

(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
2016年4月7日 (07.04.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/050036 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/CN2015/074212
- (22) 国际申请日: 2015年3月13日 (13.03.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410523267.9 2014年9月30日 (30.09.2014) CN
- (71) 申请人: 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 100160 (CN)。
- (72) 发明人: 蒋训雄 (JIANG, Xunxiong); 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 100160 (CN)。 冯林永 (FENG, Linyong); 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 100160 (CN)。 汪胜东 (WANG, Shengdong); 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 100160 (CN)。 蒋开喜 (JIANG, Kaixi); 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 100160 (CN)。 范艳青 (FAN, Yanqing); 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 100160 (CN)。 张登高 (ZHANG, Denggao); 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 100160 (CN)。 刘巍 (LIU, Wei); 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 100160 (CN)。 尹一男 (YIN, Yinan); 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 100160 (CN)。 蒋伟 (JIANG, Wei); 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 100160 (CN)。 林江顺 (LIN, Jiangshun); 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 100160 (CN)。 赵磊 (ZHAO, Lei); 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 100160 (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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。

(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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: METHOD FOR REMOVING PHOSPHORUS AND CALCIUM RICH IN RARE EARTH FROM PHOSPHORITE CONTAINING RARE EARTH THROUGH PRIORITY LEACHING

(54) 发明名称: 一种含稀土磷矿通过优先浸出脱除磷钙富集稀土的方法

(57) Abstract: A method for removing phosphorus and calcium rich in rare earth from phosphorite containing rare earth through priority leaching by using mixed solution of phosphoric acid and calcium dihydrogen phosphate, mixing phosphorite containing rare earth and cyclical phosphoric acid solution with a solid-liquid ratio of 1:2-10, wherein the cyclical phosphoric acid solution contains 15-55 wt% of P₂O₅, 2-25g/L of Ca²⁺ and 5-45wt% of effective P₂O₅; stirring and reacting the mixture at 20-70°C for 0.5-4 hours; aging for 1-5 hours; and separating the solid and liquid to obtain residue containing enriched rare earth and leaching solution. The leaching solution is mixed with sulfuric acid, and a suitable amount of gypsum residue is added at the same time, wherein mole number of the added sulfuric acid is 0.7-1 time of calcium mole number in the leaching solution, and the amount of the added gypsum residue is 10-100% of the mass of the phosphorite containing rare earth. Recovered phosphoric acid and gypsum residue are obtained by filtering after reaction. Part of recovered phosphoric acid, washing water of the gypsum residue and suitable amount of supplementary water are mixed and returned for leaching as the cyclical phosphoric acid.

(57) 摘要: 一种含稀土磷矿通过磷酸和磷酸二氢钙混合溶液优先浸出脱除磷钙富集稀土的方法, 将含稀土磷矿与浓度为15wt%-55wt% P₂O₅、2-25g/L Ca²⁺、有效P₂O₅ 5wt%-45wt%的循环磷酸溶液按固液比1:2-10混合, 将混合物在20°C-70°C条件下搅拌反应0.5-4小时, 然后陈化1-5小时, 固液分离得到稀土富集渣和浸出液。得到的浸出液与硫酸混合, 同时加入适量石膏渣, 硫酸加入摩尔数量为浸出液中钙摩尔数的0.7-1倍, 石膏渣加入量为含稀土磷矿质量的10%-100%, 反应后过滤得到再生磷酸和石膏渣, 部分再生磷酸与石膏渣洗水、适量补充水混合后作为循环磷酸返回浸出用。

WO 2016/050036 A1

一种含稀土磷矿通过优先浸出脱除磷钙富集稀土的方法

本申请要求享有 2014 年 9 月 30 日提交的中国专利申请 201410523267.9 的优先权。

技术领域

本发明属于伴生稀土的富集与综合回收领域，尤其涉及一种含稀土磷矿通过磷酸和磷酸二氢钙混合溶液优先浸出脱除磷钙富集稀土的方法。

发明背景

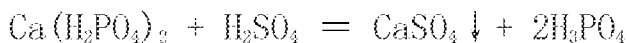
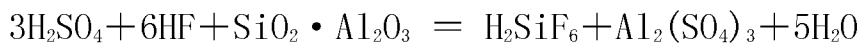
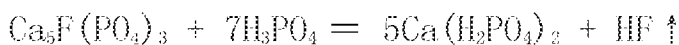
稀土资源大致分为三种：（1）独立稀土矿，如独居石、氟碳铈矿、磷钇矿等；（2）呈离子形态吸附于矿物晶粒表面或晶层间的离子稀土矿；（3）类质同像置换方式存在于其它矿物中的伴生稀土矿，如磷灰石等。目前，世界稀土矿产品主要来自前 2 种稀土矿，伴生稀土矿的开发利用较少。

磷矿中稀土伴生普遍，稀土含量不等，最高可达 5% 以上，低的仅有 0.1% 左右。由于稀土以类质同像形式存在于磷灰石的磷酸盐矿物中，物理选矿对稀土的富集效果差。由于稀土品位低、且有害杂质磷和钙含量高，直接浸出回收稀土的难度大、成本高。硫酸法是目前世界上湿法磷酸生产的基本方法，在湿法磷酸生产过程中，磷灰石被硫酸酸解时，形成大量磷石膏，且由于磷石膏对稀土具有很强的吸附能力，导致酸解过程稀土难以浸出。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，稀土浸出率为 56%。中国专利 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，使磷石膏晶型改变而减少对稀土的吸附，稀土的浸出率可达 80%。中国专利 201010217142.5 公布了一种磷酸浸出稀土的方法，在温度 65℃ 以上的条件下用磷酸浸出含稀土磷矿，稀土浸出率可达 90% 左右。虽然上述各种方法均可较好地浸出稀土，但由于所得到的含稀土浸出液磷酸浓度高，甚至含大量钙等杂质，从溶液中进一步回收稀土困难。

通过预浸优先脱除磷矿中的磷、钙、铁、铝等杂质，提高稀土富集比，对磷矿中伴生稀土的综合回收非常关键。

硝酸和盐酸均对磷灰石中的磷、钙等具有很高的溶解能力，但同时稀土也被大部分溶出，难以达到富集稀土目的，且浸出液为磷酸盐和硝酸盐或氯化物的混合体系，不利于磷酸或磷化肥生产。硫酸虽然对磷灰石中的磷具有很高的溶解能力，在硫酸溶液中，磷、铁、铝、稀土等均可浸出进入溶液，但钙则全部转变成石膏而留在渣中，因石膏对稀土具有强烈的吸附作用，导致浸出的稀土又重新进入渣中。在硫酸酸解磷灰石时，磷石膏渣量大，通常 1 吨磷矿经硫酸浸出后约产出 1.5 吨磷石膏，稀土在磷石膏渣中品位比磷矿更低，达不到预富集的效果。

在传统的湿法磷酸生产中，硫酸分解磷矿是在大量磷酸溶液介质中进行的，因此，实际上分解过程分两步进行：首先是磷矿同磷酸或返回系统的磷酸在 60~100℃ 温度下作用，磷、钙因与磷酸反应生成水溶性的磷酸二氢钙 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ 而从磷矿中脱除，由于过量磷酸的存在，稀土离子与磷酸根离子 (PO_4^{3-}) 络合成可溶性的络合阴离子 $[\text{RE}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ ，从而使得大量稀土浸出进入溶液，稀土浸出率可达 50% 以上；第二步是磷酸二氢钙和过量硫酸反应，使磷酸二氢钙转化为磷酸，并析出石膏，第一步浸出的稀土因吸附再次进入渣中而损失。由于第一步的反应温度高，除导致稀土大量被浸出进入溶液外，磷矿中的氟转化成氟化氢，后者与磷矿中的铝硅酸盐反应，导致大量铝、硅进入溶液，影响后续分离。



EP 0522234A1 公布的一种从磷矿中提取稀土的方法，即基于上述湿法磷酸的原理从含稀土的磷矿中回收稀土，其过程是将过量三倍的磷酸与含稀土的磷精矿混合，加热至 60-110℃ 下条件进行磷矿石分解，反应后的矿

浆进行沉降分级，得到含钙的粗粒级弃渣和含稀土的细粒级稀土渣。由于采用 60-110℃ 的高温浸出，大量稀土被溶出进入溶液，稀土溶解率 30~40%，同时，另有 20-50% 稀土进入粗粒级的弃渣，导致稀土分散，稀土回收率低，稀土回收率仅有 20-50%。中国专利 201110143415.0 公布了一种从磷矿中分离稀土的方法，用过量磷酸浸出磷矿，利用磷矿中优势元素氟的特性形成难溶稀土氟化物，稀土在在浸出渣中得到富集而磷则以磷酸二氢钙形式进入溶液中。

综上所述，由于磷矿中稀土品位低，而影响稀土分离回收的磷、钙、铁、铝等杂质含量高，采用直接浸出稀土的方法回收稀土困难且不经济，应通过化学除杂方法提高稀土的富集比。关键是结合磷酸或磷肥生产工艺，在不影响磷产品生产的前提下，通过预处理脱除含稀土磷矿中的磷、钙、铁、铝等杂质，提高稀土富集比。

磷酸浸出虽然对磷灰石中的磷和钙具有良好的浸出效果，但由于磷酸过量系数大，同时对铝、铁、镁等也有较好的浸出效果，在一定条件下甚至部分稀土也被浸出。由于磷酸价格高，在生产过程中必须磷酸再生循环使用，否则成本很高。铝、铁、镁的溶出，会影响磷酸的再生，在系统中铝、铁、镁积累到一定浓度后甚至无法实现磷酸的再生循环。稀土的溶出则导致稀土分散、损失。因此，降低磷酸过量系数以减少铝、铁、镁、稀土等的溶出是磷酸法预浸富集稀土的关键。

发明内容

本发明的目的是针对已有技术存在的不足，提供一种含稀土磷矿通过磷酸和磷酸二氢钙混合溶液优先浸出脱除磷钙富集稀土的方法。具体针对磷酸预浸含稀土磷矿时，磷酸过量系数大、稀土溶出率高、大量铝、铁、镁等杂质浸出而影响磷酸再生循环等问题，通过控制酸再生与浸出时矿浆中钙含量来形成少量纳米磷酸氢钙颗粒，以纳米颗粒作为稀土载体分离回

收磷矿中伴生稀土，同时通过钙浓度的控制降低磷酸过量系数，使有效 P_2O_5 降低进而控制磷矿中铁、铝、镁等杂质元素的溶出。具体方案是在磷酸再生循环工序，控制反应条件使溶液中钙保持一定浓度范围内，即形成磷酸和磷酸二氢钙混合溶液，在浸出阶段利用低温反应技术手段，即在 20-60℃ 条件下反应，磷酸和磷酸二氢钙混合溶液与磷矿作用形成少量粒度约 200 纳米的磷酸氢钙颗粒，其含量为浸出渣重量的 0.05%~2%，利用矿浆中纳米级磷酸氢钙颗粒对稀土强烈的吸附与共晶作用将稀土固定在渣中，同时因混合溶液磷酸过量系数小、有效磷酸浓度低，磷矿中杂质元素铁、铝、镁的溶出率较低，对磷酸再生工序影响小。

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含稀土磷矿通过磷酸和磷酸二氢钙混合溶液优先浸出脱除磷钙富集稀土的方法，该方法包括以下步骤：

- (1) 含稀土磷矿与循环浸出剂反应，反应温度为 20℃-70℃，优选 30℃-50℃；
- (2) 将步骤 (1) 后的料浆送入搅拌槽进行陈化，陈化时间 1-5 小时；
- (3) 将步骤 (2) 后的料浆固液分离，得到稀土富集渣和浸出液；
- (4) 将步骤 (3) 得到的浸出液与硫酸、石膏渣混合，硫酸加入摩尔数量为浸出液中钙摩尔数的 0.7 - 1 倍，石膏渣加入量为含稀土磷矿质量的 10%-100%；
- (5) 将步骤 (4) 后的料浆固液分离，得到再生磷酸和石膏渣，部分再生磷酸与石膏渣洗水、适量补充水混合后返回步骤 (1) 做循环磷酸用。

上述方法中，所述步骤 (1) 的循环浸出剂为磷酸和磷酸二氢钙混合溶液，浸出剂的总 P_2O_5 质量浓度为 15%-55%，优选 20%-35%， Ca^{2+} 浓度为 2-25 g/L，优选 5-15 g/L，有效 P_2O_5 5 wt%-45 wt%；含稀土磷精矿与循环磷酸的固液质量与体积比为 1:2-10，优选 1:4-8；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（2）的陈化，陈化时在搅拌槽中加入步骤（3）得到的稀土富集渣适量，加入量为含稀土磷矿质量的 10%~50%。

上述方法中，所述步骤（4）硫酸为浓度 90%以上的浓硫酸，反应温度在 35℃~80℃，反应时间 3~4 小时。

本发明的一种含稀土磷矿通过磷酸和磷酸二氢钙混合溶液优先浸出脱离磷钙富集稀土的方法，通过低温与控制钙浓度措施，降低浸出剂中有效酸浓度，进而实现选择性浸出除磷和钙。即通过磷酸和磷酸二氢钙混合溶液的低温反应，在保证磷矿中磷、大部分钙溶出的同时，形成少量纳米级磷酸氢钙颗粒，从而使稀土呈吸附或共晶形式固定在渣中，实现磷矿中稀土的高效分离富集。同时因浸出剂中有效酸浓度降低，磷矿中铁、铝、镁等杂质的溶解也相应降低，从而减少杂质元素进入再生溶液中的数量，有利于混合溶液浸出剂的再生和循环使用。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。

为降低成本，本发明采用循环磷酸，也可所采用磷酸工业过程的稀磷酸、粗磷酸、工业磷酸。

本发明的一种含稀土磷矿通过磷酸和磷酸二氢钙混合溶液优先浸出脱离磷钙富集稀土的方法，通过低温与控制钙浓度反应技术实现磷和钙的选择性溶出，从而富集稀土。具有工艺简单、与湿法磷酸工艺匹配、稀土富集比和回收率高。

附图简要说明

图 1 是本发明方法的原则工艺流程图。

实施本发明的方式

一种含稀土磷矿通过磷酸和磷酸二氢钙混合溶液优先浸出脱除磷钙富集稀土的方法，将含稀土磷矿与浓度为 15 wt%–55 wt% P_2O_5 、2–25 g/L Ca^{2+} 的循环磷酸溶液按固液比 1:2–10 混合，将混合物在 20°C–70°C 条件下搅拌反应 0.5–4 小时，然后陈化 1–5 小时，固液分离得到稀土富集渣和浸出液。得到的浸出液与硫酸混合，同时加入适量石膏渣，硫酸加入摩尔数量为浸出液中钙摩尔数的 0.7–1 倍，石膏渣加入量为含稀土磷矿质量的 10%–100%，反应后过滤得到再生磷酸和石膏渣，部分再生磷酸与石膏渣洗水、适量补充水混合后作为循环磷酸返回浸出用。

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 0.14 wt% 的含稀土磷矿与 1000 mL 含 P_2O_5 20 wt%、 Ca^{2+} 8 g/L 的稀磷酸溶液按固液比 1:10 混合，在 20°C 下搅拌反应 1 小时，然后陈化 2 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。

实施例 2

取 100g 含稀土 0.14 wt% 的含稀土磷矿与 1000 mL 含 P_2O_5 20 wt%、 Ca^{2+} 8 g/L 的稀磷酸溶液按固液比 1:10 混合，在 45°C 下搅拌反应 1 小时，然后陈化 2 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。

实施例 3

取 100g 含稀土 0.14 wt% 的含稀土磷精矿与 1000 mL 含 P_2O_5 20 wt%、 Ca^{2+} 8 g/L 的稀磷酸溶液按固液比 1:10 混合，在 25°C 下搅拌反应 3 小时，

然后陈化 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。

实施例 4

取 200g 含稀土 5 wt %的含稀土磷矿与 1000 mL 含 P_2O_5 30 wt%、 Ca^{2+} 15 g/L 的循环磷酸溶液按固液比 1:10 混合，在 30℃下搅拌反应 4 小时，然后陈化 2 小时，过滤得到滤液和浸出渣，浸出渣干燥后称重、分析，渣率 25%，渣中稀土含量 19.5%，稀土 95%富集在渣中，富集倍数为 4 倍。

实施例 5

取 100g 含稀土 0.8 wt %的含稀土磷精矿与 1000 mL 含 P_2O_5 28wt%、 Ca^{2+} 12 g/L 的稀磷酸溶液按固液比 1:10 混合，在 30℃下搅拌反应 4 小时，然后陈化 2 小时，过滤得到滤液和浸出渣，浸出渣干燥后称重、分析，渣率 25%，渣中稀土含量 3.04%，稀土 95%富集在渣中。

实施例 6

取 100g 含稀土 5 wt %的含稀土磷矿与 1000 mL 含 P_2O_5 35 wt%、 Ca^{2+} 15 g/L 的稀磷酸溶液按固液比 1:10 混合，在 50℃下搅拌反应 4 小时，然后陈化 2 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 20%，渣中稀土含量 24.5%，稀土 95%富集在渣中。

实施例 7

取实施例 6 所得到的浸出液，按浸出液中钙摩尔数的 0.85 倍量加入 95% 的硫酸，并加入 50g 石膏渣，50℃反应 3 小时后过滤，取滤液 500mL 与含稀土 5 wt %的含稀土磷矿 50g 混合，，在 50℃下搅拌反应 4 小时，然后陈化 2 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 22%，渣中稀土含量 21.5%，稀土 95%富集在渣中。

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. 一种含稀土磷矿通过优先浸出脱除磷钙富集稀土的方法，其特征在于，其过程的步骤包括：

(1) 含稀土磷矿与循环浸出剂反应，反应温度为 20℃-70℃，优选 30℃-50℃；

(2) 将步骤 (1) 后的料浆送入搅拌槽进行陈化，陈化时间 1-5 小时；

(3) 将步骤 (2) 后的料浆固液分离，得到稀土富集渣和浸出液；

(4) 将步骤 (3) 得到的浸出液与硫酸、石膏渣混合，硫酸加入摩尔数量为浸出液中钙摩尔数的 0.7 - 1 倍，石膏渣加入量为含稀土磷矿质量的 10%-100%；

(5) 将步骤 (4) 后的料浆固液分离，得到再生磷酸和石膏渣，部分再生磷酸与石膏渣洗水、适量补充水混合后返回步骤 (1) 做循环磷酸用。

2. 根据权利要求 1 所述的一种含稀土磷矿通过磷酸和磷酸二氢钙混合溶液优先浸出脱除磷钙富集稀土的方法，其特征在于其过程所述的步骤 (1) 的循环浸出剂为磷酸和磷酸二氢钙混合溶液，浸出剂的 P_2O_5 质量浓度为 15%-55%，优选 20%-35%， Ca^{2+} 浓度为 2-25 g/L，优选 5-15 g/L；含稀土磷精矿与循环磷酸的固液质量与体积比为 1:2-10，优选 1:4-8；反应时间为 0.5-4 小时，优选 1-3 小时。

3. 根据权利要求 1 所述的一种含稀土磷矿通过磷酸二氢钙与磷酸混合溶液优先浸出脱除磷钙富集稀土的方法，其特征在于其过程所述的步骤 (1) 的浸出剂中有效磷酸的 P_2O_5 质量浓度为 5%-45%，优选 10%-25%。

4. 根据权利要求 1 所述的一种含稀土磷矿通过磷酸和磷酸二氢钙混合溶液优先浸出脱除磷钙富集稀土的方法，其特征在于其过程所述步骤 (2) 的陈化，陈化时在搅拌槽中加入步骤 (3) 得到的稀土富集渣适量，加入量为含稀土磷矿质量的 10%-50%。

5. 根据权利要求 1 所述的一种含稀土磷矿通过磷酸和磷酸二氢钙混合溶液优先浸出脱除磷钙富集稀土的方法，其特征在于其过程所述步骤（4）硫酸为浓度 90%以上的浓硫酸，反应温度在 35℃-80℃，反应时间 3 - 4 小时。

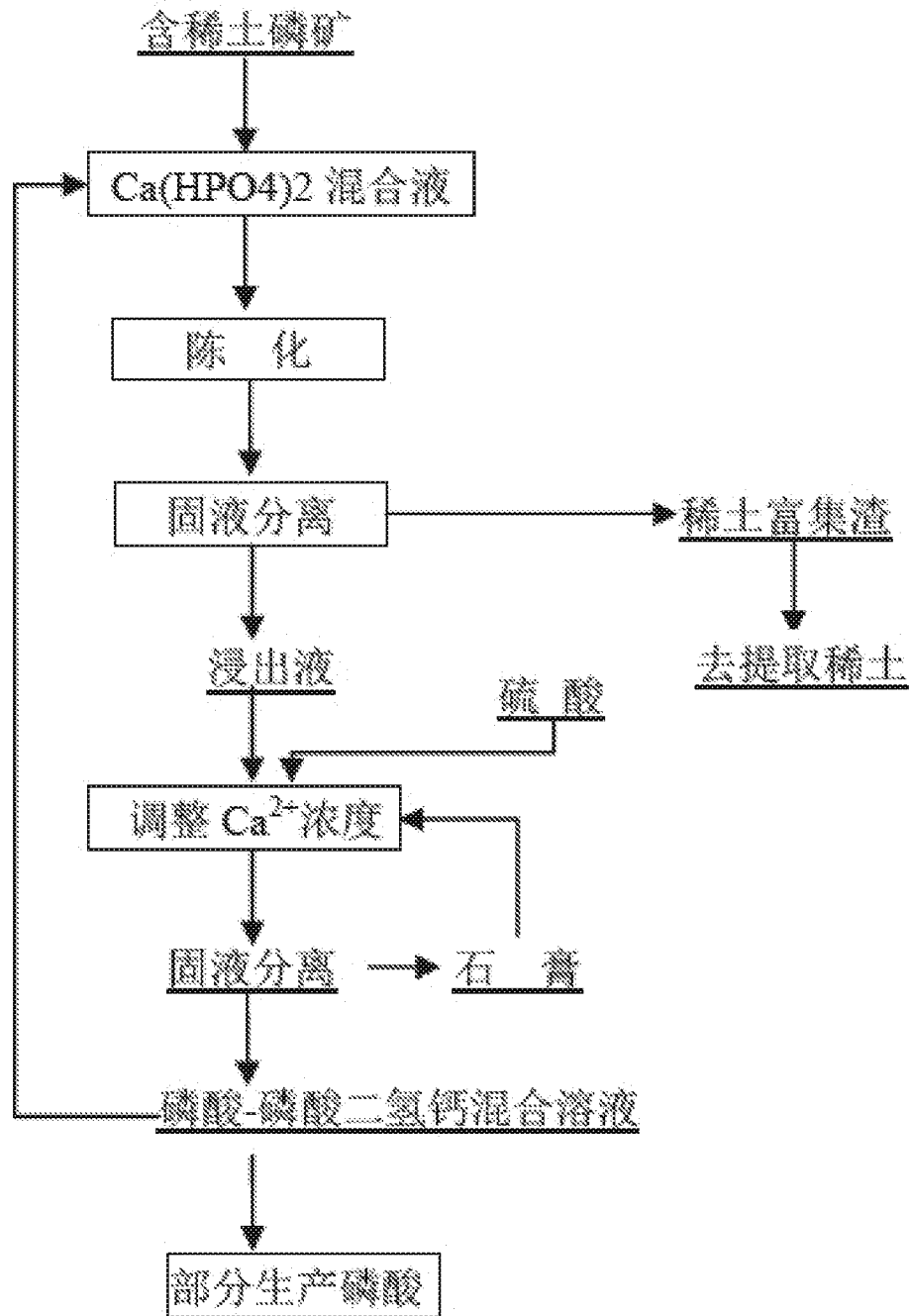


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/074212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B 3/06 (2006.01) i; C22B 59/00 (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)

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)

CNABS, CNKI, DWPI, EPODOC: phosphate, ore, rock, apatite, phosphoric acid, dihydrogen, Ca, calcium, rare earth

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102220488 A (BEIJING MINING & METALLURGICAL INST) 19 October 2011 (19.10.2011) the whole document	1-5
A	CN 102312089 A (BEIJING MINING & METALLURGICAL INST et al.) 11 January 2012 (11.01.2012) the whole document	1-5
A	EP 0522234 A1 (GORNY Y G) 13 January 1993 (13.01.1993) the whole document	1-5
A	SU 1736933 A1 (MO I TONKOJ KHIM TECHNOLOGII et al.) 30 May 1992 (30.05.1992) the whole document	1-5

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 19 June 2015	Date of mailing of the international search report 08 July 2015
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 LV, Zhe Telephone No. (86-10) 62085021

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/074212

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102220488 A	19 October 2011	WO 2012163200 A1	06 December 2012
		CN 102220488 B	17 October 2012
CN 102312089 A	11 January 2012	CN 102312089 B	05 June 2013
EP 0522234 A1	13 January 1993	RU 2031842 C1	27 March 1995
		WO 9413845 A1	23 June 1994
SU 1736933 A1	30 May 1992	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/074212

<p>A. 主题的分类</p> <p>C22B 3/06(2006.01)i; C22B 59/00(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)</p> <p>C22B</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))</p> <p>CNABS;CNKI;DWPI;EPODOC:磷矿, 磷灰石, 磷酸, 磷酸二氢钙, 钙, 稀土, phosphate, ore, rock, apatite, phosphoric acid, dihydrogen, Ca, calcium, rare earth</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>A</td> <td>CN 102220488 A (北京矿冶研究总院) 2011年 10月 19日 (2011 - 10 - 19) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102312089 A (北京矿冶研究总院 等) 2012年 1月 11日 (2012 - 01 - 11) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0522234 A1 (GORN Y G) 1993年 1月 13日 (1993 - 01 - 13) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>SU 1736933 A1 (MO I TONKOJ KHIM TECHNOLOGII 等) 1992年 5月 30日 (1992 - 05 - 30) 全文</td> <td>1-5</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	A	CN 102220488 A (北京矿冶研究总院) 2011年 10月 19日 (2011 - 10 - 19) 全文	1-5	A	CN 102312089 A (北京矿冶研究总院 等) 2012年 1月 11日 (2012 - 01 - 11) 全文	1-5	A	EP 0522234 A1 (GORN Y G) 1993年 1月 13日 (1993 - 01 - 13) 全文	1-5	A	SU 1736933 A1 (MO I TONKOJ KHIM TECHNOLOGII 等) 1992年 5月 30日 (1992 - 05 - 30) 全文	1-5
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
A	CN 102220488 A (北京矿冶研究总院) 2011年 10月 19日 (2011 - 10 - 19) 全文	1-5															
A	CN 102312089 A (北京矿冶研究总院 等) 2012年 1月 11日 (2012 - 01 - 11) 全文	1-5															
A	EP 0522234 A1 (GORN Y G) 1993年 1月 13日 (1993 - 01 - 13) 全文	1-5															
A	SU 1736933 A1 (MO I TONKOJ KHIM TECHNOLOGII 等) 1992年 5月 30日 (1992 - 05 - 30) 全文	1-5															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2015年 6月 19日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2015年 7月 8日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>吕哲</p> <p>电话号码 (86-10)62085021</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/074212

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	102220488	A	2011年 10月 19日	WO	2012163200	A1	2012年 12月 6日
				CN	102220488	B	2012年 10月 17日
CN	102312089	A	2012年 1月 11日	CN	102312089	B	2013年 6月 5日
EP	0522234	A1	1993年 1月 13日	RU	2031842	C1	1995年 3月 27日
				WO	9413845	A1	1994年 6月 23日
SU	1736933	A1	1992年 5月 30日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)