



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 38443 B2**
- (51) Cl. internationale : **B01D 11/04; B01D 21/01; C02F 1/58; C02F 1/52; C02F 1/26**
- (43) Date de publication : **31.01.2018**
-
- (21) N° Dépôt : **38443**
- (22) Date de Dépôt : **08.11.2013**
- (30) Données de Priorité : **05.03.2013 RU 2013109741**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/RU2013/000989 22.09.2015**
- (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.

- أ -

(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 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.

9

طريقة لتنقية محاليل ترشيح الدوران من الفوسفات والفلووريدات)

الوصف الكامل

المجال التقني:

يتعلق الاختراع الحالي بتقنيات استخلاص مكونات قيمة من مواد خام معدنية، وبخاصة بالتنقية من محاليل ترشيح دوران الفوسفات والفلووريد 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 مخصبة، 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 تركيبة 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 النيتروجين الناتج صعوبات باستخلاص المعادن الأرضية النادرة أثناء معالجة الأباتيت.

Q

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 استخلاصها 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 كفوسفات كالسيوم بينما يمكن ترسيب الفلور والصدوديوم والبوتاسيوم كفلوريد كالسيوم وفلوريدات سليكو صدوديوم 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.

تكون طريقة لفصل العناصر الأرضية النادرة من محلول فوسفات النترك الذي يشتمل على بلورة تتراهيدرات نترات الكالسيوم من المحلول الذي تم الحصول عليه بعد حل الاباتيت بحمض النترك، وترسيب وفصل سليكوفلوريد الصوديوم، وتحييد محلول حمض نترك الفسفور بالأمونيا، وفصل راسب فوسفات (REM) عن السائل الأم وغسل الراسب بالماء، عملية معروفة جيداً (عملية معالجة معقدة لمواد الفوسفات الخام بحمض النترك. Ed.Goldinov A.L., Kopylev.

5

B.A.L: "الكيمياء" (rus)، 1982، صفحات 154 - 156). يتم تنفيذ تحييد محلول حمض فسفوريك النترك بالأمونيا الغازية أو ماء الأمونيا بمرحلتين: في المرحلة الأولى يتم تحييد المحلول لقيمة يتم عندها تكوين الراسب، رقم هيدروجيني 0 - 0.1، وفي المرحلة الثانية يتم تحييد المحلول لرقم هيدروجيني نهائي 1.1 - 1.4، عند درجة حرارة تبلغ 80 م.

تكمّن مساوئ تلك الطرق في أن الأحماض المستخدمة لاستخلاص (REM) يتم تحييدها وإزالتها من العملية بتكوين الأحجام الكبيرة من المحاليل المخففة، التي تؤدي إلى زيادة أساسية بتكاليف الطاقة وتعقيد العملية. إضافة لما سبق، تتلوث (REM) الناتجة بالشوائب.

10

يوفر أحد جوانب الاختراع الحالي طريقة لتنقية المحاليل الحمضية بالأملاح من شوائب الفوسفات والفلور والمعادن القلوية ويعمل استخدام هذه الطريقة على تجنب فقدان الحمض في ذات الوقت.

15

في الاختراع الحالي، يتم استخدام المصطلح "REM" للدلالة على عناصر اللانثانيدات والإيتريوم. ويتم أيضاً استخدام الرمز "Ln" لتلك العناصر.

يتم حل المشكلة بواسطة استخلاص السائل من الحمض إلى مستخلص عضوي. ويتم انتقاء المستخلص العضوي بحيث تظل شوائب الفوسفات والفلور والمعادن القلوية بالمحلول المائي. بالتالي، تتم إضافة مركبات الكالسيوم إلى مادة مكررة مصفاة خفيفة الحمض ويتم تحييد هذه

20

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 والفلوريد في هيئة $CaHPO_4$ ، $Ca_3(PO_4)_2$ ، و CaF_2 . في حالة وجود أنيونات سيلكوفلوريد 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 سليكوفلوريد 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 دفع المستخلص العضوي ومحلول مائي وعدد مراحل الاستخلاص وإعادة الاستخلاص.

لاستخلاص أحماض النتريك وأحماض الهيدروكلوريك (إضافة إلى أحماض هيدروبروميك ووهيدروأيوديك)، يمكن استخدام الكيتون، مونو-وبولي إيثرات، إسترات وأميدات حمض الفسفوريك أو خلطات منهم. لاستخلاص حمض البركلوريك، يُفضل استخدام إسترات حمض الفسفوريك. وتستخلص كل تلك المركبات بصورة ضعيفة حمض الفسفوريك والفلوريد وأنيونات السيلكوفلوريد.

قد تكون أولوية عمليات استخلاص المكونات القيمة (المكونات المستخلصة، ما عدا الفسفور والفلور) واستخلاص الحمض اعتبارية. وفقاً للاختراع الحالي، قد يتم تنفيذ استخلاص الحمض: أ) بعد استخلاص المكونات القيمة و ب) قبيل إزالة المكونات القيمة ج) في ذات

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 المكون القيم بين مراحل استخلاص الحمض.

مثال 1.

5 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 .

10 تم توجيه المادة المصفاة المكررة التي تم الحصول عليها إلى عمود زجاجي ممتليء بـ10 أجزاء حجمية من إيثرت-بوتيل الميثيل (MTBE) (نسبة H/D = 40) مع معدل دفع 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 ، و6 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 . واحتوى (MTBE) الخارجة على 70 جرام/لتر من HNO_3 .

15 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 ، وأصفر من 0.1 جرام/لتر من الفلوريدات.

20 تم توجيه المحلول المحايد إلى عمود زجاجي ممتليء بـ10 أجزاء حجمية من مستخلص حمض النتريك في (MTBE) (نسبة H/D = 40) بمعدل دفع يبلغ 10 جزء/ساعة. وتم توجيه (MTBE) التي تحتوي 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 ، و90 جرام/لتر من HCl ، و3 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 المادة المصفاة المكررة على 160 جرام/لتر من CaCl_2 ، و91 جرام/لتر من HCl ، و0.06 جرام/لتر من Ln_2O_3 ، و3 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 ، 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 $Ca(NO_3)_2$ ، و 60 جرام/لتر من HNO_3 ، و 2 جرام/لتر من الأكاسيد المعدنية الأرضية النادرة (REM) Ln_2O_3 ، و 6

جرام/لتر من (H_3PO_4) ، و 1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 ، و 1.2 جرام/لتر من KNO_3 إلى عمود زجاجي ممتليء بـ 10 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 $Ca(NO_3)_2$ ، و 2 جرام/لتر من HNO_3 ، و 2 جرام/لتر من Ln_2O_3 ، و 6 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و 1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 ، و 1.2 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 $Ca(NO_3)_2$ ، و 2 جرام/لتر من HNO_3 ، و 0.01 جرام/لتر من Ln_2O_3 ، و 6 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و 1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 ، و 1.2 جرام/لتر من KNO_3 .

تمت معالجة المادة المصفاة المكررة التي تم الحصول عليها بعد استخلاص (REM) بـ 1 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 $CaHPO_4$ ، و 15% من CaF_2 ، و 5.5% SiO_2 ، و 12% K_2SiF_6 . احتوى المحلول المحايد على 260 جرام/لتر من $Ca(NO_3)_2$ ، و 0.1 جرام/لتر من H_3PO_4 ، وأصغر من 0.1 جرام/لتر من الفلوريدات، و 0.75 جرام/لتر من KNO_3 .

تم توجيه المحلول المحايد إلى عمود زجاجي ممتليء بـ 10 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 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ و 54 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 بالأملح، 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 توجيهه 100 جزء حجمي من محلول يحتوي على 250 جرام/لتر من $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ و 60 جرام/لتر من HNO_3 ، و 2 جرام/لتر من الأكاسيد المعدنية الأرضية النادرة (REM) من Ln_2O_3 ، و 6 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و 1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 إلى عمود زجاجي ممتليء بـ 10 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 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، و 9 جرام/لتر من HNO_3 ، و 0.22 جرام/لتر من Ln_2O_3 ، و 6 جرام/لتر من H_3PO_4 ، و 1.5 جرام/لتر من H_2SiF_6 . واحتوى المستخلص الناتج على 82 جرام/لتر من HNO_3 و REM.

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 $Ca(NO_3)_2$ ، 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 . 5

تم توجيه المحلول المحايد إلى عمود زجاجي ممتليء بـ10 أجزاء حجمية من حمض النتريك بالمستخلص العضوي (نسبة $H/D = 40$) 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 $Ca(NO_3)_2$ ، و82 جرام/لتر من HNO_3 . 10

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.

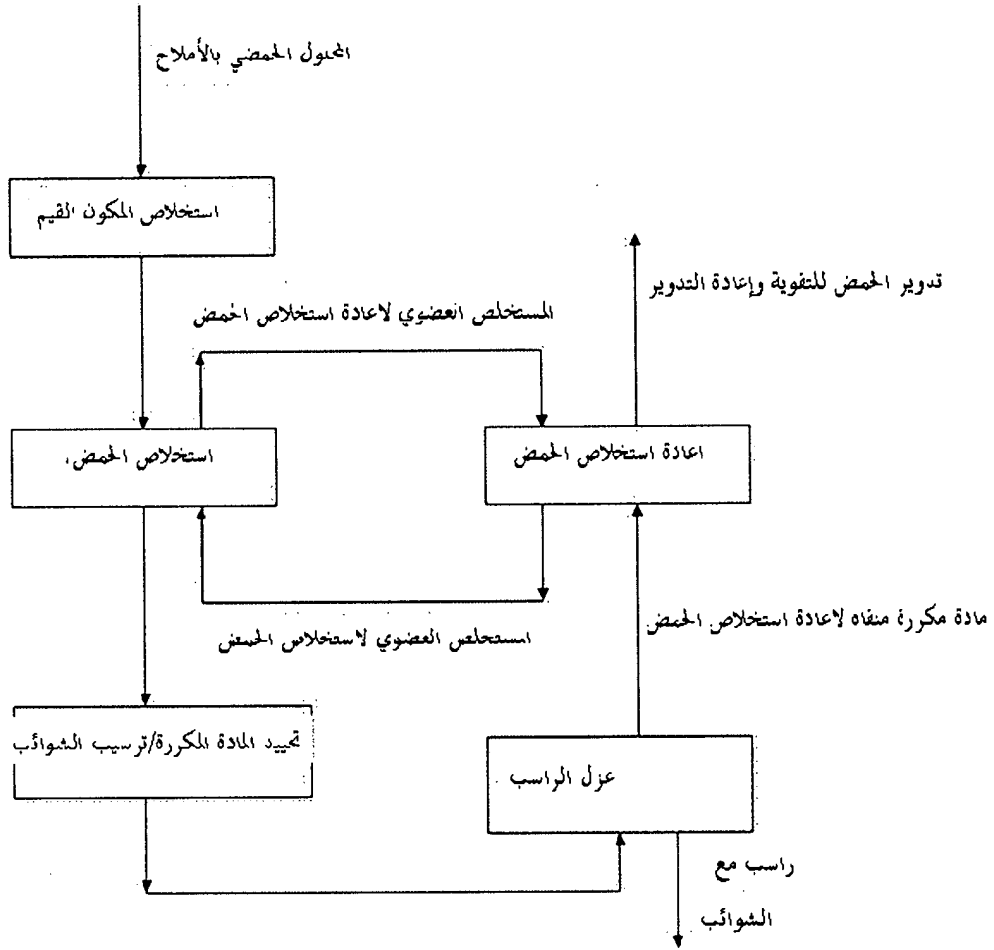
بينما يتم وصف الاختراع الحالي تفصيلاً أعلاه، سوف يدرك الماهر بالفن إمكانية عمل 15 تعديلات واستبدالات مكافئة وتكون تلك التعديلات والاستبدالات بمنظور الاختراع الحالي المحدد بواسطة عناصر الحماية المصاحبة.

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

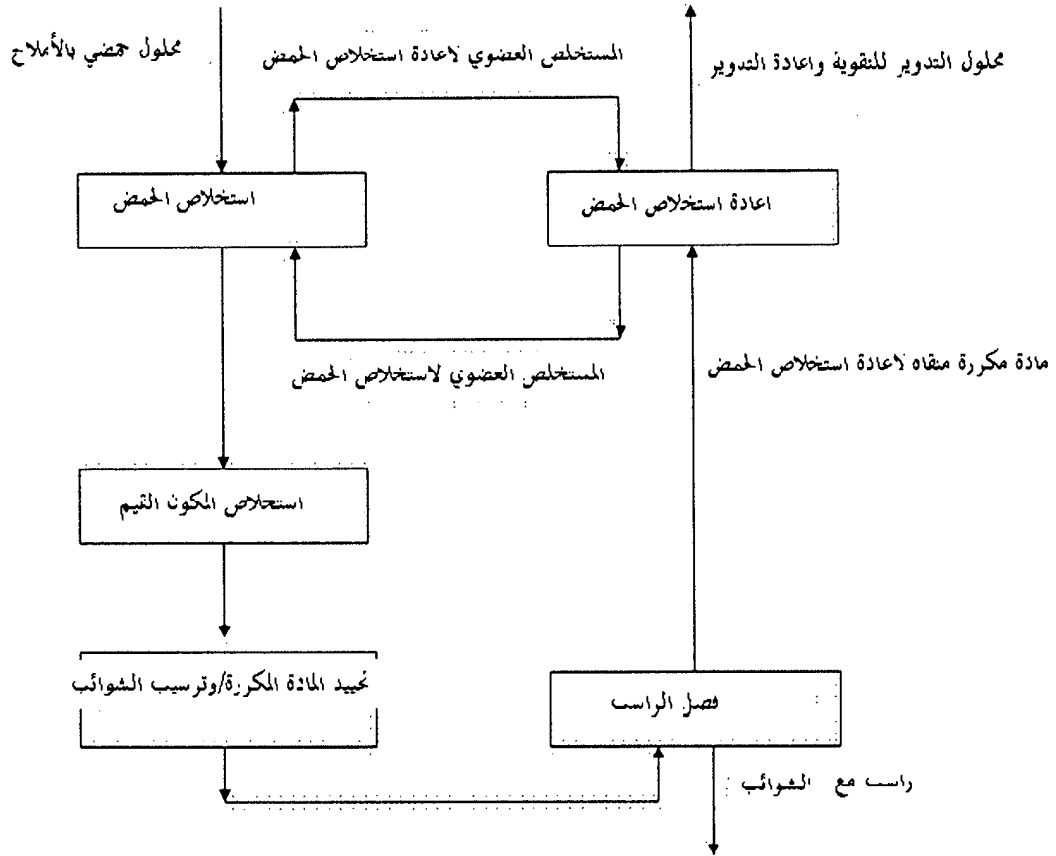
- 7- الطريقة وفقاً لعنصر 1، حيث يتم أداء استخلاص المكونات القيمة عدا 1
- الفسفور والفلور من المحلول في ذات الوقت مع استخلاص الحمض باستخدام 2
- مستخلص ذو قدرة على استخلاص الحمض والمكون القيم في نفس الوقت. 3
- 8- الطريقة وفقاً لعنصر 1، حيث يتم أداء استخلاص المكونات القيمة عدا 1
- الفسفور والفلور أثناء 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



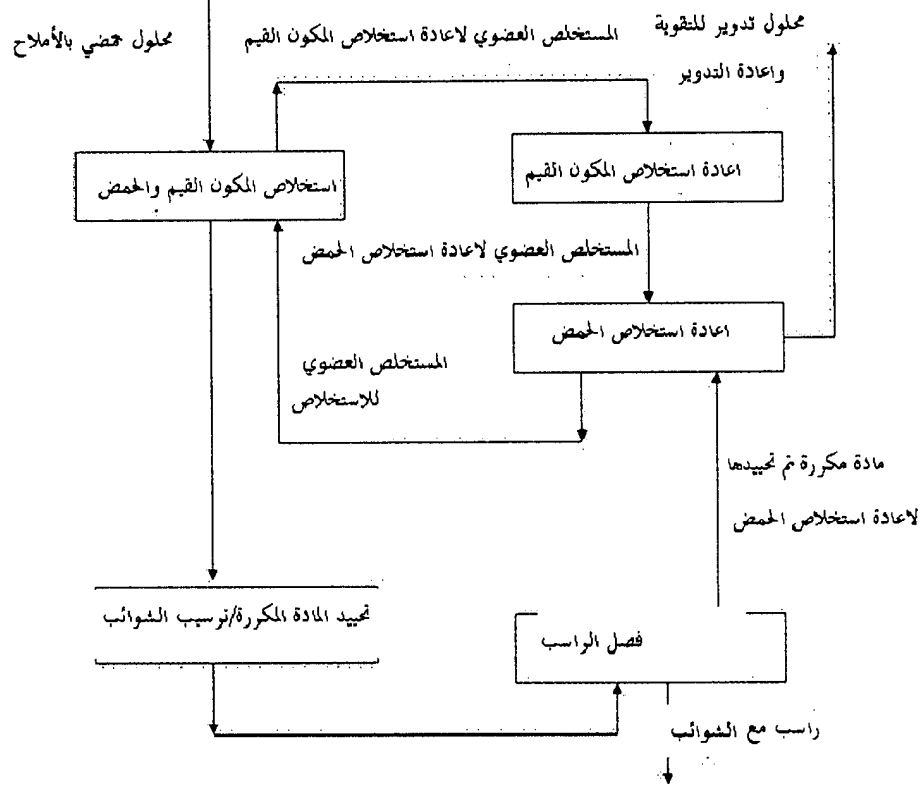
أصل			
			اسم الطالب
1	رقم اللوحة	4	عدد اللوحات
			رقم الطلب/التاريخ/الساعة
			توقيع الوكيل / الطالب

شكل ٢



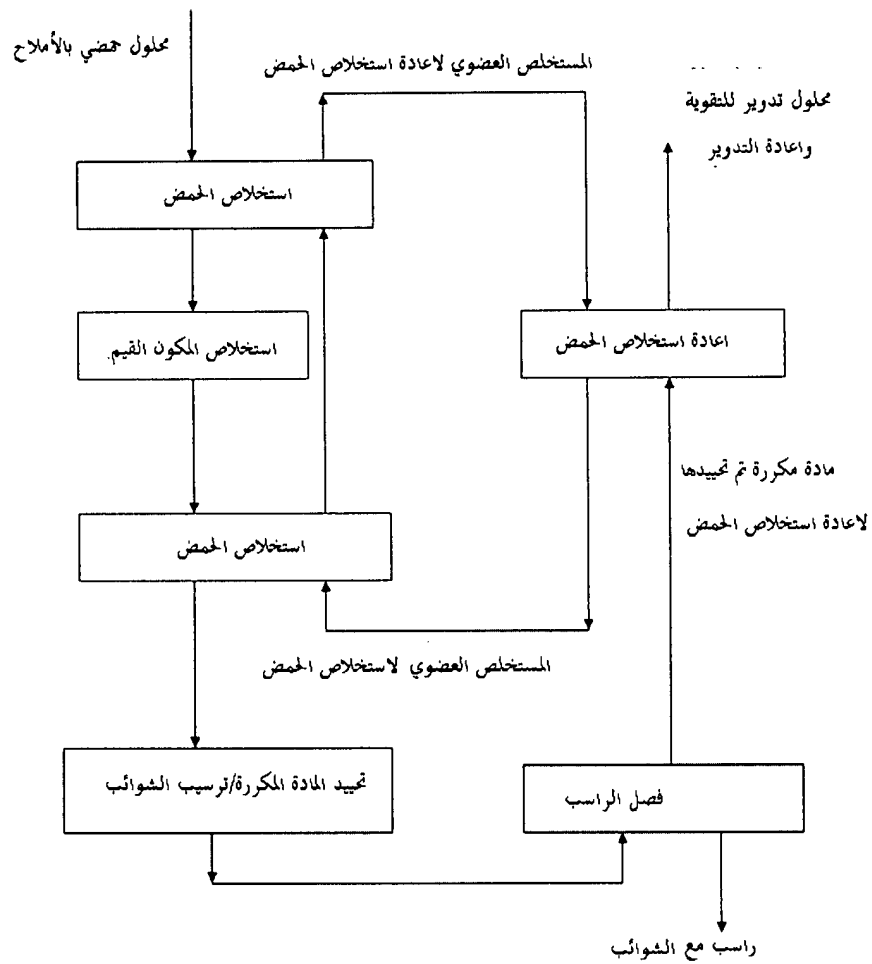
أصل			
			اسم الطالب
2	رقم اللوحة	4	عدد اللوحات
			رقم الطلب/التاريخ/الساعة
			توقيع الوكيل / الطالب

شكل ٣



أصل			
			اسم الطالب
3	رقم اللوحة	4	عدد اللوحات
			رقم الطلب/التاريخ/الساعة
			توقيع الوكيل / الطالب

شكل ٤



أصل			
			اسم الطالب
4	رقم اللوحة	4	عدد اللوحات
			رقم الطلب/التاريخ/الساعة
			توقيع الوكيل / الطالب

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية
المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION
SUR LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 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 LIXIVATION EN CIRCULATION POUR ÉLIMINER LES PHOSPHATES ET LES FLUORURES	
Classement de l'objet de la demande : CIB : B 01D 21/01, B 01D 11/04, C 02F 1/52, C 02F 1/58, C 02F 1/26	
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	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 21/12/2017
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

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

- Demande telle qu'initialement déposée
 - Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
 - Revendications
1-4
 - Observations à l'appui des revendications maintenues
 - Observations des tiers suite à la publication de la demande
 - Réponses du déposant aux observations des tiers
 - Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)

Référence document ; Déposant ; Date
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)
 - D3 : CA998841 A (STORA KOPPARBERGS BERGSLAGS AB) (1976-10-26)
 - D4 : GOUIDER M ET AL: "Separative recovery with lime of phosphate and fluoride from an acidic effluent containing H³PO⁴, HF and/or H²SiF⁶", JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 170, no. 2-3, 30 October 2009 (2009-10-30), pages 962-968, XP026521225, ISSN: 0304-3894, DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.05.067
- Observations à l'encontre de la décision du rejet

Partie 2 : 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

D3 : CA998841 A
D4 : XP026521225

1. Nouveauté (N) :

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue les mêmes caractéristiques contenues dans les revendications 1-4, par conséquent, l'objet des revendications 1-4 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D3 est considéré comme étant l'art antérieur le plus proche de l'objet de la revendication 1. Le document D3 décrit un procédé par lequel, en faisant appel à une extraction par un liquide, on peut séparer des acides minéraux monovalents de solutions aqueuses contenant des sels métalliques de ces acides. Entre autres utilisations, l'invention est applicable au traitement de diverses eaux usées provenant par exemple des bains de décapage, et des procédés hydro métallurgiques. (Page 2, lignes 1 à 6). Le procédé comprend les caractéristiques suivantes de la revendication 1: purification de solutions acides comprenant de l'acide nitrique, des sels de fluor et des impuretés de métaux alcalins, le procédé comprenant la précipitation des sels de métaux / fluorures (exemple 2), dans lequel avant la précipitation des fluorures / des ions métalliques, l'acide nitrique est sélectivement extrait dans un extracteur organique, tel que les cétones et le polyéther (tableau à la page 3), tandis que le fluor et les métaux alcalins restent dans le raffinat (page 5, lignes 13-19), et après la précipitation des sels de fluorure et de l'alcali l'acide est réextrait par l'extracteur dans une solution aqueuse (page 5, lignes 4-7).

l'objet de la revendication modifiée 1 diffère du document D3 en ce que l'extraction de métaux de terres rares et d'acide se fait dans une phase organique d'une manière simultanée, suivie d'une nouvelle extraction de l'acide, permettant de récupérer les métaux de terres rares et d'éviter une perte de l'acide et de le recycler dans le procédé.

Le problème à résoudre par la présente demande peut être considéré comme la fourniture d'une méthode alternative pour l'extraction des métaux de terres rares et de l'acide.

Les documents D3 et/ou D4 ne divulguent pas que l'acide est extrait dans un agent d'extraction organique simultanément avec des sels précieux de métaux rares. D3 ne contient pas d'indication de sels de métaux de terres rares et, en particulier, l'extraction de sels de métaux de terres rares simultanément avec l'acide dans une phase organique.

La méthode de la présente demande ne nécessite pas d'utilisation de chaux tel que décrit dans D4. Et D4 ne divulgue aucun type d'extraction d'acide et de métaux de terres rares, en particulier l'extraction simultanée de métaux de terres rares et d'acide dans une phase organique.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-4 implique une activité inventive conformément à 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 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.