



(12) DEMANDE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 38445 A1** (51) Cl. internationale : **C22B 59/00; C22B 3/06**
- (43) Date de publication : **31.10.2016**

-
- (21) N° Dépôt : **38445**
- (22) Date de Dépôt : **08.11.2013**
- (30) Données de Priorité : **05.03.2013 RU 2013109739**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
N° Dépôt international Date D'entrée en phase nationale
PCT/RU2013/000991 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, 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 recristallisation de semi-hydrate ou d'anhydrite de sulfate de calcium en dihydrate de sulfate de calcium en présence d'un sel de calcium soluble à des concentrations comprises entre 0,075 et 3,75 M (en termes de Ca

طريقة لاستخلاص المعادن النادرة الأرضية وتحضير طينة جبسية من نصف هيدرات جبس

فوسفاتي

الملخص

يتعلق الاختراع الحالي بطريقة لمعالجة معقد لنتاج تركيز أباتيت يؤدي إلى إنتاج مادة مركزة من معادن الأرض النادرة (REM) وجبس من جبس فوسفاتي، مخلفات تكنولوجيا حمض كبريتيك لإنتاج حمض فوسفوريك من أباتيت. تتضمن الطريقة إعادة تبلر نصف هيدرات أو أنهيدريت كبريتات الكالسيوم إلى ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم في وجود ملح كالسيوم قابل للذوبان عند تركيزات 0.075 - إلى 3.75 مولار (من حيث Ca^{2+}) في ظروف تحت حمضية (الرقم الهيدروجيني < 1)، وحل بواسطة حمض قوي ($pKa > 0$) عند تركيز 0.2 - 8.0 مولار (من حيث H^+). استخلاص REM إلى محلول يصل إلى 95% ، المحتوى المتبقي من الشوائب الفوسفورية، الفلور والفلزات القلوية في ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم لا تتخطى 0.3% بالوزن، 0.1% بالوزن، 0.05% بالوزن، على التوالي.

9

طريقة لاستخلاص المعادن النادرة الأرضية وتحضير طينة جبسية من نصف هيدرات جبس

فوسفاتي

الوصف الكامل

المجال التقني:

يتعلق الاختراع الحالي بتقنيات لمعالجة معقد من أباتيت، تحديدا، تقنيات للحصول على مادة مركزة من المعادن النادرة الأرضية (REM) وطينة جبسية من جبس فوسفاتي، مخلفات تكنولوجيا حمض كبريتيك لإنتاج حمض فوسفوريك من أباتيت.

خلفية الاختراع

هناك عشرة ملايين طن من المعادن التي تحتوي على الفوسفور، مثل أباتيت، الفوسفات الصخري، إلخ.، والتي تمت معالجتها لإنتاج مخضبات تحتوي على فوسفور. بشكل مثالي، يتم تنفيذ المعالجة بواسطة معالجة المواد الطبيعية مع حمض نيتريك أو حمض كبريتيك مركز. أثناء المعالجة بحمض كبريتيك، يتم تحلل أباتيت بترسيب كبريتات الكالسيوم وتكوين محلول حمض فوسفوريك. في هذه الحالة، منتج المخلفات الأساسي عبارة عن جبس فوسفاتي (كبريتات الكالسيوم ملوث بشوائب من $REM, Sr, Al, Fe, F, P_2O_5$) والتي تتضمن أغلب المعادن النادرة الأرضية المتضمنة في أباتيت. مثلا، يحتوي أباتيت من Kola Peninsula على ما يصل إلى 1% من المعادن النادرة الأرضية، يتم ترسيب 70 إلى 100% منها مع كبريتات الكالسيوم عند معالجة أباتيت بحمض كبريتيك. يكون الفوسفات الجبسي كل الجبال الموجودة حول محطات معالجة الأباتيت. كل سنة يتم إرسال ملايين الأطنان من الفوسفات الجبسي الذي يحتوي على حوالي نسبة 0.5% من REM في صورة أكاسيد، والتي لا يمكن استخلاصها منها، إلى المكبات. علاوة على ذلك، وجود هذه المكبات التي تحتوي

على هذه المركبات السامة التي تحتوي على الفلور يمثل مشكلة بيئية. في هذا الشأن، تم تنفيذ العديد من المشاريع البحثية لتطوير تقنية المعالجة لاستخلاص REM وإزالة المكونات السامة.

الطريقة لاستخلاص عناصر الأرض النادرة من جبس فوسفاتي بواسطة المعالجة بحمض نيتريك واستخلاص تالي لعناصر الأرض النادرة (REE) بواسطة أكسيد فوسفين 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). عيب هذه الطريقة هو الحاجة إلى أكسيد تراي

ألكيل فوسفين واستحالة الإزالة الكاملة للطور السائل ل REE من الطور العضوي. علاوة على ذلك، بسبب الفقد العالي في أكسيد تراي ألكيل فوسفين مع الطور المائي، تكون هذه الطريقة غير اقتصادية وتتطلب منشآت إضافية لاستخدام أكسيد تراي ألكيل فوسفين.

تقنية استخلاص حمض نيتريك لعزل عناصر الأرض النادرة من أباتيت، التي تعطي ما يصل إلى إطلاق بنسبة 85% في محلول يحتوي أيضا على فوسفور وفلور معروفة أيضا (Kosynkin V.D. et al.) ("Condition and perspective of rare earth industry in Russia", "Metals" (rus), No. 1, 2001

يتمثل عيب هذه الطريقة في استحالة استخدام المحاليل في حلقة مغلقة واستخلاص تالي ل REM في العملية في الحلقة المغلقة.

طريقة استخلاص عناصر الأرض النادرة من جبس فوسفاتي (PCTpublicationWO2011008137) معروفة. تتضمن الطريقة استخلاص الحمض لمركبات عنصر أرضي نادر من جبس فوسفاتي باستخدام محلول مكون من خليط من حمض كبريتيك وحمض نيتريك بمعدل 3.2:1.2 بتركيز 3-1 % بالوزن ومعدل سائل إلى صلب يبلغ 4:5 في مدة زمنية تبلغ 8-12 دقيقة، في حين تتم إثارة معلق الاستخلاص وإخضاعه لأثر مائي صوتي. بعد ذلك يتم فصل بقايا الجبس بعد ذلك من معلق الاستخلاص ويتم استخلاص عنصر الأرض النادر من محلول الاستخلاص بواسطة امتصاص التبادل

الكاتيوني بمحلول الاستخلاص الذي يتم تمريره خلال مرشح تبادل كاتيوني. العيوب الأساسية لهذه الطريقة هي أنها غير كافية بالدرجة لاستخلاص معادن الأرض النادرة (ما يصل إلى 85%) مع التكلفة العالية للمبادل الأيوني، فترة طويلة للتشغيل والتدفق الكبير للمادة.

طريقة لاستخلاص عناصر الأرض النادرة من جبس فوسفاتي تم الكشف عنها في براءة الاختراع الروسية رقم 2293781 يبدو أنها النظير الأقرب للاختراع الحالي. تشتمل الطريقة على معالجة جبس فوسفاتي باستخدام محلول حمض كبريتيك لاستخلاص عناصر الأرض النادرة في محلول، فصل ناتج ترسيب الجبس، زيادة معدل فرط تشبع المحلول من حيث عناصر الأرض النادرة لبلورة ناتج تركيز معدل أرضي نادر، وفصل ناتج التركيز من محلول مائي رئيسي يليه معالجة ناتج التركيز. تتم معالجة جبس فوسفاتي باستخدام 22-30% من محلول حمض كبريتيك بنسبة السوائل-إلى-المواد الصلبة تبلغ 1.8-2.2 أثناء 20-30 دقيقة لمنع بلورة تلقائية لناتج تركيز عنصر أرضي نادر في محلول قبل أن يتم فصل ناتج ترسيب غير قابل للذوبان. يتم تحقيق زيادة معدل فرط تشبع المحلول بواسطة وسيلة توفير تركيز الصوديوم 0.4-1.2 جرام/لتر. يتمثل عيب هذه الطريقة في استخدام كواشف إضافية، تركيزات حمض عالية وكميات كبيرة منه، عدد كبير من العمليات التكنولوجية الأساسية ذات استخلاص غير مكتمل لعناصر الأرض النادرة (ما يصل إلى 71.4%) والتعقيد الشامل للعملية.

الكشف عن الاختراع:

يوجه الاختراع الحالي مشكلة استخلاص فعال بدرجة عالية لREM من جبس فوسفاتي يليه الحصول على ناتج تركيز REM، والتنقية المترامنة لكبريتات الكالسيوم من الفوسفوروز وشوائب الفلور. في الاختراع الحالي، يتم استخدام المصطلح "REM" للإشارة إلى لثانيدات وإثريوم. أيضا، يتم استخدام الرمز "Ln" لتلك العناصر.

يتم حل المشكلة بواسطة الطريقة الخاصة بالاختراع الحالي. الخطوة الأولى من الطريقة تشتمل على إعادة تبلر جبس فوسفاتي من نصف هيدرات $CaSO_4 \cdot 0.5 H_2O$ أو $CaSO_4$ أنهيدريد إلى ثنائي

هيدرات $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ في محلول محايد أو حمضي خفيف من أملاح الكالسيوم، في نفس الوقت يتم استخلاص REM من محلول صلب من كبريتات الكالسيوم في طور صلب منفصل. في الخطوة الثانية من الطريقة، مركبات من REM، تتم إذابة الفلور والفسفوروز والفلزات القلوية باستخدام حمض. يبلغ ناتج استخلاص REM 88-95 %، المحتوى المتبقي من الفوسفوروز والفلور والفلزات القلوية في ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم لا يبلغ أكثر من 0.3 % بالوزن، 0.1 % بالوزن، 0.05 % بالوزن، على التوالي. يمكن إحداث عزل ناتج تركيز REM من المحلول المائي بواسطة أية طريقة مناسبة موصوفة في المراجع الأدبية.

الوصف التفصيلي:

اكتشف مؤلفوا الاختراع الحالي أن جزء كبير من REM في نصف هيدرات الفوسفات الجبسي يكون موجود في صورة مركبات $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2$ (حيث M - ذرة فلز قلوي، Na أو K)، تشكل محلول صلب مع الطور الأساسي لكبريتات الكالسيوم. بالتالي، معالجة كبريتات الكالسيوم التي لا تصاحبها تغيرات في البنية البلورية لها لن تقدم درجة استخلاص عالية لمعادن الأرض النادرة في المحلول. بمعنى أن، يتم تحقيق أفضل استخلاص للمعادن النادرة الأرضية بواسطة إعادة تبلر كبريتات الكالسيوم نصف هيدرات $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ أو CaSO_4 أنهيدريد إلى ثنائي هيدرات $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. يتم توضيح لثنائي هيدرات $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ أن REM تشكل أطوار منفصلة في صورة كبريتات، بينما REM لا تكون موجودة بكميات يمكن الكشف عنها في بلورات من $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ المتوفرة في (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. Coprecipitation of rare

earth elements in a system of three heterovalent ions with sulphates of alkali and alkaline

(earth elements. Radiochemistry (rus), 1977, No. 5, pp. 606-610).

بالتالي، يمكن وصف سلوك REM في سياق إعادة تبلر نصف هيدرات جبس فوسفاتي بواسطة المعادلة التالية:

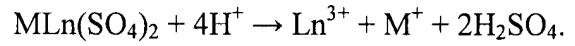
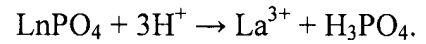
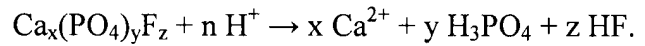


وجود أملاح الكالسيوم في المحلول يعزز استخلاص REM من محلول صلب من كبريتات الكالسيوم وترسيبه في صورة طور صلب منفصل. بناء عليه، يتم تنفيذ عملية إعادة التبلر بصورة مفضلة في وجود بسهولة أملاح الكالسيوم القابلة للذوبان: $Ca(NO_3)_2$ ، CaX_2 (حيث X تكون عبارة عن Cl، Br، I)، $Ca(ClO_4)_2$ ، $CaSiF_6$ إلخ. يتم اختيار تركيز ملح الكالسيوم للسماح بـ: أ) تقدم عملية إعادة تبلر جبس فوسفاتي (زيادة تركيز الكالسيوم يجعل تكوين ثنائي هيدرات بشكل ديناميكي حراري أقل تفضيلاً)؛ وب) استخلاص كامل للمعادن الأرضية النادرة (على النحو المبين في الأمثلة أدناه، زيادة تركيز الكالسيوم يزيد من معدل الاستخلاص). استخدام $CaCl_2$ و $Ca(NO_3)_2$ بتركيز 10-300 جرام/لتر و 10-500 جرام/لتر، على التوالي، يكون مفضل بشكل خاص (0.075 - 3.75 مولار من حيث Ca^{2+}). يتم تحديد الحد العلوي بواسطة العنصر "a" (احتمالية حدوث إعادة تبلر نصف هيدرات)، يتم تحديد الحد السفلي بواسطة العنصر "b" (الدرجة المرغوب فيها لاستخلاص REM من المحلول الصلب).

يتم تحديد مدة ودرجة حرارة العملية بواسطة نفس الطلبات، مثل احتمالية حدوث إعادة تبلر نصف هيدرات إلى ثنائي هيدرات واكتمال إعادة التبلر. يتم تنفيذ العملية بصورة مفضلة عند 10-45 درجة مئوية لمدة 0.5-4.0 ساعات، بصورة أكثر تفضيلاً - عند 20-30 درجة مئوية لمدة 1-2 ساعة.

تحويل نصف هيدرات إلى ثنائي هيدرات وأنهايدريد إلى ثنائي هيدرات يكون محتمل بشكل ديناميكي حراري، ولكن نتيجة لاستقرار عالي لأنهايدريد كبريتات الكالسيوم، يستغرق تحويل أنهايدريد إلى ثنائي هيدرات الكثير من الوقت (في ظل الظروف العادية يحدث التحويل القابل للكشف في غضون أسبوع قليلة). يكون تحويل نصف هيدرات إلى ثنائي هيدرات بشكل أكثر تفضيلاً، حيث أنه يحدث بسرعة.

يمكن ترسيب REM من محاليل محايدة أو حمضية خفيفة في صورة أطوار منفصلة، مثل $MLn(SO_4)_2$ ، $LnPO_4 \cdot nH_2O$ ، $LnF_3 \cdot nH_2O$ ، $M_xLn_y(PO_4)_z \cdot nH_2O$. بالتالي، في الخطوة الثانية من الطريقة الخاصة بالاختراع الحالي، تتم إذابة REM إلى جانب فوسفات الكالسيوم وفلوريد الكالسيوم بواسطة حمض قوي. المصطلح "حمض قوي" يتضمن HX (حيث X تكون عبارة عن Cl، Br، I)، HNO_3 ، H_2SO_4 .



يتم اختيار تركيز حمض للسماح بإذابة كاملة لـ REM إلى جانب الفوسفوروز، الفوريد، الشوائب الفلزية القلوية (على النحو المبين في الأمثلة أدناه، زيادة تركيز الحمض تزيد معدل الاستخلاص). استخدام HCl و HNO_3 بتركيز 5-250 جرام/لتر و 5-300 جرام/لتر، على التوالي، (0.2-8 مولار من حيث H^+) يكون مفضل بشكل خاص.

إذا تم إنجاز جميع الحالات المذكورة أعلاه، درجة استخلاص REM في المحلول يصل إلى 95%، محتوى متبقي من الفوسفوروز والفلور والشوائب الفلزية القلوية في ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم لا تتجاوز 0.3% بالوزن، 0.1% بالوزن، و 0.05% بالوزن، على التوالي.

يتم وصف عزل ناتج تركيز REM من محلول مائي في المراجع الأدبية (على سبيل المثال Chemistry

and technology of rare and trace elements. Part 2. Ed. Bolshakov K.A., Moscow, High

(School, 1976, p. 360 (rus) ولا يكون موضوع بحث الاختراع الحالي. كمثال، يمكن استخدام العملية التي تتضمن ترسيب REM من محلول حمض كبريتيك مع الصوديوم كبريتات (براءة الاختراع الروسية 2293781) أو العملية التي تتضمن معادلة حمض يليه ترسيب REM في صورة ملح فوسفات-فلور (براءة الاختراع الروسية 2109686).

بالتالي، الاستخلاص الشامل لـ REM من جبس فوسفاتي إلى ناتج التركيز وفقا للاختراع الحالي يصل إلى 95%.

يتم شرح الاختراع الحالي بمزيد من التفاصيل باستخدام النماذج التوضيحية، التي تقوم فقط بالأغراض التوضيحية ولا تهدف إلى تقييد نطاق الاختراع الحالي المحدد بواسطة عناصر الحماية المرفقة.

الأمثلة 1-3.

تم تنفيذ عملية إعادة تبلر $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ في ظل الظروف التالية: درجة حرارة - 20-45 درجة مئوية، إجمالي زمن البلورة - 3 ساعات، النسبة الوزنية للمحلول (L)، سائل) وتم تحميل نصف هيدرات (S، صلب)، $1/3 \text{ L/S} =$. تم تنفيذ عملية إعادة التبلر بواسطة تقليب المعلق باستمرار.

في نهاية عملية إعادة التبلر، تم ترشيح ناتج ترسيب ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم وغسله. بعد ذلك، تمت معالجة ناتج الترسيب الناتج بمحلول حمض نيتريك لمدة 1 ساعة عند درجة حرارة 20-45 درجة مئوية، النسبة الوزنية للمحلول (L، سائل) وتم تحميل ثنائي هيدرات (S، صلب)، $1/3 \text{ L/S} =$. تم تنفيذ المعالجة بواسطة تقليب المعلق باستمرار.

جدول 1 يبين تركيبة النصف هيدرات الأولية وثنائي الهيدرات المعاد تبلرها الناتجة بعد المعالجة الحمضية.

الأمثلة 4-5.

تم تنفيذ عملية إعادة تبلر $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ في محاليل من محاليل CaCl_2 في ظل الظروف التالية: درجة حرارة - 20-45 درجة مئوية، إجمالي زمن البلورة - 3 ساعات، النسبة الوزنية للمحلول (L، سائل) وتم تحميل نصف هيدرات (S، صلب)، $1/3 \text{ L/S}$.
تم تنفيذ عملية إعادة التبلر بواسطة تقليب المعلق باستمرار.

في نهاية عملية إعادة التبلر، تم ترشيح ناتج ترسيب ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم وغسله.
بعد ذلك، تمت معالجة ناتج الترسيب الناتج بـ 4% محلول حمض نيتريك لمدة 1 ساعة عند درجة حرارة 20-45 درجة مئوية، النسبة الوزنية للمحلول (L، سائل) وتم تحميل ثنائي هيدرات (S، صلب)، $1/3 \text{ L/S}$. تم تنفيذ المعالجة بواسطة تقليب المعلق باستمرار.

جدول 2 يبين تركيبة النصف هيدرات الأولية وثنائي الهيدرات المعاد تبلرها الناتجة بعد المعالجة الحمضية.

الأمثلة 6-7.

تم تنفيذ عملية إعادة تبلر $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ في محاليل من أحماض نيتريك وأحماض هيدروكلوريك بدون أملاح إضافية في ظل الظروف التالية: درجة حرارة - 20-22 درجة مئوية، إجمالي زمن البلورة - 3 ساعات، النسبة الوزنية للمحلول (L، سائل) وتم تحميل نصف هيدرات (S، صلب)، $1/3 \text{ L/S}$. تم تنفيذ عملية إعادة التبلر بواسطة تقليب المعلق باستمرار.

في نهاية عملية إعادة التبلر، تم ترشيح ناتج ترسيب ثنائي هيدرات كبريتات الكالسيوم وغسله.
جدول 3 يبين تركيبة النصف هيدرات الأولية وثنائي الهيدرات المعاد تبلرها الناتجة بعد المعالجة الحمضية.

على النحو الذي يمكن ملاحظته من البيانات في الجداول 1-3، إعادة التبلر في وجود أملاح الكالسيوم ينتج عنه استخلاص أعلى بكثير لـ REM في محلول (ما يصل إلى 95%)، بعد ذلك إعادة تبلر بدون أملاح الكالسيوم (ما يصل إلى 50%).

بينما يتم وصف الاختراع الحالي بالتفصيل اعلاه، احد المترسبين في مجال سوف يدرك انه يمكن إجراء التعديلات ومجموعات الاستبدال المكافئة، وأن هذه التعديلات ومجموعات الاستبدال تكون ضمن نطاق الاختراع الحالي المحدد بواسطة عناصر الحماية المرفقة.

المعالجة الأولى، Ca(N ₃) ₂ % بالوزن (مولار)	المعالجة الثانية، HNO ₃ % بالوزن (مولار)	الطور الصلب	إجمالي H ₂ O، % بالوزن	بلورة H ₂ O، % بالوزن	P ₂ O ₅ ، % بالوزن	F، % بالوزن	إجمالي Ln ₂ O ₃ ، % بالوزن	Na ₂ O، % بالوزن	K ₂ O، % بالوزن	LS
4% (65.0 مولار)	4% (65.0 مولار)	مصدر جبس فوسفاتي	21.4	6.9	1.1	0.32	0.49	0.19	0.06	1/3
		ثنائي هيدرات بعد إعادة التبلر والغسل بالماء	28.30	19.7	0.87	0.22	0.38	0.12	0.05	
		ثنائي هيدرات بعد الغسل بـ 4% HNO ₃	29.0	20.7	0.21	0.06	0.043	0.05	0.03	
10% (1.67 مولار)	10% (1.67 مولار)	مصدر جبس فوسفاتي	21.4	6.9	1.1	0.32	0.49	0.19	0.06	1/3
		ثنائي هيدرات بعد إعادة التبلر والغسل بالماء	29.30	20.4	0.76	0.18	0.39	0.13	0.05	
		ثنائي هيدرات بعد الغسل بـ 10% HNO ₃	30.1	20.9	0.15	0.04	0.083	0.06	0.03	
12% (2.03 مولار)	12% (2.03 مولار)	مصدر جبس فوسفاتي	21.4	6.9	1.1	0.32	0.49	0.19	0.06	1/3
		ثنائي هيدرات بعد إعادة التبلر والغسل بالماء	31.10	18.6	0.96	0.28	0.45	0.16	0.06	
		ثنائي هيدرات بعد الغسل بـ 12% HNO ₃	30.7	20.7	0.20	0.06	0.033	0.05	0.03	

معالجة الاولى، % بالوزن (مولار)	معالجة الثانية، HNO ₃ بالوزن (مولار)	الطور الصلب	إجمالي H ₂ O، % بالوزن	بلورة H ₂ O، % بالوزن	P ₂ O ₅ ، % بالوزن	F، % بالوزن	إجمالي L ₂ O، % بالوزن	Na ₂ O، % بالوزن	K ₂ O، % بالوزن
17% (76.1 مولار)	4% (65.0 مولار)	مصدر جبس فوسفاتي	21.4	6.9	0.93	0.27	0.59	0.15	0.09
		ثنائي هيدرات بعد إعادة التبلر والغسل بالماء	29.5	18.8	0.67	0.15	0.38	0.11	0.06
		ثنائي هيدرات بعد الغسل بـ 4% HNO ₃	29.0	20.7	0.12	0.03	0.037	0.05	0.03
10% (0.98 مولار)	10% (1.67 مولار)	مصدر جبس فوسفاتي	21.4	6.9	0.93	0.27	0.59	0.15	0.09
		ثنائي هيدرات بعد إعادة التبلر والغسل بالماء	34.30	19.1	0.86	0.17	0.41	0.18	0.07
		ثنائي هيدرات بعد الغسل بـ 10% HNO ₃	30.9	20.8	0.18	0.04	0.053	0.06	0.03

حرارة،	L/S	حمض	حمض تركيز، (% بالوزن مولار)	الطور الصلب	إجمالي H ₂ O، % بالوزن	بلورة H ₂ O، % بالوزن	P ₂ O ₅ ، % بالوزن	F، % بالوزن	إجمالي L ₂ O ₃ ، % بالوزن	Na ₂ O، % بالوزن	K ₂ O، % بالوزن
				مصدر جبس فوسفاتي	29.7	7.0	0.85	0.31	0.38	0.14	0.11
22	1/3	HCl	7% (1.97 مولار)	ثنائي هيدرات بعد إعادة التبلر والغسل بالماء	31.5	20.2	0.03	0.02	0.18	0.05	0.03
				مصدر جبس فوسفاتي	29.7	7.0	0.85	0.31	0.38	0.14	0.11
22	1/3	HNO ₃	12% (2.03 مولار)	ثنائي هيدرات بعد إعادة التبلر والغسل بالماء	33.30	20.4	0.05	0.01	0.16	0.04	0.01

عناصر الحماية

1. طريقة لاستخلاص معادن الأرض النادرة (REM) من جبس فوسفاتي تتضمن الخطوات المتتالية: إعادة تبلر جبس فوسفاتي وحل REM، حيث يتم تنفيذ عملية إعادة تبلر نصف هيدرات أو أنهيدريت كبريتات الكالسيوم إلى ثنائي هيدرات من كبريتات الكالسيوم في وجود ملح كالسيوم قابل للذوبان بتركيز 0.075-3.75 مولار (من حيث Ca^{2+}) في ظروف تحت حمضية (الرقم الهيدروجيني < 1)، ويتم تنفيذ الحل بواسطة حمض قوي ($pK_a > 0$) بتركيز 0.2-8.0 مولار (من حيث H^+). 1
2. الطريقة وفقا لعنصر الحماية 1، حيث يتم استخدام نترات الكالسيوم أو كلوريد الكالسيوم، أو خليط مما سبق كملح كالسيوم، ويتم استخدام حمض نيتريك أو حمض هيدروكلوريك أو حمض كبريتيك أو خليط مما سبق كحمض. 2
3. الطريقة وفقا لعنصر الحماية 1، حيث يتم تنفيذ إعادة التبلر عند 10-50 °م أثناء 0.25-4.0 ساعات، بشكل مفضل عند 20-30 °م أثناء 2.0-3.0 ساعات. 1



**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)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 38445	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 : 10/09/2016
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
12 Pages
- Revendications
3

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	RU 2293781 CI (INSTITUT KHIMII 1 TEKHNologii REDKIKH ELEMENTOV I MINERALNOGO SYRIYA IM. I.V. TANANAEVA KOLSKOGO NAUCHNOGO TSENTRA ROSYSKOI AKADEMII NAUK) 20.02.2007	1-3
A	RU 2225892 CI (INSTITUT KHIMII 1 TEKHNologii REDKIKH ELEMENTOV I MINERALNOGO SYRIYA IM. I.V. TANANAEVA KOLSKOGO NAUCHNOGO TSENTRA RAN) 20.03.2004	1-3
A	PL 272533 A2 (POLITECHNIKA KRAKOWSKA) 20.02.1989	1-3
A	EP 0522234 AI (GORNYY G.) 13.01.1993	1-3

*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 1-3 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-3 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-3 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 2293781
D2 : RU 2225892
D3 : PL 272533
D4 : EP 0522234

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents de l'art antérieur D1-D4 ne décrit les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-3, par conséquent l'objet des revendications 1-3 est nouveau conformément à 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 un procédé d'extraction de métaux de terres rares (REM) à partir du phosphogypse, qui comprend la recristallisation du phosphogypse et la dissolution des métaux de terres rares.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que la recristallisation de l'hémihydrate et de l'anhydrite de sulfate de calcium en du calcium de sulfate dihydraté est effectuée en présence d'un sel soluble de calcium à une concentration de 0,075 à 3,75 M (en termes de Ca²⁺) à des conditions d'acidité légère PH>1 et la dissolution est effectuée avec un acide fort (pKa < 0) à une concentration de 0,2 à 8,0 M (en termes de H⁺)

L'effet technique de cette différence est un rendement d'extraction des métaux de terres rares qui est de 88-95%, et une teneur résiduelle en phosphore, en fluor et en métaux alcalins dans le sulfate de calcium dihydraté qui n'est pas supérieure à 0,3%, 0,1%, 0,05% en poids respectivement.

Le problème à résoudre par l'objet de la revendication 1 de la présente invention est l'amélioration du rendement d'extraction des métaux de terres rares à partir du phosphogypse et celui de la purification de sulfate de calcium dihydraté du phosphore, fluor et des métaux alcalins.

L'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, pour les raisons suivantes :

Les caractéristiques techniques distinctives ne sont pas connues de l'état de l'art et l'homme de métier ne trouve aucune incitation de l'art antérieur cité, lui permettant de fournir un effet technique consistant à augmenter le rendement de l'extraction de REM à partir du phosphogypse et de purification de sulfate de calcium, du phosphore et des additifs fluorés.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-3 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.