

Ζεόλιθος – Ζεόλιθοι

Φυσικοί Ζεόλιθοι

Ζεολιθικοί Τόφφοι

Πολύ Υψηλής

Ποιότητας

Χρήσεις 1982-2015

Ανέστης Φιλιππίδης

Καθηγητής Ορυκτολογίας-Κοιτασματολογίας

Διευθυντής Εργαστηρίου Γεωχημείας

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Σχολή Θετικών

Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Ορυκτολογίας-

Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 54124 Θεσσαλονίκη

Τηλ. 2310-998468, Fax. 998463, Κινητό 6972-778862

Email: anestis@geo.auth.gr

Website: <http://anestis.webpages.auth.gr>

Zeolite – Zeolites

Natural Zeolites

Zeolitic Tuffs

Very High

Quality

Uses 1982-2015

Anestis Filippidis

Professor of Mineralogy-Economic Geology

Head Laboratory of Geochemistry

Aristotle University of Thessaloniki, Faculty of

Sciences, School of Geology, Dept. of Mineralogy-

Petrology-Economic Geology, 54124 Thessaloniki

Tel. 2310-998468, Fax. 998463, Mobile 6972-778862

Email: anestis@geo.auth.gr

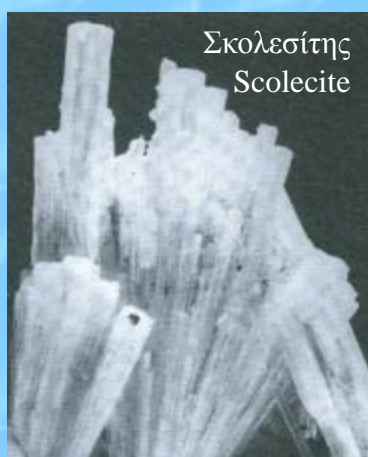
Website: <http://anestis.webpages.auth.gr>



Εριονίτης - Erionite



Μορντενίτης - Mordenite



Σκολεσίτης
Scolecite



Μεσόλιθος
Mesolite

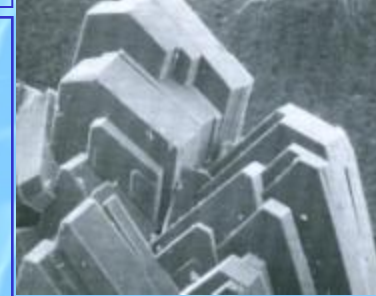
Ζεολιθικός τόφφος (περιέχει ~10 ορυκτά) = Πέτρωμα. Φυσικοί Ζεόλιθοι # Συνθετικοί Ζεόλιθοι (πολύ υψηλό κόστος)

Zeolitic Tuff (contains ~10 minerals) = Rock. Natural Zeolites # Synthetic Zeolites (Very high cost)

Ζεόλιθος τύπου-HEU (κλινοπτιλόκιθος-εουλανδίτης) HEU-type Zeolite (clinoptilolite-heulandite)

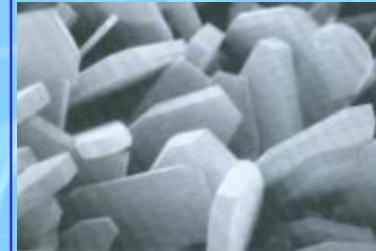
Ζεολιθικός τόφφος (ΖΤ) είναι πέτρωμα που περιέχει ένα ή περισσότερα από τα 67 είδη ζεολίθων. Ο ζεόλιθος με τις πολυάριθμες εφαρμογές είναι ο τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης). Οι σημαντικότερες προϋποθέσεις για διάφορες εφαρμογές-χρήσεις είναι 10.

Zeolitic Tuff (ZT) is the rock which contains one or more from the 67 phases of zeolites. The zeolite with the numerous applications is the HEU-type (clinoptilolite-heulandite). The most important characteristics for different applications-uses are 10.



1^η) Ορυκτολογικά, να μην περιέχει ινώδης ζεολίθους και άλλα ινώδη ορυκτά. Η παρουσία ινωδών ζεολίθων και άλλων ινωδών ορυκτών αποκλείει τη χρήση των ΖΤ (Αριστερά): Ινώδης ζεόλιθοι: Εριονίτης, Μορντενίτης, Ρογγιανίτης, Μαζίτης, Σκολεσίτης, Μεσόλιθος, Νατρόλιθος, Φερριερίτης (Δεξιά) Πινακοειδείς κρύσταλλοι ζεόλιθου τύπου-HEU.

1st) Mineralogically, should not contain fibrous zeolites and other fibrous minerals. The presence of fibrous zeolites and other fibrous minerals is inhibitory for for the use of ZT. (Left): Fibrous zeolites: Erionite, Mordenite, Roggianite, Mazite, Scolecite, Mesolite, Natrolite, Ferrierite. (Right) Tabular crystals of HEU-type zeolite.

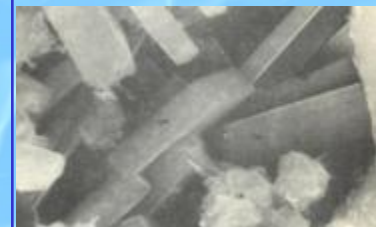


2^η) Ορυκτολογικά, η περιεκτικότητα σε ζεόλιθο τύπου-HEU να είναι >75%. Οι ΖΤ διακρίνονται ως:
 Α) > 85% Πολύ Υψηλής ποιότητας
 Β) 85-76% Υψηλής ποιότητας

 Γ) 75-66% Μέτριας ποιότητας
 Δ) 65-55% Χαμηλής ποιότητας
 Ε) <55% Φτωχής ποιότητας

2nd) Mineralogically, the HEU-type zeolite content should be >75%. The ZT are ranked as:
 Α) > 85% Very High quality
 Β) 85-76% High quality

 Γ) 75-66% Moderate quality
 Δ) 65-55% Low quality
 Ε) <55% Poor quality



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 [ΕΕ], καθώς επίσης να μην είναι εμπλουτισμένα σε σύγκριση με τη μέση τιμή (ΜΤ) πετρωμάτων και του φλοιού της Γης.

3rd

Chemically, the major and trace elements should not exceed the Maximum Allowable Concentrations [MAC] of agricultural soils, according to the Global, European and Greek legislation [EE] and should not be enriched compared to the crustal average.

| mg/kg = ppm | MT Φλοιός Γης Crustal Average | MT Έδαφος Soil Average | Έκπλυση Εδάφους Soil Seepage | Βιοδιαθε- σιμότητα Bioavailability (%) | [ΜΕΣ] [MAC] [ΕΕ] | Έδαφος Soil | Μήλα Apples | Βιοδιαθε- σιμότητα Bioavailability (%) |
|----------------|--|---------------------------------|---------------------------------------|---|------------------------|----------------|----------------|---|
| Cd | 0.2 | 0.5 | 0.003 | 0.6000 | 1-3/1-3 | 0.45 | 0.01 | 2.2222 |
| Ni | 75 | 286.8 | 0.13 | 0.0453 | 30-75/30-75 | 17 | 0.05 | 0.2941 |
| Pb | 13 | 17.2 | 0.02 | 0.1163 | 50-300/50-300 | 5 | 0.01 | 0.2000 |
| Zn | 70 | 80.0 | 0.08 | 0.1000 | 150-300/150-300 | 78 | 1.1 | 1.4103 |

Βιοδιαθεσιμότητα, Μέγιστες Επιτρεπόμενες Συγκεντρώσεις (ΜΕΣ), Συνηθισμένες Περιεκτικότητες (ΣΠ) σε Ζεολιθικούς Τόφφους

Bioavailability, Maximum Allowable Concentrations (MAC), Common Concentrations (CC) in Zeolitic Tuffs

| mg/kg = ppm | Φλοιός της Γης Crustal average | Βιοδιαθέσιμο Bioavailable (%) | ΜΕΣ εδαφών MAC soils | ΣΠ ζεολιθικών τόφφων CC in zeolitic tuffs |
|-------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------|--|
| Cd | 0.2 | 0.6000 | 1-3 | 2-10 |
| Ni | 75 | 0.0453 | 30-75 | 20-100 |
| Pb | 13 | 0.1163 | 50-300 | 40-100 |
| Zn | 70 | 0.1000 | 150-300 | 40-100 |

4^η

Ορυκτολογικά, να μην περιέχουν διογκούμενα αργιλικά ορυκτά (ποζολανική δράση \approx ισοδύναμο με το τσιμέντο)

4th

Mineralogically, should not contain swelling clay minerals (pozzolanic activity \approx equivalent to cement)

5^η

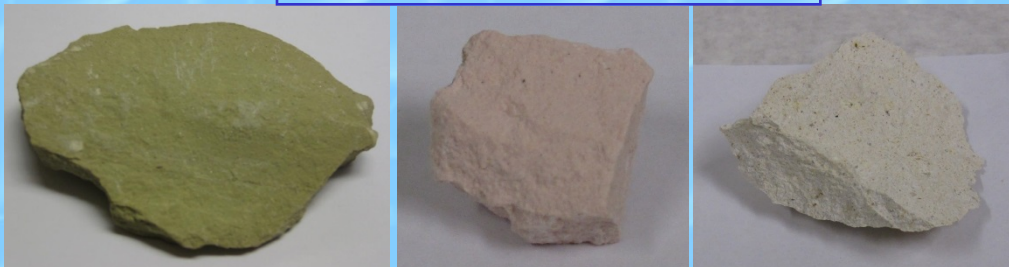
Ορυκτολογικά, η περιεκτικότητα των μη μικροπορωδών ορυκτών να είναι $\leq 14\%$, ενώ των μικροπορωδών $\geq 86\%$ για **διατροφικές** χρήσεις το σύνολο των φάσεων SiO₂ (Χαλαζίας+Χριστοβαλίτης+Τριδυμίτης+Οπάλιος να είναι $\leq 3\%$

5th

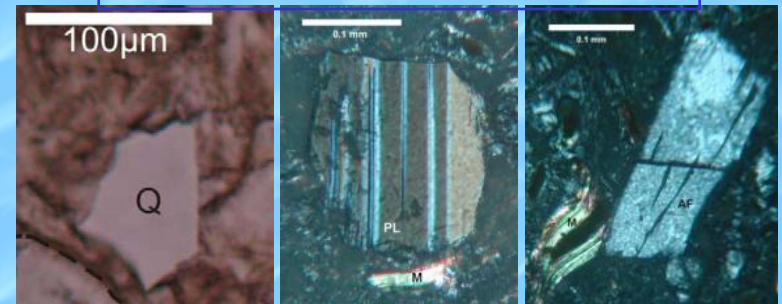
Mineralogically, the content of the non microporous minerals should be $\leq 14\%$, while that of the microporous $\geq 86\%$ for **nutritional** uses the total content of the silica polymorphs (Quartz+Cristobalite+Tridymite+Opal) should be $\leq 3\%$

| Ορυκτά / Minerals | Χημικός τύπος / Chemical formula | Ορυκτά / Minerals | % |
|--|--|-----------------------------------|-----------|
| Ζεόλιθος τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) HEU-type zeolite (clinoptilolite-heulandite) | (Ca,K,Mg,Na) ₄ Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂ ·20H ₂ O | Μικροπορώδη Microporous | ≥ 86 |
| M: Μαρμαρυγίας / Mica | (Mg,Fe,K,Na,Mn,Ti) ₄ (Al,Si) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | | |
| Αργιλικά ορυκτά (Σμεκτίτης, Ιλίτης, Σελαδονίτης) Clay minerals (smectite, illite, celadonite) | (Fe,K,Mg,Ca,Al) ₅ (Si,Al) ₈ O ₂₀ (OH)·3H ₂ O | | |
| Q: Χαλαζίας+Χριστοβαλίτης+Τριδυμίτης+Οπάλιος $\leq 3\%$ Quartz+Cristobalite+Tridymite+Opal | SiO ₂ | Μη μικροπορώδη Non microporous | ≤ 14 |
| Άστριοι, AF: Κ-άστριοι, PL: Πλαγιόκλαστο Feldspars, AF: K-feldspar, PL: Plagioclase | (K,Na,Ca)AlSi ₃ O ₈ | | |

Το πέτρωμα * The rock



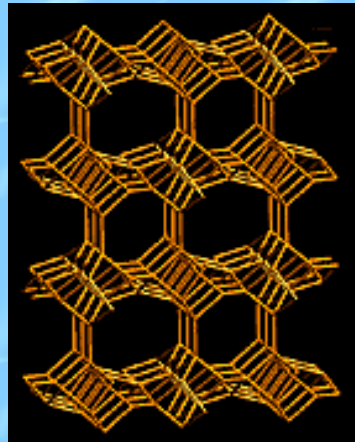
Μικρο-κλίμακα * Micro-scale



6th) Τα βασικά ιοντο-ανταλλάξιμα κατιόντα στον ζεόλιθο τύπου-HEU να είναι Ca, K, Mg, Na.
6th) The main exchangeable cations of the HEU-type zeolite should be Ca, K, Mg, Na.

7th) Οι δεσμευτική ικανότητα (ιοντοανταλλακτική ικανότητα) των ζεολιθοφόρων τόφφων να είναι >165 meq/100g.
7th) The uptake ability (ion exchange capacity) of the zeolitic tuffs should be >165 meq/100g.

Μικρο/νανο-πόρους σε πλέγμα 10-μελών & 8-μελών δακτυλίων διαστάσεων
Micro/nano-pores in a framework of 10- and 8-member rings, in dimensions of 7,5X3,1 Å, 4,6X3,6 Å & 4,7X2,8 Å

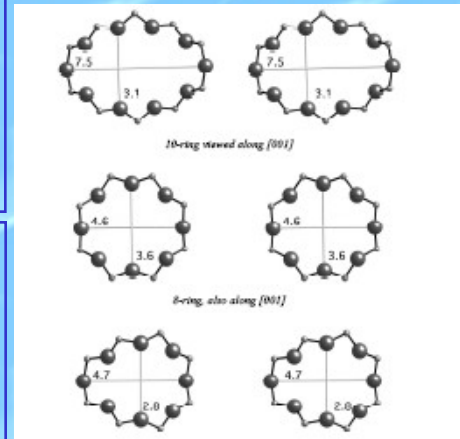


Βασικές ενεργές θέσεις κατά Lewis(-) και όξινες ενεργές θέσεις κατά Brønsted(+) στην επιφάνεια των κρυστάλλων του ζεόλιθου τύπου-HEU

Lewis (-) basic active sites and Brønsted (+) acidic active sites in the surface of the HEU-type zeolite crystals

8th) Βιοδιαθεσιμότητα κύριων στοιχείων & ιχνοστοιχείων <1%
Εντός κρυσταλλικής δομής (απορρόφηση-ιοντοανταλλαγή) και όχι προσρόφηση και επιφανειακή επικάλυψη. Επιβλαβή ιχνοστοιχεία (ισχυρούς χημικούς δεσμούς), ενώ τα ωφέλιμα (χαλαρούς)

8th) Bioavailability of major and trace elements <1%
Inside the crystal structure (absorption-ion exchange) and not adsorption and surface precipitation. Harmful trace elements (strong chemical bonds), while the useful (weak)



9th) Κοκκομετρία ζεολιθικού τόφφου, ανάλογα με το μέγεθος των Shards 9th) Grain-size of the zeolitic tuff, according to the size of the shards

10th) Τιμή-Κόστος-όφελος-περιβάλλον, 10th) Price-Cost-benefit-Environment

Μεγάλη προσοχή και αυστηρότητα για τον έλεγχο τουλάχιστον των προϋποθέσεων ποιότητας 1st -5th: Πλήρη ορυκτολογική και χημική σύσταση (κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία)

Great attention and rigor to control at least the quality requirements 1st -5: Full mineralogical & chemical composition (major & trace elements)

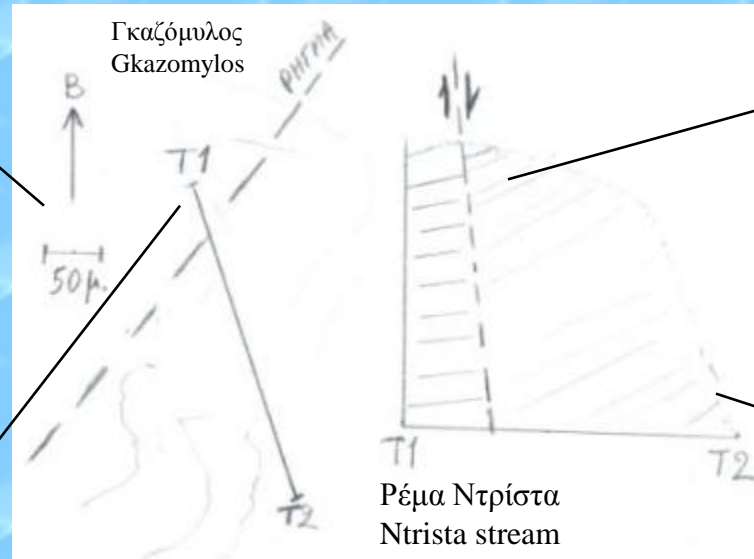
Πριν 20-25 εκατ. έτη, 3-5 ηφαιστειακές δραστηριότητες
Μετατροπή ηφαιστειακού γυαλιού σε διάφορους τύπους ζεολιθίων
Ανάλογα με T, P, pH, αλατότητα, διαγέννεση, ανάμειξη κλαστικών υλικών
Πακέτα τόφφων από 10-100 στρώματα (πάχους 1cm-10m)
Κάθε στρώμα έχει την δική του ορυκτολογική και χημική σύσταση
Ρήγματα, διάβρωση μετέφεραν οριζοντίως και καθέτως τους τόφφους σε νέες θέσεις
Γειτονικές θέσεις και γειτονικά στρώματα έχουν διαφορετικές ποιότητες

Before 20 to 25 million years. 3-5 volcanic activities
Conversion of volcanic glass in different types of zeolites
Depending on T, P, pH, salinity, diagenesis, mixing clastic material
Packages of tuffs from 10-100 layers (thickness 1cm-10m)
Each layer has its own mineralogical and chemical composition
Fractures, erosion moved horizontally and vertically the tuffs in new locations
Neighboring locations and layers have different qualities

Φιλιππίδης / Filippidis 1986



53% Ζεόλιθος τύπου-HEU
HEU-type zeolite



74% Ζεόλιθος τύπου-HEU
HEU-type zeolite



95% Ζεόλιθος τύπου-HEU
HEU-type zeolite



Κάθετη τομή 20 μ.
Μέση τιμή (24
στρώματα) = 89%
Ζεόλιθος τύπου-HEU
Διακύμανση = 74-95%

Vertical section 20 m.
Average (24 layers) =
89% HEU-type zeolite
Variation = 74-95%

Χαμηλής ποιότητας ζεολιθικοί τόφφοι (ZT) / Low quality zeolitic tuffs (ZT)

Μέτριας-χαμηλής-φτωχής ποιότητας ZT χρησιμοποιούνται ως λίθοι δόμησης και διακόσμησης (κατασκευή κατοικιών, ιερών ναών, στάβλων)
 Η χρήση ως λίθοι δόμησης, δημιουργούν δροσερό περιβάλλον το καλοκαίρι και θερμό τον χειμώνα, στους στάβλους μειώνουν την αμμωνία και τη δυσοσμία. Άλλες χρήσεις: Ως πρόσθετα στην παραγωγή τσιμέντων και στα Ελαφροβαρή κονιάματα και αδρανή υλικά.
 Ορισμένα μηχανικά και φυσικά χαρακτηριστικά των ZT δείχνουν μεγάλη διακύμανση, ειδικά το πορώδες και η αντοχή σε θλίψη.
 Σε σύγκριση με άλλα οικοδομικά υλικά εμφανίζουν υψηλότερο πορώδες και ασθενέστερες μηχανικές ιδιότητες.

Medium-low-poor quality ZT are used as dimension and decorative stones (construction of houses, churches, stables)
 Their use as dimension stones, create a cool environment in the summer and warm in winter, while in the stables, a reduction of ammonia and malodor is observed. Other uses: As additives in cement production and in the lightweight mortars and aggregates.
 Some mechanical and physical characteristics of the ZT show great variation, especially the porosity and the compressive strength.
 Compared to other building materials, they show higher porosity and weaker mechanical properties.

Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες εμπορικών ZT
 σε σύγκριση με κάποια κοινά οικοδομικά υλικά
 Physical and mechanical properties of commercial ZT
 compared with some common building materials

| | Πορώδες Porosity (%) | Μονοαξονική αντοχή σε θλίψη Ubiaxial compressive strength (MPa) |
|---------------------------|----------------------------|---|
| ZT | 8-61 | 1-177 |
| Τούβλα Clay Bricks | 8-42 | 10-45 |
| Βασάλτης Basalt | 1-3 | 196-392 |
| Ασβεστόλιθος Limestone | 5-15 | 49-147 |
| Ψαμμίτης Sandstone | 4-20 | 39-127 |

Μεταξάδες Έβρου
 Metaxades, Evros,
 Greece

Λίθοι δόμησης
 Dimension stones



Οικία X.B. Τερζόγλου 1910
 House of X.B. Terzoglou



Καφενείο
 ΚΑΡΑΓΓΕΛΑΚΗΣ-ΑΓΓΕΛΑΚΗΣ
 Coffeeshouse 1916



I.N.
 Προφ. Ηλία 1939
 Church 1939

68 Θέσεις Ζεολιθικών Τόφφων στην Ελλάδα

7 είδη ζεολίθων (Κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, Μορντενίτης, Ανάλκιμο, Λομοντίτης, Στιλβίτης, Φιλλιψίτης, Χαβαζίτης)

68 Locations of Zeolitic Tuffs in Greece

7 zeolite phases (clinoptilolite-heulandite, Mordenite, Analcime, Laumontite, Stilbite, Phillipsite, Chabazite)

| Νομός/Νήσος County/Island | με Ινώδη ζεόλιθο with Fibrous zeolite | Μέτρια-Χαμηλής-Φτωχής Ποιότητας Moderate-Low-Poor quality (<75%) | Υψηλής ποιότητας High quality (77%, 78%) | Πολύ υψηλής ποότητας Very High quality (89%) | Σύνολο |
|---|--|---|---|---|-----------|
| Σάμος / Samos | 2 | 7 | - | - | 9 |
| Κυκλάδων (Μήλος, Κίμωλος, Πολύαιγος, Σαντορίνη) Kyklades (Milos, Kimolos, Polyegos, Santorini) | 7 | 2 | - | - | 9 |
| Ζάκυνθος (σε πορσελανίτη) Zakynthos (in porcelanite) | - | 1 | - | - | 1 |
| Λευκάδα (σε πορσελανίτη) Lefkada (in porcelanite) | - | 1 | - | - | 1 |
| Κιλκίς (σε φλέβες) Kilkis (in veins) | - | 1 | - | - | 1 |
| Ροδόπης (1 θέση σε φλέβες) Rhodope (1 location in veins) | 7 | 2 | - | - | 9 |
| Έβρου (σε φλέβες Σαμοθράκη) Evros (in veins Samothraki) | 15 | 20 | 2 | 1 | 38 |
| Σύνολο | 31 | 34 | 2 | 1 | 68 |
| | 46% | 50% | 3% | 1% | |

Βέβαια & ενδεικτικά αποθέματα των θέσεων: Λίθοι δόμησης-διακόσμησης, υψηλής & πολύ υψηλής ποιότητας είναι ~600 εκατ. τόνους, αξίας ~18 δισεκ. €
 Proven & indicated reserves of the locations: Dimension-decorative stones, high & very high quality is ~600 million tons, value ~18 billion €

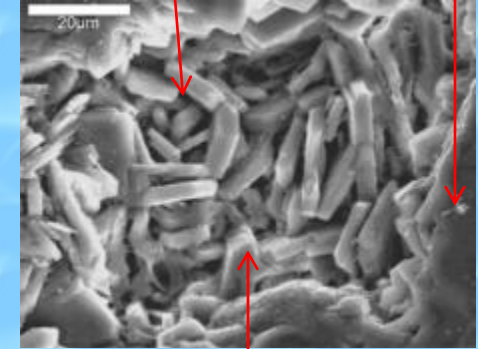
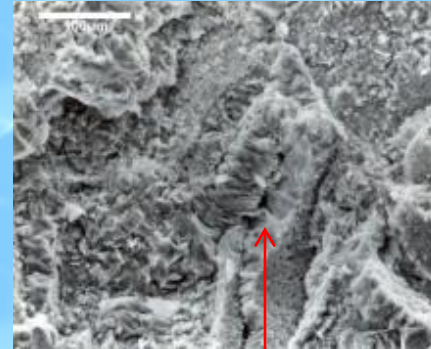
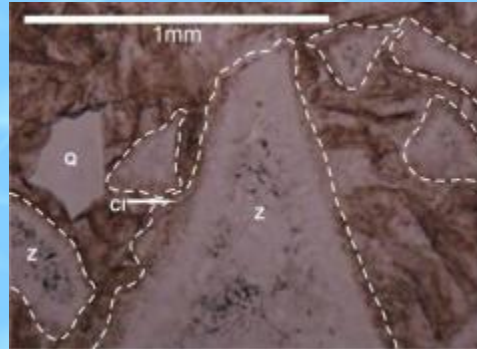
Ι Δ Ι Α Ι Τ Ε Ρ Η Π Ρ Ο Σ Ο Χ Η: Παγκοσμίως, ~1% των ζεολιθικών τόφφων είναι πολύ υψηλής ποιότητας και ~0,1% των στρωμάτων είναι κατάλληλα για κατανάλωση από τον άνθρωπο. Συνήθως τα στρώματα αυτά είναι πολύ λεπτά (1-3 cm). Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται για όσους λαμβάνουν φάρμακα.

SPECIAL ATTENTION: Worldwide, ~ 1% of zeolitic tuffs are of very high quality and ~ 0.1% of the layers are suitable for human consumption. Usually the layers are very thin (1-3 cm). Particular care is needed for those who take medicine.

Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος (ΕΛΦΥΖΕ) * Hellenic Natural Zeolite (HENZA)

Shards, Μίκρο-πόρος, Μέσο-πόρος, Μάκρο-πόρος
Micro-pores, Meso-pores, Macro-pores

Το πέτρωμα * The rock



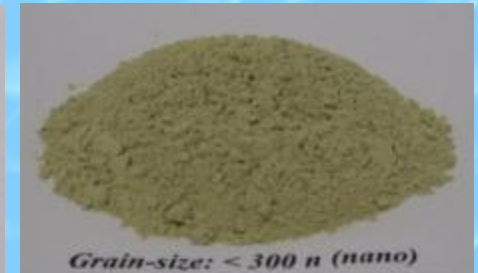
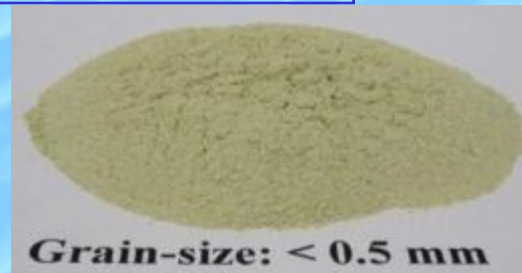
----- Shards
Z = Ζεόλιθος τύπου-HEU * HEU-type zeolite
Q = Χαλαζίας * Quartz
Cl = Αργιλικά ορυκτά * Clay minerals

Shard

Εντός του κρυστάλλου 3 μικρο-πόροι <25 Å
Στην επιφάνεια του κρυστάλλου HEU
βασικές ενεργές θέσεις κατά Lewis (-)
όξινες ενεργές θέσεις κατά Broensted (+)

Inside the crystal 3 micro-pores <25 Å
In the surface of the crystal
Lewis (-) basic active sites
Broensted (+) acid active sites

Κοκκομετρίες * Grai-sizes



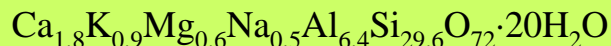
Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος (ΕΛΦΥΖΕ) * Hellenic Natural Zeolite (HENZAZE)

Ορυκτολογική σύσταση και Ικανότητα Ανταλλαγής Ιόντων (ΙΑΙ) του ΕΛΦΥΖΕ
 Mineralogical composition and Ion Exchange Capacity (IEC) of HENZAZE

| | | |
|---|---|---|
| Ορυκτά Minerals | 12 μελέτες ΑΠΘ 2002-2005 12 studies AUTH 2002-2005 | 1 μελέτη ΙΓΜΕ 2008 1 study IGME 2008 |
| Ζεόλιθος τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης) HEU-type zeolite (clinoptilolite-heulandite) | 89 wt.% | 53 wt.% |
| Μαρμαρυγίας + αργιλικά ορυκτά (σμεκτίτης, σελαδονίτης) Mica _ clay minerals (smectite, celadonite) | 4 | |
| Άστριοι (πλαγιόκλαστο + αλκαλιούχος-άστριος) Feldspars (plagioclase + alkali-feldspar) | 5 | |
| Χαλαζίας + Χριστοβαλίτης * Quartz + Cristobalite | 2 | |
| Μορντενίτης (Ινώδης) * Mordenite (Fibrous) | - | έως / up to 6 wt.% |
| Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων * Ion exchange capacity | 187 meq/100g | 80 meq/100g |

| mg/kg = ppm | Φλοιός Γης Crustal average | Έδαφος Soil | Βιοδιαθεσιμότητα (%) Biavailability (%) | E.E. / E.C. [MEΣ] [MAC] | ΕΛΦΥΖΕ HENAZE | 2cm στρώμα του ΕΛΦΥΖΕ 2cm layer of HENZAZE |
|----------------|-------------------------------|----------------|--|----------------------------|------------------|---|
| Cd | 0.2 | 0.5 | 0.6000 | 1-3 | <0.3 | 0.03 |
| Ni | 75 | 287 | 0.0453 | 30-75 | 12 | 4 |
| Pb | 13 | 17 | 0.1163 | 50-300 | 21 | 7 |
| Zn | 70 | 80 | 0.1000 | 150-300 | 50 | 8 |

Χημικός τύπος ζεόλιθου τύπου-HEU * Chemical formula of HEU-type zeolite

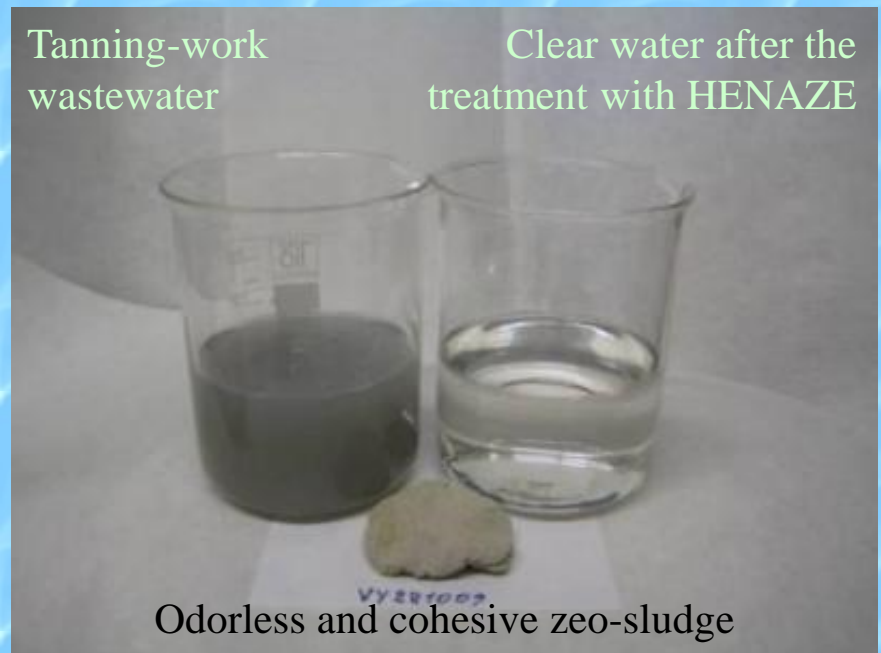


ΕΛΦΥΖΕ: Καθαρισμός υγρών αποβλήτων βαφείου - - - - άρδευση
HENAZE: Purification of textile industry wastewaters - - - - irrigation



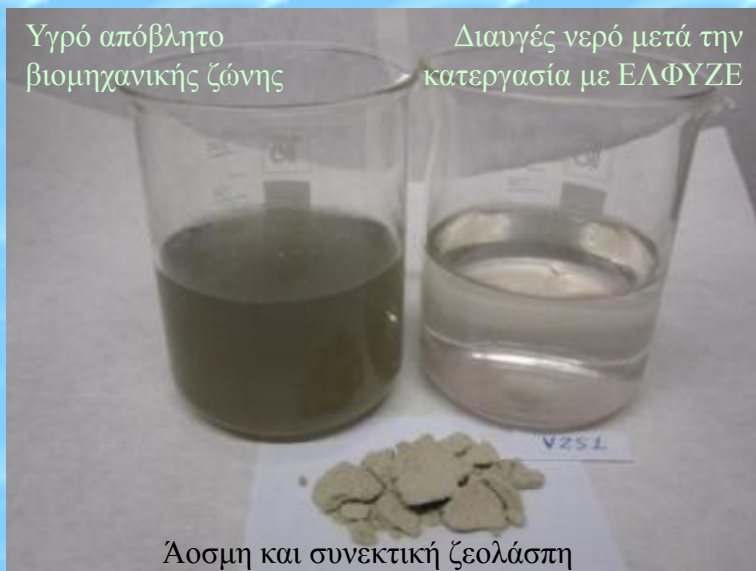
| | Υγρό απόβλητο βαφείου Textile industry wastewater | ΕΛΦΥΖΕ-κατεργασία: Διαυγές νερό HENAZE-treatment: Clear water | Βελτίωση (%) Improvement |
|---|--|--|-----------------------------|
| pH | 7.9 | 7.5 | 5 |
| Χρώμα * Color, mg/L | 1035 | 34 | 97 |
| Αιωρούμενα στερεά*Suspended particles,mg/L | 151 | 12 | 92 |
| COD: Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο Chemical Oxygen Demand, mg/L | 449 | 25 | 94 |
| P ₂ O ₅ , mg/L | 10.32 | 0.24 | 98 |
| NH ₄ , mg/L | 20.59 | 0.45 | 98 |

ΕΛΦΥΖΕ: Καθαρισμός υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου - - - - άρδευση
HENAZE: Purification of tanning-work wastewaters - - - - irrigation



| | Υγρό απόβλητο βυρσοδεψείου Tanning-work wastewater | ΕΛΦΥΖΕ-κατεργασία: Διαυγές νερό HENAZE-treatment: Clear water | Βελτίωση (%) Improvement |
|--|---|--|-------------------------------------|
| pH | 8.8 | 7.2 | 18 |
| Χρώμα * Color, mg/L | 11200 | 194 | 98 |
| Αιωρούμενα στερεά Suspended particles, mg/L | 1955 | 24 | 99 |
| P ₂ O ₅ , mg/L | 61.97 | 0.68 | 99 |

ΕΛΦΥΖΕ: Καθαρισμός υγρών αποβλήτων βιομηχανικής ζώνης - - - - άρδευση
HENAZE: Purification of industrial area wastewaters - - - - irrigation



| | Υγρό απόβλητο βιομηχανικής ζώνης Industrial area wastewater | ΕΛΦΥΖΕ-κατεργασία: Διαυγές νερό HENAZE-treatment: Clear water | Βελτίωση (%) Improvement |
|---|--|--|---|
| pH | 7.8 | 7.4 | 5 |
| Χρώμα * Color, mg/L | 929 | 65 | 93 |
| COD: Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο Chemical Oxygen Demand, mg/L | 239 | 73 | 69 |
| P ₂ O ₅ , mg/L | 9.1 | <0.3 | 100 |
| NO ₃ , mg/L | 35 | 16 | 54 |
| Cr, µg/L | 35 | 8 | 77 |

Δέσμευση-απομάκρυνση βαρέων-τοξικών μετάλλων / Sorption-removal of heavy-toxic metals

37-56% Cd, 70-82% Hg, 84-87% Ag.

Ραδιενεργά υγρά απόβλητα: Δέσμευση-απομάκρυνση ραδιονουκλιδίων / Radioactive wastewaters: Sorption-removal of radionuclides

37-40% U, 55-58% Th, 60-70% Cs.

ΕΛΦΥΖΕ: Παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεολάσπης από λάσπη βιομηχανικής ζώνης
Αδρανοποίηση επικίνδυνων βιομηχανικών στερεών αποβλήτων
HENAZE: Production of odorless and cohesive zeo-sludge from industrial area sludge
Neutralization of dangerous industrial solid wastes

Αρχική λάσπη
βιομηχανικής ζώνης

Starting industrial
area sludge



Επικίνδυνο βιομηχανικό
στερεό απόβλητο
(ΕΒΣΑ) [μπαταρίες]

Dangerous industrial solid
waste (DISW)
[batteries]



Άοσμη & συνεκτική
ζεολάσπη
Odorless & cohesive
zeo-sludge



Αδρανές (ΕΒΣΑ)
Neutralized (DISW)



Άοσμη & συνεκτική
ζεολάσπη
Odorless & cohesive
zeo-sludge



Αδρανές (ΕΒΣΑ)
Neutralized (DISW)



Οι άοσμες και συνεκτικές ζεολάσπες, καθώς και τα αδρανοποιημένα ΕΒΣΑ (όπως στερεά απόβλητα μπαταριών), είναι κατάλληλα για ασφαλή απόθεση, λόγω της καθήλωσης των επιβλαβών ουσιών στους νανο/μικρο- μεσο- και μακροπόρους του ΕΛΦΥΖΕ, αυτές δεν εκπλύνονται και δεν μεταφέρονται με το νερό της βροχής, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα των εδαφών, επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

The odorless and cohesive zeo-sludges, as well as the neutralized DISW (such as solid wastes of batteries) are suitable for safe deposition, since the fixation of the dangerous components in the micro/nano- meso- and macro-pores of the HENAZE, they are not leached and not transported by the rain water, protecting thus the quality of soils, surface and groundwaters.

ΕΛΦΥΖΕ: Καθαρισμός αστικών λυμάτων - - Καλλιέργειες και άρδευση HENAZE: Purification of urban wastewaters - - Cultivations and irrigation

Αστικά
 λύματα

Διαυγές νερό μετά την
 κατεργασία με ΕΛΦΥΖΕ



FF2.2

Άοσμη και συνεκτική ζεολυματολάσπη

Urban
 waste-
 waters

Clear water after the
 treatment with HENAZE



LY1812

Oderless and cohesive zeo-sewagesludge

| K = Κροκιδωτικά C = Coagulants mg/L | Αστικά λύματα Urban waste- waters | Κατεργασία με Κ Treatment with C | | Κατεργασία:Κ+ΕΛΦΥΖΕ Treatment: C+HENAZE | |
|--|---|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--------------------------------|
| | | Διαυγές νερό Clear water | Βελτίωση (%) Impro- vement | Διαυγές νερό Clear water | Βελτίωση (%) Improvement |
| pH | 8.7 | 6.8 | 22 | 7.1 | 18 |
| Χρώμα * Color | 1700 | 45 | 97 | 45 | 97 |
| Αιωρούμενα Στερεά Suspended particles | 445 | 10 | 98 | 10 | 98 |
| COD:Χημικά απαιτούμενο Οξυγόνο*Chemical Oxygen Demand | 1275 | 165 | 87 | 135 | 89 |
| Διαλυμένο Οξυγόνο Dissolved oxygen | 0.6 | 4.4 | 633 | 6.3 | 950 |
| P ₂ O ₅ | 58.44 | 0.34 | 99 | 0.64 | 99 |
| NO ₃ | 75.70 | 55.78 | 26 | 10.62 | 86 |
| Cr | 0.12 | 0.04 | 67 | 0.02 | 83 |
| Mn | 0.32 | 0.04 | 88 | 0.02 | 94 |
| Fe | 0.28 | 0.10 | 64 | 0.06 | 79 |
| Ni | 0.24 | 0.04 | 83 | 0.02 | 92 |

Οι παραπάνω τιμές των ποιοτικών παραμέτρων στο διαυγές νερό, είναι μικρότερες από το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο των πρότυπων νερών, για διάθεση σε φυσικό αποδέκτη, για άρδευση, κολύμβηση και διαβίωση ψαριών. Δέσμευση-απομάκρυνση 83% Cr⁶⁺

The quality parameters measured in the clear water, are fulfilling the requirements for disposition as downstream, irrigation, swimming & fish waters. Sorption-removal 83% of Cr⁶⁺.

ΕΛΦΥΖΕ: Παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεολυματολάσπης - - Καλλιέργειες HENZA: Production of odorless and cohesive zeo-sewage-sludge - - Cultivations

Αρχική λυματολάσπη
Starting sewage-sludge



Καθήλωση και αποτροπή έκπλυσης
επιβλαβών ουσιών από την ζεολυματολάσπη
Fixation and seepage prevention
of dangerous components from the zeo-sewage-sludge

Άοσμη και συνεκτική ζεολυματολάσπη
Odorless and cohesive zeo-sewage-sludge



Άοσμη και συνεκτική ζεολυματολάσπη
Odorless and cohesive zeo-sewage-sludge



| mg/L | Λυματολάσπη Sewage-sludge (mg/kg) | Νερό έκπλυσης της λυματολάσπης Seepage water from sewage-sludge (mg/L) | Έκπλυση Seepage (%) |
|-----------------|---|--|---------------------------|
| NO ₃ | 19.92 | 19.92 | 100 |
| Cr | 0.08 | 0.02 | 25 |
| Ni | 0.20 | 0.02 | 10 |
| Mn | 0.28 | 0.02 | 7 |
| mg/L | Ζεο-λυματολάσπη Zeo-sewage-sludge (mg/kg) | Νερό έκπλυσης της ζεο-λυματολάσπης Seepage water from zeo-sewage-sludge (mg/L) | Έκπλυση Seepage (%) |
| NO ₃ | 65.08 | 12.40 | 19 |
| Cr | 0.10 | <0.02 | 0 |
| Ni | 0.22 | <0.02 | 0 |
| Mn | 0.30 | <0.02 | 0 |

Η άοσμη και συνεκτική ζεολυματολάσπη είναι κατάλληλη για χρήση ως εδαφοβελτιωτικό στις γεωργικές καλλιέργειες. Ταυτόχρονα, οι επιβλαβείς ουσίες δεν εκπλύνονται με το νερό της βροχής, προστατεύοντας έτσι την ποιότητα των εδαφών, επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

The odorless and cohesive zeo-sewage-sludge is suitable for the reclamation of agricultural soils. Simultaneously, the dangerous components are not leached and not transported by the rain water, protecting thus the quality of soils, surface and groundwaters.

ΕΛΦΥΖΕ: Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων (ΕΕΑΛ) HENZAЕ: Wastewater Treatment Plants (WWTP)

Υποδοχή Λυμάτων
Sewage reception

Υποδοχή Βοθρολυμάτων
Sewage reception

Επεξεργασία λυματολάσπης-Πάχυνση-Αφυδάτωση + ΕΛΦΥΖΕ
Sewage-sludge treatment-Thickening-Dewatering + HENZAЕ

Απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία
Disinfection by ultraviolet radiation



Αμμοσυλλογή-Λιποσυλλογή
Sand & fat collection

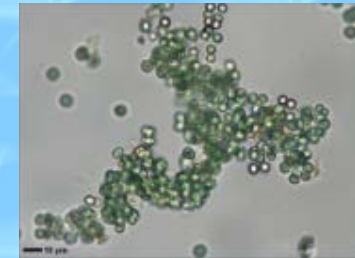
Απονιτροποίηση-Αερισμός + ΕΛΦΥΖΕ
Denitrification-Aeration + HENZAЕ

Δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης
Secondary settling tanks

ΕΛΦΥΖΕ: Δέσμευση και απομάκρυνση κυανοβακτηρίων HENAZE: Sorption and removal of cyanobacteria

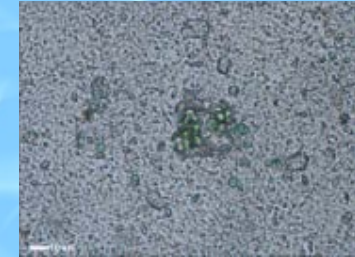
| Κυανοβακτήρια Cyanobacteria | | Συγκέντρωση / Concentration | | Βελτίωση Improvement (%) |
|--------------------------------|--|-----------------------------|--|-----------------------------|
| | | Αρχική Initial | Μετά την κατεργασία με ΕΛΦΥΖΕ After the treatment with HENAZE | |
| Νερό Λίμνης Δοϊράνης | <i>Colonial Microcystis</i> (colonies/mL) | 320 | 157 | 51 |
| Doirani Lake Water | <i>Filamentous</i> , (filaments/mL) | 8254 | 2069 | 75 |
| Καλλιέργεια Culture | <i>Chroococcus</i> (cells/mL) | 1433751 | 124373 | 91 |
| | | 478066 | 36508 | 92 |

Κυανοβακτήρια Cyanobacteria



Πριν
Before

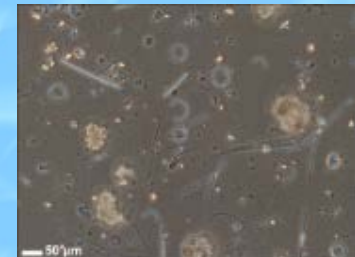
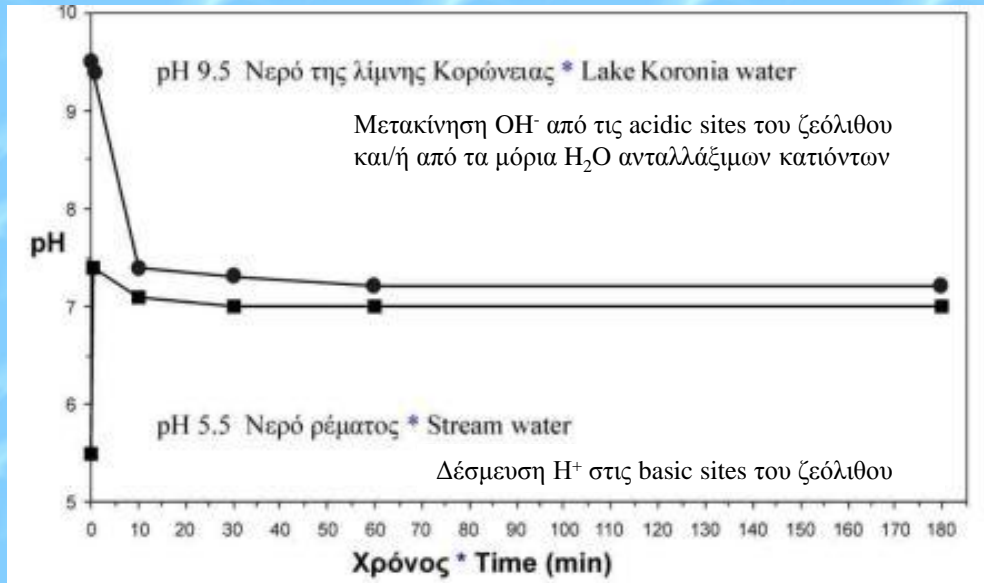
Καλλιέργεια * Culture



Μετά
After

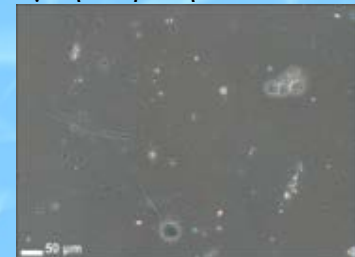
ΕΛΦΥΖΕ: Ρυθμίζει
προς το ουδέτερο
το pH των υδάτων

HENAZE: Controls
to neutral the
pH of waters



Πριν
Before

Λίμνη Δοϊράνη * Doirani Lake



Μετά
After

Βελτίωση του ριζικού συστήματος των φυτών Improvement of plants root-system

100% Έδαφος / Soil



85% Έδαφος + 15% ΕΛΦΥΖΕ
85% Soil + HENAZE

Η προσθήκη του ΕΛΦΥΖΕ στα αγροτικά εδάφη

Ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH των εδαφών (βελτίωση κατά 47-55%)
Βελτιώνει τις φυσικοχημικές και θρεπτικές ικανότητες των εδαφών
Βελτιώνει επιβαρυσμένα εδάφη και εδάφη μεταλλείων κατά 43-78%
Δέσμευση-καθήλωση
33-43% Cd, 39% Cs, 44-52% Pb, 52-71% Zn, 60% Ni, 47-78% Hg
Ενισχύει το ριζικό σύστημα των φυτών
Αποθηκεύει (30-33%) και διαθέτει σταδιακά το νερό στα φυτά
Μειώνει τις ασθένειες του ριζικού συστήματος των φυτών
Μειώνει τις απώλειες των φυτών κατά 12%

The addition of HENAZE in agricultural soils

Controls to neutral the pH of soils (improvement by 47-55%)
Improves the physico-chemical and nutritional capacities of the soils
Improves contaminated soils and mine-soils by 43-78%
Sorption-fixation
33-43% Cd, 39% Cs, 44-52% Pb, 52-71% Zn, 60% Ni, 47-78% Hg
Reinforces the root system of the plants
Saves (30-33%) and offers gradually the water to the plants
Reduces the diseases of the plants root-system
Reduces the losses of plants by 12%

Προσθήκη του ΕΛΦΥΖΕ στα αγροτικά εδάφη:
Αύξηση παραγωγής (17-99%) και βελτίωση ποιότητας (4-46%) των προϊόντων
Addition of HENAZE in agricultural soils:
Production increase (17-99%) and quality improvement of the products



| Αύξηση παραγωγή Production increase (%) | | Αύξηση παραγωγή Production increase % | |
|---|-------|--|----|
| Σιτάρι * Wheat | 29-57 | Κριθάρι * Barley | 95 |
| Τομάτα * Tomato | 11-96 | Ρύζι * Rice | 34 |
| Σταφύλι * Grape | 25-99 | Καλαμπόκι * Maize | 50 |
| Μήλα * Apples | 33-37 | Πατάτα * Potato | 94 |
| Ροδάκινα * Peaches | 31-35 | Σκόρδο * Garlic | 33 |
| Γαρίφαλο (ανθοφορία) Carnation (florescence) | 25-40 | Ακτινίδια * Actinides | 45 |
| | | Βαμβάκι * Cotton | 17 |



| Ποιοτικά χαρακτηριστικά τομάτας Quality characteristics of tomato | Παραγωγή * Production | | Βελτίωση Improvement (%) |
|--|--------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | χωρίς ΕΛΦΥΖΕ without HENAZE | με ΕΛΦΥΖΕ with HENAZE | |
| Διαλυτά στερεά συστατικά Soluble solid components (%) | 4.20 | 4.35 | 4 |
| Βιταμίνη C * Vitamin C (mg/100g) | 6.81 | 8.61 | 26 |
| Συνεκτικότητα σάρκας * Firmness (kg) | 0.619 | 0.906 | 46 |

Χαμηλής ποιότητας ζεολιθικοί τόφφοι

Οι αποδόσεις ήταν μηδενικές με τη χρήση ζεολιθικού τόφφου από το λατομείο Πετρωτών (44% ζεόλιθο τύπου-HEU)

Σε πειράματα στο θερμοκήπιο

A) Απόδοση στο βάρος καρπών δύο υβριδίων **πιπεριάς**

B) Στο pH και **ηλεκτρική αγωγιμότητα** των υποστρωμάτων

Γ) Στο **μαρούλι**

Δ) Στις μετρήσεις **χλωροφύλλης**

E) Στην υγρασία-ηλεκτρική αγωγιμότητα-θερμοκρασία σε υδροπονικά υποστρώματα

Πειράματα σε 2 αγρούς

A) Στο γλυκό **καλαμπόκι**

B) Στο **pH** και ηλεκτρική αγωγιμότητα των αγρών

Στην **απομάκρυνση των μετάλλων** (Zn, Ni, Cr, Cu) από δείγματα υγρών αποβλήτων

Στην απομάκρυνση των μετάλλων Fe και Mn από πόσιμα νερά

IGME 2008, 2009

Low quality zeolitic tuffs

The performance were zero using zeolite tuff from Petrota quarry (44% HEU-type zeolite)

In greenhouse experiments

A) Weight performance in two **pepper** hybrids fruit

B) The pH and the **electrical conductivity** of substrates

C) In **lettuce**

D) On **chlorophyll** measurements

E) In the humidity-electrical conductivity-temperature in hydroponic substrates

Experiments in 2 fields

A) In the sweet-**corn**

B) The **pH** and electrical conductivity of the fields

The **removal of metals** (Zn, Ni, Cr, Cu) from wastewater samples

The removal of metals Fe and Mn from potable waters

IGME 2008, 2009

ΕΛΦΥΖΕ:

Λίμνες και επιφανειακά ύδατα

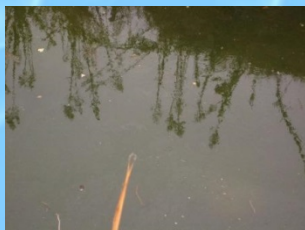
(α) Η Κατεργασία αστικών, βιομηχανικών και γεωργικών υγρών αποβλήτων γύρω από τη λίμνη, βελτιώνει την ποιότητα των νερών πριν αυτά εισρεύσουν στη λίμνη.

(β) Η προσθήκη στα αγροτικά εδάφη που καλλιεργούνται γύρω από τη λίμνη, αποτρέπει την έκπλυση με το νερό της βροχής των επιβλαβών ουσιών (φυτοφάρμακα-λιπάσματα) στα νερά της λίμνης, αυξάνει την παραγωγή και βελτιώνει την ποιότητα των αγροτικών προϊόντων.

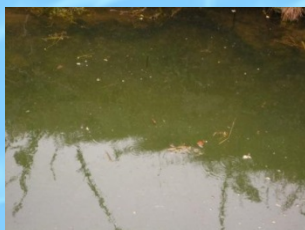
(γ) Η κατεργασία της λυματολάσπης, της λάσπης και της κοπριάς βιομηχανικών και κτηνοτροφικών μονάδων γύρω από τη λίμνη, μειώνει τη δυσοσμία και αποτρέπει την έκπλυση των επιβλαβών ουσιών με το νερό της βροχής στη λίμνη.

(δ) Η προσθήκη στην παραλίμνια λάσπη, μειώνει τη δυσοσμία, βελτιώνει τις συνθήκες διαβίωσης και ανάπτυξης των οργανισμών και φυτών της παραλίμνιας ζώνης.

(ε) Η προσθήκη στα νερά της λίμνης, ρυθμίζει το pH του νερού προς το ουδέτερο, εμπλουτίζει σε οξυγόνο το νερό, μειώνει τα βακτήρια, βελτιώνει τη διαβίωση των οργανισμών και φυτών. Ορισμένοι βιολόγοι δεν προτείνουν τη ρίψη του ΕΛΦΥΖΕ σε φυσικά υδάτινα οικοσυστήματα πριν διερευνηθεί η πιθανή μείωση των ωφέλιμων ειδών φυτοπλαγκτού και μικροοργανισμών.



Επιβαρυνόμενα
ύδατα λίμνης



Polluted
Lake waters

HENAZE:

Lakes and surface waters

(a) The treatment of urban, industrial and agricultural wastewaters around the lake, improves the quality of waters before they flow into the lake.

(b) The addition in the agricultural soils that are cultivated around the lake, prevents the seepage of dangerous substances (pesticides-fertilizers) by the rain water into the lake, increases the crops yield of agricultural products and improves their quality.

(c) The treatment of sewage-sludge, sludge and manure of industrial and farm units around the lake, reduces the malodor and prevents the seepage of dangerous substances by the rain water into the lake.

(d) The addition in the lakeside sludge, reduces the malodor, improves the living and growth conditions for organisms and plants in the lakeside zone.

(e) The addition into the lake-water, controls to neutral the pH of water, enriches with oxygen the water, reduces the bacteria, improves the living and growth conditions for organisms and plants of the lake. Some biologists do not suggest throwing the HENAZE into the natural aquatic ecosystems, before exploring the impacts on water due to a possible decrease of beneficial phytoplankton and microorganisms.



Παραλίμνια
Ζώνη (λάσπη)



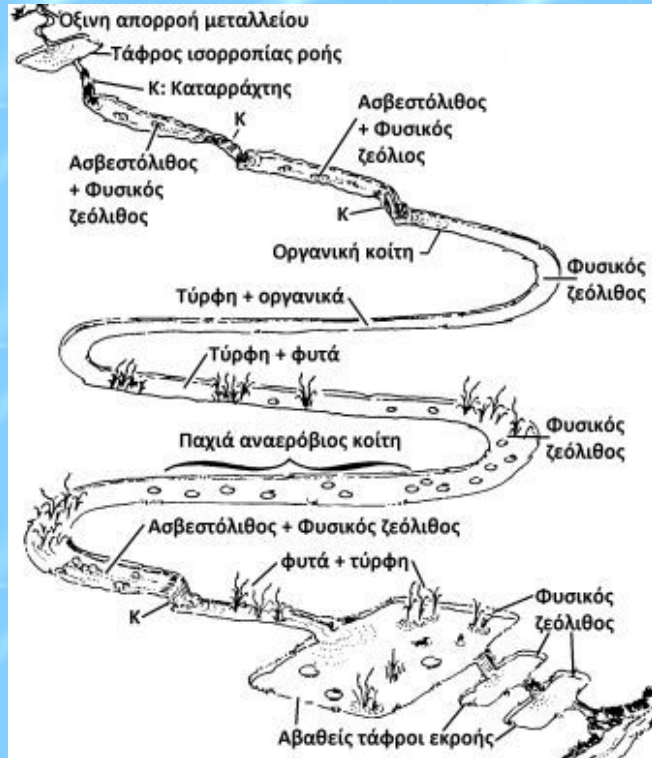
Lakeside zone
(sludge)

ΕΛΦΥΖΕ:

Αδρανοποίηση όξινης απορροής μεταλλείων

HENAZE:

Neutralization of acid mine drainage



ΕΛΦΥΖΕ:

Εξόρυξη μεταλλευμάτων και επιστροφή εδαφών για γεωργοκτηνοτροφικές χρήσεις

(α) Κατεργασία της όξινης απορροής και των υγρών αποβλήτων μεταλλείων με ΕΛΦΥΖΕ, αδρανοποιεί και καθιστά τα νερά κατάλληλα για διάθεση σε φυσικό αποδέκτη ή για άρδευση (π.χ. δεσμευτική ικανότητα ΕΛΦΥΖΕ 56% Cd).

(β) Η ανάμειξη του ΕΛΦΥΖΕ στα στερεά απόβλητα μεταλλείου και κυρίως στη Λεκάνη Διαχείρισης Τελμάτων (ΛΔΤ), αδρανοποιεί τα στερεά απόβλητα / τέλματα και αποτρέπει την έκπλυση των μετάλλων με το νερό της βροχής.

(γ) Η ανάμειξη του ΕΛΦΥΖΕ στα εδάφη του μεταλλείου προς απόδοση για γεωργοκτηνοτροφική χρήση, ρυθμίζει το pH των εδαφών προς το ουδέτερο, επιφέρει μεγαλύτερη γονιμότητα και καλύτερη ποιότητα στα παραγόμενα προϊόντα φυτικής και ζωϊκής προέλευσης, σε σύγκριση με τα εδάφη πριν την εκμετάλλευση των μετάλλων.

ΕΛΦΥΖΕ:

Αδρανοποίηση Τελμάτων

HENAZE: Neutralization of mine tailings



HENAZE: Mining of metals and returning the land for agricultural uses

(a) The treatment of acid mine drainage and wastewaters with HENAZE, neutralizes and makes them suitable for disposition as downstream or irrigation waters (e.g., sorption and removal ability of HENAZE 56% Cd).

(b) The mixing of HENAZE with the mine solid wastes and mainly with the mine tailings, neutralize the solid wastes, the mine tailings and prevents the seepage of metals by the rain water.

(c) The addition of HENAZE in the mine soils for return to agricultural use, controls to neutral the pH of soils, brings greater fertility and better quality of the plant and animal products, compared with the soils before the mining.

ΕΛΦΥΖΕ: ως πρόσθετο ζωοτροφών και υλικό δαπέδου κτηνοτροφικών μονάδων

Αύξηση παραγωγής (1-20%) των προϊόντων

Βελτίωση ποιότητας των προϊόντων ζωικής προέλευσης (μείωση λίπους 2-28% σε χοίρους)

Μείωση κατανάλωσης τροφής (2% σε κρεοπαραγωγές όρνιθες)

Μείωση της θνησιμότητας των νεογνών (20% σε χοιρίδια, 30% σε πέστροφες)

Μείωση ασθενειών των ζώων (μείωση μαστίτιδας 90% σε γαλακτοπαραγωγές αγελάδες & 17% σε χοιρομητέρες)

Μείωση της φαρμακευτικής αγωγής των ζώων

Μείωση της δυσοσμίας και της αμμωνίας στον χώρο εκτροφής

Μείωση αμμωνίας στο νερό ιχθυοκαλλιεργειών κατά 90%

Μετατροπή της κοπριάς σε άοσμο λίπασμα



| Αύξηση παραγωγής * Production increase (%) | |
|---|-------|
| Αγελάδες: Γαλακτοπαραγωγή * Cows: Milk-production | 17-20 |
| Κρεοπαραγωγές όρνιθες: Βάρος * Broiler chickens: Weight | 2-12 |
| Αυγοπαραγωγές όρνιθες: Αριθμός αυγών * Hens: Number of eggs | 3 |
| Αυγοπαραγωγές όρνιθες: Βάρος αυγών * Hens: Egg Weight | 1-6 |
| Χοίρους: Βάρος * Pigs: Weight | 2-3 |
| Πρόβατα: Βάρος * Sheep: Weight | 8-9 |
| Πέστροφες: Βάρος * Trout: Weight | 3-12 |
| Πέστροφες: Μήκος * Trout: Length | 4 |
| Σολομός: Βάρος * Salmon: Weight | 3-11 |

HENZA: as additive in animal feed and livestock floor material

Increased production (1-20%) of products

Improving quality of animal products (fat reduction 2-28% in pigs)

Food consumption decrease (2% in broiler chickens)

Decrease in mortality of neonates (20% in piglets, 30% trout).

Reducing animal diseases (90% reduction of mastitis in lactating cows and 17% in sows)

Reducing the animals medication

Reduction of the malodor and ammonia in animal farming areas

Reduced of ammonia in the water of aquacultures by 90%

Converting the manure into odorless fertilizer

Προσοχή αυστηρό έλεγχο ποιότητας – Ευχαριστώ για την προσοχή σας

Attention strict quality control – Thank you for your attention