



**Здружение на рударски и геолошки инженери
на Република Македонија**

**седмо стручно советување
со меѓународно учество**

ПОДЕКС - ПОВЕКС '14

14 -15.Ноември.2014 година

Радовиш



**ЗБОРНИК
НА
ТРУДОВИ**

**ПОДЗЕМНА И ПОВРШИНСКА
ЕКСПЛОАТАЦИЈА
НА МИНЕРАЛНИ СУРОВИНИ**

INDO MINERALS AND METALS



рудник ЗЛЕТОВО ПРОБИШТИП

тел./факс:

032/481-978

032/480-970

032/481-090 (Добрево)

рудник ТОРАНИЦА КРИВА ПАЛАНКА

тел./факс:

031/372-677

031/372-399

ЕКСПЛОАТАЦИЈА НА ОЛОВНО - ЦИНКОВНА РУДА
СО ФЛОТАЦИЈА



ЗРГИМ

**VII СТРУЧНО СОВЕТУВАЊЕ СО
МЕЃУНАРОДНО УЧЕСТВО**

ПОДЕКС – ПОВЕКС '14

**14 – 15. 11. 2014 година
Радовиш**

**ТЕХНОЛОГИЈА НА ПОДЗЕМНА И ПОВРШИНСКА
ЕКСПЛОАТАЦИЈА НА МИНЕРАЛНИ СУРОВИНИ**

ЗБОРНИК НА ТРУДОВИ

Зборник на трудови:
**ТЕХНОЛОГИЈА НА ПОДЗЕМНА И ПОВРШИНСКА ЕКСПЛОАТАЦИЈА НА
МИНЕРАЛНИ СУРОВИНИ**

Издавач:

Здружение на рударски и геолошки инженери на Република Македонија

Главен и одговорен уредник:

Проф. д-р Зоран Десподов

Проф. д-р Ристо Дамбов

За издавачот:

Горан Сарафимов, дипл.руд.инж.

Техничка подготовка:

Асс. м-р Стојанче Мијалковски

Асс. м-р Радмила Каранаква Стефановска

Марјан Петров

Изработка на насловна страна:

м-р Ванчо Ациски

Печатница:

Калиографос, Штип

Година:

2014

Тираж:

130 примероци

CIP - Каталогизација во публикација
Национална и универзитетска библиотека "Св. Климент Охридски", Скопје

622.22/23:622.3(062)

СТРУЧНО советување со меѓународно учество ПОДЕКС-ПОВЕКС'14 (7 ; 2014 ; Радовиш)

Технологија на подземна и површинска експлоатација на минерални сировини : зборник на трудови / VII стручно советување со меѓународно учество ПОДЕКС-ПОВЕКС'14 14-15.11.2014 година Радовиш ; [главен и одговорен уредник Зоран Десподов, Ристо Дамбов]. - Скопје : Здружение на рударски и геолошки инженери на Република Македонија, 2014. - 328 стр. : илустр. ; 30 см

Abstracts кон трудовите. - Библиографија кон трудовите

ISBN 978-608-65530-3-6

Сите права и одговорности за одпечатените трудови ги задржуваат авторите. Не е дозволено ниту еден дел од оваа книга биде репродуциран, снимен или фотографран без дозвола на авторите и издавачот.



ОРГАНИЗАТОР:

ЗДРУЖЕНИЕ НА РУДАРСКИТЕ И ГЕОЛОШКИТЕ
ИНЖЕНЕРИ НА РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА



КООРГАНИЗАТОР:

УНИВЕРЗИТЕТ “ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ” - ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ
ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО

НАУЧЕН ОДБОР:

Проф. д-р **Зоран Десподов**, УГД, ФПТН, Штип, Проф. д-р **Ристо Дамбов**, УГД, ФПТН, Штип, Проф. д-р **Зоран Панов**, УГД, ФПТН, Штип, Проф. д-р **Дејан Мираковски**, УГД, ФПТН, Штип, Проф. д-р **Тодор Делипетров**, УГД, ФПТН, Штип, Проф. д-р **Благој Голомеов**, УГД, ФПТН, Штип, Доц. д-р **Горан Мијоски**, УКИМ, ГФ, Скопје, Проф. д-р **Милош Грујиќ**, Институт за испитување на материјали, Белград, Србија, Проф. д-р **Петар Даскалов**, Научно – технички сојуз за рударство, геологија и металургија, Софија, Бугарија.

ОРГАНИЗАЦИОНЕН ОДБОР:

Претседател: **Николајчо Николов**, Рудник за бакар “Бучим”, Радовиш.

Потпретседатели: Проф. д-р **Зоран Десподов**, УГД, ФПТН, Штип.
Проф. д-р **Ристо Дамбов**, УГД, ФПТН, Штип.

Генерален секретар: **Горан Сарафимов**, ЗРГИМ, Кавадарци

Членови:

Проф. д-р **Зоран Панов**, УГД, ФПТН, Штип, Проф. д-р **Дејан Мираковски**, УГД, ФПТН, Штип, Асс. м-р **Стојанче Мијалковски**, УГД, ФПТН, Штип, **Љупчо Трајковски**, ЗРГИМ, Кавадарци, **Зоран Костоски**, Мраморбјанко, Прилеп, м-р **Горан Стојкоски**, Рудник “Бела Пола”, Прилеп, **Драган Насевски**, ГИМ, Скопје, **Миле Стефанов**, Рудник “Бањани”, Скопје, Проф. д-р **Борис Крстев**, УГД, ФПТН, Штип, м-р **Благоја Георгиевски**, АД ЕЛЕМ, РЕК Битола, ПЕ Рудници, Битола, **Драган Димитровски**, Државен инспекторат за техничка инспекција, Скопје, Асс. м-р **Радмила Каранакова Стефановска**, УГД, ФПТН, Штип, **Марија Петровска**, Стопанска Комора, Скопје, Доц. д-р **Николинка Донева**, УГД, ФПТН, Штип, Проф. д-р **Мирјана Голомеова**, УГД, ФПТН, Штип, м-р **Борче Гоцевски**, Рудник “САСА”, М. Каменица, **Чедо Ристовски**, Рудник “САСА”, М. Каменица, **Миле Пејчиновски**, ИММ Рудник “Тораница”, К. Паланка, **Мише Кацарски**, ИММ Рудник “Злетово”, Пробиштип, м-р **Кирчо Минов**, Рудник “Бучим”, Радовиш, м-р **Сашо Јовчевски**, ЗРГИМ, Кавадарци, м-р **Костадин Јованов**, Министерство за економија, Скопје, **Живко Калевски**, Рудник “Осломеј”, Кичево, м-р **Трајче Бошевски**, Рудпроект, Скопје, Доц. д-р **Ристо Поповски**, УГД, ФПТН, Штип, Доц. д-р **Марија Хаџи-Николова**, УГД, ФПТН, Штип, Асс. м-р **Афродита Зенделска**, УГД, ФПТН, Штип.

VII СТРУЧНО СОВЕТУВАЊЕ НА ТЕМА:
“ТЕХНОЛОГИЈА НА ПОДЗЕМНА И ПОВРШИНСКА ЕКСПЛОАТАЦИЈА
НА МИНЕРАЛНИ СУРОВИНИ”
- со меѓународно учество –

14 Ноември 2014, Радовиш
Република Македонија

ОРГАНИЗАТОР:

ЗДРУЖЕНИЕ НА РУДАРСКИТЕ И ГЕОЛОШКИТЕ ИНЖЕНЕРИ
НА РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА

КООРГАНИЗАТОР:

УНИВЕРЗИТЕТ “ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ” – ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО

ГЛАВЕН СПОНЗОР:

- РУДНИК ЗА БАКАР “БУЧИМ”, Радовиш.

ТРАДИЦИОНАЛНИ СПОНЗОРИ

- РУДНИК ЗА ОЛОВО И ЦИНК “САСА”, Македонска Каменица;
- INDO MINERALS AND METALS, Пробиштип;



ЗРГИМ
Здружение на
рударски и
геолошки инженери
на Македонија

VII СТРУЧНО СОВЕТУВАЊЕ НА ТЕМА:

Технологија на подземна и површинска експлоатација на
минерални суровини

ПОДЕКС – ПОВЕКС '14

Радовиш
14–15.11.2014 год.

ОТСТРАНУВАЊЕ НА ОЛОВНИ И ЦИНКОВИ ЈОНИ ОД ВОДЕНИ РАСТВОРИ КОРИСТЕЈЌИ КЛИНОПТИЛОЛИТ

REMOVAL OF LEAD AND ZINC IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING CLINOPTILOLITE

*Мирјана Голомеова¹, Афродита Зенделска¹, Борис Крстев¹,
Благој Голомеов¹, Крсто Блажев¹*
¹УГД, ФПТН, Институт за рударство, Штип

Апстракт: За отстранување на оловни и цинкови јони од едно компонентни синтетички водени раствори користен е клиноптилолит. За да се определи ефикасноста на клиноптилолитот направени се серија експерименти при различна почетна концентрација на метални јони во растворот, различна почетна рН вредност и различна маса на адсорбентот.

Адсорпцијата се одвива доста брзо така што, при испитуваните услови, од едно компонентните раствори во првите 20 минути се адсорбираат околу 90% Pb^{2+} и 78% Zn^{2+} .

Клучни зборови: клиноптилолит, олово, цинк

Abstract: The removed of lead and zinc ions from synthetic aqueous solutions was performed using clinoptilolite. In order to determine the effectivity of clinoptilolite a series of experiments were performed under batch conditions from single ion solutions. Experiments were carried out at different initial ions concentration, different initial pH values and different adsorbent mass.

The adsorption kinetics is reasonably fast. It means that in the first 20 min approximately 90% of Pb^{2+} and 78% of Zn^{2+} is adsorbed from single ion solutions.

Key words: clinoptilolite, lead, zinc

ВОВЕД

Со цел да се исполнат повеќе строги стандарди за квалитетот на животната средина, тешките метали кои се многу токсични и не се биоразградливи, треба да се отстранат од загадените води.

Отстранувањето на тешките метали може да се постигне со помош на повеќе методи. Конвенционалните методи обично вклучуваат употреба на процеси како што се коагулација, преципитација, јонска размена, електро-хемиски методи, екстракција, адсорпција, итн. Меѓу овие методи, адсорпцијата во моментот се смета за многу погодна метода, бидејќи е едноставен и ефикасен процес. Најчесто користени

атсорбенти за адсорпција на тешки метали се: активен јаглен [1], глинен минерали [2], биоматеријали [3], индустриски цврст отпад и зеолити [4-9].

Зеолитите се природни порозни минерали во кои делумната замена на Si^{4+} од страна на Al^{3+} резултира со вишок на негативен полнеж. Ова се компензира со алкалии и земноалкални катјони (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} или Mg^{2+}) [8]. Зеолитите се користат како адсорбенти, молекуларни сита, мембрани, јонски разменувачи и катализатори [10]. Така, зеолитите се особено погодни за отстранување на несакани јони на тешки метали (на пример олово [17], никел [19], цинк [18], кадмиум, бакар, хром и/или кобалт), радионуклиди како и амонијачен азот [11] (амонијак и амониум) од индустриски, комунални и земјоделски отпадни води.

Во природата се пронајдени скоро 50 зеолитни минерали, но само 6 од нив (шабазит, клиноптилолит, морденит, ерионит, холандит и филипсит) ги има во значајна количина во седиментните наслаги.

1. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДИ

1.1. Адсорбент

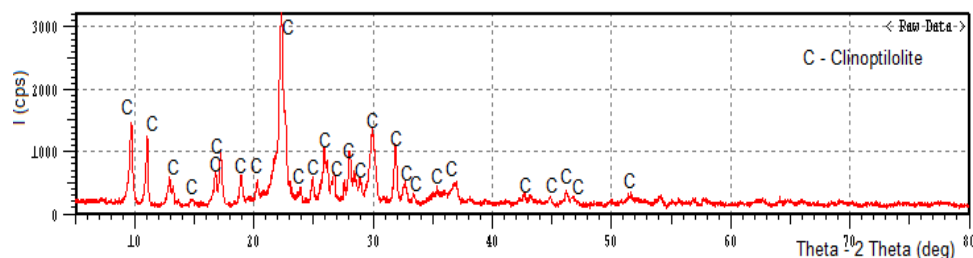
Како адсорбент при адсорпцијата на тешките метали, олово и цинк, користен е природен зеолит – клиноптилолит. Големината на зрната од клиноптилолитниот примерок е 0.8-2.5mm. Хемискиот состав е прикажан во Табела 1.

Табела 1. Хемиски состав на клиноптилолитниот примерок

Хемиски состав, %											
SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5	однос Si/Al
69.68	11.40	0.15	0.93	0.87	0.08	2.01	0.62	2.90	13.24	0.02	4.0-5.2

Доминантни разменливи јони во користениот примерок се: Ca^{2+} (67.14meq/100g) и K^+ (41 meq/100g), потоа следуваат Na^+ (16.10 meq/100g) и Mg^{2+} (3.88 meq/100g). Вкупниот капацитет на јонска размена е во границата од 1.8 до 2.2 meq/g.

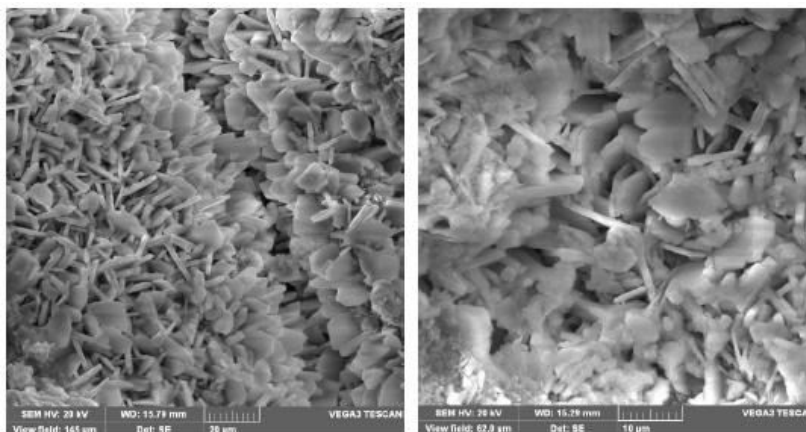
За одредување на минералашката структура на зеолитот користен е X-Ray Diffractometer 6100 од Shimadzu. Добиените податоци се споредени со базата на податоци од *International Centre for Diffraction Data*. Резултатите од XRD анализата (Слика 1) покажаа дека примерокот на природен зеолит содржи клиноптилолит во најголем процент.



Слика 1. XRD анализа на природниот зеолит

Морфологијата на површината на природниот зеолит е испитана со користење на електронски микроскоп за скенирање, VEGA3 LMU. Микроскопот е надграден и со Inca 250 EDS систем.

Микрографиите од клиноптилолитниот примерок, добиени од SEM анализите се дадени на Слика 2. На микрографиите јасно се гледа голем број на макропори и добро дефинирани кристали во структурата на клиноптилолитот.



Слика 2. Микрографи на клиноптилолитниот примерок добиени од SEM анализа

Елементарниот состав на клиноптилолитниот примерок е прикажан во Табела 2.

Табела 2. EDS анализа за елементарниот состав на клиноптилолитниот примерок

Елемент	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Вкупно
%	57.56	0.24	0.72	5.28	30.13	2.71	1.99	1.38	100

Резултатите од EDS анализите потврдуваат дека преобладаваат разменливи катјони кај клиноптилолитниот примерок се K^+ и Ca^{2+} .

1.2. Атсорбат

Во ова истражување како атсорбати користени се оловото и цинкот. Синтетички едно компонентни раствори на Pb^{2+} и Zn^{2+} се подготвени со растворање на одредена маса на $Pb(NO_3)_2$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ во дестилирана вода.

1.3. Експериментална процедура

Атсорпцијата на оловни и цинкови јони со помош на клиноптилолитот е извршена со подготвување на еднокомпонентни синтетички раствори на оловни и цинкови јони со различна почетната концентрација. Почетната pH вредност на подготвените раствори е приспособувана со додавање 2% сулфурна киселина и е контролирана со помош на 210 Microprocessor pH Meter.

Експериментите се вршени во серија од чаши. Маса од 5 g клиноптилолит е додавана во раствор со волумен 400 ml кој се меша со магнетна мешалка – 400 rpm. Времетраењето на експериментите е: 20, 60, 90 и 120 min. На крајот од одреденото време, суспензијата се филтрира и филтратот се анализира. Сите експерименти се извршени на собна температура од $20 \pm 1^\circ C$. Почетната и заостанатата концентрација на метални јони во растворот е одредувана со Liberty 110, ICP Emission Spectrometer, Varian.

Врз основа на билансот на материјалот, капацитетот на атсорпција е пресметан со помош на следниот израз:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}, \text{ (mg/g)} \quad (1)$$

каде што: q_e е масата на атсорбираните метални јони на единица маса од адсорбентот (mg/g), C_0 и C_e се почетната и крајната концентрација на метални јони (mg/l) во растворот, V е волуменот на растворот (l) и m е масата на адсорбентот (g).

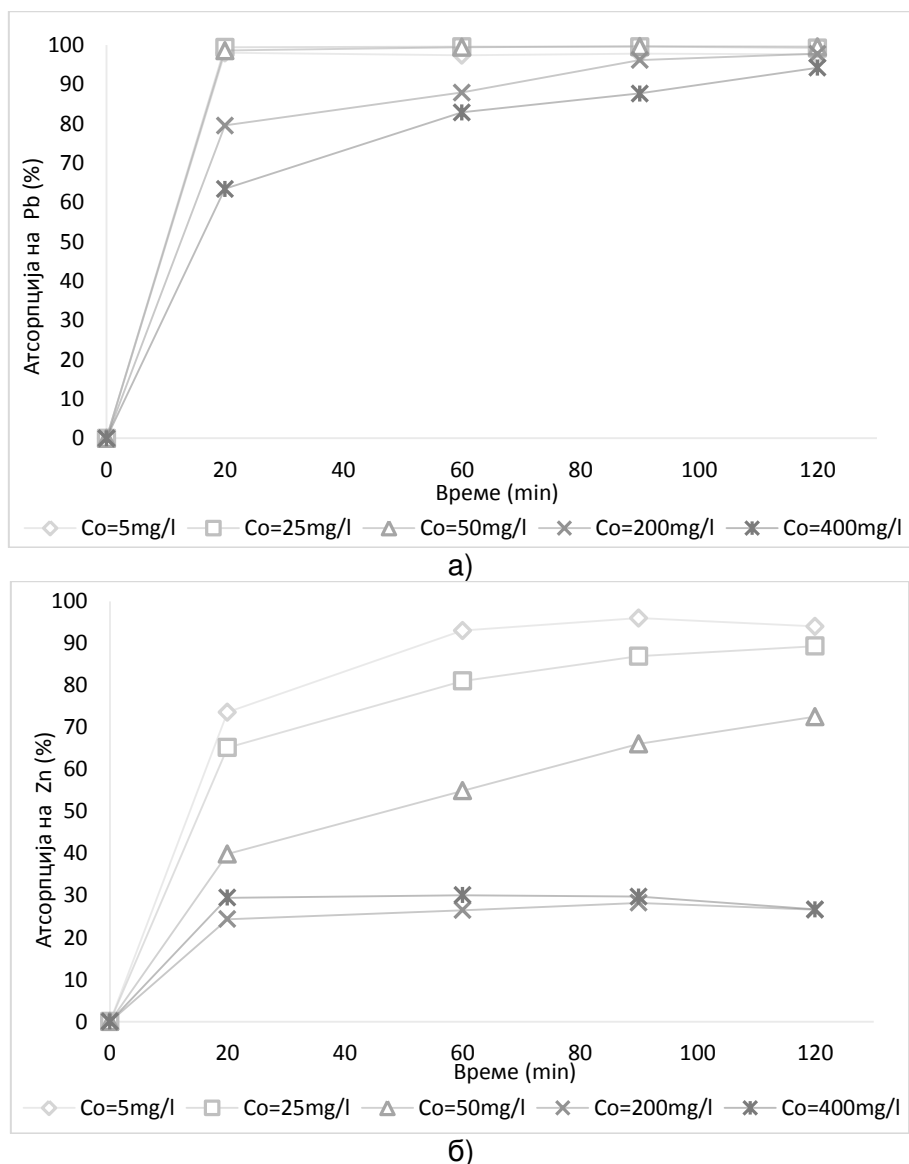
Степенот на атсорпција, во проценти, се пресметува според изразот:

$$AD\% = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

2. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

2.1. Ефектот од концентрацијата на јони во растворот

За да се согледа влијанието на концентрацијата на јони во растворот, еднокомпонентни раствори од: 5, 25, 50, 200 и 400 mg/l Pb^{2+} и Zn^{2+} , со волумен од 400ml е мешан 120 минути со 5 g клиноптилолит на температура $20\pm 1^{\circ}C$ и pH 3,5. Резултатите од експериментите за одредување на степенот на атсорпција на катјони врз клиноптилолитот во зависност од почетната концентрација на Zn и Pb во раствор и времето, се прикажани на Слика 3.



Слика 3. Степен на атсорпција во зависност од концентрацијата на јони и времето
А) Pb^{2+} and б) Zn^{2+}

Зголемувањето на концентрацијата на металните јони обично доведува до зголемување на износот на атсорбиран метал. Ова може да биде резултат на зголемување на судирите помеѓу реактантите, што доведува до забележително зголемување на брзината на реакцијата и капацитетот во согласност со *Collision Theory* [12]. Капацитетот на атсорпција ќе се зголемува со зголемувањето на почетната концентрација се додека системот не ја достигне точката на сатурација, на

која точка натамошно зголемување на концентрацијата на атсорбатот нема да доведе до значителна промена кај износот на атсорбирани метални јони.

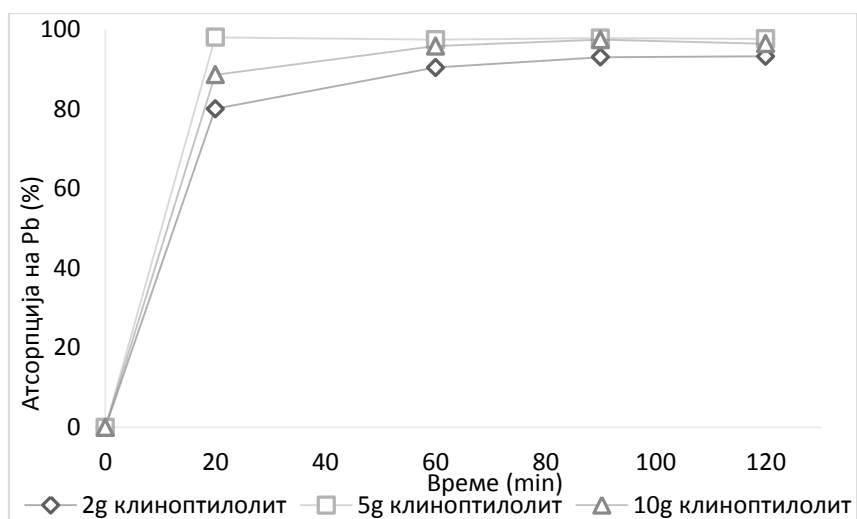
Резултатите добиени од анализите за атсорпција на цинковите јони укажуваат дека количината на атсорбиран цинк врз клиноптилолитот при хемиска рамнотежа зависи од почетната концентрација на цинк во растворот. Зголемувањето на почетната концентрација резултира со зголемување на износот на атсорбиран цинк, а тоа е последица на зголемувањето на концентрацијата на движечката сила. Концентрацијата на движечката сила е важна, бидејќи таа е одговорна за надминување на отпорот при пренос на масата поврзан со атсорпцијата на металите од растворот од страна на клиноптилолитот [13]. Затоа, како што почетната концентрација се зголемува, така и движечката сила се зголемува, што резултира со зголемување на навлегувањето на цинк во клиноптилолитот.

Спротивно од атсорпцијата на цинкови јони, резултатите од атсорпцијата на оловни јони укажуваат на тоа дека износот на атсорбирано олово на клиноптилолитот при хемиска рамнотежа не зависи од почетната концентрација на олово во растворот. Зголемувањето на концентрацијата не резултира со значително зголемување на износот на атсорбирано олово, но влијае на брзината на атсорпција. При пониски почетни концентрации хемиска рамнотежа е постигната веќе по 20 минути, додека кога станува збор за концентрација од 200 и 400 mg/l, рамнотежа се постигнува после 100 минути. Повисоката почетна концентрација доведува до побавен атсорпционен процес.

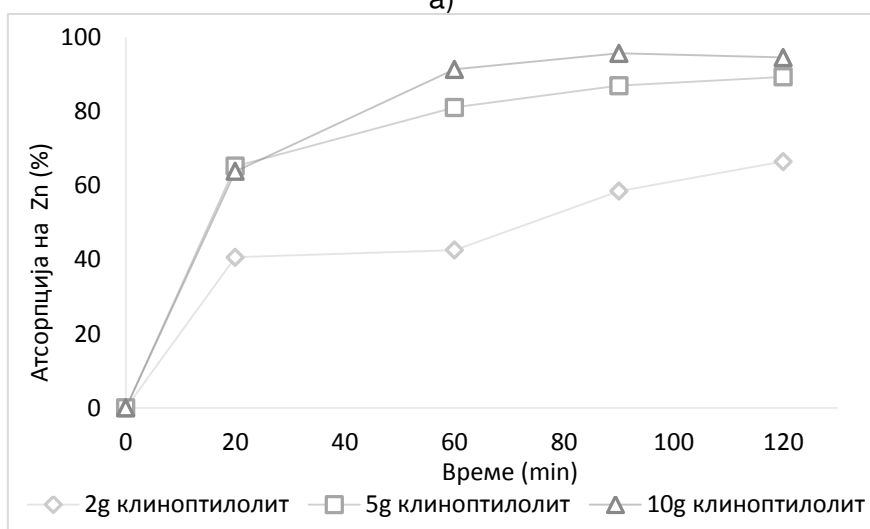
2.2. Ефект од масата на атсорбентот

Серија на експерименти се извршени при различна маса на атсорбент (клиноптилолит): 2, 5 и 10g. Концентрацијата на јони во растворот е 5 mg/l Pb и 25 mg/l Zn. Останатите работни услови се: 400ml раствор, времетраење на експериментите: 20, 60, 90 и 120 min, температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и pH вредност 3.5.

Графиците на износот на атсорбиран метал во зависност од времето се прикажани на Слика 4.



а)



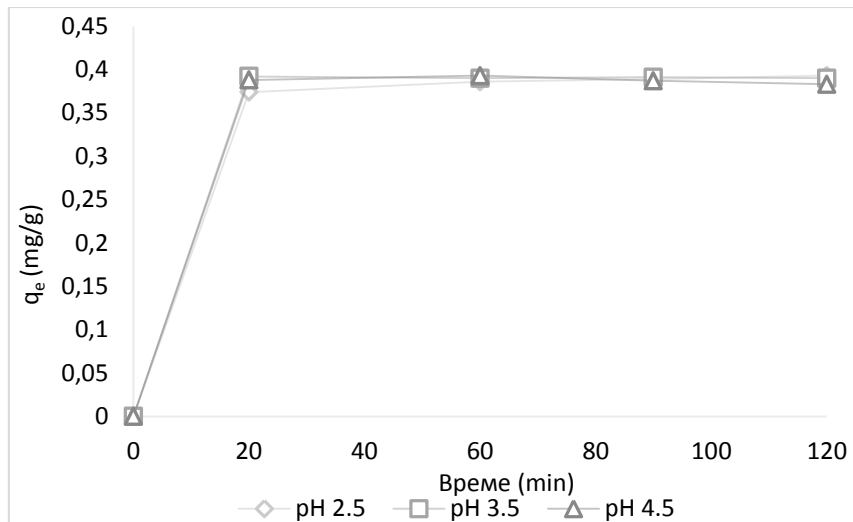
б)

Слика 4. Степен на атсорпција во зависност од масата на атсорбентот
А) Pb^{2+} и б) Zn^{2+}

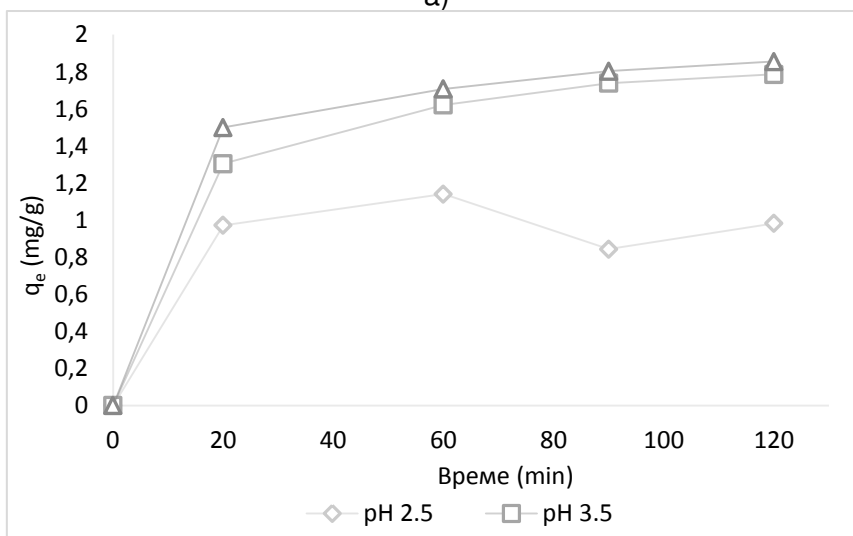
Според процентот на атсорбиран цинк од растворот, може да се види дека со зголемувањето на масата на атсорбентот доаѓа до зголемување на атсорпцијата на цинковите јони. Тоа е затоа што со зголемување на масата на атсорбентот се зголемуваат атсорпционите места кои што се достапни по единица маса на додаден атсорбент. Според процентот на атсорбирано олово од растворот, може да се заклучи дека со зголемувањето на масата на атсорбентот исто така доаѓа до зголемување на атсорпцијата на оловните јони, но многу малку, речиси незначително зголемување.

2.3. Ефект од почетната рН вредност на растворот

Серија на експерименти при различна почетна рН вредност на растворот: 2.5, 3.5 и 4.5 се изведени при иста почетна концентрација на јони во растворот: 5 mg/l Pb и 25 mg/l Zn. Останатите работни услови се 5g клиноптилолит, 400ml раствор, времетраење на експериментите: 20, 60, 90 и 120 min, температура $20 \pm 1^\circ C$.



а)



б)

Слика 5. Атсорбирани метални јони во зависност од рН
А) Pb²⁺ и б) Zn²⁺

рН вредноста на растворот во контакт со клиноптилолитот има очигледно влијание врз неговата способност да ги отстранува металните јони од кисели раствори кои што може да влијаат врз карактерот на разменливите јони и структурата на самиот клиноптилолит.

Слика 5 покажува дека со намалувањето на рН вредноста на растворот ефикасноста на отстранување на цинкот се намалува. Тоа е затоа што H⁺ јоните се натпреваруваат со цинковите катјони за истите разменливи места [14] и електростатската одбивност помеѓу цинковите катјони во растворот и површината на протонскиот клиноптилолит се зголемува со зголемувањето на атсорпцијата на H⁺ јоните [15].

Дека ефикасноста на атсорпцијата на метални јони зависи од рН вредноста на растворот се потврдува и кај испитувањата направени од Moreno (2001) и Alvarez-Ayuso (2003) [16] [14]. Но, кога станува збор за оловни јони оваа констатација не може да се потврди. Поточно, со намалувањето на рН вредноста на растворот, ефикасноста на отстранување на оловото не се намалува.

3. ЗАКЛУЧОК

Атсорпцијата на растворени оловни и цинкови јони со помош на клиноптилолит се врши ефикасно.

Анализирајќи ја атсорпцијата на оловните и цинковите јони може да се заклучи дека количината на атсорбиран цинк од страна на клиноптилолитот при хемиска рамнотежа зависи од почетната концентрација на цинк во растворот. Зголемувањето на почетната концентрација резултира со зголемување на износот на атсорбиран цинк, што не е случај и кај оловните јони. Резултатите од атсорпцијата на оловни јони укажуваат на тоа дека износот на олово атсорбирано од страна на клиноптилолитот при хемиска рамнотежа не зависи од почетната концентрација на олово во растворот. Зголемувањето на концентрацијата не резултира со значително зголемување на износот на атсорбирано олово, но влијае на брзината на атсорпција.

Со зголемувањето на масата на атсорбентот при атсорпција на цинкови јони, се зголемува и процентот на атсорбиран цинк од растворот, а со намалување на рН вредноста се намалува и ефикасноста на отстранување на цинкови јони.

Додека при атсорпцијата на оловните јони нема големо влијание ниту промената на масата на атсорбентот, ниту промената на рН вредноста на растворот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kobya M., Demirbas E., Senturk E., Ince M., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, **Bioresource Technology**, 2005, 96 (13), 1518–1521.
2. L. Ammann, *Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals*, Dissertation, Christian – Albrechts – Universität, Kiel, 2003.
3. Sag Y., Aktay Y., Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin, **Process Biochemistry**, 2000, 36, 157-173.
4. A. Buasri, N. Chaiyut, K. Phattarasirichot, P. Yongbut, L. Nammueung, Use of Natural Clinoptilolite for the Removal of Lead (II) from Wastewater in Batch Experiment, **Chiang Mai J. Sci.**, 2008, 35(3), 447-456.
5. V. Çagin, *Use of Clinoptilolite for copper and nickel removal from aqueous solutions*, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, 2006.
6. Cabrera C., Gabaldon C., Marzal P., Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 2005, 80, 477-481.
7. Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Querol X., Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, **Water Research**, 2003, 37, 4855-4862.
8. Erdem E., Karapinar N., Donat R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites, **Journal of Colloid and Interface Science**, 2004, 280 (2), 309–314.
9. W.A.Gin, A.Jimoh, A.S.Abdulkareem, A.Giwa, Kinetics and Isotherm Studies of Heavy Metal Removals from Electroplating Wastewater Using Cassava Peel Activated Carbon, **International Journal of Engineering Research & Technology**, 2014, 3 (1), 25-34.
10. S. R. Taffarel, J. Rubio, On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites, **Minerals Engineering**, 2009, 22, 336–343.
11. A. R. Rahmani, A. H. Mahvi, A. R. Mesdaghinia, S. Nasser, Investigation of ammonia removal from polluted waters by Clinoptilolite zeolite, **International Journal of Environmental Science & Technology**, 2004, 1 (2), 125-133.
12. K. A. Connors, **Chemical Kinetics: The study of reaction rates in solution**, VCH Publishers, USA, 1990.

13. R. M. Barrer, ***Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves***, London: Academic Press Inc., 1978.
14. E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez, X. Querol, Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, ***Water Research***, 37, 4855-4862 (2003).
15. C. Cabrera, C. Gabaldon, P. Marzal, Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite, ***Journal of Chemical Technology and Biotechnology***, 80, 477-481 (2005).
16. Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Utilization of zeolites synthesised from coal fly ash for the purification of acid mine waters, ***Environmental Science and Technology***, 35, 3526-3534 (2001).
17. M. Golomeova, A. Zendelska, B. Krstev, B. Golomeov, K. Blažev, A. Krstev, *Adsorption of lead ions from aqueous solutions using clinoptilolite*, **14th International Mineral Processing Symposium**, 15-18 Oct 2014, Kusadasi, Turkey.
18. A. Zendelska, M. Golomeova, K. Blazev, B. Krstev, B. Golomeov, A. Krstev, Kinetic study of zink ions removal from aqueous solution by adsorption on natural zeolite, ***International Journal of Science, Environment and Technology***, 2014, 3(4), 1303 – 1318.