

Καθαρισμός Αστικών Λυμάτων και Παραγωγή Άοσμης - Συνεκτικής Λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο

Α. Φιλιππίδης, Ν. Αποστολίδης, Σ. Φιλιππίδης, Ι. Παραγίος

*Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας,
541 24 Θεσσαλονίκη. anestis@geo.auth.gr*

Περίληψη

Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος συγκεκριμένης περιοχής των Πετρωτών Έβρου, περιέχει 89 wt.% (Ca,K,Mg,Na)-Κλινοπτιλόλιθο και παρουσιάζει αξιοσημείωτα υψηλή ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα (226 meq/100 g). Η κατεργασία αστικών λυμάτων με τον Ελληνικό Φυσικό ζεόλιθο, έδωσε διαυγές και καθαρό νερό, καθώς επίσης άοσμη και συνεκτική λυματολάσπη κατάλληλη για ασφαλή απόθεση. Το διαυγές και καθαρό νερό είναι απαλλαγμένο από οσμές και βελτιωμένο σε χρώμα, αιωρούμενα στερεά, φωσφορικά, COD και αμμωνία κατά 96,3-99,9%. Οι τιμές pH, αγωγιμότητας και των παραπάνω ποιοτικών παραμέτρων στο διαυγές και καθαρό νερό, είναι μικρότερες από όρια νερών για διάθεση σε φυσικό αποδέκτη, άρδευση, κολύμβηση και διαβίωση ψαριών. Η προσθήκη της άοσμης-συνεκτικής λυματολάσπης, αλλά και η αποκλειστική προσθήκη του Ελληνικού Φυσικού ζεόλιθου, ως λίπασμα στα αγροτικά εδάφη, αποτρέπει την έκπλυση επιβλαβών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον, μειώνει το πρόβλημα του ευτροφισμού των υδάτων, προστατεύει την ποιότητα των υπόγειων υδάτων, μειώνει τις αρδεύσεις, βελτιώνει την ποιότητα και την παραγωγή των αγροτικών προϊόντων.

Purification of Sewage Effluents and Production of Odorless - Cohesive Sewage Sludge, Using Hellenic Natural Zeolite

A. Filippidis, N. Apostolidis, S. Filippidis, I. Paragios

*Aristotle University of Thessaloniki, Faculty of Sciences, School of Geology,
541 24 Thessaloniki, Hellas. anestis@geo.auth.gr*

Abstract

Hellenic Natural Zeolite from specific area of Petrota (Evros Prefecture), contains 89 wt.% (Ca,K,Mg,Na)-Clinoptilolite and shows a remarkable high ion exchange capacity (226 meq/100 g). The treatment of sewage effluents with the Hellenic Natural

Zeolite, gave clarified fresh water and odorless-cohesive sewage sludge suitable for safe deposition. The clarified fresh water is odorless and improved in color, suspended particles, P2O5, COD and NH4 contents by 96.3-99.9%. The values of pH, conductivity and the above mentioned parameters for the clarified fresh water, are fulfilling the requirements for disposition as downstream, irrigation, swimming and fish waters. The addition of the odorless-cohesive sewage sludge, but also the exclusive addition of the Hellenic Natural Zeolite, as fertilizer in the agricultural soils, prevents the seepage of dangerous substances into the water environment, reduces the eutrophication problem of waters, protects the quality of underground waters, reduces the irrigations, improves the quality and the production of agricultural products.

1. Εισαγωγή

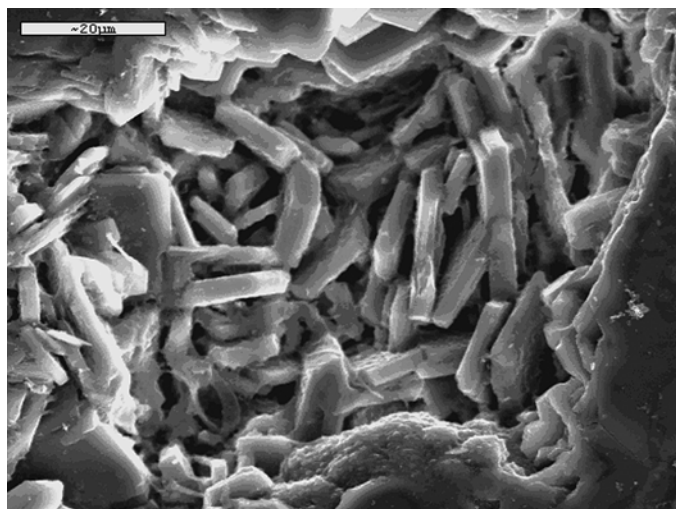
Με τον όρο "φυσικός ζεόλιθος" χαρακτηρίζεται το πέτρωμα που περιέχει ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι αποτελούν μια ιδιαίτερη τάξη στερεών κρυσταλλικών μικρο-πορωδών υλικών. Η κρυσταλλική δομή τους είναι αξιοσημείωτα ανοικτή, με όγκους κενών που φτάνουν μέχρι και το 50% του αφυδατωμένου μέλους (Baerlocher et al., 2001; Bish and Ming, 2001).

Ορισμένοι φυσικοί ζεόλιθοι που περιέχουν υψηλά ποσοστά ζεόλιθου τύπου-HEU, παρουσιάζουν μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες και βρίσκουν ευρεία πεδία εφαρμογής στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία (Tsitsishvili et al., 1992; Colella and Mumpton, 2000; Filippidis and Kassoli-Fournaraki, 2000; Φιλιππίδης και Κασώλη-Φουρναράκη, 2000; Φιλιππίδης, 2001, 2007; Harben, 2002; Φιλιππίδης και Καντηράνης, 2005; Filippidis and Kantiranis, 2007).

Σκοπός αυτής της εργασίας, είναι η χρήση του Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου τύπου-HEU της εταιρείας GEO-VET Ν. Αλεξανδρίδης & Σια Ο.Ε. από συγκεκριμένη περιοχή των Πετρωτών Έβρου, στον καθαρισμό αστικών λυμάτων και στην παραγωγή άοσμης και συνεκτικής λυματολάσπης.

2. Ορυκτολογία και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου

Τυπικοί πλακώδεις κρύσταλλοι κλινοπιλόλιθου, που χαρακτηρίζουν ιζηματογενείς σχηματισμούς, παρουσιάζονται στη μικροφωτογραφία (Φωτογραφία 1) του Σαρωτικού Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου, Scanning Electron Microscope (SEM).



Φωτογραφία 1.
Μικροφωτογραφία SEM,
κρύσταλλοι Ζεόλιθου
(κλινοπιτιλόλιθου).

Η ορυκτολογική σύσταση προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της X-Ray Powder Diffraction (XRPD). Η περιεκτικότητα σε κλινοπιτιλόλιθο είναι 89 wt.%, ενώ το σύνολο των μικρο-πορωδών ορυκτών είναι 92 wt.% (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου.

Ορυκτά	wt. %	Ορυκτά	wt. %
Ζεόλιθος (Κλινοπιτιλόλιθος)	89		
Μαρμαρυγίας + αργιλικά ορυκτά	3	Σύνολο μικρο-πορωδών ορυκτών	92
Άστριοι	6		
Χαλαζίας	2	Σύνολο μη μικρο-πορωδών ορυκτών	8
Σύνολο	100	Σύνολο	100

Τα κύρια στοιχεία αναλύθηκαν με τη μέθοδο Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). Οι περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων (Πίνακας 2) βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με την ορυκτολογική σύσταση.

Πίνακας 2. Χημική σύσταση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου.

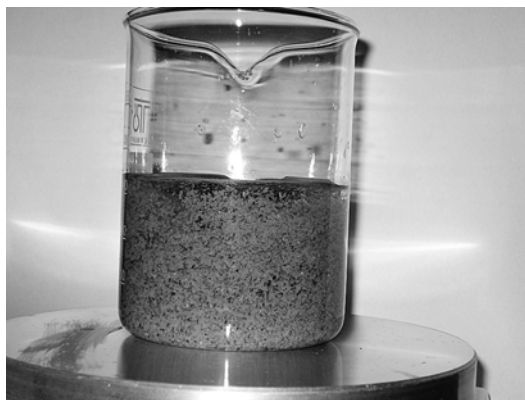
	(wt.%)		(wt.%)		(wt.%)		(wt.%)
SiO ₂	68,62	Fe ₂ O ₃ tot	0,07	CaO	2,14	P ₂ O ₅	0,04
TiO ₂	0,02	MnO	0,02	Na ₂ O	1,13	L.O.I.	12,34
Al ₂ O ₃	11,80	MgO	0,75	K ₂ O	2,92	Σύν.	99,85

Οι μικροαναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με Scanning Electron Microscope with Energy Dispersion System (SEM-EDS), έδειξαν ότι πρόκειται για πλούσιο σε Ca και K κλινοπτιλόλιθο, με ανταλλάξιμα κατιόντα Ca, K, Mg και Na. Ο χημικός τύπος του κλινοπτιλόλιθου είναι: $Ca_{1,5}K_{1,4}Mg_{0,6}Na_{0,5}Al_{6,2}Si_{29,8}O_{72} \cdot 20H_2O$.

Η ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα (226 meq/100g) μετρήθηκε με τη μέθοδο Ammonium Acetate Saturation (AMAS). Σε πειράματα δέσμευσης, ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος και διαλύματα Pb και Ag ανακινήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Το υπερκείμενο καθαρό διάλυμα, αναλύθηκε με τη μέθοδο Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). Ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος έχει την ικανότητα να δεσμεύει 74% Pb και 79% Ag. Πειράματα εξουδετέρωσης πραγματοποιήθηκαν με νερό της λίμνης Κορώνειας (pH 9,5) και του ρέματος Κοκκινόλακκα (pH 5,5). Ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH των όξινων (pH 7,4 σε χρόνο 0,5 min) και αλκαλικών (pH 7,4 σε χρόνο 10 min) υδάτων.

3. Κατεργασία αστικών λυμάτων

Η κατεργασία με ανάδευση αστικών λυμάτων (Φωτογραφία 2) με τον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο, έδωσε άοσμη λυματολάσπη (Φωτογραφία 3), καθώς επίσης διαυγές (Φωτογραφία 4) και καθαρό νερό (pH 7,5 και αγωγιμότητας 953 $\mu S/cm$), απαλλαγμένο από οσμές και βελτιωμένο στους ποιοτικούς παραμέτρους χρώμα, αιωρούμενα στερεά, φωσφορικά, χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και αμμωνία κατά 96,3%, 96,8%, 99,3%, 97,2% και 99,9%, αντίστοιχα. Οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας, καθώς και των παραπάνω ποιοτικών παραμέτρων στο διαυγές και καθαρό νερό (Πίνακας 3), είναι μικρότερες από το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο των πρότυπων νερών, για διάθεση σε φυσικό αποδέκτη, για άρδευση, κολύμβηση και διαβίωση ψαριών.



Φωτογραφία 2.

Ανάδευση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου σε αστικά λύματα.

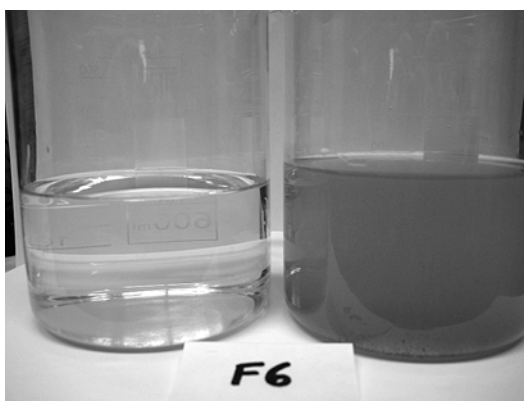


Φωτογραφία 3.

Δεξιά: Αστικά λύματα πριν την κατεργασία.

Κέντρο: Λυματολόασηη.

Αριστερά: Διαυγές νερό μετά την κατεργασία με τον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο



Φωτογραφία 4.

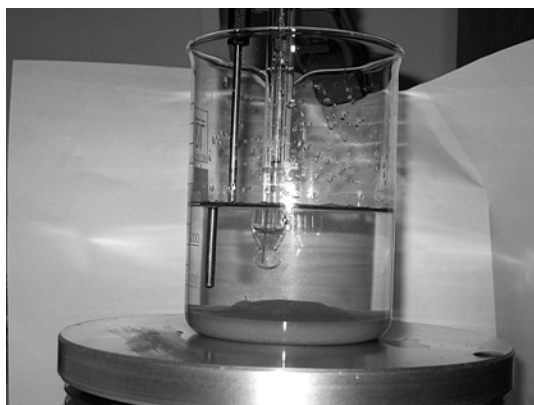
Δεξιά: Αστικά λύματα πριν την κατεργασία.

Αριστερά: Διαυγές νερό μετά την κατεργασία με τον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο.

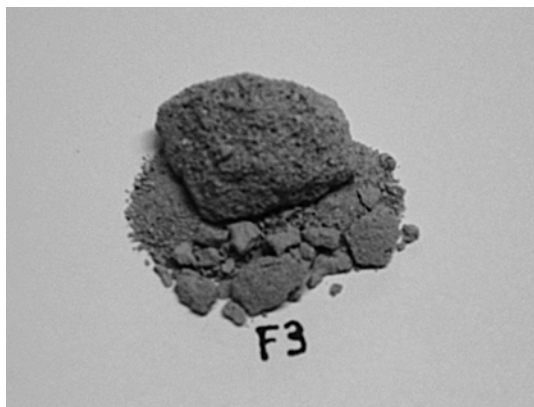
Πίνακας 3. Χημικές αναλύσεις αρχικών αστικών λυμάτων και καθαρού νερού.

Παράμετροι	Αρχικά Αστικά Λύματα	Καθαρό Νερό	Μείωση (%)	Μέθοδος Ανάλυσης
Θερμοκρασία °C	25,2	25,2	–	Θερμομετρική
pH	8,4	7,5	10,7	Ηλεκτρομετρική
Αγωγιμότητα μS/cm σε 20°C	955	953	0,2	Ηλεκτρομετρική
Χρώμα mg/l κλίμακα Pt	1390	52	96,3	Φωτομετρική
Αιωρούμενα Στερεά mg/l SS	280	9	96,8	Διήθηση και Φυγοκέντριση
Φωσφορικά mg/l P ₂ O ₅	15,86	0,11	99,3	Φασματοφωτομετρία Μοριακής Απορρόφησης
COD mg/l O ₂	670	19	97,2	Διχρωμικού Καλίου
Αμμωνία mg/l NH ₄	110,76	0,06	99,9	Φασματοφωτομετρία Μοριακής Απορρόφησης

Η λυματολάσπη που προήλθε είτε από την κατεργασία των αστικών λυμάτων με τον Ελληνικό Φυσικό ζεόλιθο ως κατακάθι (Φωτογραφία 5) είτε με την ανάμειξη λυματολάσπης βιολογικής μονάδας με τον Ελληνικό Φυσικό ζεόλιθο, είναι άοσμη και συνεκτική, φιλική προς τα φυτά, το περιβάλλον και τον άνθρωπο, έτοιμη για ασφαλής απόθεση (Φωτ. 6) ή για χρήση ως λίπασμα στις αγροτικές καλλιέργειες.



Φωτογραφία 5.
Διαυγές νερό και λυματολάσπη ως κατακάθι, μετά την κατεργασία με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο.



Φωτογραφία 6.
Λυματολάσπη μετά από ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου.

4. Συζήτηση και συμπεράσματα

Οι φυσικοί ζεόλιθοι δεσμεύουν ανόργανα, οργανικά, οργανομεταλλικά, αέρια συστατικά, μέταλλα και ραδιονουκλίδια από τα υδατικά τους διαλύματα. Η ρόφηση των ουσιών στους μικρο- μέσο- και μάκρο πόρους του φυσικού ζεόλιθου, οφείλονται σε διεργασίες απορρόφησης, προσρόφησης και επιφανειακής επικάλυψης (Misaelides et

al., 1993, 1995a&b; Μισαηλίδης κ.α., 1994; Godelitsas et al., 1996a&b, 1999, 2001, 2003). Δεσμεύοντας αέριες φάσεις, εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα με οξυγόνο και μειώνουν έντονα τη δυσοσμία. Επίσης, ρυθμίζουν το pH των υδάτων προς το ουδέτερο, αυξάνοντας ή μειώνοντας αυτό, ανάλογα με την οξύτητα ή αλκαλικότητα των υδάτων (Carr, 1994; Filippidis et al., 1996; Charistos et al., 1997; Φιλιππίδης κ.α., 1997; Bish and Ming, 2001; Φιλιππίδης και Κασώλη-Φουρναράκη, 2002).

Ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος των Πετρωτών περιέχει, 89 wt.% ζεόλιθο τύπου-HEU, κλινοπτιλόλιθο με Ca, K, Mg και Na ως ανταλλάξιμα κατιόντα, ενώ παρουσιάζει 226 meq/100g ιοντο-ανταλλακτική ικανότητα, από τις υψηλότερες τιμές που παρατηρήθηκαν παγκοσμίως (Kiron et al., 1990; Carr, 1994; Filippidis et al., 2007). Επίσης, δεσμεύει 74% Pb και 79% Ag από τα υδατικά τους διαλύματα, καθώς και ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH των υδάτων (Φιλιππίδης, 2005; Φιλιππίδης, κ.α., 2006; Filippidis and Kantiranis 2007). Η ορυκτολογική του σύσταση και οι φυσικοχημικές του ιδιότητες, καθιστούν τον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο των Πετρωτών, από τα καταλληλότερα υλικά παγκοσμίως, για βελτίωση της παραγωγής και της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων σε πολυάριθμες βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως: παραγωγή άοσμης και συνεκτικής λυματολάσπης, καθαρισμό βιομηχανικών υγρών αποβλήτων και αστικών λυμάτων, βελτιωτικό αγροτικών εδαφών και υποστρωμάτων, οξυγόνωση υδάτινων οικοσυστημάτων, τεχνητούς υγροβιότοπους και λοιπές μονάδες διαχείρισης υδάτων.

Η κατεργασία αστικών λυμάτων με τον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο, έδωσε διαυγές και καθαρό νερό (pH 7,5 με αγωγιμότητα 953 $\mu\text{S}/\text{cm}$ σε 20°C), απαλλαγμένο από οσμές και βελτιωμένο στους ποιοτικούς παραμέτρους χρώμα, αιωρούμενα στερεά, φωσφορικά, COD και αμμωνία κατά 96,3-99,9%. Οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας, καθώς επίσης των ποιοτικών παραμέτρων στο διαυγές και καθαρό νερό, είναι μικρότερες από το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο των πρότυπων νερών για διάθεση σε φυσικό αποδέκτη, για άρδευση, κολύμβηση και διαβίωση ψαριών. Επίσης, η κατεργασία έδωσε ως κατακάθι άοσμη και συνεκτική λυματολάσπη, έτοιμη για ασφαλή απόθεση.

Η προσθήκη της άοσμης και συνεκτικής λυματολάσπης που προήλθε είτε από την κατεργασία αστικών λυμάτων είτε από την ανάμειξη λυματολάσπης βιολογικής μονάδας με τον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο, αλλά και αποκλειστικά του Ελληνικού Φυσικού ζεόλιθου, ως λίπασμα στα αγροτικά εδάφη, αποτρέπει την έκπλυση και μετακίνηση ιχνοστοιχείων και επιβλαβών ουσιών (τοξικά εδάφη, φυτοφάρμακα, λιπάσματα) από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, συμβάλλοντας θετικότερα στη μείωση του προβλήματος του ευτροφισμού των υδάτων, στην προστασία των υπόγειων υδάτων, καθώς επίσης στην εξοικονόμηση του ύδατος άρδευσης, μέχρι 67% για μηδενική αύξηση παραγωγής και 33% για αύξηση παραγωγής κατά 50% (Φιλιππίδης κ.α., 2007). Ταυτόχρονα η προσθήκη τους στα εδάφη των αγροτικών καλλιεργειών, βελ-

τιώνουν τις φυσικοχημικές και θρεπτικές ικανότητες του εδάφους, ρυθμίζουν το pH των εδαφών προς το ουδέτερο, βελτιώνουν το ριζικό σύστημα των φυτών, βελτιώνοντας την ποιότητα και αυξάνοντας την παραγωγή κατά 29-57% των προϊόντων (Φιλιππίδης κ.α., 2007).

Η προσθήκη φυσικού ζεόλιθου τύπου-HEU στις ζωοτροφές και η χρήση του στους χώρους εκτροφής των ζώων, αυξάνει την παραγωγή και βελτιώνει την ποιότητα των προϊόντων ζωικής προέλευσης (Tsitsishvili et al., 1992; Tserveni-Gousi et al., 1997; Collela and Mumpston, 2000; Yannakopoulos et al., 2000; Φιλιππίδης, 2007).

Ευχαριστίες

Ευχαριστίες εκφράζονται στην εταιρεία GEO-VET Ν. Αλεξανδρίδης & Σια Ο.Ε. για την προμήθεια και επεξεργασία του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου, καθώς και για την οικονομική στήριξη της έρευνας.

Βιβλιογραφία

Ελληνόγλωσση

1. Μισαηλίδης, Π., Γκοντελίτσας, Α. και Φιλιππίδης, Α., 1994. *Δέσμευση καισίου από ζεολιθοφόρο πέτρωμα της Περιοχής Μεταξάδων (Ν. Έβρου, Θράκη)*. Πρακτ. 15ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Θεσσαλονίκη, τ.Α, pp. 218-221.
2. Φιλιππίδης, Α., 2001. *Ορυκτοί πόροι και περιβάλλον*. Πρακτ. Διεθνές Συν. Προστατευόμενες Φυσικές Περιοχές και Περιβαλλοντική Εκπαίδευση, Λέσβος, pp. 449-459.
3. Φιλιππίδης, Α., 2005. *Εξογίαση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο*. Πρακτ. 13^ο Σεμ. για την Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, pp. 73-84.
4. Φιλιππίδης, Α., 2007. *Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία*. Πρακτ. Ημερίδας Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο, Πετρωτά Έβρου, pp. 89-107.
5. Φιλιππίδης, Α. και Κασώλη-Φουρναράκη, Α., 2000. *Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου*. Πρακτ. 1^ο Συν. Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας της Ε.Γ.Ε., Κοζάνη, pp. 506-515.
6. Φιλιππίδης, Α. και Κασώλη-Φουρναράκη, Α., 2002. *Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων*. Πρακτ. 12^ο Σεμ. για την Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, pp. 75-82.
7. Φιλιππίδης, Α. και Καντηράνης, Ν., 2005. *Βιομηχανικές, αγροτικές, κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης*. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, 37: 90-101.

8. Φιλιππίδης, Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α., Χαριστός, Δ. και Τσιραμπίδης, Α., 1997. *Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH*. Πρακτ. 4^ο Υδρογεωλογικό Συνέδριο, Θεσσαλονίκη, pp. 539-546.
9. Φιλιππίδης, Α., Καντηράνης, Ν., Δρακούλης, Α. και Βογιατζής, Δ., 2006. *Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο*. Πρακτ. 2^ο Συν. Συμβουλίου Περιβάλλοντος του ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, pp. 273-279.
10. Φιλιππίδης, Α., Σιώμος, Α., Μπαρμπαγιάννης, Ν. και Φιλιππίδης, Σ., 2007. *Αγροτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου*. Πρακτ. Συνέδριο Προγράμματος Jean Monnet, Γεωπονική Σχολή ΑΠΘ, Βέροια, in press.

Ξενόγλωσση

11. Baerlocher, Ch., Meier, W.M. and Olson, D.H., 2001. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier, Amsterdam, 301 pp.
12. Bish, D.L. and Ming, D.W., 2001. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Washington, 654 pp.
13. Carr, D.D., 1994. *Industrial Minerals and Rocks*. Braun-Brumfield Inc., Ann Arbor, Michigan, 1196 pp.
14. Charistos, D., Godelitsas, A., Tsipis, C., Sofoniou, M., Dwyer, J., Manos, G., Filippidis, A. and Triantafyllidis, C., 1997. *Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25^ο C in the presence of KCl: Reaction mechanisms*. Applied Geochemistry, 12: 693-703.
15. Collela, C. and Mumpton, F.A., 2000. *Natural Zeolites for the Third Millenium*. De Frede Editore, Napoli, 481 pp.
16. Filippidis, A. and Kassoli-Fournaraki, A., 2000. *Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece*. Proc. 5th Int. Conf. on Environmental Pollution, Thessaloniki, pp. 149-155.
17. Filippidis, A. and 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.
18. Filippidis, A., Godelitsas, A., Charistos, D., Misaelides, P. and 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.
19. Filippidis, A., Kantiranis, N., Stamatakis, M., Drakoulis, A. and Tzamos, E., 2007. *The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks*. Bulletin of the Geological Society of Greece, 40: 723-735.
20. Godelitsas, A., Misaelides, P., Charistos, D., Filippidis, A. and Anousis, I., 1996a. *Interaction of HEU-type zeolite crystals with thorium aqueous solutions*. Chemie der Erde, 56: 143-156.

21. Godelitsas, A., Misaelides, P., Filippidis, A., Charistos, D. and Anousis, I., 1996b. *Uranium sorption from aqueous solutions on sodium-form of HEU-type zeolite crystals*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 208: 393-402.
22. Godelitsas, A., Charistos, D., Dwyer, J., Tsipis, C., Filippidis, A., Hatzidimitriou, A. and 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.
23. Godelitsas, A., Charistos, D., Tsipis, A., Tsipis, C., Filippidis, A., Triantafyllidis, C., Manos, G. and Siapkias, 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 European Journal, 7: 3705-3721.
24. Godelitsas, A., Charistos, D., Tsipis, C., Misaelides, P., Filippidis, A. and Schindler, M., 2003. *Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyl-dithiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite*. Microporous and Mesoporous Materials, 61: 69-77.
25. Harben, P.W., 2002. *The Industrial Minerals Handybook*. Pensord, Blackwood, UK, 296 pp.
26. Kirov, G.N., Filippidis, A., Tsirambidis, A., Tzvetanov, R.G. and Kassoli-Fournaraki, A., 1990. *Zeolite-bearing rocks in Petrota area (Eastern Rhodope Massif, Greece)*. Geologica Rhodopica, 2: 500-511.
27. Misaelides, P., Godelitsas, A., Haristos, D., Noli, F., Filippidis, A. and Sikalidis, C., 1993. *Determination of heavy metal uptake by the sodium form of heulandite using radiochemical techniques*. Geologica Carpathica-Series Clays, 44: 115-119.
28. Misaelides, P., Godelitsas, A. and Filippidis, A., 1995a. *The use of zeoliferous rocks from Metaxades - Thrace, Greece, for removal of caesium from aqueous solutions*. Fresenius Environmental Bulletin, 4: 227-231.
29. Misaelides, P., Godelitsas, A., Filippidis, A., Charistos, D. and Anousis, I., 1995b. *Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials*. The Science of the Total Environment, 173/174: 237-246.
30. Tserveni-Gousi, A.S., Yannakopoulos, A.L., Katsaounis, N.K., Filippidis, A. and 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: 291-296.
31. Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. and Filizova, L.D., 1992. *Natural Zeolites*. Ellis Horwood Ltd, Chichester, West Sussex, 295 pp.
32. Yannakopoulos, A., Tserveni-Gousi, A., Kassoli-Fournaraki, A., Tsirambides, A., Michailidis, K., Filippidis, A. and Lutat, U., 2000. *Effects of dietary clinoptilolite-rich tuff on the performance of growing-finishing pigs*. In C. Colella and F.A. Mumpton (Editors), Natural Zeolites for the Third Millennium, De Frede Editore, Napoli, pp. 471-481.