

Ocena skuteczności usuwania metali ciężkich w filtracji dzbankowej

Assessment of heavy metal removal efficiency in jug filtration

Anna Marszałek, Ewa Puszczała, Gabriela Kamińska^{*)}

Słowa kluczowe: metale ciężkie, filtracja dzbankowa, woda do picia

Streszczenie

Woda wodociągowa może ulegać wtórnemu zanieczyszczeniu metalami ciężkimi, jako efekt ich wypłukiwania z rur transportujących wodę i elementów konstrukcyjnych baterii czepalnych. Ich obecność w wodzie przeznaczonej do spożycia niekorzystnie wpływa na zdrowie człowieka. W warunkach domowych woda wodociągowa może być łatwo oczyszczona za pomocą filtracji dzbankowej. Celem badań była ocena efektywności usuwania miedzi i ołowiu, przy użyciu filtracji dzbankowej, z wykorzystaniem ośmiu różnych wkładów filtracyjnych. W badaniach wykorzystano wodę wodociągową domieszkowaną miedzią i ołowiem. Objętość wody przepuszczonej przez filtry wynosiła 200 L lub mniej, jeśli wcześniej odnotowano przebicie filtra. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wkłady o kształcie podłużnym cechowały się około dwukrotnie większą szybkością filtracji w porównaniu do filtrów o kształcie owalnym. Niezależnie od rodzaju wkładu, miedź była usuwana w znacznie większym stopniu, tj. od 100 do 64% niż ołów (tj. od 100 do 0%), co było prawdopodobnie związane z mniejszym promieniem jonowym miedzi. Wraz ze wzrostem objętości przefiltrowanej wody skuteczność usuwania metali malała, przy czym dla ołowiu obniżenie efektywności było znacznie większe niż dla miedzi.

Keywords: heavy metals, jug filtration, drinking water

Abstract

Tap water may be subject to secondary contamination with heavy metals as a result of their washing out of the pipes transporting the water. Their presence in drinking water adversely affects human health. In domestic conditions, tap water can be easily cleaned with jug filtration. The aim of the research was to evaluate the effectiveness of copper and lead removal using jug filtration with the use of eight different filter cartridges. The study used tap water doped with copper and lead. The volume of water passed through the filters was 200 L or less if breakthrough of filter was noted. It can be concluded that the oblong-shaped cartridges were characterized by about twice the speed of filtration compared to the oval-shaped filters. Regardless of the type of cartridge, copper was removed to a much greater extent, i.e. from 100 to 64% than lead (i.e. from 100 to 0%), which was probably related to the lower ionic radius of copper. With an increase in the volume of filtered water, the metal removal efficiency decreased, while for lead the reduction in efficiency was much greater than for copper.

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach wzrosło zapotrzebowanie na wysokiej jakości wodę do spożycia. Dotyczy ono zarówno wody wodociągowej dostarczanej przez sieć wodociągową, ale także wody butelkowanej. Zwracamy uwagę nie tylko na cechy organoleptyczne wody, czyli jej smak i zapach. Wzrasta również świadomość społeczeństwa w kwestii występujących zazwyczaj w ilościach śladowych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych [4]. Substancje organiczne w wodzie wodociągowej występują pierwotnie w wodzie będącej źródłem wody do picia (np. wody podziemne, wody rzeczne) [8].

Z powodu nieprzystosowania technologii uzdatniania wody, zanieczyszczenia te nie są w pełni eliminowane na stacjach uzdatniania [3]. Pochodzenie substancji nieorganicznych (np. metali ciężkich) w wodzie wodociągowej, jest podobne jak w przypadku zanieczyszczeń organicznych, dodatkowo niektóre metale mogą być uwalniane z rur transportujących wodę ze stacji uzdatniania do zaworu czerpalnego [5,6].

Mimo iż jakość wody wodociągowej podlega ścisłej kontroli i zawartość w niej poszczególnych substancji nie może przekraczać wartości określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [13], to niepokój

ludzi budzą nawet niewielkie stężenia pestycydów, farmaceutyków i metali ciężkich. Narażenie na te substancje występuje nie tylko poprzez picie zanieczyszczonej wody, ale także w kontakcie skórny czy poprzez wdychanie aerozolu, co ma miejsce podczas korzystania z pływalni zewnętrznych lub basenów [14]. Sumarycznie zatem narażenie człowieka na zanieczyszczenia występujące w wodach (wodociągowej, basenowej, powierzchniowej i innych) jest zintensyfikowane i dlatego ilość zanieczyszczeń w poszczególnych elementach należy minimalizować.

Skutecznym rozwiązaniem, poprawiającym jakość wody w warunkach domowych, jest zastosowanie filtracji dzbankowej [9,10]. Producenti filtrów deklarują, że w zależności od rodzaju filtra można wyeliminować smak i zapach wody a także usunąć chlor, pestycydy i metale ciężkie. Na rynku jest dostępnych wiele rodzajów filtrów takich marek jak Aquaphor, Brita i Dafi i inne.

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące skuteczności usuwania miedzi i ołowiu z wody wodociągowej, z wykorzystaniem ośmiu wkładów filtrujących, różniących się m.in. kształtem, rodzajem wypełnienia i wydajnością filtracji. Dodatkowo filtry porównano pod względem usuwania twardości z wody oraz szybkości filtracji.

^{*)} Anna Marszałek, Ewa Puszczała, Gabriela Kamińska – Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, Poland, gabriela.kaminska@polsl.pl

2. Opis badań

Wyjściowym substratem badań była woda wodociągowa pobrana z pomieszczenia socjalnego jednego z budynków Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Filtracji poddano wodę modelową, którą sporządzono poprzez dodanie do wody wodociągowej roztworów wzorcowych miedzi i ołowiu tak, by stężenie metali było na poziomie: $\text{Cu}^{2+}=3 \text{ mg/L}$ i $\text{Pb}^{2+}=0,1 \text{ mg/L}$. Charakterystykę fizykochemiczną wody poddanej filtracji zaprezentowano w tab. 1. Zastosowano osiem rodzajów wkładów filtracyjnych, które umieszczono w dzbankach tych samych producentów co wkłady i oznaczono symbolami od A-H. Charakterystyka wkładów filtracyjnych jest przedstawiona w tab. 2.

Tabela 1. Charakterystyka fizykochemiczna wody modelowej

Table 1. Characteristics of model water

Parametr	Wartość
Twardość, mval/L	7,5
pH	7,1
Barwa, mg Pt/L	7
Stężenie Cu^{2+} , mg/L	3
Stężenie Pb^{2+} , mg/L	0,1

Tabela 2. Charakterystyka wkładów filtracyjnych

Table 2. Characteristic of filter's refills

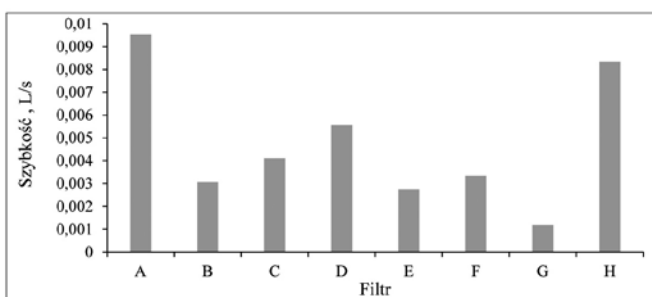
Filtr	Wydajność	Wypełnienie	Kształt	Cechy
A	500 L	Włókniste materiały sorpcyjne z węglem aktywnym i membraną mikrofiltracyjną	Podłużny jednokomorowy	Usuwa zanieczyszczenia o rozmiarze $>0,1 \mu\text{m}$, w tym m.in.: chlor, związki organiczne, metale ciężkie, fenol, bakterie.
B	350 L	Brak danych	Podłużny jednokomorowy	Eliminuje zanieczyszczenia i chlor
C	200 L	Żywica jonowymieniana i węgiel aktywny, włókno Aqualen	Owalny jednokomorowy	Poprawia smak, zapach i kolor wody, usuwa twardość
D	200 L	Żywica jonowymieniana, węgiel aktywny	Owalny jednokomorowy	Eliminuje zanieczyszczenia mechaniczne, chlor, zanieczyszczenia organiczne, metale ciężkie i obniża twardość wody
E	200 L	Węgiel aktywny		
		i żywica jonowymieniana	Owalny jednokomorowy	Eliminuje metale, chlor, poprawia smak i zapach wody
F	Brak danych	Brak danych	Owalny dwukomorowy	Brak danych
G	150 L	Brak danych	Owalny dwukomorowy	Brak danych
H	200 L	Żywica jonowymieniana i węgiel aktywny	Podłużny jednokomorowy	Poprawia smak i zapach, usuwa chlor i metale ciężkie

Przed rozpoczęciem właściwych badań dzbanki przepłukano dwukrotnie wodą zgodnie z zaleceniami producentów. Następnie przez filtry przepuszczono 200 L wody modelowej lub mniej, jeśli wcześniej odnotowano przebicie filtra. Badania prowadzono w dwóch powtórzeniach. W wodzie oczyszczonej oznaczono stężenie miedzi i ołowiu, po przefiltrowaniu 5 L wody modelowej na początku eksperymentu,

a następnie po każdych 20 L wody modelowej. Dodatkowo oznaczono również twardość wody. Stężenie metali oznaczono przy użyciu testów spektrofotometrycznych firmy Merck oraz spektrofotometru Prove 100. Twardość wody oznaczono metodą miareczkową według metodyki [10].

3. Omówienie wyników

Szybkość filtracji jest czynnikiem ważnym z punktu widzenia użyteczności filtrów. Na rys. 1 przedstawiono szybkość filtracji wody modelowej. Największą szybkość filtracji uzyskano dla wkładu filtracyjnego A i H, natomiast najmniejszą dla filtra G. Na tej podstawie można wysunąć wniosek, że jednym z czynników mających wpływ na szybkość filtracji, jest kształt wkładu filtrującego. Jednokomorowe filtry o kształcie podłużnym (A, H) wykazywały blisko dwukrotnie większą szybkość filtracji w porównaniu do wkładów o kształcie owalnym. Dla żadnego z badanych filtrów nie odnotowano znacznego statystycznie spadku szybkości filtracji w czasie.



Rys. 1. Średnia szybkość filtracji dla różnych wkładów filtracyjnych

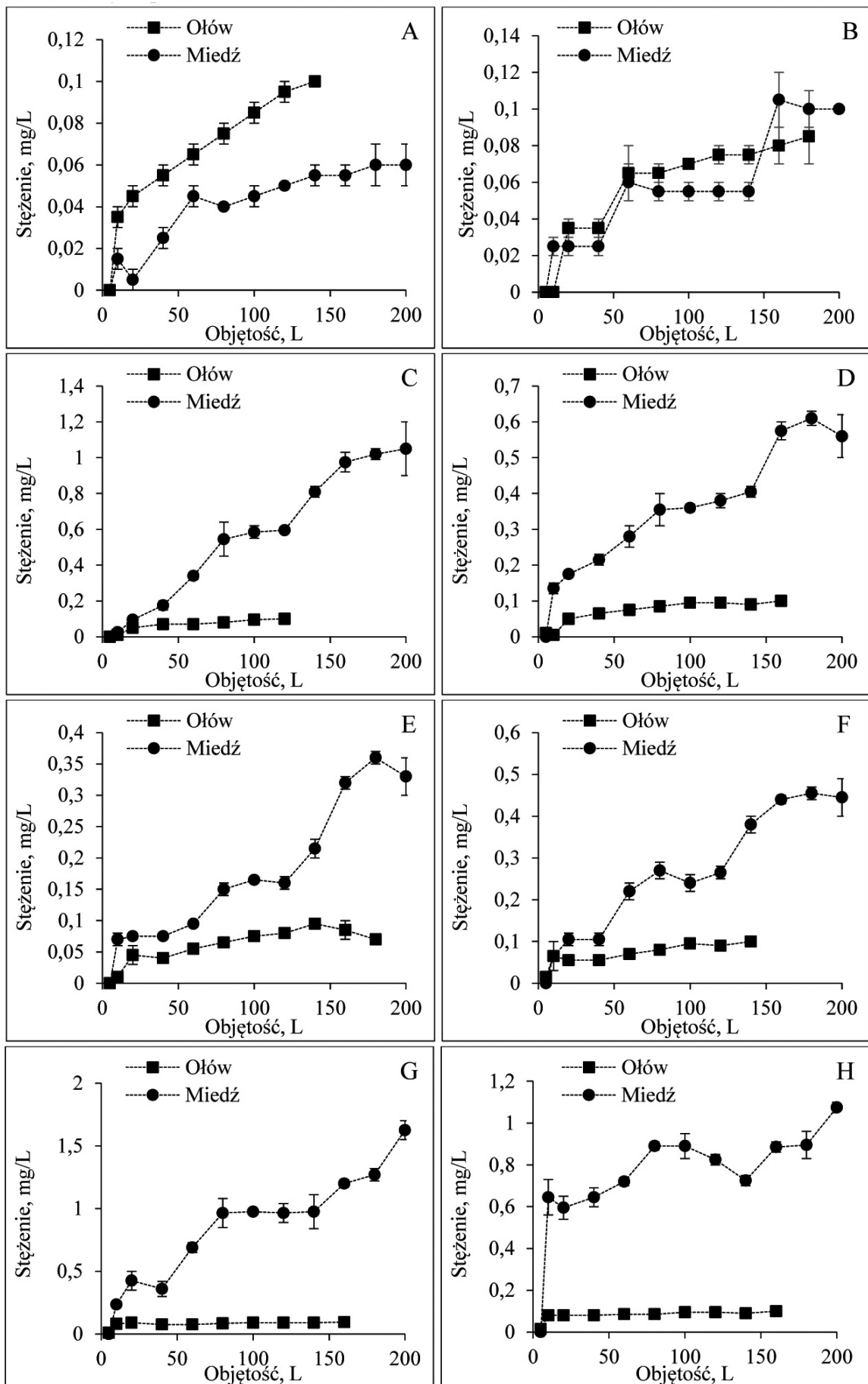
Fig. 1. Average filtration speed for studied filter's refills

Na rys. 2 przedstawiono zmiany stężenia ołowiu i miedzi w przefiltrowanej wodzie modelowej. W przypadku wszystkich filtrów stężenie metali ciężkich w filtratach wzrastało wraz z objętością przefiltrowanej wody modelowej. Zjawisko to jest związane z postępującym przebicciem złoża czyli wyczerpaniem się pojemności sorpcyjnej i jonowymiennej materiału wypełniającego wkład filtracyjny.

Można zauważyć, że stężenie miedzi w filtratach było bardzo różne, w zależności od rodzaju filtra. Po przefiltrowaniu 200 L wody, najniższe stężenie miedzi uzyskano dla filtra A (0,06 mg/L), natomiast najwyższe dla filtra G (1,625 mg/L). Dla pozostałych wkładów, stężenie miedzi było na poziomie od 0,1 do 1,075 mg/L.

Jeżeli chodzi o stężenie ołowiu w filtratach uzyskanych pod koniec eksperymentu, to dla wkładów A, C, D, F, G, H było ono równe stężeniu wyjściowemu w wodzie modelowej (tj. 0,1 mg/L). Jedynie dla wkładów B i E stężenie ołowiu było nieco niższe tj. 0,085 i 0,07 mg/L. Innymi słowy, z wyjątkiem wkładów B i E odnotowano przebiccie złoża po przefiltrowaniu mniejszej objętości wody niż zakładał eksperyment. Wkłady C i F uległy przebicciu najszybciej, tzn. już po przefiltrowaniu 120 i 140 L wody modelowej odpowiednio.

Dla lepszego zobrazowania efektywności działania poszczególnych wkładów filtracyjnych, obliczono również stopnie usunięcia metali (rys. 4). Jak wynika z przedstawionych danych miedź była usuwana w wyższym stopniu niż ołów. Usuwanie metali w trakcie filtracji dzbankowej odbywa się na zasadzie adsorpcji lub też wymiany jonowej [11]. W obu przypadkach pomiędzy miedzią i ołowiem zachodziła silna konkurencja, co oznacza, że oba metale wzajemnie osłabiają skuteczność ich usuwania. Z przeprowadzonych badań jak i danych literaturowych [7] wynika, że zawsze któryś z adsorbatów preferencyjnie ulega silniejszej adsorpcji lub wymianie jonowej. W analizowanym przypadku miedź była znacznie skuteczniej usuwana niż ołów, co oznacza, że adsorpcja i wymiana jonowa ołowiu była wypierana przez miedź. Mogło to być związane z wyższym początkowym stężeniem jednego z adsorbatów w wodzie modelowej [12]. Quasem i in podaje, że w przypadku adsorbentów na bazie węgla wraz ze wzrostem początkowego stężenia metalu wzrasta



Rys. 3. Zmiana wartości stężenia ołowiu i miedzi podczas filtracji 200 L wody modelowej
 Fig. 3. Concentration of lead and copper during filtration of 200 L of model water

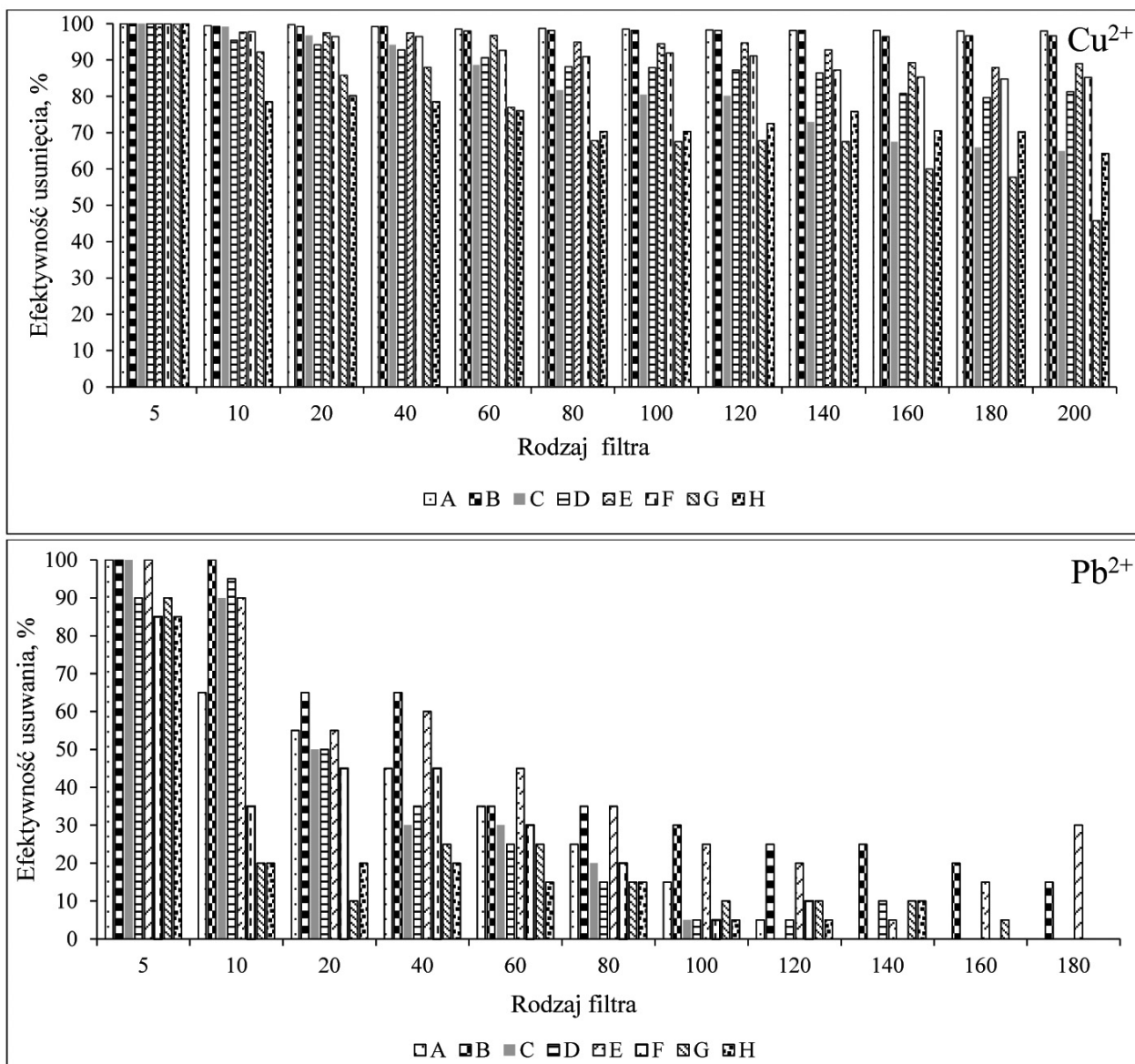
efektywność jego usuwania [11]. Kolejnym czynnikiem wpływającym na lepsze usuwanie miedzi może być mniejszy promień jonowy miedzi (0,7 Å) w porównaniu z ołowiem (1,12 Å). Im mniejszy promień jonowy metali tym większa szybkość adsorpcji [1], co z kolei może oznaczać, że wolne miejsca sorpcyjne lub jonowymiennie zostały w pierwszej kolejności zajęte przez miedź i nie były dostępne dla ołowiu.

Analizując, efektywność usuwania metali na poszczególnych filtrach stwierdzono, że na początku eksperymentu (dla pierwszych 5 L) efektywność usuwania ołowiu dla wszystkich filtrów przekraczała 85%, jednak dalsza filtracja wody modelowej skutkowała znacznym obniżeniem skuteczności. W przypadku filtrów B i E pod koniec procesu filtracji (180 L) skuteczność usuwania ołowiu obniżyła się odpowiednio do poziomu 15 i 30%. Natomiast dla pozostałych filtrów (A, C, D, F, G, H), pod koniec eksperymentu, nie odnotowano eliminacji ołowiu (0%).

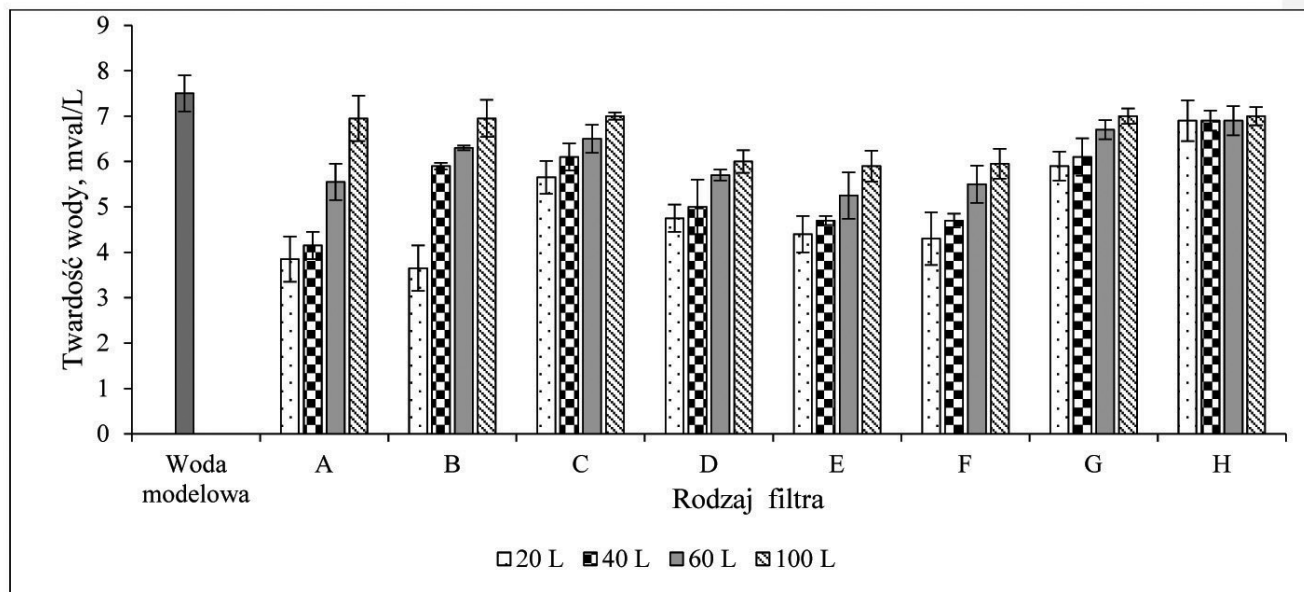
W przypadku miedzi, przez cały czas trwania eksperymentu efektywność usuwania tego metalu utrzymywała się na względnie wysokim poziomie, tj. od 45,8 do 100%. Filtry A i B okazały się najskuteczniejsze w usuwaniu tego metalu w trakcie trwania całego eksperymentu. Uzyskane dla nich stopnie usunięcia miedzi, pod koniec eksperymentu (200 L) przekraczały 95%. Filtry A i B miały kształt podłużny i jednocześnie

największą długość, co prawdopodobnie pozytywnie wpłynęło na efektywność usuwania miedzi. Barkouch wykazał wzrost efektywności usuwania miedzi, kadmu, ołowiu i cynku wraz ze wzrostem długości złoża filtracyjnego. Efekt ten został przypisany większej liczbie miejsc sorpcyjnych wiążących metale [1]. Wraz ze wzrostem objętości przefiltrowanej wody również obserwowano obniżenie stopnia usunięcia miedzi, ale nie było ono tak wysokie jak dla ołowiu.

Dodatkowo w badaniach analizowano również zmiany twardości wody po przefiltrowaniu 20 L, 40 L, 60 L i 100 L wody modelowej (rys. 5). Twardość wody modelowej kształtowała się na poziomie 7,5 mval/L. W trakcie filtracji pierwszych 20 L, w zależności od rodzaju filtra twardość wody, obniżyła się do poziomu w zakresie od 3,65 do 6,9 mval/L. Wraz z filtracją kolejnych litrów wody, twardość stopniowo wzrastała. Dla filtrów A, B, C, G, H, po przefiltrowaniu 100 L wody twardość była na poziomie zbliżonym (6,9–7 mval/L) jak w wyjściowej wodzie modelowej. Nieco lepszą skutecznością w zmiękczeniu wody charakteryzowały się filtry D, E i F, dla których w filtratach pod koniec badania twardość była w zakresie od 5,9 do 6 mval/L. Można również zauważyć, że w trakcie całego badania filtr oznaczony symbolem H obniżył twardość wody w stopniu minimalnym.



Rys. 4. Efektywność usuwania ołowiu i miedzi w filtracji dzbankowej
 Fig. 4. Removal efficiency of lead and copper via jug filtration



Rys. 4. Zmiany twardości wody w trakcie filtracji dzbankowej
 Fig. 4. Changes of water hardness during jug filtration

4. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na wysunięcie następujących wniosków końcowych:

1. Filtry podłużne A i H cechowała blisko dwukrotnie większa wydajność filtracji w porównaniu z owalnymi lub dwukomorowymi.
2. Stężenie miedzi i ołowiu w filtratach wzrastało wraz z objętością przefiltrowanej wody modelowej, przy czym wzrost stężenia był większy dla ołowiu.
3. Efektywność usuwania miedzi w trakcie trwania całego eksperymentu utrzymywała się na względnie wysokim poziomie tj. obniżyła się od 100% (początek filtracji) do 45,8% (koniec filtracji).
4. Efektywność usuwania ołowiu była znacznie niższa i obniżyła się w trakcie trwania eksperymentu z poziomu 100% (początek filtracji) do 0% (koniec filtracji). Dla większości badanych wkładów filtracyjnych, już po przefiltrowaniu 20 L wody odnotowano obniżenie efektywności usuwania ołowiu o połowę.
5. Większa efektywność usuwania miedzi była związana z mniejszym promieniem jonowym w porównaniu do ołowiu.
6. Z wyjątkiem wkładów D, E, i F po przefiltrowaniu 100 L wody, filtracja dzbankowa nie była skuteczna w zmiękczeniu wody. Innymi słowy twardość wody przefiltrowanej była na tym samym poziomie jak w wodzie modelowej.

LITERATURA

- [1] Barkouch, Yassir, Khadija Flata, Abdelaziz Ait Melloul, Mohy Eddine Khadiri, and Alain Pineau. 2019. "Study of filter height effect on removal efficiency of Cd, Cu, Pb and Zn from water by slow sand filtration." *Desalin. Water Treat* (161) : 337-342.
- [2] Dojlido J. 1999. "Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków" Arkady.
- [3] Heberer, Thomas, and Dirk Feldmann. 2005. "Contribution of effluents from hospitals and private households to the total loads of diclofenac and carbamazepine in municipal sewage effluents—modeling versus measurements." *Journal of Hazardous materials* 122 (3) : 211-218.

- [4] Kowalska, Beata, A. Musz-Pomorska, and M. K. Widomski. 2016. "Próba oceny wpływu rur wodociągowych z tworzyw sztucznych na wybrane właściwości organoleptyczne wody." *Ochrona Środowiska* 38 (1): 53-56.
- [5] Malarski, M., A. Drzazga, M. Matusiak, M. Strzelczyk, and P. Pająk. 2013. "Analiza parametrów jakości wody w wybranych sieciach wodociągowych w Polsce pod względem potrzeby jej doczyszczania." *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* (4) : 151-153.
- [6] Maziarka, D., A. Stankiewicz, and M. Jamsheer-Bratkowska. 2018. "Powłoki niklowe i chromowoniklowe w wyrobach do kontaktu z wodą przeznaczoną do spożycia przez ludzi: wpływ na jakość wody i jej bezpieczeństwo dla zdrowia." *Instal.*
- [7] Ni, Bing-Jie, Qi-Su Huang, Chen Wang, Tian-Yi Ni, Jing Sun, and Wei Wei. 2019. "Competitive adsorption of heavy metals in aqueous solution onto biochar derived from anaerobically digested sludge." *Chemosphere* 219: 351-357.
- [8] Osenbrück, Karsten, Hans-Reinhard Gläser, Kay Knöller, Stephan M. Weise, Monika Möder, Rainer Wennrich, Mario Schirmer, Frido Reinstorf, Wolfgang Busch, and Gerhard Strauch. 2007. "Sources and transport of selected organic micropollutants in urban groundwater underlying the city of Halle (Saale), Germany." *Water research* 41 (15) : 3259-3270.
- [9] Puszczalo, Ewa, Edyta Kudlek, and Anna Marszałek. 2019. "Ocena skuteczności pracy filtrów przelewowych." *Proceedings of ECOpole* 13.
- [10] Puszczalo, Ewa, Anna Marszałek, and Gabriela Kaminska. 2021. "Application of jug filters for the treatment of model well water." *Desalin. Water Treat* (242) : 31-37.
- [11] Qasem, Naef AA, Ramy H. Mohammed, and Dahiru U. Lawal. 2021. "Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review." *Npj Clean Water* 4(1): 1-15.
- [12] Suresh, S., Vimal Chandra Srivastava, and Indra Mani Mishra. 2011. "Study of catechol and resorcinol adsorption mechanism through granular activated carbon characterization, pH and kinetic study." *Separation Science and Technology* 46 (11): 1750-1766.
- [13] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.aspx?id=WDU20170002294>
- [14] Wiśniowska, Ewa, M. Włodarczyk-Makula, J. Rak, and Barbara Tchorzewska-Cieślak. 2020. "Estimation of potential health and environmental risk associated with the presence of micropollutants in water intakes located in rural areas." *Desalin. Water Treat* 199 : 339-351.

Podziękowania

Publikacja została sfinansowana ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki