



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

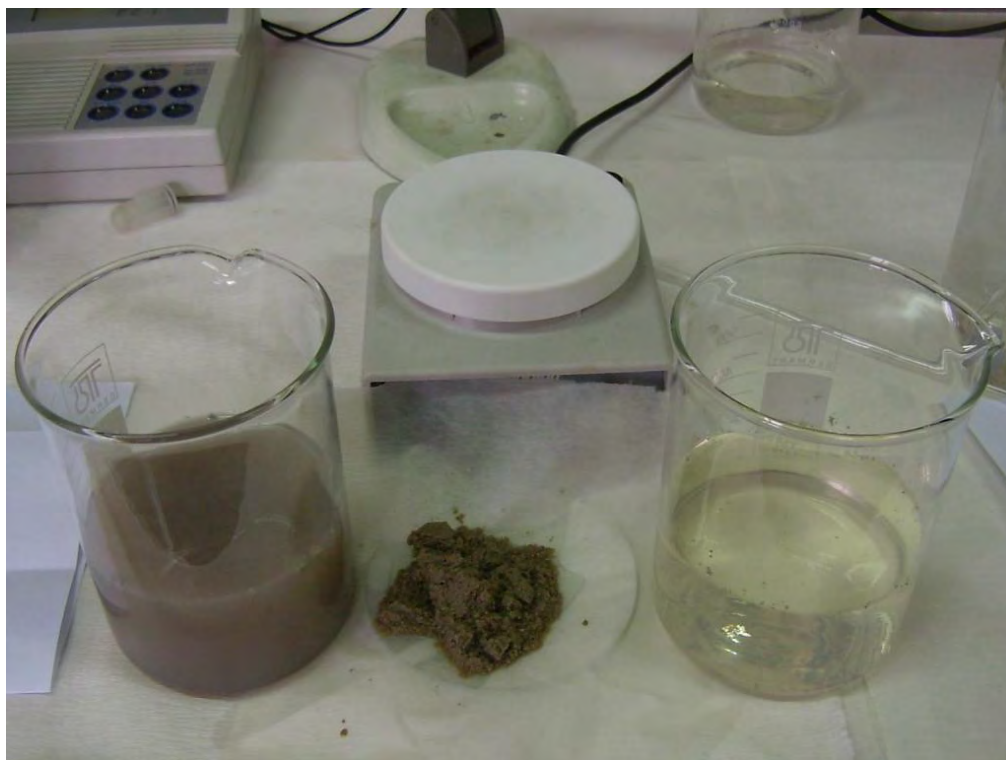


ΓΕΩΡΓΙΟΣ Π. ΧΑΙΡΟΠΟΥΛΟΣ

ΘΩΜΑΣ Μ. ΠΕΤΡΑΚΗΣ

ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΦΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2015

ΓΕΩΡΓΙΟΣ Π. ΧΑΙΡΟΠΟΥΛΟΣ
ΘΩΜΑΣ Μ. ΠΕΤΡΑΚΗΣ

ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΩΝ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Καθηγητής Ανέστης Φιλιππίδης

© Γεώργιος Π. Χαιρόπουλος, Θωμάς Μ. Πετράκης,
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2015
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΦΩΝ

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.

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

1. Εισαγωγή	Σελ. 2
2. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και χρήσεις των ζεολιθικών τόφων	5
3. Οι ζεολιθικοί τόφοι της Ελλάδας	11
4. Κατεργασία αστικών και γεωργικών υγρών αποβλήτων	14
5. Κατεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων	29
6. Συμπεράσματα και προτάσεις	40
7. Βιβλιογραφία	42-47

1. Εισαγωγή

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.

Ο κόσμος αντιμετωπίζει αυξανόμενες απαιτήσεις για νερό υψηλής ποιότητας και για την αφαίρεση ρύπων από αστικά λύματα, γεωργικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Απαιτείται επεξεργασία για την απόκτηση πόσιμου νερού από τους περισσότερους φυσικούς πόρους καθώς και από υγρά απόβλητα με ποικίλες ποσότητες προσμίξεων. Οι προσμίξεις αυτές μπορεί να εμφανιστούν σε ποικίλες μορφές συμπεριλαμβανομένων μεγάλων σωματιδίων, όπως μικροοργανισμοί ή αιωρούμενα στερεά ή ως διαλυμένες ή κολλοειδείς ανόργανες και οργανικές ουσίες. Οι περισσότερες τεχνολογίες που χρησιμοποιούν φυσικούς ζεόλιθους για τον καθαρισμό των υδάτων βασίζονται στη μοναδική συμπεριφορά ανταλλαγής κατιόντων των ζεόλιθων, μέσω της οποίας διαλυμένα κατιόντα μπορούν να αφαιρεθούν από το νερό με ανταλλαγή με κατιόντα σε θέσεις ανταλλαγής. Το πιο συνηθισμένο κατιόν στα ύδατα που επηρεάζει την υγεία των ανθρώπων και των ζώων είναι το NH_4^+ . Μπορεί να αφαιρεθεί με ανταλλαγή με βιολογικά αποδεκτά κατιόντα, όπως Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ή H^+ , που βρίσκονται στις θέσεις ανταλλαγής του ζεόλιθου. Ορισμένοι φυσικοί ζεόλιθοι (π.χ., κλινοπτιλόλιθος, φιλλιψίτης, χαμπαζίτης) μπορούν να επιλεγούν για το NH_4^+ , το οποίο σημαίνει ότι ανταλλάσσουν το NH_4^+ ακόμη και κατά την παρουσία μεγαλύτερων ποσοτήτων ανταγωνιστικών κατιόντων. Ο κλινοπτιλόλιθος μπορεί επίσης να επιλεγεί για μέταλλα όπως Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} και Ni^{2+} , τα οποία παρουσιάζονται συχνά σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα και μπορεί να είναι πολύ τοξικά ακόμη και σε συγκεντρώσεις πολύ χαμηλές (Tsitsishvili et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013)

Ο κλινοπτιλόλιθος έχει πολύ υψηλή επιλεκτικότητα για Cs^+ και Sr^{2+} , έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση των ραδιενεργών ^{137}Cs και ^{90}Sr από πυρηνικά υγρά απόβλητα. Οργανικές ουσίες παρουσιάζονται συχνά σε υγρά απόβλητα είτε σε διαλυμένη είτε σε κολλοειδή μορφή, όπως υδρογονάνθρακες, ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο, αλογονωμένα παράγωγα, αμίνες, χουμικά οξέα, πρωτεΐνες και λιπίδια. Τα περισσότερα οργανικά μόρια ή σωματίδια είναι υπερβολικά μεγάλα για να διεισδύσουν σε κανάλια και κλωβούς για πρόσβαση στις θέσεις ανταλλαγής των φυσικών ζεόλιθων. Έτσι, η προσρόφησή τους πρέπει να πραγματοποιηθεί στις επιφάνειες των υλικών που περιέχουν ζεόλιθο. Οι σημαντικότεροι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν ιζηματογενή προέλευση, και οι ζεόλιθοι σε αυτά τα κοιτάσματα εμφανίζονται σε συστάδες κρυστάλλων που έχουν συχνά μεγέθη ενδοκρυσταλλικών πόρων από 10 ως 1000 nm σε διάμετρο. Τα κολλοειδή, ένζυμα ή μεγάλοι μικρο-οργανισμοί, όπως βακτηρίδια, μπορεί να παγιδευτούν σε αυτούς τους πόρους εντός των σωματιδίων. Ως αποτέλεσμα της μεγάλης επιφάνειας, η οποία είναι προσιτή για την προσκόλληση βακτηριδίων, οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορεί να καταστούν αποτελεσματικά βιολογικά φίλτρα σε σύγκριση με σωματίδια τα οποία έχουν μικρότερες συνολικές επιφάνειες, όπως στρώματα χαλαζιακής άμμου (Tsitsishvili et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Misaelides et al. 1995a,b,).

Η ποιότητα του ύδατος πριν την επεξεργασία μπορεί να ποικίλει σημαντικά. Οι απλές τεχνολογίες καθαρισμού, όπως η χρήση χημικών πρόσθετων, μπορεί να μην ικανοποιεί τις απαιτήσεις για ποιοτικό νερό. Αυτό συμβαίνει κυρίως σε περιπτώσεις στις οποίες εφαρμόζονται υπερβολικά πολλά χημικά τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε επικίνδυνο νερό (π.χ., οι υπερβολικοί οργανικοί πηκτικοί παράγοντες μπορεί να αυξήσουν το βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) ή το επιπλέον Al που προστίθεται για την αφαίρεση των φωσφορικών αλάτων μπορεί να καταστεί βλαβερός για τους ανθρώπους). Η χρήση φυσικών ζεόλιθων έχει τη δυνατότητα να εξαλείψει αυτό το πρόβλημα αφαιρώντας τους ρύπους από το νερό μέσω διαδικασιών ανταλλαγής ιόντων ή

προσρόφησης. Επιπρόσθετα, τα άφθονα επιφανειακά κοιτάσματα φυσικών ζεόλιθων σε ηφαοστειο-ιζηματογενείς αποθέσεις καθιστούν την πιθανή χρήση τους στην επεξεργασία υδάτων, λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων ελκυστική (Tsitsishvili et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis 2008, 2010a, 2013).

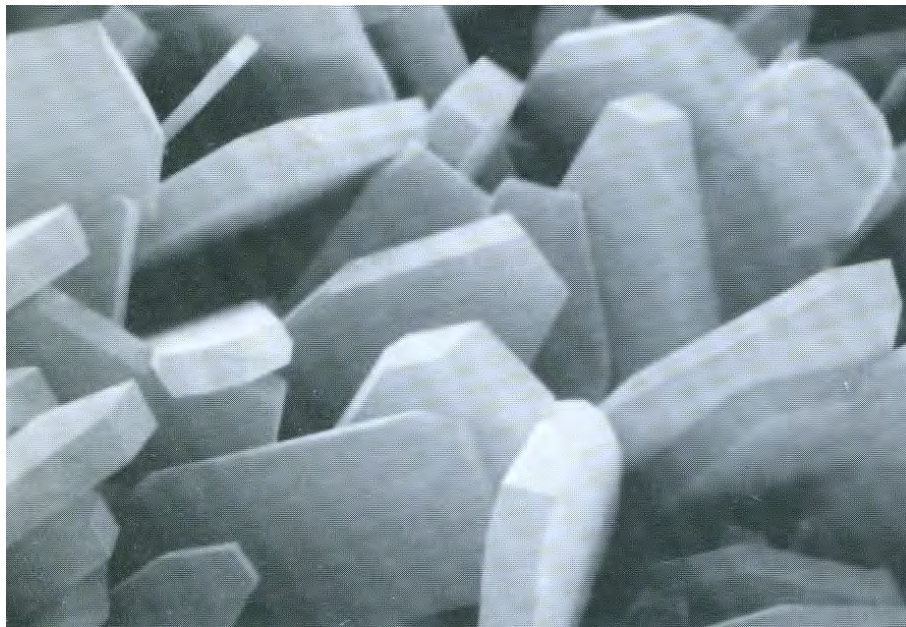
Θεσσαλονίκη Ιανουάριος 2015.

Γεώργιος Π. Χαιρόπουλος

Θωμάς Μ. Πετράκης

2. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων

Ζεολιθικός τόφφος είναι το πέτρωμα που περιέχει ένα ή περισσότερα από τα 67 είδη φυσικών ζεολίθων. Ο ζεόλιθος με τις πολυάριθμες εφαρμογές / χρήσεις είναι ο ζεόλιθος τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) που παρουσιάζει πινακοειδείς κρυστάλλους (Σχήμα 2.1) και περιέχει μικρο/νανο-πόρους σε πλέγμα 10-μελών και 8-μελών δακτυλίων, διαστάσεων $7,5 \times 3,1 \text{ \AA}$, $4,6 \times 3,6 \text{ \AA}$ και $4,7 \times 2,8 \text{ \AA}$ (Gottardi & Galli 1985, Baerlocher et al. 2001, Mitchell et al. 2012).



Σχήμα 2.1. Μικροφωτογραφία σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) πινακοειδών κρυστάλλων ζεόλιθου τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης). Οριζόντια διάσταση 0,1cm (Gottardi & Galli 1985).

Τα σημαντικότερα ποιοτικά χαρακτηριστικά για βιομηχανικές, περιβαλλοντικές, υδατικές, αγροτικές και διατροφικές χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) είναι δέκα (10). Οι αναγκαίες προϋποθέσεις είναι οι πρώτες πέντε (1^η-5^η) και αναδεικνύονται με την πλήρη ορυκτολογική και χημική σύσταση (Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, Φιλιππίδης 2015α). Οι δέκα προϋποθέσεις είναι:

1^η) Ορυκτολογικά, να μην περιέχουν ινώδης ζεολίθους και άλλα ινώδη ορυκτά (Σχήμα 2.2). Η παρουσία ινωδών ζεολίθων (π.χ. εριονίτη, μορντενίτη, σκολεσίτη, μεσόλιθο, νατρόλιθο, ρογγιανίτη, μαζίτη, φερριερίτη) είναι απαγορευτική για τη χρήση των ζεολιθικών τόφφων.



Σχήμα 2.2. Ινώδης Μορντενίτης. Μικροφωτογραφία σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), Οριζόντια διάσταση 1 cm (Gottardi & Galli 1985).

2^η) Ορυκτολογικά, η περιεκτικότητα σε ζεόλιθο τύπου-HEU να είναι >75 κ.β.%. Ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής του ζεόλιθου τύπου-HEU, οι ζεολιθικοί τόφφοι διακρίνονται ως: α) >85% πολύ υψηλής ποιότητας, β) 85-76% υψηλής ποιότητας, γ) 75-66% μέτριας ποιότητας, δ) 65-56% χαμηλής ποιότητας, ε) <55% φτωχής ποιότητας.

3^η) Χημικά, τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία να μην υπερβαίνουν τις Μέγιστες Επιτρεπτές Συγκεντρώσεις (ΜΕΣ) γεωργικών εδαφών, σύμφωνα με την Παγκόσμια, Ευρωπαϊκή και Ελληνική νομοθεσία, καθώς επίσης να μην είναι εμπλουτισμένα σε σύγκριση με τη μέση τιμή του φλοιού της Γης.

4^η) Ορυκτολογικά, να μην περιέχουν διογκούμενα αργιλικά ορυκτά (ποξολανική δράση).

5^η) Ορυκτολογικά, η περιεκτικότητα των μη μικροπορωδών ορυκτών (χαλαζίας, χριστοβαλίτης, τριδυμίτης, οπάλιος-CT, αλκαλιούχοι-άστριοι, πλαγιόκλαστα)

να είναι <14% (ιδιαίτερα για διατροφικές χρήσεις η περιεκτικότητα των πολύμορφων φάσεων του διοξειδίου του πυριτίου να είναι <3%), ενώ των μικροπορωδών ορυκτών (ζεόλιθος τύπου-HEU, μαρμαρυγίας, σμεκτίτης, ιλλίτης, σελαδονίτης) >86%.

6^η) Τα βασικά ιοντο-ανταλλάξιμα κατιόντα στον ζεόλιθο τύπου-HEU να είναι Ca, K, Mg και Na.

7^η) Οι δεσμευτική ικανότητα (ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα) των ζεολιθοφόρων τόφων να είναι >160 meq/100g.

8^η) Η βιοδιαθεσιμότητα κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων να είναι <1% (έδαφος) και <5% (εντερικό σύστημα).

9^η) Οι κοκκομετρίες χρήσης των ζεολιθικών τόφων να λαμβάνουν υπόψη το μέγεθος των shards και το είδος της χρήσης.

10^η) Συσχέτιση κόστους, οικονομικού και περιβαλλοντικού οφέλους.

Ο πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικός τόφος τύπου-HEU, δεσμεύει βακτήρια, μύκητες, αέρια, ανόργανες, οργανικές και οργανομεταλλικές ενώσεις. Ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH εδαφών και υδάτων, εμπλουτίζει τα ύδατα με οξυγόνο (οξυγονούχα ρεύματα). Η ρόφηση και καθήλωση διάφορων συστατικών στους μικρο/νανο-πόρους του ζεόλιθου τύπου-HEU, καθώς και τους μέσο- και μάκρο-πόρους του ζεολιθικού τόφου, αποδίνονται σε διεργασίες απορρόφησης (ιοντο-ανταλλαγή), προσρόφησης και επιφανειακής επικάθισης. Σημαντικό ρόλο στις διεργασίες αυτές παίζουν οι επιφανειακές όξινες κατά Brønsted (+) και οι βασικές κατά Lewis (-) θέσεις των κρυστάλλων του ζεόλιθου τύπου-HEU. Ο ζεόλιθος τύπου-HEU, εξαιτίας της ύπαρξης στη δομή του, των όξινων ενεργών θέσεων κατά Brønsted και των βασικών ενεργών θέσεων κατά Lewis, αντιδρά με θετικά ή/και αρνητικά φορτισμένα χημικά συστατικά, ακόμη και με μόρια στην αέρια κατάσταση. Οι χημικές αυτές διεργασίες σχετίζονται με φυσικοχημικά φαινόμενα ρόφησης και καθήλωσης ιόντων και μορίων και αφορούν τόσο τους κενούς χώρους στο εσωτερικό (μικρο/νανο-πόρους), όσο και την επιφάνεια των κρυστάλλων του ζεόλιθου

τύπου-HEU, συνεπώς και τους μέσο- και μακρο-πόρους του ζεολιθικού τόφου (Misaelides et al. 1993, Filippidis et al. 1996, Godelitsas et al. 1996a,b, 1999, 2001, 2003, Charistos et al. 1997, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Filippidis & Kantiranis 2007).

Ο πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικός τόφος τύπου-HEU, βρίσκει πολυάριθμες και πολύμορφες εφαρμογές, όπως: Καθαρισμό αστικών λυμάτων (ΕΕΑΛ: Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων), αδρανοποίηση λυματολάσπης και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης για γεωργική χρήση, καθώς και για ασφαλή απόθεση, καθαρισμό υγρών αποβλήτων τυροκομείου (τυρόγαλα), καθαρισμό υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (λιοζούμια ή κατσίγαρος), καθαρισμό βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (βαφεία, βυρσοδεψεία, λάδια, βιομηχανικές ζώνες, βιομηχανίες τουρσιών, κτλ), αδρανοποίηση βιομηχανικής λάσπης και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λάσπης για ασφαλή απόθεση, αδρανοποίηση επικίνδυνων βιομηχανικών στερεών αποβλήτων, εξυγίανση και οξυγόνωση επιφανειακών υδάτων (λίμνες) και υδάτινων οικοσυστημάτων, δέσμευση και απομάκρυνση κυανοβακτηρίων, δέσμευση και απομάκρυνση εξά-σθενούς χρωμίου, δέσμευση και απομάκρυνση ραδιονουκλιδίων, βελτίωση τεχνητών υδροβιότοπων και μονάδων διαχείρισης υδάτων, βελτίωση ποιότητας πόσιμου νερού, νερού σε πισίνες και ενυδρεία, ιχθυοκαλλιέργειες, αποσμητικό υλικό, άμμος υγιεινής για κατοικίδια ζώα, κατεργασία γεωργικών αποβλήτων και μετατροπή της κοπριάς σε άοσμο λίπασμα, καθαρισμό και ξήρανση αερίων, ζωοτροφές, βελτιωτικά αγροτικών καλλιεργειών, βελτιωτικό όξινων και αλκαλικών εδαφών, αδρανοποίηση στερεών αποβλήτων, τελμάτων της Λεκάνης Διαχείρισης Τελμάτων (ΛΔΤ) μεταλλείων και επιστροφή εδαφών σε γεωργική χρήση, υπόστρωμα θερμοκηπίων, υγιεινή και ασφάλεια τροφίμων, βελτίωση γεύσης, ποιότητας και διατήρησης τροφίμων, υπόστρωμα ανθοκομικής, ανθεκτικότερο και υγιέστερο γρασίδι, καταπολέμηση των εντόμων, ραντισμό καρποφόρων-οπορωφόρων δένδρων, συμπληρώματα διατροφής, βιομηχανία κατασκευών (δομικοί λίθοι,

παραγωγή τσιμέντων, κατασκευή συμπιεσμένων σανίδων, υλικό πλήρωσης, κατασκευή ελαφροβαρών κονιαμάτων) (Gottardi & Galli 1985, Tsitsishvili et al. 1992, Misaelides et al. 1994, 1995a,b, Φιλιππίδης κ.α. 1997, 2007β,γ 2008α-γ, 2009, 2011α,β, 2012, Colella & Mumpton 2000, Filippidis & Kassoli-Fournarakí 2000, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2000, 2002, Bish & Ming 2001, Kantiranis et al. 2002, 2004, 2010, 2011, Filippidis et al. 2005, 2007, 2008a-d, 2009, 2010a,b,c, 2011, 2012, 2013, 2014, Φιλιππίδης 2005, 2009, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis & Kantiranis 2007, Βογιατζής κ.α. 2008, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, Βογιατζής 2009, Vogiatzis et al. 2012).

Η ανάμειξη πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικού τόφφου σε υδατικά συστήματα και στα εδάφη γεωργικών καλλιεργειών, επιλεκτικά δεσμεύει αέριες, ανόργανες, οργανικές και οργανομεταλλικές ενώσεις κατά 20-99%, δεσμεύει κυανοβακτήρια κατά 51-92%, εμπλουτίζει τα ύδατα σε οξυγόνο, ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH των υδάτων και των εδαφών, βελτιώνει τις φυσικοχημικές και θρεπτικές ικανότητες των εδαφών, ενισχύει το ριζικό σύστημα των φυτών, αποθηκεύει και διαθέτει σταδιακά το νερό στα φυτά, μειώνει τις ασθένειες του ριζικού συστήματος των φυτών, αυξάνει την παραγωγή των γεωργικών προϊόντων κατά 17-140% και βελτιώνει την ποιότητά τους κατά 4-46%, μειώνει τη χρήση λιπασμάτων κατά 56-100%, μειώνει τη χρήση του ύδατος άρδευσης κατά 33-67%, εμποδίζει την έκπλυση και μετακίνηση των επιβλαβών συστατικών με το νερό της βροχής, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα εδαφών, επιφανειακών και υπόγειων υδάτων (Gottardi & Galli 1985, Tsitsishvili et al. 1992, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Φιλιππίδης 2007, Φιλιππίδης κ.α. 2007α, Filippidis 2010a). Η χρήση πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφων ως πρόσθετο ζωοτροφών και υλικό δαπέδου κτηνοτροφικών μονάδων αυξάνει την παραγωγή και βελτιώνει την ποιότητα των σχετικών προϊόντων (σε αγελάδες, αύξηση γαλακτοπαραγωγής από 17% έως 20%, σε κοτόπουλα αύξηση βάρους 7%), μειώνει την

κατανάλωση τροφής, μειώνει τις ασθένειες (σε αγελάδες μείωση κατά 95% στις μαστίτιδες) και τη φαρμακευτική αγωγή των ζώων, μειώνει τη θνησιμότητα των νεογνών και τη δυσσομία, μετατρέπει την κοπριά σε άοσμο λίπασμα (Gottardi & Galli 1985, Tsitsishvili et al. 1992, Tserveni-Gousi et al. 1997, Yannakopoulos et al. 1998, 2000, 2002, Colella & Mumpton 2000, Bish & Ming 2001, Kyriakis et al. 2002, Papaioannou et al. 2002a,b, Filippidis 2010a).

3. Οι ζεολιθικοί τόφοι της Ελλάδας

Ο ζεόλιθος «στιλβίτης» εντοπίστηκε σε φλέβες στη Βάθη του Νομού Κιλκίς, στο Κιζάρι του Νομού Ροδόπης και στη Σαμοθράκη του Νομού Έβρου (Filippidis et al. 1988, Voudouris et al. 2010, Βλάχου 2003). Στην Ελλάδα, πενήντα-πέντε περίπου θέσεις (Θράκη, Μήλο, Κίμωλο, Πολύαιγο, Θήρα, Σάμο) ζεολιθικών τόφων περιέχουν 9 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εულανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, στιλβίτης, λομοντίτης, φιλλιψίτης, χαβαζίτης, σκολεσίτης, εριονίτης). Στη μεγάλη πλειοψηφία των θέσεων, οι ζεολιθικοί τόφοι δεν είναι εκμεταλλεύσιμοι, είτε γιατί περιέχουν χαμηλά ποσοστά ζεολίθου, είτε γιατί περιέχουν ινώδη ζεόλιθο, είτε γιατί τα αποθέματα είναι μικρά.

Στο Νομό Ροδόπης εντοπίστηκαν εννέα περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 6 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, λομοντίτης, στιλβίτης, σκολεσίτης). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 53% (44-60%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης + μορντενίτης και 17% (16-18%) ανάλκιμο (Marantos et al. 1997, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis et al. 2007).

Στα κεντρικά και νότια του Νομού Έβρου (Δαδιά-Λευκίμμη-Φέρες-Κίρκη) εντοπίστηκαν δέκα-οκτώ περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 4 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εουλανδίτης, μορντενίτης, λομοντίτης, στιλβίτης). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 39% (11-53%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης, 29% (5-50%) μορντενίτης, 51% (2-88%) κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης + μορντενίτης και 31% κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης + στιλβίτης (Skarpelis et al. 1993, Hall et al. 1994, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Μάραντος 2004, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Filippidis et al. 2007).

Στη περιοχή Μεταξάδων-Αβδέλλας του Νομού Έβρου εντοπίστηκαν δύο περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 2 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-εουλανδίτης, ίχνη μορντενίτη). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν

οι περιεκτικότητες 60% (27-75%) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης (Tsirambides et al. 1989, 1993, Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Τσιραμπίδης 1991, Filippidis 1993, Savin et al. 1993, Μισαηλίδης κ.α. 1994, Koutles et al. 1995, Stamatakis et al. 1996, Haidouti 1997, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Kantiranis et al. 2006, Filippidis et al. 2007, Βούτα 2009, Καλαμπαλίκη 2009, Τζάμος 2009, Αποστολίδης 2010, Tzamos et al. 2010, 2011, Τζάμος κ.α. 2011, 2012, Φιλιππίδης 2015β).

Στη περιοχή Πενταλόφου-Πετρωτών του Νομού Έβρου εντοπίστηκαν δέκα περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 2 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-ευλανδίτης, μορντενίτης). Μία θέση περιέχει 45% μορντενίτη, ενώ άλλες 5 θέσεις περιέχουν <66% κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη. Η περιεκτικότητα σε κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη των άλλων 3 θέσεων είναι 76% (37-95%), ενώ μία θέση περιέχει 89% (74-95%) κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη (Kirov et al. 1990, Kassoli-Fournaraki et al. 2000, Barbieri et al. 2001, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Perraki et al. 2003, Perraki & Orfanoudaki 2004, Φιλιππίδης 2005, 2007, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005, Kantiranis et al. 2006, Φιλιππίδης κ.α. 2006, Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis et al. 2007, 2008a, Filippidis 2008, 2010a, 2013, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, Tsirambides & Filippidis 2012).

Στο Νομό κυκλάδων (Μήλο, Κίμωλο, Πολύαιγο και Θήρα) εντοπίστηκαν οκτώ περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 3 είδη ζεολίθων (κλινιπτιλόλιθος-ευλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 46% (33-70%) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, 45% (23-75%) μορντενίτης και 62% (53-72%) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + μορντενίτης (Tsolis-Katagas & katagas 1989, Hall et al. 1994, Kitsopoulos & Dunham 1996, 1998, Stamatakis et al. 1996, Fragoulis et al. 1997, Kitsopoulos 1997a,b, 1999, 2001, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Filippidis et al. 2007).

Στη Νήσο Σάμο εντοπίστηκαν οκτώ περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφων που περιέχουν 6 είδη ζεολίθων (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, φιλλιψίτης, χαβαζίτης, εριονίτης). Κατά μέσο όρο καταγράφηκαν οι εξής περιεκτικότητες: 75% (διακύμανση 34-91%) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, 64% μορντενίτης, 62% (27-72%) ανάλκιμο, 66% χαβαζίτης, 80% (78-81%) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + μορντενίτης, 55% κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + ανάλκιμο και 47% κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + φιλλιψίτης (Stamatakis 1989a,b, Pe-Piper & Tsolis-Katagas 1991, Hall & Stamatakis 1992, Stamatakis et al. 1996, Φιλιππίδης & Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Kantiranis et al. 2004, 2006, 2010, 2011, Filippidis et al. 2005, 2007, Μυτιγλάκη κ.α. 2015).

4. Κατεργασία αστικών και γεωργικών υγρών αποβλήτων

Απομάκρυνση (NH_4^+): Οι συγκεντρώσεις ιόντων αμμωνίου, αιωρούμενων στερεών, ανόργανων και οργανικών ενώσεων είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους υψηλότερες στα αστικά λύματα από ότι στα φυσικά ύδατα. Η συμβατική βιολογική επεξεργασία λυμάτων, η οποία μειώνει τη συγκέντρωση οξειδωτικών προσμίξεων και παράγει δευτερεύοντα λύματα, μπορεί να βελτιωθεί με αερισμό που καταλήγει σε νιτροποίηση του NH_4^+ με νιτροποιητικά βακτήρια. Στη συνέχεια, το νιτρικό άλας αφαιρείται με απονίτρωση κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Και τα δύο βήματα είναι χρονοβόρα, απαιτούν μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας, και καταναλώνουν ενέργεια. Η αφαίρεση του NH_4^+ μπορεί να επιτευχθεί με ανταλλαγή ιόντων όπως περιγράφηκε παραπάνω. Τα ανόργανα υλικά ανταλλαγής κατιόντων τύπου περμονίτη (συνθετικό άμορφο αργίλοπυριτικό) και οι διάφορες οργανικές ρητίνες ανταλλαγής ιόντων έχουν ανεπαρκείς επιλεκτικότητες για το NH_4^+ , έχουν χαμηλές ικανότητες ανταλλαγής NH_4^+ και χαμηλές αποδόσεις αναγέννησης, παρουσιάζοντας υψηλά λειτουργικά έξοδα και προβλήματα με τη διάθεση μεγάλων όγκων άλμης.

Η υψηλή επιλεκτικότητα του ζεόλιθου τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) για το NH_4^+ το καθιστά ελπιδοφόρο για χρήση στην αφαίρεση του NH_4^+ και άλλων επιβλαβών ανόργανων, οργανικών και οργανο-μεταλλικών ενώσεων από αστικά λύματα. Η κατεργασία αστικών λυμάτων με πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικό τόφφο έδωσε διαυγές νερό (Σχ. 4.1), απαλλαγμένο από οσμές και βελτιωμένες τις ποιοτικές παραμέτρους ως εξής: 7-17% pH, 88-97% χρώμα, 87-100% αιωρούμενα στερεά, 93-97,2% χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), 950% διαλυμένο οξυγόνο, 91-99,3% P_2O_5 , 97-100% SO_4 , 97-100% NH_4^+ , 91-92% NO_3^- , 82-100% NO_2^- , 90-100% Cr, 94% Mn, 93-100% Ni και 100% Cu (Φιλιππίδης κ.α. 2007α,β, 2008α,γ, 2009, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, Filippidis et al. 2008a-d, 2009, 2010a, 2012, Φιλιππίδης 2009, 2015α, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012).



Σχήμα 4.1. (Δεξιά) Αρχικά αστικά λύματα, (Κέντρο) Άοσμη-συνεκτική ζεολυματολάσπη, (Αριστερά) Διαυγές νερό μετά την κατεργασία με πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικό τόφφο (Φιλιππίδης κ.α. 2007α).

Διάφορες εγκαταστάσεις έχουν σχεδιαστεί και κατασκευαστεί για την κατεργασία αστικών λυμάτων με χρήση υλικών πλούσιων σε κλινοπτιλόλιθο. Μια εγκατάσταση χωρητικότητας 27.000 m³/d στη Λίμνη Tahoe, Καλιφόρνια (ΗΠΑ), χρησιμοποίησε αρκετές εκατοντάδες τόνους ζεολιθικού τόφφου πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο από το κοίτασμα Hector στην Καλιφόρνια και ακόμη μεγαλύτερες εγκαταστάσεις με χωρητικότητες 45.000 και 245.000 m³/d έχουν κατασκευαστεί στην Βιρτζίνια, ΗΠΑ (Gunn 1979, Kallo 2001).

Μόνο ένα τμήμα της ικανότητας ολικής ανταλλαγής κατιόντων (CEC) ενός ζεόλιθου αξιοποιείται πριν επιτευχθεί η συγκέντρωση διάσπασης NH₄⁺ σε ένα δυναμικό σύστημα ανταλλαγής (σύστημα συνεχούς ροής, ανταλλαγής στηλών). Η ικανότητα ανταλλαγής κάτω από δυναμικές συνθήκες ανταλλαγής εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι το μέγεθος των κόκκων του κλινοπτιλιθικού τόφφου, η συγκέντρωση NH₄⁺ και το pH στα εισρέοντα λύματα, ο ρυθμός ροής του διαλύματος μέσω στηλών, και ο χρόνος επαφής με

το υλικό που είναι πλούσιο σε ζεόλιθο (π.χ., το μήκος των στηλών ανταλλαγής ή των διηθητικών στρωμάτων). Τόφοι μικρότερης κοκκομετρίας καταλήγουν συνήθως σε υψηλότερες αποτελεσματικές ικανότητες ανταλλαγής για το NH_4^+ . Ωστόσο, η αντίσταση ροής μέσω του στρώματος συχνά αυξάνεται λόγω της μειωμένης διαπερατότητας. Το καταλληλότερο μέγεθος κόκκων για το ζεολιθικό τόφο πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο για αφαίρεση του NH_4^+ σε αυτούς τους τύπους συστημάτων ανταλλαγής είναι 0,5-2mm (Kallo 001).

Η μεταβολική αμμωνία είναι σημαντικός ρύπος σε συστήματα υδατοκαλλιέργειας, και φυσικοί ζεόλιθοι μαζί με άλλα υλικά ανταλλαγής ιόντων έχουν χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση του NH_4^+ από τέτοια επιβαρυνμένα ύδατα. Τοξικό NH_4^+ αφαιρέθηκε από δεξαμενές ιχθυοκαλλιέργειας στο Ενυδρείο της Seattle, Washington (ΗΠΑ), με ανακύκλωση του επιβαρυνμένου ύδατος μέσω διηθητικών στρωμάτων ζεολιθικού τόφφου πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο. Κίτρινος ζεολιθικός τόφος από τη Νάπολη Ιταλίας, που περιέχει κυρίως φιλλιψίτη και λιγότερο χαμπαζίτη, είναι πιο επιλεκτικός για το NH_4^+ από ότι ο κλινοπτιλολιθικός τόφος από την περιοχή Hector της Καλιφόρνιας, ΗΠΑ (Aiello & Nastro 1984). Εντούτοις, η πρακτική εφαρμογή τόφφου πλούσιου σε φιλλιψίτη είναι ιδιαίτερα περιορισμένη επειδή η μηχανική του αντοχή είναι χαμηλότερη από εκείνη των κλινοπτιλολιθικών τόφφων (Kallo 2001).

Ζεολιθικοί τόφοι έχουν χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την επεξεργασία λυμάτων που συνδέονται με τη ζωική παραγωγή, π.χ., λύματα από βόθρους ή δεξαμενές βοοειδών, χοίρων και πουλερικών, π.χ., χρήση τόφφων πλούσιων σε ζεόλιθο χαμπαζίτη και φιλλιψίτη, για την επεξεργασία λυμάτων χοίρων. Λύματα ($150 \text{ m}^3/\text{d}$) από ένα αγρόκτημα χοίρων με 10.000 χοίρους επεξεργάστηκαν σε ένα σύστημα καταρράκτη πολλαπλών βημάτων με χρήση μηχανικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Αρχικά αφαιρέθηκαν μεγάλα αιωρούμενα σωματίδια με απόξεση των λυμάτων. Τα σωματίδια που αφαιρέθηκαν με τη σχάρα λιπασματοποιήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ως

οργανικό λίπασμα. Στη συνέχεια, τα αιωρούμενα σωματίδια, τα κολλοειδή και τα διαλυμένα οργανικά και ανόργανα είδη που δεν είχαν αφαιρεθεί με τη σχάρα διήλθαν μέσω ενός καναλιού (έξι τμήματα 20 m διαχωρίστηκαν με φράγματα). Περίπου 20 m³ τόφφου πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο (3-10 mm) από το κοίτασμα των Λόφων Tokaj στην Ουγγαρία τοποθετήθηκαν σε κάθε τμήμα. Τα φίλτρα ζεόλιθου αφαίρεσαν το 100% των ελαίων και λιπών, το 98% των αιωρούμενων στερεών και το 95% των διαλυμένων οργανικών και ανόργανων προσμίξεων από τα λύματα. Τα φίλτρα ζεόλιθου αφαιρούσαν διαδοχικά αυτές τις προσμίξεις για δύο έτη. Το κορεσμένο ζεολιθικό υλικό χρησιμοποιήθηκε ως λίπασμα. Το νερό μετά την κατεργασία των λυμάτων χρησιμοποιήθηκαν για το πότισμα δέντρων σε εκμετάλλευση οπωρώνα (Kallo 2001).

Αναγέννηση ζεολιθικών στρωμάτων: Στρώμα πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο αναγεννήθηκε με διαλύματα 3% NaCl ή CaCl₂ μετά τη χρήση του στρώματος για την αφαίρεση του NH₄⁺ από αστικά λύματα. Τόφφος πλούσιος σε κλινοπτιλόλιθο υψηλής ικανότητας ανταλλαγής NH₄⁺ (2,18 meq NH₄⁺/g) από την Καλιφόρνια (ΗΠΑ), χρησιμοποιήθηκε σε συμπιεσμένες στήλες για την αφαίρεση του NH₄⁺ από τα ύδατα τεχνητής λίμνης ιχθυοκαλλιέργειας (Williford & Reynolds 1992). Αν και οι στήλες αναγεννιούνταν τακτικά με διάλυμα άλατος, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων μειώθηκε με τη χρήση. Η μείωση αποδόθηκε στην παρουσία οργανικού υλικού, ιδίως αλγών στο νερό της τεχνητής λίμνης, το οποίο επικάλυπτε εν μέρει τις εξωτερικές επιφάνειες των κόκκων του ζεολιθικού τόφφου. Τόφφος πλούσιος σε φιλλιψίτη από την Ιταλία χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση >95% NH₄⁺ από αστικά λύματα και στην συνέχεια τα στρώματα του τόφφου αναγεννήθηκαν με διάλυμα NaCl, όπου έγινε πλήρη ανταλλαγή Na⁺ και η ικανότητα ανταλλαγής NH₄⁺ του τόφφου αυξήθηκε μετά την αναγέννηση. Ο φιλλιψίτης δεν εμφάνισε απώλεια ικανότητας ανταλλαγής NH₄⁺ μετά από 35 κύκλους λειτουργίας (Kallo 2001).

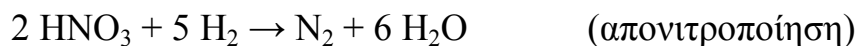
Σύστημα διήθησης τόφφου πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση NH₄⁺ από δεξαμενές ιχθυοκαλλιέργειας στο Όρεγκον, ΗΠΑ

(Horsch και Holway 1984). Η καθημερινή ανάδευση του διηθητικού στρώματος με αέρα απέτρεψε την έμφραξη των αγωγών και τη ρύπανση των υλικών που ήταν πλούσια σε κλινοπιλόλιθο με οργανικές ουσίες και σωματίδια. Η νιτροποίηση (δηλαδή, οξείδωση του NH_4^+ σε NO_2^- ως NO_3^- με νιτροποιητικά βακτήρια) άρχισε στο διηθητικό σύστημα 15 ημέρες μετά την έναρξη της διαδικασίας επεξεργασίας, δηλαδή, μετά την έναρξη της αφαίρεσης NH_4^+ από το νερό της δεξαμενής ιχθυοκαλλιέργειας. Η αποτελεσματικότητα αφαίρεσης NH_4^+ του κλινοπιλόλιθου που χρησιμοποιήθηκε ως βιολογικό φίλτρο ήταν 89%. Σε κανένα χρονικό σημείο δεν έφτασε το NH_4^+ ή το NO_2^- σε τοξικά επίπεδα. Η οξειδωτική βακτηριακή αναγέννηση του φίλτρου κλινοπιλόλιθου επιτεύχθηκε εντός μιας εβδομάδας μετά τη θέση του εκτός γραμμής από την αφαίρεση του NH_4^+ από το νερό της δεξαμενής, καθιστώντας αυτή τη διαδικασία μια εναλλακτική λύση στην αναγέννηση άλμης του κλινοπιλόλιθου. Αντί για την αναγέννηση των στρωμάτων ζεολιθικών τόφφων με NH_4^+ , ο χρησιμοποιημένος ζεολιθικός τόφος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα σε γεωργικές εφαρμογές (Kallo 2001).

Τόφος πλούσιος σε κλινοπιλόλιθο χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση NH_4^+ μέσω της ανταλλαγής ιόντων και ως μέσου βιολογικού φίλτρου για την οξείδωση του NH_4^+ με νιτροποιητικά βακτήρια. Τα νιτροποιητικά βακτήρια παράγουν πρωτόνια κατά τη διάρκεια της οξείδωσης του NH_4^+ , συνεπώς η διαδικασία αυτή μπορεί να αυξήσει την οξύτητα του διαλύματος με την πάροδο του χρόνου. Τα λύματα ελαφρώς αλκαλικού NH_4^+ εξουδετερώνουν συνήθως το διάλυμα. Ωστόσο, μπορεί να απαιτείται εξουδετέρωση της οξύτητας με την προσθήκη άσβεστου για τη διατήρηση ενός ελαφρώς αλκαλικού διαλύματος. Ο μεταβολισμός των νιτροποιητικών βακτηρίων μειώνεται όσο αυξάνεται η οξύτητα, καταλήγοντας ενδεχομένως σε θάνατο των βακτηρίων. Το σύστημα αυτό παρέμενε βιώσιμο μετά από πολλαπλούς κύκλους, και ότι ένας μόνο κύκλος μπορεί να φτάσει σε μέγιστη περίοδο λειτουργίας 60 ωρών. Τα αρνητικά φορτισμένα νιτροποιητικά βακτήρια είναι ηλεκτροστατικά δεσμευμένα ή

ακίνητοποιημένα πάνω σε κρυσταλλικές επιφάνειες ζεόλιθων. Η ακινητοποίηση των νιτροποιητικών βακτηρίων στον κλινοπτιλόλιθο μπορεί να αυξήσει τη διαδικασία νιτροποίησης στην επεξεργασία λυμάτων (Kallo 2001).

Έχει προταθεί ταυτόχρονη νιτροποίηση και απονίτρωση για την αφαίρεση του αζώτου από αστικά λύματα (Halling-Soerensen & Hjulser 1992). Τόφος πλούσιος σε κλινοπτιλόλιθο χρησιμοποιήθηκε ως μέσο στήριξης για μικροοργανισμούς. Η πορώδης δομή του τόφου παρείχε εναλλασσόμενες αερόβιες και ανοξυγονικές συνθήκες, όπου αναπτύχθηκε ένα αερόβιο πρότυπο καθώς οι κόκκοι του ζεολιθικού τόφου έρχονταν σε επαφή με το νερό ψηλά σε διαλυμένο οξυγόνο που αύξησε τη νιτροποίηση. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας νιτροποίησης καταναλώνεται οξυγόνο και παράγεται H^+ , ώσπου να αναπτυχθούν ανοξυγονικές συνθήκες και να αρχίσει η απονιτροποίηση. Οι απλοποιημένες αντιδράσεις για τη νιτροποίηση και την απονιτροποίηση μπορούν να εκφραστούν ως εξής:



όπου το Z^- είναι το υπόστρωμα του ζεολιθικού τόφου. Αναγωγικά μέσα άλλα εκτός H^2 (π.χ., αιθανόλη) μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη διαδικασία απονιτροποίησης. Οι βιολογικοί αντιδραστήρες λειτούργησαν για 6 μήνες, περίοδο κατά τη διάρκεια της οποίας το εισρέοντα λύματα περιείχαν μεταξύ 30 και 500 mg NH_4^+/L . Οι αντιδραστήρες αυτοί αφαίρεσαν μέγιστη ποσότητα 13,5 kg N/m³d με απόδοση 95,8%. Η αφαίρεση αζώτου σ' αυτή τη διαδικασία είναι ταχύτερη από ότι με τεχνολογίες που χρησιμοποιούν αιωρούμενες καλλιέργειες, δηλαδή, χωρίς καμία υποστήριξη για τους μικροοργανισμούς.

Ο κλινοπτιλολιθικός τόφος έχει χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με αεριζόμενα μηχανικά φίλτρα άμμου για την αφαίρεση μέγιστων συγκεντρώσεων NH_4^+ από οικιακά λύματα (Baykal & Guven 1997). Αφαίρεση NH_4^+ υψηλής απόδοσης επιτεύχθηκε όταν αφέθηκε επαρκής χρόνος για την ανάπτυξη αποικιών νιτροποιητικών βακτηρίων. Η αποτελεσματική ικανότητα ανταλλαγής

NH_4^+ του κλινοπτιλόλιθου μειώθηκε κατά 10% μετά από 10 κύκλους κανονικής λειτουργίας και αναγέννησης. Έχει επιχειρηθεί η απλή αφαίρεση θρεπτικών ουσιών N και P με ρόφηση από δευτερεύοντα ύδατα βιολογικά επεξεργασμένων αστικών λυμάτων με χρήση φυσικών ζεόλιθων. Έως και 62% NH_4^+ και 15% P αφαιρέθηκε με προσθήκη 2-50 g/L κονιορτοποιημένου ζεολιθικού τόφφου πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο από την Αυστραλία, στα δευτερεύοντα ύδατα (Kallo 2001).

Ζεολιθικοί τόφφοι ως πηκτικοί παράγοντες: Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορεί να χρησιμοποιηθούν μαζί με άλλες ενώσεις ως πηκτικοί παράγοντες για την αφαίρεση αιωρούμενων στερεών από λύματα. Η προσέγγιση αυτή είναι ιδιαίτερα ελκυστική για την αφαίρεση μικροοργανισμών, π.χ., στην αφαίρεση βακτηρίων από πόσιμο νερό με χρήση τόφφου πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Η προσκόλληση μικροοργανισμών σε κόκκους ζεολιθικού τόφφου μπορεί επίσης να αυξήσει τη βιολογική δράση, όπως στη διαδικασία ZeoFloc που περιγράφεται λεπτομερώς παρακάτω. Αφαιρέθηκαν πετρελαϊκοί ρύποι από τα υγρά απόβλητα κλωστοϋφαντουργίας με μια διαδικασία κροκίδωσης. Τα υγρά απόβλητα της κλωστοϋφαντουργίας περιείχαν 12,6 mg/L προϊόντων πετρελαίου με χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) 537 mg/L και επεξεργάστηκαν με τρεις διαφορετικούς πηκτικούς παράγοντες: (α) 1,4 mmol/L FeSO_4 και 3,2 mmol/L CaO, (β) το ίδιο όπως στο (α) συν 0,2 mg/L πολυακρυλαμίδιο, και (γ) το ίδιο όπως στο (α) συν 100 mg/L τόφφου πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο από την Ανατολική Σλοβακία και 2,5 mg/L συμπυκνώματος διαιθυλενοτριαμίνης-στεατικού οξέος ($\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ καρβοξυλιωμένων ή τεταρτοταγών αμινών). Τα υπολειπόμενα επίπεδα των προϊόντων πετρελαίου και των τιμών COD ήταν τα χαμηλότερα στα υγρά απόβλητα που έλαβαν την επεξεργασία του κλινοπτιλόλιθου μετά την ιζηματοπόθεση (Kallo 2001).

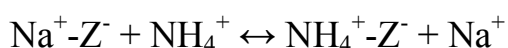
Σύνθετες τεχνολογίες επεξεργασίας: Τα αστικά λύματα συχνά περιέχουν σημαντικές ποσότητες φωσφορικών προσμίξεων, κυρίως ως PO_4^{3-} στην περιοχή των 5-30 mg P/L, οι οποίες μπορούν συνήθως να αφαιρεθούν με

τη μορφή αδιάλυτων ενώσεων, όπως φωσφορικών αλάτων πολυσθενών μετάλλων. Η διαλυτότητα των δισθενών και τρισθενών μεταλλικών ορθοφωσφορικών αλάτων είναι σχετικά χαμηλή π.χ., λίγα mg P/L, ανάλογα με το pH, τη θερμοκρασία και τις συγκεντρώσεις ιόντων. Η ευρέως αποδεκτή μέθοδος για την αφαίρεση φωσφορικού άλατος είναι η κατακρήμνιση φωσφορικού άλατος με προσθήκη άσβεστου (π.χ., CaCO_3) στα λύματα. Αν και η μέθοδος αυτή είναι απλή, συχνά καταλήγει σε μια ροή επεξεργασμένων λυμάτων με μια ποσότητα PO_4 επειδή η διαλυτότητα του $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ που σχηματίζεται από την προσθήκη άσβεστου δεν είναι αμελητέα. Οι ζεόλιθοι ανταλλαγής ασβεστίου μπορεί να προσφέρουν μια αποτελεσματική εναλλακτική λύση για την αφαίρεση φωσφορικών αλάτων από τα αστικά λύματα. Για παράδειγμα, τόφφος πλούσιος σε Ca-κλινοπτιλόλιθο από την Ιαπωνία που προστέθηκε σε λύματα οδήγησε στην κατακρήμνιση φωσφορικών αλάτων. Προφανώς, το Ca^{2+} στις θέσεις ανταλλαγής ζεόλιθων αντέδρασε με φωσφορικό διάλυμα για την κατακρήμνιση σύνθετων φωσφορικών αλάτων ασβεστίου που συνδέονταν με το ζεόλιθο (Kallo 2001). Έχουν σχεδιαστεί διάφορες πιο πολύπλοκες διαδικασίες επεξεργασίας, οι οποίες χρησιμοποιούν φυσικούς ζεόλιθους για την αφαίρεση NH_4^+ , φωσφορικών αλάτων, και άλλων ρύπων από τα λύματα. Δύο από αυτές τις διαδικασίες (διαδικασίες RIM-NUT και ZeoFlocc) περιγράφονται συνοπτικά παρακάτω.

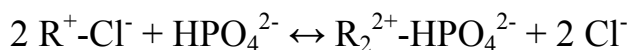
Διαδικασία RIM-NUT. Μια ελπιδοφόρα διαδικασία αναπτύχθηκε για την αφαίρεση NH_4^+ και φωσφορικών αλάτων από δευτερεύοντα οικιακά λύματα (δηλαδή, βιολογικά οξειδωμένα και χλωριωμένα λύματα). Οι ενώσεις στα δευτερεύοντα λύματα χρησιμεύουν ως θρεπτικές ουσίες για μικροοργανισμούς, οι οποίοι ευθύνονται για τη δημιουργία ευτροφικών συνθηκών στα λύματα (π.χ., εξάντληση του διαλυμένου O_2 από τους μικροοργανισμούς). Μια διαδικασία που ονομάζεται RIM-NUT (από την ιταλική φράση για την «αφαίρεση θρεπτικών ουσιών») αναπτύχθηκε ως μέθοδος για τη μείωση του ευτροφικού δυναμικού αστικών και βιομηχανικών λυμάτων με συνδυασμό της ανταλλαγής

ιόντων από φυσικούς ζεόλιθους και διαδικασιών κατακρήμνισης για την επιλεκτική αφαίρεση NH_4^+ και/ή φωσφορικών ιόντων από τα λύματα. Μια πιλοτική εγκατάσταση χωρητικότητας $10 \text{ m}^3/\text{h}$ κατασκευάστηκε στον Υγειονομικό Σταθμό Δυτικού Μπάρι στην Ιταλία (Kallo 2001).

Η διαδικασία βασίζεται σε ένα συνδυασμό αντιδράσεων ανταλλαγής ιόντων NH_4^+ και PO_4^{3-} , όπου ένας ζεόλιθος (σε αυτή την περίπτωση ένας τόφος πλούσιος σε κλινοπτιλόλιθο από την Εταιρεία Anaconda Copper, Ντένβερ, Κολοράντο, ΗΠΑ) χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση NH_4^+ σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



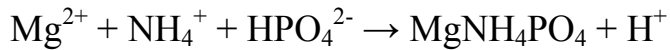
όπου το Z^- είναι το αρνητικά φορτισμένο πλαίσιο ζεόλιθου. Μια έντονα βασική ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων (π.χ., Amberlite IRA 458 από τους Rohm και Haas, Φιλαδέλφεια, Πενσυλβανία, ή Kastel A 501 D από τους Ausimont-Montedison, Μιλάνο, Ιταλία) χρησιμοποιήθηκε για την ανταλλαγή PO_4^{3-} από τα λύματα ως εξής:



όπου το R^+ είναι η ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων.

Εγκαταστάθηκαν δύο ανταλλάκτες κατιόντων (C1 και C2) και δύο ανταλλάκτες ανιόντων (A1 και A2) $0,45 \text{ m}^3$ καθενός για την εξασφάλιση συνεχούς λειτουργίας με εναλλαγή μεταξύ ανταλλαγής ιόντων και αναγέννησης. Οι αποδόσεις αφαίρεσης για το NH_4^+ και το υδροφωσφορικό άλας παρουσιάζονται από τους Liberti et al. (1986). Η μέση αφαίρεση φωσφορικών αλάτων από τα λύματα ήταν $\geq 95\%$. Οι ανταλλάκτες ιόντων αναγεννήθηκαν με $0,6 \text{ N NaCl}$ μετά από διέλευση 70 BV λυμάτων για 3 ώρες μέσω των στηλών ανταλλαγής. Η αναγέννηση του κλινοπτιλόλιθου πραγματοποιήθηκε τέσσερις φορές με 6 BV NaCl και η ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων αναγεννήθηκε με 2 BV NaCl . Τα αρχικά τμήματα των εξαντλημένων διαλυμάτων, τα οποία περιείχαν NH_4^+ και HPO_4^{2-} στις υψηλότερες συγκεντρώσεις, συσσωρεύτηκαν σε μια δεξαμενή καθίζησης. Άλατα μαγνησίου και φωσφόρου (π.χ., MgCl_2 και NaOH

+ H₃PO₄) προστέθηκαν σε διαλύματα αναγέννησης (τα οποία περιείχαν NH₄⁺ και HPO₄²⁻) προκειμένου να αποδειχθεί ένας στοιχειομετρικός λόγος Mg:NH₄:PO₄ = 1:1:1 σε pH = 9. Σχηματίστηκε ένα κατακρήμνισμα MgNH₄PO₄ σύμφωνα με την αντίδραση:



Το τελικό προϊόν (MgNH₄PO₄) οδήγησε στην παραγωγή ενός λιπάσματος βραδείας αποδέσμευσης άριστης ποιότητας με 7% οργανική περιεκτικότητα, το οποίο προήλθε από τα αιωρούμενα στερεά (SS) και βιοανθεκτικές οργανικές ουσίες στα λύματα. Το προϊόν περιείχε ασήμαντα ίχνη βαρέων μετάλλων και δεν είχε παθογόνους κινδύνους. Τα βαρέα μέταλλα, αν υπήρχαν, αφαιρέθηκαν ενδεχομένως με κλινοπτιλόλιθο στο υψηλό pH των λυμάτων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Τα αρνητικά φορτισμένα παθογόνα βακτήρια, τα οποία προσροφούσαν θετικά φορτισμένες τεταρτοταγείς ομάδες αμμωνίου της έντονα βασικής ρητίνης ανταλλαγής ανιόντων, θανατώθηκαν με ωσμωτικό σοκ κατά τη διάρκεια της έκλουσης των ανταλλακτών ιόντων με το συμπυκνωμένο διάλυμα αναγέννησης NaCl και με την αλκαλικότητα του διαλύματος κατακρήμνισης. Μετά από έξι μήνες λειτουργίας (επεξεργασία 120.000 BV δευτερευόντων αστικών λυμάτων), και οι δύο ανταλλάκτες ιόντων μολύνθηκαν σε κάποιο βαθμό με έντονα δεσμευμένους ρύπους ή ιόντα. Τόσο ο κλινοπτιλόλιθος όσο και η ρητίνη ανταλλαγής ιόντων έχασαν ~3% των αποτελεσματικών τους ικανοτήτων ανταλλαγής ιόντων.

Κατασκευάστηκε μια δεύτερη εγκατάσταση που χρησιμοποιεί τη διαδικασία RIM-NUT και αξιολογήθηκε στο Μίσιγκαν, ΗΠΑ. Προτάθηκε μια λιγότερο πολύπλοκη μέθοδος για την ταυτόχρονη αφαίρεση NH₄⁺ και PO₄³⁻ από λύματα με χρήση τόφφου πλούσιου σε φιλλιψίτη (Garcia et al. 1992). Ηφαιστειακός τόφφος με άφθονο φιλλιψίτη (Τενερίφη, Κανάριοι Νήσοι, Ισπανία) μελετήθηκε ως στρώμα καθαρισμού υδάτων για την αφαίρεση ανόργανων ρύπων, παθογόνων βακτηρίων και διαλυμένης οργανικής ύλης. Οι συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου καθορίστηκαν σε σταθερό ρυθμό ροής. Το

διηθητικό στρώμα επιβράδυνε σχεδόν το 70% του ολικού NH_4^+ και το 14% του ολικού PO_4^{3-} μετά από 10 ημέρες λειτουργίας. Η αφαίρεση των φωσφορικών αλάτων αποδόθηκε στην κατακρήμνιση φωσφορικών αλάτων Ca και Mg. Έγινε εισαγωγή ασβεστίου και Mg^{2+} στο διάλυμα αφού αντικαταστάθηκε στις θέσεις ανταλλαγής ζεόλιθων με NH_4^+ . Η αφαίρεση της διαλυτής οργανικής ύλης οδήγησε σε 20-50% μείωση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και σε πλήρη αφαίρεση των βακτηρίων στα επεξεργασμένα λύματα.

Διαδικασία ZeoFlocc. Η διαδικασία ZeoFlocc βασίζεται στην ικανότητα των μικροοργανισμών να προσκολλώνται σε κόκκους πλούσιοι σε ζεόλιθο, αυξάνοντας έτσι τη βιολογική δράση και αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Η ZeoFlocc είναι μια διαδικασία που αντλεί τις ρίζες της από το ζεόλιθο (Zeo) και την κροκίδωση (Flocc) των βακτηρίων με το ζεόλιθο. Η τεχνολογία ZeoFlocc χρησιμοποιείται στην Ουγγαρία, τη Γερμανία, την Αυστρία, την Ελβετία και την Αυστραλία για τα εκτιμώμενα λύματα που επεξεργάζονται με αυτή τη τεχνική είναι σήμερα πάνω από 400.000 m³/d.

Η αύξηση της βιολογικής δράσης στη διαδικασία ZeoFlocc μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό κροκίδων βακτηρίων γύρω από σωματίδια ζεόλιθου που οδηγούν σε μεγαλύτερο αριθμό μικρότερων κροκίδων βακτηρίων. Τα μεγέθη των κροκίδων βακτηρίων χωρίς προσθήκες ζεόλιθου κυμαίνονται μεταξύ 0,4 και 2 mm, ενώ οι κροκίδες βακτηρίων που συνδέονται με σωματίδια ζεόλιθου είναι μικρότερες από 0,3 mm. Όπως μπορεί να αναμένεται, η μεταφορά οξυγόνου και θρεπτικών ουσιών απαιτεί λιγότερο χρόνο στις μικρότερες κροκίδες από ότι στις μεγαλύτερες. Επίσης είναι πιθανό ότι η διαδικασία νιτροποίησης επιταχύνεται επειδή το NH_4^+ είναι διαθέσιμο ως πηγή θρεπτικών ουσιών από τις θέσεις ανταλλαγής ζεόλιθων. Για παράδειγμα, η προσθήκη 50 g σκόνης πλούσιας σε κλινοπτιλόλιθο από το Tokaj Ουγγαρίας, με μέγεθος σωματιδίων 40-160 μm (προσέξτε το μικρό μέγεθος σωματιδίων) σε 1 m³ λυμάτων αύξησε το ρυθμό της βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων τουλάχιστον κατά 25%. Ο Kallo (1995) διεξήγαγε μια δοκιμή σύγκρισης της

διαδικασίας ZeoFlocc με χρήση υλικών πλούσιων σε κλινοπτιλόλιθο, συνθετικών ζεόλιθων, περλίτη, και ξυλάνθρακα. Οι ρυθμοί της κατανάλωσης οξυγόνου στη βιολογική επεξεργασία λυμάτων ιλύος ήταν 4, 4, 7, 32 και 77 mg O₂/Lh όταν προστέθηκαν οι ίδιες σχετικές ποσότητες συνθετικών ζεόλιθων Α και Χ, περλίτη, ξυλάνθρακα, και τόφου πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο από το Tokaj Ουγγαρίας, στα λύματα.

Η ταυτόχρονη αφαίρεση PO₄³⁻ κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ZeoFlocc μπορεί να επιτευχθεί με προσθήκη τρισθενών μεταλλικών κατιόντων, ιδίως Fe³⁺, σε αστικά λύματα. Για παράδειγμα, προσθέτοντας 1,16-1,95 άτομα Fe ως συμπυκνωμένο διάλυμα FeClSO₄, το οποίο είναι ένα δευτερεύον υποπροϊόν της κατασκευής σιδήρου που ονομάζεται Ongroflocc, και μια αιωρούμενη σκόνη κλινοπτιλόλιθου από το Tokaj Ουγγαρίας, στο ισοδύναμο 1 ατόμου P στα λύματα, η περιεκτικότητα των εκρεόντων λυμάτων σε PO₄³⁻ μειώθηκε από 15-20 mg/L σε 1-1,5 mg/L. Χωρίς την προσθήκη του αιωρούμενου ζεόλιθου, απαιτούνταν 1,7-2,5 άτομα Fe για κάθε άτομο P στα λύματα για παρόμοια αφαίρεση φωσφορικών αλάτων.

Τα αποτελέσματα της διαδικασίας ZeoFlocc με κλινοπτιλόλιθο και πρόσθετα Fe³⁺ για εγκαταστάσεις βιολογικής επεξεργασίας διαφόρων χωρητικότητας είναι τα ακόλουθα (Kallo 1995). Οι προσθήκες κλινοπτιλόλιθου και Fe³⁺ μείωσαν σημαντικά το εκρέον COD, BOD, NH₄⁺, PO₄³⁻ και τα αιωρούμενα στερεά, και αύξησαν το NO₃⁻ για τις διάφορες χωρητικότητες σε σύγκριση με δοκιμές ελέγχου χωρίς τα πρόσθετα. Η σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας σε NO₃⁻ με την προσθήκη ζεόλιθου υποδεικνύει ταχύτερους ρυθμούς νιτροποίησης και συνεπώς αύξηση της βιολογικής δράσης σε σύγκριση με επεξεργασίες χωρίς λήψη πρόσθετων ζεόλιθου. Ο ρυθμός νιτροποίησης επιβραδύνθηκε με αύξηση του βιολογικού φορτίου από 0,04 σε 0,14 kg BOD/kg d και περισσότερο NH₄⁺ παρέμεινε στα λύματα. Το υπόλοιπο NH₄⁺ μπορεί να αφαιρεθεί από τα λύματα με ανταλλαγή ιόντων με υλικά πλούσια σε κλινοπτιλόλιθο όπως εξετάστηκε ανωτέρω (Kallo 1995).

Οι προσθήκες κλινοπτιλόλιθου και Fe^{3+} διατήρησαν τη συγκέντρωση P των λυμάτων κάτω του επιτρεπόμενου ορίου από βιολογικά επεξεργασμένο νερό κατά τη μεγαλύτερη διάρκεια της διαδικασίας ZeoFlocc 60 ημερών. Η υψηλή απόδοση της αφαίρεσης φωσφορικών αλάτων στη διαδικασία ZeoFlocc οφείλεται στη συγκράτηση Fe (ή Al) στο ζεολιθικό πέτρωμα ως οξείδια και/ή υδροξείδια που αντιδρούν με τα φωσφορικά ιόντα με ειδικές διαδικασίες προσρόφησης. Οι συγκεντρώσεις φωσφορικών αλάτων στα λύματα αρχίζουν να αυξάνονται δύο ημέρες μετά τη διακοπή της προσθήκης κλινοπτιλόλιθου και Fe^{3+} . Όταν εισάγεται μόνο Fe^{3+} στη βιολογική επεξεργασία, οι συγκεντρώσεις PO_4^{3-} στα λύματα αρχίζουν να αυξάνονται περίπου 12 ώρες μετά τη διακοπή της προσθήκης Fe^{3+} (Kallo 2001).

Διάσπαρτος κλινοπτιλόλιθος με επικάλυψη FeOOH είναι ένας πολύ αποτελεσματικός παράγοντας που μπορεί να προστεθεί στη διαδικασία ZeoFlocc για την αφαίρεση φωσφορικών αλάτων από λύματα. Η επικάλυψη FeOOH στον κλινοπτιλόλιθο επιτυγχάνεται με ξηρή άλεση (σε αέρα) σκονών $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (υποπροϊόντος της παραγωγής σιδήρου), άσβεστου ή ασβεστόλιθου, και ενός τόφφου πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο (Tokaj, Ουγγαρία). Η άλεση καταλήγει στο μετασχηματισμό στερεάς κατάστασης του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ σε ένα πολύ διάσπαρτο υποστήριγμα κλινοπτιλόλιθου με επικάλυψη FeOOH . Το υλικό αυτό είναι αποτελεσματικό για την αφαίρεση των φωσφορικών αλάτων από λύματα, και η βιολογική δράση για το σύστημα κλινοπτιλόλιθου με επικάλυψη FeOOH είναι παρόμοια στο σύστημα κλινοπτιλόλιθου και Fe^{3+} . Οι κροκίδες που παράγονται με σπόρους ζεόλιθου έχουν υψηλότερη φαινομενική πυκνότητα από ότι κροκίδες χωρίς σπόρους ζεόλιθου. Συνεπώς, οι κροκίδες ζεόλιθου/βακτηρίων καθιζάνουν ταχύτερα, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στα λύματα που φεύγουν από τη δευτερεύουσα δεξαμενή καθίζησης. Ο διαχωρισμός στερεών ιλύος από ένα υπερκείμενο υγρό διευκολύνεται με την προσθήκη 0,3 wt % κλινοπτιλόλιθου στην ιλύ. Η ταχύτητα καθίζησης της ιλύος ήταν σχεδόν διπλάσια με το κροκιδωτικό κλινοπτιλόλιθου

από εκείνη που παρατηρήθηκε με ένα κροκιδωτικό του εμπορίου. Η ιλύς που αφαιρείται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ZeoFlocc έχει υψηλότερη ταχύτητα καθίζησης από ότι εκείνη που αφαιρείται σε συμβατική βιολογική επεξεργασία. Ο όγκος της ιλύος που περιέχει ζεόλιθο, η οποία αποστραγγίζεται ευκολότερα, είναι σχεδόν 50% μικρότερος από τον όγκο ιλύος χωρίς πρόσθετα ζεόλιθου σε παρόμοιες συνθήκες. Η λιπασματοποίηση ιλύος που περιέχει ζεόλιθο εξελίσσεται παρομοίως σε αναλλοίωτη λάσπη, αλλά το νερό που εκπλύνεται μέσω της ιλύος που περιέχει ζεόλιθο περιέχει μόνο τα 2/3 του NH_4^+ και των οξειδωτικών ενώσεων σε σύγκριση με νερό που εκπλύνεται από αναλλοίωτη ιλύ. Ο Kallo (2000) πρόσθεσε 0, 10, 20 και 30 vol % λιπασματοποιημένης ιλύος τροποποιημένης με τόφφο πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο σε ένα υπόστρωμα που αποτελούνταν από 50% άμμο και 50% τύρφη. Δεν παρατηρήθηκαν στοιχειώδεις τοξικότητες σε μαρούλι και λάχανο που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη τροποποιημένα με ιλύ και η παραγωγικότητα των φυτών αυξήθηκε με αύξηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε κλινοπτιλόλιθο/ιλύ. Οι σοδειές κρεμμυδιού, σπανακιού, ντομάτας, και φασολιού αυξήθηκαν παρομοίως με την προσθήκη ιλύος επεξεργασμένης με τη διαδικασία ZeoFlocc (Kallo 1995).

Η συσσώρευση βαρέων μετάλλων σε φυτά που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη τροποποιημένα με ιλύ επεξεργασμένη με τη διαδικασία ZeoFlocc δεν υπερέβαινε τα επιτρεπόμενα επίπεδα για ανθρώπινη κατανάλωση. Ενδεχομένως το Zn^{2+} και άλλα βαρέα μέταλλα ανταλλάσσονται σε θέσεις ανταλλαγής ζεόλιθων, όπου τα εν λόγω μέταλλα απελευθερώνονται πολύ αργά σε διάλυμα σε pH εδάφους άνω του 4. Τόφφος πλούσιος σε κλινοπτιλόλιθο έχει προστεθεί απευθείας σε ιλύ καθαρισμού λυμάτων σε προσπάθειες μείωσης της απελευθέρωσης βαρέων μετάλλων όταν η επεξεργασμένη ιλύς εφαρμόζεται ως ωφέλιμη πηγή οργανικής ύλης και φυτικών θρεπτικών ουσιών. Ποικίλες ποσότητες αναερόβια χωνευμένης ιλύος αστικών λυμάτων και κόκκων κλινοπτιλόλιθου (<0,8 mm) από το κοίτασμα του Γουαϊόμινγκ, ΗΠΑ,

προστέθηκαν στο έδαφος. Η απορρόφηση Cu, Cd, Zn, Mo, και Ni από σόργο του Σουδάν που καλλιεργήθηκε σε ιλύ και σε εδάφη τροποποιημένα με ζεόλιθο δεν διέφερε σημαντικά από φυτά που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη τροποποιημένα με ιλύ χωρίς τροποποιήσεις ζεόλιθου. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται εδώ υποδεικνύουν ότι η προσθήκη τόφφου πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο μαζί με την ιλύ είναι λιγότερο αποτελεσματική για τη διατήρηση της επιβράδυνσης των βαρέων μετάλλων σε σύγκριση με φυτά που καλλιεργούνται σε εδάφη στα οποία έχει προστεθεί κλινοπτιλόλιθος στην ιλύ κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ZeoFlocc όπως περιγράφηκε ανωτέρω (Kallo 2001).

5. Κατεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων

Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Η μηχανική αντοχή των περισσότερων ζεολιθικών πετρωμάτων είναι ικανοποιητική για τους περισσότερους τεχνικούς σκοπούς, όπως πλήρωση σε ανταλλάκτες ιόντων σταθερού στρώματος ή προσροφητικά μέσα, π.χ., σε διηθητικά στρώματα ροής (Mercer & Ames 1978).

Η κατεργασία **βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βαφείων** με πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικό τόφο έδωσε διαυγές νερό (Σχ. 5.1), απαλλαγμένο από οσμές και βελτιωμένες τις ποιοτικές παραμέτρους ως εξής: 5-9% pH, 96,7-97% χρώμα, 92-93,3% αιωρούμενα στερεά, 94-95% χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), 97,7-98,1% P_2O_5 , και 97,8-98% NH_4^+ (Φιλιππίδης κ.α. 2007α, 2008α,β, Filippidis 2008, 2010α, 2013, Filippidis et al. 2008c, Φιλιππίδης 2009, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012).



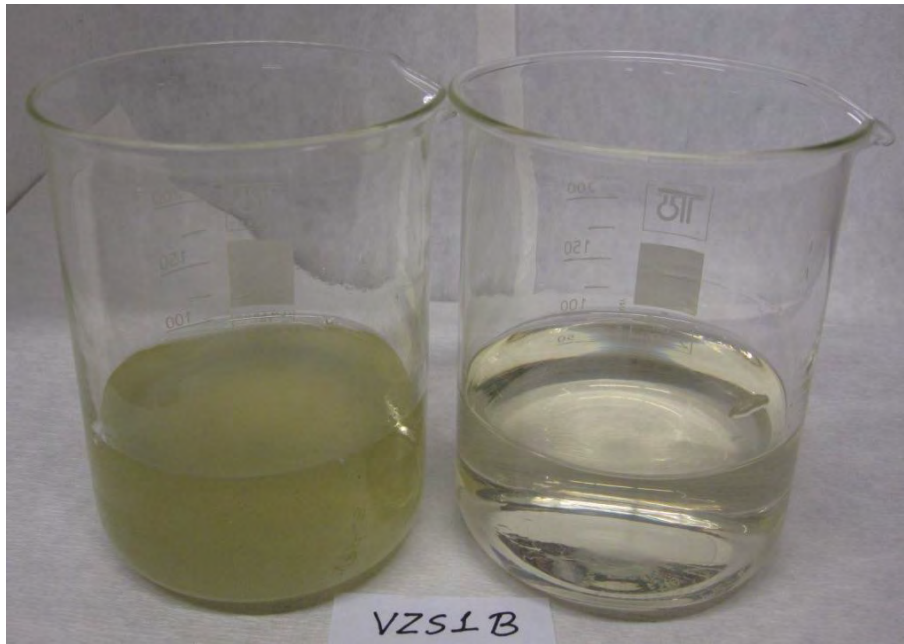
Σχήμα 5.1. (Αριστερά) Αρχικά βιομηχανικά υγρά απόβλητα βαφείου, (Κέντρο) Άοσμη-συνεκτική ζεο-λάσπη, (Δεξιά) Διαυγές νερό μετά την κατεργασία με πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικό τόφο (Φιλιππίδης κ.α. 2007α).

Η κατεργασία **βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείων** με πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικό τόφο έδωσε διαυγές νερό (Σχ. 5.2), απαλλαγμένο από οσμές και βελτιωμένες τις ποιοτικές παραμέτρους ως εξής: 18-18,2% pH, 98-98,3% χρώμα, 98,8-99% αιωρούμενα στερεά, 98,9-99% P_2O_5 , 54% NO_3^- , και 77% Cr (Φιλιππίδης κ.α. 2007α, Filippidis 2008, 2013, Filippidis et al. 2008b, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, Φιλιππίδης 2015α).



Σχήμα 5.2. (Αριστερά) Αρχικά βιομηχανικά υγρά απόβλητα βυρσοδεψείου, (Κέντρο) Άοσμη-συνεκτική ζεο-λάσπη, (Δεξιά) Διαυγές νερό μετά την κατεργασία με πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικό τόφο (Φιλιππίδης κ.α. 2007α).

Η κατεργασία **υγρών αποβλήτων βιομηχανικής ζώνης** με πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικό τόφο έδωσε διαυγές νερό (Σχ. 5.3), απαλλαγμένο από οσμές και βελτιωμένες τις ποιοτικές παραμέτρους ως εξής: 5-6% pH, 93% χρώμα, 69-77% χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), 97-100% P_2O_5 , 54-60% NO_3^- και 77-100% Cr (Φιλιππίδης κ.α. 2007β, Filippidis et al. 2011, 2013, 2014, Φιλιππίδης 2015α).



Σχήμα 5.3. (Αριστερά) Αρχικά υγρά απόβλητα βιομηχανικής ζώνης, (Κέντρο) Άοσμη-συνεκτική ζεο-λάσπη, (Δεξιά) Διαυγές νερό μετά την κατεργασία με πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικό τόφο (Φιλιππίδης κ.α. 2011β).

Τόφος πλούσιος σε κλινοπτιλόλιθο από τη Νότια Κορέα έχει χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση NH_4^+ από υγρά απόβλητα καμίνων κωκ. Ο κλινοπτιλόλιθος μετατράπηκε στη μορφή του Na για επέκταση της αποτελεσματικής ικανότητας για ανταλλαγή NH_4^+ . Η συγκέντρωση διάσπασης NH_4^+ επιτεύχθηκε μετά από 55-60 BV υγρών αποβλήτων που περιείχαν 20-30 meq NH_4^+/L που πέρασαν μέσω της στήλης. Το χρησιμοποιημένο στρώμα αναγεννήθηκε με 2 N NaCl. Η ικανότητα ανταλλαγής NH_4^+ της στήλης κλινοπτιλόλιθου μειώθηκε κατά λιγότερο από 10% μετά από τέσσερις αναγεννήσεις με νωπό αναγεννητικό διάλυμα. Σχεδόν το 95% της αποτελεσματικής ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC) του NH_4^+ μπορούσε να ανακτηθεί αν ο χρησιμοποιημένος κλινοπτιλόλιθος αναγεννιόταν με 10 BV NaCl. Το πρώτο 20% του αναγεννητικού διαλύματος από τη στήλη κλινοπτιλόλιθου περιείχε υψηλή συγκέντρωση NH_4^+ (0,5-0,8 M) και αντικαταστάθηκε με νωπό αναγεννητικό διάλυμα. Η αμμωνία μπορεί να αφαιρεθεί από τα αναγεννητικά διαλύματα με αερισμό με ώθηση αέρα όπως περιγράφηκε προηγουμένως (Kallo 2001).

Τόφος κλινοπιτλόλιθου από την περιοχή της Υπερκαρπαθίας στην Ουκρανία χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση NH_4^+ από υγρά απόβλητα από μια κάμινο κωκ μετά από αρχική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με μια σειρά διαδικασιών που συμπεριελάμβαναν καθίζηση, και/ή πήξη με πήξη με FeCl_3 . Μια συγκέντρωση διάσπασης 5 mg NH_4^+ /L επιτεύχθηκε μετά από διέλευση 7 BV των εισρεόντων υγρών αποβλήτων με μια συγκέντρωση 700 mg NH_4^+ /L σε ρυθμό 2 BV/h μέσω της στήλης που περιείχε κλινοπιτλόλιθο. Περίπου το 50-60% της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων των κόκκων κλινοπιτλόλιθου 1 ως 2 mm αξιοποιήθηκε κάτω από αυτές τις δυναμικές συνθήκες. Η αναγέννηση του χρησιμοποιημένου κλινοπιτλόλιθου επιτεύχθηκε με διέλευση ενός διαλύματος 10% H_2SO_4 μέσω της στήλης κλινοπιτλόλιθου. Η αποτελεσματική ικανότητα ανταλλαγής NH_4^+ παρέμεινε αμετάβλητη σε 8,2 mg NH_4^+ /g μετά από 3 κύκλους ρόφησης-εκρόφησης. Το θειικό αμμώνιο ήταν το υποπροϊόν της διαδικασίας αναγέννησης.

Τόφος πλούσιος σε κλινοπιτλόλιθο από τη Γεωργία χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση υδραργύρου από υγρά απόβλητα παραγωγής χλωρίου. Οι περιεκτικότητες των υγρών αποβλήτων προς επεξεργασία σε υδράργυρο κυμαίνονταν μεταξύ 6,4 και 52,0 mg/L. Ο μικρότερος λόγος του Hg^{2+} στα επεξεργασμένα εκρέοντα προς τα εισρέοντα υγρά απόβλητα ήταν 0,04 και η αποτελεσματική ικανότητα ανταλλαγής Hg^{2+} του πλούσιου σε κλινοπιτλόλιθο τόφου ήταν 11mg Hg^{2+} /g (περίπου το 1/10 της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων/CEC). Ο ρυθμός ροής μέσω της στήλης κλινοπιτλόλιθου (μέγεθος κόκκων περίπου 1,6 mm) ήταν 1,5 BV/h (Kallo 2001).

Na-κλινοπιτλόλιθος από τη Γεωργία χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση Ag^+ με ανταλλαγή ιόντων από υγρά απόβλητα που προέρχονταν από την επεξεργασία φωτογραφικού υλικού. Υγρά απόβλητα που περιείχαν 0,14 meq Ag^+ /L διήλθαν μέσω μιας στήλης κλινοπιτλόλιθου με ανταλλαγή Na με γραμμικό ρυθμό ροής 27 m/h. Οι συγκεντρώσεις αργύρου σε αναγεννητικά

διαλύματα ήταν 14 φορές υψηλότερες από ότι στα αρχικά υγρά απόβλητα (Kallo 2001).

Τόφος πλούσιος σε κλινοπιλόλιθο με ανταλλαγή Na από το Nenjiang, στην Κίνα, αφαίρεσε αποτελεσματικά Cu^{2+} από υγρά απόβλητα γαλβανοπλαστικής. Το pH των υγρών αποβλήτων, το οποίο περιείχε 20-30 mg Cu^{2+}/L , προσαρμόστηκε σε 4-5 για επίτευξη των βέλτιστων συνθηκών για ανταλλαγή Cu^{2+} σε θέσεις ανταλλαγής ζεόλιθων. Η διαδικασία αυτή αφαίρεσε όλο το Cu^{2+} από τα υγρά απόβλητα της γαλβανοπλαστικής. Οι αποτελεσματικές ικανότητες ανταλλαγής Cu^{2+} μειώθηκαν από 1,14 σε 0,87 meq/g όταν η γραμμική ταχύτητα αυξήθηκε από 3 σε 9 m/h. Περίπου το 90-97% του ανταλλαγμένου Cu^{2+} ανακτήθηκε κατά τη διάρκεια της αναγέννησης με 2 BV ενός κορεσμένου διαλύματος NaCl. Δεν παρατηρήθηκαν αναγωγές στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) μετά από 29 διαδοχικούς κύκλους εξάντλησης-αναγέννησης (Kallo 2001).

Χλωριούχο μαγνήσιο και H_3PO_4 χρησιμοποιήθηκαν για την κροκίδωση σωματιδίων στα υγρά απόβλητα από ένα βυρσοδεψείο αιγοειδών προκειμένου να μειωθεί η παραγωγή ιλύος και να παραχθεί ιλύς που αποστραγγίζεται πολύ ευκολότερα (Kallo 2001). Τα κροκιδωτικά αυτά ήταν πιο αποτελεσματικά για την αφαίρεση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), των αιωρούμενων στερεών, Cr, SO_4^{2-} και NH_4^+ σε σύγκριση με συμβατικές μεθόδους βιολογικής επεξεργασίας. Όπως μπορεί να αναμένεται, ένας τόφος πλούσιος σε κλινοπιλόλιθο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της συγκέντρωσης NH_4^+ στα υγρά απόβλητα μετά από επεξεργασία με τα κροκιδωτικά. Για παράδειγμα, υγρά απόβλητα με συγκέντρωση NH_4^+ 90-100 mg/L μειώθηκε σε 25-30 mg NH_4^+/L μετά από διέλευση μέσω μιας στήλης που περιείχε υλικά πλούσια σε κλινοπιλόλιθο.

Τόφος πλούσιος σε φιλλιψίτη από την περιοχή της Νάπολη Ιταλίας, ήταν αποτελεσματικός για την αφαίρεση NH_4^+ από υγρά απόβλητα βυρσοδεψείου. Ο τόφος του φιλλιψίτη είχε ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων

(CEC) 2,28 meq/g. Εκτός από την αφαίρεση NH_4^+ μειώθηκε το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) κατά 28% (Kallo 2001).

Συμβατική διαδικασία νιτροποίησης-απονιτροποίησης συγκρίθηκε με μια διαδικασία ανταλλαγής ιόντων με χρήση τόφφου πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο από τη Σλοβακία για την αφαίρεση NH_4^+ από υγρά απόβλητα υποδηματοποιίας (Kallo 2001). Η πιλοτική εγκατάσταση αποτελούνταν από 2 φίλτρα εναλλασσόμενης πίεσης που περιείχαν 70 L υλικού πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο (0,3 ως 1,0 cm μέγεθος κόκκων) και επεξεργάζονταν 20 m³/d υγρών αποβλήτων. Η αναγέννηση των στρωμάτων κλινοπτιλόλιθου επιτεύχθηκε με διέλευση διαλύματος NaCl μέσω των στηλών και μετά NH_3 αφαιρέθηκε από το αναγεννητικό διάλυμα με ώθηση αέρα. Για παράδειγμα, τα έξοδα λειτουργίας για τη διαδικασία ανταλλαγής ιόντων/αναγέννησης είναι 22% υψηλότερα από ότι για τη διαδικασία βιολογικής νιτροποίησης-απονιτροποίησης για μια εγκατάσταση χωρητικότητας 6000 m³/d, αλλά τα έξοδα επένδυσης είναι 27% χαμηλότερα για τη διαδικασία ανταλλαγής ιόντων σε σύγκριση με τη διαδικασία νιτροποίησης-απονιτροποίησης, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η υψηλή κατανάλωση ενέργειας του μακροπρόθεσμου αερισμού που απαιτείται για τη βιολογική αποδόμηση.

Υλικό πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο που ανταλλάχθηκε με $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ και Cu^{2+} αύξησε τη ρόφηση επιχλωροϋδρίνης από 1,56 σε 2,70 και 3,28 wt %, αντίστοιχα. Για σύγκριση, η ικανότητα ρόφησης του ξυλάνθρακα ήταν 3,00 wt.% κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Ο ξυλάνθρακας έχασε περίπου το 75% της ικανότητάς του προσρόφησης για την επιχλωροϋδρίνη μετά από 10 αναγεννήσεις, ενώ το υλικό που ήταν πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο και ανταλλάχθηκε με $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ έχασε κάτω από το 20% της ικανότητάς του προσρόφησης για την επιχλωροϋδρίνη (Kallo 2001).

Αν και οι ζεόλιθοι έχουν μόνιμο θετικό φορτίο που εξισορροπείται από ανταλλάξιμα κατιόντα, σε κάποιες περιπτώσεις είναι πιθανό να χρησιμοποιηθούν ζεόλιθοι για την αφαίρεση ανιονικών ρύπων με τροποποίηση

των επιφανειών του ζεόλιθου. Οι ανιονικές προσμίξεις αφαιρέθηκαν από το σύστημα ανακύκλωσης υδάτων μιας χαρτοποιίας που χρησιμοποιούσε τόφφο πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο από το Tokaj της Ουγγαρίας. Ο κλινοπτιλόλιθος επεξεργάστηκε αρχικά στους 200-500°C με χλωριούχο πολυαλουμίνιο, το οποίο υδρολύεται σε επιφάνειες ζεόλιθου για το σχηματισμό μιας κατιονικής επικάλυψης πολυμερούς. Επιχλωροϋδρίνη, παράγωγα επιχλωροϋδρίνης και/ή δικυανοδιαμίδιο ($\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{NH}-\text{C}\equiv\text{N}$) προσροφήθηκαν αποτελεσματικά στο επεξεργασμένο υπόστρωμα ζεόλιθου (Kallo 2001).

Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ανταλλάκτες ιόντων για την αφαίρεση **ραδιενεργών κατιόντων**, όπως Cs^+ και Sr^{2+} , και κατιόντων **βαρέων μετάλλων**, όπως Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} και Pb^{2+} . Τα ραδιενεργά Cs^+ και Sr^{2+} μπορεί να παρουσιάζονται σε ύδατα ανακύκλωσης σε σταθμούς ατομικής ενέργειας. Κατιόντα μετάλλων εμφανίζονται σε υγρά απόβλητα π.χ., στη βιομηχανία γαλβανοπλαστικής, στην επεξεργασία φωτογραφικού υλικού, στην επεξεργασία βυρσοδεψείων, στη βιομηχανία παραγωγής οπτάνθρακα (κωκ), ή ακόμη και σε ύδατα φρεατίων όπως σιδήρου και μαγγανίου.

Καίσιο και στρόντιο: Τόφφος πλούσιος σε κλινοπτιλόλιθο από την περιοχή Hector της Καλιφόρνιας (ΗΠΑ), χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση Cs^+ από διαλύματα που περιείχαν ανταγωνιστικά κατιόντα, όπως Al^{3+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Rb^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ και Li^+ σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Οι συγκεντρώσεις ανταγωνιστικών κατιόντων κυμαίνονταν από 0,5 ως 6,0 N, ενώ εκείνη του Cs^+ ήταν μόλις $1,75 \times 10^{-8} \text{ N } ^{137}\text{Cs}^+$. Η διάσπαση του Cs^+ καθορίστηκε σε ρυθμούς γραμμικής ροής 0,9-10 m/h στους 25 και 60°C. Η υψηλή επιλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου για το Cs^+ αποδείχθηκε με την αποτελεσματική αφαίρεση του Cs^+ παρά τις υψηλές διαφορές συγκέντρωσης μεταξύ του Cs^+ και ανταγωνιστικών κατιόντων. Τόφφος πλούσιος σε κλινοπτιλόλιθο από το κοίτασμα Hector στην Καλιφόρνια (ΗΠΑ), χρησιμοποιήθηκε για επιλεκτική αφαίρεση ^{137}Cs και ^{90}Sr από τα ραδιενεργά υγρά απόβλητα χαμηλής στάθμης πυρηνικών σταθμών. Το πλεονέκτημα των

φυσικών ζεόλιθων έναντι των οργανικών ρητινών ανταλλαγής ιόντων έγκειται στην αντοχή τους στην αποδόμηση κατά την παρουσία ιονίζουσας ακτινοβολίας και στη χαμηλή διαλυτότητά τους. Οι ζεόλιθοι μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για μακροπρόθεσμη αποθήκευση μακρόβιων ραδιοϊσοτόπων με αποξήρανση ενός ζεόλιθου ανταλλαγμένου με κατιόντα ραδιονουκλεϊδίων στους 200⁰C και σφράγιση του ζεόλιθου σε ένα δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα. Μια άλλη μέθοδος αποθήκευσης ραδιοϊσοτόπων είναι η μετατροπή ενός ζεόλιθου φορτισμένου με ραδιοϊσότοπα σε γυαλί (π.χ., θέρμανση σε αέρα στους 1100⁰C) διατηρώντας εξαιρετικά χαμηλό ρυθμό έκπλυσης ραδιοϊσοτόπων (Kallo 2001).

Οι Mercer και Ames (1978) παρουσίασαν μια λεπτομερή περιγραφή της χρήσης φυσικών ζεόλιθων για την αφαίρεση και σταθεροποίηση ραδιονουκλεϊδίων, συμπεριλαμβανομένης (1) της αφαίρεσης ¹³⁷Cs από ραδιενεργά απόβλητα υψηλής στάθμης, (2) της απολύμανσης των αποβλήτων χαμηλής και μέσης στάθμης και (3) της σταθεροποίησης των ραδιενεργών αποβλήτων για μακροπρόθεσμη αποθήκευση. Διαπίστωσαν ότι άλλοι φυσικοί ζεόλιθοι, συμπεριλαμβανομένου του χαμπαζίτη, του εριονίτη και του μορδενίτη, εκτός από τον κλινοπτιλόλιθο, έχουν υψηλές επιλεκτικότητες για το Cs⁺. Η αρχική επιτυχία με τη χρήση υλικών πλούσιων σε κλινοπτιλόλιθο για την αφαίρεση Cs⁺ και Sr²⁺ στην πυρηνική βιομηχανία δεν αντικατοπτρίστηκε με παγκόσμιες εφαρμογές του ζεόλιθου για το σκοπό αυτό. Ένας από τους λόγους που συνέβαλαν στη μικρή χρήση παγκοσμίως ήταν η γενικότερη έλλειψη διαθεσιμότητας υλικών πλούσιων σε κλινοπτιλόλιθο και η έλλειψη διαθεσιμότητας ενός πετρώματος πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο υψηλής ποιότητας την εποχή εκείνη. Έκτοτε, έχουν εντοπιστεί κοιτάσματα κλινοπτιλόλιθου ανά τον κόσμο και κάποια από τα κοιτάσματα αυτά περιέχουν κλινοπτιλόλιθο υψηλής ποιότητας (π.χ., το ορυχείο Itaya στην Ιαπωνία και διάφορα κοιτάσματα στις δυτικές ΗΠΑ). Λόγω της αυξημένης διαθεσιμότητας κλινοπτιλόλιθου υψηλής ποιότητας, έχει αυξηθεί η τρέχουσα χρήση του στην

επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων. Ο κλινοπτιλόλιθος χρησιμοποιείται στο Ηνωμένο Βασίλειο για την επεξεργασία υδάτων δεξαμενών σε εγκαταστάσεις των Βρετανικών Πυρηνικών Καυσίμων και του Κεντρικού Συμβουλίου Παραγωγής Ηλεκτρισμού, και η χρήση του καθίσταται κοινή πρακτική σε κάποιες περιοχές. Όπως σημειώθηκε ανωτέρω, το πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο υλικό είναι ελκυστικό για την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων λόγω της υψηλής επιλεκτικότητάς του για Cs^+ και Sr^{2+} .

Η υψηλή επιλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου για τα Cs^+ και Sr^{2+} συνέβαλε στην προώθηση της χρήσης του για την αφαίρεση ραδιενεργών ισοτόπων από τα λύματα πυρηνικών σταθμών στην πρώην Σοβιετική Ένωση (Kallo 2001). Αυτή η ιδιότητα επιλεκτικότητας αξιοποιήθηκε στην αναπτυσσόμενη τεχνολογία για την απολύμανση υγρών αποβλήτων που παράγονταν από τον καθαρισμό ρούχων σε πλυντήρια μετά το ατύχημα του Τσερνομπίλ το 1986. Νερό με δράση 10^{-4} ως 10^{-5} Ci/L διηθήθηκε μέσω ενός στρώματος κόκκων πλούσιων σε κλινοπτιλόλιθο από την περιοχή της Υπερκαρπαθίας στην Ουκρανία. Η αφαίρεση ^{137}Cs ήταν 80-100% σε στατικές διαδικασίες παρτίδων και 40-80% σε δυναμικά συστήματα στηλών συνεχούς ροής. Η ικανότητα προσρόφησης για το πλούσιο σε κλινοπτιλόλιθο υλικό ήταν 4×10^{-6} Ci/kg κάτω από δυναμικές συνθήκες συνεχούς ροής. Σε άλλη εφαρμογή, σχεδόν 500.000 τόνοι πετρώματος πλούσιου σε ζεόλιθο από την περιοχή της Υπερκαρπαθίας χρησιμοποιήθηκαν σε μια προσπάθεια απολύμανσης ποταμών μολυσμένων με αυτά τα ραδιενεργά απόβλητα μετά το ατύχημα του Τσερνομπίλ.

Φυσικοί ζεόλιθοι έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της μετανάστευσης σε μολυσμένα εδάφη. Για παράδειγμα, η απορρόφηση Sr^{2+} από το σόργο του Σουδάν από ένα έδαφος μολυσμένο με Sr τροποποιημένο με 32 t/ha του πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθο τόφου από τη Λεκάνη Washakie, Fort Le Clede, Γουαϊόμινγκ, ΗΠΑ, μειώθηκε από 38 σε 24 mg Sr^{2+} /kg και δεν

ανιχνεύτηκαν μειώσεις στην πρόσληψη εκ μέρους του φυτού άλλων κατιόντων, όπως Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} και Mn^{2+} (Kallo 2001).

Βαρέα μέταλλα: Στις περισσότερες περιπτώσεις, είναι οικονομικότερη η εξόρυξη φυσικών ζεόλιθων σε κοιτάσματα κοντά στην επιφάνεια από ότι η παραγωγή ισοδύναμης ποσότητας συνθετικών ζεόλιθων επειδή η τιμή των φυσικών ζεόλιθων είναι συνήθως περίπου 80-90% χαμηλότερη από ότι εκείνη των φθηνότερων συνθετικών ζεόλιθων. Ως αποτέλεσμα του χαμηλού κόστους των φυσικών ζεόλιθων και του γεγονότος ότι τα εγγενή ανταλλάξιμα κατιόντα τους είναι σχετικά ασφαλή για τους ανθρώπους, τα φυτά και τα ζώα (π.χ., Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+), οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι ιδιαίτερα ελκυστικές εναλλακτικές λύσεις για την αφαίρεση ανεπιθύμητων ιόντων βαρέων μετάλλων από τα λύματα κυρίως βιομηχανικής προέλευσης (Kesraoui-Ouki et al. 1994). Η ανταλλαγή πολυσθενών μεταλλικών ιόντων μπορεί να επιτευχθεί σε εύρος pH μεταξύ 3 και 6. Ωστόσο, το pH πρέπει να είναι αρκετά χαμηλό ώστε να διασφαλιστεί η διαλυτότητα των μετάλλων (δηλαδή, κατιονική μορφή σε διάλυμα) αλλά αρκετά υψηλό για ελαχιστοποίηση της ανταλλαγής H^+ αντί για ανταλλαγή μεταλλικών κατιόντων σε θέσεις ανταλλαγής ζεόλιθων και για ελαχιστοποίηση της καταστροφής της δομής των ζεόλιθων με υδρόλυση. Οι ζεόλιθοι είναι πολύ επιλεκτικοί για διάφορα βαρέα μέταλλα και έχουν θεωρηθεί κατάλληλοι για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα. Οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν διερευνηθεί για την αφαίρεση Mn^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} και Ni^{2+} από διάφορα υγρά απόβλητα.

Ζεολιθικοί τόφφοι χρησιμοποιήθηκαν για καθαρισμό υγρών αποβλήτων και απομάκρυνση πολλών μετάλλων και κατιόντων, όπως, Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Li^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} και Ag^+ (Kallo 2001). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η επίδραση του pH είναι πολύ σημαντική για την αποτελεσματική αφαίρεση βαρέων μετάλλων με ανταλλαγή ιόντων. Μια μείωση του pH μειώνει την αποτελεσματική ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Εκτός από τη μείωση των πιθανών τοξικών μετάλλων, ένας άλλος

αντικειμενικός στόχος της αφαίρεσης των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα πρέπει να είναι η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των μετάλλων. Τα μέταλλα αυτά είναι συνήθως πολύτιμα για τη βιομηχανία, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις, δεν μπορούν να ανακτηθούν οικονομικά με συμβατικές τεχνικές συγκέντρωσης. Πρέπει να αξιολογούνται τεχνολογίες οι οποίες ανακτούν βαρέα μέταλλα από αναγεννητικά διαλύματα διαδικασιών ανταλλαγής ιόντων για αύξηση της πιθανής τους οικονομικής ανάκτησης.

6. Συμπεράσματα και προτάσεις

Η υψηλή επιλεκτικότητα των φυσικών ζεόλιθων για το NH_4^+ έχει προωθήσει τη χρήση τους για την επεξεργασία ποικίλων επιβαρυμένων υδάτων, αστικών λυμάτων, βιομηχανικών και γεωργικών υγρών αποβλήτων. Οι φυσικοί ζεόλιθοι προσφέρουν επίσης τη δυνατότητα αφαίρεσης μικροσκοπικής ποσότητας ιόντων βαρέων μετάλλων και ραδιενεργού Cs^+ και Sr^{2+} από τα λύματα, ακόμη και κατά την παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών. Εκτός από την ανταλλαγή κατιόντων, οι κρυσταλλικές επιφάνειες των φυσικών ζεόλιθων μπορεί να δράσουν ως θέσεις προσρόφησης ή φίλτρα για οργανικά μόρια και μικροοργανισμούς, οι οποίες μπορεί να συμβάλλουν σημαντικά στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Σε κάποιες περιπτώσεις, η τεχνολογία της χρήσης φυσικών ζεόλιθων έχει εξελιχθεί σε σημείο ώστε να χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων μεγάλης κλίμακας. Ωστόσο, πολυάριθμα ερωτήματα παραμένουν αναπάντητα και πρέπει να ακολουθηθούν πρόσθετοι τομείς έρευνας πριν οι φυσικοί ζεόλιθοι να μπορούν να χρησιμοποιηθούν πλήρως για την επεξεργασία υδάτων και υγρών αποβλήτων.

Ένας ελπιδοφόρος τομέας για τη χρήση των φυσικών ζεόλιθων έγκειται στην προσρόφηση ζιζανιοκτόνων, εντομοκτόνων, και μυκητοκτόνων, έτσι ώστε ο ζεόλιθος να επιβραδύνει τη μετανάστευση αυτών των παραγόντων στα υπόγεια ύδατα και τα ύδατα απορροής. Άρχισαν μελέτες για τροποποίηση των επιφανειών ζεόλιθων για να γίνουν αυτοί αποτελεσματικοί για την προσρόφηση ανιονικών ή οργανικών ειδών/ενώσεων. Υπάρχουν ενδείξεις ότι οι φυσικοί ζεόλιθοι, κυρίως ο κλινοπτιλόλιθος, μπορεί να προσροφήσει ίχνη διοξίνης από εκπομπές εγκαταστάσεων αποτέφρωσης σε αέρα καθώς και από υγρά απόβλητα. Προφανώς, πρέπει να εξεταστούν μηχανισμοί και ιδιότητες της προσρόφησης διοξινών σε φυσικούς ζεόλιθους. Ένας άλλος τομέας που απαιτεί περαιτέρω μελέτες είναι τι πρέπει να γίνει με τα βαρέα μέταλλα ή άλλες προσμίξεις υγρών αποβλήτων που αφαιρούνται με φυσικούς ζεόλιθους. Πρέπει

να αναπτυχθούν νέες τεχνολογίες για την οικονομική ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση αυτών των ενδεχομένως πολύτιμων προϊόντων. Αρκετές από τις πρόσφατες, πιο πολύπλοκες διαδικασίες επεξεργασίας υδάτων που χρησιμοποιούν φυσικούς ζεόλιθους έχουν δυνατότητες για ευρεία χρήση στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Για παράδειγμα, η αφαίρεση φωσφορικών αλάτων από τα υγρά απόβλητα με προσρόφηση σε ζεόλιθους επικαλυμμένους με FeOOH και η τροποποίηση των φυσικών ζεόλιθων ως υποστρώματος για την αποτελεσματικότερη παραγωγή κροκίδων βακτηρίων για βιολογική επεξεργασία λυμάτων είναι ελπιδοφόρες τεχνολογίες. Απαιτούνται μελέτες για να καθοριστεί αν οι τεχνολογίες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποδοτικά και οικονομικά για την επεξεργασία λυμάτων και υγρών αποβλήτων σε σύγκριση με πιο παραδοσιακές διαδικασίες επεξεργασίας αυτών. Μπορεί να υπάρχουν νέες τεχνολογίες που χρησιμοποιούν φυσικούς ζεόλιθους για την επεξεργασία αστικών, γεωργικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Μπορεί να αναπτυχθούν νέες τεχνολογίες που αξιοποιούν φυσικούς ζεόλιθους για την επεξεργασία υγρών λιπασμάτων που παράγονται κατά τη διάρκεια ζωικής παραγωγής. Αυτές οι πιθανές εφαρμογές και άλλες απαιτούν επιστημονικές έρευνες σε βάθος, συμπεριλαμβανομένου του πλήρους χημικού, φυσικού και ορυκτολογικού χαρακτηρισμού των υλικών που είναι πλούσια σε ζεόλιθο και χρησιμοποιούνται σε αυτές τις εφαρμογές. Οι φυσικοί ζεόλιθοι παρέχουν πολυάριθμες δυνατότητες επεξεργασίας λυμάτων και υγρών αποβλήτων με υλικά φιλικά προς το περιβάλλον και αυτά τα μοναδικά ορυκτά κάθε άλλο παρά πλήρως αξιοποιημένα είναι.

8. Βιβλιογραφία

Ελληνόγλωσση

- Αποστολίδης Ν.Α. (2010). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθοφόρων σχηματισμών Βορείου Γουρουνορέματος (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, ΜΔΕ, Θεσσαλονίκη, 29p.
- Βλάχου Μ. (2003). Τριτογενής ηφαιστειότητα της Σαμοθράκης και συνδεδεμένα με αυτήν βιομηχανικά ορυκτά (ζεόλιθοι, Κ-άστριοι). Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη, 379p.
- Βογιατζής Δ. (2009). Χρήση ιπτάμενης τέφρας και φυσικού ζεόλιθου στην παρασκευή ελαφροβαρών κονιαμάτων. Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη, 172p.
- Βογιατζής Δ., Χρηστάρας Β., Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Καντηράνης Ν., Μοροπούλου Α. & Μπακόλας Α. (2008). Αξιολόγηση της Συμπαγοποίησης Κονιαμάτων Τσιμέντου-Άμμου-Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου με Τεχνικές Υπερήχων. 1^ο Πανελ. Συν. Δομικών Υλικών, Αθήνα, Πρακτ., Β, 1099-1110.
- Βούτα Σ. (2009). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Βορείου Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, ΜΔΕ, Θεσσαλονίκη 29 σελ.
- Καλαμπαλίκη Σ. (2009). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Κεντρικού Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, ΜΔΕ, Θεσσαλονίκη 35 σελ.
- Μάραντος Ι. (2004). Μελέτη εξαλλοιώσεων Τριτογενών ηφαιστιτών λεκάνης Φερών Ν. Έβρου, με έμφαση στη γένεση των ζεόλιθων και των πιθανών εφαρμογών τους. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Διδακτορική Διατριβή, Χανιά, 264p.
- Μισαηλίδης Π., Γκοντελίτσας Α. & Φιλιππίδης Α. (1994). Δέσμευση Καισίου από ζεολιθοφόρο πέτρωμα της περιοχής Μεταξάδων (Ν. Έβρου, Θράκη). 15^ο Πανελ. Συν. Χημείας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., Α, 218-221.
- Μυτιγλάκη Χ., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. & Σταματάκης Μ. (2015). Δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθικών τόφων με Κλινοπτιλόλιθο, Ανάλκιμο, Φιλλιψίτη και Μορντενίτη της Νήσου Σάμου. Επιστ. Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 51-54.
- Τζάμος Ε. (2009). Ορυκτολογία και δεσμευτική ικανότητα ζεόλιθου Νοτίου Ξεροβουνίου (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, ΜΔΕ, Θεσσαλονίκη 42 σελ.
- Τζάμος Ε., Αποστολίδης Ν., Παραγίος Ι., Καντηράνης Ν., Παπαστέργιος Γ., Φιλιππίδης Α., Σικαλίδης Κ. & Τσιραμπίδης Α. (2011). Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων ζεολιθικών τόφων Γουρουνορέματος (Αβδέλλα Έβρου) και πιθανές περιβαλλοντικές εφαρμογές. 4^ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 8σ.
- Τζάμος Ε., Φιλιππίδης Α., Τσιραμπίδης Α., Παπαδόπουλος Α., Αποστολίδης Ν., Βούτα Σ., Καλαμπαλίκη Σ., Παραγίος Ι. (2012). Ορυκτολογία, χημεία και ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των ζεολιθικών τόφων Αβδέλλας-Μεταξάδων (Έβρος, Ελλάς). Επιστ. Επετ. Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 101, 119-124.
- Τσιραμπίδης Α.Ε. (1991). Μελέτη των ζεολιθοφόρων ηφαιστειοκλαστικών ιζημάτων των Μεταξάδων Έβρου. Ορυκτός Πλούτος, 72, 41-48.
- Φιλιππίδης Α. (2005). Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 13^ο Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 73-84.
- Φιλιππίδης Α. (2007). Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. Ημερίδα: Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο, Πετρωτά, Πρακτ., 89-107.
- Φιλιππίδης Α. (2009). Διαχείριση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο. Άρθρο ανασκόπησης. Συν. ΕΥΕ & ΕΕΔΥΠ, Ολοκληρωμένη διαχείριση υδατικών πόρων σε συνθήκες κλιματικών αλλαγών, Βόλος, Πρακτ., 2, 829-836.
- Φιλιππίδης Α. (2015α). Ποιοτικά χαρακτηριστικά και πολυάριθμες εφαρμογές των πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφων τύπου-HEU. Επιστ. Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 73-76.
- Φιλιππίδης Α. (2015β). Η χρήση ζεολιθικών τόφων Μεταξάδων-Αβδέλλας ως δομικοί λίθοι στη βιομηχανία κατασκευών. Επιστ. Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 77-80.
- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν. (2005). Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 37, 90-101.

- Φιλιππίδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α. (2000). Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεολίθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. 1^ο Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ. Ορυκτ. & Γεωχ., ΕΓΕ, Κοζάνη, Πρακτ., 506-515.
- Φιλιππίδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α. (2002). Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεολίθων. 12^ο Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 75-82.
- Φιλιππίδης Α. & Τσιραμπίδης Α. (2012). Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών ζεολίθων, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του Ελληνικού φυσικού ζεολίθου: Ανασκόπηση. Επιστ. Επετ. Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 101, 125-133.
- Φιλιππίδης 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 Υδρογεωλ. Συν., Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 539-546.
- Φιλιππίδης Α., Καντηράνης Ν., Δρακούλης Α. & Βογιατζής Δ. (2006). Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 2^ο Συν. Συμβουλίου Περιβάλλοντος ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 273-279.
- Φιλιππίδης Α., Σιώμος Α., Μπαρμπαγιάννης Ν. & Φιλιππίδης Σ. (2007α). Αγροτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές με τη Χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. Συν. Δράση Jean Monnet, Βέροια, Πρακτ., 557-569.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγίος Ι. (2007β). Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης λυματολάσπης με τη χρήση πορώδους Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. 3^ο Πανελ. Συμπ. Πορώδων Υλικών, Θεσσαλονίκη, 23-25.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγίος Ι. (2007γ). Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο των Πετρωτών Έβρου. 3^ο Πανελ. Συμπ. Πορώδων Υλικών, Θεσσαλονίκη, 110-112.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγίος Ι. & Φιλιππίδης Σ. (2008α). Παραγωγή άοσμης λυματολάσπης, καθαρισμός υγρών αποβλήτων βαφείου και αστικών λυμάτων, με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 3^ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 8σ.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγίος Ι. & Φιλιππίδης Σ. (2008β). Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βαφείου και παραγωγή συνεκτικής ζεο-λάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8^ο Υδρεγεωλ. Συν. Ελλάδα, Αθήνα, Πρακτ., 2, 783-788.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγίος Ι. (2008γ). Καθαρισμός αστικών λυμάτων, παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8^ο Υδρεγεωλ. Συν. Ελλάδα, Αθήνα, Πρακτ., 2, 789-798.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγίος Ι. (2009). Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άοσμης-συνεκτικής λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. ΥΔΡΟΓΑΙΑ, 425-434.
- Φιλιππίδης Α., Μουστάκα-Γούνη Μ., Κατσιάπη Μ. & Φιλιππίδης Σ. (2011α). Απομάκρυνση κυανοβακτηρίων με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. 4^ο Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 9σ.
- Φιλιππίδης Α., Τσιραμπίδης Α., Τζάμος Ε., Βογιατζής Δ., Παπαστέργιος Γ., Γεωργιάδης Ι., Παπαδόπουλος Α. & Φιλιππίδης Σ. (2011β). Καθαρισμός Υγρών Αποβλήτων της Βιομηχανικής Ζώνης Θεσσαλονίκης με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. 21^ο Πανελ. Συν. Χημείας, Θεσσαλονίκη, Πρακτ., 8σ.
- Φιλιππίδης Α., Γκοντελίτσας Α., Τζάμος Ε., Γκαμαλέτσος Π. & Φιλιππίδης Σ. (2012). Παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης και ζεο-λάσπης με φυσικό ζεόλιθο. 4^ο Διεθν. Συν. Ελλ. Εταιρ. Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, Αθήνα, Πρακτ., 355-360.

Ξενογλώσση

- Aiello R. & Nastro A. (1984). Evaluation of phillipsite tuff for removal of ammonia from aquacultural waste waters. In: Zeo-Agriculture (Pond & Mumpton, eds), Colorado, 239-244.
- 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 Petrola (Northern Thrace, Greece) and geodynamic significance. Chemie der Erde, 61, 13-29.
- Baykal B.B. & Guven D.A. (1997). Performance of clinoptilolite alone and in combination with sand filters for removal of ammonia peaks from domestic wastewater. Water Sci. Technol., 35, 47-54.
- Bish D.L. & Ming D.W. (2001) Natural zeolites: occurrence, properties, applications. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 45, Washington DC.
- Colella C. & Mumpton F. (2000). Natural zeolites for the third millennium. De Frede-Editore, Napoli.

- Charistos D., Godelitsas A., Tsipis C., Sofoniou M., Dwyer J., Manos G., Filippidis A. & Triantafyllidis C. (1997). Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25° C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. *Applied Geochemistry*, 12, 693-703.
- 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. *AQUA 2008, 3rd Intern. Conf. Water Science & Technology*, Athens, Proc., 5p.
- Filippidis A. (2010a). Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. *Hellenic Journal of Geosciences*, 45, 91-100.
- Filippidis A. (2010b). Purification of municipal wastewaters and production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. *Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University*, 100, 55-62.
- Filippidis A. (2013). Industrial and municipal wastewater treatment by zeolitic tuff. *Water Today*, Jan., Vol.-V (X), 34-38.
- 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 Intern. Conf. Environmental Pollution, Thessaloniki, Proc.*, 149-155.
- Filippidis A., Kougoulis C. & Michailidis K. (1988). Sr-bearing stilbite in a quartz-monzonite from Vathi, Kilkis, Northern Greece. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 68, 67-76.
- Filippidis A., Godelitsas A., Charistos D., Misaelides P. & Kassoli-Fournaraki A. (1996). The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different initial pH-values. *Applied Clay Science*, 11, 199-209.
- Filippidis A., Kantiranis N., Drakoulis A. & Vogiatzis D. (2005). Quality, pollution, treatment and management of drinking, waste, underground and surface waters, using analcime-rich zeolitic tuff from Samos island, Hellas. *7th Hellenic Hydrogeol. Conf., Athens, Proc.*, 2, 219-224.
- Filippidis A., Kantiranis N., Stamatakis M., Drakoulis A. & Tzamos E. (2007). The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 40(2), 723-735.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Filippidis S. (2008a). Zeolites clean up. *Industrial Minerals*, 487 (Apr.), 68-71.
- Filippidis A., Apostolidis N., Filippidis S. & Paragios I. (2008b). Purification of industrial and urban wastewaters, production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge using Hellenic Natural Zeolite. *Second Intern. Conf. Small & Decentralized Water & Wastewater Treatment Plants, Skiathos, Proc.*, 403-408.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Filippidis S. (2008c). Purification of dye-work and urban wastewaters, production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. *1st Intern. Conf. Hazardous Waste Management, Chania, Proc.*, 8p.
- Filippidis A., Apostolidis N., Paragios I. & Filippidis S. (2008d). Safe management of sewage sludge, produced by treatment of municipal sewage with Hellenic Natural Zeolite. *AQUA 2008, 3rd Intern. Conf. Water Sci. & Technology*, Athens, Proc., 5p.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Paragios I., Filippidis S. & Sikalidis C. (2009). Odorless and cohesive zeo-sewage sludge produced by Hellenic Natural Zeolite treatment. *3rd AMIREG Intern. Conf. Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management*, Athens, Proc., 96-100.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Filippidis S., Paragios I. & Sikalidis C. (2010a). Purification of urban wastewaters by Hellenic Natural Zeolite. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 43(5), 2597-2605.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Papastergios G., Katsiapi M., Kantiranis N., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Filippidis S. (2010b). Cyanobacteria removal by Hellenic Natural Zeolite. *Third Intern. Conf. Small & Decentralized Water & Wastewater Treatment Plants, Skiathos, Proc.*, 383-387.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Kantiranis N., Katsiapi M., Papastergios G., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Filippidis S. (2010c). Chroococcus (Cyanobacteria) removal by Hellenic Natural Zeolite. *8th Intern. Conf. Natural Zeolites*, Sofia, 91-92.
- Filippidis A., Tsirambides A., Kantiranis N., Tzamos E., Vogiatzis D., Papastergios G., Papadopoulos A. & Filippidis S. (2011). Purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (N. Greece) using Hellenic Natural Zeolite. *Environ. Earth Sci., Springer Berlin, Advances in the Research of Aquatic Environment*, 2, 435-442.

- 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. Intern. Conf. Protection & Restoration of Environment XI, Thessaloniki, Proc., 582-588.
- Filippidis A., Godelitsas A., Kantiranis N., Gamaletsos P., Tzamos E. & Philippidis S. (2013). Neutralization of sludge and purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (Greece) using natural zeolite. Bull. Geol. Soc. Greece, 47, 8p.
- 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.
- Fragoulis D., Chaniotakis E. & Stamatakis M.G. (1997). Zeolitic tuffs of Kimolos island, Aegean sea, Greece and their industrial potential. Cement and Concrete Research, 27(6), 889-905.
- Garcia J.E., Gonzales M.M., Notario J.S. & Arbelo C.D. (1992). Treatment of wastewater effluents with phillipsite-rich tuffs. Environ. Pollut., 76, 219-223.
- Godelitsas A., Misaelides P., Charistos D., Philippidis A. & Anousis I. (1996a). Interaction of HEU-type zeolite crystals with Thorium aqueous solutions. Chemie der Erde-Geochemistry, 56, 143-156.
- Godelitsas A., Misaelides P., Philippidis A., Charistos D. & Anousis I. (1996b). Uranium sorption from aqueous solutions on sodium-form of HEU-type zeolite crystals. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 208(2), 393-402.
- Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tshipis C., Philippidis A., Hatzidimitriou A. & Pavlidou E. (1999). Copper (II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions. Microporous and Mesoporous Materials, 33, 77-87.
- Godelitsas A., Charistos D., Tshipis A., Tshipis C., Philippidis A., Triantafyllidis C., Manos G. & Siapakas D. (2001). Characterisation of zeolitic materials with a HEU-type structure modified by transition metal elements: Definition of acid sites in Nickel-loaded crystals in the light of experimental and quantum-chemical results. Chemistry Eur. Journal, 7(17), 3705-3721.
- Godelitsas A., Charistos D., Tshipis C., Misaelides P., Philippidis A. & Schindler M. (2003). Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyldithiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite. Microporous and Mesoporous Materials, 61, 69-77.
- Gottardi G. & Galli E. (1985) Natural zeolites. Springer-Verlag, Berlin.
- Gunn G.A. (1979). A WT plants makes wastewater potable. Water Wastes Engin., 16, 36-44.
- Haidouti C. (1997). Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites. The Science of the Total Environment, 208, 105-109.
- Hall A. & Stamatakis M.G. (1992). Ammonium in zeolitized tuffs of the Karlovassi basin, Samos, Greece. Canadian Mineralogist, 30, 423-430.
- Hall A., Stamatakis M.G. & Walsh J.N. (1994). Ammonium enrichment associated with diagenetic alteration in Tertiary pyroclastic rocks from Greece. Chemical Geology, 118, 173-183.
- Halling-Soerensen B. & Hjuler H. (1992). Simultaneous nitrification and denitrification with an upflow fixed bed reactor applying clinoptilolite as media. Water Treat., 7, 77-88.
- Horsch C.M. & Holway J.E. (1984). Use of clinoptilolite in salmon rearing. In: Zeo-Agriculture (Pond & Mumpton, eds), Colorado, 229-237.
- Kallo D. (1995). Wastewater purification in Hungary using natural zeolites. In: Natural Zeolites'93 (Ming & Mumpton, eds), New York, 341-350.
- Kallo D. (2001). Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. In: Natural Zeolites for the Third Millennium (Colella & Mumpton, Eds), De Frede, Napoli, 519-550.
- Kantiranis N., Philippidis A., Mouhtaris Th., Charistos D., Kassoli-Fournaraki A. & Tsirambidis A. (2002). The uptake ability of the Greek natural zeolites. 6th Intern. Conf. Natural Zeolites, Thessaloniki, 155-156.
- Kantiranis N., Stamatakis M., Philippidis A. & Squires C. (2004). The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. Bull. Geol. Soc. 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., Sikilidis C., Papastergios G., Squires C. & Philippidis A. (2010). Continuous extra-framework Na⁺ release from Greek Analcime-rich volcanoclastic rocks on exchange with NH₄⁺. Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University, 100, 81-87.

- Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G. & Filippidis 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., Filippidis A., Michailidis K., Tsirambides A. & Koutles Th. (2000). The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofofos, Thrace, Greece. 5th Intern. Conf. Natural Zeolites (Ischia, 21-29/9/1997) In: *Natural Zeolites for the Third Millennium* (Colella & Mumpton, Eds), De Frede, Napoli, 193-202.
- Kesraoui-Quki S., Cheeseman C.R., Pery R. (1994). Natural zeolite utilization in pollution control: A review to applications to metal effluents. *J. Tech. Biotechnol.*, 59, 121-126.
- Kirov G.N., Filippidis A., Tsirambides A., Tzvetanov R.G. & Kassoli-Fournaraki A. (1990). Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope Massif, Greece). 2nd Hellenic-Bulgarian Symp. (Thessaloniki, 14-17/10/1989), *Geologica Rhodopica*, 2, 500-511.
- Kitsopoulos K.P. (1997a). The genesis of a mordenite deposit by hydrothermal alteration of pyroclastics on Polyegos Island, Greece. *Clays and Clay Minerals*, 45(5), 632-648.
- Kitsopoulos K.P. (1997b). Comparison of the methylene blue absorption and the ammonium acetate saturation methods for determination of CEC values of zeolite-rich tuffs. *Clay Minerals*, 32, 319-322.
- Kitsopoulos K.P. (1999). Cation-exchange capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials: Applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method. *Clays and Clay Minerals*, 47(6), 688-696.
- Kitsopoulos K.P. (2001). The relationship between the thermal behaviour of clinoptilolite and its chemical composition. *Clays and Clay Minerals*, 49(3), 236-243.
- Kitsopoulos K. & Dunham A. (1994). Application of zeolitic volcanic tuffs from Greece (Lefkimi-Dadia, Metaxades, and Santorini island, Greece) as pozzolanic materials. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 30(3), 323-332.
- Kitsopoulos K.P. & Dunham A.C. (1998). Compositional variations of mordenite from Polyegos island, Greece: Na-Ca and K-rich mordenite. *European Journal of Mineralogy*, 10, 569-577.
- 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, 19-27.
- Kyriakis S.C., Papaioannou D.S., Alexopoulos C., Polizopoulou Z., Tzika E.D. & Kyriakis C.S. (2002). Experimental studies on safety and efficacy of the dietary use of a clinoptilolite-rich tuff in sows: a review of recent research in Greece. *Microporous and Mesoporous Materials*, 51, 65-74.
- Liberti L., Limoni N., Lopez A., Passino R. (1996). The 10 m³ h⁻¹ RIM-NUT demonstration plant at west Bari for removing and recovering N and P from wastewater. *Water Res.*, 20, 735-739.
- Marantos I., Kosharis G., Perdikatsis V., Karantassi S., Michael C. & Papadopoulos P. (1997). A preliminary study on the zeolitic tuffs in the Komotini-Sappes, Tertiary basin, W. Thrace, NE Greece. In: *Natural Zeolites-Sofia'95* (Kirov, Filizova & Petrov, Eds), Pensoft publ., Sofia-Moscow, 276-281.
- Mercer B.W.Jr & Ames L.L. (1978). Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment. In: *Natural Zeolites* (Sand & Mumpton, eds), Pergamon, Oxford, 451-462.
- Misaelides P., Godelitsas A., Haristos D., Noli F., Filippidis A. & Sikalidis C. (1993). Determination of heavy metal uptake by the sodium form of heulandite using radiochemical techniques. *Geologica Carpathica-Series Clays*, 44(2), 115-119.
- Misaelides P., Godelitsas A., Charistos V., Ioannou D. & Charistos D. (1994). Heavy metal uptake by zeoliferous rocks from Metaxades, Thrace, Greece: An exploratory study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 183(1), 159-166.
- Misaelides P., Godelitsas A., Filippidis A., Charistos D. & Anousis I. (1995a). Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *The Science of the Total Environment*, 173/174, 237-246.
- Misaelides P., Godelitsas A. & Filippidis A. (1995b). The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions. *Fresenius Environmental Bulletin*, 4, 227-231.
- 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.
- Papaioannou D.S., Kyriakis S.C., Papasteriadis A., Roumbies N., Yannakopoulos A. & Alexopoulos C. (2002a). A field study on the effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on health status and performance of sows/gilts and their litters. *Research in Veterinary Science*, 72, 51-59.
- Papaioannou D.S., Kyriakis S.C., Papasteriadis A., Roumbies N., Yannakopoulos A. & Alexopoulos C. (2002b). Effect of in-feed inclusion of a natural zeolite (clinoptilolite) on certain vitamin, macro

- and trace element concentrations in the blood, liver and kidney tissues of sows. *Research in Veterinary Science*, 72, 61-68.
- Pe-Piper G. & Tsolis-Katagas P. (1991). K-rich mordenite from Late Miocene rhyolitic tuffs, Island of Samos, Greece. *Clays and Clay Minerals*, 39(3), 239-247.
- Perraki Th. & Orfanoudaki A. (2004). Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 25, 9-16.
- Perraki Th., Kakali G. & Kontoleon F. (2003). The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 205-212.
- Savin S.M., Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A. & Filippidis A. (1993). Oxygen-isotope evidence for the alteration of the Eocene zeolite-bearing volcanoclastic sediments of Metaxades, Thrace, Greece. 4th Intern. Conf. Natural Zeolites, Idaho, 180-181.
- Skarpelis N., Marantos I. & Christidis G. (1993). Zeolites in Oligocene volcanic rocks, Dadia-Lefkimi area, Thrace, Northern Greece: Mineralogy and cation exchange properties. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 28(2), 305-315.
- Stamatakis M.G. (1989a). Authigenic silicates and silica polymorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi basin, Samos, Greece. *Economic Geology*, 84, 788-798.
- Stamatakis M.G. (1989b). A boron-bearing potassium feldspar in volcanic ash and tuffaceous rocks from Miocene lake deposits, Samos Island, Greece. *American Mineralogist*, 74, 230-235.
- Stamatakis M.G., Hall A. & Hein J.R. (1996). The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita*, 31, 473-481.
- Tserveni-Gousi A.S., Yannakopoulos A.L., Katsaounis N.K., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. (1997). Some interior egg characteristics as influenced by addition of Greek clinoptilolitic rock material in the hen diet. *Archiv fur Geflugelkunde*, 61(6), 291-296.
- Tsirambides A. & Filippidis A. (2012). Exploration key to growing Greek industry. *Industrial Minerals*, 533 (Feb.), 44-47.
- Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Soldatos K. (1989). Preliminary results on clinoptilolite-containing volcanoclastic sediments from Metaxades, NE Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 23(2), 451-460.
- 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 Ltd, Chichester, UK.
- Tsolis-Katagas P. & Katagas C. (1989). Zeolites in pre-caldera pyroclastic rocks of the Santorini volcano, Aegean sea, Greece. *Clays and Clay Minerals*, 37(6), 497-510.
- Tsolis-Katagas P. & Katagas C. (1990). Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. *Mineralogical Magazine*, 54, 95-103.
- Tzamos E., Filippidis A., Kantiranis N., Sikalidis C., Tsirambides A., Papastergios G. & Vogiatzis D. (2010). Uptake ability of zeolitic rock from South Xerovouni, Avdella, Evros, Hellas. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 43(5), 2762-2772.
- Tzamos E., Kantiranis N., Papastergios G., Vogiatzis D., Filippidis A. & Sikalidis C. (2011). Ammonium exchange capacity of the Xerovouni zeolitic tuffs, Avdella area, Evros Prefecture, Greece. *Clay Minerals*, 46, 179-187.
- 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.
- Voudouris P., Magganis A., Kati M., Gerogianni N., Kastanioti G. & Sakelaris G. (2010). Mineralogical constraints to the formation of vein-type zeolites from Kizari area, Thrace Northern Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 43(5), 2786-2797.
- Williford C.W.Jr. & Reynolds W.R. (1992). Clinoptilolite removal of ammonia from simulated and natural cutfish pond waters. *Appl. Clay Sci.*, 6, 277-291.
- Yannakopoulos A.L., Tserveni-Gousi A.S. & Christaki E. (1998). Effect of natural zeolite on yolk:albumen ratio in hen eggs. *British Poultry Science*, 39, 506-510.
- Yannakopoulos A., Tserveni-Gousi A., Kassoli-Fournaraki A., Tsirambides A., Michailidis K., Filippidis A. & Lutat U. (2000). Effects of dietary clinoptilolite-rich tuff on the performance of growing-finishing pigs. 5th Intern. Conf. Natural Zeolites (Ischia, 21-29/9/1997) In: *Natural Zeolites for the Third Millennium* (Colella & Mumpton, Eds), De Frede, Napoli, 471-481.
- Yannakopoulos A., Tserveni-Gousi A., Fortomaris P., Arsenos G., Filippidis A. and Kassoli-Fournaraki A. (2002). Effects of dietary inclusion of natural Greek zeolite on the reproductive characteristics of sows. 6th Intern. Conf. Natural Zeolites, Thessaloniki, 393-394.