

Ewa Burszta-Adamiak, Janusz Łomotowski, Magdalena Kęszycka

Analiza budowy przestrzennej zawiesin występujących w wodach naturalnych

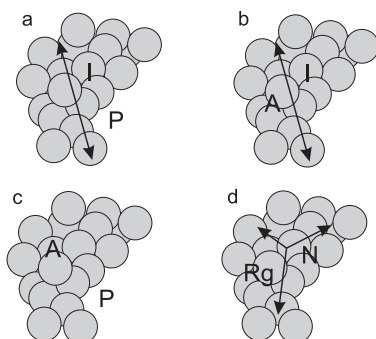
Zawiesiny występujące w wodach są układami polidispersyjnymi i najczęściej tworzą je cząstki o nieregularnej strukturze i szerokim zakresie wielkości. Do scharakteryzowania budowy przestrzennej cząstek zawiesin wykorzystuje się geometrię fraktalną. Podstawową wielkością geometrii fraktalnej jest wymiar fraktalny.

Geometryczny wymiar fraktalny (D_1) odnosi się do nieregularności obwodu tworzonego przez cząstki zawiesin. Badania dowiodły, że wartości D_1 nie są powiązane z tzw. okrągłością cząstek zawiesin, tylko z nieregularnością ich granic [1]. Geometryczny wymiar fraktalny może być wyznaczony z zależności:

$$P \propto l^{D_1} \quad (1)$$

w której:

P – obwód zbioru cząstek zawiesin o maksymalnej długości l (rys. 1a)



Rys. 1. Skala długości agregatów zawiesin złożonych z pojedynczych cząstek [1]

Fig. 1. Length of suspended solids clusters composed of single particles [1]

Dwuwymiarowy wymiar fraktalny (D_2) definiuje zależność pomiędzy odległością (l) od środka układu cząstek tworzących zawiesiny, a wzrostem masy zawierającej się na określonej powierzchni w odległości l (rys. 1b i d). Przy promieniowym rozkładzie masy może zachodzić równość $l=r$, wówczas ma miejsce związek:

$$A \propto r^{D_2} = A \propto l^{D_2} \quad (2)$$

w którym:

A – suma powierzchni wszystkich cząstek znajdujących się w okręgu o promieniu r lub w odległości l

Wartość D_2 może być także określona z wykorzystaniem związku pomiędzy wielkością badanej powierzchni cząstek zawiesiny (A) a obwodem zbioru cząstek zawiesin (P) (rys. 1c). Wymiar fraktalny D_2 oparty na wartości obwodu agregatu można wyznaczyć z zależności:

$$A \propto P^{2/D_2} \quad (3)$$

Objęściowy wymiar fraktalny (D_3) odnosi się do morfologii zawiesin i wskazuje na stopień upakowania pojedynczych cząstek w danej objętości. Wartość D_3 można wyznaczyć ze związku:

$$V \propto l^{D_3} \quad (4)$$

w którym:

V – objętość cząstek zawiesin

Przy małych wartościach D_3 kształt cząstek zawiesin zbliża się do odcinków, a w miarę wzrostu następuje rozbudowa powierzchni zawiesin tworzących przestrzenne struktury [2].

Określanie wymiarów fraktalnych

Do wyznaczenia wymiarów fraktalnych stosowane są różne metody, przy czym najczęściej jest to analiza obrazu lub dyfrakcji promieni świetlnych. Techniki pomiaru oparte na analizie obrazu mogą być stosowane tylko do struktur, których wymiar fraktalny jest mniejszy niż 2 [3,4]. Dodatkowo zastosowanie mikroskopu, jako narzędzia do uzyskania obrazu cyfrowego, niesie za sobą niebezpieczeństwo zmiany struktury podczas przygotowywania próbek do analiz [4,5]. Większość ze stosowanych rodzajów mikroskopów umożliwia pomiar w danej chwili tylko jednego fragmentu preparatu. Ponadto technika ta jest czasochłonna i niemożliwa do zastosowania w pomiarach on-line, a uzyskanie próbki reprezentatywnej wymaga wykonania dużej liczby pomiarów [5]. Dodatkowo oglądany i zapisywany w formie cyfrowej obraz nie jest wiernym odwzwiedleniem obrazu rzeczywistego. W zapisanych obrazach pojawiają się zakłócenia, które wynikają zarówno z niedoskonałości mikroskopu, jak i elementów archiwizujących obraz [6].

W najnowszych badaniach na znaczeniu zyskuje technika pomiaru na podstawie rozproszenia światła laserowego, która pozwala na uzyskanie wyników analiz w bardzo krótkim czasie. Podstawą tej metody jest założenie, że rozproszenie światła na cząstkach stałych zależy od rozkładu wielkości cząstek, ich optycznych właściwości (indeksu refrakcji i współczynnika absorpcji) oraz struktury

Dr inż. E. Burszta-Adamiak, dr hab. inż. J. Łomotowski, mgr inż. M. Kęszycka: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Katedra Budownictwa i Infrastruktury, pl. Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław, ewa.burszta-adamiak@up.wroc.pl

przestrzennej. Metoda ta jest poprawna w przypadku cząstek charakteryzujących się małymi wartościami indeksu refrakcji oraz cząstek o luźnej strukturze [7–9]. W literaturze można znaleźć informacje na temat wymiaru fraktalnego kłaczków osadu czynnego [10–13], skupisk bakterii *Escherichia coli* [14], wodorotlenku żelaza [15] oraz zawiesin obecnych w wodach powierzchniowych [16,17].

Materiały i metody

Badania wartości wymiaru fraktalnego zawiesin przeprowadzono na próbkach deszczu, śniegu, spływu z dachu oraz wody powierzchniowej. Próbkę deszczu i śniegu zebrano na czterech stanowiskach badawczych zlokalizowanych na terenie Wrocławia w osiedlach Zalesie, Złotniki, Strachowice i Kuźniki. Spływy z dachów zebrano tylko w Zalesiu. Próbkę do badań pobrano od lipca 2003 r. do lipca 2004 r. na stanowisku pomiarowym położonym w Zalesiu oraz od kwietnia 2004 r. do marca 2005 r. w pozostałych rejonach Wrocławia. Do analiz pobrano próbki z kilkugodzinnych opadów deszczu lub śniegu. Miejsce poboru próbek w Zalesiu znajdowało się w bezpośrednim sąsiedztwie Parku Szczytnickiego. Punkt pomiarowy w Złotnikach znajdował się na obrzeżach Wrocławia, w odległości ok. 10 km od centrum. Jest to osiedle domków jednorodzinnych, które są w większości opalane węglem, koksem oraz drewnem. Stanowisko pomiarowe w osiedlu Strachowice zlokalizowano na terenie z niewielką zabudową domków jednorodzinnych. W okolicy nie ma zakładów przemysłowych mogących bezpośrednio wpływać na zawartość pyłu w opadach. Znaczący wpływ na skład wód deszczowych w tych rejonach miasta ma bliskość Portu Lotniczego i duża częstość lotów nad tym obszarem. Ostatni z punktów pomiarowych we Wrocławiu znajdował się w osiedlu Kuźniki, oddalonym od centrum miasta o ok. 5 km, z zabudową niskich bloków mieszkalnych, sąsiadujących z głównymi drogami komunikacyjnymi. W najbliższej okolicy nie ma zakładów przemysłowych. Próbkę wody z Odry pobrano w punktach zlokalizowanych w pobliżu mostów Szczytnickiego, Zwierzynieckiego, Grunwaldzkiego, Pokoju, Piaskowego i Uniwersyteckiego oraz przy Jazie Opatowickim. Próbkę pobrano w odstępach tygodniowych od marca do kwietnia 2006 r. w miejscach pozbawionych intensywnie rozwiniętej roślinności wodnej, w niewielkiej odległości od brzegu, z głębokości około 15 cm pod powierzchnią wody, lecz w oddaleniu od dna, aby zminimalizować pobór osadów dennych.

Do wyznaczenia wymiaru fraktalnego D_3 użyto granulometru laserowego Mastersizer 2000 firmy Malvern Instruments Ltd., którego zasada działania opiera się na metodzie małokątowego rozproszenia światła lasera. Wyznaczanie wymiaru fraktalnego cząstki opiera się na analizie zmian intensywności rozproszenia fali światła lasera $I(Q)$, przy czym liczbę falową (Q) wyznacza się z równania:

$$Q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) \quad (5)$$

w którym:

n – współczynnik załamania światła ośrodka

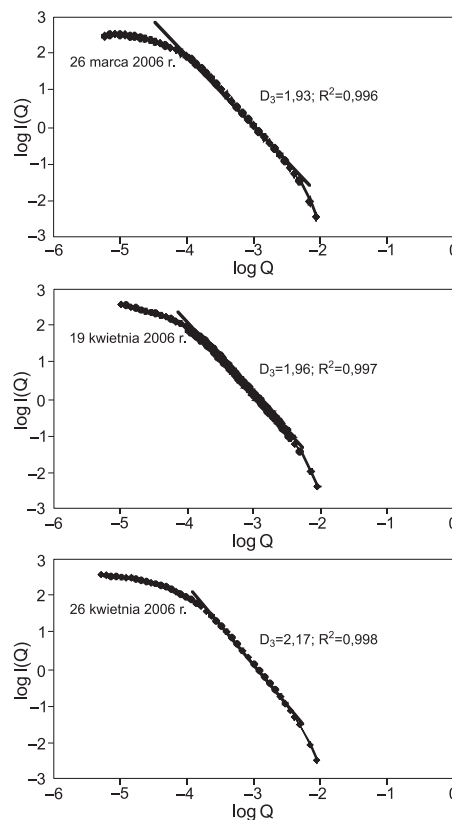
θ – kąt rozproszenia światła lasera

λ – długość fali światła lasera

Pozwala to na wyznaczenie zależności pomiędzy intensywnością rozproszenia fali światła lasera a liczbą falową, między którymi zachodzi proporcja:

$$I(Q) \propto Q^{D_3} \quad (6)$$

Wymiar fraktalny D_3 obliczono wyznaczając kąt nachylenia prostej w układzie podwójnie logarymicznym ($\log I(Q) - \log Q$). Do wykonania obliczeń wykorzystano udostępniony przez firmę Malvern arkusz kalkulacyjny Excel z zastrzeżoną procedurą obliczeniową. Na rysunku 2 przedstawiono przykład wyznaczenia wymiaru fraktalnego w oparciu o wyniki badań składu granulometrycznego zawiesin obecnych w wodzie powierzchniowej pobranej z Odry przy Jazie Opatowickim. Do ustalenia przedziału ufności estymatora wymiaru fraktalnego wykorzystano rozkład t-Studenta [18].



Rys. 2. Wymiar fraktalny zawiesin w wodzie z Odry (Jaz Opatowicki)

Fig. 2. Fractal dimensions of suspended solids from the Odra River (Jaz Opatowicki)

Wyniki badań

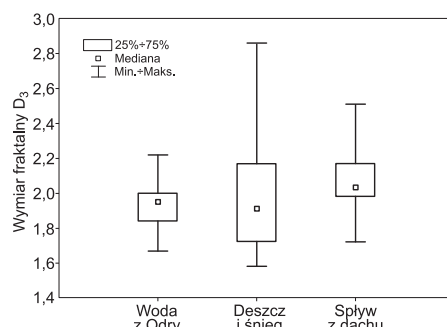
Wybrane wyniki badań objętościowego wymiaru fraktalnego zawiesin obecnych w próbkach deszczu, śniegu oraz w spływach z dachów przedstawiono w tabeli 1. Błędy estymatorów wymiarów fraktalnych mieściły się od $\pm 0,02$ do $\pm 0,04$. Uzyskano bardzo duże wartości współczynników determinacji (R^2), bliskie 1.

Wymiary fraktalne zawiesin zawartych w opadach deszczu, śniegu oraz w spływach z dachu miały dużą zmienność. Porównanie uzyskanych wyników wymiarów fraktalnych zawiesin w wodach powierzchniowych z wymiarami fraktalnymi zawiesin w opadach deszczu i śniegu oraz spływach z dachów przedstawiono w postaci wykresów blokowych na rysunku 3. Mediana zbioru wyników wymiarów fraktalnych wyniosła w przypadku wody powierzchniowej 1,95, opadów atmosferycznych – 1,91, a spływu z dachu – 2,03. Wyniki te wskazują na niewielkie zróżnicowanie budowy przestrzennej cząstek wchodzących w skład zawiesin w badanych wodach. Udział cząstek o danej średnicy w całkowitej objętości zawiesin w wodzie z Odry był rozkładem wielomodalnym (rys. 4).

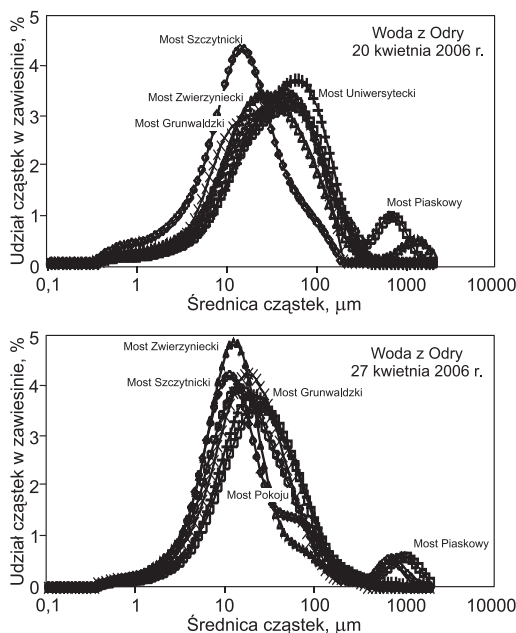
Tabela 1. Wartości wymiaru fraktalnego D_3 zawieszin w wodach opadowych
 Table 1. Values of fractal dimension D_3 for suspended solids in precipitation water

Data pomiaru	D_3	R^2
deszcz		
03-07-2003	2,07	0,998
12-02-2004	1,69	0,998
25-03-2004	2,17	0,999
10-07-2004	1,69	0,995
20-04-2004	1,58	0,998
02-07-2004	1,92	0,998
12-08-2004	1,91	0,999
20-04-2004	2,03	0,998
02-07-2004	2,06	0,998
09-07-2004	1,87	0,998
22-07-2004	2,31	0,999
12-02-2005	1,89	0,998
16-02-2005	1,71	0,998
śnieg		
14-02-2004	1,92	0,997
28-02-2004	1,90	0,999
24-02-2005	2,86	0,992
07-03-2005	2,86	0,992
21-02-2005	2,62	0,998
24-02-2005	2,61	0,997
08-03-2005	1,63	0,995
24-02-2005	1,81	0,999
01-03-2005	1,91	0,999
08-03-2005	1,72	0,994
spływ z dachu		
23-02-2004	2,03	0,999
01-03-2004	2,37	0,999
09-03-2004	2,04	0,999
06-04-2004	1,98	0,999
10-05-2004	2,35	0,998
13-05-2004	2,51	0,997
17-05-2004	1,72	0,997
02-06-2004	1,86	0,999
02-06-2004	2,03	0,996
08-06-2004	2,17	0,998
09-06-2004	2,00	0,999
28-06-2004	2,03	0,999
20-07-2004	1,92	0,998

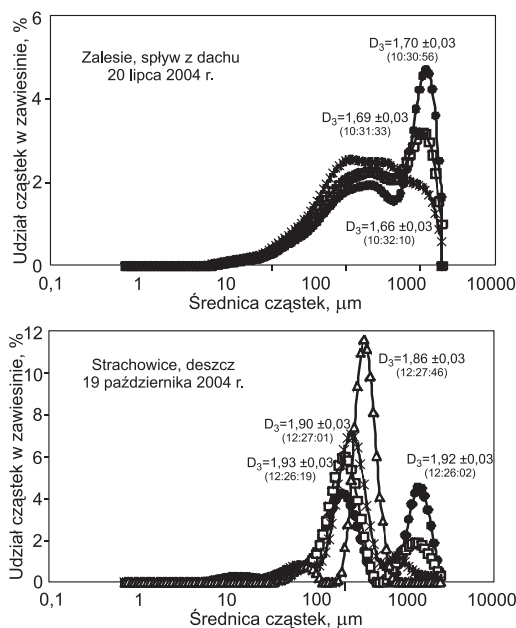
W czasie prowadzenia badań składu granulometrycznego zawieszin zawartych w opadach deszczu, śniegu oraz w spływach z dachu zaobserwowano zarówno proces rozbijania, jak i łączenia się cząstek podczas mieszania próbek wody mieszadłem mechanicznym z prędkością 1500 obr./min, co – zgodnie z instrukcją obsługi granulometru laserowego – miało zapewnić ujednorodnienie występowania cząstek w całej objętości próbki (rys. 5). Zjawisku temu towarzyszyły niewielkie zmiany wymiaru fraktalnego. Oznacza to, że zarówno w procesie homogenizacji, jak i zwiększania wielkości cząstek powstawały struktury o podobnej budowie



Rys. 3. Porównanie wymiaru fraktalnego zawieszin w wodzie z Odry, wodach opadowych i spływach z dachu
 Fig. 3. Comparison of the fractal dimensions of suspended solids in surface water, precipitation water and roof runoff



Rys. 4. Udział cząstek o danej średnicy w całkowitej objętości zawieszin w wodzie z Odry
 Fig. 4. Proportion of particles of a given diameter in the total volume of suspended solids in the Odra River water



Rys. 5. Udział cząstek o danej średnicy w całkowitej objętości zawieszin w opadach deszczu i spływach z dachu
 Fig. 5. Proportion of particles of a given diameter in the total volume of suspended solids in precipitation water and roof runoff

przestrzennej. Zjawiska rozpadu i łączenia się cząstek nie zaobserwowano podczas badań próbek wody z Odry. W przypadku wód płynących siły hydrodynamiczne związane z przepływem wody powodują homogenizację cząstek, w związku z czym ustala się skład granulometryczny cząstek o trwałych strukturach.

Uzyskane wyniki świadczą o tym, że granulometr laserowy może być wykorzystany do oznaczania trwałości cząstek zawiesin i ich odporności na dyssypację energii. Wymaga to jednak wprowadzenia zmian konstrukcyjnych w przystawce do mieszania zawiesin współpracującej z układem optycznym granulometru. Przystawka powinna być wyposażona w pomiar energii wprowadzanej do próbek wody poddawanych analizie. W czasie badań składu granulometrycznego nie dysponowano taką przystawką. Granulometr laserowy może być także wykorzystany do badań tworzenia się zawiesin kłaczkowatych w procesach koagulacji i flokulacji.

Wnioski

♦ Metoda dyfraktometrii laserowej jest nowoczesną metodą, którą można wykorzystać do wyznaczenia wymiaru fraktalnego zawiesin znajdujących się w wodach naturalnych. Do najważniejszych zalet tej metody należy zaliczyć szybkość wykonania pomiarów oraz dużą powtarzalność wyników. Równoległe z badaniami składu granulometrycznego istnieje możliwość identyfikacji budowy przestrzennej cząstek budujących zawiesiny.

♦ Mała wartość objętościowego wymiaru fraktalnego (D_3) zawiesin obecnych w wodach powierzchniowych, opadach deszczu i śniegu oraz spływach z dachu wskazuje, że cząstki wchodzące w skład zawiesin mają budowę przestrzenną, zbliżoną do struktur liniowych z dużą ilością otwartych przestrzeni. Taka budowa cząstek wpływa korzystnie na ich powierzchnię właściwą i zdolności sorpcyjne.

♦ Analiza składu granulometrycznego zawiesin obecnych w wodach naturalnych oraz powstających w procesach oczyszczania wody i ścieków zwiększa możliwości badania tak mało poznanego środowiska cząstek, jakim są zawiesiny. Celowe jest prowadzenie badań składu granulometrycznego zawiesin zarówno na etapie monitoringu jakości wód naturalnych, jak i podczas kontroli procesów technologicznych oczyszczania wody.

LITERATURA

1. C. LEE, T.A. KRAMER: Prediction of three-dimensional fractal dimensions using the two-dimensional properties of fractal aggregates. *Advances in Colloid and Interface Science* 2004, Vol. 112, pp. 49–57.

2. J. ŁOMOTOWSKI, E. BURSZTA-ADAMIAK, M. KĘSZZYCKA, Z. JARY: Metody i techniki optyczne w badaniach zawiesin. *Monografie Instytutu Badań Systemowych PAN* 2008, Seria Badania Systemowe, t. 58.
3. G.C. BUSHELL, R. AMAL: Measurement of fractal aggregates of polydisperse particles using small-angle light scattering. *Journal of Colloid and Interface Science* 2000, Vol. 221, pp. 186–194.
4. G.C. BUSHELL, Y.D. YAN, D. WOODFIELD, J. RAPER, R. AMAL: On techniques for measurement of the mass fractal dimension of aggregate. *Advances in Colloid and Interface Science* 2002, Vol. 95, pp. 1–50.
5. M. HERMAWAN, G. BUSHELL, G. BICKERT, R. AMAL: Characterisation of short-range structure of silica aggregates – implication to sediment compaction. *International Journal of Mineral Processing* 2004, Vol. 73, pp. 65–81.
6. E. KURCZYŃSKA, D. BOROWSKA-WYKRĘT: Mikroskopia świetlna w badaniach komórki roślinnej. Ćwiczenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
7. B.-M. WILÉN, B. JIN, P. LANT: Impacts of structural characteristics on activated sludge floc stability. *Water Research* 2003, Vol. 37, pp. 3632–3645.
8. G.C. BUSHELL: Forward light scattering to characterize structure of flocs composed of large particles. *Chemical Engineering Journal* 2005, Vol. 11, pp. 145–149.
9. E. BURSZTA-ADAMIAK, J. ŁOMOTOWSKI: Możliwości wykorzystania granulometru laserowego do badań procesu infiltracji wody. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, nr 3, ss. 45–48.
10. C.P. CHU, D.J. LEE, X.F. PENG: Structure of conditioned sludge flocs. *Water Research* 2004, Vol. 38, pp. 2125–2134.
11. B. JIN, B.-M. WILÉN, P. LANT: Impacts of morphological, physical and chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge. *Chemical Engineering Journal* 2004, Vol. 98, pp. 115–126.
12. B.-M. WILÉN, B. JIN, P. LANT: Impacts of structural characteristics on activated sludge floc stability. *Water Research* 2003, Vol. 37, pp. 3632–3645.
13. R.M. WU, D.J. LEE, T.D. WAITE, J. GUAN: Multilevel structure of sludge flocs. *Journal of Colloid and Interface Science* 2002, Vol. 252, pp. 383–392.
14. S. TANG, Y. MA., I.M. SEBASTINE: The fractal nature of *Escherichia coli* biological flocs. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2001, Vol. 20, pp. 211–218.
15. S.J. JUNG, R. AMAL, J.A. RAPER: Monitoring effects of shearing on floc structure using small-angle light scattering. *Powder Technology* 1996, Vol. 88, pp. 51–54.
16. B.E. LOGAN, J.R. KILPS: Fractal dimensions of aggregates formed in different fluid mechanical environments. *Water Research* 1995, Vol. 29, No. 2, pp. 443–453.
17. A. BURD, G.A. JACKSON: Predicting particle coagulation and sedimentation rates for a pulsed input. *Journal of Geophysical Research* 1997, Vol. 102, No. C5, pp. 10546–10561.
18. J.R. BENJAMIN, C.A. CORNELL: Rachunek prawdopodobieństwa, statystyka matematyczna i teoria decyzji dla inżynierów. WNT, Warszawa 1977.

Burszta-Adamiak, E., Łomotowski, J., Kęszczyka, M. Analyzing the Spatial Structure of Suspended Solids in Natural Waters. *Ochrona Środowiska* 2009, Vol. 31, No. 3, pp. 65–68.

Abstract: The uses where laser diffractometry is applicable include measurements of the fractal dimensions of the suspended solids that occur in natural waters. Among the major benefits offered by this advanced method are the availability of quick measuring procedures and a high repeatability of the results obtained. Granulometric studies performed using a laser diffractometer enable simultaneous identification of the spatial structure of suspended solids particles. The authors have characterized the granulometric

composition of precipitation water, melted snow, roof runoff and surface water runoff from the river Odra. They have demonstrated that the volumetric fractal dimension (D_3) of the suspended solids which were present in these waters took values close to 2.0 in the majority of instances. This is an indication that the particles of which the suspended solids are built display a spatial structure similar to the linear one, with a large amount of available space. The need has been emphasized for granulometric examinations of suspended solids within the framework of natural water monitoring, as well as during water treatment process control.

Keywords: Natural waters, suspended solids, fractal dimension, laser granulometer.