

## 污油泥絮凝机理及其研究进展

陈颖, 田宫伟, 梁宇宁, 高彦华

(东北石油大学 化学化工学院 石油与天然气化工省重点实验室, 黑龙江 大庆 163318)

**摘要:** 根据污油泥处理过程, 对常见的化学絮凝过程进行了总结, 并对主要絮凝机理及优势和局限性进行了分析。得出了结论: 吸附架桥、卷扫网捕、电中和、胞外聚合物架桥等机理配合使用, 使絮凝剂有优异的絮凝性能, 且其经改性、复合、复配等方法使自身有多种絮凝机制, 这对于合成高效的污油泥絮凝剂具有重要意义。最后指出污油泥絮凝过程复杂, 进一步研究其具体作用方式和机理以及影响絮凝作用的主要因素都将有助于污油泥絮凝剂的广泛应用。

**关键词:** 污油泥; 絮凝机理; 吸附; 聚合物; 架桥

**中图分类号:** TE992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2018)07-1081-07

## Flocculation Mechanism of Oily Sludge and Its Research Progress

CHEN Ying, TIAN Gong-wei, LIANG Yu-ning, GAO Yan-hua

(Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Chemical Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China)

**Abstract:** The common chemical flocculation process was summarized according to the oily sludge treatment process, and the different main flocculation mechanism and the superiority and the limitation were analyzed. The conclusion is that all of these factors such as adsorption bridge, volume sweep the trap, electrical neutralization, extracellular polymer bridging and other mechanisms have come together to make flocculants possess excellent flocculation performances. In addition, modification, recombination and compounding of the flocculants can cause many flocculation mechanisms, which is of great significance for the synthesis of high efficient sludge flocculants. Finally, the complexity of oily sludge flocculation process was point out. Further research on specific action mode and mechanism and main factors affecting flocculation will be helpful to the extensive application of oily sludge flocculant.

**Key words:** oily sludge; flocculation mechanism; adsorption; polymer; bridging

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (21003028)

石油作为世界上主要的能源和化工原料, 在开采、运输、加工炼制及含油污水处理过程中, 产生固体废弃物污油泥<sup>[1]</sup>, 其主要成分为固体颗粒、油、水。油水构成油包水(W/O)或水包油(O/W)型乳状液, 油水界面膜的主要成分为油溶性有机酸、胶质、细小的固体颗粒、沥青等天然表面活性物质<sup>[2-3]</sup>。油泥中的泥主要成分是固体颗粒、金属氧化物、二氧化硅、硅酸盐, 还有一些铜、锌、镍、铅等重金属<sup>[4-8]</sup>; 油泥中的原油多为重质油, 黏度大, 分离难度大, 从而导致油泥中的固体颗粒难以沉

降。W/O型乳状液形成的界面膜, 阻碍了水滴之间的聚结, 油泥水三者之间的结合力, 使得脱水更加困难<sup>[9]</sup>。美国EPA一项报告显示, 平均每个炼油厂每年产生的污油泥约为3万t。据估计, 每生产200t原油, 将产生约1t的污油泥。根据近年全球原油生产量估计, 全球污油泥的积累量超过 $1 \times 10^9$  t<sup>[10-11]</sup>。研究表明, 从2010年起, 中国每年污油泥的产量高达 $6 \times 10^7$  t<sup>[12]</sup>。若不对其进行处理, 将会对土壤、水体、大气造成污染, 从而威胁到人类的健康<sup>[13]</sup>。

对污油泥的无害化处理方法中, 焚烧法、安全

填埋法、地耕法、生物堆肥法等已规模化应用，都会造成二次污染，而新型氧化技术和生物反应器法成本较高<sup>[14]</sup>，无法工业化。资源化利用方法中，物理分离法（回收率为 50%~90%）与生物处理法（石油基本被降解）回收率低，超声法易引起二次乳化，而化学分离法成本低，分离效果好，但在化学分离过程中，污油泥絮凝剂的絮凝机理依然尚未研究清楚，而这对污油泥絮凝剂进一步设计、研究和应用产生不利影响。本文将对污油泥絮凝剂的絮凝机制研究进展进行评述。

## 1 无机低分子絮凝剂

无机低分子絮凝剂主要有  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeSO}_4$  等。在水中电离出  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等金属离子，与

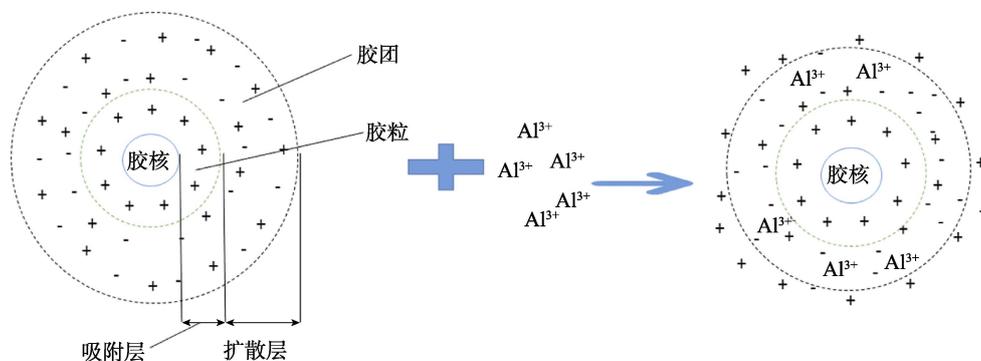


图 1 压缩双电层

Fig. 1 Compressed electric double layer

该理论认为油泥颗粒能够稳定存在，是由油泥颗粒之间静电斥力和范德华引力构成的位能决定。静电斥力由“双电层”产生。不同的物相相互靠近，电荷分离，物相间产生电势，导致 Zeta 电位的产生，且两个不同物相带有相同的电荷数，但电性相反，产生“双电层<sup>[18]</sup>”，包括扩散层和吸附层。高价正离子置换出等电荷低价正离子使双电层变薄而仍保持中性，Zeta 电位降低，静电斥力降低，油泥颗粒间范德华吸引力大于静电斥力，彼此碰撞时，形成絮体沉淀，此过程为压缩双电层，该理论忽略了无机低分子絮凝剂水解产生胶体发生的化学吸附过程<sup>[19]</sup>，因此，该机理的使用对絮凝剂絮凝污油泥效果不太理想，很少使用该机理。而无机低分子絮凝剂在絮凝污油泥过程中有两个机理配合使用，但受低絮凝率、残留金属浓度过高等问题的限制<sup>[20]</sup>，目前几乎很少单独使用。

## 2 无机高分子絮凝剂

此类絮凝剂主要有阴离子和阳离子型等。阴离子型无机高分子絮凝剂种类少，常见的有活化硅酸

带负电荷的油泥颗粒发生电中和，油泥颗粒所带的电荷量降低，颗粒间的静电斥力降低，范德华力大于静电斥力，发生碰撞，彼此吸附更加容易<sup>[15]</sup>，油泥颗粒凝聚沉淀，此过程为电中和作用机理。单独使用此机理絮凝效果差，因此，普遍与其他机理结合使用；无机低分子絮凝剂絮凝污油泥过程中，其投加量很大，在碱性条件下，可能产生大量的水解金属沉淀物，这些金属沉淀物在沉淀过程中，油泥颗粒会被这些沉淀物卷扫或网捕而发生共沉淀<sup>[16]</sup>，此过程为卷扫网捕机理<sup>[17]</sup>，该机理通过无机低分子絮凝剂与其他絮凝剂复配使用，絮凝效果更佳。另一种是用 DLVO (Derjugin-Landau-Verwey-Overbeek) 理论解释油泥颗粒絮凝过程，以  $\text{Al}^{3+}$  为例，见图 1。

和聚硅酸两种，但不适用于絮凝污油泥。常见的阳离子型无机高分子絮凝剂，如聚铝类、聚铁类、铁铝共聚类、聚硅酸金属盐类等，且聚铝类和聚铁类在絮凝剂领域中有非常重要的地位<sup>[21]</sup>，目前合成的复合絮凝剂、无机高分子絮凝剂中，很多都涉及到聚铝类和聚铁类絮凝剂。无机高分子絮凝剂絮凝污油泥时，可提供络合离子，这些络合离子带有与油泥颗粒相反的电荷，发生吸附电中和作用，且目前的无机高分子絮凝剂多为层状、网状等结构，其层状、网状等结构通过吸附油泥颗粒，再通过架桥作用，将油泥颗粒凝聚成沉淀物，此过程为吸附架桥机理<sup>[22]</sup>。此机理单独使用效果差，通常与电中和搭配使用，增强絮凝剂吸附油泥颗粒的能力，从而增强其絮凝性能。如 Wei<sup>[23]</sup> 等根据以上机理，制备的无机高分子絮凝剂聚硅酸镁-硅酸盐 (PMSC) 与 N-丙基乙二胺 (PSA) 絮凝性能进行比较。 $\text{Mg}^{2+}$  的引入增加正电荷量，有利于中和污油泥中带负电的油泥颗粒；PMSC 呈现出层状结构，比 PSA 更利于凝聚油泥颗粒和形成桥絮。此课题组又制备了一种新型的无机高分子絮凝剂聚三价铁硫酸锌 (PFZS)<sup>[24]</sup>，PFZS 呈现出许多棒状结构，PFZS 的棒状结构能增

强吸附架桥和卷扫作用,且  $Zn^{2+}$  的加入可中和油泥颗粒表面的负电荷; pH=7~9 时, PFZS 在 12 mg/L 的质量浓度下, 浊度去除率可达 93.42%, 而聚硫酸铁 (PFS) 在 16 mg/L 下, 仅能达到 90.36%。以上研究表明, 电中和作用单独使用絮凝效果并不理想, 通过改变无机高分子絮凝剂的结构, 使其有吸附架桥和网捕作用, 絮凝污水泥时效果更佳。

### 3 有机絮凝剂

此类絮凝剂主要有非离子型、阴离子型、阳离子型、两性聚丙烯酰胺聚合物型等。阴离子型、两性聚丙烯酰胺聚合物型有机絮凝剂由于带有负电荷, 不适用絮凝污水泥; 非离子型有机絮凝剂不带正电荷, 相对于阳离子型有机絮凝剂絮凝效果差, 在絮凝污水泥时很少使用。常见的阳离子型有机絮凝剂, 如阳离子聚丙烯酰胺、二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物、乙烯基三甲氧基硅烷等。其结构多为链状和环状, 支链上有  $COO^-$ 、 $-NH_2$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$  等亲电子基。链状或环状结构絮凝剂, 使悬浮的油泥颗粒很容易进入絮体内, 支链通过吸附架桥作用凝聚油泥颗粒, 形成可沉淀的凝聚物, 达到油水乳状液与油泥颗粒分离的效果; 且目前市售处理污水泥的有机絮凝剂一般都带有正电荷, 在絮凝污水泥过程中, 与带负电的油泥颗粒发生电中和作用, 使其凝聚沉降。有机絮凝剂的分子量大小以及官能团类别, 决定了其絮凝性能<sup>[25]</sup>。郭义<sup>[26]</sup>等人根据以上机理, 用阳离子聚丙烯酰胺絮凝污水泥时, 当相对分子质量为  $1.2 \times 10^7$ , 投放量 200 mg/L, pH 为 5~6 时, COD 去除率达 60%, 与带负电荷的油泥颗粒发生电中和和桥联作用。郑育毅<sup>[27]</sup>等进一步探究阳离子聚丙烯酰胺的絮凝机理, 当离子度为 40%、相对分子质量为  $6 \times 10^6$  时, 吸附架桥起主导作用; 当离子度达到 50%、相对分子质量达到  $8 \times 10^6$  时, 吸附电中和作用增强。通过控制离子度和分子量, 使吸附电中和与吸附架桥协同作用, 提高絮凝能力。Li<sup>[28]</sup>等合成的聚氯化铝/聚二甲基二烯丙基氯化铵絮凝剂 (PAC/PDMDAAC) 与聚氯化铝 (PAC) 絮凝性能进行比较。PAC/PDMDAAC 絮凝的污水泥结构紧凑, PAC 絮凝的污水泥结构比较松散, 因为 PDMDAAC 每一个结构单元有一个正电荷<sup>[29]</sup>, 形成电荷中和和压缩双层作用<sup>[30-31]</sup>, 所以使用 PAC/PDMDAAC 絮凝的污水泥结构更紧凑。Yang<sup>[32]</sup>等人为了提高聚丙烯酰胺的降解性, 延长羧甲基壳聚糖的储存寿命, 用羧甲基壳聚糖改性聚丙烯酰胺 (CMC-g-PAM), 其中, 壳聚糖的超多支链和亲电子基, 通过吸附油泥颗粒, 再通过桥连, 将油泥

颗粒凝聚沉降, 但改性絮凝剂所带正电荷量有所减少, 需要引入带正电性的絮凝剂, 进行复配, 使其与带负电荷的油泥颗粒发生电中和作用, 增强絮凝性能。Liu<sup>[33]</sup>等在文献[32]基础上用竹浆纤维素替换羧甲基壳聚糖改性聚丙烯酰胺絮凝剂 (BPC-g-PAM)。BPC-g-PAM 形成的棒状结构能增强其吸附油泥颗粒的性能, 在酸性或中性条件下, BPC-g-PAM 有很强的架桥性能, 但在酸性条件下显示负电性, 需要加入  $CaCl_2$ , 其中  $Ca^{2+}$  提供正电荷, 降低油泥颗粒表面的负电荷, 增强 BPC-g-PAM 的吸附性能。

以上研究表明, 有机絮凝剂经过不断改性, 使其带大量的正电荷、更多的支链等, 增强其电中和、吸附架桥、卷扫网捕作用, 在絮凝污水泥时, 有更佳的絮凝效果, 且其由微生物絮凝剂改性, 不仅可以解决二次污染的问题, 还可延长微生物絮凝剂储存寿命。

### 4 微生物絮凝剂

此类絮凝剂与传统的化学絮凝剂不同点是通过微生物体外分泌聚合物充当絮凝剂。分泌的聚合物主要为多糖、蛋白质、核酸等, 这些聚合物拥有许多支链、网状等结构, 其支链、网状等结构通过吸附油泥颗粒, 再通过架桥作用, 使油泥颗粒凝聚变大, 形成沉淀物, 此过程为胞外聚合物架桥机理<sup>[34-35]</sup>。该机理在絮凝污水泥时比较常用, 有时为了获取更好的絮凝效果, 也会通过复配、改性微生物絮凝剂, 使其带正电荷, 降低油泥颗粒表面负电荷, 增强絮凝性能。如 Chen<sup>[36]</sup>、Zhang<sup>[37]</sup>、Lee<sup>[38]</sup>等研究的胞外聚合物 (EPS), 其通过吸附油泥颗粒, 再经架桥作用, 达到油水乳状液与油泥颗粒分离的效果; 并且通过分析在有氧条件下, 絮凝污水泥前后质量差发现, 微生物通过有氧消耗污水泥中少量的有机物, 表明微生物絮凝剂在絮凝污水泥过程中, 部分石油可能被降解。Liu<sup>[39]</sup>等人从 TG-1 菌株中提取了新的微生物絮凝剂 MBF-TG-1 (MBF), 主要由聚糖类 (质量分数 84.6%) 和蛋白质 (质量分数 11.1%) 组成。其絮凝油泥颗粒时充当架桥剂, 并通过以下过程凝聚油泥颗粒: (1) MBF 降低油泥颗粒表面电荷密度, 使油泥颗粒彼此接近; (2) 当油泥颗粒彼此接近时, 吸引力成为油泥颗粒和 MBF 之间的主要作用力; (3) MBF 的活性基团 (羟基、羧基或胺) 吸附油泥颗粒并与之形成氢键; (4) MBF 分子从油泥颗粒延伸到溶液, 当这个延伸超出了溶液中其他油泥颗粒之间的有效作用范围时, 另一个油泥颗粒被吸附并与 MBF 的活性基团形成氢键, 这样桥接现

象就发生了；(5) 桥接形成后，絮凝组分沉降，其沉降过程中，团聚体在溶液中迅速地将其他油泥颗粒卷入并扫掠，达到分离的效果。

但并不是所有的微生物絮凝剂都是通过分泌聚合物来絮凝油泥颗粒，这部分微生物絮凝剂自身有线性长链分子结构，通过吸附架桥<sup>[40]</sup>作用，将油泥颗粒凝聚成沉淀物；有时为了增强微生物絮凝剂自身链状分子的吸附能力，将其与阳离子物质复配，再和油泥颗粒发生电中和作用<sup>[41]</sup>，来提高其自身的吸附性能。如 Feng<sup>[42]</sup>、Yang<sup>[43]</sup>等人研究的微生物 MBFGA1 絮凝剂，证实 MBFGA1 有大量的官能团，且长链分子结构主要由鼠李糖、木糖、甘露糖、半乳糖、葡萄糖等组成，通过加入  $Ca^{2+}$  降低油泥颗粒的负电荷，增强 MBFGA1 的初始吸附能力。用 Zeta

电位法，确定 MBFGA1 在絮凝油泥颗粒时第一阶段电中和作用，第二阶段 MBFGA1 吸附性能增强，再通过吸附架桥作用，使油泥颗粒沉降，絮凝过程见图 2。

Hao J<sup>[44]</sup>在以上两人的研究基础上，使用  $FeCl_3$  与微生物絮凝剂 (MBF) 复配，当 0.175 g  $FeCl_3$  与 10 mL MBF 复配，MBF 首先黏附在油泥颗粒表面，形成包膜油泥颗粒；由于 MBF 对羟基铁的高亲和性，MBF 吸引由  $FeCl_3$  水解产生的带正电的羟基铁，形成更大的粒子，MBF 的表面积增大，能更好地捕获其他油泥颗粒，并降低油泥颗粒表面的负电荷量。以上研究表明，微生物絮凝剂可通过与阳离子物质进行复配，降低油泥颗粒表面的负电荷，来增加微生物絮凝剂自身的吸附性能。

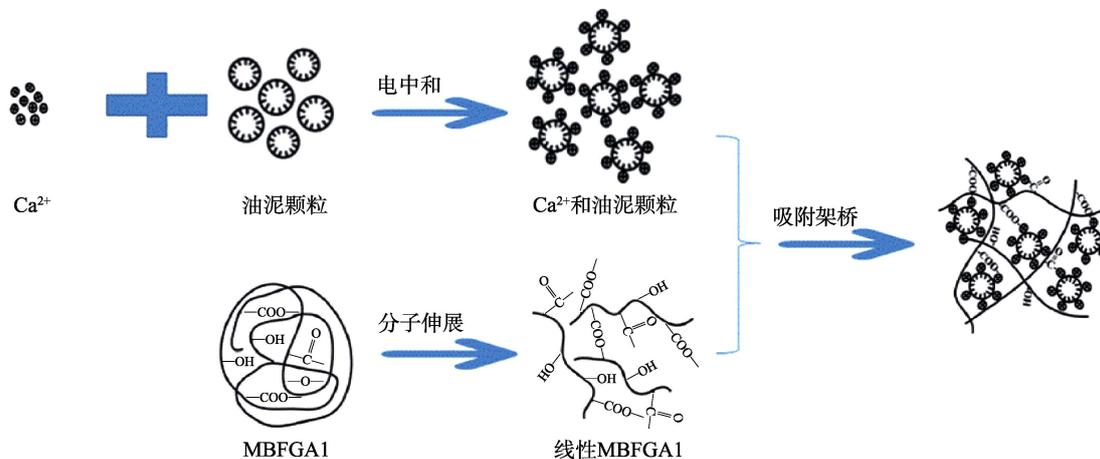


图 2 MBFGA1 吸附架桥和电中和

Fig. 2 MBFGA1 adsorption bridging and electrical neutralization

### 5 复合絮凝剂

目前单一的絮凝剂不能同时具备足够的絮凝能力和较好的聚结效果，因此，需要将两种或两种以上单组分絮凝剂通过某些化学反应进行复合，形成大分子量共聚复合物，利用其协同作用，开发出更高效的复合絮凝剂，但复合絮凝剂不同于改性有机絮凝剂，有机絮凝剂的改性是通过物理和化学手段改变材料物质形态或性质。常见的复合絮凝剂，如无机与微生物絮凝剂复合、有机与有机絮凝剂复合、无机高分子与有机絮凝剂复合、有机与微生物絮凝剂复合等。此类絮凝剂保留单体絮凝剂的絮凝机制，且单体絮凝剂在复合时，会形成空间层状、网状等结构，不仅可以发挥单体絮凝剂的絮凝机制，其空间网状结构还可增强网捕和吸附架桥作用，使复合絮凝剂在絮凝油污泥时絮凝性能优于单体絮凝剂。韩雪<sup>[45]</sup>等以硅酸钠、硫酸锌、硫酸铝、壳聚糖为原料，制备聚硅酸铝镁/壳聚糖 (PSAZ/CTS)。 $Zn^{2+}$ 、

$Al^{3+}$  的加入降低了油泥颗粒表面的电荷，增加复合絮凝剂的吸附能力；并且从 PSAZ/CTS 微观结构可见，PSAZ/CTS 交联的针状结构构成的立体网状结构增强其架桥和网捕性能<sup>[46]</sup>，使得油泥颗粒更加牢固地吸附在 PSAZ/CTS 立体网状结构中，达到油水乳状液、油泥颗粒分离的效果。郭睿<sup>[47]</sup>等将季铵盐 (HACC) 与壳聚糖 (CTS) 复合，HACC 不但可以增加 CTS 絮凝的 pH 使用范围，还可增加复合絮凝剂的阳离子度，降低油泥颗粒表面的负电荷，并且 HACC 分子链中有多种活性基团和大分子，使复合絮凝剂更易发挥电中和与吸附架桥作用，增强其絮凝性能。Sun<sup>[48]</sup>等用二甲基二烯丙基氯化铵与壳聚糖复合 (DMDAAC/CTS)，与阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 和聚合氯化铝铁 (PAFC) 的絮凝性能进行比较，发现 DMDAAC/CTS 絮凝性能明显优于 CPAM 和 PAFC，主要由于壳聚糖分子上分布许多活性基团，这些活性基团增强了二甲基二烯丙基氯化铵吸附和架桥性能，使得油泥颗粒更好地凝聚成沉

淀物。Yang<sup>[49]</sup>等用 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵与淀粉复合再接枝聚(丙烯酰胺-丙烯酸) (SCPAMPAA), 在絮凝污油泥时, 首先, 带负电的油泥颗粒被絮凝剂包覆发生电中和, 当油泥颗粒完全被絮凝剂包覆时, 其表面负电荷近为零, 与不稳定的油泥颗粒聚集一起, 形成絮状沉淀; 在修补絮凝时, 由于油泥颗粒表面絮凝剂的覆盖范围不均匀, 导致其表面上存在不同负电荷量的小区域, 进一步的粒子聚集会产生静电斥力, 这时架桥和网捕机制占主导地位, 絮凝过程见图 3。

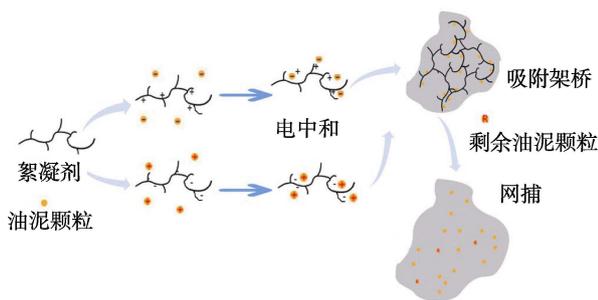


图 3 SCPAMPAA 絮凝过程

Fig. 3 SCPAMPAA flocculation process

Habiba<sup>[50]</sup>等用壳聚糖、沸石与聚乙烯醇制备的壳聚糖/沸石/聚乙烯醇复合材料, 其表面粗糙度提高自身的吸附效率, 减少油泥颗粒脱水时间, 且复合材料多孔结构提高吸附和网捕作用; 沸石的可交换阳离子功能有助于复合材料降低油泥颗粒负电荷, 增强复合材料吸附性能, 当油泥颗粒浓度较高时, 复合材料架桥机制占主导地位, 使油泥颗粒凝聚沉降。以上研究表明, 复合絮凝剂中单体絮凝剂的絮凝机制得以保留, 并在絮凝油泥颗粒时, 可以充分发挥其各自的絮凝机制, 如吸附架桥、网捕、电中和等, 且两种以上的絮凝剂通过复合, 得到的复合絮凝剂会形成网状、层状、多孔等空间立体结构, 其网状、层状等结构可以快速地聚集油泥颗粒, 减少油泥颗粒的脱水时间, 提高絮凝性能。

## 6 磁性絮凝剂

此类絮凝剂主要以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为单体, 包裹  $\text{SiO}_2$ , 使用偶联剂与传统的絮凝剂复合, 合成带有磁性的絮凝剂。磁性絮凝剂利用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  将磁场引入, 使油泥颗粒与磁性絮凝剂间的静电吸引力和架桥作用得到增强<sup>[51]</sup>, 同时, 磁场能降低油水乳状液与油泥颗粒间的约束力、黏度以及油泥颗粒的含水率, 加快沉降速度, 减少脱水时间<sup>[52]</sup>, 且磁性絮凝剂回收率高, 絮凝油泥颗粒后, 可通过外加磁场收集, 重复使用, 降低经济成本。Fang<sup>[53]</sup>等将聚醚类絮凝剂与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合, 制备磁性絮凝剂, 发现线性聚醚

涂层和分支聚醚涂层的磁性絮凝剂在超声 4 min 以上, 能很好地分散在污油泥中, 与油泥颗粒充分接触, 降低油泥颗粒表面负电荷, 再通过吸附架桥凝聚沉降油泥颗粒。温度较低时, 油泥颗粒和磁性絮凝剂布朗运动较慢, 随着温度升高, 油泥颗粒和磁性絮凝剂布朗运动加快, 碰撞几率增大, 增强磁性絮凝剂的吸附能力, 并且粒径小的磁性絮凝剂能更好地将油泥颗粒完全包覆, 使油泥颗粒表面电荷降为零, 与其他被包覆的油泥颗粒凝聚成沉淀物, 达到分离效果。为了增强架桥和电中和作用, Liu<sup>[54]</sup>等将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和二烯丙基二甲基氯化铵 (PDDA) 装饰到氧化石墨烯 (GO) 上, 得到形似海绵状物纳米复合材料氧化石墨烯- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /二烯丙基二甲基氯化铵 (GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PDDA)。GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PDDA 的皱纹波状结构和 GO 超大的比表面积使其有更强的吸附和架桥性能; PDDA 带正电荷, 可以和油泥颗粒发生电中和, 使得油泥颗粒凝聚沉降, 且用磁铁回收重复利用 5 次, 仍有较高的絮凝性能。

Chen<sup>[55]</sup>等用聚氯化铝 (PAC) 和阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 其中 PAC 和 CPAM 的正电荷可以消除油泥颗粒的负电荷, 并且在酸性环境中, 铝主要以  $\text{Al}^{3+}$  的形式存在, 不利于油泥颗粒的桥接和交联, 相反的, 在碱性环境中, 聚合物可以吸附到油泥颗粒的表面, 促进油泥颗粒聚集, 且  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁场降低油水乳状液与油泥颗粒之间的吸附力, 增强磁性絮凝剂絮凝性能, 当磁性絮凝剂质量浓度和粒径分别为 2.0 g/L 和 37~53  $\mu\text{m}$  时, 絮凝效率达到 98.53%。以上研究表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒本身的絮凝效果较差, 但其优点是可通过外磁场回收重复利用, 与有机、无机等絮凝剂复合, 提高磁性絮凝剂重复利用率, 降低经济成本。

## 7 结束语

综上所述, 污油泥来源不同导致其组分不同, 絮凝过程复杂, 并受多种因素的影响。可能经历的途径包括: 絮凝剂分散在污油泥中, 其自带的正电荷及层状、网状、链状等结构充分发挥自身的电中和及吸附作用, 多种絮凝机制共同作用产生絮凝油泥颗粒的效果。絮凝剂的絮凝性能不仅受分子量、形貌、浓度、正电荷量、自身粒径大小等因素的影响, 也与絮凝剂的种类和污油泥的酸碱性等因素有关。但目前对污油泥絮凝机理的研究还不全面, 还有许多问题需要深入探讨, 比如: 絮凝剂在絮凝污油泥过程中, 絮凝剂的粒径及其自身结构如何影响油泥颗粒与油水乳状液之间的约束力, 这些问题的阐明将有助于絮凝剂的进一步发展和应用。随着科技的进步, 也可尝试应用 Zeta 电位、吸附动力学等

来研究和探讨油污泥的絮凝机理。同时,关于絮凝剂絮凝性能的影响因素,由于在现有的絮凝剂制备工艺中难以得到单一的影响因素对其絮凝性能的影响,因此,有必要开展絮凝剂的形貌及粒径尺寸的控制研究,探讨形貌、粒径尺寸、浓度等单一因素的影响,为进一步提高絮凝剂的絮凝性能提供科学实验依据。此外,絮凝剂在絮凝油污泥过程中,随着化学环境的改变,絮凝剂物理化学属性的改变也是值得关注的方向。随着絮凝剂在油污泥领域的应用,有机、复合絮凝剂的高污染和高消耗、微生物絮凝剂储存时间短以及磁性絮凝剂回收清洗方式等问题,将会成为下一步研究工作的热点和难点。

### 参考文献:

- [1] Guo Peng (郭鹏), Zhuang Jianquan (庄建全), Ji Yanjuan (纪艳娟), *et al.* Discussion on characteristics of oily sludge and technologies for treating oily sludge of oilfield[J]. *Advances in Fine Petrochemicals (精细石油化工进展)*, 2016, (3): 27-31.
- [2] Yang X, Tan W, Bu Y. Demulsification of asphaltenes and resins stabilized emulsions via the freeze/thaw method[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 23(1): 481-486.
- [3] Kralova I, Sjöblom J, Øye G, *et al.* Heavy crude oils/particle stabilized emulsions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 169(2): 106-127.
- [4] Ramaswamy B, Kar D D, De S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 85(1): 150-154.
- [5] Tahhan R A, Ammari T G, Goussous S J, *et al.* Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011, 65(1): 130-134.
- [6] Biswal B K, Tiwari S N, Mukherji S. Biodegradation of oil in oily sludges from steel mills[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(4): 1700-1703.
- [7] Mohan S V, Chandrasekhar K. Self-induced bio-potential and graphite electron accepting conditions enhances petroleum sludge degradation in bio-electrochemical system with simultaneous power generation[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(20): 9532-9541.
- [8] Liu W, Wang X, Wu L, *et al.* Isolation identification and characterization of bacillus amyloliquefaciens BZ-6, a bacterial isolate for enhancing oil recovery from oily sludge[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(10): 1105-1110.
- [9] Chen Hongyong (陈洪永). Experimental study on rheological properties of oily sludge[D]. Zhejiang: Zhejiang University (浙江大学), 2015.
- [10] Silva L J, Alves F C, França F P. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries [J]. *Waste Management & Research*, 2012, 30(10): 1016-1030.
- [11] Tahhan R A, Ammari T G, Goussous S J, *et al.* Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011, 65(1): 130-134.
- [12] Shen Guoping (沈国平). Treatment technology of oil tank sediment [J]. *Science & Technology Information (科技资讯)*, 2009(19): 232-233.
- [13] Mao Feiyan (毛飞燕). Study on characteristics and mechanism of oil-water centrifugal separation in petroleum sludge[D]. Zhejiang: Zhejiang University (浙江大学), 2016.
- [14] Castaldi F J. Tank - based bioremediation of petroleum waste sludges[J]. *Environmental Progress*, 2003, 22(1): 25-36.
- [15] Guo L X, Wang C Y. Quantitative study on polymer flocculation mechanism based on mathematical morphology[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2006, 16(2): 241-244.
- [16] Chen L, Chen D H, Wu C L. Studying flocculation mechanism of chitosan with pyrene-fluorescence probe method[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2003, 21(9): 1224-1228.
- [17] Zou Jing (邹静). Preparation and properties of new inorganic-organic composite polymer flocculants[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2012.
- [18] Manciu M, Ruckenstein E. The polarization model for hydration/double layer interactions: the role of the electrolyte ions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, 112(1): 109-128.
- [19] Bolto B, Gregory J. Organic polyelectrolytes in water treatment[J]. *Water Research*, 2007, 41(11): 2301-2324.
- [20] Lee C S, Robinson J, Chong M F. A review on application of flocculants in wastewater treatment[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2014, 92(6): 489-508.
- [21] Zeng Y, Park J. Characterization and coagulation performance of a novel inorganic polymer coagulant—poly-zinc-silicate-sulfate[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 334(1): 147-154.
- [22] Amirharajah A, Asce M, Trusler S L. Destabilization of particles by turbulent mixing[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1986, 112(6): 1085-1108.
- [23] Wei Y, Ding A, Dong L, *et al.* Characterisation and coagulation performance of an inorganic coagulant—poly-magnesium-silicate-chloride in treatment of simulated dyeing wastewater[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 470: 137-141.
- [24] Wei Y, Dong X, Ding A, *et al.* Characterization and coagulation-flocculation behavior of an inorganic polymer coagulant—poly-ferric-zinc-sulfate[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 58: 351-356.
- [25] Owen A T, Fawell P D, Swift J D. The preparation and ageing of acrylamide/acrylate copolymer flocculant solutions[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 84(1): 3-14.
- [26] Guo Yi (郭义), Hu Jianhua (胡建华), Yang Zijian (杨梓剑), *et al.* Treatment and recycling of riboflavin crystallization mother liquor [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2016, 35(S2): 324-327.
- [27] Zheng Yuyi (郑育毅), Jiang Juan (江娟), Sun Qiyuan (孙启元), *et al.* Effect of different molecular weight and ionic strength of CPAM on sludge dewaterability[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2016, 36 (8): 2947-2954.
- [28] Li X, Zhang Y, Zhao X, *et al.* The characteristics of sludge from enhanced coagulation processes using PAC/PDMDAAC composite coagulants in treatment of micro-polluted raw water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 147: 125-131.
- [29] Ariffin A, Razali M A A, Ahmad Z. PolyDADMAC and polyacrylamide as a hybrid flocculation system in the treatment of pulp and paper mills waste water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 179: 107-111.
- [30] Yang Z, Gao B, Wang Y, *et al.* The effect of additional poly-diallyl dimethyl ammonium-chloride on the speciation distribution of residual aluminum (Al) in a low DOC and high alkalinity reservoir water treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 56-66.
- [31] Moussas P A, Zouboulis A I. Synthesis characterization and coagulation behavior of a composite coagulation reagent by the combination of polyferric sulfate (PFS) and cationic polyelectrolyte [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 96: 263-273.
- [32] Yang Z, Yang H, Jiang Z, *et al.* Flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 254: 36-45.
- [33] Liu H, Yang X, Zhang Y, *et al.* Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted cellulose from phyllostachys heterocycla: an efficient and eco-friendly flocculant[J]. *Water Research*, 2014, 59: 165-171.