



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 38441 B1** (51) Cl. internationale : **C22B 59/00; C22B 3/06**
- (43) Date de publication : **31.07.2018**

-
- (21) N° Dépôt : **38441**
- (22) Date de Dépôt : **08.11.2013**
- (30) Données de Priorité : **05.03.2013 RU 2013109740**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/RU2013/000992 08.11.2013**
- (71) Demandeur(s) : **OPENED JOINT STOCK COMPANY "UNITED CHEMICAL COMPANY URALCHEM", Presnenskaya naberezhnaya, 10 Moscow, 123317 (RU)**
- (72) Inventeur(s) : **GENKIN, Mikhail Vladimirovich ; EVTUSHENKO, Aleksey Vladimirovich ; KOMKOV, Aleksey Aleksandrovich ; SAFIULINA, Alfiya Minerovna ; SPIRIDONOV, Vasilij Sergeevich ; SHVETSOV, Sergey Vladimirovich**
- (74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY TMP AGENTS**

(54) Titre : **PROCÉDÉ PERMETTANT D'EXTRAIRE DES MÉTAUX DE TERRES RARES**

- (57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé pour le traitement complexe de concentré d'apatite résultant dans la production de concentré de métaux de terres rares (REM) et de plâtre à partir de phosphogypse, une technologie de déchet d'acide sulfurique permettant de produire de l'acide phosphorique à partir de l'apatite. Le procédé consiste en la lixiviation de REM en solution par recristallisation de semi-hydrate ou d'anhydrite de sulfate de calcium en dihydrate de sulfate de calcium avec un sel de calcium soluble à des concentrations comprises entre 0,075 et 3,75 M (en termes de Ca

-1-

(طريقة لاستخلاص فلزات أرضية نادرة وتحضير جص جبسي من نصف هيدرات الجبس)

الفسفوري

الملخص

يتعلق الاختراع الحالي بتوفير طريقة للمعالجة المعقدة لنتاج تركيز الأباتيت ينتج عنها الحصول على ناتج تركيز الفلزات الأرضية النادرة (REM) والجص من الجبس الفسفوري، مخلفات تقنية حمض الكبريتيك لإنتاج حمض الفسفوريك من الأباتيت. تشتمل الطريقة على استخلاص REM في محلول عن طريق إعادة تبلر نصف هيدرات أو أنهيدريت كبريتات الكالسيوم في ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم باستخدام ملح الكالسيوم القابل للذوبان عند تركيزات تبلغ $0.075 - 3.75$ مولار (من حيث Ca_2^+) وحمض قوي (ثابت تأين $>$ صفر) عند تركيز يبلغ $0.2 - 8.0$ مولار (من حيث H^+). يبلغ استخلاص REM داخل محلول ما يصل إلى 98%، ولا يتجاوز المحتوى المتبقي من شوائب الفسفور، الفلور، والفلزات القلوية في ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم 0.3% بالوزن، 0.1% بالوزن، 0.05% بالوزن، بالترتيب.

9

(طريقة لاستخلاص فلزات أرضية نادرة وتحضير جص جبسي من نصف هيدرات الجبس)

الفسفوري

الوصف الكامل

المجال التقني:

5 يتعلق الاختراع الحالي بتقنيات للمعالجة المعقدة للأباتيت، وبشكل أكثر تحديداً، تقنيات للحصول على ناتج تركيز لفلزات أرضية نادرة (REM) وجص جبسي من الجبس الفسفوري، تقنية مخلفات حمض الكبريتيك لإنتاج حمض الفوسفوريك من الأباتيت.

الخلفية التقنية:

10 تتم معالجة عشرات الملايين من أطنان المعادن التي تحتوي على الفسفور، مثل، الأباتيت، فوسفات الصخور، إلخ، لإنتاج مخضبات تحتوي على الفسفور. وبشكل نمطي، يتم اجراء المعالجة عن طريق معالجة المواد الطبيعية هذه باستخدام حمض النتريك المركز أو الكبريتيك. أثناء المعالجة بحمض الكبريتيك، يتحلل الأباتيت بترسيب كبريتات الكالسيوم وتكوين محلول من حمض الفسفوريك. في هذه الحالة، يكون ناتج المخلفات الرئيسية هو الجبس الفسفوري (كبريتات الكالسيوم ملوثة بشوائب من REM، Sr، Al، Fe، F، P₂O₅) الذي يشتمل على معظم الفلزات النادرة الموجودة في الأباتيت.

15 على سبيل المثال، أباتيت من شبه جزيرة كولا يحتوي على ما يصل إلى 1% من الفلزات الأرضية النادرة، يتم ترسيب 70 إلى 100% منها باستخدام كبريتات الكالسيوم بمعالجة أباتيت باستخدام حمض الكبريتيك. يشكل الجبس الفسفوري جميع الجبال حول النباتات لمعالجة الأباتيت. يتم كل عام إرسال ملايين الأطنان من الجبس الفسفوري يحتوي على 0.5% من REM من حيث الأكاسيد، التي لا يمكن استخلاصها حالياً منها، إلى مقالب النفايات. علاوة على ذلك، يمثل وجود مثل هذه

20 المقالب التي تحتوي على مركبات سامة بما في ذلك الفلور مشكلة بيئية. في هذا الصدد، تم اجراء العديد من المشاريع البحثية لتطوير تقنية معالجة لاستخلاص REM وإزالة المركبات السامة.

9

- وتعد الطريقة المخصصة لاستخلاص العناصر الأرضية النادرة من الجبس الفسفوري عن طريق المعالجة باستخدام حمض النتريك والاستخلاص المتتابع للعناصر الأرضية النادرة (REE) باستخدام أكسيد الفوسفين معروفة (Martynova I.N. et al. Research of distribution of REE in the course of extraction from acidic nitrate-phosphate solutions. Collected articles "Processing and physico-chemical properties of compounds of rare elements. Apatity, 1984, pp. 6-8 (Rus)) 5
- وتتمثل مساوئ هذه الطريقة في الحاجة لأكسيد تراي ألكيل الفوسفين باهظ التكلفة واستحالة إزالة الطور السائل لـ REE بشكل تام من الطور العضوي. علاوة على ذلك، بسبب الفقد الكبير لتراي ألكيل الفوسفين باستخدام الطور المائي، تعد هذه الطريقة غير اقتصادية ويتطلب توفير مرافق إضافية لاستخدام أكسيد تراي ألكيل الفوسفين.
- تعد تقنية استخلاص حمض النتريك لعزل العناصر الأرضية النادرة من الأباتيت، للحصول على ما يصل إلى إطلاق 85% في محلول أيضاً يحتوي على الفسفور والفلور معروفة (Kosynkin V.D. et al. "Condition and perspective of rare earth industry in Russia", "Metals" (rus), No. 1, 2001). 10
- تتمثل مساوئ هذه الطريقة في استحالة استخدام محاليل العملية في حلقة مغلقة والاستخلاص المنخفض التالي لـ REM في العملية في الحلقة المغلقة.
- تعد الطريقة المخصصة لاستخلاص عناصر أرضية نادرة من الجبس الفسفوري (منشور PCT للطلب الدولي رقم WO2011008137) معروفة. تتضمن الطريقة استخلاص الحمض من مركبات العنصر الأرضي النادر من الجبس الفسفوري باستخدام محلول يتكون من خليط من حمض الكبريتيك وحمض النتريك بنسبة تتراوح من 1.2:3.2 بتركيز يتراوح من 1-3% بالوزن ونسبة سائل إلى صلب تتراوح من 5:4 خلال فترة زمنية تتراوح من 8-12 دقيقة، بينما يتم تقليب معلق الاستخلاص وتعريضه لتأثير صوتي مائي. بعد ذلك، يتم فصل بقايا الجبس غير القابل للذوبان عن معلق الاستخلاص ويتم استخلاص مركبات العنصر الأرضي النادر من محلول الاستخلاص عن طريق امتزاز التبادل الكاتيوني 20

مع محلول الاستخلاص الذي يمر من خلال مرشح التبادل الكاتيوني. لا تمثل المساوي الرئيسية لهذه الطريقة درجة كبيرة بصورة كافية من الاستخلاص للفلزات الأرضية النادرة (حتى 85%) باستخدام مبادل أيوني مرتفع التكلفة، وفترة طويلة للعملية وتدفقات كبيرة للمواد.

ويبدو أن طريقة استخلاص العناصر الأرضية النادرة من الجبس الفسفوري التي تم الكشف عنها في البراءة الروسية رقم 2293781 تمثل النظير الأقرب للاختراع الحالي. تشتمل الطريقة على معالجة الجبس

الفسفوري باستخدام محلول حمض الكبريتيك لاستخلاص العناصر الأرضية النادرة في محلول، فصل ناتج ترشيح الجبس، زيادة معدل فرط التشبع للمحلول من حيث العناصر الأرضية النادرة لتبلور ناتج التركيز الفلزي الأرضي النادر، وفصل ناتج التركيز من المحلول الأم يليه معالجة ناتج التركيز. تتم معالجة الجبس الفسفوري باستخدام 22-30% من محلول حمض الكبريتيك عند نسبة مواد سائلة

إلى مواد صلبة 1.8-2.2 خلال 20-30 دقيقة لمنع التبلور التلقائي لناتج تركيز العنصر الأرضي النادر في محلول قبل فصل ناتج الترشيح غير القابل للذوبان. يتم تحقيق الزيادة في معدل فرط التشبع للمحلول عن طريق توفير تركيز صوديوم 0.4-1.2 جم/لتر. تتمثل أحد مساوي هذه الطريقة في استخدام مواد كاشفة إضافية، تراكيز مرتفعة من الحمض وكميات كبيرة منه، عدد كبير من عمليات تقنية أساسية ذات استخلاص غير تام للعناصر الأرضية النادرة (حتى 71.4%) والتعقيد الكلي للعملية.

يعالج الاختراع الحالي مشكلة الاستخلاص الفعال بدرجة كبيرة ل REM من الجبس الفسفوري يليه الحصول على ناتج تركيز REM، والتنقية التلقائية لكبريتات الكالسيوم من شوائب الفسفور والفلور. في الاختراع الحالي، يستخدم التعبير "REM" للإشارة إلى لانثانيدات ويوتريوم. أيضاً، يستخدم الرمز "Ln" لهذه العناصر.

يتم حل المشكلة باستخدام طريقة الاختراع الحالي. يتم اجراء استخلاص REM إلى محلول (استخلاص REM) عن طريق إعادة التبلر للجبس الفسفوري من نصف هيدرات $CaSO_4 * 0.5$

9

H₂O أو أنهيدريد CaSO₄ إلى ثنائي هيدرات CaSO₄ * 2 H₂O في محلول حمضي من أملاح الكالسيوم، حيث يتم استخلاص REM، شوائب الفلور، الفسفور وفلزات قلوية في المحلول المائي. ويبلغ ناتج استخلاص REM 90-98%، ولا يزيد المحتوى المتبقي من الفسفور، الفلور، والفلز القلوي في ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم عن 0.3% بالوزن، 0.1% بالوزن، 0.05% بالوزن، بالترتيب. يمكن أن يتأثر عزل ناتج تركيز REM من المحلول المائي بأي طريقة مناسبة تم وصفها في المراجع.

تم توضيح جوهر الاختراع الحالي بالتفصيل أدناه.

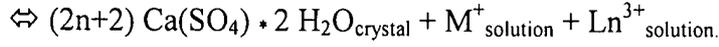
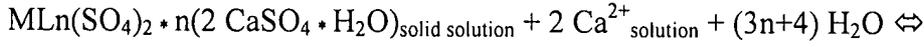
وجد مؤلفو الاختراع الحالي أن الجزء الكبير من REM في نصف هيدرات الجبس الفسفوري موجوداً على صورة مركبات MLn(SO₄)₂ (حيث M - ذرة فلزية قلوية، Na أو K)، تُشكل محلول صلب له طور رئيسي من كبريتات الكالسيوم. وهكذا، لا تقدم المعالجة باستخدام كبريتات الكالسيوم التي لم يتم تحقيقها باستخدام تغيرات في البنية البلورية لها درجة كبيرة من الاستخلاص لفلزات أرضية نادرة في المحلول. الأمر الذي يعني أنه يتم تحقيق الاستخلاص الأفضل للفلزات الأرضية النادرة عن طريق إعادة التبلر لنصف هيدرات كبريتات الكالسيوم CaSO₄ * 0.5 H₂O أو أنهيدريد CaSO₄ إلى ثنائي هيدرات CaSO₄ * 2 H₂O.

أُتضح أنه بالنسبة لثنائي هيدرات CaSO₄ * 2 H₂O أن REM يشكل أطواراً منفصلة على صورة كبريتات، في حين لا يكون REM موجوداً في كميات تم الكشف عنها في بلورات CaSO₄ * 2 H₂O المتاح (The nature of H₂O inclusion of REE cerium subgroup in the structure of calcium sulphate crystalline hydrates", Bushuev N.N., Nabiev A.G., Petropavlovskiy I.A., Smirnov I.C. "The nature of inclusion of REE cerium subgroup in the structure of calcium sulphate crystalline hydrates", Journal of Applied Chemistry (rus), 1988, No. 10, V. 61, pp. 2153-2158; Bobik V.M.

الترسيب المشترك للعناصر الأرضية النادرة في نظام ما من ثلاث أيونات مختلفة التكافؤ باستخدام كبريتات من عناصر أرضية قلوية. (Radiochemistry (rus), 1977, No. 5, pp. 606-610).

9

وهكذا، يمكن أن يتم وصف استخلاص REM في مسار إعادة التبخر لنصف هيدرات الجبس الفسفوري بالمعادلة التالية:



5 توضح هذه المعادلة أن وجود أملاح الكالسيوم في المحلول يزيد من ناتج الفلزات الأرضية النادرة في محلول. وبالتالي، يفضل أن يتم إجراء إعادة التبخر في وجود أملاح قابلة للذوبان بسهولة: CaX_2 ، $Ca(NO_3)_2$ (حيث X عبارة عن Cl، Br، I)، $Ca(ClO_4)_2$ ، $CaSiF_6$ ، إلخ. يتم اختيار تركيز ملح الكالسيوم لكي يسمح: أ) إجراء إعادة التبخر للجبس الفسفوري (تجعل زيادة تركيز الكالسيوم تكوين ثنائي الهيدرات بصورة حركية حرارية حركية أقل تفضيلاً)؛ وب) الاستخلاص الكامل للفلزات الأرضية النادرة (كما هو موضح في الأمثلة أدناه، تقوم زيادة تركيز الكالسيوم بزيادة معدل الاستخلاص). يكون استخدام $CaCl_2$ و $Ca(NO_3)_2$ عند تركيز يتراوح 10-300 جم/لتر و 10-500 جم/لتر، بالترتيب، على وجه الخصوص، (0.075 - 3.75 مولار من حيث Ca^{2+}). يتم تحديد الحد العلوي بالبند "أ" (إمكانية حدوث إعادة تبخر لنصف الهيدرات)، يتم تحديد الحد السفلي بالبند "ب" (الدرجة المفضلة لاستخلاص الفلزات الأرضية النادرة).

15 نتيجة لوجود مختلف الشوائب في الجبس الفسفوري، يمكن أن يحدث ترسيب REM على صورة أطوار منفصلة، مثل، $MLn(SO_4)_2$ ، $LnPO_4 \cdot nH_2O$ ، $LnF_3 \cdot nH_2O$ ، $M_xLn_y(PO_4)_n \cdot nH_2O$ ، إلخ. وهكذا، تتأثر إعادة التبخر بشكل مفضل في وجود حمض قوي (ثابت تاين > صفر) مما يُشكل أملاح كالسيوم قابلة للذوبان. يمكن استخدام HX (حيث X عبارة عن Cl، Br، I)، HNO_3 ، إلخ. يقوم الحمض بإذابة جميع المركبات المذكورة أعلاه من REM، وكذلك مركبات فوسفات الكالسيوم والفلوريدات.



- 5 يتم اختيار تركيز الحمض لكي يسمح: أ) اجراء إعادة تبلر الجبس الفسفوري (تجعل زيادة تركيز الكالسيوم من تكوين ثنائي الهيدرات أقل تفضيلاً بصورة حرارية حركية)؛ ب) استخلاص كامل للفلزات الأرضية النادرة (كما هو موضح في الأمثلة أدناه، تقوم زيادة تركيز الكالسيوم بزيادة معدل الاستخلاص)؛ ج) إذابة تامة بصورة أكبر للفسفور، الفلوريد، شوائب فلزية قلوية تم تضمينها في الجبس الفسفوري. ز) ينبغي أن يقوم تركيز الحمض في المحلول بمنع ترسيب REM على صورة مركبات الفوسفات، الفلوريدات، كبريتات مزدوجة. يكون من المفضل استخدام HCl و HNO₃ عند تركيز يبلغ 5-250 جم/لتر و 5-300 جم/لتر، بالترتيب، على وجه الخصوص، (0.2 - 8 مولار من حيث H⁺). يتم تحديد الحد العلوي بالبند "أ" (إمكانية حدوث إعادة تبلر نصف الهيدرات)، يتم تحديد الحد السفلي بالبند "أ" - "ز" (الدرجة المفضلة لاستخلاص الفلزات الأرضية النادرة، درجة نقاء كبريتات الكالسيوم).
- 10 يتم تحديد فترة ودرجة حرارة العملية بنفس المتطلبات، - إمكانية حدوث إعادة تبلر نصف الهيدرات إلى ثنائي الهيدرات وإتمام إعادة التبلر. وبشكل مفضل، يتم اجراء العملية عند 10-45 م لمدة 0.5-4 ساعات، وبشكل أكثر تفضيلاً، - عند 20-30 م لمدة 1-2 ساعة.
- 15 يعد تحويل نصف الهيدرات إلى ثنائي الهيدرات والانهيدريد إلى ثنائي الهيدرات ممكناً بصورة حرارية حركية، ولكن نتيجة للثبات المرتفع لأنهيدريد كبريتات الكالسيوم، يستغرق تحويل الأنهيدريد إلى ثنائي الهيدرات زمناً أكثر بكثير (في الظروف الطبيعية، يحدث التحويل الذي يمكن الكشف عنه خلال بضعة أسابيع). ويعد تحويل نصف الهيدرات إلى ثنائي الهيدرات مفضلاً بشكل أكثر، حيث إنه يحدث بسرعة.
- 20 إذا تم تحقيق جميع الظروف أعلاه، تصل درجة الاستخلاص للفلزات الأرضية في المحلول حتى 98%، لا يتجاوز المحتوى المتبقي للفسفور، الفلور، والشوائب الفلزية القلوية في ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم 0.3% بالوزن، 0.1% بالوزن، و 0.05% بالوزن، بالترتيب.

يتم وصف عزل ناتج تركيز REM من محلول مائي في المرجع (مثل، Chemistry and technology of

rare and trace elements. Part 2. Ed. Bolshakov K.A., Moscow, High School, 1976, p. 360

(rus)) ولا يمثل موضوع الاختراع الحالي. كمثال، تعد عملية تشتمل على استخلاص سائل ل REM

في ناتج استخلاص عضوي، إعادة استخلاص REM من الطور العضوي باستخدام حمض مركز،

5 تعادل الحمض عن طريق الكربونات، فلزات قلووية أو أمونيا، وترسيب REM على صورة كربونات،

هيدروكسيد، إلخ. معروفاً جيداً. بالنسبة للاستخلاص من محاليل النترات، يتم بشكل نمطي استخدام

نواتج الاستخلاص العضوية التي أساسها مركبات الفسفور العضوية المتعادلة (بشكل مفضل تراهي

بوتيل الفوسفات - TBP). بالنسبة للاستخلاص من محاليل الكلوريد، يتم بشكل نمطي استخدام

نواتج الاستخلاص التي أساسها أحماض الفسفور العضوية (بشكل مفضل، حمض داي -2-إيثيل

10 هكسيل) حمض الفسفوريك - DEHPA). باختيار ظروف عملية مناسبة (طبيعة نظام الاستخلاص،

نسبة ناتج الاستخلاص العضوي/المحلول المائي، كمية الاستخلاص ومراحل إعادة الاستخلاص، نمط

ترسيب REM)، يمكن استخلاص ما يصل إلى 98% من REM تم تضمينه في المحلول بعد إعادة

استخلاص الجبس الفسفوري في ناتج التركيز.

وهكذا، يمثل إجمالي الاستخلاص ل REM من الجبس الفسفوري في ناتج التركيز وفقاً للاختراع الحالي

15 ما يصل إلى 95%.

يتم توضيح الاختراع الحالي بمزيد من التفاصيل أدناه باستخدام النماذج التوضيحية، التي يتم

استخدامها فقط للأغراض التوضيحية ولا يقصد منها تحديد نطاق الاختراع الحالي المحدد بعناصر

الحماية الملحق.

الأمثلة 1-7

20 تم اجراء إعادة التبلي ل $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ في محاليل $\%x$ من HNO_3 + $\%y$ من $Ca(NO_3)_2$ في ظل

الظروف التالية: درجة حرارة - 20-45 م، الزمن الإجمالي للتبلي - 3 ساعات، نسبة الوزن

للمحلول (L، سائل) ونصف هيدرات محمل (S، صلب)، $S/L = 1/1$ إلى $1/3$. تم اجراء إعادة التبلر عن طريق تقليب المعلق بشكل مستمر.

في نهاية عملية إعادة التبلر، تم ترشيح ناتج الترسيب لثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم باستخدام مرشح ضغطي. يتم غسل ثنائي هيدرات الناتج على المرشح بالماء في نمط تيار معاكس خماسي المرحلة. تمثل كمية ماء الغسل 70% بالوزن من الجبس الفسفوري المحمل.

يوضح جدول 1 تركيبة نصف الهيدرات الأولية وثنائي الهيدرات المعاد تبلره الناتج. يتم توضيح تراكيزات الشوائب فيما يتعلق بـ $CaSO_4$ اللامائي.

مثال 8

تم اجراء إعادة التبلر لـ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ في محاليل 7% من HCl + 17% من $CaCl_2$ في ظل الظروف التالية: درجة حرارة - 22-25 م، الزمن الإجمالي للتبلر - 3 ساعات، نسبة الوزن للمحلول (L، سائل) ونصف هيدرات محمل (S، صلب)، $S/L = 1/3$. تم اجراء إعادة التبلر عن طريق تقليب المعلق بشكل مستمر.

في نهاية عملية إعادة التبلر، تم ترشيح ناتج الترسيب لثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم باستخدام مرشح بالتفريغ. يتم غسل ثنائي هيدرات الناتج على المرشح بالأسيتون يليه بالتجفيف عند 50-70 م. تمثل كمية الأسيتون 200% بالوزن من الجبس الفسفوري المحمل.

يوضح جدول 2 تركيبة نصف الهيدرات الأولية وثنائي الهيدرات المعاد تبلره الناتج. يتم توضيح تراكيزات الشوائب فيما يتعلق بـ $CaSO_4$ اللامائي.

مثال 9 (تجربة مقارنة)

تم اجراء إعادة التبلر لـ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ في محلول 20% من HNO_3 + 30% من $Ca(NO_3)_2$ في ظل الظروف التالية: درجة حرارة - 20-25 م، الزمن الإجمالي للتبلر - 3 ساعات، نسبة الوزن

للمحلول (L، سائل) ونصف هيدرات محمل (S، صلب)، $S/L = 1/3$. تم اجراء إعادة التبلر عن طريق تقليب المعلق بشكل مستمر.

في نهاية عملية إعادة التبلر، تم ترشيح ناتج الترسيب لثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم باستخدام مرشح بالتفريغ. يتم غسل ثنائي هيدرات الناتج على المرشح بالأسيتون يليه بالتجفيف عند 50-70 م. تمثل كمية الأسيتون 200% بالوزن من الجبس الفسفوري المحمل.

يوضح جدول 3 تركيبة نصف الهيدرات الأولية وناتج الترسيب المعاد تبلره الناتج. يتم توضيح تراكيزات الشوائب فيما يتعلق بـ $CaSO_4$ اللامائي.

كما يتضح من البيانات في الجداول 1-3، إذا لم يتم تحقيق إعادة تبلر نصف الهيدرات إلى ثنائي هيدرات بالكامل، يتم خفض استخلاص الشوائب في المحلول بدرجة كبيرة، وبالتالي، يرتفع مستوى الشوائب في ناتج الترسيب غير القابل للذوبان المتبقي.

بينما تم وصف الاختراع الحالي بالتفصيل أعلاه، سوف يدرك شخص ماهر في هذا المجال أنه يمكن اجراء تعديلات واستبدالات مكافئة، وتقع هذه التعديلات والاستبدالات في نطاق الاختراع الحالي المحدد بعناصر الحماية الملحقة.

15

20

رقم	S/L	الزمن، بالساعات	تركيز ،HNO ₃ % بالوزن (مولار)	تركيز ،Ca(NO ₃) ₂ % بالوزن (مولار)	الطور الصلب	إجمالي ،H ₂ O % بالوزن	تبلر ،H ₂ O % بالوزن	،P ₂ O ₅ % بالوزن	،F % بالوزن	إجمالي ،Ln ₂ O ₃ % بالوزن
22-	1/3	3	%4 0.83) مولار)	%30 2.4) مولار)	مصدر الجبس الفسفوري	23.9	6.9	0.71	0.22	0.480
22-	1/1	3	%12 2.51) مولار)	%25 2.0) مولار)	مصدر الجبس الفسفوري	30.0	6.8	1.06	0.31	0.46
					ثنائي الهيدرات الناتج	29.30	20.7	0.03	0.01	0.015

0	0.082	0.050	0.26	20.7	31.6	ثنائي الهيدرات الناتج	(مولار)	(مولار)			
2	0.62	0.27	1.38	7.1	19.3	مصدر الجبس الفسفوري	%25 (2.0)	%12 (2.51)	3	1/3	22-
4	0.025	0.037	0.08	20.8	33.9	ثنائي الهيدرات الناتج	(مولار)	(مولار)			
0	0.51	0.28	0.86	6.9	31.6	مصدر الجبس الفسفوري	%25 (2.0)	%12 (2.51)	0.25	1/3	42-
3	0.055	0.042	0.093	19.5	29.6	ثنائي الهيدرات الناتج	(مولار)	(مولار)			

0	0.51	0.28	0.86	6.9	31.6	مصدر الجبس الفسفوري	%25 2.0)	%12 2.51)	3	1/3	42-
8	0.046	0.034	0.072	20.6	28.9	ثنائي الهيدرات الناتج	مولار)	مولار)			
4	0.45	0.36	1.58	7.2	27.1	مصدر الجبس الفسفوري	%40 3.4)	%1.5 0.33)	2	1/3	22-
8	0.11	0.12	0.56	19.1	33.4	ثنائي الهيدرات الناتج	مولار)	مولار)			
1	0.42	0.25	0.99	7.1	28.6	مصدر الجبس الفسفوري	%10 0.8)	%19 3.9)	2	1/3	22-
4	0.061	0.028	0.91	20.4	29.9	ثنائي	مولار)	مولار)			

						المهدرات					
						الناتج					

جدول 2

إجمالي ،Ln ₂ O ₃ % بالوزن	،F % بالوزن	،P ₂ O ₅ % بالوزن	تبلر ،H ₂ O % بالوزن	إجمالي ،H ₂ O % بالوزن	الطور الصلب
0.77	0.42	1.28	7.3	28.5	مصدر الجبس الفسفوري
0.108	0.075	0.13	20.7	29.3	داي هيدرات ناتج

جدول 3

،K ₂ O % بالوزن	،Na ₂ O % بالوزن	إجمالي ،Ln ₂ O ₃ % بالوزن	،F % بالوزن	،P ₂ O ₅ % بالوزن	تبلر ،H ₂ O % بالوزن	إجمالي ،H ₂ O % بالوزن	الطور الصلب
0.09 7	0.28 9	0.584	0.36	2.34	7.5	31.1	مصدر الجبس الفسفوري
0.04 7	0.11 2	0.394	0.07	0.47 7	12.9	13.1	داي هيدرات ناتج

عناصر الحماية

- | | |
|---|---|
| 1. طريقة لاستخلاص الفلزات الأرضية النادرة (REM) من الجبس الفسفوري تشتمل على | 1 |
| استخلاص REM داخل محلول، حيث يتم اجراء الاستخلاص عن طريق إعادة التبلر | 2 |
| لنصف هيدرات أو أنهيدريت كبريتات الكالسيوم إلى ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم | 3 |
| باستخدام ملح كالسيوم قابل للذوبان عند تركيز يبلغ 0.075-3.75 مولار (من حيث | 4 |
| Ca^{2+}) وحمض قوي (ثابت تأين $>$ صفر) عند تركيز يبلغ 0.2 - 8.0 مولار (من حيث | 5 |
| H^{+}). | 6 |
| 2. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يتم استخدام نترات الكالسيوم أو كلوريد | 1 |
| الكالسيوم، أو خليط منها على صورة ملح الكالسيوم، وحمض النتريك أو حمض | 2 |
| الهيدروكلوريك أو خليط منها على صورة الحمض. | 3 |
| 3. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يتم اجراء إعادة التبلر عند 10-50° م خلال | 1 |
| 0.25 - 4.0 ساعات. | 2 |
| 4. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يتم اجراء إعادة التبلر عند 20-30° م خلال | 1 |
| 2.0 - 3.0 ساعات. | 2 |

ROYAUME DU MAROC

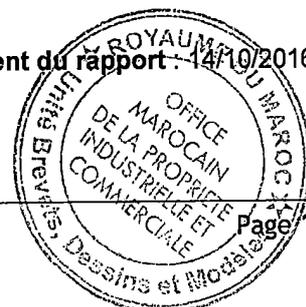
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية
المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 38441	Date de dépôt : 08/11/2013 ; Date d'entrée en phase nationale : 22/09/2015
Déposant : OPENED JOINT STOCK COMPANY "UNITED CHEMICAL COMPANY URALCHEM"	Date de priorité: 05/03/2013
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ PERMETTANT D'EXTRAIRE DES MÉTAUX DE TERRES RARES	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents cités par l'examineur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 14/10/2016
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



Partie 1 : Considérations générales		
<i>Cadre 1 : base du présent rapport</i>		
Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :		
<ul style="list-style-type: none"> • <u>Description</u> 9 Pages • <u>Revendications</u> 4 • <u>Planches de dessin</u> 5 Pages 		
Partie 2 : Rapport de recherche		
Classement de l'objet de la demande :		
CIB : C22B3/06, 59/00		
Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :		
EPOQUE, Orbit		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	RU2293781 ; INST KHIM I T REDKIKH EHLEMENT ; 20-02-2007	1-4
A	RU2225892 ; LOKSHIN EH P et AL ; 20-03-2004	1-4
A	PL272533 ; POLITECHNIKA KRAKOWSKA ; 20-02-1989	1-4
A	EP0522234 ; GORNY Y G ; 13-01-1993	1-4
*Catégories spéciales de documents cités :		
<p>-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs</p> <p>-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté</p>		

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 1-4 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-4 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-4 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : RU2293781

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents cités ne divulgue les caractéristiques revendiquées dans les revendications 1-4, donc l'objet des revendications 1-4 est nouveau selon l'article 26 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue une méthode d'extraction des métaux de terres rares (REM) à partir du phosphogypse, qui comprend la lixiviation des métaux des terres rares dans la solution.

L'objet de la revendication 1 diffère de ce document D1 en ce que la lixiviation est effectuée par recristallisation de l'hémihydrate ou d'anhydrite de sulfate de calcium dans le dihydrate de sulfate de calcium avec un sel soluble de calcium à une concentration de 0,075 à 3,75 M (en termes de Ca²⁺) et acide fort (pK_a < 0) à une concentration de 0,2 à 8,0 M (en termes de H⁺).

Le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture d'une méthode alternative d'extraction des métaux rares à partir du phosphogypse.

La solution proposée dans la présente demande peut être considérée comme inventive, car les caractéristiques techniques mentionnées ci-dessus ne sont pas connues de l'art antérieur, et que l'invention dans son ensemble n'est pas évidente pour l'homme de métier dans le but de fournir une solution technique qui consiste à accroître l'efficacité de l'extraction des REM du phosphogypse et à purifier le sulfate de calcium, du phosphore et des additifs fluorés.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-4 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.