

(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 12 月 6 日 (06.12.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/163200 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22B 3/06 (2006.01) C22B 59/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/074544
- (22) 国际申请日: 2012 年 4 月 23 日 (23.04.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110143415.0 2011 年 5 月 31 日 (31.05.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 北京矿冶研究总院 (BEIJING GENERAL RESEARCH INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 蒋开喜 (JIANG, Kaixi) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。冯林永 (FENG, Linyong) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。蒋训雄 (JIANG, Xunxiong) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。汪胜东

(WANG, Shengdong) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。范艳青 (FAN, Yanqing) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。蒋伟 (JIANG, Wei) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。刘巍 (LIU, Wei) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。张登高 (ZHANG, Denggao) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。王海北 (WANG, Haibei) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。张邦胜 (ZHANG, Bangsheng) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。林江顺 (LIN, Jiangshun) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。刘三平 (LIU, Sanping) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。赵磊 (ZHAO, Lei) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。王玉芳 (WANG, Yufang) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING RARE EARTH FROM PHOSPHORUS ORE

(54) 发明名称: 一种从磷矿中分离稀土的方法

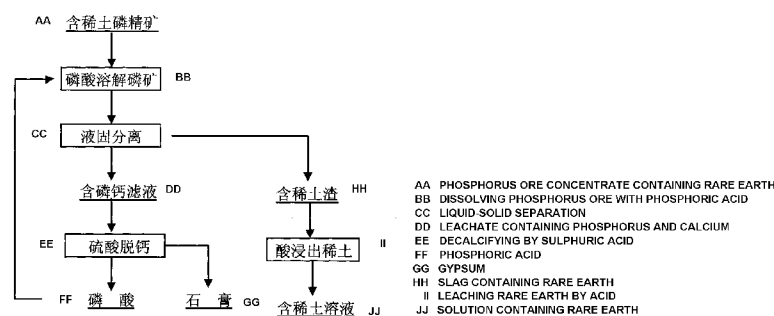


图 1 / FIG. 1

(57) Abstract: Disclosed in the present invention is a method for separating rare earth from phosphorus ore, which belongs to the field of separating rare earth from the phosphorus ore containing rare earth. The method comprises: (1) mixing and reacting the phosphorus ore concentrate containing rare earth and a phosphoric acid solution; (2) filtering the same so as to obtain the reaction solution and the slag containing rare earth; (3) leaching the slag containing rare earth by acid-addition to obtain a leachate containing rare earth, and then recycling rare earth by one or more methods of an extraction process, an ion exchanging adsorption method, a precipitation process and a crystallization process, and (4) decalcifying the reaction solution obtained after filtering and then returning to step (1). The rare earth from phosphorus ore in the method of the present invention has a precipitation rate of less than 85%, a small slag efficiency, a high quality of rare earth in the slag, and a high leaching rate of rare earth in the slag; there is no additive in the process, and thus no effect on the quality of phosphoric acid products, and the phosphoric acid used in the process can be a phosphoric acid by self-production, and also can be the circulated dilute phosphoric acid and light phosphoric acid, etc., generated during production of the phosphoric acid; this is tightly linked with the production process of phosphoric acid using sulphuric acid.

(57) 摘要:

[见续页]



四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。张磊 (ZHANG, Lei) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。邹小平 (ZOU, Xiaoping) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。黄胜 (HUANG, Sheng) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。冯爱玲 (FENG, Ailing) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。蒋应平 (JIANG, Yingping) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。冯亚平 (FENG, Yaping) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼, Beijing 100070 (CN)。

(74) 代理人: 北京凯特来知识产权代理有限公司 (BEIJING CATALY IP ATTORNEY AT LAW); 中国北京市西城区阜成门外大街甲 9 号国宾酒店 B 座 505 室郑立明, Beijing 100037 (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明公开了一种从磷矿中分离稀土的方法, 属于从含稀土磷矿中的分离稀土的领域。该方法包括: (1) 含稀土的磷精矿与磷酸溶液混合进行反应; (2) 过滤得到反应溶液和含稀土的渣; (3) 将含稀土的渣进行加酸浸出, 得到含稀土的浸出液, 再通过萃取法、离子交换吸附法、沉淀法、结晶法中的一种或多种方法进行稀土回收; (4) 将过滤得到反应溶液进行脱钙后返回步骤(1)。本发明方法磷矿中稀土沉淀率大于 85%、渣率小、渣中稀土品位高, 渣中稀土浸出率高, 过程不加入添加剂, 对磷酸产品质量无影响, 而且过程中使用的磷酸可为自产的磷酸, 也可以是磷酸生产过程产生的循环稀磷酸、淡磷酸等, 与硫酸法磷酸生产工艺紧密衔接。

一种从磷矿中分离稀土的方法

本申请要求申请人在 2011 年 5 月 31 日提交的申请号为“201110143415.0”、名称为“一种从磷矿中分离稀土的方法”的中国专利申请的优先权。

技术领域

本发明涉及从含稀土磷矿中分离稀土的领域，尤其涉及一种从磷矿中分离稀土的方法。

发明背景

现已探明的世界稀土资源总储量为 4500 万吨(以氧化物计)，相对集中于中国、美国、印度、澳大利亚、前苏联等国家。非金属磷矿中伴生大量稀土资源，世界磷矿总储量约为 1000 亿吨，按稀土平均含量为 0.05%估算，总储量可达 5000 万吨，从磷矿中回收稀土具有重要的意义。

磷矿中稀土含量低，仅用作提取稀土原料无经济优势，需与传统的磷酸生产工艺结合，即在生产磷酸的过程中回收稀土。根据用酸的种类区分，湿法磷酸生产可分为：(1) 盐酸法、(2) 硝酸法、(3) 硫酸法。

盐酸法是早期生产磷酸的方法，在盐酸法中稀土浸出率较高，但盐酸挥发性强、对设备腐蚀严重，工艺中 CaCl_2 溶液处理成本较高，目前湿法磷酸采用盐酸法的很少。

硝酸法对磷矿中的稀土和磷浸出均较高，从磷矿到纯净含稀土磷酸，稀土回收率可达 85%以上，从磷矿到稀土富集物，总收率可达 70%左右。另外，该方法对磷化工过程影响小，化工原材料消耗少，因此运行效果良好。但存在硝酸价格昂贵，用硝酸法提取稀土不具有经济优势。

硫酸法是目前世界上湿法磷酸生产的主要方法。硫酸法中可将稀土控制在磷酸中或控制在磷石膏中，因此存在从磷酸中回收稀土和从磷石膏中回收稀土两种工艺。专利 RU2225892C1 公布了采用 20%-25%的硫酸浸出磷石膏中稀土。专利 200810068762 公布了一种从磷石膏中回收稀土的方法，采用 15%~30%硫酸浸出磷石膏使稀土进入溶液中，往溶液中加入稀土硫酸盐进行结晶得稀土富集物，再用硝酸钙盐将稀土富集物转化成可溶的硝酸盐，供进一步提纯。专利 200710053196 公布了先用硫酸和硫酸氢溶液浸出磷石膏中稀土，再加氨调 pH 沉淀回收稀土的方法。US4636369 公布了在湿法磷酸矿浆中引入铝离子、铁离子、硅离子或其混合离子，来增加稀土在溶液中的溶解度，稀土最高富集

度为 56%。专利 200710178377.6 公布了在硫酸分解磷矿过程中添加有机或无机表面活性剂改变磷石膏晶型，稀土在磷酸中的富集度可达 80%。专利 200710179749 公布了一种分别采用沉淀法从磷酸和磷石膏中提取稀土的方法。

在二水物法生产磷酸中：含稀土磷矿与返酸在反应槽第一室调浆，由于返酸温度在 50℃ 以上，磷矿中有 50% 以上稀土进入溶液中，在反应槽的第二、三、四槽中加入硫酸后，由于磷石膏吸附作用稀土会进入磷石膏中，由于磷石膏渣量大、稀土品位低于原矿，从磷石膏中回收稀土流程复杂，经济上有较大的困难。

发明内容

本发明的目的是针对已有技术存在的不足，提供一种工艺简单、渣率少、能实现低成本从磷矿中分离稀土的方法。

本发明的目的是通过如下技术方案实现的。

本发明实施方式提供一种从磷矿中分离稀土的方法，该方法包括以下步骤：

- (1) 含稀土的磷精矿与磷酸溶液混合进行反应；
- (2) 过滤得到浸出液和含稀土的渣；
- (3) 将含稀土的渣进行加酸浸出，得到含稀土的浸出液，再通过萃取法、离子交换吸附法、沉淀法、结晶法中的一种或多种方法进行稀土回收；
- (4) 将步骤 (2) 过滤得到的浸出液进行脱钙后返回步骤 (1)。

上述方法中，所述步骤 (1) 的磷酸溶液 P_2O_5 重量浓度为 10%-55%，优选 15%-20%；含稀土磷精矿与磷酸溶液的固液质量与体积比为 1:4-10；反应温度为 15℃-50℃；反应时间为 0.5-4 小时，优选 1-3 小时。

上述方法中，所述步骤 (3) 进行加酸浸出的酸为硫酸、盐酸、硝酸、磷酸中的一种，优选硫酸；硫酸浸温度为 70-100℃，优选 80-95℃；浸出时间为 0.5-5 小时，优选 1-3 小时；浸出固液质量与体积比为 1:2.5-10，优选 1:4-7；酸量为钙理论酸耗的 1-4 倍，优选 1.5-2.5 倍。

本发明提供的从磷矿中分离稀土的方法，通过控制磷酸浸出磷矿工艺过程中优势元素氟的走向，将磷矿中磷溶出而稀土以氟化物沉淀形式留在渣中，实现磷矿中稀土的高效分离富集。本工艺简单、渣率少、能与湿法磷酸工艺匹配，磷矿中稀土沉淀率高、渣中稀土品位高，能实现低成本从含稀土磷矿中回收稀土的方法。

本发明提供的从磷矿中分离稀土的方法，是将含稀土的磷精矿与一定浓度的磷酸混

合搅拌，将精矿中磷浸出进入溶液中，而稀土以不溶氟化物的形式留在渣中，经固液分离得到滤液和含稀土的渣，滤液进入湿法磷酸生产系统生产磷酸或直接脱钙后返回浸出，渣中稀土用酸转换成可溶稀土盐，然后采用浸出、萃取、离子交换吸附、沉淀、结晶中的一种或两种方法进行提取。

本发明提供的从磷矿中分离稀土的方法，采用磷酸作为磷矿中稀土的沉淀剂，磷酸溶液可以用工业磷酸配置，也可以是湿法磷酸生产过程中的循环稀酸、淡磷酸、磷石膏洗水，或是其中的几种混合配置而成。

本发明提供的从磷矿中分离稀土的方法，通过调节工艺参数将稀土沉淀，渣主要物相为二氧化硅和少量氟化钙，其中稀土主要以氟化物形式存在。从渣中提取稀土可结合浸出、萃取法、离子交换吸附法、沉淀法、结晶法中的多种方法进行回收。原则上，对适用于本发明的磷矿没有限制，只要含有稀土元素即可，可以是含稀土的磷矿和含稀土的磷精矿，由于磷精矿中稀土比原矿中的稀土富集，因此，处理含稀土的磷精矿在经济上更有利。

本发明提供的从磷矿中分离稀土的方法具有工艺简单、渣率少、与湿法磷酸工艺匹配、稀土沉淀率高、渣中稀土品位高。采用湿法磷酸工艺流程中的循环稀酸或淡磷酸即可将稀土沉淀在渣中，能与硫酸法磷酸生产工艺紧密衔接。

附图简要说明

图1是本发明实施例提供的方法的工艺流程图。

实施本发明的方式

一种从磷矿中分离稀土的方法，将含稀土磷精矿与浓度为10wt%-55wt% P_2O_5 的磷酸溶液按固液比1:4-10混合，将混合物在15℃-50℃条件下搅拌反应0.5-4小时，然后进行固液分离得到含稀土的渣和含磷钙的滤液；含稀土的渣加入钙理论酸耗1.2-4倍的酸，在70-100℃浸出0.5-5小时，渣中稀土进入溶液，用萃取法、离子交换法、吸附法、沉淀法、结晶法等几种方法联合回收溶液中稀土；含磷钙滤液进入湿法磷酸生产系统或脱钙后返回浸出。为降低成本，所采用的磷酸溶液最好是磷酸生产过程的循环稀磷酸、淡磷酸、磷石膏洗水，不够部分可用粗磷酸补充。

用以下非限定性实施例对本发明的方法作进一步的说明，以有助于理解本发明的内容及其优点，而不作为对本发明保护范围的限定，本发明的保护范围由权利要求书决定。

实施例 1

取 100g 含稀土 0.14wt% 的含稀土磷精矿与 1000 mL 含 P_2O_5 为 20wt% 的稀磷酸溶液按固液比 1:10 混合, 在 15℃ 下搅拌反应 1 小时, 过滤得到滤液和浸出渣, 浸出渣干燥后称重、分析, 渣率 22%, 渣中稀土含量 0.59%, 稀土 93% 富集在渣中, 富集倍数为 4.2 倍, 渣中稀土用硫酸浸出得硫酸稀土溶液, 通过萃取法、离子交换吸附法、沉淀法、结晶法中的一种或多种方法进行回收稀土。

实施例 2

取 100g 含稀土 0.14wt% 的含稀土磷精矿与 1000 mL 含 P_2O_5 为 20wt% 的稀磷酸溶液按固液比 1:10 混合, 在 45℃ 下搅拌反应 1 小时, 过滤得到滤液和浸出渣, 浸出渣干燥后称重、分析, 渣率 21%, 渣中稀土含量 0.57%, 稀土 85% 富集在渣中, 富集倍数为 4.1 倍, 渣中稀土用硫酸浸出得硫酸稀土溶液, 通过萃取法、离子交换吸附法、沉淀法、结晶法中的一种或多种方法进行回收稀土。

实施例 3

取 100g 含稀土 0.14wt% 的含稀土磷精矿与 1000 mL 含 P_2O_5 为 20wt% 的稀磷酸溶液按固液比 1:10 混合, 在 16℃ 下搅拌反应 4 小时, 过滤得到滤液和浸出渣, 浸出渣干燥后称重、分析, 渣率 18%, 渣中稀土含量 0.73%, 稀土 94% 富集在渣中, 富集倍数为 5.2 倍, 渣中稀土用硫酸浸出得硫酸稀土溶液, 通过萃取法、离子交换吸附法、沉淀法、结晶法中的一种或多种方法进行回收稀土。

实施例 4

取 200g 含稀土 0.14wt% 的含稀土磷精矿与 1000 mL 含 P_2O_5 为 20wt% 的稀磷酸溶液按固液比 1:5 混合, 在 16℃ 下搅拌反应 4 小时, 过滤得到滤液和浸出渣, 浸出渣干燥后称重、分析, 渣率 50%, 渣中稀土含量 0.27%, 稀土 95% 富集在渣中, 富集倍数为 1.9 倍, 渣中稀土用硫酸浸出得硫酸稀土溶液, 通过萃取法、离子交换吸附法、沉淀法、结晶法中的一种或多种方法进行回收稀土。

实施例 5

取 100g 含稀土 0.14wt% 的含稀土磷精矿与 1000 mL 含 P_2O_5 为 17wt% 的稀磷酸溶液按固液比 1:10 混合, 在 16℃ 下搅拌反应 4 小时, 过滤得到滤液和浸出渣, 浸出渣干燥后称重、分析, 渣率 41%, 渣中稀土含量 0.32%, 稀土 95% 富集在渣中, 富集倍数为 2.3 倍, 渣中稀土用硫酸浸出得硫酸稀土溶液, 通过萃取法、离子交换吸附法、沉淀法、结晶法中的一种或多种方法进行回收稀土。

实施例 6

取 100g 含稀土 0.14wt% 的含稀土磷精矿与 1000 mL 含 P_2O_5 为 20wt% 的稀磷酸溶液按固液比 1:10 混合, 在 16°C 下搅拌反应 4 小时, 过滤得浸出渣, 浸出渣在相同条件下再富集一次, 固液分离, 渣率 14%, 渣中稀土含量 0.95%, 稀土 95% 富集在渣中, 富集倍数为 6.8 倍, 渣中稀土用硫酸浸出得硫酸稀土溶液, 通过萃取法、离子交换吸附法、沉淀法、结晶法中的一种或多种方法进行回收稀土。

实施例 7

取 100g 含稀土渣与 700 mL 硫酸溶液按固液比 1:7 混合, 硫酸用量为渣中钙理论酸耗的 2.5 倍, 在 90°C 下搅拌反应 2 小时, 固液分离, 石膏渣干燥后称重、分析, 稀土出率 90%, 溶液中稀土通过萃取法、离子交换吸附法、沉淀法、结晶法中的一种或多种方法进行回收稀土。

实施例 8

取自某湿法磷酸厂的 P_2O_5 含量 25wt% 的淡磷酸溶液用 P_2O_5 含量 15wt% 的磷石膏洗水配置成 1000 mL 含 P_2O_5 量 20wt% 的混合液, 取 100g 含稀土 0.14wt% 的含稀土磷精矿, 在 16°C 下搅拌反应 4 小时, 过滤得到滤液, 滤液中加入硫酸脱钙, 为理论钙酸耗量的 95%, 脱钙溶液在相同条件下返回循环浸出磷, 固液分离, 浸出渣干燥后称重、分析, 渣率 30%, 渣中稀土含量 0.43%, 稀土 93% 富集在渣中, 富集倍数为 3.1 倍, 渣中稀土用硫酸浸出得硫酸稀土溶液, 通过萃取法、离子交换吸附法、沉淀法、结晶法中的一种或多种方法进行回收稀土。

以上所述, 仅为本发明较佳的具体实施方式, 但本发明的保护范围并不局限于此, 任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内, 可轻易想到的变化或替换, 都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此, 本发明的保护范围应该以权利要求的保护范围为准。

权利要求

- 1、一种从磷矿中分离稀土的方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：
 - (1) 含稀土的磷精矿与磷酸溶液混合进行反应；
 - (2) 过滤得到浸出液和含稀土的渣；
 - (3) 将含稀土的渣进行加酸浸出，得到含稀土的浸出液，再通过萃取法、离子交换吸附法、沉淀法、结晶法中的一种或多种方法进行稀土回收；
 - (4) 将步骤(2)过滤得到浸出液进行脱钙后返回步骤(1)。
- 2、根据权利要求1所述的一种从磷矿中分离稀土的方法，其特征在于，所述步骤(1)的含稀土磷精矿与磷酸溶液的固液质量与体积比为1:4~10；反应温度为15℃~50℃；反应时间为0.5~4小时。
- 3、根据权利要求2所述的一种从磷矿中分离稀土的方法，其特征在于，所述反应时间为1~3小时。
- 4、根据权利要求2所述的一种从磷矿中分离稀土的方法，其特征在于，所述步骤(1)的反应的磷酸溶液 P_2O_5 重量浓度为10%~55%。
- 5、根据权利要求4所述的一种从磷矿中分离稀土的方法，其特征在于，所述步骤(1)的反应的磷酸溶液 P_2O_5 重量浓度为15%~20%。
- 6、根据权利要求1所述的一种从磷矿中分离稀土的方法，其特征在于，所述步骤(3)的加酸浸出用的酸为硫酸、盐酸、硝酸、磷酸中的一种。
- 7、根据权利要求6所述的一种从磷矿中分离稀土的方法，其特征在于，所述步骤(3)的加酸浸出用的酸为硫酸。
- 8、根据权利要求1所述的一种从磷矿中分离稀土的方法，其特征在于，所述步骤(3)的进行加酸浸出的酸为硫酸时浸出温度为70~100℃；浸出时间为0.5~5小时；浸出的固液质量与体积比为1:2.5~10；酸的用量为钙理论酸耗的1.2~4倍。
- 9、根据权利要求8所述的一种从磷矿中分离稀土的方法，其特征在于，所述步骤(3)的进行加酸浸出的酸为硫酸时，浸出温度为80~95℃；浸出时间为1~3小时；浸出的固液质量与体积比为1:4~7；酸的用量为钙理论酸耗的1.5~2.5倍。

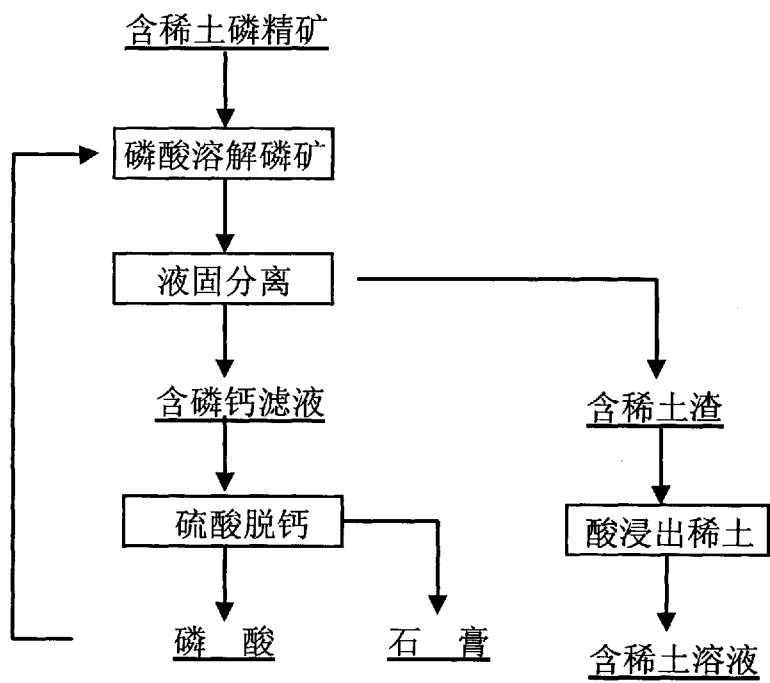


图1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/074544

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: 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)

WPI, EPODOC, CN-PAT, CNKI: H3PO4, REM, RE, rare earth, lanthanoid?, lanthanon?, lanthanide?, misch, mischmetal, La, lanthanum, Ce, cerium, Pr, praseodymium, Nd, neodymium, promethium, Sm, samarium, Eu, europium, Gd, gadolinium, Tb, terbium, Dy, dysprosium, Ho, holmium, Er, erbium, Tm, thulium, Yb, ytterbium, Lu, lutetium, Sc, scandium, Yt, yttrium, Ln, illinium, cassiopeium, phosphoric

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP0522234A1 (GORN Y G) 13 Jan.1993 (13.01.1993)the description, pages 4-7 and embodiments 1-2, fig.1	1-9
PX	CN102220488A (BEIJING MINING&METALLURGICAL INSTITUTE) 19 Oct.2011 (19.10.2011) claims 1-9	1-9
A	CN101451200A (BEIJING NON-FERROUS METAL INSTITUTE et al.) 10 Jun.2009 (10.06.2009) the whole document	1-9

☒ 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 02 Jul.2012 (02.07.2012)	Date of mailing of the international search report 02 Aug.2012 (02.08.2012)
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 PANG Limin Telephone No. (86-10) 62084751

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/074544

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN101824536A (BEIJING NON-FERROUS METAL INSTITUTE et al.) 08 Sept.2010 (08.09.2010) the whole document	1-9
A	US2009272230A (ARAFURA RESOURCES LTD) 05 Nov.2009 (05.11.2009) the whole document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/074544

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
EP0522234A1	13.01.1993	WO9413845A	23.06.1994
		RU2031842C	27.03.1995
CN102220488A	19.10.2011	NONE	
CN101451200A	10.06.2009	CN101451200B	20.04.2011
CN101824536A	08.09.2010	CN101824536B	14.12.2011
US2009272230A	05.11.2009	CA2631190A	02.11.2009
		US7993612B	09.08.2011
		AU2008201945A	19.11.2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/074544

Continuation of: second sheet, A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B3/06 (2006.01)i

C22B59/00 (2006.01)i

国际申请号
PCT/CN2012/074544

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

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C22B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

[illegible]

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	EP0522234A1 (GORN Y G) 13.1 月 1993 (13.01.1993) 说明书第 4-7 页， 实施例 1-2，图 1	1-9
PX	CN102220488A (北京矿冶研究总院) 19.10 月 2011 (19.10.2011) 权利要求 1-9	1-9
A	CN101451200A (北京有色金属研究总院 等) 10.6 月 2009 (10.06.2009) 全 文	1-9
A	CN101824536A (北京有色金属研究总院 等) 08.9 月 2010 (08.09.2010) 全 文	1-9

☒ 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 02.7 月 2012 (02.07.2012)	国际检索报告邮寄日期 02.8 月 2012 (02.08.2012)
---	---

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 庞立敏 电话号码: (86-10) 62084751
--	--

C(续). 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	US2009272230A (ARAFURA RESOURCES LTD) 05.11 月 2009 (05.11.2009) 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/CN2012/074544

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
EP0522234A1	13.01.1993	WO9413845A	23.06.1994
		RU2031842C	27.03.1995
CN102220488A	19.10.2011	无	
CN101451200A	10.06.2009	CN101451200B	20.04.2011
CN101824536A	08.09.2010	CN101824536B	14.12.2011
US2009272230A	05.11.2009	CA2631190A	02.11.2009
		US7993612B	09.08.2011
		AU2008201945A	19.11.2009

续：第 2 页 A. 主题的分类

C22B3/06 (2006.01)i

C22B59/00 (2006.01)i