

Evaluation of the growth of coagulated non-granular particles using the fractal dimension

Ocena wzrostu skoagulowanych cząstek nieziarnistych za pomocą wymiaru fraktalnego

DOI: 10.15199/62.2024.9.10

The river water suspension was coagulated with PAX 16, and then the morphology was analyzed with an automated Morphologi 4 grain size and shape analyzer using microscopic measurements in a wet cell. The effectiveness of the coagulation process was evaluated by comparing images of the suspension without and with the addn. of coagulant. This method can be successfully used to evaluate the optimization of the coagulation process and the selection of coagulant dosage.

Przedstawiono wyniki badań dotyczących możliwości wykorzystania technik mikroskopowych do oceny przebiegu procesu koagulacji. Przeanalizowano próbki zawiesiny z rzeki Dunajec zarówno bez, jak i z dodatkiem koagulantu PAX 16. Na podstawie uzyskanych obrazów pojedynczych cząstek badano morfologię cząstek zawiesiny. Przebieg procesu koagulacji oceniano, porównując obrazy zawiesiny bez dodatku koagulantu oraz z jego dodatkiem. Porównanie tych obrazów pozwoliło na ocenę skuteczności procesu koagulacji oraz zrozumienie wpływu dawki koagulantu na morfologię cząstek. Zastosowanie automatycznego analizatora wielkości i kształtu ziaren Morphologi 4 w badaniu procesu koagulacji umożliwiło precyzyjną ocenę morfologii cząstek zawiesiny oraz skuteczności działania koagulantu. Wyniki tych badań mogą zostać wykorzystane do optymalizacji procesów koagulacji oraz oceny jakości wody w różnych zastosowaniach, takich jak uzdatnianie wody pitnej czy oczyszczanie ścieków.

Keywords: coagulation, non-granular particles, microscopic measurements

Słowa kluczowe: koagulacja, cząstki nieziarniste, techniki mikroskopowe

Proces koagulacji jest szeroko stosowany w technologii uzdatniania wody i oczyszczania zawiesin komunalnych¹⁾. Jest to podstawowy etap usuwania zanieczyszczeń, umożliwiający agregację małych cząstek koloidalnych w większe aglomeraty zwane kłaczkami. Koagulacja polega na wprowadzeniu do oczyszczanej cieczy koagulantów, które neutralizują ładunki elektrostatyczne na powierzchni cząstek, sprzyjając ich zbliżaniu się do siebie i tworzeniu większych struktur. W wyniku tego procesu powstające kłacзки osiągają rozmiary umożliwiające ich skuteczne oddzielenie w kolej-

nych etapach technologicznych, takich jak sedymentacja i filtracja. Podczas sedymentacji kłaczków opadają na dno osadnika pod wpływem siły grawitacji, skąd mogą być mechanicznie usunięte²⁾, natomiast podczas filtracji większe kłaczków są zatrzymywane przez medium filtracyjne, co znacznie zwiększa skuteczność usuwania zawiesin. Dzięki zastosowaniu koagulacji jako integralnego elementu systemu oczyszczania osiąga się znaczną redukcję mętności i poprawę fizykochemicznej oraz mikrobiologicznej jakości wody, co ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia jej bezpieczeństwa sanitarno-epidemiologicznego oraz zgodności z obowiązującymi normami i standardami jakości.

Ze względów ekonomicznych i w celu optymalizacji dawki koagulantu konieczne jest dobranie odpowiedniego koagulantu i jego dawki tak, aby proces przebiegał szybko, a jednocześnie koszty finansowe prowadzonego procesu były stosunkowo niskie³⁾. Właściwy dobór koagulantu wpływa na efektywność usuwania zanieczyszczeń, a także na koszty operacyjne związane z uzdatnianiem wody⁴⁾.

Najczęściej stosowaną metodą oceny skuteczności koagulacji jest test naczyniowy, tzw. *jar test*⁵⁾, który polega na wizualnej ocenie stopnia koagulacji zawiesiny oraz opcjonalnym pomiarze jej mętności⁶⁾. Chociaż metoda ta jest



Dr inż. Tymoteusz TURLEJ (ORCID: 0000-0002-6565-4203) w roku 2011 ukończył studia na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Robotyki AGH w Krakowie. Jest adiunktem w Katedrze Systemów Energetycznych i Urządzeń Ochrony Środowiska na tym samym wydziale. Zajmuje się układami wielofazowymi (sedymentacja), charakterystyką wielkości i kształtów cząstek (dyfraktometria laserowa, mikroskopia optyczna). Specjalność – inżynieria mechaniczna.

Adres do korespondencji:

Katedra Systemów Energetycznych i Urządzeń Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, ul. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel.: (12) 617-31-00, e-mail: turlej@agh.edu.pl

powszechnie stosowana, ma swoje ograniczenia, zwłaszcza dotyczące dokładności i subiektywności ocen wizualnych.

Istnieją również metody oparte na badaniu wielkości cząstek koagulowanej zawiesiny, takie jak waga sedymentacyjna i dyfraktometria laserowa⁷. Za pomocą tych metod można określić krzywą rozkładu wielkości cząstek lub efektywność sedymentacji. W tym celu najczęściej stosuje się wyznaczoną średnicę równoważną ziarna (parametr D50), co pozwala na określenie prędkości procesu sedymentacji i efektywności procesu rozdziału faz⁸. Krzywa charakterystyki cząstek może być z powodzeniem używana do modelowania procesu sedymentacji. Z jej przebiegu można uzyskać takie informacje, jak prędkość procesu sedymentacji, maksymalny stopień kompresji zagęszczonej zawiesiny, a także zweryfikować prawidłowe funkcjonowanie zaprojektowanego osadnika⁹.

Istnieją także bardziej zaawansowane metody oceny koagulacji, oparte na opisie wymiaru fraktalnego cząstek¹⁰. Wymiar fraktalny, który można określić np. metodą pudełkową, pozwala na bardziej precyzyjną analizę struktury i rozwoju agregatów cząstek nieziarnistych. Wykorzystanie wymiaru fraktalnego do oceny skuteczności procesu sedymentacji umożliwia dokładniejszą charakterystykę dynamiki wzrostu kłaczków i ich stabilności¹¹.

Jedną z metod określania wymiaru fraktalnego obrazu jest metoda pudełkowa (*box-counting method*)¹². Polega ona na nałożeniu na obraz siatki kwadratowych pudełek o różnych rozmiarach. Liczba pudełek obejmujących krawędzie wzoru (czyli częściowo zawierających piksele oznaczone jako 1 i niezawierających jako 0) jest liczona w funkcji rozmiaru pudełka. Ta liczba jest następnie używana do obliczenia wymiaru fraktalnego. Korelację między wymiarem fraktalnym wzoru a jego elementem pomiarowym można przedstawić, korzystając z zależności (1) i (2):

$$N \propto \frac{1}{D^F} \quad (1)$$

$$F = \lim_{D \rightarrow 0} \frac{-\log N(D)}{\log D} \quad (2)$$

w których N oznacza liczbę pudełek o boku D , które obejmują daną krawędź, D rozmiar pudełek, a F wymiar fraktalny.

Celem badań była weryfikacja możliwości zastosowania opisu procesu sedymentacji za pomocą wymiaru fraktalnego do oceny rozwoju (rozbudowy) struktury cząstek nieziarnistych w zależności od zwiększającej się dawki koagulantu.

Cześć doświadczalna

Materiały

Materiał badawczy stanowiła drobnoziarnista zawiesina mineralna, typowa dla wód powierzchniowych, pobrana z dorzecza rzeki Dunajec. Proces koagulacji prowadzono za pomocą koagulantu PAX 16, który jest powszechnie stosowany w uzdatnianiu wody pitnej oraz w oczyszczaniu ścieków przemysłowych i komunalnych.

Metodyka badań

Badania koncentrowały się na obserwacji i analizie procesu rozwoju struktury kłaczków, co wykluczało konieczność określania stężenia zawiesiny. Średnia gęstość fazy stałej zawiesiny gliny wynosiła 2,635 g/cm³ i została określona za pomocą piknometru helowego AccuPyc 1330. Stosowany w procesie koagulacji PAX 16 skutecznie wytrąca zawieszony cząstki, tworząc większe aglomeraty, które osiadają szybciej i są bardziej efektywnie usuwane podczas filtracji.

Do badań procesu koagulacji użyto wielostanowiskowego koagulatora, który umożliwił przeprowadzanie testów w naczyniach z regulowaną prędkością mieszania. Urządzenie ma możliwość sterowania prędkością mieszania badanej zawiesiny (jedna prędkość dla wszystkich naczyń).

Obrazowanie i analizę cząstek fazy stałej zawiesiny prowadzono za pomocą mikroskopu optycznego Morphologi 4 wyposażonego w przystawkę do pomiaru zawiesin (*wet-cell*). Pomiary przeprowadzono przy powiększeniu 10×, co umożliwiło szczegółową obserwację morfologii i rozkładu cząstek w zawiesinie. Mikroskop Morphologi 4 pozwalał na ocenę wielkości, kształtu i agregacji cząstek.

Przygotowanie zawiesiny polegało na umieszczeniu zebranego materiału badawczego w trzydziestolitrowym zbiorniku z wodą. Następnie przeprowadzono intensywne mieszanie z prędkością 500 rpm. Po wymieszaniu pobrano 900 mL zhomogenizowanej zawiesiny do naczyń o pojemności 1000 mL (zlewki). Przygotowane próbki zawiesiny umieszczono w wielostanowiskowym koagulatorze.

Pierwsze naczynie zawierało surową zawiesinę bez dodatku flokulantu. Do drugiego i trzeciego naczynia dodano koagulant PAX 16 w dawkach odpowiednio 50 ppm i 100 ppm. Następnie przeprowadzono dwustopniowy proces mieszania: szybkie mieszanie z prędkością 200 rpm (przez 10 min) i wolne mieszanie z prędkością 20 rpm (przez 5 min). Pierwszy etap miał na celu homogenizację zawiesiny i koagulantu, natomiast drugi etap pozwalał na rozpoczęcie procesu koagulacji.

W kolejnych krokach 10 mL zawiesiny umieszczano w przystawce Wet-Cel i przystępowano do realizacji pomiaru. Badanie przeprowadzono za pomocą obiektywu o powiększeniu 10×, a próbkę oświetlano od dołu z uwagi na jej zwartą strukturę i stosunkowo ciemny kolor. Pomiary wykonano za pomocą urządzenia Morphologi 4, co umożliwiło uzyskanie obrazów poszczególnych cząstek zawiesiny. Na podstawie uzyskanych obrazów oceniono strukturę cząstek, przebieg granic ziaren, zwartość, okrągłość oraz przede wszystkim kształt i wielkość cząstek.

Wyniki badań i ich omówienie

Obrazowanie morfologii cząstek – ocena procesu koagulacji

Parametr wypukłości (*convexity*) został wykorzystany do oceny przebiegu procesu koagulacji. Wypukłość jest miarą chropowatości powierzchni cząstki. Gładki obiekt

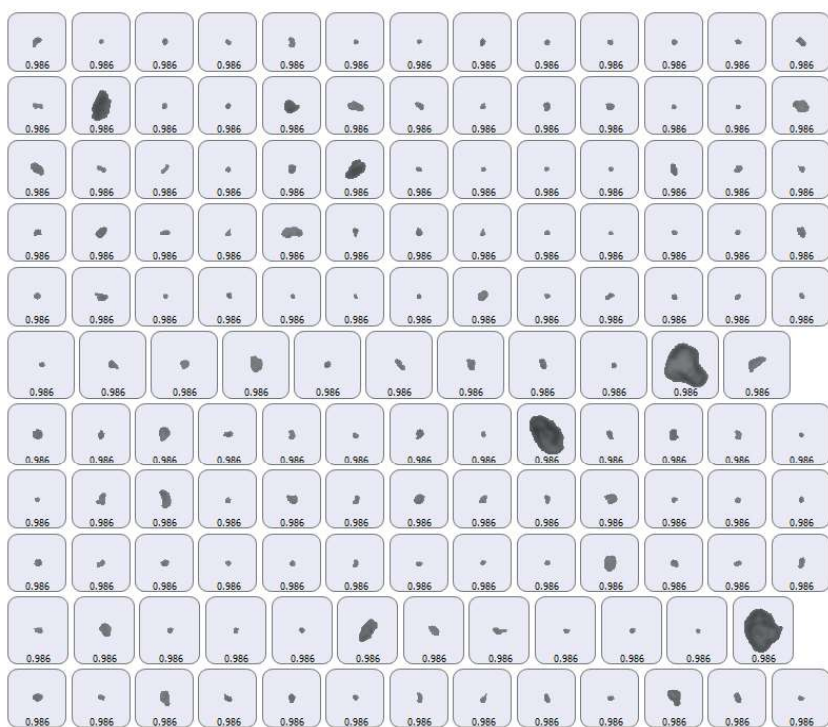


Fig. 1. Images of suspension particles; raw suspension without the addition of coagulant

Rys. 1. Obrazy cząstek zawiesiny; surowa zawiesina bez dodatku koagulantu

ma wypukłość równą 1, podczas gdy bardzo „kolczasty” lub nieregularny obiekt ma wypukłość zbliżoną do 0.

Parametr wypukłości pozwala na precyzyjne określenie stopnia regularności i jednolitości kształtu cząstki, co jest kluczowe dla zrozumienia i monitorowania przebiegu koagulacji. Wysoka wartość wypukłości wskazuje na gładkość i regularność kształtu cząstki, natomiast niska wartość sugeruje obecność ostrych, nieregularnych krawędzi (wskazuje to na występowanie aglomeratów cząstek).

Na rys. 1 przedstawiono obrazy cząstek zawiesiny surowej bez dodatku koagulantu. Widoczne jest, że cząstki fazy stałej nieskoagulowanej zawiesiny były sferyczne i zwarte, a granice ziaren były wyraźne i nieukształtowane. Wskazuje to, że cząstki zachowywały swoją naturalną, zwartą strukturę, co sugeruje, że aglomeracja i tworzenie bardziej złożonych struktur były minimalne lub nie występowały.

Na rys. 2 przedstawiono obrazy uzyskane dla zawiesiny z dodatkiem koagulantu PAX 16, gdzie a) odnosi się do dawki koagulantu wynoszącej 50 ppm, a b) do dawki koagulantu wynoszącej 100 ppm. Analiza mikroskopowa tych obrazów ujawnia znaczące zmiany w morfologii cząstek po wprowadzeniu koagulantu.

W przypadku zawiesiny z dawką koagulantu wynoszącą 50 ppm (rys. 2a) obserwowano znaczną rozbudowę struktury cząstek fazy stałej (aglomeratów) zawiesiny. Cząstki wykazywały bardziej złożoną i rozbudowaną morfologię w porównaniu z zawiesiną bez koagulantu. Granica ziaren stała się nieregularna, co wskazuje na początkowe etapy procesu aglomeracji mniejszych cząstek

w większe struktury. Nieregularność i nierówność granic ziaren wskazuje na intensywny proces tworzenia nowych wiązań między cząstkami, co bezpośrednio oznacza poprawne działanie koagulantu.

Znacznie bardziej zaawansowane zmiany strukturalne były widoczne przy większej dawce koagulantu wynoszącej 100 ppm (rys. 2b). Powstałe aglomeraty charakteryzowały się znacznie większym rozrostem i złożoną strukturą, co sugeruje bardziej efektywny proces koagulacji. Zwiększona

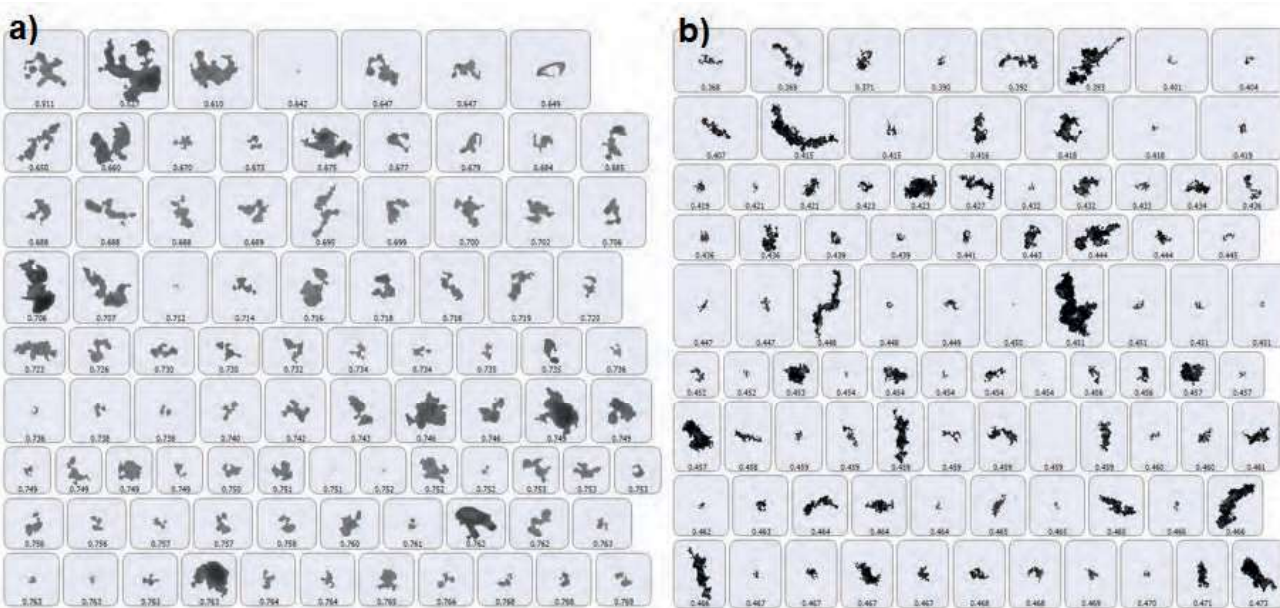


Fig. 2. Images of suspension particles: a) suspension with 50 ppm PAX 16, b) suspension with 100 ppm PAX 16

Rys. 2. Obrazy cząstek zawiesiny: a) zawiesina z dodatkiem 50 ppm PAX 16, b) zawiesina z dodatkiem 100 ppm PAX 16

dawka koagulantu intensyfikuje proces przylegania mniejszych cząstek do większych aglomeratów. Granice ziaren były bardziej nieregularne i złożone, co wskazuje na skuteczne łączenie się cząstek i tworzenie silniejszych wiązań między nimi.

Efektywność koagulacji przy większych dawkach koagulantu prowadziła do tworzenia większych aglomeratów, które miały większą masę, a co za tym idzie, większy potencjał do szybszej sedymentacji. To zjawisko było kluczowe dla procesów oczyszczania, gdzie szybka sedymentacja jest pożądana, aby skutecznie usuwać zanieczyszczenia z zawiesiny. Zwiększenie dawki koagulantu PAX 16, a tym samym zwiększenie efektywności koagulacji, miało znaczący wpływ na optymalizację procesów, co jest istotne zwłaszcza w kontekście oczyszczania wody, ścieków oraz innych procesów inżynierskich wymagających klarowania zawiesin.

Określenie wymiaru fraktalnego i ocena rozwoju struktury aglomeratu

Określenie wymiaru fraktalnego umożliwia dogłębną analizę złożoności i samopodobieństwa obiektów przedstawionych na obrazach, co jest kluczowe dla zrozumienia właściwości struktury tworzonych aglomeratów. W celu osiągnięcia tego celu wykorzystano oprogramowanie MATLAB, które oferuje różnorodne narzędzia do przetwarzania i analizy obrazów.

Aby przygotować obrazy do analizy, zastosowano funkcje do wczytywania obrazów (*imread*), konwersji obrazów kolorowych na skalę szarości (*rgb2gray*) oraz ich binaryzacji (*binarize*). Te kroki przygotowawcze były niezbędne przed dalszą analizą fraktalną obrazów.

Metoda pudełkowa (*box-counting*), którą zastosowano do oszacowania wymiaru fraktalnego, polegała na podziale obrazu na kwadratowe obszary (pudełka) o różnych rozmiarach i zliczeniu tych, które zawierały fragmenty obrazu. Następnie na uzyskanych danych wykonano regresję liniową na wykresie logarytmicznym, co pozwoliło na oszacowanie wymiaru fraktalnego. W trakcie analizy wykorzystano zestaw obrazów w formacie BMP, uzyskanych na podstawie określonych cech cząstek (za pomocą urządzenia Morphologi 4).

Oprócz analizy fraktalnej przeprowadzono również analizę statystyczną obliczonych wymiarów fraktalnych. Podstawowe statystyki opisowe, takie jak średnia, mediana, odchylenie standardowe, skośność i kurtoza, zostały przedstawione w tabeli. Dodatkowo do danych dopasowano rozkłady log-normalny i Weibulla, co pozwoliło na precyzyjną interpretację wyników. Parametry dopasowania zostały zarejestrowane i przedstawione na histogramie, co ułatwia zrozumienie rozkładu wymiarów fraktalnych oraz ich właściwości statystycznych (rys. 3–5).

W kolejnym kroku określono rozkład wymiaru fraktalnego dla różnych zawiesin: surowej zawiesiny GTDH_0_ppm (rys. 3), zawiesiny z dodatkiem

Table. Fractal dimension distribution (statistical parameters)

Tabela. Rozkład wymiaru fraktalnego (parametry statystyczne)

Parametr	(GTDH_0_ppm)	(GTDH_50_ppm)	(GTDH_100_ppm)
Średnia	1,398773	1,456931	1,499320
Mediana	1,401830	1,475844	1,525635
Odchylenie stand.	0,123126	0,146255	0,174574
Skośność	-0,151274	-1,006010	-1,515094
Kurtoza	4,074007	4,929695	6,853137

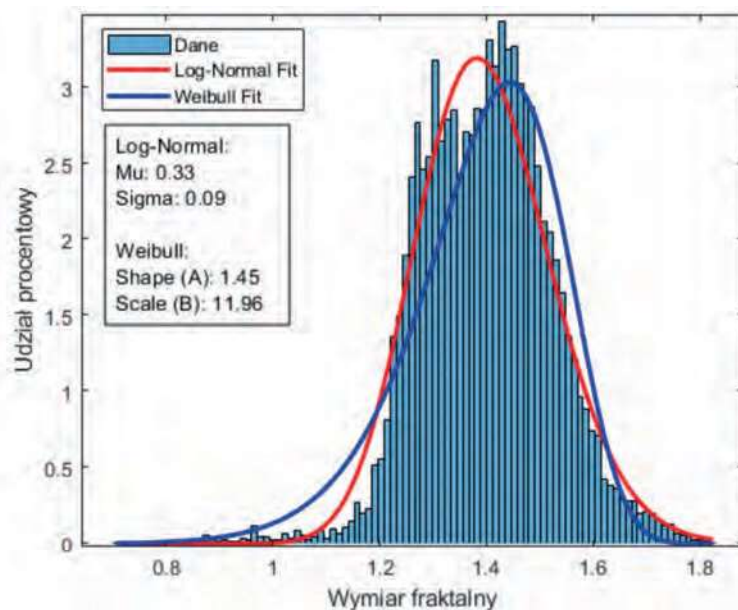


Fig. 3. Fractal dimension distribution; raw material suspension, without coagulant (0 ppm)

Rys. 3. Rozkład wymiaru fraktalnego; zawiesina surowa, bez dodatku koagulantu (0 ppm)

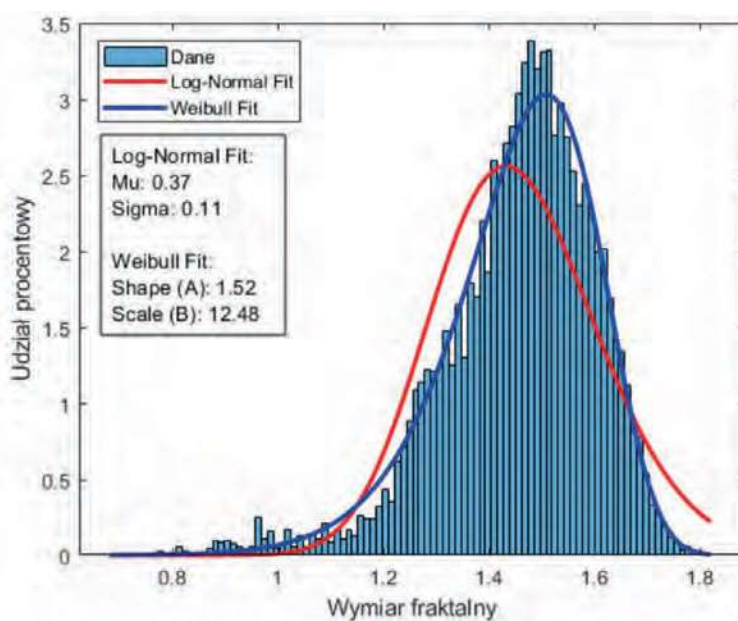


Fig. 4. Fractal dimension distribution; 50 ppm coagulant dose

Rys. 4. Rozkład wymiaru fraktalnego; dawka koagulantu 50 ppm

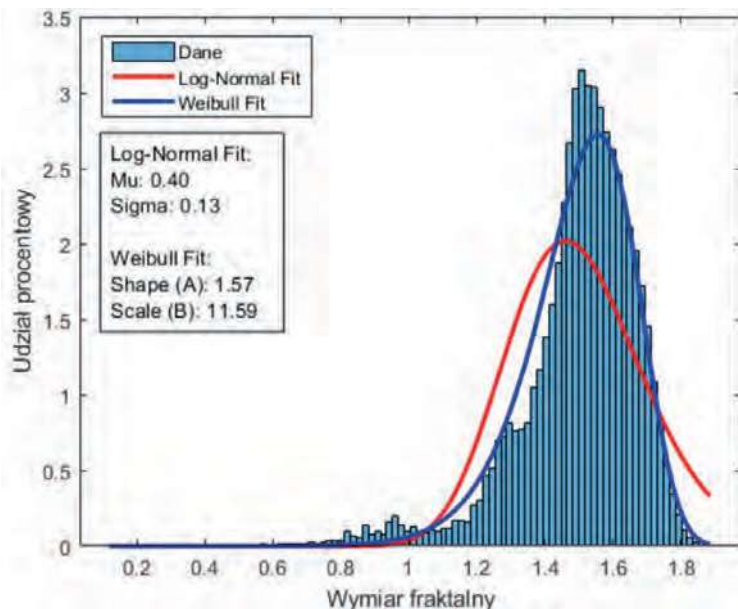


Fig. 5. Fractal dimension distribution; 100 ppm coagulant dose

Rys. 5. Rozkład wymiaru fraktalnego; dawka koagulantu 100 ppm

koagulantu w dawce 50 ppm GTDH_50_ppm (rys. 4) oraz w dawce 100 ppm GTDH_100_ppm (rys. 5).

Uzyskane wyniki (tabela) wskazują, że wraz ze wzrostem dawki koagulantu, średnia wartość wymiaru fraktalnego rosła, co świadczy o zwiększeniu złożoności i rozbudowie struktury cząstek w zawieszynie.

Dla zawiesziny surowej (GTDH_0_ppm) średnia wartość wymiaru fraktalnego wyniosła 1,398773, co sugeruje, że cząstki były stosunkowo gładkie i miały wyraźne krawędzie oraz wskazuje na brak aglomeracji cząstek pierwotnych w większe struktury. Mediana wyniosła 1,401830, co jest wartością zbliżoną do średniej, a odchylenie standardowe na poziomie 0,123126 wskazywało na niewielkie zróżnicowanie wymiarów fraktalnych cząstek. Mała skośność (-0,151274) i wartość kurtozy (4,074007) sugerują, że rozkład wymiarów fraktalnych był stosunkowo symetryczny i miał umiarkowane wydłużenie (rys. 3).

Dla zawiesziny z dodatkiem koagulantu w dawce 100 ppm (GTDH_100_ppm) średnia wartość wymiaru fraktalnego wzrosła do 1,499320, co sugeruje jeszcze bardziej złożoną strukturę cząstek. Mediana wyniosła 1,525635, a odchylenie standardowe 0,174574, co wskazuje na jeszcze większe zróżnicowanie wymiarów fraktalnych. Wartość skośności (-1,515094) oraz kurtoza (6,853137) wskazują na jeszcze bardziej wydłużony rozkład z wyraźnym nagromadzeniem cząstek o niższym wymiarze fraktalnym, co sugeruje bardziej intensywną aglomerację cząstek w większe struktury (rys. 5).

Uzyskane wyniki wskazują na wyraźny wzrost złożoności struktury cząstek wraz ze wzrostem dawki koagulantu, co jest zgodne z hipotezą, że mniejsze wartości wymiaru fraktalnego odpowiadają gładszym cząstkom z wyraźnymi krawędziami, podczas gdy większe wartości wskazują na bardziej złożone struktury z większą tendencją do aglomeracji.

Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników można jednoznacznie stwierdzić, że wymiar fraktalny jest skutecznym narzędziem do oceny jakości procesu koagulacji. Zaobserwowany wzrost wartości wymiaru fraktalnego jest bezpośrednio związany z ewolucją strukturalną kłaczków (rozrostem), co wskazuje na występowanie procesu aglomeracji cząstek. Wraz ze wzrostem złożoności struktury, czyli procesu łączenia się pojedynczych cząstek w bardziej złożone aglomeraty, zaobserwowano wzrost wymiaru fraktalnego.

Jednocześnie należy zauważyć, że wymiar fraktalny został określony na podstawie analizy 2D obrazów cząstek zawiesziny. W związku z tym uzyskane wartości wymiaru fraktalnego mieściły się w przedziale 1–2. Wartości bliższe 2 wskazują na bardziej złożoną, nierówną strukturę, charakterystyczną dla aglomeratów. Ta zależność potwierdza, że wymiar fraktalny może być skutecznie wykorzystywany do monitorowania i modelowania procesów sedymentacji, szczególnie w kontekście stosowania koagulantów i flokulantów.

Analiza fraktalna dostarcza cennych informacji na temat morfologii cząstek oraz ich dynamiki w zawieszynie. Wzrost wymiaru fraktalnego w obecności koagulantów sugeruje intensyfikację procesu aglomeracji, co może być istotne dla optymalizacji technologii oczyszczania i separacji. Wymiar fraktalny określony za pomocą metody pudełkowej (*box-counting method*) jest zatem ważnym parametrem, który może być z powodzeniem stosowany w zaawansowanych modelach przewidujących zachowanie cząstek w zawieszynie, zarówno w procesach naturalnych, jak i przemysłowych.

Określony wymiar fraktalny odzwierciedla stopień złożoności strukturalnej analizowanych cząstek i pozwala na lepsze zrozumienie mechanizmów procesu koagulacji. Umożliwia to skuteczne kontrolowanie procesów sedymentacji poprzez odpowiednie dawkowanie koagulantów i flokulantów, co przyczynia się do poprawy efektywności systemów oczyszczania i separacji zawiesziny.

Otrzymano: 31-07-2024

LITERATURA

- [1] A.K. Verma, R.R. Dash, P. Bhunia, *J. Environ. Manage.* 2012, **93**, nr 1, 154.
- [2] S. Sharipovich, A. Akramov, A. Abdurazzokov, U. Pathidinova, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2022, **1076**, 012049.
- [3] J.-P. Wang, Y.-Z. Chen, Y. Wang, S.-J. Yuan, i H.-Q. Yu, *Water Res.* 2011, **45**, nr 17, 5633.
- [4] M. Schalkwyk, R. Rajagopaul, S. Mokonyama, P. Thompson, Evaluation and selection of an appropriate automatic coagulant dose control system for water treatment plants, WRC Report No. TT 666/16, Water Research Commission, 2016.
- [5] M.-K. Kim, W.-K. Kim, i K.-D. Zoh, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2013, **419**, 133.
- [6] M. Getahun, A. Befekadu, E. Alemayehu, *Heliyon* 2024, **10**, nr 7, e27584.
- [7] C. Centeri i in. *Environ. Eng. Manage. J.* 2015, **14**, nr 5, 1125.
- [8] T. Turlej, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 11, 120.
- [9] K. Kołodziejczyk, *Przem. Chem.* 2020, **99**, nr 9, 71.
- [10] M. Banaś, *Przem. Chem.* 2022, **101**, nr 11, 147.
- [11] M. Banaś, B. Hilger, *Materials* 2024, **17**, nr 13, 13.
- [12] J. Wu, X. Jin, S. Mi, J. Tang, *Results Eng.* 2020, **6**, 100106.