

(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
2011 年 12 月 8 日 (08.12.2011)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2011/150583 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22B 34/34 (2006.01) C22B 34/36 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2010/074888
- (22) 国际申请日: 2010 年 7 月 1 日 (01.07.2010)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201010191508.6 2010 年 6 月 4 日 (04.06.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙岳麓山南路 932 号米塔尔楼 310, Hunan 410083 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 王学文 (WANG, Xuwen) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 392 号冶金楼, Hunan 410083 (CN)。 王明玉 (WANG, Minyu) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号冶金楼, Hunan 410083 (CN)。
- (74) 代理人: 中南大学专利中心 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY PATENT CENTER); 中国湖南省长沙岳麓山南路 932 号米塔尔楼 310, Hunan 410083 (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, 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:

- 关于发明人身份(细则 4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))
- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR EXTRACTING TUNGSTEN AND MOLYBDENUM RESPECTIVELY FROM TUNGSTATE-MOLYBDATE MIXED SOLUTION

(54) 发明名称: 一种从钨钼酸盐混合溶液中分别提取钨和钼的方法

(57) Abstract: A method for extracting tungsten and molybdenum respectively from tungstate-molybdate mixed solution comprises the following steps: adding magnesium salt or aluminum salt into the tungstate-molybdate mixed solution to remove impurities; adding calcium carbonate to solidify the tungsten and obtain artificial scheelite; residual liquid after tungsten-solidification is subjected to ion-exchange adsorption or liquid-liquid extraction to obtain ammonium molybdate, and the artificial scheelite is converted into tungsten acid by adding acid; dissolving tungsten acid in ammonia water, followed by crystallization to obtain ammonia tungstate. The method shortens process flow, and simplifies processing operation.

(57) 摘要:

一种从钨钼酸盐混合溶液中分别提取钨和钼的方法, 包括如下步骤: 先在钨钼酸盐混合溶液中加入镁盐或铝盐除杂, 再加入碳酸钙沉钨得到人造白钨, 沉钨后液经离子交换吸附或液液萃取得钼酸铵, 人造白钨加酸转化成钨酸, 钨酸经氨溶和结晶得钨酸铵。该方法缩短了工艺流程, 简化了工艺操作。

WO 2011/150583 A1

说明书

发明名称：一种从钨钼酸盐混合溶液中分别提取钨和钼的方法

技术领域

[1] 本发明涉及一种钨钼酸盐混合溶液分离提取钨钼的方法。

背景技术

[2] 钨、钼同属元素周期表中的 VIB 族，由于镧系收缩，钨、钼的许多性质都极为相似，钨、钼在自然界中通常互为伴生元素，钨矿中有钼，钼矿中有钨，在化工及冶金中钨钼有时也一起使用，例如含钨钼的石油催化剂，含钨钼的高比重合金等。从含钨钼的冶金物料中分离提取钨钼已成为钨钼冶金的难点。

[3] 含钨钼的冶金物料常用的分解工艺是苛性钠分解法和苏打分解法，无论采用哪种方法分解得到的都是钨钼酸盐的混合溶液。

[4] 从钨的碱浸液中生产纯钨化合物的工艺有：钨碱浸液化学法净化除 P、As、Si 和 Mo 后，加氯化钙生产人造白钨矿，人造白钨矿酸分解得钨酸，钨酸氨溶解后蒸发浓缩结晶或中和结晶得钨酸铵晶体；或钨碱浸液化学法净化除 P、As、Si 和 Mo 后，溶剂萃取得到的钨酸铵溶液蒸发浓缩结晶或中和结晶得钨酸铵晶体；或钨碱浸液稀释，强碱阴树脂离子交换吸附后淋洗除杂，氨和铵解吸得到的钨酸铵溶液蒸发浓缩结晶或中和结晶得钨酸铵晶体。钨酸铵生产的传统工艺均要排出大量的废水，环保压力很大。

[5] 从钼的碱性溶液中生产纯钼化合物的工艺有：化学法净化除 P、As 和 Si 后，溶剂萃取得到的钼酸铵溶液蒸发浓缩结晶或中和结晶得钼酸铵晶体；弱碱阴树脂交换转型得粗钼酸铵溶液，粗钼酸铵溶液镁盐净化后蒸发浓缩结晶或中和结晶得钼酸铵晶体。对于钨含量较高的溶液两种方法得到的钼酸铵中钨含量都严重超标，通常要在结晶之前增加除钨工序。

[6] 从钼酸盐溶液中除钨常用的工艺有结晶法、活性 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附法和阴树脂离子交换法。结晶法是通过控制钼酸铵结晶终点 pH 值，利用 $\text{pH}>2.0$ 钼酸铵优先结晶析出，而钨酸铵难以结晶析出的特点来达到钼钨分离的目的。但 $\text{pH}>2.0$ ，钼的结晶率较低，钼钨分离的效果不理想。活性 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可有效吸附溶液中的钨，

但吸附过程钼的损失很大。阴树脂离子交换法虽然已用于分离钼酸盐溶液中微量钨工业生产，但分离过程钼的损失也很大，因为钨钼的分离系数很小，要确保钨钼的分离效果，树脂上就必定吸附大量的钼。最近也有往含钨钼的碱性溶液中加入锰盐，使钨选择性沉淀析出，得到的钨渣送钨冶炼工艺回收钨。

- [7] 从钨酸盐溶液中除钼的经典方法是先将溶液中的钼选择性硫化成 MoS_4^{2-} ，然后酸化沉淀析出 MoS_3 ，并产生 H_2S 气体。该方法的缺点是除钼效果不太好，作业环境差。后又改成先硫化后铜盐沉硫代钼酸盐分离钼，及先硫化后阴树脂选择性吸附 MoS_4^{2-} 分离钼。铜盐沉淀法，溶液中钼难以彻底分离；阴树脂吸附法，树脂用强化剂解吸严重影响树脂的使用寿命。

- [8] 上述钼酸盐溶液中除钨和钨酸盐溶液中除钼的方法，只适用于钼酸盐溶液中少量钨的分离，及钨酸盐溶液中少量钼的分离。随着钨钼资源的日益复杂化，以及二次资源的回收利用的增加，钨钼分离的问题日益突出。一些钼钨共生矿，其中钼钨含量相当，无法区分谁是杂质谁是主金属；从钨酸盐溶液分离钼后得到的除钼渣中钼钨含量也相当；钼酸盐溶液分离钨后也得到钼钨含量相当的除钨渣；某些石油废催化剂的中钼钨含量也相当。这些物料碱分解得到的溶液含有宏量的钨和钼，传统的钨钼分离工艺均不适合处理这类钨钼酸盐混合溶液。

对发明的公开

技术问题

- [9] 本发明的目的在于提供一种钨钼酸盐混合溶液分离提取钨钼的方法，进一步优化传统钨钼冶金工艺，使之具有流程短，工艺适应性强，操作简便，试剂用量小，生产成本低，环境友好等特点。

技术解决方案

- [10] 为达到上述目的，本发明采用的技术方案是：先调节钨钼酸盐混合溶液的 pH 值，净化除杂，然后再加钙选择性沉钨生产人造白钨矿，沉钨后液中的钼经离子交换树脂吸附或溶剂萃取剂萃取富集转型得钼酸铵，人造白钨矿用盐酸或硝酸分解得人造钨酸，人造钨酸氨溶得钨酸铵，提钼后液转型再生得到的含氢氧化钠或含碳酸钠或含碳酸钠和氢氧化钠的溶液返回钨钼金属冶金物料分解工序循环使用。

- [11] 所述的净化除杂是指加入可溶性铝盐，使溶液中的硅沉淀析出，或加入可溶性的镁盐，使溶液中的磷、砷和硅沉淀析出。
- [12] 所述的加钙选择性沉钨是指加入碳酸钙，使溶液中的钨以钨酸钙的形式沉淀析出生产人造白钨矿，钼留在溶液中。
- [13] 所述的钼富集转型是指沉钨后液中的钼用离子交换树脂吸附后氨水解吸或溶剂萃取后氨水反萃得到钼酸铵溶液，钼酸铵溶液蒸发或酸沉得钼酸铵晶体。
- [14] 所述的提钼后液转型是指先加碳酸钙或碳酸钡或氢氧化钡，除 SO_4^{2-} ，过滤，滤液再加石灰使溶液转化成氢氧化钠溶液或碳酸钠溶液或碳酸钠和氢氧化钠混合溶液。
- [15] 本发明实施的具体工艺过程为：将钨钼酸盐混合溶液的 pH 值调至 4.0-10.0，按水合铝硅酸盐沉淀析出的化学反应计量数的 1.0-3.0 倍加入硫酸铝或氯化铝或硝酸铝，20-100°C 搅拌 0.5-3.5 小时使溶液中的硅沉淀析出，过滤，或按镁盐沉淀析出化学反应计量数的 1.0-3.0 倍加入硫酸镁或硝酸镁或氯化镁，20-100°C 搅拌 0.5-3.5 小时使溶液中的磷、砷和硅沉淀析出，过滤，滤液再按形成钨酸钙化学反应计量数的 1-50 倍加入碳酸钙，0-100°C 搅拌 0.1-5.0 小时使溶液中的钨以人造白钨矿的形式沉淀析出，过滤得人造白钨矿和沉钨后液；人造白钨矿按其所含钨酸钙分解化学反应计量数的 1.0-4.0 倍加入盐酸或硝酸，20-90°C 搅拌 0.1-3.0 小时，过滤得人造白钨酸，人造白钨酸经氨溶和结晶得纯钨酸铵；沉钨后液用阴离子交换树脂吸附后氨水解吸或用胺类溶剂萃取后氨水反萃得钼酸铵溶液，钼酸铵溶液结晶得纯钼酸铵，离子交换后液先按其硫酸盐沉淀化学反应计量数的 1.0-2.0 倍加入碳酸钙或碳酸钡或氢氧化钡，0-80°C 搅拌 0.1-3.5 小时除去 SO_4^{2-} ，过滤，再往溶液中加入氧化钙或氢氧化钙，0-100°C 搅拌 0.2-4.5 小时，使溶液的 pH>10，过滤得到氢氧化钠溶液或碳酸钠溶液或碳酸钠和氢氧化钠混合溶液；人造白钨矿酸分解液先经扩散渗析回收其中的游离酸，再用碳酸钙或氧化钙或氢氧化钙调溶液 pH 至 1.0-4.0，或直接加碳酸钙或氧化钙或氢氧化钙调溶液 pH 至 1.0-4.0，然后用阴离子交换树脂吸附或用胺类溶剂萃取富集其中的钨和钼，由此得到的少量钨钼酸盐混合溶液，再返回与钨钼金属冶金物料碱分解液混合，分离回收其中的钨和钼，除去钨钼的溶液再加石灰调 pH 至

5.0-7.0，过滤，滤液浓缩得氯化钙或硝酸钙。

有益效果

[16] 本发明与已有的技术相比具有以下优点及效果：

[17] 本发明的优势就在于，发明人转换钨钼分离的工艺处理思路，不再是按现有的技术人员所惯有改进的方式，只是一昧地考虑如何改进传统钨钼分离的工艺，从另一角度出发，采用碳酸钙作为钨钼酸盐混合溶液中钨钼的分离剂，用人造白钨沉淀分离法代替传统的钨钼分离法，将钨钼分离工序有机地融入钨钼冶金工艺做了新的尝试。发明人通过加入碳酸钙到钨钼酸盐混合溶液中，巧妙地利用钨酸钙、碳酸钨和钼酸钙在特定 pH 值及温度条件下溶解度的差异，通过搅拌使溶液中的钨变成钨酸钙，即以人造白钨矿形式沉淀析出，钼因其钙盐的溶解度大于碳酸钨的溶解度而被留在溶液中，过滤得到的人造白钨矿加酸分解，钙、磷及砷等进入溶液，钨转化成人造钨酸留在渣中，从而实现钨、钼的有效分离和净化。

[18] 本发明通过对传统技术改进思路的突破，用碳酸钙代替氯化钙，使钨冶金工艺得到合理优化，不仅确保了钨钼酸盐混合溶液中钨、钼的有效分离，而且实现了含钨钼冶金物料分解所用的碳酸钠和氢氧化钠再生循环使用，使传统钨钼冶金工艺改造成为资源节约型环境友好型的新工艺。本发明具有操作简便，工艺适应性强，生产成本低，金属回收率高等优点。

附图说明

[19]

本发明的最佳实施方式

[20] 实施例 1

[21] 纯钼酸钠与纯钨酸钠溶解形成的混合溶液，含 Mo35.6 g/L， WO_3 10.7 g/L，调 pH 值 8.3，按形成人造白钨矿化学反应计量数的 5 倍加入碳酸钙，90°C 搅拌 1.5 小时使溶液中的钨沉淀析出，过滤得人造白钨矿和含钼滤液，滤液中含 Mo33.8 g/L， WO_3 0.1g/L，人造白钨矿按其分解化学反应计量数的 3 倍加入盐酸，70°C 搅拌 2.0 小时，经过滤和洗涤得人造白钨酸，人造白钨酸经氨溶和蒸发结晶得到含 Mo 0.01% 的仲钨酸铵。

[22] 实施例 2

[23] 镍钼矿氧化焙烧碳酸钠和氢氧化钠混碱浸出得到的溶液，加酸调 pH 至 3.0，先经弱碱阴树脂吸附转型，再经镁盐净化除杂得到的钼酸铵溶液成分为：Mo 85.3 g/L，P 0.01g/L，As 0.004g/L，SiO₂ 0.10g/L，WO₃ 0.52g/L，pH 值 8.2，按形成人造白钨矿化学反应计量数的 25 倍加入碳酸钙，85°C 搅拌 2.5 小时使溶液中的钨沉淀析出，过滤得除钨渣和除钨后液，除钨渣的成分为 WO₃ 8.6%，Mo 10.3%，除钨渣堆存，集中回收其中的钨和钼，除钨后液的成分为：Mo 84.7 g/L，P 0.001g/L，As 0.001g/L，SiO₂ 0.01g/L，WO₃ 0.05g/L，除钨后液加硝酸调 pH 2.0，结晶析出含 WO₃ 0.01% 的钼酸铵。

[24] 实施例 3

[25] 高钼钨精矿碳酸钠压煮得到的浸出液含：WO₃123g/L，Mo15g/L，pH 值 8.2，按镁盐沉淀析出的化学反应计量数的 1.8 倍加入硝酸镁，85°C 搅拌 1.5 小时，过滤除去 P、As 和 Si，滤液再按形成人造白钨矿化学反应计量数的 2.5 倍加入碳酸钙，80°C 搅拌 3 小时使溶液中的钨沉淀析出，过滤得人造白钨矿和含钼滤液，人造白钨矿按其分解化学反应计量数的 3 倍加入盐酸，70°C 搅拌 2.0 小时，过滤、洗涤得人造白钨酸，人造白钨酸经氨溶和 APT 结晶得合格钨酸铵，沉钨后液用阴离子交换树脂 D231 吸附后氨水解吸，解钼液硝酸酸沉结晶得高品质钼酸铵，钼离子交换流出液先按形成硫酸盐化学反应计量数的 1.2 倍加入碳酸钡，50°C 搅拌 1.5 小时，过滤除去 SO₄²⁻ 后，再往滤液中加入氧化钙，80°C 搅拌 1 小时，溶液 pH>12，过滤，滤液返回高钼钨精矿碳酸钠压煮工序循环使用；人造白钨矿酸分解液加碳酸钙调 pH 3.0，用阴离子交换树脂 D314 吸附其中的钨和钼，氢氧化钠溶液解吸，得到的少量含钨钼溶液返回与高钼钨精矿碳酸钠压煮得到的浸出液混合，回收其中的钨和钼，钨钼离子交换流出液加氧化钙调 pH 至 6.0，过滤，滤液浓缩得氯化钙产品。

本发明的实施方式

[26]

工业实用性

[27]

序列表自由内容

[28]

权利要求书

[权利要求 1]

1、一种钨钼酸盐混合溶液分离提取钨钼的方法，其特征在于包括以下步骤：将钨钼酸盐混合溶液的 pH 值调至 4.0-10.0，先加镁盐或铝盐净化除杂，再加碳酸钙选择性沉钨生产人造白钨矿，钼留在溶液中，沉钨后液中的钼经离子交换树脂吸附或用溶剂萃取剂萃取得钼酸铵，人造白钨矿酸分解得人造钨酸，人造钨酸经氨溶和结晶得钨酸铵，人造白钨矿酸分解液综合回收利用，提钼后液加钙转型再生后返回钨钼金属冶金物料分解工序循环使用。

2、根据权利要求 1 所述钨钼酸盐混合溶液分离提取钨钼的方法，其特征在于，所述的净化除杂是指按水合铝硅酸盐沉淀析出的化学反应计量数的 1.0-3.0 倍加入硫酸铝或氯化铝或硝酸铝，20-100°C 搅拌 0.5-3.5 小时使溶液中的硅沉淀析出，或按镁盐沉淀析出化学反应计量数的 1.0-3.0 倍加入硫酸镁或硝酸镁或氯化镁，20-100°C 搅拌 0.5-3.5 小时使溶液中的磷、砷和硅沉淀析出。

3、根据权利要求 1 所述钨钼酸盐混合溶液分离提取钨钼的方法，其特征在于，所述的选择性沉钨是指按形成钨酸钙化学反应计量数的 1-50 倍加入碳酸钙，0-100°C 搅拌 0.1-5.0 小时使溶液中的钨以人造白钨矿的形式沉淀析出。

4、根据权利要求 1 所述钨钼酸盐混合溶液分离提取钨钼的方法，其特征在于，所述的人造白钨矿酸分解是指按其所含钨酸钙分解化学反应计量数的 1.0-4.0 倍加入盐酸或硝酸，20-90°C 搅拌 0.1-3.0 小时，过滤得人造钨酸。

5、根据权利要求 1 所述钨钼酸盐混合溶液分离提取钨钼的方法，其特征在于，所述的综合回收利用是指人造白钨矿酸分解液先经扩散渗析回收其中的游离酸，再用碳酸钙或氧化钙或氢氧化钙调溶液 pH 至 1.0-4.0，或直接用碳酸钙或氧化钙或氢氧化钙调溶液 pH 至 1.0-4.0，然后用阴离子交换树脂吸附或用胺类溶剂萃取富集其中的钨和钼，由此得到的少量钨钼酸盐混合溶液，再返回与

钨钼金属冶金物料碱分解液混合，分离回收其中的钨和钼，除去钨钼的溶液再加石灰调 pH 至 5.0-7.0，过滤，滤液浓缩得氯化钙或硝酸钙。

6、根据权利要求 1 所述钨钼酸盐混合溶液分离提取钨钼的方法，其特征在于，所述的提钼后液加钙转型再生是指先按硫酸盐沉淀析出化学反应计量数的 1.0-2.0 倍加入碳酸钙或碳酸钡或氢氧化钡，0-80°C 搅拌 0.1-3.5 小时除去溶液中的 SO_4^{2-} ，过滤，再往滤液中加入氧化钙或氢氧化钙，0-100°C 搅拌 0.2-4.5 小时，使溶液的 $\text{pH} > 10$ ，过滤得到再生的氢氧化钠溶液或碳酸钠溶液或碳酸钠和氢氧化钠混合溶液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/074888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See 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: C22B34, C01G39, C01G41

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, CNKI: CaCO₃, W, Mo, tungsten, molybdenum, separat+, calcium carbonate, precipitat+, tungstate, molybdate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN101565778A (UNIV CENTRAL SOUTH) 28 Oct. 2009 (28.10.2009) claims 1 and 5	1-5
A	US3969484A (NITTETSU MINING COMPANY LTD) 13 Jul. 1976 (13.07.1976) the whole document	1-6
A	US4278644A (CABOT CORP) 14 Jul. 1981 (14.07.1981) the whole document	1-6
A	JP5009617A (TOKYO TUNGSTEN KK) 19 Jan. 1993 (19.01.1993) the whole document	1-6

☐ 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 08 Dec. 2010 (08.12.2010)	Date of mailing of the international search report 30 Dec. 2010 (30.12.2010)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer YAO Wendong Telephone No. (86-10)62084733

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/074888

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101565778A	28.10.2009	None	
US3969484A	13.07.1976	JP1039813C	31.03.1981
		JP50124814A	01.10.1975
		JP53020245B	26.06.1978
		AU474959B	05.08.1976
		AU7691974A	01.07.1976
		BR7501052A	23.12.1975
US4278644A	14.07.1981	None	
JP5009617A	19.01.1993	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/074888

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

C22B34/34 (2006.01) i

C22B34/36 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2010/074888

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: C22B34, C01G39, C01G41

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, CNKI: 碳酸钙, CaCO₃, 钨, W, 钼, Mo, 分离, 沉淀, tungsten, molybdenum, separat+, calcium carbonate, precipitat+, tungstate, molybdate

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
X	CN101565778A (中南大学) 28.10 月 2009 (28.10.2009) 权利要求 1 和 5	1-5
A	US3969484A (NITTETSU MINING COMPANY LTD) 13.7 月 1976 (13.07.1976) 全文	1-6
A	US4278644A (CABOT CORP) 14.7 月 1981(14.07.1981) 全文	1-6
A	JP5009617A (TOKYO TUNGSTEN KK) 19.1 月 1993(19.01.1993) 全文	1-6

☐ 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

08.12 月 2010(08.12.2010)

国际检索报告邮寄日期

30.12 月 2010 (30.12.2010)

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

姚文东

电话号码: (86-10) 62084733

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2010/074888

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101565778A	28.10.2009	无	
US3969484A	13.07.1976	JP1039813C	31.03.1981
		JP50124814A	01.10.1975
		JP53020245B	26.06.1978
		AU474959B	05.08.1976
		AU7691974A	01.07.1976
		BR7501052A	23.12.1975
US4278644A	14.07.1981	无	
JP5009617A	19.01.1993	无	

续栏:

第 2 页, A. 主题的分类

C22B34/34 (2006.01) i

C22B34/36 (2006.01) i