

이온교환법에 의한 탈질소 공정개발의 기초연구(II)

이민규·주창식·윤태경·채용곤·이동환·오영희*
부경대학교 화학공학과·동의대학교 화학공학과·*동의대학교 화학과
(1997년 7월 26일 접수)

Basic Study for Development of Denitrogenation Process by Ion Exchange(II)

Min-Gyu Lee, Chang-Sik Ju, Tae-Kyung Yoon, Yong-Gon Chae**,
Dong-Hwan Lee**, and Yung-Hee Oh**

Dept. of Chemical Engineering, Pukyong University, Pusan, 608-737, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Donggeui University, Pusan, 614-714, Korea

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

(Manuscript received 26 July 1997)

Ion exchange performance to remove nitrate in water was studied using commercially available strong base anion exchange resin of Cl⁻ type in the batch and continuous column reactors. The performance was tested using the effluent concentration histories for continuous column or equilibrium concentrations for batch reactor as a function of time until resins were exhausted or reached ionic equilibrium between resin and solution. Anion exchange resin used in this study was more effective than activated carbon or zeolite for nitrate removal. With large resin amount or low initial concentration, nitrate removal characteristics for a typical gel-type resin was increased. On considering the relation between the breakthrough capacity and nitrate concentration of the influent, the use of anion exchange resin were suitable for the higher order water treatment. The nitrate removal of above 90% could be possible until the effluent of above 650 BV was passed to the column. Thus, the commercially available strong base anion exchange resin of Cl⁻ type used in this study could be effectively used as economic material for treatment of the groundwater. The breakthrough curves showed the sequence of resin selectivity as SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NO₂⁻ > HCO₃⁻. The results of this study could be scaled up and used as a design tool for the water purification system of the real groundwater and surface water treatment processes.

Key words : nitrate removal, anion exchange, ion exchange, ion exchange resin.

1. 서론

최근 질산성 질소의 오염이 환경문제와 관련되어 큰 사회적인 문제점으로 대두되고 있다. 질산성 질소로 오염된 폐수로 인하여 강과 하천에서는 부영양화가 일어나 수질을 급격히 악화시키고 있고, 바다에서는 적조현상이 발생하여 양식장과 어민들에게 큰 피해를 주고 있는 실정이다. 뿐만 아니라 점차 많은 시민들이 수돗물을 불신하여 그 대안으로 지하수를 마시고 있는데 환경부의 지하수 오염 실태 조사에 의하면 질산성 질소가 가장 심각한 지하수의 오염물질로 보고되고 있다.

질산성 질소는 일반적으로 인체에도 영향을 주며, 특히 임신부나 6개월 미만의 유아에 대해 청색증(methemoglobinemia)의 원인물질이라고 알려져 있을 뿐 아니라 아민, 아미드 및 carbamate와 반응하여 발암성 전구물질로 알려져 있는 N-니트로소 화합물을 생

성시키기도 한다(Pontius, 1993; Kalagiri, 1994). Hill 등(1973)은 20mg/L 이상의 질산성 질소이온이 함유된 물을 음용한 도시의 경우 위장암으로 인한 사망률이 크게 증가하였다고 보고 하였으며, 중국, 이란, 캐나다 및 남호주 등에서의 유행성 병리학적인 연구에서도 질산성 질소나 아질산성 질소가 많이 함유된 물이나 음식물을 섭취한 경우에 식도암의 발생률이 증가하였다고 하였다(Yang, 1980, Dorsch et al., 1984; Pontius, 1993; Bouchard et al., 1992).

질산성 질소의 제거법으로는 생물학적 탈질법, 이온교환법, 역삼투압법, 전기투석막법 등이 있으나, 생물학적 처리법은 탈질균의 작용을 이용하여 질산성 질소를 질소 가스로 환원하는 방법으로 폐수처리에서는 효과적일지 모르나 음용수 처리로서는 부적합한 점이 많다. 생물학적 탈질 처리수를 음용수로 하기 위해서는 잔존

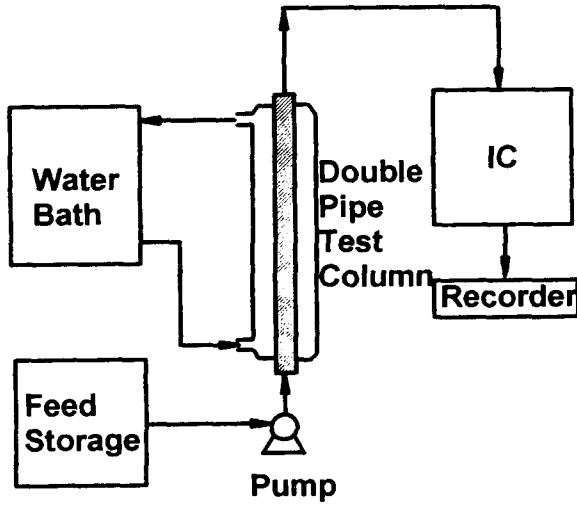


Fig. 1. Schematic diagram of continuous column experiment.

하고 있는 유기물이나 현탁물질을 제거하기 위한 후속 공정이 추가로 필요하다. 또한 역삼투막법 및 전기투석법은 기술적으로는 효과적인 방법으로 알려져 있으나, 질산성 질소만을 제거 목적으로 할 경우는 처리 비용을 고려할 경우에 적용하기 어려운 점이 많다(Clifford and Liu, 1993).

따라서, 대량의 음용수를 처리하는 데 있어서는 경제성, 처리의 효율성, 처리의 편리성 등의 측면에서 이온교환에 의한 처리법이 가장 실용적이며 현실적이라고 볼 수 있으며(Van Der Hoek, 1987; Hoell, 1995), 지하수나 상수처리에 이온교환 공정을 사용하고 있는 일부 선진국의 사례로서는 독일의 CARIX공정(Hoell, 1995), 영국의 양이온수지와 음이온수지의 혼합에 의한 혼합층 이온교환법(Harries, 1988), Nitracyle공정(Deguin et al., 1992) 등이 알려져 있다.

본 연구에서는 음이온 교환수지를 이용하여 질산성 질소를 효율적으로 제거할 수 있는 새로운 공정을 검토하고자 하였다. 국내 (주)삼양사에서 제조한 CI형 음이온 수지를 사용하여 실제의 상수처리 공정에서 일어날 수 있는 변수인 원수중의 질산성 질소의 초기농도, 수지의 종류, 수지량 등의 인자에 의한 질산성 질소이온(NO₃⁻-N)의 제거 특성을 조사하였으며, 질산성 질소이온의 이온교환 평형과 교환 속도를 측정하여 얻어진 기초적인 자료와 고정층에서의 물질수지식과 확산방정식을 이용하여 구한 계산 결과를 비교함으로써 모델식의 적합성 여부를 검토하였다.

2. 실험방법 및 재료

본 연구에서 사용한 이온교환 수지는 (주)삼양사에서 생산한 두 종류의 CI형 음이온 교환수지로서 겔형태의 강염기성수지 I형(제품명 SA 10AP)과 겔형태의 강염기성수지 II형(제품명 SA 20AP)을 건조하지 않고 그대로 사용하였다. 이 CI형 음이온 교환수지의 구조는 전보(Chae et al., 1997)에서 설명한바와 같이 스티렌

(styrene)과 디비닐벤젠(divinylbenzene)과의 공중합체로써 작용기로 4차 암모늄기[(CH₂-NR₃)⁺Cl⁻]를 가진 것으로서 SA 10AP는 작용기가 NMe₃인 것이며, SA 20AP는 작용기가 NMe₂(CH₂OH)인 것이다. 제올라이트, 활성탄 및 질산성 질소의 제조 시약인 KNO₃는 1급 시약을 사용하였다.

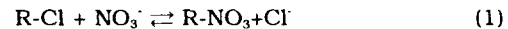
이온교환 반응의 속도 실험은 회분식과 연속식으로 행하였다. 회분식 실험에서는 온도를 일정하게 유지하기 위하여 항온조를 사용하여 일정 온도로 유지시켰으며, 반응속도 실험은 시간에 따른 농도 변화를 측정하여 평형에 거의 도달하게 한 후 종료하였다.

연속식 이온교환 반응실험은 Fig. 1에서 보여 지는 바와 같이 항온을 위하여 자켓이 부착된 직경 1.2cm인 Pyrex유리관을 사용한 고정층에 일정량의 이온교환 수지를 충전하고 일정 농도의 질산성 질소이온을 함유한 용액을 조건을 변화시켜 가면서 peristhatic 펌프에 의해 상향류 방식으로 유입시키고, 유출액중의 질산성 질소이온의 농도를 분석하여 유출량에 따른 질산성 질소의 농도 분포를 결정하였다. 질산성 질소이온의 분석은 Standard Method와 미국 Dionex사의 이온 크로마토그래피(DX-300)에 의해 측정하였으며, 이 두가지 분석으로부터 실험의 정확성을 확인하였다.

3. 이 론

3.1 이온교환 평형

질산성 질소의 제거에 사용된 이온교환 수지는 R-CI형의 강염기성 음이온 교환수지로 이때 다음과 같이 염소이온과 질산이온이 교환된다.



$$K = \frac{[R-NO_3][Cl^-]}{[R-Cl][NO_3^-]} \quad (2)$$

회분식 이온교환 평형 반응에서 물질수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$W(q_e - q_0) = V_L(C_0 - C_e) \quad (3)$$

이 식은 다음과 같이 된다.

$$q_e = \frac{V_L(C_0 - C_e)}{W} \quad (4)$$

3.2 고정층에서의 이온교환 반응

고정층내에서의 이온교환반응에 대한 파과곡선은 물질수지식과 이온교환 수지 입자내의 확산 방정식을 이용하여 구할 수 있다. 고정층내에서의 선택성이 상대적으로 높은 저농도 성분에 의해 이온 교환 반응이 일어나는 경우에는 대개 축방향의 확산은 무시되며, 이 경우 B이온의 물질수지식은 다음과 같이 주어진다.

$$u \frac{\partial C_B}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial C_B}{\partial t} + k_{f,m}(C_B - C_{B,S}) = 0 \quad (5)$$

또한, 이온교환 반응은 대부분의 경우에 있어서 입자내 확산 과정이 율속 단계이며, 이 경우 이온교환 수지내에서 B이온의 확산 방정식은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{\partial q_B}{\partial t} = D_r \left(\frac{\partial^2 q_B}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_B}{\partial r} \right) \quad (6)$$

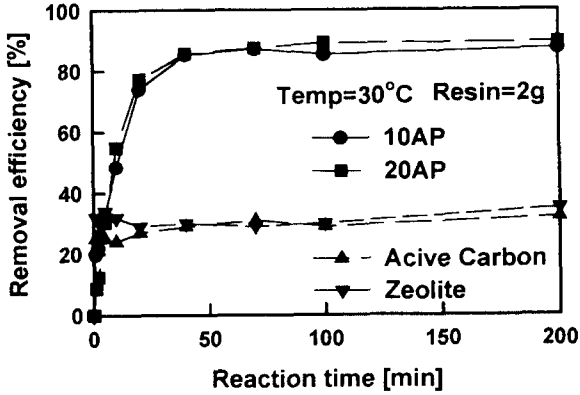


Fig. 2. Effect of reaction time on removal efficiency in batch reactor.

경계조건:

$$r=R \text{에서 } \beta \frac{\partial q_B}{\partial t} = k_{f,av}(C_B - C_{B,S}) \quad (7)$$

$$r=0 \text{에서 } \frac{\partial q_B}{\partial r} = 0 \quad (8)$$

초기조건:

$$t=0 \text{이고 } Z>0 \text{일때} \\ C_B=0, q_B=0, q_A=q \text{이며,} \quad (9)$$

$$t>0 \text{이고 } Z=0 \text{일때 } C_B=C_0. \quad (10)$$

따라서 위의 고정층내에서 물질수지식과 이온교환 수지 입자내의 확산 방정식을 무차원화하여 풀면 유출 유량의 변화에 따른 농도 변화를 나타내는 파과곡선이 구해진다.

4. 결과 및 고찰

4.1 회분식 실험

30°C에서 25mg/L의 질산성 질소이온을 함유한 용액 1L에 대하여 각각 2g의 이온교환 수지를 사용하여 이온교환 수지의 종류에 따른 질산성 질소이온의 제거능을 같은 양을 사용한 활성탄과 제올라이트와 함께 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 이들 시료는 반응시간이 30min 정도에 이르면 대체로 이온교환 평형량에 도달하는데 시료의 이온교환에 미치는 반응시간의 영향을 고려해보면 장시간 교반시킬수록 이온교환량은 커지나 일정한 시간에 도달하면 평형이 빨리 일어나므로 약 30분 경과하면 제거율이 약 90% 이상으로써 시간에 따라 이온교환량이 계속 증가하지는 않음을 알 수 있었다. 또한 SA 10AP와 SA 20AP의 두 종류의 이온교환 수지는 거의 비슷한 정도로 질산성 질소이온의 제거능이 약 80% 이상의 제거능을 나타내어 약 30%의 제거능을 보인 활성탄이나 제올라이트에 비해 우수한 것으로 나타났다. 이는 질산성 질소이온의 제거 메커니즘이 이온교환 수지는 음이온 교환반응에 의해 진행되는 반면에 활성탄과 제올라이트는 흡착에 의해 이루어지기 때문에 질산성 질소이온의 제거에는 흡착이 효율적인 방법이 되지 못한다는 사실을 시사하고 있다. 따라서 본 연구에서는 SA 10AP를 선택하여 질산성 질소이온

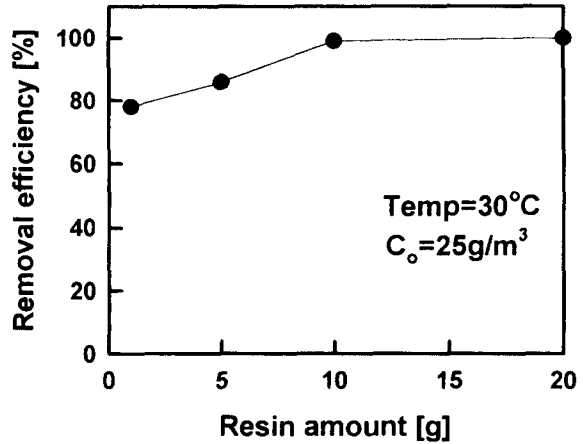


Fig. 3. Effect of resin amount on removal efficiency.

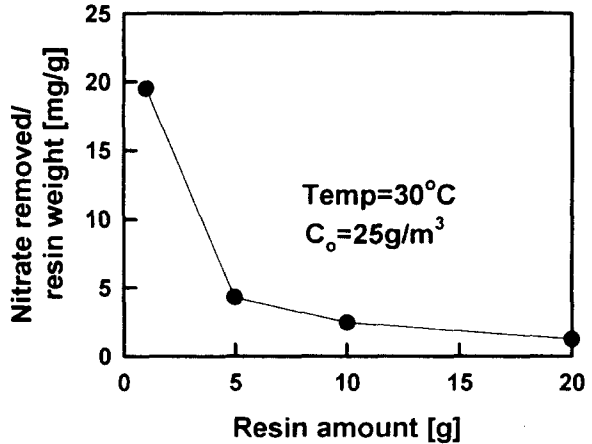


Fig. 4. Effect of resin amount on nitrate removal.

의 제거 실험을 행하였다.

Fig. 3은 30°C, 25mg/L의 질산성 질소 이온 용액을 사용하여 이온교환 수지(SA 10AP)의 양을 달리하였을 경우에 질산성 질소의 제거율을 살펴본 그림이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 이온교환 수지의 양이 많아질수록 질산성 질소이온의 제거율이 높아짐을 알 수 있는데 이는 이온교환수지의 양이 많아질수록 이온교환 용량이 증가하기 때문으로 생각된다. 그러나 Fig. 4에서 보여지는 바와 같이 이온교환수지의 양이 증가함에 따라 이온교환 수지 1g당 질산성 질소이온 제거량은 감소하는 결과를 보였다. 이론적으로는 이온교환수지의 양이 증가하더라도 이온교환 수지 1g당 질산성 질소이온 제거량은 일정해야 할 것으로 보였으나 이온교환수지의 양이 증가함에 따라 이온교환 수지 1g당 질산성 질소이온 제거량은 감소하는 것은 단위 부피내에 이온교환수지의 양이 일정량 이상으로 상대적으로 많아짐에 따라 이온교환 작용기간의 상호 방해작용이 생기기 때문으로 사료되었다.

Fig. 5는 원수 중에 함유된 질산성 질소이온의 초기농

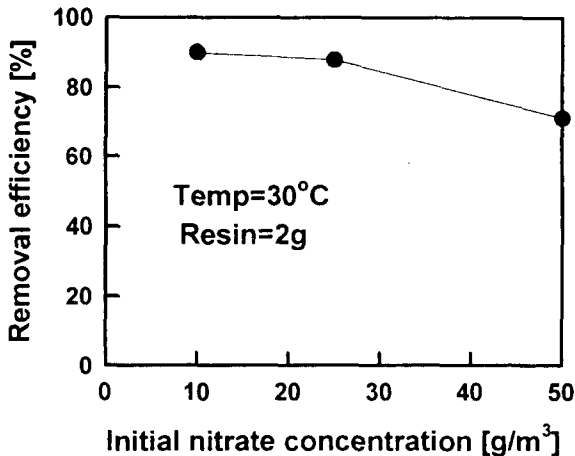


Fig. 5. Effect of initial nitrate concentration on removal efficiency.

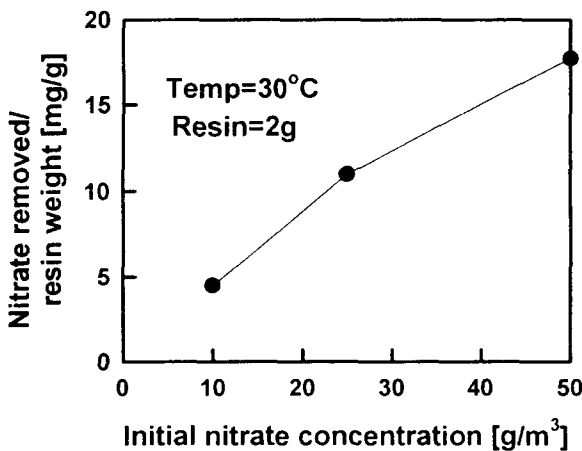


Fig. 6. Effect of initial nitrate concentration on removal.

도의 변화가 제거율에 미치는 영향을 살펴본 것으로 30°C에서 SA 10AP 수지 2g을 사용하여 질산성 질소이온의 초기농도를 10, 25, 50mg/L로 변화시켰을 경우의 결과를 나타낸 그림이다. 원수중의 질산성 질소이온의 농도가 높을수록 질산성 질소이온의 제거 효율이 낮아지는 사실을 확인할 수 있었는데 이는 Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 동일 조건에서는 이온교환 수지 1g 당 질산성 질소이온의 제거량은 일정한 반면에 상대적으로 초기 질산성 질소이온의 농도가 높아짐으로써 제거율이 낮아지는 것으로 생각되었다. 초기 질산성 질소이온의 농도가 높아질 경우에 이온교환 수지 1g당 질산성 질소이온의 제거량은 Fig. 6에서 보여 지는 바와 같이 증가하는 하는 결과가 얻어졌는데, 이러한 결과는 용액내 질산성 이온의 농도가 높아짐에 따라 물질전달의 driving force가 되는 농도차가 상대적으로 높아짐에 따른 결과로 보여진다.

4.2 연속식 실험

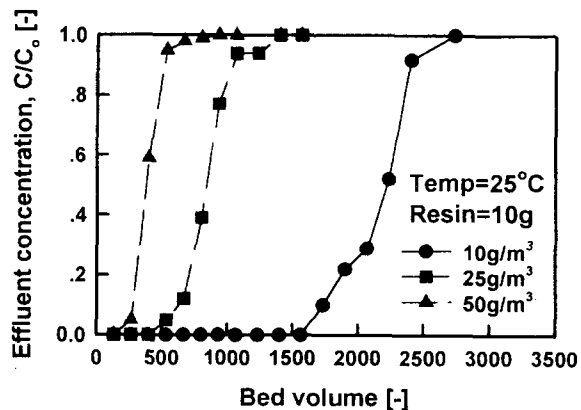


Fig. 7. Effect of initial solution concentration on concentration profile in continuous column.

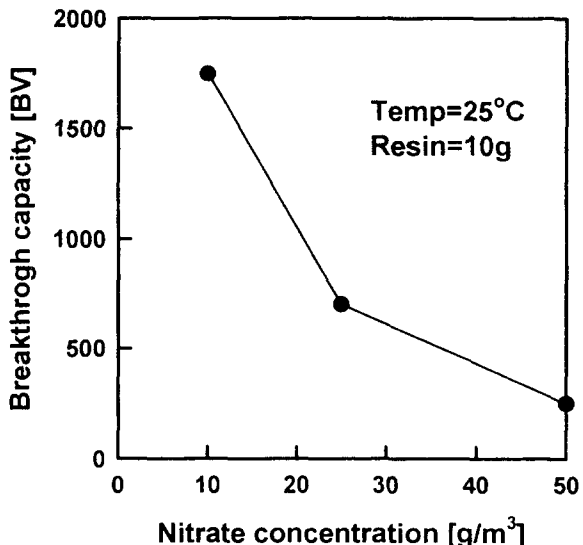


Fig. 8. Relation between breakthrough capacity and influent nitrate ion concentration.

연속식 이온교환 반응 실험에서 이온교환수지 SA 10AP 5g을 column에 충전시키고 온도 25°C에서 주입 유량을 3.0 L/hr로 일정하게 하고서 질산성 질소이온의 농도를 10, 25 및 50mg/L로 변화시키에 따라 칼럼을 흘러나온 용액의 농도를 주입 용액의 농도로 나눈 값 (C/C₀)을 처리된 수용액의 부피에 해당하는 bed volume(BV)의 함수로 나타낸 파과곡선을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 나타낸 파과곡선에서 제거율이 90%인 점(Mantell, 1951; Sleijko, 1985; Weber, 1972)을 질산성 질소이온의 파과점(breakthrough point)으로 하여 파과용량(breakthrough capacity)을 구하여 질산성 질소이온의 농도와 파과용량의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 질산성 질소 이온의 농도가 증가함에 따라 파과용량은 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다.

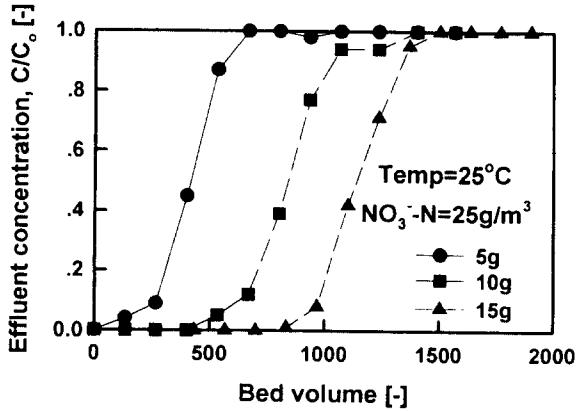


Fig. 9. Effect of resin amount on concentration profile in continuous column.

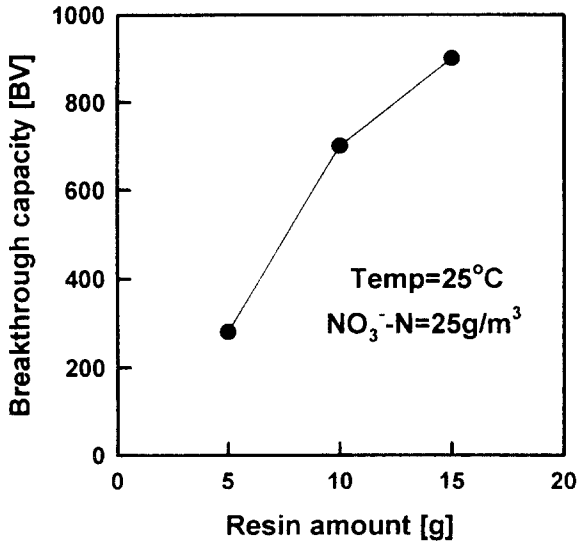


Fig. 10. Relation between breakthrough capacity and resin amount.

이온교환 수지의 양의 변화에 따른 영향을 살펴보기 위하여 온도 25°C, 유속을 3.0L/hr, 질산성 질소이온 농도를 25mg/L로 일정하게 하고서 이온교환 수지량을 5, 10 및 15g으로 달리할 경우에 얻어진 파과곡선을 Fig. 9에 나타내었으며, 이 파과곡선에서 제거율이 90%인 점을 파과점으로 하여 파과용량을 구하여, 이온교환 수지량과 파과용량과의 관계를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 이온교환 수지의 양이 증가함에 따라 이온교환용량이 증가함으로써 파과용량이 증가함을 확인할 수 있었다.

유속의 변화에 따른 영향을 살펴보기 위하여 온도 25°C에서 이온교환 수지 5g, 질산성 질소이온 농도를 25mg/L로 일정하게 하고서 유속을 2.1, 3.0 및 3.9L/hr으로 달리하여 column에 통과시킬 경우에 얻어진 각 유속에서의 파과곡선을 Fig. 11에, 유속과 파과용량과의 관계를 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 유속이 변하더라도 전체적으로 처리할 수 있는

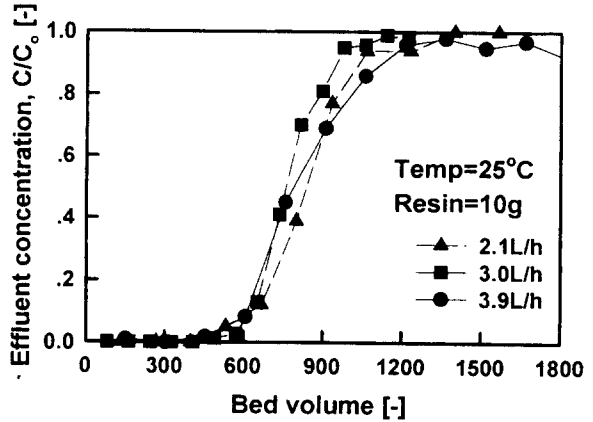


Fig. 11. Effect of feed flowrate on concentration profile in continuous column.

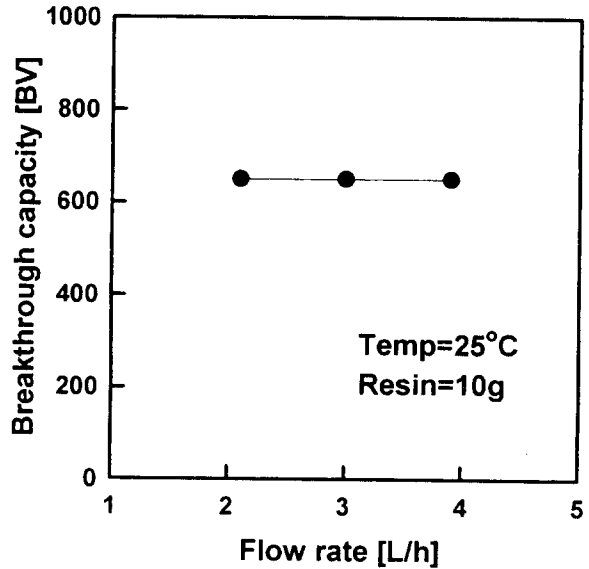


Fig. 12. Relation between breakthrough capacity and flow rate.

용량은 거의 같음을 확인할 수 있었으며, 유출액중의 질산성 이온 농도의 제거율이 90%인 점을 파과점으로 할 때 본 실험 범위의 유속에서 약 650BV 이상의 유출량을 처리 가능함을 알 수 있었다.

본 연구에서 사용한 고정층 반응기에 대한 공정의 거동을 설명할 수 있는 모델로써 식(1-10)과 같이 이온교환 평형관계식과 질산성 질소 성분에 대한 비정상 상태 물질 수지를 취하여 얻은 모델식을 이용하여 구한 질산성 질소이온의 파과곡선과 실험으로부터 얻어진 결과를 비교하였다. Fig. 13에서 보여지는 바와 같이 실험 결과와 실선으로 나타낸 이론 결과는 잘 일치함으로써 제시한 모델은 공정의 거동을 잘 설명할 수 있었다.

질산성 질소이온에 대한 선택성이 높은 이온교환 수지를 사용하더라도 실제 원수 중에는 질산성 질소만이 존재하는 것이 아니라 질산성 질소이온의 여러 가지 이

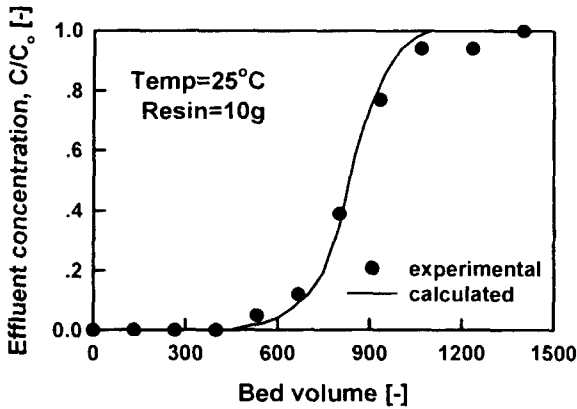


Fig. 13. Comparison of experimental and calculated results in continuous column.

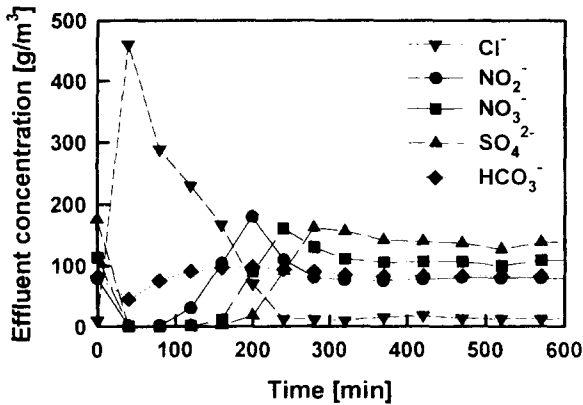


Fig. 14. Exhaustion concentration profile for SA 10AP.

음이 공존하기 때문에 이들 이온교환 수지는 이러한 여러 가지 다른 음이온의 영향, 특히 황산 이온의 영향을 매우 받기 쉬워 처리 용량이 감소하는 등의 결점도 가지고 있다. 따라서 원수 중에 존재하는 다른 음이온의 영향을 살펴보기 위하여 SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , HCO_3^- 를 당량비로 혼합한 경우에 구한 파과곡선을 Fig. 14에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 음이온에 대한 이온교환 수지의 선택성은 $SO_4^{2-} > NO_3^- > NO_2^- > HCO_3^-$ 로써 이온가 수가 높은 이온일수록 선택성이 증가하고 같은 이온가인 경우에는 원자번호가 클수록 그리고 수화반경이 작을수록 선택성이 증가함을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

이온교환수지를 이용한 이온교환법에 의해 질산성 질소를 처리하기 위한 기초 연구로서 시판되고 있는 강염기성 Cl형의 음이온 교환수지를 사용하여 회분식 및 연속식 질산성 질소이온의 제거 실험을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

이온교환수지는 질산성 질소이온의 제거에 있어서 제올라이트 및 활성탄 보다 우수하였으며, 수지의 량이 많을수록, 원수의 농도가 낮을수록 질산성 질소의 제거

효율은 높았다. 그러나 이온교환 수지 1g당 질산성 질소이온의 제거량은 원수의 농도가 높을수록, 수지의 량이 적을수록 높았다. 파과곡선에서 제거율이 90%인 점을 파과점으로 하여 구한 파과용량은 수지의 양이 적어 질수록 원수의 농도가 높아 질수록 급격히 감소하였으며, 본 실험 조건에서 약 650BV 이상의 유출량을 처리 가능하였다. 음이온에 대한 겔형 이온교환수지인 SA 10AP의 선택성은 $SO_4^{2-} > NO_3^- > NO_2^- > HCO_3^-$ 로써 이온가 수가 높은 이온일수록 선택성이 증가하고 같은 이온가인 경우에는 원자번호가 클수록 그리고 수화반경이 작을수록 선택성이 증가하였다.

제시한 모델에 의한 계산 결과와 실험 결과는 잘 일치함으로써 제시한 모델은 공정의 거동을 잘 설명할 수 있었으며, 본 연구에서 얻어진 실험 결과는 설계의 기초 자료로써 활용이 가능할 것으로 보여진다.

사 용 기 호

- C_A, C_B : concentration of A and B ion [meq/L]
 - $C_{B,S}$: particle phase concentration of B ion [meq/L]
 - C_e : equilibrium concentration [meq/L]
 - C_0 : initial concentration of solution [meq/L]
 - D_s : effective solid diffusion coefficient [m^2/s]
 - K : equilibrium constant [-]
 - k_{nav} : average liquid film mass transfer coefficient [s^{-1}]
 - q_A, q_B : amount of A and B ion adsorbed [meq/mL]
 - q_e : amount of solute adsorbed in equilibrium [meq/mL]
 - q_0 : initial adsorption amount [meq/mL]
 - r, R : particle radius [cm]
 - t : time [s]
 - V_L : volume of solution [mL]
 - W : amount of resin [mL]
 - Z : bed length [cm]
- 그리스 문자
- β : packing density [g/cm^3]
 - ϵ : intraparticle void fraction in fixed bed [-]
 - ρ_p : density of particle [g/cm^3]

참 고 문 헌

American Water Works Association, 1992, Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th Ed., Washington, D.C.

Bouchard, D.C., M.K. Williams, and R.Y. Surampalli, 1993, Nitrate contamination of groundwater: Sources and potential health effects, *Journal AWWA*, 84(9), 85~90.

Chae, Y.G., D.H. Lee, J.I. Kim, T.K. Yoon, C.S. Ju and M.G. Lee, 1997, Basic study for development of denitrogenation process by ion exchange, 1. Batch experiment, *Kor. J. Life*

- science*, 7(2), 73~78.
- Clifford, D. and X. Liu, 1993, Ion exchange for nitrate removal," *Research and Technology, Journal AWWA*, 135~143.
- Dahab, M.F., 1993, Comparison and evaluation of *in-situ* bio-denitrification systems for nitrate reduction in groundwater," *Water Science and Technology*, 28(3), 359~368.
- Davies, J.M., 1980, Stomach cancer mortality in worksoop and other nottinghamshire mining towns, *British Journal of Cancer*, 41, 438.
- Deguin, A., J. Perot and F. Nauleau, 1992, Nitrate removal by ion exchange with nitracycle process, *Water Supply*, 19(3), 161~172.
- Harries, R.R., 1988, The role of pH in ion exchange kinetics, ion exchange for industry, edited by M. Streat, Ellis Horwood Limited, Chichester, England.
- Hill, M.J., G. Hawksworth and G. Tattersall, 1973, Bacteria, nitrosamines and cancer of the stomach, *British Journal of Cancer*, 28, 562.
- Hoell, W.H., 1995, CARIX process - A novel approach to desalination by ion exchange, in ion exchange technology, edited by A. K. Sengupta, Technomic Publishing Co.
- Kalagiri, J.R., 1994, Nitrate removal from groundwater using cyclically operated packed-bed bio-denitrification reactors, M.S. Thesis, University of Nebraska- Lincoln, U.S.A.
- Mantell, C.L., 1951, Adsorption, McGraw-Hill, New York.
- Pontius, F. W., 1993, Nitrate and cancer: Is there a link?, *Journal AWWA*, 12~14.
- Sleijko, F.L., 1985, Adsorption technology, A step by step approach to process evaluation and application, Marcel Dekker, New York.
- Van Der Hoek, P.J. and A. Klapwijk, 1987, A nitrate removal from groundwater, *Water Res.*, 21, 989.
- Weber, W.T., Jr., 1972, Physicochemical processes for water quality control, Wiley, New York.
- Yang, C.S., 1980, Research on esophageal cancer in China: a review, *Cancer Research*, 40, 2633~2644.