

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 3 月 27 日 (27.03.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/044182 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 20/10 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) *C02F 1/58* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2013/083734

(22) 国际申请日: 2013 年 9 月 18 日 (18.09.2013)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201210347269.8 2012 年 9 月 19 日 (19.09.2012) CN

(71) 申请人: 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing
100084 (CN)。

(72) 发明人: 赵璇 (ZHAO, Xuan); 中国北京市海淀区清华大学能科楼 A 座 401 房间, Beijing 100084 (CN)。
尉继英 (WEI, Jiying); 中国北京市海淀区清华大学能科楼 A 座 403 房间, Beijing 100084 (CN)。 李福志 (LI, Fuzhi); 中国北京市海淀区清华大学能科楼 A 座 403 房间, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 北京中创阳光知识产权代理有限公司 (YIN INT'L IP FIRM); 中国北京市海淀区中关村大街 1 号海龙大厦 10 层 1015 室, Beijing 100080 (CN)。

村大街 1 号海龙大厦 10 层 1015 室, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条(3))。

(54) Title: MAGNETIC-CORE COATED TYPE INORGANIC ION ADSORBENT FOR REMOVING CS ION FROM RADIO-ACTIVE WASTE WATER, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种用于去除放射性废水中 Cs 离子的磁核包覆型无机离子吸附剂及其制备方法

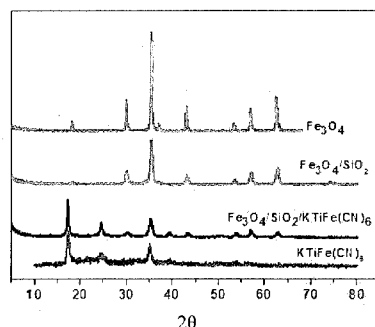


图 2 / FIG. 2

(57) Abstract: A micron-sized magnetic-core coated type ferrocyanide adsorbent for removing Cs ions from radioactive waste water, and preparation method thereof; the adsorbent uses magnetic Fe_3O_4 as a core; the core surface is coated with a compact SiO_2 monolayer as a protective layer; the active component is a metal ion stabilized potassium ferrocyanide coated on an outer layer, the stable metal ions comprising Ti, Zn, Cu, Ni, Co and Zr; the particle diameter of the adsorbent is 0.2-5 μm ; the adsorbent on the outermost layer facilitates the improvement of Cs^+ ion adsorption efficiency; an external magnetic field is employed to separate the solid from the liquid. The preparation method is: coating the hydrate metal oxide of Ti, Zr or Co, Ni, Cu and Zn on the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ to form a composite magnetic material; and finally enabling the composite magnetic material to react with potassium ferrocyanide solution to form the desired composite adsorbent.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2014/044182 A1



一种用于去除放射性废水中 Cs 离子的微米级磁核包覆型亚铁氧化物吸附剂及其制备方法，该吸附剂以磁性 Fe_3O_4 为核，其表面包覆致密的 SiO_2 单层作为保护层，活性组分为包覆在外层的金属离子稳定型亚铁氧化钾，其中稳定金属离子包括 Ti、Zn、Cu、Ni、Co 和 Zr。吸附剂粒径为 $0.2\text{-}5\mu\text{m}$ ，最外层的吸附剂有利于提高对 Cs^+ 离子的吸附效率，采用外加磁场实现固液相分离。制备方法为：在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 表面包覆 Ti、Zr 或 Co、Ni、Cu、Zn 的水合金属氧化物，形成复合磁性材料；最后将复合磁性材料与亚铁氧化钾溶液反应，形成所需的复合吸附剂。

一种用于去除放射性废水中 Cs 离子的磁核包覆型无机离子吸附剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种用于去除放射性废水中 Cs 离子的无机离子吸附剂及其制备方法，特别涉及一种复合吸附剂的制备方法，该材料以磁性 Fe_3O_4 为核，表面包覆致密的 SiO_2 单层作为保护层，活性组分为包覆在最外层的金属离子稳定型亚铁氰化钾，其中稳定金属离子包括 Ti(IV) 、 Zn(II) 、 Cu(II) 、 Ni(II) 、 Co(II) 和 Zr(IV) 等。本发明属于无机材料制备及放射性废水处理技术领域。

背景技术

我国核工业领域的低放废水处理一直采用传统的三段处理工艺，即絮凝沉降—蒸发—离子交换。近年来，膜技术在低放废水处理领域逐渐得到应用，呈现出取代传统工艺的趋势。膜技术处理范围宽，可以依次去除水中颗粒物质、胶体、有机物等杂质，并去除大部分盐分以及放射性核素，出水放射性活度可以达到较低的水平。

利用无机吸附剂去除核素，也是一种处理低放废水的办法。无机吸附剂对痕量核素离子的选择性高，去污效率高，可以从高含盐量的放射性废水中选择性吸附痕量核素离子，适合于处理非连续产生的、核素种类单一、分散的放射性废水。此外，无机吸附剂的热稳定性和化学稳定性好、耐辐照性能强，饱和的无机材料在长期地质储存中具有高度的稳定性，易于处理、处置。

核电站运行和事故条件下产生的放射性废水中，主要含有的放射性物质包括具有 β 放射性的长寿命裂变产物 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 等。金属离子（ Ti 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Ni 、 Zr 等）稳定型亚铁氰化物可以在 $\text{pH}=1\sim 13$ 的范围，从高盐度低放废水中高效选择性吸附 Cs 离子，Cs 离子的分配系数可以达到 $10^4\sim 10^6$ （Nuclear Science and Engineering, 137, 206-214, 2001）。

粉体亚铁氰化物颗粒度小、固液相的分离困难，难以直接应用于

放射性废水处理。针对此问题，国内外同行通常采用成形的二氧化硅作为固定化载体负载亚铁氰化物（Separation and Purification Technology 16,147-158,1999），或将亚铁氰化物与 PAN 结合制成无机/有机杂化小球（中国专利 CN1319849A）。根据以上方法制备的吸附剂颗粒粒径多为毫米级，吸附剂的机械性能得到提高，可以用于固定床的装填，但是反应效率和吸附容量却下降。这是由于：发生于无机吸附剂/溶液界面的吸附过程，其吸附速率决定于从溶液到界面层的扩散和吸附剂颗粒内部扩散两个过程，分别与 r （ r 为颗粒半径）及 r^2 成反比，因此增加颗粒尺寸往往以牺牲吸附传质动力学为代价。此外亚铁氰化物颗粒增大会导致内层吸附剂不能完全利用（核化学与放射化学,23,108-113, 2001）。

发明内容

本发明针对直接应用亚铁氰化物粉体带来的固液相分离困难的问题，以及现有固载化技术中复合吸附剂颗粒粒径大、吸附容量低、传质条件差的问题，设计开发一种具有壳-核结构的磁性复合吸附剂，以表面单层包覆 SiO_2 的复合磁性载体 Fe_3O_4 为基础，构筑微米级磁核包覆型亚铁氰化物复合吸附剂。该吸附剂具有多层结构，其特点如下：吸附剂的核心为磁性 Fe_3O_4 纳米粒子，粒径范围在 10~60nm，比饱和磁化强度大于 75emu/g；在磁核 Fe_3O_4 表面包覆 SiO_2 致密单层，起到稳定材料磁性以及提高材料耐酸碱特性的作用；在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 表面包覆水合金属氧化物 $\text{MO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ （ $\text{M}=\text{Ti}$ 、 Co 、 Cu 、 Ni 、 Zn 、 Zr ）的单层作为过渡层；通过过渡层中稳定金属离子 M 与亚铁氰化钾溶液进行反应，形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{K}_{4-y}\text{M}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，将吸附剂活性组分包覆在材料的最外层。

本发明将金属离子稳定型亚铁氰化物吸附材料包覆在 Fe_3O_4 磁核表面，构筑尺寸为微米量级的磁性复合吸附剂，可以大幅度降低吸附剂的颗粒尺寸，提高比表面积，从而提高对 Cs 离子的吸附效率和吸附容量。另外，通过在吸附剂内部预设磁性材料，工作中利用外加磁场，可以快速实现固液相分离和吸附剂的回收，从而避免了由于降低吸附剂尺寸而导致的固液相难以分离的问题。

本发明技术方案如下：

1. 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 表面制备水合金属氧化物过渡层

1) 采用溶胶凝胶法制备水合氧化钛及氧化锆过渡层

a) 将钛酸四丁酯溶解于异丙醇中，控制钛酸四丁酯与异丙醇的体积比为 0.005:1~0.05:1，形成备用溶液 A1。将异丙醇锆溶解于异丙醇中，控制异丙醇锆与异丙醇的体积比为 0.01:1~0.1:1，形成备用溶液 A2。将异丙醇与超纯水混合，超纯水电阻率不低于 $16\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ，形成备用溶液 B，异丙醇与水的体积比为 5:1~2:1。

b) 将表面包覆有致密单层 SiO_2 的复合磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入溶液 B 中，超声分散 30 min，之后加入浓氨水，用聚四氟搅拌器搅拌均匀。控制 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 与溶液 B 的质量体积比浓度在 0.005~0.02 g/mL 范围，浓氨水与溶液 B 的体积比在 0.02:1~0.05:1 范围。

c) 在室温下将溶液 A1 缓慢滴入反应体系，控制每克 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入钛酸四丁酯的量为 2.0~3.0mL，滴加完毕后在室温下搅拌反应 4~6 小时。获得的沉淀物用外置磁场分离，用无水乙醇清洗，在真空烘箱内 60~80°C 下干燥 10~12h，得到表面 TiO_2 包覆量为 50~55wt% 的复合磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，比饱和磁化强度大于 40emu/g。

d) 同样的操作条件下，将溶液 A2 缓慢滴入反应体系，控制每克 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入异丙醇锆的量为 1.5~2.5mL，滴加完毕后在室温下搅拌反应 4~6 小时。获得的沉淀物用外置磁场分离，用无水乙醇清洗，在真空烘箱内 60~80°C 下干燥 10~12h，获得表面 ZrO_2 包覆量为 40~50wt% 的复合磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，比饱和磁化强度大于 40emu/g。

2) 采用表面沉积沉淀法制备水合氧化铜、氧化锌、氧化镍及氧化钴过渡层

a) 分别将 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的可溶性硫酸盐、醋酸盐、硝酸盐或氯化物溶解于 100mL 的无水乙醇或异丙醇中，分别制成溶液 C_{Co} 、 C_{Ni} 、 C_{Cu} 、 C_{Zn} ，各溶液中离子的摩尔浓度均控制在 0.04~0.06mol/L 范围。

b) 将表面包覆有致密单层 SiO_2 的复合磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入所制备溶液中，超声分散 30min，其中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的质量体积比浓度

控制在 0.005~0.015 g/mL 范围。

c)在室温下将 0.02~0.05mol/L 的 NaOH 水溶液缓慢滴入反应体系,用聚四氟搅拌器搅拌均匀,控制各离子沉积终点的 pH 分别为——Zn: 6.5~8; Cu: 7~9; Ni/Co: 10~12。反应体系在室温下陈化 2~4 小时之后用外置磁场分离,先用超纯水清洗至 pH 为中性,再用无水乙醇清洗,在真空烘箱内 60~80°C 下干燥 10~12h,获得表面包覆量为 40~50wt% 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (M= Co、Ni、Cu 或 Zn),比饱和磁化强度均大于 40emu/g。

2. 亚铁氰化物吸附剂的制备

将以上制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MO}_x\cdot\text{H}_2\text{O}$ (M= Ti、Zr、Zn、Cu、Ni 和 Co) 浸泡在亚铁氰化钾的盐酸溶液中,其中亚铁氰化钾的浓度为 0.5~1.5 mol/L,盐酸的浓度为 1.0~2.0 mol/L, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MO}_x\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的质量体积比浓度为 0.01g~0.03 g/mL。该体系在室温下反应,每隔 2~4 小时搅拌 30min。反应 20~24 h 之后用外置磁场分离出沉淀物,用超纯水充分洗涤沉淀物,至冲洗液为无色为止,再用无水乙醇清洗,样品在真空烘箱内 60~80°C 下干燥 10~12h,得到黑蓝色的磁核包覆型复合吸附剂。

3. 以上步骤 1 中所采用的复合载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 具有以下特征:

磁核 Fe_3O_4 的粒径在 10~60nm、比饱和磁化强度大于 75emu/g、有机物含量低于 1%。复合载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的比饱和磁化强度大于 70emu/g,耐氧化和耐酸碱特性好。

4. 以上步骤 2 中制备获得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{K}_{4-y}\text{M}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 复合吸附剂具有以下特征:

样品粒径范围在 0.2~5.0 μm ,比饱和磁化强度在 3~10emu/g,当放射性废水中 Cs^+ 的初始浓度为 1~10mg/L,并有竞争离子 H^+ 、 Na^+ 和 K^+ (浓度为 0.1~1.0 mol/L) 存在时,复合吸附剂对 Cs^+ 的吸附分配系数 K_d 为 $10^4\sim 10^7$ mL/g,对 Cs^+ 的吸附选择性系数分别为: $K_{\text{Cs}/\text{H}}=10^3\sim 10^6$ 、 $K_{\text{Cs}/\text{Na}}=10^3\sim 10^5$ 和 $K_{\text{Cs}/\text{K}}=10^3\sim 10^4$ 。

5. 所有步骤中采用的搅拌器材质均为聚四氟,可防止磁性物质在搅拌器表面粘附,造成颗粒分散不均匀和包覆层生长不均匀的现象。

本发明有益效果:

本发明研究的磁核包覆型亚铁氰化物复合吸附剂具有以下结构特点：1. 吸附剂的核心为 Fe_3O_4 纳米粒子，为了保证复合吸附剂在使用中的磁分离效果，要求 Fe_3O_4 的比饱和磁化强度大于 75emu/g ；2. 在 Fe_3O_4 表面上包覆 SiO_2 致密层，可以起到抑制磁核材料的氧化、稳定材料磁性以及提高材料的耐酸碱特性的作用；3. 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 表面包覆 Ti、Co、Cu、Ni、Zn、Zr 的水合金属氧化物单层，这些水合氧化物可以与 SiO_2 表面发生羟基聚合反应，产生 M-O-Si 键，使金属离子牢固地生长在 SiO_2 表面；4. 将复合磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MO}_x\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与亚铁氰化钾溶液反应，形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{K}_{4-y}\text{M}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。金属离子 M 既起到稳定亚铁氰化物的作用，也起到将亚铁氰化物与复合载体结合在一起的桥梁作用，提高了复合吸附剂的结合强度。此外，亚铁氰化物在复合吸附剂的最外层，有利于提高吸附剂的有效利用率。

磁核包覆型吸附剂结构示意图参见附图 1。TEM、SEM 和 VSM 测定结果表明，复合吸附剂的颗粒度在 $0.2\sim 5.0\mu\text{m}$ ，比饱和磁化强度在 $3\sim 10\text{emu/g}$ ，在外置磁场中的磁分离效果良好。对 Cs^+ 的吸附性能测定表明，吸附剂对 Cs^+ 的吸附速度快，当初始 Cs^+ 浓度在 $1\sim 10\text{mg/L}$ ，并有竞争离子 H^+ 、 Na^+ 和 K^+ （浓度为 $0.1\sim 1.0\text{ mol/L}$ ）存在时，复合吸附剂对 Cs^+ 的吸附分配系数 K_d 为 $10^4\sim 10^7\text{ mL/g}$ ，对 Cs^+ 的吸附选择性系数分别为： $K_{\text{Cs}/\text{H}}=10^3\sim 10^6$ 、 $K_{\text{Cs}/\text{Na}}=10^3\sim 10^5$ 和 $K_{\text{Cs}/\text{K}}=10^3\sim 10^4$ 。此外整个制备过程中没有采用有机模板剂，复合吸附剂中无有机物残留，提高了材料在使用过程的稳定性。

附图说明

图 1 为磁核包覆型亚铁氰化物除铯吸附剂结构示意图；

图 2 为磁核包覆型亚铁氰化钛钾的 XRD 图；

图 3 为磁核包覆型亚铁氰化钛钾的 FT-IR 图；

图 4 为磁核包覆型亚铁氰化钛钾的 TEM 图；

图 5 为磁核包覆型亚铁氰化钛钾的 SEM 图。

具体实施方式

实施例 1：磁核包覆型亚铁氰化钛钾的制备

用溶胶凝胶法在复合磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 表面制备水合 TiO_2 包覆层, 继而制备 Ti 离子稳定的亚铁氰化钾吸附剂。具体步骤为:

1) 将 2.0~2.5mL 的钛酸四丁酯溶解于 100mL 的异丙醇中, 形成备用溶液 A; 将 80 mL 异丙醇与 40 mL 超纯水 (电阻率不低于 $16\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) 混合, 形成备用溶液 B。将 1.0g 表面包覆有致密单层 SiO_2 的复合磁核载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入溶液 B 中, 超声分散 30min, 之后加入 3mL 的浓氨水, 用聚四氟搅拌器搅拌均匀。在室温下将溶液 A 缓慢滴入反应体系, 滴加完毕后在室温下搅拌反应 5 小时。获得的沉淀物用外置磁场分离, 用无水乙醇清洗 3~4 次, 在真空烘箱内 80°C 下干燥 10h, 得到表面 TiO_2 包覆量为 55wt% 的复合磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, 比饱和磁化强度为 42.5emu/g 。

2) 将 1.0g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 复合磁性材料浸泡在 50~100 mL 亚铁氰化钾的盐酸溶液中, 亚铁氰化钾浓度为 0.5~1.0 mol/L, HCl 浓度为 1.0 mol/L。该体系在室温下反应, 每三个小时用聚四氟搅拌器搅拌 30min, 反应 20~24h 之后用外置磁场分离出沉淀物。用超纯水充分清洗沉淀物, 至清洗液无色为止, 再用无水乙醇清洗, 样品在真空烘箱内 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 下干燥 10~12h, 得到黑蓝色的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{K}_{4-y}\text{Ti}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 复合吸附剂, 其 XRD 和 FT-IR 结果参见附图 2 和 3。TEM 测定结果参见附图 4, 单独的样品颗粒为立方体形, 粒径范围为 50~200nm; SEM 测定结果参见附图 5, 颗粒聚集成为 $1.0\sim 4.0\mu\text{m}$ 左右的团聚体; VSM 测定材料的比饱和磁化强度分别为 6.2emu/g 。当放射性废水中的 Cs^+ 离子初始浓度在 1~10mg/L、竞争离子 H^+ 、 Na^+ 和 K^+ 的浓度为 0.1~1.0 mol/L 时, 所得复合吸附剂对 Cs^+ 的吸附分配系数 $K_d=10^4\sim 10^7\text{ mL/g}$, 对 Cs^+ 的吸附选择性系数分别为: $K_{\text{S}_{\text{Cs}/\text{H}}}=10^3\sim 10^6$ 、 $K_{\text{S}_{\text{Cs}/\text{Na}}}=10^3\sim 10^5$ 和 $K_{\text{S}_{\text{Cs}/\text{K}}}=10^3\sim 10^4$ 。

实施例 2: 磁核包覆型亚铁氰化锆钾的制备

用溶胶凝胶法在复合磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 表面制备水合 ZrO_2 包覆层, 继而制备 Zr 离子稳定的亚铁氰化钾吸附剂。具体步骤为:

1) 将 1.5mL~2.0mL 的异丙醇锆溶解于 100mL 的异丙醇中, 形成备用溶液 A; 将 80 mL 异丙醇与 20 mL 超纯水 (不低于 $16\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)

混合，形成备用溶液 B。将 1.0g 表面包覆有致密单层 SiO_2 的复合磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入溶液 B 中，超声分散 30min，之后加入 2~3mL 的浓氨水，用聚四氟搅拌器搅拌均匀。在室温下将溶液 A 缓慢滴入反应体系，滴加完毕后在室温下搅拌反应 5 小时。获得的沉淀物用外置磁场分离，用无水乙醇清洗 3~4 次，在真空烘箱内 80°C 下干燥 10h，得到表面 ZrO_2 包覆量为 54.2wt% 的复合磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，比饱和磁化强度 44.6emu/g。

2) 将 1 g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 复合磁性材料浸泡在 50~100 mL 亚铁氰化钾的盐酸溶液中，亚铁氰化钾浓度为 0.5~1.0 mol/L，HCl 浓度为 1.0 mol/L。该体系在室温下反应，每三个小时用聚四氟搅拌器搅拌 30min，反应 24h 之后用外置磁场分离出沉淀物，用超纯水充分洗涤沉淀物，至冲洗液为无色为止，再用无水乙醇清洗 2~3 次，样品在真空烘箱内 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 下干燥 10h，得到黑蓝色的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{K}_{4-y}\text{Zr}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 复合吸附剂，SEM 测定团聚后粒径为 $1.0\sim 5.0\mu\text{m}$ ；当放射性废水中的 Cs^+ 离子初始浓度在 1~10mg/L 时，1 小时内复合吸附剂对 Cs^+ 离子的吸附分配系数 K_d 达到 $10^4\sim 10^7$ mL/g。

实施例 3：磁核包覆型亚铁氰化锌钾的制备

用沉积沉淀法在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的表面制备水合 ZnO 包覆层，继而制备 Zn 离子稳定的亚铁氰化钾吸附剂。具体步骤为：

1) 将 ZnSO_4 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 或 ZnCl_2 溶解于 100mL 的无水乙醇或异丙醇中，使 Zn^{2+} 的浓度为 0.06 mol/L。将 1.0g 的复合磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入其中，超声分散 30min。在室温下将 0.02~0.05mol/L 的 NaOH 水溶液缓慢滴入反应体系，用聚四氟搅拌器搅拌均匀，直至终点 pH 为 6.5~8。在室温下陈化 2~4 小时之后用外置磁场分离出沉淀物，先用超纯水清洗至 pH 为中性，再用无水乙醇清洗 3~4 次，在真空烘箱内 80°C 下干燥 10h，获得 ZnO 的包覆量为 48.6wt% 的复合磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，比饱和磁化强度为 42.8emu/g。

2) 将 1.0g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 复合磁性载体浸泡在 50~100 mL 亚铁氰化钾的盐酸溶液中，亚铁氰化钾浓度为 0.5~1 mol/L，HCl 浓度

为 1mol/L。该体系在室温下反应，每三个小时用聚四氟搅拌器搅拌 30min，反应 24h 之后用外置磁场分离出沉淀物，用超纯水充分洗涤沉淀物，至清洗液为无色为止，再用无水乙醇清洗 2~3 次，样品在真空烘箱内 80°C 下干燥 10h，得到黑蓝色的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 复合吸附剂，SEM 测定团聚后粒径为 1.0~5.0 μm ；当放射性废水中的 Cs^+ 离子初始浓度在 1~10mg/L 时，1 小时内复合吸附剂对 Cs^+ 离子的吸附分配系数 K_d 达到 $10^4\sim 10^7$ mL/g。

实施例 4：磁核包覆型亚铁氰化铜钾的制备

用沉积沉淀法在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的表面制备水合 CuO 包覆层，继而制备 Cu 离子稳定的亚铁氰化钾吸附剂。具体步骤为：

1) 将 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 或 CuCl_2 溶解于 100mL 的无水乙醇或异丙醇中，使 Cu^{2+} 的浓度分别为 0.05~0.06 mol/L。将 1.0g 的复合磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入其中，超声分散 30min。在室温下将 0.02~0.05mol/L 的 NaOH 水溶液缓慢滴入反应体系，用聚四氟搅拌器搅拌均匀，直至终点 pH 为 7~9。在室温下陈化 2~4 小时之后用外置磁场分离出沉淀物，先用超纯水清洗至 pH 为中性，再用无水乙醇清洗 3~4 次，在真空烘箱内 80°C 下干燥 10h，获得 CuO 的包覆量为 41.6wt% 的复合磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，比饱和磁化强度大于 46.3emu/g。

2) 将 1.0g 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 复合磁性材料浸泡在 50~100 mL 亚铁氰化钾的盐酸溶液中，亚铁氰化钾浓度为 0.5~1.0 mol/L， HCl 浓度为 1.0mol/L。该体系在室温下反应，每三个小时用聚四氟搅拌器搅拌 30min，反应 24h 之后用外置磁场分离出沉淀物，用超纯水充分洗涤沉淀物，至清洗液为无色为止，再用无水乙醇清洗 2~3 次，样品在真空烘箱内 80°C 下干燥 10h，得到黑蓝色的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{K}_{4-y}\text{Cu}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 复合吸附剂，SEM 测定团聚后粒径为 1.0~5.0 μm ；当放射性废水中的 Cs^+ 离子初始浓度在 1~10mg/L 时，1 小时内复合吸附剂对 Cs^+ 离子的吸附分配系数 K_d 达到 $10^4\sim 10^7$ mL/g。

实施例 5：磁核包覆型亚铁氰化镍钾的制备

用沉积沉淀法在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的表面制备水合 NiO 包覆层, 继而制备 Ni^{2+} 离子稳定的亚铁氰化钾吸附剂。具体步骤为:

1) 将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 或 NiSO_4 溶解于 100mL 的无水乙醇或异丙醇中, 使 Ni^{2+} 的浓度分别为 0.05~0.06 mol/L。将 1.0g 的复合磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入其中, 超声分散 30min。在室温下将 0.02~0.05mol/L 的 NaOH 水溶液缓慢滴入反应体系, 用聚四氟搅拌器搅拌均匀, 直至终点 pH 为 10~12。在室温下陈化 2~4 小时之后用外置磁场分离出沉淀物, 先用超纯水清洗至 pH 为中性, 再用无水乙醇清洗 3~4 次, 在真空烘箱内 80°C 下干燥 10h, 获得 NiO 的包覆量为 45.6wt% 的复合磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NiO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 比饱和磁化强度为 45.1emu/g。

2) 将 1.0g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NiO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 复合磁性材料浸泡在 50~100 mL 亚铁氰化钾的盐酸溶液中, 亚铁氰化钾浓度为 0.5~1.0 mol/L, HCl 浓度为 1.0 mol/L。该体系在室温下反应, 每三个小时用聚四氟搅拌器搅拌 30min, 反应 24h 之后用外置磁场分离出沉淀物, 用超纯水充分洗涤沉淀物, 至清洗液为无色为止, 再用无水乙醇清洗 2~3 次, 样品在真空烘箱内 80°C 下干燥 10h, 得到黑蓝色的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{K}_{4-y}\text{Ni}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 复合吸附剂, SEM 测定团聚后粒径为 1.0~5.0 μm ; 当放射性废水中的 Cs^+ 离子初始浓度在 1~10mg/L 时, 1 小时内复合吸附剂对 Cs^+ 离子的吸附分配系数 K_d 达到 $10^4\sim 10^7$ mL/g。

实施例 6: 磁核包覆型亚铁氰化钴钾的制备

用沉积沉淀法在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的表面制备水合 CoO 包覆层, 继而制备 Co 离子稳定的亚铁氰化钾吸附剂。具体步骤为:

1) 将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于 100mL 的无水乙醇或异丙醇中, 使 Co^{2+} 的浓度分别为 0.06 mol/L。将 1.0g 的复合磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入其中, 超声分散 30min。在室温下将 0.02~0.05mol/L 的 NaOH 水溶液缓慢滴入反应体系, 用聚四氟搅拌器搅拌均匀, 直至终点 pH 为 10~12。在室温下陈化 2~4 小时之后用外置磁场分离出沉淀物, 先用超纯水清洗至 pH 为中性, 再用无水乙醇清洗 3~4 次, 在真空烘箱内 80°C 下干燥 10h, 获得 CoO 的包覆量为 44.3wt% 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 比饱和磁化强度为 47.1emu/g。

2) 将 1.0g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 复合磁性材料浸泡在 50~100 mL 亚铁氰化钾的盐酸溶液中, 亚铁氰化钾浓度为 0.5~1.0 mol/L, HCl 浓度为 1.0 mol/L。该体系在室温下反应, 每三个小时用聚四氟搅拌器搅拌 30min, 反应 24h 之后用外置磁场分离出沉淀物, 用超纯水充分洗涤沉淀物, 至冲洗液为无色为止, 再用无水乙醇清洗 2~3 次, 样品在真空烘箱内 80°C 下干燥 10h, 得到黑蓝色的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{K}_{4-y}\text{Co}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 复合吸附剂, SEM 测定团聚后粒径为 1.0~5.0 μm ; 当放射性废水中的 Cs^+ 离子初始浓度在 1~10mg/L 时, 1 小时内复合吸附剂对 Cs^+ 离子的吸附分配系数 K_d 达到 $10^4\sim 10^7$ mL/g。

权利要求

- 1、一种用于去除放射性废水中 Cs 离子的磁核包覆型无机离子吸附剂，其特征在于，所述吸附剂以表面包覆有致密单层 SiO_2 的复合磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 为核， $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 外包覆有水合金属氧化物过渡层，过渡层外包覆有亚铁氰化物吸附材料层。
- 2、如权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于，所述吸附剂的粒径范围在 $0.2\sim 5.0\mu\text{m}$ ，比饱和磁化强度在 $3\sim 10\text{emu/g}$ 。
- 3、如权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于，所述复合磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 的比饱和磁化强度大于 70emu/g 。
- 4、如权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于，所述复合磁性载体中所述 Fe_3O_4 的粒径范围为 $10\sim 60\text{nm}$ ，比饱和磁化强度大于 75emu/g ，有机物含量低于 1%；所述 SiO_2 的包覆量为 $4\sim 5\text{ wt \%}$ 。
- 5、如权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于，在所述单层 SiO_2 外包覆水合金属氧化物过渡层，所获得复合磁性材料的比饱和磁化强度大于 40 emu/g 。
- 6、如权利要求 1 所述的吸附剂，其特征在于，所述水合金属氧化物为： $\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，或 $\text{ZrO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，或 $\text{ZnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，或 $\text{CuO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，或 $\text{NiO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，或 $\text{CoO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ；其中， $\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的包覆量为 $50\sim 55\text{wt\%}$ ，其它各水合金属氧化物的包覆量均为 $40\sim 50\text{wt\%}$ 。
- 7、一种制备权利要求 1 所述吸附剂的方法，其特征在于，该方法以表面包覆致密单层 SiO_2 的复合磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 为核，首先在复合磁性载体表面包覆水合金属氧化物过渡层，然后再在过渡层外包覆亚铁氰化物吸附剂层。
- 8、如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述的水合金属氧化物为 $\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{ZrO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，该方法的具体步骤如下：
 - 1) 采用溶胶凝胶法制备水合氧化钛或氧化锆过渡层：
 - a) 将钛酸四丁酯溶解于异丙醇中，控制钛酸四丁酯与异丙醇的体积比为 $0.005:1\sim 0.05:1$ ，形成备用溶液 A1；将异丙醇锆溶解于异丙醇中，控制异丙醇锆与异丙醇的体积比为 $0.01:1\sim 0.1:1$ ，形成备用溶液 A2；将异丙醇与超纯水混合，形成备用溶液 B，异丙醇与水的体积比为 $5:1\sim 2:1$ ；

b) 将表面包覆致密单层 SiO_2 的复合磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入溶液 B 中, 超声分散 30min, 之后加入浓氨水, 用聚四氟搅拌器搅拌均匀; 控制 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 与溶液 B 的质量体积比浓度在 0.005~0.02 g/mL 范围, 浓氨水与溶液 B 的体积比在 0.02~0.05 范围;

c1) 在室温下将溶液 A1 缓慢滴入步骤 b) 制备的反应体系, 控制每克 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入钛酸四丁酯的量为 2.0~3.0mL; 滴加完毕后, 在室温下搅拌反应 4~6 小时, 获得的沉淀物用外置磁场分离, 用无水乙醇清洗, 在真空烘箱内 80°C 以下干燥, 得到表面 TiO_2 包覆量为 50~55wt% 的复合磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, 比饱和磁化强度大于 40emu/g;

c2) 与 c1) 同样的操作条件下, 将溶液 A2 缓慢滴入步骤 b) 制备的反应体系, 控制每克 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 加入异丙醇锆的量为 1.5~2.5mL; 滴加完毕后, 在室温下搅拌反应 4~6 小时, 获得的沉淀物用外置磁场分离, 用无水乙醇清洗, 在真空烘箱内 80°C 以下干燥, 获得表面 ZrO_2 包覆量为 40~50wt% 的复合磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, 比饱和磁化强度大于 40emu/g;

2) 亚铁氰化物吸附剂层的制备:

将以上制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浸泡在亚铁氰化钾的盐酸溶液中, 其中亚铁氰化钾的浓度为 0.5~1.5 mol/L, 盐酸的浓度为 1.0~2.0 mol/L, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的质量体积比浓度为 0.01g~0.03g/mL; 该体系在室温下反应, 每隔 2~4 小时搅拌 30min, 反应 20~24h 之后用外置磁场分离出沉淀物, 用超纯水充分洗涤沉淀物, 至冲洗液为无色为止, 再用无水乙醇清洗, 在真空烘箱内 80°C 以下干燥, 即得到所需黑蓝色的磁核包覆型复合吸附剂。

9、如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述的水合金属氧化物为 $\text{MO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, M 为 Co、Ni、Cu、Zn 中的一种, 该方法的具体步骤如下:

1) 采用表面沉积沉淀法制备水合氧化铜、氧化锌、氧化镍或氧化钴过渡层:

a) 将金属 M 的可溶性硫酸盐、醋酸盐、硝酸盐或氯化物溶解于

100mL 的无水乙醇或异丙醇中，形成溶液 C_M ，M 为 Co、Ni、Cu、Zn 中的一种，金属 M 离子的摩尔浓度控制在 0.04~0.06mol/L 范围；

b) 将表面包覆致密单层 SiO_2 的复合磁性载体 Fe_3O_4/SiO_2 加入其中，超声分散 30min，其中 Fe_3O_4/SiO_2 的质量体积比浓度控制在 0.005~0.015 g/mL 范围；

c) 在室温下将 0.02~0.05mol/L 的 NaOH 水溶液缓慢滴入步骤 e) 制备的反应体系，用聚四氟搅拌器搅拌均匀，控制终点 pH 分别为—Zn: 6.5~8; Cu: 7~9; Ni/Co: 10~12，使以上几种离子在 Fe_3O_4/SiO_2 的表面上沉积完全；滴定完毕后，反应体系在室温下陈化 2~4 小时，之后用外置磁场分离出沉淀物，先用超纯水清洗至 pH 为中性，再用无水乙醇清洗，在真空烘箱内 Fe_3O_4/SiO_2 下干燥，获得表面包覆量为 40~50wt% 的复合磁性材料 $Fe_3O_4/SiO_2/MO \cdot H_2O$ ，比饱和磁化强度均大于 40emu/g；

2) 亚铁氰化物吸附剂层的制备：

将上述制备的 $Fe_3O_4/SiO_2/MO \cdot H_2O$ 浸泡在亚铁氰化钾的盐酸溶液中，其中亚铁氰化钾的浓度为 0.5~1.5 mol/L，盐酸的浓度为 1.0~2.0 mol/L， $Fe_3O_4/SiO_2/MO \cdot H_2O$ 的质量体积比浓度为 0.01g~0.03g/mL；该体系在室温下反应，每隔 2~4 小时搅拌 30min，反应 20~24h 之后用外置磁场分离出沉淀物，用超纯水充分洗涤沉淀物，至冲洗液为无色为止，再用无水乙醇清洗，在真空烘箱内 80°C 以下干燥，即得到所需黑蓝色的磁核包覆型复合吸附剂。

10、如权利要求 8 或 9 所述的方法，其特征在于，所述复合吸附剂的粒径在 0.2~5 μ m，比饱和磁化强度在 3~10emu/g，当放射性废水中的 Cs^+ 离子初始浓度在 1~10mg/L、竞争离子 H^+ 、 Na^+ 和 K^+ 的浓度为 0.1~1.0 mol/L 时，所得复合吸附剂对 Cs^+ 的吸附分配系数 $K_d=10^4 \sim 10^7$ mL/g，对 Cs^+ 的吸附选择性系数分别为： $K_{S_{Cs/H}}=10^3 \sim 10^6$ 、 $K_{S_{Cs/Na}}=10^3 \sim 10^5$ 和 $K_{S_{Cs/K}}=10^3 \sim 10^4$ 。

11、如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述超纯水的电阻率不低于 16M $\Omega \cdot$ cm。

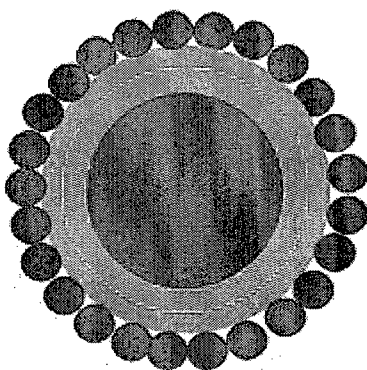


图 1

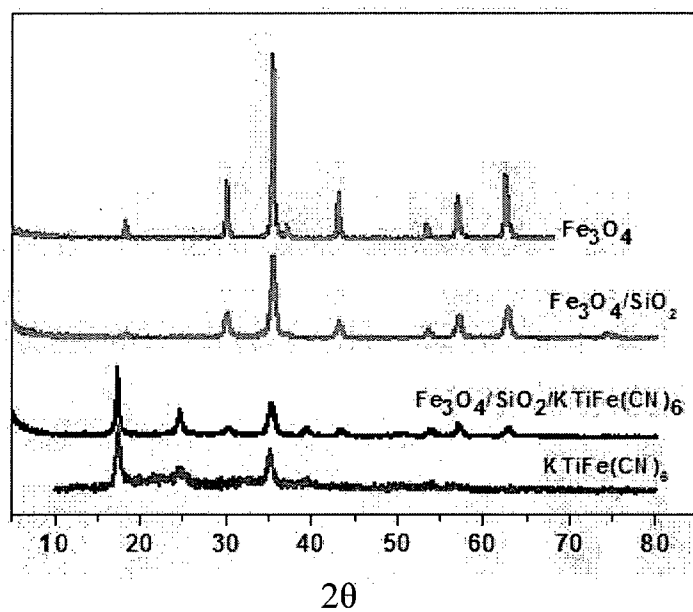


图 2

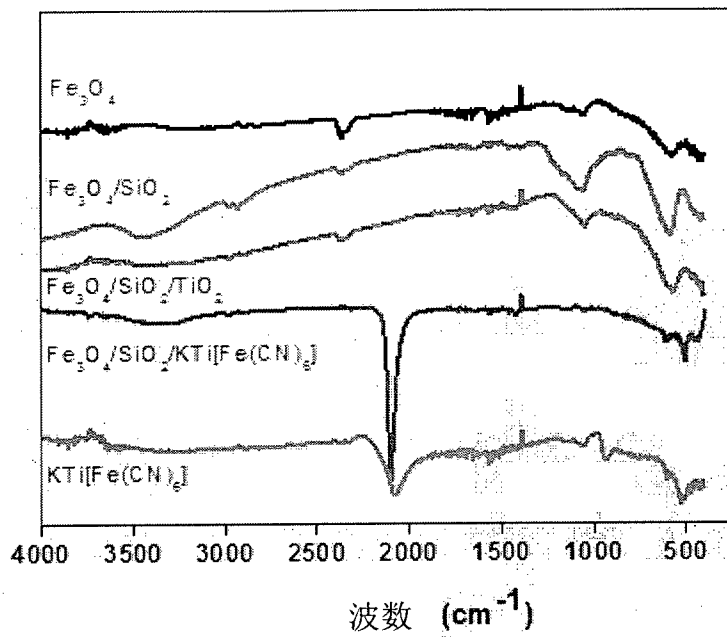


图 3

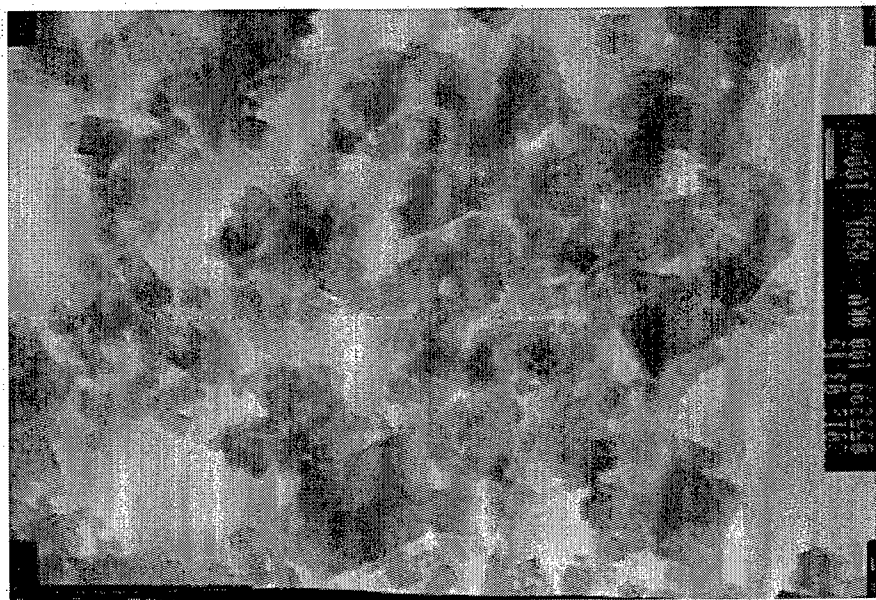


图 4

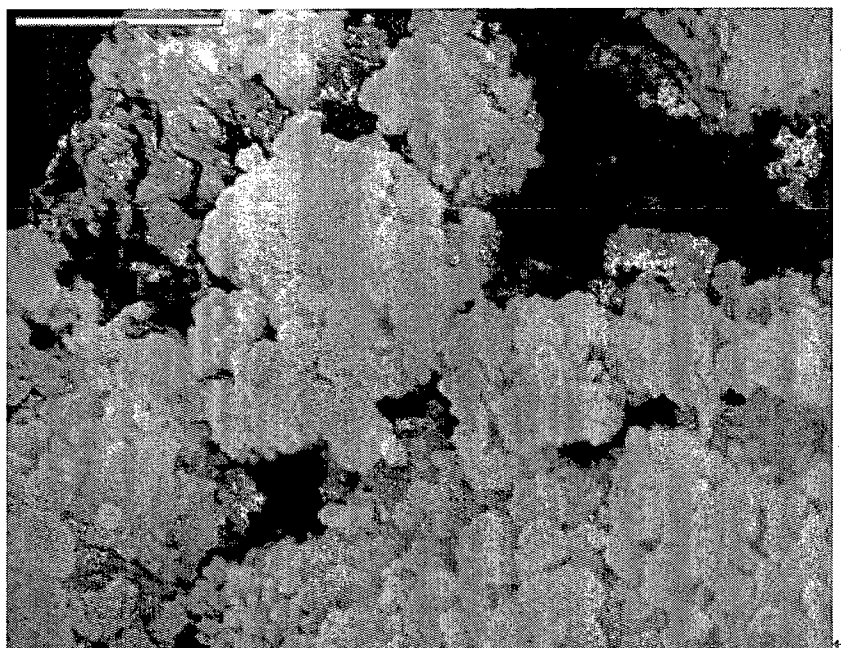


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/083734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J, C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: Cs, Fe₃O₄, SiO₂, silicon dioxide, radiat+, cesium, magnetic core, ferrocyanide, adsorb+, adsorption, ferroferric oxide, ferriferrous oxide, silica, waste water, hydrous metal oxide?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 1319849 A (CHINA INSTITUTE OF ATOMIC ENERGY), 31 October 2001 (31.10.2001), description, embodiment 1	1-11
Y	CN 102623125 A (DONGHUA UNIVERSITY), 01 August 2012 (01.08.2012), description, paragraphs [0002] and [0005]	1-11
P, X	CN 102836693 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 26 December 2012 (26.12.2012), claims 1-11	1-11
A	CN 102188957 A (HUNAN UNIVERSITY), 21 September 2011 (21.09.2011), the whole document	1-11
A	CN 101721971 A (SHANGHAI JIAOTONG UNIVERSITY), 09 June 2010 (09.06.2010), the whole document	1-11
A	RU 2313147 C1 (MAYAK PRODN COMBINE), 20 December 2007 (20.12.2007), the whole document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 November 2013 (27.11.2013)	Date of mailing of the international search report 26 December 2013 (26.12.2013)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer PAN, Hui Telephone No.: (86-10) 4769

International application No.
PCT/CN2013/083734

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/083734

CONTINUATION OF SECOND SHEET: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/10 (2006.01) i

B01J 20/30 (2006.01) i

B01J 20/28 (2006.01) i

C02F 1/28 (2006.01) i

C02F 1/58 (2006.01) i

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01J, C02F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 放射, 废水, Cs, 铯, 磁核, 亚铁氰化, 水合金属氧化物, 吸附, Fe₃O₄, SiO₂, 四氧化三铁, 二氧化硅, radiat+, cesium, magnetic core, ferrocyanide, adsorb+, adsorption, ferroferric oxide, ferri ferrous oxide, silica, waste water, hydrous metal oxide?

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN1319849A (中国原子能科学研究院) 31.10 月 2001 (31.10.2001) 说明书实施例 1	1-11
Y	CN102623125A (东华大学) 01.8 月 2012 (01.08.2012) 说明书第[0002]和[0005]段	1-11
P,X	CN102836693A (清华大学) 26.12 月 2012 (26.12.2012) 权利要求 1-11	1-11
A	CN102188957A (湖南大学) 21.9 月 2011(21.09.2011) 全文	1-11
A	CN101721971A (上海交通大学) 09.6 月 2010 (09.06.2010) 全文	1-11
A	RU2313147C1 (MAYAK PRODN COMBINE) 20.12 月 2007 (20.12.2007) 全文	1-11



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

27.11 月 2013 (27.11.2013)

国际检索报告邮寄日期

26.12 月 2013 (26.12.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

潘慧

电话号码: (86-10) 4769

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/083734

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1319849A	31.10.2001	CN1129922C	03.12.2003
CN102623125A	01.08.2012	无	
CN102836693A	26.12.2012	无	
CN102188957A	21.09.2011	CN102188957B	06.02.2013
CN101721971A	09.06.2010	CN101721971B	16.11.2011
RU2313147C1	20.12.2007	无	

续：第 2 页 A.主题的分类

B01J20/10 (2006.01)i

B01J20/30 (2006.01)i

B01J20/28 (2006.01)i

C02F1/28 (2006.01)i

C02F1/58 (2006.01)i