



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113041992 B

(45) 授权公告日 2022.07.26

(21) 申请号 202110376103.8

B01J 20/30 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.08

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108380175 A, 2018.08.10

申请公布号 CN 113041992 A

CN 106076246 A, 2016.11.09

(43) 申请公布日 2021.06.29

CN 103934008 A, 2014.07.23

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

CN 103918711 A, 2014.07.16

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城

JP 特开平7-241460 A, 1995.09.19

西路99号

审查员 方舟

(72) 发明人 于文彬 万泉 覃宗华 聂信

杨曙光

(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)

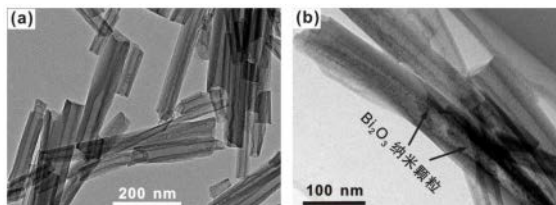
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种去除放射性I⁻的埃洛石基高效吸附剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种去除放射性I⁻的埃洛石基高效吸附剂及其制备方法。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铋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铋溶液;进而通过煅烧,使硝酸铋在埃洛石纳米管道内生成Bi₂O₃纳米颗粒,得到埃洛石基高效吸附剂。本发明方法具有制备周期短、工艺简单、成本低等优点。所制得的埃洛石基高效吸附剂中Bi₂O₃纳米颗粒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 I^- 的埃洛石基高效吸附剂去除放射性 I^- 上的应用,其特征在于,所述埃洛石基高效吸附剂的制备方法包括以下步骤:

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

2) 将步骤1)中烘干的埃洛石真空抽滤;

3) 将硝酸铋与埃洛石混合反应得到悬浊液,具体过程为将分液漏斗中装入硝酸铋溶液,打开分液漏斗旋塞,按埃洛石质量/硝酸铋溶液体积比为 $1\text{g}/100\text{mL}$ 使硝酸铋溶液滴下,在真空状态下与埃洛石混合并搅拌,在硝酸铋溶液将要滴完时,完全打开分液漏斗旋塞,使空气进入,继续搅拌 $2\sim 10\text{h}$;

4) 将步骤3)中悬浊液固液分离;

5) 将步骤4)中得到的固体置于管式炉中,在空气气氛中以 $1\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度加热至 $450\sim 500^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $2\sim 6\text{h}$,冷却至室温,即得到一种去除放射性 I^- 的埃洛石基高效吸附剂。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述埃洛石为纯度大于 $70\text{wt}\%$ 的埃洛石。

3. 根据权利要求1所述的应用,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 $3\sim 10\text{h}$ 。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,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所述的应用,其特征在于,硝酸铋溶液为硝酸铋乙二醇溶液、硝酸铋甘油溶液或硝酸铋丙酮溶液中的一种。

6. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,硝酸铋溶液为硝酸铋乙二醇溶液,所述硝酸铋乙二醇溶液浓度为 $0.05\sim 0.1\text{mol/L}$ 。

7. 根据权利要求1所述的应用,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。

一种去除放射性I⁻的埃洛石基高效吸附剂及其制备方法

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I⁻的埃洛石基高效吸附剂及其制备方法。

背景技术:

[0002] 放射性碘是核裂变的产物之一,广泛存在于核废料中。因自然界中的岩石和矿物大多数呈电中性或荷负电,I⁻难以被有效吸附和阻滞;I⁻在环境中具有可吸附性弱、迁移性高的特点,故放射性I⁻被认为是最难处理的放射性核素之一。吸附法因具有高效、通用、操作简单、成本低等优点,成为应用最为广泛的放射性I⁻去除方法;决定吸附法应用效果优劣的是吸附剂的性能,因此,研发一种高效吸附剂是确保该方法有效实施的关键。现有技术中,用于去除放射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)、离子交换树脂和纳米复合材料等。其中,纳米复合材料通常是将与I⁻具有强吸附能力的活性成分(如氧化银、氧化铋、氯化亚铜等)与载体复合,增加活性成分的分散性,其对I⁻的吸附具有较好的选择性,吸附容量也较高,是较为高效的I⁻吸附剂。然而,目前报道的用于吸附放射性I⁻的纳米复合材料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,现有纳米复合材料吸附剂中活性成分主要存在于载体外表面,其固定的放射性I⁻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:

[0003] 本发明的目的是针对现有技术中已有的放射性I⁻吸附剂在制备和使用中存在的不足,提供一种去除放射性I⁻的埃洛石基高效吸附剂及其制备方法,以解决现有技术中I⁻吸附剂制备周期长、制备成本高、结构不稳定等问题。

[0004] 本发明的去除放射性I⁻的埃洛石基高效吸附剂是通过以下方法予以制备的,一种去除放射性I⁻的埃洛石基高效吸附剂及其制备方法,包括以下步骤:

[0005] 1) 将埃洛石置于真空干燥箱中于真空条件下120℃烘干12~24h;

[0006] 2) 将步骤1)中烘干的埃洛石真空抽滤;

[0007] 3) 将硝酸铋与埃洛石混合反应得到悬浊液;

[0008] 4) 将步骤3)中悬浊液固液分离;

[0009] 5) 将步骤4)中得到的固体置于管式炉中,在空气气氛中以1~10℃/min的加热速度加热至450~500℃煅烧2~6h,冷却至室温,即得到一种去除放射性I⁻的埃洛石基高效吸附剂。

[0010] 进一步的,所述埃洛石为纯度大于70wt%的埃洛石。

[0011] 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~

10h。

[0012] 进一步的,所述步骤3)中将硝酸铋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硝酸铋溶液,打开分液漏斗旋塞,按埃洛石质量/硝酸铋溶液体积比为1g/100mL使硝酸铋溶液滴下,在真空状态下与埃洛石混合并搅拌,在硝酸铋溶液将要滴完时,完全打开分液漏斗旋塞,使空气进入,继续搅拌2~10h。

[0013] 进一步的,所述的真空状态是真空抽滤瓶中的真空度低于-0.07MPa。

[0014] 进一步的,硝酸铋溶液为硝酸铋乙二醇溶液、硝酸铋甘油溶液或硝酸铋丙酮溶液中的一种。硝酸铋乙二醇溶液、硝酸铋甘油溶液或硝酸铋丙酮溶液分别为将硝酸铋溶解在乙二醇、甘油或丙酮中。

[0015] 进一步的,硝酸铋溶液为硝酸铋乙二醇溶液,所述硝酸铋乙二醇溶液浓度为0.05-0.1mol/L。

[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] 步骤1)-步骤5)的制备方法得到的用于去除放射性I⁻的埃洛石基高效吸附剂。

[0018] 本发明相比于现有技术,优点如下:

[0019] 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、所用的硝酸铋乙二醇溶液可重复使用,具有制备成本低、反应时间短等优势。

[0020] 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,使硝酸铋乙二醇溶液进入纳米孔道;通过固液分离,去除埃洛石外表面的硝酸铋乙二醇溶液;进而通过加热煅烧使硝酸铋在埃洛石纳米管道内生成Bi₂O₃纳米颗粒。相对于现有吸附剂中活性成分(如氧化银、氧化铋等)主要存在载体外表面,本发明制备的埃洛石基高效吸附剂中Bi₂O₃纳米颗粒存在于埃洛石的纳米管道内,纳米管道内的Bi₂O₃不易脱落,因此,本发明制备的高效吸附剂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,该高效吸附剂在固定放射性I⁻后将具有更小的放射性危害。

[0021] 3.通过本发明方法制备的埃洛石基高效吸附剂,具有结构稳定,去除碘离子速度快、去除率高(0.1g埃洛石基高效吸附剂在1h左右对10mL含I⁻溶液的去除率最高可达94%)等优点。

附图说明:

[0022] 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I⁻的埃洛石基高效吸附剂的X射线衍射图。

[0023] 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I⁻的埃洛石基高效吸附剂的透射电镜图。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I⁻的埃洛石基高效吸附剂的透射电镜图。

具体实施方式:

[0024] 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。

[0025] 实施例1

[0026] 1)将1g埃洛石置于真空干燥箱中于真空条件下120℃烘干12h;

[0027] 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3h;

[0028] 3) 将分液漏斗中装入0.1mol/L的硝酸铋乙二醇溶液100mL,打开分液漏斗旋塞,使硝酸铋乙二醇溶液滴下,在真空度为-0.08Mpa状态下与埃洛石混合并搅拌,在硝酸铋乙二醇溶液将要滴完时,完全打开分液漏斗旋塞,使空气进入,继续搅拌2h;

[0029] 4) 将步骤3)中悬浊液离心分离;

[0030] 5) 向步骤4)中得到的固体置于管式炉中,在空气气氛中以1°C/min的加热速度加热至500°C煅烧6h,冷却至室温,即得到一种去除放射性I⁻的埃洛石基高效吸附剂。

[0031] 利用X射线衍射对本实施例所制备的去除放射性碘离子的埃洛石基高效吸附剂的结构进行测定,结果表明,该用于去除放射性碘离子的埃洛石基高效吸附剂的X射线衍射图谱中出现了归属于变埃洛石和Bi₂O₃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),变埃洛石是在煅烧过程中埃洛石的结构羟基脱除、失去晶体结构而生成的。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高效吸附剂中,Bi₂O₃纳米晶存在于埃洛石纳米管道内(对比图2-b和图2-a),图2是利用FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP型透射电镜测定的。

[0032] 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/10mL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10ppm时,1h后该用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料对I⁻的去除率为94%。

[0033] 实施例2

[0034] 1) 将1g埃洛石置于真空干燥箱中于真空条件下120°C烘干24h;

[0035] 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3h;

[0036] 3) 将分液漏斗中装入0.1mol/L的硝酸铋乙二醇溶液100mL,打开分液漏斗旋塞,使硝酸铋乙二醇溶液滴下,在真空度为-0.08Mpa状态下与埃洛石混合并搅拌,在硝酸铋乙二醇溶液将要滴完时,完全打开分液漏斗旋塞,使空气进入,继续搅拌2h;

[0037] 4) 将步骤3)中悬浊液离心分离;

[0038] 5) 向步骤4)中得到的固体置于管式炉中,在空气气氛中以5°C/min的加热速度加热至500°C煅烧6h,冷却至室温,即得到一种去除放射性I⁻的埃洛石基高效吸附剂。

[0039] 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/10mL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50ppm时,1h后该用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料对I⁻的去除率为80%。

[0040] 实施例3

[0041] 1) 将1g埃洛石置于真空干燥箱中于真空条件下120°C烘干16h;

[0042] 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;

[0043] 3) 将分液漏斗中装入0.08mol/L的硝酸铋乙二醇溶液100mL,打开分液漏斗旋塞,

使硝酸铋乙二醇溶液滴下,在真空度为-0.08MPa状态下与埃洛石混合并搅拌,在硝酸铋乙二醇溶液将要滴完时,完全打开分液漏斗旋塞,使空气进入,继续搅拌6h;

[0044] 4) 将步骤3)中悬浊液离心分离;

[0045] 5) 向步骤4)中得到的固体置于管式炉中,在空气气氛中以5°C/min的加热速度加热至 480°C煅烧6h,冷却至室温,即得到一种去除放射性I⁻的埃洛石基高效吸附剂。

[0046] 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/10mL 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30ppm时,1h后该用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料对I⁻的去除率为82%。

[0047] 实施例4

[0048] 1) 将1g埃洛石置于真空干燥箱中于真空条件下120°C烘干24h;

[0049] 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;

[0050] 3) 将分液漏斗中装入0.05mol/L的硝酸铋乙二醇溶液100mL,打开分液漏斗旋塞,使硝酸铋乙二醇溶液滴下,在真空度为-0.07MPa状态下与埃洛石混合并搅拌,在硝酸铋乙二醇溶液将要滴完时,完全打开分液漏斗旋塞,使空气进入,继续搅拌10h;

[0051] 4) 将步骤3)中悬浊液过滤,固液分离;

[0052] 5) 向步骤4)中得到的固体置于管式炉中,在空气气氛中以10°C/min的加热速度加热至 450°C煅烧2h,冷却至室温,即得到一种去除放射性I⁻的埃洛石基高效吸附剂。

[0053] 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/10mL 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10ppm时,1h后该用于去除放射性碘离子的埃洛石基复合材料对I⁻的去除率为90%。

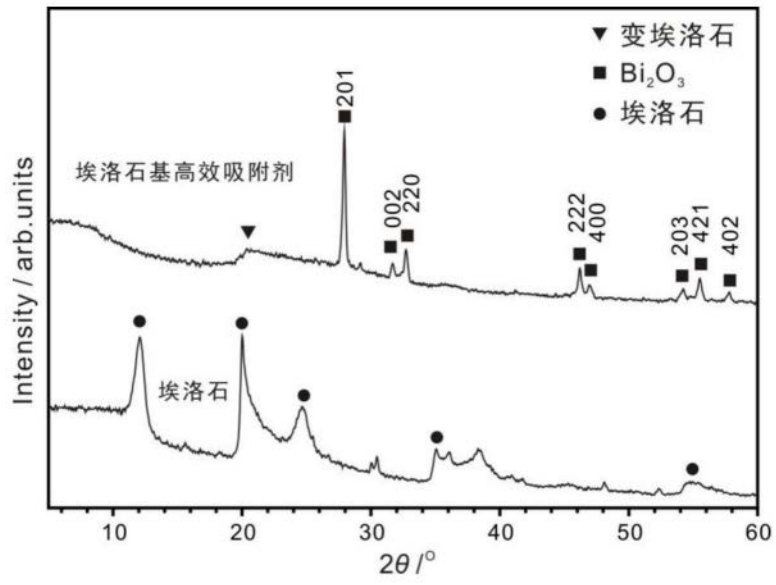


图1

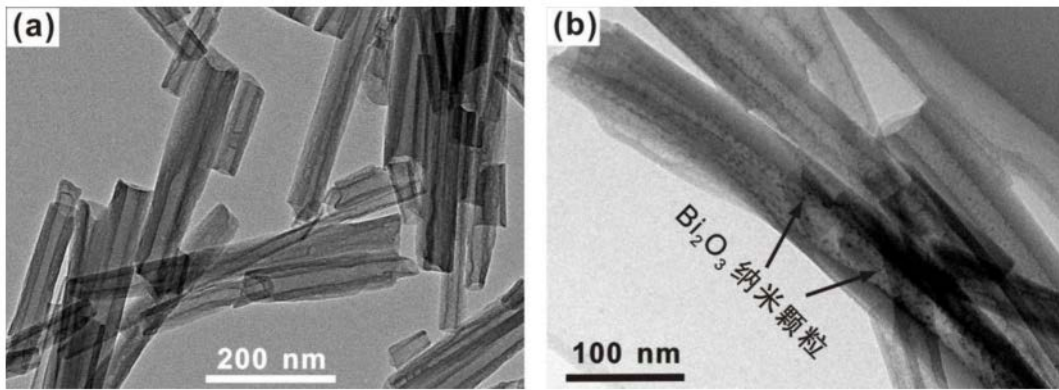


图2