

离子型稀土矿山尾水处理膜清洗剂的开发与探讨

陈玉福*, 陈 谦, 陈 斌, 祝怡斌

矿冶科技集团有限公司, 北京

收稿日期: 2025年2月13日; 录用日期: 2025年3月10日; 发布日期: 2025年3月24日

摘 要

反渗透技术在离子型稀土矿尾水处理中的应用不断增加, 既提高了稀土资源的回收率, 又防止尾水中残留浸矿剂及重金属污染环境, 具有很好的应用前景。反渗透膜在长期运行过程中, 由于水中杂质在膜表面的积累, 会导致膜污染, 降低膜的通量和分离效率, 反渗透膜清洗剂的使用成为必不可少的环节。文章针对反渗透膜污染的类别探讨了各类清洗剂的特点及清洗的机理, 针对离子型稀土矿尾水膜处理形成的硫酸钙垢, 以柠檬酸为主清洗剂, 加入表面活性剂十二烷基苯磺酸钠, 探索了主清洗剂浓度、表面活性剂对清洗效果的影响, 总结了目前膜清洗剂存在的问题及未来发展方向。

关键词

反渗透技术, 离子型稀土矿, 尾水处理, 膜清洗剂

Development and Discussion of Membrane Cleaning Agent for Tail Water Treatment of Ionic Rare Earth Mines

Yufu Chen*, Qian Chen, Bin Chen, Yibin Zhu

BGRIMM Technology Group, Beijing

Received: Feb. 13th, 2025; accepted: Mar. 10th, 2025; published: Mar. 24th, 2025

Abstract

The application of reverse osmosis technology in tail water treatment of ionic rare earth mines is

*通讯作者。

文章引用: 陈玉福, 陈谦, 陈斌, 祝怡斌. 离子型稀土矿山尾水处理膜清洗剂的开发与探讨[J]. 环境保护前沿, 2025, 15(3): 315-320. DOI: 10.12677/aep.2025.153039

increasing and has a good application prospect, which not only improves the recovery rate of rare earth resources, but also prevents the residual leaching agent and heavy metals in the tail water from polluting the environment. In the long-term operation of reverse osmosis membrane, due to the accumulation of impurities in water on the surface of the membrane, it will lead to membrane fouling, reduce the flux and separation efficiency of the membrane, and the use of reverse osmosis membrane cleaning agent has become an indispensable link. In view of the reverse osmosis membrane pollution type, this article discusses the different characteristics and theories of membrane cleaning agents. By taking calcium sulfate scale as an example, this article develops a new type of membrane cleaning agent by using citric acid as main cleaning agent and adding sodium dodecylbenzene sulfonate as surfactant. Meanwhile, this article discusses the influence of the main cleaning agent concentration and surfactant, and summaries the existing problems and future development directions of membrane cleaning agents.

Keywords

Reverse Osmosis Technology, Ionic Rare Earth Mines, Tail Water Treatment, Membrane Cleaning Agents

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

离子型稀土矿富含中重稀土元素，是重要的战略资源，在我国南方地区分布广泛，如江西、广东、福建、湖南等省[1]。离子型稀土矿的开采工艺经历了池浸、堆浸及原地浸矿三个阶段，目前原地浸矿工艺为离子型稀土矿唯一允许采矿工艺。该工艺通过向含矿层注入硫酸铵或硫酸镁等浸矿剂，浸矿剂在渗流过程中与含矿层土壤中吸附的稀土元素发生离子交换，从而使稀土元素进入浸出母液中，最终通过矿层底部的收液系统收集后送至母液处理车间回收稀土。由于含矿层中稀土品位低，浸出液浓度会随着浸出过程逐渐降低。当浸出液中稀土浓度低于 0.1 g/L 时(此时浸出液称为尾水)稀土回收难度较大且成本高，且浸出液中含少量浸矿剂、重金属等污染组分，直接排放对周边水土环境具有潜在污染风险。为充分回收尾水中的稀土资源，防止尾水排放对水土环境的污染，近年来部分矿山采用反渗透技术对尾水进行浓缩，浓水回收稀土后用于下个矿块配液环节，清水回用至淋洗工序或达标排放，既提高了资源回收率，又保护环境。

反渗透技术是一种高效、环保、节能的水处理技术，通过半透膜的选择性分离作用，去除水中的溶解盐类、胶体、微生物和有机物等杂质，在海水淡化、工业废水处理等领域应用广泛。如陈斌、李青等采用超滤 + 两级 BKM 特种反渗透膜对尾水进行处理，处理后浓水中稀土平均浓度达到 313.4 mg/L，产水中氨氮浓度 8.4~14.6 mg/L，低于相关排放标准要求[2]；欧阳慧等人对尾水开展两级反渗透膜处理小试，结果表明尾水处理后氨氮 52 mg/L 降至 0.81 mg/L，截留率达到 98.44%，硫酸根离子由 260 mg/L 降至 5 mg/L，截留率达到 98.07% [3]。然而，反渗透膜在长期运行过程中，水中杂质会在膜表面或膜孔内积累，进而降低膜的通量和分离效率。为了恢复膜的性能，必须采用反渗透膜清洗剂对膜进行清洗。

2. 反渗透膜污染的类型

反渗透膜污染是指由于水中杂质在膜表面或膜孔内累积导致膜通量和分离效率降低的现象。根据污染物的性质可分为无机污染、有机污染、生物污染、胶体污染等四大类[4]。无机污染常见为水中存在的

钙、镁等无机金属离子形成的不溶性盐类沉积在膜表面，形成致密的垢层，降低膜通量，如碳酸钙垢、硫酸钙垢等；有机污染是由于水中的有机物质吸附在膜表面，如腐殖酸、蛋白质、多糖、油脂等吸附在膜表面，形成凝胶层，导致膜通量下降；生物污染是由细菌、藻类等膜表面形成生物膜，不仅会堵塞膜孔，还会分泌胞外聚合物(EPS)，进一步加剧膜污染；胶体污染由水中的胶体颗粒(如粘土、硅胶、铁胶体等)在膜表面沉积引起的。胶体颗粒通常带有电荷，容易在膜表面积累，形成致密的污染层。这些污染的存在导致膜通量降低，对污染物的分离效率降低，需使用清洗剂进行清洗。

3. 反渗透膜清洗剂的种类及清洗机理

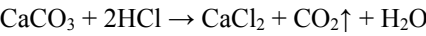
根据污染物的性质和清洗需求，反渗透膜清洗剂可分为酸性清洗剂、碱性清洗剂、氧化性清洗剂、表面活性剂、复合清洗剂、含酶清洗剂等类型，各类清洗剂的适用特点见表 1 [5]。

Table 1. Applicable characteristics of various types of cleaning agents
表 1. 各类清洗剂的适用特点

清洗剂类型	适用特点
酸性清洗剂	盐酸 具有较强的溶解能力，可有效去除碳酸钙垢
	柠檬酸 对金属离子有较强的螯合作用，适合清洗铁、钙等金属沉积物
	硫酸 适用于去除硫酸钙垢，但需注意控制浓度，避免对膜材料造成腐蚀
碱性清洗剂	氢氧化钠 具有较强的皂化作用，可将油脂类污染物分解为可溶性物质
	碳酸钠 适用于去除轻度有机污染，同时对胶体颗粒有一定的分散作用
氧化性清洗剂	次氯酸钠 具有较强的氧化性，可破坏有机物的分子结构，杀灭微生物
	过氧化氢 是一种环保型氧化剂，适用于去除生物膜和有机污染物
表面活性剂	十二烷基苯磺酸钠 具有优异的乳化性和分散性，可有效去除油脂和胶体颗粒
	聚氧乙烯醚 是一种非离子表面活性剂，适用于去除蛋白质和多糖类污染物
复合清洗剂	/ 多功能性，可同时去除多种污染物
含酶清洗剂	/ 对微生物膜污染具有较好的清洗效果

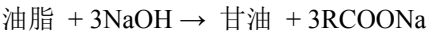
3.1. 酸性清洗剂

酸性清洗剂主要用于去除无机污染，特别是碳酸钙、硫酸钙等难溶性盐类。常用的酸性清洗剂包括盐酸、柠檬酸及硫酸等，分别适用碳酸钙、金属沉积物及硫酸钙垢的清洗。其主要机理为酸与无机盐发生化学反应，生产可溶性盐类，这种反应使无机沉积物从膜表面脱离，恢复膜通量，从而达到清洗效果。但该类清洗剂如盐酸、硫酸具有腐蚀性，需注意控制使用浓度，避免对膜材料造成腐蚀。



3.2. 碱性清洗剂

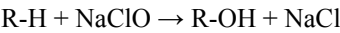
碱性清洗剂主要用于去除有机污染和生物污染，常用的碱性清洗剂包括氢氧化钠及碳酸钠，分别适用于油脂类污染物及轻度有机污染物。其清洗机理主要是通过皂化反应将油脂类污染物分解为可溶性脂肪酸盐，另一方面碱性清洗剂还可破坏生物膜的结构，使其从膜表面脱落。



3.3. 氧化性清洗剂

氧化性清洗剂主要用于去除顽固的有机污染和生物污染，常用的氧化性清洗剂包括次氯酸钠及过氧

化氢，其主要机理为通过氧化反应破坏有机污染的分子结构，将有机物降解为可溶性物质，便于冲洗，如次氯酸钠可将有机物氧化为小分子物质。



3.4. 表面活性剂

表面活性剂主要用于去除胶体污染和油脂污染。常用的表面活性剂包括十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠及聚氧乙烯醚等，表面活性剂通过降低表面张力，使胶体颗粒和油脂从膜表面脱离。表面活性剂的亲水基团和疏水基团分别与水相和油相结合，形成乳状液，便于冲洗。

3.5. 复合清洗剂

复合清洗剂是将酸性、碱性、氧化性和表面活性剂按一定比例复配而成，具有多功能性，可同时去除多种污染物。

3.6. 含酶清洗剂

含酶清洗剂中添加了生物酶，利用生物酶极高的催化能力，将蛋白质等大分子有机物分解为水溶性的小分子有机物予以去除，对微生物膜污染清洗效果好[6]。但应注意控制清洗条件确保酶的活性得到最大发挥。

近年来，在传统的酸性、碱性等反渗透膜清洗剂的基础上，逐步开发了一种较传统清洗剂清洗更具针对性及环境友好的反渗透膜电化学清洗方法，该方法原理主要是在电场作用下，含稀酸、稀碱等电解液发生氧化还原反应生成氢离子、氢氧根离子、自由基等活性物质，这些活性物质可分解膜表面的有机、无机污染物，杀灭微生物或通过改变污染物电荷使其从膜表面脱离从而达到清洗的效果。

4. 离子型稀土矿尾水处理膜清洗剂的开发

4.1. 膜结垢的成分

离子型稀土矿尾水中主要含钙、镁等阳离子及硫酸根等阴离子，在反渗透高压环境系统下在反渗透膜表面形成微量难溶盐类沉积。笔者采取了江西省赣州市某稀土矿山尾水处理反渗透膜的结垢物，对其主要成分进行分析。结果表明，离子型稀土矿尾水处理膜结垢物中以硫酸钙为主，另含有少量的镁、铁、铝、锶等的结垢物，见表 2。结垢物中大部分为石膏，也见少部分硅酸钙及碳酸镁，见图 1。

Table 2. Multi-component analysis results of scales

表 2. 结垢物多组分分析结果

Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Ca (%)	Mg (%)	Si (%)	S (%)
0.017	0.05	<0.001	22.78	0.11	0.018	20.9

4.2. 膜清洗剂的探索开发

针对膜结垢物的成分特点，笔者在实验室内探索了以柠檬酸为主清洗剂、十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂对清洗效果的影响。设置了四组探索性实验，分别为 5%柠檬酸、10%柠檬酸、5%柠檬酸 + 1%十二烷基苯磺酸钠、10%柠檬酸 + 1%十二烷基苯磺酸钠，在四组实验中分别加入 20 mg 的结垢物，记录结垢物的溶解时间及结垢物的溶解率。

实验结果表明：随着主清洗剂柠檬酸浓度的增加，溶解相同重量结垢物的时间减少，主要是由于浓度增加后，与结垢物的接触率更高，使的结垢物更容易与有机酸形成络合物溶解到水里；同时在增加了

表面活性剂十二烷基苯磺酸钠以后，增加了对垢表面润湿、渗透作用，十二烷基苯磺酸钠具有固定的亲水亲油基团，在溶液的表面能够定向排列，并能使表面张力显著下降，促使硫酸钙晶体从膜上脱落。

十二烷基苯磺酸钠的加入与柠檬酸形成协同效应，增强清洗剂的清洗效果，其协同效应表现为：柠檬酸对无机盐类污染物具有较好的清洗效果，十二烷基苯磺酸钠可去除油性污染物，两者复配后可同时对无机污染物及有机污染物的有效去除；柠檬酸的螯合作用能结合硬度较高的尾水中的金属离子，防止金属离子与十二烷基苯磺酸钠形成不溶性沉淀，维持十二烷基苯磺酸钠的活性，防止因十二烷基苯磺酸钠失效造成的清洗效果降低；柠檬酸通过酸解反应破坏无机污染物的结构，使其变得松散，再通过十二烷基苯磺酸钠的乳化作用将松散的无机污染物包裹成胶束分散到溶液中，防止污染物重新沉积。柠檬酸与膜表面无机污染物的络合反应使得柠檬酸相较于传统的无机酸(如盐酸、硫酸)等对膜造成损伤的风险更小，延长膜的使用寿命。

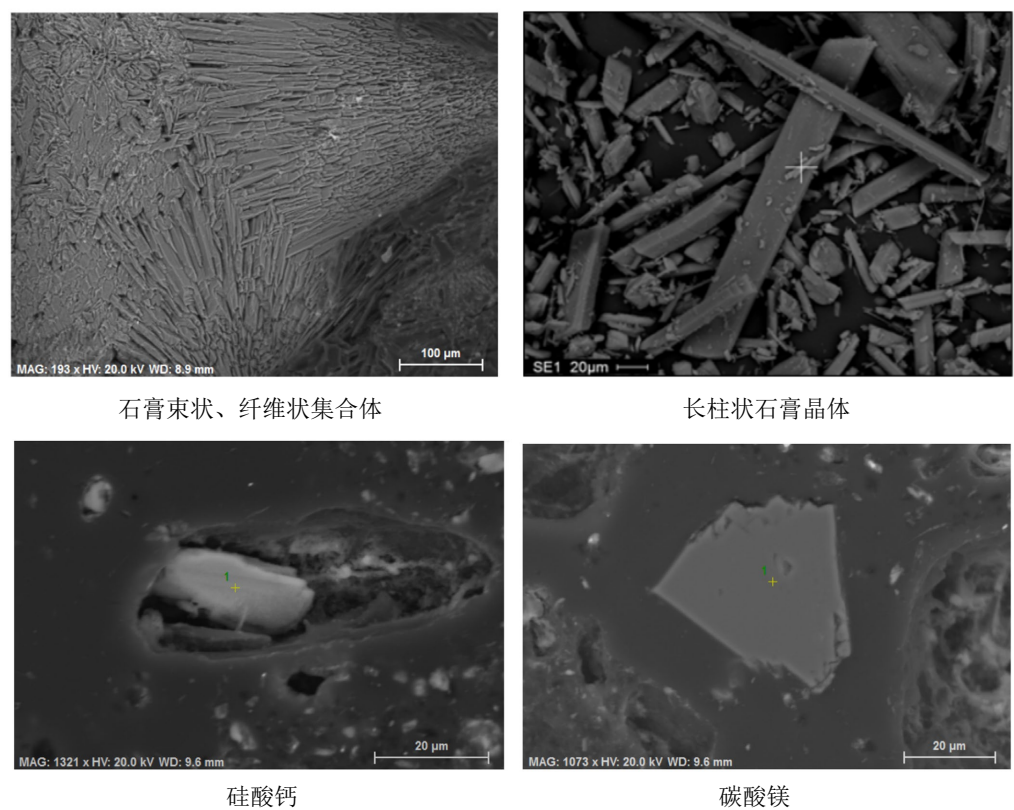


Figure 1. Scattering electron diagram of scales
图 1. 结垢物散射电子图

4.3. 探讨

未来针对离子型稀土矿尾水处理膜清洗剂的开发中应重点考虑选择适用反渗透膜的主清洗剂，既起到膜清洗的作用，又不损坏膜，同时可考虑复配分散剂、表面活性剂、相转移催化剂等组分，增加清洗效果，降低清洗时间。

5. 存在问题及发展方向

随着反渗透技术的广泛应用，膜清洗剂的使用也变得越来越广泛。如在海水淡化厂中，酸性清洗剂被

广泛用于去除钙镁沉积, 延长膜的使用寿命; 在食品饮料行业, 碱性清洗剂和表面活性剂的组合使用可有效去除蛋白质和油脂污染, 保证产品质量; 在电力行业, 氧化性清洗剂被用于去除生物膜, 防止微生物滋生。清洗剂的大规模应用也产生了一系列问题, 如清洗剂残留问题, 清洗剂残留可能对膜材料造成二次污染, 影响膜性能; 部分清洗剂对环境有害, 需要开发更环保的替代品; 针对复杂污染, 单一清洗剂效果有限, 需要开发多功能复合清洗剂。

针对以上问题, 国内外学者逐步开发绿色环保型清洗剂, 开发可生物降解、低毒性的清洗剂, 减少对环境的影响[7][8]。例如, 利用天然有机酸(如柠檬酸、苹果酸)替代传统无机酸。利用纳米材料的特殊性质, 开发高效、低残留的清洗剂[9]。同时为适用多种污染的清洗要求, 开发了多功能复合清洗剂, 通过复配不同功能的清洗剂, 提高清洗效率, 减少清洗次数。如将酸性清洗剂与表面活性剂结合, 同时去除无机和有机污染。为实现智慧化、智能化的要求, 结合传感器和自动化技术, 实现膜污染的实时监测和智能清洗。如利用在线监测系统检测膜通量变化, 自动启动清洗程序。

6. 结论

反渗透膜清洗剂在保障反渗透系统高效运行中发挥着重要作用。随着水处理技术的不断进步, 反渗透膜清洗剂将朝着更高效、更环保、更智能的方向发展。未来, 通过不断创新和改进, 反渗透膜清洗剂将在水处理领域发挥更大的作用, 为水资源可持续利用做出贡献。

基金项目

矿冶科技集团科研基金项目“离子型稀土矿山开采全程水污染控制技术研发(02-2205)”。

参考文献

- [1] 刘畅, 罗育池, 韩奕彤, 等. 华南典型离子型稀土矿区地下水污染特征及成因分析[J]. 环境保护科学, 2024, 50(6): 68-74.
- [2] 陈斌, 李青, 祝怡斌, 等. 离子型稀土矿山淋洗及尾水富集[J]. 有色金属工程, 2022, 12(11): 155-159.
- [3] 欧阳慧, 梅毅. 离子型稀土矿山水处理技术的研究与应用[J]. 当代化工研究, 2024(14): 84-86.
- [4] 李其涛. DTRO 反渗透系统清洗方法与工艺优化研究[J]. 清洗世界, 2024, 40(9): 55-57.
- [5] 王晓明, 李华. 反渗透膜清洗技术研究进展[J]. 水处理技术, 2020, 46(3): 1-6.
- [6] 何灿, 海玉琰, 马瑞, 等. 反渗透膜污染及清洗技术应用[J]. 石化技术, 2019, 26(9): 93-95+84.
- [7] 张伟, 陈静. 反渗透膜污染与清洗剂的应用[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(2): 112-118.
- [8] 刘洋, 赵强. 绿色环保型反渗透膜清洗剂的开发与应用[J]. 环境工程, 2021, 39(4): 45-50.
- [9] 李明, 王磊. 纳米材料在反渗透膜清洗中的应用前景[J]. 材料科学与工程, 2022, 40(1): 23-28.