

**Paweł WIERCIK, Magdalena KUŚNIERZ, Magdalena DOMAŃSKA,
Ewa BURSZTA-ADAMIAK**

*Institut Inżynierii Środowiska
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu*

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA BADAŃ SKŁADU GRANULOMETRYCZNEGO DLA POTRZEB TECHNOLOGICZNYCH

THE USE OF GRAIN SIZE DISTRIBUTION RESULTS IN TECHNOLOGICAL APPLICATIONS

Information on the structure and properties of suspensions contained in wastewater is very important in choosing appropriate method of its treatment and in designing sedimentation tanks, i. a. Laser diffraction is a method which gives such an information. The paper describes the results of granulometric composition studies on activated sludge suspensions collected from six mechanical biological wastewater treatment plants (WWTP). An original, modified Avrami equation was proposed to interpret the results of studies on granulometric composition determined by the use of laser diffractometer. The calculations confirmed that modified Avrami equation enabled identification of mechanism in which suspensions of activated sludge are formed during municipal wastewater treatment processes.

1. Wprowadzenie

Zawiesina to układ, w którym w cieczy (wodzie) rozproszone są nierozpuszczone ciała stałe zbudowane z substancji organicznych, mineralnych lub mineralno-organicznych o gęstości większej od gęstości wody. Zawiesiny mogą być zbudowane z martwej materii z udziałem lub bez udziału żywych mikroorganizmów: wirusów, bakterii, glonów i pierwotniaków. Na powierzchniach zawiesin zachodzą zjawiska istotnie wpływające na skład wód naturalnych i ścieków. Należy do nich zaliczyć między innymi sorpcję, wymianę jonową, wytrącanie się substancji mineralnych i organicznych, procesy katalizy z udziałem enzymów i katalizatorów mineralnych [1].

Obecność zawiesin w wodach naturalnych kształtuje warunki fizyczno-chemiczne panujące w przemieszczających się masach wody oraz warunki życia biologicznego w rzecznych ekosystemach wodnych, transportując na znaczne odległości substancje niezbędne do prawidłowego funkcjonowania całych łańcuchów pokarmowych [2]. Kształt, wielkość, powierzchnia właściwa cząstek tworzących zawiesinę decydują o ich właściwościach

sedymentacyjnych i sorpcyjnych, co decyduje często o wyborze metody ich usuwania w procesach oczyszczania wody i ścieków oraz ma znaczenie przy projektowaniu osadników, kanalizacji deszczowej i urządzeń podczyszczających wody opadowe odprowadzane z terenów zurbanizowanych [3, 4].

Niestety stosowane obecnie metody oznaczania zawiesin dostarczają jedynie informacji ilościowych, przy czym podczas suszenia zawiesin niszczone jest ich struktura [1]. Informacje na temat wielkości i właściwości cząstek tworzących zawiesinę można uzyskać m. in. stosując metodę dyfrakcji laserowej, w której do analizy wykorzystuje się m. in. granulometrię laserową. W urządzeniach tego typu dokonuje się pomiaru wielkości rozpraszania światła przez cząstki tworzące zawiesinę. Analiza wielkości rozproszenia światła lasera pod różnym kątem w stosunku do kierunku osi optycznej wiązki światła wychodzącego z lasera pozwala określić liczbę cząstek n_i , objętość v_i oraz powierzchnię s_i o średnicy zastępczej d_i [4]. Oprogramowanie granulometru laserowego pozwala nie tylko na uzyskiwanie informacji dotyczących rozkładów wielkości cząstek, ale i warunków wyjściowych pomiaru, otrzymywanych wartości przeciętnych, średnich oraz różnorodności funkcji graficznych i zestawień tabelarycznych.

W pracy podjęto badania nad wykorzystaniem nowego modelu matematycznego do opisu składu granulometrycznego zawiesiny przebadanych osadów czynnych. Wzrost cząstek zawiesiny osadu czynnego można przyrównać do procesu krystalizacji cząstek minerałów, białek, peptydów itd. zachodzącego w roztworach wodnych. W pierwszym etapie procesu krystalizacji dochodzi do przemiany fazowej substancji pozostających w stanie rozpuszczonym do fazy stałej, w czasie którego powstają zarodniki krystalizacji. Zarodniki te mogą również być wprowadzane do roztworu z zewnątrz, jak ma to miejsce w przypadku tworzenia się kłaczków osadu czynnego na oczyszczalniach. Na zarodnikach w dalszym etapie następuje wzrost struktury ziaren [5]. Tworzenie kłaczków osadu czynnego inicjują zarodki mikrozwiesiny, na powierzchni których rozwijają się mikroorganizmy. Proces wzrostu pojedynczego kłaczków związany jest z procesami dyfuzyjnymi wymiany substratów i metabolitów pomiędzy przyrastającą objętością kłaczków, w której znajdują się biomasa, substancje mineralne i martwa materia organiczna, a roztworem (ściekami).

Ogólne równanie krystalizacji nazywane jest zamiennie równaniem Kolmogorowa-Johnson-Mehl-Avramiego (równanie KLJM) lub równaniem Avramiego. Klasyczne równanie Avramiego ma postać [6]:

$$V_t = 1 - \exp\left[-\frac{\pi \cdot G^3 \cdot L_z}{3} \cdot t^4\right] \quad (1)$$

gdzie: V_t udział objętościowy frakcji krystalicznej w roztworze po czasie t ; L_z -liczba zarodków, z których powstają kryształy; G - liniowa prędkość wzrostu kryształów, wiążąca promień kryształów r z czasem trwania krystalizacji:

$$r = G \cdot t \quad (2)$$

Przy tworzeniu się kryształów o dowolnym kształcie i zastosowaniu zastępczych średnic sferycznych ma zastosowanie ogólne równanie Avramiego [7]:

$$V_t = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad (3)$$

gdzie k i n są stałymi, przy czym k zależy od warunków środowiskowych, w których zachodzi przemiana fazowa, a wykładnik n związany jest z geometrią powstających produktów przemiany i może przyjmować wartości z przedziału (1, 4) [5].

2. Metodyka poboru próbek i analiz

Próbki osadu czynnego pobierano z mechaniczno-biologicznych oczyszczalni ścieków znajdujących się w Kątach Wrocławskich, Kobierzycach, Mirkowie, Siechnicach, Sobótce oraz Żórawinie w okresie od 2.12.2005 roku do 28.10.2008 roku. Próbki pobierano do pojemników z tworzywa sztucznego o pojemności 1,5 dm³. Materiał zbierany był każdorazowo ze wszystkich oczyszczalni w godzinach od 8.00 do 12.00. Pobrane próbki były niezwłocznie transportowane do laboratorium i poddawane badaniom. Przechowanie próbek odbywało się w lodówce w temperaturze 4°C, a czas, jaki upływał od momentu pobrania próbek do wykonania analizy, nie przekraczał 24 godzin.

Łącznie pobrano 93 próbki osadu czynnego, w których określono skład granulometryczny zawiesin na granulometrze laserowym Mastersizer 2000 firmy Malvern Instruments Ltd. o zakresie pomiarowym cząstek od 0,02 do 2000 μm. Badania prowadzono dla współczynników refrakcji 1,33 dla dyspersanta oraz 1,544 dla próbek osadu czynnego, ze względu na ich organiczny charakter, przy prędkości mieszania wynoszącej 1500 obrotów na minutę, zapewniającej rozpraszanie zawiesin w całej objętości cieczy w zlewce. Oznaczenia wykonywano zgodnie z instrukcją przyrządu opracowaną przez producenta [8].

Podstawiając zależność (2) do równania (3) otrzymamy:

$$V(d) = 1 - \exp\left(-\frac{2^n \cdot k}{G^n} \cdot d^n\right) \quad (4)$$

a po wprowadzeniu stałej:

$$K = \frac{2^n \cdot k}{G^n} \quad (5)$$

równanie (4) przyjmie postać:

$$V(d) = 1 - \exp(-K \cdot d^n) \quad (6)$$

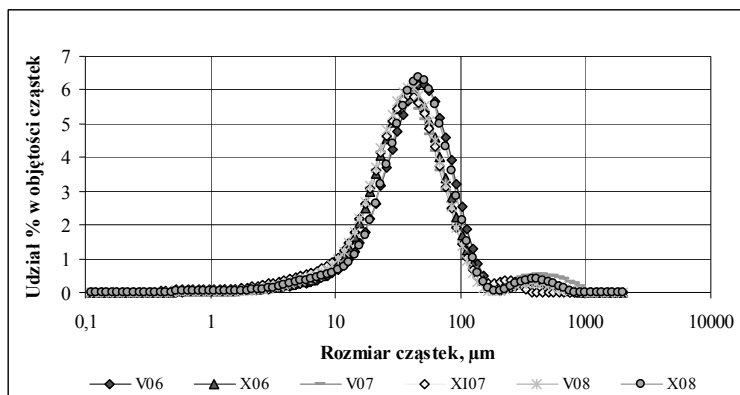
z której wynika, że udział objętościowy frakcji krystalicznej cząstek o średnicach d wraz z mniejszymi można opisać analogiczną zależnością do opisującej kinetykę powstawania frakcji krystalicznej (3).

Przy wzroście wartości stałej K wzrasta udział ziaren o małych średnicach zastępczych w zawieszynie polidispersyjnej, natomiast przy niższych wartościach wykładnika n funkcja $V(d)$ wykazuje większy przedział zmienności średnic zastępczych cząstek obecnych w zawieszynie polidispersyjnej [Łomotowski i in., 2013].

Do poszukiwania współczynników empirycznych równania (6) wykorzystywano moduł *Estymacja nieliniowa* w programie STATISTICA 9 Pl.

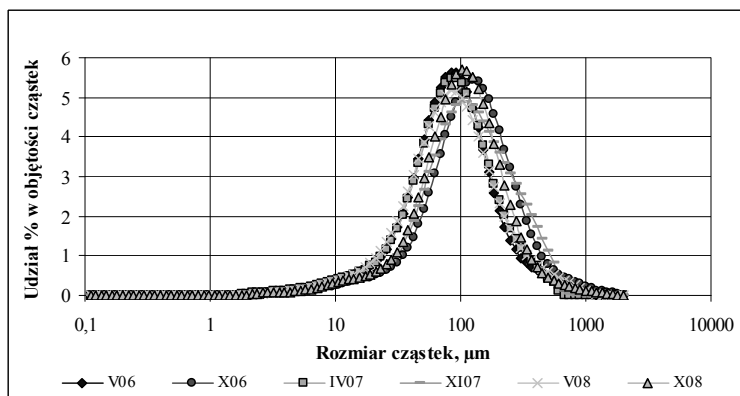
3. Wyniki badań

Przykładowe wyniki procentowego udziału cząstek o średnicy d_i w całkowitej objętości zawiesin występujących w próbkach osadu czynnego przedstawiono na rysunkach 1-6.



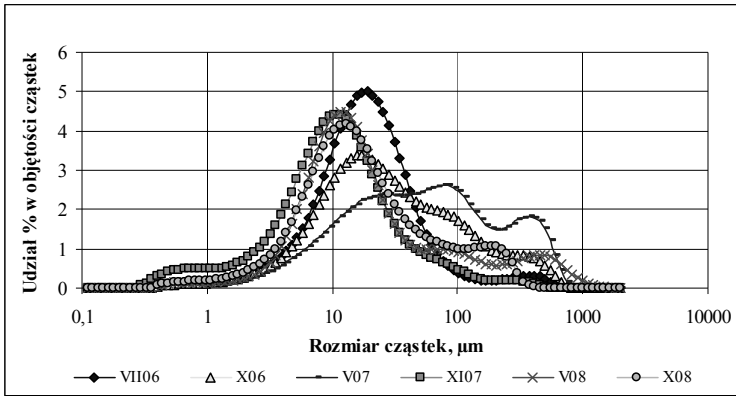
Rys. 1. Procentowy udział cząstek o średnicy d_i w objętości całkowitej cząstek osadu czynnego w próbach pobranych z oczyszczalni w Kątach Wrocławskich

Fig. 1. Percentage of particles in given diameter ranges in whole volume of activated sludge suspensions collected from Kąty Wrocławskie WWTP



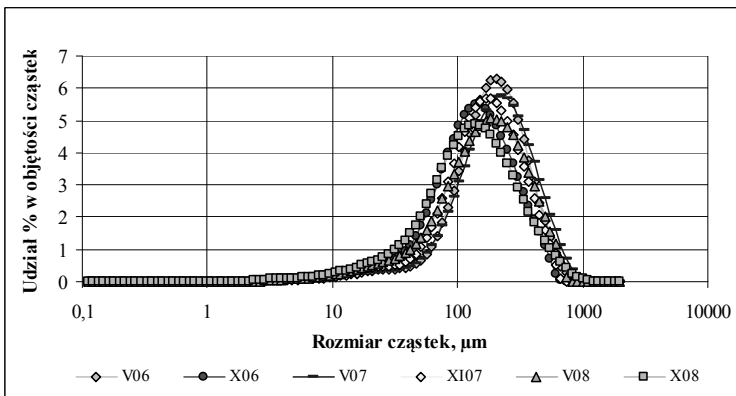
Rys. 2. Procentowy udział cząstek o średnicy d_i w objętości całkowitej cząstek osadu czynnego w próbach pobranych z oczyszczalni w Kobierzycach

Fig. 2. Percentage of particles in given diameter ranges in whole volume of activated sludge suspensions collected from Kobierzyce WWTP



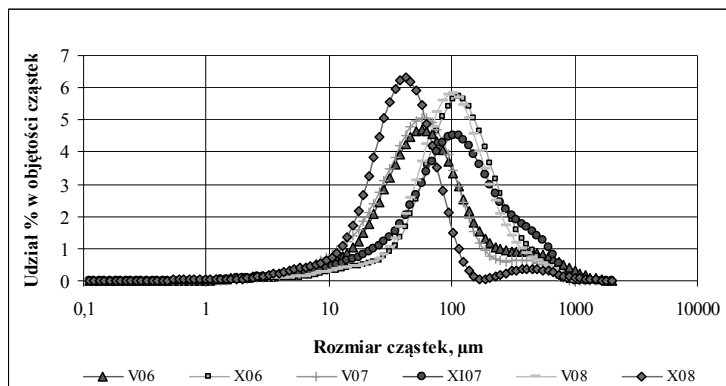
Rys. 3 Procentowy udział cząstek o średnicy d_i w objętości całkowitej cząstek osadu czynnego w próbach pobranych z oczyszczalni w Mirkowie

Fig. 3. Percentage of particles in given diameter ranges in whole volume of activated sludge suspensions collected from Mirków WWTP



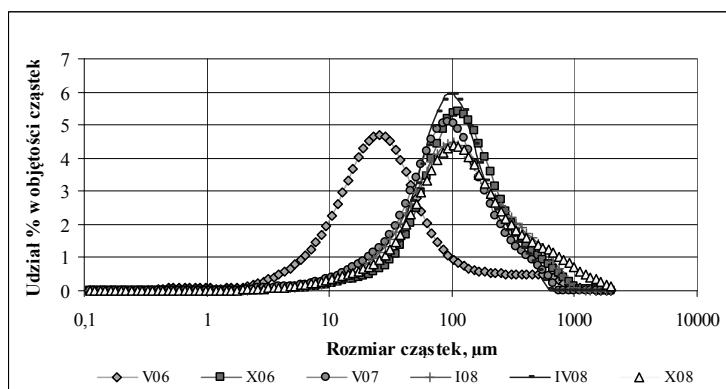
Rys. 4. Procentowy udział cząstek o średnicy d_i w objętości całkowitej cząstek osadu czynnego w próbach pobranych z oczyszczalni w Siechnicach

Fig. 4. Percentage of particles in given diameter ranges in whole volume of activated sludge suspensions collected from Siechnice WWTP



Rys. 5. Procentowy udział cząstek o średnicy d_i w objętości całkowitej cząstek osadu czynnego w próbach pobranych z oczyszczalni w Sobótce

Fig. 5. Percentage of particles in given diameter ranges in whole volume of activated sludge suspensions collected from Sobótka WWTP

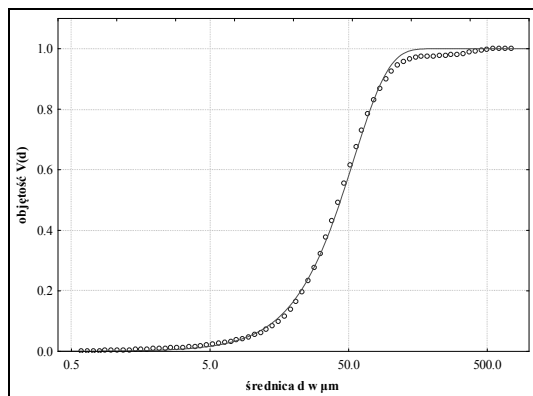


Rys. 6. Procentowy udział cząstek o średnicy d_i w objętości całkowitej cząstek osadu czynnego w próbach pobranych z oczyszczalni w Żórawinie

Fig. 6. Percentage of particles in given diameter ranges in whole volume of activated sludge suspensions collected from Żórawina WWTP

Badania wykazały, że skład granulometryczny zawiesin zawartych w osadach czynnych jest silnie zróżnicowany dla różnych oczyszczalni ścieków. Uzyskane wyniki dowodzą, że parametry technologiczne stosowane w obliczeniach urządzeń do oczyszczania ścieków, szczególnie osadników wstępnych i wtórnych, nieuwzględniające specyfiki składu granulometrycznego zawiesin, mogą mieć wpływ na uzyskiwane efekty oczyszczania ścieków. Każda badana oczyszczalnia charakteryzowała się indywidualnymi cechami składu granulometrycznego zawiesin zawartych w osadzie czynnym.

Na rysunku 7 przedstawiono przykładowy wykres przebiegu estymowanej funkcji opisanej zmodyfikowanym równaniem Avramiego (6) oraz ustalone w badaniach dyskretne wyniki pomiarów.



Rys. 7. Wyestymowana funkcja regresji o ogólnym równaniu (6) oraz przykładowy skład granulometryczny zawiesin w osadzie czynnym

Fig. 7. Estimated regression function (6) and exemplary granulometric composition of suspended solids in activated sludge

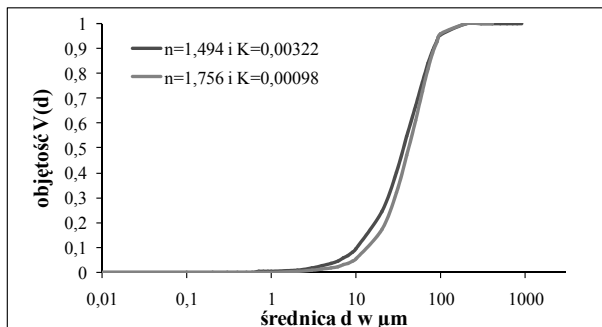
Tab. 1. Zestawienie przedziałów zmienności wartości współczynników korelacji oraz wyestymowanych stałych modeli opisanych ogólnym równaniem (6) dla uzyskanych wyników badań składu granulometrycznego zawiesin w próbkach osadu czynnego

Tab. 1. Values of parameters from regression models described by modified Avrami equation (6) for granulometric composition of activated sludge suspensions

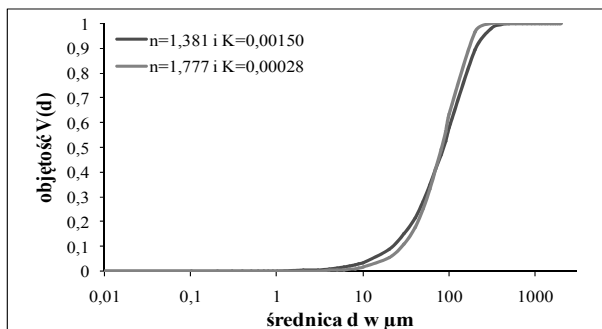
Miejsce poboru prób	Zakres zmienności		
	współczynnik korelacji R	stałej K w równaniu (6)	wykładnika n w równaniu (6)
Kąty Wrocławskie	0,998 - 0,999	0,000980 - 0,00322	1,494 - 1,756
Kobierzyce	0,998 - 0,999	0,000280 - 0,00150	1,381 - 1,777
Mirków	0,990 - 0,999	0,003880 - 0,04880	0,708 - 1,535
Siechnice	0,998 - 0,999	0,000073 - 0,00120	1,252 - 1,758
Sobótka	0,996 - 0,999	0,000460 - 0,00552	1,054 - 1,713
Żórawina	0,996 - 0,999	0,000180 - 0,01200	1,134 - 1,725

W tabeli 1 zamieszczono estymowane wartości stałych K i wykładników n modeli opisanych ogólnym równaniem (6) oraz współczynniki korelacji R . Na podstawie wartości współczynników korelacji R , które są bliskie 1, można stwierdzić, że model (6) bardzo dobrze opisuje uzyskane wyniki badań składu granulometrycznego.

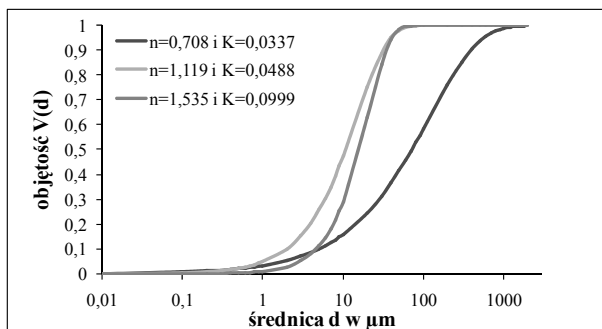
a)



b)



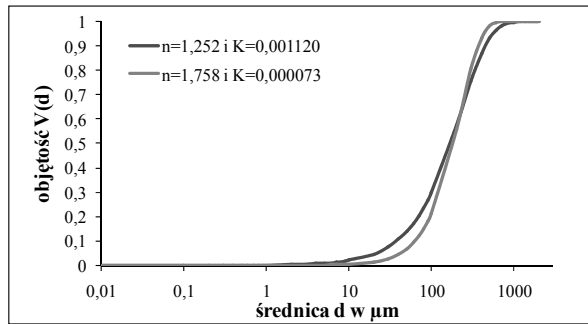
c)



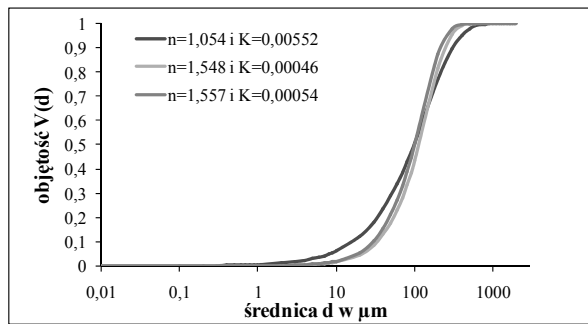
Rys. 8. Wykresy funkcji $V(d)$ opisane zmodyfikowanym równaniem Avramiego (6), dla par (n, k) , dla których uzyskano skrajne przebiegi zmienności dla osadu czynnego z oczyszczalni w: a) Kątach Wr., b) Kobierzycach, c) Mirkowie

Fig. 8. $V(d)$ regression models (6) for (n, k) values for which extreme function plots were obtained for activated sludge collected from a) Kąty Wr. WWTP, b) Koberzyce WWTP, c) Mirków WWTP

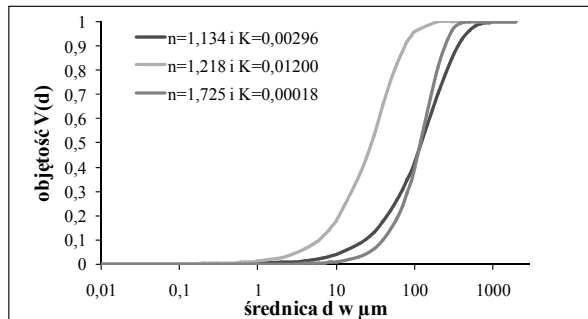
a)



b)



c)



Rys. 9. Wykresy funkcji $V(d)$ opisane zmodyfikowanym równaniem Avramiego (6), dla par (n, k) , dla których uzyskano skrajne przebiegi zmienności dla osadu czynnego z oczyszczalni w: a) Siechnicach, b) Sobótce, c) Żórawinie

Fig. 9. $V(d)$ regression models (6) for (n, k) values for which extreme function plots were obtained for activated sludge collected from a) Siechnice WWTP, b) Sobótka WWTP, c) Żórawina WWTP

Na rysunkach 8 i 9 przedstawiono przebieg funkcji $V(d)$ opisanej zmodyfikowanym równaniem Avramiego (6), dla skrajnych przebiegów opisanych modelami regresji ustalonymi w czasie badań analitycznych udziału procentowego cząstek o danym zakresie średnic zastępczych w całkowitej objętości cząstek zawieszin we wszystkich przebadanych próbkach osadu czynnego pobranych ze wszystkich sześciu oczyszczalni ścieków.

Największe zróżnicowanie wielkości cząstek stwierdzono w próbkach osadu czynnego pobranego na oczyszczalniach ścieków w Mirkowie (rys. 8) i Żórawinie (rys. 9). W próbkach pobranych na pozostałych oczyszczalniach ścieków rozpiętość oznaczanych przedziałów średnic zastępczych cząstek zawiesin była znacznie mniejsza, a w zawieszynie osadu czynnego dominowały głównie cząstki z przedziału od 10 do 100 μm .

4. Wnioski

1. Analiza składu granulometrycznego zawiesiny osadu czynnego pozwala uzyskać informacje na temat wielkości i właściwości cząstek tworzących osad czynny.
2. Skład granulometryczny zawiesin zawartych w osadach czynnych jest silnie zróżnicowany dla różnych oczyszczalni ścieków, co wynika przede wszystkim z różnic technologicznych oczyszczania ścieków. Największą rozpiętość oznaczanych przedziałów średnic zastępczych cząstek zawiesiny uzyskano dla próbek osadu czynnego pochodzącego z oczyszczalni ścieków w Mirkowie i Żórawinie.
3. Funkcję opisującą udział procentowy ziaren zawiesiny o danym zakresie średnic zastępczych w całkowitej objętości ziaren w osadzie czynnym można modelować równaniem (6), które jest zmodyfikowaną postacią równania Avramiego.
4. Celowe jest kontynuowanie badań nad ustaleniem wpływu różnych czynników na wartości parametrów tego równania (6) oraz rozwiązań technologicznych stosowanych na oczyszczalniach ścieków z osadem czynnym przystosowanych do oczyszczania związków węgla, węgla i azotu oraz węgla, azotu i fosforu.

Bibliografia

- [1] Łomotowski J., Burszta-Adamiak E., Kęszycka M., Jary Z. Metody i techniki optyczne w badaniach zawiesin. Monografia. Wydawnictwo PAN, Instytut Badań Systemowych, 2008
- [2] Dojlido J.R. Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i środowisko, Białystok, 2005
- [3] Burszta-Adamiak E., Kęszycka M., Szwed J. Ocena przydatności granulometru laserowego do analizy zawiesin zanieczyszczających wody opadowe odprowadzane z terenów zurbanizowanych. *Woda – środowisko – obszary wiejskie*, 2007, t. 7, zeszyt 2b (21), 33-42
- [4] Burszta-Adamiak E., Kuśnierz M., Łomotowski J., Wiercik P. Badania składu granulometrycznego zawiesin zawartych w ściekach komunalnych i przemysłowych. *Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich*, 2012, Nr 3, 43-54
- [5] Łomotowski J., Wiercik P., Burszta-Adamiak E. Wpływ zawartości związków żelaza i manganu na skład granulometryczny zawiesin w popłuczynach z filtrów do oczyszczania wód podziemnych. *Ochrona Środowiska*, 2013, 35 (4), 43-46

- [6] Yang J., McCoy B.J., Madras G. Distribution kinetics of polymer crystallization and the Avrami equation. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122 (6), 064901, DOI: 10.1063/1.1844373
- [7] IUPAC (Edited by McNaught A.D, Wilkinson A.) Compendium of Chemical Terminology. 2nd Edition. Research Triangle Park, US (NY), Royal Society of Chemistry: London (<http://www.chem.qmul.ac.uk>), 1997
- [8] Operators Guide MAN0247, Issue 2.0. Malvern Instruments Ltd., England 1998, 1999

