

附件 3:

## 《稀土工业污染物排放标准》编制说明

(征求意见稿)

《稀土工业污染物排放标准》编制组

二〇〇九年六月

# 目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	行业概况	2
2.1	我国稀土行业的发展概况	2
2.1.1	资源特点及分布状况	2
2.1.2	主要产品和生产能力	3
2.1.3	生产企业布局	7
2.2	其他国家和地区发展概况	14
3	标准制（修）订的必要性分析	15
3.1	国家及环保主管部门的相关要求	15
3.2	国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求	16
3.2.1	产业政策	16
3.2.2	资源政策	16
3.2.3	投资管理政策	17
3.2.4	外贸政策	17
3.3	行业发展带来的主要环境问题	18
3.3.1	稀土采矿、选矿对生态环境的影响	18
3.3.2	稀土冶炼、萃取分离对环境的污染	20
3.4	行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展	22
3.5	现行环保标准存在的主要问题	23
4	行业产排污情况及污染控制技术分析	23
4.1	行业主要生产工艺及产污分析	23
4.1.1	稀土主要生产工艺	23
4.1.2	生产过程中的排污节点、排放方式（废水、废气）、污染物种类	27
4.2	行业排污现状	28
4.2.1	浓硫酸强化焙烧、萃取分离生产稀土氧化物工艺排污状况	28
4.2.2	碱法氯化稀土、萃取分离生产稀土氧化物工艺排污状况	29
4.2.3	氟碳铈矿盐酸法分离生产稀土产品工艺排污状况	30
4.2.4	离子吸附型稀土原地浸矿工艺排污状况	31
4.2.5	离子吸附型稀土萃取分离生产稀土氧化物工艺排污状况	32
4.2.6	稀土金属及合金工艺排污状况	33
4.3	污染防治技术分析	34
4.3.1	大气污染物控制技术	34
4.3.2	水污染物控制技术	35
5	稀土行业排放有毒有害污染物环境影响分析	37
5.1	钪对环境的影响分析	37
5.2	镉对环境的影响分析	37
5.3	铅对环境的影响分析	38
5.4	砷对环境的影响分析	39
6	标准主要技术内容	39

6.1	标准适用范围.....	39
6.1.1	适用范围.....	39
6.1.2	控制污染源.....	40
6.1.3	适用的污染物排放行为.....	40
6.2	标准结构框架.....	40
6.2.1	主要章节内容.....	40
6.2.2	执行标准的时间.....	40
6.2.3	不同生产工艺的划分及划分依据.....	40
6.3	术语和定义.....	41
6.4	污染物项目的选择.....	41
6.4.1	废水污染物控制项目.....	41
6.4.2	大气污染物控制项目.....	41
6.4.3	放射性排出物控制项目.....	41
6.5	污染物排放限值的确定及制定依据.....	41
6.5.1	污染物排放限值确定原则.....	41
6.5.2	稀土生产企业代表性污染物排放限值的制定依据.....	42
6.5.3	与国内相关标准的对比.....	44
6.6	其他污染控制指标的确定及制定依据.....	46
6.6.1	单位产品基准排水量的确定及制定依据.....	46
6.6.2	单位产品基准排气量的确定及制定依据.....	47
6.6.3	含钍粉尘无组织排放监控浓度限值的确定及制定依据.....	47
6.7	监测要求.....	47
6.7.1	采样点设置.....	48
6.7.2	污染源自动监控系统.....	48
6.7.3	采样频次和时间.....	48
6.7.4	测定方法.....	48
7	主要国家、地区及国际组织相关标准研究.....	48
7.1	水污染物排放限值.....	48
7.1.1	pH 值.....	48
7.1.2	悬浮物.....	48
7.1.3	氟化物.....	48
7.1.4	石油类.....	49
7.1.5	化学需氧量.....	49
7.1.6	总磷.....	49
7.1.7	总氮.....	49
7.1.8	氨氮.....	49
7.1.9	锌.....	50
7.1.10	总 $\alpha$ 放射性.....	50
7.1.11	总 $\beta$ 放射性.....	50
7.1.12	镉、铅、砷.....	50
7.2	废气污染物排放限值.....	51
7.2.1	二氧化硫.....	51
7.2.2	硫酸雾.....	51
7.2.3	颗粒物.....	51

7.2.4	氟化物.....	51
7.2.5	氯气.....	51
7.2.6	氯化氢.....	52
8	实施本标准的环境效益及经济技术分析.....	52
8.1	实施本标准的环境（减排）效益.....	52
8.1.1	本标准实施后氨氮减排量.....	52
8.1.2	本标准实施后大气污染物减排量.....	52
8.2	实施本标准的技术经济分析.....	53
8.2.1	氨氮废水处理投资估算及运营费用.....	53
8.2.2	焙烧分解废气处理投资估算及运营费用.....	54
8.2.3	达到本标准新建企业排放限值所需投资估算.....	54
9	对实施本标准的建议.....	54

# 《稀土工业污染物排放标准》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

依据国家环保总局下达的《关于开展<有色金属工业污染物排放标准>编制工作的通知》(2002年10月25日国家环保总局环境标准研究所 环院标函[2002]第34号),由南昌有色冶金设计研究院牵头编制了《有色金属工业污染物排放标准体系框架草案》,2003年10月23日至25日国家环保总局科技标准司在南昌主持讨论并通过了该草案,确定对11种有色金属(铜、镍、钴、铅、锌、铝、镁、钛、锡、铋、汞)分别制订污染物排放标准。2003年12月4日,国家环保总局办公厅以环办函[2003]649号下达了《关于下达有色金属行业污染物排放系列国家标准制订工作任务的通知》。项目统一编号:228。

2004年2月9日国家环保总局科技标准司颁发了《关于调整<稀土工业水污染物排放标准>制订工作承担单位的函》环科函[2004]3号文,明确标准的名称调整为《有色金属工业污染物排放标准-稀土》,具体起草工作委托中国有色工程设计研究总院承担。

2005年11月国家环保总局下达了制订《有色金属工业污染物排放标准-稀土》的环境保护标准计划任务书。

2004年4月,组成了以中国有色工程有限公司(中国有色工程设计研究总院)为主编单位,北京有色金属研究总院、四川省稀土行业协会、包头稀土研究院、包钢稀土高科技股份有限公司、包头华美稀土高科有限公司、江西钨业集团有限公司、溧阳罗地亚稀土新材料有限公司为参编单位的标准编制工作组。2008年3月,增加内蒙古自治区稀土行业协会为标准编制组成员单位。

### 1.2 工作过程

2004年4月~6月,标准编制工作组编制了《有色金属工业污染物排放标准-稀土·开题报告》。《开题报告》根据国内外稀土工业布局、主要污染物排放种类,结合我国稀土工业污染现状、国家产业政策、环保要求,对照国外稀土工业污染控制思路,依据下达任务内容,确定标准控制对象和范围,提出了编制原则、拟采用的方法和技术依据、新标准框架的构想、开展的工作内容、工作分工及进度安排等。2004年6月9日,国家环保总局科技标准司在北京主持召开了开题论证会,明确了标准编制的原则、方向和要求等。论证会后标准编制工作组召开了工作协调会,确定了工作进度、工作路线等。

2004年6月~2006年11月,开展了国内主要稀土工业企业生产工艺、污染治理措施、污染物排放等情况的初步调查、联系地方稀土行业协会和收集国外排放标准等工作。

2006年12月19日,标准编制工作组在北京召开2006年度工作会议。会议介绍了有色金属行业污染物排放系列国家标准的工作进展,总结了《稀土工业污染物排放标准》编制的前期工作,讨论确定了重点补充调查的企业和内容,并对标准正文、标准编制说明、标准研究报告的起草工作进行了分工。

按照国家环保总局《国家环境保护标准修订工作管理办法》(国家环保总局公告2006年第41号)的要求,国家环保总局科技标准司于2007年7月28日~8月2日在四川省凉山州组织召开《稀土工业污染物排放标准》2007年度工作会议。参加会议的有标准编制工作组成员单位及四川主要生产企业共18个单位。结合基本完成的《标准》初稿和相关研究报告初稿的框架。此次工作会议的主要议题是:总结前一阶段工作,讨论标准文本初稿和研

究报告初稿框架，提出具体修改和完善意见；并根据调研情况，讨论和确定《标准》应控制项目（即废气、废水污染物种类）；布置下一阶段工作任务。

经 6 个月的补充调研工作，在各编制单位的积极参与和配合下，完成《稀土污染物排放标准》及《标准编制说明》征求意见稿（初稿）。《稀土工业污染物排放标准》编制组于 2008 年 3 月 4 日~3 月 6 日在内蒙古自治区包头市召开了工作会议。此次会议由中国有色金属工业工程建设标准规范管理处和内蒙古自治区稀土行业协会联合主持。参加会议的单位有：国家环保总局科技标准司、国家环保总局环境标准研究所、标准编制组成员单位及内蒙古自治区、四川省主要稀土生产企业，共 33 个单位。此次工作会议的主要议题是：总结前一阶段工作；讨论征求意见稿初稿，提出具体修改和完善意见；根据调研情况，讨论并确定标准征求意见稿的标准限值及其他未定内容；对拟放宽的个别项目，进行较详细、充分的技术经济方面的讨论；根据各单位收集整理废水、废气处理设备的规模、投资，运行费用，单位产品的排气量、排水量等资料，讨论研究如何编写编制说明中的效益部分；研究下一阶段的工作安排。2008 年 6 月，标准编制工作组完成根据会议的意见对《稀土污染物排放标准》及《标准编制说明》征求意见稿（初稿）进行的修改；2009 年 3~5 月，完成征求意见稿。

## 2 行业概况

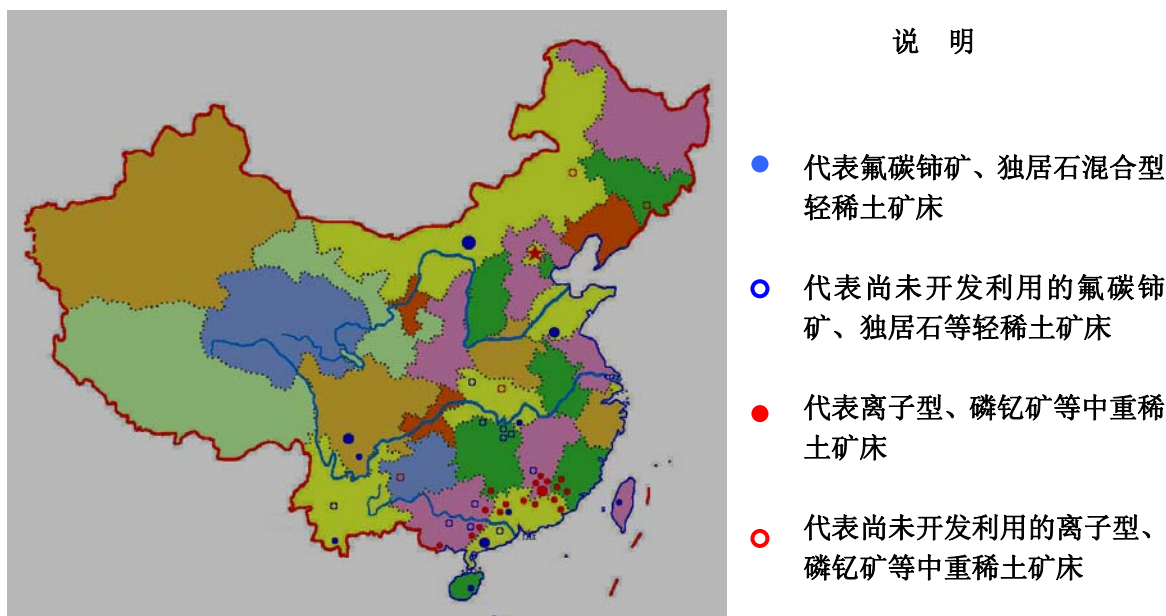
### 2.1 我国稀土行业的发展概况

#### 2.1.1 资源特点及分布状况

我国已探明的稀土工业储量为 5200 万吨，约占世界的 50%，是稀土资源最丰富的国家。

我国不仅稀土资源丰富，而且资源分布广，矿物种类齐全，特别是世界罕见的离子吸附型稀土矿，富含稀缺贵重的铈、铽、镝、铟、镱、钇等中重稀土元素，综合利用价值大。我国已发现的重要稀土矿床，常与多种金属或非金属矿物共生，许多稀土矿床为稀土—铈，稀土—铁，稀土—磷，稀土—稀有金属等共生矿床，且储量都很大，有用组分含量高，可在开采主元素的同时回收利用与之伴生的有益元素，经济效益可观。

全国稀土矿探明储量的矿区有 60 多处，分布于 22 个省区，其中内蒙古稀土储量最大，占全国的 83%，其余分布在四川、山东以及江西、广东、广西、福建、湖南等省区。



(1) 氟碳铈矿—独居石混合型稀土矿（包头稀土矿）

1927 年丁道衡教授发现白云鄂博铁矿，1934 年何作霖教授发现包头白云鄂博铁矿中含

有稀土元素矿物，20世纪50年代初期发现并探明超大型白云鄂博铁铌稀土矿床，属于铁、稀土、铌共生矿，原矿品位5~6% REO。

#### (2) 南方离子吸附型稀土矿

20世纪60年代末发现江西、广东等地的风化淋积型（离子吸附型）稀土矿床，主要分布在南方七省区（江西、广东、广西、福建、湖南、云南、浙江）。已探明稀土资源储量840万吨，工业储量150万吨，预测资源远景储量为5000万吨。江西、广东、广西、福建、湖南是离子吸附型稀土矿的主要产地。其中江西省的储量占探明储量的36%左右，而赣南地区则占江西省储量的90%左右。其他各省储量占有比例见表2-1。

表 2-1 离子吸附型稀土矿各省所占比例

省（区）	江西	广东	福建	广西	湖南	合计
所占比例（%）	36	33	15	10	4	100

#### (3) 四川氟碳铈矿

四川省稀土资源的发现、开发和利用始于20世纪80年代中期。从1986年到1994年，四川省地勘局109地质队相继发现凉山州冕宁牦牛坪稀土矿和德昌大陆槽稀土矿。经过对稀土成矿规律及开采条件的研究，确定了凉山州有一条北起冕宁，经德昌而南至会理约300公里的攀西稀土成矿带，稀土矿床主要分布于凉山州冕宁县和德昌县。截至2002年底，经四川省储委和四川省地矿局审批，四川省已探明牦牛坪19~43线的稀土储量(REO)为239.5万吨（其中包括外推E级储量(REO)32.5万吨），远景储量(REO)300万吨；大陆槽稀土矿经检测实验储量(REO)为28万吨，远景储量(REO)为78万吨。四川稀土矿属于单一氟碳铈矿矿体，铁、钛、钙、磷、钍等杂质含量少，是我国第二大稀土资源。

#### (4) 山东微山氟碳铈矿

20世纪70年代初期发现山东微山稀土矿床，该矿是典型的氟碳铈镧矿床，稀土元素La、Ce、Pr、Nd之和占稀土总量的98%，稀土矿物粒度粗，有害杂质含量低，稀土精矿易于深加工分离成单一稀土元素，亦具有一定的资源质量优势。

#### (5) 其他稀土矿产资源

贵州织金磷块岩中已探明稀土储量70万吨，内蒙古的巴尔哲稀土矿床、甘肃的桃花拉山稀土矿床、湖北的庙娅矿床、辽宁的赛马稀土矿床、广东和海南等地的海滨砂矿床均探明有一定储量。

表 2-2 中国各地稀土储量（REO，万吨）

地 区	探明储量	工业储量	远景储量
内蒙古包头白云鄂博	10600	4350	>13500
山东微山	1270	400	>1300
四川凉山	240	150	>500
南方七省区	840	150	>5000
贵州织金	70	—	>150
其 他	150	150	>225
总 计	12770	5200	>20675

注：资料来源于中国稀土学会年鉴（2002）。

### 2.1.2 主要产品和生产能力

#### (1) 稀土矿产品

我国稀土资源不仅储量大、矿种全，而且广泛分布于全国22个省区。目前大量开采的稀土矿床主要有包头混合型稀土矿、以江西和广东为代表的离子吸附型稀土矿、以四川冕宁为代表的氟碳铈矿等，相应地主要稀土矿产品也分为三类：氟碳铈矿—独居石混合型稀土矿

(包头稀土精矿)、南方离子型稀土精矿和氟碳铈矿(四川矿)。

**表 2-3 近年我国稀土矿产品产量(吨, REO)**

年份	混合型稀土矿	氟碳铈矿	离子型稀土矿	合计
2000	40600	12500	19500	73000
2001	46600	9400	24700	80600
2002	55400	13000	20000	88400
2003	54000	15000	23000	92000
2004	46600	21701	30000	98310
2005	49000	25709	44000	118709
2006	50377	37000	45129	132506

注:数据来源《稀土信息》稀土年评资料

(2) 稀土冶炼分离产品

近年来,我国稀土产业稳步发展,技术进步不断加快,产业链不断延伸,产业结构和产品结构不断调整,目前已趋于合理。高纯、单一稀土产品已达到总商品量的一半以上,基本适应和满足国内外市场的需求。在冶炼产品中,稀土氧化物为主要产品。

**表 2-4 我国稀土冶炼分离产品的产量(REO, 吨)**

年份	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
产量	17065	21000	22720	28000	40000	45338	46500	52000
年份	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
产量	60800	65980	71000	75000	78000	86700	10390	15700

注:资料来源于中国稀土学会年鉴(2002),国家发改委稀土办统计数据。

A 稀土盐类

稀土盐类主要包括碳酸稀土、氯化稀土、氟化稀土、硝酸稀土以及其他稀土盐类。

(a) 碳酸稀土

碳酸稀土的品种主要有:少钕碳酸稀土(用于生产抛光粉)、富铈碳酸稀土(用于化工、玻璃工业作催化剂、澄清剂和抛光粉)、富镧碳酸稀土(用于制取其他化合物、制取稀土抛光粉、化工领域催化剂、汽车尾气净化催化剂、玻璃澄清剂等,也是制取其他化合物的原料)和碳酸镧、碳酸铈、低氯根碳酸铈、碳酸镨和碳酸铈等产品。1987~2006年我国碳酸稀土产品产量见表 2-5。

目前我国碳酸稀土产品的年生产能力超过 10 万吨,年产量约 5 万吨。生产厂家主要集中在包头地区,生产厂家有包头华美稀土高科有限公司、包头市和发稀土有限责任公司、包头市金蒙稀土有限责任公司、包头市红天宇稀土厂和甘肃稀土集团有限责任公司。

**表 2-5 1987~2006 年我国碳酸稀土产品产量(REO, 吨)**

年份	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
碳酸稀土	—	221	362	237	—	256	2100	2849	6461	6260
年份	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
碳酸稀土	9897	13338	15005	16673	18339	20007	—	3800	5548	4846

注:资料来源于中国稀土学会年鉴(2002)

(b) 氯化稀土

氯化稀土产品是稀土盐类中的主要品种,在整个稀土产品中占有较重要的位置。目前,我国生产氯化稀土的原料有氟碳铈矿精矿和混合稀土精矿。主要生产工艺为硫酸焙烧法、烧碱分解法和氧化焙烧法。我国氯化稀土产品年生产能力约为 7 万吨,年产量约 3.5 万吨(REO)。混合氯化稀土生产厂家主要集中在包头和四川地区。

据统计,我国生产的混合氯化稀土有 10 多种,产品规格约有 15 个。包括:富铈氯化稀土、富镧氯化稀土、少钕氯化稀土、少铈氯化稀土、中铈氯化稀土等。氯化稀土主要用于单一稀土化合物制取石油裂化催化剂、混合稀土金属、多组份稀土富集物的原料,也用于化工、



轻纺、农业等领域。1987~2006年我国混合氯化稀土产量见表 2-6。

**表 2-6 我国混合氯化稀土产量 (REO, 吨)**

年份	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
氯化稀土	3870	4054	6088	4490	5341	7280	9560	11656	15191	15711
年份	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
氯化稀土	11971	12071	13579	15089	16296	18107	—	9800	4626	4846

注：国家发改委稀土办统计数据。

(c) 其他无机稀土盐类

其他无机稀土盐类包括稀土氟化物、稀土硝酸盐等，其中氟化稀土以稀土富集物为原料，一般采用化学法制得，稀土氟化物为粉末状。氟化镧、氟化铈用于发光材料及晶体材料，氟化镨、氟化钕、氟化铈、氟化钇主要用于制备稀土金属。

B 单一稀土氧化物

目前我国除铈以外 16 个稀土元素产品均能生产，纯度为 99%~99.9999%，稀土分离技术已达世界先进水平。2001 年单一稀土氧化物产量达到 36000 吨。占稀土总产量的 50.7%。

单一稀土氧化物一般采用溶剂萃取法制得，氧化铈一般采用还原萃取法制得，氧化钪、氧化铟、氧化铪、氧化镨一般采用溶剂萃取法或离子交换法制得。1986~2006 年我国单一稀土氧化物产品的产量见表 2-7。

**表 2-7 我国主要单一稀土氧化物产品的产量 (REO, 吨)**

年份	氧化镧	氧化铈	氧化镨	氧化钕	氧化钐	氧化铈	氧化钐	氧化铈	氧化铈	氧化铈	氧化铈	总计
1986	66	160	-	44	12	2.5	30	-	-	-	100	415
1987	126	142	25	122	40	4	18	2	3	-	214	696
1988	227	169	32	204	50	6	21	2	5	-	339	1055
1989	272	201	68	331	75	11	34	3	25	4	506	1530
1990	274	277	106	505	105	14	37	5	51	2	468	1898
1991	564	406	150	905	111	12	39	9	83	12	471	2762
1992	474	464	111	834	99	12	50	11	67	24	498	2644
1993	210	703	74	907	73	17.3	24.4	10.2	75	27	476	2597
1994	655	1352	157	1355	136	31.5	47.7	11.9	123.5	43.5	854	4872
1995	1341.5	2679.7	580	2036	208	29.8	82.6	17.3	211.6	42.6	1274.4	8503
1996	1548	3503	400	3090	252	40	102	29	255	28	2033	11280
1997	1678	4181	570	5256	165	41	120	28	262	32	2211	14544
1998	2888	4950	762	6200	248	125	90	64	292	98	2675	18392
1999	3249	5568	859	6950	275	140	101	72	328	110	3009	20767
2000	3954	6190	990	8500	322	162	117	83	365	123	3344	24150
2001	5367	7177	1104	8800	359	181	131	88	401	135	3678	27421
2002	5832	7425	1143	9000	372	187	135	96	438	147	4013	28788
2004	8400	9630	350	2200	922	208	170	69	120	180	5200	27449
2005	18750	15580	2470	2096	739	342	683	388	128	967	5591	47734
2006	19730	22579	2297	11343	1586	368	4625	607	2311	954	9027	66400

注：资料来源于中国稀土学会年鉴（2002）。

C 稀土抛光粉

稀土抛光粉广泛应用于电视和计算机显示器玻壳、各种眼镜片、光学玻璃、集成电路基

板、单晶片、液晶显示器等制品的抛光。

目前我国已成为世界稀土抛光粉产量和销售量最大的国家。2005 年稀土抛光粉产能约 10000 吨，产量为 6000 吨。1987~2005 我国生产的稀土抛光粉产品的产量见表 2-8。

**表 2-8 我国稀土抛光粉产品的产量 (REO, 吨)**

年份	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
产量	160	100	83	232	334	312	418	568	665
年份	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2004	2005
产量	632	600	530	1800	2400	3200	3500	4900	6092

注：国家发改委稀土办统计数据。

### (3) 稀土金属与合金

稀土金属与合金起初主要应用于冶金和机械制造行业。多年来，我国稀土金属产业凭借丰富的稀土资源优势，较低的生产成本，同时在制备技术和产品质量上不断提升，尤其是近几年随着产品应用市场的需求增加，稀土金属产业发展迅猛，产量快速增加。目前我国稀土金属和合金产品占世界市场的 80% 以上。

20 世纪 80 年代以来，稀土金属在稀土功能材料领域的应用发展十分迅速。进入 90 年代，随着电子信息产业的迅速崛起，钕铁硼永磁材料和稀土储氢材料的生产呈现出稳定增长。稀土功能材料性能的不提高，对作为稀土功能材料原料的稀土金属产品质量提出了更高要求，稀土储氢材料生产要求采用产品纯度较高的利用氟化物体系熔盐电解生产技术生产的混合稀土金属。随着钕铁硼永磁材料应用领域的不断扩大，用钙热还原方法制备的金属镨大量被氟化物体系熔盐电解生产的镨铁、镨钕合金代替。氟化物体系熔盐电解生产技术已逐渐成为稀土功能材料用稀土金属及合金生产的主流技术。

#### A 稀土金属

目前，我国稀土金属的生产能力已经达到 4~5 万吨的水平，其中单一稀土金属的年生产能力达 3 万吨。混合稀土金属的年生产能力约为 2 万吨。

##### (a) 混合稀土金属

混合稀土金属主要有电池级混合稀土金属、富镧混合稀土金属、富铈混合稀土金属、富钕混合稀土金属、低铈混合稀土金属等品种。1990~2006 年我国混合稀土金属产品产量见表 2-9。

**表 2-9 我国混合稀土金属产品的产量 (REO, 吨)**

年份	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
混合稀土金属	1154	1149	2267	4059	3139	4112	2860	3307
年份	1998	1999	2000	2001	2002	2004	2005	2006
混合稀土金属	4501	5063	5626	6389	6751	13200	7213	9166

注：国家发改委稀土办统计数据。

##### (b) 单一稀土金属

单一稀土金属产品广泛地用于制备钕铁硼、磁致伸缩材料、磁光盘等多种新型功能材料，大量销往国内外市场。我国经过多年的单一稀土金属制备工艺研究，已经拥有多条专门从事单一稀土金属及其深加工生产线，拥有多项自行开发的先进技术和设备，是世界最大的稀土金属生产基地，可提供 99.0~99.99% 规格的单一稀土金属及其合金产品，主要产品为金属镨、钇、镱、钐、铽和高纯镨、铽等。产品质量纯度高、杂质含量低、性能好，达到国际先进水平。

单一稀土金属主要有：除铈以外的 16 种高纯单一金属和稀土合金等 30 多种不同规格的产品。1987~2006 年我国主要单一稀土金属及其合金产品的产量见表 2-10。

**表 2-10 我国主要单一稀土金属产品的产量 (REO, 吨)**

年份	金属镧	金属铈	金属镨	金属钆	金属钇	金属铈	金属镉	合计
1987	22	—	—	29	6	—	—	57
1988	35.6	13.3	—	37	9.4	4.7	—	100
1989	2.3	9.1	—	107.6	5.3	2.3	—	126.6
1990	50.6	13	—	171.3	2	2.7	—	239.6
1991	5.9	1.8	—	145	1.4	1.5	5.8	161.4
1992	106	27.6	—	401	4.1	24	17.6	580.3
1993	11.3	11.5	—	469	6	4	4.1	505.9
1994	14	—	—	195	10	4.9	13.1	237
1995	59.3	—	—	393	21.1	1.4	18.9	493.7
1996	170	—	—	368	6	—	24	568
1997	185	—	—	1200	7	—	37	1429
1998	220	—	137	1600	20	—	127	2104
1999	248	—	154	1800	22.5	—	143	2367.5
2000	275	—	171	2000	25	—	159	2630
2001	303	—	188	2200	27.5	—	175	2893.5
2002	330	—	206	3000	30	—	191	3757
2004	380	—	—	3900	350	—	780	5410
2005	1184	—	—	6980	184	—	62	8410
2006	2034	—	—	7032	489	—	1280	10835

注：国家发改委稀土办统计数据。

#### B 稀土中间合金

稀土合金目前广泛应用于钢铁、有色、机械制造和军事工业等部门，产品主要有稀土硅铁合金、稀土镁硅铁合金、稀土钙硅铁合金、稀土锰镁铁合金、稀土钙镁硅铁合金、稀土铜镁硅铁合金、稀土锌镁硅铁合金、重稀土硅铁合金等中间合金。制备稀土硅铁合金主要采用硅热法、碳热法制备技术。2004 年我国稀土合金产品产量为 14500 吨。我国稀土合金产量见表 2-11。

**表 2-11 稀土合金产量 (REO, 吨)**

年份	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
产量	3670	3864	4500	4100	3720	3800	4876	4900	4963
年份	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2004
产量	5956	6870	5600	7000	7875	8750	9625	10500	14500

#### (4) 其他产品

稀土产品种类繁多，用途极广。除上述产品外，还有稀土催干剂，用于油漆、涂料中的助剂；稀土稳定剂和稀土改性剂，用于塑料、尼龙等抗老化改性等等。随着稀土新材料的不断开发，其应用范围也在不断地扩大，市场也在不断地扩展。

#### 2.1.3 生产企业布局

近 20 年来，在改革开放方针指引下，我国稀土工业化水平随着科技的进步，迅速得到提高，生产量急剧增长。我国稀土工业实现了历史性的跨越，一跃成为世界稀土生产第一大国，不仅满足了国内需要，为国民经济发展做出了重要贡献，同时我国还成为世界稀土生产基地和稀土主要供应国。我国规模以上稀土生产企业 160 余家，总资产 50 亿元左右。

我国稀土产业经过几十年的发展和结构调整，根据资源和市场走向已形成三大稀土资源

生产基地和两大稀土产品体系。

以包头混合型稀土矿为原料形成了以内蒙古包钢稀土高科技股份有限公司、包头华美稀土高科有限公司、内蒙古和发稀土科技开发股份有限公司、包头市达茂稀土有限责任公司、甘肃稀土集团有限责任公司为骨干的北方稀土生产基地。以包头稀土精矿或混合稀土碳酸盐和混合氯化稀土为原料的稀土冶炼企业有 10 多家，其中具有分离能力的有多家，处理包头精矿能力合计超过 18 万吨，分离稀土能力为 8 万吨。目前绝大部分处理包头矿的稀土企业采用酸法冶炼工艺，获得纯净硫酸稀土溶液，然后采用萃取转型或碳沉转型进入氯化稀土体系，最后采用 P204 或 P507 萃取分离，其中荧光级氧化铈采用还原萃取提取，主要产品有镧、铈、镨、钕、钐、铕等单一或混合稀土化合物及金属。

以南方离子型矿为原料的中重稀土生产基地，分离企业有 30 多家，主要集中在江苏、江西、广东、福建等省，骨干企业有中国稀土控股有限公司（宜兴新威）、江阴加华新材料资源有限公司、溧阳罗地亚稀土新材料有限公司、广东珠江稀土有限公司、江西新世纪新材料股份有限公司、江西南方稀土高技术股份有限公司、湖南益阳鸿源稀土有限责任公司等。其中年生产能力超过 2000 吨的有 10 余家，离子矿的总分离能力已达到 4.5 万吨以上。南方离子型稀土矿普遍采用硫酸铵原地浸出—碳酸盐沉淀—灼烧—盐酸溶解—P507 和环烷酸萃取分离提纯铈、镧、铈、镨、钕、钐等中重单一稀土氧化物和部分富集物。主要产品为各种高纯单一稀土氧化物和金属、混合稀土金属及合金等。单一稀土产品纯度一般在 99%~99.99%，稀土总收率 90%~95%。

以四川冕宁氟碳铈矿为原料，在四川形成了氟碳铈矿生产基地，现有湿法冶炼厂 20 余家，总分离能力 3 万吨以上。氟碳铈矿冶炼工艺主要是以氧化焙烧—盐酸浸出法为主干流程而衍生出来各种化学处理工艺，产品为镧、铈、钕、镨（镨钕）、铈富集物为主的单一或混合稀土化合物。

**表 2-12 我国主要的稀土矿产品生产企业及生产能力（吨）**

序号	企业名称	生产能力（吨）	产品
1	内蒙古包钢稀土高科技股份有限公司	100000	混合型稀土精矿
2	包头市达茂稀土有限责任公司	20000	混合型稀土精矿
3	四川冕宁昌兰稀土公司	5000	氟碳铈矿精矿
4	四川冕宁县稀土开发公司	4000	氟碳铈矿精矿
5	四川省冕宁县方兴稀土有限公司	10000	氟碳铈矿精矿
6	四川冕宁县利源稀土公司	2500	氟碳铈矿精矿
7	四川汉鑫矿业发展有限公司	10000	氟碳铈精矿、萤石、硫酸锶等
8	四川南俊稀土开发有限责任公司	6000	氟碳铈矿精矿
9	四川省冕宁县昌华稀土公司	6000	氟碳铈矿精矿
10	四川省冕宁县茂源稀土（责任）公司	20000	氟碳铈矿精矿
11	四川省冕宁县兴达稀土公司	3000	氟碳铈矿精矿
12	四川智能稀土科技股份有限公司	8000	氟碳铈矿精矿
13	山东省微山湖稀土有限公司	3500	氟碳铈矿精矿
14	江西省龙南稀土矿业分公司	2200	离子型稀土矿
15	江西省定南稀土矿业分公司	1700	离子型稀土矿
16	江西省寻乌稀土矿业分公司	1400	离子型稀土矿
17	江西省安远稀土矿业分公司	780	离子型稀土矿
18	江西省赣县稀土矿业分公司	700	离子型稀土矿

序号	企业名称	生产能力(吨)	产品
19	江西省信丰稀土矿业分公司	300	离子型稀土矿
20	江西省全南稀土矿业分公司	300	离子型稀土矿
21	广东省和平县稀土工业公司	500	离子型稀土矿
22	广东省清远市稀土公司	500	离子型稀土矿
23	揭西县土地矿产资源开发服务公司	600	离子型稀土矿
24	湖南永州市湘江稀土有限公司	1000	离子型稀土矿

表 2-13 我国主要稀土冶炼企业及生产能力

序号	企业名称	生产能力	主要产品
1	内蒙古包钢稀土高科技股份有限公司	年分离能力 15000 吨 (REO)	氯化稀土、碳酸稀土、单一稀土氧化物及富集物、混合、单一稀土金属
2	包头市金蒙稀土有限责任公司	年处理包头稀土矿 15000 吨, 年产混合碳酸稀土 10000 吨,	RECl <sub>3</sub> 、碳酸稀土、农用硝酸稀土(固态)
3	包头罗地亚稀土有限公司	年处理包头稀土矿 5000 吨, 年产 RECl <sub>3</sub> 6000 吨, 年分离 RECl <sub>3</sub> 5000 吨	RECl <sub>3</sub> 、单一稀土氧化物、各类稀土金属、钆钕钆富集物、贮氢合金粉
4	内蒙古和发稀土科技开发股份有限公司	年处理包头稀土矿 15000 吨, 年分离 RECl <sub>3</sub> 13000 吨, 年处理稀土氧化物 6000 吨	单一稀土氧化物、氯化物、碳酸盐及稀土富集物、混合稀土金属、单一稀土金属、稀土抛光粉、贮氢合金粉
5	包头市达茂稀土有限责任公司	年处理包头稀土矿 20000 吨, 年产碳酸稀土 16000 吨, 年产稀土氧化物 7500 吨	RECl <sub>3</sub> 、碳酸稀土、稀土氧化物、稀土金属
6	包头市新源稀土高新材料有限公司	年产碳酸稀土、RECl <sub>3</sub> 4500 吨, 年产 RECl <sub>3</sub> 6000 吨	碳酸铈、碳酸镧、硝酸铈、氟化稀土、碳酸稀土、混合稀土金属、单一稀土金属、单一稀土氧化物和富集物
7	包头市启通稀土有限责任公司	年分离 RECl <sub>3</sub> 3000 吨	RECl <sub>3</sub> 、碳酸稀土、单一稀土氧化物及富集物、稀土氢氧化物、硝酸钆、钆钕钆富集物
8	包头市红天宇稀土厂	年处理包头稀土矿 25000 吨	RECl <sub>3</sub> 、碳酸稀土
9	包头市广联稀土有限责任公司	年处理包头稀土矿 3000 吨、年分离 3000 吨, 年产 RECl <sub>3</sub> 3000 吨	RECl <sub>3</sub> 、氧化钆、钆钕钆富集物
10	包头华美稀土高科有限公司	年处理包头稀土矿 80000 吨, 年分离 RECl <sub>3</sub> 40000 吨, 年产碳酸稀土 40000 吨, 年产稀土氧化物和化合物 17000 吨	碳酸稀土、单一稀土氧化物、单一稀土金属
11	内蒙古呼和浩特市东友稀土有限责任公司	年产混合碳酸稀土 4000 吨, 年分离混合碳酸稀土 4000 吨	单一稀土氧化物、钆钕钆富集物
12	四川省冕宁县安宁河稀土开发有限责任公司	年处理氟碳铈矿 5000 吨	RECl <sub>3</sub> 、铈化合物
13	成都君臣科技有限责任公司	年处理氟碳铈矿 5000 吨	氧化铈及其他稀土化合物

序号	企业名称	生产能力	主要产品
14	乐山盛和科技有限公司	年处理氟碳铈矿 15000 吨,年分离氯化稀土 10000 吨	氯化稀土、单一稀土氧化物及其盐类、钆钕钷富集物及铈富集物
15	四川省银河稀土萃取厂	年处理氟碳铈矿 4000 吨,年分离 RECl <sub>3</sub> 3000 吨	氯化稀土、铈富集物、单一稀土氧化物及其盐类、钆钕钷富集物。
16	成都市四能稀土有限责任公司	年处理氟碳铈矿 5500~6000 吨	单一稀土氧化物及化合物、硝酸铈铵
17	四川南俊稀土开发有限责任公司	年处理氟碳铈矿 6000 吨	RECl <sub>3</sub> 、铈化合物
18	冕宁北大方正稀土新材料有限公司	年处理氟碳铈矿 8000 吨年分离 (REO) 1500 吨	单一稀土氧化物及富集物、稀土金属
19	成都新津高远新材料有限公司	年处理氟碳铈矿 5000 吨	单一稀土氧化物及富集物
20	什邡市华艺精细化工有限责任公司	年处理氟碳铈矿 5000 吨,分离 RECl <sub>3</sub> 3000 吨	单一稀土氧化物及富集物
21	四川省乐山锐丰冶金有限公司	年处理氟碳铈矿 8000 吨,年分离氯化稀土 8000 吨	稀土盐类、铈类氧化物
22	成都飞天稀土实业有限公司	年处理氟碳铈矿 8000 吨	稀土化合物及金属
23	峨眉山科盛稀土科技有限公司	年处理氟碳铈矿 5000 吨	氧化铈及其他稀土化合物
24	四川省冕宁县方兴稀土有限公司	年处理氟碳铈矿 10000 吨,年分离氯化稀土 5000 吨	氯化稀土、铈富集物、单一稀土氧化物及其盐类、钆钕钷富集物、单一稀土金属
25	冕宁飞天稀土实业有限公司	年处理氟碳铈矿 10000 吨年,分离氯化稀土 5000 吨	单一稀土氧化物、碳酸盐、氯化物、氟化物、氢氧化物及富集物、单一稀土氧化物
26	冕宁县茂源稀土新材料有限责任公司	年分离氯化稀土 6000 吨	氯化稀土、钆钕钷富集物、单一稀土氧化物
27	保定市时代稀土有限责任公司	年处理氟碳铈矿 15000 吨,年分离氯化稀土 5000 吨	RECl <sub>3</sub> 、碳酸稀土、氢氧化稀土、金属钷
28	河北省万全长城稀土厂	年处理包头稀土矿 1000 吨	RECl <sub>3</sub> 、铈化合物、混合稀土金属
29	邢台鸿昌实业有限责任公司	年处理包头稀土矿 3000 吨	RECl <sub>3</sub> 、单一稀土氧化物、混合、单一稀土金属
30	西安西骏新材料有限公司	年处理包头稀土矿、氟碳铈矿 5000 吨、年分离能力 5000 吨、年处理离子型稀土矿 2000 吨	RECl <sub>3</sub> 、单一稀土氧化物及富集物、混合、单一稀土金属
31	葫芦岛锦山稀土工业有限责任公司	年处理碳酸稀土 5000 吨	单一稀土氧化物、稀土盐类、钆钕钷富集物
32	辽宁锦山机械厂	年处理碳酸稀土 5000 吨	稀土氧化物和盐类
33	哈尔滨康利有色金属材料有限责任公司	年处理碳酸稀土 3000 吨	稀土氧化物、钆钕钷富集物
34	天津港保税区新三维工贸有限公司	年分离碳酸稀土 1500 吨	单一稀土氧化物、钆钕钷富集物
35	沈阳星光北方稀土材料有限公司	年处理氟碳铈矿 2000 吨	RECl <sub>3</sub> 、碳酸稀土、单一稀土化合物、钆钕钷富集物

序号	企业名称	生产能力	主要产品
36	宁夏平罗松泰稀土有限公司	年处理稀土矿 5000 吨	稀土焙烧矿
37	宁夏华西稀土材料有限公司	年处理稀土矿 3000 吨	RECl <sub>3</sub>
38	甘肃稀土集团有限责任公司	年处理包头稀土矿、氟碳铈矿 30000 吨 年分离能力 (REO) 15000 吨	RECl <sub>3</sub> 、碳酸稀土、单一稀土氧化物、稀土金属、稀土抛光粉、贮氢合金粉
39	甘肃白银稀土厂	年处理包头稀土矿 2400 吨	RECl <sub>3</sub>
40	商丘市中州稀土微肥有限公司	年处理稀土精矿 5000 吨	RECl <sub>3</sub> 、碳酸稀土、单一稀土氧化物、稀土抛光粉、钆钕钪富集物、稀土农用益植素
41	中国稀土开发公司沈丘稀土厂	处理稀土精矿 3000 吨 年分离稀土 3000 吨	单一稀土氧化物、钆钕钪富集物、稀土抛光粉
42	沈丘县常乐稀土有限公司	年分离 RECl <sub>3</sub> 2000 吨	钆系列产品、钆钕钪富集物、稀土抛光粉、液晶抛光粉、稀土微肥
43	河南周口地区鑫宝稀土材料厂	年处理稀土矿 2000 吨	RECl <sub>3</sub> 、碳酸稀土
44	河南焦作稀土厂	年处理包头稀土矿 3000 吨	RECl <sub>3</sub> 、单一稀土化合物
45	河南省济源市科新化工有限责任公司	年处理包头稀土矿 2000 吨	RECl <sub>3</sub> 、钆钕钪富集物
46	济源市鑫盈稀土有限公司	年分离稀土化合物 2000 吨	RECl <sub>3</sub> 、钆钕钪富集物、氧化钆、稀土抛光粉、液晶抛光粉
47	河南省济源市原兴稀土有限责任公司	年处理稀土矿 1800 吨	碳酸稀土
48	山西锁簧稀土股份有限公司	年产 RECl <sub>3</sub> 4000 吨 年分离 RECl <sub>3</sub> 4000 吨	氯化稀土、氯化铈、氧化铈、氧化镨、氧化钆、钆钕钪富集物等
49	山西藏山稀土材料有限公司	年处理包头稀土矿 2500 吨	RECl <sub>3</sub>
50	淄博市临淄有色金属冶炼厂	年分离 RECl <sub>3</sub> 10000 吨	单一稀土氧化物、富集物
51	淄博加华新材料资源有限公司	年分离 RECl <sub>3</sub> 7000 吨 年产稀土氧化物 4000 吨	碳酸铈、碳酸镧、硝酸铈、醋酸铈、硝酸铈铵、氧化钪钆、氧化铈钆、单一稀土化合物、单一稀土金属
52	山东泰山稀土有限公司	年分离 RECl <sub>3</sub> 7000 吨	RECl <sub>3</sub> 、少钆氯化稀土、少钆氧化稀土、氧化钆、氧化镧、钆钕钪富集物、金属钆、镨钆合金
53	山东博山通用机械股份有限公司	年处理包头稀土矿 1000 吨	单一稀土化合物、中重稀土富集物
54	淄博东友稀土有限公司	年分离 RECl <sub>3</sub> 1800 吨	单一稀土化合物、钆钕钪富集物、碳酸镧铈钆
55	山东曙光集团博源化工有限公司	年产镧系列产品 1500 吨, 年产富铈稀土系列产品 1000 吨、钆系列产品 20 吨、钆钕钪 20 吨	镧系列产品、富铈稀土系列产品、钆系列产品、钆钕钪富集物
56	中国稀土控股有限公司 (宜兴新威)	年处理离子型稀土矿 3000 吨 年分离 RECl <sub>3</sub> 4000 吨	单一稀土氧化物、氟化物、稀土金属、碳酸稀土、灯用三基色荧光粉

序号	企业名称	生产能力	主要产品
57	溧阳罗地亚方正稀土新材料有限公司	年处理离子型稀土矿 3000 吨、年处理包头稀土矿 12000 吨	单一稀土氧化物、碳酸稀土、三基色荧光粉
58	江阴加华新材料资源有限公司	年处理离子型稀土矿 3000 吨	单一稀土氧化物
59	江苏卓群纳米稀土股份有限公司	年处理离子型稀土矿 1500 吨	单一稀土氧化物、富集物、稀土金属、三基色荧光粉、长余辉荧光粉
60	宜兴市长江稀土冶炼厂	年处理离子型稀土矿 1500 吨、年分离包头碳酸稀土 3500 吨	稀土富集物、单一稀土氧化物
61	江苏海纬稀土厂	年处理离子型稀土矿 300 吨、年分离 RECl <sub>3</sub> 2000 吨	单一稀土氧化物、氟化物、氢氧化物
62	常熟市盛昌稀土冶炼厂	年分离离子型稀土矿 1500 吨	稀土化合物
63	江苏阜宁稀土实业有限公司	年分离 RECl <sub>3</sub> 6000 吨、年处理离子型稀土矿 1500 吨	单一稀土氧化物及盐类、硝酸铈铵
64	江苏扬州稀土分离厂	年分离 RECl <sub>3</sub> 4000 吨	单一稀土氧化物及富集物
65	江苏金坛稀土分离厂	年分离 RECl <sub>3</sub> 1500 吨	单一稀土氧化物及富集物
66	江苏连云港稀土分离厂	年分离 RECl <sub>3</sub> 1500 吨	单一稀土氧化物及富集物
67	连云港市丽港稀土实业有限公司	年处理稀土精矿 5000 吨 年分离混合碳酸稀土 4000 吨	单一稀土氧化物、钕钕钪富集物、高纯氧化铈
68	江苏省国盛稀土有限公司	年处理包头混合氯化稀土 5000 吨，处理离子型稀土矿 3000 吨	氯化稀土、碳酸稀土、硝酸稀土、稀土氯化物、稀土氧化物
69	江西南方稀土高技术股份公司	稀土金属及合金 2500t/年	稀土单一金属、稀土合金
70	江西金世纪新材料股份公司	年处理离子型稀土矿 1000t 年分离 RECl <sub>3</sub> 4000t	单一稀土化合物、稀土金属、钕钕钪
71	赣州虔东实业(集团)有限公司	稀土金属及合金 3000t/年	稀土单一金属、稀土合金
72	定南南方稀土有限公司	年处理离子型稀土矿 3000t	氧化钕、氧化镧、富铽、氧化镨、氧化钆、钕钕钪
73	寻乌南方稀土有限公司	年处理离子型稀土矿 3000t	氧化钕、氧化镧、富铽、氧化镨、氧化钆、钕钕钪
74	赣县红金稀土有限公司	年处理离子型稀土矿 3000t	氧化镧、氧化镨、氧化钆、氧化铈、氧化铽、氧化镱
75	赣州市永源稀土有限公司	年处理离子型稀土矿 1500t	氧化钕、氧化铽、氧化镱、富镨钆
76	赣州鑫隆康稀土有限公司	年处理离子型稀土矿 1100t	氧化铽、氧化镱、钕钕钪、镨钆
77	赣州新盛稀土实业有限公司	年处理离子型稀土矿 1000t	氧化铈、氧化镱铽、氧化镱、富钕、氧化镧、氧化镨、氧化钆、钕钕钪
78	龙南万宝稀土分离有限责任公司	年处理离子型稀土矿 2500t	氧化钕、氧化镱、氧化铽、氧化钆
79	信丰新利稀土有限责任公司	年处理离子型稀土矿 1000t	氧化镱、氧化镨钆、氧化镱、钕钕钪、富铽、富钪



序号	企业名称	生产能力	主要产品
80	江西明达功能材料有限公司	年处理离子型稀土矿 2000t	氧化钇、氧化镨、氧化镱钆、氧化铽、氧化镧、钕钕钆
81	江西全南晶环科技有限责任公司	年处理离子型稀土矿 2000t	氧化镨、氧化铽、氧化钇、氧化钆、稀土陶棒
82	龙南京利有色金属有限责任公司	钕钕钆富集物 300t	氧化钕（荧光级）
83	赣州晨光稀土新材料有限公司	稀土金属及合金 2000t	稀土单一金属、稀土合金
84	赣县红丽光源科技有限公司	荧光粉 100t	荧光粉
85	湖南益阳鸿源稀土有限责任公司	年分离 RECl <sub>3</sub> 5000 吨 年处理离子型稀土矿 1000 吨	稀土盐类、单一稀土氧化物、富集物、稀土金属、合金
86	桃江稀土金属冶炼厂	年处理独居石 2000 吨、年分离 RECl <sub>3</sub> 1200 吨、处理离子型稀土矿 800 吨	RECl <sub>3</sub> 、稀土金属、单一稀土氧化物
87	湖南祁阳湘江稀土冶炼厂	年分离 RECl <sub>3</sub> 1200 吨	单一稀土氧化物、稀土抛光粉
88	湖南永州市湘江稀土有限公司	年分离 RECl <sub>3</sub> （独居石） 3000 吨	
89	上海跃龙新材料股份有限公司	年处理离子型稀土矿 1500 吨	单一稀土氧化物、混合、单一稀土金属、稀土永磁合金及磁体
90	上海福纳稀土新材料有限公司	年产 300 吨	单一稀土硝酸盐、钕钕共沉氧化物、大比表面氧化铈、小比表面氧化铈、溶胶氢氧化铈、易溶氢氧化铈
91	上海华瀛稀土厂	年分离 RECl <sub>3</sub> 3000 吨	单一稀土氧化物及钕钕钆富集物
92	福建省长汀金龙稀土有限公司	年处理离子型稀土矿 1000 吨	单一稀土氧化物及富集物
93	广东珠江稀土有限公司	年处理离子型稀土矿 3000 吨	单一稀土氧化物、金属钕、钕、镨、稀土抛光粉、稀土永磁材料
94	广东省德庆稀土冶炼厂	年处理独居石 1500 吨	RECl <sub>3</sub> 、单一稀土金属、单一稀土氧化物
95	江门稀土公司	年分离 RECl <sub>3</sub> 1500 吨	RECl <sub>3</sub> 、单一稀土氧化物
96	肇庆多罗山蓝宝石稀有金属有限公司	年处理独居石 1000 吨	RECl <sub>3</sub>
97	广东德庆兴邦稀土实业有限公司	年处理离子型稀土矿 2500 吨	单一稀土氧化物及富集物
98	广东从化温泉稀土冶炼厂	年处理离子型稀土矿 500 吨	单一稀土氧化物及富集物
99	广东平远稀土分离厂	年处理离子型稀土矿 3000 吨	单一稀土氧化物及富集物
100	广西贺州稀土冶炼厂	年处理离子型稀土矿 500 吨	单一稀土氧化物及富集物

**表 2-14 我国主要稀土金属生产企业**

序号	企业名称	生产能力	主要产品
1	赣州科力稀土新材料有限公司	5000	混合稀土金属、单一稀土金属、稀土合金
2	包头瑞鑫稀土金属材料股份有限公司	5000	金属钕
3	有研稀土新材料股份有限公司	3000	混合稀土金属、单一稀土金属、稀土合金
4	丹东金龙稀土有限公司	3000	混合稀土金属、单一稀土金属、
5	赣州晨光稀土新材料有限公司	2500	混合稀土金属、单一稀土金属
6	赣州南方稀土高技术股份公司	2000	单一稀土金属
7	西安西骏新材料有限公司	2000	混合稀土金属、单一稀土金属
8	甘肃稀土公司	2000	混合稀土金属、单一稀土金属
9	包头市玺骏稀土有限责任公司	2500	混合稀土金属、单一稀土金属
10	内蒙古和发稀土科技开发股份有限公司	1000	单一稀土金属
11	包头市东宇稀土有限公司	1000	混合稀土金属、金属钕
12	包头市万宝稀土金属有限责任公司	500	混合稀土金属、单一稀土金属

## 2.2 其他国家和地区发展概况

目前世界上已探明的稀土工业储量约为 1 亿吨（以 REO 计，下同）左右，我国为 5200 万吨，位居世界首位，约占世界稀土工业储量的 50%，是稀土资源最丰富的国家。

**表 2-15 世界稀土资源储量分布（REO 计，万吨）**

国 家	工 业 储 量	远 景 储 量
	万吨	万吨
中 国	5200	20675
俄罗斯和吉尔吉斯	1900	2100
美 国	1300	1400
澳大利亚	520	580
印 度	110	130
刚果（金）	100	100
加拿大	94	100
南 非	39	40
巴 西	28	31
马来西亚	3	3.5
斯里兰卡	1.2	1.3
泰 国	0.1	0.11
刚果（布）	0.1	0.1
其 它	2100	2100
合 计	11395	27261

注：工业储量是指已探明可供开采的储量，远景储量是指探明储量、边界储量和目前无经济回收价值的储量。资料来源中国稀土稀土学会年鉴（2002）。

独联体国家稀土工业储量 1900 万吨，占世界储量的 19%，位居第二，美国为 1300 万吨，占世界 13%，位居第三。澳大利亚、印度、加拿大、巴西、南非、越南等国拥有量也

相当可观。另外，马来西亚、印度尼西亚、斯里兰卡、蒙古、朝鲜、阿富汗、沙特阿拉伯、土耳其、挪威、格陵兰、尼日利亚、肯尼亚、坦桑尼亚、布隆迪、马达加斯加、莫桑比克、埃及等国家和地区也发现具有一定规模的稀土矿床。

稀土在地壳中含量相对丰富，但已发现的可开采稀土矿相对比其他矿种要少。世界稀土矿主要是氟碳铈矿和独居石。氟碳铈矿主要产于我国和美国，占世界稀土资源的大部分，而独居石除产于我国外，澳大利亚、巴西、印度、马来西亚、南非、斯里兰卡、泰国和美国资源也非常丰富，是第二大资源。其余的稀土资源主要是磷钇矿、离子吸附型稀土矿、铈铌钙钛矿、磷矿石等作为副产品的独居石和提铀废液。未发现的稀土资源被认为是大量存在的。

上世纪 60 年代，美国、法国、前苏联等发达国家已实现稀土的规模生产，如美国钼公司（molycope）、法国罗地亚公司（原罗拉·普朗克）是最早也是世界最著名的稀土生产企业。美国钼公司以芒廷帕斯的氟碳铈矿为原料，主要生产氧化铈、氧化钆、富铈、富镧等稀土化合物，由于冶炼分离过程中产生大量含铈或钠离子废水对环境造成污染，于 1998 年将萃取分离停产，2003 年全部停产。法国罗地亚公司拉罗歇尔工厂 1990 年以前处理澳大利亚独居石稀土矿，采用烧碱分解—硝酸溶解—TBP 萃取分离铈、钍和稀土，由于独居石放射性元素铈、钍含量高，防护困难，对环境污染严重；因此，该公司 90 年代停止处理独居石，开始采用包头混合碳酸稀土为原料，经过硝酸溶解后进行萃取分离，2005 年后，萃取分离部分也停产。

### 3 标准制（修）订的必要性分析

我国于 1985 年首次制订了与有色金属工业废水、废气和固体废弃物排放有关的《重有色金属工业污染物排放标准》(GB4913—85)、《有色金属工业固体废物污染控制标准》(GB5085—85)、《有色金属工业固体废物浸出毒性试验方法标准》(GB5086—85)、《有色金属工业固体废物腐蚀性试验方法标准》(GB5087—85)，以及《有色金属工业固体废物急性毒性初筛试验方法标准》(GB5088—85)。当时未制订有关稀土工业的污染物排放标准。

1996 年，对上述标准进行了修订，将废气排放纳入《大气污染物综合排放标准》(GB16297—1996)和《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078—1996)，将废水排放纳入《污水综合排放标准》(GB8978—1996)，将固体废弃物排放纳入《危险废物鉴别标准》(GB5085.1~5085.3—1996；1998 年颁布的《国家危险废物名录》和 2001 年制订的《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598—2001)、《危险废物贮存污染控制标准》(GB18598—2001)，以及《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》(GB18599—2001)等涵盖了对稀土固体废物排放的控制；但仍未单独制订有关稀土工业的污染物排放标准。

目前，稀土工业企业污染物排放管理和建设项目的环评评价、设计和竣工验收等，只能参考上述与有色金属工业有关的污染物排放标准。但是，随着我国稀土工业的迅速发展，稀土矿及生产厂在全国的分布相当广泛，生产中的污染物控制存在一定的问题，对环境的污染较严重。尤其是在环境质量要求日趋严格的情况下，通用性的污染控制标准缺乏针对性，其在稀土行业的应用逐渐凸显不足，因此根据稀土工业的自身特点，制订适用于本行业的《稀土工业污染物排放标准》是十分迫切和必要的。

《稀土工业污染物排放标准》的制订和实施将从环境保护方面促进稀土工业的升级换代，淘汰落后的生产能力和设备；禁止以牺牲环境为代价的无序竞争。

#### 3.1 国家及环保主管部门的相关要求

国家环境保护总局于 2006 年 8 月 31 日以第 41 号公告发布的《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的第六条规定：“标准制修订工作应遵循下列基本原则：（1）以科学发展观为指导，以实现经济、社会的可持续发展为目标，以国家环境保护相关法律、法规、规章、政策和规划为根据，通过制订和实施标准，促进环境效益、经济效益和社会效益的统一；（2）有利于保护生活环境、生态环境和人体健康；（3）有利于形成完整、协调的环境保护标准体

系；(4) 有利于相关法律、法规和规范性文件的实施；(5) 与经济、技术发展水平和相关方的承受能力相适应，具有科学性和可实施性，促进环境质量改善；(6) 以科学研究成果和实践经验为依据，内容科学、合理、可行；(7) 根据本国实际情况，可参照采用国外相关标准、技术法规；(8) 制订过程和技术内容应公开、公平、公正。”

国家环境保护总局于 2007 年 3 月 1 日以 2007 年第 17 号公告发布的《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》的一总则中规定：“国家污染物排放标准根据国家环境质量标准和国家技术、经济条件制定”、“承担国家污染物排放标准制修订计划项目的单位，应按本文件的规定开展相关的工作”；二（七）规定：“行业型污染物排放标准原则上按生产工艺特点设置，确定排放标准的合理适用范围，应全面考虑本标准与相关排放标准的关系，避免适用范围的重叠，要严格控制行业型排放标准的数量”。

## 3.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

### 3.2.1 产业政策

稀土资源是我国优势战略性矿产资源。邓小平说过：“中东有石油，中国有稀土”。我国对稀土工业实施限制发展、限制稀土出口的产业政策。

#### (1) 产业结构调整指导目录(07 年本)

在国家发改委发布的《产业结构调整指导目录（07 年本）》中，将“稀土矿开采和选矿项目”、“稀土冶炼分离加工项目”、“离子型稀土原矿堆浸工艺项目”列为限制类项目；将“未经国土资源部门批准，无开采许可证的稀土采选项目”、“离子型稀土原矿池浸工艺项目”、“稀土氯化物电解制备金属工艺项目”列为淘汰类项目

#### (2) 《外商投资产业指导目录》（2007 年修订）

在国家发改委发布的《外商投资产业指导目录（2007 年修订）》中，将“稀土冶炼、分离（限于合资、合作）”列入限制外商投资产业目录；将“稀土勘查、开采、选矿”列入禁止外商投资产业目录。

### 3.2.2 资源政策

我国对稀土资源开发利用实行抑制性的政策，先后出台了很多政策，其目的是希望控制稀土产量，实行保护性开采，将资源优势转化为经济优势。

#### (1) 开采和生产实行总量控制

1991 年，国务院下发《国务院关于将、锡、铋、离子型稀土矿产列为国家实行保护性开采特定矿种的通知》（国发[1991]5 号）。此通知规定对离子型稀土矿产实行有计划开采，禁止矿山企业与外资合作、合资开采离子型稀土矿等。

为逐步解决生产能力过剩、重复建设、资源浪费严重、技术装备落后、布局不合理等问题，国土资源部办公厅 2003 年 6 月发出通知，要求各地认真保护和合理开发稀土、锡、铋等优势矿产资源，对稀土、锡、铋继续进行专项整治，并实行开采总量控制。

为了进一步加强宏观调控和改善行业管理，国家发展改革委决定自 2007 年起，稀土矿产品和冶炼分离产品生产实行指令性计划，这是国家在新的形势下对稀土生产实行总量控制的又一项重要举措，表明国家对稀土资源开发利用高度重视。

#### (2) 国家对包括稀土矿产在内的矿产资源整合政策

2007 年 1 月，国土资源部、国家发改委等九部委联合签发的《对矿产资源开发进行整合的意见》已获国务院同意并下发执行，《意见》表示，将综合运用经济、法律和必要的行政手段，结合产业政策和产业结构调整需要，通过收购、参股、兼并等方式，对矿山企业依法开采的矿产资源及矿山企业的生产要素进行重组，形成以大型矿业集团为主体的新格局。此次整合的目标，是使矿山开发布局趋于合理，矿山企业结构不断优化，矿产资源利用水平明显提高，矿山安全生产条件和矿区生态环境得到明显改善，矿产资源对经济社会可持续发展的保障能力明显增强。该《意见》表明国家对涉及稀土等在内的 15 个重要矿种的资源开发整合的大规模行为将正式开始。可以预测，该《建议》的出台将明显改善南方离子型稀土

矿山“多、小、散”的局面，四川氟碳铈矿也开始整合。国土资源部 2007 年给各省下发矿产量指令性计划。

### （3）稀土矿产资源综合利用政策

矿产资源综合利用和矿区生态环境治理得到了党和国家的高度重视，国务院 1996 年下发《关于进一步开展资源综合利用的意见》，国土资源部先后下发了《关于进一步整顿矿业经济秩序规范矿业权市场的通知》和《关于加强矿山生态环境保护工作的通知》。在 2001 年国务院批复的《全国矿产资源规划》中对矿山开发的准入条件、建设和生产环保要求及闭坑后生态恢复治理提出了明确要求。国务院批准发布实施的《全国矿产资源规划》指出：限制开采钨、锡、锑、稀土等矿产，严格控制开采总量；加强对钨、锡、锑、稀土等出口优势矿产的出口总量的调控和出口秩序的治理，巩固和加强在国际市场的优势地位，获取最大的外贸经济效益。

开展资源综合利用，是我国一项重大的技术经济政策，也是国民经济和社会发展中一项长远的战略方针。2003 年国家经贸委、国家计委、财政部颁布《资源综合利用目录》，稀土列入此目录中。

### 3.2.3 投资管理政策

#### （1）项目审批制度

为防止稀土行业的重复建设行为，国家多次出台政策法规，限制稀土矿山、冶炼分离企业的过度增长。

1991 年，地矿部、有色金属总公司、国务院稀土领导小组、国家计委联名发文，印发了《关于开办离子型稀土矿山及稀土冶炼分离企业审批的规定》，对开办离子型稀土矿山和冶炼分离企业的审批作了具体规定。同时地矿部、有色金属总公司、国务院稀土领导小组、国家计委联名发文，印发了《关于开采钨、锡、锑、离子型稀土矿产及清理整顿矿山企业中办理采矿登记手续的规定》，对开办全民所有制矿山企业和开办集体矿山企业的申报、审批及办理采矿许可证作了具体规定。

2004 年 8 月，国务院在关于深化投资体制改革的决定—《政府核准的投资项目目录》中规定矿山开发、冶炼分离和总投资 1 亿元及以上稀土深加工项目由国务院投资主管部门核准，其余稀土深加工项目由省级政府投资主管部门核准。

#### （2）外商投资稀土项目管理规定

为进一步加强稀土行业利用外资工作，规范外商投资行为，国家曾出台一系列政策明确规定稀土行业对外合作立项审批前必须征得外经贸部和国务院稀土领导小组的同意。

2002 年国家计委修订并发布了《外商投资稀土行业管理暂行规定》，《规定》对入世后稀土行业对外合作问题做出了明确的规定；对制止重复建设，促进稀土行业结构优化，将起到十分重要的作用。《规定》重申了稀土矿山、冶炼分离、深加工及应用领域的对外合作政策，即禁止外商在中国境内建立稀土矿山企业，不允许外商独资开办稀土冶炼、分离项目（限于合资、合作），鼓励外商投资稀土深加工、稀土新材料和稀土应用产品，同时对项目审批权限、股权转让等相关事项做出了规定。

### 3.2.4 外贸政策

中国是世界上最大的稀土供应国，国外稀土市场一直以来是我国稀土产业的生命线，我国稀土产业的国内生产总值有 70%~85%是靠出口贸易实现的。

#### （1）出口配额管理

国家对稀土产品出口实行出口配额管理，是国家规范稀土产品出口采取的重要贸易措施，是国家对稀土产品出口实行的宏观调控政策。为了加强稀土出口管理，以整治散乱，限低促高，改善出口产品结构，提高附加值高的产品的出口，1999 年我国对外贸易经济合作部发布第一号公告，决定对 13 种商品实行配额管理，稀土产品为新增配额管理商品。实践证明，它一定程度上改变了稀土市场的供求关系，提高稀土出口产品的附加值，正逐步实现出口产品结构调整的目标，总体上说有利于维护了稀土产品出口秩序、有利于稀土资源的有

效保护和合理利用，对真正实现将“稀土资源优势转化为经济优势”起到了宏观调控作用。

## (2) 稀土出口税收政策

随着改革开放步伐的推进和对外贸易的发展，稀土产品出口税收政策也在不断优化。从1985年起，我国开始实行出口退税政策，通过这一政策的实施，国家对出口产品征收的增值税或消费税等间接税款返还给企业，降低了出口产品的成本，促进产品出口。随着改革开放的深入和对外贸易的发展，出口退税政策也在不断优化，已经经历了几次改革和调整，刺激了我国各行业出口企业扩大出口，提高了我国出口产品的国际竞争力。

2003年10月13日财政部、国家税务总局发布了《关于调整出口货物退税率的的通知》财税[2003]222号，自2004年1月1日起执行，该通知将稀土金属矿出口退税从13%调整为零，将稀土金属、钇、铈及其混合物的无机或有机化合物出口退税率由17%、13%调整为5%。2005年4月29日，财政部、国家税务总局发布了《关于调整部分产品出口退税率的通知》，国家从2005年5月1日起取消稀土金属、稀土氧化物、稀土盐类等产品的出口退税。

2006年10月27日，国务院关税税则委员会发出《关于调整部分商品进出口暂定税率的通知》，要求自2006年11月1日起，我国将以暂定税率形式对110项商品加征出口关税。其中稀土金属矿、稀土化合物等加征出口暂定关税，税率为10%。

国家对稀土产品出口税收进行调整，是针对我国稀土工业发展过程不同阶段，从宏观上掌控稀土产品出口，优化出口结构，是国家优化稀土产业结构，推动稀土国民经济持续、快速、稳健发展的重要措施之一。

## (3) 禁止稀土初级产品加工贸易

根据《中华人民共和国对外贸易法》、《中华人民共和国海关法》及国家宏观调控和有关产业发展政策要求，商务部、海关总署联合发布公告，决定自2005年5月19日起，将铁矿石、生铁、废钢、钢坯、钢锭、稀土原矿、磷矿石等产品列入加工贸易禁止类商品目录。2006年9月14日，财政部、国家发展改革委、商务部等部门联合发出《财政部、发展改革委、商务部、海关总署、国家税务总局关于调整部分商品出口退税率和增补加工贸易禁止类商品目录的通知》(财税[2006]139号)；根据该通知要求，2006年11月1日，商务部、海关总署、国家环保总局发布2006年第82号公告，公布《加工贸易禁止类商品目录》，将41种稀土金属、合金、氧化物和盐类等商品列入加工贸易禁止类商品目录。抑制高耗能、高污染稀土原矿和稀土回收物的进口是全面落实科学发展观，促进产业结构调整，实现经济可持续发展的需要。

## 3.3 行业发展带来的主要环境问题

### 3.3.1 稀土采矿、选矿对生态环境的影响

#### (1) 白云鄂博矿采矿、选矿对生态环境的影响

白云鄂博稀土和钍资源随铁矿采出，经40多年的开采、综合利用；截止到2005年，主、东矿体约开采35%，其中稀土利用率不到10%，钍资源没有利用。

露天开采白云鄂博铁矿主、东矿体的中贫、富矿，在矿山开采剥离后的贫矿和废石，运到矿山周围的各大排土场堆存，1998年11月，包头市1896管理所（辐射环境管理所）放射测量结果平均含钍为0.0135%，总 $\alpha$ 比活度为 $4.31 \times 10^3 \sim 1.03 \times 10^4 \text{Bq/kg}$ 。对排土场 $\gamma$ 辐射剂量率测量结果，白云矿区东排土场为 $60.6 \sim 958.6 \text{nGy} \cdot \text{h}^{-1}$ 、南排土场为 $54.5 \sim 546.0 \text{nGy} \cdot \text{h}^{-1}$ 、西排土场为 $60.3 \sim 611.3 \text{nGy} \cdot \text{h}^{-1}$ 、北排土场为 $49.7 \sim 599.0 \text{nGy} \cdot \text{h}^{-1}$ 。高于一般环境水平，说明环境受到污染。

对白云矿下风向动植物及土壤进行采样分析，动物为当年公羊、植物为牧草、土壤为草地土壤。动物做 $^{232}\text{Th}$ 核分析，土壤做 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{40}\text{K}$ 比活度分析，结果白云鄂博矿区羊骨为 $55.9 \text{Bq/kg}$ ，比对照点羊骨 $25.79 \text{Bq/kg}$ 高1.18倍；牧草中 $^{232}\text{Th}$ 比活度为 $83.9 \text{Bq/kg}$ ，高于对照点（ $2.52 \text{Bq/kg}$ ）32倍。草地土壤 $^{232}\text{Th}$ 比活度为 $87.3 \text{Bq/kg}$ ，对照点为 $32.2 \text{Bq/kg}$

高于对照点 1.7 倍。说明白云矿区动物、牧草、土壤都受到了放射性污染。

白云矿采出的矿石,在矿山破碎生产过程中,含放射性钍的粉尘,粉尘年排放量为 61.8t。向大气排放的粉尘比活度平均为 1887.3Bq/kg,比环境土壤平均值高 49 倍,给周围环境造成了污染,据国家稀土开发应用卫生评价研究中心 20 多年研究证明,破碎车间接尘工人肺癌死亡率显著增加。

矿山破碎后的矿石运至包钢选矿厂,选出铁精矿和稀土精矿。由于钍的离子半径和负电性与稀土元素近似,所以放射性钍主要集中于稀土精矿和尾矿中。稀土精矿含钍量为 0.24%,比原矿高 6 倍。总  $\alpha$  放射性比活度  $1.03\sim 1.17\times 10^5\text{Bq/kg}$ ,超过(国标 GB9133-1988)  $7.4\times 10^4\text{Bq/kg}$ 。尾矿中钍含量为 0.057%,比原矿高 0.4 倍,总放比活度  $2.4\times 10^4\text{Bq/kg}$ ,尾矿累计堆存约 1.5 亿 t。尾矿坝全长 12km,坝体标高目前为 1056m,占地面积约  $11\text{km}^2$ ,水封面积约占 1/2,是在一平地建起来的,坝底无任何防渗措施,坝底和坝表面亦无防护措施,又处于干燥、少雨、多强风的地区,易产生扬砂,是具有潜在放射性最大的污染源。尾矿坝下风向东南方位,周围土地环境常年受尾矿扬尘覆盖,不仅浪费稀土资源,也使土壤受到放射性污染。测定陆地  $\gamma$  剂量率的上限值为  $883.6\text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ,土壤中  $^{232}\text{Th}$  比活度为  $100\sim 800\text{Bq/kg}$ ,明显高于其他方位的数值。尾矿坝外环境总的放射性污染面积  $4.94\text{km}^2$ 。尾矿坝南面测量结果,牧草中  $^{232}\text{Th}$  比活度为  $142.8\text{Bq/kg}$ ,高于对照点 56 倍;草地土壤为  $^{232}\text{Th}$   $278.3\text{Bq/kg}$  高于对照点 7.6 倍,说明尾矿坝下风向草地土壤受到放射性污染。尾矿坝南是坝的下游,由于坝中水渗漏使较大地区土地成为沼泽地,农田、草场、动物受到影响,使大片土地因盐碱化被迫放弃耕种和放牧,说明尾矿坝对周围大气、土壤、水环境造成一定的污染危害。

### (2) 四川稀土矿采矿、选矿对矿山环境的危害

四川目前主要开采冕宁牦牛坪稀土矿,该矿 19-43 线稀土氧化物(REO)表内储量 B+C+D 级为 886683t,表外储量 D+E 级为 116333t,伴生  $\text{ThO}_2$  表内储量 13764t,表外储量 3074t。经选矿生产 50%和 70% (REO) 的稀土精矿,含  $\text{ThO}_2$  0.24~0.3%。二氧化钍比包头稀土矿略高。自 89 年对牦牛坪稀土矿开采以来,经 10 多年发展,2005 年生产 25000 多吨 (REO) 精矿,其中  $\text{ThO}_2$  有 60 多吨。过去由于采矿存在乱采滥挖,采矿区废渣废矿乱堆乱放,采场塌陷,河道堵塞,水土流失等问题,给矿山生态环境造成严重危害。各选矿厂选矿过程中排出的尾矿流入尾矿坝,尾矿坝没有防渗措施,废水渗入地下,给河流造成污染(放射性污染测量数据未见报道)。

### (3) 离子型稀土矿采矿、选矿对生态环境的影响

我国离子型稀土矿的生产开发,先后经历了三种根本不同的工艺技术,即池浸、堆浸和原地浸矿工艺,对矿山环境治理与生态环境保护状况差别显著不同。

池浸工艺问世于 20 世纪 70 年代初,稀土生产过程简述为“表土剥离—矿体开采—入池浸矿—回收浸液—尾矿排弃”。该工艺俗称“搬山运动”。因工艺操作简便,当时得到大范围的运用。池浸工艺开采对矿区生态环境主要造成二方面的破坏,一是对地表植被的直接破坏。开采后的山头,植被和有效土层基本全部剥离,基岩裸露,植被荡然无存,自然恢复极其困难,容易造成矿区水土流失从而荒漠化。据调查测算,年产 1 万吨稀土氧化物,将破坏地表植被  $100\text{km}^2$  左右;而且开采中产生的大量尾砂,大量占压土地对堆置场地原有生态系统造成破坏。池浸后的尾砂常呈非固结或半固结状态,每遇雨季山洪,大量的尾砂随雨水下泄,造成压占农田、淤塞河道、淹没公路等一系列生态和社会问题。据计算,每产 1 吨稀土氧化物将产生尾砂 1600~3000 吨。据江西省信丰县资料,该县开采稀土 10 年来,尾砂下泄淤积农田面积已达  $286\text{km}^2$ ,总库容为  $65.2\text{万 m}^3$  的香山水库泥沙淤积量达  $46.8\text{万 m}^3$ 。

堆浸工艺始于 20 世纪 90 年代后期,其生产过程与池浸工艺基本相似,“表土剥离—矿体开采—筑坝堆浸—回收浸液”循环反复。该工艺因普遍采用大型机械采挖、装运,因而其生产规模较池浸要大。堆浸工艺对地表植被的直接破坏与池浸工艺一样,所占的堆场,仍然要占用大面积场地。堆浸后的尾砂直接留在堆场中,有些矿点在原堆浸后的尾砂上重新筑坝

堆浸，循环反复 2~3 次。坝体的质量好坏直接影响到尾砂的堆存，一旦溃坝，尾砂大量下泄，对生态环境造成的破坏比池浸工艺甚至更大。

原地浸矿工艺是“八五”期间国家重点科技攻关成果，在不破坏矿体地表植被，不剥离表土开挖矿石的情况下，利用一系列浅井（浅槽）注液，浸矿液从天然埋藏条件下的非均质矿体中有选择性地溶解或交换并回收其中有用成份。其生产过程原则流程为：“原地打井—注液渗透—母液回收”。与池浸、堆浸工艺相比，有了本质上的不同。原地浸矿工艺革除了池浸工艺中的剥、采、运、排等工序，不开挖山体，极少破坏地表植被，每 1 吨稀土产品产出尾矿比池浸工艺少 90%以上。工业用水闭路循环，在浸矿范围内所有参与离子交换的稀土元素都能浸采，资源利用率高。由于注液井设计或施工不当或生产现场管理不到位，在原地浸矿生产过程中，有可能发生采场滑坡事故，滑坡产生的泥沙对矿区环境造成污染，大面积的滑坡有可能对矿区整个生态环境造成破坏。

### 3.3.2 稀土冶炼、萃取分离对环境的污染

稀土冶炼、萃取分离生产过程中，使用大量的酸碱、萃取剂等化工原材料，产生大量的废气、废水、废渣。大部分稀土生产企业，环保治理设施不完善，有的小稀土冶炼厂没有环保治理设施。排放的“三废”对大气、水体、土地造成了污染。

#### (1) 包头混合稀土精矿冶炼对环境的污染

利用 50% (REO) 包头混合稀土精矿为原料，生产氯化稀土、碳酸稀土时，用浓硫酸高温焙烧生产工艺，精矿中的钍、磷生成难溶于水的焦磷酸钍，水浸后沉淀于水浸渣中。以年处理 10 万吨包头稀土精矿计，每年约 200 多吨的  $\text{ThO}_2$  进入水浸渣，焦磷酸钍难分解，在废渣中难以回收。烧碱法生产工艺，精矿经盐酸酸溶除钍后，钍沉淀于酸溶渣中，水浸渣总放比活度  $2.1 \times 10^5 \text{Bq/kg}$ ，酸溶渣总放比活度  $3 \times 10^5 \text{Bq/kg}$ ，按放射性废物分类标准属于放射性废渣。包头地区每年约产生 5 万吨放射性废渣，甘肃稀土公司每年产生 1~2 万吨水浸渣。包头市部分企业把水浸渣放进永久性放射渣库堆存，有的企业和废水直接排入包钢尾矿坝，有的企业把水浸渣用水冲入排水沟渗入地下和排向黄河。甘肃稀土公司把水浸渣和废水排入自己的尾矿坝，有的企业把放射性废渣任意堆存，无任何防护措施，对地表水体和周围环境，造成了不同程度的放射性污染。

包头稀土精矿中含萤石 ( $\text{CaF}_2$ )，用浓硫酸高温焙烧分解精矿时产生含氟化氢、二氧化硫、三氧化硫、烟尘等有害物的烟气。有的稀土厂没有烟气治理措施，废气直接排入大气；有的厂有治理措施，对烟气只采用三级喷淋塔用水吸收烟气中的  $\text{HF}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ ，使有害物质转入水相。这种处理尾气的装置经常出问题，很难保证尾气达标排放，环境污染严重。

(据 2003 年 9 月北京青年报报道，包头市达茂旗白音敖包苏木有 190 户牧民，因附近三家稀土冶炼厂氟气粉尘污染已造成 6 万头羊死亡，稀土厂  $142\text{km}^2$  范围内都受到了污染)。

据了解利用酸法、碱法生产的不少稀土厂，环保治理设施不完善，生产过程中产生大量的水、气、渣等废弃物。浓硫酸高温焙烧工艺平均生产 1 吨稀土 (REO50%) 焙烧矿，产生  $9600\text{m}^3 \sim 12000\text{m}^3$  含有精矿粉尘、 $\text{HF}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  和硫酸雾的废气，约  $75\text{m}^3$  酸性废水和 1 吨左右的放射性废渣 (含水)。稀土矿焙烧水浸液一般采用碳铵沉淀，转型生产碳酸稀土，然后经过盐酸溶解、氨皂、P507 萃取分离，生产过程中产生大量的氨氮废水。据包头有关部门统计，包头地区各家稀土企业每年产生的各类废水约 1000 万吨。废水中的含氮量约  $5\text{g/L}$ ，超出国家《污水综合排放标准》(GB8978) 规定的氨氮二级排放标准 ( $25\text{mg/L}$ ) 近 200 倍。这些废水大部分未经有效治理排放，不仅给生活饮用水造成污染，对周围水域环境和引灌农田也产生污染。

#### (2) 氟碳铈精矿冶炼过程对环境的污染

四川绝大部分稀土生产企业，2003 年以前采用的生产工艺是氧化焙烧→硫酸浸出→复盐沉淀→碱转→优溶除杂的工艺流程。此工艺的污染虽比处理包头矿小，但仍然消耗大量的氢氧化钠、硫酸、盐酸、硫酸盐、硫酸亚铁、氨水等化工原料，生产过程中的酸性废水、铵盐、放射性废渣 (总  $\alpha$  比活度  $7.08 \times 10^5 \text{Bq/kg}$ ) 都未能很好治理。



2003 年以来,四川稀土企业的技术人员根据冕宁氟碳铈镧矿的特点,经过长时间的研究和生产实践,研制成功目前的氧化焙烧—盐酸优浸主流工艺,大大缩短了工艺流程,减少了化工原料的消耗和酸、碱、盐废水的排放。但少铈稀土富集物的萃取分离采用氨皂化—P507 分离工艺,仍然产生氨氮废水;洗水循环使用过程中,产生含氟废水,碱性高,经石灰中和处理,难以得到排放要求;伴生的钍进入富铈渣中,目前大部分用于稀土硅铁合金生产,故基本解决了放射性废渣在本地处理的问题。

此外,冕宁方兴稀土公司与长春应用化学研究所合作的“攀西稀土矿铈、钍、稀土萃取分离工艺”研究成功并产业化,从源头上防止了钍对环境的污染,做到了钍、氟同时回收。此项工艺已于 2006 年正式通过国家验收,被验收组专家一致认为是一个高效、安全、洁净的环境友好型流程,具有独创性,在技术上达到国际先进水平,对我国稀土工业污染物排放与环境保护都有着重要的典型性意义。在此基础上,为解决该工艺流程整体萃取体系多、工艺流程长、产品成本高、操作复杂等问题,方兴公司从 2007 年起又进行了攀西稀土矿盐酸法提铈工艺优化处理及清洁化技术改造,在“铈、钍、稀土萃取分离工艺”基础上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,从而形成目前的氧化焙烧→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,对于缩短工艺流程,增大稀土生产处理量、降低生产成本、防止氟、钍污染都有较高的实用价值和推广前景。

离子吸附型矿,各地产的精矿含钍、铀差别较大,以寻乌、龙南、揭西、平远等产的含 REO90%以上精矿为例  $\text{ThO}_2$  含量小于 0.002%,  $\text{U}_3\text{O}_8$  含量小于 0.032%,总放比活度  $2 \times 10^4 \text{Bq/kg}$ ,属于非放射性矿。由于采用的生产工艺流程是精矿用盐酸分解,产生酸溶渣,其铀含量为 0.031%,钍含量为 0.14%,总  $\alpha$  比活度为  $1.23 \times 10^5 \text{Bq/kg}$ ;总  $\beta$  比活度为  $9.26 \times 10^4 \text{Bq/kg}$ ,属放射废渣。不少企业未建库存放,给环境造成了辐射危害。

### (3) 离子吸附型精矿冶炼过程对环境的污染

离子吸附型稀土矿冶炼过程中的主要问题是普遍采用氨水皂化—萃取分离稀土工艺,产生大量废水,按照目前行业平均指标,每分离 1 吨南方离子型稀土矿(92%REO),将消耗 1~1.2 吨液氨,同时,部分稀土产品采用碳铵沉淀过程中也产生大量氨氮废水。

离子吸附型稀土矿,各地产的精矿含钍、铀差别较大,以寻乌、龙南、揭西、平远等产的含 REO90%以上精矿为例,  $\text{ThO}_2$  含量小于 0.002%,  $\text{U}_3\text{O}_8$  含量小于 0.032%,总放比活度  $2 \times 10^4 \text{Bq/kg}$ ,属于非放射性矿。但由于生产过程中,稀土精矿用盐酸分解,钍、铀富集到酸溶渣中,其铀含量为 0.031%,钍含量为 0.14%,总  $\alpha$  比活度为  $1.23 \times 10^5 \text{Bq/kg}$ ;总  $\beta$  比活度为  $9.26 \times 10^4 \text{Bq/kg}$ ,属放射废渣。不少企业未建库存放,给环境造成了辐射危害。

### ((4) 独居石精矿冶炼过程中的污染问题

独居石精矿含 REO50%、 $\text{ThO}_2$ 5.5~7.5%、 $\text{U}_3\text{O}_8$ 0.2~0.4%。以独居石为原料生产氯化稀土的冶炼厂,属开放性的放射性企业。采用碱法优溶工艺,生产过程中产生酸溶渣(比活度  $5.5 \times 10^5 \text{Bq/kg}$ )、镭钡渣为(比活度  $6.2 \times 10^4 \text{Bq/kg}$ )和含铀、钍的废水,特别是放射性废渣难处理,原来以独居石为原料生产稀土产品的企业,1985 年后改用离子型稀土精矿生产。国际上利用独居石精矿生产稀土产品的公司,由于放射污染治理达标投资费用高,也不用独居石生产稀土产品了。据了解上世纪末,东南亚渔船用汽灯纱罩照明每年需 500t 硝酸钍,全部由我国几家处理独居石矿的生产企业供应。由于我国独居石矿供应不足,每年需进口独居石矿 3000~4000 吨。这些企业有的没按开放性放射工作单位设计,放射性防护设施不完善,排出的“三废”不达标,放射性辐射污染严重。

全国稀土企业 2005 年生产冶炼分离产品产量达到了 10.39 万吨,至少用了 12 万吨(REO)矿产品,产生的废水量估计约 2000~2500 万吨。如果氨氮含量 300~5000mg/L。超出国家排放标准十几倍到 200 倍,如此之多的废水,真正有效处理达标排放的企业不多,如渗入地下,排入天然水体,将造成严重污染。

### 3.4 行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展

50 多年来,我国稀土工作者针对我国稀土资源特点开发了大量先进的稀土冶炼分离工艺,并得到了广泛应用,建立了比较完整的稀土工业体系。但随着我国稀土产业的快速发展,资源浪费和环境污染问题日益加剧。近些年来,国内许多科研院所、稀土企业针对目前存在的含硫和氟的废气、含氟废水、含钍废渣等环境污染问题,投入了大量的人力、物力进行绿色冶炼分离工艺的研发,取得了一些新的进展。

#### (1) 包头混合稀土精矿清洁生产工艺和污染防治技术

最新进展主要包括三个方面:

一是低温焙烧处理法回收烟气和钍绿色工艺。包头稀土高科与长春应化所合作完成了浓硫酸低温静态焙烧—伯胺萃钍—P204 或皂化 P507 萃取转型生产混合氯化稀土工业试验,水浸渣达到国家低放射性渣的标准。该工艺可有效回收稀土矿中的钍,但采用传统的浓硫酸静态低温焙烧工艺,余酸量大,容易结壁,动态连续大规模工业生产难度较大。中国有色工程设计研究总院和保定稀土材料厂联合对低温焙烧工艺进行了改进研究,通过采用低温熟化技术,实现了连续低温动态焙烧。同时,保定稀土材料试验厂还开发了硫酸低温焙烧—碳铵热分解回收 HF 的工艺,可实现尾气达标排放。

二是非皂化萃取转型和分离技术。针对碳铵转型过程中产生的氨氮废水问题,北京有色金属研究总院早期就开发了萃取转型技术,避免碳铵转型过程中氨氮的引入。

2005 年以来,有研稀土新材料股份有限公司又研发成功了非皂化混合萃取剂在硫酸和盐酸混合介质中萃取分离稀土新工艺,以水浸液为原料,采用非皂化的混合萃取剂进行 Nd—Sm 萃取分组转型,或直接进行多出口萃取分离,一步萃取就可得到 3~4 种市场所需产品,进一步简化了工艺流程,从源头消除了氨氮废水的产生,酸碱等化工材料消耗降低 20% 以上。

三是高温焙烧过程中烟气治理技术提升。目前部分企业在高温焙烧基础上,加大烟气治理技术的开发。采取是 CO<sub>2</sub>F<sub>0</sub>/04 酸性废水回收技术、WXP 尾气净化工艺及 1.5AP 酸浓缩技术,可实现废气基本达标排放,回收的主产品硫酸可返回稀土冶炼及深加工工艺使用,副产品含氟酸作为氟盐生产的原料,该方法在硫酸价格高位运行的条件下,有经济效益。

#### (2) 氟碳铈矿清洁生产工艺技术

上世纪 90 年代末,长春应用化学研究所以氧化焙烧—硫酸浸出工艺为主干,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,但该流程对氟产品的回收没有提出经济合理的解决办法,部分氟仍排入废水。加之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。

“十一五”以来,北京有色金属研究总院提出了氟碳铈矿氧化焙烧→硫酸浸出→铈、氟、钍一步萃取分离工艺。该工艺能够在—个萃取体系、—个萃取循环过程中分离得到纯铈 (>99.99 CeO<sub>2</sub>/TREO)、三价稀土,并同时回收氟、钍产品,工艺流程简单,稀土收率也能明显提高。同时,可得到纯度高的氟、钍产品。目前,该工艺正在进行工业化试验。

#### (3) 离子吸附型稀土矿

南方离子型稀土矿的处理技术的进步主要集中在萃取分离技术的进步上,现在普遍采用 P507→盐酸体系结合环烷酸→盐酸体系萃取全分离工艺,一直以来,以降低酸碱消耗为目标的各种萃取技术不断涌现,通过降低酸碱消耗在一定程度上降低了废水和污染排放。

为了解决萃取分离过程中氨水皂化有机相产生的大浓度氨氮废水,江苏、广州等地在萃取分离过程采用液碱代替液氨皂化解决了分离过程中氨氮废水污染问题,但存在钠盐废水的

处理问题，且成本高 1 倍以上。有研稀土新材料股份有限公司研究开发了非皂化萃取分离技术，该技术在萃取分离过程中不需要氨或碱皂化，可从源头消除氨氮废水的污染，且分离成本可大幅度降低，具有社会和经济双重效益，该技术已在江苏、广州等地进行推广。

另外，为降低由于碳铵沉淀稀土过程引入氨氮废水问题，部分企业开始采用碳钠沉淀工艺制备碳酸稀土，可进一步从源头消除氨氮产生。

上述资源处理过程中，因萃取分离和碳铵沉淀产生的氨氮废水的处理主要包括蒸发结晶、折点氯化、吹脱法等技术，但均存在能耗高、运行费用高、一次性投资大、处理效果不佳等问题，目前推广效果不好。

### 3.5 现行环保标准存在的主要问题

我国稀土工业以其生产规模衡量，属对环境污染较大的行业。因没有针对稀土工业特点的污染物排放标准，稀土工业企业污染物排放管理和建设项目的环境影响评价、设计和竣工验收等，一直执行综合类的污染物排放标准，其在稀土行业的应用逐渐凸显不足。

随着我国稀土工业的迅速发展，稀土矿及生产厂在全国的分布相当广泛，生产中排放的特征污染物如氨氮、钽尘等未能得到有效控制。因此急需根据稀土工业的自身特点，制订适用于本行业的污染物排放标准。

## 4 行业产排污情况及污染控制技术分析

### 4.1 行业主要生产工艺及产污分析

#### 4.1.1 稀土主要生产工艺

目前全世界已发现含稀土的矿物有二百多种，其中目前有工业开采价值的约十余种，而我国目前工业生产中大量使用的只有三种：包头混合稀土矿、氟碳铈矿、离子吸附型稀土矿。针对上述三大稀土矿产资源，我国形成了各自独立但又彼此相互关联的稀土矿采选和冶炼分离工艺技术。稀土冶炼工艺流程多、冗长，各企业使用的流程互不相同；但可归纳为：精矿分解提取→稀土分组、分离→稀土金属及合金制备三大段。

##### (1) 采选生产工艺

###### A 包头混合稀土矿

包头白云鄂博矿为铁、稀土和铈的共生矿床，该矿床主要作为包钢铁矿石生产基地，稀土随铁矿开采，原矿中稀土氧化物平均含量约 6%。

原矿经过破碎后，进入选矿厂，采用弱磁→强磁→浮选联合选矿工艺生产铁精矿，包头稀土精矿作为选铁生产的副产品回收。

###### B 氟碳铈矿

四川牦牛坪稀土矿属于碱性花岗岩型稀土矿床，矿石风化严重，稀土矿主要矿物为氟碳铈矿，同时含有大量的天青石、重晶石、萤石、褐铁矿；脉石矿物主要为石英、长石、方解石及粘土矿物。矿山实行机械化露天开采。

选矿工艺则根据稀土矿化和风化程度及矿物成分的差异，基本采用两种工艺：重选→磁选法和重选→浮选法。

###### C 离子吸附型稀土矿

离子吸附型稀土矿开采原来有原地浸矿、堆浸、池浸三种工艺。现在池浸、堆浸生产工艺因对矿山生态环境的破坏，国家已禁止使用。原地浸矿生产工艺与池浸、堆浸生产工艺相比，对矿区生态环境基本上不造成破坏，资源利用率提高 30%~40%。

原地浸矿生产工艺，对稀土矿体不开挖，实施原位的原地浸取。其生产系统主要由供水系统、配液和输液系统、注液和注水系统、收液和辅助系统组成。

##### (2) 精矿分解提取

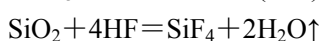
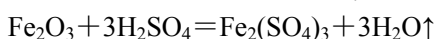
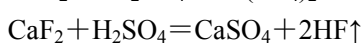
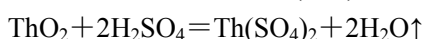
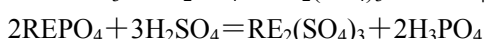
###### A 包头混合稀土矿

包头混合型稀土矿是全球最大的轻稀土资源，稀土矿物为氟碳铈矿和独居石，精矿品位为 30~60%，一般品位为 50%时，选矿和冶炼综合经济指标最佳。针对这一特殊稀土精矿，我国开发了多种独特的冶炼工艺技术，其中硫酸强化焙烧→萃取法（酸法冶炼工艺）具有稀土品位要求不高，处理成本低的特点，目前已经成为处理包头矿的主流工艺，90%左右的包头稀土矿均采用该方法冶炼，但污染物排放量大。随着稀土产业规模的快速发展和环保要求日益严格，近年来国内研究院所和企业正在进行绿色冶炼工艺开发，取得了一些新的进展。

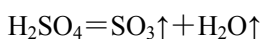
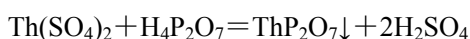
#### (a) 浓硫酸强化焙烧法

将精矿和浓硫酸混合均匀后，在 400~500℃进行焙烧分解，稀土转变为易溶于水的硫酸盐，钍被烧结为难溶于水的焦磷酸钍，过剩硫酸全部挥发或分解，焙烧矿经水浸、中和除杂、萃取转型或碳酸氢铵沉淀转型得混合氯化稀土溶液。

##### ①酸分解、水浸主要化学反应

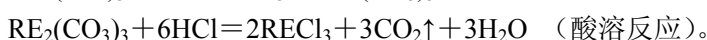


在高温下还发生下列反应：

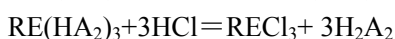
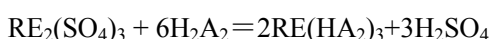


##### ②化合物提取

硫酸稀土水浸液经过碳酸铵沉淀、盐酸溶解生产氯化稀土溶液：



P204 萃取转型、盐酸反萃生产氯化稀土溶液：

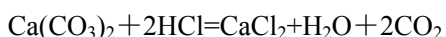
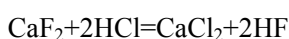


#### (b) 碱分解工艺

以含稀土氧化物 60%左右的稀土精矿为原料，按一定比例加入酸洗液浸泡除钙；酸泡矿经水洗、过滤后调浆，转入碱分解槽，加入固碱(或 65%液碱)，采用蒸汽或电加热至约 140℃分解。分解完成后碱浆泵入水洗槽洗涤、过滤；碱饼用盐酸溶解、过滤，得到混合氯化稀土溶液，可直接作为单一稀土生产原料，也可经浓缩，得到固态氯化稀土产品。

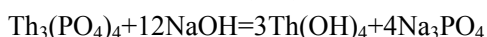
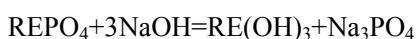
##### ①酸泡

主要化学反应：



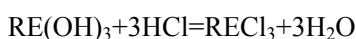
##### ②碱分解

主要化学反应：



##### ③盐酸优溶

主要化学反应：



#### B 氟碳铈矿

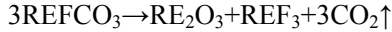
四川氟碳铈矿曾用过氧化焙烧→硫酸浸取→复盐沉淀→碱转法或硫酸焙烧法处理；目前

大多都采用氧化焙烧→盐酸浸取法处理。

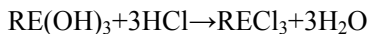
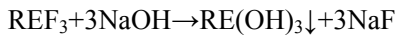
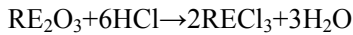
氧化焙烧法，即将精矿（REO 约 70%）送焙烧工序在静态窑或回转窑中经 600℃左右进行氧化焙烧，将三价铈氧化成四价铈，氟碳铈矿分解放出二氧化碳。焙烧后的稀土精矿送浸取工序经盐酸一次浸出、碱转、二次浸出得到少铈氯化稀土和铈富集物。铈富集物经干燥后出售，少铈氯化稀土液送萃取工序用 P507 分离，再根据市场需求经浓缩或沉淀、灼烧等工序分别制得不同规格的单一（或富集）稀土氧化物、氯化物、碳酸盐等形态的稀土产品。

其反应原理是：

①氧化焙烧



②化合物提取工序

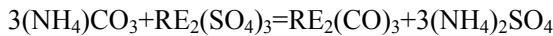
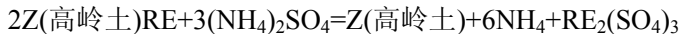


北京有色金属研究总院和长春应用化学研究所在该领域做了大量研究工作，把研究重点集中在氧化焙烧→硫酸浸出→萃取分离工艺上，取得了较大进展。

C 离子吸附型稀土矿

离子型稀土矿中稀土呈阳离子状态吸附于高岭石、白云母等粘土矿物表面，采用硫酸铵溶液原地浸矿或交换得到稀土离子，再通过碳沉或草沉方式制备得到离子型稀土精矿（92%REO）。该精矿经过盐酸溶解、过滤除杂后得到氯化稀土，再用 P507 萃取分离单一稀土或富集物。

主要化学反应：



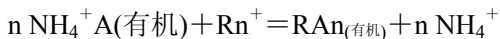
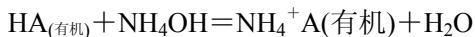
（3）稀土分组、分离

A 萃取分组、分离

目前，我国稀土分离工业几乎全部采用液—液萃取法，而且主要为 HCl 体系。

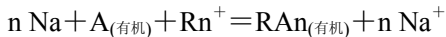
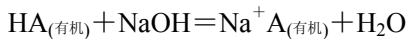
①NH<sub>4</sub><sup>+</sup>皂化 P507—HCl 萃取

主要(有机)化学反应：



②Na<sup>+</sup>皂化 P507—HCL 萃取

主要(有机)化学反应：



③环烷酸萃钕

主要(有机)化学反应、主要排放物、治理措施和效果与 P507—HCl 萃取相似，有 Na<sup>+</sup>皂和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>皂之分

④其他萃取体系

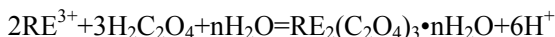
P923-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 萃铈、N1923-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 萃钕，暂仅为个别稀土企业使用。另外，P204-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 萃稀土特点是 P204 不皂化，避免产生大量含氨氮或氯化钠的废水，生产成本低，但硫酸稀土浓度偏低，设备较大，目前主要用于硫酸稀土萃取转型。

B 单一(或混合)氧化物制备

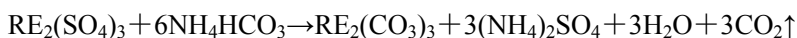
将反萃取所得单一氯化稀土液(或未经萃取分离的硫酸焙烧水浸液、或氧化焙烧酸浸液)用草酸(或碳酸氢铵)沉淀、过滤、烘干煅烧，即得单一(或混合)稀土氧化物。

### ①草酸(碳酸氢铵)沉淀、过滤

主要化学反应:

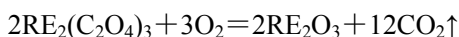
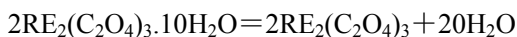


或



### ②烘干、煅烧

主要反应:

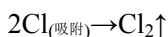
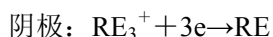


#### (4) 稀土金属及合金制备

混合稀土金属、金属镧、铈、镨、钕及稀土合金, 一般用稀土氯化物或氧化物熔盐电解法制得; 而钐、铈、铽、镝等中重稀土金属, 一般用金属热还原法、中间合金法制备; 而稀土硅铁合金, 是用高品位氟碳铈矿精矿(或包头混合稀土精矿; 或包头混合铁矿高炉炼铁渣、富铈渣等)直接碳热还原制得。

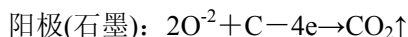
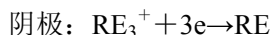
##### A 氯化物熔盐电解法

主要电化学反应:



##### B 氧化物熔盐电解法

主要电化学反应:

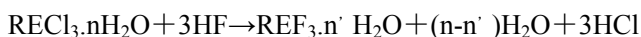
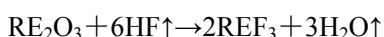


##### C 金属热还原法

将无水氟化稀土与金属还原剂粒或屑混装、压实, 在 1450~1750℃、真空度~10<sup>-5</sup>Pa、Ar 保护下还原, 即得稀土金属。

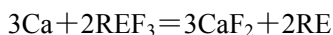
### ①氟化稀土制备

主要化学反应:



### ②金属热还原

主要化学反应:



#### (4) 稀土硅铁合金生产

我国稀土硅铁合金的冶炼主要有三种方法, 硅热还原法、碳热法及熔配法。

##### ①硅热还原法

以硅和金属的合金为还原剂, 在电弧炉中冶炼, 其主要原料是稀土渣或稀土精矿、硅铁、石灰。该方法反应速度快, 产量大, 冶炼操作方便, 稀土硅铁合金品位较高, 但是, 冶炼能耗高, 渣量大, 污染较严重。

##### ②碳热法

以碳为还原剂, 在矿热炉内冶炼, 主要原料为(REO>50%)氟碳铈矿、硅石、焦炭和钢屑。该方法可连续生产, 稀土收率高, 冶炼能耗低, 但是炉底易积渣, 造成炉底上涨, 操作困难, 对稀土原料要求高。

### ③熔配法

以混合稀土金属或稀土硅铁合金为原料，配入其他金属或合金在中频感应炉中熔配多元合金。该方法属无渣冶炼，投资少，易操作，无污染，是目前生产稀土镁硅铁合金的主要方法。

## 4.1.2 生产过程中的排污节点、排放方式（废水、废气）、污染物种类

### （1）采选过程

采用常规爆破和地下、露天采掘方式开采。主要污染物为粉尘。

包头稀土选矿以包钢选矿厂强磁中矿和尾矿矿浆为原料，采用浮选工艺生产，无废气产生。每吨稀土精矿（REO50%）约产生 5 吨废水、12 吨尾矿，全部进入包钢尾矿库，废水全部回用。四川氟碳铈矿基本采用重选→磁选法或重选→浮选法。废水中主要污染物为悬浮物（矿泥微粒、岩石粉石末和少量矿石）、重金属、CODcr 和 NH<sub>3</sub>-N（仅浮选）等。

### （2）精矿分解和化合物提取过程

#### A 包头混合型稀土矿浓硫酸强化焙烧工艺

##### ①酸分解、水浸工序

废水：含 HF、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

废气：含 HF、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

##### ②化合物提取工序

废水：(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

废气：(过量)HCl、CO<sub>2</sub>

#### B 稀土精矿碱法处理工艺

##### ①酸泡工序

废气：HCl（挥发）

废水：产出量约 2.8m<sup>3</sup>/tRCl<sub>3</sub>，主要含 HCl、F。酸度约 0.5N，F 约 20~30mg/L

##### ②碱浆水洗工序

废水：产出量约 37m<sup>3</sup>/tRCl<sub>3</sub>，主要含钠盐、氟化物。钠盐含量约 10~15g/L，F 约 200~300mg/L。

##### ③盐酸优溶工序

废气：HCl（挥发）

#### C 氟碳铈矿氧化焙烧工艺

##### ①焙烧工序

废气：CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、烟尘、精矿粉尘

##### ②化合物提取工序

废气：HCl 雾

废水：pH、SS、氟化物、NH<sub>4</sub>Cl

#### D 独居石处理工艺

##### ①碱溶工序

废气：H<sub>2</sub>O（蒸汽）

废水：碱饼洗水，含 NaOH，Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

##### ②化合物提取工序

废气：HCl（或 HNO<sub>3</sub>）

废水：pH、SS、NH<sub>4</sub>Cl

#### E 离子吸附型稀土矿工艺

##### ①酸溶工序

废气：HCL

### （3）稀土分组、分离过程

#### A 稀土萃取分组、分离工艺

① $\text{NH}_4^+$ 皂化 P507-HCl 萃取工序

废气: HCl、 $\text{NH}_3$

废水:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、氨氮、 $\text{BOD}_5$ 、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$

② $\text{Na}^+$ 皂化 P507-HCl (或环烷酸萃铋) 萃取工序

废气: HCl

废水:  $\text{NaCl}$ 、 $\text{BOD}_5$ 、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$

③钙皂化 P507—HCl 萃取工序

废气: 少量挥发的 HCl、煤油。

废水:  $\text{CaCl}_2$ 、氨氮、PH。

④钙、镁非皂化 P507—HCl 萃取工序

废气: 少量挥发的 HCl、煤油。

废水:  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}$ , PH2。

⑤碳酸氢铵沉淀工序

废气: HCl (挥发)

废水: 氨氮,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。

B 单一(或混合)氧化物制备工艺

①草酸(碳酸氢铵)沉淀、过滤工序

废气: HCl

废水: (过量) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (或  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ),和 HCl (或  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

②烘干、煅烧工序

废气: 少量(未洗净)HCl、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$

(4) 稀土金属及中间合金制备过程

A 氯化物熔盐电解工艺

废气: 氯气

烟尘: 氯化物颗粒

B 氧化物熔盐电解工艺

废气:  $\text{CO}_2$  和少量 CO

烟尘: 稀土氧化物、氟化物粉尘

C 金属热还原工艺

①氟化稀土制备工序

废气: 氟化氢气体, 氯化氢气体

废水:  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$

②金属热还原工序

废气: 含微量的氟等

D 热还原法制备稀土硅铁合金

废气: 粉尘, CO,  $\text{SiO}_2$ 、含氟气体等

## 4.2 行业排污现状

### 4.2.1 浓硫酸强化焙烧、萃取分离生产稀土氧化物工艺排污状况

包头稀土矿(白云鄂博混合矿)以其储量大而闻名于世界。目前,包头稀土矿的开采量及选冶量居全国之首,国内 60%以上的稀土产品是由包头稀土矿冶炼和分离提取出来的。包头稀土矿为氟碳铈镧矿和独居石矿并以氟碳铈镧矿为主的混合矿。由于包头稀土矿成分组成复杂、故分解冶炼工艺也随之复杂化,特别是“三废”的综合治理和利用比较困难。因此,研究包头稀土产品的生产工艺及污染物治理技术对制订稀土工业污染物排放标准有着十分重要的意义。

#### (1) 工艺简介



包头稀土精矿（干）中的稀土氧化物只占总矿量的 20~60%，其余部分为杂质，如萤石（CaF<sub>2</sub>）、钍（ThO<sub>2</sub>）、硅（SiO<sub>2</sub>）、铁（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、锰（MnO<sub>2</sub>）等。这些杂质的存在都要与硫酸直接或间接地同时发生反应，使生产过程复杂化。当精矿与浓硫酸混合后加热到一定温度时即迅速发生化学反应，其中稀土和钍生成可溶性的硫酸盐，萤石转变为难溶解的硫酸钙以及挥发性的氟化氢气体和氟化硅气体，铁、锰等矿物被分解并转变为硫酸盐，重晶石基本不发生反应。精矿与浓硫酸反应生成的焙烧矿浸在选定的溶剂水中，在不断搅拌下，使可溶解的硫酸稀土盐与不溶性杂质和渣分离。经固液分离后，得到含稀土和部分钍、铁、锰、磷等杂质的硫酸盐溶液，钙、钡不溶于水，残留在渣中。焙烧矿中，常含有 7~9%游离硫酸，随焙烧矿带来的硫酸量约占硫酸消耗量的 8%以上。为了除去硫酸稀土液中的 Th、Fe、P 等杂质，可用氧化镁或石灰石粉中和至 pH3.5~4.5，中和后的矿浆液经板框过滤得到硫酸稀土水浸液，可作为生产混合碳酸稀土的原料，也可作为萃取转型、萃取分离工序的原料，即硫酸稀土溶液，与所加入的碳酸氢铵（碳酸钠）反应，生成碳酸稀土，或采用萃取法将硫酸稀土溶液转型为氯化稀土溶液，并将溶液中 REO 的含量由 30g/L 提高到 250g/L，作为进一步分离的原料。氯化稀土溶液经碳沉、灼烧，产出稀土氧化物。

## (2) 大气污染源

### A 焙烧废气

浓硫酸高温焙烧稀土精矿工艺所产生的焙烧废气，由两部分组成，一是燃烧过程产生的，其污染物主要为 SO<sub>2</sub> 和烟尘；一是工艺过程所产生的，主要污染物为硫酸雾、SO<sub>2</sub>、氟化物、氮氧化物等。每焙烧 1 吨稀土精矿会产生约 10000m<sup>3</sup> 的焙烧废气，各项污染物产生量如表 4-1 所示。

**表 4-1 焙烧废气污染物产生量**

项目	SO <sub>2</sub>	氟化物	烟尘	硫酸雾
量值 (mg/m <sup>3</sup> )	5000	3000	4000	15000

对焙烧废气的治理，目前国内企业一般采用三级喷淋净化工艺或酸回收净化工艺。

### B 灼烧烟气

灼烧烟气是碳酸盐在炉窑内高温灼烧时产生的，目前稀土生产企业选用的燃料主要有二种，一是原煤、二是煤气。原煤多选用陕西神木县生产的，其灰份含量为 3.41%，硫含量为 0.41%；每产生 1 吨氧化物耗煤量为 1.5 吨，产生二氧化硫 20.5Kg。若选用煤气为燃料，二氧化硫和烟尘产生量较小。

## (3) 废水污染源

### A 焙烧废气净化废水

喷淋废水是净化焙烧废气后所产生的，若采用三级碱液喷淋的方法，所产生的废水呈酸性，含有大量的氟化物、COD、以及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和总盐量。焙烧废气酸回收净化工艺，是将尾气净化与水处理相结合的回收技术。

### B 碳沉废水、皂化及萃取分离废水

这部分废水呈微酸性，主要指标是氨氮、COD，目前稀土行业所大多采用碳酸氢氨为沉淀剂，氨水为皂化剂，碳沉废水的氨氮浓度在 10—80g/L 之间，皂化废水的氨氮浓度在 100—200g/L 之间。

## 4.2.2 碱法氯化稀土、萃取分离生产稀土氧化物工艺排污状况

### (1) 工艺简述

碱法工艺产生于上世纪七十年代，该工艺要求稀土精矿品位大于 60%。由于稀土选矿技术的原因，60%以上品位的稀土精矿生产成本较高，造成碱法工艺生产原料难以保障。同时由于氢氧化钠价格过高、生产不连续、规模较小、工艺收率较低，导致生产成本偏高，限制了该工艺的推广应用，目前约 20%的包头矿采用碱法，80%采用硫酸法。但碱法工艺具有废气量少，劳动环境好；废渣、废水组成较单一、易于回收利用的优点。近年来，随着新

型浮选药剂的问世和稀选工艺技术的不断改进、完善，可解决碱法工艺生产原料的供应，尤其是通过对生产技术及装备的不断改进，稀土收率、碱耗、能耗等各项指标水平显著提高，使整个工艺技术水平得以提升。

碱法工序以含稀土氧化物 60%左右的稀土精矿为原料，原料调浆后转入酸泡槽，按一定比例加入酸洗液浸泡除钙；酸泡矿经两次水洗、过滤，滤饼进入碱分解槽，加入浓碱液分解。分解完成后调浆，碱浆泵入水洗槽洗涤、过滤；碱饼用盐酸溶解、过滤，得到混合氯化稀土溶液，可直接作为单一稀土生产原料。也可经浓缩，得到固态氯化稀土产品。

**表 4-2 碱法工序物料单耗指标**

物料名称	稀土精矿	盐酸	片碱	硫酸	碳酸氢铵
规格	REO≥60%	10N	93%	98%	工业
单耗 (t)	1	1.9	0.65	0.05	0.05

萃取分离工序以混合氯化稀土溶液为原料、P507—煤油为萃取剂，利用萃取剂与各稀土元素络合能力的差异，实现稀土元素的分离纯化，分别得到单一镧、铈、镨、钕和镧铈、镨钕、钕钐等富集物溶液；直接浓缩得到相应氯化物产品；或经碳酸氢铵沉淀得到相应碳酸盐产品；碳酸盐灼烧后得到相应氧化物产品。

**表 4-3 萃取分离工序物料单耗指标**

物料名称	氯化稀土溶液	盐 酸	氨 水	碳酸氢铵	P507	煤油
规格	REO100%	31%	工业	工业	工业	工业
单耗 (t)	1	3~6	2~4	0.78~1.6	0.005~ 0.006	0.015~ 0.02

碱法冶炼过程中，伴生钍分散在渣和废水中，酸溶渣总放比活度  $2.3-3 \times 10^5$  Bq/kg, 超标 2.5 倍，含氟、碱废水  $4.6 \times 10^5$  Bq/kg 超标 5.3 倍。

#### (2) 大气污染源

##### A 碱法工序

酸泡、酸溶过程的少量酸雾以间歇的方式排放。

##### B 萃取分离工序

萃取分离过程使用的有机溶剂，有微量有机气体挥发。

##### C 灼烧烟气

同前文。

#### (3) 废水污染源

##### A 碱法生产废水

废水主要来自酸泡和碱浆水洗工序，主要污染物为 pH、F<sup>-</sup>、SS。第一次酸泡液和酸泡矿洗液返回酸泡工序再利用；第一、二次洗涤废水经苛化回收碱，返回碱分解工序利用。二次酸泡废水与碱性废水中和后排放。

##### B 萃取分离废水

萃取主要产生含氯化铵废水。

#### 4.2.3 氟碳铈矿盐酸法分离生产稀土产品工艺排污状况

四川氟碳铈矿盐酸法分离生产稀土产品工艺根据四川氟碳铈矿的特点，在改变传统的硫酸浸取、二步复盐法的基础上，结合 P507→煤油→盐酸体系萃取分离技术，通过氧化焙烧→盐酸浸取→萃取分离的生产流程生产稀土产品。

##### (1) 工艺简介

##### A 氧化焙烧—化合物提取工艺

以四川氟碳铈精矿 (REO 约 70%) 为原料，经回转窑 600℃左右氧化焙烧，使精矿结构发生变化，将三价铈氧化成四价铈，同时有可溶性 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、微溶性 CeO<sub>2</sub> 和难溶性 RE<sub>3</sub>F<sub>3</sub> 生成。在焙烧过程中，氟碳铈矿分解，放出二氧化碳。经焙烧后的稀土精矿送入浸取工序，在优浸罐中加水调浆，加入盐酸，在弱酸性条件下 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶出，CeO<sub>2</sub> 和 RE<sub>3</sub>F<sub>3</sub> 不溶出，得到

少铈富镧氯化稀土溶液（用作萃取分离原料）。对不溶性的一次浸出后的富铈矿，进行循环洗涤（2~3次），洗水回收作为焙烧矿调浆用水。

对洗好的一次富铈矿，加液碱（50%NaOH）加温至 95℃进行碱转化，将  $\text{REF}_3$  转化为可溶于酸的氢氧化稀土。再加水将余碱洗出（循环洗涤），并将部分中性废碱水加石灰生成  $\text{CaF}_2$  沉淀，过滤澄清后达标排放。

洗好的碱饼加优浸回收洗水调浆，加盐酸进行二次优浸，将三价氢氧化稀土浸出，而四价铈及矿中的萤石、重晶石、云母不溶出，再次得到少铈富镧氯化稀土和铈富集物（浸出低铈液中的铁、钍经调 pH 进入铈渣中一并组成铈富集物）。铈富集物经水洗（循环洗涤，洗水回收，作调浆用水）后烘干出售（供稀土铁合金厂家）。

#### B 萃取分离工艺

以盐酸法浸出的少铈富镧为原料，经溶液配制后进入萃取分离槽，利用 P507—煤油为萃取剂，并加入一定比例的氨水（或氢氧化钠或氧化钙）等皂化，在盐酸体系中利用萃取剂与各稀土元素络合能力的差异，按工艺要求实现稀土元素的分离纯化。对分离后的镧、铈、镨钕、钐钕钆等氯化稀土溶液，根据市场要求经浓缩或沉淀—灼烧工序分别制得镧、铈氯化物或碳酸物、镨钕、钐钕钆氧化物等形态的稀土产品。

#### (2) 污染源

盐酸法—萃取工艺氟碳铈精矿主要排放碱转水洗废水、萃取废水、碳铵沉淀废水，每处理 1 吨氟碳铈精矿，产生废水中氯化铵约为 0.37 吨。

#### 4.2.4 离子吸附型稀土原地浸矿工艺排污状况

我国南方离子吸附型稀土矿床，赋存于丘陵地带山坡浅层。稀土原矿系含稀土的花岗岩、花岗斑岩、流纹斑岩、凝灰岩等岩石的风化产物，属铝硅酸盐矿物，外观像粘土状或砂土状。由于该类矿床中重稀土含量高，具有较高的经济价值，因而资源开发发展迅速。原生产工艺为池浸工艺流程，采矿作业为人工挖掘，一般情况下无需爆破，整个提取混合氧化稀土过程无有毒有害气体产生，粉尘污染也不严重。但采剥作业根本破坏了地面和山坡的植被，引发严重的水土流失，提取稀土后的尾矿和含有尾矿的工业废水，汇入江河，浸入农田，使采区的生态环境遭受了严重的破坏，构成了大范围的环境污染。

原地溶浸采矿是用溶浸剂，从天然埋藏条件下的矿体中有选择地浸出其中有用成分的采矿方法，基本上不破坏山林、农田与地貌，与池浸工艺相比，在提出稀土回收率，保护资源和减少环境污染等方面，均具有明显的优越性。池浸工艺因其回收率低，生态环境破坏严重，已列入国家明令禁区的落后工艺予以淘汰。

#### (1) 工艺简介

以南方某稀土矿为例，原地浸矿矿块夹于近东西向穹形山与同方向的“V”形谷之间，总面积  $1052.9\text{m}^2$  左右，为一凸形山坡，红色粘土化坡积层厚 1~1.8m。矿块地质储量矿石量 11469.7t，平均厚度 8.7m，稀土品位 0.127%。

原地浸矿工艺流程为：地质勘探→矿块设计和工程→注液系统注液→收液系统收液→除杂、沉淀、脱水→产品。

在注液系统和收液系统工程施工中，需开挖注液井、集液沟、工作平台等，据统计平均每吨氧化稀土需开挖 0.017 亩，占用面积为原池浸工艺的 6~9%。

在注液和除杂、沉淀、脱水工艺中，对地表水和地下水有一定的影响，据统计，共注浸矿剂  $5161.8\text{m}^3$ ，注顶水  $6765.2\text{m}^3$ ，合计注液量  $11927\text{m}^3$ ，回收工业母液  $8297\text{m}^3$ ，停止注液后矿体饱和含液量  $1996\text{m}^3$ 。

#### (2) 污染源

原地浸矿工艺无有毒、有害气体产生，对大气环境不产生影响，一般只对矿山的地表水、地下渗水和土壤等环境状况产生影响。原地浸矿工艺引起水环境质量恶化的渠道主要有如下两个方面：由于地表植被破坏而引起悬浮物等污染物质对地表水的污染；浸矿作业残留于矿块或尾矿中的浸矿剂、浸出母液以及整个作业过程中各种溶液泄漏引起地表水及地下水的污

染。土壤环境质量下降主要来自土壤污染及土壤退化两个方面。土壤污染是由于污染源通过水迁移以及机械迁移进入土壤；土壤退化是对自然植被的破坏而引起水土流失和沙化。

#### 4.2.5 离子吸附型稀土萃取分离生产稀土氧化物工艺排污状况

##### (1) 工艺简介

以离子吸附型稀土矿经过铵盐浸出→沉淀得到的稀土富集物为原料，再采用盐酸浸出，得到氯化稀土溶液，然后用 P507、环烷酸等萃取剂进行多段萃取分离，得到单一稀土或几种稀土的富集物溶液，经过沉淀、灼烧，得到稀土氧化物。主要产品有氧化镧、氧化铈、氧化镨、氟化镨、氧化钆、氟化钆、氧化镱、氧化钇、氧化镱、氟化铽、氧化镱、氟化镱。

##### (2) 大气污染源

###### A 锅炉烟气

WNS4—1.0Y 全自动燃油蒸汽锅炉的重油消耗量为 256kg/h，烟气量为 3600Nm<sup>3</sup>/h，SO<sub>2</sub> 的排放浓度小于 700mg/Nm<sup>3</sup>，烟尘浓度小于 110 mg/Nm<sup>3</sup>，NO<sub>x</sub> 浓度小于 400 mg/Nm<sup>3</sup>，烟气经内径 0.5m，高 35 m 的排气筒排放。

###### B 灼烧窑废气

草酸稀土灼烧产生的废气主要含 CO<sub>2</sub>、水蒸气和少量的 HCl、NO<sub>x</sub>。废气产生量 1000Nm<sup>3</sup>/h，HCl 的最大排放浓度为 12.26mg/Nm<sup>3</sup>，废气经出口内径 0.3m，高 20m 的排气筒排放。

###### C 工艺废气

盐酸净化，入库和精制、负载有机相反萃取等工序有 HCl 气体产生，初始浓度 50-160mg/Nm<sup>3</sup>；有机相皂化工序有含 NH<sub>3</sub> 废气产生，其排放量与气温，气压有关，在晴热夏季获得的测定数据，距皂化桶 20cm 处 NH<sub>3</sub> 的浓度为 27.24mg/Nm<sup>3</sup>，含 HCl 和 NH<sub>3</sub> 废气由集烟装置收集，经酸雾净化塔净化后由 20m 高排水气筒排放，废气排放量 5000m<sup>3</sup>/h，HCl 排放浓度小于 8mg/m<sup>3</sup>，排放量小于 0.43kg/h。

##### (3) 废水污染源

生产废水主要有盐酸净化有机相再生洗涤水、稀土萃取废水、反萃有机相洗涤水、草酸稀土沉淀废水及稀土沉淀洗涤水、生产车间地面冲洗水和锅炉房排水，生产废水总排放量 145m<sup>3</sup>/d。

###### A 盐酸净化有机相再生洗涤水

每天净化盐酸 100t，使用 1000L 有机相，每 3 天再生有机相一次，再生时共洗涤 3 次，平均每天产生废水 10m<sup>3</sup>，洗涤水水质列于 4-4 表。

**表 4-4 洗涤水的水质**

洗涤次数	酸度	Fe <sup>3+</sup> (mg/l)	CODcr(mg/l)
第一次	2.7N	12000	400-500
第二次	0.7N	2000	300-450
第三次	0.1N	1000	250-350

###### B 稀土反萃有机相洗涤水

有机相洗涤水 140m<sup>3</sup>/d，其中 40 m<sup>3</sup>/d 返回配酸，实际外排废水 100 m<sup>3</sup>/d，稀土反萃有机相洗涤水的水质列于表 4-5。

**表 4-5 稀土反萃有机相洗涤水的水质**

类别	体积(m <sup>3</sup> )	酸度(N)	REO(mg/l)	CODcr(mg/l)	Cr(mg/l)	石油类(mg/l)
洗轻有机相水	80	0.3-0.5	10-20	300-450	12-15	2-5
洗重有机相水	60	0.5-1	20-30	450-600	20-25	5-20

###### C 草酸稀土沉淀废水及碳酸稀土沉淀废水

草酸稀土沉淀产生的废水量为 340m<sup>3</sup>/d，清洗稀土沉淀的洗涤水为 100 m<sup>3</sup>/d，总计产生

废水 440 m<sup>3</sup>/d, 废水水质为 pH 1~1.5、COD<sub>Cr</sub> 500~1000mg/l、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1000mg/l、NH<sub>4</sub>Cl 100000mg/l; NH<sub>4</sub>Cl 含量较高, 将全部返回矿山浸矿, 不外排。

D 生产车间地面冲洗水和锅炉房排放

生产车间地面冲洗水平均排放量 30m<sup>3</sup>/d, 锅炉房废水排放量 5m<sup>3</sup>/d, 废水中主要含盐酸、油、稀土和萃取剂等, 测定数据列于表 4-6。

**表 4-6 生产车间地面冲洗水和锅炉房排水水质**

污染物名称	pH	REO	COD <sub>Cr</sub>	Cl	石油类
浓度 (mg/l)	4-6	1-2	100-300	1-5	0.5-2

另外稀土分离厂和生活区的生活废水排放量为 208 m<sup>3</sup>/d, 主要污染物为 COD、BOD 和 SS, 初始排放浓度分别为 COD<sub>Cr</sub> 100~200mg/l、BOD 550~120mg/l、SS 50~150mg/l。

#### 4.2.6 稀土金属及合金工艺排污状况

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。

##### (1) 工艺简介

###### A 氟盐体系氧化稀土熔盐电解法

氧化稀土熔盐电解法是将氟化稀土与氟化锂按一定比例混匀后的电解质, 在起炉设备中熔化后倒入已烘热的电解槽内, 并启动整流设备加热电解质, 直到电解质达到所需的量及温度后, 调整工艺控制参数进入正常的生产时期。采用机械加料机向电解槽内定时定量的均匀加入原料氧化稀土, 记录电解温度、加料量、电解电压、电解电流等运行参数。电解一定时间后机械或人工从电解槽内取出稀土金属或合金, 待冷却后, 去除表面可重复使用的电解质, 金属取样分析合格后, 打磨干净包装。

###### B 氯盐体系氯化稀土熔盐电解法

稀土氯化物熔盐电解是将稀土氯化物经脱水破碎后加入熔融的氯化钾熔盐中, 形成氯化稀土与氯化钾的电解质, 并不断地加入稀土氯化物以保持电解的持续进行, 在石墨坩埚阳极与钨阴极直流电的作用下, 阴极不断的析出金属, 阳极生成氯气。定期从阴极下方的接收器中取出稀土金属, 待冷却后, 去除表面可重复使用的电解质, 金属取样分析合格后, 打磨干净包装。

###### C 真空热还原工艺 (金属镨生产工艺)

将称量好的氟化镨和金属钙小块装入钨坩埚内充分压实, 然后放入真空感应炉内, 抽真空后开始升温, 数分钟后充氩继续升温至反应完全后进行稀土金属浇铸, 待金属冷却后将铸块取出, 渣金分离后得到粗金属镨和还原渣。粗金属镨切成小块装入真空感应电炉内进行真空蒸馏。精炼后冷却取出浇铸块得到精炼金属镨, 精炼金属镨表面抛光, 再进行真空充氩包装, 得到金属镨产品。

##### (2) 大气污染源

氟盐体系氧化稀土熔盐电解生产过程产生的污染物主要是高温挥发含稀土氟化物、稀土氧化物的烟 (粉) 尘。

电解过程主要产生含氟和烟尘的废气, 据环境监测站测定, 主要成份见表 4-7。

**表 4-7 废气的主要成份**

监测点	烟囱进口
烟气流量 (m <sup>3</sup> /h)	4643
烟尘含量 (mg/m <sup>3</sup> )	23.39
氟化物(mg/m <sup>3</sup> 以 F 计)	15.33

每生产 1 吨稀土金属大约产生 8.5kg 的氟和 13kg 的烟尘。

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阳极尾气—氯气, 含氯化物的烟 (粉) 尘。

##### (3) 废水污染源

电解稀土金属主要用水为设备循环冷却水和溢流水，不含有害物。

### 4.3 污染防治技术分析

#### 4.3.1 大气污染物控制技术

##### (1) 采选生产过程大气污染控制技术

稀土矿山大多采用全机械化露天开采，在露天采矿工序中大量等湿式作业，从而有效控制粉尘的产生量。选矿厂多数生产工序为湿法作业和室内作业，粉尘产点少，没有有组织废气排放源；户外装卸、运输、破碎等过程中产生的粉尘，属无组织排放源，采用喷雾、洒水降尘措施。

##### (2) 稀土精矿浓硫酸焙烧废气污染控制技术

对焙烧废气的治理，目前国内企业一般采用三级喷淋净化工艺或酸回收净化工艺。

###### A 三级喷淋净化工艺

三级喷淋净化是窑尾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 60 米烟囱排空。

目前国内初级原料的稀土生产企业，对焙烧废气的治理大多采用三级喷淋净化的方法，部分污染物排放指标尚不能达到目前 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。

该工艺的优点是投资规模小，操作方便，缺点是产生的废水治理费用较高，且净化效率不高，硫酸雾为 99%，氢氟酸为 93%，SO<sub>2</sub> 为 20%。净化后废气的排放浓度分别为硫酸雾 150mg/m<sup>3</sup>，氢氟酸 21 mg/m<sup>3</sup>，烟尘 180 mg/m<sup>3</sup>，二氧化硫 4000mg/m<sup>3</sup>。

###### B 酸回收净化工艺

酸回收工艺是采用 CO2F0/04 酸性废水回收技术，核心包括了 WXP 尾气净化工艺及 1.5AP 酸浓缩技术，其主要工艺构成为三个部分：

①尾气双级降温、双级净化双级除雾以保证对污染物高的捕集率和对各种污染物的高净化效率。

②酸循环富集形成 40~50%混酸，以保证回收的技术、经济要求。

③40%~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。

该工艺可以减少 20 倍以上的净化用水量，回收的主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作为氟回收利用的原料。

该工艺的优点是尾气净化效率高，净化尾气所产生的含酸废水直接回收利用，运行成本较低。缺点是投资规模大，设备材料要求特殊，不易操作。

酸回收工艺净化效率一般为 F>99.5%，SO<sub>2</sub>>80%，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>95%，但由于受设备的影响和工艺条件的制约，在硫酸体系内二氧化硫和硫酸雾的排放指标若要达到目前要求的排放限值仍存在难度。

根据包头地区采用浓硫酸高温焙烧稀土精矿的生产的实际情况，结合监测的实际数据，采用焙烧废气酸回收净化工艺，各项污染物排放指标在表 4-8 范围内。

表 4-8 污染物排放指标

项目	SO <sub>2</sub>	氟化物	烟尘	硫酸雾
量值 (mg/m <sup>3</sup> )	800-1000	10-25	100-120	45-80

##### (3) 灼烧烟气污染控制技术

稀土氧化物灼烧窑尾气采用多管除尘器处理，这是目前广泛采用的灼烧窑烟气处理设施，基本可以实现达标排放。

通过使用煤气、液化气等清洁能源，可进一步减少 SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 产生量，以控制灼烧产品产生的污染物。污染物排放指标能达到目前 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》新污染源一级。该工艺的优点是污染物少，操作方便。缺点是一次性成本大，灼烧产品费用较高。

#### (4) 熔盐电解法废气污染控制技术

氧化物电解法阳极过程将产生一定量的含氟气体，阳极气体逸出时夹带熔盐和氧化稀土进入烟气；此外，高温挥发也造成一定量的电解质进入烟气；这类废气经治理收集后得到电解烟尘和含氟废气。

##### A 干法净化技术

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

##### B 湿法净化技术

###### ① 电解尾气收集

以 4 台或 6 台电解槽为一组，上方设置整体集气罩，将一组电解槽都置于一个整体集气罩下，左右和后面均为砖墙封闭，每 8~12 台电解炉配置 1 台风机，将尾气引入室外排风烟道。1 吨稀土金属大约产生 1.8 万  $\text{m}^3$  废气，废气污染物浓度列于表 4-9 中，其中大部分烟尘经烟道沉降收集。

**表 4-9 大气污染物产生指标**

项目	烟尘		氟化物	
量值	$650 (\text{mg}/\text{m}^3)$	$11.5 (\text{kg}/\text{t} \text{ 稀土金属})$	$490 (\text{mg}/\text{m}^3)$	$8.8 (\text{kg}/\text{t} \text{ 稀土金属})$

###### ② 石灰水喷雾淋洗系统

采用石灰水喷淋方式处理电解尾气是最常用、最经济而有效的方法，含氟尾气与石灰水接触 1~2 秒即可达到 85% 以上的氟吸收率。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，经过 11 米的行程，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，此种方法工艺简单、流程短、净化效果明显，投资少。处理后的废气污染物的排放浓度及总量列于表 4-10 中。经过除尘处理后的废气均能达标排放。

**表 4-10 大气污染物排放指标**

项目	烟尘		氟化物	
量值	$63.3 (\text{mg}/\text{m}^3)$	$1.14 (\text{kg}/\text{t} \text{ 稀土金属})$	$5.6 (\text{mg}/\text{m}^3)$	$0.1 (\text{kg}/\text{t} \text{ 稀土金属})$

###### ③ 石灰水处理池

为避免因水泵故障造成尾气得不到处理的情况发生，且保证能定期清出沉淀物，一般建设两个石灰水池，交替使用。

当需要清理一个池中氟化钙沉淀时，将待清理池的上清液分次作为补水加到使用池中。直至要清理的池中呈泥浆状，晾晒一段时间后清出氟化钙沉淀，凉干，堆放。

#### (5) 盐酸雾污染控制技术

盐酸浸出和萃取盐酸配制过程产生盐酸雾。设置引风系统，进行收集后再利用过程中的废碱液，二级喷淋吸收后排放。由于盐酸是挥发性酸，所以在低酸优浸时，加酸的管道插入矿浆中，减少盐酸的挥发，对少量挥发的盐酸气体采用废气回收塔、喷淋碱水（NaOH）中和回收，可达标排放。

### 4.3.2 水污染物控制技术

#### (1) 选矿废水处理技术

废水中主要污染物为悬浮物（矿泥微粒、岩石粉石末和少量矿石）、重金属、CODcr 和  $\text{NH}_3\text{-N}$ （仅浮选）等。

选矿废水的处理主要是物理沉淀过程。采用多级污水沉淀池沉降矿泥后清水循环使用，生产车间用水优先使用沉清池水，不足部分用高位水塔的新鲜水补充，废水循环使用率大幅

度得到了提高。少量废水达标后排放。

## (2) 焙烧废气净化废水处理技术

### A 喷淋废水

若采用三级碱液喷淋净化焙烧废气的方法,所产生的喷淋废水呈酸性,含有大量的氟化物、COD、以及 $SO_4^{2-}$ 和总盐量,对于这部分废水一般稀土生产企业是采用碱性中和工艺,利用低价的碱性物质,如石灰或电石渣等将废水中的酸性中和至中性,同时也将有害物质生成大量沉淀物去除掉,废水还必须通过深度处理,可基本接近标准排放。此种方法工艺简单、流程短、投资少,很适合一般的中小企业。

### B 酸回收净化废水

对于规模在年处理稀土精矿万吨以上的大型稀土厂,若也采用中和法工艺,年消耗的石灰量均在万吨以上,原料量大且成本高,年运行成本最少500万元以上,处理后水无法回收利用,并且排放大量的废渣,且无任何利用价值,造成二次污染。针对这种规模的企业唯一可行的环保方案是回收利用。

酸回收净化技术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,通过采用WXP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,并为下一步的回收废水有害物质创造经济技术条件。在废水的处理工艺上采用蒸发及合成分离工艺,将废水回收为不同浓度的硫酸70%~93%,可回稀土焙烧使用的原料,氟化物转化为以冰晶石为主的氟化盐产品。此种工艺适合在20000吨/年以上大规模生产条件下采用,因此采用回收利用技术治理酸性废水,不仅符合循环经济发展模式,更重要的是在环保效果上及投入产出比方面更为合理,不仅大量减少排入环境的污染物质同时还可以减少大量环保设施运行费用。

该工艺能够极大降低废水中的各项污染物排放指标,经该工艺治理后的废水,略显酸性,低度中和后可实现达标。

通过数据分析及物料平衡计算及工业化试验结果,每处理1吨稀土精矿,净化焙烧废气所产生的酸性废水中所含有害物质中,硫酸含有0.3吨以上,氟化物90Kg以上,其他污染物的产生浓度SS为300mg/L, COD为400mg/L。经治理后,硫酸回收率为98%以上, pH可达到要求。包头地区根据原水的分析结果, F的浓度一般在10~20mg/L这个区间,氟化物指标受当地原水质的影响,再加废水的最终处理不可能达到100%,在包头地区达到目前国家要求的排放标准(一、二级标准限值10mg/L)极其困难。SS可达到低于200mg/L标准, COD可达到小于150mg/L标准。对于氨氮这一指标,在喷淋废水中,如果要考虑水的利用率,回用碳沉废水,而碳沉废水中是采用碳酸氢氨为沉淀剂的,其氨氮指标在10g/L左右,由于其浓度太低,目前尚未回收的办法,只能是采用清洁化原料碳酸钠或碳酸氢钠替代碳酸氢氨,或喷淋废水不进行回用碳沉废水,可控制氨氮指标。

### (3) 碳沉废水、皂化及萃取分离废水处理技术

碳沉废水的氨氮浓度在10~80g/L之间,皂化废水的氨氮浓度在100~200g/L之间。对于高浓度的氨氮废水,目前采用浓缩结晶的方法,可达到治理的目的;但对于低浓度的氨氮废水,由于受现行工艺技术、设备、成本的影响,达标治理存在一定的难度,在稀土行业采用较多的蒸发回收氯化铵工艺,投资虽较低,但由于能耗高、回收产品市场销路不好,使得治理成本很高;另外也有企业采用成熟的碱性蒸氨工艺回收氨水,但也受能耗高、外排废水难以达标、回收产品市场容量有限等因素限制。

为此,稀土生产企业积极探索,寻求合理有效的解决途径,部分稀土企业选择了碳沉优化工艺和浓缩结晶的方法处理 $NH_3-N$ 废水,即碳铵溶液和稀土料液双项并流,二次沉淀洗涤水用于一次洗涤水,一次沉淀洗涤水用于配置碳铵溶液。该工艺较原工艺相比,将原碳沉废水中的 $NH_3-N$ 指标由10g/L提高到80g/L,为蒸铵处理提供了便捷的途径,能够解决氨氮废水的达标问题。但稀土生产企业,由于氨氮指标存在于各个环节,如碳酸稀土中氨氮指标也在1g/L左右,根据生产实际,若要达到目前国家所要求小于25mg/L这一标准,仍然存在



一定的难度。

因此，企业考虑整个系统采用清洁化原料替代，例如沉淀剂用碳酸氢钠或碳酸钠，成本增加，且质量不好控制，尤其是单一碳沉，非稀土杂质严重超标。另外，很多稀土企业为了消除萃取生产中“氨皂”工艺产生的含氨氮废水，纷纷改用“钠皂”等工艺，虽消除了部分高浓度含氨氮废水，但经济性差，目前，采用非皂化萃取分离技术可以在源头消除氨氮，同时生产成本大幅度降低。

COD 这一指标，一般采用废水中和的方法，投加中和剂的同时，加助凝剂、絮凝剂，通过板框压滤，在处理酸性的同时，达到降低的目的。这项指标，基本可达到目前国家所要求的排放限值。

#### (4) 碱法废水处理技术

浓度较高的碱性废水采用成熟的苛化工艺回收碱后，残余碱液与低浓度碱性废水、苛化渣用于酸性废水中和。总排废水酸度达标，氟去除率约 90%。由于包头稀土精矿氟含量高，采用常规石灰中和法难以达到现行环保标准，深度除氟在稀土行业还没有技术成熟、经济合理可行的方案。

包钢稀土高科公司近期拟从两方面减少碱法生产废水产生量：一是通过改进选矿工艺降低稀土精矿中氟含量，减少或消除酸泡废水；二是开发高效碱浆洗涤工艺及设备，削减洗涤废水产量。

## 5 稀土行业排放有毒有害污染物环境影响分析

本标准涉及的有毒有害污染物包括：大气污染物中的含钍粉尘，水污染物中的镉、铅、砷。

### 5.1 钍对环境的影响分析

元素符号：Th；英文名称：Thorium；原子量：天然钍有两个放射性同位素，Th-232，原子量 232；Th-228，原子量 228。

#### (1) 一般理化性质

钍为银白色金属，长期暴露在大气中渐变为灰色。质较软，可锻造。在 1400℃ 以下原子排列成面心立方晶体；当加热达到 1400℃ 时，便改为体心立方晶体。

钍的熔点约 1750℃，沸点约 4000℃。密度 11.7g/m<sup>3</sup>。

钍不溶于稀酸和氢氟酸，但溶于发烟的盐酸、硫酸和王水中。硝酸能使钍纯化。苛性碱对它无作用。高温时可与卤素、硫、氮作用。

钍是放射性核素，Th-232 半衰期约为  $1.4 \times 10^{10}$  年，Th-228 半衰期约为 1.913 年。所有钍盐都显示出+4 价。在化学性质上与铈、钆相似。

#### (2) 辐射危害

钍系是天然存在的放射性系列，它在衰变过程中放出  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  射线，产生辐射。

人类接受射线照射后出现的健康危害来源于多种射线通过电离作用（具有一定能量的  $\alpha$ 、 $\beta$  粒子与原子中的电子直接碰撞后将电子击出，形成电子对，称为直接电离； $\gamma$  射线与物质相互作用后产生次级电子，称为次级电离）引起组织细胞中原子及由原子构成的分子的变化，这些变化也是原子激发的结果。电离和激发主要通过对 DNA 分子的作用使细胞受到损伤，导致多种健康危害，而危害的性质和程度因射线的物理学特性和机体的生物学背景不同而有所差异。

辐射危害不外乎有躯体性效应（发生在受照者本人）、遗传性效应（发生在受照者后代）、必然性效应（受到超过一定水平的照射后必然出现的效应）、随机性效应（受照水平虽低、但不能完全避免的效应）。

加强辐射防护，可减小和避免电离辐射引起的健康危害。

### 5.2 镉对环境的影响分析

元素符号：Cd；英文名称：Cadmium；原子量：112.4。

#### (1) 一般理化性质

镉是银白色有光泽的金属，有韧性和延展性。熔点 320.9℃，沸点 765℃，相对密度 8.642。

镉在潮湿空气中缓慢氧化并失去金属光泽，加热时表面形成棕色的氧化物层。高温下镉与卤素反应激烈，形成卤化镉。也可与硫直接化合，生成硫化镉。

镉可溶于酸，但不溶于碱。镉的氧化态为+1、+2。氧化镉和氢氧化镉的溶解度都很小，它们溶于酸，但不溶于碱。镉可形成多种配离子，如 Cd(NH<sub>3</sub>)、Cd(CN)、CdCl 等。

#### (2) 毒理毒性

镉及其化合物均有一定的毒性。吸入氧化镉的烟雾可产生急性中毒。中毒早期表现咽痛、咳嗽、胸闷、气短、头晕、恶心、全身酸痛、无力、发热等症状，严重者可出现中毒性肺水肿或化学性肺炎，有明显的呼吸困难、胸痛、咯大量泡沫血色痰，可因急性呼吸衰竭而死亡。被镉污染的空气和食物对人体危害严重，日本因镉中毒曾出现“痛痛病”。

长期吸入镉可产生慢性中毒，引起肾脏损害，主要表现为尿中含大量低分子量蛋白质，肾小球的滤过功能虽多属正常，但肾小管的回收功能却减退，并且尿镉的排出增加。

镉作业工人的肺气肿、贫血及骨骼改变也有报导、但这些改变与镉接触的确切关系尚不能肯定。国外也有报导接触氧化镉的工人前列腺癌发病率较高。

### 5.3 铅对环境的影响分析

元素符号：Pb；英文名称：Lead；原子量：207.2。

#### (1) 一般理化性质

铅带蓝色的银白色重金属，质地柔软，抗张强度小。

熔点：327.502℃。沸点：1740℃。密度：11.3437g/m<sup>3</sup>。硬度 1.5。

空气中表面易氧化而失去光泽，变灰暗。溶于硝酸，热硫酸、有机酸和碱液。不溶于稀酸和硫酸。具有两性：既能形成高铅酸的金属盐，又能形成酸的铅盐。

#### (2) 毒理毒性

急性毒性：LD<sub>50</sub>70mg/kg(大鼠经静脉)

亚急性毒性：10μg/m<sup>3</sup>，大鼠接触 30 至 40 天，红细胞胆色素原合酶(ALAD)活性减少 80%~90%，血铅浓度高达 150~200 μg/100ml。出现明显中毒症状。10μg/m<sup>3</sup>，大鼠吸入 3 至 12 个月后，从肺部洗脱下来的巨噬细胞减少了 60%，出现多种中毒症状。0.01mg/m<sup>3</sup>，人职业接触，出现泌尿系统炎症，血压变化，死亡，妇女胎儿死亡。

慢性毒性：长期接触铅及其化合物会导致心悸，易激动，血象红细胞增多。铅侵犯神经系统后，出现失眠、多梦、记忆减退、疲乏，进而发展为狂躁、失明、神志模糊、昏迷，最后因脑血管缺氧而死亡。

致癌：铅的无机化合物的动物试验表明可能引发癌症。另据文献记载，铅是一种慢性和积累性毒物，不同的个体敏感性很不相同，对人来说铅是一种潜在性泌尿系统致癌物质。

致畸：没有足够的动物试验能够提供证据表明铅及其化合物有致畸作用。

致突变：用含 1%的醋酸铅饲料喂小鼠，白细胞培养的染色体裂隙-断裂型畸变的数目增加，这些改变涉及单个染色体，表明 DNA 复制受到损伤。

代谢和降解：环境中的无机铅及其化合物十分稳定，不易代谢和降解。铅对人体的毒害是积累性的，人体吸入的铅 25%沉积在肺里，部分通过水的溶解作用进入血液。若一个人持续接触的空气中含铅 1μg/m<sup>3</sup>，则人体血液中的铅的含量水平为 1~2μg/100ml 血。从食物和饮料中摄入的铅大约有 10%被吸收。若每天从食物中摄入 10μg 铅，则血中含 铅量为 6~18μg/100ml 血，这些铅的化合物小部分可以通过消化系统排出，其中主要通过尿(约 76%)和肠道(约 16%)，其余通过不大为人们所知道的各种途径，如通过出汗、脱皮和脱毛发以代谢的最终产物排出体外。

残留与蓄积：铅是一种积累性毒物，人类通过食物链摄取铅，也能从被污染空气中摄

取铅,从人体解剖的结果证明,侵入人体的铅 70%~90%最后以磷酸铅( $\text{PbHPO}_4$ )形式沉积并附着在骨骼组织上,这一部分铅的含量终生逐渐增加。而蓄积在人体软组织,包括血液中的铅达到一定程度(人的成年初期)后,然后几乎不再变化,多余部分会自行排出体外(如上所述),表现出明显的周转率。鱼类对铅有很强的富集作用。

## 5.4 砷对环境的影响分析

元素符号: As; 英文名称: Arsenic; 原子量: 74.92。

### (1) 一般理化性质

有黄、灰、黑褐三种同素异形体。其中灰色晶体具有金属性,脆而硬,具有金属般的光泽,并善于传热导电,易被捣成粉末。

熔点  $817^\circ\text{C}$  ( $3650\text{kPa}$ ),  $613^\circ\text{C}$ 时升华,砷蒸气具有难闻的大蒜臭味。密度  $5.727\text{g}/\text{m}^3$ 。

砷的化合价+3 和+5。第一电离能 9.81 电子伏特。

游离的砷是相当活泼的。在空气中加热至约  $200^\circ\text{C}$ 时,有萤光出现,于  $400^\circ\text{C}$ 时,会有一种带蓝色的火焰燃烧,并形成白色的氧化砷烟。游离元素易与氟和氮化合,在加热情况亦与大多数金属和非金属发生反应。

不溶于水,溶于硝酸和王水,也能溶解于强碱,生成砷酸盐。

### (2) 毒理毒性

侵入途径: 吸入、食入、经皮吸收。急性中毒:  $\text{LD}_{50}763\text{mg}/\text{kg}$ (大鼠经口);  $145\text{mg}/\text{kg}$ (小鼠经口)

生殖毒性: 大鼠经口最低中毒剂量(TDL0):  $605\mu\text{g}/\text{kg}$ (雌性交配前用药 35 周), 胚泡植入前后死亡率升高。

砷的化合物种类很多,有固体、液体、气体三种。固体的有三氧化二砷(又名砒霜)、二硫化二砷(雄黄)、三硫化二砷(雌黄)和五氧化二砷等。液体的有三氯化砷等,气体的有砷化氢( $\text{AsH}_3$ )、甲基砷( $\text{CH}_3\text{AsH}_2$ )等。一般砷的化合物以+5、+3、0、-3 四种价态存在。金属砷只有在很少情况下产生,  $\text{As}^3$ 是在 Eh 最低时生成。共价化合物 AsS 在低 pH 值时是稳定的。无机砷化合物经生物甲基化作用转变成烷基砷。

砷的化合物均有剧毒。当发生砷化物的污染事故时,砷化物多经消化道进入人体,引起全身中毒症状,一般为四肢无力、腿反射迟钝、肌肉萎缩、皮肤角质化、黑色素沉积并出现食欲不振、消化不良、呕吐、腹泻等。急性中毒症状为咽干、口渴、流涎、持续性呕吐、腹泻、剧烈头痛、四肢痉挛等,可因心力衰竭或闭尿而死。吸入砷化氢蒸气可发生黄疸、肝硬变,肝、脾肿大等,皮肤接触可触发皮炎、湿疹,严重者可出现溃疡。

有机砷化合物大多数具有砷化氢的衍生结构或偏亚砷酸衍生结构的固态或液态化合物有机砷化合物的毒性都很强,有刺激性可影响细胞的新陈代谢,即使是极稀的浓度也会产生严重的炎症及坏死,除发生眼睛、鼻、呼吸道、胜利的粘膜和角膜炎等的炎症外,也发生外表皮的炎症。脂肪族砷化合物特别是二甲砷基系有强烈的刺激性、毒性及难闻的气味,但高级脂肪族砷化合物的气味较弹头,三价砷较五价砷的毒性强,芳香族砷化合物虽有难闻的臭味和强烈的刺激性,但毒性较弱。

迁移转化: 砷比汞、铅等更容易发生水流迁移,其迁移去向是经河流到海洋。砷的沉积迁移是砷从水体析出转移到底质中,包括吸附到粘粒上,共沉淀和进入金属离子的沉淀中。生物可以蓄集砷。砷一般都积累在表层,向下迁移困难。

## 6 标准主要技术内容

### 6.1 标准适用范围

#### 6.1.1 适用范围

本标准适用范围为中华人民共和国境内建设的从事稀土矿山开采至稀土金属、稀土合金

生产的各种规模的稀土矿山和冶炼企业特征生产工艺和装置的水和废气污染物排放管理,以及稀土工业建设项目的环评、环保设施设计和竣工环保验收。

本标准不适用于稀土材料加工企业(或车间、系统);也不适用于附属于稀土生产企业的非特征生产工艺和装置(如锅炉房等)。

### 6.1.2 控制污染源

本标准只对稀土工业企业特征生产工艺和装置产生的污水和废气两类污染源进行控制。

稀土工业企业排放恶臭污染物、环境噪声以及锅炉、火电厂排放大气污染物适用相应的国家污染物排放标准,产生固体废物的鉴别、处理和处置适用国家固体废物污染控制标准。

### 6.1.3 适用的污染物排放行为

由于今年3月1日国家环境保护总局第17号公告公布的《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》三(二)条明确规定:“排放标准只适用于法律允许的污染物排放行为,对法律禁止的排放行为,排放标准中不规定排放控制要求,并应明确表述新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理,按照《中华人民共和国大气污染防治法》第十六条、《中华人民共和国水污染防治法》第二十和第二十七条、《中华人民共和国海洋环境保护法》第三十条、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》第二十二条、《中华人民共和国放射性污染防治法》第四十二条和第四十三条、《饮用水水源保护区污染防治管理规定》等法律、法规、规章的相关规定执行”。故本标准在适用范围这一节中引用了该规定。

## 6.2 标准结构框架

### 6.2.1 主要章节内容

标准对现有企业和新建企业分别提出控制要求。对新建企业提出较严格的标准限值要求;根据国内目前的污染治理技术水平,对现有企业提出相对合理标准限值要求,但规定改造过渡时限,过渡时限后所有企业均执行新建企业的标准限值。

在国土开发密度已经较高,环境承载力开始减弱;或环境容量较小,生态环境脆弱,容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区,应严格控制企业的污染物排放行为。对此类地区的企业,本标准规定了水污染物特别标准限值。

对于企业向公共污水处理厂排放废水的监控方案,环境保护部正在制订,方案确定后本标准做相应修改。

### 6.2.2 执行标准的时间

(1) 新建企业自本标准发布实施时间起执行标准中新建企业污染物排放浓度限值。

(2) 考虑到现有企业的排污现状及整改需一定时间,现有企业在标准实施之日起一年半后执行标准中现有企业污染物排放浓度限值;现有企业在标准实施之日起两年后执行标准中新建企业污染物排放浓度限值。

(3) 执行水污染物特别排放限值的地域范围、时间,由国务院环境保护行政主管部门或省级人民政府规定。

### 6.2.3 不同生产工艺的划分及划分依据

我国目前工业生产中大量使用的只有三种稀土矿产资源:包头混合稀土矿、氟碳铈矿、离子吸附型稀土矿。针对上述三大稀土矿产资源,我国形成了各自独立但又彼此相互关联的稀土矿采选和冶炼分离工艺技术。尽管稀土行业生产工艺种类多、过程复杂,但考虑到我国稀土生产企业中规模小、生产工艺落后、污染严重的企业较多,且我国稀土为限制生产的资源,本标准的实施应起到提高产业集中度,促进行业优化调整、淘汰落后产能的作用;故制定标准时不宜将生产工艺划分过细。

稀土冶炼流程多、冗长,各企业使用的流程互不相同;但可归纳为:精矿分解提取→稀土分组、分离→稀土金属及合金制备三大段。

根据不同生产工艺污染物的排放方式、种类和治理措施的特征,水污染物排放浓度限值划分为矿山采选、冶炼等2类工艺分别确定,大气污染物排放浓度限值划分为矿山采选、分

解提取、萃取分组及分离、金属及合金制备等 4 类工艺分别确定。

### 6.3 术语和定义

本标准中列出了标准中采用的稀土、稀土采选冶、主要冶炼工艺、主要产品和中间产品等术语，术语定义由编制组给出。

### 6.4 污染物项目的选择

根据稀土工业企业生产工艺、生产装备的特点和原辅材料的成份，本标准筛选出稀土工业企业生产中排放的主要污染物作为控制项目。

#### 6.4.1 废水污染物控制项目

pH 值、悬浮物、氟化物、石油类、化学需氧量、总磷、总氮、氨氮、总  $\alpha$  放射性、总  $\beta$  放射性、总镉、总铅、总锌、总砷

#### 6.4.2 大气污染物控制项目

采选工艺过程：颗粒物

分解提取工艺过程：二氧化硫、硫酸雾、颗粒物、氟化物、氯气、氯化氢

萃取分组及分离工艺过程：颗粒物、氯气、氯化氢

金属及合金制取工艺过程：颗粒物、氟化物、氯气

稀土硅铁合金冶炼工艺过程：颗粒物、氟化物

#### 6.4.3 放射性排出物控制项目

含钍粉尘

### 6.5 污染物排放限值的确定及制定依据

对稀土生产企业污染治理状况的调研结果表明，本标准所涉及的水污染物除氨氮外，采用综合回收利用法、中和法、硫化法、生化法、絮凝沉淀法等处理措施均可有效去除，做到达标排放。高浓度氨氮废水采用浓缩结晶回收氯化铵的方法，可达到治理的目的。但对于低浓度氨氮废水，受现有处理技术、处理成本的制约，目前完全做到达标排放存在一定难度。

本标准所涉及的大气污染物采用通常的尾气酸回收、脱硫、颗粒物（包括含钍粉尘）净技术措施，均可做到达标排放。

#### 6.5.1 污染物排放限值确定原则

##### （1）水污染物排放限值确定原则

现有企业的污染物排放浓度限值不得高于现行《污水综合排放标准》（GB8978-1996）中 1998 年 1 月 1 日后建设单位的二级标准值；新建企业的污染物排放限值应接近或达到发达国家的污染物排放限值。

所确定的污染物排放限值，应是国内外目前采用且成熟可靠的废水处理工艺在加强管理的基础上能达到的。

##### （2）大气污染物排放限值确定原则

稀土工业企业的规模相对较小，排放的主要大气污染物二氧化硫、颗粒物（包括含钍粉尘）、氟化物、氯气、氯化氢的量相对较少；目前处理上述大气污染物的技术成熟，在适当增加环保投资和加强管理的基础上可有效控制排放量；考虑到稀土生产过程中可能产生含钍粉尘，而钍是天然放射核素，因此规定较严格的排放浓度限值。

大气污染物排放限值确定原则为：现有企业的污染物排放浓度限值应低于现行《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）中 1997 年 1 月 1 日后建设单位的二级标准值；新建企业的污染物排放限值应达到或接近发达国家的污染物排放限值。

##### （3）水污染物特别排放限值确定原则

环境敏感地区通常包含三类区域。第一类是需要特殊保护的地区，即国家法律法规有关的规划，以及县以上的地方人民政府依法划定批准的特殊保护的地区，如自然保护区，饮用水源保护区，风景名胜区，世界自然遗产保护地等；第二类地区是指生态敏感和脆弱区；第

三类地区是社会关注区，如居民的集中居住区以及具有历史、考古、文化保护价值的地区。

环境敏感地区具有两个很重要的特征，一个就是它有比较重要的自然价值、经济社会价值或者人文价值，或者是人口的稠密区。另外一个就是它承受环境负荷的能力比较小，一旦发生污染事故之后，就会引发大规模的恶性事件。

目前，我国很多省、市已明确或正在明确当地的环境敏感地区。

一般地区排放标准是污染源排放污染物行为最基本的控制要求。而对于隶属环境敏感地区的企业，必须制订和实施非常严格的排放标准，否则实际上是默许其占用更多原本稀缺的环境容量资源。为适应特定区域污染防治工作的需要，并考虑稀土工业企业排污特点，本标准制订水污染物特别排放限值。

## 6.5.2 稀土生产企业代表性污染物排放限值的制定依据

### (1) 氨氮排放标准限值确定

氨氮废水主要产自于制备碳酸稀土及萃取分离皂化过程，我国有相当数量的稀土生产企业采用碳铵沉淀和氨水皂化工艺，其工艺特点为生产成本低、流程短、产品质量好控制；但有氨（铵）生产工艺产生的氨氮废水处理是较难解决的问题，目前大部分企业排放的废水中氨氮浓度超过现行的《污水综合排放标准》(GB8978-1996)。

高浓度氨氮废水采用浓缩结晶回收铵盐的方法处理可解决排放问题，但存在能耗高、处理成本高、铵盐达不到商用标准等弊端。低浓度氨氮废水的深度处理方法是气提吹脱或通过膜处理，由于水质的复杂性及处理成本限制，其处理后(包括蒸发冷凝)废水的氨氮浓度目前仍在 50~70mg/L。

彻底解决稀土生产企业氨氮污染的途径是采用无铵（氨）体系的生产工艺，即以钠盐、草酸盐替代铵盐进行沉淀，以及用氧化镁和氧化钙替代氨水进行皂化或非皂化萃取技术，无氨氮排放。存在的问题是排放废水中含盐量高，在北方地区含盐量高废水对环境的影响不容忽视，必须考虑进一步回收利用问题。

考虑到无氨（铵）生产工艺和非皂化萃取分离工艺的推广或更有效的氨氮废水处理工艺开发需要一定的时间，且稀土生产过程中多个环节产生氨氮的特点，本标准参照《污水综合排放标准》(GB8978-1996)二级标准中对医药原料药、染料、石油化工工业的规定，确定现有企业氨氮排放浓度限值为 50mg/L；新建企业氨氮排放浓度限值为 25mg/L。

执行水污染物特别排放限值的一般为南方湖泊多易造成水体富营养化的地区，需严格控制氨氮排放浓度，故限值定为 15mg/L。以此促进无氨（铵）清洁生产工艺的推广及淘汰环境敏感地区生产工艺、污染治理技术落后的稀土生产企业。

### (2) 含钍粉尘排放标准限值确定

稀土矿物往往和含钍、铀的矿物共生。我国的稀土矿床以包头稀土矿为代表，为主要伴生天然钍的氟碳铈矿和少量独居石的混合稀土矿（原矿含 Th0.001%~0.045%、含 U0.0005%~0.005%），山东微山氟碳氟碳铈矿、四川冕宁氟碳氟碳铈矿及南方离子吸附型矿与包头稀土矿类似，铀的含量较低。

我国已禁止独居石矿的进口，广东、湖南等地有独居石矿（稀土磷酸盐矿物），但由于原矿放射性水平较高（一般地，原矿含 Th~0.035%、含 U 0.2%~0.4%），生产过程放射性污染较严重，对环境的辐射危害也较大。

因此，本标准仅针对原矿伴生天然钍、含天然铀很低的混合稀土矿、氟碳铈矿、离子吸附型矿生产过程对环境的辐射危害，制定含钍粉尘排放标准限值（因原矿含天然铀很低，其辐射危害相对于天然钍可以忽略）。通过本标准的实施，淘汰用独居石矿作为原料的稀土生产企业。

稀土原矿通过选矿，抛弃脉石矿物，产出的精矿中稀土品位（REO）提高，而放射核素钍随着稀土的富集而富集。我国稀土原矿、精矿的钍含量见表 6-1。

表 6-1 我国稀土矿原矿、精矿的钍含量

稀土矿种类	样品	Th 含量, %
内蒙包头 混合稀土矿	原矿	0.001~0.045
	精矿 (REO 50%~60%)	0.176~0.206
山东微山 氟碳铈矿	原矿	0.012~0.050
	精矿 (REO 50%~70%)	0.2~0.475
四川冕宁 氟碳铈矿	原矿	0.017~0.044
	精矿 (REO 50%~70%)	0.176~0.264
江西赣南 离子吸附型矿	原矿	<0.01
	精矿	0.025~0.295
广东阳江 独居石矿 (稀土磷酸盐矿物)	原矿	0.035
	精矿 (REO 58%~60%)	4~8

卫生部工业卫生实验所陈兴安研究员等人, 在《中国矿工吸入钍尘后健康效应的研究》一文中对矿工长期吸入高浓度含钍粉尘的健康效应问题进行了报道, 他们采用测定负压呼出气中 Tn 子体的装置, 对白云鄂博稀土矿 127 名矿工进行了呼出气中 Tn 浓度测定和全面体检; 此外, 对该矿接尘矿工和非接尘矿工肺癌死亡率进行了流行病学调查。调查结果表明: 接尘矿工肺的 SMR (Sum Mortality Rate—总死亡率) 明显高于对照组的 SMR, 差别十分显著。结论为: 当矿工肺内钍的沉积量不超过 11.11Bq, 矿工的周围血象和肝功能不会受到影响; 其主要危害, 在非随机性效应方面, 矿工出现 0+期肺尘病 (介于正常和肺尘病之间的中间等级, 其近似极限值就是钍肺负担率可以导致 0+期肺尘的最小值) 的发生和严重气短发生率的增加, 影响矿工的生活质量和劳动生产率的提高; 在随机性效应方面, 在国内外首次发现, 该矿在开矿 36 年之后, 出现了首批由于长期吸入高浓度含钍稀土矿尘和 Tn 子体、吸烟以及  $\gamma$  外照射的协同作用诱发的 10 例肺癌。

陈兴安研究员等人的调查结论表明: 接尘矿工由于长期 (30 年以上) 吸入高浓度含钍稀土矿尘和 Tn 子体后可以诱发超额肺癌的发生 (长期吸烟和采矿场  $\gamma$  外照射的协同作用不能排除), 说明含钍稀土矿尘较一般生产性粉尘的危害要大得多。因此, 稀土生产中含钍粉尘浓度的排放限值应较《大气污染物综合排放标准》GB16297—1996 颗粒物排放限值低 (或者说, 对稀土生产中的含钍粉尘的排放要求应较一般生产粉尘的排放要求控制严格一些)。

需要说明的是, 本标准特别关注排放含钍粉尘对公众的放射影响, 而放弃放射气体 Tn (即 220Rn), 其重要原因在于: 含钍粉尘有导致 0+期肺尘病的趋势。陈兴安研究员发表在中国医学杂志 Chinese Medical Journal 2003; 116 (5) 上的《关于长期暴露于钍尘影响的 20 年跟踪研究》一文证实了这一原因, 该研究从 1983 年开始, 对暴露矿工进行了为期 7 年的连续跟踪调查, 调查高钍肺负担率的矿工肺中二氧化钍的清除机制。该调查采用测定钍衰变物发射射线的方法进行分析, 主要观察矿工上班前和下班后体内二氧化钍的清除情况。结果表明, 44%的初始负担率以半衰期 112 天清除, 56%的初始负担率以 2553372 天 (7000 年) 为半衰期清除。如此长的清除半衰期是由于粉尘 (被纤维组织包裹) 在患者肺中。只有气态的 Tn (即 220Rn) 而非粉尘才可以离开原地分解。1985 年发现这种因素导致了肺尘病的发生。

调查表明, 稀土生产厂的含钍粉尘主要产尘处位于原料配料、上料系统, 含钍粉尘中的钍含量高低与操作物料钍含量有关。由于稀土冶炼厂处理稀土精矿的品位 (REO) 一般 50%~70%, 钍含量一般在 0.2%~0.475%之间, 因此, 以最不利条件考虑取含钍 0.475%的情况计算稀土工业排放含钍粉尘所致公众剂量。参照某稀土冶炼厂 (设计生产规模为年处理 REO 50%氟碳铈稀土精矿 10000t) 的设计参数, 提出原料系统相应的含钍粉尘排放源强 (含钍粉尘排放浓度 20 mg/m<sup>3</sup>、排气量 68000m<sup>3</sup>/h、25℃、排气筒高度 15m、出口内径 0.8m), 通过大气扩散模式预测不同大气稳定度条件下小风 (1m/s)、有风 (2m/s) 时钍的最大落地浓度和出现距离, 计算不同最大落地钍尘浓度所致公众剂量。计算最大落地钍尘浓度所致公众剂

量依据是《稀土生产场所中放射卫生防护标准》GBZ139-2002 附录 B：吸入 Th-232 的剂量转换系数 0.0002 $\mu$ Sv/Bq、参考人鼻式呼吸 1.2m<sup>3</sup>/h，同时取 3 倍的辐射安全系数。预测结果列于表 6-2。

**表 6-2 钍的最大落地浓度和出现距离预测结果**

类别	风速	稳定度	最大落地浓度 mg/m <sup>3</sup>	出现距离 m	公众剂量 $\mu$ Sv/a
Th 含量 0.475%	1m/s (小风)	A	0.0000595	50	0.00154
		B	0.0000369	100	0.00096
		C	0.0000333	200	0.00086
		D	0.0000043	1000	0.00010
		E	0.0000077	1000	0.00018
		F	0.0000086	1200	0.00020
	2m/s (有风)	A	0.000029	300	0.00068
		B	0.0000272	400	0.00064
		C	0.0000257	750	0.00060
		D	0.0000217	1000	0.00051
		E	0.0000438	1000	0.00102
		F	0.0000519	1000	0.00121

从表 6-2 可见：小风时，在 A 类稳定度条件下的下风向轴线距离 50m 处钍的落地浓度相对最大 (0.0000595mg/m<sup>3</sup>)，换算成 <sup>232</sup>Th 空气浓度为 0.00024Bq/m<sup>3</sup>，该值是公众内照射 <sup>232</sup>Th 次级限值 DAC 0.00034 Bq/m<sup>3</sup> 的 70.58% (《稀土生产场所中放射卫生防护标准》GBZ139—2002 附录 A 放射工作人员 <sup>232</sup>Th 的 DAC 为 1.7 $\times$ 10<sup>-2</sup> Bq/m<sup>3</sup>，GB8703—88 规定公众内照射的次级限值取其 1/50 为 0.00034 Bq/m<sup>3</sup>)，其所致公众剂量为 0.00154 $\mu$ Sv/a。有风时，在 F 类稳定度条件下的下风向轴线距离 1000m 处钍的落地浓度相对最大 (0.0000519mg/m<sup>3</sup>)，换算成 <sup>232</sup>Th 空气浓度为 0.00021Bq/m<sup>3</sup> (是公众内照射 <sup>232</sup>Th 次级限值 DAC 0.00034 Bq/m<sup>3</sup> 的 61.76%)，其所致公众剂量为 0.00121 $\mu$ Sv/a。

计算结果表明，当原料配料、上料系统排放的含钍粉尘 20mg/m<sup>3</sup> (Th 含量 0.475%) 时，公众生活环境中的气载放射性核素的年平均浓度未超过 GB8703—88 规定的关于公众成员的 DAC 值 (0.00034 Bq/m<sup>3</sup>)。因此，当稀土精矿含 Th 低于 0.475%、含钍粉尘排放浓度为 15 mg/m<sup>3</sup> 时，公众生活环境中的气载放射性核素的年平均浓度也不会超过 GB8703—88 规定的关于公众成员的 DAC 值 (0.00034 Bq/m<sup>3</sup>)，可满足《操作开放型放射性物质的辐射防护规定》GB11930—89 的要求；其所致公众剂量很低，仅为公众剂量管理目标值 250 $\mu$ Sv/a (取 GB18871—2002 公众剂量限值 1mSv/a 的 1/4) 的 0.00048%~0.00062%，可以满足辐射防护要求。

考虑到上述计算结果这仅仅是吸入 <sup>232</sup>Th 所造成的剂量，而 <sup>232</sup>Th 是不断衰变的，它的一系列子体核素的内照射危害不容忽视。因此本标准控制含钍粉尘的排放限值应严于一般颗粒物。

综上所述，本标准确定现有企业含钍粉尘排放浓度限值为 20mg/m<sup>3</sup>，新建企业含钍粉尘排放浓度限值为 15mg/m<sup>3</sup> 是适当的。

### 6.5.3 与国内相关标准的对比

#### (1) 与现行水污染物排放标准的对比

稀土工业企业现可参照执行的水污染物排放标准是《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 和《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)，本标准与它的对比情况如下：

#### A 控制污染物

GB8978-1996 对 1997 年 12 月 31 日之前建设的单位控制污染物共有 39 种(类)、1998 年 1 月 1 日之后建设的单位控制污染物共有 69 种(类)。GB18918-2002 控制污染物共有 43 种(类)。



本标准控制污染物为 14 种(类)。

### B 污染物排放限值

本标准控制污染物与现行标准的排放限值对比见表 6-3 和表 6-4。

**表 6-3 本标准控制污染物与 GB8978-1996 标准限值的对比**

控 制 污 染 物	本标准				GB8978-1996	
	控制污 染源	现有 企业	新建 企业	特别排 放限值	第一时段 1997 年 12 月 31 日前	第二时段 1998 年 1 月 1 日后
pH 值	全部	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9
悬浮物 <sup>[1]</sup>	矿山	150	70	70	100/300/- <sup>[2]</sup>	70/300/- <sup>[2]</sup>
	冶炼	70	50	50	70/200/400 <sup>[2]</sup>	70/150/400 <sup>[2]</sup>
氟化物	全部	10	10	10	10/10/20 <sup>[2]</sup>	10/10/20 <sup>[2]</sup>
石油类	全部	10	5	5	10/10/30 <sup>[2]</sup>	5/10/20 <sup>[2]</sup>
化学需氧量	矿山	60	40	40	100/150/500 <sup>[2]</sup>	100/150/500 <sup>[2]</sup>
	冶炼	100	60	60		
氨氮	全部	50	25	15	15/25/- <sup>[2]</sup> 医药原料药等行业： 15/50/-	15/25/- <sup>[2]</sup> 医药原料药等行业： 15/50/-
总锌	全部	3.0	2.0	1.0	2.0/5.0/5.0 <sup>[2]</sup>	2.0/5.0/5.0 <sup>[2]</sup>
总 α 放射性 (Bq/L)	全部	1	1	1	1	1
总 β 放射性 (Bq/L)	全部	10	10	10	10	10
总镉	全部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
总铅	全部	1.0	0.8	0.8	1.0	1.0
总砷	全部	0.5	0.3	0.1	0.5	0.5

[1]除 pH 值、总 α 放射性和总 β 放射性外，其他污染物排放浓度单位为(mg/L)； [2]第一斜杠前数字为一级标准值，第一和第二斜杠之间数字为二级标准值，第二斜杠后数字为三级标准值。

**表 6-4 本标准控制污染物与 GB18918-2002 标准限值的对比**

控 制 污 染 物	本标准				GB18918-2002	
	控制污 染源	现有 企业	新建 企业	特别排 放限值	2005 年 12 月 31 日前 建设	2006 年 1 月 1 日起 建设
总磷 <sup>[1]</sup>	全部	3	1	0.5	1/1.5/3/5 <sup>[2]</sup>	0.5/1/3/5 <sup>[2]</sup>
总氮	全部	70	30	20	15/20/-/- <sup>[2]</sup>	

[1]排放浓度单位为(mg/L)； [2]第一斜杠前数字为一级 A 标准值，第一和第二斜杠之间数字为一级 B 标准值，第二和第三斜杠之间为二级标准值，第三斜杠后数字为三级标准值。

由表 6-3 和表 6-4 可见，除氨氮、总氮外，本标准控制的新建企业水污染物排放限值均严于或等同于相关标准的一级排放限值，氨氮排放限值等同于 GB8978-1996 二级排放限值。氨氮特别排放限值等同于 GB8978-1996 一级排放限值，总氮排放限值等同于 GB18918-2002 一级 B 标准值。

#### (2) 与现行大气污染物排放标准的对比

稀土工业企业现可参照执行的大气污染物排放标准是《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)和《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)，本标准与这二个标准的对比情况如下：

##### A 控制污染物

GB16297-1996 和 GB9078-1996 的控制污染物分别为 33 和 7 种(类)，而本标准为 6 种(类)。

##### B 污染物排放限值

本标准与现行标准规定的二氧化硫、硫酸雾、颗粒物、氟化物、氯气、氯化氢的有组织 和无组织排放限值对比见表 6-5 至表 6-7。

**表 6-5 本标准与现行标准二氧化硫和颗粒物的排放限值对比 (mg/Nm<sup>3</sup>)**

标准	企业生产类型 (工艺)	现有企业 <sup>[1]</sup>			新建企业 <sup>[2]</sup>			
		二氧化硫	硫酸雾	颗粒物	二氧化硫	硫酸雾	颗粒物	
本标准	采选	/	/	80	/	/	60	
	分解提取	500	45	50	300	40	40	
	萃取分组、分离	/	/	50	300	/	40	
	金属及合金制取	/	/	60	200	/	50	
	稀土硅铁合金制取	/	/	60	/	/	50	
现行标准	GB16297-1996	1200	70	150	960	45	120	
	GB9078-1996	一级标准	850	/	100	禁排	/	禁排
		二级标准	1430	/	200	850	/	100
		三级标准	4300	/	300	1430	/	200

[1]GB16297 称为现有污染源、GB9078 为第一时段, 均指 1997 年 1 月 1 日之前已建成, 环境影响报告书已被批准的企业; [2]GB16297 称新污染源、GB9078 为第二时段, 均指 1997 年 1 月 1 日之后通过环境影响报告书批准的新建、改建、扩建企业。

**表 6-6 本标准与现行标准氟化物、氯气和氯化氢的排放限值对比 (mg/Nm<sup>3</sup>)**

污染物	本标准						GB16297-1996	
	现有企业			新建企业			现有污染源	新污染源
	分解提取	萃取分组、分离	金属及合金制取	分解提取	萃取分组、分离	金属及合金制取		
氟化物	9	7	7	7	5	5	11	9
氯气	30	30	30	20	20	30	85	65
氯化氢	80	80	/	60	60	/	150	100

**表 6-7 本标准控制污染物与现行标准的无组织排放限值对比 (mg/Nm<sup>3</sup>)**

污染物	本标准		GB16297-1996	
	现有企业	新建企业	现有污染源	新污染源
二氧化硫	0.4	0.3	0.5	0.4
硫酸雾	1.2	1.2	1.5	1.2
颗粒物	1.0	0.8	5.0	1.0
氟化物	0.020	0.015	0.020	0.020
氯气	0.4	0.3	0.5	0.4
氯化氢	0.20	0.15	0.25	0.20

由表 6-5、表 6-6 和表 6-7 可见, 本标准控制新建企业大气污染物排放限值均严于 GB9078-1996 中一级标准限值或 GB16297-1996 中最高允许排放浓度限值, 本标准控制现有企业大气污染物排放限值严于或等同于相关标准限值。

## 6.6 其他污染控制指标的确定及制定依据

### 6.6.1 单位产品基准排水量的确定及制定依据

在选矿过程中, 一般选 1 吨原矿需用水 3~3.5 吨, 其中回用水所占比例为 70~75%, 排水量 0.8~1.0 吨。因此确定选矿过程现有企业单位产品基准排水量定为 1.0 吨/吨-原矿, 新建企业或执行特别排放限值的地区单位产品基准排水量定为 0.8 吨/吨-原矿。

根据 2007 年第一次全国污染源普查《稀土金属冶炼行业产排污系数使用手册》: 原料为包头混合型稀土矿, 产品为单一稀土氧化物、单一稀土碳酸盐、单一稀土氯化物; 采用硫酸焙烧-萃取转型-萃取分离生产工艺时, 工业废水排污系数为 78.82~82.36 吨/吨-产品; 采用硫酸焙烧-碳铵转型-萃取分离生产工艺时, 工业废水排污系数为 84.72 吨/吨-产品。采用碱分解-盐酸优溶-萃取分离生产工艺时, 工业废水排污系数为 61.67 吨/吨-产品。

原料为包头混合型稀土矿, 产品为混合氯化稀土、混合碳酸稀土、混合稀土氧化物; 采用硫酸焙烧-碳铵沉淀或盐酸优溶生产工艺时, 工业废水排污系数为 47.85 吨/吨-产品。

原料为氟碳铈矿, 产品为单一稀土氧化物、单一稀土碳酸盐、单一稀土氯化物; 采用氧

化焙烧-盐酸浸出-萃取分离生产工艺时，工业废水排污系数为 37.11 吨/吨-产品。

原料为南方离子稀土矿，产品为单一稀土氧化物、单一稀土碳酸盐、单一稀土氯化物；采用盐酸溶解-P<sub>507</sub>/环烷酸（非氨皂）萃取分离生产工艺时，工业废水排污系数为 35.75 吨/吨-产品。采用盐酸溶解-P<sub>507</sub>/环烷酸（氨皂）萃取分离生产工艺时，工业废水排污系数为 36.45 吨/吨-产品。

上述工业废水排污系数中，包头混合型稀土矿占我国稀土探明储量的 50%以上，工业废水排污系数统计基本涵盖稀土分解提取、萃取分组和分离过程，具有代表性。考虑到本标准应促进稀土企业的节水减排，故在确定稀土分解提取、萃取分组和分离过程单位产品基准排水量（常规产品）时，以全行业的统计数据（78.82~84.72 吨/吨-产品）为基础，减少排水量 20%左右。现有企业分解提取过程单位产品基准排水量定为 30 吨/吨-产品，萃取分组、分离过程单位产品基准排水量定为 35 吨/吨-产品。新建企业或执行特别排放限值的地区分解提取过程单位产品基准排水量定为 25 吨/吨-产品，萃取分组、分离过程单位产品基准排水量定为 30 吨/吨-产品。

因高品质的稀土产品需采用纯水多次洗涤，过滤后方能煅烧，洗涤次数大幅增加，且水质要求高回用困难，故生产荧光级产品和电子级产品时的单位产品基准排水量为常规产品限值分别乘以 2.0 和 2.2 的系数。

#### 6.6.2 单位产品基准排气量的确定及制定依据

选矿过程的废气主要来自破碎、筛分、磨矿等产尘点的通风收尘系统，而产尘点的多少和废气排放量大小由生产规模、选矿工艺、矿石性质等因素决定。根据调查，一般选矿过程的废气排放量为 100~800 标准立方米/吨-原矿。稀土矿山规模较小，选矿工艺相对较简单，因此确定稀土选矿过程的单位产品基准排气量为 300 标准立方米/吨-原矿。

根据 2007 年第一次全国污染源普查《稀土金属冶炼行业产排污系数使用手册》：原料为包头混合型稀土矿，产品为单一稀土氧化物、单一稀土碳酸盐、单一稀土氯化物；采用硫酸焙烧-萃取转型-萃取分离生产工艺时，工业废气排污系数为 157700~162400 标准立方米/吨-产品；采用硫酸焙烧-碳铵转型-萃取分离生产工艺时，工业废气排污系数为 156500 标准立方米/吨-产品；产品为混合氯化稀土、混合碳酸稀土、混合稀土氧化物；采用硫酸焙烧-碳铵沉淀或盐酸优溶生产工艺时，工业废气排污系数为 158500 标准立方米/吨-产品。生产过程中焙烧工艺（分解提取）排气量约占 80%，萃取分组、分离工艺排气量约占 20%。

采用熔盐电解工艺生产稀土金属及合金时，工业废气排污系数为 26050 标准立方米/吨-产品。

考虑到集气量过小可能造成废气净化系统负压偏小，导致无组织排放增加，因此确定分解提取—萃取分组、分离工艺总单位产品基准排气量为 150000 标准立方米/吨-产品；其中分解提取工艺单位产品基准排气量为 120000 标准立方米/吨-产品，萃取分组、分离工艺单位产品基准排气量为 30000 标准立方米/吨-产品。稀土金属及合金生产单位产品基准排气量为 25000 标准立方米/吨-产品。

#### 6.6.3 含钍粉尘无组织排放监控浓度限值的确定及制定依据

考虑到含钍粉尘对人体的危害，产生含钍粉尘的生产设备不得有明显的无组织排放存在。根据《稀土生产场所中放射卫生防护标准》GBZ 139 规定，稀土生产放射工作场所空气中含钍天然放射性核素的粉尘浓度应低于 2mg/m<sup>3</sup>。

本标准确定无组织排放监控点位置设在距生产设备 2 m 处，监控浓度限值定为 2mg/m<sup>3</sup>。结合本标准在企业周界外对颗粒物的监控浓度要求及在该浓度限值控制下，既可保证在稀土生产放射工作场所符合操作人员的放射卫生防护基本要求，无组织排放的含钍粉尘经稀释扩散后也可满足外环境的放射防护要求。

### 6.7 监测要求

### 6.7.1 采样点设置

水和大气污染源样品的采集，国家及行业均已颁布相应的推荐性标准，如大气污染源的 GB/T16157、HJ/T55 和 HJ/T76 等；水污染源的 HJ/T91 和 GB12988 等，这些标准中的相关条款已被本标准引用并成为本标准的条款。在 4.1 条、4.2 条规定了水和大气污染物排放的监控位置，并在 5.1.1 条规定采样点应设在监控位置。

### 6.7.2 污染源自动监控系统

国家环境保护总局第 28 号令发布的《污染源自动监控管理办法》第十条规定：“列入污染源自动监控计划的排污单位，应当按照规定的时限建设、安装自动监控设备及其配套设施，配合自动监控系统的联网”；第十一条规定：“新建、改建、扩建和技术改造项目应当根据批准的环境影响评价文件的要求建设、安装自动监控设备及其配套设施，作为环境保护设施的组成部分，与主体工程同时设计、同时施工、同时投入使用”。据此，5.1.2 规定了新建和现有企业安装污染物排放自动监控设备的方法。

### 6.7.3 采样频次和时间

本标准控制污染物的采样频次和时间，由于国家有关污染源监测技术规范已有明确规定，因而本标准一般未作具体规定，对企业污染物排放情况进行监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

### 6.7.4 测定方法

本标准所列各控制污染物的测定方法，国家及行业均已颁布相应的标准，详见标准文本的表 9 和表 10。

## 7 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

经调研，国外稀土生产规模小，没有单独的稀土工业污染物排放标准，且我国的稀土生产工艺与国外也不一致。故仅能与国外相关标准比较，供参考。

### 7.1 水污染物排放限值

#### 7.1.1 pH 值

各国污水排放的 pH 限值多为 6~9，也有一些国家为 6.5~8.5。本标准规定为 6~9，与绝大多数国家相当。

#### 7.1.2 悬浮物

##### (1) 法国

锌工业为 7mg/L。

##### (2) 西班牙

所有工业：80mg/L。

##### (3) 日本

《水质污浊防止法》规定：200mg/L(日平均为 150mg/L)。

##### (4) 新加坡

排入下水道 400mg/L、排入水体 50mg/L、排入控制水体 30mg/L。

本标准规定新建企业悬浮物的排放限值为 50~70mg/L，与日本的排放限值相近，但与法国、西班牙、新加坡有一定的差距。

#### 7.1.3 氟化物

##### (1) 印度

排入内陆地表水 2.00 mg/L。

##### (2) 美国

怀俄明州排入河流 2.0 mg/L，肯塔基州 80 ppm。

##### (3) 泰国

《工业废水污染物排放标准》排入下水管道 5 ppm。

本标准规定新建企业氟化物的排放限值为 10 mg/L，较美国肯塔基州排放限值严格。

#### 7.1.4 石油类

日本《水质污浊防止法》规定为 5mg/L。

本标准规定新建企业石油类的排放限值为 5mg/L，与日本的排放限值一致。

#### 7.1.5 化学需氧量

##### (1) 法国

锌工业为 40mg/L。

##### (2) 西班牙

为 160mg/L。

##### (3) 日本

《水质污浊防止法》规定为 160mg/L(日平均为 120mg/L)。

##### (4) 德国

联邦水法(WHA)通过废水征税法(AbwAG)规定为 20mg/L。

##### (5) 新加坡

排入下水道为 600mg/L、排入水体为 100mg/L、排入控制水体为 60mg/L。

本标准规定新建企业化学需氧量的排放限值为 40~60mg/L，与西班牙、日本、新加坡、法国相当，但与德国有一定差距。

#### 7.1.6 总磷

##### (1) 牙买加

现有企业 10 mg/L，新建企业 4 mg/L。

##### (2) 美国

纽约州月平均 1.0 mg/L。

##### (3) 日本

污染物水质标准中对于每天向公共水体排放 50m<sup>3</sup> 废水的企业，其日最大排放量 16mg/L，日平均排放限值 8 mg/L。

##### (4) 以色列

5.0 mg/L

本标准规定新建企业总磷的排放限值为 1mg/L，严于上述国家排放标准。

#### 7.1.7 总氮

##### (1) 美国

纽约州 10 mg/L；华盛顿州 8 mg/L；美国《联邦法规条例》40CFR420 钢铁工业的日最大排放限制 0.274kg/kkg，月平均 0.0912kg/kkg。

##### (2) 牙买加

现有企业 30 mg/L，新建企业 10 mg/L。

##### (3) 澳大利亚

9.5 mg/L(冬季)，35 mg/L(夏季)。

##### (4) 日本

工业污染物水质标准中对于每天向公共水体排放 50m<sup>3</sup> 废水的企业，其日最大排放量 120 mg/L，日平均排放限值 60 mg/L。

本标准规定新建企业总氮的排放限值为 30mg/L，严于日本排放标准和澳大利亚夏季排放标准。

#### 7.1.8 氨氮

##### (1) 美国

密苏比州 2 mg/L；美国华盛顿州现有企业或新建企业都不能超过 25mg/L。

##### (2) 印度

排入内陆地表水 50 mg/L。

(3) 澳大利亚

原来标准中氨氮排放限值是 38mg/L，新修订的排放标准提高到 5.0 mg/L(冬季)，3.0 mg/L(冬季)。

(4) 以色列

2.0 mg/L

(5) 日本

工业废水排放标准 10 mg/L。

本标准规定新建企业氨氮的排放限值为 25mg/L，严于印度排放标准，与美国华盛顿州排放标准相当。

7.1.9 锌

(1) 比利时

所有工业：溶解态 3mg/L、全量 7mg/L。

(2) 德国

铜工业：1mg/L。

(3) 挪威

硫酸生产：5mg/L。

(4) 日本

《水质污浊防止法》规定：5mg/L。

(5) 新加坡

排入下水道 10mg/L、排入水体 1mg/L、排入控制水体 0.5mg/L。

(6) 欧盟

欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：废水经适当最佳技术处理后锌可<0.15mg/L。

本标准规定锌的排放限值为 2mg/L，与德国、欧盟有一定差距，但严于日本、新加坡、挪威和比利时。

7.1.10 总 α 放射性

印度：排入内陆地表水 10<sup>-7</sup> millicurie/millitre，即 3.7Bq/L。

本标准严于印度标准。

7.1.11 总 β 放射性

印度：排入内陆地表水 10<sup>-6</sup> millicurie/millitre，即 37Bq/L。

本标准严于印度标准。

7.1.12 镉、铅、砷

一些国家规定的镉、铅、砷、镍的排放限值如表 7-1。

表 7-1 一些国家镉、铅、砷的排放限值 (mg/L)

国家		总镉	总铅	总砷
比利时		1.0	2.0	1.0
德国		0.2	0.5	0.1
挪威		0.2	/	/
西班牙		0.2(月均) 0.4(日均)	0.2	0.5
日本		0.1	0.1	0.1
新加坡	排入下水道	1.0	5.0	5.0
	排入水体	0.1	0.1	1.0
	排入控制水体	0.01	0.1	0.05

此外，欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：废水经适当最佳技术处理后镉浓度可以<0.05mg/L；铅浓度可以<0.05mg/L；砷浓度可以<0.01mg/L。

本标准规定镉、铅和砷的排放限值分别为 0.1、1.0 和 0.5 (0.3) mg/L，总体上要严于上述国家的排放限值。

## 7.2 废气污染物排放限值

### 7.2.1 二氧化硫

#### (1) 比利时

有色金属工业为  $800\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

#### (2) 西班牙

有色金属工业为  $1425\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，其中铜工业为  $1500\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

#### (3) 德国

空气质量技术指令(TALuft)规定为  $800\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

#### (4) 奥地利

为  $300\sim 500\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

本标准规定新建企业的二氧化硫排放限值为分解提取  $300\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，本标准排放限值严于前述各国的排放限值。

### 7.2.2 硫酸雾

#### (1) 西班牙

有色金属工业为  $150\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

#### (2) 欧盟

欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用除雾器可使酸雾降至  $<50\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

本标准规定新建企业的硫酸雾排放限值  $40\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，低于欧盟、西班牙的排放限值。

### 7.2.3 颗粒物

#### (1) 比利时、德国、瑞典、奥地利

除铅以外的有色金属工业为  $20\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

#### (2) 荷兰

除 Zn、Sn 以外的工业为  $25\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

#### (3) 西班牙

一般工业和铜熔炼为  $150\text{mg}/\text{Nm}^3$ ；铜精炼和铜湿法冶炼为  $300\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

#### (4) 日本

1998 年 4 月 1 日修订的《大气污染防治法》规定：一般排放为  $40\sim 700\text{mg}/\text{Nm}^3$ ；特别排放为  $30\sim 200\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

#### (5) 美国

CFR40 第一章第 C 分章的第 60 部份规定：物料干燥现有源为  $45\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，新源为  $23\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

#### (6) 欧盟

欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用织物过滤器、热静电除尘器和旋风除尘器，可使废气中的粉尘含量降至  $<1\text{mg}/\text{Nm}^3$ (最小值)至  $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ (最大值)。

本标准规定新建企业的颗粒物排放限值在  $40\sim 60\text{mg}/\text{Nm}^3$  之间，略高于比利时、德国、瑞典、奥地利、荷兰、美国等国标准，但比日本和西班牙的排放限值严格。

### 7.2.4 氟化物

#### (1) 日本

$1.0\sim 20\text{mg}/\text{Nm}^3$

#### (2) 柬埔寨

$10\text{mg}/\text{m}^3$

本标准规定新建企业的氟化物排放限值在  $5\sim 7\text{mg}/\text{Nm}^3$  之间，与上述标准相当。

### 7.2.5 氯气

#### (1) 德国

除铝熔炼炉外，均为  $5\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

(2) 日本

各设备的排放为 30mg/Nm<sup>3</sup>。

(3) 欧盟

欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用收集与再利用及碱式洗涤器可使氯气含量降至 0.5mg/Nm<sup>3</sup>。

本标准规定新建企业的氯气排放限值为 20~30mg/Nm<sup>3</sup>，与国外排放限值有一定差距。

## 7.2.6 氯化氢

(1) 德国

一般工业为 30mg/Nm<sup>3</sup>。

(2) 日本

各设备的排放为 80~700mg/Nm<sup>3</sup>。

(3) 西班牙

有色金属工业氯化氢的排放限值为 460mg/Nm<sup>3</sup>，其中铜工业为 300mg/Nm<sup>3</sup>。

(4) 欧盟

欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用湿式碱式洗涤器，可使酸性气体降至<50mg/Nm<sup>3</sup>。

本标准规定新建企业的氯化氢排放限值为 60mg/Nm<sup>3</sup>，低于日本和西班牙，但高于欧洲国家的排放限值。

## 8 实施本标准的环境效益及经济技术分析

### 8.1 实施本标准的环境（减排）效益

#### 8.1.1 本标准实施后氨氮减排量

2006 年稀土产品产量达到 15.7 万吨，比 2005 年增长 51.1%。其中，稀土冶炼分离产品产量为 12 万吨(REO)。

沉淀 1 吨稀土氧化物消耗碳酸氢铵 1.6 吨，全国每年用于沉淀转型和轻稀土产品沉淀需要碳酸氢铵在 20 多万吨，产生氨氮 5 万多吨。萃取分离 1 吨南方稀土氧化物（以 REO 计，下同），有机相皂化平均消耗 1 吨液氨；分离 1 吨包头或四川轻稀土氧化物，平均消耗 0.6 吨液氨，分离 12 万吨稀土，需要消耗液氨 9 万多吨，产生氨氮 9~10 万吨。按上述计算，全国稀土冶炼分离行业每年氨氮产生量达到 15 万吨。

目前，有 20%的硫酸稀土采用萃取转型，不消耗碳酸氢铵；50%轻稀土采用碳酸钠或草酸沉淀；南方 40%以上稀土萃取分离企业已采用钠皂化、钙皂化或非皂化工艺，萃取分离过程不产生氨氮废水。据此估算全国稀土行业氨氮产生量约为 8 万吨。

目前用碳氨沉淀或氨皂化的企业约 70%采用蒸发结晶等方法处理高浓度氨氮废水，部分企业低浓度氨氮废水采用气提吹脱等方法处理。因此，全国稀土行业氨氮排放量约为 2.4 万吨。

根据全国环境统计公报，2007 年全国氨氮排放总量 132.4 万吨，稀土行业氨氮排放量约占全国排放总量的 1.81%。

本标准实施后，按全国稀土冶炼废水量 1500 万吨、现有企业氨氮排放限值（50mg/L）计算，全国稀土行业氨氮排放量可减少 2.32 万吨。按新建企业氨氮排放限值（25mg/L）计算，全国稀土行业氨氮排放量可减少 2.35 万吨。

#### 8.1.2 本标准实施后大气污染物减排量

以年焙烧分解包头混合型稀土精矿（REO50%）15 万吨考虑，每焙烧分解 1 吨精矿产生 SO<sub>2</sub> 约 0.5 吨，按达到现行排放标准计，全国稀土行业二氧化硫排放量为 15000 吨左右。根据全国环境统计公报，2007 年全国二氧化硫排放总量 2468.1 万吨，稀土行业二氧化硫排放量约占全国排放总量的 0.06%。

本标准实施后，按现有企业二氧化硫排放限值（500mg/m<sup>3</sup>）计算，全国稀土行业二氧



化硫排放量可减少 7500 吨。按新建企业二氧化硫排放限值 ( $300\text{mg}/\text{m}^3$ ) 计算, 全国稀土行业二氧化硫排放量可减少 7800 吨。

以年焙烧分解包头混合型稀土精矿 (REO50%) 15 万吨考虑, 本标准实施后, 按现有企业硫酸雾排放限值 ( $45\text{mg}/\text{m}^3$ ) 计算, 全国稀土行业硫酸雾排放量可减少 26182 吨。按新建企业硫酸雾排放限值 ( $40\text{mg}/\text{m}^3$ ) 计算, 全国稀土行业硫酸雾排放量可减少 26244 吨。

以年焙烧分解包头混合型稀土精矿 (REO50%) 15 万吨考虑, 本标准实施后, 按现有企业氟化物排放限值 ( $11\text{mg}/\text{m}^3$ ) 计算, 全国稀土行业氟化物排放量可减少 5233 吨。按新建企业氟化物排放限值 ( $9\text{mg}/\text{m}^3$ ) 计算, 全国稀土行业氟化物排放量可减少 5236 吨。

以年焙烧分解包头混合型稀土精矿 (REO50%) 15 万吨考虑, 本标准实施后, 按现有企业颗粒物排放限值 ( $50\text{mg}/\text{m}^3$ ) 计算, 全国稀土行业颗粒物排放量可减少 5925 吨。按新建企业颗粒物排放限值 ( $40\text{mg}/\text{m}^3$ ) 计算, 全国稀土行业颗粒物排放量可减少 5940 吨。

## 8.2 实施本标准的技术经济分析

因稀土工业企业规模相对较小, 生产厂家数量大, 生产工艺及产品种类多, 采用的污染治理技术多种多样; 故仅对产生量较大且具有代表性的氨氮废水和焙烧分解废气处理措施进行经济技术分析。

### 8.2.1 氨氮废水处理投资估算及运营费用

稀土冶炼生产过程中共产生三种含氨氮废水: 包头混合稀土矿硫酸强化焙烧后, 水浸、中和除杂得到的硫酸稀土溶液, 经碳铵沉淀转型工序, 产生碳酸稀沉淀原液废水和碳酸稀土沉淀洗涤废水, 该废水中主要含硫酸铵; 单一氯化稀土溶液碳沉工序产生单一碳酸稀土沉淀原液废水和碳酸稀土沉淀洗涤废水, 该废水中主要含氯化铵; 萃取分离皂化工序产生氯化铵废水。目前平均每处理一吨稀土精矿, 进行分解、萃取分离、沉淀后, 共产生 70 吨左右废水。

稀土化合物沉淀过程中, 碳酸氢铵沉淀工艺产生高浓度氨氮废水, 洗涤沉淀产生低浓度氨氮废水。其中, 氯化铵废水中氨氮量为  $80\sim 100\text{g}/\text{L}$  和  $5\sim 10\text{g}/\text{L}$  两种, 硫酸铵废水中氨氮量为  $5\sim 10\text{g}/\text{L}$ 。

在稀土萃取分离过程中, 目前很多稀土企业采用氨皂工艺, 该工艺产生的废水中氨氮量为  $160\sim 200\text{g}/\text{L}$ 。

#### (1) 末端处理措施

##### A 高浓度氨氮废水处理

目前对高浓度氨氮废水可采用蒸发浓缩结晶的方法处理, 按日处理  $50\text{m}^3$  废水 (氨氮浓度  $\sim 100\text{g}/\text{L}$ ) 规模计, 总投资费用约 800 万元,  $1\text{m}^3$  废水的处理费用约 130 元。

如蒸发浓缩结晶产出的氯化铵能达到农用化肥标准, 可取得一定经济效益。

##### B 低浓度氨氮废水处理

目前对低浓度氨氮废水处理的方法是采用气提吹脱或通过膜处理的工艺。按日处理  $1000\text{m}^3$  废水 (氨氮浓度  $6\sim 7\text{g}/\text{L}$ ) 规模计, 气提吹脱工艺总投资费用约 250 万元,  $1\text{m}^3$  废水的处理费用约 5 元。

#### (2) 源头治理措施

##### A 沉淀和皂化工艺改造

采用生产成本较低的碳铵沉淀和氨水皂化工艺进行稀土化合物沉淀和稀土萃取分离, 用常规废水处理方式, 氨氮难于达标排放。部分稀土生产企业对萃取分离工艺进行了全面改造, 采用碳酸钠沉淀和液碱皂化工艺, 通过源头治理方式减少氨氮排放。

碳酸钠沉淀工艺与碳铵沉淀工艺比较, 平均每生产 1 吨稀土氧化物将增加生产成本约 1100 元。液碱皂化工艺与氨水皂化工艺比较, 平均每生产 1 吨稀土氧化物将增加生产成本  $1500\sim 2800$  元。

废水排放可以做到达标。

## B 非皂化萃取转型与分离工艺

为解决钠皂化萃取分离成本过高的问题，进一步降低生产成本，北京有色金属研究总院开发了非皂化萃取分离技术。

硫酸稀土溶液萃取转型工艺，采用 P204 萃取稀土，然后用盐酸反萃制备氯化稀土溶液。该工艺不产生氨氮废水，成本低。已在甘肃稀土公司、包头金蒙稀土公司等企业应用近 10 年，总处理量达 3 万吨。10000 吨/年的生产线投资比碳酸氢铵沉淀转型工艺增加 400 万元左右。

P507-HCl 体系非皂化萃取分离单一稀土工艺，目前已在 3 家企业应用，稳定运行 1 年多，从源头消除氨氮废水污染，原有萃取分离设备保持不变，降低运行成本 1800-2000 元/吨 REO，废水达到国家排放标准。3000 吨/年的生产线改造费用约 100 万元左右。

### 8.2.2 焙烧分解废气处理投资估算及运营费用

我国包头白云鄂博混合型稀土精矿是世界上最大的轻稀土资源，稀土矿物为氟碳铈矿和独居石，二者的比例一般为 7:3。目前，工业上主要采用烧碱法和浓硫酸焙烧法两种工艺处理包头混合型稀土矿，先获得混合稀土溶液，然后采用 P507（或 P204）进行萃取转型和分离。目前，90%左右的包头混合型稀土矿均采用浓硫酸焙烧工艺冶炼。

该工艺是北京有色金属研究总院于上世纪八十年代开发成功的工艺，经过近三十年的不断发展完善，已经成为处理包头混合型稀土矿的主流工艺，该工艺对各种品位的稀土矿物的适应性强，且具有处理成本低廉的优势。目前，工业上主要采用品位为 50%左右的精矿作为原料。

包头稀土精矿中含萤石（ $\text{CaF}_2$ ）和氟碳铈矿（ $\text{REFCO}_3$ ），采用浓硫酸高温焙烧分解精矿时产生氟化氢和氟硅酸，硫酸挥发、分解产生二氧化硫、硫酸雾，回转窑加热方式同时还产生大量含尘烟气。每处理 1 吨（REO50%）稀土精矿，将产生硫酸雾 150~200 kg，二氧化硫 50~60 kg，氟化物 30~40kg，烟尘 30~50 kg，焙烧 1 吨精矿将产生约  $100000\text{Nm}^3$  的焙烧废气。

焙烧废气主要采用液碱或水喷淋吸收处理，尾气可做到达标排放。但最突出和最难解决的就是焙烧尾气净化产生的大量酸性废水的处理，每处理 1 吨矿要排出 15 吨酸性废水，其中含有混酸 0.5 吨。由于其排出量大、成份复杂、杂质量高、腐蚀严重，要处理到达标，难度大成本高。

包头华美稀土公司应用 WXP 冷激降温吸收及混冷换热吸收工艺和 1.5AP 三级减压低温节能浓缩工艺等酸回收核心技术，并在工程设计实施过程中对核心技术进行优化和扩展，从净化废水中回收 70%的硫酸和 15%的氢氟酸，已经基本解决了浓硫酸焙烧尾气净化废水中的硫酸和氟化物的回收问题。

以年处理 40000 吨精矿规模焙烧分解生产线计，焙烧尾气净化和酸回收装置总投资约 4000 万元，运行费用每年约 650 万元，年回收酸和节水收益 3600 万元。

### 8.2.3 达到本标准新建企业排放限值所需投资估算

以我国将稀土产品产量控制在 15 万吨左右为基础，全行业水污染物排放浓度达到本标准新建企业限值，估计需投资 11 亿元，年运行费用约 2.8 亿元。每吨产品增加生产成本 1000~1500 元。

以我国将稀土产品产量控制在 15 万吨左右为基础，全行业大气污染物排放浓度达到本标准新建企业限值，估计需投资 2 亿元，年运行费用约 3000 万元。

新建稀土冶炼建设项目的环保投资约占直接工程投资的 9%左右，约占工程总投资的 6%左右。

## 9 对实施本标准的建议

稀土生产过程中需消耗盐酸、液碱，如制备 1 吨（以 REO 计）氯化稀土，要用 9.5N 工

业盐酸 2.22 吨，其排放的废水中氯离子浓度高。《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》（GB/T 11914-1989）不适用于含氯离子浓度大于 1000mg/L（稀释后）的含盐水，因测定水样的 COD 时，以硫酸银为催化剂，氯离子能被重铬酸钾氧化与硫酸银反应产生沉淀，影响测定结果。故本标准的 COD 测定方法规定采用《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》（HJ/T70-2001）和《高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法》（HJ/T132-2003）。