

附件 2

环 境 保 护 技 术 文 件

稀土冶炼行业污染防治可行技术指南

**Guideline on Available Technologies of Pollution Prevention and
Control for Rare Earth Metallurgical Industry**

（征求意见稿）

环 境 保 护 部

前言

为贯彻执行《中华人民共和国环境保护法》，防治环境污染，完善环保技术工作体系，制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据，可作为稀土冶炼行业污染防治工作的参考技术资料。

本指南由环境保护部科技标准司组织制订。

本指南起草单位：北京有色金属研究总院、稀土材料国家工程研究中心、有研稀土新材料股份有限公司。

本指南由环境保护部解释。

1 总则

1.1 适用范围

本指南适用于稀土冶炼企业，不包括稀土采矿、选矿企业。其他与稀土冶炼工艺相近的冶炼企业可参照采用。

1.2 术语和定义

1.2.1 稀土

元素周期表中原子序数从 57 到 71 的 15 个镧系元素，即镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)和同族的原子序数为 21 的钪(Sc)、39 的钇(Y)共 17 个元素的总称，通常用符号 RE 表示，是化学性质相似的一组元素。

1.2.2 稀土氧化物

稀土元素和氧元素结合生成的化合物总称，通常用符号 REO 表示。

1.2.3 稀土冶炼

以稀土矿物或含稀土的物料为原料，含矿物分解，分离提纯，金属及合金制取工艺中的至少一步生产稀土氧化物及各种盐、稀土金属及合金的过程。

1.2.4 稀土矿分解

以稀土矿物或含稀土的物料为原料，经过焙烧或/和酸、碱等分解过程，再净化除杂后生产混合稀土化合物的过程。

1.2.5 稀土分离提纯

以混合稀土化合物为原料，通过溶剂萃取、离子交换、色层萃取、氧化还原、分级结晶沉淀等分离提纯工艺生产单一稀土化合物或稀土富集物（包括稀土氯化物、稀土硝酸盐、稀土碳酸盐、稀土磷酸盐、稀土草酸盐、稀土氢氧化物、稀土氧化物等）的过程。本指南包括将不溶性稀土盐类化合物经洗涤、灼烧制备稀土氧化物或其他化合物，也包括将溶性稀土盐类化合物蒸发结晶制备固体产品的过程。

1.2.6 稀土金属及合金制备

以单一或混合稀土化合物为原料，采用熔盐电解法、金属热还原法或还原蒸馏等方法制得稀土金属及稀土合金的过程。

2 稀土冶炼工艺及污染物产排情况

2.1 稀土冶炼工艺及产污环节

2.1.1 稀土矿分解和分离提纯工艺

我国主要有包头混合型稀土矿、氟碳铈矿、南方离子吸附型稀土矿等三大稀土资源，围绕这三大资源，形成了各具特色的分解和分离提纯生产工艺，部分企业采用独居石作为原料进行稀土分解和分离提纯，制备稀土化合物。

(1) 包头混合型稀土矿

包头混合型稀土矿由氟碳铈矿和独居石组成，矿物结构和成分复杂，主要有酸法和碱法两种冶炼工艺。

硫酸强化焙烧工艺（第三代酸法）由于处理成本低、适应性强，易实现连续大规模生产，占包头矿总处理量 90%以上。该工艺是将包头混合型稀土精矿经浓硫酸高温分解、水浸、中和除杂后得到硫酸稀土溶液，然后采用碳酸氢铵沉淀转型（A）或萃取转型（B）为混合氯化稀土溶液，最终采用皂化 P₅₀₇ 萃取分离为 LaCe、PrNd、SmEuGd 或单一稀土化合物，目前，碳酸氢铵沉淀转型（A）已经被淘汰。具体工艺流程及主要产污环节见图 1。

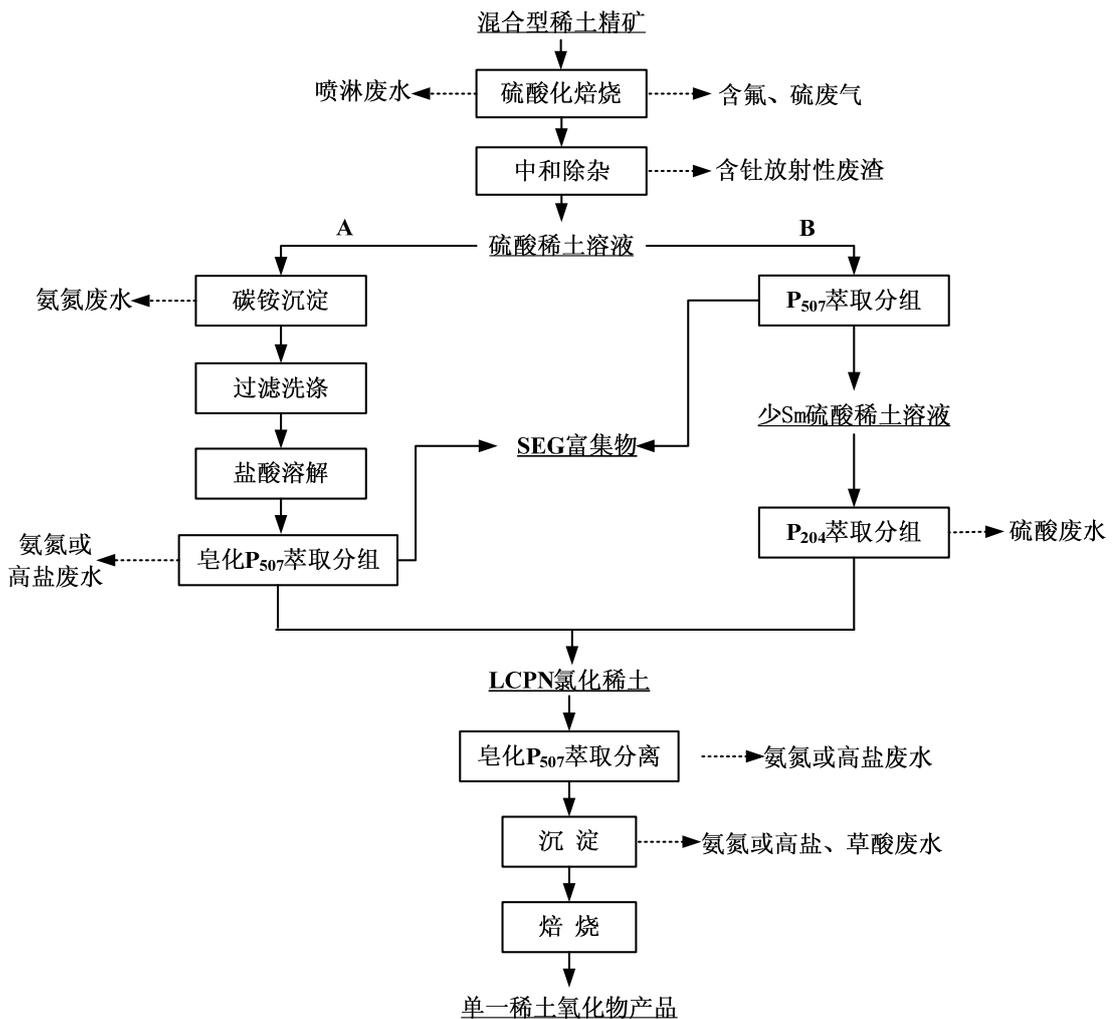


图 1 包头混合型稀土矿酸法冶炼工艺及主要产污环节

碱法工艺主要采用液碱常压分解法处理高品位的混合型稀土精矿，该工艺是将包头混合型稀土精矿经盐酸洗钙，液碱分解、洗涤、盐酸优溶稀土得到优溶稀土溶液和优溶渣，优溶液经浓缩或/和萃取分组得到混合氯化稀土、中重稀土化合物和轻混合氯化稀土，优溶渣经硫酸化焙烧回收稀土。具体工艺流程及主要产污环节见图 2。碱法工艺对稀土精矿的品位要求较高，液碱等化工原材料处理成本高，含钍废渣中稀土含量高，需要转入硫酸强化焙烧体系回收稀土和固定钍，应用受到限制。

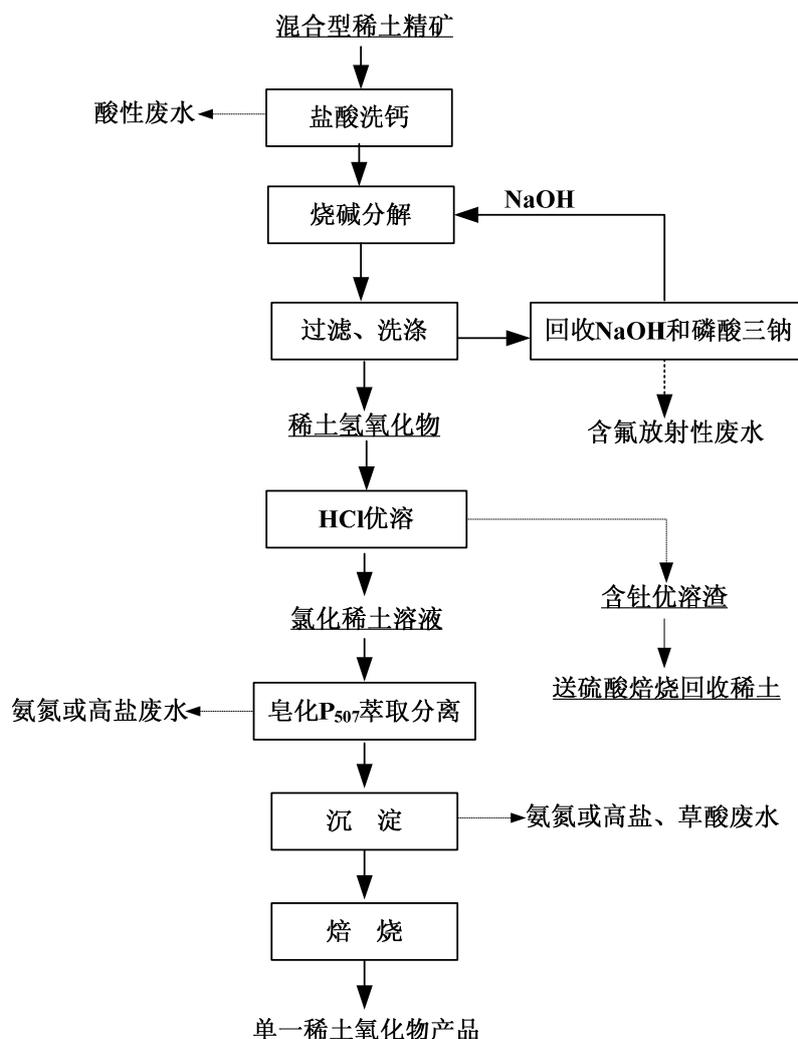


图 2 包头混合型稀土矿碱法冶炼工艺及主要产污环节

(2) 氟碳铈矿

氟碳铈矿主要采用氧化焙烧—盐酸浸出法为主干流程而衍生出来的化学处理工艺生产稀土产品。该工艺是将氟碳铈矿氧化焙烧后，三价稀土采用盐酸优解得到少铈氯化稀土溶液，四价铈、钍、氟进入渣中，然后经过烧碱分解除氟，得到的富铈渣或用于制备硅铁合金，或经还原浸出生产纯度为 97~98% 的二氧化铈，少铈氯化稀土经过氨皂化的 P₅₀₇ 萃取分离单一稀土或复合稀土化合物。具体工艺流程及主要产污环节见图 3。

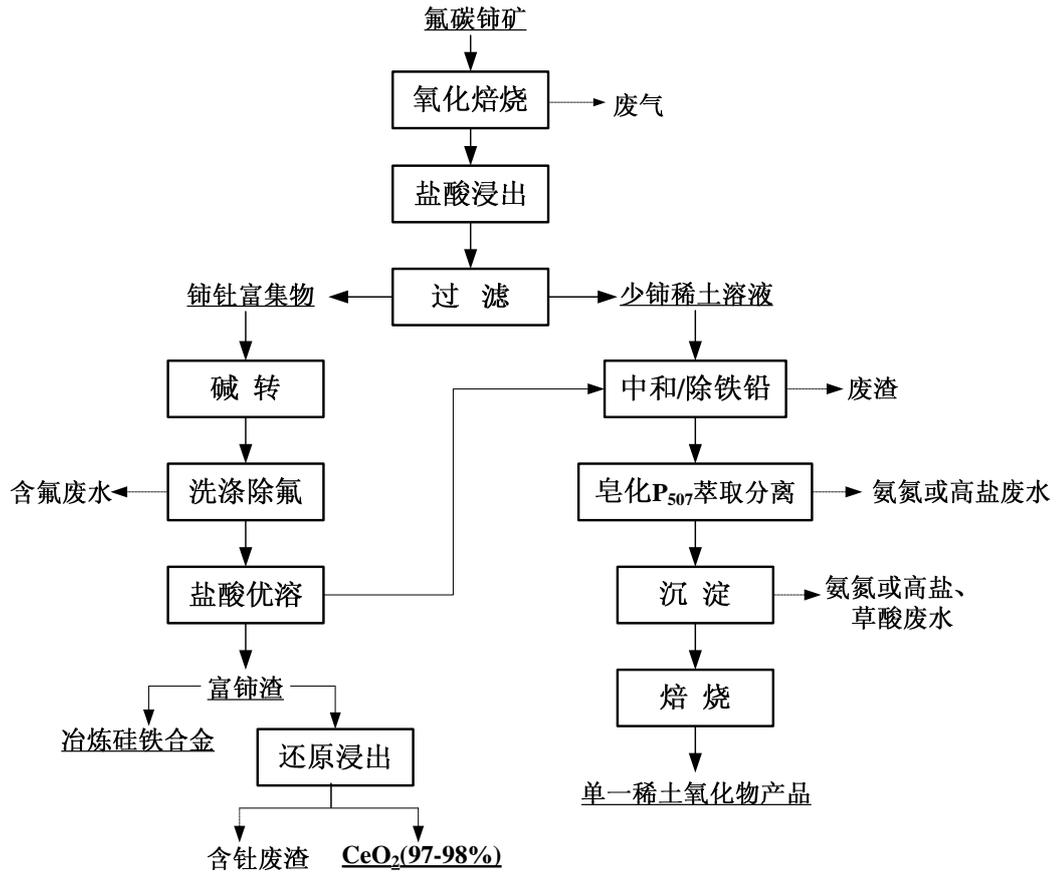


图 3 氟碳铈矿冶炼工艺及主要产污环节

(3) 南方离子吸附型稀土矿

南方离子吸附型稀土矿主要采用皂化 P₅₀₇、环烷酸等有机萃取剂萃取分离提纯单一稀土化合物或富集物。该工艺是将稀土氧化物含量为 90%左右的离子吸附型稀土矿，经盐酸溶解、除杂得到混合氯化稀土料液，然后采用氨皂化的 P₅₀₇ 和环烷酸等进行萃取分组或分离，得到单一稀土或复合稀土化合物溶液，经碳铵或草酸沉淀、灼烧，得到稀土氧化物。具体工艺流程及主要产污环节见图 4。

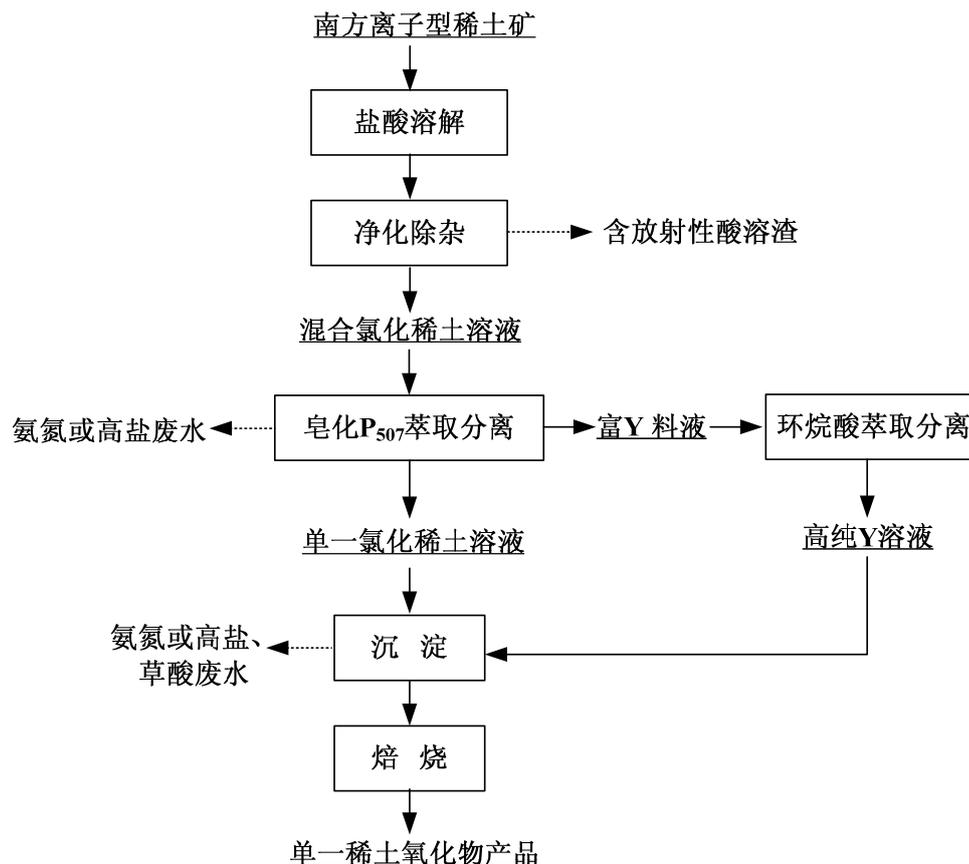


图 4 南方离子吸附型稀土矿冶炼工艺及主要产污环节

(4) 独居石矿

独居石矿属于稀土磷酸盐矿物，目前主要采用烧碱液常压分解法，该工艺是将独居石精矿与烧碱反应，首先生成不溶于水的稀土氢氧化物和水溶性的磷酸三钠，稀土氢氧化物盐酸优先溶解后以铈钍渣的形式去除钍、铀，硫酸钡共沉淀法除镭，得到混合氯化稀土溶液进行萃取分离，碳铵或草酸沉淀、灼烧，制备单一或复合稀土氧化物，含水溶性的磷酸三钠母液经蒸发后回收固体磷酸三钠和液碱。具体工艺流程及主要产污环节见图 5，由于独居石中钍、铀含量高，属于放射性矿，其整体安全防护要求高于前面三种资源。

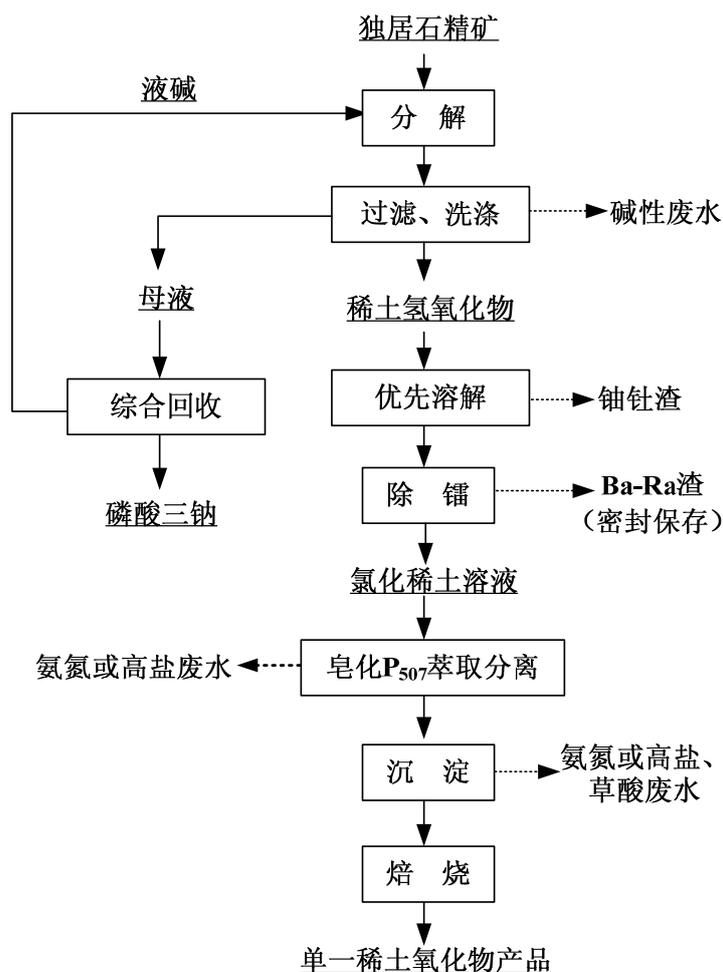


图 5 独居石矿碱法冶炼工艺及主要产污环节

2.1.2 稀土金属及合金制备

稀土金属及合金生产主要采用氟化物熔盐体系稀土氧化物电解法、氯盐体系熔盐电解法、真空热还原、真空还原蒸馏等方法，90%以上稀土金属采用氟化物熔盐体系电解法生产。

氟化物熔盐体系稀土氧化物电解法是以氟化物或氟化物混合熔盐为电解质、以稀土氧化物为电解原料的熔盐电解方法。具体工艺流程及主要产污环节见图 6。

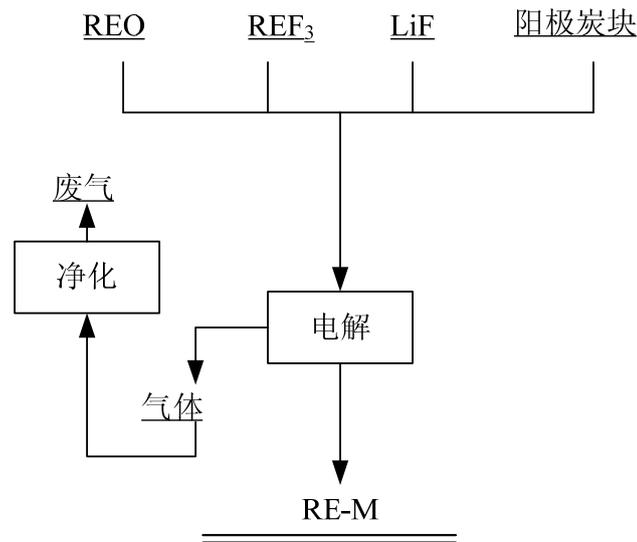


图 6 氟化物熔盐体系稀土氧化物电解工艺及主要产污环节

一般中重稀土金属及高纯稀土金属采用真空热还原、真空还原蒸馏等方法，以氧化物或氟化物为原料，用金属钙、镧还原蒸馏，得到高纯稀土金属，该工艺过程产生还原渣，可返回稀土冶炼分离厂回收稀土，生产过程污染较小。

2.2 污染物产排情况

稀土冶炼过程中会产生废气（烟尘、酸雾、SO₂、氟化物等）、废水（氨氮废水、含氟废水、酸性废水等）、固体废物（酸溶渣、中和废渣、含钷放射性废渣、氟化物废渣等）等污染物。稀土冶炼由于矿种和冶炼方法不同，污染物产生的种类及产生量等也有较大差别。

2.2.1 包头混合型稀土矿分解和分离提纯过程

(1) 废气

包头混合型稀土矿冶炼过程中产生的废气主要包括浓硫酸高温焙烧稀土精矿产生的焙烧尾气和稀土草酸盐或碳酸盐在窑炉内高温灼烧时产生的灼烧烟气。

包头混合型稀土矿冶炼过程中产生的废气来源及特征见表 1。

表 1 包头矿冶炼中产生的废气污染物及来源

废气种类	来源及特征	主要污染物
硫酸化焙烧尾气	回转窑内产生，排放量大，成分复杂	硫酸雾、SO ₂ 、氟化物和烟尘等
产品灼烧烟气	稀土草酸盐或碳酸盐灼烧产生	烟尘、SO ₂ 、CO ₂ 等

(2) 废水

包头混合稀土矿冶炼废水主要包括焙烧尾气喷淋废水、硫酸铵废水、氯化铵废水、硫酸废水、草沉废水、锅炉冲灰及除尘废水等。

包头混合型稀土矿冶炼过程中产生的废水来源及特征情况见表 2。

表 2 包头矿冶炼工艺工业废水产生及来源

废水种类	来源及特征	主要污染物
尾气喷淋废水	回转窑尾气喷淋净化产生的酸性废水	硫酸、F ⁻ 、SS
硫酸铵废水	硫酸稀土溶液碳酸氢铵沉淀转型过程产生，氨氮浓度低，杂质含量高	NH ₃ -N
氯化铵废水	萃取分离有机皂化、氯化稀土碳铵沉淀稀土过程中产生的氨氮废水	NH ₃ -N、COD、磷
硫酸废水	硫酸稀土萃取转型过程产生的萃余液废水	硫酸、COD、磷
草沉废水	草酸沉淀过程中产生的含酸废水	草酸、COD

(3) 固体废物

包头混合型稀土矿冶炼过程中产生的固体废弃物主要包括含钍放射性废渣、石灰中和废渣等，其中含钍放射性废渣属于 I 级低放废物，需建坝堆放。主要污染物为 Th、F 等。

2.2.2 四川氟碳铈矿分解和分离提纯过程

(1) 废气

四川氟碳铈矿冶炼过程中产生的废气主要包括氧化焙烧尾气、酸溶过程产生的盐酸酸雾、产品灼烧烟气等。

四川氟碳铈矿冶炼过程中产生的废气来源及特征见表 3。

表 3 四川矿冶炼中产生的废气污染物及来源

废气种类	来源及特征	主要污染物
焙烧尾气	氟碳铈矿焙烧窑，主要为燃煤产生废气，分解反应不产生有害气体	烟尘、SO ₂ 、CO ₂
酸溶废气	焙烧矿盐酸溶解	Cl ₂ 、HCl
灼烧烟气	稀土草酸盐或碳酸盐焙烧窑	烟尘、HCl、Cl ₂ 、CO ₂

(2) 废水污染

四川氟碳铈矿冶炼废水主要包括碱转含氟废水、氯化铵废水、草沉废水等。

四川氟碳铈矿冶炼过程中产生的废水来源及特征情况见表 4。

表 4 四川矿冶炼工艺工业废水产生及来源

废水种类	来源及特征	主要污染物
碱转废水	碱转过程中产生的含氟废水	F ⁻ 、SS
氯化铵废水	萃取分离有机皂化、氯化稀土碳铵沉淀稀土过程中产生的氨氮废水	NH ₃ -N、COD、磷
草沉废水	在草酸沉淀过程中产生的含酸废水	COD

(3) 固体废物

四川氟碳铈矿冶炼过程中产生的固体废弃物主要包括含钍放射性废渣、石灰中和除杂废渣等，主要污染物为 Th、Pb、F 等。

2.2.3 南方离子吸附型稀土矿分解和分离提纯过程

(1) 废气

离子吸附型稀土矿冶炼过程中产生的废气主要包括酸溶过程产生的盐酸酸雾、产品灼烧废气等。

离子吸附型稀土矿冶炼过程中产生的废气来源及特征见表 5。

表 5 离子吸附型稀土矿冶炼中产生的废气污染物及来源

废气种类	来源及特征	主要污染物
酸溶废气	焙烧矿盐酸溶解	Cl ₂ 、HCl
产品灼烧烟气	草酸稀土灼烧、稀土氧化物焙烧炉	烟尘、HCl、Cl ₂ 、CO ₂ 等

(2) 废水

离子吸附型稀土矿冶炼废水主要包括氯化铵废水、草沉废水等。

离子吸附型稀土矿冶炼过程中产生的废水来源及特征情况见表 6。

表 6 离子吸附型稀土矿冶炼工艺工业废水产生及来源

废水来源	来源及特征	主要污染物
氯化铵废水	萃取分离有机皂化、碳铵沉淀稀土过程中产生的氨氮废水	NH ₃ -N、COD、磷、有机
草沉废水	在草酸沉淀过程中产生的含酸废水	COD

(3) 固体废物

离子吸附型稀土矿冶炼过程中产生的固体废弃物主要包括含钍、铀的酸溶渣、石灰中和除杂废渣等。主要污染物为 Th 和 U 等。

2.2.4 稀土金属及合金制备

稀土金属及合金生产主要采用氟盐体系氧化稀土熔盐电解法，氯盐体系氯化稀土熔盐电解法、真空热还原等方法。主要污染物如下：

(1) 废气

氟盐体系氧化稀土熔盐电解生产过程产生的污染物主要有氟化氢、含稀土氧化物的烟（粉）尘。

氯盐体系氯化稀土熔盐电解生产过程产生的污染物主要是氯气、含氯化物的烟（粉）尘。

(2) 废水

稀土金属生产过程主要用水为设备循环冷却水，不含有害物。废水污染主要来源于电解生产过程尾气喷淋净化废水，为含氟或含氯酸性废水。

(3) 固体废物

氟化物稀土熔盐电解生产过程产生的固废污染物主要包括电解熔盐渣、还原渣、尾气中和废渣等。

3 稀土工业污染防治技术

3.1 稀土冶炼过程污染预防技术（清洁生产技术）

3.1.1 硫酸体系萃取转型工艺

（1）技术原理

包头稀土精矿经过硫酸焙烧水浸得到硫酸稀土溶液浓度较低，采用碳酸氢铵沉淀生产碳酸稀土，然后用盐酸溶解得到高浓度的氯化稀土溶液，但生产过程产生大量低浓度硫酸铵废水，难处理达标。为了消除氨氮废水，直接在硫酸体系中采用 P₂₀₄ 或 P₅₀₇ 进行萃取，盐酸反萃得到高浓度氯化稀土溶液，作为进一步萃取分离的原料。

（2）消耗及污染物排放

该技术采用 P₂₀₄ 或/和 P₅₀₇ 萃取剂进行萃取转型制备氯化稀土，其排放废水主要为低浓度硫酸镁废水，经石灰中和处理实现达标排放。

（3）技术特点及适用性

该工艺可将低浓度硫酸稀土溶液转型为高浓度氯化稀土溶液。从环保角度考虑，此工艺的最大特点是不产生低浓度硫酸铵废水；从经济性考虑，该方法较碳酸氢铵沉淀法投资增加，但运行成本降低，且稀土收率提高。因此该工艺特别适用于大规模连续化生产。

3.1.2 钠皂化萃取分离技术

（1）技术原理：

稀土萃取分离常用萃取剂 P₅₀₇、P₂₀₄、C₂₇₂、环烷酸等均为酸性萃取剂，一萃取一个稀土离子要置换3个氢离子进入水相，其萃取能力（分配比）与水相平衡酸度的三次方成反比，须采用氨水对萃取剂预先进行皂化，将氢离子去除，但该技术会引入氨氮废水。而用液碱代替氨水进行有机皂化，可从源头上治理氨氮废水。

（2）消耗及污染物排放

该技术采用液碱代替氨水皂化 P₅₀₇、C₂₇₂、环烷酸等酸性萃取剂，可消除氨氮废水污染，但产生大量钠盐废水污染。

（3）技术特点及适用性

钠皂工艺虽然消除了萃取分离过程中产生的氨氮废水，但生产成本增加近一倍，带来大量钠盐废水排放问题。

3.1.3 非皂化或氧化镁（钙）皂化萃取分离技术

（1）技术原理：

非皂化或氧化镁（钙）皂化萃取分离技术，其核心是以氧化镁、氧化钙等对有机萃取剂进行预处理的非皂化萃取方法或以氧化钙或氢氧化钙替代氨水或液碱皂化有机萃取剂，从根本上革除氨氮废水污染，降低生产成本。

（2）消耗及污染物排放

该技术在硫酸稀土体系不需要化工原材料皂化有机相。在氯化稀土体系主要消耗碱土金属氧化物，产生低盐度钙镁盐废水，可回收利用制备高附加值产品。

(3) 技术特点及适用性

该技术的最大特点是从根本上消除了萃取分离皂化段氨氮废水的产生，避免了末端治理的难度和资源消耗，并大幅度降低了生产成本，经济及环境效益显著。

3.1.4 模糊萃取/联动萃取分离工艺

(1) 技术原理

模糊萃取/联动萃取分离技术：传统萃取分离工艺中，经皂化的有机相，经一段分离工艺后即需要反萃再生以循环使用，使得萃取分离的酸碱消耗较高。模糊萃取/联动萃取分离工艺对现有分离流程中不同工艺段的负载有机相进行适当连通和复式使用，旨在充分利用串级萃取过程中稀土及酸碱平衡的交换作用，提高负载有机相的萃取效率，降低酸碱等化工材料消耗和废水产生，提高分离流程效率。

(2) 消耗及污染物排放

对现有工艺流程及设备进行优化改造，减少酸碱消耗，产品质量提高，生产成本降低。

(3) 技术特点及适用性

该工艺可应用于轻稀土和中重稀土萃取分离生产，不仅使稀土萃取分离过程酸碱消耗减少30%以上，进一步降低了萃取分离过程中废水氨氮和盐类的排放总量。

3.1.5 无氨氮沉淀结晶技术

(1) 技术原理

在沉淀稀土料液时采用的碳酸氢铵沉淀剂，产生大量低浓度的氨氮废水，不易回收处理。而采用草酸、碳酸钠、碳酸氢钠或其他非铵化合物为沉淀剂制备稀土化合物，实现稀土从溶液体系以离子态向固体状态化合物的转化，实现源头控制氨氮产生。

(2) 消耗及污染物排放

主要消耗草酸、碳酸钠或碳酸氢钠等沉淀剂。草酸沉淀的废水酸性较高，COD 高，需进行中和或蒸发回收残余盐酸和草酸；碳酸钠沉淀废水则产生大量钠盐废水，需要处理后排放。

(3) 技术特点及适用性

碳酸钠沉淀稀土的弊病是产品中钠离子含量高，容易板结，分散性不好，而且成本比碳酸氢铵沉淀法高，但比草酸沉淀法低。草酸沉淀法可以去除铁、铝等杂质，得到的产品质量好，但成本高，对于高附加值的高纯稀土或中重稀土主要采用草酸沉淀。

3.1.6 氟盐体系氧化稀土熔盐电解法

(1) 技术原理

将氟化稀土与氟化锂按一定比例混匀后作为电解质，以石墨做阳极，钨、钼等做阴极，以稀土氧化物为原料，通过电解，在阴极获得稀土金属或合金。

(2) 消耗及污染物排放

主要消耗氟化稀土、氧化稀土以及氟化锂等。电解过程将产生一定量的含氟气体，逸出时夹带少量稀土粉料进入烟气；此外，高温挥发也造成一定量的电解质进入烟气。同时电解过程中还产生熔盐废渣。

（3）技术特点及适用性

氟化物体系所用原料易储存，电流效率高，工艺操作简单，适用于轻稀土金属及稀土合金生产。

3.2 污染物末端治理技术

3.2.1 废气治理技术

稀土冶炼行业生产过程中产生的废气主要包括：稀土矿硫酸焙烧产生的含氟、酸废气，酸溶稀土矿和萃取所需的盐酸配制过程产生的盐酸雾，萃取过程产生的有机废气以及氧化稀土熔盐电解产生的含氟废气等。

3.2.1.1 含氟、酸废气的处理技术

对于包头混合型稀土精矿硫酸焙烧产生的含氟、酸废气的处理技术主要采用三级喷淋净化技术和综合回收利用技术。

（1）三级喷淋净化技术

错误！未找到引用源。技术原理

稀土矿硫酸焙烧产生的废气经沉渣室除尘，喷淋塔二级水喷淋和一级碱喷淋后，通过气水分离器分离，净化后废气经烟囱排空。

错误！未找到引用源。消耗及污染物排放

三级喷淋净化技术消耗大量的废碱液和水资源，净化效率不高，其中：硫酸雾约 99%、氢氟酸约 93%、二氧化硫约 20%，净化后废气硫酸雾、氢氟酸、烟尘、二氧化硫等难以完全达标。

错误！未找到引用源。技术特点及适用性

三级喷淋净化的投资规模小，操作方便，缺点是用水量大，产生的废水治理费用较高，且净化效率不高，部分污染物排放指标尚不能全部达到目前 GB9078-1996《工业炉窑大气污染物排放标准》和 GB16297-1996《大气污染物综合排放标准》新污染源二级标准。

三级喷淋净化技术主要用于包头混合型稀土精矿浓硫酸焙烧后的尾气处理。

（2）综合回收利用技术

错误！未找到引用源。技术原理

含氟、酸尾气综合回收利用技术主要构成为四个部分：一是尾气双级降温、双级净化双级除雾以提高对污染物的捕集率和对各种污染物的净化效率；二是酸循环富集，混酸浓度 40~50%；三是40~50%混酸浓缩分离回收70~93%硫酸及15~20%含氟酸，以保证回生产使用及二次利用要求；四是焙烧烟气的深度治理技术，采用脱硫—除湿—超高效专用除雾处理及配套的冷却脱水装置，实现焙烧烟气达标排放。

错误！未找到引用源。消耗及污染物排放

含氟、酸尾气综合回收利用技术的消耗主要由降温装置、蒸发装置的电耗等组成。每焙烧 1 吨稀土精矿废气净化所产生的酸性废水中含有硫酸 0.3 吨以上，氟化物 90Kg 以上，SS 浓度约 300mg/L，COD 约 400mg/L。经治理后，硫酸回收率 98%以上，pH 可达到要求，F⁻

的浓度一般在 10~20mg/L，SS 低于 200mg/L，COD 小于 150mg/L，氨氮在 10g/L 左右。

错误！未找到引用源。技术特点及适用性

含氟、酸尾气综合回收利用技术是将尾气净化与水处理相结合的回收技术，通过尾气工艺及设备的新型设计或改造，采用新型净化降温工艺，在达到尾气净化目的同时使尾气中的有害酸类及氟类富集回收。该工艺能够极大降低废水中各项污染物的排放量，经该工艺治理后的废水，略显酸性，中和后可实现达标排放。

此工艺适合硫酸化焙烧工艺处理包头混合型精矿2万吨/年以上规模的企业。

3.2.1.2 盐酸雾的处理技术

盐酸溶解稀土矿和萃取分离所需的盐酸配制过程产生的盐酸雾的主要采用盐酸雾污染控制技术。

酸溶稀土矿和萃取的盐酸配制过程产生的盐酸雾，采用引风系统，进行收集后再利用生产过程产生中的废碱液，经二级喷淋吸收后排空，而喷淋废水经过中和处理，可达标排放。

该技术主要消耗废碱液，并产生含盐废水。

该技术适用于酸溶稀土矿和萃取的盐酸配制过程产生的盐酸雾。

3.2.1.3 有机废气的处理技术

萃取过程产生的有机废气的处理主要采用萃取槽有机废气抑制逸散技术和催化氧化治理技术。

(1) 萃取有机废气抑制逸散技术

采用 P₅₀₇ 或 P₂₀₄、煤油、环烷酸（南方矿提纯钇）作为萃取剂的生产过程中，部分含有盐酸、有机溶剂的气体挥发并逸出槽体，造成无组织废气排放，通过将萃取槽上面四周和搅拌机轴处加设水封，将逸出的酸性有机废气封存在槽内，减少萃取车间的无组织废气污染。

该技术采用萃取槽水封工艺的消耗主要是人工维护成本，不产生二次污染，方法简单、投资少，对抑制萃取车间酸性和有机废气污染效果明显，适用于稀土萃取分离。

(2) 萃取有机废气的催化氧化治理技术

萃取槽采用水封工艺后，不能完全杜绝含有盐酸、有机气体间断性逸出，通过在萃取槽设立气体收管道系统，将槽内废气负压收集后用风机送入催化氧化吸收反应塔，经过塔内催化氧化填料、接触反应填料层，采用气、水逆流方式与加入氧化剂进行反应，去除废气中的部分有机污染物后，在进入碱式喷淋塔中和后达标排放。

该技术采用催化氧化、碱吸收法的净化技术，可同时处理废气中的多种污染物，工艺流程简单，运行费用相对比较低，运行稳定可靠、处理效率高、去除效果明显，可实现萃取废气集中治理后的达标排放。

该技术适用于稀土萃取分离工序。

3.2.1.4 含氟废气的处理技术

对于氧化稀土熔盐电解产生的含氟废气的处理主要采用干法净化技术和湿法净化技术。

(1) 干法净化技术

干法净化技术是氧化稀土熔盐电解法生产稀土金属或合金的废气采用多孔烧结筛板除

尘器处理，再采用碳酸氢铵吸收含氟气体，氟以氟化氢铵固体形式回收。

该技术处理后主要污染物是烟（粉）尘排放浓度约 $52.00\text{mg}/\text{m}^3$ ，排放速率约 $0.16\text{kg}/\text{h}$ ，氟化物排放浓度约 $7.76\text{mg}/\text{m}^3$ ，排放速率约 $1.96\times 10^{-2}\text{kg}/\text{h}$ 。可以达标排放。

该技术适用于氟化体系氧化稀土熔盐电解法产生的废气处理。

（2）湿法净化技术

湿法净化技术采用石灰水喷淋方式处理电解尾气，即含氟尾气与石灰水接触，氟的吸收率可达 85%以上。主要设备为串联喷雾淋洗塔，尾气经塔底部引入塔中，经导向板向上运动，与雾化后的石灰水充分接触吸收，然后经气水分离装置气水分离后经烟囱排空，所形成的氟化钙浆液经静置沉降后，堆放处理，澄清废水可循环利用再调浆。

该技术主要消耗石灰浆液，产生的氟化钙沉淀需集中堆放处理，废气中的烟尘和氟化物等浓度可以实现达标排放。

该技术工艺简单、流程短、净化效果明显，投资少。适用于氟化体系氧化稀土熔盐电解法产生的废气处理。

3.2.2 废水治理技术

稀土冶炼行业生产过程中产生的废水主要包括：硫酸焙烧尾气喷淋的酸性废水，碱转等过程产生的含氟碱性废水，稀土萃取分离及沉淀产生的含氨氮废水，萃取分离产生的含有机相、COD、P等的废水，草酸沉淀废水等。

3.2.2.1 硫酸焙烧尾气喷淋的酸性废水处理技术

硫酸焙烧尾气喷淋的酸性废水主要采用废水中和处理技术。

该技术采用三级喷淋净化工艺产生的喷淋废水呈酸性，含有大量的氟化物、COD以及 SO_4^{2-} 等，治理时可以加入石灰乳液、电石渣等进行中和处理，将废水中的酸性物质中和，同时氟生成氟化钙沉淀进入渣中，并产生大量硫酸钙等沉淀物，澄清处理后废水基本达到标准排放。

该技术的消耗主要是石灰乳液、电石渣等中和剂，处理成本小。经化学中和沉淀处理后，产生氟化钙、硫酸钙等废渣，氟化物去除率达99%以上，悬浮物的去除率达94%以上，COD的去除率达93%以上。

该技术工艺简单、流程短、投资少，处理效率高。适合于中小企业。

3.2.2.2 碱转等过程产生的含氟碱性废水处理技术

含氟碱性废水主要采用石灰或电石渣除氟，其除氟效果有限（除氟率约 90%），需要结合磷酸盐沉淀工艺进行深度除氟。但生产中容易产生氟化物胶体，为了提高固液分离效果，常加入铝盐和铁盐无机絮凝剂，在水中水解形成吸附能力很强的絮凝氢氧化物沉淀，可以吸附废水中的氟离子。目前倾向采用聚合硫酸铁、聚合铝作为简单的铝铁盐替代品，除氟效果较好。

该技术主要消耗石灰或电石渣、磷酸盐等大量化工原材料，以及铝盐和铁盐等无机絮凝剂。处理过程产生大量含氟沉淀，需集中堆存处理，废水澄清后可达标排放。

该技术适用于含铈富集物碱转化后的洗涤废水处理。

3.2.2.3 稀土萃取分离及沉淀产生的氨氮废水处理技术

稀土萃取分离及稀土沉淀产生的含氨氮废水由于产生环节不同，废水中氨氮的浓度也不同。主要处理方法有以下几种：

(1) 蒸发结晶法

蒸发结晶法是指含铵盐的废水经蒸发浓缩，达到过饱和状态，使铵盐在废水中形成晶核，继而逐步生成晶状固体的过程。

该技术主要消耗水蒸气，用于加热含铵盐废水。根据蒸发器效数不同，蒸汽消耗量与待蒸发废水量之比为0.3~1.0。蒸发结晶法对氨氮浓度高、水量小的情况适用，实际操作中，负压浓缩可降低蒸气消耗量，往往只需将其浓缩到一半后冷却，再通过离心机脱水即可将铵盐分离，脱出的液体再去浓缩，没有废水外排，也不产生二次污染。

该技术适用于铵浓度达 130g/L 以上的高浓度氨氮废水处理。

(2) 折点氯化法

折点氯化法是将一定量的氯气或次氯酸钠加入到废水中使氨氮被氧化为 N_2 而达到去除氨氮的目的，当氯加入到一定量时，在余氯-加氯量曲线上出现一折点，此时废水中氯含量较低，而氨氮趋于零。当氯通入量超过该点时，水中的游离氯就会增多，因此，该点称为折点，该状态下的氯化称为折点氯化。

该技术处理效果稳定，投资较少，但是加氯量大，运行过程中药剂费用高，每氧化 1mol 的氨氮会产酸 4mol，也就是说每氧化 1mg/L 的碱度(以 $CaCO_3$ 计)来中和产生的酸，从而增加了总溶解固体的含量，副产物氯胺和氯代有机物会造成二次污染。

该技术适用于低浓度氨氮废水处理，可以保证废水中氨氮达标排放。

(3) 生物脱氮法

生物脱氮法是在亚硝化细菌作用下先将氨氮转化为亚硝酸盐，再在硝化细菌作用下将亚硝酸盐进一步氧化为硝酸盐，然后在反硝化细菌作用下将硝酸盐和亚硝酸盐还原为氮分子而达到去除氮的目的。

该技术适合处理生化性较好的废水，通常可获得达98%以上的氨氮去除效果，处理后废水一般可直接达标排放，处理成本因废水类型及初始氨氮浓度不同在2~29元/(kg NH_4^+-N)。

该技术处理含盐量不高于1000mg/L的低浓度氨氮废水，或BOD/COD较高的有机废水。目前国内稀土行业沉淀母液和皂化废水中盐浓度均明显偏高，故在行业内未能得到推广。

(4) 汽提法（药剂强化热解络合-分子精馏法）

汽提法是用蒸汽等热源直接或间接与废水接触，使废水温度提升至沸点，利用蒸馏作用使废水中的游离氨挥发到大气中的一种处理方法，氨汽提主要基于气液相平衡原理。氨-水体系气液相平衡组成，如表7所示。

表7 氨-水体系气液相平衡组成质量百分数 (%)

气液相	压力/ $\times 101.325\text{Pa}$									
	0.6		0.8		1.0		1.2		1.4	
	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
75℃	2.85	34.46	5.20	51.40	7.42	62.45	9.48	69.48	11.32	74.26
85℃	0.10	1.79	2.12	26.23	4.00	42.28	5.71	52.63	7.46	60.00

由表7可以看出，随着压力的降低，平衡体系液相中氨的浓度逐渐降低，说明与之平衡的气相中氨的分压也随之减小。氨汽提本质就是利用蒸汽汽提的物理作用，即在高pH值时，使废水与蒸汽密切接触从而降低废水中氨的浓度，过程的推动力是蒸汽中氨的分压、与废水中按浓度相当的平衡分压两者的压差。蒸汽与废水充分接触，两分压之差使废水中溶解气体 NH_3 穿过气液界面，向气相扩散，从而达到降低废水中氨氮浓度的目的。

该技术氨氮去除率99%以上，且全部以高纯浓氨水形式回收，处理出水氨氮浓度一般低于15 mg/L，最低可达10 mg/L以下。该方法特别适用于高盐、高氨氮、含重金属的废水处理，可自动化控制、连续操作，能够与蒸发结晶法结合，同时回收氨水与钠盐。

该技术适用于氨浓度1000~100000 mg/L的废水，其处理效果与水中盐浓度无关，无地域、温度等限制该方法，已在稀土、石化等有色金属冶炼行业应用。氨氮废水排放量大于30吨/天的一般按照独立设计的工程项目实施，小于30吨/天的可采用预先加工的成套处理设备。实施过程中，需结合企业实际废水的水质特点，进行单独非标设计，同时连续化操作应考虑防堵阻垢设计。

(5) 氨吹脱法

氨吹脱法主要基于气液传质原理，通过调节pH值使 NH_4^+ 转化为游离态 NH_3 ，然后大量曝气促使水中 NH_3 解吸向大气中转移，以达到去除氨氮的目的。

该技术氨氮去除率在60~95%。氨吹脱法常用的设备有池式和塔式两类。池式经济，间歇操作，适于水量小，当地风速较大，并有开阔面积，存在二次污染问题；塔式设备造价稍高，可连续运行，吹脱出的尾气可吸收。氨吹脱法可以在常温下操作，处理后废水中氨氮可以降低到100~500mg/L，但为了防止废水中氨氮进入空气后产生二次污染，氨吹脱法必须配套酸吸收塔，将气体中氨吸收。

该技术适用于生物脱氮工艺的预处理。

(6) 反渗透膜法

反渗透膜法是将低浓度含氨废水(0.3%)浓缩至6~7%的铵盐，然后再通过氨碱法生产氨水，其淡化水 $\text{NH}_4^+ < 10\text{mg/L}$ ，淡水回用率达90%。隔膜电渗析-电透析法是处理含铵废水的新技术，氯化铵废水经预处理后，经隔膜电渗析处理，浓度得到富集，再经电解透析处理，可回收HCl、氨水。日本科学家发明用此方法处理氯化铵、硝酸铵废水的新工艺，已投入工业运行。

该技术可将废水中含硝酸铵约1.3mol/L，经三级电渗析处理后，淡水中 NH_4^+ 降到10ppm，

浓硝酸铵经电透析处理后得到约 6mol/LHNO₃ 和 6mol/L 氨水，处理量可达到 3.5t/d。

该技术适用于低浓度、低COD和低钙镁的氨氮废水回收处理，用以提高氨氮浓度，得到高浓度的铵溶液后，再用蒸发结晶法处理。

3.2.2.4 萃取分离产生的含有机相、COD、P 等的废水处理技术

萃取分离过程会产生含有机相废水，产生含有机、COD、P 等污染物的废水，稀土冶炼行业生产过程中对于不同的污染物有相应的处理技术，主要包括有机相污染控制技术、COD 控制技术、总磷控制技术。

(1) 有机相污染控制技术

有机相污染控制技术是将稀土萃取分离过程中产生的夹带少量的萃取剂如煤油、P₅₀₇ 或 P₂₀₄ 等有机相的废水经车间废水收集池收集并初步除油后，提升至高效隔油反应器+二氧化碳气浮或超声气浮法组合反应器，去除废水中大部分的悬浮态油、胶体态和溶解态油类污染物。

该技术可实现废水中油的达标排放，同时对有机相的处理可削减废水中的部分 COD 和总磷含量，部分回收有机相中少量稀土。

该技术适用于所有稀土萃取分离废水处理。

(2) COD 控制技术

COD 控制技术是将萃取分离废水经去除有机相后的废水经石灰乳中和沉降后，出水进行臭氧催化氧化处理，出水经澄清后排放，经处理后的废水可实现 COD 的达标排放。

该技术可实现萃取分离废水 COD 达标排放。

该技术适用于所有稀土萃取分离废水处理。

(3) 总磷控制技术

总磷控制技术是将萃取废水经车间废水收集池收集并初步除油后进入高效除油、去除废水中大部分的悬浮态油、胶体态和溶解态油类污染物和，再经过中和沉降罐，投加熟石灰、混凝剂、絮凝剂中和沉降，沉降后的上清液分别经前置高效过滤器过滤、催化氧化反应塔，将废水中的溶解态含磷有机物分子结构打开，一方面去除废水中残留的有机污染物；另一方面，有机物磷被氧化为正态磷酸根离子，经投加化学除磷剂形成沉淀去除，出水经沉淀、澄清池后达标排放。

该技术可实现有机相和少量稀土的回收利用，产生的除重渣作为危废外运委托处置，水处理污泥经放射性监测豁免后可作为一般固废运处理或进行限制性综合利用。处理后的废水可实现达标排放。对于因有机溶解或夹带造成的磷超标问题，pH 调整可以通过与稀土厂内的废酸或含余酸有机汇合后，再采用静置、超声气浮法或二氧化碳气浮法处理，废水处理后再经过中和处理，可达标排放，处理过程中不带来其他二次污染问题，

该技术适用于稀土冶炼萃取分离过程中废水中磷的处理。

3.2.2.5 草酸沉淀废水处理技术

草酸沉淀废水处理技术是将废水打入中和沉降罐加入石灰乳形成草酸钙沉淀后，出水经进一步澄清达标后排放。

该技术可实现草沉废水的达标排放，处理过程中少量稀土回收可产生较大的收益。

该技术适用于所有以草酸沉淀的稀土分离企业。

3.2.3 固体废弃物综合回收利用技术

稀土工业生产过程中产生的固体废弃物主要分为三类：一般工业固体废物、危险废物和低水平放射性固体废物。稀土生产过程中产生的固体废弃物的鉴别、处理和处置适用国家固体废物污染控制标准。

稀土工业生产过程中产生的固体废弃物属于一般工业固体废物的主要有：采选矿产生的废石、尾矿，在稀土冶炼分离过程和废水、废气净化以及钙皂化过程中产生的石灰中和渣等；

属于危险废物的主要有：除重渣、冶炼收尘废渣和稀土金属电解过程中炉渣等；

属于低水平放射性固体废物的主要有：包头混合型稀土矿硫酸强化焙烧水浸过程产生的水浸渣、离子吸附型稀土精矿经盐酸分解后产生的酸溶渣和四川氟碳铈矿冶炼分离过程产生的深浸渣等。

3.2.3.1 一般工业固体废物的综合利用和处置

一般工业固体废物：固体废物中放射性钍、铀比活度小于或等于 $1 \times 10^3 \text{Bg/kg}$ ，且固体废物浸出液中任何一种危害成分含量不超过《危险废物鉴别标准》(GB5085)中所列的浓度限值，属一般工业固体废物，按一般工业固体废物的要求进行管理。

采矿产生的废石一般转运到规定的弃渣场堆放或采空区填满，覆土并恢复植被。

选矿产生的尾矿通常是一种可以进一步回收或作建材、填料等利用的资源；也可转运到规定的尾砂池或尾矿库堆放，闭库后覆土并恢复植被。

石灰中和废渣等经放射性监测豁免后，属于一般工业固体废物，可建立处置场永久性集中堆放。

按照《固体废物浸出毒性浸出方法》(GB 5086)规定方法进行浸出试验的浸出液中，任何一种污染物的浓度均未超过《污水综合排放标准》(GB 8978)最高允许排放浓度，且 pH 值在 6~9 范围内的，属于第 I 类工业固体废物，按 I 类场标准处置。

按照《固体废物浸出毒性浸出方法》(GB 5086)规定方法进行浸出试验的浸出液中，有一种或一种以上的污染物的浓度超过《污水综合排放标准》(GB 8978)最高允许排放浓度，或者 pH 值在 6~9 范围之外的，属于第 II 类工业固体废物，按 II 类场标准处置。

3.2.3.2 危险固体废物的综合利用和处置

危险废物：固体废物中放射性钍、铀比活度小于或等于 $1 \times 10^3 \text{Bg/kg}$ ，且固体废物浸出液中危害成分含量超过《危险废物鉴别标准》(GB5085)中所列的浓度限值，属危险废物，按危险废物的要求进行管理。

有金属回收价值的危险固体废物，应首先考虑综合回收利用，可采用的冶金方法有浮选法、挥发法、熔炼法、湿法冶金法等回收利用，以免造成二次污染。

除重渣含一定数量的重金属，如锌、铅硫化物等，含量较高、价值较大的，应回收利用。

冶炼收尘废渣可返回冶炼体系配料回收有价稀土元素。

稀土金属电解过程中炉渣富含稀土等有价元素，可返回冶炼分离厂回收稀土元素。

危险废物无回收价值时，应交有资质的单位进行无害化处理。

3.2.3.3 低水平放射性固体废物的处置

低水平放射性固体废物：固体废物中放射性钍、铀比活度大于 $7.4 \times 10^4 \text{Bq/kg}$ ，按国家低水平放射性废物的要求进行处置和管理。

包头混合型稀土矿含 ThO_2 约 0.2%，目前的硫酸强化焙烧水浸过程产生的水浸渣将这部分放射性元素集中固定在废渣中，属于低水平放射性废渣，按照《中华人民共和国放射性污染防治法》中华人民共和国主席令（第六号）和《放射性废物管理规定》（GB14500-2002），应建库集中堆存，或定期交给有处理资质的厂家进行回收或无害化处理，但不得与一般固废一起堆存；需要转移的，应按《危险废物转移联单管理办法》有关规定执行。

离子吸附型稀土精矿经盐酸分解后产生的酸溶渣将钍、铀富集到废渣中，其铀含量为 0.03%，钍含量为 0.14%，总 α 比活度为 $1.23 \times 10^5 \text{Bq/kg}$ ；总 β 比活度为 $9.26 \times 10^4 \text{Bq/kg}$ ，属低水平放射性废渣，需建具有三防功能的渣库临时存放或卖给有资质的单位进行回收处理。

四川氟碳铈矿冶炼分离过程中产生的深浸渣为在生产高于 95% 铈时产生，主要由萤石、重晶、云母、石英和稀土矿物等组成，含微量的钍，为低水平放射性废渣，应按国标规定设库存放。

3.2.4 噪声污染治理技术

稀土冶炼企业的噪声源主要有酸溶车间、萃取车间、沉淀车间、锅炉房、纯水站及废水处理站的压缩机、风机、大功率泵等设备，其噪声值一般在 85~95dB(A)。

对高噪声设备的降噪措施以“隔声减振为主，吸声为辅”的原则，首先是在设备选型方面尽量选用低噪声设备，其次是采用消声器（如在风机的进风口、出风口设消声器、安装吸声材料、在管道上用保温棉吸声材料作隔声处理等）、隔声、基础防振减振、建筑物隔离和设立隔音休息室等措施减噪。其中，安装消声器及房屋减噪后，噪声源降低 20~30dB(A)，仅厂房降噪可使噪声源降低 10~15dB(A)。采取以上降噪措施后，各车间的主要噪声源其声源强度可控制在 70~80dB(A)。

声源处抑制噪声，这是最根本的措施。选择低噪声的设备，国家已将噪声作为设备出厂检验的硬性指标，因此在订货时，要严格把关，尽量选用高效低噪设备；在风机的进风口、出风口设消声器、安装吸声材料、在管道上用保温棉吸声材料作隔声处理等。

在声传播途径中的控制。首先要合理布置厂区，设计时要使高噪声的设备远离厂边界；高噪区和办公区等敏感区拉开距离，两者之间植树造林，有助于降低噪声。并且高噪声设备要建在室内，加厚砖墙，安装隔音效果好的门窗，减少门窗开启面积。

接收者的保护措施。办公区及厂外居民房屋安装隔声效果好的门窗；在高噪车间应建造隔音室，工作人员要配带耳塞、耳罩、头盔等防护用品，厂卫生所要定期对其进行听力测试，对噪声敏感者可考虑调换工种，以有效保护职工的身心健康。

通过以上措施控制厂界噪声，保证附近居民的正常生活，和职工的身心健康。

3.3 污染防治技术发展动态

3.3.1 包头稀土精矿浓硫酸低温动态焙烧工艺

包头混合型稀土矿主要采用硫酸焙烧工艺，对含有 SO_2 和 HF 的焙烧尾气回收处理在经济上投入大，处理不当还会对环境造成污染，无污染废气产生的分解工艺日益被研究人员所

重视，低温动态焙烧工艺是在包头稀土精矿熟化后，在助剂作用下进行浓硫酸低温动态焙烧分解，使钍、磷、铁与稀土同时浸出，过滤后中和富集回收钍、磷、铁，解决放射性废渣污染问题；废气中的氟采用铵盐热分解回收，可作为化工产品利用，消除了废气污染。

3.3.2 包头稀土精矿氧化钙焙烧清洁生产工艺

氧化钙焙烧包头稀土精矿清洁生产工艺以廉价的氧化钙为分解剂，氯化钠-氯化钙为助剂可有效的分解独居石与氟碳铈矿。焙烧过程中，氟、磷与钙生成了 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ，使氟以固态物质存在，抑制了氟的气相产物的形成，焙烧工艺尾气的主要成分是 CO_2 ，简单地加以处理，便可以排空，省去了硫酸焙烧工艺尾气处理设备。

3.3.3 低碳低盐无氨氮萃取分离提纯工艺

稀土冶炼分离过程中，仅仅碳酸盐或草酸盐沉淀、灼烧等过程中利用，就产生大量二氧化碳，按照国内 15 万吨/年分离能力计算，对于稀土冶炼分离企业，通过采用 CO_2 回收利用技术或存储技术，可资源化再利用 CO_2 达到 45 万吨，此外，加上燃煤锅炉改进、稀土焙烧窑改造，以节约能耗，亦可以达到减排目的。目前采用自然界广泛赋存的廉价含钙镁矿物为原料，经过轻烧消化得到氢氧化镁/钙，并将稀土萃取、沉淀及灼烧过程产生的 CO_2 进行回收，用于碳化制备高纯的液态碳酸氢镁/钙溶液，直接应用于稀土萃取分离过程有机相预处理及稀土沉淀制备碳酸稀土等，该工艺反应速度快、成本低，可实现钙、镁及 CO_2 在稀土氧化物提取过程中的循环利用。

3.3.4 氟碳铈矿清洁生产工艺

该工艺是以氧化焙烧—硫酸浸出为主干，选择了 Cynax923 萃取四价铈，采用成熟的伯胺萃钍工艺回收钍，开发出多溶剂萃取分离工艺—“铈、钍、稀土萃取分离工艺”处理氟碳铈矿，可回收钍和部分氟，但该流程使用的萃取剂种类多，Cynax923 价格昂贵，运行成本高。在此基础上，方兴公司从又进行了技术改造，把盐酸法提铈工艺工业废渣的资源化与生产流程的清洁化有机结合起来，形成氧化焙烧—盐酸一次浸出—硫酸二次浸出—C923 萃铈—N1923 萃钍—P204 转型—萃取分离的工艺，稀土生产效率增加、生产成本降低。

3.3.5 低碳、节能电解技术开发

电解法的特点是工艺短、投资少、成本低、见效快。目前熔盐电解制备稀土金属及合金工艺和装备能量利用率还很低(约 14%)，电流效率也只有 75%左右，吨金属耗电为 10000kWh 左右，约为理论能量消耗量的 7.5 倍。

4 稀土冶炼行业污染防治可行技术

4.1 稀土冶炼行业污染防治可行技术概述

稀土冶炼过程污染防治可行技术包括工艺过程中污染预防可行技术和污染物末端治理技术，前者包括萃取转型工艺、钠皂化萃取分离技术、非皂化或镁(钙)皂化萃取分离技术、模糊萃取/联动萃取分离工艺、无氨氮沉淀结晶技术、氟盐体系氧化稀土熔盐电解法等；后者包括废气、废水、废渣的处理技术等。稀土矿分解过程污染防治可行技术工艺组合见图 7、图 8、图 9、图 10；稀土萃取分离(含沉淀和灼烧)污染防治可行技术工艺组合见图 11。

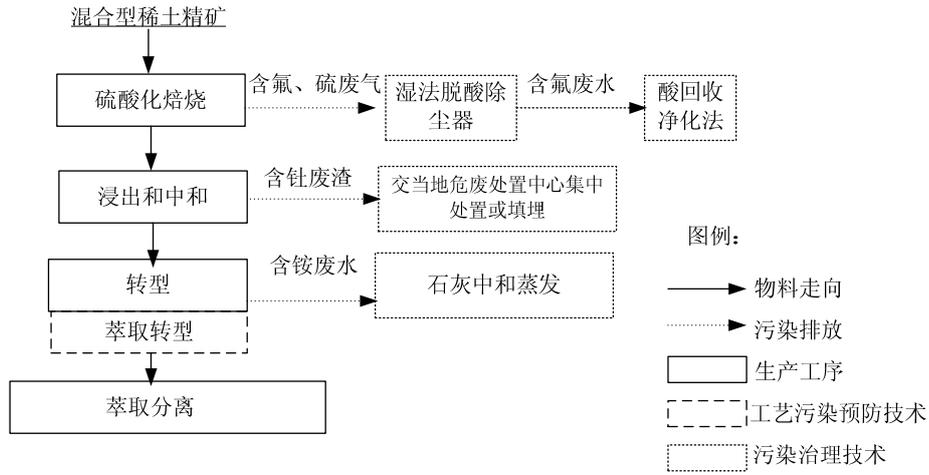


图 7 包头混合型稀土矿分解过程污染防治可行技术工艺组合图

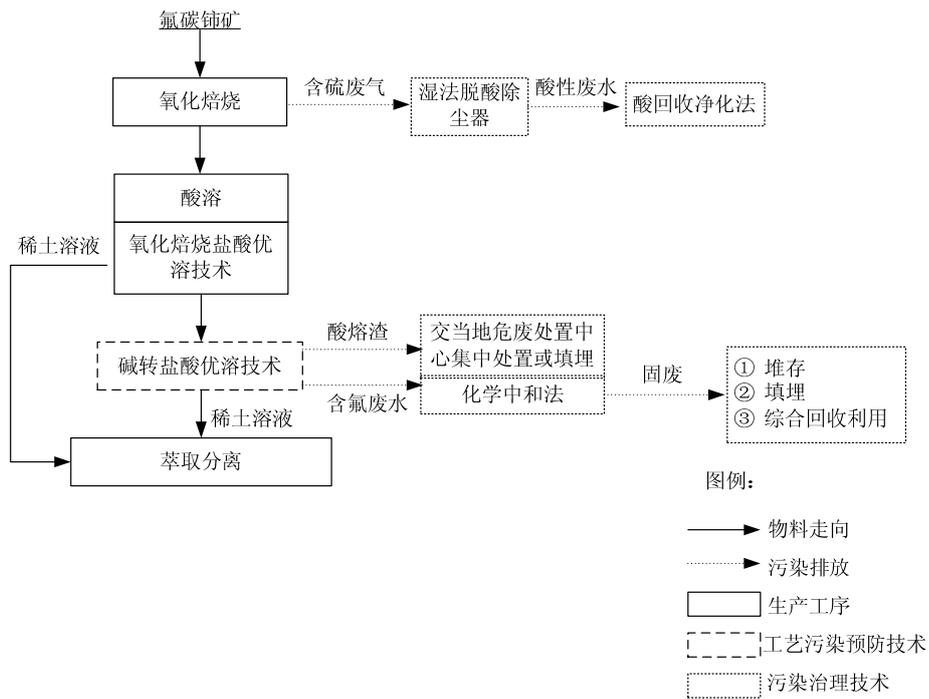


图 8 四川氟碳铈矿分解过程污染防治可行技术工艺组合图

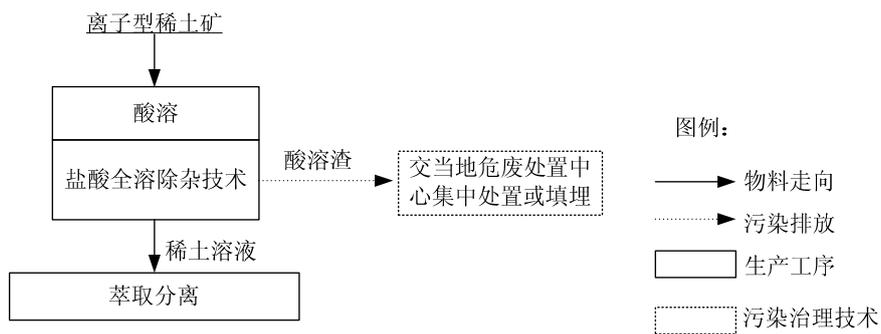


图 9 南方离子吸附型稀土矿酸溶过程污染防治可行技术工艺组合图

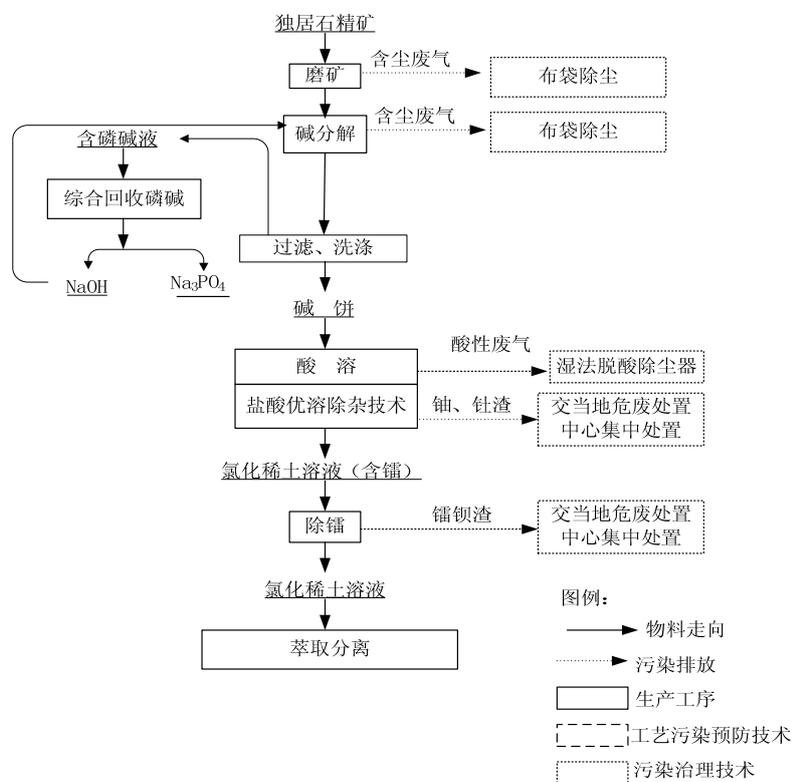


图 10 独居石稀土矿分解过程污染防治可行技术工艺组合图

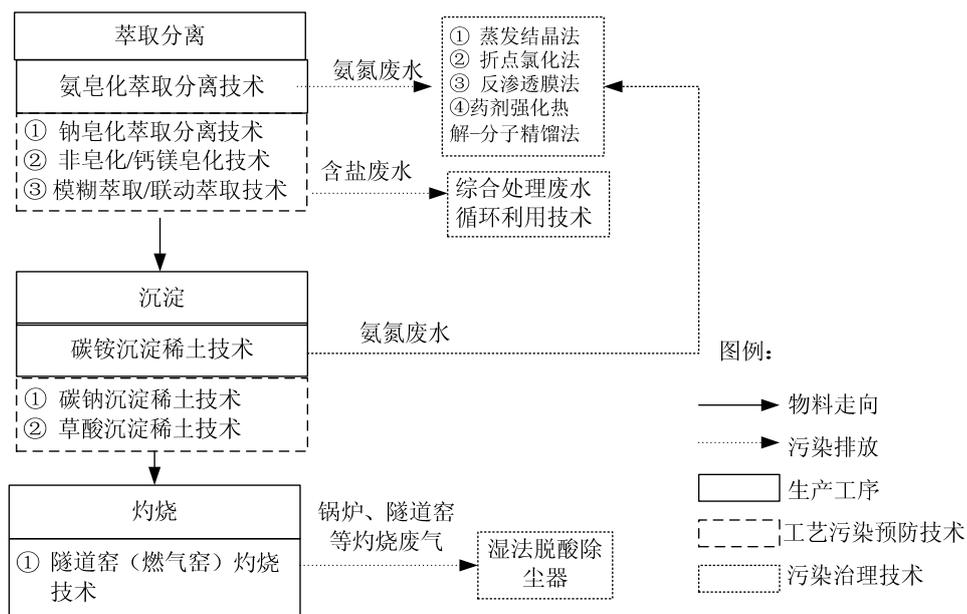


图 11 萃取分离、沉淀和灼烧过程污染防治可行技术工艺组合图

4.2 稀土冶炼过程污染预防可行技术

稀土冶炼行业工艺过程中的污染防治可行技术见表 8。

表 8 稀土冶炼行业工艺过程中污染防治可行技术

工序	技术名称	适用范围
转型工序	(非皂化) 萃取转型	适合于稀土从硫酸体系向盐酸体系转型
萃取分离工序	钠皂化萃取分离技术	适合于稀土萃取分离过程
	非皂化/镁钙皂化萃取技术	
	模糊萃取/联动萃取分离技术	
稀土沉淀工序	草酸沉淀稀土技术	适合于稀土沉淀过程
	碳钠沉淀稀土技术	

4.2.1 萃取转型工艺

碳铵沉淀转型工艺是通过碳铵沉淀—盐酸溶解过程实现硫酸稀土向氯化稀土体系的转换，为从高浓度氯化稀土体系高效萃取分离稀土创造条件，该方法运行成本高、氨氮废水处理困难的弊病随日渐凸显，正被低成本、无氨氮废水污染的萃取转型工艺所取代，萃取转型工艺是一种防治氨氮污染防治可行技术。

(1) 污染物削减和排放

采用萃取转型工艺后，可以消除放射性硫酸钡废渣 180 公斤左右，并将含硫酸铵废水排放问题彻底解决，实现无氨氮废水排放，整体废水排放量维持在原有水平。

(2) 技术经济适用性

对处理 10000 吨/年包头稀土矿生产线进行萃取转型工艺改造，需要新增设备和有机投

资在 400~600 万，但萃取转型工艺较沉淀转型工艺每吨产品成本可以降低近 20%，萃取转型工艺的稀土收率较碳铵沉淀转型高 1% 左右。

4.2.2 钠皂化萃取分离技术

(1) 可行工艺参数

采用液碱作为皂化剂直接与空白有机混合接触 10~15 分钟，得到碱度值在 0.5~0.54M 的有机，以皂化有机和稀土皂料混合接触交换，负载稀土有机进入萃取段萃取分离。

(2) 污染物削减和排放

该技术采用液碱代替氨水皂化 P₅₀₇、P₂₀₄ 和环烷酸等酸性萃取剂，可完全消除氨氮废水污染问题，但产生高盐废水。

(3) 技术经济适用性

钠皂化工艺改造投入大概在 50 万左右，可完全革除萃取分离过程中产生的氨氮废水，但运行成本过高、较氨水皂化处理成本增加近一倍（见表 9）。

表 9 不同有机处理方式成本对比表

项目	氨水皂化	液碱皂化	非皂化萃取/钙镁皂化（镁盐为例）
消耗化工原料种类	液氨	30%液碱	镁化合物
消耗量（吨/吨 REO）	0.5~0.75	3.6~5.4	0.6~0.9
处理成本（元/吨 REO）	1350~2025	2700~4050	420~630

4.2.3 非皂化萃取分离\钙镁皂化技术

(1) 可行工艺参数

采用非皂化萃取分离或钙镁皂化方式，处理有机，直接进入萃取槽进行萃取分离。

(2) 污染物削减和排放

通过采用非皂化萃取分离\钙镁皂化技术，可完全消除氨氮废水的产生。

(3) 技术经济适用性

通过采用非皂化萃取分离\钙镁皂化技术分离过程从源头解决了氨氮废水污染问题，由于采用了低成本的镁盐和钙盐，并大幅度降低了酸碱消耗，运行成本较氨水皂化方法低廉，该项技术在国内推广应用。（见表 9）。

4.2.4 模糊萃取/联动萃取分离技术

(1) 可行工艺参数

该方法根据稀土配分的差异存在较大的工艺流程和工艺参数变化，目前可通过相关软件计算出可行工艺参数，指导生产线的建设、改造和运行。

(2) 污染物削减和排放

模糊萃取/联动萃取技术的采用可以大幅度降低酸碱消耗，从而带来排放的大幅度降低，但不能完全消减氨氮的排放，采用该工艺后，可降低酸碱效果 30%~50%，即降低氨氮和盐排放 30%~50%。

（3）技术经济适用性

模糊萃取/联动萃取技术可降低分离成本（即酸碱单耗）降低 30%—50%，水量也有所下降，同时，在萃取过程中部分有机相使用料液洗涤代替酸洗，也降低了有机相酸洗后水洗的水耗。有机相利用效率的提高导致的各段有机通量的相对减小，产能增加。

4.2.5 草酸沉淀稀土技术

对高价值的中重稀土，普遍采用无氨氮的草酸沉淀技术，而对轻稀土产品的沉淀，早期以碳铵沉淀工艺为主，降低生产成本。为避免碳铵沉淀带来的氨氮排放，在环境相对敏感地区的稀土企业，也直接采用草酸沉淀轻稀土工艺，完全消除氨氮废水的产生。

（1）可行工艺参数

沉淀温度：80~100℃，沉淀剂用量：1.5 吨草酸/吨 REO，初始料液浓度：70~120g/LREO。

（2）污染物削减和排放

采用草酸沉淀可以实现沉淀过程无氨氮废水排放。

（3）技术经济适用性

采用草酸沉淀设备同碳铵沉淀设备基本一致，投资接近，运行成本大幅度提高，随化工原材料波动，草酸沉淀是碳铵沉淀成本的 5~10 倍，但是采用草酸沉淀制备的稀土氧化物非稀土杂质含量更低，对于高纯度的稀土氧化物制备，草酸沉淀工艺的优势明显，且其制备的稀土氧化物的物理性能较适合于稀土金属电解过程参数控制，有利于提高稀土的利用效率。

4.2.6 碳钠沉淀稀土技术

对轻稀土产品的沉淀，早期以碳铵沉淀工艺为主，降低生产成本，为避免碳铵沉淀过程中氨氮排放，避免草酸沉淀成本过高问题，在环境相对敏感地区的稀土企业，采用碳钠沉淀方法，以完全避免了沉淀过程氨氮废水的产生，无需对排放废水进行除氨氮处理。

（1）可行工艺参数

沉淀温度：50~80℃，沉淀剂用量：1.1 吨碳酸钠/吨 REO，初始料液浓度：70~150g/LREO。

（2）污染物削减和排放

采用碳钠沉淀可以实现沉淀过程无氨氮废水排放。

（3）技术经济适用性

碳钠沉淀设备同碳铵沉淀设备基本一致，投资接近，但碳钠沉淀将导致沉淀成本有一定程度提高，一般是碳铵沉淀成本的 2 倍左右，且沉淀制备的稀土氧化物的非稀土杂质纯度较难控制，需要采用其他方法去除，也增加了部分运行成本，但大幅降低氨氮废水处理成本。

4.3 污染物末端治理可行技术

4.3.1 废气治理可行技术

稀土冶炼废气主要是包头混合型稀土矿采用浓硫酸强化焙烧时产生的含硫酸、氟及二氧化硫废气，以及氧化物灼烧窑及热能系统锅炉等燃烧产生的含硫、烟尘等气体。重点污染源为酸法焙烧产生的烟气及其烟气净化系统所产生的酸性废水，

(1) 酸回收及尾气深度净化技术

这一方法将尾气与废水的统一治理，即以酸回收技术为核心，首先采用循环降温方法将尾气进行高效捕集形成较高浓度的混合酸，然后对其进行浓缩分离，从中回收 70%以上浓硫酸及混氟酸，浓硫酸返回生产使用，氟酸制备为氟化盐产品，从而实现了循环生产，为了提高对尾气的净化捕集率并严格达到国家环境标准，对于尾气采用了深度净化的方案，包括了采用新能源（如天然气）高效除雾及脱硫等设施，实现了尾气无烟无害达标排放的目标。

① 可行工艺参数

酸回收技术是通过尾气循环喷淋及混合降温设施，尾气的酸富集是通过气、液混合冷却降温装置将尾气吸收为 40%左右的混合酸，混酸再经破饱析晶和及滤清预处理后再通过特定浓缩工艺实现回收 70~93%浓硫酸并分离出 15%氟酸的过程。其中尾气深度净化系统采用 WXP 净化系统，包括了 4 级喷淋、1 级脱硫、2 级除雾系统，使尾气中各种污染因子能够达标排放；硫酸回收采用 1.5AP 低压、低温、多级蒸发回收技术回收硫酸产品和氟酸副产品。

② 污染物削减和排放

酸回收工艺采用循环富集方法从而技术可以减少 20 倍以上用水量，回收的主要产品硫酸可返回稀土冶炼及深加工工艺，所产生的副产品氟酸可外销和回收氟盐产品，从而实现对氟资源的回收利用。

③ 技术经济适用性

该技术已在得到产业化的应用，并通过多个企业试验应用不断优化和提升。此工艺适用于稀土硫酸化焙烧过程对含酸、氟废气的治理和回收，一次性投资比较高，适合于规模化生产，根据目前能源价格，如果生产规模约为年处理 2 万吨稀土精矿能力，而硫酸价格 800 元/吨以上时，环保运行费用才能够持平，而生产规模在 6 万吨以上规模时，其生产成本可控制在 350 元/吨以内，可实现持平和微利，但社会和环保效益显著。

(2) 湿法脱酸除尘技术

① 可行工艺参数

将矿焙烧的烟气或者窑炉烟气进行多级喷淋，然后采用化学方法除杂。

② 污染物削减和排放

湿法脱酸除尘技术可将含氟烟气、以及焙烧烟气以液体形式回收，减少污染物气体排放。

③ 技术经济适用性

适用于矿焙烧烟气以及窑炉烟气的回收。

(3) 萃取分离废气集中治理技术

① 可行工艺参数

设立萃取槽的酸性有机废气收集管道，通过负压将槽内废气收集至废气集中处理设施，集中处理设施采用催化氧化加碱式喷淋的处理工艺进行处理，尾气经 25 米以上排气筒排放。

② 污染物削减和排放

可实现萃取酸性废气中的非甲烷总烃、HCl 达标排放。

③ 技术经济适用性

适用于所有的稀土湿法冶炼工艺的萃取工序。

4.3.2 废水治理可行技术

(1) 化学中和法

① 可行工艺参数

化学中和法处理全厂综合废水，控制 pH 在 6~9 范围之间，利用搅拌浆使石灰粉与酸、F、COD、石油类等物质均匀充分的反应生成沉淀，然后再加入絮凝剂，经 4~5h 自然沉淀。

② 污染物削减和排放

废水经化学中和沉淀以后，上层清液的水质达到国家排放标准。

③ 技术经济适用性

该技术成熟可靠，适用于稀土冶炼厂全厂综合废水的回收。

(2) 蒸发结晶法

① 可行工艺参数

蒸发结晶法处理氨氮废水，调节真空度为 0.07MPa，pH 为 3~4，馏出液中氨氮浓度可在 15mg/L 以下。

② 污染物削减和排放

蒸发结晶法消耗电能较大，可将高浓度的氨氮废水回收综合利用，避免污染物排放。

③ 技术经济适用性

该技术成熟可靠，拟采用蒸发结晶方法回收氯化铵，按照煤炭供应充足地区煤价 400 元/吨，对氨氮浓度 80g/L 的溶液，氯化铵市场价为 450 元/吨计算，处理碳铵沉淀母液在经济上是合适的。该方法对能源消耗高，运行成本高，在某些地区还在应用。

(3) 折点氯化法

① 可行工艺参数

折点氯化法除氨，需氯量（有效游离氯）取决于氨氮的浓度，两者重量比为 7.6:1，为了保证完全反应（有效游离氯比氨氮的摩尔比理论值 1.5:1，实际用量是理论值的 1.5 倍，即摩尔比实际值 2.25:1，一般氧化 1mg 氨氮需加 9~10mg 的氯气；pH 反应体系保持在 7.5 以上，以避免氯气产生，接触时间为 0.5~2h。

② 污染物削减和排放

折点氯化法的处理率达 90~100%，处理效果稳定，不受水温影响，投资较少，但是加氯量大，费用高，工艺过程中，每氧化 1mol 的氨氮会产酸 3mol，也就是说每氧化 1mg/L 的碱度(以 CaCO_3 计)来中和产生的酸，从而增加了总溶解固体的含量。

③ 技术经济适用性

该技术成熟可靠，处理成本偏高，主要适用于低浓度氨氮废水处理，对 50ppm 含量的氨氮废水的处理成本 3.6 元/吨水。

(4) 汽提法（药剂强化热解-分子精馏法）

① 可行工艺参数

药剂强化热解-分子精馏法可将含重金属氨氮（氨浓度 0.1~3%）废水中的氨氮、铅、镍

等全部去除，同时回收 16~99%的浓氨水。

② 污染物削减和排放

出水中氨氮、铅和镍等分别降低到 15mg/L、0.5mg/L、1mg/L 以下，氨回收率超过 99%。

③ 技术经济适用性

该技术成熟可靠，适用于低浓度氨氮废水处理的提浓富集后，衔接蒸发浓缩。

(5) 反渗透膜法

① 可行工艺参数

反渗透膜法可将低浓度含氨废水(0.3%)浓缩至 6~7%，然后再通过氨碱法生产氨水，

② 污染物削减和排放

反渗透膜法可淡化水 $\text{NH}_4^+ < 10\text{mg/L}$ ，淡水回用率达 90%。

③ 技术经济适用性

该技术成熟可靠，适用于低浓度氨氮废水处理的提浓富集后，衔接蒸发浓缩。

4.3.3 固废治理可行技术

稀土冶炼产生的固体废物处理可行技术见表 10。

表 10 稀土冶炼固体废物处理可行技术

固体废物种类	来源	废物类别	处置方式
酸溶渣	南方稀土矿或包头矿酸浸后的废渣	放射性固体废物	建库临时堆放，交当地危废处置中心集中处置或按国家标准处理
污水处理站污泥	污水处理后的含氟等废渣	一般固体废物	按照一般固体废物处置
中和除杂废渣	中和除杂后含硫、铅等的废渣	重金属废物	交当地危废处置中心集中处置或按国家标准处理
铈钍富集物	稀土矿经碱转后的含铈钍废渣	危险废物	建库临时堆放，交当地危废处置中心集中处置或按国家标准处理

4.4 技术应用中的注意事项

(1) 加强操作管理，建立岗位操作规程，制定应急预案，定期对员工进行技术培训和演练。

(2) 加强生产设备的使用、维护和维修，保证设备正常运行。

(3) 重视污染物的检测和管理，定期对全厂进行物料平衡测试。

(4) 建立健全各项记录和生产管理制度。

(5) 废气净化设备的进出口必须设置采样孔，对处理的废气进行定期的检测。

(6) 烟囱出口烟气的含尘量应进行不定期检测或在线连续检测。

(7) 烟气收尘设备的进出口必须设置含硫量、含尘量检测孔，进行定期的检测。

(8) 收尘系统在负压下操作，以避免有害气体的溢出。

(9) 有气体产生的车间，应保持良好的通风。

(10) 重视全厂用水管理，分别设计雨污分流系统、清浊分流系统，并加强各类废水的处理与回用，根据用水水质要求实现废水的循环利用，尽量减少排水。

(11) 废水管路和处理设施设置防渗，防止有害污染物进入地下水；生产区和污水治理区与生活用水区分离。

(12) 制定环境监测计划，对废水处理站进出口水质进行定期或连续监测，定期监测频率每天不得少于 1 次，监测因子应至少包括 pH 值、NH₃-N、COD、BOD、Pb、As、Cd、Cu、Zn、SS 等。

(13) 固体废物处置场应设置防渗防漏措施，并定期进行检查和监测。

(14) 固体废物处置场使用单位应建立日常检查维护制度。

(15) 固体废物需分类堆存，临时堆存场需设置防渗防漏措施，并加盖雨棚和围墙，防止雨水冲刷，确保污染物不扩散。

(16) 放射性废渣应按照《中华人民共和国放射性污染防治法》中要求进行处置。低、中水平放射性固体废物在符合国家规定的区域实行近地表处置，高水平放射性固体废物实行集中的深地质处置，并设置明显的放射性标识和警示说明。禁止随意倾倒和处置放射性固体废物。