλικού στερεού με μαύρο χρώμα. Το σημείο τήξεώς του είναι στους 400 °C. Το Cr_2O_3 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 και τήκεται τους 2.435°C. Απαντάται και υπό ένυδρη κρυσταλλική μορφή, γνωστή ως «άλας του Guignet». Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως χρωστική ύλη.

Το CrO_3 προκύπτει κατά την κατεργασία του διχρωμικού νατρίου με θειικό οξύ. Είναι κόκκινο κρυσταλλικό στερεό, υγροσκοπικό, που τήκεται στους 196°C, με ταυτόχρονη μερική διάσπαση του. Αποτελεί δραστικό οξειδωτικό μέσον, αφού αντιδρά με πολλά οργανικά αντιδραστήρια. Υπό ελεγχόμενες συνθήκες, βρίσκει εφαρμογή σε οργανικές συνθέσεις. Χρησιμοποιείται κυρίως στις επιχρωμιώσεις και για τον χρωματισμό κεραμικών προϊόντων.

Άλατα του δισθενούς και τρισθενούς χρωμίου

Παρουσιάζουν έντονο αναγωγικό χαρακτήρα, τείνοντας να μετατραπούν σε άλατα του Cr(III). Η διατήρησή τους δεν είναι δυνατή παρά μόνο απουσία αέρα.

Είναι παράγωγα του Cr_2O_3 . Παρουσιάζουν κανονικά ιώδη χρωματισμό, όμως, εμφανίζονται συνήθως πράσινα εξαιτίας του ενδομοριακού μετασχηματισμού. Από αυτά, σημαντικότερα είναι το τριχλωριούχο χρώμιο (CrCl_3) και το θειικό τρισθενές χρώμιο [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$], το οποίο, κατά την ανάμιξή του με θειικό κάλιο (K_2SO_4), παρέχει ιώδεις κρυστάλλους στυπτηρίας χρωμίου με χημικό τύπο [$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$]. Τέλος με παρουσία αμμωνίας, παρέχουν μια σειρά συμπλόκων αλάτων, που είναι γνωστά ως χρωμιαμμίνες.

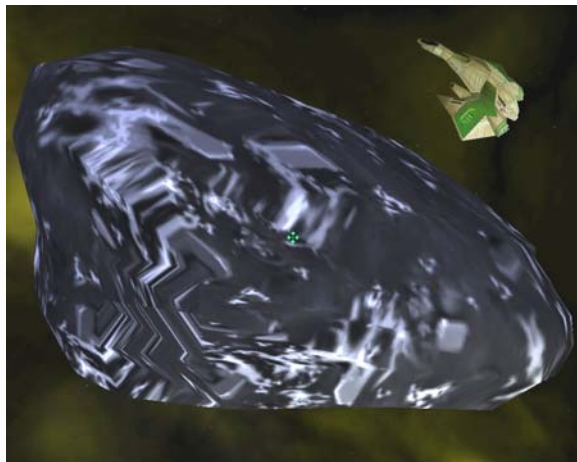
Χρωμικά και διχρωμικά άλατα

Είναι παράγωγα του CrO_3 , του ανυδρίτη του χρωμικού (H_2CrO_4) και του διχρωμικού οξέος ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Από τα χρωμικά άλατα, σημαντικότερο είναι το χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4), κίτρινο κρυσταλλικό στερεό, ευδιάλυτο στο νερό και τοξικό, που προκύπτει κατά την προσθήκη ανθρακικού καλίου (ποτάσας), σ' ένα διάλυμα διχρωμικού καλίου. Με την επίδραση των αλάτων του δισθενούς μολύβδου, καταβυθίζεται κίτρινο ίζημα χρωμικού μολύβδου (PbCrO_4), γνωστό και ως "κίτρινο του χρωμίου". Το "ερυθρό του χρωμίου", εξάλλου, αποτελείται από βασικό χρωμικό μολύβδο.

Από τα διχρωμικά άλατα, τα οποία προκύπτουν με την προσθήκη οξέος στα διαλύματα των χρωμικών αλάτων, σημαντικότερο είναι το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$), πορτοκαλέρυθρο κρυσταλλικό στερεό. 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, γνωστά με την ονομασία "χρωμοθειικά οξέα", που χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση πολυάριθμων οργανικών αντιδράσεων οξείδωσης, όπως είναι η μετατροπή των αλκοολών σε αλδεΐδες και κετόνες. Επίσης, βρίσκει εφαρμογή ως πρόστυμμα στις βαφές. Επίσης, υπό την επίδραση του φωτός, καθίσταται αδιάλυτη η ζελατίνη και έτσι είναι δυνατή η χρήση του στην φωτογραφία. Τέλος, χρησιμοποιείται, για τη δέψη των δερμάτων.

Χρωμικά ορυκτά και χρωμίτης

Τα χρωμικά ορυκτά είναι μία μικρή ομάδα σπάνιων ανόργανων ενώσεων, που σχηματίζονται από την οξείδωση των μικτών θειούχων μεταλλευμάτων χαλκού-σιδήρου-μολύβδου, τα οποία περιέχουν ελάχιστες ποσότητες χρωμίου. Μια αξιοσημείωτη εμφάνιση χρωμικών ορυκτών βρίσκεται στο Ντέντας της Τασμανίας και είναι γνωστή για τους μεγάλους, λαμπερούς, πορτοκαλόχρωμους πρισματικούς κρυστάλλους του κροκοίτη, ο οποίος, παρά την πολύ μικρή οικονομική σημασία του, είναι ένα από τα πιο αξιοσημείωτα ορυκτά για τους συλλέκτες και τα μουσεία. Ο χρωμίτης είναι ορυκτό οξείδιο του χρωμίου και του σιδήρου με χημικό τύπο ($FeCr_2O_4$), το οποίο έχει σχετικά μεγάλη σκληρότητα, μεταλλική λάμψη και μαύρο χρώμα. Ο χρωμίτης αποτελεί την κύρια εμπορική πηγή εξαγωγής χρωμίου και είναι το μέλος μιας σειράς ορυκτών, γνωστής ως ομάδα των σπινελίων. Ένα άλλο μέλος της σειράς, που απαντά στην φύση, είναι ο μαγνησιοχρωμίτης, ένα ορυκτό οξείδιο του μαγνησίου και του χρωμίου ($MgCr_2O_4$). Ο χρωμίτης βρίσκεται συνήθως με τη μορφή εύθρυπτων μαζών σε περιδοτίτες, σερπεντίνες και άλλα βασικά εκρηξιγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Σπανιότερα απαντά με τη μορφή κρυσταλλικών εγκλεισμάτων σε διαμάντια. Τα παλαιότερα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα χρωμίτη είναι του σερπεντίνη και βρίσκονται στους Λόφους Μπέιρ, κοντά στη Βαλτιμόρη (ΗΠΑ). Οι κύριες περιοχές εξόρυξης χρωμίτη είναι, κατά σειρά σημασίας, η Νότια Αφρική, η Ρωσία, η Αλβανία, οι Φιλιππίνες, η Ζιμπάμπουε, η Τουρκία, η Βραζιλία, η Ινδία και η Φιλανδία. Ο χρωμίτης κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Η σκληρότητα του είναι 5.5 και το ειδικό βάρος του 4.5- 4.8 [3].

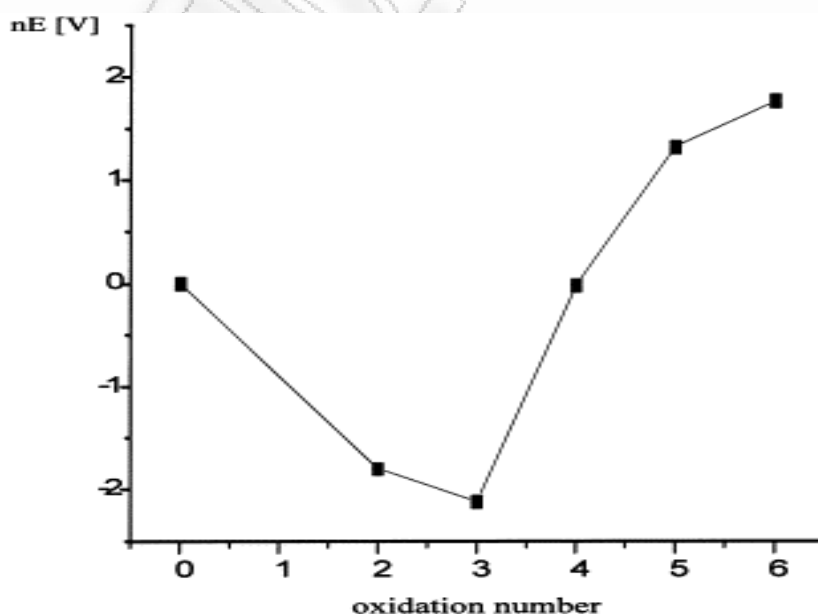


Σχήμα 1.4 Χρωμίτης.

1.4 Περιβαλλοντική χημεία του χρωμίου

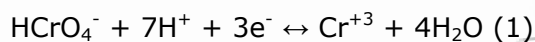
Το χρώμιο εμφανίζεται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, παρουσιάζοντας αριθμούς οξείδωσης από 0 έως 6. Μόνο δυο από αυτές, η εξασθενής και η τρισθενής μορφή του, είναι αρκετά σταθερές ώστε να εμφανίζονται στο περιβάλλον.

Η πιο σταθερή μορφή του χρωμίου (σχήμα 1.5) είναι το τρισθενές χρώμιο και η μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Το Cr(II) οξειδώνεται πολύ εύκολα σε Cr(III), γι' αυτό οι διάφορες μορφές Cr(II) είναι σταθερές μόνο υπό την απουσία οποιουδήποτε οξειδωτικού μέσου (αναερόβιες συνθήκες).

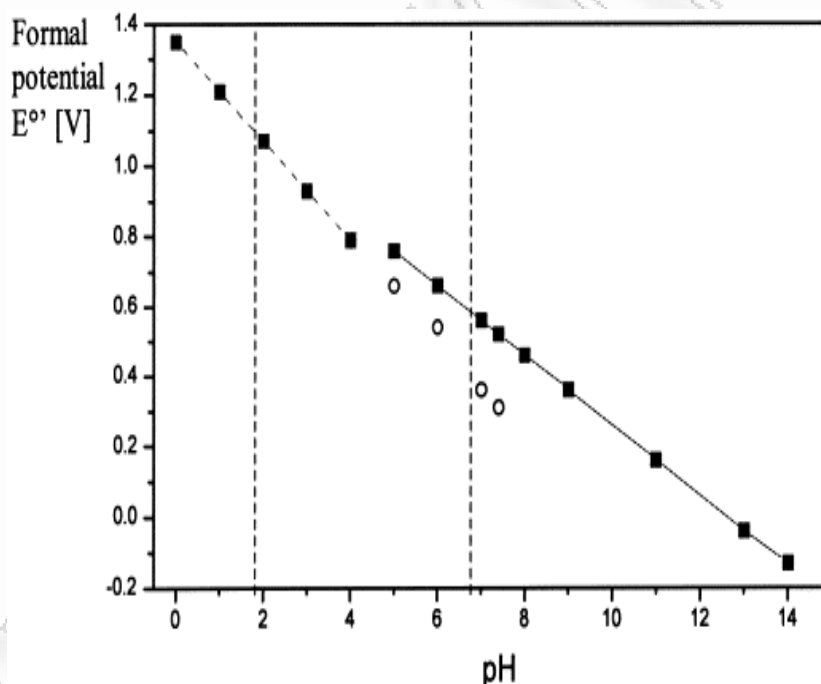
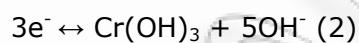
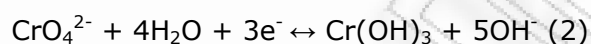


Σχήμα 1.5 Το διάγραμμα Frost για τις μορφές του χρωμίου σε όξινα διαλύματα.

Το εξασθενές χρώμιο σε όξινα διαλύματα επιδεικνύει ένα πολύ υψηλό θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής (E^0 μεταξύ 1.33 έως 1.38V – σχήμα 1.3), το οποίο δηλώνει ότι είναι ισχυρά οξειδωτικό και ασταθές υπό τη παρουσία δωτών ηλεκτρονίων. Όταν η αναγωγή του HCrO_4^- συνοδεύεται με τη κατανάλωση H^+ και τη μείωση της οξύτητας, μειώνεται το θετικό δυναμικό (σχήμα 1.6).



Σε πιο βασικά διαλύματα η αναγωγή των CrO_4^{2-} παράγει OH^- έναντι μιας μεταβολής ($E^0 = -0.13\text{V}$). Αυτό αποσταθεροποιεί το Cr(III) σε σχέση με το Cr(VI) και έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του τυπικού δυναμικού με αυξημένη βασικότητα – $\text{pH} > 4$ (σχήμα 1.6) [5].

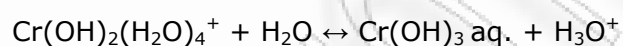
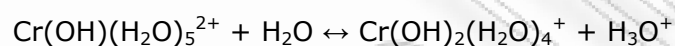
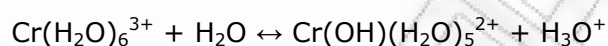


Σχήμα 1.6 Εξάρτηση του E_0 του Cr (VI) από το pH, όπως υπολογίστηκε από τις αντιδράσεις (1) (διακεκομμένη γραμμή) και (2) (συνεχής γραμμή).

Η χημεία του τρισθενούς χρωμίου

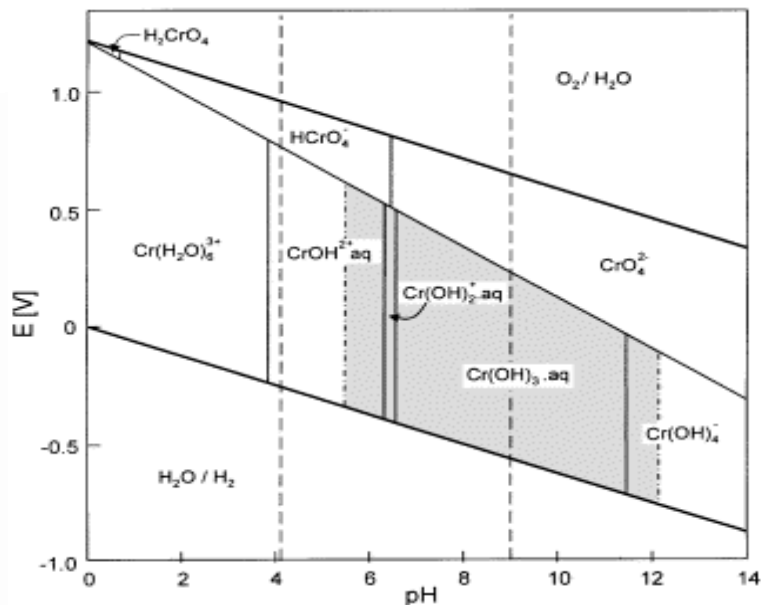
Η παρουσία τρισθενούς χρωμίου στα διάφορα τμήματα του περιβάλλοντος, εξαρτάται από διαφορετικές χημικές και φυσικές διεργασίες, όπως η υδρόλυση, η συμπλοκοποίηση, η προσρόφηση καθώς και οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

Υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός από το H_2O και το OH^- , το τρισθενές χρώμιο υπάρχει ως ένυδρο $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, με τα προϊόντα υδρόλυσής του (σχήμα 1.7). Το $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ είναι ένα μέτρια ισχυρό οξύ (4) και σε pH μεταξύ 4 έως 10 επικρατούν οι εξής αποπρωτονιομένες του μορφές: CrOH^{2+} aq., $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ aq. και $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 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 που είναι συνήθως και το pH των φυσικών υδάτων (σχήμα 1.7). Κατά συνέπεια, τα υδροξυ 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-υδροξυ σύμπλοκο, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$.

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του λόγου, Cr(VI)/Cr(III), είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε στα φυσικά συστήματα να παρουσιάζονται λίγα οξειδωτικά μέσα, ικανά να οξειδώνουν το τρισθενές σε εξασθενές χρώμιο. Η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου από το διαλυμένο οξυγόνο, χωρίς να μεσολαβήσουν άλλα χημικά είδη, έχει αναφερθεί ότι είναι μηδαμινή, αν και βρέθηκε ότι τα οξείδια του μαγγανίου μεσολαβούν αποτελεσματικά σε τέτοιου είδους μηχανισμούς οξείδωσης [5].

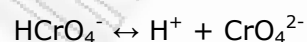
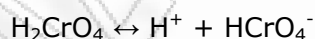


Σχήμα 1.7 Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H₂O και των OH⁻.

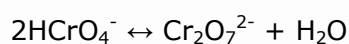
Η χημεία του εξασθενούς χρωμίου

Οι διάφορες χημικές μορφές του εξασθενούς χρωμίου και η σχετική αναλογία τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Η εξάρτηση από το pH φαίνεται στην εικόνα 1.8.

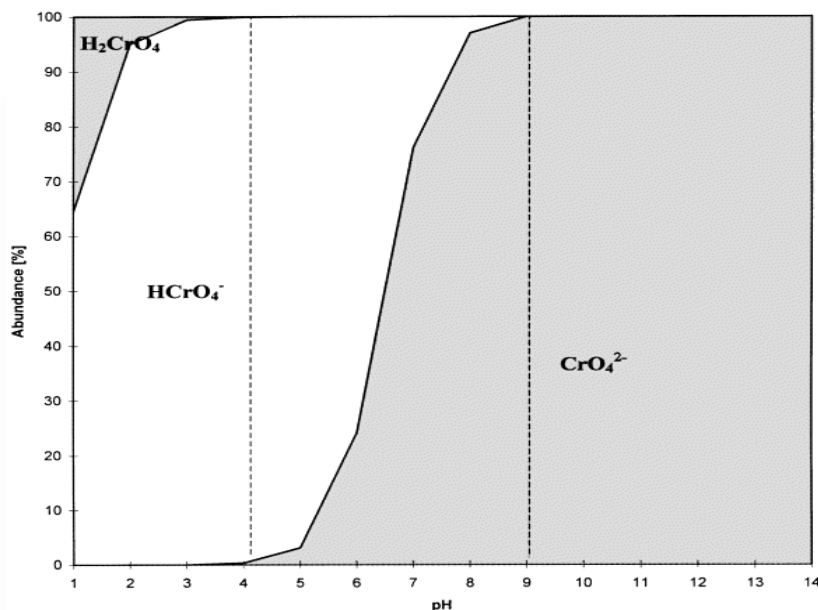
Σε pH>1, επικρατούν οι αποπρωτονιωμένες μορφές του H₂CrO₄, το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα:



Σε pH>7, επικρατούν εξ' ολοκλήρου σε όλο το διάλυμα τα χρωμικά ιόντα 1 έως 6, η επικρατέστερη μορφή για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου έως 10⁻² M, είναι το [HCrO₄⁻], όπου σε αυτή τη συγκέντρωση αρχίζει να συμπυκνώνεται σχηματίζοντας διχρωμικά ιόντα:



Εντός της φυσιολογικής διακύμανσης του pH στα φυσικά ύδατα, οι αναμενόμενες μορφές εξασθενούς χρωμίου είναι τα εξής ιόντα: CrO₄²⁻, HCrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻. Τα ιόντα αυτά αποτελούν αρκετά διαλυτές, καθώς και αρκετά κινητικές μορφές χρωμίου στα περιβαλλοντικά συστήματα (εδαφικά, υδάτινα, ατμοσφαιρικά). Ωστόσο, τα ανιόντα του εξασθενούς χρωμίου ανάγονται εύκολα σε τρισθενείς μορφές από δότες ηλεκτρονίων, οι οποίοι είναι ευρέως διαδεδομένοι στο περιβάλλον, όπως το οργανικό υλικό ή και οι ανόργανες χημικές μορφές (5).



Σχήμα 1.8 Περιεκτικότητα των μορφών εξασθενούς χρωμίου σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου $1 \cdot 10^{-6} \text{M}$ και σε εύρος pH 1 έως 14.

1.5 Εφαρμογές - Χρήσεις του Χρωμίου

Το χρώμιο υπό μεταλλική μορφή, χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση προστατευτικών επικαλύψεων (επιχρωμιώσεων) διαφόρων αντικειμένων, επειδή συνδυάζει ορισμένες σημαντικές ιδιότητες, όπως είναι η υψηλή αντοχή στην οξείδωση και στη διάβρωση από τον αέρα ή από ορισμένα χημικά αντιδραστήρια, η αντίσταση στην φθορά και η μεγάλη σκληρότητα. Η ηλεκτρολυτική επιχρωμίωση, που αποσκοπεί στην προστασία ορισμένων χαλύβδινων αντικειμένων, εκτελείται στη θερμοκρασία των $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ περίπου, μέσα σε όξινα λουτρά που έχουν ως βάση το χρωμικό οξύ, αναμεμιγμένο με θειικό χρώμιο. Οι επιχρωμιώσεις, που εφαρμόζονται για διακοσμητικούς κυρίως λόγους, γίνονται είτε απευθείας πάνω στην χαλύβδινη επιφάνεια, είτε μετά την απόθεση πάνω σ' αυτήν ενός χρώματος, πάχους περίπου $1 \mu\text{m}$, χαλκού ή νικελίου.

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 χαλύβων και των χυτοσιδηρών, η αύξηση της σκληρότητας του, οφειλόμενη στο σχηματισμό πολύ σκληρών καρβιδίων του χρωμίου, η βελτίωση της αντοχής τους στην φθορά και η μεγαλύτερη ευκολία πραγματοποίησης θερμικής κατεργασίας, λόγω τροποποίησης των σημείων, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντίστοιχοι μετασχηματισμοί.

Πίνακας 1.3 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, Bo	Χάλυβες τριβείων, εργαλείων χαμηλής παραμόρφωσης, χάλυβες κατασκευής βαλβίδων
Ανοξειδωτοι 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 ₂ , αέρια σε θερμοκρασίες 1.000 ⁰ 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 ελασματοουργίας, οδοντωτοί τροχοί, σκαπτικά γεωργικά εργαλεία

Οι χρωστικές ύλες με βάση το χρώμιο αντιπροσωπεύουν το 1/3 της παραγωγής χημικών προϊόντων αυτού του στοιχείου. Το πράσινο οξείδιο του χρωμίου (Cr₂O₃) 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 (PbCrO₄) 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 κατά αλλά και μετά τη βαφή των υφασμάτων. Τα σημαντικότερα απ' αυτά είναι το βασικό οξικό τρισθενές χρώμιο, το βασικό χλωριούχο τρισθενές χρώμιο και τα φθοριούχα, όξινα, θειώδη, γαλακτικά, βρωμικά, οξαλικά και θειοκυανικά άλατα του τρισθενούς χρωμίου.

Το 25% των παραγόμενων προϊόντων χρωμίου χρησιμοποιούνται στη βυρσοδεψία. Για τη δέψη των δερμάτων χρησιμοποιείται το βασικό θειικό τρισθενές χρώμιο, το οποίο με τη σειρά του παράγεται από το διχρωμικό νάτριο. Ορισμένα προϊόντα του χρωμίου χρησιμοποιούνται στη φωτογραφία, ενώ άλλα αποτελούν τη βάση των επιχρωμιώσεων.

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. Το χρώμιο και οι ενώσεις του έχουν μεγάλη εφαρμογή και στις βιομηχανίες σιδηροχρωμίου, συγκόλλησης ανοξειδώτου χάλυβα και παραγωγής χρωμικών αλάτων [2, 3, 6].

1.6 Πηγές έκθεσης σε χρώμιο

Το τρισθενές χρώμιο υπάρχει φυσικά στο περιβάλλον, ενώ το Cr^0 και το εξασθενές χρώμιο παράγονται από τις βιομηχανικές διεργασίες. Για τους περισσότερους ανθρώπους, η έκθεση σε μικροποσότητες χρωμικών προκύπτει από τον αέρα που αναπνέουν, από το πόσιμο νερό και από τις τροφές που περιέχουν χρώμιο. Βέβαια, τη μεγαλύτερη έκθεση έχουν οι άνθρωποι που εργάζονται σε βιομηχανίες που χρησιμοποιούν χρωμικά (εργασιακή έκθεση) [7].

Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες πηγές έκθεσης σε χρωμικά:

- Διάφορες βιομηχανίες, όπως μεταλλουργικές, γαλβανισμού, παραγωγής χρωμάτων και βαφών, βυρσοδεψία, παραγωγής χρωμιούχων χημικών, παραγωγής χαρτιού και πολτών. Συχνά, απόβλητα από τέτοιες βιομηχανίες (λάσπη, ιπτάμενη τέφρα, σκουριά κτλ.), χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά υλικά σε τάφρους δεξαμενών ή για την αποξήρανση βάλτων.

- Τα υγρά απόβλητα από επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψίες δερμάτων και από υφαντουργικές βιοτεχνίες, όταν αυτά αποβάλλονται σε υδάτινους αποδέκτες.
- Τα στερεά απόβλητα από την κατασκευή χρωμικών συστατικών, όταν αυτά διατίθενται ως εδαφοβελτιωτικά, τα οποία είναι ακατάλληλα.
- Ενώσεις του χρωμίου που προστίθενται στα νερά ψύξης για τον έλεγχο της διάβρωσης.
- Εκροές από συστήματα κλιματισμού, που χρησιμοποιούν τα χρωμικά συστατικά για την αποφυγή της σκουριάς.
- Η συντήρηση αντιγραφικών και εκτυπωτικών μηχανημάτων [8].

1.7 Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία

Οι επιπτώσεις στην υγεία ως αποτέλεσμα της έκθεσης σε τρισθενές και εξασθενές χρώμιο είναι αρκετές. Το μεταλλικό και το τρισθενές χρώμιο είναι σταθερά, από χημικής άποψης, 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 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).

Το τρισθενές χρώμιο είναι βασικό ιχνοστοιχείο για το μεταβολισμό των λιπών και των υδατανθράκων στα θηλαστικά, καθώς επίσης και για τη διατήρηση της δομής των νουκλεϊνικών οξέων. Το χρώμιο αποτελεί συστατικό ενός πολύ βασικού συμπλέγματος, που συμμετέχει στη δράση της ινσουλίνης και προλαμβάνει την υπογλυκαιμία. Έτσι, αναγνωρίστηκε ως ενεργό συστατικό ενός μορίου, που ονομάζεται παράγοντας ανεκτικότητας της γλυκόζης (GTF). Ο παράγοντας GTF δρα σαν ένα ένζυμο, που δεσμεύει την ινσουλίνη σε μια περιοχή δέκτη και γι' αυτό βελτιώνει τη δυναμικότητα της ινσουλίνης. Διατροφικά, το τρισθενές χρώμιο είναι απαραίτητο συστατικό μιας ισορροπημένης διαίτας, διότι αποτρέπει δυσάρεστες επιπτώσεις από το μεταβολισμό των λιπιδίων και της γλυκόζης. Παρόλο που υπάρχει σε πολύ μικρές ποσότητες στο σώμα, πιστεύεται ότι είναι απαραίτητο για τον έλεγχο του επιπέδου του σακχάρου του αίματος, αλλά και για τη διατήρηση σε φυσιολογικά επίπεδα του σακχάρου στο αίμα.

Η επίδραση εσπνεύσιμου αέρα που περιείχε χρώμιο σε διάφορες συγκεντρώσεις, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 1.5-40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ μελετήθηκε σε ομάδες ατόμων που εκτίθενται σε εργασιακή έκθεση. Έτσι, διαπιστώθηκε ότι επίπεδα από 10-24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ακόμα και για μικρές περιόδους προκάλεσαν αγγειογενές σοκ και ερεθισμό της ανώτερης αναπνευστικής οδού. Στα πιο ευαίσθητα άτομα, συγκεντρώσεις κατώτερες από τα 2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ήταν ικανές να προκαλέσουν την απαρχή τέτοιων συμπτωμάτων. Επίσης, σ' αυτές τις συγκεντρώσεις προκαλείται και παρεμπόδιση της προσαρμογής των ματιών στο σκοτάδι.

Σε εργαζόμενους σε βιομηχανίες επιχρωμίωσης που εκτίθενται σε σκόνη χρωμίου ή ατμούς χρωμικού οξέος προκαλείται διάτρηση του ρινικού διαφράγματος, βλάβη που επέρχεται συνήθως χωρίς πόνους και συνοδεύεται από χρόνια καταρροή, υπεραιμία του λάρυγγα, πολύποδα στην αναπνευστική οδό, χρόνια φλεγμονή των βρόγχων και μερικές φορές βρογχοπνευμονία. Αυτές οι καταστάσεις συνιστούν πρόδρομο καρκίνου της αναπνευστικής οδού. Βέβαια, ο καρκίνος στους πνεύμονες μπορεί να εμφανιστεί πολύ αργότερα αφότου έχει σταματήσει η έκθεση στο χρώμιο.

Τσεχοσλοβάκοι ιατροί εντόπισαν όγκους στο στόμα και στο λάρυγγα εργαζομένων σε βιομηχανίες επεξεργασίας χρωμικών, που εκτίθενται σε συγκέντρωση 4 mg/m^3 χρωμίου στην ατμόσφαιρα για 6.6 χρόνια κατά μέσο όρο. Επίσης, σε ασθενείς με χρόνια δηλητηρίαση από χρώμιο αναφέρθηκαν αρνητικές επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό σύστημα, καθώς και μικροκυκλοφοριακές διαταραχές, η σοβαρότητα των οποίων ήταν ανάλογη με το χρόνο έκθεσης. Ακόμη, αύξηση των περιπτώσεων καρκίνου του ιγμόρειου έχει παρατηρηθεί σε ορισμένες αφρικανικές χώρες, όπου στον καπνό που χρησιμοποιείται ευρύτατα, υπάρχουν χρώμιο και νικέλιο.

Μια άλλη σημαντική επίδραση του χρωμίου και των ενώσεων του είναι η δερματίτιδα εξ επαφής, η οποία εκδηλώνεται με εκζεματοειδείς αλλοιώσεις του δέρματος. Ακόμη και ελάχιστες ποσότητες χρωμικών, μπορούν να προκαλέσουν δερματίτιδα σε εκτεθεισες περιοχές του δέρματος ατόμων που είχαν προηγουμένως ερεθισθεί μέσω εργασιακής έκθεσης. Ευαισθησία στο μέταλλο προκαλείται μετά από έκθεση μερικών εβδομάδων έως και έξι μηνών. Το εξασθενές χρώμιο έχει την υψηλότερη ικανότητα να προκαλεί αλλεργικές διαταραχές μετά το νικέλιο. Το τσιμέντο επίσης περιέχει ποσότητες χρωμίου (0.03-7 $\mu\text{g}/\text{g}$), ικανές να προκαλέσουν δερματίτιδα σε ευαίσθητα άτομα.



Σχήμα 1.9 Αλλεργική διαταραχή από την επαφή με χρώμιο.

Κάποια μείγματα χρωμίου έχει βρεθεί ότι είναι καρκινογόνα για τους ανθρώπους, αλλά οι ενδείξεις υποδεικνύουν ότι η καρκινογένεση περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές της ρινικής και πνευμονικής κοιλότητας και εξαρτάται από την υψηλή έκθεση, η οποία θα μπορούσε να παρατηρηθεί σε βιομηχανίες χρωμικών. Η εισπνοή μικρής χρονικής διάρκειας, σε υψηλό επίπεδο έκθεσης σε ορισμένες μορφές χρωμίου μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της ρινικής βλεννογόνου μεμβράνης, φτέρνισμα, φαγούρα, ρινορραγία, διατιτραίνον έλκος του ρινικού διαφράγματος καθώς και ειδική πνευμονοκονίαση. Η απορρόφηση μεγάλων δόσεων χρωμίου μπορεί να βλάψει το συκώτι και τα νεφρά, να προκαλέσει ναυτία, ερεθισμό του γαστροεντερικού συστήματος, γαστροδωδεκαδακτυλικό έλκος, έντονες διαταραχές, ακόμη και θάνατο. Τέλος, πειράματα που έγιναν σε ποντίκια, τα οποία τροφοδοτήθηκαν με εξασθενές χρώμιο έδειξαν αναπαραγωγικές ανωμαλίες, όπως τερατογενέσεις, μειωμένο ρυθμό γεννήσεων και ελαττωμένο εμβρυϊκό βάρος.

Αντιθέτως, όσον αφορά το τρισθενές χρώμιο, μακροπρόθεσμες μελέτες σε πειραματόζωα, τα οποία εκτέθηκαν σε χαμηλά επίπεδα ενώσεων τρισθενούς χρωμίου, μέσω των τροφών ή του πόσιμου νερού, δεν έδειξαν επιβλαβείς επιπτώσεις για την υγεία [7, 8, 9, 10].

Πίνακας 1.4 Κύριες μορφές χρωμίου με διαφορετικές επιπτώσεις στην υγεία.

Μορφές χρωμίου	Επιπτώσεις έκθεσης
Εξασθενές χρώμιο Cr(VI)	Ερεθιστικό, υψηλά τοξικό, καρκινογενετικό και μεταλλαξιγόνο
Τρισθενές χρώμιο Cr(III)	Δεν επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις, σημαντική θρεπτική ουσία των τροφών
Μεταλλικό χρώμιο Cr(0)	Λιγότερο κοινό, δεν υπάρχουν επαρκείς γνώσεις των επιπέδων έκθεσης ή των πιθανών επιπτώσεων στην υγεία
Άλλες μορφές χρωμίου	Μη αποτελεσματικά δεδομένα

1.8 Επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης χρωμικών

Το εξασθενές χρώμιο είναι η πιο εύκολα διαλυτή μορφή του χρωμίου, με συνέπεια την αυξημένη κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα του μορίου. Σε υψηλές συγκεντρώσεις τα σύμπλοκα του εξασθενούς χρωμίου προκαλούν εξέλκωση στο δέρμα και στα μάτια, στις βλεννογόνες μεμβράνες και στη γαστρεντερική οδό, ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις παρουσιάζουν μεταλλαξιγόνες και καρκινογόνες επιδράσεις. Σε αντίθεση με το εξασθενές χρώμιο, το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζει πολύ χαμηλή τοξικότητα και σχηματίζει αδιάλυτα σύμπλοκα με τα υδροξείδια σε βασικά pH [11]. Η τοξικότητα του τρισθενούς χρωμίου είναι 500 έως 1000 φορές μικρότερη σε ένα ζωντανό κύτταρο από την τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου [12].

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) [11,12,13,14,15].

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΑΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Καθαρισμός Υγρών Αποβλήτων

2.1 Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

Ο αντικειμενικός σκοπός της επεξεργασίας των αστικών υγρών αποβλήτων είναι η ασφαλής διάθεση τους σε κάποιον αποδέκτη χωρίς κίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων ή την πρόκληση ρύπανσης στο φυσικό περιβάλλον. Η επεξεργασία αυτή επιτυγχάνεται με έναν συνδυασμό φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που απομακρύνει τα ανόργανα και οργανικά στερεά, διασπά την απομένουσα οργανική ουσία σε απλά ανόργανα (θρεπτικά) άλατα και τέλος τους παθογόνους μικροοργανισμούς.

Η παραπάνω επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι δυνατό να επιτευχθεί με διαφορετικές τεχνολογίες, [16,17]. Η επικρατούσα τεχνολογία ήτοι ενεργού ιλύος, βιολογικών φίλτρων κλπ, εφαρμόζεται στις Συμβατικές Μονάδες Βιολογικού Καθαρισμού [18]. Η εναλλακτική τεχνολογία αφορά τα Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων όπως δεξαμενές σταθεροποίησης, τεχνητοί υγρότοποι, λεκάνες διήθησης κλπ. [19,20] Στις συμβατικές μονάδες η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων γίνεται σε ειδικές διατάξεις (αντιδραστήρες) με την προσθήκη ενέργειας που επιταχύνουν την δράση μικροοργανισμών για την αποδόμηση του οργανικού φορτίου σε απλές ανόργανες ενώσεις. Συνήθως η επεξεργασία αυτή διαρκεί λίγες ώρες, η μείωση των παθογόνων γίνεται με χλωρίωση ή U.V. ακτινοβολία οι δε εγκαταστάσεις καταλαμβάνουν μικρή σχετικά έκταση.

Στα φυσικά συστήματα και ειδικότερα στις δεξαμενές σταθεροποίησης, η επεξεργασία διαρκεί αρκετές ημέρες (>30 ημέρες) και γίνεται με την βοήθεια της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας και την δράση μικροοργανισμών οι οποίοι διασπούν τις πολύπλοκες οργανικές ενώσεις των υγρών αποβλήτων σε απλά ανόργανα άλατα. Οι δεξαμενές σταθεροποίησης διακρίνονται σε αναερόβιες, επαμφοτερίζουσες και αερόβιες, ανάλογα με τις επικρατούσες στο εσωτερικό τους βιολογικές διεργασίες [21]. Η οξυγόνωση των δεξαμενών επιτυγχάνεται είτε λόγω του κυματισμού είτε λόγω της έκλυσης οξυγόνου που παρατηρείται κατά την φωτοσυνθετική δράση του φυτοπλαγκτού που σχηματίζεται. Τέλος η μείωση του αριθμού των παθογόνων μικροοργανισμών εξασφαλίζεται από τον μεγάλο χρόνο παραμονής, την δράση της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας και την καθίζηση των παθογόνων μικροοργανισμών (κυρίως των σπορίων) στο πυθμένα της δεξαμενής.

Οι πρώτες αναφορές για τη σημασία των δεξαμενών σταθεροποίησης στην επεξεργασία υγρών αστικών αποβλήτων ανάγονται στη δεκαετία του 1940 [22]. Τα πρώτα συστήματα επεξεργασίας με δεξαμενές σταθεροποίησης αποτελούνταν, συνήθως, από μια επαμφοτερίζουσα δεξαμενή, σημαντικά μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες, βάθους 1-2m που δέχονταν ένα επιφανειακό ρυπαντικό φορτίο περίπου

50 kg BOD₅/ha.day, που ακολουθείται από δύο μικρότερες δεξαμενές ωρίμανσης συνολικής επιφάνειας ίσης με την πρώτη.

Σήμερα η χρήση των δεξαμενών σταθεροποίησης έχει επεκταθεί σε διάφορους τύπους υγρών αποβλήτων και ο σχεδιασμός τους έχει βελτιωθεί σημαντικά [22]. Βασική επιδίωξη των νέων σχεδιασμών είναι η μείωση των απαιτήσεων σε έκταση, η βελτίωση της ποιότητας των εκροών και η αποφυγή έστω και περιορισμένων δυσάρεστων οσμών.

Από τις τεχνικές βελτίωσης των τελευταίων ετών ιδιαίτερα σημαντικές είναι αυτές που αφορούν στη χρήση αναερόβιων δεξαμενών [23], επανακυκλοφορία μέρους της εκροής στην πρώτη δεξαμενή χρήση ταμιευτήρων αποθήκευσης [25] και χρήση φίλτρων άμμου ή σκύρων μετά την τελευταία δεξαμενή ωρίμανσης.

2.2 Φυσικά συστήματα επεξεργασίας

Όπως είναι γνωστό, διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες συμβαίνουν στο φυσικό περιβάλλον με την αλληλεπίδραση του νερού, του εδάφους, της ατμόσφαιρας και φυτικών και ζωικών οργανισμών. Τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας σχεδιάζονται έτσι ώστε να χρησιμοποιούν τα πλεονεκτήματα τέτοιων φυσικών διεργασιών, στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Πολλές φορές οι διεργασίες που εμπλέκονται στα φυσικά συστήματα επεξεργασίας είναι οι ίδιες με αυτές που συμβαίνουν στα μηχανικά ή συμβατικά συστήματα επεξεργασίας, όπως είναι η καθίζηση, το φιλτράρισμα, η μεταφορά αερίων, η προσρόφηση, η ιοντική εναλλαγή, η χημική κατακρήμνιση, η χημική οξειδωση και αναγωγή και η βιολογική μετατροπή και αποδόμηση και άλλες, που είναι μοναδικές σε φυσικά συστήματα επεξεργασίας, όπως είναι η φωτοσύνθεση, η φωτοοξείδωση και η πρόσληψη από τα φυτά. Στα φυσικά συστήματα οι διεργασίες συντελούνται με 'φυσικές' ταχύτητες και τείνουν να διενεργούνται περισσότερες από μια συγχρόνως, σε ένα 'οικοσυστηματικό αντιδραστήρα', σε αντίθεση με τα μηχανικά συστήματα στα οποία συμβαίνουν διαδοχικά και σε διαφορετικούς, σε σειρά αντιδραστήρες ή δεξαμενές, με επιταχυνόμενες ταχύτητες, ως αποτέλεσμα της εισρέουσας σε αυτές ενέργειας [16].

Γενικά, φυσικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ονομάζονται αυτά που η επεξεργασία του υγρού αποβλήτου διενεργείται με φυσικά μέσα και διεργασίες, όπως είναι οι φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες ή συνδυασμός τους, που συμβαίνουν στο περιβάλλον 'γήινοι σχηματισμοί - φυτό - υγρό απόβλητο' [21]. Τα φυσικά συστήματα κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες [16]:

1. Αυτά που βασίζονται στο έδαφος ή τα γήινα συστήματα επεξεργασίας. Μετά την εφαρμογή προεπεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στην επιφάνεια του εδάφους, επιτυγχάνεται περαιτέρω επεξεργασία τους δια μέσου των φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών, που συμβαίνουν στο έδαφος και βαθύτερους γεωλογικούς σχηματισμούς. Τα υδραυλικά φορτία εφαρμογής των αποβλήτων πρέπει να είναι συμβατά με το δυναμικό του κάθε συστήματος. Οι κύριοι τύποι συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με εφαρμογή τους στο έδαφος και σε βαθύτερους γεωλογικούς σχηματισμούς είναι οι: α) βραδεία εφαρμογή β) ταχεία διήθηση, γ) επιφανειακή ροή και δ) συνδυασμένοι τύποι.
2. Τα συστήματα που βασίζονται στα υδροχαρή φυτά, όπως είναι οι φυσικοί και τεχνητοί υδροβιότοποι και τα συστήματα των επιπλεόντων υδροχαρών φυτών.

2.2.1 Αντικείμενα και Χαρακτηριστικά των Φυσικών Συστημάτων Επεξεργασίας

Παρακάτω γίνεται μια σύντομη περιγραφή και σύγκριση των φυσικών χαρακτηριστικών και των δυνατοτήτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, με διάφορους τύπους φυσικών συστημάτων. Όλοι οι τύποι φυσικών συστημάτων επεξεργασίας προϋποθέτουν προεπεξεργασία των χρησιμοποιούμενων υγρών αποβλήτων, με κάποια μηχανική και / ή συμβατική διεργασία. Η ελάχιστη προεπεξεργασία που συνιστάται είναι η εσχάρωση και / ή πρωτοβάθμια καθίζηση, με σκοπό την απομάκρυνση στερεών, που θα μπορούσαν να προξενήσουν προβλήματα στα δίκτυα διανομής ή να δημιουργήσουν ενοχλητικές συνθήκες στο περιβάλλοντα χώρο. Η ανάγκη για πιο υψηλού επιπέδου προεπεξεργασία εξαρτάται από τα αντικείμενα και τους σκοπούς του συστήματος και τους σχετικούς κανονισμούς που ισχύουν. Σημειώνεται ότι η ικανότητα όλων σχεδόν των φυσικών συστημάτων για επεξεργασία ιλύος υγρών αποβλήτων είναι περιορισμένη. Γι αυτό το λόγο τα συστήματα αυτά θα πρέπει να σχεδιάζονται, να κατασκευάζονται και να διαχειρίζονται με δεδομένη αυτή την υπόθεση.

Βραδεία Εφαρμογή

Η βραδεία εφαρμογή αποτελεί τον επικρατέστερο σήμερα τύπου φυσικού συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Αυτό, συνοπτικά, περιλαμβάνει την ελεγχόμενη εφαρμογή του προεπεξεργασμένου υγρού αποβλήτου σε έδαφος με φυτική βλάστηση, με σκοπό την περαιτέρω επεξεργασία του και την ικανοποίηση εξατμισοδιαπνευστικών αναγκών της φυτικής βλάστησης [27]. Κάθε πιθανή

επιφανειακή απορροή, συνήθως, συγκεντρώνεται και επανα-εφαρμόζεται στο σύστημα. Η επεξεργασία του αποβλήτου διενεργείται καθώς αυτό διηθείται στο έδαφος.

Ταχεία Διήθηση ή Εφαρμογή

Τα συστήματα αυτά ονομάζονται επίσης SAT (Soil-Aquifer-Treatment). Με τα συστήματα αυτά το υγρό απόβλητο, που έχει υποστεί προεπεξεργασία, εφαρμόζεται σε αβαθείς επιφανειακές λεκάνες διήθησης και επαναλαμβανόμενους κύκλους. Η εφαρμογή του αποβλήτου είναι δυνατή με εκτοξευτές υψηλής ταχύτητας. Συνήθως, σε τέτοιες περιπτώσεις δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη φυτικής βλάστησης πλην της περιπτώσεως όπου η εφαρμογή του αποβλήτου διενεργείται με εκτοξευτές. Επειδή σε τέτοια συστήματα τα φορτία και οι ταχύτητες εφαρμογής είναι σχετικά υψηλά, οι απώλειες με εξάτμιση είναι μικρές και γι' αυτό ο μεγαλύτερος όγκος του εφαρμοζόμενου αποβλήτου κατεισδύει στο έδαφος, όπου διενεργείται η περαιτέρω επεξεργασία του.

Επιφανειακή Ροή

Τα συστήματα επιφανειακής ροής βασίζονται στην εφαρμογή του προεπεξεργασμένου υγρού αποβλήτου κατά μήκος της υψηλότερης πλευράς μιας διαβαθμισμένης, κεκλιμένης επιφάνειας με φυτική βλάστηση, που επιτρέπει την ροή του σε όλη την έκταση της και τη συλλογή της επεξεργασμένης εκροής στο τέλος της κλίσης της. Συνήθως, τα συστήματα επιφανειακής ροής εφαρμόζονται σε θέσεις με εδάφη σχετικά αδιαπέρατα, αν και οι διεργασίες αυτών των έχουν εφαρμογή σε μια ποικιλία εδαφικών τύπων και κυρίως υδραυλικών αγωγιμοτήτων, επειδή η περατότητα του εδάφους σε τέτοια συστήματα μειώνεται σημαντικά με το χρόνο. Με αυτά τα συστήματα η εδαφική διήθηση του αποβλήτου είναι περιορισμένη και αποτελεί μια μειωμένη υδραυλική δίοδο του αποβλήτου. Ο κύριος όγκος του εφαρμοζόμενου αποβλήτου συλλέγεται ως επιφανειακή απορροή.

Υγροβιότοποι

Οι υγροβιότοποι είναι τμήματα εδάφους κατακλυζόμενα με νερό συνήθως μικρού βάθους (<0,6 m), στα οποία αναπτύσσονται φυτά όπως είναι διάφορα είδη κύπερης (φυτά της οικογένειας Cyperaceae, κυρίως του γένους *Carex* spp.), καλάμια (φυτά του γένους *Phragmites*, κυρίως του είδους *P. Communis*), είδη βούρλων (φυτά του γένους *Scirpus*) και άλλα όπως είναι είδη ψαθίου και αφράτου (φυτά του γένους *Typha*). Η φυτική βλάστηση προσφέρει το βασικό υπόστρωμα ανάπτυξης βακτηριακών μεμβρανών, βοηθά στο φιλτράρισμα και την προσρόφηση συστατικών του αποβλήτου, μεταφέρει οξυγόνο στη μάζα νερού και

περιορίζει την ανάπτυξη αλγών με τον έλεγχο της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας. Στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο οι τεχνητοί, όσο και οι φυσικοί υγροβιότοποι. Οι φυσικοί όμως υγροβιότοποι έχουν περιορισμένη χρήση στην αποδοχή και /ή περαιτέρω επεξεργασία εκρών δευτεροβάθμιας ή ακόμα προωθημένης επεξεργασίας.

Φυσικοί Υγροβιότοποι

Από μια κανονιστική άποψη οι φυσικοί υγροβιότοποι μπορούν να θεωρηθούν ως υδατικοί αποδέκτες. Έτσι, στις περισσότερες περιπτώσεις, που οι φυσικοί υγροβιότοποι δέχονται εκροές δευτεροβάθμιας ή προωθημένης επεξεργασίας, πληρούν κανονιστικές απαιτήσεις. Επιπλέον, το κύριο αντικείμενο χρησιμοποίησης φυσικών υγροβιότοπων, ως αποδεκτών εκρών επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, είναι η ενίσχυση προϋπάρχοντος εθίμου. Τροποποιήσεις σε υπάρχοντες υγροβιότοπους με σκοπό τη βελτίωση των συνθηκών επεξεργασίας πρέπει γενικά να αποφεύγονται, γιατί μπορεί να προξενήσουν πρόβλημα στο φυσικό οικοσύστημα.

Τεχνητοί Υγροβιότοποι

Οι τεχνητοί υγροβιότοποι έχουν όλες τις δυνατότητες των φυσικών υγροβιότοπων, αλλά χωρίς περιορισμούς, που αφορούν τη διάθεση εκρών σε φυσικά οικοσυστήματα. Για την περαιτέρω επεξεργασία προεπεξεργασμένων υγρών αποβλήτων με συστήματα τεχνητών υγροβιότοπων έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί δυο τύποι: α) Αυτά της ελεύθερης επιφάνειας (FWS) και β) τα υποεπιφανειακής ροής (SFS). Τα FWS συστήματα αποτελούνται, συνήθως, από παράλληλες λεκάνες, κανάλια ή τάφρους με αδιαπέρατους πυθμένες, με αναφυόμενη φυτική βλάστηση και μικρό βάθος νερού (0,1-0,6m). Σε τέτοια συστήματα εφαρμόζονται συνεχώς προεπεξεργασμένα υγρά απόβλητα και η περαιτέρω επεξεργασία τους διενεργείται, καθώς η εφαρμοσμένη εκροή του ρέει με μικρή ταχύτητα δια μέσου των στελεχών και ριζωμάτων της υφιστάμενης φυτικής βλάστησης και του υφιστάμενου υποστρώματος. Επίσης, τα συστήματα αυτά μπορούν να σχεδιάζονται με σκοπό τη δημιουργία νέων εθίμων και ευαισθητοποίηση της κοινής γνώμης για την αποδοχή υγροβιότοπων ή ενίσχυση υφιστάμενων φυσικών υγροβιότοπων. Σε τέτοιες περιπτώσεις, αναπτύσσεται ένας συνδυασμός υδατικών επιφανειών, με βλάστηση και ανοικτών και μικρών νησίδων με την κατάλληλη βλάστηση και ενίσχυση της ροής του νερού με αναζωογόνηση των υφιστάμενων εθίμων. Ανάλογα, τα συστήματα τύπου SFS σχεδιάζονται με σκοπό την επίτευξη δευτεροβάθμιας ή προωθημένης επεξεργασίας. Αυτά τα συστήματα ονομάζονται επίσης συστήματα 'ριζόσφαιρας' ή 'φίλτρων εδάφους -

καλαμιών' και αναπτύσσονται, μέσα σε καλάμια ή τάφρους με σχετικά στεγανούς πυθμένες που περιέχουν άμμο ή άλλα γήινα μέσα υποστήριξης της αναπτυσσόμενης (επιφανειακά) φυτικής βλάστησης.

Συστήματα Επιπλεόντων Υδροχαρών Φυτών

Τα συστήματα επιπλεόντων υδροχαρών φυτών μοιάζουν στη βασική σύλληψη τους με αυτά των υδροβιότοπων ελευθέρως επιφάνειας με τη διαφορά ότι τα χρησιμοποιούμενα φυτά είναι επιπλέοντα είδη, όπως είναι ο υάκινθος του νερού (*Eichhornia crassipes*) και διάφορα είδη της οικογενείας *Lemnaceae*. Σ' αυτά τα συστήματα το βάθος του νερού είναι συνήθως μεγαλύτερο από αυτό των συστημάτων των τεχνητών υδροβιότοπων (FWS) και συνήθως κυμαίνεται από 0,5 έως 1,8m. Επίσης σ' αυτά τα συστήματα εφαρμόζεται συνήθως συμπληρωματικός αερισμός για την αύξηση της ικανότητας επεξεργασίας και τη διατήρηση αεροβίων συνθηκών και βιολογικού ελέγχου της ανάπτυξης κουνουπιών. Τέτοια επιπλέοντα υδροχαρή φυτά έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αλγών από εκροές λιμνών σταθεροποίησης. Τα συνήθη υδραυλικά φορτία και η ειδική έκταση των συστημάτων επεξεργασίας με επιπλέοντα υδροχαρή φυτά είναι ισοδύναμα των αντίστοιχων συστημάτων τεχνητών υδροβιότοπων.

Υδατοκαλλιέργεια

Υδατοκαλλιέργεια είναι η ανάπτυξη ψαριών και άλλων υδροβίων οργανισμών σε εκροές υγρών αποβλήτων για την παραγωγή πηγών φυτικών τροφών και κυρίως βιομάζας. Σε διάφορες χώρες, τα υγρά απόβλητα έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλαπλές περιπτώσεις υδατοκαλλιέργειών. Στις περισσότερες, όμως, περιπτώσεις το κύριο αντικείμενο τέτοιων συστημάτων ήταν η παραγωγή βιομάζας και η επεξεργασία υγρού αποβλήτου αποτελούσε επιμέρους ή δευτερεύοντα σκοπό. Η επιτυγχανόμενη με τέτοια συστήματα επεξεργασία οφείλεται εξ ολοκλήρου στα βακτήρια, που αναπτύσσονται και εγκαθίστανται στα επιπλέοντα υδροχαρή φυτά [18]. Γενικά ο συνδυασμός της υδατοκαλλιέργειας και της επεξεργασίας του υγρού αποβλήτου, ως μιας ενιαίας λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος, απαιτεί περαιτέρω έρευνα. Ιδιαίτερα, θα πρέπει να καθορισθεί η επικινδυνότητα για τη δημόσια υγεία, που μπορεί να οφείλεται στους υδροβίους οργανισμούς που αναπτύσσονται σε τέτοια συστήματα.

2.2.2 Χαρακτηριστικά Υγρών Αποβλήτων και Μηχανισμοί Επεξεργασίας

Τα υγρά απόβλητα περιέχουν ανόργανη και οργανική ύλη σε μορφή αιωρούμενων στερεών και σε διάλυση. Η ποιότητα τους, ή όπως ονομάζεται διαφορετικά στην Περιβαλλοντική Μηχανική, το ρυπαντικό φορτίο, χαρακτηρίζεται από μια σειρά παραμέτρων που αναφέρονται στις οργανικές ουσίες, βιοαποικοδομήσιμες και μη, στα αιωρούμενα στερεά, στα ολικά στερεά, στις τοξικές για ζώντες οργανισμούς χημικές ενώσεις, οργανικές και ανόργανες (κυρίως βαρέα μέταλλα), στο άζωτο και το φώσφορο.

Αιωρούμενα Στερεά

Στα συστήματα που χαρακτηρίζονται από ροή της εφαρμοζόμενης εκροής στην εδαφική επιφάνεια, όπως σε αυτά της επιφανειακής ροής, των υγροβιότοπων και των υδροχαρών φυτών, τα αιωρούμενα στερεά, απομακρύνονται μερικώς με καθίζηση, που ευνοείται από τις επικρατούσες μικρές ταχύτητες ροής και το μικρό βάθος νερού και μερικώς με φιλτράρισμα διαμέσου του εδαφικού βιολογικού φίλτρου και φυσικά της φυτικής βλάστησης. Συμπληρωματική απομάκρυνση στερεών συντελείται στην εδαφική διεπιφάνεια. Αντίθετα, στα συστήματα που χαρακτηρίζονται από ροή της εφαρμοζόμενης εκροής υποεπιφανειακά, όπως είναι η βραδεία εφαρμογή, η ταχεία διήθηση και οι υγροβιότοποι τύπου SFS, τα αιωρούμενα στερεά απομακρύνονται κυρίως με φιλτράρισμα τους στο έδαφος ή στο υπέδαφος ή σε βαθύτερους γεωλογικούς σχηματισμούς. Σε μερικές περιπτώσεις, όμως, όπως στα συστήματα ταχείας διήθησης, η καθίζηση στη διάρκεια εφαρμογής του αποβλήτου μπορεί να είναι σημαντική διεργασία απομάκρυνσης.

Οργανικό Φορτίο

Η αποδομούμενη οργανική ουσία, διαλυμένη ή σε αιώρηση που αποτελεί συστατικό των υγρών αποβλήτων, απομακρύνεται με τη διεργασία της βιολογικής αποδόμησης. Οι μικροοργανισμοί, που διενεργούν βιολογική αποδόμηση, αναπτύσσονται υπό τη μορφή λεπτών μεμβρανών ή γλοιωδών εκκρίσεων τους στις επιφάνειες των εδαφικών σωματιδίων, της φυτικής βλάστησης ή των χρησιμοποιούμενων υποστρωμάτων και προϋποθέτουν την επικράτηση ακόρεστων συνθηκών. Γενικά, τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας σχεδιάζονται και λειτουργούν συνήθως υπό αερόβιες συνθήκες, με σκοπό να προάγεται η αποδόμηση με αερόβιους μικροοργανισμούς, που είναι πιο ταχεία και πιο πλήρης διεργασία, σε σύγκριση με την αναερόβια αποδόμηση. Έτσι περιορίζεται, επίσης, το

δυναμικό ανεπιθύμητων οσμών, που προξενεί η αναερόβια αποδόμηση. Μια εξαίρεση, βέβαια, στην επικράτηση αερόβιων συνθηκών αποτελούν τα συστήματα που σχεδιάζονται με σκοπό τη μεγιστοποίηση της απομάκρυνσης του αζώτου με απονιτροποίηση. Σε τέτοια συστήματα θα πρέπει να ευνοούνται περιοδικά και τοπικά ανοξικές συνθήκες, με σκοπό την επιτάχυνση της διεργασίας της απονιτροποίησης. Η ικανότητα των φυσικών συστημάτων για αερόβια αποδόμηση οργανικής ουσίας περιορίζεται, όταν το οξυγόνο προέρχεται κατευθείαν από την ατμόσφαιρα. Γι' αυτό τα συστήματα αυτά πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε η ταχύτητα εφαρμογής του φορτίου BOD να είναι μικρότερη από την εκτιμώμενη ταχύτητα μεταφοράς οξυγόνου προς το σύστημα.

Οργανικό Άζωτο

Το οργανικό άζωτο, που περιέχεται στα αιωρούμενα στερεά των υγρών αποβλήτων, απομακρύνεται όπως προαναφέρεται σε μεγάλο ποσοστό με καθίζηση και φιλτράρισμα. Επίσης, το οργανικό άζωτο, υπό τη μορφή στερεών συστατικών του αποβλήτου, που συνήθως περιέχεται σε πολύπλοκες, μεγαλομοριακές οργανικές ενώσεις, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιγνίνη, μπορεί να ενσωματώνεται κατευθείαν στην οργανική μάζα ή το χούμο του εδάφους. Ένα ποσοστό του οργανικού αζώτου υδρολύεται σε διαλυτά αμινοξέα και μπορεί να υποστεί περαιτέρω διάσπαση κατά την οποία ελευθερώνεται ιονισμένο αμμώνιο (NH_4^+).

Αμμωνιακό Άζωτο

Το αμμωνιακό άζωτο μπορεί να ακολουθεί διάφορες δίοδους απομάκρυνσής του στα φυσικά συστήματα επεξεργασίας. Διαλυμένη αμμωνία μπορεί να απομακρυνθεί με εξάχνωση της, ως αέριος αμμωνία κατευθείαν στην ατμόσφαιρα. Το ποσοστό απομάκρυνσης με αυτή τη δίοδο είναι σχετικά μικρό (<10%), εκτός από την περίπτωση που χρησιμοποιούνται δεξαμενές σταθεροποίησης, όπου επικρατούν συνθήκες μακρού χρόνου κράτησης και υψηλού pH, που είναι ευνοϊκές για εξάχνωση της αμμωνίας. Το μεγαλύτερο ποσοστό του εισερχόμενου και /ή παραγόμενου, σε ένα φυσικό σύστημα, αμμωνίου προσροφάται προσωρινά διαμέσου αντιδράσεων εναλλαγής ιόντων σε εδαφικά οργανικά και αργιλικά σωματίδια. Το προσροφημένο αμμώνιο είναι διαθέσιμο για πρόσληψη του από τα φυτά και /ή μικροοργανισμούς ή για μετατροπή του σε νιτρικό άζωτο, διαμέσου της βιολογικής νιτροποίησης.

Νιτρικό Άζωτο

Το νιτρικό άζωτο φέρει αρνητικό φορτίο, δεν συγκρατείται με αντιδράσεις εναλλαγής και συνήθως παραμένει σε διάλυση και μεταφέρεται με τη ροή του νερού. Έτσι, όταν το νιτρικό άζωτο δεν απομακρύνεται με πρόσληψη του από τα φυτά ή απονιτροποίηση του, καταλήγει στους υπόγειους υδροφορείς. Σε συστήματα, με σημαντική κατείσδυση νερού, όπως αυτά της βραδείας εφαρμογής, της ταχείας διήθησης και της διάθεσης εφαρμογής ιλύος, η μεταφορά νιτρικού αζώτου με το νερό κατείσδυσης, μπορεί να καταστεί επικίνδυνη για τη δημόσια υγεία. Όπως έχει προαναφερθεί, το νιτρικό άζωτο προσλαμβάνεται από τα φυτά, αλλά η απομάκρυνση του με αυτή την διεργασία συμβαίνει μόνο στην περιοχή ανάπτυξης των ριζών και την περίοδο ενεργού φυτικής βλάστησης. Αντίθετα, όταν η φυτική βλάστηση παραμένει στο σύστημα, το άζωτο που περιέχεται σε αυτήν επανεισάγεται στο σύστημα κυρίως ως οργανικό άζωτο. Ο κύριος διεργασιακός μηχανισμός απομάκρυνσης αζώτου από τα συστήματα βραδείας εφαρμογής είναι η πρόσληψη και η περιοδική συγκομιδή και απομάκρυνση της φυτικής βλάστησης.

Βιολογική Απονιτροποίηση

Το νιτρικό άζωτο απομακρύνεται, επίσης από τα φυσικά συστήματα με τη διεργασία της βιολογικής απονιτροποίησης και στη συνέχεια τη διάχυση του στην ατμόσφαιρα, κυρίως ως οξειδίου του αζώτου ή ελεύθερου αζώτου. Επίσης, είναι δυνατή η διάλυση αερίων ειδών αζώτου στο εδαφικό νερό [27]. Η βιολογική απονιτροποίηση αποτελεί τον κύριο διεργασιακό μηχανισμό απομάκρυνσης αζώτου με τα συστήματα ταχείας διήθησης, επιφανειακής ροής και υδροχαρών φυτών. Η απονιτροποίηση διενεργείται με επαμφοτερίζοντα βακτήρια υπό ανοξικές συνθήκες. Γι' αυτήν τη διεργασία δεν είναι απαραίτητο να επικρατούν ανοξικές συνθήκες σε ολόκληρο το σύστημα. Έτσι, απονιτροποίηση είναι δυνατόν να συμβαίνει σε ανοξικές μικροπεριοχές, παρακείμενες σε ευρύτερες αερόβιες περιοχές. Για μεγιστοποίηση, όμως, της απονιτροποίησης θα πρέπει να βελτιστοποιούνται οι απαιτούμενες συνθήκες γι' αυτήν τη διεργασία. Για την ολοκλήρωση της βιολογικής απονιτροποίησης, εντός ανοξικών συνθηκών, απαιτείται μια αυξημένη αναλογία άνθρακα / αζώτου. Μια αναλογία άνθρακα / αζώτου τουλάχιστον 2:1 είναι απαραίτητη για την ολοκλήρωση της διεργασίας απονιτροποίησης.

Φώσφορος

Ο φώσφορος στο έδαφος βρίσκεται συνήθως υπό τη μορφή ορθοφωσφορικών αλάτων, που μπορούν να προσροφούνται από αργιλικά και ορισμένα οργανικά εδαφικά σωματίδια και να μεταφέρεται στη στερεά εδαφική μάζα. Οι κύριοι διεργασιακοί μηχανισμοί απομάκρυνσης του φωσφόρου σε φυσικά συστήματα επεξεργασίας είναι η χημική κατακρήμνιση και η προσρόφηση. Μικρότερες ποσότητες φωσφόρου είναι δυνατόν να απομακρυνθούν με πρόσληψη του από τα φυτά. Χημική κατακρήμνιση φωσφόρου με ασβέστιο (σε ουδέτερο προς αλκαλικό pH) και σίδηρο ή αλουμίνιο (σε όξινο pH) μπορεί να επιτυγχάνεται σε μικρότερες ποσότητες. Γενικά, η χημική κατακρήμνιση θεωρείται μια σημαντική διεργασία απομάκρυνσης του φωσφόρου. Η προσρόφηση του φωσφόρου είναι σχετικά ισχυρή και ανθίσταται στη μεταφορά του με τη ροή του νερού κατεύθυνσης. Παρόλο που το δυναμικό προσρόφησης του φωσφόρου είναι πεπερασμένο, αυτό θεωρείται σχετικά υψηλό ακόμη και σε αμμώδη εδάφη. Έτσι, σε ένα έργο ταχείας εφαρμογής ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων, στο Calumet του Michigan, μετά από 88 έτη λειτουργίας του, η συγκέντρωση του φωσφόρου στον υποκείμενο υπόγειο υδροφόρο παραμένει σε χαμηλά επίπεδα, 0,1 έως 0,4 mg/L. Η μακροχρόνια, όμως εφαρμογή δημιουργεί αύξηση του διαλυμένου φωσφόρου στο επιφανειακό έδαφος (0,3m), που οφείλεται στην επικράτηση κορεσμένων συνθηκών στη ζώνη προσρόφησης. Ο επιταχυνόμενος βαθμός απομάκρυνσης φωσφόρου, με ένα φυσικό σύστημα επεξεργασίας, εξαρτάται από τον αντίστοιχο βαθμό επαφής του αποβλήτου με τη στερεά μάζα του εδάφους. Έτσι τα συστήματα που χαρακτηρίζονται από ροή του εφαρμοζόμενου υγρού αποβλήτου στην επιφάνεια του εδάφους, όπως αυτά της επιφανειακής ροής και των υδροχαρών φυτών, έχουν περιορισμένο δυναμικό απομάκρυνσης φωσφόρου.

Ίχνη Ανόργανων Στοιχείων

Η απομάκρυνση των ανόργανων στοιχείων, κυρίως των μετάλλων, διενεργείται με προσρόφηση (ένας όρος που περιλαμβάνει προσρόφηση και χημική κατακρήμνιση) και σε μικρότερο βαθμό με πρόσληψη τους από τις ρίζες των φυτών. Γενικά, τα μέταλλα παραμένουν στο έδαφος ή στα ιζήματα των συστημάτων υδροχαρών φυτών. Το δυναμικό κατακρήμνισης μετάλλων στα περισσότερα εδάφη και στα διάφορα ιζήματα είναι γενικά υψηλό, ιδιαίτερα υπό συνθήκες με pH μεγαλύτερο του 6. Αντίθετα, υπό αναερόβιες συνθήκες και pH μικρότερο του 6, ορισμένα μέταλλα είναι περισσότερο διαλυτά και μπορούν να απελευθερώνονται στην εδαφική διάλυση. Η απομάκρυνση μετάλλων στα διάφορα φυσικά συστήματα ποικίλει και εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους στην εφαρμοζόμενη εκροή και τις τοπικές συνθήκες. Τα ποσοστά απομάκρυνσης τους

κυμαίνονται από 80-95%. Μικρότερα ποσοστά επιτυγχάνονται με συστήματα υγροβιότοπων τύπου FWS και επιπλεόντων υδροχαρών φυτών, που οφείλονται στην περιορισμένη επαφή του αποβλήτου με το έδαφος και τα ιζήματα και τις αναερόβιες συνθήκες, που συνήθως επικρατούν σε αυτά.

Ίχνη Οργανικών

Ίχνη οργανικών ουσιών απομακρύνονται από τα υγρά απόβλητα, που εφαρμόζονται σε φυσικά συστήματα επεξεργασίας, με τις διεργασίες της εξάχνωσης, της προσρόφησης, και των βιολογικών ή φωτοχημικών διασπάσεων. Γενικά, τα φυσικά συστήματα είναι ικανά για απομάκρυνση μεγάλων ποσοστών οργανικών ουσιών σε ίχνη. Τα διαθέσιμα, όμως, δεδομένα είναι περιορισμένα για πρόβλεψη της αποτελεσματικότητας της απομάκρυνσης επί μέρους ουσιών.

Μικροοργανισμοί

Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των βακτηρίων και παρασίτων, όπως πρωτόζωα και έλμινθοι, που είναι συνήθη στα περισσότερα φυσικά συστήματα επεξεργασίας, περιλαμβάνουν καθίζηση, προσρόφηση, ακτινοβολία, ξήρανση, εμπλοκή, ανταγωνιστικές επιδράσεις, φυσική φθορά και γενικά έκθεση τους σε διάφορες αντίξοες περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι ιοί απομακρύνονται μόνο με φυσική φθορά και καταστροφή τους. Σε συστήματα βραδείας εφαρμογής και ταχείας διήθησης, που χαρακτηρίζονται από ροή του υγρού αποβλήτου δια μέσου του εδαφικού προφίλ, η απομάκρυνση των μικροοργανισμών θεωρείται σχεδόν πλήρης. Σε αμμοπηλώδη έως αργιλοπηλώδη εδάφη, που συνήθως χρησιμοποιούνται σε συστήματα βραδείας εφαρμογής, πλήρης απομάκρυνση μικροοργανισμών επιτυγχάνεται κατά τη μεταφορά της εκροής του εφαρμοζόμενου αποβλήτου σε βάθος τουλάχιστον 1,5m. Μεγαλύτερες αποστάσεις μεταφοράς απαιτούνται για υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης με τα συστήματα ταχείας διήθησης, στα οποία η απόσταση μεταφοράς εξαρτάται, κυρίως, από το υδραυλικό φορτίο μεταφοράς και την υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους [19]. Στους υπόλοιπους τύπους φυσικών συστημάτων επεξεργασίας παρατηρούνται διαφοροποιούμενα ποσοστά απομάκρυνσης μικροοργανισμών, αλλά γενικά όχι σε τέτοιο βαθμό που να μην απαιτείται συμπληρωματική απολύμανση των λαμβανόμενων από αυτά τελικών εκροών, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που επιδιώκεται η επαναχρησιμοποίηση τους.

2.3 Συμβατικά (μηχανικά) συστήματα επεξεργασίας

Τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων όπως προαναφέρθηκε στη εισαγωγή δεν διαφέρουν υπερβολικά στο τρόπο λειτουργίας και δράσης από τα φυσικά συστήματα επεξεργασίας. Ουσιαστικά αποτελούν μια προσομοίωση των φυσικών διεργασιών επεξεργασίας που λαμβάνουν χώρα στα φυσικά οικοσυστήματα. Αποτελούνται από αντιδραστήρες σε μια συγκεκριμένη διάταξη, οι οποίοι αντιδραστήρες αναλαμβάνουν να τελέσουν μια ξεχωριστή διεργασία από το σύνολο των διεργασιών που απαρτίζουν ένα σύστημα επεξεργασίας, ή να επιτύχουν ένα συγκεκριμένο βαθμό επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Ο βαθμός επεξεργασίας, τόσο ποσοτικός, όσο και ποιοτικός, χωρίζεται εμπειρικά σε 3 μεγάλες κατηγορίες. Συνοπτικά, οι κατηγορίες αυτές είναι οι εξής:

Πρωτοβάθμια επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

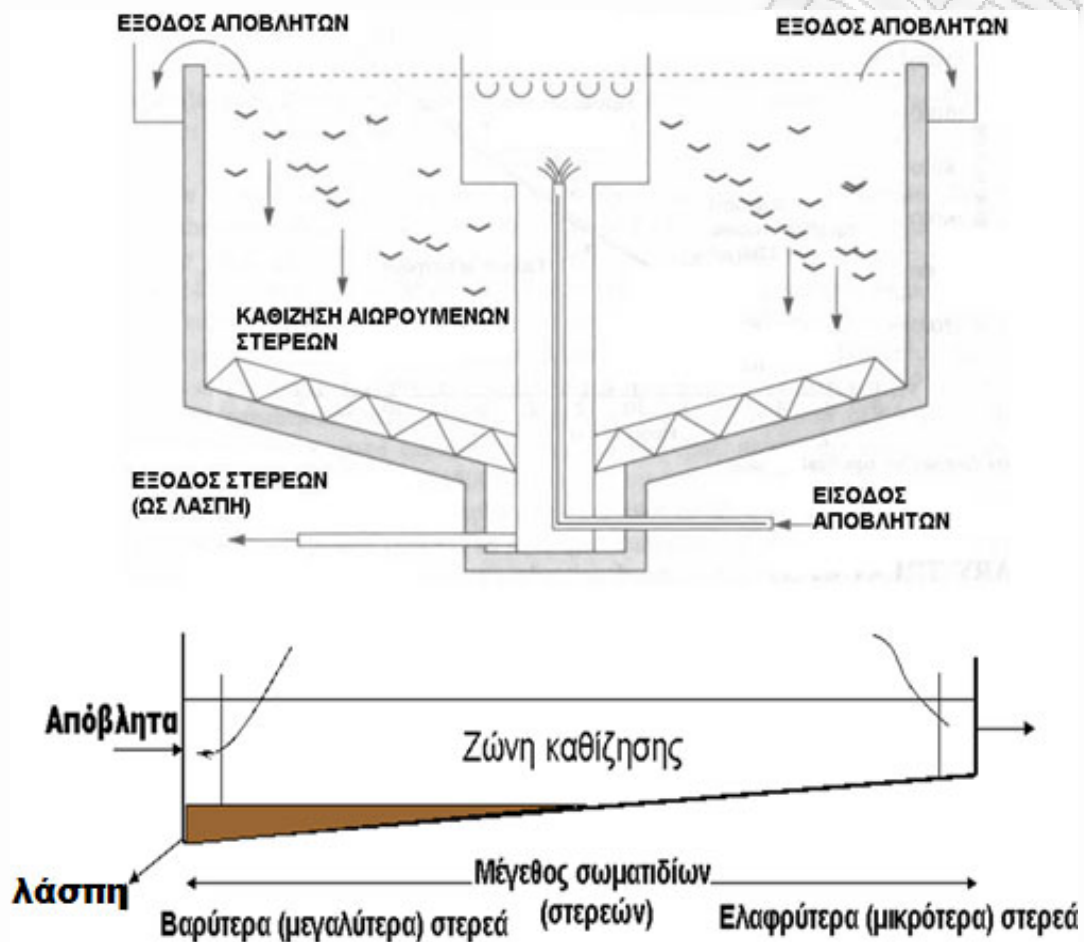
Η πρωτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί ένα στάδιο προεπεξεργασίας και στοχεύει στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και επιπλεόντων υλικών, κυρίως μεσαίου και μεγάλου διαμετρήματος. Περιλαμβάνει διεργασίες εσχάρωσης, εξάμμωσης, κοσκινίσματος, λιποσυλλογής, πρωτοβάθμιας καθίζησης υποβοηθούμενης με χημικά ή μη μέσα, επίπλευσης διαλυμένου αέρα κ.α. Ο πρωταρχικός στόχος της είναι η απομάκρυνση των στερεών από τον κύριο όγκο των υγρών αποβλήτων σαν ένα πρώτο στάδιο καθαρισμού, ενώ παράλληλα βοηθά στην αποφυγή επιπλοκών στα επόμενα στάδια επεξεργασίας. Κάποια στοιχεία – υλικά μεγάλου διαμετρήματος που εμπεριέχονται στα υγρά απόβλητα ενδέχεται να προξενήσουν προβλήματα στους επακόλουθους αντιδραστήρες.

Δευτεροβάθμια επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

Η δευτεροβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί το αμέσως επόμενο στάδιο επεξεργασίας και στοχεύει στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και στοιχείων ευτροφισμού όπως το άζωτο και ο φώσφορος, με βιολογικές διεργασίες. Αυτές οι διεργασίες περιλαμβάνουν βιολογικούς αντιδραστήρες, αερόβιους και αναερόβιους, συνεχούς ή διαλείπουσας λειτουργίας (sequencing batch reactors), αιωρούμενης ή προσαρτημένης ανάπτυξης βιομάζας καθώς και εξειδικευμένους βιολογικούς αντιδραστήρες μεμβρανών (membrane biological reactors).

Τριτοβάθμια επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

Η τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί το τελικό στάδιο επεξεργασίας και αποσκοπεί στην ανάκτηση νερού υψηλής ποιότητας με την εφαρμογή των καταλλήλων διεργασιών όπως η διύλιση για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και η αντίστροφη όσμωση ή και η εξάτμιση για την απομάκρυνση διαλυτών σε ειδικά υγρά απόβλητα.



Σχήμα 2.1: Τυπικές δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης (κυκλική και ορθογωνική)
[www.kee.gr/perivallontiki/]

2.4 Μέθοδοι επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

Σε κάθε μια από τις παραπάνω κατηγορίες επιτυγχάνεται και ένας συγκεκριμένος βαθμός επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, τόσο σε ποσοτικό όσο και σε ποιοτικό επίπεδο. Επίσης στα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, διενεργούνται ένα σύνολο φυσικών και /ή χημικών διεργασιών, που μεταφράζονται σε ένα σύνολο διαφορετικών μεθόδων επεξεργασίας. Οι σήμερα διαθέσιμες μέθοδοι με δυναμικό εφαρμογής στις εγκαταστάσεις του κλάδου της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι οι ακόλουθες :

2.4.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας

Εξισορρόπηση

Εφαρμόζεται κατά προτεραιότητα σε ΧΥΤΑ, όπου ο ρυθμός παραγωγής των στραγγισμάτων μεταβάλλεται, λόγω της άμεσης συνάρτησης του με την βροχόπτωση, τις επιφανειακές απορροές, την περιεχόμενη υγρασία. Με δεδομένο ότι το σύνολο σχεδόν των μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων δεν μπορεί να ανταποκριθεί σε ακραίες και απότομες αλλαγές, η εξισορρόπηση των πρωτογενών εκροών συνιστάται ιδιαίτερα, πριν την εισαγωγή τους για κύρια επεξεργασία. Για την εξίσωση του φορτίου - παροχής των στραγγισμάτων, χρησιμοποιούνται δεξαμενές προσωρινής αποθήκευσης με χωρητικότητα που επαρκεί για την απορρόφηση των αιχμών παραγωγής των στραγγισμάτων. Η εξισορρόπηση του υδραυλικού (και ρυπαντικού) φορτίου έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης και την αξιοπιστία των κυρίως συστημάτων επεξεργασίας καθώς και οικονομία στο μέγεθος των μονάδων.

Εξουδετέρωση

Το pH διαφέρει ανάλογα με την φάση αποδόμησης των αποβλήτων. Η ουδετεροποίηση των αποβλήτων με την προσθήκη βάσεων ή οξέων, αντιμετωπίζει τις ακραίες τιμές του και ρυθμίζει το pH στο επιθυμητό σημείο, ανάλογα με την μέθοδο της κυρίως επεξεργασίας που ακολουθεί.

Θρόμβωση – Κροκίδωση

Περιλαμβάνει την προσθήκη αντιδραστηρίων στο απόβλητο η οποία ακολουθείται από ταχεία μείξη και παραμονή σε δεξαμενή ηρεμίας για τον διαχωρισμό των φάσεων, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί πριν ή μετά από άλλες μεθόδους. Συμβάλλει στην μείωση των αιωρούμενων στερεών, των βαρέων μετάλλων, της θολερότητας, του χρώματος και του οργανικού φορτίου. Η χρήση

της αυξάνει την απόδοση συστημάτων που περιλαμβάνουν ιζηματοποίηση ή φίλτρανση. Χρησιμοποιούνται κυρίως τρεις τύποι προσθέτων :

- ανόργανοι ηλεκτρολύτες
- οργανικά πολυμερή
- συνθετικά πολυμερή.

Οι εγκαταστάσεις περιλαμβάνουν δεξαμενή ταχείας μείξης με χρόνο παραμονής 15'' έως λίγα λεπτά και (δεύτερη) δεξαμενή αργής μείξης, όπου τα βαρύτερα στερεά καθιζάνουν σε χρόνους παραμονής 15' έως 60'.

Καθίζηση

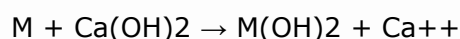
Αποτελεί μια απλή και οικονομική μέθοδο (προ)επεξεργασίας. Η παράμηση των αποβλήτων σε συνθήκες ηρεμίας οδηγούν τα αιωρούμενα στερεά, τα βαρύτερα από το νερό, να καθιζάνουν στον πυθμένα, σχηματίζοντας μια στρώση ιλύος που αφαιρείται περιοδικά. Κατά τον ίδιο τρόπο μπορούν να αφαιρεθούν και συστατικά ελαφρύτερα από το νερό (επιπλέοντα) όπως έλαια κ.λπ.

Χημική Καθίζηση

Χρησιμοποιείται για την καταβύθιση και αφαίρεση μεταλλικών ενώσεων από διαλύματα τους. Τα μεταλλικά ιόντα μετατρέπονται σε αδιάλυτες μορφές. Η μέθοδος συνδυάζεται με θρόμβωση για την ταυτόχρονη αφαίρεση αιωρούμενων και κολλοειδών σωματιδίων. Τα αδιάλυτα μέταλλα απομακρύνονται από το υπόλοιπο απόβλητο με υγρή διύλιση ή καθαρισμό (με βοήθεια βαρύτητας). Άλλες μέθοδοι όπως εξίσωση, χημική οξειδωση ή αναγωγή μπορούν να εφαρμοστούν πριν, καθώς η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται από χημικές αλληλεπιδράσεις, θερμοκρασία, pH, διαλυτότητα και ανάμιξη των προς απομάκρυνση ρύπων.

Ως δραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται ασβέστης, υδροξείδιο του νατρίου, σόδα, θειούχο νάτριο και αλουμίνιο. Άλλα χημικά που χρησιμοποιούνται για την διόρθωση του pH και την θρόμβωση είναι θειικό και φωσφορικό οξύ, χλωριούχος σίδηρος, πολύ-ηλεκτρολύτες κ.α. Η επιλογή των αντιδραστηρίων έχει να κάνει με τα χαρακτηριστικά του απόβλητου. Η χρήση υδροξειδίων είναι αποτελεσματική για την αφαίρεση αντιμονίου, αρσενικού, χρωμίου, χαλκού, μολύβδου, υδραργύρου, νικελίου και ψευδαργύρου. Η χρήση σουλφιδίων χρησιμοποιείται κατά αντικατάσταση των υδροξειδίων σε συγκεκριμένα μεταλλικά ιόντα (μολύβδου, υδραργύρου, αργύρου). Η διοχέτευση διοξειδίου του άνθρακα αφαιρεί επίσης αντιμόνιο και μόλυβδο. Η χρήση αλουμινίου, τέλος, ενδείκνυται για την αφαίρεση αρσενικού και καδμίου. Καθώς ο ασβέστης αποτελεί το πιο φθηνό υλικό, η χρήση

του είναι η πλέον διαδεδομένη, παρ' ότι είναι δύσκολο να χειριστεί. Ο χημικός μηχανισμός που ακολουθείται στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι:



Ο χρόνος παραμονής στις δεξαμενές εξαρτάται από το είδος του αποβλήτου και την επιθυμητή ποιότητα των εκροών.

Χημική Οξειδωση

Η οξειδωση με χρήση οξειδωτικών και ρύθμιση του pH, χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση θειικών και θειωδών, φορμαλδεϋδών, κυανιδίων και φαινολών [30], την μείωση βακτηρίων και άλλων παθογόνων οργανισμών. Ως χημική οξειδωση περιγράφεται η αντίδραση, στην οποία ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από την ουσία που οξειδώνεται στην χημική ουσία που προκαλεί την ανταλλαγή (οξειδωτικό). Ο δέκτης του ηλεκτρονίου μπορεί να είναι άλλο χημικό στοιχείο (περιλαμβανομένου και του μοριακού οξυγόνου), ή ένωση που περιέχει οξυγόνο (υπεροξειδίο του υδρογόνου, υποχλωρίτης, υπερμαγγανίτης, διοξειδίο του χλωρίου, όζον). Κατά την χρήση όζοντος, απαιτούνται μεγάλες ποσότητες για ουσιαστική μείωση του COD, αλλά παράλληλα έχουμε και αποχρωματισμό. Η μέθοδος συντελεί και στον έλεγχο οσμών που παράγονται από την απομάκρυνση των θειωδών και αποτελούν δυσμενή δευτερογενή επίπτωση. Κατά τον σχεδιασμό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι οι ποσότητες οξειδωτικού που απαιτούνται, για διάφορους λόγους (ανεπαρκής κατανάλωση του οξειδωτικού μέσου, απαίτηση οξειδωτικού από άλλες διαλυτές ενώσεις κ.λπ.), είναι μεγαλύτερες από την θεωρητική μάζα που υπολογίζεται. Για την αποτελεσματική οξειδωση, σημαντικός σχεδιαστικός παράγοντας είναι ο έλεγχος του pH. Άλλοι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη είναι [28]:

- η απόδοση της μονάδας (εξαρτάται από τον χρόνο παραμονής και το είδος του οξειδωτικού μέσου).
- η μέθοδος μπορεί να αποτελεί συνεχή ή μη διεργασία, χρησιμοποιώντας τις διαλυτικές ιδιότητες των οξειδωτικών (αναφέρεται ότι το υπεροξειδίο του υδρογόνου μπορεί να διαλύσει ομοιόμορφα τα θειικά, σε ουδέτερο pH, σε χρόνο δέκα λεπτών περίπου)

Οξειδωση με υγρό αέρα (wet air)

Αποτελεί μέθοδο καύσης αποβλήτων με υψηλό COD (μεταξύ 5000 και 150000 mg/l) και μπορεί να συνδυαστεί με άλλες μεθόδους σαν τελικό στάδιο της επεξεργασίας. Στην περίπτωση αυτή το απόβλητο αναμιγνύεται με αέρα και

αντλείται σε σειρά θερμικών εναλλακτών υπό πίεση. Η οξειδωση επιτυγχάνεται σε αντιδραστήρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 310 °C και σε πίεση 200 Bar. Η αέρια φάση που προκύπτει περνάει από ένα σύστημα καθαρισμού αερίων και ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, ενώ το υγρό που απομένει επανέρχεται στους εναλλάκτες.

Απογύμνωση (Stripping)

Αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο για την απομάκρυνση διαλυμένων πτητικών ενώσεων. Η απομάκρυνση γίνεται με την διαβίβαση αέρα ή ατμών σε τυρβώδες (αναταρασσόμενο) ρεύμα υγρών αποβλήτων. Η μέθοδος της απογύμνωσης μπορεί να εφαρμοστεί και για την απομάκρυνση της αμμωνίας. Χρησιμοποιείται εκτεταμένος αερισμός, σε λίμνες ή ειδικά διαμορφωμένους πύργους. Το pH ρυθμίζεται σε τιμές άνω του 11, πριν την έκθεση του αποβλήτου σε μεγάλες ποσότητες αέρα. Για την εφαρμογή της λαμβάνονται υπόψη :

- οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την απελευθέρωση της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα
- (συνεκτιμώνται και επιπτώσεις από οσμές)
- το κόστος απόκτησης γης και η κατανάλωση της ενέργειας
- το κόστος για την ρύθμιση του *pH*

Διήθηση

Διαχωρίζει σωματίδια από την ρευστή φάση, με χρήση πορώδους μέσου. Ο διαχωρισμός γίνεται με άσκηση πίεσης (βαρύτητα, κεντρομόλος δύναμη, διαφορά πίεσης). Υλοποιείται με διάφορα μέσα και μεμβράνες διαχωρισμού (υπέρ-διήθηση, αντίστροφη όσμωση). Συνοδεύεται, σε πολλές περιπτώσεις από προ-επεξεργασίες για την αδιαλυτοποίηση των διαλυμένων στερεών ή και προσθήκη πολυμερών για την θρόμβωση μικρότερων σωματιδίων. Επίσης από προ-κατεργασία με σίδηρο και ασβέστιο, για την αποφυγή επιστρώσεων (κρούστας) στην επιφάνεια του διηθητικού μέσου. Σε ΧΥΤΑ η χρήση της μεθόδου συνιστάται για την απομάκρυνση στερεών είτε ως κύρια μέθοδος, είτε μετά από φυσικοχημική ή βιολογική επεξεργασία [21].

- Αμμόφιλτρα: Η διήθηση πραγματοποιείται με βοήθεια σταθερού ή μετακινούμενου στρώματος άμμου. Διακρίνονται δύο ειδών σταθερά φίλτρα: πίεσης και βαρύτητας. Τα φίλτρα πίεσης περιέχουν άμμο ως πληρωτικό υλικό σε στεγανά δοχεία και συνοδεύονται από αντλία τροφοδοσίας για την αντιστάθμιση της διαφοράς πίεσης. Τα φίλτρα βαρύτητας λειτουργούν με την βοήθεια της υδροστατικής πίεσης του

υπερκείμενου υγρού. Η ταχύτητα διήθησης τους κυμαίνεται μεταξύ 1,5 - 4 lt/sec/m².

- Γή Διατόμων: Το φυσικό, διηθητικό μέσο τοποθετείται σε φίλτρα πίεσης ή κενού, σε λεπτές στρώσεις σε σταθερό φορέα (σήτα). Το απόβλητο φιλτράρεται περνώντας από το διηθητικό μέσο, ενώ τα αιωρούμενα στερεά κατακρατούνται.
- Φίλτρα πολλαπλών στρωμάτων (multimedia): Το φιλτράρισμα με πολυμέσα (σύνθετο κοκκώδες στρώμα) χρησιμοποιείται για την συμπληρωματική αφαίρεση των εναπομενόντων αιωρούμενων στερεών μετά από χημική ή βιολογική επεξεργασία. Τα διηθητικά μέσα αποτελούνται από στρώματα υλικών διαφορετικής κοκκομετρίας και πορώδους. Τα φίλτρα λειτουργούν υπό πίεση ή με βαρύτητα. Τυπικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως διηθητικά μέσα είναι ανθρακίτης, άμμος και άργιλος. Τα φίλτρα σχεδιάζονται, ώστε τα διαφορετικά στρώματα να μην αναμιγνύονται, κατά το δυνατό. Τούτο επιτυγχάνεται με έλεγχο της υδραυλικής φόρτισης τους.

Μεμβράνες

Εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο οι ακόλουθες μέθοδοι που χρησιμοποιούν μεμβράνες ως διηθητικό μέσο:

- Μικρο-διήθηση: Χρησιμοποιεί μεμβράνες για την κατακράτηση σωματιδίων σχετικά μεγάλης διαμέτρου. Το πορώδες των μεμβρανών κυμαίνεται από 0,2 - 5 μm. Η μέθοδος επιτυγχάνει κατακράτηση αιωρούμενων σωματιδίων, άμμου και βακτηρίων. Δεν απαιτεί ιδιαίτερα υψηλές πιέσεις (συνήθως μικρότερες των 2 bar).
- Υπερ-διήθηση: Χρησιμοποιεί ημι-περατές μεμβράνες με μικρο-πόρους, όπου το διήθημα διαπερνά υπό υψηλή πίεση. Το διήθημα αποτελείται από νερό καθώς και μικρού μοριακού βάρους διαλυτές ενώσεις (ιόντα αλάτων, απορρυπαντικά κ.λπ.). Γαλακτώματα και αιωρούμενα στερεά απορρίπτονται από την μεμβράνη μαζί με ορισμένο ποσοστό ύδατος, ως συμπύκνωμα. Το συμπύκνωμα ανακυκλοφορεί έως την επίτευξη κορεσμού, οπότε και διατίθεται για περαιτέρω επεξεργασία. Το διήθημα απορρίπτεται ή οδηγείται για περαιτέρω επεξεργασία. Η μέθοδος ενδείκνυται για απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις σε μέταλλα και έλαια. Μπορεί να διαχωρίσει ενώσεις με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 500, όπως αιωρούμενα στερεά, έλαια, λίπη, μεγάλα οργανικά μόρια και σύμπλοκα βαρέων μετάλλων.
- Αντίστροφη όσμωση: Απομακρύνει αιωρούμενα και κolloειδή σωματίδια, αμμωνιακό άζωτο, βαρέα μέταλλα, τα περισσότερα διαλυμένα στερεά και μειώνει σημαντικά το COD και το BOD των αποβλήτων. Συνιστάται σε

περιπτώσεις αποβλήτων με υψηλό μη βιο-αποικοδομήσιμο (κυρίως ανόργανο) φορτίο και χαμηλή υδραυλική παροχή. Χρησιμοποιούνται μεμβράνες σε πίεση λειτουργίας 40 bar και άνω, που υπερβαίνει την οσμωτική πίεση και διασφαλίζει υψηλό βαθμό καθαρισμού, καθώς στην ουσία δεν αποτελεί επεξεργασία διαχωρισμού αλλά συμπύκνωσης του διαλύματος (με βαθμό συμπύκνωσης 25 έως 40% κ.ο.). Το συμπυκνωμένο απόβλητο, μπορεί να ανακυκλωθεί.

Για την κατασκευή των μεμβρανών χρησιμοποιούνται εστέρες κυτταρίνης ή αρωματικά πολυαμίδια σε διαμόρφωση λεπτού φιλμ. Οι μεμβράνες τοποθετούνται σε κυλινδρικούς φορείς διαμέτρου έως και τριχοειδούς (hollow fibbers), πιατέλες ή σπιράλ πλαίσια τα οποία με την σειρά τους τοποθετούνται σε δοχεία πίεσης. Έχουν περιορισμένη διάρκεια ζωής, που εξαρτάται από την χρήση τους και την συχνότητα καθαρισμού. Ο καθαρισμός πραγματοποιείται μηχανικά ή με χρήση χημικών.

Ιοντοανταλλαγή

Αποτελεί διαδικασία απορρόφησης ρύπων, που επιτυγχάνεται με την διέλευση του αποβλήτου από στρώματος ρητίνης. Χρησιμοποιείται κυρίως για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων από ρεύματα αποβλήτων σχετικά χαμηλής συγκέντρωσης. Η μέθοδος επιτρέπει την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των μετάλλων που συγκρατούνται στην ρητίνη. Τα συστήματα είναι δυνατόν να σχεδιάζονται για επιλεκτική αφαίρεση συγκεκριμένων μετάλλων, με υψηλή απόδοση. Λειτουργικό μειονέκτημα αποτελεί η ευαισθησία της ρητίνης σε έλαια και μεταλλικά πολυμερή, που είναι δυνατόν να περιέχονται στα απόβλητα. Ο κύκλος λειτουργίας των συστημάτων αποτελείται συνήθως από 4 στάδια : επεξεργασία (ωφέλιμη λειτουργία), αναγέννηση υλικού ρητίνης, ανάκτηση συγκρατημένων υλικών, ξέπλυμα (συνήθως κατ' αντιρροή), έτσι ώστε τα συστήματα να αποτελούνται από ανάλογο αριθμού παράλληλες διατάξεις ιοντο-ανταλλακτικών στοιχείων.

2.4.2 Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας

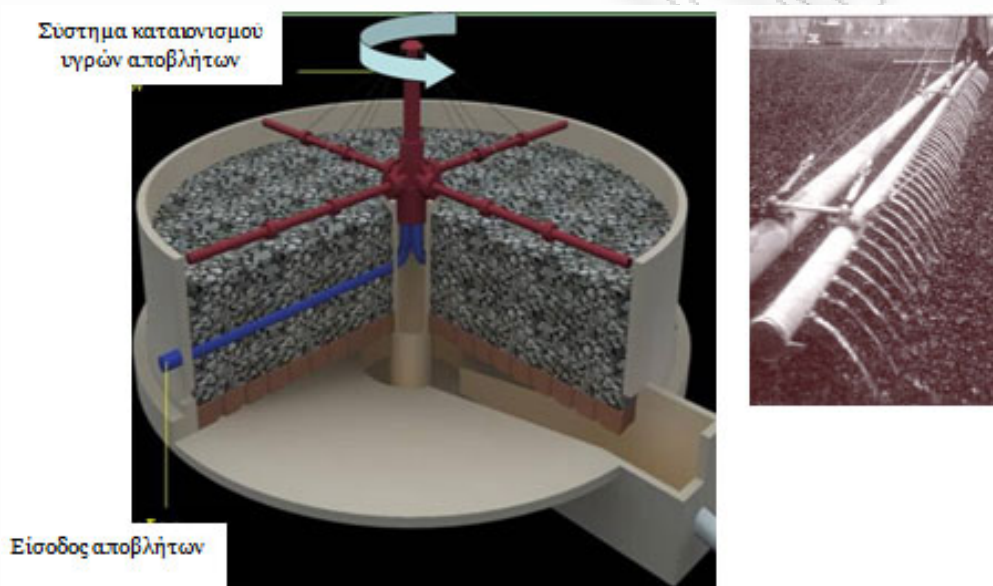
Οι βιολογικές μέθοδοι χρησιμοποιούν μικροοργανισμούς, που μεταβολίζουν (και συνεπώς καταστρέφουν) οργανικές ενώσεις. Εκτός από την οργανική τροφή, απαραίτητα στοιχεία για την αύξηση του μικροβιακού πληθυσμού είναι η ενέργεια και στοιχεία απαραίτητα για την μοριακή ανάπτυξη (άζωτο, φωσφόρος - θρεπτικά υλικά). Διακρίνονται δύο βασικοί τύποι μικροοργανισμών: αναερόβιοι και αερόβιοι, ενώ υπάρχουν και αναερόβιοι οργανισμοί με δυνατότητα ανάπτυξης και σε συνθήκες οξυγόνου (facultative). Η επιτυχία στην επεξεργασία εξαρτάται από σειρά παραμέτρων (pH , θερμοκρασία, είδος ρυπαντών, απαίτηση σε θρεπτικά

υλικά, παρουσία τοξικών ουσιών για τους μικροοργανισμούς, διακύμανση υδραυλικού ή ρυπαντικού φορτίου).

Αερόβιες Μέθοδοι

Μέθοδοι προσαρτημένης αύξεσης (βιολογικά φίλτρα, βιόφιλτρα)

Στα συστήματα αυτά η βιομάζα συγκρατείται σε σταθερό υπόστρωμα, σχηματίζοντας ένα λεπτό φιλμ, που έρχεται σε επαφή με το απόβλητο. Καθώς το φιλμ (που αποτελείται κυρίως από βακτήρια, πρωτόζωα και μύκητες) αναπτύσσεται, αποκολλάται από το μέσο και αντικαθιστάται από νέα καλλιέργεια ενεργών μικροοργανισμών.



Σχήμα 2.2 : Τυπικό βιολογικό φίλτρο κυκλικής δεξαμενής. Οι μικροοργανισμοί της αποικοδόμησης αναπτύσσονται πάνω στο αδρανές υλικό της δεξαμενής
[<http://www.kee.gr/perivallontiki/>]

Διακρίνονται τα ακόλουθα συστήματα:

- Πάχυνση και Διήθηση: Το ενεργό φιλμ δημιουργείται σε αδρανή μέσα (πέτρες, ξύλο, πλαστικό). Η μέθοδος έχει περιορισμένη εφαρμογή στην επεξεργασία ιδιαίτερα πυκνών αποβλήτων, καθώς το αυξημένο οργανικό και ανόργανο φορτίο δημιουργεί προβλήματα φραγής, λόγω της μεγάλης παραγωγής ιλύος και αλάτων (κυρίως σιδήρου).
- Περιστρεφόμενα βιολογικά φίλτρα επαφής (RBC): Αποτελούνται από συστοιχίες περιστρεφόμενων δίσκων αξονικής βάσης. Καθώς οι δίσκοι περιστρέφονται, οι προσαρτημένοι μικροοργανισμοί βυθίζονται

αλληλοδιαδόχως στο απόβλητο και εκτίθενται στον αέρα. Η περίσσεια των μικροοργανισμών καθώς και τα λοιπά στερεά απομακρύνονται από τα फिल्म των δίσκων με τη δύναμη συνάφειας, που δημιουργείται από την περιστροφή τους. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των RBC είναι το είδος και η συγκέντρωση της οργανικής ύλης, ο υδραυλικός χρόνος επαφής, η ταχύτητα περιστροφής, η επιφάνεια βύθισης. Κατά το σχεδιασμό πρέπει να προβλέπεται επαρκής αερισμός των δεξαμενών, έλεγχος του pH και της θερμοκρασίας, και ανακύκλωση ιλύος, ώστε να υποβοηθάται η απονιτροποίηση. Τα RBC προσδίδουν ευελιξία σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας στραγγιδίων ΧΥΤΑ, όπου τα χαρακτηριστικά των στραγγισμάτων μεταβάλλονται σημαντικά. Η κατασκευή τους σε υπομονάδες εν σειρά δίνει την δυνατότητα αύξησης ή μείωσης της έντασης της επεξεργασίας, βελτιώνοντας την δυνατότητα επεξεργασίας αιφνίδιων υψηλών φορτίων. Βοηθά επίσης στην νιτροποίηση του αμμωνιακού αζώτου.

- Αντιδραστήρες ρευστοστερεού στρώματος (κλίνης): Στα συστήματα αυτά η βιολογική καλλιέργεια (και δράση) αναπτύσσεται στην επιφάνεια κοκκώδους υποστρώματος από ενεργό άνθρακα ή άμμο. Το απόβλητο εισέρχεται στον αντιδραστήρα με τρόπο που να ρευστο-αιωρεί το υπόστρωμα. Καθώς το βιο-φίλμ που δημιουργείται μεγαλώνει, το σώμα του υποστρώματος διαστέλλεται, μειώνοντας την δραστική του ικανότητα, οπότε αφαιρείται και αντικαθίσταται (ο ενεργός άνθρακας μπορεί να ανακυκλωθεί) Η προσθήκη οξυγόνου πριν την είσοδο στον αντιδραστήρα αυξάνει την απόδοση του συστήματος.

Μέθοδοι μη προσαρτημένης αύξησης

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ο αερισμός σε λίμνες, τέλματα, ή δεξαμενές, όπου ο μικροβιακός πληθυσμός που διασπά και μεταβολίζει τα ρυπογόνα συστατικά αναπτύσσεται σε αερόβιες συνθήκες. Στα συστήματα αυτά υπολογίζεται ότι ένας χρόνος παραμονής των αποβλήτων 10 έως 20 ημερών οδηγεί στην απομάκρυνση του 90% του αρχικού COD και αμμωνιακού αζώτου.

Επισημαίνεται ότι:

- Τα συστήματα με αερισμό (aerated lagoons) είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά, τόσο βιολογικά όσο και μηχανικά.
- Λόγω του μεγάλου όγκο τους, η μικροβιακή μάζα που σχηματίζεται έχει αντοχή σε αιφνίδια φορτία και προσαρμόζεται εύκολα στην παρουσία τοξινών, μεταλλικών ιόντων, αμμωνιακού αζώτου και χλωριόντων

- Ο σχεδιασμός μιας μονάδας διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος των αποβλήτων. Τα συστήματα π.χ. επεξεργασίας ιλύος από Ε.Ε.Λ., όπου επιζητείται αφαίρεση COD, αλλά όχι πλήρης αφαίρεση του αμμωνιακού αζώτου, σχεδιάζονται για μικρότερους χρόνους παραμονής.
- Για την καλή λειτουργία της εγκατάστασης απαιτείται επαρκής φώσφορος, που προσδίδεται συνήθως με μορφή φωσφορικού οξέως. Είναι ενδεχόμενα απαιτητή και η προσθήκη αλκαλικών ενώσεων (κατά προτίμηση υδροξειδίου του νατρίου), για την ρύθμιση του pH, που μειώνεται κατά την νιτροποίηση.

Ενεργός ιλύς

Τα συστήματα ενεργού ιλύος περιγράφονται από συνεχή ροή του αποβλήτου σε αερόβια βιολογική επεξεργασία που επιτελείται από ενεργούς (διαλυτούς) μικροοργανισμούς, που αποδομούν τους οργανικούς ρυπαντές. Το ρεύμα των αποβλήτων εισάγεται σε δεξαμενή όπου και αναμιγνύεται με την βιομάζα. Η απόδοση των συστημάτων εξαρτάται από μια σειρά παραμέτρων / ρυθμίσεων κατά τον σχεδιασμό και την λειτουργία. Βασικές παραμέτρους αποτελούν :

- το οργανικό φορτίο (αναλογία τροφής προς βιομάζα ή κιλά BOD₅ εφαρμοζόμενα ημερήσια στο σύστημα, ανά κιλό αναμειγμένων αιωρούμενων στερεών -MLSS)
- ο χρόνος παραμονής της ιλύος, ώστε τα βακτήρια να μην απομακρύνονται από το σύστημα πριν τον χρόνο αναπαραγωγής τους
- ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, ή χρόνος του αερισμού, για τον σχεδιασμό των δεξαμενών αερισμού σε σχέση με τις παραπάνω παραμέτρους
- η απαίτηση σε οξυγόνο
- η βιο-κινητική σταθερά / ρυθμός K (εξίσωση Monod), που εκφράζει την ταχύτητα απορρόφησης του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου και εξαρτάται από την θερμοκρασία.

Οι κύριοι τύποι συστημάτων ενεργού ιλύος είναι :

- Κλασικό σύστημα (Conventional)
- Πλήρους ανάμειξης (Completed mix)
- Ήπιου αερισμού (Tapered aeration)
- Βηματικού αερισμού (Step aeration)
- Υψηλού βαθμού ενεργού ιλύος (High rate activated sludge)
- Καθαρού οξυγόνου (Pure oxygen)
- Εκτεταμένου αερισμού (Extended aeration)

- Επαφής - σταθεροποίησης (Contact stabilization)
- Τάφροι οξειδωσης (Oxidation ditch)

Αναερόβιες Μέθοδοι

Εντοπίζονται διάφορα συστήματα αναερόβιας επεξεργασίας όπως χωνευτές σύνθετη ανάμειξης, αντιδραστήρες επαφής με ανακύκλωση της ιλύος, αναερόβια φίλτρα. Η καλή λειτουργία των συστημάτων εξαρτάται από την ικανότητα τους να διατηρούν ενεργή μια καλλιέργεια αναερόβιων μικροοργανισμών. Η αποδοτικότητα τους σχετίζεται με παραμέτρους όπως υδραυλικός χρόνος παραμονής, χρόνος κράτησης των στερεών (Solids Retention Time), θερμοκρασία, θρεπτικά συστατικά που εισρέουν, ύπαρξη ή μη τοξικών ουσιών. Οι μέθοδοι δεν συνιστανται όταν προηγείται άλλη αναερόβια διεργασία [30] καθώς το μεγαλύτερο μέρος των ρύπων που μπορεί να αποδομηθεί αναερόβια έχει ήδη εκλείψει και κανένα αναερόβιο σύστημα δεν μπορεί να αφαιρέσει το αμμωνιακό άζωτο.

Τεχνητοί Υγρότοποι

Η ικανότητα διαφόρων φυτών - κυρίως καλαμιών - να επεξεργάζονται απόβλητα προκύπτει από την ικανότητα τους να μεταφέρουν οξυγόνο στα ριζώματα τους, που προκαλεί την ανάπτυξη αερόβιων βακτηρίων στην περιοχή που τα περιβάλλει. Δημιουργούνται έτσι οξειδωτικές ζώνες κοντά στις ρίζες, ενώ μακριά από αυτές επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Το μωσαϊκό οξειδωτικών - ανοξικών ζωνών που δημιουργείται επιτρέπει σε αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες να αποδομήσουν οργανικές ουσίες και άλλους ρύπους. Ένας άλλος αριθμός ρύπων (κυρίως μετάλλων) κατακρατείται ή απορροφάται από τα ίδια τα φυτά. Αποτελεί καινοτόμο μέθοδο με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, τόσο ως επεξεργασία ιλύων Ε.Ε.Λ. όσο και στραγγισμάτων ΧΥΤΑ, ιδιαίτερα για τις θερμές μεσογειακές συνθήκες (ήπιοι χειμώνες, έλλειψη συνθηκών παγετού).

Συστήματα Νιτροποίησης – Απονιτροποίησης

Η νιτροποίηση γίνεται από νιτροποιά βακτήρια σε αερόβιες συνθήκες που μετατρέπουν την αμμωνία σε νιτρικά άλατα. Η αντίδραση γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά, βακτήρια όπως τα nitrosomonas μετατρέπουν την αμμωνία σε νιτρώδη και, στην συνέχεια, άλλα βακτήρια όπως τα nitro-bacter μετατρέπουν τα νιτρώδη σε νιτρικά. Την νιτροποίηση ακολουθεί συνήθως από-νιτροποίηση κατά την οποία, σε ανοξικές συνθήκες, το αμμωνιακό άζωτο μετατρέπεται σε στοιχειακό. Κατά την διεργασία αυτή τα βακτήρια χρησιμοποιούν το υποξείδιο του αζώτου σαν πηγή

ηλεκτρονίων αντί του οξυγόνου, για την αποδόμηση των οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιούν σαν τροφή.

2.5 Παράμετροι Ρυπαντικού Φορτίου Υγρών Αποβλήτων

Όπως προαναφέρθηκε, τα υγρά απόβλητα χαρακτηρίζονται από κάποια ποιότητα, διαφορετική ανάλογα την πηγή. Η ποιότητα και η σύσταση των υγρών αποβλήτων μπορεί να αποτυπωθεί μέσα από διάφορους δείκτες – μεγέθη. Παρακάτω παρουσιάζονται τα μεγέθη – δείκτες που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό του ρυπαντικού φορτίου ή της ποιότητας των αποβλήτων.

Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand – BOD)

Το Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand – BOD) είναι ο περισσότερος αποδεκτός δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης υγρών αποβλήτων που περιέχουν κυρίως βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις. Προσδιορίζεται με μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου σε mg/l που καταναλώνεται για την οξείδωση – αποδόμηση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα από μικροοργανισμούς σε ορισμένο χρόνο και σταθερή θερμοκρασία (συνήθως 5 ημέρες και 20 °C, οπότε συμβολίζεται BOD₅). Για παράδειγμα, αν λάβουμε δείγμα 2 mL από υγρά απόβλητα, μετρήσουμε την συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και προσδιορίσουμε ότι είναι 3,1 mg/L, το αραιώσουμε στα 300 mL με νερό που περιέχει τυποποιημένη ποσότητα / είδος μικροοργανισμών και 8,5 mg/L οξυγόνο, το αφήσουμε 5 ημέρες σε αναδευόμενη κλειστή φιάλη στους 20 °C, μετά μετρήσουμε την συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και προσδιορίσουμε ότι είναι 5,6 mg/L, θα έχουμε το παρακάτω ισοζύγιο ως προς το οξυγόνο: $0,002 \text{ L} \cdot 3,1 \text{ mg/L} + 0,298 \text{ L} \cdot 8,5 \text{ mg/L} = 0,300 \text{ L} \cdot 5,6 \text{ mg/L} + x \text{ mg} \rightarrow x = 0,859 \text{ mg}$, όπου x η ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώθηκε από τους μικροοργανισμούς κατά τη διάρκεια των 5 ημερών.

Η παράμετρος αυτή δεν χαρακτηρίζει επομένως το σύνολο των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα, αλλά εκείνες που είναι δυνατόν να αποδομηθούν από τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο δείγμα κατά τη μέτρηση του BOD. Στα Υγρά Αστικά Απόβλητα (ΥΑΑ) το μεγαλύτερο ποσοστό των οργανικών ενώσεων είναι βιοαποδομήσιμο, ενώ στα Υγρά Βιομηχανικά Απόβλητα (ΥΒΑ) συμβαίνει το αντίθετο.

Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand - COD)

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand - COD) είναι ένας ευρέως διαδεδομένος δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης υγρών αποβλήτων που περιέχουν κυρίως οργανικές ενώσεις. Προσδιορίζεται με μέτρηση του αναγκαίου οξυγόνου που απαιτείται για την τέλεια οξείδωση των ενώσεων αυτών προς CO_2 και H_2O . Χρησιμοποιείται κυρίως διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) σε όξινο περιβάλλον και η διάρκεια της μέτρησης είναι 3 ώρες έναντι 5 ημερών που χρειάζονται για τον προσδιορισμό του BOD_5 .

Η παράμετρος COD χρησιμοποιείται ευρύτατα και θεωρείται πιο αξιόπιστη από το BOD κυρίως για το χαρακτηρισμό των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων (ΥΒΑ). Η τιμή του COD είναι κατά κανόνα μεγαλύτερη της τιμής του BOD επειδή οξειδώνονται και οι μη βιοδιασπάσιμες ενώσεις. Όταν όλες οι οργανικές ενώσεις είναι βιοδιασπάσιμες και δεν έχουμε ανόργανες οξειδώσιμες ενώσεις, το ολικό BOD έχει την ίδια τιμή με το COD. Πάντως το COD σχεδόν πάντα διαφέρει από το BOD και αυτό οφείλεται σε έναν αριθμό παραγόντων:

- Πολλές οργανικές ενώσεις δεν είναι βιοδιασπάσιμες, οξειδώνονται όμως από τα διχρωμικά
- Είναι δυνατόν να υπάρχουν στα υγρά απόβλητα ανόργανες ενώσεις που οξειδώνονται από τα διχρωμικά, όπως ο δισθενής σίδηρος, το δισθενές μαγγάνιο, τα θειούχα, τα θειώδη, τα θειοθειικά, τα νιτρώδη κ.α. με αποτέλεσμα την αύξηση του COD. Όταν υπάρχουν τέτοιες ενώσεις το COD δεν αποτελεί μέτρο μόνο της οργανικής ύλης των υγρών αποβλήτων.
- Η μέτρηση του BOD εξαρτάται και από τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο δείγμα όταν γίνεται η καλλιέργεια.
- Μερικές οργανικές ενώσεις δεν οξειδώνονται αποτελεσματικά από το διχρωμικό ανιόν, π.χ. μόρια ευθέων αλύσεων, αλειφατικά οξέα και αλκοόλες. Για την καλύτερη οξείδωση προστίθεται Ag_2SO_4 .
- Η ύπαρξη χλωριόντων παρεμβάλλεται στη μέτρηση του COD και πρέπει να λαμβάνεται πρόνοια για την απάλειψη αυτής της παρέμβασης. Τα χλωριόντα οξειδώνονται από τα διχρωμικά, αυξάνοντας έτσι την απαίτηση σε οξυγόνο:

Για τον συγκεκριμένο τύπο αποβλήτων που επεξεργάζονται σε ορισμένη εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού είναι δυνατό να εκτιμηθεί η σχέση μεταξύ COD και BOD υπό μορφή καμπύλης αναφοράς (reference curve) ώστε να προσδιορίζεται έμμεσα ο δείκτης BOD και να εξοικονομείται χρόνος και οικονομικοί πόροι.

Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC)

Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) είναι ένας αξιόπιστος αλλά λιγότερο διαδεδομένος δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης υγρών αποβλήτων που περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις οργανικών ενώσεων. Η μέτρηση βασίζεται στην καταλυτική οξείδωση των ανθρακικών οργανικών ενώσεων προς CO_2 το οποίο προσδιορίζεται ποσοτικά. Η μέτρηση είναι εξαιρετικά ταχεία αλλά ορισμένες οργανικές ενώσεις είναι δυνατό να μην οξειδωθούν με αποτέλεσμα η προσδιοριζόμενη τιμή TOC να είναι ελαφρώς μικρότερη της πραγματικής ποσότητας άνθρακα που περιέχεται στο δείγμα.

Συνολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Total Oxygen Demand – TOD)

Το Συνολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Total Oxygen Demand – TOD) είναι ένας συνολικός δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης οργανικών αποβλήτων που δεν έχει ευρεία εφαρμογή. Προσδιορίζεται με μέτρηση / ρύθμιση του περιεχομένου οξυγόνου στο ρεύμα $\text{N}_2 - \text{O}_2$ που διοχετεύεται για την πλήρη καύση των οργανικών κυρίως ενώσεων αλλά και ορισμένων ανόργανων σε θάλαμο που περιέχει λευκόχρυσο ως καταλύτη. Η μέτρηση είναι ταχεία και τα αποτελέσματα συσχετίζονται άριστα με τον δείκτη COD.

Θεωρητικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Theoretical Oxygen Demand – ThOD)

Το Συνολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (Theoretical Oxygen Demand – ThOD) είναι ένας εξειδικευμένος υπολογιστικός δείκτης μέτρησης φαινόμενης συγκέντρωσης οργανικών συστατικών αποβλήτων κυρίως του πρωτογενούς τομέα της παραγωγής (γεωργία, κτηνοτροφία), χρησιμοποιούμενος στις περιπτώσεις όπου η χημική σύσταση είναι προσδιορισμένη. Π.χ. για το συστατικό γλυκίνη [$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$], $\text{ThOD} = 112 \text{ g O}_2/\text{mol}$.

2.6 Παράμετροι Ανόργανου Ρυπαντικού Φορτίου Υγρών Αποβλήτων

Το ανόργανο ρυπαντικό φορτίο των υγρών αποβλήτων μπορεί να είναι η οξύτητα, η αλκαλικότητα, τα διαλυμένα ανόργανα στερεά και κυρίως τα μέταλλα, μερικά από τα οποία είναι τοξικά και τα αδιάλυτα αιωρούμενα ανόργανα στερεά.

Αλκαλικότητα

Η αλκαλικότητα δημιουργεί προβλήματα αποθέσεων στο αποχετευτικό δίκτυο. Η ύπαρξη των όξινων ανθρακικών στο νερό εξουδετερώνει την υδροξυαλκαλικότητα μέχρι ενός σημείου, δρώντας ως ρυθμιστικό διάλυμα. Η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων παρεμποδίζεται από το υψηλό pH. Το pH πρέπει να ρυθμίζεται κοντά στο ουδέτερο πριν την εκροή των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στο περιβάλλον ή στο αποχετευτικό δίκτυο. Συνήθως οι κανονισμοί απαιτούν $pH = 6-9$.

Οξύτητα

Σε πολλές περιπτώσεις τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα έχουν όξινο pH. Η οξύτητα των αποβλήτων είναι σημαντική παράμετρος γιατί τα υγρά απόβλητα με χαμηλό pH δημιουργούν προβλήματα διάβρωσης στο δίκτυο αποχέτευσης. Η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων απαιτεί pH κοντά στο ουδέτερο επειδή και οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να αναπτυχθούν σε όξινο περιβάλλον. Πολλές φορές η ίδια η βιολογική επεξεργασία μειώνει το pH και πρέπει να λαμβάνονται μέτρα για την επαναφορά του στο ουδέτερο. Το pH των όξινων βιομηχανικών αποβλήτων ρυθμίζεται στο ουδέτερο με την χρήση ασβεστόλιθου, υδρασβέστου ή άλλης χημικής βάσης πριν την εκροή τους στο περιβάλλον ή το αποχετευτικό δίκτυο.

Διαλυμένα Στερεά

Τα διαλυμένα ανόργανα στερεά σε μεγάλη συγκέντρωση παρεμποδίζουν την βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Συγκέντρωση διαλυμένων στερεών μεγαλύτερη από 16.000mg/l παρεμποδίζει τη βιολογική δράση. Έχουν αναφερθεί και συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου από 8.000 – 15.000mg/l ως Cl^- που παρεμποδίζουν την βιολογική αύξηση.

Αμμωνία και Θειούχα

Το αμμωνιακό άζωτο όταν υπάρχει σε μεγάλες συγκεντρώσεις παρεμποδίζει την βιολογική δράση πολλών μικροοργανισμών. Η παρουσία αμμωνιακού αζώτου μεγαλύτερη από 16.000mg/l παρεμποδίζει τη βιολογική επεξεργασία [Λέκκας, 2001]. Η ύπαρξη θειούχων ανιόντων (S^{2-}) επίσης επιδρά αρνητικά στη βιολογική δράση. Συγκέντρωση S^{2-} πάνω από 100mg/l παρεμποδίζει τη βιολογική επεξεργασία. Σε μερικές διεργασίες παράγονται θειούχα ανιόντα και απομακρύνονται από το σύστημα με τη μέθοδο της χημικής καθίζησης, για την αποφυγή παρεμπόδισης της βιολογικής διεργασίας [Λέκκας, 2001].

Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα και η επίδραση τους στη βιολογική επεξεργασία, έχουν μελετηθεί από πολλούς. Από μια συγκέντρωση και άνω, τα βαρέα μέταλλα παρεμποδίζουν την βιολογική αύξηση. Η οριακή συγκέντρωση για την παρεμπόδιση διαφέρει από μέταλλο σε μέταλλο, π.χ. για τον Cu το όριο παρεμπόδισης είναι 1mg/l, ενώ για τον Zn περισσότερο από 10mg/l.

2.7 Νομοθεσία και κόστος διαχείρισης

Ο ορισμός των επικινδύνων αποβλήτων είναι ένα θέμα το οποίο συγκέντρωσε την προσοχή πολλών επιστημόνων και νομοθετών, δεδομένου ότι είναι ιδιαίτερα δύσκολος, τουλάχιστον όταν πρωτάρχισε να χρησιμοποιείται ως όρος περίπου το 1970. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η Αμερικανική Προστασία Περιβάλλοντος (USA EPA) χρειάστηκε σχεδόν 4 χρόνια προκειμένου να καταλήξει στην ανάπτυξη ενός ειδικού νομοθετικού πλαισίου για τον ορισμό και την ταξινόμηση των επικινδύνων αποβλήτων. Η Περιβαλλοντολογική επίπτωση των χρωστικών που παρουσιάζεται στα υγρά απόβλητα πολλών βιομηχανιών τομέων όπως βαφεία, κλωστοϋφαντουργίες, βιομηχανίες τροφίμων και ποτών, δέρματος, παραγωγής χαρτοπολτού, χαρτιού και προϊόντων από χαρτί, βιομηχανίες εκδόσεων, εκτυπώσεων, τονίζει την αναγκαιότητα της αφαίρεσης και καθαρισμού των αποβλήτων. Επιπλέον, από την Ευρωπαϊκή Ένωση, με το Κανονισμό (ΕΚ) αριθ.1097/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 18ης Δεκεμβρίου 2006 για την καταχώρηση, την αδειοδότηση, τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων, καθώς και τη χρήση και την απόρριψη κάθε ουσίας απαιτείται να πληρούνται οι συναφείς με την επικείμενη επιτροπή, περιβαλλοντικοί όροι. Η Ευρωπαϊκή Ένωση ορίζει τις υποχρεώσεις που πρέπει να τηρούνται στο πλαίσιο

βιομηχανικών και γεωργικών δραστηριοτήτων υψηλού δυναμικού ρύπανσης, θεσπίζει μια διαδικασία έκδοσης άδειας για τέτοιες δραστηριότητες και προσδιορίζει ελάχιστες απαιτήσεις τις οποίες πρέπει να καλύπτει κάθε άδεια, σε ό,τι αφορά κυρίως την απόρριψη ουσιών που ρυπαίνουν. Στόχος είναι η μη ρύπανση ή η ελαχιστοποίηση των ρύπων στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος, καθώς και των αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανικές και γεωργικές εγκαταστάσεις με σκοπό να επιτευχθεί μια υψηλής στάθμης προστασία του περιβάλλοντος. Οδηγία 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου, της 24ης Σεπτεμβρίου 1996, σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης θεσπίζει την έκδοση άδειας για βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες υψηλού δυναμικού ρύπανσης. Για την έκδοση μιας τέτοιας άδειας προϋποτίθεται η τήρηση ορισμένων περιβαλλοντικών απαιτήσεων, έτσι ώστε οι επιχειρήσεις να αναλαμβάνουν οι ίδιες την πρόληψη και τη μείωση της ρύπανσης που ενδεχομένως θα προξενήσουν.

Η Οδηγία 96/61/ΕΚ, σχετικά με την Ολοκληρωμένη Πρόληψη και Έλεγχο της Ρύπανσης (Integrated Prevention Pollution Control, IPPC), αναφέρεται στον έλεγχο και την πρόληψη της ρύπανσης με βάση την πρόγνωση και τη λήψη των αναγκαίων μέτρων, ώστε να επιτευχθεί ένας υψηλός βαθμός προστασίας του περιβάλλοντος. Ουσιαστικά, μέσα από τη συγκεκριμένη οδηγία προωθείται ο συνδυασμός της οικονομικής ευημερίας των επιχειρήσεων που εντάσσονται σε αυτήν, με τη μείωση της χρήσης φυσικών πόρων και ενέργειας καθώς και της έκθεσης σε επικίνδυνες ουσίες και εκπομπές κάθε τύπου.

Η Οδηγία αποσκοπεί στην ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης που προκαλούν οι βιομηχανικές δραστηριότητες. Οι δραστηριότητες αυτές συνοπτικά είναι:

1. Βιομηχανίες ενεργειακών δραστηριοτήτων
2. Παραγωγή και μεταποίηση μετάλλων
3. Βιομηχανία ορυκτών προϊόντων
4. Χημική βιομηχανία
5. Διαχείριση αποβλήτων (με τις επιφυλάξεις των σχετικών Οδηγιών για τα επικίνδυνα απόβλητα)
 - α. Βιομηχανικές εγκαταστάσεις παραγωγής χαρτοπολτού, χαρτιού και χαρτονιού
 - β. Εγκαταστάσεις προεπεξεργασίας ή βαφής ινών και υφασμάτων
 - γ. Εγκαταστάσεις δέψης δερμάτων
 - δ. Σφαγεία
 - ε. Εγκαταστάσεις επεξεργασίας και μεταποίησης προϊόντων διατροφής από ζωικές και φυτικές πρώτες ύλες.
 - στ. Εγκαταστάσεις επεξεργασίας και μεταποίησης γάλακτος.
 - ζ. Εγκαταστάσεις για την εξάλειψη ή αξιοποίηση σφαγίων και ζωικών απορριμμάτων

- η. Εγκαταστάσεις εντατικής εκτροφής πουλερικών και χοίρων
- θ. Εγκαταστάσεις επεξεργασίας της επιφάνειας υλών, αντικειμένων ή προϊόντων με τη χρήση οργανικών διαλυτών.
- ι. Εγκαταστάσεις για την παραγωγή σκληρού άνθρακα και ηλεκτρογραφίτη.

Η εφαρμογή της αρχής της αειφόρου ανάπτυξης, κεντρικής ιδέας του 5ου Προγράμματος Δράσης για το Περιβάλλον για την Ευρωπαϊκή Ένωση επιβάλλει μία ολοκληρωμένη προσέγγιση ελέγχου της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Μία ολοκληρωμένη προσέγγιση πρέπει να έχει στόχο την πρόληψη των εκπομπών στην ατμόσφαιρα, το νερό και το έδαφος και όταν αυτό είναι αδύνατο, να έχει στόχο την ελαχιστοποίησή τους, συμπεριλαμβανομένης της διαχείρισης των αποβλήτων.

2.8 Περιβαλλοντικοί όροι που πρέπει να τηρούνται

Για να πάρει άδεια λειτουργίας, μια βιομηχανική ή γεωργική εγκατάσταση πρέπει να τηρεί ορισμένες θεμελιώδεις υποχρεώσεις αναφορικά κυρίως με:

- τη χρησιμοποίηση όλων των αναγκαίων μέτρων καταπολέμησης της ρύπανσης και κυρίως την προσφυγή στις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές (ώστε να προκύπτουν τα λιγότερα δυνατά απόβλητα, να χρησιμοποιούνται οι λιγότερο επικίνδυνες ουσίες, να είναι δυνατή η ανάκτηση και ανακύκλωση των εκπεμπόμενων ουσιών.)

- την πρόληψη κάθε ρύπανσης μεγάλων διαστάσεων.
- την πρόληψη, ανακύκλωση ή διάθεση των αποβλήτων, με τις λιγότερο ρυπαντικές συνέπειες.
- την αποτελεσματική χρησιμοποίηση της ενέργειας.
- την πρόληψη των ατυχημάτων και τον περιορισμό των συνεπειών τους.
- την αποκατάσταση της τοποθεσίας μετά την ολοκλήρωση των δραστηριοτήτων.

Επιπλέον, η απόφαση για έγκριση άδειας περιέχει αριθμό συγκεκριμένων απαιτήσεων, οι κυριότερες μεταξύ των οποίων είναι:

- οριακές τιμές εκπομπής ρύπων (εξαιρούνται τα αέρια που προξενούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου όταν εφαρμόζεται το σύστημα εμπορίας δικαιωμάτων).
- ενδεχόμενα μέτρα για προστασία του εδάφους, του νερού και του αέρα.
- μέτρα διαχείρισης των αποβλήτων.
- μέτρα για εξαιρετικές περιστάσεις (διαρροές, δυσλειτουργίες, στιγμιαίες διακοπές ή οριστική παύση.)

- ελαχιστοποίηση της ρύπανσης σε μεγάλες αποστάσεις (διασυνοριακής ρύπανσης).

- επιτήρηση της απόρριψης αποβλήτων.

Η ολοκληρωμένη πρόληψη και ο έλεγχος της ρύπανσης αφορούν βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες, νέες ή ήδη υπάρχουσες, υψηλού δυναμικού ρύπανσης, (ενεργειακές βιομηχανίες, παραγωγή και μεταποίηση μετάλλων, εξορυκτική βιομηχανία, χημική βιομηχανία, διαχείριση των αποβλήτων).

Τετραπλάσια πρόστιμα θα επιβάλλει στο εξής το ΥΠΕΧΩΔΕ σε περιπτώσεις περιβαλλοντικών παραβάσεων. Τα ανώτατα πρόστιμα θα φθάνουν μέχρι και τα 2 εκατ. ευρώ από 500.000 που είναι ήδη. Τραγική υποβάθμιση έχει υποστεί η λίμνη της Κορώνειας και 25 βιομηχανίες που έχουν ελεγχθεί εντοπίστηκαν παραβάσεις μη τήρησης των περιβαλλοντικών όρων για τη λειτουργία τους, κυρίως όσον αφορά στην επεξεργασία, την παρακολούθηση και τη διάθεση των υγρών αποβλήτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Απόβλητα που περιέχουν Cr(VI)

3.1 Χαρακτηριστικά βιομηχανικών αποβλήτων

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 πειραματική μονάδα (pilot plant).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πρωταρχικός στόχος ήταν η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από «βιομηχανικά» απόβλητα με την χρήση τροποποιημένης βιομάζας

Η βασική τεχνική επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων προϋποθέτει των διαχωρισμό των αποβλήτων σε ρεύμα όξινων (Cr^{+6} και Cr^{+3}) και αλκαλικών (CN^-), την αναγωγή του εξασθενούς σε τρισθενές χρώμιο, τη μετατροπή των βαρέων μετάλλων σε οξειδία, την καθίζηση, το 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.



Σχήμα 3.1 Χρωμικά απόβλητα επιμεταλλώσεων.

3.2 Συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI)

Για την επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας απομάκρυνσης χρωμίου υπάρχουν τα παρακάτω κριτήρια:

- Συμβατή με τις υπάρχουσες εφαρμογές.
- Λειτουργική ως προς το κόστος.
- Προσαρμοστική στις διακυμάνσεις της ποιότητας και της ποσότητας των υγρών αποβλήτων.
- Αξιόπιστη στην συνεχή λειτουργία.
- Κατάλληλη για ελάχιστη επιτήρηση και συντήρηση.
- Επιλεκτική στην απομάκρυνση των ρυπογόνων μετάλλων.
- Απλή για ελάχιστη αυτοματοποίηση και ανάγκη για εξειδικευμένους χειριστές.

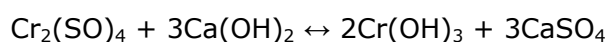
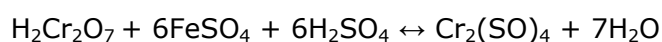
Οι συνηθισμένες μέθοδοι απομάκρυνσης των χρωμικών από τα βιομηχανικά απόβλητα είναι οι εξής:

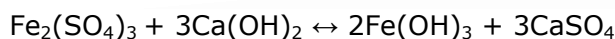
- Χημική αναγωγή και κατακρήμνιση
- Ηλεκτροδιάλυση
- Ιονοανταλλαγή
- Ανάκτηση μέσω εξάτμισης
- Προσρόφηση

Χημική αναγωγή και κατακρήμνιση

Η τεχνική αυτή επεξεργασίας των χρωμικών, περιλαμβάνει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Η αναγωγή αυτή γίνεται γιατί το εξασθενές χρώμιο δεν καθιζάνει εύκολα με την αύξηση του pH . Έτσι μετατρέπεται σε τρισθενές και καθιζάνει σε δεύτερη φάση.

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο γίνεται με την προσθήκη $FeSO_4$, SO_2 ή $NaHSO_3$ σε $pH \leq 3$ με την προσθήκη οξέος. Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση της αναγωγής, προστίθεται ένα αλκάλιο (π.χ. ασβέστης) για την εξουδετέρωση της οξύτητας και την καθίζηση του τρισθενούς χρωμίου:





Αξίζει να αναφερθεί, ότι για την απομάκρυνση 1 mg εξασθενούς χρωμίου απαιτούνται περίπου 16 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 6 mg H_2SO_4 για τη μείωση του pH και 9.5 mg ασβέστη για τη κατακρήμνιση του τρισθενούς χρωμίου.

Ηλεκτροδιάλυση

Η ηλεκτροδιάλυση ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία μεθόδων επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων, αυτή του διαχωρισμού με εκλεκτικές μεμβράνες. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση χρωμίου από απόβλητα επιμεταλλώσεων.

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

Λόγω της εναλλακτικής διατάξεως των μεμβρανών και της εκλεκτικής περατότητας σε ανιόντα ή σε κατιόντα, τα χρωμικά ιόντα εμποδίζονται να περάσουν από τις αδιαπέραστες μεμβράνες και τελικά απομακρύνονται με έκπλυση, λαμβάνοντας έτσι δύο είδη απορροών, μια αραιωμένη (καθαρή) και μια πιο πυκνή [29].

Ιονοανταλλαγή

Με αυτή τη μέθοδο επεξεργασίας, τα ιόντα που ανήκουν στο αδιάλυτο υλικό εναλλαγής (ρητίνη), αντικαθίστανται με ιόντα ανεπιθύμητων ουσιών, που βρίσκονται σε διάλυμα στα απόβλητα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται εναλλάκτες ιόντων (ρητίνες) είτε φυσικοί, όπως ζεόλιθοι, είτε τεχνητοί. Οι ρητίνες είναι ανόργανες ή οργανικές μεγαλομοριακές ενώσεις, που έχουν στο μόριο τους ορισμένα ευκίνητα ιόντα (Na^+ , H^+), δηλαδή ιόντα που εύκολα μπορεί να αντικατασταθούν με άλλα. Οι εναλλάκτες, όταν χρησιμοποιηθούν για ορισμένο διάστημα, εξαντλούνται και έχουν ανάγκη από αναγέννηση, που είναι διαδικασία αντίστροφης πορείας και γίνεται με διάλυμα NaCl (5-10%), οξέος ή βάσης.

Η μέθοδος της ιοντοανταλλαγής βρίσκει συνεχώς νέες εφαρμογές στην επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων, κυρίως για την ανάκτηση χρήσιμων υλικών ή την εκλεκτική απομάκρυνση ανεπιθύμητων διαλυμένων ουσιών.

Τέλος, η απομάκρυνση των βαφών από τα απόβλητα των βιομηχανικών χρωμάτων και των υφαντουργείων (βαφεία) είναι δυνατή με τη χρησιμοποίηση ειδικού ανιονικού εναλλάκτη κυτταρίνης [29].

Ανάκτηση με εξάτμιση

Η εξάτμιση συνίσταται στο βρασμό των αποβλήτων, κάτω από τη συνηθισμένη ατμοσφαιρική πίεση ή με ελαφρό κενό στην πλευρά του ατμού, για να αυξηθεί ο ρυθμός της παραγωγής του ατμού. Τα περιεχόμενα χρωμικά στα απόβλητα συγκεντρώνονται στο υπόλειμμα, που μπορεί να συμπυκνωθεί αρκετά, για να ξαναχρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ή να διατεθεί κατάλληλα.

Η εξάτμιση γίνεται συνήθως με ατμό, που συμπυκνώνεται πάνω σε μεταλλικούς σωλήνες, από τους οποίους ρέουν τα απόβλητα. Η μέθοδος παρουσιάζει στην πράξη λειτουργικά και κατασκευαστικά προβλήματα, όπως δημιουργία αποθέσεων στις εγκαταστάσεις, αφρισμών, χρησιμοποίηση ειδικών υλικών κατασκευής, κλπ. Ο σχηματισμός αποθέσεων στις θερμαινόμενες επιφάνειες ελαττώνει το συντελεστή μεταφοράς θερμότητας και τελικά οδηγεί στην δύσκολη διαδικασία του καθαρισμού [29].

Προσρόφηση

Η προσρόφηση, δηλαδή η συσσώρευση στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού ή αερίου-υγρού, είναι η βάση των περισσότερων 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 (το πορώδες του) προσδιορίζει τα φαινόμενα προσρόφησης, την δυναμική της επιφανειακής δέσμευσης και άλλες φυσικοχημικές διαδικασίες, οι οποίες συνήθως αποτελούν το κρίσιμο στάδιο αλληλεπίδρασης ρύπου-υλικού. Μερικά παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι η χητοσάνη, οι φυσικοί ζεόλιθοι, οι πηλοί, η τύρφη, η ιπτάμενη τέφρα, ο ενεργός άνθρακας, η λιγνίνη κ.ά..

Τα υλικά αυτά λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους, της ελεγχόμενης διαμέτρου των πόρων τους, της θερμικής σταθερότητάς τους και των καταλυτικών ιδιοτήτων τους παρουσιάζουν μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον ως υλικά προσρόφησης. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι ικανότητες προσρόφησης των προσροφητικών ποικίλουν, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους, την έκταση των χημικών τροποποιήσεων και τη συγκέντρωση της προσροφόμενης ουσίας.

Η προσρόφηση δεν πρέπει να συγχέεται με την απορρόφηση, που δεν συγκεντρώνει μόρια μόνο στην επιφάνεια, αλλά σ' ολόκληρη τη μάζα του σώματος. Ο μηχανισμός της προσροφήσεως λειτουργεί, όταν τα μόρια του διαλύματος βρεθούν πολύ κοντά στην επιφάνεια του προσροφητή, οπότε δρουν οι ελκτικές δυνάμεις και τα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια με χημικούς και

φυσικούς δεσμούς. Εάν οι δεσμοί είναι ισχυροί, κατά κανόνα είναι αμετάτρεπτοι και χαρακτηρίζονται σαν χημικοί. Αν είναι χαλαροί, όπως είναι οι δεσμοί των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των ατόμων ή των μορίων, τότε είναι μετατρέψιμοι και η προσρόφηση χαρακτηρίζεται σαν φυσική.

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 109.08g Cr(VI)/day).

Η μέθοδος της προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα είναι ιδιαίτερα επιτυχής, αλλά το υψηλό κόστος της, την καθιστά ασύμφορη για εφαρμογή σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα. Συγκεκριμένα, το υψηλό κόστος του ποιοτικού ενεργού άνθρακα, το υψηλό κόστος, που απαιτείται για την χημική και θερμική αναγέννηση του ήδη χρησιμοποιημένου άνθρακα, καθώς και η παραγωγή επιπλέον εκροών καθιστούν ανέφικτη τη χρήση του υλικού αυτού σε μεγαλύτερη κλίμακα [29, 30, 31].

3.3 Μειονεκτήματα συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας χρωμικών

Οι κλασικές φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων από μόνες τους δεν κρίνονται ικανοποιητικές, διότι κατά το μεγαλύτερο μέρος τους κάνουν, απλά, μεταφορά του προβλήματος από τη μια φάση στην άλλη.

Συγκεκριμένα το αποτέλεσμα της χημικής αναγωγής και κατακρήμνισης των υγρών χρωμικών αποβλήτων δείχνει ότι τα επίπεδα χρωμίου στις φάσεις του διαλύματος δεν μπορούν να πέσουν κάτω από την τιμή 0.5mg/L ακόμα και αν το pH κυμαίνεται στις τιμές 10-11. Ο απλούστερος τρόπος για να πετύχουμε τα επιθυμητά όρια (0.05 mg/L στο πόσιμο νερό) είναι να αραιώσουμε τις εκροές μετά τη κατακρήμνιση. Απαιτούνται ωστόσο μεγάλες ποσότητες νερού, γεγονός που καθιστά οικονομικά ασύμφορη την όλη μέθοδο επεξεργασίας. Επιπλέον, παράγονται μεγάλες ποσότητες ιλύος.

Ορισμένα από τα μειονεκτήματα των παραπάνω 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, καθίσταται σαφής η αναγκαιότητα της επεξεργασίας των εκροών για την απομάκρυνση του χρωμίου, με τρόπο περισσότερο φιλικό προς το περιβάλλον και με μεγαλύτερο οικονομικό όφελος για τη μονάδα επεξεργασίας (κατασκευή, λειτουργία και συντήρηση της). Τα τελευταία χρόνια πολλές μελέτες αφορούν την εφαρμογή βιολογικών συστημάτων επεξεργασίας των μετάλλων. Οι μελέτες αυτές κάνουν λόγο για την απομάκρυνση του χρωμίου από τις εκροές με τη χρήση κατάλληλα επιλεγμένης βιομάζας.

3.4 Βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας χρωμικών

Όταν το εξασθενές χρώμιο απελευθερωθεί στο περιβάλλον, προερχόμενο είτε από φυσικές είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες μπορεί να μετασχηματιστεί σε περισσότερο ευκίνητες μορφές ή 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 των μετάλλων 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 απομάκρυνση των χρωμικών [Wang et al., 1997, Francisco et al., 2002, Camargo et al., 2005]

3.4.1 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 θειϊκού χρωμίου (Cr_2S_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 και 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., 1997, Francisco et al., 2002, Camargo et al., 2005].

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 θειϊκά 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 θειϊκού χρωμίου [Viera et al., 2002].

Στις περισσότερες περιπτώσεις μικροβιακής αναγωγής, 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., 1997, Francisco et al., 2002, Camargo et al., 2005].

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 οξειδωση 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 ή ιόν-ανταλλαγή 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 (CrO_4^{-2}) διαπερνούν τις κυτταρικές μεμβράνες μέσω του συστήματος μεταφοράς των θειϊκών (SO_4^{-2}) και φωσφορικών (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 (Cr(V/IV/III)) από μη-εξειδικευμένες αναγωγάσες όπως η γλουταθειόνη, η κυστεΐνη, οι υδρογονάνθρακες, τα NADH και NADPH, τα νουκλεοτίδια και το ασκορβικό οξύ. 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 χημικών 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 ηλεκτρικου 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 δέσμησης του μετάλλου [Hu et al.,1996, Srinath et al.,2002].

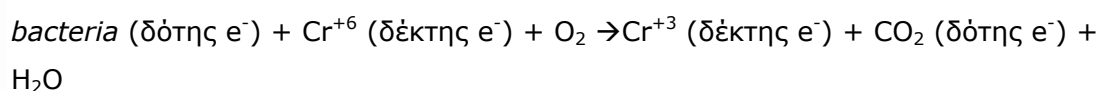
Η βιοπροσρόφηση έχει μελετηθεί πειραματικά με τη χρήση νεκρής βιομάζας που προήλθε από το είδος *Ecklonia* sp. (θαλάσσια καφέ φύκη). Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές πραγματοποιείται μέσω άμεσων και έμμεσων μηχανισμών. Στον έμμεσο μηχανισμό αναγωγής συμμετέχουν αμινομάδες καθώς και ομάδες καρβοξυλίων, που επιταχύνουν το ρυθμό αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.

Όπως περιγράφεται και στο σχήμα 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

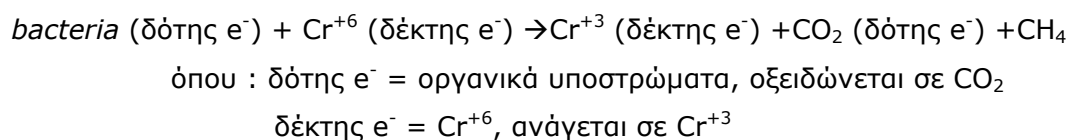
απόθησης των θετικά φορτισμένων ομάδων και των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου, είτε εξαιτίας της συμπλοκοποίησης του τρισθενούς χρωμίου με γειτονικές ομάδες ικανές να δεσμεύσουν το χρώμιο [Park et al.,2005].

Η μέθοδος της **βιοδιάσπασης** 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:



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

3.4.2 Ενζυματική αναγωγή

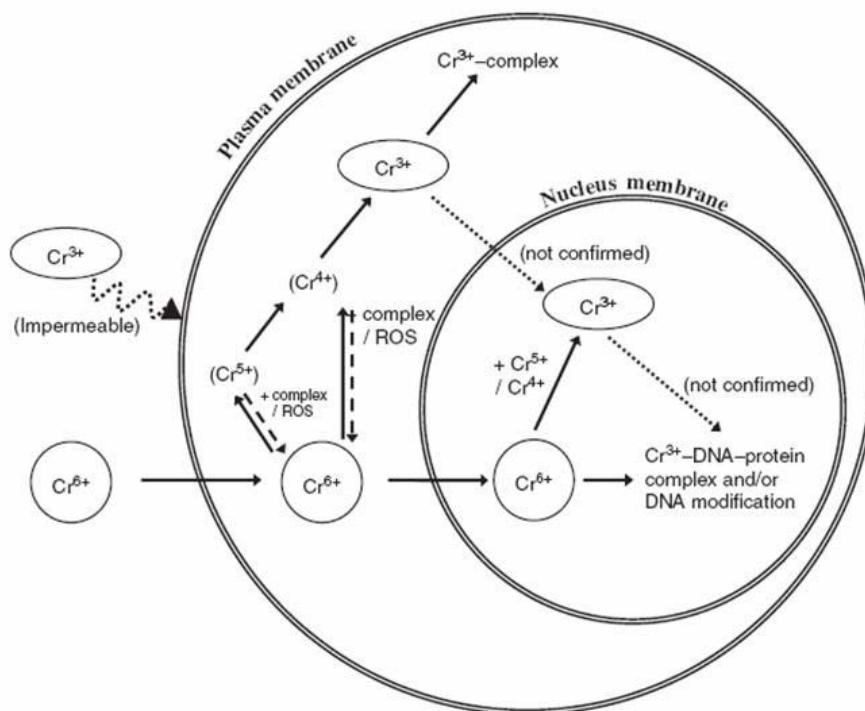
Ο μηχανισμός της ενζυματικής αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο, σε επίπεδο βακτηρίων και μυκήτων, έχει μελετηθεί τα τελευταία χρόνια επισταμένως σε μια προσπάθεια να προσδιοριστεί αναλυτικά κάθε βήμα της διεργασίας και να αποσαφηνιστεί ο ρόλος όλων των οργανισμών που συμμετέχουν σ'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

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 με το κυτταρικό υλικό αποτρέποντας τις φυσιολογικές λειτουργίες του κυττάρου. Το σχήμα 2.3 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].



Σχήμα 3.2 Σχηματικό διάγραμμα της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου.

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 [48]. Βακτήρια του είδους *Acidithiobacillus ferrooxidans* και του είδους *Acidithiobacillus thiooxidans* ευθύνονται για τη χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου [36], ενώ βακτήρια του είδους *Desulfovibrio 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 [Fulladosa et al.,2006].

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. 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.,]. 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 αναγωγική ικανότητα των κυττάρων είναι διαλυτή και όχι στενά συνδεδεμένη 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, ενώ και η

αναγωγική ικανότητα των βακτηρίων του είδους *Bacillus sphaericus* AND 303 είναι διαλυτή και αυξάνεται με την προσθήκη δότη ηλεκτρονίων .

Η ερευνητική ομάδα των Elangovan et al., (2006) αναφέρουν ότι τα στελέχη του είδους *Bacillus* sp. strain RE εκδήλωσαν το μηχανισμό της άντλησης και εκροής (efflux pump) για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Ο μηχανισμός αυτός προστατεύει τα κυτταρικά συστατικά από διάφορες βλάβες, που προκαλούν οι διάφορες μορφές των χρωμικών, όταν το εξασθενές χρώμιο εισέλθει στο βακτηριακό κύτταρο [Elangovan et al.,2006].

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 σύμφωνα με τους ερευνητές [Ksheminska et al.,2006].

3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες

Η έρευνα για την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των μετάλλων από τη μικροβιακή βιομάζα είναι ουσιαστική για τη βιομηχανική εφαρμογή, αφού δίνει πληροφορίες, που είναι απαραίτητες για το σχεδιασμό του εξοπλισμού.

Οι ακόλουθοι παράγοντες έχουν επιπτώσεις στις βιολογικές διαδικασίες:

- Η θερμοκρασία πρέπει να κυμαίνεται σε εύρος 20-35 °C, που συνήθως συμπίπτει με τη βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης των μικροοργανισμών.
- Το pH δείχνει ότι είναι ο σημαντικότερος παράγοντας: επηρεάζει τη χημεία των διαλυμάτων των μετάλλων, τη δραστικότητα των λειτουργικών ομάδων στη βιομάζα και την ανταγωνιστικότητα των μεταλλικών ιόντων.
- Η συγκέντρωση της βιομάζας στο διάλυμα.
- Η παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων [34].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Καθαρισμός Αποβλήτων Χρωμίου με Προσρόφηση

4.1 Προσρόφηση – Προσροφητικά υλικά

Προσρόφηση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο επιφάνειες στερεών ή υγρών σωμάτων συγκρατούν ξένες ουσίες από αέρια ή υγρά (μίγματα). Η επιφάνεια που συγκρατεί την ουσία λέγεται προσροφητικό μέσο (absorbent), ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία (absorbate). Η διαφορά του φαινομένου της προσρόφησης από αυτό της απορρόφησης συνίσταται στο γεγονός ότι, κατά την προσρόφηση η προσροφούμενη ουσία συσσωρεύεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, ενώ αντίθετα κατά την απορρόφηση μόρια της ξένης ουσίας διεισδύουν ανάμεσα στα μόρια του απορροφητικού μέσου. Στην πραγματικότητα το φαινόμενο της προσρόφησης δε συμβαίνει αυτούσιο, αλλά συνοδεύεται πάντα από αυτό της απορρόφησης σε μικρά επίπεδα.

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε αρχικά στις επιφάνειες στερεών ουσιών και αργότερα σε υγρές επιφάνειες. Στις υγρές επιφάνειες ωστόσο οι ξένες ουσίες συγκρατούνται με μικρότερη δύναμη σε σχέση με τις στερεές. Τα στερεά σώματα είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων, γιατί τα άτομά τους συνορεύουν μονόπλευρα με τα ομοειδή άτομα του πλέγματος τους. Κατά αυτό τον τρόπο δημιουργούνται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια των στερεών, η οποία μπορεί να συγκρατεί ξένα μόρια ή άτομα πολύ ισχυρά. Η προσρόφηση στην επιφάνεια στερεών σωμάτων χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, τη φυσική ρόφηση και τη χημική ρόφηση (χημειορόφηση), η πρώτη εκ των οποίων αποδίδεται σε ασθενείς δυνάμεις van der Waals, ενώ η δεύτερη σε δυνάμεις χημικού δεσμού. (Στην ελληνική γλώσσα ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται για τη γενική έννοια του όλου φαινομένου προσρόφησης – εκρόφησης, καθώς και για την προσρόφηση μόνο).

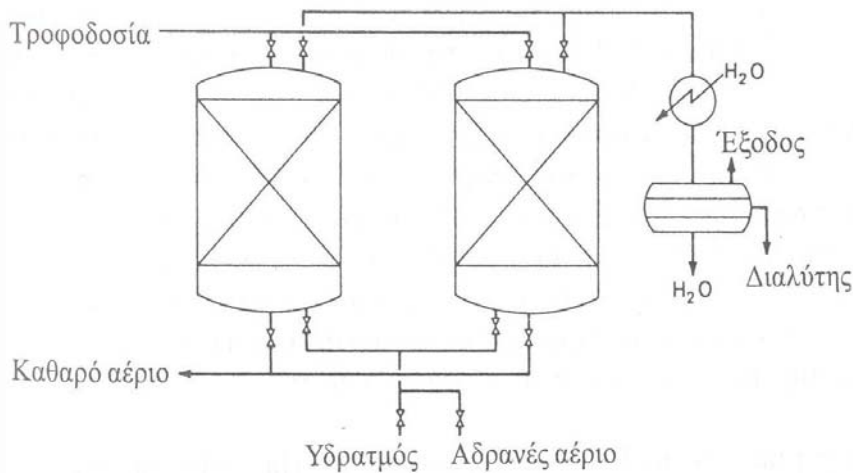
Οι εργασίες προσρόφησης βασίζονται στις ιδιότητες ορισμένων πορωδών στερεών σωμάτων, τα οποία προσροφούν φυσικά αέρια ή υγρά από αραιά διαλύματα. Τα περισσότερα προσροφητικά είναι υλικά με μεγάλο πορώδες, στα οποία η προσρόφηση λαμβάνει χώρα κυρίως στα τοιχώματα των πόρων ή σε συγκεκριμένες θέσεις μέσα στο σωματίδιο. Επειδή γενικά οι πόροι είναι πολύ μικροί, η εσωτερική ειδική επιφάνεια (επιφάνεια ανά μονάδα μάζας) είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την εξωτερική ειδική επιφάνεια και συχνά φτάνει τα 500-1000 m²/g. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται επειδή οι διαφορές στο μοριακό βάρος, στο σχήμα ή την πολυπλοκότητα προκαλούν την ισχυρότερη συγκράτηση ορισμένων μορίων στην επιφάνεια, σε σύγκριση με άλλα μόρια ή επειδή οι πόροι είναι πολύ μικροί και δεν επιτρέπουν την είσοδο των μεγαλύτερων μορίων. Σε πολλές περιπτώσεις η προσροφούμενη ουσία συγκρατείται πολύ ισχυρά, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η πλήρης απομάκρυνση της από το ρευστό, με

πολύ μικρή προσρόφηση των άλλων συστατικών. Στη συνέχεια θα πρέπει να αναγεννηθεί το προσροφητικό, έτσι ώστε να ληφθεί η προσροφούμενη ουσία σε συμπυκνωμένη ή σχεδόν καθαρή μορφή. Μερικά από τα στερεά του ίδιου τύπου χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση ατμών και υγρών, μολονότι για τα υγρά χρησιμοποιούνται συχνά προσροφητικά με μεγαλύτερους πόρους.

4.2 Διεργασίες – εφαρμογές προσρόφησης

Κάποιες από τις εφαρμογές της προσρόφησης ατμών είναι η ανάκτηση των οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται στα χρώματα, στις μελάνες εκτύπωσης και στα διαλύματα για τη μορφοποίηση φιλμ ή την επένδυση ινών. Ο αέρας που περιέχει διαλύτη θα πρέπει να σταλεί πρώτα σε ένα συμπυκνωτή που ψύχεται με νερό ή άλλο ψυκτικό μέσο για τη συλλογή μέρους του διαλύτη. Ωστόσο δεν είναι γενικά πρακτική η ψύξη του αερίου κάτω από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος για να μειωθούν οι απώλειες σε διαλύτη. Ο αέρας που περιέχει μια μικρή ποσότητα διαλύτη περνά μέσα από μια κλίνη σωματιδίων προσρόφησης από άνθρακα, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να μειώσουν τη συγκέντρωση του διαλύτη σε λιγότερο από 1 ppm (Σχήμα 4.1). Η προσρόφηση σε άνθρακα χρησιμοποιείται επίσης για την απομάκρυνση ρυπαντικών, όπως τα H_2S ή CS_2 και άλλων ενώσεων με έντονη οσμή, από τον αέρα που κυκλοφορεί σε συστήματα εξαερισμού. Επιπλέον ο άνθρακας χρησιμοποιείται στα περισσότερα καινούρια αυτοκίνητα για να εμποδίσει την έξοδο των ατμών της βενζίνης στον αέρα, ενώ βρίσκει εφαρμογή στις αντιασφυξιγόνες μάσκες, για την προστασία από τοξικά αέρια. Επίσης η αέρια χρωματογραφία αποτελεί μια σημαντική εφαρμογή της προσρόφησης ατμών.

Η ξήρανση των αερίων πραγματοποιείται συχνά με την προσρόφηση του νερού σε silica gel, σε αλουμίνα ή σε άλλα ανόργανα πορώδη στερεά. Οι ζεόλιθοι ή τα μοριακά κόσκινα (φυσικά ή συνθετικά αργιλοπυριτικά άλατα με κανονική δομή πόρων) είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στην επεξεργασία αερίων χαμηλού σημείου δρόσου ($-75^{\circ}C$). Η προσρόφηση σε μοριακά κόσκινα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό οξυγόνου και αζώτου, για τη συλλογή καθαρού υδρογόνου από το αέριο σύνθεσης και για το διαχωρισμό καθαρών παραφινών από διακλαδισμένες παραφίνες και αρωματικά.



Σχήμα 4.1. Σύστημα προσρόφησης ατμών.

Η προσρόφηση από την υγρή φάση βρίσκει εφαρμογή στην απομάκρυνση οργανικών συστατικών από πόσιμο νερό ή υδατικά απόβλητα, χρωματισμένων προσμίξεων από διαλύματα σακχάρων και φυτικά έλαια καθώς και νερού από οργανικά υγρά. Η προσρόφηση μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση προϊόντων αντίδρασης τα οποία δε διαχωρίζονται με απόσταξη ή κρυστάλλωση, καθώς επίσης και στην υγρή χρωματογραφία.

Η χρήση ενεργοποιημένου άνθρακα για την απομάκρυνση ρυπαντικών ουσιών από υδατικά απόβλητα αποτελεί χαρακτηριστικό και πολύ σημαντικό παράδειγμα προσρόφησης.

Τα προσροφητικά από άνθρακα χρησιμοποιούνται επίσης για την απομάκρυνση ιχών οργανικών ουσιών από παροχές νερού ύδρευσης, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της γεύσης και τη μείωση της πιθανότητας σχηματισμού τοξικών ενώσεων κατά τη χλωρίωση. Οι κλίνες του άνθρακα που χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές αυτές έχουν διάμετρο πολλών ft και ύψος μέχρι 10 m (30 ft) και μπορούν να λειτουργούν πολλές κλίνες παράλληλα. Οι ψηλές κλίνες εξασφαλίζουν την επαρκή επεξεργασία, επειδή ο ρυθμός προσρόφησης από τα υγρά είναι πολύ μικρότερος απ' ό τι από τα αέρια. Επιπλέον, ο εξαντλημένος (χρησιμοποιημένος) άνθρακας πρέπει να απομακρυνθεί από την κλίνη για να αναγεννηθεί, επομένως ανάμεσα στις αναγεννήσεις παρεμβάλλονται σχετικά μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Μια εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας υδατικών αποβλήτων είναι η προσθήκη άνθρακα σε σκόνη σε μια δεξαμενή διαλύματος χρησιμοποιώντας μηχανικούς αναδευτήρες ή σκεδαστήρες αέρα για να διατηρηθούν σε αιώρηση τα σωματίδια. Όταν τα σωματίδια είναι λεπτόκοκκα, η προσρόφηση είναι πολύ πιο

γρήγορη απ' ότι με κοκκώδη άνθρακα, όμως στην περίπτωση αυτή χρειάζονται μεγάλα μηχανήματα για την απομάκρυνση του εξαντλημένου άνθρακα με κατακάθιση ή διήθηση. Η επεξεργασία με άνθρακα σε σκόνη μπορεί να γίνει με ασυνεχή ή συνεχή τρόπο, με ελεγχόμενη προσθήκη άνθρακα στο ρεύμα των αποβλήτων και συνεχή απομάκρυνση του εξαντλημένου άνθρακα.

4.3. Είδη Προσρόφησης

Υπάρχουν τρία είδη προσρόφησης: φυσική, χημική και προσρόφηση ανταλλαγής. Παρακάτω συγκρίνονται τα βασικά τους χαρακτηριστικά.

1. Η φυσική προσρόφηση (physical adsorption) παρατηρείται σε ευρύ φάσμα ρύπων (και ως εκ τούτου αποκαλείται nonspecific), οφείλεται δε στην επίδραση αδύνατων ελκτικών δυνάμεων ή δυνάμεων van der Waals μεταξύ μορίων. Τα μόρια που προσροφούνται δεν προσαρτιούνται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας αλλά κινούνται ελεύθερα πάνω σε αυτή. Το υλικό που προσροφάται μπορεί να εμφανίσει συμπυκνωμένη διάταξη έτσι ώστε να σχηματισθούν μοριακές στρώσεις που επικάθονται η μια πάνω στην άλλη. Η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη: μόλις μειωθεί η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο υδατικό διάλυμα, τα προσροφημένα μόρια εγκαταλείπουν την επιφάνεια πάνω στην οποία έχουν συγκεντρωθεί και επιστρέφουν στην υδατική διάλυση (το φαινόμενο αυτό, που είναι αντίθετο της προσρόφησης, ονομάζεται desorption).

2. Η χημική προσρόφηση (chemical adsorption) προκαλείται από πολύ ισχυρότερες δυνάμεις, ανάλογες με αυτές που οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων. Η ουσία που προσροφάται σχηματίζει στρώμα πάχους ενός μόνο μορίου πάνω στην στερεή επιφάνεια του προσροφητή, τα δε προσροφημένα μόρια δεν είναι ελεύθερα να κινηθούν πάνω στην επιφάνεια αυτή. Επομένως, μόλις η επιφάνεια του στερεού προσροφητή καλυφθεί πλήρως το μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας, το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά, λέγεται δε ότι η ικανότητα για προσρόφηση εξαντλείται. Σε αντίθεση με την φυσική προσρόφηση, υπό κανονικές συνθήκες η χημική προσρόφηση δεν είναι αντιστρεπτή διαδικασία για την απο-προσρόφηση (desorption) απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας του προσροφητή.

3. Η προσρόφηση ανταλλαγής (exchange adsorption) χαρακτηρίζεται από ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή. Η αποκαλούμενη ανταλλαγή ιόντων (ion exchange) αποτελεί το πιο συνηθισμένο είδος προσρόφησης

ανταλλαγής. Τα ιόντα της εν διαλύσει ουσίας συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του προσροφητή σαν αποτέλεσμα ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ αυτών και σημείων της επιφάνειας που έχουν αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο. Όπως είναι αναμενόμενο, τα πολυσθενή ιόντα που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο ηλεκτρικό φορτίο (σθένος) έλκονται σε αντίθετα φορτισμένα σημεία της επιφάνειας του προσροφητή περισσότερο από ιόντα με μικρότερο σθένος. Επίσης, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του (ένυδρου) ιόντος (συμπεριλαμβανομένων δηλαδή τυχόν μορίων νερού που περιβάλλουν το ιόν), τόσο μεγαλύτερη η ελκτική δύναμη που παρατηρείται.

Σημειώνεται ότι η χρήση του όρου sorption γίνεται ώστε να περιλαμβάνονται τα φαινόμενα της απορρόφησης (absorption) και της προσρόφησης (adsorption). Συχνά, ο όρος sorption χρησιμοποιείται για αναφορά σε χημικής μορφής απορρόφηση, ο δε όρος adsorption για αναφορά σε φυσική προσρόφηση [Metcalf & Eddy, 1991].

4.4. Στάδια Προσρόφησης

Η προσρόφηση επιτελείται σε τρία στάδια, μακροσκοπική μεταφορά (macrotransport), μικροσκοπική μεταφορά (microtransport) και προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή [16] οι οποίοι εξετάζουν ειδικότερα την προσρόφηση οργανικών ρύπων στην επιφάνεια των κόκκων ενεργοποιημένου άνθρακα (activated carbon). Κατά το στάδιο της μακροσκοπικής μεταφοράς, η διαλυμένη ουσία μετακινείται μέσα από τον διαλύτη προς την ζώνη διασύνδεσης στερεού-υγρού μέσω της μηχανισμών της υδροδυναμικής μεταφοράς (advection) και της διάχυσης (diffusion).

Στο επόμενο στάδιο της μικροσκοπικής μεταφοράς, η εν διαλύσει ουσία διεισδύει μέσα στο πορώδες των στερεών κόκκων με τον μηχανισμό της διάχυσης. Το δαιδαλώδες σύστημα του πορώδους αποτελείται από μεγαλύτερους (macropores και mesopores) και μικρότερους (micropores και submicropores) πόρους. Τελικά, επιτελείται η προσρόφηση της διαλυμένης ουσίας, λόγω δε της κατά πολύ μεγαλύτερης επιφάνειας των μικρότερων πόρων, η προσρόφηση συμβαίνει ως επί το πλείστον σε επιφάνειες των μικρότερων πόρων. Όταν ο ρυθμός απο-προσρόφησης (desorption) γίνει ίσος με τον ρυθμό προσρόφησης, επικρατούν συνθήκες ισορροπίας και εξαντλείται η ικανότητα του στερεού να προσροφήσει την διαλυμένη ουσία. Η θεωρητική ικανότητα προσρόφησης μπορεί να προσδιορισθεί με μαθηματικά μοντέλα του φαινομένου της προσρόφησης που αποκαλούνται ισόθερμες [isotherms Shaw.,1996].

Η προσρόφηση σε υγρή φάση πραγματοποιείται σε 4 στάδια.

- Μεταφορά από την υγρή φάση στο υγρό φιλμ που περιβάλλει τον άνθρακα.
- Μεταφορά στους τριχοειδούς πόρους.
- Διάχυση προς τη στερεή φάση.
- Προσρόφηση στις διαθέσιμες θέσεις.

4.5. Μοντέλα Ισόθερμων Προσρόφησης

Ισόθερμες Προσρόφησης

Η στοιχειώδης ισορροπία, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, συνήθως αντιπροσωπεύεται από μια ισόθερμη προσρόφησης. Δηλαδή, οι ισόθερμες προσρόφησης αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού συναρτήσει της συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου τα οποία αναφορικά είναι τα εξής.

Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη του Langmuir για την προσρόφηση μίας ουσίας από υγρό διάλυμα. Η ισόθερμη αυτή αφορά προσρόφηση επιφανειών πλήρως ομογενοποιημένων με αμελητέα αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων των σωμάτων που συμμετέχουν στη διαδικασία. Η ισόθερμη του Langmuir (1916) βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο προσρόφησης που χαρακτηρίζεται ως «preudo-monolayer», δηλαδή στρώμα πάχους όσο ένα κύτταρο:

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) \cdot \left(\frac{1}{C_s} \right)$$

Όπου:

K_L είναι συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης (L/mg).

q_m είναι συντελεστής της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ποσότητα της βαφής που προσροφήθηκε (mg/g) όταν ολοκληρώθηκε επιτυχώς ο χρωματικός διαποτισμός.

Από την εξίσωση [Uzun & Guzel.,2004] έχουμε:

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2303RT}$$

$$\Delta G = -RT \ln b$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Όπου:

b είναι η σταθερά Langmuir σχετιζόμενη με την ενεργειακή προσρόφηση (Lmmol^{-1}).

A είναι σταθερά.

ΔH είναι μεταβολή της ενθαλπίας (Jmol^{-1}).

ΔG συμβολίζει την ελεύθερη ενέργεια μιας μεταβολής (Jmol^{-1}).

ΔS είναι η μεταβολή της εντροπίας ($\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

T είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε (K).

R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Αυξανόμενη της q_m σε υψηλές θερμοκρασίες και θετική **ΔH** επιβεβαιώνεται ότι το Methylene Blue προσροφά περισσότερο πριονίδι σε υψηλές θερμοκρασίες. Αρνητική **ΔG** δείχνει ότι η προσρόφηση του Methylene Blue στο πριονίδι είναι μια αυθόρμητη διαδικασία [Huseyin et al.,2007].

Ισόθερμη Freundlich

Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για τα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα και σε αντίθεση με αυτή του Langmuir ισχύει για ομογενοποιημένες επιφάνειες στις οποίες υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων που προσροφούνται.

Για αραιά διαλύματα η ισόθερμη προσρόφησης του Freundlich μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$q = K_F \cdot (C_e)^{1/n}$$

Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει τις συνθήκες ισορροπίας και μετασχηματίζοντας την λογαριθμικά προκύπτει η παρακάτω μορφή:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Όπου:

q είναι η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (mg/g) .

C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg/L) για χρόνο $t \rightarrow \infty$

$1/n$ είναι η κλίση της ισόθερμης Freundlich και αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης (αδιάστατη παράμετρος).

K_F είναι ο συντελεστής της ισόθερμης Freundlich που σχετίζεται με τη χωρητικότητα της προσρόφησης, δηλαδή αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί ($L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$). Η παραπάνω εξίσωση αναφέρεται σε συνθήκες ισορροπίας και για σταθερή θερμοκρασία.

Ισόθερμη Elovich

Η ισόθερμη του Elovich [Hamdaoui, 2006] βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο.

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E \cdot C_E \cdot \exp \left(-\frac{q_e}{q_m} \right)$$

K_E είναι συντελεστής της εξίσωσης Elovich ($L \cdot mg^{-1}$), ο οποίος σχετίζεται με τη χωρητικότητα της προσρόφησης, δηλαδή αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί.

C_E είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα.

q_e είναι η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού. (mg / g).

q_m είναι ο συντελεστής που σχετίζεται με την ποσότητα της βαφής που προσροφήθηκε (mg/g) όταν ολοκληρώθηκε επιτυχώς ο χρωματικός διαποτισμός.

Οι μέγιστες τιμές της προσροφητικής ικανότητας καθορίζονται χρησιμοποιώντας τη γραμμική μετατροπή της εξίσωσης του Elovich.

Ισόθερμη του Sips (Langmuir–Freudlich)

Η εξίσωση Sips (Langmuir–Freudlich), [Chern et al, 2001; Chu, 2002; Cavazzini et al, 2002; Calace, 2002].

$$q = \frac{q_m (C_e)^{1/n}}{1 + (K_L \cdot C_e)^{1/n}}$$

Όπου:

K_L είναι ο συντελεστής της ισόθερμης που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης (L/mg)

q_m είναι ο συντελεστής της ισόθερμης L που σχετίζεται με την ποσότητα της βαφής που προσροφήθηκε (mg/g) όταν ολοκληρώθηκε ο χρωματικός διαποτισμός.

$1/n$ είναι η κλίση της ισόθερμης και αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης.

C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα.

Ισόθερμη Fritz- Shlueder

Η ισόθερμη του Fritz- Shlueder, [Chern et al, 2001] βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο.

$$q = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e^{1/n}}$$

Όπου:

K_L είναι ο συντελεστής ισόθερμης του Langmuir (L / mg)

q_m είναι ο συντελεστής της ισόθερμης που σχετίζεται με την ποσότητα της βαφής που προσροφήθηκε με την ολοκλήρωση του χρωματικού διαποτισμό

n είναι ο συντελεστής του Freundlich (αδιάστατη παράμετρος).

C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα.

Αν τα πειραματικά δεδομένα ισόθερμης πλησιάζουν την εξίσωση Fritz-Schlueder οι παράμετροι K_L , q_m και n μπορούν να προκύψουν με μη γραμμική ανάλυση παλινδρόμησης.

Ισόθερμη του Radke–Prausnitz

Η ισόθερμη του Radke–Prausnitz, [Allen et al, 2003; Wong et al, 2004], βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο.

$$q = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)^{1/n}}$$

Όπου: K_L , q_m , C_E και $1/n$ είναι όροι της ισόθερμης που αναφέρονται αντιστοίχως και στην εξίσωση του μοντέλου Sips. Στην περίπτωση που τα πειραματικά δεδομένα προσεγγίζουν την εξίσωση Radke-Prausnitz, ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης δίνει τις τιμές των παραμέτρων K_L , q_m και n .

Ισόθερμη του Tóth

Η ισόθερμη του Tóth, [Allen et al, 2003; Chern et al, 2001; Cavazzini et al, 2002; Quinones et al, 1998], βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο.

$$q = \frac{q_m \cdot C_e}{(1/K_L + C_e^{1/n})^n}$$

Όταν τα πειραματικά δεδομένα πλησιάζουν την εξίσωση Tóth, οι τιμές των παραμέτρων K_L , q_m και n εξαγονται με μη γραμμική παλινδρόμηση.

Ισόθερμη Unilan,

Η εξίσωση Unilan, [Chern et al, 2001; Quinones et al, 1998], βασίζεται στο ακόλουθο μοντέλο.

$$q = \frac{q_m}{2s} \cdot \ln \left(\frac{1 + K_L \cdot C_e \cdot e^s}{1 + K_L \cdot C_e \cdot e^{-s}} \right)$$

Όπου K_L είναι η σταθερά Langmuir (L/mg), q_m είναι η ποσότητα της χρωστικής που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες κορεσμού (mg/g) και s είναι μία σταθερά. Αν τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από την ισόθερμη UNILAN, οι παράμετροι K_L , q_m και s λαμβάνονται με ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης.

4.6. Είδη Ισοθέρμων

Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται μερικές τυπικές ισόθερμες. Η γραμμική ισόθερμη ξεκινά από την αρχή των αξόνων και η ποσότητα που προσροφάται είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του ρευστού. Οι ισόθερμες που είναι κυρτές προς τα επάνω είναι οι "προτιμώμενες", επειδή μπορεί να επιτευχθεί ένα σχετικά υψηλό φορτίο στερεού όταν η συγκέντρωση στο ρευστό είναι μικρή. Η ισόθερμη Langmuir κατατάσσεται στις προτιμώμενες· όταν η σταθερά της προσρόφησης είναι μεγάλη και το γινόμενο της σταθεράς επί την αρχική συγκέντρωση του ρευστού είναι πολύ μεγαλύτερο της μονάδας η ισόθερμη είναι ισχυρά προτιμώμενη, ενώ όταν το γινόμενο της σταθεράς επί την αρχική συγκέντρωση του ρευστού είναι μικρότερο της μονάδας η ισόθερμη είναι σχεδόν γραμμική. Η ισόθερμη Langmuir βασίζεται στην παραδοχή της ομοιόμορφης επιφάνειας, η οποία δεν ισχύει, όμως η σχέση που την περιγράφει ισχύει με καλή ακρίβεια για τα αέρια τα οποία προσροφώνται ασθενώς. Για ισχυρά προτιμώμενες ισόθερμες η εμπειρική εξίσωση Freundlich δίνει καλύτερη προσομοίωση, ιδιαίτερα για την προσρόφηση από υγρά. Η οριακή περίπτωση μιας πολύ προτιμώμενης ισόθερμης είναι η μη αντιστρεπτή προσρόφηση, όπου η ποσότητα που προσροφάται είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης μέχρι πολύ χαμηλές τιμές. Σε όλα τα συστήματα η ποσότητα

που προσροφάται μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ακόμα και σε περιπτώσεις που χαρακτηρίζονται μη αντιστρεπτές. Ωστόσο για την εκρόφιση απαιτείται πολύ υψηλότερη θερμοκρασία, όταν η προσρόφιση είναι ισχυρά προτιμώμενη ή μη αντιστρεπτή παρά όταν οι ισόθερμες είναι γραμμικές.

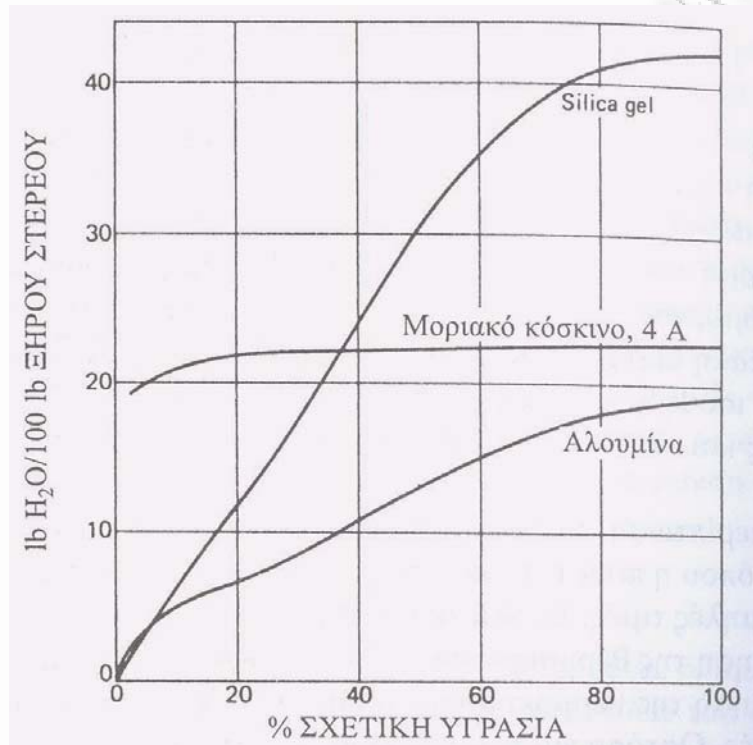
Μια ισόθερμη που είναι κοίλη προς τα επάνω χαρακτηρίζεται “μη προτιμώμενη” επειδή επιτυγχάνονται σχετικά χαμηλά φορτία στερεού και επειδή δημιουργεί μέσα στην κλίνη ζώνες μεταφοράς μάζας με μεγάλο μήκος. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου είναι σπάνιες, αξίζει όμως τον κόπο να μελετηθούν γιατί βοηθούν στην καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας αναγέννησης του προσροφητικού μέσου.



Σχήμα 4.2: Ισόθερμες προσρόφησης.

Για να φανεί η ποικιλία των σχημάτων των ισόθερμων για ένα μόνο προσροφητικό, παρουσιάζονται δεδομένα προσρόφησης του νερού από τον αέρα σε τρία ξηραντικά μέσα, Σχήμα 4.2. Το silica gel έχει μια σχεδόν γραμμική ισόθερμη για σχετική υγρασία μέχρι 50% και η τελική δυναμικότητά του είναι περίπου διπλάσια των άλλων στερεών. Σε υψηλά ποσοστά υγρασίας οι μικροί πόροι γεμίζουν με υγρό με τριχοειδή συμπίκνωση και η ολική ποσότητα που προσροφάται εξαρτάται από τον όγκο των μικρών πόρων και όχι μόνο από την ειδική επιφάνεια. Το νερό συγκρατείται πολύ ισχυρά από τα μοριακά κόσκινα και η προσρόφιση του είναι σχεδόν μη αντιστρεπτή, όμως ο όγκος των πόρων δεν είναι τόσο μεγάλος όσο του silica gel. Οι καμπύλες του σχήματος βασίζονται στη σχετική υγρασία, με αποτέλεσμα οι ισόθερμες να πέφτουν πάνω σε μια μόνο καμπύλη για μια περιοχή θερμοκρασιών. Αξίζει να σημειωθεί ότι, με εξαίρεση τα μοριακά

κόσκινα, η ποσότητα που προσροφάται σε μια δεδομένη μερική πίεση μειώνεται κατά πολύ με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για τον αέρα που περιέχει 1% H₂O στους 20°C ισχύει $H_R=7,6\text{mm Hg}/17,52*100=43,4\%$ και η ποσότητα που προσροφάται στο silica gel είναι $W=0,26\text{lb/lb}$. Για την ίδια συγκέντρωση στους 40°C, $H_R=7,6\text{mm Hg}/55,28*100=13,7\%$ και $W=0,082\text{ lb/lb}$.



Σχήμα 4.3: Ισόθερμες προσρόφησης για νερό σε αέρα από 20 έως 50°C.

4.7 Κινητική της Προσρόφησης

Για την κινητική της προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου (Cr^{+6}) χρησιμοποιούμε την εξίσωση Lagergren (1898):

$$q - q_t = q \cdot e^{-kt} \quad (4.7.1)$$

Όπου, q και q_t είναι το ποσό του μετάλλου που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (σε mg/g) για χρόνο ισορροπίας ($t \rightarrow \infty$) και χρόνο t , αντίστοιχα. Το k είναι μια σταθερά πρώτης τάξης (σε min^{-1}). Η εξίσωση Lagergren μπορεί να γραφτεί και ως εξής:

$$\left(\frac{C_0 - C_e}{m}\right) - \left(\frac{C_0 - C}{m}\right) = \left(\frac{C_0 - C_e}{m}\right) \cdot e^{-kt} \quad (4.7.2)$$

Όπου, τα C , C_0 και C_e είναι οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου (Cr^{+6}) στον όγκο του διαλύματος σε χρόνο t , μηδέν και $t \rightarrow \infty$, αντίστοιχα. Το m είναι η μάζα του χρησιμοποιούμενου μετάλλου σε (g). Με επιπλέον τροποποιήσεις η εξίσωση (4.7.2) γίνεται:

$$C_0 - C_e = (C_0 - C_e) \cdot e^{-kt} \quad (4.7.3)$$

Λογαριθμίζοντας την (1.3), παίρνουμε:

$$\ln\left(\frac{C - C_e}{C_0 - C_e}\right) = -kt \Rightarrow \ln(C - C_e) = \ln(C_0 - C_e) - kt \quad (4.7.4)$$

Για τη συγκέντρωση C_e υποθέτονται τιμές από το 0 ως την μικρότερη ακέραια τιμή της συγκέντρωσης C . Έτσι, για κάθε τιμή του C_∞ υπολογίζεται το $y = \ln(C - C_e)$ και σχεδιάζεται το διάγραμμά του συναρτήσει του χρόνου t (min).

Στην συνέχεια μετά την προσθήκη της γραμμής τάσης λαμβάνεται η εξίσωσή της, που είναι της μορφής $y = a + b \cdot x$ όπου $y = \ln(C - C_e)$ και x ο χρόνος t .

Σε αντιστοιχία με την (4.7.4) έχουμε ότι $k=-b$ και

$$a = \ln(C_0 - C_e) \Rightarrow e^a = C_0 - C_e \Rightarrow C_0 = e^a + C_e$$

Στην συνέχεια για τις τιμές του C_0 , k και C_e που βρέθηκαν, γίνεται υπολογισμός της θεωρητικής τιμής της συγκέντρωσης:

$$C_{\text{θεωρητικό}} = C_e + (C_0 - C_e) \cdot e^{-kt} \quad (4.7.5)$$

Τέλος υπολογίζεται το τυπικό σφάλμα απόκλισης με τη βοήθεια του εξής τύπου:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (C - C_{\text{θεωρητικό}})^2}{n - p}} \quad (4.7.6)$$

Όπου, n οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ($n=20$) και p οι παράμετροι ($p=3$, δηλ. a , b , C_e). Για τις διάφορες τιμές C_e υπολογίζονται οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις s . Για την μικρότερη τιμή του s (αυτή που πλησιάζει περισσότερο το 0) θα έχουμε και την βέλτιστη τιμή του C_e , C_0 και k . Για αυτές τις τιμές γίνεται υπολογισμός του $C_{\text{θεωρητικό}}$ και σχεδιάζεται η γραφική παράσταση αυτού συναρτήσει του χρόνου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Πειραματική Διαδικασία

5.1 Προκατεργασία βελτίωσης προσροφητικών υλικών

Το πριονίδι πεύκου που χρησιμοποιήθηκε στην απροκατέργαστη μορφή του (original) και προκατεργασμένο σε μία σειρά συνθηκών συγκέντρωσης H_2SO_4 (N) από 0,1125N, 0,225N, 0,45N, 0,9N, 1,8N, μέχρι 3,6 N και από χρόνους προεπεξεργασίας από 30min έως 5h στους 100°C. Ο χρόνος προθέρμανσης ήταν 40 λεπτά.

Ο εξοπλισμός που χρειάστηκε για την δημιουργία των συγκεκριμένων προσροφητικών υλικών ήταν:

- Πριονίδι πεύκου
- 3.6N H_2SO_4
- Νερό
- Ελαιόλουτρο σιλικόνης με θερμοστάτη και αναδευτήρα
- Τρίλαιμη σφαιρική φιάλη 500 mL με κάθετο ψυκτήρα και εσφυρισμένο θερμόμετρο
- Παρασκευάζουμε υδατικό διάλυμα 0,1125-3,6 N H_2SO_4 όγκου 400 mL σε ανάμιξη με 40 g πριονίδι .
- Το διάλυμα θερμαίνεται στους 100 °C, στα 30 min, 1 h, 2h, 3h, 4h, 5h (χρόνος προθέρμανσης 40 min).



5.2 Κινητική

5.2.1 Εξοπλισμός-Υλικά Κινητικής

- 1000 ml διαλύματος Cr^{+6}
- Ποτήρι ζέσεως 2000 ml
- 4 g πριονίδι πεύκου
- Αναδευτήρας
- 20 δοκιμαστικοί σωλήνες
- Ογκομετρική φιάλη
- Σιφώνιο 10 ml
- Φίλτρα nylon 0,64 mm
- Φασματοφωτόμετρο HACH DR4000U UV-visible according
- Η μέθοδος 8023, (1,5-Diphenylcarbohydrazide) HACH DR/4000 PROCEDURE, CHROMIUM, HEXAVALENT για μήκος κύματος $\lambda=540\text{nm}$
- ΡΗμετρο (MultiLab model 540).
- Φακελάκια Chroma Ver 3 Reagent Powder Pillow
- 4 κυβέτες των 10 ml

5.2.2 Πειραματική Διαδικασία Κινητικής

- a. Ζυγίζουμε 4,2g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και κάνουμε αραιώση στα 1000 ml. Στη συνέχεια κάνουμε αραιώση 1:200, του διαλύματος αυτού, δηλαδή 25ml στα 5L
- b. Τοποθετείται το διάλυμα του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ στο ποτήρι ζέσεως και ρυθμίζεται ο αναδευτήρας στα 600 rpm.
- c. Ρίχνουμε 5 ml H_2SO_4 ώστε να έχουμε $\text{pH}=2$.
- d. Παίρνουμε μέτρηση με ρΗμετρο (MultiLab model 540).
- e. Στο διάλυμα ρίχνουμε 4 g πριονίδι.
- f. Ανά 10 min (και για $t=0$) λαμβάνεται ένα δείγμα 10 ml από το διάλυμα με σιφώνι, το οποίο φιλτράρεται σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.
- g. Παίρνουμε μέτρηση με ρΗμετρο (MultiLab model 540).
- h. Στην συνέχεια ρίχνουμε σε ογκομετρική φιάλη των 100ml, 10 ml δείγματος και την γεμίζουμε με απιονισμένο νερό. Ανακινούμε με το χέρι.
- i. Παίρνουμε 10 ml αραιού διαλύματος πλέον από την ογκομετρική φιάλη και τα ρίχνουμε στην κυβέτα των 10ml
- j. Ρίχνουμε ένα φακελάκι Chroma Ver 3 Reagent Powder Pillow σε κάθε κυβέτα των 10ml.

- k.** Περιμένουμε 8 λεπτά.
- l.** Γίνεται μέτρηση της συγκέντρωσης στο φασματοφωτόμετρο HACH DR4000U UV-visible. Η μέθοδος 8023, (*1,5-Diphenylcarbohydrazide*) HACH DR/4000 PROCEDURE, CHROMIUM, HEXAVALENT για μήκος κύματος $\lambda=540nm$ και καταγράφονται οι μετρήσεις.
- m.** Επαναλαμβάνουμε τις μετρήσεις και για τα 20 συνολικά δείγματα από μία έως δυο φορές για το καθένα.



5.3 Ισόθερμες

5.3.1 Εξοπλισμός-Υλικά Ισόθερμων

- 4 g/L πριονίδι στις 6 πρώτες φιάλες και 1-8 g/L στις 6 τελευταίες
- 1^η Φιάλη: 0 ml H₂O και 500 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 2^η Φιάλη: 100 ml H₂O και 400 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 3^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 4^η Φιάλη: 250 ml H₂O και 250 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 5^η Φιάλη: 300 ml H₂O και 200 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 6^η Φιάλη: 400 ml H₂O και 100 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 7^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 8^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 9^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 10^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 11^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- 12^η Φιάλη: 150 ml H₂O και 350 ml διαλύματος Cr⁺⁶
- Ποτήρι ζέσεως 500 ml
- 12 δοκιμαστικοί σωλήνες
- Ογκομετρική φιάλη
- Σιφώνιο 10 ml
- Φίλτρα nylon 0,64 mm
- Φασματοφωτόμετρο HACH DR4000U UV-visible. Η μέθοδος 8023, (1,5-Diphenylcarbohydrazide) HACH DR/4000 PROCEDURE, CHROMIUM, HEXAVALENT για μήκος κύματος $\lambda=540nm$
- ΡΗμετρο (MultiLab model 540).
- Φακελάκια Chroma Ver 3 Reagent Powder Pillow
- 4 κυβέτες των 10 ml

5.3.2 Πειραματική Διαδικασία Ισοθέρμων

- a. Ζυγίζουμε 4,2g K₂Cr₂O₇ και κάνουμε αραιώση στα 1000 ml. Στη συνέχεια κάνουμε αραιώση 1:20, του διαλύματος αυτού, δηλαδή 250 ml στα 5L.
- b. Τοποθετούμε στις 12 φιάλες την προκαθορισμένη ποσότητα H₂O και διαλύματος Cr⁺⁶ (έτσι όπως φαίνονται οι αναλογίες στα υλικά).
- c. Προσθέτουμε 2,5ml H₂SO₄ (3,6N) σε κάθε φιάλη, ώστε να έχουμε pH=2
- d. Παίρνουμε μέτρηση με pHμετρο (MultiLab model 540).

- e. Για καθένα από τα διαλύματα λαμβάνεται ποσότητα υγρού 10 mL (κάνοντας αραιώση 10:1000) εντός 3 κυββετών.
- f. Ρίχνουμε ένα φακελάκι Chroma Ver 3 Reagent Powder Pillow σε κάθε κυββέτα των 10ml.
- g. Ακολουθως τοποθετούνται στο «καρουσέλ» για μέτρηση της συγκέντρωσης με τη μέθοδος 8023, (1,5-Diphenylcarbohydrazide) HACH DR/4000 PROCEDURE, CHROMIUM, HEXAVALENT για μήκος κύματος $\lambda=540nm$
- h. Την κάθε μέτρηση ακολουθεί αποθήκευση των τιμών.
- i. Προστίθεται 1-8 g προσροφητικού υλικού (εκάστοτε προκατεργασίας) σε κάθε διάλυμα (έτσι όπως φαίνονται οι αναλογίες στα υλικά) , γίνεται ανάδευση με ραβδί και τα διαλύματα αποθηκεύονται για χρονικό διάστημα μίας εβδομάδας.
- j. Με το πέρασ του διαστήματος λαμβάνεται από κάθε διάλυμα δείγμα το οποίο φιλτράρεται και τοποθετείται σε δοκιμαστικό σωλήνα.
- k. Παίρνουμε μέτρηση με *pHμετρο* (MultiLab model 540).
- l. Για καθένα από τα δείγματα λαμβάνεται ποσότητα υγρού 10 mL(γίνεται αραιώση 10:1000 ή 10:100).
- m. Εντός 3 κυββετών (ρίχνουμε ένα φακελάκι Chroma Ver 3 Reagent Powder Pillow σε κάθε κυββέτα των 10ml) που ακολουθως τοποθετούνται στο «καρουσέλ» για μέτρηση της συγκέντρωσης με τη μέθοδος 8023, (1,5-Diphenylcarbohydrazide) HACH DR/4000 PROCEDURE, CHROMIUM, HEXAVALENT για μήκος κύματος $\lambda=540nm$



РАНЕЕЗНАМО ТЕРРА

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Παρουσίαση προσροφητικών υλικών

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η προσρόφηση από διαλύματος Cr(VI) 500 mL (ζυγίστηκαν 4,2g $K_2Cr_2O_7$ και έγινε αραιώση στα 1000 ml. Στη συνέχεια έγινε αραιώση 1:20, του διαλύματος αυτού, δηλαδή 250 ml στα 5L) σε χρονικό διάστημα μίας εβδομάδας (ώστε να επέλθει ισορροπία). Έγινε μια εξάδα πειραμάτων με σταθερή την συγκέντρωση του διαλύματος Cr(VI), $C_0=49$ mg/L και διαφορετική μάζα από $m= 1-8$ g/L, και μια εξάδα πειραμάτων με διαφορετική συγκέντρωση $C_0=15-75$ mg/L αλλά σταθερή μάζα $m= 4$ g/L. Ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιήθηκε πριονίδι πεύκου. Η προσρόφηση περιγράφεται από την εξίσωση της ισόθερμης Freundlich.

Επίσης, μελετήθηκε η προσρόφηση από διάλυμα Cr(VI) 1000 mL (ζυγίστηκαν 4,2g $K_2Cr_2O_7$ και έγινε αραιώση στα 1000 ml. Στη συνέχεια έγινε αραιώση 1:200, του διαλύματος αυτού, δηλαδή 25ml στα 5L). σε χρονικά διαστήματα 10 min ώστε να προσδιοριστούν οι κινητικές παράμετροι της προσρόφησης. Ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιήθηκε πριονίδι πεύκου $m= 4$ g/L. Η κινητική της προσρόφησης περιγράφεται από την εξίσωση Langergen.

Το πριονίδι πεύκου χρησιμοποιήθηκε στην απροκατέργαστη μορφή του (original) και προκατεργασμένο σε μία σειρά συνθηκών συγκέντρωσης H_2SO_4 (N) από 0,1125N, 0,225N, 0,45N, 0,9N, 1,8N, μέχρι 3,6 N και από χρόνους προεπεξεργασίας από 30min έως 5h στους 100°C. Ο χρόνος προθέρμανσης ήταν 40 λεπτά.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της πιθανής βελτίωσης της ικανότητας των προσροφητικών υλικών στην προσρόφηση του Cr(VI) , κατόπιν προκατεργασίας στις προαναφερθείσες συνθήκες.

6.2 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων Κινητικής

Για καθένα από τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικά μέσα (διαφορετικές συνθήκες προκατεργασίας), συντάσσονται πίνακες Excel με την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων και κατασκευάζονται γραφικές παραστάσεις (α) των πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου προσρόφησης t , όπως αυτές προκύπτουν από την προαναφερθείσα επεξεργασία, (β) του νεπέριου λογάριθμου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή προσρόφησης t μείον τη συγκέντρωση σε άπειρο χρόνο t_{∞} , $\ln(C - C_{\infty})$, συναρτήσει του χρόνου προσρόφησης t και (γ) του νεπέριου λογάριθμου του λόγου της διαφοράς συγκέντρωσης σε χρονική στιγμή t μείον τη συγκέντρωση σε άπειρο χρόνο t_{∞} προς τη διαφορά αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος μείον τη συγκέντρωση σε άπειρο χρόνο t_{∞} , $\ln[(C - C_{\infty}) / (C_0 - C_{\infty})]$.

Για μια από τις σειρές συνθηκών προκατεργασίας του πριονιδιού ενδεικτικά συντάσσεται συγκεντρωτικός πίνακας που περιλαμβάνει (i) τις αρχικές πειραματικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ανά αραιώση, C_0 (mg/L) (ii) τις τιμές των σταθερών ταχύτητας προσρόφησης, k (min^{-1}), που προκύπτουν για κάθε προκατεργασμένο υλικό.

Βάσει των τιμών του συγκεντρωτικού πίνακα κατασκευάζονται διαγράμματα (α) μέσου όρου των σταθερών ταχύτητας προσρόφησης, k , ανά συγκεκριμένες συνθήκες προκατεργασίας, k_{AVERAGE} , συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας, $t_{\text{pretreatment}}$, (β) μέσου όρου των σταθερών ταχύτητας προσρόφησης, k , ανά αραιώση, k_{average} , συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος, C_0 .

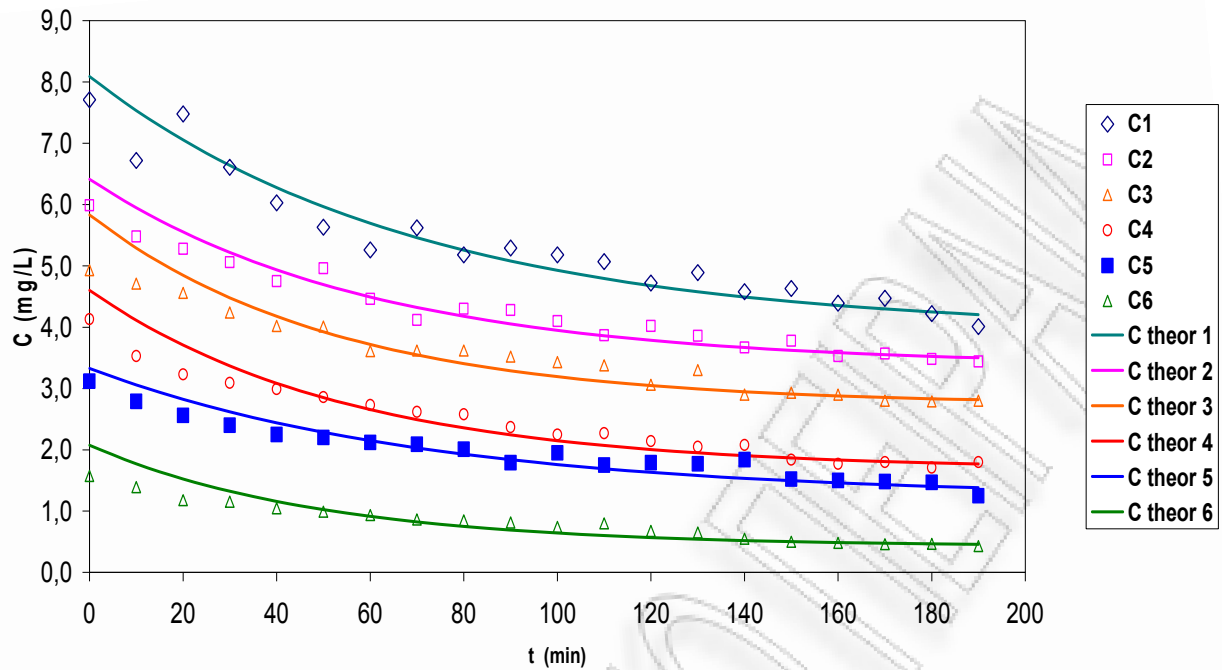
Στη συνέχεια παρατίθενται οι προαναφερθέντες πίνακες και διαγράμματα για όλα τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.

Μεταβολή Cr(VI) ως προς την αρχική συγκέντρωση C_0

Πινάκας 6.2-1: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμός των παραμέτρων της εξίσωσης Lagergren σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης C_0 (mg/L) για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C, pH=2, m/V=4 g/L, $1.6 \leq C_0 \leq 7.7$ mg/L)

t (min)	C (mg/L)						C_{theor} (mg/L)					
	$C_0=7,7$	$C_0=6,0$	$C_0=4,9$	$C_0=4,1$	$C_0=3,1$	$C_0=1,6$	$C_0=7,7$	$C_0=6,0$	$C_0=4,9$	$C_0=4,1$	$C_0=3,1$	$C_0=1,6$
0	7,7	6,0	4,9	4,1	3,1	1,6	8,1	6,4	5,8	4,6	3,3	1,8
10	6,7	5,5	4,7	3,5	2,8	1,4	7,5	5,9	5,3	4,1	3,1	1,6
20	7,5	5,3	4,6	3,2	2,6	1,2	7,1	5,6	4,8	3,7	2,8	1,4
30	6,6	5,1	4,2	3,1	2,4	1,2	6,6	5,2	4,5	3,4	2,6	1,3
40	6,0	4,8	4,0	3,0	2,3	1,0	6,3	4,9	4,2	3,1	2,4	1,1
50	5,6	5,0	4,0	2,9	2,2	1,0	6,0	4,7	3,9	2,9	2,3	1,0
60	5,3	4,5	3,6	2,7	2,1	0,9	5,7	4,5	3,7	2,7	2,1	0,9
70	5,6	4,1	3,6	2,6	2,1	0,9	5,5	4,3	3,5	2,5	2,0	0,8
80	5,2	4,3	3,6	2,6	2,0	0,9	5,3	4,2	3,4	2,4	1,9	0,8
90	5,3	4,3	3,5	2,4	1,8	0,8	5,1	4,1	3,3	2,2	1,8	0,7
100	5,2	4,1	3,4	2,3	2,0	0,7	4,9	3,9	3,2	2,1	1,8	0,6
110	5,1	3,9	3,4	2,3	1,8	0,8	4,8	3,9	3,1	2,1	1,7	0,6
120	4,7	4,0	3,1	2,1	1,8	0,7	4,7	3,8	3,0	2,0	1,6	0,6
130	4,9	3,9	3,3	2,1	1,8	0,7	4,6	3,7	3,0	1,9	1,6	0,5
140	4,6	3,7	2,9	2,1	1,8	0,6	4,5	3,7	2,9	1,9	1,5	0,5
150	4,6	3,8	2,9	1,8	1,5	0,5	4,4	3,6	2,9	1,9	1,5	0,5
160	4,4	3,5	2,9	1,8	1,5	0,4	4,4	3,6	2,9	1,8	1,5	0,5
170	4,5	3,6	2,8	1,8	1,5	0,5	4,3	3,6	2,9	1,8	1,4	0,4
180	4,2	3,5	2,8	1,7	1,5	0,5	4,2	3,5	2,8	1,8	1,4	0,4
190	4,0	3,4	2,8	1,8	1,3	0,4	4,2	3,5	2,8	1,8	1,4	0,4

C_e (mg/L)	3,9	3,4	2,7	1,7	1,2	0,4
C_0 (mg/L)	8,1	6,4	5,8	4,6	3,3	1,8
k (min^{-1})	0,0143	0,0166	0,0191	0,0182	0,0137	0,0165
sum	1,79077	0,84132	1,6665	1,08765	0,5077	0,31535
n-p	18	18	18	18	18	18
SEE	0,31542	0,21619	0,30428	0,24581	0,16795	0,13236

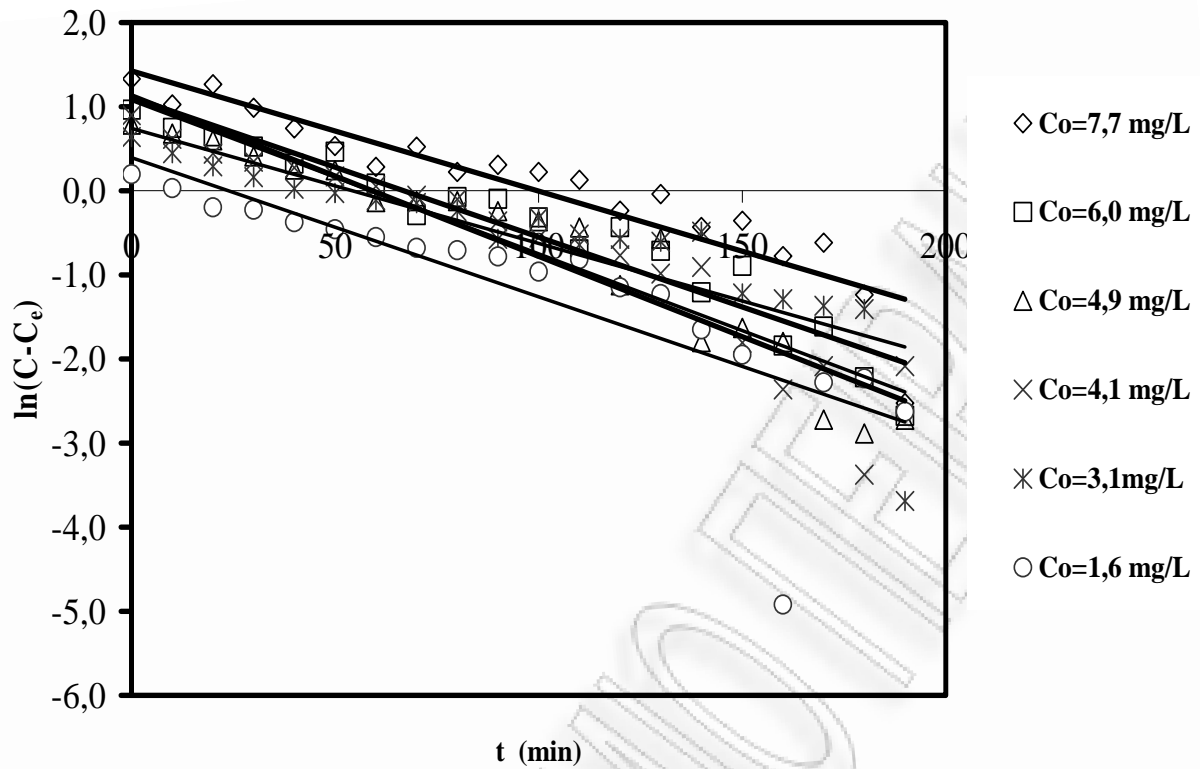


Σχήμα 6.2-1: Πειραματικές τιμές και θεωρητικές καμπύλες της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου t (min) κατά την προσρόφηση αυτού σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης C_0 (mg/L) σε πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C , $\text{pH}=2$, $m/V=4$ g/L, $1.6 \leq C_0 \leq 7.7$ mg/L)

Πινάκας 6.2-2: $\ln(C-C_e)$ των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων ως προς το χρόνο t (min) σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης C_0 (mg/L) για προσρόφηση Cr(VI) σε προιονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C, pH=2, m/V=4 g/L, $1.6 \leq C_0 \leq 7.7$ mg/L)

t (min)	$C_0=7,7$ mg/L	$C_0=6,0$ mg/L	$C_0=4,9$ mg/L	$C_0=4,1$ mg/L	$C_0=3,1$ mg/L	$C_0=1,6$ mg/L
0	1,32978	0,96272	0,78655	0,8978	0,63922	0,19664
10	1,02611	0,74612	0,68097	0,61745	0,44789	0,03179
20	1,267	0,64647	0,60202	0,44096	0,28893	-0,19565
30	0,98589	0,52402	0,40932	0,34656	0,16127	-0,22652
40	0,74203	0,32121	0,25138	0,27323	0,02469	-0,37498
50	0,53075	0,46298	0,24357	0,16907	-0,02532	-0,45839
60	0,28533	0,08508	-0,13262	0,05278	-0,11093	-0,54939
70	0,52485	-0,28928	-0,12126	-0,05742	-0,14503	-0,67865
80	0,2233	-0,07386	-0,12126	-0,1007	-0,24207	-0,70867
90	0,30763	-0,09563	-0,24105	-0,365	-0,57093	-0,78242
100	0,2233	-0,31636	-0,36269	-0,55478	-0,32158	-0,96155
110	0,1312	-0,69555	-0,43727	-0,52054	-0,64436	-0,81577
120	-0,23547	-0,43263	-1,12147	-0,76744	-0,57093	-1,14791
130	-0,04061	-0,7158	-0,56951	-0,98296	-0,60697	-1,22997
140	-0,43048	-1,20798	-1,79697	-0,90585	-0,48613	-1,6487
150	-0,35639	-0,89453	-1,63066	-1,80667	-1,22078	-1,94982
160	-0,77609	-1,84011	-1,79697	-2,36234	-1,29098	-4,91988
170	-0,61582	-1,61546	-2,72114	-2,08586	-1,36649	-2,27985
180	-1,23718	-2,21824	-2,88598	-3,37553	-1,4065	-2,23213
190	-2,52323	-2,67655	-2,72114	-2,08586	-3,68888	-2,62693

C_e (mg/L)	3,9298	3,3712	2,7342	1,6758	1,225	0,3577
C_0 (mg/L)	8,0889	6,41336	5,83	4,60118	3,3258	1,84046
$\ln(C_0-C_e)$	1,4253	1,1126	1,1300	1,0734	0,7423	0,3939
k (min^{-1})	0,0143	0,0166	0,0191	0,0182	0,0137	0,0165
R	-0,9223	-0,9612	-0,9543	-0,9408	-0,8554	-0,8237
R^2	0,8507	0,9240	0,9107	0,8852	0,7316	0,6785

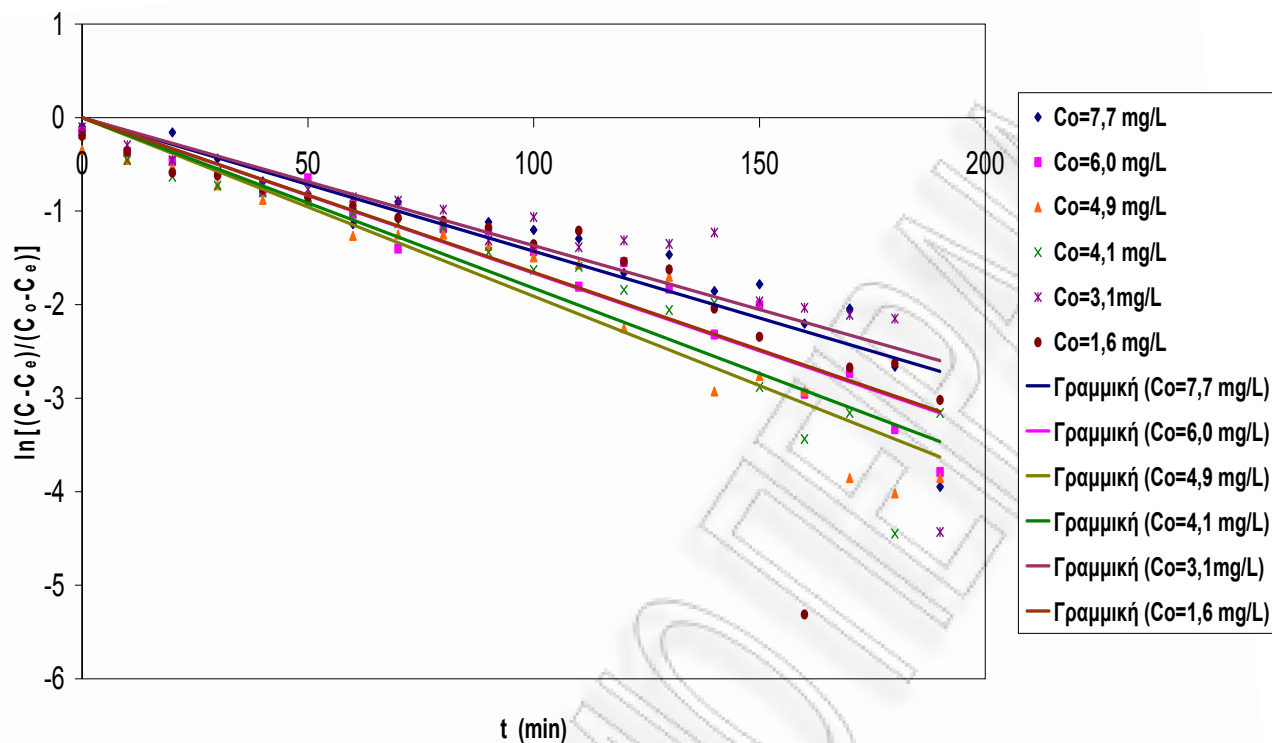


Σχήμα 6.2-2: $\ln(C - C_e)$, συναρτήσει του χρόνου t (min) σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης C_0 (mg/L) για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C , $\text{pH}=2$, $m/V=4$ g/L, $1.6 \leq C_0 \leq 7.7$ mg/L)

Πίνακα 6.2-3: $\ln[(C-C_e)/(C_0-C_e)]$ ως προς το χρόνο $t(\text{min})$ σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης C_0 (mg/L) για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C , $\text{pH}=2$, $\text{m/V}=4$ g/L, $1.6 \leq C_0 \leq 7.7$ mg/L)

t (min)	$C_0=7,7\text{mg/L}$	$C_0=6,0\text{mg/L}$	$C_0=4,9$ mg/L	$C_0=4,1\text{mg/L}$	$C_0=3,1\text{mg/L}$	$C_0=1,6\text{mg/L}$
0	-0,09552	-0,14985	-0,3435	-0,17562	-0,1031	-0,19727
10	-0,39919	-0,36645	-0,44907	-0,45597	-0,29443	-0,36211
20	-0,1583	-0,46609	-0,52803	-0,63246	-0,45339	-0,58955
30	-0,43941	-0,58855	-0,72072	-0,72686	-0,58105	-0,62043
40	-0,68327	-0,79136	-0,87866	-0,8002	-0,71763	-0,76889
50	-0,89456	-0,64959	-0,88647	-0,90436	-0,76764	-0,85229
60	-1,13997	-1,02749	-1,26266	-1,02064	-0,85325	-0,9433
70	-0,90045	-1,40185	-1,25131	-1,13084	-0,88734	-1,07256
80	-1,202	-1,18643	-1,25131	-1,17413	-0,98439	-1,10257
90	-1,11767	-1,2082	-1,3711	-1,43842	-1,31325	-1,17632
100	-1,202	-1,42892	-1,49274	-1,6282	-1,0639	-1,35545
110	-1,2941	-1,80812	-1,56731	-1,59396	-1,38668	-1,20967
120	-1,66077	-1,5452	-2,25152	-1,84086	-1,31325	-1,54181
130	-1,46591	-1,82837	-1,69956	-2,05639	-1,34929	-1,62388
140	-1,85578	-2,32055	-2,92702	-1,97927	-1,22845	-2,0426
150	-1,78169	-2,0071	-2,76071	-2,88009	-1,9631	-2,34372
160	-2,2014	-2,95268	-2,92702	-3,43576	-2,0333	-5,31378
170	-2,04112	-2,72802	-3,85118	-3,15929	-2,10881	-2,67375
180	-2,66249	-3,33081	-4,01603	-4,44895	-2,14882	-2,62603
190	-3,94853	-3,78912	-3,85118	-3,15929	-4,4312	-3,02083

C_e (mg/L)	3,9298	3,3712	2,7342	1,6758	1,225	0,3577
C_0 (mg/L)	8,08891	6,41336	5,83	4,60118	3,3258	1,84046
k (min^{-1})	0,0143	0,0166	0,0191	0,0182	0,0137	0,0165



Σχήμα 6.2-3: $\ln[(C-C_e)/(C_o-C_e)]$ συνάρτησι του t (min) σύμφωνα με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης C_o (mg/L) για προιονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C , $\text{pH}=2$, $m/V=4$ g/L, $1.6 \leq C_o \leq 7.7$ mg/L)

Για τις διάφορες συγκεντρώσεις οι εξισώσεις έχουν ως εξής:

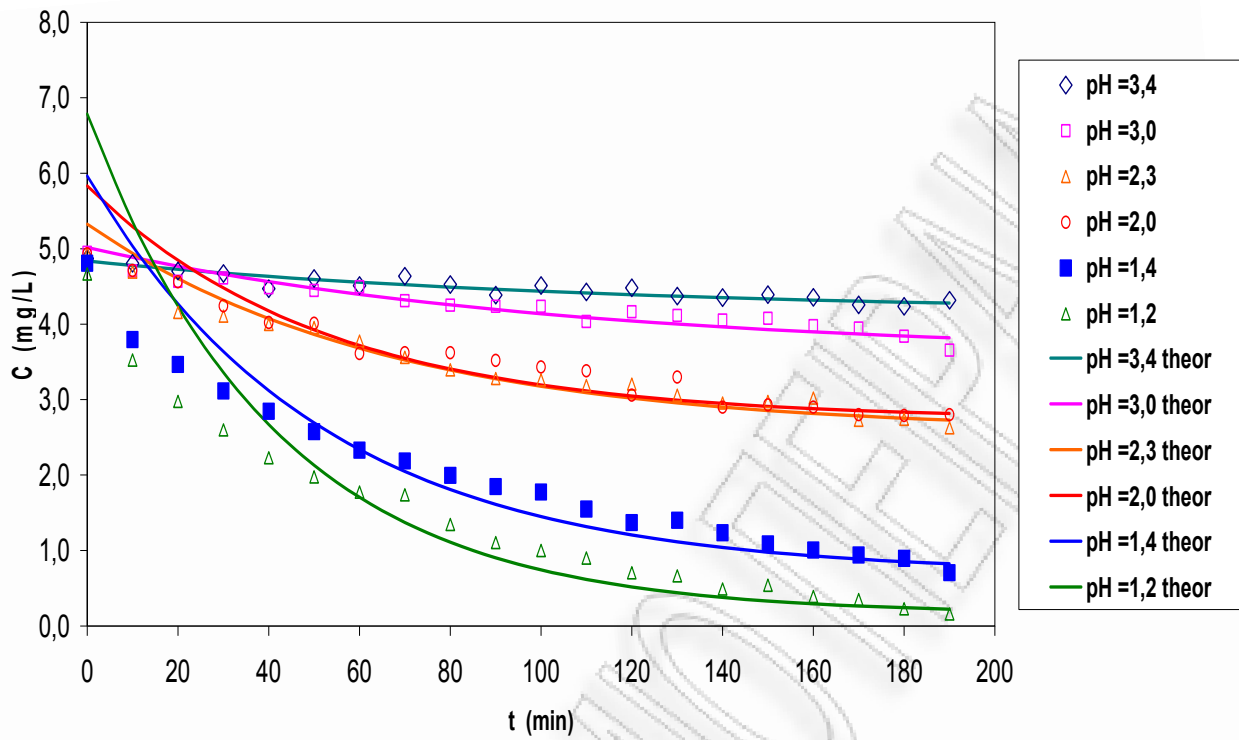
C_o (mg/L)	k (min^{-1})	R^2
7,7	0,0143	0,8507
6,0	0,0166	0,924
4,9	0,0191	0,9107
4,1	0,0182	0,8852
3,1	0,0137	0,7316
1,6	0,0165	0,6785

Μεταβολή συγκέντρωσης Cr(VI) ως προς το pH

Πίνακας 6.2-4 : Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμός των παραμέτρων της εξίσωσης Lagergren σύμφωνα με την μεταβολή του pH, για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C, αρχική συγκέντρωση $C_0=4.9$ mg/L, $m/V=4$ g/L, $1.2 \leq \text{pH} \leq 3.4$)

t (min)	pH						pH _{theor}					
	pH=3,4	pH=3,0	pH=2,3	pH=2,0	pH=1,4	pH=1,2	pH=3,4	pH=3,0	pH=2,3	pH=2,0	pH=1,4	pH=1,2
0	4,9	5,0	4,9	4,9	4,8	4,7	4,8	5,0	5,3	5,8	6,0	6,8
10	4,8	4,7	4,7	4,7	3,8	3,5	4,8	4,9	4,9	5,3	5,0	5,4
20	4,7	4,6	4,2	4,6	3,5	3,0	4,7	4,8	4,6	4,8	4,3	4,2
30	4,7	4,6	4,1	4,2	3,1	2,6	4,7	4,7	4,3	4,5	3,6	3,4
40	4,5	4,5	4,0	4,0	2,8	2,2	4,6	4,6	4,1	4,2	3,1	2,7
50	4,6	4,4	4,0	4,0	2,6	2,0	4,6	4,5	3,9	3,9	2,7	2,1
60	4,5	4,5	3,8	3,6	2,3	1,8	4,6	4,4	3,7	3,7	2,3	1,7
70	4,6	4,3	3,6	3,6	2,2	1,7	4,5	4,3	3,5	3,5	2,0	1,4
80	4,5	4,3	3,4	3,6	2,0	1,3	4,5	4,3	3,4	3,4	1,8	1,1
90	4,4	4,2	3,3	3,5	1,8	1,1	4,5	4,2	3,3	3,3	1,6	0,9
100	4,5	4,2	3,3	3,4	1,8	1,0	4,4	4,1	3,2	3,2	1,4	0,7
110	4,4	4,0	3,2	3,4	1,6	0,9	4,4	4,1	3,1	3,1	1,3	0,6
120	4,5	4,2	3,2	3,1	1,4	0,7	4,4	4,0	3,0	3,0	1,2	0,5
130	4,4	4,1	3,1	3,3	1,4	0,7	4,4	4,0	3,0	3,0	1,1	0,4
140	4,4	4,1	3,0	2,9	1,2	0,5	4,4	4,0	2,9	2,9	1,0	0,4
150	4,4	4,1	3,0	2,9	1,1	0,5	4,3	3,9	2,9	2,9	1,0	0,3
160	4,4	4,0	3,0	2,9	1,0	0,4	4,3	3,9	2,8	2,9	0,9	0,3
170	4,3	3,9	2,7	2,8	0,9	0,4	4,3	3,9	2,8	2,9	0,9	0,3
180	4,2	3,8	2,7	2,8	0,9	0,2	4,3	3,8	2,8	2,8	0,9	0,2
190	4,3	3,7	2,6	2,8	0,7	0,2	4,3	3,8	2,7	2,8	0,8	0,2

C_e (mg/L)	4,2	3,6	2,6	2,7	0,7	0,2
C₀ (mg/L)	4,8	5,0	5,3	5,8	6,0	6,8
k (min⁻¹)	0,0087	0,0095	0,0151	0,0191	0,0194	0,0242
sum	0,07628	0,21086	0,62245	1,6665	4,33549	10,7918
n-p	18	18	18	18	18	18
SEE	0,0651	0,10823	0,18596	0,30428	0,49078	0,7743

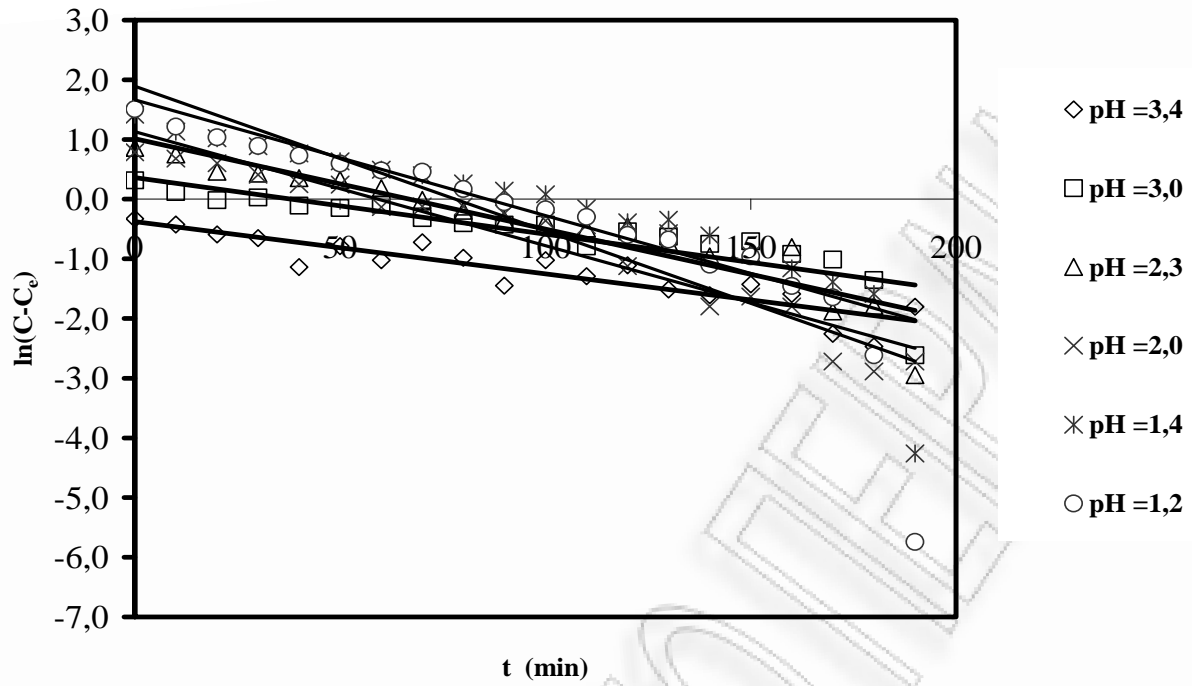


Σχήμα 6.2-4: Πειραματικές τιμές και θεωρητικές καμπύλες της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου t (min) κατά την προσρόφηση αυτού, όπως επηρεάζεται από την μεταβολή του pH, από προιονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C , αρχική συγκέντρωση $C_0 = 4.9 \text{ mg/L}$, $m/V = 4 \text{ g/L}$, $1.2 \leq \text{pH} \leq 3.4$)

Πίνακας 6.2-5 : $\ln(C-C_e)$ των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων ως προς το χρόνο $t(\text{min})$ σύμφωνα με την μεταβολή του pH, για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C , αρχική συγκέντρωση $C_0 = 4.9 \text{ mg/L}$, $m/V=4 \text{ g/L}$, $1.2 \leq \text{pH} \leq 3.4$)

t (min)	pH =3,4	pH =3,0	pH =2,3	pH =2,0	pH =1,4	pH =1,2
0	-0,32892	0,31342	0,8576	0,78655	1,41442	1,5059
10	-0,42358	0,11609	0,75024	0,68097	1,13272	1,21438
20	-0,58933	-0,01704	0,45901	0,60202	1,02033	1,0361
30	-0,6545	0,02771	0,4269	0,40932	0,88546	0,89331
40	-1,14037	-0,10747	0,35242	0,25138	0,76737	0,72909
50	-0,78812	-0,14722	0,32389	0,24357	0,63345	0,59785
60	-1,02248	-0,09091	0,1844	-0,13262	0,49415	0,48131
70	-0,72423	-0,31732	-0,01258	-0,12126	0,40152	0,45945
80	-0,98163	-0,40332	-0,19541	-0,12126	0,26551	0,17244
90	-1,44945	-0,42603	-0,34602	-0,24105	0,14332	-0,05319
100	-1,02248	-0,42603	-0,37469	-0,36269	0,08075	-0,17055
110	-1,29208	-0,79164	-0,49021	-0,43727	-0,15187	-0,29679
120	-1,10957	-0,5394	-0,45808	-1,12147	-0,38699	-0,60112
130	-1,51549	-0,62905	-0,71846	-0,56951	-0,34376	-0,67688
140	-1,61094	-0,74845	-0,96103	-1,79697	-0,60862	-1,09901
150	-1,42837	-0,70704	-0,91006	-1,63066	-0,93115	-0,9592
160	-1,58621	-0,92105	-0,80408	-1,79697	-1,15804	-1,45586
170	-2,25666	-1,01308	-1,88059	-2,72114	-1,3899	-1,64403
180	-2,46864	-1,35441	-1,78677	-2,88598	-1,58915	-2,61456
190	-1,80363	-2,61593	-2,94694	-2,72114	-4,26158	-5,7446

C_e (mg/L)	4,1503	3,5819	2,5725	2,7342	0,6909	0,1568
C_0 (mg/L)	4,8351	5,01515	5,32421	5,83	5,9632	6,78511
$\ln(C_0-C_e)$	-0,3787	0,3599	1,0122	1,1300	1,6625	1,8914
k (min^{-1})	0,0087	0,0095	0,0151	0,0191	0,0194	0,0242
R	-0,9076	-0,8704	-0,9365	-0,9543	-0,8914	-0,8725
R^2	0,8238	0,7575	0,8770	0,9107	0,7946	0,7613

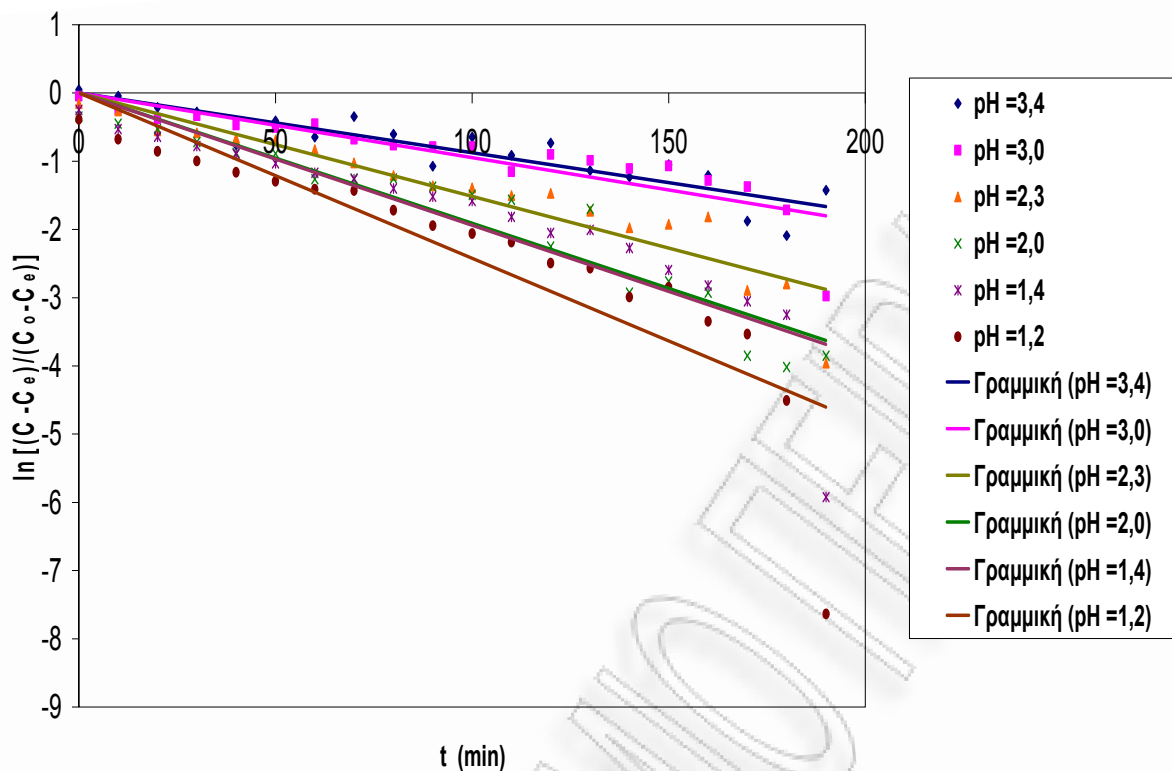


Σχήμα 6.2-5: $\ln(C - C_e)$, συνάρτησι του χρόνου t (min) σύμφωνα με την μεταβολή του pH, για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C , αρχική συγκέντρωση $C_0 = 4.9 \text{ mg/L}$, $m/V = 4 \text{ g/L}$, $1.2 \leq \text{pH} \leq 3.4$)

Πίνακα 6.2-6: $\ln[(C-C_e)/(C_0-C_e)]$ ως προς το χρόνο $t(\text{min})$, σύμφωνα με την μεταβολή του pH, για προσρόφηση Cr(VI) από πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C, αρχική συγκέντρωση $C_0 = 4.9 \text{ mg/L}$, $m/V = 4 \text{ g/L}$, $1.2 \leq \text{pH} \leq 3.4$)

t (min)	pH =3,4	pH =3,0	pH =2,3	pH =2,0	pH =1,4	pH =1,2
0	0,04975	-0,04652	-0,15462	-0,3435	-0,24805	-0,38545
10	-0,04491	-0,24385	-0,26199	-0,44907	-0,52974	-0,67697
20	-0,21066	-0,37699	-0,55322	-0,52803	-0,64214	-0,85525
30	-0,27584	-0,33223	-0,58532	-0,72072	-0,77701	-0,99804
40	-0,7617	-0,46742	-0,65981	-0,87866	-0,89509	-1,16226
50	-0,40945	-0,50717	-0,68833	-0,88647	-1,02902	-1,2935
60	-0,64382	-0,45085	-0,82782	-1,26266	-1,16832	-1,41004
70	-0,34556	-0,67726	-1,0248	-1,25131	-1,26094	-1,4319
80	-0,60296	-0,76326	-1,20763	-1,25131	-1,39695	-1,71891
90	-1,07078	-0,78597	-1,35824	-1,3711	-1,51915	-1,94454
100	-0,64382	-0,78597	-1,38692	-1,49274	-1,58172	-2,0619
110	-0,91341	-1,15159	-1,50243	-1,56731	-1,81434	-2,18814
120	-0,7309	-0,89934	-1,4703	-2,25152	-2,04945	-2,49247
130	-1,13682	-0,98899	-1,73069	-1,69956	-2,00623	-2,56823
140	-1,23227	-1,10839	-1,97325	-2,92702	-2,27109	-2,99036
150	-1,0497	-1,06699	-1,92228	-2,76071	-2,59362	-2,85055
160	-1,20754	-1,281	-1,8163	-2,92702	-2,82051	-3,34721
170	-1,87799	-1,37302	-2,89281	-3,85118	-3,05237	-3,53538
180	-2,08997	-1,71435	-2,79899	-4,01603	-3,25161	-4,50591
190	-1,42496	-2,97587	-3,95916	-3,85118	-5,92405	-7,63595

C_e (mg/L)	4,1503	3,5819	2,5725	2,7342	0,6909	0,1568
C₀ (mg/L)	4,83507	5,01515	5,32421	5,83	5,9632	6,78511
k (min⁻¹)	0,0087	0,0095	0,0151	0,0191	0,0194	0,0242



Σχήμα 6.2-6: $\ln[(C-C_e)/(C_o-C_e)]$ συναρτήσεως του χρόνου t (min) σύμφωνα με την μεταβολή του pH, για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C , αρχική συγκέντρωση $C_o = 4.9 \text{ mg/L}$, $m/V = 4 \text{ g/L}$, $1.2 \leq \text{pH} \leq 3.4$)

Για τις διάφορες συγκεντρώσεις οι εξισώσεις έχουν ως εξής:

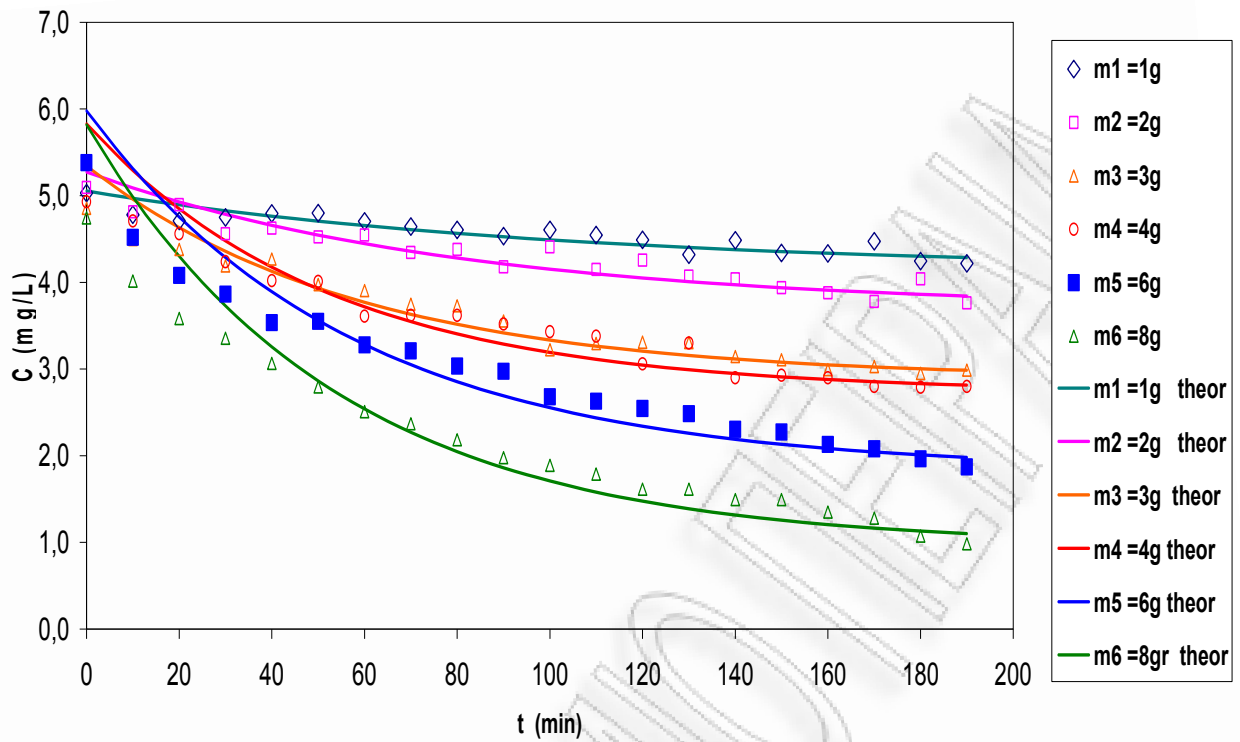
pH	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
3,4	0,0087	0,8238
3,0	0,0095	0,7575
2,3	0,0151	0,877
2,0	0,0191	0,9107
1,4	0,0194	0,7946
1,2	0,0242	0,7613

Μεταβολή συγκέντρωσης Cr(VI) ως προς το λόγο m/V

Πίνακας 6.2-7: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμός των παραμέτρων της εξίσωσης Lagergren) όπως επηρεάζονται από την μεταβολή m/V (g/L) για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C, αρχική συγκέντρωση $C_0=5$ mg/L, pH = 2)

t (min)	m (g)						m _{theor} (g)					
	m ₁ =1g	m ₂ =2g	m ₃ =3g	m ₄ =4g	m ₅ =6g	m ₆ =8g	m ₁ =1g	m ₂ =2g	m ₃ =3g	m ₄ =4g	m ₅ =6g	m ₆ =8g
0	5,0	5,1	4,9	4,9	5,4	4,7	5,1	5,3	5,3	5,8	6,0	5,8
10	4,8	4,8	4,5	4,7	4,5	4,0	5,0	5,1	5,0	5,3	5,3	5,0
20	4,7	4,9	4,4	4,6	4,1	3,6	4,9	4,9	4,6	4,8	4,8	4,3
30	4,8	4,6	4,2	4,2	3,9	3,4	4,8	4,8	4,4	4,5	4,3	3,7
40	4,8	4,6	4,3	4,0	3,5	3,1	4,8	4,7	4,1	4,2	3,9	3,3
50	4,8	4,5	4,0	4,0	3,6	2,8	4,7	4,5	3,9	3,9	3,6	2,9
60	4,7	4,5	3,9	3,6	3,3	2,5	4,7	4,4	3,8	3,7	3,3	2,5
70	4,6	4,3	3,8	3,6	3,2	2,4	4,6	4,4	3,6	3,5	3,1	2,3
80	4,6	4,4	3,7	3,6	3,0	2,2	4,6	4,3	3,5	3,4	2,9	2,0
90	4,5	4,2	3,6	3,5	3,0	2,0	4,5	4,2	3,4	3,3	2,7	1,9
100	4,6	4,4	3,2	3,4	2,7	1,9	4,5	4,2	3,3	3,2	2,6	1,7
110	4,5	4,2	3,3	3,4	2,6	1,8	4,5	4,1	3,3	3,1	2,4	1,6
120	4,5	4,3	3,3	3,1	2,5	1,6	4,4	4,1	3,2	3,0	2,3	1,5
130	4,3	4,1	3,3	3,3	2,5	1,6	4,4	4,0	3,2	3,0	2,3	1,4
140	4,5	4,0	3,1	2,9	2,3	1,5	4,4	4,0	3,1	2,9	2,2	1,3
150	4,3	3,9	3,1	2,9	2,3	1,5	4,4	3,9	3,1	2,9	2,1	1,3
160	4,3	3,9	3,0	2,9	2,1	1,4	4,3	3,9	3,1	2,9	2,1	1,2
170	4,5	3,8	3,0	2,8	2,1	1,3	4,3	3,9	3,0	2,9	2,0	1,2
180	4,2	4,0	3,0	2,8	2,0	1,1	4,3	3,9	3,0	2,8	2,0	1,1
190	4,2	3,8	3,0	2,8	1,9	1,0	4,3	3,8	3,0	2,8	2,0	1,1

C_e (mg/L)	4,1	3,7	2,9	2,7	1,8	1,0
C₀ (mg/L)	5,1	5,3	5,3	5,8	6,0	5,8
k (min⁻¹)	0,0095	0,0123	0,0171	0,0191	0,0175	0,0188
sum	0,16673	0,34957	0,71762	1,6665	2,08095	3,12314
n-p	18	18	18	18	18	18
SEE	0,09624	0,13936	0,19967	0,30428	0,34001	0,41654

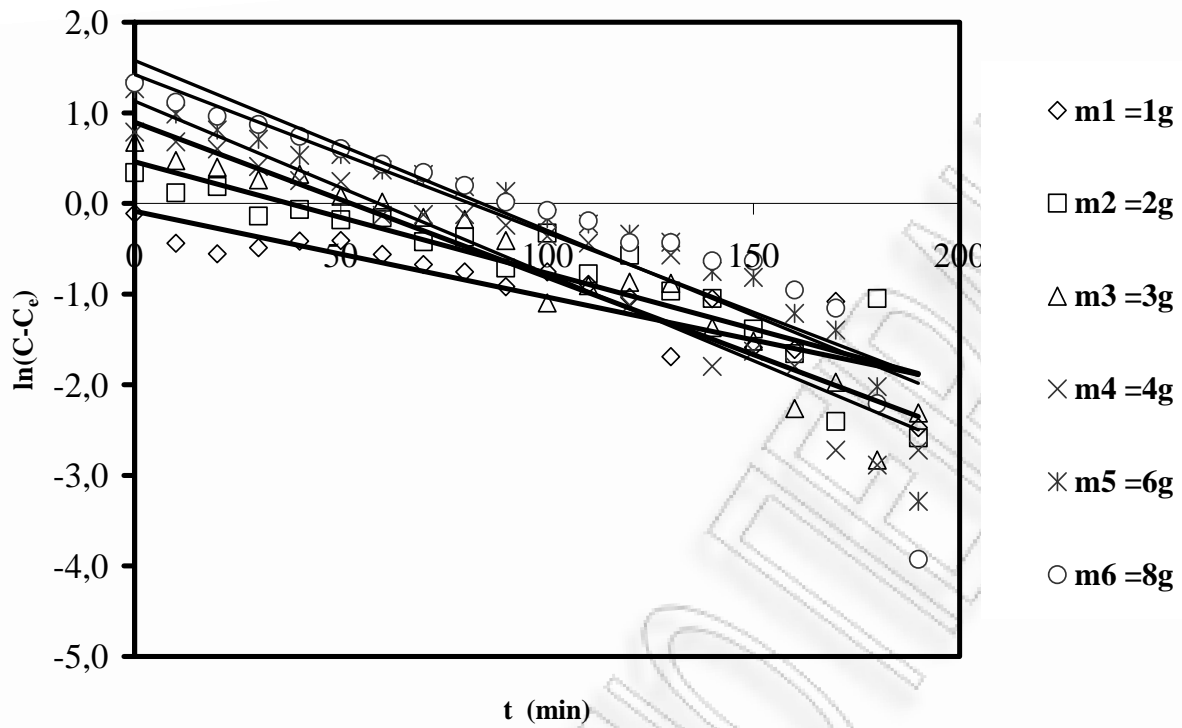


Γραφική 6.2-7: Πειραματικές τιμές και θεωρητικές καμπύλες της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου t (min) κατά την προσρόφηση αυτού όπως επηρεάζεται από την μεταβολή m/V (g/L) από πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C , αρχική συγκέντρωση $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2$, $1 \leq m/V \leq 8 \text{ g/L}$)

Πίνακας 6.2-8: $\ln(C-C_e)$ ως προς το χρόνο $t(\text{min})$ όπως επηρεάζονται από την μεταβολή m/V (g/L) για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C , αρχική συγκέντρωση $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2$, $1 \leq m/V \leq 8 \text{ g/L}$)

t (min)	$m_1 = 1\text{g}$	$m_2 = 2\text{g}$	$m_3 = 3\text{g}$	$m_4 = 4\text{g}$	$m_5 = 6\text{g}$	$m_6 = 8\text{g}$
0	-0,1116	0,34025	0,67498	0,78655	1,26621	1,32964
10	-0,43944	0,11805	0,4725	0,68097	0,98857	1,11504
20	-0,55443	0,18673	0,3981	0,60202	0,80977	0,96306
30	-0,48711	-0,13892	0,26159	0,40932	0,70922	0,87117
40	-0,41642	-0,06689	0,32136	0,25138	0,53204	0,74179
50	-0,40887	-0,17996	0,08066	0,24357	0,54081	0,60415
60	-0,56317	-0,1563	0,0139	-0,13262	0,36977	0,43483
70	-0,67452	-0,42266	-0,15199	-0,12126	0,3202	0,33982
80	-0,7563	-0,37063	-0,17554	-0,12126	0,18432	0,1986
90	-0,91779	-0,71274	-0,40947	-0,24105	0,13313	0,01459
100	-0,7563	-0,32809	-1,09661	-0,36269	-0,16558	-0,07829
110	-0,89306	-0,77588	-0,90634	-0,43727	-0,2264	-0,19274
120	-1,03733	-0,5704	-0,86988	-1,12147	-0,33912	-0,43124
130	-1,69065	-0,96679	-0,88189	-0,56951	-0,4271	-0,43124
140	-1,05154	-1,04897	-1,37042	-1,79697	-0,74993	-0,63544
150	-1,58768	-1,3851	-1,51868	-1,63066	-0,81554	-0,63544
160	-1,61244	-1,65915	-2,26336	-1,79697	-1,21268	-0,95529
170	-1,08058	-2,40462	-1,97328	-2,72114	-1,39675	-1,15614
180	-2,21274	-1,04897	-2,83022	-2,88598	-2,02193	-2,21001
190	-2,47219	-2,58628	-2,31264	-2,72114	-3,28608	-3,92714

C_e (mg/L)	4,1356	3,6897	2,891	2,7342	1,8326	0,9653
C_0 (mg/L)	5,0539	5,27377	5,34333	5,83	5,97832	5,81837
$\ln(C_0 - C_e)$	-0,0852	0,4600	0,8970	1,1300	1,4221	1,5796
k (min^{-1})	0,0095	0,0123	0,0171	0,0191	0,0175	0,0188
R	-0,8912	-0,9035	-0,9668	-0,9543	-0,9329	-0,8993
R^2	0,7943	0,8163	0,9347	0,9107	0,8703	0,8088

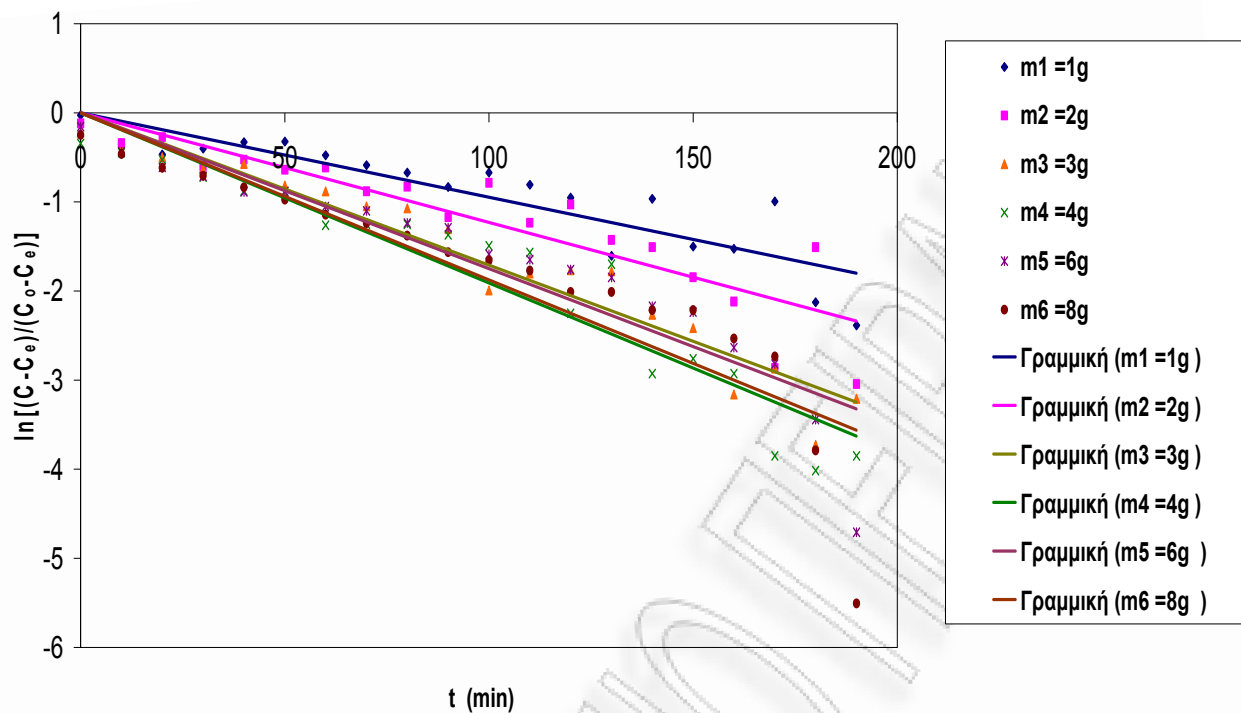


Σχήμα 6.2-8: $\ln(C - C_e)$, συνάρτησι του χρόνου t (min) σύμφωνα με την μεταβολή m/V (g/L) για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C, αρχική συγκέντρωση $C_0 = 5$ mg/L, $pH = 2,1 \leq m/V \leq 8$ g/L)

Πίνακα 6.2-9: $\ln[(C-C_e)/(C_0-C_e)]$ ως προς το χρόνο $t(\text{min})$ σύμφωνα με την μεταβολή m/V (g/L) για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C, αρχική συγκέντρωση $C_0 = 5\text{mg/L}$, $\text{pH} = 2$, $1 \leq m/V \leq 8 \text{ g/L}$)

t (min)	$m_1 = 1\text{g}$	$m_2 = 2\text{g}$	$m_3 = 3\text{g}$	$m_4 = 4\text{g}$	$m_5 = 6\text{g}$	$m_6 = 8\text{g}$
0	-0,02641	-0,11975	-0,22205	-0,3435	-0,15586	-0,24997
10	-0,35424	-0,34195	-0,42454	-0,44907	-0,4335	-0,46457
20	-0,46923	-0,27327	-0,49893	-0,52803	-0,6123	-0,61655
30	-0,40191	-0,59892	-0,63544	-0,72072	-0,71286	-0,70844
40	-0,33123	-0,52689	-0,57568	-0,87866	-0,89004	-0,83782
50	-0,32368	-0,63996	-0,81638	-0,88647	-0,88127	-0,97546
60	-0,47798	-0,6163	-0,88314	-1,26266	-1,05231	-1,14478
70	-0,58933	-0,88266	-1,04902	-1,25131	-1,10188	-1,23979
80	-0,67111	-0,83063	-1,07258	-1,25131	-1,23776	-1,38101
90	-0,8326	-1,17274	-1,30651	-1,3711	-1,28895	-1,56502
100	-0,67111	-0,78809	-1,99365	-1,49274	-1,58766	-1,6579
110	-0,80787	-1,23588	-1,80338	-1,56731	-1,64848	-1,77235
120	-0,95213	-1,0304	-1,76692	-2,25152	-1,76119	-2,01086
130	-1,60545	-1,42679	-1,77893	-1,69956	-1,84917	-2,01086
140	-0,96634	-1,50896	-2,26746	-2,92702	-2,17201	-2,21506
150	-1,50248	-1,84509	-2,41572	-2,76071	-2,23762	-2,21506
160	-1,52725	-2,11915	-3,1604	-2,92702	-2,63475	-2,5349
170	-0,99538	-2,86462	-2,87032	-3,85118	-2,81883	-2,73575
180	-2,12755	-1,50896	-3,72726	-4,01603	-3,44401	-3,78962
190	-2,38699	-3,04627	-3,20967	-3,85118	-4,70816	-5,50675

C_e (mg/L)	4,1356	3,6897	2,891	2,7342	1,8326	0,9653
C_0 (mg/L)	5,05393	5,27377	5,34333	5,83	5,97832	5,81837
k (min^{-1})	0,0095	0,0123	0,0171	0,0191	0,0175	0,0188



Σχήμα 6.2-9: $\ln[(C-C_e)/(C_o-C_e)]$ συνάρτησι του χρόνου t (min) σύμφωνα με την μεταβολή m/V (g/L) για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο (23°C , αρχική συγκέντρωση $C_o = 5$ mg/L, $\text{pH} = 2$, $1 \leq m/V \leq 8$ g/L)

Για τις διάφορες συγκεντρώσεις οι εξισώσεις έχουν ως εξής:

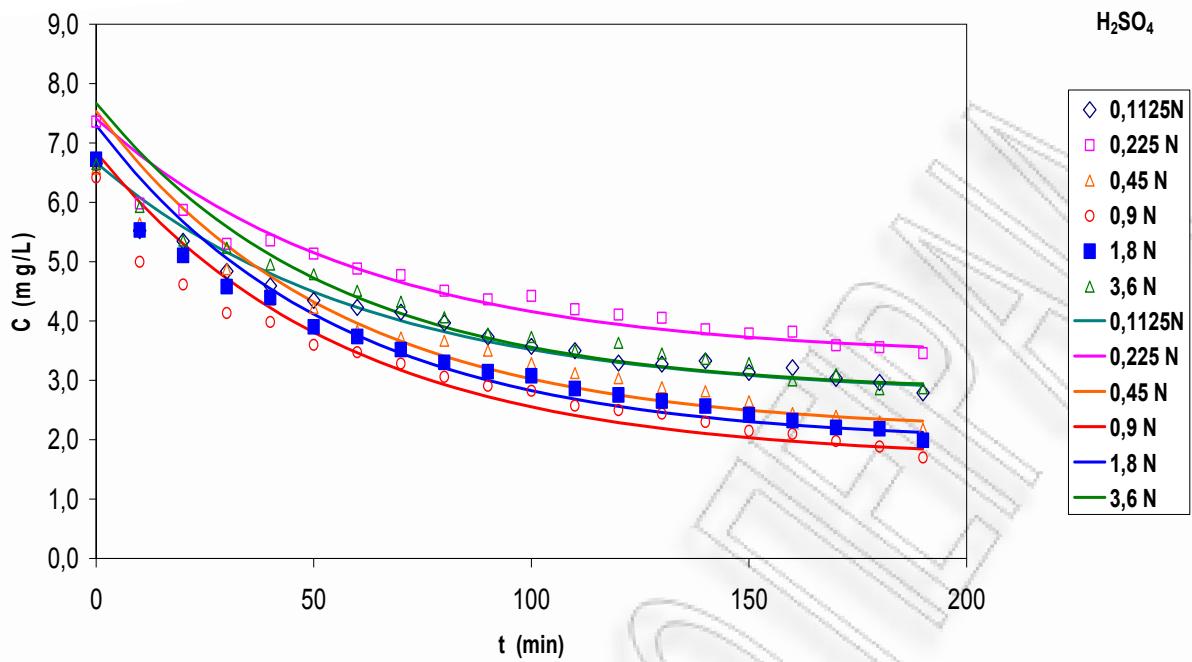
m/V (mg/L)	k (min^{-1})	R^2
1	0,0095	0,7943
2	0,0123	0,8163
3	0,0171	0,9347
4	0,0191	0,9107
6	0,0175	0,8703
8	0,0188	0,8088

Πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 30min στους 100°C

Πινάκας 6.2-10: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμός των παραμέτρων της εξίσωσης Lagergren για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 30min στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	C (mg/L)						C _{theor} (mg/L)					
	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	6,7	7,4	6,6	6,4	6,7	6,6	6,7	7,4	7,5	6,8	7,3	7,7
10	5,5	6,0	5,7	5,0	5,5	5,9	6,1	6,8	6,6	6,0	6,4	6,8
20	5,3	5,9	5,1	4,6	5,1	5,4	5,6	6,3	5,9	5,3	5,7	6,2
30	4,8	5,3	4,9	4,1	4,6	5,2	5,2	5,8	5,3	4,7	5,1	5,6
40	4,6	5,4	4,4	4,0	4,4	5,0	4,8	5,5	4,8	4,2	4,5	5,1
50	4,4	5,1	4,2	3,6	3,9	4,8	4,5	5,2	4,3	3,8	4,1	4,7
60	4,2	4,9	3,8	3,5	3,7	4,5	4,2	4,9	4,0	3,5	3,8	4,4
70	4,2	4,8	3,7	3,3	3,5	4,3	4,0	4,7	3,7	3,2	3,5	4,1
80	4,0	4,5	3,7	3,1	3,3	4,1	3,8	4,5	3,4	2,9	3,2	3,9
90	3,7	4,4	3,5	2,9	3,1	3,8	3,7	4,3	3,2	2,7	3,0	3,7
100	3,6	4,4	3,3	2,8	3,1	3,7	3,5	4,2	3,0	2,6	2,8	3,6
110	3,5	4,2	3,1	2,6	2,9	3,5	3,4	4,0	2,9	2,4	2,7	3,4
120	3,3	4,1	3,0	2,5	2,8	3,6	3,3	3,9	2,8	2,3	2,6	3,3
130	3,3	4,1	2,9	2,4	2,7	3,5	3,2	3,9	2,7	2,2	2,5	3,2
140	3,3	3,9	2,8	2,3	2,6	3,4	3,1	3,8	2,6	2,1	2,4	3,2
150	3,1	3,8	2,7	2,2	2,4	3,3	3,1	3,7	2,5	2,0	2,3	3,1
160	3,2	3,8	2,5	2,1	2,3	3,0	3,0	3,7	2,4	2,0	2,2	3,0
170	3,0	3,6	2,4	2,0	2,2	3,1	3,0	3,6	2,4	1,9	2,2	3,0
180	3,0	3,6	2,3	1,9	2,2	2,9	3,0	3,6	2,3	1,9	2,2	3,0
190	2,8	3,5	2,2	1,7	2,0	2,9	2,9	3,6	2,3	1,8	2,1	2,9

C_e (mg/L)	2,7	3,4	2,1	1,7	2,0	2,8
C_o (mg/L)	6,7	7,4	7,5	6,8	7,3	7,7
k (min⁻¹)	0,0161	0,0165	0,0181	0,0176	0,0181	0,0186
sum	0,68508	1,36879	3,3764	2,46407	1,99335	3,07148
n-p	18	18	18	18	18	18
SEE	0,19509	0,27576	0,4331	0,36999	0,33278	0,41308

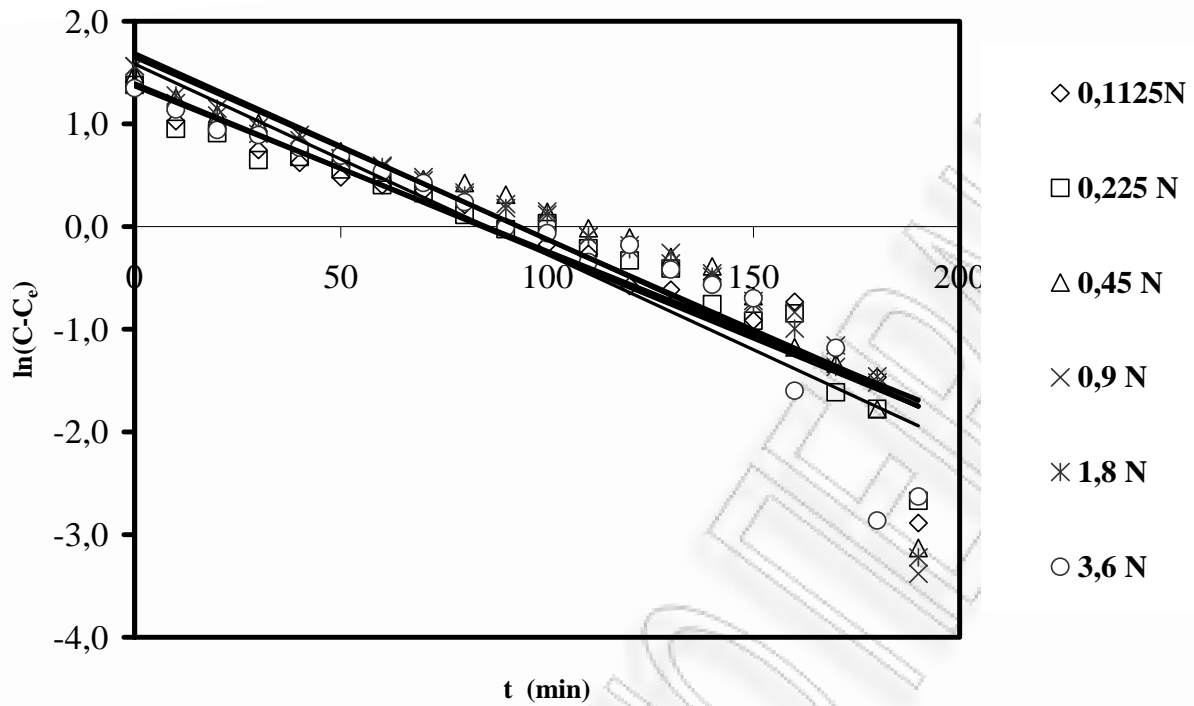


Σχήμα 6.2-10: Πειραματικές τιμές και θεωρητικές καμπύλες της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου t (min) κατά την προσρόφηση αυτού σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 30min στους $100^\circ C$

Πίνακας 6.2-11: $\ln(C-C_e)$ των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων ως προς το χρόνο t (min) για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 30min στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	1,36757	1,37856	1,48811	1,55899	1,56284	1,34732
10	1,02633	0,95135	1,25525	1,20417	1,27532	1,14011
20	0,95966	0,90794	1,09484	1,08147	1,14894	0,94083
30	0,7447	0,64668	1,00566	0,90381	0,96598	0,89081
40	0,62101	0,67763	0,79917	0,84114	0,89296	0,76876
50	0,47983	0,5563	0,73415	0,65959	0,66775	0,68919
60	0,40266	0,40159	0,52692	0,59277	0,58073	0,53772
70	0,34769	0,32512	0,45976	0,48181	0,44939	0,42337
80	0,21172	0,11261	0,42442	0,33218	0,30184	0,23673
90	0,0008	-0,02614	0,3102	0,21833	0,17802	-0,00793
100	-0,1734	0,03363	0,14297	0,14756	0,11765	-0,06497
110	-0,26683	-0,21171	-0,01643	-0,09541	-0,09448	-0,34658
120	-0,57839	-0,32962	-0,10681	-0,18152	-0,22021	-0,17781
130	-0,61471	-0,40917	-0,29612	-0,25618	-0,35689	-0,41992
140	-0,51785	-0,75673	-0,38758	-0,45571	-0,48638	-0,56722
150	-0,91429	-0,91829	-0,6759	-0,72567	-0,75534	-0,69896
160	-0,7323	-0,84583	-1,17539	-0,83471	-0,99466	-1,59899
170	-1,20131	-1,61345	-1,33294	-1,15836	-1,36708	-1,18058
180	-1,4662	-1,77667	-1,77963	-1,51868	-1,45951	-2,86295
190	-2,88598	-2,67075	-3,13041	-3,38139	-3,22263	-2,6297

C_e (mg/L)	2,7342	3,3908	2,1413	1,666	1,95265	2,7979
C_o (mg/L)	6,6670	7,41147	7,53382	6,84104	7,29578	7,67049
$\ln(C_o-C_e)$	1,3694	1,3914	1,6850	1,6438	1,6758	1,5836
k (min⁻¹)	0,0161	0,0165	0,0181	0,0176	0,0181	0,0186
R	-0,9468	-0,9575	-0,9370	-0,9199	-0,9400	-0,9393
R²	0,8965	0,9167	0,8779	0,8462	0,8836	0,8823

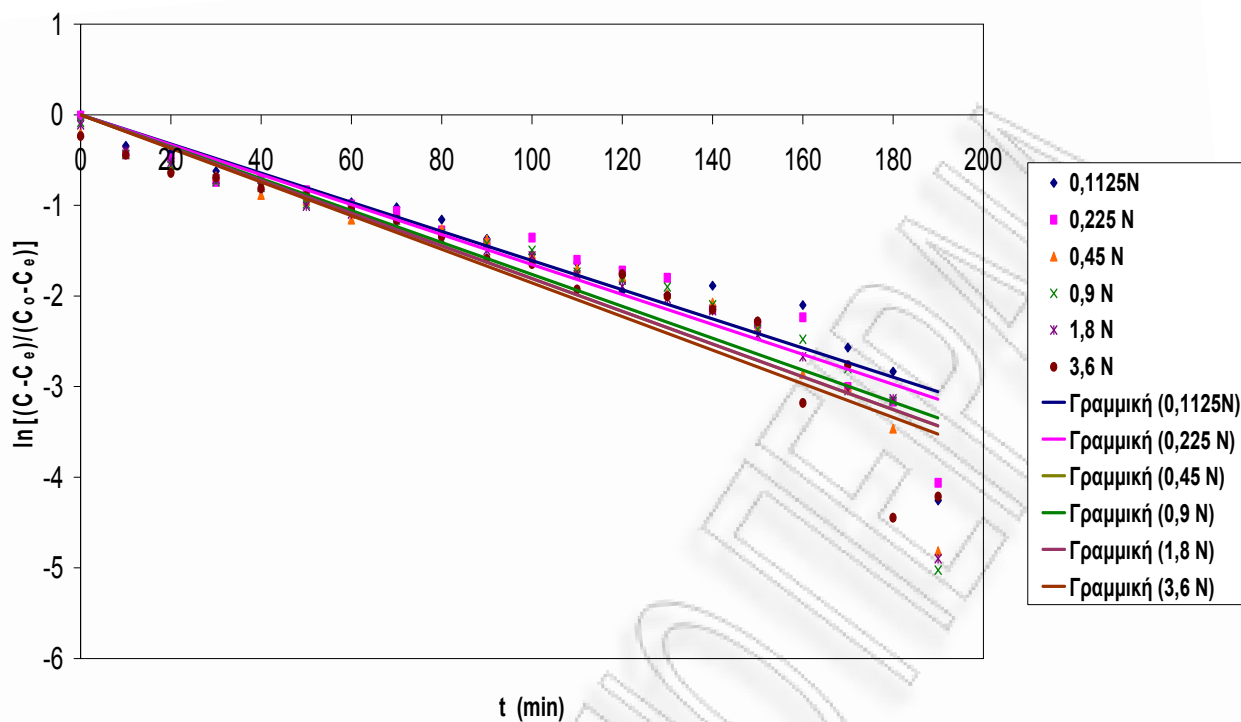


Σχήμα 6.2-11: $\ln(C - C_e)$, συνάρτησι του χρόνου t (min) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 30min στους $100^\circ C$ (χρόνος προθέρμανσης 40min)

Πίνακας 6.2-12: $\ln[(C-C_e)/(C_0-C_e)]$ ως προς το χρόνο t (min), για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 30min στους $100^\circ C$ (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	-0,00179	-0,01288	-0,19691	-0,08486	-0,11297	-0,23631
10	-0,34303	-0,4401	-0,42977	-0,43967	-0,40049	-0,44352
20	-0,4097	-0,48351	-0,59017	-0,56238	-0,52687	-0,6428
30	-0,62466	-0,74476	-0,67936	-0,74003	-0,70984	-0,69282
40	-0,74835	-0,71382	-0,88584	-0,80271	-0,78285	-0,81486
50	-0,88953	-0,83515	-0,95087	-0,98426	-1,00806	-0,89444
60	-0,9667	-0,98986	-1,1581	-1,05107	-1,09508	-1,0459
70	-1,02166	-1,06633	-1,22525	-1,16204	-1,22642	-1,16025
80	-1,15764	-1,27883	-1,26059	-1,31167	-1,37397	-1,34689
90	-1,36856	-1,41759	-1,37481	-1,42552	-1,49779	-1,59156
100	-1,54276	-1,35782	-1,54204	-1,49629	-1,55816	-1,64859
110	-1,63619	-1,60316	-1,70145	-1,73926	-1,77029	-1,93021
120	-1,94775	-1,72106	-1,79182	-1,82537	-1,89602	-1,76144
130	-1,98406	-1,80062	-1,98113	-1,90003	-2,0327	-2,00354
140	-1,88721	-2,14817	-2,07259	-2,09955	-2,16219	-2,15084
150	-2,28365	-2,30974	-2,36091	-2,36952	-2,43115	-2,28259
160	-2,10166	-2,23728	-2,8604	-2,47856	-2,67047	-3,18262
170	-2,57067	-3,00489	-3,01796	-2,80221	-3,04289	-2,76421
180	-2,83556	-3,16812	-3,46465	-3,16253	-3,13532	-4,44658
190	-4,25534	-4,0622	-4,81542	-5,02524	-4,89844	-4,21333

C_e (mg/L)	2,7342	3,3908	2,1413	1,666	1,95265	2,7979
C₀ (mg/L)	6,66702	7,41147	7,53382	6,84104	7,29578	7,67049
k (min⁻¹)	0,0161	0,0165	0,0181	0,0176	0,0181	0,0186



Σχήμα 6.2-12: $\ln[(C-C_e)/(C_o-C_e)]$ συνάρτησι του t (min) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 30min στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

Για τις διάφορες προεπεξεργασίες στις 30min οι εξισώσεις έχουν ως εξής:

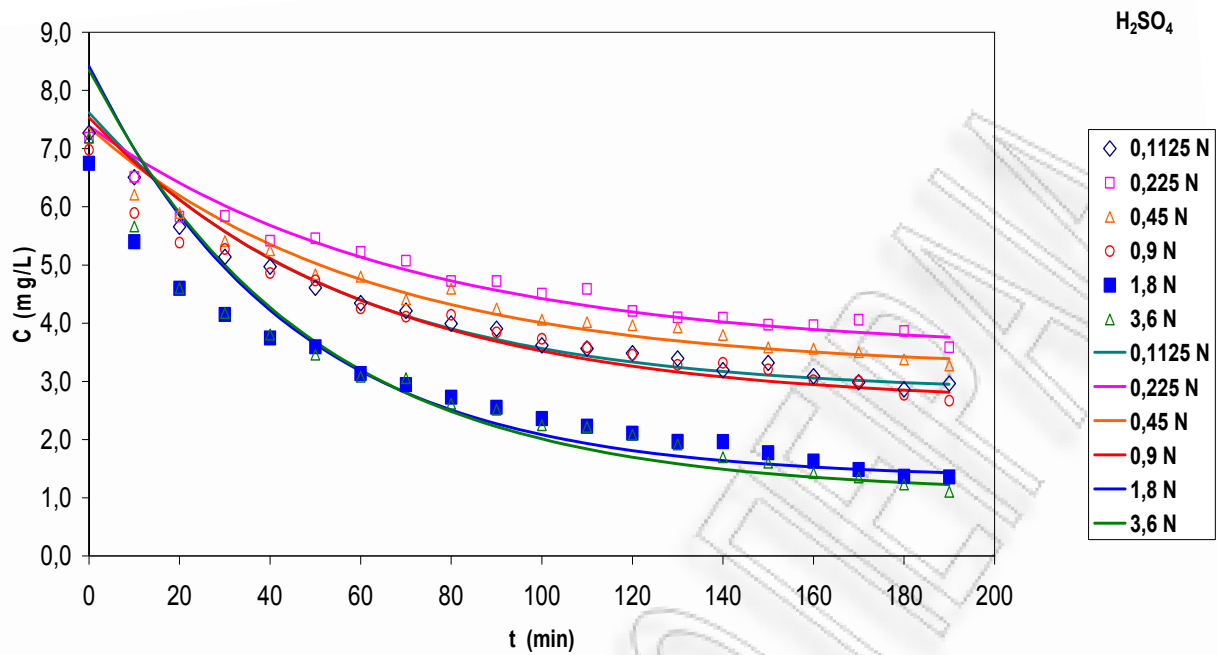
H_2SO_4 (N)	k (min^{-1})	R^2
0,1125N	0,0161	0,8965
0,225N	0,0165	0,9167
0,45N	0,0181	0,8779
0,9N	0,0176	0,8462
1,8N	0,0181	0,8836
3,6N	0,0186	0,8823

Πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 2h στους 100°C

Πινάκας 6.2-13: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμός των παραμέτρων της εξίσωσης Lagergren για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 2h στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	C (mg/L)						C _{theor} (mg/L)					
	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	7,3	7,2	6,8	7,0	6,8	7,2	7,6	7,4	7,4	7,5	8,4	8,3
10	6,5	6,5	6,2	5,9	5,4	5,7	6,8	6,9	6,7	6,8	7,0	7,0
20	5,7	5,8	5,9	5,4	4,6	4,6	6,1	6,4	6,2	6,1	5,9	5,9
30	5,1	5,8	5,4	5,3	4,2	4,2	5,6	6,0	5,7	5,6	4,9	5,0
40	5,0	5,4	5,3	4,9	3,7	3,8	5,1	5,7	5,4	5,1	4,2	4,3
50	4,6	5,5	4,8	4,7	3,6	3,5	4,7	5,4	5,0	4,7	3,6	3,7
60	4,3	5,2	4,8	4,3	3,1	3,1	4,4	5,1	4,8	4,4	3,2	3,2
70	4,2	5,1	4,4	4,1	2,9	3,1	4,1	4,9	4,5	4,1	2,8	2,8
80	4,0	4,7	4,6	4,1	2,7	2,6	3,9	4,7	4,3	3,9	2,5	2,5
90	3,9	4,7	4,3	3,8	2,6	2,5	3,7	4,6	4,2	3,7	2,3	2,2
100	3,6	4,5	4,1	3,7	2,4	2,3	3,6	4,4	4,0	3,5	2,1	2,0
110	3,6	4,6	4,0	3,6	2,2	2,2	3,4	4,3	3,9	3,4	1,9	1,8
120	3,5	4,2	4,0	3,5	2,1	2,1	3,3	4,2	3,8	3,3	1,8	1,7
130	3,4	4,1	3,9	3,3	2,0	1,9	3,2	4,1	3,7	3,2	1,7	1,6
140	3,2	4,1	3,8	3,3	2,0	1,7	3,2	4,0	3,6	3,1	1,6	1,5
150	3,3	4,0	3,6	3,2	1,8	1,6	3,1	4,0	3,6	3,0	1,6	1,4
160	3,1	4,0	3,6	3,0	1,6	1,4	3,1	3,9	3,5	2,9	1,5	1,4
170	3,0	4,1	3,5	3,0	1,5	1,4	3,0	3,8	3,5	2,9	1,5	1,3
180	2,9	3,9	3,4	2,8	1,4	1,2	3,0	3,8	3,4	2,9	1,5	1,3
190	3,0	3,6	3,3	2,7	1,4	1,1	3,0	3,8	3,4	2,8	1,4	1,2

C_e (mg/L)	2,8	3,5	3,2	2,6	1,3	1,1
C_o (mg/L)	7,6	7,4	7,4	7,5	8,4	8,3
k (min⁻¹)	0,0184	0,0145	0,0165	0,0169	0,0224	0,0206
sum	0,82531	0,84435	1,07042	2,15975	8,40267	6,48804
n-p	18	18	18	18	18	18
SEE	0,21413	0,21658	0,24386	0,34639	0,68324	0,60037

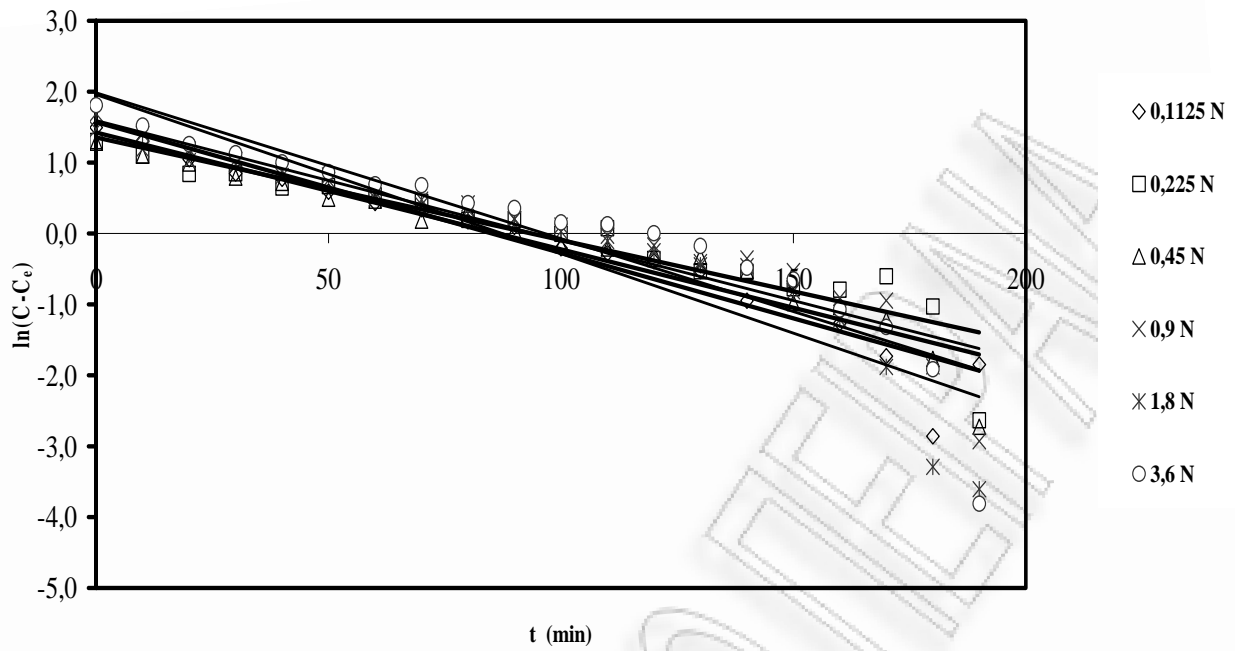


Σχήμα 6.2-13: Πειραματικές τιμές και θεωρητικές καμπύλες της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου t (min) κατά την προσρόφηση αυτού σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 2h στους $100^\circ C$

Πίνακας 6.2-14: $\ln(C-C_e)$ των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων ως προς το χρόνο t (min) για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 2h στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	1,49566	1,30202	1,28246	1,47325	1,68958	1,80945
10	1,30895	1,09918	1,09878	1,18736	1,40295	1,52216
20	1,04813	0,84014	0,98787	1,01827	1,18393	1,25906
30	0,84685	0,8466	0,79095	0,97772	1,03574	1,12885
40	0,77348	0,64537	0,71564	0,81022	0,88054	1,0014
50	0,58906	0,66614	0,49195	0,75066	0,81634	0,86588
60	0,43003	0,53749	0,46405	0,49372	0,58901	0,6917
70	0,34167	0,44577	0,18274	0,4044	0,4776	0,6791
80	0,17168	0,19202	0,32606	0,42422	0,33447	0,42664
90	0,09285	0,19202	0,0445	0,20571	0,20065	0,35914
100	-0,20789	-0,00331	-0,16193	0,1119	0,02684	0,15452
110	-0,278	0,0739	-0,2101	-0,03211	-0,10848	0,12848
120	-0,38964	-0,3614	-0,28038	-0,17031	-0,25206	0,0021
130	-0,53222	-0,53324	-0,32781	-0,40287	-0,45067	-0,17781
140	-0,94856	-0,5418	-0,52679	-0,35183	-0,45855	-0,48272
150	-0,66884	-0,77284	-0,9795	-0,53035	-0,81599	-0,6499
160	-1,26478	-0,79474	-1,03423	-0,90783	-1,21335	-1,07265
170	-1,72991	-0,60386	-1,21909	-0,94572	-1,88256	-1,32013
180	-2,85945	-1,03086	-1,76902	-1,87471	-3,29145	-1,91664
190	-1,8496	-2,63526	-2,72571	-2,92994	-3,60454	-3,81218

C_e (mg/L)	2,8077	3,5133	3,2095	2,6166	1,3328	1,0829
C_o (mg/L)	7,6170	7,38487	7,36087	7,53267	8,4176	8,34769
ln(C_o-C_e)	1,5706	1,3537	1,4234	1,5925	1,9580	1,9830
k (min⁻¹)	0,0184	0,0145	0,0165	0,0169	0,0224	0,0206
R	-0,9612	-0,9319	-0,9561	-0,9332	-0,9273	-0,9193
R²	0,9238	0,8684	0,9141	0,8709	0,8599	0,8451

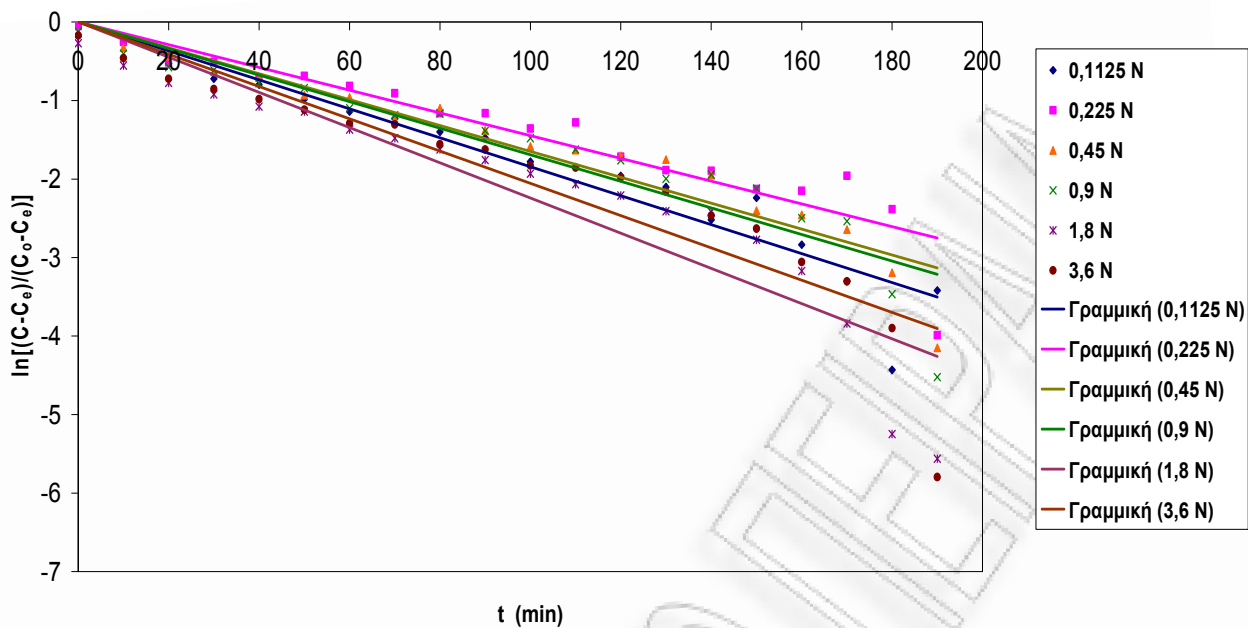


Σχήμα 6.2-14: $\ln(C - C_e)$, συνάρτησι του χρόνου t (min) για ηριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 2h στους $100^\circ C$ (χρόνος προθέρμανσης 40min)

Πίνακας 6.2-15: $\ln[(C-C_e)/(C_0-C_e)]$ ως προς το χρόνο t (min), για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 2h στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	-0,07489	-0,05164	-0,14098	-0,11926	-0,26837	-0,17359
10	-0,2616	-0,25448	-0,32466	-0,40515	-0,555	-0,46088
20	-0,52243	-0,51352	-0,43557	-0,57424	-0,77402	-0,72398
30	-0,7237	-0,50706	-0,63248	-0,61478	-0,92221	-0,85419
40	-0,79707	-0,70828	-0,70779	-0,78229	-1,07741	-0,98164
50	-0,98149	-0,68752	-0,93149	-0,84185	-1,14161	-1,11716
60	-1,14053	-0,81617	-0,95939	-1,09879	-1,36894	-1,29134
70	-1,22888	-0,90788	-1,2407	-1,18811	-1,48035	-1,30394
80	-1,39887	-1,16163	-1,09738	-1,16829	-1,62348	-1,5564
90	-1,4777	-1,16163	-1,37894	-1,3868	-1,7573	-1,6239
100	-1,77844	-1,35696	-1,58537	-1,48061	-1,93112	-1,82852
110	-1,84855	-1,27976	-1,63354	-1,62462	-2,06643	-1,85456
120	-1,96019	-1,71506	-1,70381	-1,76282	-2,21001	-1,98094
130	-2,10277	-1,8869	-1,75125	-1,99538	-2,40862	-2,16085
140	-2,51911	-1,89546	-1,95022	-1,94434	-2,4165	-2,46576
150	-2,2394	-2,1265	-2,40293	-2,12286	-2,77395	-2,63294
160	-2,83534	-2,1484	-2,45767	-2,50034	-3,1713	-3,05569
170	-3,30047	-1,95751	-2,64252	-2,53823	-3,84051	-3,30317
180	-4,43001	-2,38452	-3,19246	-3,46722	-5,2494	-3,89968
190	-3,42015	-3,98892	-4,14914	-4,52245	-5,56249	-5,79522

C_e (mg/L)	2,8077	3,5133	3,2095	2,6166	1,3328	1,0829
C₀ (mg/L)	7,61701	7,38487	7,36087	7,53267	8,4176	8,34769
k (min⁻¹)	0,0184	0,0145	0,0165	0,0169	0,0224	0,0206



Σχήμα 6.2-15: $\ln[(C-C_e)/(C_o-C_e)]$ συνάρτησι του t (min) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 2h στους $100^\circ C$ (χρόνος προθέρμανσης 40min)

Για τις διάφορες προεπεξεργασίες στις 2h οι εξισώσεις έχουν ως εξής:

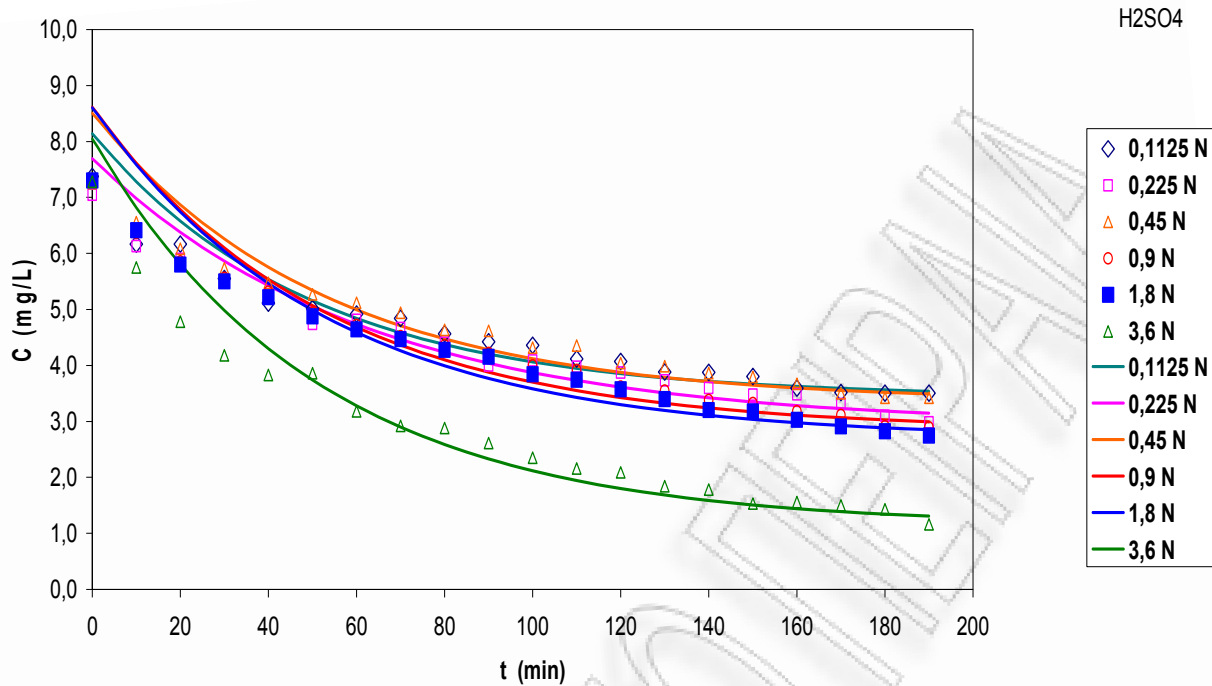
H_2SO_4 (N)	k (min^{-1})	R^2
0,1125N	0,0184	0,9238
0,225N	0,0145	0,8684
0,45N	0,0165	0,9141
0,9N	0,0169	0,8709
1,8N	0,0224	0,8599
3,6N	0,0206	0,8451

Πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 3h στους 100°C

Πινάκας 6.2-16: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμός των παραμέτρων της εξίσωσης Lagergren για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 3h στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	C (mg/L)						C _{theor} (mg/L)					
	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	7,4	7,0	7,3	7,3	7,3	7,3	8,1	7,7	8,5	8,6	8,6	8,0
10	6,2	6,1	6,6	6,4	6,4	5,8	7,3	7,0	7,6	7,6	7,6	6,8
20	6,2	5,9	6,1	5,9	5,8	4,8	6,6	6,4	6,9	6,8	6,7	5,8
30	5,6	5,5	5,7	5,6	5,5	4,2	6,0	5,9	6,3	6,1	6,0	5,0
40	5,1	5,3	5,5	5,3	5,2	3,8	5,5	5,4	5,8	5,5	5,5	4,3
50	5,0	4,7	5,3	4,9	4,9	3,9	5,2	5,1	5,3	5,1	5,0	3,7
60	4,9	4,8	5,1	4,7	4,6	3,2	4,8	4,7	5,0	4,7	4,6	3,3
70	4,8	4,7	4,9	4,5	4,5	2,9	4,6	4,5	4,7	4,4	4,3	2,9
80	4,6	4,4	4,6	4,4	4,3	2,9	4,4	4,2	4,5	4,1	4,0	2,6
90	4,4	4,0	4,6	4,2	4,2	2,6	4,2	4,0	4,3	3,9	3,8	2,3
100	4,4	4,1	4,3	4,0	3,8	2,4	4,1	3,9	4,1	3,7	3,6	2,1
110	4,1	4,0	4,4	3,9	3,7	2,2	3,9	3,7	4,0	3,5	3,4	1,9
120	4,1	3,9	4,0	3,6	3,6	2,1	3,9	3,6	3,9	3,4	3,3	1,8
130	3,9	3,7	4,0	3,6	3,4	1,8	3,8	3,5	3,8	3,3	3,2	1,7
140	3,9	3,6	3,9	3,4	3,2	1,8	3,7	3,4	3,7	3,2	3,1	1,6
150	3,8	3,5	3,8	3,3	3,2	1,5	3,7	3,3	3,6	3,2	3,0	1,5
160	3,6	3,5	3,7	3,2	3,0	1,6	3,6	3,3	3,6	3,1	3,0	1,4
170	3,5	3,3	3,5	3,1	2,9	1,5	3,6	3,2	3,6	3,1	2,9	1,4
180	3,5	3,1	3,4	2,9	2,8	1,4	3,6	3,2	3,5	3,0	2,9	1,3
190	3,5	3,0	3,4	2,9	2,7	1,2	3,5	3,1	3,5	3,0	2,9	1,3

C _e (mg/L)	3,4	2,9	3,4	2,8	2,7	1,1
C _o (mg/L)	8,1	7,7	8,5	8,6	8,6	8,0
k (min ⁻¹)	0,0201	0,0161	0,0191	0,0190	0,0189	0,0195
sum	2,78226	2,06966	4,16111	5,05064	4,916	4,13985
n-p	18	18	18	18	18	18
SEE	0,39315	0,33909	0,4808	0,52971	0,5226	0,47957

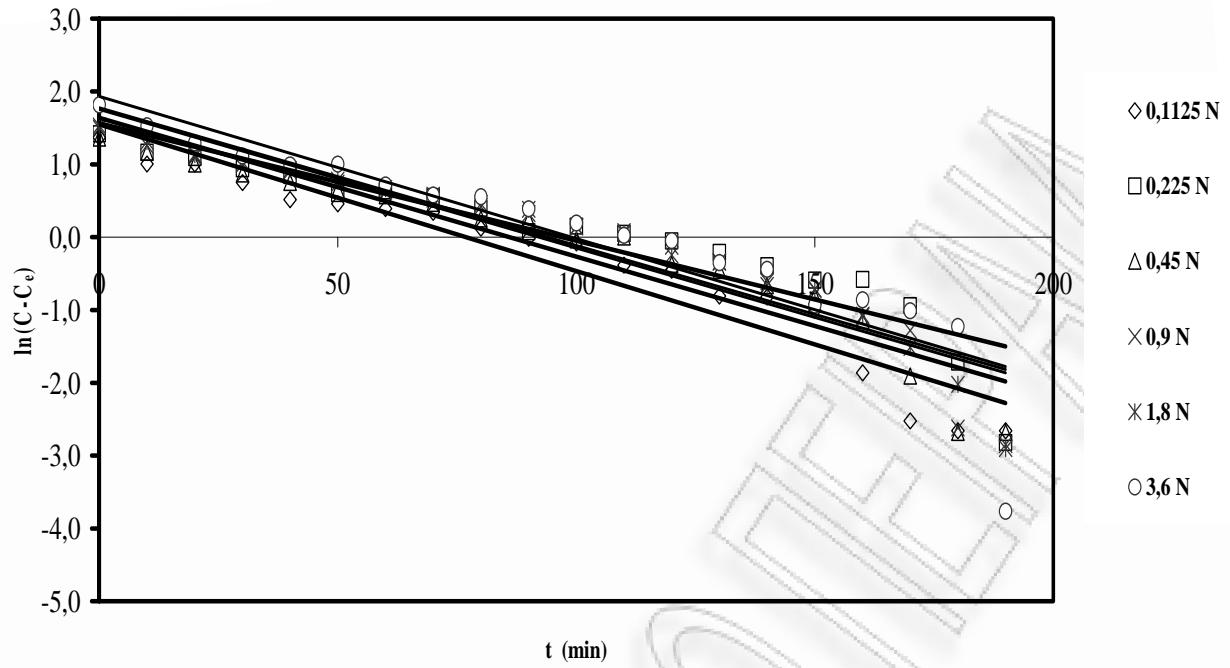


Σχήμα 6.1-16: Πειραματικές τιμές και θεωρητικές καμπύλες της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου κατά την προσρόφηση αυτού σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 3h στους 100°C

Πίνακας 6.2-17 : $\ln(C-C_e)$ των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων ως προς το χρόνο t (min) για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 3h στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	1,37121	1,41697	1,36185	1,49915	1,52928	1,81535
10	1,00434	1,16615	1,16577	1,2607	1,31503	1,52892
20	1,00434	1,09179	1,00555	1,10456	1,13538	1,29286
30	0,7491	0,93985	0,86853	1,0017	1,03402	1,11291
40	0,51587	0,8457	0,75302	0,90741	0,92816	0,99073
50	0,45749	0,59862	0,65149	0,74094	0,78269	1,00181
60	0,39211	0,63637	0,57008	0,63281	0,66903	0,71452
70	0,34011	0,55653	0,46273	0,52052	0,57653	0,57841
80	0,12231	0,39515	0,24951	0,42062	0,46207	0,55572
90	-0,01501	0,07195	0,23381	0,32418	0,38175	0,38744
100	-0,07785	0,15238	-0,03729	0,14661	0,13963	0,19326
110	-0,38552	0,05316	0,00339	0,07501	0,0534	0,02293
120	-0,45397	-0,05171	-0,37339	-0,24475	-0,12517	-0,04793
130	-0,80946	-0,21121	-0,45665	-0,33841	-0,34623	-0,35211
140	-0,82075	-0,39364	-0,6667	-0,61083	-0,66388	-0,4413
150	-1,00758	-0,58951	-0,81328	-0,71764	-0,71366	-0,93344
160	-1,86369	-0,58053	-1,14445	-1,07032	-1,08663	-0,85991
170	-2,52448	-0,94263	-1,90784	-1,28049	-1,51481	-1,0128
180	-2,65783	-1,71702	-2,68238	-2,61867	-2,02231	-1,2269
190	-2,65783	-2,8201	-2,68238	-2,84904	-2,90315	-3,7636

C_e (mg/L)	3,4349	2,9204	3,3516	2,8371	2,68765	1,1368
C_o (mg/L)	8,1369	7,69163	8,50413	8,61172	8,60281	8,04223
ln(C_o-C_e)	1,5480	1,5626	1,6395	1,7535	1,7775	1,9323
k (min⁻¹)	0,0201	0,0161	0,0191	0,0190	0,0189	0,0195
R	-0,9610	-0,9279	-0,9493	-0,9416	-0,9536	-0,9133
R²	0,9236	0,8611	0,9011	0,8866	0,9094	0,8342

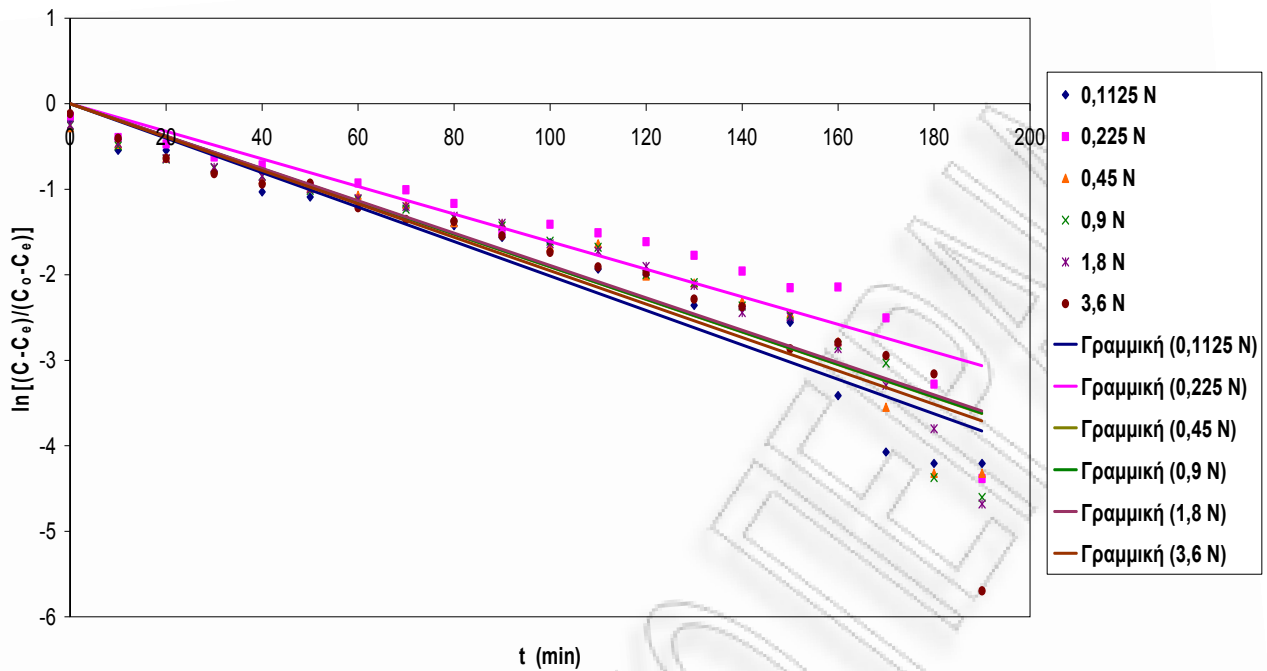


Σχήμα 6.2-17: $\ln(C - C_e)$, συνάρτησι του χρόνου t (min) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 3h στους $100^\circ C$ (χρόνος προθέρμανσης 40min)

Πίνακας 6.2-18: $\ln[(C-C_e)/(C_0-C_e)]$ ως προς το χρόνο t (min), για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 3h στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	-0,17677	-0,14563	-0,27764	-0,25432	-0,24824	-0,11696
10	-0,54364	-0,39646	-0,47371	-0,49277	-0,46249	-0,40339
20	-0,54364	-0,47081	-0,63394	-0,64891	-0,64214	-0,63945
30	-0,79888	-0,62275	-0,77096	-0,75178	-0,7435	-0,8194
40	-1,03211	-0,71691	-0,88647	-0,84606	-0,84936	-0,94158
50	-1,09049	-0,96399	-0,988	-1,01254	-0,99483	-0,9305
60	-1,15587	-0,92624	-1,06941	-1,12066	-1,10849	-1,21779
70	-1,20787	-1,00608	-1,17676	-1,23295	-1,20099	-1,3539
80	-1,42567	-1,16746	-1,38997	-1,33286	-1,31545	-1,37659
90	-1,56299	-1,49065	-1,40568	-1,42929	-1,39577	-1,54487
100	-1,62583	-1,41023	-1,67677	-1,60686	-1,63789	-1,73905
110	-1,9335	-1,50944	-1,63609	-1,67846	-1,72412	-1,90937
120	-2,00195	-1,61432	-2,01287	-1,99822	-1,90269	-1,98024
130	-2,35744	-1,77382	-2,09614	-2,09189	-2,12375	-2,28442
140	-2,36873	-1,95624	-2,30619	-2,3643	-2,4414	-2,37361
150	-2,55556	-2,15211	-2,45277	-2,47112	-2,49118	-2,86574
160	-3,41167	-2,14314	-2,78393	-2,82379	-2,86415	-2,79222
170	-4,07246	-2,50524	-3,54733	-3,03397	-3,29233	-2,94511
180	-4,20581	-3,27963	-4,32187	-4,37214	-3,79982	-3,15921
190	-4,20581	-4,3827	-4,32187	-4,60251	-4,68067	-5,69591

C_e (mg/L)	3,4349	2,9204	3,3516	2,8371	2,68765	1,1368
C₀ (mg/L)	8,13686	7,69163	8,50413	8,61172	8,60281	8,04223
k (min⁻¹)	0,0201	0,0161	0,0191	0,0190	0,0189	0,0195



Σχήμα 6.2-18: $\ln[(C-C_e)/(C_o-C_e)]$ συνάρτησι του t (min) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 3h στους $100^\circ C$ (χρόνος προθέρμανσης 40min)

Για τις διάφορες προπεξεργασίες στις 3h οι εξισώσεις έχουν ως εξής:

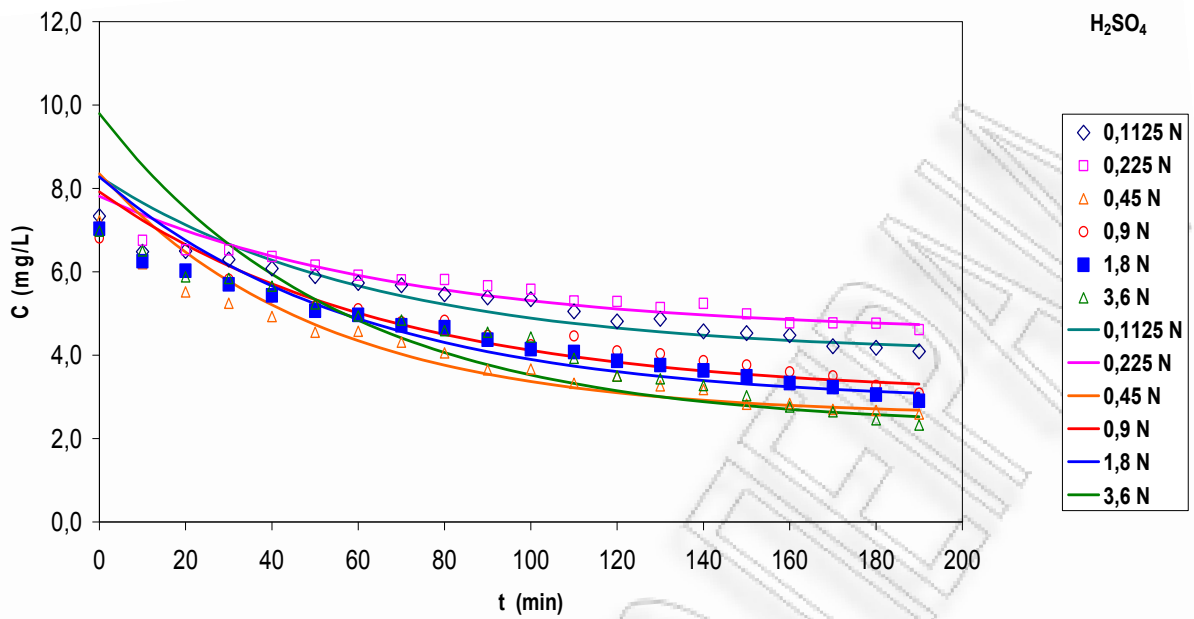
H_2SO_4 (N)	k (min^{-1})	R^2
0,1125N	0,0201	0,9236
0,225N	0,0161	0,8611
0,45N	0,0191	0,9011
0,9N	0,019	0,8866
1,8N	0,0189	0,9094
3,6N	0,0195	0,8342

Πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 4h στους 100°C

Πινάκας 6.2-19: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμός των παραμέτρων της εξίσωσης Lagergren για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 4h στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	C (mg/L)						C _{theor} (mg/L)					
	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	7,3	7,0	7,2	6,8	7,0	7,0	8,3	7,8	8,4	7,9	8,3	9,8
10	6,5	6,8	6,2	6,2	6,3	6,5	7,7	7,4	7,3	7,2	7,5	8,6
20	6,5	6,5	5,5	6,0	6,0	5,9	7,1	7,0	6,5	6,7	6,8	7,5
30	6,3	6,5	5,2	5,8	5,7	5,8	6,7	6,7	5,8	6,1	6,2	6,7
40	6,1	6,4	4,9	5,4	5,4	5,7	6,3	6,4	5,2	5,7	5,7	5,9
50	5,9	6,2	4,6	5,2	5,1	5,2	6,0	6,1	4,7	5,3	5,2	5,3
60	5,7	5,9	4,6	5,1	5,0	4,9	5,7	5,9	4,3	5,0	4,9	4,8
70	5,7	5,8	4,3	4,8	4,7	4,8	5,4	5,7	4,0	4,7	4,6	4,4
80	5,5	5,8	4,1	4,8	4,7	4,6	5,2	5,6	3,8	4,5	4,3	4,1
90	5,4	5,7	3,7	4,5	4,4	4,6	5,0	5,4	3,5	4,3	4,1	3,8
100	5,3	5,6	3,7	4,3	4,1	4,4	4,9	5,3	3,4	4,1	3,9	3,5
110	5,1	5,3	3,3	4,5	4,1	3,9	4,8	5,2	3,2	4,0	3,7	3,3
120	4,8	5,3	3,5	4,1	3,9	3,5	4,7	5,1	3,1	3,8	3,6	3,1
130	4,9	5,1	3,3	4,0	3,8	3,4	4,6	5,0	3,0	3,7	3,5	3,0
140	4,6	5,2	3,2	3,9	3,6	3,3	4,5	5,0	2,9	3,6	3,4	2,9
150	4,5	5,0	2,8	3,8	3,5	3,0	4,4	4,9	2,9	3,5	3,3	2,8
160	4,5	4,8	2,8	3,6	3,3	2,8	4,4	4,9	2,8	3,5	3,2	2,7
170	4,2	4,8	2,7	3,5	3,2	2,6	4,3	4,8	2,8	3,4	3,2	2,6
180	4,2	4,8	2,7	3,3	3,1	2,5	4,3	4,8	2,7	3,4	3,1	2,6
190	4,1	4,6	2,6	3,1	2,9	2,3	4,2	4,7	2,7	3,3	3,1	2,5

C_e (mg/L)	4,0	4,5	2,5	3,0	2,8	2,3
C_o (mg/L)	8,3	7,8	8,4	7,9	8,3	9,8
k (min⁻¹)	0,0158	0,0143	0,0195	0,0150	0,0164	0,0180
sum	3,5761	1,66439	4,49746	3,5868	4,50982	18,497
n-p	18	18	18	18	18	18
SEE	0,44573	0,30408	0,49986	0,44639	0,50055	1,01371

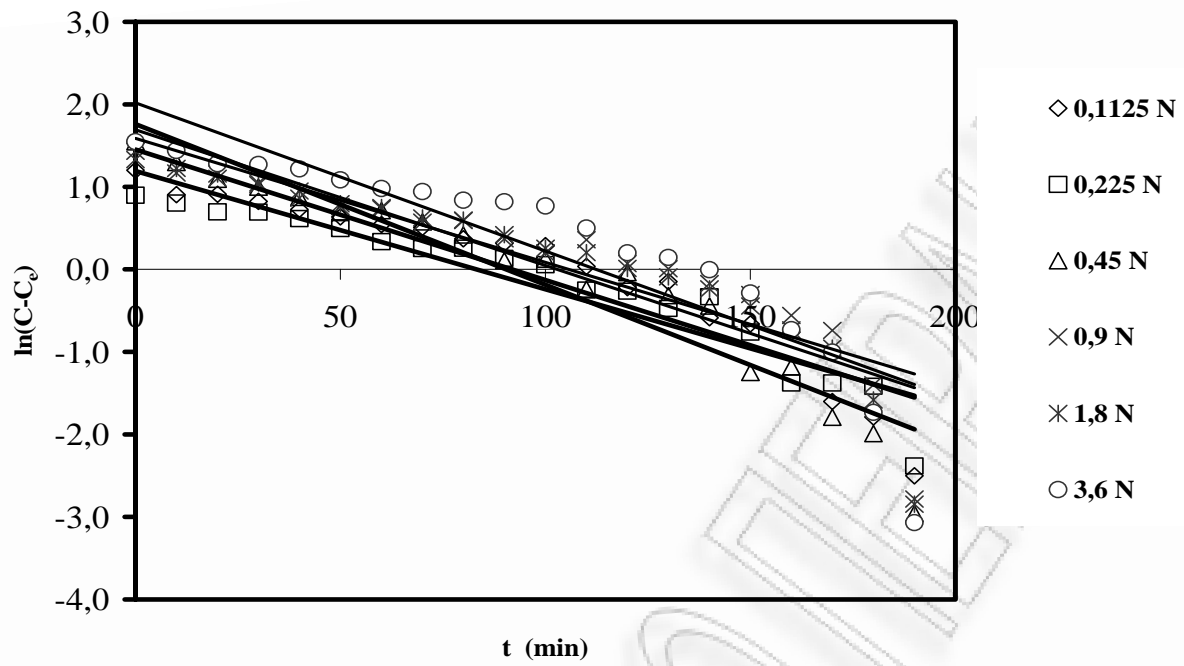


Σχήμα 6.2-19 : Πειραματικές τιμές και θεωρητικές καμπύλες της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου κατά την προσρόφηση αυτού σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 4h στους 100°C

Πίνακας 6.2-20 : $\ln(C-C_e)$ των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων ως προς το χρόνο t (min) για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 4h στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	1,20054	0,89906	1,54475	1,33152	1,43166	1,54788
10	0,90499	0,80303	1,29659	1,16839	1,2247	1,44137
20	0,91104	0,69679	1,09253	1,1042	1,1563	1,28135
30	0,82501	0,6943	0,99577	1,02669	1,04667	1,27158
40	0,72605	0,61373	0,87205	0,86365	0,95094	1,21684
50	0,63494	0,49305	0,69903	0,76165	0,79667	1,08401
60	0,54343	0,33454	0,71138	0,73563	0,74936	0,98077
70	0,51097	0,25255	0,57481	0,572	0,62495	0,94254
80	0,36942	0,25642	0,4166	0,59156	0,59782	0,8379
90	0,3162	0,13304	0,10598	0,36935	0,42078	0,82044
100	0,28661	0,05572	0,12381	0,20033	0,25708	0,76849
110	0,03624	-0,25193	-0,23978	0,35893	0,20347	0,50168
120	-0,22077	-0,26488	-0,03895	0,06934	0,01306	0,20008
130	-0,14862	-0,47433	-0,3191	0,00678	-0,09086	0,1454
140	-0,58537	-0,33226	-0,44348	-0,17221	-0,23807	-0,00351
150	-0,65991	-0,76078	-1,24897	-0,30544	-0,44527	-0,28568
160	-0,76164	-1,37714	-1,18156	-0,55897	-0,73262	-0,73085
170	-1,59998	-1,37714	-1,79096	-0,74066	-0,95283	-1,00376
180	-1,79036	-1,41758	-1,98924	-1,39918	-1,58158	-1,73443
190	-2,50226	-2,38271	-2,96037	-2,78385	-2,84473	-3,0683

C_e (mg/L)	4,0131	4,5227	2,5382	3,0282	2,84935	2,2785
C_o (mg/L)	8,2824	7,81201	8,35094	7,92046	8,27647	9,7973
$\ln(C_o-C_e)$	1,4514	1,1907	1,7601	1,5877	1,6914	2,0174
k (min^{-1})	0,0158	0,0143	0,0195	0,0150	0,0164	0,0180
R	-0,9355	-0,9460	-0,9550	-0,9023	-0,9235	-0,8977
R^2	0,8752	0,8950	0,9120	0,8142	0,8528	0,8059

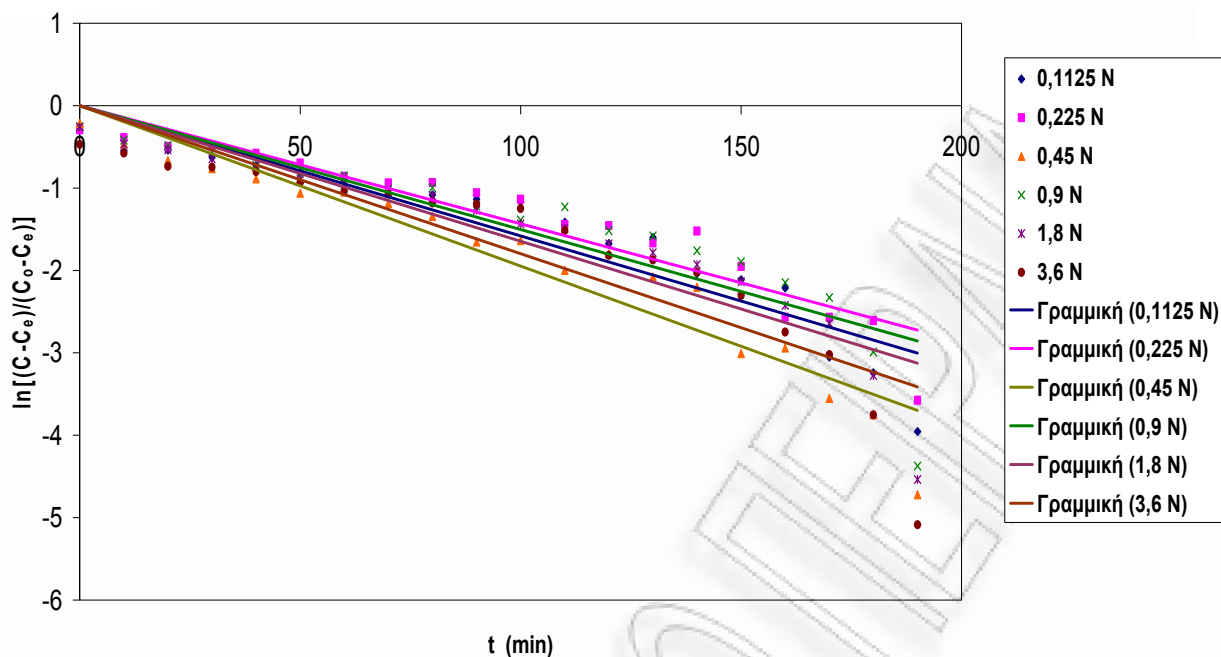


Σχήμα 6.2-20: $\ln(C- C_e)$, συνάρτησι του χρόνου t (min) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 4h στους $100^\circ C$ (χρόνος προθέρμανσης 40min)

Πίνακας 6.2-21: $\ln[(C-C_e)/(C_0-C_e)]$ ως προς το χρόνο t (min), για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 4h στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	-0,2509	-0,29162	-0,2153	-0,25613	-0,25975	-0,46953
10	-0,54645	-0,38765	-0,46346	-0,41927	-0,46671	-0,57603
20	-0,5404	-0,49389	-0,66752	-0,48346	-0,53511	-0,73606
30	-0,62643	-0,49638	-0,76428	-0,56097	-0,64474	-0,74582
40	-0,72539	-0,57695	-0,88801	-0,72401	-0,74047	-0,80057
50	-0,81651	-0,69763	-1,06102	-0,82601	-0,89474	-0,9334
60	-0,90801	-0,85614	-1,04867	-0,85202	-0,94205	-1,03664
70	-0,94047	-0,93813	-1,18524	-1,01566	-1,06646	-1,07486
80	-1,08202	-0,93426	-1,34345	-0,9961	-1,09359	-1,17951
90	-1,13524	-1,05764	-1,65407	-1,2183	-1,27063	-1,19697
100	-1,16483	-1,13496	-1,63624	-1,38733	-1,43433	-1,24892
110	-1,4152	-1,44261	-1,99983	-1,22872	-1,48794	-1,51572
120	-1,67221	-1,45556	-1,799	-1,51832	-1,67834	-1,81733
130	-1,60006	-1,66501	-2,07916	-1,58088	-1,78226	-1,87201
140	-2,03681	-1,52294	-2,20353	-1,75987	-1,92948	-2,02091
150	-2,11135	-1,95146	-3,00902	-1,89309	-2,13668	-2,30309
160	-2,21308	-2,56782	-2,94161	-2,14662	-2,42402	-2,74826
170	-3,05142	-2,56782	-3,55101	-2,32831	-2,64423	-3,02116
180	-3,2418	-2,60826	-3,74929	-2,98683	-3,27299	-3,75184
190	-3,9537	-3,57339	-4,72042	-4,37151	-4,53614	-5,08571

C_e (mg/L)	4,0131	4,5227	2,5382	3,0282	2,84935	2,2785
C_0 (mg/L)	8,28236	7,81201	8,35094	7,92046	8,27647	9,7973
k (min⁻¹)	0,0158	0,0143	0,0195	0,0150	0,0164	0,0180



Σχήμα 6.2-21: $\ln[(C-C_e)/(C_o-C_e)]$ συναρτήσεως του t (min) για προνίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 4h στους $100^\circ C$ (χρόνος προθέρμανσης 40min)

Για τις διάφορες προπεξεργασίες στις 4h οι εξισώσεις έχουν ως εξής:

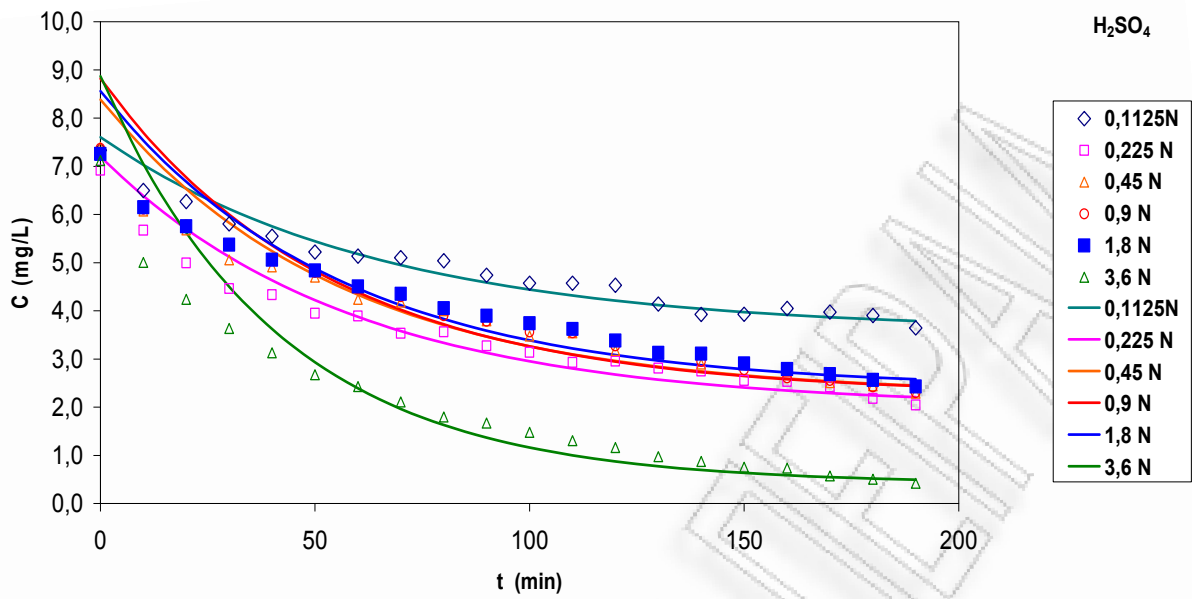
H_2SO_4 (N)	k (min^{-1})	R^2
0,1125N	0,0158	0,8752
0,225N	0,0143	0,895
0,45N	0,0195	0,912
0,9N	0,015	0,8142
1,8N	0,0164	0,8528
3,6N	0,018	0,8059

Πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 5h στους 100°C

Πινάκας 6.2-22: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμός των παραμέτρων της εξίσωσης Lagergren για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 5h στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	C (mg/L)						C _{theor} (mg/L)					
	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	7,3	6,9	7,4	7,4	7,3	7,1	7,6	7,2	8,4	8,8	8,6	8,9
10	6,5	5,7	6,1	6,1	6,2	5,0	7,0	6,4	7,4	7,7	7,5	7,1
20	6,3	5,0	5,7	5,8	5,8	4,2	6,5	5,7	6,5	6,8	6,7	5,6
30	5,8	4,5	5,1	5,4	5,4	3,6	6,1	5,1	5,8	6,0	6,0	4,5
40	5,6	4,3	4,9	5,1	5,1	3,1	5,8	4,6	5,2	5,4	5,4	3,6
50	5,2	4,0	4,7	4,8	4,8	2,7	5,4	4,2	4,7	4,8	4,9	2,9
60	5,1	3,9	4,2	4,5	4,5	2,4	5,2	3,9	4,3	4,4	4,5	2,4
70	5,1	3,5	4,2	4,3	4,4	2,1	5,0	3,6	4,0	4,0	4,1	2,0
80	5,0	3,6	4,0	3,9	4,1	1,8	4,8	3,3	3,7	3,7	3,8	1,6
90	4,7	3,3	3,8	3,8	3,9	1,7	4,6	3,1	3,5	3,5	3,6	1,4
100	4,6	3,1	3,5	3,6	3,7	1,5	4,4	3,0	3,3	3,3	3,4	1,2
110	4,6	2,9	3,5	3,5	3,6	1,3	4,3	2,8	3,1	3,1	3,2	1,0
120	4,5	3,0	3,2	3,3	3,4	1,2	4,2	2,7	3,0	2,9	3,1	0,9
130	4,1	2,8	3,1	3,1	3,1	1,0	4,1	2,6	2,8	2,8	3,0	0,8
140	3,9	2,8	2,9	3,0	3,1	0,9	4,0	2,5	2,7	2,7	2,9	0,7
150	3,9	2,6	2,9	2,8	2,9	0,8	4,0	2,4	2,7	2,6	2,8	0,6
160	4,1	2,5	2,8	2,6	2,8	0,7	3,9	2,3	2,6	2,6	2,7	0,6
170	4,0	2,4	2,5	2,6	2,7	0,6	3,9	2,3	2,5	2,5	2,7	0,5
180	3,9	2,2	2,4	2,4	2,6	0,5	3,8	2,2	2,5	2,5	2,6	0,5
190	3,6	2,0	2,3	2,3	2,4	0,4	3,8	2,2	2,5	2,4	2,6	0,5

C_e (mg/L)	3,6	2,0	2,2	2,3	2,4	0,4
C_o (mg/L)	7,6	7,2	8,4	8,8	8,6	8,9
k (min⁻¹)	0,0153	0,0170	0,0180	0,0187	0,0182	0,0242
sum	1,00023	2,10643	4,85292	6,86799	5,63608	10,7641
n-p	18	18	18	18	18	18
SEE	0,23573	0,34209	0,51924	0,6177	0,55957	0,77331

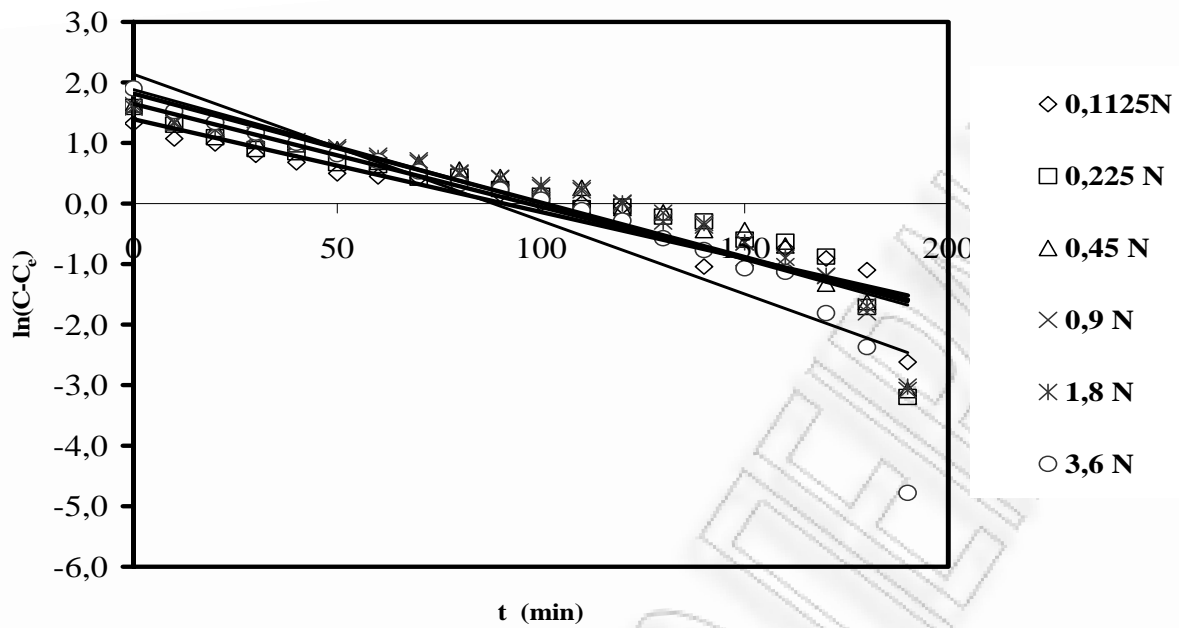


Σχήμα 6.2-22: Πειραματικές τιμές και θεωρητικές καμπύλες της συγκέντρωσης Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου κατά την προσρόφηση αυτού σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 5h στους $100^\circ C$

Πίνακας 6.2-23: $\ln(C-C_e)$ των επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων ως προς το χρόνο t (min) για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 5h στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	1,32519	1,59247	1,63723	1,63335	1,58333	1,90336
10	1,07429	1,30044	1,34179	1,34963	1,32672	1,52462
20	0,99247	1,09557	1,23282	1,26016	1,216	1,34245
30	0,8033	0,90053	1,0335	1,13655	1,09566	1,17044
40	0,68204	0,84625	0,98054	1,03354	0,98531	1,00004
50	0,4995	0,66572	0,89646	0,93256	0,89758	0,81687
60	0,44654	0,63705	0,68859	0,79118	0,75314	0,70231
70	0,42716	0,42586	0,66057	0,71344	0,67735	0,52969
80	0,38383	0,44526	0,56298	0,49835	0,51501	0,32815
90	0,15521	0,23973	0,43561	0,42592	0,41452	0,22984
100	0,0029	0,12743	0,20775	0,26697	0,30649	0,06616
110	0,0029	-0,07699	0,25921	0,25542	0,21604	-0,11272
120	-0,04301	-0,05035	-0,0716	0,01587	0,00115	-0,28316
130	-0,56581	-0,2158	-0,14399	-0,14966	-0,29618	-0,57377
140	-1,04157	-0,29316	-0,43711	-0,36241	-0,32	-0,76916
150	-1,0275	-0,5962	-0,43711	-0,64245	-0,64217	-1,06886
160	-0,73835	-0,63318	-0,69135	-1,03282	-0,8949	-1,12887
170	-0,90907	-0,87731	-1,32463	-1,20065	-1,19188	-1,81155
180	-1,09991	-1,70981	-1,63015	-1,79577	-1,69472	-2,37086
190	-2,61867	-3,19663	-3,08129	-3,07911	-3,0231	-4,77952

C_e (mg/L)	3,5721	2,0041	2,2491	2,254	2,38385	0,4116
C_o (mg/L)	7,6021	7,19674	8,38679	8,82274	8,56237	8,87
$\ln(C_o-C_e)$	1,3938	1,6472	1,8144	1,8823	1,8211	2,1352
k (min^{-1})	0,0153	0,0170	0,0180	0,0187	0,0182	0,0242
R	-0,9414	-0,9137	-0,9288	-0,9371	-0,9368	-0,9167
R^2	0,8862	0,8348	0,8627	0,8782	0,8777	0,8403

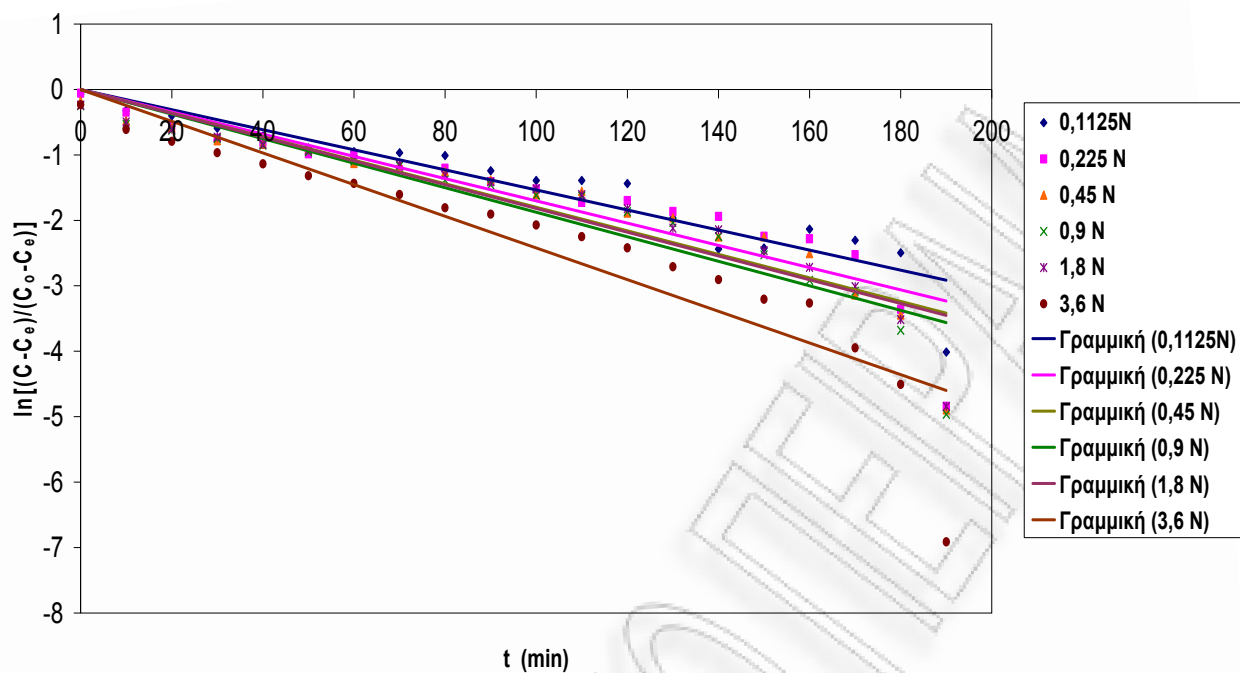


Σχήμα 6.2-23: $\ln(C - C_e)$, συνάρτηση του χρόνου t (min) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 5h στους $100^\circ C$ (χρόνος προθέρμανσης 40min)

Πίνακας 6.2-24: $\ln[(C-C_e)/(C_0-C_e)]$ ως προς το χρόνο t (min), για προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 5h στους 100°C (χρόνος προθέρμανσης 40min)

t (min)	0,1125 N	0,225 N	0,45 N	0,9 N	1,8 N	3,6 N
0	-0,06857	-0,05477	-0,17722	-0,24897	-0,23775	-0,2318
10	-0,31947	-0,3468	-0,47266	-0,53269	-0,49436	-0,61054
20	-0,40129	-0,55167	-0,58163	-0,62216	-0,60508	-0,79271
30	-0,59046	-0,74671	-0,78094	-0,74577	-0,72542	-0,96472
40	-0,71172	-0,80099	-0,83391	-0,84878	-0,83577	-1,13512
50	-0,89426	-0,98152	-0,91799	-0,94976	-0,9235	-1,31829
60	-0,94722	-1,01019	-1,12586	-1,09114	-1,06794	-1,43285
70	-0,9666	-1,22139	-1,15388	-1,16888	-1,14373	-1,60547
80	-1,00993	-1,20198	-1,25147	-1,38397	-1,30607	-1,80701
90	-1,23855	-1,40752	-1,37884	-1,4564	-1,40655	-1,90532
100	-1,39086	-1,51982	-1,6067	-1,61535	-1,51459	-2,069
110	-1,39086	-1,72423	-1,55524	-1,62691	-1,60504	-2,24788
120	-1,43677	-1,69759	-1,88605	-1,86645	-1,81993	-2,41832
130	-1,95957	-1,86304	-1,95843	-2,03198	-2,11726	-2,70893
140	-2,43533	-1,94041	-2,25156	-2,24473	-2,14108	-2,90432
150	-2,42126	-2,24344	-2,25156	-2,52478	-2,46325	-3,20402
160	-2,13211	-2,28042	-2,5058	-2,91515	-2,71597	-3,26402
170	-2,30283	-2,52455	-3,13908	-3,08297	-3,01296	-3,94671
180	-2,49367	-3,35705	-3,4446	-3,67809	-3,5158	-4,50602
190	-4,01243	-4,84387	-4,89574	-4,96144	-4,84418	-6,91468

C_e (mg/L)	3,5721	2,0041	2,2491	2,254	2,38385	0,4116
C₀ (mg/L)	7,60207	7,19674	8,38679	8,82274	8,56237	8,87
k (min⁻¹)	0,0153	0,0170	0,0180	0,0187	0,0182	0,0242



Σχήμα 6.2-24: $\ln[(C-C_e)/(C_o-C_e)]$ συνάρτησι του t (min) για προνιδι πεύκου προκατεργασμένο με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 5h στους $100^\circ C$ (χρόνος προθέρμανσης 40min)

Για τις διάφορες προεπεξεργασίες στις 5h οι εξισώσεις έχουν ως εξής:

H_2SO_4 (N)	k (min^{-1})	R^2
0,1125N	0,0153	0,8862
0,225N	0,017	0,8348
0,45N	0,018	0,8627
0,9N	0,0187	0,8782
1,8N	0,0182	0,8777
3,6N	0,0242	0,8403

6.3 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων Ισόθερμων

Για καθένα από τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικά μέσα (ανάλογα με τις συνθήκες προκατεργασίας), παρατίθενται πίνακες με τα πειραματικά δεδομένα των συγκεντρώσεων κάθε διαλύματος: αρχικής συγκέντρωσης C_0 και συγκέντρωσης ισορροπίας C_e , καθώς και με τις τιμές των παραμέτρων q , $\log q$ και $\log C_e$, οι οποίες υπολογίζονται στο φύλλο Excel.

Ακολουθούν πίνακες με τις τιμές των σταθερών K_F και n της ισόθερμης Freundlich, όπως προκύπτουν από τους υπολογισμούς, και γραφήματα του λογάριθμου της ποσότητας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου $\log q$, συναρτήσει του λογάριθμου της συγκέντρωσης του διαλύματος σε ισορροπία $\log C_e$.

Στη συνέχεια για κάθε σειρά προκατεργασίας, οι τιμές των σταθερών αυτών τοποθετούνται σε συγκεντρωτικούς πίνακες και κατασκευάζονται διαγράμματα της παραμέτρου K_F και n συναρτήσει της ποσότητας H_2SO_4 (N).

Πίνακας 6.3-1: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμός των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L)

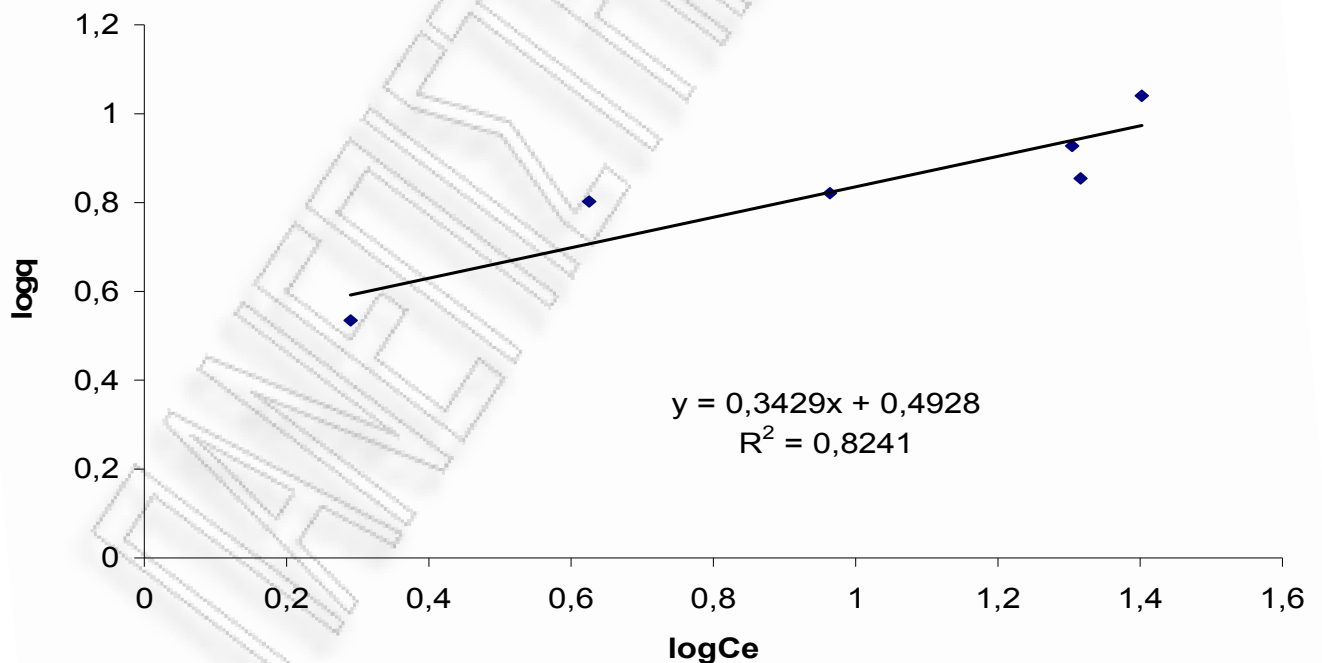
C_0 (mg/L)	69,15	54,00	49,30	35,70	29,60	15,65	51,05	47,45	49,05	49,15	48,65	46,50
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	25,25	20,15	20,70	9,20	4,22	1,95	30,30	23,55	17,65	13,95	12,65	5,58
q (mg/g)	10,98	8,46	7,15	6,63	6,35	3,43	20,75	11,95	10,47	8,80	6,00	5,12
$\log C_e$	1,402	1,304	1,316	0,964	0,625	0,29	1,481	1,372	1,247	1,145	1,102	0,746
$\log q$	1,040	0,927	0,854	0,821	0,802	0,535	1,317	1,077	1,020	0,944	0,778	0,709

$C_0=15-75$ mg/L
 $m/V=4$ g/L

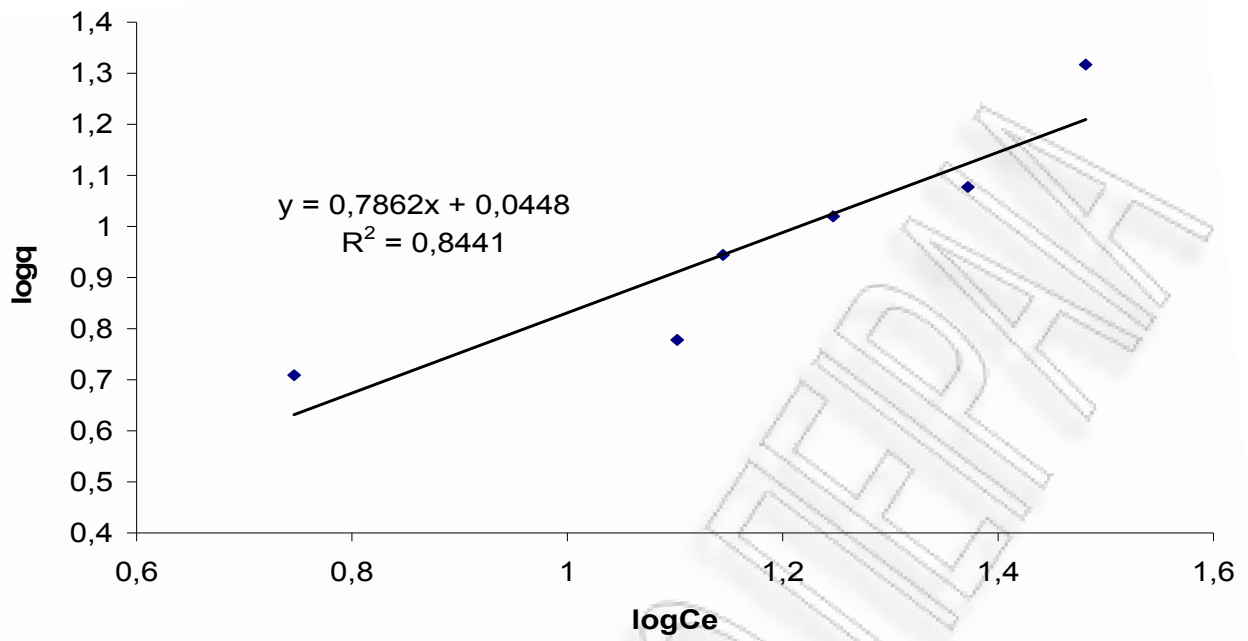
$\log K_F$	0,4928
$1/n$	0,3429
K_F	3,1105
n	2,9165
R	0,9078
R^2	0,8241

$C_0=49$ mg/L
 $m/V=1-8$ g/L

$\log K_F$	0,0448
$1/n$	0,7862
K_F	1,1087
n	1,2719
R	0,9187
R^2	0,8441



Σχήμα 6.3-1: $\log q$ συναρτήσεως του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L).



Σχήμα 6.3-2: $\log q$ συναρτήσει του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου απροκατέργαστο ($C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g).

Πίνακας 6.3-2 : Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,1125N H₂SO₄ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

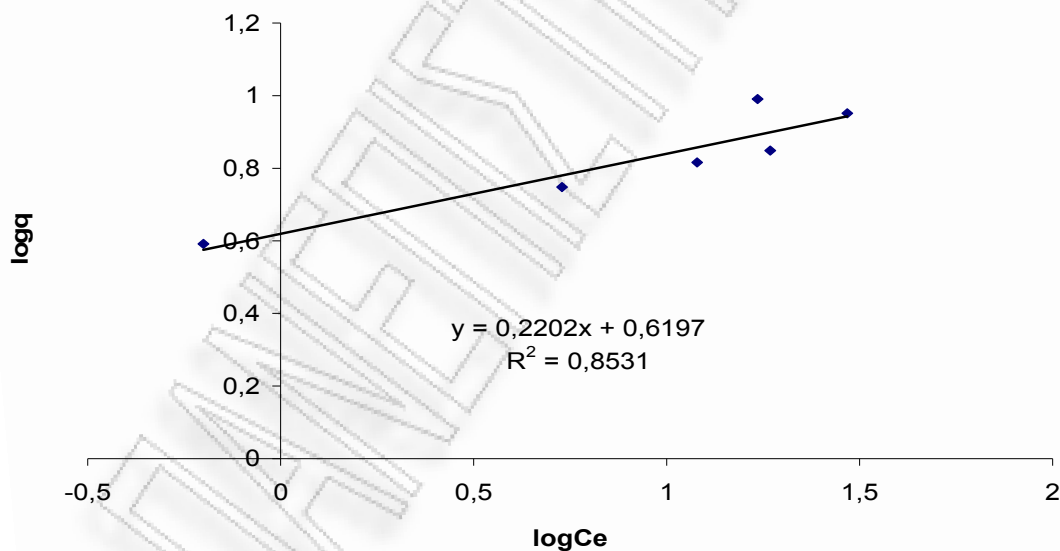
C₀ (mg/L)	65,15	56,35	46,80	38,20	27,75	16,23	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	52,70
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	29,40	17,20	18,55	12,00	5,36	0,63	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	2,45
q (mg/g)	8,94	9,79	7,06	6,55	5,60	3,90	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	6,28
logC_e	1,468	1,236	1,268	1,079	0,729	-0,2	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	0,388
logq	0,951	0,991	0,849	0,816	0,748	0,592	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,798

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

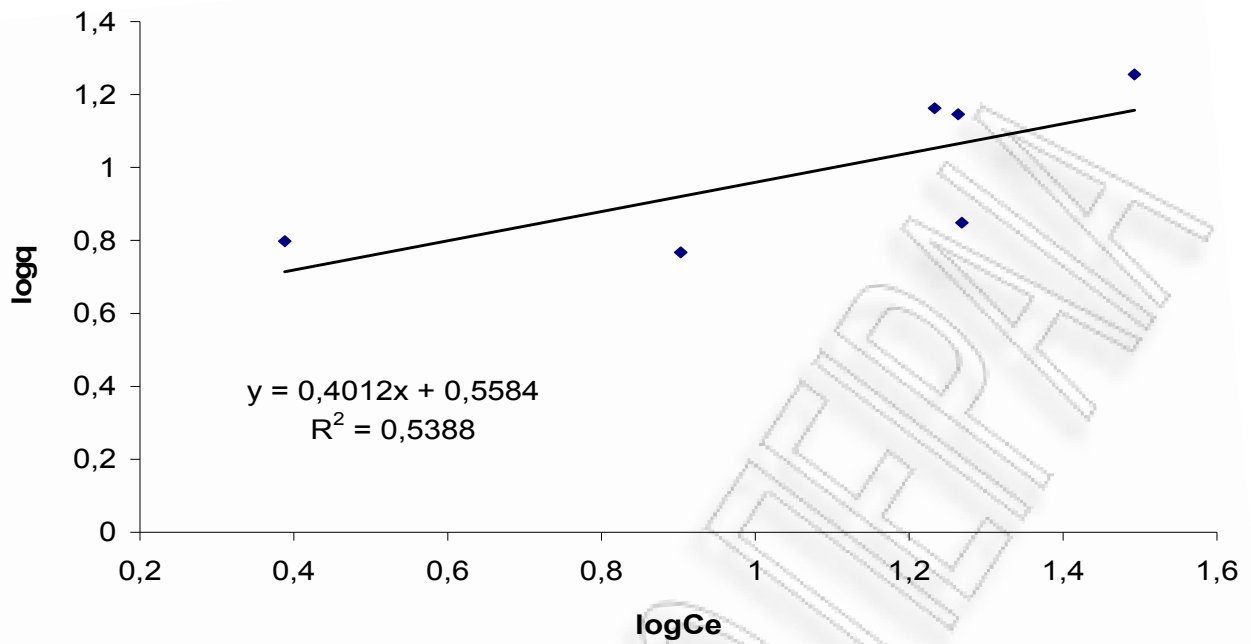
logK_F	0,6197
1/n	0,2202
K_F	4,1656
n	4,5419
R	0,9236
R²	0,8531

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,5584
1/n	0,4012
K_F	3,6175
n	2,4925
R	0,7341
R²	0,5388



Σχήμα 6.3-3: logq συναρτήσεϊ του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,1125N H₂SO₄ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75mg/L, m/V=4g/L).



Σχήμα 6.3-4: $\log q$ συναρτήσει του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $0,1125\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min , $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-3: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,225N H₂SO₄ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

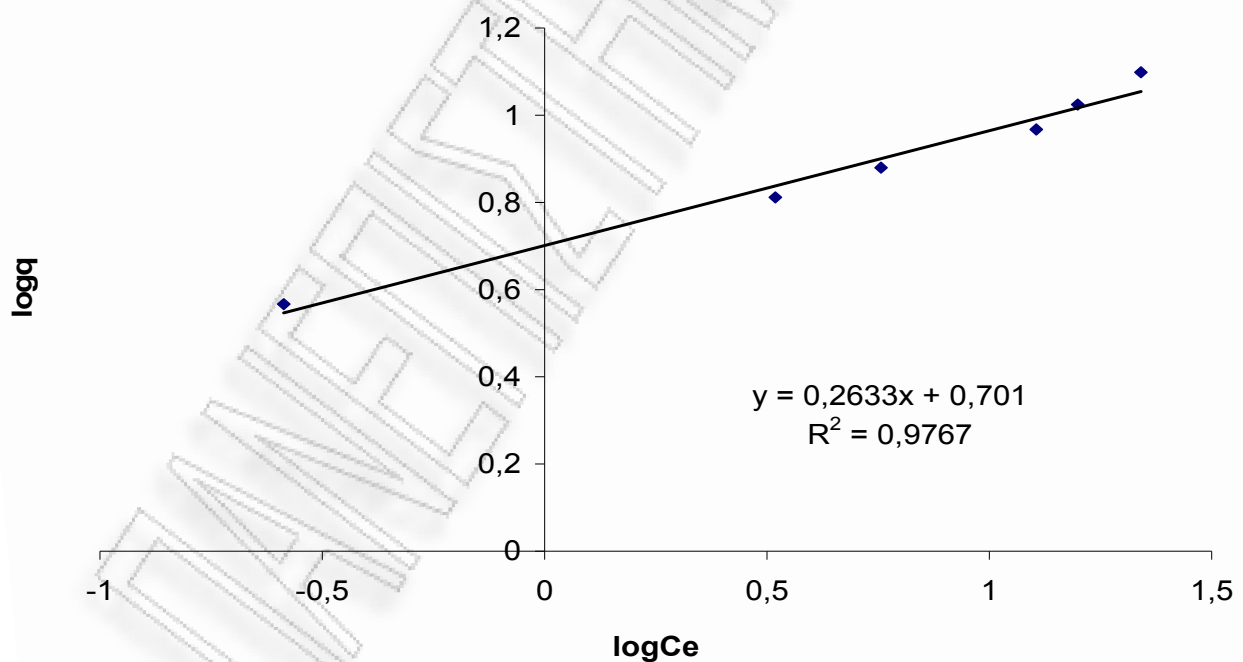
C₀ (mg/L)	72,05	58,10	49,85	36,00	29,20	15,00	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	43,05
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	21,90	15,80	12,75	5,71	3,30	0,26	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	4,13
q (mg/g)	12,54	10,58	9,28	7,57	6,48	3,69	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	4,87
logCe						-						
	1,340	1,199	1,106	0,756	0,519	0,587	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	0,616
logq	1,098	1,024	0,967	0,879	0,811	0,566	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,687

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

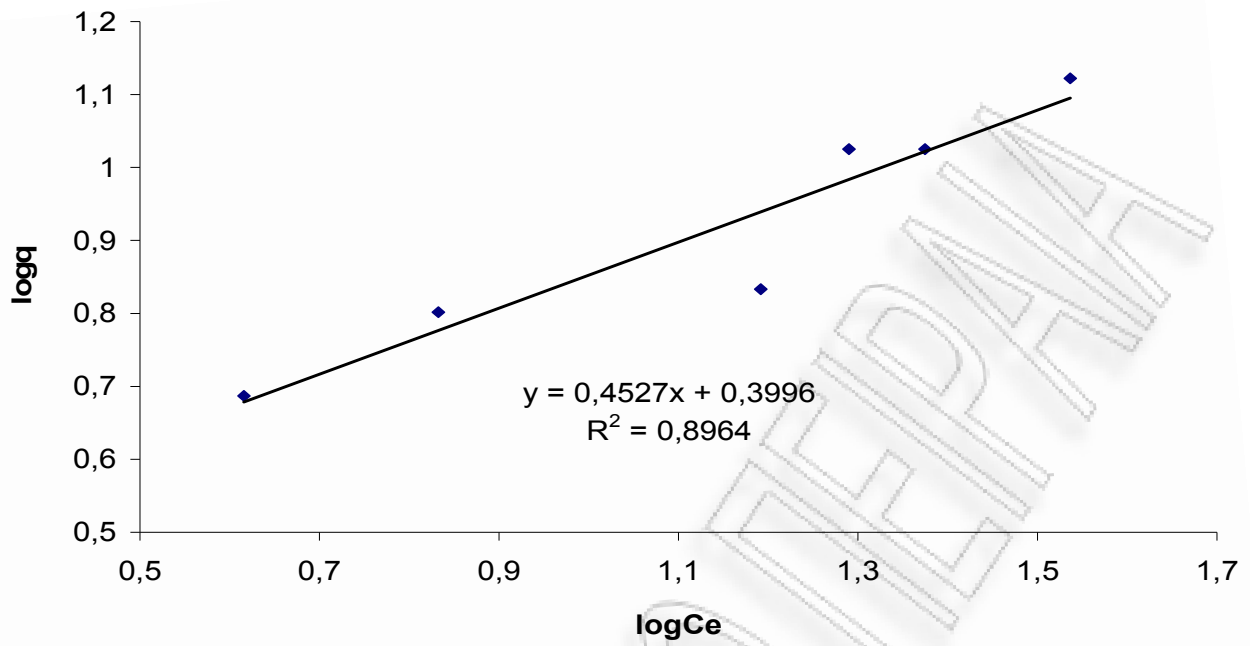
logK_F	0,7010
1/n	0,2633
K_F	5,0232
n	3,7975
R	0,9883
R²	0,9767

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,3996
1/n	0,4527
K_F	2,5094
n	2,2088
R	0,9468
R²	0,8964



Σχήμα 6.3-5: logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,225N H₂SO₄ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-6: $\log q$ συναρτήσεϊ του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $0,225\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-4: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,45N H₂SO₄ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

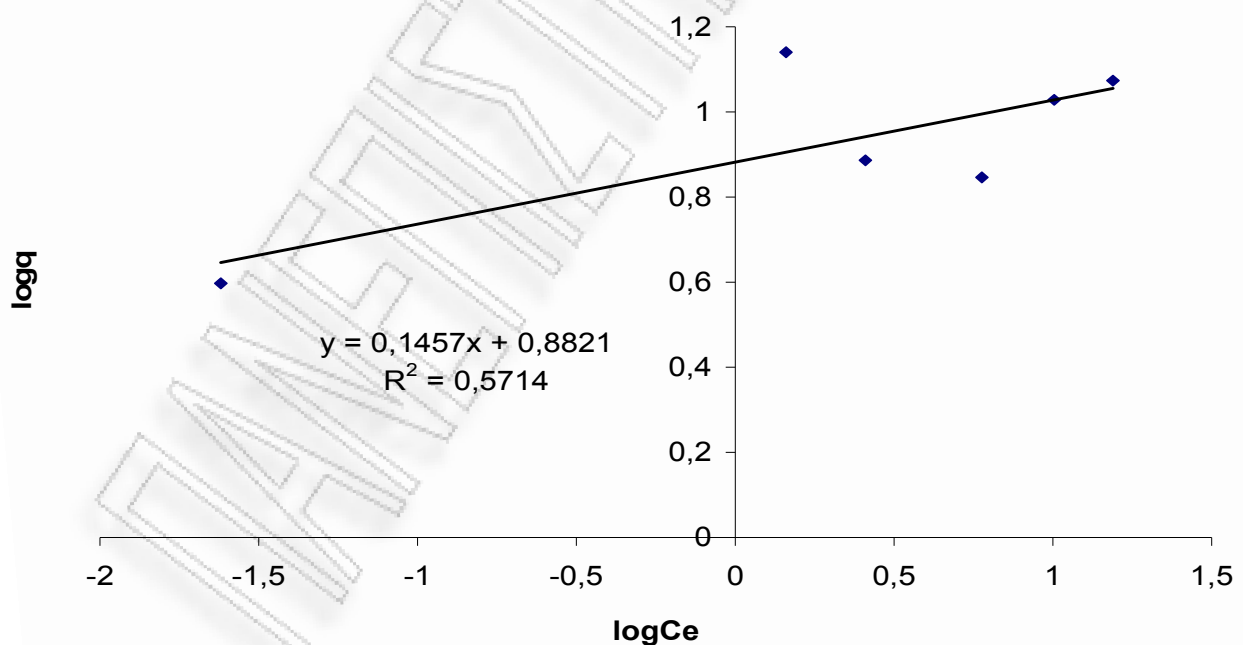
C₀ (mg/L)	62,85	52,80	56,70	34,05	33,35	15,85	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	46,85
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	15,45	10,10	1,45	5,98	2,57	0,02	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	1,24
q (mg/g)	11,85	10,68	13,81	7,02	7,70	3,96	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	5,70
logC_e	1,189	1,004	0,160	0,777	0,410	-1,62	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	0,093
logq	1,074	1,028	1,140	0,846	0,886	0,597	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,756

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

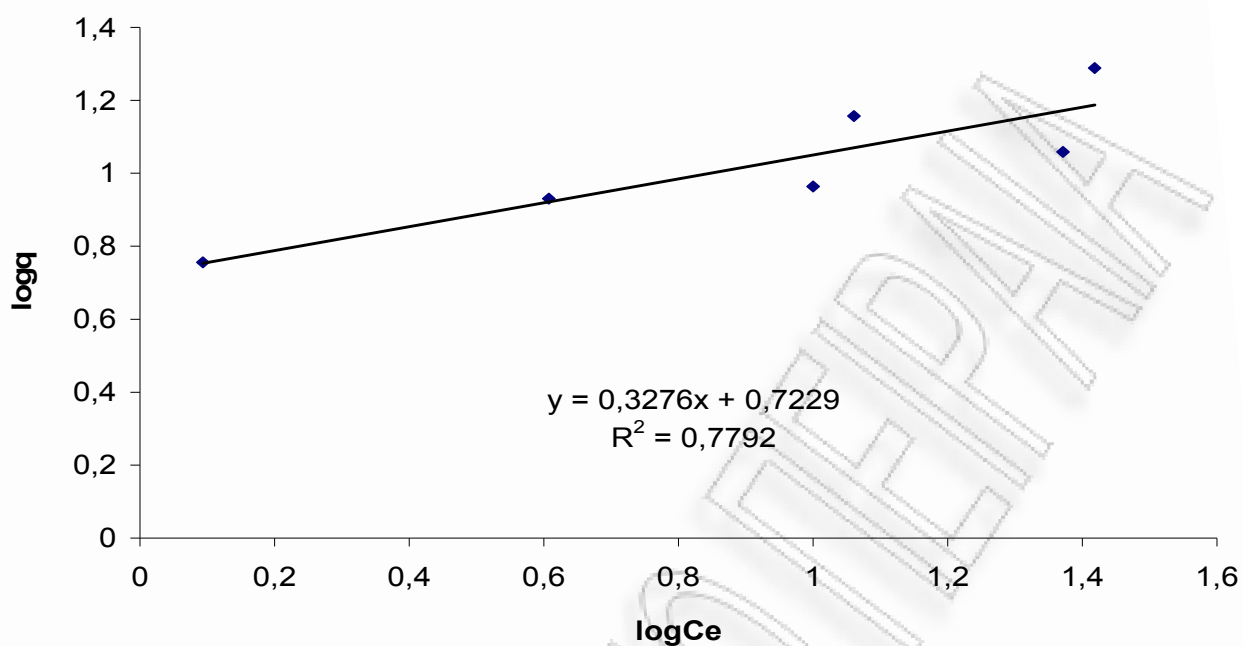
logK_F	0,8821
1/n	0,1457
K_F	7,6220
n	6,8646
R	0,7559
R²	0,5714

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,7229
1/n	0,3276
K_F	5,2830
n	3,0529
R	0,8827
R²	0,7792



Σχήμα 6.3-7: logq συναρτήσεϊ του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,45N H₂SO₄ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-8: log q συναρτήσσει του log C_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,45N H₂SO₄ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=49 mg/L, m/V=1-8 g/L).

Πίνακας 6.3-5: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 1,8N H₂SO₄ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

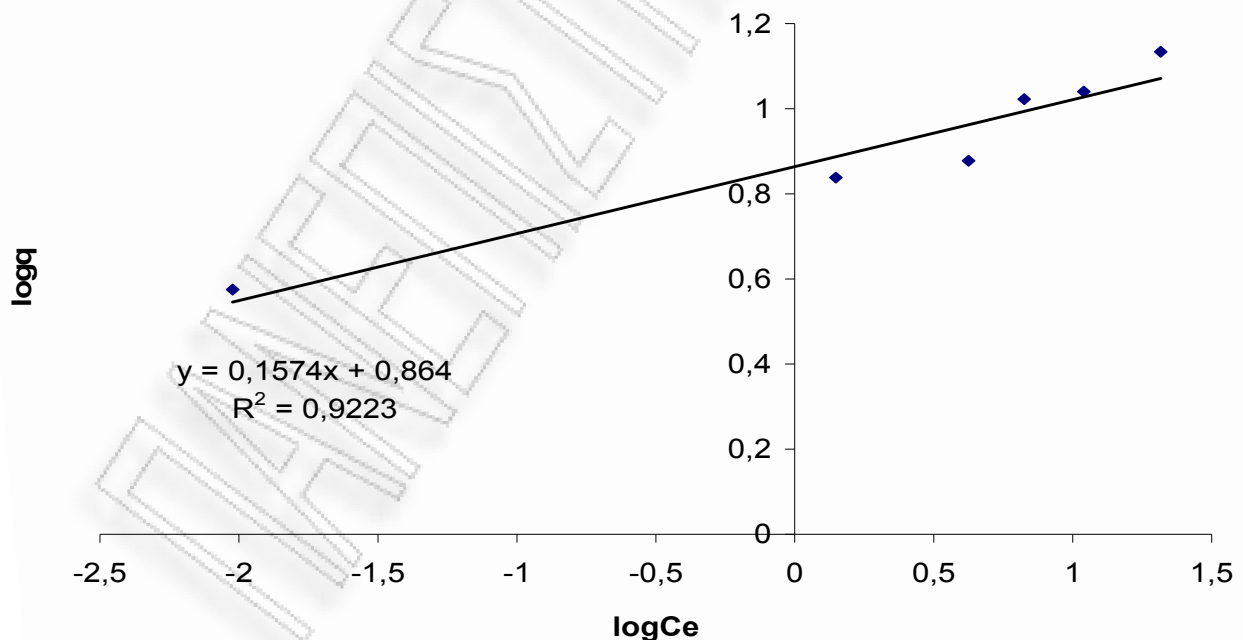
C₀ (mg/L)	75,15	54,85	48,80	34,40	28,95	15,05	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	46,20
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	20,70	10,95	6,69	4,22	1,41	0,01	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	1,67
q (mg/g)	13,61	10,98	10,53	7,55	6,89	3,76	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	5,57
logC_e	1,316	1,039	0,825	0,625	0,148	-2,022	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	0,221
logq	1,134	1,040	1,022	0,878	0,838	0,575	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,746

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

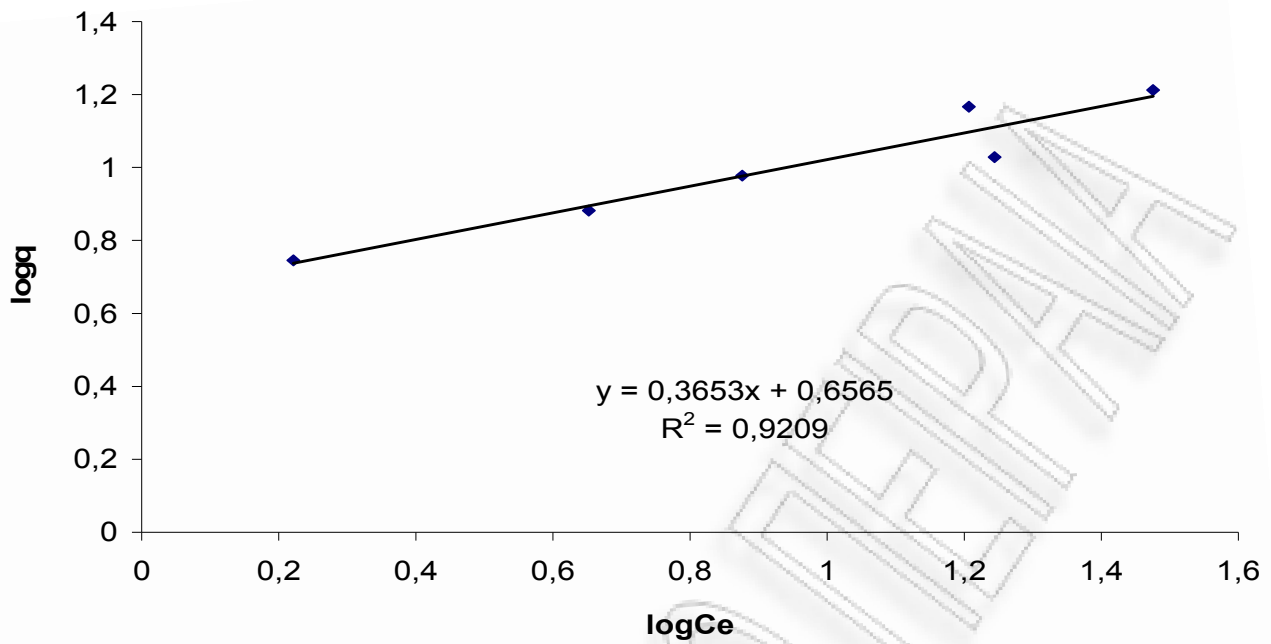
logK_F	0,8640
1/n	0,1574
K_F	7,3109
n	6,3547
R	0,9604
R²	0,9223

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,6565
1/n	0,3653
K_F	4,5345
n	2,7373
R	0,9596
R²	0,9209



Σχήμα 6.3-9: logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 1,8N H₂SO₄ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-10: logq συναρτήσεσι του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 1,8N H₂SO₄ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=49 mg/L, m/V=1-8 g/L).

Πίνακας 6.3-6: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 3,6N H₂SO₄ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

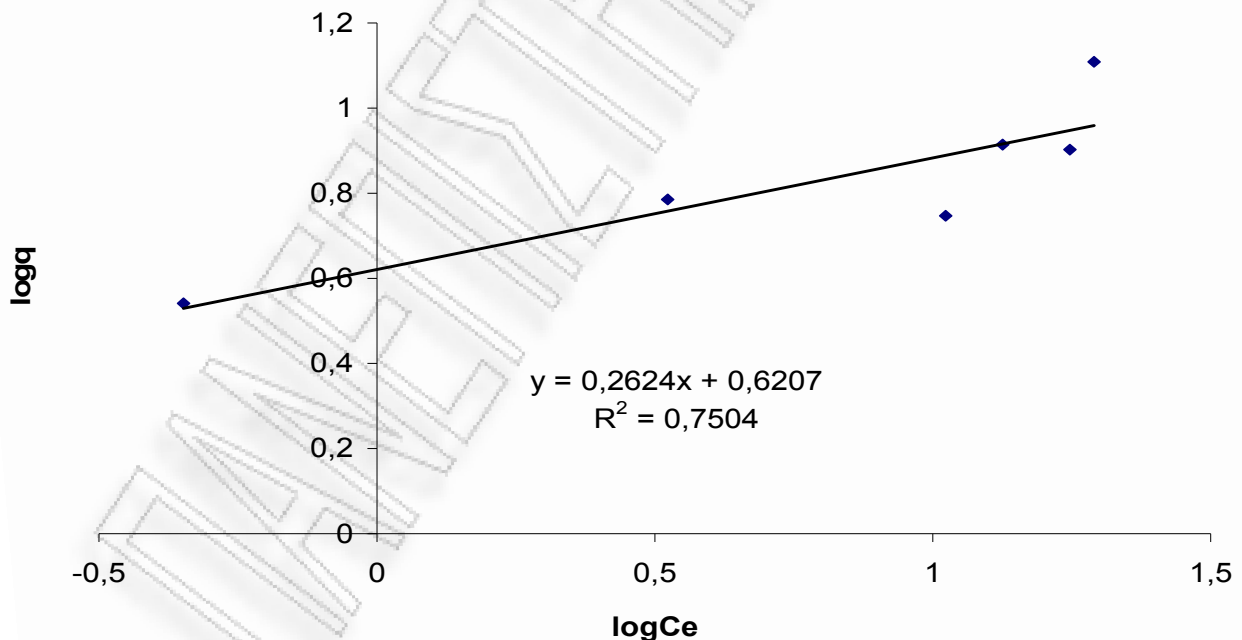
C₀ (mg/L)	70,90	49,60	46,20	32,90	27,75	14,35	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	43,70
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	19,50	17,65	13,35	10,55	3,34	0,45	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	3,55
q (mg/g)	12,85	7,99	8,21	5,59	6,10	3,48	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	5,02
logC_e	1,290	1,247	1,125	1,023	0,523	-0,348	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	0,550
logq	1,109	0,902	0,914	0,747	0,786	0,541	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,701

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

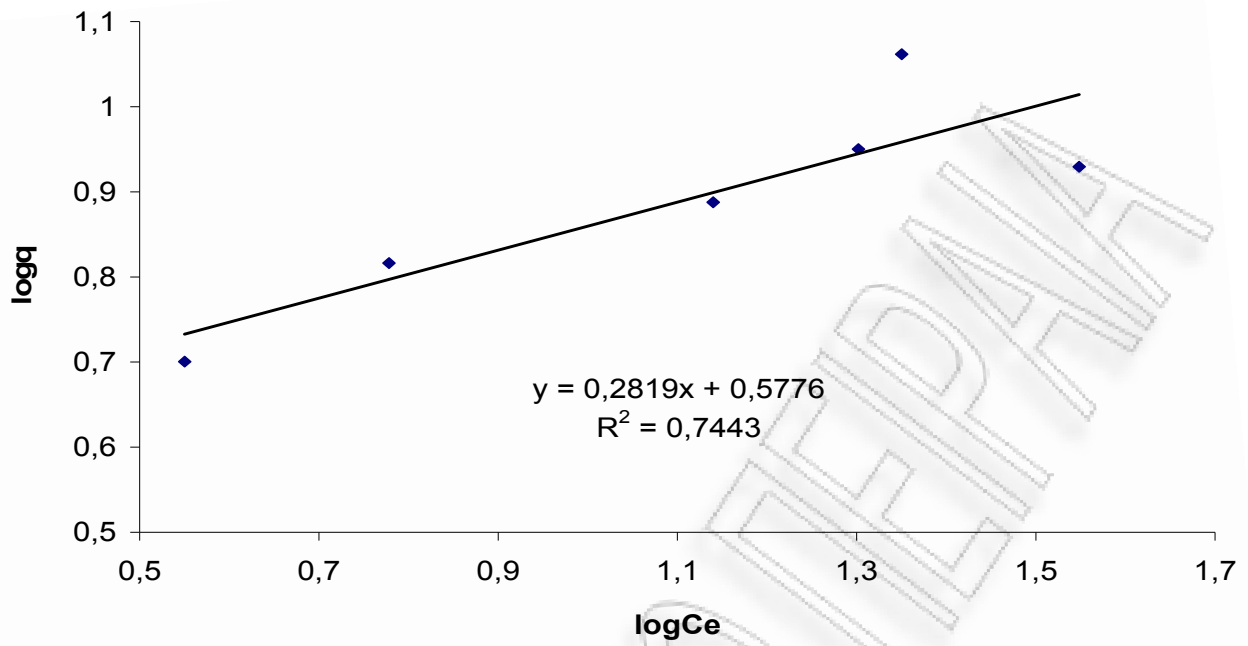
logK_F	0,6207
1/n	0,2624
K_F	4,1754
n	3,8112
R	0,8663
R²	0,7504

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,5776
1/n	0,2819
K_F	3,7810
n	3,5467
R	0,8628
R²	0,7443



Σχήμα 6.3-11: logq συνάρτησι του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 3,6N H₂SO₄ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-12: $\log q$ συναρτήσει του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $3,6\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 30min (χρόνος προθέρμανσης 40min , $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-7: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,225N H₂SO₄ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

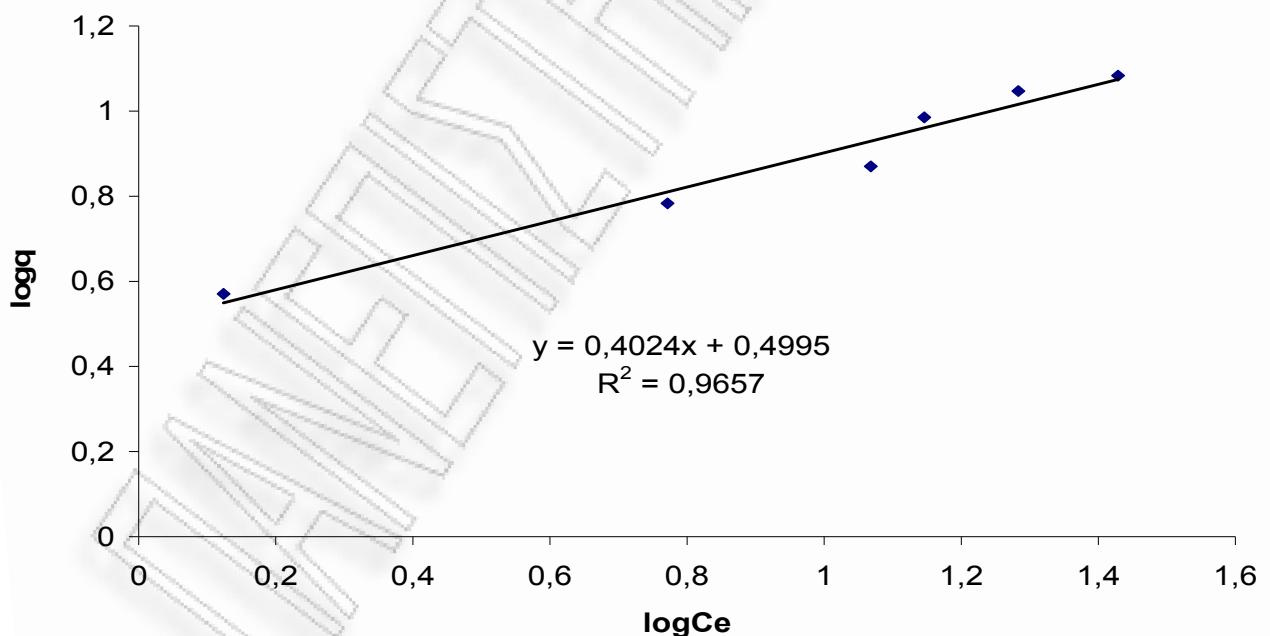
C₀ (mg/L)	75,30	63,80	52,70	41,35	30,20	16,20	59,50	60,80	58,20	55,45	58,95	58,25
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	26,85	19,20	14,00	11,70	5,91	1,33	34,90	24,00	21,05	12,15	10,85	6,70
q (mg/g)	12,11	11,15	9,68	7,41	6,07	3,72	24,60	18,40	12,38	10,83	8,02	6,44
logC_e	1,429	1,283	1,146	1,068	0,772	0,124	1,543	1,380	1,323	1,085	1,035	0,826
logq	1,083	1,047	0,986	0,87	0,783	0,570	1,391	1,265	1,093	1,034	0,904	0,809

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

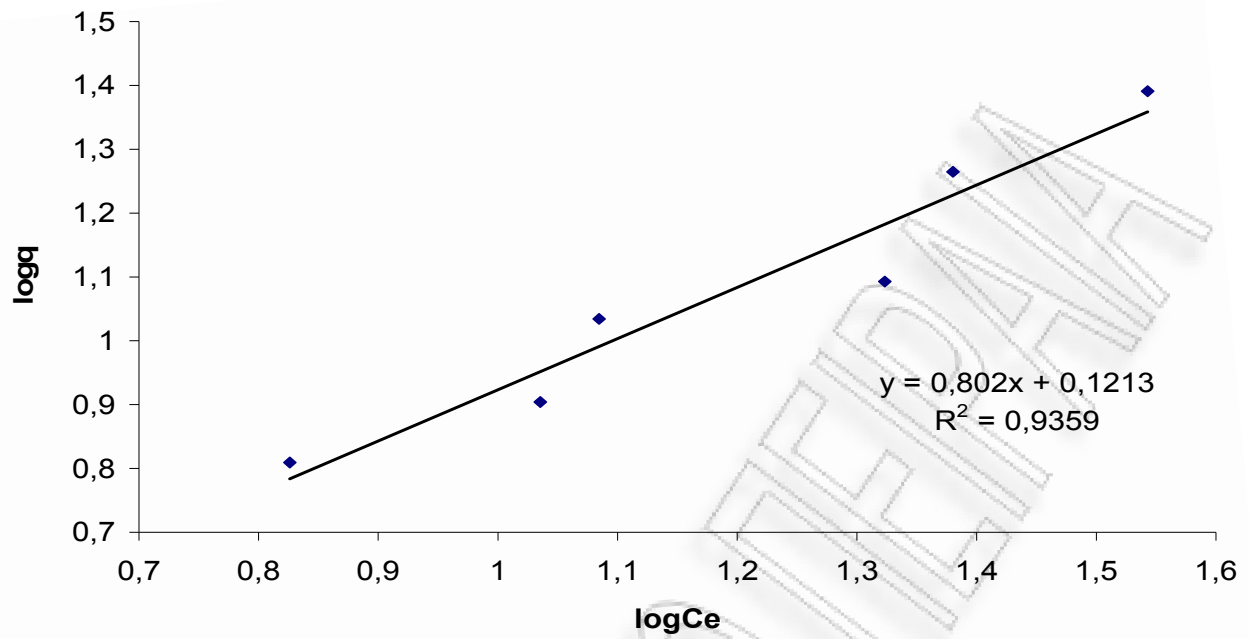
logK_F	0,4995
1/n	0,4024
K_F	3,1587
n	2,4852
R	0,9827
R²	0,9657

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,1213
1/n	0,8020
K_F	1,3223
n	1,2469
R	0,9674
R²	0,9359



Σχήμα 6.3-13: $\log q$ συναρτήσεϊ του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,225N H₂SO₄ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-14: $\log a$ συναρτήσει του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $0,225\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-8: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,45N H₂SO₄ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

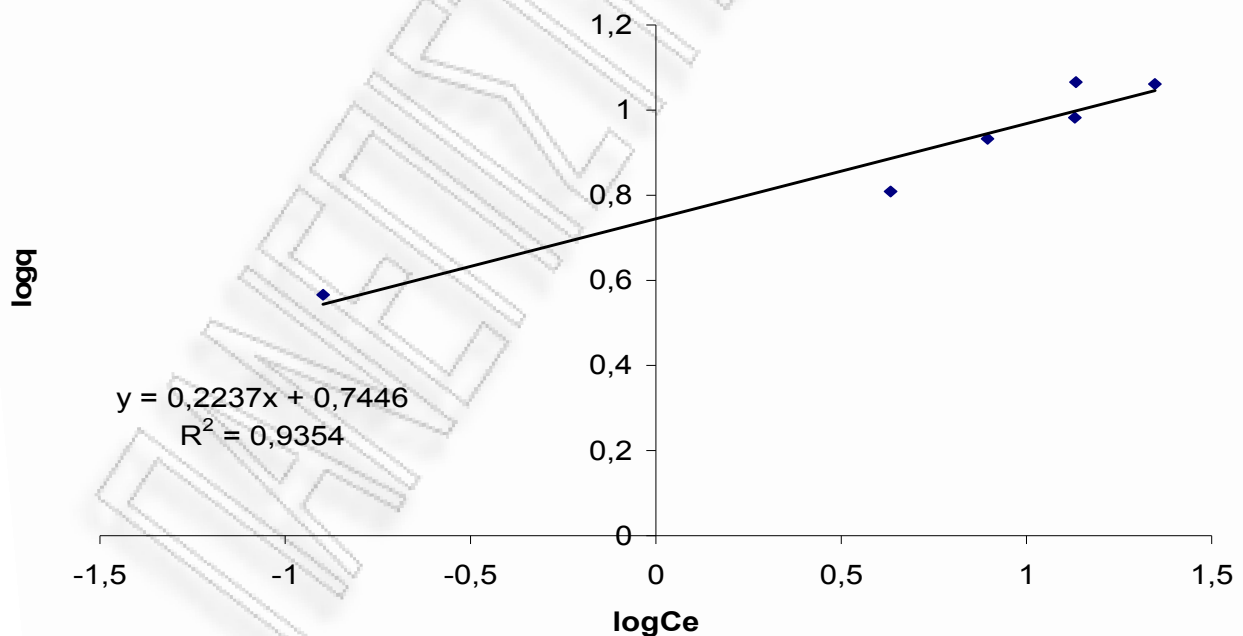
C₀ (mg/L)	68,25	60,15	51,90	42,10	30,05	14,85	53,05	56,75	49,15	52,15	52,60	53,75
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	22,20	13,60	13,50	7,85	4,30	0,13	31,80	20,95	16,35	9,90	4,88	2,58
q (mg/g)	11,51	11,64	9,60	8,56	6,44	3,68	21,25	17,90	10,93	10,56	7,28	6,40
logC_e	1,346	1,134	1,130	0,895	0,633	-0,898	1,502	1,321	1,214	0,996	0,688	0,412
logq	1,061	1,066	0,982	0,933	0,809	0,566	1,327	1,253	1,039	1,024	0,862	0,806

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

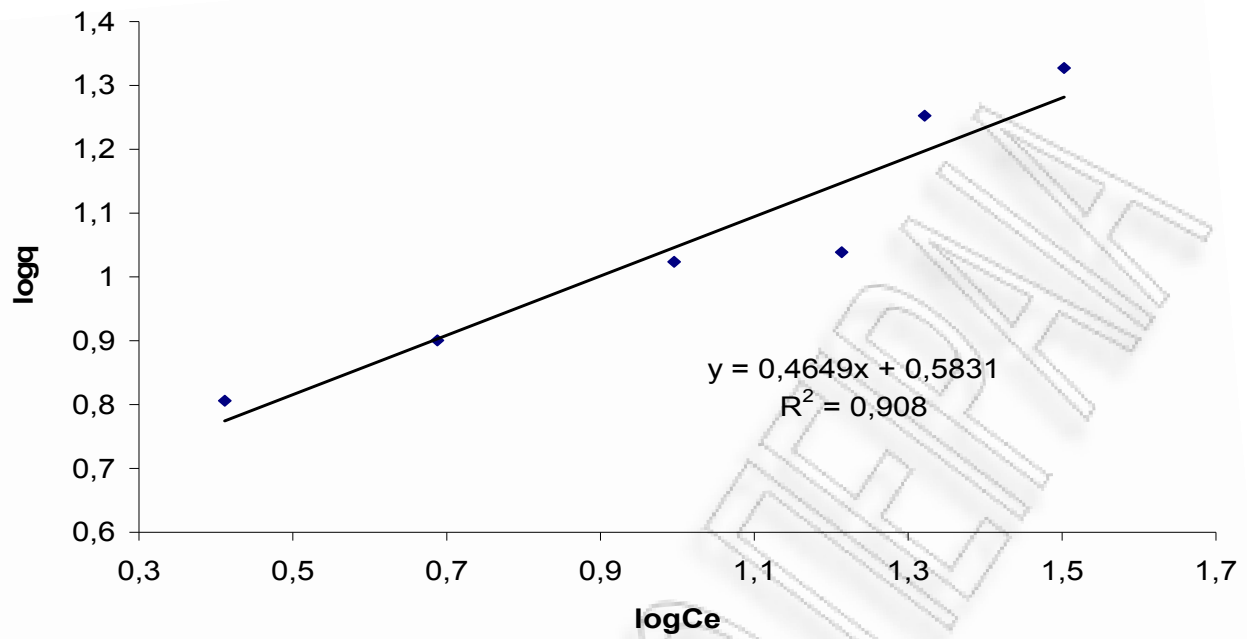
logK_F	0,7446
1/n	0,2237
K_F	5,5545
n	4,4700
R	0,9671
R²	0,9354

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,5831
1/n	0,4649
K_F	3,8288
n	2,1510
R	0,9529
R²	0,9080



Σχήμα 6.3-15: logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,45N H₂SO₄ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-16: $\log a$ συναρτήσεϊ του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $0,45\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-9: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,9N H₂SO₄ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

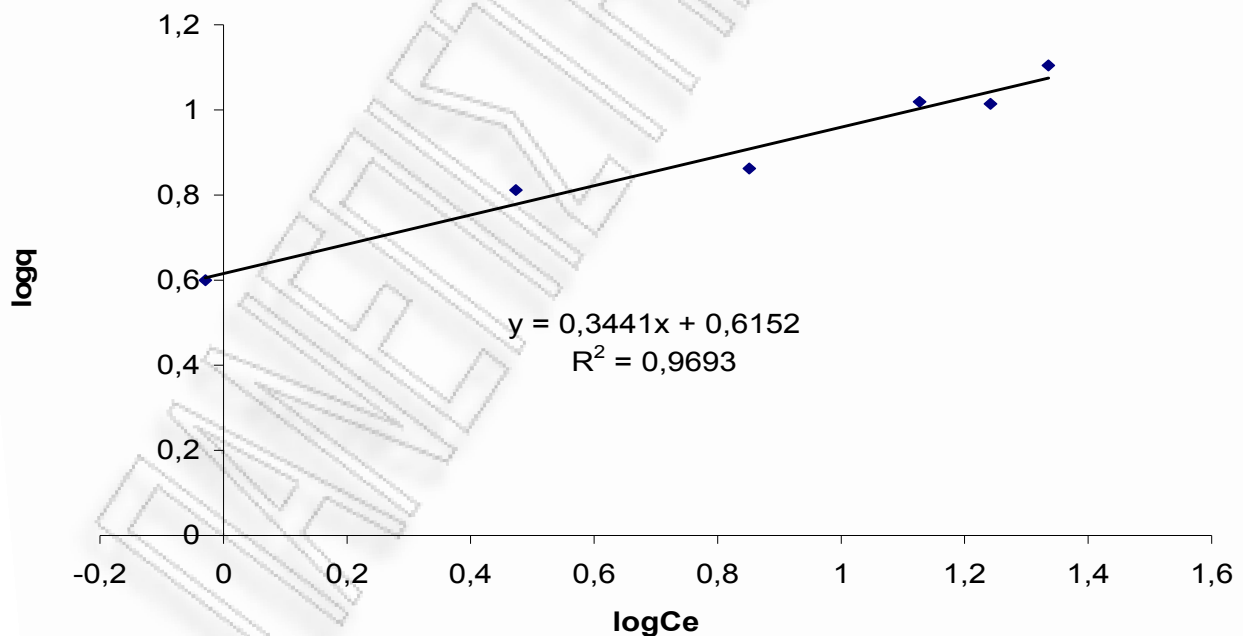
C₀ (mg/L)	72,55	58,80	55,20	36,25	28,90	16,85	49,80	58,10	56,60	54,45	54,30
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	8
C_e (mg/L)	21,65	17,45	13,40	7,10	2,98	0,94	35,20	25,45	21,25	12,45	4,60
q (mg/g)	12,73	10,34	10,45	7,29	6,48	3,98	14,60	16,33	11,78	10,50	6,21
logC_e	1,335	1,242	1,127	0,851	0,473	-0,029	1,547	1,406	1,327	1,095	0,662
logq	1,105	1,014	1,019	0,863	0,812	0,600	1,164	1,213	1,071	1,021	0,793

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

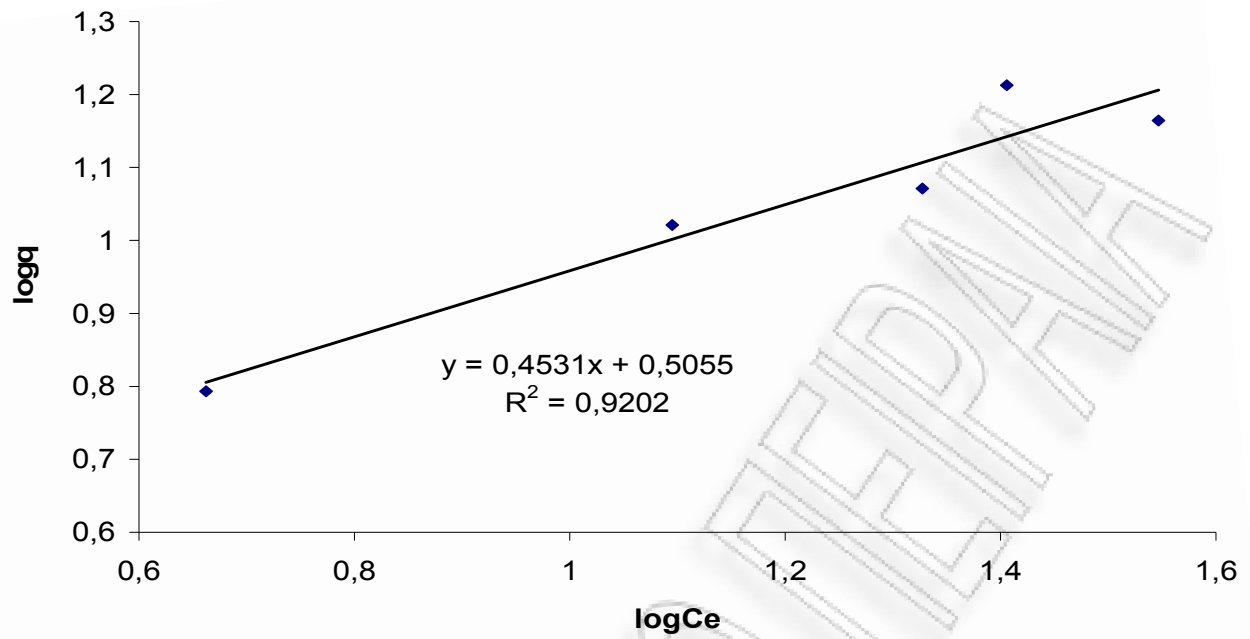
logK_F	0,6152
1/n	0,3441
K_F	4,1233
n	2,9058
R	0,9845
R²	0,9693

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,5055
1/n	0,4531
K_F	3,2029
n	2,2071
R	0,9593
R²	0,9202



Σχήμα 6.3-17: logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,9N H₂SO₄ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-18: $\log q$ συναρτήσει του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $0,9\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L).

Πίνακας 6.3-10: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 1,8N H₂SO₄ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

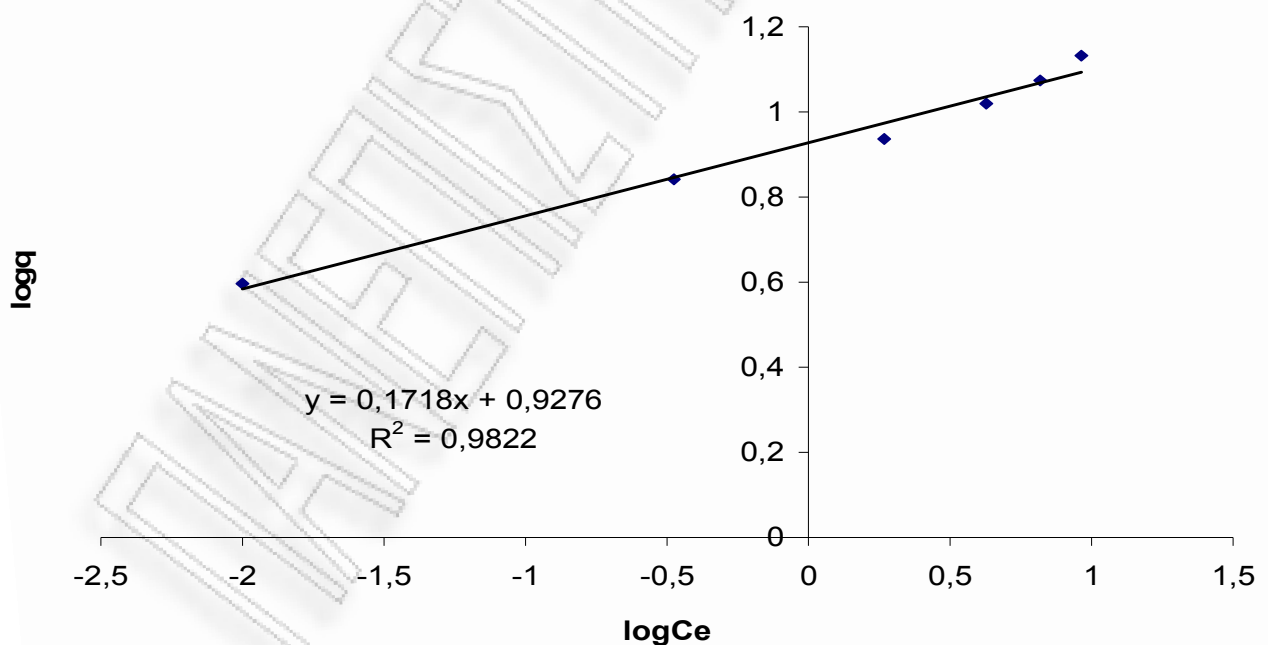
C₀ (mg/L)	63,45	54,00	46,10	36,40	28,10	15,80	42,30	46,70	45,55	46,40	46,20	45,00
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4		8
C_e (mg/L)	9,20	6,59	4,25	1,85	0,33	0,01	24,50	15,05	9,15	6,40	2,09	1,08
q (mg/g)	13,56	11,85	10,46	8,64	6,94	3,95	17,80	15,83	12,13	10,00	7,35	5,49
logC_e	0,964	0,819	0,628	0,267	-0,476	-2	1,389	1,178	0,961	0,806	0,319	0,031
logq	1,132	1,074	1,020	0,936	0,841	0,596	1,250	1,199	1,084	1	0,866	0,740

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

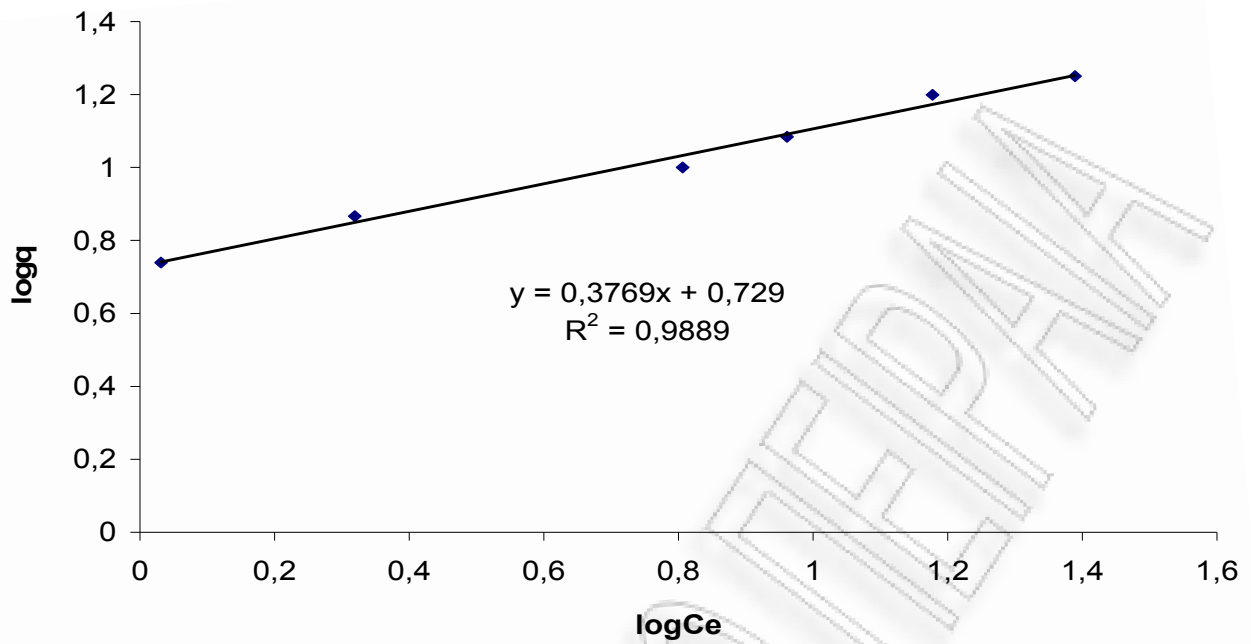
logK_F	0,9276
1/n	0,1718
K_F	8,4637
n	5,8207
R	0,9911
R²	0,9822

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,7290
1/n	0,3769
K_F	5,3579
n	2,6530
R	0,9944
R²	0,9889



Σχήμα 6.3-19: logq συναρτήσεϊ του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 1,8N H₂SO₄ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-20: $\log q$ συναρτήσει του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $1,8\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-11: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 3,6N H₂SO₄ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

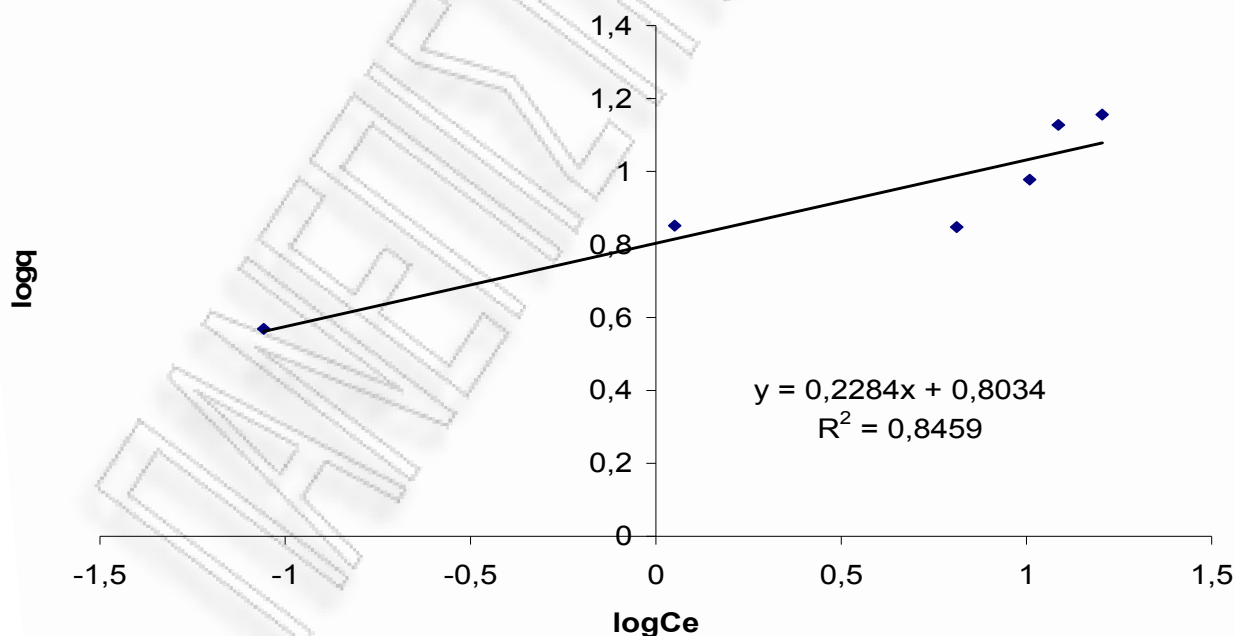
C₀ (mg/L)	73,30	65,90	48,20	34,65	29,55	14,90	47,45	50,30	49,05	52,90
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4
C_e (mg/L)	16,00	12,20	10,20	6,49	1,13	0,09	23,80	14,45	12,15	7,63
q (mg/g)	14,33	13,43	9,50	7,04	7,11	3,70	23,65	17,93	12,30	11,32
logC_e	1,204	1,086	1,009	0,812	0,051	-1,058	1,377	1,160	1,085	0,882
logq	1,156	1,128	0,978	0,848	0,852	0,569	1,374	1,253	1,090	1,054

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

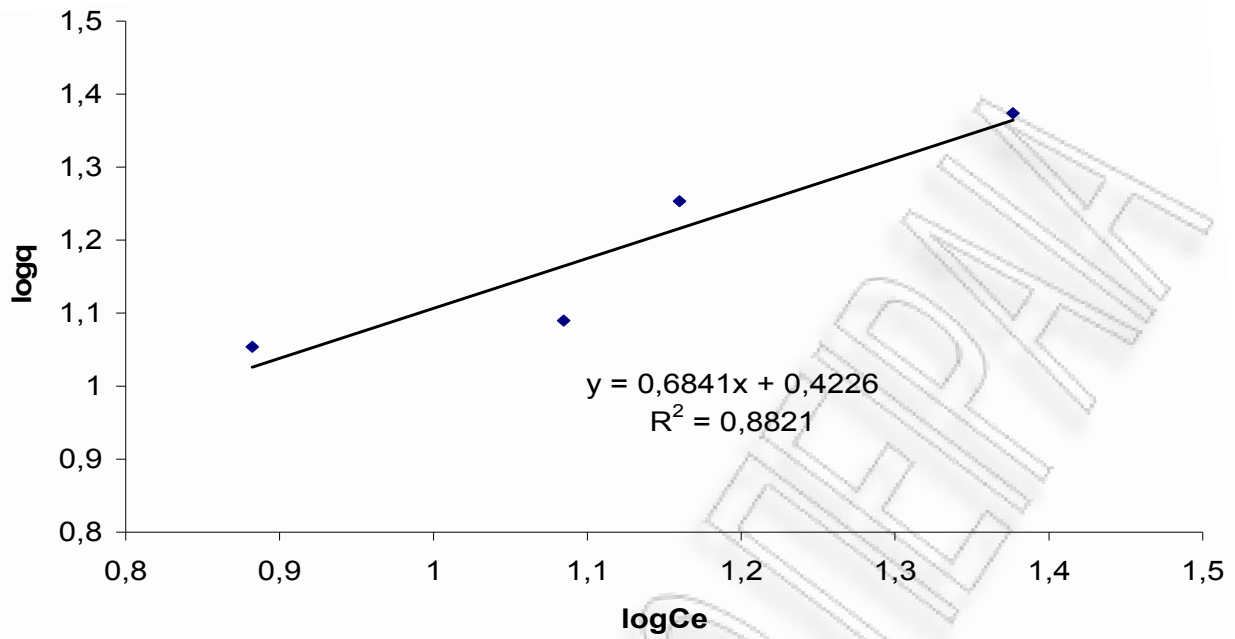
logK_F	0,8034
1/n	0,2284
K_F	6,3598
n	4,3787
R	0,9197
R²	0,8459

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,4226
1/n	0,6841
K_F	2,6459
n	1,4618
R	0,9392
R²	0,8821



Σχήμα 6.3-21: logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 3,6N H₂SO₄ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-22: $\log q$ συναρτήσει του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $3,6\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 2h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-12 : Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,225N H₂SO₄ για 3h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

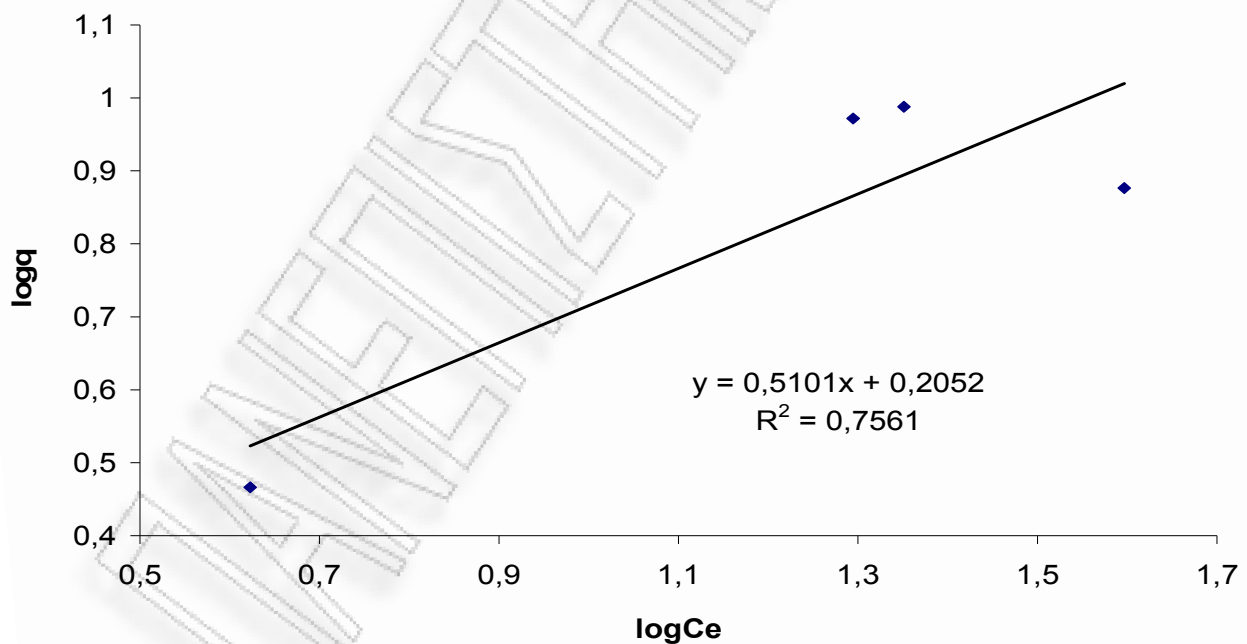
C₀ (mg/L)	69,60	61,35	57,20	15,90	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	55,00
m/V (g/L)	4	4	4	4	1	2	3	4		
C_e (mg/L)	39,51	22,45	19,70	4,20	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	16,70
q (mg/g)	7,52	9,73	9,38	2,93	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	4,79
logC_e	1,597	1,351	1,294	0,623	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	1,223
logq	0,876	0,988	0,972	0,466	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,680

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

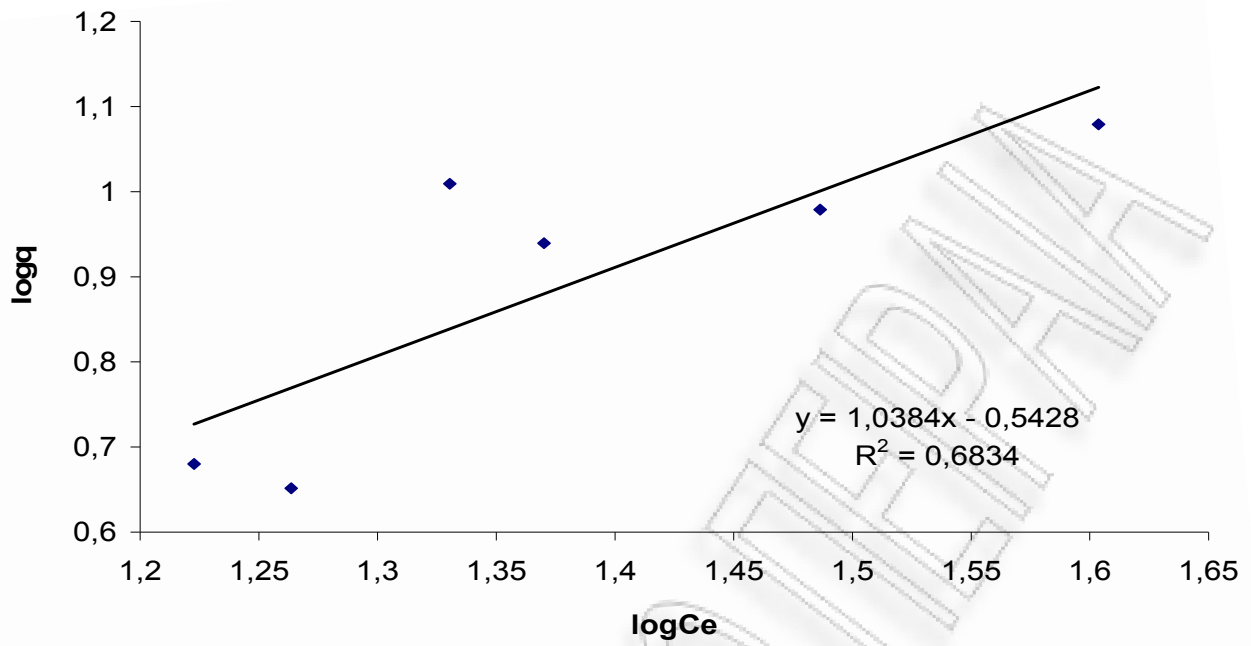
logK_F	0,2052
1/n	0,5101
K_F	1,6040
n	1,9603
R	0,8695
R²	0,7561

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	-0,5428
1/n	1,0384
K_F	0,2866
n	0,9630
R	0,8267
R²	0,6834



Σχήμα 6.3-23: logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,225N H₂SO₄ για 3h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-24: $\log q$ συναρτήσει του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $0,225\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 3h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-13: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,45N H₂SO₄ για 3h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

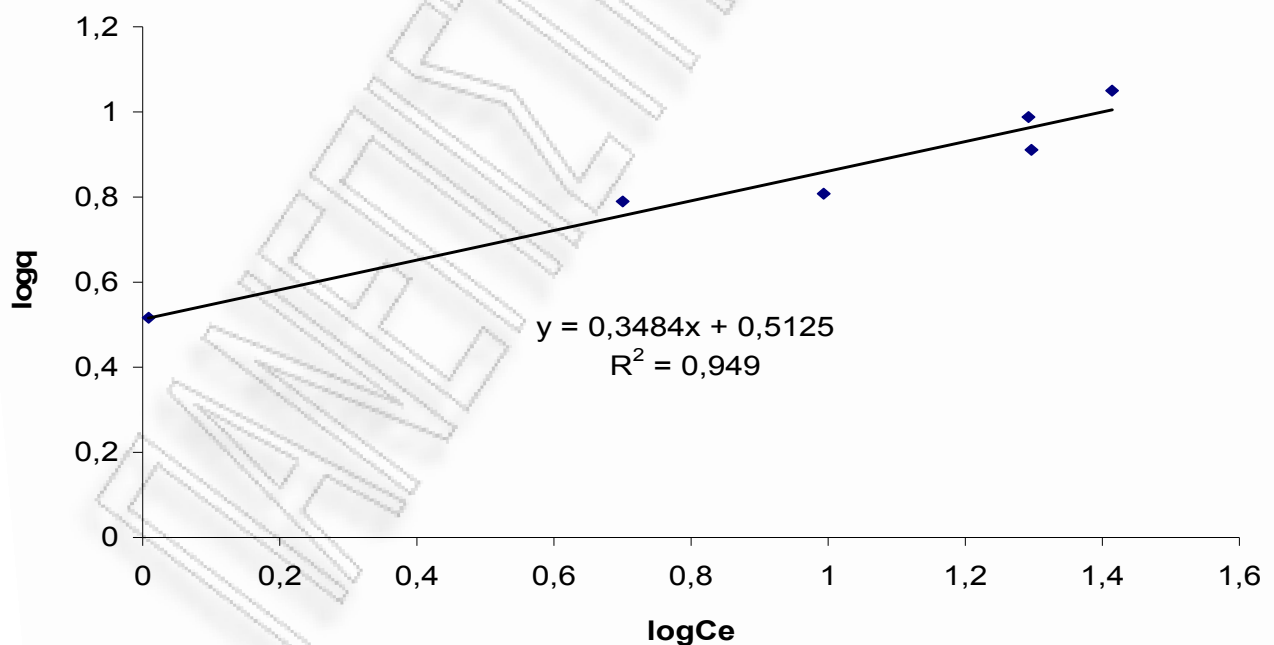
C₀ (mg/L)	70,85	58,50	52,40	35,55	29,65	14,15	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	49,70
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	25,95	19,60	19,80	9,85	5,02	1,02	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	5,59
q (mg/g)	11,23	9,73	8,15	6,43	6,16	3,28	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	5,51
logC_e	1,414	1,292	1,297	0,993	0,700	0,009	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	0,747
logq	1,050	0,988	0,911	0,808	0,789	0,516	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,741

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

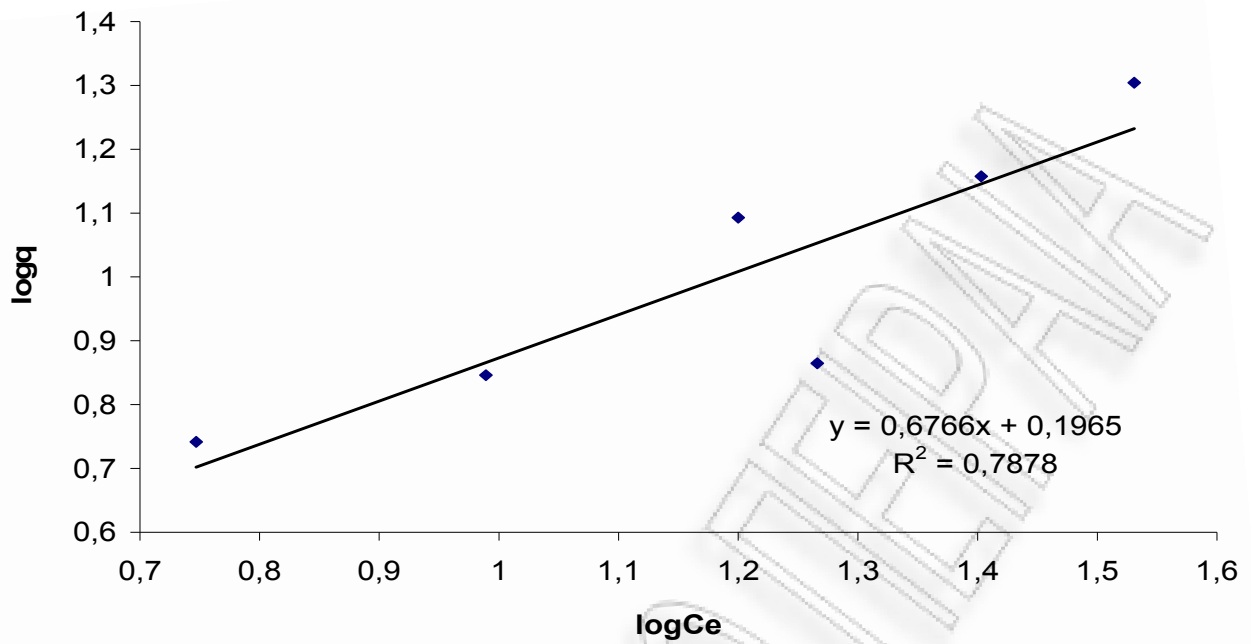
logK_F	0,5125
1/n	0,3484
K_F	3,2548
n	2,8704
R	0,9742
R²	0,9490

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,1965
1/n	0,6766
K_F	1,5722
n	1,4780
R	0,8876
R²	0,7878



Σχήμα 6.3-25: logq συνάρτησι του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,45N H₂SO₄ για 3h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-26: $\log q$ συναρτήσει του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $0,45\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 3h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-14: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,9N H₂SO₄ για 3h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

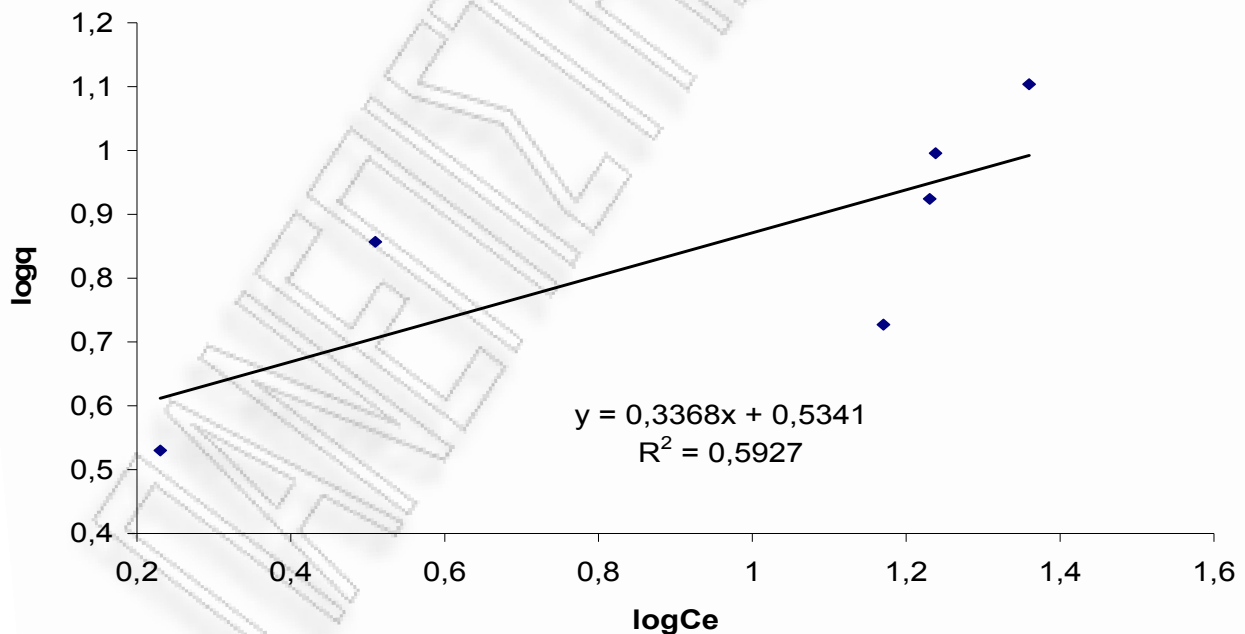
C₀ (mg/L)	73,70	56,90	50,60	36,15	32,00	15,25	48,95	53,60	54,35	48,85	53,40	52,35
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	22,90	17,30	17,00	14,80	3,24	1,70	33,00	24,55	18,15	16,25	10,00	6,23
q (mg/g)	12,70	9,90	8,40	5,34	7,19	3,39	15,95	14,53	12,07	8,15	7,23	5,77
logC_e	1,360	1,238	1,230	1,170	0,510	0,230	1,519	1,390	1,259	1,211	1	0,794
logq	1,104	0,996	0,924	0,727	0,857	0,530	1,203	1,162	1,082	0,911	0,859	0,761

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

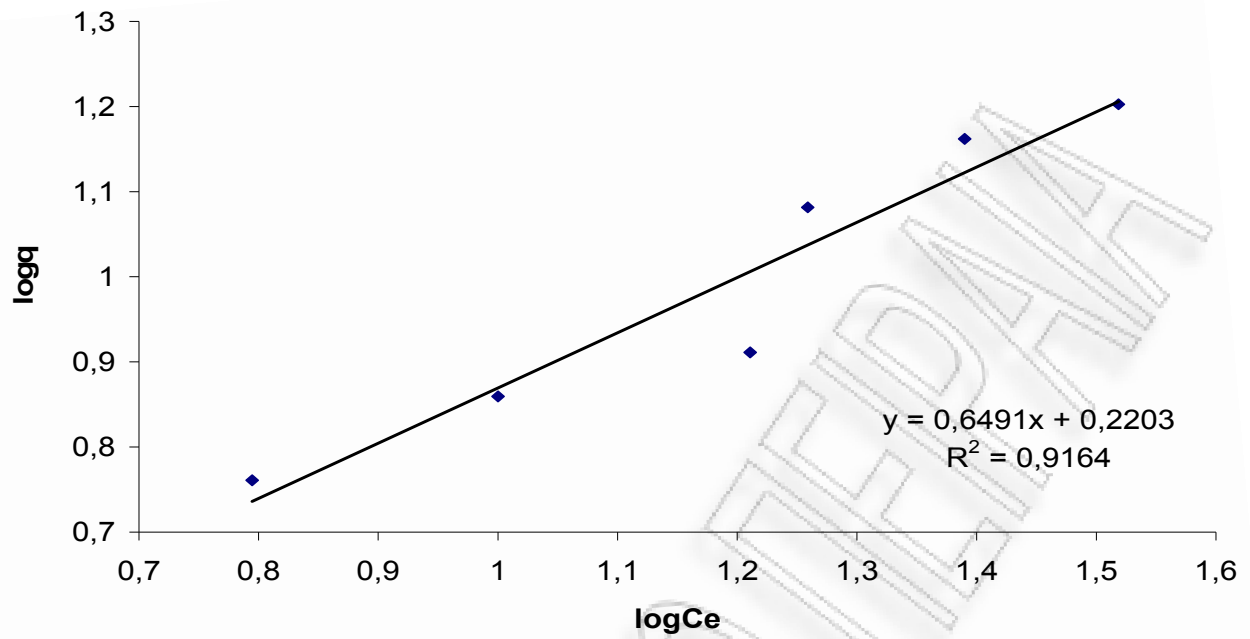
logK_F	0,5341
1/n	0,3368
K_F	3,4209
n	2,9691
R	0,7699
R²	0,5927

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,2203
1/n	0,6491
K_F	1,6606
n	1,5405
R	0,9573
R²	0,9164



Σχήμα 6.3-27: logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,9N H₂SO₄ για 3h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-28: $\log q$ συναρτήσεως του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $0,9\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 3h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-15: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 1,8N H₂SO₄ για 3h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

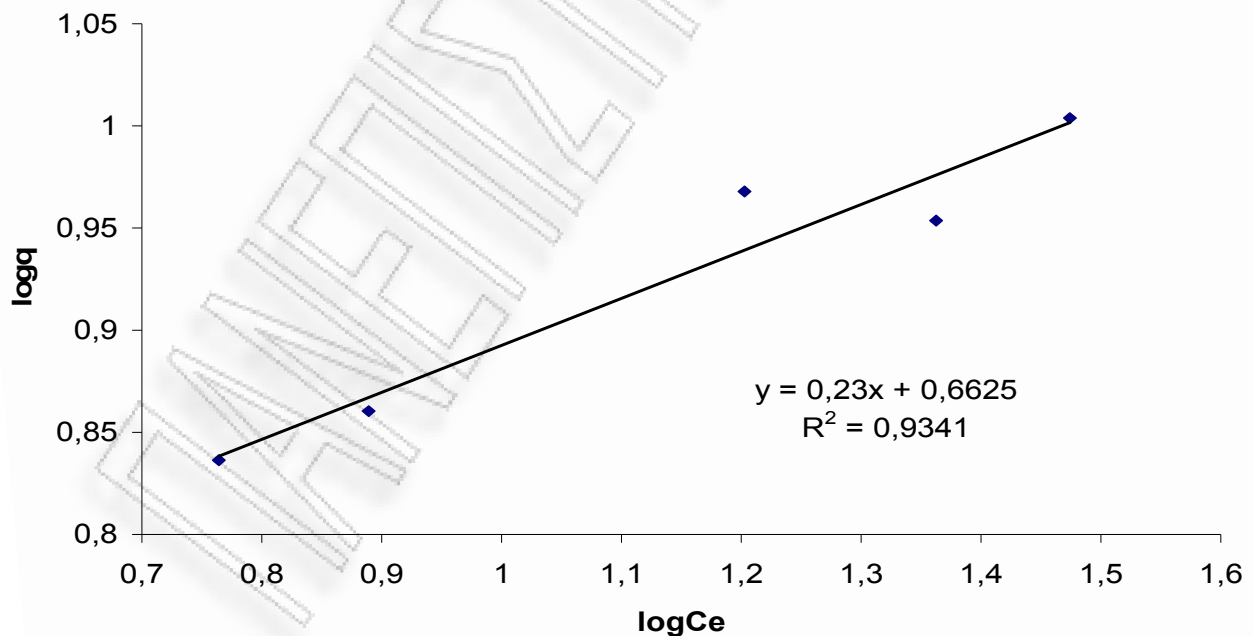
C₀ (mg/L)	70,15	59,00	53,10	36,75	33,25	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	47,95
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	29,80	23,05	15,95	7,75	5,81	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	5,76
q (mg/g)	10,09	8,99	9,29	7,25	6,86	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	5,27
logC_e	1,474	1,363	1,203	0,889	0,764	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	0,760
logq	1,004	0,954	0,968	0,860	0,836	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,722

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

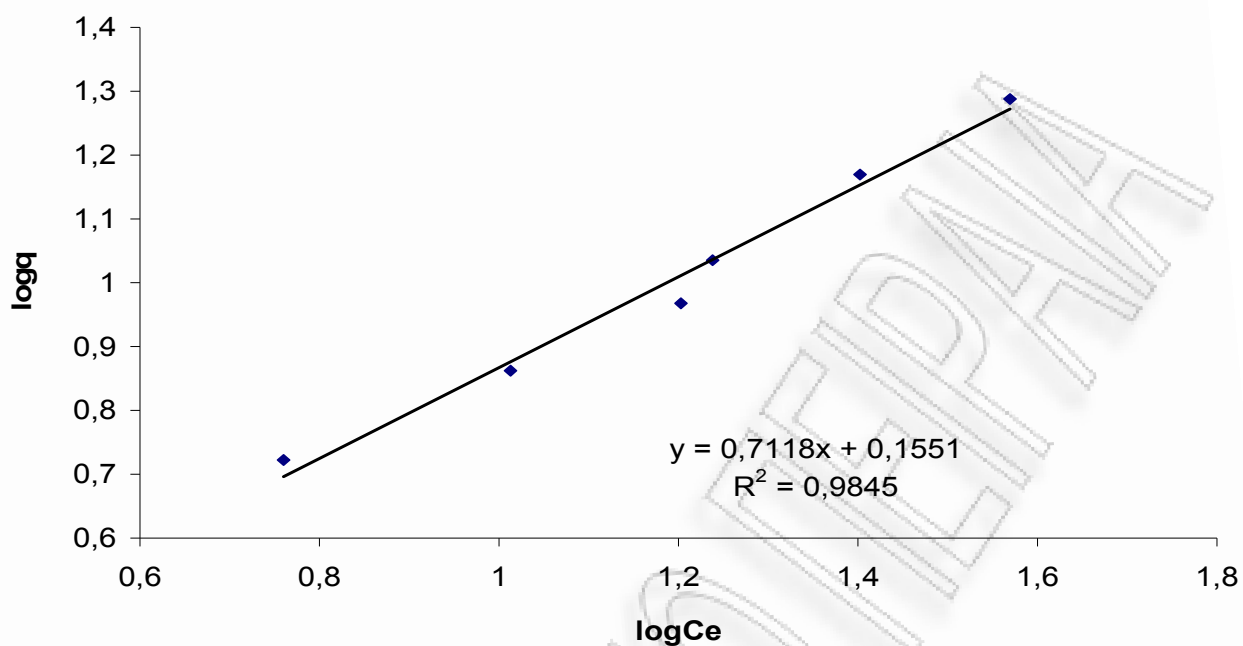
logK_F	0,6625
1/n	0,2300
K_F	4,5976
n	4,3482
R	0,9665
R²	0,9341

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,1551
1/n	0,7118
K_F	1,4292
n	1,4049
R	0,9922
R²	0,9845



Σχήμα 6.3-29: logq συνάρτησις του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 1,8N H₂SO₄ για 3h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-30: $\log q$ συνάρτηση του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $1,8\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 3h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-16: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,225N H₂SO₄ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

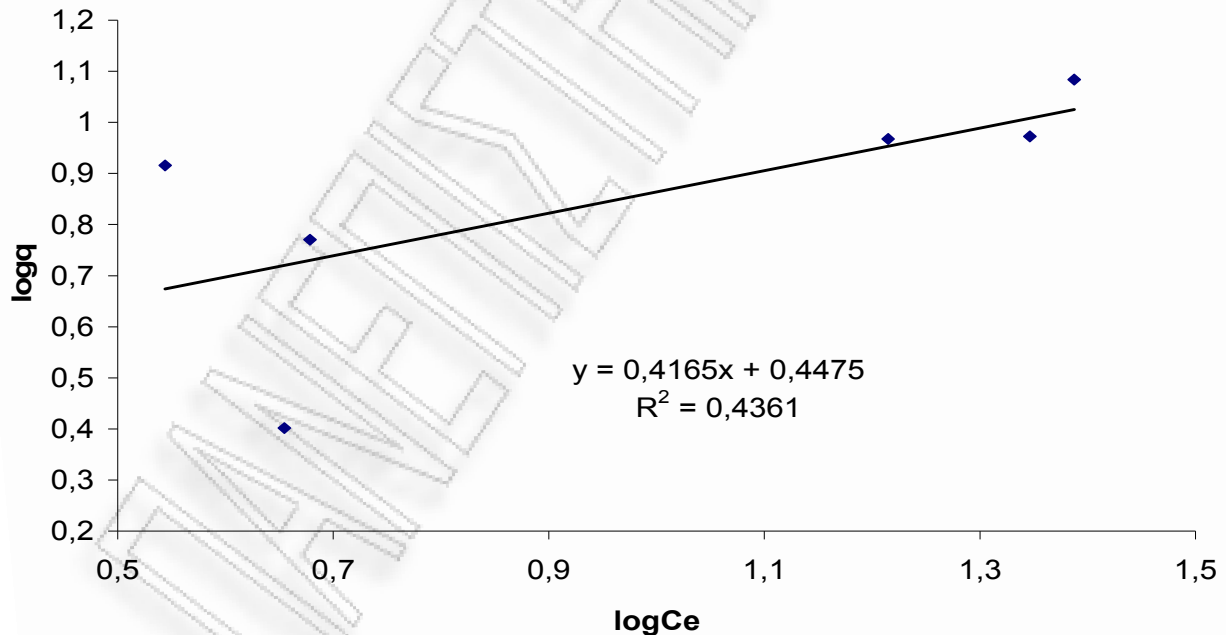
C₀ (mg/L)	72,90	59,75	53,50	36,45	28,35	14,60	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	49,00
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	24,40	22,20	16,40	3,50	4,77	4,52	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	2,74
q (mg/g)	12,13	9,39	9,28	8,24	5,90	2,52	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	5,78
logC_e	1,387	1,346	1,215	0,544	0,679	0,655	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	0,438
logq	1,084	0,973	0,967	0,916	0,770	0,402	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,762

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

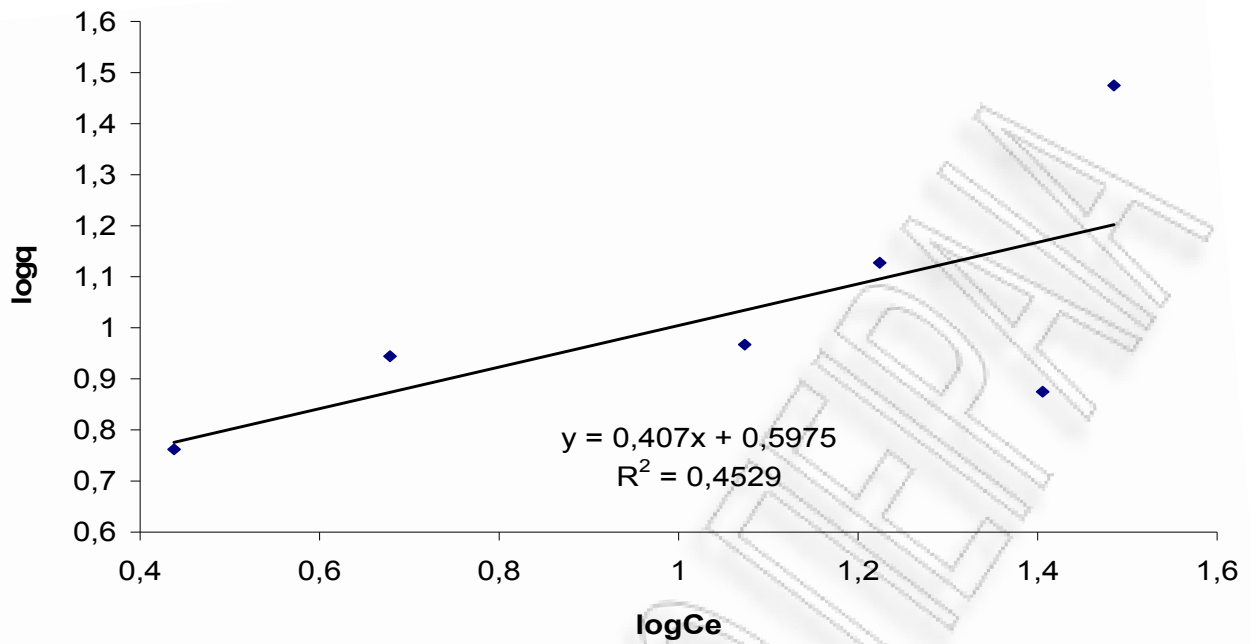
logK_F	0,4475
1/n	0,4165
K_F	2,8019
n	2,4007
R	0,6604
R²	0,4361

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,5975
1/n	0,4070
K_F	3,9585
n	2,4568
R	0,6729
R²	0,4529



Σχήμα 6.3-31: logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,225N H₂SO₄ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-32: $\log a$ συναρτήσει του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $0,225\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-17: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,45N H₂SO₄ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

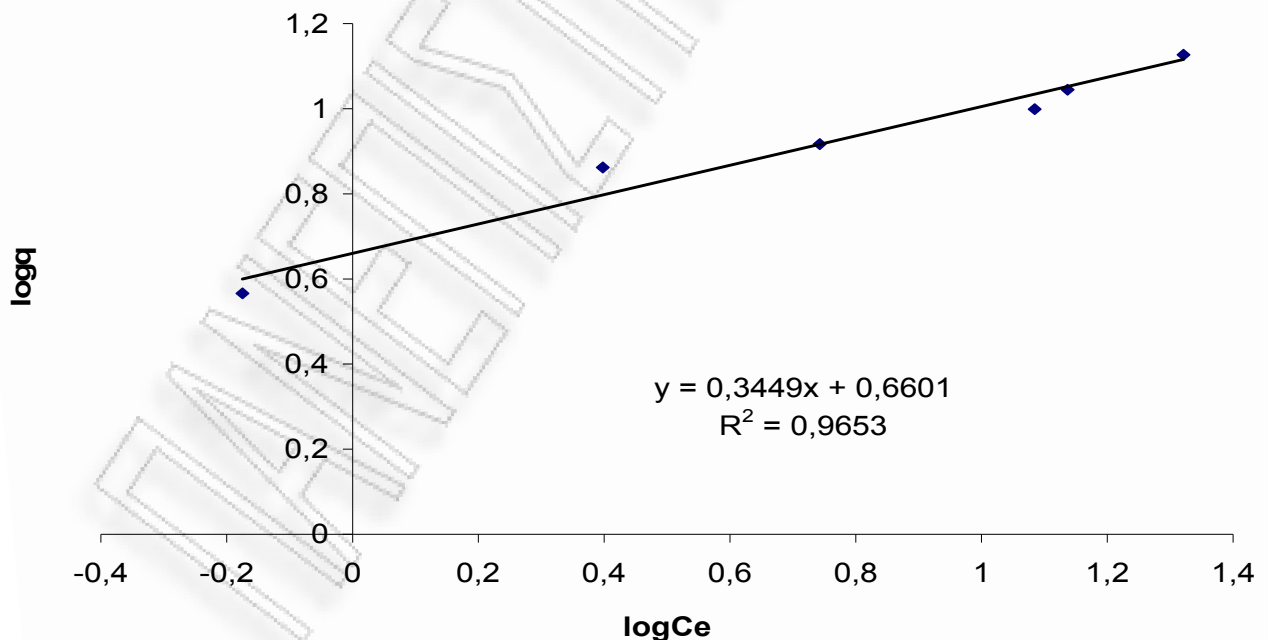
C₀ (mg/L)	74,50	58,05	52,05	38,55	31,60	15,40	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	49,00
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	20,95	13,70	12,15	5,53	2,50	0,67	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	3,20
q (mg/g)	13,39	11,09	9,98	8,26	7,28	3,68	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	5,73
logC_e	1,321	1,137	1,085	0,743	0,398	-0,175	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	0,505
logq	1,127	1,045	0,999	0,917	0,862	0,566	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,758

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

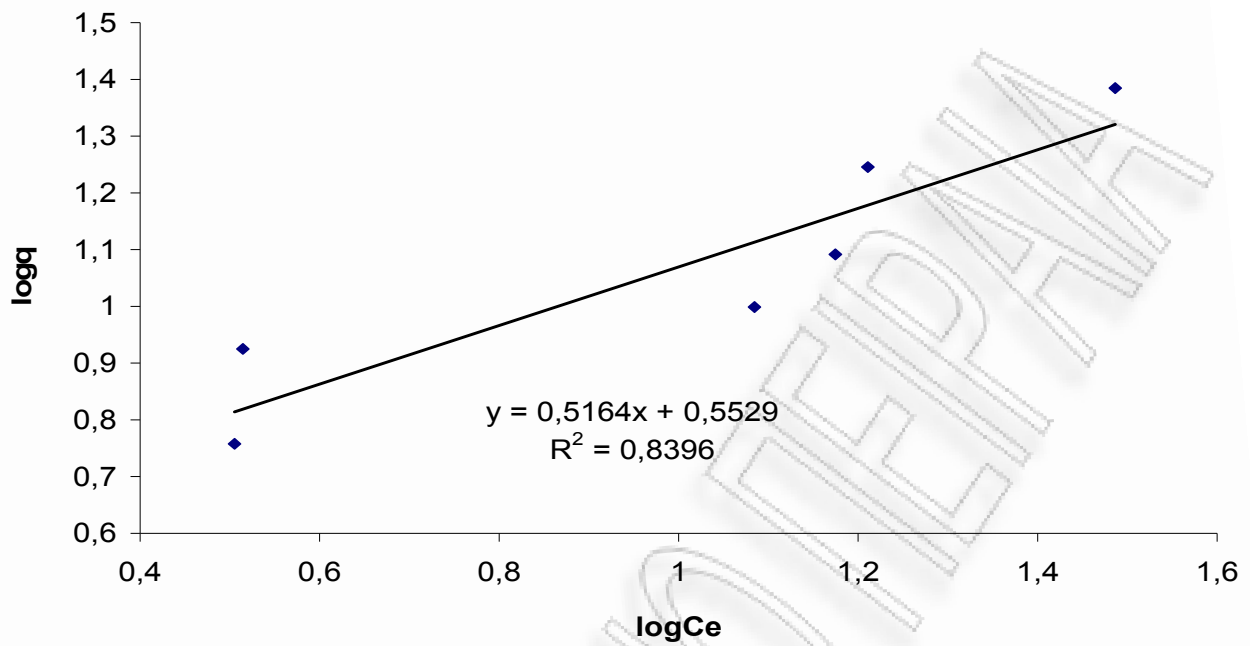
logK_F	0,6601
1/n	0,3449
K_F	4,5715
n	2,8995
R	0,9825
R²	0,9653

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,5529
1/n	0,5164
K_F	3,5718
n	1,9364
R	0,9163
R²	0,8396



Σχήμα 6.3-33: logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,45N H₂SO₄ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-34: $\log q$ συναρτήσει του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $0,45\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-18: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,9N H₂SO₄ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

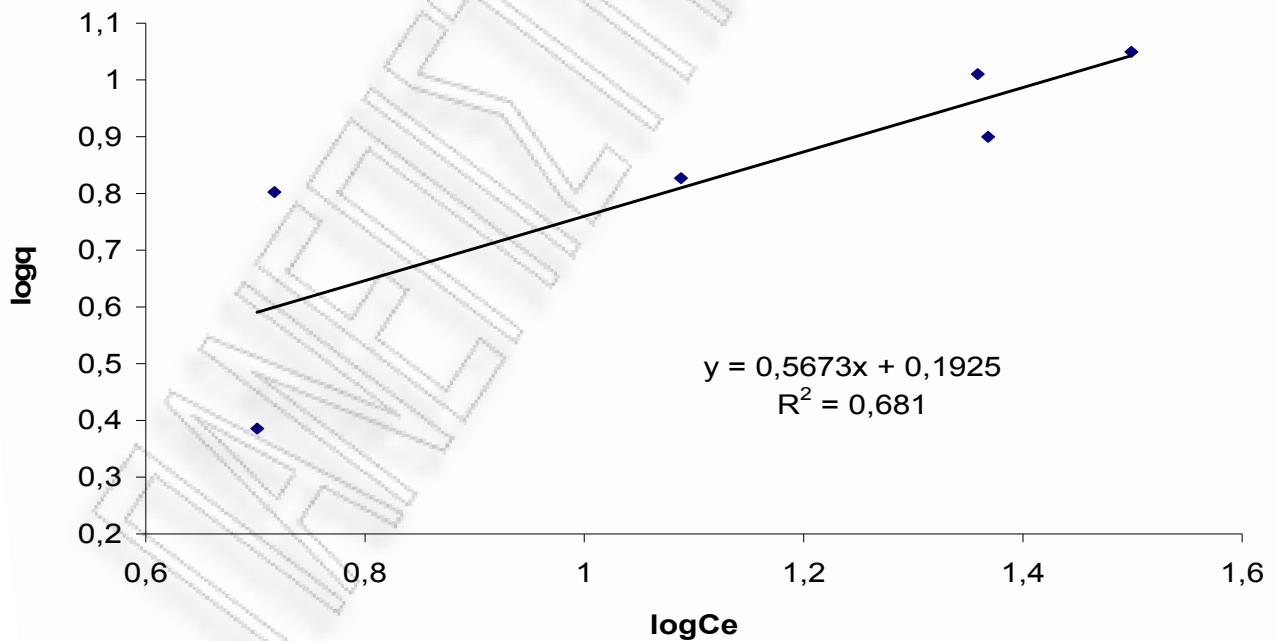
C₀ (mg/L)	76,40	63,80	55,10	39,10	30,60	14,75	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	51,50
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	31,55	22,85	23,35	12,25	5,22	5,03	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	6,68
q (mg/g)	11,21	10,24	7,94	6,71	6,35	2,43	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	5,60
logC_e	1,499	1,359	1,368	1,088	0,717	0,702	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	0,824
logq	1,050	1,010	0,900	0,827	0,803	0,386	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,748

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

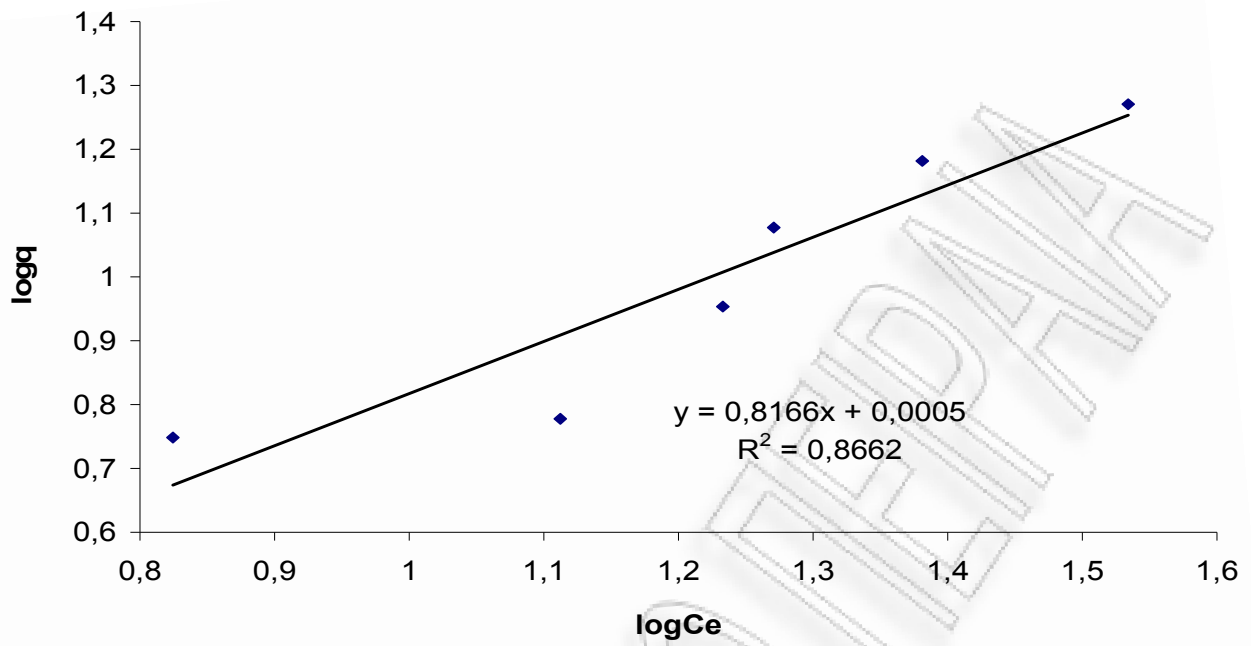
logK_F	0,1925
1/n	0,5673
K_F	1,5577
n	1,7627
R	0,8253
R²	0,6810

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,0005
1/n	0,8166
K_F	1,0011
n	1,2246
R	0,9307
R²	0,8662



Σχήμα 6.3-35 logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,9N H₂SO₄ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-36: $\log q$ συναρτήσει του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $0,9\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L).

Πίνακας 6.3-19: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 1,8N H₂SO₄ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

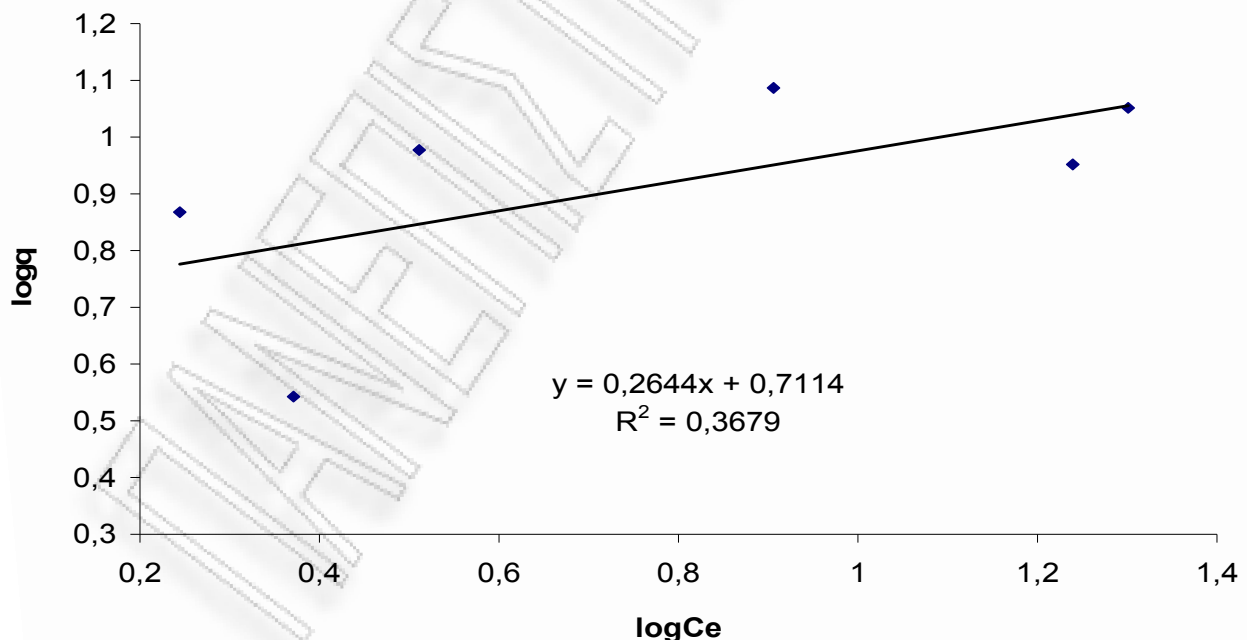
C₀ (mg/L)	65,05	56,90	53,15	41,20	31,25	16,30	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	58,40
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	20,00	8,05	17,35	3,25	1,76	2,35	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	1,42
q (mg/g)	11,26	12,21	8,95	9,49	7,37	3,49	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	7,12
logC_e	1,301	0,906	1,239	0,511	0,244	0,371	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	0,151
logq	1,052	1,087	0,952	0,977	0,868	0,543	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,853

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

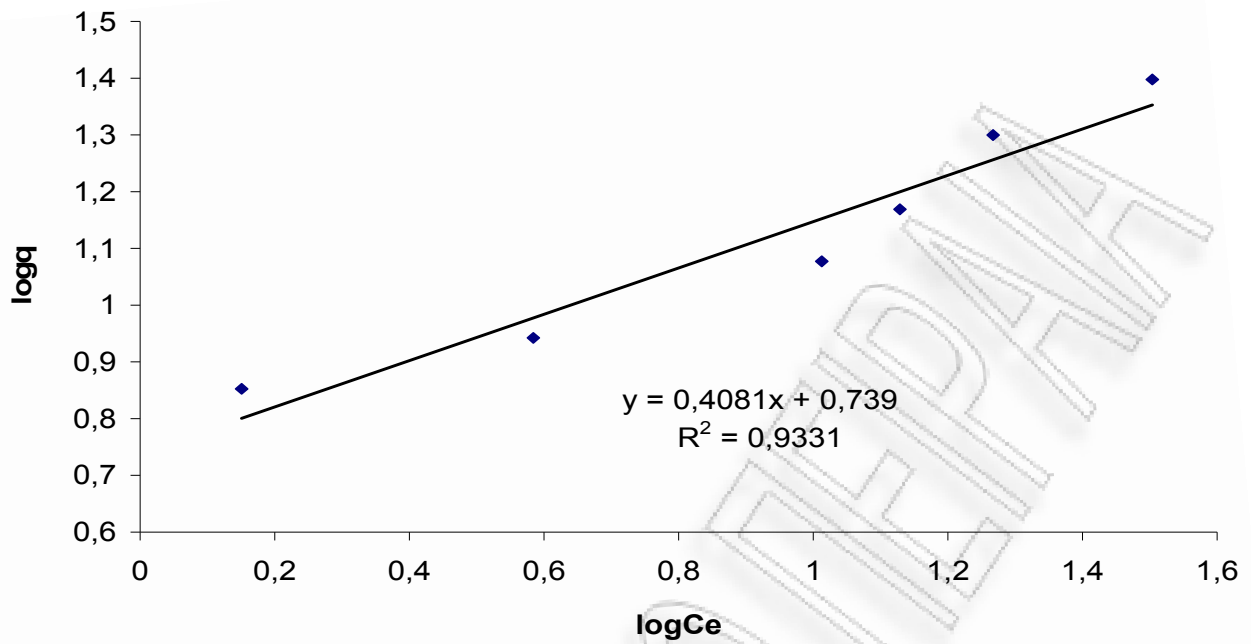
logKF	0,7114
1/n	0,2644
KF	5,1456
n	3,7820
R	0,6065
R²	0,3679

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,7390
1/n	0,4081
K_F	5,4829
n	2,4505
R	0,9660
R²	0,9331



Σχήμα 6.3-37: logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 1,8N H₂SO₄ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-38: $\log q$ συναρτήσει του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $1,8\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-20: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 3,6N H₂SO₄ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

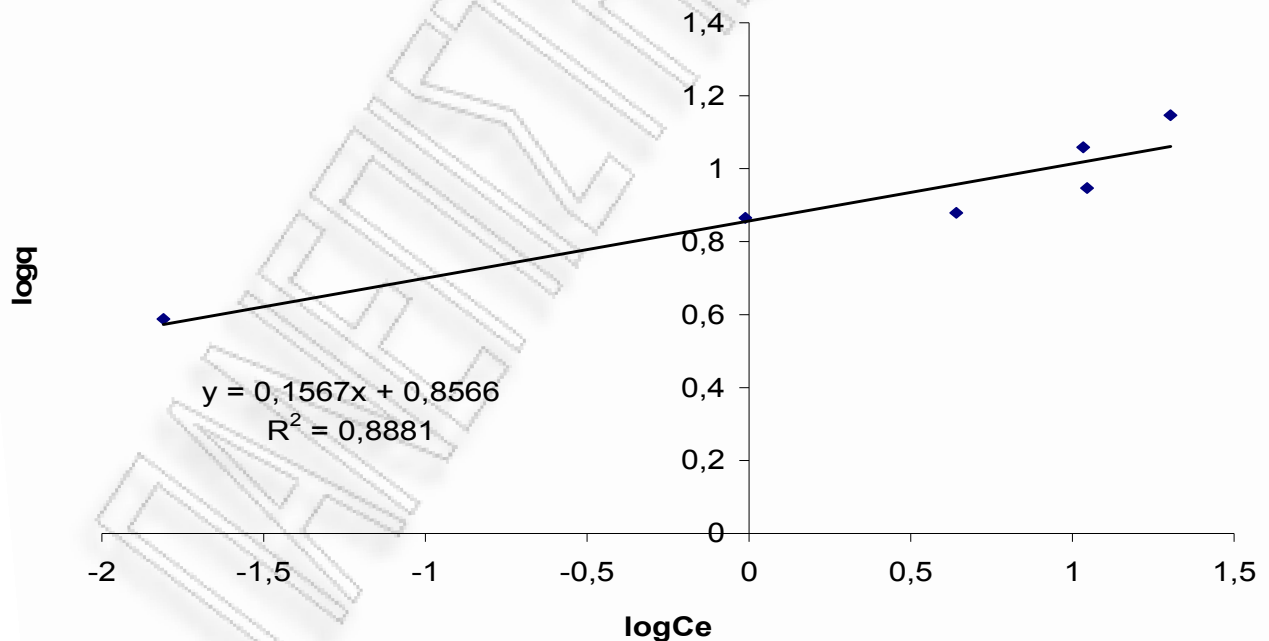
C ₀ (mg/L)	76,20	56,60	46,50	34,65	30,30	15,50	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	48,25
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C _e (mg/L)	20,10	10,80	11,10	4,38	0,98	0,02	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	0,08
q (mg/g)	14,03	11,45	8,85	7,57	7,33	3,87	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	6,02
logC _e	1,303	1,033	1,045	0,641	-0,011	-1,81	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	-1,092
logq	1,147	1,059	0,947	0,879	0,865	0,588	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,780

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

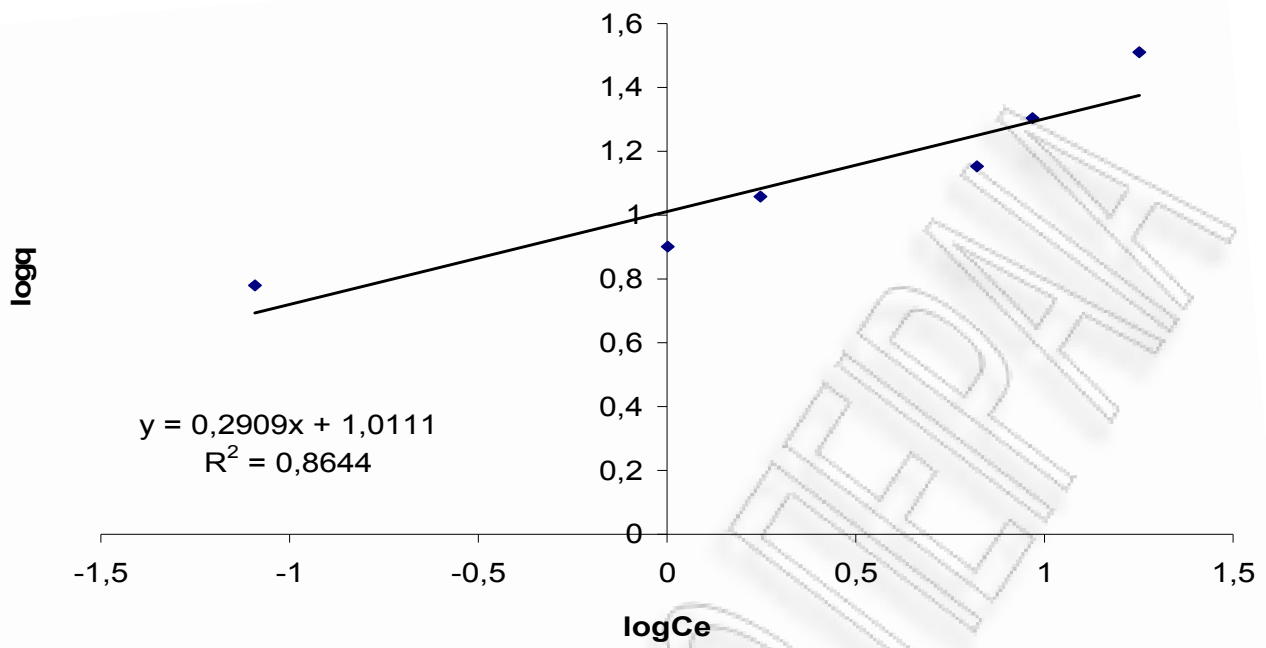
logK _F	0,8566
1/n	0,1567
K _F	7,1878
n	6,3810
R	0,9424
R ²	0,8881

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK _F	1,0111
1/n	0,2909
K _F	10,2579
n	3,4380
R	0,9297
R ²	0,8644



Σχήμα 6.3-39: logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 3,6N H₂SO₄ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-40: $\log q$ συναρτήσεϊ του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $3,6\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 4h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-21: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,1125N H₂SO₄ για 5h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

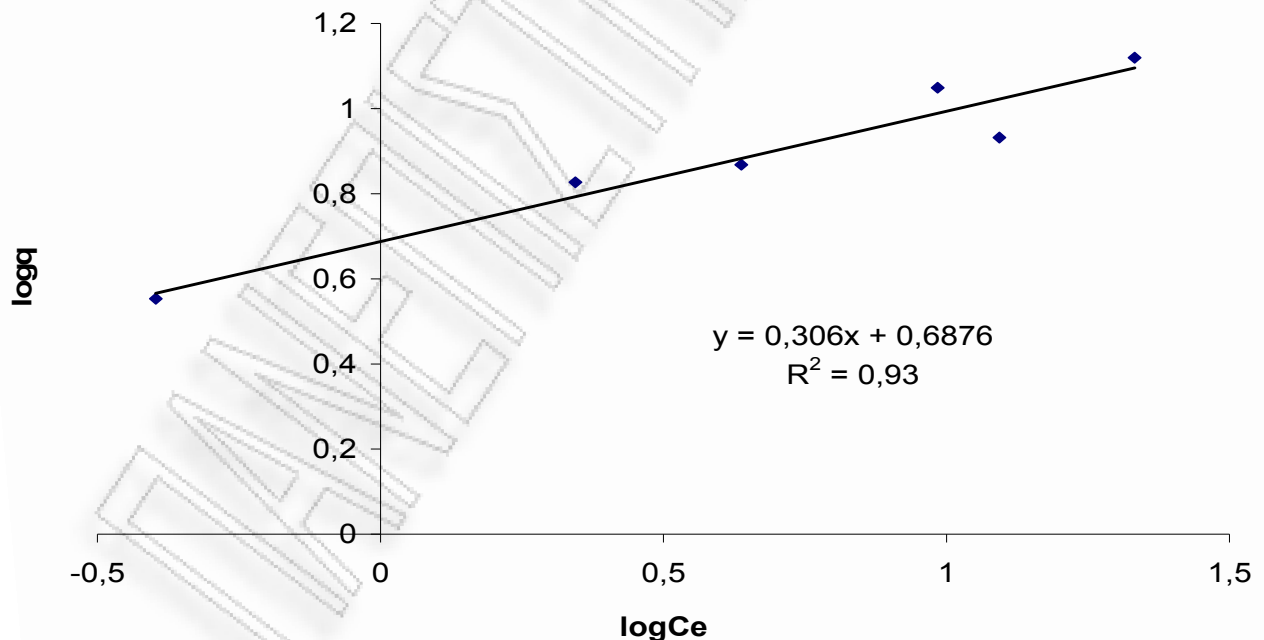
C₀ (mg/L)	74,20	54,40	46,60	33,85	29,05	14,70	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6
C_e (mg/L)	21,50	9,65	12,40	4,34	2,21	0,40	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60
q (mg/g)	13,18	11,19	8,55	7,38	6,71	3,57	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12
logC_e	1,332	0,985	1,093	0,637	0,344	-0,397	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292
logq	1,120	1,049	0,932	0,868	0,827	0,553	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

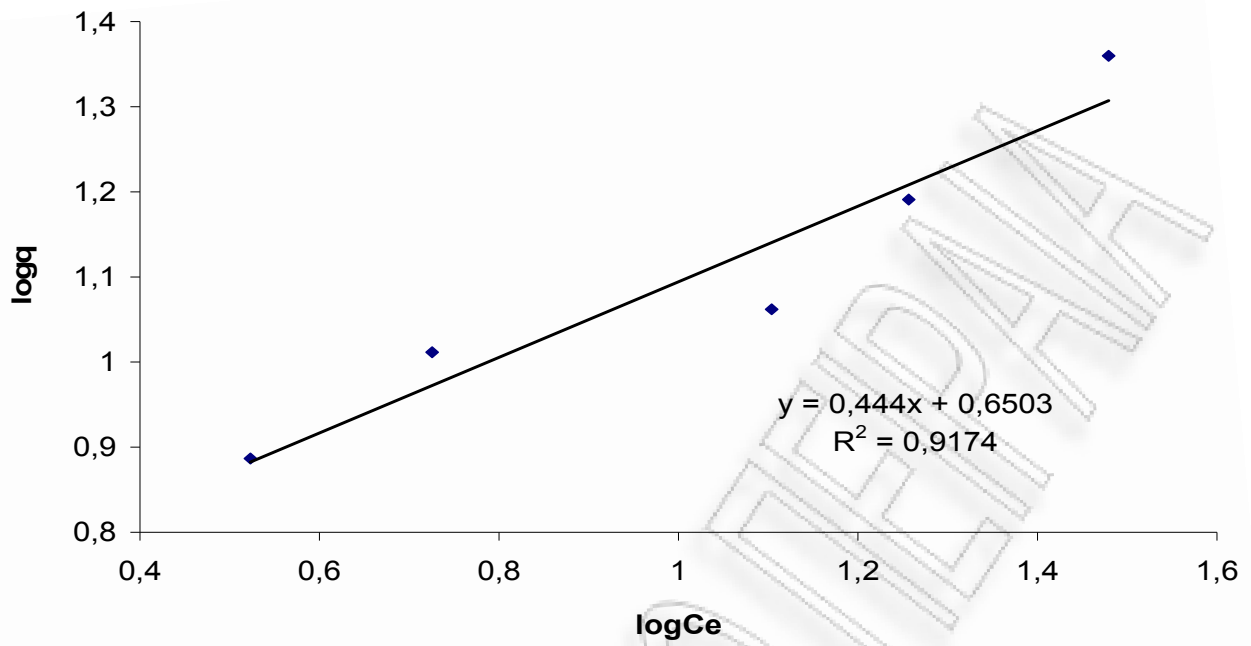
logK_F	0,6876
1/n	0,3060
K_F	4,8707
n	3,2675
R	0,9643
R²	0,9300

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,6503
1/n	0,4440
K_F	4,4704
n	2,2521
R	0,9578
R²	0,9174



Σχήμα 6.3-41: logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,1125N H₂SO₄ για 5h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-42: $\log q$ συναρτήσεϊ του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,1125N H_2SO_4 για 5h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L).

Πίνακας 6.3-22: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,225N H₂SO₄ για 5h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

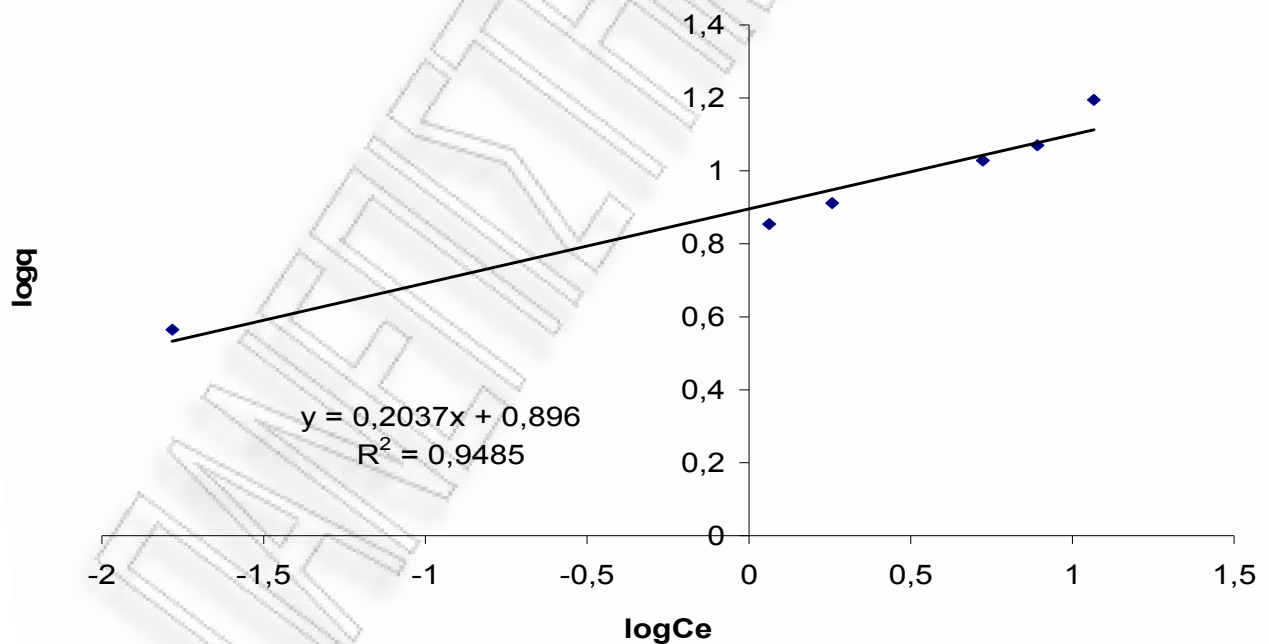
C₀ (mg/L)	74,30	54,80	48,00	34,45	29,75	14,70	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	47,65
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	11,65	7,80	5,29	1,81	1,16	0,02	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	0,17
q (mg/g)	15,66	11,75	10,68	8,16	7,15	3,67	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	5,93
logC_e	1,066	0,892	0,723	0,258	0,063	-1,783	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	-0,768
logq	1,195	1,070	1,028	0,912	0,854	0,565	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,773

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

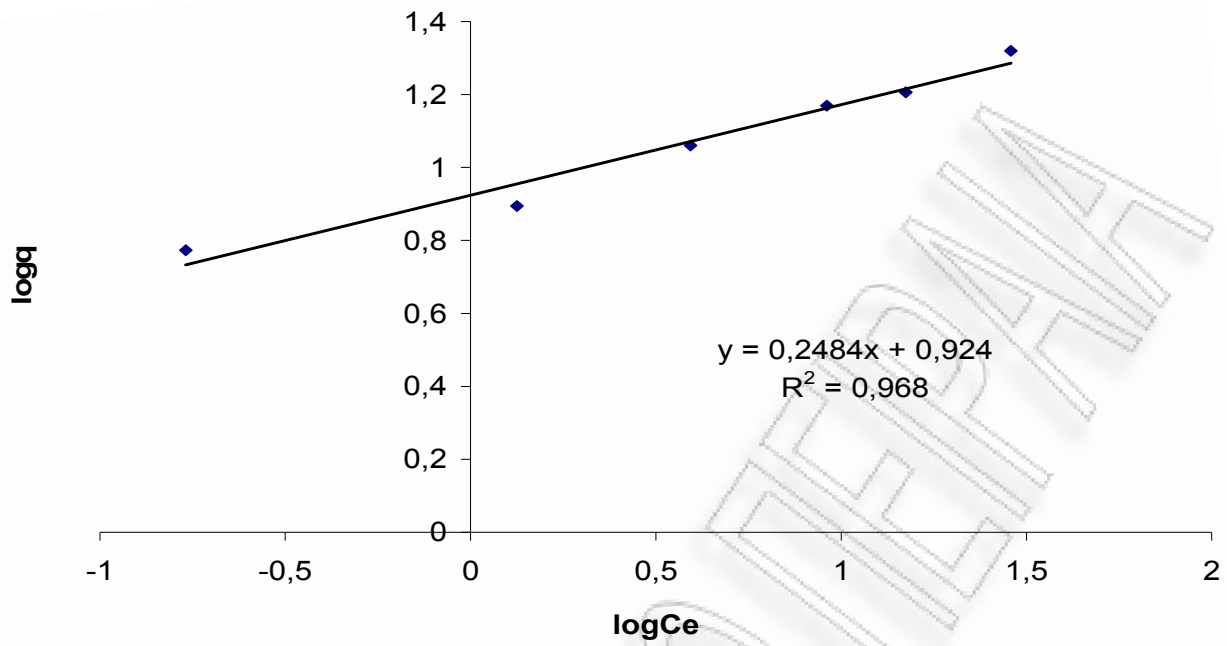
logK_F	0,8960
1/n	0,2037
K_F	7,8697
n	4,9097
R	0,9739
R²	0,9485

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,9240
1/n	0,2484
K_F	8,3947
n	4,0262
R	0,9839
R²	0,9680



Σχήμα 6.3-43: logq συναρτήσεϊ του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 0,225N H₂SO₄ για 5h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



Σχήμα 6.3-44: $\log q$ συναρτήσεσι του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $0,225\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 5h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49\text{ mg/L}$, $m/V=1-8\text{ g/L}$).

Πίνακας 6.3-23: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 1,8N H₂SO₄ για 5h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=1-8 g/L).

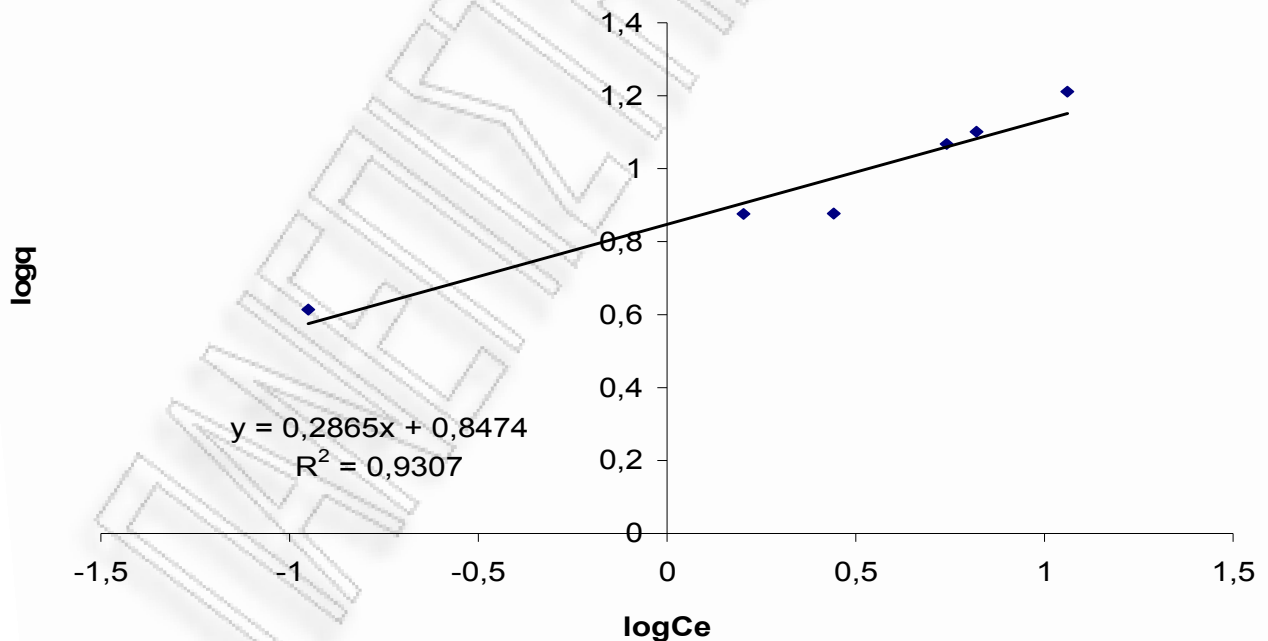
C₀ (mg/L)	76,60	57,15	52,25	32,90	31,65	16,55	54,10	54,15	54,05	54,05	50,30	49,50
m/V (g/L)	4	4	4	4	4	4	1	2	3	4	6	8
C_e (mg/L)	11,50	6,61	5,51	2,77	1,60	0,11	33,95	29,15	25,30	25,10	19,60	0,22
q (mg/g)	16,28	12,64	11,69	7,53	7,51	4,11	20,15	12,50	9,58	7,19	5,12	6,16
logC_e	1,061	0,820	0,741	0,442	0,203	-0,951	1,531	1,465	1,403	1,400	1,292	-0,665
logq	1,212	1,102	1,068	0,877	0,876	0,614	1,304	1,097	0,981	0,857	0,709	0,790

C₀=15-75 mg/L
m/V=4 g/L

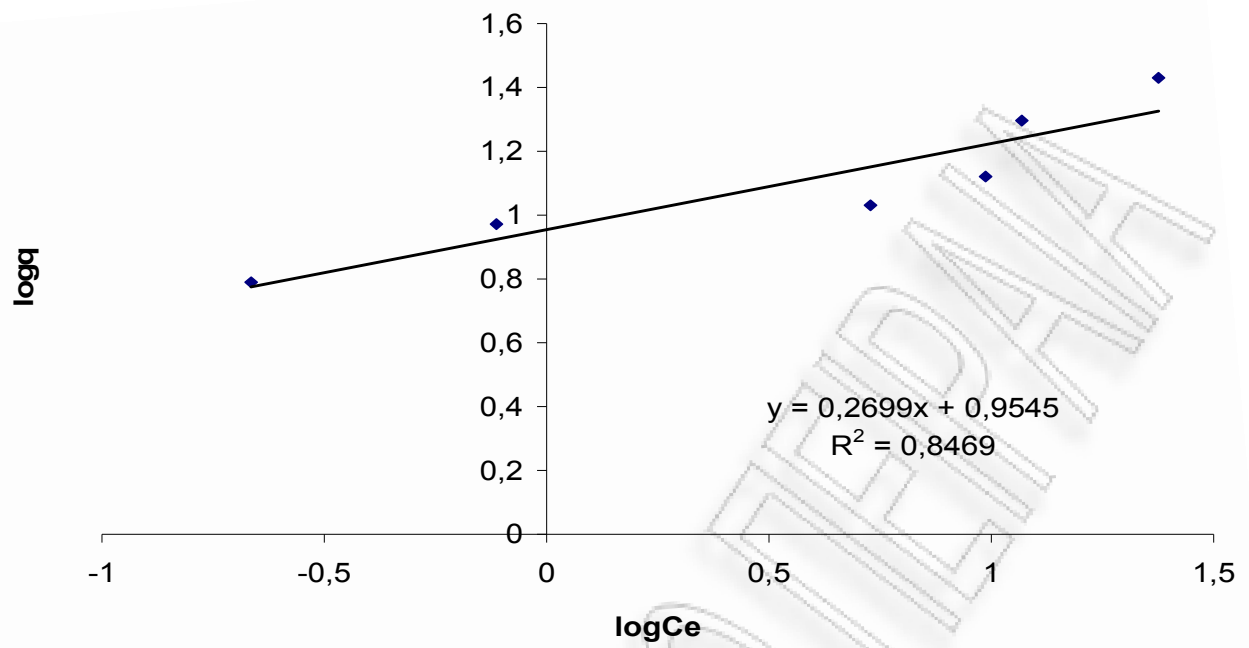
logK_F	0,8474
1/n	0,2865
K_F	7,0366
n	3,4901
R	0,9647
R²	0,9307

C₀=49 mg/L
m/V=1-8 g/L

logK_F	0,9545
1/n	0,2699
K_F	9,0051
n	3,7045
R	0,9203
R²	0,8469



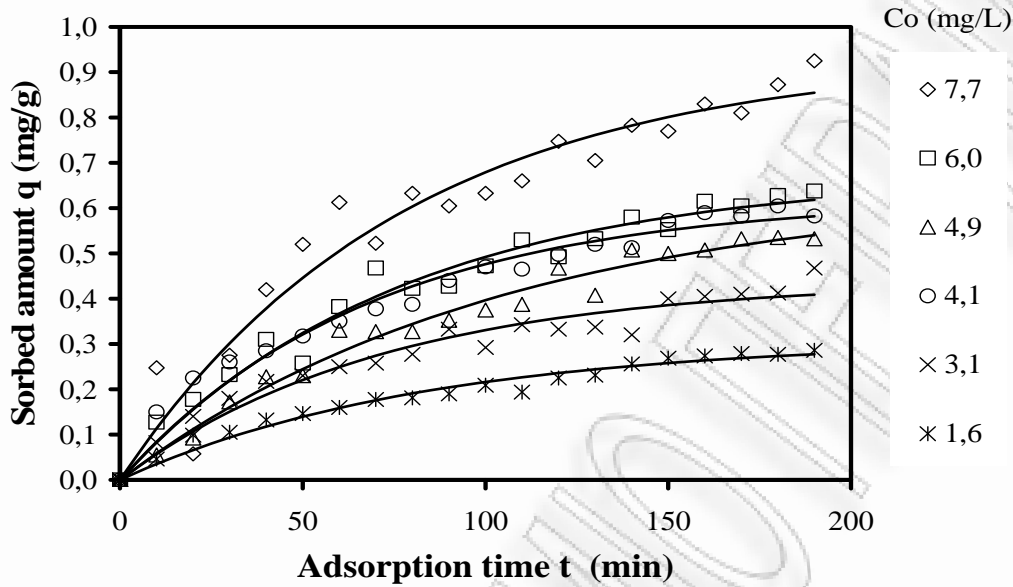
Σχήμα 6.3-45: logq συναρτήσεως του logC_e για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C, με 1,8N H₂SO₄ για 5h (χρόνος προθέρμανσης 40min, C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L).



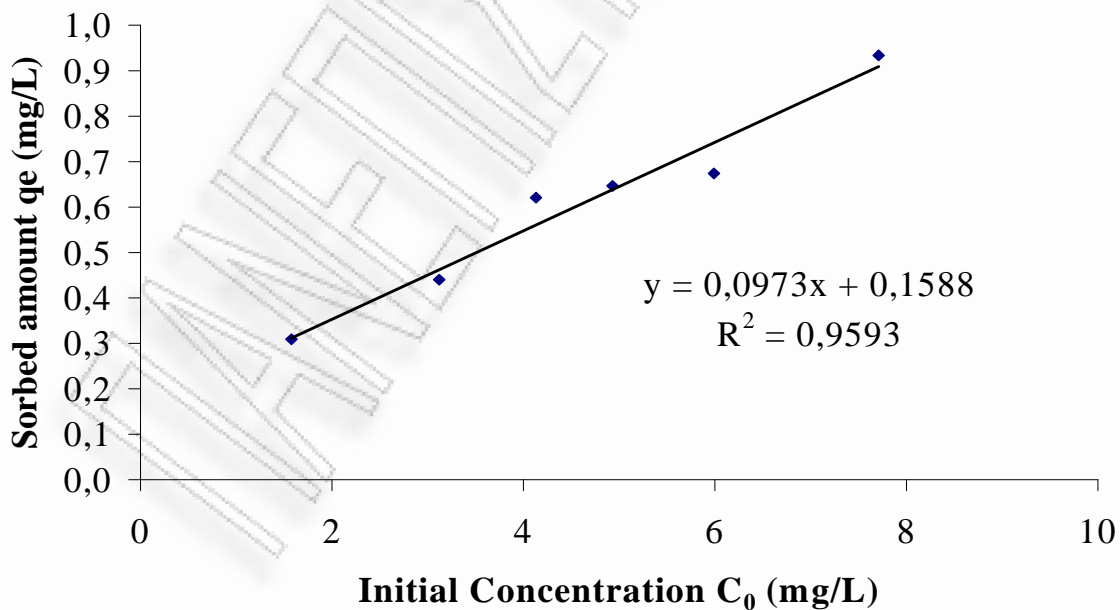
Σχήμα 6.3-46: $\log q$ συναρτήσεϊ του $\log C_e$ για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C , με $1,8\text{N H}_2\text{SO}_4$ για 5h (χρόνος προθέρμανσης 40min, $C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L).

6.4. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

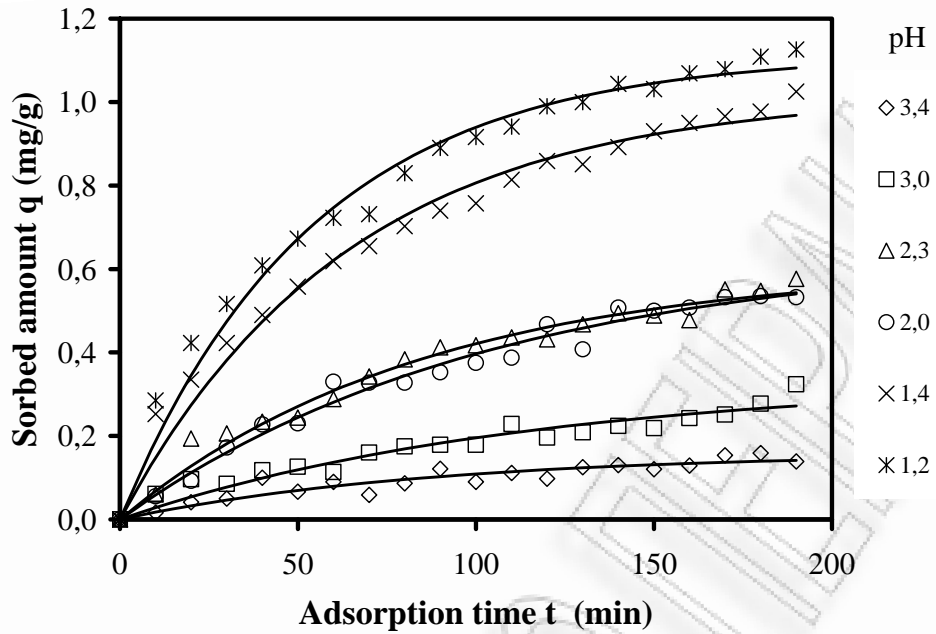
6.4.1. Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Κινητικής



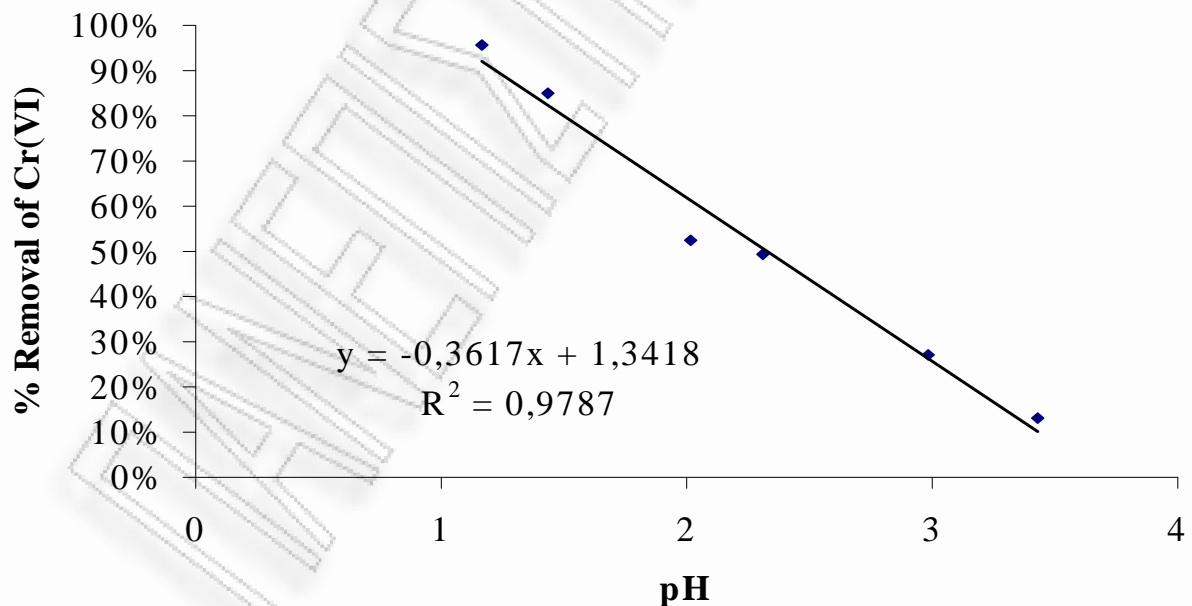
Σχήμα 6.4.1-1: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης C_0 στην προσρόφηση του Cr (VI) από πριονίδι πεύκου ακατέργαστο όπως φαίνεται στις καμπύλες της εξίσωσης Lagergren (23°C , $\text{pH}=2$, $m/V=4$ g/L, 1.6 mg/L $\leq C_0 \leq 7.7$ mg/L)



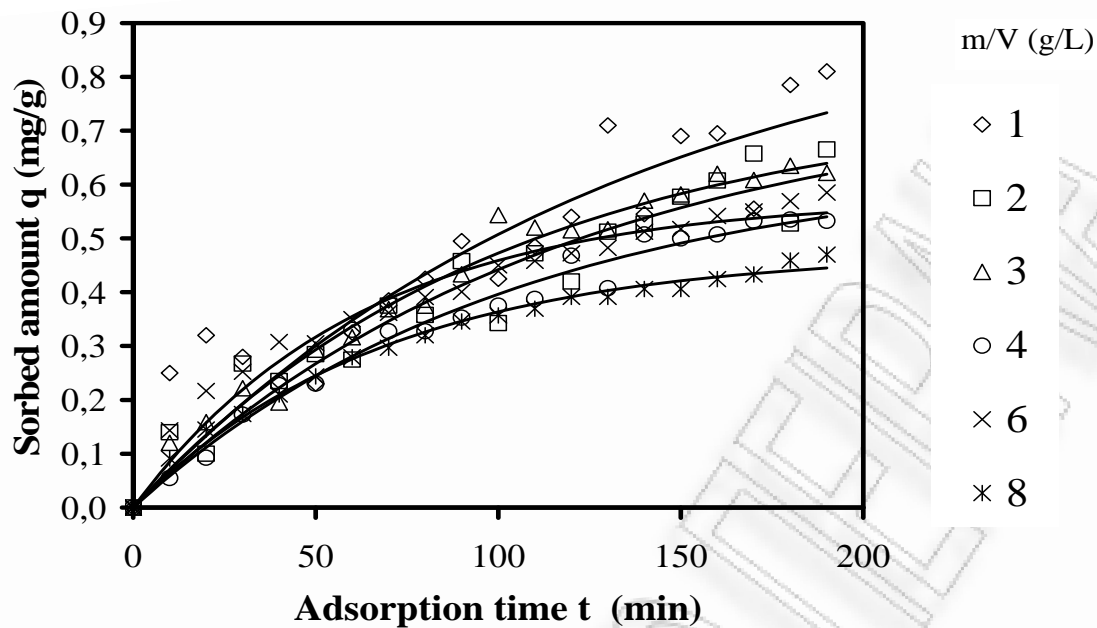
Σχήμα 6.4.1-2: Γραφική απεικόνιση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cr (VI) από πριονίδι πεύκου ακατέργαστο όπως επηρεάζεται από την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης C_0 (mg/L) (23°C , $\text{pH}=2$, $m/V=4$ g/L, 1.6 mg/L $\leq C_0 \leq 7.7$ mg/L)



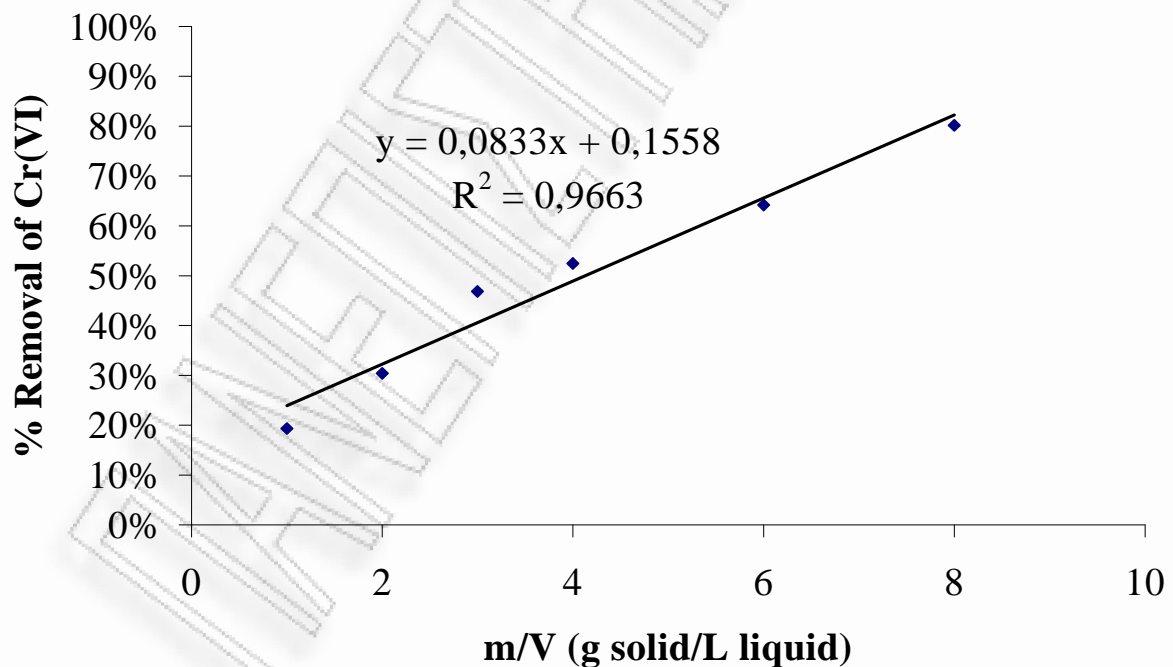
Σχήμα 6.4.1-3 : Γραφική απεικόνιση της επίδρασης του pH στην προσρόφηση του Cr (VI) από πριονίδι πεύκου ακατέργαστο όπως φαίνεται στις καμπύλες της εξίσωσης Lagergren (23οC, αρχική συγκέντρωση $C_0 = 4.9$ mg/L, $m/V=4$ g/L, $1.2 \leq \text{pH} \leq 3.4$)



Σχήμα 6.4.1-4: Γραφική απεικόνιση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cr (VI) από πριονίδι πεύκου ακατέργαστο όπως επηρεάζεται από την μεταβολή του pH (23οC, αρχική συγκέντρωση $C_0 = 4.9$ mg/L, $m/V=4$ g/L, $1.2 \leq \text{pH} \leq 3.4$)



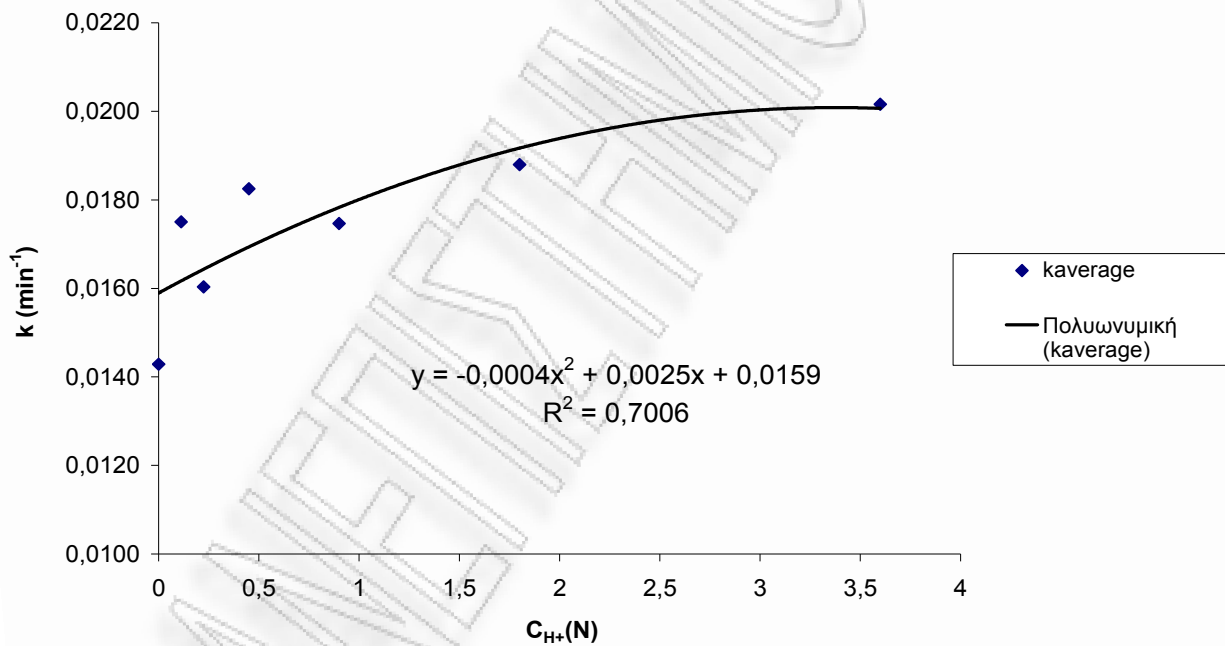
Σχήμα 6.4.1-5: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της μεταβολής της αναλογίας στερεού/υγρού (m/V) (g/L) στην προσρόφηση του Cr (VI) από πριονίδι πεύκου ακατέργαστο όπως φαίνεται στις καμπύλες της εξίσωσης Lagergren (23οC, αρχική συγκέντρωση $C_0 = 4.9$ mg/L, $pH = 2$, $1 \text{ g/L} \leq m/V \leq 8 \text{ g/L}$)



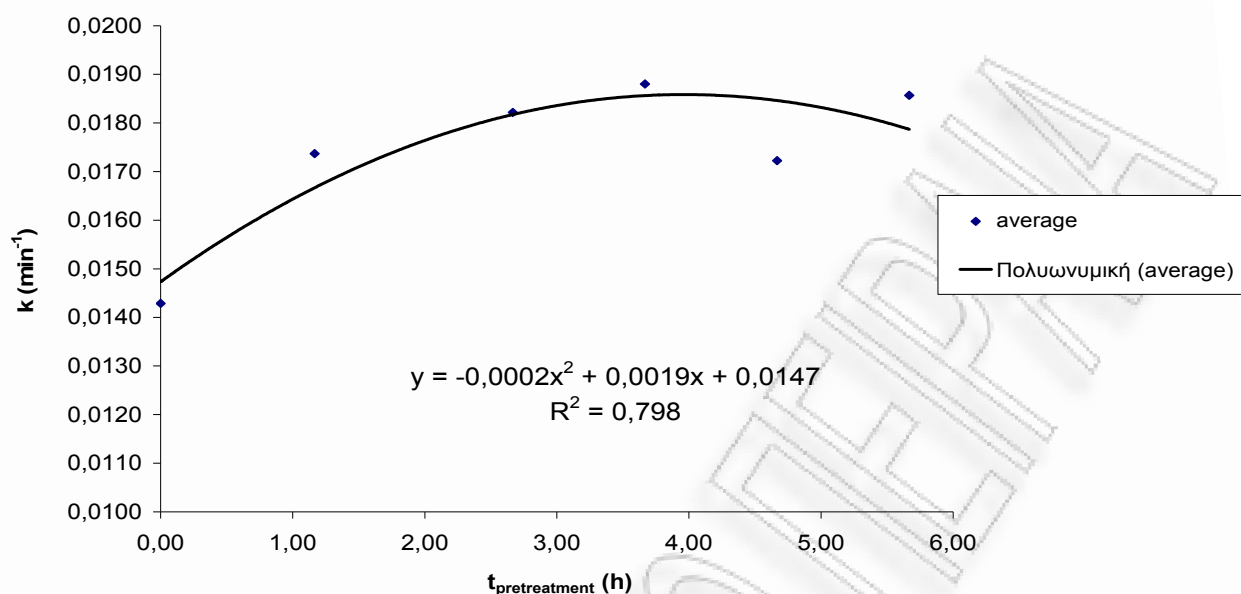
Σχήμα 6.4.1-6: Γραφική απεικόνιση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cr (VI) από πριονίδι πεύκου ακατέργαστο όπως επηρεάζεται από την μεταβολή της αναλογίας στερεού/υγρού (m/V) (g/L) (23οC, αρχική συγκέντρωση $C_0 = 4.9$ mg/L, $pH = 2$, $1 \text{ g/L} \leq m/V \leq 8 \text{ g/L}$)

Πίνακας 6.4.1-1 : Σταθερά ταχύτητας προσρόφησης k (min^{-1}) συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2SO_4 ($C_{\text{H}^+} = 0,1125-3,6\text{N}$) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους 100°C .

k (min^{-1})							
C_{H⁺} H₂SO₄	ΑΠΡΟΚΑΤ ΕΡΓΑΣΤΟ	0,5h	2h	3h	4h	5h	k_{average}
0	0,01429						0,0143
0,1125		0,01609	0,0184	0,0201		0,0153	0,0175
0,225		0,01652	0,0145	0,0161		0,0170	0,0160
0,45			0,0165	0,0191	0,0195	0,0180	0,0182
0,9		0,01761	0,0169	0,0190	0,0150	0,0187	0,0175
1,8		0,0181	0,0224	0,0189	0,0164	0,0182	0,0188
3,6		0,01855	0,0206	0,0195	0,0180	0,0242	0,0202



Σχήμα 6.4.1-7 : Γραφική απεικόνιση του μέσου όρου της σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης, k_{average} (min^{-1}) συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2SO_4 ($C_{\text{H}^+} = 0,1125-3,6\text{N}$) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους 100°C .



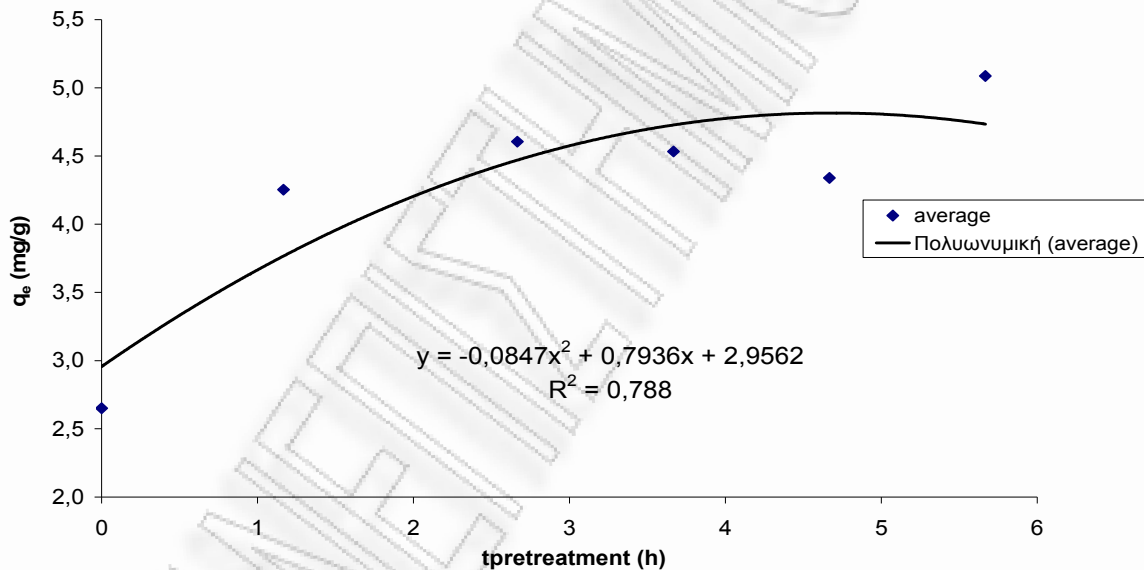
Σχήμα 6.4.1-8: Γραφική απεικόνιση του μέσου όρου της σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης, k_{average} (min^{-1}) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του πριονιδιού πεύκου.

Πίνακας 6.4.1-2: Συγκέντρωση C_e (mg/L) συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2SO_4 ($C_{\text{H}^+} = 0,1125-3,6\text{N}$) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους 100°C .

		$C_e(\text{mg/L})$					
CH^+ H_2SO_4	ΑΠΡΟΚΑΤ ΕΡΓΑΣΤΟ	0,5h	2h	3h	4h	5h	k_{average}
0	3,93						3,93
0,1125		2,73	2,81	3,43	4,01	3,57	3,42
0,225		3,39	3,51	2,92	4,52	2,00	3,38
0,45			3,21	3,35	2,54	2,25	3,06
0,9		1,67	2,62	2,84	3,03	2,25	2,72
1,8		1,95	1,33	2,69	2,85	2,38	2,52
3,6		2,80	1,08	1,14	2,28	0,41	1,94

Πίνακας 6.4.1-3 : q_e (mg/g) συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2SO_4 ($C_{H^+}=0,1125-3,6N$) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους $100^\circ C$.

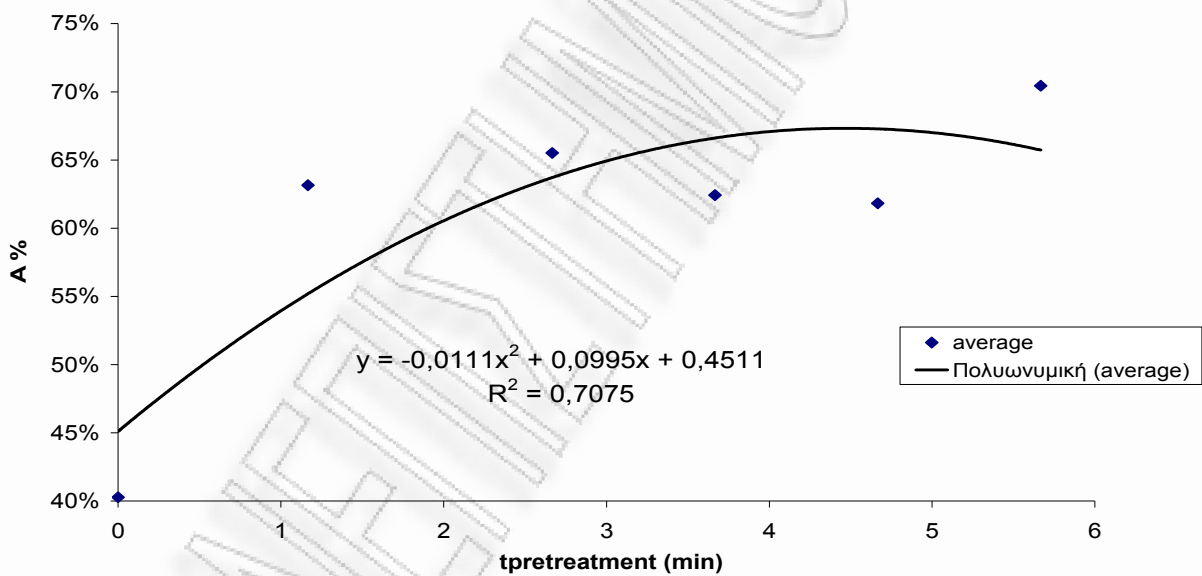
q_e (mg/g)							
C_{H^+} H_2SO_4	ΑΠΡΟΚΑΤ ΕΡΓΑΣΤΟ	0,5h	2h	3h	4h	5h	$k_{average}$
0	2,65						2,65
0,1125		3,93	4,46	3,94	3,32	3,76	3,68
0,225		3,97	3,68	4,12	2,46	4,92	3,63
0,45			3,61	3,90	4,69	5,14	4,00
0,9		4,75	4,36	4,48	3,79	5,12	4,19
1,8		4,77	5,42	4,61	4,19	4,87	4,42
3,6		3,85	6,11	6,14	4,70	6,71	5,03



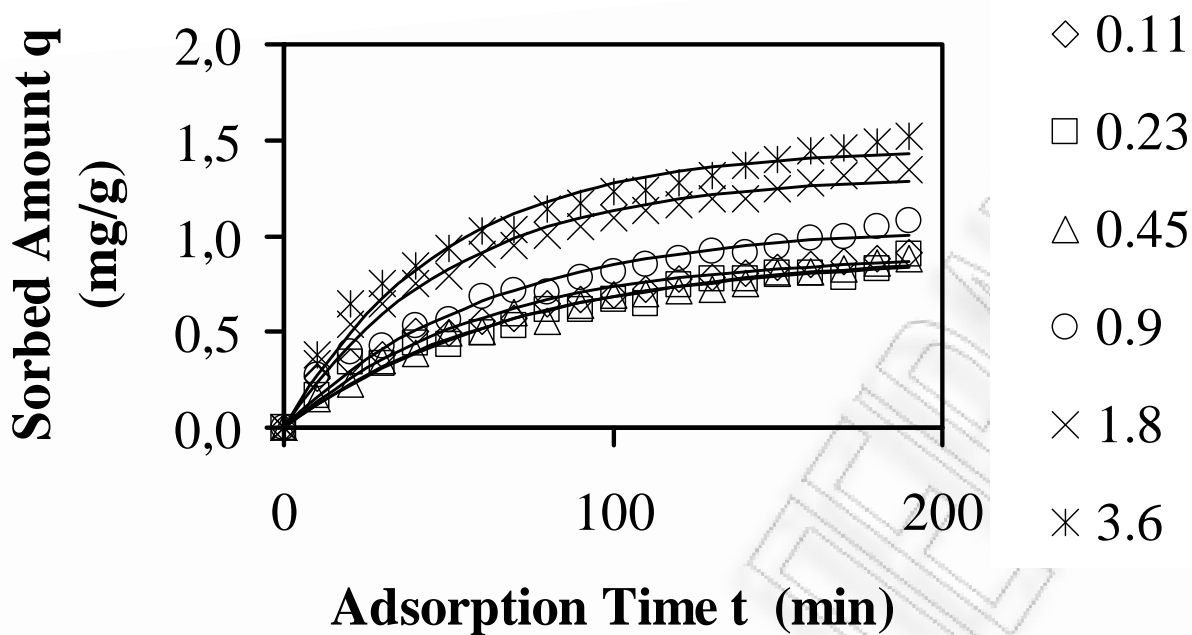
Σχήμα 6.4.1-9: Γραφική απεικόνιση του q_e (mg/g) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του πριονιδιού πεύκου.

Πίνακας 6.4.1-4: Ποσοστό προσρόφησης $A\%$ συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2SO_4 ($C_{H_2SO_4} = 0,1125-3,6 N$) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους $100^\circ C$.

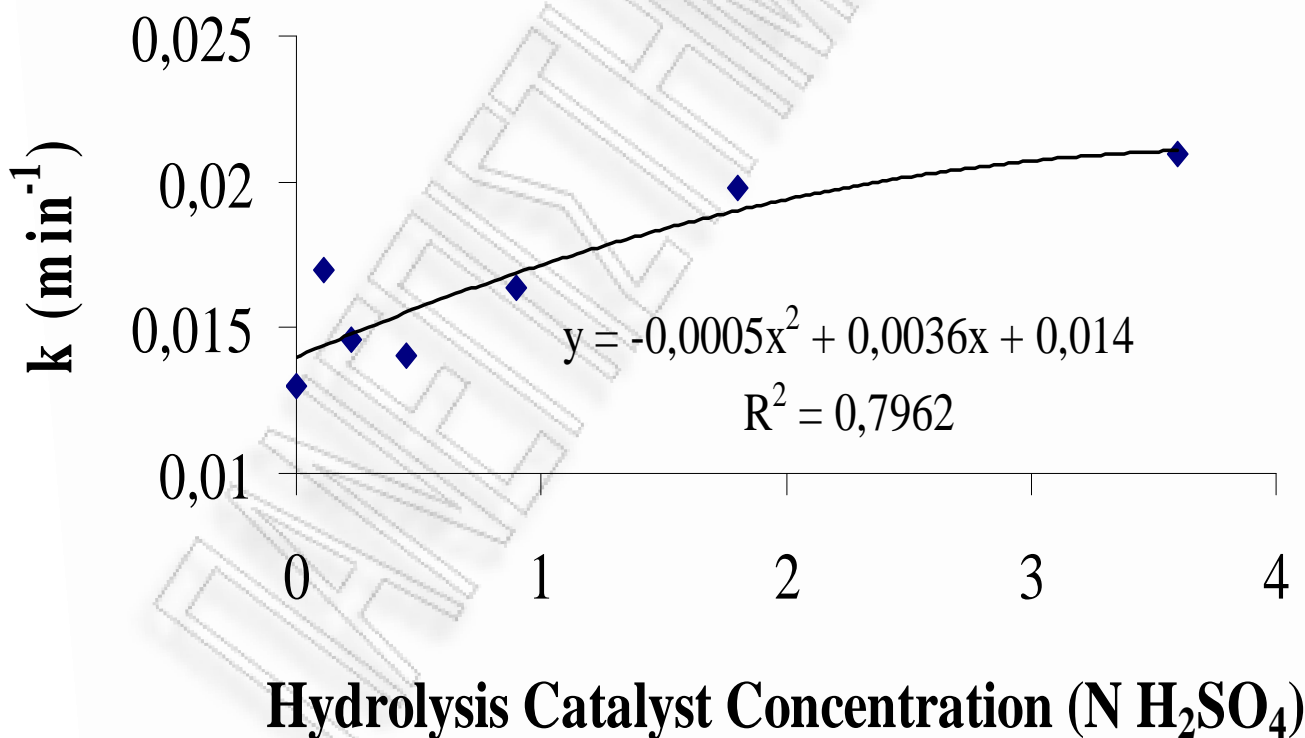
A %							
$C_{H_2SO_4}$	ΑΠΡΟΚΑΤ ΕΡΓΑΣΤΟ	0,5h	2h	3h	4h	5h	$k_{average}$
0	40%						40%
0,1125		59%	61%	53%	45%	51%	54%
0,225		54%	51%	59%	35%	71%	54%
0,45			53%	54%	65%	70%	60%
0,9		74%	63%	61%	56%	69%	65%
1,8		71%	80%	63%	59%	67%	68%
3,6		58%	85%	84%	67%	94%	78%



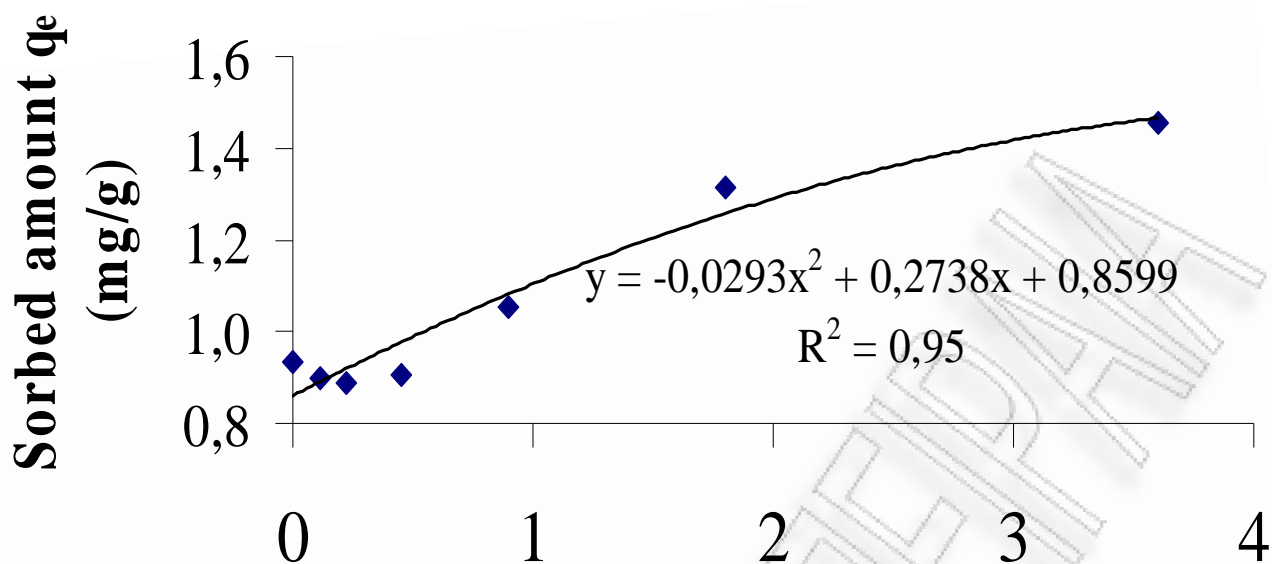
Σχήμα 6.4.1-10: Γραφική απεικόνιση του ποσοστού προσρόφησης $A\%$ συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του πριονιδιού πεύκου.



Σχήμα 6.4.1-11: Οι καμπύλες της εξίσωσης Lagergren της προσρόφησης του Cr(VI) πεύκου συναρτήσει της συγκέντρωσης του H₂SO₄ (0,11-3,6N) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους 100οC και χρόνος αντίδρασης 2h

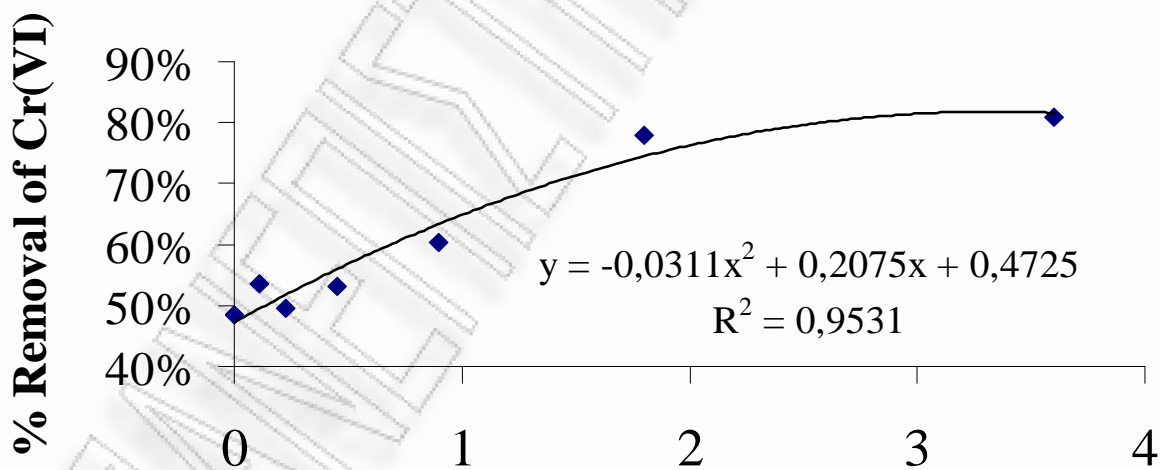


Σχήμα 6.4.1-12: Η σταθερά ταχύτητα προσρόφησης, k (min^{-1}) συναρτήσει της συγκέντρωσης του H₂SO₄ (0,11-3,6N) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους 100οC και χρόνος αντίδρασης 2h



Hydrolysis Catalyst Concentration (N H_2SO_4)

Σχήμα 6.4.1-13: Η ποσότητα που προσροφάται ανά μονάδα προσροφητικού υλικού q_e (mg/g) συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2SO_4 (0,1125-3,6N) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους 100οC και χρόνος αντίδρασης 2h



Hydrolysis Catalyst Concentration (N H_2SO_4)

Σχήμα 6.4.1-14: Το ποσοστό προσρόφησης A% συναρτήσει συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2SO_4 (0,1125-3,6N) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους 100οC και χρόνος αντίδρασης 2h

6.4.2 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Ισόθερμων

Παρακάτω παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα με τις τιμές των παραμέτρων της εξίσωσης Freundlich ανάλογα με τις συνθήκες προκατεργασίας του προσροφητικού μέσου και τα διαγράμματα της παραμέτρου K_F , συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του κάθε προσροφητικού υλικού, $t_{pretreatment}$.

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ισόθερμων ως προς την συγκέντρωση H_2SO_4 (0,1125-3,6N) του υλικού

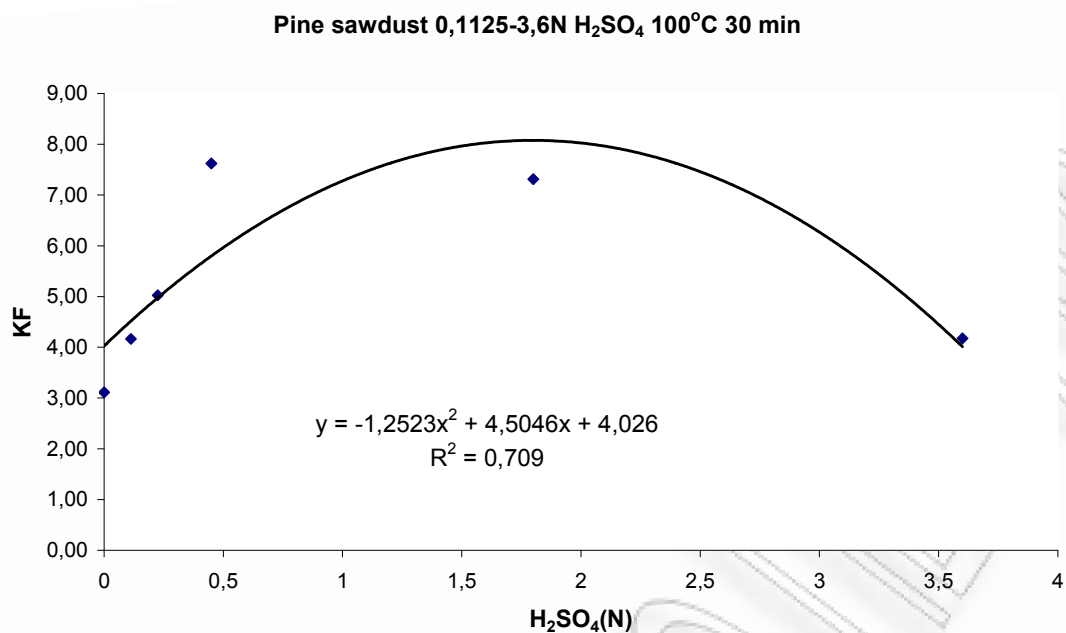
Πίνακες 6.4.2-1: Συγκεντρωτικοί πίνακες σταθερών K_F και n της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 30min. ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L) και ($C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L)

0,1125-3,6N H_2SO_4 για 30min 100°C ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L)		
H_2SO_4 (N)	K_F	n
0	3,11	2,92
0,1125	4,17	4,54
0,225	5,02	3,80
0,45	7,62	6,86
0,9		
1,8	7,31	6,35
3,6	4,18	3,81
$K_F, n_{average}$	5,66	5,07
STDEV	1,69	1,45

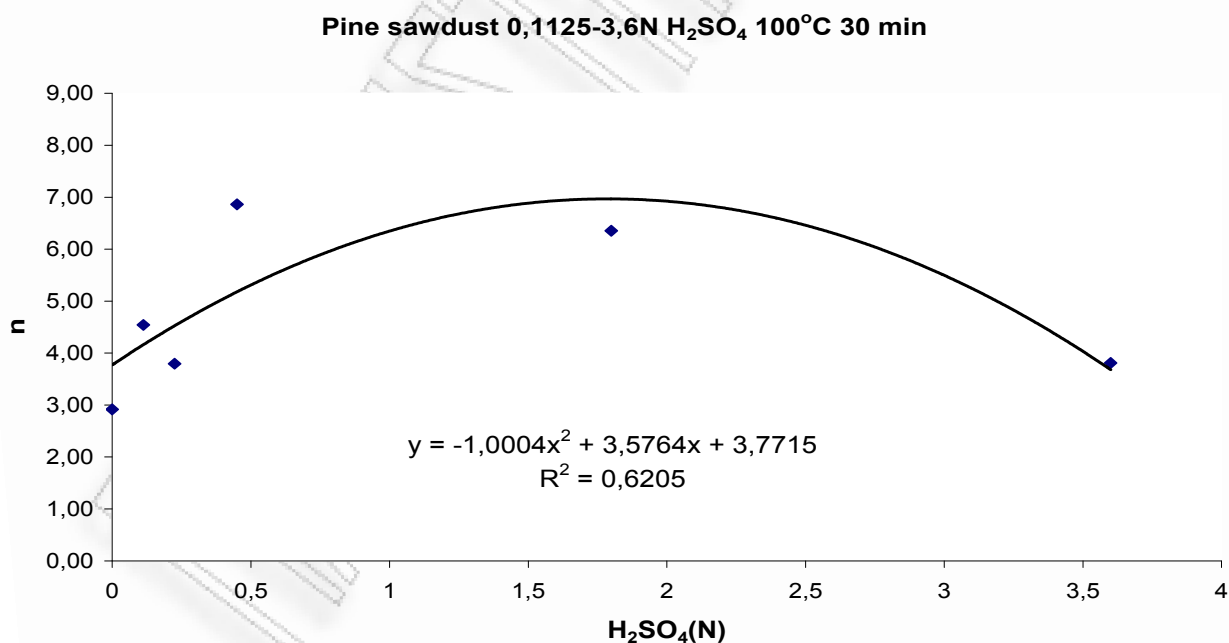
συμπεριλαμβανομένου χρόνου προθέρμανσης 40 min

0,1125-3,6N H_2SO_4 για 30min 100°C ($C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L)		
H_2SO_4 (N)	K_F	n
0	1,11	1,27
0,1125	3,62	2,49
0,225	2,51	2,21
0,45	5,28	3,05
0,9		
1,8	4,53	2,74
3,6	3,78	3,55
$K_F, n_{average}$	3,95	2,81
STDEV	1,04	0,52

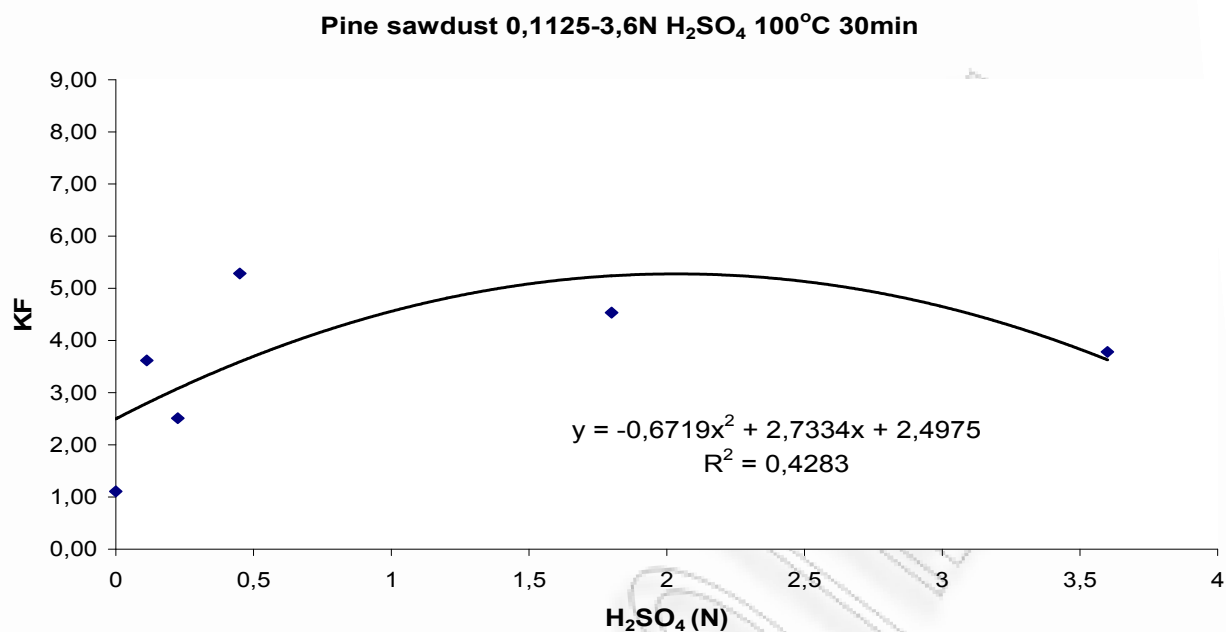
συμπεριλαμβανομένου χρόνου προθέρμανσης 40 min



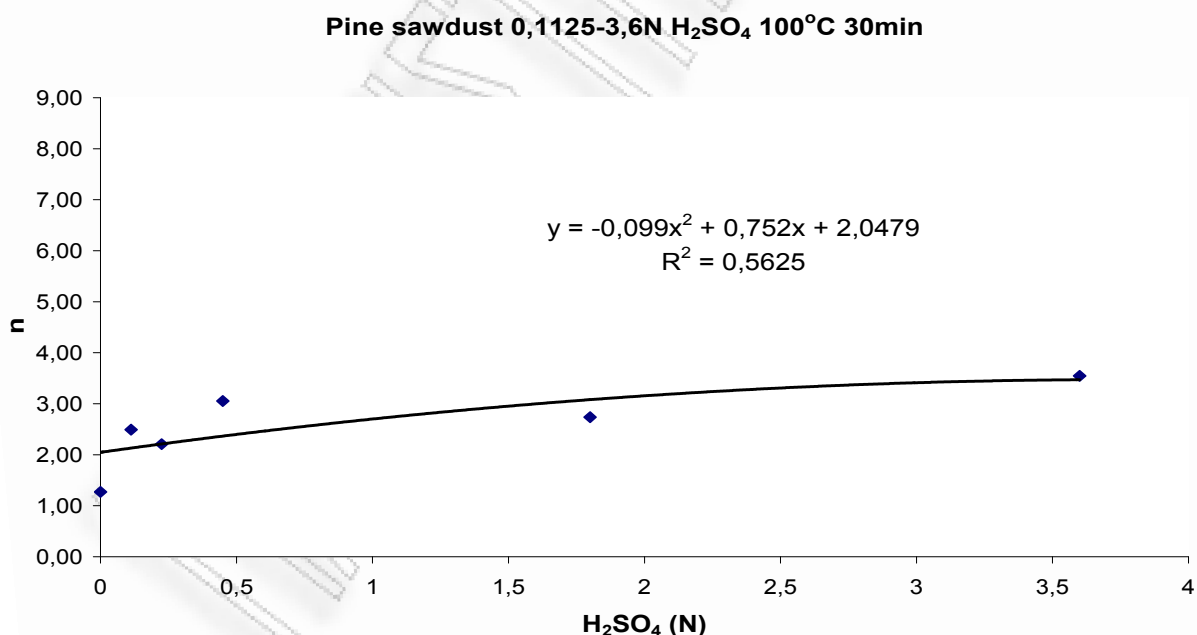
Σχήμα 6.4.2-1: Γραφική απεικόνιση της σταθεράς χωρητικότητας της προσρόφησης K_F , συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2SO_4 (N) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 30min. ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L).



Σχήμα 6.4.2-2: Γραφική απεικόνιση του n , συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2SO_4 (N) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 30min. ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L).



Σχήμα 6.4.2-3: Γραφική απεικόνιση της σταθεράς χωρητικότητας της προσρόφησης K_F , συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2SO_4 (N) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 30min. ($C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L).



Σχήμα 6.4.2-4: Γραφική απεικόνιση του η , συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2SO_4 (N) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 30min. ($C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L).

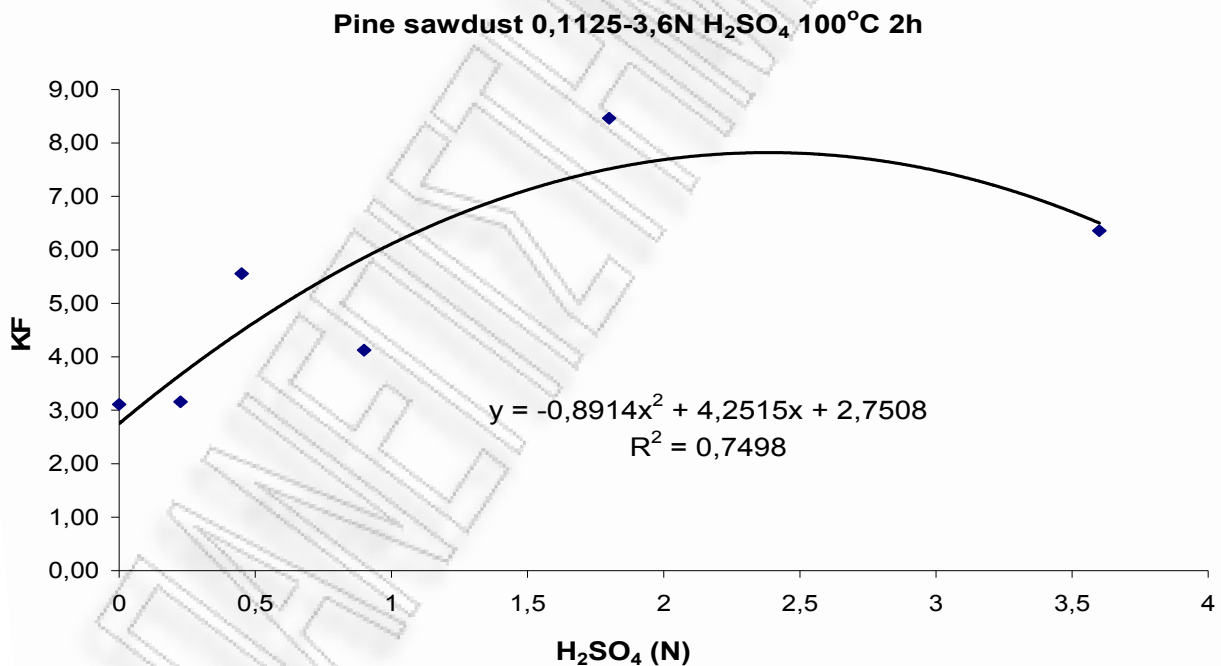
Πίνακες 6.4.2-2: Συγκεντρωτικοί πίνακες σταθερών K_F και n της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 2h. ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L) και ($C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L) και ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L)

0,1125-3,6N H_2SO_4 για 2h 100°C ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L)		
H_2SO_4 (N)	K_F	n
0	3,11	2,92
0,225	3,16	2,49
0,45	5,55	4,47
0,9	4,12	2,91
1,8	8,46	5,28
3,6	6,36	4,38
$K_F, n_{average}$	5,53	4,01
STDEV	2,06	1,34

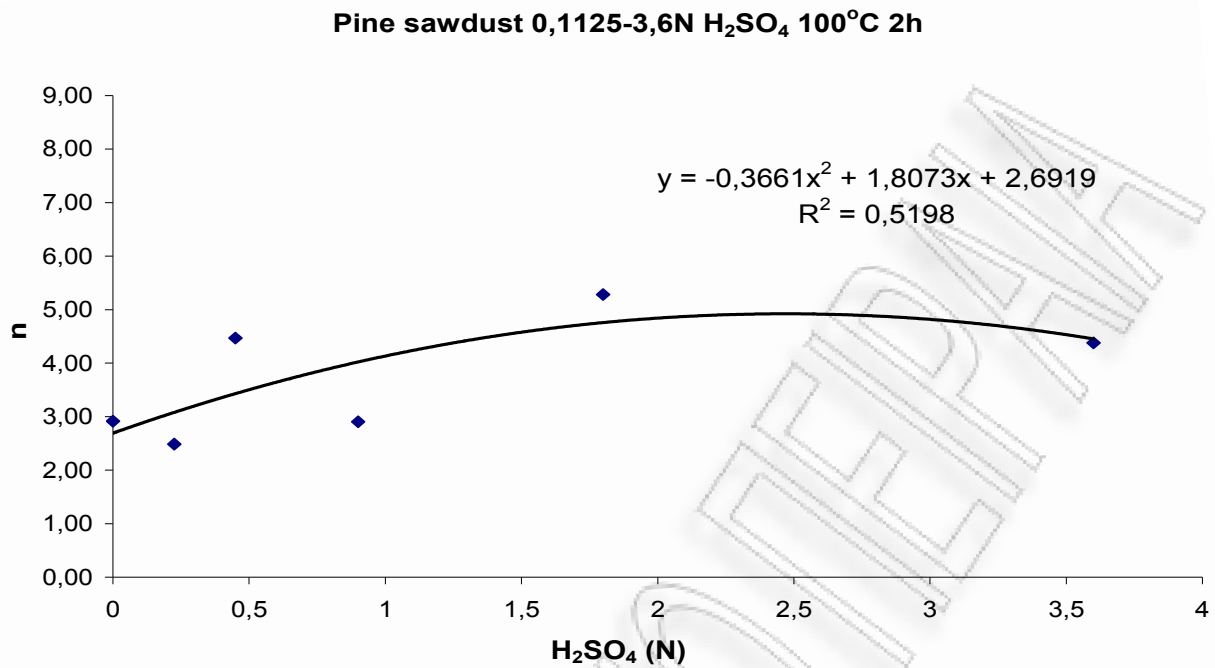
συμπεριλαμβανομένου χρόνου προθέρμανσης 40 min

0,1125-3,6N H_2SO_4 για 2h 100°C ($C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L)		
H_2SO_4 (N)	K_F	n
0	1,11	1,27
0,225	1,32	1,25
0,45	3,83	2,15
0,9	3,20	2,21
1,8	5,36	2,65
3,6	2,65	1,46
$K_F, n_{average}$	3,27	1,94
STDEV	1,49	0,58

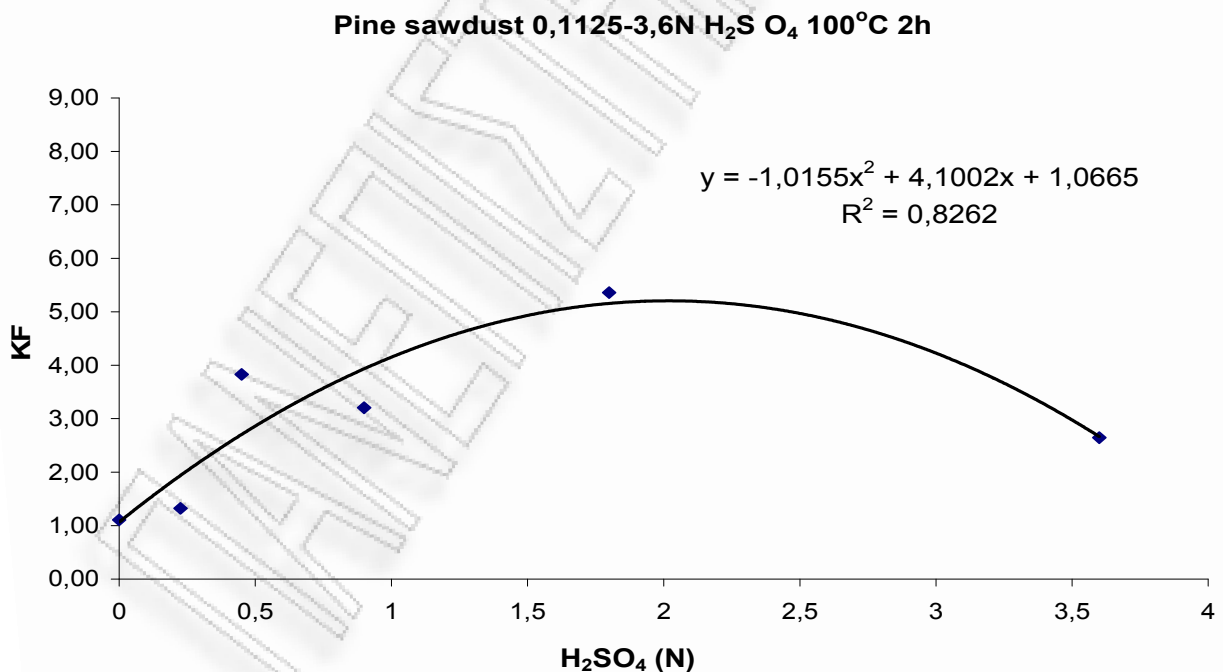
συμπεριλαμβανομένου χρόνου προθέρμανσης 40 min



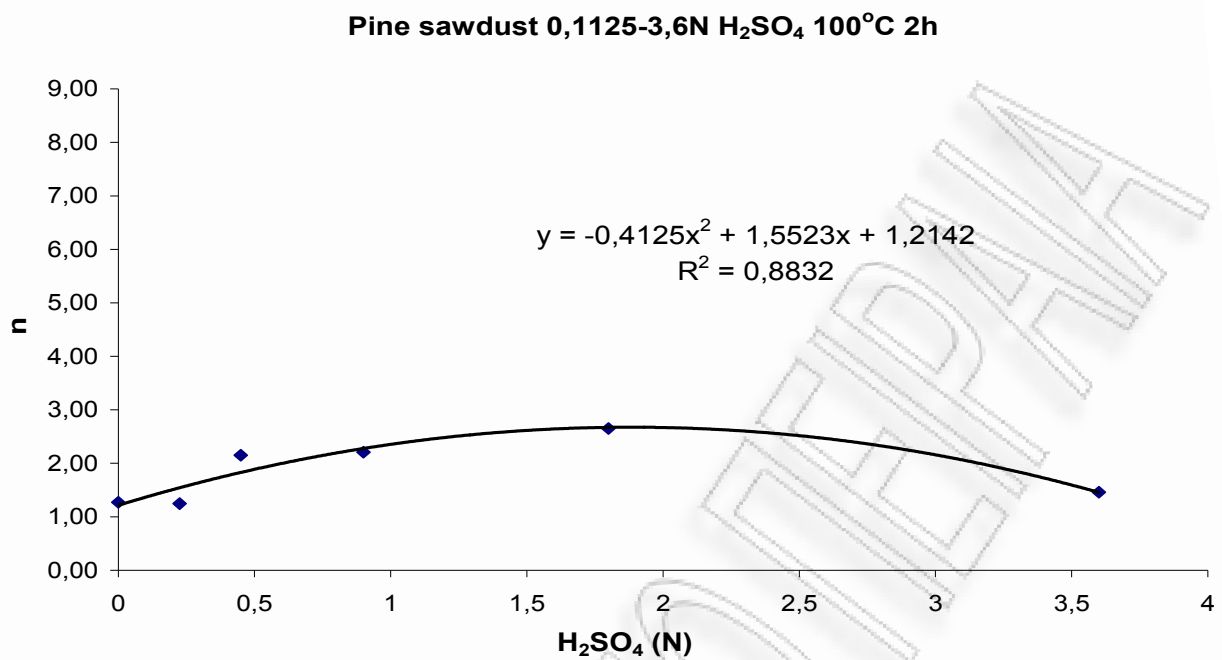
Σχήμα 6.4.2.-5: Γραφική απεικόνιση της σταθεράς χωρητικότητας της προσρόφησης K_F , συναρτήσεως της συγκέντρωσης του H_2SO_4 (N) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 2h. ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L).



Σχήμα 6.4.2-6: Γραφική απεικόνιση του η , συνάρτησε της συγκέντρωσης του H₂SO₄ (N) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 2h. (C₀=15-75 mg/L, m/V=4 g/L)



Σχήμα 6.4.2-7: Γραφική απεικόνιση της σταθεράς χωρητικότητας της προσρόφησης K_F, συνάρτησε της συγκέντρωσης του H₂SO₄ (N) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 2h. (C₀=49 mg/L, m/V=1-8 g/L).



Σχήμα 6.4.2-8: Γραφική απεικόνιση του η , συνάρτησης της συγκέντρωσης του H₂SO₄ (N) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H₂SO₄ για 2h. (C₀=49 mg/L, m/V=1-8 g/L)

Πίνακες 6.4.2-3: Συγκεντρωτικοί πίνακες σταθερών K_F και n της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 3h. ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L) και ($C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L)

0,1125-3,6N H_2SO_4 για 3h 100°C ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L)		
H_2SO_4 (N)	K_F	n
0	3,11	2,92
0,45	3,25	2,87
0,9	3,42	2,97
<hr/>		
$K_F, n_{average}$	3,22	3,04
STDEV	1,23	0,99

συμπεριλαμβανομένου χρόνου προθέρμανσης 40 min

0,1125-3,6N H_2SO_4 για 3h 100°C ($C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L)		
H_2SO_4 (N)	K_F	n
0	1,11	1,27
0,45	1,57	1,48
0,9	1,66	1,54
<hr/>		
$K_F, n_{average}$	1,24	1,35
STDEV	0,64	0,26

συμπεριλαμβανομένου χρόνου προθέρμανσης 40 min

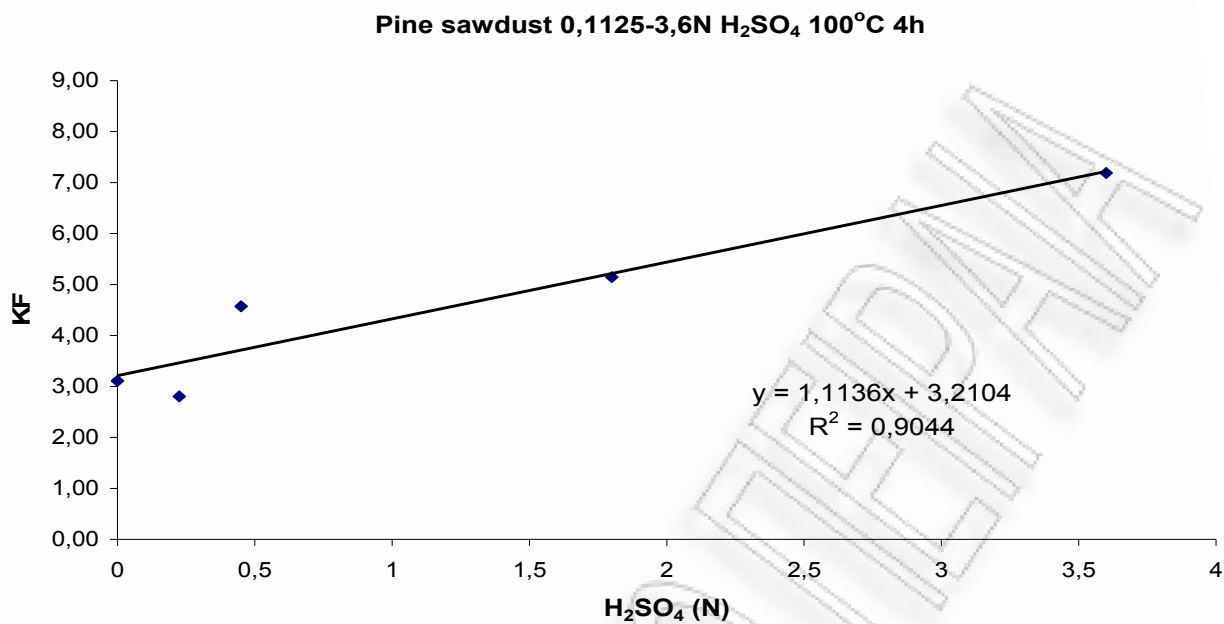
Πίνακες 6.4.2-4: Συγκεντρωτικοί πίνακες σταθερών K_F και n της ισόθερμης Freundlich για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 4h. ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L) και ($C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L)

0,1125-3,6N H_2SO_4 για 4h 100°C ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L)		
H_2SO_4 (N)	K_F	n
0	3,11	2,92
0,225	2,80	2,40
0,45	4,57	2,90
1,8	5,15	3,78
3,6	7,19	6,38
<hr/>		
$K_F, n_{average}$	4,25	3,45
STDEV	2,17	1,80

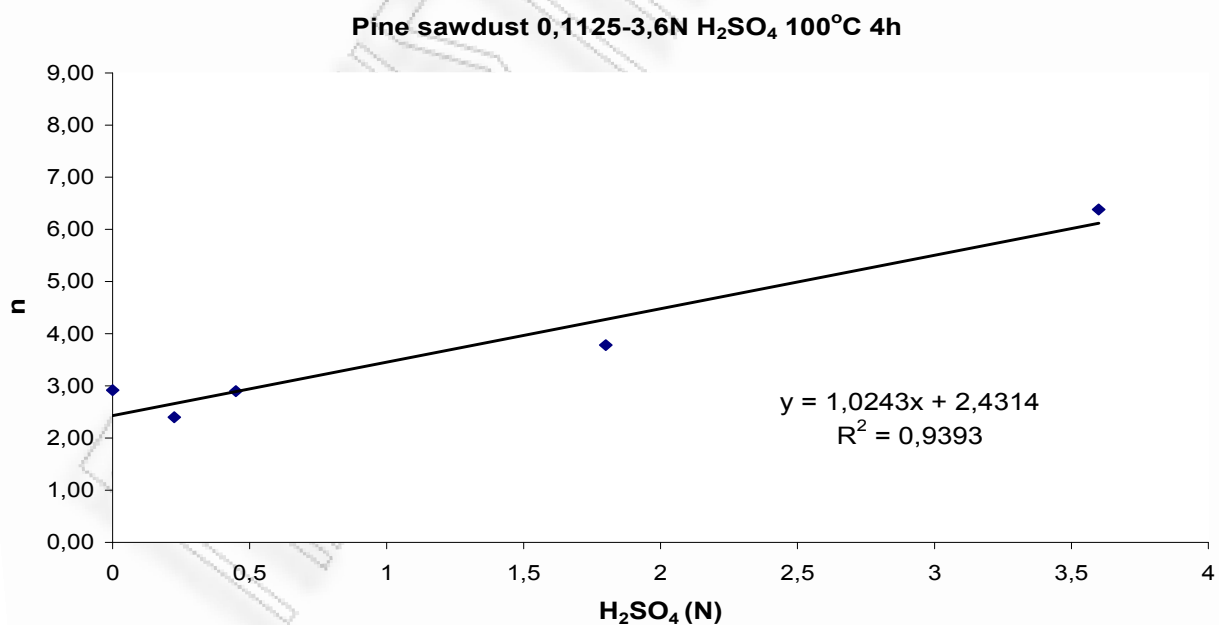
συμπεριλαμβανομένου χρόνου προθέρμανσης 40 min

0,1125-3,6N H_2SO_4 για 4h 100°C ($C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L)		
H_2SO_4 (N)	K_F	n
0	1,11	1,27
0,225	3,96	2,46
0,45	3,57	1,94
1,8	5,48	2,45
3,6	10,3	3,4
<hr/>		
$K_F, n_{average}$	4,85	2,30
STDEV	3,42	0,81

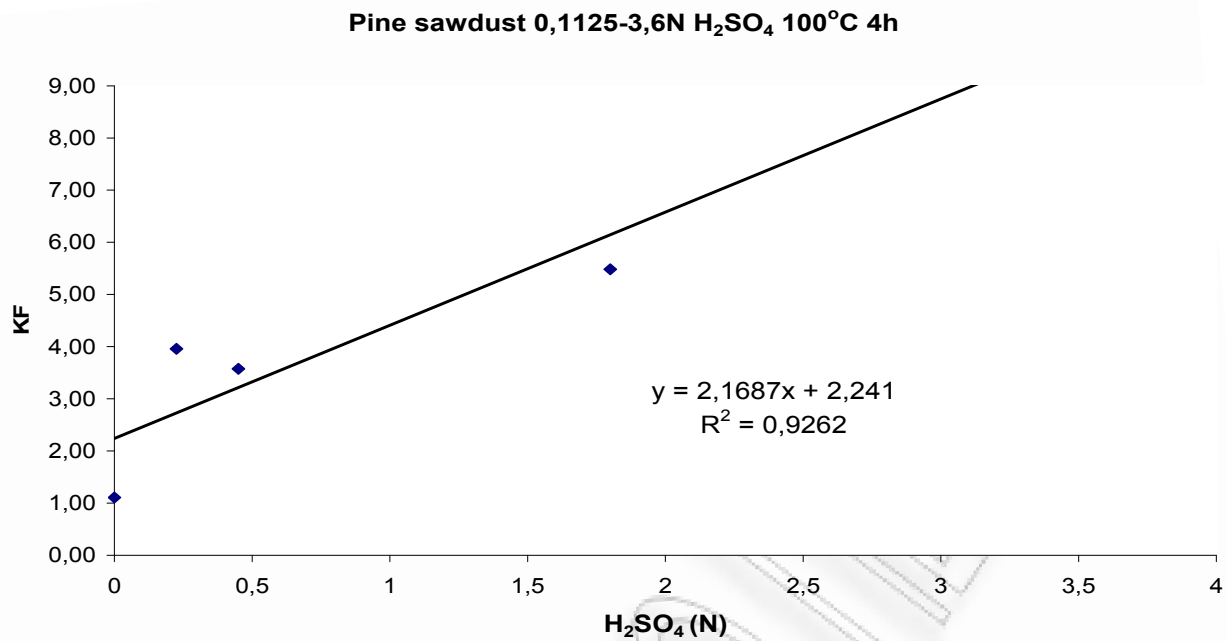
συμπεριλαμβανομένου χρόνου προθέρμανσης 40 min



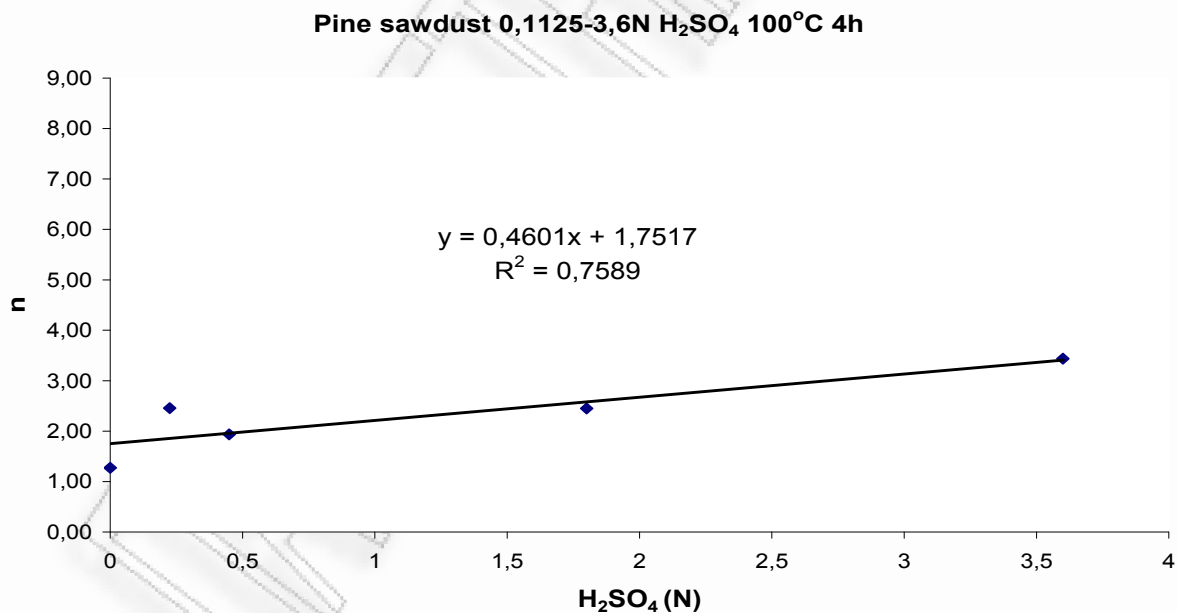
Σχήμα 6.4.2-9: Γραφική απεικόνιση της σταθεράς χωρητικότητας της προσρόφησης K_F , συναρτήσεως της συγκέντρωσης του H_2SO_4 (N) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 4h. ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L).



Σχήμα 6.4.2-10: Γραφική απεικόνιση του n , συναρτήσεως της συγκέντρωσης του H_2SO_4 (N) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 4h. ($C_0=15-75$ mg/L, $m/V=4$ g/L).



Σχήμα 6.4.2-11: Γραφική απεικόνιση της σταθεράς χωρητικότητας της προσρόφησης K_F , συνάρτησε της συγκέντρωσης του H_2SO_4 (N) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 4h. ($C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L).



Σχήμα 6.3.2-12: Γραφική απεικόνιση του n , συνάρτησε της συγκέντρωσης του H_2SO_4 (N) για πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο στους 100°C με 0,1125-3,6N H_2SO_4 για 4h. ($C_0=49$ mg/L, $m/V=1-8$ g/L)

6.4.3. Προσομοίωση της επίδρασης του χρόνου υδρόλυσης και της συγκέντρωσης του καταλύτη (H_2SO_4) στις παραμέτρους της κινητικής της προσρόφησης

Για την προσομοίωση της επίδρασης του χρόνου υδρόλυσης και της συγκέντρωσης του καταλύτη (H_2SO_4) στη σταθερά ταχύτητας προσρόφησης k (min^{-1}) κατά την προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου, χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση:

$$k = a_{k,0} + a_{k,1}C_{H^+}t + a_{k,2}C_{H^+}^2t + a_{k,3}C_{H^+}t^2 + a_{k,4}C_{H^+}^2t^2 \quad (1)$$

ή

$$k = a_{k,0} + a_{k,1}X_1 + a_{k,2}X_2 + a_{k,3}X_3 + a_{k,4}X_4 \quad (2)$$

Όπου, $X_1 = C_{H^+}t$, $X_2 = C_{H^+}^2t$, $X_3 = C_{H^+}t^2$, $X_4 = C_{H^+}^2t^2$, C_{H^+} η συγκέντρωση του H_2SO_4 ($C_{H^+} = 0,1125-3,6N$) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους $100^\circ C$, και t ο χρόνος προκατεργασίας του υλικού (συμπεριλαμβανόμενου του χρόνου προθέρμανσης = 40 min).

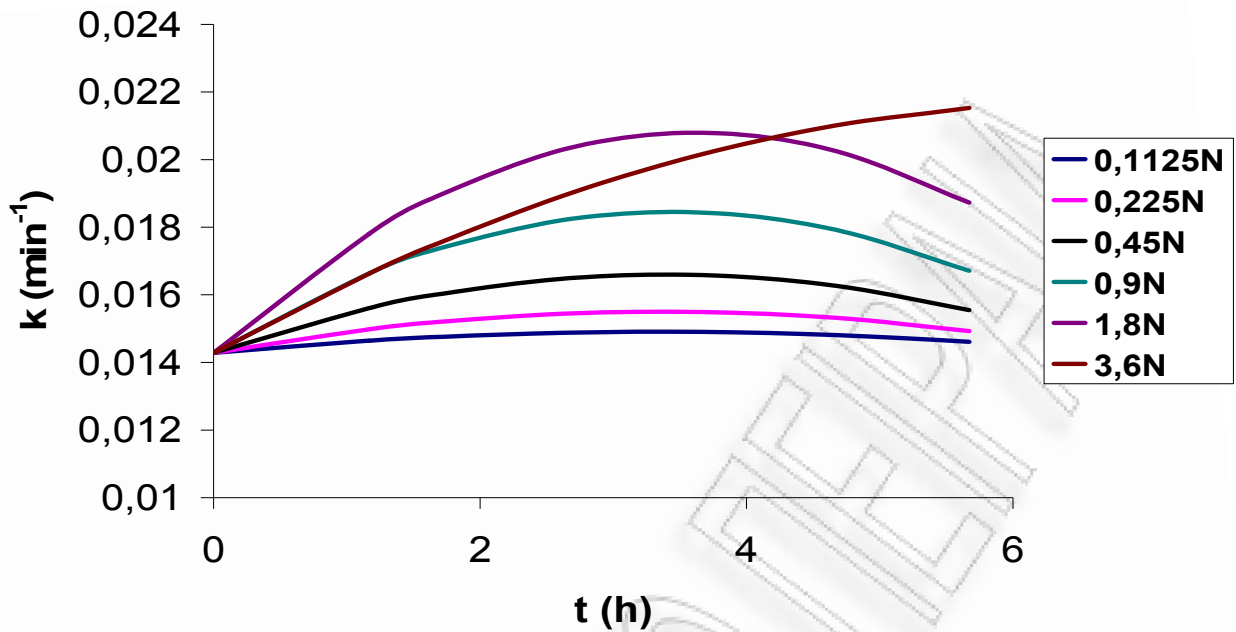
Οι παράμετροι $a_{k,0}$, $a_{k,1}$, $a_{k,2}$, $a_{k,3}$, $a_{k,4}$ προέκυψαν μέσω γραμμικής παλινδρόμησης στην εξίσωση (2).

Από την εξίσωση (1) προκύπτουν ο παρακάτω πίνακας και το αντίστοιχο διάγραμμα.

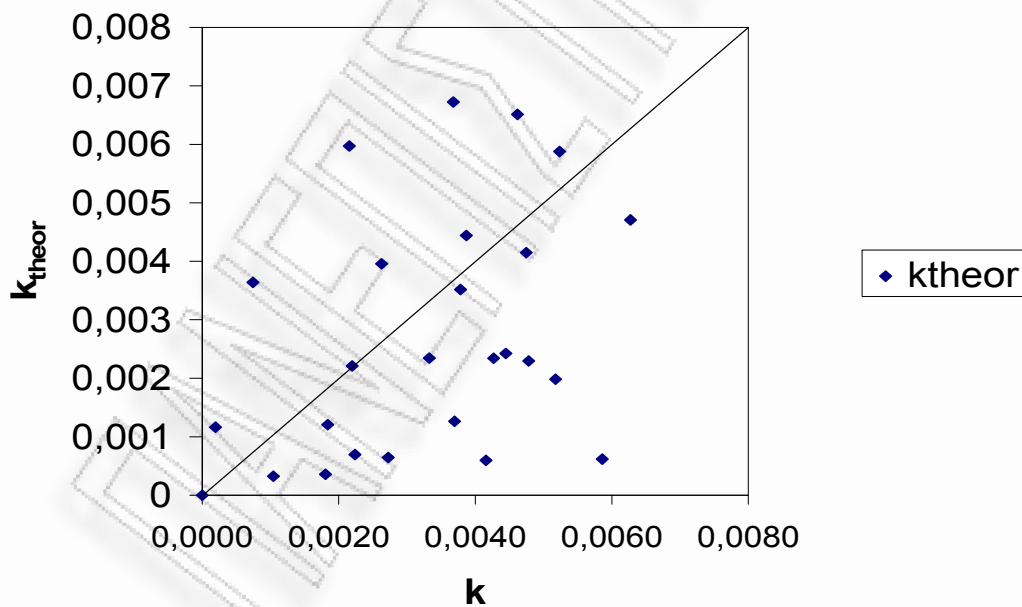
Πίνακας 6.4.3-1: Θεωρητικές τιμές της σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης k (min^{-1}) συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του υλικού με $0,1125-3,6N H_2SO_4$. Οι τιμές αυτές προέκυψαν με την βοήθεια της εξίσωσης (1)

t	0,1125N	0,225N	0,45N	0,9N	1,8N	3,6N
0	0,014286	0,014286	0,014286	0,014286	0,014286	0,014286
1,17	0,014644	0,014984	0,015609	0,016637	0,017812	0,016633
1,67	0,014751	0,015193	0,016005	0,017348	0,018904	0,017501
2,67	0,014882	0,015449	0,016496	0,018243	0,020346	0,018994
3,67	0,014903	0,015491	0,016584	0,018435	0,020798	0,020164
4,67	0,014812	0,015318	0,016268	0,017924	0,020258	0,02101
5,67	0,014612	0,014931	0,01555	0,016711	0,018726	0,021532

	k (min^{-1})
$a_{k,0}$	0,01429
$a_{k,1}$	0,0033822
$a_{k,2}$	-0,0007701
$a_{k,3}$	-0,0005057
$a_{k,4}$	0,000128



Σχήμα 6.4.3-1: Σταθερά ταχύτητας προσρόφησης k (min^{-1}) συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του υλικού για 0,1125-3,6N H_2SO_4 . Οι θεωρητικές καμπύλες προέκυψαν με την βοήθεια της εξίσωσης (5)



Σχήμα 6.4.3-2: Οι θεωρητικές τιμές της σταθεράς ταχύτητας προσρόφησης k (min^{-1}), συναρτήσει των πειραματικών τιμών της ίδιας παραμέτρου. Οι θεωρητικές τιμές υπολογίζονται βάση την εξίσωση ().

Για την προσομοίωση της επίδρασης του χρόνου υδρόλυσης και της συγκέντρωσης του καταλύτη (H_2SO_4) στο ποσοστό που προσροφάται ανά μονάδα προσροφητικού υλικού q_e (mg/g) κατά την προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου, χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση:

$$q_e = a_{q_e,0} + a_{q_e,1}C_{H^+}t + a_{q_e,2}C_{H^+}^2t + a_{q_e,3}C_{H^+}t^2 + a_{q_e,4}C_{H^+}^2t^2 \quad (3)$$

ή

$$q_e = a_{q_e,0} + a_{q_e,1}X_1 + a_{q_e,2}X_2 + a_{q_e,3}X_3 + a_{q_e,4}X_4 \quad (4)$$

Όπου, $X_1 = C_{H^+}t$, $X_2 = C_{H^+}^2t$, $X_3 = C_{H^+}t^2$, $X_4 = C_{H^+}^2t^2$, C_{H^+} η συγκέντρωση του H_2SO_4 ($C_{H^+} = 0,1125-3,6N$) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους $100^\circ C$, και t ο χρόνος προκατεργασίας του υλικού (συμπεριλαμβανόμενου του χρόνου προθέρμανσης = 40 min).

Οι παράμετροι $a_{q_e,0}, a_{q_e,1}, a_{q_e,2}, a_{q_e,3}, a_{q_e,4}$ προέκυψαν μέσω γραμμικής

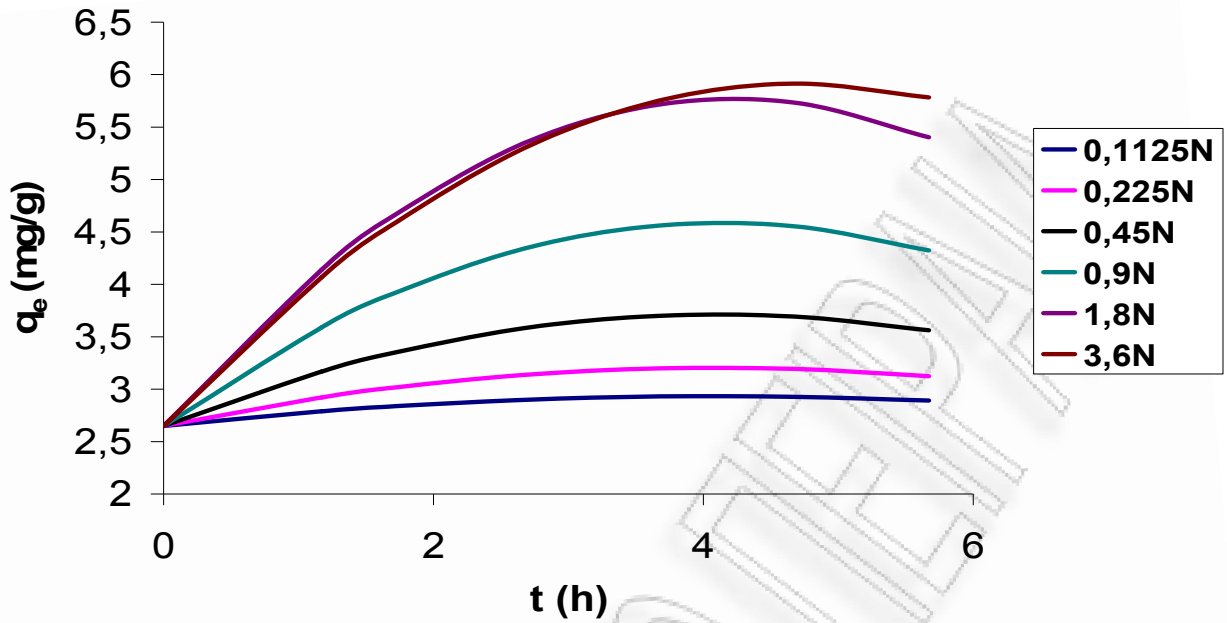
παλινδρόμησης στην εξίσωση (4)

Από την εξίσωση (3) προκύπτουν ο παρακάτω πίνακας και το αντίστοιχο διάγραμμα.

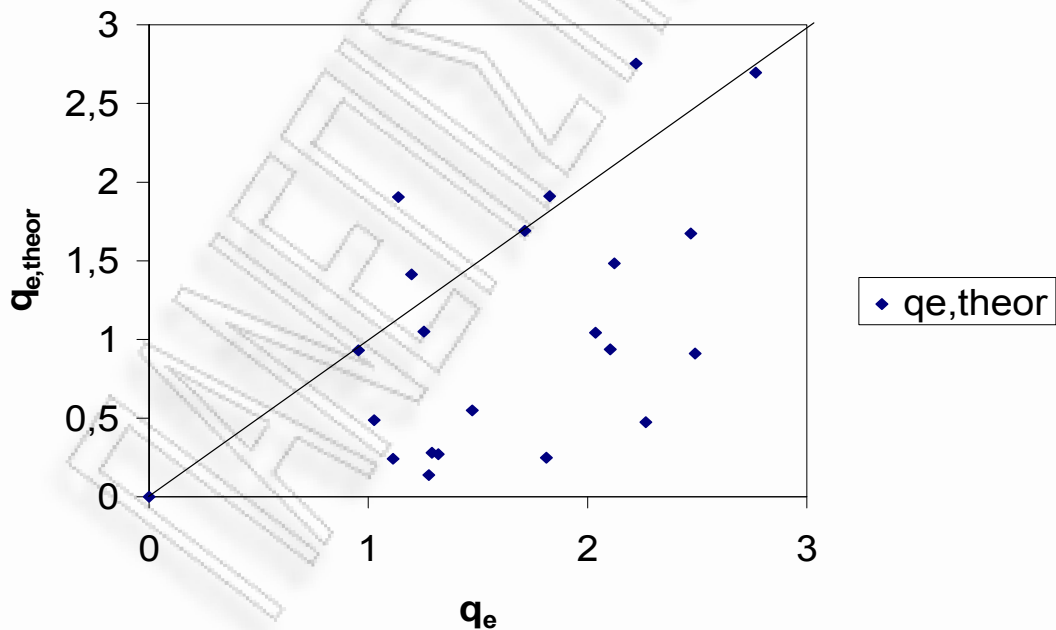
Πίνακας 6.4.3-2: Θεωρητικές τιμές του ποσοστού που προσροφάται ανά μονάδα προσροφητικού υλικού q_e (mg/g) συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του υλικού με $0,1125-3,6N H_2SO_4$. Οι τιμές αυτές προέκυψαν με την βοήθεια της εξίσωσης (3)

t	0,1125N	0,225N	0,45N	0,9N	1,8N	3,6N
0	2,6502	2,6502	2,6502	2,6502	2,6502	2,6502
1,17	2,788872	2,921455	3,16835	3,589062	4,138174	4,067145
1,67	2,834049	3,009869	3,337417	3,896155	4,628191	4,55051
2,67	2,899101	3,137282	3,581483	4,341242	5,346185	5,297775
3,67	2,930417	3,198811	3,700126	4,560866	5,714792	5,752423
4,67	2,927998	3,194454	3,693344	4,555027	5,734012	5,914454
5,67	2,891842	3,124213	3,561138	4,323724	5,403844	5,783868

	q_e (mg/g)
$a_{q_e,0}$	2,65020
$a_{q_e,1}$	1,2562255
$a_{q_e,2}$	-0,2422968
$a_{q_e,3}$	-0,1534627
$a_{q_e,4}$	0,0313393



Σχήμα 6.4.3-3: Η ποσότητα που προσροφάται ανά μονάδα προσροφητικού υλικού q_e (mg/g) συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του υλικού με H_2SO_4 (0,1125-3,6N). Οι θεωρητικές καμπύλες προέκυψαν με την βοήθεια της εξίσωσης (3)



Σχήμα 6.4.3-4: Οι θεωρητικές τιμές του ποσοστού που προσροφάται ανά μονάδα προσροφητικού υλικού q_e (mg/g), συναρτήσεως των πειραματικών τιμών της ίδιας παραμέτρου. Οι θεωρητικές τιμές υπολογίζονται βάση την εξίσωση ()

Για την προσομοίωση της επίδρασης του χρόνου υδρόλυσης και της συγκέντρωσης του καταλύτη (H_2SO_4) στο ποσοστό προσρόφησης του Cr(VI) A% σε πριονίδι πεύκου, χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση:

$$A = a_{A,0} + a_{A,1}C_{H^+}t + a_{A,2}C_{H^+}^2t + a_{A,3}C_{H^+}t^2 + a_{A,4}C_{H^+}^2t^2 \quad (5)$$

ή

$$A = a_{A,0} + a_{A,1}X_1 + a_{A,2}X_2 + a_{A,3}X_3 + a_{A,4}X_4 \quad (6)$$

Όπου, $X_1 = C_{H^+}t$, $X_2 = C_{H^+}^2t$, $X_3 = C_{H^+}t^2$, $X_4 = C_{H^+}^2t^2$, C_{H^+} η συγκέντρωση του H_2SO_4 ($C_{H^+} = 0,1125-3,6N$) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους $100^\circ C$, και t ο χρόνος προκατεργασίας του υλικού (συμπεριλαμβανόμενου του χρόνου προθέρμανσης = 40 min).

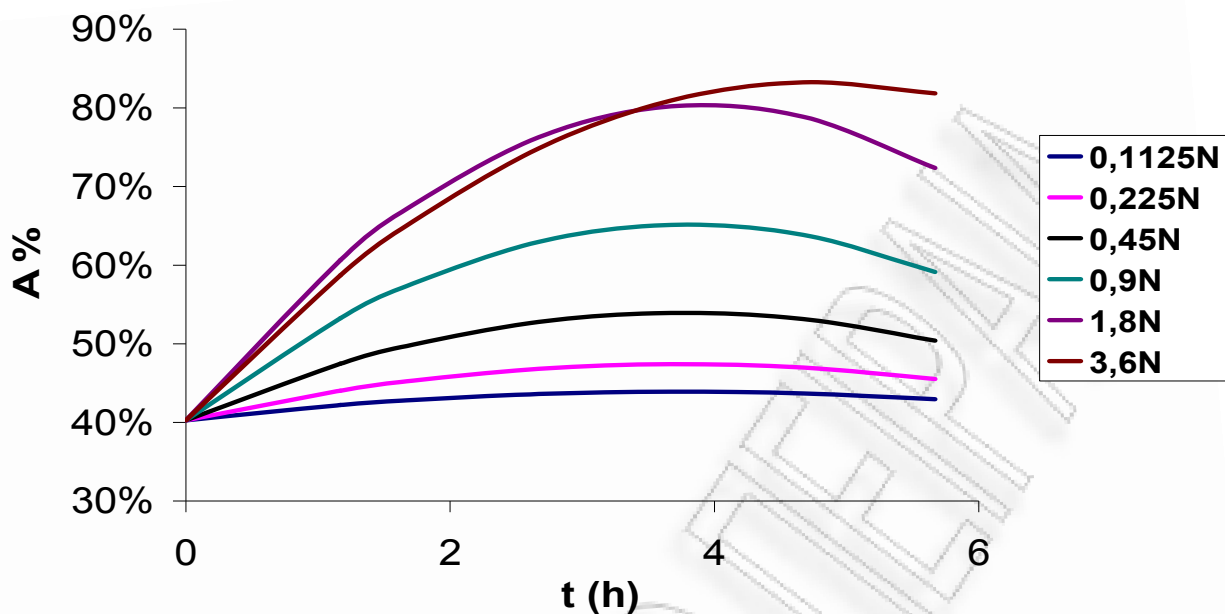
Οι παράμετροι $a_{A,0}$, $a_{A,1}$, $a_{A,2}$, $a_{A,3}$, $a_{A,4}$ προέκυψαν μέσω γραμμικής παλινδρόμησης στην εξίσωση (6).

Από την εξίσωση (5) προκύπτουν ο παρακάτω πίνακας και το αντίστοιχο διάγραμμα.

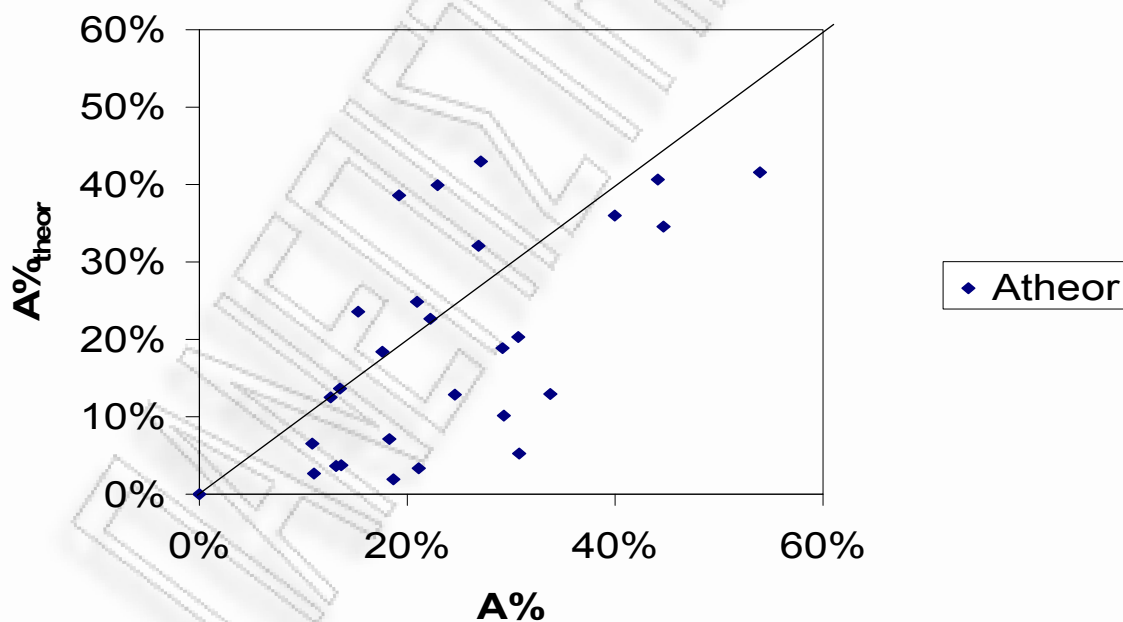
Πίνακας 6.4.3-3: Θεωρητικές τιμές του ποσοστού προσρόφησης του Cr(VI) A% συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του υλικού με 0,1125-3,6N H_2SO_4 . Οι τιμές αυτές προέκυψαν με την βοήθεια της εξίσωσης (5)

t	0,1125N	0,225N	0,45N	0,9N	1,8N	3,6N
0	0,402766	0,402766	0,402766	0,402766	0,402766	0,402766
1,17	0,422007	0,440378	0,474512	0,532342	0,606255	0,587092
1,67	0,428051	0,452204	0,497112	0,573341	0,671444	0,650236
2,67	0,436226	0,468224	0,527835	0,629515	0,762712	0,748449
3,67	0,439182	0,474069	0,539252	0,651258	0,801832	0,809229
4,67	0,436921	0,469739	0,531363	0,638569	0,788805	0,832576
5,67	0,429441	0,455233	0,50417	0,591448	0,723629	0,81849

	A%
$a_{A,0}$	0,40
$a_{A,1}$	0,1772977
$a_{A,2}$	-0,0354035
$a_{A,3}$	-0,0237719
$a_{A,4}$	0,0051591



Σχήμα 6.4.3-5: Το ποσοστό προσρόφησης του Cr(VI) $A\%$ συναρτήσει του χρόνου προκατεργασίας του υλικού με H_2SO_4 (0,1125-3,6N). Οι θεωρητικές καμπύλες προέκυψαν με την βοήθεια της εξίσωσης (5)



Σχήμα 6.4.3-6 : Οι θεωρητικές τιμές του ποσοστού προσρόφησης του Cr(VI) $A\%$, συναρτήσει των πειραματικών τιμών της ίδιας παραμέτρου. Οι θεωρητικές τιμές υπολογίζονται βάση την εξίσωση ()

Από τα σχήματα συμπεραίνουμε ότι για την σταθερά ταχύτητας προσρόφησης k (min^{-1}) κατά την προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου, παρουσιάζεται τοπικό βέλτιστο $k=0,207 \text{ min}^{-1}$ όταν έχουμε συγκέντρωση $1,8N \text{ H}_2\text{SO}_4$ και χρόνο προκατεργασίας 3h συν το χρόνο προθέρμανσης που ισούται με 40min ενώ αν διπλασιάσουμε την συγκέντρωση του οξέος από $1,8N$ σε $3,6N$, στο μέγιστο στο οποίο μελετήθηκε προκύπτει περίπου η ίδια τιμή.

Για το q_e (mg/g) το ολικό βέλτιστο παρατηρείται να είναι για $3,6N \text{ H}_2\text{SO}_4$ και χρόνο προκατεργασίας 4h συν το χρόνο προθέρμανσης που ισούται με 40min με $q_e = 5,92 \text{ mg/g}$ αλλά παρουσιάζεται και πολύ κοντά τοπικό βέλτιστο για $1,8N \text{ H}_2\text{SO}_4$ και χρόνο προκατεργασίας 4h συν το χρόνο προθέρμανσης που ισούται με 40min. Τέλος για το ποσοστό προσρόφησης του Cr(VI) $A\%$ συμπεραίνουμε ότι υπάρχει ολικό βέλτιστο για ποσότητα $3,6N \text{ H}_2\text{SO}_4$ και χρόνο προκατεργασίας 4h συν το χρόνο προθέρμανσης που ισούται με 40min $A\%=83\%$.

6.4.4. Προσομοίωση της επίδρασης του χρόνου υδρόλυσης και της συγκέντρωσης του καταλύτη (H_2SO_4) στις παραμέτρους των ισοθέρμων

Στην παρούσα εργασία για την προσομοίωση της επίδρασης του χρόνου υδρόλυσης και της συγκέντρωσης του καταλύτη (H_2SO_4) στην παράμετρο K_F της ισόθερμης *Freundlich* κατά την προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου, χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση:

$$K_F = a_{KF,0} + a_{KF,1}C_{H^+}t + a_{KF,2}C_{H^+}^2t + a_{KF,3}C_{H^+}t^2 + a_{KF,4}C_{H^+}^2t^2 \quad (7)$$

ή

$$K_F = a_{KF,0} + a_{KF,1}X_1 + a_{KF,2}X_2 + a_{KF,3}X_3 + a_{KF,4}X_4 \quad (8)$$

Όπου, $X_1 = C_{H^+}t$, $X_2 = C_{H^+}^2t$, $X_3 = C_{H^+}t^2$, $X_4 = C_{H^+}^2t^2$, C_{H^+} η συγκέντρωση του H_2SO_4 ($C_{H^+} = 0,1125-3,6N$) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους $100^\circ C$, και t ο χρόνος προκατεργασίας του υλικού (συμπεριλαμβανόμενου του χρόνου προθέρμανσης = 40 min).

Οι παράμετροι $a_{KF,0}$, $a_{KF,1}$, $a_{KF,2}$, $a_{KF,3}$, $a_{KF,4}$ προέκυψαν μέσω γραμμικής παλινδρόμησης στην εξίσωση (2).

Πίνακας 6.4.4-1: Οι πειραματικές τιμές των παραμέτρων K_F και n της ισόθερμης *Freundlich* για πριονίδι πεύκου, C_{H^+} η συγκέντρωση του H_2SO_4 ($C_{H^+} = 0,1125-3,6N$) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους $100^\circ C$, και t ο χρόνος προκατεργασίας του υλικού (συμπεριλαμβανόμενου του χρόνου προθέρμανσης =40 min)

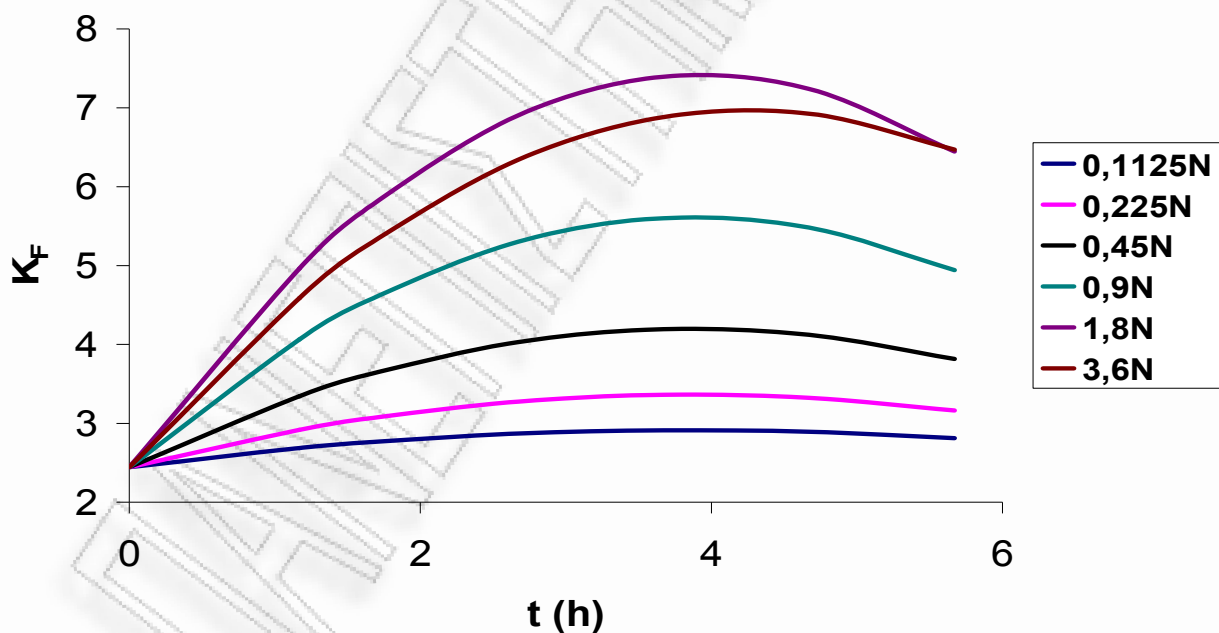
C_{H^+} H_2SO_4 (N)	t (h)	K_F	n
0	0,00	2,44	2,11
0,1125	1,17	4,12	3,95
0,1125	5,67	4,84	4,02
0,225	1,17	4,57	3,94
0,225	2,67	2,57	1,88
0,225	4,67	3,15	2,76
0,225	5,67	7,21	7,16
0,45	1,17	6,96	7,81
0,45	2,67	5,35	3,47
0,45	3,67	2,98	2,68
0,45	4,67	4,56	3,66
0,9	2,67	3,91	2,65
0,9	3,67	2,90	2,32
1,8	1,17	7,01	5,61
1,8	2,67	7,95	5,21
1,8	4,67	5,67	5,28
1,8	5,67	7,02	6,56
3,6	1,17	3,83	3,43
3,6	2,67	6,58	3,57
3,6	4,67	7,06	8,01

Από την εξίσωση (7) προκύπτουν ο παρακάτω πίνακας και το αντίστοιχο διάγραμμα.

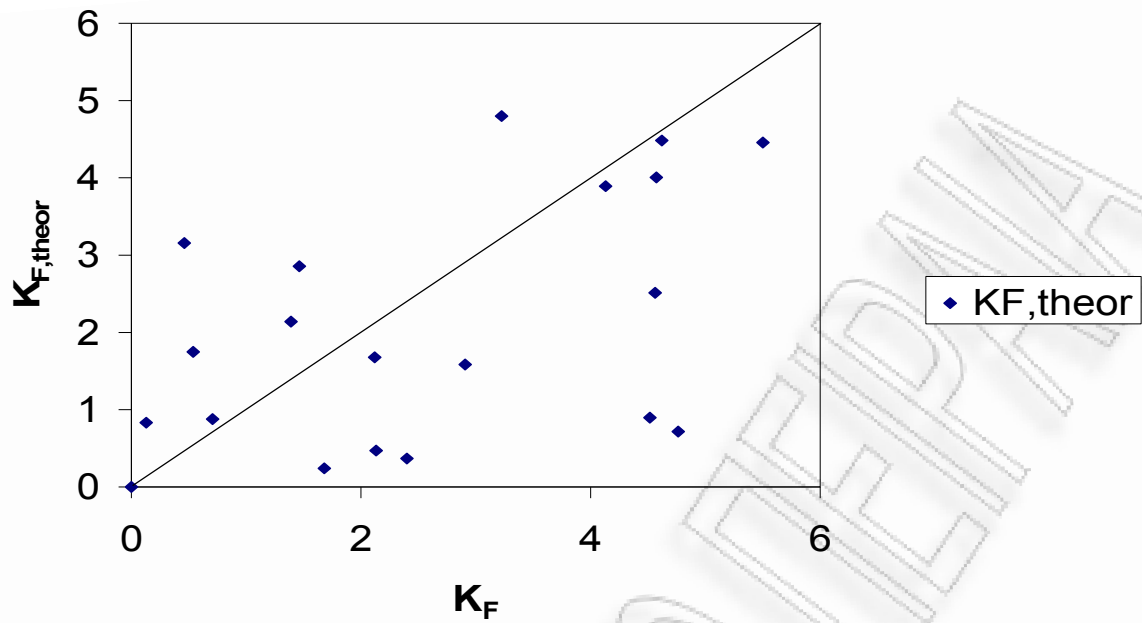
Πίνακας 6.4.4-2: Θεωρητικές τιμές της παραμέτρου K_F της ισόθερμης *Freundlich* συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του υλικού με 0,1125-3,6N H_2SO_4 . Οι τιμές αυτές προέκυψαν με την βοήθεια της εξίσωσης (7)

t	0,1125N	0,225N	0,45N	0,9N	1,8N	3,6N
0	2,4433	2,4433	2,4433	2,4433	2,4433	2,4433
1,17	2,685439	2,916282	3,344077	4,064107	4,961924	4,58859
1,67	2,762511	3,066881	3,631099	4,581443	5,769768	5,296965
2,67	2,869217	3,275511	4,029227	5,301175	6,903136	6,339316
3,67	2,912674	3,360715	4,192801	5,600987	7,393411	6,882469
4,67	2,892881	3,322495	4,121823	5,480879	7,240593	6,926423
5,67	2,809838	3,160849	3,816291	4,940852	6,444682	6,471178

	K_F
$a_{KF,0}$	2,44
$a_{KF,1}$	2,2194184
$a_{KF,2}$	-0,4524918
$a_{KF,3}$	-0,2879407
$a_{KF,4}$	0,0607243



Σχήμα 6.4.4-1: Η παράμετρος K_F της ισόθερμης *Freundlich* συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του υλικού για 0,1125-3,6N H_2SO_4 . Οι θεωρητικές καμπύλες προέκυψαν με την βοήθεια της εξίσωσης (7)



Σχήμα 6.4.4-2: Οι θεωρητικές τιμές της παραμέτρου K_F της ισόθερμης *Freundlich* συναρτήσεως των πειραματικών τιμών της ίδιας παραμέτρου. Οι θεωρητικές τιμές υπολογίζονται με βάση την εξίσωση (7).

Για την προσομοίωση της επίδρασης του χρόνου υδρόλυσης και της συγκέντρωσης του καταλύτη (H_2SO_4) στην παράμετρο n της ισόθερμης *Freundlich* κατά την προσρόφηση $Cr(VI)$ σε πριονίδι πεύκου, χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση :

$$n = a_{n,0} + a_{n,1}C_{H^+}t + a_{n,2}C_{H^+}^2t + a_{n,3}C_{H^+}t^2 + a_{n,4}C_{H^+}^2t^2 \quad (9)$$

ή

$$n = a_{n,0} + a_{n,1}X_1 + a_{n,2}X_2 + a_{n,3}X_3 + a_{n,4}X_4 \quad (10)$$

Όπου, $X_1 = C_{H^+}t$, $X_2 = C_{H^+}^2t$, $X_3 = C_{H^+}t^2$, $X_4 = C_{H^+}^2t^2$, C_{H^+} η συγκέντρωση του H_2SO_4 ($C_{H^+} = 0,1125-3,6N$) που χρησιμοποιήθηκε για την προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου στους $100^\circ C$, και t ο χρόνος προκατεργασίας του υλικού (συμπεριλαμβανόμενου του χρόνου προθέρμανσης = 40 min).

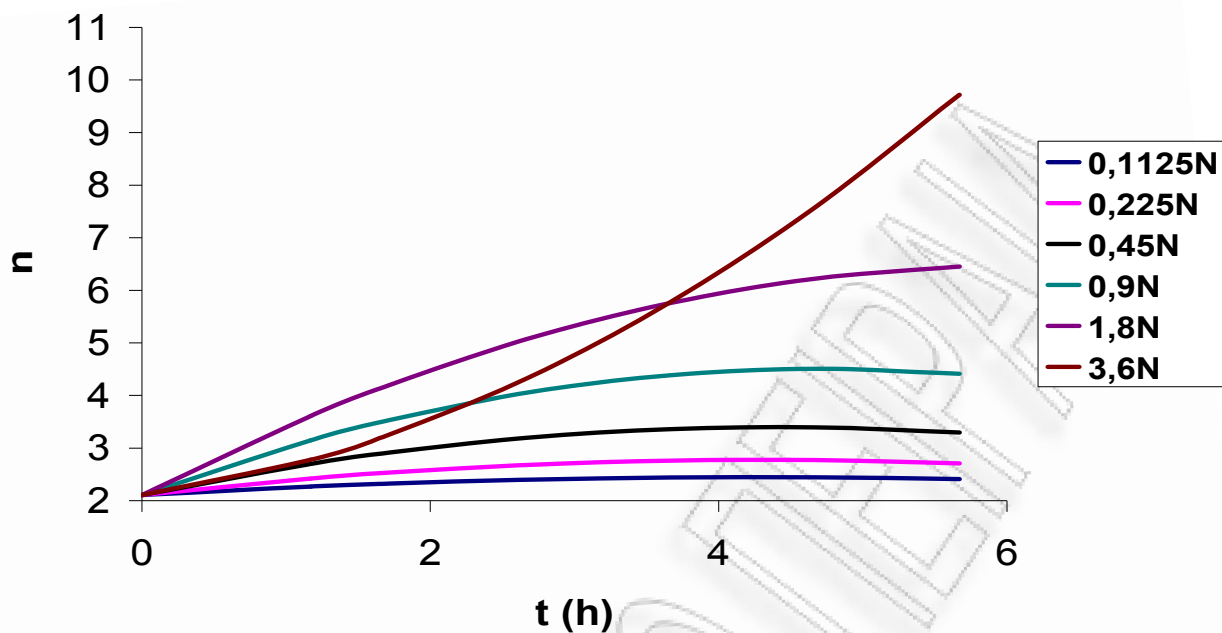
Οι παράμετροι $a_{n,0}$, $a_{n,1}$, $a_{n,2}$, $a_{n,3}$, $a_{n,4}$ προέκυψαν μέσω γραμμικής παλινδρόμησης στην εξίσωση (10).

Από την εξίσωση (9) προκύπτουν ο παρακάτω πίνακας και το αντίστοιχο διάγραμμα.

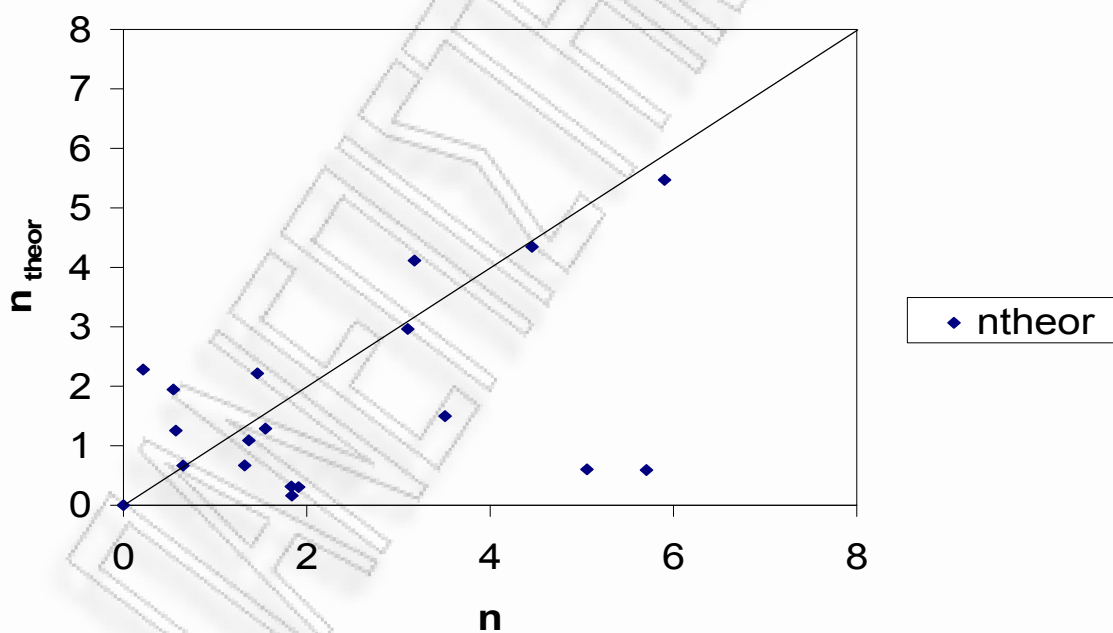
Πίνακας 6.4.4-3: Θεωρητικές τιμές της παραμέτρου n της ισόθερμης *Freundlich* συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του υλικού με $0,1125-3,6N H_2SO_4$. Οι τιμές αυτές προέκυψαν με την βοήθεια της εξίσωσης (9)

t	0,1125N	0,225N	0,45N	0,9N	1,8N	3,6N
0	2,1059	2,1059	2,1059	2,1059	2,1059	2,1059
1,17	2,267972	2,420945	2,699597	3,14772	3,607245	2,779409
1,67	2,321455	2,525329	2,898032	3,503258	4,152995	3,209603
2,67	2,400079	2,679755	3,195594	4,053227	5,07231	4,325744
3,67	2,440912	2,761723	3,360745	4,388384	5,762044	5,782892
4,67	2,443953	2,771235	3,393486	4,508731	6,222198	7,581044
5,67	2,409204	2,708291	3,293815	4,414266	6,452771	9,720202

	n
$a_{n,0}$	2,11
$a_{n,1}$	1,4705168
$a_{n,2}$	-0,3794522
$a_{n,3}$	-0,1749067
$a_{n,4}$	0,0617413



Σχήμα 6.4.4-3: Η παράμετρος n της ισόθερμης *Freundlich* συναρτήσεως του χρόνου προκατεργασίας του υλικού για 0,1125-3,6N H_2SO_4 . Οι θεωρητικές καμπύλες προέκυψαν με την βοήθεια της εξίσωσης (9).



Σχήμα 6.4.4-4 : Οι θεωρητικές τιμές της παραμέτρου n της ισόθερμης *Freundlich* συναρτήσεως των πειραματικών τιμών της ίδιας παραμέτρου. Οι θεωρητικές τιμές υπολογίζονται βάση την εξίσωση (9).

Από τα παραπάνω σχήματα συμπεραίνουμε ότι για την παράμετρο K_F της ισόθερμης *Freundlich* κατά την προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου, παρατηρούμε ολικό μέγιστο $K_F=7,24$ όταν έχουμε συγκέντρωση $1,8N H_2SO_4$ και χρόνο προκατεργασίας 4h συν το χρόνο προθέρμανσης που ισούται με 40min. Αν διπλασιάσουμε την συγκέντρωση του οξέος από $1,8N$ σε $3,6N$, δεν παρατηρείται κάποια βελτίωση.

Επίσης παρατηρούμε ότι η παράμετρος n της ισόθερμης *Freundlich* κατά την προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου αυξάνεται σημαντικά, συναρτήσει της προκατεργασίας του υλικού. Άρα αυξάνεται και η ετερογένεια της επιφάνειας του υλικού.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

7.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία καταρχάς μελετήθηκαν η μεταβολή της προσρόφησης του Cr(VI) α) ως προς την αρχική συγκέντρωση C_0 ($pH=2$, $m/V=4$ g/L, $1.6 \leq C_0 \leq 7.7$ mg/L) β) ως προς το pH ($23^\circ C$, $C_0=4.9$ mg/L, $m/V=4$ g/L, $1.2 \leq pH \leq 3.4$) και (γ) ως προς το λόγο m/V ($C_0 = 5$ mg/L, $pH = 2$, $1 \leq m/V \leq 8$ g/L) για απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου. Το πριονίδι πεύκου έχει σημαντική προσροφητική ικανότητα και είναι αποτελεσματικό για την απομάκρυνση του Cr(VI) από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

Η ποσοστιαία % απομάκρυνση του Cr(VI) από απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου βρέθηκε να αυξάνεται γραμμικά α) μειώνοντας το pH και β) αυξάνοντας την αναλογία στερεού/υγρού (g πριονιδιού/L διαλύματος). Το q_e (mg/g) αυξάνεται γραμμικά αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI).

Η σταθερά ταχύτητας προσρόφησης k (min^{-1}) βρέθηκε να αυξάνεται αυξάνοντας την αναλογία στερεού/υγρού (g πριονιδιού/L διαλύματος). Η k δεν εξαρτάται από το pH ούτε από την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI).

Μελετήθηκε η επίδραση των συνθηκών προκατεργασίας του πριονιδιού πεύκου με θειικό οξύ ($0,1125-3,6N$ H_2SO_4), προκειμένου να βελτιωθεί η προσροφητική ικανότητά του. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των τιμών των παραμέτρων K_F και n της ισόθερμης εξίσωσης Freundlich, που προσδιορίστηκαν για προκατεργασμένο υλικό (σε συνθήκες που καλύπτουν ευρεία περιοχή τιμών των παραμέτρων ελέγχου της διεργασίας), με τις τιμές των παραμέτρων K_F και n του μη-προκατεργασμένου υλικού.

Η τιμή της σταθεράς K_F της ισόθερμης Freundlich αυξάνεται, ως προς την τιμή της σταθεράς K_F του απροκατέργαστου υλικού, αυξανόμενου (α) του χρόνου προκατεργασίας και (β) αυξανόμενης της συγκέντρωσης του θειικού οξέος που χρησιμοποιείται για την προκατεργασία του πριονιδιού. Η σταθερά έντασης n της ισόθερμης Freundlich έχει και αυτή τη ίδια συμπεριφορά σε μικρότερο βαθμό.

Διαμορφώθηκε η συνάρτηση μεταβολής των τιμών των K_F και n ως προς τον χρόνο $t_{\text{pretreatment}}$ και την συγκέντρωση C_{H^+} του θειικού οξέος που χρησιμοποιείται για την προκατεργασία του πριονιδιού. Σχετικά με την παράμετρο K_F , παρατηρήθηκε ολικό μέγιστο $K_F=7,24$ για $C_{H^+}=1,8N$ H_2SO_4 και $t_{\text{pretreatment}}=4h$. Δεν παρατηρείται αισθητή βελτίωση του K_F αν αυξήσουμε την συγκέντρωση του οξέος από $1,8N$ σε $3,6N$. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η παράμετρος n αυξάνεται σημαντικά, συναρτήσει της προκατεργασίας του υλικού. Άρα αυξάνεται και η ετερογένεια της επιφάνειας του υλικού.

Η τιμή της σταθεράς ταχύτητας k προσρόφησης του Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου προκατεργασμένο με θειικό οξύ βρέθηκε αυξημένη σε σχέση με την τιμή του k για απροκατεργαστο πριονίδι.

Διαμορφώθηκε η συνάρτηση μεταβολής των τιμών του k , του q_e και του $A\%$ ως προς τον χρόνο $t_{\text{pretreatment}}$ και την συγκέντρωση του θειικού οξέος C_{H^+} που χρησιμοποιείται για την προκατεργασία του πριονιδιού. Συμπεραίνουμε ότι για την σταθερά ταχύτητας προσρόφησης k (min^{-1}) κατά την προσρόφηση Cr(VI) σε πριονίδι πεύκου, παρουσιάζεται τοπικό βέλτιστο $k=0,207\text{min}^{-1}$ όταν έχουμε συγκέντρωση $1,8N$ H_2SO_4 και χρόνο προκατεργασίας 3h συν το χρόνο προθέρμανσης που ισούται με 40min ενώ αν διπλασιάσουμε την συγκέντρωση του οξέος από 1,8N σε 3,6N, στο μέγιστο στο οποίο μελετήθηκε προκύπτει περίπου η ίδια τιμή. Για το q_e (mg/g) το ολικό βέλτιστο παρατηρείται να είναι για $3,6N$ H_2SO_4 και χρόνο προκατεργασίας 4h συν το χρόνο προθέρμανσης που ισούται με 40min με $q_e = 5,92$ mg/g αλλά παρουσιάζεται και πολύ κοντά τοπικό βέλτιστο για $1,8N$ H_2SO_4 και χρόνο προκατεργασίας 4h συν το χρόνο προθέρμανσης που ισούται με 40min. Τέλος για το ποσοστό προσρόφησης του Cr(VI) $A\%$ συμπεραίνουμε ότι υπάρχει ολικό βέλτιστο για ποσότητα $3,6N$ H_2SO_4 και χρόνο προκατεργασίας 4h συν το χρόνο προθέρμανσης που ισούται με 40min $A\%=83\%$.

Συνεπώς, η χρήση οξέος (H_2SO_4) στη προκατεργασία του πριονιδιού πεύκου αυξάνει σημαντικά τις προσροφητικές ικανότητες του υλικού.

7.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας αναφορικά με την συμπεριφορά τροποποιημένης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας ως προσροφητικό υλικό, αποτελούν το έναυσμα για να συνεχιστεί η έρευνα, σχετικά με την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από βιομηχανικά υγρά απόβλητα.

Οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα αφορούν την ολοκλήρωση της μελέτης της συμπεριφορά τροποποιημένης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας ως προσροφητικό υλικό

- (α) σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών, ώστε να κατανοηθεί σε βάθος η συμπεριφορά της και
- (β) της ταυτόχρονης απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου με ρύπους που συναντώνται στο ίδιο βιομηχανικό απόβλητο (πχ. κυανιούχα απόβλητα) στα πλαίσια ενός πιο ολοκληρωμένου συστήματος επεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

Η ολοκλήρωση αυτών των μελετών θα έχει ως αποτέλεσμα να γνωρίζουμε σε βάθος την συμπεριφορά της τροποποιημένης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας ώστε να έχουμε την δυνατότητα απομάκρυνσης επικίνδυνων / τοξικών ρύπων, ικανών να επιτυγχάνουν την ασφαλή, αποτελεσματική και πιο οικονομική απομάκρυνση των βιομηχανικών ρύπων από το περιβάλλον.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΑΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. <http://www.chromium-asoc.com>
2. <http://www.atsdr.cdc.gov>
3. <http://webelements.com>
4. <http://chemed.chem.purdue.edu>
5. J. Kotas and Z. Stasicka, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution*, Vol. 107 (3) 2000, 263-283.
6. <http://minerals.usgs.gov>
7. Cheryl Pellerin, Susan M. Booker, Reflections on Hexavalent Chromium: Health Hazards of an Industrial Heavyweight, *Environmental Health Perspectives* Vol. 108 (9) (2000).
8. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Statement, July 1989.
9. Μιχαήλ Λεοτσινίδης, Επίπεδα Συγκεντρώσεων Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, στα μαλλιά πληθυσμού ημιαστικής περιοχής της Β.Δ. Πελοποννήσου, Διδακτορική Διατριβή στο Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1989.
10. <http://www.allergy.org>
11. Chung J., Nerenberg R., Rittmann B.E., Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. *Water Research*, 40, (2006), 1634-1642.
12. M.Costa, Potential Hazards of Hexavalent Chromate in our Drinking Water. *Toxicol. Appl. Pharmacol* 188 (1) (2003) 1-5.
13. R.A. Anderson, Chromium as an essential nutrient for humans, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 26 (1) (1997) 535-541.
14. A. Baral, R.D. Engelken, Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA, *Environ. Sci. Policy* 5 (2) (2002) 121-133.
15. EC-98/83-Official Journal of the European Communities, December 12, 1998

- 16.** Metcalf and Eddy Inc., Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse, Third Edition, McGraw-Hill (Revised by Tchobanoglous G., Burton F.L.) 1991.
- 17.** Pescod M.B., Wastewater Treatment and Use in Agriculture, FAO Irrigation and Drainage Paper 47 Rome, 1992.
- 18.** Στάμου Α., Βιολογικός Καθαρισμός Αστικών Αποβλήτων, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 1995.
- 19.** Reed F. Et al, Removal of lead and Cadmium from aqueous waste streams using Granular activated carbon (GAC) columns. Environmental Progress, 13, (1994), 60-64.
- 20.** Αγγελάκης Α.Ν. και Tchobanoglous G., Υγρά Απόβλητα: Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας και Ανάκτηση, Επαναχρησιμοποίηση και Διάθεση Εκρών, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1995.
- 21.** U.S. EPA, 1983
- 22.** Mara D.D. & Pearson H.W., Guidelines for the Minimum Evaluation of the Performance of Full-Scale Waste Stabilization Pond System, Water Research 21, (9), (1987), 1067-1075.
- 23.** Pescod M.B., The Role and Limitations of Anaerobic Pond Systems, Wat. Sci. Tech. 33, (7), (1996), 11-21.
- 24.** Shelef G. and Kanarek A., Stabilization Ponds with Recalculations, Wat. Sci. Tech. 31, (12), (1995), 389-397.
- 25.** Juanico and Shelef, Design, Operation and Performance of Stabilization Reservoirs for Wastewater Irrigation in Israel. Water Research 28, (1), (1994), 175-186.
- 26.** Middlebrooks E.J. Upgrading Pond Effluents: An Overview Wat. Sci. Tech. 31, (12), (1995), 353-368.
- 27.** Αγγελάκης Α.Ν., Φυσικά Συστήματα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, Πολυτεχνείο Κρήτης Χανιά, 1989.
- 28.** Waste Management Paper 26B
- 29.** EC-98/83-Official Journal of the European Communities, December 12, 1998.

- 30.** Γ. Π. Μαρκαντωνάτος, Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα, 1990.
- 31.** Camargo F.A.O., Okeke B.C., Bento F.M., Frankenberger W.T., Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. *Applied soil ecology*, 29, (2005), 193-202.
- 32.** Fulladosa E., Desjardin V., Murat J-C., Goudron R., Villaescusa I., Cr(VI) reduction into Cr(III) as a mechanism to explain the low sensitivity of *Vibrio fischeri* bioassay to detect chromium pollution. *Chemosphere*, 65, (2006), 644-650.