

칼슘 침전법에 의한 불소 처리에 관한 연구

김영임 · 김동수[†]

이화여자대학교 환경학과

Studies on the Calcium Precipitation Treatment of Fluoride

Young-Im Kim · Dong-Su Kim[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 9 January 2007, Accepted 22 February 2007)

Abstract

The features of precipitating reaction of fluorine have been examined under several aquatic conditions by employing calcium ion as a precipitant. Based on MINTEQA2 program, fluorine was found to exist in the forms of H_2F_2 and HF in strong acidic environment and change into F^- with increasing pH. In the experimental condition, the precipitating reaction of fluorine progressed rapidly within a few minutes after the reaction started and reached its equilibrium in 10 minutes. As the addition of precipitant was increased, removal of fluorine by the formation of precipitate was promoted and its was also enhanced by the rise of pH. The precipitating reaction of fluorine was impeded when its initial concentration was low and X-ray analysis showed that the crystalline structure of precipitate was mainly CaF_2 with partly NaF. Coexisting phosphate in solution influenced the fluorine removal by impeding the precipitate formation and similar effect was found when metallic ion such as Zn^{2+} was present with fluorine.

keywords : Calcium precipitation, Coexisting ion, Fluorine wastewater, XRD analysis

1. 서론

불소는 반응성이 매우 높은 원소들 가운데 하나로 대부분의 유기물 및 무기물과 쉽게 반응하는 성질이 있다. 이러한 성질로 인하여 불소는 유리 제조업, 알루미늄과 철 제조 공정, 전기도금 공정 및 전자관련 부분에서 많이 사용되고 있으며 용접과 세라믹 산업에도 이용되고 있어 이러한 산업체로부터 발생하는 배출수에는 상당량의 불소가 함유되어 있다(Amor et al., 1998).

불소는 치아 및 뼈의 주요 구성 요소이나 적정량 이상 섭취 시 불소 침착증을 나타내어 음용수에 대한 불소 제거에 관한 연구는 오랫동안 진행되어 왔다. 불소 처리 방법으로는 주로 흡착, 이온 교환, 역삼투를 이용한 막 공정, 미세여과, 전기영동, 그리고 투석 등을 이용한 방안들이 제시되고 있다(Raichur et al., 2001; Liu et al., 2002; Joshi et al., 1992; Kettunen et al., 2000; Hichour et al., 2000). 이들 방법 중 흡착제의 종류의 따른 연구가 가장 활발히 진행되고 있는 바, activated alumina, charcoal, 희토류 원소 물질, 폐촉매, 그리고 벤토나이트 등의 여러 가지 흡착제가 개발되어 그 효율 및 경제성에 대한 평가가 진행되고 있다.

한편, 인산염을 주 구성 물질로 하는 광물을 채광하여 인을 추출하는 과정에서 불소가 함께 추출되어 토양 및 수체

가 지속적으로 오염되는 경우가 있으며, 인산염 비료에도 불소의 함유량이 비료 총량의 4 wt.% 정도로서 토양으로 불소 및 인산염이 유입되는 주요 원인이 되고 있다(Loganathan et al., 2001). 또한 시멘트나 시멘트의 원료로 사용되는 인산염 석고 등이 폐기될 때 인산염과 함께 불소가 방출되고 있으며 이의 처리 방법은 일반적으로 수산화알루미늄을 이용하거나 실리콘을 이용하는 방안이 적용되고 있다(Singh, 2002). 그러나 두 물질이 혼합된 상황에서의 처리에 대한 연구는 아직 미미한 실정이며 현재까지 진행되어 온 불소와 인산염 단독 제거에 관한 연구들도 주로 저농도의 범위에서 수행되었다.

국내의 경우 폐수 내 불소 화합물에 대하여 배출 허용기준을 정하고 있으며 청정지역의 경우 3 mg/L 이하, 그리고 기타 배출지역에 대하여는 15 mg/L 이하이다. 이는 음용수의 농도 기준인 1.5 mg/L와 크게 차이가 나지는 않으나 폐수의 경우 음용수에 비해 상대적으로 많은 용존 물질이 존재하고 그 농도 또한 높을 것으로 예상되므로 성질 또한 크게 차이가 날 것으로 판단된다. 그러므로 음용수 처리에 적용되고 있는 방법을 폐수에 적용하는 것은 무리가 따를 것으로 사료된다.

폐수처리 방법 중 침전법은 폐수 내에 존재하는 이온성 물질을 불용성의 침전물로 전환시켜 제거하는 것으로 화학물질 첨가에 따른 슬러지의 발생에도 불구하고 목적 물질의 농도를 신속히 저감시킬 수 있으며 공정의 경제성이 높

[†] To whom correspondence should be addressed.

dongsu@ewha.ac.kr

아 폐수처리에 널리 사용되어 온 방법이다. 따라서 본 연구에서는 폐수처리의 실질적인 관점에서 칼슘 침전법에 의한 불소의 제거 효율을 검토하고자 불소가 상대적으로 고농도로 존재하는 상황에서의 불소 처리에 대한 연구를 진행하였다. 또한 불소와 인산염이 혼합되어 있는 상황에서 불소의 제거율에 대한 실험을 수행하였으며 pH 및 칼슘과 불소의 농도 변화 등에 따른 불소의 제거 양상과 침전물의 성상 및 수중 환경이 불소의 제거에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 수중 이온들의 거동 형태

침전법 적용 시 주된 영향 요인으로 작용하는 pH에 따른 수중 이온들의 존재 형태를 파악하기 위하여 MINTEQ 프로그램을 사용하였다. MINTEQ 프로그램은 수중에 용존 상태로 존재하는 물질에 대하여 pH 및 이온강도 등의 변화에 따른 이의 존재 형태를 정량적 수치로 제시해 주는 프로그램이다. 본 실험에서 오염물로 간주한 불소 및 침전제로 사용한 칼슘의 수중 거동 형태를 MINTEQ 프로그램으로 검토하였다.

2.2. 일원계 및 이원계에서의 불소 침전 반응

침전 실험을 위해 사용된 불소 용액은 sodium fluoride (NaF, 순도 97% 이상, Duksan Pure Chemicals Co., Korea)를 사용하여 조절하였으며 유리와 반응하는 불소의 성질을 고려하여 플라스틱 용기를 반응기로 사용하였다. 칼슘 침전제로는 calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 순도 97% 이상, Duksan Pure Chemicals Co., Korea)를 이용하였으며 반응 용액의 총 부피는 100 mL로 조절하였다. pH 및 농도가 조절된 불소 용액에 설정된 양의 침전제를 첨가한 후 150 rpm의 교반 조건에서 침전 반응시켰으며 반응 시간에 따라, 그리고 평형 조건에서의 불소의 농도를 관찰하였다.

불소를 함유한 폐수에 인산염이 존재하는 경우를 고려하여 sodium phosphate ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 순도 98% 이상,

Duksan Pure Chemicals Co., Korea)를 사용하여 용액 중의 인산염의 농도를 조절하였다. 또한 폐수 중에 금속 이온이 공존할 경우 이것이 불소 제거에 미치는 영향을 파악하기 위하여 zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 순도 98% 이상, Osaka Hayashi Pure Chemical Industries, Ltd., Japan)를 사용하여 용액 중 아연의 농도를 조절하였다.

2.3. 분석

침전 처리에 따른 용액 중 불소 농도 변화에 대한 분석은 용액에 완충액을 첨가하여 이온강도 및 분석 pH를 조절한 후 pH/ISE (Ion Selective Electrode) meter (ORION, model 710A, U.S.A.)를 이용하여 수행하였다. 그리고 칼슘과 반응하여 생성된 침전물의 결정학적 성상을 확인하기 위하여 XRD (X-ray Diffraction, RIGAKU "GEIGERFLEX", D/MAX-RB, Germany)를 측정하였는데, XRD 분석 시료는 반응 침전물을 여과한 후 80°C 오븐에서 일주일 동안 건조시켜 수분을 모두 증발시킨 것을 분쇄하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MINTEQ 프로그램에 의한 이온의 수중 존재 형태

본 연구에서 대상 오염물 및 침전제로 선택한 불소와 칼슘의 pH에 따른 수중 존재 형태를 파악하기 위하여 MINTEQ 프로그램을 이용하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 불소의 경우 강산 영역에서는 H_2F_2 및 HF의 형태로 존재하며 pH가 증가함에 따라 불소 이온으로 해리되는 것을 확인할 수 있다. 즉, pH 2에서 서서히 불소 이온으로 해리되기 시작하여 pH > 6 조건에서는 거의 전부 이온 형태로 전환되는 것을 확인할 수 있었다. 실질적으로 본 연구에서는 각 실험 후 불소의 농도를 이온 전극법으로 분석 시 pH 조건을 6 이상으로 조절하였는 바(APHA., 1976), 이는 Fig. 1의 내용과 잘 부합되는 것이라 할 수 있다. 또한 MINTEQ 결과에 의거하여 칼슘이 안정한 Ca^{2+} 형태의 이온으로 존재하는 pH 범위에서 실험 조건을 설정하였다.

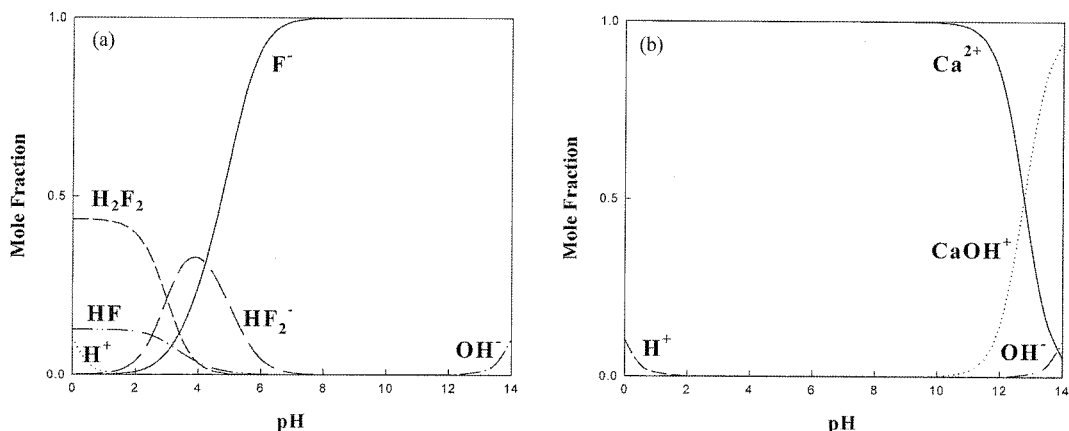


Fig. 1. MINTEQ diagram of (a) fluorine and (b) calcium.

3.2. 불소 단독 존재시의 제거 양상

불소의 침전 제거에 있어서 반응 시간은 공정의 경제성 및 효율성과 직접적으로 관계되어지는 사항인 바, 이에 대한 검토는 침전 공정의 설계에 있어 매우 중요하다고 할 수 있다. 칼슘과 불소의 침전 형성과 관련된 반응은 일반적으로 식 (1)과 같이 표현된다. 즉, 칼슘 1 mole은 2 mole의 불소와 반응하므로 $[Ca^{2+}]/[F^-]$ 의 비가 0.5인 조건에서 침전 반응은 당량적으로 일어나게 된다.



Fig. 2는 불소의 초기 농도가 10 mM, 그리고 pH 4의 조건에서 칼슘의 첨가량을 변화시키면서 시간에 따라 용액 중에 잔류하는 불소의 농도 변화를 제시한 것이다. 실험 조건을 pH 4로 설정하였음은 불소를 함유한 폐수의 일반적인 조건(Raichur et al., 2001; Liu et al., 2002; Kettunen et al., 2000) 및 불소와 칼슘에 대한 MINTEQ 결과를 동시에 고려한 결과이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 반응 개시 수 분 이내에 불소 농도는 급격히 감소하였으며 칼슘과 불소의 농도비가 증가할수록 감소폭은 더욱 증가하는 것으로 나타났다. 또한 각각의 경우에 있어서 10분 후에는 불소의 농도 변화가 거의 일어나지 않았으며 10분에 이르러서는 침전 반응이 평형에 도달되는 것으로 파악되었다.

일반적으로 폐수 중에 포함된 불소의 제거 시 수중 불소의 형태는 pH의 영향을 받으므로 그 제거율은 pH와 밀접한 관련이 있는 것으로 보고된 바 있다(Raichur et al., 2001; Agvei et al., 2002). 따라서 본 연구에서는 침전 반응이 평형에 도달한 상태에서 용액의 초기 pH가 불소의 침전 제거율에 미치는 영향에 대하여 조사하였다(Fig. 3). 결과로부터 알 수 있듯이 칼슘과 불소의 각 농도비에서 용액의 pH가 상승함에 따라 불소의 제거율은 점차적으로 증가하였으며 pH 6의 조건에서 거의 포화 제거율을 보이는 것으로 나타났다. 그래프에 제시하지는 않았으나 pH 8~10 영역에서의 제거율은 pH 6의 경우와 거의 유사한 것으로

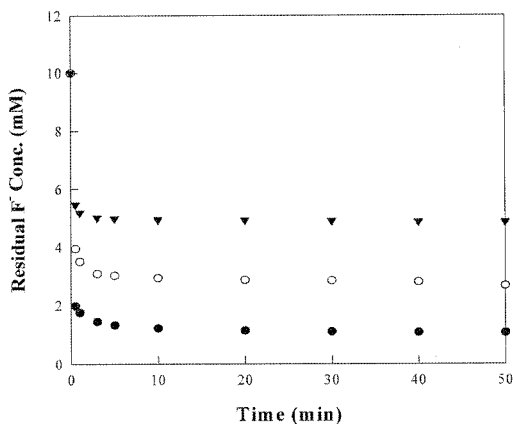


Fig. 2. Time courses of the residual concentration of F^- ion for different $[Ca^{2+}]/[F^-]$ mole ratios: ● 0.5, ○ 0.35, ▼ 0.25 (initial concentration of fluorine: 10 mM; temperature: 25°C; pH: 4).

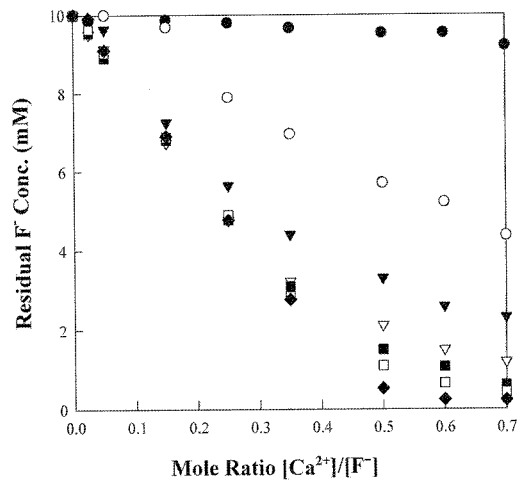


Fig. 3. Changes in the residual concentration of F^- ion at equilibrium depending on the initial pH: ● 1.5, ○ 2, ▼ 2.5, ▽ 3, ■ 3.5, □ 4, ◆ 6 (initial concentration of fluorine: 10 mM; temperature: 25°C; reaction time: 30 min).

파악되었다. pH가 산성 영역으로 이동할수록 불소의 제거율은 현저히 감소하여 pH 1.5 부근에서는 당량 이상의 칼슘이 첨가된 경우에도 불소는 거의 침전되지 않는 것으로 나타났다. 이는 MINTEQ 결과에서 제시된 바와 같이 강산성 영역에서는 불소의 형태가 H_2F_2 및 HF로 전환되어 칼슘과의 침전 반응이 방해를 받음으로 인한 결과로 사료된다.

Fig. 4는 pH 4의 조건에서 불소의 초기 농도를 변화시키면서 칼슘의 첨가량에 따른 불소의 제거 양상을 조사한 결과를 불소의 잔류 농도의 변화로 나타낸 것이다. 각 초기 농도에서 침전제의 첨가량이 증가함에 따라 불소의 제거율은 상승하는 것으로 파악되었으며 침전 반응의 당량점에 해당하는 칼슘의 첨가 시 불소의 침전율은 거의 포화되고 그 이상의 칼슘 첨가에 따른 제거율의 변화는 미미한 것으로 나타났다. 그런데 불소의 초기 농도가 1 mM인 경우에는 조사된 칼슘의 첨가량의 전범위에 걸쳐 불소는 거의 침

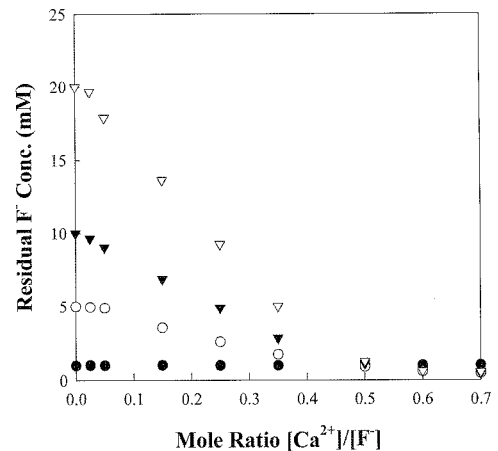


Fig. 4. Changes in the residual concentration of F^- ion at equilibrium depending on the initial concentration of fluorine: ● 1 mM, ○ 5 mM, ▼ 10 mM, ▽ 20 mM (temperature: 25°C; pH: 4; reaction time: 30 min).

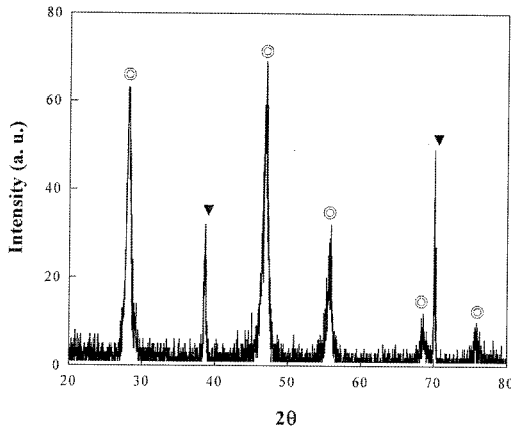


Fig. 5. XRD pattern of precipitate formed by the precipitating reaction of calcium and fluorine: \odot CaF_2 , \blacktriangledown NaF (power: 5 kW; scanning speed: 10 degree/min; X-ray source: 1.54056 Å Cu).

전 제거되지 않는 것으로 파악되었다. 이는 앞서 식 (1)에서 제시된 불소의 침전 반응과 관련하여 설명되어질 수 있을 것으로 사료된다. 즉, 불소와 칼슘의 반응에 의해 형성된 침전물은 평형 상태에서 K_{sp} 에 해당하는 용해도를 가지므로 불소의 초기 농도가 낮은 조건에서는 침전제의 첨가에 따른 침전 형성의 정도가 낮음으로 인한 결과로 생각할 수 있다.

폐수에 함유된 오염물을 침전법으로 제거하는 과정에서 침전의 성상에 대한 검토는 공정의 설계 및 침전물의 후처리에 있어 매우 중요하다고 할 수 있다. Fig. 5는 본 실험에서 칼슘과 반응하여 형성된 침전물의 XRD 분석 결과를 JCPDS card의 물질별 specific pattern과 비교하여 나타낸 것이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 칼슘과 불소의 반응에 의해 형성된 침전물의 성상은 주로 CaF_2 결정의 형태를 띠고 있으며 일부 NaF 가 함유되어 있는 것으로 조사되었다. CaF_2 와 함께 일부 NaF 가 침전에 포함되어 있는 이유는 불소 용액을 제조하는 과정에서 첨가된 Na^+ 가 침전 반응에 관여됨으로 인한 결과로 사료되며 침전제 중의 NO_3^- 는 그 수화도가 높아 수중에서 안정한 이온 상태로 존재함으로써 침전물에 포함되지 않는 것으로 고려할 수 있다.

3.3. 이원계에서의 침전 반응

각종 산업체에 발생하는 폐수는 그 구성 성분이 복잡한 경우가 많아 목적 물질을 제거하는 과정에서 공존하는 물질이 처리 공정에 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있다. 특히 인산염은 불소와 함께 폐수 중에 공존할 가능성이 높으므로 불소의 침전 제거율에 미치는 인산염의 영향을 검토하는 것이 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 6은 용액 중에 인산염이 불소와 함께 공존할 때 칼슘의 첨가량에 따른 불소의 제거율의 변화를 관찰한 결과이다. 인산염의 농도가 5 mM의 경우 침전제의 첨가량이 증가함에 따라 불소의 제거율은 점차 상승하는 것으로 관찰되었는 바, 이를 Fig. 3에서의 pH 4 조건인 인산염이 공존하지 않을 때의 불소 제거율의 변화와 비교해 보면 거의

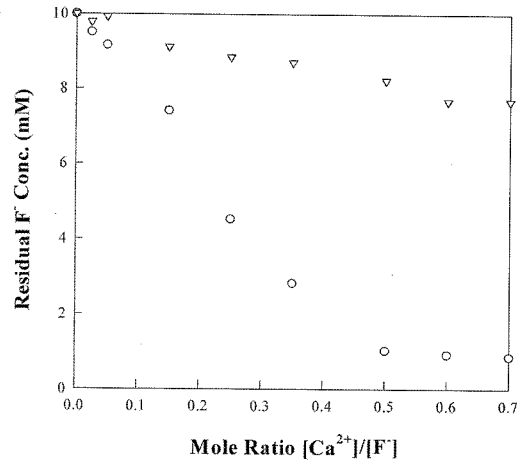


Fig. 6. Variations in the residual concentration of F^- ion at equilibrium with the coexisting concentration of PO_4^{3-} : \circ 5 mM, \blacktriangledown 40 mM (initial concentration of fluorine: 10 mM; temperature: 25°C; reaction time: 30 min).

변화가 없는 것으로 파악되었다. 그러나 인산염의 농도가 40 mM일 경우 불소의 제거율은 상대적으로 크게 저하되는 것으로 나타났다. 즉, 폐수 중에 인산염이 불소와 함께 공존할 경우 인산염이 불소의 침전 반응에 미치는 영향은 이의 농도에 따라 다른 양상으로 나타남을 알 수 있었다. 따라서 실제 공정에서는 이러한 사항을 고려하여 폐수의 성상에 따른 침전제의 투입량의 결정이 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 7은 인산염이 고농도로 존재할 때 용액 중에 형성된 침전을 회수하여 XRD 분석을 수행한 결과이다. 이를 폐수 중에 불소가 단독으로 존재할 경우의 침전의 성상과 비교하여 볼 때 다양한 형태의 물질이 형성됨을 알 수 있었다. 즉, CaF_2 및 NaF 이외에 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 와 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 가 침전 반응 중에 형성됨을 파악할 수 있었다. 따라서 인산염이 불소와 함께 폐수 중에 공존할 경우 침전제로 첨가된 칼슘의 일부가 인산염의 침전 및 불소와 인산염의 복합 침전 형성에 소모됨으로써 불소의 침전 반응에 영향을 미치게 되는 것으로 사료된다.

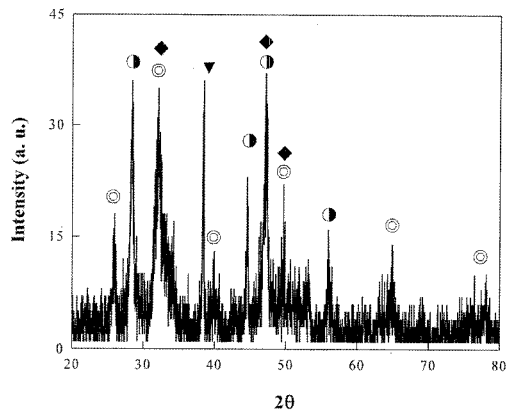


Fig. 7. XRD pattern of precipitate formed by the precipitating reaction of calcium and fluorine when phosphate coexisted: \odot $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, \bullet CaF_2 , \blacktriangledown NaF , \blacklozenge $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (power: 5 kW; scanning speed: 10 degree/min; X-ray source: 1.54056 Å Cu).

실제 불소를 함유한 폐수는 다양한 금속 공정 등에서 발생하고 있는 바, 특히 아연의 경우 광석을 채광하거나 용융시키는 과정에서 불소와 함께 토양 및 수계를 오염시킬 가능성이 높으며, 또한 전기도금 공정에서 아연 전해액 중 이물질의 제거를 위해 투입된 불소가 폐수에 잔존함으로써 오염물로 작용하기도 한다(Booster et al., 2001; Geeson et al., 1998). 따라서 본 연구에서는 불소 폐수에 아연이 존재할 때 이것이 불소의 침전 제거율에 미치는 영향을 고찰하였다.

Fig. 8은 용액 중 아연의 농도를 변화시키기에 따라 칼슘의 첨가에 따른 불소 제거율의 변화를 나타낸 것이다. 아연의 농도가 1 mM인 경우 침전제의 양이 증가함에 따라 불소의 제거율은 점차 상승하는 것으로 파악되었는데, 이는 아연이 공존하지 않는 경우와 비교하여 제거율의 변화 양상이 상당히 유사한 것으로 보였다. 그래프에 제시하지는 않았으나 아연의 농도가 10 mM 수준에 이를 때까지 이러한 양상은 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었다. 그런데 아연의 농도가 50 mM일 경우에는 침전제의 첨가에 따른 불소 제거율의 상승폭은 크게 둔화되며 그 농도가 100 mM에 이르게 되면 칼슘의 첨가량이 침전 반응의 당량을 상회할 경우에도 불소는 거의 제거되지 않음을 알 수 있었다. 이렇게 아연의 농도가 상승함에 따라 불소의 침전 반응이 영향을 받는 것은 용액 중에서 Zn^{2+} 가 F^- 와 $[ZnF_4]^{2-}$ 형태의 착화합물을 형성함으로써 불소의 칼슘과의 반응성을 저해하기 때문인 것으로 사료된다(Snoeyink et al., 1980).

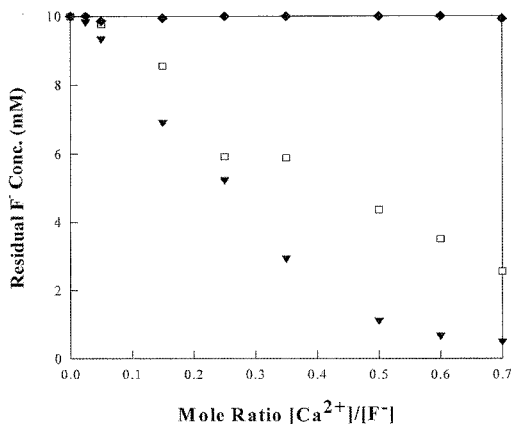


Fig. 8. Variations in the residual concentration of F⁻ ion at equilibrium with the coexisting concentration of Zn²⁺: ▼ 1 mM, □ 50 mM, ◆ 100 mM (initial concentration of fluorine: 10 mM; temperature: 25°C; reaction time: 30 min).

4. 결론

칼슘 침전법에 의한 불소 폐수 처리에 대해 수중 환경이 침전 반응에 미치는 영향 및 침전물의 특성을 고찰하였다. MINTEQ 프로그램의 결과 불소는 강산 영역에서 H₂F₂ 및 HF의 형태로 존재하며 pH가 상승함에 따라 F⁻의 형태로 전환됨을 알 수 있었다. 칼슘에 의한 불소의 침전 반응은

실험 조건에서 반응 개시 수분 이내에 신속히 진행되었으며 약 10분 후에 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 불소의 침전 제거율은 침전제의 첨가량이 증가함에 따라 상승하였으며 pH 6 이상의 조건에서 포화 제거율을 보이는 것으로 파악되었다. 불소의 초기 농도가 낮을 경우 침전 형성 반응은 저해되었으며 칼슘 첨가에 의해 형성된 침전물은 NaF가 일부 함유된 CaF₂상의 결정 형태를 띠는 것으로 관찰되었다. 인산염이 용액 중에 공존 시 그 농도가 높아짐에 따라 불소의 침전 반응은 방해받았으며 침전 과정에서 불소와 인산염의 복합 침전물이 형성되는 것으로 조사되었다. 아연이 불소와 함께 존재할 경우 아연의 농도 상승에 따라 불소의 침전율은 저하되었으며 100mM 이상에서는 불소가 침전 제거되지 않는 것으로 파악되었다.

참고문헌

Agyei, A. M., Strydom, C. A. and Potgieter, J. H., The Removal of Phosphate Ions from Aqueous Solution by Fly Ash, Slag, Ordinary Portland Cement and Related Blends, *Cement and Concrete Research*, **32**, pp. 1889-1897 (2002).

Amor, Z., Malki, S., Taky, M., Bariou, B., Mameri, N. and Elmidaoui, A., Optimization of Fluoride Removal from Brackish Water by Electrodialysis, *Desalination*, **120**, pp. 263-271 (1998).

APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, 17th ed., U. S. A., pp. 84-93 (1976).

Booster, J. L., Sandwijk, A. V. and Reuter, M. A., Thermodynamic Modelling of Magnesium Fluoride Precipitation in Concentrated Zinc Sulphate Environment, *Minerals Engineering*, **14**(4), pp. 411-422 (2001).

Geeson, N. A., Abrahams, P. W., Murphy, M. P. and Thornton, I., Fluorine and Metal Enrichment of Soils and Pasture Herbage in the Old Mining Areas of Derbyshire, UK, *Agriculture Ecosystems & Environment*, **68**, pp. 217-231 (1998).

Hichour, M., Persin, F., Sandeaux, J. and Gavach, C., Fluoride Removal from Waters by Donnan Dialysis, *Separation and Purification Tech.*, **18**, pp. 1-11 (2000).

Joshi, S. V., Mehta, S. H., Rao, A. P. and Rao, A. V., Estimation of Sodium Fluoride Using HPLC in Reverse Osmosis Experiments, *Water Treat.*, **7**(19), pp. 207-211 (1992).

Kettunen, R. and Keskitalo, P., Combination of Membrane Technology and Limestone Filtration to Control Drinking Water Quality, *Desalination*, **131**, pp. 271-283 (2000).

Liu, R., Guo, J. and Tang, H., Adsorption of Fluoride, Phosphate, and Arsenate Ions on a New Type of Ion Exchange Fiber, *J. of Colloid and Interface Science*, **248**, pp. 268-274 (2002).

Loganathan, P., Hedley, M. J., Wallace, G. C. and Roberts, A. H. C., Fluoride Accumulation in Pasture Forages and Soils Following Long-term Applications of Phosphorus Fertilizers, *Environmental Pollution*, **115**, pp. 275-282 (2001).

Raichur, A. M. and Basu, M. J., Adsorption of Fluoride onto

- Mixed Rare Earth Oxides, *Separation and Purification Tech.*, **24**, pp. 121-127 (2001).
- Singh, M., Treating Waste Phosphogypsum for Cement and Plaster Manufacture, *Cement and Concrete Research*, **32**, pp. 1033-1038 (2002).
- Snoeyink, V. L. and Jenkins, D., *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, U. S. A., pp. 200-201 (1980).