

(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 10 月 8 日 (08.10.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/200215 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 1/70 (2006.01) *C02F 1/48* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/082655
- (22) 国际申请日: 2020 年 4 月 1 日 (01.04.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910264781.8 2019 年 4 月 3 日 (03.04.2019) 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)。南京大学盐城环保技术与工程研究院 (NANJING

UNIVERSITY & YANCHENG ACADEMY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGY AND ENGINEERING) [CN/CN]; 中国江苏省盐城市亭湖区环保大道环保科技城科技众创中心 D 幢, Jiangsu 224000 (CN)。

(72) 发明人: 双陈冬 (SHUANG, Chendong); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210023 (CN)。李爽爽 (LI, Shuangshuang); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210023 (CN)。李彤 (LI, Tong); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, Jiangsu 210023 (CN)。张光 (ZHANG, Guang); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, 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,

(54) Title: METHOD FOR REMOVING MAGNETIZED POWDER STRENGTHENED NITRATE NITROGEN AND INORGANIC PHOSPHORUS

(54) 发明名称: 一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法

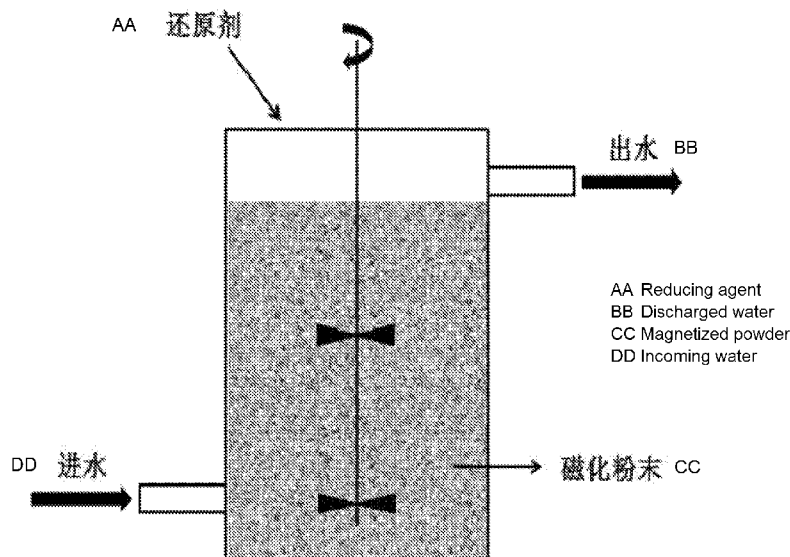


图 1

(57) Abstract: A method for removing magnetized powder strengthened nitrate nitrogen and inorganic phosphorus, comprising the following steps: (1) mixing permanent magnet material powder with paramagnetic Fe_3O_4 powder, magnetizing the mixture in a magnetic field to prepare magnetized powder; (2) adding the magnetized powder directly into a water treatment reaction vessel or preparing the magnetized powder into granular fillers and then adding the same into a water treatment reaction vessel; and (3) allowing water to be treated to enter the water treatment reaction vessel, and performing chemical reaction of removing nitrate nitrogen and inorganic phosphorus in the presence of a reducing agent, and discharging the water after the reaction.

(57) 摘要: 一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法, 包括以下步骤: (1) 将永磁材料粉末与顺磁 Fe_3O_4 粉末混合后, 置于磁场中进行磁化, 制成磁化粉末; (2) 将磁化粉末直接或制成颗粒状填料加入水处理反应容器中; (3) 待处理水进入水处理反应容器中, 在还原剂存在的条件下, 进行去除硝态氮和无机磷的化学反应, 完成反应后的水排出即可。

[见续页]



WO 2020/200215 A1



Jiangsu 210023 (CN)。王珂(WANG, Ke); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210023 (CN)。王钧田(WANG, Juntian); 中国江苏省南京市栖霞区仙林大道163号, Jiangsu 210023 (CN)。

(74) 代理人:江苏瑞途律师事务所(RAYTO PARTNERS, P.C.); 中国江苏省南京市建邺区奥体大街68号新城科技园5A栋9层, Jiangsu 210019 (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, 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, 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))。

一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法

技术领域

本发明属于水处理技术领域，具体涉及一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法。

背景技术

随着人口的增长和工业化、城市化进程的加快，自然界水体中的氮素具有高度硝化的趋势，其在水体中可转化为亚硝胺等物质，对生态环境、动植物以及人体生命健康造成威胁，世界卫生组织和多个国家、地区都对其制定了污染限制指标。从报道或公开情况来看，世界各地地表水、地下水、饮用水、废水的硝态氮超标情况较为严重。

在废水处理中，最为常见的硝酸盐去除方法是反硝化法，其缺陷在于反硝化细菌需要一定的温度和可生化的碳源，因此，在温度较低地区或者碳源不足的废水难以规模化推广应用，升高温度和补充碳源则会导致成本大幅增加。而且，该方法对于地表水、地下水、饮用水并不适用。常规的物理化学方法主要有反渗透、离子交换、和还原法等，各技术均有其优缺点。反渗透和离子交换法都是分离法，并未从根本上消除硝酸盐，而仅仅是通过物理、化学作用将污染物分离出来，如不采取进一步处理，从自然环境角度来看污染物并未得到处理。零价铁和亚铁还原由于其操作简单、占地面积小和还原效率高成为广泛研究关注的一种经济高效的去除方法。其中，零价铁、二价铁、绿锈和 Fe_3O_4 等均可作为硝态氮的还原剂。但这些还原的反应效率和反应产物均较难控制，对于大部分实际情形，其还原产物多为氨氮。

专利（申请号 201310505699.2）所公开的一种还原处理水中硝酸盐的方法，利用绿锈的还原性和催化剂离子的作用对硝酸盐进行还原处理，对硝酸盐具有显著的去除。但对于总氮的去除，仍存在提升的空间，而且其对总磷的去除也并未涉及。文献（Environ .Sci .Technol ., 2015 , 49(24) ,14401-14408）中提到磁场能使溶液中产生对流，增强物质的传输，且刺激顺磁离子迁移，提高反应速率。专利（申请号 201510237845.7）公开的利用磁场处理污水的方法，提出磁场能够有效提高去除污染物的速率，但一般磁源作用范围小、距离短，在实际工程中难以适用于大规模反应体系，增加成本。

发明内容

本发明的目的是在现有技术的基础上，通过硬磁粉末的分散解决了磁场难以在大规模水处理中均匀分布的难题，提供一种磁场强化的硝态氮和无机磷去除方法，实现硝态氮和总氮的高效去除，同时去除无机磷，简化工艺和降低成本。

本发明的技术方案如下：

一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，它包括以下步骤：

- (1) 将永磁材料粉末与顺磁 Fe_3O_4 粉末混合后，置于磁场中进行磁化，制成磁化粉末；
- (2) 将磁化粉末直接或制成颗粒状填料加入水处理反应容器中；
- (3) 待处理水进入水处理反应容器中，在还原剂存在的条件下，进行去除硝态氮和无机磷的化学反应，完成反应后的水排出即可。

本发明提供了一种利用永磁材料提供磁场，并促进还原剂催化还原硝态氮去除总氮，其产物可以进一步与无机磷（磷酸根）结合混凝沉淀去除无机磷的水处理方法。其中，待处理水中硝态氮的催化还原去除和总氮的降解效率基本上超过 80%，待处理水中的无机磷的去除率基本上超过 90%，在一些优选的方案中，硝态氮的催化还原去除和总氮的降解效率达到 90% 以上。

本发明提供的去除水中硝态氮和无机磷的方法，在步骤（1）中，永磁材料粉末与顺磁 Fe_3O_4 需混合，以便在后续加入水处理反应容器中能在催化反应位点附近提供均匀细密的磁场。本发明提及的水处理反应容器可以是进行水处理的反应器或者反应池。

在一种方案中，本发明所提及的待处理水中硝态氮的浓度为 40~500 mg/L，在其他条件的配合下，在一种优选的方案中，待处理水中硝态氮的浓度为 80~300 mg/L，更进一步优选为 200~250 mg/L。

在一种优选方案中，在步骤（3）中，在待处理水进入水处理反应容器之前或之后，批次或连续加入还原剂，待处理水连续式进入水处理反应容器中，一端进入另一端排出，在流动过程中进行化学反应；或者，待处理水进入水处理反应容器中，在水处理反应容器中停留一段时间进行化学反应，完成反应后的水排出即可。

在一种方案中，永磁材料粉末为稀土永磁材料、金属永磁材料或铁氧体永磁材料中的一种或几种。例如，在不影响本发明效果的情况下，稀土永磁材料可以为 Sm-Co 系、Nd-Fe-B、La-Ce 或 Re-Fe-B 中的一种或几种；金属永磁材料可以为 Al-Ni-Co、Fe-Cr-Co 或者其组合物；铁氧体永磁材料可以为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 或 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中的一种或几种。

在一种更优选方案中，在步骤（1）中，永磁材料粉末与顺磁 Fe_3O_4 粉末的质量比为 1:0.01~1:150；例如，在不影响本发明效果的情况下，可以优选为 1:5~1:100，特别优选为 1:10~1:40。

在一种优选方案中，在步骤（2）中加入的磁化粉末与步骤（3）中待处理水中硝态氮的物质的量之比为 1:0.01~1:100；在不影响本发明效果的情况下，可以优选为 1:10~1:100；更优选为 1:30~1:80。

本发明在步骤（3）中加入的还原剂为能与硝态氮反应且氧化产物具有混凝效果的还原性物质，例如，单质零价铁、单质零价铝、单质零价锌、单质零价锰、单质零价镁、亚铁化合

物、亚铜化合物、绿锈或 Fe_3O_4 中的一种或几种。

本发明提及的亚铁化合物可以但不局限于氯化亚铁、硫酸亚铁和氢氧化亚铁。

本发明提及的亚铜化合物可以但不局限于氯化亚铜、硫酸亚铜和氢氧化亚铜。

本发明提及的绿锈 (GR) 可以但不局限于 $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ 或 $\text{GR}(\text{SO}_3^{2-})$ 中的一种或几种。

进一步的, 在步骤 (3) 中, 还原剂的用量与待处理水中硝态氮的物质的量之比为 1:0.1~1:150; 在不影响本发明效果的情况下, 可以优选为 1:0.8~1:80, 更优选为 1:10~1:50。

在一种优选方案中, 本发明在步骤 (2) 中提及的水处理反应容器, 可以在底部设置有排泥系统, 定时清理去除无机磷时产生的铁泥。

本发明在步骤 (3) 中, 进入水处理反应容器中的待处理水中不含有次氯酸钠、氯胺、臭氧、过硫酸钠或高锰酸钾, 或将待处理水中的强氧化剂预先处理, 否则会与还原剂反应, 影响还原剂与硝态氮的反应。

在一种优选方案中, 在步骤 (3) 中, 批次或连续加入还原剂, 以保证对硝态氮的还原。

本发明提及的批次加入还原剂的每批次时间为 5min~1000min; 优选为 30min~500min。

本发明在步骤 (3) 中提及的待处理水连续式进入水处理反应容器的流速为 0.1 L/h~1000L/h。

本发明提及的待处理水进入水处理反应容器后, 在水处理反应容器中停留的时间为 1~600 分钟; 优选为 1~300 分钟; 更优选为 1~50 分钟。

进一步的, 在步骤 (3) 中, 搅拌为机械搅拌或水力搅拌。

采用本发明的技术方案, 优势如下:

(1) 磁化后的永磁材料粉末提供磁场, 在水处理反应容器中提供均匀细密的磁场, 提高了反应效率, 有利于硝态氮的催化还原去除和总氮的降解。

(2) Fe_3O_4 粉末可作为催化剂, 增加对总氮去除的选择性, 并且磁化粉末与还原剂的混合能提高还原体系的稳定性。

(3) 在反应过程中铁系还原剂反应后产生的溶解态铁离子可以作为混凝剂进一步去除待处理水中的无机磷, 实现脱氮除磷。

(4) 整个催化还原反应在一个反应体系中完成, 体系一端进水一端出水, 占地面积小, 且通过定时停水和投加还原剂, 可恢复还原体系的活性, 使反应体系持续循环使用, 节省成本。

附图说明

图 1 是本发明的一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法的示意图。

具体实施方式

通过以下实施例并结合附图对本发明的磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法作进一步的说明，但这些实施例不对本发明构成任何限制。

如图 1 所示，本发明提及的水处理反应容器为具有搅拌装置，一端进水和另一端出水的反应器或者反应池，便于通入待处理水并按照需要及时排出进行化学反应后的水。以下实施例均采用上述提及的反应器或者反应池。

实施例 1:

一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，包括以下步骤：

(1) 将 Sm-Co 系稀土永磁粉末与顺磁 Fe_3O_4 粉末以质量比 1:0.01 混合，形成混合粉末，并置于磁场中磁化，制成磁化粉末；

(2) 将上述磁化粉末直接加入到反应器中，磁化粉末与待处理水中硝态氮的物质的量之比为 1:0.01；

(3) 在待处理水进入上述反应器前，连续式加入还原剂单质零价铁，同时开始机械搅拌，还原剂用量与待处理水中硝态氮的物质的量比例为 1:0.1，待处理水以 0.1L/h 的流速连续进入反应器中，从另一端排出，在流动的过程中反应。

装置运行后，待处理水中硝态氮 40mg/L，出水中硝态氮 14mg/L，待处理水中总磷 3mg/L，出水中总磷 0.4mg/L。

实施例 2:

一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，包括以下步骤：

(1) 将 Nd-Fe-B 稀土永磁粉末与顺磁 Fe_3O_4 粉末以质量比 1:0.1 混合，形成混合粉末，并置于磁场中磁化，制成磁化粉末；

(2) 将上述磁化粉末直接加入到反应器中，磁化粉末与待处理水中硝态氮的物质的量之比为 1:0.1；

(3) 在待处理水进入上述反应器后，分批次加入还原剂单质零价铝，每 5min 为一批次，同时开始水力搅拌，还原剂用量与待处理水中硝态氮的物质的量比例为 1:1，待处理水以 5L/h 的流速连续进入反应器中，从另一端排出，在流动的过程中反应。

装置运行后，待处理水中硝态氮 80 mg/L，出水中硝态氮 12 mg/L，待处理水中总磷进水 3 mg/L，出水中总磷 0.2 mg/L。

实施例 3:

一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，包括以下步骤：

经过以下步骤进行处理：

(1) 将 La-Ce 稀土永磁粉末与顺磁 Fe_3O_4 粉末以质量比 1:1 混合, 形成混合粉末, 并置于磁场中磁化, 制成磁化粉末;

(2) 将上述磁化粉末制备成颗粒状填料加入到反应器中, 磁化粉末与待处理水中硝态氮的物质的量之比为 1:1;

(3) 在待处理水进入上述反应器前, 连续式加入还原剂单质零价锌, 同时开始水力搅拌, 还原剂用量与待处理水中硝态氮的物质的量比例为 1:3, 待处理水以 100L/h 的流速连续进入反应器中, 从另一端排出, 在流动的过程中反应。

装置运行后, 待处理水中硝态氮 50 mg/L, 出水中硝态氮 4mg/L, 待处理水中总磷 5 mg/L, 出水中总磷 0.1 mg/L。

实施例 4:

一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法, 包括以下步骤:

经过以下步骤进行处理:

(1) 将 Re-Fe-B 稀土永磁粉末与顺磁 Fe_3O_4 粉末以质量比 1:5 混合, 形成混合粉末, 并置于磁场中磁化, 制成磁化粉末;

(2) 将上述磁化粉末制备成颗粒状填料加入到反应池中, 磁化粉末与待处理水中硝态氮的物质的量之比为 1:10;

(3) 在待处理水进入上述反应池前, 连续式加入还原剂单质零价锰和单质零价镁(物质的量比例为 1:1), 同时开始机械搅拌, 还原剂总用量与待处理水中硝态氮的物质的量比例为 1:8, 待处理水以 1000L/h 的流速连续进入反应池中, 从另一端排出, 在流动的过程中反应。

装置运行后, 待处理水中硝态氮 100 mg/L, 出水中硝态氮 11 mg/L, 待处理水中总磷 8 mg/L, 出水中总磷 0.4 mg/L。

实施例 5:

一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法, 包括以下步骤:

经过以下步骤进行处理:

(1) 将 Al-Ni-Co 金属永磁粉末与顺磁 Fe_3O_4 粉末以质量比 1:10 混合, 形成混合粉末, 并置于磁场中磁化, 制成磁化粉末;

(2) 将上述磁化粉末直接加入到反应池中, 磁化粉末与待处理水中硝态氮的物质的量之比为 1:30;

(3) 在待处理水进入上述反应池后, 分批次加入还原剂单质铁和单质铝(物质的量比例为 1:100), 每 100min 为一批次, 同时开始机械搅拌, 还原剂用量与待处理水中硝态氮的物质的量比例为 1:10, 待处理水进入反应池中停留一段时间进行化学反应, 停留的时间为 1 分钟,

完成反应后的水排出。

装置运行后,待处理水中硝态氮 60 mg/L,出水中硝态氮 4 mg/L,待处理水中总磷 9 mg/L,出水中总磷 0.3 mg/L。

实施例 6:

一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法,包括以下步骤:

经过以下步骤进行处理:

(1) 将 Fe-Cr-Co 金属永磁粉末与顺磁 Fe_3O_4 粉末以质量比 1:20 混合,形成混合粉末,并置于磁场中磁化,制成磁化粉末;

(2) 将上述磁化粉末直接加入到反应器中,磁化粉末与待处理水中硝态氮的物质的量之比为 1:50;

(3) 在待处理水进入上述反应器后,分批次加入还原剂氯化亚铁,每 500min 为一批次,同时开始水力搅拌,还原剂总用量与待处理水中硝态氮的物质的量比例为 1:30,待处理水进入反应器中停留一段时间进行化学反应,停留的时间为 30 分钟,完成反应后的水排出。

装置运行后,待处理水中硝态氮 200 mg/L,出水中硝态氮 13 mg/L,待处理水中总磷 15 mg/L,出水中总磷 0.2 mg/L。

实施例 7:

一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法,包括以下步骤:

经过以下步骤进行处理:

(1) 将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 铁氧体永磁粉末与顺磁 Fe_3O_4 粉末以质量比 1:40 比例混合,形成混合粉末,并置于磁场中磁化,制成磁化粉末;

(2) 将上述磁化粉末制备成颗粒状填料加入到反应器中,磁化粉末与待处理水中硝态氮的物质的量之比为 1:80;

(3) 在待处理水进入上述反应器前,连续式加入还原剂 $\text{GR}(\text{Cl}^-)$,同时开始水力搅拌,还原剂总用量与待处理水中硝态氮的物质的量比例为 1:50,待处理水进入反应器中停留一段时间进行化学反应,停留的时间为 50 分钟,完成反应后的水排出。

装置运行后,待处理水中硝态氮 80 mg/L,出水中硝态氮 7 mg/L,待处理水中总磷 20 mg/L,出水中总磷 0.4 mg/L。

实施例 8:

一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法,包括以下步骤:

经过以下步骤进行处理: __

(1) 将 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体永磁粉末与顺磁 Fe_3O_4 粉末以质量比 1:100 混合,形成混合粉

末，并置于磁场中磁化，制成磁化粉末；

(2) 将上述磁化粉末直接加入到反应池中，磁化粉末与待处理水中硝态氮的物质的量之比为 1:100；

(3) 在待处理水进入上述反应池后，分批次加入 Fe_3O_4 ，每批次为 1000min，同时开始水力搅拌，还原剂总用量与待处理水中硝态氮的物质的量比例为 1:80，待处理水进入反应池中停留一段时间进行化学反应，停留的时间为 300 分钟，完成反应后的水排出。

装置运行后，待处理水中硝态氮 120mg/L，出水中硝态氮 13mg/L，待处理水中总磷 8mg/L，出水中总磷 0.2mg/L。

实施例 9：

一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，包括以下步骤：

经过以下步骤进行处理：

(1) 将 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体永磁粉末与顺磁 Fe_3O_4 粉末以质量比 1:100 混合，形成混合粉末，并置于磁场中磁化，制成磁化粉末；

(2) 将上述磁化粉末直接加入到反应器中，磁化粉末与待处理水中硝态氮的物质的量之比为 1:100；

(3) 在待处理水进入上述反应器前，连续式加入还原剂 $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ 和 Fe_3O_4 （物质的量比例为 5:1），同时开始水力搅拌，还原剂用量与待处理水中硝态氮的物质的量比例为 1:100，待处理水进入反应器中停留一段时间进行化学反应，停留的时间为 600 分钟，完成反应后的水排出。

装置运行后，待处理水中硝态氮 250mg/L，出水中硝态氮 14mg/L，待处理水中总磷 10mg/L，出水中总磷 0.2mg/L。

1. 一种磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，其特征在于，它包括以下步骤：
 - (1) 将永磁材料粉末与顺磁 Fe_3O_4 粉末混合后，置于磁场中进行磁化，制成磁化粉末；
 - (2) 将磁化粉末直接或制成颗粒状填料加入水处理反应容器中；
 - (3) 待处理水进入水处理反应容器中，在还原剂存在的条件下，进行去除硝态氮和无机磷的化学反应，完成反应后的水排出即可。
2. 根据权利要求 1 所述的磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，其特征在于，在步骤 (1) 中，所述永磁材料粉末为稀土永磁材料、金属永磁材料或铁氧体永磁材料中的一种或几种；所述永磁材料粉末与所述顺磁 Fe_3O_4 粉末的质量比为 1:0.01~1:150；优选为 1:5~1:100；更优选为 1:10~1:40。
3. 根据权利要求 1 所述的磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，其特征在于，在步骤 (1) 中，所述稀土永磁材料为 Sm-Co 系、Nd-Fe-B、La-Ce 或 Re-Fe-B 中的一种或几种；所述金属永磁材料为 Al-Ni-Co、Fe-Cr-Co 或者其组合物；所述铁氧体永磁材料为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 或 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中的一种或几种。
4. 根据权利要求 1 所述的磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，其特征在于，在步骤 (2) 中加入的磁化粉末与步骤 (3) 中待处理水中硝态氮的物质的量之比为 1:0.01~1:100；优选为 1:10~1:100；更优选为 1:30~1:80。
5. 根据权利要求 1 所述的磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，其特征在于，在步骤 (3) 中，所述还原剂为单质零价铁、单质零价铝、单质零价锌、单质零价锰、单质零价镁、亚铁化合物、亚铜化合物、绿锈或 Fe_3O_4 中的一种或几种；优选的，所述亚铁化合物为氯化亚铁、硫酸亚铁或氢氧化亚铁中的一种或几种；所述亚铜化合物为氯化亚铜、硫酸亚铜或氢氧化亚铜中的一种或几种。
6. 根据权利要求 5 所述的磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，其特征在于，在步骤 (3) 中，所述还原剂的用量与待处理水中硝态氮的物质的量之比为 1:0.1~1:150；优选为 1:0.8~1:80，更优选为 1:10~1:50。
7. 根据权利要求 1 所述的磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，其特征在于，在步骤 (3) 中，在待处理水进入水处理反应容器之前或之后，批次或连续加入还原剂，待处理水连续式进入水处理反应容器中，一端进入另一端排出，在流动过程中进行化学反应；或者，待处理水进入水处理反应容器中，在水处理反应容器中停留一段时间进行化学反应，完成反应后的水排出即可。
8. 根据权利要求 1 所述的磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，其特征在于，在步骤 (3) 中，所述待处理水中不含有次氯酸钠、氯胺、臭氧、过硫酸钠或高锰酸钾。

9. 根据权利要求 7 所述的磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，其特征在于，在步骤（3）中，批次加入还原剂时每批次时间为 5min~1000min；优选为 30min~500min；待处理水连续式进入水处理反应容器的流速为 0.1 L/h~1000 L/h；待处理水在水处理反应容器中停留的时间为 1~600 分钟；优选为 1~300 分钟；更优选为 1~50 分钟。

10. 根据权利要求 1 所述的磁化粉末强化的硝态氮和无机磷去除方法，其特征在于，在步骤（2）中，水处理反应容器的底部设置有排泥系统，定时清理去除无机磷时产生的铁泥。

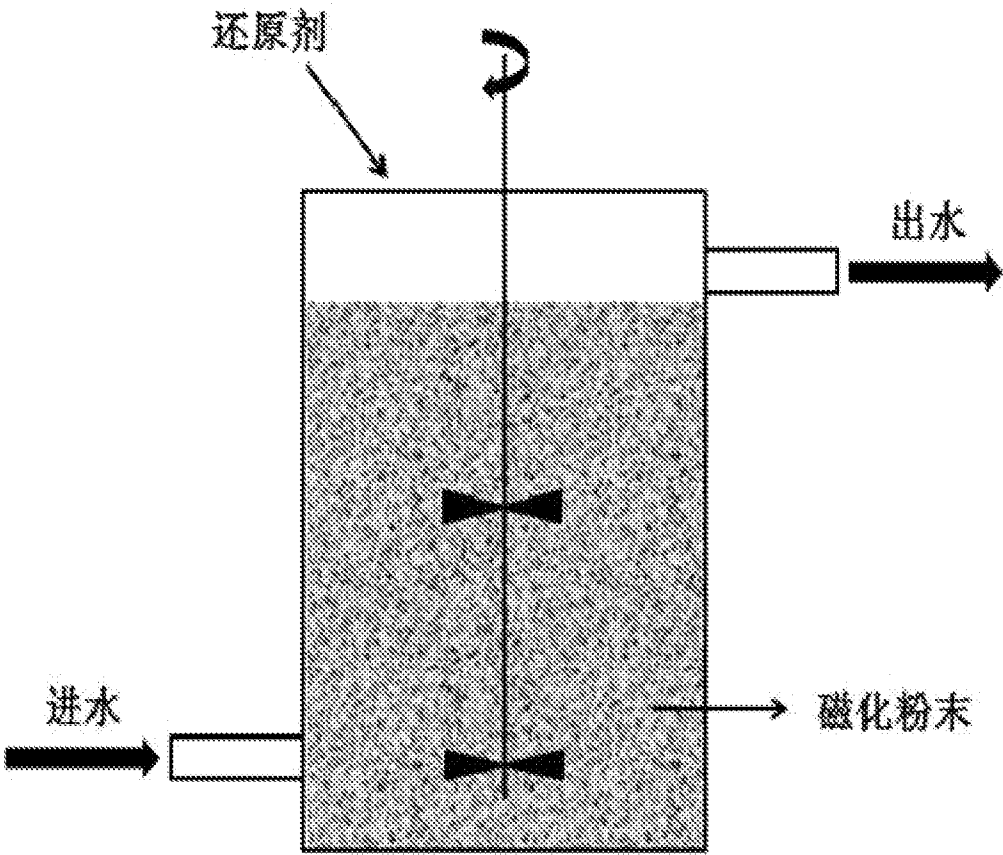


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/082655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/70(2006.01)i; C02F 1/48(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)

CNKI, SIPOABS, VEN, CNABS, CNTXT: 氮, 硝, 磷, 还原, 催化, 单质铁, 零价铁, 磁, nitrat+, nitrogen, phosphate, reduce, catalyst, iron, ferrous, magnet

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102884010 A (THE TEXAS A&M UNIVERSITY SYSTEM) 16 January 2013 (2013-01-16) claims 1-28, description paragraphs 38-102, figure 1	1-10
PX	CN 109851144 A (NANJING UNIVERSITY et al.) 07 June 2019 (2019-06-07) claims 1-10	1-10
X	CN 107697987 A (TONGJI UNIVERSITY) 16 February 2018 (2018-02-16) claims 1-11	1-10
A	US 2015191374 A1 (ECOLAB USA INC.) 09 July 2015 (2015-07-09) entire document	1-10
A	CN 103626293 A (NANJING UNIVERSITY) 12 March 2014 (2014-03-12) 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

“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

22 May 2020

Date of mailing of the international search report

22 June 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/082655

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102884010	A	16 January 2013	CN	106517477	A	22 March 2017
				US	2016052808	A1	25 February 2016
				CA	2787032	A1	24 March 2011
				US	2012273431	A1	01 November 2012
				EP	2512997	A2	24 October 2012
				US	10329179	B2	25 June 2019
				EA	201290898	A1	28 February 2013
				EP	2512997	A4	30 October 2013
				AU	2010295313	A1	09 August 2012
				US	2011174743	A1	21 July 2011
				MY	158781	A	15 November 2016
				EP	2512997	B1	15 January 2020
				AU	2010295313	B2	30 April 2015
				WO	2011035263	A2	24 March 2011
				WO	2011035263	A3	28 July 2011
CN	109851144	A	07 June 2019	None			
CN	107697987	A	16 February 2018	None			
US	2015191374	A1	09 July 2015	WO	2015103286	A1	09 July 2015
CN	103626293	A	12 March 2014	US	2016311712	A1	27 October 2016
				US	10239774	B2	26 March 2019
				WO	2015089971	A1	25 June 2015
				CN	103626293	B	04 May 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/082655

A. 主题的分类

C02F 1/70(2006.01)i; C02F 1/48(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))

CNKI, SIPOABS, VEN, CNABS, CNTXT:氮, 硝, 磷, 还原, 催化, 单质铁, 零价铁, 磁, nitrat+, nitrogen, phosphate, reduce, catalyst, iron, ferrous, magnet

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	CN 102884010 A (得克萨斯州A&M大学系统) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 权利要求1-28, 说明书第38-102段, 图1	1-10
PX	CN 109851144 A (南京大学等) 2019年 6月 7日 (2019 - 06 - 07) 权利要求1-10	1-10
X	CN 107697987 A (同济大学) 2018年 2月 16日 (2018 - 02 - 16) 权利要求1-11	1-10
A	US 2015191374 A1 (ECOLAB USA INC) 2015年 7月 9日 (2015 - 07 - 09) 全文	1-10
A	CN 103626293 A (南京大学) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 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

“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 5月 22日

国际检索报告邮寄日期

2020年 6月 22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

受权官员

李波

电话号码 010-62084840

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/082655

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	102884010	A	2013年 1月 16日	CN	106517477	A	2017年 3月 22日
				US	2016052808	A1	2016年 2月 25日
				CA	2787032	A1	2011年 3月 24日
				US	2012273431	A1	2012年 11月 1日
				EP	2512997	A2	2012年 10月 24日
				US	10329179	B2	2019年 6月 25日
				EA	201290898	A1	2013年 2月 28日
				EP	2512997	A4	2013年 10月 30日
				AU	2010295313	A1	2012年 8月 9日
				US	2011174743	A1	2011年 7月 21日
				MY	158781	A	2016年 11月 15日
				EP	2512997	B1	2020年 1月 15日
				AU	2010295313	B2	2015年 4月 30日
				WO	2011035263	A2	2011年 3月 24日
				WO	2011035263	A3	2011年 7月 28日
CN	109851144	A	2019年 6月 7日	无			
CN	107697987	A	2018年 2月 16日	无			
US	2015191374	A1	2015年 7月 9日	WO	2015103286	A1	2015年 7月 9日
CN	103626293	A	2014年 3月 12日	US	2016311712	A1	2016年 10月 27日
				US	10239774	B2	2019年 3月 26日
				WO	2015089971	A1	2015年 6月 25日
				CN	103626293	B	2016年 5月 4日