Journal of Environmental Science International
23(5); 887~893; May 2014

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
http://dx.doi.org/10.5322/JESI.2014.5.887

ORIGINAL ARTICLE

$Al(OH)_3$를 PVC로 고정화한 PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 제조와 수중의 불소 이온의 흡착 특성

유해나 · 감상규[1] · 이민규*

부경대학교 화학공학과, [1]제주대학교 환경공학과

Preparation of PVC-$Al(OH)_3$ Beads Immobilized $Al(OH)_3$ with PVC and their Adsorption Characteristics for Fluoride Ions from Aqueous Solution

Hae-Na You, Sang-Kyu Kam[1], Min-Gyu Lee*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
[1]Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

Abstract

In order to remove fluoride ions from aqueous solution, PVC-$Al(OH)_3$ beads were prepared by immobilizing $Al(OH)_3$ with polyvinyl chloride (PVC). The prepared PVC-$Al(OH)_3$ bead was characterized by using SEM, EDS and Zeta potential. Dependences of pH, contact time and initial fluoride concentration on the adsorption of fluoride ions were studied. The optimal pH was in the range of 4~10. The adsorption was rapid during the initial 12 hr, and equilibrium was attained within 72 hr. The adsorption rate of fluoride ions by PVC-$Al(OH)_3$ beads obeyed the pseudo-second-order kinetic model. The maximum adsorption capacity obtained from Langmuir isotherm model was found to be 62.68 mg/g.

Key words : Aluminum hydroxide, Fluoride ion, Adsorption, Polyvinyl chloride, Immobilization

1. 서 론

불소는 금속의 도금, 납땜, 유리, 인산염 비료, 반도체 및 기타 전자산업의 폐수로부터 유출되고 있으며 치아와 뼈에 불소 침착증을 유발하기 때문에 건강에 유해이온으로 분류되어 관리되고 있다(Eskandarpour 등, 2008). 따라서 세계보건기구(WHO)에서는 음용수 중의 불소 허용 기준을 1.5 mg/L이하로 권장하고 있으며, 수중의 불소를 제거하기 위한 많은 방법들이 연구되고 있다.

불소를 제거하는 방법들 중에서 흡착공정은 운영비용과 설비비용이 낮으며, 간단하게 적용할 수 있기 때문에 다양한 흡착제를 이용한 연구들이 이루어지고 있다(Kumar 등, 2009). Meenakshi와 Viswanathan(2007)은 흡착제로 이온교환수지를 사용한 경우에 불소 제거량은 9.4 mg/g이라고 하였으며, Alagumuthu 등(2011)은 활성탄을 흡착제로 사용한 경우에는 불소 흡착량이 4.62 mg/g이라고 하였다. 또한, Tor 등(2009)이 granular red mud를 사용한 경우에는 흡착량이 9 mg/g이었다고 보고하였다. 그러나 이와 같이 활성탄

Received 16 January, 2014; **Revised** 27 March, 2014;
Accepted 9 April, 2014
***Corresponding author** : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

ⓒ The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
ⓒⓒ This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이나 이온교환수지 등을 흡착제로 사용한 경우에는 불소 흡착량이 높지 않은 것으로 나타났다.

최근에는 불소와 높은 친화력을 가진 Al(III), Fe(III)및 La(III)의 화합물들을 흡착제로 사용하는 연구가 많이 되고 있다(Bhatnagar 등, 2011). Kim 등(2010)은 $La(OH)_3$를 사용한 경우 불소의 흡착량은 24.75 mg/g이라고 하였으며, $Al(OH)_3$의 경우에는 23.7 mg/g(Shimelis 등, 2006)으로 매우 높은 흡착능을 가지는 것으로 보고되고 있다. 그러나 이들 화합물들은 미세한 분말 형태이기 때문에 공정 운영시 유출될 수 있으며, 고정층에서 높은 압력강하를 일으킬 수 있는 단점을 가지고 있다.

최근 Ma등 (2011)은 zirconium phosphate (ZrP)를 polysulfone (PSF)을 이용하여 고정화한 PSF@ZrP으로 수중의 납을 제거하는 연구를 하였으며, Xiao 등(2012)은 poly vinyl chloride (PVC)를 사용하여 Lithium manganese oxide (LMO)를 고정화한 흡착제를 사용하여 수중의 리튬을 제거하는 연구를 진행하였다. 이들은 분말 형태의 ZrP나 LMO를 고분자물질로 고정화하여 제조한 흡착제의 경우에 넓은 비표면적과 다공성구조를 가지게 되어 효과적으로 금속이온들을 제거할 수 있었다고 하였다. 고분자 물질중 하나인 PVC는 가격이 저렴하며, 높은 기계적 강도와 투과 플럭스가 높은 것으로 알려져 있기(Xu 등, 2002) 때문에 분말 형태인 $Al(OH)_3$를 PVC와 같은 고분자 물질로 고정화하여 사용하면 수중의 불소를 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 PVC를 사용하여 $Al(OH)_3$를 고정화한 PVC-$Al(OH)_3$ 비드를 합성하였으며, 합성한 PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 특성을 SEM과 EDS를 이용하여 분석하였다. 또한 합성한 PVC-$Al(OH)_3$ 비드와 $Al(OH)_3$를 사용하여 불소 제거 특성을 비교하였으며, 흡착속도, 흡착평형, pH의 영향 등을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

PVC는 국내 H사의 KCM-12를 사용하였으며, 용매는 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Samchun, EP)를 사용하였다. $Al(OH)_3$의 합성에 사용된 시약으로는 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ (Samchun, EP)와 NaOH (Samchun, EP)를 사용하였다. 불소 이온 용액은 NaF (Junsei, EP)를 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 Mcm^{-1} conductivity)에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

2.2. 흡착제의 합성

$Al(OH)_3$ 분말은 Ganvir와 Das(2011)의 연구와 같은 방법으로 합성하였다. 0.6M $Al_2(SO_4)_3$ 용액 500 ml에 pH가 5가 될 때까지 3M NaOH 용액을 천천히 떨어뜨려 $Al(OH)_3$를 합성하였다. 합성한 $Al(OH)_3$를 증류수로 수차례 세척한 후 85℃ 건조기(Kukje Scientific Instrument, SPC 135)에서 12 hr 동안 건조한 다음에 이를 분쇄하여 170 mesh 이상인 것을 실험에 사용하였다.

PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 제조는 NMP 17.0 mL에 PVC 1.22 g를 용해시킨 후 용해된 PVC 용액에 합성한 $Al(OH)_3$ 분말 5.0 g을 추가로 넣고 균일한 슬러리가 되도록 충분히 혼합하였다. $Al(OH)_3$와 PVC가 혼합된 슬러리를 실린지를 이용하여 증류수에 떨어뜨려 PVC-$Al(OH)_3$ 비드를 합성하였으며, 이를 증류수로 수차례 세척한 후 실험에 사용하였다.

2.3. 실험 방법

불소 이온 흡착 실험은 회분식으로 수행하였다. $Al(OH)_3$ 분말을 이용한 흡착실험은 1,000 ml 삼각플라스크에 일정 농도의 불소 이온 용액 300 ml를 채우고 여기에 흡착제를 0.3 g을 투입하여 행하였다. PVC-$Al(OH)_3$ 비드에 의한 흡착실험은 1,000 ml 삼각플라스크에 일정 농도의 불소 이온 용액 300 ml와 PVC-$Al(OH)_3$ 비드 1.5 g을 넣고서 행하였다. 수평진탕기(Johnsam, Js-Fs-2500)를 사용하여 48 hr 동안 교반하면서 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min간 원심 분리한 후 상등액을 취하여 분석에 사용하였다. pH변화에 따른 영향을 알아보기 위해 0.1N HCl과 NaOH 용액(Junsei, EP)으로 pH룰 조절하였으며, 용액의 pH는 pH meter (Orion, model 420A)를 사용하여 측정하였다.

2.4. 분석방법

합성한 $Al(OH)_3$ 분말의 표면전하는 Zeta Potential (Brookhaven, Zeta plus)로 측정하였다. 합성한 PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 표면은 Scanning Electron Microscopy (SEM, Philips, XL20)을 이용하여 관찰하고, Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS, HORIBA, S-2700)로 PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 불소 이온 흡착 전과 후의 원소를 분석하였다. 불소 이온의 농도는 Ion Chromatography (Dionex, DX-120)를 사용하여 분석하였다.

흡착제에 흡착된 불소 이온의 흡착량은 아래 식을 이용하여 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)\,V}{W} \quad (1)$$

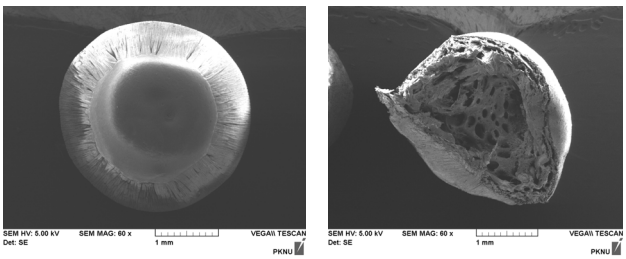
여기서 q_t는 시간 t에서의 불소 이온의 흡착량(mg/g), C_o는 불소 이온의 초기농도(mg/L), C_t는 t시간 후의 불소 이온의 농도(mg/L), V는 불소 이온 용액의 부피(L), W는 사용한 흡착제의 양(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVC-$Al(OH)_3$비드의 특성 분석

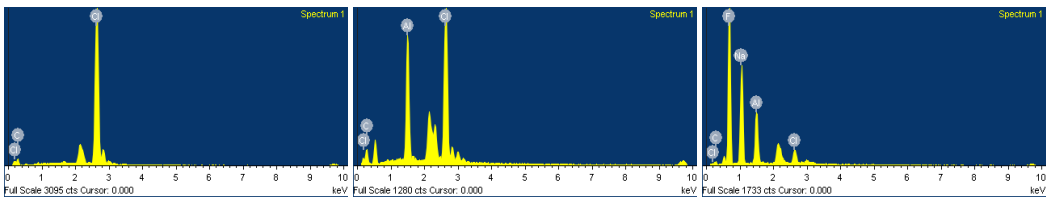
Fig. 1은 합성한 PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 SEM 사진을 나타낸 것이다. Fig. 1(a)에서 보이는 것과 같이 PVC-$Al(OH)_3$ 비드는 직경이 약 2 mm 크기의 원형으로 형성되었다. Fig. 1(b)는 PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 절단면을 나타낸 것으로 비드내부에는 크고 작은 기공들이 형성되어 물의 유통이 원활할 것으로 사료되었다.

Fig. 2는 PVC 비드와 합성한 PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 불소 이온 흡착 전과 후를 EDS로 분석한 결과이다. Fig. 2(a)는 $Al(OH)_3$를 고정화하지 않은 PVC 비드의 EDS 분석결과를 나타낸 것으로 Cl 원소와 C 원소가 관찰되었다. Fig. 2(b)에 나타낸 PVC-$Al(OH)_3$에서는 PVC 비드에서는 존재하지 않은 Al 원소가 관측됨으로써 비드 내에 $Al(OH)_3$가 존재하는 것을 확인하였다. Fig. 2(c)는 불소 이온을 흡착시킨 PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 EDS분석결과를 나타낸 것으로 흡착 후에 F 원소가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 합성한 PVC-$Al(OH)_3$ 비드에 의해 불소 이온이 효과적으로 흡착할 수 있음을 알 수 있었다.



(a) The entire surface (b) The cross section

Fig. 1. SEM images of (a) the entire surface and (b) the cross section of PVC-$Al(OH)_3$ bead.



(a) PVC bead (b) PVC-$Al(OH)_3$ bead (c) Fluoride ions adsorbed on PVC-$Al(OH)_3$ bead

Fig. 2. EDS patterns of (a) PVC bead, (b) PVC-$Al(OH)_3$ bead, and (c) fluoride ions adsorbed on PVC-$Al(OH)_3$ bead.

3.2. pH의 영향

일반적으로 용액의 pH가 변화함에 따라 수중의 흡착질의 이온형태와 흡착제의 표면 전하가 변화하기 때문에 용액의 pH는 흡착공정에서 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Fig. 3은 pH 변화에 따른 표면 전하 변화와 흡착량 변화를 측정하여 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 $Al(OH)_3$ 분말의 표면전하 값은 pH 2에서 약 50 mV로 가장 높았으며, pH가 증가함에 따라 표면전하는 점차 감소하여 pH 10 이상에서는 (-)의 값을 가졌으며, 등전점은 pH 9로 나타났다. Fig. 3(b)에서 보듯이 불소 이온의 흡착량은 pH 4 이하에서 감소하였는데, 이는 산성영역에서 HF가 형성되어 불소이온의 흡착을 방해하기 때문으로 사료된다(Goswami와 Purkait, 2012). pH 4～10의 범위에서는 $Al(OH)_3$ 분말의 흡착량이 약 55 mg/g 그리고 PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 흡착량은 42 mg/g으로 일정하게 유지되었다. pH 10이상에서는 흡착량이 감소하였으며, 이는 수산화 이온과 불소 이온이 흡착제의 활성점에 경쟁적으로 흡착이 이루어지기 때문으로 사료된다.

3.3. 흡착시간에 따른 영향

Fig. 4는 불소 이온의 초기 농도가 100 mg/L인 경우에 시간에 따른 불소 이온의 흡착량 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 $Al(OH)_3$ 분말의 경우 불소 이온의 흡착이 2 hr 동안 매우 빠르게 진행되다가 차츰 일정해지면서 6 hr에서 평형에 도달하였으며, 이때 불소 이온 흡착량은 61 mg/g으로 나타났다. 한편 PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 불소 이온의 흡착은 초기 12 hr 동안에는 흡착이 빠르게 이루어지다가 72 hr 이후에는 흡착 평형에 도달하였다. 이는 PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 경우에는 PVC의 중합으로 형성된 매트릭스 사이로 불소 이온 용액이 확산되어 들어가 비드 내부에 고정화된 $Al(OH)_3$의 표면에서 흡착이 이루어지게 되기 때문으로 사료된다.

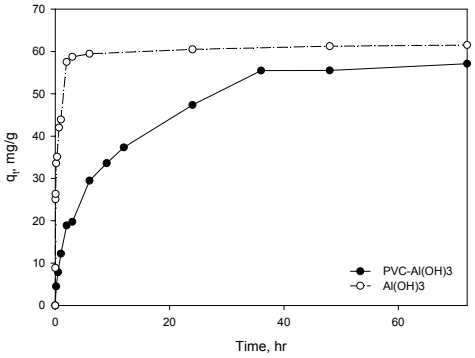
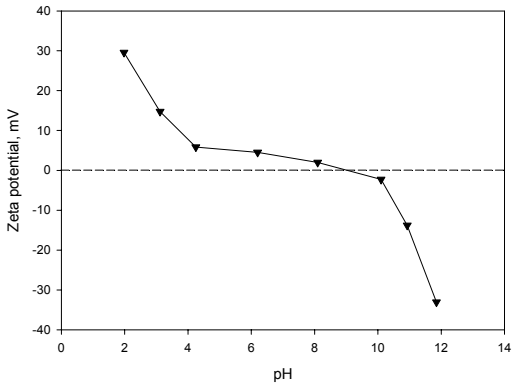


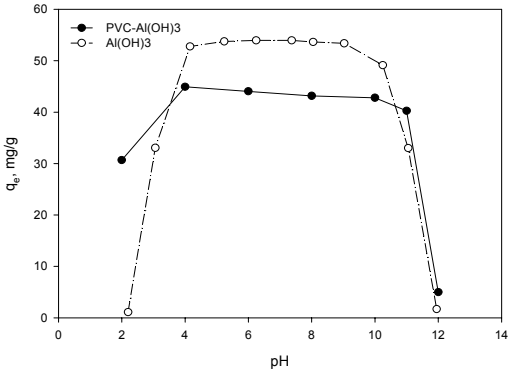
Fig. 4. Changes of the adsorption capacity according to the contact time (Concentration : 100 mg/L, $Al(OH)_3$ powder : 0.3 g/0.3 L, PVC-$Al(OH)_3$ beads : 1.5 g/0.3 L).

3.4. 흡착속도모델

$Al(OH)_3$ 분말과 PVC-$Al(OH)_3$ 비드에 의한 불소



(a) Surface charge of $Al(OH)_3$ powder



(b) Adsorption capacity

Fig. 3. Changes of (a) the surface charge of $Al(OH)_3$ powder and (b) the adsorption capacity according to pH changes (Concentration : 60 mg/L, $Al(OH)_3$ powder : 0.3 g/0.3 L, PVC-$Al(OH)_3$ beads: 1.5 g/0.3 L).

이온의 흡착 속도론적 해석을 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 그 적합성을 비교하였다. 유사1차 속도식은 다음과 같이 정의된다(Lee 등, 2012).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

여기서 k_1은 유사 1차 속도상수(1/hr)이며, q_e는 평형 흡착량(mg/g)을 나타낸다.

유사 2차 속도식은 다음과 같이 정의된다(Lee 등, 2012).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

여기서 k_2 은 유사2차 속도상수(g/mg·hr)이다.

Fig. 4의 흡착 실험 자료를 식 (2)과 식 (3)에 적용한 결과를 각각 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었으며, 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 $Al(OH)_3$ 분말과 PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 경우 유사 1차 속도식에 적용했을 때 결정계수(R^2)의 값이 각각 0.6774과 0.9672 인데 비하여 유사 2차 속도식의 경우는 R^2이 각각 0.9999와 0.9910로 유사 2차 속도식에 보다 잘 만족하였다.

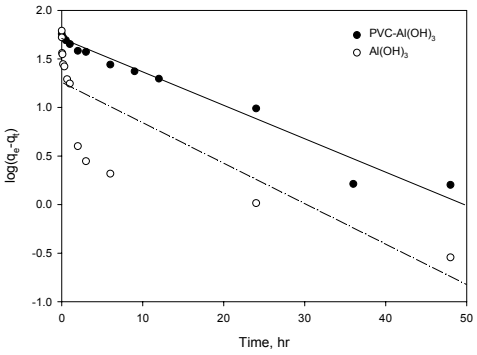


Fig. 5. Pseudo-first-order kinetics for the adsorption of fluoride ions.

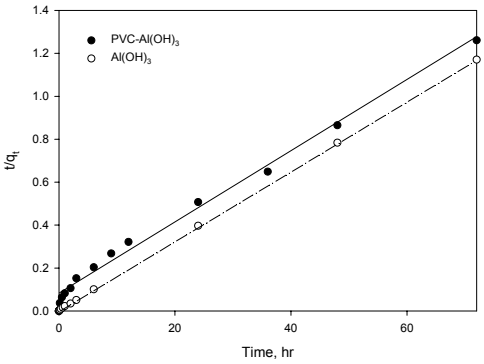


Fig. 6. Pseudo-second-order kinetics for the adsorption of fluoride ions.

3.5. 흡착등온식

Freundlich 등온식은 아래와 같이 표현된다(Lee 등, 2012).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

여기서 K_F는 Freundlich 상수(L/mg)이며, 1/n은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

Langmuir 등온식은 아래와 같이 정의된다(Lee 등, 2012).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

여기서 q_e은 평형 흡착량(mg/g), K_L는 Langmuir 상수(L/mg) 그리고 q_m은 최대 흡착량(mg/g)이다.

Fig. 7은 불소 이온의 흡착 평형 실험결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식을 적용하여 나타낸 것이며, 이로부터 얻어진 상수들의 값을 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 보면 Freundlich 등온식의 R^2이 0.8689~0.9054이고, Langmuir 등온식의 경우에는 0.9393~0.9897으로 Langmuir 등온식에 잘 만족하는 것으로 나타났다. 또한 Langmuir 등온식으로부터 구

Table 1. Kinetic data for the adsorption of fluoride ions by PVC-$Al(OH)_3$ beads

Adsorbent	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	k_1(1/hr)	q_e(mg/g)	R^2	k_2(g/(mg·hr))	q_e(mg/g)	R^2
$Al(OH)_3$	0.10	18.76	0.6774	0.0864	61.57	0.9999
PVC-$Al(OH)_3$	0.08	49.24	0.9672	0.0037	60.09	0.9910

한 불소 이온의 최대 흡착량은 $Al(OH)_3$ 분말의 경우 73.58 mg/g이며, PVC-$Al(OH)_3$의 경우 62.68 mg/g으로 나타났다.

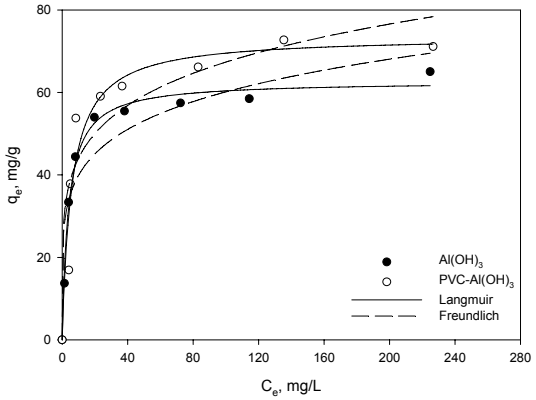


Fig. 7. Adsorption isotherms for the adsorption of fluoride ions by PVC-$Al(OH)_3$ beads (PVC-$Al(OH)_3$ beads : 0.2 g/0.2 L, concentration : 50 mg/L).

Table 3은 여러 가지 금속이온들을 다양한 지지체에 고정화하여 만든 흡착제를 이용하여 수중의 불소 이온 흡착 연구를 수행한 타 연구자들의 결과를 나타낸 것이다. 표에서 보듯이 Leyva-Ramos 등(1999)이 활성탄에 Al(III)을 함침시켜 사용한 경우에 불소 이온 흡착량이 1.07 mg/g, Swain 등(2013)이 chitosan 내에 aluminum을 함침시켜 만든 흡착제의 경우에 흡착량은 1.73 mg/g이었으며, Ganvir과 Das(2011)이 활성탄에 aluminum hydroxide를 함침시켜 만든 흡착제의 흡착량은 15 mg/g이었다. 그러나 본 연구에서 합성한 PVC-$Al(OH)_3$ 비드에 의한 불소 이온의 흡착량은 62.68 mg/g으로 다른 연구들에 비해서 우수한 흡착능을 보였다.

4. 결 론

$Al(OH)_3$를 PVC로 고정화한 흡착제인 PVC-$Al(OH)_3$ 비드를 합성하여 수중의 불소 이온 제거실험을 하였다. XRD와 TGA 분석을 통해 PVC-$Al(OH)_3$ 비드내에 $Al(OH)_3$가 잘 고정화되었음을 확인하였으며, 합성한 PVC-$Al(OH)_3$ 비드의 입자 크기는 약 2 mm였다. 합성한 PVC-$Al(OH)_3$ 비드에 의한 불소 이온 흡착속도는 유사 2차 속도식에 잘 만족하였다. 등온 흡착 실험결과는 Langmuir 등온식에 잘 부합하였으며, Langmuir 등온식으로부터 구한 최대 흡착량은 62.68 mg/g이었

Table 2. Parameters of Freundlich and Langmuir isotherm model

Adsorbent	Freundlich			Langmuir		
	K_F (L/mg)	1/n	R^2	b (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
$Al(OH)_3$	28.70	0.1852	0.8686	0.1715	73.58	0.9393
PVC-$Al(OH)_3$	26.37	0.1789	0.9054	0.2624	62.68	0.9897

Table 3. Comparison of adsorption capacity with other adsorbents

Adsorbent	q_m (mg/g)	References
Aluminum-impregnated activated carbons	1.07	Leyva-Ramos et al.(1999)
Aluminum-impregnated chitosan bead	1.73	Swain et al.(2013)
Aluminium impregnated carbon fibers	17	Gupta et al.(2009)
Zirconium impregnated cashew nut shell carbon	1.83	Alagumuthu and Rajan(2010)
Lanthanum impregnated cross-linked gelatin	21.28	Zhou et al.(2004)
Aluminum hydroxide (Size : 40 mesh)	25	Ganvir and Das(2011)
Aluminum hydroxide on rice husk ash	15	Ganvir and Das(2011)
Aluminum hydroxide (Size : 170 mesh)	73.53	This work
PVC-$Al(OH)_3$ bead	62.68	This work

다. 또한 용액의 pH가 4～10 범위에서 불소 이온의 흡착이 용이하게 이루어졌으며, 합성한 PVC-$Al(OH)_3$ 비드는 우수한 불소 이온의 흡착제로 사료되었다.

참 고 문 헌

Alagumuthu, G., Rajan, M., 2010, Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon, Chem. Eng. J., 158, 451-457.

Alagumuthu, G., Vellaisamy, V., Ramaswamy V., 2011, Fluoride sorption using cynodon dactylon based activated carbon, Hemijska Industrija, 65, 23-35.

Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M., 2011, Fluoride removal from water by adsorption a review, Chem. Eng. J., 171, 811-840.

Eskandarpour, A., Onyango, M. S., Ochieng, A., Asai, S., 2008, Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite, J. Hazard. Mater., 152, 571-579.

Ganvir, V., Das, K., 2011, Removal of fluoride from drinking water using aluminum hydroxide coated rice husk ash, J. Hazard. Mater., 185, 1287-1294.

Goswami, A., Purkait, M. K., 2012, The defluoridation of water by acidic alumina, Chem. Eng. Res. Des.., 90, 2316-2324.

Gupta, A. K., Deva, D., Sharma, A., Verma, N., 2009, Adsorptive removal of fluoride by micro-nanohierarchal web of activated carbon fibers, 2009, Ind. Eng. Chem. Res., 48, 9697-9707.

Kemer, B., Ozdes, D., Gundogdu, A., Bulut, V. N., Duran, C., Soylak, M., 2009, Removal of fluoride ions from aqueous solution by waste mud, J. Hazard. Mater., 168, 888-894.

Kim, J. H., Park, H. J., Jung, K. H., 2010, Fluoride sorption property of lanthanum hydroxide (in Korean), J. Kor. Environ. Eng., 32, 714-721.

Lee, M. G., Kam, S. K., Suh, K. H., 2012, Adsorption of non-degradable eosin Y by activated carbon (in Korean), J. Environ. Sci. 21, 623-631.

Leyva-Ramos, R., Ovalle-Turrubiartes, J., Sanchez-Castillo, M. A., 1999, Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminum-impregnated carbon, Carbon, 37, 609-617.

Ma, X., Li, Y., Li, X., Yang, L., Wang, X., 2011, Preparation of novel polysulfone capsules containing zirconium phosphate and their properties for Pb^{2+} removal from aqueous solution, J. Hazard. Mater., 188, 296-303.

Meenakshi, S., Viswanathan, N., 2007, Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption, J. Coll. Interf. Sci., 308, 438-450.

Shimelis, B., Feleke Z., Chandravanshi, B. S., 2006, Removal of excess fluoride from water by aluminum hydroxide, Bull. Chem. Soc. Ethiop., 20, 17-34.

Swain, S. K., Dey, R. K., Islam, M., Patel, R. K., Jha, U., Patnaik, T., Airoldi, C, 2009, Removal of fluoride from aqueous solution using aluminum-impregnated chitosan biopolymer, Sep. Sci. Technol., 44, 2096-2116.

Tor, A., Danaoglu, N., Arslan, G., Cengeloglu, Y., 2009, Removal of fluoride from water by using granular red mud: batch and column studies, J. Hazard. Mater., 164, 271-278.

Xiao, G., Tong, K., Zhou, L., Xiao, J., Sun, S., Li, P., Yu, J., 2012, Adsorption and desorption behavior of lithium ion in spherical PVC－MnO_2 ion sieve, Ind. Eng. Chem. Res., 51, 10921－10929.

Xu, J., Xu, Z. L., 2002, Polyvinyl chloride (PVC) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared from PVC/additives/solvent, J. Membr. Sci., 208, 203-212.

Zhou, Y., Chunxiang, Y., Yun, S., 2004, Adsorption of fluoride from aqueous solution on La^{3+}-impregnated cross-linked gelatin, Sep. Purif. Technol., 36, 89-94.