



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113019312 B

(45) 授权公告日 2022.07.15

(21) 申请号 202110234394.7

B01J 20/30 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.03

G21F 9/12 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 孙丹

申请公布号 CN 113019312 A

(43) 申请公布日 2021.06.25

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 于文彬 罗亮晶 聂信 牛延慧

覃宗华 杨曙光 万泉

(74) 专利代理机构 武汉知律知识产权代理事务

所(普通合伙) 42307

专利代理师 田常娟

(51) Int. Cl.

B01J 20/12 (2006.01)

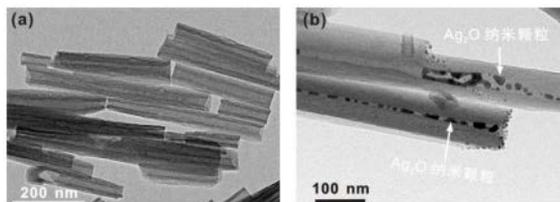
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料及其制备方法。该方法通过真空干燥和抽真空排空埃洛石纳米管道中的水汽和空气,在真空状态下使硝酸银溶液进入埃洛石纳米管道;通过固液分离,去除埃洛石外表面的硝酸银溶液;进而通过添加碱溶液,使硝酸银在埃洛石纳米管道内生成氧化银纳米颗粒,得到埃洛石基复合材料。本发明方法具有制备周期短、工艺简单、成本低等优点。所制得的埃洛石基复合材料中氧化银纳米颗粒主要存在于埃洛石纳米管道内,具有结构稳定,对放射性碘离子的选择性强,去除速度快,去除率高等优点。



1. 一种去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将埃洛石置于真空干燥箱中于真空条件下120℃烘干12~24h;

2) 将步骤1)中烘干的埃洛石真空抽滤;

3) 将硝酸银与埃洛石混合反应得到悬浊液,所述步骤3)中将硝酸银与埃洛石混合反应得到悬浊液的具体过程为将分液漏斗中装入0.1~0.5mol/L的硝酸银溶液,打开分液漏斗旋塞,按埃洛石质量/硝酸银溶液体积比为1g/100mL使硝酸银溶液滴下,在真空状态下与埃洛石混合并搅拌,在硝酸银溶液将要滴完时,完全打开分液漏斗旋塞,使空气进入,继续搅拌2~10h;

4) 将步骤3)中悬浊液固液分离,随后将得到的固体置于锥形瓶中;

5) 向步骤4)中的锥形瓶中按埃洛石质量/碱溶液体积比为1g/100mL滴加碱溶液,于室温下充分搅拌2~24h,反应结束后离心、洗涤,取固相于70℃下烘干,即得到所述可用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述埃洛石为纯度大于70wt%的埃洛石。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤2)中的真空抽滤具体过程是将埃洛石置于真空抽滤瓶中,真空抽滤瓶侧口与真空泵连接,真空抽滤瓶中放置磁力搅拌磁子,真空抽滤瓶上方通过磨口与分液漏斗连接,磨口起密封作用,分液漏斗旋塞处于密封状态,打开真空泵,抽真空3~10h。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤3)所述的真空状态是真空抽滤瓶中的真空度低于-0.07MPa。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤4)中所述的固液分离是用离心或者过滤法进行固液分离。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤5)中所述碱溶液为NaOH、KOH、或LiOH的水溶液。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤5)中所述碱溶液的pH=11~12。

8. 按照权利要求1-7所述的制备方法得到的用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料。

## 一种去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料及其制备方法

### 技术领域：

[0001] 本发明属于矿物材料技术领域，具体涉及一种去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料及其制备方法。

### 背景技术：

[0002] 放射性碘是重核(如 $^{235}\text{U}$ ， $^{239}\text{Pu}$ )裂变的产物，广泛存在于核裂变过程及核废料中，可通过核实验释放、核电站运行和核事故泄露等途径进入环境(Kaplan等, *Critical reviews in environmental science and technology*, 2014)。例如，2011年日本的福岛核电站事故向环境中释放了 $1.6 \times 10^{17}\text{Bq}$ 的放射性碘(贾麟等, *工业水处理*, 2015)。环境中的放射性碘能通过食物链、呼吸等途径进入人体，增加人体患代谢紊乱、智力低下、甲状腺癌等疾病的风险。碘的同位素已知的有37种，除 $^{127}\text{I}$ 是稳定同位素外，其他均有放射性。 $^{131}\text{I}$ 和 $^{129}\text{I}$ 是危害相对大的放射性同位素(高灿等, *环境化学*, 2014)，其半衰期分别为8天和 $1.57 \times 10^7$ 年。 $^{131}\text{I}$ 是核事故发生后一周内主要的放射来源，在核事故发生后必须优先控制；由于长的半衰期， $^{129}\text{I}$ 对环境具有长期危害，同时也是评估地下核废料处置库安全性的一种重要核素(齐立也等, *核化学与放射化学*, 2018)。无机碘在自然环境中主要以碘离子( $\text{I}^-$ )等阴离子形态存在，特定氧化还原和pH条件下，还以碘酸根形态存在(Fuge and Johnson, *Applied Geochemistry*, 2015)。因自然界中的岩石和矿物大多数呈电中性或荷负电，阴离子碘难以被有效阻滞和吸附；碘在环境中的可吸附性弱、迁移性高，故放射性碘被联合国原子辐射效应科学委员会(NUSCEAR)认定为最难处理的放射性核素之一(UNSCEAR Reports, 2000)。

[0003] 用于去除 $\text{I}^-$ 的方法主要有吸附法、膜分离法、溶液萃取法和光催化法等。其中，吸附法因具有高效、通用、操作简单、成本低等优点，成为目前应用最为广泛的 $\text{I}^-$ 去除方法(玮达等, *水处理技术*, 2017)。吸附法应用效果的优劣极大依赖于吸附剂的性能。目前用于吸附去除 $\text{I}^-$ 的吸附剂有活性炭、天然无机材料(如蒙脱石、纤蛇纹石、层状双氢氧化物等)、离子交换树脂和银基复合材料等(Yu等, *Applied Clay Science*, 2019)。其中，活性炭具有成本低、易于在现有污水处理厂实施等优点，但其对 $\text{I}^-$ 的去除效率较低；天然无机材料大多需要进行改性，制备工艺较为复杂；离子交换树脂对 $\text{I}^-$ 的吸附选择性差，吸附容量低，处理费用相对较高；银基复合材料将含银的活性成分(如氧化银)与载体复合，增加了活性成分的分散性，其对 $\text{I}^-$ 的吸附具有较好的选择性，吸附容量也较高，是目前常用的 $\text{I}^-$ 吸附剂。

[0004] 中国发明专利《一种核废水中 $^{131}\text{I}^-$ 高效吸附剂的制备方法》(中国发明专利：公开号CN103170301A)先用水热法合成钛酸盐的纳米管和纳米纤维，然后在其外表面负载纳米氧化银颗粒，制得一种碘离子吸附剂，该吸附剂对于 $\text{I}^-$ 含量低于200ppm的核废水具有较好的去除效果；中国发明专利《一种用于去除放射性碘离子的吸附剂及其应用》(中国发明专利：公开号CN110801819A)，通过氢氟酸刻蚀碳化钛制备MXene材料、之后通过多巴胺对MXene表面改性、进而在表面负载氧化银纳米颗粒制备放射性碘离子的吸附剂，其对碘离子的去除率达到80%左右。然而，上述两种吸附剂均需先制备载体材料，存在制备周期长、能耗高等问题，不利于推广应用；更为重要的是，上述两种吸附剂中活性成分氧化银主要存在

于载体外表面,其固定放射性 $I^-$ 后形成的碘化银也存在于吸附剂外表面,存在结构不稳定,可能从载体上脱落进入水体,造成二次污染等问题。

#### 发明内容:

[0005] 本发明的目的是针对现有技术中已有的放射性碘离子吸附剂在制备和使用中存在的不足,提供一种去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料及其制备方法,以解决现有技术中碘离子吸附剂制备周期长、制备成本高、结构不稳定等问题。

[0006] 本发明的用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料是通过以下方法予以制备的,一种去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料及其制备方法,包括以下步骤:

[0007] 1) 将埃洛石置于真空干燥箱中于真空条件下 $120^{\circ}\text{C}$ 烘干 $12\sim 24\text{h}$ ;

[0008] 2) 将步骤1)中烘干的埃洛石真空抽滤;

[0009] 3) 将硝酸银与埃洛石混合反应得到悬浊液;

[0010] 4) 将步骤3)中悬浊液固液分离,随后将得到的固体置于锥形瓶中;

[0011] 5) 向步骤4)中的锥形瓶中按埃洛石质量/碱溶液体积比为 $1\text{g}/100\text{mL}$ 滴加碱溶液,于室温下充分搅拌 $2\sim 24\text{h}$ ,反应结束后离心、洗涤,取固相于 $70^{\circ}\text{C}$ 下烘干,即得到所述可用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料。

[0012] 进一步的,所述埃洛石为纯度大于 $70\text{wt}\%$ 的埃洛石。

[0013] 进一步的,所述步骤2)中的真空抽滤具体过程是将埃洛石置于真空抽滤瓶中,真空抽滤瓶侧口与真空泵连接,真空抽滤瓶中放置磁力搅拌磁子,真空抽滤瓶上方通过磨口与分液漏斗连接,磨口起密封作用,分液漏斗旋塞处于密封状态,打开真空泵,抽真空 $3\sim 10\text{h}$ 。

[0014] 进一步的,所述步骤3)中将硝酸银与埃洛石混合反应得到悬浊液的具体过程为将分液漏斗中装入 $0.1\sim 0.5\text{mol/L}$ 的硝酸银溶液,打开分液漏斗旋塞,按埃洛石质量/硝酸银溶液体积比为 $1\text{g}/100\text{mL}$ 使硝酸银溶液滴下,在真空状态下与埃洛石混合并搅拌,在硝酸银溶液将要滴完时,完全打开分液漏斗旋塞,使空气进入,继续搅拌 $2\sim 10\text{h}$ 。

[0015] 进一步的,所述的真空状态是真空抽滤瓶中的真空度低于 $-0.07\text{MPa}$ 。

[0016] 进一步的,步骤4)中所述的固液分离是用离心或者过滤法进行固液分离。

[0017] 进一步的,步骤5)中所述碱溶液为 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、或 $\text{LiOH}$ 的水溶液。

[0018] 进一步的,步骤5)中所述碱溶液的 $\text{pH}=11\sim 12$ 。

[0019] 步骤1)-步骤5)的制备方法得到的用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料。

[0020] 本发明相比于现有技术,优点如下:

[0021] 1. 本发明使用的载体埃洛石为天然纳米管状矿物,具有结构稳定,廉价易得的优势;且本发明不使用强污染化学试剂、所有步骤均在较低温度下完成,具有反应时间短,反应温度低等优势,有利于缩短复合材料的制备周期和降低生产能耗。本发明制备方法简单,制备周期短、能耗低、污染低,所得产品结构稳定、选择性强,可快速、高效去除核废水中的放射性碘离子,且制备成本低。

[0022] 2. 本发明首先通过真空干燥和抽真空排空埃洛石纳米管道中的水汽和空气,使硝酸银溶液进入纳米孔道;通过固液分离,去除埃洛石外表面的硝酸银溶液;进而通过添加碱溶液,使硝酸银在埃洛石纳米管道内生成氧化银纳米颗粒。相对于现有吸附剂中氧化银存

在载体外表面,本发明制备的埃洛石基复合材料中氧化银纳米颗粒主要存在于埃洛石的纳米管道内,纳米管道内的氧化银不易脱落,因此,本发明制备的复合材料具有更好的结构稳定性;此外,由于埃洛石纳米管壁的屏蔽作用,该复合材料在固定放射碘离子后将具有更小的放射性危害。

[0023] 3.通过本发明方法制备的埃洛石基复合材料,具有结构稳定,去除碘离子速度快、去除率高(初始碘离子浓度为 $1.0\text{mmol/L}$ , $0.1\text{g}$ 埃洛石基复合材料在 $20\text{min}$ 内对 $20\text{mL}$ 含 $\text{I}^-$ 溶液的去除率可达 $100\%$ )等优点。

#### 附图说明:

[0024] 图1是实施例所用的埃洛石和实施例1中所制备的去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料的X射线衍射图。

[0025] 图2是实施例中所用的埃洛石及实施例1中所制备的去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料的透射电镜图。其中,图(a)为实施例所用的埃洛石的透射电镜图;图(b)为实施例1中所制备的用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料的透射电镜图。

#### 具体实施方式:

[0026] 以下实施例是对本发明的进一步说明,而不是对本发明的限制。

[0027] 实施例1

[0028] 1)将 $1\text{g}$ 埃洛石置于真空干燥箱中于真空条件下 $120^\circ\text{C}$ 烘干 $12\text{h}$ ;

[0029] 2)将步骤1)中烘干的埃洛石置于真空抽滤瓶中,真空抽滤瓶侧口与真空泵连接,真空抽滤瓶中放置磁力搅拌磁子,真空抽滤瓶上方通过磨口与分液漏斗连接,磨口起密封作用,分液漏斗旋塞处于密封状态,打开真空泵,抽真空 $3\text{h}$ ;

[0030] 3)将分液漏斗中装入 $0.1\text{mol/L}$ 的硝酸银溶液 $100\text{mL}$ ,打开分液漏斗旋塞,使硝酸银溶液滴下,在真空度为 $-0.08\text{MPa}$ 状态下与埃洛石混合并搅拌,在硝酸银溶液将要滴完时,完全打开分液漏斗旋塞,使空气进入,继续搅拌 $2\text{h}$ ;

[0031] 4)将步骤3)中悬浊液离心分离,将分离得到的固体置于锥形瓶中;

[0032] 5)向步骤4)中的锥形瓶中滴加 $\text{pH}=11$ 的氢氧化钠溶液 $100\text{mL}$ ,于室温下充分搅拌 $24\text{h}$ ,反应结束后离心、洗涤,取固相于 $70^\circ\text{C}$ 下烘干,即得到所述用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料。

[0033] 利用X射线衍射对本实施例所制备的用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料的结构进行测定,结果表明,该用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料的X射线衍射图谱中出现了归属于 $\text{Ag}_2\text{O}$ 的特征峰(参见图1,图1是利用荷兰帕纳科D/Max-2200型X射线衍射仪测定的)。通过透射电镜分析发现,该用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料中, $\text{Ag}_2\text{O}$ 纳米晶主要存在于埃洛石纳米管道内(对比图2-a和图2-b,图2是利用FEI Tecnai G2 F20S-TWIN TMP型透射电镜测定的)。

[0034] 作为一个实施应用,按照固液比 $0.1\text{g}$ 用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料/ $20\text{mL}$ 碘离子溶液,在室温下开展吸附实验。当碘离子溶液初始浓度为 $0.5\text{mmol/L}$ 时, $20\text{min}$ 后该用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料对 $\text{I}^-$ 的去除率为 $100\%$ 。

[0035] 实施例2

[0036] 1) 将1g埃洛石置于真空干燥箱中于真空条件下120℃烘干24h;

[0037] 2) 将步骤1)中烘干的埃洛石置于真空抽滤瓶中,真空抽滤瓶侧口与真空泵连接,真空抽滤瓶中放置磁力搅拌磁子,真空抽滤瓶上方通过磨口与分液漏斗连接,磨口起密封作用,分液漏斗旋塞处于密封状态,打开真空泵,抽真空10h;

[0038] 3) 将分液漏斗中装入0.2mol/L的硝酸银溶液100mL,打开分液漏斗旋塞,使硝酸银溶液滴下,在真空度为-0.07MPa状态下与埃洛石混合并搅拌,在硝酸银溶液将要滴完时,完全打开分液漏斗旋塞,使空气进入,继续搅拌10h;

[0039] 4) 将步骤3)中悬浊液离心分离,将分离得到的固体置于锥形瓶中;

[0040] 5) 向步骤4)中的锥形瓶中滴加pH=12的氢氧化钠溶液100mL,于室温下充分搅拌2h,反应结束后离心、洗涤,取固相于70℃下烘干,即得到所述用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料。

[0041] 作为一个实施应用,按照固液比0.1g用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料/20mL碘离子溶液,在室温下开展吸附实验。当碘离子溶液初始浓度为0.7mmol/L时,20min后该用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料对I<sup>-</sup>的去除率为100%。

[0042] 实施例3

[0043] 1) 将1g埃洛石置于真空干燥箱中于真空条件下120℃烘干24h;

[0044] 2) 将步骤1)中烘干的埃洛石置于真空抽滤瓶中,真空抽滤瓶侧口与真空泵连接,真空抽滤瓶中放置磁力搅拌磁子,真空抽滤瓶上方通过磨口与分液漏斗连接,磨口起密封作用,分液漏斗旋塞处于密封状态,打开真空泵,抽真空5h;

[0045] 3) 将分液漏斗中装入0.5mol/L的硝酸银溶液100mL,打开分液漏斗旋塞,使硝酸银溶液滴下,在真空度为-0.08MPa状态下与埃洛石混合并搅拌,在硝酸银溶液将要滴完时,完全打开分液漏斗旋塞,使空气进入,继续搅拌6h;

[0046] 4) 将步骤3)中悬浊液离心分离,将分离得到的固体置于锥形瓶中;

[0047] 5) 向步骤4)中的锥形瓶中滴加pH=12的氢氧化钠溶液100mL,于室温下充分搅拌12h,反应结束后离心、洗涤,取固相于70℃下烘干,即得到所述用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料。

[0048] 作为一个实施应用,按照固液比0.1g用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料/20mL碘离子溶液,在室温下开展吸附实验。当碘离子溶液初始浓度为1.0mmol/L时,20min后该用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料对I<sup>-</sup>的去除率为100%。

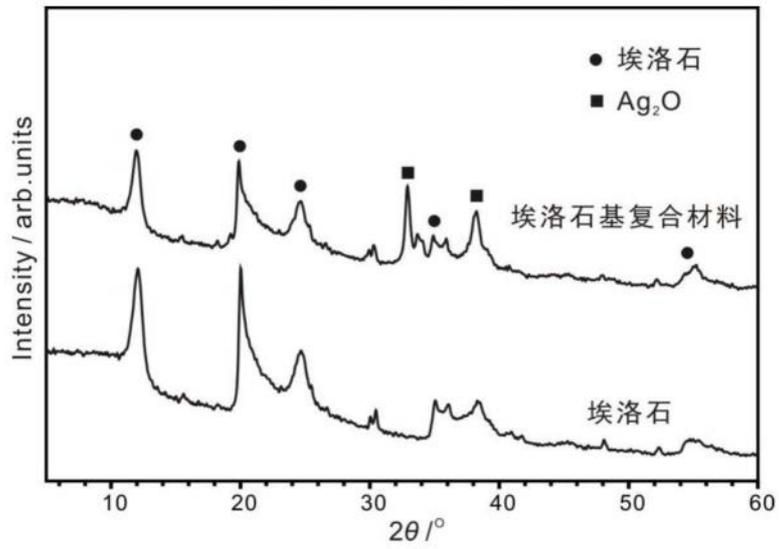


图1

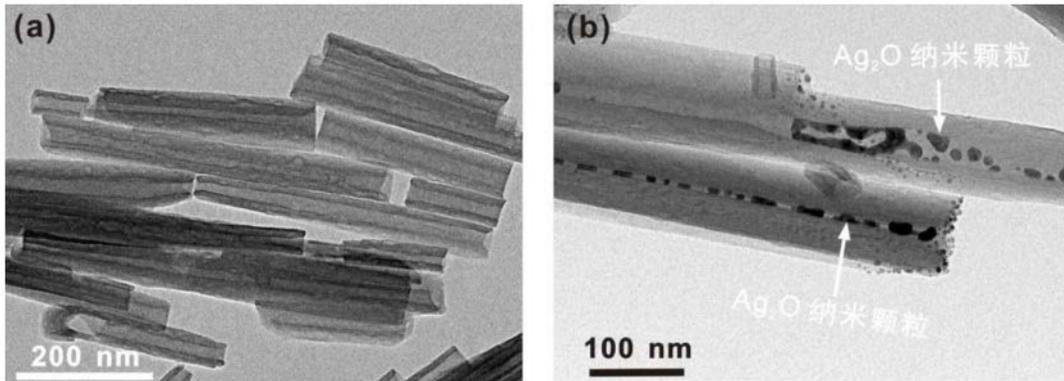


图2