



산업폐기물인 적니를 이용한 불소 제거

Fluoride Removal from Aqueous Solutions using Industrial Waste Red Mud

엄병환* · 조성욱** · 강구*** · 박성직**†

Um, Byung-Hwan · Jo, Sung-Wook · Kang, Ku · Park, Seong-Jik

ABSTRACT

The present study was conducted to investigate the adsorption potential of red mud for fluoride removal. Different operation parameters such as the effect of contact time, initial concentration, pH, competing anions, seawater, adsorbent dose amount, and adsorbent mixture were studied. Nearly 3 hr was required to reach sorption equilibrium. Equilibrium sorption data were described well by Langmuir model and the maximum adsorption capacity of red mud was 5.28 mg/g. The fluoride adsorption at pH 3 was higher than in the pH range 5-9. The presence of anions such as sulfate, nitrate, phosphate, and bicarbonate had no significant effect on fluoride adsorption onto red mud. The fluoride removal by red mud was greater in seawater than deionized water, resulting from the presence of calcium and magnesium ion in seawater. The use of red mud alone was more effective for the removal of fluoride than mixing red mud with other industrial waste such as oyster shells, lime stone, and steel slag. This study showed that red mud has a potential application in the remediation of fluoride contaminated soil and groundwater.

Keywords: Fluoride; Industrial Waste; Red Mud; Adsorption; Batch Test

1. 서 론

최근 구미, 청주, 화성 등에서 연이은 불산 누출 사고가 발생하여 마을 전체가 폐허로 변하고 주변 지역 주민들의 불안감을 증폭시키고 있다. 불산의 누출로 지반 환경으로의 유입은 토양 오염 뿐만 아니라 지하수 오염 시 그 오염 범위가 쉽게 확장되며, 지하수를 음용수로 하는 농촌 주민들의 건강을 위협하고 있다. 이러한 일련의 사건을 계기로 불산과 같은 유해물질의 엄격한 관리뿐만 아니라 사고 발생 시 그 피해를 최소화 및 억제하기 위한 대책이 절실히 요구되고 있다.

불소는 자연적으로도 일부 존재하지만, 첨단 산업 활동, 특히 반도체 및 집적회로 생산 과정에서 자연계에 고농도로 방출된다(Mahramanlioglu et al., 2002). 저농도의 불소는 치아건강에 효과적이므로 수돗물이나 치약에 불소를 활용하고 있으나, 불소가 고농도로 존재시 뼈와 치아에 불소침착증 (fluorosis)을 유발하

므로 불소는 유해물질로 취급된다 (Ayoob and Gupta, 2006). 따라서 세계보건기구는 먹는물 중 불소허용기준을 1.5 mg/L 이하로 권장하고 있다. 국내에서는 먹는 물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙 (환경부령 제122호, 2002. 6.21)을 제정하여, 불소허용기준을 수돗물에서는 1.5 mg/L 이하, 샘물 및 먹는샘물은 2.0 mg/L 이하로 정하고 있다.

불소를 이용한 제거 방법 중 가장 널리 사용되는 방법인 응집/침전은 수질 기준을 만족하기 위해서는 다량의 응집제를 사용하고 이에 따른 슬러지 처리가 문제시 된다 (Eskandarpour et al., 2008). 응집/침전 이외에도 막여과 (Ndiaye et al., 2005), 이온교환막 (Alkan et al., 2008), 전기적 응집부상 (Hu et al., 2005), 전기화학적 방법 (Shen et al., 2003), 유동상 침전 (Aldaco et al., 2005), 이온교환 (Ruixia et al., 2002; Ho et al., 2004), 그리고 흡착 (Eskandarpour et al., 2008)을 이용한 불소 제거 방법이 제시되어 왔다. 다른 방법에 비하여 흡착은 초기 설치 비용 및 유지 관리 비용이 적게 들고, 중력을 이용하기 때문에 에너지가 적게 소요 된다는 장점이 있다 (Eskandarpour et al., 2008). 특히 흡착에 의한 불소 제거 방법은 다른 공정과 다르게 원위치 (in-situ) 공법으로 불소에 의한 토양 오염 확산 방지에 효과적인 방법으로 판단된다.

다양한 흡착제에 대한 최대 불소 흡착량 평가 및 다양한 환경 조건 (pH, 다른 이온의 존재, 이온강도, 흡착제 주입량 등)에서

* 환경대학교 화학공학과
 ** 환경대학교 지역자원시스템공학과
 *** 환경대학교 해양과학기술연구소
 † Corresponding author Tel.: +82-31-670-5131
 Fax: +82-31-670-5139
 E-mail: parkseongjik@hknu.ac.kr

2013년 3월 12일 투고
 2013년 4월 23일 심사완료
 2013년 4월 25일 게재확정

불소의 흡착 특성에 관한 연구가 지속적으로 수행되었다. 불소 흡착제로는 크게 알루미늄 및 알루미늄 소재의 흡착제, 칼슘 소재의 흡착제, 점토, 유기성 흡착제, 제올라이트, 합성수지, 층상 이중수산화물 (layered double hydroxides, LDHs)로 분류될 수 있다 (Mohapatra et al., 2009). 알루미늄 및 알루미늄을 구성 성분으로 하는 흡착제 중에 불소제거에 있어서 가장 보편적으로 사용된 흡착제인 활성알루미늄의 가격은 US \$1.41~1.55 /kg 으로 고가이며, 특히 보관과정에서 공기 및 수분과 접촉시 불소 흡착능이 감소하게 된다 (Park et al., 2010). 따라서, 경제적이고 불소 흡착능 우수한 불소 흡착제를 개발이 요구된다.

본 연구의 목적은 산업폐기물인 적니를 이용하여 불소를 제거 하고, 불소 제거에 미치는 환경 변수, 즉 불소 농도, 흡착제와의 접촉 시간, 용액의 pH, 흡착제의 주입량, 타 이온의 존재, 다른 흡착제의 혼합, 해수가 불소의 적니 흡착에 어떻게 영향을 미치는지 규명하는 것이다.

II. 재료 및 방법

1. 흡착제

본 실험에서 사용된 적니는 전남 영암에 있는 KC corporation 에서 알루미늄 제련과정에서 발생한 산업폐기물로, 사용 전에 증류수로 3회 세척 후 105 °C에서 24시간동안 건조하였다. 균일한 입경의 적니를 사용하기 위하여 230번과 120번 체로 체질하여 입경분포 63~125 μm 크기로 체가름 후 사용하였다. 화학적 구성 성분을 파악하기 위하여 XRF (S8 Tiger 4K, Bruker, Germany) 분석을 수행하였다. 화학적 구성 성분은 Fe₂O₃ 54.46 %; Al₂O₃ 19.04 %; SiO₂ 13.60 %; TiO₂ 11.01 %; 탄화된 량 1.89 %이다 (Kang et al., 2013).

2. 회분 실험

세척 및 체가름 한 적니를 이용하여 동적 흡착실험 (kinetic sorption test), 평형 흡착 실험 (equilibrium sorption test), 용액의 pH에 따른 흡착 실험, 여재의 주입량에 따른 흡착 실험, 다른 음이온과의 경쟁 흡착 실험, 매질체 혼합 실험 등을 수행하였다. 불화나트륨 NaF (Sigma-Aldrich, USA)를 증류수에 녹여서 표준용액 1,000 mg/L를 제조한 후, 이를 희석하여 실험에 사용하였다. 동역학적 실험은 1 g의 적니와 50 mg/L와 500 mg/L 용액 각각 30 mL를 50 mL 용량의 conical tube에 넣고, 20, 40 min, 1, 2, 3, 6, 12, 24 hr 반응시킨 후 불소 용액을 채취하였다. 채취한 불소 용액은 적니와 분리하기 위하여 0.45 μm 여과지 (PP filter, Whatman, USA)를 이용하여 여과하였다. 평형 흡착실험도 동일한 조건에서 3 h 반응한 후 흡착량을 분석하였

고, 불소 용액의 초기 농도는 25, 50, 100, 250, 500, 1000 mg/L로 설정하였다. 용액의 pH에 따른 흡착실험은 용액의 pH를 NaOH 또는 HCl를 이용하여 3, 5, 7, 9으로 맞춘 후 적니에 의한 불소의 흡착량을 비교하였다. 여재의 주입량에 따른 불소의 흡착실험은 여재의 주입량을 1, 2, 3, 4, 5 g으로 변화시키고, 불소 제거율을 살펴보았다. 물속에 흔히 존재하는 다른 음이온의 영향을 분석하기 위해서, 동일하게 Na로 구성된 약품을 사용하여, Na₂SO₄, NaNO₃, Na₂HPO₄, NaHCO₃ 각각 1 mM을 불소 용액에 첨가하였다. 매질체 혼합 사용시 불소 흡착 특성을 살펴보기 위해서, 굴폐각, 석회석, 제강슬래그 각각 0.5 g과 적니 0.5 g을 혼합하여 불소 흡착 실험을 수행하였다. 해수에서의 불소 흡착 특성을 살펴보기 위하여 해수는 경기도 화성시 전곡항에서 해수를 취수한 후 3 μm 정량여과지 (NO. 6, Advantes, Japan)에 여과 후 실험에 사용하였다. 동적 흡착 실험과 평형 흡착 실험을 제외한 모든 실험을 500 mg/L의 불소 용액을 이용하여 실험하였다. 불소의 농도는 0.45 μm 실린지필터 (0.45 μm pp filter, Whatman, USA)로 여과한 후, ion chromatography (DX-120, Dionex, USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 데이터 분석

흡착제의 동역학적 흡착실험결과는 유사 1차 모델 (Pseudo first-order model)과 유사 2차 모델 (Pseudo second-order model)을 이용하여 분석하였다 (Park et al., 2010).

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

$$qt = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2)$$

여기서 q_t 는 시간 t 일 때 여재 단위질량당 흡착된 불소의 양 (mg/g), q_e 는 평형상태에 도달하였을 때 흡착제의 단위질량당 흡착된 불소의 양 (mg/g), k_1 은 유사 1차 반응 상수 (1/h), k_2 는 유사 2차 반응 속도 상수 (g/mg/h)이다.

등온 흡착 실험결과는 Freundlich model과 Langmuir model을 이용하여 분석하였다.

$$S = K_F C^{1/n} \quad (3)$$

$$S = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (4)$$

S 는 단위질량의 흡착제당 흡착된 불소의 양 (mg/g), C 는 평형 상태에서 액상의 불소의 농도 (mg/L), K_f 는 분배계수 (L/g), n 은 Freundlich 상수, K_L 은 결합 에너지와 관계된 Langmuir 흡착상수 (L/mg), Q_m 은 단위 질량의 흡착제 당 불소의 최대 흡착량 (mg/g)이다.

III. 결과 및 고찰

1. 적니에 불소 흡착 특성

적니의 시간에 따른 불소 흡착 특성을 Fig. 1에 나타내었다. 실험 결과 3 hr이후에 평형에 도달하는 것을 알 수 있다. 유사 1차 모델과 유사 2차 모델을 이용하여 시간에 따른 흡착량을 해석하여 얻은 변수를 Table 1에 나타내었다. R^2 값을 살펴보면, 낮은 불소 농도 (50 mg/L)에서는 유사 1차 모델이 실험 결과에 더 잘 부합하지만 높은 불소 농도 (500 mg/L)에서는 유사 1차 모델과 유사 2차 모델 모두 잘 부합되는 것으로 나타났다. 이를 통해서 낮은 불소 농도에서는 적니의 불소 흡착 속도는 입자 내부의 확산에 의해서 결정되고, 높은 불소 농도에서 불소 흡착은 확산 뿐만 아니라 화학적 흡착이 반응속도에 영향을 미친다 (Ho

and McKay, 1999). 평형 농도인 q_e 값을 살펴보면 낮은 불소 농도에서는 유사 1차 모델과 유사 2차 모델로부터 얻은 q_e 값이 0.23 mg/g으로 같았으며, 높은 불소 농도에서는 유사 2차 모델의 q_e 값이 2.98 mg/g로 유사 1차 모델로부터 구한 q_e 값 2.95 mg/g 보다 크게 나타났다. 유사 1차 모델의 반응 속도 계수 k_1 값을 비교해 볼 때 높은 불소 농도에서 반응 속도가 낮은 농도에서 보다 더 빠름을 알 수 있다.

적니의 불소 평형 흡착실험 결과를 Fig. 2에 제시하였고, 흡착 모델과 관련된 모델 변수 값들은 Table 2에 나타내었다. Langmuir 모델과 Freundlich 모델의 R^2 값을 비교해보면, Langmuir 모델의 R^2 값은 0.956로 Freundlich 모델의 R^2 값 0.918 보다 큰 것으로 나타났다. 평형 흡착 실험 결과는 Freundlich 모델 보다 Langmuir 모델에 더 적합함을 알 수 있고, 본 결과를 통해 불소의 적니에 흡착은 다층 흡착보다는 단일층 흡착으로 일어남을 알 수 있다 (Summers et al., 2011). Freundlich 모델의 n 값은 0.594로 1보다 작으므로 불소의 적니에 흡착은 강하게 형성되어 있다 (Viswanathan et al., 2009). Langmuir 모델에서 단위 질량의 적니 당 불소의 최대 흡착량은 5.28 mg/g으로, 열처리된 활성알루미나 (Park et al., 2010)의 단위 질량의 흡착제당 불소의 최대 흡착량 5.70 mg/g과 비교하여 큰 차이가 없다. 흡착제의 가격적인 측면을 고려할 때, 적니가 활성알루미나 보다 수용액상에서 불소 제거에 더 효과적인 것으로 판단된다.

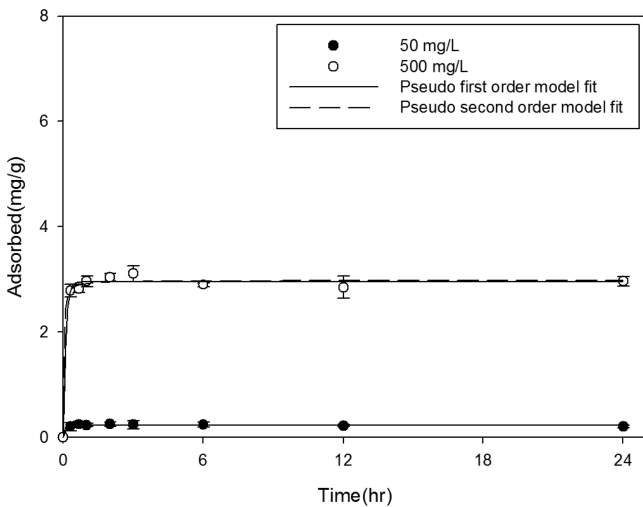


Fig. 1 Kinetic adsorption data and models for fluoride adsorption to red mud

Table 1 Model parameters for pseudo first-order and pseudo second-order models obtained from kinetic sorption experiments

Initial concentration (mg/L)	Pseudo first-order model			Pseudo second-order model		
	q_e (mg/g)	k_1 (1/hr)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg/hr)	R^2
50	0.232	7.164	0.969	0.232	201.1	0.959
500	2.950	9.445	0.992	2.978	16.8	0.992

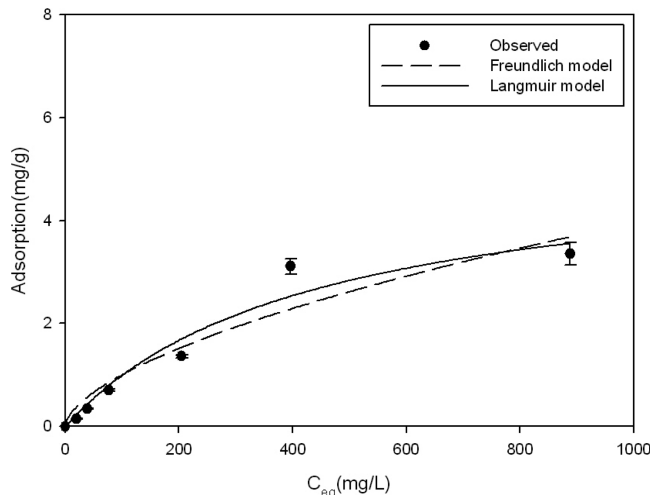


Fig. 2 Equilibrium adsorption data and models

Table 2 Model parameters for Langmuir and Freundlich models obtained from equilibrium sorption experiment

Langmuir model			Freundlich model		
Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (L/g)	$1/n$	R^2
5.28	429.8	0.956	0.065	0.594	0.918

2. 용액의 화학적 특성의 영향

용액의 화학적 특성이 불소의 적니 흡착에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 pH, 경쟁이온, 해수 조건에서 실험을 수행하였다. 먼저 용액의 초기 pH가 3, 5, 7, 9에서 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. pH 3에서의 단위 흡착제당 불소 흡착량은 7.18 mg/g으로 pH 5, 7, 9에서의 단위 흡착제당 불소 흡착량 2.74, 2.73, 2.71 mg/g에 비하여 뚜렷하게 큰 것으로 나타났다. pH 3에서의 불소 흡착량이 pH가 5 이상에서의 불소 흡착량 보다 뚜렷하게 큰 것은 불소 흡착 후 측정된 pH 결과를 통해서 유추할 수 있다. 초기 pH 3에서의 실험 후 측정된 pH는 7.4로 초기 pH가 5 이상에서는 흡착 실험 후 측정된 pH는 10.3 이상이다. 흡착 실험 후 pH가 상승하는 이유는 적니는 알루미늄을 생산하는 과정에서 발생하는 부산물로서 생산 과정에서 pH 상승을 일으키는 다량의 강한 알칼리가 사용되기 때문이다 (Tor and Cengeloglu, 2006). 높은 pH에서 불소 흡착이 감소하는 이유는 높은 pH에서 다량 존재하는 수산화 이온(OH⁻)이 적니의 불소 흡착에 경쟁적으로 작용하기 때문이다 (Park et al., 2010).

용액에 불소 이외의 타 이온의 존재시 불소 흡착 특성을 살펴보기 위하여 자연계에 다량 존재하는 음이온인 황산염 이온(SO₄²⁻), 질산염 이온(NO₃⁻), 인산염 이온(PO₄³⁻), 중탄산염 이온(HCO₃⁻)이 적니의 불소 흡착에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 각 이온들이 불소 제거에 미치는 상대적인 크기를 살펴보기 위하여 각 이온의 농도는 1 mM로 고정하였고, 동일하게 Na를 양이온으로 결합된 화합물을 사용하였다. Fig. 4의 실험 결과, 타 이온이 존재시 불소 흡착에 미치는 영향은 미비한 것으로 판단된다. 이 결과는 활성 알루미늄의 불소 흡착과 대조적이며, 활성 알루미늄의 불소 흡착에 있어서 황산염 이온, 인산염 이온,

중탄산 이온의 존재가 불소 흡착을 감소시킨다고 보고되었다 (Tang et al., 2009; Park et al., 2010). 그러나 Ku and Chiou (2002)는 용액의 pH에 따라서 음이온의 존재가 불소의 알루미늄 흡착에 미치는 영향의 정도가 다르다고 보고하였다. pH 6이하인 산성 조건에서는 황산염 이온의 존재 시 대조군과 불소의 알루미늄 흡착에 뚜렷한 차이가 있지만, pH 6 이상인 중성과 염기성에서는 불소의 알루미늄 흡착은 대조군과 큰 차이가 없었다. 그 이유는 중성이나 알칼리성 pH에서는 Al이 황산염 보다는 수산화 이온과 주로 결합을 형성하기 때문에, 황산염이 불소 흡착에 미치는 영향은 미미하기 때문이다. 적니에 불소 흡착 실험 수행 후 pH는 10 이상으로 염기성으로, 수산화 이온이 다량 존재하므로 수산화 이온과 적니에 존재하는 알루미늄과의 강한 친화

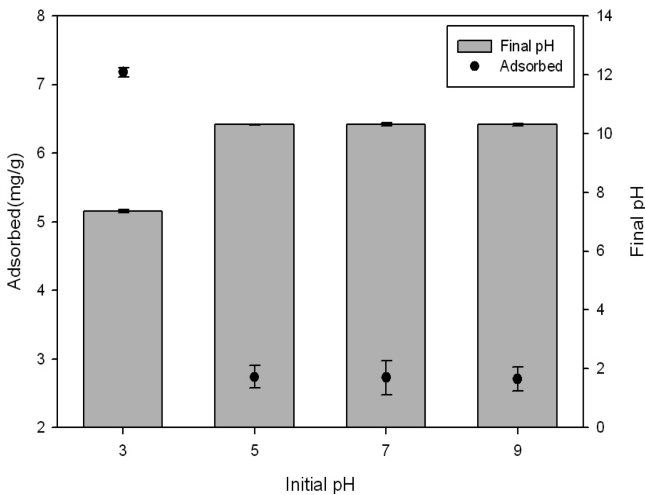


Fig. 3 Effect of solution pH on fluoride adsorption onto red mud

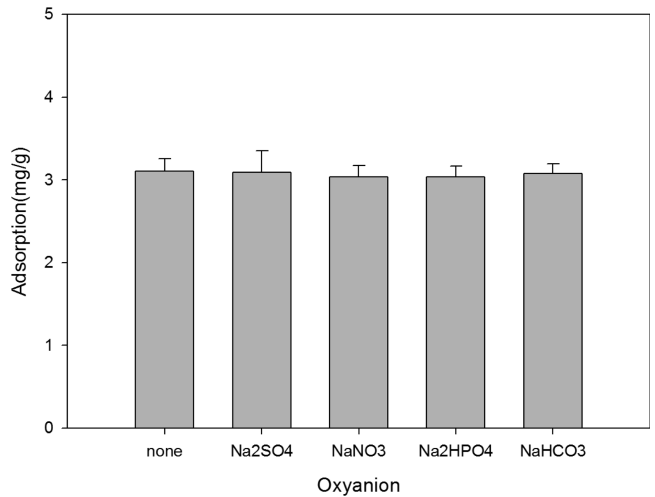


Fig. 4 Effect of competing anions on fluoride adsorption onto red mud

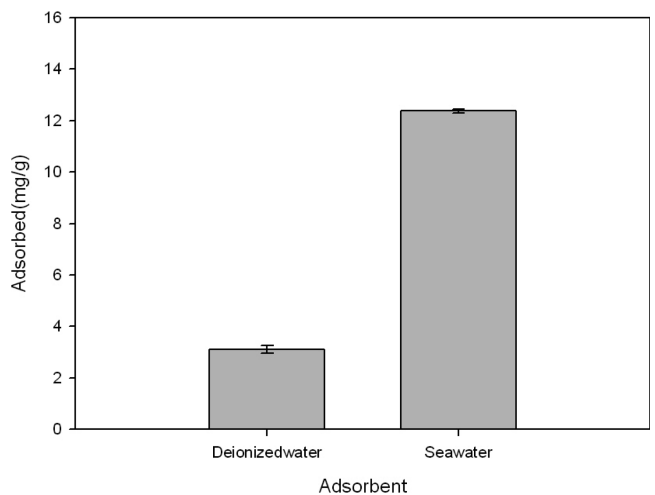


Fig. 5 Effect of seawater on fluoride adsorption onto red mud

력으로 타 이온의 존재가 불소 흡착에 미치는 영향이 작으로 판단된다.

적니를 해양 저층 오염물질 용출 차단제 (Kang et al., 2013)로 사용하기 위하여 해수에서 불소 흡착 특성을 살펴보고, 증류수 조건과 해수 조건에서 불소 흡착 특성을 Fig. 5에 비교하였다. 증류수 조건에서 단위 흡착제 당 불소 흡착량 3.11 mg/g에 비하여 해수 조건에서는 12.37 mg/g으로 약 4배 가량 큰 것으로 나타났다. 위 실험결과에서 인산염, 황산염, 중탄산염 이온과 같은 음이온은 불소의 적니 흡착에 영향을 미치지 않지만, 해수에 다량 존재하는 Ca, Mg 이온이 불소와 CaF₂와 MgF₂라는 불용성 화합물을 형성하기 때문에 해수에서 증류수에 비하여 불소 제거량이 높은 것으로 판단된다 (Mohapatra et al., 2009).

3. 흡착제 특성의 영향

적니의 주입량에 따른 불소의 흡착제 단위 질량당 흡착량과 제거율을 Fig. 6에 나타내었다. 적니의 주입량이 1 g에서 5 g으로 증가함에 따라서 흡착제 단위 질량당 불소 흡착량은 3.11에서 1.06 mg/g으로 감소한 반면에 불소 제거율은 20.7 %에서 35.2 %으로 서서히 증가하였다. 흡착제인 적니의 주입량이 증가함에 따라서 불소 총 제거량은 증가한 반면에, 흡착제 단위 질량당 불소 제거량은 감소하는 것으로 나타났다.

적니는 본 실험 결과 불소 제거에는 효과적이지만, 다른 산업 폐기물에 비하여 단가가 높다. 따라서 다른 산업부산물과 혼합 사용시 불소 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실험을 수행하였고, 실험에 사용된 적니와 타 흡착제는 각각 0.5 g씩 1:1의 비율로 흡착제를 구성하였다. Fig. 7에서와 같이 흡착제 단위

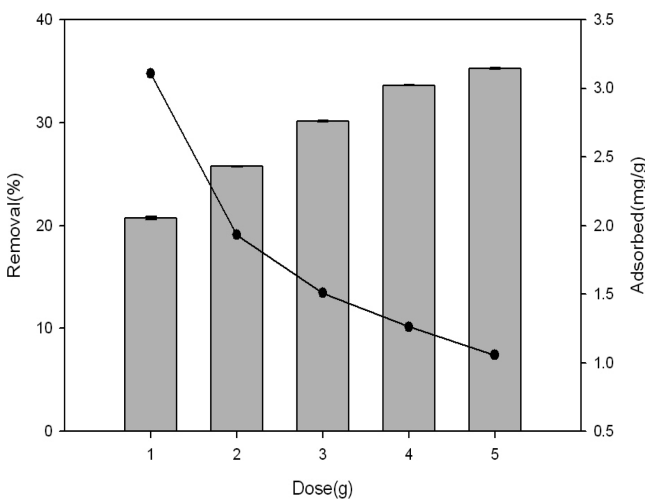


Fig. 6 Effect of adsorbent dose on adsorption capacity and removal percentage

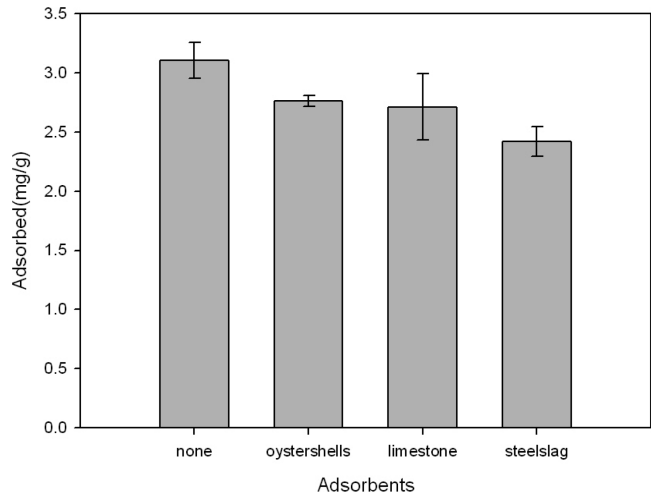


Fig. 7 Effect of the adsorbent mixtures on fluoride adsorption

질량당 불소 흡착량은 적니를 단독으로 사용하였을 때가 3.11 mg/g으로 가장 높게 나타났으며, 다음으로는 굴폐각 (2.77 mg/g), 석회석 (2.71 mg/g), 제강슬래그 (2.42 mg/g) 순으로 나타났다. 제강슬래그의 불소 흡착능 보다 굴폐각과 석회석의 불소 흡착능이 더 큰 것은 굴폐각과 석회석은 제강슬래그에 비하여 불소를 침전시킬 수 있는 Ca 성분이 더 많기 때문으로 판단된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 산업폐기물인 적니를 이용하여 불소 흡착 제거 실험을 수행하였으며, 적니의 불소 흡착에 미치는 흡착 시간, 불소 초기 농도, 용액의 pH, 타 이온의 존재, 해수, 흡착제 주입량, 흡착제 혼합의 영향을 알아보았다. 동역학적 실험 결과 불소는 3시간에 평형에 도달하였다. 평형 실험 수행 결과 불소 흡착은 Langmuir 모델에 더 적합한 것으로 나타났다. 불소 용액의 초기 pH가 3에서는 pH가 5 이상인 경우에 비하여 불소 흡착량이 높게 나타났다. 불소 흡착에 있어서 다른 산화 음이온 황산염, 질산염, 인산염, 중탄산염 이온의 영향은 미미하였다. 해수에서의 불소 흡착은 해수내에 존재하며 불소와 불용성 화합물을 형성할 수 있는 Ca과 Mg 이온 때문에 증류수 조건에 비하여 높게 나타났다. 적니의 주입량을 증가시켰을 때, 불소의 흡착제 단위 질량당 흡착량은 감소한 반면에 총 제거량은 증가하였다. 흡착제를 혼합 사용시 불소 흡착량은 적니를 단독으로 사용하였을 때 가장 높게 나타났으며, 다음으로 굴폐각, 석회석, 제강슬래그 순으로 높게 나타났다. 본 연구 결과를 통해서 불소로 오염된 토양 정화 및 해양 저층 용출 차단제로서 적니가 활용될 수 있다고 판단된다.

이 논문은 2012년 국토해양부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임 (지속가능 해양오염 퇴적물 정화기술 개발).

REFERENCES

1. Aldaco, R., A. Irabien, and P. Luis, 2005. Fluidized bed reactor for fluoride removal. *Chemical Engineering Journal* 107(1-3): 113-117.
2. Alkan, E., E. Kir, and L. Oksuz, 2008. Plasma modification of the anion-exchange membrane and its influence on fluoride removal from water. *Separation and Purification Technology* 61(3): 455-460.
3. Ayoob, S. and A. K. Gupta, 2006. Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36(6): 433-487.
4. Eskandarpour, A., M. S. Onyango, A. Ochieng, and S. Asai, 2008. Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite. *Journal of Hazardous Materials* 152(2): 571-579.
5. Ho, L. N., T. Ishihara, S. Ueshima, H. Nishiguchi, and Y. Takita, 2004. Removal of fluoride from water through ion exchange by mesoporous Ti oxohydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 272(2): 399-403.
6. Ho, Y. S., and G. McKay, 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34(5): 451-465.
7. Hu, C. Y., S. L. Lo, W. H. Kuan, and Y. D. Lee, 2005. Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation. *Water Research* 39(5): 895-901.
8. Kang, K., Y. K. Kim, and S. J. Park, 2013. Phosphate removal of aqueous solutions using industrial wastes. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 55(1): 49-57 (in Korean).
9. Mahramanlioglu, M., I. Kizilcikli, and I. O. Bicer, 1999. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. *Journal of Fluorine Chemistry* 115(1): 41-47.
10. Mohapatra, M., S. Anand, B. K. Mishra, D. E. Giles, and P. Singh, 2009. Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management* 91(1) 67-77.
11. Ndiaye, P. I., P. Moulin, L. Dominguez, J. C. Millet, and F. Charbit, 2005. Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation. *Desalination* 173(1): 25-32.
12. Park, S. J., J. H. Kim, C. G. Lee, J. A. Park, N. C. Choi, and S. B. Kim, 2010. Removal of fluoride using thermally treated activated alumina. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 32(10): 986-993 (in Korean).
13. Ruixia, L., G. Jinlong, and T. Hongxiao, 2002. Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on a new type of ion exchange fiber. *Journal of Colloid and Interface Science* 248(2): 268-274.
14. Shen, F., X. Chen, P. Gao, and G. Chen, 2003. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chemical Engineering Science* 58(3-6): 987-993.
15. Summers, R. S., D. R. U. Knappe, and V. L. Snoeyink, 2011. Adsorption of organic compounds by activated carbon. In: *Water quality and treatment: A handbook on drinking water*, 6th Edition. Edited by J. K. Edzwald. McGraw-Hill.
16. Tang, Y., X. Guan, T. Su, N. Gao, and J. Wang, 2009. Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 337(1-3): 33-38.
17. Tor, A., and Y. Cengeloglu, 2006. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. *Journal of Hazardous Materials* 138(2): 409-415.
18. Viswanathan, N., C. S. Sundaram, and S. Meenaksh, 2009. Removal of fluoride from aqueous solution using protonated chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials* 161(1): 423-430.
19. Zhao, Y., X. Li, L. Liu, and F. Chen, 2008. Fluoride removal by Fe(III)-loaded ligand exchange cotton cellulose adsorbent from drinking water. *Carbohydrate Polymers* 72(1): 144-150.