

(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
2020 年 7 月 16 日 (16.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/143282 A1

(51) 国际专利分类号:

C02F 1/56 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2019/114520

(22) 国际申请日:

2019 年 10 月 31 日 (31.10.2019)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

201910026092.3 2019 年 1 月 10 日 (10.01.2019) CN

(71) 申请人: 南京大学(NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210023 (CN)。

(72) 发明人: 杨琥(YANG, Hu); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, 南京大学(仙林校区)环境学院, Jiangsu 210023 (CN)。任杰(REN, Jie); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, 南京大学(仙林校区)环境学院, Jiangsu 210023 (CN)。李爱民(LI, Aimin); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, 南京大学(仙林校区)环境学院, Jiangsu 210023 (CN)。

(74) 代理人: 南京知识律师事务所(NANJING ZHISHI LAW FIRM OF INTELLECTUAL PROPERTY); 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

LR, LS, 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, ST, 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)。

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:** COMPOSITE FLOCCULANT FOR REMOVING PHOSPHORUS AND TURBIDITY OF WASTE WATER, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种应用于废水除磷去浊的复合絮凝剂及其制法及应用

(57) **Abstract:** Disclosed are a composite flocculant for removing phosphorus and turbidity of waste water, and a preparation method therefor. The composite flocculant is a composite flocculant which is made by mixing and curing a natural polymer flocculant and an inorganic salt coagulant. The composite flocculant is added directly to treat phosphorus-containing waste water. Under the condition that a water quality standard requirement of a total phosphorus content (TP<0.3 mg/L) in IV-type surface water is achieved, using the composite flocculant can reduce the SS value of an effluent to 10 mg/L or less, whereas using the inorganic salt coagulant alone cannot achieve such a goal, thus the composite flocculant ensures that the effluent meets the national sewage discharge standards.

(57) 摘要: 一种应用于废水除磷去浊的复合絮凝剂及其制备方法, 它是一种天然高分子絮凝剂和无机盐混凝剂混合和熟化制得的一种复合絮凝剂。该复合絮凝剂直接投加处理含磷废水。在达到地表四类水这一水质标准要求的水中总磷含量的条件(TP<0.3mg/L)下, 使用该复合絮凝剂可将出水SS值降至10mg/L以下, 而仅采用无机混凝剂无法达到这一目标, 这保证了出水符合国家污水排放标准。

WO 2020/143282 A1

一种应用于废水除磷去浊的复合絮凝剂及其制法及应用

技术领域

本发明涉及改性天然高分子絮凝剂与无机混凝剂经熟化制备复合絮凝剂，以达到同时去除水体中含磷物质并有效降低浊度的效果。

背景技术

近年来随着我国经济水平的稳步提升，公众开始逐渐将视野投入到环境保护领域。水域污染治理作为环境治理的重要领域之一，更是当下环境保护的热门话题。环境治理过程中，不仅要保证出水结果达到国家要求，整个治理过程也应符合无害绿色，采用环保的治理材料和工艺方法。

磷元素是常见的废水中存在的营养元素，同时，其也是构成 ATP 等物质的元素之一。从植物生长的角度来说，植物营养元素是植物生长中所不可或缺的一类元素，然而，过多的磷元素进入生态系统中的自然水体，则会带来严重的危害，造成水体的富营养化。“富营养化”是湖沼学中的一个概念，研究表明，水体衰老的一大重要特征便是富营养化。自然水体中的营养元素过量增加，将引起水生植物和藻类的过量增殖，导致水体中水生动物的生活空间遭到挤压越来越小。同时，由于过量增殖导致藻类间的种群竞争，使得水体中藻类的种类减少而个体数量迅速增加。藻类过度繁殖，会大量消耗水体中已经存在的溶解氧，使得水中溶解氧的含量越来越低，而伴随着大量的藻类的呼吸作用和死亡分解，其消耗的溶解氧迅速增加，水体将处于严重缺氧状态，严重影响其余动植物生存，并使得水体进一步发展为干地。

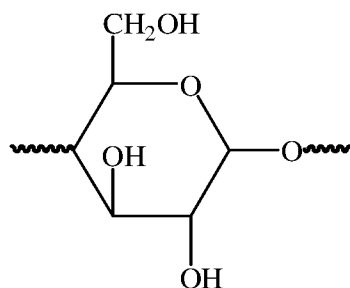
同时，由于藻类物质的大量繁殖，藻类会向水体中分泌大量的藻毒素。这些不易分解的毒素进入水体，对人体和水生生物会造成健康危害。产生藻毒素的藻类多为蓝藻，其中，铜绿微囊藻、节球藻、水华鱼腥藻、水华束丝藻毒性最大。微囊藻毒素是目前为止分布最广、最复杂的一类毒素，也是目前已知的对肝肿瘤的形成有最明显的促进作用的毒素。

近些年来，通过向含磷废水中投加铁盐试剂，如：氯化铁、硫酸铁以及聚合硫酸铁等，使得水中磷元素与三价铁离子形成沉淀去除的工艺在众多污水处理厂得到了广泛的

应用，并且取得了较为良好的效果。然而，在实际工程应用过程中，该工艺暴露出工艺处理后，水中的 SS 值（指标水体中悬浮物含量）较高，无法达到污水排放要求的缺点。对采用该工艺进行污水处理，如何在现有工艺上进行改进达到最佳的处理效果成为亟需解决的问题。而絮凝工艺因其对 SS 值的高去除效果，成为了解决此问题的一大办法。

絮凝是常规水处理工艺的第一步，也是最为关键的一步工序。在此工序中，絮凝剂的选择直接决定了絮凝效果的好坏。就目前而言，无机絮凝剂材料（以铝盐和铁盐为主），因具有效果好、价格相对低廉，来源广泛等优势，在水的絮凝处理中得到了极为广泛的应用。但这类絮凝剂在使用时，必然会使得微量的金属离子残留在水体中，如果人们长期饮用这种水，必定会对健康造成损害。近年来被广泛报导的阿尔茨海默病（老年痴呆）便是由铝离子在人体中沉积而引发的一类病症。同时，无机盐类絮凝剂材料对环境危害较大，对温度、pH 等条件十分敏感，且难以去除较小的颗粒，这些缺点都阻碍了无机絮凝剂材料的进一步发展。此外，合成有机高分子絮凝剂，如聚丙烯酰胺等，其效果优于无机絮凝剂，且用量少，但售价较高，而且尽管高聚物本身没有毒性，但其所包含在高聚物内部没有参加反应的单体，如丙烯酰胺等却具有很大的毒性。因此，现在普遍认为，水处理工艺中应慎重使用无机和合成高分子絮凝剂来净化水体。

天然高分子是自然界中动、植物以及微生物资源中的大分子，它们在被废弃后很容易分解成水、二氧化碳等，且来源广、无毒害，是环境友好材料，如：纤维素、淀粉、壳聚糖等等。式 1 是一种来源十分广泛的天然高分子材料——淀粉的分子结构式。此外，更为值得一提的是，天然高分子材料是完全脱离石油资源的一类可再生资源，可以说是取之不尽用之不竭。正是由于天然高分子材料具有上述的优异性能，其目前在生物、医药及食品加工等诸多领域中已有着广泛的应用。在水处理领域中，由于天然高分子分子链上分布着大量的游离羟基、胺基等活性基团，具有良好的水体净化功能，已被视为 21 世纪的绿色絮凝剂。此外，由于天然高分子分子链上含有上述活性功能基团，适于化学改性。通过对天然高分子进行适当的化学改性制得天然高分子改性絮凝剂，进一步提高其絮凝性能，无疑具有重要的现实意义。



式 1

然而,天然高分子絮凝剂在除磷去浊过程中,也存在絮体密度较低不易沉降等问题,无疑与其它高密度无机混凝剂材料复合以增强其除磷去浊性能是一条可行之路。本发明人发现天然高分子絮凝剂(如:淀粉、纤维素、壳聚糖、海藻酸及其衍生物等)与无机盐混凝剂复合,能充分发挥天然高分子絮凝剂与无机盐混凝剂各自的特点和优势,提高絮体密度加强其沉降性能,增强实际除磷去浊效果。

发明内容

本发明的目的是提供一种天然高分子絮凝剂与无机盐混凝剂合成新型复合絮凝剂及其制法,在污水中应用以达到同时去除水体中含磷物质并有效降低浊度的效果;同时,减少水体中无机盐的投放量,且不引入其它潜在的有机污染物,保证水体的清洁和安全。

本发明的目的是通过下列技术方案实现的:

一种应用于废水除磷去浊的复合絮凝剂,它是一种天然高分子絮凝剂和无机盐混凝剂混合和熟化制得的一种复合絮凝剂。

上述的复合絮凝剂,所述的天然高分子絮凝剂可以是中性、阳离子型、阴离子型或两性型的天然高分子絮凝剂。

上述的复合絮凝剂,所述的天然高分子絮凝剂可以是市售的或自制的。

上述的复合絮凝剂,所述的中性的天然高分子絮凝剂可以是壳聚糖。

上述的复合絮凝剂,所述的阳离子型天然高分子絮凝剂可以是 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵改性淀粉(St-CTA)。

上述的复合絮凝剂,所述的阴离子型天然高分子絮凝剂可以是淀粉接枝聚丙烯酸(St-g-PAA)絮凝剂。

上述的复合絮凝剂,所述的两性型天然高分子絮凝剂可以是羧甲基纤维素接枝聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(CMC-g-PDMC)。

一种上述的复合絮凝剂的制法,它是将天然高分子絮凝剂与无机盐混凝剂分别溶于水中,充分溶解后,天然高分子絮凝剂质量浓度为:1%-10%,无机盐混凝剂质量浓度为:1%-7.5%,然后将无机盐混凝剂水溶液与天然高分子絮凝剂水溶液按:1-100:1 体积比混合,并于 30-80℃条件下熟化 0.5-5h,即得到最终复合絮凝剂产品。

最终产品中无机盐混凝剂与天然高分子絮凝剂质量之比为 7.5:1-30:1。将该复合絮

凝剂直接投加处理含磷废水。结果表明,采用这一工序处理实际生活污水,在达到地表四类水这一水质标准要求的水中总磷含量的条件($TP < 0.3\text{mg/L}$)下,同时,使用该复合工艺可将出水 SS 值降至 10mg/L 以下,而仅采用无机混凝剂无法达到这一目标,这保证了出水符合国家污水排放标准。

附图说明

图 1 为淀粉及改性型淀粉絮凝剂红外光谱图。

图 2 为复合絮凝剂除磷去浊效果示意图,图 2-1 为氯化铁投加量与总磷残留量关系图;图 2-2 为氯化铁投加量与处理后浊度关系图。

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:

采用六水合氯化铁(市售)和实验室自制的 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵改性淀粉(St-CTA)进行除磷去浊实验。St-CTA 以淀粉为原料,以 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为醚化剂,通过一步法醚化反应得到所需药剂 St-CTA(参见: Flocculation and antimicrobial properties of a cationized starch, Zhouzhou Liu, Mu Huang, Aimin Li, Hu Yang, *Water Research*, 2017, 119, 57-66.)。淀粉及改性型淀粉絮凝剂红外光谱图见图 1,淀粉(St)在 982 、 2925 、和 3298cm^{-1} 处有明显的特征峰,分别属于 C-H 弯曲振动、 CH_2 变形和 -OH 伸缩振动。有别于淀粉,淀粉改性絮凝剂 St-CTA 在 1478cm^{-1} 处均出现了新的吸收峰,这主要是由于与 CTA 醚化引入的季铵盐基团上 C-H 键的振动吸收。这说明淀粉与 CTA 成功地进行了醚化反应。

分别取一定体积的 St-CTA(质量浓度为: 1%)和六水合氯化铁(质量浓度为: 7.5%)水溶液,按照体积比: 1:1 充分混合,并于 30°C 条件下熟化 0.5h,即得最终产品。其中,六水合氯化铁质量与 St-CTA 质量之比为 7.5:1。

含磷废水为实验室自制的磷酸二氢钾与高岭土悬浊液,模拟废水初始总磷为 2.5mg/L ,初始浊度为 30NTU。本工艺通过分光光度计(波长 700nm 处),观察所得产品实际除磷效果;通过浊度仪观察其实际去浊效果。图 2 是复合絮凝剂对该水样的除磷去浊效果图。从图中可以看到当复合絮凝剂用量在 9mg/L 时,水体中总磷含量已降至四类水出水指标 (0.3mg/L),出水浊度值为 0.5NTU,出水 SS 值为 1.5mg/L ;与仅使用氯

化铁需投加 13.5mg/L 相比,可节省约 33.3%的氯化铁药剂;同时,就去浊效果而言,复合絮凝剂的使用使得去浊效果有了进一步提升。

实施例 2:

采用硫酸铁(市售)和壳聚糖(市售)进行复合制得复合絮凝剂。具体步骤:分别取一定体积的壳聚糖水溶液(质量浓度为:10%)和硫酸铁水溶液(质量浓度为:1%),按照体积比:1:100 充分混合,并于 80 条件下熟化 0.5h,即得最终产品。其中,硫酸铁质量与壳聚糖质量之比为 10:1。以实验室自制的磷酸二氢钾与高岭土悬浊液为处理水样,其性能类同实施例 1,即:采用与实施例 1 相同的模拟水样,当复合絮凝剂用量在 10mg/L 时,水体中总磷含量已降至四类水出水指标(0.3mg/L),出水浊度值为 0.8NTU,出水 SS 值为 2.4mg/L。

实施例 3:

采用聚合氯化铁(市售)和自制的淀粉接枝聚丙烯酸(St-g-PAA)进行复合制得复合絮凝剂。St-g-PAA 以淀粉为原料,以丙烯酸为单体,过硫酸铵为引发剂,通过一步法接枝共聚反应得到所需药剂 St-g-PAA(参见: Evaluation of the structural morphology on the scale-inhibition efficiency of starch-graft-poly(acrylic acid), Wei Yu, Yawen Wang, Aimin Li, Hu Yang, *Water Research*, 2018, 141, 86-95.)。具体除磷去浊步骤:分别取一定体积的 St-g-PAA(质量浓度为:1%)和聚合氯化铁(质量浓度为:1%)水溶液,按照体积比:1:10 充分混合,并于 60℃条件下熟化 2h,即得最终产品。其中,聚合氯化铁质量与 St-g-PAA 质量之比为 10:1。以实验室自制的磷酸二氢钾与高岭土悬浊液为处理水样,其性能类同实施例 1,即:采用与实施例 1 相同的模拟水样,当复合絮凝剂用量在 10mg/L 时,水体中总磷含量已降至四类水出水指标(0.3mg/L),出水浊度值为 1.1NTU,出水 SS 值为 3.3mg/L。

实施例 4:

采用氯化铝(市售)和自制的羧甲基纤维素接枝聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(CMC-g-PDMC)进行复合制得复合絮凝剂。CMC-g-PDMC 以纤维素为原料,先以氯乙酸为醚化剂制备羧甲基纤维素以改善纤维素的水溶性,再以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为单体,硝酸铈铵为引发剂,通过接枝共聚反应得到所需药剂 CMC-g-PDMC(参

见: Evaluation of chain architectures and charge properties of various starch-based flocculants for flocculation of humic acid from water, Hu Wu, Zhouzhou Liu, Hu Yang, Aimin Li, *Water Research*, 2016, 96, 126-135.。具体除磷去浊步骤: 分别取一定体积的 CMC-g-PDMC (质量浓度为: 10%) 和氯化铝 (质量浓度为: 1%) 水溶液, 按照体积比: 1:150 充分混合, 并于 50℃ 条件下熟化 3h, 即得最终产品。其中, 氯化铝质量与 CMC-g-PDMC 质量之比为 15:1。以实验室自制的磷酸二氢钾与高岭土悬浊液为处理水样, 其性能类同实施例 1, 即: 采用与实施例 1 相同的模拟水样, 当复合絮凝剂用量在 9.5mg/L 时, 水体中总磷含量已降至四类水出水指标 (0.3mg/L), 出水浊度值为 0.6NTU, 出水 SS 值为 1.8mg/L。

实施例 5:

采用硫酸铝 (市售) 和实验室自制的 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵改性淀粉絮凝剂进行复合制得复合絮凝剂 (参见: Flocculation and antimicrobial properties of a cationized starch, Zhouzhou Liu, Mu Huang, Aimin Li, Hu Yang, *Water Research*, 2017, 119, 57-66.。具体除磷去浊步骤: 分别取一定体积的 St-CTA (质量浓度为: 1%) 和硫酸铝 (质量浓度为: 3%) 水溶液, 按照体积比: 1:10 充分混合, 并于 40℃ 条件下熟化 3h, 即得最终产品。其中, 硫酸铝质量与 St-CTA 质量之比为 30:1。以实验室自制的磷酸二氢钾与高岭土悬浊液为处理水样, 其性能类同实施例 1, 即: 采用与实施例 1 相同的模拟水样, 当复合絮凝剂用量在 8mg/L 时, 水体中总磷含量已降至四类水出水指标 (0.3mg/L), 出水浊度值为 0.4NTU, 出水 SS 值为 1.2mg/L。

实施例 6:

采用聚合氯化铝 (市售) 和实验室自制的 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵改性淀粉絮凝剂进行复合制得复合絮凝剂 (参见: Flocculation and antimicrobial properties of a cationized starch, Zhouzhou Liu, Mu Huang, Aimin Li, Hu Yang, *Water Research*, 2017, 119, 57-66.。具体除磷去浊步骤: 分别取一定体积的 St-CTA (质量浓度为: 1%) 和聚合氯化铝 (质量浓度为: 7.5%) 水溶液, 按照体积比: 1:1 充分混合, 并于 50℃ 条件下熟化 2h, 即得最终产品。其中, 聚合氯化铝质量与 St-CTA 质量之比为 7.5:1。以实验室自制的磷酸二氢钾与高岭土悬浊液为处理水样, 其性能类同实施例 1, 即: 采用与实施例 1 相同的模拟水样, 当复合絮凝剂用量在 9.5mg/L 时, 水体中总磷含量已降至四类水出水指标 (0.3mg/L), 出水浊度值为 0.9NTU, 出水 SS 值为 2.7mg/L。

权 利 要 求 书

1、一种应用于废水除磷去浊的复合絮凝剂，其特征是：它是一种天然高分子絮凝剂和无机盐混凝剂混合和熟化制得的一种复合絮凝剂。

2、根据权利要求 1 所述的复合絮凝剂，其特征是：所述的天然高分子絮凝剂是中性、阳离子型、阴离子型或两性型的天然高分子絮凝剂。

3、根据权利要求 1 所述的复合絮凝剂，其特征是：所述的天然高分子絮凝剂是市售的或自制的。

4、根据权利要求 2 所述的复合絮凝剂，其特征是：所述的中性的天然高分子絮凝剂是壳聚糖。

5、根据权利要求 2 所述的复合絮凝剂，其特征是：所述的阳离子型天然高分子絮凝剂是 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵改性淀粉（St-CTA）。

6、根据权利要求 2 所述的复合絮凝剂，其特征是：所述的阴离子型天然高分子絮凝剂是淀粉接枝聚丙烯酸（St-g-PAA）絮凝剂。

7、根据权利要求 2 所述的复合絮凝剂，其特征是：所述的两性型天然高分子絮凝剂是羧甲基纤维素接枝聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵（CMC-g-PDMC）。

8、一种权利要求 1 所述的复合絮凝剂的制法，其特征是：它是将天然高分子絮凝剂与无机盐混凝剂分别溶于水中，充分溶解后，天然高分子絮凝剂质量浓度为：1%-10%，无机盐混凝剂质量浓度为：1%-7.5%，然后将无机盐混凝剂水溶液与天然高分子絮凝剂水溶液按：1-100:1 体积比混合，并于 30-80℃条件下熟化 0.5-5h，即得到最终复合絮凝剂产品。

9、权利要求 1 所述的应用于废水除磷去浊的复合絮凝剂在废水除磷去浊中的应用。

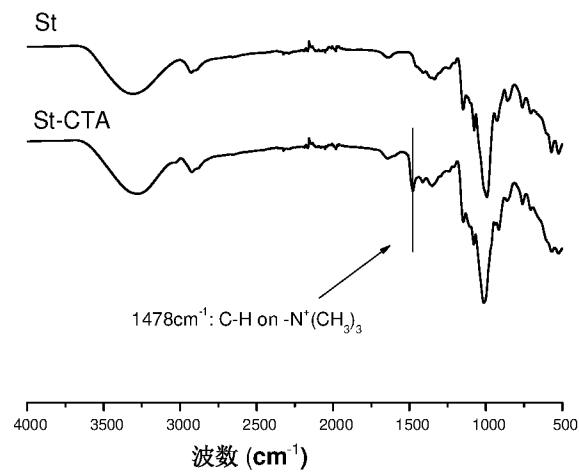


图 1

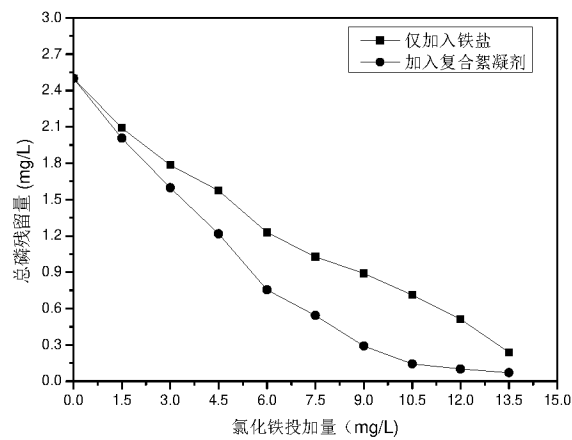


图 2-1

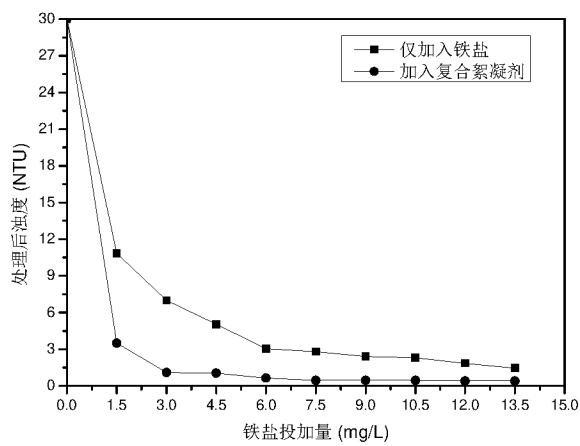


图 2-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/114520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/56(2006.01)i

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)

C02F1/-

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)

DWPI, SIPOABS, CNABS, CNTXT, CNKI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: 南京大学, 杨璇, 任杰, 李爱民, 蒋勇, 熟化 or 加热, 絮凝 or 混凝 or 凝聚 or 助凝, 淀粉, 改性, 无机 or 氯化铁 or 硫酸铁 or 氯化铝 or 硫酸铝 or fecl3 or alcl3, 磷, 壳聚糖, maturat+ or heat+, flocculat+ or coagulat+, starch, modif+, inorganic or ferric chloride or ferric sulfate or aluminum chloride or aluminum sulfate or fecl3 or alcl3, phosphorus, chitosan

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109665610 A (NANJING UNIVERSITY) 23 April 2019 (2019-04-23) embodiment 1	1-9
X	潘汉平等 (PAN, Hanping et al.). "铝铁改性淀粉复合絮凝剂对甲基紫的絮凝机理 (Flocculation Mechanism of the Methyl Violet by Combined Aluminum-Ferrous-Starch Flocculant (CAFS))" <i>环境化学 (Environmental Chemistry)</i> , Vol. 31, No. 06, 15 June 2012 (2012-06-15), ISSN: 0245-6108, pp. 842-848	1-9
X	CN 102531119 A (CHANGZHOU UNIVERSITY) 04 July 2012 (2012-07-04) description, paragraph [0006]	1-9
X	CN 106746068 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 31 May 2017 (2017-05-31) specific embodiment	1-9
X	CN 106882860 A (YINGKOU BOHAI SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 June 2017 (2017-06-23) specific embodiment	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "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)
 "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

"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
 "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
 "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
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2020

Date of mailing of the international search report

05 February 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/114520**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102658097 A (CHINA UNIVERSITY OF GEOSCIENCES, BEIJING) 12 September 2012 (2012-09-12) specific embodiment	1-9
A	WO 2017089330 A1 (KEMIRA OYJ) 01 June 2017 (2017-06-01) embodiment	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/114520

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109665610	A	23 April 2019	None			
CN	102531119	A	04 July 2012	None			
CN	106746068	A	31 May 2017	None			
CN	106882860	A	23 June 2017	None			
CN	102658097	A	12 September 2012	CN	102658097	B	26 March 2014
WO	2017089330	A1	01 June 2017	EP	3380439	A1	03 October 2018
				BR	112018010612	A2	13 November 2018
				JP	2018535093	A	29 November 2018
				US	2018354824	A1	13 December 2018
				CN	108883955	A	23 November 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/114520

A. 主题的分类

C02F 1/56 (2006.01) i

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)

C02F1/-

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))

DWPI, SIPOABS, CNABS, CNTXT, CNKI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: 南京大学, 杨琰, 任杰, 李爱民, 蒋勇, 熟化 or 加热, 絮凝 or 混凝 or 凝聚 or 助凝, 淀粉, 改性, 无机 or 氯化铁 or 硫酸铁 or 氯化铝 or 硫酸铝 or FeCl_3 or AlCl_3 , 磷, 壳聚糖, maturat+ or heat+, flocculat+ or coagulat+, starch, modif+, inorganic or ferric chloride or ferric sulfate or aluminum chloride or aluminum sulfate or FeCl_3 or AlCl_3 , phosphorus, chitosan

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
PX	CN 109665610 A (南京大学) 2019年 4月 23日 (2019 - 04 - 23) 实施例1	1-9
X	潘汉平等. “铝铁改性淀粉复合絮凝剂对甲基紫的絮凝机理” 环境化学, 第31卷, 第06期, 2012年 6月 15日 (2012 - 06 - 15), ISSN: 0245-6108, 第842-848页	1-9
X	CN 102531119 A (常州大学) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 说明书第6段	1-9
X	CN 106746068 A (广东工业大学) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 具体实施方式	1-9
X	CN 106882860 A (营口渤海科技有限公司) 2017年 6月 23日 (2017 - 06 - 23) 具体实施方式	1-9
A	CN 102658097 A (中国地质大学北京) 2012年 9月 12日 (2012 - 09 - 12) 具体实施方式	1-9

☒ 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

2020年 1月 17日

国际检索报告邮寄日期

2020年 2月 5日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

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

佟婧怡

电话号码 86-(10)-53962784

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
A	WO 2017089330 A1 (KEMIRA OYJ.) 2017年 6月 1日 (2017 - 06 - 01) 实施例	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/114520

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109665610	A	2019年 4月 23日	无	
CN	102531119	A	2012年 7月 4日	无	
CN	106746068	A	2017年 5月 31日	无	
CN	106882860	A	2017年 6月 23日	无	
CN	102658097	A	2012年 9月 12日	CN 102658097	B 2014年 3月 26日
WO	2017089330	A1	2017年 6月 1日	EP 3380439	A1 2018年 10月 3日
				BR 112018010612	A2 2018年 11月 13日
				JP 2018535093	A 2018年 11月 29日
				US 2018354824	A1 2018年 12月 13日
				CN 108883955	A 2018年 11月 23日