

Ewa BURSZTA-ADAMIAK²

Magdalena KUŚNIERZ¹

Magdalena DOMAŃSKA³

Paweł WIERCIK⁴

Janusz ŁOMOTOWSKI⁵

METODY STOSOWANE W BADANIACH ZAWIESIN W WODACH OPADOWYCH

Występujące w wodach opadowych zawiesiny są mieszaninami wieloskładnikowymi, zawierającymi oprócz substancji rozpuszczonych i gazów, drobne zawiesiny oraz koloidy pochodzenia organicznego i mineralnego. W badaniach wód opadowych wiedza na temat ilości, rozmiaru czy rozkładu wielkości cząstek zawiesin jest przydatna m.in. przy projektowaniu urządzeń służących do podczyszczania wód opadowych (osadników, separatorów), zbiorników retencyjnych oraz systemów bazujących na naturalnych procesach biologicznych i infiltracji wody do gruntu. Konieczność stosowania różnych metod i narzędzi badawczych w obszarach inżynierii i ochrony środowiska jest nieunikniona. W artykule omówiono nowoczesne metody stosowane w badaniach ilości i wielkości cząstek zawiesin zawartych w wodach opadowych oraz przedstawiono oryginalne wyniki badań składu granulometrycznego zawiesin w wodach opadowych, śniegu i spływów z dachów wykonane z wykorzystaniem granulometru laserowego. Do interpretacji wyników badań składu granulometrycznego zawiesin zastosowano zmodyfikowane równanie Avramiego. W pracy przedstawiono przedziały zmienności wartości współczynników korelacji oraz stałych k i wykładników n opisanych równaniem Avramiego. Przy wzroście wartości stałej k wzrastał udział ziaren o małych średnicach zastępczych w zawiesinie polidispersyjnej, natomiast przy niższych wartościach wykładnika n funkcja $V(d)$ wykazywała większy przedział zmienności średnic zastępczych cząstek obecnych w zawiesinie polidispersyjnej. Na podstawie wartości współczynników korelacji R , które były bliskie 1 wykazano, że skład

¹ Autor do korespondencji: Magdalena Kuśnierz, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Instytut Inżynierii Środowiska, Plac Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław, (71) 320 5556, magdalena.kusnierz@up.wroc.pl.

² Ewa Burszta-Admiak, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Instytut Inżynierii Środowiska, Plac Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław, (71) 320 5555, ewa.burszta-adamiak@up.wroc.pl.

³ Magdalena Domańska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Instytut Inżynierii Środowiska, Plac Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław, (71) 320 5518, magdalena.domanska@up.wroc.pl.

⁴ Paweł Wiercik, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Instytut Inżynierii Środowiska, Plac Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław, (71) 320 1033, pawel.wiercik@up.wroc.pl.

⁵ Janusz Łomotowski, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Instytut Inżynierii Środowiska, Plac Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław, (71) 320 1034, janusz.lomotowski@up.wroc.pl.

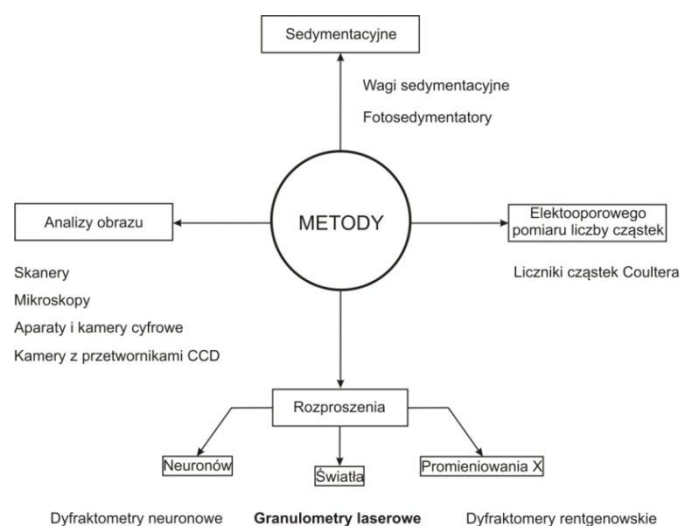
granulometryczny zawiesin w wodach opadowych można opisać zmodyfikowanym równaniem Avramiego.

Słowa kluczowe: granulometr laserowy, skład granulometryczny zawiesin, równanie Avramiego, wody deszczowe, spływy

1. Wprowadzenie

Większość zawiesin występujących w wodach naturalnych to układy poli-dyspersyjne, w skład których wchodzi cząstki organiczne lub mineralne o nieregularnej strukturze i szerokiej zmienności wymiarów. W przypadku wód opadowych wiedza o ilości, rozmiarze i prawdopodobieństwie częstotliwości występowania wielkości cząstek w zawieszynie jest przydatna m.in. przy projektowaniu urządzeń służących do podczyszczania wód opadowych (osadników, separatorów), zbiorników retencyjnych oraz systemów do infiltracji wód opadowych do gruntu.

Badania zawiesin w wodach opadowych najczęściej prowadzi się w sposób *off-line*, z ręcznym pobraniem i przygotowaniem próbki do analiz [3] oraz *on-line* z automatycznym próbkowaniem [7]. Pomiar *in-line* oraz *in-situ*, wykonywane bezpośrednio bez konieczności próbkowania, choć pożądane z uwagi na delikatną strukturę zawiesin obecnych w wodach opadowych [2] są wykonywane niezwykle rzadko. Stosowane metody do analizy składu granulometrycznego zawiesin w wodach opadowych przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Metody i urządzenia do analizy składu granulometrycznego zawiesin

Fig. 1. Methods and apparatus for analysis of granular composition of suspensions

Przy określaniu składu ziarnowego zawiesiny z wykorzystaniem wagi sedymentacyjnej, wyznacza się rozkład prędkości opadania ziaren, przyjmując średnice ziaren jako średnice zastępcze o kształcie kulistym a prędkości opadania ziaren na podstawie wzoru *Stokesa*. Podczas stosowania tej metody, w celu eliminacji błędnych pomiarów, należy zachować naturalne warunki sedymentacji unikając dużych rozcieńczeń próbki [1].

Określenie prawdopodobieństwa częstości występowania wielkości cząstek w zawiesinie polidispersyjnej możliwe jest z wykorzystaniem elektrycznego licznika cząstek Coultera (ang. *electrical sensing/counting*) [12]. Urządzeniami z elektrycznym licznikiem cząstek nie można prowadzić pomiarów *on-line* i *in-situ*.

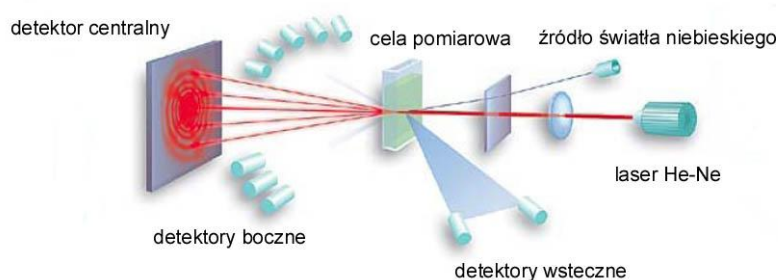
Analiza obrazu w zależności od zastosowanego rozwiązania technicznego może być postrzegana jako metoda *off-line*, *on-line*, *in-line* oraz *in-situ* [11]. Obrazy cząstek zawiesin można uzyskać z różnych urządzeń, wśród których najbardziej znane to: mikroskopy optyczne, fluorescencyjne, elektronowe oraz konfokalne, skanery, aparaty i kamery cyfrowe oraz kamery z przetwornikami CCD (ang. *Charge coupled device*). Analiza obrazu wymaga prowadzenia badań na cząstkach tworzących układy rozproszone w takim stopniu, aby nie tworzyły skupisk. Ograniczenia, co do stosowania tej metody, wynikają między innymi z dokładności pomiaru odnoszącej się do minimalnych i maksymalnych rozmiarów cząstek, które mogą być identyfikowane. Ze względu na duży nakład pracy wykonywane pomiary dotyczą zazwyczaj tylko wybranej, najbardziej reprezentatywnej części próbki, stąd zawsze istnieje możliwość błędnego oszacowania rozkładów wielkości cząstek. Aktualnie przeglądanie obrazu odbywa się z wykorzystaniem wspomaganie komputerowego oraz kamer video. W dalszym ciągu nie zmieniają się jednak trudności związane z odpowiednim przygotowaniem próbki do badań.

Największe zastosowanie w badaniach zawiesin w roztworach wodnych znalazły metody optyczne wykorzystujące pomiar rozproszenia wiązki promieni na cząstkach zawiesiny. Do badań zawiesin o cząstkach poniżej mikrometra wykorzystuje się zjawisko propagacji promieni X w metodzie SAXS (ang. *small-angle X-ray scattering*) oraz neutronów SANS (ang. *small-angle neutron scattering*) [4], [10]. Identyfikacja cząstek o wielkości do kilku mikrometrów jest możliwa w przypadku rozpraszania statycznego źródła światła SLS (ang. *static light scattering*) oraz dynamicznego rozpraszania światła DLS (ang. *dynamic light scattering*), gdzie dokonywany jest pomiar fluktuacji światła rozproszonego [8]. Długość fali źródła światła w przypadku metody SLS jest o wiele większa niż w przypadku promieniowania X lub neutronów. Wymiarowanie cząstek w układach statycznego źródła światła odbywa się na podstawie małokątowego rozpraszania światła LALLS (ang. *low angle laser light scattering*) lub SALLS (ang. *small angle laser light scattering*). Wśród instrumentów pomiarowych mierzących wielkości cząstek badanych materiałów w oparciu o zjawisko dyfrakcji najczęściej znajdują się granulometr laserowy (ang. *laser granulometer*), dyfrak-

tometr laserowy (ang. *laser diffractometer*) oraz spektrofotometr dyfrakcyjny (ang. *laser diffraction spectrophotometer*).

2. Metodyka badań

W granulometrze laserowym, wykorzystywanym do badań, których wyniki są prezentowane w pracy, wiązka światła czerwonego i niebieskiego kierowana jest na celę pomiarową wypełnioną próbką zawiesiny. W celi pomiarowej dochodzi do rozproszenia i absorpcji promieni świetlnych, a charakterystycznie ułożone detektory umożliwiają identyfikację cząstek dużych rozmiarów (detektor centralny), mikroozwiesin (detektor boczny) oraz cząstek koloidalnych (detektory wsteczne) (rys. 2). Przydatność zastosowania granulometru laserowego do badań zawiesin w wodach opadowych potwierdziły wcześniejsze badania zespołu autorskiego [5], [6].



Rys. 2. Schemat układu optycznego Mastersizera 2000 [na podstawie 8]

Fig. 2. Diagram of optical system of Mastersizer 2000 [based on 8]

Próby opadu deszczu i śniegu oraz spływów z dachów i z dróg zbierano na stanowiskach badawczych zlokalizowanych w Strzelinie oraz we Wrocławiu w dzielnicach Zalesie i Strachowice. Pobór śniegu odbywał się, w miarę możliwości, na wysokości 4-5 cm nad ziemią, aby uchronić próbę przed obecnością zanieczyszczeń zebranych bezpośrednio z powierzchni ziemi. Wody deszczowe były przechwytywane z zastosowaniem specjalnego naczynia lub za pomocą folii wyścielonej w zagłębieniach terenu. Spływy z dachu były zbierane bezpośrednio z rury spustowej.

Do interpretacji wyników badań składu granulometrycznego zawiesin zastosowano zmodyfikowane równanie Avramiego [9]:

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

gdzie: $V(d)$ jest udziałem sumy objętości wszystkich cząstek, których średnica

jest mniejsza od średnicy zastępczej d w całkowitej objętości wszystkich cząstek będących w badanej próbce, a wartości stałych k i n są wartościami empirycznymi. 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.

Do ustalania stałych empirycznych k i n w równaniu (1) stosowano estymację nieliniową a obliczeń dokonywano z wykorzystaniem programu STATISTICA 10 PL.

3. Wyniki

W tab. 1 zamieszczono estymowane wartości stałych k i wykładników n modeli opisanych ogólnym równaniem (1) oraz współczynniki korelacji R .

Tabela 1. Zestawienie przedziałów zmienności wartości współczynników korelacji oraz wyestymowanych stałych modelu opisanego równaniem (1) dla uzyskanych wyników badań składu granulometrycznego zawiesin w wodach opadowych, śniegu i spływów z dachów

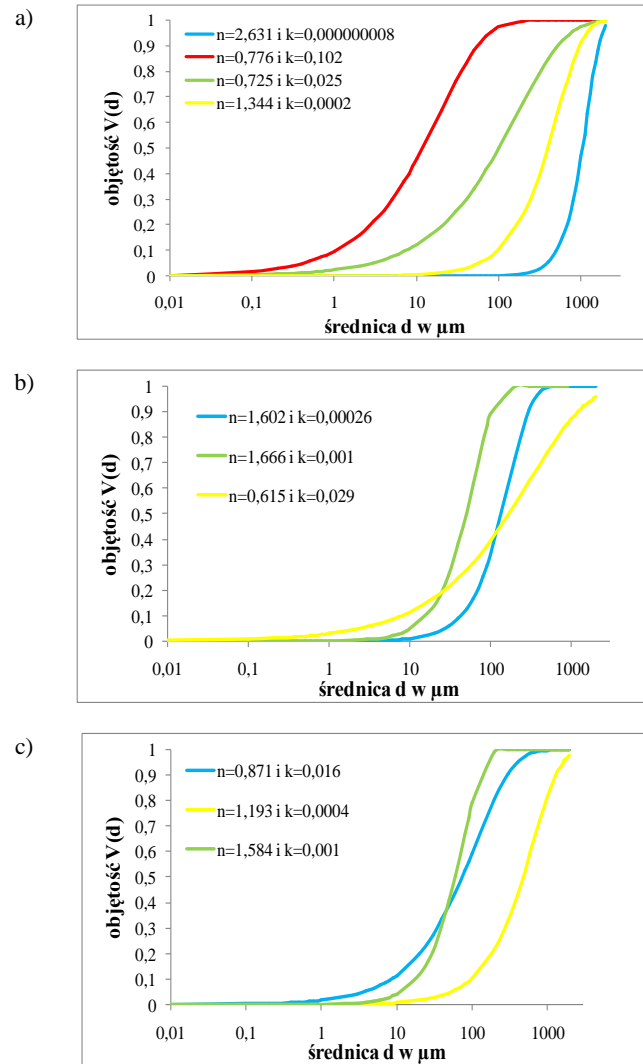
Table 1. Comparison of the range of values variation of the correlation coefficients and estimated parameters in model described by equation (1) obtained for the all research results of granulometric composition of suspensions in stormwater, snow and runoff from roofs

| Miejsce poboru prób | Zakres zmienności | | |
|---------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| | współczynnik korelacji R | stałej k w równaniu (1) | wykładnika n w równaniu (1) |
| | śnieg | | |
| Strzelin | 0,993599 - 0,998888 | 0,000226 - 0,012346 | 0,867112 - 1,34400 |
| Zalesie | 0,932945 - 0,998735 | 8E-09 - 0,02459 | 0,725379 - 2,631209 |
| Strachowice | 0,988336 - 0,998693 | 0,017265 - 0,102247 | 0,775954 - 0,966356 |
| | deszcz | | |
| Strzelin | 0,995413 - 0,99990 | 0,001038 - 0,013279 | 0,772233 - 1,666016 |
| Zalesie | 0,991073 - 0,999351 | 0,001104 - 0,029579 | 0,615332 - 1,293135 |
| Strachowice | 0,980178 - 0,999109 | 0,00026 - 0,023614 | 0,702009 - 1,602694 |
| | spływy z dachów | | |
| Strzelin | 0,977413 - 0,999667 | 0,001063 - 0,015338 | 0,772515 - 1,584216 |
| Zalesie | 0,992932 - 0,999770 | 0,000444 - 0,016341 | 0,773292 - 1,512637 |

Na podstawie wartości współczynników korelacji R , które są bliskie 1 można stwierdzić, że model (1) bardzo dobrze opisuje uzyskane wyniki badań składu granulometrycznego.

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe funkcje $V(d)$, w tym funkcje ograniczające obserwowane zmienności udziału procentowego cząstek o danym zakresie średnic zastępczych w całkowitej objętości cząstek zawiesin, wykonane dla próbek śniegu, deszczu oraz spływów z dachów. Największe zróżnicowanie wielkości cząstek stwierdzono w próbkach śniegu. Po długim okresie bez opadowym w próbkach śniegu obserwowano wzrost wielkości średnic cząstek za-

wiesin. Przy dużych opadach śniegu przeważały cząstki o średnicach poniżej $10\ \mu\text{m}$.

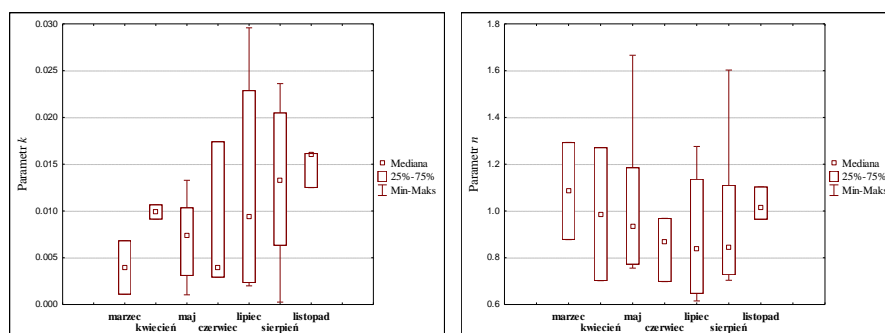


Rys. 3. Wykresy funkcji $V(d)$ opisane zmodyfikowanym równaniem Avramiego, dla par (n, k) , dla których uzyskano skrajne przebiegi zmienności ze zbioru danych zestawionych w tab. 1: a) dla próbek śniegów, b) deszczy, c) spływów z dachów

Fig. 3. Graphs of functions $V(d)$ described by modified Avrami equation for pairs (n, k) for which resulted an extreme courses of variation from data set compiled in tab. 1: a) for snow samples, b) stormwater, c) rain runoff from roofs

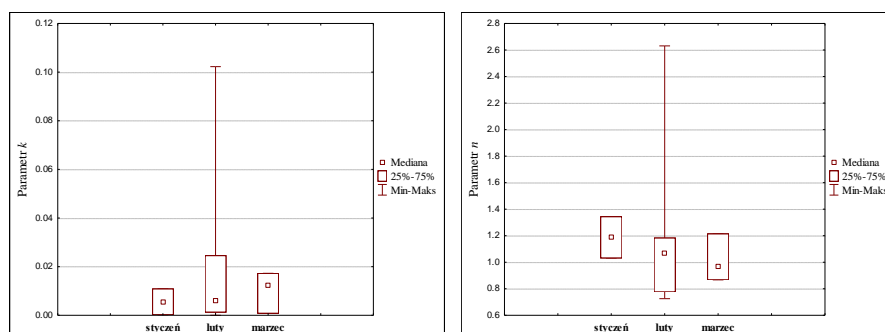
W wodach deszczowych stwierdzono obecność cząstek o średnicach zastępczych głównie w przedziale od 10 do 100 μm . W zawiesinach obecnych w próbkach wód ze spływów obserwowano wzrost średnicy cząstek zawiesin w porównaniu do wartości obserwowanych w wodach deszczowych. W tych próbkach uwidaczniał się efekt splukiwania zanieczyszczeń z powierzchni dachów.

Na rys. 4-6 porównano wyznaczone wartości stałych k i wykładników n dla wszystkich próbek deszczu, śniegu oraz spływów wód opadowych z dachów, grupując wyniki obliczeń z uwzględnieniem miesięcy w których pobierano próbki do badań. W miesiącach letnich stwierdzono największą rozpiętość przedziałów zmienności średnic zastępczych przy równoczesnym największym udziale cząstek o mniejszych średnicach w całkowitej objętości cząstek zawiesin (rys. 4).



Rys. 4. Zmiany wartości stałych k i wykładników n w modelach funkcji $V(d)$ w zależności od miesiąca poboru prób opadów deszczu

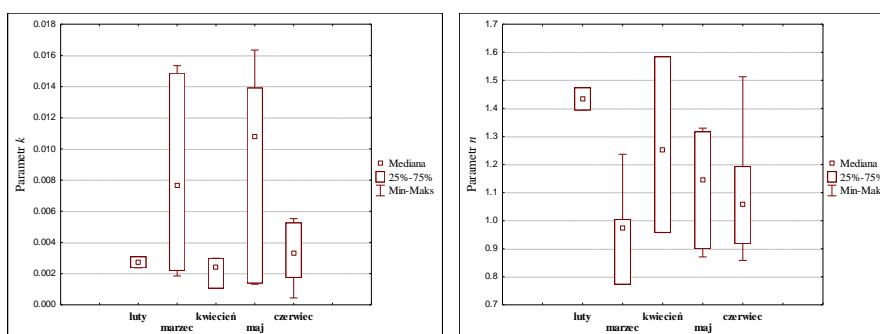
Fig. 4. Changes in the values of constants k and n exponents in function models $V(d)$ depending on the month of stormwater sampling



Rys. 5. Zmiany wartości stałych k i wykładników n w modelach funkcji $V(d)$ w zależności od miesiąca poboru prób opadów śniegu

Fig. 5. Changes in the values of constants k and n exponents in function models $V(d)$ depending on the month of snow sampling

W marcu stwierdzano największą rozpiętość przedziałów oznaczanych średnic zastępczych, a także największy udział cząstek o mniejszych średnicach w całkowitej objętości cząstek zawieszin w próbkach spływów z dachów oraz w opadach śniegu (rys. 5 i 6).



Rys. 6. Zmiany wartości stałych k i wykładników n w modelach funkcji $V(d)$ w zależności od miesiąca poboru prób spływów wód opadowych z dachów

Fig. 6. Changes in the values of constants k and n exponents in function models $V(d)$ depending on the month of rain runoff from roofs sampling

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że wyniki badań składu granulometrycznego zawieszin zawartych w opadach deszczu, śniegu oraz spływów z dachów można opracowywać z zastosowaniem zmodyfikowanego równania Avramiego (1).

W oparciu o wyestymowane wartości stałych k i wykładników n można szybko porównywać skład granulometryczny różnych zawieszin polidispersyjnych. Przedstawiona w artykule metoda opisu składu granulometrycznego zawieszin polidispersyjnych jest oryginalnym osiągnięciem zespołu badawczego. Metoda ta powinna być powszechnie stosowana przy opracowywaniu wyników badań zawieszin polidispersyjnych uzyskiwanych z wykorzystaniem granulometrów laserowych.

Literatura

- [1] Banaś M., Roman M.: Badania składu granulometrycznego zawiesziny komunalnej, *Inż. Ap. Chem.*, 49(4), 2010, s. 14-15.
- [2] Bale A.J.: In situ laser optical particle sizing, *Journal of Sea Research*, 36, 1996, s. 31-36.
- [3] Bernhard C.: Particle Size Analysis—Problems and Possibilities in the Fine and Ultrafine Range. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8(3/4), 2000, s. 213-221.
- [4] Bizi M., Baudet G.: Contribution of static light scattering to the textural

- characterization of large aggregates, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 2006, s. 200-209.
- [5] Burszta-Adamiak E., Łomotowski J.: Możliwości wykorzystania granulometru laserowego do badań procesu infiltracji wody, *Ochrona Środowiska*, 3, 2003, s. 45-48.
- [6] Burszta-Adamiak E., Łomotowski J., Kęszycka M.: Analiza budowy przestrzennej zawiesin występujących w wodach naturalnych, *Ochrona Środowiska*, 3(31), 2009, s. 65-68.
- [7] Govoreanu R.: Activated sludge flocculation dynamics: On-line measurement methodology and modeling, Universiteit Gent Faculteit Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen, Gent (ISBN 90-5989-031-0), 2004.
- [8] Łomotowski J., Burszta-Adamiak E., Kęszycka M., Jary Z.: Metody i techniki optyczne w badaniach zawiesin., Monografia. Wyd. Polska Akademia Nauk, Instytut Badań Systemowych, Warszawa, 2008.
- [9] 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*, 4, 2013, s. 43-46.
- [10] Patra A.K., Nair S., Tyagi A.K., Sen D., Mazumder S., Ramanathan S.: Small-angle neutron scattering investigations on fractal aggregation and sintering behavior of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ synthesized by a combustion process. *Materials Science and Engineering*, 127, 2006, s. 180-185.
- [11] Selomulya C.: The effect of shear on flocculation and floc size/structure. The University of New South Wales, Australia (tezy rozprawy doktorskiej), 2001.
- [12] Tang S., Ma Y., Sebastine I.M.: The fractal nature of *Escherichia coli* biological flocs, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 20, 2001, s. 211-218.

THE METHODS USED IN SUSPENSION RESEARCH IN THE STORMWATER

Summary

Stormwater suspensions are multi-component mixtures containing, in addition to solutes and gases, fine suspensions and colloids of mineral and organic origin. Information on the structure of the suspensions occurring in stormwater, among other things, is extremely important especially when designing devices for their use (settlers, decanters), retention tanks or systems based on natural biological processes and the infiltration of water into the ground. The need to use different methods and research tools in the areas of engineering and the environment is inevitable. The article presents the modern methods used in studies on particle size and quantity of suspended solids occurring in stormwater as well as shows the original research results of the granulometric composition of suspension in rain, snow and runoff from roofs obtained using laser granulometer. Modified Avrami equation for interpretation of research results of granulometric composition of suspensions has been used. In this paper the comparison of the range of values variation of the correlation coefficients R and estimated parameters in model described by Avrami equation has been shown. The increase of the constant k value imply the grow of small diameters of grains in polydispersion suspensions, while at lower values of exponent n function $V(d)$ showed a greater range of particles variation presented in polydispersion suspension. On the basis of the correlation coefficient R values, which were close to 1, it has been shown that the granulometric composition

of the stormwater suspension, snow and runoff from roofs can be described by the modified Avrami equation.

Keywords: laser granulometer; granulometric composition of suspensions, Avrami equation, stormwater, runoff from roofs

DOI:10.7862/rb.2014.44

Przesłano do redakcji: lipiec 2014 r.

Przyjęto do druku: wrzesień 2014 r.