



**Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип, Македонија
Факултет за природни и технички науки**

**University „Goce Delcev“, Stip, Macedonia
Faculty of Natural and Technical Sciences**

UDC: 622:55:574:658

ISSN: 185-6966

Природни ресурси и технологии Natural resources and technology

Број 8
No 8

Година VIII
Volume VIII

Ноември 2014
November 2104

**УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ” – ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ**

UDC 622:55:574:658

ISSN 185-6966



**Природни ресурси и технологии
Natural resources and technology**

**ноември 2014
november 2014**

**ГОДИНА 8
БРОЈ 8**

**VOLUME VIII
NO 8**

**UNIVERSITY “GOCE DELCEV” – STIP
FACULTY OF NATURAL AND TECHNICAL SCIENCES**

ПРИРОДНИ РЕСУРСИ И ТЕХНОЛОГИИ NATURAL RESOURCES AND TECHNOLOGY

За издавачот:

Проф. д-р Зоран Панов

Издавачки совет

Проф. д-р Саша Митрев
Проф. д-р Зоран Панов
Проф. д-р Борис Крстев
Проф. д-р Мирјана Голомеова
Проф. д-р Благој Голомеов
Проф. д-р Зоран Десподов
Проф. д-р Дејан Миравовски
Проф. д-р Кимет Фетаху
Проф. д-р Ѓорѓи Радулов

Editorial board

Prof. Saša Mitrev, Ph.D
Prof. Zoran Panov, Ph.D
Prof. Boris Krstev, Ph.D
Prof. Mirjana Golomeova, Ph.D
Prof. Blagoj Golomeov, Ph.D
Prof. Zoran Despodov, Ph.D
Prof. Dejan Mirakovski, Ph.D
Prof. Kimet Fetahu, Ph.D
Prof. Gorgi Radulov, Ph.D

Редакциски одбор

Проф. д-р Зоран Панов
Проф. д-р Борис Крстев
Проф. д-р Мирјана Голомеова
Проф. д-р Благој Голомеов
Проф. д-р Зоран Десподов
Проф. д-р Дејан Миравовски

Editorial staff

Prof. Zoran Panov, Ph.D
Prof. Boris Krstev, Ph.D
Prof. Mirjana Golomeova, Ph.D
Prof. Blagoj Golomeov, Ph.D
Prof. Zoran Despodov, Ph.D
Prof. Dejan Mirakovski, Ph.D

Главен и одговорен уредник

Проф. д-р Мирјана Голомеова

Managing & Editor in chief

Prof. Mirjana Golomeova, Ph.D

Јазично уредување

Даница Гавриловска-Атанасовска
(македонски јазик)

Language editor

Danica Gavrilovska-Atanasovska
(macedonian language)

Техничко уредување

Славе Димитров
Благој Михов

Technical editor

Slave Dimitrov
Blagoj Mihov

Редакција и администрација

Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип
Факултет за природни и технички науки
ул. „Гоце Делчев“ 89, Штип
Р. Македонија

Address of the editorial office

Goce Delcev University - Stip
Faculty of Natural and Technical Sciences
Goce Delcev 89, Stip
R. Macedonia

СОДРЖИНА

Николинка Донева, Марија Хаџи Николова, Стојанче Мијалковски, Горан Сирачевски КОМПАРАТИВНА АНАЛИЗА НА ТЕХНОЛОГИИТЕ ЗА ИЗРАБОТКА НА УСКОПИ ВО РУДНИЦИТЕ ЗА ПОДЗЕМНА ЕКСПЛОАТАЦИЈА	5
Стојанче Мијалковски, Зоран Десподов, Дејан Мираковски, Марија Хаџи-Николова, Николинка Донева МЕТОДОЛОГИЈА ЗА ИЗРАБОТКА НА ЕКОНОМСКА ОЦЕНКА ЗА УТВРДУВАЊЕ НА ОПРАВДАНОСТА ЗА ЕКСПЛОАТАЦИЈА НА РУДНО НАОЃАЛИШТЕ.....	19
Ванчо Аџиски МОЖНОСТИ ЗА СИМУЛИРАЊЕ НА ЕФЕКТОТ НА РЕВЕРСИРАЊЕ НА ЧАДОТ И ПОЖАРНИТЕ ПРОДУКТИ СО ПОМОШ НА CFD СОФТВЕР ВО РУДНИЦИТЕ ЗА ПОДЗЕМНА ЕКСПЛОАТАЦИЈА	31
Тена Шијакова-Иванова, Блажо Боев МИНЕРАЛОШКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА РУТИЛОТ ОД БОНЧЕ, РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА	43
Тена Шијакова-Иванова, Војо Мирчовски МИНЕРАЛОШКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА АМАЗОНИТОТ ОД ЧАНИШТЕ, РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА	51
О. Спасовски, Д. Спасовски ФИЗИЧКО-МЕХАНИЧКИ И МИНЕРАЛОШКО- ПЕТРОГРАФСКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА БАЗАЛТИТЕ ОД ЛОКАЛИТЕТОТ ЕЖЕВО БРДО, ИСТОЧНА МАКЕДОНИЈА	59
Војо Мирчовски, Тена Шијакова Иванова, Ѓорги Димов ХИДРОГЕОЛОШКИ ИСТРАЖУВАЊА НА МИНЕРАЛНА ВОДА И ГАС СО ₂ ВО СЕЛО РИБАРЦИ, ОПШТИНА НОВАЦИ, РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА	71

Виолета Стојанова, Гоше Петров, Виолета Стефанова ПРИМЕНА НА ФОРАМИНИФЕРИТЕ ЗА ДЕФИНИРАЊЕ НА УСЛОВИТЕ НА ЖИВОТНАТА СРЕДИНА.....	83
Шабан Јакупи, Мирјана Голомеова, Афродита Зенделска ВЛИЈАНИЕТО НА ТЕМПЕРАТУРАТА ВРЗ ОСТАНУВАЊЕТО НА ЈОНИ НА СО И NI ОД ВОДЕНИ РАСТВОРИ СО КЛИНОПТИЛОЛИТ	95
Валентина Кашуба СОСТОЈБИ СО ОТПАДНИТЕ БАТЕРИИ ВО Р. МАКЕДОНИЈА	105
Петар Намичев, Екатерина Намичева ТРАДИЦИОНАЛНИТЕ ВРЕДНОСТИ НА СОКАКОТ КАКО УРБАН ЕЛЕМЕНТ НА МАКЕДОНСКИОТ ГРАД ВО 19 ВЕК.....	115
Петар Намичев, Екатерина Намичева ПРОСТОРНИ ОСОБЕНОСТИ НА ТРАДИЦИОНАЛНАТА КУЌА ВО ШТИП ВО 19 И ПОЧЕТОКОТ НА 20 ВЕК.....	127
Васка Сандева, Катерина Деспот ПОТРЕБА ОД ИЛУМИНАЦИЈА ЗА ПРЕДВИДЕНИТЕ ЗАТВОРЕНИ ПРОСТОРИ	139
Катерина Деспот, Васка Сандева ДИЗАЈНЕРСКАТА МИСЛА ВО ПОЛЗА НА ЛИЦАТА СО ХЕНДИКЕП	151
Владимир Маневски, Марјан Делипетрев ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ПРИМЕНАТА И ЕФЕКТИВНОСТА НА РЕФРАКЦИСКИТЕ ПРОФИЛИ ДОБИЕНИ ПРЕКУ КОРЕЛАЦИЈА СО ГЕО-МЕХАНИЧКИ ПОДАТОЦИ	161

ВЛИЈАНИЕТО НА ТЕМПЕРАТУРАТА ВРЗ ОСТАНУВАЊЕТО НА ЈОНИ НА Co И Ni ОД ВОДЕНИ РАСТВОРИ СО КЛИНОПТИЛОЛИТ

Шабан Јакупи¹,
Мирјана Голомеова¹,
Афродита Зенделска¹

¹ Факултет за природни и технички науки,
Универзитет „Гоце Делчев“, Штип

mirjana.golomeova@ugd.edu.mk

Краток извадок

Отстранувањето на тешки метали од водени раствори со помош на зеолити даваат позитивни резултати. Степенот на отстранување зависи од повеќе работни услови. Во трудот се прикажани резултати од испитувањата за влијанието на температурата за отстранување на јони на Ni и Co. Резултатите покажаа дека при дадените работни услови може да се отстранат околу 87% од присутните јони на никел во растворот и околу 93% од присутните јони на кобалт. Порастот на температурата од 22°C до 60°C не покажа значително влијание врз отстранувањето на јони на никел и благ пораст при отстранувањето на јони на кобалт.

Клучни зборови: *клиноптилолит, никел, кобалт, температура.*

EFFECT OF TEMPERATURE FOR Co AND Ni IONS REMOVAL FROM AQUEOUSE SOLUTIONS BY CLINOPTILOLITE

Shaban Jakupi¹,
Mirjana Golomeova¹,
Afrodita Zendelska¹

¹Faculty of Natural and Technical Sciences,
Goce Delcev University, Stip, Macedonia

mirjana.golomeova@ugd.edu.mk

Abstract

Removal of heavy metals from aqueouse solutions by zeolite gave a good results. Removal degree is depended from many factors. In this paper is investigated the factor “temperature”. The results from effect of temperature for Co and Ni removal from aqueouse solutions by clinoptilolite are presented in this paper. The result shows that approximately 87% of Ni ions and 93% of Co ions in the solution are removed. Temperature changes (22°C - 60°C) shown unimportant effect for Ni removal and a little bit increase for Co removal.

Keywords: *clinoptilolite, nickel, cobalt, temperature.*

1. Вовед

Природните зеолити се материјали со голема површина која се должи на нивната голема порозност. Отворената порозна микроструктура на зеолитите ги условува и нивните исклучително корисни својства: апсорпција, јонска размена, катализа, молекуларни сита и др.

Кај зеолитите до јонска размена доаѓа поради активните хидратизирани катјони во каналите кои градат крут ањонски скелет. За разлика од структурните атоми на Al и Si кои меѓу себе се поврзани со хемиски (ковалентни) врски преку заеднички атоми на O₂, катјоните со алумосиликатната структура се поврзани со слаби електронски врски, што условува нивна подвижност и можност за измена со катјони од растворот. Количината на разменетите катјони во зеолитот (зависи од хемискиот и структурен состав на зеолитот) се нарекува *капацитет на катјонска размена* и се изразува во meq/g.

Иако во природата се пронајдени скоро 50 зеолитни минерали, само 6 од нив ги има во значајна количина во седиментните наслаги, а тоа се: шабазит, клиноптилолит, морденит, ерионит, холандит и филипсит.

Во табела 1 се прикажани главните хемиски и структурни карактеристики на наведените природни зеолити.

Табела 1. Хемиски и структурни карактеристики на некои природни зеолити

Table 1. Chemical and structural characteristics for some natural zeolites

Зеолит	Структурни карактеристики		Хемиски карактеристики	
	Големина на каналите nm ^c	Слободен волумен cm ³ H ₂ O/cm ³ кристал	CEC ^c meq g ⁻¹	Типичен состав за зеолитот
Шабазит	0,37 . 0,42	0,47	3,86	Ca ₂ [(AlO ₂) ₄ (SiO ₂) ₈].13H ₂ O
Клиноптилолит	0,44 . 0,72	0,34	2,22	Na ₆ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₃₀].24H ₂ O
Морденит	0,67 . 0,70	0,28	2,29	Na ₈ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀].24H ₂ O
Ерионит	0,36 . 0,52	0,35	3,16	(Ca,Mg,K,Na) _{4,5} [(AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₂₇]. 27H ₂ O
Холандит	0,40 . 0,72	0,39	2,91	Ca ₄ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₂₈].24H ₂ O
Филипсит	0,42 . 0,44	0,31	3,50	(K,Na) ₁₀ [(AlO ₂) ₁₀ (SiO ₂) ₂₂]. 20H ₂ O

Секој зеолит има единствена структура, што доведува до различни типови на катјонска селективност. Селективноста е дефинирана како мерка на склоност којашто изменувачите ја покажуваат за еден јон во однос на друг. Во случај на зеолит со поголем Si/Al однос, предност имаат слабо хидратизирани катјони, а наспроти ова зеолитите со помал Si/Al однос имаат склоност за поподвижни катјони.

Во табела 2 се прикажани серии на селективност за различни клиноптилолити при различни услови.

Табела 2. Експериментално добиени селективни серии за клиноптилолит за различни тешки метали
Table 2. Experimentally derived selectivity series of natural zeolite for different heavy metals

Blanchard et al., 1984 [1]	$Pb^{2+} > NH_4^+ > Ba^{2+} > Cu^{2+} \approx Zn^{2+} > Cd^{2+} \approx Sr^{2+} > Co^{2+}$
Zamzow et al., 1990 [2]	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cs^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$
Moreno et al., 2001 [3]	$Fe^{3+} \approx Al^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} \approx Sr^{2+} > Mg^{2+}$
Inglezakis et al., 2002 [4]	$Pb^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$
Alvarez-Ayuso et al., 2003 [5]	$Cu^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$
Erdem et al., 2004 [6]	$Co^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$
B. Calvo et al., 2009 [7]	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$
Sprynsky, 2009 [8]	$Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$
Motsi, 2010 [9]	$Fe^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}$
Sabry M. S. et al., 2012 [10]	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$
Zendelska et al., 2014 [11]	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$

Клиноптилолитот е изотип на холандитот. Хемиската формула на холандитот $(Na, Ca)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$, додеканаклиноптилолитот е $(Na, K, Ca)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$. Клиноптилолитот е еден од најчестите и најзастапени форми на зеолит на Земјата. Тој има висока стабилност кон дехидрацијата и е термално стабилен на $700^{\circ}C$ на воздух и се истакнува над другите зеолити кои ја имаат сличната хемиска структура. Атомската структура на клиноптилолитот е заснована на тридимензионална решетка составена од тетраедри на силициум и алуминиум. Односот помеѓу Si/Al се менува помеѓу 4 и 5,5. Кај нискосилициумските членови се заситуваат со калциум, а кај високосилициумските клиноптилолити се заситуваат со калиум, натриум и магнезиум. Сите кислородни атоми во тетраедронот се во непосредна врска со силициумски или алуминиумски јони. Ова му дава на клиноптилолитот негативна наелектризираност и високи својства за јонска размена, со што ги апсорбира сите слободни позитивно наелектризирани јони.

Наоѓалиштата на клиноптилолит предизвикуваат големи комерцијални интереси, бидејќи се прилично чисти и може да се ископуваат со едноставни техники. Карпите богати со клиноптилолит содржат 60-90% чист клиноптилолит, покрај фелдспати, глина и кварц како главни минерални нечистотии. Главните наоѓалишта на клиноптилолит ги има

низ целиот свет посебно низ Источна Европа, пр. во Бугарија, Грција, Унгарија, Италија Романија, Словачка, Словенија, Хрватска, Турска и Србија, а ги има и во Русија, Кина, Јапонија, Австралија и во многу држави на американскиот континент.

Многубројните истражувања покажуваат дека клиноптилолитот може да се користи за отстранување на тешки метали од водени раствори [6, 9, 11-13]. Колкав ќе биде степенот на отстранување зависи од работните услови, т.е. од концентрацијата на тешки метали во растворот, масата на зеолитот, крупноста на зрната, брзината на мешање, температурата, pH вредноста на растворот и др.

Целта на трудот е да се испита влијанието на температурата врз останувањето на јони на Co и Ni од синтетички еднокомпонентни водени раствори со помош на клиноптилолит.

2. Материјали и методи на работа

2.1. Карактеристики на клиноптилолитот

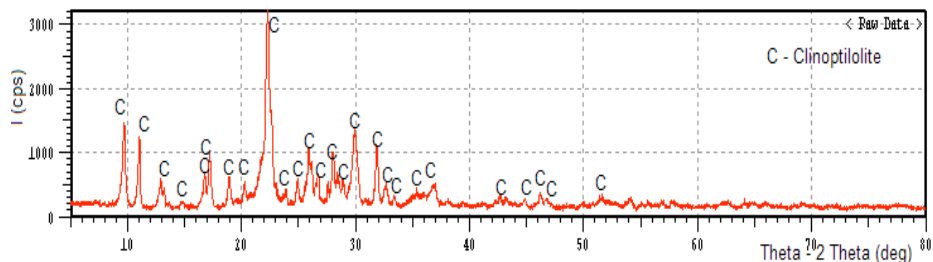
Во ова испитување е користен природен зеолит - клиноптилолит. Хемискиот состав е прикажан во табела 3.

Табела 3. Хемиски состав на клиноптилолитниот примерок
Table 3. Chemical composition of clinoptilolite sample

Хемиски состав [%] wt	
SiO ₂	69.68
Al ₂ O ₃	11.40
TiO ₂	0.15
Fe ₂ O ₃	0.93
MgO	0.87
MnO	0.08
CaO	2.01
Na ₂ O	0.62
K ₂ O	2.90
H ₂ O	13.24
P ₂ O ₅	0.02
однос Si/Al	4.0-5.2

Доминантни разменливи јони во клиноптилолитниот примерок се: Ca²⁺ (67.14 meq/100g) и K⁺ (41 meq/100g), потоа следуваат Na⁺ (16.10 meq/100g) и Mg²⁺ (3.88 meq/100g). Вкупниот капацитет на јонска размена е во границата од 1.8 до 2.2 meq/g.

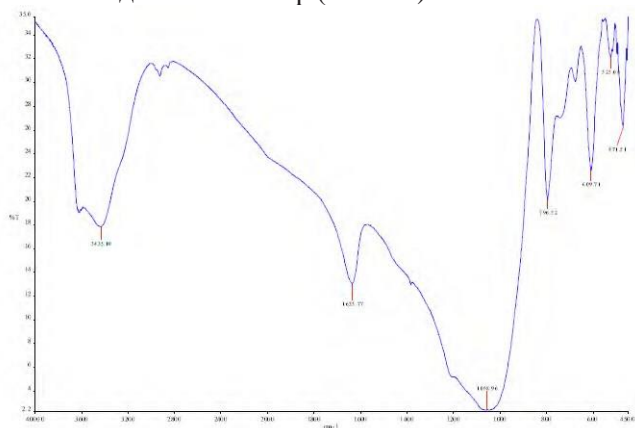
X-Ray Diffractometer 6.100 од Shimadzu е користен за да се испита минералошката структура на примерокот. Добиените податоци се споредени со базата на податоци од *International Centre for Diffraction Data*. Резултатите од XRD анализата (слика 1) покажаа дека примерокот на природен зеолит содржи клиноптилолит во најголем процент.



Слика 1. XRD анализа на природниот зеолит
Figure 1. X-Ray diffraction of natural zeolite

Инфрацрвените анализи се извршени со користење на Фурие трансформ инфрацрвена (FT-IR) спектрометрија и тоа: FT-IR Spectrum 100 Perkin Elmer со методот на пресувани KBr таблети.

Спектрите се снимени во област од 400 до 4.000 cm^{-1} , акумулирани се 64 скана и спектрална резолуција од околу 4 cm^{-1} . Спектрите беа снимени со земање на примерок од клиноптилолит и мешање со 250 mg KBr. Истите се интерпретирани и споредувани со референтни библиотеки на инфрацрвени спектри (Nicolet/Aldrich). Од направената FTIR анализа на клиноптилолитот е добиен спектар (слика 2).



Слика 2. FTIR- анализа на клиноптилолитот
Figure 2. FTIR- analyze of clinoptilolite

Со асигнација на IR- спектарот е констатирано следното: на бранова должина од 3.600 cm^{-1} до 3.200 cm^{-1} со максимум на $3.435,10\text{ cm}^{-1}$ е појавена лента која потекнува од хидроксилните групи. Во подрачјето од 1.800 cm^{-1} до 1.600 cm^{-1} со максимум $1.635,77\text{ cm}^{-1}$. Лентата е резултат од валентните вибрации на молекуларната вода. Лентата од 1.200 cm^{-1} до 1.000 cm^{-1} со максимум $1.058,96\text{ cm}^{-1}$ е резултат на вибрациите на врската Si (Al) – O2. Лентата појавена од 1.000 cm^{-1} до 800 cm^{-1} со максимум $769,52\text{ cm}^{-1}$ и лентите појавени од 800 cm^{-1} до 400 cm^{-1} со максимум $609,71\text{ cm}^{-1}$, $525,04\text{ cm}^{-1}$ и $491,51\text{ cm}^{-1}$ се симетрични и потекнуваат од вибрациите кои настануваат во структурата на зеолитите.

2.2. Експериментална процедура

Експериментите за отстранување на јони на кобалт и никел со помош на клиноптилолит се вршени на еднокомпонентни раствори на никел и кобалт со волумен од 50 cm^3 .

За приготвување на еднокомпонентните раствори со почетна концентрација од 0.01 mol/dm^3 Ni и Co, користени се $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соодветно.

Во растворот е додавано 3g клиноптилолит со крупност 0.8-2.5mm. Времетраењето на експериментот е 20 min, со брзина на мешање на растворот 400 rpm. Експериментите се вршени на температура 22°C , 40°C и 60°C .

По истекот на времето, растворот се филтрира преку филтер хартија со црна трака. Од филтратот се определува заостанатата концентрација на никел и кобалт со комплексметриска метода. На филтратот се додава индикатор мурексид и средината се прилагодува до $\text{pH} = 9$ со NH_4OH 1:1. Филтратот се титрира со комплексон III до промена на бојата до сино-виолетова (јоргован).

Разликата меѓу почетната и заостанатата концентрација на соодветните јони покажува колкава количина на јони влегла во структурата на клиноптилолитот.

Степенот на отстранување се пресметува според формулата:

$$\text{RRRR}\% = \left(1 - \frac{CC_1}{CC_0} \right) \cdot 100$$

каде што се:

RD - степен на отстранување [%],

CC_0 - почетна концентрација на јони во растворот [mg/dm^3] и

CC_1 - заостанатата концентрација на јони во растворот [mg/dm^3].

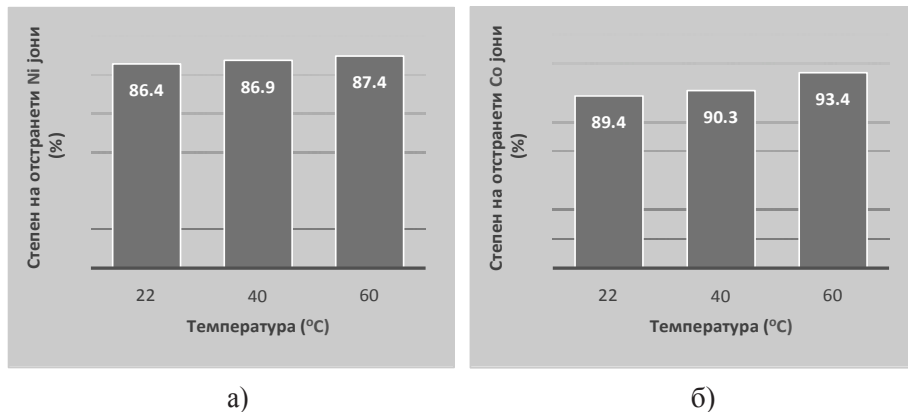
3. Резултати и дискусија

Добиените резултати од направените анализи за отстранување на Ni^{2+} и Co^{2+} од водени раствори со клиноптилолит при три различни температури се прикажани во Табела 4 .

Табела 4. Количина на отстранети Ni^{2+} и Co^{2+} од растворите
Table 4. Amount of Ni^{2+} and Co^{2+} removal from solutions

Јони	T[°C]	Отстранети јони [g]
Ni^{2+}	22	0.1210
	40	0.1216
	60	0.1224
Co^{2+}	22	0.1297
	40	0.1310
	60	0.1355

Степенот на отстранетите јони при дадените работни услови се прикажани на слика 3.



Слика 3. Степен на отстранети јони: а) никел и б) кобалт
Figure 3. Removal degree: a) nickel and б) cobalt

Во однос на степенот на отстранување на Ni^{2+} и Co^{2+} од водени раствори со помош на користениот клиноптилолит може да се констатира дека се добиени задоволителни резултати. Од присутните Ni^{2+} во еднокомпонентен раствор се отстранети околу 87%, а од раствор на Co^{2+} отстранети се 89-93% од присутните јони на кобалт. Малата разлика во однос на отстранети јони на никел и кобалт е како резултат на местата на двата елементи во периодниот систем и нивните молекуларни маси.

Резултатите покажуваат дека не постои голема разлика при отстранувањето на јоните на Ni^{2+} во границите на испитуваната температура, додека кај јоните на Co^{2+} со покачувањето на температурата процентот на извлечени јони од растворот расте за 4 процентни единици.

4. Заклучок

Зеолитите се микропорозни кристални материјали со висок капацитет на јонска размена, капацитет на селективна адсорпција и механичка стабилност. Кај зеолитите до размена доаѓа поради активни хидратизирани катјони во каналите кои градат крут ањонски скелет. Испитувањата покажаа дека дадениот клиноптилолитот во однос на отстранувањето на испитуваните катјони на никел и кобалт даде добри резултати. Отстранети се дури 87% од Ni^{2+} и 93% од Co^{2+} од нивните еднокомпонентни раствори. Порастот на температурата при отстранувањето на никелот не покажа битни разлики, додека кај отстранувањето на јоните на кобалт забележан е благ пораст.

Имајќи предвид дека станува збор за природна суровина која ја има во доволни количини во регионот и со прифатлива цена, истата може да најде примена за отстранување на тешки метали од загадените води.

Користена литература

- G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, "Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolite," *Water Res.* 18, pp. 1501-1507, 1984
- M.J. Zamzow, B.R. Eichbaum, K.R. Sandgren, D.E. Shanks, "Removal of heavy metal and other cations from wastewater using zeolites," *Sep. Sci. Technol.* 25, pp. 1555-1569, 1990
- 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, pp. 3526-3534, 2001
- Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., "Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite," *Water Research*, 36, pp. 2784-2792, 2002
- Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., Querol, X., "Purification of metal

- electroplating waste waters using zeolites,” *Water Research*, 37, pp. 4855-4862, 2003
- E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, “The removal of heavy metal cations by natural zeolites,” *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 280, Issue 2, p. 309–314, 2004
- B. Calvo, L. Canoira, F. Morante, J.M. Martínez-Bedia, C. Vinagre, J.E. García-González, J. Elsen, R. Alcántara, “Continuous elimination of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , H^{+} and NH_4^{+} from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites,” *Journal of Hazardous Materials*, Volume 166, Issues 2–3, p. 619–627, 2009
- M. Sprynsky, “Solid–liquid–solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite–sewage sludge,” *Journal of Hazardous Materials*, Volume 161, Issues 2–3, p. 1377–1383, 2009.
- T. Motsi, Remediation of acid mine drainage using natural zeolite, Doctoral thesis, United Kingdom: School of Chemical Engineering, The University of Birmingham, 2010
- Sabry M. Shaheen, Aly S. Derbalah, Farahat S. Moghanm, “Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Zeolite in Competitive Sorption System,” *International Journal of Environmental Science and Development*, Vol. 3, No. 4, pp. 362-367, 2012
- A. Zendelska, M. Golomeova, “Effect of competing cations (Cu, Zn, Mn, Pb) adsorbed by natural zeolite,” *International Journal of Science, Engineering and Technology*, Vol 2, No 5, pp 483-492, 2014
- A. Zendelska, M. Golomeova, K. Blažev, B. Krstev, B. Golomeov, A. Krstev, “Kinetic studies of zinc ions removal from aqueous solution by adsorption on natural zeolite,” *International Journal of Science, Environment and Technology*, 3 (4). pp. 1303-1318, 2014
- A. Zendelska, M. Golomeova, K. Blažev, B. Krstev, B. Golomeov, A. Krstev, Sh. Jakupi, “Equilibrium studies of manganese removal from aqueous solution by adsorption on natural zeolite.” VI International Metallurgical Congress, 29 May-01 June 2014, Ohrid, Macedonia