

**ΣΥΝΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΓΡΟΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ:  
ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ Cr(VI) ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ  
ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΥ**

**Τ. Τατούλης<sup>1</sup>, Μ. Μιχαηλίδης<sup>1</sup>, Α. Τεκερλεκοπούλου<sup>1\*</sup>, Χ. Ακράτος<sup>2</sup>, Σ. Παύλου<sup>3,4</sup>, Δ. Βαγενάς<sup>3,4</sup>**

<sup>1</sup>Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Πατρών, Γ. Σεφέρη 2, 30100 Αγρίνιο, Ελλάδα

<sup>2</sup>Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη, Ελλάδα

<sup>4</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504 Πάτρα, Ελλάδα

<sup>5</sup>Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής/Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, 26504 Πάτρα

(\* [atekerle@upatras.gr](mailto:atekerle@upatras.gr))

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) από υδατικό διάλυμα χρησιμοποιώντας είτε δευτερογενή ορό γάλακτος (Second Cheese Whey-SCW) είτε υγρά απόβλητα οινοποιείου (Winery Effluents-WE), ως μοναδική πηγή άνθρακα. Για κάθε πηγή άνθρακα που εξετάστηκε χρησιμοποιήθηκαν δύο αντιδραστήρες σταθερής κλίνης πιλοτικής κλίμακας σε σειρά (υπό διαλείπουσα λειτουργία με ανακυκλοφορία), οι οποίοι πληρώθηκαν με πλαστικό πληρωτικό υλικό. Ο πρώτος αντιδραστήρας (π.χ Cr-SCW-R ή Cr-WE-R), εμβολιάστηκε με γηγενείς μικροοργανισμούς που προήλθαν από βιομηχανική λάσπη της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας και είχε ως στόχο τόσο τη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) όσο και τη μερική απομάκρυνση του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (dissolved chemical oxygen demand, d-COD) από τα απόβλητα. Ο δεύτερος σε σειρά αντιδραστήρας (π.χ. SCW-R ή WE-R) είχε σκοπό την περαιτέρω απομάκρυνση του d-COD από τα απόβλητα και εμβολιάστηκε με γηγενείς μικροοργανισμούς προερχόμενους από το SCW ή τα WE, αντίστοιχα. Μελετήθηκαν διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (5–100 mg L<sup>-1</sup>) και SCW ή WE (d-COD, 1,000–25,000 mg L<sup>-1</sup>). Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα η ανακυκλοφορία των 0.5 L min<sup>-1</sup> στα φίλτρα Cr-SCW-R ή Cr-WE-R οδήγησε σε πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI), επιτυγχάνοντας υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης (36 και 43 mg Cr(VI) L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, αντίστοιχα). Τα ποσοστά απομάκρυνσης του d-COD για τους εν λόγω αντιδραστήρες μπορεί ήταν σχετικά χαμηλά, από 14 έως 42.5% και 4 έως 29%, για τους αντιδραστήρες Cr-SCW-R ή Cr-WE-R, αντίστοιχα, ωστόσο η προσθήκη του δεύτερου αντιδραστήρα σε σειρά (SCW-R ή WE-R) οδήγησε σε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του συνολικού d-COD της τάξης του 97 και 90.5% για το SCW και τα WE, αντίστοιχα. Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι τα εν λόγω αγροτοβιομηχανικά υγρά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή άνθρακα για την αναγωγή του Cr(VI), ενώ η χρήση δύο αντιδραστήρων σταθερής κλίνης σε σειρά μπορεί να οδηγήσει σε επιτυχημένη συνεπεξεργασία βιομηχανικών και αγροτοβιομηχανικών υγρών αποβλήτων με χαμηλό πάγιο και λειτουργικό κόστος.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το Cr αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους ρύπους καθώς η ευρεία βιομηχανική χρήση του έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων του μετάλλου στο περιβάλλον κυρίως με τη μορφή του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)). Το Cr(VI), μία από τις σταθερές μορφές του χρωμίου

στο περιβάλλον, είναι ευδιάλυτο, υψηλά τοξικό, καρκινογενές και μεταλλαξιγόνο [1]. Η Ευρωπαϊκή Κοινότητα με την οδηγία 98/83/EC έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  [2].

Η επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας απομάκρυνσης χρωμικών από βιομηχανικά απόβλητα πρέπει να είναι αξιόπιστη και λειτουργική ως προς το κόστος. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι απομάκρυνσης των χρωμικών από τα βιομηχανικά απόβλητα είναι η χημική αναγωγή και κατακρήμνιση, η ηλεκτροδιαπίδυση, η ιοντοεναλλαγή και η χρήση μεμβρανών [1]. Ωστόσο οι παραπάνω φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων δεν κρίνονται πάντα ικανοποιητικές, διότι παρουσιάζουν μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις και υψηλό κόστος του απαιτούμενου εξοπλισμού [3]. Επίσης, η αυστηρή περιβαλλοντική πολιτική που έχει αρχίσει να εφαρμόζεται στις αναπτυγμένες χώρες, έχει στρέψει το ενδιαφέρον σε μεθόδους διαχείρισης οι οποίες είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον. Για τον λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια έχει γίνει στροφή στη μελέτη των βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας των υγρών χρωμικών αποβλήτων. Η εφαρμογή βιολογικών συστημάτων επεξεργασίας με τη χρήση κατάλληλα επιλεγμένης βιομάζας επιτρέπει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, μετατρέποντάς το στο λιγότερο επικίνδυνο τρισθενές χρώμιο, μέσω κυτταρικών δραστηριοτήτων των μικροοργανισμών. Στη βιολογική αναγωγή του Cr(VI) η παρουσία της κατάλληλης πηγής άνθρακα μπορεί να βοηθήσει σημαντικά στην καλύτερη ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Συνεπώς, στη βιβλιογραφία έχουν μελετηθεί εκτεταμένα διάφορες πηγές άνθρακα όπως η γλυκόζη, η φρουκτόζη, το οξικό νάτριο, η λακτόζη, η μαλτόζη, η ζάχαρη, κ.ά. [3]. Ωστόσο πολλές από τις προαναφερθείσες πηγές άνθρακα παρουσιάζουν υψηλό κόστος και η εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα καθίσταται απαγορευτική. Προκειμένου λοιπόν να μειωθεί το κόστος επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων μελετήθηκε η χρήση αγροτοβιομηχανικών παραπροϊόντων/απόβλητων ως πηγής άνθρακα (όπως μελάσα, ορός γάλακτος, υγρά απόβλητα από μονάδα παραγωγής χυμού ανανά) [4]. Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας δείχνει ότι οι εργασίες που αναφέρονται στη χρήση αγροτοβιομηχανικών παραπροϊόντων/απόβλητων ως πηγής άνθρακα για αναγωγή Cr(VI) είναι περιορισμένες, χρησιμοποιώντας κυρίως αντιδραστήρες αιωρούμενης ανάπτυξης και καθαρές καλλιέργειες μικροοργανισμών [5].

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε για πρώτη φορά η συνεπεξεργασία χρωμικών αποβλήτων (υψηλής συγκέντρωσης Cr(VI), που εμφανίζονται κυρίως σε βιομηχανικά απόβλητα) είτε με δευτερογενή ορό γάλακτος είτε με απόβλητα οινοποιείου, σε αερόβιους βιολογικούς αντιδραστήρες προσκολλημένης ανάπτυξης. Προκειμένου να επιτευχθεί απομάκρυνση τόσο του Cr(VI) όσο και του οργανικού φορτίου, για κάθε εξεταζόμενο απόβλητο χρησιμοποιήθηκαν δύο αντιδραστήρες σταθερής κλίνης πιλοτικής κλίμακας σε σειρά (υπό διαλείπουσα λειτουργία με ανακυκλοφορία). Ο πρώτος αντιδραστήρας είχε ως στόχο την πλήρη αναγωγή του Cr(VI) και τη μερική απομάκρυνση του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (dissolved chemical oxygen demand, d-COD) από το SCW ή WE, ενώ ο δεύτερος σε σειρά αντιδραστήρας είχε σκοπό την περαιτέρω απομάκρυνση του d-COD από τα απόβλητα. Για την αναγωγή του Cr(VI) χρησιμοποιήθηκαν γηγενείς μικροοργανισμοί προερχόμενοι από βιομηχανική λάσπη, ενώ γηγενείς μικροοργανισμοί προερχόμενοι από τα ίδια τα απόβλητα (SCW ή WE) χρησιμοποιήθηκαν για την αποδόμηση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Ο δευτερογενής ορός γάλακτος (Second Cheese Whey-SCW) και τα απόβλητα οινοποιείου (Winery Effluents-WE) που χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν από βιομηχανικές μονάδες της περιοχής του Αγρινίου, και συγκεκριμένα από την τυροκομική μονάδα ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ Α.Β.Ε.Ε. και το Οινοποιείο ΓΡΙΒΑΣ, αντίστοιχα. Το SCW και τα WE παρουσίαζαν υψηλές τιμές οργανικού φορτίου

(43000±2000 mg d-COD L<sup>-1</sup> και 60000±3000 mg d-COD L<sup>-1</sup>, αντίστοιχα) με pH (4.5–6 και 6–7, αντίστοιχα).

### ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ

Για την ανάπτυξη ενδογενών μικροβιακών πληθυσμών που ανάγουν το Cr(VI) χρησιμοποιήθηκαν μεικτές καλλιέργειες μικροοργανισμών που προήλθαν από βιομηχανική ιλύ της μονάδας επιμεταλλώσεων της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας (EAB). Δείγμα 10 gr βιομηχανικής ιλύος από την EAB προστέθηκε σε φιάλη Erlenmeyer και αραιώθηκε σε SCW ή WE συγκέντρωσης 1000 mg d-COD L<sup>-1</sup> (SCW-flask και WE-flask, αντίστοιχα), ενώ στη φιάλη προστέθηκε και Cr(VI) (στη μορφή K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) σε συγκέντρωση 1.5 mg L<sup>-1</sup>. Το διάλυμα βρισκόταν σε συνεχή ανάδευση (400 rpm) και αερισμό (διαλυμένο οξυγόνο > 5 mg L<sup>-1</sup>), ενώ το pH και η θερμοκρασία του ήταν 4.5-6 (χωρίς ρύθμιση) και 22±2 °C, αντίστοιχα. Μόλις η συγκέντρωση του Cr(VI) μειωνόταν στην τιμή των 0.2 mg L<sup>-1</sup>, 0.9 L υγρού των φιαλών SCW-flask και WE-flask απομακρύνονταν και αντικαθίσταντο από φρέσκο απόβλητο SCW ή WE και Cr(VI), μέχρις ότου επιτευχθούν οι αρχικές συγκεντρώσεις d-COD και Cr(VI) των 1000 mg L<sup>-1</sup> και 1.5 mg L<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Η διαδικασία αυτή, που αποτελεί ένα λειτουργικό κύκλο, επαναλήφθηκε αρκετές φορές μέχρις ότου επιτευχθούν οι μέγιστοι ρυθμοί απομάκρυνσης Cr(VI) και επικρατήσουν εκείνοι οι ετερότροφοι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την αναγωγή του Cr(VI) χρησιμοποιώντας SCW ή WE, ως πηγή άνθρακα. Στη συνέχεια, οι δύο καλλιέργειες που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιήθηκαν για τον εμβολιασμό των αντιδραστήρων σταθερής κλίνης πιλοτικής κλίμακας (Cr-SCW-R και Cr-SCW-R) που είχαν στόχο τη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI) και τη μερική απομάκρυνση d-COD. Όσον αφορά την περαιτέρω αποδόμηση οργανικού φορτίου των αποβλήτων (στους αντιδραστήρες μετεπεξεργασίας SCW-R ή WE-R), χρησιμοποιήθηκαν γηγενείς μικροοργανισμοί προερχόμενοι από τα ίδια τα απόβλητα (SCW ή WE). Η διαδικασία απομόνωσης των μικροοργανισμών αυτών δίνεται αναλυτικά από τους Tatoulis *et al.*, [6] και οι καλλιέργειες που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιήθηκαν για τον εμβολιασμό των αντιδραστήρων μετεπεξεργασίας (SCW-R ή WE-R).

### ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΛΙΝΗΣ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ

Για τα πειράματα σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης πιλοτικής κλίμακας χρησιμοποιήθηκε σωλήνας από Plexiglas ύψους 160 cm και εσωτερικής διαμέτρου 9 cm. Το πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν πλαστικός σωλήνας διαμέτρου 1.6 cm και μήκους 1.5 cm (ειδική επιφάνεια 500 m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup> και πορώδες 0.8). Αναλυτική περιγραφή των αντιδραστήρων δίνεται από τους Michailides *et al.* [4] and Tatoulis *et al.* [6]. Αρχικά οι αντιδραστήρες λειτούργησαν ως αντιδραστήρες διαλείποντος έργου προκειμένου να επιτευχθεί η προσκόλληση των μικροοργανισμών (σηματισμός βιοφίλμ) στο πληρωτικό υλικό. Στη συνέχεια, στους αντιδραστήρες εφαρμόστηκε διαλείπουσα λειτουργία με ανακυκλοφορία. Συγκεκριμένα στους αντιδραστήρες Cr-SCW-R ή Cr-SCW-R εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί ρυθμοί ανακυκλοφορίας (0.5, 1.0 and 2.0 L min<sup>-1</sup>), ενώ στους αντιδραστήρες μετεπεξεργασίας (SCW-R ή WE-R) εφαρμόστηκε μόνο η διαλείπουσα λειτουργία με ανακυκλοφορία 0.5 L min<sup>-1</sup>. Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) και του d-COD στην απόδοση της διεργασίας στους αντιδραστήρες Cr-SCW-R ή Cr-SCW-R έλαβαν χώρα πειράματα με διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (5, 10, 20, 30, 60 and 100 mg L<sup>-1</sup>) και SCW ή WE (1000, 5000, 13,000, 21,000 and 25,000 mg d-COD L<sup>-1</sup>).

### ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιούνταν μετρήσεις της συγκέντρωσης Cr(VI), d-COD, pH, διαλυμένου οξυγόνου και θερμοκρασίας. Τα δείγματα αρχικά διηθούνταν με μεμβράνη

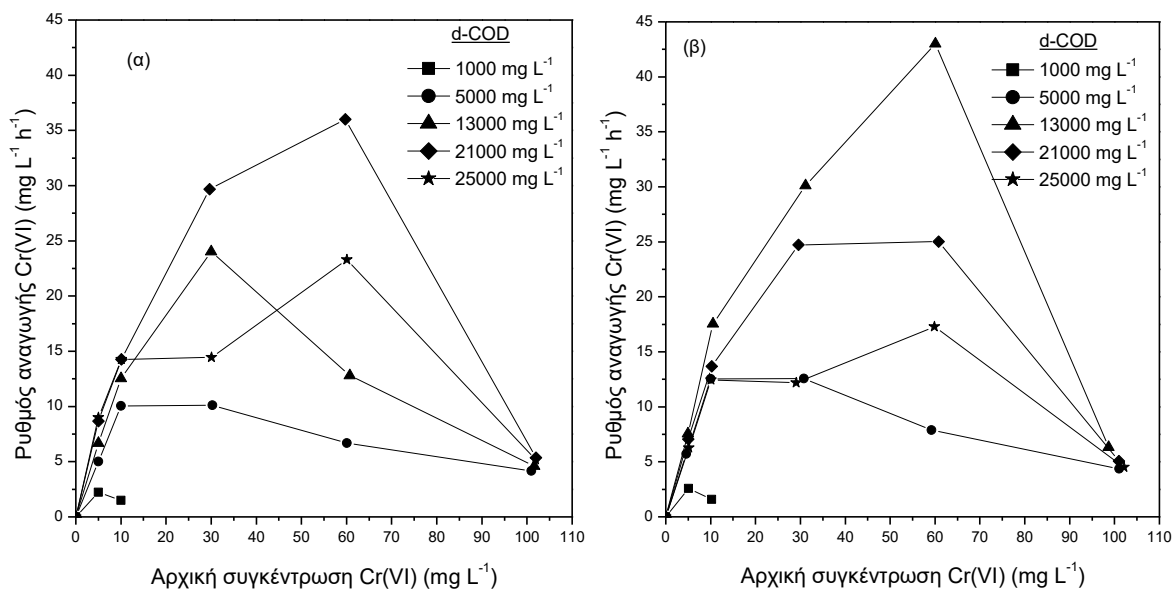
0,45-Millipore filters. Για τις μετρήσεις Cr(VI) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος “3500 Cr D Colorimetric method”, ενώ για τον προσδιορισμό του d-COD η μέθοδος “closed reflux” [7].

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μετά την ανάπτυξη βιομάζας στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού των φίλτρων Cr-SCW-R ή Cr-SCW-R αρχικά έλαβαν χώρα πειράματα υπό διαλείπουσα λειτουργία, με αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) και d-COD, 5 και 1000 mg L<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Όταν η συγκέντρωση του Cr(VI) δεν μειωνόταν πλέον το φίλτρο αποστραγγιζόταν, και νέο απόβλητο προστίθετο με τις ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) και d-COD. Η διαδικασία αυτή, που αποτελούσε ένα λειτουργικό κύκλο, επαναλαμβανόταν διαρκώς μέχρις ότου επιτευχθεί ο μέγιστος ρυθμός αναγωγής Cr(VI) για τρεις συνεχόμενους λειτουργικούς κύκλους. Από τα πειραματικά αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι η διαλείπουσα λειτουργία στο φίλτρο δεν οδηγούσε σε σταθερούς ρυθμούς αναγωγής του Cr(VI) και απομάκρυνσης d-COD, ενώ παράλληλα η ανάπτυξη της βιομάζας ήταν πολύ γρήγορη και ανομοιογενής κατά μήκος του αντιδραστήρα (οπτική παρατήρηση), εμποδίζοντας τον αντιδραστήρα να φτάσει σε μια σταθερή κατάσταση. Για τον λόγο αυτό τα επόμενα πειράματα έλαβαν χώρα υπό διαλείπουσα λειτουργία με ανακυκλοφορία. Μελετήθηκαν τρεις διαφορετικοί ρυθμοί ανακυκλοφορίας, 0.5, 1.0 και 2.0 L min<sup>-1</sup>. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα η ανακυκλοφορία των 0.5 L min<sup>-1</sup> στους αντιδραστήρες Cr-SCW-R ή Cr-WE-R οδήγησε σε πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI), για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (5-110 mg L<sup>-1</sup>) και d-COD (1000-25,000 mg L<sup>-1</sup>) που εξετάστηκαν (Σχήμα 1α και 1β για τους αντιδραστήρες Cr-SCW-R και Cr-WE-R, αντίστοιχα). Ο μέγιστος ρυθμός αναγωγής Cr(VI) που καταγράφηκε στον αντιδραστήρα Cr-SCW-R ήταν εκείνος των 35.99 mg L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> για αρχική συγκέντρωση Cr(VI) και d-COD των 60 και 21000 mg L<sup>-1</sup>, αντίστοιχα, ενώ στον αντιδραστήρα Cr-WE-R εκείνος των 43 mg L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> για αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 60 mg L<sup>-1</sup> (ρυθμός αναγωγής μεγαλύτερος του Cr-SCW-R) αλλά για μικρότερη αρχική συγκέντρωση d-COD των 13000 mg L<sup>-1</sup>. Από τα Σχήματα 1α και 1β γίνεται αντιληπτό ότι τα WE οδηγούν σε μεγαλύτερους ρυθμούς αναγωγής Cr(VI) από το SCW για αρχικές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου μέχρι και 13000 mg d-COD L<sup>-1</sup>. Το ίδιο ωστόσο δεν παρατηρήθηκε για υψηλότερες συγκεντρώσεις d-COD (21000 και 25,000 mg L<sup>-1</sup>). Πιθανόν στα εν λόγω πειράματα με τη μικρότερη αραίωση των WE, οι υψηλές συγκεντρώσεις d-COD και/ή το πολυφαινολικό περιεχόμενο των WE που αποτελεί το λιγότερο βιοαποδομήσιμο οργανικό κλάσμα των WE και σχετίζεται με τοξικές επιδράσεις στους μικροοργανισμούς, είχε αρνητική επίδραση στην αναγωγή του Cr(VI) [8]. Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας δείχνει ότι δεν μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με παλιότερες έρευνες, καθώς για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκαν συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης για αναγωγή Cr(VI) με SCW, ενώ τα WE δεν είχαν εξεταστεί ποτέ ως πηγή άνθρακα για την αναγωγή του. Ωστόσο, μια προσπάθεια σύγκρισης με παραπλήσιες μελέτες υποδεικνύει ότι οι ρυθμοί που επιτευχθήκαν στην εργασία αυτή είναι από τους μεγαλύτερους που παρατηρήθηκαν σε συστήματα προσκολλημένης ανάπτυξης χρησιμοποιώντας άλλες πηγές άνθρακα όπως ζάχαρη (2 mg L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) για αρχική συγκέντρωση Cr(VI) of 100 mg L<sup>-1</sup>, γλυκόζη (6.95 mg L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> για 15 mg Cr(VI) L<sup>-1</sup>), οξικό νάτριο (13 mg L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> για 10 mg Cr(VI) L<sup>-1</sup>), και μελάσα (6.6 mg L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> for 10 mg Cr(VI) L<sup>-1</sup>) [5].

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα στους αντιδραστήρες Cr-SCW-R και Cr-WE-R με μεγαλύτερους ρυθμούς ανακυκλοφορίας, 1.0 L min<sup>-1</sup> και 2.0 L min<sup>-1</sup>. Αποτελέσματα έδειξαν ότι αύξηση του ρυθμού ανακυκλοφορίας σε 1.0 L min<sup>-1</sup> οδήγησε σε μικρότερους ρυθμούς αναγωγής Cr(VI) σε σχέση με εκείνους των 0.5 L min<sup>-1</sup>, ενώ σε κάποιους συνδυασμούς αρχικών συγκεντρώσεων Cr(VI) και d-COD δεν παρατηρήθηκε πλήρης απομάκρυνσή του (π.χ για αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) και d-COD μεγαλύτερες ή ίσες των 60 mg L<sup>-1</sup> και 21,000 mg L<sup>-1</sup>, αντίστοιχα). Αυτό οφείλεται κυρίως στις υψηλές ταχύτητες ροής του αποβλήτου μέσα στον αντιδραστήρα που οδηγούν σε μερική αποκόλληση της βιομάζας ή/και σε περιβαλλοντικές συνθήκες που δεν ευνοούν

την αποτελεσματική αναγωγή του Cr(VI). Ο μέγιστος ρυθμός αναγωγής Cr(VI) που επιτεύχθηκε στον αντιδραστήρα Cr-SCW-R με ανακυκλοφορία  $1.0 \text{ L min}^{-1}$  ήταν  $30.21 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  για αρχική συγκέντρωση Cr(VI) και d-COD των 20 και  $21000 \text{ mg L}^{-1}$ , αντίστοιχα, ενώ για τον αντιδραστήρα Cr-WE-R ήταν  $26.4 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  για αρχικές συγκεντρώσεις  $5 \text{ mg Cr(VI) L}^{-1}$  και  $13000 \text{ mg d-COD L}^{-1}$ . Περαιτέρω αύξηση του ρυθμού ανακυκλοφορίας σε  $2.0 \text{ L min}^{-1}$  οδήγησε σε μη αποτελεσματική λειτουργία και των δύο αντιδραστήρων (Cr-SCW-R και Cr-WE-R), καθώς ο ρυθμός αυτός επέφερε ακόμη μεγαλύτερη αποκόλληση της βιομάζας από το πληρωτικό υλικό.



**Σχήμα 1:** Ρυθμοί αναγωγής Cr(VI) για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) και d-COD σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης υπό διαλείπουσα λειτουργία με ανακυκλοφορία  $0.5 \text{ L min}^{-1}$  με χρήση αποβλήτων α) SCW και β) WE.

Αν και ο ρυθμός ανακυκλοφορίας  $0.5 \text{ L min}^{-1}$  στους αντιδραστήρες Cr-SCW-R και Cr-WE-R οδήγησε σε πλήρη αναγωγή του Cr(VI) για όλες τις εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) ( $5\text{--}100 \text{ mg L}^{-1}$ ) και SCW ή WE ( $1000\text{--}25,000 \text{ mg d-COD L}^{-1}$ ), το υπολειπόμενο οργανικό φορτίο στους αντιδραστήρες αυτούς ήταν αρκετά υψηλό (πάνω από το ανώτατο επιτρεπτό όριο των  $125 \text{ mg L}^{-1}$  που ορίζει η νομοθεσία) [4]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διεργασία αναγωγής του Cr(VI) λάμβανε χώρα σε μικρά χρονικά διαστήματα ( $0.6\text{--}25 \text{ h}$  και  $0.4\text{--}23 \text{ h}$  για το SCW και WE, αντίστοιχα), μη επιτρέποντας την περαιτέρω μείωση του οργανικού φορτίου. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά απομάκρυνσης d-COD που επιτεύχθηκαν στους αντιδραστήρες Cr-SCW-R και Cr-WE-R (με ρυθμό ανακυκλοφορίας  $0.5 \text{ L min}^{-1}$ ) ήταν  $12.6\%\text{--}42.5\%$  και  $4.2\%\text{--}30\%$ , αντίστοιχα, ανάλογα με τις αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) και d-COD που εξετάστηκαν. Παραπλήσια ποσοστά απομάκρυνσης παρουσιάστηκαν και με την ανακυκλοφορία  $1.0 \text{ L min}^{-1}$  ( $16.3\%\text{--}49.7\%$  και  $5.3\%\text{--}29.7\%$  για του αντιδραστήρες Cr-SCW-R και Cr-WE-R, αντίστοιχα). Προκειμένου να επιτευχθεί περαιτέρω βιοαποδόμηση οργανικού φορτίου από τα επεξεργασμένα απόβλητα (SCW ή WE) κατασκευάστηκε δεύτερο φίλτρο σε σειρά (SCW-R ή WE-R), εμβολιασμένο με γηγενείς μικροοργανισμούς προερχόμενους από τα ίδια τα απόβλητα (SCW ή WE, αντίστοιχα). Οι αντιδραστήρες SCW-R ή WE-R τροφοδοτούνταν με τα ήδη επεξεργασμένα απόβλητα των αντιδραστήρων Cr-SCW-R ή Cr-WE-R (που δεν περιείχαν πλέον Cr(VI)) και λειτουργούσαν υπό διαλείπουσα λειτουργία με ανακυκλοφορία  $0.5 \text{ L min}^{-1}$ . Πειράματα κινητικής που πραγματοποιήθηκαν στους αντιδραστήρες SCW-R ή WE-R έδειξαν ότι το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης (χρησιμοποιώντας και τους δύο αντιδραστήρες σε σειρά, Cr-SCW-R και SCW-R ή Cr-WE-R και WE-R) ξεπερνούσε το ποσοστό των  $97.57\%$  και των  $90.5\%$  για το SCW και τα WE, αντίστοιχα.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση του δευτερογενή ορού γάλακτος (SCW) ή αποβλήτων οινοποιείου (WE) (ως μοναδικής πηγής άνθρακα) στην βιολογική αναγωγή του Cr(VI). Η διεργασία έλαβε χώρα σε πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρες προσκολλημένης ανάπτυξης (Cr-SCW-R ή Cr-WE-R) και διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων, όπως η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ( $5-110 \text{ mg L}^{-1}$ ) και d-COD ( $1000-25000 \text{ mg L}^{-1}$ ) των αποβλήτων καθώς και ο ρυθμός ανακυκλοφορίας ( $0.5, 1.0$  και  $2.0 \text{ L min}^{-1}$ ). Υψηλά ποσοστά αναγωγής Cr(VI) (99.2%-100%) καταγράφηκαν και με τα δύο απόβλητα (SCW ή WE) χρησιμοποιώντας ενδογενείς μικροοργανισμούς από βιομηχανική λάσπη. Πλήρης αναγωγή Cr(VI) επιτεύχθηκε με την ανακυκλοφορία των  $0.5 \text{ L min}^{-1}$ , για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) και d-COD που εξετάστηκαν στα δύο απόβλητα, επιτυγχάνοντας από τους υψηλότερους ρυθμούς αναγωγής Cr(VI) που έχουν καταγραφεί στη βιβλιογραφία ( $35.99$  και  $43.0 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  για το SCW και τα WE, αντίστοιχα). Όσον αφορά την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου στους αντιδραστήρες Cr-SCW-R ή Cr-WE-R (με ανακυκλοφορία  $0.5 \text{ L min}^{-1}$ ) κυμαινόταν στο εύρος των 12.6%-42.5% ή 4.2%-30%, αντίστοιχα. Προκειμένου να μειωθεί περαιτέρω η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου των επεξεργασμένων αποβλήτων χρησιμοποιήθηκε δεύτερος βιολογικός αντιδραστήρας σε σειρά (SCW-R ή WE-R με ενδογενείς μικροοργανισμούς από τα ίδια τα απόβλητα SCW ή WE, αντίστοιχα), επιτυγχάνοντας συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης d-COD 97% (SCW) και 90.5% (WE). Το συνδυασμένο βιολογικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, αποτελεί μία πολύ αποτελεσματική μέθοδο επεξεργασίας χρωμικών αποβλήτων, με ταυτόχρονη εκμετάλλευση-αξιοποίηση αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Η μέθοδος αυτή αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο, συνδυάζοντας υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης με εξαιρετικά χαμηλό κόστος κατασκευής, εγκατάστασης και λειτουργίας, για την επίλυση ενός σοβαρού περιβαλλοντικού προβλήματος.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Owlad, M.; Aroua, M.; Daud, W.; Baroutian, S. Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water Air Soil Pollut.* 2008, 200, 59-77. doi.org/10.1007/s11270-008-9893-7.
- [2] EC-Official Journal of the European Communities, December 12, L330/32, 1998.
- [3] Tekerlekopoulou, A.; Tsiamis, G.; Dermou, E.; Siozios, S.; Bourtzis, K.; Vayenas, D.V. The effect of carbon source on microbial community structure and Cr(VI) reduction rate. *Biotechnol. Bioeng.* 2010, 107 (3), 478-487, doi.org/10.1002/bit.22837
- [4] Michailides, M.K.; Tekerlekopoulou, A.G.; Akratos, C.S.; Coles, S.; Pavlou, S.; Vayenas, D.V. Molasses as an efficient low-cost carbon source for biological Cr(VI) removal. *J. Hazard. Mater.* 2015, 281, 95-105, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.004.
- [5] Tatoulis, T.I.; Michailides, M.K.; Tekerlekopoulou, A.G.; Akratos, C.S.; Pavlou, S.; Vayenas, D.V. Simultaneous treatment of agro-industrial and industrial wastewaters: case studies of Cr(VI)/second cheese whey and Cr(VI)/winery effluents. *Water*, 2018, 10, 382, doi:10.3390/w10040382
- [6] Tatoulis, T.I.; Tekerlekopoulou, A.G.; Akratos, C.S.; Pavlou, S.; Vayenas, D.V. Aerobic biological treatment of second cheese whey in suspended and attached growth reactors. *J. Chem. Technol. Biot.* 2015, 90 (11), 2040-2049. doi.org/10.1002/jctb.4515.
- [7] APHA, AWWA and WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed.; American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington D.C., 1989; ISBN-10: 087553161X.
- [8] Ramond, J.B.; Welz, P.J.; Tuffin, M.I.; Burton, S.G.; Cowan, D.A. Assessment of temporal and spatial evolution of bacterial communities in a biological sand filter mesocosm treating winery wastewater. *J. Appl. Microbiol.*, 2013, 115(1), 91-101, doi.org/10.1111/jam.12203.