

(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  
2009年2月26日(26.02.2009)

PCT

(10)  
WO 2009/024014 A1

- (51) 国际分类号: C02F 7/58 (2006 01) C02F 1/66 (2006 01)
  - (21) 国际申请号: PCT/CN2008/001372
  - (22) 国际申请日: 2008年7月25日(25 07 2008)
  - (25) 申请语言: 中文
  - (26) 公布语言: 中文
  - (30) 优先权: 200710130863 0  
2007年8月21日(21 08 2007) CN
  - (71) 申请人 (除美国外的所有指定国): 南京大学 (NANJINGUNIVERSITY) [CN/CN], 中国江苏省南京市文汇路22号, Jiangsu 210093 (CN)。
  - (72) 发明人; 及
  - (75) 发明人/申请人 (仅美国): 任洪强 (REN, Hongqiang) [CN/CN], 中国江苏省南京市文汇路22号南京大羊杯境羊院, Jiangsu 210093 (CN)。 丁耐耐 (DING, Lili) [CN/CN], 中国江苏省南京市文汇路22号南京大羊杯境羊院, Jiangsu 210093 (CN)。 张清 (ZHANG, Tao) [CN/CN], 中国江苏省南京市文汇路22号南京大羊杯境羊院, Jiangsu 210093 (CN)。
  - (74) 代理人: 南京知律律师事务所 (NANJING LAW FIRM OF INTELLECTUAL PROPERTIES), 中国江苏省南京市仁州路1177号2楼B座, Jiangsu 210024 (CN)。
  - (81) 指定回 (除另有指明, 要求每一神可提供的国家保妒): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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) 指定回 (除另有指明, 要求每一神可提供的地匹保妒): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧立 (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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 根据规则4.17的甫明:  
 — 发明人资格 (细则4.17(iv))  
 本国际公布  
 — 包括国际检索报告。

(54) Title: METHOD FOR REMOVING AMMONIA FROM COKING WASTE WATER

(54) 发明名称: 一种焦化废水中氨氮的去除方法

(57) Abstract: A process of removing ammonia from coking waste water includes the following steps adding magnesium salt and phosphate into the coking waste water, adding NaOH to adjust the pH of the reaction system to 9.0-10.5, stirring the reaction solution and precipitating naturally, separating the supernatant and the precipitate, dewatering the precipitate, mixing the dewatered precipitate with the alkaline fly ash and water, heating the mixture to decompose, and absorbing ammonia produced in the decomposition with acid solution

(57) 摘要:

一种焦化废水中氨氮的去除方法, 其步骤包括: 向焦化废水中加入镁盐和磷酸盐, 然后再加入氢氧化钠调节反应体系的pH值的9.0-10.5, 混合搅拌反应液, 然后进行自然沉淀, 撇上清液和沉淀物进行分离; 将分离后的沉淀物进行脱水, 向脱水后的沉淀物中投加碱性粉煤灰, 加水混合搅拌, 然后加热分解; 将加热分解后产生的氨气用酸溶液吸收。

WO 2009/024014 A1

## 一种焦化废水中氨氮的去除方法

### 技术领域

本发明涉及到一种焦化废水的治理方法，具体的说是一种焦化废水中氨氮的  
5 去除方法。

### 背景技术

焦化废水是在用煤制焦炭，煤气净化和焦化产品回收的过程中，产生的大量  
以含氨氮为主的高浓度有机废水。焦化废水中含有高浓度的氨氮，是一种典型的  
10 高浓度氨氮废水。同时，焦化废水含有焦油、苯、酚、氰化物、硫化物等有毒有害  
污染物，具有水量大，水质复杂的特征，是一种难处理的工业废水。

焦化废水中的高浓度氨氮一直是一个治理难题。废水中的氨氮去除方法主要  
包括生物法和物理化学法两大类。生物法去除废水中氨氮具有运行成本低，操作  
管理简便等特征，但是生物法更适用于治理低浓度的氨氮废水，高浓度的氨氮废  
15 水往往会抑制生化反应，而物理化学方法治理高浓度的氨氮废水更具有优势。

现有技术中，焦化废水中去除氨氮的方法有吹脱法，折点氯化法，膜吸收法，  
化学沉淀法等。吹脱法去除废水中氨氮，即将空气通入水中，使水中溶解的游离  
氨穿过气液界面，向气相转移，达到脱除氨氮的目的。但是该技术的局限性在于，  
一是不能将氨氮浓度降到很低，当浓度不高时，吹脱效果不是很好，二是吹脱需  
20 要在碱性条件下进行，当吹脱结束后，还要加酸将 pH 值调回中性，所以并不是非  
常适用。折点氯化法是将氯气通入废水中达到某一值，在该值时水中游离氨含量  
最低。该方法除氨的机理是氯气与氨气反应生成了无害的氮气。该方法的局限  
性在于治理后的水中含有残余的氯，需要进行后续治理，去除残余的氯，因此不  
适合大规模推广应用。膜吸收过程是将膜分离和吸收相结合而出现的一种新型膜  
25 过程，膜吸收法治理含氨废水具有效率高等特征。但是，膜吸收法的使用，要求  
对原水进行严格的预处理和常规治理，才能避免频繁的膜污染和膜淤塞，所以治  
理费用很高，管理操作不便，并不适合应用于大规模的水治理工程。

化学沉淀法去除焦化废水中的氨氮目前是一种应用非常广泛的新技术，该方法  
又称为 MAP 法。该方法去除氨氮的工艺原理是向废水中投加镁盐和磷酸盐与废水

中的氨氮发生化学反应，生成磷酸铵镁沉淀（ $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ）而被去除。



该方法工艺流程简单，易于操作管理，但是由于化铵剂用量比较高，影响了该方法的进一步推广应用。

- 5 专利 CN 1623924A 公布了一种方法，将化铵沉淀法中产生的沉淀物磷酸铵镁加热，温度达到  $150 \sim 300^\circ C$ ，最佳温度在  $200 \sim 250^\circ C$  时，沉淀物磷酸铵镁分解，放出氨气，然后将解热产物磷酸氢镁循环利用，回用做沉淀剂，降低了化学沉淀法中化铵剂的部分费用。

- 10 日本的 Ken ichi 等向沉淀物磷酸铵镁中加入氢氧化钠，然后在  $70 \sim 80^\circ C$  下加热，得到氨气，加热后的产物作为沉淀剂回用；德国的 Bings Hube rt 等向沉淀物磷酸铵镁中加入氢氧化钠，加热温度为  $80 \sim 150^\circ C$  (Ken ichi <sup>三</sup>, Kaoru I, Ky 叨 T. Ammon ia Remova l from Wastewaters, Japan Koka i 77 04 649, Appl, 75/8 0, 1975, 538; Bings Hube rt, Lehmkuh l Josef, Process for recove ry Of ammon ia from process and Waste Waters . Eur. Pat, Appl, EP490,396)。上述技术虽然可以降低热解磷酸铵镁的温度，减少热解时间，降低能耗，但是添加氢氧化钠作为热解磷酸铵镁的辅助剂，增加了药剂使用的费用。
- 15

- 粉煤灰是一种松散多孔且比表面积较大的固体颗粒，具有一定的活性。我国是一产煤大国，每年有近亿吨的粉煤灰废物排放，然而只有其中少部分被综合利用，大量的粉煤灰不加处理，就任意丢弃，污染环境；若排入水系会造成河流淤塞，而其中的有毒物质还对人体和生物造成危害。因此，如何能根据粉煤灰的特性，资源化利用粉煤灰，是一个值得探讨的问题。据研究，碱性粉煤灰 (alkaline fly ash) 已广泛应用于去除废水中的重金属，净化空气等方面 (Shen de A, Juwarkar A S, Dara S S. Use Of fly ash in reduc ing heavy meta l toxicity to plants . Resour . Conse rv. Recov ., 1994, 12: 221~228; Sell N J, Norman J C, Vande mbasch M B. Remov ing Color and Chlorinated Organ ics from pulp mill bleach plant effluent by use Of fly ash. Resou r. Conse rv. Recov ., 1994, 10: 279 ~299)。目前，碱性粉煤灰在辅助磷酸铵镁加热分解方面的研究和应用未见文献报道和专利公开。
- 20
- 25

## 友明內容

## 1. 友明要解決的技術問題

針對現有技術中去除焦化廢水中氨氮所存在的問題，本發明提供了一種焦化廢水中氨氮的去除方法，採用了投加鹼性粉煤灰輔助磷酸銨鎂熱解的方法，可以降低磷酸銨鎂沉澱熱解溫度，減少熱解時間，提高熱解釋放氨氮的效率，可以減少投加氫氧化鈉熱解磷酸銨鎂所需的苛鹼強用，可以強源化利用鹼性粉煤灰。同時實現採用化學沉澱法去除焦化廢水中氨氮所投加的化學沉澱鈉鹼的回用，節省化學鈉鹼的費用。

## 2. 本發明的技術方案

10 本發明的技術方案如下：

一種焦化廢水中氨氮的去除方法，其步驟包括：

- 15 (1) 將焦化廢水引入反應池中，向反應池中按鎂 鈣：磷酸鹽：氨氮摩爾比力 0.8~1.5:0.7~1.2:1.0 加入鎂鹽和磷酸鈣，然後再加入氫氧化鈉稠液使反應体系的 pH 值力 9.0~10.5，混合攪拌反應液，然後進行自然沉澱，將上清液和沉澱物進行分離；
- (2) 將步驟(1)中分離後的沉澱進行脫水，向脫水後的沉澱物中按照磷酸銨鎂與鹼性粉煤灰重量比力 10:1~4 投加鹼性粉煤灰，加水混合攪拌，然後加熱分解，加熱時間力 1h~4h，溫度控制在 70~130℃；
- (3) 步驟(2)中加熱分解後產生的氨氮用酸溶液吸收。

20 上述的步驟(2)中所述的熱解後的固體殘物力磷酸氫鎂，磷酸鎂，磷酸鈉鎂，磷酸鉀鎂等物質的混合物，可再吹用於焦化廢水中氨氮的處理，占其中的氨氮反應生成磷酸銨鎂沉澱物，從而實現了化學沉澱苛鹼的循環利用。加入焦化廢水中的熱解殘物量與氨氮含量的重量比力熱解殘物重量：焦化廢水中氨氮的含量力 15~30:1。同時，用酸溶液吸收的氨氮可以進一步強源化利用。

25 步驟(1)中所使用的鎂鹽力氯化鎂，硫酸鎂，氧化鎂等，磷酸鈣力磷酸鈉，磷酸鉀，磷酸氧二鈉，磷酸氫二鉀，磷酸二氫鈉，磷酸二氧鉀等。向焦化廢水中加入鎂鈣和磷酸鈣後，混合攪拌，使焦化廢水中的氨氮和鎂鈣，磷酸鹽反應，生成磷酸銨鎂沉澱物，將上清液和沉澱物分離後，得到磷酸銨鎂沉澱物。步驟(1)中混合攪拌反應的時間力 20~50min，自然重力沉澱的時間力 30~90min。

30 步驟(2)中混合攪拌 20~30min，然後加熱分解磷酸銨鎂，加熱時間控制在

1h~4h，溫度控制在 70~130°C，最佳溫度范固力 80~110°C。

步驟（2）中所使用的碱性粉煤灰力高 pH 值的粉煤灰，pH 值大于 12。向磷酸鞍鎂沉陡物中加入碱性粉煤灰補助磷酸鞍鎂熟解，可以有效降低加熱分解磷酸鞍鎂的溫度，減少熟解吋同，伙而減少熱能損耗，降低強用，同時可以提高釋放  
5 氨乞的效率。

### 3. 有益效果

本友明提供了一神焦化疲水中氨氮的去除方法，根据焦化疲水中氨氮液度高的特貞，可以快速、高效的予以她理，出水氨氮波度迭到匡家《污水綜合排放析准》（GB8978 ~96）一級排放析准，同時力斑源化利用碱性粉煤灰提供了一茶道  
10 路。本友明的进一步的方法可以回收循环利用佔羊沉綻鈞荊，市省了她理費用。

## 具体突施方式

### 突施例 1

反匣池中焦化疲水的氨氮派度力 400mg/l，向疲水中投加氯化鎂和磷酸氫二  
15 鈉，反匣体系中各成分的摩示比力鎂曲：磷酸拈：氨氮 = 1.0~1.2：0.7~0.9：1.0，然后再加入氧氧化鈉使得反匣体系的 pH 值力 10.0~10.5，混合攪拌 30min，然后自然重力沉綻 60min，將上清液和沉綻物进行分萬，將分萬泣的沉綻进行脫水，然后向沉綻物磷酸鞍鎂中投加碱性粉煤灰，控制磷酸鞍鎂和碱性粉煤灰混合  
20 物体系中丙神成分的重量比力磷酸鞍鎂：碱性粉煤灰 = 10：1.0~2.0，加少量的水（只要水量迭到可以混合攪拌的目的即可）混合抗拌 20min，然后加熱分解磷酸鞍鎂，加熱吋同控制在 1.5~2h，溫度控制在 80~100°C，加熱分解后芹生的氨乞用 0.1mol/l~0.5mol/l 稀硫酸溶液吸收，回收利用，熟解后的固休芹物再吹用于焦化疲水中氨氮的她理，加入焦佔疲水中的熟解芹物量勻氨氮含量的比例力熟解芹物辰量：焦化疲水中氨氮的含量 = 20~25：1，出水氨氮波度可迭到因家《污  
25 水綜合排放柄准》（GB8978 ~96）一級排放棕准。

### 突施例 2

进入反匣池的焦化疲水中氨氮波度力 200mg/l，將硫酸鎂和磷酸鈉投加到反匣池中勻焦化疲水混合，控制反匣体系中各成分的摩示比力鎂拈：磷酸監：氨氮 =

1.2~1.4 : 0.8~1.0 : 1.0 , 然后再加入氢氧化钠 , 稠液反应体系的 pH 值力 9.5~10.0 , 混合搅拌反应的时间力 40min , 然后自然重力沉淀的时间力 75min , 将上清液和沉淀物进行分离 , 分离后的沉淀进行脱水 , 向脱水后的沉淀物磷酸铵镁中投加碱性粉煤灰 , 控制混合物体系中磷酸铵镁和碱性粉煤灰两种成分的重量比力磷酸铵镁 : 碱性粉煤灰 = 10 : 2.0~2.5 , 加少量的水 ( 只要水量达到可以混合搅拌的目的即可 ) 混合搅拌 30min , 然后加热分解磷酸铵镁 , 加热时间控制在 2~2.5h , 温度控制在 90~110°C , 加热分解后产生的氨气用 1.6mol/l~2.0 mol/l 磷酸溶液吸收 , 热解后的固体产物再吹用于焦化废水中氨氮的治理 , 加入焦化废水中的热解产物量与氨氮含量的比例力热解产物重量 : 焦化废水中氨氮的含量 = 25~30 : 1 , 出水氨氮浓度可达到因家《污水综合排放标准》(GB8978~96) 一级排放标准。

### 实施例 3

反应池中焦化废水的进水氨氮浓度力 160mg/l , 焦化废水进入反应池后 , 向反应池中投加氧化镁和磷酸二氧钾 , 反应体系中镁盐 : 磷酸盐 : 氨氮的摩尔比力 = 1.3~1.5 : 1.0~1.2 : 1.0 , 然后再加入氢氧化钠 , 稠液反应体系的 pH 值力 9.0~9.5 , 混合搅拌反应的时间力 25min , 然后自然重力沉淀的时间力 40min , 将上清液和沉淀物进行分离 , 分离后的沉淀进行脱水 , 然后向沉淀物磷酸铵镁中投加碱性粉煤灰 , 控制磷酸铵镁和碱性粉煤灰混合物体系中两种成分的重量比力磷酸铵镁 : 碱性粉煤灰 = 10 : 3.5~4.0 , 加少量的水 ( 只要水量达到可以混合搅拌的目的即可 ) 混合搅拌 25min , 然后加热分解磷酸铵镁 , 加热时间控制在 1h~1.5h , 温度控制在 100~130°C , 热解后产生的氨气用 0.6mol/l~1.0 mol/l 稀盐酸溶液吸收 , 热解后的固体产物再吹回收用于焦化废水中氨氮的治理 , 加入焦化废水中的热解产物量与氨氮含量的比例力热解产物重量 : 焦化废水中氨氮的含量 = 15~20 : 1 , 出水氨氮浓度可达到因家《污水综合排放标准》(GB8978~96) 一级排放标准。

### 实施例 4

进入反应池的焦化废水的氨氮浓度力 700mg/l , 将氧化镁和磷酸二氧钾投加到反应池中 , 反应体系中各成分的摩尔比力镁盐 : 磷酸盐 : 氨氮 = 0.8~1.1 : 0.8~

10 : 10 , 然后再加入氢氧化钠 , 稠市反匠体系的 pH 值力 9.0~9.5 , 混合搅拌反匠的时间力 50min , 然后自然重力沉淀的时间力 30min , 将上清液和沉淀物分离 , 分离后的沉淀再进行脱水 , 然后投加碱性粉煤灰到沉淀物磷酸铵镁中 , 控制磷酸铵镁和碱性粉煤灰混合物体系中丙种成分的重量比力磷酸铵镁 : 碱性粉煤灰 = 5 10 : 3.0~3.5 , 加少量的水 ( 只要水量达到可以混合搅拌的目的即可 ) 混合抗拌 30min , 然后加热分解磷酸铵镁 , 加热时间控制在 3h~4h , 温度控制在 70~90°C , 加热分解后产生的氨气用 1.1mol/l~1.5 mol/l 稀硫酸溶液吸收 , 熟解后的固体产物再吹用于焦化废水中氨氮的治理 , 加入焦化废水中的熟解产物量与氨氮含量的比例力熟解产物重量 : 焦化废水中氨氮的含量 = 20~25 : 1 , 出水氨氮浓度可 10 达到因家 《污水综合排放标准》 (GB8978~96) 一级排放标准。

#### 实施例 5

反匠池中焦化废水的氨氮浓度为 1200mg/l , 向废水中投加硫酸镁和磷酸二氢钠 , 反匠体系中各成分的摩尔比力镁盐 : 磷酸盐 : 氨氮 = 1.1~1.3 : 0.8~1.1 : 15 1.0 然后再加入氢氧化钠使得反匠体系的 pH 值力 9.5~10.0 混合搅拌 20min , 然后自然重力沉淀 30min , 将上清液和沉淀物进行分离 , 将分离后的沉淀进行脱水 , 然后向沉淀物磷酸铵镁中投加碱性粉煤灰 , 控制磷酸铵镁和碱性粉煤灰混合物体系中丙种成分的重量比力磷酸铵镁 : 碱性粉煤灰 = 10 : 2.0~3.0 加少量的水 ( 只要水量达到可以混合搅拌的目的即可 ) 混合搅拌 20min , 然后加热分解磷酸铵镁 , 20 加热时间控制在 2.5~3h , 温度控制在 80~90°C , 加热分解后产生的氨气用 1.1mol/l~1.5mol/l 稀硫酸溶液吸收 , 回收利用 , 熟解后的固体产物再吹用于焦化和废水中氨氮的治理 , 加入焦化废水中的熟解产物量与氨氮含量的比例力熟解产物重量 : 焦化废水中氨氮的含量 = 25~30 : 1 , 出水氨氮浓度可达到因家 《污水综合排放标准》 (GB8978~96) 一级排放标准。

25

#### 实施例 6

反匠池中焦化废水的氨氮浓度为 900mg/l , 向废水中投加氯化镁和磷酸钾 , 反匠体系中各成分的摩尔比力镁盐 : 磷酸盐 : 氨氮 = 1.0~1.3 : 1.1~1.2 : 1.0 , 然后再加入氢氧化钠使得反匠体系的 pH 值力 10.0~10.5 , 混合搅拌 35min , 然后自然重力沉淀 50min , 将上清液和沉淀物进行分离 , 将分离后的沉淀进行脱水 , 然 30

后向沉淀物磷酸铵镁中投加碱性粉煤灰，控制磷酸铵镁和碱性粉煤灰混合物体系中两种成分的重量比力磷酸铵镁：碱性粉煤灰 = 10：2.5~3.5，加少量的水（只要水量达到可以混合搅拌的目的即可）混合搅拌 25min，然后加热分解磷酸铵镁，加热时间控制在 3.5~4h，温度控制在 90~100℃，加热分解后产生的氨气用 1.6mol/l~2.0mol/l 稀盐酸溶液吸收，回收利用，熟解后的固体废物再吹用于焦化废水中氨氮的治理，加入焦化废水中的熟解废物量与氨氮含量的比例力熟解废物重量：焦化废水中氨氮的含量在 20~25：1，出水氨氮浓度可达到国家《污水综合排放标准》（GB8978~96）一级排放标准。



## 权 利 要 求

1. 一种焦化废水中氨氮的去除方法，其步骤包括：
  - (1) 将焦化废水引入反应池中，向反应池中按镁拮：磷酸拮：氨氮摩尔比力  $0.8 \sim 1.5 : 0.7 \sim 1.2 : 1.0$  加入镁拮和磷酸拮，然后再加入氢氧化钠稠市反应体系的 pH 值力  $9.0 \sim 10.5$ ，混合搅拌反应液，然后进行自然沉降，将上清液和沉淀物进行分离；
  - (2) 将步骤 (1) 中分离后的沉淀进行脱水，向脱水后的沉淀物中按照磷酸铵镁与碱性粉煤灰重量比力  $10 : 1 \sim 4$  投加碱性粉煤灰，加水混合搅拌，然后加热分解，加热时间力  $1h \sim 4h$ ，温度控制在  $70 \sim 130^{\circ}\text{C}$ ；
  - (3) 步骤 (2) 中加热分解后产生的氨气用酸溶液吸收。
2. 根据权利要求 1 所述的一种焦化废水中氨氮的去除方法，其特征在于步骤 (2) 中所述的熟解后的固体产物可再吹用于焦化废水中氨氮的治理，加入焦化废水中的熟解产物量与氨氮含量的重量比力熟解产物重量：焦化废水中氨氮的含量力  $15 \sim 30 : 1$ 。
3. 根据权利要求 2 所述的一种焦化废水中氨氮的去除方法，其特征在于步骤 (1) 中的镁拮力氯化镁、硫酸镁或氧化镁，磷酸拮力磷酸钠、磷酸钾、磷酸氧二钠、磷酸氢二钾、磷酸二氢钠或磷酸二氢钾。
4. 根据权利 3 所述的一种焦化废水中氨氮的去除方法，其特征在于步骤 (1) 中混合搅拌反应的时间力  $20 \sim 50\text{min}$ ，自然重力沉降的时间力  $30 \sim 90\text{min}$ 。
5. 根据权利 3 所述的一种焦化废水中氨氮的去除方法，其特征在于步骤 (2) 中混合搅拌  $20 \sim 30\text{min}$ ，然后加热分解磷酸铵镁，加热时间控制在  $1h \sim 4h$ ，温度控制在  $70 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 。
6. 根据权利 5 所述的一种焦化废水中氨氮的去除方法，其特征在于步骤 (2) 中加热温度力  $80 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 。
7. 根据权利 1~6 中任一所述的一种焦化废水中氨氮的去除方法，其特征在于所述酸溶液力含有盐酸、硫酸或磷酸的溶液，酸溶液的浓度控制在  $0.1\text{mol/l} \sim 2.0\text{mol/l}$ 。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/001372

## 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: 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)

WPI; EPODOC; PAJ; CPRS; STN; ISI Web of Knowledge; guano?; struvite; schertalite; map; magnesium w ammonium w phosphate;  
fly w ash??; coal w ash??

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages     | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| PX       | CNI of 148301 A (NANJING UNIVERSITY) 26 March 2008(26.03.2008)<br>Examples 1-6         | 1-7                   |
| A        | JP52004649A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO) 13 January 1977(13.01.1977)<br>Examples 2 and 3 | 1-7                   |
| A        | EP0490396B1 (NALCO CHEMIE GMBH DEUTSCHE, et al.) 13 March 1996(13.03.1996)<br>Claim 1  | 1-7                   |

 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  
22 October 2008 (22.10.2008)Date of mailing of the international search report  
06 Nov. 2008 (06.11.2008)Name and mailing address of the ISA/CN  
The State Intellectual Property Office, the P.R.China  
6 Xitucheng Rd., Jimen B 街 Haidian District, Beijing, China  
100088  
Facsimile No. 86-10-62019451Authorized officer  
**SUN Ruifeng**  
Telephone No. (86-10)62413703

INTER NATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/001372

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category# | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | Shilong He, et al. Repeated use of MAP decomposition residues for the removal of high ammonium concentration from landfill leachate.<br>CHEMOSPHERE February 2007, Vol. 66, pages 2233-2238 | 1-7                   |
| A         | CNI 8841 16A (TONGJI UNIVERSITY) 27 December 2006(27.12.2006)<br>Examples 1-3   | 1                     |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
 Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2008/001372

| Patent Documents referred<br>in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|--|------------------|---------------|------------------|
| CN101148301A                               | 26.03.2008       | None          |                  |
| JP52004649A                                | 13.01.1977       | None          |                  |
| EP0490396B1                                | 13.03.1996       | DE4040067A1   | 17.06.1992       |
|  |                  | DE4040067C2   | 07.04.1994       |
|  |                  | EP0490396A1   | 17.06.1992       |
|  |                  | DE59107546G   | 18.04.1996       |
|  |                  | AT135334T     | 15.03.1996       |
| CN1884116A                                 | 27.12.2006       | None          |                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/001372

C02F 1/58(2006.01)i

C02F 1/66(2006.01).

一种焦化废水中氨氮的去除方法，其步骤包括：向焦化废水中加入镁盐和磷酸盐，然后再加入氢氧化钠调节体系的pH值为9-10.5，混合搅拌反应液，然后进行自然沉淀，撇上清液和沉淀物进行分离；将分离后的沉淀进行脱水，向脱水后的沉淀物中投加碱性粉煤灰，加水混合搅拌，然后加热分解；将加热分解后产生的氨气用酸溶液吸收。

回阮檢素掘告

國阮申請青  
PCT/CN2008/001372

| A .主題的分癸   |   |   |
|--|---|---|
| 參几附加頁  |   |   |
| 按照因阮言利分癸表(IPC)或者同时按照國家分癸和 IPC 兩神分癸   |   |   |
| B 粒素領域   |   |   |
| 粒素的最低限度文獻(枋明分癸系統和分癸青)  |   |   |
| IPC: C02F, C01B25/-  |   |   |
| 包含在粒素領域中的除最低限度文獻以外的粒素文獻  |   |   |
| 在國阮粒素时查岡的屯子致据伴(敬据庫的名林, 和使用的檢索嗣(如使用))   |   |   |
| WPI; EPODOC; PAJ; CNKI; CPRS; STI; ISI Web of Knowledge; guano?; struvite; schertalite; map; magnesium w ammonium w phosphate; fly w ash?; coal w ash?; 磷酸鞍鎂; 磷酸氨鎂; 粵糞石; 煤灰; 弋灰                    |   |   |
| C .相夫文件  |   |   |
| 癸 型*   | 引用文件, 必要肘, 指明相夫段落   | 相夫的杖利要求   |
| PX   | CN101148301A (南京大學) 26.3 月 2008 (26.03.2008)<br>奕施例 1-6   | 1-7   |
| A  | JP52004649A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO) 13.1 月 1977(13.01.1977)<br>安施例 2 和 3   | 1-7   |
| A  | EP0490396B1 (NALCO CHEMIE GMBH DEUTSCHE, etal.) 13.3 月 1996<br>(13.03.1996)<br>杖利要求 1   | 1-7   |
| A  | Shilong He, et al. Repeated use of MAP decomposition residues for the removal of high ammonium concentration from landfill leachate.<br>CHEMOSPHERE 2 月 2007, 66 卷, 2233-2238 頁 | 1-7   |
| <input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在 C 柱的鎂頁中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 兄同族昔利附件。  |   |   |
| ◦ 引用文件的具体癸型:<br>"A" 臥力不特別相夫的表示了耽有技术一般忱悉的文件<br>"E" 在國阮申請日的竺天或 t 后公布的在先哨韻译利<br>"L" 可能肘伏先枚要求构成怀疑的文件, 或力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<br>"O" 涉及口央公升、使用、展览或其他方式公升的文件<br>"P" 公布日先于國阮申請日但退于所要求的优先枚日的文件 |   | 'T' 在申請日或优先枚日之后公布, 占申請不相抵袖, 但力丁理解发明之理洽或原理的在后文件<br>"X" 特別相夫的文件, 草狙考崗核文件, 臥定要求保折的友明不是新穎的或不具有创造性<br>"Y" 特別相夫的文件, 圭核文件与另一篇或者多備咳癸文件括合并且迭神括合肘于本領域技术人員力屈而易兄肘, 要求保押的友明不具有创造性<br>"&" 同族肯利的文件 |
| 國阮檢素粟阮完成的日期<br>22.10 月 2008 (22.10.2008)   |   | 國阮粒素报告脚寄日期<br>06.11 月 2008 (06.11.2008)   |
| 中華人民共和國國家知洪芒杖局(ISA/CN)<br>中 北京市海縱函刺向祈西土城路 6 骨 100088<br>侍真号: (86-10)62019451   |   | 受杖官炭<br>挪瑞羊<br>屯活骨碼: (86-10) 62413703   |

| C(鑲) 相夫文件 |   |         |
|-----------|---|---------|
| 癸 型       | 引用文件，必要时，指明相夫段落                                       | 相夫的杖利要求 |
| A         | CN1884116A (同濟大羊) 27.12 月 2006(27.12.2006)<br>安施例 1-3 | 1       |



国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2008/001372

| 检索报告中引用的<br>专利文件 | 公布日期       | 同族专利        | 公布日期       |
|------------------|------------|-------------|------------|
| CN101 148301 A   | 26.03.2008 | 元           |            |
| JP52004649A      | 13.01.1977 | 元           |            |
| EP0490396B1      | 13.03.1996 | DE4040067A1 | 17.06.1992 |
|                  |            | DE4040067C2 | 07.04.1994 |
|                  |            | EP0490396A1 | 17.06.1992 |
|                  |            | DE59107546G | 18.04.1996 |
|                  |            | AT135334T   | 15.03.1996 |
| CN1884116A       | 27.12.2006 | 元           |            |

C02F 1/58 (2006.01)1

C02F 1/66 (2006.01)1