

## Doğal klinoptilolitın İyon Değişim Özellikleri $Pb^{++}$ , $Cu^{++}$ , $Cd^{++}$ , $Hg^{++}$ / $Na^+$ Dengesi

H. Kırma ve M. Kaya

Osmangazi Üniversitesi, Maden Muh. Bölümü, Eskişehir

**ÖZET:** 1756 yılında Cronsted tarafından, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyu çıkarırken köpürmelerinden dolayı "kaynayan taş" olarak isimlendirilen zeolitler günümüzde bir çok ülkede yapı taşı, dolgu malzemesi, katalizör, adsorbant ve iyon değiştirici malzeme olarak giderek artan miktarlarla kullanım olanağı bulmaktadır. Bu çalışmada X ışını analizleri ile klinoptilolit içeriği %87 olarak belirlenen Bigadiç üst tuf birimi zeolitik tüllerinin atık sulardan ağır metal iyonları ( $Pb^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Cd^{++}$  ve  $Hg^{++}$ )' run arıtılmasında iyon değiştirici olarak kullanım olanağı araştırılmıştır. Laboratuvar çalışmaları; sürekli sistemde açık-kapalı devre şeklinde uygulanan cam kolon içerisinde gerçekleştirilmiştir. İyon değişim işlemleri öncesi, zeolit örnekler, NaCl (öcm<sup>^</sup>/dak. ve 42BV) ile ön işlemden geçirilmiştir, ön işlem dışında, değişim işlemi üzerinde etkili olan; akış hızı, pH, yatak parça boyutu gibi parametrelerin etkisi belirlendikten sonra, en iyi işlem koşullarında başlangıç çözelti konsantrasyonunun seçicilik üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak,  $Pb^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Cd^{++}$  ve  $Hg^{++}$  için klinoptilolit değişim kapasitesi sırasıyla 0.7540, 0.6984, 0.6980 ve 0.5530 meg/g olarak bulunmuştur.

### 1. GİRİŞ

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin, kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. Oksijen, alüminyum ve silisyumdan oluşan kristal yapının en küçük birimi  $SiO_4$  veya  $AlO_4$  dört yüzlüsüdür. Silisyum atomunun yerine alüminyum atomunun geçmesi ile bozulan yük dengesi, kristalin su ile temasında hareketli konuma geçen pozitif değerlikli metal iyonları ile dengelenir. Doğal zeolit, klinoptilolit ( $Na^+$  ( $Al_{10}Si_6O_{38}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ ) (Breck 1984) iyon değişim işlemlerinde gösterdikleri yüksek seçicilik, asit ortam dayanımları, moleküler elek özellikleri ve düşük kullanım maliyetleri ile günümüzde

bir çok endüstriyel proseste basan ile kullanılmaktadır. Klinoptilolitın büyük ölçek iyon değişim proseslerinde kullanımı ilk defa 1960 yılında U.S Hanford laboratuvarlarındaki uygulamaya dayanmaktadır. Ames tarafından geliştirilen ayırım prosesinin kullanıldığı bu çalışmada, Hektor klinoptilolitleri kullanılarak nükleer atık sulardan Sr ve Cs iyonlarının etkin ayrımı gerçekleştirilmiştir (Riberio 1984). 1970'te  $NH_4^+$ , 1975 yılında ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalarla devam eden uygulamalar, son yıllarda U.S Bureau of Mines'm maden ve metalurjik tesis sularından ağır metal katyonlarının arıtımı için geliştirilen Bio-Fix yöntemine alternatif

olarak klinoptilolit kolon kullanımını getirmesi, U.S ve Meksika devlet Üniversitelerinde benzer araştırma çalışmaları ile güncelliğini korumaktadır (Eyde 1994)

Bu çalışmada daha önce yapılan jeolejik araştırmalarla; Beseme 1976, Özpeker 1978 (I T U 1989) zengin klinoptilolit rezervine sahip olduğu saptanan Bigadiç bölgesi zeolitlerinin ağır metal iyonları;  $Pb^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Cd^{++}$  ve  $Hg^{++}$  ile iyon değişim potansiyelleri incelenmiştir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 2.1 Malzeme

Deneylerde Bigadiç bölgesi üst tuf birimine ait stok sahasının farklı yerlerinden alınarak karıştırılmış klinoptilolitce zengin tüfler kullanılmıştır. Örnek kompozisyonunun belirlenmesi için, temsili olarak ayrılan numunelerin optik mikroskop, X ışını, ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Makroskopik olarak gri, kirlili gri ve kirlili bej renkli hiç bir bileşeni gözlenememekle birlikte bazı örneklerde yeşil, kirlili san pümü ve siyah mika tanelerinin belirlenebildiği tuf görünümüne sahip malzemenin x ışınları difraksiyonu ile belirlenen kompozisyonu; %87 klinoptilolit, %11 feldispat ve %2 kuvars şeklindedir. Hazırlanan ince kesitlerden Jeol görüntü analizörü kullanılarak klinoptilolit tane boyu, İncelemeye alman 1311 kristal tanesi için ortalama 0.1 mm olarak saptanmıştır (Kurama 1994).

Çalışılan örneğe ait kimyasal analiz değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Bu sonuçlar, örneğin  $Ca^{++}$  ve  $K^+$  miktarı açısından zenginliği nedeniyle Ca-klinoptilolit olduğunu göstermektedir.

Çizelge 1. Bigadiç Klinoptilolitinin Kimyasal Analizi

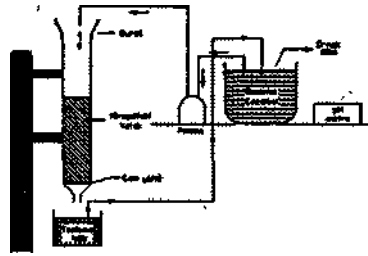
	%
SiO <sub>2</sub>	64.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.35
TiO <sub>2</sub>	0.12
CaO	3.61
Na <sup>+</sup>	0.445
K <sup>+</sup>	3.61
H <sub>2</sub> O	5.67

Deneyisel çalışmalarda kullanılacak örnekler iyon değişim işlemi öncesi kırma işlemine tabi tutulmuş ve iyon değiştirici malzemelerin "genel kullanım boyutları olan 0.850-2.00 mm, 0.60-0.850 mm ve 0.42-0.60 mm boyut guruplarına sınıflandırılmıştır Sınıflandırma dışında fiziksel ve kimyasal aktivasyonda klinoptilolit iyon değişim kapasitesi üzerinde etkilidir (Kliver ve Semmens 1980). Bu nedenle daha yüksek kapasitenin elde edilebilmesi için bütün "örnekler iyon değişim işlemleri öncesi NaCl çözeltisi kullanılarak Na formuna dönüştürülmüştür. Dönüştürme işlemi sonrası klinoptilolit yatak, distile su ile yıkanmış ve etüvde 100 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

### 2.2 Cihazlar ve Hesaplama Yöntemi

Ön işlem, iyon değişimi ve rejenerasyon çalışmaları Şekil 1'de görülen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

İyon değişim testlerinde atık su olarak kullanılan sentetik çözeltiler distile su (kapalı devre) veya çeşme suyu (açık devre) içerisine  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$  ve  $Hg(NO_3)_2$  eklenerek hazırlan-



Kolon Yüksekliği	: 56.65 mm
Kolo Çapı	: 10.60 mm
Yatak Yüksekliği	: 33.99 mm
Yatak Hacmi	: 30 ml

Şekil 1. Deney Düzenegi.

mıştır. Analiz için periyodik olarak ayrılan örnekler, PF9100 Phillips atomik absorpsiyon spektrometrisinde ve Jenway PFP7 fotometresinde TS266 standartlarma uygun olarak analiz edilmiştir.

### 2.3 İyon Değişim Deneyleleri

Ön işlem, iyon değişimi ve rejenerasyon işlemleri için operasyon performansını etkileyen; parçacık boyutu, pH, akış hızı, işlem süresi ve besleme çözeltisi konsantrasyonu faktörlerinin değişim kapasitesi üzerindeki etkisinin incelendiği test çalışmaları Şekil 1'de verilen cam kolon içerisinde incelenmiştir. Kolon içerisinde cam yünü ile desteklenen klinoptilolit yatak ile sentetik çözelti arasındaki temas, ayarlanabilir çıkış debisine sahip Peristaltik pompa ile 1 lt'lik besleme kabından alınan çözeltinin kolon üst kısmından aşağıya doğru verilmesi ile sağlanmıştır. Değişim işlemi toplama kabında toplanan çıkış çözeltisinin tekrar besleme kabına verilmesi ile gerçekleştirilmiş, (kapalı devre) ve 8 saatlik işlem süresi boyunca her 1/2 saatte 5 ml çıkış çözeltisi analiz için ayrılmıştır. Kırınım eğrisi (breakthrough)'nin elde edilmesine yönelik sürekli testler ise çıkış konsantrasyonunun

giriş konsantrasyonu ile aynı olduğu değere ulaşılan kadar devam ettirilmiştir (açık devre). İyon değişim işlemi sonrası her iki test yönteminde de klinoptilolit yatak temiz su ile yıkanmış ve sonra benzer yöntemle NaCl çözeltisi ile rejener edilmiştir.

## 3. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME

### 3.1 Ön İşlem

NaCl çözeltisi ile yapılan ön işlem testleri için en iyi operasyon koşulları;

Akış hızı	: 6 ml/dak.
NaCl konsantrasyonu	: 30 g/lt
NaCl hacmi	: 42 BV*
pH	: 7.5

şeklinde tespit edilmiştir (Kurama 1994).

### 3.2 İyon Değişim Kapasitesini Etkileyen Faktörler

Bu bölümde parçacık boyutu, pH, ve akış hızının etkileri incelenmiştir. Farklı boyut grupları; 0.850-2.00, 0.60-0.850 ve 0.425-0.60 mm ile yapılan testler sonrası; parçacık boyutu ufaldıkça çözelti ile kontak için daha büyük yüzey alanlarının varlığı nedeniyle değişim oranının arttığı belirlenmiş isede 0.425-

0.600 mm boyut grubunun kullanımında düşük akış hızları (önişlem, rejenerasyon) için kolon tıkanması meydana geldiğinden işlem sonu aynı değerlerin elde edildiği 0.60-0.850 mm boyutu optimum boyut grubu olarak seçilmiştir. Akış hızı ve pH değişimlerinin test edildiği diğer deneyler sırası ile 6, 9 ve 12 ml/dak. ve pH 4.5, 5,5 ve 6,5'te yapılmıştır (Kurama 1994). Bu deneyler sonrası en iyi test koşulları aşağıdaki şekilde belirlenmiştir.

Akış hızı	: 9 ml / dak
Parçacık boyutu	: 0.6 - 0.850 mm
Yatak hacmi	: 30 ml
pH	: 4.5

Yukarıda verilen faktörler dışında besleme çözeltisi konsantrasyonunda iyon değişim dengesi üzerinde etkilidir (Mclaren' ve Farguar 1973). Artan besleme çözeltisi konsantrasyonu ve iyon türüne bağlı olarak değişen seçicilik, kapasitenin artmasına neden olur. Bu çalışmada  $Pb^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Cd^{++}$  ve  $Hg^{++}$  iyonları için seçilen besleme çözeltisi konsantrasyonları Çizelge 2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonları

Kation	Başlangıç Çözeltisi Konsantrasyonu (mg/l)					
			500	1500	3000	4500
$Pb^{++}$			500	1500	3000	4500
$Cd^{++}$		300	500	800	1600	2500
$Cu^{++}$		300	600	900	1500	2500
$Hg^{++}$	300	600	900	1500	2500	3000

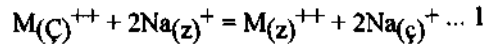
Farklı besleme çözeltisi konsantrasyonlarında değişim işlemi sonrası her bir metal iyonu için, klinoptilolit faz içersine yerdeğiştiren metal iyonu miktarının ( $q_0$ ) zamana (t) karşı

değişimi Şekil 2'de verilmiştir. Denge eğrileri incelendiğinde; ilk 4 saat içerisinde yaklaşık %70 denge kapasitesine erişildiği görülmektedir.

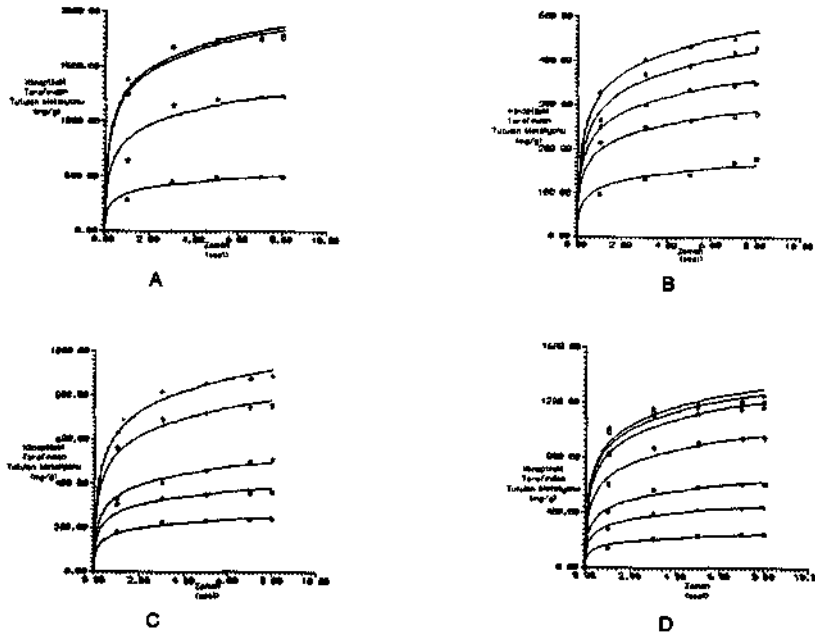
Artan besleme çözeltisi konsantrasyonları ile klinoptilolit değişim kapasitesi de artmaktadır. Artış miktarı, nispeten düşük konsantrasyonlar için oldukça yüksek değerlere ulaşırken, yüksek konsantrasyonlar için giderek azalmakta ve belirli bir konsantrasyon değerinde sabit kalmaktadır (Şekil 3)

### 3.3 İyon Değişim Dengesi

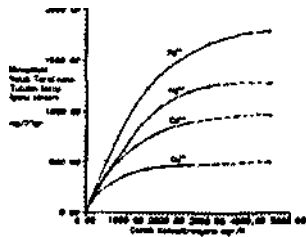
Ön işlemde geçirilmiş klinoptilolit ile çözeltideki metal iyonu arasındaki yer değişim reaksiyonu;



şeklinde yazılabilir (Tchobanoğlous 1982). Burada (ç) ve (z) sırasıyla çözelti ve zeolit fazı göstermektedir. Değişim dengesi iyon değişimcinin seçiciliğinin sonucudur ve bu seçiciliğe bağlı olarak farklı çözelti konsantrasyonlarına karşı klinoptilolit faz içersindeki denge değerlerini gösteren iyon değişim izotermi ile karakterize edilir (Dyer ve diğerleri 1981).  $Pb^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Hg^{++}$  iyonları için 25°C sabit sıcaklıkta elde edilen izotermi şekil 4'te verilmiştir. İzotermi değişim işlemi sonrası klinoptilolit faz içersindeki eşdeğer metal iyonu miktarı; Az (mol/kg) nın çözelti içersindeki eşdeğer miktar; Aç (mol/dm<sup>3</sup>) karşı çizilmesi ile elde edilmiştir. Az ve Aç değerleri artan besleme çözeltisi konsantrasyonları ile yapılan denge çalışması deneylerinde elde edilen konsantrasyon değerleri kullanılarak hesaplanmıştır (Kurama 1994).



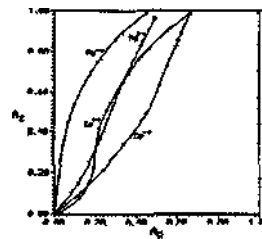
Şekil 2. Başlangıç Konsantrasyonuna Bağlı olarak Denge Sonrası Klinoptilolit Faz İçerisindeki Metal İyonu Miktarları; Pb~ (A), Cu~ (B), Cd~ (C), Hg~ (D)



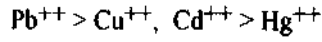
Şekil 3. Farklı Metal İyonları İçin Değişim Miktarının Besleme Çözeltisi Konsantrasyonuna Göre Değişimi.

$Na^+/Pb^{2+}$  sisteminde, değişim izotermi pozitif bir eğim göstermektedir. Bu, klinoptilolit faza giren iyon için yüksek seçicilik olarak tariflenir.  $Na^+/Cu^{2+}$  ve  $Na^+/Cd^{2+}$  sistemleri için izotermier iyon eleme etkisi nedeniyle "S"

şeklinde bir eğimle birbirlerine çok yakın değerler verirken  $Na^+/Hg^{2+}$  için ayırma etkinliği diğer metal iyonlarına oranla daha düşük değerdedir. Uygulanan deney sistemi için klinoptilolit metal iyonlarına karşı gösterdiği seçicilik;

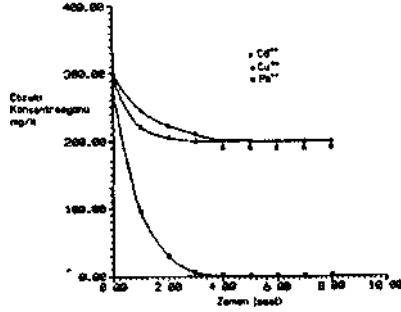


Şekil 4.  $Na^+/Pb^{2+}$ ,  $Na^+/Cu^{2+}$ ,  $Na^+/Cd^{2+}$  ve  $Na^+/Hg^{2+}$  İçin Elde Edilen Yerdeğişim İzotermier



şeklinde belirlenmiştir.

Bu sonuç 300 mg/lt'lik başlangıç konsantrasyonuna sahip  $Pb^{++}$ ,  $Cu^{++}$  ve  $Cd^{++}$  iyonlarından oluşan besleme çözeltisi ile yapılan çalışma ile de uyum göstermektedir (Şekil 5)



Şekil 5. 300 mg/lt Başlangıç Konsantrasyonuna Sahip  $Pb^{++}$ ,  $Cu^{++}$  ve  $Cd^{++}$  İyonlarından Oluşan Besleme Çözeltisi İçin Klinoptilolit Seçimliliği

### 3.4 İyon Değişim Kapasitesi

Kapalı devre sistemi içinde gerçekleştirilen laboratuvar deneyleri sonrası,  $Pb^{++}$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Hg^{++}$  metal iyonlanm, artan besleme çözeltisi konsantrasyonları için denge durumunda birim klinoptilolit tarafından tutulan metal iyonu miktarının (x/m) denge derişimlerine ( $C_e$ ) karşı çizilmesi ile elde edilen grafiklerin Langmuir tipine uydukları gözlenmiştir (Treybal 1981). Bu nedenle iyon değişim kapasiteleri Langmuir eşitliği kullanarak hesaplanmıştır. Langmuir eşitliği;

$$C/(X/m) = 1/ab + 1/(aC_e) \dots\dots\dots 2$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

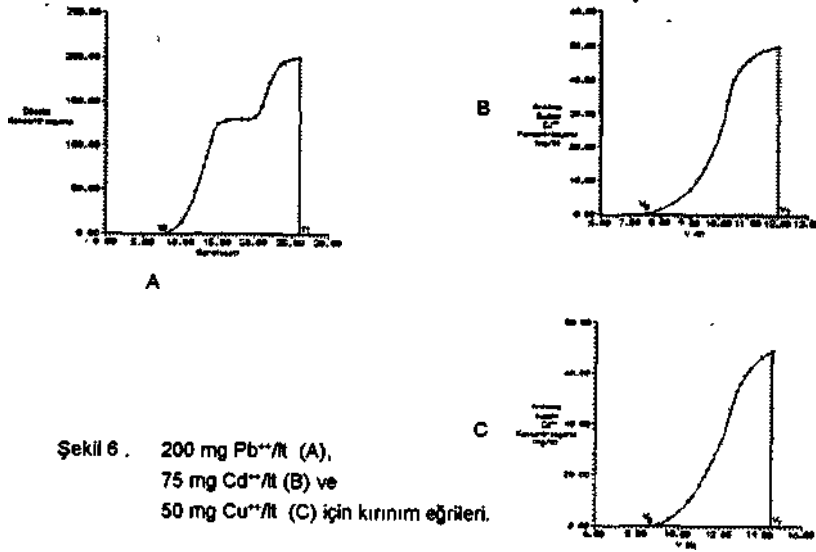
- C : Başlangıç Çözelti konsantrasyonu  
 X/M : Yerdeğiştiren iyonun klinoptilolit içindeki birim ağırlığı  
 $C_e$  : Değişim işlemi sonrası çözeltide kalan metal iyonu denge konsantrasyonu.  
 a,b : Langmuir katsayılarıdır

Langmuir doğrularının elde edilmesi ve bu doğrular kullanarak a ve b değerlerinin bulunmasından sonra seçilen metal iyonları için klinoptilolit iyon değişim kapasitesi hesaplanmıştır (Kurama 1994). İyon değişim kapasitesinin hesaplanması için bir diğer yöntemde Kırınım (Breakthrough) eğrilerinin kullanılmasıdır (Treybal 1981). 200 mg  $Pb^{++}$ /lt, 75 mg  $Cd^{++}$ /lt ve 50 mg  $Cu^{++}$ /lt başlangıç konsantrasyonları için açık devre içinde elde edilen Kırınım eğrileri Şekil 6 'de görülmektedir.

Langmuir ve kırınım eğrisinin sol tarafında kalan alanın integre edilmesi ile hesaplanan değişim kapasiteleri Çizelge 3'te özetlenmiştir. İki farklı yöntem kullanılarak üç iyon için elde edilen sonuçlar birbirlerine oldukça yalıdır.

Çizelge 3. Klinoptilolit İyon Değişim Kapasitesi

Katyon	Yerdeğiştirme Kapasitesi (meg/g)	
	Langmuir	Breakthrough Eğrisi
$Pb^{++}$	0.7540	0.7511
$Cd^{++}$	0.6986	0.6957
$Cu^{++}$	0.6980	0.6828
$Hg^{++}$	0.5530	-



### 3.5 SEM-EDAX Sonuçları

İyon değişim dengesine ulaşıldığı kabul edilen başlangıç konsantrasyonları için değişim dengesi sonrası temiz su ile yıkanarak kurutulan yatak malzemesi (klineptilolit), iyon değişim işlemi sonrasında yapı değişimlerinin belirlenmesi için Amray 1830J, EDAX taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir. Klineptilolit faz içerisinde yer alan Na<sup>+</sup> ve diğer metal iyonlarına ait fotoğraflarda ağır metal iyonları kolaylıkla ayırt edilebilmektedir (Kurama, 1994)

### 3.6 Rejenerasyon Çalışmaları

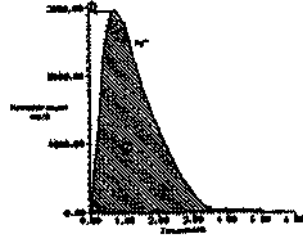
Bu bölümde iyon değişim işlemi sonrası metal iyonları ile yüklenen klineptilolit yatağın bir somaki iyon değişim işlemi için yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. Rejenerasyon testleri NaCl çözeltisi (42BV) nin 6ml/dak akış hızı ve pH 4.5'ta aşağı akışlı sistem içerisinde kolon boyunca yatak ile

teması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Na<sup>+</sup> iyonları ile metal iyonlarının yerdeğişimi çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Ancak rejenerasyon işlemin başlangıcında oldukça hızlı şekilde gelişen değişim işleminin, zeolit faz içerisinde kalan bütün metal iyonlarını kapsaması için büyük hacimlerde rejeneranta ihtiyaç duyulmaktadır.

Rejenerasyon eğrisinin altında kalan alanların nümerik olarak hesaplanarak yer değiştiren metal iyonu miktarının zeolit faz içerisinde yer alan toplam iyon miktarına oram olarak tariflenen rejenerasyon verimliliği (Blachard ve diğerleri 1984), her bir metal iyonu için sırasıyla Pb<sup>++</sup>; %98.58, Cd<sup>++</sup>; %98.59 ve Hg<sup>\*\*</sup>; %98.48 olarak hesaplanmıştır (Şekil 7).

## 4. SONUÇLAR

1- İyon değişim işlemi öncesi NaCl (42BV) çözeltisi ile ön işlem, klineptilolit iyon değişim kapasitesini arttırmaktadır



Şekil 7. Rejenerasyon Eğrisi

- 2- Başlangıç çözeltisi konsantrasyonu, klinoptilolit iyon değişim kapasitesi üzerinde oldukça önemli etkiye sahiptir.
- 3- Değişim dengesine erişilmesi için gerekli olan zaman başlangıç çözelti konsantrasyonu değişimlerinden çok az etkilenmektedir. Farklı konsantrasyon değerleri ile yapılan deneylerde, değişim kapasitesinin yaklaşık %70'inin ilk 4 saat içinde elde edildiği görülmüştür.
- 4-  $Pb^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Cd^{+2}$  ve  $Hg^{++}$  iyonları ile çalışılan bu çalışmada, klinoptilolit  $Pb^{+2}$  iyonları için yüksek seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. Değişim izotermeleri dikkate alındığında değişim seçiciliği;  $Pb^{++} > Cu^{++} > Cd^{+2} > Hg^{++}$  şeklinde bir azalış göstermektedir.
- 5- Sürekli işlem test çalışmaları soması rejenerasyon işleminin etkinliği;  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{++}$  ve  $Cd^{+2}$  iyonları için sırasıyla %98.58, %98.48, %98.59 olarak hesaplanmıştır.

Laboratuvar çalışmaları ile elde edilen ayırım parametreleri, klinoptilolit kullanılarak yapılacak ayırım işleminin pilot tesis ölçeğinde kullanım için uygun olacağını göster-

mektedir. Kurulacak böyle bir tesis, gerek Bigadiç bölgesindeki büyük potansiyel kaynağın değerlendirilmesi, gerekse de düşük işlem maliyeti ile daha sağlıklı bir çevre için uygun bir yaklaşım olacaktır.

## 5. KAYNAKLAR

- Breck, W. D. 1984. Zeolites Molecular Sieves (New York, NY; Wiley) 500-525.
- Blanchard, G., Maunay M. and Martin, G 1984. "Removal of Heavy Metals From Waters by Means of Naturel Zeolites" Water Res. 18, 1501-1507.
- Dyer, A., Eamy, H. and Towsend, R.P. 1981 "The Plotting and Interpretation of Ion-Exchange Isotherms in Zeolites Systems", Separation Science and Technology, 16, 173-183.
- Eyde, H.T. 1992. "Zeolites", Mining Engineering, (J), 492.
- Helferich, F. 1964. Ion Exchange (London, McGraw-Hill Co.), 236-250.
- İ.T.Ü. 1989. Uyg-Ar., Bigadiç Tülü Ovası Zeolitlerinin Teknolojik Özelliklerinin Araştırılması (İ.T.Ü)
- Klieve, J.R. and Semmens, M.J. 1980. "An Evolution of Pretreated Naturel Zeolite For Ammonium Removal", Water



- Research, 14, 161-168.
- Kurama, H. 1994. "Doğal zeolit (Klinoptilolit) İle Atık Sulardan Ağır Metal iyonlarının Uzaklaştırılması", (Ph.D. Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Türkiye).
- Kurama, H. ve Kaya, M. 1994. "Removal of Heavy Metals From Wastewater with Bigadiç Clinoptilolite", Treatment and Minimization of Heavy Metal-Containing Wastes, Las Vegas, USA.
- Maruyama, H F., Hannah, S.H. and Cohen, J.M. 1975. "Metal Removal by Physical and Chemical Process", J of WPCF, 47, 962-947.
- Mclaren, JR. and Farguhar, G J 1973 "Factors Affecting Ammonia Removal by Clinoptilolite", Ind. Minerals, 1, (A) 429-445
- Ribeno, F.R. 1984 Naturel Zeolites (NATO A.S Series)
- Tchobanoglous, G 1982 Waslewalcı Engineering, Treatment Disposal Reuse (New Delhi; Metcalf and Eddy Inc), 920-936.
- Treybal, ER 1981. Mass Transfer Operations (New York, McGraw-Hill Co), 191-200.

