

## 유연탄 소각 비산재를 이용한 폐수중의 불소이온 제거

李大成 · 朴碩煥 · 鄭文植

서울대학교 保健大學院

## Defluoridation of Wastewater by Adsorption on Bituminous Coal Fly Ash

Daesung Lee, Suakhwan Park and Moonshik Zong

School of Public Health, Seoul National University

### ABSTRACT

This study was performed to find the ability of bituminous coal fly ash to remove fluoride from water and wastewater at different fluoride concentration, reaction temperature, reaction time and pH.

The removal of fluoride is favorable at low concentration, high temperature and acidic pH. With the increase in the initial fluoride concentration, the amount adsorbed increased. Adsorption process was exothermic at pH 2.0. Physisorption process was predominant over pH 2.3, while Chemisorption was under pH 2.3. Fluoride uptake by fly ash was conducted the adherence of fluoride on the active surface sites of adsorbent and its intraparticle diffusion within adsorbent. The values of rate constants of adsorption were  $3.028 \times 10^{-3}$ ,  $4.715 \times 10^{-3}$ ,  $2.88 \times 10^{-3}$  (min) and intraparticle diffusion were  $1.434 \times 10^{-3}$ ,  $3.012 \times 10^{-3}$ ,  $5.635 \times 10^{-3}$  at each temperatures.

**Keywords :**

### I. 서 론

산업폐수중 불소는 비료공업에서  $\text{Ca}_{10}\text{Fe}(\text{PO}_4)_6$ 를 포함한 인광석으로부터 인산비료를 만들 때, 제철공업에서 용재(Slag)의 유동성을 돕고 인산과 황성분의 제거를 위해 사용되는  $\text{CaF}_2$  그리고 알루미늄 생산을 위해 사용하는  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 와 유리공업과 도자기공업 등의 원료에 포함되어 폐수로 유출되어 나타난다. 이들 불소는 한계농도이상 섭취할 경우 골격이상, 치아불소중독증을 유발하고 과량을 오랜기간 섭취할 경우 신장에 만성적 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 또한 임신 암소에서 태반으로의 불소이동이 보고되었고, 쥐의 실험에서는 정자감소와 정자형태의 이상이 보고되어,<sup>2, 4)</sup> 폐수중 불소제거의 필요성이 중요시 되고 있다.

지금까지 산업폐수중의 불소제거는 주로 활성탄, 알루미나, Bauxite 등의 흡착에 의해서 이루어졌으나

이들의 처리 단가가 높아 많은 사용에 개한이 되었다. 따라서 본 연구에서는 연간 발생량이 많은 유연탄 소각 비산재를 이용하여 폐수의 불소이온을 제거하는데 그 목적이 있다.

유연탄 소각 비산재 발생량은 화력발전시 연탄사용량의 약 13%가 되는데 1990년 현재 국내에서는 약 100만톤의 비산재가 배출되어 매립 등에 의하여 처리되었다.<sup>5)</sup> 비산재 성분은 일반적인 토양성분이나 연탄재와 비슷하여 실리카( $\text{SiO}_2$ )와 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )가 주로 이루고  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  등을 소량 함유하고 있다.<sup>6)</sup>

이들 비산재는 흡착표면적이 크고 침강능력이 좋으며 칼슘염( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaO}$ )을 함유하고 있어 폐수의 색도제거, 용해성과 부유성 유기물의 제거, 부유물질의 침강 보조재 그리고 산성폐수의 중화에 사용되어 왔다.<sup>6, 9)</sup>

본 연구에서는 비산재의 흡착을 이용하여 불소를

**Table 1.** Weight percentage of coal fly ash constituent

Constituent	Weight range (%)
SiO <sub>2</sub>	40-57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-15
CaO	1-10
MgO	0.8- 5

제거하는데 있어서 불소용액농도, 반응온도, 반응시간, 용액수소이온농도를 달리하며 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 실험재료

#### (1) 불소 표준용액

불소 표준용액은 221 mg의 무수 NaF를 1,000 ml의 증류수에 녹여 불소농도 100 mg/l을 만들어 사용하였다.

#### (2) 비산재(coal fly ash)

서울근교의 반월 열병합발전소에서 발생한 비산재를 전기 집전장치에 의해 포착하여 이를 70°C에서 12시간 건조한 후 전처리과정 없이 사용하였다.

일반적으로 비산재의 주요 구성성분은 Table 1과 같고, 입경의 분포는 0.01 mm 이하가 10%, 0.01~0.04 mm가 50%, 0.04~0.3 mm가 30%, 그리고 0.3 mm 이상이 10% 정도를 이루고 있다.<sup>6)</sup>

#### (3) 불소완충용액

“STANDARD METHOD의 Ion-Selective Electrode Method”에 의하여 1,000 ml의 비이커에 증류수 500 ml와 glacial acetic acid 57 ml를 첨가한 후 NaCl 58 g과 CDTA 4 g을 첨가하였다. 이를 15°C의 Water bath에 위치시킨 후 6 N-NaOH를 사용하여 천천히 저어가며 pH를 5.3~5.5로 맞추었다. 이를 1,000 ml volumetric flask에 옮긴 후 증류수로 1,000 ml되게 하였다.

### 2. 실험방법

#### (1) 불소농도의 반응시간별 불소제거 효율

불소표준용액을 희석하여 각각 농도 2.5, 5.0, 10.0, 15.0 mg/l로 만든 용액 50 ml를 30°C, pH 6.5하에서 100 ml-polyethylene병에 넣은 후 125 rpm(revolution per minute)의 향온교반기(shaking incubator) 상에서 20분에서 160분까지 20분 간격으로 각각의

농도별로 비산재 1g을 회석 교반하여 반응시켰다. 각각의 반응시간이 지난 후 흡착제와 흡착된 물질은 원심분리(1000 acceleration of gravity)에 의해서 고액분리한 후 상층액은 “Ion-Selective Electrode Method”에 의해서 분석하였다.

#### (2) 온도와 반응시간별 불소제거 효율

pH 6.5하에서 100 ml-polyethylene병에 불소표준용액을 희석하여 만든 불소농도 10.0 mg/l의 용액 50 ml를 넣은 후 여기에 비산재 1g을 섞어 반응시간 20분에서 160분까지 20분 간격으로 향온교반기 상에서 각각 30°C, 40°C, 50°C 온도와 125 rpm의 일정한 회전속도를 유지하며 실험을 실시하였다. 각각의 반응시간이 지난 후 흡착제와 흡착된 물질은 원심분리(1000 acceleration of gravity)에 의해서 고액분리한 후 상층액은 “Ion-Selective Electrode Method”에 의해서 분석하였다.

#### (3) 온도와 pH별 불소제거 효율

수소이온농도가 각각 2, 3.5, 5, 6.5, 8, 9.5인 농도 10.0 mg/l의 불소 용액 50 ml를 100 ml-polyethylene병에 넣은 다음, 비산재 1g을 넣어 희석한 후, 온도 30°C, 40°C, 50°C에서 125 rpm으로 140분간 교반하여 흡착제와 흡착된 물질은 원심분리(1000 acceleration of gravity)에 의해서 고액분리한 후, 상층액은 “Ion-Selective Electrode Method”에 의해서 분석하였다.

### 3. 불소정량방법

원심분리에 의해서 준비된 상층액 25 ml과 불소완충용액 25 ml을 1:1(v/v)로 혼합한 후 Ion Analyzer(Orion Expandable Ion Analyzer EA 940)로 정량하였다.<sup>11)</sup>

## III. 결과 및 고찰

비산재를 이용한 불소의 제거능력을 불소농도와 반응시간별, 온도와 반응시간별 그리고 온도와 pH 별로 동일조건에서 반복 실험한 결과는 다음과 같다.

### 1. 불소농도와 반응시간별 불소제거 효율

불소농도 2.5, 5.0, 10.0, 15.0 mg/l의 용액과 반응시간 20분에서 160까지 20분 간격으로 30°C, pH 6.5하에서 비산재 1g에 의한 불소제거 실험결과는 Fig. 1과 같았다.

반응시간 20분에서 농도 2.5, 5.0, 10.0, 15.0 mg/l인 경우 각각 2.23 mg/(89%), 4.45 mg/(89%), 9.17 mg/(92%) 그리고 13.7 mg/(91%)로 농도가 감소하

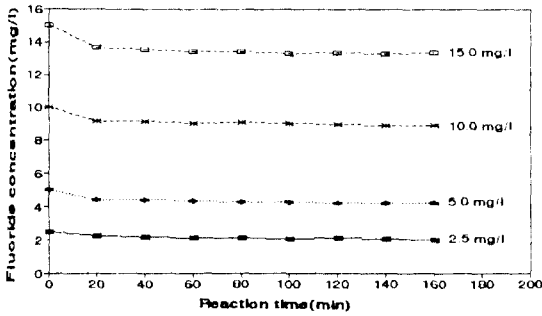


Fig. 1. Decrease of fluoride concentration by reaction time with fly ash at 30°C and pH 6.5.

여 모든 농도에 있어서 반응시간 20분 이내에 대부분의 반응이 이루어지고 그 이후부터는 불소농도가 서서히 감소를 보이다 반응시간 140분에서부터 흡착과 탈착이 평행상태에 도달하였고, 초기농도가 높을수록 비산재의 흡착에 의해 감소된 불소량은 증가하였다. 하지만 초기농도가 높을수록 초기농도에 대한 불소제거 백분율은 감소함을 알 수 있었다.

2. 온도와 반응시간별 불소제거 효율

불소농도와 반응시간별 실험결과 초기농도가 높을수록 비산재에 의한 불소농도 감소는 컸지만 초기농도에 대한 불소제거 백분율은 낮았다. 하지만 이들의 차이가 크지 않고 미미했기 때문에 본 실험에서는 불소농도 10 mg/l에서 온도를 30°C, 40°C, 50°C 와 반응시간 20분에서 160분까지 20분 간격으로 비산재 1g에 의한 불소제거 실험에 의해 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다.

30°C 와 40°C 에서 흡착반응에 의한 대부분의 불소농도 감소는 20분 이내에 일어나서 각각 9.17 mg/l (92%)와 8.95 mg/l(89%)가 되었고, 20분 이후에는 감소가 서서히 일어나 140분에서 8.96 mg/l(90%)와 8.55 mg/l(85%)로 흡착과 탈착이 평행상태에 도달하였다.

또한 50°C 에서는 반응시간 20분에서 8.75 mg/l(88%)로 그 감소농도가 30°C 와 40°C 인 경우와 크게 차이가 없었으나 반응시간의 증가와 함께 불소농도 감소는 크게 증가하여 140분에서 7.8 mg/l(78%)가 되어 평행에 도달하였다.

Fig. 2는 30°C, 40°C, 50°C 로 온도가 증가할 때 불소농도 감소를 반응시간별로 나타낸 것이다. 그림에서 온도가 증가할수록 비산재의 흡착에 의한 불소농도의 감소는 크게 나타나고 있다. 또한 온도가 30°C 인 경우는 반응시간 20분 이후 불소농도 감소가

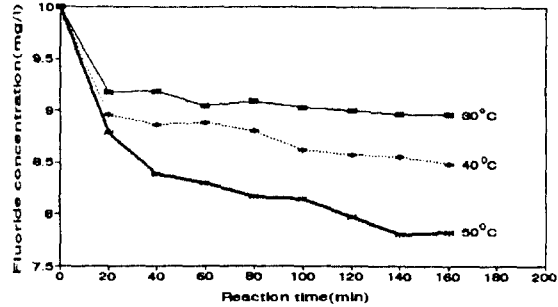


Fig. 2. Decrease of fluoride concentration by temperature and reaction time with fly ash at pH 6.5.

Table 2. Thermodynamic parameters at different temperatures

Temperature (C)	$\Delta G^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta S^\circ$ (kcal/mol·k)
30	1.2795	7.0518	0.0191
40	1.0890	10.0850	0.0287
50	0.8017	-	-

$\Delta G^\circ$  : 자유에너지 변화  
 $\Delta H^\circ$  : 엔탈피 변화  
 $\Delta S^\circ$  : 엔트로피 변화

거의 없었으나, 50°C 에서는 반응시간 140분까지는 지속적인 증가추세를 보여주었다.

이는 비산재에 의한 불소흡착과정이 흡열반응임을 보여주고 있는데 열역학변수는 다음과 같다.<sup>4)</sup>

Table 2에서 보는 바와 같이 계산된 자유에너지 변화( $\Delta G^\circ$ )값이 양으로 나타나 흡착과정에서 흡착력이 전위장벽을 극복할 만큼 충분하지 못함을 알 수 있다. 또한 엔탈피 변화( $\Delta H^\circ$ )값이 양인 것으로 보아 흡착과정이 흡열반응임을 알 수 있었고,  $\Delta S^\circ$  값이 양으로 나타난 것으로 보아 비산재에 의한 흡착과정에서 흡착재와 흡착물간의 접촉면에서의 Randomness의 증가를 보여주어 pH 6.5와 불소용액농도 10 mg/l의 조건에서 주 흡착과정이 표면에서의 물리적 흡착에 의함을 알 수 있었다.

3. 온도와 pH별 불소제거 효율

불소농도 10 mg/l인 용액 50 ml을 1g 비산재와 함께 100 ml의 polyethylene병에 담아 pH 2.0에서 9.5까지 1.5 간격으로 온도 30°C, 40°C, 50°C 와 반응시간 140분 하에서 각각에 대한 비산재의 흡착에 의한 불소농도 감소는 다음과 같았다.

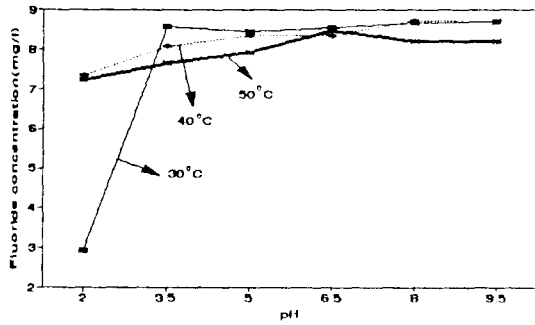
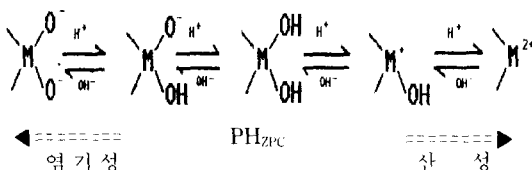


Fig. 3. Decrease of fluoride concentration by temperatures and pH at initial fluoride concentration of 10 mg/l.

30°C에서는 강산성인 pH 2.0에서 불소농도가 2.92 mg/l(29%)까지 감소를 보였고, 다시 pH 6.5와 9.5에서 8.55 mg/l(85%)와 8.70 mg/l(87%)로 농도가 감소하여 불소농도 감소율은 강산성 pH에서 가장 크게 나타나고 다시 중성 pH 부분에서 염기성 부분에 비해 크게 나타났다.

40°C와 50°C 온도에서는 pH 2.0에서 불소농도가 각각 7.36 mg/l(74%)와 7.21 mg/l(72%)가 되어 30°C에서의 값 2.92 mg/l(29%)에 비하여 낮은 불소농도의 감소를 나타내어 온도가 높을수록 낮은 불소농도 감소율을 나타내었다. 하지만 pH 3.5부터 9.5 구간에서는 온도가 높을수록 불소농도의 감소가 크게 나타나서 Fig. 2의 결과와 일치함을 나타내었다. 또한 pH 3.5 이상의 모든 곳에서는 pH의 증가와 함께 불소농도의 감소가 점점 적게 나타났는데, 이와 같은 현상은 수화가 매우 큰 양이온의 흡착에서 나타나고, 비산재의 경우에 있어서는 수용액에 수화된 금속이온을 비산재가 많이 포함하고 있기 때문에 이런 현상을 나타낸다. 이를 그림으로 나타내면 다음과 같다.

또한 수소이온농도에 따른 비산재의 불소흡착능은 그의 구성 주성분인 SiO<sub>2</sub>(50%)와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(25%)에 의해 영향을 받게 되는데, 이는 규소의 pH<sub>ZPC</sub>는 2.3이고



\* M : Al, Si, Ca 등의 금속

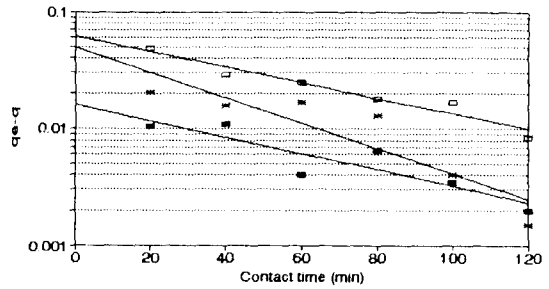


Fig. 4. Plot for the rate constants of adsorption at initial fluoride concentration of 10 mg/l and pH 6.5.

알루미나의 pH<sub>ZPC</sub>는 8.2로서 결국 비산재의 pH<sub>ZPC</sub>는 2.4로 되기 때문이다.<sup>12)</sup>

그 결과 pH 2.0에서는 비산재가 수화된 상태에서 양이온을 띠게 되어 불소와 같은 음이온제거능이 크게 나타나고, 비산재의 불소제거 흡착반응이 주로 화학적인 결합에 의해 이루어져 흡착제와 흡착물과의 결합력이 강하고 이들 경계면에서의 Randomness는 낮게 되나 온도의 상승은 이들 경계면에서의 Randomness의 증가를 가져와서 탈착이 일어나게 되며, 따라서 온도의 상승은 비산재에 의한 불소흡착의 감소를 가져온 것으로 판단되는데 이는 K. K. Panday와 G. S. Gupta 등의 논문에서의 결과와 일치하였다.<sup>9, 13)</sup>

pH값이 2.3보다 큰 부분에서는 비산재가 수화된 상태에서 음이온을 띠게 되어 불소음이온과 정전기적 반발력에 의해 제거능이 적게 나타나고, 비산재의 불소제거 흡착반응은 주로 물리적 흡착에 의해 이루어져 흡착제와 흡착물과의 결합력이 약하고 이들 경계면에서의 Randomness가 크게 나타나며, 또한 이들 반응은 흡열반응에 의해서 이루어지기 때문에 온도가 높을수록 흡착률이 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 3은 pH 변화와 온도에 따른 비산재의 불소농도 감소를 나타내고 있다. 50°C를 제외한 30°C와 40°C의 중성 pH에서 불소농도 감소가 약간 더 나타나는 것은 알루미나의 물에 대한 용해도가 중성 pH 근처에서 최고를 보이고, 또한 알루미나의 pH<sub>ZPC</sub>가 8.2이기 때문인 것으로 사료된다.

4. 흡착 및 입자내 확산속도 상수계산

비산재에 의한 불소의 제거는 비산재의 활성화된 표면에서의 흡착과 이들 내부세공으로의 확산에 의해서 이루어진다. 비산재에 의한 불소의 흡착이 Lagergren and Bill에 의한 1차 방정식에 따르면 K<sub>ads</sub>는

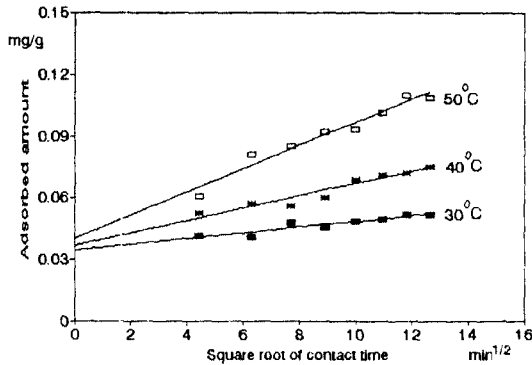


Fig. 5. Plot for the rate constants of intraparticle diffusion at initial fluoride concentration of 10 mg/l and pH 6.5.

다음식에 의해서 구해진다.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{K_{ads}}{2.303} \quad (4)$$

- \*  $q_e$  : 평형상태에서 흡착된 양(mg/g)
- \*  $q$  : 시간  $t$ 에서 흡착된 양(mg/g)
- \*  $K_{ads}$ : 흡착속도상수

시간  $t$ 와  $\log(q_e - q)$ 와의 직선회귀에서 기울기  $K_{ads}$ 은 각각 온도 30, 40, 50°C에 대하여  $3.028 \times 10^{-3}$ ,  $4.715 \times 10^{-3}$ ,  $2.88 \times 10^{-3}$  (min) 이었다.

또한 비산재 내부세공으로의 확산에 의한 불소의 이동은 회분식 반응조에서 빠른 회전음으로 유발되는데 이는 Fick's second law에 의해 유도된다.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x = D \times \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}\right) \quad (1)$$

$D$ : diffusion coefficient

즉 어떤 위치  $X$ 에서 시간과 함께 농도의 변화는  $X$ 에 대한 농도의 2차 편미분에 비례한다. 식 (1)를 시간  $t=0$ 에서 용매층 사이의 단위면적당  $W$  g의 용질을 포함하고 있는 매우 얇은 용액막을 가정하면 시간  $t$ 와 농도  $C$ 에 대해서 다음과 같이 풀이된다.

$$C = \frac{W}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-x^2/4Dt} \quad (2)$$

식 (2)에서  $X=0$ 로 놓으면

$$W = K_{dif}\sqrt{t} \quad (3)$$

가 된다. 이 때  $K_{dif} = C(4\pi D)^{1/2}$ 으로 내부세공에 의한 확산속도상수가 된다. 결과 입자내 확산속도상수는

반응시간  $t$ 의 제곱근과 비산재에 의해 흡착된 불소량과의 기울기에 의해서 구할 수 있다. Fig. 5에서 각각의 온도에 대한 이들의 직선을 나타내고 있다.

하지만 시간  $t=0$ 에서 내부세공에 의한 확산값은 원점을 지나지 않고 있어서 내부세공에 의한 확산이 불소흡착의 속도를 모두 나타내지 않고 다른 인자가 작용하고 있음을 보여주고 있다.

각각 온도 30°C, 40°C 그리고 50°C에 대해서 내부세공에 의한 확산속도상수  $K_{dif}$ 는  $1.434 \times 10^{-3}$ ,  $3.012 \times 10^{-3}$  그리고  $5.635 \times 10^{-3}$ 이었다.

#### IV. 결 론

소각 비산재를 전처리 과정없이 사용하여 불소농도, 반응온도, 반응시간, 수소이온농도를 달리하며 비산재 흡착에 의한 불소제거 실험을 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 불소의 초기농도가 높을수록 단위 비산재에 의한 불소흡착은 크게 나타났다.
- 2) 30°C와 40°C에서는 20분 이후 불소농도 감소가 거의 없었으나, 50°C에서는 140분까지 계속적인 감소를 보여 주었다. 또한 온도가 증가할수록 흡착에 의한 불소농도 감소는 증가하여 흡착과정이 흡열반응을 나타내었다.
- 3) pH 2.0에서는 온도가 낮을수록 농도감소가 커서 흡착과정이 발열반응을 나타내었다. 하지만 pH 3.5부터 9.5 구간에서는 온도가 높을수록 불소농도의 감소가 크게 나타나서 흡착과정이 흡열반응을 나타내었다. 또한 pH가 증가할수록 불소농도 감소는 적었다.
- 4) 비산재에 의한 불소의 제거는 비산재의 활성화된 표면에서의 흡착과 이들 내부세공으로의 확산에 의해 일어나는데, 초기용액농도 10 mg/l에서 표면흡착속도상수는 각각 온도 30°C, 40°C, 50°C에서  $3.028 \times 10^{-3}$ ,  $4.715 \times 10^{-3}$ ,  $2.88 \times 10^{-3}$  (min)이었다. 또한 내부세공에 의한 확산속도상수는 각각 온도 30°C, 40°C 그리고 50°C에서  $1.434 \times 10^{-3}$ ,  $3.012 \times 10^{-3}$  그리고  $5.635 \times 10^{-3}$ 이었다.

#### 참고문헌

- 1) Villar, E., Soto, J., Bonet, A., Quindos, L. S., Diaz-caneja, N., Fernandez, E., Fernandez, P. L., A Study of the Impact of Industrial Fluoride Emis-

- sions on a Rural Environment, JAPCA-The Journal of The Air & Waste Management Association, **39**(8), 1098-1100 (1989).
- 2) Shupe, J. L., Gagley, C. V., Karram, M. H. and Callan, R. J., Placental transfer of fluoride in Holstein cows, *Vet. Hum. Toxicol.*, **34**(1) (1992).
  - 3) Chinoy, N. J., Rao, M. V., Narayana, M. V. and Neelakanta, E., Microdose vasal injection of sodium fluoride in the rat, *Reprod. Toxicol.*, **5**(6) (1991).
  - 4) Chinoy, N. J. and Sequeira, E., Effect of fluoride on the histoarchitecture of reproductive organs of the male mouse, *Reprod. Toxicol.*, **3**(4) (1989).
  - 5) 환경연감, 환경치 (1992).
  - 6) Giuseppe Ferrailolar, Mario Zilli and Attilio Gionverti, Fly Ash Disposal and Utilization, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **47**, 281-305 (1990).
  - 7) Juan C. Martinez, Jose F. Izquierdo, Fidel Cunill, Javier Tejero and Javier Querol, Reactivation of Fly Ash and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Mixture for  $\text{SO}_2$  Removal of Flus Gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2143-2147 (1991).
  - 8) Joseph R. Peterson and Gary T. Rochelle, Aqueous Reaction of Fly Ash and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  to Produce Calcium Silicate Absorbent for Flue Gas Desulfurization, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1299-1304 (1988).
  - 9) Gupta, G. S., Prasad, G., Panday, K. K. and Singh, V. N., Removal of Chrome Dye from Aqueous Solution by Fly Ash, *Water Air and Soil Pollution*, **37**, 13-14 (1988).
  - 10) Frant, M. S. and Ross, J. W. Jr., Use of total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies, *Anal. Chem.*, **40**, 1169 (1968).
  - 11) Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA, AWWA and WPCF, 17th Ed. (1989).
  - 12) The Encyclopedia of the Chemical Elements.
  - 13) Panday, K. K., Gur Prasad and Singh, V. N., Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption on Fly Ash-Wollastonite, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **34A**, 367-374 (1984).
  - 14) Atkins, P. W., Physical Chemistry, 3rd Edition, Freeman, W. H. and Company.
  - 15) Chaturvedi, A. K., Yadava, K. P., Pathak, K. C. and Singh, V. N., Defluoridation of Water by Adsorption on Fly Ash, *Water Air and Soil Pollution*, **49**, 51-61 (1990).
  - 16) Weber, W. J., Jr., Physicochemical Processes for Water Quality Control, John Wiley & Sonc, Inc., New York (1962).
  - 17) Mckay, G., Otterburn, M. S. and Sweeney, A. G., The removal of color from effluent using various adsorbents-III. silica : rate process, *Water Research*, **14**, 15-20 (1980).
  - 18) McKay, G., Otterburn, M. S. and Sweeney, A. G., The removal of color from effluent using various adsorbents-IV. silica : equilibria and column studies, *Water Research*, **14**, 15-20 (1980).

(Received February 6, 1993)