

ANALIZA ZMIENNOŚCI STĘŻENIA JONÓW CHROMU W ŚCIEKACH DOPŁYWAJĄCYCH DO ZBIORCZEJ OCZYSZCZALNI W NOWYM TARGU

Elwira Nowobilska-Majewska¹

¹ Katedra Inżynierii Sanitarnej i Gospodarki Wodnej, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, Al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków, e-mail: elwiranowmaj@gmail.com

STRESZCZENIE

Celem pracy było określenie stężenia chromu w ściekach komunalnych dopływających do zbiorczej oczyszczalni w Nowym Targu w wieloletnim okresie 2006–2016. W okresie badawczym pobrano i poddano analizie 588 próbek ścieków dopływających do oczyszczalni ścieków i określono podstawowe charakterystyki statystyczne odnośnie zmienności stężenia chromu w ściekach. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że średnie dobowe stężenie chromu w ściekach dopływających w okresie badań wyniosło $9,49 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$ a mediana wyniosła $7,90 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$. Stwierdzono, że stężenia chromu w ściekach surowych zwiększają się w okresie jesiennym i stan ten trwa do końca grudnia. Natomiast stężenia chromu w ściekach zaczynają się zmniejszać od stycznia do końca kwietnia. Najczęściej stężenia chromu w ściekach dopływających pojawiały się w zakresie od 5 do $10 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$ i było to 37% przypadków.

Słowa kluczowe: ścieki garbarskie, stężenia chromu, zmienność sezonowa.

ANALYSIS OF VARIATION OF CHROMIUM ION CONCENTRATION IN WASTEWATER INFLOW TO THE CORPORATE WASTEWATER TREATMENT PLANT IN NOWY TARG

ABSTRACT

The aim of the study was to determine the concentration of chromium in the municipal wastewater discharged to the corporate wastewater treatment plant in Nowy Targ in the years 2006 – 2016. During the research period, 588 samples of wastewater discharged to the sewage treatment plant were taken and analyzed and specified the basic statistical characteristics concerning the chromium concentration variability in the wastewater. On the basis of the results, it was found that the mean daily chromium concentration in the discharged wastewater in the research period was $9.49 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$ and the median was $7.90 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$. It was found that the chromium concentrations in the wastewater increased in autumn and this state lasts until the end of December, while chromium concentrations in wastewater begin to decline from January to the end of April. Generally, chromium concentrations in the discharged wastewater appeared in the range of 5 to $10 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$ and this was shown in 37% of the cases.

Keywords: tanning wastewater, chromium concentration, seasonal variability.

WPROWADZENIE

Zbiorcze czy grupowe oczyszczalnie ścieków w Polsce funkcjonują w części biologicznej głównie w oparciu o metodę osadu czynnego [Pawełek 2016]. Proces metabolizmu mikroorganizmów osadu czynnego jest sprawdzony, o wysokiej skuteczności unieszkodliwiania zanieczyszczeń organicznych i biogennych [Klaczyński 2016]. Mimo dużej i niekwestionowanej zalety, jaką jest duża skuteczność unieszkodliwiania za-

nieczyszczeń posiada też wady, które wpływają na zakłócenia pracy oczyszczalni [Krzanowski i Wałęga 2008, Barnard 2000, Struk-Sokołowska 2016]. Do podstawowych wad wpływających negatywnie na procesy metabolizmu osadu czynnego należą: brak dużej odporności na nierównomierność dopływu ścieków, brak odporności na dużą zmienność dopływających ładunków zanieczyszczeń organicznych i biogennych, duża wrażliwość mikroorganizmów osadu czynnego na niską temperaturę ścieków oraz brak od-

porności na dopływ w ściekach zanieczyszczeń toksycznych [Bugajski 2011, Makinia i in. 2005, Henze 2008]. W wielu systemach kanalizacyjnych oprócz ścieków bytowych doprowadzane są ścieki przemysłowe z zakładów produkcyjnych funkcjonujących na danym terenie. Ścieki przemysłowe charakteryzują się dużo większym stężeniem zanieczyszczeń organicznych i biogenych w porównaniu do typowych ścieków bytowych [Góra 2006; Bugajski i Satora 2011, Bugajski 2008, Przywara 2017]. Dodatkowo w swym składzie zawierają często substancje toksyczne i metale ciężkie. W takim przypadku technologia oczyszczania ścieków zarówno w części mechanicznej jak też biologicznej powinna być dostosowana i przygotowana na dopływ tego typu zanieczyszczeń. W przeciwnym razie dostarczenie tego rodzaju ścieków do kanalizacji, a następnie do oczyszczalni będzie wpływać na ograniczenie skuteczności oczyszczania, co z kolei skutkuje odprowadzaniem ścieków niedostatecznie oczyszczonych do środowiska [Obarska-Pempkowiak i in. 2015, Mrowiec 2017].

CEL, ZAKRES ORAZ METODYKA BADAŃ

Celem pracy było określenie stężenia chromu w ściekach komunalnych dopływających do zbiorczej oczyszczalni w Nowym Targu. W pracy określono podstawowe charakterystyki statystyczne odnośnie stężenia chromu w ściekach w okresie wielolecia, w okresach poszczególnych miesięcy oraz określono częstość występowania charakterystycznych stężeń. Badania prowadzono w okresie 11 lat od 2006 do 2016 roku. W okresie badawczym pobrano i poddano analizie 588 próbek ścieków dopływających do oczyszczalni ścieków. Próbkę ścieków pobierano ze studzienki kontrolno-pomiarowej przed ciągiem technologicznym oczyszczalni zgodnie z normą PN-ISO 5667-10:1997: „*Jakość wody. Pobieranie próbek. Wytyczne do pobierania próbek ścieków*”. Analizę ścieków wykonano zgodnie z metodami referencyjnymi zamieszczonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska obowiązującymi w okresie prowadzonych badań.

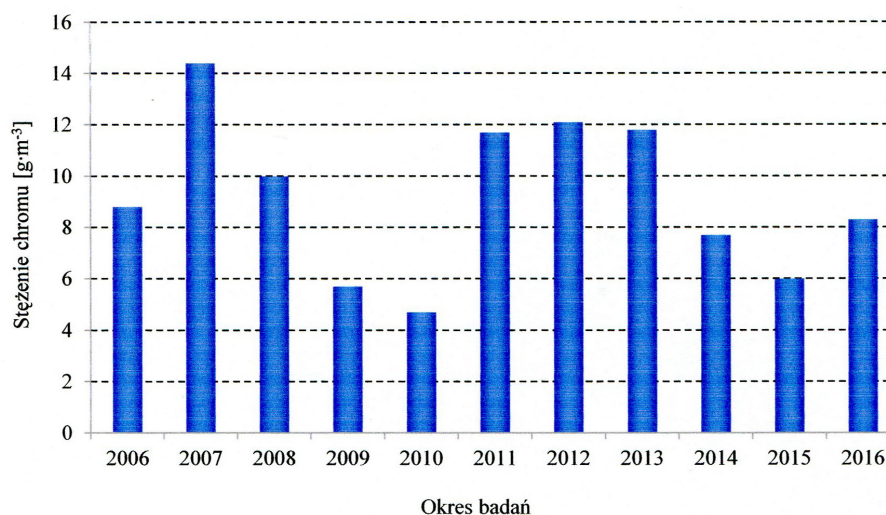
OPIS SYSTEMU KANALIZACYJNEGO

System kanalizacyjny w Nowym Targu ma długość 42,4 km, w tym 1,7 km przewodów tłocz-

nych. System podzielony jest na trzy zlewnie. Pierwsza z nich obejmuje Oś Dędną, druga Oś Łopuszna i trzecia obejmujące sołectwa sąsiadujące z miastem Nowy Targ. Sieć sanitarna wykonana jest z przewodów PCV oraz kamionki o średnicach od 200 do 400 mm. Aktualnie z systemu kanalizacyjnego korzysta 47537 mieszkańców. Dodatkowo do systemu kanalizacyjnego podłączone 60 działających legalnie zakładów kuźnierskich, z których odprowadzane są ścieki przemysłowe. Ścieki bytowe i przemysłowe dopływają do zbiorczej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków o projektowanej przepustowości $Q_{sr,d}=21\ 000\ m^3 \cdot d^{-1}$ i RLM=116000 mieszkańców.

ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

W badanym okresie 11 lat w wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono duże zróżnicowanie dobowych stężeń chromu w ściekach dopływających do analizowanej oczyszczalni. W początkowym okresie analizy w 2006 roku średnie dobowe stężenie chromu wyniosło $8,8\ gC_r \cdot m^{-3}$, ale w roku następnym tj. w 2007 wyniosło ono już $14,4\ gC_r \cdot m^{-3}$, czyli odnotowano wzrost o 63,3% w porównaniu do roku poprzedniego. Następnie w latach 2008- 2010 następuje wyraźny zmniejszenie średnich dobowych stężeń chromu do poziomu $4,7\ gC_r \cdot m^{-3}$ w roku 2010. W następnym analizowanym roku 2011 następuje zwiększenie średnich dobowych stężeń chromu do poziomu $11,7\ gC_r \cdot m^{-3}$ i w kolejnych dwóch latach 2012 i 2013 poziom stężenia chromu utrzymuje się na tym poziomie. W okresie od 2014 do 2016 poziom średniego dobowego stężenia chromu oscyluje w granicach $7,3\ gC_r \cdot m^{-3}$. Stężenia średnie dobowe chromu w ściekach dopływających do oczyszczalni w Nowym Targu w poszczególnych latach przedstawiono na rysunku 1. W powyższej analizie omówiono stężenia średnie dobowe dla poszczególnych okresów rocznych. Natomiast analizując poszczególne wyniki z 588 pobranych próbek ścieków surowych odnośnie stężeń chromu stwierdzono bardzo dużą ich zmienność. Średnie stężenie chromu w okresie 11 lat badań wyniosło $9,49\ gC_r \cdot m^{-3}$ a mediana $7,90\ gC_r \cdot m^{-3}$, przy odchyleniu standardowym $6,18\ gC_r \cdot m^{-3}$. Minimalne stężenie chromu wyniosło $0,25\ gC_r \cdot m^{-3}$, natomiast maksymalne $38,60\ gC_r \cdot m^{-3}$. Różnica pomiędzy stężeniem minimalnym a maksymalnym wynosiła $38,35\ gC_r \cdot m^{-3}$. Również o bardzo dużej zmienności stężeń chromu w ściekach dopływających w badanym okresie wskazuje współ-



Rys. 1. Średnie dobowe stężenie chromu w poszczególnych latach w ściekach dopływających do oczyszczalni w Nowym Targu

Fig. 1. The mean daily chromium concentration in each year in the wastewater discharged to the water treatment plant in Nowy Targ

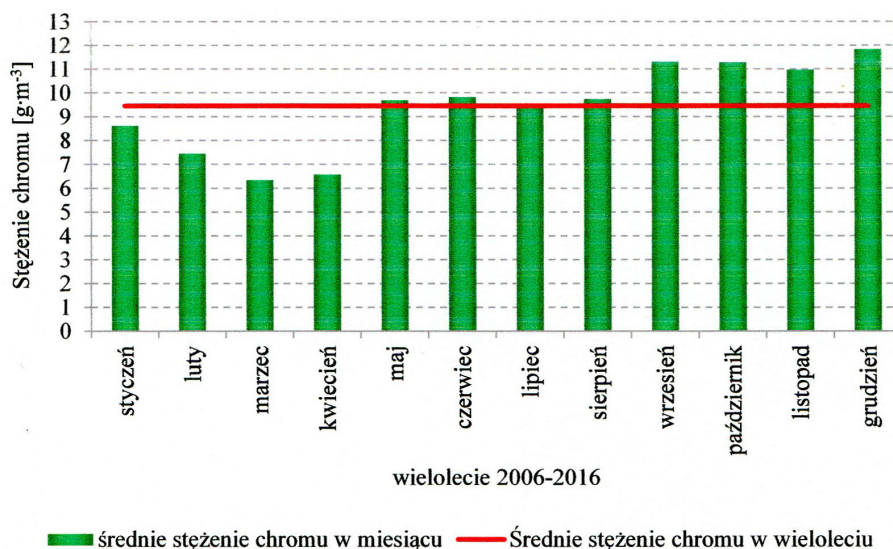
czynnik zmienności na poziomie $W_z=0,65$ [Luszniewicz, Słaby 2001]. Stężenia charakterystyczne chromu w ściekach surowych przedstawiono w tabeli 1. Duże wahania ilości dopływających związków chromu zarówno w całym badanym okresie jak też w poszczególnych latach są wynikiem okresowych dopływów do systemu kanalizacyjnego ścieków przemysłowych powstałych w procesie garbowania skór zwierzęcych.

Aby dokładniej zobrazować zmienność (sezonowość) stężeń chromu w ściekach dopływających do oczyszczalni w kolejnym etapie analizy badań wykonano analizę szczegółową odnośnie stężenia chromu w poszczególnych okresach miesięcznych w badanym wieloleciu 2006–2016. W tym celu określono średnie dobowe stężenie chromu ze wszystkich wykonanych analiz w każdym miesiącu łącznie w analizowanych latach. Na rysunku 2 zobrazowano średnie stężenia chromu w poszczególnych miesiącach w badanym wieloleciu. Średnie stężenia chromu ze wszystkich analizowanych 588 próbek ścieków wynosi 9,49 $gC_r \cdot m^{-3}$. Najniższe średnie dobowe stężenia chromu w ściekach dopływających odnotowano w marcu oraz w kwietniu odpowiednio 6,35

i 6,59 $gC_r \cdot m^{-3}$. Były to wartości niższe od średniej o blisko 32%. W badanym wieloleciu miesiąc maj jest okresem, gdzie występuje wyraźny wzrost stężenia w porównaniu do poprzednich dwóch miesięcy do poziomu 9,70 $gC_r \cdot m^{-3}$. W kolejnych 3 miesiącach, czyli czerwiec, lipiec oraz sierpień stężenia chromu w ściekach dopływających oscylują w również na podobnym poziomie, czyli 9,60 $gC_r \cdot m^{-3}$ i nie odstają od wartości średniej z wielolecia. Wyraźny wzrost stężenia chromu notuje się od września, gdzie średnie dobowe stężenia chromu w wieloleciu wyniosły 11,32 $gC_r \cdot m^{-3}$. Na podobnym, wysokim poziomie odnotowuje się stężenia chromu w ściekach w następnym miesiącach: październiku, listopadzie oraz grudniu. Stężenia chromu w ściekach dopływających w tych 3 miesiącach oscylują w granicach 11,30 $gC_r \cdot m^{-3}$. Zatem w czterech ostatnich miesiącach każdego roku następuje wzrost stężenia chromu w porównaniu do wartości średniej o blisko 19%. Po „nowym roku”, czyli w styczniu i następnie w lutym generalnie odnotowuje się obniżkę stężenia chromu w ściekach w porównaniu do miesięcy poprzednich. W styczniu odnotowano średnie dobowe stężenie chromu na

Tabela 1. Charakterystyki statystyczne stężenia chromu w ściekach dopływających w badanym okresie
Table 1. Statistical characteristics of chromium concentration discharged wastewater in research period

Parametr	Statystyka					
	Średnia $mg \cdot dm^{-3}$	Mediana $mg \cdot dm^{-3}$	Minimum $mg \cdot dm^{-3}$	Maksimum $mg \cdot dm^{-3}$	Odchylenie standardowe $mg \cdot dm^{-3}$	Współczynnik zmienności
Chrom Cr	9,49	7,90	0,25	38,60	6,18	0,65

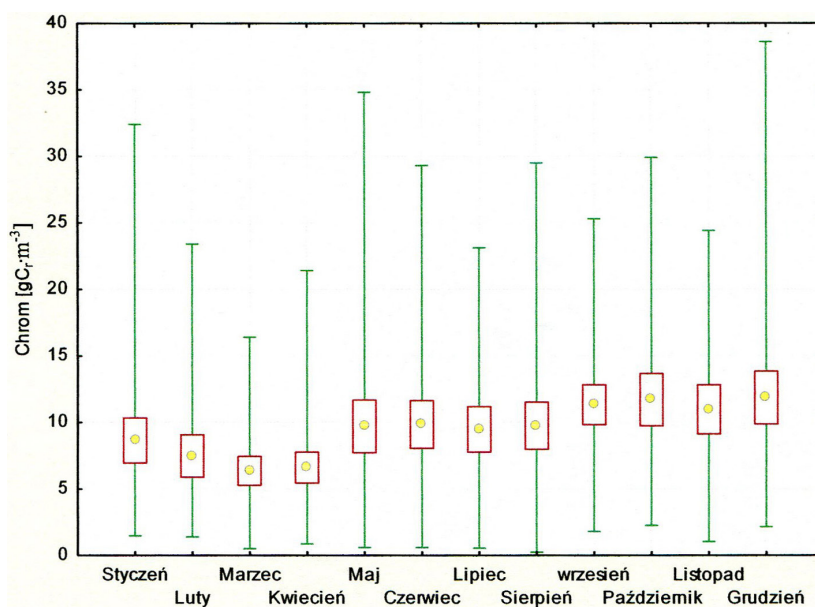


Rys. 2. Średnie dobowe stężenia chromu w poszczególnych miesiącach w analizowanym okresie 2006–2016
Fig. 2. The mean daily chromium concentration in each months was analyzed during the period 2006–2016

poziomie $8,63 \text{ gC}_r \cdot \text{m}^{-3}$, a w lutym na poziomie $7,47 \text{ gC}_r \cdot \text{m}^{-3}$. Zmiany stężenia chromu w ściekach dopływających do oczyszczalni są spowodowane nieregularnym odprowadzaniem (sezonowym) ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji przemysłowej związanej z garbowaniem skór zwierzęcych środkami chemicznymi, zawierającymi związki chromu.

W rozpatrywanych okresach miesięcznych odnotowano dużą zmienność stężenia chromu w ściekach dopływających do oczyszczalni w Nowym Targu. Na rysunku 3 przedstawiono stężenia średnie z 95% przedziałem ufności oraz

wartości minimalne i maksymalne jakie wystąpiły w poszczególnych miesiącach w wieloleciu 2006–2016. Miesiąc grudzień jest miesiącem, gdzie występowała największa zmienność stężenia chromu w ściekach. Natomiast w marcu występuje najmniejsza zmienność stężenia chromu w ściekach. W wyniku przeprowadzonej szczegółowej analizy stwierdzono, że generalnie we wszystkich miesiącach w okresie 11 lat badań odnotowano duże wahania średnie dobowe stężenia chromu w ściekach dopływających do oczyszczalni w nowym Targu, co przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Wielkości charakterystyczne stężenia chromu w poszczególnych miesiącach wielolecia 2006–2016
Fig. 3. Characteristic size of chromium concentration during the months in years 2006–2016

Dla potrzeb eksploatacji oczyszczalni ścieków i przewidywania, w jakim zakresie może pojawić się stężenie chromu w ściekach surowych opracowano histogram (rys. 4) częstości występowania charakterystycznych stężeń chromu. Analiza częstości występowania jest bardzo przydatnym narzędziem statystycznym dla interpretacji wyników pomiarowych, wykonywanych zarówno regularnie jak i nieregularnie. Po przeliczeniu częstości wystąpienia ustalono dla poszczególnych wskaźników ilości klas szeregu rozdzielczego zgodnie ze wzorem zaproponowanym przez Józwiaka i Podgórskiego [2012]:

$$k \leq 5 \log n \quad (1)$$

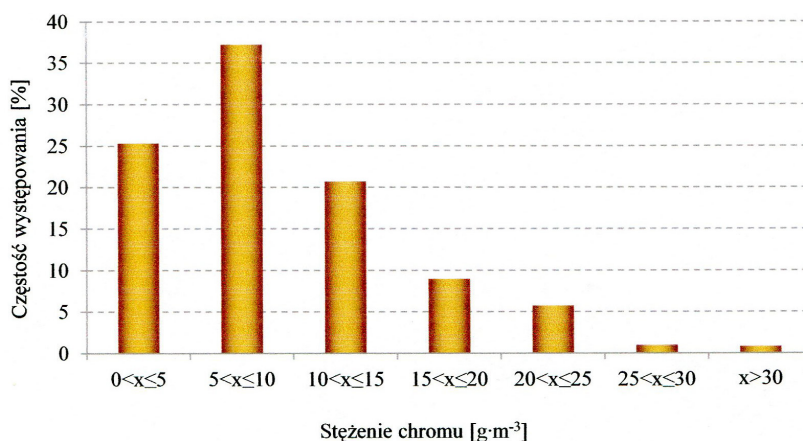
gdzie: k – liczba przedziałów klasowych ($5 < k < 20$)
 n – liczebność badanej próby

Przedziały klasowe dobrano tak, aby szereg rozdzielczy dał możliwie szczegółowy, a zarazem przejrzysty obraz struktury zbioru statystycznego. Dla wartości określających stężenia chromu w ściekach dopływających przyjęto 7 klas o rozpiętości $5 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$. Zgodnie z wytycznymi, aby każdy przedział klasowy był równy, dla potrzeb obliczeniowych pierwszy przedział przyjęto od 0 do $5 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$. Uwzględniono 588 wartości określających stężenie chromu w ściekach surowych. Jak wynika z wykresu przedstawionego na rysunku 4 najwięcej przypadków stężenia chromu w ściekach surowych odnotowano w przedziale od 5 do $10 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$ (blisko 37% przypadków). W około 25% przypadków stężenia chromu zawierały się w przedziale do $5 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$. Warto w tym miejscu nadmienić, że w okresie badań nie odnotowano stężenia chromu w ściekach suro-

wych na poziomie $0 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$. W 21% pomiarów odnotowano stężenia chromu w przedziale od 10 do $15 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$. W przedziałach od 15 do $20 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$ i od 20 do $25 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$ częstość występowania stężenia chromu oscylowała odpowiednio na poziomie 9% i 6% przypadków. W przedziałach powyżej $25 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$ zdarzały się przypadki incydentalne nie przekraczające 1% przypadków.

WNIOSKI

1. W okresie 11 lat stwierdzono, że średnio dobowe stężenie chromu w ściekach dopływających do oczyszczalni w Nowym Targu wynosi $9,49 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$, a mediana wynosi $7,90 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$.
2. Stwierdzono dużą nierównomierność stężeń chromu w ściekach surowych, o czym świadczy współczynnik zmienności na poziomie 0,65. Stężenia chromu w ściekach surowych wahały się od 0,26 do $38,60 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$.
3. Stwierdzono, że stężenia chromu w ściekach surowych zwiększają się w okresie jesiennym i stan ten trwa do końca grudnia. Natomiast stężenia chromu w ściekach zaczynają się zmniejszać się od stycznia do końca kwietnia. Ma to związek z nieregularną produkcją garbowania skór zwierzęcych i odprowadzaniem ścieków przemysłowych do systemu kanalizacyjnego.
4. Najczęściej stężenia chromu w ściekach dopływających pojawiały się w zakresie od 5 do $10 \text{ gCr} \cdot \text{m}^{-3}$ i było to 37% przypadków.
5. Zaprezentowane wyniki badań będą pomocne przy ustalaniu dawki ilości środków chemicznych służących do wspomaganie strącania związków chromu w ściekach dopływających do oczyszczalni.



Rys. 4. Histogram rozkładu stężenia chromu w ściekach dopływających do oczyszczalni
Fig. 4. Histogram schedule of chromium concentration in the wastewater discharge to the sewage treatment plant

BIBLIOGRAFIA

1. Luszniewicz A., Słaby T. 2001. Statystyka z pakietem komputerowym STATISTICA PL. Teoria i zastosowania. Wydawnictwo C.H. BECK. Warszawa.
2. Józwiak J., Podgórski J. 2012. Statystyka od podstaw. Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne. Warszawa. ISBN: 978-83-208-2014-0.
3. Góra P. 2006. Czy warto budować podczyszczalnie ścieków z zakładów spożywczych? *Wodociągi – Kanalizacja* 2, 24, 24–26.
4. Bugajski P., Satora S. 2011. Wpływ zanieczyszczeń odprowadzanych z ubojni trzody chlewnej oraz masarni na jakość ścieków dopływających do oczyszczalni. *Acta Sci. Pol., Formatio Circumiectus* 10 (2), 3–10.
5. Bugajski P. 2008. Efekty pracy podczyszczalni ścieków poubojowych z ubojni trzody chlewnej. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, 3, 23–30.
6. Przywara L. 2017. Zastosowanie procesu fentona do oczyszczania ścieków garbarskich. *Inżynieria Ekologiczna*, 18, 2, 117–122.
7. Krzanowski S., Wałęga A. 2008. Effectiveness of organic substance removal in household conventional activated sludge and hybrid treatment plants. *Environment Protection Engineering*, 34, 3, 5–12.
8. Barnard J. L. 2000. Projektowanie oczyszczalni z osadem czynnym usuwających związki biogenne. Materiały seminarium szkoleniowego „Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków” LEM PROJEKT s.c. Kraków, 13–60.
9. Struk-Sokołowska J. 2016. Badania dobowej i sezonowej zmienności składu ścieków mleczarskich. *Inżynieria Ekologiczna*, 47, 74–81.
10. Bugajski P. 2011. Wpływ temperatury ścieków na wielkość wybranych wskaźników zanieczyszczeń z oczyszczalni działającej w układzie sekwencyjnym SBR. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, 2, 7–15.
11. Klaczyński E. 2016. Komunalne oczyszczalnie ścieków – podstawy projektowania i eksploatacji. Wyd. Envirotech sp. z o.o. ISBN 978-83-901701-5-2.
12. Makinia J., Wells S., Zima P. 2005. Temperature Modeling in Activated Sludge Systems: A Case Study. *Water Environment Research*, 77(5), 9, 525–532.
13. Henze M., Loosdrecht M., Ekama G., Brdjanovic D. 2008. *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modeling, and Design*. IWA publishing.
14. Pawełek, J. 2016. Degree of Development and Functionality of the Water Supply and Sewage Systems in Rural Poland. *Barometr Regionalny*, 14(1), 141–149.
15. Obarska-Pempkowiak, H., KołECKA, K., Gajewska, M., Wojciechowska, E., Ostojcki, A. 2015. Zrównoważone gospodarowanie ściekami na przykładzie obszarów wiejskich. *Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, 17, 585–602.
16. Mrowiec B. 2017. Nanomateriały – nowe zagrożenie środowiska. *Inżynieria Ekologiczna*, 18, 1, 105–110.
17. PN-ISO 5667-10:1997: „Jakość wody. Pobieranie próbek. Wytyczne do pobierania próbek ścieków”.