Journal of Environmental Science International
24(9); 1145~1153; September 2015

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
http://dx.doi.org/10.5322/JESI.2015.24.9.1145

ORIGINAL ARTICLE

PVC-Zeolite 복합체에 의한 수용액 중의 Sr 이온과 Cs 이온의 제거

이창한 · 이민규[1] · 민성기[2)*]

부산가톨릭대학교 환경행정학과, [1)]부경대학교 화학공학과, [2)]부경대학교 고분자공학과

Removal of Sr and Cs Ions in Aqueous Solution by PVC-Zeolite Composite

Chang-Han Lee, Min-Gyu Lee[1)], Seong-Kee Min[2)*]

Department of Environmental Adminstration, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea
[1)]Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
[2)]Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Abstract

PVC-Zeolite composite was prepared by immobilizing zeolite with polyvinyl chloride (PVC). The prepared PVC-Zeolite beads were characterized by using X-ray diffractometer (XRD), fourier transform infrared spectrometer (FTIR), thermo gravimetric analyzer (TGA), and scanning electron microscopy (SEM). The removal properties of Sr and Cs ions from aqueous solution were investigated in batch experiment. The removal efficiencies of Sr and Cs ions by the PVC-Zeolite beads were dependent on the initial pH of solution. The removal efficiencies sharply increased at below pH 4 and was kept constant at pH 4 or more. The adsorption kinetics of Sr and Cs ions by the PVC-Zeolite beads were fitted well by the pseudo-second-order model (r^2>0.99) more than pseudo-first-order model. The maximum adsorption capacities of Sr and Cs ions calculated from Langmuir isotherm model were 39.37 mg/g and 55.87 mg/g, respectively.

Key words : Adsorption, Zeolite, Strontium, Cesium, PVC

1. 서 론

방사성 핵종을 포함하는 방사성 폐기물은 위험한 환경오염 물질이므로 그 처리에 관하여 관심이 높아지고 있다. 방사성 물질들이 체내로 들어오면 뼈에 축적되어 골수 암, 백혈병 등을 일으킨다(Gurboga와 Tel, 2005). 수중의 방사성 이온을 제거하기 위한 효과적인 처리 기술이 필요하다. 특히 ^{137}Cs와 ^{90}Sr은 높은 핵분열 수율과 반감기가 길어 가장 위험한 핵분열 생성물이다.

이러한 방사능 폐기물을 처리하기 위한 방법으로 용매추출법, 화학 침전, 흡착 및 이온교환 등이 있다 (Bascertin과 Atun, 2010; Krishna 등, 2004; Shakir 등, 2007). 용매추출법은 다른 방사성 원소 제거 방법에 비해 제거율이 비교적 높지만, 추출제가 고가이고 사용조건이 까다롭기 때문에 실용화의 가능성이 낮으며, 공침법은 화학공정관리가 필요하며 공정이 복잡하여 미량의 이온을 제거하는 데에는 적합하지 않다. 하지만 이온교환법은 공정이 단순하고 방사성이온에 대해 선택성이 있

Received 13 July, 2015; **Revised** 1 September, 2015;
Accepted 3 September, 2015
[*]**Corresponding author** : Seong-Kee Min, Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6446
E-mail: minsk@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.

어 효율적이기 때문에 유용하며, 여러 가지 유형의 이온 교환체가 널리 사용되고 있다(Shakir 등, 2007; Walker 등, 2005).

최근에는 천연 및 합성된 많은 종의 제올라이트가 낮은 비용과 선택성, 친환경 제품으로써 효과적인 흡착제로써 보고되어 왔다(Liang과 Ni, 2009; Lin 등, 2013; Zhao 등, 2010). 하지만, 제올라이트는 미세 결정 입자로 되어있어 폐수 처리시에 사용한 제올라이트를 고액 분리하여 재사용하는 것이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 Yang 등(2014)은 제올라이트를 chitosan에 고정화하여 수중의 NH_4^+ 이온을 제거하는 연구에서 제조한 비드의 회수가 용이하고 재사용이 가능하도록 하였다(Yang 등, 2014). Faghihian 등(2013)은 polyacrylonitrile(PAN)을 이용하여 제올라이트 A를 고정화하여 Cs 이온과 Sr 이온을 제거하는 연구를 하였으며, Nilchi 등(2011)은 copper hexacyano-ferrate를 PAN에 고정화하여 수중의 Cs을 제거하는 연구를 하였다. 본 연구자들도 선행 연구에서 polysulfone(PS)를 이용하여 흡착제(PS-Zeolte)를 제조하여 Cs와 Sr 이온의 흡착성능을 평가한 바 있다(Lee 등, 2015).

본 연구에서는 가격이 저렴하면서 기계적 강도가 높고, 산/알칼리 그리고 용매에 대하여 내구성이 높으면서 투과 플럭스가 높은 물질(Xu와 Xu, 2002)로 알려져 있는 고분자 물질인 polyvinyl chloride(PVC)를 고정화제로 사용하여 제올라이트를 고정화한 PVC-Zeolite 복합체를 제조하였다. SEM과 XRD 및 FT-IR을 이용하여 제조된 PVC-Zeolite 복합체의 특성을 분석하였으며, 제조한 PVC-Zeolite를 흡착제로 사용하여 Sr과 Cs 이온의 흡착시에 pH의 영향, 반응속도, 흡착등온 및 온도의 영향을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에서 사용한 PVC는 국내 H사의 KCM-12를 사용하였으며, 용매로는 N-Metyl pyrrolidone(NMP, Samchun, EP)를 사용하였다. 제올라이트는 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 사용하였다.

Cs 이온과 Sr 이온 용액은 각각 염화세슘(CsCl, Sam-chun, EP)과 질산스트론튬($Sr(NO_3)_2$, Samchun, EP)을 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 Mcm^{-1} conductivity)에 녹여 1000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

본 연구에서 사용한 흡착제인 PVC-Zeolite 비드는 다음과 같은 방법으로 합성하였다. NMP 10 mL에 PVC 1.5 g을 넣은 후 자기 교반기를 이용하여 1시간 동안 용해시킨 다음에 제올라이트 1.0 g을 넣고 1시간 동안 교반시킨 후, 직경 1 mm의 바늘이 달린 주사기를 이용하여 증류수에 한 방울씩 떨어뜨려 1시간동안 경화시켰다. 이렇게 만들어진 PVC-Zeolite 복합체인 비드는 증류수로 수차례 세척하여 실험에 사용하였다. 합성한 PVC-Zeolite 비드의 특성을 알아보기 위하여 X선 회절 분석기(Philips, Xpert-MPD)를 사용하여 XRD 분석을 하였으며, Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR, Bruker vertex 70)를 사용하여 FT-IR 분석을 하였고, 열분석장치(Perkin Elmer, TGA 7)로 열적특성을 알아보았으며, 비드의 표면을 관찰하고자 SEM(Scanning Election Microscope, Philips, XL20) 촬영하였다.

실험은 회분식으로 수행하였으며, 250 mL 삼각플라스크에 각각 일정 농도의 Cs 이온 용액과 Sr 이온 용액 200 mL를 합성한 흡착제 2 g과 함께 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 1 mL의 시료를 채취하였다. Cs 이온과 Sr 이온의 농도는 원자흡광광도계(Shimadzu. AA-7000)을 사용하여 분석하였다. 용액의 pH는 0.01 M HCl과 0.01 M NaOH를 사용하여 조절하였으며, pH meter(Istek, AJ-7724)를 이용하여 측정하였다.

흡착제에 흡착된 Cs 이온과 Sr 이온의 흡착량은 다음 식으로 계산하였다.

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

여기서, q_t는 시간 t에서 흡착제에 흡착된 Cs 이온과 Sr 이온의 흡착량(mg/g), C_0 와 C_t는 각각 초기와 t시간에서 용액 중의 Cs 이온과 Sr 이온의 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), m은 사용한 흡착제의 양(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 특성 분석

Fig. 1은 zeolite와 PVC-Zeolite 비드의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1(a)는 zeolite의 XRD 측정 결과로 2Θ 값이 7.18, 23.96, 27.08 및 29.91에서 관찰되었고, 이는 Fig. 1(c)의 JCPDS card의 2Θ 값인 7.18, 23.97, 27.09 및 34.16와 일치하여 zeolite A임을 확인할 수 있었다. Fig. 1(b)는 PVC-Zeolite 비드의 XRD 측정 결과로, 그림에서 보이듯이 제올라이트를 PVC에 고정화한 후에도 Fig. 1(a)에 주어진 제올라이트의 XRD 패턴과 유사한 회절 피크를 보였다. 이 결과로부터 PVC-Zeolite 비드내에 제올라이트가 고정화되었으며, 제올라이트의 특성을 유지하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 zeolite, PVC 및 PVC-Zeolite를 400~4000 cm^{-1} 범위에서 FT-IR 분석한 결과이다. Fig. 2(a)에서 보듯이 zeolite의 spectra에서는 Si-O-Na, Si-O-Al 및 H-O-H 기능기가 각각 557.73 cm^{-1}, 1006.40 cm^{-1}, 1657.45 cm^{-1} 및 3388.22 cm^{-1}에서 관찰되었으며, Fig. 2(b)의 PVC spectra에서는 PVC에 존재하는 C-H 및 C-Cl 결합이 각각 2913.29 cm^{-1} 및 615.11 cm^{-1}에서 관찰되었다. 본 연구에서 제조한 PVC-Zeolite 비드의 경우에는 Fig. 2(c)에서 보듯이, PVC에 존재하는 C-H 및 C-Cl 결합을 나타내는 피크인 2915.59 cm^{-1} 및 668.60 cm^{-1} 외에도 zeolite에 존재하는 피크인 Si-O-Na, Si-O-Al 및 H-O-H 기능기가 각각 552.99 cm^{-1}, 1000.97 cm^{-1}, 1650.11 cm^{-1} 및 3423.81 cm^{-1}에서 관찰됨으로써 PVC-Zeolite 복합체 비드가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 Zeolite, PVC 및 PVC-Zeolite를 TGA 분석한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보듯이 zeolite는 150~300℃의 온도 범위에서 공극에 존재하는 수분에 의한 약 10%의 무게가 감소되었고, PVC는 300~400℃에서 약 50%로 무게가 감소하였다. PVC-Zeolite 비드는 150~300℃ 구간에서 제올라이트 A에 함유된 수분에 의한 무게 감소와 300~400℃ 구간에서 PVC에 의한 무게 감소가 관찰됨으로써 PVC-Zeolite 비드 내에 zeolite가 잘 고정화되었다는 것을 확인할 수 있었다.

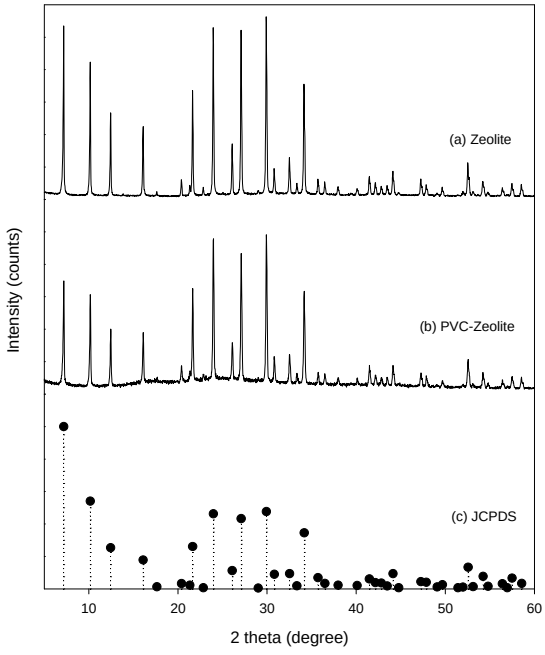


Fig. 1. XRD patterns of (a) Zeolite and (b) PVC-Zeolite bead and (c) JCPDS card(#39-222).

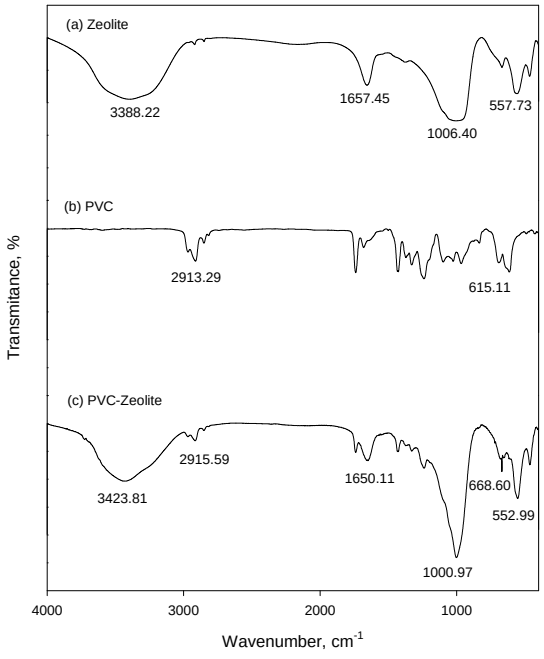


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) Zeolite, (b) PVC, and (c) PVC-Zeolite bead.

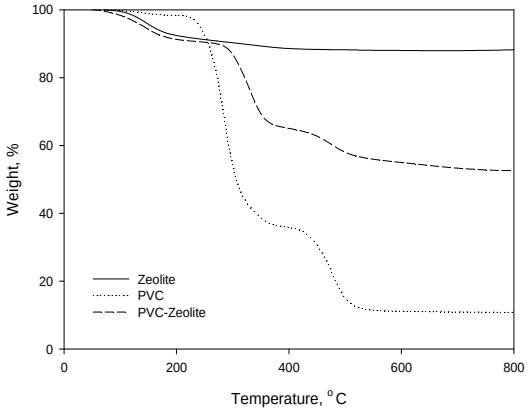
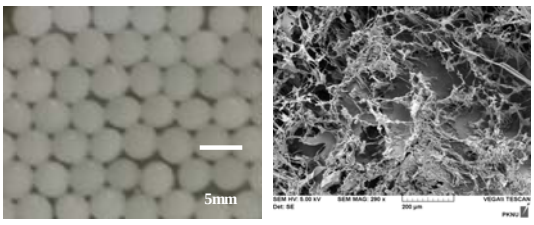


Fig. 3. TGA curves of Zeolite, PVC and PVC-Zeolite bead.

Fig. 4(a)는 PVC-Zeolite 비드의 외형과 절단면을 SEM 촬영하여 나타낸 것으로 제조한 PVC-Zeolite 비드는 직경이 약 3 mm인 구형의 형태를 가졌다. Fig. 4(b) 제조한 PVC-Zeolite 복합체 비드의 절단면을 400배 배율로 SEM 촬영한 것이다. 그림에서 보듯이 제조한 PVC-Zeolite 복합체 비드내부에 제올라이트 입자들이 PVC에 의해 고정화된 것이 보이고 있으며, 크고 작은 기공들이 생성되어 용액의 유통이 원활하게 이루어 질 수 있는 다공성 구조가 형성된 것을 확인할 수 있었다.



(a) (b)

Fig. 4. (a) Digital photograph of whole PVC-Zeolite beads and (b) SEM image of the cross section of PVC-Zeolite bead.

3.2. pH의 영향

Fig. 5는 Sr 이온과 Cs 이온 용액의 pH를 2~10으로 변화시킨 경우에 흡착량 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보듯이 Sr 이온과 Cs 이온은 pH 2~4 사이에서는 흡착량이 증가하다, pH 4 이상에서는 흡착량이 일정해지는 모양을 보였다. 이 결과에서 pH 4이하가 되면 수용액 중의 H^+의 농도는 증가하게 되고, PVC-Zeolite의 흡착에 있어 H^+에 대해 높은 선택성을 가지기 때문에 낮은 pH에서 Sr과 Cs 이온에 대해 H^+가 경쟁 이온으로 작용하여 흡착량이 낮아지는 경향을 보인 것으로 사료된다. 본 연구의 결과는 Hui 등(2005)이 합성 제올라이트를 이용한 Co, Cu, Cr, Ni, Zn의 흡착 연구에서 수화물을 형성하지 않는 pH 3~4의 조건에서 흡착성능을 비교하였을 때 pH 3보다는 pH 4에서 흡착속도와 평형 흡착량이 증가하는 것은 H_3O^+ 또는 H^+이 각 이온들과 경쟁하여 이온교환 또는 흡착되기 때문이라고 한 것과 일치하는 것으로 사료된다.

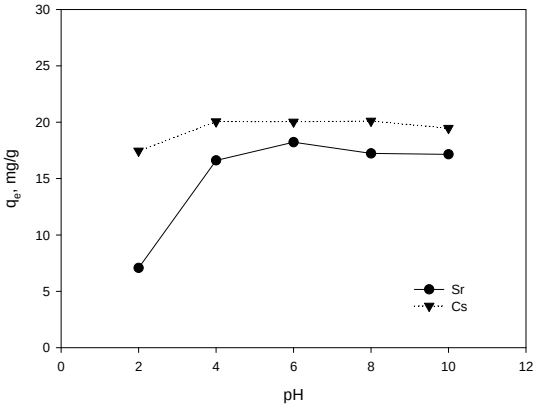
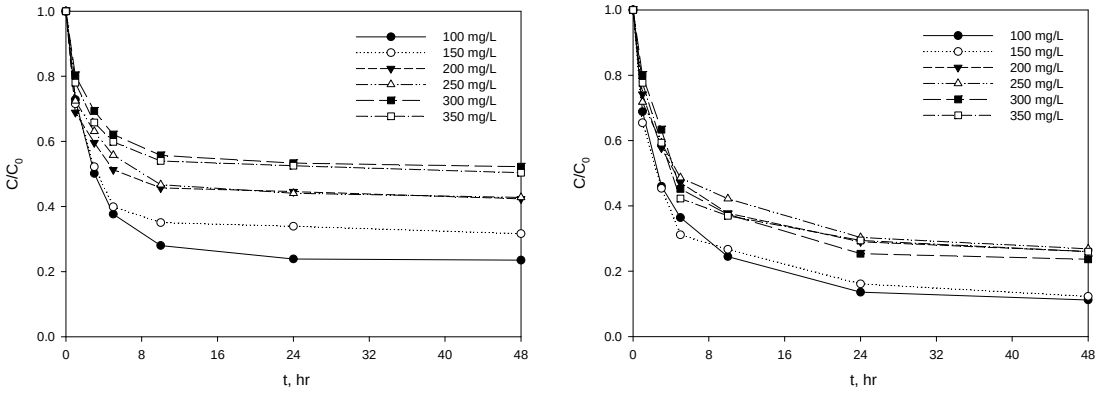


Fig. 5. Effect of initial pH on the adsorption of (a) Sr and (b) Cs ions by PVC-Zeolite beads (PVC-Zeolite beads = 2 g/0.2 L, temperature = 20℃).

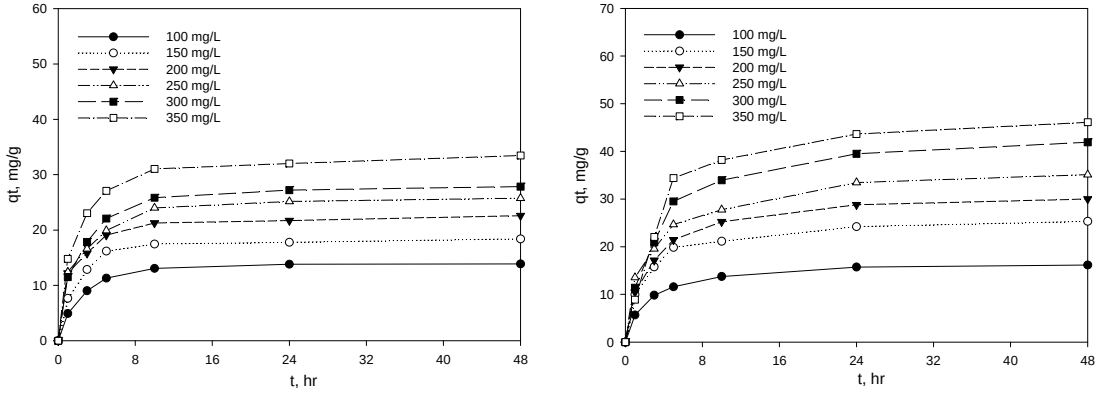
3.3. 시간에 따른 흡착능 변화

Fig. 6은 초기 농도를 100~400 mg/L로 달리한 경우에 PVC-Zeolite 비드를 이용하여 흡착 실험을 수행한 결과 Sr 이온과 Cs 이온의 시간에 따른 농도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Sr 이온과 Cs 이온의 농도는 흡착이 시작된 후 12 hr까지는 흡착이 빠르게 일어나 급격한 농도 변화를 보이지만, 시간이 경과할수록 흡착 속도가 감소하고, 24 hr에서는 평형에 도달하였다. 이러한 현상은 일반적으로 흡착 초기 단계에서는 흡착제에 비어있는 활성점이 많아 쉽게 흡착이 일어나지만, 시간이 경과함에 따라 액체상과 흡착제 고체상 사이의 물질 전달구동력이 감소하게 되어 흡착 속도가 감소하게 되는 것으로 사료된다(Lee 등, 2012).



(a) Sr (b) Cs

Fig. 6. Effect of contact time on the removal of (a) Sr and (b) Cs ions with different (a) Sr and (b) Cs ion concentrations (PVC-Zeolite beads = 2 g/0.2 L, pH = 6, temperature = 20 ℃).



(a) Sr (b) Cs

Fig. 7. Effect of contact time on the adsorption of (a) Sr and (b) Cs ions with different (a) Sr and (b) Cs ion concentrations (PVC-Zeolite beads = 2 g/0.2 L, pH = 6, temperature = 20 ℃).

Fig. 7은 Fig. 6의 평형실험 결과를 흡착량으로 나타낸 것으로, Sr 이온과 Cs 이온의 초기 농도가 100~350 mg/L으로 증가함에 따라 흡착량도 각각 13.87~36.09 mg/g, 16.18~43.31 mg/g으로 증가하였다. 이는 농도가 증가함에 따라 흡착 구동력인 농도차가 증가하기 때문으로 사료된다.

3.4. 흡착속도 모델

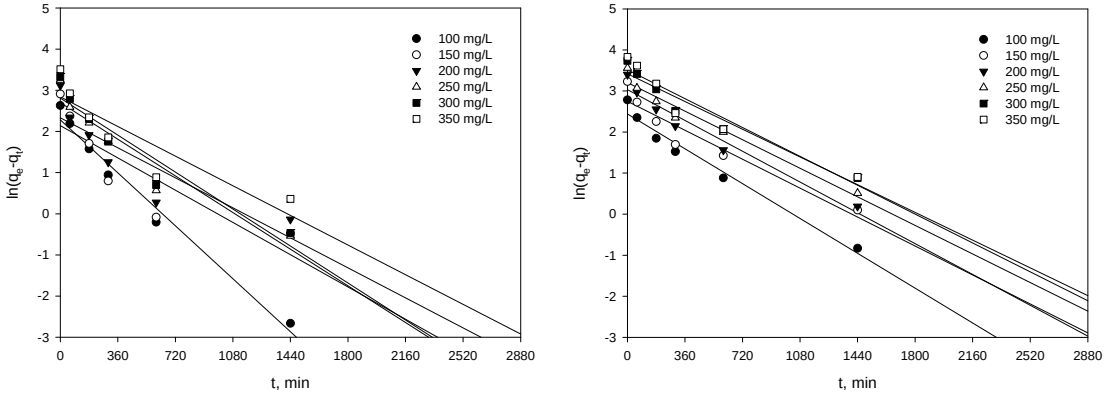
PVA-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착속도를 알아보기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하여 비교하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다(Lee 등, 2014).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

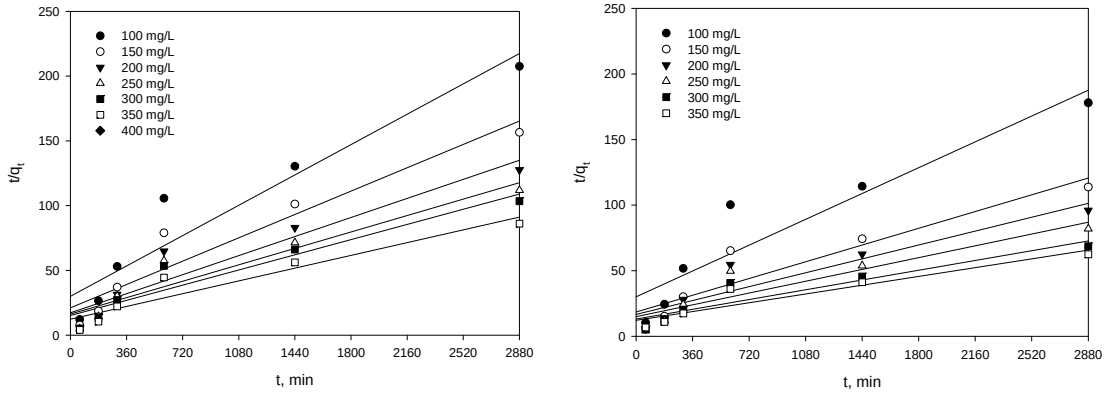
여기서, k_1은 유사1차 속도상수(/min)이고, q_e와 q_t는 각각 실험에서의 평형 흡착량(mg/g)과 흡착시간 t에서 흡착량(mg/g)이다.

또한 유사 2차 속도식은 다음과 같다(Ho 와 McKay, 1999).



(a) Sr (b) Cs

Fig. 8. Plots of pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of (a) Sr and (b) Cs ions by PVC-Zeolite beads.



(a) Sr (b) Cs

Fig. 9. Plots of pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of (a) Sr and (b) Cs ions by PVC-Zeolite beads.

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

여기서, k_2는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이다.

Fig. 8은 흡착실험을 통해 얻은 Fig. 6의 결과를 식 (2)에 적용하여 $\ln(q_e-q_t)$와 t를 도시하여 나타낸 것이고, Fig. 9는 Fig. 6의 결과를 식 (3)에 적용하여 t/q_e와 t를 도시하여 나타낸 것이다. 또한 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착속도가 유사 2차 속도식에 만족하는 결과(r^2>0.99)를 보였으며, 이 때 속도상수 k_2가 감소할수록 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착능은 증가하는 결과를 보였다. 또한, Table 1에 나타낸 유사 2차 흡착속도식의 Sr과 Cs의 흡착속도상수(k_2)를 이용하여 계산된 이론 흡착량은 흡착시간에 따라 실제 흡착량에 매우 근접한 결과를 나타내었다.

3.5. 흡착 등온식

PVC-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 등온 평형 실험 결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하여 검토하였다.

일반적으로 Langmuir 등온식은 단분자층 흡착을 가

Table 1. Kinetic data calculated for absorption of Sr and Cs ions by PVA-Zeolite beads

Ion	C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	r^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	r^2
Sr	100	13.8747	9.8002	0.0036	0.9805	14.3885	0.0299	0.9995
	150	18.3947	8.5148	0.0022	0.7483	18.8324	0.0105	0.9997
	200	22.5836	10.3068	0.0020	0.7713	23.0415	0.0053	0.9998
	250	25.7437	14.9319	0.0025	0.9107	26.5252	0.0045	0.9997
	300	27.8411	16.5751	0.0025	0.9130	28.7356	0.0038	0.9998
	350	33.4571	17.1380	0.0020	0.8073	34.3643	0.0020	0.9998
Cs	100	16.1809	11.4719	0.0024	0.9725	16.9492	0.0264	0.9999
	150	25.3121	15.6207	0.0020	0.9128	26.2467	0.0063	0.9997
	200	29.9977	20.7760	0.0021	0.9557	31.4465	0.0044	0.9999
	250	35.1208	24.6062	0.0019	0.9601	36.9004	0.0030	0.9992
	300	41.9164	30.5083	0.0019	0.9441	44.4444	0.0020	0.9998
	350	46.1093	33.6967	0.0020	0.9125	49.5050	0.0017	0.9981

정하여 나타낸 것으로 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \tag{4}$$

여기서, q_m은 최대 흡착량(mg/g), k_L는 Langmuir 상수(L/mg), C_e는 평형 농도(mg/L)이다.

Freundlich 등온식은 흡착제와 흡착질 분자 사이의 다분자층 흡착을 설명하며 아래와 같다.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{5}$$

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

Fig. 10은 Table 1의 결과를 식 (4)와 (5)에 적용하여 나타낸 것이며, Table 2는 각 식에서 계산된 파라미터 값

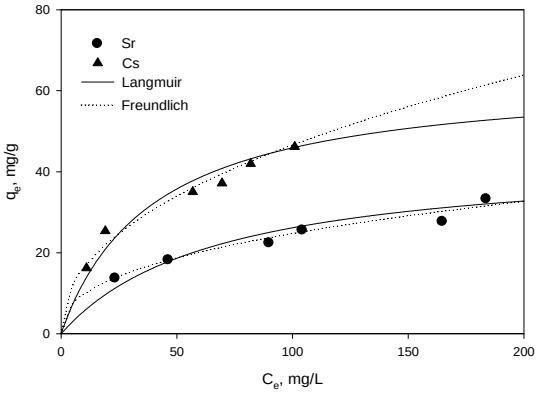


Fig. 10. Adsorption isotherms of (a) Sr and (b) Cs ions described by Langmuir and Freundlich models (PVC-Zeolite beads = 2 g/0.2 L, pH = 6, temperature = 20 ℃).

Table 2. Isotherm model parameters for the adsorption of Sr ion and Cs ion by PVA-Zeolite beads

Ion	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	k_L (L/mg)	r^2	k_F (L/mg)	1/n	r^2
Sr	39.3701	0.0189	0.9543	4.0552	0.3916	0.9740
Cs	55.8659	0.0358	0.9751	6.2758	0.4293	0.9658

을 나타낸 표이다. Fig. 10에서 보듯이 PVC-Zeolite 비드에 의한 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착 평형 실험 결과는 본 실험조건 범위에서 Freundlich 등온식과 Langmuir 등온식 모두에 잘 만족하였으며, 이 때 Langmuir 등온식으로부터 구한 Sr 이온과 Cs 이온 최대 흡착량은 각각 39.37 mg/g와 55.87 mg/g으로 계산되었다.

4. 결론

본 연구에서는 고분자물질인 PVC를 이용하여 zeolite를 고정화하여 PVC-Zeolite 비드를 제조하였으며, XRD, FT-IR 및 SEM 분석을 통해 PVC-Zeolite 비드에 zeolite가 잘 고정화된 것을 확인할 수 있었다. 이를 이용한 수중의 Sr과 Cs 이온의 흡착실험결과에서 평형흡착시간은 초기농도에 따라 약 10 hr으로 나타났으며, 흡착속도는 Sr과 Cs 이온에서 모두 유사 2차 속도식에 만족하는 결과(r^2>0.99)를 보였다. Sr 이온과 Cs 이온 모두 pH 2~4에서 Sr 이온과 Cs 이온의 흡착량이 증가한 후 pH 4에서부터 흡착량이 일정하게 유지되었다. 흡착평형 실험결과는 Langmuir 등온식에 잘 적용되었으며, Langmuir 등온식으로부터 구한 Sr 이온과 Cs 이온의 최대 흡착량은 각각 39.37 mg/g와 55.87 mg/g으로 계산되었다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(C-D-2013-0390)에 의하여 연구되었음.

REFERENCE

Bascetin, E., Atun, G., 2010, Adsorptive removal of strontium by binary mineral mixtures of montmo-rillonite and zeolite, J. Chem. Eng. Data, 55, 783-788.

Faghihian, H., Moayed, M., Firooz, A., Iravani, M., 2013, Synthesis of a novel magnetic zeolite nano-composite for removal of Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, J. Colloid Interface Sci., 393, 445-451.

Gurboda, G., Tel, H., 2005, Preparation of TiO_2-SiO_2 mixed gel spheres for strontium adsorption, J. Hazard. Mater., 120, 135-142.

Ho, Y. S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, Pro. Biochem., 34, 451 - 465.

Hui, K. S., Chao, C. Y. H., Kot, S. C., 2005, Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, J. Hazard. Mater., 127, 97-98.

Krishna, M. V. B., Rao, S. V., Arunachalam, J., Murali, M. S., Kumar, S., Manchanda, V. K., 2004, Removal of ^{137}Cs and ^{90}Sr from actual low level radioactive waste solutions using moss as a phyto-sorbent, Sep. Purif. Technol., 38, 149-161.

Lee, C. H., Park, J. M., Kam, S. K., Lee, M. G., 2015, Preparation of novel PS-zeolite beads immobilized zeolite with polysulfone for radioactive materials, J. Korean Soc. Environ. Eng., 37, 145~151.

Lee, C. H., Park, J. M., Lee, M. G., 2014, Adsorption characteristics of Sr(II) and Cs(I) ions by zeolite, J. Environ. Sci. Int., 23, 1775-1790.

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

Liang, Z., Ni, J., 2009, Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process, J. Hazard. Mater., 166, 52-60.

Lin, L., Lei, Z., Wang, L., Liu, X., Zhang, Y., Wan, C., Lee, D. J., Tay, J. H., 2013, Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites, Sep. Purif. Technol., 103, 15-20.

Nilchi, A., Saberi, R., Moradi, M., Azizpour, H., Zarghami, R., 2011, Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate - PAN composite ion exchanger from aqueous solution, Chem. Eng. J., 172, 572-580.

Shakir, K., Sohsah, M., Soliman, M., 2007, Removal of cesium from aqueous solutions and radioactive waste simulants by coprecipitate flotation, Sep. Purif. Technol., 54, 373-381.

Walker, D. D., Norato, M. A., Campbell S. G., 2005, Cesium removal from Savannah river site radioactive waste using the caustic-side solvent extraction (CSSX) process, Sep. Sci. Technol., 40, 297-309.

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

Yang, K., Zhang, X., Chao, C., Zhang, B., Liu, J., 2014, In-situ preparation of NaA zeolite/chitosan porous

hybrid beads for removal of ammonium from aqueous solution Elsevier Ltd. Carbo. Polym., 107, 103-109.
Zhao, Y., Zhang, B., Zhang, X., Wang, J., Liu, J., Chen, R., 2010, Ammonium removal from aqueous solution by zeolite X synthesized from halloysite mineral., Water Sci. Technol., 62, 937-946.