

## 석유계 잔사유 피치를 이용한 수중에서 저농도 세슘 이온의 제거효율 향상

최태령<sup>a</sup>, 하정협<sup>b</sup>, 최석순<sup>c†</sup>

### Enhanced Removal Efficiency of Low-Concentration Cesium Ion in Water Phase by Using Petroleum Residue Pitch

Tae Ryeong Choi<sup>a</sup>, Jeong Hyub Ha<sup>b</sup>, Suk Soon Choi<sup>c†</sup>

(Received: Nov. 1, 2021 / Revised: Nov. 9, 2021 / Accepted: Nov. 11, 2021)

**ABSTRACT:** In this research, in order to effectively utilize the petroleum residue pitch, it was used as an adsorbent for removal of cesium ion. In this experiment, acid modification (hydrochloric acid, sulfuric acid) treatment was performed on the adsorbent to improve the ability to remove low-concentration cesium ions dissolved in water. As a result, when the reaction was performed with 9 M sulfuric acid at 25 °C and for 240 min, the removal efficiencies of 1.0 and 2.5 mg/L cesium ions were 66 and 51%, respectively. In addition, as the adsorption time increased in the batch experiment, the removal capacity of 1.0 and 2.5 mg/L cesium ions was improved, and when the adsorption reached for 32 hr, the removal efficiencies were 72 and 68%, respectively. Also, in order to increase the ability to remove the remaining cesium ions, an experiment was performed by temperature change (25, 37, 49 °C), and 1.0 and 2.5 mg/L cesium ions contained in water under the operating conditions of 49 °C and 32 hr showed removal efficiencies of 90 and 81%, respectively. Consequently, these experimental results were intended to be used as an adsorption technology that can economically treat low-concentration cesium ions contained in water.

**Keywords:** Petroleum residue pitch, Removal of low-concentration cesium ion, Sulfuric acid treatment

**초 록:** 본 연구에서는 석유계 잔사유 피치를 효과적으로 활용하고자, 세슘 이온의 제거를 위한 흡착제로 사용하였다. 이 실험에서는 수중에 용해된 저농도 세슘 이온의 제거능력 향상을 위하여 흡착제에 산 개질(염산, 황산)처리가 수행되었다. 그 결과, 9 M 황산으로 개질된 흡착제가 25 °C에서 240 min 반응이 이루어졌을 때, 1.0과 2.5 mg/L의 세슘 이온의 제거효율은 각각 66, 51%를 나타내었다. 또한, 회분식 공정에서 흡착 시간이 증가할수록 1.0과 2.5 mg/L의 세슘 이온 제거능력이 향상되었으며, 32 hr 흡착에 도달하였을 때 각각 72, 68%의 제거효율을 나타내었다. 그리고 잔존하는 세슘 이온의 제거 능력을 높이고자, 온도 변화(25, 37, 49 °C)에 의한 실험이 이루어졌으며, 49 °C와 32 hr의 운전 조건에서 수중에 함유된 1.0과 2.5 mg/L 세슘이온은 각각 90, 81%의 제거효율을 얻을 수 있었다. 따라서 이러한 실험 결과들은 수중에 함유된 저농도 세슘 이온을 경제적으로 처리할 수 있는 흡착 기술로 사용하고자 하였다.

**주제어:** 석유계 잔사유 피치, 저농도 세슘 이온, 황산 처리

<sup>a</sup> 세명대학교 환경안전시스템공학과 석사과정(Master course, Department of Environmental Safety System Engineering, Semyung University)

<sup>b</sup> 평택대학교 환경융합시스템학과 교수(Professor, Department of Integrated Environmental Systems, Pyeongtaek University)

<sup>c</sup> 세명대학교 바이오환경공학과 교수(Professor, Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University)

† Corresponding author(e-mail: sschoi@semyung.ac.kr)

## 1. 서론

21세기 우리의 에너지 수요를 충족시키기 위한 원자력은 화석 연료의 가장 유망한 대안 중 하나로 부상하여, 세계 에너지의 약 9.7%를 제공하고 있다. 그러나, 환경적 관점에서 원자력은 매년 약 2000~3000 톤의 방사성 폐기물을 환경에 방출하기 때문에 위험할 수 있다.<sup>1)</sup> 방사성 핵종은 핵무기 실험, 원자력 시설 및 원자력 사고로부터 환경으로 방출된다.<sup>2)</sup> 특히 방사성 원소 중 <sup>137</sup>Cs은 높은 방사능, 30.1년의 긴 반감기, 물에 대한 높은 용해도 때문에 원자력 발전소에서 나오는 핵폐기물에서 가장 문제가 많은 성분 중 하나이다.<sup>3)</sup> 또한 나트륨 및 칼륨과 화학적 성질이 유사하기 때문에 육상 및 수생 유기체에 쉽게 통합되어 수중의 잠재적인 독성 오염 물질이 될 수 있다.<sup>4)</sup> 그리고 인체에 방사성 <sup>137</sup>Cs이 노출될 경우 간, 방광, 신장, 갑상선암 등 건강에 심각한 영향을 미칠 수 있으며, 강한 방사선으로 인해 많은 유기체의 생물학적 세포를 파괴하고, 내부 기능을 손상시켜 심각한 유전 질환을 유발할 수 있다.<sup>5)</sup>

수중에서 세슘 이온을 처리하기 위해서는 전기 응집, 역삼투, 증류, 이온 교환, 전기 화학적 분리와 같은 다양한 처리 방법들이 사용되었다고 알려졌다.<sup>6-8)</sup> 그러나 이러한 처리 방법들은 많은 비용이 요구되며, 대규모 적용에 적합하지 않다고 보고되었다.<sup>9)</sup> 반면 흡착은 폐수 처리를 위하여 효과적이고 저렴하며, 적용이 간단하다고 알려졌다.<sup>10)</sup> 현재까지 세슘 이온의 제거를 위한 흡착제로서 제올라이트, 벤토나이트, 질석 및 몬모릴로나이트와 같은 다양한 점토 광물이 사용되었으나, 나트륨과 칼륨의 경쟁적 상호작용이 세슘 이온의 흡착을 차단하기 때문에 점토 광물은 덜 효과적인 흡착제로서 알려졌다.<sup>11)</sup> 따라서 이러한 문제를 극복하고자 새로운 세슘 이온의 처리 방법이 요구되고 있다.

석유계 피치는 국제 순수 및 응용 화학 연합(International Union of Pure and Applied Chemistry)에서 유기 물질의 열분해 또는 실온에서 고체인 타르 증류에서 나온 잔류물로 정의하며, 본질적으로 수많은 방향족 탄화수소와 헤테로사이클릭 화합물의 복합 혼합물로 구성된다.<sup>12)</sup> 또한, 석유계 피치는 석유 정제에서 나오는 저

부가가치 제품으로 알려졌으며, 방향족 함량이 높기 때문에 탄소 섬유, 다공성 탄소, 탄소 나노시트, 탄소 껍질과 같은 다양한 탄소 물질의 제조를 위한 자원으로 사용되었다.<sup>13)</sup> 그리고 석유계 피치는 주로 열반응에 의하여 생성되는데, 이 과정에서 휘발, 균열, 중합, 방향화, 축합 반응이 일어난다고 알려져 있다.<sup>14-16)</sup> 또한, 피치 기반 탄소 재료는 저렴한 가격, 높은 강도, 우수한 전기적 성능 및 환경 보존 때문에 새로운 탄소 재료 분야에서 활용 가능성이 크고 넓은 적용 가능성이 있다.<sup>17)</sup> 그리고 90% 이상의 탄소를 구성되어 있어 탄화 수율이 높은 장점이 있다.<sup>18)</sup> 주요 선진국들은 석유 잔사유를 고부가가치화 하여 기술 개발 및 상용화를 진행하고 있으나, 국내 석유화학 산업의 경우 석유 잔사유의 고부가가치화 기술이 미비한 상태이다.<sup>19)</sup> 따라서 본 연구에서는 저렴하고 다공성 구조로 알려진 석유계 잔사유 피치를 흡착제로 사용하여 수중에 존재하는 세슘 이온의 제거능력을 향상시키고, 산 처리에 대한 세슘 이온의 제거 특성을 고찰하였다.

## 2. 재료 및 방법

본 연구에서는 석유계 잔사유 피치를 흡착제로 사용하고자 믹서기(SHMF-3260S, Hani Co., Korea)를 이용하여 2 hr 동안 분쇄 공정을 수행하였으며, 또한 이때 얻어진 시료를 45~63  $\mu\text{m}$ 의 크기로 체 분리하였다. 그리고 체 분리에 의하여 얻어진 흡착제는 건조기(J-300S, Jisico Co, Korea)를 이용하여 45  $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 hr 조건에서 건조 공정을 이루어진 후 실험에 사용하였다.

시료인 세슘 이온을 제조하기 위하여 CsCl (Sigma-Aldrich Co., USA)를 이용하였으며, 세슘 이온은 농도 별로 희석 제조하였다. 그리고 일정량의 흡착제를 250 mL 삼각플라스크에 첨가하였으며, 25  $^{\circ}\text{C}$ 에서 180 rpm 교반 속도로 운전이 이루어지는 shaking incubator (C-SKI, Changshin science Co., Korea)을 이용하여 수중에 함유된 세슘 이온의 제거 실험을 수행하였다.

1.0 또는 2.5 mg/L 세슘 이온에 대한 흡착제의 제거 효율을 향상시키고자 2 종류의 산(HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 사용하여 100  $^{\circ}\text{C}$ 의 진탕반응조(BS-31, Jeiotech Co, Korea)에서 180 rpm, 6 hr 교반에 의한 석유계 피치의 화학적

개질 반응이 이루어졌다. 이때 개질된 흡착제는 필터를 사용하여 여과공정을 수행한 후 증류수로 2회 세척하였으며, 세척공정 후 얻어진 시료는 90 °C에서 4 hr 동안 건조하였다.

그리고, 수중에 함유된 세슘 이온의 제거효율은 아래와 같은 식(1)으로부터 계산하였다.<sup>20)</sup>

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $C_0$ 는 초기 세슘 이온 농도(mg/L),  $C_t$ 는 흡착이 이루어진 일정한 시간 경과 후 수용액에 함유된 세슘 이온 농도(mg/L)이다.

또한, 본 실험에서 세슘 이온의 흡착량은 다음과 같은 식 (2)에 의하여 계산하였다.<sup>21)</sup>

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{1000 \times M} \quad (2)$$

그리고  $Q_t$ 는 시간  $t$ 에서 석유계 잔사유 기반 흡착제 단위 질량당 세슘 이온 흡착량(mg/g),  $C_0$ 는 초기 세슘 이온 농도(mg/L),  $C_t$ 는 흡착이 이루어진 일정한 시간 경과 후 수용액에 잔존하는 세슘 이온 농도(mg/L),  $V$ 는 실험에 사용된 수용액의 부피(mL)이고  $M$ 은 흡착제의 질량(g)이다.

세슘 이온의 농도 분석을 위하여 일정한 시간 간격으로 시료를 채취하였으며, 채취된 시료는 원심분리기 (Combi-514R, Hanil Co., Korea)를 사용하여 4000 rpm에서 20 min 동안 흡착제와 수용액을 분리하였다. 또한, 분리 공정에서 얻어진 상등액은 0.45 μm micro filter (Advantec, Japan)를 사용하여 여과하였으며, 여과액을 사용하여 시료 분석에 사용하였다. 그리고 Atomic Absorption Spectrometer (AAS-7000, Shimadzu Co, Japan)를 사용하여, 시료에 함유된 세슘 이온의 농도를 852.1 nm 파장에서 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 석유계 피치를 사용하여 수중에 함유된 세슘 이온의 제거 특성을 파악하였다. 또한 세슘 이온의 제거능력을 향상시키고자, 산 처리에 의한 흡착제 개질 반응을 통하여 세슘 이온의 처리에 관한 실험적 고찰이 이루어졌다.

수중에 함유된 1.0 또는 2.5 mg/L 세슘 이온을 효과적으로 처리하고자 석유계 피치를 2 종류의 산(염산, 황산)에 의한 화학적 개질 반응을 수행하였으며, 미처리된 피치와의 세슘 이온의 제거효율을 비교 분석하였다. Fig. 1에 나타난 것과 같이, 5 M 염산으로 개질된 피치가 반응 초기 시간인 60 min 반응이 이루어졌을 때, 1.0 또는 2.5 mg/L 세슘 이온의 제거능력은 개질되지 않은 피치와 비교하여 각각 4.6, 2.1배 증가되었다. 또한, 5 M 황산으로 개질된 피치를 이용하여 반응 초기 시간인 60 min 반응이 이루어졌을 때 화

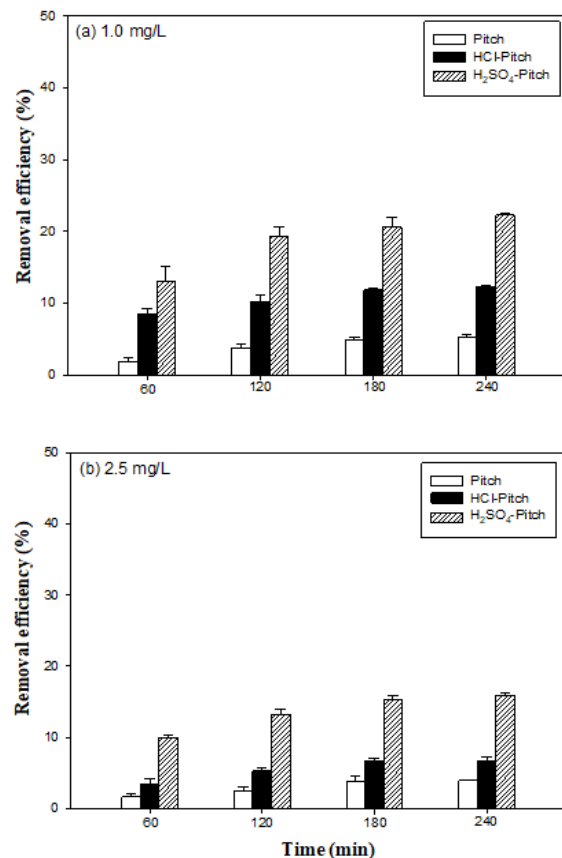


Fig. 1. Effect of acid treatment on removal of cesium ion.

학적 처리가 이루어지지 않은 미처리 피치와 비교하여 1.0 또는 2.5 mg/L 세슘 이온의 제거효율은 각각 7.1, 6.1배 향상되었다. 따라서 황산에 의하여 개질된 피치는 산 처리가 이루어지지 않은 피치와 비교하여 세슘 이온의 제거효율이 크게 향상됨을 알 수 있었다.

위의 실험 결과에 대하여 황산으로 개질된 석유계 피치의 처리효율을 증가시키고자, 황산 농도 변화(5, 7, 9 M)에 의한 세슘 이온의 제거효율을 Fig. 2에 나타내었다. 황산의 농도가 높아질수록 세슘 이온의 제거능력이 향상되었으며, 9 M 황산으로 개질된 흡착제를 사용하여 1.0 또는 2.5 mg/L 세슘 이온이 240 min 동안 흡착 되었을 때, 세슘 이온 제거효율은 각각 65.7, 51.2%을 나타내었다. 그 결과, 개질되지 않은 미처리 흡착제와 비교하여 세슘 이온의 제거효율이 각각 12.5, 13.0배 향상됨을 알 수 있었다.

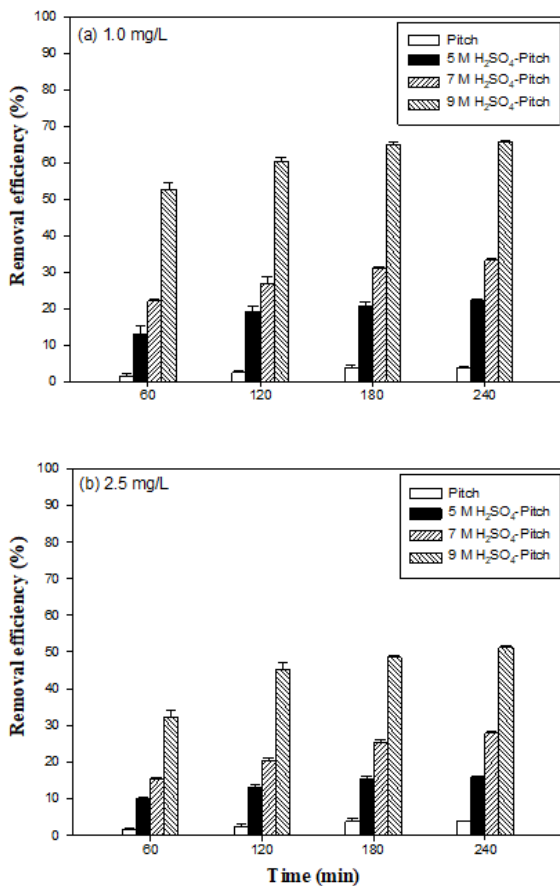


Fig. 2. Effect of sulfuric acid concentration on removal of cesium ion.

Table 1에 나타난 것과 같이, 5 M 황산으로 개질된 피치를 사용하여 1.0 또는 2.5 mg/L 세슘 이온을 처리하였을 경우, 각각 0.013, 0.021 mg/g의 흡착량을 나타내었으며, 미처리된 피치와 비교하여 제거능력이 4.3, 4.2배 향상되었다. 그리고 9 M 황산으로 개질된 피치를 사용하여 1.0 또는 2.5 mg/L 세슘 이온을 처리하였을 때, 각각 0.037, 0.067 mg/g의 최대 흡착량을 도출하였으며, 미처리된 피치와 비교하여 세슘 이온의 흡착량이 크게 향상되었다. 결과적으로 황산의 농도가 높아질수록 수중에 존재하는 세슘 이온 흡착량이 증가됨을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과는 석유계 피치 표면에 산소 작용기의 증가로 인하여 세슘 이온의 제거능력이 향상된 것으로 판단되었다.<sup>22)</sup>

Fig. 3에 나타난 것과 같이, 반응시간 변화에 의한 세슘 이온의 제거효율을 고찰하였다. 9 M 황산으로 개질된 흡착제를 이용하여 반응 초기 시간인 1 hr 흡착 반응이 이루어졌을 때 1.0 또는 2.5 mg/L의 세슘 이온은 각각 53, 32%의 제거효율과 0.030, 0.044 mg/g의 흡착량을 나타내었다. 또한, 반응 시간이 증가할수록 세슘 이온의 제거능력과 흡착량이 점차적으로 향상되었으며, 4 hr에 도달하였을 때 각각 66, 51%의 세슘 이온의 제거효율과 0.037, 0.066 mg/g의 세슘 이온 흡착량을 도출하였다. 그리고 32 hr 흡착 반응이 이루어졌을 때, 1.0과 2.5 mg/L의 세슘 이온은 각각 77, 68%의 최대 제거 효율을 얻을 수 있었다.

그리고 반응조 온도 변화(25, 37, 49 °C)에 의한 1.0 또는 2.5 mg/L 세슘 이온의 제거효율에 대한 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 실험에서 온도가 높아

Table 1. Comparisons for Adsorption Amount of Cesium Ion by using Pitch and Modified Pitch

Initial concentration (mg/L)	Adsorbent	q <sub>max</sub> (mg/g)
1.0	Raw-Pitch	0.003
	5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Pitch	0.013
	7 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Pitch	0.019
	9 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Pitch	0.037
2.5	Raw-Pitch	0.005
	5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Pitch	0.021
	7 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Pitch	0.036
	9 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Pitch	0.067

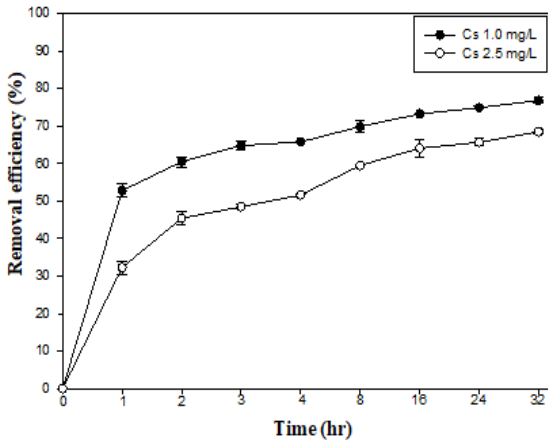


Fig. 3. Effect of reaction time on removal of cesium ion.

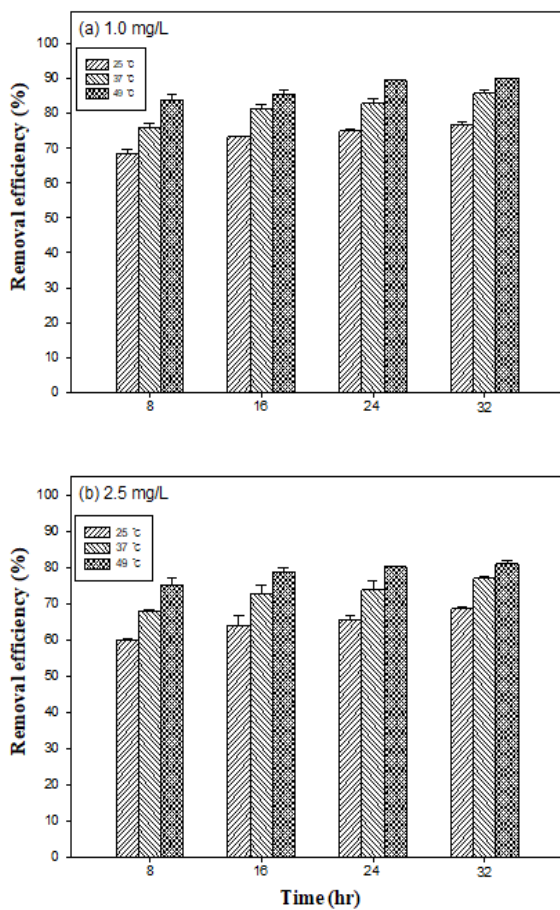


Fig. 4. Effect of temperature change on removal of cesium ion.

질수록 점차적으로 흡착능력이 향상되어서 결과적으로 세슘 이온의 제거효율이 증가됨을 알 수 있었다. 또한, 49 °C에서 32 hr 반응하였을 때 1.0 또는 2.5 mg/L 세슘 이온은 각각 최대 90, 81%의 제거효율과 0.047, 0.102 mg/g의 흡착량을 도출하였다. 따라서 반응조의 온도가 49 °C일 때, 수중에 잔존하는 세슘 이온을 효과적으로 처리됨을 알 수 있었다.

결과적으로 위의 실험 결과들은 석유계 잔사유 피치를 흡착제로 사용하여 원자력 산업에서 배출되는 세슘 이온의 제거를 위한 새로운 기술로서 활용 될 수 있을 것이다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 수입 의존도가 높은 활성탄을 대체하고자, 석유계 잔사유 피치를 흡착제로 사용하여 수중에 함유된 세슘 이온을 제거하였다. 특히, 저농도 세슘 이온의 처리능력을 향상시키고자, 흡착제에 산 개질(염산, 황산) 반응이 이루어졌다. 그 결과, 9 M 황산으로 개질된 흡착제는 240 min 반응이 이루어졌을 때, 1.0과 2.5 mg/L 세슘 이온의 제거효율은 각각 66, 51%를 도출하였다. 그리고 잔존 세슘 이온의 제거 능력을 높이고자 온도 변화에 의한 실험을 수행하였으며, 49 °C와 32 hr의 운전 조건에서 1.0과 2.5 mg/L 세슘 이온은 각각 90, 81%의 제거효율을 얻을 수 있었다. 따라서 이러한 실험 결과들은 저농도 세슘 이온을 경제적으로 제거할 수 있는 흡착 기술로 활용하고자 하였다.

#### 사 사

이 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(20012763).

## References

1. Kim, Y. K., Kim, Y. H., Kim, S. J., Harbottle, D. and Lee, J. W., "Solvent-assisted synthesis of potassium copper hexacyanoferrate embedded 3D-interconnected porous hydrogel for highly selective and rapid cesium ion removal", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, pp. 975~986. (2017).
2. Kim, H. C., Kim, M. S., Kim, W. Y., Lee, W. N. and Kim, S. H., "Photocatalytic enhancement of cesium removal by Prussian blue-deposited TiO<sub>2</sub>", *Journal of Hazardous Materials*, 357, pp. 449~456. (2018).
3. Rahayu, N. W. S. T., Park, J. Y., Yang, M. J., Wang, S. Y. and Lee, M. H., "Cesium removal from a water system using a polysulfone carrier containing nitric acid-treated bamboo charcoal", *Journal of Environmental Radioactivity*, 225, p. 106374. (2020).
4. Lalhmunsiam, Kim, J. G., Choi, S. S. and Lee, S. M., "Recent Advances in Adsorption Removal of Cesium from Aquatic Environment", *Applied Chemistry for Engineering*, 29(2), pp. 127~137. (2018).
5. Falyouna, O., Eljamal, O., Maamoun, I., Tahara, A. and Sugihara, Y., "Magnetic zeolite synthesis for efficient removal of cesium in a lab-scale continuous treatment system", *Journal of Colloid and Interface Science*, 571, pp. 66~79. (2020).
6. Kamaraj, R. and Vasudevan, S., "Evaluation of electrocoagulation process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution", *Chemical Engineering Research and Design*, 93, pp. 522~530. (2015).
7. Ding, S., Yang, Y., Huang, H., Liu, H. and Hou, L., "Effects of feed solution chemistry on low pressure reverse osmosis filtration of cesium and strontium", *Journal of Hazardous Materials*, 294, pp. 27~34. (2015).
8. Pavel, C. C. and Popa, K., "Investigations on the ion exchange process of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> cations by ETS materials", *Chemical Engineering Journal*, 245, pp. 288~294. (2014).
9. Khandaker, S., Kuba, T., Kamida, S. and Uchikawa, Y., "Adsorption of cesium from aqueous solution by raw and concentrated nitric acid-modified bamboo charcoal", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, pp. 1456~1464. (2017).
10. Kurtoglu, A. S., Gürdağ, G. and Keçeli, G., "Radioactive cesium ion removal from wastewater using polymer metal oxide composites", *Journal of Hazardous Materials*, 403, p. 123652. (2021).
11. Awual, M. R., Suzuki, S., Taguchi, T., Shiwaku, H., Okamoto, Y. and Yaita, T., "Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate adsorbents", *Chemical Engineering Journal*, 242, pp. 127~135. (2014).
12. Kim, J. G., Kim, J. H., Im, J. S., Lee, Y. S. and Bae, T. S., "Empirical study of petroleum-based pitch production via pressure- and temperature-controlled thermal reactions", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 62, pp. 176~184. (2018).
13. Ning, H., Guo, D., Wang, X., Tan, Z., Wang, W., Yang, Z., Li, L., Zhao, Q., Hao, J. and Wua, M., "Efficient CO<sub>2</sub> electroreduction over N-doped hierarchically porous carbon derived from petroleum pitch", *Journal of Energy Chemistry*, 56, pp. 113~120. (2021).
14. Kim, J. Y., Im, U. S., Lee, B. U., Park, D. H., Yoon, S. H. and Jung, D. H., "Pitch-based carbon fibers from coal tar or petroleum residue under the same processing condition", *Carbon letters*, 19, pp. 72~78. (2016).
15. Kim, J. H., Kim, J. G., Lee, C. W., Lee, K. B. and Im, J. S., "Effect of added mesophase pitch during the pitch synthesis reaction of PFO", *Carbon letters*, 23, pp. 48~54. (2017).
16. Lee, D. H., Choi, J. S., Oh, Y. S., Kim, Y. A.,

- Yang, K. S., Ryu, H. J. and Kim, Y. J., "Catalytic hydrogenation-assisted preparation of melt spinnable pitches from petroleum residue for making mesophase pitch based carbon fibers", *Carbon letters*, 24, pp. 28~35. (2017).
17. Li, M., Liu, D., Men, Z., Lou, B., Yu, S., Ding, J. and Cui, W., "Effects of different extracted components from petroleum pitch on mesophase development", *Fuel*, 222, pp. 617~626. (2018).
18. Kim, J. H., Choi, Y. J., Im, J. S., Jo, A., Lee, K. B. and Bai, B. C., "Study of activation mechanism for dual model pore structured carbon based on effects of molecular weight of petroleum pitch", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 88, pp. 251~259. (2020).
19. Kim, D. S., "Fabrication of petroleum pitch based porous hybrid carbon materials and their application for radionuclide adsorption/decontamination", Master's Thesis, Wonkwang University, pp. 1~8. (2020).
20. Jeon, C., "Removal of cesium ions from aqueous solutions using immobilized nickel hexacyanoferrate-sericite beads in the batch and continuous processes", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, pp. 93~98. (2016)
21. Ding, D., Zhao, Y., Yang, S., Shi, W., Zhang, Z., Lei, Z. and Yang, Y., "Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue e Walnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies", *Water Research*, 47, pp. 2563~2571. (2013).
22. Ghosh, P. K., "Hexavalent chromium [Cr(VI)] removal by acid modified waste activated carbons", *Journal of Hazardous Materials*, 171, pp. 116~122. (2009).