



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
ΚΛΩΣΤΟΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΕ ΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ
ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΕ MBBR ΣΥΣΤΗΜΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΛΑΚΙΩΤΑΚΗ ΑΡΓΥΡΗ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
ΒΕΝΙΕΡΗ ΔΑΝΑΗ
ΓΚΙΚΑΣ ΠΕΤΡΟΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην εκπόνησή της. Ευχαριστώ ιδιαίτερω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νικόλαο Καλογεράκη για την ευκαιρία που μου έδωσε να κατανοήσω βαθύτερα τον τομέα της διαχείρισης υγρών αποβλήτων μέσω της ανάθεσης αυτού του θέματος, αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την καθοδήγησή του κατά την πολύμηνη συνεργασία μας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Δανάη Βενιέρη και κ. Πέτρο Γκίκα για την αποδοχή τους να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή και για το χρόνο που αφιέρωσαν για την αξιολόγηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης ευχαριστώ θερμά όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας για το όμορφο κλίμα συνεργασίας, την κατανόηση και την προθυμία να μοιραστούν μαζί μου τις γνώσεις από την ερευνητική τους εμπειρία. Η εργασία αυτή δεν θα είχε ολοκληρωθεί χωρίς την καθοδήγηση, τη βοήθεια και την υπομονή της μεταδιδακτορικής ερευνήτριας κ. Εύης Συρανίδου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου αλλά και τους φίλους μου για την υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια και στους οποίους οφείλω όλη τη διαδρομή των σπουδών μου μέχρι σήμερα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι περισσότερες βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας παράγουν μια μεγάλη ποσότητα υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τα χρώματα που χρησιμοποιούν. Κατά το στάδιο της βαφής των προϊόντων υφαντουργίας, περίπου το 50% των χρησιμοποιούμενων χρωστικών παραμένει στη δεξαμενή εκρών σε υδρολυμένη μορφή, χάνοντας τη «χημική συγγένεια» προς τις κλωστοϋφαντουργικές ίνες, και κατ' επέκταση τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους. Η άμεση απόρριψή τους σε υδάτινους αποδέκτες όπως λίμνες, ποτάμια κλπ. ρυπαίνει το νερό και επηρεάζει την χλωρίδα και την πανίδα. Η συνήθης διαχείριση τέτοιου είδους εκρών περιλαμβάνει μεθόδους αποκατάστασης όπως η καθίζηση, η κροκίδωση, η φωτοκατάλυση, η επίπλευση, η χημική οξείδωση, η προσρόφηση και η βιοαποκατάσταση. Ωστόσο, η μεταβλητότητα ως προς τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, ανάλογα με τους διαφορετικούς τύπους χρωστικών και άλλων χημικών μέσων που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία παραγωγής κλωστοϋφαντουργικών ινών, καθιστά την εφαρμογή μιας ενιαίας μεθόδου επεξεργασίας πρακτικά ανέφικτη. Προκειμένου να επιτευχθεί ένα επαρκές επίπεδο απομάκρυνσης χρωμάτων, συνήθως πρέπει να συνδυαστούν δύο ή τρεις διαφορετικές μέθοδοι.

Η παρούσα εργασία εξέτασε την ικανότητα αποχρωματισμού ενός προσομοιωμένου αποβλήτου κλωστοϋφαντουργίας, συνδυάζοντας χημικές (πήξη-κροκίδωση και προσρόφηση) και βιολογικές μεθόδους. Η επεξεργασία ξεκίνησε με ένα στάδιο απομάκρυνσης των χρωστικών με κροκιδωτικά μέσα. Ακολούθησε η βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου με τη χρήση μικροβιακής κοινότητας που απομονώθηκε από δεξαμενή απόρριψης λυμάτων μιας βιομηχανίας κλωστοϋφαντουργίας. Η διεργασία βιοαποδόμησης πραγματοποιήθηκε σε έναν αντιδραστήρα αιωρούμενου βιοφίλμ MBBR, υπό αερόβιες συνθήκες. Εξαιτίας της περιορισμένης ικανότητας αποχρωματισμού του αποβλήτου μέσω της βιολογικής επεξεργασίας, προστέθηκε ακόμα ένα στάδιο απομόνωσης των υπολειμματικών χρωστικών με τη χρήση προσροφητικών ρητινών.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η διαδικασία κροκίδωσης με τη χρήση χλωριούχου πολυαλουμινίου παρουσίασε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των χρωμάτων στο προσομοιωμένο απόβλητο. Λιγότερο ικανοποιητικά ήταν τα αποτελέσματα αποχρωματισμού και μείωσης του οργανικού φορτίου κατά τη βιολογική επεξεργασία, ωστόσο η επακόλουθη εφαρμογή ρητινών προσροφήσεως στην επεξεργασμένη εκροή μεγιστοποίησε την απόδοση αποχρωματισμού.

ABSTRACT

Most of the textile industries generate large amount of wastewaters, which come from the synthetic dyes used. During the dyeing process of textile products, about 50% of the dyes remain within the spent dye bath effluent, in their hydrolyzed form, which loses its affinity towards the fabric and hence, it cannot be re-used in the dyeing process. The direct discharge of such effluent to water streams such as lakes, rivers, etc., pollutes the water and affects flora and fauna. Typical treatment of such effluents includes remediation methods such as, precipitation, flocculation, photocatalysis, flotation, chemical oxidation and adsorption and biological methods. However, the variability in physicochemical characteristics of these wastewaters, due to the different types of dyes and chemicals used during the production processes of textile fibers, renders the application of a single treatment method practically impossible. In order to achieve a sufficient level of color removal, usually two or three different methods have to be combined.

The present study investigated the decolorization potential of a simulated textile wastewater, using a combined process of chemical (coagulation-flocculation and adsorption) and biological techniques. The treatment began with coagulation-flocculation process using chemical compounds for the removal of dyes used in wastewater. This was followed by biological treatment of wastewater using a microbial community isolated from sewage disposal tank of a textile factory. The biodegradation process was carried out in a Moving Bed Biofilm reactor under aerobic conditions. A further step with adsorbent resins was added for the isolation of residual dyes in the effluent due to the limited impact of biological treatment to wastewater decolorization.

The coagulation process using polyaluminium chloride resulted in high levels of dye removals in the simulated wastewater. The reduction of dyes and organic load of wastewater during biological treatment was less satisfactory, however the subsequent application of adsorption resins to the biologically pre-treated wastewater maximized decolorization efficiency.

Πίνακας περιεχομένων

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1. Χαρακτηριστικά αποβλήτων υφαντουργικής βιομηχανίας.....	1
1.1.1. Χρωστικές ενώσεις	3
1.1.2. Μοριακή δομή χρωστικών	4
1.1.3. Αζω-χρώματα.....	7
1.2. Βιβλιογραφική επισκόπηση των μεθόδων αποκατάστασης υγρών αποβλήτων κλωστοϋφαντουργίας	7
1.2.1. Βιολογικές μέθοδοι	8
1.2.2. Κροκίδωση-συσσωμάτωση (Τεχνική θρόμβωσης)	15
1.2.3. Προσρόφηση και ιοντοανταλλαγή.....	20
1.2.4. Διήθηση	24
1.2.5. Οξειδωτικές μέθοδοι.....	25
1.3. Αντικείμενο μελέτης της εργασίας.....	27
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	28
2.1. Προετοιμασία θρεπτικού διαλύματος και συνθετικού αποβλήτου.....	28
2.2. Δειγματοληψία και αναλύσεις επεξεργαζόμενου λύματος	29
2.2.1. Προσδιορισμός συγκέντρωσης χρωμάτων	29
2.2.2. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)	31
2.2.3. Προσδιορισμός Ολικού Αζώτου (TN)	32
2.3. Χημική προεπεξεργασία συνθετικού αποβλήτου με ανόργανα κροκιδωτικά.	32
2.4. Βιολογική επεξεργασία συνθετικού αποβλήτου σε αντιδραστήρα MBBR	34
2.4.1. Επιλογή μικροβιακής κοινότητας και ανάπτυξη βιομάζας.....	34
2.4.2. Περιγραφή και λειτουργία του συστήματος MBBR.....	36
2.5. Προσρόφηση υπολειμματικών χρωμάτων μετά τη βιολογική επεξεργασία σε σωματίδια ρητίνης	38
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	40
3.1. Αποτελέσματα χημικής επεξεργασίας συνθετικού αποβλήτου	40
3.2. Αποτελέσματα βιολογικής επεξεργασίας συνθετικού αποβλήτου	43
3.3. Αποτελέσματα τεχνικής προσρόφησης	55
4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	60
4.1. Χημική επεξεργασία	60

4.2. Βιολογική επεξεργασία	61
4.3. Τεχνική προσρόφησης.....	63
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	65
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	67
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	I

Ευρετήριο Εικόνων, Πινάκων, Διαγραμμάτων

Εικόνα 1.1: Ρύπανση υδάτινων αποδεκτών από εκροές βιομηχανιών κλωστοϋφαντουργίας.....	2
Εικόνα 1.2: Αναγωγική διάσπαση αζωχρώματος και παραγωγή αρωματικών αμινών (Pielesz et al., 2002)	12
Εικόνα 1.3: Μηχανισμός κίνησης βιο-βορέων (biocarriers) α) με παροχή αέρα και β) με μηχανικούς αναδευτήρες (Ødegaard, 2016)	15
Εικόνα 1.4 :Αλληλεπίδραση απωστικών και ελκτικών δυνάμεων μεταξύ κολλοειδών σωματιδίων.....	16
Εικόνα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση (α) κροκίδωσης και (β) συσσωμάτωσης (Μήτρακας, 2001)	19
Εικόνα 1.6: Συμπεριφορά ανιοντικών και κατιοντικών ρητινών σε υδατικό διάλυμα	23
Εικόνα 2.1: Φασματοφωτόμετρο (HACH DR/2800)	31
Εικόνα 2.2: Φασματοφωτόμετρο HACH DR/2010.....	32
Εικόνα 2.3: Εργαστηριακή διάταξη μηχανικής ανάμιξης πειράματος jar-test	33
Εικόνα 2.4: Βιο-φορείς μικροβιακής ανάπτυξης.....	35
Εικόνα 2.5: Μεταφορά μικροβιακής κοινότητας μέσω βιο-φορέων.....	36
Εικόνα 2.6: Πειραματική διάταξη συστήματος MBBR	37
Εικόνα 2.7: (α) Μαγνητική (NDMP) και (β) μη μαγνητική (NDP) ρητίνη προσροφήσεως.....	39
Εικόνα 3.1: Κροκιδωμένα δείγματα μετά την προσθήκη 500, 1000, 2000 και 5000 ppm $MgSO_4$	42
Εικόνα 3.2: Κροκιδωμένα δείγματα μετά την προσθήκη 5000, 10000 και 15000 ppm CaO	42
Εικόνα 3.3: Κροκιδωμένα δείγματα μετά την προσθήκη 500, 1000 και 2000 ppm $FeCl_3$	42
Εικόνα 3.4: Κροκιδωμένα δείγματα μετά την προσθήκη 100, 200, 300 και 500 ppm PAC 18	43
Εικόνα 3.5: Αποχρωματισμός βιολογικά επεξεργασμένου συνθετικού αποβλήτου .54	

Εικόνα 3.6: Αποχρωματισμός βιολογικά επεξεργασμένου συνθετικού αποβλήτου μέσω προσρόφησης σε NDMP ρητίνες, (α) για Cads=5 g/L και για (β) Cads=15 g/L..59

Εικόνα 3.7: Αποχρωματισμός βιολογικά επεξεργασμένου συνθετικού αποβλήτου μέσω προσρόφησης σε NDP ρητίνες, (α) για Cads=5 g/L και για (β) Cads=15 g/L.....59

Πίνακας 1.1: Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες	5
Πίνακας 1.2: Οι κυριότερες αυξόχρωμες ομάδες	5
Πίνακας 1.3: Ταξινόμηση χρωμάτων με βάση τη χημική σύσταση (χρωμοφόρες ενώσεις)	6
Πίνακας 2.1: Εφαρμοζόμενα αντιδραστήρια κατά την διεργασία κροκιδώσης.....	33
Πίνακας 3.1: Ποσοστά αποχρωματισμού συνθετικού αποβλήτου με τη χρήση PAC.43	
Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά περιβάλλοντος μικροβιακής κοινότητας ‘Volos’	45

Διάγραμμα 3.1: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος παρουσία κροκιδωτικού	40
Διάγραμμα 3.2: Ποσοστιαία απομάκρυνση COD παρουσία κροκιδωτικού	41
Διάγραμμα 3.3: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωστικών από την μικροβιακή κοινότητα που απομονώθηκε από το θαλάσσιο περιβάλλον του Αγίου Ονούφριου	44
Διάγραμμα 3.4: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωστικών από την μικροβιακή κοινότητα που απομονώθηκε από την δεξαμενή λυμάτων της βιομηχανίας	44
Διάγραμμα 3.5: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωστικών σε θρεπτικό διάλυμα 453 στο σύστημα MBBR	46
Διάγραμμα 3.6: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωστικών σε συνθετικό απόβλητο	47
Διάγραμμα 3.7: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωμάτων DIRECT σε συνθετικό απόβλητο	48
Διάγραμμα 3.8: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωμάτων REACTIVE σε συνθετικό απόβλητο	48
Διάγραμμα 3.9: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωμάτων DIRECT σε συνθετικό απόβλητο παρουσία γλυκόζης	49
Διάγραμμα 3.10: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωμάτων REACTIVE σε συνθετικό απόβλητο παρουσία γλυκόζης	50
Διάγραμμα 3.11: Συσχέτιση κατανάλωσης οργανικού φορτίου και αζω-χρωμάτων.50	
Διάγραμμα 3.12: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωμάτων σε συνθετικό απόβλητο παρουσία γλυκόζης, μαγιάς και πεπτόνης.....	51
Διάγραμμα 3.13: Συσχέτιση κατανάλωσης οργανικών πηγών άνθρακα και αζώτου κατά τη βιολογική επεξεργασία	52
Διάγραμμα 3.14: Συσχέτιση κατανάλωσης ολικού αζώτου και αζω-χρωμάτων στο απόβλητο	52
Διάγραμμα 3.15: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωμάτων σε συνθετικό απόβλητο παρουσία μαγιάς και πεπτόνης.....	53
Διάγραμμα 3.16: Συσχέτιση κατανάλωσης οργανικών πηγών άνθρακα και αζώτου κατά τη βιολογική επεξεργασία	54

Διάγραμμα 3.17: Αποτελέσματα αποχρωματισμού βιολογικά επεξεργασμένου αποβλήτου μέσω προσρόφησης για Cads=5 g/L	55
Διάγραμμα 3.18: Προσοφθητική ικανότητα ρητινών κατά την ανάδευση του αποβλήτου στα 100 rpm για 1hr, 25 ° C, για Cads=5 g/L	56
Διάγραμμα 3.19: Αποτελέσματα αποχρωματισμού μη βιολογικά επεξεργασμένου αποβλήτου μέσω προσρόφησης για Cads=5 g/L	57
Διάγραμμα 3.20: Αποτελέσματα αποχρωματισμού βιολογικά επεξεργασμένου αποβλήτου μέσω προσρόφησης για Cads=15 g/L	58
Διάγραμμα 3.21: Προσοφθητική ικανότητα ρητινών κατά την ανάδευση του αποβλήτου στα 100 rpm για 1hr, 25 ° C, για Cads=15 g/L	58
Διάγραμμα 7.1: Καμπύλη βαθμονόμησης χρώματος TO200.....	I
Διάγραμμα 7.2: Καμπύλη βαθμονόμησης χρώματος TBBHC	II
Διάγραμμα 7.3: Καμπύλη βαθμονόμησης χρώματος TBGGL	II
Διάγραμμα 7.4: Καμπύλη βαθμονόμησης χρώματος BBS2G	III
Διάγραμμα 7.5: Καμπύλη βαθμονόμησης χρώματος BB150.....	III
Διάγραμμα 7.6: Καμπύλη βαθμονόμησης χρώματος BR150.....	IV

ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ

Συμβολισμός	Επεξήγηση
MBBR	Moving Bed Biofilm Reactor
TO200	Tubantin Orange GGLN 200
TBBHC	Tubantin Bleu BRR H.C
TBGGL	Tubantin Brun GGL
BBS2G	Bezaktiv Bleu S-2G
BB150	Bezaktiv Bleu S-MATRIX 150
BR150	Bezaktiv Rouge S-MATRIX 150
PAC	Χλωριούχο πολυαλουμίνιο
C_0	Αρχική συγκέντρωση χρωστικής
C_{TOT}	Συνολική συγκέντρωση χρωστικών
COD	Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο
TN	Ολικό άζωτο (Total Nitrogen)
TDS	Ολικά διαλυμένα στερεά
NDMP resin	Μαγνητική ρητίνη
NDP resin	Μη μαγνητική ρητίνη

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νερό αποτελεί έναν πεπερασμένο και άνισα κατανεμημένο φυσικό πόρο. Η βιομηχανική ανάπτυξη που σημειώθηκε τον περασμένο αιώνα και η επερχόμενη άνοδος του βιοτικού επιπέδου σε πολλές χώρες του πλανήτη, οδήγησε στην αύξηση της ζήτησης καθαρού, πόσιμου νερού, ενώ ταυτόχρονα «δημιούργησε» περισσότερες εστίες ρύπανσης των φυσικών πηγών του. Ακόμα, η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού της Γης σε συνάρτηση με τη μαζική κατανάλωση και τη ρύπανση των υδάτινων αποδεκτών, οδήγησε σε μη ορθολογική διαχείριση των ολοένα και περιορισμένων υδάτινων πόρων και σε φαινόμενα λειψυδρίας, ιδιαίτερα σε χώρες που συγκεντρώνουν μεγάλα ποσοστά πληθυσμών.

Εξαιτίας της μη διαθεσιμότητας εναλλακτικών υδάτινων πόρων, πολλές αναπτυσσόμενες χώρες έχουν στραφεί τα τελευταία χρόνια στην επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση νερών που προκύπτουν από την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων για αστικές ή γεωργικές χρήσεις. Ωστόσο όπως είναι γνωστό, οι βιομηχανικές εκροές που αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη κατηγορία των λυμάτων χαρακτηρίζονται από υψηλά επίπεδα διαφόρων τοξικών ενώσεων. Ως εκ τούτου, η κατάλληλη επεξεργασία τους πριν από την τελική διάθεσή τους στο περιβάλλον θεωρείται μείζονος σημασίας και μπορεί να ακολουθήσει διαφορετικά μονοπάτια που εξαρτώνται κυρίως από τη φύση των λυμάτων.

1.1. Χαρακτηριστικά αποβλήτων υφαντουργικής βιομηχανίας

Τα λύματα που προέρχονται από βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα χαρακτηριστικών που οφείλεται στην πολυπλοκότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται κατά την βαφή και τα υπόλοιπα στάδια επεξεργασίας των προϊόντων ύφανσης. Οι βασικές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των βαφών είναι ανόργανα άλατα (χλωριούχο νάτριο, θειικό νάτριο κλπ.), αλκαλικά διαλύματα (υδροξείδιο του νατρίου κλπ.), οξέα (οξικό οξύ, μυρμηκικό οξύ, ανόργανα οξέα κλπ.) και αναγωγικά και οξειδωτικά μέσα (υπεροξείδιο του υδρογόνου κλπ.). Επίσης στα υλικά που χρησιμοποιούνται κατά περίπτωση, είτε για να αυξήσουν την απόδοση της βαφής, είτε για να προσδώσουν κάποια επιθυμητά χαρακτηριστικά στο τελικό προϊόν, εντάσσονται τα προϊόντα σταθεροποίησης, τα στρωτικά, τα βοηθητικά τυπώματος, οι επιφανειακά ενεργές βοηθητικές ύλες, τα υλικά σκλήρυνσης, τα υλικά για την επιβράδυνση της καύσης, την αδιαβροχοποίηση, την αντιστατική προστασία και αντοχή στην αποσύνθεση, στο σκώρο, στους μύκητες, κλπ. Τα περισσότερα από τα παραπάνω υλικά που καταλήγουν στις

βιομηχανικές εκροές είναι πτητικά, ενώ κάποια στοιχεία όπως τα βαρέα μέταλλα που κυκλοφορούν είτε σε ελεύθερη μορφή στα λύματα είτε προσροφημένα σε αιωρούμενα σωματίδια, έχουν αποδειχθεί καρκινογόνα και συνδέονται με αλλεργικές αντιδράσεις (Das et al., 2016).

Κύριο χαρακτηριστικό των βιομηχανικών εκροών υφαντουργίας είναι η παρουσία έντονου χρώματος, που οφείλεται στην προσθήκη χρωστικών κατά τη βαφή των ινών (**Εικόνα 1.1**). Δεδομένου ότι ορισμένες χρωστικές είναι ορατές σε συγκεντρώσεις τόσο χαμηλές όσο 1 mg/L, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις της τάξης των 10-200 mg/L προκαλούν τον έντονο χρωματισμό, η διάθεσή τους στους υδάτινους αποδέκτες μέσω των βιομηχανικών εκροών προκαλεί αισθητική δυσφορία (Senthil et al., 2014). Σε ένα τυπικό απόβλητο βαφείου ή υφαντουργείου, η ποσότητα του χρώματος που περιέχεται σε αυτό αντιστοιχεί στο 24-35% του οργανικού του φορτίου (COD) και στο 90-95% του χρώματος που εμφανίζει. Το υπόλοιπο 5-10% του χρώματος του αποβλήτου αποδίδεται στα αιωρούμενα και κολλοειδή στερεά που περιέχει (Tzitzzi et al, 1994). Όσον αφορά τα υπόλοιπα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των βιομηχανικών εκροών κλωστοϋφαντουργίας, η τιμή του pH εμφανίζει τιμές από 2 έως 14, το οργανικό φορτίο (COD) κυμαίνεται από 50 mg/L έως περίπου 18.000 mg/L, ενώ η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών από 50 mg/L έως πάνω από 6000 mg/L (Verma, Dash, & Bhunia, 2012).



Εικόνα 1.1: Ρύπανση υδάτινων αποδεκτών από εκροές βιομηχανικών κλωστοϋφαντουργίας

1.1.1. Χρωστικές ενώσεις

Οι χρωστικές αποτελούν την κύρια κατηγορία χημικών ενώσεων που συναντώνται σε βιομηχανικές εκροές βαφείων και υφαντουργείων. Είναι έγχρωμες οργανικές ενώσεις σχεδιασμένες για να είναι χημικά και φωτολυτικά ευσταθείς στο φυσικό περιβάλλον. Το υψηλό μοριακό βάρος και πολύπλοκη δομή που διαθέτουν τις καθιστά ανθεκτικές στη βιοαποδόμηση (Khan et al., 2013). Για τον λόγο αυτό, η ραγδαία αύξηση της παραγωγής και της χρήσης τους τα τελευταία χρόνια, τις έχει αναγάγει σε σημαντική πηγή θαλάσσιας ρύπανσης. Αναφορικά με τις χρωστικές που παρασκευάζονται σήμερα σε βιομηχανική κλίμακα, ο αριθμός των διαφορετικών ειδών ξεπερνάει τις 10.000, με εκτιμώμενη παραγωγή τους $7 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$ τόνους/έτος (Ogugbue & Sawidis, 2011). Από την παραγωγή αυτή το 10-15% καταλήγει στο περιβάλλον κυρίως από βιομηχανίες παραγωγής χρωστικών και βιομηχανίες υφαντουργίας (Li et al., 2017).

Ο Διεθνής Οικολογικός και Τοξικολογικός Οργανισμός της Βιομηχανίας σύνθεσης Χρωμάτων (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry-ETAD) ιδρύθηκε το 1974 για την εκτίμηση των κινδύνων που σχετίζονται με την παραγωγή και χρήση χρωστικών υλών και την τοξικολογική τους επίδραση στο περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Σύμφωνα με μελέτες που διεξήχθησαν σε ψάρια και θηλαστικά, τα περισσότερα εμπορικά χρώματα που παράγονται δεν θεωρούνται ιδιαίτεως τοξικά. Ωστόσο, η ανθεκτικότητα που παρουσιάζουν στα υδάτινα οικοσυστήματα προκαλεί ιδιαίτερη ανησυχία λόγω των επιπτώσεων που ενδέχεται να προκαλέσουν μακροπρόθεσμα (Wang et al., 2017a):

- Αισθητική υποβάθμιση των αποδεκτών λόγω χρωματισμού
- Απορρόφηση μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας και καταστολή της διαδικασίας φωτοσύνθεσης
- Αύξηση του οργανικού φορτίου και δημιουργία αναερόβιων συνθηκών που δυσχεραίνουν την διαβίωση των υδρόβιων οργανισμών
- Κίνδυνος τοξικότητας για τους υδρόβιους οργανισμούς (κυρίως μέσω των προϊόντων διάσπασης) κατά την έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις

Όσον αφορά τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις χρωστικών ενώσεων σε υγρά απόβλητα, η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) δεν έχει καθορίσει συγκεκριμένα όρια, αλλά κάθε χώρα έχει υποβάλει κάποια όρια σύμφωνα με τον τελικό αποδέκτη. Στην Ελλάδα, η αξιολόγηση των λυμάτων που διατίθενται σε υδάτινους αποδέκτες (λίμνη, ποτάμι, χείμαρρο ή και θαλάσσιο κόλπο) εντάσσεται στο γενικότερο πλαίσιο ελέγχου της ρύπανσης από βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες, που διενεργείται από το Υπουργείο Περιβάλλοντος σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία περί Περιβάλλοντος. Τα όρια που αφορούν κυρίως ποιοτικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου όπως το χρώμα, το pH, η θερμοκρασία, η θολότητα, η συγκέντρωση οργανικού άνθρακα και ολικού αζώτου, η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών κ.ά., καθώς και συγκεντρώσεις συγκεκριμένων επικίνδυνων ουσιών (όπως

πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, αρσενικό, υδράργυρος, κ.α.). Σύμφωνα με την υγειονομική διάταξη του 1965 για τα επιτρεπόμενα όρια εκβολής υγρών αποβλήτων σε επιφανειακούς αποδέκτες, το χρώμα πρέπει να μην είναι ορατό σε διάλυση 1:20 σε στοιβάδα πάχους 10 cm.

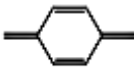
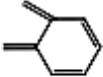
Η οριοθέτηση της ανώτερης επιτρεπόμενης ποσότητας χρωμάτων σε έναν υδάτινο αποδέκτη γίνεται είτε με τον καθορισμό των ανώτατων ορίων συγκέντρωσης για κάθε χρώμα, είτε με τον προσδιορισμό της ανώτατης τιμής της απορρόφησης κάθε χρώματος σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Οι περιοριστικοί παράγοντες της πρώτης μεθόδου αφορούν τη διαφορετική συμπεριφορά των χρωμάτων στην ίδια συγκέντρωση ως προς την ένταση, την τοξικότητα και άλλες παραμέτρους. Από την άλλη πλευρά, ο καθορισμός της απορρόφησης θεωρείται πρακτικότερη και ευρέως εφαρμοζόμενη μέθοδος, ωστόσο θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη η διαλυτότητα του χρώματος, το βάθος του υδάτινου αποδέκτη, καθώς και η απορρόφηση που οφείλεται στον φυσικό χρωματισμό του αποδέκτη και στην ύπαρξη αιωρούμενων στερεών.

1.1.2. Μοριακή δομή χρωστικών

Ο χρωματισμός των χρωστικών ενώσεων οφείλεται στην ικανότητά τους να απορροφούν (αφαιρούν) ορισμένα τμήματα από το φάσμα ορατού φωτός (400-800 nm): Η χρωστική απορροφά ένα μέρος της ακτινοβολίας που προσπίπτει σε αυτήν και το υπόλοιπο τμήμα που δεν απορροφάται εκπέμπεται (ανακλάται ή περνά μέσα από τη μάζα της έγχρωμης ένωσης) και εκλαμβάνεται από το όργανο αντίληψης των χρωμάτων (εγκέφαλος, οφθαλμός) ως χρώμα. Προκειμένου μια χρωστική να προσδώσει χρώμα σε κάποιο υλικό, το μόριό της πρέπει να αποτελείται από τουλάχιστον μια χρωμοφόρα ομάδα και μία αυξόχρωμη ομάδα οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ένα σύστημα συζυγιακών δεσμών (π.χ. αρωματικοί δακτύλιοι):

- Οι **χρωμοφόρες ομάδες** (δέκτες ηλεκτρονίων) είναι δραστικές ομάδες ατόμων (ακόρεστες ομάδες και ετεροάτομα που περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια) που φέρουν χρώμα και προσδίδουν στο μόριο την ικανότητα να απορροφά στην ορατή και υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι συνήθεις χρωμοφόρες ομάδες παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1.1**. Οι ενώσεις αυτές, αν και έγχρωμες δεν δύνανται να βάψουν κάποιο υλικό, καθώς δεν έχουν τη χημική συγγένεια ή την ικανότητα να προσδένονται στις ίνες των υφασμάτων. Αυτό επιτυγχάνεται με την εισαγωγή της αυξόχρωμης ομάδας στο μόριο.

Πίνακας 1.1: Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες

Χρωμοφόρες Ομάδες			
αζω-ομάδα $-\text{N}=\text{N}-$	αζωξυ-ομάδα $-\text{N}=\text{N}^+\text{O}^-$	αζωαμινο-ομάδα $-\text{N}=\text{N}-\text{NH}$	νιτρωδο-ομάδα $-\text{N}=\text{O}$ $\text{N}-\text{OH}$
καρβονυλική ομάδα $\text{C}=\text{O}$	ανθρακική ομάδα $\text{C}=\text{C}$	θειοσουλφονική ομάδα $\text{C}=\text{S}$	νιτρο-ομάδα $-\text{NO}_2$
ομάδα άνθρακα-άζωτο $\text{C}=\text{NH}$	$\text{H}-\text{C}=\text{N}-$	κινειδής δομή 	

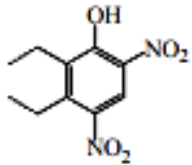
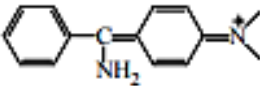
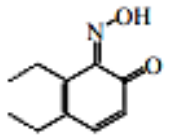
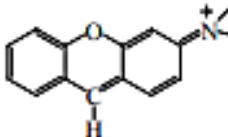
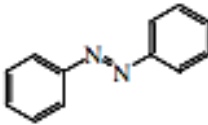
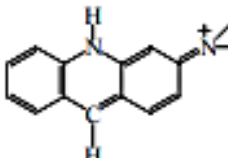
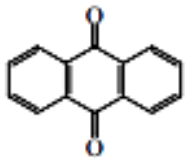
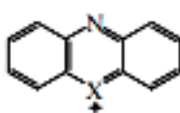
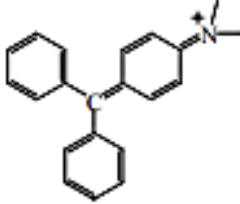
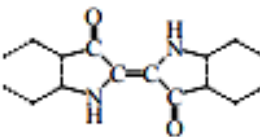
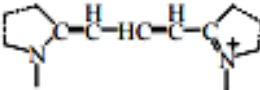
- Οι **αυξόχρωμες** (δότες ηλεκτρονίων) ή **αντι-αυξόχρωμες** (δέκτες ηλεκτρονίων) **ομάδες** αποτελούν ομάδες ατόμων με ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων που όταν ενωθούν με τις χρωμοφόρες ενώσεις καθιστούν δυνατή τη συγκράτηση της χρωστικής πάνω στις ίνες σχηματίζοντας άλατα. Οι αυξόχρωμες ομάδες δίνουν στο μόριο την ιδιότητα της ηλεκτρολυτικής διάστασης, την ικανότητα δηλαδή απομάκρυνσης ιόντων από αυτό (Verma et al., 2012), καθορίζοντας τη διαλυτότητά του στα διάφορα υγρά συστήματα (Xiang et al., 2016). Η αποχρωούσα ομάδα θα πρέπει να σχηματίζει σταθερό ιόν ή μόριο μετά τη διάσπαση ώστε η ταχύτητα σύζευξης του χρώματος με την ίνα να είναι μεγάλη. Ομάδες με τέτοια ιδιότητα είναι τα αλογόνα ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$), το θειικό ιόν κ.α. (Verma et al., 2012). Οι αυξόχρωμες ομάδες δεν σχετίζονται με το χρώμα της χρωστικής, εντούτοις επηρεάζουν την απόχρωσή της καθώς προσδίδουν μεγαλύτερη ένταση (μετατοπίζοντας το φάσμα της χρωμοφόρας ομάδας με την οποία συνδέονται σε μεγαλύτερο μήκος κύματος). Οι κυριότερες αυξόχρωμες ομάδες παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1.2**.

Πίνακας 1.2: Οι κυριότερες αυξόχρωμες ομάδες

Αυξόχρωμες Ομάδες		
αμινομάδα $-\text{NH}_2$	υδροξυλομάδα $-\text{OH}$	αλογονομάδα $-\text{Cl}$, Br
αλκυλαμινομάδα $-\text{NHR}$	μεθυλομάδα $-\text{CH}_3$	σουλφονομάδα $-\text{SO}_3\text{H}$
διαλκυλαμινομάδα $-\text{NR}_2$	νιτρο-ομάδα $-\text{NO}_2$	καρβονυλομάδα $-\text{COOH}$

Τα χρώματα ταξινομούνται είτε με βάση τη χημική τους δομή όπως φαίνεται στον **Πίνακα 1.3**, είτε με βάση τον τρόπο εφαρμογής τους στην πρώτη ύλη (ίνα, ύφασμα) σε: Απευθείας Βάφοντα Χρώματα (Direct), Χρώματα Αντιδράσεως (Reactive), Χρώματα Κάδου (Vat), Χρώματα Διασποράς (Disperse), Χρώματα Θείου (Sulfur) και Όξινα Χρώματα (Acid). Τα χρώματα Reactive και Direct χρησιμοποιούνται συνήθως για την βαφή βαμβακερών υφασμάτων, ενώ τα χρώματα Disperse για τη βαφή πολυεστερικών υλικών. Ως προς το φορτίο που φέρουν, τα χρώματα ταξινομούνται σε ανιονικά (Direct, Acid και Reactive χρώματα) , κατιονικά (όλα τα βασικά χρώματα) και μη ιονικά χρώματα (Disperse χρώματα).

Πίνακας 1.3: Ταξινόμηση χρωμάτων με βάση τη χημική σύσταση (χρωμοφόρες ενώσεις)

Χρωμοφόρες	Κατηγορία Χρωμάτων	Χρωμοφόρες	Κατηγορία Χρωμάτων
	νιτρο-χρώματα		διφαινυλενομεθάνια
	νιτρώδο-χρώματα		ξανθένια
	αζω-χρώματα		ακριδίνες
	ανθρακινόνες		κινωναμίνες
	τριφαινυλενομεθάνια		ιντιγκοειδή
			κυανίνες

1.1.3. Αζω-χρώματα

Στη σημερινή βιομηχανία χρωμάτων τα αζω-χρώματα αντιπροσωπεύουν τη μεγαλύτερη κατηγορία χρωμάτων όσον αφορά τον αριθμό και τον όγκο παραγωγής τους. Περίπου το 77% των χρωμάτων που χρησιμοποιούν οι βιομηχανίες υφαντουργίας είναι χρώματα Direct και Reactive, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των αζω-χρωμάτων (Hao et al, 2000). Τα αζω-χρώματα είναι διαλυτές ή αδιάλυτες οργανικές ενώσεις που περιέχουν στο μόριο τους ως χρωμοφόρα ομάδα τουλάχιστον μία αζω-ομάδα ($-N=N-$) συνδεδεμένη με sp^2 -υβριδισμένα άτομα άνθρακα, και ως αυξόχρωμη ομάδα υδροξύ και αμινο-ομάδες. Η προτίμησή τους από τις βιομηχανίες υφαντουργίας οφείλεται στην εύκολη εφαρμογή τους, στην υψηλή φωτολυτική σταθερότητα που παρουσιάζουν και στην ισχυρή προσκόλλησή τους στις υφαντικές ίνες, λόγω της ανάπτυξης ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών (Brüschweiler & Merlot, 2017).

Τα αζω-χρώματα συναντώνται στις εκροές βιομηχανιών υφαντουργίας σε συγκεντρώσεις μεταξύ 5 και 1500 mg/L (Gotlieb et al., 2003). Ενώ τα περισσότερα δεν θεωρούνται από την φύση τους τοξικά, ένα μεγάλο μέρος των προϊόντων της διάσπασής τους είναι. Υποκατεστημένοι βενζολικοί και ναφθυλενικοί δακτύλιοι καθώς επίσης και αρωματικές αμίνες είναι συνηθισμένα συστατικά των αζω-χρωμάτων, γνωστά για την καρκινογόνο-μεταλλαξιογόνο δράση τους στη θαλάσσια βιοποικιλότητα (παρεμπόδιση δράσης και ανάπτυξης) και τον άνθρωπο (πρόκληση καρκίνου της κύστης και καρκίνου του ήπατος κ.α.) (Dellamatrice et al., 2017).

1.2. Βιβλιογραφική επισκόπηση των μεθόδων αποκατάστασης υγρών αποβλήτων κλωστοϋφαντουργίας

Η διαδικασία αποκατάστασης των βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν χρωστικές περιλαμβάνει τόσο τον αποχρωματισμό του αποβλήτου, όσο και την απαλλαγή του από το οργανικό φορτίο και τα τοξικά προϊόντα διάσπασης των χρωστικών. Σύμφωνα με τα παραπάνω, κατά την επεξεργασία του αποβλήτου θα πρέπει να επιτυγχάνεται τόσο η απομάκρυνση των περιεχόμενων χρωστικών, όσο και η αποδόμηση και η πλήρης ανοργανοποίησή του (δηλαδή πλήρης μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και του οργανικού αζώτου σε αέριο στοιχειακό άζωτο). Καθώς όμως η πλήρης ανοργανοποίηση των λυμάτων που περιέχουν σύνθετους ρύπους, όπως είναι οι χρωστικές καθίσταται συνήθως ανέφικτη, ο ρεαλιστικός στόχος κάθε μεθόδου επεξεργασίας είναι η μέγιστη δυνατή απομάκρυνση του οργανικού φορτίου σε συνδυασμό με τον αποχρωματισμό του λύματος.

Σε γενικές γραμμές, η διαδικασία αποχρωματισμού των χρωματισμένων βιομηχανικών λυμάτων βασίζεται σε βιολογικές, φυσικές και χημικές διεργασίες και επιτυγχάνεται με δύο τρόπους (Oller et al., 2011): α) με καταστροφή των μορίων των χρωστικών ή β) με διαχωρισμό τους από την υδατική φάση.

- Για την καταστροφή/μετατροπή του μορίου της βαφής εφαρμόζονται συνήθως συμβατικές μέθοδοι όπως η χημική οξείδωση, η φωτοκατάλυση και η βιοαποδόμηση.
- Για τον διαχωρισμό των χρωστικών από την υδατική φάση χρησιμοποιούνται τεχνικές προσρόφησης, διεργασίες πήξης/κροκίδωσης και τεχνικές διήθησης σε φίλτρα μεμβρανών.

Παρά το γεγονός ότι οι περισσότερες τεχνικές αποκατάστασης κρίνονται αποδοτικές, ενέχουν περιοριστικούς παράγοντες όσον αφορά τον τρόπο εφαρμογής, το λειτουργικό κόστος και την δημιουργία τοξικών παραπροϊόντων (Patil et al., 2008). Οι παραπάνω λόγοι σε συνάρτηση με τη μοριακή πολυπλοκότητα των περισσότερων χρωστικών και την ανθεκτικότητα που παρουσιάζουν σε διάφορους εξωτερικούς παράγοντες, όπως η ακτινοβολία, η μικροβιακή επίθεση και τα οξειδωτικά μέσα, καθιστούν επιτακτική την ανάγκη συνδυασμού διαφορετικών τεχνικών προκειμένου να επιτευχθεί ένα επαρκές επίπεδο αποχρωματισμού. Οι συνηθέστερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα αναλύονται στις παρακάτω ενότητες.

1.2.1. Βιολογικές μέθοδοι

Η βιο-αποκατάσταση (bio-remediation) με τη χρήση μικροβιακών τεχνικών αποτελεί την πιο ευρέως διαδεδομένη μέθοδο για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει έναντι των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας: α) χαμηλό κόστος, β) φιλικότητα προς το περιβάλλον, γ) ευελιξία στον σχεδιασμό και τις συνθήκες λειτουργίας, δ) παραγωγή μικρότερης ποσότητας ιλύος, ε) κατανάλωση μικρής ποσότητας νερού στ) σχηματισμός μη τοξικών τελικών προϊόντων (Ito et al., 2016).

1.2.1.1. Απομάκρυνση χρωστικών μέσω βιοσυσσώρευσης

Η απομόνωση χρωστικών μέσω της βιοσυσσώρευσης (biosorption) αποτελεί μία ενδιαφέρουσα προσέγγιση στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και ακολουθείται όταν οι συνθήκες δεν είναι ευνοϊκές για την ανάπτυξη και διατήρηση του μικροβιακού πληθυσμού. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται με ανταλλαγή ιόντων και οδηγεί συνήθως στη συσσώρευση των επικίνδυνων ουσιών στην επιφάνεια της μικροβιακής βιομάζας (Robinson et al., 2001). Η βιοσυσσώρευση μπορεί να ολοκληρωθεί μέσα σε λίγες ώρες από ζωντανά αλλά και νεκρά μικροβιακά κύτταρα

(Fu & Viraraghavan, 2001). Μια ευρεία ποικιλία μικροβιακών ειδών όπως βακτήρια, μύκητες, ζύμες και φύκη έχουν χρησιμοποιηθεί τα τελευταία χρόνια για την απομόνωση χρωστικών από βιομηχανικά λύματα. Οι μικροοργανισμοί αυτοί παρέχουν στα κυτταρικά τους τοιχώματα χημικές ομάδες, (ομάδες υδροξυλίου και καρβοξυλίου, φωσφορικές ομάδες και αμινο-ομάδες) οι οποίες προσδένονται στα μόρια των χρωστικών προκαλώντας τη προσρόφησή τους.

Προηγούμενες μελέτες έχουν υποδείξει την απομάκρυνση οργανικών ρύπων όπως τα βαρέα μέταλλα, μέσω προσρόφησης σε μεταβολικά ανενεργή μη ζωντανή βιομάζα μικροβιακής προέλευσης (με τη χρήση μυκήτων, ζυμών και βακτηρίων) (Ahluwalia and Goyal, 2007, Dias et al., 2007). Ωστόσο κατά τη διαδικασία της βιοσυσσώρευσης, η αρχική δομή της χρωστικής παραμένει αμετάβλητη καθώς δεν αποδομείται. Συνεπώς, η μέθοδος αυτή δεν εξαλείφει το πρόβλημα, επειδή ο ρυπαντής δεν καταστρέφεται αλλά παγιδεύεται στη μήτρα του προσροφητικού μέσου (μικροβιακή βιομάζα). Εκτός αυτού, η τελική διάθεση της μικροβιακής βιομάζας με τις προσροφημένες χρωστικές μπορεί να αποτελέσει σημαντικό πρόβλημα σε περιπτώσεις διαχείρισης μεγάλου όγκου βιομηχανικών εκροών (Chander and Arora, 2007).

1.2.1.2. Απομάκρυνση χρωστικών μέσω βιοαποδόμησης

Οι μικροοργανισμοί στο περιβάλλον έχουν την ικανότητα να αποδομούν ξενοβιοτικές ενώσεις (ενώσεις δηλαδή που δεν απαντώνται στο φυσικό περιβάλλον) και να χρησιμοποιούν την ενέργεια που παράγεται για την ανάπτυξή τους. Ο μηχανισμός αυτός βασίζεται στην ύπαρξη κατάλληλων μικροοργανισμών, οι οποίοι κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, μπορούν να συνθέσουν στα κύτταρά τους ένζυμα βιομετασχηματισμού (κινάσες, ισομεράσες, αλδολάσες), τα οποία σε συνεργασία με μεταφορείς (περμεάσες), επιτρέπουν την βιοδιάσπαση των ξενοβιοτικών ενώσεων. Ως βιοαποδόμηση αναφέρεται η βιολογική μετατροπή (διάσπαση) των μεγαλο-μορίων των χρωστικών σε απλούστερες και λιγότερο τοξικές ενώσεις (Chen & Ting, 2015). Η βιοαποδόμηση μπορεί να λάβει χώρα με τους εξής μηχανισμούς:

A. Καταβολισμός/Ανοργανοποίηση

Όταν οι ξενοβιοτικές ενώσεις παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά με υποστρώματα που υπάρχουν στο φυσικό περιβάλλον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τους μικροοργανισμούς ως βασικό υπόστρωμα για την παραγωγή βιομάζας και ενέργειας. Οι μικροοργανισμοί παίρνουν την απαιτούμενη ενέργεια μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής. Οι αντιδράσεις αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ενός δότη ηλεκτρονίων και ενός δέκτη ηλεκτρονίων. Ο συνήθης δότης ηλεκτρονίων (για τους ετερότροφους μικροοργανισμούς) είναι οι οργανικές

ενώσεις και η οξείδωση αυτών οδηγεί στη μερική αποδόμησή τους σε απλούστερα μόρια. Τα προϊόντα της βιοαποδόμησης μπορούν να μεταβολισθούν περαιτέρω από τους μικροοργανισμούς, με σκοπό την πλήρη ανοργανοποίηση του αποβλήτου και την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και νερού ταυτόχρονα με τη δημιουργία βιομάζας.

B. Συμμεταβολισμός

Όταν οι ξενοβιοτικές ενώσεις δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κύριο υπόστρωμα ανάπτυξης των μικροοργανισμών λόγω είδους ή λόγω πολύ χαμηλής συγκέντρωσης, οι μικροοργανισμοί παρουσία άλλων θρεπτικών υποστρωμάτων που καταβολίζουν μπορούν να τις συμμεταβολίσουν. Ο συμμεταβολισμός οδηγεί συνήθως στην παραγωγή προϊόντων διάσπασης με μεγαλύτερη ή μικρότερη τοξικότητα από την αρχική ένωση, που δεν μπορούν να μεταβολισθούν περαιτέρω. Στην περίπτωση χρήσης ενός μικροβιακού είδους, η ξενοβιοτική ένωση μπορεί να συμμεταβολιστεί από τους μικροοργανισμούς, λόγω της έλλειψης ενζύμων βιομετασχηματισμού για τον περαιτέρω μεταβολισμό των προϊόντων βιοαποδόμησης των συνυποστρωμάτων. Στην περίπτωση χρήσης μιας μικτής μικροβιακής κοινότητας, τα προϊόντα διάσπασης που προέρχονται από τη μεταβολική δραστηριότητα κάποιου στελέχους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα από άλλους μικροοργανισμούς της κοινότητας, οδηγώντας σε πλήρη ανοργανοποίηση του αποβλήτου.

Βιοαποδόμηση αζω-χρωμάτων

Κατά το μεταβολισμό των αζω-χρωμάτων (δότης ηλεκτρονίων) πραγματοποιείται η μοριακή διάσπαση της αζωτούχας ένωσης ($-N = N-$) και η ελευθέρωση τεσσάρων ηλεκτρονίων στο αζώ-χρωμα, που γίνεται ο τελικός δέκτης (Isik & Sponza, 2008). Η παρουσία μεταβολιζόμενων οργανικών και αζωτούχων πηγών ενισχύει την μικροβιακή δραστηριότητα, καθώς δρουν ως δότες ηλεκτρονίων για τη διάσπαση των αζωτούχων δεσμών (Banat et al., 1996; Moosvi, Keharia et al., 2005). Η αλλαγή στη δομή της χρωστικής που προκαλείται από τη διάσπαση των δεσμών αζώτου διευκολύνει την απομάκρυνσή της από την υγρή φάση (αποχρωματισμός) (Saratale et al., 2007a). Λόγω των διαφορών που παρουσιάζουν τα ένζυμα βιομετασχηματισμού των μικροοργανισμών, η απόδοση αποχρωματισμού που επιτυγχάνεται από διαφορετικά στελέχη ποικίλει (Kurade et al., 2017).

Οι συνήθεις τεχνικές βιοαποδόμησης των χρωστικών χρησιμοποιούν καλλιέργειες μυκήτων, ζυμομύκητες, φύκη, ακτινο-μύκητες και μεμονωμένα στελέχη ή μικτές κοινότητες βακτηρίων ή/και των ενζύμων τους (Banat et al., 1996).

- Σε γενικές γραμμές, οι βακτηριακές κοινότητες έχουν επιδείξει αξιοσημείωτη ικανότητα απομάκρυνσης αζω-χρωμάτων σε ένα ευρύ φάσμα

συγκεντρώσεων (50-200 mg/L), pH (6-10) και θερμοκρασιών (30-40 ° C) (Lotito et al. 2014). Οι έρευνες για τον εντοπισμό βακτηριακών στελεχών ικανών να μεταβολίζουν διαφορετικά είδη χρωστικών, έχουν οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι τα περισσότερα μεμονωμένα στελέχη είναι ικανά να μεταβολίσουν ένα συγκεκριμένο είδος χρωστικής με συγκεκριμένη μοριακή δομή (Sponza & Isik, 2004). Επιπλέον, η διατήρηση και η ανάπτυξη μεμονωμένων στελεχών σε μεγάλη κλίμακα (συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων) παρουσιάζει δυσκολίες όσον αφορά την προσαρμογή τους στις μεταβλητές συνθήκες του περιβάλλοντος.

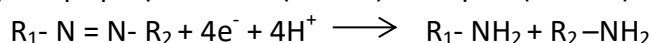
- Αντίθετα, οι μικτοί μικροβιακοί πληθυσμοί παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα βιοαποδόμησης, καθώς βασίζονται στη συνεργιστική μεταβολική δραστηριότητα των μικροοργανισμών (Kurade et al., 2017). Τα διαφορετικά στελέχη που συνυπάρχουν στη μικτή μικροβιακή κοινότητα δύνανται να αποδομήσουν διαφορετικά τμήματα του μορίου μιας χρωστικής, ή ακόμα και να χρησιμοποιήσουν τα μεταβολικά προϊόντα από την δραστηριότητα κάποιου άλλου στελέχους της κοινότητας ως υπόστρωμα για τον συμμεταβολισμό των χρωστικών (Kurade et al., 2017). Επιπλέον, η χρήση τους σε συστήματα επεξεργασίας αποτρέπει την ανάγκη απομόνωσης ενός συγκεκριμένου είδους (Moosvi et al., 2007).
- Όσον αφορά την χρήση μυκήτων/ζυμομυκήτων έχει αποδειχθεί ότι επιτυγχάνουν υψηλότερα επίπεδα αποχρωματισμού συγκριτικά με τα βακτήρια, ωστόσο η διαδικασία καλλιέργειάς τους είναι αρκετά χρονοβόρα. Για το λόγο αυτό, ο συνδυασμός διαφορετικών βακτηριακών στελεχών ή βακτηρίων με μύκητες και άλγη συνίσταται για μια αποτελεσματική διαδικασία αποχρωματισμού βιομηχανικών λυμάτων (Ito et al., 2016).

1.2.1.3. Συνθήκες βιοαποδόμησης αζωχρωμάτων

Ο αποχρωματισμός των αζω-χρωμάτων επιτυγχάνεται με τη διάσπαση των ηλεκτροστατικών δεσμών των χρωμοφόρων μορίων υπό αναερόβιες (χωρίς οξυγόνο) ή/και αερόβιες (παρουσία οξυγόνου) συνθήκες. Η βιοαποδόμηση διεξάγεται σε δύο στάδια (Yas & Kitis, 2008):

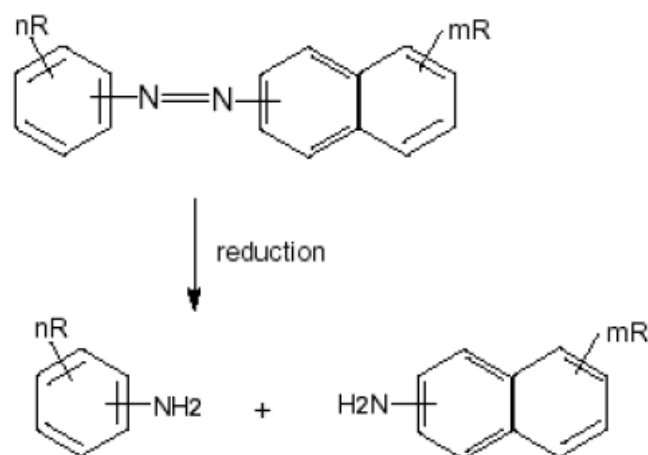
A. Αναερόβια βιοαποδόμηση

Οι περισσότεροι ερευνητές υποστηρίζουν ότι το πρώτο στάδιο της βιοαποδόμησης είναι η αναγωγική διάσπαση του αζω-δεσμού (-N = N-):



Αυτή επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενζύμων αζωτοαναγωγάσης (azoreductase), όπως οι λακκάσες, που παράγονται κατά την πρώιμη στατική φάση της μικροβιακής ανάπτυξης (Brüschweiler & Merlot, 2017). Η διέλευση των χρωστικών διά μέσου της

μεμβράνης των μικροβιακών κυττάρων αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την αναγωγή τους. Οι χρωστικές αλληλεπιδρούν με τις ενώσεις της αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων, δρώντας ως δέκτες ηλεκτρονίων. Η αντίδραση αυτή που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.2**, επιτυγχάνεται υπό αναερόβιες συνθήκες και έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενδιάμεσων μεταβολικών προϊόντων δυνητικά τοξικών (π.χ. αρωματικές αμίνες) (Van der Zee and Villaverde, 2005).



Εικόνα 1.2: Αναγωγική διάσπαση αζωχρώματος και παραγωγή αρωματικών αμινών (Pielesz et al., 2002)

B. Αερόβια βιοαποδόμηση

Οι αερόβιοι μικροοργανισμοί μπορούν να οξειδώσουν τις ελεύθερες ρίζες των χρωστικών ενώσεων (αρωματικές αμίνες) που συνιστούν τα προϊόντα διάσπασής τους, και σταδιακά να τις αποδομήσουν ώστε να περιοριστεί η τοξικότητά τους (Sponza & Işık, 2004). Η περαιτέρω αερόβια επεξεργασία διενεργείται από ένζυμα υδροξυλάσης και οξυγενάσης που απελευθερώνονται από τους μικροοργανισμούς, και προκαλούν συνήθως την υδροξυλίωση και την πλήρη οξείδωσή τους (Xiang et al., 2016). Η διαδικασία αυτή ωστόσο παρεμποδίζεται σε πολλές περιπτώσεις από την ύπαρξη σύνθετων αζω-χρωμάτων. Για παράδειγμα, οι ομάδες σουλφανιλικών οξέων που περιλαμβάνονται σε πολλά μόρια χρωστικών παρουσιάζουν αντίσταση στη βακτηριακή επίδραση, καθώς οι μεμβράνες των βακτηρίων εμποδίζουν τη διέλευση ανιονικών ενώσεων υψηλού φορτίου (σουλφονυλο-ομάδα).

Η αερόβια βιοαποδόμηση, είτε ως επιμέρους στάδιο στην επεξεργασία χρωστικών ενώσεων είτε ως αυτόνομη διαδικασία αποχρωματισμού, παρουσιάζει μεγαλύτερη πολυπλοκότητα σε σχέση με την αναερόβια, λόγω της επίδρασης του οξυγόνου στην αναγωγική διάσπαση του αζω-δεσμού. Συγκεκριμένα, κατά την αναερόβια αποδόμηση (απουσία οξυγόνου), οι αζω-ενώσεις δρουν ως μοναδικοί δέκτες ηλεκτρονίων και ο ρυθμός της αναγωγικής τους διάσπασης εξαρτάται

αποκλειστικά από τον ρυθμό σχηματισμού του δότη ηλεκτρονίων. Αντίθετα, κατά την αερόβια αποδόμηση (παρουσία οξυγόνου) ο συνήθης δέκτης ηλεκτρονίων είναι το μοριακό οξυγόνο (O_2) καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερη χημική συγγένεια με τις ενώσεις των μεταφορέων ηλεκτρονίων συγκριτικά με τις αζω-ενώσεις και κατά συνέπεια περιορίζει το ρυθμό αναγωγής τους (ανταγωνιστικός παράγοντας οξείδωσης). Η πλήρης οξείδωση των αζω-χρωμάτων επιτυγχάνεται από ελάχιστους μικροοργανισμούς, που μπορούν να τα μεταβολίζουν παρουσία ειδικών υποκαταστατών (συνήθως καρβοξυλομάδες) ως πηγή άνθρακα, σημειώνοντας ωστόσο μεγάλους χρόνους προσαρμογής.

1.2.1.4. Συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων MBBR

Η μέθοδος της βιοαποδόμησης πραγματοποιείται σε μηχανικές τεχνολογίες *ex situ* όπως οι βιοαντιδραστήρες (Ahmad et al., 2015). Η συγκέντρωση των μικροοργανισμών στο σύστημα, η εύκολη πρόσβαση των ρυπογόνων στοιχείων σε αυτούς και το αγώγιμο περιβάλλον αποτελούν τους τρεις πιο σημαντικούς παράγοντες στη διαδικασία αποδόμησης (Rondon et al., 2015).

Αρχή λειτουργίας και διατάξεις

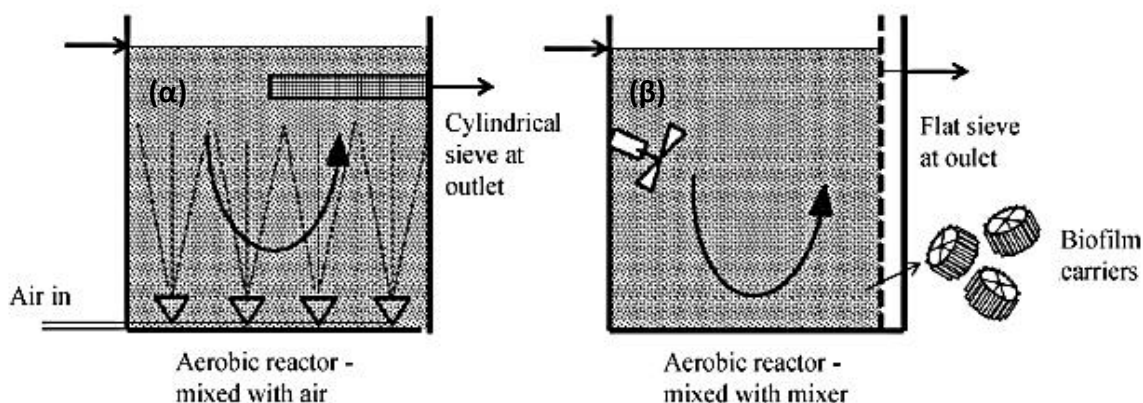
Ο αντιδραστήρας αιωρούμενης βιομάζας (Moving Bed Biofilm Reactor-MBBR) είναι μια τεχνολογία βιοαντιδραστήρα που επινοήθηκε και αναπτύχθηκε στη Νορβηγία πριν από περίπου 25 χρόνια και έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων και στραγγισμάτων από χώρους υγειονομικής ταφής, καθώς προσφέρει οικονομικά αποδοτική επεξεργασία με ελάχιστη συντήρηση (Ødegaard, 2016). Άλλες εφαρμογές που έχουν αναφερθεί αφορούν την επεξεργασία αστικών λυμάτων και βιομηχανικών εκροών από οينوποιεία και τυροκομεία, την επέκταση ή αναβάθμιση εγκαταστάσεων (αύξηση δυναμικότητας, αυστηρότερες απαιτήσεις εκροής), τη βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών κ.α. Συνοπτικά, η τεχνολογία MBBR παρουσιάζει σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος, τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Νιτροποίηση σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Σταθερότητα του συστήματος σε αλλαγές παροχής και οργανικού φορτίου και δυνατότητα αναβάθμισης ή/και επέκτασης των ήδη υπαρχόντων εγκαταστάσεων επεξεργασίας μέσω της προσθήκης βιο-φορέων στις υφιστάμενες δεξαμενές για ενίσχυση-επιτάχυνση της βιολογικής δραστηριότητας.
- Μειωμένες απαιτήσεις χώρου λόγω των μειωμένων αναγκών σε όγκο αντίδρασης (ταχύρυθμες διεργασίες) και σε όγκο διαύγασης (λιγότερα στερεά προς διαχωρισμό)

- Ανεξάρτητος έλεγχος του υδραυλικού χρόνου παραμονής και του μέσου χρόνου παραμονής βιομάζας (ηλικία ιλύος) λόγω της παρουσίας της προσκολλημένης βιομάζας και της συγκράτησής της στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (ανυπαρξία φαινομένων έκπλυσης βιομάζας).
- Μειωμένη παραγωγή περίσσειας ιλύος λόγω της σημαντικά διαφορετικής αναπτυξιακής συμπεριφοράς και μεταβολικής δραστηριότητας της προσκολλημένης βιομάζας σε σχέση με την αιωρούμενη βιομάζα
- Χαμηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης και μειωμένη κατανάλωση ενέργειας (μη ανάγκη για ανακυκλοφορία ιλύος λόγω της παρουσίας της βιομάζας σε προσκολλημένη μορφή).

Η βασική ιδέα της τεχνολογίας MBBR είναι η ταυτόχρονη αξιοποίηση της αιωρούμενης και της προσκολλημένης βιομάζας. Οι μικροοργανισμοί μέσα στο σύστημα αναπτύσσονται με τη μορφή λεπτής βιολογικής στιβάδας (βιοφίλμ) στην επιφάνεια ειδικά σχεδιασμένων πλαστικών φορέων υποστήριξης που πληρώνουν τον αντιδραστήρα και ονομάζονται βιο-φορείς (bio-carriers). Λόγω της μεγάλης «προστατευμένης» (εσωτερικής) ειδικής επιφάνειας που παρέχουν οι βιο-φορείς, αποτελούν το ιδανικό περιβάλλον για τον αποικισμό ετερότροφων/αυτότροφων μικροοργανισμών στις εσοχές τους και την ανάπτυξη ενεργούς βιομάζας. Τα κύτταρα των μικροοργανισμών εγκαθίστανται μέσα σε ένα αυτό-δημιουργητο πλέγμα αποτελούμενο από εξωκυτταρικά πολυμερή τμήματα (EPS), που συνήθως είναι ένας συνδυασμός εξωκυτταρικών πολυσακχαριτών, πρωτεϊνών και DNA (Kannan, 2018). Το πλέγμα αυτό προκαλεί την προσκόλληση των κυττάρων μεταξύ τους και με την επιφάνεια του βιο-φορέα (δημιουργία βιοφίλμ). Η υψηλής συγκέντρωσης βιομάζα προσφέρει υψηλή βιοαποδόμηση των ρυπογόνων στοιχείων παρέχοντας αξιοπιστία και λειτουργικότητα.

Κατά την κυκλοφορία του λύματος εντός του αντιδραστήρα, οι βιο-φορείς με το αναπτυγμένο βιοφίλμ τίθενται σε κίνηση. Οι περισσότεροι εμπορικοί βιο-φορείς είναι κατασκευασμένοι από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (πυκνότητα 0.95 g/cm^3) που επιτρέπει την ελεύθερη κίνησή τους στο υγρό. Η παροχή αέρα στον αντιδραστήρα εξυπηρετεί τη μεταφορά του οξυγόνου στην αναπτυσσόμενη βιομάζα, ενώ ταυτόχρονα διατηρεί τη βιομάζα υπό αιώρηση μειώνοντας το ενδεχόμενο έμφραξης του συστήματος από τη συσσώρευση σωματιδίων. Για την κίνηση των βιο-φορέων χρησιμοποιούνται συνήθως διαχυτήρες αέρα χονδρής φυσαλίδας ή μηχανικοί αναδευτήρες (π.χ. υποβρύχιοι αναμίκτες), όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.3**. Οι βιο-φορείς συγκρατούνται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα μέσω διατάξεων κοσκίνων ή εσχαρών που τοποθετούνται στην έξοδό του. Το ρυθμιζόμενο κλάσμα πλήρωσης του αντιδραστήρα με βιο-φορείς αποτελεί ένα σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνολογίας MBBR.



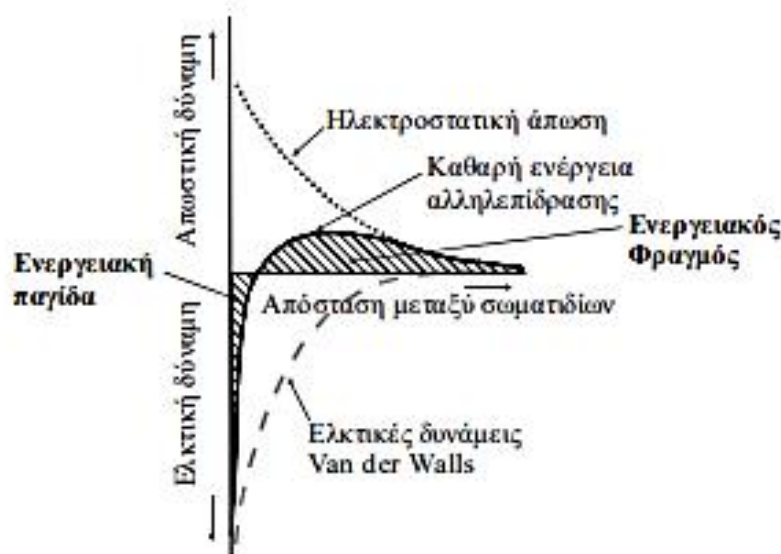
Εικόνα 1.3: Μηχανισμός κίνησης βιο-φορέων (biocarriers) α) με παροχή αέρα και β) με μηχανικούς αναδευτήρες (Ødegaard, 2016)

1.2.2. Κροκίδωση-συσσωμάτωση (Τεχνική θρόμβωσης)

Η μέθοδος κροκίδωσης-συσσωμάτωσης βασίζεται στην αποσταθεροποίηση και απομάκρυνση των ρύπων που βρίσκονται σε αιωρούμενη ή κολλοειδή μορφή και εγκαθίστανται στο λύμα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ως κολλοειδή αναφέρονται τα αιωρούμενα σωματίδια με μέγεθος 0.01-1 μm , τα οποία χαρακτηρίζονται από:

- σταθερά φορτία (συνήθως αρνητικά) στην επιφάνειά τους,
- μία σταθερή στοιβάδα από κυρίως αντίθετα φορτισμένα ιόντα κοντά στην επιφάνειά τους και
- μία διάχυτη στοιβάδα από κυρίως αντίθετα φορτισμένα ιόντα που εκτείνεται ως «σύννεφο» γύρω τους και συνθέτει μαζί με τη σταθερή στοιβάδα την λεγόμενη διπλοστοιβάδα.

Οι κυρίαρχες δυνάμεις στις οποίες υπόκεινται τα κολλοειδή σωματίδια είναι: **ελκτικές** (Van der Waals), που καθορίζονται κυρίως από τη δομή και το είδος τους, καθώς και **απωστικές** ηλεκροστατικής φύσεως, που σχετίζονται κυρίως με τα επιφανειακά τους φορτία. Έτσι η σταθερότητα ενός κολλοειδούς αιωρήματος καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ των αναπτυσσόμενων ελκτικών και απωστικών δυνάμεων (**Εικόνα 1.4**).



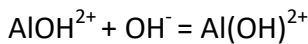
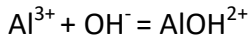
Εικόνα 1.4 :Αλληλεπίδραση απωστικών και ελκτικών δυνάμεων μεταξύ κολλοειδών σωματιδίων

Λόγω του μικρού μεγέθους των κολλοειδών σωματιδίων, οι απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ τους υπερτερούν έναντι των ελκτικών, αποτρέποντας την προσέγγιση και τη συνένωσή τους ώστε να αποκτήσουν μέγεθος ικανό για να καθιζάνουν. Για το λόγο αυτό, η απομάκρυνσή τους από το ρευστό επιτυγχάνεται με την προσθήκη χημικών μέσων που ενεργοποιούν ανάλογα με το είδος τους, τους παρακάτω μηχανισμούς αποσταθεροποίησης:

1. **Συμπίεση της ιονικής στοιβάδας του κολλοειδούς με την προσθήκη στο διάλυμα ιόντων αντίθετου φορτίου:** Καθώς η συγκέντρωση των αντίθετων ιόντων αυξάνεται στο διάλυμα, προκαλείται εξουδετέρωση των φορτίων εντός της διάχυτης στοιβάδας που περικλείει το κολλοειδές και συμπίεση της ιονικής διπλοστοιβάδας προς την επιφάνειά του. Με την αύξηση του φορτίου των θετικά φορτισμένων ιόντων στο διάλυμα προκαλείται προσέγγιση των κολλοειδών σωματιδίων μεταξύ τους και ισχυροποίηση των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals που οδηγούν σε συνένωσή τους.
2. **Προσρόφηση στην επιφάνεια του κολλοειδούς των αντίθετα φορτισμένων ιόντων (από τα προστιθέμενα αντιδραστήρια) και εξουδετέρωση του ηλεκτρικού φορτίου:** Τα ανόργανα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται συνήθως περιέχουν ιόντα αργιλίου (Al^{3+}), ασβεστίου (Ca^{2+}) ή νατρίου (Na^{2+}). Με την προσθήκη των κατιόντων στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις υδρόλυσης που οδηγούν στο σχηματισμό υδροξυ-συμπλόκων που παραμένουν διαλυμένα ή προσροφώνται στην επιφάνεια των αρνητικά φορτισμένων κολλοειδών προκαλώντας την εξουδετέρωση του φορτίου τους. Αυτό διευκολύνει την προσέγγιση μεταξύ των κολλοειδών και τη

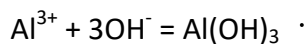
συσσωμάτωσή τους μέσω των δυνάμεων Van der Waals. Ωστόσο, σε υπερβολική δόση φορτισμένων ιόντων είναι δυνατή η επανασταθεροποίηση του κολλοειδούς (με θετικό ηλεκτρικό φορτίο), επομένως ο πειραματικός προσδιορισμός της βέλτιστης δόσης με εμπειρική δοκιμή (Jar test) κρίνεται απαραίτητος.

Παράδειγμα αντιδράσεων υδρόλυσης ιόντων αργιλίου (Al^{3+}):



3. **Εγκλωβισμός των κολλοειδών σωματιδίων στο ίζημα που δημιουργείται από το υδροξείδιο του αντιδραστηρίου που προστίθεται στο διάλυμα (π.χ. άλατα αργιλίου και σιδήρου):** Όταν προστίθενται άλατα αργιλίου και σιδήρου σε συγκεντρώσεις που έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό θετικά φορτισμένων μεταλλικών υδροξειδίων που είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό, σχηματίζεται ένα άμορφο ίζημα των υδροξειδίων αυτών που μπορεί να εγκλωβίσει τα κολλοειδή στερεά και να τα συμπαρασύρει σε καταβύθιση λόγω βαρύτητας.

Παράδειγμα ιζηματοποίησης από την προσθήκη ιόντων αργιλίου:



Αξίζει εδώ να αναφερθεί η ύπαρξη προ-υδρολυμένων κροκιδωτικών μέσων που παρασκευάζονται με ελεγχόμενη υδρόλυση διαλυμάτων AlCl_3 και FeCl_3 . Τα κροκιδωτικά αυτά (όπως το PAC, χλωριούχο πολυαλουμίνιο) δημιουργούν κρυσταλλικές μορφές του αντίστοιχου υδροξειδίου του μετάλλου, που εγκλωβίζουν και καταβυθίζουν τα κολλοειδή σωματίδια. Όσο πιο ανεπτυγμένος είναι ο πολυμερισμός των ενώσεων αυτών (μέχρι ενός κρίσιμου ορίου), τόσο πιο κρυσταλλικές είναι οι μορφές υδροξειδίου που σχηματίζουν στο διάλυμα, που οδηγούν στη δημιουργία συμπαγών και πυκνών κροκίδων που διευκολύνουν το διαχωρισμό.

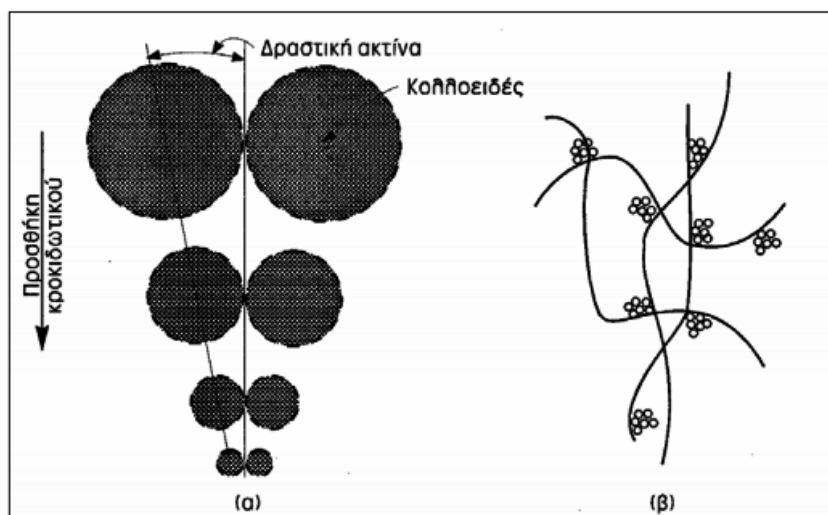
4. **Διασωματιδιακή γεφύρωση των κολλοειδών:** Κατά την προσθήκη του αντιδραστηρίου (άλατα αργιλίου ή τρισθενούς σιδήρου ή/και οργανικών συνθετικών πολυηλεκτρολυτών), σχηματίζονται μεγαλομόρια (πολυμερή) του μετάλλου, που φέρουν ιόντα που αντιδρούν με τις χημικές ομάδες στην επιφάνεια των κολλοειδών (υδροξύλια, καρβοξύλια, φωσφορικά,θειικά, κτλ.) προκαλώντας την αποσταθεροποίησή τους. Η φορτισμένη περιοχή του μεγαλομορίου προσκολλάται στο κολλοειδές σωματίδιο και η υπόλοιπη περιοχή εκτείνεται προς την υγρή φάση. Εάν το μέρος του πολυμερούς που εκτείνεται προς την υγρή φάση προσκολληθεί και σε κάποιο άλλο κολλοειδές, τότε προκαλείται η συσσωμάτωση των δύο κολλοειδών με το

πολυμερές να αποτελεί τη γέφυρα μεταξύ τους. Συχνά χρησιμοποιούνται συνθετικοί πολυηλεκτρολύτες, είτε από μόνοι τους, είτε σε συνδυασμό με τα παραπάνω μεταλλικά άλατα που παρουσιάζουν επίσης μεγάλη συγγένεια με τις επιφάνειες των κολλοειδών και προσροφώνται σε αυτές.

Καθώς οι αντιδράσεις υδρόλυσης ολοκληρώνονται μέσα σε χιλιοστά του δευτερολέπτου, η προσθήκη του κροκιδωτικού στο ρευστό τελείται υπό συνθήκες ταχείας ανάμιξης, προκειμένου τα θετικά φορτισμένα προϊόντα της υδρόλυσής του να οδηγηθούν στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των κολλοειδών για να εξουδετερώσουν το ηλεκτρικό τους φορτίο (Lee et al., 2012). Η χημική αποσταθεροποίηση των κολλοειδών και ο σχηματισμός μεγαλύτερων σωματιδίων λόγω της τυχαίας θερμικής κίνησης Brown των μορίων (για σωματίδια μεγέθους 0.01 έως 1 μm) ονομάζεται **κροκίδωση** (περικινητική συσσωμάτωση).

Καθώς τα συσσωματώματα που προκύπτουν (κροκίδες) δεν έχουν ικανοποιητικές διαστάσεις ώστε να καθιζάνουν και παρουσιάζουν ευαισθησία στη μηχανική καταπόνηση, το σύστημα υποβάλλεται σε μηχανική ανάδευση μικρότερης έντασης με σκοπό την αύξηση των ενδομοριακών συγκρούσεων. Οι συνθήκες βραδείας ανάδευσης σε συνδυασμό με τη παρουσία πολυμερισμένων ειδών του κροκιδωτικού, προκαλούν την ανάπτυξη δεσμών μεταξύ των κροκίδων ('διασωματιδιακή γεφύρωση') και τη δημιουργία ακόμα μεγαλύτερων συσσωματωμάτων που καθιζάνουν λόγω βαρύτητας (ορθοκινητική συσσωμάτωση) (Lee et al., 2012). Κατά την κατακρήμνιση τους, τα ευμεγέθη αυτά συσσωματώματα συμπαρασύρουν διάφορα μικρομερή στερεά ή άλλες διαλυμένες ουσίες του ρευστού στην άμορφη δομή τους.

Όλοι οι επιμέρους μηχανισμοί μπορούν να λάβουν χώρα ταυτόχρονα αλλά και σε διαφορετική έκταση και ρυθμό αντίδρασης ανάλογα με τη χημική κατάσταση του συστήματος. Για το λόγο αυτό, ο όρος κροκίδωση συνήθως συμπεριλαμβάνει και τη διαδικασία συσσωμάτωσης. Ωστόσο αξίζει να διευκρινιστεί ότι η κροκίδωση αναφέρεται στη μείωση των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των ομώνυμα φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων, ενώ η συσσωμάτωση αναφέρεται στη συνένωσή τους και στο σχηματισμό ορατών θρόμβων (**Εικόνα 1.5**).



Εικόνα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση (α) κροκίδωσης και (β) συσσωμάτωσης (Μήτρακας, 2001)

Σε γενικές γραμμές τα διαφορετικά είδη αντιδραστηρίων που προστίθενται κατά τη χημική επεξεργασία με κροκίδωση επηρεάζουν διαφορετικά στάδια της αποσταθεροποίησης των αιωρούμενων στερεών. Η απαιτούμενη δόση του αντιδραστηρίου και γενικά η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται πολύ από την τιμή του pH του διαλύματος. Έτσι, εάν το pH του ρευστού είναι χαμηλότερο από το ισοηλεκτρικό σημείο του υδροξειδίου (το pH στο οποίο η διαλυτότητά του είναι ελάχιστη) που σχηματίζεται κατά την προσθήκη του κροκιδωτικού, τότε κατά την κατακρήμνιση των κολλοειδών σωματιδίων επικρατούν τα θετικά φορτισμένα πολυμερή, τα οποία προκαλούν την αποσταθεροποίησή τους με εξουδετέρωση του φορτίου. Εάν αντίθετα, το pH του ρευστού είναι υψηλότερο από το ισοηλεκτρικό σημείο του σχηματιζόμενου υδροξειδίου, τότε επικρατούν τα αρνητικά φορτισμένα πολυμερή τα οποία προσροφώνται στα κολλοειδή σωματίδια προκαλώντας την αποσταθεροποίησή τους μέσω διασωματιδιακής γεφύρωσης (Verma et al., 2012).

Η κροκίδωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κύρια μέθοδος επεξεργασίας ή προεπεξεργασίας λυμάτων που περιέχουν χρωστικές και χαρακτηρίζονται από pH μεταξύ 6 και 8. Είναι μία μέθοδος που σημειώνει υψηλά ποσοστά αποχρωματισμού με χαμηλό λειτουργικό κόστος, ωστόσο ενέχει τα εξής βασικά μειονεκτήματα (Verma et al., 2012):

- Η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται πολύ από το pH του αποβλήτου. Σε ακραίες συνθήκες pH ή θερμοκρασίας, η διεργασία μπορεί να αποδώσει ασταθείς και εύθραυστες κροκίδες, οι οποίες δύσκολα καθιζάνουν.
- Ο σχηματισμός υδροξειδίων από τα προστιθέμενα μεταλλικά κατιόντα οδηγεί συνήθως στην παραγωγή σημαντικής ποσότητας ιζήματος με παγιδευμένη ποσότητα νερού. Εάν αντί των ανόργανων αντιδραστηρίων χρησιμοποιούνται κατιονικοί (οργανικοί) πολυηλεκτρολύτες, (που δρουν με

απ' ευθείας εξουδετέρωση του φορτίου των κolloειδών) η ποσότητα του παραγόμενου ιζήματος ελαττώνεται σημαντικά.

- Η επιβάρυνση του επεξεργαζόμενου λύματος με πρόσθετα χημικά κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων (όπως αλκάλια, οξέα, λευκαντικά χημικά, ένζυμα, άμυλο, βαφές, ρητίνες, διαλύτες, γυαλιστικά, έλαια κ.λπ.) αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για τη διαδικασία διαχωρισμού, και έχει σαν αποτέλεσμα την κατανάλωση μεγαλύτερης ποσότητας κροκιδωτικού μέσου και την αύξηση του κόστους επεξεργασίας και του τελικού όγκου παραγόμενου ιζήματος (Verma et al., 2012). Το πρόβλημα ωστόσο μπορεί να περιοριστεί εάν η κροκίδωση εφαρμόζεται αμέσως μετά το στάδιο της βαφής των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων (Verma et al., 2012), ώστε να αποφεύγεται η επιβάρυνση των αποβλήτου με χημικά μέσα που προστίθενται σε επόμενα στάδια.

1.2.3. Προσρόφηση και ιοντοανταλλαγή

Οι διεργασίες προσρόφησης και ιοντοανταλλαγής χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία πολύ αραιών μιγμάτων και διαλυμάτων που δεν μπορούν να υποβληθούν στις κλασικές διεργασίες διαχωρισμού, καθώς δεν προκαλούν τη διάσπαση των χρωστικών ενώσεων.

Ως **προσρόφηση** (adsorption) αναφέρεται το φυσικοχημικό φαινόμενο κατά το οποίο ένα ή περισσότερα μόρια, άτομα ή ιόντα ενός υγρού ή αερίου μίγματος έρχονται σε επαφή και προσκολλώνται εκλεκτικά σε μια στερεή επιφάνεια (προσροφητικό). Ο Kayser εισήγαγε για πρώτη φορά το 1881 τον όρο προσρόφηση ως επιφανειακή συσσώρευση για να τη διαφοροποιήσει από τη διαμοριακή διείσδυση (Gupta & Suhas, 2009). Τα στάδια της διαδικασίας είναι τα εξής:

- Διάχυση των οργανικών ουσιών μέσω του κύριου όγκου του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο, και ακολούθως μέσω της επιφανειακής στοιβάδας στην είσοδο των πόρων.
- Μεταφορά των προσροφούμενων ουσιών διαμέσου των πόρων, μέσω του υγρού των πόρων με μοριακή διάχυση ή/και με διάχυση κατά μήκος της επιφανειακής στοιβάδας του προσροφητικού μέσου.
- Κατακράτηση/Ρόφηση των διερχόμενων ουσιών στις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης που βρίσκονται πάνω στην εξωτερική στοιβάδα του προσροφητικού μέσου και συγκεκριμένα στους μακροπόρους, τους μεσοπόρους και τους μικροπόρους.

Ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις που υφίστανται ανάμεσα στις δομικές μονάδες της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου (adsorbent) και τα μόρια ή ιόντα της υγρής

φάσης που προσροφώνται (adsorbate), η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική και χημική:

- Η φυσική προσρόφηση προκαλείται από σχετικά ασθενείς ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις (κυρίως δυνάμεις van der Waals) μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού. Οι εσωτερικές επιφάνειες των πόρων υπόκεινται σε ελλειμματικά πεδία δυνάμεων και έχουν αυξημένη ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια. Συνεπώς σε αυτές τις θέσεις τα επιφανειακά άτομα του στερεού μέσου μπορούν να ασκήσουν ελκτικές δυνάμεις σε άλλα άτομα ή μόρια από την περιβάλλουσα υγρή φάση. Η φυσική προσρόφηση συνοδεύεται από μείωση της ελεύθερης ενέργειας και της εντροπίας του συστήματος και είναι εξώθερμη διεργασία. Καθώς τα μόρια που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια προσρόφησης κινούνται ελεύθερα μέσα στους πόρους, χωρίς να έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης, τα αποτελέσματά της είναι αναστρέψιμα στις περισσότερες περιπτώσεις με θέρμανση ή μείωση της πίεσης του συστήματος.
- Η χημική προσρόφηση (χημειορρόφηση) προκαλείται από την ανάπτυξη ισχυρών δεσμών (συνήθως ομοιοπολικών) μεταξύ των μορίων/iónτων της προσροφημένης και της προσροφητικής επιφάνειας. Οι διαλυμένες ουσίες σε αυτή την περίπτωση προσροφώνται από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες με αποτέλεσμα το σχηματισμό χημικού δεσμού (χημική σύνδεση με αντίδραση). Συνεπώς είναι μη αντιστρεπτή διεργασία καθώς και ισχυρά εξώθερμη.

Σε ένα σύστημα στερεού-υγρού το προσροφητικό μέσο μπορεί να είναι το πληρωτικό υλικό κάποιας στήλης ή να αιωρείται σε κάποιο δοχείο ώστε να επιτευχθεί η ανάμιξή του με το ρευστό. Η επιλεκτική προσέλκυση ορισμένων μόνο συστατικών από το ρευστό τροφοδοσίας αποτελεί τη βάση για την εφαρμογή της μεθόδου και στηρίζεται στην ύπαρξη πόρων στην επιφάνεια του προσροφητή για την μεταφορά μάζας μεταξύ των δυο φάσεων. Η ποσότητα της ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί εξαρτάται πρωτίστως από την ειδική επιφάνεια του προσροφητή και κατ' επέκταση από την πολικότητά του, το μέγεθος και την κατανομή των πόρων, την αναλογία του σε σχέση με τις προσροφούμενες ουσίες, το χρόνο επαφής, καθώς και τις συνθήκες θερμοκρασίας και pH του ρευστού (Yagub et al., 2014). Ο διαχωρισμός μεταξύ των μορίων που συγκρατούνται στην προσροφητική επιφάνεια και των μορίων που παραμένουν στο ρευστό οφείλεται στο διαφορετικό μοριακό βάρος, σχήμα, μέγεθος, πολικότητά τους, σε σχέση με την προσροφητική επιφάνεια.

Οι ουσίες που παραμένουν διαλυμένες στην υγρή φάση έρχονται σε δυναμική ισορροπία με τις προσροφημένες ουσίες στη στερεή επιφάνεια. Η σχέση που συσχετίζει την ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή (q_e) με τη συγκέντρωση της εναπομένουσας διαλυμένης ουσίας στο

ρευστό (C_e), κατά τη δυναμική ισορροπία υπό σταθερή θερμοκρασία, ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Τα μαθηματικά μοντέλα για την περιγραφή του φαινομένου είναι η ισόθερμη Langmuir για την προσρόφηση ενός προσροφητικού μέσου από υγρό διάλυμα, και η ισόθερμη Freundlich για αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις:

$$\text{Ισόθερμη Langmuir: } q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \Rightarrow \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b C_e} + \frac{1}{q_{\max}}$$

Όπου b = σταθερά ισορροπίας Langmuir (L/g)

q_e = χωρητικότητα προσρόφησης (mg/g)

q_{\max} = μέγιστη χωρητικότητα προσροφημένης ουσίας ανά γραμμάριο προσροφητή

C_e = συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία (mg/L)

$$\text{Ισόθερμη Freundlich: } q_e = K \cdot C_e^{1/n} \Rightarrow \log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

Όπου K = σταθερά προσροφητικής ικανότητας

n = σταθερά προσρόφησης

q_e = προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg/g)

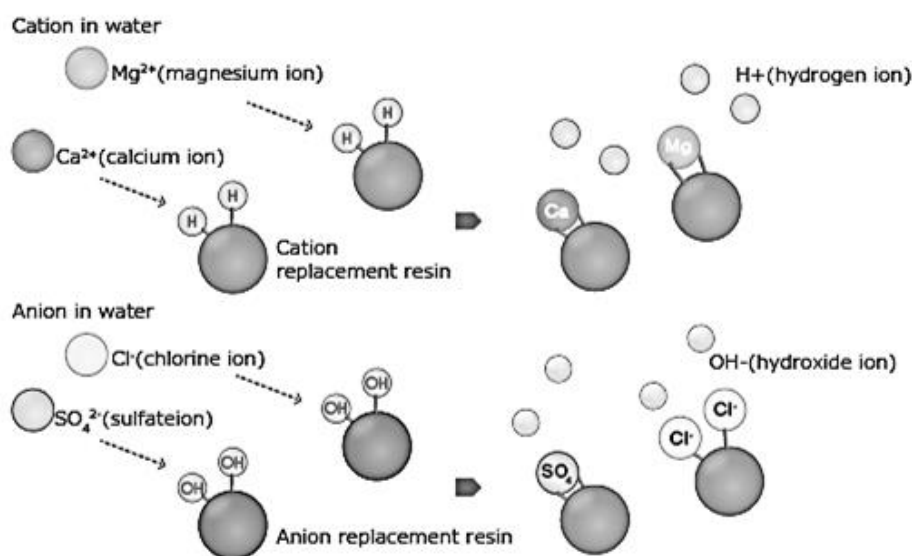
C_e = συγκέντρωση της απομένουσας διαλυμένης ουσίας (mg/L)

Ως μέθοδος απομάκρυνσης χρωστικών από υδατικά διαλύματα, η διεργασία προσρόφησης βασίζεται στη χημική συγγένεια των χρωστικών με το προσροφητικό μέσο (Karcher et al., 2002). Την τελευταία δεκαετία διατίθενται στο εμπόριο μια μεγάλη ποικιλία πορωδών υλικών, όπως ο ενεργοποιημένος (ή ενεργός) άνθρακας, η ενεργοποιημένη αλουμίνα (ή βωξίτης), οι κόκκοι διοξειδίου του πυριτίου (silica gel), οι κρυσταλλικοί ζεόλιθοι και άλλα συνθετικά πολυμερή, που παρουσιάζουν ενισχυμένη προσροφητική ικανότητα εξαιτίας των πολύ μεγάλων ειδικών επιφανειών τους (Liu et al., 2017).

Όσον αφορά την **ιοντοανταλλαγή**, πρόκειται για μια αναστρέψιμη χημική μέθοδο που βασίζεται στην αμφίδρομη πλήρη ή επιλεκτική ανταλλαγή των ανεπιθύμητων ιόντων του ρευστού με ομώνυμα φορτισμένα ιόντα, που απελευθερώνονται από κάποιο στερεό αδιάλυτο υλικό, τον εναλλάκτη ιόντων. Παρουσιάζει σαν μέθοδος διαχωρισμού κοινά χαρακτηριστικά με την προσρόφηση, για αυτό και εντάσσεται στις «διεργασίες προσρόφησης». Έχει χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές αποσκλήρυνσης του νερού, μέσω της ανταλλαγής ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου με ιόντα νατρίου για τη δημιουργία αλάτων που είναι πιο υδατοδιαλυτά και σταθερά και δε δημιουργούν επικαθίσεις. Επειδή οι εναλλάκτες ιόντων έχουν περιορισμένη ικανότητα για ανταλλαγή ιόντων (λόγω κορεσμού που σχετίζεται με την ποσότητα του προσροφητή και την ποιότητα του νερού), πραγματοποιείται η περιοδική αναγέννησή τους με πλύση χρησιμοποιώντας διάλυμα χλωριούχου

νατρίου, ώστε να επανακτήσουν τις αρχικές τους ιδιότητες και να επαναχρησιμοποιηθούν.

Διάφορες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην εφαρμογή της ιοντοανταλλαγής για την απομάκρυνση χρωστικών από υδατικά διαλύματα, με τη χρήση φυσικών και συνθετικών ανόργανων (ζεόλιθοι, άργιλοι) ή οργανικών εναλλακτών ιόντων, όπως είναι οι προσροφητικές ρητίνες (resins). Οι ρητίνες αποτελούν υψιμοριακές πολυμερείς οργανικές ενώσεις (συνήθως προϊόντα συμπολυμερισμού στυρολίου–διβινυλοβενζολίου) που περιέχουν δραστικές ομάδες (κατιονικές/ανιονικές) που καθορίζουν το είδος των ανταλλασσόμενων ιόντων. Οι ομάδες αυτές ιονίζονται προς ιόντα μόνιμα προσκολλημένα στην αλυσίδα του πολυμερούς και προς αντισταθμιστικά ιόντα στην υγρή φάση, που μπορούν να ανταλλαγούν αντιστρεπτά με ιόντα ομώνυμου φορτίου. Ανάλογα με το είδος των δραστικών ομάδων που περιέχουν οι ρητίνες διακρίνονται σε εναλλάκτες κατιόντων (με όξινες ομάδες, αρνητικά φορτισμένες, με κατιόντα ικανά να ανταλλαγούν με τα κατιόντα του διαλύματος και εναλλάκτες ανιόντων (με βασικές ομάδες, θετικά φορτισμένες, με ανιόντα ικανά να ανταλλαγούν με ανιόντα του διαλύματος) και ανάλογα με την ισχύ των δραστικών τους ομάδων (βαθμό ιοντισμού) **(Εικόνα 1.6)** διακρίνονται σε ισχυρά βασικές/όξινες και ασθενώς βασικές/όξινες. Ο αριθμός των δραστικών ομάδων καθορίζει την ικανότητα ανταλλαγής, και η ισχύς τους την εκλεκτικότητα του προσροφητή.



Εικόνα 1.6: Συμπεριφορά ανιοντικών και κατιοντικών ρητινών σε υδατικό διάλυμα

- Οι ισχυρά όξινες ρητίνες περιέχουν ομάδες $-SO_3^-H^+$, $PO(OH)_3$, $AsO(OH)_2$ και δρουν σε όλη την κλίμακα του pH υπό μορφή οξέος ή άλατος.
- Οι ασθενώς όξινες ρητίνες περιέχουν ομάδες $-COOH$ και $-OH$ και χρησιμοποιούνται μόνο σε ουδέτερο περιβάλλον, ενώ δεσμεύουν εκλεκτικά κατιόντα ισχυρών βασικών ουσιών παρουσία ασθενών βάσεων.

- Οι ισχυρά βασικές ρητίνες περιέχουν ισχυρές βασικές ομάδες τεταρτοταγούς αμμωνίου, (π.χ $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$) και χρησιμοποιούνται σε όλη την κλίμακα του pH για δέσμευση ανιόντων ισχυρών ή ασθενών οξέων και ανταλλαγή ανιόντων.
- Οι ασθενώς βασικές ρητίνες περιέχουν πρωτονιωμένες αμινο-ομάδες: (πρωτοταγείς: $-\text{NH}_3^+$, δευτεροταγείς: $-\text{NH}_2\text{CH}_3^+$, τριτοταγείς: $-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$), δρουν σε όξινο περιβάλλον υπό μορφή άλατος και χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό ασθενών οξέων από ισχυρά οξέα με κατακράτηση μόνο ανιόντων ισχυρών οξέων.

Οι ρητίνες ιοντοανταλλαγής έχουν τη μορφή συνθετικών πολυμερών σφαιριδίων με πορώδη και διαπερατή δομή που παραμένουν αδιάλυτα στο νερό και τους συνήθεις οργανικούς διαλύτες. Αποτελούνται συνήθως από 8 έως 10 διακλαδώσεις (από διβινυλοβενζόλιο ή φορμαλδεύδη), οι οποίες είναι καθοριστικές για τη συμπεριφορά τους, καθώς επηρεάζουν τη συνεκτικότητα, το πορώδες και τη διόγκωσή τους στο ρευστό. Συγκεκριμένα η αύξηση των διακλαδώσεων στο μόριο της ρητίνης συνεπάγεται αύξηση της συνεκτικότητας του μορίου της, μείωση της διόγκωσής της κατά την επαφή με το νερό, μείωση της διαλυτότητάς της και συνεπώς αύξηση της ικανότητας συγκράτησης/ανταλλαγής ιόντων. Μέτρο της ικανότητας ανταλλαγής της ρητίνης αποτελεί ο αριθμός meq ιόντων (H^+ , Na^+ , OH^- , Cl^- , κλπ) ανά μονάδα ξηρής ρητίνης (meq/g) ή ανά μονάδα διογκωμένης με υγρό ρητίνης (meq/mL), που μπορούν να ανταλλάγουν. Οι συνήθεις ρητίνες έχουν 3-6 meq/g και 1-2 meq/mL.

1.2.4. Διήθηση

Η διήθηση ως διεργασία διαχωρισμού αιωρουμένων σωματιδίων από ένα ρευστό βασίζεται στη χρήση ενός στρώματος πορώδους υλικού (διάφραγμα ή φίλτρο), που συγκρατεί τα στερεά και επιτρέπει τη διέλευση μόνο του ρευστού. Το φίλτρο μπορεί να είναι κατασκευασμένο από ύφασμα, μη κολλαρισμένο χαρτί, πορώδες γυαλί, υαλοβάμβακα κ.ά. Για την επιλογή του κατάλληλου φίλτρου λαμβάνονται υπόψη το περιεχόμενο και η θερμοκρασία του επεξεργαζόμενου λύματος.

Τεχνικές διήθησης όπως η υπερδιήθηση (Ultrafiltration), η νανοδιήθηση (Nanofiltration) και η αντίστροφη όσμωση (Reverse Osmosis) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση του νερού. Παρά τα πολυάριθμα πλεονεκτήματα που προσφέρουν έναντι των συμβατικών μεθόδων διαχωρισμού (υψηλή απόδοση, λειτουργικότητα, χαμηλό κόστος), το ενδεχόμενο έμφραξης του φίλτρου λόγω σχηματισμού ιζήματος ή φραγής των πόρων από τα προσροφημένα υλικά, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της απόδοσης, αύξηση της κατανάλωσης των χημικών για τον καθαρισμό του φίλτρου και κατανάλωση ενέργειας (Zuriaga-Agustí et al., 2014). Ως αποτέλεσμα, το τελικό κόστος συντήρησης και λειτουργίας της διεργασίας αυξάνεται.

Η εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανικά λύματα κλωστοϋφαντουργίας προσφέρει υψηλή απόδοση απομόνωσης των διαλυτών ενεργών χρωμάτων και των πρόσθετων χημικών, μειώνοντας τα επίπεδα του βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) και του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) στο λύμα (Chollom et al., 2015). Ωστόσο, η παρουσία στο λύμα υψηλής συγκέντρωσης διαλυμένων οργανικών συστατικών, όπως αδιάλυτες χρωστικές, επιφανειοδραστικές ουσίες, προϊόντα κολλαρίσματος, βακτήρια ή άλλα αιωρούμενα στερεά μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα έμφραξης (Holkar et al., 2016).

1.2.5. Οξειδωτικές μέθοδοι

Οι οξειδωτικές μέθοδοι αποτελούν τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές αποδόμησης χρωστικών με χημικά μέσα, λόγω της ευκολίας εφαρμογής τους. Μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως προηγμένες διεργασίες οξείδωσης και ως διεργασίες χημικής οξείδωσης. Αυτές οι διεργασίες έχουν την ικανότητα να αποδομούν τις χρωστικές και τα χημικά υποπροϊόντα τους είτε εν μέρει είτε πλήρως, υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Οι τεχνολογίες οξείδωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεμονωμένα καθώς και σε συνδυασμό μεταξύ τους δημιουργώντας προηγμένες τεχνολογίες οξείδωσης. Η χρήση οξειδωτικών παραγόντων για την αποδόμηση των ρύπων υπό συνθήκες περιβάλλοντος, συνήθως υπερτερεί έναντι των βιολογικών μεθόδων για λύματα που περιέχουν τοξικές ή επικίνδυνες βιοανασταλτικές ουσίες.

Οι **προηγμένες διεργασίες οξείδωσης** (Advanced Oxidation Processes) παράγουν ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου, που μπορούν να οξειδώσουν την πλειοψηφία των χρωστικών ενώσεων και των λοιπών σύνθετων οργανικών και ανόργανων χημικών ουσιών που απαντώνται στις κλωστοϋφαντουργικές εκροές, σε CO₂. Περιλαμβάνουν τεχνικές όπως (Gupta & Suhas, 2009):

- Καταλυτικές διεργασίες με οξείδωση αντιδραστηρίου Fenton και Photo-Fenton: Το αντιδραστήριο Fenton είναι μια χημική ουσία (ως επί το πλείστον ένα άλας σιδήρου) σε συνδυασμό με H₂O₂, που οξειδώνει σύνθετους οργανικούς ρύπους που είναι ανθεκτικοί στη βιολογική αποσύνθεση. Επιφέρει αποδοτική αποδόμηση διαλυτών και αδιάλυτων χρωστικών, ενώ ένα βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι η παραγωγή υπολειμμάτων σιδήρου λόγω της συσσωμάτωσης του αντιδραστηρίου με τα μόρια της βαφής (Baburonnusami & Muthukumar, 2014).
- Φωτοκαταλυτική οξείδωση (χρήση ηλιακού φωτός για την ενεργοποίηση του ημιαγώγιμου καταλύτη): Η φωτοκατάλυση αποτελεί μία τεχνική προηγμένης οξείδωσης που χρησιμοποιεί την ηλιακή ή υπεριώδη ακτινοβολία για να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους του καταλύτη στη ζώνη αγωγής, με μια σειρά αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό ριζών υδροξυλίου. Διάφορα οξείδια όπως TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂, κ.λ.π. ή σουλφίδια

όπως CdS, ZnS, κλπ. έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτες. Η μέθοδος έχει αποδειχθεί κατάλληλη για ένα ευρύ φάσμα χρωστικών (direct, reactive, vat and disperse), η αποδόμηση των οποίων εξαρτάται από το pH, τη συγκέντρωση του καταλύτη, τη συγκέντρωση του υποστρώματος και την παρουσία αποδεκτών ηλεκτρονίων όπως το υπεροξειδίο του υδρογόνου και το υπερθειικό αμμώνιο.

Οι ρίζες υδροξυλίου που παράγονται από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (με δυναμικό οξείδωσης 2.33 V) παρουσιάζουν ταχύτερους ρυθμούς αντιδράσεων οξείδωσης σε σύγκριση με συμβατικά οξειδωτικά μέσα όπως το υπεροξειδίο του υδρογόνου. Κατά συνέπεια οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης απαιτούν μικρότερους χρόνους επεξεργασίας συγκριτικά με τις απλές οξειδωτικές μεθόδους (λόγω μεγαλύτερης παραγωγής ριζών υδροξυλίου) αλλά χαρακτηρίζονται από υψηλότερο ενεργειακό κόστος (Holkar et al., 2016).

Οι **διεργασίες χημικής οξείδωσης** χρησιμοποιούν οξειδωτικούς παράγοντες όπως το όζον (O_3) και το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2), που σχηματίζουν ισχυρές μη επιλεκτικές ρίζες υδροξυλίου ($OH\bullet$) σε υψηλές τιμές pH. Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να διασπάσουν αποτελεσματικά τους συζευγμένους διπλούς δεσμούς των χρωμοφόρων μορίων όπως επίσης και άλλες λειτουργικές ομάδες των χρωστικών όπως οι σύνθετοι αρωματικοί δακτύλιοι. Ο επακόλουθος σχηματισμός μικρότερων μη-χρωμοφόρων μορίων μειώνει την ένταση του χρώματος στο λύμα (Tehrani-Bagha et al., 2010). Οι οξειδωτικοί αυτοί παράγοντες προκαλούν χαμηλό ρυθμό αποδόμησης συγκριτικά με τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, λόγω της μικρότερης παραγωγής ριζών υδροξυλίου. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της διεργασίας οζόνωσης είναι ότι λόγω της αέριας φάσης του όζοντος δεν επιβαρύνεται ο τελικός όγκος του αποβλήτου και δεν παράγεται ιλύς, ωστόσο θεωρείται δαπανηρή μέθοδος και ενέχει το ενδεχόμενο σχηματισμού τοξικών υποπροϊόντων στο επεξεργαζόμενο λύμα ακόμα και για βιοαποδομήσιμες χρωστικές (Miralles-Cuevas et al., 2016).

Η αποδόμηση της χρωστικής μπορεί επίσης να επιτευχθεί με τη συνδυασμένη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας UV και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Η ακτινοβολία UV ενεργοποιεί την αποσύνθεση του H_2O_2 σε ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες ακολούθως μετατρέπουν τις χρωστικές ενώσεις σε CO_2 και H_2O . Η ένταση της ακτινοβολίας, το pH, η δομή του μορίου της βαφής και η σύνθεση του αποβλήτου είναι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου (Holkar et al., 2016). Έτσι, ενώ η φωτοκατάλυση με UV ακτινοβολία επιτυγχάνει απομάκρυνση χρωμάτων σε ποσοστά 10-20%, η συνδυασμένη χρήση της με το H_2O_2 αυξάνει την απόδοση αποχρωματισμού σε ποσοστό 90%. Οι ελεύθερες ρίζες μπορούν επίσης να παραχθούν με τη δράση όζοντος ή υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σε συνδυασμό με πηγές που εκπέμπουν ενέργεια (ακτινοβολία UV, ηλιακό φως, υπέρηχοι) (Saharan et al., 2014).

Καθοριστικός παράγοντας για τις διεργασίες οξείδωσης είναι το pH του λύματος, ενώ ανάλογα με τον τρόπο εφαρμογής τους οι περιοριστικοί παράγοντες της διεργασίας μεταβάλλονται, π.χ. κατά τη διαδικασία αποχρωματισμού με τη χρήση UV/H₂O₂, οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση είναι η συγκέντρωση του υπεροξειδίου, ο χρόνος επεξεργασίας, η ένταση της UV ακτινοβολίας, το pH και οι χρωστικές. Παρά το γεγονός ότι οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης παρέχουν αποδεδειγμένη δυνατότητα αποχρωματισμού λυμάτων, θεωρούνται αρκετά δαπανηρές διεργασίες (Gupta & Suhas, 2009) και έχουν το μειονέκτημα της παραγωγής ανεπιθύμητων υποπροϊόντων, ενώ η πλήρης ανοργανοποίηση του αποβλήτου καθίσταται ανέφικτη.

1.3. Αντικείμενο μελέτης της εργασίας

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η αξιολόγηση της ικανότητας αποχρωματισμού ενός προσομοιωμένου βιομηχανικού αποβλήτου κλωστοϋφαντουργίας εμπλουτισμένου με έξι είδη χρωστικών, χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό χημικών και βιολογικών διεργασιών. Ως προκαταρκτικό στάδιο στην επεξεργασία του αποβλήτου εφαρμόζεται η χημική μέθοδος της κροκίδωσης, η οποία αποσκοπεί στην αφαίρεση του μεγαλύτερου ποσοστού διαλυμένων ουσιών που περιέχονται στο απόβλητο. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου, η οποία διενεργείται σε έναν αντιδραστήρα αιωρούμενης βιομάζας (MBBR) με την παρουσία μικροβιακής κοινότητας για την βιοαποδόμηση του αποβλήτου υπό αερόβιες συνθήκες. Η επεξεργασία ολοκληρώνεται με ένα στάδιο προσρόφησης των υπολειμματικών χρωμάτων του αποβλήτου σε σωματίδια ρητίνης ανταλλαγής ιόντων.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Προετοιμασία θρεπτικού διαλύματος και συνθετικού αποβλήτου

Το απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή της μελέτης αποχρωματισμού ήταν συνθετικό απόβλητο, προσομοιωμένο στα χαρακτηριστικά των εκροών μιας βιομηχανίας κλωστοϋφαντουργίας (BEZEMA Tunesie S.A.R.L.) που εδράζεται στην Τυνησία. Παρασκευάστηκε ακόμα ένα πλούσιο θρεπτικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τον εμπλουτισμό της μικροβιακής κοινότητας κατά το στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας. Έξι τυπικά εμπορικά χρώματα που χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία BEZEMA προστέθηκαν στα διαλύματα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις: Tubantin Bleu BRR HC (TBBHC), Tubantin Brun GGL (TBGGL), Tubantin Orange GGLN 200 (TO200), Bezaktiv Bleu S-2G (TBBS2G), Bezaktiv Bleu S-MATRIX 150 (BB150) και Bezaktiv Rouge S-MATRIX 150 (BR150). Τα Tubantin χρώματα ανήκουν στην κατηγορία των Direct χρωμάτων, ενώ τα Bezaktiv χρώματα είναι Χρώματα Αντίδρασης (Reactive). Η σύσταση των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν για την διαδικασία αποχρωματισμού παρουσιάζεται παρακάτω:

- Θρεπτικό διάλυμα 453:

Χημική ένωση	Ποσότητα
D(+)-Glucose	1.0 g/L
peptone from meat	7.8 g/L
peptone from casein	7.8 g/L
yeast extract	2.8 g/L
NaCl	5.0 g/L

- Συνθετικό απόβλητο:

Χημική ένωση	Ποσότητα
D(+)-Glucose	0.6 g/L
Na ₂ SO ₄	1.1 g/L
KH ₂ PO ₄	0.506 mg/L
NaCl	5.0 g/L
CuCl ₂	120 mg/L
FeCl ₃	350 mg/L
ZnCl	72 mg/L
AlCl ₃	8.88 mg/L
CdS	1 mg/L
NiCl ₂ · 6H ₂ O	<5 mg/L
CoCl ₂ · 6H ₂ O	<5 mg/L

2.2. Δειγματοληψία και αναλύσεις επεξεργαζόμενου λύματος

Η ικανότητα αποχρωματισμού του συνθετικού αποβλήτου κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας του εξετάστηκε ως προς την μεταβολή των συγκεντρώσεων των χρωμάτων, του οργανικού φορτίου και του ολικού αζώτου στη σύστασή του:

2.2.1. Προσδιορισμός συγκέντρωσης χρωμάτων

Οι συγκεντρώσεις των χρωμάτων στο απόβλητο προσδιορίστηκαν με φασματοφωτομετρική ανάλυση Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis). Οι συγκεντρώσεις των χρωμάτων στο απόβλητο προσδιορίστηκαν με φασματοφωτομετρική ανάλυση Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis). Η φασματοσκοπία μελετά την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη και αποσκοπεί στον προσδιορισμό του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται ή απορροφάται κατά τη μετάβαση των μορίων ή ατόμων από μια ενεργειακή κατάσταση σε άλλη. Ο προσδιορισμός της κατάλληλης ακτινοβολίας που μπορεί να προκαλέσει αυτή τη διέγερση των μορίων/ατόμων, καθώς και ο προσδιορισμός του ποσοστού διέλευσης ή απορρόφησης ακτινοβολιών διαφορετικών συχνοτήτων επιτυγχάνεται με την φασματοφωτομετρία. Η συσχέτιση των τιμών της απορρόφησης των ακτινοβολιών διαφορετικού μήκους κύματος από κάποιο δείγμα δίνει μια γραφική παράσταση που αποτελεί το λεγόμενο φάσμα απορρόφησης του εν λόγω δείγματος. Η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (I_0) συνδέεται με την ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας (I) με την εξίσωση Lambert- Beer:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot d} \quad (\text{Gmurek et al., 2016})$$

όπου C = η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mol/L), d = το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας μέσα στο εξεταζόμενο διάλυμα και ε = ο ονομαζόμενος μοριακός συντελεστής απορρόφησης που εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και τη φύση της ουσίας.

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι η απορρόφηση (A) της μονοχρωματικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ισχύ I_0 , είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της (C) στο διάλυμα και του μήκους της διαδρομής της (d) διαμέσου του διαλύματος:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot d, \text{ όπου}$$

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T, \text{ όπου } T = \text{Οπτική διαπερατότητα}$$

Το φάσμα της χρωστικής περιγράφει την απορρόφηση ακτινοβολίας από την χρωστική συναρτήσσει του μήκους κύματος, σε σχέση πάντα με την απορρόφηση που παρουσιάζει το διάλυμα αναφοράς (απιονισμένο νερό). Για την φασματομετρική ανάλυση εντοπίστηκε αρχικά για κάθε χρωστική το μήκος κύματος

στο οποίο παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση. Η φασματομέτρηση των χρωμάτων στο απόβλητο πραγματοποιήθηκε στο αντίστοιχο μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης για κάθε χρώμα (BBS2G στα 602 nm, BB150 στα 627 nm, BR150 στα 524 nm, TBVHC στα 584 nm, TBGGL στα 425 nm και TO200 στα 410 nm). Απαραίτητη προϋπόθεση για τη σωστή μέτρηση της απορρόφησης είναι η κατά το δυνατόν πληρέστερη απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων από το διάλυμα, η οποία επιτεύχθηκε με φυγοκέντρηση του δείγματος (13400 rpm, 15 min) πριν από κάθε μέτρηση. Ακολουθώντας το υπερκείμενο υγρό κάθε δείγματος εξεταζόταν στο φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός (HACH DR/2800) (**Εικόνα 2.1**), μετρώντας την τιμή της απορρόφησης στο αντίστοιχο μήκος κύματος για το κάθε χρώμα. Ως τυφλό δείγμα για τη μέτρηση κάθε χρώματος, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα με τα υπόλοιπα χρώματα του αποβλήτου εκτός τους εξεταζόμενου, σε συγκέντρωση χαμηλότερη της μετρούμενης. Όταν οι τιμές της μετρούμενης απορρόφησης ξεπερνούσαν τις μέγιστες τιμές των διαγραμμάτων, εφαρμόζονταν κατάλληλες αραιώσεις στο δείγμα με τη χρήση απιονισμένου νερού. Η απόδοση αποχρωματισμού κάθε χρωστικής (DE %) υπολογίστηκε από τη σχέση (Chen & Yien Ting, 2015):

$$(DE \%) = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100 \%$$

όπου A_0 και A_i η αρχική και η μετρούμενη τιμή της απορρόφησης στο διάλυμα. Η συγκέντρωση κάθε χρώματος προσδιορίστηκε συσχετίζοντας την τιμή της μετρούμενης απορρόφησης με μια προκαθορισμένη καμπύλη βαθμονόμησης (σχέση απορρόφησης- συγκέντρωσης) που δημιουργήθηκε για κάθε χρώμα (Spraghi et al., 2012).



Εικόνα 2.1: Φασματοφωτόμετρο (HACH DR/2800)

2.2.2. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Το COD (χημικά απαιτούμενο οξυγόνο) αποτελεί τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο δείκτη για τη μέτρηση του οργανικού φορτίου ενός διαλύματος. Ορίζεται ως η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση των οργανικών ουσιών του διαλύματος σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό από ισχυρό οξειδωτικό μέσο (διχρωμικό κάλιο), σε όξινες συνθήκες και με την παρουσία καταλύτη (θειικός άργυρος).

Για τον προσδιορισμό του στο συνθετικό απόβλητο ακολουθήθηκε η μέθοδος Standard Methods (20th Edition) 5220 D με έτοιμα αντιδραστήρια Digestion Solution for COD (0 – 1500 ppm) της εταιρίας HACH που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση της οργανικής ύλης (διχρωμικά ιόντα, θειικό οξύ 86 %, θειικός υδράργυρος). Για τη διεξαγωγή της μέτρησης λαμβάνονταν 2 mL αποβλήτου τα οποία ύστερα από φυγοκέντρηση (και με κατάλληλες αραιώσεις αν το οργανικό φορτίο ήταν υψηλό) τοποθετούνταν στο φιαλίδιο με τα αντιδραστήρια. Τα φιαλίδια θερμαίνονταν για 120 min στους 150 °C και έπειτα αφήνονταν να κρυώσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Η μέτρηση της τιμής του COD στο δείγμα γινόταν στο φασματοφωτόμετρο HACH DR/2010 (**Εικόνα 2.2**) στα 620 nm, και η ποσοστιαία μεταβολή της σε σχέση με την αρχική σύσταση του αποβλήτου υπολογιζόταν ως ακολούθως:

$$COD\ reduction(\%) = \frac{COD_i - COD_f}{COD_i} \times 100$$

Όπου COD_i και COD_f το αρχικό και τελικό COD (mg/L) στο διάλυμα πριν και μετά το πέρας της επεξεργασίας.



Εικόνα 2.2: Φασματοφωτόμετρο HACH DR/2010

2.2.3. Προσδιορισμός Ολικού Αζώτου (TN)

Για την αντίστοιχη μέτρηση του ολικού αζώτου (Total Nitrogen) στο συνθετικό απόβλητο χρησιμοποιήθηκαν έτοιμα φιαλίδια-αντιδραστήρια Laton Total Nitrogen (1-16 mg/L TNb) της εταιρίας HACH-LANGE με αριθμό σειράς LCK138. Μετά την εφαρμογή των αναγραφόμενων πάνω στην συσκευασία οδηγιών, τα φιαλίδια τοποθετούνταν στο φασματοφωτόμετρο HACH DR/2800 για την καταγραφή των αποτελεσμάτων. Η κατανάλωση του ολικού αζώτου στο δείγμα υπολογίστηκε αντίστοιχα από τη σχέση:

$$TN\ reduction(\%) = \frac{TN_i - TN_f}{TN_i} \times 100$$

Όπου TN_i και TN_f το αρχικό και τελικό TN (mg/L) στο διάλυμα πριν και μετά το πέρας της επεξεργασίας.

2.3. Χημική προεπεξεργασία συνθετικού αποβλήτου με ανόργανα κροκιδωτικά

Η χημική επεξεργασία του αποβλήτου με κροκίδωση πραγματοποιήθηκε στη συμβατική συσκευή ανάδευσης (Jar Test FC6S) της VELP SCIENTIFICA, που αποτελείται από μια σειρά διαδοχικών γυάλινων δοχείων πάνω από τους οποίους είναι τοποθετημένοι στρόβιλοι. Ο άξονας κάθε στρόβιλου μετακινείται σε κάθετη διεύθυνση ώστε να δημιουργείται περιδίνηση σε όποιο ύψος του δοχείου είναι επιθυμητό. Η ταχύτητα κάθε στρόβιλου επιλέγεται από το χρήστη και μπορεί να είναι 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 και 200 rpm. Σχηματική απεικόνιση της συσκευής παρουσιάζεται στην **Εικόνα 2.3**.



Εικόνα 2.3: Εργαστηριακή διάταξη μηχανικής ανάμιξης πειράματος jar-test

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν κάποια προκαταρκτικά πειράματα κροκίδωσης τα οποία επικεντρώθηκαν στην απομάκρυνση ενός αζω-χρώματος κατηγορίας Direct (Tubantin Orange GGLN 200) από το συνθετικό απόβλητο (όγκου 500 mL). Η ποσότητα του χρώματος που χρησιμοποιήθηκε στο απόβλητο ($C_0 = 0.2 \text{ g/L}$) ήταν ενδεικτική της σύστασης των εκροών μιας τυπικής βιομηχανίας κλωστοϋφαντουργίας. Τα αντιδραστήρια που δοκιμάστηκαν κατά το στάδιο της κροκίδωσης, καθώς και οι διαφορετικές δοσολογίες για την επίτευξη του βέλτιστου αποχρωματισμού με την ελάχιστη κατανάλωση κροκιδωτικού παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.1**.

Πίνακας 2.1: Εφαρμοζόμενα αντιδραστήρια κατά την διεργασία κροκίδωσης

Είδος κροκιδωτικού	Ηλεκτρολύτης	Χημικός Τύπος	Συγκέντρωση στο διάλυμα (ppm)
Χλωριούχο πολυαργίλιο	Al^{3+}	PAC	100,200,300,500,800,1000
Χλωριούχος σίδηρος (III)	Fe^{3+}	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500,1000,2000,5000
Θεικό μαγνήσιο	Mg^{2+}	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	500,1000,2000,5000
Οξείδιο του ασβεστίου	Ca^{2+}	CaO	1000,5000,10000,15000

Από τα παραπάνω αντιδραστήρια, ο χλωριούχος σίδηρος, το θεικό μαγνήσιο και το οξείδιο του ασβεστίου είναι χημικά μέσα κρυσταλλικής μορφής, που προτιμούνται συνήθως ως κροκιδωτικά λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας και του χαμηλού τους κόστους. Η υψηλή αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού που παρουσιάζουν οφείλεται στην ικανότητά τους να υδρολύονται και να σχηματίζουν θετικά φορτισμένα σύμπλοκα υδροξειδίου και πολυμερισμένα είδη, που

προσροφώνται στην επιφάνεια των αρνητικά φορτισμένων χρωστικών προκαλώντας την εξουδετέρωση του φορτίου τους και την αποσταθεροποίηση.

Το PAC (χλωριούχο πολυαργίλιο - polyaluminum chloride) ανήκει στην κατηγορία των προ-πολυμερισμένων αντιδραστηρίων κροκίδωσης (Inorganic Polymeric Flocculants), που αποτελούν προϊόντα υδρόλυσης των αντίστοιχων μετάλλων και δεν υδρολύονται περαιτέρω κατά την προσθήκη τους στο ρευστό (μικρότερη επίδραση στη μεταβολή του pH του ρευστού). Είναι πυκνό διάλυμα που περιλαμβάνει ιόντα Al^{3+} σε περιεκτικότητα 18 % w/v (έως και τριπλάσια περιεκτικότητα σε αργίλιο συγκριτικά με το χλωριούχο αργίλιο).

Για την αποτελεσματική απομάκρυνση των χρωμάτων από το απόβλητο, το pH του πρέπει να διατηρείται σε ουδέτερες τιμές (Kim et al., 2004), ως εκ τούτου απαιτείται η προσθήκη μιας βάσης για τη διατήρησή του. Λαμβάνοντας υπόψη αυτή τη παραδοχή, το pH του επεξεργαζόμενου αποβλήτου ρυθμιζόταν μετά τη προσθήκη κάθε χημικού μέσου στο 7 (με προσθήκη διαλυμάτων HCl/NaOH). Μετά την προσθήκη του αντιδραστηρίου στο απόβλητο, ακολουθούσε ένα στάδιο ταχείας ανάδευσής του για 1 min στα 200 rpm για την ομογενοποίησή του και την αποσταθεροποίηση των αιωρούμενων σωματιδίων (με εξουδετέρωση των επιφανειακών τους φορτίων). Έπειτα ακολουθούσε η ανάμιξή του σε μικρότερη ένταση, για 20 min στα 90 rpm, προκειμένου να αυξηθούν οι συγκρούσεις των αιωρούμενων σωματιδίων χωρίς να επηρεαστούν οι ήδη υπάρχουσες κροκίδες. Τέλος, το απόβλητο αφηνόταν σε ηρεμία για 1 hr, σε συνθήκες περιβάλλοντος, για την καθίζηση των αιωρούμενων στερεών. Δείγμα από το υπερκείμενο υγρό λαμβανόταν πριν και μετά από κάθε διεργασία κροκίδωσης για φασματοφωτομετρική ανάλυση.

2.4. Βιολογική επεξεργασία συνθετικού αποβλήτου σε αντιδραστήρα MBBR

2.4.1. Επιλογή μικροβιακής κοινότητας και ανάπτυξη βιομάζας

Τα απόβλητα των βιομηχανιών κλωστοϋφαντουργίας περιλαμβάνουν χρωστικές που είναι ανθεκτικές στη βιοαποδόμηση. Για το λόγο αυτό, έγινε μία προσπάθεια συλλογής μικροβιακών κοινοτήτων από διαφορετικά περιβάλλοντα, προκειμένου να εξεταστούν ως προς την ικανότητά τους να προσαρμόζονται στο περιβάλλον του αποβλήτου αναπτύσσοντας βιοφίλμ και να απομακρύνουν τις περιεχόμενες χρωστικές, με τελικό στόχο τον εμβολιασμό τους στον αντιδραστήρα (MBBR). Τα δείγματα από όπου απομονώθηκαν οι κοινότητες προέρχονταν από το θαλάσσιο περιβάλλον του Αγίου Ονούφριου, καθώς και από τη δεξαμενή εκροών μιας βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας που εδρεύει στο Βόλο.

Οι κοινότητες καλλιεργήθηκαν σε πρώτη φάση σε πλούσιο θρεπτικό διάλυμα με ποσότητα χρωμάτων με σκοπό τον εμπλουτισμό τους και ακολούθως μεταγγίστηκαν στο συνθετικό απόβλητο. Η διαδικασία καλλιέργειας των μικροοργανισμών στο θρεπτικό διάλυμα έγινε ως εξής:

- Αποστείρωση του 453 θρεπτικού διαλύματος και τοποθέτησή του σε αποστειρωμένες φιάλες
- Προσθήκη της μικροβιακής κοινότητας στο θρεπτικό διάλυμα και ανάδευση
- Δειγματοληψία 10 mL από το παραχθέν διάλυμα για φυγοκέντρηση (5000 rpm, 17 min, 20 °C)
- Απομάκρυνση του υπερκείμενου υγρού και διάλυση της εναπομείνουσας πελέτας σε αποστειρωμένο θρεπτικό διάλυμα
- Προσθήκη 0.2 mg/L από το κάθε χρώμα στο νέο διάλυμα και ανάδευση

Μετά από μια περίοδο επώασής (15 ημέρες) έγινε ο εγκλιματισμός των μικροβιακών κοινοτήτων στο περιβάλλον του συνθετικού αποβλήτου ακολουθώντας την ίδια διαδικασία:

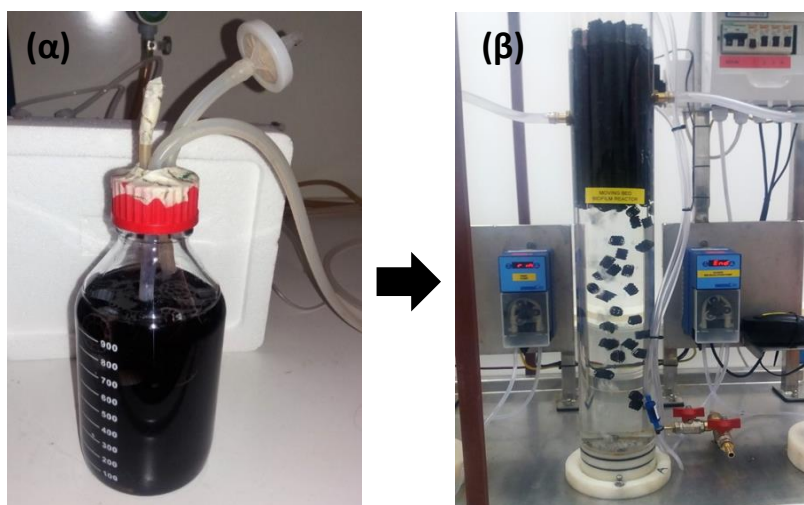
Βιο-φορείς (bio-carriers) από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE, $d=0.95 \text{ g/cm}^3$) προστέθηκαν στις φιάλες με το συνθετικό απόβλητο για να υποστηρίξουν την ανάπτυξη βιοφίλμ στην επιφάνειά τους (**Εικόνα 2.4**). Οι βιο-φορείς αποτελούν πληρωτικά μέσα και φέρουν κυλινδρικό σχήμα (μήκος 12 mm, όγκο συγκεκριμένης επιφάνειας $650 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$), με σταυρό εσωτερικά και πτερύγια εξωτερικά, με σκοπό να παρέχουν προστατευμένη επιφάνεια για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών στις εσοχές τους.



Εικόνα 2.4: Βιο-φορείς μικροβιακής ανάπτυξης

Μετά την προσκόλληση της μικροβιακής κοινότητας, οι βιο-φορείς μεταφέρθηκαν σε σύστημα μεγαλύτερης κλίμακας (αποστειρωμένα μπουκάλια Boro του 1 L με συνθετικό απόβλητο και χρώματα), υποβοηθούμενο από μηχανισμό ανάδευσης (100 rpm) και αερισμού (**Εικόνα 2.5α**). Σε τελικό στάδιο, οι βιο-φορείς με την μικροβιακή κοινότητα που σημείωσε την υψηλότερη απόδοση

αποχρωματισμού μεταφέρθηκαν στον αντιδραστήρα MBBR χωρητικότητας 3.5 L (Εικόνα 2.5β). Η βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου σε όλη την διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου ($25 \pm 2^\circ \text{C}$).



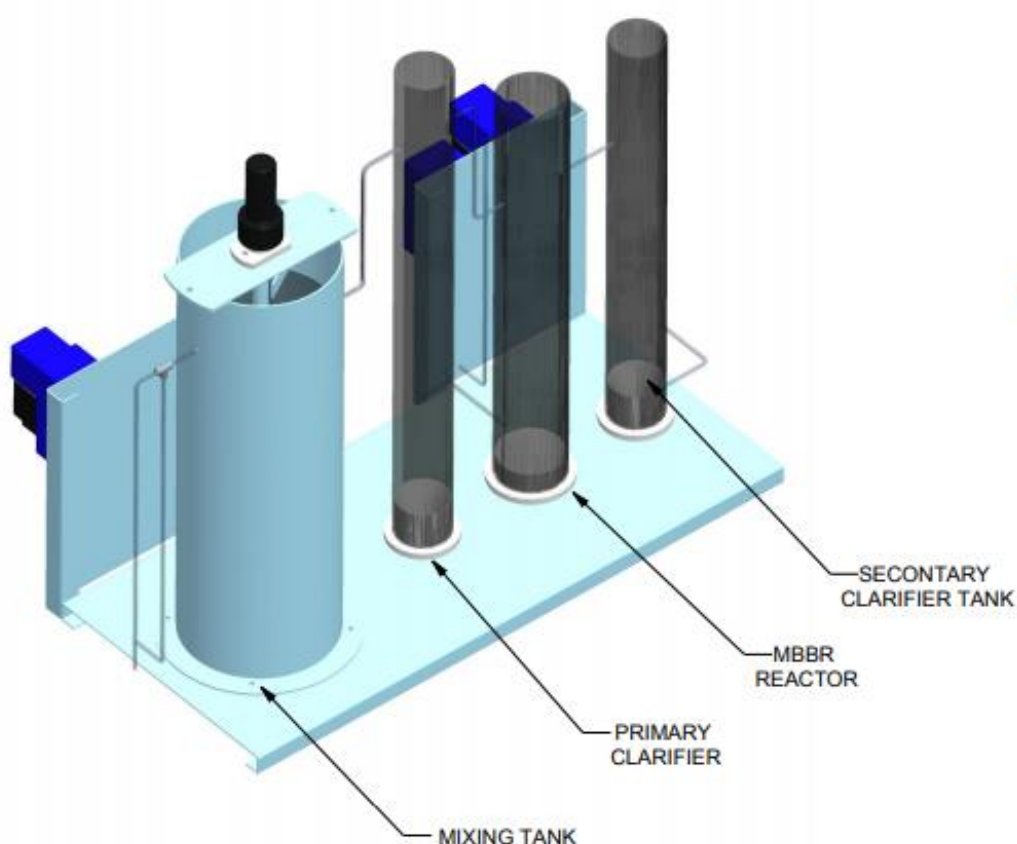
Εικόνα 2.5: Μεταφορά μικροβιακής κοινότητας μέσω βιο-φορέων

2.4.2. Περιγραφή και λειτουργία του συστήματος MBBR

Το πιλοτικό σύστημα MBBR που χρησιμοποιήθηκε για τη βιολογική επεξεργασία κατασκευάστηκε από την εταιρία Euromarket Ltd, που εδρεύει στη Λεμεσό της Κύπρου, με σκοπό την επεξεργασία υγρών αποβλήτων μιας βιομηχανίας κλωστοϋφαντουργίας που εδράζεται στην Τυνησία. Η πειραματική διάταξη (Εικόνα 2.6), δυναμικότητας $20 \text{ m}^3/\text{d}$, αποτελείται από τέσσερις δεξαμενές σε σειρά που επικοινωνούν μεταξύ τους, ενώ ο σχεδιασμός της έχει βασιστεί στο συνδυασμό δύο μεθόδων επεξεργασίας: α) τη χημική επεξεργασία με την προσθήκη κροκιδωτικού μέσου ως πρώιμο στάδιο επεξεργασίας και β) τη βιοαποδόμηση του αποβλήτου με τη χρήση μικροοργανισμών υπό αερόβιες συνθήκες.

- Το πρώτο στάδιο διαχωρισμού των αιωρούμενων στερεών περιλαμβάνει μια δεξαμενή ανάμειξης (Mixing Tank) και μία δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης (Primary Clarifier) σε σειρά. Το εισερχόμενο απόβλητο μεταφέρεται μέσω μιας περισταλτικής αντλίας στην πρώτη δεξαμενή ανάμειξης (από ανοξείδωτο υλικό) όπου προστίθενται τα κροκιδωτικά μέσα και στη συνέχεια υπερχειλίζει στην δεξαμενή καθίζησης, για την φυσική καθίζηση των αιωρούμενων σωματιδίων (ίνες, διαλυμένα χρώματα κλπ). Τα καθιζάνοντα στερεά που προκύπτουν συσσωρεύονται στον πυθμένα της δεξαμενής, όπου υπάρχει η δυνατότητα απομάκρυνσής τους μέσω αντλίας.
- Κατά το δεύτερο στάδιο βιολογικής επεξεργασίας, το υπερκείμενο υγρό από την προηγούμενη διεργασία εισέρχεται στον αντιδραστήρα MBBR

(εσωτερικής διαμέτρου 9 cm και όγκου 3.5 L), μέσα στον οποίο είναι τοποθετημένοι οι βιο-φορείς για την υποστήριξη της ανάπτυξης του βιοφίλμ. Η μικροβιακή βιομάζα μέσα στον αντιδραστήρα κυκλοφορεί είτε σε διαλυμένη μορφή στο υγρό, είτε προσκολλημένη στους πληρωτικούς βιο-φορείς. Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται από ένα σύστημα παροχέτευσης αέρα για την οξυγόνωση των μικροοργανισμών και την ανάδευση των βιο-φορέων. Η έξοδος του βιοαντιδραστήρα υπερχειλίζει σε μία δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης (Secondary Clarifier tank), όπου γίνεται καθίζηση και συλλογή των νεκρών κυττάρων. Το επεξεργασμένο απόβλητο στη δεξαμενή αυτή μπορεί να εξέλθει του συστήματος μέσω υπερχειλίσσης ή να επιστρέψει στον MBBR αντιδραστήρα μέσω μιας αντλίας ανακυκλοφορίας που είναι συνδεδεμένη στον πυθμένα του.



Εικόνα 2.6: Πειραματική διάταξη συστήματος MBBR

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αποχρωματισμού στο σύστημα υπό ελεγχόμενες συνθήκες τέθηκε σε λειτουργία μόνο ο αντιδραστήρας MBBR, ο οποίος λειτούργησε σαν σύστημα διαλείποντος έργου (batch) με παροχή αέρα (5-6 L/min) και ανατροφοδότηση των χρωστικών και των λοιπών θρεπτικών όταν μειωνόταν η συγκέντρωσή τους. Ο αντιδραστήρας πληρώθηκε κατά 60 % του ενεργού του όγκου με βιο-φορείς (κάποιοι με προ-αναπτυγμένο βιοφίλμ), λαμβάνοντας υπόψη ότι ποσοστό μικρότερο από 40% μπορεί να εμποδίσει τη μεταφορά οξυγόνου, ενώ

μεγαλύτερο του 80% μπορεί να περιορίσει την ανάδευση (Francis & Sosamony, 2016). Η δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης που έπεται του αντιδραστήρα (Secondary Clarifier tank) και χρησιμοποιείται για την καθίζηση της υλός παρέχοντας την δυνατότητα ανακυκλοφορίας του αποβλήτου, λειτούργησε μόνο κατά τους πρώτους πειραματικούς κύκλους λόγω φθοράς. Για τη μελέτη του αποχρωματισμού του αποβλήτου παρουσία διαφορετικών συν-υποστρωμάτων ανάπτυξης της μικροβιακής κοινότητας, δοκιμάστηκαν διαφορετικοί συνδυασμοί οργανικών πηγών άνθρακα και αζώτου, μεταξύ των οποίων είναι η γλυκόζη, η μαγιά και η πεπτόνη. Οι συνθήκες του περιβάλλοντος διατηρήθηκαν στους 25 ± 2 °C, ενώ το pH του αποβλήτου ρυθμιζόταν περιοδικά στο $7 \pm 0,5$ με προσθήκη διαλύματος HCl 5M.

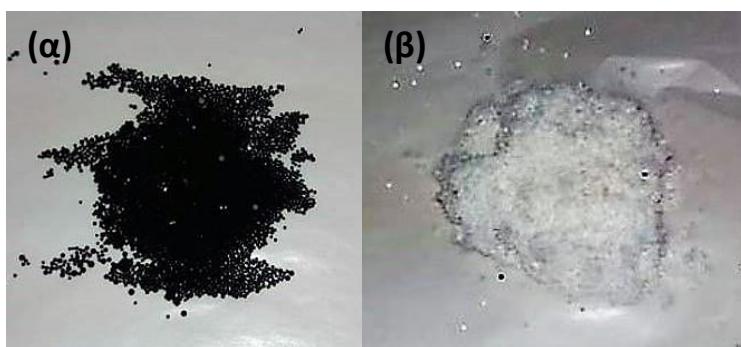
Κατά τη βιολογική επεξεργασία μελετήθηκε τόσο η ικανότητα της κοινότητας να αναπτύσσει βιοφίλμ στην επιφάνεια του πληρωτικού υλικού, όσο και η ικανότητα απομάκρυνσης των χρωστικών από το απόβλητο. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε αρχικά με το θρεπτικό διάλυμα 453 και μικρή ποσότητα χρωμάτων προκειμένου να υποστηριχτεί η μικροβιακή ανάπτυξη. Έπειτα από μια περίοδο επώασης της κοινότητας (για περίπου 8 ημέρες), το σύστημα τροφοδοτήθηκε με το συνθετικό απόβλητο και ποσότητα χρωμάτων, δοκιμάζοντας διαφορετικό εύρος συγκεντρώσεων και συνθήκες λειτουργίας. Κατά τη βιολογική επεξεργασία εξετάζονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του αποβλήτου, μεταξύ των οποίων είναι τα TDS (ολικά διαλυμένα στερεά), το pH, η T (θερμοκρασία), η ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C) και η αλατότητα, με τη χρήση του πολυμέτρου της HACH.

Για τη φωτομετρική ανάλυση λαμβάνονταν δείγματα (τρία δείγματα των 2 ml) από τον βιοαντιδραστήρα κάθε 24-48 hr, τα οποία υποβάλλονταν σε φυγοκέντρηση (13.400 rpm, 15 min) πριν την φωτομέτρηση. Η σχηματιζόμενη πελέτα ύστερα από κάθε φυγοκέντρηση ξηραίνονταν για 24 hr και ζυγιζόταν για τον υπολογισμό διαλυμένης βιομάζας στο απόβλητο (Krishnan et al., 2017). Από το ίδιο φυγοκεντρημένο δείγμα εξετάζονταν οι συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα (μέτρηση COD) και αζώτου (μέτρηση TN) στο απόβλητο κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

2.5. Προσρόφηση υπολειμματικών χρωμάτων μετά τη βιολογική επεξεργασία σε σωματίδια ρητίνης

Καθώς παρατηρήθηκε ότι οι χρωστικές στο απόβλητο μετά τη βιολογική επεξεργασία δεν απομακρύνονται πλήρως, προστέθηκε ένα τελικό στάδιο αποχρωματισμού του με προσρόφηση των υπολειμματικών χρωμάτων σε σωματίδια ρητίνης. Τα δύο διαφορετικά είδη ρητίνης ανταλλαγής ανιόντων που δοκιμάστηκαν παραχωρήθηκαν από το Κρατικό Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης και

Επαναχρησιμοποίησης Πόρων της Σχολής Περιβάλλοντος, στο Πανεπιστήμιο Nanjing (Κίνα). Η λειτουργική ομάδα των εναλλακτών ανιόντων είναι η αμίνη, το οργανικό ισοδύναμο της αμμωνίας. Η πολυακρυλική ρητίνη NDMP (Nanda Magnetic Polymer) που φαίνεται στην **Εικόνα 2.7.α** είναι ένας τύπος ρητίνης ανταλλαγής ανιόντων (με τεταρτοταγή ομάδα αμίνης) με ενσωματωμένα σωματίδια Fe_3O_4 . Η μαγνητική ιδιότητα αυτής της ρητίνης καθιστά ευκολότερο τον διαχωρισμό της από την υγρή φάση. Έχει διάμετρο πόρων περίπου 2.99 nm και ειδική επιφάνεια $5.16 \text{ m}^2/\text{g}$ (Shuang et al., 2014). Η μακροπορώδης ρητίνη NDP που φαίνεται στην **Εικόνα 2.7.β** είναι ένας εναλλάκτης ανιόντων (με τριτοταγή ομάδα αμίνης), που παρασκευάζεται από τον συμπολυμερισμό διβινυλοβενζολίου και στυρολίου και έχει μέγεθος κόκκων 0.3-1.2 mm διάμετρο πόρων περίπου 8 nm (Song et al., 2012).



Εικόνα 2.7: (α) Μαγνητική (NDMP) και (β) μη μαγνητική (NDP) ρητίνη προσροφήσεως

Τα πειράματα προσρόφησης διεξήχθησαν σε ποτήρια ζέσεως με 500 mL βιολογικά επεξεργασμένου απόβλητου, στο οποίο πραγματοποιήθηκε προηγουμένως φυγοκέντρηση (13.400 rpm, 10 min) για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού αιωρούμενης βιομάζας. Μετά την προσθήκη της προσροφητικής ρητίνης (σε δόσεις 5 και 15 g/L), ακολούθησε μια περίοδος ανάδευσης του αποβλήτου για 1hr στα 100 rpm (στους 25°C) και μία περίοδος ηρεμίας του (για περίπου 10 min) για την καθίζηση και συλλογή των σωματιδίων ρητίνης. Έπειτα το απόβλητο εξεταζόταν ως προς την περιεκτικότητά του σε COD, TN και χρώματα. Εκτός από τα ποσοστά αποχρωματισμού, υπολογίστηκαν οι ποσότητες των προσροφούμενων χρωμάτων ανά μονάδα μάζας ρητίνης κατά τη χρονική περίοδο προσρόφησης, χρησιμοποιώντας την ακόλουθη σχέση (De Gisi et al., 2016):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M}$$

Όπου q_t = η ποσότητα της προσροφημένης χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (ικανότητα προσρόφησης) σε (mg/g),

C_0 = η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα (mg/L)

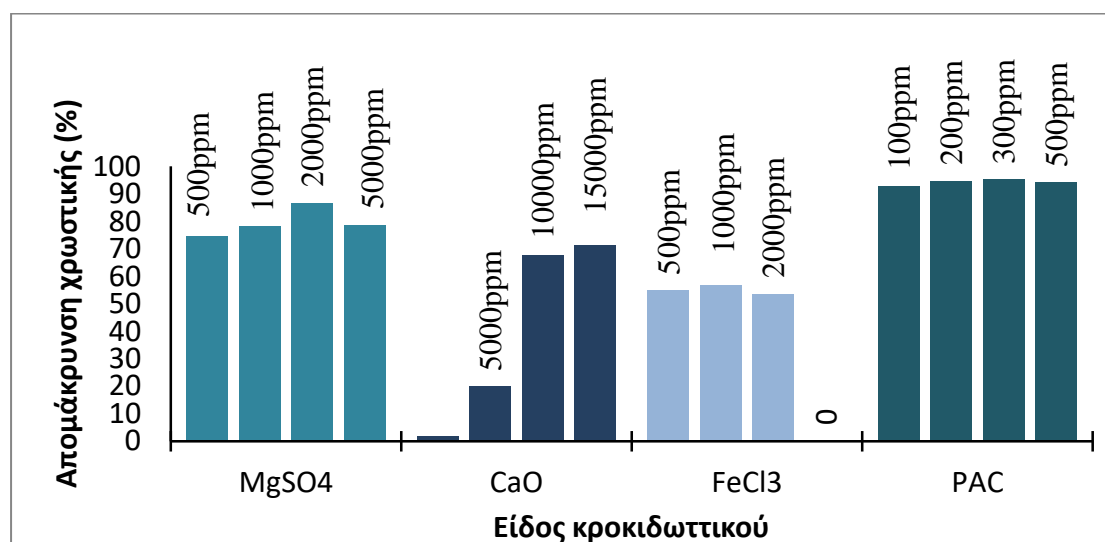
C_t = η υπολειμματική συγκέντρωση του της χρωστικής στο διάλυμα (mg/L)

V = ο όγκος του διαλύματος (L) και m = η ποσότητα του προσροφητή (g)

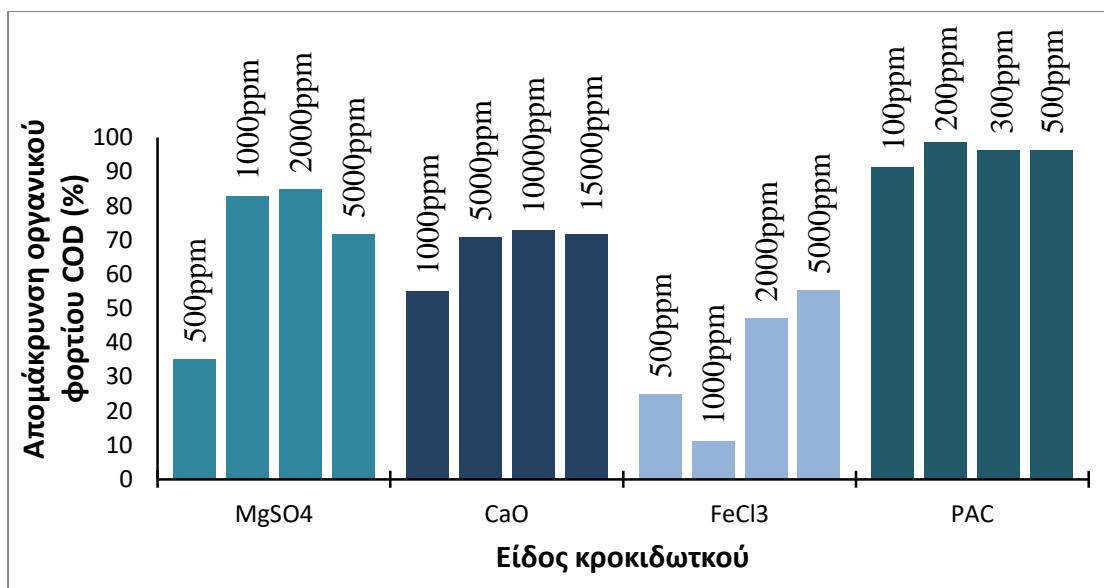
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Αποτελέσματα χημικής επεξεργασίας συνθετικού αποβλήτου

Για την επιλογή του κατάλληλου κροκιδωτικού μέσου για τον αποχρωματισμό του αποβλήτου, δοκιμάστηκε μια σειρά από ανόργανα αντιδραστήρια σε συνθετικό απόβλητο που περιείχε ένα αζώ-χρώμα (Tubantin Orange GGLN 200) σε συγκέντρωση 0.2 g/L. Στα **Διαγράμματα 3.1** και **3.2** παριστάνονται η μείωση της συγκέντρωσης του χρώματος και του οργανικού φορτίου στο απόβλητο μετά από κάθε διεργασία.



Διάγραμμα 3.1: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος παρουσία κροκιδωτικού



Διάγραμμα 3.2: Ποσοστιαία απομάκρυνση COD παρουσία κροκιδωτικού

Συγκρίνοντας τα αντιδραστήρια που δοκιμάστηκαν στο απόβλητο:

- Το MgSO₄ σημείωσε τις υψηλότερες απομακρύνσεις COD και χρώματος μεταξύ των αντιδραστηρίων σε μορφή σκόνης, της τάξης του 75-85%, με βέλτιστη απόδοση στη συγκέντρωση των 1000 ppm (μείωση COD=82%, αποχρωματισμός=78%) και 2000 ppm (μείωση COD=84%, αποχρωματισμός=84%). Με την αύξηση της συγκέντρωσής του στα 5000 ppm η απόδοση αποχρωματισμού και απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου μειώθηκαν σε ποσοστά 78% και 72% αντίστοιχα, χωρίς το διάλυμα να είναι αρκετά διαυγές (**Εικόνα 3.1**). Παρόμοιο ποσοστό αποχρωματισμού (75%) παρατηρήθηκε και στη δόση των 500 ppm με μικρότερη ωστόσο μείωση του COD (35%).
- Η προσθήκη CaO (lime) στο απόβλητο είχε εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα (μείωση COD= 68-72%, αποχρωματισμός=71-73%) με μικρή απόκλιση, στις συγκεντρώσεις των 10000 και 15000 ppm. Μειώνοντας τη δόση του αντιδραστηρίου στα 5000 ppm η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ήταν αντίστοιχη (μείωση COD=71%) με μικρότερη ωστόσο απομάκρυνση χρώματος (20%). Όπως παρατηρήθηκε, η χρήση του CaO οδήγησε στη δημιουργία μεγάλης ποσότητας ιζήματος μετά την επεξεργασία που δεν ήταν πλήρως διαχωρισμένο από την υγρή φάση (**Εικόνα 3.2**).
- Λιγότερο ικανοποιητικά ήταν τα αποτελέσματα από την προσθήκη FeCl₃. Η βέλτιστη απόδοση που σημειώθηκε στη δόση των 1000 ppm, ήταν 54% αποχρωματισμός και 47% μείωση του COD. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις του αντιδραστηρίου, τα ποσοστά αποχρωματισμού παρέμειναν ίδια (55-56%) αλλά η μείωση του COD ήταν μικρότερη (10-20%). Με την αύξηση της

συγκέντρωσής του στα 5000 ppm δεν προκλήθηκε αποχρωματισμός στο απόβλητο (**Εικόνα 3.3**).

- Το χλωριούχο πολυ-αλουμίνιο (PAC 18) σημείωσε τα υψηλότερα ποσοστά διαχωρισμού (άνω του 90%) για όλες τις δοκιμαζόμενες συγκεντρώσεις. Ειδικότερα, στη δόση των 200 και 300 ppm, ο αποχρωματισμός που προκλήθηκε ήταν 95% και η μείωση του COD ήταν 96-98%. Επίσης, η χρήση του οδήγησε στην παραγωγή μικρότερης ποσότητας λάσπης μετά την κροκίδωση έναντι των άλλων αντιδραστηρίων, όπως επίσης και στη δημιουργία πιο σταθερού ιζήματος που μπορεί εύκολα να διαχωριστεί (**Εικόνα 3.4**).



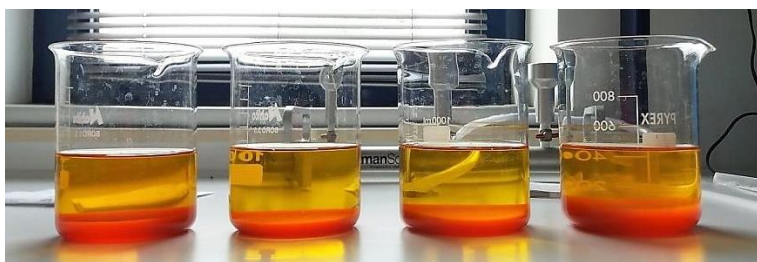
Εικόνα 3.1: Κροκιδωμένα δείγματα μετά την προσθήκη 500, 1000, 2000 και 5000 ppm $MgSO_4$



Εικόνα 3.2: Κροκιδωμένα δείγματα μετά την προσθήκη 5000, 10000 και 15000 ppm CaO



Εικόνα 3.3: Κροκιδωμένα δείγματα μετά την προσθήκη 500, 1000 και 2000 ppm $FeCl_3$



Εικόνα 3.4: Κροκιδωμένα δείγματα μετά την προσθήκη 100, 200, 300 και 500 ppm PAC 18

Η κροκιδωτική ικανότητα του PAC, που σημείωσε τις υψηλότερες απομακρύνσεις, διερευνήθηκε περαιτέρω σε συνθετικό απόβλητο εμπλουτισμένο και με τις έξι χρωστικές σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι αποδόσεις αποχρωματισμού που επιτεύχθηκαν για τα διαφορετικά χρώματα παρατίθενται στον **Πίνακα 3.1**.

Πίνακας 3.1: Ποσοστά αποχρωματισμού συνθετικού αποβλήτου με τη χρήση PAC

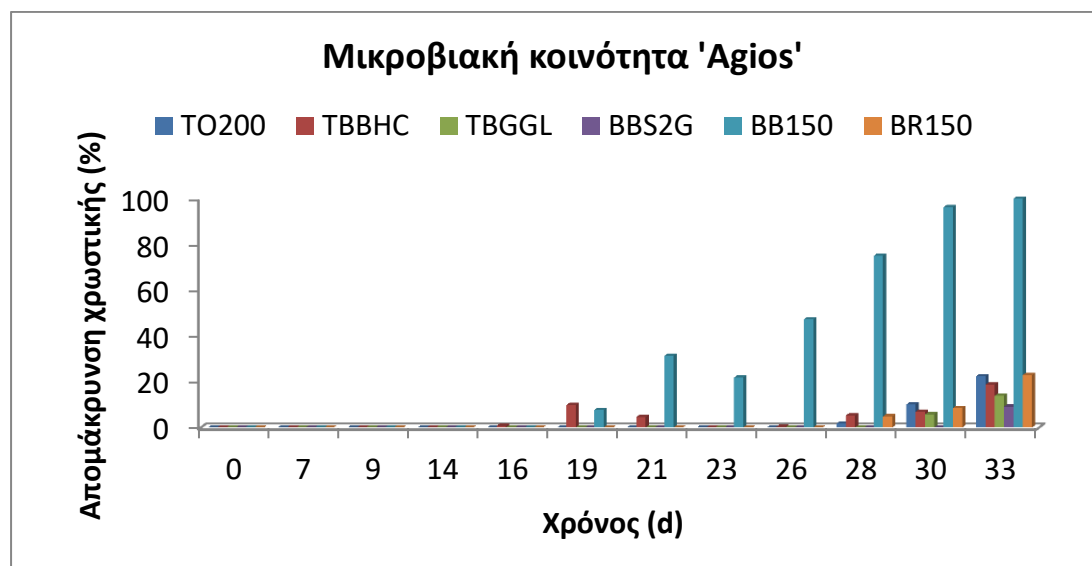
Είδος χρωστικής	C_o (g/L)	C_f (g/L)	Ποσοστό αποχρωματισμού (%)
Direct χρώματα			
TO200	0.758	0.070	91
TBBHC	0.263	0.074	72
TBGGL	0.417	0.053	87
Reactive χρώματα			
BBS2G	0.415	0.127	69
BB150	1.534	0.437	72
BR150	0.392	0.079	80

Όπως διαπιστώνεται τα ποσοστά αποχρωματισμού στο απόβλητο κυμαίνονται σε παρόμοια επίπεδα, με ελάχιστα υψηλότερες απομακρύνσεις για τα Direct χρώματα. Η περιεκτικότητα του αποβλήτου σε οργανικό φορτίο μειώθηκε μετά τη προσθήκη του PAC από 956 σε 140 mg/L (85 % μείωση COD).

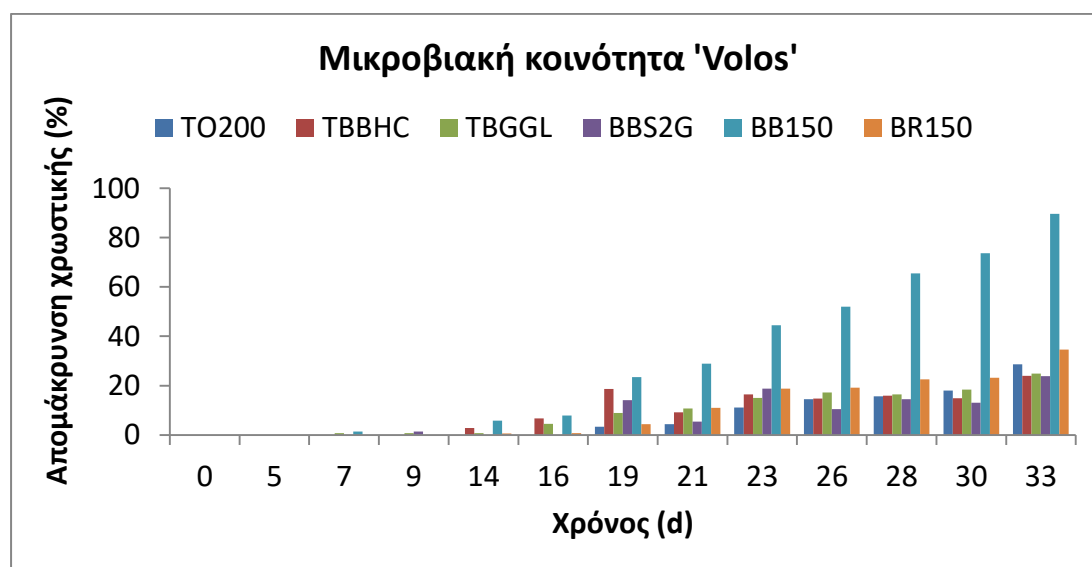
3.2. Αποτελέσματα βιολογικής επεξεργασίας συνθετικού αποβλήτου

Για την αποδόμηση μιας χρωστικής απαιτείται η μεταβολή της μοριακής της δομής, η οποία εν συνέχεια οδηγεί σε μείωση της έντασης του χρώματος (Vijayalakshmidēvi & Muthukumar, 2015). Έτσι η δυνατότητα αποδόμησης του συνθετικού αποβλήτου από τις επιλεγόμενες κοινότητες μελετήθηκε εξετάζοντας τη ικανότητα αποχρωματισμού των διαφορετικών περιεχόμενων χρωμάτων (Khehra et al., 2005). Ο αποχρωματισμός που επιτεύχθηκε στο συνθετικό απόβλητο (με

περιεκτικότητα 0.01-0.06 g/L από κάθε χρώμα), από τις δύο κοινότητες, σε κλίμακα 1 L, παρουσιάζεται στα **Διαγράμματα 3.3** και **3.4**.



Διάγραμμα 3.3: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωστικών από την μικροβιακή κοινότητα που απομονώθηκε από το θαλάσσιο περιβάλλον του Αγίου Ονούφριου



Διάγραμμα 3.4: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωστικών από την μικροβιακή κοινότητα που απομονώθηκε από την δεξαμενή λυμάτων της βιομηχανίας

Ύστερα από 33 ημέρες παραμονής των κοινοτήτων στο συνθετικό απόβλητο, η κοινότητα που συλλέχθηκε από την δεξαμενή αποβλήτων της κλωστοϋφαντουργικής βιομηχανίας (κοινότητα 'Volos') παρουσίασε υψηλότερη ικανότητα αποχρωματισμού, με ποσοστά απομάκρυνσης 89 % για το BB150 ($C_0=0.058$ g/L), 34 % για το BR150 ($C_0=0.040$ g/L), 28 % για το TO200 ($C_0=0.024$ g/L) και 24-25 % για τις υπόλοιπες χρωστικές. Οι αντίστοιχες απομακρύνσεις που

επιτεύχθηκαν από την μικροβιακή κοινότητα από το θαλάσσιο περιβάλλον του Αγίου Ονούφριου (κοινότητα 'Άγιος') ήταν 100 % για το BB150 ($C_o=0.034$ g/L), 22-23 % για τα TO200 ($C_o=0.021$ g/L) και BR150 ($C_o=0.034$ g/L) και 9-18 % για τα υπόλοιπα χρώματα. Επομένως η πρώτη (κοινότητα Volos) επιλέχθηκε για να χρησιμοποιηθεί στον αντιδραστήρα MBBR. Τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου από όπου συλλέχθηκε η κοινότητα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.2**.

Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά περιβάλλοντος μικροβιακής κοινότητας 'Volos'

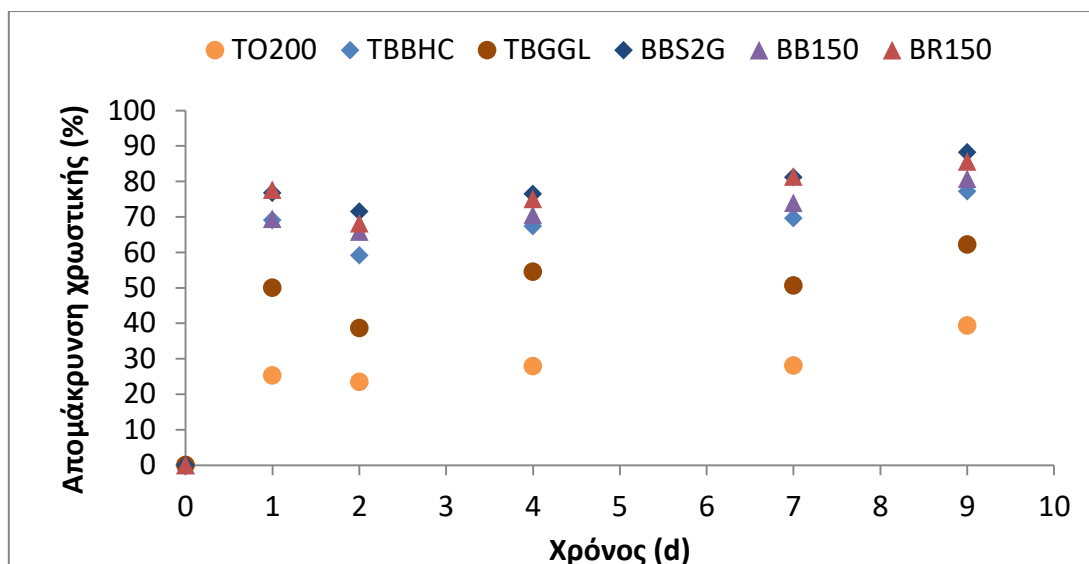
Χαρακτηριστικά	Μονάδα μέτρησης	Τιμή
pH	-	12.7
Αγωγιμότητα	mS/cm	17.67
Αλατότητα	‰	10.58
TDS	g/L	10.15
BOD5	mg/L	2
COD	mg/L	495

Η επίδραση της βιολογικής επεξεργασίας στο σύστημα MBBR στον αποχρωματισμό του αποβλήτου αξιολογήθηκε εξετάζοντας διαφορετικές λειτουργικές παραμέτρους και αναλογίες χρωμάτων στο απόβλητο, οι οποίες αναλύονται παρακάτω:

Πειραματικός κύκλος 1:

Εγκλιματισμός μικροβιακής κοινότητας στον αντιδραστήρα MBBR παρουσία θρεπτικού διαλύματος 453

Ο βιοαντιδραστήρας λειτούργησε αρχικά με το θρεπτικό διάλυμα 453 και ποσότητα χρωστικών ($C_{TOT}=0.82$ g/L), με σκοπό τον εμπλουτισμό της κοινότητας και την προσαρμογή της στη μεγαλύτερη κλίμακα του αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 3.5: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωστικών σε θρεπτικό διάλυμα 453 στο σύστημα MBBR

Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 3.5** κατά τη διάρκεια των 9 ημερών επώασης της κοινότητας στο πλούσιο θρεπτικό διάλυμα, ο αποχρωματισμός που επιτεύχθηκε στο απόβλητο ήταν:

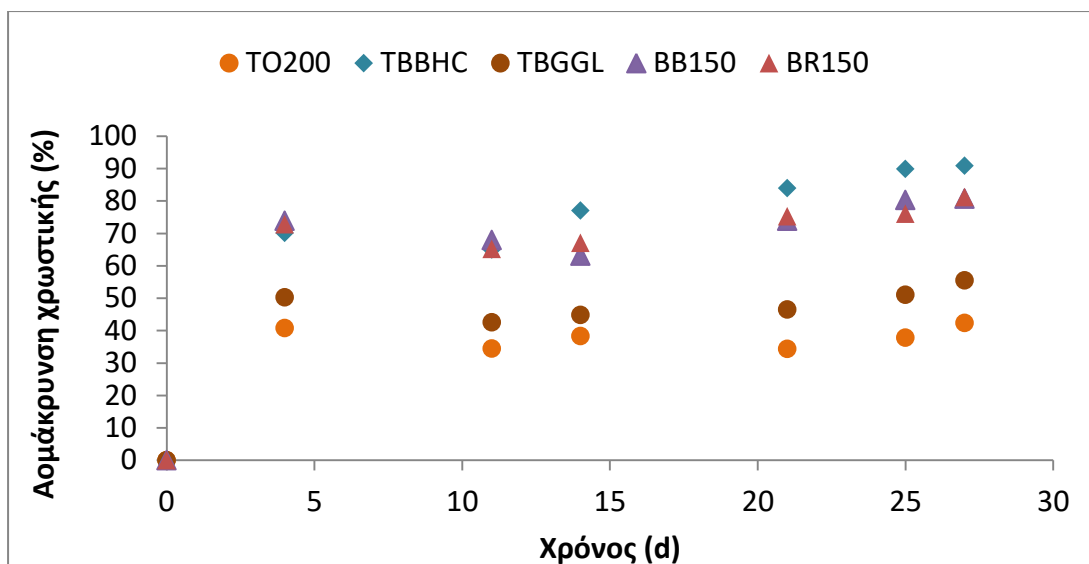
- 39% για το TO200 ($C_o=0.046$ g/L), 77% για το TBBHC ($C_o=0.038$ g/L), 62% για το TBGGL ($C_o=0.070$ g/L),
- 88% για το BBS2G ($C_o=0.248$ g/L), 80% για το BB150 ($C_o=0.345$ g/L) και 85% για το BR150 ($C_o=0.072$ g/L).

Πειραματικός κύκλος 2:

Εγκλιματισμός μικροβιακής κοινότητας στο περιβάλλον του συνθετικού αποβλήτου

Ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε έπειτα με το συνθετικό απόβλητο και μικρή ποσότητα χρωμάτων ($C_{TOT}=0.15$ g/L). Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 3.6**, οι απομακρύνσεις που επιτεύχθηκαν στο απόβλητο ύστερα από 27 ημέρες παραμονής της κοινότητας στο περιβάλλον του ήταν:

- 42% για το TO200 ($C_o=0.018$ g/L), 90% για το TBBHC ($C_o=0.005$ g/L) και 56% για το TBGGL ($C_o=0.034$ g/L)
- 81% για το BB150 ($C_o=0.043$ g/L) και το BR150 ($C_o=0.024$ g/L)



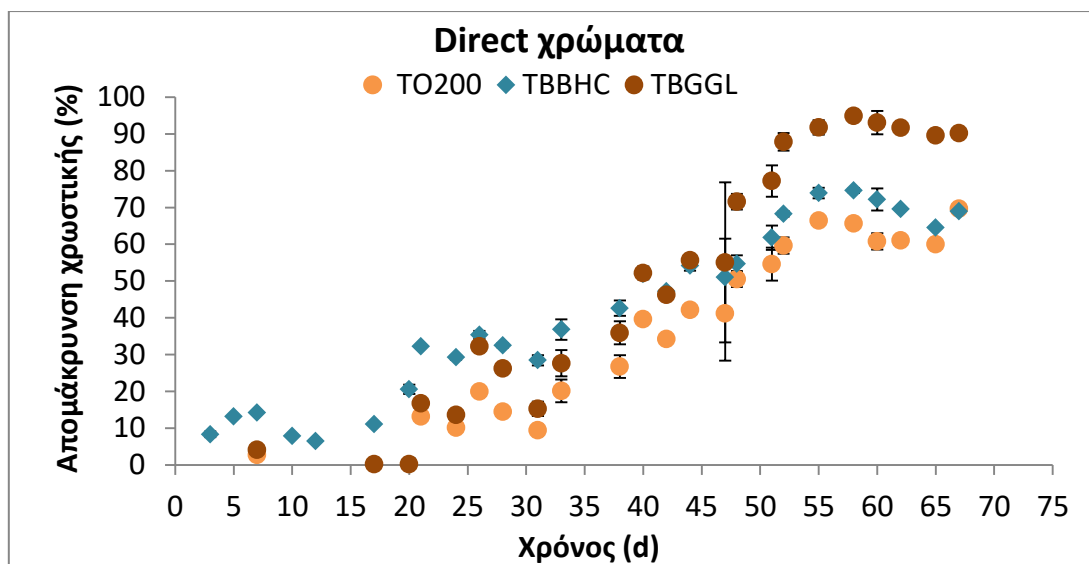
Διάγραμμα 3.6: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωστικών σε συνθετικό απόβλητο

Μετρήθηκαν ακόμα η συγκέντρωση των διαλυμένων στερεών $TDS=8 \text{ g/L}$, η αλατότητα $= 0.8 \%$, η αγωγιμότητα $= 14.2 \text{ mS/cm}$ καθώς και η (διαλυμένη) βιομάζα στο όγκο του αποβλήτου $= 1 \text{ g/L}$.

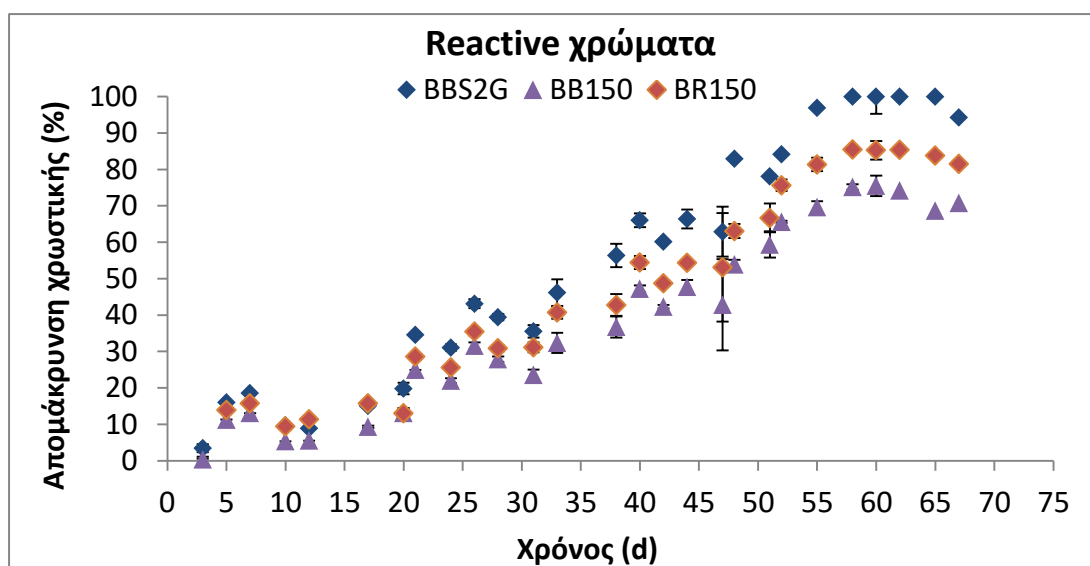
Πειραματικός κύκλος 3:

Αύξηση της συγκέντρωσης των χρωστικών στο συνθετικό απόβλητο

Εν συνεχεία η συγκέντρωση των χρωστικών στο συνθετικό απόβλητο αυξήθηκε σε $C_{TOT}= 1.50 \text{ g/L}$. Το σύστημα λειτούργησε με ανακυκλοφορία του αποβλήτου για 67 ημέρες και οι απομακρύνσεις που επιτεύχθηκαν για τα DIRECT και τα REACTIVE χρώματα απεικονίζονται στα **Διαγράμματα 3.7** και **3.8**.



Διάγραμμα 3.7: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωμάτων *DIRECT* σε συνθετικό απόβλητο



Διάγραμμα 3.8: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωμάτων *REACTIVE* σε συνθετικό απόβλητο

Σε χρονικό διάστημα 30 ημερών τα ποσοστά αποχρωματισμού ήταν:

- 14% για το TO200 ($C_0=0.087$ g/L) και 33% για το TBBHC ($C_0=0.086$ g/L) και 26% για το TBGGL ($C_0=0.174$ g/L)
- 39% για το BBS2G ($C_0=0.403$ g/L), 28% για το BB150 ($C_0=0.527$ g/L) και 31% για το BR150 ($C_0=0.181$ g/L)

Τα ποσοστά αυτά ήταν αισθητά μειωμένα συγκριτικά με τον προηγούμενο πειραματικό κύκλο, δεδομένου ότι η ποσότητα των χρωμάτων στο απόβλητο ήταν σχεδόν δεκαπλάσια. Με την αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής του αποβλήτου στον αντιδραστήρα σε 67 ημέρες, οι απομακρύνσεις των χρωμάτων

ανήλθαν σε ποσοστά άνω του 70%, με συνεχή αύξηση έως την 58^η ημέρα και σταθεροποίηση αργότερα. Συγκεκριμένα οι αποδόσεις ήταν:

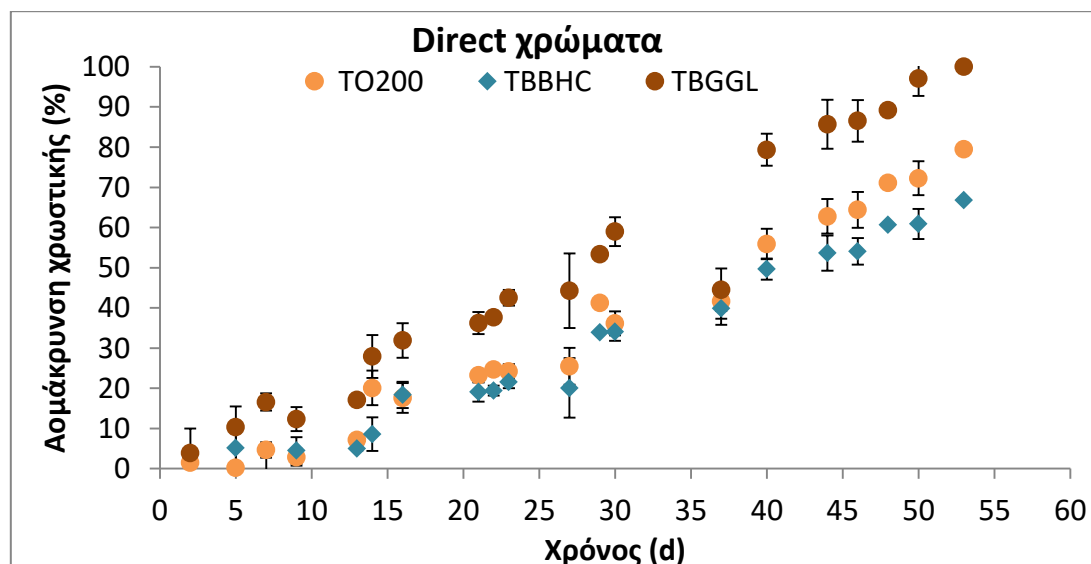
- 70% για το TO200 ($C_o=0.087$ g/L) και το TBBHC ($C_o=0.086$ g/L) και 90% για το TBGGL ($C_o=0.174$ g/L)
- 94% για το BBS2G ($C_o=0.403$ g/L), 70% για το BB150 ($C_o=0.527$ g/L) και 82% για το BR150 ($C_o=0.181$ g/L)

Πειραματικός κύκλος 4:

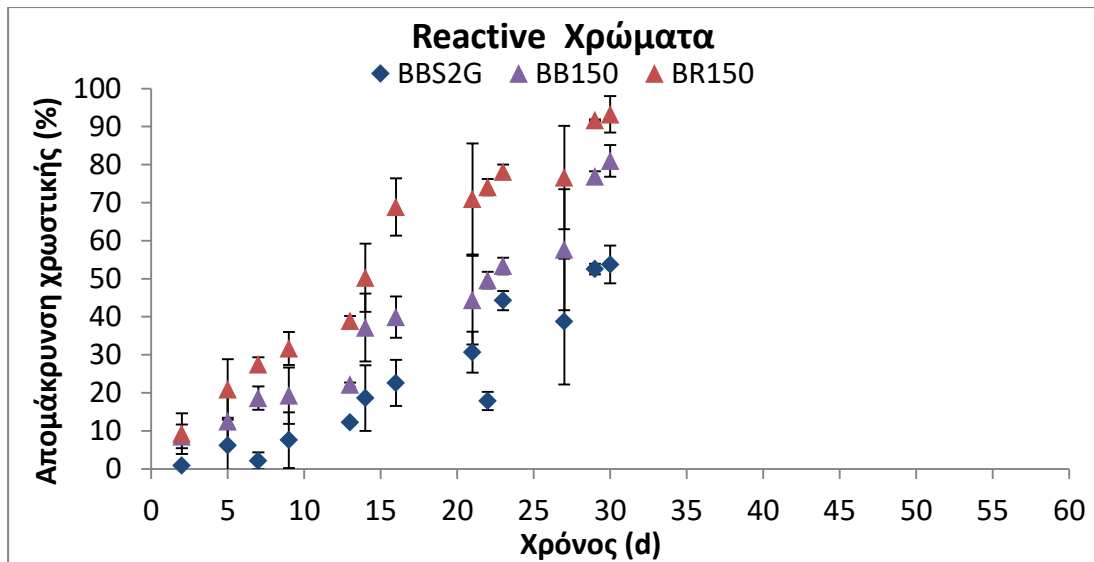
Αποχρωματισμός του συνθετικού αποβλήτου παρουσία γλυκόζης

Λόγω της χρονοβόρας διαδικασίας αποχρωματισμού του αποβλήτου, η ποσότητα των περιεχόμενων χρωμάτων μειώθηκε σε $C_{TOT}= 0.31$ g/L. Η βιολογική επεξεργασία υποβοηθήθηκε με περιοδική προσθήκη γλυκόζης (0.6 g/L), η οποία αύξησε την συγκέντρωση του οργανικού φορτίου σε $COD=600$ mg/L. Η συγκέντρωση του αζώτου στο απόβλητο ήταν $TN=40$ mg/L (αναλογία $N/C= 1:12$), τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TDS) ήταν 7 g/L και η αλατότητα=0.8% και η αγωγιμότητα=13 mS/cm. Ο αποχρωματισμός που επιτεύχθηκε ύστερα από 30 ημέρες βιολογικής επεξεργασίας του αποβλήτου με συγκέντρωση (διαλυμένης) βιομάζας 3 g/L, παριστάνεται στα **Διάγραμμα 3.9** και **3.10** και ήταν:

- 36% για το TO200 ($C_o=0.030$ g/L), 34% για το TBBHC ($C_o=0.026$ g/L) και 59% για το TBGGL ($C_o=0.058$ g/L)
- 54% για το BBS2G ($C_o=0.081$ g/L), 81% για το BB150 ($C_o=0.091$ g/L) και 93% για το BR150 ($C_o=0.029$ g/L)

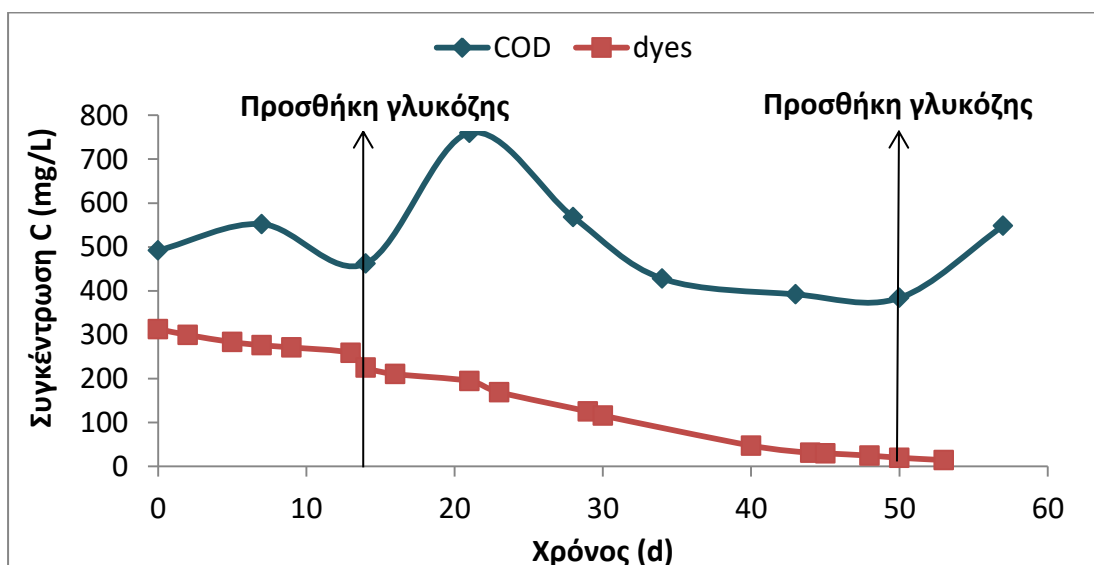


Διάγραμμα 3.9: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωμάτων *DIRECT* σε συνθετικό απόβλητο παρουσία γλυκόζης



Διάγραμμα 3.10: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωμάτων REACTIVE σε συνθετικό απόβλητο παρουσία γλυκόζης

Η μείωση της σύστασης του αποβλήτου σε χρώματα ($C_{TOT}=0.31$ g/L) και η ταυτόχρονη τροφοδοσία γλυκόζης αύξησαν την (διαλυμένη) βιομάζα και κατά επέκταση τα επίπεδα αποχρωματισμού του συγκριτικά με τον 2^ο ($C_{TOT}=0.15$ g/L) και τον 3^ο πειραματικό κύκλο ($C_{TOT}=1.50$ g/L). Έπειτα από 53 ημέρες βιολογικής επεξεργασίας, τα χρώματα Reactive μειώθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης, ενώ οι απομακρύνσεις των Direct χρωμάτων TO200, TBBHC και TBGGL ήταν 79%, 67% και 100% αντίστοιχα. Στο **Διάγραμμα 3.11** παρατίθεται η διακύμανση της συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου στο απόβλητο σε σχέση με την κατανάλωση των αζω-χρωμάτων σε αυτή τη χρονική περίοδο.



Διάγραμμα 3.11: Συσχέτιση κατανάλωσης οργανικού φορτίου και αζω-χρωμάτων

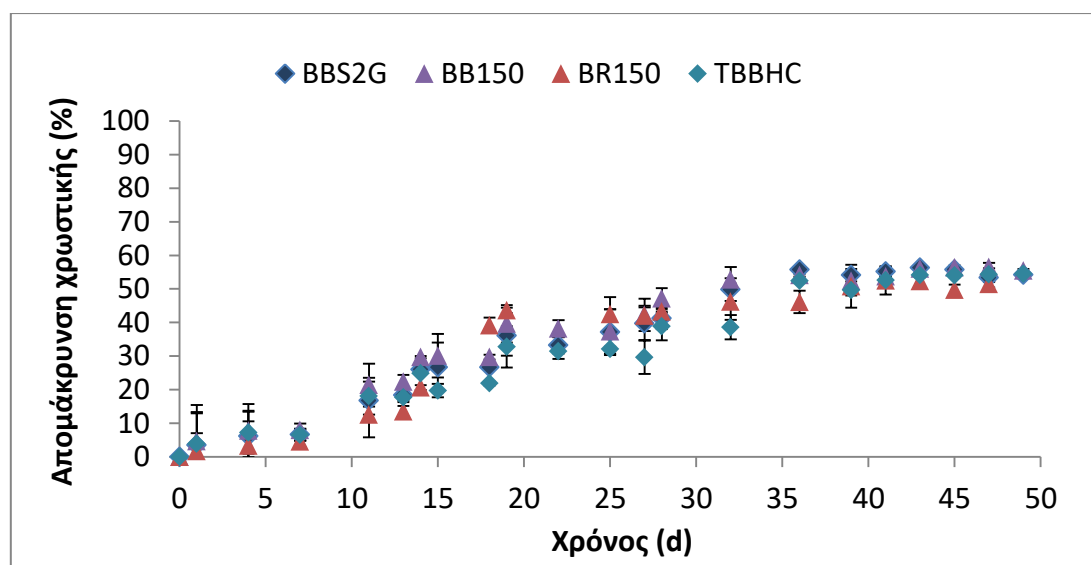
Πειραματικός κύκλος 5:

Αποχρωματισμός συνθετικού αποβλήτου παρουσία συν-υποστρωμάτων γλυκόζης, μαγιάς και πεπτόνης

Σε αυτό τον πειραματικό κύκλο η συγκέντρωση χρωμάτων στο απόβλητο αυξήθηκε σε $C_{TOT}=0.95$ g/L και το σύστημα λειτούργησε χωρίς ανακυκλοφορία του αποβλήτου. Η βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου (με TDS=9.5 g/L, αλατότητα=0.97%, αγωγιμότητα=15.5 mS/cm) έγινε παρουσία μεγαλύτερης ποσότητας γλυκόζης (1.4 g/L), σε συνδυασμό με μαγιά (1.4 g/L), πεπτόνη από κρέας (3.6 g/L) και πεπτόνη από καζεΐνη (3.6 g/L) σε αναλογία N/C= 1:7. Έτσι, οι οργανικές πηγές άνθρακα και αζώτου αυξήθηκαν σε συγκεντρώσεις COD=16000 mg/L και TN=2400 mg/L και τα ποσοστά αποχρωματισμού που επιτεύχθηκαν ύστερα από 30 ημέρες βιολογικής επεξεργασίας του αποβλήτου παριστάνονται στο **Διάγραμμα 3.12** και ήταν:

- 39% για το TBBHC ($C_o=0.049$ g/L),
- 44% για το BBS2G ($C_o=0.295$ g/L), 47% για το BB150 ($C_o=0.332$ g/L) και 43% για το BR150 ($C_o=0.116$ g/L),

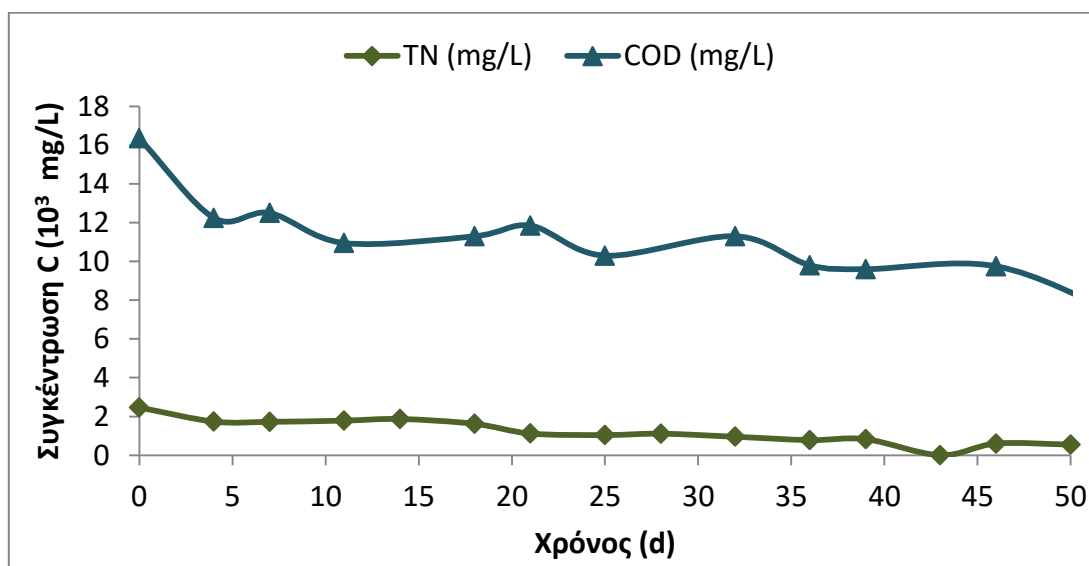
Όπως παρατηρείται, μετά την πάροδο 50 ημερών λειτουργίας του συστήματος ο αποχρωματισμός ξεπέρασε το 50%.



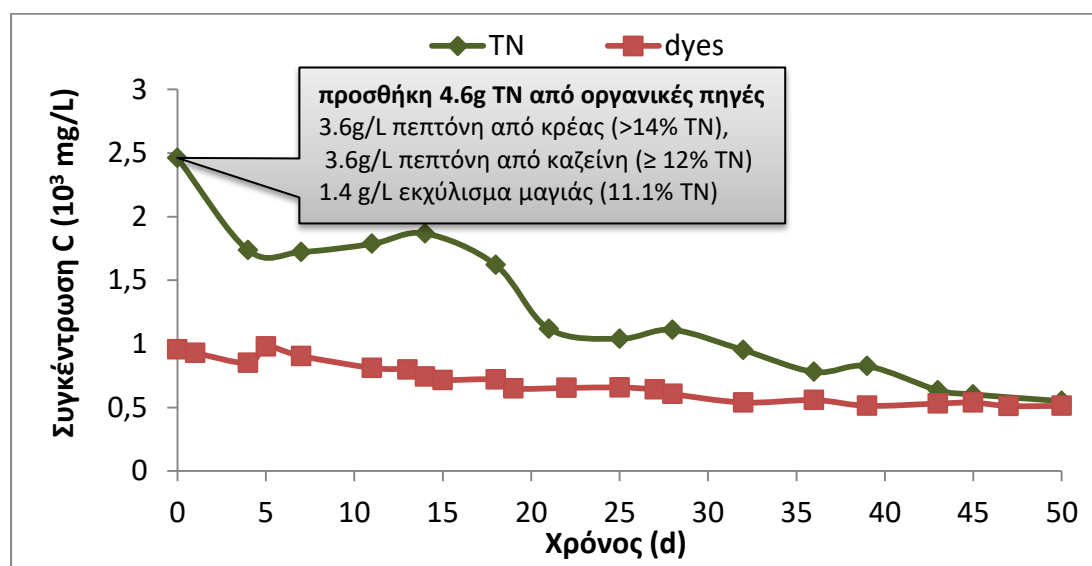
Διάγραμμα 3.12: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωμάτων σε συνθετικό απόβλητο παρουσία γλυκόζης, μαγιάς και πεπτόνης

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα χρώματα TO200 και TBGGL δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστούν φωτομετρικά, καθώς η προσθήκη μαγιάς και πεπτόνης προσέδωσε στο απόβλητο απόχρωση παρόμοια με εκείνη των συγκεκριμένων χρωμάτων, επηρεάζοντας τις τιμές της μετρούμενης απορρόφησης. Η μικροβιακή βιομάζα στο απόβλητο κατά αυτή τη χρονική περίοδο ήταν 9 g/L και οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις του άνθρακα και του αζώτου από την μικροβιακή δραστηριότητα

παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 3.13**. Όπως προκύπτει, η κατανάλωση του αζώτου στο απόβλητο ήταν 78% (από 2400 mg/L σε 535 mg/L) και η μείωση στο συνολικό οργανικό φορτίο ήταν 56% (μείωση COD από 16000 mg/L σε 7150 mg/L). Οι μικροοργανισμοί έδειξαν μεγαλύτερη προτίμηση στις οργανικές πηγές αζώτου συµμεταβολίζοντας παράλληλα τα αζω-χρώµατα (**Διάγραμμα 3.14**).



Διάγραμμα 3.13: Συσχέτιση κατανάλωσης οργανικών πηγών άνθρακα και αζώτου κατά τη βιολογική επεξεργασία



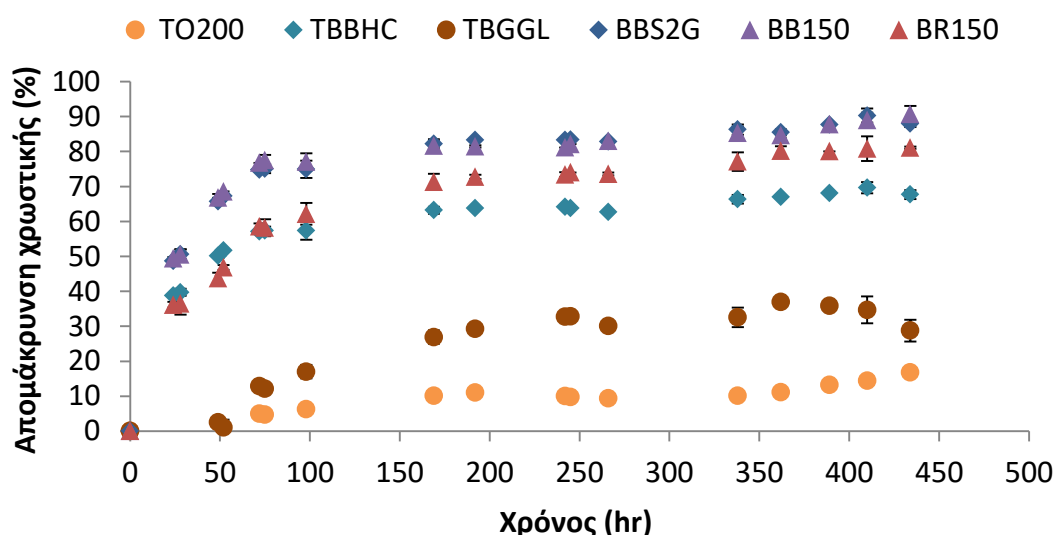
Διάγραμμα 3.14: Συσχέτιση κατανάλωσης ολικού αζώτου και αζω-χρωμάτων στο απόβλητο

Πειραματικός κύκλος 6:

Αποχρωματισμός συνθετικού αποβλήτου παρουσία μαγιάς και πεπτόνης

Σε αυτό τον πειραματικό κύκλο δοκιμάστηκε ο αποχρωματισμός του αποβλήτου με χαμηλότερη συγκέντρωση χρωμάτων στη σύστασή του ($C_{TOT}= 0.4 \text{ g/L}$), προσθέτοντας ως οργανικές πηγές αζώτου μαγιά (5 g/L) και πεπτόνη από κρέας (0.5 g/L). Η αρχική συγκέντρωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου παρέμεινε σε ίδια επίπεδα ($COD=16600 \text{ mg/L}$), ενώ η συγκέντρωση του αζώτου αυξήθηκε σε $TN=11500 \text{ mg/L}$ (σχεδόν πενταπλάσια). Η (διαλυμένη) βιομάζα στο απόβλητο κατά την διάρκεια του πειραματικού κύκλου ήταν 3 g/L . Σε διάστημα 18 ημερών (434 hr) λειτουργίας του συστήματος χωρίς ανακυκλοφορία, επιτεύχθηκαν οι απομακρύνσεις που παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 3.15** και ήταν:

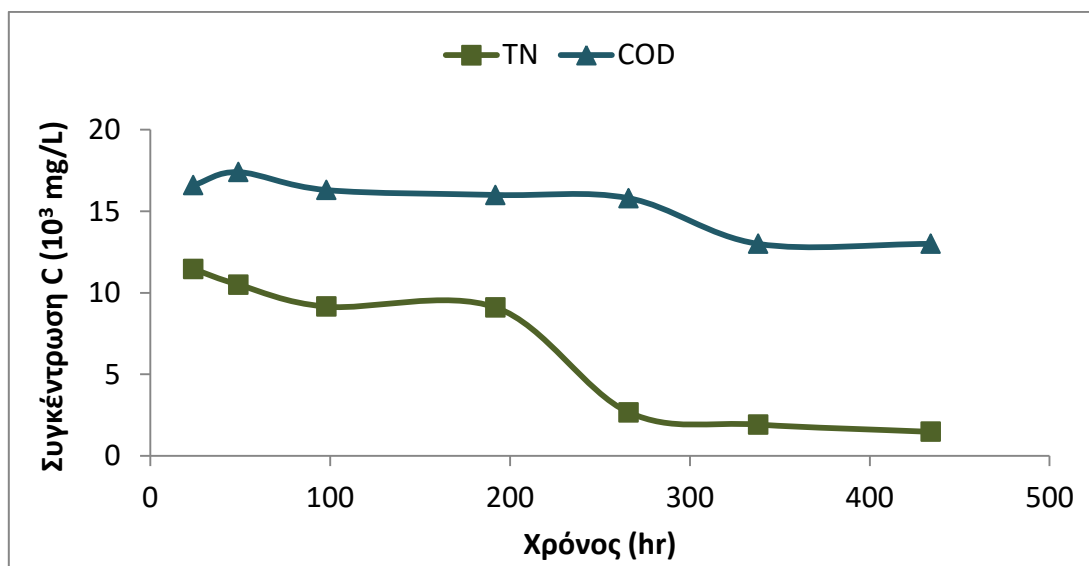
- 17% για το TO200 ($C_o=0.031 \text{ g/L}$), 68% για το TBBHC ($C_o=0.025 \text{ g/L}$), 29% για το TBGGL ($C_o=0.054 \text{ g/L}$) και
- 88% για το BBS2G ($C_o=0.125 \text{ g/L}$), 91% για το BB150 ($C_o=0.129 \text{ g/L}$) και 81% για το BR150 ($C_o=0.036 \text{ g/L}$),



Διάγραμμα 3.15: Ποσοστιαία απομάκρυνση χρωμάτων σε συνθετικό απόβλητο παρουσία μαγιάς και πεπτόνης

Επομένως παρουσία των συν-υποστρωμάτων μαγιάς και πεπτόνης, ο αποχρωματισμός που επιτεύχθηκε στο απόβλητο σε σύντομο χρονικό διάστημα ήταν αισθητά υψηλότερος (**Εικόνα 3.5**). Η κατανάλωση των πηγών άνθρακα και αζώτου σε αυτό το χρονικό διάστημα παριστάνεται στο **Διάγραμμα 3.16**. Όπως παρατηρείται, υπήρξε μόλις 22% μείωση του COD (από 16600 mg/L σε 13000 mg/L) και 87% μείωση του ολικού αζώτου (από 11500 mg/L σε 1475 mg/L), το οποίο παρουσίασε μια σταθερή μείωση τις πρώτες πέντε ημέρες (100 hr) βιολογικής

επεξεργασίας του αποβλήτου, που επιτεύχθηκε και το μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού του.



Διάγραμμα 3.16: Συσχέτιση κατανάλωσης οργανικών πηγών άνθρακα και αζώτου κατά τη βιολογική επεξεργασία

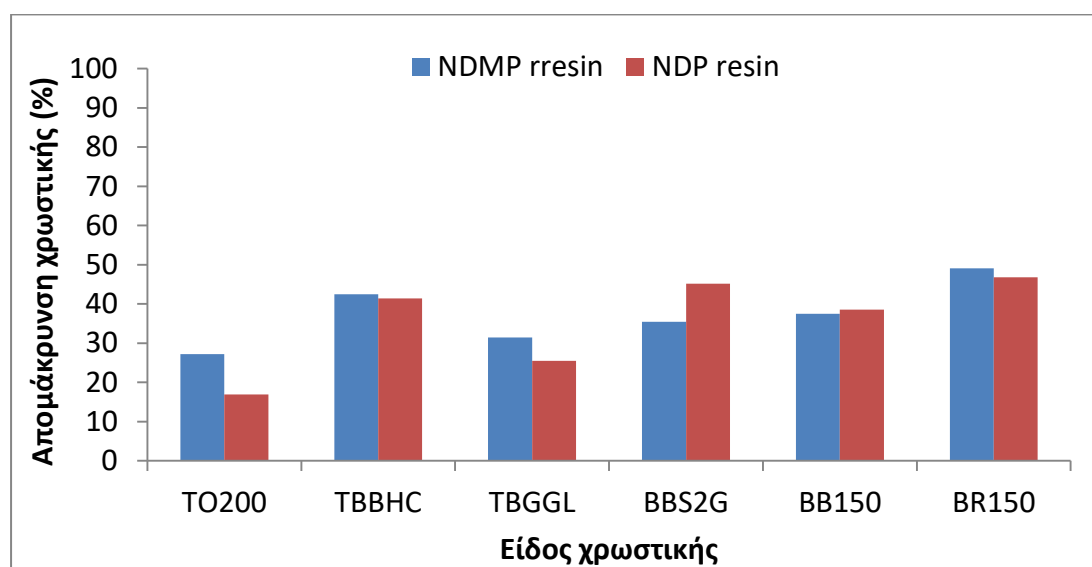


Εικόνα 3.5: Αποχρωματισμός βιολογικά επεξεργασμένου συνθετικού αποβλήτου

Η παρακολούθηση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του αποβλήτου κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας έδειξε αξιοσημείωτες μεταβολές όσον αφορά την τιμή του pH του αποβλήτου, η οποία ήταν συνεχώς αυξανόμενη (έως την τιμή 9). Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο σχηματισμό αρωματικών αμινών κατά την βιοδιάσπαση των αζω-ενώσεων. Οι αμίνες αποτελούν ασθενείς βάσεις, δηλαδή σε υδατικά διαλύματα διίστανται μερικώς και δίνουν OH^- (Saratale et al., 2011a). Κατά συνέπεια προκαλούν την αύξηση του pH του αποβλήτου. Για το λόγο αυτό γινόταν περιοδική ρύθμισή του στην τιμή 7, ωστόσο όπως έχει αποδειχθεί η μεταβολή του σε ένα εύρος μεταξύ 7 και 9.5 δεν επηρεάζει τη διαδικασία της βιοαποδόμησης (Saratale et al., 2011b).

3.3. Αποτελέσματα τεχνικής προσρόφησης

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η βιολογική επεξεργασία είχε περιορισμένη επίδραση στον αποχρωματισμό του αποβλήτου, η εφαρμογή μιας φυσικοχημικής μεθόδου όπως η προσρόφηση επελέγη για να ενισχύσει την απομάκρυνση των χρωμάτων από το βιολογικά επεξεργασμένο απόβλητο. Τα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν με τη χρήση των προσροφητικών ρητινών NDP και NDMP σε συγκεντρώσεις των 5 και 15 g/L, καθώς και οι ποσότητες των προσροφημένων χρωμάτων παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 3.17: Αποτελέσματα αποχρωματισμού βιολογικά επεξεργασμένου αποβλήτου μέσω προσρόφησης για $C_{ads}=5$ g/L

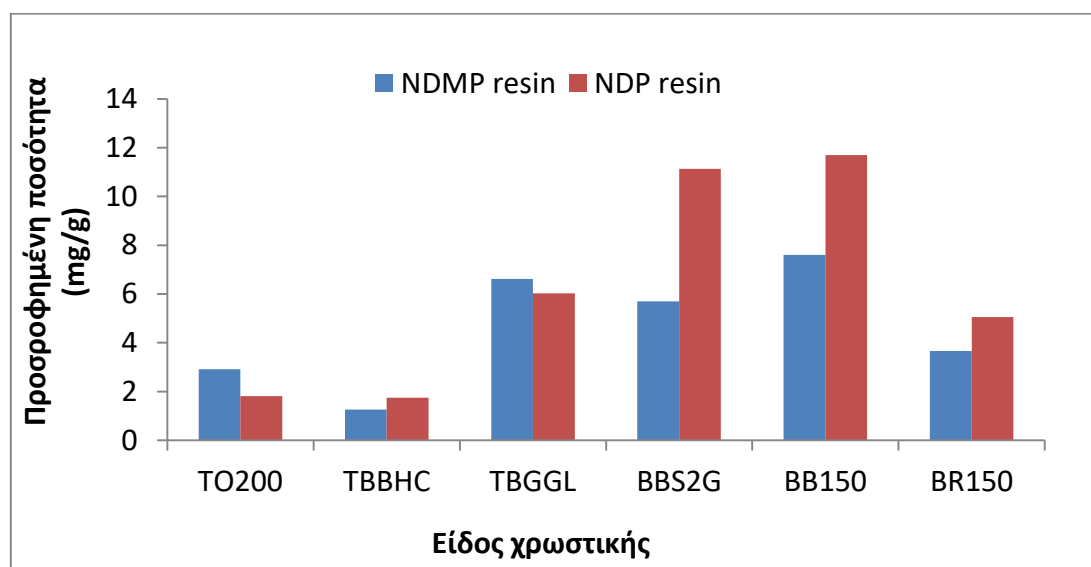
Η προσθήκη ποσότητας 5 g/L ρητινών στο βιολογικά επεξεργασμένο απόβλητο (με αρχικές συγκεντρώσεις χρωμάτων στο εύρος 0.02-0.1 g/L), προκάλεσε παρόμοια επίπεδα αποχρωματισμού για τα δύο προσροφητικά είδη, με ποσοστά 39-47% για τις NDP ρητίνες και 35-49% για τις NDMP ρητίνες **Διάγραμμα 3.17**. Συγκεκριμένα, οι απομακρύνσεις που επιτεύχθηκαν από τις NDP ρητίνες για κάθε χρώμα ήταν:

- 17% για το TO200 ($C_0=0.054$ g/L), 41% για το TBBHC ($C_0=0.021$ g/L) και 25% για το TBGGL ($C_0=0.118$ g/L)
- 45% για το BBS2G ($C_0=0.123$ g/L), 39% για το BB150 ($C_0=0.152$ g/L) και 47% για το BR150 ($C_0=0.054$ g/L),

Και από τις NDMP ρητίνες ήταν:

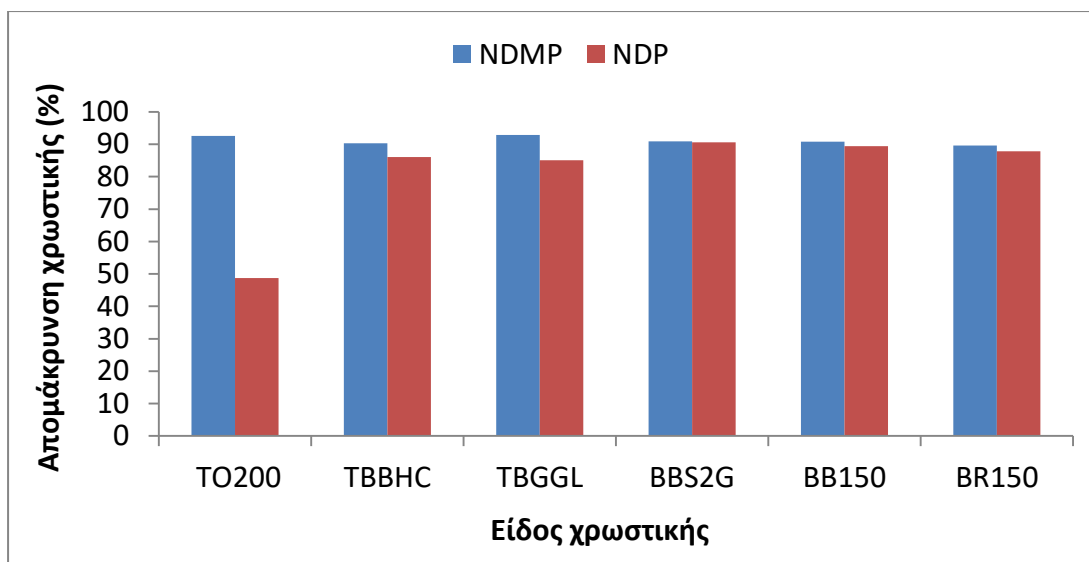
- 27% για το TO200, 42% για το TBBHC και 31% για το TBGGL
- 35% για το BBS2G, 37% για το BB150 και 49% για το BR150

Οι ποσότητες των προσροφημένων χρωμάτων στη δοσολογία αυτή παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 3.18** και οι τελικές συγκεντρώσεις των χρωμάτων στο απόβλητο μετά την επεξεργασία με NDP ρητίνες ήταν 0.012-0.093 g/L, ενώ μετά την επεξεργασία με NDMP ρητίνες ήταν 0.009-0.072 g/L. Η αντίστοιχη μεταβολή στο οργανικό φορτίο του αποβλήτου μετά την επεξεργασία ήταν 8% από τις NDP ρητίνες και 13% από τις NDMP ρητίνες, και η μείωση αζώτου ήταν αντίστοιχα 1% και 4%.



Διάγραμμα 3.18: Προσροφητική ικανότητα ρητινών κατά την ανάδευση του αποβλήτου στα 100 rpm για 1hr, 25 ° C, για Cads=5 g/L

Η εφαρμογή της ίδιας διαδικασίας (με προσθήκη 5 g/L ρητίνης) σε συνθετικό απόβλητο που δεν είχε υποβληθεί προηγουμένως σε βιολογική επεξεργασία, προκάλεσε αισθητά υψηλότερα επίπεδα αποχρωματισμού, με ποσοστά άνω του 90% με την χρήση NDMP ρητινών και 49-90% με την χρήση NDP ρητινών (**Διάγραμμα 3.19**).



Διάγραμμα 3.19: Αποτελέσματα αποχρωματισμού μη βιολογικά επεξεργασμένου αποβλήτου μέσω προσρόφησης για $C_{ads}=5$ g/L

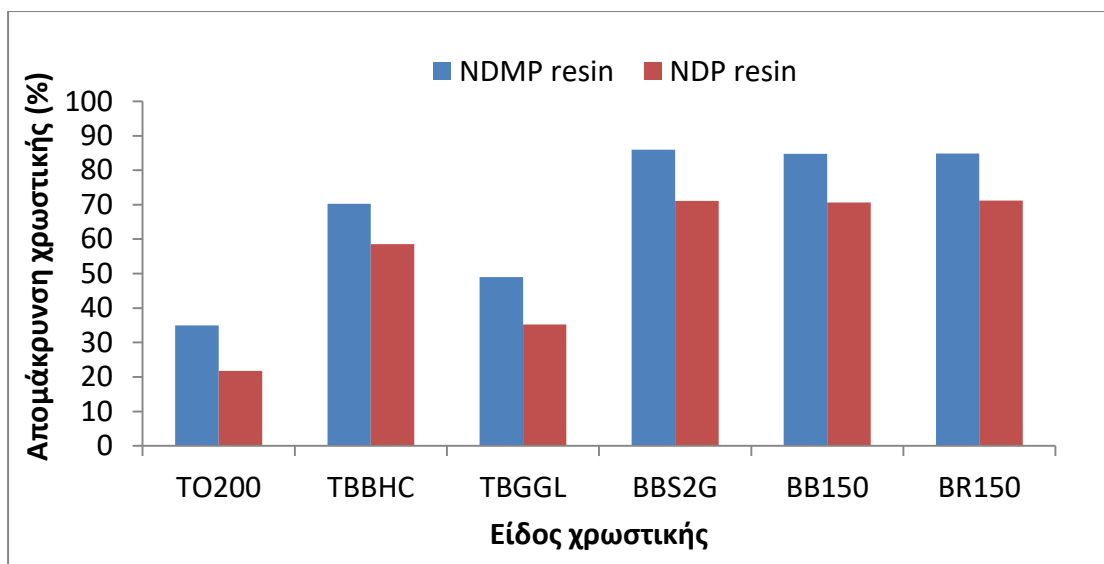
Αναλυτικότερα, οι απομακρύνσεις χρωμάτων που επιτεύχθηκαν από τις NDP ρητίνες ήταν:

- 49% για το TO200 ($C_o=0.095$ g/L), 86% για το TBBHC ($C_o=0.026$ g/L) και 85% για το TBGGL ($C_o=0.073$ g/L)
- 91% για το BBS2G ($C_o=0.045$ g/L), 89% για το BB150 ($C_o=0.167$ g/L) και 88% για το BR150 ($C_o=0.051$ g/L),

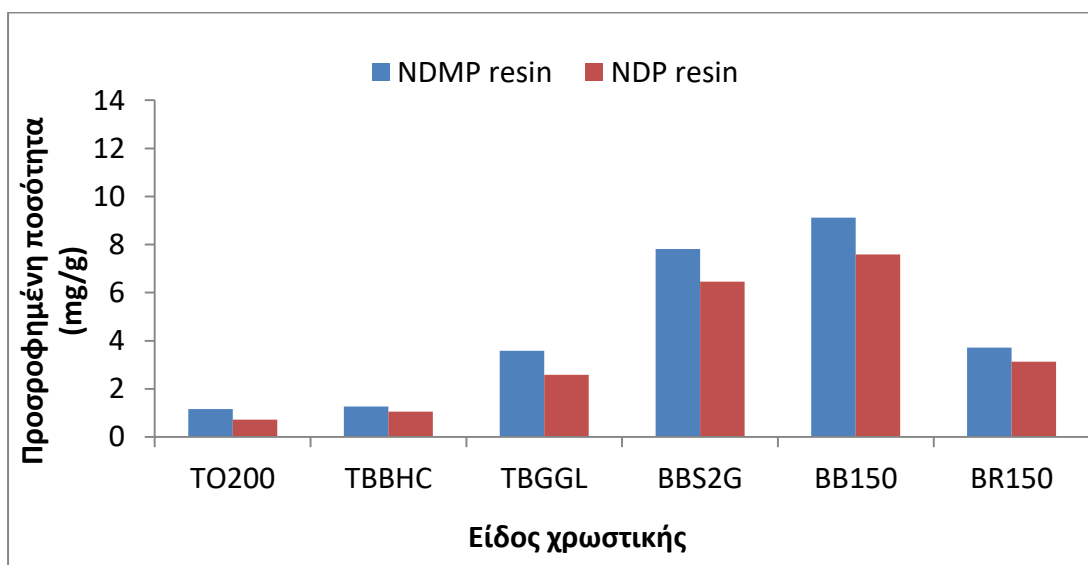
ενώ για υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις χρωμάτων στο απόβλητο οι NDMP ρητίνες προκάλεσαν ποσοστά αποχρωματισμού:

- 93% για το TO200 ($C_o=0.358$ g/L), 90% για το TBBHC ($C_o=0.155$ g/L) και 93% για το TBGGL ($C_o=0.290$ g/L)
- 91% για το BBS2G ($C_o=0.262$ g/L), 91% για το BB150 ($C_o=0.901$ g/L) και 90% για το BR150 ($C_o=0.228$ g/L).

Αυξάνοντας τη συγκέντρωση των προσροφητικών ρητινών στο βιολογικά επεξεργασμένο απόβλητο σε 15 g/L, οι απομακρύνσεις που επιτεύχθηκαν καθώς και η ικανότητα προσρόφησης για κάθε χρωστική παρουσιάζονται στα **Διαγράμματα 3.20 και 3.21.**



Διάγραμμα 3.20: Αποτελέσματα αποχρωματισμού βιολογικά επεξεργασμένου αποβλήτου μέσω προσρόφησης για $C_{ads}=15$ g/L



Διάγραμμα 3.21: Προσροφητική ικανότητα ρητινών κατά την ανάδευση του αποβλήτου στα 100 rpm για 1hr, 25 ° C, για $C_{ads}=15$ g/L

Τα ποσοστά αποχρωματισμού ήταν:

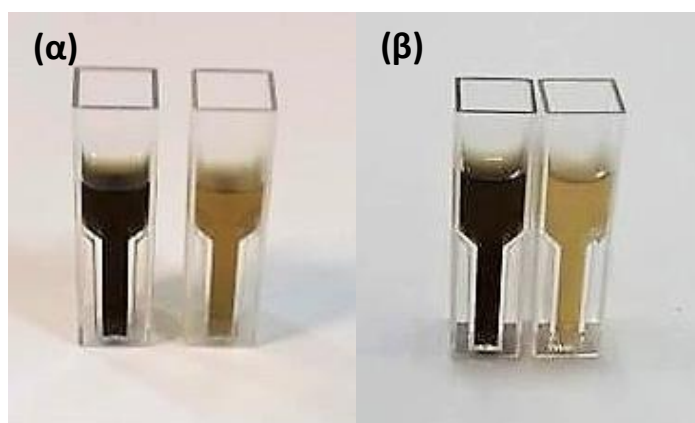
Για τις NDP ρητίνες:

- 22% για το TO200 ($C_0=0.050$ g/L), 59% για το TBBHC ($C_0=0.011$ g/L) και 35% για το TBGGL ($C_0=0.071$ g/L)
- 71% για το BBS2G ($C_0=0.039$ g/L), 71% για το BB150 ($C_0=0.047$ g/L) και 71% για το BR150 ($C_0=0.019$ g/L),

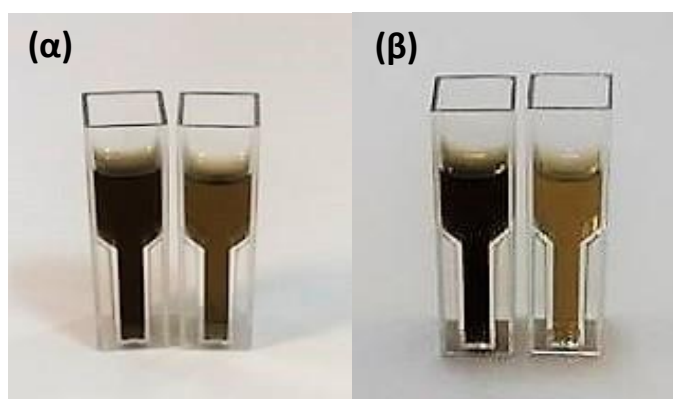
Και για τις NDMP ρητίνες:

- 35% για το TO200, 70% για το TBBHC και 49% για το TBGGL
- 86% για το BBS2G, 85% για το BB150 και 85% για το BR150.

Η μείωση του αζώτου στο απόβλητο από τα δύο είδη ρητινών ήταν αντίστοιχα 7 και 9%. Όπως παρατηρείται, αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ρητινών στο επεξεργαζόμενο απόβλητο οι απομακρύνσεις των χρωμάτων αυξήθηκαν σε ποσοστά 22-71% για τις NDP ρητίνες και 35-86% για τις NDMP ρητίνες. Οι τελικές συγκεντρώσεις τους στο απόβλητο μετά την επεξεργασία με NDP ρητίνες ήταν 0.011-0.047 g/L και μετά την επεξεργασία με NDMP ρητίνες ήταν 0.008-0.025 g/L. Το αποτέλεσμα αποχρωματισμού στο απόβλητο από τα δύο είδη ρητινών φαίνεται στις **Εικόνες 3.6 και 3.7**, οι οποίες επιβεβαιώνουν ότι το βέλτιστο αποτέλεσμα επετεύχθη με τη χρήση NDMP ρητινών σε συγκέντρωση 15 g/L.



Εικόνα 3.6: Αποχρωματισμός βιολογικά επεξεργασμένου συνθετικού αποβλήτου μέσω προσρόφησης σε NDMP ρητίνες, (α) για $C_{ads}=5$ g/L και για (β) $C_{ads}=15$ g/L



Εικόνα 3.7: Αποχρωματισμός βιολογικά επεξεργασμένου συνθετικού αποβλήτου μέσω προσρόφησης σε NDP ρητίνες, (α) για $C_{ads}=5$ g/L και για (β) $C_{ads}=15$ g/L

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σε γενικές γραμμές, η ποσοτικοποίηση των χρωμάτων σε ένα απόβλητο που περιέχει συνδυασμό χρωστικών παρουσιάζει δυσκολίες συγκριτικά με την εξέταση ενός χρώματος, καθώς τα χαρακτηριστικά του μίγματος μεταβάλλονται ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των χρωμάτων και τις αποχρώσεις τους σε αυτό, επομένως δεν παρουσιάζονται καλά οριζόμενες κορυφές στο ορατό φάσμα. Η μέτρηση της απορρόφησης του χρώματος σε ένα μόνο μήκος κύματος σίγουρα δεν μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την ένταση του χρώματος ενός πολύπλοκου αποβλήτου, συνεπώς πρέπει να γίνεται σε όλο το εύρος της ορατής περιοχής του φάσματος. Εκτός από την φασματοφωτομετρική μέθοδο, η εφαρμογή της μεθόδου ADMI (American Dye Manufacturer Institute), που αποτελεί μια κλίμακα μέτρησης της έντασης του χρώματος που δεν επηρεάζεται από την απόχρωσή του, θα μπορούσε να ορίσει με ακρίβεια τις ποσότητες των χρωστικών στο μίγμα (Kurade et al., 2017).

4.1. Χημική επεξεργασία

Όπως διαπιστώθηκε από τις εργαστηριακές δοκιμές, η χρήση του χλωριούχου πολυαλουμινίου (PAC) είχε το βέλτιστο κροκιδωτικό αποτέλεσμα συγκριτικά με τα υπόλοιπα αντιδραστήρια, παράγοντας ταυτόχρονα την μικρότερη ποσότητα καθιζάνοντος ιζήματος μετά την επεξεργασία. Το PAC έχει την ικανότητά να αποδίδει ταχύτερη κροκίδωση και σταθερά συσσωματώματα, επιδρώντας σε μικρότερο βαθμό στο pH του διαλύματος. Επίσης, εξαιτίας του μεγαλύτερου φορτίου που φέρει, μπορεί να αποδώσει υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης συγκριτικά με τα απλά (μη-πολυμερισμένα) μεταλλικά άλατα, σε μια ευρύτερη περιοχή θερμοκρασίας και pH (7-10) (Verma et al., 2012). Ο αποχρωματισμός που επιτεύχθηκε στο απόβλητο ήταν άνω του 70 %, με μικρές αποκλίσεις ανάμεσα στις διαφορετικές περιεχόμενες χρωστικές. Υψηλότερες αποδόσεις απομάκρυνσης σημείωσαν τα Direct χρώματα, γεγονός που αποδίδεται στη χαμηλότερη διαλυτότητα που παρουσιάζουν (TO200: 15 g/L, TBBHC: 10 g/L, TBGGL: 36 g/L) σε σχέση με τα χρώματα Reactive (100 g/L). Η αύξηση της διαλυτότητας και της συγκέντρωσης των χρωστικών στο ρευστό είναι παράγοντες που επιβραδύνουν τη διαδικασία κροκίδωσης (Bouyakoub et al., 2009, Zahrim et al., 2010).

Δεδομένου ότι οι περισσότερες βιομηχανικές χρωστικές είναι ανιονικές, πολλές μελέτες που έχουν ασχοληθεί με την απομόνωσή τους από τα βιομηχανικά λύματα με χημικές μεθόδους, έχουν επικεντρωθεί στη χρήση κατιονικών πολυμερών όπως το PAC έναντι άλλων ανιονικών και μη ιονικών αντιδραστηρίων. Η συνδυασμένη χρήση του (σε συγκέντρωση 0.1 mg/L) με πολυακρυλαμίδιο, σε συνθετικό διάλυμα με pH 8.5 και 500 mg/L δραστικών, όξινων και απλών χρωστικών, έχει αποδώσει ανάλογα ποσοστά αποχρωματισμού της τάξης του 80% (ύστερα από ανάμιξη στα 80-85 rpm και ακολούθως στα 30-35 rpm για 20 min) (Sanghi et al.,

2006). Όσον αφορά την εφαρμογή του σε πραγματικό βιομηχανικό απόβλητο (με pH 7.5), ποσοστά αποχρωματισμού της τάξης του 75% έχουν αναφερθεί με τη συνδυασμένη εφαρμογή του σε συγκέντρωση 800 mg/L με πολυακρυλαμίδιο (Tun et al., 2007).

4.2. Βιολογική επεξεργασία

Βασικός στόχος της βιολογικής επεξεργασίας ήταν η αερόβια αποδόμηση των χρωστικών ενώσεων στο συνθετικό απόβλητο, στοχεύοντας στον αποχρωματισμό και στη μείωση του οργανικού του φορτίου. Για το σκοπό αυτό απομονώθηκαν μικτοί μικροβιακοί πληθυσμοί από διαφορετικά περιβάλλοντα, προκειμένου να εξεταστούν ως προς την ικανότητά τους να παράγουν ένζυμα που καταναλώνουν τα χρώματα αυτά υπό αερόβιες συνθήκες. Η κοινότητα που συλλέχθηκε από τις βιομηχανικές εκροές εργοστασίου κλωστοϋφαντουργίας παρουσίασε μεγαλύτερη ικανότητα αποχρωματισμού του αποβλήτου και επιλέχθηκε για να εμβολιαστεί στον αντιδραστήρα MBBR.

Σε γενικές γραμμές, ο αποχρωματισμός των αζω-χρωμάτων από μικτές καλλιέργειες ή μεμονωμένα στελέχη απαιτεί την παρουσία πολύπλοκων οργανικών πηγών, όπως μαγιά (yeast extract), πεπτόνες ή συνδυασμό σύνθετων οργανικών πηγών και υδατανθράκων που χρησιμοποιούνται ως συν-υποστρώματα ανάπτυξης των μικροοργανισμών υποβοηθώντας τον μεταβολισμό των ξενοβιοτικών ενώσεων (χρωστικές) (Saratale et al., 2011a). Κατά την έκθεση των μικροοργανισμών σε πολλές οργανικές πηγές, ο καταβολισμός των διαφορετικών υποστρωμάτων γίνεται είτε ταυτόχρονα είτε διαδοχικά (διαυξική ανάπτυξη): Τα συμπληρωματικά συστατικά που καλύπτουν διαφορετικές ανάγκες των μικροοργανισμών καταναλώνονται ταυτόχρονα, ενώ για τα ανταγωνιστικά υποστρώματα που ικανοποιούν τις ίδιες ανάγκες των μικροοργανισμών, συνήθως παρατηρείται προτίμηση σε ένα είδος (π.χ. γλυκόζη). Αυτό μπορεί να καταστείλει την επαγωγή ενζύμων και μεταφορέων για το μεταβολισμό εναλλακτικών πηγών ενέργειας όπως είναι οι χρωστικές (Meerbergen et al., 2018), οδηγώντας σε αναστολή του μεταβολισμού τους με καταστολή από τον καταβολίτη (π.χ. τον άνθρακα). Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της συνύπαρξης διαφορετικών υποστρωμάτων στη συμπεριφορά των μικροοργανισμών, πραγματοποιήθηκαν πειραματικοί κύκλοι βιολογικής επεξεργασίας, χρησιμοποιώντας αρχικά τα αζω-χρώματα ως μόνη πηγή άνθρακα και αζώτου, ακολούθως την γλυκόζη ως συμπληρωματική πηγή άνθρακα και τέλος τον συνδυασμό μαγιάς και πεπτόνης με αζω-χρώματα παρουσία και απουσία γλυκόζης.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η μικροβιακή κοινότητα παρουσίασε γενικά προτίμηση στα τροφοδοτούμενα συν-υποστρώματα έναντι των χρωστικών ενώσεων, χωρίς ωστόσο να καταστείλει το μεταβολισμό τους. Ο καταβολισμός της γλυκόζης (COD=600 mg/L) σε συνδυασμό με τα αζω-χρώματα (TN=40 mg/L) ενίσχυσε την

βιολογική επεξεργασία αυξάνοντας τα ποσοστά αποχρωματισμού. Ωστόσο κατά την παρουσία υψηλότερης ποσότητας γλυκόζης (COD=16000 mg/L) σε συνδυασμό με μαγιά, πεπτόνες και αζω-χρώματα ως οργανικές πηγές αζώτου (TN=2400 mg/L), σε αναλογία N/C= 1:7, η βιολογική επεξεργασία των αζω-χρωμάτων δεν παρουσίασε κάποια βελτίωση και τα ποσοστά αποχρωματισμού παρέμειναν σε παρόμοια επίπεδα, αποδεικνύοντας τη μερική βιοαποδόμηση του αποβλήτου. Τα υψηλά ποσοστά κατανάλωσης του οργανικού άνθρακα και του αζώτου κατά τη χρονική αυτή περίοδο αποδίδονται κυρίως στο μεταβολισμό των συν-υποστρωμάτων παρά των χρωστικών. Η λειτουργία του συστήματος επεξεργασίας χωρίς ανακυκλοφορία του αποβλήτου αποτέλεσε έναν σημαντικό ανασταλτικό παράγοντα για την ανάπτυξη βιοφίλμ πάνω στο πληρωτικό υλικό και τη διαδικασία της βιοαποδόμησης. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του αζώτου στο απόβλητο με την προσθήκη μαγιάς και πεπτόνης (TN= 11500 mg/L), και διατηρώντας τη συγκέντρωση οργανικού φορτίου σε ίδια επίπεδα (COD=16000 mg/L), επιτεύχθηκε υψηλότερος αποχρωματισμός, το μεγαλύτερο ποσοστό του οποίου σημειώθηκε κατά τις πρώτες πέντε ημέρες επαφής του αποβλήτου με την μικροβιακή κοινότητα. Το γεγονός αυτό αποδίδεται μεταξύ άλλων στην προσρόφηση σημαντικού μέρους των χρωστικών στους σχηματιζόμενους θρόμβους βιομάζας που δημιουργούνται στον όγκο του υγρού κατά την ανάπτυξη του βιοφίλμ (Rodrigues, Madeira, & Boaventura, 2014).

Όπως παρατηρήθηκε, τα χρώματα Reactive απομακρύνθηκαν σε μεγαλύτερο ποσοστό έναντι των Direct χρωμάτων, ωστόσο η βιολογική επεξεργασία τους υπό αερόβιες συνθήκες δεν απέδωσε ικανοποιητικά επίπεδα αποχρωματισμού, κάτι που αναμενόταν λόγω της ανθεκτικής φύσης των αζω-χρωμάτων (Dellamatrice et al., 2017). Η πολύπλοκη δομή τους εξαιτίας του μεγάλου αριθμού δεσμών N-N και N-C που φέρουν στο μόριό τους, ενισχύει την ανθεκτικότητά τους στη βιοδιάσπαση (Krishnan et al., 2017). Την ίδια στιγμή, η συνύπαρξη στο απόβλητο διαφορετικών μορίων, ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να δημιουργήσει τοξικές συνθήκες για τους μικροοργανισμούς επιβραδύνοντας τη δράση τους (Saratale et al., 2011b; Sponza & İsik, 2004).

Υπό την παρουσία οξυγόνου η βιολογική επεξεργασία των αζω-χρωμάτων συνήθως έχει χαμηλή απόδοση, δεδομένου ότι το οξυγόνο αποτελεί ισχυρότερο δέκτη ηλεκτρονίων έναντι των αζω-χρωμάτων (Singh, Singh, & Singh, 2015). Έτσι, ενώ η διάσπαση των περισσότερων αζω-χρωμάτων παρουσία οξυγόνου σε συμβατικά συστήματα επεξεργασίας καθίσταται ανέφικτη, μπορεί να επιτευχθεί υπό αναερόβιες συνθήκες οδηγώντας στο σχηματισμό αρωματικών αμινών που μπορούν να αποδομηθούν περαιτέρω παρουσία οξυγόνου. Για το λόγο αυτό, οι μελέτες που έχουν ως αντικείμενο τον αποχρωματισμό βιομηχανικών λυμάτων με αζω-χρώματα, ακολουθούν συνήθως ένα εναλλασσόμενο αναερόβιο/αερόβιο διάγραμμα ροής, και επικεντρώνονται συνήθως στην απομάκρυνση ενός συγκεκριμένου χρώματος. Έτσι, η απομάκρυνση του χρώματος επιτυγχάνεται κυρίως υπό αναερόβιες συνθήκες, ενώ το οργανικό φορτίο του αποβλήτου

μειώνεται με περαιτέρω αερόβια επεξεργασία (Sponza & Işık, 2004; Yas & Kitis, 2008). Αναφορικά, η αερόβια βιολογική επεξεργασία προσομοιωμένου αποβλήτου σε σύστημα SBR υπό σταθερή θερμοκρασία (25 °C) έχει αποδώσει εξίσου χαμηλά ποσοστά βιοαποδόμησης, με ποσοστό αποχρωματισμού 51%, μείωση του COD κατά 20-24% και μείωση του TN κατά 16-21%, σε διάρκεια πέντε ημερών (Rodrigues et al., 2014). Ποσοστά αποχρωματισμού της τάξης του 38 έως 62 % ενός Direct χρώματος έχουν επίσης αναφερθεί ύστερα από 24 ώρες αερόβιας επεξεργασίας του σε σύστημα SBR, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με περιοδική προσθήκη γλυκόζης και θειικού αμμωνίου (Khouni et al., 2012). Όσον αφορά την απομάκρυνση πέντε διαφορετικών αζω-χρωμάτων συγκέντρωσης 40 mg/L από συνθετικό διάλυμα παρουσία μαγιάς, έχουν αναφερθεί ποσοστά αποχρωματισμού της τάξης του 95%-100%. Ωστόσο σε υψηλότερες συγκεντρώσεις των αντίστοιχων χρωμάτων (100 mg/L), η απόδοση αποχρωματισμού μειώνεται σε ποσοστά 69%, 73%, 86% και σχεδόν 100% (Khehra et al., 2005).

4.3. Τεχνική προσρόφησης

Όσον αφορά τη διαδικασία προσρόφησης που εφαρμόστηκε στο βιολογικά επεξεργασμένο απόβλητο, ο αποχρωματισμός που επιτεύχθηκε και με τα δύο είδη ρητινών ήταν ικανοποιητικός, ωστόσο το αποτέλεσμα αποχρωματισμού με τη χρήση μαγνητικής ρητίνης (NDMP) ήταν καλύτερο. Η NDP ρητίνη αποτελεί έναν ασθενώς βασικό εναλλάκτη ανιόντων (λόγω της τριτοταγούς αμίνης) που μπορεί να απορροφήσει μόνο ισχυρά μεταλλικά οξέα (HCl, H₂SO₄, HNO₃) με πρακτικά μηδενική ικανότητα ανταλλαγής ασθενών οξέων (όπως τα οργανικά οξέα). Αντίθετα η NDMP ρητίνη αποτελεί έναν ισχυρά βασικό εναλλάκτη ανιόντων (λόγω της τεταρτοταγούς αμίνης) που μπορεί να ανταλλάξει όλα τα ανιόντα.

Όπως διαπιστώθηκε, η προσροφητική ικανότητα του μέσου καθορίζεται από την επιλεγόμενη δόση του (αυξάνοντας την επιφάνεια του προσροφητή αυξάνονται οι διαθέσιμες θέσεις συγκράτησης προσροφούμενων ουσιών) (Yagub et al., 2014). Έτσι με την αύξηση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας ρητινών στο επεξεργαζόμενο απόβλητο επιτεύχθηκε υψηλότερος διαχωρισμός. Η ποσότητα των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση αποτελεί έναν ακόμα περιοριστικό παράγοντα στη διαδικασία προσρόφησης. Τα χαμηλότερα ποσοστά αποχρωματισμού που επιτεύχθηκαν στο βιολογικά επεξεργασμένο απόβλητο συγκριτικά με τον αποχρωματισμό του ίδιου αποβλήτου χωρίς βιολογική προεπεξεργασία, αποδεικνύουν ότι η παρουσία πολλών διαφορετικών ενώσεων στο απόβλητο που προέρχονται είτε από την τροφοδοσία οργανικών πηγών, είτε από τα παραπροϊόντα της βιολογικής αποδόμησης αναστέλλουν τη διαδικασία προσρόφησης. Ενώσεις με χαμηλότερο μοριακό βάρος από τις χρωστικές δύνανται να προσροφηθούν ταχύτερα από το προσροφητικό μέσο (ρητίνες), προκαλώντας τον κορεσμό των διαθέσιμων ενεργών θέσεων συγκράτησης (Khaled et al., 2009).

Επομένως, η συνύπαρξη διαφορετικών μορίων στο απόβλητο επηρεάζει τις αναπτυσσόμενες ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ τους και με την πορώδη επιφάνεια. (Zhang et al., 2006).

Παρά τα διάφορα πλεονεκτήματα που παρέχει η χρήση προσροφητικών ρητινών ανταλλαγής ιόντων, η βιβλιογραφία που διατίθεται σχετικά με την ικανότητα τους να δεσμεύουν υδατοδιαλυτές βαφές από διαλύματα είναι περιορισμένη. Η ικανότητα διαχωρισμού τριών ανιονικών χρωστικών συγκέντρωσης 200 mg/L από υδατικό διάλυμα έχει εξεταστεί με τη χρήση μαγνητικών αμίνο/ Fe_3O_4 -ρητινών (σε συγκέντρωση άνω 4.0 g/L) στους 25 ± 0.5 °C, μετά από ανάδευση στα 160 rpm για 12 h. Η ικανότητα προσρόφησης των τριών χρωστικών ήταν αντίστοιχα 101.0 mg/g, 222.2 mg/g και 99.4 mg/g προσροφητή και η ποσοστιαία απομάκρυνσή τους από το απόβλητο ήταν 72-99% (W. Song et al., 2016). Παρά το γεγονός ότι οι NDP και οι NDMP ρητίνες σημείωσαν αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης των χρωμάτων από το απόβλητο (με μικρότερη ωστόσο προσροφητική ικανότητα), η απόδοση της διεργασίας μπορεί να μεγιστοποιηθεί ρυθμίζοντας το υψηλό pH του αποβλήτου (κοντά στο 9) μετά τη βιολογική επεξεργασία σε ουδέτερες τιμές. Η υψηλή τιμή του pH επηρεάζει το βαθμό ιονισμού του προσροφούμενου μορίου λόγω της αυξανόμενης επικράτησης ιόντων OH^- έναντι των ανιονικών ιόντων των χρωμάτων, μεταβάλλοντας τις επιφανειακές ιδιότητες του προσροφητικού μέσου (Yagub et al., 2014).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Ανάμεσα στις διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας κλωστοϋφαντουργικών εκκρών, η χημική επεξεργασία με κροκίδωση αντιπροσωπεύει μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδο που βρίσκει εφαρμογή σε μικρές και μεγάλες βιομηχανίες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν καθώς και προηγούμενες μελέτες, τα προ-υδρολυμένα μεταλλικά άλατα όπως το PAC προτιμούνται έναντι των κοινών μεταλλικών αλάτων, λόγω της υψηλής ικανότητας αποχρωματισμού του αποβλήτου με την κατανάλωση μικρότερης ποσότητας αντιδραστηρίου, σε συνδυασμό με τον σχηματισμό λιγότερων επικαθήσεων μετά την επεξεργασία.

Το κύριο πλεονέκτημα της επεξεργασίας με κροκίδωση είναι ότι ο αποχρωματισμός του αποβλήτου προκαλείται από τον διαχωρισμό των χρωστικών από την υγρή φάση, και όχι από την μερική αποδόμησή τους που θα μπορούσε να προκαλέσει το σχηματισμό δυνητικά τοξικών αρωματικών ενώσεων. Οι βασικές παράμετροι που διέπουν τη διεργασία είναι η επιλογή κροκιδωτικού μέσου (ή/και και των βοηθητικών χημικών), ο καθορισμός της δοσολογίας του και το pH του επεξεργαζόμενου ρευστού. Ωστόσο η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η ταχύτητα και ο χρόνος ανάμιξης του αποβλήτου, καθώς και ο χρόνος καθίζησης των αιωρούμενων στερεών θεωρούνται εξίσου σημαντικές λειτουργικές παράμετροι για την αποτελεσματικότητα του αποχρωματισμού (Verma et al., 2012). Σημαντικό μειονέκτημα της διεργασίας κροκίδωσης είναι η διαχείριση του παραγόμενου ιζήματος μετά την επεξεργασία (Verma et al., 2012). Η κατάλληλη επιλογή κροκιδωτικού μέσου και η βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων μπορεί να περιορίσει τον όγκο του. Ωστόσο η εναπόθεσή του καθίσταται ανέφικτη λόγω της έλλειψης χώρων υγειονομικής ταφής, και ως εκ τούτου, η ανακύκλωσή του με την χρήση του ως οικοδομικό υλικό (Balasubramanian et al., 2006), βελτιωτικό εδάφους (Islam et al., 2009) ή καύσιμο (Van der Bruggen et al., 2005), αποτελεί την μόνη βιώσιμη λύση.

Όσον αφορά τη χρήση μικροβιακής κοινότητας για τη βιολογική αποκατάσταση κλωστοϋφαντουργικών εκκρών, η αποτελεσματικότητα της μεθόδου καθορίζεται από την προσαρμογή και τη δραστηριότητα των επιλεγμένων μικροοργανισμών στο περιβάλλον του αποβλήτου, παρουσία κατάλληλων συν-υποστρωμάτων που θα ενισχύσουν τη διαδικασία βιοαποδόμησης. Λίγοι μικροοργανισμοί είναι ικανοί να μεταβολίζουν τα αζω-χρώματα υπό αερόβιες συνθήκες. Ένας μεγάλος αριθμός αζω-χρωμάτων μπορεί να αποχρωματιστεί υπό αναερόβιες συνθήκες, ενώ την ίδια στιγμή παρουσιάζει αμεταβλητότητα στην αερόβια επεξεργασία. Για το λόγο αυτό, οι περισσότερες μελέτες έχουν υποδείξει την αναγωγική διάσπαση του αζω-δεσμού ως πρωταρχικό βήμα για την αποδόμησή του και την εξασθένιση του χρώματος. Ωστόσο αυτό οδηγεί ακολούθως στο

σχηματισμό άχρωμων αλλά επικίνδυνων αρωματικών ενώσεων, που απαιτούν αερόβιες συνθήκες για να διασπαστούν (Singh et al., 2015). Συνεπώς, η εναλλαγή αναερόβιων και αερόβιων συνθηκών κρίνεται ως βέλτιστη λύση για την επεξεργασία τέτοιου είδους εκροών με βιολογικές μεθόδους. Αδιαμφισβήτητα, η επίτευξη του βέλτιστου αποχρωματισμού μέσω της πλήρους ανοργανοποίησης των πολύπλοκων ενώσεων των χρωστικών και των ανυποχώρητων μεταβολικών τους προϊόντων αποτελεί μία πρόκληση. Η ανάπτυξη γενετικά τροποποιημένων μικροοργανισμών θα μπορούσε να ενισχύσει τη διαδικασία σε επίπεδα που συνήθως δεν επιτυγχάνονται από φυσιολογικά βακτηριακά στελέχη (Vikrant et al., 2018).

Η ικανότητα αποχρωματισμού του αποβλήτου θα μπορούσε επίσης να ενισχυθεί προσθέτοντας ένα στάδιο προσρόφησης των τοξικών ενώσεων σε προσροφητικά μέσα. Οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν την αλληλεπίδραση των χρωστικών ενώσεων με την προσροφητική επιφάνεια είναι η μοριακή δομή της χρωστικής και η κατανομή και η πυκνότητα του ηλεκτρικού της φορτίου (Chen & Yien Ting, 2015), οι συνθήκες pH και θερμοκρασίας του αποβλήτου, καθώς και η κατανομή και το μέγεθος των πόρων του προσροφητή (Gurta & Suhas, 2009). Τα προσροφητικά μέσα έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία στην απομάκρυνση ευρείας ποικιλίας ρυπογόνων στοιχείων, ωστόσο η χρήση τους μπορεί μερικές φορές να περιοριστεί για οικονομικούς λόγους. Η διαδικασία ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησής τους θεωρείται δαπανηρή και περιλαμβάνει απώλειες του προσροφητή και μειωμένη αποτελεσματικότητα. Η χρήση προσροφητικών μέσων φυσικής προέλευσης, που προέρχονται είτε από φυτικές (όπως το άμυλο, οι τανίνες, το αραβικό κόμμι, κόμμι γκουάρ), είτε από ζωικές πηγές (όπως η χιτίνη που προέρχεται από το δομικό στοιχείο του εξωσκελετού των καρκινοειδών), θα μπορούσε να αποδειχθεί πολλά υποσχόμενη, αναλογίζοντας ορισμένες από τις ιδιότητές τους όπως είναι η μη τοξικότητα και η βιο-διασπασιμότητα (Verma et al., 2012). Ιδιαίτερα, η χρήση τους σε ένα πρώιμο στάδιο επεξεργασίας του αποβλήτου θα μπορούσε να ενισχύσει μια ενδεχόμενη μετέπειτα βιολογική επεξεργασία, καθώς η υπολειμματική ποσότητα του προσροφητή στο απόβλητο μπορεί να ενεργήσει ως θρεπτικό μέσο για τους μικροοργανισμούς. Ωστόσο, η μέχρι σήμερα εφαρμογή τους σε υγρά απόβλητα είναι πολύ περιορισμένη.

Η εύρεση μίας οικονομικά και τεχνικά βιώσιμης μεθόδου για τον αποχρωματισμό ενός βιομηχανικού αποβλήτου που περιέχει ποικιλία χρωστικών και άλλων χημικών ενώσεων θεωρείται πρακτικά αδύνατη. Ο συνδυασμός διαφορετικών τεχνικών βάσει των ποιοτικών χαρακτηριστικών του αποβλήτου, μεταξύ των οποίων είναι το pH, η περιεκτικότητά του σε χρωστικές ύλες, βαρέα μέταλλα, οργανικό φορτίο κλπ. μπορεί να επιφέρει ικανοποιητικά ποσοστά αποχρωματισμού. Πέραν αυτού, απαιτούνται στρατηγικές για την ελαχιστοποίηση των επικίνδυνων χρωστικών και των άλλων χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες σχεδιάζοντας πιο φιλικά προς το περιβάλλον υλικά.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ahluwalia, S.S., Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresour. Technol.* 98, 2243–2257.

Ahmad, A., Mohd-Setapar, S.H., Chuong, C.S., Khatoon, A., Wani, W.A., Kumar, R., Rafatullah, M. (2015). Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Adv.* 5 (39), 30801–30818.

APHA/WEF/AWWA. (1989). Standar methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association*, 25 Ed., 1–101, Washington DC: Centennial. <https://doi.org/ISBN 9780875532356>

Babuponnusami, A., Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 557-572.

Balasubramanian, J., Sabumon, P. C., Lazar, J. U., & Ilangovan, R. (2006). Reuse of textile effluent treatment plant sludge in building materials. *Waste Management*, 26 (1), 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.01.011>

Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., & Marchant, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresource Technology*, 58 (3), 217–227. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00113-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00113-7)

Bouyakoub, A.Z., Kacha, S., Lartiges, B.S., Bellebia, S., Derriche, Z. (2009). Treatment of reactive dye solutions by physicochemical combined process. *Desalination and Water Treatment* 12 (1-3), 202-209.

Brüschweiler, B. J., & Merlot, C. (2017). Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 88, 214–226. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.06.012>

Chander, M., Arora, DS. (2007). Evaluation of some white rot fungi for their potential to decolorize industrial dyes. *Dyes Pigm* 72, 192–198.

Chen, B.-Y., Ma, C.-M., Han, K., Yueh, P.-L., Qin, L.-J., Hsueh, C.-C. (2016). Influence of textile dye and decolorized metabolites on microbial fuel cell-assisted bioremediation. *Bioresour. Technol.* 200 (Supplement C), 1033–1038.

Chen, S. H., & Yien Ting, A. S. (2015). Biodecolorization and biodegradation potential of recalcitrant triphenylmethane dyes by *Coriolopsis* sp. isolated from compost. *Journal of Environmental Management*, 150, 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.09.014>

- Chollom, M.N., Rathilal, S., Pillay, V.L., Alfa, D., 2015. The applicability of nano-filtration for the treatment and reuse of textile reactive dye effluent. *Water SA*. 41, 398-405.
- Das, A., Mishra, S., & Verma, V. K. (2016). Enhanced biodecolorization of textile dye remazol navy blue using an isolated bacterial strain *Bacillus pumilus* HKG212 under improved culture conditions. *Journal of Biochemical Technology*, 6(3), 962–969.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M. (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *J. Environ. Manage.* 85, 833–846.
- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*.
<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
- Dellamatrice, P. M., Silva-Stenico, M. E., Moraes, L. A. B. de, Fiore, M. F., & Monteiro, R. T. R. (2017). Degradation of textile dyes by cyanobacteria. *Brazilian Journal of Microbiology*, 48 (1). <https://doi.org/10.1016/j.bjm.2016.09.012>
- Francis, A., & Sosamony, K. J. (2016). Treatment of Pre-treated Textile Wastewater using Moving Bed Bio-film Reactor. *Procedia Technology*, 24, 248–255. <https://doi.org/10.1016/J.PROTCY.2016.05.033>
- Fu, Y., & Viraraghavan, T. (2001). Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource Technology*, 79(3), 251–262. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00028-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00028-1)
- Gmurek, M., Ledakowicz, S., & Bilin, L. (2016). Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs – *Biodegradability, toxicity and cost assessment*, 306, 550–559. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.100>
- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- Hao J.O., Hyunook K., Chiang P.C. (2000). Decolorisation of wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 30, 449-505.
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V, Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments : Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351–366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
- Işık, M., & Sponza, D. T. (2008). Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater. *Separation and Purification Technology*, 60(1), 64–72.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.043>

Islam, M.M., Halim, M.A., Islam, M.S., Islam, M.S., Biswas, C.K. (2009). Analysis the plant nutrients and organic matter in textile sludge in Gazipur, Bangladesh. *Journal of Environmental Science and Technology* 2 (1), 63-67.

Ito, T., Adachi, Y., Yamanashi, Y., Shimada, Y.(2016). Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes. *Water Res.* 100 (Supplement C), 458–465.

Kannan, V. (2018). Treatment of Dye Waste Water Using Moving Bed Biofilm Reactor & Granular Activated Carbon [MBBR-GAC], 10 (December), 979–985.

Karcher, S., Kornmüller, A., Jekel, M. (2001). Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes. *Dyes Pigm* 51, 111–25.

K.E. Lee, N. Morad, T.T. Teng, B.T. Poh. (2012). Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: a review, *Chem. Eng. J.* 203, 370–386.

Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., & Abdelwahab, O. (2009). Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*, 238(1–3), 210–232. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2008.02.014>

Khan R., Bhawana P., Fulekar M. (2013). Microbial decolorization and degradation of synthetic dyes: a review, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 12, 75–97.

Khehra, M. S., Saini, H. S., Sharma, D. K., Chadha, B. S., & Chimni, S. S. (2005). Decolorization of various azo dyes by bacterial consortium. *Dyes and Pigments*, 67(1), 55–61. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2004.10.008>

Khouni, I., Marrot, B., & Ben, R. (2012). Treatment of reconstituted textile wastewater containing a reactive dye in an aerobic sequencing batch reactor using a novel bacterial consortium. *Separation and Purification Technology*, 87, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.030>

Kim, T.-H., Park, C., Yang, J., & Kim, S. (2004). Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 112(1–2), 95–103. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2004.04.008>

Krishnan, J., Arvind Kishore, A., Suresh, A., Madhumeetha, B., & Gnana Prakash, D. (2017). Effect of pH, inoculum dose and initial dye concentration on the removal of azo dye mixture under aerobic conditions. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 119, 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.11.024>

Kurade, M. B., Waghmode, T. R., Patil, S. M., Jeon, B. H., & Govindwar, S. P. (2017). Monitoring the gradual biodegradation of dyes in a simulated textile effluent and development of a novel triple layered fixed bed reactor using a bacterium-yeast consortium. *Chemical Engineering Journal*, 307 (September), 1026–1036. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.028>

Li, R., Gao, B., Guo, K., Yue, Q., Zheng, H., Wang, Y., (2017). Effects of papermaking sludge-based polymer on coagulation behavior in the disperse and reactive dyes wastewater treatment. *Bioresour. Technol.* 240 (Supplement C), 59–67.

Liu, J., Wang, Z., Li, H., Hu, C., Raymer, P., Huang, Q., (2017). Effect of solid state fermentation of peanut shell on its dye adsorption performance. *Bioresour. Technol.*

Lin, S. H., & Chen, M. L. (1997). Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water Research*, 31(4), 868–876. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00318-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00318-1)

Lotito, A.M., De Sanctis, M., Di Iaconi, C. and Bergna G. (2014). Textile Wastewater Treatment: Aerobic Granular Sludge Vs Activated Sludge Systems. *Journal of Water Research*, Vol.7, No.5, 2014, pp. 371-376.

Meerbergen, K., Willems, K. A., Dewil, R., Van Impe, J., Appels, L., & Lievens, B. (2018). Isolation and screening of bacterial isolates from wastewater treatment plants to decolorize azo dyes. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 125(4), 448–456. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOSEC.2017.11.008>

Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., et al. (2016). Combination of Nanofiltration and Ozonation for the Remediation of Real Municipal Wastewater Effluents: Acute and Chronic Toxicity Assessment.

Moosvi, S., Kher, X., Madamwar, D. (2007). Isolation characterization and decolourisation of textile dyes by a mixed bacterial consortium JW-2. *Dyes Pigment.* 74, 723–739.

Moosvi, S., Keharia, H., & Madamwar, D. (2005). Decolourization of textile dye Reactive Violet 5 by a newly isolated bacterial consortium RVM 11.1. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 21(5), 667–672. <https://doi.org/10.1007/s11274-004-3612-3>

Ødegaard, H. (2016). A road-map for energy-neutral wastewater treatment plants of the future based on compact technologies (including MBBR). *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 10 (4). <https://doi.org/10.1007/s11783-016-0835-0>

Ogugbue, C.J., Sawidis, T. (2011). Bioremediation and detoxification of synthetic wastewater containing triarylmethane dyes by *Aeromonas hydrophila* isolated from industrial effluent. *Biotechnol. Res. Int.* 11.

Oller, I., Malato, S., Sanchez-Perez, J.A. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination - a review. *Sci. total Environ.* 409 (20), 4141–4166.

Patil, P. S., Shedbalkar, U. U., Kalyani, D. C., & Jadhav, J. P. (2008). Biodegradation of Reactive Blue 59 by isolated bacterial consortium PMB11. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 35 (10), 1181–1190. <https://doi.org/10.1007/s10295-008-0398-6>

Pielesz, A., Baranowska, I., Rybak, A., Włochowicz, A. (2002). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 53, pp. 42-47.

Rawat, D., Mishra, V., & Sharma, R. S. (2016). Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.068>

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 77, 247–255.

Rodrigues, C. S. D., Madeira, L. M., & Boaventura, R. A. R. (2014). Journal of Environmental Chemical Engineering Synthetic textile dyeing wastewater treatment by integration of advanced oxidation and biological processes – Performance analysis with costs reduction. *Elsevier*, 2(2), 1027–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.019>

Rondon, H., El-Cheikh, W., Boluarte, I.A.R., Chang, C.-Y., Bagshaw, S., Farago, L., Jegatheesan, V., Shu, L. (2015). Application of enhanced membrane bioreactor (eMBR) to treat dye wastewater. *Bioresour. Technol.* 183 (Supplement C), 78–85.

Sanghi, R., Bhattacharya, B., Dixit, A., & Singh, V. (2006). Ipomoea dasysperma seed gum: An effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions. *Journal of Environmental Management*, 81(1), 36–41. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2005.09.015>

Saratale, R. G., Saratale, G. D., Chang, J. S., & Govindwar, S. P. (2011a). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(1), 138–157. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2010.06.006>

Saratale, R. G., Saratale, G. D., Chang, J. S., & Govindwar, S. P. (2011b). Journal of the

Taiwan Institute of Chemical Engineers Bacterial decolorization and degradation of azo dyes : A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42 (1), 138–157. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.006>

Saharan, V.K., Pinjari, D.V., Gogate, P.R., Pandit, A.B. (2014). Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: an Overview. *Elsevier*, Butterworth, Heinemann, UK.

Senthil, S.K., Muruganandham, T., Kathiravan, V., Ravikumar, R., Jaabir, M.S., (2013). Rapid decolourization of Disperse Red F3B by *Enterococcus faecalis* and its phytotoxic evaluation. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 2 (10), 52–67.

Senthil, S.K., Muruganandham, Jaabir, M.S., (2014). Decolourization of Azo dyes in a two- stage process using novel isolate and advanced oxidation with Hydrogen peroxide/ HRP system. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 3 (1), 514–522.

Shuang, C., Wang, M., Li, P., Li, A., Zhou, Q., Pan, F., & Zhou, W. (2014). Adsorption of humic acid fractions with different molecular weight by magnetic polyacrylic anion exchange resin. *Journal of Soils and Sediments*, 14(2), 312–319. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0707-1>

Singh, R. L., Singh, P. K., & Singh, R. P. (2015). Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes - A review. *International Biodeterioration and Biodegradation*. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.04.027>

Song, H., Zhou, Y., Li, A., & Mueller, S. (2012). Selective removal of nitrate from water by a macroporous strong basic anion exchange resin. *Desalination*, 296, 53–60. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2012.04.003>

Song, W., Gao, B., Xu, X., Xing, L., Han, S., Duan, P., Jia, R. (2016). Adsorption–desorption behavior of magnetic amine/Fe₃O₄ functionalized biopolymer resin towards anionic dyes from wastewater. *Bioresource Technology*, 210, 123–130. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.01.078>

Spagni, A., Casu, S., & Grilli, S. (2012). Decolourisation of textile wastewater in a submerged anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 117, 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.074>

Sponza, D. T., & Işık, M. (2004). Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge. *Enzyme and Microbial Technology*, 34(2), 147–158. <https://doi.org/10.1016/J.ENZMICTEC.2003.10.006>

Tun, L.L., Baraoidan, W.A., Gaspillo, P.D., Suzuki, M. (2007). A study on the relative performance of different coagulants and the kinetics of COD in the treatment of a textile bleaching and dyeing industrial wastewater. *ASEAN Journal of Chemical*

Engineering, 7(1), 49–60.

Valipour, Mohammad, Ahmadib, Mirkhalegh Ziatabar, Raeini-Sarjazb, Mahmoud, Sefidkouhib, Mohammad Ali Gholami, Shahnazarib, Ali, Fazlolab, Ramin, Darzi-Naftchali, Abdullah, (2015). Agricultural water management in the world during past half century. *Arch. Agron. Soil Sci.* 61 (5), 657–678.

Van der Bruggen, B., Cornelis, G., Vandecasteele, C., Devreese, I. (2005). Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry. *Desalination* 175, 111-119.

Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154–168. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>

Vijayalakshmi, S. R., & Muthukumar, K. (2015). Improved biodegradation of textile dye effluent by coculture. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 114, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.09.039>

Vikrant, K., Giri, B. S., Raza, N., Roy, K., Kim, K. H., Rai, B. N., & Singh, R. S. (2018). Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.029>

Wang, H.-C., Cui, D., Yang, L.-H., Ding, Y.-C., Cheng, H.-Y., Wang, A.-J., (2017a). Increasing the bio-electrochemical system performance in azo dye wastewater treatment: reduced electrode spacing for improved hydrodynamics. *Bioresour. Technol.* 245 (Part A), 962–969.

Xiang, X., Chen, X., Dai, R., Luo, Y., Ma, P., Ni, S., Ma, C., (2016). Anaerobic digestion of recalcitrant textile dyeing sludge with alternative pretreatment strategies. *Bioresour. Technol.* 222 (Supplement C), 252–260.

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2014.04.002>

Yas, S., & Kitis, M. (2008). Effect of cycle time on biodegradation of azo dye in, 6, 455–460. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2008.03.001>

Zahrim, A.Y., Tizaoui, C., Hilal, N., 2010. Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye. *Journal of Hazardous Materials* 182, 624–630.

Zahrim A.Y., Tizaoui C., Hilal N. (2011). Removal of highly concentrated industrial grade leather dye: Study on several flocculation and sand filtration parameters, *Separation Science and Technology*, 46, 883–892.

Zhang, W., Chen, J., Pan, B., Chen, Q., He, M., & Zhang, Q. (2006). *Modeling cooperative adsorption of aromatic compounds in aqueous solutions to nonpolar adsorbent*. *Separation and Purification Technology - SEP PURIF TECHNOL* (Vol. 49). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.09.006>

Zhang, X., Dong, W., Sun, F. (2014). Degradation efficiency and mechanism of azo dye RR2 by a novel ozone aerated internal micro-electrolysis filter. *J. Hazard Mater* 276, 77-87.

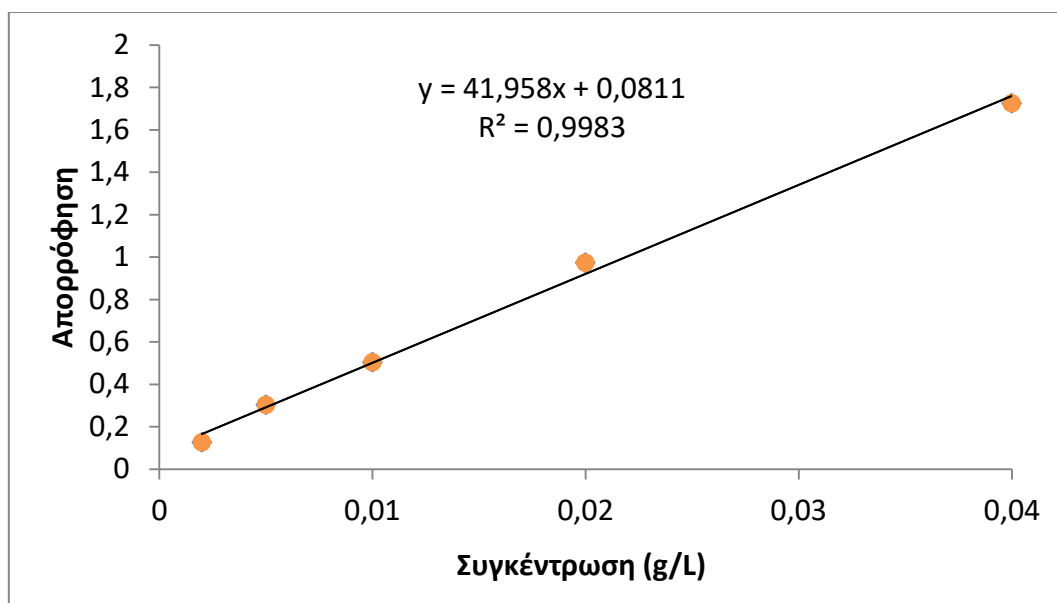
Zuriaga-Agustí, E., Alventosa-deLara, E., Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M. I., Iborra-Clar, M. I., & Mendoza-Roca, J. A. (2014). Performance of ceramic ultrafiltration membranes and fouling behavior of a dye-polysaccharide binary system. *Water Research*, 54, 199–210. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2014.01.064>

Ελληνική βιβλιογραφία

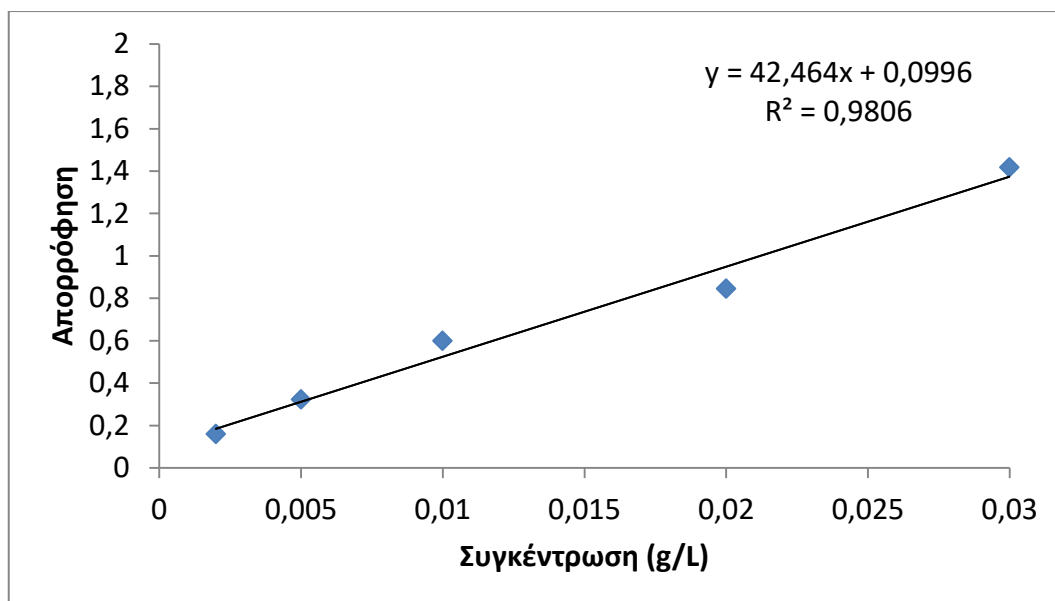
Μήτρακας Μ., (2001). “Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού”, Εκδόσεις: Τζιόλα, Θεσσαλονίκη

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

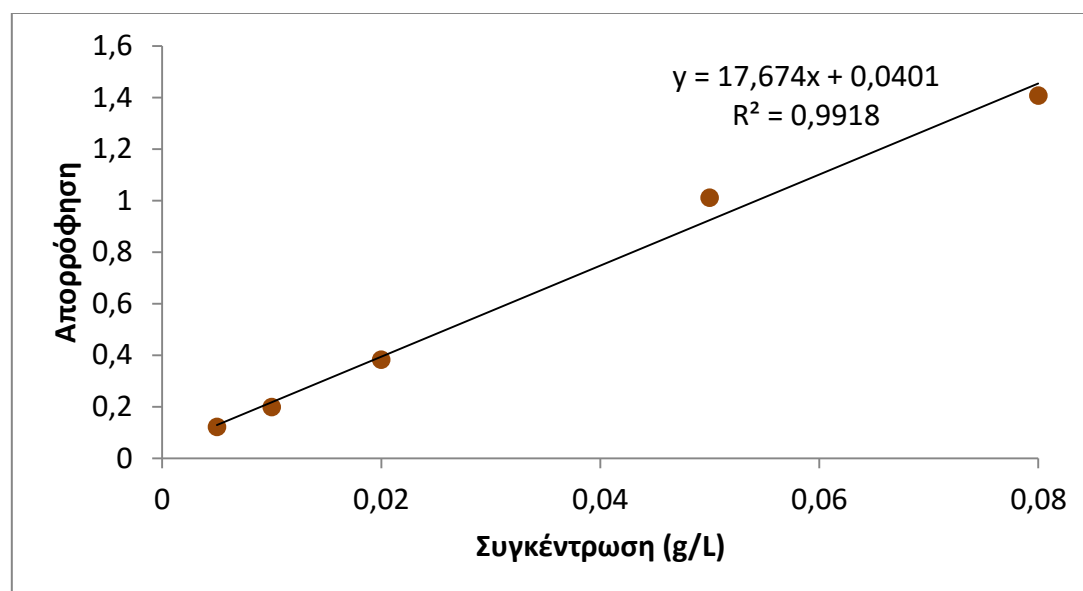
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης που δημιουργήθηκαν για κάθε χρώμα ξεχωριστά, με σκοπό την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσής του βάσει της μετρούμενης απορρόφησης στο διάλυμα σε συγκεκριμένο μήκος κύματος.



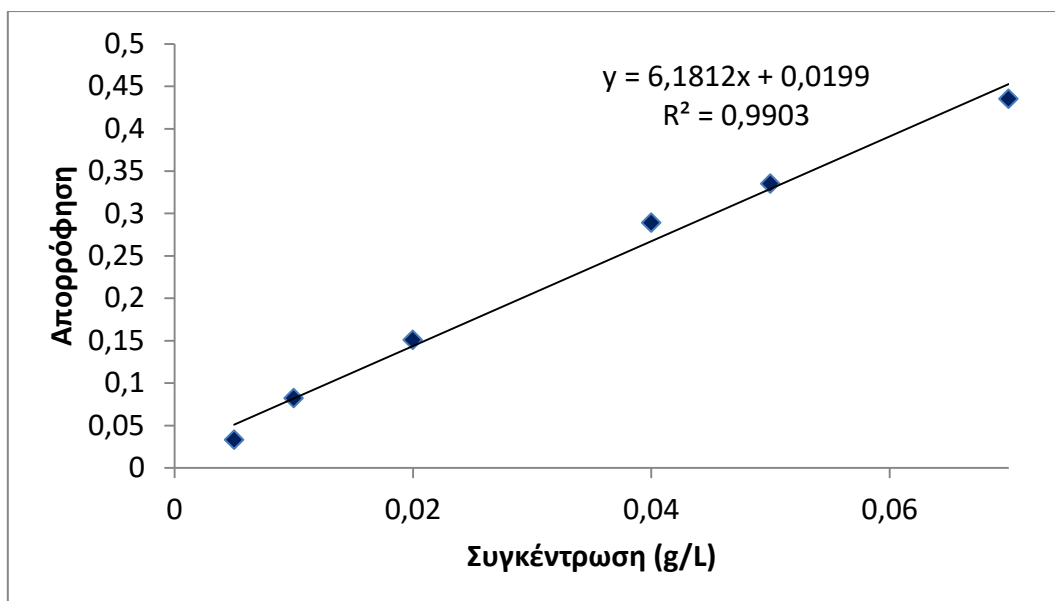
Διάγραμμα 7.1: Καμπύλη βαθμονόμησης χρώματος TO200



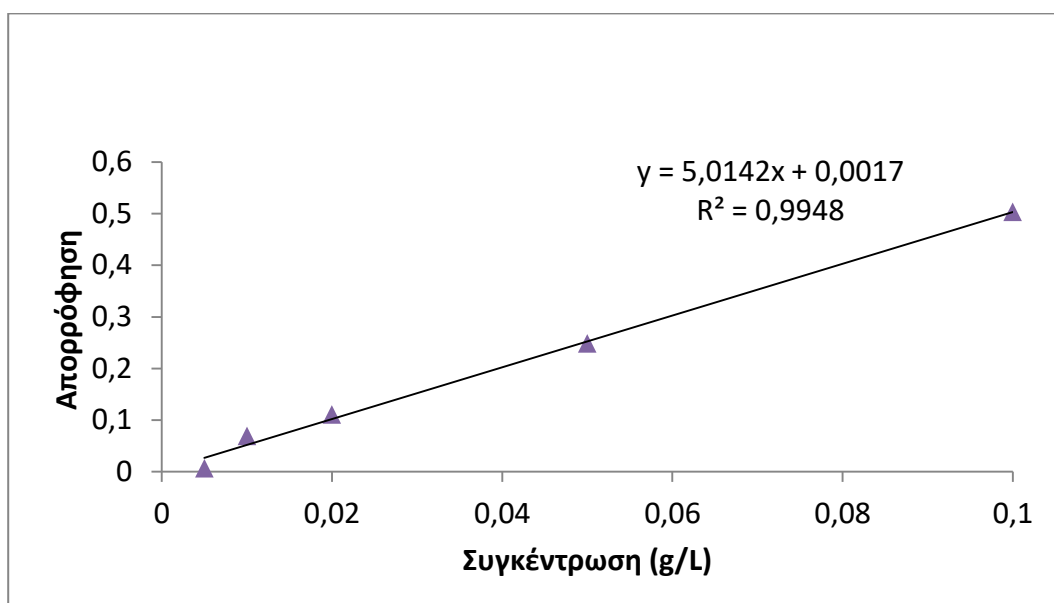
Διάγραμμα 7.2: Καμπύλη βαθμονόμησης χρώματος TBHC



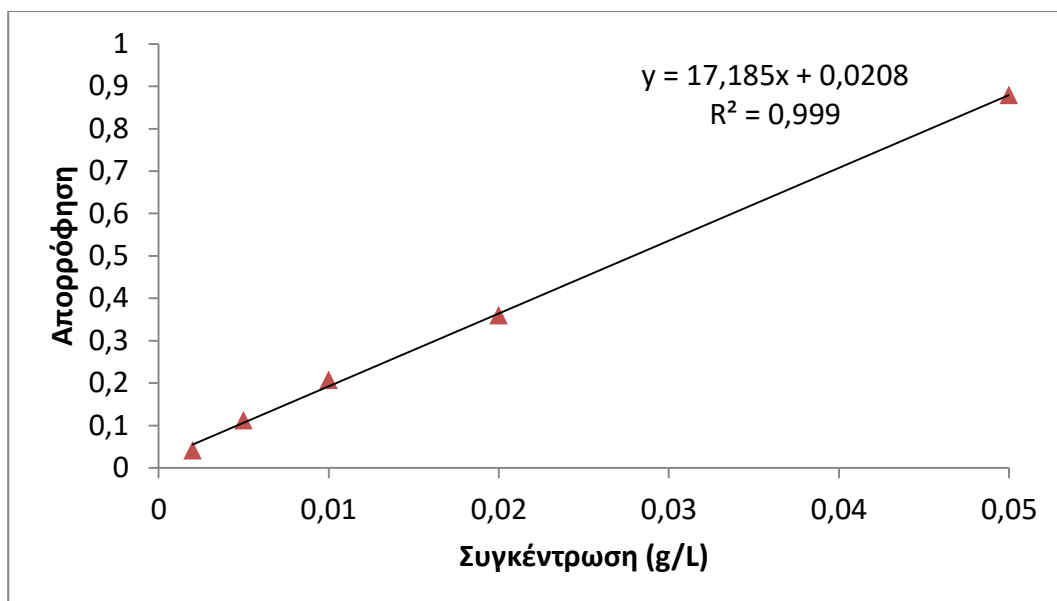
Διάγραμμα 7.3: Καμπύλη βαθμονόμησης χρώματος TBGGL



Διάγραμμα 7.4: Καμπύλη βαθμονόμησης χρώματος BBS2G



Διάγραμμα 7.5: Καμπύλη βαθμονόμησης χρώματος BB150



Διάγραμμα 7.6: Καμπύλη βαθμονόμησης χρώματος BR150