

# Wykorzystanie laserowego analizatora dyfrakcyjnego do badania zmian w strukturze osadu czynnego pod wpływem surfaktantu

Dr inż. Agnieszka Tuszyńska – Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska

Dr inż. Alina Dereszowska – Akademia Morska w Gdyni, Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa

Dr Stanisław Cytawa – Oczyszczalnia Ścieków „Swarzewo”

Znajomość wielkości cząstek osadu czynnego jest jednym z ważnych elementów przydatnych w analizie procesu biologicznego oczyszczania ścieków. Za kłaczkami średnie uznaje się te o średnicy powyżej 0,1 mm, a średnice dużych przekraczają 0,5 mm [6]. Osad o dużych kłaczkach jest postrzegany jako łatwo sedymentujący i umożliwiający lepsze klarowanie ścieków w osadnikach wtórnych po fazie dekantacji. Osad, w którym dominują drobne frakcje kłaczków, mogące przedostawać się do ścieków oczyszczonych, powoduje m.in. podwyższenie wartości stężeń zawiesiny i substancji organicznej w odpływie z oczyszczalni.

Na rozmiar kłaczków osadu czynnego mają wpływ nie tylko parametry technologiczne oczyszczalni (np. obciążenie i wiek osadu oraz sposób napowietrzania), ale również skład dopływających ścieków, szczególnie obecność w nich toksyn, mogących powodować tworzenie się kłaczków o słabej spójności i drobnej budowie. Jednym z powszechnie występujących w ściekach zanieczyszczeń, mogących negatywnie wpływać na osad czynny, są syntetyczne środki powierzchniowo czynne (surfaktanty). Surfaktanty są stosowane powszechnie jako składnik komercyjnych detergentów. Najczęściej stosowanymi w chemii gospodarczej i przemysłowej SPC są liniowe alkilobenzenosulfoniany należące do grupy surfaktantów anionowych. Wśród nich jest stosowany powszechnie dodecylobenzenosulfonian sodu (LAS<sup>1</sup>).

Obecność syntetycznych substancji powierzchniowo czynnych w ściekach dopływających do oczyszczalni może przyczynić się do poważnych zakłóceń w procesie ich oczyszczania. W ściekach komunalnych stężenie surfaktantów anionowych z reguły nie przekracza 25,0 mg/dm<sup>3</sup>. Nawet przy tak niskich stężeniach mogą one mieć negatywny wpływ na biologiczne oczyszczanie ścieków ze względu na zmiany morfologiczne osadu czynnego [9, 10, 11]. Wykazano, że obecność LAS w stężeniach z zakresu od 2,5 do 2500 mg/dm<sup>3</sup> przyczyniła się do redukcji powierzchni kłaczków osadu czynnego, zmniejszając ją odpowiednio od 10,0 do 40,0%, pogarszając przy tym ich właściwości sedymentacyjne. W ściekach przemysłowych wartości stężeń anionowych SPC wynoszą nawet 300 mg/dm<sup>3</sup> [14]. Tak wysokie stężenia surfaktantu hamują procesy nityfikacji [1] oraz przyczyniają się do zmiany struktury osadu czynnego i jego aktywności enzymatycznej [9], a tym samym wpływają na parametry oczyszczania ścieków.

Do wyznaczania wielkości kłaczków stosowane są różne metody, przy czym najczęściej jest to analiza mikroskopowa. Mimo licznych zalet technika ta jest czasochłonna, uzyskanie próbki reprezentatywnej wymaga dużej liczby pomiarów, a sama interpretacja obrazu mikroskopowego bywa bardzo trudna. W przypadku, gdy obiektem zainteresowania są jedynie rozmiary cząstek, nie zaś ich cechy morfologiczne, można posłużyć

się techniką pomiaru opartą o rozproszenie światła laserowego, która pozwala na uzyskanie wyników analiz w bardzo krótkim czasie.

Zasada działania analizatora dyfrakcyjnego opiera się na zjawisku dyfrakcji światła laserowego, nazywanym też małym kątowym rozpraszaniem światła laserowego (LALLS – *Low Angle Laser Light Scattering*) [16]. Światło lasera ulega rozproszeniu przez cząstki pozostające w zawieszynie, przy czym kąt załamania światła jest odwrotnie proporcjonalny do rozmiaru cząstek. Wyznaczenie wielkości kłaczków osadu następuje pośrednio przez wyliczenie ich objętości, co ogranicza błąd związany z niejednoznacznością oceny tego, który wymiar był zmierzony. Według [2 i 17] metoda ta jest poprawna w przypadku cząstek charakteryzujących się małymi wartościami indeksu refrakcji oraz cząstek o luźnej strukturze. Przy rozpatrywaniu cząstek sferycznych i przy małych kątach załamania, zjawisko to można opisać analogicznie do dyfrakcji światła przez szczelinę. Natężenie rozszczerzonego światła  $I(\theta)$  opisuje się następującą zależnością (1):

$$I(\theta) = \frac{1}{\theta} \int_0^{\infty} r^2 n(r) J_1^2(k \cdot r \cdot \theta) dr \quad (1)$$

gdzie:

$\theta$  – kąt załamania się światła na cząstkach,

$r$  – średnica zastępcza cząstki,

$n(r)$  – funkcja rozkładu wielkości cząstek,

$k = 2\pi/\lambda$ ,

$\lambda$  – długość fali światła lasera,

$J_1$  – funkcja Bessela pierwszego rodzaju.

Pomiar natężenia rozszczerzonego światła za pomocą detektorów wieloelementowych pozwala, po przekształceniu równania (1), na wyznaczenie funkcji rozkładu cząstek  $n(r)$ . Opis matematyczny tego zjawiska opisują m.in. [3 i 12].

W niniejszej pracy wykorzystano laserowy analizator dyfrakcyjny do określenia składu granulometrycznego osadu czynnego z biologicznej oczyszczalni ścieków oraz określenia zmian, jakim ulega on pod wpływem obecności w ściekach surfaktantu anionowego. Przeprowadzono badania dla różnych stężeń SPC<sup>2</sup>, zarówno typowych dla ścieków komunalnych, jak i występujących w ściekach przemysłowych.

## MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

### Materiał badań

Osad czynny pobrano z biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych o przepływie 6000 m<sup>3</sup>/d w Swarzewie. W ściekach dopływających do oczyszczalni średnia wartość stężenia anionowych środków powierzchniowo czynnych wynosi

<sup>1</sup> LAS – dodecylobenzenosulfonian, liniowy alkilobenzenosulfonian sodu.

<sup>2</sup> Substancja powierzchniowo czynna.

7,0 ± 0,5 mg/dm<sup>3</sup>. Proces biologiczny zachodzi w cyklu bez-tlenowo/tlenowym w reaktorze SBR<sup>3</sup>. Do przeprowadzenia analiz pobrano próbki osadu czynnego bezpośrednio z komory napowietrzania. Tło pomiarów stanowił natleniony osad czynny („tło”). W poszczególnych seriach badań do próbek osadu czynnego o objętości 1,0 dm<sup>3</sup> dodano surfaktant<sup>4</sup> w stężeniach odpowiednio: 10 mg/dm<sup>3</sup> (Seria<sub>LAS10</sub>), 100 mg/dm<sup>3</sup> (Seria<sub>LAS100</sub>) i 200 mg/dm<sup>3</sup> (Seria<sub>LAS200</sub>). Odpowiada to ładunkom surfaktantu: 1,79 mg/g s.m., 17,85 mg/g s.m. oraz 35,71 mg/g s.m. Jako anionowy surfaktant w pracy zastosowano liniowy dodecylobenzenosulfonian sodu (LAS).

### Metodyka badań

W celu określenia wpływu surfaktantu LAS na zmianę wielkości kłaczków osadu czynnego przeprowadzono badania jego składu granulometrycznego. Wpływ różnych stężeń LAS na zmianę wielkości kłaczków osadu mierzono w czasie, tj. po 5, 15, 30 i 45 minutach od rozpoczęcia pomiaru.

Do pomiaru zawartości i rozmiaru cząstek osadu czynnego zastosowano analizator dyfrakcyjny Mastersizer 2000, z jednostką Hydro 2000MU firmy Malvern Instruments Ltd. Zakres wielkości cząstek mierzonych przez urządzenie, dzięki zastosowaniu czerwonych i niebieskich promieni lasera, mieści się w przedziale od 0,0002 do 2,0 mm. Analiza wyników jest oparta na teorii Mie oraz Fraunhofera [5].

Wpływ mieszania na fragmentację kłaczków osadu zbadano dla „tła” pomiarów: 1 dm<sup>3</sup> osadu czynnego, bez środka powierzchniowo czynnego, mieszano przez 45 minut z szybkością obrotów pompy 600RPM przy stałej temperaturze 20°C. Próba wykazała, że prędkość ta zapewnia odpowiednie wymieszanie osadu, przy czym nie odnotowano rozdrobnienia kłaczków w czasie. Wszystkie pozostałe pomiary przeprowadzono przy tych samych parametrach. Wyniki analizy granulometrycznej kłaczków osadu przedstawiono w postaci histogramów, które pozwoliły ocenić rozkład „uziarnienia” analizowanego osadu czynnego.

Oprogramowanie Mastersizer umożliwiło odczyt podstawowych parametrów rozkładu wielkości kłaczków ( $D[4,3]$ ,  $d(0,1)$ ,  $d(0,5)$ ,  $d(0,9)$ ), gdzie:

<sup>3</sup> Sequencing Bath Reaktor – Sekwencyjny Reaktor Biologiczny.

<sup>4</sup> Amfoteryczny środek powierzchniowo czynny.

Tabl. 1. Charakterystyka osadu czynnego podczas prowadzonych badań (bez i z dodatkiem surfaktantu). Wielkości parametrów  $D[4,3]$ ,  $d(0,1)$ ,  $d(0,5)$  i  $d(0,9)$  dotyczą pomiaru osadu w 5 i 45 minucie badań

Parametr	$D[4,3]$	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$
Osad czynny „tło”	281,7	73,5	246,4	543,5
Seria <sub>LAS10</sub> w 5 minucie badań	258,9	57,5	222,9	514,2
Seria <sub>LAS10</sub> w 45 minucie badań	211,1	39,3	181,3	427,3
Seria <sub>LAS100</sub> w 5 minucie badań	206,1	35,3	173,5	422,4
Seria <sub>LAS100</sub> w 45 minucie badań	180,7	27,1	142,9	382,2
Seria <sub>LAS200</sub> w 5 minucie badań	292,6	73,4	253,5	570,2
Seria <sub>LAS200</sub> w 45 minucie badań	256,2	59,1	224,8	499,2

- $D[4,3]$  – średnia średnica równoważna pod względem objętości, opisana równaniem (2):

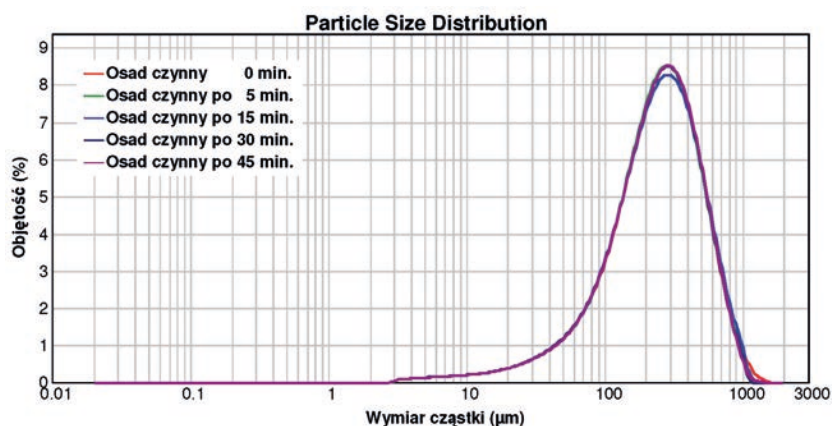
$$D[4,3] = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^4}{\sum_{i=1}^n d_i^3} \quad (2)$$

- $D(v, 0,5)$  – średnica, od której 50% średnic cząstek zawartych w próbce jest mniejsza i 50% jest większa; wartość ta jest także znana jako mediana średnicy uśrednionej względem masy (MMD – *Mass Median Diameter*);
- $D(v, 0,1)$  – to wartość średnicy cząstki, od której wartości mniejsze ma 10% cząstek próbek;
- $D(v, 0,9)$  – to wartość średnicy cząstki, od której wartości mniejsze ma 90% cząstek próbek.

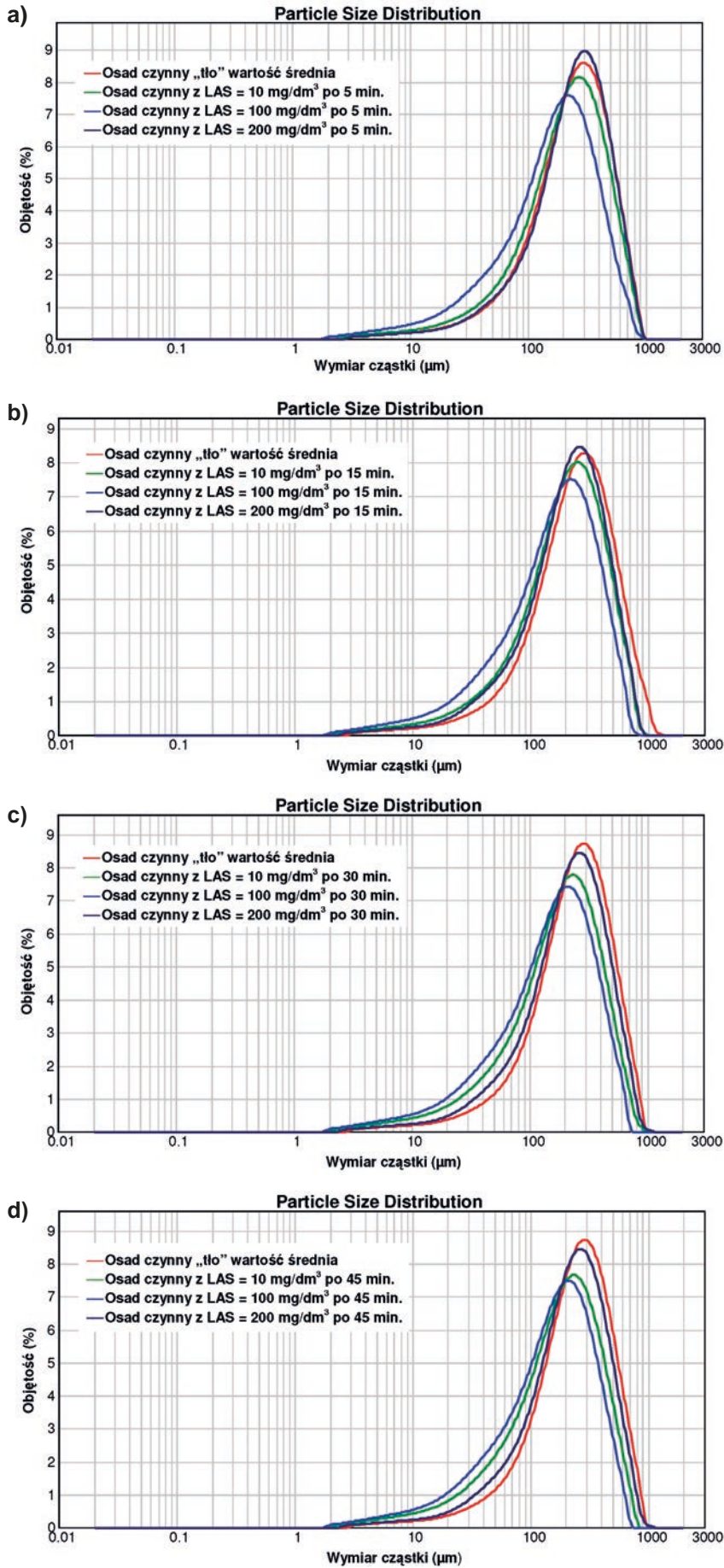
Charakterystykę osadu czynnego pod względem parametrów wielkości kłaczków osadu na początku i na końcu prowadzonych badań podano w tabl. 1.

### WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Po dodaniu LAS o stężeniach: 10, 100 i 200 mg/dm<sup>3</sup> do poszczególnych próbek z osadem czynnym rozpoznano różnice w składzie i rozmiarze jego kłaczków. Różnice te były zależne od stężenia dodanego surfaktantu. Szeroki zakres rozmiarów cząstek stałych zdefiniowano jako udział procentowy



Rys. 1. Rozkład wielkości kłaczków osadu czynnego w zależności od czasu pomiaru



Rys. 2. Krzywe „uziarnienia” osadu czynnego bez dodatku surfaktantu („tło pomiarów”) i z dodatkiem LAS w stężeniach 10,0; 100,0 i 200,0 mg/dm<sup>3</sup> w 5; 15; 30 i 45 minucie od rozpoczęcia badań

cząstek ( $v$ ) o średnicy ( $d$ ) przedstawiony za pomocą dystrybuanty funkcji  $F(d)$ . Na poniższych rysunkach przedstawiono rozkład wielkości kłaczków osadu czynnego przed dodaniem surfaktantu (rys. 1) oraz po dodaniu LAS w stężeniach: 10, 100 i 200 mg/dm<sup>3</sup> w określonych odstępach czasowych (rys. 2a ÷ d). Badania wykazały, że kłaczkosy osadu czynnego pobranego z komory SBR (stanowiące tło dalszych badań) znacznie różniły się wielkością (rys. 1).

W skład osadu czynnego wchodziły zarówno cząstki o rozmiarze około 1 μm, jak i większe o średnicy zastępczej równej 2 mm. Analiza granulometryczna osadu wykazała również, że kłaczkosy o rozmiarze powyżej 0,25 mm stanowiły połowę wszystkich kłaczków w objętości próbki. Natomiast udział dużych kłaczków o rozmiarze w zakresie od 0,7 do 2 mm stanowił tylko około 6,0% objętości wszystkich cząstek. W osadzie czynnym bez dodatku surfaktantu wraz z upływem czasu nie odnotowano zmian w rozmiarze kłaczków osadu, co oznacza dobrą powtarzalność wyników w stosowanej metodzie badawczej.

Po dodaniu LAS o stężeniu 10,0 mg/dm<sup>3</sup> analiza pomiarowa wykazała istotny trend cofania się krzywych  $F(d)$  w kierunku mniejszych rozmiarów kłaczków osadu czynnego. Przyczyną takiego zjawiska był systematyczny rozpad kłaczków osadu dokonujący się powoli, w ciągu 30 minut. Już po 5 minutach od dodania surfaktantu rozpadowi zaczęły ulegać większe cząstki o rozmiarach powyżej 0,2 mm (rys. 2 a). Ponadto nie odnotowano kłaczków charakteryzujących się rozmiarem większym niż 1,0 mm. Po dłuższym czasie (tj. po 30 minutach od rozpoczęcia badań) zmiany w rozmiarze kłaczków osadu były już niewielkie (rys. 2c). Po 45 minutach udział procentowy kłaczków o rozmiarach w zakresie od 0,7 do 2 mm w porównaniu z osadem czynnym stanowiącym tło badań, był prawie sześciokrotnie niższy i wynosił zaledwie 1,0%. Podczas, gdy udział kłaczków o rozmiarach do 0,25 mm zwiększył się i wynosił 67% udziału wszystkich cząstek w badanej próbce (rys. 2d).

Znaczący i gwałtowny rozpad kłaczków osadu zaobserwowano po dodaniu surfaktantu o dziesięciokrotnie wyższym stężeniu, tj. 100 mg/dm<sup>3</sup>. Już po 5 minutach od rozpoczęcia badań rozbiciu uległy cząstki o rozmiarach powyżej 0,2 mm (rys. 2a). W odróżnieniu od osadu z dodatkiem 10 mg LAS/dm<sup>3</sup> rozkład kłaczków nie następował stopniowo, lecz ustabilizował się po 5 minutach oddziaływania surfaktantu.

Dalsze podwojenie dawki surfaktantu nie skutkowało rozbiciem osadu, po dodaniu LAS o stężeniu 200 mg/dm<sup>3</sup> zaobserwowano zasadniczo różną sytuację. Przy tak dużej dawce LAS krzywa  $F(d)$  „przemieściła się” po 5 minutach w kierunku większych rozmiarów kłaczków osadu czynnego. Po 15 minutach powstały kłaczkosy osiągające rozmiar 2,8 mm, przekraczające wielkości osiągnięte przez kłaczkosy w osadzie czynnym bez surfaktantu (rys. 2a ÷ b). Przyczyną tego zjawiska było prawdopodobnie łączenie się kłaczków osadu w większe agregaty. W miarę upływu czasu część dużych agregatów ulegała rozbiciu, nieznacznie wzrosła ilość drobnych kłaczków o rozmiarach 0,02 ÷ 0,2 mm. Taki rozkład cząstek zaobserwowano w pomiarach wykonanych po 30 i 45 minutach (rys. 2c ÷ d).

Ważną rolę w procesie wiązania mikroorganizmów w zwarte agregaty stanowią zewnątrzkomórkowe substancje polimerowe (EPS<sup>5</sup>) stanowiące swoistą matrycę, w której są osadzone mi-

<sup>5</sup> Extracellular polymeric substances.

kroorganizmy [13]. EPS stanowią rodzaj biopolimeru o różnej zawartości makrocząsteczek (białek, kwasów nukleinowych, węglowodanów), a także jonów metali. Matryca EPS nie jest jednolita, można wyróżnić w niej dwie frakcje różniące się znacznym składem i właściwościami. TB-EPS<sup>6</sup> jest frakcją silnie związaną z mikroorganizmami, zawierającą znaczne ilości trójwartościowych i dwuwartościowych jonów metali (Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>), odpowiedzialną za utrzymanie zwartej struktury kłaczkosy. Wiązanie to tworzy się dzięki oddziaływaniu ujemnie naładowanej powierzchni TB-EPS z dodatnio naładowanymi kationami. LB-EPS<sup>7</sup> jest frakcją otaczającą kłaczkosy, bardziej mobilną od TB-EPS [18]. Znaczne ilości tej frakcji mogą osłabiać wiązanie między komórkami mikroorganizmów i przyczynić się do pogorszenia spójności kłaczków [8].

Surfaktanty, ze względu na właściwości powierzchniowo czynne, mogą spowodować wymywanie biopolimerów z matrycy EPS do cieczy nadosadowej [4]. Zastosowany w badaniach surfaktant anionowy LAS, ze względu na posiadany ładunek elektryczny, może również oddziaływać z kationami obecnymi w TB-EPS, osłabiając tym samym strukturę kłaczków. Procesy te mogą być przyczyną, obserwowanego w pomiarach granulometrycznych, wzrostu rozdrobnienia kłaczków osadu. Agregacja kłaczków obserwowana w przypadku stężenia LAS = 200 mg/dm<sup>3</sup> świadczyła o odmiennym oddziaływaniu LAS w wysokich stężeniach. Według [2 i 15] przyczyną agregacji kłaczków był wzrost stężenia białek i kwasów nukleinowych w EPS.

## PODSUMOWANIE

Wykonane analizy pozwalają stwierdzić, że metoda dyfrakcji laserowej jest nowoczesną metodą, którą można wykorzystać do określenia rozkładu wielkości cząstek osadu czynnego, a także śledzić zmiany dokonujące się w osadzie pod wpływem zmieniających się warunków oczyszczania ścieków. Pozwala ona również oszacować czas, po którym dodany do osadu związek chemiczny wpływa na wielkość jego kłaczków. Zaletą przedstawionej metody jest szybkość wykonania pomiarów oraz ich powtarzalność.

Obecność surfaktantu anionowego LAS przyczyniła się do zmiany dystrybucji rozmiarów kłaczków. Stężenie surfaktantu LAS niższe od 200 mg/dm<sup>3</sup> w osadzie powodowało znaczne rozdrobnienie jego kłaczków, zaś wyższe stężenie ich aglomerację. Największe i najszybsze zmiany w rozkładzie wielkości kłaczków osadu zaobserwowano po dodaniu środka powierzchniowo czynnego w stężeniu 100 mg/dm<sup>3</sup>.

## LITERATURA

1. Brandt K., Hesselsoe M., Roslev P., Henriksen K., Sorensen J.: Toxic effects of linear alkybenzene sulfonate on metabolic activity, growth rate and microcolony formation of Nitrosomonas and Nitrospira strains. Appl. Environ. Microbiol., 67: 2001, 2489-2498.
2. Bushell G.: Forward light scattering to characterize structure of flocs composed of large particles. Chem. Eng. J., 11: 2005, 145-149.

<sup>6</sup> Tightly bound EPS.

<sup>7</sup> Loosely bound EPS.

3. Butters G., Wheatley A. L.: Experience with the Malvern ST 1800 Laser Diffraction Particle Sizer. Conf. proc. Particle Size Analysis, Loughborough University of Technology, South Glamorgan (UK): 1981, 425-436.
4. Chen Y., Chen Y. S., Gu G.: Influence of pretreating activated sludge with acid and surfactant prior to conventional conditioning on filtration dewatering. Chem. Eng. J., 99: 2004, 137-143.
5. De Boer G., De Weerd C., Thoenes D., Goossens H.: Laser diffraction spectrometry: Fraunhofer versus Mie scattering. Particle Syst. Charact., 4, 1987, 14-19.
6. Eikelboom D. H., van Buijssen H. J. J.: Handbuch für die mikroskopische Schlammuntersuchung, München: F. Hirthammer Verlag GmbH, 1992.
7. Jin B., Wilen B., Lant P.: A comprehensive insight into floc characteristic and their impact on compressibility and settleability of activated sludge. Chem. Eng. J., 95: 2003, 221-234.
8. Li X. Y., Yang S. F.: Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge. Wat. Res., 41: 2007, 1022-1030.
9. Liwarska-Bizukoje E., Miksch K., Malachowska-Jutysz A., Kalka J.: Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and nonionic surfactants. Chemosphere 58: 2005, 1249-1253.
10. Liwarska-Bizukoje E., Bizukoje M.: Digital image analysis to estimate the influence of sodium dodecyl sulphate on activated sludge flocs. Process Biochemistry 40: 2005, 2067-2072.
11. Liwarska-Bizukoje E., Bizukoje M.: Effect of selected anionic surfactants on activated sludge flocs. Enzyme and Microbial Technology, 39(4): 2006, 660-668.
12. McCave I. N., Syvitski P. M.: Principles and methods of geological particle size analysis. Principles, methods and application of particle size analysis. Cambridge University Press, 1991.
13. Nowak J. T., Sadler E. Murthy S. N.: Mechanism of floc destruction during anaerobic and aerobic digestion and the effect on conditioning and dewatering of biosolids. Wat. Res., 37: 2003, 3136-3144.
14. Shcherbakowa V. A., Kestutis S., Akimenko V. K.: Toxic effect of surfactants and probable products of their biodegradation on methagenesis in aerobic microbial community. Chemosphere, 39: 1999, 1861-1870.
15. Sheng G. P., Yu H. Q., Li X. Y.: Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. Biotech Adv., 28: 2010, 882-894.
16. Vitton S. J., Sadler L. Y.: Particle size analysis of soils using laser light scattering and X-ray absorption technology. ASTM, Geotech. Test J.; 20: 1997, 63-73.
17. Wilen B., Jin B., Lant P.: Impacts of structural characteristics on activated sludge floc stability. Water Res., 37: 2003, 3632-3645.
18. Yu G. H., He P. J., Shao L. M.: Characteristic of extracellular polymeric substances (EPS) fractions from excess sludges and their effects on bioflocculation. Biores. Tech. 100: 2009, 3193-3198.