

(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
2010 年 3 月 11 日 (11.03.2010)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2010/025617 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/58 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2009/000905
- (22) 国际申请日: 2009 年 8 月 10 日 (10.08.2009)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200810124787.7 2008 年 9 月 3 日 (03.09.2008) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 南京大学 (NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 苏庆 (SU, Qing) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号南京大学环境学院, Jiangsu 210093 (CN)。 张全兴 (ZHANG, Quanxing) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号南京大学环境学院, Jiangsu 210093 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 潘丙才 (PAN, Bingcai) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号南京大学环境学院, Jiangsu 210093 (CN)。 潘丙军 (PAN, Bingjun) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号南京大学环境学院, Jiangsu 210093 (CN)。 张庆建 (ZHANG, Qingjian) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号南京大学环境学院, Jiangsu 210093 (CN)。 邱慧 (QIU, Hui) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号南京大学环境学院, Jiangsu 210093 (CN)。 张炜铭 (ZHANG, Weiming) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号南京大学环境学院, Jiangsu 210093 (CN)。 陈新庆 (CHEN,

Xinqing) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号南京大学环境学院, Jiangsu 210093 (CN)。

- (74) 代理人: 南京知识律师事务所 (NANJING LAW FIRM OF INTELLECTUAL PROPERTIES); 中国江苏省南京市新模范马路 5 号南京科技广场 B 座 9 楼, Jiangsu 210009 (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, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR DEEPLY PURIFYING MICRO-PHOSPHORUS IN WATER BY COMPOSITE RESIN

(54) 发明名称: 复合树脂深度净化水体中微量磷的方法

(57) Abstract: A method for deeply purifying micro-phosphorus in water by composite resin is provided. The pH value of water is firstly adjusted to between 5.0 and 9.0 for filtration, then the filtrate passes through an absorption tower filled with composite resin materials to make the micro-phosphorus in water be adsorbed on the composite resin. The adsorption is stopped when the adsorption reaches the leakage point, and a mixed solution of NaOH and NaCl serves as a desorption agent for desorption and regeneration, then CO₂ saturated solution is used to leach the absorption tower filled with composite resin materials for regenerating resin. The method has good treatment effect and large treatment capacity, and the materials are renewable and recyclable.

(57) 摘要:

一种利用复合树脂深度净化水体中微量磷的方法。先将水体 pH 值调至 5.0~9.0, 过滤, 而后将滤液通过装填有复合树脂材料的吸附塔, 使水中的微量磷被吸附在复合树脂上; 当吸附达到泄漏点时停止吸附, 用 NaOH 和 HCl 的混合溶液作为脱附剂进行脱附再生, 然后再用 CO₂ 饱和溶液淋洗装填复合树脂材料的吸附塔使得树脂再生。本方法处理效果好, 且处理量大, 材料可再生与反复利用。

WO 2010/025617 A1

复合树脂深度净化水体中微量磷的方法

技术领域

本发明涉及水体中微量磷的深度净化方法，具体的说，是一种利用对磷具有
5 高吸附容量和选择性的复合树脂材料深度净化水体中微量磷的方法。

背景技术

磷等营养元素排放到水体可能会导致严重的富营养化作用，实现水体中微量
磷的深度净化对于水质安全保障具有重要意义。相应的，世界各国在不断开发新
10 的三级处理工艺以适应更为苛刻的磷排放控制标准。这些工艺通常通过物化或者
生化方法来达到除磷的目的，一般操作成本较高，易生成污泥并造成二次污染，
且往往不能将出水磷含量处理到较低的水平。

国内外大量的研究表明，固定床吸附是一种高效的污染物净化技术。水体中的
磷元素一般以磷酸氢根阴离子态存在，对于微污染水体而言，由于水体中含有的
15 的硫酸根离子、氯离子、碳酸根离子等共存竞争离子浓度往往要远高于磷的含量，
这就要求所用吸附剂对磷具有高吸附选择性、价格适中且能够再生与重复利用。
然而，传统的吸附材料包括活性炭、离子交换树脂、沸石等受静电作用等非专一
性作用机制的制约，对磷的吸附选择性较差；目前未见采用吸附技术深度净化水
体中微量磷的技术报道。近几十年来，相关研究表明水合氧化铁(HFO)与水合氧
20 化锰(HMO)颗粒对 IV 族元素（包括砷、磷等）具有高度的吸附选择性，且可通
过调节 pH 值实现再生和反复使用。遗憾的是，由于这两种无机颗粒尺寸极细（一
般在微米或纳米维度内），应用于固定床吸附时易产生极高的流体压降，并易导
致吸附系统迅速失效。近年来，南京大学潘丙才教授课题组以表面沉积技术将纳
米水合氧化铁、水合氧化锰及其它无机颗粒担载于树脂吸附剂表面，研制成功系
25 列有机-无机复合树脂材料，解决了水体中微量重金属、砷等多种污染物的深度
净化难题（潘丙才等，基于 Donnan 膜效应的树脂基水合氧化铁的制备及对砷
的吸附性能研究，*中国科学B：化学*，2007，37，426-431；张庆瑞，潘丙才等，
Selective sorption of lead, cadmium and zinc ions by a polymeric cation
exchanger containing nano-Zr(HPO₃S)₂. *Environmental Science & Technology*

2008, 42(11), 4140-4145)。这种复合材料既弥补了传统树脂吸附剂对目标污染物缺乏特效选择性的问题,又解决了无机超细颗粒吸附材料直接应用于流态系统时将产生巨大的压力降的问题;同时利用树脂表面固化电荷产生的 Donnan 膜效应,强化了复合树脂对目标污染物的吸附选择性,提高了工作吸附量。

5 文献检索表明,没有采用复合树脂对微量磷进行净化的方法公开。

发明内容

1、要解决的技术问题

本发明的目的是提供一种复合树脂深度净化水体中微量磷的方法,针对传
10 统水体中微量磷净化技术中存在的专一性差、处理深度低等问题,能够在共存竞争离子 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 的摩尔浓度远高于磷酸根离子时,通过本发明使出水的磷绝大部分得以去除。

2、技术方案

采用的技术方案如下:

15 A) 将含微量磷[以 P(V)存在]的水体 pH 值调至 5.0~9.0,过滤,除去其中的悬浮物。

B) 将步骤 A 中得到的滤液通过装填复合树脂材料的吸附塔,使水中的微量磷被吸附在复合树脂上。

20 C) 当吸附达到泄漏点时停止吸附,用 NaOH 和 NaCl 的混合溶液作为脱附剂进行脱附再生,然后再用 CO_2 饱和溶液淋洗装填复合树脂材料的吸附塔使得树脂再生。

步骤 A)中含磷水体中磷酸根的含量以 P 计为 0.05~20 ppm,水体所含共存离子 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度为磷酸根离子的 500 倍以内。

步骤 B) 中 5~40℃将步骤 A 所得滤液以 5-50 BV/h (BV 为树脂床层体积)
25 的流量通过装填有机-无机复合树脂材料的吸附塔。所述的复合树脂是以大孔强碱性阴离子树脂 D-201 为担载母体,表面担载的纳米颗粒为水合氧化铁(HFO)或水合氧化锰(HMO),其中水合氧化铁(HFO)或水合氧化锰(HMO)颗粒的含量控制在 2-25% (以 Fe 计或以 Mn 计)。

步骤 C) 泄漏点为吸附出水磷酸根的含量以 P 计大于 20ppb。脱附剂在 15-60℃温度下以 1-5BV/h 的流量进行脱附再生。用 2-8 BV 的 CO₂ 饱和溶液淋洗装填复合树脂材料的吸附塔使得树脂再生。步骤 C) 中混合溶液中 NaOH 和 NaCl 的重量百分比浓度分别为 1~10%，

5 3、有益效果

本发明提供了复合树脂深度净化水体中微量磷的方法，以表面担载纳米水合氧化铁 (HFO) 或水合氧化锰 (HMO) 颗粒的复合树脂为吸附剂来深度净化水体中微量磷。经本发明处理后，在共存竞争离子 Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻ 的摩尔浓度远高于磷酸根离子时，仍能使出水的磷酸根含量 (以 P 计) 从 0.05-20ppm 降低至 20 ppb 以下。本发明处理量大，且材料可再生与反复利用。

具体实施方式

以下通过实施例进一步说明本发明

实施例1:

15 将 50ml (约 40 克) 以大孔强碱性阴离子交换树脂 D-201 为母体、表面担载 10% 纳米水合氧化铁 (以 Fe 计) 的复合树脂 HFO-D201 装入带夹套的玻璃吸附柱中 (Φ32×360 mm)，在 25±5℃ 下，将经过滤后的含微量磷水体 (P(V) 的浓度为 1 ppm，Cl⁻ 的浓度为 100ppm，HCO₃⁻ 浓度为 100ppm，SO₄²⁻ 的浓度为 150ppm) 的 pH 值调至 7，以 15 BV/h 的流量通过树脂床层，处理量为 4000
20 BV，出水 PO₄³⁻ 的浓度降到 20ppb 以下。

当吸附达到泄漏点 (吸附出水的 PO₄³⁻ 浓度大于 20ppb) 时停止吸附，用 300 ml 重量百分比浓度分别为 2% 的 NaOH 和 NaCl 混合溶液在 30±5℃ 的温度下以 50ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，脱附率 > 98%；随后用 250ml 的 CO₂ 饱和溶液进行再生。吸附材料总体再生率 > 99.9%。

25 实施例2:

吸附装置同实施例 1，但是吸附温度控制在 5±2℃ 下，其吸附效果和处理量基本不变。

实施例3:

吸附装置同实施例 1，但是吸附温度控制在 $40\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下，其吸附效果和处理量基本不变。

实施例4:

5 将 100ml (约 85 克) 以大孔强碱性阴离子交换树脂 D-201 为母体、表面担载 15% 纳米水合氧化铁 (以 Fe 计) 的复合树脂 HFO-D201 装入带夹套的玻璃吸附柱中 ($\Phi 32\times 360\text{ mm}$), 在 $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下, 将经过滤后的含微量磷水体 (P(V) 的浓度为 0.5ppm, Cl^- 的浓度为 80ppm, HCO_3^- 浓度为 100ppm, SO_4^{2-} 的浓度为 100ppm) 的 pH 值调至 7.5, 以 20BV/h 的流量通过树脂床层, 处理量约为 7000BV, 出水 PO_4^{3-} 的浓度降到 10ppb 以下。

10 当吸附达到泄漏点 (吸附出水的 PO_4^{3-} 浓度大于 10ppb) 时停止吸附, 用 400ml 重量百分比浓度分别为 5% 的 NaOH 和 NaCl 混合溶液在 $40\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的温度下以 50ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附, 脱附率 > 99%; 随后用 200ml 的 CO_2 饱和溶液进行再生。吸附材料的总体再生率 > 99.9%。

实施例5:

15 将 20ml (约 16 克) 以大孔强碱性阴离子交换树脂 D-201 为母体、表面担载 10% 纳米水合氧化铁 (以 Fe 计) 的复合树脂 HFO-D201 装入带夹套的玻璃吸附柱中 ($\Phi 16\times 200\text{ mm}$), 在 $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下, 将经过滤后的含微量磷水体 (P(V) 的浓度为 0.1ppm, Cl^- 的浓度为 50ppm, HCO_3^- 浓度为 50ppm, SO_4^{2-} 的浓度为 80ppm) 的 pH 值调至 7.0, 以 25BV/h 的流量通过树脂床层, 处理量 > 12000BV, 出水 PO_4^{3-} 的浓度降到 10ppb 以下。

20 当吸附达到泄漏点 (吸附出水的 PO_4^{3-} 浓度大于 10ppb) 时停止吸附, 用 100ml 重量百分比浓度分别为 4% 的 NaOH 和 NaCl 混合溶液在 $40\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的温度下以 20ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附, 脱附率 > 99%; 随后用 200ml 的 CO_2 饱和溶液进行再生。吸附材料的总体再生率 > 99.9%。

25 实施例6:

将 200ml (约 170 克) 以大孔强碱性阴离子交换树脂 D-201 为母体、表面担载 15% 纳米水合氧化铁 (以 Fe 计) 的复合树脂 HFO-D201 装入带夹套的玻

璃吸附柱中 ($\Phi 40 \times 360$ mm), 在 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 下, 将经过滤后的含微量磷水体 (P(V) 的浓度为 20ppm, Cl^- 的浓度为 200ppm, HCO_3^- 浓度为 200ppm, SO_4^{2-} 的浓度为 500ppm) 的 pH 值调至 7.0, 以 5BV/h 的流量通过树脂床层, 处理量约为 400BV, 出水 PO_4^{3-} 的浓度降到 20ppb 以下。

- 5 当吸附达到泄漏点 (吸附出水的 PO_4^{3-} 浓度大于 20ppb) 时停止吸附, 用 800ml 重量百分比浓度分别为 5% 的 NaOH 和 NaCl 混合溶液在 $40 \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度下以 200ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附, 脱附率 > 97%; 随后用 600ml 的 CO_2 饱和溶液进行再生。吸附材料的总体再生率 > 99%。

实施例7:

- 10 将 50ml (约 33 克) 以大孔强碱性阴离子交换树脂 D-201 为母体、表面担载 2% 纳米水合氧化铁 (以 Fe 计) 的复合树脂 HFO-D201 装入带夹套的玻璃吸附柱中 ($\Phi 32 \times 360$ mm), 在 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 下, 将经过滤后的含微量磷水体 (P(V) 的浓度为 1ppm, Cl^- 的浓度为 100ppm, HCO_3^- 浓度为 100ppm, SO_4^{2-} 的浓度为 150ppm) 的 pH 值调至 8, 以 15BV/h 的流量通过树脂床层, 处理量约为 1000BV, 15 出水 PO_4^{3-} 的浓度降到 20ppb 以下。

当吸附达到泄漏点 (吸附出水的 PO_4^{3-} 浓度大于 20ppb) 时停止吸附, 用 300ml 重量百分比浓度分别为 2% 的 NaOH 和 NaCl 混合溶液在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度下以 50ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附, 脱附率 > 98%; 随后用 250ml 的 CO_2 饱和溶液进行再生。吸附材料的总体再生率 > 99.9%

20 实施例8:

- 将 50ml (约 52 克) 以大孔强碱性阴离子交换树脂 D-201 为母体、表面担载 25% 纳米水合氧化铁 (以 Fe 计) 的复合树脂 HFO-D201 装入带夹套的玻璃吸附柱中 ($\Phi 32 \times 360$ mm), 在 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 下, 将经过滤后的含微量磷水体 (P(V) 的浓度为 1ppm, Cl^- 的浓度为 100ppm, HCO_3^- 浓度为 100ppm, SO_4^{2-} 的浓度为 150ppm) 的 pH 值调至 7, 以 15BV/h 的流量通过树脂床层, 处理量为 3000BV, 25 出水 PO_4^{3-} 的浓度降到 20ppb 以下。

当吸附达到泄漏点 (吸附出水的 PO_4^{3-} 浓度大于 20ppb) 时停止吸附, 用 300ml 重量百分比浓度分别为 2% 的 NaOH 和 NaCl 混合溶液在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 的

温度下以 50ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，脱附率>98%；随后用 250ml 的 CO₂ 饱和溶液进行再生。吸附材料的总体再生率>99.9%。

实施例9：

5 将 50ml（约 40 克）以大孔强碱性阴离子交换树脂 D-201 为母体、表面担载 10%纳米水合氧化铁（以 Fe 计）的复合树脂 HFO-D201 装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），在 25±5℃下，将经过滤后的含微量磷水体（P(V) 的浓度为 0.05ppm，Cl⁻的浓度为 50ppm，HCO₃⁻浓度为 50ppm，SO₄²⁻的浓度为 50ppm）的 pH 值调至 7，以 50BV/h 的流量通过树脂床层，处理量>20000BV，出水 PO₄³⁻的浓度降到 5ppb 以下。

10 当吸附达到泄漏点（吸附出水的 PO₄³⁻浓度大于 5ppb）时停止吸附，用 400ml 重量百分比浓度分别为 2%的 NaOH 和 NaCl 混合溶液在 40±5℃的温度下以 50ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，脱附率>99%；随后用 250ml 的 CO₂ 饱和溶液进行再生。吸附材料的总体再生率>99.9%。

实施例10：

15 吸附装置同实施例 1，仅将实施例 1 中的吸附材料改为以 D-201 为母体且担载无机纳米 HMO 的有机-无机复合树脂。除每批处理量有所变化，其他结果基本类同。

权 利 要 求

1. 一种复合树脂深度净化水体中微量磷的方法，其包括以下步骤：
 - A) 将含微量磷的水体 pH 值调至 5.0 ~ 9.0，过滤，除去其中的悬浮物；
 - B) 将步骤 A) 中得到的滤液通过装填有复合树脂材料的吸附塔，使水中的微量磷被吸附在复合树脂上；
 - C) 当吸附达到泄漏点时停止吸附，用 NaOH 和 NaCl 的混合溶液作为脱附剂进行脱附再生，然后再用 CO₂ 饱和溶液淋洗装填复合树脂材料的吸附塔使得树脂再生。
2. 根据权利要求 1 所述的复合树脂深度净化水体中微量磷的方法，其特征在于步骤 A) 中含磷水体中磷酸根的含量以 P 计为 0.05 ~ 20 ppm，水体所含共存阴离子的浓度为磷酸根离子浓度的 500 倍以内。
3. 根据权利要求 2 所述的复合树脂深度净化水体中微量磷的方法，其特征在于步骤 B) 中所述的复合树脂为表面担载纳米水合氧化铁或水合氧化锰颗粒的阴离子交换树脂，其中阴离子交换树脂为大孔强碱性阴离子树脂或凝胶型强碱性离子树脂。
4. 根据权利要求 3 所述的复合树脂深度净化水体中微量磷的方法，其特征在于步骤 B) 的操作温度为 5 ~ 40℃，滤液流量为每小时 5 ~ 50 树脂床层体积。
5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的一种复合树脂深度净化水体中微量磷的方法，其特征在于步骤 B) 中所述的吸附塔可采用单塔吸附-脱附或多塔串联吸附-单塔脱附的运行方式。
6. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的复合树脂深度净化水体中微量磷的方法，其特征在于步骤 C) 中吸附达到泄漏点是指吸附出水磷酸根的含量以 P 计大于 20ppb 时。
7. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的复合树脂深度净化水体中微量磷的方法，其特征在于步骤 C) 中混合溶液中 NaOH 和 NaCl 的重量百分比浓度分别为 1 ~ 10%，在 15-60℃ 以 1-5 BV/h 的流速进行脱附再生。
8. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的复合树脂深度净化水体中微量磷的方法，其特征在于步骤 C) 中以 2-8 BV 的 CO₂ 饱和溶液淋洗吸附塔。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/000905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See 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: C02F1, C02F 9.B01J

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)

WPI:EPODOC:PAJ:CNKI:CPRS

colophony or pitch or resin or rosin, adsorb+ or absorb+ or sorption or adsorption or absorption or sorbent? or fix+ or immobili+, phosph+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP55031409A(ASAHI CHEMICAL IND)05 Mar. 1980 (05.03.1980), Desc. Page 2 Col. 1 Line 5 to Page 3 Col. 2 Line 5, Fig. 1	1, 5-8
A	CN1772370A(UNIV NANJING)17 May 2006 (17.05.2006), whole document	1-8
A	CN88105862A(CHENGDU SEAMLESS STEEL PIPE FA et al.)21 Dec. 1988 (21.12.1988), whole document	1-8
A	CN101054245A(UNIV NANJING)17 Oct. 2007 (17.10.2007), whole document	1-8
A	JP2007-229551A(TODA KOGYO CORP)13 Sept. 2007 (13.09.2007), whole document	1-8
PX	CN101343093A(UNIV NANJING)14 Jan. 2009(14.01.2009), Claims 1-8	1-8

☐ 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 30 Oct. 2009(30.10.2009)	Date of mailing of the international search report 19 Nov. 2009 (19.11.2009)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer SUN, Zhenjun Telephone No. (86-10)62084953

International application No.
PCT/CN2009/000905

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/000905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/28 (2006.01) i

C02F1/58 (2006.01) i

A. 主题的分类		
参见附加页		
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: C02F1, C02F 9,B01J		
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))		
WPI;EPODOC;PAJ;CNKI;CPRS		
树脂, 吸附+吸收+附着+固定, 磷		
colophony or pitch or resin or rosin, adsorb+ or absorb+ or sorption or adsorption or absorption or sorbent? or fix+ or immobili+, phosph+		
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
X	JP55031409A (ASAHI CHEMICAL IND) 05.3 月 1980 (05.03.1980), 说明书第 2 页 1 栏第 5 行至第 3 页 2 栏第 5 行, 图 1	1, 5-8
A	CN1772370A (南京大学) 17.5 月 2006 (17.05.2006), 全文	1-8
A	CN88105862A (成都无缝钢管厂 等) 21.12 月 1988 (21.12.1988), 全文	1-8
A	CN101054245A (南京大学) 17.10 月 2007 (17.10.2007), 全文	1-8
A	JP2007-229551A (TODA KOGYO CORP) 13.9 月 2007 (13.09.2007), 全文	1-8
PX	CN101343093A (南京大学) 14.1 月 2009 (14.01.2009) 权利要求 1-8	1-8
☐ 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 30.10 月 2009 (30.10.2009)		国际检索报告邮寄日期 19.11 月 2009 (19.11.2009)
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		授权官员 孙振军 电话号码: (86-10) 62084953

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2009/000905

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP55031409A	05.03.1980	无	
CN1772370A	17.05.2006	CN100344365C	24.10.2007
CN88105862A	21.12.1988	CN1027362C	11.01.1995
CN101054245A	17.10.2007	CN100548427C	14.10.2009
JP2007-229551A	13.09.2007	无	
CN101343093A	14.01.2009	无	

A. 主题的分类

C02F1/28 (2006.01) i

C02F1/58 (2006.01) i