

(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
2020 年 9 月 17 日 (17.09.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/181574 A1

- (51) 国际专利分类号:
B03B 7/00 (2006.01) **C04B 35/447** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/078942
- (22) 国际申请日: 2019 年 3 月 21 日 (21.03.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910188428.6 2019年3月13日 (13.03.2019) CN
- (71) 申请人: 东北大学 (NORTHEASTERN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号, Liaoning 110819 (CN)。
- (72) 发明人: 印万忠(YIN, Wanzhong); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号, Liaoning 110819 (CN)。 韩会丽(HAN, Huili); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号, Liaoning 110819 (CN)。 操斌(CAO, Bin); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号, Liaoning 110819 (CN)。 姚金(YAO, Jin); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号,

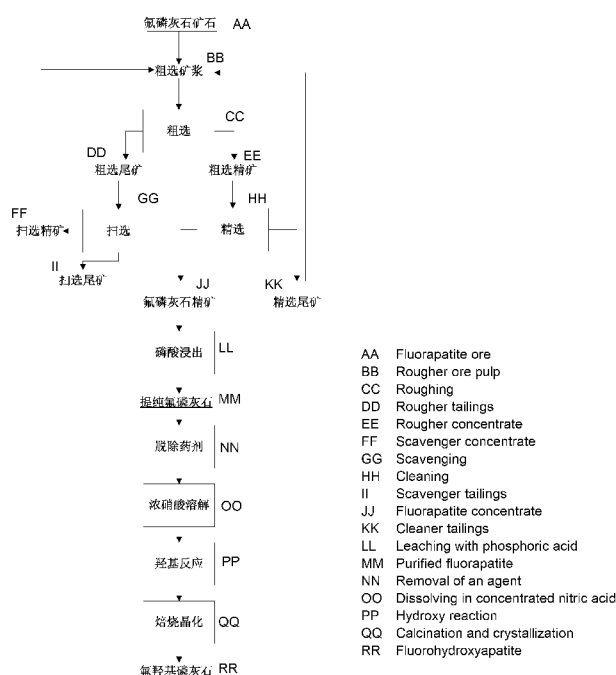
Liaoning 110819 (CN)。 杨斌(YANG, Bin); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号, Liaoning 110819 (CN)。 赵晨(ZHAO, Chen); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号, Liaoning 110819 (CN)。 孙浩然(SUN, Haoran); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号, Liaoning 110819 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳东大知识产权代理有限公司 (SHENYANG DONGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号, Liaoning 110819 (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,

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING FLUORAPATITE AND METHOD FOR PREPARING FLUOROHYDROXYAPATITE BIOCERAMIC THEREOF

(54) 发明名称: 氟磷灰石提纯方法及其制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法



(57) Abstract: Disclosed are a method for purifying a fluorapatite and a method for preparing a fluorohydroxyapatite bioceramic thereof, wherein same belong to the technical field of mineral processing. The method for purifying a fluorapatite is: grinding a fluorapatite ore, stirring and slurring same, adjusting the pH value thereof, adding an inhibitor and a collecting agent, and then inflating same for roughing so as to obtain a rougher concentrate and rougher tailings; slurring the rougher concentrate, adjusting the pH value thereof, adding an inhibitor for cleaning so as to obtain a fluorapatite concentrate and cleaner tailings; and adding water to the fluorapatite concentrate and slurring same, then adding phosphoric acid for leaching, subjecting same to solid-liquid separation, and drying same to obtain a purified fluorapatite. Water is added to the purified fluorapatite and same is stirred to remove the agent, concentrated nitric acid is added thereto for dissolution and NaOH is added for a hydroxy reaction, and same is subjected to calcination and crystallization so as to obtain the fluorohydroxyapatite bioceramic.

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:

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则
4.17(ii))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。
- 包括经修改的权利要求(条约第19条(1))。

(57) 摘要: 一种氟磷灰石提纯方法及其制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法, 属于矿物加工技术领域。该氟磷灰石提纯方法为: 将氟磷灰石矿石进行研磨、搅拌调浆、调节pH值、加入抑制剂和捕收剂后、充气进行粗选, 得到粗选精矿和粗选尾矿; 将粗选精矿进行调浆、调节pH值、加入抑制剂进行精选, 得到氟磷灰石精矿和精选尾矿; 将氟磷灰石精矿, 加水调浆, 再加入磷酸浸出, 固液分离, 干燥后, 得到提纯氟磷灰石。将提纯氟磷灰石加水搅拌脱除药剂、加入浓硝酸溶解, 加入NaOH进行羟基反应, 焙烧晶化后, 得到氟羟基磷灰石生物陶瓷。

氟磷灰石提纯方法及其制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法

技术领域

[0001] 本发明属于矿物加工技术领域，涉及一种制备具有高附加值生物材料的原材料——氟羟基磷灰石的制备方法，具体涉及一种氟磷灰石提纯方法及其制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法。

背景技术

[0002] 全球每年有数百万人患有骨科类疾病。据统计，全世界每年约有50余万人因骨折、骨关节炎、骨肿瘤等疾病而接受人工关节置换手术，我国每年有3~5万人接受人工关节手术。其中，人工合成的生物材料将成为治疗骨组织疾病或牙缺损的首选材料，同时，随着全球老龄化趋势的发展，将有越来越多的人需要人体软硬组织与器官修复以延长寿命。因此人体硬组织替代材料的研究与制备具有重要意义。

[0003] 羟基磷灰石(HA或HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)因与生物体硬组织有着相似的化学成分和结构，而具有良好的生物相容性和骨组织诱导性，植入人体后对组织无刺激和排斥作用，因此被认为是人体硬组织替换材料的理想选择。虽然羟基磷灰石生物陶瓷材料的生物活性好，但在应用中存在溶解度较大、稳定性较差的缺点。故在其应用中，为了满足临床使用的要求，常采用化学组分修饰的方法向羟基磷灰石中引入适当的微量元素来改善其溶解特性，以获得高品质生物活性的植入体。

[0004] 氟是人体必需的微量元素，存在于牙釉质和骨组织中，氟能刺激骨形成过程中的钙磷盐的结晶和矿化。由氟全部取代羟基磷灰石中的羟基而形成的氟磷灰石(FHA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)，可较大程度地降低其溶解度。但氟磷灰石不具骨传导性，且因氟含量较高，氟离子溶出的几率较大而对细胞或组织产生不利影响，生物活性受到抑制。因此，通过在羟基磷灰石中引入适量的氟以形成兼具良好生物相容性和化学稳定性的氟羟基磷灰石(FHA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{2-x}(\text{OH})_x$)是优化其性能

的主要途径。

[0005] 除采用向羟基磷灰石中引入氟的方法外，氟羟基磷灰石的制备方法还包括固相反应烧结法，热分解法，共沉淀法等。虽然这些方法均能制备出不同氟含量的氟羟基磷灰石，但其生产成本低，操作过程复杂且不易控制等的缺点使其应用受到限制。

发明概述

技术问题

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 针对现有技术的问题，本发明的目的是提供一种氟磷灰石提纯方法及其制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法，该方法对氟磷灰石进行浮选提纯和磷酸浸出提纯，并在此基础上提供一种低成本制备氟羟基磷灰石的新方法，该制备氟羟基磷灰石的新方法以氟磷灰石矿石为原料，采用浮选—磷酸浸出对其进行提纯，采用浓硝酸溶解再结晶的工艺对其进行改性，以获得可用作人体硬组织替代材料合成的氟羟基磷灰石生物陶瓷。

[0007] 本发明的一种氟磷灰石提纯方法，包括以下步骤：

[0008] 步骤1：浮选提纯

[0009] (1)氟磷灰石矿石粗选

[0010] 将氟磷灰石矿石进行研磨、搅拌调浆、调节pH值、加入抑制剂和捕收剂后、充气进行粗选，得到粗选精矿和粗选尾矿；

[0011] 所述的研磨为，得到0.074mm以下粒级的质量百分比为70%~80%的氟磷灰石矿石粉；

[0012] 所述的搅拌调浆为，加入水搅拌，得到质量浓度为20%~25%的粗选矿浆；

[0013] 所述的调节pH值为，调节粗选矿浆的pH值为7~9；

[0014] 所述的加入抑制剂为，分别加入碳酸钠和硅酸钠，加入的碳酸钠和硅酸钠总量占粗选矿浆的质量浓度根据氟磷灰石矿石中脉石矿物的占比确定；所述的捕收剂为油酸钠，加入油酸钠占粗选矿浆的质量浓度根据氟磷灰石矿石中氟磷灰石的占比确定；

[0015] (2)粗选精矿精选

[0016] 将粗选精矿进行调浆、调节pH值、加入抑制剂进行精选，得到氟磷灰石精矿和精选尾矿；

[0017] 所述的调浆为，向粗选精矿中加入水，得到质量浓度为20%~25%的浮选矿浆；

[0018] 所述的调节pH值为，调节浮选矿浆的pH值为7~9；

[0019] 所述的加入抑制剂为，分别加入碳酸钠和硅酸钠，加入的碳酸钠和硅酸钠的总量占浮选矿浆的质量浓度根据粗选精矿中脉石矿物的占比确定；所述的精选为0~2次，根据原矿性质和对最终产品的要求确定；

[0020] 步骤2：磷酸浸出提纯

[0021] 将氟磷灰石精矿，加入去离子水，得到质量浓度为10%~20%的浸出矿浆；

[0022] 向浸出矿浆中，加入浸出剂磷酸后，搅拌均匀，进行磷酸浸出，得到浸出后的矿浆；其中，磷酸占浸出矿浆的质量体积浓度为80~100g/L；

[0023] 将反应结束后的浸出后的矿浆进行固液分离，将得到的固体物质冲洗至质量恒定并且pH为 7.0 ± 0.1 后，进行干燥，得到干燥后的提纯氟磷灰石。

[0024] 所述的步骤1(1)中，氟磷灰石矿石中，MgO含量 $\leq 6\%$ 。

[0025] 所述的步骤1(1)中，氟磷灰石矿石粗选的具体步骤为：

[0026] 1)将氟磷灰石矿石进行研磨，得到0.074mm以下粒级的质量百分比为70%~80%的氟磷灰石矿石粉；

[0027] 2)向氟磷灰石矿石粉中加入水，进行调浆，得到质量浓度为20%~25%的粗选矿浆；

[0028] 3)向粗选矿浆中加入NaOH调节粗选矿浆pH值为7~9，并搅拌均匀，得到pH值为7~9的粗选矿浆；

[0029] 4)向pH值为7~9的粗选矿浆中，分别加入抑制剂碳酸钠和抑制剂硅酸钠，搅拌均匀后，再加入捕收剂油酸钠，得到浮选矿浆；其中，碳酸钠占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为2000~3000g/t；硅酸钠占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为1000~1500g/t；油酸钠占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为800~1000g/t；

[0030] 5)向浮选矿浆中充气，进行粗选，得到粗选精矿和粗选尾矿。

[0031] 所述的步骤1(1)中，所述的搅拌，搅拌速率为1600~2500rpm，其目的是为了

氟磷灰石矿石和药剂充分作用，以改善矿物表面特性，增大矿物间可浮性差异，实现分离。

[0032] 所述的步骤1(1)中，所述的充气，空气充气量为0.2~0.35m³/h。

[0033] 所述的步骤1(1)中，所述的粗选，粗选时间为0.5~3.5min。

[0034] 所述的步骤1(2)中，粗选精矿精选的具体步骤为：

[0035] 1)将粗选精矿加入水进行调浆，得到质量浓度为20%~25%的精矿浮选矿浆；

[0036] 2)向精矿浮选矿浆中，加入NaOH调节pH值为7~9，并搅拌均匀，得到pH值为7~9的精矿浮选矿浆；

[0037] 3) 向pH值为7~9的精矿浮选矿浆中，分别加入抑制剂碳酸钠和抑制剂硅酸钠，搅拌均匀后，进行0~2次精选，得到氟磷灰石精矿和精选尾矿；其中，抑制剂碳酸钠占精矿浮选矿浆中干基成分的质量浓度为400~600g/t，抑制剂硅酸钠占精矿浮选矿浆中干基成分的质量浓度为150~250g/t，精选时间为2~3.5min。

[0038] 所述的步骤1(2)中，所述的精选尾矿，返回粗选矿浆中，进行再次粗选。

[0039] 进一步的，所述的步骤1(1)中，对粗选尾矿进行扫选，具体步骤为：

[0040] 1)向粗选尾矿中加入捕收剂油酸钠，搅拌均匀，得到粗选尾矿浮选矿浆；其中，油酸钠占粗选尾矿浮选矿浆中干基成分的质量浓度为150~250g/t；

[0041] 2)对粗选尾矿浮选矿浆进行0~2次扫选，得到扫选精矿和扫选尾矿；其中，扫选时间为1.5~2.5min。

[0042] 所述的扫选精矿返回到粗选矿浆中再次进行粗选，扫选尾矿为最终尾矿。

[0043] 进一步的，对粗选尾矿进行扫选前，可以将粗选尾矿加入水配置成质量浓度为20%~25%的粗选尾矿浮选矿浆，在进行扫选。

[0044] 所述的步骤2中，所述的干燥，干燥温度为100~150℃，干燥时间为7~9h。

[0045] 本发明的一种氟磷灰石制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法，包括步骤1的浮选提纯、步骤2的磷酸浸出提纯，还包括以下步骤：

[0046] 步骤3：浓硝酸溶解再结晶

[0047] (1) 提纯氟磷灰石脱除药剂

[0048] 向提纯氟磷灰石中，加入40~90℃的去离子水，进行搅拌，反复浸洗，完全脱除药剂，得到去除药剂的提纯氟磷灰石；

[0049] (2)浓硝酸溶解

[0050] 将去除药剂的提纯氟磷灰石置于反应容器中，加入体积浓度为40%~60%的浓硝酸进行溶解，持续搅拌，待提纯氟磷灰石完全溶解后，进行过滤除杂，得到杂质和滤液；其中，浓硝酸的加入量为将提纯氟磷灰石完全溶解的量；

[0051] (3)羟基反应

[0052] 向滤液中加入NaOH，调节pH值为4.0~12.0后，置于40~60°C中，搅拌反应1~2h，静置，陈化结晶24~30h，过滤得到沉淀物；

[0053] 将沉淀物进行洗涤、干燥、研磨，得到粒径为0.074mm的氟羟基磷灰石粉；

[0054] (4)焙烧晶化

[0055] 将氟羟基磷灰石粉进行焙烧，冷却至室温，得到氟羟基磷灰石生物陶瓷；其中，焙烧温度为800~900°C，焙烧时间为1~2h。

[0056] 所述的步骤3(1)中，完全脱除药剂判断方法为：通过检测洗液中药剂的含量或检测产品中是否有药剂的特征官能团，从而判定是否完全脱除药剂。

[0057] 本发明制备的氟羟基磷灰石生物陶瓷，结晶度 $\geq 98\%$ ，其中，氟的质量百分含量 $\omega(F)$ 为 $0 < \omega(F) \leq 1.0\%$ ，羟基的质量百分含量 $\omega(OH)$ 为 $2.4\% \leq \omega(OH) \leq 3.4\%$ ，即 $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$ 中 $0 < x \leq 0.53$ ， $1.47 \leq 2-x \leq 2$ 。

[0058] 本发明制备的氟羟基磷灰石生物陶瓷，其含有的微量元素及各个微量元素的在氟羟基磷灰石生物陶瓷中的占比为： $As < 3mg/kg$ ， $Cd < 3mg/kg$ ， $Hg < 3mg/kg$ ， $Pb \leq 20mg/kg$ ，满足 **GB 23101.2** 《外科植入物·羟基磷灰石》关于磷灰石生物材料的特定元素极限含量的规定。

[0059] 本发明制备的氟羟基磷灰石生物陶瓷，用于合成人体硬组织替代材料。

发明的有益效果

有益效果

[0060] 与现有技术相比，本发明的一种氟磷灰石提纯方法及其制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法，其特点和有益效果是：

[0061] 1、本发明为人体硬组织替代材料的合成原材料——氟羟基磷灰石的制备提供了一种新思路和新方法。

[0062] 2、本发明以价格低廉的氟磷灰石矿为原材料，通过浮选—磷酸浸出—浓硝酸

溶解再结晶的工艺对其进行提纯和改性，获得了可用于人体硬组织替代材料合成的氟羟基磷灰石，具有生产成本低、工艺简单和易于操作等特点。

[0063] 3、创新性地提出向氟磷灰石中引入羟基取代氟而以较低成本制备氟羟基磷灰石的方法。抛弃了向羟基磷灰石中引入氟原子取代羟基制备氟羟基磷灰石的固有模式，避免了传统工艺生产过程中成本高、操作复杂且不易控制的问题，为满足生物材料使用要求的氟羟基磷灰石的制备提出新思路。

[0064] 4、本发明的方法以氟磷灰石矿为原料，首先通过浮选工艺进行一级提出，除去氟磷灰石矿中的脉石矿物，得到氟磷灰石精矿；继而采用磷酸浸出法进行二级提纯进一步除去磷灰石精矿中的脉石矿物和部分有害元素，得到纯度较高的氟磷灰石产品；最后通过浓硝酸溶解再结晶工艺进一步降低氟磷灰石矿物中有害元素的含量，提高其纯度；且通过酸溶再结晶过程中的化学组分修饰，向氟磷灰石中引入羟基形成氟羟基磷灰石来降低氟含量，实现对氟磷灰石的改性制备，获得可用于生物医用材料合成的氟羟基磷灰石。该方法在常温常压下采用价格低廉的氟磷灰石矿生产具有高附加值的人体硬组织替代材料的合成原料——氟羟基磷灰石，具有重要的实际意义和经济价值。

对附图的简要说明

附图说明

[0065] 图1为本发明实施例1的氟磷灰石制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法的工艺流程图。

[0066] 图2为本发明实施例4的氟磷灰石提纯方法的工艺流程框图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0067] 下面结合实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0068] 本发明实施例中采用RK/CQM-φ280×290陶瓷球磨机磨矿，采用XFDIV型单槽式浮选机进行浮选选别，采用XJTII充气多功能浸出搅拌机进行磷酸浸出提纯和采用KBF16Q型马弗炉进行焙烧。

[0069] 本发明实施例使用的矿样为江苏连云港新浦所产的氟磷灰石矿，矿石产品中有用矿物为氟磷灰石，主要脉石矿物为石英和碳酸盐矿物白云石和方解石。

- [0070] 对本发明实施例使用的矿样进行检测，计算得到氟磷灰石重量百分含量为72.36%，白云石和方解石重量百分含量分别为10.11%和7.03%，石英重量百分含量为5.68%，余量为不可避免的杂质。
- [0071] 本发明实施例采用的抑制剂碳酸钠和硅酸钠为分析纯试剂。
- [0072] 本发明实施例采用的捕收剂油酸钠为化学纯试剂。
- [0073] 本发明实施例采用的浸出剂磷酸为分析纯试剂。
- [0074] 本发明实施例采用的NaOH为分析纯试剂。
- [0075] 本发明实施例采用的硝酸为分析纯试剂。
- [0076] 实施例1
- [0077] 一种氟磷灰石制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法，其工艺流程图见图1，包括以下步骤：
- [0078] 步骤1：浮选提纯
- [0079] (1)氟磷灰石矿石粗选
- [0080] 将氟磷灰石矿石，采用陶瓷球磨机进行湿法球磨，磨至小于0.074mm粒级产品约占总物料重量的80%，得到氟磷灰石矿石粉，其中，湿法球磨中，磨矿质量浓度为75%；
- [0081] 将磨后的氟磷灰石矿石粉转移到浮选设备中加水进行调浆，获得质量浓度为25%的粗选矿浆；其中，搅拌速度为2200rpm；
- [0082] 向粗选矿浆中，加入pH调整剂NaOH调节矿浆pH值为9，并搅拌3min，再加入抑制剂碳酸钠搅拌3min，碳酸钠的加入量占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为3000g/t，再加入抑制剂硅酸钠搅拌3min，硅酸钠的加入量占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为1500g/t，最后加入捕收剂油酸钠搅拌3min，油酸钠的加入量占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为1000g/t，在充气量为0.35m³/h进行3min的粗选，得到粗选精矿，并分离出含白云石和方解石的粗选尾矿；
- [0083] (2)粗选精矿精选
- [0084] 将粗选精矿加入水，配置成质量浓度为25%的浮选矿浆，加入pH调整剂NaOH调节矿浆pH值为9，并搅拌3min，再加入抑制剂碳酸钠搅拌3min，碳酸钠的加入量占浮选矿浆中干基成分的质量浓度为500g/t，再加入抑制剂硅酸钠搅拌3min，

硅酸钠的加入量占浮选矿浆中干基成分为150g/t，进行1次精选，精选时间为3min，可获得氟磷灰石精矿和精选尾矿，其中，氟磷灰石精矿中 P_2O_5 含量为36.04%，回收率为89.72%，精选获得的精选尾矿返回到粗选矿浆中再次进行粗选；

[0085] (3) 粗选尾矿扫选

[0086] 将粗选尾矿，加入捕收剂油酸钠搅拌3min，油酸钠的加入量占粗选尾矿中干基质量浓度为250g/t，进行1次扫选，扫选时间为2.5min，获得扫选精矿和扫选尾矿，扫选获得的扫选精矿返回到粗选矿浆中再次进行粗选，扫选尾矿为最终尾矿。

[0087] 步骤2：磷酸浸出提纯

[0088] 取25.00g的氟磷灰石精矿置于浸出槽中，加入100mL去离子水调浆，再加入40mL浓度为2mol/L的磷酸后搅拌5min进行磷酸浸出；待磷酸浸出反应完全后，采用抽滤机进行固液分离，将固体物质加入去离子水进行冲洗，待质量不再变化且pH值为7.0时停止；最后在温度为105℃的烘箱内干燥8h，可得到 P_2O_5 含量为39.88%的氟磷灰石纯矿物。

[0089] 步骤3：浓硝酸溶解再结晶

[0090] (1) 提纯氟磷灰石脱除药剂

[0091] 向氟磷灰石纯矿物中，加入60℃的去离子水，采用搅拌机进行搅拌，反复浸洗，完全脱除药剂，得到去除药剂的提纯氟磷灰石；

[0092] (2) 浓硝酸溶解

[0093] 取21.00g去除药剂的提纯氟磷灰石置于烧杯中，缓慢匀速加入30mL体积浓度为50%的浓硝酸进行溶解，持续搅拌60min待磷灰石矿物完全溶解后，采用0.45μm的无机微孔滤膜对溶液进行过滤，去除酸不溶物，得到杂质和滤液；

[0094] (3) 羟基反应

[0095] 随后，向滤液中加入一定量的NaOH溶液将滤液调至pH值为11.0，并置于水浴温度为60℃的磁力搅拌器中，搅拌1h后，静置，陈化24h后，过滤得到沉淀物；

[0096] 将所得到的沉淀物经去离子水和无水乙醇洗涤后，置于105℃的烘箱干燥8h，除去样品中的吸附水，可得到氟羟基磷灰石结晶较好的产品，其结晶的粒度为33.9nm；将获得的氟羟基磷灰石样品研磨至0.074mm以下，得到氟羟基磷灰石粉

;

[0097] (4)焙烧晶化

[0098] 将氟羟基磷灰石粉置于马弗炉内在温度为800°C下焙烧1h, 可获得结晶度为98.86%的氟羟基磷灰石晶体, 通过EDTA络合滴定法测氟羟基磷灰石样品中F含量为0.25%, 即 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$ 中x为0.13, 2-x为1.85, 该产品中As<3mg/kg, Cd<3mg/kg, Hg<3mg/kg, Pb=20mg/kg, 满足 **GB 23101.2-2008**对外科植入物的要求。

[0099] 实施例2

[0100] 本实施例所用的氟磷灰石矿同实施例1。

[0101] 一种氟磷灰石制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法, 其工艺流程图见图1, 包括以下步骤:

[0102] 步骤1: 浮选提纯

[0103] (1)氟磷灰石矿石粗选

[0104] 将氟磷灰石矿石, 采用陶瓷球磨机进行湿法球磨, 磨至小于0.074mm粒级产品约占总物料重量的77%, 得到氟磷灰石矿石粉, 其中, 湿法球磨中, 磨矿质量浓度为75%;

[0105] 将磨后的氟磷灰石矿石粉转移到浮选设备中加水进行调浆, 获得质量浓度为20%的粗选矿浆; 其中, 在搅拌速度为2000rpm;

[0106] 向粗选矿浆中, 加入pH调整剂NaOH调节矿浆pH值为8, 并搅拌3min, 再加入抑制剂碳酸钠搅拌3min, 碳酸钠的加入量占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为2500g/t, 再加入抑制剂硅酸钠搅拌3min, 硅酸钠的加入量占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为1250g/t, 最后加入捕收剂油酸钠搅拌3min, 油酸钠的加入量占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为900g/t, 然后在充气量为0.35m³/h进行2.5min的粗选, 得到粗选精矿, 并分离出含白云石和方解石的粗选尾矿;

[0107] (2)粗选精矿精选

[0108] 将粗选精矿加入水, 配置成质量浓度为20%的浮选矿浆, 加入pH调整剂NaOH调节矿浆pH值为8, 并搅拌3min, 再加入抑制剂碳酸钠搅拌3min, 碳酸钠的加入量占浮选矿浆中干基成分的质量浓度为450g/t, 再加入抑制剂硅酸钠搅拌3min,

硅酸钠的加入量占浮选矿浆中干基成分的质量浓度为200g/t，进行1次精选，精选时间为2.5min，可获得氟磷灰石精矿和精选尾矿，其中，氟磷灰石精矿中 P_2O_5 含量为37.55%，回收率为88.36%，精选获得的精选尾矿返回到粗选矿浆中再次进行粗选；

[0109] (3) 粗选尾矿扫选

[0110] 将粗选尾矿，加入捕收剂油酸钠搅拌3min，油酸钠的加入量占粗选尾矿中干基质量浓度为200g/t，进行1次扫选，扫选时间为2.0min，获得扫选精矿和最终尾矿，扫选获得的扫选精矿返回到粗选矿浆中再次进行粗选。

[0111] 步骤2：磷酸浸出提纯

[0112] 取25.00g的氟磷灰石精矿置于浸出槽中，加入150mL去离子水调浆，再加入70mL浓度为2mol/L的磷酸后搅拌5min进行磷酸浸出；待磷酸浸出反应完全后，采用抽滤机进行固液分离，将固体物质加入去离子水进行冲洗，直到质量不再变化且pH值为7.0；最后在温度为105°C的烘箱内干燥8h，可得到 P_2O_5 含量为40.78%氟磷灰石纯矿物。

[0113] 步骤3：浓硝酸溶解再结晶

[0114] (1) 提纯氟磷灰石脱除药剂

[0115] 将氟磷灰石纯矿物，加入80°C的去离子水，采用搅拌机进行强力搅拌，反复浸洗，脱除药剂，获得去除药剂的提纯氟磷灰石；

[0116] (2) 浓硝酸溶解

[0117] 取21.00g去除药剂的提纯氟磷灰石纯矿物置于100mL烧杯中，缓慢匀速加入40mL体积浓度为50%的浓硝酸进行溶解，持续搅拌60min待磷灰石矿物完全溶解后，采用0.45 μ m的无机微孔滤膜对溶液进行过滤，去除酸不溶物，得到杂质和滤液；

[0118] (3) 羟基反应

[0119] 随后，向滤液中加入一定量的NaOH溶液将滤液调至pH值为8.0，并置于水浴温度为50°C的磁力搅拌器中，搅拌1h后，静置，陈化24h后，过滤得到沉淀物；

[0120] 将所得到的沉淀物经去离子水 and 无水乙醇洗涤后，置于105°C的烘箱干燥8h，除去样品中的吸附水，可得到氟羟基磷灰石结晶较好的产品，其结晶的粒度为3

8.1nm，将获得的氟羟基磷灰石样品研磨至粒度小于0.074mm，得到氟羟基磷灰石粉；

[0121] (4)焙烧晶化

[0122] 将氟羟基磷灰石粉置于马弗炉内在温度为800°C下进行焙烧1h可获得结晶度为98.32%的氟羟基磷灰石晶体，其中F含量为0.34%，即 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$ 中x为0.16，2-x为1.84，该产品中As<3mg/kg，Cd<3mg/kg，Hg<3mg/kg，Pb=20mg/kg，满足 **GB 23101.2-2008**对外科植入物的要求。

[0123] 实施例3

[0124] 本实施例所用的氟磷灰石矿同实施例1。

[0125] 一种氟磷灰石制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法，其工艺流程图见图1，包括以下步骤：

[0126] 步骤1：浮选提纯

[0127] (1)氟磷灰石矿石粗选

[0128] 将氟磷灰石矿石，采用陶瓷球磨机进行湿法球磨，磨至小于0.074mm粒级产品约占总物料重量的77%，得到氟磷灰石矿石粉，其中，湿法球磨中，磨矿质量浓度为75%；

[0129] 将磨后的氟磷灰石矿石粉转移到浮选设备中加水进行调浆，获得质量浓度为20%的粗选矿浆；其中，在搅拌速度为1800rpm；

[0130] 向粗选矿浆中，加入pH调整剂NaOH调节矿浆pH值为7，并搅拌3min，再加入抑制剂碳酸钠搅拌3min，碳酸钠的加入量占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为2000g/t，再加入抑制剂硅酸钠搅拌3min，硅酸钠的加入量占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为1000g/t，最后加入捕收剂油酸钠搅拌3min，油酸钠的加入量占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为800g/t，然后在充气量为0.35m³/h进行3min的粗选，得到粗选精矿，并分离出含白云石和方解石的粗选尾矿；

[0131] (2)粗选精矿精选

[0132] 将粗选精矿加入水，配置成质量浓度为20%的浮选矿浆，加入pH调整剂NaOH调节矿浆pH值为7，并搅拌3min，再加入抑制剂碳酸钠搅拌3min，碳酸钠的加入量占浮选矿浆中干基成分的质量浓度为400g/t，再加入抑制剂硅酸钠搅拌3min，

硅酸钠的加入量占浮选矿浆中干基成分的质量浓度为250g/t，进行1次精选，精选时间为2.5min，可获得氟磷灰石精矿和精选尾矿，其中，氟磷灰石精矿中 P_2O_5 含量为38.54%，回收率为85.96%，精选获得的精选尾矿返回到粗选矿浆中再次进行粗选；

[0133] (3) 粗选尾矿扫选

[0134] 将粗选尾矿，配置成质量浓度为20%的粗选尾矿浮选矿浆，加入捕收剂油酸钠搅拌3min，油酸钠的加入量占粗选尾矿浮选矿浆中干基质量浓度为150g/t浮选矿浆，进行1次扫选，扫选时间为1.5min，获得扫选精矿和最终尾矿，扫选获得的扫选精矿返回到粗选矿浆中再次进行粗选。

[0135] 步骤2：磷酸浸出提纯

[0136] 取25.00g的氟磷灰石精矿置于浸出槽中，加入200mL去离子水调浆后，再加入100mL浓度为2mol/L的磷酸后搅拌5min进行磷酸浸出；待磷酸浸出反应完全后，采用抽滤机进行固液分离，将固体物质加入去离子水进行冲洗至质量不再变化且pH值为7.0；最后在温度为105℃的烘箱内干燥8h，可得到 P_2O_5 含量为41.52%的氟磷灰石纯矿物。

[0137] 步骤3：浓硝酸溶解再结晶

[0138] (1) 提纯氟磷灰石脱除药剂

[0139] 向氟磷灰石纯矿物中，加入75℃的去离子水，采用搅拌机进行搅拌，反复浸洗，完全脱除药剂，得到去除药剂的提纯氟磷灰石；

[0140] (2) 浓硝酸溶解

[0141] 取21.00g去除药剂的提纯氟磷灰石纯矿物置于100mL烧杯中，缓慢匀速加入45mL体积浓度为50%的浓硝酸进行溶解，持续搅拌60min待磷灰石矿物完全溶解后，采用0.45μm的无机微孔滤膜对溶液进行过滤，去除酸不溶物，得到杂质和滤液；

[0142] (3) 羟基反应

[0143] 随后，向滤液中加入一定量的NaOH溶液将滤液调至pH值为4.5，并置于水浴温度为40℃的磁力搅拌器中，搅拌1h后，静置，陈化24h后，过滤得到沉淀物；

[0144] 将所得到的沉淀物经去离子水 and 无水乙醇洗涤后，置于105℃的烘箱干燥8h，

除去样品中的吸附水，可得到氟羟基磷灰石结晶较好的产品，其结晶的粒度为27.9nm；将获得的氟羟基磷灰石样品进行研磨至粒度小于0.074mm，得到氟羟基磷灰石粉；

[0145] (4)焙烧晶化

[0146] 将氟羟基磷灰石粉置于马弗炉内在温度为900°C下进行焙烧1h可获得结晶度为97.65%的氟羟基磷灰石晶体，其中F含量为0.91%，即 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$ 中x为0.48，2-x为1.52，该产品中As<3mg/kg，Cd<3mg/kg，Hg<3mg/kg，Pb=17mg/kg，满足 **GB 23101.2-2008**对外科植入物的要求。

[0147] 实施例4

[0148] 一种氟磷灰石提纯方法，其工艺流程图见图2，该方法按以下步骤进行：

[0149] 步骤1：浮选提纯

[0150] 采取氟磷灰石矿石将其磨至0.074mm以下粒级含量为70%，得到氟磷灰石粉；

[0151] 将氟磷灰石粉置于浮选槽中加水进行调浆，获得质量浓度为20%的粗选矿浆；其中，搅拌速度为2400rpm；

[0152] 向粗选矿浆中，加入pH调整剂NaOH调节矿浆pH值为9，并搅拌2min，再加入抑制剂碳酸钠搅拌2min，碳酸钠的加入量占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为2700g/t，再加入抑制剂硅酸钠搅拌2min，硅酸钠的加入量占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为1200g/t，最后，加入捕收剂油酸钠搅拌2min，油酸钠的加入量占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为800g/t，然后，充气量为0.2m³/h条件下搅拌2min，进行0.5min的粗选，得到粗选精矿和粗选尾矿；

[0153] (2)粗选精矿精选

[0154] 将粗选精矿配置成质量浓度为20%的浮选矿浆，加入pH调整剂NaOH调节矿浆pH值为9并搅拌2min，加入抑制剂碳酸钠搅拌2min，碳酸钠的加入量占浮选矿浆中干基成分的质量浓度为550g/t，加入抑制剂硅酸钠搅拌2min，硅酸钠的加入量占浮选矿浆中干基成分的质量浓度为200g/t浮选矿样，进行1次精选，精选时间为3.5min，获得氟磷灰石精矿和精选尾矿，其中，氟磷灰石精矿中P₂O₅含量为38.14%，回收率为87.93%，精选获得的精选尾矿返回到粗选矿浆中再次进行粗选；

[0155] (3) 粗选尾矿扫选

[0156] 将粗选尾矿配置成质量浓度为25%的粗选尾矿浮选矿浆，加入捕收剂油酸钠搅拌2min，油酸钠的加入量占粗选尾矿浮选矿浆中干基质量浓度为250g/t，进行1次扫选，扫选时间为2.5min，获得扫选精矿和扫选尾矿，扫选精矿返回到粗选矿浆中再次进行粗选，扫选尾矿为最终尾矿。

[0157] 步骤2：磷酸浸出提纯

[0158] 将25.00g氟磷灰石精矿加100mL去离子水，加入40mL浓度为2mol/L浸出剂磷酸后在常温下搅拌4min；反应结束后进行固液分离，将固体物质加入去离子水冲洗至质量不再变化且pH值为7.0；最后在温度为105℃的烘箱内干燥8h，得到提纯氟磷灰石；其中，提纯氟磷灰石中， P_2O_5 含量为40.93%。

[0159] 实施例5

[0160] 一种氟磷灰石提纯方法，同实施例4，不同之处在于：

[0161] 步骤1(3)中，扫选的次数为0次。

[0162] 实施例6

[0163] 一种氟磷灰石制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法，具体包括以下步骤：

[0164] 在实施例4制备的提纯氟磷灰石作为原料，进行如下操作：

[0165] 步骤3：浓硝酸溶解再结晶

[0166] (1) 提纯氟磷灰石脱除药剂

[0167] 将氟磷灰石纯矿物，加入70℃的去离子水，采用搅拌机进行强力搅拌，反复浸洗，脱除药剂，获得去除药剂的提纯氟磷灰石。

[0168] (2) 浓硝酸溶解

[0169] 取21.00g去除药剂的提纯氟磷灰石纯矿物置于烧杯中，缓慢匀速加入35mL体积浓度为50%的浓硝酸进行溶解，

[0170] 持续搅拌30min待提纯氟磷灰石完全溶解后，采用0.45μm的无机微孔滤膜对溶液进行过滤，得到杂质和滤液；

[0171] (3) 羟基反应

[0172] 随后，向滤液中，用NaOH将滤液pH值调至12.0，并置于温度为60℃的水浴中，搅拌1h后，静置，陈化24h后过滤得到沉淀物；

[0173] 将沉淀物，采用去离子水 and 无水乙醇洗涤后，置于105°C的烘箱干燥8h；将烘干的氟羟基磷灰石研磨至0.074mm以下，得到氟羟基磷灰石粉；

[0174] (4)焙烧晶化

[0175] 将氟羟基磷灰石粉，置于马弗炉内焙烧1h，焙烧温度为800°C，取出冷却至室温后获得最终氟羟基磷灰石产品。产品结晶度为98%，其中F含量为0.20%，即 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$ 中x为0.11，2-x为1.89，且该产品中的微量元素含量为：As < 3mg/kg，Cd < 3mg/kg，Hg < 3mg/kg，Pb ≤ 20mg/kg，满足 **GB 23101.2-2008** 《外科植入物·羟基磷灰石》关于磷灰石生物材料的特定元素极限含量的规定。

权利要求书

[权利要求 1]

一种氟磷灰石提纯方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤1：浮选提纯

(1)氟磷灰石矿石粗选

将氟磷灰石矿石进行研磨、搅拌调浆、调节pH值、加入抑制剂和捕收剂后、充气进行粗选，得到粗选精矿和粗选尾矿；

所述的研磨为，得到0.074mm以下粒级的质量百分比为70%~80%的氟磷灰石矿石粉；

所述的搅拌调浆为，加入水搅拌，得到质量浓度为20%~25%的粗选矿浆；

所述的调节pH值为，调节粗选矿浆的pH值为7~9；

所述的加入抑制剂为，分别加入碳酸钠和硅酸钠，加入的碳酸钠和硅酸钠总量占粗选矿浆的质量浓度根据氟磷灰石矿石中脉石矿物的占比确定；所述的捕收剂为油酸钠，加入油酸钠占粗选矿浆的质量浓度根据氟磷灰石矿石中氟磷灰石的占比确定；

(2)粗选精矿精选

将粗选精矿进行调浆、调节pH值、加入抑制剂进行精选，得到氟磷灰石精矿和精选尾矿；

所述的调浆为，向粗选精矿中加入水，得到质量浓度为20%~25%的浮选矿浆；

所述的调节pH值为，调节浮选矿浆的pH值为7~9；

所述的加入抑制剂为，分别加入碳酸钠和硅酸钠，加入的碳酸钠和硅酸钠的总量占浮选矿浆的质量浓度根据粗选精矿中脉石矿物的占比确定；所述的精选为0~2次，根据原矿性质和对最终产品的要求确定；

步骤2：磷酸浸出提纯

将氟磷灰石精矿，加入去离子水，得到质量浓度为10%~20%的浸出矿浆；

向浸出矿浆中，加入浸出剂磷酸后，搅拌均匀，进行磷酸浸出，得到

浸出后的矿浆；其中，磷酸占浸出矿浆的质量体积浓度为80~100g/L；

将反应结束后的浸出后的矿浆进行固液分离，将得到的固体物质冲洗至质量恒定并且pH为7.0±0.1后，进行干燥，得到干燥后的提纯氟磷灰石。

[权利要求 2] 如权利要求1所述的氟磷灰石提纯方法，其特征在于，所述的步骤1(1)中，氟磷灰石矿石中，MgO含量≤6%。

[权利要求 3] 如权利要求1所述的氟磷灰石提纯方法，其特征在于，所述的步骤1(1)中，氟磷灰石矿石粗选的具体步骤为：

- 1)将氟磷灰石矿石进行研磨，得到0.074mm以下粒级的质量百分比为70%~80%的氟磷灰石矿石粉；
- 2)向氟磷灰石矿石粉中加入水，进行调浆，得到质量浓度为20%~25%的粗选矿浆；
- 3)向粗选矿浆中加入NaOH调节粗选矿浆pH值为7~9，并搅拌均匀，得到pH值为7~9的粗选矿浆；
- 4)向pH值为7~9的粗选矿浆中，分别加入抑制剂碳酸钠和抑制剂硅酸钠，搅拌均匀后，再加入捕收剂油酸钠，得到浮选矿浆；其中，碳酸钠占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为2000~3000g/t；硅酸钠占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为1000~1500g/t；油酸钠占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为800~1000g/t；
- 5)向浮选矿浆中充气，进行粗选，得到粗选精矿和粗选尾矿。

[权利要求 4] 如权利要求1或3所述的氟磷灰石提纯方法，其特征在于，所述的步骤1(1)中，所述的搅拌，搅拌速率为1600~2500rpm，所述的充气，空气充气量为0.2~0.35m³/h。

[权利要求 5] 如权利要求1所述的氟磷灰石提纯方法，其特征在于，所述的步骤1(2)中，粗选精矿精选的具体步骤为：

- 1)将粗选精矿加入水进行调浆，得到质量浓度为20%~25%的精矿浮选矿浆；

2)向精矿浮选矿浆中，加入NaOH调节pH值为7~9，并搅拌均匀，得到pH值为7~9的精矿浮选矿浆；

3) 向pH值为7~9的精矿浮选矿浆中，分别加入抑制剂碳酸钠和抑制剂硅酸钠，搅拌均匀后，进行0~2次精选，得到氟磷灰石精矿和精选尾矿；其中，抑制剂碳酸钠占精矿浮选矿浆中干基成分的质量浓度为400~600g/t，抑制剂硅酸钠占精矿浮选矿浆中干基成分的质量浓度为150~250g/t，精选时间为2~3.5min；

所述的精选尾矿，返回粗选矿浆中，进行再次粗选。

[权利要求 6] 如权利要求1所述的氟磷灰石提纯方法，其特征在于，所述的步骤1(1)中，对粗选尾矿进行扫选，具体步骤为：

1)向粗选尾矿中加入捕收剂油酸钠，搅拌均匀，得到粗选尾矿浮选矿浆；其中，油酸钠占粗选尾矿浮选矿浆中干基成分的质量浓度为150~250g/t；

2)对粗选尾矿浮选矿浆进行0~2次扫选，得到扫选精矿和扫选尾矿；其中，扫选时间为1.5~2.5min；

所述的扫选精矿返回到粗选矿浆中再次进行粗选，扫选尾矿为最终尾矿。

[权利要求 7] 一种氟磷灰石制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法，其特征在于，包括步骤1的浮选提纯、步骤2的磷酸浸出提纯，还包括以下步骤：

步骤3：浓硝酸溶解再结晶

(1) 提纯氟磷灰石脱除药剂

向提纯氟磷灰石中，加入40~90℃的去离子水，进行搅拌，反复浸洗，完全脱除药剂，得到去除药剂的提纯氟磷灰石；

(2)浓硝酸溶解

将去除药剂的提纯氟磷灰石置于反应容器中，加入体积浓度为40%~60%的浓硝酸进行溶解，持续搅拌，待提纯氟磷灰石完全溶解后，进行过滤除杂，得到杂质和滤液；其中，浓硝酸的加入量为将提纯氟磷灰石完全溶解的量；

(3)羟基反应

向滤液中加入NaOH，调节pH值为4.0~12.0后，置于40~60℃中，搅拌反应1~2h，静置，陈化结晶24~30h，过滤得到沉淀物；

将沉淀物进行洗涤、干燥、研磨，得到粒径为0.074mm的氟羟基磷灰石粉；

(4)焙烧晶化

将氟羟基磷灰石粉进行焙烧，冷却至室温，得到氟羟基磷灰石生物陶瓷；其中，焙烧温度为800~900℃，焙烧时间为1~2h。

[权利要求 8] 一种氟羟基磷灰石生物陶瓷，其特征在于，采用权利要求7所述的方法制得。

[权利要求 9] 如权利要求8所述的氟羟基磷灰石生物陶瓷，其特征在于，氟羟基磷灰石生物陶瓷，结晶度 $\geq 98\%$ ，其中，氟的质量百分含量 $\omega(\text{F})$ 为 $0 < \omega(\text{F}) \leq 1.0\%$ ，羟基的质量百分含量 $\omega(\text{OH})$ 为 $2.4\% \leq \omega(\text{OH}) \leq 3.4\%$ ，即 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$ 中 $0 < x \leq 0.53$ ， $1.47 \leq 2-x \leq 2$ 。

[权利要求 10] 如权利要求8所述的氟羟基磷灰石生物陶瓷，其特征在于，氟羟基磷灰石生物陶瓷含有的微量元素及各个微量元素的在氟羟基磷灰石生物陶瓷中的占比为： $\text{As} < 3\text{mg/kg}$ ， $\text{Cd} < 3\text{mg/kg}$ ， $\text{Hg} < 3\text{mg/kg}$ ， $\text{Pb} \leq 20\text{mg/kg}$ ，满足GB 23101.2中《外科植入物·羟基磷灰石》关于磷灰石生物材料的特定元素极限含量的规定。

[权利要求 11] 如权利要求8所述的一种氟羟基磷灰石生物陶瓷，其特征在于，用于合成人体硬组织替代材料。

经修改的权利要求

国际局收到日：2019年12月27日(27.12.2019)

1.一种氟磷灰石制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤 1：浮选提纯

(1)氟磷灰石矿石粗选

将氟磷灰石矿石进行研磨、搅拌调浆、调节 pH 值、加入抑制剂和捕收剂后、充气进行粗选，得到粗选精矿和粗选尾矿；

所述的研磨为，得到 0.074mm 以下粒级的质量百分比为 70%~80%的氟磷灰石矿石粉；

所述的搅拌调浆为，加入水搅拌，得到质量浓度为 20%~25%的粗选矿浆；

所述的调节 pH 值为，调节粗选矿浆的 pH 值为 7~9；

所述的加入抑制剂为，分别加入碳酸钠和硅酸钠，加入的碳酸钠和硅酸钠总量占粗选矿浆的质量浓度根据氟磷灰石矿石中脉石矿物的占比确定；所述的捕收剂为油酸钠，加入油酸钠占粗选矿浆的质量浓度根据氟磷灰石矿石中氟磷灰石的占比确定；

(2)粗选精矿精选

将粗选精矿进行调浆、调节 pH 值、加入抑制剂进行精选，得到氟磷灰石精矿和精选尾矿；

所述的调浆为，向粗选精矿中加入水，得到质量浓度为 20%~25%的浮选矿浆；

所述的调节 pH 值为，调节浮选矿浆的 pH 值为 7~9；

所述的加入抑制剂为，分别加入碳酸钠和硅酸钠，加入的碳酸钠和硅酸钠的总量占浮选矿浆的质量浓度根据粗选精矿中脉石矿物的占比确定；所述的精选为 0~2 次，根据原矿性质和对最终产品的要求确定；

步骤 2：磷酸浸出提纯

将氟磷灰石精矿，加入去离子水，得到质量浓度为 10%~20%的浸出矿浆；

向浸出矿浆中，加入浸出剂磷酸后，搅拌均匀，进行磷酸浸出，得到浸出后的矿浆；其中，磷酸占浸出矿浆的质量体积浓度为 80~100g/L；

将反应结束后的浸出后的矿浆进行固液分离，将得到的固体物质冲洗至质量恒定并且 pH 为 7.0 ± 0.1 后，进行干燥，得到干燥后的提纯氟磷灰石；

步骤 3：浓硝酸溶解再结晶

(1) 提纯氟磷灰石脱除药剂

向提纯氟磷灰石中，加入 40~90℃的去离子水，进行搅拌，反复浸洗，完全脱除药剂，得到去除药剂的提纯氟磷灰石；

(2)浓硝酸溶解

将去除药剂的提纯氟磷灰石置于反应容器中，加入体积浓度为 40%~60%的浓硝酸进行溶

解,持续搅拌,待提纯氟磷灰石完全溶解后,进行过滤除杂,得到杂质和滤液;其中,浓硝酸的加入量为将提纯氟磷灰石完全溶解的量;

(3)羟基反应

向滤液中加入 NaOH,调节 pH 值为 4.0~12.0 后,置于 40~60℃中,搅拌反应 1~2h,静置,陈化结晶 24~30h,过滤得到沉淀物;

将沉淀物进行洗涤、干燥、研磨,得到粒径为 0.074mm 的氟羟基磷灰石粉;

(4)焙烧晶化

将氟羟基磷灰石粉进行焙烧,冷却至室温,得到氟羟基磷灰石生物陶瓷;其中,焙烧温度为 800~900℃,焙烧时间为 1~2h。

2.如权利要求 1 所述的氟磷灰石制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法,其特征在于,所述的步骤 1(1)中,氟磷灰石矿石中, MgO 含量 $\leq$ 6%。

3.如权利要求 1 所述的氟磷灰石制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法,其特征在于,所述的步骤 1(1)中,氟磷灰石矿石粗选的具体步骤为:

1)将氟磷灰石矿石进行研磨,得到 0.074mm 以下粒级的质量百分比为 70%~80%的氟磷灰石矿石粉;

2)向氟磷灰石矿石粉中加入水,进行调浆,得到质量浓度为 20%~25%的粗选矿浆;

3)向粗选矿浆中加入 NaOH 调节粗选矿浆 pH 值为 7~9,并搅拌均匀,得到 pH 值为 7~9 的粗选矿浆;

4)向 pH 值为 7~9 的粗选矿浆中,分别加入抑制剂碳酸钠和抑制剂硅酸钠,搅拌均匀后,再加入捕收剂油酸钠,得到浮选矿浆;其中,碳酸钠占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为 2000~3000g/t;硅酸钠占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为 1000~1500g/t;油酸钠占粗选矿浆中干基成分的质量浓度为 800~1000g/t;

5)向浮选矿浆中充气,进行粗选,得到粗选精矿和粗选尾矿。

4.如权利要求 1 或 3 所述的氟磷灰石制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法,其特征在于,所述的步骤 1(1)中,所述的搅拌,搅拌速率为 1600~2500rpm,所述的充气,空气充气量为 0.2~0.35m³/h。

5.如权利要求 1 所述的氟磷灰石制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法,其特征在于,所述的步骤 1(2)中,粗选精矿精选的具体步骤为:

1)将粗选精矿加入水进行调浆,得到质量浓度为 20%~25%的精矿浮选矿浆;

2)向精矿浮选矿浆中,加入 NaOH 调节 pH 值为 7~9,并搅拌均匀,得到 pH 值为 7~9 的精矿浮选矿浆;

3) 向 pH 值为 7~9 的精矿浮选矿浆中, 分别加入抑制剂碳酸钠和抑制剂硅酸钠, 搅拌均匀后, 进行 0~2 次精选, 得到氟磷灰石精矿和精选尾矿; 其中, 抑制剂碳酸钠占精矿浮选矿浆中干基成分的质量浓度为 400~600g/t, 抑制剂硅酸钠占精矿浮选矿浆中干基成分的质量浓度为 150~250g/t, 精选时间为 2~3.5min;

所述的精选尾矿, 返回粗选矿浆中, 进行再次粗选。

6.如权利要求 1 所述的氟磷灰石制备氟羟基磷灰石生物陶瓷的方法, 其特征在于, 所述的步骤 1(1)中, 对粗选尾矿进行扫选, 具体步骤为:

1)向粗选尾矿中加入捕收剂油酸钠, 搅拌均匀, 得到粗选尾矿浮选矿浆; 其中, 油酸钠占粗选尾矿浮选矿浆中干基成分的质量浓度为 150~250g/t;

2)对粗选尾矿浮选矿浆进行 0~2 次扫选, 得到扫选精矿和扫选尾矿; 其中, 扫选时间为 1.5~2.5min;

所述的扫选精矿返回到粗选矿浆中再次进行粗选, 扫选尾矿为最终尾矿。

7.一种氟羟基磷灰石生物陶瓷, 其特征在于, 采用权利要求 1 所述的方法制得。

8.如权利要求 7 所述的氟羟基磷灰石生物陶瓷, 其特征在于, 氟羟基磷灰石生物陶瓷, 结晶度 $\geq 98\%$, 其中, 氟的质量百分含量 $\omega(F)$ 为 $0 < \omega(F) \leq 1.0\%$, 羟基的质量百分含量 $\omega(OH)$ 为 $2.4\% \leq \omega(OH) \leq 3.4\%$, 即 $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$ 中 $0 < x \leq 0.53$, $1.47 \leq 2-x \leq 2$ 。

9.如权利要求 7 所述的氟羟基磷灰石生物陶瓷, 其特征在于, 氟羟基磷灰石生物陶瓷含有的微量元素及各个微量元素的在氟羟基磷灰石生物陶瓷中的占比为: $As < 3mg/kg$, $Cd < 3mg/kg$, $Hg < 3mg/kg$, $Pb \leq 20mg/kg$, 满足 GB 23101.2 中《外科植入物·羟基磷灰石》关于磷灰石生物材料的特定元素极限含量的规定。

10.如权利要求 7 所述的一种氟羟基磷灰石生物陶瓷, 其特征在于, 用于合成人体硬组织替代材料。

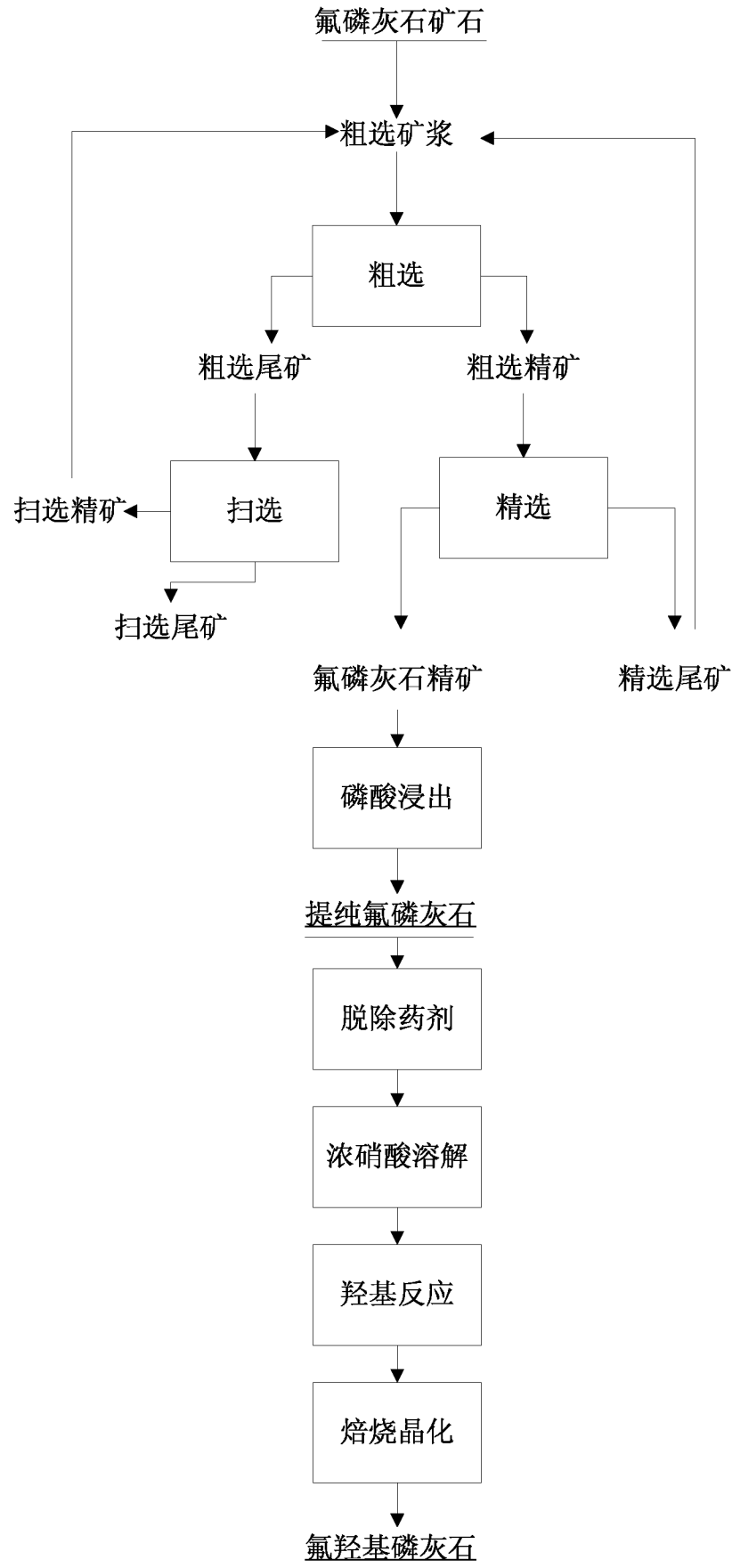


图 1

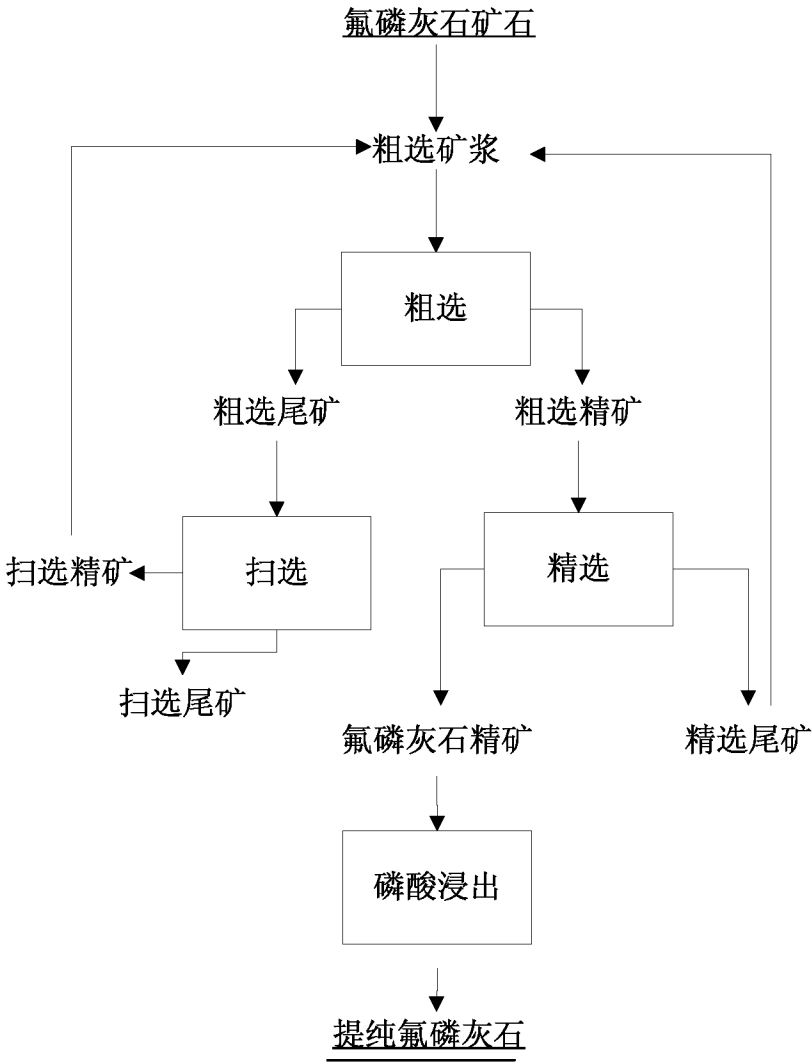


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/078942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B03B 7/00(2006.01)i; C04B 35/447(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)

B03B, C04B

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)

EPTXT; USTXT; VEN; WOTXT; CNABS; CNTXT; CNKI; ISI: 氟磷灰石, 氟羟基磷灰石, 浮选, 浸出, 陶瓷, 碳酸钠, 硅酸钠, 氢氧化钠, 磷酸, 硝酸, 沉淀, 烧结, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, NaOH, fluorapatite, hydroxyfluorapatite, floating, leaching, ceramic, sodium carbonate, sodiumsilicate, sodium hydroxide, phosphoric acid, nitric acid, deposite, sinter**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101602031 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 December 2009 (2009-12-16) p. 1, lines 20-22, p. 2, lines 9-11 and 2-22, and p. 3, lines 9-14	1-6
Y	汤佩徽 (TANG, Peiwei). "磷灰石和规制脉石浮选分离的研究 (Non-official translation: Study on Flotation Separation of Apatite and Regulated Gangue)" 中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑 (China Master's Theses Full-text Database, Engineering Science and Technology I), No. 1, 15 January 2012 (2012-01-15), ISSN: 1674-0246, description, p. 8, lines 14-16, p. 10, lines 1 and 2, p. 13, line 12, and p. 16, lines 7-14	1-6
A	CN 108584899 A (WUHAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 28 September 2018 (2018-09-28) claim 1	1-11
A	CN 102482090 A (FERTILIZANTES FOSFATADOS S. A. FOSFERTI et al.) 30 May 2012 (2012-05-30) entire document	1-11



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

06 December 2019

Date of mailing of the international search report

12 December 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/078942**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109876928 A (GEOLOGY INSTITUTE OF CHINA CHEMICAL GEOLOGY AND MINE BUREAU) 14 June 2019 (2019-06-14) entire document	1-11
A	CN 101781796 A (HENAN NORMAL UNIVERSITY) 21 July 2010 (2010-07-21) entire document	1-11
A	CA 2631092 A1 (INST NAT RECH SCIENT INRS) 11 November 2008 (2008-11-11) entire document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/078942

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101602031	A	16 December 2009	None			
CN	108584899	A	28 September 2018	None			
CN	102482090	A	30 May 2012	EC	SP11011509	A	29 February 2012
				AP	201206059	A0	29 February 2012
				EA	019886	B1	30 July 2014
				AU	2010258111	A1	12 January 2012
				WO	2010142008	A1	16 December 2010
				PE	12682012	A1	12 October 2012
				US	2012087850	A1	12 April 2012
				BR	PI0902233	A2	01 March 2011
				AP	201206059	D0	29 February 2012
				EG	26549	A	12 February 2014
				CA	2764727	A1	16 December 2010
				IL	216821	A	21 April 2016
				ZA	201109035	B	27 February 2013
				MA	33410	B1	03 July 2012
				IL	216821	D0	29 February 2012
				TN	2011000631	A1	24 May 2013
				EA	201101681	A1	30 May 2012
				MX	2011013222	A	28 February 2012
				AU	2010258111	B2	21 May 2015
				EP	2440491	A1	18 April 2012
				KR	20120097469	A	04 September 2012
				CO	6470873	A2	29 June 2012
CN	109876928	A	14 June 2019	None			
CN	101781796	A	21 July 2010	None			
CA	2631092	A1	11 November 2008	US	2009095686	A1	16 April 2009
				CA	2588929	A1	11 November 2008

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/078942

A. 主题的分类

B03B 7/00(2006.01)i; C04B 35/447(2006.01)i

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)

B03B, C04B

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))

EPTXT;USTXT;VEN;WOTXT;CNABS;CNTXT;CNKI;ISI:氟磷灰石, 氟羟基磷灰石, 浮选, 浸出, 陶瓷, 碳酸钠, 硅酸钠, 氢氧化钠, 磷酸, 硝酸, 沉淀, 烧结, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, NaOH, fluorapatite, hydroxyfluorapatite, floating, leaching, ceramic, sodium carbonate, sodiumsilicate, sodium hydroxide, phosphoric acid, nitric acid, deposite, sinter

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
Y	CN 101602031 A (昆明理工大学) 2009年 12月 16日 (2009 - 12 - 16) 第1页第20-22行, 第2页第9-11、20-22行, 第3页第9-14行	1-6
Y	汤佩徽. "《磷灰石和规制脉石浮选分离的研究》" 《中国优秀硕士学位论文全文数据库》工程科技 I 辑, 第1期, 2012年 1月 15日 (2012 - 01 - 15), ISSN: 1674-0246, 第8页第14-16行, 第10页1-2行, 第13页第12行, 第16页第7-14行	1-6
A	CN 108584899 A (武汉大学) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 权利要求1	1-11
A	CN 102482090 A (福斯弗蒂肥料股份有限公司等) 2012年 5月 30日 (2012 - 05 - 30) 全文	1-11
A	CN 109876928 A (中化地质矿山总局地质研究院) 2019年 6月 14日 (2019 - 06 - 14) 全文	1-11

☒ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2019年 12月 6日

国际检索报告邮寄日期

2019年 12月 12日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

杨超

传真号 (86-10)62019451

电话号码 86-(010)-62084756

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	CN 101781796 A (河南师范大学) 2010年 7月 21日 (2010 - 07 - 21) 全文	1-11
A	CA 2631092 A1 (INST NAT RECH SCIENT INRS) 2008年 11月 11日 (2008 - 11 - 11) 全文	1-11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/078942

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	101602031	A	2009年 12月 16日	无			
CN	108584899	A	2018年 9月 28日	无			
CN	102482090	A	2012年 5月 30日	EC	SP11011509	A	2012年 2月 29日
				AP	201206059	A0	2012年 2月 29日
				EA	019886	B1	2014年 7月 30日
				AU	2010258111	A1	2012年 1月 12日
				WO	2010142008	A1	2010年 12月 16日
				PE	12682012	A1	2012年 10月 12日
				US	2012087850	A1	2012年 4月 12日
				BR	P10902233	A2	2011年 3月 1日
				AP	201206059	D0	2012年 2月 29日
				EG	26549	A	2014年 2月 12日
				CA	2764727	A1	2010年 12月 16日
				IL	216821	A	2016年 4月 21日
				ZA	201109035	B	2013年 2月 27日
				MA	33410	B1	2012年 7月 3日
				IL	216821	D0	2012年 2月 29日
				TN	2011000631	A1	2013年 5月 24日
				EA	201101681	A1	2012年 5月 30日
				MX	2011013222	A	2012年 2月 28日
				AU	2010258111	B2	2015年 5月 21日
				EP	2440491	A1	2012年 4月 18日
				KR	20120097469	A	2012年 9月 4日
				CO	6470873	A2	2012年 6月 29日
CN	109876928	A	2019年 6月 14日	无			
CN	101781796	A	2010年 7月 21日	无			
CA	2631092	A1	2008年 11月 11日	US	2009095686	A1	2009年 4月 16日
				CA	2588929	A1	2008年 11月 11日