

# Adsorption Removal of Sr by Barium Impregnated 4A Zeolite (BaA) From High Radioactive Seawater Waste

## Barium이 함침된 4A 제올라이트 (BaA)에 의한 고방사성해수폐액에서 Sr의 흡착 제거

Eil-Hee Lee\*, Keun-Young Lee, Kwang-Wook Kim, Ik-Soo Kim, Dong-Yong Chung, Jei-Kwon Moon, and Jong-Won Choi  
Korea Atomic Energy Research Institute, 111 Daedeok-Daero 989 beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

이일희\*, 이근영, 김광욱, 김익수, 정동용, 문제권, 최종원  
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received November 2, 2015 / Revised December 16, 2015 / Approved January 5, 2016)

This study investigated the removal of Sr, which was one of the high radioactive nuclides, by adsorption with Barium (Ba) impregnated 4A zeolite (BaA) from high-radioactive seawater waste (HSW). Adsorption of Sr by BaA (BaA-Sr), in the impregnated Ba concentration of above 20.2wt%, was decreased by increasing the impregnated Ba concentration, and the impregnated Ba concentration was suitable at 20.2wt%. The BaA-Sr adsorption was added to the co-precipitation of Sr with BaSO<sub>4</sub> precipitation in the adsorption of Sr by 4A (4A-Sr) within BaA. Thus, it was possible to remove Sr more than 99% at m/V (adsorbent weight/solution volume)=5 g/L for BaA and m/V >20 g/L for 4A, respectively, in the Sr concentration of less than 0.2 mg/L (actual concentration level of Sr in HSW). It shows that BaA-Sr adsorption is better than 4A-Sr adsorption in for the removal capacity of Sr per unit gram of adsorbent, and the reduction of the secondary solid waste generation (spent adsorbent etc.). Also, BaA-Sr adsorption was more excellent removal capacity of Sr in the seawater waste than distilled water. Therefore, it seems to be effective for the direct removal of Sr from HSW. On the other hand, the adsorption of Cs by BaA (BaA-Cs) was mainly performed by 4A within BaA. Accordingly, it seems to be little effect of impregnated Ba into BaA. Meanwhile, BaA-Sr adsorption kinetics could be expressed the pseudo-second order rate equation. By increasing the initial Sr concentrations and the ratios of V/m, the adsorption rate constants (k<sub>2</sub>) were decreased, but the equilibrium adsorption capacities (q<sub>e</sub>) were increasing. However, with increasing the temperature of solution, k<sub>2</sub> was conversely increased, and q<sub>e</sub> was decreased. The activation energy of BaA-Sr adsorption was 38 kJ/mol. Thus, the chemical adsorption seems to be dominant rather than physical adsorption, although it is not a chemisorption with strong bonding form.

Keywords: Strontium, Adsorption/Removal, 4A zeolite, Co-precipitation of Sr with BaSO<sub>4</sub>, Adsorption kinetics, High-radioactive seawater waste

\* Corresponding Author.

Eil-Hee Lee, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: [nehlee@kaeri.re.kr](mailto:nehlee@kaeri.re.kr), Tel: +82-42-868-4780

### ORCID

Eil-Hee Lee <http://orcid.org/0000-0001-5094-8615>  
Kwang-Wook Kim <http://orcid.org/0000-0001-8486-2756>  
Dong-Yong Chung <http://orcid.org/0000-0003-1680-935X>  
Jong-Won Choi <http://orcid.org/0000-0003-2169-5991>

Keun-Young Lee <http://orcid.org/0000-0001-7144-9014>  
Ik-Soo Kim <http://orcid.org/0000-0002-2249-8933>  
Jei-Kwon Moon <http://orcid.org/0000-0003-2198-9295>

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

본 연구는 고방사성해수폐액 (HSW)으로부터 Barium (Ba)이 함침된 4A 제올라이트 (BaA)에 의한 고방사성핵종 중에 하나인 Sr의 흡착 제거를 수행하였다. BaA에 의한 Sr의 흡착 (BaA-Sr)은 Ba의 함침농도 20.2wt% 이상에서 Ba의 함침농도가 증가할수록 감소하며 Ba 함침농도는 20.2wt% 정도가 적당하였다. 그리고 BaA-Sr 흡착은 BaA 내 4A에 의한 Sr 흡착 (4A-Sr)에 BaSO<sub>4</sub> 침전에 따른 Sr 공침이 첨가되어, Sr의 농도가 0.2 mg/L 이하 (HSW 내 실제 Sr 농도 수준)에서 BaA는 m/V (흡착제량/용액 부피)=5 g/L, 4A는 m/V ) 20 g/L에서 99% 이상의 Sr 제거가 가능하였다. 이는 흡착제 단위 g 당 Sr의 처리용량 및 2차 고체폐기물 (폐흡착제 등) 발생량 저감화 차원에서 BaA-Sr 흡착이 4A-Sr 흡착보다 우수함을 나타낸다. 또한 BaA-Sr 흡착이 증류수보다 해수폐액에서 Sr의 제거능이 우수하여 HSW로부터 직접 Sr을 제거하는 데 효과적일 것으로 보인다. 반면에 BaA에 의한 Cs의 흡착 (BaA-Cs)은 주로 BaA 내 4A에 의해서 이루어지고 있어 함침 Ba의 영향은 거의 없는 것 같다. 한편 BaA-Sr 흡착속도는 유사 2차 속도식으로 표현할 수 있으며, Sr의 초기농도 및 V/m 비 증가에 따라서 속도상수 (k<sub>2</sub>)는 감소하지만 평형흡착량 (q<sub>e</sub>)은 증가하고 있다. 그러나 용액의 온도증가에 따라서는 반대로 k<sub>2</sub>는 증가하지만 q<sub>e</sub>는 감소하고 있다. BaA-Sr 흡착 활성화에너지는 약 38 kJ/mol 로 강력한 결합 형태를 이룬 화학흡착은 아니더라도 물리적 흡착보다 화학적 흡착이 지배적일 것으로 보인다.

중심단어: 스트론튬, 흡착/제거, 4A 제올라이트, BaSO<sub>4</sub>-Sr 공침전, 흡착 속도, 방사성해수폐액

## 1. 서론

고방사성해수폐액(High-radioactive Seawater Waste, HSW)은 일본 후쿠시마 원전사고와 같이 비정상상태의 중대 사고 시 원자로 냉각계통의 고장으로 냉각수로 해수를 단시간에 다량 주입하여 발생한 것으로[1-9], 현재까지는 이를 신속하게 대용량으로 처리할 수 있는 기술이 개발되지 않은 상태이다. 이는 HSW가 정상조업상태에서는 전혀 발생되지 않아 HSW를 직접 처리하는 연구가 수행되지 않았기 때문이다. 그리하여 지금까지 대부분의 연구는 원자력 관련시설에서 발생하는 저/중/고준위 방사성폐액으로부터 관심핵종을 개별분리하거나 공분리하는데 중점을 두어왔다 [10-12]. 현재 일본에서의 HSW 처리는 HSW 내 고방사성핵종 (주로 Cs)을 일차로 분리한 후 담수화하여 원자로 냉각수로 재순환시키고 있으며[2-7], 이는 냉각수로 해수의 추가유입을 방지하여 HSW의 발생량을 저감화시킬 수 있다.

HSW 내 주요 방사성핵종으로는 원자로 장전 조사핵연료의 조사시간, 연소도 및 결합정도 등에 따라 달라지지만, 용해도가 매우 큰 알칼리금속 및 알칼리토금속 원소의 Cs, Sr, Ba 등과 요오드 (I) 등은 거의 전량이 용해될 것으로 보이며, 어느 정도의 용해도를 가지고 있는 Mo, Tc, Te 등은 부분적으로 용해되어 공존할 것으로 보인다[13,14]. 일본의 경우

중대사고 후 약 2 개월이 경과된 후부터는 Mo, Te, Tc 등은 거의 측정되지 않았으며, I은 단반감기 핵종 (<sup>131</sup>I 반감기=약 8 일 (비방사능=4.81×10<sup>15</sup> Bq/g))으로 약 8 개월이 경과된 후에는 방사능의 세기가 10<sup>6</sup> Bq/mL에서 10<sup>3</sup> Bq/mL 정도로 대폭 감소하였다[1,2]. 그러므로 HSW 발생초기에는 Cs (<sup>134</sup>Cs=약 2.06 년 (4.79×10<sup>13</sup> Bq/g), <sup>137</sup>Cs=약 30 년 (3.22×10<sup>15</sup> Bq/g) 등), Sr (<sup>90</sup>Sr=약 29 년 (5.05×10<sup>12</sup> Bq/g)) 및 <sup>131</sup>I 등이, 어느 정도 시간이 경과된 후에는 반감기가 긴 Cs, Sr 등이 각각 고방사성핵종으로 존재할 것으로 예상된다. 그러나 Sr의 경우를 보면 알칼리토금속 계열로 용해도가 커서 HSW 발생초기에서부터 Cs과 함께 용출될 것으로 예상하였으나 발생초기에는 거의 검출되지 않았다[1,2]. 이는 HSW 내 다양한 염성분의 공존으로 Sr의 용해도가 감소되었고, 특히 원자로 내 핵분열생성물 (fission product)인 Barium (Ba<sup>2+</sup>, <sup>140</sup>Ba=약 13 일)과 해수 내 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 BaSO<sub>4</sub>로 침전될 때 Sr이 공침 (co-precipitation, 이후 BaSO<sub>4</sub>-Sr 공침으로 표기) 되어 대부분이 원자로에 침전되어 있기 때문으로 추측된다[15-19]. 그러나 담수화된 HSW의 여러 번에 걸친 반복 재순환에 의해 조사핵연료 내 Sr의 용해도가 증가되고, 해수유입 차단 등으로 BaSO<sub>4</sub>-Sr의 공침이 덜 일어나 HSW 내 Sr이 점점 증가하게 된다. 일본에서의 Sr의 처리는 담수화된 용액이나 또는 이를 증발농축 시킨 용액을 대상으로 탄산염 (carbonate) 공침 및 티탄산염 (titanate)

흡착 등에 의해 제거하고 있다[3-8]. 그러나 본 연구는 고방사성핵종의 선처리 (공정 단순화 및 후속공정의 방사능부하 방지 등) 차원에서 HSW로부터 직접 Sr을 제거하는 기술개발을 목표로 수행하였다. 우선 Ba이 함침된 4A 제올라이트 (Ba impregnated 4A zeolite, 이후 BaA로 표기)를 제조하여 BaA 제올라이트 내 Ba의 함침율과 침출성 등을 검토한 후 BaA와 Sr에 대한 선택도 및 흡착능이 우수한 4A 제올라이트[20-23]에 의한 Sr과 Cs의 흡착특성 (이후 각각 BaA-Sr, BaA-Cs와 4A-Sr, 4A-Cs 흡착으로 표기)을 비교 평가한다. 그런 다음 방사성동위원소 ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ )를 이용하여 실제의 HSW의 농도수준에서 이의 적용성을 검토하고 마지막으로 BaA-Sr 흡착에 대한 흡착속도 등을 평가한다.

## 2. 실험

### 2.1 모의 고방사성해수폐액

모의 고방사성해수폐액 (Simulated High-radioactive Seawater Waste: SHSW)은 부산부근에서 가져온 해수에 상업용 특급시약인  $\text{SrCl}_2$  및  $\text{CsCl}$ 를 각각 100 mg/L 정도를 첨가하여 제조하였으며, 이의 성분 및 조성은 Table 1과 같다. 실제 HSW의 경우 Sr 및 Cs의 함유량은 각각 0.2 mg/L 및 1 mg/L 이하로 매우 적으나[5], 본 연구에서는 시료 분석 및 이들의 거동을 보다 용이하게 보기 위하여 과량 첨가하여 수행하였으며, 이의 적용성 시험은 실험액 수준의 농도에 추적자 규모의 방사성동위원소 ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ )를 첨가하여 각각 수행하였다.

### 2.2 흡착제

4A 제올라이트 (NaA형)는 Aldrich에서 시약급의 분말 (powder, 2~3  $\mu\text{m}$ ), pellet (1.6 mm) 및 bead (4~8 mesh, 4.76~2.38 mm) 형태를 각각 구입하여 직접 사용하였다. 반면에 BaA 제올라이트는 실험조건에 따라  $\text{BaCl}_2$  용액에 4A 제올라이트를 첨가하여 실온에서 약 4 시간 교반 (400 rpm)한 후 증류수로 약 3~5회 세척하여 제올라이트 표면에 부착된  $\text{BaCl}_2$ 나 불순물 등을 제거한 다음 95°C에서 12 시간 이상 건조하여 제조하였다. 이때 반응은  $2\text{NaA} + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons (\text{Ba}, \text{Na})\text{A} + 2\text{NaCl}$  으로 Ba와 Na가 공존하는  $(\text{Ba}_x, \text{Na}_y)\text{A}$  형태이지만 본 연구에서는

Table 1. Components and composition of SHSW

Element	Concentration, (ppm)	Element	Concentration, (ppm)
$\text{Ca}^{+2}$	420	$\text{Cl}^-$	19,700
$\text{K}^+$	424	$\text{SO}_4^{-2}$	2,610
$\text{Mg}^{+2}$	1,200	$\text{Sr}^{+2}$	(10, 50, 100)
$\text{Na}^+$	10,675	$\text{Cs}^+$	(100)
$\text{Br}^-$	73		

이를 BaA로 표기하였다. 그리고 4A 및 BaA 제올라이트 모두 추가의 정제과정 없이 항온함습기 (dry keeper, SANL-PLATEC, Co)에 각각 보관하여 사용하였다.

### 2.3 실험 방법

모든 실험은 SHSW를 대상으로  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , 400 rpm에서 회전식으로 수행하였다. 흡착제인 4A 및 BaA를 각각의 실험조건에 맞추어 화학저울 (chemical balance, Precisa XT320M, Precisa Instruments Ltd.)로 정확하게 칭량하여, 미리 준비한 SHSW 20 mL에 첨가한다. 그리고 온도, 교반 속도/시간 등의 조절이 가능한 다중교반기 (Multi hot-plate stirrer, Super Nuova Multiplace, Barnstead/thermolyne)를 이용하여 8 시간 교반한다. 추적자규모 (tracer,  $3.7 \times 10^4$  Bq/mL)의 방사성동위원소 ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) 사용 실험 또한 비방사성 실험과 동일한 조건과 방법으로 각각 SHSW 5 mL에 동위원소 5  $\mu\text{L}$ 를 첨가하여 수행하였다. 이때  $^{90}\text{Sr}$  및  $^{137}\text{Cs}$ 의 화학적 형태는 각각 0.1 M HCl 용액에  $\text{SrCl}_2$  및  $\text{CsCl}$ 로 순도는 99% 이상이며, Eckert & Ziegler Isotope Products (USA)로부터 1 mCi 씩 구입하여 이를 추적자규모 농도로 희석하여 사용하였다. 그런 다음 원심분리기 (MF80, 3,000 rpm, Hanil Science Industrial)로 고-액 분리하여 상등액 (supernatant) 내 존재하는 금속이온의 농도 (또는 방사능)를 분석하여 측정하였다.

### 2.4 분석

초기 SHSW 및 상등액에 함유되어 있는 Ca, Mg, Sr은 ICP-AES (Inductive Coupled Plasma Spectrophotometer, ISA Jobin-Yvon JY 50P and JY 38 Plus), K, Na, Cs는 AAS

(Atomic Absorption spectrophotometer, PrekinElmer, PinAAcle 900F)로, 기타 Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup> 등은 IC (Ion Chromatography, DIONEX, ICS-900)로 각각의 농도를 분석하였다. 그리고 BaA 내 함유된 Ba의 량은 SEM (Scanning Electron Microscope, SNE 4000M, SEC Co.)/EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, XFlash detector 410M, Bruker AXS Co.)를 사용하여 측정하였다. 한편 방사성동위원소 (<sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs)를 사용할 경우 <sup>90</sup>Sr은 α-β sample counter (LUDLUM, model 3030)로, <sup>137</sup>Cs은 MCA (multichannel analyzer, OXFORD TC702, HPGe detector)로 각각 방사능을 측정하여 농도를 분석하였다. 그리고 용액의 pH는 pH meter (ORION 820A+, Thermo Electronic Corporation)을 이용하여 측정하였고, 흡착제의 입자크기는 체 (sieve) 분석법으로 수행하였다. 한편 각 원소의 흡착율 (Adsorption yield, A) 및 흡착용량 (q)은 각각 식(1), (2)에 의해서 계산하였으며,

$$A (\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q (\text{mg/L}) = \frac{V}{m} (C_i - C_f) \quad (2)$$

여기서 C<sub>i</sub> 및 C<sub>f</sub>는 각각 초기 SHSW 및 상등액에 존재하고 있는 각 금속이온의 농도 (mg/L) 또는 방사능의 세기 (counter)를 의미하며, V 및 m는 SHSW의 부피 (mL) 및 흡착제 (BaA 또는 4A)의 량 (g)를 나타낸다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 BaA 제올라이트에 의한 Sr과 Cs의 흡착능

Table 2는 BaCl<sub>2</sub> 용액의 농도에 따라 제조한 BaA 내 함유된 Ba 량 (wt%)으로 BaCl<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 급격히 증가하고 있다. 이때 BaA 제조는 m<sub>4A</sub>/V<sub>BaCl2</sub> 비(4A zeolite weight/BaCl<sub>2</sub> solution volume)=50 g/L에서 powder 형태의 4A로 수행하였다.

Fig. 1은 BaA 내 함유된 Ba 농도 (wt%) 변화 및 m/V 비 (absorbent weight/ solution volume, g/L)에 따른 Sr과 Cs의 흡착율이다. Sr 이나 Cs 흡착 모두 Ba 함침농도 증가에 따라 감소하고 있다. 이는 Ba 함침농도 증가에 따라 4A 내

Table 2. Amount (wt%) of impregnated Ba in BaA zeolite made in this study

Concentration of BaCl <sub>2</sub> , [M]	Amount of Ba impregnated in BaA, [wt%]
0.05	12.1
0.1	20.2
0.5	56.8
1.0	72.4

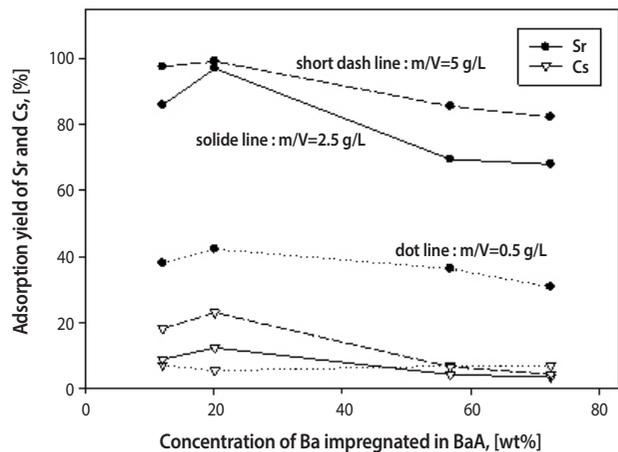


Fig. 1. Adsorption yield of Sr and Cs with concentration of Ba impregnated in BaA zeolite in various ratios of adsorbent weight to solution volume (m/V) at initial Sr and Cs concentration of 100 mg/L.

Ba의 함침량이 많아 BaA의 기공 (pore) 구조를 막거나, 또는 흡착표면적을 감소시켜 충분한 흡착성능을 발휘할 수 없게 한데 기인하는 것 같다. BaA-Sr 흡착의 경우 m/V 비가 증가할수록 (흡착제 량이 증가) 증가하며, m/V=2.5 g/L 및 Ba 함침농도 20.2wt%에서 약 97% 정도가 흡착되었다. 그러므로 BaA-Sr 흡착 제거는 m/V > 2.5 g/L, Ba의 함침농도 20.2wt% 정도에서 조업하는 것이 효과적이다. BaA-Cs 흡착 또한 m/V 가 증가할수록 증가하는데 이는 m/V 비 증가에 따라 BaA 내 4A (Na 형)가 증가하여 Cs의 흡착이 증가된 데 기인하는 것으로 보인다.

Fig. 2-(a)는 증류수 및 SHSW에서 BaA (20.2wt%)의 m/V 비 변화에 따라 침출된 Ba의 농도이다. 이때 침출은 25°C, 400 rpm에서 12 시간 동안 수행하였다. 증류수의 경우 m/V 증가에 따라 Ba의 침출농도가 다소 증가하지만 거의 2 mg/L 이하였고, SHSW에서는 거의 0.5 mg/L 이하였다.

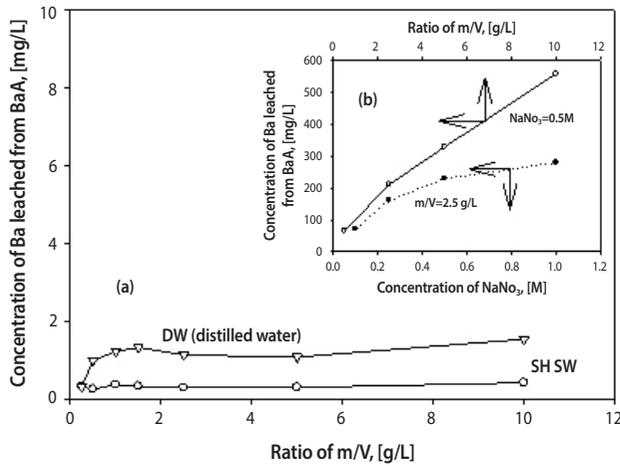


Fig. 2. Concentration of Ba leached from BaA zeolite with ratio of m/V in a DW (distilled water) and a SHSW (a), and with NaNO<sub>3</sub> concentration (at m/V=2.5 g/L) and ratio of m/V (at NaNO<sub>3</sub>=0.5 M) (b) in DW.

이와 같이 SHSW에서 Ba의 침출량이 적은 것은 침출된 Ba가 SHSW 내 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (약 2,610 mg/L (≅0.026 M))와 Ba<sup>2+</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ⇌ BaSO<sub>4</sub> (용해도: 2.45 mg/L)로 침전된 데 기인하는 것 같다 [14,19]. 그리고 Fig. 2-(b)는 황산이온 (sulfate, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이 없는 고염 분위기에서 침출되는 Ba의 양을 검토한 것으로 (SHSW의 염 농도: 약 0.5 M), 각각 m/V=2.5 g/L에서 NaNO<sub>3</sub> 농도 변화에 따른, 그리고 0.5 M NaNO<sub>3</sub>에서 m/V 비 변화에 따른 Ba의 침출농도이다. NaNO<sub>3</sub> 농도 및 m/V 비에 따라 Ba의 침출농도가 증가하고 있으며, 0.5 M NaNO<sub>3</sub> 및 m/V=2.5 g/L에서 약 200~220 mg/L (약 1.53x10<sup>-3</sup> M) 정도가 침출되고 있다. 이때 침출된 Ba에 의한 BaSO<sub>4</sub>-Sr 공침은 Fig. 3-(a)에서 보는 바와 같이 [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 몰 농도비가 작아 (≅0.059) 거의 일어나지 않을 것으로 보인다. 그러므로 Sr의 제거는 용액 상에서는 거의 일어나지 않고, 주로 고체상 (제올라이트)에서 일어날 것으로 보인다.

Fig. 3-(a)는 SHSW에서 BaSO<sub>4</sub>-Sr 공침을 검토한 것으로 [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]의 몰 농도비에 따른 Sr 및 Cs의 공침율이다. 공침은 400 rpm에서 3 시간 동안 수행하였으며, 이때 Sr의 초기농도 (이후 C<sub>i,Sr</sub>로 표기)는 100 mg/L 이었고, [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 비는 각각 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 BaCl<sub>2</sub>를 첨가하여 조정하였다. 용액 내 pH 변화는 [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] < 0.5 에서는 pH 8.01~7.87로 거의 변화하지 않았으나, [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] > 0.5 에서는 [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 비 증가 (BaCl<sub>2</sub> 농도 증가)에 따라 pH 7.30에서 5.31로 급격히 감소하였다. BaSO<sub>4</sub>-Sr 공침은 다음과 같으며[16-18],

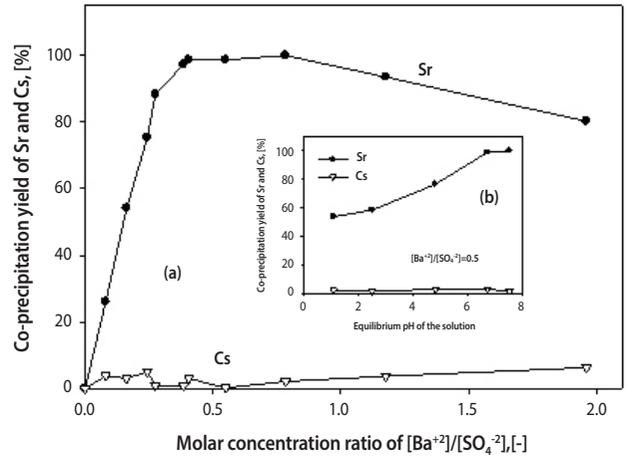
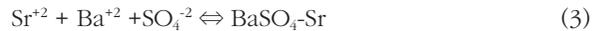


Fig. 3. Co-precipitation yield of Sr and Cs by BaSO<sub>4</sub> precipitation with molar concentration ratio of [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] (a), and with equilibrium pH of the solution (b) at initial Sr and Cs concentration of 100 mg/L.



[Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]비 증가에 따라 Sr의 공침이 급격히 증가하여 [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]= 0.5~0.9에서는 거의 99% 이상이 공침 되었다. 이는 Ba 농도증가에 따라 BaSO<sub>4</sub> 침전이 증가한 데 기인하는 것 같다. 그러나 [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] > 1 에서는 Sr의 공침이 천천히 감소하여 [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=1.96에서 약 80% 정도가 공침 되었다. 이는 BaSO<sub>4</sub> 침전에 필요한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도에 비해 Ba<sup>2+</sup> 농도가 커서 즉, 용액에 Ba<sup>2+</sup> 이온들이 다량 존재하여 Sr<sup>2+</sup>의 공침을 방해하거나, 또는 Fig. 3-(b)에서 보는 바와 같이 용액 내 pH가 5.31 로 대폭 감소하여 공침이 감소된 데 기인하는 것으로 사료된다. 그리고 BaCl<sub>2</sub>가 첨가되지 않는 경우 BaSO<sub>4</sub> 침전이 일어나지 않아 Sr이 전혀 공침 되지 않았다. 한편 BaSO<sub>4</sub>-Cs 공침의 경우는 [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] ≅ 2 정도 까지 증가시켜도 5% 이하가 침전되어 BaSO<sub>4</sub> 침전 시 Cs이 공침 되지 않음을 알 수 있다. Fig. 3-(b)는 [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] ≅ 0.5에서 용액 내 pH 변화에 따른 Sr 및 Cs의 공침율로서 Sr은 pH가 증가함에 따라 증가하고 있으며, pH 7 이상에서 99% 이상이 공침 되는 데 반하여, Cs의 공침은 pH에 영향 없이 2~3%로 거의 공침 되지 않고 있다.

Fig. 4는 BaA 및 4A의 m/V 비 변화에 따른 Sr과 Cs의 흡착율이다. 이때 용액 내 pH 변화는 각각 BaA는 7.18~8.03, 4A는 7.28~8.48 이었다. Sr 및 Cs 흡착 모두 m/V 비가 증가할수록 흡착제 (BaA 및 4A)의 양이 증가하여 증가하고 있다.

BaA-Sr 흡착의 경우  $m/V=2.5$  g/L에서 97% ( $q=38.8$  mg/g),  $m/V=5$  g/L에서 99% 이상 ( $q=19.8$  mg/g) 흡착하였다. 그러나 4A-Sr 흡착은 4A가 Sr에 선택성 및 흡착능이 매우 우수한 흡착제로 보고되고 있음에도 불구하고[20-23],  $m/V=2.5$  g/L에서 66% 정도 ( $q=26.3$  mg/g)가 흡착되고, 99% 이상의 흡착은  $m/V > 25$  g/L에서 가능하며 이 경우 4A 만으로도 Sr의 제거가 가능하다. 이는 4A의 량을 다량 투입된 데 기인한다. 그리고 BaA-Sr 흡착이 4A-Sr 흡착 보다 우수한데 이는 BaA-Sr 흡착이 BaA 내 4A에 의한 4A-Sr 흡착에다가, 4A의 기공 등에 함침된 Ba와 SHSW 내  $SO_4^{2-}$  이온 간의  $BaSO_4$ -Sr의 공침에 의한 흡착이 첨가된 데 기인하는 것 같다. 반면에 Cs의 경우는 BaA-Cs 흡착이나 4A-Cs 흡착이 거의 비슷하지만,  $m/V > 10$  g/L에서는 차이는 적지만 4A-Cs 흡착이 BaA-Cs 흡착 보다 다소 양호하다. 이는 Cs의 흡착이 Fig. 3-(a)에서와 같이  $BaSO_4$ -Cs의 공침이 거의 일어나지 않는 것으로 보아 주로 4A (흡착능은 Sr 보다 매우 낮으나 Cs도 일부분 흡착)에 의해서 이루어짐을 알 수 있다. 즉 4A 단독 (100% 4A)이 BaA (약 20.2wt% Ba +약 79.8wt% 4A) 보다 4A 함유량이 많아  $m/V$  비가 증가 할수록 (흡착제 량 증가) 4A 함유량의 차이가 나서 4A-Cs 흡착이 BaA-Cs 흡착 보다 조금 더 증가된 것 같다.

Fig. 5는 BaA 및 4A의  $m/V=2.5$  g/L에서 용액 내 pH 변화에 따른 Sr 및 Cs의 흡착율이다. 이때 용액 내 pH는 각각 고농도의  $HNO_3$  및  $NaOH$ 를 미량 첨가하여 조정하였다. Sr의 경우 pH 증가에 따라 흡착이 증가하고 있으며, pH 약 7 정도에서 BaA-Sr은 약 94%, 4A-Sr은 약 77%가 각각 흡착되고 있다. 그러나  $pH < 2$  이하에서는 BaA-Sr은 약 36%, 4A-Sr은 약 15% 이하가 흡착되었다. 이는 pH 2 이하의 영역에서 4A의 구조가 파괴된 데 기인하는 것 같으며, 통상 4A 제올라이트의 내산성이 0.1 M 이상의 질산용액 (pH 1 이하)에서 구조가 파괴되고, 0.01 M 이하 (pH 2 이상)에서는 안정성을 유지한다고 한 보고와 유사한 경향이다[20-22]. 한편 Cs는 4A-Cs 흡착이 BaA-Cs 흡착보다 다소 양호하나,  $m/V=2.5$  g/L에서는 4A와 BaA 내 4A의 함유량의 차이가 크지 않아 거의 비슷한 값을 보이고 있다.

Table 3은 제올라이트 4A의 형태 (powder, pellet, bead)에 따른 BaA에 의한 99% 이상의 Sr을 제거하기 위한  $m/V$  비를 나타낸 것으로, 비표면적이나 binder 함유 등의 영향으로 흡착능은 powder > pellet > bead 순이었다. 이때 BaA는

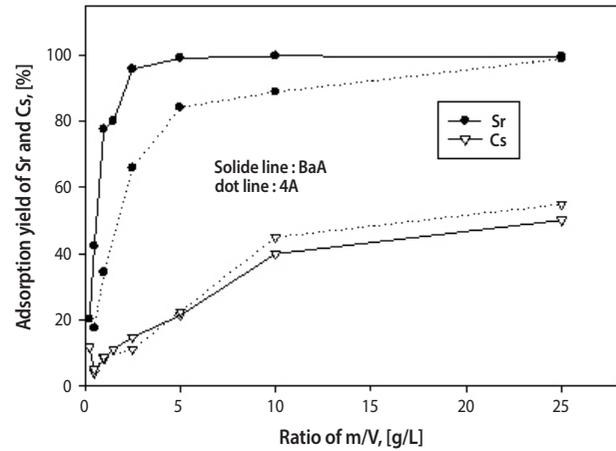


Fig. 4. Adsorption yield of Sr and Cs by BaA and 4A zeolite with ratio of  $m/V$  at initial Sr and Cs concentration of 100 mg/L.

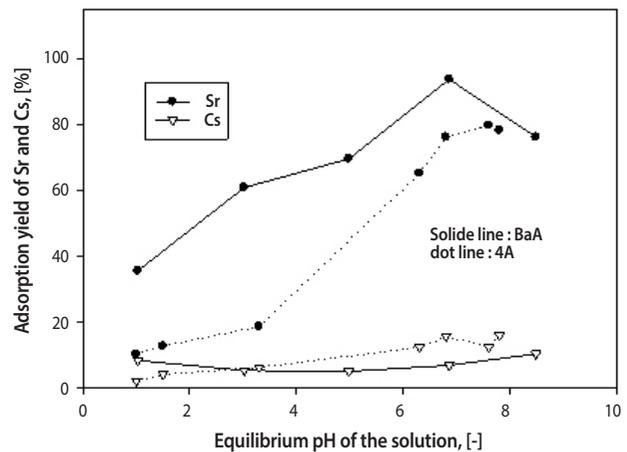


Fig. 5. Adsorption yield of Sr and Cs by BaA and 4A zeolite with equilibrium pH of the solution at  $m/V=2.5$  g/L, and initial Sr and Cs concentration of 100 mg/L.

4A 제올라이트의 형태에 구분 없이 동일 조건 (0.1 M  $BaCl_2$  용액 및  $m_{4A}/V=50$  g/L)에서 제조하였다.

Fig. 6은 증류수 및 SHSW에서 BaA의  $m/V$  비 변화에 따른 Sr 및 Cs의 흡착율이다. Sr의 경우 증류수 보다 SHSW에서 흡착이 증가되고 있는데, 이는 BaA-Sr 흡착이 BaA 내 4A에 의한 4A-Sr 흡착과  $BaSO_4$ -Sr 공침에 의한 흡착이 첨가되어, 그리고 증류수에서는 후자의 흡착이 일어나지 않는 데서 기인하는 것 같다. 그리고  $m/V$  비 증가에 따라 Sr의 흡착이 증가되고 있으며,  $m/V=1.5$  g/L에서 SHSW는 약 81%, 증류수는 65%가 흡착되지만,  $m/V > 5$  g/L에서는 각각 99% 이상

Table 3. The ratios of m/V to remove Sr of above 99% with geometry of 4A

	4A zeolite		
	powder (2~3 μm)	pellet (1.6 mm)	bead (2.38~4.76 mm)
BaA zeolite	m/V ≅ 5 g/L	m/V ≅ 50 g/L	m/V > 200 g/L
4A zeolite	m/V ≥ 25 g/L	m/V > 50 g/L	m/V > 200 g/L

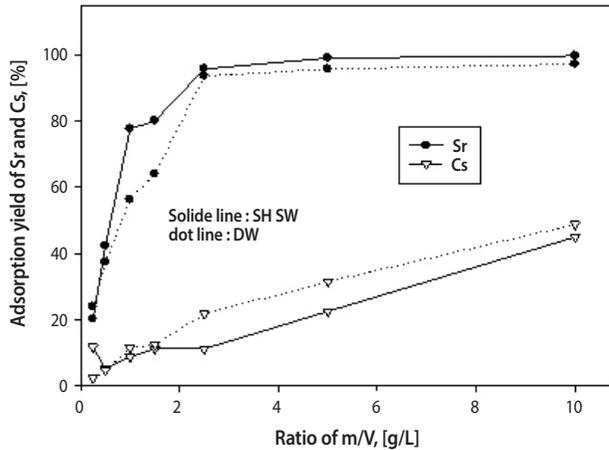


Fig. 6. Adsorption yield of Sr and Cs by BaA zeolite with ratio of m/V in a DW (distilled water) and a SHSW at initial Sr and Cs concentration of 100 mg/L.

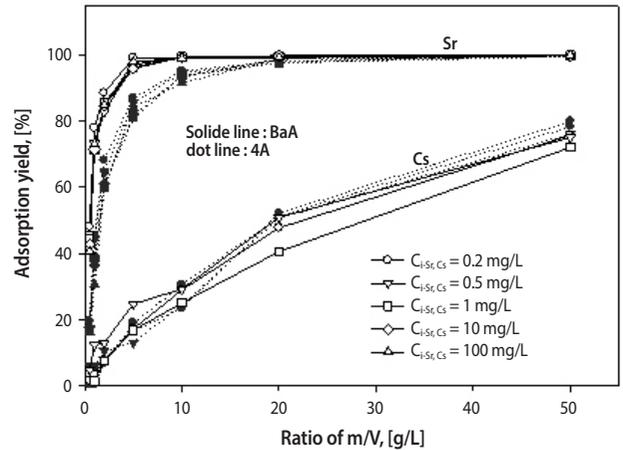


Fig. 7. Adsorption yield of Sr and Cs by BaA and 4A zeolite measured by radioisotope tracer (<sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs) with ratio of m/V in various initial Sr and Cs concentrations.

및 97% 정도가 흡착되었다. 그러나 Cs의 경우는 Sr과는 반대로 증류수에서보다 SHSW에서 흡착이 다소 감소되고 있다. 이는 Cs의 흡착이 BaA 내 4A에 의한 4A-Cs 흡착으로 증류수보다 SHSW에서 염 농도가 증가되어 감소된 것으로, 4A의 경우 Na 농도 증가에 따라 흡착율이 감소하는 경향과 동일하다[20-24]. 그리고 m/V 비 증가에 따라 Cs 흡착이 증가하는데 이는 m/V 비 증가로 BaA 내 4A의 양이 증가된 데 기인한다.

Fig. 7은 BaA와 4A의 m/V 비 변화에 따른 Sr 및 Cs의 흡착율로 방사성동위원소인 <sup>90</sup>Sr 및 <sup>137</sup>Cs를 추적자로 이용하여 수행하였다. 일본의 실제 HSW 내 Sr 및 Cs의 농도가 각각 최고 0.5 mg/L 및 1~2 mg/L 정도인 점과 본 연구에서 수행한 결과 (초기농도 100 mg/L)를 비교하기 위하여 각각의 농도를 0.2~100 mg/L 까지 변화시켜 수행하였다. BaA-Sr 및 4A-Sr 흡착 모두 m/V 비 증가에 따라 흡착제 양이 증가하여 흡착율이 증가하고 있으며, Sr 농도 0.2 mg/L의 경우 BaA는 m/V=5 g/L에서, 4A는 m/V > 20 g/L 에서 99% 이상이 흡착되었다. 그리고 동일 m/V 비 (10 g/L 이하)에서 BaA-Sr 흡착이

BaA 내 4A에 의한 Sr 흡착에다가, 4A 기공 내 함침된 Ba와 SHSW 내 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와의 BaSO<sub>4</sub>-Sr 공침에 의한 흡착이 첨가된 데 기인하여 4A-Sr 흡착 보다 우수하였다. 반면에 Cs의 경우는 비록 4A-Cs 흡착이 흡착능 및 선택도 측면에서는 Sr 보다 양호하지 않지만 m/V 비 증가에 따라 흡착능이 증가하는 일반적인 경향을 보이고 있다. 그리고 4A-Cs 흡착이나 BaA-Cs 흡착 거의 비슷한 값이나, m/V ≥ 20 g/L에서는 4A-Cs 흡착이 다소 양호한 것으로 보아 Cs의 흡착은 전향에서 검토한 것 과 같이 4A에 의해서 (BaA 내 4A) 흡착되는 것으로 보인다. 한편 초기 Sr 농도에 따른 Sr의 흡착은 동일 m/V 비에서 농도가 높은 경우 농도가 낮을 때보다 흡착 site가 적어져 농도 증가에 따라 BaA-Sr 및 4A-Sr 모두 흡착능이 다소 감소하고 있다. BaA와 4A에 의한 Sr의 흡착량을 초기농도 C<sub>i-Sr</sub> (0.2~100 mg/L)와 m/V 비 (0.5~20 g/L)의 함수로 표현하면 BaA는 q<sub>BaA</sub> = 0.828 × (C<sub>i</sub>)<sup>1.0</sup> (m/V)<sup>-0.94</sup>로, 4A는 q<sub>4A</sub> = 0.501 × (C<sub>i</sub>)<sup>0.99</sup> (m/V)<sup>-0.76</sup>로 나타낼 수 있으며, Fig. 8은 BaA의 경우 흡착량의 계산 값과 실험치를 비교한 것이다.

Table 4. Parameter values of Freundlich and Langmuir isotherm

Model	Linearized equation	Parameter values
Freundlich	$\log q_c = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_c$	$k_f = 23.422, n = 2.549, r^2 = 0.98$
Langmuir	$\frac{1}{q_c} = \frac{1}{q_{max}} + \left( \frac{1}{k_L q_{max}} \right) \left( \frac{1}{C_c} \right)$	$k_L = 0.771, q_{max} = 76.05, r^2 = 0.94$

### 3.2 평형 흡착등온선 (Equilibrium Adsorption Isotherm)

Fig. 9는 BaA-Sr 흡착에서 Langmuir 및 Freundlich 등온선으로부터[25-27] 얻어진 계산 값과 실험값을 비교한 것으로, 각 등온선의 변수 값은 Table 4와 같다.

여기서  $k_f$  및  $k_L$ 은 각각 Freundlich 상수 (mg/g) 및 Langmuir 상수 (L/mg)를  $C_c$ ,  $q_c$  및  $q_{max}$ 는 각각 평형농도 (mg/L), 평형흡착량 (mg/g), 최대흡착량 (mg/g)을,  $1/n$ 은 흡착강도를 나타내는 상수이고,  $r^2$ 은 상관계수 (correlation coefficient)를 의미한다. Langmuir의 경우 저농도 영역에서는 양호하나, 고농도 (> 20 mL/g)에서는 거의 일치되지 않고 있어, BaA-Sr 흡착은 실험적 결과를 근거로 한 Freundlich 등온식으로 표현하는 것이 좋을 것으로 보인다.

### 3.3 흡착 속도

흡착속도 식은 여러 가지가 발표되고 있으나[25-33], 본 연구에서는 다음과 같은 유사 (pseudo) 2차 속도식  $dq_t/dt = k_2 (q_c - q_t)^2$ 으로 BaA-Sr 계에서의 흡착속도를 평가하였다. 상기 식에 경계조건 (boundary condition)  $t=0, q=0$  및  $t=t, q=q_c$ 를 적용하면

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{q_c} \right) t + \left( \frac{1}{k_2 q_c^2} \right) \quad (4)$$

이고, 재정리하면 다음과 같다.

$$q_t = \frac{k_2 q_c t}{(1 + k_2 q_c t)} \quad (5)$$

이때  $q_c$ 와  $k_2$ 는 각각 식(4)의  $t/q_t$ 와  $t$ 의 상관식의 기울기 및 절편으로부터 구할 수 있으며, 여기서  $q_c$ 는 평형흡착량 (mg/g),  $q_t$ 는 시간  $t$ 에서의 흡착량 (mg/g),  $k_2$ 은 속도상수

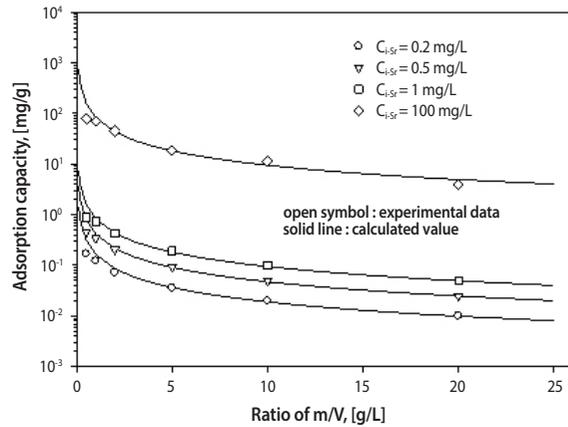


Fig. 8. Comparison of experimental data and calculated values of BaA-Sr adsorption capacity with ratio of m/V in various initial Sr concentrations at 25 °C and 400 rpm.

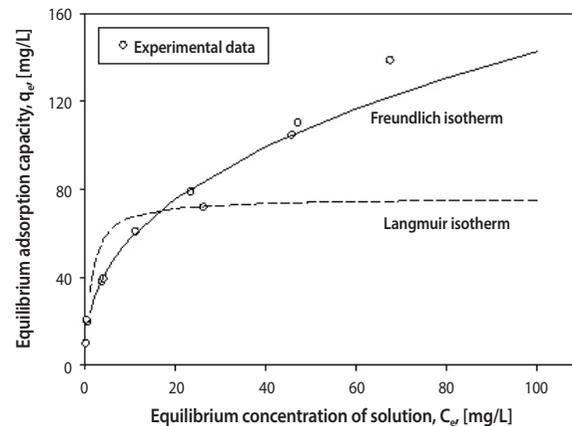


Fig. 9. Comparison of experimental data and calculated values obtained from isotherm equation of Freundlich and Langmuir in BaA-Sr adsorption system.

(g/(mg · min))를 각각 의미한다.

Table 5는  $C_{i-Sr}$ ,  $V/m$  비 및 온도 변화에 따른 Sr의 평형 흡착량 ( $q_c$ ), 흡착속도상수 ( $k_2$ ) 및 흡착시간 변화에 따른 용액의

Table 5. Equilibrium adsorption capacity and rate constant of Sr by pseudo-second order reaction

		$q_e^*$ (mg/g)	$q_e^{**}$ (mg/g)	$k_2$ (g/(mg·min))	Change of solution pH
Initial concentration ( $C_{i-Sr}$ , mg/L)	10	3.60	3.69	$7.25 \times 10^{-3}$	8.14~8.15
	50	21.58	22.19	$3.51 \times 10^{-3}$	8.27~8.32
	100	40.18	41.19	$1.25 \times 10^{-3}$	7.95~8.22
Ratio of V/m (mg/L)	200	19.17	19.34	$3.17 \times 10^{-2}$	8.15~8.27
	400	40.18	41.19	$1.25 \times 10^{-3}$	7.95~8.22
	1000	85.88	90.11	$3.22 \times 10^{-4}$	7.94~7.97
Temperature (°C)	25	40.18	41.15	$1.25 \times 10^{-3}$	7.95~8.22
	40	38.73	38.87	$2.53 \times 10^{-3}$	8.01~8.11
	55	38.18	38.33	$5.08 \times 10^{-3}$	8.13~8.15

\* Equilibrium adsorption capacity obtained as experimental  
 \*\* Equilibrium adsorption capacity obtained from pseudo 2<sup>nd</sup> order equation

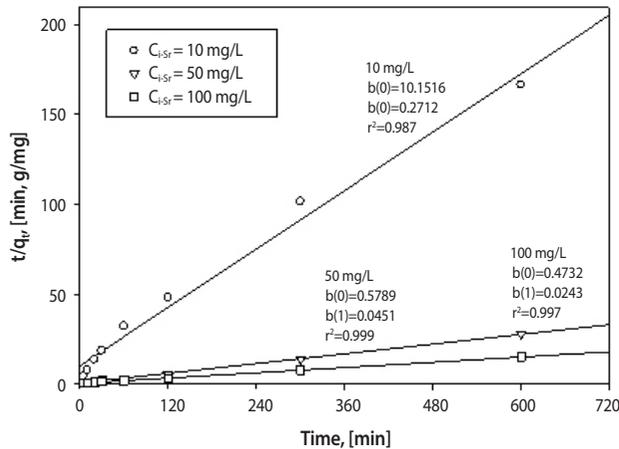


Fig.10. Pseudo-second order kinetics of BaA-Sr adsorption with initial Sr concentration at 25 °C, 400 rpm and V/m=400 mL/g (m/V=2.5 g/L).

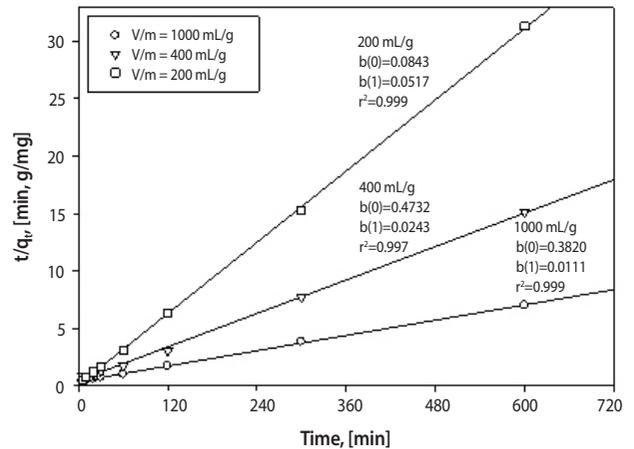


Fig.11. Pseudo-second order kinetics of BaA-Sr adsorption with ratio of V/m at 25 °C, 400 rpm and  $C_{i-Sr}$ =100 mg/L.

pH 변화이다. Fig. 10 및 Fig. 11은 각각  $C_{i-Sr}$  및 V/m 비 영향으로 농도 및 V/m 비 증가 (흡착제 량이 감소)에 따라  $q_e$ 은 증가하고 있는데 반하여  $k_2$ 는 급격히 감소하고 있다.

Fig. 12-(a)는 온도 영향으로 온도가 증가함에 따라  $q_e$ 은 감소하나  $k_2$ 는 증가하고 있으며, 흡착 활성화에너지(activation energy,  $E_a$ )는 온도와  $k_2$ 와의 관계를 나타내는 Arrhenius 식의 형태인  $\ln k_2 = \ln k_A - (E_a/RT)$ 로부터 즉,  $\ln k_2$ 와  $1/T$ 의 상관식 ( $r^2 \approx 0.99$ ) 인 Fig. 12-(b)의 기울기 및 절편으로부터  $k_A$ 와  $E_a$ 를 다음과 같이 얻었다.

$$k_2 = 5.619 \times 10^3 \exp\left(\frac{-37.98}{RT}\right) \quad (6)$$

여기서  $k_A$ 는 Arrhenius 상수 (g/(mg · min))이고,  $E_a$ 는 활성화에너지 (kJ/mol), T는 절대온도 (°K), R은 기체상수로 8.314 J/(°K mol)이다. 통상  $E_a$ 는 흡착제와 흡착물질 간의 결합 형태를 나타내는데, 20 kJ/mol (절대 값) 이하에서는 물리적 흡착이나 약한 결합형태, 40 kJ/mol 이상에서는 화학적 흡착이나 보다 강한 결합 형태를 나타낸다 [26-28].  $E_a$  값이 약 38 kJ/mol 정도인 것으로 보아 BaA-Sr 흡착은 비록 강력한

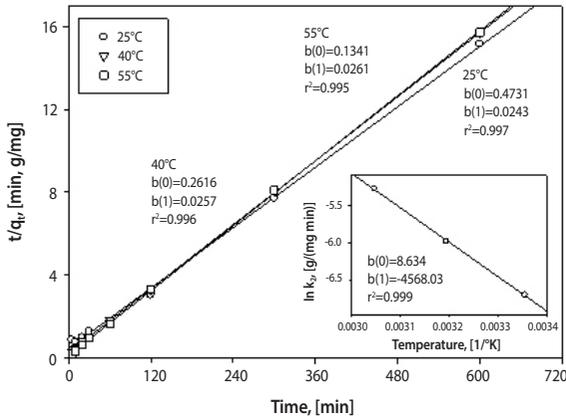


Fig.12. Pseudo-second order kinetics of BaA-Sr adsorption with temperature of solution (a), and Arrhenius plot of BaA-Sr adsorption (b) at  $C_{i-Sr}=100$  mg/L, 400 rpm and  $V/m=400$  mL/g.

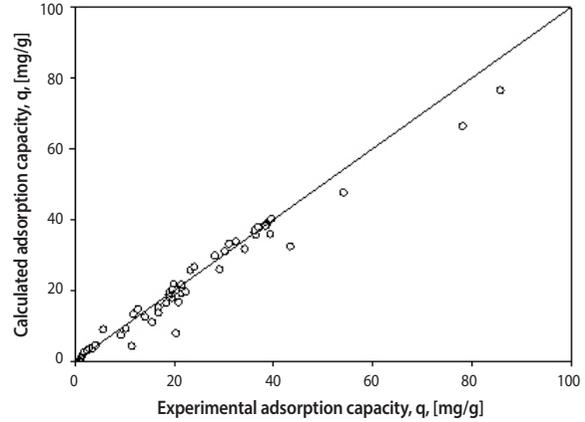


Fig.13. Comparison of experimental data and calculated values obtained from pseudo-second order kinetics equation on BaA-Sr adsorption.

결합 형태를 이룬 화학흡착은 아니더라도 물리적 흡착보다 화학적 흡착이 지배적인 것으로 보인다. 유사 2차 속도식으로부터 얻어진  $k_2$ 를  $C_{i-Sr}$ ,  $V/m$  비 및 온도 등의 함수로 재정리 하면  $k_2 = 2.67 \times 10^{12}(C_{i-Sr})^{-0.71}(V/m)^{-2.78} \exp(-37.98/RT)$ 이며, Fig. 13은 식(5)로부터 얻어진  $q_c$ 의 계산 값과 실험치를 비교한 것으로 비교적 잘 일치하고 있다.

#### 4. 결론

본 연구는 고방사성해수폐액에서 Ba이 함침된 4A 제올라이트 (BaA 제올라이트)에 의해 고방사성핵종 중의 하나인 Sr의 흡착 제거를 목표로 수행하였다. 우선 BaA-Sr 흡착은 대체적으로 Ba의 함침농도 (wt%)가 증가할수록 감소하며 Ba 함침농도는 20.2wt%가 적당하였다. BaA (Ba 함침농도: 20.2wt%)로부터 Ba의 침출은 증류수나 SHSW에서 2 mg/L 이하로 거의 침출되지 않지만, sulfate ( $SO_4^{2-}$ )가 없는 고염 용액 (0.5 M  $NaNO_3$ )에서는 다소 침출되고 있다. 한편 BaA-Sr 흡착 ( $C_{i-Sr}=100$  mg/L)은 BaA 내 4A에 의한 4A-Sr 흡착과  $BaSO_4$ -Sr 공침에 의한 흡착이 첨가되어 이루어지고 있으며,  $m/V > 5$  g/L, 1시간 흡착에서 99% 제거가 가능하다. 그리고 증류수보다 SHSW에서 흡착이 우수하여 HSW로부터 직접 Sr을 흡착 제거하는 데 효율적일 것으로 판단되며, 증류수에서도  $NaSO_4$  등을 미량 첨가하면 4A 단독 보다 훨씬 효과적으로 Sr을 제거할 수 있을 것으로 보인다. 반면에 BaA-Cs

흡착은 주로 BaA 내 4A에 의해서 이루어지고 있으며 함침 Ba에는 거의 영향이 없었다. 그리고 방사성동위원소 추적자를 이용한 실험으로부터 실제의 HSW ( $C_{i-Sr} < 0.2$  mg/L)에서 99% 이상 Sr을 흡착 제거할 경우 BaA는  $m/V=5$  g/L, 4A는  $m/V > 20$  g/L에서 가능하였다. 한편 BaA-Sr 흡착속도는 유사 2차 속도식을 만족하고 있으며,  $C_{i-Sr}$  및  $V/m$  비 증가에 따라서 속도상수 ( $k_2$ )는 감소하지만 평형흡착량 ( $q_e$ )은 증가하고 있다. 그러나 용액의 온도증가에 따라서는 반대로  $k_2$ 는 증가하지만  $q_e$ 는 감소하고 있다. BaA-Sr 흡착 활성화에너지는 약 38 kJ/mol 로 강력한 결합 형태를 이룬 화학흡착은 아니더라도 물리적 흡착보다 화학적 흡착이 지배적인 것으로 보인다.

#### 감사의 글

이 논문은 정부 (미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다 (원자력연구개발사업, No. NRF-2012M2A8A5025658).

#### REFERENCES

[1] Report of Japanese government to the IAEA Ministerial Conference on nuclear safety, "The accident at TEP-CO's Fukushima nuclear power stations", June (2011).

- [2] Side event by government of Japan at 56th IAEA General Conference, “Current status of Fukushima Daiichi nuclear power station”, September 17 2012. <http://www.nsr.go.jp/archive/nisa/english/files/P-3-1.pdf>.
- [3] S. Koyama, “Generation and treatment of radioactive contained wastewater in the Fukushima nuclear power plant accident”, CRIEPI, July 22 (2013).
- [4] Tokyo Electric Power Company, “Supplementary materials related equipment for the multi nuclide removal”, A specific nuclear facility assessment review meeting (The 2<sup>nd</sup> meeting), Note 4, January 24 (2013).
- [5] Tokyo Electric Power Company, “Nuclide analysis results of water at water treatment facility”, March 26 2013. [http://www.tepco.co.jp/en/nu/fukushima-np/images/handouts\\_120326\\_08-e.pdf](http://www.tepco.co.jp/en/nu/fukushima-np/images/handouts_120326_08-e.pdf).
- [6] H. Rindo, “Current status and perspective of Fukushima accident remediation”, 10<sup>th</sup> Anniversary of Korean Radioactive Waste Society, Jeju, Korea, October 17 (2013).
- [7] Y. Kani, M. Kamosida, and D. Watanabe, “Removal of radionuclides from wastewater at Fukushima Daiichi nuclear power plant: Desalination and adsorption methods”, Hitachi Ltd. (2013).
- [8] Wikipedia, “Fukushima disaster cleanup”, January 2014. [http://en.wikipedia.org/wiki/Fukushima\\_disaster\\_cleanup](http://en.wikipedia.org/wiki/Fukushima_disaster_cleanup).
- [9] Tokyo Electric Power Company, “Status of contaminated water treatment and tritium at Fukushima Daiichi nuclear power station”, April 22 2014. [http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/140424/140424\\_02\\_008.pdf](http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/140424/140424_02_008.pdf).
- [10] IAEA Report, “Handling and Treatment of radioactive aqueous wastes”, IAEA-TECDOC-654 (1992).
- [11] S. Chitra, S. Viswanathan, S.V.S. Rao, and P.K. Sinha, “Uptake of cesium and strontium by crystalline silicotitanates from radioactive waste”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 287, 955-960 (2011).
- [12] E.D. Collins, D.O. Campbell, L.J. King, J.B. Knauer, and R.M. Wallace, “Evaluation of zeolite mixture for decontaminating high-activity level waste at the Three Mile Island Unit 2 nuclear power station”, IAEA TC-518/4 (1984).
- [13] Y. Kondo, N. Kubota, T. Abe, and K. Nagato, “Development of partitioning method: Recovery and utilization useful elements in spent fuel (Literature survey)”, 8~27, 149~169, JAERI-M 91-147 (1991).
- [14] J.A. Dean, “Lange's Handbook of Chemistry”, 12th Edition, 4-25~4-114, McGraw-Hill Book Company, New York (1979).
- [15] H. Hedstrom, H. Rameback, and C. Ekberg, “A study of the Arrhenius behavior of the co-precipitation of radium, barium, strontium sulfate”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 298(2), 847-852 (2013).
- [16] A.I. Cohen and L. Gordon, “Co-precipitation in some binary sulphate systems”, *Talanta*, 7, 195-211 (1961)
- [17] J. Flouret, Y. Barre, H. Muhr, and E. Plasari, “Design of an intensified co-precipitation reactor for the treatment of liquid radioactive wastes”, *Chem. Eng. Sci.*, 77, 176-183 (2012)
- [18] V. Pacary, Y. Barre, and E. Lasri, “Method for the prediction of nuclear waste solution decontamination by co-precipitation of strontium ions with barium sulphate using the experimental data obtained in non-radioactive environment”, *Chem. Eng. Research & Design*, 88, 1142-1147 (2010).
- [19] A.R. Felmy, D. Rai, and D.A. Moore, “The solubility of (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> precipitates : Thermodynamic equilibrium and reaction path analysis”, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 57(18), 4345-4363 (1993).
- [20] H. Mimura and T. Kanno, “Distribution and fixation of cesium and strontium in zeolite A and Chabazite”, *J. Nucl. Sci. & Tech.* 22(4), 284-291 (1985).
- [21] J.W. Rolly, “Utilization of zeolites for the removal of radioactivity from liquid waste stream”, ORNL TM-7782 (1981).
- [22] M.W. Munthli, E. Johan, H. Aono, and N. Matsue, “Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination”, *J. Asian Ceramic Societies*, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2015.04.002>

- [23] A. Merceille, E. Weinzaepfel, Y. Barre, and A. Grandjean, "The sorption behaviour of synthetic sodium nonatitanate and zeolite A for removing radioactive strontium from aqueous wastes", *Sep. and Purification Tech.*, 96, 81-88 (2012)
- [24] D. M. Ruthven, "Principles of adsorption and adsorption process", Wiley- Interscience Press, NewYork (1984).
- [25] I. Nouri, I. Ghoubane, O. Hamadaoui, and M. Chiba, "Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat barn", *Hazard Mater.*, 149, 115-125 (2007).
- [26] K. Volchek, M.Y. Miah, W. Kuang, Z. Demaleki, and F.H. Tezel, "Adsorption of cesium on cement mortar from aqueous solutions", *J. Hazard Mater.*, 194, 331-337 (2011).
- [27] Y.S. Ho and G. McKay, "Sorption of dye from aqueous solution by peat", *Chem. Eng. J.*, 70, 115-124 (1998).
- [28] B. Acemioglu, "Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite" *Chem. Eng. J.*, 106, 73-81 (2005).
- [29] T. Shahwan, D. Akar, and A.E. Eroglu, "Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs<sup>+</sup> ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals", *J. Colloid and Interface Sci.*, 285, 9-17 (2005).
- [30] N. Bektas, B. Akman, and S. Kara, "Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solution by natural sepiolite", *J. Hazard Mater.*, B112, 115-122 (2004).
- [31] A. Bouzidi, F. Souahi, and S. Hanini, "Sorption behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physicochemical conditions", *J. Hazard Mater.*, 184, 640-646 (2010).
- [32] R.C. Martinez, M.T. Olguin, and M.S. Rios, "Cesium sorption by clinoptilolite-rich tuffs in batch and fixed systems", *Desalination*, 258, 164-170 (2010).