

Polysulfone으로 Al(OH)₃를 고정화한 PSf-Al(OH)₃ 비드에 의한 불소 이온의 제거 특성

전진우, 이민규*

부경대학교 화학공학과
608-739 부산광역시 남구 용당동 신선로 365

(2014년 2월 20일 접수; 2014년 3월 6일 수정본 접수; 2014년 3월 7일 채택)

Removal Characteristics of Fluoride Ions by PSf-Al(OH)₃
Beads Immobilized Al(OH)₃ with Polysulfone

Jin-Woo Jeon, and Min-Gyu Lee*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
365 Sinsun-ro, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received for review February 20, 2014; Revision received March 6, 2014; Accepted March 7, 2014)

요 약

본 연구에서는 폴리스ulfon(polysulfone, PSf)으로 알루미늄 수산화물(aluminum hydroxide, Al(OH)₃)을 고정화한 PSf-Al(OH)₃ 비드를 제조하였다. 제조한 PSf-Al(OH)₃ 비드에 의한 불소 이온 제거실험은 회분식으로 수행하였으며, pH, 초기농도, 공존 이온과 같은 변수들의 영향을 살펴보았다. Langmuir 등온식으로 구한 불소 이온의 최대 제거량은 52.4 mg/g이었으며, 최적 pH 범위는 4~10이었다. PSf-Al(OH)₃ 비드에 의한 불소 이온의 제거과정은 전 단계에서 외부물질전달이 나중 단계에서 내부 확산이 지배인 것을 알 수 있었다. 또한 PSf-Al(OH)₃에 의한 불소 이온의 제거에서 HCO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻와 같은 공존 음이온들은 불소 이온의 제거에 방해하는 것으로 나타났다.

주제어 : 알루미늄 수산화물, 폴리스ulfon, 불소, 고정화

Abstract : In this study, PSf-Al(OH)₃ beads were prepared by immobilizing aluminum hydroxide Al(OH)₃ with polysulfone (PSf). The removal experiments of the fluoride ions by PSf-Al(OH)₃ beads were conducted batchwise and the parameters such as pH, initial fluoride concentration, and coexisting ions were investigated. The maximum removal capacity obtained from Langmuir isotherm was 52.4 mg/g and the optimum pH region of fluoride ions was in the range of 4 to 10. The removal process of fluoride ions by PSf-Al(OH)₃ beads was found to be controlled by both external mass transfer at the earlier stage followed by internal diffusion at the later stage. The presence of coexisting anions such as HCO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, and Cl⁻ had a negative effect on removal of fluoride ions by PSf-Al(OH)₃ beads.

Keywords : Aluminium hydroxide, Polysulfone, Fluoride, Immobilization

1. 서론

불소는 자연적으로 지각에 존재하는 원소이기도 하지만 열 발전소나 고무, 비료, 반도체 제조업 그리고 전기도금 산업체 등에서 많이 발생하는 물질 중의 하나이다[1]. 불소 폐수는 주로 산성을 띄고 있으며, 불소를 포함하는 폐수에는 질산염이나 황산염과 같은 다른 음이온들이 함께 공존하는 것으로 알려져 있다[2]. 불소는 자연적으로 분해가 어렵기 때문에 지

하수나 토양에 유출되어 환경을 오염시키고, 불소가 포함된 음용수나 음식을 섭취하는 경우에 간과 신장 등에 기능장애를 일으키는 인체에 유해한 물질이다[3].

폐수 중에 함유되어 있는 불소를 처리하는 방법은 칼슘화합물을 사용하는 응집·침전법[4]이 가장 보편적으로 사용되고 있으나, 많은 양의 응집제를 사용해야 한다는 단점이 있다[5]. 또한 막여과[6], 전기응집[7], 부상[8], 이온교환수지[9] 그리고 흡착[10]의 방법들이 사용되고 있으나, 이 중에서 흡착은 비용이 저렴하고 적은 에너지가 요구되며, 환경 친화적이고 유지관리가 쉽다는 장점이 있다.

불소를 제거하기 위한 흡착제로는 불소에 대해 높은 친화력을 가진 희토류 금속 산화물이 많이 사용되고 있지만 음용수

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mglee@pknu.ac.kr

doi: 10.7464/ksct.2014.20.1.051

pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690

http://cleantech.or.kr/ct/

처리에 사용하기에는 고비용인 문제를 가지고 있다[10,11]. 이에 반하여 알루미늄, 철, 세슘과 같은 금속산화물은 가격이 저렴하고 불소에 대해 높은 친화력을 가지고 있어 많은 연구자들에 의해 사용하고 있다. Shimelis et al.[12]은 알루미늄 수산화물을 흡착제로 사용한 경우에 불소의 흡착량이 23.7 mg/g이었으며, Sujana et al.[1]은 철-알루미늄 수산화물을 흡착제로 사용한 경우에 불소의 흡착량이 91.7 mg/g이었다고 하였다. 이들 금속산화물들은 주로 분말형태로 사용하고 있기 때문에 흡착제의 회수가 용이하지 않으며, 충전층 공정에서는 압력강하를 일으키는 문제점이 있다[13].

따라서 최근에는 이들 흡착제를 다른 물질에 함침시켜 사용하고 있다. 그러나 이러한 분말형태의 흡착제를 함침시켜 사용하는 경우에는 흡착량이 감소되고 함침량이 제한적이며, 함침된 금속산화물은 유출이 일어날 수 있다. Ganvir and Das[14]는 알루미늄 수산화물을 함침하여 불소 이온 제거 실험을 수행한 결과에 의하면 합성한 알루미늄 수산화물의 불소 흡착량이 25 mg/g이었으나, 이를 왕겨 재(rice husk ash)에 함침시켜 사용한 경우에 흡착량은 15 mg/g으로 감소하였다고 하였다. 또한 Dou et al.[15]은 분말형태의 지르코늄-철 산화물을 제조하여 사용한 경우에 불소의 흡착량은 23 mg/g이었으나, 이를 펠렛 형태로 제조하여 사용한 경우에는 압출성형 및 소성 과정을 거치면서 흡착제 표면의 활성점이 줄어들기 때문에 흡착능이 감소하였다고 하였다[16].

최근 Ma et al.[17]은 폴리설폰(polysulfone, PSf)으로 인산 지르코늄을 고정화한 비드를 사용한 경우에 수중의 중금속 이온을 효과적으로 제거할 수 있었다고 하였으며, Mao et al.[18]은 PSf로 활성탄을 고정화한 비드를 흡착제로 사용한 경우에 비스페놀-A를 효과적으로 제거할 수 있다고 하였다. 이러한 PSf는 열적, 화학적 그리고 기계적 안정성을 가지고 있어 알루미늄 수산화물을 고정화하는데도 유용한 고분자 물질로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 PSf로 $Al(OH)_3$ 를 고정화한 비드를 제조하여 불소의 제거특성을 검토하였다. 실험 자료를 Langmuir 등온식과 속도식에 적용하여 검토하였으며, 부피용량계수와 내부확산계수를 계산하였다. 또한 pH 변화에 따른 영향을 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1. $Al(OH)_3$ 합성 및 PSf- $Al(OH)_3$ 제조

본 연구에서 사용한 $Al(OH)_3$ 는 Ganvir and Das[14]에서와 같이 500 mL 비커에 0.6 M 황산알루미늄 수화물($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, Samchun, EP) 용액 100 mL를 넣고 교반시키면서 3 M의 수산화나트륨(NaOH, Samchun, EP) 용액을 pH가 5.9에 도달할 때까지 천천히 적하하여 합성하였다. 합성된 $Al(OH)_3$ 는 건조기(Kukje Scientific Instrument, SPC 135)에서 85 °C로 24 h 건조한 후에 이를 분쇄하여 170 mesh 이상인 것을 실험에 사용하였다.

PSf- $Al(OH)_3$ 비드의 제조는 100 mL 비커에 노말 메틸 피롤리돈(1-Methyl-2-pyrrolidone, NMP, Samchun, EP) 17.0 mL를

넣고 폴리설폰(PSf, Sigma-Aldrich) 5 g을 용해시킨 후에 합성한 $Al(OH)_3$ 분말 5.0 g을 넣고 균일하게 혼합되도록 충분히 교반하였다. 이와 같이 혼합된 슬러리를 증류수와 에탄올(C_2H_5OH , Samchun, EP) 혼합 용액에 떨어뜨려 PSf- $Al(OH)_3$ 비드를 제조한 다음에 증류수로 수차례 세척하여 실험에 사용하였다. 불소 용액은 플루오린화나트륨(NaF, Junsei, EP)을 1 L 용량플라스크에 넣고 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 M Ω ·cm conductivity)로 1,000 mg/L의 모액을 제조하여 사용하였다. 그 외의 시약으로는 염화나트륨(NaCl, Samchun, EP), 중탄산나트륨($NaHCO_3$, Junsei, EP), 황산나트륨(Na_2SO_4 , Katayama, EP) 그리고 질산나트륨($NaNO_3$, Samchun, EP)을 사용하였다.

SEM은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, HITACHI, S-2700)을 사용하여 촬영하였다.

2.2. 실험방법

불소 이온 제거실험은 회분식으로 수행하였으며, 250 mL 삼각플라스크에 불소 용액 100 mL와 PSf- $Al(OH)_3$ 비드 1 g을 넣고 수평 진탕기(Johnsaem Co., Js-Fs-2500)를 사용하여 170 rpm으로 교반하면서 일정 시간 간격으로 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, Dionex, ICS-90)를 사용하여 불소 이온의 농도를 분석하였으며, 불소 이온의 제거량은 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{M} \quad (1)$$

여기서 q_t 는 제거량(mg/g), C_i 는 초기 농도(mg/L), C_t 는 시간 t에서 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), M은 비드의 양(g)이다.

용액의 pH는 0.1M 염화수소(HCl, Samchun, EP)와 0.1M 수산화나트륨을 사용하여 조절하였으며, pH meter(Orion, model 420A)를 이용하여 측정하였다. 공존이온실험은 불소 이온의 농도가 100 mg/L인 용액에 공존이온 HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 및 Cl^- 의 농도가 각각 100 mg/L가 되도록 혼합하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PSf- $Al(OH)_3$ 비드의 특성분석

Figure 1은 제조한 PSf- $Al(OH)_3$ 비드의 SEM 분석결과를

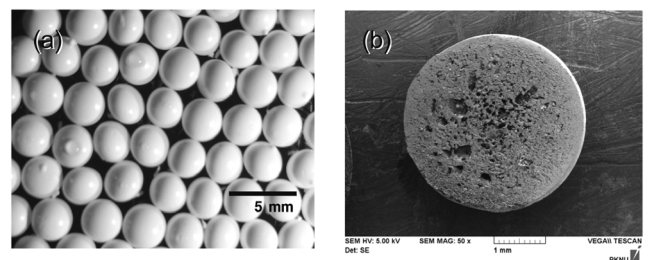


Figure 1. SEM images of (a) PSf- $Al(OH)_3$ beads and (b) the cross section of PSf- $Al(OH)_3$ bead.

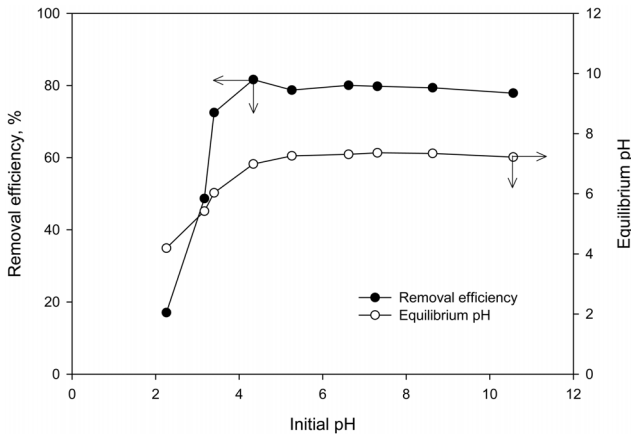
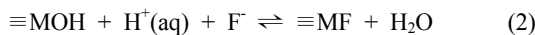


Figure 2. Effect of initial pH on the fluoride ions by PSf-Al(OH)₃ (fluoride ions concentration : 100 mg/L, adsorbent : 1.0 g/0.1 L, temperature = 20 °C).

나타낸 것이다. Figure 1(a)에서 보는 바와 같이 제조된 PSf-Al(OH)₃ 비드는 직경이 약 2.0~2.5 mm 크기였다. Figure 1(b)는 PSf-Al(OH)₃ 비드의 절단면을 50배의 배율로 관찰한 결과를 나타낸 것으로, PSf-Al(OH)₃ 비드 내부에는 Al(OH)₃가 잘 고정되어 있으며 비드는 다공성 구조를 가지고 있는 것을 알 수 있었다.

3.2. pH의 영향

일반적으로 금속산화물 표면에서 불소 이온의 제거는 클롱힘과 배위자 교환에 의해서 일어나며, 산성 용액에서 금속산화물의 불소 이온의 제거는 다음과 같은 단계로 일어난다[1].



여기서 ≡M은 금속 산화물(Al)이다.

용액의 pH를 달리함에 따른 불소 이온의 제거효율 변화에 대해서 살펴본 실험결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 pH가 3 이하에서는 불소 이온의 제거효율이 크게 감소하지만, pH가 4~10 사이 범위에서는 안정적인 제거효율을 보였다. 이러한 결과는 식 (2)에서와 같이 산성 용액에서는 H⁺의 경쟁 반응으로 인해 불소 이온의 제거효율이 감소하는 것으로 사료되었다[12].

초기 pH에 따른 불소 이온 제거 후의 평형 pH 변화를 살펴보면 불소 용액의 초기 pH가 3 이하에서는 pH가 증가함에 따라 평형 pH가 초기 pH보다 증가하였으며, 초기 pH가 4에서 6.5까지는 불소 이온의 제거 실험 후에 평형 pH가 7 정도로 약간 증가하는 것으로 나타났다.

3.3. 농도의 영향

Figure 3은 PSf-Al(OH)₃ 비드에 의한 불소 이온 제거 실험에서 불소 이온의 초기 농도를 25~400 mg/L로 달리한 경우에 시간에 따른 제거량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 24 h까지는 제거량이 급격하게 증가하지만, 그 이후에는 서서

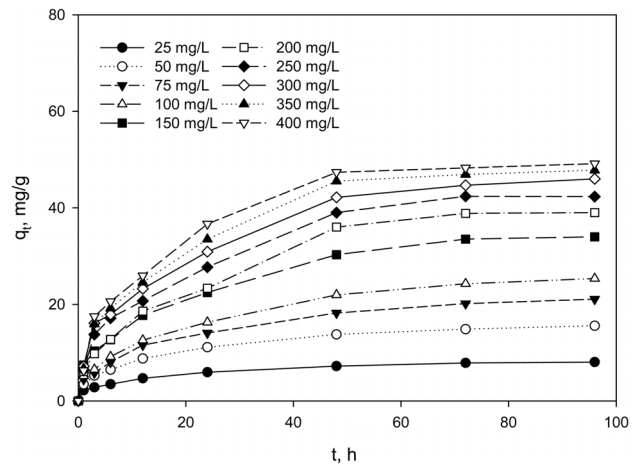


Figure 3. Variation of concentration as a function of time (adsorbent = 2.0 g/0.2 L, pH = 5.2, temperature = 20 °C).

히 감소하다가 72 h 이후에는 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 초기 단계에서는 PSf-Al(OH)₃ 비드 상의 많은 활성점이 비어 있어 쉽게 제거가 일어나지만, 시간이 경과함에 따라 액체상과 PSf-Al(OH)₃ 비드 사이의 물질전달 구동력이 감소하기 때문으로 사료된다[19].

3.4. 등온식

PSf-Al(OH)₃ 비드에 의한 불소 이온의 평형실험 결과를 Langmuir 등온식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir 등온식은 다음과 같다.

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

여기서 q_m은 최대 제거량(mg/g), k_L는 Langmuir 상수(L/mg), C_e는 평형 농도(mg/L), q_e는 평형 제거량(mg/g)이다.

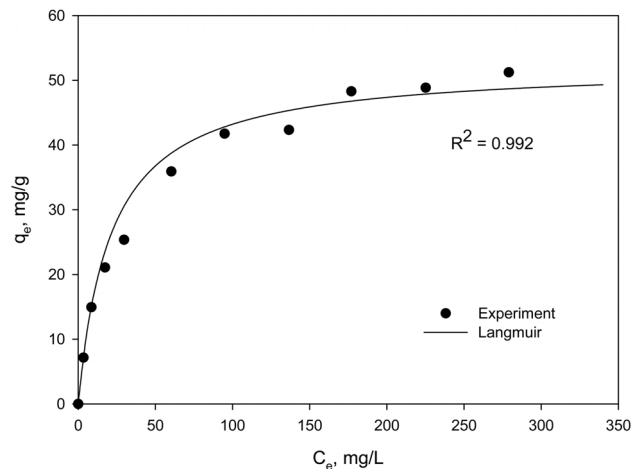


Figure 4. Langmuir isotherm plot for the fluoride ion removal by PSf-Al(OH)₃ beads (adsorbent = 1.0 g/0.1 L, agitation = 170 rpm, temperature = 20 °C, pH = 5.2).

Figure 4는 실험결과와 식 (3)에 적용하여 계산한 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 결정계수(R^2)값이 0.992로 PSf-Al(OH)₃ 비드에 의한 불소 이온의 제거는 Langmuir 등온식에 잘 맞는 것으로 나타났으며, Langmuir 식으로부터 얻어진 최대 제거량은 52.4 mg/g이었다.

3.5. 속도식

PSf-Al(OH)₃ 비드에 의한 불소 이온 제거속도는 Weber와 Morris 모델식을 적용하여 검토하였다[20].

$$q_t = k_d t^{1/2} \tag{4}$$

여기서 k_d 는 내부입자 확산속도상수(mg/g·h^{1/2})이다.

Figure 5는 Figure 3의 결과를 식 (4)에 적용하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 q_t 와 $t^{1/2}$ 을 도시한 직선이 원점을 통과하지 않았으며, 이는 PSf-Al(OH)₃에 의한 불소 이온의 제거공정이 외부물질전달과 내부확산에 의한 복합적인 과정으로 일어나는 것을 나타낸다[19].

그림에서 초기 제거 영역($t^{1/2} < 6.9$ h^{1/2}의 직선 영역)에서는 외부물질 전달이 일어나며, 이 후의 직선영역($t^{1/2} > 6.9$ h^{1/2}의 직선 영역)에서는 내부확산에 의한 제거 공정이 일어나는 것을 나타낸다.

PSf-Al(OH)₃ 비드에 의한 불소 이온 제거에서 외부물질전달을 해석하기 위해 Furusawa와 Smith[21]가 제안한 물질전달 속도식을 사용하였다.

$$\left(\frac{1}{1+1/(mK_L)}\right) \ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{mK_L}\left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right)\right) = -k_f a t \tag{5}$$

여기서 m 은 단위 부피당 비드의 양(g/L), K_L 은 Langmuir 식에서 얻은 q_m 과 K_L 의 곱이며, k_f 는 외부물질전달계수(cm/min), $a = 6 m/(d_p \rho(1-\epsilon))$ 는 단위 부피당 비드의 표면적(cm²/cm³), d_p 는

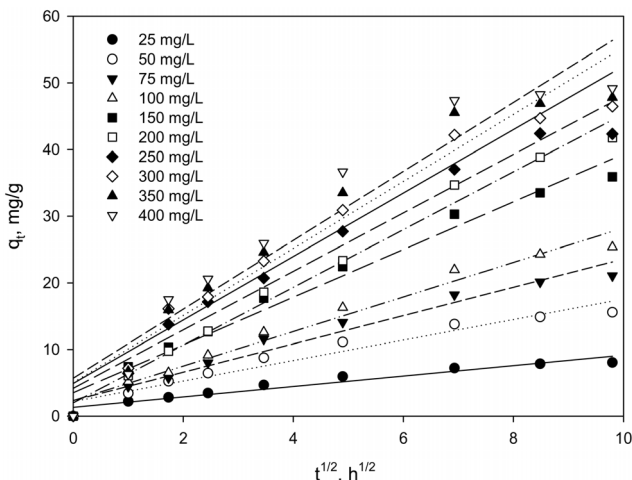


Figure 5. Plots of q_t vs $t^{1/2}$ for the fluoride ion removal by PSf-Al(OH)₃ beads.

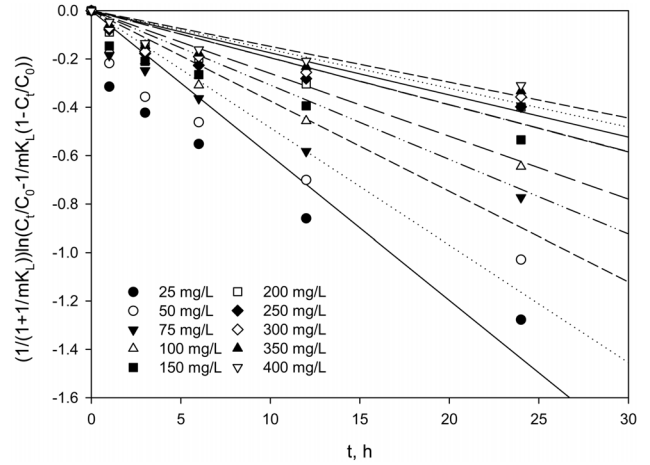


Figure 6. Plots of $(1/(1+1/mK_L)) \ln(C_t/C_0 - 1/mK_L(1-C_t/C_0))$ vs t .

Table 1. Volumetric mass transfer coefficient and diffusion coefficient

Concentration, C_0 (mg/L)	Volumetric mass transfer coefficient, $k_{fa} \times 10^{-4}$ (1/min)	Diffusion coefficient, $D_e \times 10^{-6}$ (cm ² /min)
25	9.98	5.27
50	8.09	5.01
75	6.23	4.49
100	5.13	4.12
150	4.33	4.27
200	3.25	3.72
250	3.24	4.21
300	2.91	4.42
350	2.68	4.88
400	2.47	5.56

비드의 평균 직경(cm), ρ 는 비드의 밀도(g/cm³), 그리고 ϵ 은 비드의 공극률이다.

Figure 6은 식 (5)에 의거하여 도시하여 나타낸 것이며, 기울기로부터 구한 k_{fa} 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 용액 중의 불소 이온 농도가 25 mg/L에서 400 mg/L로 증가함에 따라 k_{fa} 값이 $9.98 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 에서 $2.47 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 으로 감소하였다. 이는 PSf-Al(OH)₃ 비드의 표면에서 불소 이온이 제거되면서 OH⁻가 떨어져 나오게 되며, PSf-Al(OH)₃ 비드의 경계층으로부터 떨어져 나온 OH⁻는 음이온인 불소 이온과 정전기적 반발력이 일어나게 되므로 막 저항이 증가하게 되어 k_{fa} 값이 감소하는 것으로 생각된다[22]. 그리고 불소 이온의 k_{fa} 의 감소 폭은 고농도 영역보다 저농도 영역에서 더 큰 것으로 나타났다.

PSf-Al(OH)₃ 비드에 의한 불소 이온의 내부확산 단계를 살펴보기 위하여 Boyd 속도식을 사용하였다[23].

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) \tag{6}$$

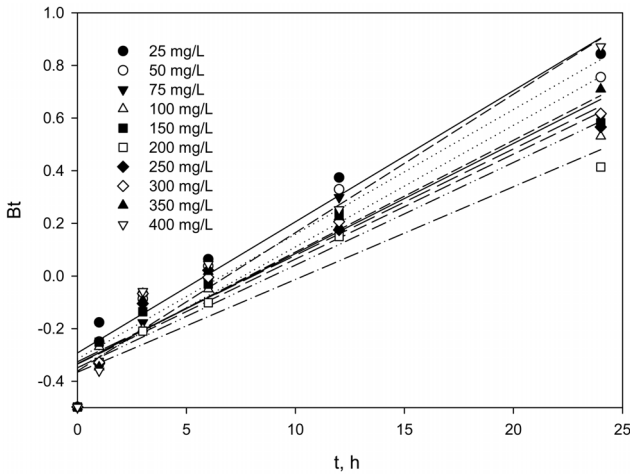


Figure 7. Plots of Bt vs t for the fluoride ion removal by PSf-Al(OH)₃ beads.

여기서 F는 시간 t에서 제거량(q_t)과 평형 제거량(q_e)의 비를 나타낸다.

식 (6)은 다음과 같이 되며

$$Bt = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (7)$$

B는 다음과 같다.

$$B = \frac{\pi^2 D_c}{r^2} \quad (8)$$

여기서 D_c는 내부확산계수(cm²/s)이다.

Figure 7은 식 (7)에 의거하여 Bt와 t를 도시한 것이며, 이로부터 B를 구하고 식 (8)로부터 D_c를 구하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 PSf-Al(OH)₃ 비드에 의한 불소 이온의 내부확산계수는 3.72 × 10⁻⁶~5.56 × 10⁻⁶ cm²/min로 구해졌다.

3.6. 공존이온의 영향

불소 이온을 포함하는 폐수에는 여러 가지 다른 음이온들이 함께 공존하는 것으로 알려져 있다[2]. Figure 8은 100 mg/L 불소 용액에 HCO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻가 각각 100 mg/L 농도로 공존하는 경우에 불소 이온의 제거효율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 공존이온이 존재하지 않은 경우에 불소 이온의 제거 효율은 80%이었으나 HCO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ 그리고 Cl⁻가 혼합된 경우에는 불소의 제거효율은 각각 12% 및 24% 및 28% 및 32%로써, HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ 순으로 불소 이온의 제거를 더 방해하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 비드의 표면 활성점에서 불소 이온과 다른 공존이온 간에 제거가 경쟁적으로 일어나기 때문으로 Jagtap et al.[24]이 키토산으로 불소를 제거한 연구에서 공존이온이 불소 이온의 제거에 미치는 영향은 HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ 순으로 나타난 결과와 유사하였다.

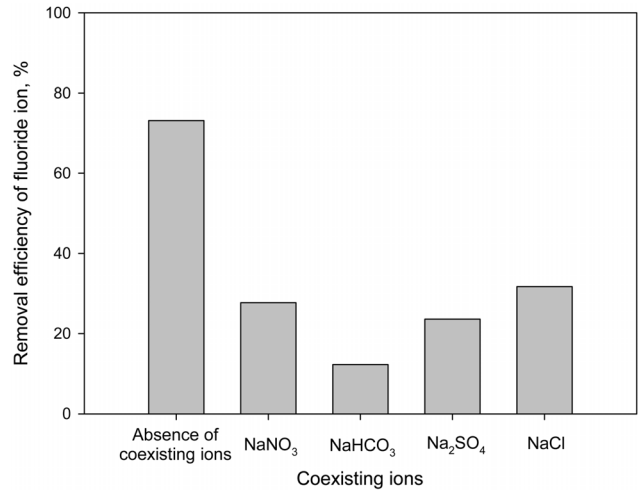


Figure 8. Effect of coexisting ions for the fluoride ion removal by PSf-Al(OH)₃ (fluoride ions concentration = 100 mg/L, coexisting ions concentration = 100 mg/L, adsorbent = 1.0 g/0.1 L, agitation = 170 rpm, temperature = 20 °C, pH = 5.2).

4. 결론

Al(OH)₃를 PSf로 고정화한 PSf-Al(OH)₃ 비드를 제조하고, 제조한 PSf-Al(OH)₃ 비드에 의한 불소 이온의 제거 특성을 검토하였다. SEM 분석 결과로부터 제조한 PSf-Al(OH)₃ 비드의 내부에는 Al(OH)₃가 잘 고정되어 있으며, 비드는 다공성 구조를 가지고 있는 것을 알 수 있었다. PSf-Al(OH)₃ 비드는 pH가 4~10 사이 범위에서 안정적인 불소 이온 제거효율을 보였으며, Langmuir 등온식으로 구한 불소 이온의 최대 제거량은 약 52.4 mg/g이었다. PSf-Al(OH)₃에 의한 불소 이온 제거는 외부물질전달과 내부확산 단계로 일어났으며, 부피물질전달계수는 2.47 × 10⁻⁴ min⁻¹~9.98 × 10⁻⁴ min⁻¹이었으며, 내부확산계수는 3.72 × 10⁻⁶~5.56 × 10⁻⁶ cm²/min이었다. 그리고 공존이온이 불소 이온의 제거에 미치는 영향은 HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻의 순으로 불소 이온의 제거를 더 방해하는 것으로 나타났다.

References

- Sujana, M. G., Soma, G., Vasumathi, N., and Anand, S., "Studies on Fluoride Adsorption Capacities of Amorphous Fe/Al Mixed Hydroxides from Aqueous Solutions," *J. Fluor. Chem.*, **130**, 749-754 (2009).
- Park, J. Y., Byun, H. J., Choi, W. H., and Kang, W. H., "Cement Paste Column for Simultaneous Removal of Fluoride, Phosphate, and Nitrate in Acidic Wastewater," *Chemosphere*, **70**, 1429-1437 (2008).
- Xiong, X., Liu, J., He, W., Xia, T., He, P., Chen, X., and Wang, A., "Dose-Effect Relationship between Drinking Water Fluoride Levels and Damage to Liver and Kidney Functions in Children," *Environ. Res. J.*, **103**, 112-116 (2007).
- Chuang, T. C., Huang, C. J., and Liu, J. C., "Treatment of

- Semiconductor Wastewater by Dissolved Air Flotation,” *J. Environ. Eng.*, **128**, 974-980 (2002).
5. Eskandarpour, A., Onyango, M. S., Ochieng, A., and Asai, S., “Removal of Fluoride Ions from Aqueous Solution at Low pH Using Schwertmannite,” *J. Hazard. Mater.*, **152**, 571-579 (2008).
 6. Ndiaye, P. I., Moulin, P., Dominguez, L., Millet, J. C., and Charbit, F., “Removal of Fluoride from Electronic Industrial Effluent by RO Membrane Separation,” *Desalination*, **173**, 25-32 (2005).
 7. Huang, C. J., and Liu, J. C., “Precipitation Flotation of Fluoride-containing Wastewater from Semi-conductor Manufacture,” *Water Res.*, **33**, 3403-3412 (1999).
 8. Hu, C. Y., Lo, S. L., Kuan, W. H., and Lee, Y. D., “Removal of Fluoride from Semiconductor Wastewater by Electrocoagulation-flotation,” *Water Res.*, **39**, 895-901 (2005).
 9. Castel, C., Schweizer, M., Simonnot, M. O., and Sardin, M., “Selective Removal of Fluoride Ions by a Two-Way Ion-exchange Cyclic Process,” *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 3341-3352 (2000).
 10. Zhou, Y., Yu, C., and Shan, Y., “Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution on La³⁺-Impregnated Cross-Linked Gelatin,” *Sep. Purif. Technol.*, **36**, 89-94 (2004).
 11. Raichur, A. M., and Basu, M. J., “Adsorption of Fluoride onto Mixed Rare Earth Oxides,” *Sep. Purif. Technol.*, **24**, 121-127 (2001).
 12. Shimelis, B., Zewge, F., and Chandravanshi, B. S., “Removal of Excess Fluoride from Water by Aluminum Hydroxide,” *Bull. Chem. Sco. Ethiop.*, **20**, 17-34 (2006).
 13. Keyser, M. J., Conradie, M., Coertzen, M., and Van Dyk, J. C., “Effect of Coal Particle Size Distribution on Packed Bed Pressure Drop and Gas Flow Distribution,” *Fuel*, **85**, 1439-1445 (2006).
 14. Ganvir, V., and Das, K., “Removal of Fluoride from Drinking Water Using Aluminum Hydroxide Coated Rice Husk Ash,” *J. Hazard. Mater.*, **185**(2), 1287-1294 (2011).
 15. Dou, X., Zhang, Y., Wang, H., Wang, T., and Wang, Y., “Performance of Granular Zirconium-iron Oxide in the Removal of Fluoride from Drinking Water,” *Water Res.*, **45**(12), 3571-3578 (2011).
 16. Wu, H. X., Wang, T. J., Chen, L., Jin, Y., Zhang, Y., and Dou, X. M., “Granulation of Fe-Al-Ce Hydroxide Nano-adsorbent by Immobilization in Porous Polyvinyl Alcohol for Fluoride Removal in Drinking Water,” *Powder Technol.*, **209**, 92-97 (2011).
 17. Ma, X., Li, Y., Li, X., Yang, L., and Wang, X., “Preparation of Novel Polysulfone Capsules Containing Zirconium Phosphate and Their Properties for Pb²⁺ Removal from Aqueous Solution,” *J. Hazard. Mater.*, **188**(1), 296-303 (2011).
 18. Mao, M., Liu, Z., Wang, T., Yu, B., Wen, X., Yang, K., and Zhao, C., “Polysulfone-Activated Carbon Hybrid Particles for The Removal of BPA,” *Sep. Sci. Technol.*, **41**, 515-529 (2006).
 19. Lee, M. G., Kam, S. K., and Suh, K. H., “Adsorption of Non-Degradable Eosin Y by Activated Carbon,” *J. Environ. Sci. Int.*, **21**, 623-631 (2012).
 20. Yao, Z. Y., Qi, J. H., and Wang, L. H., “Equilibrium Kinetic and Thermodynamic Studies on The Biosorption of Cu(II) onto Chestnut Shell,” *J. Hazard. Mater.*, **174**, 137-143 (2010).
 21. Furusawa, T., and Smith, J. M., “Fluid-Particle and Intraparticle Mass Transport Rates in Slurries,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 197-203 (1973).
 22. Sljivic, M., Smiciklas, I., Plecas, I., and Pejanovic, S., “The Role of External and Internal Mass Transfer in The Process of Cu²⁺ Removal by Natural Mineral Sorbents,” *Environ. Technol.*, **32**, 933-943 (2011).
 23. Sarkar, M., Acharya, P. K., and Bhattacharya, B., “Modeling the Adsorption Kinetics of Some Priority Organic Pollutants in Water from Diffusion and Activation Energy Parameters,” *J. Colloid Int. Sci.*, **266**, 28-32 (2003).
 24. Jagtap, S., Thakre, D., Wanjari, S., Kamble, S., Labhsetwar, N., Rayalu, S., “New Modified Chitosan-Based Adsorbent for Defluoridation of Water,” *J. Colloid Int. Sci.*, **332**, 280-290 (2009).