

SỬ DỤNG VẬT LIỆU HẤP PHỤ TỰ NHIÊN ĐỂ XỬ LÝ KIM LOẠI NẶNG TRONG Bùn THẢI CÔNG NGHIỆP

Lê Đức Trung, Nguyễn Ngọc Linh, Nguyễn Thị Thanh Thúy.

Viện Môi Trường & Tài Nguyên, ĐHQG- HCM

(Bài nhận ngày 02 tháng 11 năm 2006, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 12 tháng 01 năm 2006)

TÓM TẮT : Bùn thải công nghiệp (BTCN) có chứa kim loại nặng (KLN) là một loại chất thải nguy hại (CTNH) cần phải được xử lý triệt để và thải bỏ an toàn nhằm ngăn chặn nguy cơ lan truyền, phát tán ô nhiễm trong môi trường tự nhiên. KLN thường tồn tại trong bùn ở hai dạng chính: 1/ Linh động, không bền; 2/ Bền, trơ trong điều kiện tự nhiên. Nghiên cứu này tập trung quan tâm xử lý KLN tồn tại ở dạng linh động trong bùn thải, bởi vì đây là thành phần thể hiện đặc tính nguy hại gây ô nhiễm môi trường. Crom và Chì, là 2 trong số những KLN được tìm thấy ở nồng độ cao vượt giới hạn cho phép trong BTCN trên địa bàn Thành phố Hồ Chí Minh, cụ thể là từ KCN Lê Minh Xuân và kênh Tân Hóa – Lò Gốm, được chọn là đối tượng để nghiên cứu xử lý.

Zeolite tự nhiên đã qua sơ chế dạng aluminosilicate ngâm nước, có cấu trúc xốp và vỏ tôm cua (chitin thô) có trong bã thải của ngành công nghiệp thủy sản được sử dụng làm VLHP KLN trong nghiên cứu này. Kết quả của nghiên cứu đã cho thấy rằng zeolite tự nhiên và chitin thô, loại VLHP sẵn có rẻ tiền, có khả năng xử lý KLN chứa trong bùn thải với hiệu quả cao. Ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu quả quá trình xử lý như thời gian, độ ẩm, và tỷ lệ trộn cũng được nghiên cứu xác định. Kết quả thực nghiệm cho thấy với lượng sử dụng zeolite 10% (theo lượng khô), trong hỗn hợp với bùn thải có độ ẩm 85%, thời gian xử lý 60 phút thì hiệu quả xử lý Crom ở dạng linh động đạt được là 61.751%. Bước đầu nghiên cứu sơ bộ với lượng chitin thô 10% (theo lượng khô) trong hỗn hợp với bùn thải có độ ẩm 81%, thời gian xử lý 180 phút thì hiệu quả xử lý Pb ở dạng tổng đạt được là 84,72%.

Từ khóa: bùn thải công nghiệp, kim loại nặng, crom, chì, zeolite, vỏ cua.

1. MỞ ĐẦU

Khi thải bỏ tùy tiện BTCN vào môi trường, KLN sẽ dễ dàng phát tán sang môi trường đất, nước mặt và nước ngầm. Đây là mối nguy hiểm tiềm tàng đối với sức khỏe của con người cũng như hệ sinh thái tự nhiên [1, 3, 4]. KLN thường tồn tại trong bùn dưới 5 dạng: dạng ion; dạng liên kết cacbonate; dạng liên kết trong hoặc lớp phủ bên ngoài khối (hạt) rắn với sắt oxyt và mangan oxyt; dạng liên kết trong các phức chất hữu cơ; dạng trơ, bền, giữ trong cấu trúc các hạt khoáng, không bị giải phóng trong điều kiện tự nhiên [5, 13].

Trong nhiều thập kỷ, các phương pháp công nghệ xử lý bùn thải thường được áp dụng bao gồm thiêu đốt, ổn định và hóa rắn, chôn lấp hay phân hủy sinh học. Tuy nhiên những biện pháp này đều có điểm hạn chế chung đó là khó khăn trong việc kiểm soát thành phần KLN trong sản phẩm sau xử lý một cách an toàn nhất [5, 6, 7, 11]. Để giải quyết vấn đề bức xúc này, gần đây trên thế giới đã có xu hướng xử lý KLN bằng những VLHP có nguồn gốc tự nhiên có giá thành thấp. KLN ở dạng linh động có thể được hấp thu và cố định chặt trong cấu trúc của những VLHP [5, 6, 7, 9, 10, 11, 14, 15]. Trong nghiên cứu này, zeolite tự nhiên đã qua sơ chế dạng aluminosilicate ngâm nước và chitin thô là vỏ tôm cua có trong bã thải thủy sản được sử dụng làm VLHP KLN.

Đến thời điểm hiện nay, việc xử lý KLN bằng các loại VLHP có nguồn gốc tự nhiên vẫn đang được nghiên cứu phát triển tại nhiều trung tâm, phòng thí nghiệm trên thế giới. Khoa Hóa, Đại học kỹ thuật Athen, Hy Lạp đã sử dụng zeolite tự nhiên để xử lý KLN có trong bùn sau xử lý nước thải đạt hiệu quả cao đối với Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn. Viện Nghiên cứu Môi trường của Trường North Highland College và Viện UHI Millenium đã nghiên cứu xử lý KLN bằng chitin thô để đánh giá hiệu quả xử lý đối với các kim loại kiềm thổ và KLN. Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu quả xử lý của chitin thô với KLN cao hơn với kim loại kiềm thổ [10, 16].

Zeolite tự nhiên là tinh thể aluminosilicate ngâm nước chứa các cation nhóm I hoặc II của bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học, công thức tổng quát: $(M_{n/2}).Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$ (M: kim loại hóa trị I hoặc II; n: hóa trị của kim loại M; x: tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3). Vì có thành phần ion linh động

và cấu trúc tinh thể xếp tổ ong với lỗ rỗng chiếm tới 50% mà zeolite có khả năng hấp thu (bẫy) và cố định KLN (trao đổi ion) có trong bùn thải [8].

Chitin thô là vỏ tôm cua có trong bã thải của ngành công nghiệp thủy sản có chứa khoảng 23,8% chitin tính theo trọng lượng khô. Không độc và không thể phân hủy sinh học, chitin là một polysaccharide tìm thấy nhiều nhất trong tự nhiên gồm các phân tử [poly - β - (1,4) - N - acetyl - D - glucosamin]. Phân tử chitin có nhiều nhóm chức -OH nên có độ thấm nước cao, cấu trúc cao phân tử linh động và chứa những nhóm chitin hoạt tính cao có khả năng bắt giữ và liên kết hydro với ion KLN. Chính vì vậy ngoài zeolite, để xử lý KLN trong bùn thải chitin thô cũng là một trong những VLHP rất có tiềm năng về khía cạnh môi trường cũng như tính kinh tế do giá thành cạnh tranh [10].

Đối với sự gia tăng khối lượng bùn thải có chứa KLN từ hoạt động sản xuất công nghiệp [1, 3] và sự thải bỏ tùy tiện chúng vào các hệ thống kênh rạch trong thành phố, thì việc sử dụng thành công những VLHP sẵn có và rẻ để xử lý sẽ mở ra nhiều triển vọng và đóng góp tích cực nhằm ngăn ngừa và giảm thiểu ô nhiễm, bảo vệ môi trường. Để tạo cơ sở cho việc đề xuất quy trình công nghệ, trước tiên phải chứng minh được mức độ, hiệu quả xử lý KLN thực tế của zeolite có nguồn gốc tự nhiên tại Việt Nam đối với BTCN, sau đó cần phải xác định những yếu tố kỹ thuật quan trọng có ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả của quá trình xử lý, và đó cũng chính là mục tiêu của nghiên cứu này. Bên cạnh đó, kết quả nghiên cứu sơ bộ đối với chitin thô cũng sẽ tạo tiền đề cho những nghiên cứu tiếp theo để tìm ra những VLHP khác cũng có khả năng xử lý tương tự nhằm mang lại hiệu quả kinh tế cao hơn trong thực tiễn và mang ý nghĩa to lớn về mặt môi trường.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Vật liệu

Bùn lấy từ bể chứa bùn sau xử lý nước thải tập trung tại KCN Lê Minh Xuân và bùn từ kênh Tân Hóa - Lò Gốm có đặc tính và thành phần một số KLN được trình bày trong bảng 1, 2 và 3. Cùng với thành phần tổng thành phần những KLN này ở dạng linh động được xác định cụ thể ở dạng exchangeable và carbonate.

Bảng 1. Thành phần tổng một số KLN trong bùn thải của KCN Lê Minh Xuân

STT	mg/kg bùn khô	Độ ẩm	pH
Cu	110	90%	7
Cd	93		
Pb	340		
Cr	5.174		

Bảng 2. Thành phần tổng một số kim loại nặng trong bùn thải của kênh Tân Hóa - Lò Gốm

STT	mg/kg bùn khô	Độ ẩm	pH
Cu	982,7	81%	6,8
Cd	5,6		
Pb	302,5		
Cr	2.811,1		

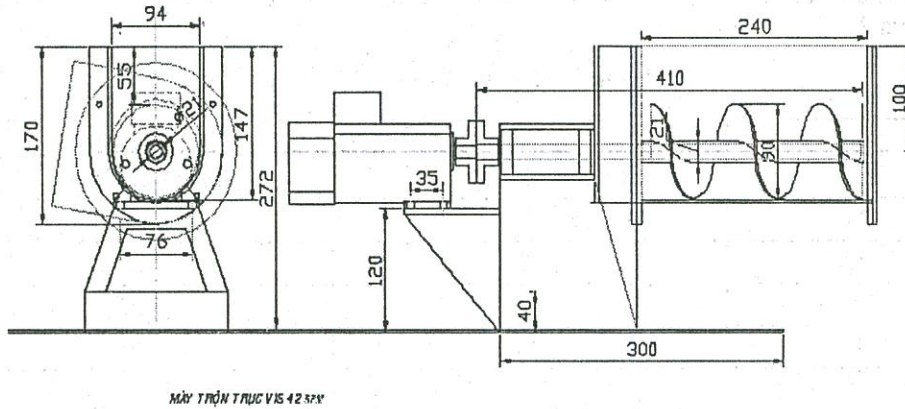
Bảng 3. Nồng độ kim loại nặng trong bùn thải của KCN Lê Minh Xuân ở dạng linh động và carbonate.

STT	Ex (mg/kg bùn khô)	Car (mg/kg bùn khô)	Tổng Ex và Car (mg/kg bùn khô)	Các dạng còn lại (mg/kg bùn khô)
Cr	84,25	369,75	454	4.270
Cd	< 0,001	< 0,001	-	93
Pb	< 0,001	3,3	3,3	336,7

Zeolite sử dụng cho toàn bộ các thí nghiệm là sản phẩm sơ chế từ khoáng thiên nhiên của Trung tâm Hóa dầu Đại học Bách Khoa Tp. Hồ Chí Minh, có công thức hóa học: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,1\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Chitin thô là vỏ cua được lấy từ bã thải sau quy trình chế biến thịt cua tại Công ty Chế biến Thủy hải sản số 5, Hàn Hải Nguyên, Quận 11, Thành phố Hồ Chí Minh.

Thiết bị thí nghiệm được tính toán, thiết kế và chế tạo phù hợp với đặc tính của đối tượng bùn thải (2)(Hình 1).



Hình 1. Mô hình thí nghiệm

2.2. Phương pháp thí nghiệm

2.2.1. Xử lý mẫu:

Mẫu bùn được phá bằng HNO_3 đậm đặc và lò vi sóng. Sau đó đo các chỉ tiêu (tổng hàm lượng) của Cr, Cd, Pb, Cu trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Kết quả thu được trong cho thấy rằng thành phần tổng của crom và chì trong bùn thải là cao (so với tiêu chuẩn xả thải, 200mg/kg bùn khô) và cần phải được xử lý (Bảng 1).

Toàn bộ các thí nghiệm được tiến hành trên cơ sở có mẫu đối chứng với các bước:

Nghiệm thức thí nghiệm: bùn thải được xử lý bằng zeolite và chitin thô. Nghiệm thức đối chứng: bùn thải không được xử lý.

2.2.2. Phân tích mẫu:

Nồng độ crom và chì trong bùn trước và sau hấp phụ bởi zeolite và chitin thô được xác trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS 200 – Varian. Nồng độ từng dạng tồn tại của KLN xác định theo phương pháp trình bày trong bảng 4 [5, 7, 13].

Bảng 4. Các dạng tồn tại của KLN trong bùn và cách xác định

STT	Dạng tồn tại	Cách xác định
1	ion (exchangeable)	Xử lý với $\text{MgCl}_2 1\text{M}$, trong thời gian 1h, ở pH = 7 (chỉnh bằng NaHCO_3), khuấy liên tục ở nhiệt độ phòng. Sau đó ly tâm 30 phút với tốc độ 5000/ph, lọc và xác định nồng độ bằng máy AAS.
2	Carbonate (unstable)	Bã còn lại sau khi ly tâm xác định dạng exchangeable được xử lý với $\text{CH}_3\text{COONa} 1\text{M}$, trong thời gian 5h, ở pH = 5 (chỉnh pH bằng axit axetic), khuấy liên tục ở nhiệt độ phòng, sau đó ly tâm, lọc và xác định nồng độ bằng AAS.
3	Tổng	Phá mẫu bằng hỗn hợp đậm đặc $\text{HNO}_3 \cdot \text{HCl}$ (3/1), trong thời gian 10h, sau đó đun hoàn lưu ở 80°C trong 2h. Sau đó lọc và xác định nồng độ bằng máy AAS.

3. CÁC BƯỚC THỰC NGHIỆM

3.1. Xác định khả năng xử lý crom trong bùn thải (KCN Lê Minh Xuân) của zeolite

a. *Thí nghiệm 1:* Trộn zeolite với bùn thải trong mô hình trộn với tỷ lệ trình bày trong Bảng 5.

b. *Thí nghiệm 2:* Trên cơ sở kết quả của thí nghiệm 1 về hiệu quả xử lý đạt được với những tỷ lệ zeolite khác nhau để tiến hành khảo sát tiếp ảnh hưởng của thời gian xử lý (trộn) đến hiệu quả xử lý. Thí nghiệm được tiến hành với thời gian trộn khác nhau từ 15 đến 120 phút.

c. *Thí nghiệm 3:* Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của độ ẩm hỗn hợp bùn – zeolite đến hiệu quả xử lý với những giá trị thích hợp về tỷ lệ zeolite cũng như thời gian xử lý đã thu được từ thí nghiệm 1 và 2.

Bảng 5. Tỷ lệ trộn zeolite với bùn

Mẫu	% bùn (theo khối lượng)	% zeolite (theo khối lượng)
Z ₀	100	0
Z ₁	90	10
Z ₂	80	20
Z ₃	70	30

3.2. Xác định khả năng xử lý KLN trong bùn thải (kênh Tân Hóa – Lò Gốm) của Chitin thô

Sơ bộ xác định khả năng xử lý KLN trong bùn thải của Chitin thô.

Tỷ lệ trộn và kích thước chitin thô (vỏ cua) trong bảng 6, thời gian trộn là 180 phút.

Bảng 6. Tỷ lệ và kích thước của chitin thô (vỏ cua) trộn vào bùn thải

Mẫu	Tỷ lệ trộn		Kích thước vỏ cua (mm)
	% bùn (theo khối lượng)	% zeolite (theo khối lượng)	
K ₀	100	0	0
K ₁	90	10	0,1
K ₂	90	10	0,2
K ₃	90	10	0,3
K ₄	90	10	0,5
K ₅	90	10	0,7

4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

4.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ trộn zeolite đến hiệu quả xử lý crom

Hiệu quả xử lý crom phụ thuộc tỷ lệ trộn zeolite khác nhau được trình bày trong Bảng 7. Có thể thấy rằng hiệu quả xử lý crom ở dạng exchangeable cao hơn dạng carbonate. Khi tỷ lệ trộn zeolite tăng từ 10÷20% thì hiệu quả xử lý crom ở dạng exchangeable thay đổi không đáng kể từ 74,48% lên 75,67%. Khi tỷ lệ trộn zeolite tăng lên đến 40% thì hiệu quả xử lý crom ở dạng carbonate chỉ đạt 63,29%, giá trị này là thấp so với 86,65% ở dạng exchangeable.

Khi tỷ lệ zeolite từ 10÷20% thì tổng % crom được xử lý thay đổi không đáng kể từ 60,02% lên 60,80%. Từ các kết quả này, rõ ràng rằng tỷ lệ zeolite 10% là phù hợp nhất và do vậy sẽ được chọn khi tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

Bảng 7. Hiệu quả xử lý Crom phụ thuộc tỷ lệ zeolite

Mẫu	% zeolite (theo khối lượng)	Crom dạng Exchangeable		Crom dạng Carbonate	
		Hàm lượng (mg/kg bùn khô)	% bị hấp thu	Hàm lượng (mg/kg bùn khô)	% bị hấp thu
Z ₀	0	84,25	0	369,75	0
Z ₁	10	21,50	74,48	160,00	56,73
Z ₂	20	20,50	75,67	157,50	57,40
Z ₃	30	12,00	85,76	137,75	62,75
Z ₄	40	11,25	86,65	135,75	63,29

4.2. Ảnh hưởng thời gian xử lý (trộn) tới hiệu quả xử lý crom của zeolite

Phần trăm crom được hấp thu theo thời gian xử lý khác nhau được trình bày trong Bảng 8. Kết quả thu được cho thấy hiệu quả xử lý tăng cùng với việc tăng thời gian trộn. Hiệu quả xử lý tăng nhanh sau đó chậm lại và không thay đổi nhiều sau khoảng 60 phút.

Trên cơ sở những kết quả này thời gian trộn sẽ được chọn là 60 phút khi tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

Bảng 8. Mối quan hệ giữa thời gian và hiệu quả xử lý crom

Mẫu	Thời gian trộn	Crom dạng Exchangeable		Crom dạng Carbonate	
		Hàm lượng (mg/kg)	% bị hấp thu	Hàm lượng (mg/kg)	% bị hấp thu
T ₀	0	84,25	0	369,75	0
T ₁	15	47,00	44,21	246,00	33,47
T ₂	30	38,50	54,30	208,00	43,75
T ₃	60	21,50	74,48	160,00	56,73
T ₄	90	19,00	77,45	155,75	57,88
T ₅	120	18,00	78,64	152,75	58,69

4.3. Ảnh hưởng độ ẩm của bùn tới hiệu quả xử lý crom của zeolite

Sau khi tiến hành thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian trộn đến hiệu quả xử lý, yếu tố được khảo sát tiếp theo đó là ảnh hưởng của hàm ẩm hỗn hợp bùn – zeolite đến hiệu quả xử lý crom. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong Bảng 9. Kết quả này cho thấy hiệu quả xử lý crom tăng khi tăng hàm ẩm của hỗn hợp. Với hàm ẩm tăng từ 82÷85% hiệu quả xử lý tăng chậm và không đáng kể. Do vậy có thể nhận xét rằng hàm ẩm của hỗn hợp khoảng 85% là phù hợp nhất để thu được hiệu quả xử lý cao như mong muốn.

Bảng 9. Mối quan hệ giữa độ ẩm hỗn hợp bùn – zeolite và hiệu quả xử lý crom

Mẫu	Độ ẩm (%)	Crom dạng Exchangeable		Crom dạng Carbonate	
		Hàm lượng (mg/kg)	% bị hấp thu	Hàm lượng (mg/kg)	% bị hấp thu
A ₀	72	46,25	45,10	257,75	30,29
A ₁	75	26,96	68,00	189,95	48,63

A ₂	80	25,12	70,18	181,74	50,85
A ₃	83,33	21,50	74,48	160,00	56,73
A ₄	85	20,10	76,15	153,55	58,47
A ₅	90	19,73	76,58	147,55	60,10

4.4. Sơ bộ xác định khả năng xử lý KLN (chì) trong bùn của chitin thô

Kết quả thí nghiệm khảo sát sơ bộ khả năng xử lý chì trong bùn thải của chitin thô được trình bày trong Bảng 10.

Kết quả cho thấy rằng chitin thô có khả năng xử lý hiệu quả KLN trong bùn thải. Với hàm ẩm là 81% và thời gian trộn 180 phút, kích thước 0,3mm và tỷ lệ trộn 10% theo khối lượng thì hiệu quả xử lý chì ở dạng linh động (exchangeable và carbonate) bởi chitin thô là cao nhất: đạt 84,72%.

Bảng 10. Hiệu quả xử lý chì trong bùn thải bằng chitin thô

STT	Chì dạng Exchangeable		Chì dạng Carbonate		Chì dạng tổng Exchangeable và Carbonate	
	Hàm lượng (mg/kg)	% bị hấp thu	Hàm lượng (mg/kg)	% bị hấp thu	Hàm lượng (mg/kg)	% bị hấp thu
K ₀	36,64	-	1.074,23	-	1.108,87	-
K ₁	19,51	43,68	184,44	82,83	203,95	81,61
K ₂	28,29	18,33	163,90	84,74	192,19	82,67
K ₃	28,92	16,51	140,96	86,92	169,38	84,72
K ₄	24,92	28,06	257,41	76,04	282,33	74,54
K ₅	23,00	33,60	313,95	70,77	336,95	69,61

5.KẾT LUẬN

Một số kết luận rút ra được từ nghiên cứu này như sau:

1. Zeolite có thể xử lý hiệu quả crom có trong bùn thải từ KCN.
2. Các yếu tố như tỷ lệ sử dụng zeolite, thời gian xử lý và hàm ẩm đều ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả xử lý.
3. Quá trình xử lý nên được tiến hành với tỷ lệ sử dụng zeolite là 10% (theo khối lượng bùn khô), thời gian xử lý (trộn) ít nhất là 60 phút và hàm ẩm hỗn hợp bùn – zeolite là khoảng 85%. Khi đó hiệu quả xử lý Crom có thể đạt tới hơn 61%.
4. Nghiên cứu bước đầu cho thấy vỏ cua có trong bã thải ngành thủy sản (chitin thô) cũng là VLHP có tiềm năng để xử lý KLN trong bùn thải công nghiệp. Với hàm ẩm là 81% và thời gian trộn 180 phút, kích thước vỏ cua 0,3mm và tỷ lệ trộn là 10% theo khối lượng thì hiệu quả xử lý chì dạng linh động đạt 84,72%.

UTILIZATION OF NATURAL ADSORBENT MATERIALS FOR HEAVY METAL UPTAKE FROM INDUSTRIAL WASTE SLUDGE

Le Duc Trung, Nguyen Ngoc Linh, Nguyen Thi Thanh Thuy
Institute for Environment and Resources, VNU- HCM

ABSTRACT: In Ho Chi Minh City, very large amount of industrial waste sludge contain many heavy metals. This is the potential hazardous waste, and therefore is subjected to treatment. The natural zeolite after preliminary treatment, aluminosilicate and crab shell have the ability to adsorb heavy metals that were used for metal uptake from metal contaminated sludge. Sludge eliminated from the central waste water treatment plant of Le Minh Xuan Industrial zone and from the Tan hoa-Lo gom canal in Ho Chi Minh City that were selected for this study. The aim of this study is to determine the effect of heavy metal uptake from industrial waste sludge with the use of natural zeolite. Obtained results indicated that the utilization of natural zeolite, a cheap and available adsorbent material, may be an effective treatment solution for heavy metals contaminated sludge. Further, the influences of some essential factors that can strongly affect the effectiveness of treatment process such as mixing ratio, processing time and moisture content of mixture, were also studied. It was shown that the effect of chrome removal could be 61.7% when the treatment process was performed with 10% zeolite mixed, after 1 hour mixing at 85% moisture content. Further, initial research achievements with crab shell shown that the effect of lead removal could 84.7% with 10% crab shell mixed, after 3 hour mixing at 81% moisture content.

Keywords: industrial waste sludge, heavy metal, chrome, lead, Zeolite and crab shell

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Đăng Anh Thi, *Nghiên cứu phương án xử lý bùn thải chứa kim loại nặng sinh ra từ hệ thống xử lý nước thải của các cơ sở xi mạ*, Luận văn cao học, Viện Môi trường và Tài nguyên, (2002).
- [2]. Vũ Bá Minh, Hoàng Minh Nam, *Quá trình và thiết bị trong công nghiệp hóa học & thực phẩm, tập 2, cơ học vật liệu rời*, Nhà xuất bản Đại học quốc gia Tp. Hồ Chí Minh., (2004).
- [3]. Phan Thu Nga, *Đánh giá, nhận xét hiện trạng quản lý môi trường khu công nghiệp Tp. Hồ Chí Minh và khu vực phía nam*, Báo cáo chuyên đề nghiên cứu sinh, Viện Môi trường và Tài nguyên., (2004).
- [4]. Lê Trình, *Tập bài giảng Độc học môi trường*, Chương trình cao học Công nghệ môi trường., (2004).
- [5]. Antonis, A.Z., Evagelos, K., Giovanis A. Z., Panagiotis, K., Apostolos, V., Ioanna H., Maria L., *Compost produced from organic fraction of municipal solid waste, primary stabilized sewage sludge and natural zeolite*, Journal of Hazardous Materials, Vol 77, pp. 149–159., (2000).
- [6]. Nissena, L.R., Leppa, N.W., Edwardsb, R., *Synthetic zeolites as amendments for sewage sludge – based compost*, Chemosphers, Vol 41, pp. 265-269., (2000).
- [7]. Zorpas A., Constantinides, T., Vlyssides, A.G., Haralambous, I., Loizidou, M, *Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost*, Bioresource Technology, Vol 72, pp. 113–119., (1999).
- [8]. Baerlocher, CH., Meier, W.M., Olson, D.H., *Atlas Of Zeolite Framework Types*, Elsevier, New York, (2001).
- [9]. Byrapa, K., Masahiro, Y., *Handbook of Hydrothermal Technology A technology for Crystal Growth and Materials Processing*, William Andrew, Norwich, New York, USA., (2001).

- [10]. H. K. AN, B. Y. Park, D. S. Kim, *Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution*. Korea (2001).
- [11]. Leonard, A., Theo, M., Willwm, H., Van, R, *Metal immobilization in soils using synthetic zeolite*, Journal of Environmental, Vol 31, pp. 813-821., . (2001)
- [12]. Natalia, M., Xavier, Q., Andrés, A., Antonio, G., Sánchez, A., Carles, A., *Immobilization of heavy metals in polluted soils by addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash.*, (2001).
- [13]. European commission DG ENV. E3, *Heavy metals in waste*, Cowi A/s, Denmark.,(2002).
- [14]. Ona Gyliene, Romualdas Rekertas, Mudis Slkauskas, *Removal of free and complexed heavy – metal ions by sorbents produced from fly (Musca domestic) larva shells*. Lithuania (2002).
- [15]. Frederick, A.M, *Using Zeolites in Agriculture*.
- [16]. Rae IB, Gibb SW, *Removal of metals from aqueous solutions using natural chitinous materials*, Water Sci Technol.