



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 38443 A1**
- (51) Cl. internationale : **B01D 11/04; B01D 21/01; C02F 1/58; C02F 1/52; C02F 1/26**
- (43) Date de publication : **31.08.2016**
-
- (21) N° Dépôt : **38443**
- (22) Date de Dépôt : **22.09.2015**
- (30) Données de Priorité : **05.03.2013 RU 2013109741**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/RU2013/000989 08.11.2013**
- (71) Demandeur(s) : **OPENED JOINT STOCK COMPANY "UNITED CHEMICAL COMPANY URALCHEM", 10, Presnenskaya naberezhnaya Moscow, 123317 (RU)**
- (72) Inventeur(s) : **GENKIN, Mikhail Vladimirovich ; EVTUSHENKO, Aleksey Vladimirovich ; KOMKOV, Aleksey Aleksandrovich ; SAFIULINA, Alfiya Minerovna ; SPIRIDONOV, Vasilii Sergeevich ; SHVETSOV, Sergey Vladimirovich**
- (74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY TMP AGENTS**
-
- (54) Titre : **MÉTHODE DE PURIFICATION DE SOLUTIONS DE LIXIVIATION EN CIRCULATION POUR ÉLIMINER LES PHOSPHATES ET LES FLUORURES**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne une méthode de purification de solutions acides de sels, en particulier celles formées lors du traitement complexe de l'apatite produisant un concentré de métaux des terres rares (REM) à partir des impuretés phosphore, fluor et métaux alcalins consistant à précipiter le phosphore et le fluor sous la forme de phosphates et de fluorures de calcium ainsi que les métaux alcalins sous la forme de silicofluorures de métaux alcalins, de façon qu'avant la précipitation des phosphates et fluorures de calcium et des silicofluorures de métaux alcalins, l'acide est extrait de façon sélective dans un agent d'extraction organique, et après la précipitation des phosphates et fluorures de calcium et des silicofluorures de métaux alcalins, l'acide est ré-extrait de l'agent d'extraction dans une solution aqueuse. Cette méthode permet l'élimination des impuretés phosphore, fluor et métaux alcalins et la régénération de l'acide.

- 1 -

(طريقة لتنقية محاليل ترشيح الدوران من الفوسفات والفلوريدات)

الملخص

يتعلق الاختراع الحالي بطريقة لتنقية المحاليل الحمضية من الأملاح، وبخاصة تلك التي تم تكوينها في سياق معالجة الأباتيت المعقد الناتج لركيزة معدن أرضي نادر (REM) من شوائب الفسفور والفلور والمعادن القلوية التي تشتمل على ترسيب الفسفور والفلور في شكل فوسفات الكالسيوم والفلوريدات والمعادن القلوية في شكل فلوريدات السليكو بالمعادن القلوية، حيث أنه قبل 5 ترسيب فوسفات الكالسيوم والفلوريد وسليكو الفلوريد بالمعادن القلوية، يتم استخلاص الحمض بصورة انتقائية إلى مستخلص عضوي، وبعد ترسيب فوسفات الكالسيوم والفلوريد وسليكو الفلوريد بالمعادن القلوية، يتم استخلاص الحمض من المستخلص إلى محلول مائي. تسمح تلك الطريقة بإزالة الشوائب الفسفورية والفلورية والمعادن الفلورية وإعادة توليد الحمض.

31 AOUT 2016

(طريقة لتنقية محاليل ترشيح الدوران من الفوسفات والفلوريدات)الوصف الكاملالمجال التقني:

يتعلق الاختراع الحالي بتقنيات استخلاص مكونات قيمة من مواد خام معدنية، وبخاصة بالتنقية من محاليل ترشيح دوران الفوسفات والفلوريد المستخدمة في سياق استخلاص المعادن الأرضية النادرة (REM) من جبس فسفوري.

الخلفية التقنية:

غالباً ما تتم معالجة المواد الخام بمحلول حمضي في صناعة ما. بعد إزالة المكون المستهدف من هذا المحلول، يظل حجم كبير من السائل المشتمل على حمض وملح قابل للذوبان. وغالباً ما يكون استخدام هذه المحاليل معقداً بوجود شوائب تعوق ترشيح المكون المستهدف. ويعتبر إزالة تلك الشوائب بالإضافة إلى استعمال المحلول مهمة معقدة ومكلفة.

من المعروف أن من بين كل أنواع مواد الفوسفات الخام المعالجة لمادة مخصصة، تكون ركيزة أباتيت التي تحتوي على حوالي 0.9% من عناصر التربة النادرة، الأكثر قيمة من الناحية العملية كمصدر للعناصر الأرضية النادرة. ويكون للأباتيت ميزة مقارنة بالأنواع الأخرى من المواد مثل لوباريت في ضوء تركيبته ومحتوى المعادن النادرة من الإيتريوم، عناصر أرضية نادرة متوسطة وثقيلة.

في سياق معالجة الأباتيت بحمض النتريك، تتحول (REM) المحتواه بالأباتيت إلى محلول فوسفات نيتروجين (نترات الفوسفات). وتتسبب التركيبة الملحية المعقدة بمحلول فوسفات النترات في عمليات استخلاص المعادن الأرضية النادرة أثناء معالجة الأباتيت.

وتكون العملية الرئيسية لمعالجة الأباتيت هي تقنية حمض الكبريتيك لانتاج حمض فسفوري من الأباتيت. في هذه الحالة، يكون منتج النفايات الرئيسي الفوسفات الجبسي (سلفات الكالسيوم الملوثة بالشوائب من REM، Sr، Al، Fe، F، P₂O₅) الذي يشتمل على غالبية المعادن الأرضية النادرة المحتواه بالأباتيت. كل عام، يتم إرسال ملايين الأطنان من الفوسفات الجبسي المحتوي على حوالي 0.5% (REM) فيما يتعلق بالأكاسيد التي لم يتم استخراجها حالياً منه، إلى النفايات. ويكون أيضاً وجود تلك النفايات التي تحتوي على مركبات سامة تحتوي على الفلور مشكلة بيئية.

تشتمل عملية لاستخلاص العناصر الأرضية النادرة من المحاليل التي تحتوي على فوسفات وكالسيوم والحمض المعدني بـ (REM) الموصوفين بالبراءة الروسية رقم 2118613 تحييد محلول قلوي والحصول على ترسيب/راسب من فوسفات (REM).

في طريقة لاستخلاص (REM) من الأباتيت الموصوف بالبراءة الروسية رقم 2049727، يتم تحييد محلول نيتروجين الفوسفات الذي تم الحصول عليه بعد معالجة الأباتيت بالحمض وفصل الراسب بالأمونيا، ويتم فصل راسب ركيزة (REM) التجارية من المحلول.

من المعروف جيداً أنه يمكن ترسيب الفسفور كفسفات كالسيوم بينما يمكن ترسيب الفلور والصدوديوم والبوتاسيوم كفلوريد كالسيوم وفلوريدات سليكو صوديوم وبوتاسيوم. ومع ذلك قد يحدث ترسيب هذه المركبات فقط من المحاليل المتعادلة أو الحمضية بصورة طفيفة (الرقم الهيدروجيني أكبر من 3). عند استخدام محاليل تحتوي على 0.5 مول/لتر من الحمض، تكون هذه الطريقة غير جذابة حيث ينتج عنها استهلاك ملحوظ للكواشف وتدهور اقتصاديات العملية.

المادة المكررة المصفاة إلى رقم هيدروجيني أكبر من 6. ويُفضل إضافة الكالسيوم في هيئة جير $(CaCO_3)$ أو حجر جيرى $(CaO \text{ or } Ca(OH)_2)$ ، بالتالي يتم دمج مُدخل الكالسيوم في المحلول وتحييده. ويتم ترسيب أيونات الفوسفات والفلووريد في هيئة $CaHPO_4$ ، $Ca_3(PO_4)_2$ ، و CaF_2 . في حالة وجود أيونات سيليكوفلووريد بالمحلول، يتم ترسيب تلك الأنيونات في هيئة $(Na,K)_2SiF_6$ ، بإضافة مركبات الصوديوم أو البوتاسيوم. إذا تم طلب تنقية المحلول من الصوديوم والبوتاسيوم، تتم إضافة حمض فلوسيليك أو سليكوفلووريد الكالسيوم إلى المادة المكررة المصفاة، فيتم ترسيب (Na_2SiF_6) و (K_2SiF_6) . يتم توجيه المحلول المحايد المنقى إلى إعادة استخلاص الحمض من الطور العضوي، بحيث تتم إعادة توليد المستخلص العضوي ومحلول الدوران المائي والحمض. وبما أن عملية الاستخلاص وإعادة الاستخلاص قابلة للانعكاس، يمكن انتقاء الظروف بحيث يتم خفض فقدان الحمض بنسبة 75-98%. لهذا الغرض، يُفضل تنفيذ استخلاص الحمض ومراحل إعادة الاستخلاص بشلالات معاكسة التيار متعددة المراحل. ومن الضروري أيضاً انتقاء مستخلص عضوي مناسب، ونسبة دفق المستخلص العضوي ومحلول مائي وعدد مراحل الاستخلاص وإعادة الاستخلاص.

لاستخلاص أحماض النترك وأحماض الهيدروكلوريك (إضافة إلى أحماض هيدروبروميك ووهيدروأبيديك)، يمكن استخدام الكيتون، مونو-وبولي إثيرات، إسترات وأميدات حمض الفسفوريك أو خلائط منهم. لاستخلاص حمض البركلوريك، يُفضل استخدام إسترات حمض الفسفوريك. وتستخلص كل تلك المركبات بصورة ضعيفة حمض الفسفوريك والفلووريد وأنيونات السيليكوفلووريد.

قد تكون أولوية عمليات استخلاص المكونات القيمة (المكونات المستخلصة، ما عدا الفسفور والفلور) واستخلاص الحمض اعتبارية. وفقاً للاختراع الحالي، قد يتم تنفيذ استخلاص

الوقت مع استخلاص المكونات القيمة بشرط استخدام المستخلص العضوي المناسب للاستخلاص لكلا الحمض ومكون قيم، د) قبل وبعد استخلاص المكونات القيمة مع سحب محلول مائي من عملية استخلاص الحمض واستخلاص المكونات القيمة، وإعادة المحلول المائي ومادة مكررة مصفاة إلى عملية استخلاص الحمض. وتوضح الأشكال 1-4 تلك الجوانب بالاختراع الحالي.

5

يمكن أن يكون المكون القيم المذكور مركبات (REM) التي تم الحصول عليها أثناء معالجة الجبس الفوسفاتي مثلاً.

يتم توضيح الاختراع الحالي أكثر تفصيلاً أدناه باستخدام الأشكال والنماذج المثالية التي تعمل فقط للأغراض التوضيحية ولا يُقصد منها الحد من منظور الاختراع الحالي المحدد بواسطة عناصر الحماية المرفقة.

10

وصف الرسوم والأشكال:

يصور شكل 1 مخطط لاستخلاص مكون قيم من محلول الملح حيث يتم استخلاص حمض بعد استخلاص المكون القيم من محلول مائي إلى طور عضوي.

يصور شكل 2 مخطط لاستخلاص مكون قيم من محلول ملحي، حيث يتم استخلاص حمض قبل استخلاص المكون القيم من محلول مائي إلى طور عضوي.

15

يصور شكل 3 مخطط لاستخلاص مكون قيم من محلول ملحي، حيث يتم استخلاص حمض من محلول مائي إلى طور عضوي في نفس الوقت مع المكون القيم.

يصور شكل 4 مخطط لاستخلاص مكون قيم من محلول ملحي، حيث يتم تنفيذ استخلاص

مثال 1.

تم تلامس 100 جزء بالحجم من محلول يحتوي على 250 جرام/لتر $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، 60 جرام/لتر HNO_3 ، 2 جرام/لتر من أكاسيد معدنية أرضية نادرة Ln_2O_3 ، و6 جرام/لتر H_3PO_4 ، و1.5 جرام/لتر H_2SiF_6 ، 4 مرات على التوالي مع 50 جزء بالحجم من فوسفات ترائي بوتيل غير مخفف (TBP) يحتوي على 125 جرام/لتر HNO_3 . بعد التلامس الرابع، احتوت المادة المصفاة المكررة على 250 جرام/لتر من $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، و58 جرام/لتر من HNO_3 ، و0.08 جرام/لتر من Ln_2O_3 ، و6 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 .

تم توجيه المادة المصفاة المكررة التي تم الحصول عليها إلى عمود زجاجي ممتليء بـ 10 أجزاء حجمية من إيثر تريت-بوتيل الميثيل (MTBE) (نسبة H/D = 40) مع معدل دفق يبلغ 10 جزء/ساعة. وتم توجيه المستخلص العضوي (MTBE) باتجاه المحلول المائي بمعدل 7.5 جزء/ساعة. احتوت المادة المصفاة المكررة الخارجة على 250 جرام/لتر من $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، و6 جرام/لتر من HNO_3 ، 6 جرام/لتر من H_3PO_4 ، 1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 . واحتوى (MTBE) الخارجة على 70 جرام/لتر من HNO_3 .

تم تحييد المادة المصفاة المكررة التي تم الحصول عليها بعد استخلاص حمض النتريك بالحجر الجيري للوصول إلى رقم هيدروجيني = 6.0. وتم الحصول على راسب يحتوي على 35% من CaHPO_4 ، و10% من CaF_2 و2.5% من SiO_2 . احتوى المحلول المحايد على 260 جرام/لتر من $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، و0.1 جرام/لتر من H_3PO_4 ، وأصغر من 0.1 جرام/لتر من الفلوريدات.

تم توجيه المحلول المحايد إلى عمود زجاجي ممتليء بـ 10 أجزاء حجمية من مستخلص حمض النتريك في (MTBE) (نسبة H/D = 40) بمعدل دفق يبلغ 10 جزء/ساعة. وتم توجيه (MTBE) المستخلص، على 70 جرام/لتر من HNO_3 باتجاه المحلول المائي بمعدل 7.5

جزء/ساعة. واحتوت المادة المصفاة المكررة الخارجة على 250 جرام/لتر من $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، و6 جرام/لتر من HNO_3 ، و6 جرام/لتر من H_3PO_4 و1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 . واحتوى المستخلص العضوي الخارج على 8 جرام/لتر من HNO_3 . واحتوى المحلول الخارج على 260 جرام/لتر من $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ و52 جرام/لتر من HNO_3 .

5 بالتالي، تم تنفيذ استخلاص المكونات القيمة (REM) من محلول الملح وتم استخلاص حمض النتريك انتقائياً إلى مستخلص عضوي، وتمت تنقية المحلول من شوائب الفسفور والفلورنتين ومن ثم تمت إعادة توليد المستخلص العضوي وتمت إعادة حمض النتريك إلى محلول الملح. كان الفاقد من الحمض 13.5%.

مثال 2

10 تمت ملامسة 100 جزء حجمي من محلول يحتوي على 160 جرام/لتر من CaCl_2 ، 90 جرام/لتر من HCl ، 3 جرام/لتر من الأكاسيد المعدنية النادرة الأرضية Ln_2O_3 ، و5 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و2.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 خمس مرات على التوالي مع 100 جزء حجمي من 50% من المحلول العضوي لداي-(2-إيثيل هكسيل)حمض الفسفوريك (DEHPA) في كبروسين تمت إزالة رائحته يحتوي على 70 جرام/لتر من HCl . بعد التلامس الخامس، احتوت

15 المادة المصفاة المكررة على 160 جرام/لتر من CaCl_2 ، 91 جرام/لتر من HCl ، 0.06 جرام/لتر من Ln_2O_3 ، 3 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و2.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 .

تم توجيه المادة المصفاة المكررة إلى عمود زجاجي ممتليء بـ10 أجزاء حجمية من 3-ميثيل بوتان-2-واحد (ميثيل أيزوبروبيل كيتون، MIPK) (نسبة H/D=40) بمعدل دفع يبلغ 10 جزء/ساعة. وتم توجيه المستخلص العضوي (MIPK) باتجاه المحلول المائي بمعدل يبلغ 50 جزء/ساعة. واحتوت المادة المصفاة المكررة الخارجة على 160 جرام/لتر من CaCl_2 ، و14 جرام/لتر

من HCl ، و 5 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و 2.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 . واحتوت (MIPK) الخارجة على 10 جرام/لتر من HCL.

تم تحييد المادة المصفاة المكررة التي تم الحصول عليها بعد استخلاص حمض الهيدروكلوريك بالحجر الجيري للوصول إلى رقم هيدروجيني = 6.0. تم الحصول على راسب يحتوي على 40% من $CaHPO_4$ ، و 17% من CaF_2 ، و 4.5 SiO_2 . واحتوى المحلول المحايد على 172 جرام/لتر من $CaCl_2$ ، وأقل من 0.1 جرام/لتر من H_3PO_4 ، وأقل من 0.1 جرام/لتر من الفلوريدات.

تم توجيه المحلول المحايد إلى عمود زجاجي ممتليء بـ 10 أجزاء حجمية من مستخلص حمض الهيدروكلوريك في (MIPK) (نسبة H/D = 40) بمعدل دفع يبلغ 10 جزء/ساعة. وتم توجيه (MIPK) التي تحتوي على 10 جرام/لتر من HCl باتجاه المحلول المائي بمعدل 50 جزء/ساعة. واحتوت المادة المصفاة المكررة الخارجة على 250 جرام/لتر من $Ca(NO_3)_2$ ، و 6 جرام/لتر من HNO_3 ، و 6 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و 1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 . واحتوى المستخلص العضوي الخارج على 0.3 جرام/لتر من HCl . واحتوى المحلول الخارج على 172 جرام/لتر من $CaCl_2$ ، و 71 جرام/لتر من HCl.

بالتالي، تم تنفيذ استخلاص المكونات القيمة (REM) من المحلول الملحي وتم استخلاص حمض الهيدروكلوريك انتقائياً إلى المستخلص العضوي، وتمت تنقية المحلول من شوائب الفسفور والفلورنتين ومن ثم تمت إعادة توليد المستخلص العضوي وتمت إعادة حمض الهيدروكلوريك إلى محلول الملح. كان الفاقد من الحمض 21.1%.

مثال 3.

تم توجيه 100 جزء حجمي من محلول يحتوي على 250 جرام/لتر من $Ca(NO_3)_2$ ، 60

جرام/لتر من (H_3PO_4) ، و1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 ، و1.2 جرام/لتر من KNO_3 إلى عمود زجاجي ممتليء بـ10 أجزاء حجمية من 4-ميثيل بنتان-2-واحد (ميثيل أيزو بوتيل كيتون، MIBK) (نسبة H/D = 40) بمعدل دفع يبلغ 10 جزء/ساعة. وتم توجيه المستخلص العضوي (MIBK) باتجاه المحلول المائي بمعدل 10 جزء/ساعة. واحتوت المادة المصفاة المكررة الخارجة على 250 جرام/لتر من $Ca(NO_3)_2$ ، و2 جرام/لتر من HNO_3 ، و2 جرام/لتر من Ln_2O_3 ، و6 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 ، و1.2 جرام/لتر من KNO_3 . واحتوى (MIBK) الخارج على 61 جرام/لتر من HNO_3 .

تم تلامس المادة المصفاة المكررة التي تم الحصول عليها مرتين على التوالي مع 50 جزء حجمي من 20% من محلول أكسيد فوسفين تراي ألكايل (TRPO) في كيروسين مزال عطريته. بعد التلامس الثاني، احتوت المادة المصفاة المكررة على 250 جرام/لتر من $Ca(NO_3)_2$ ، و2 جرام/لتر من HNO_3 ، و0.01 جرام/لتر من Ln_2O_3 ، و6 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 ، و1.2 جرام/لتر من KNO_3 .

تمت معالجة المادة المصفاة المكررة التي تم الحصول عليها بعد استخلاص (REM) بـ1 جزء حجمي من 40% H_2SiF_6 ، ومن ثم تم تحييد المادة المصفاة المكررة التي تم الحصول عليها بالحجر الجيري للوصول إلى رقم هيدروجيني = 6.0. وتم الحصول على راسب يحتوي على 33% من $CaHPO_4$ ، و15% من CaF_2 ، و5.5% SiO_2 ، و12% K_2SiF_6 . احتوى المحلول المحايد على 260 جرام/لتر من $Ca(NO_3)_2$ ، و0.1 جرام/لتر من H_3PO_4 ، وأصغر من 0.1 جرام/لتر من الفلوريدات، و0.75 جرام/لتر من KNO_3 .

تم توجيه المحلول المحايد إلى عمود زجاجي ممتليء بـ10 أجزاء حجمية من مستخلص حمض النتريك في (MIBK) (نسبة H/D = 40) بمعدل دفع يبلغ 10 جزء/ساعة. وتم توجيه

المستخلص العضوي (MIBK) المحتوي على 61 جرام/لتر من HNO_3 ، باتجاه المحلول المائي بمعدل 10 جزء/ساعة. واحتوى المستخلص العضوي الناتج على 3.5 جرام/لتر من HNO_3 . واحتوى المحلول الناتج على 260 جرام/لتر من $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، و54 جرام/لتر من HNO_3 .

5 بالتالي، تم استخلاص حمض النتريك انتقائياً إلى المستخلص العضوي، وتم تنفيذ استخلاص المكونات القيمة (REM) من المحلول الحمضي الخفيف بالأملاح، وتمت تنقية المحلول من الشوائب الفسفورية والفلور والبوتاسيوم ومن ثم تمت إعادة توليد المستخلص العضوي وتمت إعادة حمض النتريك إلى المحلول الملحي. كان فقد الحمض 10%.

مثال 4.

10 تم توجيه 100 جزء حجمي من محلول يحتوي على 250 جرام/لتر من $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، و60 جرام/لتر من HNO_3 ، و2 جرام/لتر من الأكاسيد المعدنية الأرضية النادرة (REM) من Ln_2O_3 ، و6 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 إلى عمود زجاجي ممتليء بـ10 أجزاء حجمية من 20% من محلول (TRPO) في (MIBK) (نسبة H/D = 40) بمعدل دفع يبلغ 10 جزء/ساعة. وتم توجيه المستخلص العضوي 20% من محلول (TRPO) في (MIBK) باتجاه المحلول المائي بمعدل 12 جزء/ساعة. واحتوت المادة المصفاة المكررة الناتجة على 250 جرام/لتر من $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، و9 جرام/لتر من HNO_3 ، و0.22 جرام/لتر من Ln_2O_3 ، و6 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 . واحتوى المستخلص الناتج على 82 جرام/لتر من HNO_3 وREM.

تم تحييد المادة المصفاة المكررة التي تم الحصول عليها بعد الاستخلاص بالحجر الجيري للوصول إلى رقم هيدروجيني = 6.0. وتم الحصول على راسب يحتوي على 47% من CaHPO_4 ،

و14% من CaF_2 ، و3% من SiO_2 . احتوى المحلول المحايد على 260 جرام/لتر من $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، و0.1 جرام/لتر من H_3PO_4 ، وأصغر من 0.1 جرام/لتر من الفلوريدات.

تمت معالجة المستخلص العضوي 3 مرات متتالية بـ50 جزء حجمي من حمض النتريك عند تركيز 360 جرام/لتر لاستخلاص (REM) منه. بعد استخلاص (REM)، احتوى الطور العضوي على 104 جرام/لتر من HNO_3 .

تم توجيه المحلول المحايد إلى عمود زجاجي ممتليء بـ10 أجزاء حجمية من حمض النتريك بالمستخلص العضوي (نسبة $\text{H/D} = 40$) بمعدل دفع يبلغ 10 جزء/ساعة. وتم توجيه 20% من محلول (TRPO) في (MIBK) يحتوي على 104 جرام/لتر من HNO_3 باتجاه المحلول المائي بمعدل 10 جزء/ساعة. واحتوى المستخلص العضوي الخارج على 16 جرام/لتر من HNO_3 . واحتوى المحلول الخارج على 20 جرام/لتر من $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، و82 جرام/لتر من HNO_3 .

بالتالي، تم تنفيذ استخلاص المكونات القيمة (REM) من المحلول الملحي في ذات الوقت مع استخلاص حمض النتريك إلى المستخلص العضوي، وتمت تنقية المحلول من شوائب الفسفور والفلورين، ومن ثم تمت إعادة توليد المستخلص العضوي، وتمت إعادة حمض النتريك إلى المحلول الملحي.

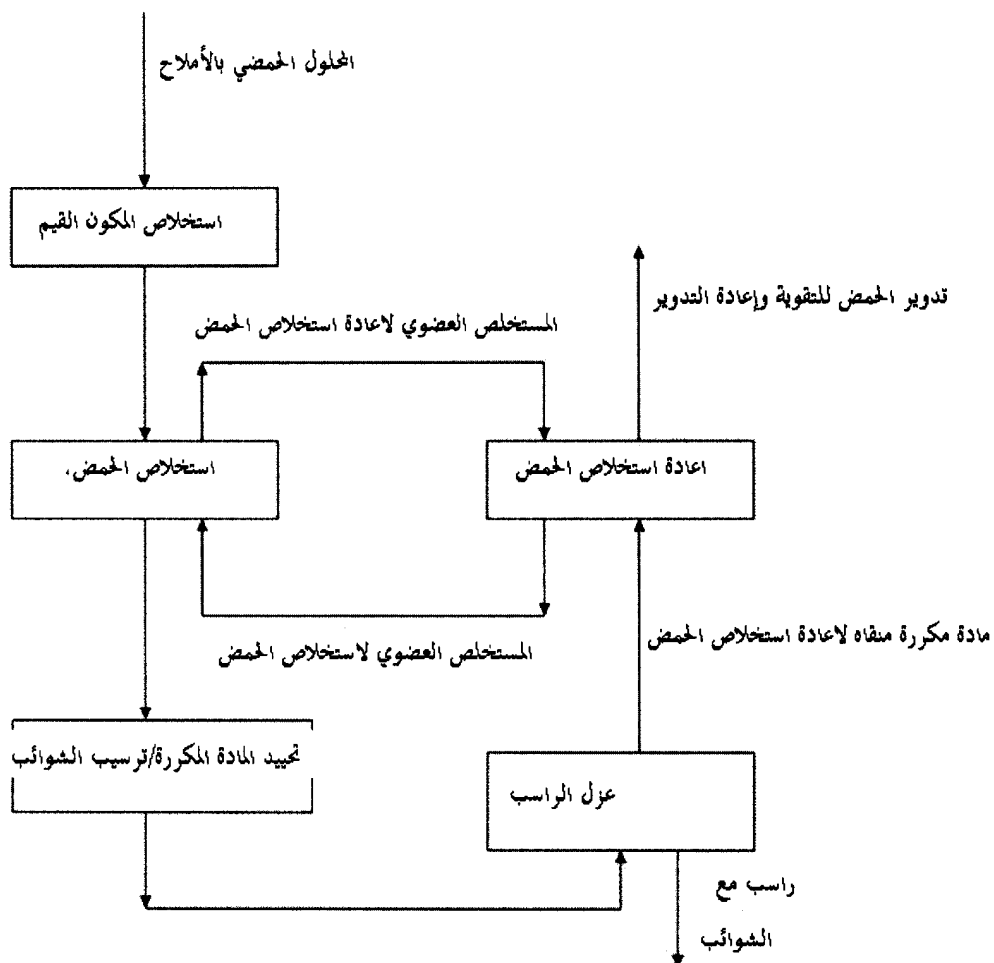
بينما يتم وصف الاختراع الحالي تفصيلاً أعلاه، سوف يدرك الماهر بالفن إمكانية عمل تعديلات واستبدالات مكافئة وتكون تلك التعديلات والاستبدالات بمنظور الاختراع الحالي المحدد بواسطة عناصر الحماية المصاحبة.

عناصر الحماية

- 1 - طريقة لتنقية المحاليل الحمضية من الأملاح، من شوائب الفسفور والفلور 1
- والمعادن القلوية التي تشتمل على ترسيب فوسفات الكالسيوم والفلوريدات 2
- وفلوريدات السليكو بالمعادن القلوية، حيث قبل ترسيب فوسفات الكالسيوم 3
- والفلوريد وسليكو الفلوريد بالمعادن القلوية، يتم استخلاص الحمض بصورة انتقائية 4
- إلى مستخلص عضوي بينما يظل الفسفور والفلور والمعادن القلوية بالمادة المصفاة 5
- المكررة وبعد ترسيب فوسفات الكالسيوم والفلوريد وسليكو الفلوريد بالمعادن القلوية، 6
- يتم إعادة توليد الحمض من المستخلص إلى محلول مائي. 7
- 2- طريقة وفقاً لعنصر 1، حيث يتم إنتقاء المعدن القلوي من مجموعة تحتوي على 1
- صوديوم وبوتاسيوم. 2
- 3- الطريقة وفقاً لعنصر 1، حيث يتم إنتقاء الحمض من مجموعة تحتوي على حمض 1
- لنتريك وحمض الهيدروكلوريك وحمض الهيدروبروميك وحمض البيركلوريك. 2
- 3
- 4- الطريقة وفقاً لعنصر 1، حيث بعد استخلاص الحمض وقبل ترسيب فوسفات 1
- الكالسيوم والفلوريدات وسليكو فلوريدات بالمعادن القلوية من المحلول المائي، يتم 2
- استخلاص مكونات أخرى مقدمة إلى المحلول المائي بدلاً من الفسفور والفلور. 3
- 5- الطريقة وفقاً لعنصر 4، حيث تكون المكونات القيمة معادن أرضية نادرة. 1
- 6- الطريقة وفقاً لعنصر 1، حيث يتم أداء استخلاص المكونات القيمة عدا 1
- الفسفور والفلور من المحلول وقبل استخلاص الحمض. 2

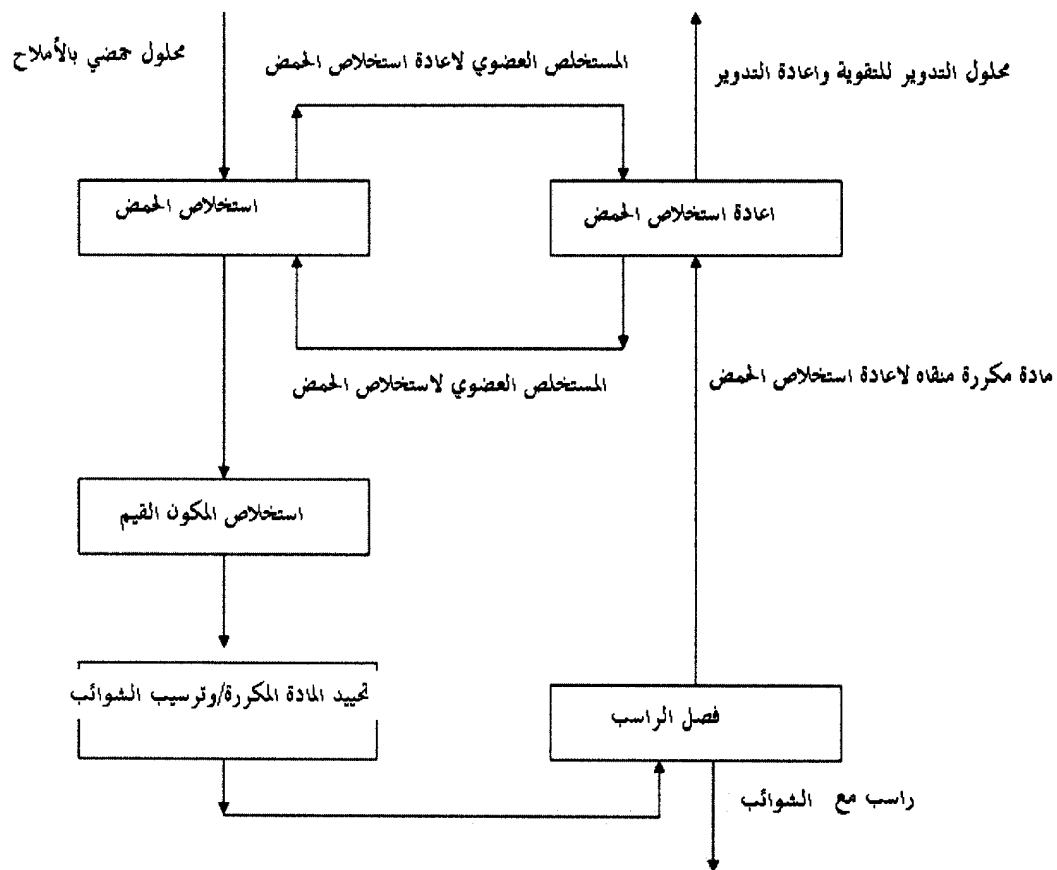
- 7- الطريقة وفقاً لعنصر 1، حيث يتم أداء استخلاص المكونات القيمة عدا 1
- الفسفور والفلور من المحلول في ذات الوقت مع استخلاص الحمض باستخدام 2
- مستخلص ذو قدرة على استخلاص الحمض والمكون القيم في نفس الوقت. 3
- 8- الطريقة وفقاً لعنصر 1، حيث يتم أداء استخلاص المكونات القيمة عدا 1
- الفسفور والفلور أثناء المرحلة الوسيطة باستخلاص الحمض بتوجيه المحلول الحمضي 2
- للأملاح إلى استخلاص الحمض، وسحب المحلول المائي الذي يحتوي على المكون 3
- القيم إلى استخلاص المكونات القيمة، وإعادة المحلول المائي الناتج إلى عملية 4
- استخلاص الحمض. 5
- 9- الطريقة وفقاً لعنصر 3، حيث يتم استخدام الكيتونات، مونو-وبولي إيثرات، 1
- إسترات وأميدات حمض الفسفور أو خلائط منهم لاستخلاص أحماض النتريك 2
- والهيدروكلوريك وأحماض الهيدروبروميك والهيدروأيوديك ويتم استخدام إسترات حمض 3
- الفسفوريك لاستخلاص حمض البيركلوريك. 4

شكل ١



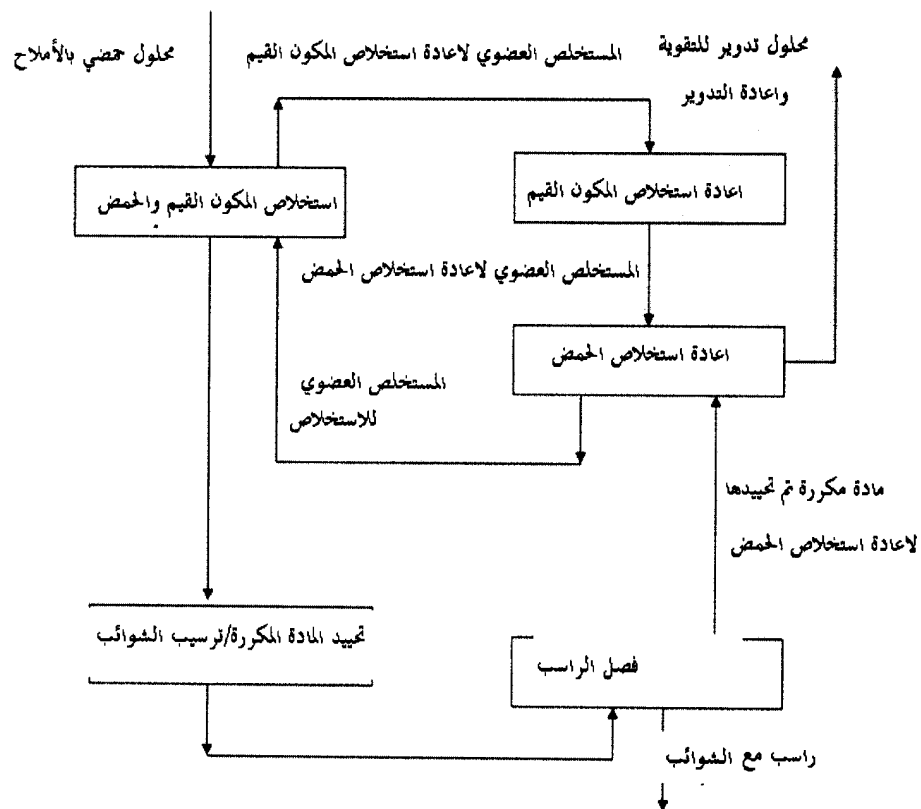
أصل		
		اسم الطالب
1	رقم اللوحة	4
		عدد اللوحات

شكل ٢



أصل		
2	رقم اللوحة	4
اسم الطالب		عدد اللوحات

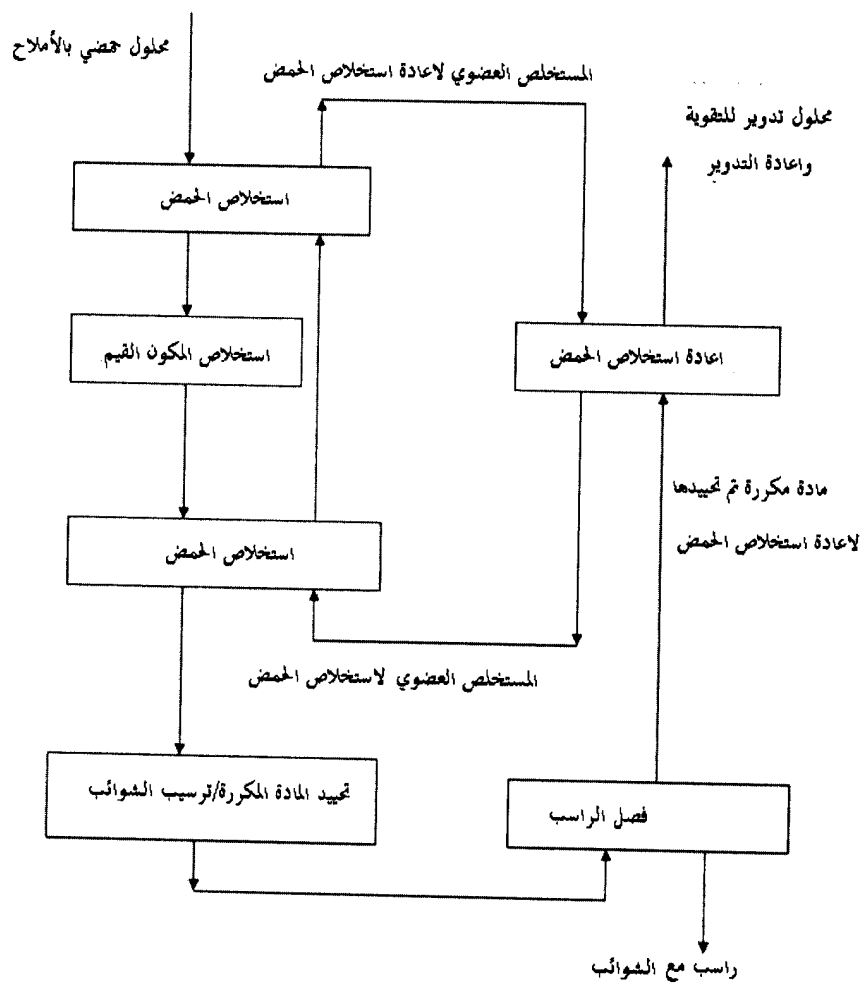
شكل ٣



أصل

اسم الطالب

شكل ٤



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 : 38443	Date de dépôt : 08/11/2013
Déposant : OPENED JOINT STOCK COMPANY "UNITED CHEMICAL COMPANY URALCHEM"	Date d'entrée en phase nationale : 22/09/2015
	Date de priorité: 05/03/2013
Intitulé de l'invention : MÉTHODE DE PURIFICATION DE SOLUTIONS DE LIXIVIATION EN CIRCULATION POUR ÉLIMINER LES PHOSPHATES ET LES FLUORURES	
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.FERHANE	Date d'établissement du rapport : 09/08/2016
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
11 Pages
- Revendications
9
- Planches de dessin
4 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : B01D11/04, B01D 21/01, C 02F 1/26, C 02F 1/52, C 02F 1/58

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
Y	RU 2118613 C1 (VALKOV ALEXANDER VASILIEVICH et al.) 10.09.1998, [abrégé, page. 3, colonne. 1, ligne 62 - colonne. 2, ligne 26, exemples 1-4]	1-9
Y	SU 862819 A1 (INOSTRANNAYA FIRMA "STORA KOPPARBERGS BERGSLAGS AKTIEBOLAG") 07.09.1981, colonne. 3, ligne 2 - colonne. 4, ligne 16, exemples 1, 2, Tableau 2	1-9
A	SU 950684 A1 (KINGISEPPSKOE PROIZVODSTVENNOE OBIEDINENIE "FOSFORIT" et al.) 15.08.1982	1-9
A	US 4169880 A1 (PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN) 02.10.1979	1-9

***Catégories spéciales de documents cités :**

- « 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
- « 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
- « A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- « 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
- « 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

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-9 Revendications Aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications Aucune Revendications 1-9	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-9 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 : RU 2118613 Cl, 10.09.1998

D2 : SU 862819 A, 07.09.1981

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents brevets mentionnés ci-dessus ne divulgue un procédé pour la purification de solutions acides de sels de phosphore, de fluor et d'impuretés comprenant l'ensemble des caractéristiques techniques citées dans la revendications 1, d'où l'objet de ladite revendication est nouveau au sens de l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, par la suite toutes revendication dépendante le sont.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, il divulgue: un procédé pour la purification de solutions acides de sels pour le traitement de l'apatite concentré du phosphate fluorine (identique de la présente demande) et les métaux alcalins comprenant l'enlèvement du phosphate de calcium, fluorure de calcium et fluorosilicique des métaux alcalins par précipitation (voir abrégé, page 3 colonne 1 ligne 62 –colonne 2 ligne 26 exemple 1-4).

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 diffère de ce procédé connu en ce qu'avant la précipitation des impuretés, l'acide est extrait à partir d'une sélection d'extracteur organique, tandis que les impuretés restent en raffinat, et après la précipitation l'acide est ré-extrait dans une solution aqueuse, ce qui permet d'éviter la perte d'acide.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut être considéré comme l'extraction de composés de métaux des terres rares (REM) à partir du phosphogypse.

La solution à ce problème, proposée dans la revendication 1 de la présente demande, ne peut pas être considérée comme impliquant une activité inventive, en effet, la

caractéristique technique distinctive n'a aucun effet technique supplémentaire sur l'invention et elle ne représente que l'une des options que l'homme du métier sélectionnerait, selon le cas parmi plusieurs possibilités évidentes afin de parvenir au même résultat (voir document D2 colonne 3, ligne 2 - colonne 4, ligne 16, exemples 1, 2, Tableau 2).

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 n'implique pas une activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les caractéristiques techniques additionnelles des revendications 2-9 sont connues de la combinaison du document D2 avec le document D1, d'où l'objet des revendications 2-9 n'implique pas une activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente demande 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