

(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
2019 年 1 月 17 日 (17.01.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/010835 A1

(51) 国际专利分类号:
C02F 1/24 (2006.01) *C02F 101/20* (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/104317

(22) 国际申请日: 2017 年 9 月 29 日 (29.09.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710576845.9 2017 年 7 月 14 日 (14.07.2017) CN

(71) 申请人: 山东大学 (SHANDONG UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国山东省济南市历城区山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。

(72) 发明人: 李英 (LI, Ying); 中国山东省济南市历城区山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。 张凯 (ZHANG, Kai); 中国山东省济南市历城区山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。

(74) 代理人: 济南金迪知识产权代理有限公司 (JINAN JINDI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国山东省济南市历城区山大南路 27 号, Shandong 250199 (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,

(54) Title: METHOD FOR COMPLETELY REMOVING HEAVY METAL IONS IN BATTERY PLANT WASTEWATER BY USING WATER-BASED FOAM SYSTEM

(54) 发明名称: 一种利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法

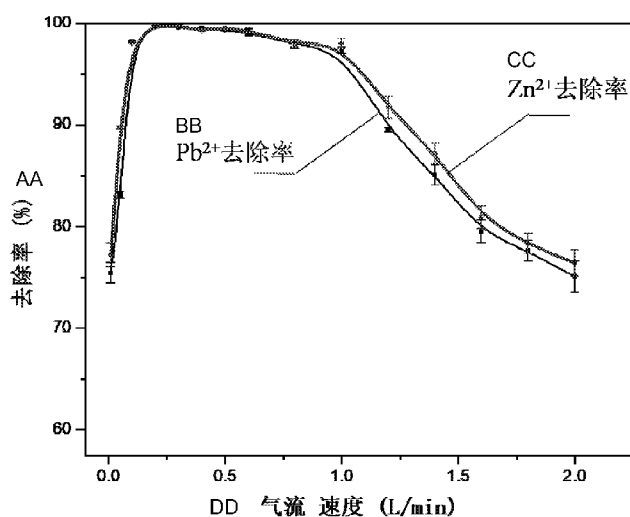


图 1

AA REMOVAL RATE (%)
BB Pb²⁺ REMOVAL RATE
CC Zn²⁺ REMOVAL RATE
DD GASFLOW RATE (L/MIN)

(57) Abstract: A method for completely removing heavy metal ions in battery plant wastewater by using a water-based foam system, the method comprising: adjusting the pH value of wastewater to 4-11, adding a surfactant solution to the wastewater so that the molar ratio of the total number of moles of the surfactant and all heavy metal ions in the wastewater is a proper ratio, and stirring until uniform; introducing the mixed liquid into a foam processor, and introducing foaming gas into the bottom of the foam processor at a certain gas flow rate by means of a quartz sand core, and introducing the generated foam into a foam collector by means of a pipe at the top of



WO 2019/010835 A1

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)。

根据细则4.17的声明:

— 关于发明人身份(细则4.17(i))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

the foam processor so as to carry out defoaming and heavy metal recovery treatment until no more foam is generated. The method has simple operation, is low cost, and is suitable for removing various heavy metal ions.

(57) 摘要: 一种利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法, 该方法包括: 调节废水的pH值为4-11, 向废水中加入表面活性剂溶液, 使表面活性剂与废水中所有重金属离子总摩尔数的摩尔比为适当比例并搅拌均匀; 将混合液引入泡沫处理器中, 在泡沫处理器底部经石英砂芯以一定的气体流速通入发泡气体, 生成的泡沫通过泡沫处理器顶部管道引入泡沫收集器中进行消泡和重金属的回收处理, 直至无泡沫产生。该方法操作简单, 成本低廉, 适用于多种重金属离子的去除。

一种利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法

技术领域

本发明涉及一种利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，属于环境化学技术领域。

背景技术

随着经济的迅猛发展，国内外水体污染日趋严重，其中，含重金属的污染源电池厂废水对水资源造成极大的破坏与污染，同时对农业、工业、人类生活及整个生态平衡影响极大。电池厂废水不仅散发衍生出土壤及大气污染，并可通过食物链严重危害动物和人类的生命健康。电池生产中的废水主要来源有电池生产线清洗浆料的废水、调配浆料中洒漏的药剂废水、清洗生产地面的废水等，含有大量的 Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} 等重金属离子。这些重金属离子不会通过生物降解和生物链的循环而减弱或者消失，反而极易在生物链中富集放大，长久存在于生物体内，且重金属的毒性较大，因此对人类的生存健康和环境安全造成了严重的影响，危害甚大。因此，高效快捷治理水体污染，特别是对电池厂污染废水的治理，具有重要的环境效应和深远的社会意义。

目前水中重金属污染的治理措施按其作用机制主要可以分为物理法、化学法、生物法等。物理法包括萃取法、吸附法、离子交换法、膜分离等，在不改变废水中的重金属离子化学形态下进行吸附、浓缩、分离；该类方法效率高，但存在投入费用高，工程量大，易引入二次污染源等缺点。生物法主要是通过植物、微生物的吸收富集作用来去除污染水体中的重金属离子，然而因其作用周期长，处理量小，吸附重金属离子后的植物处理困难，对金属离子的回收利用率低等短板也制约着其在工业应用中的推广。化学法一般是通过添加剂与重金属离子发生氧化、还原、沉淀、吸附、抑制等作用去除重金属离子，其中沉淀法因经济性好、适用范围广，成为电池厂废水处理中应用最多的处理方法，通过加入氢氧化物，硫化物以及重金属离子有较强结合作用的螯合剂或络合物，与重金属离子形成不溶于水的沉淀，进而达到净化水体的目的。但对于成分复杂的工业废水，因各离子沉淀范围不同，往往需要多次调节 pH 或分批次多次添加不同类型的作用剂，不仅操作复杂，而且效率不高，沉淀物的处理也存在困难，若处理不当，容易再度活化，会造成二次污染，难以达到国家排放标准。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供一种利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法。本发明采用绿色环保的特定表面活性剂形成水基泡沫，选择的表面活性剂与 Pb^{2+} , Zn^{2+} 等重金属离子间具有电性相互作用或络合作用，表面活性剂分子与金属阳离子紧密

结合后，利用表面活性剂的两亲性吸附在气液界面上，通过上浮的气泡将重金属离子带出污染水体。本发明操作简单，成本低廉，表面活性剂使用浓度低，对电池厂废水的复杂性适应能力强，去除效率高，适用于多种重金属离子的去除，并且通过优选绿色环保型表面活性剂，确保对环境没有二次污染。

本发明的技术方案如下：

一种利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，包括步骤如下：

(1) 调节废水的 pH 为 4-11，向废水中加入预先配制好的表面活性剂溶液，表面活性剂溶液的加入量使表面活性剂与废水中所有重金属离子总摩尔数的摩尔比为(1~50):1，搅拌均匀；

(2) 将步骤(1)得到的混合液引入泡沫处理器中，在泡沫处理器底部通入发泡气体，发泡气体气流速度控制在 0.1~1.0L/min，生成泡沫通过泡沫处理器顶部管道引入泡沫收集器中进行消泡和重金属的回收处理，直至无泡沫产生。

根据本发明优选的，步骤(1)中所述的表面活性剂为至少含有一个带负电的极性亲水基团、疏水基碳链长度为 8-24 的表面活性剂，所述的带负电极性亲水基团为硫酸基、磺酸基或羧酸基。

进一步优选的，所述的表面活性剂还含有 EO、羰基或酰胺基团。

根据本发明优选的，所述的表面活性剂为烷基硫酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐、烷基羧酸盐或烷基聚醚羧酸盐中的其中一种或两种以上任意混合。

进一步优选的，含有硫酸基的表面活性剂为十二烷基硫酸钠或脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠。

进一步优选的，含有羧酸基的表面活性剂为十二烷基羧酸钠或十三烷醇聚醚-4-羧酸钠。

根据本发明优选的，步骤(1)中表面活性剂与废水中所有重金属离子总摩尔数的摩尔比为(1~30):1，优选的，表面活性剂与废水中所有重金属离子总摩尔数的摩尔比为(3~15):1，最为优选的，表面活性剂与废水中所有重金属离子总摩尔数的摩尔比为(5~7):1。

根据本发明优选的，步骤(1)中废水的 pH 为 5-11。

根据本发明优选的，步骤(2)中发泡气体气流速度为 0.1~0.7L/min，进一步优选的，发泡气体气流速度为 0.2~0.6L/min。

根据本发明优选的，步骤(2)中发泡气体为 N₂ 或空气。

根据本发明优选的，步骤(2)中泡沫处理器的底部填充有多孔介质石英砂，多孔介质石英砂孔隙率为 35-45%，平均孔喉半径为 0.1-10 μm，填充高度为 4-7mm。

针对部分电池厂废水重金属离子浓度极大或混合液呈强酸性的情况，在进行泡沫分离之前可先对废水做预处理，即通过加入适量的碱溶液调节废水的 pH 至弱酸或中性，并对产生的沉淀过滤。若废水无上述特征则无需进行预处理。处理完毕后利用火焰原子分光光度计对

剩余水体进行重金属离子浓度的测定，计算重金属离子的去除效率。

本发明利用水基泡沫去除电池厂废水中重金属离子的方法具体过程简述如下：

收集废水样品分析其中重金属元素的种类和含量，然后按照与废水中的重金属离子的摩尔比为(1~50):1 的比例，以及与废水混合后的整体摩尔浓度为(1~15) mmol/L 的要求，称量表面活性剂若干，与适量纯水混合，在恒温 25~40 °C 的情况下，搅拌均匀，形成表面活性剂溶液，后将处理剂加入废水，适当搅拌混合均匀。然后将混合液引入泡沫处理器，同时将气体从泡沫处理器引入，利用气体流量计控制气流速度在 0.1~1.0 L/min，通过泡沫处理器顶端的引流装置将泡沫引入泡沫收集器内，进行消泡和重金属的回收。持续注入气体，直至无泡沫产生为止。

本发明的原理：

本发明采用与 Pb^{2+} ， Zn^{2+} 等重金属离子间具有相互作用的特定表面活性剂，表面活性剂分子与金属阳离子在水溶液中紧密结合，将气体引入溶液后，由于表面活性剂的两亲性将吸附在气泡的气液界面上，通过密度差异上浮形成泡沫，将重金属离子带出污染水体。

本发明的优点如下：

- 1、本发明的方法可以彻底去除电池厂废水中富集的 Pb^{2+} ， Zn^{2+} 等重金属离子，快速高效，投入低，耗能少，操作简单易行。
- 2、本发明方法在处理 Pb^{2+} ， Zn^{2+} 等重金属离子污染的电池厂废水方面的应用，表面活性剂用量少，重金属离子去除效率高，对废水中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的去除效率均可达到 99.8 以上%，不对水体造成二次污染，达到彻底去除重金属离子的效果。
- 3、本发明的方法，可直接应用于被重金属离子污染的各种电池厂废水，达到理想的去除效率，满足国家排放标准。
- 4、本发明的方法，脱离水相的泡沫，经处理后，重金属元素可以回收，同时表面活性剂也可以回收利用。

通过对处理前后的水体进行重金属离子浓度的测定，计算去除效率。去除效率 $\eta = (C_1 - C_2) / C_1$ ，其中 C_1 是处理前重金属离子的浓度， C_2 是发泡结束后剩余重金属离子的浓度。去除效率的影响因素包括表面活性剂的亲水基团的类型、表面活性剂与金属离子的摩尔比、气流速度、表面活性剂溶液浓度及体相 pH 等。

附图说明

图 1 为发泡气体气流速度对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 去除效率的影响曲线图。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明做进一步说明，但不仅限于此。

实施例 1：

一种利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，待处理废水中 Pb^{2+} 的浓度为 0.5 mmol/L，溶液呈弱酸性，pH 为 4，步骤如下：

(1) 废水呈弱酸性，无需预处理，十二烷基硫酸钠加水溶解配制成十二烷基硫酸钠溶液加入废水中，混合均匀后废水中十二烷基硫酸钠的整体浓度为 3.5 mmol/L，十二烷基硫酸钠与 Pb^{2+} 摩尔比为 7:1；

(2) 将步骤 (1) 得到的混合液引入底部填充有多孔介质石英砂的泡沫处理器中，在泡沫处理器底部通入 N_2 ，气流速度为 0.1 L/min，持续发泡直至不能产生泡沫为止，泡沫通过处理塔顶端的管道引入泡沫收集器内，用作表面活性剂和重金属离子回收再利用。然后再对处理后的废水利用火焰原子分光光度计进行重金属离子浓度的分析测定，计算去除效率 $\eta = (C_1 - C_2) / C_1$ ，结果显示该方法去除 Pb^{2+} 的效率为 99.8%。

实施例 2：

一种利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，待处理废水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度分别为 0.2 mmol/L, 0.3 mmol/L，溶液呈中性，pH 为 6.82，步骤如下：

(1) 废水呈中性，无需预处理，十三烷醇聚醚-4-羧酸钠加水溶解配制成十三烷醇聚醚-4-羧酸钠溶液加入废水中，混合均匀后废水中十三烷醇聚醚-4-羧酸钠的整体浓度为 2.5 mmol/L，十三烷醇聚醚-4-羧酸钠与 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 总摩尔数的摩尔比为 5:1；

(2) 将步骤 (1) 得到的混合液引入底部填充有多孔介质石英砂的泡沫处理器中，在泡沫处理器底部通入 N_2 ，气流速度为 0.2 L/min，持续发泡直至不能产生泡沫为止，泡沫通过处理塔顶端的管道引入泡沫收集器内，用作表面活性剂和重金属离子回收再利用。然后再对处理后的废水利用火焰原子分光光度计进行重金属离子浓度的分析测定，计算去除效率 $\eta = (C_1 - C_2) / C_1$ ，结果显示该方法去除 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的效率均可达到 99.9 以上%。

实施例 3：

一种利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，待处理废水稀释后 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度分别为 0.3 mmol/L，0.7 mmol/L，溶液呈弱酸性，pH 为 5，步骤如下：

(1) 废水呈弱酸性，无需预处理，十三烷醇聚醚-4-羧酸钠加水溶解配制成十三烷醇聚醚-4-羧酸钠溶液加入废水中，混合均匀后废水中十三烷醇聚醚-4-羧酸钠的整体浓度为 5 mmol/L，十三烷醇聚醚-4-羧酸钠与 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 总摩尔数的摩尔比为 5:1；

(2) 将步骤 (1) 得到的混合液引入底部填充有多孔介质石英砂的泡沫处理器中，在泡沫处理器底部通入 N_2 ，气流速度为 0.2 L/min，持续发泡直至不能产生泡沫为止，泡沫通过处理塔顶端的管道引入泡沫收集器内，用作表面活性剂和重金属离子回收再利用。然后再对处理后的废水利用火焰原子分光光度计进行重金属离子浓度的分析测定，计算去除效率 $\eta = (C_1 - C_2) / C_1$ ，结果显示该方法去除 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的效率为 99.8%。

实施例 4:

一种利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，待处理废水 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度分别为 1.0 mmol/L, 1.5 mmol/L，溶液呈强酸性，pH 为 1.2，步骤如下：

(1) 废水呈强酸性，先对电池厂废水做预处理，配制 1 mmol/L 的氢氧化钠溶液，加入废水中调节废水至中性，pH 为 7，将沉淀过滤，保留滤液再次测定重金属离子的浓度；十三烷醇聚醚-4-羧酸钠和十二烷基硫酸钠加水溶解配制成溶液加入废水中，混合均匀后废水中十三烷醇聚醚-4-羧酸钠和十二烷基硫酸钠的总浓度为 12 mmol/L，十三烷醇聚醚-4-羧酸钠和十二烷基硫酸钠与 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 总摩尔数的摩尔比为 5:1；

(2) 将步骤 (1) 得到的混合液引入底部填充有多孔介质石英砂的泡沫处理器中，在泡沫处理器底部通入 N_2 ，气流速度为 0.3L/min，持续发泡直至不能产生泡沫为止，泡沫通过处理塔顶端的管道引入泡沫收集器内，用作表面活性剂和重金属离子回收再利用。然后再对处理后的废水利用火焰原子分光光度计进行重金属离子浓度的分析测定，计算去除效率 $\eta = (C_1 - C_2) / C_1$ ，结果显示该方法去除 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的效率均达到 99.8% 以上。

对比例

如实施例 1 所述的利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，不同之处在于：

对比例 1：气流速度为 0.01 L/min。

对比例 2：气流速度为 0.05 L/min。

对比例 3：气流速度为 0.08L/min。

对比例 4：气流速度为 1.2 L/min。

对比例 5：气流速度为 1.4 L/min。

对比例 6：气流速度为 1.6 L/min。

对比例 7：气流速度为 2.0 L/min。

实验例:

上述实施例 1~4 及对比例 1~7 的处理方法不同发泡气体气流速度对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 去除效率的影响见图 1。（其中，表面活性剂浓度为 3.5mmol/L，铅离子、锌离子浓度各为 0.5mmol/L，溶液 pH 为 6）

权 利 要 求 书

1、一种利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，包括步骤如下：

(1) 调节废水的 pH 为 4-11，向废水中加入预先配制好的表面活性剂溶液，表面活性剂溶液的加入量使表面活性剂与废水中所有重金属离子总摩尔数的摩尔比为(1~50):1，搅拌均匀；

(2) 将步骤(1)得到的混合液引入泡沫处理器中，在泡沫处理器底部通入发泡气体，发泡气体气流速度控制在 0.1~1.0L/min，生成泡沫通过泡沫处理器顶部管道引入泡沫收集器中进行消泡和重金属的回收处理，直至无泡沫产生。

2、根据权利要求 1 所述的利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，其特征在于，步骤(1)中所述的表面活性剂为至少含有一个带负电的极性亲水基团、疏水基碳链长度为 8-24 的表面活性剂，所述的带负电极性亲水基团为硫酸基、磺酸基或羧酸基。

3、根据权利要求 2 所述的利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，其特征在于，所述的表面活性剂还含有 EO、羰基或酰胺基团。

4、根据权利要求 2 所述的利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，其特征在于，所述的表面活性剂为烷基硫酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐、烷基羧酸盐或烷基聚醚羧酸盐中的其中一种或两种以上任意混合。

5、根据权利要求 2 所述的利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，其特征在于，含有硫酸基的表面活性剂为十二烷基硫酸钠或脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠。

6、根据权利要求 2 所述的利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，其特征在于，含有羧酸基的表面活性剂为十二烷基羧酸钠或十三烷醇聚醚-4-羧酸钠。

7、根据权利要求 1 所述的利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，其特征在于，步骤(1)中表面活性剂与废水中所有重金属离子总摩尔数的摩尔比为(1~30):1，优选的，表面活性剂与废水中所有重金属离子总摩尔数的摩尔比为(3~15):1，最为优选的，表面活性剂与废水中所有重金属离子总摩尔数的摩尔比为(5~7):1，废水的 pH 为 5-11。

8、根据权利要求 1 所述的利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，其特征在于，步骤(2)中发泡气体气流速度为 0.1~0.7L/min，进一步优选的，发泡气体气流速度为 0.2~0.6L/min。

9、根据权利要求 1 所述的利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，其特征在于，步骤(2)中发泡气体为 N₂ 或空气。

10、根据权利要求 1 所述的利用水基泡沫体系彻底去除电池厂废水中重金属离子的方法，其特征在于，步骤(2)中泡沫处理器的底部填充有多孔介质石英砂，多孔介质石英砂孔隙率为 35-45%，平均孔喉半径为 0.1-10 μm，填充高度为 4-7mm。

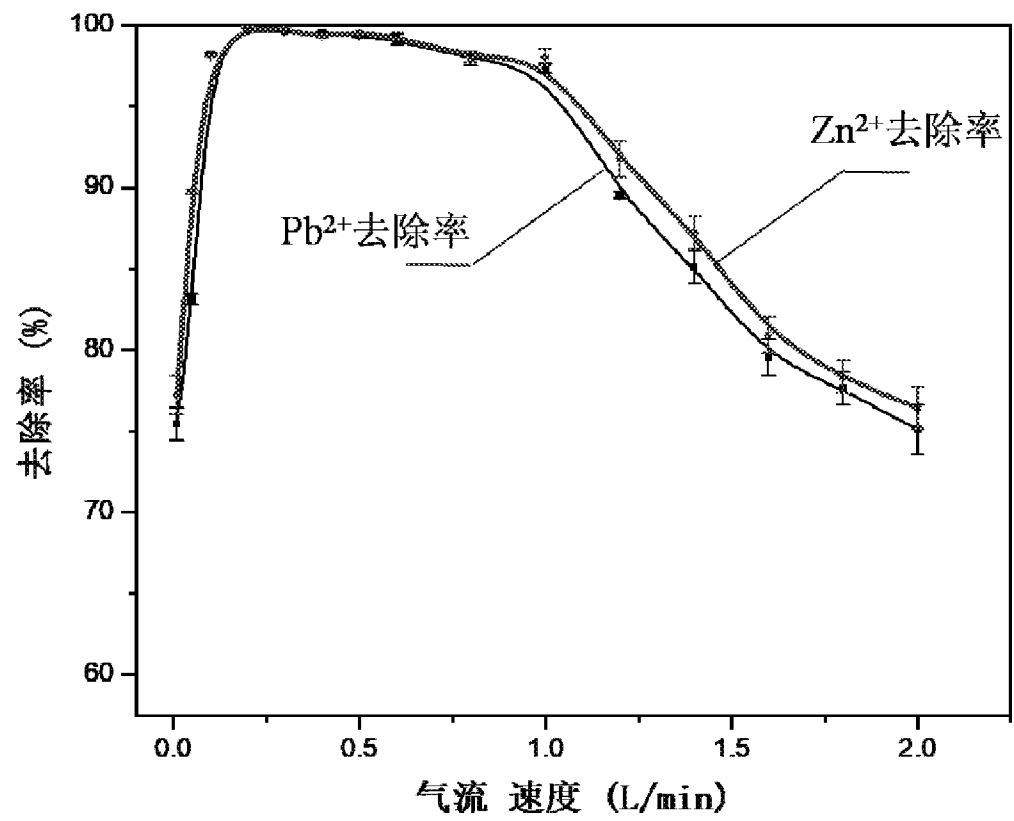


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/104317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/24 (2006.01) i; C02F 1/28 (2006.01) i; C02F 101/20 (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)

C02F

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)

EPODOC; WPI; CNPAT; CNABS; VEN; CNKI; Elsevier: 重金属, 金属, 废水, 泡沫, 发泡, 空气, 曝气, 鼓气, 氮气, 表面活性剂, 泡沫处理器, 泡沫收集器, heavy, metal, wastewater, waste, water, foam, bubble

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107055666 A (SHANXI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 18 August 2017 (18.08.2017), claim 2	1-10
X	汪德进等, “连续式泡沫浮选法处理含铬废水研究”, 中国卫生检验杂志, 18(12), 31 December 2008 (31.12.2008), ISSN: 1004-8685, page 2750, left-hand column, paragraph 1 to page 2751, right-hand column, penultimate paragraph, (WANG, Dejin et al., “An Experimental Study on Waste Water Containing Cr of Continuous Foam Separation”, Chinese Journal of Health Laboratory Technology)	1-10
X	CN 1843963 A (HUNAN UNIVERSITY), 11 October 2006 (11.10.2006), claim 1	1-10
X	KR 20120069895 A (RES INST IND SCIENCE & TECH), 29 June 2012 (29.06.2012) abstract	1-10
A	US 6635182 B1 (IND WASTE WATER SERVICES LLP), 21 October 2003 (21.10.2003), entire document	1-10

☐ 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 20 March 2018	Date of mailing of the international search report 13 April 2018
Name and mailing address of the ISA 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 CAO, Meng Telephone No. (86-10) 62084995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/104317

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 107055666 A	18 August 2017	None	
CN 1843963 A	11 October 2006	CN 100378007 C	02 April 2008
KR 20120069895 A	29 June 2012	None	
US 6635182 B1	21 October 2003	US 7332079 B2	19 February 2008
		US 2004050796 A1	18 March 2004

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/104317

A. 主题的分类 C02F 1/24(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; C02F 101/20(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) C02F 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)) EPODOC;WPI;CNPAT;CNABS;VEN;CNKI;Elsevier:重金属, 金属, 废水, 泡沫, 发泡, 空气, 曝气, 鼓气, 氮气, 表面活性剂, 泡沫处理器, 泡沫收集器, heavy, metal, wastewater, waste, water, foam, bubble																				
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 107055666 A (陕西理工大学) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 权利要求2</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>汪德进等. “连续式泡沫浮选法处理含铬废水研究” 中国卫生检验杂志, 第18卷, 第12期, 2008年 12月 31日 (2008 - 12 - 31), ISSN: 1004-8685, 第2750页左栏第1段至第2751页右栏倒数第2段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 1843963 A (湖南大学) 2006年 10月 11日 (2006 - 10 - 11) 权利要求1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 20120069895 A (RES INST IND SCIENCE & TECH) 2012年 6月 29日 (2012 - 06 - 29) 说明书摘要</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6635182 B1 (IND WASTE WATER SERVICES LLP) 2003年 10月 21日 (2003 - 10 - 21) 全文</td> <td>1-10</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 107055666 A (陕西理工大学) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 权利要求2	1-10	X	汪德进等. “连续式泡沫浮选法处理含铬废水研究” 中国卫生检验杂志, 第18卷, 第12期, 2008年 12月 31日 (2008 - 12 - 31), ISSN: 1004-8685, 第2750页左栏第1段至第2751页右栏倒数第2段	1-10	X	CN 1843963 A (湖南大学) 2006年 10月 11日 (2006 - 10 - 11) 权利要求1	1-10	X	KR 20120069895 A (RES INST IND SCIENCE & TECH) 2012年 6月 29日 (2012 - 06 - 29) 说明书摘要	1-10	A	US 6635182 B1 (IND WASTE WATER SERVICES LLP) 2003年 10月 21日 (2003 - 10 - 21) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 107055666 A (陕西理工大学) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 权利要求2	1-10																		
X	汪德进等. “连续式泡沫浮选法处理含铬废水研究” 中国卫生检验杂志, 第18卷, 第12期, 2008年 12月 31日 (2008 - 12 - 31), ISSN: 1004-8685, 第2750页左栏第1段至第2751页右栏倒数第2段	1-10																		
X	CN 1843963 A (湖南大学) 2006年 10月 11日 (2006 - 10 - 11) 权利要求1	1-10																		
X	KR 20120069895 A (RES INST IND SCIENCE & TECH) 2012年 6月 29日 (2012 - 06 - 29) 说明书摘要	1-10																		
A	US 6635182 B1 (IND WASTE WATER SERVICES LLP) 2003年 10月 21日 (2003 - 10 - 21) 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 2018年 3月 20日		国际检索报告邮寄日期 2018年 4月 13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 曹梦 电话号码 (86-10)62084995																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/104317

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	107055666	A	2017年 8月 18日	无	
CN	1843963	A	2006年 10月 11日	CN	100378007 C 2008年 4月 2日
KR	20120069895	A	2012年 6月 29日	无	
US	6635182	B1	2003年 10月 21日	US	7332079 B2 2008年 2月 19日
				US	2004050796 A1 2004年 3月 18日