

이온교환법에 의한 탈질소 공정개발의 기초연구(V) - 질산성 질소 선택적인 이온교환수지의 합성 -

이 동 환·김 승 일·전 진 회·박 찬 영*·이 민 규*
동의대학교 화학과·부경대학교 화학공학부
(1999년 9월 16일 접수)

Basic Study for Development of Denitrogenation Process by Ion Exchange(V) - Synthesis of Nitrate-Selective Ion Exchange Resines -

Dong-Hwan Lee, Sung-Il Kim, Jin-Hee Jun, Chan-Young Park*, and Min-Gyu Lee*

Dept. of Chemistry, Donggeui University, Pusan 614-714, Korea

*School of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

(Manuscript received 16 September, 1999)

Nitrate-selective ion exchange resin which have bulky tertiary amine as functional group have been synthesized by the reaction of chloromethylated polystyrene-divinylbenzene copolymer and the corresponding tertiary amine [NR₃=NEt₃ 1, N(C₂H₄OH)₃ 2] in ethanol, while commercial resin has NMe₃ as functional group. The fundamental properties such as bulk density, water content, appearance index, exchange capacity, effective size, uniformity coefficient of synthesized anion exchange resin (1) have been measured. The ion exchange resin (1) and (2) exhibited the better selectivity for nitrate than sulfate in both batch and continuous column experiments.

Key words : Nitrate-selective resin, selectivity, nitrate removal, nitrate, sulfate

1. 서 론

최근 질산성 질소(NO₃⁻-N)의 오염이 환경문제와 관련되어 큰 사회적 문제점으로 대두되고 있다. 상수 원수 중의 질산성 질소는 일반적인 정수처리 방법인 응집 침전, 모래여과, 활성탄 처리, 폭기, 끓임, 염소나 오존과 같은 산화제 처리 등의 수단으로서는 간단히 제거되지 않아 특수한 수처리 기술이 요구되고 있다.

현재 알려져 있는 대표적인 방법으로는 이온교환법,¹⁾ 생물학적 처리법,²⁾ 역삼투압법,³⁾ 전기투석법⁴⁾ 등이 있으나, 처리의 효율성이나 경제성 및 작업의 편리성 등의 측면에서 이온교환법이 가장 현실적으로 접근 가능한 기술이라고 평가되고 있다.

이온교환법에 의한 질산성 질소 제거시 가장 큰 문제점 중의 하나는 이온교환수지에 대한 이온의 선택성 문제이다. 일반 자연수 중에는 NO₃⁻ 뿐만 아니라 SO₄²⁻, HCO₃⁻, Cl⁻ 등의 다양한 종류의 음이온이 존재하며, 이들은 모두 이온교환수지에 의해 제거된다. 이 중 SO₄²⁻의 경우에는 NO₃⁻ 보다 훨씬 많은 양이 존재할 뿐 만 아니라 이온교환수지에 대한 선택성이 NO₃⁻ 보다 좋기 때

문에 이온교환수지에 의해 SO₄²⁻가 우선적으로 제거되어 결과적으로 이온교환수지의 질산성 질소제거의 효율이 떨어지게 된다.

따라서 SO₄²⁻보다 NO₃⁻를 우선적으로 제거할 수 있는 이온교환수지의 합성이 요구되어 진다. 본 연구는 SO₄²⁻는 NO₃⁻보다 입체적으로 크기 때문에 이온교환수지의 양이온 주위에 입체장애를 주어 SO₄²⁻가 접근할 수 없도록 함으로써 SO₄²⁻보다는 NO₃⁻를 우선적으로 제거할 수 있는 이온교환수지를 합성하고자 한다.

2. 실험방법 및 재료

2.1. 재료 및 시약

본 연구의 이온교환수지 합성에 출발물질로 사용한 클로로메틸화된 스티렌-디비닐벤젠 담체는 국내 (주)삼양사에서 생산하는 Cl⁻형의 음이온 교환수지인 DIAION SA10AP의 전구체로서 (주)삼양사로 부터 제공되었다.

Aldrich로 부터 구입한 3차 아민[NET₃, N(C₂H₄OH)₃, NPh₃]과 질산성 질소의 제조 시약인 KNO₃ (Junsei), 그리고 합성에 사용된 용매는 시판용 특급 또는 1급 시약

을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 이온교환 반응 실험에 사용한 물은 1차 증류수를 마이크로 필터에 통과시킨 후 다시 초순수 장치를 통과시켜 18M Ω 의 초순수 상태로 제조하여 사용하였다.

2.2. 이온교환수지의 합성

기계식 교반기가 설치된 500ml의 3구 플라스크에 에탄올 용매 250ml와 클로로메틸화된 스티렌-디비닐벤젠 담체 50g을 넣고 천천히 교반하였다. 여기에 트리에틸아민(NEt₃) 70ml를 적하시킨 후 환류하면서 300rpm의 속도로 24시간 반응시켰다. 반응 후 실온으로 냉각시킨 다음, 생성물인 이온교환수지를 유리 칼럼에 채우고, 증류수를 사용하여 미반응 NEt₃를 제거하였다. 뒤 이어 과량의 5% NaCl 용액을 가하여 이온교환수지의 음이온을 모두 Cl⁻형으로 교환시킨 다음, 증류수로 충분히 세척하여 NaCl을 제거하였다. 이온교환수지에 NaCl이 완전히 세척되었는지의 확인은 증류수로 세척시 칼럼의 유출수에 CrO₄²⁻를 지시약으로 하여 0.1N AgNO₃ 용액을 1~2방울 가하여 적색 용액의 생성 여부로 할 수 있었다. 그 후 건조기에서 70°C, 24시간 건조한 다음 데시케이트에서 방냉하여 NEt₃를 관능기로 가지는 이온교환수지(1)을 얻었다(58.5g).

비슷한 조건하에서 에탄올 용매 250ml, 클로로메틸화된 스티렌-디비닐벤젠 담체 50g, 트리에탄올아민[N(C₂H₄OH)₃] 70ml를 사용하여 같은 방법으로 반응시킨 후 처리하여 N(C₂H₄OH)₃을 관능기로 가지는 이온교환수지(2)을 얻었다(65.3g). 합성한 이온교환수지 중 이온교환수지(1)의 밀도, 수분함량, 외관지수, 교환용량, 유효경, 균일계수 등의 기본적인 물성 데이터는 (주)삼양사에 의뢰하여 측정하였다.

2.3. 이온교환반응 실험

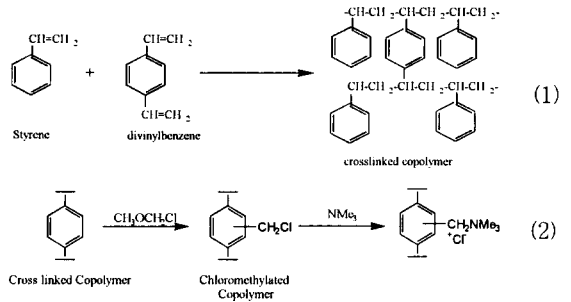
합성한 이온교환수지의 이온교환 특성은 회분식과 연속식 실험을 통하여 수행되었다. 회분식 실험은 항온이 유지된 2ℓ의 플라스크에 NO₃⁻용액(124mg/ℓ)이나 SO₄²⁻용액(96mg/ℓ) 1ℓ를 넣고, 여기에 해당되는 이온교환수지 1g을 가하고 자석식 교반기로 교반하여 반응을 진행시켰다. 충분히 이온교환 평형에 도달한 후인 5시간 후에 용액 중에 잔존하는 NO₃⁻나 SO₄²⁻의 농도를 이온 크로마토그래피(Dionex사, DX-300)로 분석하였다.

연속식 실험은 항온을 위하여 자켓이 부착된 직경 1.2cm인 Pyrex 유리관에 해당되는 이온교환수지 5g을 충전하고, NO₃⁻(124mg/ℓ)와 SO₄²⁻(96mg/ℓ)가 같은 당량으로 혼합된 용액을 원수로 사용하여 칼럼에 peristaltic 펌프를 통하여 상향류 방식으로 유입시켜, 유출액 중의 NO₃⁻과 SO₄²⁻의 농도를 일정 시간 간격으로 분석하여 유출량에 따른 NO₃⁻과 SO₄²⁻의 농도 분포를 결정하였다.

3. 이 론

시판되고 있는 상수처리용 이온교환수지는 보통 트리에틸아민(NMe₃)을 관능기로 가지고 있는 Cl⁻형의 음이온교환수지이다. 이 수지는 기본적으로 폴리스티렌으로 되

어 있는데 폴리스티렌만으로는 수지의 강도가 약해 보통 스티렌과 디비닐벤젠을 현탁중합시켜 bead형의 스티렌-디비닐벤젠 공중합체를 만든다(식 1). 여기에 CH₂OCH₂Cl을 Fridel-Craft반응시키면 페닐기에 -CH₂Cl기가 도입된 클로로메틸화된 스티렌-디비닐벤젠 담체가 합성되고, 여기에 3차 아민인 NMe₃과 반응시키면 4차 암모늄염이 형성되는데(식 2), 이것이 Cl⁻형의 음이온교환수지이다.



이온교환수지에 의해 질산성 질소가 제거되는 원리는 아래의 식(3)과 같이 수지의 Cl⁻ 이온과 물 속의 NO₃⁻가 음이온 교환반응에 의해 물 속에서 이온교환수지 쪽으로 이동하기 때문이다.



여기서 R-는 이온교환수지의 모체를 나타냄

식(3)의 반응에서 평형상수 K를 선택도계수라고 부르며, 선택도계수 K가 큰 값일수록 이온교환수지에 의해 그 이온이 잘 제거된다는 것을 의미한다. 물 속에 NO₃⁻ 이외의 다른 음이온이 존재하면 수지의 Cl⁻이온과 이들 이온들은 서로 경쟁적으로 이온교환반응이 일어나게 되며, 일반적인 이온교환수지에서는 NO₃⁻보다는 SO₄²⁻가 선택도계수 K가 크다.

4. 결과 및 토론

4.1. 질산성 질소를 우선적으로 제거하는 이온교환수지의 원리

SO₄²⁻의 경우에는 NO₃⁻보다 시판 이온교환수지에 대한 선택성이 크기 때문에 우선적으로 제거되게 된다. SO₄²⁻가 NO₃⁻보다 선택성이 큰 이유는 SO₄²⁻의 전하값이 -2가 NO₃⁻의 -1가보다 크기 때문이라 생각한다. 이온교환수지의 구조는 Fig. 1에서와 같이 기본적으로 관능기인 4차 아민의 양이온과 카운터 음이온으로 구성되어 있다.

양이온과 음이온사이의 결합력은 일반적으로 식(4)와 같이 표현되며⁵⁾

$$E = \frac{q^+ \cdot q^-}{4 \pi r \epsilon} \quad (4)$$

여기서 E는 두 하전입자 사이의 상호작용 에너지, q⁺와 q⁻는 양이온과 음이온의 전하, r는 두 하전입자 사이의 거리, ε는 매질의 유전율을 나타낸다. 이온교환수지에서는 E의 값이 클수록, 즉 양이온과 음이온의 결합력이 강할수록 수지에 대한 이온의 선택성이 큰 결과로 나타난다. E의 값은 전하 값이 클수록, 두 이온 사이의 거리

가 가까울수록 커지는데 전하가 큰 SO_4^{2-} 보다 NO_3^- 가 우선적으로 제거되기 위해서는 양이온인 아민의 N원자와 SO_4^{2-} 음이온 사이의 거리가 멀리 떨어지게 되는 이온교환수지의 구조가 필요하다.

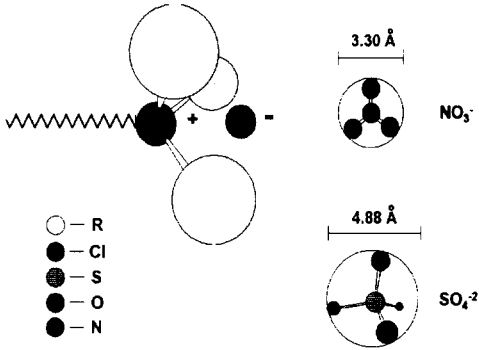


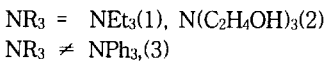
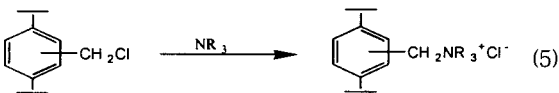
Fig. 1. Principle of ion selectivity control for anion exchange resin.

NO_3^- 와 SO_4^{2-} 같은 다원자 이온의 반경은 그 측정이 어려워 일반적으로 열역학 반지름을 사용하는데 문헌⁶⁾에 의하면 SO_4^{2-} 의 반경은 244pm이며 NO_3^- 의 반경은 165pm로 SO_4^{2-} 이온은 NO_3^- 이온보다 입체적으로 월등히 크다. 따라서 시판 음이온교환수지의 관능기인 NMe_3 보다 입체적으로 bulky한 3차 아민을 관능기로 가지는 음이온 교환수지에 대해서는 입체적으로 큰 SO_4^{2-} 가 관능기의 입체장애로 인해 이온교환수지의 양이온 주위에 접근하기 어려워 선택성이 떨어질 것으로 예상하고 이하의 실험을 행하였다.

4.2. 질산성 질소를 우선적으로 제거하는 이온교환수지의 합성

본 연구에서는 클로로메틸화된 스티렌-디비닐벤젠 담체를 이온교환수지 합성의 출발물질로 사용하였고 NMe_3 보다 입체적으로 bulky한 3차 아민으로서는 NEt_3 , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$, NPh_3 의 3가지의 아민을 선택하였다.

에탄올 용매 중에서 출발물질인 클로로메틸화된 스티렌-디비닐벤젠 담체에 대하여 과량의 아민을 가하고 24시간 환류시켜 이온교환수지를 합성하였다(식 5).



얻어진 수지(1)과 수지(2)는 옅은 노란색인데 비하여 수지(3)은 초록색이었다. 일반적으로 새로운 화합물이 합성되면 그 구조결정을 IR, $^1\text{H-NMR}$, GC-MS 등의 기법으로 이루어지는데 이온교환수지의 경우에는 물질 자체가 디비닐벤젠을 통하여 가교결합이 형성되어 있기 때문에 물 뿐 만이 아니라 유기용매에도 전혀 녹지 않고 진

한 황산이나 왕수에도 전혀 녹지 않아 구조결정의 결정적인 증거가 될 NMR을 측정할 수 없었고, 또 고분자 물질이어서 GC-MS의 기법을 적용할 수 없었다.

합성된 수지들의 IR 스펙트럼은 NMe_3 을 관능기로 가지는 SA 10AP 시판용 수지의 IR 스펙트럼과 거의 일치하였으며, 출발물질에 비해 3차 아민이 도입된 증거에 해당되는 3400cm^{-1} 부근의 N-H 흡수의 존재 유무는 이 부분에서 관찰되는 이온교환수지에 포함된 물의 O-H에 기인하는 흡수와 겹쳐 확인할 수 없었다.

본 연구의 합성에서 얻어진 생성물이 식 (5)의 반응으로 표시한 것처럼 4차 아민염에 해당되는 이온교환수지의 구조를 가지는지의 여부는 생성물로부터 Cl^- 이온을 정량함으로써 확인할 수 있었다. 본 연구에서 합성 전구체는 기존 회사 제품을 사용하면서 합성기를 달리한 것으로 수지에 음이온인 Cl^- 가 많이 첨가될수록 당연히 교환능력이 있는 것으로 생각되어 Cl 농도를 확인하여 합성 여부를 확인하였다. 즉 합성한 수지 각 1g을 유리 칼럼에 넣고 KNO_3 약 5g을 50ml 정도의 물에 녹여 수지를 통과시킨 후 칼럼 유출액 중의 Cl^- 의 농도를 0.1N AgNO_3 용액으로 침전적정(Mohr법)한 결과 수지(1)에서는 Cl^- 의 농도가 2.73meq/g으로, 수지(2)에서는 2.18meq/g으로 나타나 본 연구에서 새로운 이온교환수지의 합성에 성공한 사실을 확인할 수 있었다. 그러나 수지(3)의 경우에는 Cl^- 이온이 전혀 검출되지 않아 식 (5)에서와 같이 클로로메틸화된 스티렌-디비닐벤젠 담체와 NPh_3 과의 반응에서는 반응은 일어나나 생성물이 이온교환수지가 아닌 것으로 생각된다.

이온교환수지 생성반응의 메카니즘은 Fig. 2에 나타낸 것처럼 3차 아민의 N원자가 비결합 전자쌍을 통하여 $-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 기의 친핵적인 C원자를 공격하여 생성된 것으로 생각된다.

이 반응은 3차 아민의 염기도가 높을수록 유리하다. NPh_3 과의 반응에서 예상되는 4차 아민염이 생성되지 않은 것은 알킬기에 비해 전자 공여성이 낮은 Ph기로 인한 NPh_3 의 낮은 염기도 때문인지, NPh_3 의 큰 입체로 인하여 친핵적인 C원자에 접근하지 못했기 때문인지 현재로서는 확실하지 않다.

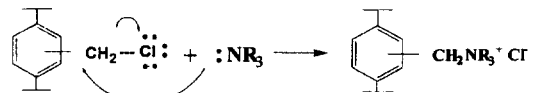


Fig. 2. Mechanism of amination.

합성한 이온교환수지 중에서 수지(1)에 대하여 기본적인 물성과 입도분포를 측정하여 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다. 시판 SA 10AP수지와 비교해 특징적인 것은 겉보기 밀도가 635g/l로 SA 10AP수지의 685g/l에 비해 약간 낮고, 이온교환용량이 1ml당 1.01meq/ml로 SA 10AP수지의 1.30meq/ml보다 약간 낮은 것으로 나타났다.

Table 1. Fundamental specification of synthesized resin (1)

Terms		Analysis
Bulk Density (g/ℓ)		635.0
Water Content (%)		41.9
Effective Diameter (mm)		0.510
Uniformity Coefficient		1.53
Appearance Index (%)	Sphere	86.0
	Half Sphere	0.3
	Crack	13.7
Exchange Capacity	meq/g-R	2.73
	meq/ml-R	1.01

Table 2. Particle size distribution of synthesized resin (1)

Mesh (μ)	1180	850	710	600	425	300	300	Total
ml		8.5	16.3	11.7	8.8	1.2	0.2	46.6
%		18.2	35.0	25.1	18.9	2.6	0.2	100.0
Σ%		18.2	53.2	78.3	97.2	99.8	100.0	

4.3. 합성한 이온교환수지의 이온교환 특성

합성한 수지들의 NO₃⁻와 SO₄²⁻의 제거능을 시판되고 있는 음이온교환수지 중에서 질산성 질소의 제거능이 가장 우수한 SA10AP 와 비교하였다. 회분식 실험에서는 NO₃⁻의 초기농도가 124mg/ℓ인 용액 1ℓ에 합성한 수지와 SA10AP 수지를 각각 1g씩 가하고 5시간 교반한 후 용액중에 잔존하고 있는 NO₃⁻의 농도를 측정하여 그 결과를 Table 3에, SO₄²⁻의 초기농도가 96mg/ℓ인 용액 1ℓ에 대하여 같은 방법으로 처리하여 잔존하고 있는 SO₄²⁻의 농도를 Table 4에 각각 나타내었다.

Table 3. NO₃⁻ Concentration after reaction(C₀=124mg/ℓ)

Resin	Functional Group	C(NO ₃ ⁻)(mg/ℓ)
SA10AP	NMe ₃	5.7
(1)	NEt ₃	3.0
(2)	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	16.3

Table 4. SO₄²⁻ Concentration after reaction(C₀=96mg/ℓ)

Resin	Functional Group	C(SO ₄ ²⁻)(mg/ℓ)
SA10AP	NMe ₃	4.0
(1)	NEt ₃	11.8
(2)	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	74.6

Table 3과 Table 4에서 알 수 있듯이 NEt₃을 관능기로 가지는 수지(1)은 NO₃⁻에 대해서는 SA 10AP수지에 비해 제거능이 좋으면서 SO₄²⁻는 제거능이 떨어지는 것으로 나타나 본 연구의 목적인 질산성 질소를 우선적으로 제거하는 수지의 합성에 성공한 것으로 생각된다. 그러나 N(C₂H₄OH)₃을 관능기로 가지는 수지(2)는 SO₄²⁻에

대해서는 SA 10AP수지에 비해 제거능이 매우 떨어지나 NO₃⁻의 제거능도 함께 떨어지고 있다.

연속식 실험에서는 25°C에서 NO₃⁻(124mg/ℓ)와 SO₄²⁻(96mg/ℓ)가 같은 당량으로 혼합된 용액을 원수로 사용하여 각 이온교환수지 5g을 충전한 칼럼에 유입시켜, 유출액 중의 NO₃⁻와 SO₄²⁻의 농도를 일정 시간 간격으로 분석하여 그 농도를 처리된 수용액의 부피에 해당하는 BV(bed volume)의 함수로 나타낸 파과곡선을 Fig. 3~Fig. 5에 나타내었다.

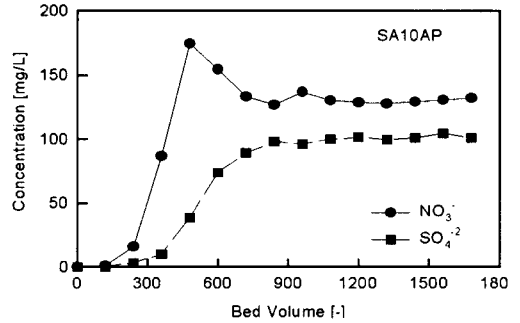


Fig. 3. Concentration profile with SA10AP resin in continuous column(Temp.= 25°C, NO₃⁻ =124mg/ℓ, SO₄²⁻=96mg/ℓ, resin=5g).

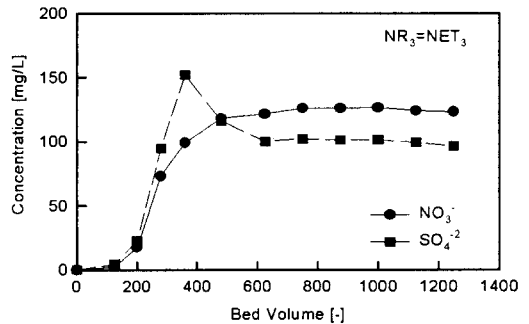


Fig. 4. Concentration profile with synthesized resin (1) in continuous column(Temp.=25°C, NO₃⁻=124mg/ℓ, SO₄²⁻=96mg/ℓ, resin=5g)

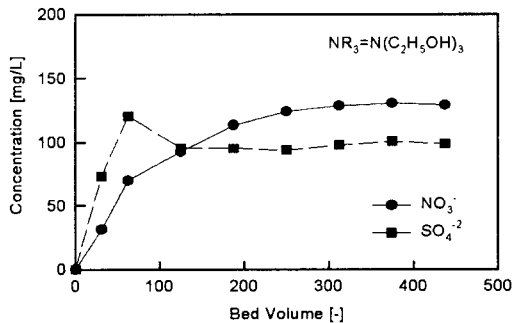


Fig. 5. Concentration profile with N(EtOH)₃ resin in continuous column(Temp.=25°C, NO₃⁻=124mg/ℓ, SO₄²⁻=96mg/ℓ, resin=5g).

Fig. 3~Fig. 5에 나타난 파과곡선에서 제거율이 90% 인 점[7]을 각 이온의 파과점으로 하여 구한 파과용량은 NO_3^- 의 경우에 SA 10AP수지가 400BV, NEt_3 을 관능기로 가지는 수지(1)이 470BV, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ 을 관능기로 가지는 수지(2)가 235BV으로 나타났으며, SO_4^{2-} 의 경우에는 SA 10AP수지가 760BV, 수지(1)이 330BV, 수지(2)가 40BV으로 나타났다. 본 실험의 조건하에서 수지(1)은 SA 10AP수지보다 NO_3^- 의 제거가 효율적이었으나 수지(2)는 SO_4^{2-} 의 제거능이 매우 낮음에도 불구하고 NO_3^- 의 제거능도 낮아 결과적으로 SA 10AP수지보다 NO_3^- 의 제거에 비효율적이었다.

Fig. 3~Fig. 5에 나타난 일부 파과곡선의 특징은 파과곡선이 원수의 농도에 도달하기 전에 최대치를 나타내는 점이다. 이것은 두 종류 이상의 이온이 이온교환수지에 의해 경쟁적으로 제거될 경우 선택성이 낮은 이온이 먼저 용출되고 선택성이 높은 이온은 칼럼에 오래 머물게 되는데 이온교환수지의 용량이 거의 다 소모되면 원수에 포함된 이온은 이온교환수지에 의해 제거되지 못하고 그대로 유출되고 또 칼럼의 아랫부분에 머물고 있던 선택성이 낮은 이온이 원수 중에 포함된 선택성이 높은 이온에 의해 치환되어 결과적으로 유출수의 농도가 원수의 농도보다 높아지기 때문이다. Fig. 3~ Fig. 5에서 알 수 있듯이 시판수지인 SA 10AP수지에 대한 이온의 선택성은 $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ 인데 반해 합성한 수지(1)과 (2)에 대해서는 선택성이 $\text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^-$ 로 본 연구에서 합성한 수지(1)과 (2)는 NO_3^- 를 우선적으로 제거하는 수지인 사실을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

본 연구는 SO_4^{2-} 보다는 NO_3^- 를 우선적으로 제거할 수 있는 이온교환수지의 합성을 목표로 진행한 것으로 SO_4^{2-} 가 NO_3^- 보다 입체적으로 크다는데 착안하여 출발물질인 클로로메틸 화된 스티렌-디비닐벤젠 담체에 입체적으로 bulky한 3차 아민을 반응시켜 NEt_3 과 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 를 관능기로 가지는 이온교환수지의 합성에 성공하였다.

$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 를 관능기로 가지는 이온교환수지(2)는 SO_4^{2-} 의 제거능이 매우 낮아 NEt_3 을 관능기로 가지는 이온교환수지(1)보다 NO_3^- 에 대한 선택성이 더 높다고 생각되지만 이온교환용량 자체가 너무 낮은 이유로 NO_3^- 의

제거능도 낮아 주어진 실험 조건하에서는 시판 수지보다 NO_3^- 의 제거능이 낮은 것으로 나타났다. 따라서 NO_3^- 에 대한 선택성이 높으면서 어느 정도 이상의 이온교환용량을 가진 수지가 요구된다.

NEt_3 을 관능기로 가지는 이온교환수지(1)은 SO_4^{2-} 보다는 NO_3^- 를 우선적으로 제거하는 성질을 나타내고 있지만 그 성능은 본 연구의 실험 조건하에서는 시판수지의 400BV에 비해 470BV 정도이다.

앞으로 본 연구의 이온교환수지(1)보다 더욱 위력적으로 NO_3^- 를 우선적으로 제거할 수 있는 이온교환수지의 합성으로 관심이 모아진다. 이를 위해서는 NEt_3 보다 입체적으로 bulky하면서 염기도가 높은 아민이 요구되어지며, NEt_3 보다 고차의 알킬아민에서 그 가능성이 주어진다. 여기에 관한 연구 결과는 본 논문에 이어 곧 발표할 예정이다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 동의대학교 학술연구비 지원을 받아 연구되었으며, 이에 학교당국에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Clifford, D. and X. Liu, 1993, Ion exchange for nitrate removal, J. AWWA, 85(4), 135~143.
- 2) Roennefahrt, K. W., 1986, Nitrate elimination with heterotrophic aquatic microorganisms in fixed bed reactors with buoyant carriers, Aqua, 5, 283~285.
- 3) Lauch, R. P. and G. A. Guter, 1986, Ion exchange for the removal of nitrate from well water, J. AWWA, 78(5), 83~88.
- 4) Miquel, A. F. and M. Oldani, 1991, A Newly Developed Process for Nitrate Removal from Drinking Water, Nitrate Contamination: Exposure, Consequence and Control, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 385~394pp.
- 5) Huheey, J. E, E. A. Keiter, and R. L. Keiter, 1990, Inorganic Chemistry, 4rd, Haper Collins, 93.
- 6) Jenkins. H. D. εB., and K. P. Thakur, 1979, J. Chem. Educ. 56, 576.