

Krzysztof BARBUSIŃSKI, Helena KOŚCIELNIAK

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

Oznaczanie powierzchni właściwej osadu czynnego

Powierzchnia właściwa osadu czynnego odgrywa istotną rolę w procesie biodegradacji zanieczyszczeń ściekowych. W pracy przedstawiono historyczne aspekty rozwoju metod pomiaru powierzchni właściwej osadu czynnego. Obecnie za najbardziej dokładne i jednocześnie proste można uznać metody adsorpcji barwnikowej. Opisano metodykę oznaczania powierzchni właściwej osadu czynnego z wykorzystaniem Lissamine Scarlet 4R, rodaminę B oraz p-nitrofenolu (PNP). Metoda z użyciem PNP (stosowana dla materiałów innych niż biologiczne) została przystosowana do oznaczania powierzchni właściwej osadu czynnego przez autorów. Na podstawie badań własnych dokonano także porównania otrzymanywnych wyników z zastosowaniem przedstawionych trzech metod. Najbardziej zbliżone wartości uzyskano dla metody z Lissamine Scarlet 4R ($55,9+112 \text{ m}^2/\text{g s.m.}$) i rodaminą B ($62,4+127 \text{ m}^2/\text{g s.m.}$). Wartości powierzchni właściwej dla metody z PNP były znacznie większe ($151,6+254,7 \text{ m}^2/\text{g s.m.}$), co prawdopodobnie wynika z małej wartości pola powierzchni siadania cząsteczki p-nitrofenolu. Stwierdzono, że porównywać można jedynie powierzchnie osadu czynnego oznaczone taką samą metodą. Wartości powierzchni właściwej dla konkretnego osadu określone różnymi metodami mogą między sobą znacznie się różnić.

Słowa kluczowe: osad czynny, powierzchnia właściwa, Lissamine Scarlet 4R, p-nitrofenol, rodamina B

Wprowadzenie

Od wielu lat dominującym trendem w technologii oczyszczania ścieków jest stosowanie osadu czynnego. Pomimo ogromnego postępu technicznego w tej dziedzinie, wśród specjalistów panuje przekonanie o niewykorzystanych w pełni możliwościach tego procesu. Ocena fizycznych właściwości osadu czynnego oraz umiejętne powiązanie ich z parametrami technologicznymi procesu oczyszczania może mieć duże znaczenia dla intensyfikacji działania oczyszczalni, co jest szczególnie ważne przy biodegradacji ścieków przemysłowych, w których często znajdują się specyficzne i trudno rozkładalne zanieczyszczenia. Bardzo przydatne są tutaj niestandardowe oznaczenia, takie jak wielkość kłaczków i powierzchnia właściwa osadu czynnego [1].

W literaturze spotyka się szereg wskaźników opisujących fizyczne właściwości osadu czynnego, jak: wielkość i rozkład wielkości kłaczków, ich kształt, gęstość, spoistość, powierzchnia właściwa i porowatość [2-12]. Badania tych właściwości napotykały jednak na wiele trudności, wynikających z braku prostych i dokładnych metod analitycznych, umożliwiających szybkie oraz jednoznaczne określenie wartości tych wskaźników, a następnie na tej podstawie szukanie wzajemnych zależ-

ności. Pomiar właściwości fizycznych osadu komplikuje przede wszystkim luźna, porowata struktura i nieregularny kształt kłaczków oraz fakt, że zachowują swój kształt i formę jedynie w środowisku wodnym [13, 14]. Większość metod pomiarowych osadu czynnego została „zapożyczona” z metodyki oznaczania ziaren mineralnych, ale biorąc pod uwagę niewielką trwałość form kłaczkowatych, metody stosowane w środowisku niewodnym należy odpowiednio modyfikować, co często znacznie je komplikuje.

Jedną z ważniejszych fizycznych właściwości osadu czynnego jest jego powierzchnia właściwa. Określa się ją jako stosunek powierzchni zewnętrznej kłaczków do ich suchej masy i wyraża się w m^2/g s.m. osadu. Powierzchnia właściwa odpowiada w dużym stopniu za dyfuzję substratów i tlenu do wnętrza kłaczków oraz wydalenie produktów metabolizmu mikroorganizmów z wnętrza kłaczków. Im większa jest powierzchnia właściwa, tym sprawniej przebiega ta wymiana. Wielkość powierzchni właściwej powiązana jest też z porowatością i wielkością kłaczków oraz, pośrednio, z właściwościami sedimentacyjnymi osadu czynnego. Ma również znaczenie dla przebiegu procesu flokulacji cząstek osadu.

Niezależnie od rodzaju zanieczyszczeń ściekowych na wykształcenie się powierzchni właściwej osadu czynnego może mieć wpływ wiele składników chemicznych kłaczków, a szczególnie skład pozakomórkowych biopolimerów wydzielanych przez bakterie tworzące kłaczkę [4, 7, 15, 16]. Biopolimery te tworzą rodzaj „siatki”, która utrzymuje drobne cząstki osadu w formie makroskopowych skupisk - kłaczków. Można wyróżnić dwa podstawowe typy polimerów zawartych w kłaczkach [15]:

- biopolimery luźno powiązane z matrycą kłaczków,
- biopolimery bardzo mocno związane z pojedynczymi komórkami lub ich koloniami w kłaczkach, wyjątkowo trudne do wyekstrahowania bez uszkodzenia polimerowych łańcuchów i przez to mało poznane. Ten typ polimerów jest dominujący.

Skład chemiczny biopolimerów oraz kłaczków ma wpływ na powierzchniowe właściwości osadu czynnego. Kłaczkę o wysokim ujemnym ładunku powierzchniowym mają mniejszą spoistość i wytrzymałość, co może mieć wpływ na powierzchnię właściwą. Aby potwierdzić te spostrzeżenia, należy dążyć do precyzyjnego wyznaczenia części składowych biopolimerów, szczególnie tych ściśle przylegających do komórek bakteryjnych. Z dotychczasowych badań wynika, że problem jest bardziej złożony, niż sądzono.

Powierzchnia właściwa osadu czynnego wpływa znacząco na efekty oczyszczania ścieków, szczególnie pochodzenia przemysłowego. Takie ścieki mogą niszczyć strukturę zewnętrzną kłaczków, oddziałując niekorzystnie na ich parametry geometryczne, porowatość i spoistość. Prowadzi to niekiedy do trwałych, niekorzystnych zmian biochemicznych osadu, a w konsekwencji do pogorszenia jego kondycji i obniżenia efektów oczyszczania ścieków.

Celem prezentowanej pracy był krótki przegląd i ocena metod pomiaru powierzchni właściwej osadu czynnego. Dla porównania metod adsorpcji barwnikowej wykorzystano wstępne wyniki badań własnych prowadzonych w ramach prac

statutowych kierunkowych [17, 18]. Wyniki te w szerszym zakresie będą przedmiotem oddzielnej publikacji.

1. Metody oznaczania powierzchni właściwej osadu czynnego

1.1. Metody zakładające brak porowatego charakteru kłaczków

Pierwsze próby oznaczania powierzchni właściwej osadu czynnego polegały na określaniu pola geometrycznego kłaczków przy założeniu nieporowatego charakteru ich powierzchni. Pomiaru te nie były dokładne, gdyż nie uwzględniały porowatości kłaczków [19, 20]. Przykładowo Finstein i Heukelekian [20], przyjmując nieporowatą budowę cząstek osadu czynnego, otrzymali wartość ich powierzchni w zakresie $20\div 100\text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Przy stężeniu osadu czynnego w zakresie $1,30\div 2,32\text{ g/dm}^3$ obliczona powierzchnia właściwa wynosiła od 0,862 do $7,7\text{ m}^2/\text{g}$ s.m. osadu. Wyniki te były porównywalne z wartościami powierzchni właściwej nieporowatego grafitu ($2\text{ m}^2/\text{g}$) uzyskanymi przez Gilesa i współpracowników [21].

Badania nad określaniem geometrycznej powierzchni kłaczków prowadzili również Barbusiński i Kościelniak [13], wykorzystując otrzymane wyniki do obliczania tzw. współczynnika Lorenza, który na podstawie rozkładu wielkości kłaczków charakteryzuje zmiany powierzchni osadu czynnego w zależności od jego objętości [22]. Geometryczną powierzchnię osadu ustalano na podstawie pomiaru wielkości 100 kłaczków metodą mikroskopową, a powierzchnię właściwą obliczano, stosując specjalnie opracowany program komputerowy, traktując wszystkie kłaczkiki jako formy kuliste. Jednak takie uproszczenie znacznie zaniżało rzeczywistą powierzchnię osadu.

1.2. Metody adsorpcji barwnikowej

Poszukiwania sposobów precyzyjniejszego oznaczania powierzchni właściwej materiałów porowatych doprowadziły do rozwoju metod adsorpcyjnych - w tym z wykorzystaniem azotu gazowego i odpowiednich barwników. Dla porowatych ciał stałych rzeczywista powierzchnia właściwa cząstek jest znacznie większa niż powierzchnia geometryczna, np. przy zastosowaniu adsorpcji azotu porowaty grafit wykazywał powierzchnię właściwą rzędu $60\text{ m}^2/\text{g}$, a nieporowaty $2\text{ m}^2/\text{g}$, natomiast porowata krzemionka (w zależności od rodzaju) $150\div 631\text{ m}^2/\text{g}$, a nieporowata $51\text{ m}^2/\text{g}$ [21].

Giles i in. [23] podali warunki, jakie powinna spełniać barwna substancja rozpuszczona, używana do pomiaru powierzchni właściwej materiału. Substancja taka powinna:

- mieć wysoką polarność dla silnego przyłączania się do całej powierzchni materiału,
- posiadać właściwości hydrofobowe, umożliwiające adsorpcję przez substancje niepolarne,

- składać się z możliwie małych cząsteczek, które mogą być adsorbowane jako zorientowana pionowo warstwa jednocząsteczkowa o zwartym ich rozmieszczeniu, co gwarantuje precyzję oceny powierzchni siadania cząsteczki,
 - nie wykazywać zbyt dużej aktywności powierzchniowej, co uniemożliwia tworzenie się miceli na powierzchni adsorbentu, będących źródłem błędów, gdyż ilość zasorbowanych molekuł jest wtedy dużo większa niż ta, która odpowiada monowarstwie barwnika,
 - posiadać zdecydowaną intensywną barwę,
 - być dobrze rozpuszczalna w wodzie i w niepolarnych rozpuszczalnikach.
- Tak ścisłe wymagania zmuszały do szukania odpowiednich barwników w zależności od rodzaju adsorbentu.

Metoda z wykorzystaniem *p*-nitrofenolu

Dla szerokiej gamy materiałów porowatych i nieporowatych wymagania podane przez Gilesa i in. spełnia m.in. *p*-nitrofenol (PNP). Podstawowe zalety PNP jako barwnika do pomiaru powierzchni właściwej to wg [21]:

- stosunkowo mała cząsteczka o znanej powierzchni siadania,
- powinowactwo do dużej ilości substancji,
- trwałość i łatwość oczyszczania,
- proste oznaczanie spektrofotometryczne, przy $\lambda = 400$ nm w roztworach wodnych buforowanych kroplą ługu,
- szybka i prosta adsorpcja na powierzchni materiału.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki pomiarów powierzchni właściwej wybranych materiałów porowatych i nieporowatych uzyskane na podstawie adsorpcji PNP i adsorpcji azotu. Wyniki adsorpcji PNP dla materiałów porowatych korelowały z wynikami adsorpcji azotu.

Tabela 1

Wartości powierzchni właściwej wybranych materiałów uzyskane w wyniku adsorpcji PNP i azotu [19] (zmodyfikowana przez autorów)

Rodzaj materiału	Powierzchnia właściwa, m ² /g	
	azot	PNP
Nieporowate:		
Grafit	2,0	2,0
Fe ₃ O ₄	9,2	8,4
Krzemionka	5,1	5,4 w <i>p</i> -ksylenie
Porowate:		
Tlenek glinu	100	65 w <i>p</i> -ksylenie
Węgiel kostny A	80	88
Węgiel kostny D	184	188
Grafit	58	60
Krzemionka 2	349	78 w <i>p</i> -ksylenie
Krzemionka 3	460	94 w <i>p</i> -ksylenie

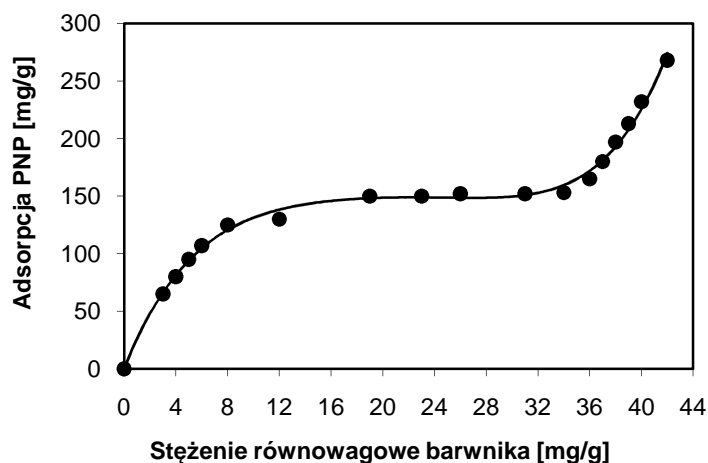
Dla materiałów porowatych PNP dawał wartości powierzchni właściwej zbliżone do powierzchni uzyskanych za pomocą azotu dla mniejszych powierzchni i znacznie niższe - dla substancji mikroporowatych o bardzo dużej powierzchni właściwej. W tych materiałach mikropory o powierzchni przekroju mniejszej od 20 \AA^2 są jeszcze wystarczające do dopuszczenia cząsteczek azotu, ale już za małe dla PNP. Pole przekroju poprzecznego cząsteczki PNP może przyjmować dwie wartości w zależności od orientacji cząsteczek na powierzchni (tab. 2). W przypadku orientacji poziomej tzw. pole siadania cząsteczki PNP wynosi $52,5 \text{ \AA}^2$, a przy pionowej - 25 \AA^2 .

Tabela 2

Wielkości pola siadania cząsteczki PNP podczas adsorpcji na materiałach ziarnistych [19]

Rozpuszczalnik	Typ izotermy	Powierzchnia siadania, Å^2
woda	S	25
woda	L lub H	52,5
niewodny	S, L lub H	52,5

Przykładową izotermę adsorpcji PNP na osadzie czynnym pokazano na rysunku 1. Jest to izoterma typu BET (wielowarstwowa). Według założeń tej izotermy, po wytworzeniu pierwszej warstwy dalsze cząsteczki barwnika lokalizują się w drugiej i kolejnych warstwach. Zgodnie z klasyfikacją podaną przez Gilesa i in. [23], jest to izoterma typu S podgrupy 2. Do oznaczania powierzchni właściwej istotny jest moment plateau na krzywej. Wskazuje on na całkowite wysycenie powierzchni jedną warstwą cząsteczek PNP i oznacza optymalną dawkę tego barwnika, wymaganą do pomiaru powierzchni właściwej. W przypadku izotermy przedstawionej na rysunku 1 wystąpieniu plateau na wykresie odpowiada ok. 150 mg zasorbowanego barwnika na 1 gram suchej masy osadu czynnego.



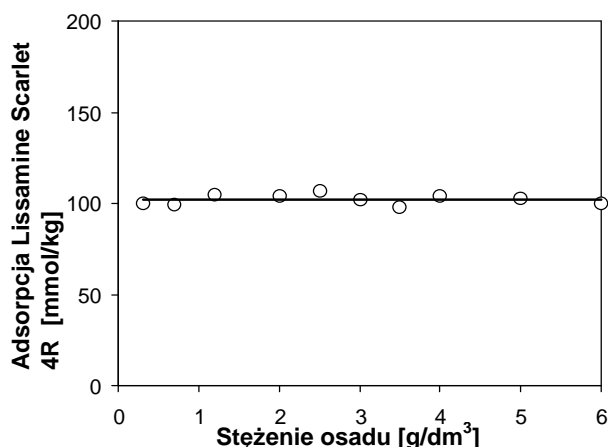
Rys. 1. Izoterma adsorpcji PNP na osadzie czynnym

Metoda z wykorzystaniem Lissamine Scarlet 4R

Innym barwnikiem stosowanym do oznaczania powierzchni właściwej osadu czynnego jest Lissamine Scarlet 4R o masie cząsteczkowej 604,5 g/mol. Jest to barwnik azowy znany według nomenklatury C.I. (Colour Index) jako Acid Red 18 (C.I. 16255). Występuje też pod nazwą New Coccine. Powierzchnia zajmowana przez jedną cząsteczkę (tzw. powierzchnia siadania) wynosi w zależności od orientacji 196 \AA^2 (orientacja pozioma do powierzchni, na której następuje sorpcja) oraz 90 \AA^2 (orientacja prostopadła do powierzchni). Langmuir uważał ten barwnik za odpowiedni do oznaczania powierzchni właściwej osadu czynnego z następujących powodów [24]:

- jest trwały,
- ma odpowiednią rozpuszczalność w wodzie, nie za dużą (ze względu na współzawodnictwo z rozpuszczalnikiem) i nie za małą (możliwość tworzenia miceli),
- może być łatwo oczyszczany,
- nie barwi szkła - brak osiadania cząstek barwnika na szkle, co może prowadzić do zafałszowania wyników.

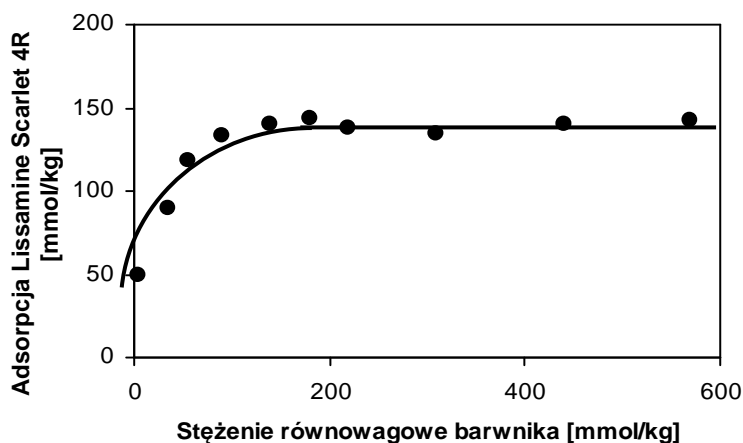
Langmuir ustalił również, że adsorpcja barwnika na osadzie czynnym musi zachodzić w środowisku kwaśnym. Optymalne pH dla Lissamine Scarlet 4R wynosi 2,5. W warunkach środowiska obojętnego siły odpychania pomiędzy anionowymi cząsteczkami barwnika a ujemnie naładowaną powierzchnią osadu są tak duże, że nie występuje adsorpcja. Obniżenie pH roztworu zmniejsza powierzchniowy ładunek kłaczków, co sprzyja procesowi adsorpcji barwnika. Wyniki badań [24] wykazały również, że stężenie osadu czynnego w zakresie od 0,3 do $6,0 \text{ g/dm}^3$ nie ma wpływu na stopień adsorpcji tego barwnika z roztworu (rys. 2).



Rys. 2. Wpływ stężenia osadu czynnego na maksymalną adsorpcję barwnika Lissamine Scarlet 4R [22]

Przykładową izotermę adsorpcji barwnikowej przy użyciu Lissamine Scarlet 4R przedstawiono na rysunku 3. Pokazana izoterma wskazuje, że istnieje duże powinowactwo między cząsteczkami barwnika a powierzchnią kłaczków. Do pewnego

stężenia cały barwnik jest z roztworu sorbowany przez osad. Taki przebieg procesu wynika ze zdolności Lissamine Scarlet 4R do chemisorpcji, która występuje najczęściej na poziomie 40÷60 mmol barwnika/kg osadu (50 mmol/kg na rys. 3). Z ukształtowania izotermy widać, że na związanych chemicznie na powierzchni osadu cząsteczkach barwnika powstaje druga warstwa cząsteczek barwnika już na skutek fizycznej adsorpcji. W praktyce maksymalną adsorpcję barwnika uzyskuje się w zakresie 70÷180 mmol/kg, gdy około 130÷180 mmol/kg pozostaje w roztworze [24].



Rys. 3. Izoterma adsorpcji Lissamine Scarlet 4R na osadzie czynnym [22]

Jeśli jako maksimum izotermy przyjmie się (tak jak na rysunku 3) wartość 140 mmol barwnika/kg, to przy wartości powierzchni pokrycia (siadania) cząsteczki Lissamine Scarlet 4R równej 196 \AA^2 powierzchnia osadu czynnego wyniesie $165 \text{ m}^2/\text{g}$. Jeśli uwzględni się chemisorpcję barwnika i do obliczenia powierzchni przyjmie różnicę między całkowitą adsorpcją i chemisorpcją, to powierzchnia właściwa w tym przypadku będzie wynosiła około $83 \text{ m}^2/\text{g}$. Widać więc, że dla uzyskiwanych wyników oznaczania powierzchni właściwej osadu istotne jest przyjęcie jednakowego sposobu obliczania.

Metoda z wykorzystaniem rodaminę B

Sorensen i Wakeman [25] do oznaczania powierzchni właściwej osadu zaproponowali inny barwnik - rodaminę B. Jako podstawową zaletę tego barwnika uznali możliwość wykonywania pomiarów powierzchni bez konieczności zakwaszania próbek osadu. Przy zastosowaniu rodaminę B należy jednak kontrolować przewodność i odczyn środowiska. Rodamina B jest barwnikiem kationowym, rozpuszczalnym w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Według nomenklatury C.I. (Colour Index) nazwa rodaminę B to Basic Violet 10 o numerze C.I. 45170. Powierzchnia siadania cząsteczki rodaminę B mieści się w zakresie $112\text{--}185 \text{ \AA}^2$ i zależy od przewodności. Sorensen i Wakeman na podstawie pomiaru adsorpcji azotu na granulach PCV otrzymali wartość pola powierzchni zajmowanej przez

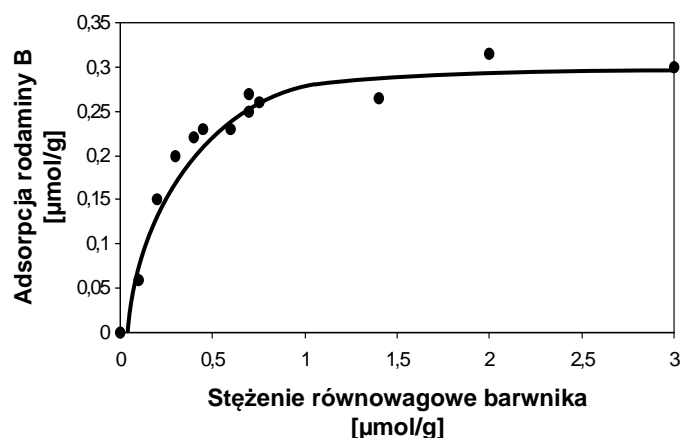
cząsteczkę rodaminy B równą 160 \AA^2 . Wyniki pomiarów powierzchni właściwej tą metodą różnych adsorbentów organicznych przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Powierzchnia właściwa cząstek organicznych oznaczona metodą adsorpcji barwnikowej wobec rodaminy B [23]

Materiał	Powierzchnia właściwa, m^2/g
Polietylen	0,56
Mączka drzewna	105
Węgiel aktywny	210

Przykładową izotermę adsorpcji rodaminy B na granulках PCV zaprezentowano na rysunku 4. Adsorpcja rodaminy B jest adsorpcją wielowarstwową BET. Rysunek 4 pokazuje jedynie fragment izotermy do momentu zaabsorbowania się pierwszej warstwy barwnika. Wartość plateau wystąpiła w tym przypadku na poziomie $0,29 \mu\text{mol/g}$. Wadą rodaminy B jest intensywność i trwałość barwy. Barwnik ten nawet w małych stężeniach trwale barwi wszystkie powierzchnie (szkło, wężyki itp.), utrudniając prowadzenie analiz.



Rys. 4. Fragment izotermę adsorpcji rodaminy B na granulках PCV [23]

2. Ocena metod oznaczania powierzchni właściwej osadu czynnego

Na podstawie danych literaturowych [9, 24, 25] autorzy artykułu oznaczali powierzchnię właściwą osadu czynnego na bazie barwników Lissamine Scarlet 4R i rodaminy B. Opracowali także metodę oznaczania powierzchni właściwej osadu z wykorzystaniem adsorpcji PNP, na podstawie doświadczeń innych autorów [21, 23] z porowatymi materiałami innymi niż biologiczne. Metoda ta nie była wykorzystywana wcześniej do oznaczania powierzchni osadu czynnego. Poniżej przedstawiono metodykę oznaczania powierzchni właściwej osadu czynnego i przykła-

dowe wyniki uzyskane z wykorzystaniem omówionych wyżej metod adsorpcji barwnikowej dla osadu czynnego pracującego w warunkach laboratoryjnych.

2.1. Metodyka oznaczania powierzchni właściwej osadu czynnego

Oznaczenie powierzchni właściwej wykonywano według następującej procedury: W przypadku Lissamine Scarlet 4R i PNP do kolbek o pojemności 100 cm³ odmierzano po 50 cm³ dobrze wymieszanej zawartości komory napowietrzania o znanym stężeniu osadu czynnego i dodawano 10 cm³ roztworu Lissamine Scarlet 4R (bądź PNP) oraz 2-3 kropli HCl (1:4) tak, aby zapewnić pH 2,5. Następnie zawartość kolbek wytrząsano przez 30 min dla uzyskania równowagi procesu adsorpcji, po czym odwirowywano przez 5 minut przy 3000 obr/min, zlewano ciecz nadosadową i po odpowiednim rozcieńczeniu zawartość barwnika pozostałego w cieczy oznaczano spektrofotometrycznie przy $\lambda = 505$ nm (dla Lissamine Scarlet 4R) lub w przypadku PNP przy $\lambda = 400$ nm (po uprzednim zalkalizowaniu próbki 12 N r-em NaOH lub KOH do pH 7). Powierzchnię właściwą osadu czynnego S obliczano ze wzoru

$$S = Y \cdot N \cdot A \cdot 10^{-20} \quad (1)$$

gdzie:

S - powierzchnia właściwa, m²/g,

Y - zaadsorbowany barwnik, mol/g,

N - liczba Avogadro $6,023 \cdot 10^{23}$ cząsteczek/mol,

A - powierzchnia „siadania” cząsteczki barwnika, Å²/cząsteczkę.

W przypadku stosowania metody z rodaminą B przed wykonaniem oznaczenia powierzchni właściwej osadu czynnego należało sprawdzić przewodność wody nadosadowej. Przy niskiej przewodności (100 µs/cm i mniej) występuje bowiem duży wpływ pH na uzyskiwaną wartość pomiaru. Należy wtedy zwiększyć pH do wartości 7, aby uzyskać maksymalną powierzchnię siadania wynikającą z orientacji cząsteczek barwnika. Przy wartościach przewodności powyżej 100 µs/cm powierzchnia pokrycia przez cząsteczkę barwnika w zasadzie nie zależy od pH [25]. Dalszy sposób postępowania był taki sam jak przedstawiono powyżej, przy czym zawartość barwnika pozostałego w cieczy określano przy $\lambda = 550$ nm. Powierzchnię właściwą obliczano także ze wzoru (1).

2.2. Przykładowe wyniki badań własnych

W Zakładzie Technologii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej od wielu lat prowadzi się badania właściwości fizycznych osadu czynnego, hodowanego w różnych warunkach. Od pewnego czasu oprócz innych oznaczeń wykonuje się pomiary powierzchni właściwej osadu metodami adsorpcji barwnikowej. Przystosowano również jedną z metod adsorpcji barwnikowej na bazie p-nitrofenolu (wykorzy-

stywanej w pomiarach materiałów innych niż biologiczne) do oznaczania powierzchni właściwej osadu czynnego. Poniżej przedstawiono przykładowe wyniki badań [17, 18] powierzchni właściwej osadu czynnego z wykorzystaniem trzech metod barwnikowych w celu ich porównania.

Powierzchnię właściwą osadu czynnego oznaczano jednocześnie trzema metodami z wykorzystaniem barwników: Lissamine Scarlet 4R, p-nitrofenol oraz rodamina B. Osad czynny, pracujący przy obciążeniu $0,25 \pm 0,3$ g ChZT/g·d, pobierany był co kilka dni z komory napowietrzania zasilanej ściekami syntetycznymi. Ścieki preparowano na bazie Aminobaku (BTL Sp. z o.o. Zakład Enzymów i Peptonów w Łodzi) rozpuszczonego w wodzie z kranu z dodatkiem soli mineralnych: $K_2HPO_4: 50$ mg/dm³, $KH_2PO_4: 20$ mg/dm³, $NaCl: 70$ mg/dm³, $NH_4Cl: 70$ mg/dm³ oraz $MgSO_4: 2$ mg/dm³.

Czas zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania wynosił 12 godzin, a stężenie osadu czynnego około 4 g/dm³. Osad napowietrzany był sprężonym powietrzem za pomocą dmuchawy HP-100 (Techn. Takatsuki Co. Ltd.) przez wężyk zakończony ceramicznym dyfuzorem. Stężenie rozpuszczonego tlenu w reaktorze wahało się od 2 do 2,5 mg/dm³, a temperatura wynosiła 17÷18°C. Efekty oczyszczania ścieków według wskaźnika ChZT mierzonego standardową metodą dwuchromianową [26] wynosiły od 92 do 96%. Układ badawczy pracował przez 57 dni.

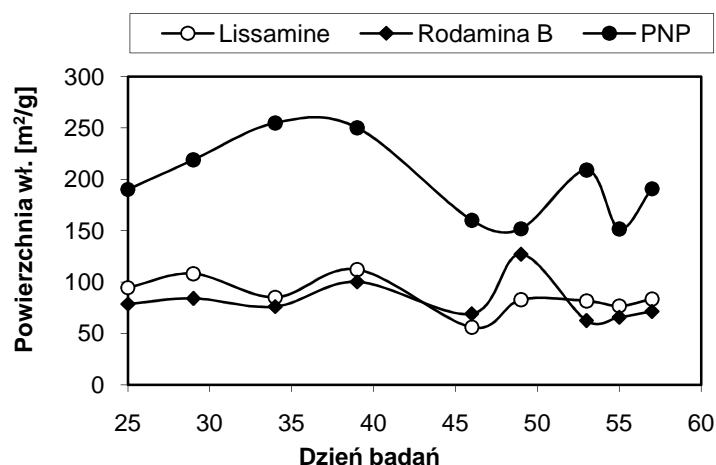
Wyniki pomiarów powierzchni właściwej według opisanych założeń i przy wyznaczonych wcześniej optymalnych dawkach barwników przedstawiono na rysunku 5. Dawki te wynosiły:

- dla Lissamine Scarlet 4R - 50 mg/próbkę
- dla p-nitrofenolu (PNP) - 50 mg/próbkę
- dla rodaminy B - 5 mg/próbkę

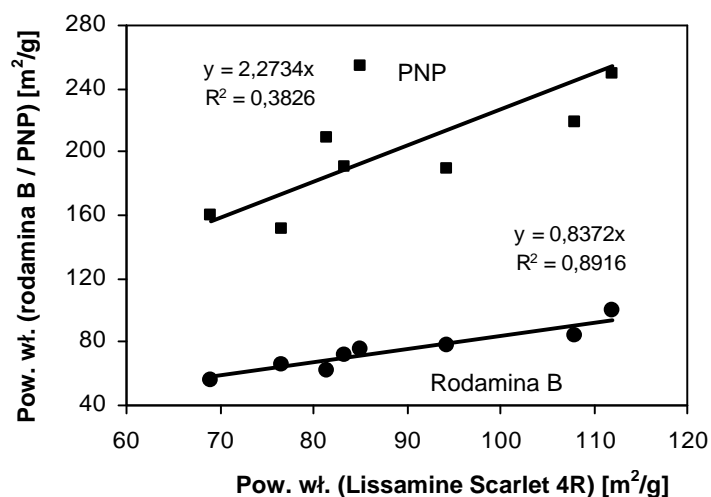
Powierzchnia właściwa osadu czynnego oznaczona metodą z Lissamine Scarlet 4R zmieniała się w zakresie $55,9 \pm 112$ m²/g, a z rodaminą B w zakresie $62,4 \pm 127$ m²/g (rys. 5). Największą wartość powierzchni uzyskano dla metody z PNP ($151,6 \pm 254,6$ m²/g). Należy sądzić, że wynikało to z bardzo małych wymiarów cząsteczek PNP w stosunku do innych barwników i tym samym łatwości wnikania do bardzo małych porów kłaczków osadu, niedostępnych dla pozostałych barwników.

Najbardziej zbliżone wartości powierzchni właściwej uzyskano dla metody z Lissamine Scarlet 4R i rodaminy B. Wyniki pomiarów powierzchni właściwej w tych metodach charakteryzowały się stosunkowo dużym współczynnikiem korelacji liniowej R^2 równym 0,8916. Współczynnik ten uzyskano jednak nie uwzględniając wyników pomiarów otrzymanych w 49 dniu badań (82,7 i 127 m²/g), które znacznie różniły się od siebie (rys. rys. 5 i 6). Po uwzględnieniu rezultatów z 49 dnia badań współczynnik korelacji R^2 obniżył się drastycznie do wartości 0,1708.

Wartości współczynników korelacji R^2 pomiędzy wynikami pomiarów dla metod z Lissamine Scarlet 4R i PNP oraz metod z rodaminą B i PNP były bardzo małe i wynosiły odpowiednio 0,3826 i 0,4217 (również bez wyników pomiaru z 49 dnia). Świadczy to o braku możliwości bezpośredniego porównywania wyników pomiaru powierzchni właściwej uzyskanych tymi metodami.



Rys. 5. Porównanie powierzchni właściwej kłaczków oznaczonej równoległe trzema metodami adsorpcji barwnikowej przy przyjęciu maksymalnej powierzchni siadania każdego barwnika



Rys. 6. Korelacja pomiędzy powierzchnią właściwą kłaczków oznaczoną za pomocą Lissamine Scarlet 4R, rodaminą B i PNP

Podsumowanie

Powierzchnia zewnętrzna kłaczków osadu czynnego jest nieregularna. Dokładne oznaczenie powierzchni właściwej osadu do niedawna było trudne ze względu na brak właściwych i prostych metod. Okazało się, że do mierzenia powierzchni właściwej osadu czynnego mogą być z powodzeniem stosowane techniki adsorpcji barwnikowej, przy czym bardzo istotny jest dobór odpowiedniego barwnika. Stosowanie metod adsorpcji barwnikowej jest korzystne również z tego względu, że

kolorymetryczna analiza zmian stężenia barwników jest bardzo prosta. Problemem na pewno pozostaje wpływ wybranego barwnika oraz warunków oznaczania na uzyskiwany wynik pomiaru. Podstawowe wady i zalety omówionych w pracy metod z Lissamine Scarlet 4R, PNP i rodaminą B zebrano w tabeli 4.

Tabela 4

Zestawienie zalet i wad pomiaru powierzchni właściwej osadu czynnego za pomocą Lissamine Scarlet 4R, PNP i rodaminą B

Barwnik	Zalety		Wady
	Wspólne	Specyficzne	
Lissamine Scarlet 4R	duża szybkość adsorpcji		konieczność zakwaszania próbek osadu do pH 2,5
PNP	proste kolorymetryczne oznaczanie	mały rozmiar cząsteczki	konieczność zakwaszania próbek osadu do pH 2,5
Rodamina B	znane pole powierzchni siadania cząsteczki barwnika trwałość łatwość rozpuszczania	brak konieczności zakwaszania próbki osadu	przed oznaczeniem konieczność pomiaru przewodności r-ru i ewentualna korekta do pH 7 trwałe barwienie aparatury, wężyków, szkła itp.

Podstawowe znaczenie w tych metodach oznaczania mają otrzymane izotermy adsorpcji. Na tej podstawie wyznacza się ilość zaadsorbowanego barwnika na powierzchni osadu. Aby obliczyć powierzchnię właściwą osadu czynnego, musi też być znana powierzchnia siadania cząsteczki barwnika powiązana z ich orientacją względem oznaczanej powierzchni. W dostępnej literaturze trudno jest znaleźć odpowiednią ilość jednoznacznych danych na ten temat. Największym problemem jest ustalenie, jaką orientację przyjmują cząsteczki barwnika na powierzchni osadu czynnego i tym samym przyjęcie odpowiedniej wartości pola siadania cząsteczki. Można jednak stwierdzić, że dla praktycznego wykorzystania wyników pomiarów powierzchni właściwej osadu czynnego w badaniach technologicznych mniej istotna jest sama jej wartość. Większe znaczenie mają zmiany tej powierzchni i ich powiązanie z warunkami procesu oczyszczania.

Przeprowadzone badania wykazały, że porównywać można jedynie wartości powierzchni osadu czynnego oznaczone tą samą metodą. Wartości określone różnymi metodami mogą między sobą znacznie się różnić. Wynika to przede wszystkim z odmiennej charakterystyki barwnika (wielkość cząsteczki, sposób formowania jednocząsteczkowej warstwy, orientacja cząsteczek na powierzchni osadu), różnic w strukturze osadu czynnego pracującego w różnych warunkach, charakterystyki i rodzaju ścieków itp.

Literatura

- [1] Barbusiński K., Kościelniak H., Zmiany właściwości osadu czynnego podczas degradacji n-butanolu i izobutanolu, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2007, 10, 3, 205-216.
- [2] Mueller J.A., Morand J., Boyle W.C., Floc sizing techniques, *Applied Microbiology* 1967, 15, 1, 125-134.

- [3] Magara Y., Nambu S., Uotosawa K., Biochemical and physical properties of an activated sludge on settling characteristics, *Water Research* 1976, 10, 1, 71-77.
- [4] Chao A.C., Keinath T.M., Influence of process loading intensity on sludge clarification and thickening characteristics, *Water Research* 1979, 13, 12, 1213-1223.
- [5] Li D.H., Gancarczyk J.J., Application of image analysis system for study of activated sludge flocs, *Water Pollution Research Journal of Canada* 1986, 21, 1, 130-140.
- [6] Li D.H., Gancarczyk J.J., Flow through activated sludge flocs, *Water Research* 1988, 22, 6, 789-792.
- [7] Morgan J.W., Forster C.F., Evison L., A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges, *Water Research* 1990, 24, 6, 743-750.
- [8] Li D.H., Gancarczyk J.J., Factors affecting dispersion of activated sludge flocs, *Water Environmental Research* 1993, 65, 3, 258-263.
- [9] Andreadakis A.D., Physical and chemical properties of activated sludge floc, *Water Research* 1993, 27, 12, 1707-1714.
- [10] Barbusiński K., Kościelniak H., Influence of substrate loading intensity on floc size in activated sludge process, *Water Research* 1995, 29, 7, 1703-1710.
- [11] Barbusiński K., Miksch K., Relationships between organic loading and some properties of activated sludge, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 1997, 69, 3, 357-361.
- [12] Barbusiński K., Kościelniak H., Activated sludge floc structure during aerobic digestion, *Water Science and Technology* 1997, 36, 11, 107-114.
- [13] Barbusiński K., Kościelniak H., Nowy sposób interpretacji zmian własności fizycznych osadu czynnego w oparciu o pomiar wielkości kłaczków, *Materiały III Sympozjum Naukowo-Technicznego „Biotechnologia Środowiskowa”, Ustroń-Jaszowiec 1995*, 75-82.
- [14] Barbusiński K., Kościelniak H., Powierzchnia właściwa osadu czynnego w różnych systemach oczyszczania ścieków, *Materiały III Sympozjum Naukowo-Technicznego „Biotechnologia Środowiskowa”, Ustroń-Jaszowiec 1995*, 101-111.
- [15] Wilen B.M., Jin B., Lant P., The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties, *Water Research* 2003, 37, 9, 2127-2139.
- [16] Frolund B., Palmgren A., Keiding K., Nielsen P.H., Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin, *Water Research* 1996, 30, 8, 1749-1758.
- [17] Barbusiński K., Kościelniak H., Wpływ wybranych ścieków przemysłowych na strukturę wewnętrzną osadu czynnego. Sprawozdanie z badań kierunkowych finansowanych przez MNiSW: BK-248/RIE-4/2004, Gliwice (materiały niepublikowane).
- [18] Barbusiński K., Kościelniak H., Wpływ zanieczyszczeń przemysłowych na strukturę osadu czynnego. Sprawozdanie z badań kierunkowych finansowanych przez MNiSW: BK-279/RIE-4/2006, Gliwice (materiały niepublikowane).
- [19] Sładka A., Zahradka V., Relationships between activated sludge morphology and activity, *Water Research* 1971, 5, 10, 871-880.
- [20] Finstein M.S., Heukelekian H., Gross dimensions of activated sludge flocs with reference to bulking, *Journal of Water Pollution Control Federation* 1967, 39, 1, 33-40.
- [21] Giles C.H., D'Silva A.P., Trivedi A.S., Use of p-nitrophenol for specific surface measurement of granular solids and fibres, *Journal Applied Chemistry* 1970, 20, 37-41.
- [22] Barbusiński K., Homeostaza mikroorganizmów osadu czynnego w warunkach sterowania zawartością biomasy, *Archiwum Ochrony Środowiska* 1989, 3-4, 39-52.
- [23] Giles C.H., Mc Ewan T.H., Nakhwa S.N., Smith D., Studies in adsorption. Part XI, *Journal Chemical Society* 1960, 10, 3973-3993.
- [24] Smith P.G., Coackley P., A method for determining specific surface area of activated sludge by dye adsorption, *Water Research* 1983, 17, 5, 595-598.
- [25] Sorensen B.L., Wakeman R.J., Filtration characterization and specific surface area measurement of activated sludge by rhodamine B adsorption, *Water Research* 1996, 30, 1, 115-121.
- [26] Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, praca zbiorowa pod red. J. Dojlido, Wyd. 2, Arkady, Warszawa 1999.

Determination of Activated Sludge Specific Surface Area

Activated sludge process is the most common method for effective treatment of municipal as well as industrial wastewater. The effectiveness of the activated sludge process is related to the physical properties of the flocs. One of the very important properties of the activated sludge is specific surface area, which influences both the mass transfer into floc and the effectiveness of sludge flocculation. In this paper, the methods of measurement of activated sludge specific surface based on dye adsorption were shortly reviewed. At present, these methods can be stated as the most precise and simple to use. The methods using Lissamine Scarlet 4R, p-nitrophenol (PNP) and Rhodamine B were detailed described. The PNP method (used early for non-biological materials) was adapted for measurement of activated sludge specific surface by authors.

Literature review shows clearly the advantages of the use of PNP, Lissamine Scarlet 4R and Rhodamine B for measurement of specific surface of activated sludge. The advantages of the use of PNP for this purpose are as follows: it is a small molecule with a known cross-sectional area, it shows affinity for a great variety of solids, it can be used in aqueous or non-aqueous solutions, it is stable, easily purified, and readily analysed. Lissamine Scarlet 4R is suitable for the measuring specific surface of activated sludge for the following reasons: it is stable, its solubility in water is neither too high (competition with solvent) nor too low (micelle formation), it can be efficiently purified and staining of glass tubes is negligible. However, the adsorption on activated sludge was taking place only under acidic conditions. Rhodamine B can be also use to measurement the specific surface area of activated sludge. The cross-sectional area occupied by molecule was dependent on pH and conductivity of the solution. The essential advantage of the use of Rhodamine B is possibility of surface area measurement without acidification of solution. However, its disadvantage is intensity of colour. Rhodamine B stains glass and other materials.

Based on the results obtained in this study, the surface area measured by Lissamine Scarlet 4R was compared with a surface area calculated with PNP and Rhodamine B methods. The most close-up values were observed for Lissamine Scarlet 4R (55.9+112 m²/g) and Rhodamine B (62.4+127 m²/g). The values obtained for PNP were considerably higher (151.6+254.7 m²/g), probably as a result of small cross-sectional area of PNP molecule. It has been concluded that values of activated sludge specific surface, measured by means of various methods can substantially differ. Therefore, only values obtained by means of the same method can be compared.

Keywords: activated sludge, specific surface area, Lissamine Scarlet 4R, p-nitrophenol, rhodamine B