

(43) 国际公布日
2020 年 3 月 26 日 (26.03.2020)



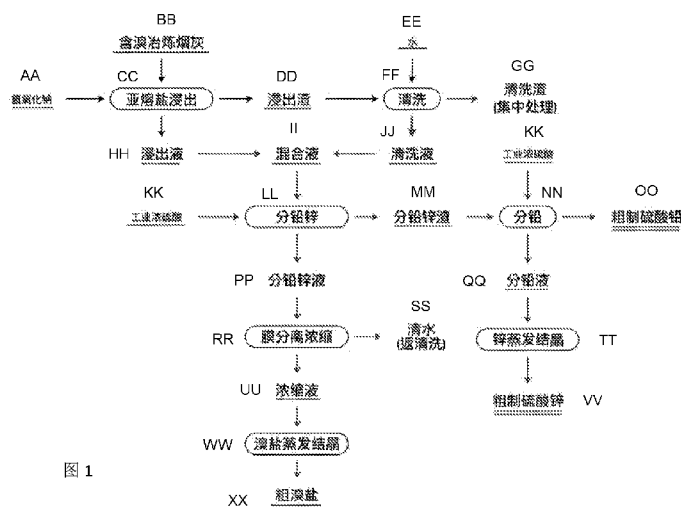
(10) 国际公布号

WO 2020/057026 A1

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 国际专利分类号:
C22B 7/02 (2006.01)
C22B 13/00 (2006.01)
C22B 19/30 (2006.01)</p> | <p>(72) 发明人: 潘德安 (PAN, Dean); 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。吴玉锋 (WU, Yufeng); 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。</p> |
| <p>(21) 国际申请号: PCT/CN2019/071756</p> | <p>(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司 (BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市朝阳区平乐园100号北京工业大学旧图东配楼302室, Beijing 100124 (CN)。</p> |
| <p>(22) 国际申请日: 2019年1月15日 (15.01.2019)</p> | |
| <p>(25) 申请语言: 中文</p> | |
| <p>(26) 公布语言: 中文</p> | |
| <p>(30) 优先权:
201811083203.6 2018年9月17日 (17.09.2018) CN</p> | <p>(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,</p> |
| <p>(71) 申请人: 北京工业大学(BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。</p> | |

(54) **Title:** METHOD FOR RECOVERING BROMIDE SALT FROM BROMINE-CONTAINING SMELTING SOOT

(54) 发明名称：一种从含溴冶炼烟灰中回收溴盐的方法



- | | |
|-----|---|
| AA | SODIUM HYDROXIDE |
| BB | BROMINE-CONTAINING SMELTING SOOT |
| CC | SUB-MOLTEN SALT LEACHING |
| DD | LEACHING RESIDUES |
| EE | WATER |
| FF | RINSING |
| GG | RINSING RESIDUES (AMASSED FOR LATER TREATMENT) |
| HH | LEACHATE |
| II | MIXED SOLUTION |
| JJ | RINSING SOLUTION |
| KK | INDUSTRIAL CONCENTRATED SULFURIC ACID |
| LL | LEAD AND ZINC SEPARATION |
| MM | RESIDUES AFTER LEAD AND ZINC SEPARATION |
| NN | LEAD SEPARATION |
| OO | CRUDE LEAD SULFATE |
| PP | SOLUTION AFTER LEAD AND ZINC SEPARATION |
| QQ | SOLUTION AFTER LEAD SEPARATION |
| RR | MEMBRANE SEPARATION AND CONCENTRATION |
| SS | CLEAN WATER (RECYCLED FOR RINSING) |
| TT | EVAPORATION AND CRYSTALLIZATION OF ZINC |
| UU | CONCENTRATE |
| VV | CRUDE ZINC SULFATE |
| WWW | EVAPORATION AND CRYSTALLIZATION OF BROMIDE SALT |
| XX | CRUDE BROMIDE SALT |

(S7) Abstract: A method for recovering a bromide salt from a bromine-containing smelting soot, belonging to the technical field of recovery of bromide salt and valuable lead and zinc elements, and specifically relating to highly efficient separation and recovery of the bromide salt and transformation and separation of lead and zinc from the bromine-containing smelting soot by means of a sub-molten salt method. The method mainly comprises steps of sub-molten salt leaching, rinsing, separation and extraction of lead and zinc by step-by-step pH adjustment with an industrial sulfuric acid, reuse of clean water by membrane separation and concentration, and evaporation and crystallization of bromide salt to recover a crude bromide salt. Compared with a conventional recovery process by soot incineration, use of sub-molten salt leaching by sodium hydroxide in combination with membrane separation and concentration greatly decreases reaction temperatures, reduces tail solution discharge, and demonstrates good energy saving and emission reduction effects.

(57) 摘要: 一种从含溴冶炼烟灰中回收溴盐的方法, 属于烟灰全湿法回收溴盐及铅锌有价元素领域, 特别涉及含溴冶炼烟灰采用亚熔盐法对溴盐高效分离回收和铅锌的转化分离。主要包括亚熔盐浸出、清洗、工业硫酸分步调pH分离提取铅和锌、膜分离浓缩回用清水、溴盐蒸发结晶回收粗溴盐等步骤。与传统烟灰焙烧回收工艺相比, 采用了氢氧化钠亚熔盐浸出和膜分离浓缩技术, 大大降低反应温度和尾液排放, 具有很好节能减排的效果。

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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种从含溴冶炼烟灰中回收溴盐的方法

技术领域

本发明涉及溴的全湿法高效分离回收领域，特别涉及线路板焚烧烟灰两步法溴盐高效分离及铅锌回收的方法。

背景技术

回收利用废旧电子电气设备是人类面临的一大挑战。溴化阻燃剂在塑胶及纺织品上的防火效果很好，是主要的化学阻燃剂之一。因此，废旧电子电器有相当一部分是用溴系阻燃塑料制备的，这类塑料能否安全地回收利用已成了人们关注的环保焦点之一。溴系阻燃塑料目前可采用的回收方法有：1 掩埋；2 机械回收；3 焚烧而不回收能量；4 焚烧以回收能量；5 焚烧或裂解以回收溴或氢溴酸。由溴系阻燃塑料回收溴或氢溴酸时，可采用几种工艺：1 与城市固体垃圾共焚烧法；2 裂解/气化法；3 铜冶炼法。随着铜协同冶炼技术和装备的发展，铜冶炼法协同处置溴系阻燃塑料已经成为发展方向。含溴化阻燃剂的有机物进行焚烧或者协同冶炼，将产生大量含溴冶炼烟灰，其中主要成分是溴化钠。溴化钠是重要的溴盐，主要应用于感光胶片、医药（镇静剂）、农药、香料、染料等工业。同时，溴化钠溶于水、低毒，有刺激性，属于危险品。因此，冶炼烟灰中的含溴物质既有极高的资源型，同时具有一定的环境风险，必须合理回收。

由于含溴冶炼烟灰中含有溴化亚铜等物质，阻碍溴的分离，传统碱浸工艺无法有效回收溴。中科院过程工程研究所张懿等人，通过研究对比常规电解质溶液和熔盐介质之间在流体力学、热力学、化学动力学这些方面的共同点与差异点，提出了一种介于熔盐和常规电解质之间的高浓度电解质溶液，针对钒渣提钒的研究首次提出了亚熔盐回收技术。这种高浓度碱金属离子化介质溶液能够提供高化学活性和高活度负氧离子，被称作亚熔盐非常规介质。该介质具有蒸汽压低、沸点高、流动性好等优良物化性质和高 OH^- 活度系数、高化学反应活性、分离功能可调等优良反应分离特性。基于以上所述优越特性，可以实现接近 100% 浸出率，同时对外零排放污染。

发明内容

本发明的目的主要解决含溴冶炼烟灰中溴盐高效分离回收、铅锌高效转化分离，具有显著的节能减排效果。

本发明所述的一种从含溴冶炼烟灰中回收溴盐的方法按照如下步骤进行：

(1) 亚熔盐浸出：将含溴冶炼烟灰与氢氧化钠在氢氧化钠体系中进行亚熔盐浸出，其中含溴冶炼烟灰:氢氧化钠体系固液比为 1:20~1:40 公斤/升，氢氧化钠体系为质量浓度为 25~45%的氢氧化钠溶液，浸出温度为 140~200℃，浸出时间为 2~4 小时，得到浸出液和浸出渣；

(2) 清洗：将步骤 (1) 得到的浸出渣进行清洗，其中浸出渣:水固液比为 1:5~1:10 公斤/升，水为室温，得到清洗液和清洗渣，清洗渣集中处理；

(3) 分铅锌：将步骤 (1) 得到的浸出液与步骤 (2) 得到的清洗液合并，得到合并液，其中浸出液与清洗液的体积比为 1:3~3:1，向混合液中加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到合并液 pH 到 6.5~8，过滤得到分铅锌渣和分铅锌液；

(4) 膜分离浓缩：将步骤 (3) 得到的分铅锌液采用反渗透膜进行分离浓缩，得到浓缩液和清水，清水返回清洗工序；

(5) 溴盐蒸发结晶：将步骤 (4) 得到的浓缩液进行蒸发结晶，得到粗溴盐；

(6) 分铅：将步骤 (3) 得到的分铅锌渣与水进行混合，分铅锌渣与水的固液比 1:1~1:2 公斤/升，搅拌并加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到溶液 pH 到 4.5~6，过滤得到硫酸铅和分铅液；

(7) 锌蒸发结晶：将步骤 (6) 得到的分铅液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌。

与传统烟灰焙烧回收工艺相比，本发明采用了氢氧化钠亚熔盐浸出技术，反应温度降低 400~500℃，具有很好节能效果，同时，本发明还采用了膜分离浓缩技术，将得到的分铅锌液进行高效浓缩，降低后续溴盐蒸发结晶能耗，得到的清水返回清洗工序，避免尾液产生，实现循环使用。

附图说明

图 1 表示一种从含溴冶炼烟灰中回收溴盐的方法流程图

具体实施方式

实施例 1

按照如下步骤进行处理：

(1) 亚熔盐浸出：将含溴冶炼烟灰与氢氧化钠在氢氧化钠体系中进行亚熔盐浸出，其中含溴冶炼烟灰:氢氧化钠体系固液比为 1:20 公斤/升，氢氧化钠体系为质量浓度为 25%的氢氧化钠溶液，浸出温度为 140℃，浸出时间为 2 小时，得到浸出液和浸出渣；

(2) 清洗：将步骤 (1) 得到的浸出渣进行清洗，其中浸出渣:水固液比为 1:5 公斤/升，水为室温，得到清洗液和清洗渣，清洗渣集中处理；

(3) 分铅锌：将步骤 (1) 得到的浸出液与步骤 (2) 得到的清洗液合并，得到合并液，其中浸出液与清洗液的体积比为 1:3，向混合液中加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到合并液 pH 到 6.5，过滤得到分铅锌渣和分铅锌液；

(4) 膜分离浓缩：将步骤 (3) 得到的分铅锌液采用反渗透膜进行分离浓缩，得到浓缩液和清水，清水返回清洗工序；

(5) 溴盐蒸发结晶：将步骤 (4) 得到的浓缩液进行蒸发结晶，得到粗溴盐；

(6) 分铅：将步骤 (3) 得到的分铅锌渣与水进行混合，分铅锌渣与水的固液比 1:1 公斤/升，搅拌并加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到溶液 pH 到 4.5，过滤得到硫酸铅和分铅液；

(7) 锌蒸发结晶：将步骤 (6) 得到的分铅液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌。

溴盐回收率 97.3%，铅回收率 94.1%，锌回收率 95.8%。

实施例 2

按照如下步骤进行处理：

(1) 亚熔盐浸出：将含溴冶炼烟灰与氢氧化钠在氢氧化钠体系中进行亚熔盐浸出，其中含溴冶炼烟灰:氢氧化钠体系固液比为 1:40 公斤/升，氢氧化钠体系为质量浓度为 45%的氢氧化钠溶液，浸出温度为 200℃，浸出时间为 4 小时，得到浸出液和浸出渣；

(2) 清洗：将步骤(1)得到的浸出渣进行清洗，其中浸出渣：水固液比为 1:10 公斤/升，水为室温，得到清洗液和清洗渣，清洗渣集中处理；

(3) 分铅锌：将步骤(1)得到的浸出液与步骤(2)得到的清洗液合并，得到合并液，其中浸出液与清洗液的体积比为 3:1，向混合液中加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到合并液 pH 到 8，过滤得到分铅锌渣和分铅锌液；

(4) 膜分离浓缩：将步骤(3)得到的分铅锌液采用反渗透膜进行分离浓缩，得到浓缩液和清水，清水返回清洗工序；

(5) 溴盐蒸发结晶：将步骤(4)得到的浓缩液进行蒸发结晶，得到粗溴盐；

(6) 分铅：将步骤(3)得到的分铅锌渣与水进行混合，分铅锌渣与水的固液比 1:2 公斤/升，搅拌并加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到溶液 pH 到 6，过滤得到硫酸铅和分铅液；

(7) 锌蒸发结晶：将步骤(6)得到的分铅液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌。

溴盐回收率 96.3%，铅回收率 97.2%，锌回收率 98.3%。

实施例 3

按照如下步骤进行处理：

(1) 亚熔盐浸出：将含溴冶炼烟灰与氢氧化钠在氢氧化钠体系中进行亚熔盐浸出，其中含溴冶炼烟灰：氢氧化钠体系固液比为 1:30 公斤/升，氢氧化钠体系为质量浓度为 35%的氢氧化钠溶液，浸出温度为 180℃，浸出时间为 3 小时，得到浸出液和浸出渣；

(2) 清洗：将步骤(1)得到的浸出渣进行清洗，其中浸出渣：水固液比为 1:7 公斤/升，水为室温，得到清洗液和清洗渣，清洗渣集中处理；

(3) 分铅锌：将步骤(1)得到的浸出液与步骤(2)得到的清洗液合并，得到合并液，其中浸出液与清洗液的体积比为 1:1，向混合液中加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到合并液 pH 到 7，过滤得到分铅锌渣和分铅锌液；

(4) 膜分离浓缩：将步骤(3)得到的分铅锌液采用反渗透膜进

行分离浓缩，得到浓缩液和清水，清水返回清洗工序；

(5) 溴盐蒸发结晶：将步骤(4)得到的浓缩液进行蒸发结晶，得到粗溴盐；

(6) 分铅：将步骤(3)得到的分铅锌渣与水进行混合，分铅锌渣与水的固液比 1:1.5 公斤/升，搅拌并加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到溶液 pH 到 5，过滤得到硫酸铅和分铅液；

(7) 锌蒸发结晶：将步骤(6)得到的分铅液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌。

溴盐回收率 99.3%，铅回收率 98.5%，锌回收率 97.2%。

实施例 4

按照如下步骤进行处理：

(1) 亚熔盐浸出：将含溴冶炼烟灰与氢氧化钠在氢氧化钠体系中进行亚熔盐浸出，其中含溴冶炼烟灰:氢氧化钠体系固液比为 1:20 公斤/升，氢氧化钠体系为质量浓度为 45%的氢氧化钠溶液，浸出温度为 140℃，浸出时间为 4 小时，得到浸出液和浸出渣；

(2) 清洗：将步骤(1)得到的浸出渣进行清洗，其中浸出渣:水固液比为 1:5 公斤/升，水为室温，得到清洗液和清洗渣，清洗渣集中处理；

(3) 分铅锌：将步骤(1)得到的浸出液与步骤(2)得到的清洗液合并，得到合并液，其中浸出液与清洗液的体积比为 3:1，向混合液中加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到合并液 pH 到 6.5，过滤得到分铅锌渣和分铅锌液；

(4) 膜分离浓缩：将步骤(3)得到的分铅锌液采用反渗透膜进行分离浓缩，得到浓缩液和清水，清水返回清洗工序；

(5) 溴盐蒸发结晶：将步骤(4)得到的浓缩液进行蒸发结晶，得到粗溴盐；

(6) 分铅：将步骤(3)得到的分铅锌渣与水进行混合，分铅锌渣与水的固液比 1:2 公斤/升，搅拌并加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到溶液 pH 到 4.5，过滤得到硫酸铅和分铅液；

(7) 锌蒸发结晶：将步骤(6)得到的分铅液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌。

溴盐回收率 96.2%，铅回收率 97.1%，锌回收率 97.3%。

实施例 5

按照如下步骤进行处理：

(1) 亚熔盐浸出：将含溴冶炼烟灰与氢氧化钠在氢氧化钠体系中进行亚熔盐浸出，其中含溴冶炼烟灰:氢氧化钠体系固液比为 1:40 公斤/升，氢氧化钠体系为质量浓度为 25%的氢氧化钠溶液，浸出温度为 200℃，浸出时间为 2 小时，得到浸出液和浸出渣；

(2) 清洗：将步骤 (1) 得到的浸出渣进行清洗，其中浸出渣:水固液比为 1:10 公斤/升，水为室温，得到清洗液和清洗渣，清洗渣集中处理；

(3) 分铅锌：将步骤 (1) 得到的浸出液与步骤 (2) 得到的清洗液合并，得到合并液，其中浸出液与清洗液的体积比为 1:3，向混合液中加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到合并液 pH 到 8，过滤得到分铅锌渣和分铅锌液；

(4) 膜分离浓缩：将步骤 (3) 得到的分铅锌液采用反渗透膜进行分离浓缩，得到浓缩液和清水，清水返回清洗工序；

(5) 溴盐蒸发结晶：将步骤 (4) 得到的浓缩液进行蒸发结晶，得到粗溴盐；

(6) 分铅：将步骤 (3) 得到的分铅锌渣与水进行混合，分铅锌渣与水的固液比 1:1 公斤/升，搅拌并加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到溶液 pH 到 6，过滤得到硫酸铅和分铅液；

(7) 锌蒸发结晶：将步骤 (6) 得到的分铅液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌。

溴盐回收率 97.3%，铅回收率 98.1%，锌回收率 95.2%。

实施例 6

按照如下步骤进行处理：

(1) 亚熔盐浸出：将含溴冶炼烟灰与氢氧化钠在氢氧化钠体系中进行亚熔盐浸出，其中含溴冶炼烟灰:氢氧化钠体系固液比为 1:35 公斤/升，氢氧化钠体系为质量浓度为 30%的氢氧化钠溶液，浸出温度为 160℃，浸出时间为 2.5 小时，得到浸出液和浸出渣；

(2) 清洗：将步骤 (1) 得到的浸出渣进行清洗，其中浸出渣:

水固液比为 1:8 公斤/升，水为室温，得到清洗液和清洗渣，清洗渣集中处理；

(3) 分铅锌：将步骤(1)得到的浸出液与步骤(2)得到的清洗液合并，得到合并液，其中浸出液与清洗液的体积比为 1:2，向混合液中加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到合并液 pH 到 7.5，过滤得到分铅锌渣和分铅锌液；

(4) 膜分离浓缩：将步骤(3)得到的分铅锌液采用反渗透膜进行分离浓缩，得到浓缩液和清水，清水返回清洗工序；

(5) 溴盐蒸发结晶：将步骤(4)得到的浓缩液进行蒸发结晶，得到粗溴盐；

(6) 分铅：将步骤(3)得到的分铅锌渣与水进行混合，分铅锌渣与水的固液比 1:1.2 公斤/升，搅拌并加入质量浓度为 98%工业浓硫酸，直到溶液 pH 到 5.5，过滤得到硫酸铅和分铅液；

(7) 锌蒸发结晶：将步骤(6)得到的分铅液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌。

溴盐回收率 96.3%，铅回收率 95.8%，锌回收率 98.1%。

权 利 要 求 书

1、一种从含溴冶炼烟灰中回收溴盐的方法，其特征在于，具体步骤如下：

(1) 亚熔盐浸出：将含溴冶炼烟灰与氢氧化钠在氢氧化钠体系中进行亚熔盐浸出，得到浸出液和浸出渣；

(2) 清洗：将步骤(1)得到的浸出渣进行清洗，其中浸出渣:水固液比为 1:5~1:10 公斤/升，水为室温，得到清洗液和清洗渣，清洗渣集中处理；

(3) 分铅锌：将步骤(1)得到的浸出液与步骤(2)得到的清洗液合并，得到合并液，其中浸出液与清洗液的体积比为 1:3~3:1，向混合液中加入质量浓度为 98% 工业浓硫酸，直到合并液 pH 到 6.5~8，过滤得到分铅锌渣和分铅锌液；

(4) 膜分离浓缩：将步骤(3)得到的分铅锌液采用反渗透膜进行分离浓缩，得到脱铅锌液和清水，清水返回清洗工序；

(5) 溴盐蒸发结晶：将步骤(4)得到的脱铅锌液进行蒸发结晶，得到粗溴盐；

(6) 分铅：将步骤(3)得到的分铅锌渣与水进行混合，分铅锌渣与水的固液比 1:1~1:2 公斤/升，搅拌并加入质量浓度为 98% 工业浓硫酸，直到溶液 pH 到 4.5~6，过滤得到硫酸铅和分铅液；

(7) 锌蒸发结晶：将步骤(6)得到的分铅液进行蒸发结晶，得到粗硫酸锌。

2、如权利要求 1 所述的一种从含溴冶炼烟灰中回收溴盐的方法，其特征在于，步骤(1)中含溴冶炼烟灰:氢氧化钠体系固液比为 1:20~1:40 公斤/升，氢氧化钠体系为质量浓度为 25~45% 的氢氧化钠溶液，浸出温度为 140~200℃，浸出时间为 2~4 小时。

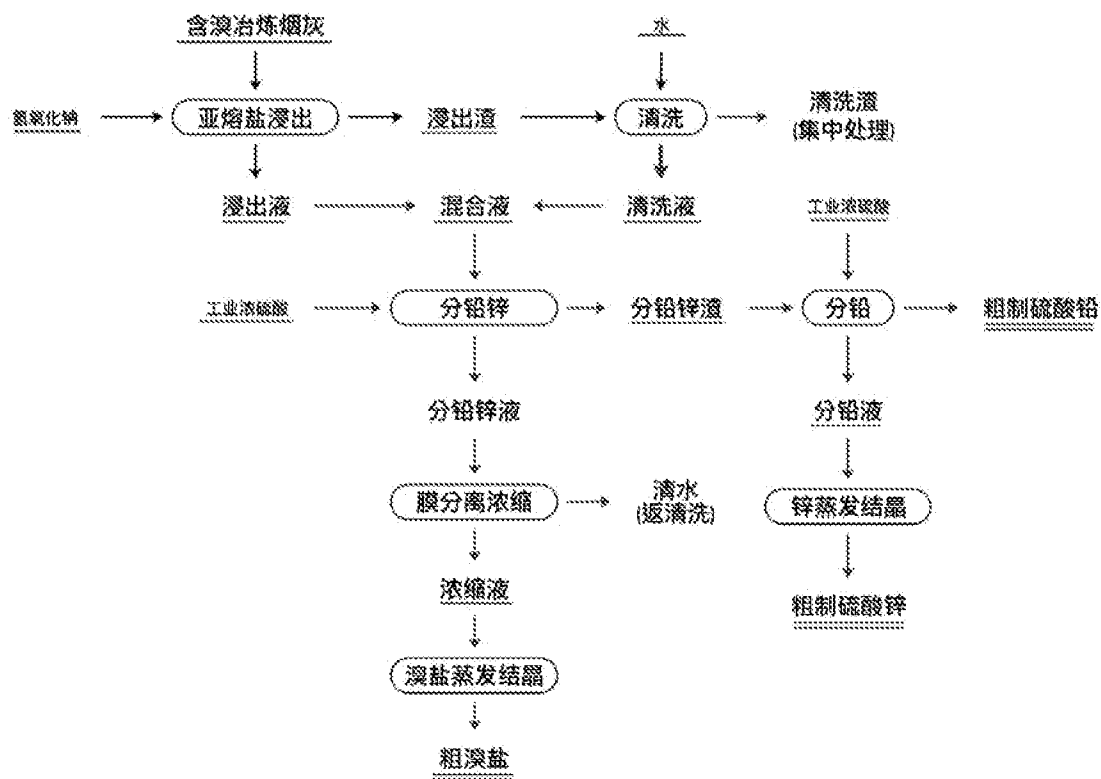


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/071756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B 7/02(2006.01)i; C22B 19/30(2006.01)n; C22B 13/00(2006.01)n

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)

C22B

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; DWPI; SIPOABS; CNKI; 溴, 铅, 锌, 回收, 提取, 烟灰, 线路板, 浸出, 熔盐, 碱, Br, bromine, Pb, lead, Zn, zinc, recycl +, ash+, PCB, circuit w board, molten w salt, alkali, extract+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109095496 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 28 December 2018 (2018-12-28) claims 1-2	1-2
A	CN 108118157 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 05 June 2018 (2018-06-05) description, paragraphs [0021]-[0029]	1-2
A	CN 103846272 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 11 June 2014 (2014-06-11) entire document	1-2
A	CN 105177299 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 23 December 2015 (2015-12-23) entire document	1-2
A	CN 105543486 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 04 May 2016 (2016-05-04) entire document	1-2
A	US 6641712 B1 (ALPHA FRY LTD.) 04 November 2003 (2003-11-04) entire document	1-2

☐ 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 April 2019

Date of mailing of the international search report

13 May 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
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/CN2019/071756

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109095496	A	28 December 2018	None			
CN	108118157	A	05 June 2018	None			
CN	103846272	A	11 June 2014	None			
CN	105177299	A	23 December 2015	CN	105177299	B	08 March 2017
CN	105543486	A	04 May 2016	None			
US	6641712	B1	04 November 2003	EP	1159467	A1	05 December 2001
				AT	241024	T	15 June 2003
				WO	0043574	A1	27 July 2000
				DE	60002838	T2	19 February 2004
				GB	9901586	D0	17 March 1999
				JP	4551994	B2	29 September 2010
				JP	2003508624	A	04 March 2003
				EP	1159467	B1	21 May 2003
				AU	3062100	A	07 August 2000
				DE	60002838	D1	26 June 2003

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/071756

A. 主题的分类

C22B 7/02(2006.01)i; C22B 19/30(2006.01)n; C22B 13/00(2006.01)n

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)

C22B

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;DWPI;SIPOABS;CNKI;溴, 铅, 锌, 回收, 提取, 烟灰, 线路板, 浸出, 熔盐, 碱, Br, bromine, Pb, lead, Zn, zinc, recycl+, ash+, PCB, circuit w board, molten w salt, alkali, extract+

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 109095496 A (北京工业大学) 2018年 12月 28日 (2018 - 12 - 28) 权利要求1-2	1-2
A	CN 108118157 A (北京工业大学) 2018年 6月 5日 (2018 - 06 - 05) 说明书第[0021]-[0029]段	1-2
A	CN 103846272 A (广东工业大学) 2014年 6月 11日 (2014 - 06 - 11) 全文	1-2
A	CN 105177299 A (中南大学) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 全文	1-2
A	CN 105543486 A (中南大学) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 全文	1-2
A	US 6641712 B1 (ALPHA FRY LTD.) 2003年 11月 4日 (2003 - 11 - 04) 全文	1-2

☐ 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

2019年 4月 17日

国际检索报告邮寄日期

2019年 5月 13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

受权官员

魏静

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)53962705

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/071756

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	109095496	A	2018年 12月 28日	无			
CN	108118157	A	2018年 6月 5日	无			
CN	103846272	A	2014年 6月 11日	无			
CN	105177299	A	2015年 12月 23日	CN	105177299	B	2017年 3月 8日
CN	105543486	A	2016年 5月 4日	无			
US	6641712	B1	2003年 11月 4日	EP	1159467	A1	2001年 12月 5日
				AT	241024	T	2003年 6月 15日
				WO	0043574	A1	2000年 7月 27日
				DE	60002838	T2	2004年 2月 19日
				GB	9901586	D0	1999年 3月 17日
				JP	4551994	B2	2010年 9月 29日
				JP	2003508624	A	2003年 3月 4日
				EP	1159467	B1	2003年 5月 21日
				AU	3062100	A	2000年 8月 7日
				DE	60002838	D1	2003年 6月 26日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)