

(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
2024 年 2 月 29 日 (29.02.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/040904 A1

(51) 国际专利分类号:

C02F 9/00 (2023.01) **C02F 1/20** (2023.01)
C01B 25/45 (2006.01) **C02F 1/76** (2023.01)
C02F 1/04 (2023.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/079082

(22) 国际申请日: 2023 年 3 月 1 日 (01.03.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211020981.7 2022 年 8 月 24 日 (24.08.2022) CN

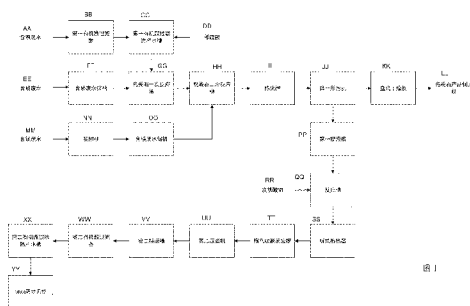
(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省

佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路 508 号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 赖浪 (LAI, Lang); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座, Guangdong 528137 (CN)。仇雅丽 (QIU, Yali); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座, Guangdong 528137 (CN)。刘勇奇 (LIU, Yongqi); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座, Guangdong 528137 (CN)。刘长根 (LIU, Changgen); 中国广东省佛山市三水区乐平镇

(54) Title: COMPREHENSIVE TREATMENT METHOD FOR WASTEWATER

(54) 发明名称: 一种废水的综合处理方法



AA Ammonia-containing wastewater
BB First organic film filter
CC First organic film filter water generation tank
DD Dilute sulphuric acid
EE Phosphorus-containing wastewater
FF Phosphorus-containing wastewater storage tank
GG Struvite primary reaction tank
HH Struvite secondary reaction tank
II Aging tank
JJ First pressure filter
KK Disc-type drying machine
LL Struvite product preparation section
MM Magnesium-containing wastewater
NN Adsorption column
OO Magnesium-containing wastewater storage tank
PP First liquid reception tank
QQ Reaction tank
RR Sodium hypochlorite
SS Plate heat exchanger
TT Aeration stripping reaction tank
UU Second pressure filter
VV Second liquid reception tank
WW Second organic film filter
XX Second organic film filter water generation tank
YY MVR evaporation system

(57) Abstract: Disclosed in the present invention is a comprehensive treatment method for wastewater. The wastewater comprises phosphorus-containing wastewater, magnesium-containing wastewater and ammonia-containing wastewater. The comprehensive treatment method comprises the following steps: according to the molar ratio of nitrogen, magnesium and phosphorus of (9-11): (1.5-2.5): 1, mixing phosphorus-containing wastewater, magnesium-containing wastewater and ammonia-containing wastewater to obtain a mixed solution, and reacting and aging to obtain a mother solution and struvite. In the comprehensive processing method, phosphorus-containing wastewater, magnesium-containing wastewater and ammonia-nitrogen-containing wastewater generated in different procedures during a lithium battery recycling process are mixed for reaction to serve as a phosphorus source, a magnesium source and a nitrogen source to form struvite; and phosphorus and magnesium resources in wastewater are used to the greatest extent, can be directly used as a high-quality phosphate fertilizer for agriculture and forestry, have relatively high added values, and do not generate solid wastes containing phosphorus or magnesium. In addition, the reaction process do not require process facilities which occupy excessively large area.

(57) 摘要: 本发明公开了一种废水的综合处理方法, 该废水包括含磷废水、含镁废水和含氨废水, 该综合处理方法包括以下步骤: 按照氮、镁、磷的摩尔比为(9-11): (1.5-2.5): 1, 将含磷废水、含镁废水和含氨废水混合得到混合液、反应、陈化, 得到母液和鸟粪石。该综合处理方法利用锂电池回收过程中不同工序所产生的含磷废水、含镁废水和含氨氮的废水混合反应, 分别作为磷源、镁源和氮源形成鸟粪石, 最大化程度利用废水中的磷、镁资源, 可以作为优质磷肥直接用于农业和林业, 具有较高的附加值, 不产生含磷或者含镁的固废。此外, 反应过程无需占地面积过大的工艺设施。

[见续页]

智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。巩勤学(**GONG, Qinxue**); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。李长东(**LI, Changdong**); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (**JIAQUAN IP LAW**); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910, Guangdong 510627 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

一种废水的综合处理方法

技术领域

本申请涉及废水处理技术领域，尤其是涉及一种废水的综合处理方法。

背景技术

三元锂电池，特别是镍钴锰酸锂三元锂电池以其高能量密度而备受关注。锂电池需求量的不断增加也伴随着大量废旧锂电池的产生，如何对退役锂电池进行有效回收利用、缓解相应资源短缺和环境问题，逐渐成为锂电行业的重要问题。目前有尝试在对废旧锂电池进行资源化回收后直接以其产物作为原料制备镍钴锰三元前驱体材料。但是，在上述工艺中，不同的阶段仍然有各种废水产生，例如在锂回收阶段，通常采用磷酸盐对锂离子进行沉淀回收，这就导致含磷废水的产生；其它像硫酸镍钴锰的精制阶段和镍钴锰三元前驱体的合成阶段也分别有含镁废水和含氨废水的生成。

对于上述这些废水，目前各自有不同的处理方法，例如含镁废水通常的处理方式是经液碱调值混合反应沉降，将其中的镁元素转化为氢氧化镁，压滤后形成固废和废液，废液返回至沉淀池，沉淀池产水过滤、调值至中性后外排或 MVR 蒸发；含磷废水与之类似，经氢氧化钙溶液混合反应沉降，将其中的磷元素转化为磷酸钙，压滤后形成固废和废液，废液返回沉淀池，沉淀池产水过滤、调值至中性后外排或 MVR 蒸发。可以看到，这类废水的处理方式消耗液碱或氢氧化钙，会导致废水中总盐增加、硬度上升，而且需要占地较大的沉淀池来完成处理，沉淀所得的氢氧化镁固废或磷酸钙固废需要多次工艺才能作为其他化学工业品的制备辅料，天然附加值低。

因此，有必要提供最大程度的利用废水中的磷、镁资源，实现含磷固废、含镁固废的减量化甚至零产出，并且能够取得高附加值副产物，所需设施占地面积小的废水的综合处理方法。

发明内容

本申请旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此，本申请提出一种废水的综合处理方法。该处理方法的处理流程简单、处理效率高、处理成本低。

本申请的第一方面，提供一种废水的综合处理方法，该废水包括含磷废水、含镁废水和含氨废水，该综合处理方法包括以下步骤：

S1: 按照氮、镁、磷的摩尔比为 (9-11) : (1.5-2.5) : 1, 将含磷废水、含镁废水和含氮废水混合得到混合液;

S2: 待混合液反应, 陈化, 分离, 得到母液和鸟粪石。

根据本申请实施例的综合处理方法, 至少具有如下有益效果:

该综合处理方法利用三元锂电池生成过程中不同工序所产生的含磷废水、含镁废水和含氮的废水混合反应, 分别作为磷源、镁源和氮源形成鸟粪石, 最大化程度利用废水中的磷、镁资源, 可以作为优质磷肥直接用于农业和林业, 具有较高的附加值, 不产生含磷或者含镁的固废。此外, 反应过程无需占地面积过大的工艺设施。

此外, 在该综合处理方法中, 由于三元锂电池废水中的成分较为复杂, 考虑到其中元素组成的特点, 同时为了减少反应后生成的母液的总量, 避免后续盐分回收处理时量过大导致处理时间延长, 所以在处理过程中通常采用生产线中产生的废水不经稀释即作为反应的物料使用, 因此, 不同于鸟粪石 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中氮、镁、磷 1: 1: 1 的摩尔比, 该工艺中选择 (9-11) : (1-3) : 1 的氮镁磷比进行反应。另一方面, 根据化学平衡原理, 通过较高的氮浓度条件, 控制反应进程, 减少反应后所需的陈化时间。

在本申请的一些实施方式中, 按照氮、镁、磷的摩尔比为 (9-11) : (1.5-2.5) : 1, 将含磷废水、含镁废水和含氮废水混合得到混合液。

在本申请的一些实施方式中, S1 包括:

S11: 按照氮、磷的摩尔比为 (9-11) : 1, 将含磷废水和含氮废水混合, 得到氮磷废水;

S12: 再按照镁、磷的摩尔比为 (1-3) : 1 向氮磷废水中加入含镁废水, 调节 pH 为 8-10, 得到混合液。

在该制备过程中, 选择先将含磷废水和含氮废水混合得到氮磷废水, 随后加入含镁废水调值反应, 促使反应尽可能地形成鸟粪石而非磷酸镁、氢氧化镁等产物, 减少含镁固废的产出, 提高鸟粪石的产率和纯度。

在本申请的一些实施方式中, 含氮废水在混合前经过滤除去有价金属不溶物并调节 pH 为 5-9.5。在含氮废水中, 可能还有一定含量的镍钴锰等至少一种有价金属元素的不溶物 (例如氢氧化物等), 这种不溶物在后续鸟粪石的结晶中可能会掺入到产物里进而影响鸟粪石的纯度。因此, 需要提前先通过合适的方式去除这些金属不溶物, 从处理成本和工艺的简便性考虑, 选择过滤方式去除。另外, 由于原料的 pH 会影响反应体系的 pH 进而影响副反应的发生, 导致氮、磷、镁在废水中的回收效率和鸟粪石的结晶产生变化, 所以综合考虑在过滤除去有价金属不溶物后, 对含氮废水进行了进一步的调值。

在本申请的一些实施方式中，含氮废水为含氮硫酸盐废水。

在本申请的一些实施方式中，含氮废水的 pH 值为 12-14，氮氮浓度为 0.1-3g/L。

在本申请的一些实施方式中，含氮废水中有价金属不溶物的固含量为 0.001-0.02g/L，有价金属不溶物颗粒的粒径分布 D50 为 0.1-10 μ m。

在本申请的一些实施方式中，含氮废水中有价金属不溶物主要包括镍钴锰的氢氧化物。

在本申请的一些实施方式中，含氮废水经过滤除去有价金属不溶物后，其滤液中镍元素浓度为 0.1-2mg/L，钴元素浓度为 0.1-2mg/L，锰元素浓度为 0.1-2mg/L。过滤后的滤液中，镍钴锰等金属元素主要以可溶性的络合物形式存在。

在本申请的一些实施方式中，含氮废水中有价金属不溶物的过滤采用膜过滤器，例如采用有机膜过滤器或无机膜过滤器，优选采用有机膜过滤器。

在本申请的一些实施方式中，含氮废水中有价金属不溶物的过滤所采用的有机膜过滤器的滤芯的孔径范围 0.3-0.5 μ m。

在本申请的一些实施方式中，含氮废水中有价金属不溶物的过滤所采用的有机膜过滤器的材料为 304 不锈钢、316 不锈钢、316L 不锈钢等钢材中的至少一种。

在本申请的一些实施方式中，含氮废水中有价金属不溶物的过滤所采用的有机膜过滤器的滤芯材质为 PVC 或陶瓷膜。

在本申请的一些实施方式中，含氮废水在经过过滤除去有价金属不溶物后，还包括调节 pH 至弱酸性、中性或弱碱性，例如，将 pH 调节到 5-9.5 左右。在该步骤中，调节 pH 所用的试剂可以是稀硫酸，例如浓度 0.5-3.0mol/L 的稀硫酸，通过试剂调节 pH 的具体方法可以是通过泵联锁自控加料。

在本申请的一些实施方式中，含镁废水在混合前经吸附除去油分。含镁废水中的油分作为有机物会影响鸟粪石结晶颗粒的品质，同时也会影响反应后生成的母液中的油分或 COD 值，因此，在含镁废水作为反应原料混合前预先除去其中的油分以提高鸟粪石结晶的品质，同时有利于后续可能的 MVR 蒸发过程的进行。

在本申请的一些实施方式中，含镁废水为含镁硫酸盐废水。

在本申请的一些实施方式中，含镁废水的 pH 值为 1-3，含镁废水中镁元素的浓度为 5-25g/L。

在本申请的一些实施方式中，含镁废水中镍元素浓度为 0.1-2mg/L，钴元素浓度为 0.1-2mg/L，锰元素浓度为 0.1-3mg/L，氯元素浓度为 0.1-1g/L，钠元素浓度为 5-10g/L，钙元素浓度为 1-3mg/L，油分含量 $\leq$ 10mg/L。

在本申请的一些实施方式中，除油的方式为吸附，吸附材料的可选材料包括但不限于活性炭、多孔聚合物、多孔氧化铝、多孔硅石、分子筛、高岭土、二氧化钛、二氧化铈等多孔材料。优选的，采用活性炭进行吸附除油。活性炭的来源可以是木头、棉、泥炭、煤、椰壳、沥青、焦炭、煤焦油、水果、坚果、炭黑、石墨等，其大小例如可以在 20-100 目不等。可以理解的是，在使用活性炭进行吸附时，最好使用浓水（电导率 150-350 μ S/cm）、纯水（电导率 0.5-25 μ S/cm）、自来水（电导率 150-220 μ S/cm）等其中至少一种进行反冲洗预处理，预处理时活性炭和水的固液比最好 $\geq 1:5$ ，洗涤次数例如可以是 2-5 次，反冲洗可以使用压力表-阀门-泵联锁自控。

在本申请的一些实施方式中，含磷废水为含磷硫酸盐废水。

在本申请的一些实施方式中，含磷废水的 pH 值为 5-9，磷元素浓度为 0.5-3g/L。

在本申请的一些实施方式中，含磷废水中镍元素浓度为 0.1-2mg/L，钴元素浓度为 0.1-2mg/L，锰元素浓度为 0.1-1mg/L，氯元素浓度为 0.1-1g/L，钠元素浓度为 0.5-2.0g/L，钙元素浓度为 1-3mg/L，油分浓度为 ≤ 3 mg/L。可以理解的是，当含磷或含氮废水中含有一定浓度的油分时，也可以考虑在混合前对含磷或含氮废水预先进行吸附除油处理。

在本申请的一些实施方式中，将含氮废水与含磷废水混合时，控制混合的搅拌转速为 50-200rpm，温度为 10-35 $^{\circ}$ C，混合时间为 5-30min。

在本申请的一些实施方式中，在向氮磷废水中加入含镁废水，调节 pH 为 8-10 时可以采用液碱、离子膜烧碱、过滤后的含氮废水等其中至少一种来对溶液的 pH 进行调节。进一步，调节 pH 为 8-9.5。在本申请的一些实施方式中，采用过滤后的含氮废水调节 pH 时，可以采用 pH 计-泵联锁自控加料。

在本申请的一些实施方式中，在向氮磷废水中加入含镁废水，调节 pH 后，控制搅拌反应的转速为 10-60rpm，温度为 15-25 $^{\circ}$ C，反应时间为 0.1-5h，进一步反应时间为 0.5-1h。

在本申请的一些实施方式中，在向氮磷废水中加入含镁废水调节 pH，待混合液反应结束后，静置陈化，温度可以保持与反应温度相同，例如可以在 15-25 $^{\circ}$ C。陈化结束后至少可以通过压滤等方式分离鸟粪石和陈化后的母液，具体的，可以采用隔膜压滤机或箱式压滤机等进行固液分离。在其中一些方式中，固液分离得到的鸟粪石通过烘干等方式除去其中的水分，例如可以通过低温烘干的方式，烘干时间可以在 4-8h。低温烘干设备可选带排风功能的盘式干燥机或桨叶干燥机等。

在本申请的一些实施方式中，干燥后的鸟粪石中镍钴锰总质量的百分含量 $\leq 0.0001\%$ ，同时鸟粪石的纯度较高，可以达到 97.5-99.8%。

在本申请的一些实施方式中，当母液中镍钴锰等有价过渡金属元素的浓度都非常低，例如均低于 5、2、1、0.5、0.2、0.1mg/L 时，母液可以直接回用到混合液中。而在这些有价过渡金属元素的浓度较高，例如高于 0.1、0.2、0.5、1、2、5mg/L 时，其以络合物形式存在于母液中，难以通过过滤等方式进行分离，所以需要进一步先通过脱氨的方式减少母液中的氨氮再进行去除。

在本申请的一些实施方式中，当母液中镍钴锰等有价重金属元素的浓度较高时，可以通过折点加氯和曝气吹脱除去氨氮、除镁磷、除有价重金属等方式对其进行进一步处理。具体而言，当其含量较高时，需要为反应体系中的有价重金属、镁等元素找到一个出口，防止因母液回用次数增加而导致镍钴锰重金属、氢氧化镁含量增加，最终影响形成的鸟粪石的品质。另外，氢氧化镁等采用过滤器进行过滤极难反洗，如果直接以过滤方式操作处理回收过程反倒会更加复杂。

在本申请的一些实施方式中，母液 pH 值为 7.0-8.0。

在本申请的一些实施方式中，综合处理方法还包括 S3：母液经折点加氯和曝气吹脱除去氨氮。由于反应物料中采用了过滤的含氨废水，所以在母液中会存在大量的氨氮，为此，通过折点加氯和曝气吹脱的方式高效简便地去除其中的氨氮；同时，由于氨氮被除去，母液中可能存在的有价金属的络合物也会转变为沉淀而能够得以除去，从而提高母液中可溶性盐的成分的纯度

在本申请的一些实施方式中，S3 包括：

S31：向母液中通入次氯酸钠或氯气，进行脱氨处理；

S32：对脱氨处理后的母液调节 pH 值到碱性并加热，曝气，吹脱余氨和余氯。

采用先折点氯化进行一次脱氨时，由于使用的是次氯酸钠或氯气中的至少一种，所以为了将氨气氧化为氮气，需要控制母液的 pH 至少为中性，而在曝气吹脱时则需要控制母液的 pH 为碱性，因此，如果采用先曝气吹脱再折点氯化的方式需要先通过碱性物质调值为碱性后才能实施曝气吹脱，反应结束之后有需要加入酸性物质调值为中性后实施折点氯化。如果后续需要继续除去磷和镁，仍然需要再次调值为碱性。相比之下，先经折点氯化再经曝气吹脱则减少了调值的次数，工艺更加简单，处理设施的建设成本、辅料成本以及后续蒸发产出的总盐也更多。

在本申请的一些实施方式中，采用次氯酸钠进行折点加氯。

在本申请的一些实施方式中，折点加氯反应除去氨氮的同时，母液中的油分同样可以下降 5-10%。

在本申请的一些实施方式中，可以使用在线氨氮检测仪器，自动取样检测母液中的氨氮浓度。

在本申请的一些实施方式中，折点加氯通入的次氯酸钠或氯气与母液中的氨氮的摩尔比（氯元素与氮元素）为（4-12）：1，例如可以是4：1、5：1、6：1、7：1、8：1、9：1、10：1、11：1、12：1，进一步可以是（6-10）：1，8：1。在本申请的一些实施方式中，次氯酸钠可以以溶液形式添加，次氯酸钠溶液的浓度可以是10-100 kg/m³，20-90 kg/m³，30-80 kg/m³，40-60 kg/m³。次氯酸钠溶液可以由DCS或PLC程序通过在线氨氮检测仪检测数据、液位计检测数据、加料时间、反应时间等数据综合从而进行控制加入量。

在本申请的一些实施方式中，采用折点加氯对母液脱氮处理后，逃逸出的氮气、氨气、氯气以及水蒸气均可以使用吸收塔进行吸收。在其中一些实施方式中，吸收塔内吸收液使用浓水（电导率150-350μs/cm）、纯水（电导率0.5-25μs/cm）、自来水（电导率150-220μs/cm）中的至少一种。

在本申请的一些实施方式中，对脱氮处理后的母液调节pH至碱性具体可以是将pH调节到12-14，调节pH所用的试剂如前所述，可以是液碱、离子膜烧碱等，可以使用pH计-泵连锁自控加料。

在本申请的一些实施方式中，调节pH至碱性后加热可以是升温到85-95℃，例如可以使用板式换热器进行升温，升温过程中的温度控制可以使用温度计-蒸汽阀门连锁自控。

在本申请的一些实施方式中，曝气吹脱时可以采用压缩空气作为曝气气源，压缩空气的空气压力可以控制在0.3-0.7MPa，曝气吹脱的处理时间可以通过DCS或PLC程序根据母液中的氨浓度进行调控。在其中一些实施方式中，当氨浓度≤10mg/L时，曝气吹脱反应结束。

在本申请的一些实施方式中，曝气吹脱后母液中余氨浓度≤10mg/L，余氯浓度≤0.5mg/L。

在本申请的一些实施方式中，曝气吹脱所逃逸出的氮气、氨气、氯气以及水蒸气均可以使用吸收塔进行吸收。在其中一些实施方式中，吸收塔内吸收液使用浓水（电导率150-350μs/cm）、纯水（电导率0.5-25μs/cm）、自来水（电导率150-220μs/cm）中的至少一种。

在本申请的一些实施方式中，吸收塔内吸收液在吸收设定浓度的氯气后可以用于次氯酸钠的配制。

在本申请的一些实施方式中，曝气吹脱后母液中的油分下降1-5%。

在本申请的一些实施方式中，综合处理方法还包括：S4：压滤母液，得到滤液和滤渣。在除去氨氮后，母液中还含有一定量的磷和镁，因此通过压滤方式获得主要包含不溶于滤液

的磷酸镁和氢氧化镁沉淀。

在本申请的一些实施方式中，压滤得到的滤液经再次过滤除去不溶物后进行盐分回收处理。由于不溶物在压滤过程中不可能全部都参与形成滤渣，所以在压滤后对滤液再次进行过滤处理，以尽可能去除这些不溶性成分，主要包括镍钴锰的氢氧化物、磷酸镁和氢氧化镁等其中至少一种，根据三种废水、母液的具体组成和前述操作步骤各参数的具体选择而有所差异。在其中一些实施方式中，盐分回收处理的方式例如可以是采用 MVR 系统进行蒸发处理。

在本申请的一些实施方式中，滤渣含水率 40.2-45.1%。

在本申请的一些实施方式中，S4 中，压滤得到的滤液经再次过滤除去不溶物后的滤液中镍钴锰浓度均 $\leq 0.5\text{mg/L}$ ，镁元素浓度 $\leq 3\text{mg/L}$ ，磷元素浓度 $\leq 1\text{mg/L}$ ，氮元素浓度 $\leq 10\text{mg/L}$ 。

在本申请的一些实施方式中，再次过滤使用膜过滤器，例如可以是有机膜过滤器。

在本申请的一些实施方式中，再次过滤后，有机膜过滤器经反冲洗后，冲洗的水参与母液除去氨氮后的压滤。

在本申请的一些实施方式中，S4 中压滤得到的滤渣和再次过滤得到的不溶物调节 pH 得到镁溶液，镁溶液回用至混合液。在压滤和随后的过滤过程中分离滤渣等不溶物，为了实现镁固废的零产出，将其通过调节 pH 的方式形成含镁离子的溶液，然后回用到混合液中重新参与鸟粪石的形成。如前所述，可以理解的是，由于不溶物中可能还具有镍钴锰的氢氧化物，因此镁溶液中同样可能还含有微量的镍钴锰。

在本申请的一些实施方式中，S4 中压滤得到的滤渣和不溶物调节 pH 可以使用稀硫酸对 pH 进行调节，例如可以将 pH 调节到 2.0-3.5，在调节过程中可以是使用 pH 计-泵联锁自控加料。调节所用的稀硫酸浓度例如可以是 0.5-3.0mol/L。

本申请的第二方面，提供一种废水的综合处理系统，包括鸟粪石生产单元，鸟粪石生产单元包括：

废水供给装置，用于提供含磷废水、含氮废水和含镁废水；

鸟粪石合成装置，用于供含磷废水、含氮废水和含镁废水混合得到混合液，并反应生成鸟粪石；

分离装置，用于从混合液中分离出鸟粪石，进而形成母液。

在本申请的一些实施方式中，废水供给装置包括：

含磷废水供给装置，用于向鸟粪石合成装置提供含磷废水；

含氮废水供给装置，用于向鸟粪石合成装置提供含氮废水，含氮废水供给装置还设有第一过滤部件，第一过滤部件用于滤去含氮废水中的有价金属不溶物；

含镁废水供给装置，含镁废水供给装置用于向鸟粪石合成装置提供含镁废水，含镁废水供给装置还设有除油部件，除油部件用于除去含镁废水中的油分。

在本申请的一些实施方式中，含磷废水供给装置包括含磷废水储槽。

在本申请的一些实施方式中，含氮废水供给装置包括第一有机膜过滤器和第一有机膜过滤器产水槽，过滤部件即为第一有机膜过滤器。

在本申请的一些实施方式中，含镁废水供给装置包括含镁废水储槽和吸附柱，吸附柱即为除油部件。

在本申请的一些实施方式中，鸟粪石合成装置包括：

鸟粪石一次反应槽，鸟粪石一次反应槽用于供含磷废水和含氮废水进行初步混合；

鸟粪石二次反应槽，鸟粪石二次反应槽用于接收鸟粪石一次反应槽中初步混合后的产物和含镁废水，混合得到混合液；

陈化槽，陈化槽用于供混合液反应生成鸟粪石并陈化析出鸟粪石结晶。

在本申请的一些实施方式中，分离装置包括：

第一压滤机，第一压滤机用于将鸟粪石结晶从混合液中分离，并形成母液；

干燥机，干燥机用于将分离出的鸟粪石结晶进行干燥。

在本申请的一些实施方式中，综合处理系统还包括母液回收单元，母液回收单元包括：

除氮装置，包括折点加氯设备和曝气吹脱设备，用于依次向母液进行折点加氯和曝气吹脱以除去氨氮；

除镁装置，用于从除氮后的母液中分离出含镁沉淀；

盐分回收装置，用于从除镁后的母液中分离出可溶性盐。

在本申请的一些实施方式中，母液回收单元还包括用于从第一压滤机接收母液的第一接液槽。第一接液槽接收到的母液随后导入除氮装置中进入后续回收处理。

在本申请的一些实施方式中，折点加氯设备包括反应槽，用于提供母液与次氯酸钠或氯气反应的空间。在其中一些方式中，折点加氯设备还包括次氯酸钠或氯气供给部件，用于向反应槽中供给次氯酸钠或氯气。

在本申请的一些实施方式中，曝气吹脱设备包括曝气吹脱反应槽和加热部件。在其中一些实施方式中，加热部件为换热器，例如板式换热器。

在本申请的一些实施方式中，除镁装置包括第二压滤机，用于通过压滤的方式将含镁沉淀从母液中分离。

在本申请的一些实施方式中，除镁装置还包括镁回收装置，用于将含镁沉淀重新制成含

镁溶液，并回用到鸟粪石合成装置中的混合液中。

在本申请的一些实施方式中，盐分回收装置包括 MVR 蒸发系统。

在本申请的一些实施方式中，盐分回收装置还包括第二过滤部件，第二过滤部件用于将母液中的不溶物过滤。在一些实施方式中，第二过滤部件包括第二有机膜过滤器和第二有机膜过滤器产水槽，第二有机膜过滤器产水槽产出的母液用于流向 MVR 蒸发系统。

本申请的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出，部分将从下面的描述中变得明显，或通过本申请的实践了解到。

附图说明

图 1 是本申请的实施例中三元锂电池废水的综合处理方法的流程图。

图 2 是本申请的实施例中废水的综合处理系统的 PID 图。其中，A-G 分别表示含磷废水、含氮废水、高压气源、含镁废水、液碱、次氯酸钠和高压蒸汽。

附图标记：含磷废水储槽 1、含氮废水储槽 2、第一有机膜过滤器 3、第一有机膜过滤器产水槽 4、鸟粪石一次反应槽 5、鸟粪石二次反应槽 6、陈化槽 7、第一压滤机 8、含镁废水储槽 9、吸附柱 10、反应槽 11、第一接液槽 12、第二压滤机 13、曝气吹脱反应槽 14、板式换热器 15、盘式干燥机 16、第二接液槽 17、第二有机膜过滤器 18、第二有机膜过滤器产水槽 19、MVR 蒸发系统 20。

具体实施方式

以下将结合实施例对本申请的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述，以充分地理解本申请的目的、特征和效果。显然，所描述的实施例只是本申请的一部分实施例，而不是全部实施例，基于本申请的实施例，本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例，均属于本申请保护的范围。

下面详细描述本申请的实施例，描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。

在本申请的描述中，若干的含义是一个以上，多个的含义是两个以上，大于、小于、超过等理解为不包括本数，以上、以下、以内等理解为包括本数。如果有描述到第一、第二只是用于区分技术特征为目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量或者隐含指明所指示的技术特征的先后关系。在以下描述中，虽然在流程图示出了逻辑顺序，但是在某些情况下，可以以不同于流程图中的顺序执行所示出或描述的步骤。

除非另有定义，本申请中所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技

术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的术语只是为了描述本申请实施例的目的，不是旨在限制本申请。

本申请的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示意性实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本申请的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何的一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

下面结合具体实例进行说明。

实施例 1

本实施例中拟对镍钴锰三元锂电池回收过程中产生的含氮废水、含磷废水、含镁废水进行综合处理。

其中，含氮废水的 pH 值为 13，氮氮浓度、P、Mg、Ni、Co、Mn、油分的含量如表 1 所示，镍钴锰不溶物颗粒的粒径 D50 为 1 μ m 左右。

含镁废水的 pH 值为 2，P、Mg、Ni、Co、Mn、油分的含量如表 1 所示，Cl 为 0.1-1g/L，Na 为 5-10g/L，Ca 为 1-3mg/L。

含磷废水的 pH 值为 7，P、Mg、Ni、Co、Mn、油分的含量如表 1 所示，Cl 为 0.1-1g/L，Na 为 0.5-2g/L，Ca 为 1-3mg/L。

该综合处理方法，参考图 1，包括以下步骤：

(1) 采用第一有机膜过滤器过滤含氮废水，过滤除去其中的镍钴锰不溶物，第一有机膜过滤器产水槽中产出滤后的含氮废水，在室温条件下通过投加 1mol/L 的稀硫酸调节含氮废水的 pH 值至 8.37；

(2) 将位于含磷废水储槽中的含磷废水与步骤 (1) 调值后的含氮废水通入鸟粪石一次反应槽中混合，控制氮磷摩尔比例为 10.4: 1，以 50rpm 的转速搅拌混合 5min；

(3) 采用活性炭吸附柱对含镁废水进行预处理，吸附其中的油分后进入含镁废水储槽，随后和步骤 (2) 中搅拌的混合液一起通入鸟粪石二次反应槽中，控制氮镁磷摩尔比例为 10.4: 2: 1，以 30rpm 的转速搅拌，并投加步骤 (1) 中过滤后、调 pH 前的含氮废水对该步骤中的混合废水调节 pH 值至 9.41，待 pH 值稳定，搅拌反应 30min 后停止搅拌，移入陈化槽中密封（防止氨逃逸损失）静置 16h 陈化处理，待出现矾花状白色鸟粪石结晶，检测陈化液 pH 值约为 8.13，第一压滤机压滤陈化液，滤渣即为鸟粪石结晶，鸟粪石结晶送入盘式干燥机中，在 30℃ 下干燥 4h。

(4) 步骤(3)中压滤后陈化液的母液进入第一接液槽,测量其pH为8.13并检测其中氮、磷、镁、镍、钴、锰、油分浓度。转入反应槽中后,投加次氯酸钠溶液(有效氯浓度10%),控制氯氮的摩尔比为8:1,以50rpm的转速搅拌反应1.5h,反应完毕后,检测余氨浓度为53.48mg/L。

(5) 使用液碱调节步骤(4)中反应后的母液的pH至12.87,通过板式换热器将调值后的母液加热到90℃,并在曝气吹脱反应槽中曝气1.5h。加热曝气过程中逃逸气体使用自来水进行吸收。

(6) 步骤(5)中反应后的母液采用第二压滤机再次进行压滤,压滤后的滤液进入第二接液槽,通过第二有机膜过滤器滤去磷酸镁和氢氧化镁,第二有机膜过滤器产水槽产出的滤液进入MVR蒸发系统处理。

(7) 步骤(6)中压滤产生的滤渣和有机膜过滤器滤除的不溶物使用1mol/L的稀硫酸调节pH得到硫酸镁溶液,回用到鸟粪石二次反应槽中参与鸟粪石结晶。

步骤(4)中压滤后得到的母液、步骤(6)母液曝气后压滤产生的滤液中各组分含量如下表1所示,步骤(3)产出的鸟粪石结晶的组成如表2所示,步骤(6)压滤后的滤渣烘干后各组分的含量如表3所示,步骤(4)中次氯酸钠溶液(有效氯浓度10%)和步骤(5)中调值所用的液碱(氢氧化钠质量百分数为30%)的用量(相对母液体积加入的NaClO和NaOH的质量)如表4所示。

表 1. 物料各组分含量 (mg/L)

	N (以 NH ₃ 计)	P	Mg	Ni	Co	Mn	油分
含氮废水	875.07	未检出	未检出	1.89	0.67	1.25	未检出
含磷废水	未检出	640.22	未检出	1.51	1.34	0.63	未检出
含镁废水	未检出	0.53	10051	1.12	1.41	2.78	5.84
母液	93.52	176.3	138.84	3.56	2.33	2.45	0.56
母液曝气后压滤的 滤液	5.36	4.3	2.84	0.78	0.69	0.45	0.44

表 2. 鸟粪石结晶中各组分含量 (%)

鸟粪石 (以氮折算 不含结晶水)	Ni	Co	Mn	P	N	Mg	油分
97.7	未检出	未检出	未检出	21.8	9.98	17.51	未检出

表 3. 滤渣烘干后各组分含量 (%)

P	Mg	Ni	Co	Mn
20.26	33.51	0.065	0.071	0.038

表 4.物料单耗

一次脱氮-次氯酸钠（10%） g/L	二次脱氮-液碱（30%） g/L
23.43	1.06

对于上述综合处理方法中所涉及的废水的综合处理系统进一步说明如下：

该综合处理系统包括鸟粪石生产单元和母液回收单元，参考图 2，鸟粪石生产单元包括废水供给装置、鸟粪石合成装置和分离装置。

废水供给装置包括含磷废水供给装置、含氮废水供给装置和含镁废水供给装置。含磷废水供给装置包括带有雷达液位计的含磷废水储槽 1。含氮废水供给装置包括带有呼吸阀的含氮废水储槽 2、带压力表与反冲洗功能的第一有机膜过滤器 3、带有呼吸阀和雷达液位计的第一有机膜过滤器产水槽 4。含镁废水供给装置包括带有雷达液位计的含镁废水储槽 9 和带有压力表与反冲洗功能的活性炭构成的吸附柱 10。

鸟粪石合成装置包括带有雷达液位计、温度计和 pH 计的鸟粪石一次反应槽 5，带有雷达液位计、温度计和 pH 计的鸟粪石二次反应槽 6 以及带有雷达液位计、温度计和 pH 计的陈化槽 7。

分离装置包括带有气吹功能的第一压滤机 8 和盘式干燥机 16。

母液回收单元包括接收母液的第一接液槽 12、除氮装置、除镁装置和盐分回收装置。第一接液槽 12 带有雷达液位计。

除氮装置包括折点加氯设备和曝气吹脱设备。折点加氯设备包括带有雷达液位计、温度计和 pH 计的反应槽 11。曝气吹脱设备包括带有雷达液位计、温度计和 pH 计的曝气吹脱反应槽 14 和带有换热出水段温度计的板式换热器 15。

除镁装置包括带气吹功能的第二压滤机 13。

盐分回收装置包括带有雷达液位计的第二接液槽 17，带有压力表与反冲洗功能的第二有机膜过滤器 18，带有雷达液位计的第二有机膜过滤器产水槽 19，MVR 蒸发系统 20。

其中，第一有机膜过滤器和第二有机膜过滤器为 304 不锈钢材质，滤芯为孔径 0.4μm 的 PVC 膜。

实施例 2

本实施例提供一种三元锂电池废水的综合处理方法，与实施例 1 的区别在于，步骤（3）中控制氮镁磷的摩尔比为 9：2：1，同时，压滤后陈化液的母液经检测其中镍、钴、锰的浓度均小于 0.5mg/L，因此，将该母液直接回用到鸟粪石二次反应槽中重复利用。

实施例 3

本实施例提供一种三元锂电池废水的综合处理方法，与实施例 1 的区别在于，步骤（3）

中控制氮镁磷的摩尔比为 11: 2: 1, 折点加氯法脱氮时通入等摩尔的氯气代替次氯酸钠。

实施例 2 和 3 的综合处理效果基本和实施例 1 相同, 在此不再赘述。

实施例 4

本实施例提供一种三元锂电池废水的综合处理方法, 与实施例 1 的区别在于, 含磷废水、过滤后的含氮废水以及除油后的含镁废水直接以 10.4: 2: 1 的氮镁磷的摩尔比在反应槽中搅拌反应。该实施例最终得到的鸟粪石结晶中以氮折算鸟粪石的纯度远远低于 97.7%。

实施例 5

本实施例提供一种三元锂电池废水的综合处理方法, 与实施例 1 的区别在于, 步骤 (4) 和步骤 (5) 不同, 具体如下:

(4) 步骤 (3) 中压滤后陈化液的母液进入接液槽, 测量其 pH 为 8.13 并检测其中氮、磷、镁、镍、钴、锰、油分浓度, 加入液碱调节 pH 至 12.87, 通过板式换热器将调值后的母液加热到 90°C, 并在曝气吹脱反应槽中曝气 1.5h。加热曝气过程中逃逸气体使用自来水进行吸收。

(5) 曝气后的母液加入 1mol/L 的稀硫酸调值到中性后, 投加次氯酸钠溶液, 控制氯氮的摩尔比为 8: 1, 以 50rpm 的转速搅拌反应 1.5h, 然后再加入液碱重新调节母液的 pH 至 12。

可以看到, 调整曝气和折点氯化的先后顺序后, 为了使反应顺利进行, 需要多次调节 pH, 因而该实施例较实施例 1 工艺更为繁琐, 且增加了成本, MVR 蒸发后总盐量上升。

对比例 1

本对比例提供一种三元锂电池废水的综合处理方法, 与实施例 1 的区别在于, 步骤 (3) 中控制氮镁磷的摩尔比为 5: 2: 1。

对比例 2

本对比例提供一种三元锂电池废水的综合处理方法, 与实施例 1 的区别在于, 步骤 (3) 中控制氮镁磷的摩尔比为 1: 2: 1。

对比例 1 和 2 采用较低的氮浓度进行混合反应, 最终结晶所需陈化时间相比 16h 要长得多, 结晶得到的鸟粪石晶粒大小也更大, 用作化肥施用效果较差。

综合上述实施例和对比例可以看出, 本申请所提供的综合处理方法具有以下效果:

(1) 采用结晶陈化+过滤制备鸟粪石, 整个过程不使用沉淀池, 解决了三元前驱体工业废水处理设施占地面积大问题。

(2) 使用折点氯化法+曝气吹脱法综合处理鸟粪石制备的母液废水中的余氨、余氯, 解决了沉淀池法合成鸟粪石因其中余氨超标而无法排放的问题, 通过自控装置, 整个脱氮过程

可以合理控制次氯酸钠的加入量，最大限度减少曝气时间。

(3) 使用压滤+有机膜过滤的组合处理合成鸟粪石母液二级脱氨后废水中磷镁以及重金属，同样无需使用沉淀池，废水处理设施的占地面积小，可以控制滤液中镍钴锰的浓度在 0.5mg/L 以下，镁浓度在 3mg/L 以下，磷浓度在 1mg/L 以下，氨浓度在 10mg/L 以下。

(4) 该处理方法综合考虑了鸟粪石制备过程中产生的母液处置问题以及母液中残存的磷镁资源回用问题，最大程度回收镍钴锰三元正极材料生产过程中产生的镁、磷资源，并产出高附加值副产物鸟粪石，其所使用的物料在三元正极材料生产行业极为常见，极易获取。

(5) 本申请解决了镍钴锰三元前驱体工业废水中含镁硫酸盐废水处理过程中出现的液碱消耗量大、废水总盐增加问题，处理设施占地面积大问题、氢氧化镁泥固废产生问题、氢氧化镁附加值低问题。

(6) 本申请解决了镍钴锰三元前驱体工业废水中含磷硫酸盐废水处理过程中出现的氢氧化钙消耗量大、废水总硬度增加问题，处理设施占地面积大问题、磷酸钙泥固废产生问题、磷酸钙附加值低问题。

(7) 本申请以现行主流三元电池回收工艺为基础，整合电池回收工艺所产生的各类废水，做到了废水的综合处置，废渣的资源化，可大规模推广用于三元电池资源化回收同行业。

(8) 本申请以镍钴锰三元前驱体工业废水为原料，依靠提出的工艺路线制备出较高纯度的鸟粪石，鸟粪石产物不含镍钴锰重金属，可尝试推广应用于含镍、含钴、含锰重金属废水中的氨氮、磷、镁的回收与分离。

(9) 本申请采用折点加氯法以及曝气吹脱法除氨脱氨的同时，可在一定程度上降低母液中的油分，有利于后续有机膜过滤器的废水过滤，有利于后续 MVR 蒸发系统的废水蒸发。

上面结合实施例对本申请作了详细说明，但是本申请不限于上述实施例，在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内，还可以在不脱离本申请宗旨的前提下作出各种变化。此外，在不冲突的情况下，本申请的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

权 利 要 求 书

1. 一种废水的综合处理方法，其特征在于，所述废水包括含磷废水、含镁废水和含氮废水，所述综合处理方法包括以下步骤：

S1：按照氮、镁、磷的摩尔比为 (9-11) : (1-3) : 1，将所述含磷废水、所述含镁废水和所述含氮废水混合得到混合液；

S2：待所述混合液反应，陈化，分离，得到母液和鸟粪石。

2. 根据权利要求 1 所述的综合处理方法，其特征在于，所述 S1 包括：

S11：按照氮、磷的摩尔比为 (9-11) : 1，将所述含磷废水和所述含氮废水混合，得到氮磷废水；

S12：再按照镁、磷的摩尔比为 (1-3) : 1 向所述氮磷废水中加入所述含镁废水，调节 pH 为 8-10，得到所述混合液。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的综合处理方法，其特征在于，所述含氮废水在混合前经过滤除去有价金属不溶物并调节 pH 为 5-9.5。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的综合处理方法，其特征在于，所述含镁废水在混合前经吸附除去油分。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的综合处理方法，其特征在于，所述综合处理方法还包括：

S3：所述母液经折点加氯和曝气吹脱除去氨氮；

优选地，所述 S3 包括：

S31：向所述母液中通入次氯酸钠或氯气，进行脱氨处理；

S32：对脱氨处理后的母液调节 pH 值到碱性并加热，曝气，吹脱余氨和余氯。

6. 根据权利要求 5 所述的综合处理方法，其特征在于，所述综合处理方法还包括：

S4：压滤所述母液，得到滤液和滤渣；

优选地，S4 中压滤得到的所述滤液经再次过滤除去不溶物后进行盐分回收处理；

优选地，S4 中压滤得到的所述滤渣和再次过滤得到的所述不溶物调节 pH 得到镁溶液，所述镁溶液回用至所述 S1 得到的所述混合液。

7. 废水的综合处理系统，其特征在于，包括鸟粪石生产单元，所述鸟粪石生产单元包括：

废水供给装置，所述废水供给装置用于提供含磷废水、含氮废水和含镁废水；

鸟粪石合成装置，所述鸟粪石合成装置用于供所述含磷废水、所述含氮废水和所述含镁废水混合得到混合液，并反应生成鸟粪石；

分离装置，所述分离装置用于从所述混合液中分离出所述鸟粪石，进而形成母液。

8. 根据权利要求 7 所述的综合处理系统，其特征在于，所述废水供给装置包括：

含磷废水供给装置，所述含磷废水供给装置用于向所述鸟粪石合成装置提供含磷废水；

含氮废水供给装置，所述含氮废水供给装置用于向所述鸟粪石合成装置提供含氮废水，所述含氮废水供给装置还设有过滤部件，所述过滤部件用于滤去所述含氮废水中的有价金属不溶物；

含镁废水供给装置，所述含镁废水供给装置用于向所述鸟粪石合成装置提供含镁废水，所述含镁废水供给装置还设有除油部件，所述除油部件用于除去所述含镁废水中的油分。

9. 根据权利要求 7 所述的综合处理系统，其特征在于，所述综合处理系统还包括母液回收单元，所述母液回收单元包括：

除氮装置，所述除氮装置包括折点加氯设备和曝气吹脱设备，用于依次向所述母液进行折点加氯和曝气吹脱以除去氨氮；

除镁装置，所述除镁装置用于从除氮后的母液中分离出含镁沉淀；

盐分回收装置，所述盐分回收装置用于从除镁后的母液中分离出可溶性盐。

10. 根据权利要求 9 所述的综合处理系统，其特征在于，所述盐分回收装置包括 MVR 蒸发系统。

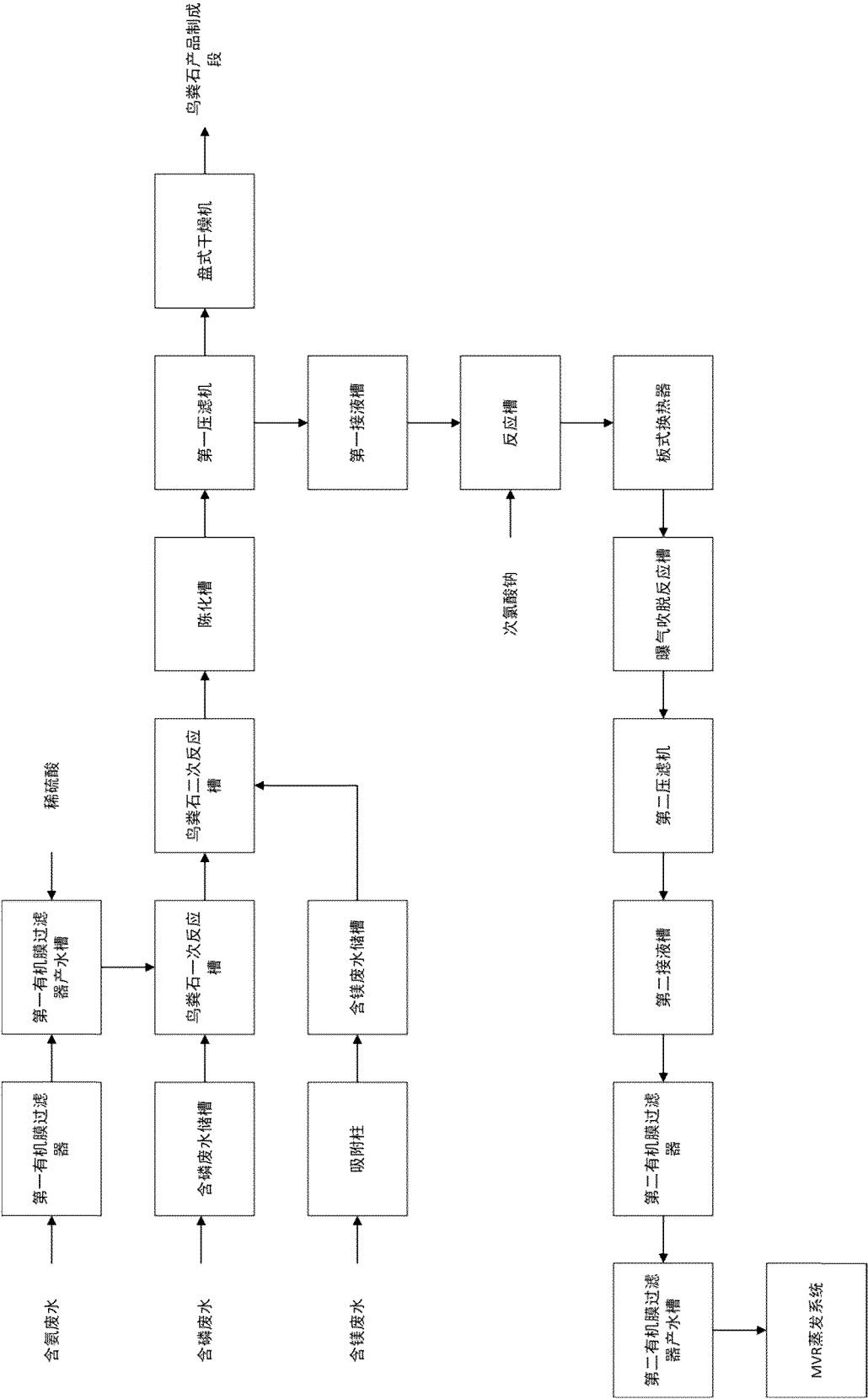


图 1

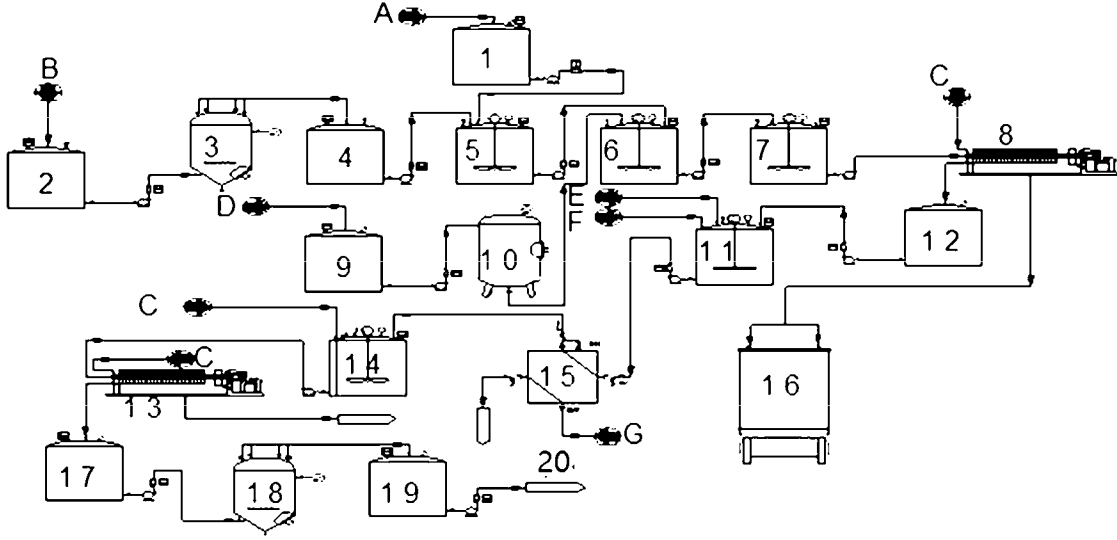


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/079082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F9/00(2023.01)i; C01B25/45(2006.01)i; C02F1/04(2023.01)i; C02F1/20(2023.01)i; C02F1/76(2023.01)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)

IPC: C02F, C01B25

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)

CNTXT; WPABSC; CNABS; VEN; DWPI; ENTXT; CNKI; ELSEVIER; 镁, 磷, 氨, 鸟粪石, 磷酸铵镁, 锂电池废水, 折点加氯, magnesi??, phosph+, ammon+, struvite stone?, magnesium ammonium phosphate, lithium battery wastewater, break point chlorination

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115340240 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 15 November 2022 (2022-11-15) claims 1-10	1-10
X	CN 103449584 A (DALIAN DONGTAI INDUSTRIAL WASTE TREATMENT CO., LTD.) 18 December 2013 (2013-12-18) description, paragraphs [0013]-[0025], and embodiments 1-5	1-4, 7, 8
Y	CN 103449584 A (DALIAN DONGTAI INDUSTRIAL WASTE TREATMENT CO., LTD.) 18 December 2013 (2013-12-18) description, paragraphs [0013]-[0025], and embodiments 1-5	5, 6, 9, 10
Y	CN 106746026 A (FOSHAN XINTAILONG ENVIRONMENTAL PROTECTION EQUIPMENT MANUFACTURING CO., LTD.) 31 May 2017 (2017-05-31) description, paragraphs [0008]-[0018]	5, 6, 9, 10
A	CN 101555077 A (GUANGZHOU INSTITUTE OF GEOCHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 14 October 2009 (2009-10-14) entire document	1-10



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

06 June 2023

Date of mailing of the international search report

09 June 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/079082

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110668600 A (ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY SHANGYU INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. et al.) 10 January 2020 (2020-01-10) entire document	1-10
A	US 2013105401 A1 (SUH YONG JAE et al.) 02 May 2013 (2013-05-02) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/079082

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115340240	A	15 November 2022	None			
CN	103449584	A	18 December 2013	None			
CN	106746026	A	31 May 2017	None			
CN	101555077	A	14 October 2009	None			
CN	110668600	A	10 January 2020	None			
US	2013105401	A1	02 May 2013	US	9102555	B2	11 August 2015
				KR	101093557	B1	13 December 2011

A. 主题的分类

C02F9/00(2023.01)i; C01B25/45(2006.01)i; C02F1/04(2023.01)i; C02F1/20(2023.01)i; C02F1/76(2023.01)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)

IPC: C02F, C01B25

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))

CNXTX;WPABSC;CNABS;VEN;DWPI;ENTXT;CNKI;ELSEVIER: 镁, 磷, 氮, 鸟粪石, 磷酸铵镁, 锂电池废水, 折点加氯, magnesi??, phosph+, ammon+, struvite stone?, magnesium ammonium phosphate, lithium battery waste-water, break point chlorination

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 115340240 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2022年11月15日 (2022 - 11 - 15) 权利要求1-10	1-10
X	CN 103449584 A (大连东泰产业废弃物处理有限公司) 2013年12月18日 (2013 - 12 - 18) 说明书第[0013]-[0025]段, 实施例1-5	1-4, 7, 8
Y	CN 103449584 A (大连东泰产业废弃物处理有限公司) 2013年12月18日 (2013 - 12 - 18) 说明书第[0013]-[0025]段, 实施例1-5	5, 6, 9, 10
Y	CN 106746026 A (佛山市新泰隆环保设备制造有限公司) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第[0008]-[0018]段	5, 6, 9, 10
A	CN 101555077 A (中国科学院广州地球化学研究所) 2009年10月14日 (2009 - 10 - 14) 全文	1-10

☒ 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
“D” 申请人在国际申请中引证的文件
“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

2023年6月6日

国际检索报告邮寄日期

2023年6月9日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

施晶俊

电话号码 (+86) 010-62084999

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

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	CN 110668600 A (浙江理工大学上虞工业技术研究院有限公司等) 2020年1月10日 (2020 - 01 - 10) 全文	1-10
A	US 2013105401 A1 (SUH YONG JAE等) 2013年5月2日 (2013 - 05 - 02) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/079082

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	115340240	A	2022年11月15日	无			
CN	103449584	A	2013年12月18日	无			
CN	106746026	A	2017年5月31日	无			
CN	101555077	A	2009年10月14日	无			
CN	110668600	A	2020年1月10日	无			
US	2013105401	A1	2013年5月2日	US	9102555	B2	2015年8月11日
				KR	101093557	B1	2011年12月13日