

基于铌酸银的耐高温放射性碘吸附剂的制备及性能

王鑫, 褚泰伟*

北京大学 化学与分子工程学院 放射化学与辐射化学重点学科实验室 北京分子科学国家实验室, 北京 100871

摘要:通过机械混合法制备了一种基于铌酸银(AgNbO_3)的耐高温放射性碘吸附剂($\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)。和常规载银吸附剂($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$)相比, $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂的吸附性能更为稳定;特别是在650℃以上时,其对放射性碘的去污因子远高于常规载银吸附剂。表征测试结果表明,该吸附剂结构稳定性良好,可耐受较长时间的高温。热重测试和高温脱附试验等结果表明,碘化银在 $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂表面稳定性的提高是该吸附剂在高温时吸附性能更佳的主要原因,其将来有望用于核事故中的应急处置。

关键词:核事故;放射性碘;固体吸附剂;高温吸附

中图分类号:TL941.21 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2018)04-0250-08

doi:10.7538/hhx.2018.YX.2017031

Synthesis and Performance Evaluation of $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ High-Temperature-Resistant Adsorbent for Radioiodine

WANG Xin, CHU Tai-wei*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry and
Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science,
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: A kind of high-temperature-resistant adsorbent for radioiodine, $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, was synthesized with the method of mechanical mixing. Compared with traditional silver adsorbent ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$), $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ adsorbent shows more stable performance at high temperatures. Particularly, the decontamination factor of this adsorbent is far more than that of traditional silver adsorbent at temperatures higher than 650 °C. Characterization data show the structure of the adsorbent is stable, and it can endure long-time high-temperature calcination. Results of thermogravimetric analysis and iodine desorption indicate that the enhancement of stability of silver iodine on $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ adsorbent is the reason why $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ adsorbent has better performance at high temperatures. This adsorbent may

收稿日期:2017-05-02;修订日期:2017-06-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11545010,21202013,21371017)

作者简介:王鑫(1992—),男,山东菏泽人,硕士研究生,应用化学专业,E-mail: wangx404@pku.edu.cn

*通信联系人:褚泰伟(1971—),男,山西交城人,博士,副教授,从事放射化学研究,E-mail: twchu@pku.edu.cn

网络出版时间:2018-03-16;网络出版地址:<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180316.0851.004.html>

be used in nuclear accident for emergency disposal.

Key words: nuclear accident; radioiodine; solid adsorbent; high-temperature adsorption

核能由于其清洁无污染的特点,对于解决化石燃料使用导致的环境问题有着重要的意义^[1]。然而核电的发展始终伴随着核电站安全运行的问题,核电机组内部的放射性核素一旦泄露将会造成灾难性的后果^[2]。以福岛核事故为例,在核电站冷却系统停止运作后,反应堆堆芯熔融导致大量放射性核素(特别是放射性碘^[3])伴随着高温高压的蒸汽泄露到大气之中。为了减缓放射性核素的扩散,救援人员对核电站外壳进行了喷洒作业。然而这类工程救援措施^[4]不仅效率较低,而且会产生大量难以处理的放射性废水。相比之下,使用效率更高、产生废物更少的固体吸附剂可能是一种更好的选择^[5-6]。

但是反应堆中泄露的气体通常处于高温状态,而现有的放射性碘吸附剂的工作温度大多不超过 200 °C^[5-6]。在高温下,活性炭和分子筛等吸附材料逐渐分解塌陷,而载银吸附剂中的银粒子也会发生烧结,进而活性反应面积下降,性能变差。因此,制备一种能够耐受高温的放射性碘吸附剂对于紧急状态下的核事故处置具有极为重要的意义。

铌酸银(AgNbO_3)是一种可通过简单的高温固相法合成得到的熔点很高(1 124 °C)的银盐,在耐高温硬质涂层领域有着重要的应用^[7]。本工作拟选用 AgNbO_3 作为吸附剂的活性组分,以期提高活性组分的热稳定性。氧化铝(Al_2O_3)是一种原料易得、价格低廉、具有较高比表面积且热稳定性和化学稳定性良好的材料,因而常用作吸附剂的载体。基于此,本工作拟制备一种耐高温放射性碘吸附剂 $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$,并对其高温下的吸附性能进行研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

D07-7B型流量控制器、D08-1F型流量显示仪,北京七星华创电子股份有限公司;KL-602智能注射泵,北京科力建元医疗科技有限公司;XMT618数字显示温控仪,余姚市长江温度仪表厂;WRNK-191热电偶传感器,上海自动化仪表厂;FH463A自动定标器,北京核仪器厂;马弗炉,天津市华北实验仪器有限公司;MARS 6微波消

解仪,英国 CEM corporation;X'pert 粉末 X 射线衍射仪(XRD),荷兰 PANalytical B. V.;Q600 热重-差热同步测定仪(TG-DSC),美国 TA Instruments Ltd.;Axis Ultra X 射线光电子能谱仪(XPS),日本 Kratos Analytical Ltd.;ASAP2010 比表面积及孔径分布测定仪,美国 Micromeritics Instrument Ltd.;Prodigy 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES),美国 Leeman Labs。

中性氧化铝(粒径 0.074~0.149 mm)、碘化钾(分析纯)、碘化银(化学纯)、碘酸钾(分析纯)、五氧化二铌(分析纯),国药集团化学试剂公司;氧化银(化学纯)、硝酸银(化学纯),北京市化工厂;硝酸(优级纯),西陇化工股份有限公司;放射性 I_2 口服液,活度 1 850 MBq,原子高科股份有限公司。

1.2 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂的制备

在本实验中, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂通过浸渍法^[8]制备得到, Ag 含量选择为 10%(质量分数,下同)。称取 1.6 g 的 AgNO_3 和 9.0 g 的 Al_2O_3 于圆形烧瓶中,加入约 120 mL 去离子水,避光在 80 °C 下搅拌浸渍 24 h;使用旋转蒸发器除去其中的水分后将其置于马弗炉中在 450 °C 下焙烧 2 h。将吸附剂研磨过筛得到粒径 0.074~0.149 mm 的样品,将样品命名为 10% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

准确称取 0.10 g 吸附剂样品与 10 mL 浓硝酸,混合后置于 50 mL 消解管中;使用微波消解仪在 1 000 W 消解 2 h 得到澄清溶液,稀释定容后使用 ICP-AES 对其浓度进行测定。经过换算后得到吸附剂中 Ag 的质量分数为(9.8 ± 0.1)%,略低于理论值,这可能是由于制备过程中的部分损失导致的。

1.3 $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂的制备

称取一定量的氧化银和五氧化二铌混合研磨均匀,将混合物置于马弗炉中在 850 °C 下焙烧 4 h 即得到 AgNbO_3 ^[9]。称取 1.0 g 的 AgNbO_3 和 9.0 g 的 Al_2O_3 通过混合法^[8]制备得到 $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂,将样品命名为 10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。此时吸附剂中 Ag 的质量分数约为 4.3%,样品的粒度在 0.074~0.149 mm 之间。使用 1.2 节中样品消解的方法测定样品中 Ag 的质量分数,结果与理论值相符,约为(4.3 ± 0.1)%。

1.4 Ag/Al₂O₃ 和 AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂的焙烧处理

为了模拟吸附剂在碘吸附测试过程中的变化,将 10% Ag/Al₂O₃ 吸附剂分别于 450、550、650、750 °C 下焙烧 2 h。将焙烧后的样品命名为 10% Ag/Al₂O₃-T, 其中 T 代表焙烧的温度(°C)。

对 10% AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂进行相同的处理,焙烧后的样品命名为 10% AgNbO₃/Al₂O₃-T, 其中 T 代表焙烧的温度(°C)。

1.5 AgI/Ag 和 AgI/AgNbO₃ 热重测试样品的制备

为了确定碘化银(AgI)在吸附剂上的稳定性,制备 AgI/Ag 和 AgI/AgNbO₃ 样品进行热重测试,AgI 的质量分数选择为 25%。将 AgI 和碳酸银以 1 : 3.83 的质量比混合研磨均匀,在 450 °C 下焙烧 2 h 后再次研磨均匀,即得到热重测试所需的 25% AgI/Ag 样品。使用相同的方法制备 25% AgI/AgNbO₃ 热重测试样品。

1.6 碘吸附和脱附试验

使用图 1 中的测试装置^[10],在 450、550、650、750 °C 下,以 2 mL 碘分子(I₂)水溶液(溶液中含有 1 MBq 放射性碘和质量浓度为 180 mg/L 的稳定性碘)为进样溶液,以氮气(N₂)为载气,在载气流速 30、60 mL/min 的条件下对 Al₂O₃、10% Ag/Al₂O₃ 和 10% AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂进行碘吸附测试。

后,设定测试温度和载气速率,放射性 I₂ 溶液的进样速率设置为 1 mL/h;待管式炉温度升至预设值后打开载气和进样系统,开始进行测试。放射性 I₂ 溶液被注入固定床吸附系统后受热汽化,和高温载气混合后穿过吸附剂;未被吸附剂吸附的 I₂ 进入到尾气吸附系统中,被室温下的 13X 分子筛所吸附。测试结束后,取出固定床吸附系统中的吸附剂和尾气吸附系统中 13X 分子筛,使用井型探头对其放射性计数率进行测定。吸附剂的吸附性能使用去污因子(decontamination factor, DF)衡量,其计算公式如式(1)所示^[10]。

$$DF = \frac{C_a + C_e}{C_e} \quad (1)$$

式中: C_a 为吸附剂的放射性计数率, C_e 为 13X 分子筛的放射性计数率。

每次测试均在相同条件下重复 3 次,测试结果表示为 $DF = \overline{DF} \pm \sigma$ 。

在 200 °C 下,以 N₂ 为载气,载气流速为 30 mL/min 的条件下完成放射性碘的吸附;之后将温度升高至 750 °C,载气流速增加至 120 mL/min 进行碘脱附实验,测试时长分别为 1、2、4、6、8 h。放射性碘的稳定性通过公式(2)计算得到:

$$\text{解吸率} = \frac{C_e}{C_a + C_e} \times 100\% \quad (2)$$

1.7 吸附剂样品的表征

对 10% Ag/Al₂O₃-450/550/650/750 和 10% AgNbO₃/Al₂O₃-450/550/650/750 样品进行 XRD 扫描,扫描角度为 20°~80°,扫描速率为 0.125°/s。

对 10% AgNbO₃/Al₂O₃ 样品、25% AgI/Ag 样品及 25% AgI/AgNbO₃ 样品进行热重-差热同步测试,测试温度 25~800 °C, N₂ 氛围,升温速率 10 °C/min。

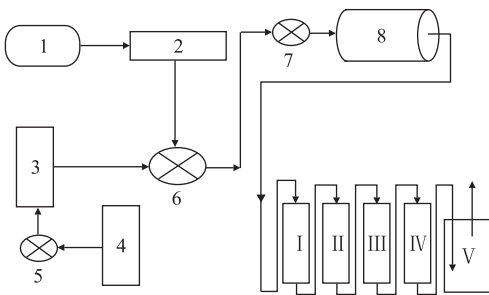
对 10% AgNbO₃/Al₂O₃ 及 10% AgNbO₃/Al₂O₃-450/550/650/750 样品进行 BET 比表面积测试和 XPS 测试。

2 结果与讨论

2.1 放射性碘的高温吸附结果

Al₂O₃、10% Ag/Al₂O₃ 及 10% AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂在 450、550、650、750 °C 时的碘吸附测试结果示于图 2。

从图 2 中可以看出, Al₂O₃ 在各个温度下对放射性¹³¹I₂ 均没有任何吸收,而 10% Ag/Al₂O₃ 和 10% AgNbO₃/Al₂O₃ 两种吸附剂则对放射



1——放射性 I₂ 溶液; 2——微量注射泵; 3——流量控制器;
4——载气; 5、6、7——阀门; 8——温控管式炉(含测试用石英管);
I、II、III、IV——尾气吸附系统; V——饱和氢氧化钠溶液

图 1 放射性碘高温吸附测试装置^[10]

Fig. 1 Schematic of measuring device of radioiodine adsorbing at high temperatures^[10]

放射性碘吸附测试系统由进样系统(图 1 中 1、2、3、4)、固定床吸附系统(图 1 中 8)和尾气吸附系统(图 1 中 I、II、III、IV、V)三部分组成。测试开始前,将 1.2 g 吸附剂装入固定床吸附系统

性 $^{131}\text{I}_2$ 表现出了很强的吸附能力。由于普通多孔材料对 I_2 只有物理吸附能力,而物理吸附是可逆且热不稳定的,所以在高温下 Al_2O_3 对 I_2 几乎没有吸附能力;而两种含银的吸附剂由于具有化学吸附能力,故表现出了极佳的吸附性能。

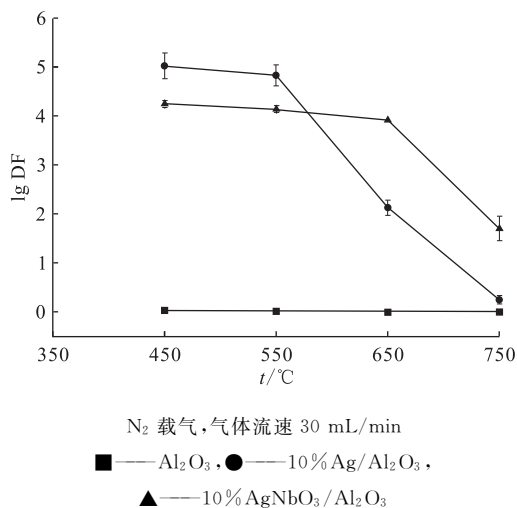


图2 Al_2O_3 、10% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂在不同温度时的去污因子

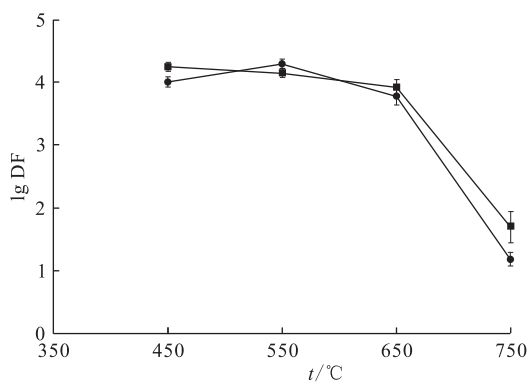
Fig. 2 Adsorption of $^{131}\text{I}_2$ by Al_2O_3 , 10% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, and 10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ adsorbents at different temperatures

在 450 °C 和 550 °C 时,10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂的 lg DF 值超过了 4,这意味着有超过 99.99% 的放射性 $^{131}\text{I}_2$ 在测试条件下被吸附。相比之下,10% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂的 lg DF 值更高,其可以吸附接近 99.999% 的放射性 $^{131}\text{I}_2$ 。这可能是因为 10% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂中 Ag 的有效含量更高,或者 Ag 的分散性更好。在一定的范围内,吸附剂的 Ag 含量越高,其对于碘的吸附能力越强。在实验条件下,10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂中 Ag 的质量分数只有 4.3%,这可能导致了其去污因子相对较低。另一方面,10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂通过混合法制备得到, AgNbO_3 的分散性相对较差;而 10% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂通过浸渍法制得,银的分散性相对较好。

当温度升高至 650 °C 时,10% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂的 DF 值急剧下降了近 3 个数量级;当温度进一步升高至 750 °C 时,10% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂的 DF 值进一步下降,几乎失去吸附能力。相比之下,10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂的性能则较为稳定。在 650 °C 时,10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂

的 lg DF 值略低于 450 °C 和 550 °C 时的 lg DF 值;在 750 °C 时,其去污因子下降较多,但是仍然能够吸附超过 97% 的放射性碘。在 650 °C 和 750 °C 时的测试条件下,10% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂在去污因子上的差别可能是由两者之间活性面积的差别造成的;吸附剂的活性面积越小,其吸附性能越差。当测试温度较高时,10% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂表面的 Ag 粒子聚集烧结从而使吸附剂的活性面积下降;而 AgNbO_3 由于熔点更高,其对于高温的耐受也更强,因此吸附剂的活性面积下降地较少。

为了确定载气流速对 10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂的吸附性能的影响,在不同流速下 (30 mL/min 和 60 mL/min) 对吸附剂的去污因子进行了测试,测试结果示于图 3。从图 3 可以看出,在 450、550、650 °C 时,载气流速的增加对于 10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂的去污因子影响较小;但是当温度进一步升高至 750 °C 时,载气流速的增加使得去污因子下降较多。由此可知,载气流速在不同的温度下对于吸附剂的去污因子的影响并不相同。因此,载气流速对吸附剂去污因子的影响属于动力学和热力学因素共同作用的结果,具体的作用机理需要进一步的探究。



N_2 载气; 气体流速, mL/min: ■ — 30, ● — 60

图3 10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附剂在不同载气流速下的去污因子

Fig. 3 Adsorption of $^{131}\text{I}_2$ by 10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ adsorbent under different gas flow rates

2.2 吸附剂的表征结果

为了确定吸附剂在不同温度下性能变化的原因,对吸附剂进行了 BET 比表面积、XRD、XPS 和 TG-DSC 等测试。

不同温度焙烧后的 10% $\text{AgNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附

剂的 BET 比表面积及孔径结构的测试结果示于图 4 和表 1。图 4 和表 1 结果表明,10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂为介孔材料,吸附剂的 BET 比表面积约为 132 m²/g,平均孔径尺寸约为 6.8 nm。这和通过 BJH 方法计算得到的结论相一致。高温焙烧使得吸附剂的平均孔径尺寸增大,但是微观结构未发生明显变化,吸附剂的结构稳定性较好。

从 650 °C 升高至 750 °C 时,10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂的比表面积下降了约 12%,而吸附剂去污因子的下降量则远高于此。所以导致10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂在 750 °C 时去污因子严重下降的原因仍然需要进一步研究。

表 1 不同温度焙烧后的 10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂的 BET 比表面积及孔径

Table 1 BET specific surface areas and average pore diameters of 10%AgNbO₃/Al₂O₃ adsorbents roasted at different temperatures

样品	BET 比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	平均孔径/ nm
10%AgNbO ₃ /Al ₂ O ₃ -未焙烧	132	6.8
10%AgNbO ₃ /Al ₂ O ₃ -450	131	6.8
10%AgNbO ₃ /Al ₂ O ₃ -550	125	7.0
10%AgNbO ₃ /Al ₂ O ₃ -650	121	7.3
10%AgNbO ₃ /Al ₂ O ₃ -750	107	8.3

不同温度焙烧后的 10%Ag/Al₂O₃ 吸附剂和 10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂样品的 XRD 谱图示于图 5。

在图 5(a)中,和未焙烧 10%Ag/Al₂O₃ 相比,在 450、550、650 °C 分别焙烧 2 h 后,Ag 的衍射峰(JCPDS No. 87-0717)强度均略有增加;当焙烧温度升高至 750 °C 后,Ag 的衍射峰强度大幅增加。这表明,高温焙烧会使 Ag 粒子聚合烧结,使得吸附剂的活性表面积下降。这可能是 10%Ag/Al₂O₃ 吸附剂在高温下吸附性能逐渐变差的原因之一。但当焙烧温度从 550 °C 升高至 650 °C 时,

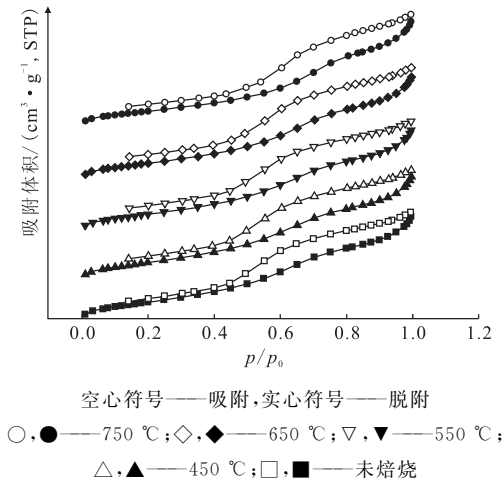


图 4 不同温度焙烧后的 10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂的 N₂ 吸、脱附曲线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of 10%AgNbO₃/Al₂O₃ adsorbents roasted at different temperatures

从表 1 可以看出,随着焙烧温度的逐渐增加,10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂的比表面积逐渐下降,这可能是导致吸附剂在高温下吸附性能下降的原因之一。但是在碘吸附试验中,当测试温度

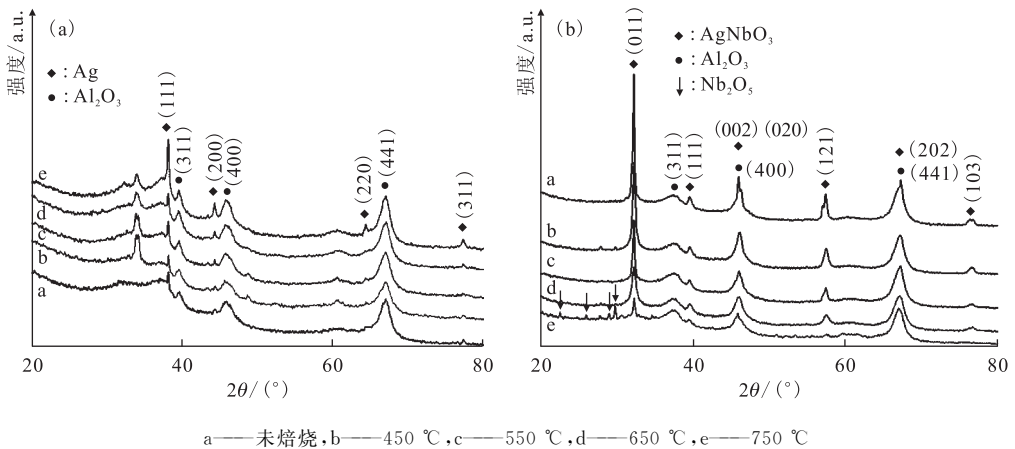


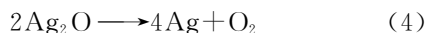
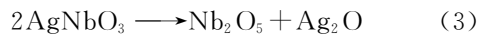
图 5 不同温度焙烧后的 10%Ag/Al₂O₃ (a) 及 10%AgNbO₃/Al₂O₃ (b) 吸附剂的 XRD 谱图

Fig. 5 Powder XRD patterns of 10%Ag/Al₂O₃ (a) and 10%AgNbO₃/Al₂O₃ (b) adsorbents roasted at different temperatures

10%Ag/Al₂O₃ 吸附剂的 Ag 衍射峰强度变化较小,即其活性表面积变化较小;但吸附剂的去污因子却下降了接近 3 个数量级。因此还存在其他原因在 650 °C 以上时显著影响了吸附剂的去污因子。另外,从图 5(a)还可以看出,随着温度的增加,Al₂O₃ 的衍射峰(JCPDS No. 04-0880)强度略有增加。这表明 Al₂O₃ 的结晶程度增加,其比表面积也会随之下降。这和表 1 中的结果相一致。

从图 5(b)可以看出,随着焙烧温度的升高,AgNbO₃ 的衍射峰(JCPDS No. 22-0471)强度逐渐下降。在 650、750 °C 焙烧 2 h 之后,AgNbO₃ 的衍射峰的强度已远低于未经处理的吸附剂样

品。特别地,在 750 °C 焙烧 2 h 后,XRD 谱图中出现了 Nb₂O₅ 的衍射峰(JCPDS No. 26-0885)。这表明高温焙烧会使 AgNbO₃ 发生分解,反应过程如式(3)和(4)所示。



所以在碘吸附测试的过程中,随着温度升高,AgNbO₃ 分解产生 Ag 的速率越来越快。在图 5(b)的 XRD 谱图中未观察到 Ag 的衍射峰,这可能是由于 Ag 的分散性较好。

为了进一步验证高温对于 10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂的影响,对不同温度处理后的吸附剂样品进行了 XPS 表征,结果示于图 6。

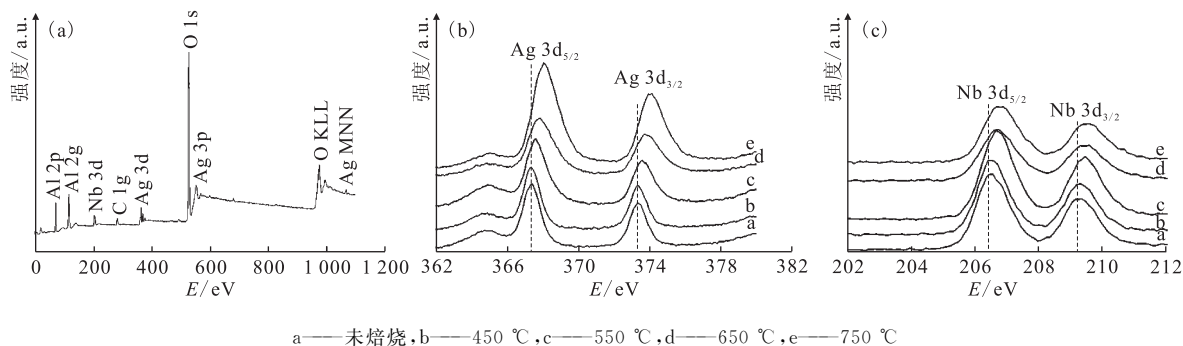


图 6 10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂(a)及其不同温度焙烧后的 Ag 3d (b)、Nb 3d(c)峰 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of 10%AgNbO₃/Al₂O₃ adsorbent(a),

Ag 3d(b) and Nb 3d(c) of 10%AgNbO₃/Al₂O₃ adsorbents roasted at different temperatures

从图 6(a)中可以看到明显的 O 1s 峰、Ag 3d 峰、Nb 3d 峰和 Al 2p 峰,这些峰的存在证明了 Ag、O、Nb 和 Al 等元素的存在。

在图 6(b)中,Ag 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 峰分别位于 368 eV 和 374 eV 左右。随着焙烧温度的增加,10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂的 Ag 3d 峰逐渐向更高结合能的方向偏移;尤其是在 650 °C 和 750 °C 焙烧之后,Ag 3d 峰均发生了明显的偏移。10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂在 750 °C 焙烧 2 h 后,Ag 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 峰分别从 367.4 eV 和 373.4 eV 处偏移到了 368.1 eV 和 374.0 eV。根据 Yang 等^[11]的报道,因为 Ag⁰ 的结合能高于 Ag⁺,因此 368.1 eV 和 374.0 eV 处的 Ag 3d 峰有部分归属于 Ag⁰;这表明 10%AgNbO₃/Al₂O₃-750 中有 Ag⁰ 存在。

在图 6(c)中,经过高温焙烧后,10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂中 Nb 的 3d 峰也发生了明显的偏移;且焙烧温度越高,偏移程度越大。10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂在 750 °C 焙烧 2 h 后,Nb 的 3d_{5/2} 和

3d_{3/2} 峰分别从 206.4 eV 和 209.2 eV 处偏移到了 206.8 eV 和 209.5 eV。10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂中的 AgNbO₃ 在高温下逐渐分解的推测进一步得到了证实。

2.3 吸附稳定性

对于放射性碘吸附试验而言,反应动力学和反应热力学因素^[12]均会影响去污因子的大小。为了确定热力学稳定性因素(AgI 的热稳定性)对去污因子的影响,并确定材料本身的热稳定性,对 10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂、25%AgI/Ag 和 25%AgI/AgNbO₃ 进行了热重-差热同步测试。测试结果示于图 7。

从图 7(a)可以看出,随着测试温度的增加,10%AgNbO₃/Al₂O₃ 吸附剂一直在持续地失重,失重速率随着温度的增加而逐渐降低。在 25~400 °C 范围内,吸附剂失重约 3.4%,这是吸附剂脱水导致的失重^[13];在此温度范围内的 DSC 曲线中,200 °C 时的吸热峰应为吸附剂脱水所致。

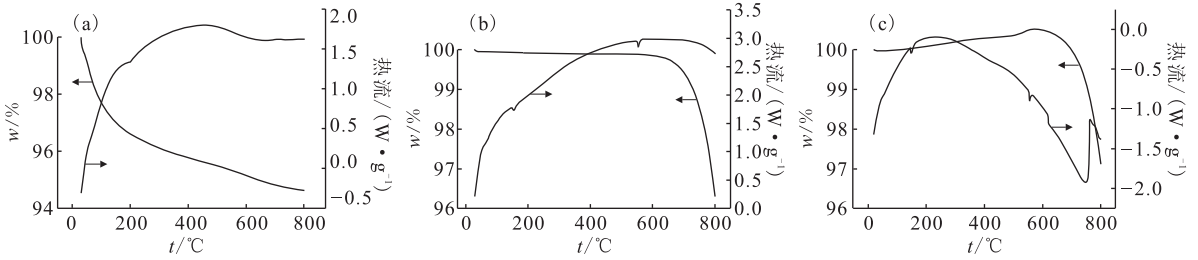


图7 10%AgNbO₃/Al₂O₃ (a)、25%AgI/Ag(b)和25%AgI/AgNbO₃ (c)的TGA-DSC曲线

Fig. 7 TGA-DSC curves of 10%AgNbO₃/Al₂O₃ (a), 25%AgI/Ag(b), and 25%AgI/AgNbO₃ (c)

在400~750 °C范围内,10%AgNbO₃/Al₂O₃吸附剂失重约1.1%。由于吸附剂中的AgNbO₃全部分解产生的失重也不足1.1%,因此在升温过程中还有其他变化发生。尽管AgNbO₃的熔点较高,但由于在吸附剂的制备过程中其粒径显著降低,因而其熔点下降,热稳定性也随之下降。所以10%AgNbO₃/Al₂O₃吸附剂在高温下的热稳定性相对较差。

在图7(b)中,25%AgI/Ag的TG曲线在600 °C之前均比较稳定;但是当温度继续升高时,其失重速率越来越快。在25~750 °C的升温过程中,25%AgI/Ag共失重约1.5%,这是由于AgI的分解或者脱附造成的^[14-15]。DSC曲线中,在154 °C和554 °C各有一个小的吸热峰,它们应当分别是水的脱附吸热峰和AgI的熔融吸热峰。

25%AgI/AgNbO₃的TG曲线类似于25%AgI/Ag的TG曲线,在600 °C之前样品质量相对稳定。当温度继续升高时,其开始失重,且失重速率越来越快。在25~750 °C升温范围内,25%AgI/AgNbO₃共失重约0.9%。DSC曲线中,在148 °C和555 °C各有一个小的吸热峰,它们应当分别是水的脱附吸热峰和AgI的熔融吸热峰。

综合比较图7(b)和图7(c)的结果可知,由于AgI熔点(558 °C)较低,当温度升高至其熔点之上时AgI即可能发生分解或者随载气而脱附^[16]。这可能解释了10%Ag/Al₂O₃吸附剂在650 °C后的吸附性能急剧下降的原因。由于25%AgI/AgNbO₃失重相对较小,因此AgI在10%AgNbO₃/Al₂O₃吸附剂上的热稳定性相对更高,因而在650 °C以上时10%AgNbO₃/Al₂O₃吸附剂的吸附性能更好。

为了进一步确定吸附剂对放射性¹³¹I₂的吸附稳定性,在750 °C下进行了碘脱附试验,其结果示于图8。

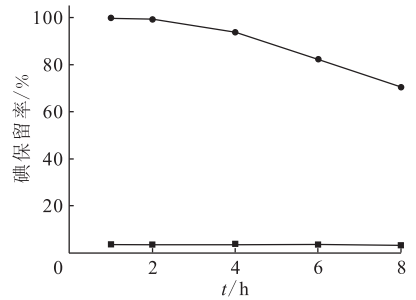


图8 750 °C下放射性¹³¹I₂在10%AgNbO₃/Al₂O₃和10%Ag/Al₂O₃吸附剂上的热稳定性
Fig. 8 Thermal stability of radioiodine on 10%AgNbO₃/Al₂O₃ and 10%Ag/Al₂O₃ adsorbents at 750 °C

从图8可以看出,在750 °C下能够保留在10%Ag/Al₂O₃吸附剂表面的放射性碘很少,且放射性碘的保留率随时间的变化较小。这说明放射性碘在10%Ag/Al₂O₃吸附剂表面的稳定性很差,当温度升至750 °C后放射性碘在较短的时间内即从吸附剂表面脱附。相比之下,放射性碘在10%AgNbO₃/Al₂O₃吸附剂表面的稳定性相对较好。随着脱附时间的增加,放射性碘的脱附量逐渐增加;当脱附时间增加至8 h时,放射性碘的脱附量接近30%,该吸附剂对放射性碘仍有一定的保留能力。

3 结论

总之,10%AgNbO₃/Al₂O₃吸附剂可通过机械混合法制备得到,方法简单易行。在高温下,吸附剂的比表面积有所下降,其负载的AgNbO₃会逐渐分解,但吸附剂整体热稳定性良好,高温焙烧未能改变其形貌结构。高温下10%Ag/Al₂O₃吸附剂中Ag粒子聚集烧结导致的活性反应面积下降和AgI的不稳定性所致的分解、脱附导致了吸

附剂去污因子的下降。而10%AgNbO₃/Al₂O₃吸附剂中AgNbO₃的分解过程减缓了Ag粒子烧结,保持了吸附剂的活性反应面积的相对稳定;且AgI在10%AgNbO₃/Al₂O₃吸附剂表面稳定性略有提升,提高了吸附稳定性。因此和10%Ag/Al₂O₃吸附剂相比,10%AgNbO₃/Al₂O₃吸附剂在650℃和750℃的吸附性能更加优异。这种吸附剂有望用于核电事故中对放射性核素的应急处置。

参考文献:

- [1] Jenkinson D S, Adams D E, Wild A. Model estimates of CO₂ emissions from soil in response to global warming[J]. *Nature*, 1991, 351(6324): 304.
- [2] Hatch M, Ron E, Bouville A, et al. The Chernobyl disaster: cancer following the accident at the Chernobyl nuclear power plant[J]. *Epidemiologic Reviews*, 2005, 27(1): 56-66.
- [3] Lebel L S, Dickson R S, Glowa G A. Radioiodine in the atmosphere after the Fukushima Dai-ichi nuclear accident[J]. *J Environm Radioact*, 2016, 151: 82-93.
- [4] Younus I, Yim M S. Out-containment mitigation of gaseous iodine by alkaline spray in severe accident situation[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2015, 83: 167-176.
- [5] Nandanwar S U, Coldsnow K, Utgikar V, et al. Capture of harmful radioactive contaminants from off-gas stream using porous solid sorbents for clean environment: a review[J]. *Chem Engin J*, 2016, 306: 369-381.
- [6] Riley B J, Vienna J D, Strachan D M, et al. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: a review[J]. *J Nucl Mater*, 2016, 470: 307-326.
- [7] 何鹏飞,王海斗,马国政,等.含银硬质涂层高温摩擦学性能的研究进展[J].*中国有色金属学报*,2015(11):2962-2974.
- [8] 朱洪法.催化剂载体制备及应用技术[M].北京:石油工业出版社,2014.
- [9] 陈修锐. AgNbO₃系列光催化材料的制备及其性能研究[D].开封:河南大学,2013.
- [10] Cheng Q, Yang W, Li Z, et al. Adsorption of gaseous radioactive iodine by Ag/13X zeolite at high temperatures[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303(3): 1883-1889.
- [11] Yang L, Liu J, Chang H, et al. Enhancing the visible-light-induced photocatalytic activity of AgNbO₃ by loading Ag@AgCl nanoparticles[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(74): 59970-59975.
- [12] Collins D A, Taylor L R, Taylor R. Development of impregnated charcoals for trapping methyl iodine at high humidity[R]. United Kingdom Atomic Energy Authority, Sellafield (England): Reactor Group, 1967.
- [13] Yakerson V I, Rubinshtein A M. Thermal desorption of water from the surface of aluminum oxide[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1967, 16(6): 1319-1321.
- [14] Reháková M, Sopková A, Jesenák K, et al. Thermal analysis of the synthetic zeolite ZSM5 and its silver iodide form[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1997, 50(3): 505-509.
- [15] Hyatt N C, Hriljac J A, Choudhry A, et al. Zeolite-salt occlusion: a potential route for the immobilisation of iodine-129[C]. Cambridge University Press: MRS Proceedings, 2003, 807: 359.
- [16] Matsuoka S, Nakamura H, Tamura T, et al. Stability and chemical form of iodine sorbed on silver-exchanged zeolite X[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1984, 21(11): 862-870.