



## بررسی جذب فلوراید از آب بوسیله زئولیت های فعال شده با لانتانیم ( $\text{La}^{3+}$ )

حسن رحمانی<sup>۱</sup>، آیت رحمانی<sup>۲</sup>، کوروش رحمانی<sup>۲</sup>، امیرحسین محوى<sup>\*</sup><sup>۳</sup>

### چکیده

**زمینه و هدف:** بالا بودن میزان فلوراید در آب آشامیدنی علاوه بر ایجاد فلوروریزیس استخوانی و دندانی می‌تواند باعث ناهنجاری‌های وسیع دیگری در انسان شود.

**مواد و روش کار:** در این تحقیق از زئولیت‌های کلینوپتیلویلت فعال شده با یون  $\text{La}^{3+}$  برای حذف فلوراید از محلول آبی استفاده شد. تماس با استفاده از ستون بستر ثابت با جریان رو به بالا انجام گرفت. میزان فلوراید باقیمانده را با استفاده از دستگاه DR5000 اندازه‌گیری شد. پارامترهایی که در این تحقیق غلظت اولیه فلوراید، میزان جاذب، pH محلول و همچنین مقایسه‌ای بین نمونه طبیعی و سنتتیک انجام شد.

**یافته ها:** نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فلوراید از  $2/5 \text{ mg/L}$  به  $10 \text{ mg/L}$  زمان رسیدن به نقطه شکست (BTC) Breakthrough و حجم آب تصفیه شده کاهش پیدا کرد ولی میزان ظرفیت جذب جاذب (q<sub>b</sub>) Bed Capacity افزایش یافت، و با افزایش میزان جاذب از  $10 \text{ mg/L}$  به  $17 \text{ g}$  BTC، حجم آب تصفیه شده و ظرفیت جذب جاذب افزایش پیدا کرد. در pH های طبیعی (۹-۵) pH تأثیر چندانی بر میزان جذب نداشت ولی در pH کمتر از ۳ راندمان جذب به طور چشمگیری کاهش پیدا کرد. در مقایسه نمونه طبیعی با نمونه سنتتیک نشان داده شد که حضور آنیون‌ها در نمونه طبیعی عامل مداخله‌ای در جذب فلوراید هستند و باعث کاهش راندمان جذب می‌شود.

**نتیجه گیری:** به طور کلی می‌توان گفت که زئولیت‌های فعال شده با بستر ثابت روش مؤثر و اقتصادی برای حذف فلوراید از آب‌های زیرزمینی می‌باشند.

**واژه‌های کلیدی:** فلوراید، کلینوپتیلویلت، لانتانیم<sup>+</sup>, جذب

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
- ۲- کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران
- ۳- دانشجوی دکترای تخصصی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
- ۴- استادیار بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

**\*نویسنده مسئول:** تهران، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

تلفن: ۰۲۱-۸۸۹۵۴۹۱۴ - پست الکترونیک: ahmahvi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۸/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۱/۶

تحقیق در مورد خصوصیات زئولیت‌های طبیعی با مساحت سطح فعال بالا در جذب فلوراید می‌باشد که جهت افزایش این خصوصیت پیوند های  $\text{Na}^+$  بستر با یون  $\text{La}^{3+}$  جایگزین شده است.

### روش کار

زئولیت‌های که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است زئولیت کلینوپتیلولیت ایرانی می‌باشد که از معادن سمنان تهیه شده است. این زئولیت در اکثر نقاط ایران به فراوانی یافت می‌شود. بر روی سطح این زئولیت بار منفی وجود دارد و برای جذب فلوراید باید سطح آن مثبت که اصطلاحاً فعال سازی سطح زئولیت می‌گویند. برای فعال سازی سطح زئولیت از نیترات لانتانیم که در آب  $\text{La}^{3+}$  تولید می‌کند استفاده شده است. برای فعال سازی سطح زئولیت نخست باید  $50\text{ g}$  از زئولیت کلینوپتیلولیت را با یک لیتر محلول  $M_{0.7}$  نیترات لانتانیم تماس و سپس این محلول را به مدت دو شبانه روز در همزمان  $150\text{ rpm}$  قرار داده شود. بعد از این مدت زئولیت را با آب مقطر شستشو داده، این عمل را تا زمانی که هدایت الکتریکی (EC) آب شستشو به اندازه آب مقطر دو بار برسد ادامه می‌دهیم. بعد از شستشوی زئولیت اصلاح شده، به مدت دو روز در دمای طبیعی خشک شد. در این تحقیق برای ساختن محلول فلوراید از فلوراید سدیم ( $\text{NaF}$ ) استفاده شده است. ستون مورد استفاده در این تحقیق از جنس شیشه پیرکس که قطر داخلی این ستون  $2\text{ cm}$  وارتفاع آن  $18\text{ cm}$  می‌باشد. در ابتدا و انتهای ستون برای حفظ جاذب از پشم شیشه استفاده شده است. یک مخزن  $8\text{ L}$ یتری برای ذخیره سازی محلول فلوراید در نظر گرفته شد. جریان آب در ستون به طور پیوسته و رو به بالا بود و از یک پمپ برای تنظیم دبی استفاده شد. متغیرهای استفاده شده در این تحقیق غلظت اولیه فلوراید، میزان جاذب مورد استفاده،  $\text{pH}$  محلول و در نهایت مقایسه نمونه طبیعی بوده است. نمونه برداری و اندازه گیری فلوراید باقی مانده در فاصله زمانی  $30\text{ دقیقه}$  انجام شد و منحنی شکست (BTC) برای همه حالت‌ها رسم شده است. برای

### مقدمه

وجود فلوراید در آب آشامیدنی یکی از مشکلات کیفیتی آب در ایران است [۱-۵]. فلوروزیس دندانی و استخوانی یکی از مشکلاتی است که در اثر مصرف آب با غلظت بالای فلوراید بوجود می‌آید. افرادی که از فلوروزیس رنج می‌برند لک دار شدن دندانها و تغییرشکل در استخوان در آنها دیده می‌شود. علاوه بر صدمات استخوانی و اسکلتی جذب زیادی فلوراید باعث اثرات بهداشتی وسیعی می‌شود [۶-۸].

سازمان بهداشت عمومی آمریکا حد بهینه غلظت فلوراید را در آب در محدوده  $mg/L_{0.7-1/2}$  بیان کرده و این در حالی است که سازمان بهداشت جهانی حد مجاز را  $mg/L_{1/5}$  توصیه کرده است [۱۰]. روش‌های مختلفی برای تصفیه آب آلوده شده به فلوراید استفاده شده است. هر کدام از این روش‌ها دارای مزايا و معایي هستند که استفاده آن را محدود می‌کند. روی هم رفته اين روش دارای معايي مثل ظرفيت جذب پايان، نياز به پيش تصفيه آب و رودي با اسيد و بالا رفتن سولفات در آب تصفيه شده می‌باشد.

اخيراً زئوليت‌های اصلاح شده با فلزات سه ظرفیتی ( از قبيل  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Le}^{3+}$  ) و فلزات دو ظرفیتی ( از قبيل  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  ) برای جذب ارسنيک از آب آلوده شده استفاده شده است و همچنین برای فلوراید نتایج خوبی بدست آمده است [۱۲-۱۴].

زئولیت‌ها مواد معدنی طبیعی دارای ظرفیت تبادل کاتیونی بالا [۱۵]. مساحت سطح زیاد ( صدها مترمربع بر گرم ) و ساختار اسفنجی مانند می‌باشد. بیش از  $40$  نوع زئولیت طبیعی در جهان وجود دارد که کلینوپتیلولیت از متداول‌ترین آنهاست. این زئولیت با دارا بودن ساختار اسفنجی مانند دارای وسیعترین ابعاد حفره‌ای به اندازه  $4/4-7/2$  آنگستروم می‌باشد. زئولیت‌ها با منشأ طبیعی و مصنوعی دارای توانایی جذب بالایی برای آبهای آلوده می‌باشد [۱۶-۱۸].

كارهای زيادي در جهت استفاده از زئوليت‌ها برای جذب مواد آلاينده مختلف از آب آشاميدنی و فاضلاب شده است [۱۹-۲۵]. بویژه زئولیت‌های طبیعی مانند غربالگر مولکولی با آلومینوسیلیکات به دلیل ارزان بودن و در دسترس بودن مورد توجه است. هدف از این مطالعه،

نشان داده شده است ظرفیت جذب جاذب ( $q_b$ ) در غلظت  $10\text{ mg/l}$  تا  $\text{BTC}$  در غلظت  $1/5\text{ mg/l}$  بیشتر از دو حالت دیگر است.  $\text{BV}$  برای غلظت  $2/5$  نسبت به سایر غلظت ها دارای بیشترین مقدار بود. در شکل(۲) منحنی شکست  $\text{BTC}$  برای شرایطی که مقدار جاذب متغیر است را نشان می‌دهد. همان طور که در جدول ۱ آورده شده است  $q_b$  تا  $10\text{ mg/l}$  در غلظت  $1/5$  برای وزن  $10, 15$  و  $17\text{ g}$  به ترتیب  $1/53, 2/63, 2/72$  میلی گرم برگرم است، میزان  $\text{AER}$  برای وزن  $10, 15$  و  $18\text{ g}$  به ترتیب  $2/54, 2/71, 2/65$  است. میزان جذب فلوراید توسط جاذب در  $\text{pH}$  های مختلف در شکل (۳) مشاهده می‌شود. منحنی شکست  $\text{BTC}$  برای سه حالت آزمایش نشان داده شده است. میزان ظرفیت جذب  $q_b$  که در جدول ۱ آورده شده است، کمترین  $q_b$  در  $\text{pH} 3$  مشاهده می‌شود و این در حالی است که  $\text{pH} 6$  نسبت به  $9$  تفاوت چندانی در  $q_b$  مشاهده نمی‌شود. شکل (۴) منحنی شکست در شرایطی که نمونه های طبیعی و سنتتیک مقایسه شده اند را نشان می‌دهد. همان طور که در جدول (۲) هم آورده شده است  $q_b$  در نمونه طبیعی  $2/21$  و در نمونه سنتتیک  $2/63$  گرم بر لیتر بود، و  $\text{BV}$  در نمونه طبیعی  $452$  و در نمونه سنتتیک  $471$  است.  $\text{AER}$  در نمونه طبیعی  $2/31$  و در نمونه سنتتیک  $2/54$  گرم بر لیتر است.

اندازه گیری ظرفیت جذب جاذب( $q_b$ ) از نرم افزار studio استفاده شده است. غلظت فلوراید باقیمانده توسط دستگاه DR5000 اندازه گیری شده است. این دستگاه می‌تواند غلظت‌های در رنج  $0-200$  تا  $2$  میلی گرم در لیتر را اندازه گیری کند و برای غلظت‌های بیشتر از  $2$  میلی گرم در لیتر رقیق سازی انجام شده است.

حجم بستر پروسه شده<sup>۱</sup> ( $\text{BV}$ ) که طبق فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{فرمول (۱)}$$

$$\text{BV} = \text{(تر)}$$

نرخ فرسودگی جاذب<sup>۲</sup> ( $\text{AER}$ ) در نقطه شکست  $\text{BTC}$  ( $1/5\text{ mg/l}$ ) که استاندارد WHO برای آب‌های زیرزمینی است نشان داده شده است و از فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{فرمول (۲)}$$

$$\text{AER} =$$

#### یافته ها

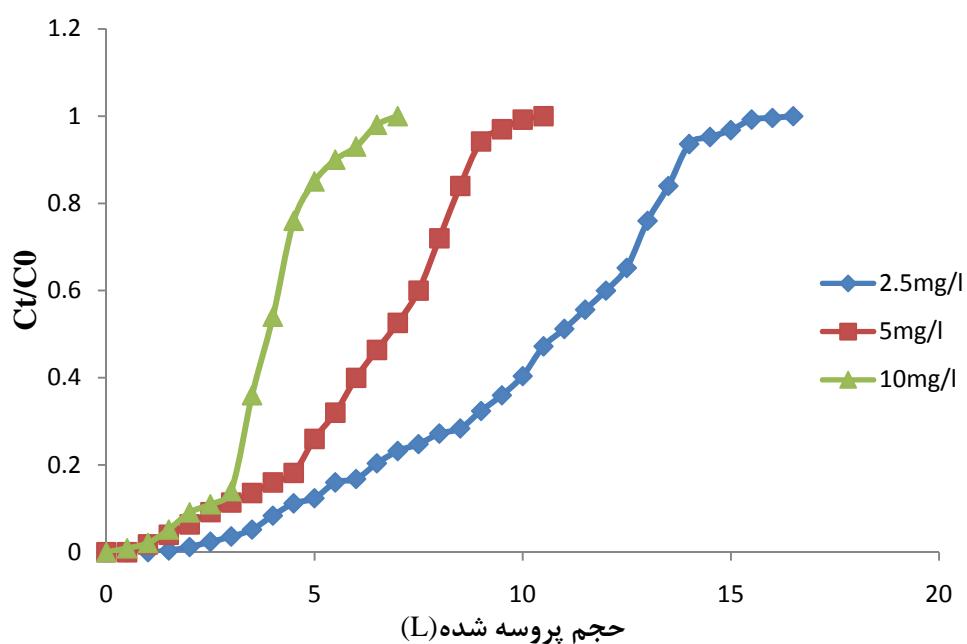
در جدول ۱ لیستی از آنالیزهای انجام شده طبق منحنی شکست  $\text{BTC}$  بدست آمده از متغیرهای اعمال شده آورده شده است. در این جدول زمان سرویس ستون در حالت‌های مختلف بررسی شده است، همچنین ظرفیت جذب جاذب ( $q_b$ ) بر حسب میلی گرم بر گرم در نقطه شکست  $\text{BTC}$  ( $1/5\text{ mg/l}$ ) که استاندارد WHO برای آب‌های زیرزمینی است نشان داده شده است. حجم پروسه شده ( $\text{BV}$ ) و  $\text{AER}$  طبق فرمول های (۱، ۲) محاسبه شده اند و در جدول آورده شданد. در شکل (۱) منحنی شکست  $\text{BTC}$  برای سه حالت غلظت اولیه فلوراید آورده شده و با هم مقایسه شده اند. این شکل نشان می‌دهد که در غلظت‌های  $2/5\text{ mg/l}$  حجم نمونه پروسه شده از  $1/5\text{ mg/l}$  بیشتر است و همچنین در غلظت  $1/5\text{ mg/l}$  نسبت به  $10\text{ mg/l}$  بیشتر است، اما همان طور که در جدول (۱)

1 - Bed Volumes processed

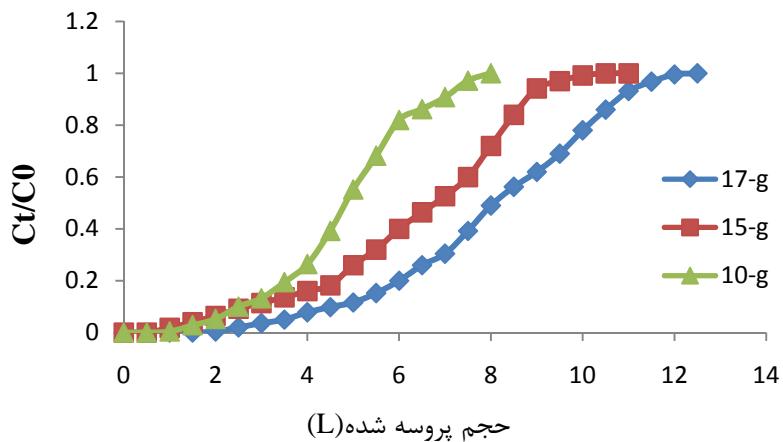
2 - Adsorbent Exhaustion Rate

جدول ۱. نتایج آنالیز نقطه شکست برای سه متغیر مورد آزمایش

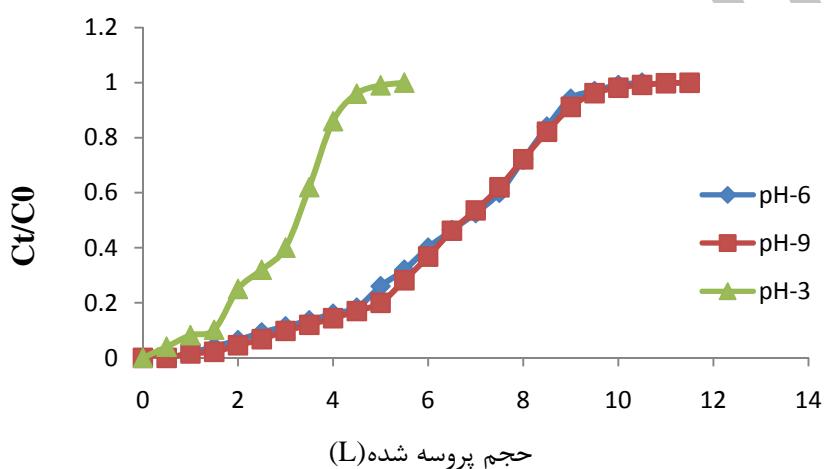
AER (g/L)	BV	$q_b$ (mg/g)	زمان (min)	مقدار	پارامتر متغیر
۲/۷۱	۴۶۲	۱/۵۳	۴۷۶	۱۰	میزان جاذب(g)
۲/۵۴	۴۷۱	۲/۶۳	۶۸۲	۱۵	
۲/۳۶	۵۵۵	۲/۷۲	۸۱۵	۱۷	
۱/۲۵	۷۴۱	۱/۸	۹۸۹	۲/۵	غذت فلوراید(mg/L)
۲/۵۴	۴۷۱	۲/۶۳	۶۸۲	۵	
۵	۳۷۳	۲/۶۶	۳۵۴	۱۰	
۵	۷۴۷	۱/۶۱	۳۳۹	۳	محلول pH
۲/۵۴	۴۷۱	۲/۶۳	۶۸۲	۶	
۲/۳	۴۵۱	۲/۷	۷۰۱	۹	



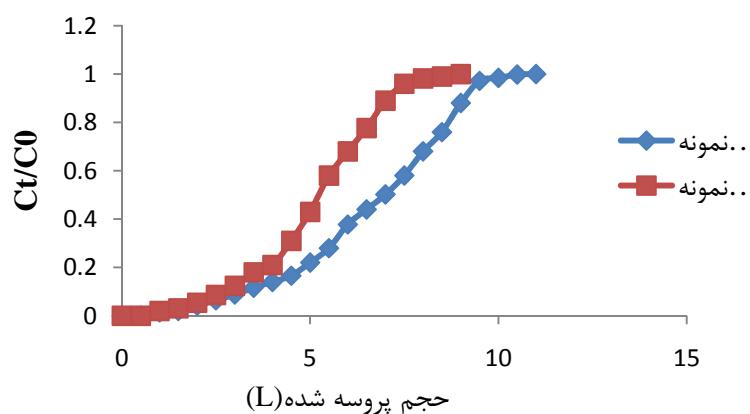
شکل ۱: تأثیر غلظت اولیه فلوراید در جذب آن بوسیله کلینوپتیولیت



شکل ۲: تأثیر میزان جاذب در جذب فلوراید بوسیله کلینوپتیولیت



شکل ۳: تأثیر pH در جذب فلوراید بوسیله کلینوپتیولیت



شکل ۴: مقایسه میزان جذب در نمونه های طبیعی و سنتتیک

جدول ۲: نتایج آنالیز نقطه شکست برای نمونه‌های طبیعی و سنتیک

AER (g/L)	BV	$q_b$ (mg/g)	زمان (min)	نوع نمونه
۲/۵۴	۴۷۱	۲/۶۳	۶۸۲	نمونه سنتیک
۲/۳۱	۴۵۲	۲/۲۱	۶۱۱	نمونه طبیعی

تصفیه می‌شود. pH محلول در سه حالت ۳،۶ و ۹ مورد بررسی قرار گرفت. برای هر سه حالت آزمایش میزان جاذب  $15\text{g}/\text{L}$ ، غلظت اولیه فلوراید  $5\text{mg/l}$  و دبی جریان  $۰/۵\text{L/h}$  در نظر گرفته شد. با توجه نتایج این آزمایش می‌توان گفت که در pH های کمتر از ۳ ساختار زئولیت دچار تغییر می‌شود و باعث کاهش ظرفیت جذب زئولیت می‌شود، این در حالی است که در pH طبیعی pH تأثیر چشمگیری بر میزان جذب ندارد و می‌توان گفت بهترین pH برای جذب در این نوع زئولیت در محدوده ۵ تا ۹ است. در بخش دیگری از تحقیق به بررسی توانایی این زئولیت در حذف فلوراید در نمونه طبیعی پرداخته شد. نمونه طبیعی مورد بررسی از آب‌های زیرزمینی شهرستان ارسنجان در استان فارس با خصوصیات شیمایی سولفات، کلرید، کلسیم، منیزیم، TDS، قلیائیت و pH که به ترتیب  $۱۰/۵/۷$ ،  $۱۰/۱/۴$ ،  $۱۰۰$ ،  $۲۷/۴$ ،  $۱۹۶$  و  $۸$  میلی گرم بر لیتر بود که بطور دستی غلظت فلوراید از  $۱/۶$  به  $۵\text{mg/l}$  رسانده شده است. در هر دو حالت آزمایش میزان pH جاذب  $15\text{g}$  و دبی جریان  $۰/۵\text{L/h}$  در نظر گرفته شد. pH نمونه سنتیک ۶ و TDS آن صفر بود. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، این آزمایش نشان می‌دهد که آنیون‌های موجود در آب طبیعی حالت مداخله‌ای در میزان جذب فلوراید آب توسط جاذب دارند و باعث اشغال بخشی از سایت‌های  $\text{La}^{3+}$  در سطح جاذب می‌شوند و باید در هنگام استفاده این جاذب این شرایط را مورد بررسی کامل قرار داد.

بحث در این تحقیق حذف فلوراید از محلول آبی توسط ستون جاذب و به صورت پیوسته و جریان رو به بالا مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهای استفاده شده در این تحقیق غلظت اولیه فلوراید، میزان جاذب مورد استفاده، pH محلول، مقایسه نمونه طبیعی و در نهایت مقایسه بین میزان جذب فلوراید توسط زئولیت اصلاح شده  $\text{La}^{3+}$  بوده است. در این تحقیق سه غلظت اولیه فلوراید  $۲/۵$ ،  $۵$  و  $۱۰$  میلی گرم در لیتر انتخاب شده است. دلیل اصلی انتخاب این غلظت‌های اولیه این بود که بیشتر مشکل فلوراید در آب‌های زیرزمینی ایران در این محدوده قرار گرفته است. در سه حالت از آزمایش دبی جریان  $۰/۵\text{L/h}$ ، میزان جاذب  $15\text{g}$  و pH محلول ۶ بوده است. این آزمایش نشان داد که با افزایش غلظت فلوراید میزان ظرفیت جذب و ER افزایش پیدا کرد. در نتیجه با افزایش غلظت راندمان، جذب توسط جاذب افزایش پیدا می‌کند اما زمان رسیدن BTC کمتر می‌شود و حجم آب کمتری تصفیه می‌شود. در این بررسی تأثیر میزان جاذب بر میزان جذب فلوراید نیز مورد بررسی قرار گرفت. میزان جاذب در نظر گرفته شده برای این بررسی  $۱۰\text{g}$ ،  $۱۵\text{g}$  و  $۱۷\text{g}$  است. این در شرایطی است غلظت اولیه فلوراید  $5\text{mg/l}$  pH محلول ۶ و دبی جریان  $۰/۵\text{L/h}$  بوده است و برای اندازه‌گیری فلوراید باقیمانده هر  $۳0$  دقیقه نمونه برداری شده است. با توجه به نتایج این آزمایش می‌توان گفت که با افزایش میزان جاذب راندمان حذف بالاتر می‌رود و میزان ظرفیت جذب بیشتری خواهیم داشت و حجم آب بیشتری با هزینه کمتری

ثابت روش مناسب و اقتصادی برای حذف فلوراید از آب‌های زیرزمینی است. البته محدودیتی که در استفاده از این جاذب‌ها است تأثیر مداخله ای آبیون‌های موجود در آب طبیعی است که باید بررسی‌های بیشتری بر روی آن انجام شود.

### تشکر و قدردانی

در اینجا جا دارد از کلیه پرسنل شاغل در آزمایشگاه دانشکده گروه مهندسی بهداشت محیط بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران که ما را در انجام این تحقیق یاری داده اند تشکر و قدردانی کنیم.

### نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از رئولیت‌های فعال شده کیلینوپتیلت ایرانی به روش ستونی با بستر ثابت فلوراید آب به طور مؤثر حذف شد. پارامترهای که در این تحقیق تأثیر آنها بررسی شد نشان داد که با افزایش میزان جاذب pH طبیعی باعث افزایش زمان رسیدن به BTC و q<sub>b</sub> شد. رئولیت‌های مورد استفاده در این تحقیق به طور فراوان در اکثر نقاط ایران یافت می‌شوند و تهیه آن آسان و کم هزینه است و روش فعال‌سازی آن همان‌طور که در این تحقیق نشان داده شد آسان است و به طور کلی می‌توان گفت که استفاده از این جاذب در فیلترهای بستر

### References

- 1- Dobaradaran S, Mahvi AH, Dehdashti S, Ranjbar Vakil Abadi D. Drinking Water Fluoride and Child Dental Caries in Dashtestan, Iran. Fluoride ,2008 41(3)220-226.
- 2- Rahmani Boldaji M, Mahvi AH, Dobaradaran S, Hosseini SS. Evaluating the effectiveness of a hybrid sorbent resin in removing fluoride from water. Int. J. Environ. sci. Tech, 2009 ;( 6): 629-632.
- 3- Dobaradaran S, Mahvi AH, Dehdashti S, Dobaradaran S, Shoara R .Correlation of Fluoride with some inorganic constituents in groundwater of Dashtestan , Iran. Fluoride, 2009; 42(1): 5-8.
- 4- Dobaradaran S, Mahvi AH, Dehdashti S.Fluoride content of bottled drinking water available in Iran. Fluoride, 2008; 40(1): 16-17.
- 5- Mahvi AH, Zazoli MA, Younecian M, Esfandiari Y. Fluoride Content of Iranian Black tea and Tea Liquor. Fluoride, 2006; 39(4):266-268.
- 6- Shivarajashankara YM, Shivashankara AR, Bhat PG, Rao SH. Effect of fluoride intoxication on lipid peroxidation and antioxidant systems in rats. Fluoride, 2001; 34:108-113.
- 7- Rzeusk R, Chlubek D, Machoy Z. Interactions between fluoride and biological free radical reactions. Fluoride 1988 ; 31 : 43-45.
- 8- Wu C, Gu X, Ge Y, Zhang J, Wang J. Effects of fluoride and arsenic on brain biochemical indexes and learning-memory in rats. Fluoride 2006; 39:274-279.
- 9- Centers for Disease Control and Prevention. Recommendations for using fluoride to prevent and control dental caries in the United States.MMWR Recomm Rep 2001; 50(RR-14): 1–30.
- 10- Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd Ed., Vol. 1 (Recommendations), World Health Organization, Geneva 2008.
- 11- Onyango MS, Kojima Y, Aoyi O, Bernardo EC, Matsuda H. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. Journal of Colloid and Interface Science 279, 2004; 341–350. [www.elsevier.com/locate/jcis](http://www.elsevier.com/locate/jcis)
- 12- Shen F, Chen X, Gao P, Chen G. Electrochemical Removal of Fluoride Ions from Industrial Wastewater. Chem, Eng, Sci, 2003; (58): 987.
- 13- Sujana MGR, Thakur RS, Rao S B. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Alum Sludge. J. Colloid Interface Sci, 1998 ;(206): 94.
- 14- Onyango MS, Leswifi TY, Ochieng A, Kuchar D, Otieno FO, Matsuda H. Breakthrough Analysis for Water Defluoridation Using Surface-Tailored Zeolite in a Fixed Bed Column. Ind, Eng, Chem, Res, 2009;(48): 931–937

- 15- Faghihian H, Kazemian H, Maragheh MG. Iranian clinoptilolite-rich tuffs for radionuclide removal from water. *J Radioana, Nucl. Chem*, 1999;242(2): 491-495.
- 16- Faghihian H, Kazemian H. Zeolite -P Synthesized from Clinoptilolite Rich-tuffs as a Potential Material for Removal of Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup> and Ca<sup>++</sup> from Liquid Radioactive Waste", Nuclear Science Journal, 2000 ; 37 (3) : 180-187.
- 17- Faghihian H, Kazemian H, Ion exchange of Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in natural clinoptilolite, study of some parameters. *Iranian Journal of Science and Technology*, 2002;26(A2): 357-361
- 18- Menhaje-Bena R, Kazemian H, Ghazi-Khonsari M, Hosseini M, Shahtaheri SJ. Evaluation of some Iranian natural zeolites and their relevant synthetic zeolites as sorbents for removal of arsenate from drinking water. *Iranian Journal of Public Health*, 2004; 33(1): 36-44.
- 19- Malherbe R, Fernandez L, Colado L et al. Phsico- chemical properties of natural zeolites used for adsorption of water. In: Ming DW, Munpton FA, Eds. Int, comm, natural zeolite, 1995;299-308.
- 20- Shahtaheri S, Kazemian H, Ghazi-Khonsari M, Menhaje-Bena R. Selective Adsorption and Removal of Arsenic Compounds From Drinking Water Using Natural and Synthetic Zeolites. ICTX2004 conference "Exposure Assessment in a Changing Environment" to Utrecht, The Netherlands, 16-18 June 2004.The Premier International Journal in Toxicology,197 (3): 241.
- 21- Shahtaheri Seyed J, Kazemian H, Menhaje- Bena R. Removal of arsenic species from drinking water by Iranian natural and synthetic zeolites. in Studies in Surface Science and Catalysis, 2004; 154 : 1892-1899.
- 22- Kazemian H, P Darybi K, Mallah MH, Khani MR.Vitrification of Cs and Sr loaded Iranian Natural and synthetic Zeolites. *J Radioanal. Nucl. Chem*,2006; 267(1):219-223.
- 23- Kazemian H, Zakeri H, Rabbani MS. Cs and Sr removal from solution using potassium nickel hexacyanoferrate impregnated zeolites. *J Radioanal, Nucl,Chem*,2006; 268, (2):231-236.
- 24- Kazemian H, Mallah MH. Elimination of Cd<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> from Wastewaters Using Natural Clinoptilolite and Synthetic Zeolite-P. *Iranian Journal of chem and chem, Eng*,2006; 25(4): 91-94.
- 25- Kazemian H, Mallah MH. Removal of Chromate ion from Synthetic Water Using MCM-41/ZSM-5 Composite. *Iran. J. Environ. Sci. Eng*,2008; 5 (1): 73-77.