

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

更正本

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018年1月25日 (25.01.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/014747 A9

(51) 国际专利分类号:
C25C 1/18 (2006.01)

中国云南省大理白族自治州祥云县祥城镇清红路246号, Yunnan 672100 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/092332

(74) 代理人: 昆明合众智信知识产权事务所 (KUNMING HEZHONG ZHIXIN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国云南省昆明市盘龙区北京路542号省科技大楼14楼8号张玺, Yunnan 650000 (CN)。

(22) 国际申请日: 2017年7月10日 (10.07.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610569036.0 2016年7月19日 (19.07.2016) 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, 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。

(71) 申请人: 云南祥云飞龙再生科技股份有限公司 (YUNNAN XIANGYUN FEILONG RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD) [CN/CN]; 中国云南省大理白族自治州祥云县祥城镇清红路246号, Yunnan 672100 (CN)。

(72) 发明人: 舒毓璋(SHU, Yuzhang); 中国云南省大理白族自治州祥云县祥城镇清红路246号, Yunnan 672100 (CN)。 杨龙(YANG, Long); 中国云南省大理白族自治州祥云县祥城镇清红路246号, Yunnan 672100 (CN)。 刘荣祥(LIU, Rongxiang);

(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,

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING LEAD BY MEANS OF AMMONIUM SULFATE AMMONIA ELECTROREDUCTION

(54) 发明名称: 一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺

(57) Abstract: The present invention belongs to hydrometallurgy processing technology, and relates to a process for reducing a lead compound into metal lead in an ammonium sulfate aqueous solution. The process is specifically: using an ammonium sulfate aqueous solution as an electrolyte, a lead compound as a raw material, titanium as an anode and stainless steel or lead as a cathode; a direct-current electric field being applied in an electrolytic cell; the lead compound obtaining electrons at the cathode to reduce into metal lead; ammonia being oxidized into nitrogen at the anode for emission, and at the same time generating H⁺ ions; sulfate radicals and chlorine ions in the compound entering the solution and added ammonia water to generate ammonium sulfate and ammonium chloride; lead monoxide and lead dioxide in the lead compound being reduced into metal lead, at the same time releasing water generated by combining OH⁻ and an H⁺ ion generated by the anode. The lead compound comprises materials such as lead sulfate, lead monoxide, lead dioxide, lead chloride and mixtures thereof such as paste from a waste lead accumulator. Said process is different from existing electrolysis and electrode position processes; the electrolyte does not contain lead, and the lead compound is directly reduced into metal lead at the cathode.

(57) 摘要: 本发明属于湿法冶金工艺技术, 涉及在硫酸铵水溶液中将铅化合物还原为金属铅的工艺。具体为一种使用硫酸铵水溶液为电解液, 以铅化合物为原料, 用钛做阳极, 用不锈钢或铅做阴极, 在电解槽内施加直流电场, 铅化合物在阴极获得电子还原为金属铅, 氨在阳极被氧化成氨气逸出, 同时生成H⁺离子; 化合物中的硫酸根、氯离子进入溶液与加入的氨水生成硫酸铵、氯化铵, 铅化合物中的一氧化铅、二氧化铅还原为金属铅, 同时释放出OH⁻与阳极生成的H⁺离子结合生成水。其中铅化合物包括硫酸铅、氧化铅、二氧化铅、氯化铅及其混合物如废旧铅蓄电池膏泥等物料。本工艺与现有的电解工艺、电积工艺不同, 电解液中不含铅, 铅化合物在阴极直接还原为金属铅。

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))。

(48) 更正本的公布日:

2018年3月15日(15.03.2018)

(15) 更正内容:

见 2018年3月15日(15.03.2018)公布的公告

一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺

技术领域

本发明属于湿法冶金工艺技术，具体涉及一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺。

背景技术

目前铅的用途 80%以上用于铅酸蓄电池，随着汽车的普及，新能源产业的发展，铅酸蓄电池的用量越来越大，报废的铅酸蓄电池也越来越多，如何既简单经济又科学环保的处理废旧蓄电池，冶金科研人员和环保工作者进行了大量研究，特别是面对目前日益严苛的环保要求，铅的湿法冶炼势在必行。废旧蓄电池的拆解技术已有飞跃的发展，蓄电池的破碎、拆解都实现了大规模现代化生产，其中的塑料盒、导电板栅材料得到有效的回收利用，但蓄电池的膏泥处理铅仍然沿用火法熔炼进行处理。铅膏泥中的铅主要有 PbSO_4 、 PbO_2 、 PbO 和少量金属铅，其它还有制造蓄电池时需添加物如硫酸钡、炭核和有机添加剂，火法处理时必然产生铅烟尘、二氧化硫、二噁英等有害物质对环境产生严重污染。铅膏泥的清洁环保处理仍然是急待研究解决的课题。

为此，人们进行了大量的研究，试图用环保经济的湿法冶金方法，取代火法处理方法。但由于膏泥的物相组成复杂，目前无一种湿法处理方法在经济、成本、能源消耗和环境保护方面与火法相竞争，因此，铅膏泥处理仍然用火法熔炼工艺。有的在火法熔炼前采用碳铵或钠碱脱硫，再进行火法还原熔炼。

人们对铅膏泥的湿法处理进行了大量的研究，主要有三种途径，第一种途径是固相还原法，该方法以中科院原化工冶金研究所陆克源等研究固相电解为代表，其特征是在 NaOH 溶液中进行电解，首先将膏泥用 NaOH (电解残液)转化，将 PbSO_4 转化为 Pb(OH)_2 和硫酸钠，转化后经脱水，再把转化后的铅泥涂在特制的阴极板上， PbO_2 、 Pb(OH)_2 、 PbO 在阴极被还原成金属铅，阳极析出 O_2 ，含硫酸钠的溶液经处理后排放。第二种途径是电积法，主要特征是将铅溶解为可溶的铅盐溶液，在电解槽中通以直流电，溶液中的铅在阴极析出，阳极析出氧气和 PbO_2 ，采用的电解质溶液有硅氟酸、硼氟酸、氢氧化钠溶液、高氯酸溶液等。第三种途径是将铅膏泥制成铅的化合物，如氧化铅、氯化铅等。

以上多种湿法处理废铅蓄电池膏泥的方法，在经济上都不可能与当前的火法熔炼工艺相竞争，所以目前国内外对铅膏泥的处理仍然采用火法熔炼。

另外，湿法炼锌原料和锌二次资源中含有铅，这些铅最终都以硫酸铅的形态留存在锌浸出渣中。目前，这类物料都采用火法熔炼回收其中的铅，不仅能耗高，冶炼过程中产生的铅烟尘、二氧化硫、二噁英等有害物质对环境产生严重污染。

发明内容

本发明属于湿法冶金工艺技术，提供了一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺。具体为一种使用硫酸铵水溶液为电解质，以铅化合物为原料，用钛做阳极，用不锈钢或铅做阴极，在电解槽内施加直流电场，铅化合物在阴极获得电子还原为金属铅，氨在阳极被氧化成氮气逸出，同时生成 H^+ 离子，化合物中的硫酸根、氯离子进入溶液与加入的氨水生成硫酸铵、氯化铵，铅化合物中的一氧化铅、二氧化铅还原为金属铅同时释放出 OH^- 与阳极生成的氢离子结合生成水。其中铅化合物包括氯化铅、硫酸铅、一氧化铅、二氧化铅及其混合物如废旧铅蓄电池膏泥等物料。本工艺与现有的电解工艺、电积工艺不同，电解液中不含铅，铅化合物在阴极直接还原为金属铅。

作为优选的技术方案，所述工艺包括以下步骤：

- (1) 装料：将铅物料装在阴极框架上；
- (2) 配制电解液：调配电解质的浓度；
- (3) 还原：在电解槽内施加直流电场，铅化合物在阴极获得电子直接还原为金属铅，在铅还原过程中阳极产生 H^+ 离子，使溶液 PH 值下降，加氨水控制 PH 值；
- (4) 出槽：还原结束，将阴极提起，取出还原铅；
- (5) 压团：将还原铅压团脱去铅中水分；
- (6) 熔铸铸锭：将铅团熔铸铸锭成产品；
- (7) 电解废液处理：将铅化合物在阴极释放出的硫酸根、氯离子以硫酸铵或氯化铵形态进行回收。

作为优选的技术方案，所述物料包括氯化铅、硫酸铅、一氧化铅、二氧化铅及其混合物，如废旧铅蓄电池膏泥，所述废旧铅蓄电池膏泥为金属铅、一氧

化铅、二氧化铅、硫酸铅的混合物。

作为优选的技术方案，所述电解质为硫酸铵。

作为优选的技术方案，所述阳极板包括钛网，阴极板包括不锈钢板或铅板。

作为优选的技术方案，所述的钛网为涂有铍钉涂层的钛网。

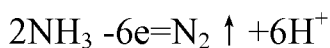
作为优选的技术方案，所述硫酸铵浓度为 0.5-4mol/L。

作为优选的技术方案，所述的步骤（3）中的还原电压 2.0-2.7v，电流密度 100-500A/m²，用氨水控制 PH 6-9。

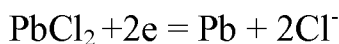
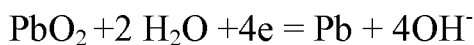
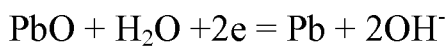
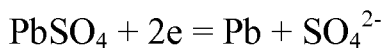
作为优选的技术方案，所述的步骤（7）中的电解后的的溶液包括硫酸铵溶液。

其中，还原化学反应式：

阳极反应：



阴极主要反应：



本发明优点：

1.采用全湿法工艺，生产过程中无火法熔炼的铅尘、铅烟气、二氧化硫烟气、二噁英等有害气体产生，对环境比较友好，无环境污染问题。

2.采用固体直接还原，不需要脱硫、转化等工序，缩短工艺流程，大幅降低投资和生产成本。

3.氨电还原过程中不需要添加剂。

4.电解液中不含铅，电解废液容易处理，可浓缩结晶生产硫酸铵或氯化铵。

5.铵电还原整个过程在常温下进行，能源消耗低，操作环境好。

6.铵电还原整个过程溶液 PH 值呈中性或弱碱性，对设备腐蚀性小。

7.还原采用氨电固体直接还原，还原电压低，电流密度大，阳极电流密度可达 400A/m²，电能消耗低，原料为二价铅（氯化铅、硫酸铅、一氧化铅）吨铅电耗在 520-650 度，原料为铅酸蓄电池膏泥吨铅电耗在 800-1100 度。

8.铅回收率高达 99%以上，可进行规模化生产应用。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需使用的附图作简单的介绍，显而易见，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为发明一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺实施例的工艺流程图。

具体实施方式

为了进一步说明本发明，下面结合附图进行说明：

一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺，所述工艺为通过氨电还原得到金属铅，具体为一种使用硫酸铵电解质，在电解槽阴极上，将铅化合物直接还原得到金属铅方法，其中所述铅化合物包括氯化铅、硫酸铅、氧化铅、二氧化铅及其混合物如废旧铅蓄电池膏泥等，其中电解槽包括阳极板、阴极板和物料层。

所述工艺包括以下步骤：

- (1) 装料：将铅物料装在阴极框架上；
- (2) 配制电解液：调配电解质的浓度；
- (3) 还原：在电解槽内施加直流电场，铅化合物在阴极获得电子直接还原为金属铅，在铅还原过程中阳极产生 H^+ 离子，使溶液 PH 值下降，加氨水控制 PH 值；
- (4) 出槽：还原结束，将阴极提起，取出还原铅；
- (5) 压团：将还原铅压团脱去铅中水分；
- (6) 熔铸铸锭：将铅团熔铸铸锭成产品；
- (7) 还原废液处理：铅化合物中硫酸根、氯离子以硫酸铵、氯化铵形态回收利用。

所述铅化合物包括氯化铅、硫酸铅、氧化铅、二氧化铅及其混合物如废旧铅蓄电池膏泥等。

所述电解质为硫酸铵。

所述阳极板包括钛网，阴极板包括不锈钢板或铅板。

所述的钛网为涂有铌钽涂层的钛网。

所述硫酸铵浓度为 0.5-4mol/L。

所述的步骤（3）中的还原电压 2.0-2.7v，电流密度 100-500A/m²，用氨水控制 PH 6-9。

所述的步骤（7）中的还原后的溶液包括硫酸氨溶液。

实施例1：

（1）取废铅酸蓄电池铅膏 500g，含 Pb75.04%（其中 Pb5.2%、PbSO₄ 41.06%、PbO₂44.32%、PbO3.65%）；

（2）取用涂有铍钉涂层的钛网两块作阳极，阳极宽为 10cm、高为 20cm；

（3）取用不锈钢一块作阴极，阴极宽为 10cm，高为 20cm；

（4）电解前液配制：配制 2mol/L 硫酸铵溶液 5L，加氨水 200ml；

（5）还原：恒压模式 2.3v 电压，进行还原 24 小时，用氨水控制 PH8-9，还原结束，出槽；

（6）还原铅经压团后重 379.8g，取样分析结果 Pb98.6%。

主要技术指标：起始电流10.5A，峰值电流20.5A，还原耗电377.5wh，吨铅电耗1006kwh，阳极电流密度250-500A/m²，铅回收率99.4%，氨水消耗310ml（含 NH₃25-28%）。

实施例 2：

（1）取废铅酸蓄电池铅膏 500g，含 Pb75.04%（其中 Pb5.2%、PbSO₄ 41.06%、PbO₂44.32%、PbO3.65%）；

（2）取用涂有铍钉涂层的钛网两块作阳极，阳极宽为 10cm、高为 20cm；

（3）取用铅板一块作阴极，阴极宽为 10cm，高为 20cm；

（4）电解前液配制：配制 2mol/L 硫酸铵溶液 5L，加氨水 200ml；

（5）还原：恒压模式 2.5v 电压，进行还原 20 小时，用氨水控制 PH 8-9，还原结束，出槽；

（6）还原铅经压团后重 380.1g，取样分析结果 Pb98.1%。

主要技术指标：起始电流 12A，峰值电流 23A，还原耗电 411wh，吨铅电耗 1094kwh，铅回收率 99.9%，氨水消耗 300ml（含 NH₃25-28%）。

实施例3：

（1）用涂有铍钉涂层的钛网两块作阳极，阳极宽为 10cm，高为 20cm；

- (2) 用不锈钢一块作阴极，阴极宽为 10cm，高为 20cm；
- (3) 投料：氯化铅 1000g，其中 Pb64.3%、Cl 22.4%；
- (4) 电解液配制：取 2mol/L 硫酸铵溶液 5L，加氨水 200ml；
- (5) 还原：恒压模式 2.0v 电压，进行还原 20 小时，用氨水控制 PH 8-9，还原结束，出槽；
- (6) 还原铅经压团后重 656.2g，取样分析结果 Pb98.5%；

主要技术指标：起始电流 10A，峰值电流 21.8A，还原耗电 336wh，吨铅电耗 523kwh，阳极电流密度 250-545A/m²，铅回收率 99.8%，氨水消耗 890ml（含 NH₃ 25-28%）。

以上所述仅为本发明较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1、一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺，其特征是：所述工艺使用硫酸铵水溶液为电解液，以铅化合物为原料，用钛作阳极，用不锈钢或铅作阴极，在电解槽内施加直流电场，铅化合物在阴极获得电子还原为金属铅，氨在阳极被氧化成氮气逸出，同时生成 H^+ 离子，化合物中的硫酸根、氯离子进入溶液与加入的氨水生成硫酸铵、氯化铵，铅化合物中的一氧化铅、二氧化铅还原为金属铅，同时释放出 OH^- 与阳极生成的氢离子结合生成水。

2、如权利要求 1 所述的一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺，其特征是：所述工艺包括以下步骤：

(1) 装料：将铅物料装在阴极框架上；

(2) 配制电解液：调配电解质的浓度；

(3) 还原：在电解槽内施加直流电场，铅化合物在阴极获得电子直接还原为金属铅，在铅还原过程中阳极产生 H^+ 离子，使溶液 PH 值下降，加氨水控制 PH 值；

(4) 出槽：还原结束，将阴极提起，取出还原铅；

(5) 压团：将还原铅压团脱去铅中水分；

(6) 熔铸铸锭：将铅团熔铸铸锭成产品；

(7) 电解废液处理：将铅化合物在阴极释放出的硫酸根、氯离子以硫酸铵或氯化铵形态进行回收。

3、如权利要求 2 所述的一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺，其特征是：所述铅化合物包括氯化铅、硫酸铅、一氧化铅、二氧化铅及其混合物。

4、如权利要求 1 或 2 所述的一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺，其特征是：所述电解质为硫酸铵。

5、如权利要求 1 或 2 所述的一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺，其特征是：所述阳极板为钛网，阴极板包括不锈钢板或铅板。

6、如权利要求 5 所述的一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺，其特征是：所述的钛网为涂有铍钉涂层的钛网。

7、如权利要求 4 所述的一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺，其特征是：所述硫酸铵浓度 0.5-4mol/L。

8、如权利要求 2 所述的一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺，其特征是：所述的步骤(3)中的还原电压 2.0-2.7v，电流密度 100-500A/m²，用氨水控制 PH 6-9。

9、如权利要求 4 所述的一种硫酸铵氨电还原制取铅工艺，其特征是：所述的步骤（7）中的还原后的溶液包括硫酸铵溶液。

Blank page upon receipt

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/092332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25C 1/18 (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)

C25C 1, C25C 7, C25B 1

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)

CJFD; CNABS; CNTXT; CNKI; SIPOABS; DWPI: YUNNAN XIANGYUN FEILONG RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.; SHU, Yuzhang; YANG, Long; LIU, Rongxiang; MIAO, Qianbang; ZHAO, Furui; TIAN, Xilin; solid phase electrolysis, lead dioxide, lead sulfate, lead chloride, hydrometallurgical, recycle, stainless steel, cathode frame, ammonium sulfate, ammonium chloride, NH₃, NH₄, NH₄OH, ruthenium, iridium Ru, Ti, Ir, DSA, anode, solidoid, solid phase, electro, electrolytic, reduction, diachylon, diachylum, lead plaster, litharge, lead, dioxide, superoxide, ammonia, ammonium, sulfate, chloride, titanium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106065485 A (YUNNAN XIANGYUN FEILONG RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.), 02 November 2016 (02.11.2016), see claims 1-9	1-9
A	CN 1470675 A (TONG, Yongshun et al.), 28 January 2004 (28.01.2004), see description, page 2, line 1 to page 3, the last line	1-9
A	CN 85200287 U (INSTITUTE OF CHEMICAL METALLURGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 10 November 1985 (10.11.1985), see claim 1	1-9
A	CN 101368280 A (LUOYANG SENYUN HEAT EQUIPMENT CO., LTD.), 18 February 2009 (18.02.2009), see the whole document	1-9
A	CN 101335370 A (DONGGUAN SONGSHAN TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.), 31 December 2008 (31.12.2008), see the whole document	1-9
A	US 5211818 A (MOURE, J.W.B. et al.), 18 May 1993 (18.05.1993), see the whole document	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
18 September 2017 (18.09.2017)

Date of mailing of the international search report
11 October 2017 (11.10.2017)

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
LI, Li
Telephone No.: (86-10) **62084549**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/092332

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4118219 A (GOULD INC.), 03 October 1978 (03.10.1978), see the whole document	1-9
A	CN 102296325 A (MA, Guangjia), 28 December 2011 (28.12.2011), see the whole document	1-9
A	CN 104711637 A (CNMC SHENYANG NONFERROUS METAL RESEARCH INSTITUTE), 17 June 2015(17.06.2015), see the whole document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/092332

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106065485 A	02 November 2016	None	
CN 1470675 A	28 January 2004	CN 1186478 C	26 January 2005
CN 85200287 U	10 November 1985	None	
CN 101368280 A	18 February 2009	None	
CN 101335370 A	31 December 2008	US 9257731 B2	09 February 2016
		US 2011265969 A1	03 November 2011
		EP 2312686 A1	20 April 2011
		CN 100576626 C	30 December 2009
		EP 2312686 B1	19 November 2014
		WO 2010003382 A1	14 January 2010
		EP 2312686 A4	23 October 2013
US 5211818 A	18 May 1993	CA 2063474 C	15 April 1997
		CA 2063474 A1	20 September 1993
US 4118219 A	03 October 1978	FR 2341523 B1	08 February 1980
		NZ 183268 A	20 September 1978
		GB 1573024 A	13 August 1980
		DE 2706056 A1	01 September 1977
		CA 1094816 A	03 February 1981
		AU 2215377 A	27 July 1978
		MX 4225 E	16 February 1982
		NL 7701499 A	23 August 1977
		BE 851511 A1	16 August 1977
		DE 2706056 B1	15 December 1977
		LU 76800 A1	12 September 1977
		FR 2341523 A1	16 September 1977
		JP S52128529 A	28 October 1977
		IT 1075569 B	22 April 1985
		DE 2706056 C3	17 August 1978
CN 102296325 A	28 December 2011	CN 102296325 B	04 May 2016
CN 104711637 A	17 June 2015	CN 104711637 B	10 May 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/092332

<p>A. 主题的分类 C25C 1/18(2006.01) i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C25C1, C25C7, C25B1</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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)) CJFD;CNABS;CNTXT;CNKI;SIPOABS;DWPI: 云南祥云飞龙再生科技股份有限公司, 舒毓璋, 杨龙, 刘荣祥, 缪乾帮, 赵福瑞, 田喜林, 固相电解, 铅膏, 一氧化铅, 二氧化铅, 硫酸铅, 氯化铅, 电解, 湿法冶金, 回收, 不锈钢, 铅, 阴极框, 氨, 硫酸铵, 氯化铵, NH₃, NH₄, NH₄OH, 钛, 钎, 铌Ru, Ti, Ir, DSA, 阳极, solidoid, solid phase, electro, electrolytic, reduction, diachylon, diachylum, lead plaster, litharge, lead, dioxide, superoxide, ammonia, ammonium, sulfate, chloride, titanium</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <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 106065485 A (云南祥云飞龙再生科技股份有限公司) 2016年 11月 2日 (2016 - 11 - 02) 参见权利要求1-9</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1470675 A (佟永顺等) 2004年 1月 28日 (2004 - 01 - 28) 参见说明书第2页第1行-第3页倒数第1行</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 85200287 U (中国科学院化工冶金研究所) 1985年 11月 10日 (1985 - 11 - 10) 参见权利要求1</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101368280 A (洛阳森韵热工设备有限公司) 2009年 2月 18日 (2009 - 02 - 18) 参见全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101335370 A (东莞市松山科技集团有限公司) 2008年 12月 31日 (2008 - 12 - 31) 参见全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5211818 A (MOURE JR WILLIAM B等) 1993年 5月 18日 (1993 - 05 - 18) 参见全文</td> <td>1-9</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 106065485 A (云南祥云飞龙再生科技股份有限公司) 2016年 11月 2日 (2016 - 11 - 02) 参见权利要求1-9	1-9	A	CN 1470675 A (佟永顺等) 2004年 1月 28日 (2004 - 01 - 28) 参见说明书第2页第1行-第3页倒数第1行	1-9	A	CN 85200287 U (中国科学院化工冶金研究所) 1985年 11月 10日 (1985 - 11 - 10) 参见权利要求1	1-9	A	CN 101368280 A (洛阳森韵热工设备有限公司) 2009年 2月 18日 (2009 - 02 - 18) 参见全文	1-9	A	CN 101335370 A (东莞市松山科技集团有限公司) 2008年 12月 31日 (2008 - 12 - 31) 参见全文	1-9	A	US 5211818 A (MOURE JR WILLIAM B等) 1993年 5月 18日 (1993 - 05 - 18) 参见全文	1-9
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 106065485 A (云南祥云飞龙再生科技股份有限公司) 2016年 11月 2日 (2016 - 11 - 02) 参见权利要求1-9	1-9																					
A	CN 1470675 A (佟永顺等) 2004年 1月 28日 (2004 - 01 - 28) 参见说明书第2页第1行-第3页倒数第1行	1-9																					
A	CN 85200287 U (中国科学院化工冶金研究所) 1985年 11月 10日 (1985 - 11 - 10) 参见权利要求1	1-9																					
A	CN 101368280 A (洛阳森韵热工设备有限公司) 2009年 2月 18日 (2009 - 02 - 18) 参见全文	1-9																					
A	CN 101335370 A (东莞市松山科技集团有限公司) 2008年 12月 31日 (2008 - 12 - 31) 参见全文	1-9																					
A	US 5211818 A (MOURE JR WILLIAM B等) 1993年 5月 18日 (1993 - 05 - 18) 参见全文	1-9																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 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) “Q” 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</p> <p>“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</p>																							
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																						
2017年 9月 18日	2017年 10月 11日																						
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员																						
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	李丽 电话号码 (86-10) 62084549																						

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
A	US 4118219 A (GOULD INC) 1978年 10月 3日 (1978 - 10 - 03) 参见全文	1-9
A	CN 102296325 A (马光甲) 2011年 12月 28日 (2011 - 12 - 28) 参见全文	1-9
A	CN 104711637 A (沈阳有色金属研究院) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 参见全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/092332

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	106065485	A	2016年 11月 2日	无			
CN	1470675	A	2004年 1月 28日	CN	1186478	C	2005年 1月 26日
CN	85200287	U	1985年 11月 10日	无			
CN	101368280	A	2009年 2月 18日	无			
CN	101335370	A	2008年 12月 31日	US	9257731	B2	2016年 2月 9日
				US	2011265969	A1	2011年 11月 3日
				EP	2312686	A1	2011年 4月 20日
				CN	100576626	C	2009年 12月 30日
				EP	2312686	B1	2014年 11月 19日
				WO	2010003382	A1	2010年 1月 14日
				EP	2312686	A4	2013年 10月 23日
US	5211818	A	1993年 5月 18日	CA	2063474	C	1997年 4月 15日
				CA	2063474	A1	1993年 9月 20日
US	4118219	A	1978年 10月 3日	FR	2341523	B1	1980年 2月 8日
				NZ	183268	A	1978年 9月 20日
				GB	1573024	A	1980年 8月 13日
				DE	2706056	A1	1977年 9月 1日
				CA	1094816	A	1981年 2月 3日
				AU	2215377	A	1978年 7月 27日
				MX	4225	E	1982年 2月 16日
				NL	7701499	A	1977年 8月 23日
				BE	851511	A1	1977年 8月 16日
				DE	2706056	B1	1977年 12月 15日
				LU	76800	A1	1977年 9月 12日
				FR	2341523	A1	1977年 9月 16日
				JP	S52128529	A	1977年 10月 28日
				IT	1075569	B	1985年 4月 22日
				DE	2706056	C3	1978年 8月 17日
CN	102296325	A	2011年 12月 28日	CN	102296325	B	2016年 5月 4日
CN	104711637	A	2015年 6月 17日	CN	104711637	B	2017年 5月 10日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)