

ICS XXXXXX
CCS X XXX

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—20XX

稀土精矿酸碱处理生产有价值元素回收技术 规范

Technical specification for recovery of valuable elements in the
production of rare earth concentrate treated by acid and base

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 工艺流程与技术要求	1
5 资源与环境要求	5
附 录 A （规范性） 计算方法	7
图 1 混合稀土精矿酸碱浆化分解工艺流程图	2
图 2 氟碳铈矿精矿冶炼工艺流程图	3
图 3 独居石精矿碱法工艺流程图	4
图 4 离子型稀土矿混合稀土氧化物处理工艺流程图	5
表 1 稀土精矿酸碱处理有价元素回收评价指标	5

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件的发布机构提请注意，本文件涉及专利《含氟的稀土矿物颗粒的处理方法》中的内容。

本文件主要起草单位：包头稀土研究院、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、中国稀土（凉山）有限公司、中国南方稀土集团有限公司

本文件主要起草人：

稀土精矿酸碱处理生产有价元素回收技术规范

1 范围

本文件规定了用于稀土精矿酸碱处理生产有价元素回收技术的工艺流程、技术要求、资源及环境要求。

本文件适用于采用酸碱处理稀土精矿回收有价元素的技术。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 8978 污水综合排放标准

GB 11806 放射性物品安全运输规程

GB 14500 放射性废物管理规定

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准

GB/T 26451 稀土工业污染物排放标准

GB/T 29435 稀土冶炼加工企业单位产品能源消耗限额

GB/T 32327 工业废水处理与回用技术评价导则

T/CNIA 0005-2018 绿色设计产品评价技术规范 稀土湿法冶炼分离产品

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

稀土精矿 rare earth concentrate

稀土矿石经选矿富集后，稀土含量达到冶炼要求的产品。包括氟碳铈矿-独居石混合精矿、氟碳铈矿精矿、独居石精矿和离子型稀土矿混合稀土氧化物。

3.2

酸碱处理 acid and alkali treatment

以稀土精矿为原料，采用酸性介质或者碱性介质分解提取回收混合稀土化合物的方法。

3.3

有价元素回收率 Recovery rate of valuable elements

稀土精矿酸碱处理过程中，获得相应价元素产品中的有价元素总量与投入原料中有价元素的总量比值。

4 工艺流程与技术要求

4.1 混合稀土精矿酸碱浆化分解工艺

4.1.1 硫酸浆化分解

将混合稀土精矿与硫酸溶液按比例混合，在反应釜中进行搅拌加热，反应结束后过滤、洗涤得到酸浸液与酸浸渣，酸浸渣为硫酸稀土结晶物与未分解的矿物，酸浸液可以补充硫酸继续与混合稀土精矿反应。

4.1.2 含氟尾气回收

硫酸浆化分解含氟矿物过程中产生大量氟化氢与四氟化硅气体，可通过直接冷凝含氟尾气得到氢氟酸与氟硅酸混酸产品。

4.1.3 硫酸稀土浸出

将酸浸渣与水按比例混合，酸浸渣中硫酸稀土结晶物溶解到水中，浸出结束后通过过滤、洗涤得到硫酸稀土浸出液与水浸渣。

4.1.4 硫酸稀土转型

将硫酸稀土浸出液通过沉淀或者萃取转型，得到混合氯化稀土溶液。

4.1.5 碱分解

水浸渣主要为独居石矿物，将独居石矿与液碱混合，在碱解罐中加热搅拌反应，反应结束后过滤、洗涤得到碱饼与碱洗水。

4.1.6 盐酸溶出

将碱饼进行盐酸溶出，溶出罐中加入盐酸后升至指定温度，缓慢将入碱饼，当溶液达到一定酸度后，反应结束后进行固液分离，得到氯化稀土溶液。

4.1.7 磷酸钠结晶

碱洗水通过冷却结晶后固液分离得到磷酸钠和滤液，滤液蒸发浓缩后可回用于碱分解。

混合稀土精矿酸碱浆化分解工艺流程图如下：

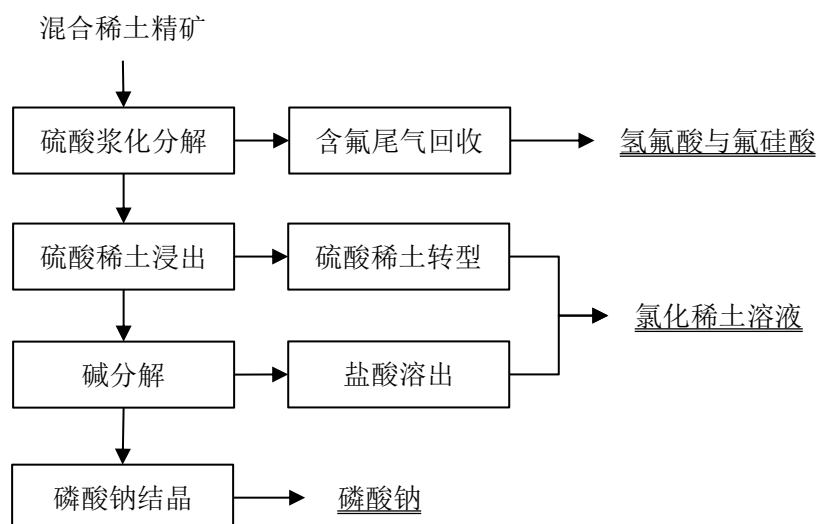


图1 混合稀土精矿酸碱浆化分解工艺流程图

4.1.8 工艺控制要求

- a) 硫酸浆化分解含氟矿物工艺中硫酸溶液浓度范围为50%~70%，反应温度为120℃~160℃，液固比3~6:1。
- b) 硫酸稀土浸出过程中水与精矿质量比为8~12:1，常温浸出，浸出时间为1~3小时。
- c) 水浸渣碱分解中液碱浓度在40%~65%，温度为120~180℃，反应时间为2~12小时。
- d) 盐酸溶解氢氧化稀土过程中控制溶液pH值为1~2之间，温度在70℃以上。
- e) 磷酸钠结晶过程将碱洗水冷却至40℃以下得到磷酸钠。

4.2 氟碳铈矿精矿氧化焙烧-酸浸-碱转工艺

4.2.1 氧化焙烧

氟碳铈矿精矿在一定温度下受热分解释放出二氧化碳气体，三价铈被氧化成四价铈，得到多孔隙焙烧矿，主要成份是稀土氧化物、氟化物和氟氧化物。

4.2.2 一次盐酸浸出

盐酸分解焙烧矿中的非铈稀土氧化物，少量四价铈还原为三价铈得到少铈氯化稀土溶液，氯离子被氧化生成氯气，可通过酸雾喷淋塔进行吸收处理。

4.2.3 碱转水洗

将第一次盐酸浸出后的未分解矿物与氢氧化钠按一定比例混合，其中氟化稀土与氢氧化钠反应生成氢氧化稀土，产物是氢氧化稀土、氟化钠、未分解矿物和剩余氢氧化钠。

碱转产物加入清水洗涤，去除氟化钠和剩余氢氧化钠，得到氢氧化稀土及未分解矿物，合格后的水洗渣浆进入第二次盐酸浸出。水洗产生的含氟碱性废水可用于酸雾喷淋塔中和吸收氯气，也可去污水处理站提取氟资源。

4.2.4 二次盐酸浸出

碱转水洗得到的氢氧化稀土及未分解矿物，主要成份是非铈氢氧化稀土和未分解的氧化铈。加入计算量的盐酸，非铈氢氧化稀土与盐酸反应得到少铈氯化稀土溶液，氧化铈不与盐酸反应，与未分解矿物形成铈富集物。

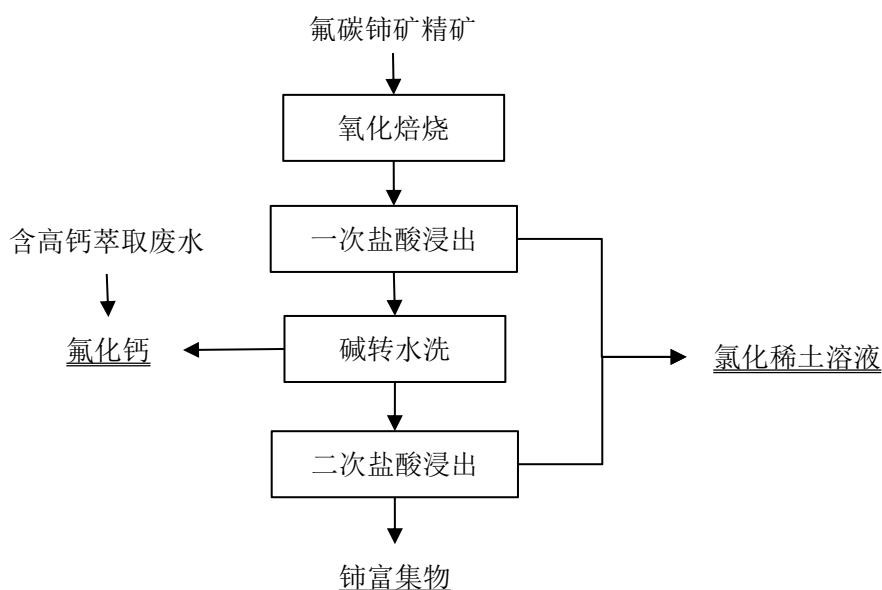


图2 氟碳铈矿精矿冶炼工艺流程图

4.2.5 工艺控制要求

- a) 氧化焙烧的温度范围在620~660℃之间。
- b) 一次盐酸浸出的固液比在3~5: 1之间，常温浸出，浸出时间为4~5小时。
- c) 碱转反应温度大于95℃，反应时间8小时。水洗合格的pH为7~8。
- d) 二次盐酸浸出的固液比在3~4: 1之间，常温浸出，浸出时间在3~4小时。

4.3 独居石精矿碱法工艺

4.3.1 磨矿

将独居石精矿通过物理破碎等手段进行研磨，使独居石矿物粒度满足后续工艺的技术要求。

4.3.2 碱分解

将磨细后的独居石精矿与碱液按比例混合进行分解，反应结束后，过滤洗涤得到碱饼和碱洗水。

4.3.3 磷酸钠回收

碱洗水通过冷却结晶后固液分离得到磷酸钠和滤液，滤液蒸发浓缩后可回用于碱分解。

4.3.4 盐酸溶出

碱饼经充分洗涤除去 PO_4^{3-} 后，用HCl优先将稀土溶解出来，而使钍、铀留在沉淀物中，过滤得到优溶渣和氯化稀土溶液，其中钍、铀等放射性主要富集在优溶渣中。

独居石碱法工艺流程图如下：

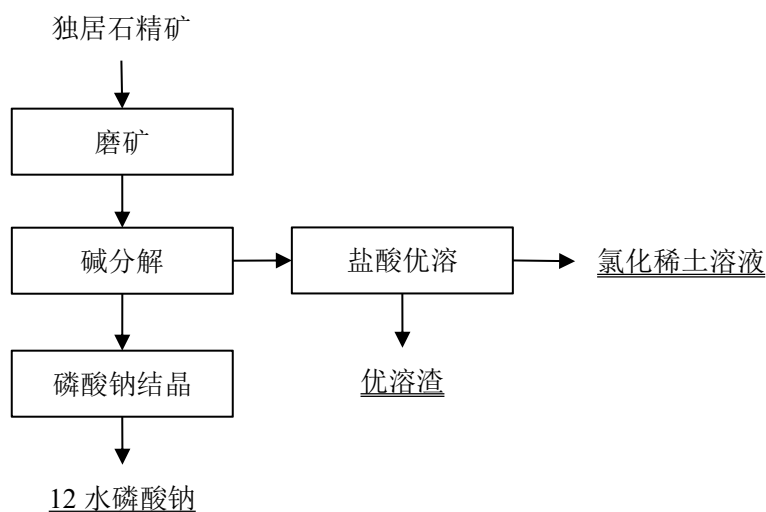


图3 独居石精矿碱法工艺流程图

4.3.5 工艺控制要求

- a) 独居石精矿磨矿过程中将矿物粒度破碎至325目。
- b) 水浸渣碱分解中液碱浓度在40%~65%，温度为120~180℃，反应时间为2~8小时。
- c) 盐酸溶解氢氧化稀土过程中控制溶液pH值在4.0~5.3之间。
- d) 磷酸钠结晶过程将碱洗水冷却至40℃以下得到磷酸钠。

4.4 离子型稀土矿混合氧化物酸溶工艺

4.4.1 调浆

将离子型稀土矿混合稀土氧化物与适量的水混合调浆，避免酸溶时局部过热冒槽。

4.4.2 盐酸溶解

在矿物浆液中缓慢加入适量盐酸，加热搅拌反应，直至料液pH值为1~2时停止加酸并进行长时间搅拌。

4.4.3 除杂

在料液中先加入适量矿物，再加入少量液碱调节pH值，除去料液中大部分铝离子，过滤后得到酸溶渣和氯化稀土溶液。

4.4.4 澄清

滤液澄清后得到纯净氯化稀土溶液。

离子型稀土矿混合稀土氧化物处理工艺流程如下图：

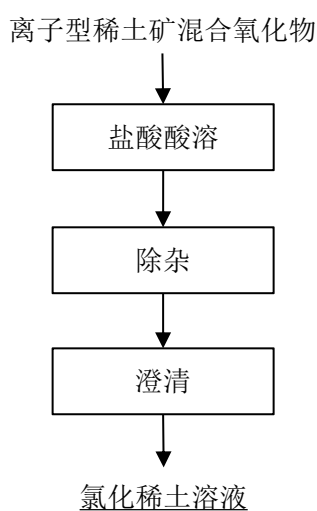


图4 离子型稀土矿混合稀土氧化物处理工艺流程图

4.4.5 工艺控制要求

- a) 盐酸溶解过程中，原料耗比：1:2.65(T)，反应温度为70~80℃。
- b) 除杂过程先加入矿物调节料液pH值至2.5~3，再加入少许液碱调节pH值至3.7~4。
- c) 料液澄清时间为一昼夜。
- d) 混合氯化稀土溶液： $C_{RE^{3+}} \geq 1.00 \text{ mol/L}$ ；pH=3.7~4.0。

5 资源及环境要求

5.1 资源回收要求

表1 稀土精矿酸碱处理有价值元素回收评价指标

矿物种类	指标	单位	基准值	判定依据
混合稀土精矿	REO回收率	%	93	现场数据
	F回收率	%	95	现场数据
	P ₂ O ₅ 回收率	%	70	现场数据
氟碳铈矿精矿	REO回收率	%	93	现场数据
	F回收率	%	90	现场数据

独居石精矿	REO回收率	%	93	现场数据
	P ₂ O ₅ 回收率	%	90	现场数据
	Th/U回收率	%	90	现场数据
离子型稀土矿混合稀土氧化物	REO回收率	%	98	现场数据

注：现场数据采用附录A方式计算。

单位产品酸/碱消耗量应符合《稀土冶炼行业清洁生产评价指标体系》中清洁生产评价指标的 I 级指标。

单位产品新鲜水消耗应符合《稀土冶炼行业清洁生产评价指标体系》中清洁生产评价指标的 I 级指标。

单位产品综合能耗应符合GB 29435中稀土冶炼加工企业单位产品能耗先进值。

企业的原辅材料及能源使用量、产品产量、废水、废气和固体废物产出量及相关技术经济指标等，以法定月报或年报表为准。污染物产生指标的采样和检测按照相关技术规范执行，并采用国家或行业标准监测方法，详见GB 26451。

5.2 环境要求

- a) 稀土精矿酸碱处理生产过程中产生的废水通过处理后，处理后排放应符合 GB 8978、GB/T 26451 和 GB/T 32327 的要求。
- b) 稀土精矿酸碱处理生产过程中产生的废气通过处理后，处理后排放应符合 GB/T 26451 和 GB 16297 的要求。
- c) 稀土精矿酸碱处理生产过程中产生的一般固体废物应按照 GB 18599 的要求进行贮存、处置。危险固废按 GB 18597 要求进行收集、贮存、运输、处置。含放射性固体废物按照 GB 14500，应建坝稳定存放或就地浅埋，然后土壤覆盖植被，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，或按 GB 11806 有关规定执行。
- d) 稀土精矿生产企业应建立完善的污染防治制度，定期维护环境保护设施，建立完善的废气处理、废水治理、固体废物处置等环境保护相关记录。

附 录 A
(规范性)
计算方法

A.1 稀土回收率的计算

稀土回收率以 R_i 记，按式 (A.1) 计算

$$R_i = \frac{m_i}{M_i} \times 100\% \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

m_i —回收得到的混合硫酸稀土浸出液与混合氯化稀土料液中稀土元素 i 的质量数值，以氧化物计，单位为千克 (Kg)。

M_i —稀土精矿中稀土元素 i 的质量数值，以氧化物计，单位为千克 (Kg)。

A.2 氟回收率的计算

氟元素回收率以 R_F 记，按式 (A.2) 计算

$$R_F = \frac{m_F}{M_F} \times 100\% \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

m_F —回收得到的氢氟酸与氟硅酸混酸或氟化钙产品中氟元素 F 的质量数值，单位为千克 (Kg)。

M_F —稀土精矿中氟元素 F 的质量数值，单位为千克 (Kg)。

A.3 磷回收率的计算

磷元素回收率以 R_P 记，按式 (A.3) 计算

$$R_P = \frac{m_P}{M_P} \times 100\% \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

m_P —回收得到的磷酸三钠中磷元素 P 的质量数值，以氧化物计，单位为千克 (Kg)。

M_P —稀土精矿中磷元素 P 的质量数值，以氧化物计，单位为千克 (Kg)。