

(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
2017 年 10 月 12 日 (12.10.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/173948 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 19/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/078689

(22) 国际申请日: 2017 年 3 月 30 日 (30.03.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610206322.0 2016 年 4 月 5 日 (05.04.2016) CN

(71) 申请人: 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市岳麓区岳麓山左家垅, Hunan 410000 (CN)。

(72) 发明人: 郭学益 (GUO, Xueyi); 中国湖南省长沙市岳麓区岳麓山左家垅, Hunan 410000 (CN)。徐润泽 (XU, Runze); 中国湖南省长沙市岳麓区岳麓山左家垅, Hunan 410000 (CN)。李栋 (LI, Dong); 中国湖南省长沙市岳麓区岳麓山左家垅, Hunan 410000 (CN)。

(CN)。田庆华 (TIAN, Qinghua); 中国湖南省长沙市岳麓区岳麓山左家垅, Hunan 410000 (CN)。

(74) 代理人: 长沙朕扬知识产权代理事务所 (普通合伙) (CHANGSHA ZONEYOUNG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY(GENERAL PARTNERSHIP)); 中国湖南省长沙市天心区芙蓉中路三段 266 号弘林大厦 1006 室, Hunan 410000 (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, 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,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR CATALYTICALLY REDUCING SELENIUM

(54) 发明名称: 一种催化还原硒的方法

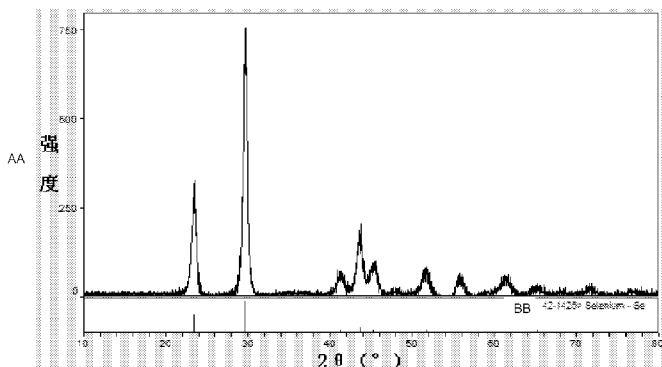


图 1

AA: INTENSITY
BB: 42-1425 > SELENIUM-SE

(57) Abstract: Provided is a method for catalytically reducing selenium. Hydrogen peroxide is used as a catalyst, and a reducer is added to a hexavalent-selenium-containing solution for reaction so as to reduce the selenium to elemental selenium, wherein the standard oxidation-reduction potential of the reducer is lower than the standard oxidation-reduction potential of the conversion of the hexavalent selenium to elemental selenium. The present method can reduce a hexavalent-selenium element-containing selenic acid or selenate solution to an elemental selenium product in one step. In the present method, the hydrogen peroxide effectively lowers the descending speed of the reduction potential of the solution while having a catalytic effect, so that the reduction reaction process is carried out gently, thereby effectively preventing the selenium in the solution from overreducing to generate negatively bi-valent selenium ions or compounds thereof, and solving problems such as a low recovery rate caused by selenium overreduction.

(57) 摘要: 一种催化还原硒的方法, 用双氧水作为催化剂, 在含六价硒的溶液中加入还原剂进行反应使硒还原成硒单质, 所述还原剂的标准氧化还原电位低于六价硒转化为硒单质的标准氧化还原电位。本方法能够将含有六价硒元素的硒酸或硒酸盐溶液一步还原制成单质硒产品。本方法中双氧水在起催化作用的同时有效降低了溶液还原电位的下降速度, 使得还原反应过程温和地进行, 有效避免了溶液中硒过还原产生负二价硒离子或其化合物, 解决了硒过还原引起的回收率低等问题。



WO 2017/173948 A1



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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种催化还原硒的方法

技术领域

本发明涉及一种催化还原硒的方法，尤其涉及一种将六价硒还原成单质硒的方法。

背景技术

硒为典型的介于金属与非金属之间的元素，被广泛应用于玻璃及染色行业，在优化玻璃性能、制备耐高温纯红色染料等方面具有不可替代性；在材料领域，不同比例的硒加入钢、铜、橡胶等可以显著提高其抗氧化、机械性能与耐磨程度；硒最重要的发展领域为光电产业，其特殊的电导性能、优异的吸光性能使其在半导体、激光、电子原器件中占有举足轻重的作用，这些独特的特性带来了其巨大的利用价值及需求量。

目前，工业硒的回收主要集中于湿法冶金领域，主要从传统的铜阳极泥蒸硒-还原、复杂含硒渣料的浸出-还原与含硒二次物料氧化浸出-还原等工艺中提取制备。

但目前溶液中硒还原过程出现两类难解决的问题：

(1) 溶液中硒还原过程中易产生负二价的硒，使还原获得的单质硒再次以离子形式溶解，或与铜等重金属生成难溶化合物，进而直接降低了硒的回收率，后续处理过程加长了生产工艺流程，增加了硒回收过程难度。

(2) 在含硒物料的提取分离过程中，多利用硒及其化合物易氧化分解的特点，采用氧化浸出或焙烧等方式将硒分离，但氧化过程中部分硒过氧化生成六价硒，目前处理该类六价硒酸或六价硒酸盐的方法有：①利用高浓度盐酸蒸煮还原的方式获得硒单质，但还原过程中会产生大量酸雾，操作不当还可能产生氯气等有害气体外漏，实际应用可能性低；②采用亚铁吸附还原，亚铁可以将六价硒有效还原为单质，但目前研究结果表明亚铁还原只适合处理超低浓度的六价硒溶液，反应速度慢，且还原产物为铁与硒的复杂化合物，单独回收硒需要进行硒-铁分离，工艺流程复杂；③采用铝盐的化合物将六价硒吸附沉淀，其问题类似亚铁盐还原过程，即处理能力低，只适合处理超低浓度的硒溶液，反应速度慢，还原产物为铝-硒的化合物。所以实际工业生产中，六价硒很难利用现有的硒生产流程进行有效回收，进而造成六价硒酸或六价硒酸盐只能进入废水处理流程，造成大量的资源浪费。正是由于现有技术还原六价硒条件要求高、回收流程长等缺点，导致目前仍未出现一种回收率高、工艺流程短、工业可行性高的六价硒回收技术。

发明内容

本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足，提供一种直接还原六价硒的方法，并

一步制备出硒单质产品。该方法操作简便、工业可行性高，有效的解决了现有硒生产过程中的技术难题。

为解决上述技术问题，本发明提出的技术方案为：

一种催化还原硒的方法，用双氧水作为催化剂，在含六价硒的溶液中加入还原剂进行反应使硒还原成硒单质。用双氧水作为催化剂，降低了六价硒还原反应活化能，有效的将六价硒直接还原为硒单质，并且由于双氧水的存在，降低了还原过程电位快速下降情况，有效避免了硒被过还原的问题。

上述的方法，优选的，所述还原剂的标准氧化还原电位低于六价硒转化为硒单质的标准氧化还原电位，即其标准氧化还原电位应低于 $\text{Se}^{6+}/\text{Se}^0$ 的标准氧化还原电位。

上述的方法，优选的，所述还原剂为水合肼、二氧化硫、亚硫酸盐、硼氢化钠中的一种或几种。

上述的方法，优选的，所述双氧水体积与溶液中硒浓度的值比不低于 10 mL: 1 g/L。

上述的方法，优选的，所述溶液为含六价硒的硒酸或硒酸盐溶液，具体指化工或冶金类科学研究或工业生产中产生的含有六价硒的溶液，如：硫酸化焙烧处理阳极泥过程产生的含有六价硒酸或六价硒酸盐的溶液；煤炭行业脱硫脱硒过程中产生的含六价硒酸或六价硒酸盐的溶液；含硒废料回收处理过程中氧化浸出产生的六价硒酸或六价硒酸盐的溶液；硒净化提纯过程中用二氧化硒或亚硒酸或硒酸盐等含硒化合物配制的含六价硒的溶液等等。

上述的方法，优选的，所述含六价硒的溶液中还可以含有四价的亚硒酸或亚硒酸盐化合物。

上述的方法，优选的，所述还原过程中控制含硒溶液的温度为 0~100℃。催化还原过程中，溶液的酸碱度与反应温度对于催化还原六价硒的方法影响不大。

本发明是基于降低反应过程活化能为目标，选择双氧水作为六价硒还原过程降低活化能的催化剂，成功地将反应动力学上难以还原的六价硒成功还原为硒单质。通过热力学的研究发现，许多还原剂，如二氧化硫、硼氢化钠等还原物质的标准电化学反应电位低于六价硒还原为硒单质的电位 ($\Psi[\text{Se}^{6+}/\text{Se}^0]$)，但实际研究过程中六价硒的还原非常困难，需要高温、高酸、高盐等条件才能快速的将其还原为单质，由此可以看出，六价硒还原过程阻碍主要为还原过程动力学阻碍。基于此研究结果，本发明通过长期研究发现，双氧水可以有效降低六价硒还原过程反应活化能，使得六价硒可以被一些常见还原剂，在常温、低酸、低盐的条件下被还原为单质硒。

与现有技术相比，本发明的优点在于：

(1) 本发明实现了将含有六价硒元素的硒酸或硒酸盐溶液一步还原制成单质硒产品；本

发明由于采用双氧水为催化剂，双氧水在起催化作用的同时有效降低了溶液还原电位的下降速度，使得还原反应过程温和的进行，进而有效避免了溶液中硒过还原产生负二价硒离子或其化合物，解决了硒过还原引起的回收率低等问题。

(2) 本发明的还原过程所需条件温和、反应流程短效果好、所需试剂及设备均为常见的湿法冶金工业设备及试剂，整体非常容易实现工业化生产应用。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 还原产物的 X 射线衍射检测图。

图 2 为本发明实施例 2 还原产物的 X 射线衍射检测图。

具体实施方式

除非另有定义，下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的，并不是旨在限制本发明的保护范围。

除有特别说明，本发明中用到的各种试剂、原料均为可以从市场上购买的商品或者可以通过公知的方法制得的产品。

为了便于理解本发明，下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述，但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

实施例 1:

一种本发明的催化还原硒的方法，具体步骤如下：

将硒酸钠 (Na_2SeO_4) 用超纯水溶解配制成硒酸钠溶液，使溶液中硒含量为 1 g/L，调节溶液的初始 pH 为 2，取溶液 100 mL，用恒流泵加入 15mL 分析纯双氧水，混合均匀后通入工业级二氧化硫气体（气体流速为 1 L/min），同时采用水浴控制反应体系温度为 60℃，反应 2 小时，过滤后检测溶液中剩余硒含量，最终硒还原率为 99.97%，对还原固体产物进行 X 射线衍射检测（如图 1 所示）、扫描电镜检测与电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果（见表 1），由表 1 检测发现，还原产物为纯度较高的硒单质，纯度达 99.91%，由图 1 可以看出，该产物为三方晶型的黑硒单质。

实施例 2:

一种本发明的催化还原硒的方法，具体步骤如下：

将硒酸钠 (Na_2SeO_4) 用超纯水溶解配制成为硒酸钠溶液，使硒含量为 1 g/L，调节溶液初始 pH=2，取溶液 100 mL，用恒流泵加入 15 mL 分析纯双氧水，混合均匀后通入工业级二氧化硫气体（气体流速为 1 L/min），同时采用冰水浴控制反应体系温度为 0℃，反应 2 小时，过滤后检测溶液中剩余硒含量，计算硒还原率为 99.89%，对固体产物进行 X 射线衍射检测（如

图 2 所示)、扫描电镜检测与电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果(见表 1),由表 1 可以看出,还原产物为较纯的硒单质,由图 2 可以看出,此硒单质为没有固定晶型的红硒单质。

实施例 3:

一种本发明的催化还原硒的方法,具体步骤如下:

取某冶炼厂含六价硒废水 1L,其中硒浓度为 5.5 g/L,其他杂质有砷离子、钠离子、铬离子及有机物等,通过常见的中和、除杂等工序后,硒离子浓度为 3.6 g/L,加入过量的双氧水 500 mL 分解其中的有机物等杂质后,加入 30 g 亚硫酸钠,水浴控温 50℃,反应 2 小时后过滤,检测溶液中剩余硒含量,计算硒还原率为 97.87%,硒单质 X 射线检测结果与实施例 1 相同,电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果如表 1 所示。

实施例 4:

一种本发明的催化还原硒的方法,具体步骤如下:

采用加压氧化酸浸处理含硒碲废料,经过离子色谱检测其中含有 2.1 g/L 六价硒酸根离子,5 g/L 的亚硒酸根离子,取该溶液 200 mL,加入 25 mL 双氧水,水浴控制反应温度为 50℃,并加入 5g 硼氢化钠,反应 2 小时后过滤,检测溶液中剩余硒含量,计算硒还原率为 99.35%,硒单质 X 射线检测结果与实施例 1 相同,电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果如表 1 所示。

实施例 5:

一种本发明的催化还原硒的方法,具体步骤如下:

将硒碲混合物酸性氧化浸出,过滤不溶物后检测溶液中含有 5.2 g/L 六价硒离子,18.9 g/L 四价硒离子,采用常规二氧化硫还原后,溶液中剩余 5.1 g/L 六价硒离子,取该溶液 200 mL,加入 55 mL 双氧水,水浴控制反应温度为 90℃,通入工业级二氧化硫(气体流量为 1.5 L/min),反应 1 小时后过滤,检测溶液中剩余硒含量,计算硒还原率为 99.53%,硒单质 X 射线检测结果与实施例 1 相同,电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果如表 1 所示。

实施例 6:

一种本发明的催化还原硒的方法,具体步骤如下:

采用与实施例 5 相同的六价硒溶液 200 mL,加入 50 mL 双氧水,水浴控制反应温度为 20℃,通入工业级二氧化硫(气体流量为 1.5 L/min),反应 1 小时后过滤,检测溶液中剩余硒含量,计算硒还原率为 99.49%,硒单质 X 射线检测结果与实施例 2 相同,电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果如表 1 所示。

实施例 7:

一种本发明的催化还原硒的方法,具体步骤如下:

将含硒碲的酸泥采用氢氧化钠-双氧水氧化浸出，浸出后调节 pH 为中性，沉淀碲，过滤后检测溶液中含有 2.2 g/L 六价硒离子，取该溶液 200 mL，加入 25 mL 双氧水，混合均匀后缓慢加入 50 mL 浓度为 40% 的水合肼溶液，水浴控制反应温度 80℃，反应 2 小时后过滤，检测溶液中剩余硒含量，计算硒还原率为 97.89%，硒单质 X 射线检测结果与实施例 1 相同，电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果如表 1 所示。

表 1 实施例 1-7 中还原产物的电感耦合等离子体原子发射光谱检测结果

实例名	硒含量 %	杂质含量 %
实施例 1	99.91	0.09
实施例 2	99.87	0.13
实施例 3	98.35	1.65
实施例 4	96.92	3.08
实施例 5	97.93	2.07
实施例 6	98.01	1.99
实施例 7	92.35	7.65

权 利⁶ 要 求 书

1、一种催化还原硒的方法，其特征在于，用双氧水作为催化剂，在含六价硒的溶液中加入还原剂进行反应使硒还原成硒单质；所述溶液为含六价硒的硒酸或硒酸盐溶液，包括化工或冶金类科学研究或工业生产中产生的含有六价硒的溶液；所述双氧水体积与溶液中硒浓度的比值不低于 10mL: 1 g/L。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述还原剂的标准氧化还原电位低于六价硒转化为硒单质的标准氧化还原电位。

3、如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述还原剂为水合肼、二氧化硫、亚硫酸盐、硼氢化钠中的一种或几种。

4、如权利要求 1~3 任一项所述的方法，其特征在于，所述溶液中还含有四价的亚硒酸或亚硒酸盐化合物。

5、如权利要求 1~3 任一项所述的方法，其特征在于，所述反应过程中控制溶液的温度为 0~100℃。

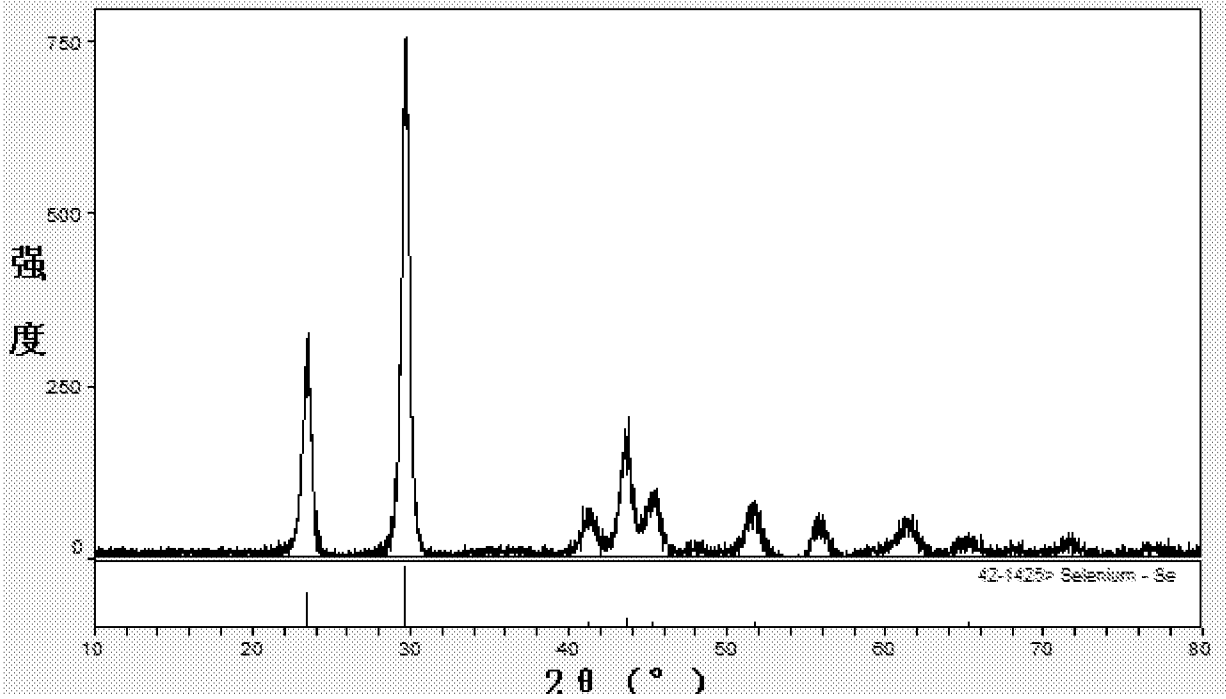


图 1

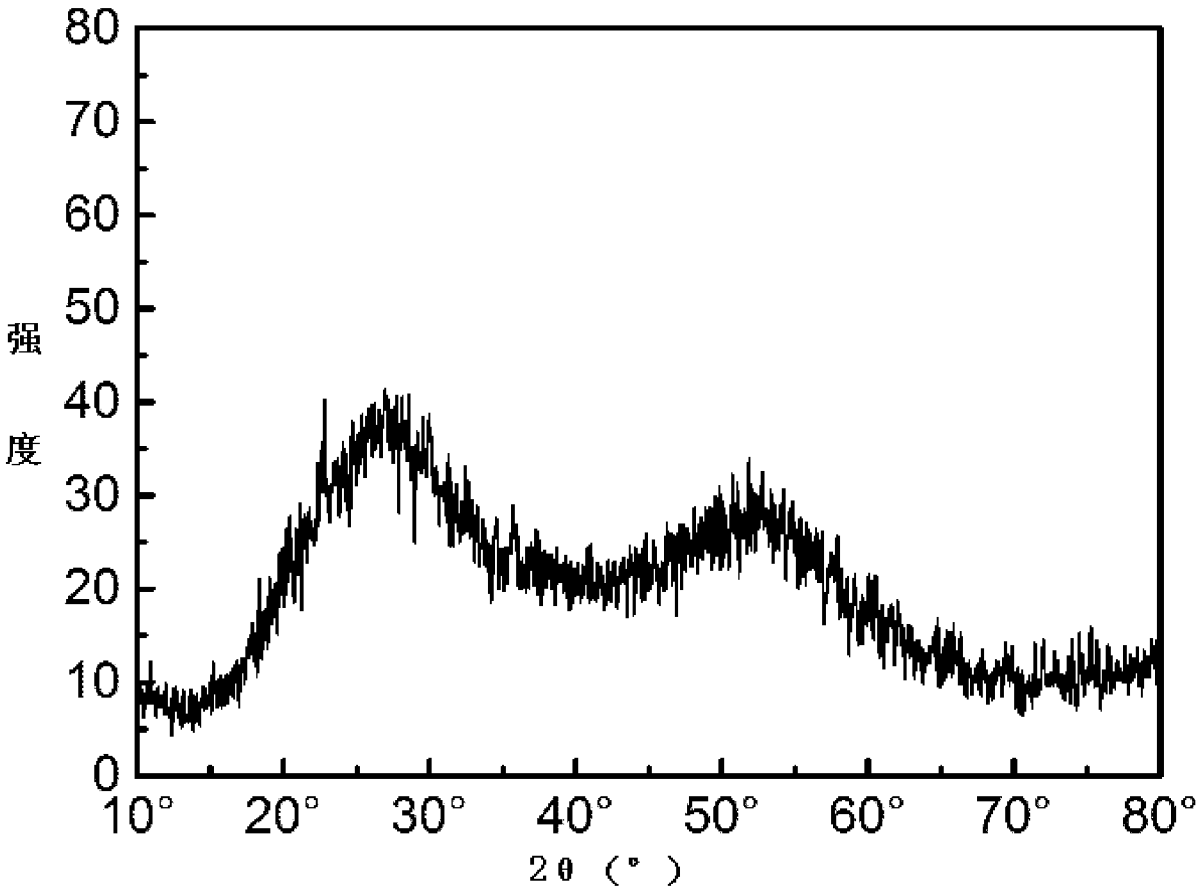


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/078689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 19/02 (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)

C01B 19/-

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)

CNABS, WPI, CNKI, WEB OF SCIENCE, SUPERSTAR DIGITAL LIBRARY: Se, oxidation, hydrogen peroxide, H₂O₂, Na₂O₂, selenium, oxide, reduce, catalyst, catalytic, sodium peroxide, activation energy, potential

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105668528 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 15 June 2016 (15.06.2016), claims 1-7	1-5
A	OU, Gaoyu et al., "Preparation to extract selenium from selenium-containing waste at room temperature", GUANGZHOU CHEMICAL INDUSTRY, vol. 43, no. 18, 30 September 2015 (30.09.2015), pages 82 and 83	1-5
A	EP 2298942 A1 (SOLAR APPLIED MAT TECH CORP.), 23 March 2011 (23.03.2011), the whole document	1-5
A	CN 104445103 A (JINGUI SILVER INDUSTRY CO., LTD.), 25 March 2015 (25.03.2015), the whole document	1-5

☐ 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 23 June 2017 (23.06.2017)	Date of mailing of the international search report 07 July 2017 (07.07.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer XU, Dongyong Telephone No.: (86-10) 62084852

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/078689

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105668528 A	15 June 2016	CN 105668528 B	08 February 2017
EP 2298942 A1	23 March 2011	JP 2011063882 A	31 March 2011
		JP 5221608 B2	26 June 2013
		US 2010329970 A1	30 December 2010
		TW I398526 B	11 June 2013
		TW I405855 B	21 August 2013
CN 104445103 A	25 March 2015	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/078689

A. 主题的分类 C01B 19/02 (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) C01B 19/- 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)) CNABS、WPI、CNKI、WEB OF SCIENCE、超星科技数字图书馆: 硒、Se、氧化、还原、催化、双氧水、过氧化氢、H2O2、过氧化钠、Na2O2、活化能、电位、selenium、oxide、reduce、catalyst、catalytic、hydrogen peroxide、sodium peroxide、activation energy、potential																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105668528 A (中南大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 权利要求1-7</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>欧高雨等. “常温下从含硒废料中提取硒技术的制备方法” 《广州化工》, 第43卷, 第18期, 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30), 第82-83页</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 2298942 A1 (SOLAR APPLIED MAT TECH CORP) 2011年 3月 23日 (2011 - 03 - 23) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104445103 A (郴州市金贵银业股份有限公司) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 105668528 A (中南大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 权利要求1-7	1-5	A	欧高雨等. “常温下从含硒废料中提取硒技术的制备方法” 《广州化工》, 第43卷, 第18期, 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30), 第82-83页	1-5	A	EP 2298942 A1 (SOLAR APPLIED MAT TECH CORP) 2011年 3月 23日 (2011 - 03 - 23) 全文	1-5	A	CN 104445103 A (郴州市金贵银业股份有限公司) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 全文	1-5
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
PX	CN 105668528 A (中南大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 权利要求1-7	1-5															
A	欧高雨等. “常温下从含硒废料中提取硒技术的制备方法” 《广州化工》, 第43卷, 第18期, 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30), 第82-83页	1-5															
A	EP 2298942 A1 (SOLAR APPLIED MAT TECH CORP) 2011年 3月 23日 (2011 - 03 - 23) 全文	1-5															
A	CN 104445103 A (郴州市金贵银业股份有限公司) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 全文	1-5															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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													
* 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 2017年 6月 23日		国际检索报告邮寄日期 2017年 7月 7日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (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 徐东勇 电话号码 (86-10) 62084852															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/078689

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	105668528	A	2016年 6月 15日	CN	105668528	B	2017年 2月 8日
EP	2298942	A1	2011年 3月 23日	JP	2011063882	A	2011年 3月 31日
				JP	5221608	B2	2013年 6月 26日
				US	2010329970	A1	2010年 12月 30日
				TW	I398526	B	2013年 6月 11日
				TW	I405855	B	2013年 8月 21日
CN	104445103	A	2015年 3月 25日	无			