

Iwona Zawierucha, Grzegorz Malina

Zastosowanie zeolitu do usuwania jonów metali śladowych z wody w technologii przepuszczalnych barier aktywnych

Zaostrzenie wymagań dotyczących jakości zasobów wodnych oraz konieczność osiągnięcia ich dobrego stanu zgodnie z wymaganiami Ramowej Dyrektywy Wodnej (2000/60/WE) wymuszają działania zmierzające do ograniczenia uciążliwości ze strony głównych ognisk zanieczyszczeń oraz konieczność remediacji zanieczyszczonych wód podziemnych [1]. Spośród znanych metod fizyczno-chemicznych i biologicznych oczyszczania wód podziemnych zanieczyszczonych związkami metali śladowych, przepuszczalna bariera aktywna (PRB – permeable reactive barrier) może stanowić skuteczną alternatywę pasywnej i zrównoważonej ich remediacji w warunkach *in situ* [2]. W technologii barier aktywnych jony metali śladowych usuwane są bezpośrednio w warstwie wodonośnej podczas przepływu zanieczyszczonego strumienia wód podziemnych przez przepuszczalną barierę wypełnioną materiałem aktywnym, gdzie następuje ich unieruchomienie prowadzące do zmniejszenia zawartości tych zanieczyszczeń w wodzie [3].

Wiele różnych materiałów aktywnych (w tym adsorbentów), stosowanych oddzielnie lub w różnych kombinacjach, znalazło zastosowanie w technologii przepuszczalnych barier aktywnych do skutecznej remediacji wód podziemnych zanieczyszczonych związkami metali śladowych [4–6]. Do łatwo dostępnych i stosunkowo niedrogich materiałów stosowanych w tym procesie zalicza się żelazo metaliczne (ZVI – zero-valent iron) [7–10], granulowany węgiel aktywny [11, 12], wapień [13] oraz zeolity [14, 15].

Działanie żelaza metalicznego w odniesieniu do jonów metali ciężkich opiera się na wykorzystaniu procesów utleniająco-redukcyjnych, w wyniku których następuje wytrącanie związków metali [10]. Wapień powoduje natomiast neutralizację wód o charakterze kwasowym i podwyższenie ich pH, przez co unieruchomienie jonów metali ciężkich w barierze aktywnej odbywa się w wyniku procesów wytrącania i/lub adsorpcji [13]. W przypadku granulowanego węgla aktywnego za usuwanie metali ciężkich odpowiada głównie adsorpcja w porach lub/i na powierzchni materiału aktywnego [12]. Podczas stosowania materiałów aktywnych powodujących zwiększenie pH oczyszczanej wody mogą pojawić się jednak problemy związane z wytrącaniem się różnych związków w barierze aktywnej, które

powlekając powierzchnię ziaren wypełnienia zajmują dostępną objętość porów materiału aktywnego [16]. Jest to związane z przechodzeniem do wody innych kationów, które przy większych wartościach pH mogą przyczynić się do wytrącania osadów, a tym samym do zmniejszenia aktywności materiału reaktywnego i jego zdolności filtracyjnej [3].

Najważniejszymi cechami zeolitów, decydującymi o ich przydatności do usuwania jonów metali ciężkich w technologii barier aktywnych, są znaczna pojemność adsorpcyjna i jonowymienna, duża przewodność hydrauliczna oraz długoterminowa stabilność mechaniczna i fizyczno-chemiczna, a także zdolność molekularno-sitowa, silna reaktywność oraz selektywność [14, 15, 17, 18]. Zeolity są uwodnionymi krystalicznymi glinokrzemianami metali I i II grupy układu okresowego, w szczególności Na, K, Mg, Ca, Sr i Ba. Usuwanie jonów metali na zeolitach ma charakter adsorpcyjno-jonowymienny, jednak ze względu na mniejszą powierzchnię właściwą zeolitów niż węgla aktywnego, za ich zdolność adsorpcyjną odpowiadają głównie procesy wymiany jonowej [19]. Zdolność adsorpcyjna zeolitu maleje wraz ze wzrostem zawartości związków metali śladowych w wodzie [20], a jego selektywność jest zależna od pH wody [21]. Ponadto skuteczność usuwania związków metali przez zeolit rośnie wraz ze stopniem mineralizacji wody [22], a zmniejszenie wielkości ziaren skutkuje poprawą skuteczności procesu [23]. Literatura podaje wiele przykładów zastosowania zeolitów naturalnych do remediacji wód podziemnych lub wód kopalnianych o charakterze kwasowym, zanieczyszczonych związkami metali śladowych [17, 22, 24–26].

Obok zeolitów naturalnych, stosuje się także zeolity modyfikowane oraz syntetyczne. Modyfikacja zeolitów służy najczęściej zwiększeniu ich zdolności jonowymiennych i pojemności sorpcyjnej oraz uzyskaniu materiału bardziej selektywnego [27]. Ponadto korzystnym rozwiązaniem w celu bardziej skutecznego działania zeolitu, jako materiału reaktywnego, wydaje się być jego użycie w mieszaninie z żelazem metalicznym [28]. Kompozyt taki zapewnia możliwość usuwania jonów metali śladowych zarówno na drodze adsorpcji, jak i strącania chemicznego [29].

Celem badań było określenie możliwości zastosowania naturalnego zeolitu, jako potencjalnego materiału w przepuszczalnych barierach aktywnych. Zbadano zarówno wpływ wybranych parametrów (dawka zeolitu, pH wody, początkowa zawartość jonów metali, czas kontaktu) na skuteczność usuwania jonów Zn, Cd i Pb z modelowej wody podziemnej (testy statyczne), jak również zmiany wybranych parametrów (pH, zawartość Cd i Zn oraz wybranych kationów i anionów) – w układzie przepływowym

Dr inż. I. Zawierucha: Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Środowiska, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa i.zawierucha@ajd.czest.pl

Prof. dr hab. inż. G. Malina: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

(testy kolumnowe), będącym odzwierciedleniem warunków panujących podczas przepływu zanieczyszczonego strumienia wód podziemnych przez przepuszczalną barierę aktywną.

Materiały i metody

W badaniach nieprzepływowych (testy naczyniowe) użyto roztwór modelowy uzyskany przez rozpuszczenie wybranych soli metali w ilości 114 mg $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 69 mg $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ i 40 mg $Pb(NO_3)_2$ w $1 dm^3$ wody zdejonizowanej. Wyjściowe pH roztworu modelowego wynosiło około 6,0, zawartość azotanów – $105 gNO_3^-/m^3$, natomiast jony cynku, kadmu i ołowiu występowały w ilości po $25 g/m^3$ każdy. Do badań nad wpływem początkowej ilości jonów metali na skuteczność ich usuwania przy użyciu zeolitu, przygotowano modelowy roztwór o zawartości $100 g/m^3$ jonu każdego metalu, a następnie roztwór odpowiednio rozcieńczano wodą zdejonizowaną do uzyskania zawartości jonów metali w zakresie $5 \div 100 g/m^3$.

W badaniach przepływowych (testy kolumnowe) użyto roztwór modelowy uzyskany przez rozpuszczenie 114 mg $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 69 mg $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 83 mg $CaCl_2$, 339 mg $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 218 mg K_2SO_4 i 165 mg $NaCl$ w $1 dm^3$ wody zdejonizowanej. Skład wody modelowej (tab. 1) opracowano na podstawie wyników analiz wody podziemnej pobranej na terenie huty cynku. W składzie modelowej wody podziemnej brak było jonów ołowiu ze względu na fakt, że w obecności siarczanów ołów wytrąca się w postaci $PbSO_4$.

Tabela 1. Charakterystyka wody modelowej użytej w testach kolumnowych
Table 1. Characteristics of synthetic water used in continuous-flow column experiments

Wskaźnik, jednostka	Wartość
pH	6,2
Cynk, gZn/m^3	25
Kadm, gCd/m^3	25
Siarczany, gSO_4^{2-}/m^3	120
Chlorki, gCl^-/m^3	270
Azotany, gNO_3^-/m^3	90
Substancje rozpuszczone, g/m^3	560
Wapń, gCa/m^3	30
Magnez, gMg/m^3	40
Sód, gNa/m^3	65

W badaniach wykorzystano naturalny zeolit w postaci klinoptylolitu pochodzącego z tufów o wielkości ziaren $0,5 \div 1,0 mm$. Skład jakościowy próbki zeolitu był następujący: SiO_2 – 47,7%, Al_2O_3 – 7,3%, Fe_2O_3 – 20,7%, MgO – 9,4%, CaO – 9,0%, MnO – 0,3%, P_2O_5 – 0,2%, Na_2O – 1,2%, K_2O – 0,6% oraz TiO – 3,6%.

Badania adsorpcji jonów cynku, kadmu i ołowiu, w zależności od zmiennych parametrów (dawka, stężenie początkowe jonów metali, pH wody podziemnej, czas kontaktu) przeprowadzono metodą porcjową (test naczyniowy). Do reaktorów o pojemności $250 cm^3$ zawierających różną masę zeolitu ($0,5 \div 5,0 g$) dodano po $100 cm^3$ zanieczyszczonej wody o określonej początkowej ilości jonów metali.

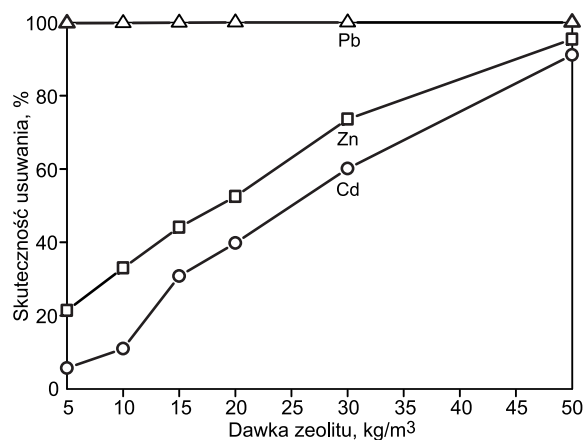
Wartość pH roztworu modelowego korygowano w zakresie $2 \div 7$ (przed kontaktem z zeolitem) przy użyciu $0,1 M HCl$ i $NaOH$. Tak przygotowane próbki wytrząsano z prędkością 200 obr./min przez $5 \div 120 min$ w temperaturze $20^\circ C$, następnie filtrowano przy użyciu filtrów strzykawkowych i w przesączu oznaczano zawartość jonów metali śladowych, w zależności od ich ilości, metodą ICP MS (Elan 6000, Perkin Elmer) lub AAS (Unicam Solar 939).

Test kolumnowy przeprowadzono w celu odtworzenia warunków panujących podczas przepływu zanieczyszczonej strugi wód podziemnych przez przepuszczalną barierę aktywną. Badania usuwania jonów $Zn(II)$ i $Cd(II)$ w warunkach przepływowych realizowano przy użyciu szklanej kolumny o średnicy 10 mm i wysokości 250 mm w całości wypełnionej zeolitem o porowatości 43% (objętość wolnych przestrzeni w wypełnieniu kolumny wynosiła $8,4 cm^3$). Do kolumny tłoczono (w kierunku od dołu ku górze) roztwór modelowy za pomocą pompy perystaltycznej Manostat Carter ($9,6 cm^3/h$). Prędkość filtracji była równa $0,12 m/h$, czas przetrzymania wody w kolumnie wynosił 50 min, natomiast jeden cykl filtracji trwał 2 h. Filtrat z kolumny okresowo zbierano za pomocą kolektora frakcji (co 100 min) i oznaczano w nim pH (Elmetron CX-731), zawartość metali (tak samo jak w przypadku testów naczyniowych) oraz zawartość anionów metodą chromatografii jonowej (861 Advanced Compact IC, Metrohm).

Dyskusja wyników badań

Dawka adsorbentu jest głównym parametrem decydującym o skuteczności usuwania jonów metali śladowych z wody podziemnej na drodze adsorpcji. Masa danego związku metalu usuwanego z wody podziemnej pozostaje w ściślejszej relacji z pojemnością wymienną, a tym samym masą adsorbentu. Zwiększenie dawki adsorbentu zapewnia lepszą powierzchnię kontaktu i większą pojemność adsorpcyjną [30].

Rezultaty badań przedstawione na rysunku 1 wykazały, że w miarę zwiększania dawki zeolitu w badanym zakresie wzrastała skuteczność usuwania jonów metali śladowych z wody. Dawka zeolitu równa $50 kg/m^3$ umożliwiła uzyskanie ponad 90% skuteczności usuwania jonów cynku i kadmu z badanej wody. Wysoki stopień usunięcia jonów ołowiu (>99%) we wszystkich badanych przypadkach,

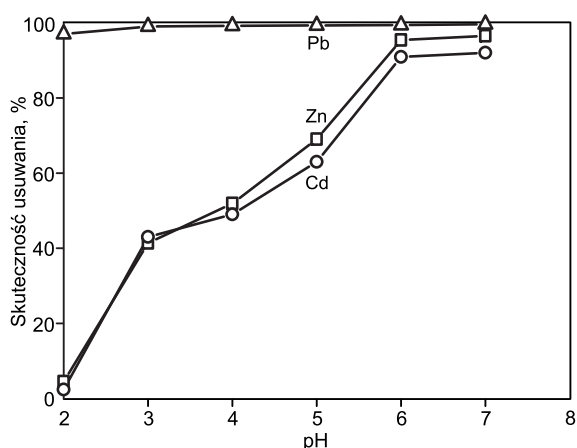


Rys. 1. Wpływ dawki zeolitu na usuwanie jonów metali śladowych z wody (pH=6,0, czas kontaktu 2 h, początkowa zawartość jonów metali po $25 g/m^3$)

Fig. 1. Effect of zeolite dose on trace metal ion removal from groundwater (pH=6.0, contact time = 2 h, initial metal ion concentration = $25 g/m^3$)

w porównaniu do jonów pozostałych metali, wynikał z tego, że jon ołowiu ma największe wymiary spośród badanych metali, jest najsilniej adsorbowany w strukturze zeolitu oraz ma większe powinowactwo chemiczne w relacji do grup funkcyjnych zeolitu [27, 31].

Skuteczność usuwania jonów metali śladowych z użyciem zeolitu w zależności od pH przedstawiono na rysunku 2. Stwierdzono, że skuteczne usuwanie jonów cynku i kadmu (>90%) występowało przy $\text{pH}=6\div7$, natomiast jony ołowiu zostały praktycznie całkowicie usuwane w całym badanym przedziale pH. Wysoki stopień eliminacji związków ołowiu, w porównaniu do pozostałych metali, wynikał z tego, że jon ołowiu ma największe wymiary spośród badanych jonów oraz ulega najsilniejszej adsorpcji fizycznej w porach zeolitu. Przy danym pH wody selektywność zeolitu względem danego metalu jest zależna od jego dominującej formy i tworzonych kompleksów [29]. Z uzyskanej zależności wynika, że do remediacji wód o charakterze kwasowym ($\text{pH}=2\div4$), zanieczyszczonych jonami Zn(II) i Cd(II) , użycie badanego zeolitu nie będzie uzasadnione, z uwagi na małą skuteczność procesu (5÷50%).

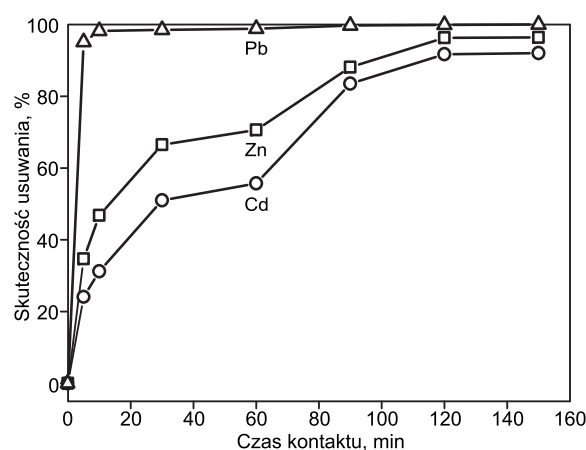


Rys. 2. Wpływ pH wody na usuwanie jonów metali śladowych z wody (dawka zeolitu 50 g/m^3 , czas kontaktu 2 h, początkowa zawartość jonów metali po 25 g/m^3)
Fig. 2. Effect of water pH on trace metal ion removal from groundwater (zeolite dose = 50 g/m^3 , contact time = 2 h, initial metal ion concentration = 25 g/m^3)

Wpływ czasu kontaktu i początkowej ilości jonów metali na proces ich usuwania z wody w teście naczyniowym przedstawiono odpowiednio na rysunkach 3 i 4.

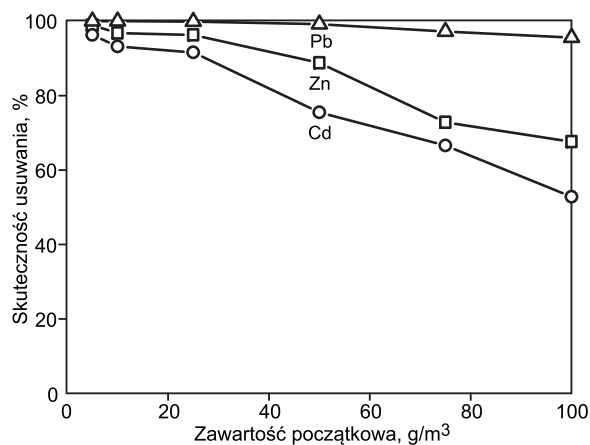
Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem czasu kontaktu skuteczność usuwania jonów Zn(II) i Cd(II) rosła osiągając stan równowagi po 120 min (rys. 3). Szybka reakcja jonów Pb(II) z zeolitem, w porównaniu do pozostałych jonów, wynikała z tzw. efektu sitowego, który powoduje, że poszczególne kationy w strukturze zeolitu w różnym stopniu podlegają wymianie, na co wpływa ich lokalizacja i rozmiar kanałów adsorpcyjnych [29]. Skuteczność zeolitu w usuwaniu jonów metali zależała również od ich początkowej zawartości w wodzie (rys. 4). Wraz ze wzrostem ilości jonów metali śladowych w badanym roztworze modelowym, skuteczność ich usuwania malała. Największą sprawność usuwania (>90%) wszystkich badanych jonów metali uzyskano w zakresie ich początkowej zawartości w przedziale $5\div25\text{ g/m}^3$.

Zmiany wybranych wskaźników jakości wody (pH, zawartość Cd i Zn oraz wybranych kationów i anionów) podczas przepływu wody przez kolumnę wypełnioną zeolitem



Rys. 3. Wpływ czasu kontaktu na usuwanie jonów metali śladowych z wody ($\text{pH}=6,0$, dawka zeolitu 50 g/m^3 , początkowa zawartość jonów metali po 25 g/m^3)

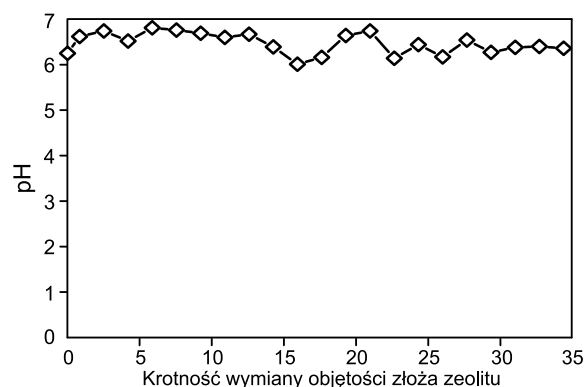
Fig. 3. Effect of contact time on trace metal ion removal from groundwater ($\text{pH}=6,0$, zeolite dose = 50 g/m^3 , initial metal ion concentration = 25 g/m^3)



Rys. 4. Wpływ początkowej ilości jonów metali śladowych na ich usuwanie z wody ($\text{pH}=6,0$, dawka zeolitu 50 g/m^3 , czas kontaktu 2 h)

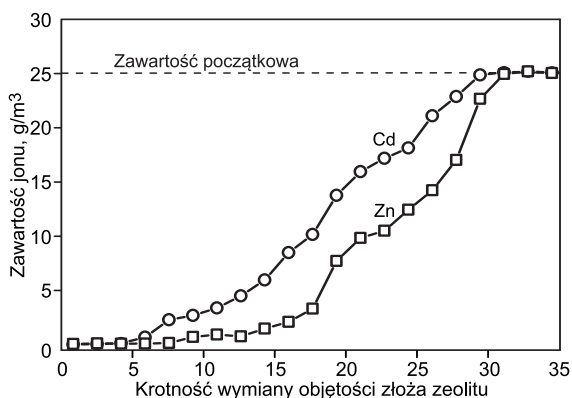
Fig. 4. Effect of initial trace metal ion concentration on their removal from groundwater ($\text{pH}=6,0$, zeolite dose = 50 g/m^3 , contact time = 2 h)

przedstawiono na rysunkach 5÷8. Z zależności podanej na rysunku 5 wynika, że pH filtratu uległo jedynie początkowo niewielkiemu zwiększeniu, jednak w trakcie całego procesu nie odnotowano większych odchyłek pH wody od wartości początkowej.



Rys. 5. Zmiana pH wody podczas przepływu przez kolumnę wypełnioną zeolitem

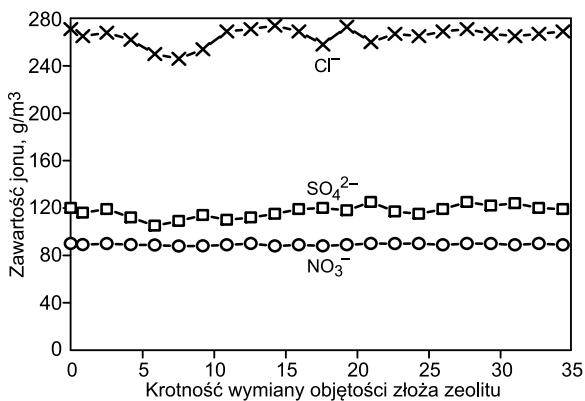
Fig. 5. Change in the pH of water passing through a zeolite column



Rys. 6. Zmiana zawartości jonów kadmu i cynku w wodzie podczas przepływu przez kolumnę wypełnioną zeolitem
Fig. 6. Change in Cd and Zn ion content in water passing through a zeolite column

Zawartość jonów kadmu i cynku na początku procesu uległa gwałtownemu zmniejszeniu (z 25 g/m^3 do średnio $0,1 \text{ g/m}^3$), a następnie w miarę wyczerpywania się pojemności adsorpcyjnej zeolitu wzrastały aż do osiągnięcia wartości początkowej (punkt przebiccia) (rys. 6). Skuteczne działanie zeolitu (ok. 99% usunięcia jonów metali) utrzymywało się w czasie odpowiadającym $5 \div 6$ -krotności wymiany objętości złoża zeolitu.

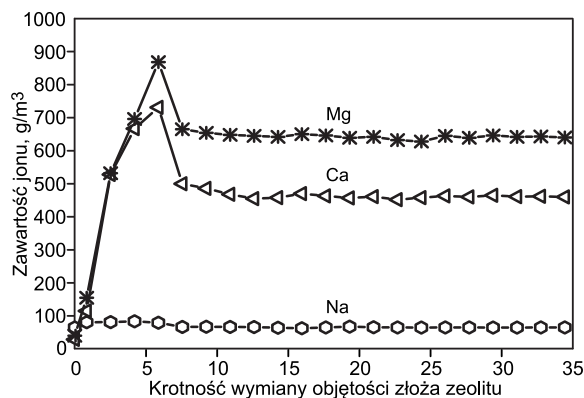
Z rysunku 7 wynika, że zawartość anionów w wodzie przepływającej przez kolumnę z zeolitem nie wykazywała większych zmian, w porównaniu do ich początkowej ilości, zatem jony te nie wchodziły w interakcję z zeolitem i nie współzawodniczyły w adsorpcji z jonami metali śladowych, co korzystnie wpływało na przepuszczalność materiału.



Rys. 7. Zmiany zawartości anionów w wodzie podczas przepływu przez kolumnę wypełnioną zeolitem
Fig. 7. Anion content variations in water passing through a zeolite column

W przypadku innych kationów współwystępujących w roztworze modelowym (rys. 8) zaobserwowano początkowy wzrost ilości jonów wapnia i magnezu, co najprawdopodobniej wynikało z wymiany jonowej zachodzącej w strukturze zeolitu, a następnie ich spadek do stałej wartości. Podobny efekt w przypadku usuwania jonów cynku z wody przy użyciu zeolitu w technologii barier aktywnych stwierdzili autorzy pracy [17], którzy zaobserwowali, że podczas osiągnięcia przez jony cynku tzw. punktu przebiccia złoża zeolitu, zawartość kationów desorbowanych (sód, wapń i magnez) gwałtownie malała.

Pomimo zwiększonej zawartości jonów wapnia i magnezu w wodzie podziemnej opuszczającej barierę aktywną, w porównaniu do ich ilości początkowej, zastosowanie



Rys. 8. Zmiana zawartości jonów wapnia, magnezu i sodu w wodzie podczas przepływu przez kolumnę wypełnioną zeolitem
Fig. 8. Change in Ca, Mg and Na ion content in water passing through a zeolite column

zeolitu w tej technologii wydaje się korzystne ze względu na długą żywotność, dostępność i cenę tego materiału. W porównaniu do stosowania żelaza metalicznego, którego wysoka skuteczność w usuwaniu jonów cynku i kadmu z wody podziemnej została zachowana przez czas odpowiadający krotności wymiany objętości bariery aktywnej równej 36 [10], czas aktywnego działania zeolitu okazał się istotnie krótszy, lecz jego stabilność była zdecydowanie większa. Autorzy pracy [16], po 10 miesiącach testowania skuteczności usuwania jonów Cd, Zn, Cu i Pb z wody podziemnej z wykorzystaniem przepuszczalnej bariery aktywnej wypełnionej zeolitem, stwierdzili jedynie 4% zmniejszenie porowatości tego materiału. Ponadto wysycony zeolit może zostać wymieniony podczas pracy bariery dzięki zastosowaniu wymiennych kaset wypełnionych tym materiałem [32].

Wnioski

◆ Badania nieprzepływowe wykonane metodą testów naczyniowych wykazały, że zeolit naturalny w postaci klinoptylolitu pochodzącego z tufów może być stosowany jako materiał do usuwania jonów metali ciężkich z wody podziemnej w technologii przepuszczalnych barier aktywnych. Najwyższą skuteczność usuwania jonów cynku i kadmu ($>90\%$) uzyskano przy $\text{pH}=6 \div 7$ oraz ich początkowej zawartości w zakresie $5 \div 25 \text{ g/m}^3$.

◆ Badania w układzie przepływowym potwierdziły dobrą wydajność zeolitu jako materiału aktywnego do usuwania jonów cynku i kadmu z wody o lekko kwasowym pH i niezbyt dużej (ok. 25 g/m^3) ilości początkowej tych zanieczyszczeń. Skuteczne działanie zeolitu (ok. 99%) utrzymywało się przez czas odpowiadający $5 \div 6$ -krotności wymiany objętości złoża zeolitu jako przepuszczalnej bariery aktywnej.

◆ Brak oddziaływania zeolitu z anionami obecnymi w wodzie gwarantuje jego długą żywotność i stabilność jako przepuszczalnej bariery, a odpowiednia jej konstrukcja (wymienialne kasety lub zastosowanie kompozytu z żelazem metalicznym) powinna umożliwić zachowanie dłuższej aktywności.

Badania zrealizowano w ramach projektu badawczego NN525 394 139 sfinansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

1. J. KYZIOŁ-KOMOSIŃSKA, L. KUKUŁKA: Wykorzystanie kopalni towarzyszących pokładom złóż węgla brunatnych do usuwania metali ciężkich z wód i ścieków. *Prace i Studia IPIŚ PAN* 2008, nr 75, ss. 1–152.
2. I. ZAWIERUCHA, G. MALINA: Zastosowanie żywic jonowymiennych do usuwania metali ciężkich z wód podziemnych przy użyciu przepuszczalnych barier aktywnych. W: *Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych* [red. G. MALINA], PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 2011, ss. 175–184.
3. I. ZAWIERUCHA, G. MALINA: Analiza porównawcza wybranych materiałów reaktywnych stosowanych w przepuszczalnych barierach aktywnych. W: *Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych* [red. G. MALINA], PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 2012, ss. 173–184.
4. M.A. HASHIM, S. MUKHOPADHYAY, J.N. SAHU, B. SENGUPTA: Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management* 2011, Vol. 92, No. 10, pp. 2355–2388.
5. D.H. PHILLIPS: Permeable reactive barriers: A sustainable technology for cleaning contaminated groundwater in developing countries. *Desalination* 2009, Vol. 248, No. 1–3, pp. 352–359.
6. R. THIRUVERIKATACHARI, S. VIGNESWARAN, R. NADU: Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2008, Vol. 14, No. 2, pp. 145–156.
7. K. KOMNITSAS, G. BARTZAS, K. FYTAS, I. PASPALIARIS: Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean-up of copper containing solutions. *Minerals Engineering* 2007, Vol. 20, No. 13, pp. 1200–1209.
8. N. MORACI, P.S. CALABRO: Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers. *Journal of Environmental Management* 2010, Vol. 91, No. 11, pp. 2336–2341.
9. D.H. PHILLIPS, D.B. WATSON, Y. ROH, B. GU: Mineralogical characteristics and transformations during long-term operation of a zerovalent iron reactive barrier. *Journal of Environmental Quality* 2003, Vol. 32, No. 6, pp. 2033–2045.
10. I. ZAWIERUCHA, G. MALINA: Performance of ZVI for removal of heavy metals from groundwater within a PRB. *Polish Journal of Environmental Studies* 2012, Vol. 21, No. 5A, pp. 450–453.
11. F. di NATALE, M. di NATALE, R. GRECO, A. LANCIA, C. LAUDANTE, D. MUSMARRA: Groundwater protection from cadmium contamination by permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials* 2008, Vol. 160, No. 2–3, pp. 428–434.
12. A. JUSOH, L.S. SHIUNG, N. ALI, M.J.M.M. NOOR: A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination* 2007, Vol. 206, No. 1–3, pp. 9–16.
13. K. KOMNITSAS, G. BARTZAS, I. PASPALIARIS: Efficiency of limestone and red mud barriers: Laboratory column studies. *Minerals Engineering* 2004, Vol. 17, No. 2, pp. 183–194.
14. R.O. ABDEL RAHMAN, O.A. ABDEL MOAMEN, M. HANAFY, N.M. ABDEL MONEM: Preliminary investigation of zinc transport through zeolite-X barrier: Linear isotherm assumption. *Chemical Engineering Journal* 2012, Vol. 185, pp. 61–70.
15. P. MISAELEDES: Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials* 2011, Vol. 144, No. 1–3, pp. 15–18.
16. J. WANTANAPHONG, S.J. MOONEY, E.H. BAILEY: Quantification of pore clogging characteristics in potential permeable reactive barrier (PRB) substrates using image analysis. *Journal of Contaminant Hydrology* 2006, Vol. 86, No. 3–4, pp. 299–320.
17. S.H. LEE, H.Y. JO, S.T. YUN, Y.J. LEE: Evaluation of factors affecting performance of a zeolitic rock barrier to remove zinc from water. *Journal of Hazardous Materials* 2010, Vol. 175, No. 1–3, pp. 224–234.
18. Y. YUKSELEN-AKSOY: Characterization of two natural zeolites for geotechnical and geoenvironmental applications. *Applied Clay Science* 2010, Vol. 50, No. 1, pp. 130–136.
19. J. FRONCZYK: Przepuszczalne bariery reaktywne – właściwości materiału aktywnego. *Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska* 2006, vol. 15, nr 1(33), ss. 85–94.
20. E. ERDEM, N. KARAPINAR, R. DONAT: The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, Vol. 280, No. 2, pp. 309–314.
21. V.J. INGLEZAKIS, M.D. LOIZIDOU, H.P. GRIGOROPOULOU: Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: Selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, Vol. 261, No. 1, pp. 49–54.
22. F. RUGGIERI, V. MARÍN, D. GIMENO, J.L. FERNANDEZ-TURIEL, M. GARCÍA-VALLES, L. GUTIERREZ: Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water. *Engineering Geology* 2008, Vol. 101, No. 3–4, pp. 245–250.
23. H.M. BAKER, A.M. MASSADEH, H.A. YOUNES: Natural Jordanian zeolite: removal of heavy metal ions from water samples using column and batch methods. *Environmental Monitoring Assessment* 2009, Vol. 157, No. 1–4, pp. 319–330.
24. L.Y. LI, K. TAZAKI, R. LAI, K. SHIRAKI, R. ASADA, H. WATANABE, M. CHEN: Treatment of acid rock drainage by clinoptilolite – Adsorptivity and structural stability for different pH environments. *Applied Clay Science* 2008, Vol. 39, No. 1–2, pp. 1–9.
25. J.B. PARK, S.H. LEE, J.W. LEE, C.Y. LEE: Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B). *Journal of Hazardous Materials* 2002, Vol. 95, No. 1–2, pp. 65–79.
26. A.Z. WOJNARSKI, G.W. STEVENS, I. SNAPE: A natural zeolite permeable reactive barrier to treat heavy-metal contaminated waters in Antarctica – kinetic and fixed-bed studies. *Process Safety and Environmental Protection* 2006, Vol. 84, No. B2, pp. 109–116.
27. S.B. WANG, Y.L. PENG: Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 2010, Vol. 156, No. 1, pp. 11–24.
28. J. DONG, Y.S. ZHAO, W.H. ZHANG, M. HONG: Laboratory study on sequenced permeable reactive barrier remediation for landfill leachate-contaminated groundwater. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 161, No. 1, pp. 224–230.
29. S.A. KIM, S. KAMALA-KANNAN, K.J. LEE, Y.J. PARK, P.J. SHEA, W.H. LEE, H.M. KIM, B.T. OH: Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite-nanoscale zero-valent iron composite. *Chemical Engineering Journal* 2013, Vol. 217, pp. 54–60.
30. S. KOCAOBA: Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite’s performances for removal of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials* 2007, Vol. 147, No. 1–2, pp. 488–496.
31. L. MONSER, N. ADHOUM: Tartrazine modified activated carbon for the removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III). *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 161, No. 1, pp. 263–269.
32. T. van NOOTEN, L. DIELS, L. BASTIAENS: Design of a multifunctional permeable reactive barrier for the treatment of landfill leachate contamination: Laboratory column evaluation. *Environmental Science and Technology* 2008, Vol. 42, No. 23, pp. 8890–8895.

Zawierucha, I., Malina, G. Application of Zeolite to Trace Metal Removal from Groundwater in Permeable Reactive Barrier Systems (PRB). *Ochrona Srodowiska* 2014, Vol. 36, No. 1, pp. 39–44.

Abstract: The laboratory results were presented aiming at evaluation of natural zeolite (clinoptilolite) potential as PRB material in removal of lead, zinc and cadmium from groundwater. It was demonstrated that efficacy of trace metal removal in jar tests depended on sorbent dose, initial metal ion concentration, groundwater pH and contact time. High efficacy of metal ion removal (>90%) was received

using zeolite at a dose of 50 g/m³ at pH=6÷7 and with contact time of 2h. The continuous-flow column experiment allowed imitating conditions of contaminated groundwater flow through PRB. Performance of the zeolite permeable reactive barrier (>99%) remained effective for the time corresponding to 5÷6 zeolite bed volumes. Insignificant changes in groundwater pH and lack of interactions between zeolite and groundwater anions suggest longevity and stability of zeolite as the reactive barrier in groundwater remediation.

Keywords: Groundwater, trace metals, zeolite, adsorption.