(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
2012 年 6 月 28 日 (28.06.2012)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2012/083673 A1

(51) 国际专利分类号:
C02F 9/14 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
C02F 1/461 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/076749

(22) 国际申请日: 2011 年 7 月 1 日 (01.07.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201010605977.8 2010 年 12 月 24 日 (24.12.2010) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **波鹰（厦门）科技有限公司 (BOYING XIAMEN SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD)** [CN/CN]; 中国福建省厦门市集美杏林西路 42-1 号张世文, Fujian 361000 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **张世文 (ZHANG, Shi-wen)** [CN/CN]; 中国福建省厦门市集美杏林西路 42-1 号, Fujian 361000 (CN)。

(74) 代理人: **泉州市博一专利事务所 (QUANZHOU BOYI PATENT AGENCY)**; 中国福建省泉州丰泽永宏花苑 D 幢主楼 301 方传榜, Fujian 362000 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:
— 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

WO 2012/083673 A1

(54) Title: PRINTING AND DYEING WASTEWATER TREATMENT AND REUSE APPARATUS AND METHOD THEREFOR

(54) 发明名称 : 一种印染废水处理循环利用装置及其方法

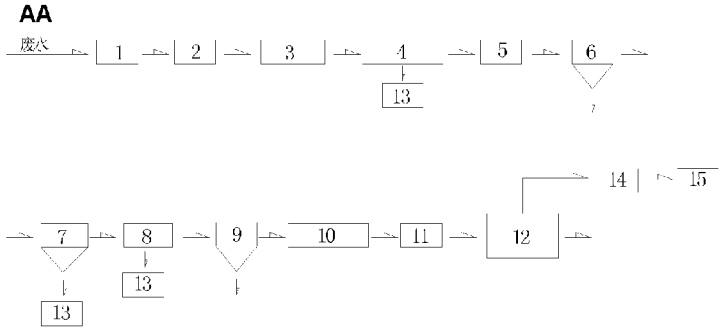


图 1 / Fig. 1

AA WASTEWATER

(57) Abstract: A printing and dyeing wastewater treatment and reuse apparatus. The apparatus has sequentially arranged therefor a bar screen filter (1), a retention pool (2), a hydraulic sieve (3), a desulfurization reaction pool (4), a nanometer-catalyzed electrolyzer (5), a flocculation reaction pool (6), a sedimentation pool (7), an floatation apparatus (8), a biochemical pool (9), a secondary sedimentation pool (10), a secondary nanometer-catalyzed electrolyzer (11), a filter (12), a compressor (13), a membrane system (14), and a recycling pool (15). Also provided is a printing and dyeing wastewater treatment and reuse method. The method comprises the steps of desulfurization, nanometer-catalyzed electrolysis, flocculation, biochemical treatment, secondary catalyzed electrolysis, filtration, and separation by membrane. The method allows for high COD_{Cr} removal rate, reduced chemical agent consumption, reduced sludge production, thorough treatment, and high water reuse rate.

[见续页]

(57) 摘要:

一种印染废水处理循环利用装置，该装置依次设有粗格栅过滤机（1）、调节池（2）、水力筛（3）、脱硫反应池（4）、纳米催化电解机（5）、絮凝反应池（6）、沉淀池（7）、气浮装置（8）、生化池（9）、二沉池（10）、二次纳米催化电解机（11）、过滤器（12）、压滤机（13）、膜系统（14）和循环水池（15）。同时还提供了一种印染废水处理循环利用方法，该方法的步骤包括脱硫、纳米催化电解、絮凝、生化处理、二次催化电解、过滤和膜分离。该方法的 COD_{Cr} 去除率高、化学药剂消耗少、产生污泥少、处理比较彻底且水回用率高。

说明书

发明名称: 一种印染废水处理循环利用装置及其方法

技术领域

[1] 本发明涉及一种印染废水处理，尤其是涉及一种基于纳米催化电解技术和膜技术的印染废水处理循环利用方法。

背景技术

[2] 纺织工业通常包括纺织、印染、化纤、服装和纺织专用设备制造等 5 大组成部分。随着国民经济的快速发展，印染业也进入了高速发展期，设备和技术水平明显提升，生产工艺和设备不断更新换代，印染企业发展十分迅速，到目前为止，仅中国就有规模以上印染企业 2000 多家。印染工艺指在生产过程中对各类纺织材料纤维、纱线、织物进行物理和化学处理的总称，包括对纺织材料的前处理、染色、印花和后整理过程，统称为印染工艺。当前，纺织技术的发展以生产生态纺织品和绿色制造技术为引导，从工艺、助剂、设备等多渠道着手，抓住源头，注重生产过程中每一个环节的生态问题，努力优化纺织工艺，减少化学药剂、水、能源的消耗，以达到高效、高速、环保的目的。国内外已投入较大力量开发环保型染料助剂，节水、节能、减排新工艺和新设备，在无水和少水印染技术方面，涂料印染方面以及纺织节能、节水实用新型技术等方面都有较大的发展。尽管纺织印染行业的节水和废水处理技术得到快速发展，但是，纺织印染废水仍然是我国工业系统中重点污染源之一，据国家环保总局统计，印染行业排放的印染废水总量位于全国各工业部门排放总量的第五位。印染废水作为环境重要污染源的特点，首先是污染量大，目前，世界印染年产量约为 80 ～ 90 万吨，中国印染年产量达 15 万吨，位居世界前列，在印染的生产和使用中约有 10% ～ 15% 的印染组分随废水排入环境。中国的印染工业和纺织印染业发达，印染废水对环境的污染更为严重， 2004 年全行业排水量 13.6 亿立方米，而其污染物排放总量以 COD 计则位于各工业部门第六位。第二是作为环境污染物的印染种类多、结构复杂。全世界使用的合成印染达 3 万多种， 80% 以上的印染为含偶氮键、多聚芳香环的复杂有机化合物。印染工业是化学工业中环

境污染极其严重的产业之一，印染废水色度大；有机物浓度高，组分复杂；难生物降解物质多；含有大量的无机盐、硫化物等，属于难处理的工业废水。由于印染分子具有复杂的芳香烃分子结构而更加难于去除，这些结构本身在设计制造时便是为了在水环境或在光照和有氧化剂的条件下稳定存在。第三是多数印染为有毒难降解有机物，化学稳定性强，具有致癌、致畸和致突变的'三致'作用。废水中残存的印染组分即使浓度很低，排入水体也会造成水体透光率降低，导致水体生态系统的破坏。因此，对印染废水进行有效的处理成为重要的课题。

[3] 印染废水的水质具有污染物浓度高、种类多、含有毒有害成分及色度高等特点，目前国内外在这类废水处理中常用的处理方法主要有物理法、化学法、生物法等多种处理技术。

[4] 1．物理法

[5] 主要包括吸附气浮法、膜分离法、超声波气振法、蒸馏法等方法。在物理处理法中应用最多的是吸附法。目前，国外主要采用活性炭吸附法，该法对去除水中溶解性有机物非常有效，但它不能去除水中的胶体和疏水性印染，对阳离子印染、直接印染、酸性印染、活性印染等水溶性印染具有较好的吸附性能。吸附气浮法就是首先用一些高度分散的粉状无机吸附剂如膨润土、高岭土等吸附废水中的印染离子和其他可溶性物质，然后加入气浮剂，将其转变为疏水性颗粒，通过气浮除去，对酸性印染、阳离子印染和直接印染等去除率达到 92% 以上。

[6] 应用于印染废水处理的膜技术主要有超过滤和反渗透。超滤技术处理含分散印染废水脱色率为 80% ～ 97%， TOC 去除率为 60% ～ 85%。反渗透法溶解固体的去除率达到 85% ～ 99%，染料平均回收率为 75% ～ 85%。

[7] 可以通过控制超声波的频率和饱和气体，使超声波技术成为废水处理的有效方法。张家港市九州精细化工厂用根据超声波气振技术设计的 FBZ 废水处理设备处理印染废水，色度平均去除率为 97%， COD_{Cr} 去除率为 90.6%，总污染负荷削减率为 85.9%。

[8] 2．化学法

[9] 化学法主要包括化学混凝法、化学氧化法、光化学催化氧化法、电化学法等方法。化学混凝法是处理印染废水的常用方法，曾被认为是最有效、最经济的脱色技术之一。化学氧化法是印染废水脱色的主要方法之一，是利用各种氧化手段将印染发色基团破坏而脱色。按氧化剂和氧化条件的不同，可将化学氧化法分为臭氧氧化法、深度氧化法。此外，光化学催化氧化法作为一种降解有机物的深度氧化技术近几年来发展迅速。张桂兰（张桂兰，染料污水在开放式旋转光催化反应器中的降解，纺织学报， 2005， 263： 109-111）使用这种方法降解印染废水取得很好的脱色效果。电化学法是通过电极反应使印染废水得到净化。微电解法是利用铁 - 炭填料在电解质溶液中腐蚀形成无数微小的原电池来处理废水的电化学技术，它是一种集电解、混凝、电絮凝、吸附等多种物理化学作用于一体的废水处理方法。在处理印染废水过程中，印染分子先被吸附到炭表面，然后在两极发生氧化或还原反应。也可利用电极进行电解。贾金平等（贾金平等，含染料废水处理方法的现状与进展， 2000， 191： 26-29）用活性炭纤维作电极利用电极的导电、吸附、催化、氧化还原和气浮等综合性能实现了吸附 - 电极反应 - 絮凝脱附一条龙工艺，脱色率达 98%， COD_{Cr} 去除率大于 80%。严滨等（严滨等，微电解在处理印染废水中的应用研究，厦门理工学院学报， 2008， 16(1)： 18-22）研究了铁碳电极的微电解技术对棉系列及化纤混纺机织物产生的废水的脱色及 COD_{Cr} 除去效果，在铁碳质量比为 2:1， HRT 为 1. 5h 时， COD 去除率高达 55%，色度去除率为 95%, BOD/COD 从 0. 3 提高到约 0.5；罗旌生等（罗旌生等，水处理技术， 2005， 31(11):67-70）利用循环铁碳微电解法对含有染料、染料中间体和助剂等生产废水进行研究，结果证明：原水 pH 对处理效果影响很大。当 pH 为 1 ～ 5 时， pH 越低，处理效果越好；当 pH 为 1 时， COD 去除率在 60% 左右，色度去除率在 94% 以上。邓喜红等（邓喜红等，环境科学与管理， 2008， 33(3):120-122）对污染物含量高、浓度波动幅度大、偏碱性、色度高、难生化的印染废水采用微电解 + 物化 + 生化处理，该工艺连续运行 3 个月，结果表明该工艺运行稳定、投资少、处理成本低（每吨的处理费用约为 0. 765 元）， COD 、 BOD 、 SS 和色度的去除率分别在 94% 、 96% 、 89% 、 96% 以上，出水水质各项指标均达到排放标准；

EpolitoW illiam J,HanbaeYang, et al. 将 RB4 （Reactive Blue4）废水采用微电解法进行研究，实验结果表明，脱色率随着 pH 的降低和搅拌强度、实验温度以及离子强度的增加而逐渐提高。同时还有其它许多采用电化学法处理印染废水的报道。

[10] 3．生化法

[11] 印染废水可生化性差，若想采用生化法处理，则可以通过提高活性污泥 MLSS 和改善污泥活性生化性能或选用高效菌种来提高生化效果。其中选育和培养优良脱色菌群是生化法的一个重要发展方向。国外已进行了利用诱变育种、原生质体融合、基因工程等技术，组建带有多个质粒的高效印染脱色工程菌的研究。近年来的研究表明，假单胞细菌、浮游球衣菌、节杆菌、枯草菌、氧化酵母菌等优势菌对印染降解有相当的效果。

[12] 近年来，将化学法和物理法结合的印染废水处理方法或将生化处理和物理的印染废水处理方法得到较快发展。中国专利 ZL 200710008643.0 公开了一种基于膜技术的印染废水处理方法，它是将化学絮凝沉淀、生化处理与反渗透分离技术结合起来的印染废水处理方法。虽然上述各种方法都具有较好的处理效果，但也存在以下问题。

[13] 在物化方面，活性炭虽然具有吸附效果好的特点，但活性炭再生困难，成本高，使其应用受到限制。许多企业分别转向其他价格便宜、材料易得的吸附剂。虽然电解法、氧化法在去除印染废水的色度有一定的效果，但往往 COD 去除并不理想，处理药剂的成本也相对较高，许多新型的氧化手段还处在实验研究阶段，并未工业化。

[14] 在生化方面，印染是典型的精细化工产品，具有小批量，多品种的特点，其结构复杂，生产流程长，从原料到成品往往伴随有硝化、缩合、还原、氧化、重氮化、偶合等单元操作，副产品多，产品收率低，废水有机物成分复杂，印染生产化学反应过程和分离、精制、水洗等工序操作都是以水为溶剂，用水量很大。生化法处理印染废水虽然有投资少的优点，但是仍存在微生物难适应印染废水、水质波动大、毒性大等缺点，且存在污泥处置、厌氧段的沼气处理以及管理复杂等问题。此外，虽然采用铁碳作为电极的微电解方法，在处理印染废

水方面取得一定进展，但是铁碳消耗带来大量沉淀，使处理后的废水难以利用，只能达到排放标准。

[15] 印染废水处理采用单一的处理方法往往很难达到预期的效果。常规的方法是将各处理方法进行组合，存在工艺流程长、运行成本高、出水质量不稳定等缺陷，处理后的污水多达到 2 级排放标准。由于这种排放废水分别经过了生化、化学、物化等多种方法处理，理化性质十分稳定，后续脱色净化非常困难，一般的方法都难以对其进行进一步的脱色净化，这种达到 2 级排放的深度处理废水的排放对环境还将造成长期的影响。另一方面，当前淡水资源越来越紧张，供水矛盾日益突出，如能将印染深度处理废水进行中水回用，不仅大幅减轻了对环境的影响，而且节省了大量淡水资源。

对发明的公开

技术问题

[16] 本发明的目的是针对现有的印染废水存在化学药剂消耗多、污泥排放量大、废水处理后达不到工业废水回用标准、废水排放多、水资源浪费大、成本高、操作复杂以及容易带来二次污染等缺点，提供一种 COD_{Cr} 去除率高、化学药剂消耗少、产生污泥少、处理比较彻底、水回用率高的基于纳米催化电解和膜技术的印染废水处理循环利用装置及其方法。

技术解决方案

[17] 本发明所述印染废水是指汇集各工段排放的混合废水，称为综合废水。

[18] 本发明所述印染废水处理循环利用装置设有粗格栅过滤机、调节池、水力筛、脱硫反应池、纳米催化电解机、絮凝反应池、沉淀池、气浮装置、生化池、二沉池、二次纳米催化电解机、过滤器、压滤机、膜系统和循环水池；粗格栅过滤机的废水入口外接综合废水源，粗格栅过滤机的过滤废水出口接调节池的入口，水力筛的入口接调节池的废水出口，脱硫反应池的入口接水力筛的出口，脱硫反应池的沉淀出口经管道和泵接压滤机，纳米催化电解机的入口接脱硫反应池的废水出口，纳米催化电解机的出口接反应池的入口，反应池的出口接沉淀池的入口，沉淀池的沉淀出口经管道和泵接压滤机，沉淀池的废水出口接气浮装置的入口，气浮装置的渣出口经管道和泵接压滤机，气浮装置的废水出口

经泵接生化池，生化池的出口接二沉池的入口，二沉池的生化处理后废水出口接二次纳米催化电解机的入口，二沉池底部的沉淀出口经管道和泵接压滤机，二次纳米催化电解机的废水出口接过滤器的入口，过滤器过滤所得的废水出水口接膜系统入口，膜系统透析液出口接循环水池，膜系统透浓缩液出口接废水排放口，压滤机的滤液出口接生化池，压滤机的滤渣经传送带接污泥池。

[19] 所述气浮装置的渣出口可设在气浮装置上部，所述气浮装置的废水出口可设在气浮装置下部。所述二沉池的生化处理后废水出口可设在二沉池上部，所述二沉池的沉淀出口可设在二沉池底部。

[20] 所述纳米催化电解机的阳极可为以钛为基板在其表面覆盖有晶粒为 18 ～ 22nm 的纳米催化涂层的惰性电极；所述纳米催化电解机的阴极可为铁、铝、不锈钢、锌、铜和石墨等阴极。

[21] 本发明所述印染废水处理循环利用方法包括以下步骤：

[22] 1）脱硫

[23] 印染综合废水进入粗格栅过滤机过滤，除去大颗粒固体物后流入调节池混合，再将调节池的废水泵入水力筛过滤纤维等杂质后流入脱硫反应池，加入硫酸亚铁溶液，脱硫，分离成硫化铁污泥和脱硫废水；

[24] 在步骤 1）中，所述脱硫可先测定废水中负二价硫的当量浓度，然后按 1 : 1.1 的量加入硫酸亚铁溶液，脱硫，分离成硫化铁污泥和脱硫废水。

[25] 2）纳米催化电解

[26] 将经步骤 1）脱硫处理的脱硫废水泵入纳米催化电解机电解；

[27] 在步骤 2）中，所述电解的工作电压可为 2 ～ 500V，两电极间的电压可为 2 ～ 8 V，电解密度可为 10 ～ 300mA/cm^2，保持脱硫废水在纳米催化电解机中的停留时间可为 5 ～ 15min。

[28] 3）絮凝

[29] 将经步骤 2）纳米催化电解机电解处理后的废水流入反应池，向反应池中加入已配制好的絮凝剂、助凝剂和气浮剂，进行絮凝反应后进入沉淀池进行分离，沉淀池下部沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥，沉淀池部废水流入气浮装置进行气浮分离，气浮装置上部分离的渣经管道泵入压滤机过滤分离成

滤液和污泥，滤液经管道流入纳米催化电解机，气浮装置下部的废水泵入生化池中；

[30] 在步骤 3 ）中，所述絮凝剂可采用硫酸亚铁、硫酸铁、聚铁、硫酸铝、氯化铝、聚铝等，所述助凝剂可采用石灰、聚丙酰胺（ PAM ） 等，所述气浮剂可采用聚丙酰胺（ PAM ）等。

[31] 4 ）生化处理

[32] 将经步骤 3 ）絮凝的气浮装置下部的废水泵入生化池中，经过好氧或厌氧 + 好氧或兼氧 + 好氧的处理，再经二沉池沉淀分离，二沉池上部流出生化处理后废水，二沉池底部的沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥，滤液经管道流入生化池中，经过生化处理，从二沉池沉淀分离得生化处理废水；

[33] 5 ）二次催化电解

[34] 将二沉池上部流出的生化处理废水送入二次纳米催化电解机电解；

[35] 在步骤 5 ）中，所述电解的工作电压可为 2 ～ 400V ，两电极间的电压可为 2 ～ 8 V ，电流密度可为 10 ～ 300mA/cm^2 ，废水在电解机内的停留时间可为 1 ～ 4min 。

[36] 6 ）过滤

[37] 将二次催化电解机机电解所得废水经过滤器过滤，除去固体杂质；

[38] 在步骤 6 ）中，所述过滤器可采用砂滤机、多介质过滤机或微滤膜系统等；经过过滤处理的水为色度小于 30 ， COD_{Cr} 小于 150mg/L ，氨氮小于 1mg/L ， SS 不得检出，浊度小于 5 。

[39] 7 ）膜分离

[40] 将过滤器过滤所得废水经过膜系统过滤，得透析液和浓缩液，透析液即为回用水，循环利用，浓缩液排放。

[41] 在步骤 7 ）中，所述膜系统可为纳滤膜系统或反渗透膜系统等；所述纳滤膜系统中的膜组件可为卷式膜组件等，纳滤膜的膜材料可为有机膜中醋酸纤维膜或复合纳滤膜等，纳滤膜的截留分子量可为 200 ～ 500MWCO ，进压可为 6.0 ～ 45.0bar ，出压可为 4.5 ～ 43.5 bar ；所述反渗透膜系统的膜组件可为卷式膜组件等，膜材料可为有机膜中醋酸纤维膜或复合膜等，膜材料的截留分子量可为 50

～ 200MWCO，进压可为 6.0 ～ 45.0bar，出压可为 4.5 ～ 35 bar。

[42] 经测试，经过过滤处理的水为无色液体，各项指标优于国家标准 GB/T 19923-2005《城市污水再生水利用 工业用水水质》，主要质量指标如表 1 所示。

[43] 表 1

[Table 1]

序号	项目	单位	测定值	序号	项目	单位	测定值
1	感观指标		无色液体	6	BOD_5	mg/L	30
2	pH		6.5 ～ 8.5	7	氯离子	mg/L	250
3	悬浮物（SS）	mg/L	-	8	氨氮	mg/L	1
4	色度		1	9	硫酸盐	mg/L	100
5	浊度	NTU	5	5	总硬度	mg/L	350
6	COD_{Cr}	mg/1	50	6	溶解性总固体	mg/L	500

[44] 本发明是在对现有印染废水的成份、性质和现有处理方案进行深入系统的对比研究之后完成的废水处理和净化循环利用工艺的设计。

有益效果

[45] 与现有的絮凝 + 生化 + 膜分离方法或生化 + 物化 + 膜分离方法比较，本发明具有以下突出优点：

[46] 1）絮凝剂的用量减少 1/2 ～ 2/3，减少单位产品化学药剂的消耗和节约药剂成本；

[47] 2）污泥的排放量减少 1/2 ～ 2/3，大幅度减少污泥处理成本；

[48] 3）废水经过处理，65% ～ 90% 可以再生利用，既减少废水排放，避免废水

对环境污染，又减少水资源浪费，还可以产生一定的经济效益；

[49] 4）脱色效率更高，排放的浓缩废水色度小；

[50] 5）废水排放的总 COD 下降 30% ～ 40% ；

[51] 6）大幅度减少单位产品生产用水量和废水排放量，大幅度降低水消耗指标和废水排放指标；

[52] 7）纳米催化电解产生的强氧化性物质能彻底杀灭废水中的微生物，消除微生物对膜的污染，减少膜的清洗次数，延长膜的使用寿命，较大幅度降低膜系统运行的能耗，从而大幅度降低运行成本。

[53] 实践证明，本发明的 纳米催化电解具有以下作用：

[54] 1． 絮凝作用

[55] 电解过程中产生的 OH^- 可以与一些重金属离子作用（如、 Fe^{3+} ）产生沉淀沉降下来，这些沉淀小颗粒可起助凝剂的作用，促进溶液中的悬浮物质聚集沉降。另外电解过程中，电场可以迅速破坏水体中的胶体结构，使其脱稳絮凝沉降，极大限度降低絮凝工序投加的絮凝剂、助凝剂和气浮剂的用量；

[56] 2．脱色作用

[57] 电解过程产生的具有强氧化性的自由基可以快速降解废水中印染染料的分子结构，减少有色物质对水质色度的影响；

[58] 3．杀菌消毒作用

[59] 电解过程中会产生大量具有强氧化性的自由基，如初生态的氯，它能快速杀灭废水中的细菌等微生物和病毒，具有强大的 杀菌消毒作用；

[60] 4．气浮效应

[61] 阴极产生的氢能形成大量的微小气泡，随着气体的上浮，会带出大量的固体悬浮物和油脂，经过气浮达到固液分离的效果，从而进一步降低废水中的 COD_{Cr} 、色度、浊度等。

[62] 实践证明，废水的电解时间以 5 ～ 15min 为宜，时间过短，电解不充分，絮凝效果和脱色效果均较差；时间过长，絮凝效果和脱色效果虽较好，但消耗的电量大，经济上不合理。

[63] 实践还证明，电解时间与废水的浓度有关，浓度越高，电解的时间要相应延长

。

[64] 实践还证明，电解时两极间的工作电压大小与两极间的距离有关，距离越小，电压越小，通常两极间的电压为 2 ～ 8 V ，最佳电压为 3 ～ 5 V 。

[65] 实践还证明，步骤 2 ） 所述的纳米催化电解具有如下优点：

[66] （1）使步骤 3 絮凝所需的絮凝剂、助凝剂的用量减少 40% ～ 70% ，不必加入脱色剂。这既可以大幅度减少化学药品消耗，又可以减少化学二次污染；

[67] （2）污泥的排放量减少 40% ～ 70% 。

[68] （3）通过纳米催化电解、絮凝沉淀和气浮，可以脱除废水中50～75%的COD，极大减轻生化处理的负担。

附图说明

[69] 图 1 为本发明所述印染废水处理循环利用装置实施例的结构组成示意图。

本发明的最佳实施方式

[70] 以下实施例将结合附图对本发明作进一步的说明。

[71] 参见图1，本发明所述印染废水处理循环利用装置实施例设有粗格栅过滤机1、调节池2、水力筛3、脱硫反应池4、纳米催化电解机5、絮凝反应池6、沉淀池7、气浮装置8、生化池9、二沉池10、二次纳米催化电解机11、过滤器12、压滤机13、膜系统14和循环水池15。粗格栅过滤机1的废水入口外接综合废水源，粗格栅过滤机1的过滤废水出口接调节池2的入口，水力筛3的入口接调节池2的废水出口，脱硫反应池4的入口接水力筛3的出口，脱硫反应池4的沉淀出口经管道和泵接压滤机13，纳米催化电解机5的入口接脱硫反应池4的废水出口，纳米催化电解机5的出口接絮凝反应池6的入口，絮凝反应池6的出口接沉淀池7的入口，沉淀池7的沉淀出口经管道和泵接压滤机13，沉淀池7的废水出口接气浮装置8的入口，气浮装置8上部的渣出口经管道和泵接压滤机13，气浮装置8下部的废水出口经泵接生化池9，生化池9的出口接二沉池10的入口，二沉池10上部的生化处理后废水出口接二次纳米催化电解机11的入口，二沉池10底部的沉淀出口经管道和泵接压滤机13，二次纳米催化电解机11的废水出口接过滤器12的入口，过滤机12的出口接膜系统14的入口，膜系统14的透析液出口接循环水池15，膜系统14的浓缩液出口接废水排放口，压滤机13的滤液出口经管道和泵接生化

池9废水入口，滤渣出口经传送带接污泥池。

本发明的实施方式

[72] 以下给出基于纳米催化电解和膜技术的印染废水处理循环利用方法的具体实施例。

[73] 实施例 1

[74] 步骤 1 脱硫

[75] 印染废水进入粗格栅过滤机 1 过滤除去大颗粒固体物后流入调节池 2 混合，再将调节池 2 的废水泵入水力筛 3 过滤脱除纤维等杂质后流入脱硫反应池 4，在线测定二价硫离子的的当量浓度，按当量浓度的 1 : 1.1 的量加入硫酸亚铁溶液，在常温反应脱硫，二价硫离子与二价铁离子反应，生成硫化亚铁沉淀，分离成硫化铁污泥和脱硫废水。

[76] 步骤 2 纳米催化电解

[77] 经过步骤 1 脱硫的废水流入纳米催化电解机 5 电解，电解的工作电压为 2 ～ 500V，两极间的电压为 2 ～ 8 V，电解密度为 10 ～ 300mA/cm^2 的催化电解机，保持废水在纳米催化电解机中的停留时间为 5 ～ 15min，废水的电解的用电量控制为 0.8 ～ 1.2 度 /m^3。

[78] 步骤 3 絮凝

[79] 经过步骤 2 纳米催化电解机 5 电解处理后的废水流入絮凝反应池 6 中，向反应池 6 中加入已配制好的絮凝剂硫酸亚铁溶液、助凝剂石灰、聚丙酰胺（PAM）等，进行絮凝反应后进入沉淀池 7 进行分离。沉淀池 7 下部沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥；沉淀池 7 上部废水流入气浮装置 8 进行气浮分离，气浮装置 8 上部分离的渣经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥，滤液经管道流入生化池 9；气浮装置 8 下部的废水泵入生化池 9 中。

[80] 步骤 4 生化处理

[81] 将经过步骤 3 絮凝的气浮装置 8 下部的废水泵入生化池 9 中，经过好氧或厌氧 + 好氧或兼氧 + 好氧的一种方法处理，再经二沉池 10 沉淀分离，二沉池 10 上部流出生化处理后废水，二沉池 10 底部的沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥，滤液经管道流入生化池 9。经过生化处理，从二沉池 10 沉淀分离所得

生化处理废水的色度为 60 ～ 200， COD_{Cr} 为 50 ～ 300mg/L，氨氮为 0 ～ 30mg/L。

[82] 步骤 5 二次催化电解

[83] 将二沉池 10 上部流出的生化处理废水送入二次纳米催化电解机 11 电解，电解的工作电压为 2 ～ 400V，最佳工作电压为 13 ～ 200V，两极间的电压为 2 ～ 8 V，两极间的最佳电压为 3 ～ 5V，电流密度为 10 ～ 300mA/cm^2，最佳电流密度为 100 ～ 230mA/cm^2，废水在电解机内的停留时间为 2 ～ 3min，最佳停留时间为 3 ～ 4min，电解程度为 0.9 ～ 1.2 度 / m^3。

[84] 步骤 6 过滤

[85] 将二次催化电解机 11 电解所得废水经过滤器 12 过滤，除去固体杂质。

[86] 所述过滤器 12 为砂滤器、多介质过滤器或微滤膜系统的一种。将二次催化电解所得废水经过过滤器 12 过滤，测定废水的 SDI 为 1 ～ 5，色度为 1 ～ 30，COD 为 50 ～ 200mg/L，氨氮为 0 ～ 5mg/L， SS 为 0 ～ 10mg/L。

[87] 步骤 7 膜分离

[88] 将过滤器过滤 12 所得废水经过膜系统 14 过滤分离，得透析液（回用水）和浓缩液，透析液回用，浓缩液排放。

[89] 在步骤 7 ）中，所述膜系统可为纳滤膜系统或反渗透膜系统等，所述纳滤膜系统中的膜组件为卷式膜组件，纳滤膜的膜材料为有机膜中醋酸纤维膜或复合纳滤膜等，其截留分子量可为 200 ～ 500MWCO，进压可为 6.0 ～ 45.0bar，出压可为 4.5 ～ 43.5 bar。经过纳滤膜系统过滤的透析液（回用水）的得率为 75% ～ 85%，为无色液体， COD 小于 30mg/L，氨氮小于 5mg/L， SS 未检出，二价离子的脱除率大于 95%。

[90] 所述反渗透膜系统的膜组件可为卷式膜组件，膜材料可为有机膜中醋酸纤维膜或复合膜等，其截留分子量可为 50 ～ 200MWCO，进压可为 6.0 ～ 45.0bar，出压可为 4.5 ～ 35 bar，经过反渗透膜系统过滤的透析液（回用水）的得率为 60% ～ 75%，为无色液体， COD 小于 10mg/L，氨氮小于 0.1mg/L， SS 未检出，脱盐率大于 95%。

[91] 实施例 2

[92] 以下结合图 1 所示的基于纳米催化电解和膜技术的印染废水处理循环利用装置实施例，给出基于纳米催化电解和膜技术的印染废水处理循环利用方法的实例。 300 吨 / 日印染 废水处理及净化回用工程。所述的印染废水（综合废水）经测定指标如表 2 所示。

[93] 表 2

[Table 2]

序号	项目	单位	测定值	序号	项目	单位	测定值
1	COD_{Cr}	mg/L	3160	5	S^{2-}	mg/L	132
2	SS	mg/L	311	6	色度		600
3	NH_3-N	mg/L	265	7	pH		9.3
4	BOD5	mg/L	1030	8	氯化钠	‰	23

[94] 废水经水按 15 m^3 /H 的流速进入粗格栅过滤机 1 过滤除去大颗粒固体物后流入调节池 2 混合，再将调节池 2 的废水按 15 m^3 /H 的流速泵入水力筛 3 过滤纤维等杂质后流入脱硫反应池 4，经过脱硫的废水进入纳米催化电解机 5 电解，所述纳米催化电解的工作电压为 48V，电流强度为 375A，两极间的电压为 4.2 V，纳米催化微电解产生的初生态的氯 [Cl] 杀灭废水中微生物、氧化分解废水中的有机物，并使废水中的悬浮物、胶体、带电微粒在电场作用下形成较大颗粒。电解后的废水进行絮凝反应池 6，加入聚铁和聚丙烯酰胺，进行混凝反应后进入沉淀池 7，沉淀池 7 下部沉淀经管道泵入压滤机 13 过滤分离成滤液和污泥；沉淀池 7 上部废水流入气浮装置 8 进行气浮分离，气浮装置 8 上部分离的渣经管道泵入压滤机 13 过滤分离成滤液和污泥，滤液经管道流入生化池 9 中；气浮装置 8 下部的废水泵入生化池 9 中。在生化池 9 中经过好氧处理，再进入二沉池 10 沉淀分离，二沉池 10 上部流出生化处理后废水，二沉池 10 底部的沉淀经管道泵入压滤机 13 过滤分离成滤液和污泥，滤液经管道流入生化池 9 中。经过生化处理，从二沉池沉淀分离所得生化处理废水的色度为 65， COD 为 265mg/L，氨氮为 3.7mg/L。二沉池 10 上部流出的生化处理废水送入二次纳米催化电解机 11 电解，电解的工作电压为 40V，电流为 375A，废水在电解机内

的停留时间为 3min。电解机 11 机电解所得废水经多介质过滤器 12 过滤，得电解后废水，其色度为 30， COD 为 207mg/L， 氨氮为 0.5mg/L， SS 为 3mg/L，SDI 为 2.7。多介质过滤器 12 过滤所得电解后废水进入纳滤膜系统 14，纳滤膜组件为卷式膜组件，纳滤膜的膜材料为留分子量为 200MWCO 醋酸纤维膜，膜的进压 6.5bar，出压 4bar。经过纳滤膜系统 14 过滤的透析液（回用水）的得率为 85%，透析液（回用水）的回用水的质量如表 3 所示。

[95] 表 3

[Table 3]

序号	项目	单位	测定值	序号	项目	单位	测定值
1	感观指标		无色液体	6	BOD_5	mg/L	15
2	pH		7.5	7	氯离子	mg/L	110
3	悬浮物（SS）	mg/L	-	8	氨氮	mg/L	0
4	色度		0	9	硫酸盐	mg/L	65
5	浊度	NTU	2	5	总硬度	mg/L	135
6	COD_{Cr}	mg/1	30	6	溶解性总固体	mg/L	300

[96] 实施例 3

[97] 3000 吨 / 日制革 处理废水回用工程。

[98] 所述的印染废水（综合废水）经测定指标如表 4 所示。

[99] 表 4

[Table 4]

序号	项目	单位	测定值	序号	项目	单位	测定值
1	COD_{Cr}	mg/L	2900	5	S^{2-}	mg/L	92
2	SS	mg/L	270	6	色度		500
3	NH_3-N	mg/L	213	7	pH		9.3
4	BOD5	mg/L	850	8	氯化钠	‰	25

[100] 废水经水按 150 m^3/H 的流速进入粗格栅过滤机 1 过滤除去大颗粒固体物后流入调节池 2 混合，再将调节池 2 的废水按 150 m^3/H 的流速泵入水力筛 3 过滤纤维等杂质后，流入脱硫反应池 4，在线测定二价硫离子的的当量浓度，按当量浓度的 1 : 1.1 的量加入硫酸亚铁溶液，在常温反应脱硫，经过脱硫的废水流入纳米催化电解机 5 电解，所述纳米催化电解的工作电压为 380V，电流强度为 3475A，两极间的电压为了 4.2 V，电解密度为 230mA/cm^2，纳米催化微电解产生的初生态的氯 [Cl] 杀灭废水中微生物、氧化分解废水中的有机物，并使废水中的悬浮物、胶体、带电微粒在电场作用下形成较大颗粒。电解后的废水进行絮凝反应池 6，加入石灰、硫酸亚铁和聚丙烯酰胺，进行混凝反应后进入沉淀池 7，沉淀池 7 下部沉淀经管道泵入压滤机 13 过滤分离成滤液和污泥；沉淀池 7 上部废水流入气浮装置 8 进行气浮分离，气浮装置 8 上部分离的渣经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥；气浮装置 8 下部的废水泵入生化池 9 中。在生化池 9 中经过厌氧处理后，再经过好氧处理后进入二沉池 10 沉淀分离，二沉池 10 上部流出生化处理后废水，二沉池 10 底部的沉淀经管道泵入压滤机 13 过滤分离成滤液和污泥。经过生化处理，从二沉池沉淀分离所得生化处理废水的色度为 185， COD_{Cr} 为 175mg/L，氨氮为 1.5mg/L。二沉池 10 上部流出的生化处理废水送入二次纳米催化电解机 11 电解，电解的工作电压为 380V，电流为 3670A，废水在电解机内的停留时间为 3min。电解机 11 机电解所得废水经多介质过滤器 12 过滤，得电解后废水，其色度为 30， COD_{Cr} 为 142mg/L，氨氮为 0mg/L， SS 为 1mg/L， SDI 为 2。电解机 11 机电解所得废水经多介质过滤器 12 过滤所得电解后废水进入反渗透滤膜系统 14，如上所述膜系统 14 为反

渗透膜系统，膜组件为卷式膜组件，膜材料为复合膜，其截留分子量为50MWCO，进压 15.0bar，出压 2.5bar。经过反渗透膜系统 14 过滤的透析液进入循环水池 15 （回用水）的得率为 75%，回用水的质量如表 5 所示。

[101] 表 5

[Table 5]

序号	项目	单位	测定值	序号	项目	单位	测定值
1	感观指标		无色液体	6	BOD_5	mg/L	5
2	pH		6.8	7	氯离子	mg/L	10
3	悬浮物（SS）	mg/L	-	8	氨氮	mg/L	0
4	色度		0	9	硫酸盐	mg/L	未检出
5	浊度	NTU	1	5	总硬度	mg/L	5
6	COD_{Cr}	mg/L	8	6	溶解性总固体	mg/L	100

工业实用性

[102] 与现有的絮凝 + 生化 + 膜分离方法或生化 + 物化 + 膜分离方法比较，本发明絮凝剂的用量减少 1/2 ～ 2/3，减少单位产品化学药剂的消耗和节约药剂成本；污泥的排放量减少 1/2 ～ 2/3，大幅度减少污泥处理成本；废水经过处理，65% ～ 90% 可以再生利用，既减少废水排放，避免废水对环境污染，又减少水资源浪费，还可以产生一定的经济效益；脱色效率更高，排放的浓缩废水色度小；废水排放的总 COD 下降 30% ～ 40%；大幅度减少单位产品生产用水量和废水排放量，大幅度降低水消耗指标和废水排放指标；纳米催化电解产生的强氧化性物质能彻底杀灭废水中的微生物，消除微生物对膜的污染，减少膜的清洗次数，延长膜的使用寿命，较大幅度降低膜系统运行的能耗，从而大幅度降低运行成本。因此，本发明具备良好的工业实用性。

序列表自由内容

[103]

权利要求书

[权利要求 1] 一种印染废水处理循环利用装置，其特征在于设有粗格栅过滤机、调节池、水力筛、脱硫反应池、纳米催化电解机、絮凝反应池、沉淀池、气浮装置、生化池、二沉池、二次纳米催化电解机、过滤器、压滤机、膜系统和循环水池；

粗格栅过滤机的废水入口外接综合废水源，粗格栅过滤机的过滤废水出口接调节池的入口，水力筛的入口接调节池的废水出口，脱硫反应池的入口接水力筛的出口，脱硫反应池的沉淀出口经管道和泵接压滤机，纳米催化电解机的入口接脱硫反应池的废水出口，纳米催化电解机的出口接反应池的入口，反应池的出口接沉淀池的入口，沉淀池的沉淀出口经管道和泵接压滤机，沉淀池的废水出口接气浮装置的入口，气浮装置的渣出口经管道和泵接压滤机，气浮装置的废水出口经泵接生化池，生化池的出口接二沉池的入口，二沉池的生化处理后废水出口接二次纳米催化电解机的入口，二沉池底部的沉淀出口经管道和泵接压滤机，二次纳米催化电解机的废水出口接过滤器的入口，过滤器过滤所得的废水出水口接膜系统入口，膜系统透析液出口接循环水池，膜系统透浓缩液出口接废水排放口，压滤机的滤液出口接生化池，压滤机的滤渣经传送带接污泥池。

[权利要求 2] 如权利要求 1 所述的一种印染废水处理循环利用装置，其特征在于所述气浮装置的渣出口设在气浮装置上部，所述气浮装置的废水出口设在气浮装置下部；所述二沉池的生化处理后废水出口设在二沉池上部，所述二沉池的沉淀出口设在二沉池底部。

[权利要求 3] 如权利要求 1 所述的一种印染废水处理循环利用装置，其特征在于所述纳米催化电解机的阳极为以钛为基板在其表面覆盖有晶粒为 18 ～ 22nm 的纳米催化涂层的惰性电极；所述纳米催化电解机的阴极为铁阴极、铝阴极、不锈钢阴极、锌阴极、铜阴极或石墨阴极。

[权利要求 4] 印染废水处理循环利用方法，其特征在于，采用如权利要求 1 所述的一种印染废水处理循环利用装置，所述方法包括以下步骤：

1）脱硫

印染综合废水进入粗格栅过滤机过滤，除去大颗粒固体物后流入调节池混合，再将调节池的废水泵入水力筛过滤纤维等杂质后流入脱硫反应池，加入硫酸亚铁溶液，脱硫，分离成硫化铁污泥和脱硫废水；

2）纳米催化电解

将经步骤 1）脱硫处理的脱硫废水泵入纳米催化电解机电解；

3）絮凝

将经步骤 2）纳米催化电解机电解处理后的废水流入反应池，向反应池中加入已配制好的絮凝剂、助凝剂和气浮剂，进行絮凝反应后进入沉淀池进行分离，沉淀池下部沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥，沉淀池部废水流入气浮装置进行气浮分离，气浮装置上部分离的渣经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥，滤液经管道流入纳米催化电解机，气浮装置下部的废水泵入生化池中；

4）生化处理

将经步骤 3）絮凝的气浮装置下部的废水泵入生化池中，经过好氧或厌氧 + 好氧或兼氧 + 好氧的处理，再经二沉池沉淀分离，二沉池上部流出生化处理后废水，二沉池底部的沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥，滤液经管道流入生化池中，经过生化处理，从二沉池沉淀分离得生化处理废水；

5）二次催化电解

将二沉池上部流出的生化处理废水送入二次纳米催化电解机电解；

6）过滤

将二次催化电解机机电解所得废水经过滤器过滤，除去固体杂质

；

7）膜分离

将过滤器过滤所得废水经过膜系统过滤，得透析液和浓缩液，透析液即为回用水，循环利用，浓缩液排放。

[权利要求 5] 如权利要求 4 所述的印染废水处理循环利用方法，其特征在于在步骤 1）中，所述脱硫是先测定废水中负二价硫的当量浓度，然后按 1 : 1.1 的量加入硫酸亚铁溶液，脱硫，分离成硫化铁污泥和脱硫废水。

[权利要求 6] 如权利要求 4 所述的印染废水处理循环利用方法，其特征在于在步骤 2）中，所述电解的工作电压为 2 ～ 500V，两电极间的电压为 2 ～ 8 V，电解密度为 10 ～ 300mA/cm^2，保持脱硫废水在纳米催化电解机中的停留时间为 5 ～ 15min。

[权利要求 7] 如权利要求 4 所述的印染废水处理循环利用方法，其特征在于在步骤 3）中，所述絮凝剂采用硫酸亚铁、硫酸铁、聚铁、硫酸铝、氯化铝、聚铝中的一种，所述助凝剂采用石灰或聚丙酰胺，所述气浮剂采用聚丙酰胺。

[权利要求 8] 如权利要求 4 所述的印染废水处理循环利用方法，其特征在于在步骤 5）中，所述电解的工作电压为 2 ～ 400V，两电极间的电压为 2 ～ 8 V，电流密度为 10 ～ 300mA/cm^2，废水在电解机内的停留时间为 1 ～ 4min。

[权利要求 9] 如权利要求 4 所述的印染废水处理循环利用方法，其特征在于在步骤 6）中，所述过滤器采用砂滤机、多介质过滤机或微滤膜系统。

[权利要求 10] 如权利要求 4 所述的印染废水处理循环利用方法，其特征在于在步骤 7）中，所述膜系统为纳滤膜系统或反渗透膜系统；所述纳滤膜系统中的膜组件为卷式膜组件，纳滤膜的膜材料为有机膜中醋酸纤维膜或复合纳滤膜，纳滤膜的截留分子量为 200 ～ 500MWCO，进压为 6.0 ～ 45.0bar，出压为 4.5 ～ 43.5 bar；所述

反渗透膜系统的膜组件为卷式膜组件，膜材料为有机膜中醋酸纤维膜或复合膜，膜材料的截留分子量为 50 ～ 200MWCO，进压可为 6.0 ～ 45.0bar，出压可为 4.5 ～ 35 bar。

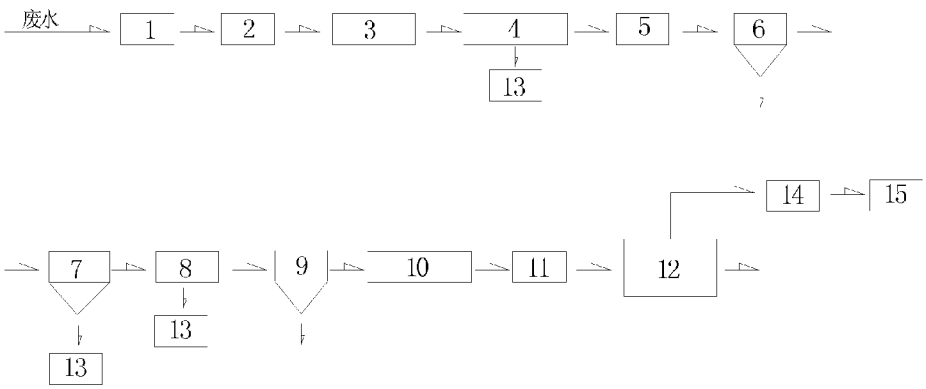


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/076749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the 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

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,CNPAT,CNKI: printing or dyeing, electroanalysis or electrolyses or electrolysis or electrolyte or electrolyze or electrocatalys????? or electrochemist?????, float+ or flotation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 102050555 A(BOYING XIAMEN SCI&TECHNOLOGY CO LT)11 May 2011(11.05.2011)claims 1-10	1-10
A	CN 101665311 A(UNIV CENT SOUTH)10 Mar. 2010(10.03.2010)the whole document	1-10
A	CN 1077697 A(XINJIANG INST CHEMISTRY CAS)27 Oct. 1993(27.10.1993)the whole document	1-10
A	CN 1884148 A(TIANJIN CITY TANGGU DISTRICT XINYU ENVI)27 Dec. 2006(27.12.2006)the whole document	1-10
A	US 4031006 A(SWIFT & CO)21 Jun. 1977(21.06.1977) the whole 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	Date of mailing of the international search report
01 Sept. 2011(01.09.2011)	**13 Oct. 2011(13.10.2011)**
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 SUN, Zhenjun Telephone No. (86-10)**62084953**

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/076749

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102050555 A	11.05.2011	None	
CN 101665311 A	10.03.2010	None	
CN 1077697 A	27.10.1993	CN 1032966 C	09.10.1996
CN 1884148 A	27.12.2006	None	
US 4031006 A	21.06.1977	DE 2710373 A	15.09.1977
		JP 52112166 A	20.09.1977
		CA 1068833 A	25.12.1979
		GB 1577621 A	29.10.1980

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/076749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 9/14 (2006.01) i

C02F 1/461 (2006.01) i

C02F 1/44 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/076749

A. 主题的分类

参见附加页

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)

IPC：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）)

WPI,EPODOC,CNPAT,CNKI: 印染，电解，电催化，电化学，气浮 printing or dyeing, electroanalysis or electrolyses or electrolysis or electrolyte or electrolyze or electrocatalys????? or electrochemist?????, float+ or flotation

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 102050555 A（波鹰（厦门）科技有限公司）11.5 月 2011（11.05.2011）权利要求 1-10	1-10
A	CN 101665311 A（中南大学）10.3 月 2010（10.03.2010）全文	1-10
A	CN 1077697 A（中国科学院新疆化学研究所）27.10 月 1993（27.10.1993）全文	1-10
A	CN 1884148 A（天津市塘沽区鑫宇环保科技有限公司）27.12 月 2006（27.12.2006）全文	1-10
A	US 4031006 A（SWIFT & CO）21.6 月 1977（21.06.1977）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	国际检索报告邮寄日期
01.9 月 2011（01.09.2011）	**13.10 月 2011 (13.10.2011)**
ISA/CN 的名称和邮寄地址： 中华人民共和国国家知识产权局 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 孙振军 电话号码：(86-10) **62084953**

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/076749

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 102050555 A	11.05.2011	无	
CN 101665311 A	10.03.2010	无	
CN 1077697 A	27.10.1993	CN 1032966 C	09.10.1996
CN 1884148 A	27.12.2006	无	
US 4031006 A	21.06.1977	DE 2710373 A	15.09.1977
		JP 52112166 A	20.09.1977
		CA 1068833 A	25. 12.1979
		GB 1577621 A	29.10.1980

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/076749

A. 主题的分类

C02F 9/14（2006.01）i

C02F 1/461（2006.01）i

C02F 1/44（2006.01）i