



ΙΩΑΝΝΑ ΜΑΡΙΑ Α. ΠΑΤΣΑ και ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Δ. ΠΑΠΑΔΗΜΟΣ

ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2018





ΙΩΑΝΝΑ ΜΑΡΙΑ Α. ΠΑΤΣΑ και ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Δ. ΠΑΠΑΔΗΜΟΣ

Φοιτητές Τμήματος Γεωλογίας,

ΑΕΜ: 5033 (Πατσά) και 4186 (Παπαδήμος)

ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας

Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

2 / 7 / 2018

Επιβλέπων Καθηγητής

Καθηγητής Ανέστης Α. Φιλιππίδης

© Ιωάννα Μαρία Α. Πατσά και Βασίλειος Δ. Παπαδήμος, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2018.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ – Διπλωματική Εργασία.

© Ioanna Maria A. Patsa and Vasileios D. Papadimos, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, 2018.

All rights reserved.

PURIFICATION OF URBAN WASTEWATERS USING ZEOLITIC TUFF – *Bachelor Thesis.*

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται στους συγγραφείς.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τους συγγραφείς και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: Εικόνα 4. Διανγές νερό μετά την κατεργασία του αστικού υγρού απόβλητου με κροκιδωτικό, συσσωματικό και ζεολιθικό τόφφο. (Πυθμένας) Άοσμη και συνεκτική ζεο-λυματολόαση.

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

1. Πρόλογος	Σελ. 6
2. Περίληψη	7
3. Abstract	8
4. Εισαγωγή	9
5. Υλικά και μέθοδοι έρευνας	14
5.1. Ποιοτικά χαρακτηριστικά του ζεολιθικού τόφφου	14
5.2. Μέθοδοι έρευνας	15
6. Αποτελέσματα και Συζήτηση	18
7. Συμπεράσματα	20
8. Βιβλιογραφία	22-27

1. Πρόλογος

Η διπλωματική αυτή εργασία συντάχτηκε στα πλαίσια του προγράμματος σπουδών του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών (Σ.Θ.Ε.) του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.) και του υποχρεωτικού μαθήματος Η' εξαμήνου με κωδικό GGN 873Y «Διπλωματική Εργασία» 6 Διδακτικές Μονάδες και 16 Ευρωπαϊκές Μονάδες – E.C.T.S.

Η διπλωματική εργασία εξετάζει τη δυνατότητα καθαρισμού αστικών υγρών αποβλήτων και την παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μας, για την υπομονή, την στήριξη και για όλα όσο μας πρόσφεραν αυτά τα χρόνια.

Επίσης, ευχαριστούμε τον κ. Ανέστη Φιλιππίδη, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας (Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ.), για την στήριξή του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μας εργασίας.

Θεσσαλονίκη 2 / 7 / 2018.

Ιωάννα Μαρία Α. Πατσά (5033)

Βασίλειος Δ. Παπαδήμος (4186)

2. Περίληψη

Η κατεργασία αστικών υγρών αποβλήτων αρχικού pH 8,7, με τη χρήση Ζεολιθικού Τόφφου Πολύ Υψηκής Ποιότητας (ΖΤΠΥΠ), έδωσε διαυγές και απαλλαγμένο από οσμές νερό, με βελτιωμένα τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά, 13% για το pH, 25% για την περιεκτικότητα του Zn, 33% για την περιεκτικότητα του Fe, 97% για το χρώμα και αιωρούμενα στερεά, και 100% για την περιεκτικότητα του Cr. Συγκρίνοντας τις δύο κατεργασίες μεταξύ τους, αυτή με κροκιδωτικά και αυτή με ΖΤΠΥΠ, η χρήση του ΖΤΠΥΠ βελτιώνει επιπρόσθετα των καθαρισμό των αστικών υγρών αποβλήτων, κατά 2% τα αιωρούμενα στερεά, κατά 5% το pH, κατά 24% την περιεκτικότητα του Zn, κατά 33% την περιεκτικότητα του Fe, και κατά 37% την περιεκτικότητα του Cr. Η κατεργασία με την προσθήκη ΖΤΠΥΠ, έδωσε ως ίζημα, άοσμη και συνεκτική ζεο-λυματολάσπη, η οποία είναι κατάλληλη για ασφαλή απόθεση στο περιβάλλον, αλλά και για εδαφοβελτιωτικό.

Patsa I.M.A. and Papadimos V.D. 2018. Purification of urban wastewaters using zeolitic tuff. Bachelor Thesis, Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, Greece.

3. Abstract

The treatment of urban wastewater with initial pH 8.7, using Zeolitic Tuff of Very High Quality (ZTVHQ), resulted to clear and odorless water, with improved quality characteristics, 13% for the pH, 25% for the Zn content, 33% for the Fe content, 97% for the color and the suspended particles, and 100% for the Cr content. Comparing the two treatments with each other, that with coagulants and that with ZTVHQ, the use of ZTVHQ additionally improves the purification of urban wastewaters, by 2% for the suspended particles, by 5% for the pH, by 24% for the Zn content, by 33% for the Fe content, and by 37% for the Cr content. The treatment with the addition of ZTVHQ, gave as a sediment, odorless and cohesive zeo-sewagesludge, which is suitable for safe deposition in the environment, as well as for the reclamation of agricultural soils.

4. Εισαγωγή

Ο εμπορικός όρος "φυσικός ζεόλιθος" χαρακτηρίζει το πέτρωμα που περιέχει ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων (περισσότερα από 65 είδη). Τα ζεολιθικά πετρώματα εκτός από ζεόλιθο/ους περιέχουν συνήθως μαρμαρυγίες, αργιλικά ορυκτά, χαλαζία, χριστοβαλίτη, και αστρίους (e.g., Sand & Mumpton 1978, Tsitsishvili et al. 1992, Filippidis 1993, 2010, 2016, Colella & Mumpton 2000, Φιλιππίδης 2007, 2015).

Στην Ελλάδα έχουν εντοπιστεί έξι (6) τύποι φυσικών ζεόλιθων (ANA, CHA, HEU, LAU, MOR και STI) απαντούν σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας (Σαντορίνη, Μήλο, Πολύαιγο, Κίμωλο, Σάμο, Σαμοθράκη, Ροδόπη και Έβρο). Τέσσερις(4) τύποι (ANA, HEU, MOR και STI) απαντούν σε περισσότερες από 32 διαφορετικές περιοχές της Θράκης (ΠΕ Έβρου και ΠΕ Ροδόπης). Γύρω από τα χωριά Πετρωτά και Πεντάλοφος της ΠΕ Έβρου, απαντούν ζεολιθοφόροι σχηματισμοί σε 15 θέσεις με την περιεκτικότητα σε ζεόλιθο να κυμαίνεται κατά μέσο όρο από 45% έως 89% (e.g., Kirov et al. 1990, Filippidis 1993, Tsirambides et al. 1993, Koutles et al. 1995, Φιλιππίδης κ.α., 1997, Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Kassoli-Fournaraki et al. 2000, Barbieri et al. 2001, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Kantiranis et al. 2004, 2006, 2011, Βογιατζής 2009, Tsirambides & Filippidis 2012, Vogiatzis et al. 2012, Filippidis et al. 2016a). Σε συγκεκριμένα στρώματα στη θέση Ντρίστα ρέμα των Πετρωτών Έβρου (δέσμευση της GEO-VET N. Αλεξανδρίδης & Σια Ο.Ε.), εντοπίστηκε πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικός τόφφος, αποκαλούμενος ΕΛΦΥΖΕ: Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος (e.g., Φιλιππίδης 2005, 2007, 2009, Φιλιππίδης κ.α., 2006, 2007, 2011α,β, 2012, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis et al. 2007, 2015a,b, 2016, Filippidis 2013, 2016).

Κοίτασμα ζεολιθικού πετρώματος, είναι ένα πέτρωμα το οποίο περιέχει υψηλές ποσότητες ενός ή περισσότερων από τα πολλά (>65) είδη των ζεόλιθων. Ένας τέτοιος ζεόλιθος με πολυάριθμες εφαρμογές είναι ο ζεόλιθος τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) που παρουσιάζεται στο πέτρωμα με πινακοειδείς κρυστάλλους και περιέχει μικρο/νανο-πόρους (Filippidis et al. 2015a,b).

Ο Κλινοπτιλόλιθος περιέχει μικρο/νάνο-πόρους σε πλέγμα 10-μελών και 8-μελών δακτυλίων, διαστάσεων 7,5x3,1 Å, 4,6x3,6 Å και 4,7x2,8 Å (Gottardi & Galli 1985, Baerlocher et al. 2001, Kantiranis et al. 2011, Mitchell et al. 2012, Φιλιππίδης 2015). Ο χημικός τύπος του

Κλινοπτιλόλιθου είναι $\text{Ca}_{1.5}\text{K}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{6.2}\text{Si}_{29.8}\text{O}_{72}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Για όλες τις χρήσεις η περιεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου σε ζεολιθικό τόφφο πρέπει να είναι ≥ 80 wt.% (Φιλιππίδης 2015, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016)

Τα ζεολιθικά πετρώματα υψηλής και πολύ υψηλής ποιότητας παρουσιάζουν αξιοσημείωτη ικανότητα να απομακρύνουν ανόργανα, οργανικά, οργανομεταλλικά, αέρια, μέταλλα και ραδιονουκλίδια από τα υδατικά διαλύματά τους. Η προσρόφηση των διαφόρων ειδών από τα διαλύματά τους, στους μικρο/νάνο-πόρους του ζεόλιθου καθώς και στους μέσο- και μακρο-πόρους των ζεολιθικών πετρωμάτων, μπορεί να αποδοθεί σε διεργασίες απορρόφησης (κυρίως ανταλλαγής ιόντων), προσρόφησης και επιφανειακής επικάθισης. Η απορρόφηση των αέριων φάσεων έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του αέρα με οξυγόνο και την αξιοσημείωτη μείωση της δυσοσμίας. Επίσης, παρουσιάζουν την ικανότητα να μεταβάλλουν το pH των όξινων και βασικών υδάτων, ενεργώντας είτε ως δέκτης πρωτονίων είτε ως δότης, παρουσιάζοντας έτσι έναν αμφοτερικό χαρακτήρα (Filippidis et al. 2012).

Η μεγάλη πλειοψηφία των ζεολιθικών τόφφων, περιέχουν ένα ή περισσότερα είδη ινωδών ζεολίθων και ορυκτών του SiO_2 , όπως χαλαζία, χριστοβαλίτη και τριδυμίτη (Φιλιππίδης 2007, Kantiranis et al. 2004, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015). Ιδιαίτερα αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως οι ινώδεις ζεόλιθοι (εριονίτης, μορντενίτης, κλπ), καθώς και τα ορυκτά του SiO_2 (χαλαζίας, χριστοβαλίτης, τριδυμίτης), είναι επιβλαβή στην υγεία όλων των ζωικών ειδών καθώς είναι τοξικά, καρκινογόνα και ιδιαίτερα παθογόνα (Davis 1993, Driscoll 1993, Ross et al. 1993). Μόνο ο κλινοπτιλόλιθος ιζηματογενούς προέλευσης (ζεολιθικός τόφφος τύπου-HEU) με ≥ 80 wt.% κλινοπτιλόλιθο, ≤ 20 wt.% αργιλικά ορυκτά, χωρίς ίνες και χαλαζία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετη ύλη σε ζωοτροφές και ως συμπλήρωμα διατροφής (Κανονισμός ΕΕ 651/2013). Το μέγιστο όριο επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων (ΜΕΣ) των ιχνοστοιχείων στο έδαφος, καθορίζεται ως οριακή τιμή για τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο έδαφος και συγκεκριμένοι μέθοδοι και περιορισμοί ισχύουν για την χρησιμοποίηση στη γεωργία της ιλύος που προέρχεται από επεξεργασία οικιακών και αστικών λυμάτων (Οδηγία ΕΕ 86/278/ΕΟΚ/1986, Υπουργική Απόφαση 80568/4225/1991).

Η βιοδιαθεσιμότητα και εκπλυσιμότητα των επικίνδυνων-επιβλαβών μετάλλων, ιχνοστοιχείων και χημικών ενώσεων του ζεολιθικού τόφφου, πρέπει να είναι μηδενική ή πολύ χαμηλή. Τα μέταλλα και ιχνοστοιχεία θα πρέπει να βρίσκονται εντός της κρυσταλλικής δομής του ζεόλιθου (απορρόφηση) και όχι στην επιφάνεια των κρυστάλλων του ζεόλιθου

(προσρόφηση, επιφανειακή επικάθιση), δηλαδή προσροφημένα στους μέσο- και μακροπόρους του ζεολιθικού τόφφου. Ο πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικός τόφφος, επιλεκτικά δεσμεύει και καθηλώνει τα επικίνδυνα-επιβλαβή μέταλλα-ιχνοστοιχεία με ισχυρούς χημικούς δεσμούς και δεν τα επιτρέπει να μεταφερθούν π.χ. στα φυτά, ενώ τα ωφέλιμα χημικά στοιχεία είναι στη διάθεση του φυτού, διότι αυτά επιλεκτικά δεσμεύονται με χαλαρούς χημικούς δεσμούς στους μέσο- και μακροπόρους του ζεολιθικού τόφφου. Ακόμη και αν ο ζεολιθικός τόφφος πληροί όλες τις παραπάνω ορυκτολογικές, χημικές, μορφολογικές και ραδιολογικές προδιαγραφές, ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται για όσους παίρνουν φάρμακα, επειδή ο ζεολιθικός τόφφος ως ένα υλικό με υψηλή δεσμευτική ικανότητα, μπορεί να δεσμεύσει, να αδρανοποιήσει και να απομακρύνει το ευεργετικό φάρμακο από το ανθρώπινο οργανισμό, με επακόλουθη τη βλάβη (Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016).

Ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος (ΕΛΦΥΖΕ) (συγκεκριμένα στρώματα ζεολιθικού τόφφου από τη θέση Ντρίστα ρέμα του χωριού Πετρωτά Έβρου), παρουσιάζει αξιοσημείωτα υψηλή ικανότητα ανταλλαγής ιόντων και ρυθμίζει προς το ουδέτερο pH των υδάτων. Συγκεκριμένα, περιέχει 86-89 wt.% ζεόλιθο τύπου-HEU και η χρήση του ενδείκνυται στη διαχείριση αστικών λυμάτων και υγρών αποβλήτων βαφείου, στην εξοικονόμηση του νερού άρδευσης και στη προστασία της ποιότητας των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Η εφαρμογή του ΕΛΦΥΖΕ σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα της Θεσσαλονίκης έδωσε διαυγές νερό, ελεύθερο από οσμές και ως ίζημα, άοσμη και συνεκτική ζεολάσπη, η οποία θεωρείται κατάλληλη για ασφαλή απόθεση με ιδιαίτερα βελτιωμένες τις ποιοτικές παραμέτρους. Ο ΕΛΦΥΖΕ έχει ερευνηθεί και έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για τον καθαρισμό αστικών λυμάτων, υγρών αποβλήτων βαφείων και βυρσοδεψείων, καθώς και την παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης και ζεο-λάσπης (Filippidis 2008, 2010, Filippidis et al. 2008a,b, 2009, Φιλιππίδης 2009, Φιλιππίδης κ.α. 2008α,β, 2011β). Στον καθαρισμό αστικών λυμάτων με ΕΛΦΥΖΕ, αρχικά χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική μελέτη δείγμα μόνο με κροκιδωτικά και στην συνέχεια δείγμα με μείγμα κροκιδωτικών και ΕΛΦΥΖΕ. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η αποκατάσταση αστικών λυμάτων με pH 8.7 είχε καλύτερα αποτελέσματα όταν αυτή είχε επεξεργαστεί με το μείγμα κροκιδωτικών και ΕΛΦΥΖΕ καθώς το νερό που παραγόταν ήταν καθαρό με pH 7.1, με την απουσία μυρωδιών και με σαφώς βελτιωμένα χαρακτηριστικά. Αναλυτικότερα οι τιμές του Cr και του NO₃ παρουσιάζουν σημαντικές βελτιώσεις ενώ οι τιμές του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και του pH παρουσιάζουν βελτιωμένες τιμές αλλά σε μικρότερο βαθμό. Οι τελικές τιμές των στοιχείων βρίσκονται μέσα στα επιθυμητά όρια έτσι ώστε το νερό να

χαρακτηριστεί κατάλληλο για άρδευση και απόθεση σε φυσικό αποδέκτη (Filippidis et al. 2015a,b).

Η προσθήκη ζεολιθικού τόφφου και κροκιδωτικών έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός ιζήματος, της άοσμης και συνεκτικής αστικής ζεο-λυματολάσπης. Η έκπλυση της λυματολάσπης (παραγόμενη χρησιμοποιώντας μόνο κροκιδωτικά) αγγίζει τιμές ως και το 100% ενώ η ζεο-λυματολάσπη (παραγόμενη από συνδυασμό κροκιδωτικών και ζεολιθικού τόφφου) έχει σημαντικά χαμηλότερες τιμές της τάξεως του 19% και μπορεί να απορριφθεί με ασφάλεια στο περιβάλλον (Filippidis et al. 2015a).

Η άοσμη και συνεκτική ζεο-λυματολάσπη, που παράγεται από την κατεργασία των αστικών λυμάτων ή από την ανάμειξη του ζεολιθικού πετρώματος με τη λυματολάσπη βιολογικής μονάδας, είναι κατάλληλη για ασφαλή απόθεση, αλλά και για εδαφοβελτιωτικό στις γεωργικές καλλιέργειες, βελτιώνοντας έτσι την παραγωγή και την ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων, μειώνοντας τη χρήση λιπασμάτων και του νερού άρδευσης, αποτρέποντας την έκπλυση επιβλαβών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον, καθώς και προστατεύοντας την ποιότητα των επιφανειακών και υπογείων υδάτων (Filippidis et. al. 2008a,b).

Η άοσμη και συνεκτική ζεο-λάσπη, που παράγεται από την κατεργασία των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων ή από την ανάμειξη του ζεολιθικού πετρώματος με τη λάσπη βιομηχανικών μονάδων, είναι κατάλληλη για ασφαλή απόρριψη, αφού η καθήλωση των επικίνδυνων συστατικών στους μικρο/νάνο-πόρους του ζεόλιθου και στους μέσο- μάκρο-πόρους του ζεολιθικού πετρώματος, αποτρέπει την έκπλυσή τους και έτσι προστατεύεται η ποιότητα των εδαφών αλλά και των επιφανειακών και υπογείων υδάτων (Filippidis et al. 2016b).

Η ορυκτολογική και η χημική του σύσταση, καθώς και οι φυσικοχημικές του ιδιότητες καθιστούν τον ΕΛΦΥΖΕ κατάλληλο υλικό για βελτίωση της παραγωγής και της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων σε πολυάριθμες περιβαλλοντικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές και βιομηχανικές εφαρμογές, όπως: Ζωοτροφές, βελτιωτικό αγροτικών καλλιεργειών, βελτιωτικό όξινων και αλκαλικών εδαφών, υπόστρωμα θερμοκηπίων και ανθοκομικής, καθαρισμό αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, βελτίωση ποιότητας πόσιμου νερού, κατεργασία λυματολάσπης, αποσμητικό υλικό, ιχθυοκαλλιέργειες, καθαρισμός και ξήρανση αερίων, οξυγόνωση υδάτινων οικοσυστημάτων, τεχνητούς υγροβιότοπους και μονάδες

διαχείρισης υδάτων (e.g., Φιλίππιδης 2007, 2016, Filippidis 2010, 2016, Filippidis et al. 2010a,b, 2014, 2016b, Φιλίππιδης & Τσιραμπίδης 2015).

5. Υλικά και μέθοδοι έρευνας

5.1. Ποιοτικά χαρακτηριστικά του ζεολιθικού τόφφου

Ο Ζεολιθικός Τόφφος Πολύ Υψηλής Ποιότητας (ΖΤΠΥΠ) που χρησιμοποιήθηκε είναι ο ΕΛΦΥΖΕ. Ο ΖΤΠΥΠ περιέχει 86 wt% κλινοπτιλόλιθο, 4 wt% μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά, 4 wt% χαλαζία + 2 wt% χριστοβαλίτη και 4 wt% αστρίους (Πίνακας 1, Filippidis et al. 2015a).

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση του Ζεολιθικού Τόφφου Πολύ Υψηλής Ποιότητας (ΖΤΠΥΠ) (Filippidis et al. 2015a).			
Ορυκτά	Wt%	Ορυκτά	Wt%
Κλινοπτιλόλιθος	86	Μικρο-πορώδη ορυκτά	90
Μαρμαρυγίας + αργιλικά ορυκτά	4		
Χαλαζίας	4	Μη μικροπορώδη ορυκτά	10
Χριστοβαλίτης	2		
Άστριοι	4		
Σύνολο	100		100

Ο χημικός τύπος του κλινοπτιλόλιθου είναι $\text{Ca}_{1,8}\text{K}_{0,9}\text{Mg}_{0,6}\text{Na}_{0,5}\text{Al}_{6,4}\text{Si}_{29,6}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, η χημική του σύσταση είναι: 66,35 wt% SiO_2 , 11,71 wt% Al_2O_3 , 3,30 wt% CaO , 1,83 wt% K_2O , 1,20 wt% Fe_2O_3 tot, 1,07 wt% MgO , 0,76 wt% Na_2O (Πίνακας 2, Filippidis et al. 2015a). Η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων του ΖΤΠΥΠ είναι 187 meq/100g (Filippidis et al. 2015a).

Πίνακας 2. Χημική σύσταση του Ζεολιθικού Τόφφου Πολύ Υψηλής Ποιότητας (ΖΤΠΥΠ) (Filippidis et al. 2015a)			
Οξείδια	Wt%	Οξείδια	Wt%
SiO_2	66,35	CaO	3,30
TiO_2	0,18	Na_2O	0,76
Al_2O_3	11,71	K_2O	1,83
Fe_2O_3 tot	1,20	P_2O_5	0,02
MnO	0,03	Απώλεια πύρωσης	13,21
MgO	1,07	Σύνολο	99,67

Ο Ζεολιθικός Τόφφος Πολύ Υψηλής Ποιότητας (ΖΤΠΥΠ) έχει την ικανότητα να απομακρύνει από υδατικά τους διαλύματα, Pb σε ποσοστό 74%, Ag σε ποσοστό 79% και NO_3^- σε ποσοστό 57%. Ο ΖΤΠΥΠ έχει την ικανότητα δέσμησης βακτηρίων, αερίων, ανόργανων, οργανικών και οργανομεταλλικών ενώσεων, καθώς επίσης ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH των όξινων και αλκαλικών υδάτων (Φιλιππίδης 2005, 2007, 2015, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis 2008, 2010, Filippidis et al. 2010a,b, 2015a,b, 2016b).

5.2. Μέθοδοι έρευνας

Η ανάδευση του αστικού υγρού απόβλητου και του Ζεολιθικού Τόφφου Πολύ Υψηλής Ποιότητας (ΖΤΠΥΠ) κοκκομετρίας $< 0.5\text{mm}$ έγινε σε θερμοκρασία δωματίου. Σε 300 mL αστικού υγρού αποβλήτου (της πόλεως του Κιλκίς), προστέθηκαν 5 g ΖΤΠΥΠ, με συνεχή ανάδευση του μείγματος για 2 λεπτά στον μαγνητικό αναδευτήρα του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας. (Εικόνα 1).

Στη συνέχεια προστέθηκαν στο μείγμα κροκιδωτικά και πιο συγκεκριμένα, 0.1 mL polyaluminium chloride και 2mL cationic polyelectrolyte 2 o/oo (Εικόνα 2).

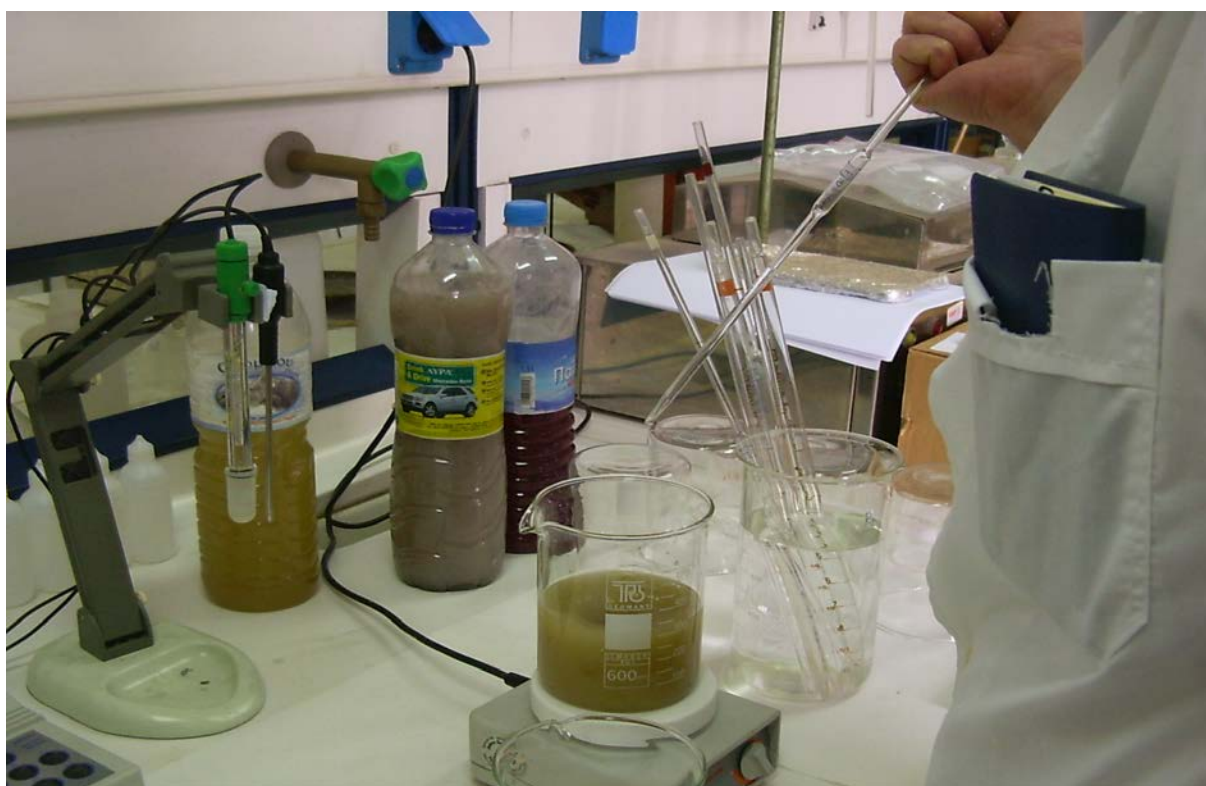
Μετά το πέρας των 2 min, κλείνουμε τον μαγνητικό αναδευτήρα, οπότε τα στερεά σωματίδια αρχίζουν να συσσωματώνονται και είναι πλέον ορατό πως ξεκίνησε η κροκίδωση-συσσωμάτωση (Εικόνα 3).

Μετά την κατεργασία με κροκιδωτικά και τον ΖΤΠΥΠ, το αστικό υγρό απόβλητο με αρχικό pH 8.7 αποκτά τελικό pH 7.6, απαλλαγμένο από δυσοσμία και με βελτιωμένα όπως είδαμε ποιοτικά χαρακτηριστικά. Η κατεργασία οδηγεί επίσης στην δημιουργία άοσμης και συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης που αμέσως μετά την κροκίδωση και συσσωμάτωση καθιζάνει στο πυθμένα του δοχείου (Εικόνα 4). Η ζεο-λυματολάσπη αυτή στη συνέχεια υπόκειται σε ξήρανση 12 ωρών σε θερμοκρασία δωματίου.

Το αρχικό αστικό υγρό απόβλητο και το διαυγές νερό αναλύθηκαν για (μέθοδο): pH (Ηλεκτρομετρική), Χρώμα (Φωτομετρική), Αιωρούμενα στερεά (Διήθηση και Φυγοκέντρωση), Cr, Fe και Zn (Φασματοφωτομετρία Μοριακής Απορρόφησης).



Εικόνα 1. Προσθήκη του Ζεολιθικού Τόφφου Πολύ Υψηλής Ποιότητας (ΖΤΠΥΠ) στο αστικό υγρό απόβλητο.



Εικόνα 2. Προσθήκη κροκιδωτικών στο αστικό υγρό απόβλητο.



Εικόνα 3. Κλείσιμο του διακόπτη του μαγνητικού αναδευτήρα με αποτέλεσμα την εμφάνιση της κροκίδωσης-συσσωμάτωσης.



Εικόνα 4. Διαυγές νερό μετά την κατεργασία του αστικού υγρού απόβλητου με κροκιδωτικά και Ζεολιθικού Τόφφου Πολύ Υψηλής Ποιότητας (ΖΤΠΥΠ). (Πυθμένας) Άοσμη και συνεκτική ζεο-λυματολάσπη.

6. Αποτελέσματα και Συζήτηση

Η κατεργασία του αστικού υγρού απόβλητου αρχικού pH 8,7 με τη χρήση κροκιδωτικών παρουσίασε αρκετές βελτιώσεις στον καθαρισμό του αστικού λύματος (Πίνακας 3). Πιο συγκεκριμένα, η τιμή του pH μετά την κατεργασία με κροκιδωτικά μειώθηκε σε 8,0, δηλαδή παρουσίασε 8% βελτίωση. Το χρώμα από την άλλη, παρουσίασε τεραστία βελτίωση της τάξης του 97%. Αναλυτικότερα η αρχική τιμή του χρώματος ήταν 2017 mg/L ενώ η τελική μειώθηκε στα 52 mg/L. Αρκετά βελτιωμένο χαρακτηριστικό είναι και τα αιωρούμενα στερεά, που από 217 mg/L έφτασαν τα 10 mg/L, δηλαδή παρουσίασαν βελτίωση της τάξεως του 95%. Το στοιχείο Fe, παρά την επεξεργασία με κροκιδωτικά παρέμεινε στην αρχική του ποσότητα, δηλαδή στα 0,06 mg/L. Από την άλλη, μεγάλη είναι η βελτίωση του Cr που μετά την κατεργασία έχει τιμή 0,03 mg/L, δηλαδή μειώθηκε κατά 0,05 mg/L και παρουσιάζει 63% βελτίωση. Τέλος το στοιχείο Zn μειώθηκε μόνο κατά 0,01 mg/L από την αρχική τιμή του στο αστικό υγρό απόβλητο που είναι 0,73 mg/L.

Πίνακας 3. Καθαρισμός αστικών υγρών αποβλήτων με τη χρήση κροκιδωτικών και Ζεολιθικού Τόφφου Πολύ Υψηλής Ποιότητας (ΖΤΠΥΠ).

Παράμετρος (όριο ανιχνευ- σιμότητας)	Αρχικό Αστικό Υγρό Απόβλητο	Διαυγές νερό μετά την κατεργασία με κροκιδωτικά	Βελτί- ωση (%)	Διαυγές νερό μετά την κατεργασία με κροκιδωτικά + ΖΤΠΥΠ	Βελτί- ωση (%)	Διαφορά μεταξύ Κροκιδω- τικών & ΖΤΠΥΠ (%)
pH (0,1)	8,7	8,0	8	7,6	13	+ 5
Χρώμα, mg/L Pt-scale (5)	2017	52	97	51	97	± 0
Αιωρούμενα στερεά, mg/L (SS) (5)	217	10	95	7	97	+ 2
Cr, mg/L (0,02)	0,08	0,03	63	<0,02	100	+ 37
Fe, mg/L (0,02)	0,06	0,06	0	0,04	33	+ 33
Zn, mg/L (0,02)	0,73	0,72	1	0,55	25	+ 24

Στη συνέχεια χρησιμοποιήσαμε δείγμα από το ίδιο υγρό αστικό απόβλητο, αλλά αυτή την φορά η κατεργασία έγινε με συνδυασμό κροκιδωτικών και Ζεολιθικού Τόφφου Πολύ Υψηλής Ποιότητας (ΖΤΠΥΠ). Παρατηρήθηκε ότι τα χαρακτηριστικά είναι σαφώς πιο βελτιωμένα από την κατεργασία μόνο με κροκιδωτικά. Αναλυτικότερα, το pH από αρχική τιμή pH 8,7 απέκτησε τελική τιμή pH 7,6 δηλαδή παρουσίασε βελτίωση της τάξεως του 13% (Πίνακας 3). Το χρώμα και αυτή την φορά παρουσίασε την ίδια βελτίωση 97%. Τα αιωρούμενα στερεά από 217 mg/L του αρχικού δείγματος μειώθηκαν στα 7 mg/L δηλαδή 97% βελτίωση.

Εκπληκτικά είναι τα αποτελέσματα για το στοιχείο του Cr αφού μετά την κατεργασία οι τιμές του είναι $<0,02$, δηλαδή η βελτίωση του χαρακτηριστικού αυτού άγγιξε το 100%. Βελτίωση όμως παρατηρήθηκε και στα στοιχεία Fe και Zn της τάξεως του 33% και 25% αντίστοιχα.

Συγκριτικά για τις δύο μεθόδους παρατηρούμε ότι ο καθαρισμός του αστικού υγρού αποβλήτου με αρχικό pH 8,7 με τη χρήση Ζεολιθικού Τόφφου Πολύ Υψηλής Ποιότητας (ΖΤΠΥΠ) και κροκιδωτικών έδωσε διαυγές νερό με τελικό pH 7,6 (Πίνακας 3). Η κατεργασία των υγρών αποβλήτων μόνο με κροκιδωτικά έδωσε τελικό pH 8,0. Επομένως η διαφορά είναι +5%. Η βελτίωση είναι εξαιρετικά υψηλή στην περίπτωση του χρώματος, όπου και στην κατεργασία με κροκιδωτικά αλλά και στην κατεργασία με μείξη κροκιδωτικών και ΖΤΠΥΠ, είναι της τάξεως του 97%. Έτσι συμπεραίνουμε ότι δεν υπάρχει βελτίωση του χρώματος κατά την προσθήκη του ΖΤΠΥΠ στα κροκιδωτικά. Μικρή βελτίωση παρατηρήθηκε και στη περίπτωση των αιωρούμενων στερεών μεταξύ των δύο διαδικασιών που είναι 2%. Και οι δύο μέθοδοι κατάφεραν να μειώσουν κατά πολύ τα αιωρούμενα στερεά τα οποία στο αρχικό υγρό απόβλητο είναι 217 mg/L και με την κατεργασία με κροκιδωτικά μειώθηκαν δραματικά στα 10 mg/L, ενώ με την κατεργασία κροκιδωτικών και ΖΤΠΥΠ μειώθηκαν στα 7 mg/L. Μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ των δύο μεθόδων παρατηρήθηκε στα στοιχεία Cr, Fe και Zn. Αναλυτικότερα για το Cr η κατεργασία με κροκιδωτικά η βελτίωση ήταν της τάξεως του 63%, ενώ η κατεργασία με κροκιδωτικά και ΖΤΠΥΠ η βελτίωση αγγίζει το 100%. Στην περίπτωση του Fe τα κροκιδωτικά δεν επιφέρουν καμία αλλαγή στις αρχικές τιμές του, ενώ αντίθετα η χρήση του ΖΤΠΥΠ επιφέρει 33% βελτίωση. Τέλος για τον Zn, το αρχικό αστικό υγρό απόβλητο είχε τιμή 0,73 mg/L, η μείωση με τη χρήση κροκιδωτικών ήταν ανεπαίσθητη καθώς μειώθηκε κατά 0,01 mg/L μόνο. Αντίθετα με την χρήση κροκιδωτικών και ΖΤΠΥΠ η τιμή της έγινε 0,55, δηλαδή βελτιώθηκε κατά 25%.

7. Συμπεράσματα

Ο Ζεολιθικός Τόφφος Πολύ Υψηλής Ποιότητας (ΖΤΠΥΠ) περιέχει 86 wt% κλινοπτιλόλιθο, 4 wt% μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά, 4 wt% χαλαζία, 2 wt% χριστοβαλίτη και 4 wt% αστρίους. Το σύνολο των μικροπορώδων ορυκτών είναι 90 wt% (κλινοπτιλόλιθος + μαρμαρυγίας + αργιλικά ορυκτά), ενώ το σύνολο των μη μικροπορώδων ορυκτών είναι 10 wt% (χαλαζίας + χριστοβαλίτης + άστριοι).

Η κατεργασία του αστικού υγρού αποβλήτου αρχικού pH 8,7 με κροκιδωτικά έδωσε διαυγές νερό με τελικό pH 8,0 και με βελτιωμένα χαρακτηριστικά. Πιο συγκεκριμένα, πολύ μεγάλη βελτίωση παρουσίασαν οι παράγοντες χρώμα (97%) και αιωρούμενα στερεά (95%). Σχετικά μεγάλη βελτίωση παρουσίασε επίσης και το στοιχείο του Cr (63%). Από την άλλη ο Zn παρουσίασε βελτίωση 1% , ενώ ο Fe δεν παρουσίασε καμία βελτίωση σε σχέση με τον Fe στο αρχικό αστικό υγρό απόβλητο.

Η προσθήκη ΖΤΠΥΠ μαζί με τα κροκιδωτικά στην κατεργασία του αστικού υγρού αποβλήτου είχε ως αποτέλεσμα να προκύψει και πάλι διαυγές νερό αλλά με τελικό pH 7,6 και παρουσίασε ακόμα πιο βελτιωμένες τιμές. Πολύ μεγάλη βελτίωση παρατηρήθηκε στα χαρακτηριστικά χρώμα (97%), αιωρούμενα στερεά (97%) και στο στοιχείο του Cr (100%). Αρκετά μεγάλη βελτίωση παρατηρήθηκε επίσης στα στοιχεία Fe (33%) και Zn (25%).

Κατά την σύγκριση των δύο αυτών πειραμάτων προκύπτουν ικανοποιητικά συμπεράσματα. Με την προσθήκη ΖΤΠΥΠ στα κροκιδωτικά φαίνεται ότι τα χαρακτηριστικά στοιχεία Cr, Fe, Zn βελτιώνονται, σε σχέση με την κατεργασία μόνο με κροκιδωτικά, κατά +37%, +33% και +24% αντίστοιχα. Μεγάλη βελτίωση παρατηρείται και στην μείωση του pH όπου η βελτίωση είναι 5%. Τέλος η διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων όσον αφορά τα αιωρούμενα στερεά είναι μόνο +2% με τη χρήση ΖΤΠΥΠ, ενώ για στην περίπτωση του του χρώματος τα αποτελέσματα είναι τα ίδια και στις δύο μεθόδους.

Τα αποτελέσματα γενικά δείχνουν ότι κατά τη χρήση κροκιδωτικών και ΖΤΠΥΠ, τα χαρακτηριστικά είναι περισσότερο βελτιωμένα απ'ότι μόνο με την χρήση κροκιδωτικών. Οι τελικές αυτές τιμές του pH και των ποιοτικών παραμέτρων στο διαυγές νερό, είναι μικρότερες από το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο των πρότυπων νερών για διάθεση σε φυσικό αποδέκτη, για άρδευση, κολύμβηση και διαβίωση ψαριών. Ταυτόχρονα η κατεργασία έδωσε

ως ίζημα άοσμη και συνεκτική ζεό-λυματολάσπη, κατάλληλη για ασφαλή απόθεση ή και για χρήση ως εδαφοβελτιωτικό στα αγροτικά εδάφη.

8. Βιβλιογραφία

Ελληνόγλωσση

- Βογιατζής Δ. 2009. Χρήση ιπτάμενης τέφρας και φυσικού ζεόλιθου στην παρασκευή ελαφροβαρών κονιαμάτων. Τμήμα Γεωλογίας, Σ.Θ.Ε., Α.Π.Θ., Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη.
- Κανονισμός ΕΕ 651/2013. Εκτελεστικός Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 651/2013 της επιτροπής της 9^{ης} Ιουλίου 2013 για την έγκριση του κλινοπτιλόλιθου ιζηματογενούς προέλευσης ως πρόσθετης ύλης ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1810/2005.
- Οδηγία ΕΕ 86/278/ΕΟΚ/1986. Οδηγία του Συμβουλίου της 12^{ης} Ιουνίου 1986 σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος και ιδίως του εδάφους κατά τη χρησιμοποίηση της ιλύος καθαρισμού λυμάτων στη γεωργία.
- Υπουργική Απόφαση 80568/4225/1991. Μέθοδοι, όροι και περιορισμοί για την χρησιμοποίηση στη γεωργία της ιλύος που προέρχεται από επεξεργασία οικιακών και αστικών λυμάτων (ΦΕΚ 641/Β/7-08-1991).
- Φιλίππιδης Α. 2005. Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 13^ο Σεμινάριο για την Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, 28/11-1/12/2005, Πρακτικά, 73-84.
- Φιλίππιδης Α. 2007. Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. Ημερίδα «Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο», Πετρωτά Έβρου, 4/08/2007, Πρακτικά, 89-107.
- Φιλίππιδης Α. 2009. Διαχείριση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. Άρθρο ανασκόπησης. Συνέδριο, Ολοκληρωμένη Διαχείριση Υδατικών Πόρων σε Συνθήκες Κλιματικών Αλλαγών, Βόλος, 27-30/05/2009, Πρακτικά, Τόμος II, 829-836.
- Φιλίππιδης Α. 2015. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και πολυάριθμες εφαρμογές των πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφφου τύπου-HEU. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 103, 73-76.
- Φιλίππιδης Α. 2016. Δέσμευση και καθήλωση νιτρικών (NO_3^-) με τη χρήση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ). Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 105, 81-87.
- Φιλίππιδης Α. & Καντηράνης Ν. 2016. Προδιαγραφές για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών τόφφου. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 105, 89-95.

- Φιλίππιδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α. 2002. Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεολίθων. 12^ο Σεμινάριο για την Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, 2-5/12/2002, Πρακτικά, 75-82.
- Φιλίππιδης Α. & Τσιραμπίδης Α. 2012. Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών ζεολίθων, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του Ελληνικού φυσικού ζεολίθου: Ανασκόπηση. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 101, 125-133.
- Φιλίππιδης Α. & Τσιραμπίδης Α. 2015. Μάρμαρα και Ζεόλιθοι: Ποιοτικά χαρακτηριστικά – Αποθέματα και αξία – Βιομηχανικές, περιβαλλοντικές και αγροτικές εφαρμογές. Επιχειρηματική Ανακάλυψη της Αλυσίδας Αξίας των Μη Μεταλλικών Ορυκτών στην Ανατολική Μακεδονία και Θράκη. Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Μακεδονία-Θράκη» 2007-2013, ΕΣΠΑ, Δράμα, 5/05/2015, Πρακτικά, 12σ.
- Φιλίππιδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Χαριστός Δ. & Τσιραμπίδης Α. 1997. Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH. 4^ο Υδρογεωλογικό Συνέδριο, Θεσσαλονίκη, 14-16/11/1997, Πρακτικά, 539-546.
- Φιλίππιδης Α., Καντηράνης Ν., Δρακούλης Α. & Βογιατζής Δ. 2006. Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 2^ο Συνέδριο του Συμβουλίου Περιβάλλοντος του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 1-4/06/2006, Πρακτικά, 273-279.
- Φιλίππιδης Α., Σιώμος Α., Μπαρμπαγιάννης Ν. & Φιλίππιδης Σ. 2007. Αγροτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές με τη Χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. Συνέδριο Jean Monnet: Βιώσιμη ανάπτυξη στην Ευρώπη, Βέροια, 30/11-1/12/2007, Πρακτικά, 557-569.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγίος Ι. & Φιλίππιδης Σ. 2008α. Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βαφείου και παραγωγή συνεκτικής ζεο-λάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8^ο Διεθνές Υδρογεωλογικό Συνέδριο της Ελλάδας, Αθήνα, 7-10/10/2008, Πρακτικά, Τόμος 2, 783-788.
- Φιλίππιδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλίππιδης Σ. & Παραγίος Ι. 2008β. Καθαρισμός αστικών λυμάτων, παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8^ο Διεθνές Υδρογεωλογικό Συνέδριο της Ελλάδας, Αθήνα, 7-10/10/2008, Πρακτικά, Τόμος 2, 789-798.
- Φιλίππιδης Α., Μουστάκα-Γούνη Μ., Κατσιάπη Μ. & Φιλίππιδης Σ. 2011α. Απομάκρυνση κυανοβακτηρίων με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. 4^ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 18-20/03/2011, Πρακτικά, 9σ.

Φιλίππιδης Α., Τσιραμπίδης Α., Τζάμος Ε., Βογιατζής Δ., Παπαστέργιος Γ., Γεωργιάδης Ι., Παπαδόπουλος Α. & Φιλίππιδης Σ. 2011β. Καθαρισμός Υγρών Αποβλήτων της Βιομηχανικής Ζώνης Θεσσαλονίκης με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. 21^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Θεσσαλονίκη, 9-12/12/2011, Πρακτικά, 8σ.

Φιλίππιδης Α., Γκοντελίτσας Α., Τζάμος Ε., Γκαμαλέτσος Π. & Φιλίππιδης Σ. 2012. Παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης και ζεο-λάσπης με φυσικό ζεόλιθο. 4^ο Διεθνές Συνέδριο Ελληνικής Εταιρείας Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, Αθήνα, 30/11-1/12/2012, Πρακτικά, 355-360.

Ξενογλώσση

Baerlocher Ch., Meier W.M. & Olson D.H. 2001. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, Amsterdam.

Barbieri M., Castorina F., Masi U., Garbarino C., Nicoletti M., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Mignardi S. 2001. Geochemical and isotopic evidence for the origin of rhyolites from Petrota (Northern Thrace, Greece) and geodynamic significance. Chemie der Erde - Geochemistry, 61, 13-29.

Colella C. & Mumpton F.A. 2000. Natural Zeolites for the Third Millenium. De Frede Editore, Napoli.

Davis J.M.G. 1993. In vivo assays to evaluate the pathogenic effects of minerals in rodents. In: Health Effects of Mineral Dusts, Guthrie, G.D.Jr. & Mossman, B.T. eds, Miner. Soc. America, Washington DC, Reviews in Mineralogy 28, 471-487.

Driscoll K.E. 1993. In vitro evaluation of mineral cytotoxicity and inflammatory activity. In: Health Effects of Mineral Dusts, Guthrie, G.D.Jr. & Mossman, B.T. eds, Miner. Soc. America, Washington DC, Reviews in Mineralogy 28, 489-511.

Filippidis A. 1993. New find of moissanite in the Metaxades zeolite-bearing volcanoclastic rocks, Thrace County, Greece. Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte, 11, 521-527.

Filippidis A. 2008. Treatment and recycling of municipal and industrial waste waters using Hellenic Natural Zeolite: A Review. AQUA, 3rd International Conference on Water Science and Technology with emphasis on water and climate, Athens, Greece, 16-19/10/2008, Proceedings, 5p.

Filippidis A. 2010. Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. Hellenic Journal of Geosciences, 45, 91-100.

Filippidis A. 2013. Industrial and municipal wastewater treatment by zeolitic tuff. Water Today, January, Volume-V (X), 34-38.

- Filippidis A., 2016. Applications of the Hellenic Natural Zeolite (HENAZE) and specifications of zeolitic tuffs. Bulletin of the Geological Society of Greece, 50(4), 1809-1819.
- Filippidis A. & Kantiranis N. 2007. Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material. Desalination, 213, 47-55.
- Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 2000. Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece. Fifth International Conference on Environmental Pollution, Thessaloniki, Greece, 28/08-1/09/2000, Proceedings, 149-155.
- Filippidis A., Kantiranis N., Stamatakis M., Drakoulis A. & Tzamos E. 2007. The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. Bulletin of the Geological Society of Greece, 40(2), 723-735.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Philippidis S. 2008a. Safe management of sewage sludge, produced by treatment of municipal sewage with Hellenic Natural Zeolite. AQUA, 3rd International Conference on Water Science and Technology with emphasis on water and climate, Athens, Greece, 16-19/10/2008, Proceedings, 5p.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Philippidis S. 2008b. Zeolites clean up. Industrial Minerals, 487(April), 68-71.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Paragios I., Philippidis S. & Sikalidis C. 2009. Oderless and cohesive zeo-sewage sludge produced by Hellenic Natural Zeolite treatment. 3rd AMIREG International Conference on Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management, Athens, Greece, 7-9/09/2009, Proceedings, 96-100.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Papastergios G., Katsiapi M., Kantiranis N., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Philippidis S. 2010a. Cyanobacteria removal by Hellenic Natural Zeolite. Third International Conference on Small and Decentralized Water and Wastewater Treatment Plants, Skiathos, Greece, 14-16/05/2010, Proceedings, 383-387.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Philippidis S., Paragios I. & Sikalidis C. 2010b. Purification of urban wastewaters by Hellenic Natural Zeolite. Bulletin of the Geological Society of Greece, 43(5), 2597-2605.
- Filippidis A., Kantiranis N., Vogiatzis D., Tzamos E., Papastergios G. & Philippidis S. 2012. Odourless-cohesive zeosewage sludge production and urban wastewater purification by natural zeolite. International Conference Protection and Restoration of the Environment XI, Thessaloniki, Greece, 3-6/07/2012, Proceedings, 582-588.

- Filippidis A., Kantiranis N., Tziritis E., Tzamos E., Vogiatzis D. & Philippidis S. 2014. The use of Hellenic Natural Zeolite (HENZA) in the purification of Thessaloniki industrial area wastewaters. 10th International Hydrogeological Congress of Greece, Thessaloniki, Greece, 8-10/10/2014, Proceedings, 187-193.
- Filippidis A., Kantiranis N., Papastergios G. & Philippidis S. 2015a. Safe management of municipal wastewater and sludge by fixation of pollutants in very high quality HEU-type zeolitic tuff. Journal of Basic and Applied Research International, 7(1), 1-8.
- Filippidis A., Papastergios G., Kantiranis N. & Philippidis S. 2015b. Neutralization of dyeing industry wastewater and sludge by fixation of pollutants in very high quality HEU-type zeolitic tuff. Journal of Global Ecology and Environment, 2(4), 221-226.
- Filippidis A., Kantiranis N. & Tsirambides A. 2016a. The mineralogical composition of Thrace zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements. Bulletin of the Geological Society of Greece, 50(4), 1820-1828.
- Filippidis A., Tziritis E., Kantiranis N., Tzamos E., Gamaletsos P., Papastergios G. & Philippidis S. 2016b. Application of Hellenic Natural Zeolite in Thessaloniki industrial area wastewater treatment. Desalination and Water Treatment, 57(42), 19702-19712.
- Gottardi G. & Galli E. 1985. Natural Zeolites. Springer, Berlin.
- Kantiranis N., Stamatakis M., Philippidis A. & Squires C. 2004. The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. Bulletin of the Geological Society of Greece, 36(1), 89-96.
- Kantiranis N., Chrissafis C., Philippidis A. & Paraskevopoulos K. 2006. Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. European Journal of Mineralogy, 18(4), 509-516.
- Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G. & Philippidis A. 2011. Extra-framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH_4^+ . Journal of Environmental Management, 92, 1569-1576.
- Kassoli-Fournaraki A., Stamatakis M., Hall A., Philippidis A., Michailidis K., Tsirambides A. & Koutles Th. 2000. The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentelofos, Thrace, Greece. In: Natural Zeolites for the Third Millennium (C. Colella & F.A. Mumpton, eds), De Frede Editore, Napoli, 193-202.
- Kirov G.N., Philippidis A., Tsirambides A., Tzvetanov R.G. & Kassoli-Fournaraki A. 1990. Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope Massif, Greece). Geologica Rhodopica, 2, 500-511.

- Koutles Th., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Tsirambides A. 1995. Geology and geochemistry of the Eocene zeolitic-bearing volcanoclastic sediments of Metaxades, Thrace, Greece. *Estudios Geologicos*, 51(1-2), 19-27.
- Mitchell S., Michels N.L., Kunze K. & Perez-Ramirez J. 2012. Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales. *Nature Chemistry*, 4, 825-831.
- Ross M., Nolan R.P., Langer A.M. & Cooper W.C. 1993. Health effects of various mineral dusts other than asbestos. In: *Health Effects of Mineral Dusts*, Guthrie, G.D.Jr. & Mossman, B.T. eds, Miner. Soc. America, Washington DC, *Reviews in Mineralogy* 28, 361-407.
- Sand L.B. & Mumpton F.A. 1978. *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*. Pergamon, Oxford.
- Tsirambides A. & Filippidis A. 2012. Exploration key to growing Greek industry. *Industrial Minerals*, 533(Feb.), 44-47.
- Tsirambides A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 1993. Zeolitic alteration of Eocene volcanoclastic sediments at Metaxades, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 7, 509-526.
- Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N. & Filizova L.D. 1992. *Natural Zeolites*. Ellis Horwood, New York.
- Vogiatzis D., Kantiranis N., Filippidis A., Tzamos E. & Sikalidis C. 2012. Hellenic Natural Zeolite as a replacement of sand in mortar: Mineralogy monitoring and evaluation of its influence on mechanical properties. *Geosciences*, 2, 298-307.