

수용액으로부터 질산성질소 제거를 위한 기술

서양곤^{1,*}, 정세영^{2,3}

¹경상대학교 화학공학과/공학연구원
52828 경남 진주시 진주대로 501

²창녕군개발공사
50320 경남 창녕군 대지면 우포유어농로 642-12

³경상대학교 대학원 환경보전학과
52828 경남 진주시 진주대로 501

(2017년 1월 11일 접수; 2017년 2월 1일 수정본 접수; 2017년 2월 1일 채택)

Separation Technologies for the Removal of Nitrate-Nitrogen from Aqueous Solution

Yang Gon Seo^{1,*}, and Se Yeong Jung^{2,3}

¹Department of Chemical Engineering/ERI, Gyeongsang National University
501 Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52828, Korea

²Changnyeong-gun Development Corporation
642-12 Upoyueonong-ro, Daeji-myeon, Changnyeong-gun, Gyeongsangnam-do 50320, Korea

³Department of Environment Protection, Graduate School, Gyeongsang National University
501 Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52828, Korea

(Received for review January 11, 2017; Revision received February 1, 2017; Accepted February 1, 2017)

요 약

높은 농도의 질산염을 포함하는 물은 인간의 건강을 위협하고 부영양화의 원인이 되기 때문에 제한 농도 이하로 처리되어야 한다. 그러나 질산염은 수용액에서의 높은 용해도로 인해 응집, 여과 및 침전과 같은 일반적인 처리공정으로는 제거가 거의 불가능하다. 따라서 흡착, 이온교환, 역삼투, 탈질과 전기투석과 같은 다른 기술이 질산염의 효과적인 제거를 위해 요구된다. 이들 각 기술은 비용, 수질 개선 정도, 잔류물 처리와 전처리 요구와 같은 인자의 비중에 따라 장점과 단점과 가능성을 가지고 있다. 흡착은 가격 효율성, 운전의 용이성과 설계의 간편성으로 가장 보편적으로 사용되는 공정이다. 흡착제의 표면개질은 질산이온 흡착능력을 개선하였다. 역전 전기투석과 역삼투의 질산-선택 멤브레인 공정은 수용액 중의 질산이온 제거에 오랜 동안 많은 지역에서 효과적임이 증명되었다. 두 기술은 높은 농도의 폐기물을 생성하고 이것의 신중한 처분이 필요하다.

주제어 : 질산성 질소 제거, 흡착, 역전 전기투석, 역삼투, 생물학적 탈질

Abstract : At high nitrate concentrations, water must be treated to meet regulated concentrations because it results in threat to human health and eutrophication of natural water. However, it is almost impossible to remove nitrate by conventional water treatment methods such as coagulation, filtration and precipitation, due to its high water solubility. Therefore, other technologies including adsorption, ion exchange, reverse osmosis, denitrification, and electro dialysis are required to effectively remove nitrate. Each of these technologies has their own strengths and drawbacks and their feasibility is weighted against factors such as cost, water quality improvement, residuals handling, and pre-treatment requirements. An adsorption technique is the most popular and common process because of its cost effectiveness, ease of operation, and simplicity of design. Surface modifications of adsorbents have been enhanced their adsorption of nitrate. The nitrate-selective membrane process of electro dialysis reversal and reverse osmosis have proven over time and at many locations to be highly effective in removing nitrate contaminating problems in aqueous solutions. Both electro dialysis and reverse osmosis methods generate highly concentrated wastes and need careful consideration with respect to disposal.

Keywords : Nitrate-nitrogen removal, Adsorption, Electro dialysis reversal, Reverse osmosis, Biological denitrification

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ygseo@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1785; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2017.23.1.001 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서론

질산염(nitrate)은 식물 성장에 필요한 주요 영양물질이며, 농작물의 생산성 향상을 위해 질소비료에 널리 사용된다. 그러나 질소비료의 과잉 사용과 고도처리되지 않은 하수와 산업폐수의 방류는 필연적으로 지표수 또는 지하수에서 질산염의 농도를 증가시키고, 이로 인해 심각한 환경 문제를 일으키는 원인이 된다. 즉 질산성 질소(nitrate-nitrogen) 오염물질들은 하천이나 바다로 유입되어 부영양화(eutrophication)를 일으키거나 녹조 및 적조현상의 원인이 된다. 이들은 물고기와 수생 식물을 위협할 뿐만 아니라 수질을 저하시키게 된다[1]. 음용수에 존재하는 고농도의 질산성 질소는 유아기 때 산소전달을 방해하여 청색증(blue-baby syndrome)을 유발하며, 발암물질로 알려진 니트로사민(nitrosamine)이란 화합물을 형성할 수 있는 잠재력을 가지고 있다[2,3]. 이에 따라 미국 환경청(United States Environmental Protection Agency, USEPA)은 음용수의 질산성 질소 농도기준을 $10 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{N L}^{-1}$ (질산이온 기준: $44.3 \text{ NO}_3^- \text{ L}^{-1}$)로 정하였고[4] 우리나라에서도 $10 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{N L}^{-1}$ 로 규정하고 있다[5]. 세계보건기구(World Health Organization, WHO)는 질산성 질소의 한계를 $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ 로 추천하고 있다[6]. 한편 오스트레일리아에서는 질산성 질소의 한계로 3개월 이하의 유아에 대해서는 $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ 을 어른과 3개월 이상의 어린이에 대해서는 $100 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ 을 추천하고 있고, 아질산성 질소(nitrite-nitrogen)는 $3 \text{ mg NO}_2^- \text{ L}^{-1}$ 을 초과하지 않을 것을 권고하고 있다[7].

1989년초 수돗물 수질오염이 사회문제화 되면서 ‘맑은 물 공급종합대책’을 시작으로 우리나라의 전국 단위의 수질보전 대책이 수립되었다. 그러나 이러한 종합대책 추진에도 불구하고 1990년대 후반 들어 시화호문제, 새만금호문제, 4대강 식수원 오염문제 등 환경 현안이 끊이지 않았고, 4대강 수질은 개선될 기미를 보이지 않았다[8]. 따라서 2002년 ‘4대강 물관리종합대책’을 수립하였다. 그럼에도 불구하고 생태적으로 건강하고 유해물질로부터 안전한 물환경 조성을 원하는 국민들의 변화된 욕구를 충분히 반영하지 못하여 이에 대한 보완의 필요성이 제기되었다. 그리하여 정부는 최근 생물화학적 산소 요구량(biochemical oxygen demand, BOD) 등 물리·화학적 오염관리 위주의 물환경 정책에서 탈피하여 국민 건강과 생태적 건강성을 정책의 최우선에 두고 2006년부터 향후 10년간(2006~2015년)의 정책방향을 담은 ‘물환경 관리 기본계획’을 수립하였다[9]. 이 기본계획에 따라 수질오염총량제의 확대 및 시행으로 2013년부터는 서울·인천·경기지역에 대해 한강수계 오염총량제를 의무적으로 시행하고 있다. 총량관리제 대상물질에 대해서도 낙동강, 금강, 영산강·섬진강 수계 2단계 오염총량제(2011~2015년)부터는 기존 BOD 외 총인(total phosphorus, T-P)을 추가하였으며, 향후 BOD, T-P 이외 지류별 시급히 개선해야 할 오염물질에 대한 총량관리방안을 마련하여 추진할 예정이다. 아울러 4대강 수계 및 기타 수계 중에서 현행 오염총량제 관리대상 물질(BOD, T-P) 외에 총유기탄소(total organic carbon, TOC), 총질소(total nitrogen, T-N), 현탁

물질(suspended solid, SS) 등의 수질오염 물질로 인해 시급히 관리가 필요한 하천에 대해서는 지류 총량제를 시범적으로 시행하고 있으며, 시범사업 이행 평가를 통해 점진적으로 시행 지역을 확대할 계획이다[10].

국민의 건강 보호와 쾌적한 물환경 조성을 위해서는 상수도 관리체계, 폐수 관리체계, 수질 오염총량제 등 각종 정책수립이 지속될 것이며 또한 관련 규제도 강화되리라 생각된다. 질소는 단백질, 클로로필 및 많은 생물학적 화합물의 구성 성분이다. 식물과 동물의 배설물과 사체는 박테리아의 분해로 복잡한 유기물에서 간단한 물질로 바뀐다. 즉 단백질은 아미노산으로 변하고 이는 다시 암모니아로 변하게 된다. 만일 산소가 존재한다면 암모니아는 산화되어 아질산염이 되고, 이는 다시 질산염으로 된다. 질산염의 높은 안전성과 용해도 때문에 질산염은 낮은 침전(precipitation)과 흡착을 나타내는 경향이 있으므로, 일반적인 수처리 공정으로는 수용액으로부터 이들 이온을 제거하는데 상당한 어려움이 있다[11]. 따라서 음용수, 지하수 및 폐수를 포함하는 수용액 중에 존재하는 질산성 질소의 양을 저감하는 기술 개발의 중요성이 주목을 받고 있다. 수용액 중에 존재하는 질산염을 제거하기 위해 많은 물리·화학적 방법과 생물학적 방법이 시도되었다. 본 논문에서는 수용액 중의 질산이온 제거에 적용되고 있거나, 연구 개발이 수행 중인 기술에 대한 현재까지의 연구 결과와 각 기술의 장·단점에 대해 기술하고자 한다.

2. 질소의 순환

질소의 순환은 질소가 다양한 형태의 화합물로 바뀌어 가는 과정을 말한다. 이러한 변화는 생물학적 과정 또는 비생물학적 과정을 거칠 수 있다. 여기에는 질소고정, 광화작용, 질화작용, 탈질작용 등 중요한 과정을 포함한다. 질소는 대기의 약 78%를 차지하고 있지만, 대부분의 생물은 이를 직접 이용하지 못하며 뿌리혹박테리아, 아조토박터 등 질소 고정 세균에 의해 암모늄이온(NH_4^+)으로, 공중 방전에 의해 질산이온(NO_3^-)으로 전환된다. 한편 식물은 뿌리를 통하여 토양 속의 질소를 암모늄이온이나 질산이온의 형태로 흡수하며, 질소 동화 작용을 통해 핵산, 단백질과 같은 유기 질소(organic-nitrogen) 화합물을 합성한다. 식물의 유기 질소는 먹이 사슬을 따라 동물 쪽으로 이동한다. 유기 질소를 함유한 식물과 동물의 폐기물이 수중에 존재하게 되면, 박테리아의 분해로 복잡한 유기물은 간단한 물질로 바뀐다. 즉 단백질은 아미노산으로 바뀌고 이는 다시 암모니아로 변하게 된다. 만일 산소가 존재하면 암모니아는 아질산염이 되고, 이는 다시 질산염으로 된다. 수중에서 질소는 요소와 아미노산과 같은 유기 질소, 암모니아성 질소(ammonia/ammonium-nitrogen), 아질산성 질소 및 질산성 질소의 상태로 존재한다. 무기화학 비료의 과잉사용에 의한 토양으로의 질소 화합물의 유입, 화석연료 소비에 따른 공장 등의 고정 발생원, 자동차 등의 이동 발생원으로부터 발생하는 질소산화물의 방출과 같은 인간 활동이 자연계 질소 순환을 크게 변화시키고 있다[12]. 이러한 질소의 순환과정을 개략

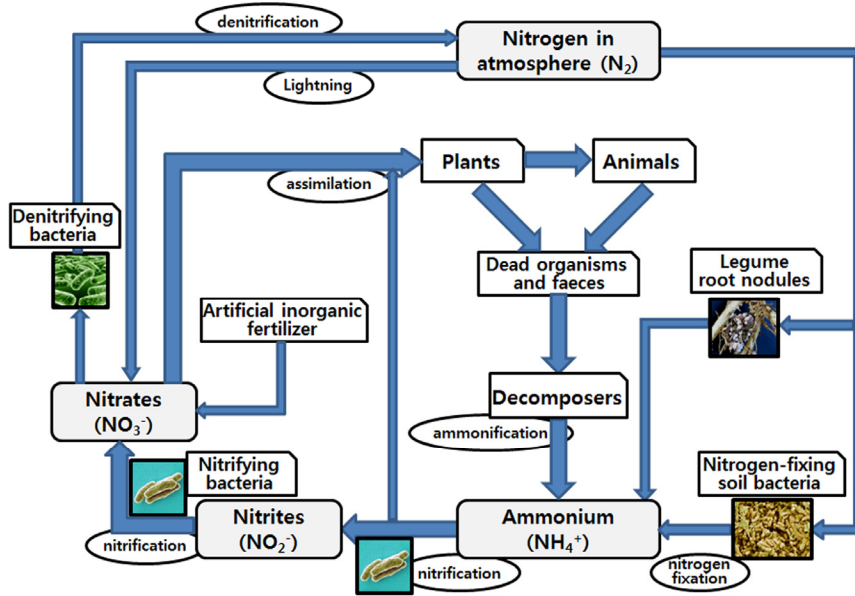


Figure 1. Schematic representation of the nitrogen cycle in nature.

		Preparation requirement		
		Early stage		5th Generation
		Coverage lack	4th Generation	Treatment of trace hazardous materials
	Coverage lack (rural)	3rd Generation	Recycle of resource	Recycle of resource
Sewer insufficiency	2nd Generation	Treatment of nutrients	Treatment of nutrients	Treatment of nutrients
1st Generation	Treatment of organics	Treatment of organics	Treatment of organics	Treatment of organics
Domestic sewage exclusion	Domestic sewage exclusion	Domestic sewage exclusion	Domestic sewage exclusion	Domestic sewage exclusion

Figure 2. Development stage of sewer.

적으로 Figure 1에 나타내었다.

비록 최근에는 질소 유출입 수치가 다소 개선되고 있지만 우리나라는 여전히 OECD 회원국 가운데 영양분이 과잉인 국가로 조사되었다[13-15]. 2013년 말 현재 우리나라에는 17,629 개의 호소가 있으며 대부분 댐 건설로 조성된 인공호소로서 농업용 저수지가 대부분이다. 호소는 대부분 폐쇄성 또는 준 폐쇄성 수역공간인 구조적 특성 때문에 하천에 비해 자체정화 능력이 떨어지며 영양염류의 축적이 용이해 일단 오염이 되면 부영양화 등 2차 오염의 우려가 크다. 하수도 시설은 오수와 우수를 배재하는 하수관거, 오수를 정화하는 하수처리장, 하수 찌꺼기를 처리하는 하수슬러지 처리시설 등으로 구성된다. 일반적으로 Figure 2에 나타낸 바와 같이 하수도 발전 단계별로 1세대는 오수·우수배제, 2세대는 유기물질 처리, 3세대는 영양염류 처리, 4세대는 자원재활용, 5세대는 미량 유해물질 처리로 구분되며, 하수도의 역사가 길고 투자가 많이 이루어진 하수도 선진외국은 4세대에서 5세대에 진입 중이나, 우리

나라의 하수도는 최근에 집중 투자됨에 따라 여러 단계가 결합되어 2세대와 4세대에 걸쳐있는 상황이다[10]. 녹조발생의 원인물질인 질소, 인 등 영양염류의 유입을 사전에 차단하기 위해 하·폐수 처리시설 등 환경 기초시설의 방류수 수질기준을 강화해 왔으며, 하수처리장 등에 질소·인 제거를 위한 고도 처리시설의 단계적 확충을 추진하고 있다.

3. 수용액 중의 질산성 질소 제거 기술

질산염으로 오염된 물은 일반적인 수처리 공정으로 질산이온을 제거하는 데 많은 어려움이 있으므로 음용수, 지하수 및 폐수로부터 질산이온의 제거를 위한 다양한 기술이 개발되었다. 이들 중에는 대표적으로 흡착법(adsorption), 이온교환법(ion exchange), 역삼투법(reverse osmosis), 탈질법(denitrification), 전기투석법(electrodialysis) 등이 포함되어 있다. Table 1은 이들 기술에 대한 특징과 장·단점을 나타내고 있다[16-18]. WHO

Table 1. Key characteristics of technologies for nitrate removal from wastewater sources

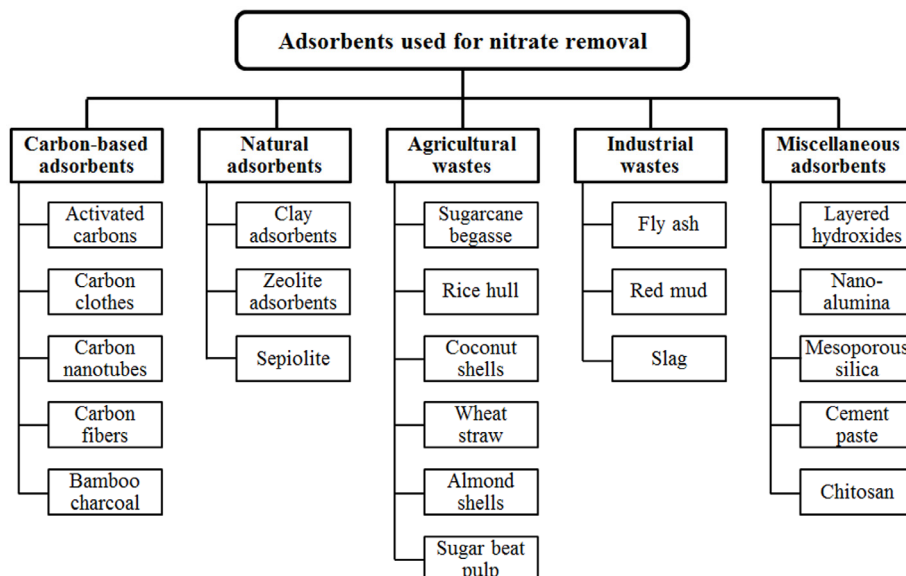
Technology	Key characteristics
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> • Post-treatment is not required • Medium operational cost • pH and temperature effects are important • Requires saturated/spent adsorbent disposal • Removal efficiency varies with different adsorbents
Ion exchange	<ul style="list-style-type: none"> • Approximately 90% efficiency can be achieved • Medium operational cost • Requires waste brine disposal • Sensitive to presence of sulfate, organic matter, and chloride concentrations • Post-treatment is required due to corrosivity of product water
Reverse osmosis	<ul style="list-style-type: none"> • > 95% efficiency can be achieved • pH and temperature effect are not important • Requires high total dissolved solid (TDS) disposal • Sensitive to presence of organic matter and TDS • High operational cost
Biological denitrification	<ul style="list-style-type: none"> • > 99% efficiency can be achieved • Medium operational cost • Requires biomass waste disposal • Temperature effect is important (low limit of operation is 2 ~ 6 °C) • Post-treatment is required due to microorganisms
Chemical denitrification	<ul style="list-style-type: none"> • No waste disposal is required • pH and temperature effect are important • Post-treatment is required due to the product of by-product • Maximum efficiency > 60~70% • High operational cost
Electrodialysis	<ul style="list-style-type: none"> • Requires lesser acid dosages • Higher water recovery rates • Requires waste disposal • Requires pre-treatment systems and close monitoring • High operational cost

는 수용액 중의 질산이온 제거에 효율적인 공정으로 생물학적 탈질법과 이온교환법을 제시하였고, USEPA에서는 이온교환법, 역삼투법 및 전기투석법이 가장 적절한 기술(best available technologies, BAT)이라고 규정하였다[17]. 그러나 질산이온 제거에 현재 적용이 되고 있는 기술들은 각각 장점과 한계점을 동시에 가지고 있다. 또한 일부 기술은 상대적으로 비용이 비싸고, 비효율적이며 부산물을 생성하는 것으로 알려져 있다.

3.1. 흡착법

질산염 처리를 위한 다양한 방법 중에서 흡착법은 만일 쉽게 재생이 가능한 저가의 흡착제가 사용될 수 있다면 편리성, 운전의 용이성, 설계의 간편성과 경제적인 관점에서 매우 주목을 받고 있는 기술이다. 일반적으로 흡착공정의 이용은 흡착능력이 뛰어난 흡착제의 제조 또는 선정이 제일 중요한 인자이다. 기본적으로 모든 고체는 흡착제로 사용이 가능하다. 그러나 경제적 및 공업적 관점에서 넓은 표면적과 높은 기공도 (porosity)를 가지는 고체만이 흡착제로 사용이 가능하다. 따라서 이들 목적으로 적당한 수용액 중의 질산이온 저감화를 위한 흡착법에 가장 널리 사용되는 흡착제에는 숯(charcoal), 활성탄, 탄소나노튜브와 같은 탄소기반 흡착제와 점토, 제올라이트 등이 있으며, 이외에도 농업과 산업 부산물을 이용한 흡착제가 포함되고, Figure 3에 이들 흡착제를 나타내었다. 흡착공정에서 질산이온의 제거 메카니즘은 반데르발스 힘, 정전기적 인력, 이온결합 등 다양한 물리적, 화학적, 정전기적 작용이 복합적으로 일어난다. 따라서 흡착제의 표면 특성, 표면의 작용기, 공극의 크기 및 분포, 흡착이 일어나는 환경 조건 등에 따라 흡착 효율이 달라진다[19].

활성탄(activated carbon)은 목재, 석탄(무연탄 또는 역청탄), 석유코크스, 코코야자 껍질, 과일 껍질 등과 같은 탄소가 주 골격이 되는 물질을 탄화와 활성화 공정에 의해 만들어진다.

**Figure 3.** Different adsorbents used for the removal of nitrate from aqueous solution.

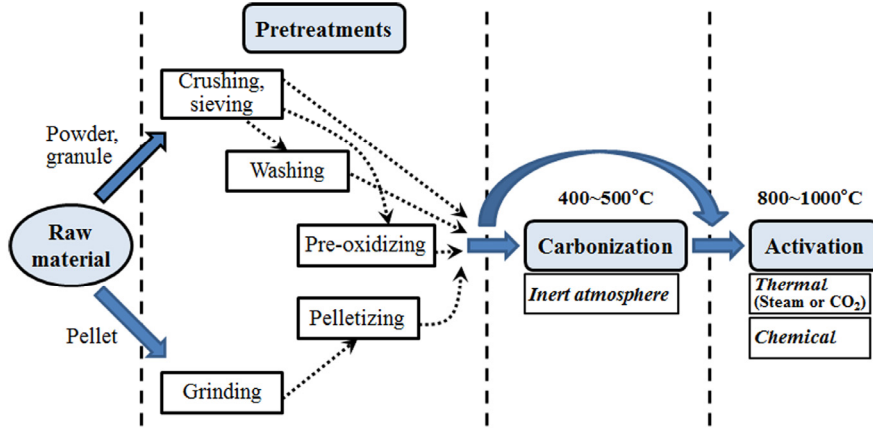


Figure 4. A flowsheet for the production of activated carbon.

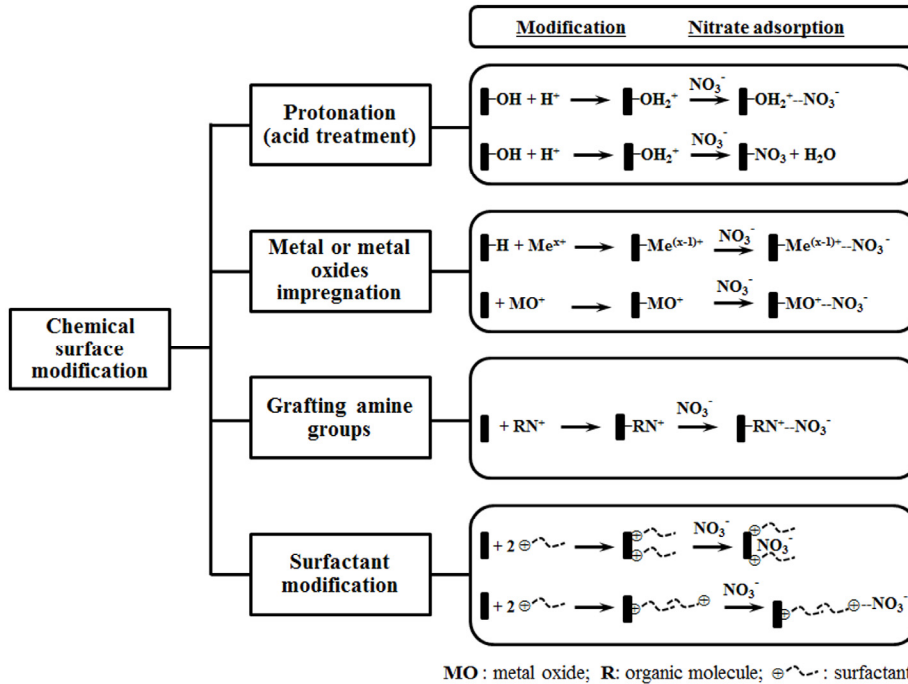


Figure 5. Schematic illustration of chemical surface modification of adsorbents for the removal of nitrate (■ represents unmodified adsorbent).

탄화 공정은 이들 물질을 예비 처리를 거쳐 산소가 희박한 상태에서 400 ~ 500 °C 범위로 휘발성 물질을 대부분 제거시켜 준다. 그 후 활성화 공정에서 800 ~ 1,000 °C 의 고온, CO₂, 수증기 등을 이용한 물리적 활성화 또는 KOH, 염화아연 등과 화학적 활성화를 통하여 기공과 표면적을 키워준다. Figure 4 에 활성화탄 제조공정 중 하나를 나타내었다. 활성화탄은 표면적이 넓고 많은 미세 기공을 가지고 있으며, 활성화 과정에서 표면에 카르복실기, 수산기 또는 에폭사이드기 등이 생성되며, 이들에 의해 다양한 물리흡착과 화학흡착 특성을 나타낸다[20]. 활성화탄의 흡착 효율은 표면적, 기공의 크기 및 분포, 표면의 기능기, 탄화 온도 등에 따라 달라진다. 즉, 활성화탄 제조시 탄화 온도가 500 °C 일 때 질산이온의 제거 효율이 가장 높고, 그 이상의 온도에서는 표면적이 감소하고 기공의 분포가 감소하

여 제거 효율이 낮아진다[21]. 일반적으로 활성화탄은 다양한 물질에 대한 흡착력이 뛰어나지만, 음이온에 대한 흡착력이 낮아 질산이온 제거에 효과적이지 않다[17].

제올라이트(zeolite)는 나트륨, 칼륨, 칼슘과 같은 알칼리 또는 알칼리 토류 원소들의 결정형 알루미늄실리케이트(alumino-silicate)이며, 양이온이 11의 전하를 가지고 있는 AlO₂의 알루미늄 원자의 전기 하전과 균형을 이루기 위하여 필요하다. 제올라이트의 주 구조 단위는 실리콘과 알루미늄, SiO₄와 AlO₄의 사면체이고 이러한 단위들은 정사면체, 육각형 프리즘, 팔면체, 팔면체추 등과 같은 이차의 다면체 구조로 조립된다. 실리콘과 알루미늄 원자들은 다면체의 꼭지점에 위치하여 공유하고 있는 산소에 의해 결합되며, 최종적으로 규칙적인 삼차원 결정구조로 이차적인 단의 격자의 조립으로 구성된다. 공극률

이 0.2~0.5인 알루미늄노실리케이트는 골격을 변화시키지 않으면서 가열과 진공 배기로 물분자를 용이하게 제거할 수 있다. 골격에는 우리(cage) 마다 창으로 연결된 규칙적인 우리의 구조를 가지고 있으며, 이 우리들은 물 대신에 많은 양의 분자들을 받아들이거나 못 들어오게 할 수 있다. 그 창의 직경은 양이온의 형태나 숫자를 조절함으로써 제어할 수 있으며 3~10 Å 정도이다[20]. 흡착은 이 창의 직경이 크기가 일정하기 때문에 큰 선택성을 가지며, 따라서 분자체(molecular sieve)라는 이름이 유래하였다.

활성탄과 제올라이트는 질산이온의 상대적으로 낮은 흡착 능력으로 인해 물로부터 질산염의 제거에 효과적이지 않다. 따라서 질산이온에 대한 흡착능력을 향상시키기 위하여 흡착제의 화학적 또는 물리적 표면개질(surface modification)이 시도되었다. 화학적 표면개질은 Figure 5에 보여 준 바와 같이 대표적으로 양성자화(protonation), 금속 또는 금속 산화물 침

착(impregnation), 아민기 이식(grafting) 등이 포함된다[22]. 화학적 표면개질은 첫째 흡착제 표면에 양전하(positive charge)를 증가시키고, 둘째 질산이온에 대한 친화성(affinity)이 높은 기능기(functional group)를 제공하여, 질산이온에 대한 제거 능력을 향상시킨다. 한편 물리적 표면개질은 열처리(heat treatment)를 통하여 흡착제의 표면적과 기공도를 증가시키고, 흡착에 방해되는 불순물들을 흡착제로부터 제거하기 위해 사용된다. 질산이온과 친화성이 높은 작용기를 흡착제 표면에 부가하여 선택성을 높이고자 하는 연구가 활발히 진행되었고, Table 2에 표면개질을 포함한 여러 흡착제와 운전 조건 및 흡착능력에 대한 연구 결과들을 나타내었다.

3.1.1. 양성자화

질산이온의 흡착능력을 향상시킬 수 있는 방법 중 하나는 흡착제를 산으로 처리함으로써 흡착제의 표면에 양성자를 추

Table 2. Adsorption capacities and other parameters for the removal of nitrate by adsorbents

Adsorbent	Modification	Maximum capacity [mg g ⁻¹]	Concentration range [mg L ⁻¹]	Contact time [h]	Ref.
Coconut granular AC*	-	1.7	5~200	2	[21]
Coconut granular AC*	ZnCl ₂ , pH 5.5	10.2	5~200	2	[21]
Bamboo powder charcoal	-	1.25	0~45	120	[23]
Mustard straw charcoal	-	1.30	0~25	0.17	[24]
Commercial AC*	-	1.22	0~25	0.17	[24]
Sugar beet bagasse AC*	ZnCl ₂	27.55	10 ~ 200	-	[25]
Coconut shell AC*	pH 2 ~ 4	16.5	-	-	[26]
Bamboo charcoal	pH 2 ~ 4	6.4	-	-	[26]
Carbon cloth	H ₂ SO ₄	125.9	115	1	[27]
Lignite granular AC*	ZnCl ₂	4.4	5~150	2	[28]
Carbon nanotube sheet	HNO ₃ /Liquid ammonia	142.86	50~600	24	[29]
Chitosan hydrobeads	-	92.1	1~1000	24	[30]
Cross-linked chitosan beads	pH 5.0	90.7	25~1000	24	[31]
Cross-linked chitosan beads	NaHSO ₄	104.0	25~1000	24	[31]
Red mud	-	115	5~250	1	[32]
Red mud	HCl	363	5~250	1	[32]
Sepiolite	HCl	38.16	100	0.08	[33]
Sepiolite	-	25.3	-	-	[34]
Sepiolite	Surfactant, pH 2.0	28.1	-	-	[34]
Mesoporous MCM-48 silica	APTES*/HCl	46.0	100~700	1	[35]
Natural zeolite	Chitosan	45.9	10~3100	72	[36]
Clinoptilolite	HDTMAB*, pH 1.66 ~ 11	11.4	10~300	24	[37]
Organoclays	HDTMAB*	14.76	100	17	[38]
Organoclay	ODTMAC*, CTMAB*	17.8	61.98	24	[39]
UZM-5	HDTMAB*, pH 3 ~ 11	18.62	30~100	12	[40]
Clinoptilolite and montmorillonite	HDTMAB*, DODMAB*	125	160~280	40	[41]

* AC: Activated carbon; APTES: Aminopropyltriethoxysilane; HDTMAB: Hexadecyltrimethylammonium bromide, ODTMAC: octadecyltrimethylammonium chloride; CTMAB: cetyltrimethylammonium bromide, DODMAB: Dioctadecyldimethylammonium bromide

가하여 양전하의 밀도를 높이는 것이다. 양전하 수의 증가는 정전기적인 인력에 의해 질산이온을 보다 많이 흡착할 수 있다. 산처리에 의한 양성자화는 매우 간단하며 또한 흡착제 표면의 다른 오염물질을 제거하기 위한 기술로 잘 알려져 있다 [42]. 일반적으로 양성자화 표면개질법은 상대적으로 낮은 가격의 농업과 공업 폐기물로부터 제조된 흡착제에 적용이 되었으며, 상대적으로 경제적이어서 주목을 받는 기술이다.

세피오라이트(sepiolite)는 합성된 마그네슘실리케이트 광물 질(magnesium silicate mineral, $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$)이다. 약 $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 높은 표면적을 갖는 염산으로 표면처리된 세피오라이트는 표면처리하지 않은 세피오라이트에 비해 약 3배의 흡착능력을 나타내었다. 이는 염산 처리로 인해 흡착제 표면에 부착된 염소이온과 수용액 중의 질산이온이 이온교환됨으로 수용액 중에 존재하는 질산이온이 보다 많이 제거되었다. 그러나 황산이온과 인산이온이 수용액 중에 공존할 경우에는 정전기적 흡착에 대한 음이온들의 경쟁으로 인해 흡착능력이 상대적으로 덜 향상되었다[33]. 적니(red mud)는 Bayer 공정에서 보크사이트(bauxite)의 알칼리 침출(alkaline-leaching) 중에 형성되는 부산물이다. 적니의 음이온, 양이온 및 유기물에 대한 흡착능력을 향상시키기 위하여 열처리 또는 산처리에 의하여 활성화시킨다. 적니의 산처리는 표면의 불순물을 제거하고 표면적과 기공 부피를 증가시켜 적니의 흡착능력을 상당히 향상시킨다. 산처리된 적니는 질산이온에 대해 Langmuir 흡착등온선을 나타내었고, 1.5배의 표면적 증가와 영전하점(point of zero charge, PZC)이 증가하였다. 특정 pH에서 높은 PZC는 보다 많은 양전하를 가지게 되며 이로 인해 흡착하는 질산이온이 증가하게 된다[43].

최근 활성화탄소 천(activated carbon cloth, ACC)은 수분과 기체 오염물질 제거용의 흡착제로 주목을 받고 있다. ACC는 점성 레이온(viscous rayon)과 같은 원료물질을 휘발성 물질을 제거하고 높은 표면적과 기공부피를 가지는 흑연 구조(graphitic structure)를 갖기 위하여 $800 \sim 1,000 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서 탄화시켜 제조한다. ACC의 높은 흡착능력은 높은 표면적($1,000 \sim 2,500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)과 수많은 산소를 포함하는 표면 기능기에 의해 설명이 가능하다. 증류수로 처리된 ACC는 질산이온에 대하여 24 mg g^{-1} 의 흡착능력을 나타낸 반면 4 M 황산으로 처리된 ACC는 126 mg g^{-1} 으로 흡착능력이 향상되었다[27,44,45]. 이는 표면에 강한 산처리에 의해 생성된 양전하와 질산이온 사이의 강한 정전기적 인력에 기인한다.

양성자화는 높은 pH 값 보다는 산성 범위(pH 3 ~ 5)에서 흡착제가 보다 많은 양전하를 가지며, 최대의 흡착능력($38 \sim 363 \text{ mg g}^{-1}$)을 나타내었다. 일반적으로 양성자화는 농업과 공업 폐기물로부터 흡착제를 제조하는 방법으로 간단하고 잘 확립된 기술 중 하나이다. 또한 흡착제의 가격이 저렴하고 적용 가능성이 높은 기술이다. 그러나 양성자화된 흡착제에 의한 질산이온의 제거는 정전기적 인력에 의해 이루어지므로 다른 음이온과 선택적으로 흡착되지 않으며, 수용액 중에 존재하는 다른 음이온들도 흡착에 경쟁할 수 있다. 결과적으로 수용액 중에 다른 음이온이 높은 농도로 공존한다면, 양성자화 기술은

상대적으로 적용 가능성이 낮아진다. 질산이온의 흡착이 선택적이지 않기 때문에 흡착제는 간단한 염의 사용에 의해 흡착된 질산이온을 탈착시킬 수 있다. 또한 농업 폐기물에 양성자화 방법이 사용된 경우 사용된 흡착제는 토양매립이 가능하고, 이는 토양에 비료 성분을 제공하며 물리적, 화학적, 생물학적 개선제로 사용이 가능하다.

3.1.2. 금속과 금속산화물 침착

흡착제 표면에 금속이나 금속산화물의 침착은 표면의 양성자화와 유사한 효과를 나타낸다. 금속의 대부분이 양전하로 대전된 금속이온과 음전하 또는 리간드(ligand) 교환 메카니즘 [46]에 의하여 정전기적 인력이 강하게 작용하기 때문에 흡착제에 침착된다. 침착된 금속이온의 양전하는 질산이온과 같은 음전하를 끌어 당겨 흡착한다. 금속의 첨가는 역시 흡착제의 표면적과 기공 부피를 증가시켜, 결과적으로 흡착질(adsorbate)과의 흡착능력을 향상시킨다[25]. 금속 또는 금속산화물 침착은 탄소의 전구체가 되는 원료물질과 금속염, 주로 $ZnCl_2$, $MgCl_2$, 옥시염화 지르코늄(zirconium oxychloride) 등을 적당한 무게비로 혼합한 다음, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 고온에서 탄화시켜 제조한다.

화학적으로 처리되지 않은 코코넛 껍질(coir pith)은 표면적이 $167 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고 총 기공부피가 0.122 mL g^{-1} 이며, 질산이온에 대한 흡착능력은 무시할 만하다. 그러나 이 코코넛 껍질에 $ZnCl_2$ 를 2 : 1의 무게비로 혼합하고 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 가열하였을 때 표면적은 $910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 기공부피는 0.363 mL g^{-1} 까지 증가하였으며, 질산이온에 대한 흡착능력은 pH가 2 ~ 11 범위에서 10.3 mg g^{-1} 까지 상승하였음이 보고되었다[47,48]. $ZnCl_2$ 로 처리된 코코넛 껍질은 pH 3.2 ZPC 이상에서 질산이온을 배제하는 표면 음전하가 증가하였음에도 불구하고 질산이온에 대한 흡착능력이 감소하지 않은 이유는 Zn^{2+} 와 질산이온이 표면 복합체를 형성하는 화학적 흡착으로 설명이 가능하다(Figure 5 참조). 표면 복합체의 형성에 대한 설명은 pH가 2 ~ 11 범위에서 물에 의해 질산이온의 탈착이 잘 되지 않는 현상과도 일치한다. 그러나 pH 2와 11에서는 pH 조절을 위해 사용한 HCl과 NaOH의 Cl^- 와 OH^- 이온의 경쟁적인 흡착으로 인해 약 60%까지 질산이온이 탈착하였다. 사탕무 찌꺼기(sugar beet bagasse)와 같 탄에 $ZnCl_2$ 를 침착하여 열활성화에 의해 제조된 활성탄을 질산이온 흡착에 적용한 연구가 발표되었다[25,28]. 원료물질과 $ZnCl_2$ 의 비가 2 : 1 ~ 3 : 1 및 활성화 온도가 $500 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 일 때 금속 침착 활성탄이 질산이온에 최대 흡착능력을 나타내었다. 수용액 중에 공통적으로 존재하는 음이온 중에서 염소이온이 질산이온과 가장 경쟁관계에 있었고, 이들 음이온의 경쟁은 $Cl^- > SO_4^{2-} > PO_4^{3-}$ 의 순으로 나타났다.

사탕무 펄프(sugar beet pulp, SBP)에 옥시염화 지르코늄을 혼합하여 활성탄을 제조할 경우 상온과 pH 6에서 63 mg g^{-1} 의 질산이온 흡착능력을 나타내었다. 그리고 이 흡착제는 질산이온을 흡착한 후 0.01 M NaOH에 의해 5회 흡착과 탈착 도안 흡착능력이 심각하게 감소하지 않았음이 보고되었다[49]. 이는 SBP의 카르복시기(carboxylate group)와 결합된 수화(hydrous)

지르코늄의 안정성이 흡착제를 재생하는 동안 NaOH 용액으로 SBP의 성분이 용해하는 것을 방지하기 때문이다. 최근 바이오차(biochar)와 MgCl₂ 혼합물을 600 °C까지 가열하여 높은 기공성을 가지는 바이오차 매트릭스 내에 MgO 나노-플레이크(flake)가 합성되었다. 여기서 바이오차는 사탕수수(sugarcane) 찌꺼기, 미루나무(cotton wood), 소나무, 땅콩 껍질 등과 같은 바이오매스로부터 제조될 수 있다. 그리고 MgO 표면에 존재하는 양전하로 인해 수용액 중의 질산이온이 상당량 제거될 수 있음이 보고되었다[50]. ZPC pH는 약 12이기 때문에 수용액의 중성 pH에서는 MgO 표면이 양전하를 가지게 된다. MgO-바이오차의 효과적인 질산이온 제거는 높은 표면적과 MgO의 ZPC에 기인하며, 땅콩 껍질로 제조한 바이오차가 가장 높은 흡착능력을 나타내었다. 그러나 바이오차는 인산이온에 대해 보다 높은 흡착능력을 나타내어서 질산이온과 공존할 경우 질산이온 흡착능력이 감소될 것이다. 유기물질로부터 바이오차 제조는 토양에 적용할 경우 온실가스의 발생을 줄이거나 억제할 수 있기 때문에 많은 관심의 대상이 되고 있다[51].

금속과 금속산화물 침착에 사용되는 흡착제는 대부분 저가의 농업폐기물이지만 높은 온도까지의 개질을 요구하는 경우 제조비용이 증가한다. 또한 양성자화와 마찬가지로 금속과 금속산화물 침착 역시 다른 음이온이 공존하는 경우 질산이온에 대한 선택도가 낮아지게 된다. 따라서 다른 음이온의 농도가 낮은 수용액에서 질산이온 흡착제거의 경우 매우 효과적이다. 또한 흡착제 내의 금속의 농도가 독성을 나타내지 않을 경우 토양 개량제로 사용이 가능하다.

3.1.3. 아민기 이식

수용액 중의 질산이온 흡착용 약 염기성 음이온 교환제를 제조하기 위해 리그노 셀룰로오스(lignocellulose)계 농업 폐기물(사탕수수 찌꺼기, 왕겨(rice husk), 코코넛 껍질, 소나무 껍질, 감잎, 나왕목재 톱밥 등)에 에폭시 또는 아민기 이식이 시도되었다[52,53]. 흡착제는 Langmuir 흡착등온선을 나타내었고, pH 6에서 상업용 음이온 교환수지와 유사한 값인 63 ~ 74 mg g⁻¹의 최대 흡착능력을 나타내었다. 또한 0.1 M NaOH를 사용하여 흡착된 질산이온의 약 87%까지 탈착이 가능하였다. 처리 공정의 경제적인 관점과 실제적인 적용성 때문에 이온교환제의 재사용은 매우 중요하다. 아민기가 이식된 흡착제는 4번의 흡착-탈착 순환주기(cycle) 실험에서 초기의 음이온 교환 능력이 크게 감소하지 않았다. 질산이온과 같은 농도의 다른 음이온이 공존하는 수용액에서 25% 이내로 질산이온의 흡착능력 감소가 있었다. 일반적으로 질산이온으로 오염된 수용액은 다른 음이온의 농도가 낮을 것으로 기대되기 때문에 음이온 교환과 정전기적 인력에 의한 질산이온 제거 방법이 추천된다[54]. 메조기공 실리케이트(mesoporous silicate)도 유기 기능기의 접속(tethering)을 통하여 표면을 기능화하고, 이들은 수용액 중에 많은 오염물질 제거하는 데 사용할 수 있다[35]. 이때 아민기가 메조기공 실리케이트에 0.1:1의 몰비로 도입된다. 아민 기능화된 물질은 음이온 흡착능력을 향상시키는 양전하와 함께 아민기가 암모늄 부분(moiety)으로 변하기 위해 산성화

된다. 따라서 기능이 도입된 메조기공 실리케이트는 질산이온 흡착능력이 개질되지 않은 실리케이트에 비해 20배 이상 향상된다. 즉 양전하화된 아민기(-NH₃⁺)와 수용액 중의 음전하를 띤 질산이온 사이에 정전기적 인력에 의해 제거된다.

3.1.4. 계면활성제 개질

질산이온의 흡착능력을 향상시키기 위해 흡착제 표면에 양성자를 결합시키는 다른 기술은 양이온 유기 화합물 또는 음전하를 띤 알루미늄실리케이트에 이온교환 수지를 추가하는 것이다. 이런 목적으로 보통 사용되는 흡착제는 제올라이트, 점토(smectites), 할로사이트(halloysites) 및 카올린과 같은 알루미늄실리케이트 광물질이며, 제올라이트와 계면활성제가 가장 보편적으로 사용된다[55]. 임계마이셀농도(critical micelle concentration, CMC) 이하의 낮은 농도에서 계면활성제는 고체-용액 계면에 단층(monolayer)을 형성한다. 그리고 질산이온과 같은 무기 음이온은 제올라이트에 부착된 계면활성제의 양전하를 띤 친수기(hydrophilic) 부분에 흡착한다. CMC 이상의 높은 농도에서는 계면활성제의 소수기 꼬리(tail)들이 꼬리-꼬리 상호작용에 의해 이중층(bilayer)을 형성한다. 이것은 고체-용액 계면에 양전하를 만들고 음이온 흡착점을 제공한다(Figure 4 참조). 또한 비이온성 유기용질과 산소산 음이온(oxyanion) 제거용으로 hexadecyltrimethylammonium (HDTMA)가 제올라이트 표면개질에 사용되는 주요한 양이온 계면활성제 중 하나이다[56]. HDTMA로 개질된 제올라이트의 음이온에 대한 친화도는 Cl⁻ << HCO₃⁻, SO₄²⁻ < NO₃⁻ 순이다. 질산이온의 포화 흡착된 HDTMA-개질 제올라이트는 pH 12.2에서 NaOH 용액에 의해 93%의 질산이온이 탈착하였으나, 흡착제를 재사용할 경우 흡착능력이 현저히 낮아지는 경향이 있었다[57]. 이것은 흡착제를 오직 한번 사용할 수 있다는 것을 의미한다. 알루미늄실리케이트는 표면에 음전하를 띠기 때문에 질산이온의 흡착능력이 매우 낮고, 계면활성제로 표면개질 후에도 흡착능력이 크게 향상되지 않았다. 또한 수용액 중에 다른 음이온이 공존할 경우 질산이온에 대한 흡착능력은 감소하였다. 따라서 알루미늄실리케이트는 질산이온 제거용 흡착제로는 적절하지 않다. 그러나 알루미늄실리케이트는 저가의 천연물질이고, 실제 흡착 사용에서는 수리전도도(hydraulic conductivity)가 높아 물리적 특성이 우수하다. 계면활성제 대신 키토산(chitosan)과 같은 다른 유기물질의 피복하여 보다 높은 흡착능력을 제공할 수 있다.

3.1.5. 물리적 열처리

흡착제의 열처리는 물리적 처리 방법이며, 오염물질의 흡착점을 제공하는 표면적과 기공도를 증가시킨다. 생물학적 물질로부터 생산되는 탄소의 열 활성화는 많은 오염물질 특히 유기물질에 대한 흡착능력을 증가시키는 것으로 보고되었다[42]. 유사하게 알루미나와 적자의 열 활성화 역시 인산과 중금속에 대한 흡착능력을 향상시킨다. 이중층상물질(layered double hydroxide, LDH)의 400 °C까지 가열은 LDH의 표면적과 기공도를 증가시키지만, 200 °C까지만 질산이온의 흡착능

력을 증가시키고 이후 온도를 올릴수록 감소한다. 온도에 따른 표면적과 기공도의 증가는 LDH의 중간 층에 존재하는 약하게 결합된 수분의 손실을 가져온다. 결과적으로 200 °C 이상의 높은 온도에서는 구조의 붕괴가 초래되어 상대적으로 흡착능력이 감소한다[58]. 한편 LDH는 650 °C까지 가열은 표면적을 증가시키지만 이후 더 850 °C까지 더 높은 온도에서는 표면적이 감소한다든 결과가 보고되었다[60]. 그러나 질산이온의 흡착 능력은 500 °C에서 850 °C까지 증가하였다. 일반적으로 질산이온은 LDH 내의 중간 층에 있는 CO_3^{2-} 와 교환이 어렵다. 그러나 550 °C 이상 가열할 경우 CO_3^{2-} 가 CO_2 로 분해되고 초기 CO_3^{2-} 가 차지하던 자리에 질산이온이 흡착될 수 있다. 표면개질에 열처리법의 선택은 열처리에 의한 흡착능력의 향상과 함께 가열에 대한 비용 상승을 고려하여 결정하여야 한다. 또한 흡착제의 열처리는 비록 표면적과 기공도가 증가하지만, 흡착능력이 100%까지 증가하는 ZnCl_2 로 처리된 활성탄의 경우와는 달리 흡착능력 향상은 매우 크지 않다. 질산이온의 제거에 소성공정의 효과가 크지 않고, 흡착제 활성화에 요구되는 열에너지의 비용이 매우 높기 때문에 열처리에 의한 표면개질은 다른개질법에 비해 효과적이지 않은 기술이다.

3.2. 이온교환법

이온교환은 용해되지 않는 고체 매체(일반적으로 이온교환수지)의 이온이 용액 중에 존재하는 이온과 교환하는 가역적 화학과정이다. 양이온과 음이온 교환은 용수의 경도 또는 오염물 제거에 사용되어 왔으며, 특히 양이온 교환은 용수의 연화(softening)에 일반적으로 사용되고 있다. 질산이온 제거 기술로서 이온교환법은 WHO에 의해서 소개되었으며, USEPA에 의해서 BAT로 인정되고 있다[4,6]. 합성 이온교환수지는 이온교환이 가능한 기능을 가지는 가교결합된(cross-linked) 고분자로 제조되어지며, 구형(bead form)의 수지가 주로 사용된다. 약 염기성 음이온(weak base anion, WBA)과 강 염기성 음이온(strong base anion, SBA)을 가지는 수지가 질산이온 제거용으로 사용될 수 있다. SBA 수지는 음이온에 대해 $\text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{OH}^-$ 의 순서로 선택도를 가진다[61]. 그러나 황산이온 보다 질산이온에 대한 선택도가 높은 SBA 수지가 개발되어 질산이온 제거에 사용되고 있으며, 이들 수지는 에틸기, 프로필기 또는 부틸기를 가지고 있다[62]. SBA 수지는 염소, 중탄산(bicarbonate) 또는 수산화(hydroxide)기를 포함하는 형태로 제조되고, 이들 중에서 염소기를 가지는 수지가 가장 보편적으로 사용된다.

음용수와 지하수로부터 이온교환을 이용한 질산이온 제거의 가능성에 대한 많은 연구가 수행되었으며, 현재 대규모(full scale) 플랜트가 설치되어 운전되고 있다. 이온교환에 의한 질산이온 제거의 사용 가능성과 효율에 영향을 주는 인자는 운전 조건, 수지 형태, 공급수의 특성 그리고 재생과 폐기물 처리이다. 공급수의 특성은 이온교환수지에 큰 영향을 주는데, 특히 높은 총용존고형물(total dissolved solids, TDS)의 부하는 낮은 질산이온 흡착능력을 나타낸다[61,63]. 수지의 선택도에 관하여 수용액 중에 존재하는 경쟁 음이온은 수지의 질산이온

제거 능력에 심각한 영향을 미칠 수 있다. 따라서 경쟁 이온의 제거를 위한 공급수의 전처리(pre-treatment) 설비가 필요하다. 공급수 중의 질산이온의 농도가 증가하면 초기 이온 누출이 일어나고 이로 인해 수지의 질산이온의 제거 능력이 감소하였다[64]. 이외에도 실리카, 철, 유기물 등이 공급수 중에 존재할 경우 수지의 질산이온 흡착능력에 나쁜 영향을 주며, 재생에도 영향을 미친다[62,65,66]. 수지의 재생은 처리공정에서 흡착된 이온을 제거하기 위하여 재생제(regenerant)를 사용하여 사용이 가능한 형태로 이온교환수지를 주기적으로 복원하는 것이다. 염소형 SBA 수지는 높은 농도의 NaCl 용액을 이용하여 재생한다[16]. 대규모 플랜트에서 이온교환법의 큰 문제 중 하나는 수지의 재생과 소금물(brine) 준비와 관련된 비용과 재생제의 처리이다[16,67]. 따라서 이온교환을 위한 대규모 플랜트 설계시에는 사용한 재생제 처리 문제를 줄이기 위하여 재생제의 양을 잘 선택하여야 한다.

3.3. 역삼투법

역삼투법은 멤브레인의 다른 면의 압력차로 인하여 반투과성(semipermeable) 멤브레인을 통하여 공급수가 통과하는 압력 구동 분리공정이다. 역삼투법의 주 응용 분야는 해수(seawater)와 염수(brackish water)의 탈염 공정이다. 그러나 역삼투 멤브레인은 역시 유기물질, 미생물, 무기오염물(비소, 질산, 아질산, 바륨 등) 및 불소 제거와 연화 공정에 사용이 가능하다[68]. 역삼투법은 전기투석과 달리 이온성 질소뿐만 아니라 유기 질소와 암모니아성 질소의 분리제거가 가능하고 특히 저농도의 질소 제거에 우수하다. 역삼투법에 사용되는 멤브레인은 주로 합성 멤브레인이며, 공정의 분리능력은 멤브레인의 물리적 및 화학적 특성에 의존한다[69]. 역삼투 멤브레인은 물은 통과하는 반면 용해된 용질은 배제(reject)할 수 있는 다공성이 아닌 물질로 제조되며 전형적으로 cellulose acetate와 polyamide가 많이 사용된다. 역삼투 멤브레인의 기본적인 배제 메커니즘은 정전기적 척력과 확산이다. 정전기적 척력은 멤브레인에 존재하는 음전하를 띤 기능기와 공급수 중의 음이온에 기인한다. 따라서 수용액 중의 음이온은 멤브레인 표면에서 배제되고, 양이온은 물의 전기적인 중성을 유지하려는 경향으로 인해 역시 배제된다. 그러므로 황산과 같은 2가 이온은 질산과 같은 1가 이온 보다 훨씬 더 쉽게 배제된다[69]. 공급수와 일부 용질은 멤브레인을 통해 용해되고 확산된다. 큰 분자는 낮은 확산 속도를 가지므로 쉽게 배제될 수 있다. 확산에 영향을 주는 다른 요인은 분자의 멤브레인에 대한 용해도이다. 일반적으로 역삼투 멤브레인은 황산이온이나 염소이온 만큼 질산이온을 배제하지 못한다. 즉, 전형적인 역삼투 멤브레인의 NaCl 배제율은 98%인 반면 NaNO_3 는 93%이다[70]. 이것은 대부분 역삼투 공정에서 높은 총괄 배제 특성과 생산수의 혼합(blending) 요구로 인해 큰 문제가 되지 않는다.

역삼투 공정을 설계하는데 고려해야 할 주요 요인은 멤브레인 형태, 공급수 특성, 전처리, 후처리, 잔류물(retentate) 처리, 재생과 에너지 회수 등이다. polyamide 멤브레인이 cellulose acetate 보다 질산이온 제거에 효과적이라는 것이 알려져 있다.

polyamide 멤브레인에 의한 질산이온의 최대 제거율은 97%에 다다른다[16,68]. 역삼투 공정은 스케일링과 오염(fouling) 문제로 전처리 공정과 처리에 따른 수질 조절을 위한 후처리 공정이 필요하다. 전처리 공정에는 여과, pH 조절, 스케일 억제제 투입 등이 포함될 수 있으며, 가장 공통적인 후처리 공정은 pH와 알칼리도 조절, 탈기(degasification), 소독 및 부식 방지제 투입 또는 공급수와 생산수(permeate)의 혼합 등이 포함된다[68]. 역삼투 공정 설계에서 중요한 요인 중 하나는 잔류물(retentate)의 적절하고 경제적인 처분 방법이다. 역삼투 공정의 잔류물은 입자와 용질들이 포함된 배제수와 화학 세정 잔류물이다. 질산이온 제거 역삼투 공정으로부터 잔류물은 높은 농도의 질산이온을 포함하고 있으므로 적절히 처분하여야 한다. 가장 공통적인 처분 방법은 지표수에 방류, 하수도 방류, 깊은 우물에 주입이며, 토양 매립, 못에서 증발, 관개 등도 선택적으로 가능하다[68]. 멤브레인 모듈(membrane module)은 설치비용과 운전과 유지보수 비용이 많이 들므로 적용되는 공급수 중의 부유물질의 농도나 점도 같은 물리적 상태를 고려하여 용도에 적합한 모듈을 선택하여야 한다. 현재까지 개발된 멤브레인 모듈의 형태는 관형(tubular), 중공섬유형(hollow fiber), 나선형(spiral wound), 평판형(plate and frame)이 대표적이며 멤브레인의 오염을 효과적으로 줄일 수 있는 회전판형(rotary disk)도 개발되었다.

3.4. 탈질법

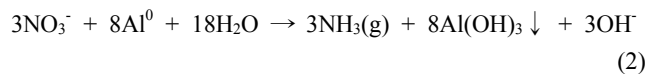
생물학적 탈질은 다른 배경 이온의 농도는 변하지 않고 질산이온만 제거하기 때문에 질산이온 제거에 가장 효과적인 기술이다. 이 기술에서는 질산이온이 미생물에 의해 질소 가스로 변하여 감소한다. 비록 이 기술은 폐수처리에 적용되어 왔지만, 음용수 또는 지하수 처리에 적용하기 위하여 실험실 규모의 연구가 시도되었고 일부 대규모 플랜트로 개발되었다[71]. 그러나 미생물과 대사(metabolic) 부산물로 인한 오염 가능성이 이 기술의 단점이다. 이런 문제로 생산수의 소독이나 여과에 의한 후처리 공정이 필요하다. 또한 낮은 생산 속도와 낮은 온도의 한계는 생물학적 탈질의 단점이다[64]. 많은 혐기성 박테리아는 전자 수용자(acceptor)로서 산소와 대조되는 질산을 사용하여 호흡한다. 이 과정은 수많은 질소 중간체 생성물과 최종적으로는 질소 가스를 생산한다. 이 과정은 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ 로 요약할 수 있다[16,71,72]. 생물학적 탈질은 자연 상태에서 일어날 수 있고, 적당한 유기 또는 무기 탄소와 에너지원이 요구된다[71]. 여기에 C, H, O, N, P 그리고 S, 소량의 광물질(K, Na, Mg, Ca 및 Fe) 및 미량의 금속(Mn, Zn, Cu, Co 및 Mo)이 필요하며, 이들은 대부분의 지하수에서 발견할 수 있다[73]. 산소는 전자 수용자로서 질산과 경쟁하기 때문에 탈질 과정을 억제하는 효과가 있다. 그러나 어떤 좋은 산소의 존재하에서 탈질을 증가시키기도 한다[72]. 탈질 속도를 결정하는 다른 중요한 요인의 하나는 온도이고, 다른 생물학적 공정과 마찬가지로 낮은 온도에서는 탈질 속도가 감소한다. 생물학적 탈질은 종속영양(heterotrophic) 또는 독립영양(autotrophic) 박테리아에 의해 진행될 수 있다. 종속영

양 탈질에서는 탄소원과 에너지원이 유기물(메탄올, 에탄올, 글루코스, 아세테이트 또는 초산)이고, 독립영양 탈질에서는 무기물(수소 가스, 황을 포함하는 화합물, 이산화탄소 또는 중탄산염)이다[71,72]. 독립영양 탈질은 박테리아 증식 속도가 낮아 탈질 속도가 느리기 때문에 대부분의 대규모 플랜트는 종속영양 탈질을 사용한다[16,74].

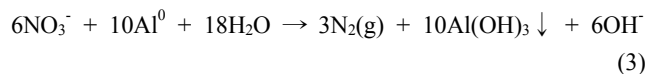
영가(zero-valent) 금속은 전자를 공여하는 경향이 있어 몇 음이온을 환원시킬 수 있다. 따라서 이들 금속을 이용하여 수용액 중의 질산이온과 같은 오염물질을 제거하기 위한 수처리 기술이 개발되었다. 철과 알루미늄 분말이 음용수 중에서 질산이온을 제거하는 화학적 탈질의 목적으로 효과적인 영가 금속으로 알려져 있다[72,75]. 화학적 탈질에서 영가 철은 질산이온을 실험의 상태에 따라 암모니아 또는 질소 가스로 환원시키고 자신은 철 2가 이온(Fe^{2+})으로 산화된다. 영가 철을 이용한 질산이온의 암모늄으로의 환원에 대한 대표적인 반응식은 Equation (1)과 같다[76].



이 기술은 많은 양의 철 요구, 상대적으로 비싼 가격, 긴 반응 시간, pH 제약, 암모니아 제거를 위한 후처리 공정의 필요가 단점이다[77]. 영가 알루미늄 분말 역시 화학적 탈질에 사용이 가능하다. 영가 알루미늄에 의한 질산이온의 암모니아로의 환원 반응식은 Equation (2)와 같다



암모니아로의 환원 반응식은 Equation (3)와 같다[75,77].



이 기술은 낮은 효율을 포함하여 높은 농도의 질산이온 제거에는 효율이 낮고, pH 제약 그리고 암모니아 제거를 위한 후처리 공정이 필요하다[75,77].

3.5. 전기투석법

전기투석은 반대 전하를 띤 전극사이에 전위차에 의해 구동되는 탈염 공정이다. 이때 양이온교환 멤브레인과 음이온교환 멤브레인을 교대로 나란히 배열하고, 양쪽 끝에 전극을 설치하여 전기를 흐르게 하면 용액 속의 양이온은 양이온교환 멤브레인을 통과하여 음극으로 가고, 음이온은 반대로 작용한다. 이와 같은 방법으로 폐수 중에 포함된 이온들은 반대 방향으로 이동하여 옆의 공간에 농축되어 결과적으로 염류의 농축액과 희석액으로 분리된다[69]. 전하를 띠지 않는 유기성 질소나 암모니아성 질소는 전기투석법으로 제거하기가 어렵다. 전기투석을 이용한 해수의 담수화 설비는 이온화된 용존 물질을 정제하면서 콜로이드 물질, 전하를 띠지 않는 입자, 비교적 높은 분자

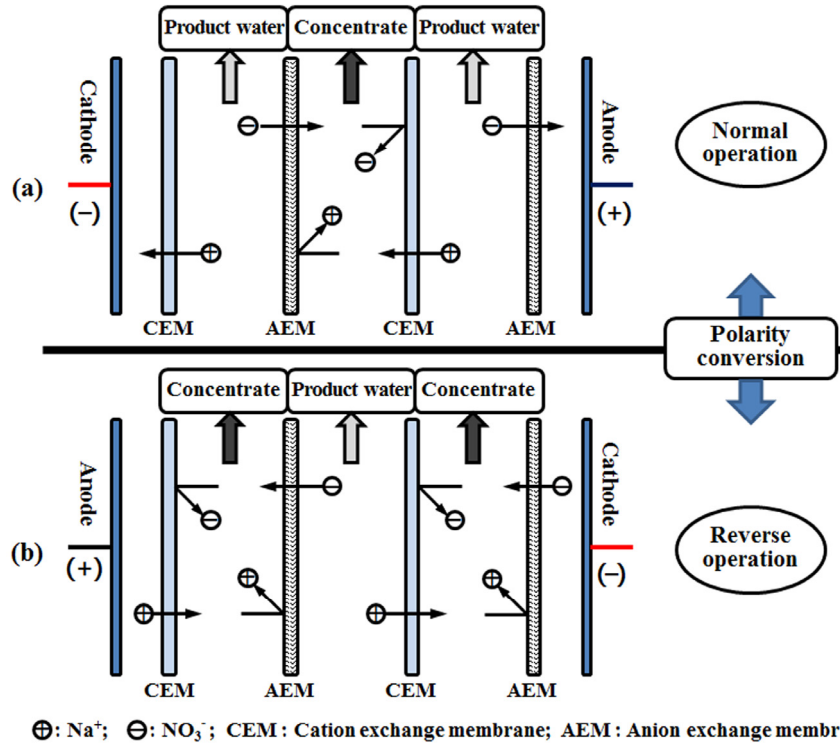


Figure 6. Schematic of electrodiolysis reversal process: (a) positive polarity and (b) negative polarity.

량의 화합물과 같은 성분들이 멤브레인 독(poisoning), 오염, 스케일링 등의 문제를 일으켜 제거 효율을 감소시킨다. 역삼투법과 유사하게 전기투석에 의한 수처리는 멤브레인 스케일링 문제 때문에 연수에 한정되고, 따라서 연화를 위한 전처리 공정이 필요하게 된다. 멤브레인 스케일링을 최소화하고 전처리 서리의 필요성을 감소화시키기 위해 역전 전기투석(electrodiolysis reversal, EDR) 공정이 개발되었다[16,77]. EDR은 멤브레인의 오염 속도를 줄이기 위하여 유로와 전류의 방향을 주기적으로 바꾸는 양극 역전(polarity reversal) 반전을 이용한 공정이며, Figure 6에 EDR에 대한 개략도를 나타내었다. 그러나 EDR은 운전이 매우 복잡하고 긴밀한 모니터링(close monitoring)이 필요하다[16,78]. 역삼투압에 비해 전기투석의 장점 중 하나는 높은 제거 효율이다. 그러나 두 공정 모두 높은 농도의 오염물을 포함하는 폐수를 생성하고, 이 폐수의 폐기에 매우 세심한 주의를 기울여야 한다. 전기투석을 질산이온 제거에 이용하기 위해서는 하나의 멤브레인 당 질산이온의 제거 효율을 최대화 할 필요가 있고, 이를 위해서는 질산이온을 선택적으로 제거할 수 있는 질산 선택 음이온교환 멤브레인 개발이 필요하다[79].

4. 결론

본 논문에서는 수용액 중의 질산성 질소의 제거 기술에 대해 개략적으로 논하였다. 대표적인 질산성 질소 저감화 기술은 흡착법, 이온교환법, 역삼투법, 탈질법 그리고 전기투석법이고, 이들 기술에 대해 지속적으로 연구되고 개발되고 있다.

흡착법은 흡착소재의 가격, 설치 및 유지비가 저렴하고, 설계 및 운전이 간편하기 때문에 수처리 산업에서 널리 사용되고 있다. 흡착제는 활성탄과 제올라이트가 많이 사용되고, 흡착능력을 향상시키기 위하여 표면개질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이온교환법, 역삼투법과 전기투석법은 특히 음용수와 지하수 중의 질산이온 제거에 적용이 가능한 기술이고, 일부 대규모 플랜트가 설치되어 운전이 되고 있다. 이들 기술은 전처리 및 후처리 공정이 필요하고, 공급수의 처리 과정에서 농도가 높은 폐수 또는 세척수가 생산되기 때문에 이에 대한 적절한 처리 방안이 필요하다. 생물학적 탈질은 폐수 처리에 적용되어 왔지만, 음용수와 지하수 처리를 위한 실험실 규모의 연구가 시도되고 있다. 영가 금속을 이용한 화학적 탈질 기술의 연구가 진행되고 있다. 질산이온 제거에 관한 연구는 질산이온을 포함하는 합성 공급수에 의해 수행되었으며, 실제의 음용수와 지하수와 유사하지 않는 공급수에 일정한 비율로 다른 음이온을 첨가함으로써 수행되었다. 따라서 장기적인 실제 음용수와 지하수의 적용 실험이 필요하며, 대규모 플랜트 적용에 대한 평가가 필요하다.

References

1. Cammargo, J. A., and Alonso, A., "Ecological and Toxicological Effects of Inorganic Nitrogen Pollution in Aquatic Ecosystems: A Global Assessment," *Environ. Int.*, **32**, 831-849 (2006).
2. Fewtrell, L., "Drinking-Water Nitrate, Methemoglobinemia,

- and Global Burden of Disease: A Discussion,” *Environ. Health Perspect.*, **112**, 1371-1374 (2004).
3. Chiu, H., Tsai, S., and Yang, C., “Nitrate in Drinking Water and Risk of Death from Bladder Cancer: An Ecological Case-Control Study in Taiwan,” *J. Toxicol. Environ. Health Part A*, **70**, 1000-1004 (2007).
 4. <http://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants> (accessed Dec. 2016).
 5. <http://oneclick.law.go.kr/CSP/CnpClsMain.laf?csmSeq=536&ccfNo=2&cciNo=1&cnpClsNo=1> (accessed Dec. 2016).
 6. WHO, Guidelines for Drinking Water Quality, 4th ed. World Health Organization (2011).
 7. National Health and Medical Research Council, “Australian Drinking Water Guidelines 6” ver. 3.2, Commonwealth of Australia, Canberra (2016).
 8. Ministry of Environment, “White Paper of Environment,” 57-72 (1997).
 9. Ministry of Environment, “Fundamental Plan of Water Environmental Management: Fundamental Plan of Water Quality Protection in the Four Major Rivers (‘06~’15),” 179-190 (2006).
 10. Ministry of Environment, “White Paper of Environment,” 241-306 (2015).
 11. Islam, M., Mishra, P. C., and Patel, R., “Physicochemical Characterisation of Hydroxyapatite and Its Application Towards Removal of Nitrate from Water,” *J. Environ. Manage.*, **91**, 1883-1891 (2010).
 12. Carroll, S. B., and Salt, S. D., Ecology for Gardeners, Timber Press, Portland, USA (2004).
 13. Nam, Y. H., An, S. W., and Park, J. W., “Nitrogen Budget of South Korea in 2008: Evaluation of Non-point Source Pollution and N₂O Emission,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **33**(2), 103-112 (2011).
 14. Nam, Y. H., An, S. W., Jung, M. S., and Park, J. W., “Nitrogen Budget of Agriculture and Livestock in South Korea 2010,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**(3), 204-213 (2012).
 15. Shin, J. H., Yoo, C. W., An, S. W., and Park, J. W., “2011 Nitrogen Budget of South Korea Including Nitrogen Oxides in Gas Phase,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **36**(2), 75-83 (2014).
 16. Kapoor, A., and Viraraghavan, T., “Nitrate Removal from Drinking Water-Review,” *J. Environ. Eng.*, **123**, 371-380 (1977).
 17. Bhatnagar, A., and Sillanpaa, M., “A Review of Emerging Adsorbents for Nitrates Removal from Water,” *Chem. Eng. J.*, **168**, 493-504 (2011).
 18. Choi, K. O., Seo, S. J., and Ko, S., “Nitrate Reduction Technologies for Safe Groundwater Drinking,” *Food Eng. Prog.*, **18**(1), 36-41 (2014).
 19. Moreno-Castilla, C., “Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials,” *Carbon*, **42**, 83-94 (2004).
 20. Yang, R. T., “Adsorbents Fundamentals and Applications,” John Wiley and Sons, New Jersey, USA (2003).
 21. Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y. H., Jung, W., Lee, S. H., Kim, S. J., Lee, G., Suk, H., Kim, H. S., Min, B., Kim, S. H., Jeon, B. H., and Kang, J. W., “Removal of Nitrate from Water by Adsorption onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon,” *Sep. Sci. Technol.*, **43**(4), 886-907 (2008).
 22. Loganathan, P., Vigneswaran, S., and Kandasamy, J., “Enhanced Removal of Nitrate from Water Using Surface Modification of Adsorbents-Review,” *J. Environ. Manage.*, **131**, 363-374 (2013).
 23. Mizuta, A., Matsumoto, T., Hatata, Y., Nishihara, K., and Nakanishi, T., “Removal of Nitrate-Nitrogen from Drinking Water using Bamboo Powder Charcoal,” *Bioresour. Technol.*, **95**, 255-257 (2004).
 24. Mishra, P. C., and Patel, R. K., “Use of Agricultural Waste for the Removal of Nitrate-Nitrogen from Aqueous Medium,” *J. Environ. Manage.*, **90**, 519-522 (2009).
 25. Demiral H., and Gunduzoglu, G., “Removal of Nitrate from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Sugar Beet Bagasse,” *Bioresour. Technol.*, **101**, 1675-1680 (2010).
 26. Ohe, K., Nagae, Y., Nakamura, S., and Baba, Y., “Removal of Nitrate Anion by Carbonaceous Materials Prepared from Bamboo and Coconut Shell,” *J. Chem. Eng. Japan*, **36**, 511-515 (2003).
 27. Afkhami, A., Madrakian, T., and Karimi, Z., “The Effect of Acid Treatment of Carbon Cloth on the Adsorption of Nitrite and Nitrate Ions,” *J. Hazard. Mater.*, **144**, 427-431 (2007).
 28. Khan, M. A., Ahn, Y. T., Kumar, M., Lee, W., Min, B., Kim, G., Cho, D. W., Park, W. B., and Jeon, B. H., “Adsorption Studies for the Removal of Nitrate Using Modified Lignite Granular Activated Carbon,” *Sep. Sci. Technol.*, **46**, 2575-2584 (2011).
 29. Tofighy, M. A., and Mohammadi, T., “Nitrate Removal from Water Using Functionalized Carbon Nanotube Sheets,” *Chem. Eng. Res. Des.*, **90**, 1815-1822 (2012).
 30. Chatterjee, and Woo, S. H., “The Removal of Nitrate from Aqueous Solutions by Chitosan Hydrogel Beads,” *J. Hazard. Mater.*, **164**, 1012-1018 (2009).
 31. Chatterjee, S., Lee, D. S., Lee M. W., and Woo S. H., “Nitrate Removal from Aqueous Solutions by Cross-linked Chitosan Beads Conditioned with Sodium Bisulfate,” *J. Hazard. Mater.*, **166**, 508-513 (2009).
 32. Cengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M., and Arslan, G., “Removal of Nitrate from Aqueous Solution by Using Red Mud,” *Sep. Purif. Technol.*, **51**, 374-378 (2006).
 33. Ozturk, N., and Bekta, T. E., “Nitrate Removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Various Materials,” *J. Hazard. Mater.*, **B112**, 155-162 (2004).
 34. Ozcan, A., Sahin, M., and Ozcan, A. S., “Adsorption of Nitrate Ions onto Sepiolite and Surfactant-Modified Sepiolite,” *Adsor.*

- Sci. Technol.*, **23**, 323-333 (2005).
35. Hamoudi, S., Saad, R., and Belkacemi, K., "Adsorptive Removal of Phosphate and Nitrate Anions from Aqueous Solutions Using Ammonium-Functionalized Mesoporous Silica," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 8806-8812 (2007).
 36. Arora, M., Eddy, N. K., Mumford, K. A., Baba, Y., Perera, J. M., and Stevens, G. W., "Surface Modification of Natural Zeolite by Chitosan and Its Use for Nitrate Removal in Cold Regions," *Cold Reg. Sci. Technol.*, **62**, 92-97 (2010).
 37. Onyango, M., Masukume, M., Ochieng, A., and Otieno, F., "Functionalised Natural Zeolite and Its Potential for Treating Drinking Water Containing Excess Amount of Nitrate," *Water SA*, **36**, 655-662 (2010).
 38. Xi, Y., Mallavarapu, M., and Naidu, R., "Preparation, Characterization of Surfactants Modified Clay Minerals and Nitrate Adsorption," *Appl. Clay Sci.*, **48**, 92-96 (2010).
 39. Selium, M. K., Komamemi, S., Byrne, T., Cannon, F. S., Shahien M. G., Khalil, A. A., and Abd El-Gaid, I. M., "Removal of Nitrate by Synthesis Organosilica and Organoclay: Kinetic and Isotherm Studies," *Sep. Purif. Technol.*, **110**, 181-187 (2013).
 40. Aghaii, M. D., Pakizeh, M., and Ahmadpour, A., "Synthesis and Characterization of Modified UZM-5 as Adsorbent for Nitrate Removal from Aqueous Solution," *Sep. Purif. Technol.*, **113**, 24-32 (2013).
 41. Bhardwaj, D., Sharma, M., Sharma, P., and Tomar, R., "Synthesis and Surfactant Modification of Clinoptilolite and Montmorillonite for the Removal Nitrate and Preparation of Slow Release Nitrogen Fertilizer," *J. Hazard. Mater.*, **227-228**, 292-300 (2012).
 42. Yin, C. Y., Aroua, M. K., and Daud, W. M. A. W., "Review of Modifications of Activated Carbon for Enhancing Contaminant Uptakes from Aqueous Solutions," *Sep. Purif. Technol.*, **52**(3), 403-415 (2007).
 43. Wang, S., Ang, H. M., and Tade, M. O., "Novel Applications of Red Mud as Coagulant, Adsorbent and Catalyst for Environmentally Benign Processes," *Chemosphere*, **72**, 1621-1635 (2008).
 44. Le Cloirec, P., "Adsorption onto Activated Carbon Fiber Cloth and Electrothermal Desorption of Volatile Organic Compounds (VOCs): A Specific Review," *Chin. J. Chem. Eng.*, **20**(3), 461-468 (2012).
 45. Rengel-Mendez, J. R., and Streat, M., "Adsorption of Cadmium by Activated Carbon Cloth: Influence of Surface Oxidation and Solution pH," *Water Res.*, **36**, 1244-1252 (2002).
 46. Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., and Naidu, R., "Cadmium Sorption and Desorption in Soils: A Review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **42**, 489-533 (2012).
 47. Namasivayam, C., and Sangeetha, D., "Removal of Nitrate from Water by ZnCl₂ Activated Carbon from Coconut Coir Pith, an Agricultural Soil Waste," *Indian J. Chem. Technol.*, **12**, 513-521 (2005).
 48. Namasivayam, C., and Sangeetha, D., "Application of Coconut Coir Pith for the Removal of Sulphate and Other Anions from Water," *Desalination*, **219**, 1-13 (2008).
 49. Hassan, M. L., Kassem, N. F., and El-Kader, A. H. A., "Novel Zr(IV) Sugar Beet Pulp Composite for Removal of Sulphate and Nitrate Anions," *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 2205-2212 (2010).
 50. Zhang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., and Inyang, M., "Synthesis of Porous MgO-Biochar Nanocomposites for Removal of Phosphate and Nitrate from Aqueous Solutions," *Chem. Eng. J.*, **210**, 26-32 (2012).
 51. Kookana, R. S., Samah, A. K., van Zweeten, L., Knull, E., and Singh, B., "Biochar Application to Soil: Agronomic and Environmental Benefits and Unintended Consequences," *Adv. Agron.*, **112**, 103-143 (2011).
 52. Orlando, U. S., Baes, A. U., Nishijima, W., and Okada, M., "A New Procedure Lignocellulosic Anion Exchangers from Agricultural Waste Materials," *Biosour. Technol.*, **83**, 195-198 (2002).
 53. Orlando, U. S., Baes, A. U., Nishijima, W., and Okada, M., "Preparation of Agricultural Residue Anion Exchangers and Its Nitrate Maximum Adsorption Capacity," *Chemosphere*, **48**, 1041-1046 (2002).
 54. Katal, R., Baei, M. S., Rahmati, H. T., and Esfandian, H., "Kinetic Isotherm and Thermodynamic Study of Nitrate Adsorption from Aqueous Solution Using Modified Rice Husk," *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 295-302 (2012).
 55. Bowman, R. S., "Applications of Surfactant-Modified Zeolites to Environmental Remediation," *Microporous Mesoporous Mater.*, **61**, 43-56 (2006).
 56. Haggerty, G. M., and Bownam, R. S., "Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-Zeolite," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 452-458 (1994).
 57. Masukume, C., Eskangarpour, A., Onyango, M. S., Ochieng, A., and Otieno, F., "Treating High Nitrate Groundwater Using Surfactant Modified Zeolite in Fixed Bed Column," *Sep. Sci. Technol.*, **46**, 1131-1137 (2011).
 58. Islam, M., and Patel, R., "Physicochemical Characterization and Adsorption Behaviour of Ca/Al Chloride Hydrotalcite-Like Compound Towards Removal of Nitrate," *J. Hazard. Mater.*, **190**, 120-128 (2011).
 60. Socias-Viciano, M. M., Urena-Amate, M. D., Gonzalez-Pradas, E., Garcia-Cortes, M. J., and Lopez-Teruel, C., "Nitrate Removal by Calcined Hydrotalcite-Type Compounds," *Clays Clay Min.*, **56**, 2-9 (2008).
 61. Helfferich, F. G., Ion Exchange, Dover Publications, New York, USA (1995).
 62. Liang, S., Mann, M. A., Guter, G. A., Kim, P. H., and Hardan, D. L., "Nitrate Removal from Contaminated Groundwater," *J. Am. Water Works Ass.*, **91**(2), 79-91 (1999).

63. Darbi, A., Viraraghavan, T., Butler, R., and Corkal, D., "Pilot-Scale Evaluation of Select Nitrate Removal Technologies," *J. Environ. Sci. Health*, **A38**(9), 1703-1715 (2003).
64. Samatya, S., Kabay, N., Yuksel, U., Arda, M., and Yuksel, M., "Removal of Nitrate from Aqueous Solutions by Nitrate Selective Ion Exchange Resins," *React. Funct. Polym.*, **66** (11), 1206-1214 (2006).
65. Buelow, R. W., Jropp, K. L., Withered, J., and Symons, J. M., "Nitrate Removal by Anion-Exchange Resins," *J. Am. Water Works Ass.*, **67**(9), 528-534 (1975).
66. Dore, M., Simon, P. H., Deguin, A., and Victot, J., "Removal of Nitrate in Drinking Water by Ion-Exchange-Impact on the Chemical Quality of Treated Water," *Water Res.*, **20**(2), 221-232 (1986).
67. Kim, J., and Benjamin, M. M., "Modeling a Novel Ion Exchange Process for Arsenic and Nitrate Removal," *Water Res.*, **38**(8), 2053-2062 (2004).
68. Bergman, R., Reverse Osmosis and Nanofiltration, American Water Works Association, Denver, USA (2007).
69. Symons, J. M., Bradley, L. C., and Cleveland, T. C., The Drinking Water Dictionary, American Water Works Association, McGraw-Hill, New York, USA (2001).
70. Elyanow, D., and Presechino, J., "Advanced in Nitrate Removal," GE Water and Process Technologies, Report No. TP-1033EN 0601 (2005).
71. Soares, M. I. M., "Biological Denitrification of Groudwater," *Water Air Soil Pollut.*, **123**, 183-193 (2000).
72. Shrimali, M., and Singh, K. P., "New Methods of Nitrate Removal from Water," *Environ. Pollut.*, **112**(3), 351-359 (2001).
73. Hiscock, K. M., Lloyd, J. M., and Lerner, D. N., "Review of Natural and Artificial Denitrification of Groudwater," *Water Res.*, **25**(9) 1099-1111 (1991).
74. Haugen, K. S., Semmens, M. J., and Novak, P. J., "A Novel *in situ* Technology for the Treatment of Nitrate Contaminated Groundwater," *Water Res.*, **36**(14), 3497-3506 (2002).
75. Luk, G. K., and Au-Yeung, W. C., "Experimental Investigation on the Chemical Reduction of Nitrate from Groundwater," *Adv. Environ. Res.*, **6**(4), 441-453 (2002).
76. Cheng, I. F., Muftikian, R., Fernando, Q., and Korte, N., "Reduction of Nitrate to Ammonia by Zero-Valent Iron," *Chemosphere*, **35**(11), 2689-2695 (1997).
77. Kumar, M., and Chakraborty, S., "Chemical Denitrification of Water by Zero-Valent Magnesium Powder," *J. Hazard. Mater.*, **135**, 112-121 (2006).
78. Rautenbach, R., Kopp, W., Opbergen, G., and Hellekes, R., "Nitrate Reduction of Well Water by Reverse Osmosis and Electrodialysis-Studies on Plant Performance and Costs," *Desalination*, **65**, 241-258 (1987).
79. Eyal, A., and Kedem, O., "Nitrate-Selective Anion-Exchange Membranes," *Desalination*, **38**, 101-111 (1988).