

pH 敏感型纳米粒子的制备及其对含油污水的净化

谢泽辉¹, 柳建新^{1,2*}, 王同旺¹, 董沅武¹, 徐 魏¹

(1. 长江大学 石油工程学院, 湖北 武汉 430100; 2. 湖北省油气钻采工程重点实验室, 湖北 武汉 430100)

摘要: 首先采用共同沉淀法制备了 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子, 再通过正硅酸四乙酯水解包覆在其表面形成 SiO₂ 壳层, 最后将硅烷偶联剂 KH-550 在 Fe₃O₄@SiO₂ 上进行接枝改性, 得到了表面氨基功能化的磁性纳米粒子(A-MNPs)。通过 TEM、FTIR、VSM 对纳米粒子的微观形貌、化学组成、磁学性能进行了测试, 并将其应用于油田含油污水的净化处理。结果显示: 表面氨基化的结构使 A-MNPs 具有 pH 敏感性, 因此可通过改变 pH 实现 A-MNPs 的重复使用, 当 pH=4 时 A-MNPs 达到最佳除油效果。当 A-MNPs 浓度为 200 mg/L 时便可将模拟含油污水透光度提高到 99.4%; 500 mg/L 的 A-MNPs 重复使用 10 次后仍可使净化后含油污水的透光度保持在 80% 以上; A-MNPs 对由不同浓度的氯化钠、高岭土、乳化油、部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM) 组成的多种模拟污水也有较好的净化效果, 375 mg/L 的 A-MNPs 可使含油质量浓度 10 g/L 复杂模拟污水透光度达到 86.5% 以上。

关键词: 含油污水; 磁性纳米粒子; pH 敏感性; 重复使用; 水处理技术

中图分类号: X74 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 11-1935-07

Preparation of pH-sensitive Nanoparticles and Their Purification of Oily Wastewater

XIE Ze-hui¹, LIU Jian-xin^{1,2*}, WANG Tong-wang¹, DONG Yuan-wu¹, XU Wei¹

(1. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430100, Hubei, China; 2. Key Laboratory of Oil and Gas Drilling Engineering in Hubei Province, Wuhan 430100, Hubei, China)

Abstract: Fe₃O₄ magnetic nanoparticles were first prepared by chemical coprecipitation method, and then SiO₂ was coated on Fe₃O₄ nanoparticles by hydrolyzation of tetraethyl orthosilicate. Subsequently, amino-functionalized magnetic nanoparticles (A-MNPs) were obtained by grafting KH-550 on the Fe₃O₄@SiO₂. The microscopic morphology, chemical composition and magnetic properties of nanoparticles were tested by TEM, FTIR and VSM. Next, A-MNPs were applied to purify oily wastewater. It was found that surface amino-functionalization of A-MNPs can improve their pH-sensitivity, thus, the reuse of A-MNPs can be realized by changing pH value. When the pH value of solution was 4, A-MNPs exhibited the best oil removal effect. When the concentration of A-MNPs was 200 mg/L, the light transmittance of the simulated oily wastewater was 99.4%. However, when the concentration of A-MNPs was 500 mg/L, the transmittance could be kept above 80% even after 10 times of repeated use. In addition, A-MNPs had better purification effects for various simulated sewage composed of different concentrations of sodium chloride, kaolinite, emulsified oil and partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM). 375 mg/L A-MNPs could make the light transmittance of complex sewage reach more than 86.5% after purification.

Key words: complex oily wastewater; magnetic nanoparticles; pH-sensitivity; reuse; water treatment

Foundation items: Natural Science Foundation of Hubei Province (2017CFB486); Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students in Hubei Province (2016098); Innovation Practice Training Program for College Students in Chinese Academy of Sciences (201717001991)

收稿日期: 2018-03-21; 定用日期: 2018-06-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180194

基金项目: 湖北省自然科学基金面上项目 (2017CFB486); 2016 年湖北省大学生创新创业训练项目 (2016098); 2017 年中国科学院大学生创新实践训练计划 (201717001991)

作者简介: 谢泽辉 (1997—), 男, 硕士生。联系人: 柳建新 (1974—), 男, 博士, 副教授, 电话: 15926576316, E-mail: liujianxin925@163.com。

常规的油田采油污水处理方法有絮凝、重力沉降、气浮、膜分离等方法^[1-2]，随着大部分老油田进入开发后期，使用聚合物、表面活性剂等化学药剂已成为三次采油的普遍措施。这些化学药剂一方面可大幅度提高原油采收率，但同时也导致采出液中含有大量聚合物、表面活性剂、固体悬浮物、乳化油等污染物^[3]，这些污染物具有增强原油乳化能力、提高油水界面膜稳定性的作用，因而使含油污水的净化处理变得十分困难^[4-5]。尽管以气浮、膜分离为主的物理方法被证实能够有效处理简单含油污水，但在处理复杂含油污水时存在净化效果差、处理时间长等问题^[6]。而常规化学破乳剂和阳离子絮凝剂对尺寸很小的乳化油粒子净化效果不佳，存在净化效率低、沉降时间长、污泥量大、污泥含水率高等问题，已难以适应对化学驱产生的复杂含油污水进行深度净化处理的要求^[7-8]。

近年来，磁性材料由于可加快絮凝物的沉降速度、提高净化效率在水处理领域获得了广泛关注，如磁性粒子与传统的絮凝剂、破乳剂复配使用可提升传统含油污水的净化效率^[9-14]，但也存在着对复杂含油污水适应性差、用量大、成本高等问题，难以推广应用。由于氨基化合物的离解过程与溶液的 pH 密切相关，可以在不同酸碱性条件下对带负电荷污染物的吸附和解吸附^[15-16]，这为制备可重复使用的磁性水处理剂提供了可能性。

本文由此思路制备了一种表面氨基功能化的磁性纳米粒子 (A-MNPs)，通过调整酸碱性实现纳米粒子的净化和再生功能的可控转换，并在外加磁场的作用下携带污染物迅速向磁极迁移，通过油滴聚并达到破乳的目的。同时还考察了纳米粒子对不同组成模拟含油污水的净化效果，探讨其对污水净化效果的影响规律。以期制备出一种除油效率高、可重复使用的新型水处理剂，从而有效降低污水处理成本，并实现油田含油污水的快速、深度净化。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、四水氯化亚铁 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、浓盐酸、NaOH、 CaCl_2 、NaCl、无水乙醇、正硅酸四乙酯 (TEOS)，AR，国药集团化学试剂厂；聚丙烯酸 (PAA)，质量分数为 50% 水溶液，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；3-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550)，工业品，南京联硅化工有限公司；3#市售柴油；部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM)，工业品，大庆炼化工厂；2000 目高岭土，工业级。

KXS-4 集热式恒温加热磁力搅拌器、pH-100B 酸度计、上海生析 FS-150N 超声处理器、DZF-6000

型真空干燥箱、SHA-C 恒温水浴振荡器，金坛市环宇科学仪器厂；SQUID-MPMS3 振动样品磁强计，Quantum Design 公司；Nano ZS90 纳米粒径电位分析仪，英国马尔文仪器公司；TNSOR 27 傅里叶红外光谱仪，德国 Bruker 仪器公司；EU-2600 紫外可见分光光度计，上海昂拉仪器有限公司；DMEP 偏光显微镜，德国徕卡公司；JEM 2100F 透射电子显微镜，日本电子株式会社。

1.2 磁性纳米粒子的制备与改性

1.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 磁性纳米粒子的制备

首先参考文献[17]采用共同沉淀法制备 Fe_3O_4 磁性纳米粒子。随后将 1.2 g Fe_3O_4 磁性纳米粒子加入 150 mL 乙醇质量分数为 80% 水溶液中，冷水浴超声分散 5 min 混合均匀。将充分分散的悬浮液加入 250 mL 五颈烧瓶中，并在 30 °C，恒速搅拌条件下通氮气 0.5 h。期间持续用 pH 计监测 pH 并用 2 mol/L HCl 溶液调节悬浮液 pH 至中性。随后缓慢滴加 3 mL 质量分数为 7% TEOS 溶液。持续搅拌 10 min 后调节 pH=8~9，继续搅拌 12 h 后结束反应。产物用去离子水清洗 3 次后，在 50 °C 下真空干燥 12 h 得到表面包覆 SiO_2 层的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 磁性纳米粒子。

1.2.2 A-MNPs 的制备

将 1.0 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 磁性纳米粒子和 40 mL 无水乙醇混合均匀后转入 100 mL 三口烧瓶中，随后加入 2 mL 的 KH-550 水溶液。在 40 °C、氮气保护条件下持续搅拌 48 h 后结束反应。产物用无水乙醇清洗 3 次，最后分散在水中备用。部分用于表征的产品在 50 °C 下真空干燥 12 h 得到 A-MNPs 粉末。

1.3 模拟含油污水的配制

称取定量 3# 柴油并加去离子水，超声分散 30 min 后得到含油质量浓度为 10 g/L 的模拟含油污水母液，该含油污水室温下静置 48 h 未出现明显分层。加入定量的其他组分如高岭土、HPAM、 CaCl_2 、NaCl 等充分溶解或分散后得到含油质量浓度为 10 g/L 的复杂模拟含油污水。

将模拟含油污水母液进行梯度稀释，得到 0.2、0.1、0.05、0.02、0.01 和 0.005 g/L 的标准模拟含油污水，用于绘制标准曲线。

1.4 除油率的测定

依据石油行业标准 SY/T5329-2012^[18]，在紫外-可见分光光度计上选择 $\lambda=430$ nm 测量不同浓度含油污水标准溶液的透光度。根据测得的透光度(y)和对应的油含量(x)绘制标准曲线，其中在 0~0.2 g/L 质量浓度范围内线性相关度 $R^2=0.9954$ ，其拟合线性方程： $y=-0.0033x+0.298$ 。

向装有 10 mL 模拟含油污水的试剂瓶中加入定量 A-MNPs，置于 30 °C 恒温水浴振荡器中震荡 10 min。

取出后用永磁铁磁分离 5 min, 取中部液体, 并测定液体透光度。根据拟合线性方程计算处理后污水的含油质量浓度, 并根据式 (1) 计算除油率。

$$X_1 / \% = \frac{(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_2} \times 100 \quad (1)$$

式中: X_1 为除油率, %; ρ_1 为处理后污水的含油质量浓度, mg/L; ρ_2 为处理前污水的含油质量浓度, mg/L。

1.5 A-MNPs 循环使用测试

将进行除油率测试后的 A-MNPs 用永磁铁吸引, 使其吸附在瓶壁内侧, 将液体倒出后再向瓶中加入 pH=12 的 NaOH 溶液 5 mL, 充分混合后用永磁铁磁分离 5 min 后将液体倒出, 重复该过程 2~3 次。然后用纯水按上述方法清洗至中性并倒去液体部分, 留在试剂瓶中的 A-MNPs 重复进行 1.4 步骤的除油操作, 测试不同循环使用次数下 A-MNPs 的除油能力。

1.6 A-MNPs 除聚率测试

将 A-MNPs 加入质量浓度为 0.2 g/L 的 HPAM 溶液中, 按 1.4 方法进行净化处理, 在 30 °C 恒温水浴条件下使用乌氏黏度计测量溶液平均流出时间 (t), 按照式 (2) 分别测算处理前后 HPAM 溶液的相对黏度 ($\eta_{r,2}$), 并按照式 (3) 计算除聚率。

$$\eta_{r,2} = \frac{t_{1,2}}{t_0} \quad (2)$$

$$D / \% = \left(\frac{\eta_{r1} - \eta_{r2}}{\eta_{r1} - 1} \right) \times 100 \quad (3)$$

式中: $\eta_{r,2}$ 为处理前后 HPAM 溶液的相对黏度; $t_{1,2}$ 为处理前后 HPAM 溶液平均流出时间, s; t_0 为溶剂平均流出时间, s; η_{r1} 为处理前 HPAM 溶液相对黏度; η_{r2} 为处理后 HPAM 溶液相对黏度; D 为除聚率, %。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 傅里叶变换红外光谱分析

按 1.2.1、1.2.2 步骤制备的产物, 分别获得的磁性纳米粒子 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、A-MNPs 的傅里叶红外光谱如图 1 所示。

由图 1 所示, 所有样品在 576 cm^{-1} 处左右均出现了明显的特征吸收峰, 说明 3 个样品中均含有 Fe—O 键。在 A-MNPs、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的红外光谱中, $1097, 802, 470 \text{ cm}^{-1}$ 左右处均出现了特征吸收峰, 说明 A-MNPs、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 含有 Si—O 键, 可以证实两种磁性纳米粒子成功包覆了 SiO_2 层。其中, A-MNPs 在 $3580, 1508 \text{ cm}^{-1}$ 左右处出现的 N—H 键特征吸收峰, 证实其含有氨基基团; 在 $2935,$

1409 cm^{-1} 左右处的特征吸收峰可以证实其中含有长链烷基结构。因此, 在 A-MNPs 样品中 KH-550 成功的进行了表面改性, 使 A-MNPs 的表面具有氨基结构。

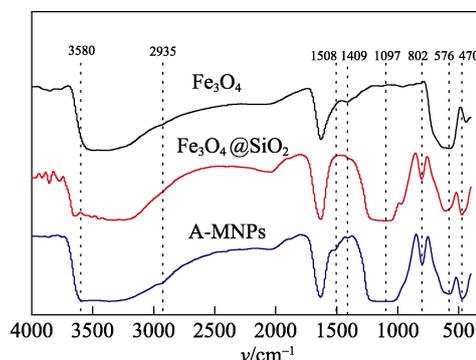


图 1 3 种磁性纳米粒子的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of three magnetic nanoparticles

2.1.2 磁场强度分析

A-MNPs 在 $26.85 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的磁滞回线见图 2。

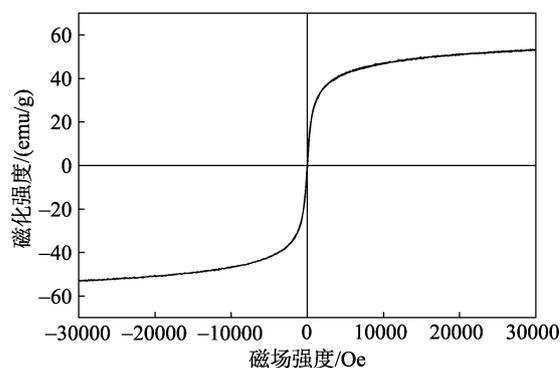


图 2 A-MNPs 的磁滞回线

Fig. 2 Hysteresis loop of A-MNPs

从图 2 中看出 A-MNPs 的饱和磁强度为 53.4 eum/g 。其磁化强度随着外部磁场强度的增大而增大, 并且图中磁滞回线重合, 其包围面积为零, 表现出良好的超顺磁性。

2.1.3 微观形貌

A-MNPs 的 TEM 图片见图 3。

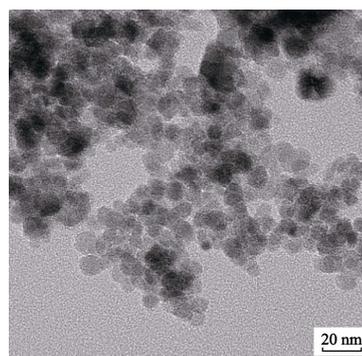


图 3 A-MNPs 的透射电镜图

Fig. 3 TEM image of A-MNPs

从图 3 可以看出其粒径约为 10 nm，球形度较好，且粒径分布均一。由于电子束对不同密度的材料穿透能力不同，可通过图像的明暗程度描述粒子的化学组成差异。其中外部颜色较浅为 SiO₂-KH-550 的壳层，内部颜色较深的为 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的核层，纳米粒子呈现出明显的双层结构，因此，所合成的 A-MNPs 为核壳型纳米粒子，其粒径在 10 nm 左右。

2.1.4 粒径分析

图 4 为 A-MNPs 在室温、pH=7 的条件下测得的粒径分布情况。

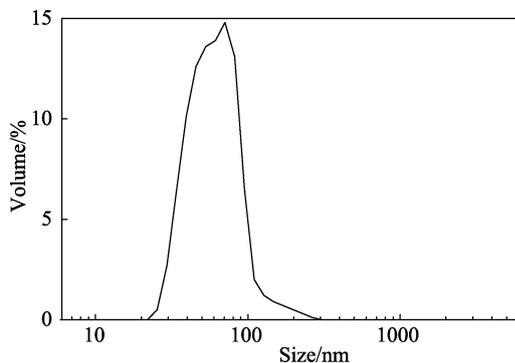


图 4 A-MNPs 的粒径及其粒径分布

Fig. 4 Particle size and particle size distribution of A-MNPs

由图 4 可见，A-MNPs 的平均粒径为 82.28 nm。由纳米粒度仪得到的颗粒直径大于 TEM 测量值，这主要是由于纳米粒度仪所测粒径为 A-MNP 粒子的水化直径，其值比粒子的实际粒径大。并且纳米粒子出现部分团聚现象也会导致测试结果偏大^[12]。

2.2 pH 对除油率的影响

在室温、 $\rho(\text{A-MNPs})=375 \text{ mg/L}$ 、污水初始含油质量浓度 10 g/L 的条件下，pH 对含油污水透光度和除油率的影响结果见图 5。

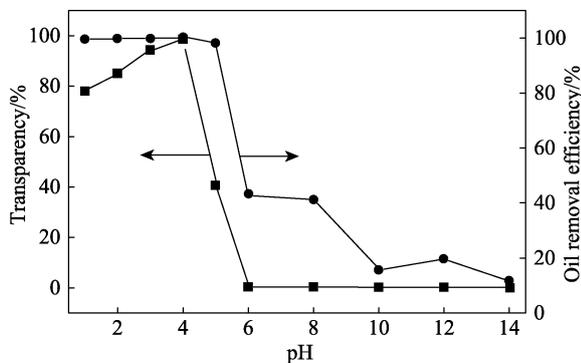


图 5 pH 对含油污水透光度和除油率的影响

Fig. 5 Effect of pH value on the transmittance and oil removal rate of oily wastewater

如图 5 所示，随着 pH 增大，处理后含油污水

的透光度缓慢上升，并在 pH=4 时达到峰值 99.4%，随后透光度迅速下降，并在 pH=6 后降低到 0，其除油率也表现出类似的规律。当 pH<3 时，溶液中过高的 H⁺浓度会部分中和乳化油滴表面的负电荷，使其表面负电荷密度降低，影响 A-MNPs 对油滴的吸附能力；随着 pH 增加，溶液酸性减小碱性增强，油滴表面的负电荷密度逐渐增加，A-MNPs 对油滴的吸附能力增强，除油效果变好，当 pH=4 时除油率达到最大值；pH>6 时氨基难以解离因而失去对带负电荷油滴的静电吸附能力，已吸附纳米粒子的油滴会因静电作用消失而发生解吸，此时 A-MNPs 失去除油能力。Lv^[19]、李静^[20]、郝仕油^[21]、Saebom^[15]等的研究也发现类似的规律。

A-MNPs 在乳化油滴表面的有效吸附是实现油水磁性分离的必要前提。在显微镜下，A-MNPs 的微观吸附情况如图 6 所示，其中， $\rho(\text{A-MNPs})=100 \text{ mg/L}$ ，污水含油质量浓度 1 g/L。

在光学显微镜中可以观察到，pH=4 时(图 6a)，A-MNPs 在水相中分散比例较低，大部分吸附在油滴表面，这主要是由于 A-MNPs 表面接枝了 KH-550 使其具有氨基结构，在酸性条件下易于质子化形成带正电荷铵离子，因此 A-MNPs 可通过静电相互作用在带负电荷的乳化油滴表面进行吸附，促使油滴磁化，并且基于相同电荷粒子之间的静电排斥作用，A-MNPs 分散性更好。

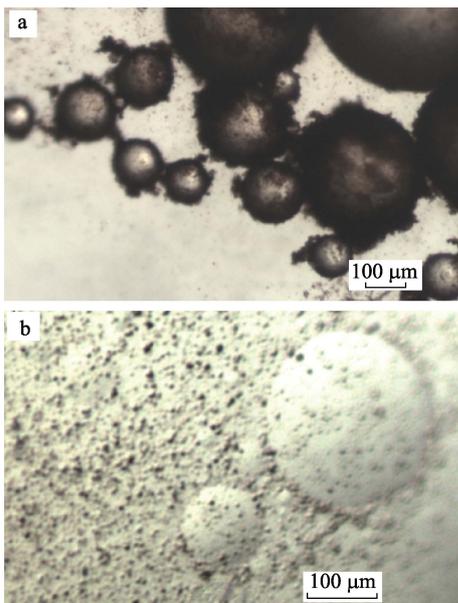
而 pH=11 时(图 6b)，A-MNPs 主要分散在水相中，而在油滴表面吸附量很小，这主要是由于碱性条件下 A-MNPs 表面的氨基结构为电中性，无法通过静电作用对油滴进行吸附，只是由于其较大比表面积而发生少量的吸附，此时粒子间的静电斥力消失，A-MNPs 更容易发生团聚。

因此，A-MNPs 这种 pH 响应的特殊性质为水处理剂的重复使用提供了可能，通过调节污水和油泥的 pH 可以十分便利的实现 A-MNPs 除油和再生，这对于降低油泥量和污水净化成本具有非常重要的应用价值。

2.3 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂、A-MNPs 除油能力对比

在室温、pH=4、污水初始含油质量浓度 10 g/L、 $\rho(\text{Fe}_3\text{O}_4)=\rho(\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2)=\rho(\text{A-MNPs})=375 \text{ mg/L}$ 的条件下，三步产物的除油能力对比如图 7 所示。

经过处理后污水透光度分别为 0.12%、0.32%、98.2%。因此，Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂ 磁性纳米颗粒不具备除油能力，而 A-MNPs 表面特有的氨基结构是实现高效除油的关键。这也与 2.1.1 中红外光谱所证实含有氨基基团的结论相符。



a—pH=4; b—pH=11

图 6 pH 对 A-MNPs 在乳化油滴表面的吸附的影响
Fig. 6 Effect of pH on the adsorption of A-MNPs on the surface of emulsified oil droplets

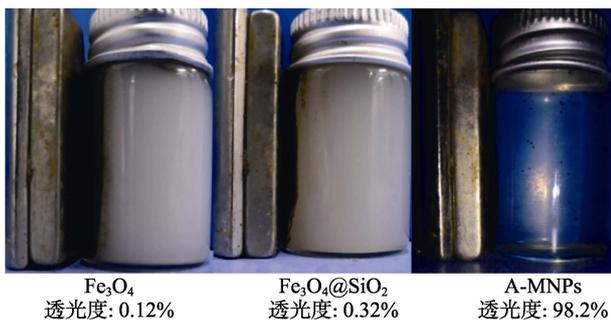


图 7 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂、A-MNPs 除油能力对比
Fig.7 Comparison of oil removal capacity of Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ and A-MNPs

2.4 A-MNPs 用量对除油率的影响

在室温、pH=4、污水初始含油质量浓度 10 g/L 的条件下，除油率随着 A-MNPs 在污水中质量浓度的变化规律如图 8 所示。

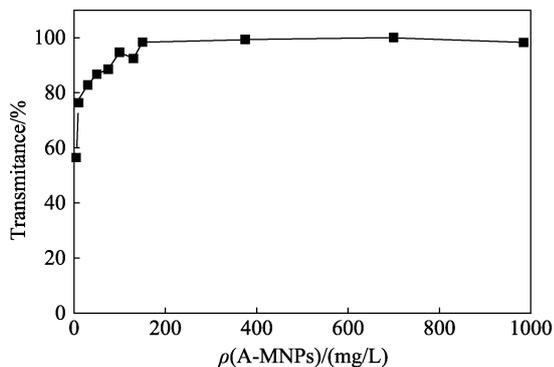


图 8 A-MNPs 用量对含油污水透光度的影响
Fig. 8 Effect of A-MNPs amount on the transmittance of oil wastewater

由图 8 可以看出，微量 A-MNPs 的加入便可迅速提高污水的透光度，当 $\rho(A-MNPs)=10\text{ mg/L}$ 时其处理后污水透光度就可达到了 76.3%，随着 A-MNPs 质量浓度的增加，污水透光度持续上升，并在 200 mg/L 以上的质量浓度时稳定在 99% 以上。这主要是由于 A-MNPs 粒径较小，具有很大的比表面积，易于在微米尺度的乳化油滴表面吸附，从而使油滴具有磁响应特性。由于传统的絮凝剂及破乳剂主要依靠密度差异进行油水分离，分离速度慢、油泥含水率高，而磁分离技术通过磁场作用可加快油水分离速度；由于 A-MNPs 不含水溶性高分子材料，油泥的含水率也极低，因此 A-MNPs 在提高污水净化深度、加快水处理过程和降低污水处理成本等方面相比传统的净化措施表现出显著的优势，是一种高效除油的水处理剂。

2.5 重复使用次数对除油率的影响

在室温、pH=4、 $\rho(A-MNPs)=500\text{ mg/L}$ 、污水初始含油质量浓度 10 g/L 的条件下，除油率和透光度随着循环使用次数的变化规律如图 9 所示。

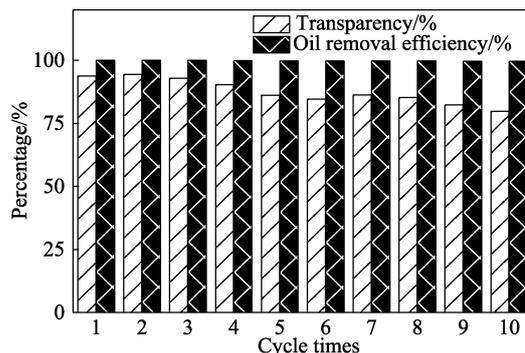


图 9 A-MNPs 重复使用次数对透光度、除油率影响
Fig. 9 Effect of repeated use times of A-MNPs on the transmittance and oil removal rate

由图 9 可知，A-MNPs 在重复使用 5 次后，处理后污水的透光度仍在 90% 以上，重复使用 10 次后透光度仍保留在 80% 以上。整个循环应用实验中其除油率始终保持在 99% 以上。实验证实 A-MNPs 的再生率较高，具有优异的循环使用能力，有助于大幅度降低污水处理的成本。随着重复使用次数的增加，处理后污水透光度缓慢下降，主要原因是少量 A-MNPs 通过物理吸附未能很好地从柴油中回收，其次是循环使用过程中不可避免带来少量 A-MNPs 的损失。

2.6 A-MNPs 对复杂含油污水的适应性

由于三次采油形成的含油污水成分复杂，某些物质可能会对 A-MNPs 的处理效果产生明显影响。本文参考了某油田聚合物驱油后含油污水的化学组成，配成不同组成的复杂含油污水，并考察这些物

质对污水净化效果的影响。

其中 HPAM 是常见的聚合物驱油剂，由于高分子链段上含有大量的羧酸基团使其成为聚阴离子电解质。当 HPAM 的质量浓度为 0.2 g/L、 $\rho(A-MNPs)=375 \text{ mg/L}$ 时，按照 1.6 节中 A-MNPs 除聚率测试的方法可以得到对应的相对黏度和除聚率，表 1 为处理前后含聚污水的相对黏度。

A-MNPs 对不同组成的模拟含油污水的净化效

果如表 2 所示。

表 1 处理前后含聚污水的相对黏度
Table 1 Relative viscosity of polymer-bearing wastewater before and after treatment

	溶液种类		
	纯水	处理前 HPAM 溶液	处理后 HPAM 溶液
t/s	85.92	130.92	90.63
η_r	1.0	1.5228	1.0523

表 2 A-MNPs 对复杂模拟含油污水的净化效果

Table 2 Purification effect of A-MNPs on complex oily wastewater

编号	污水组成	$\rho(A-MNPs)/(mg/L)$	透光度/%
1	2 g/L CaCl ₂ 、含油质量浓度 10 g/L	375	90.0
2	10 g/L NaCl、含油质量浓度 10 g/L	375	90.8
3	2 g/L 高岭土、含油质量浓度 10 g/L	375	93.3
4	0.2 g/L HPAM	375	90.0*
5	5 g/L NaCl、0.2 g/L CaCl ₂ 、0.5 g/L 高岭土、含油质量浓度 10 g/L	375	86.5
6	5 g/L NaCl、0.2 g/L CaCl ₂ 、0.5 g/L 高岭土、0.2 g/L HPAM、含油质量浓度 10 g/L	375	46.0
7	5 g/L NaCl、0.2 g/L CaCl ₂ 、0.5 g/L 高岭土、0.2 g/L HPAM、含油质量浓度 10 g/L	985	86.1

注：*为除聚率。

由表 2 可见，1[#]~4[#]污水主要考察了单一因素对 A-MNPs 的处理效果的影响。可溶性无机盐如 NaCl、CaCl₂ (1[#]、2[#]) 的加入对除油率的影响较小，处理后污水的透光度均在 90% 以上，但相比纯水配制的模拟含油污水，其除油率仍然有所降低，这主要是因为无机盐的加入部分屏蔽了磁性纳米粒子和乳化油滴表面的电荷，导致二者的静电相互作用减弱，因而处理效果下降。黏土矿物是油田污水中常见固体悬浮物，是由铝氧八面体和硅氧四面体结构按一定比例联结而成，其中 Al³⁺ 易被低价阳离子置换而使黏土矿物电荷不平衡，容易吸附阳离子。3[#] 结果表明，酸性条件下的 A-MNPs 容易吸附在高岭石颗粒的表面并将其分离，处理后污水透光度可达到 93.3%。

4[#] 结果表明，弱酸性条件下 HPAM 可与带正电荷的 A-MNPs 通过静电相互作用结合，其絮凝物可在外加磁场作用下有效分离。但由于 HPAM 具有亲水性和较高的分子量，分离效果偏低，其除聚率为 90%，但相比通过氧化剂化学降解除聚的常见措施，磁分离方法除聚率高、简单易行。

一般多组分协同作用会增强乳化油滴的界面膜强度，从而增大油水分离的难度。5[#] 模拟污水组成类似普通注水开发后的采油污水，主要污染物为高岭石和乳化油。实验结果表明，仅需 $\rho(A-MNPs)=375 \text{ mg/L}$ 便可将其透光度提高到 86.5%，显示 A-MNPs 对常规水驱开发形成的含油污水具有较好的净化效果。6[#]、7[#] 模拟污水类似聚合物驱形成的

采油污水，由于 HPAM 的加入乳化油滴的稳定性大大增强，用量为 $\rho(A-MNPs)=375 \text{ mg/L}$ 仅能将其透光度提高到 46.0%，将用量增大至 $\rho(A-MNPs)=985 \text{ mg/L}$ 后其透光度可提高到 86.1%。

因此，A-MNPs 对普通注水开发和三次采油形成的复杂含油污水均有较好的净化效果，由于其具有可重复使用的特点，有望在低成本条件下实现含油污水的深度净化。

3 结论

采用三步化学反应制备得到了粒径在 10 nm 左右、表面氨基功能化的超顺磁核壳型纳米粒子 (A-MNPs)，并将其用于含油污水净化处理。结果表明，A-MNPs 具有 pH 敏感性可实现水处理剂的重复使用，在 pH=4、 $\rho(A-MNPs)=500 \text{ mg/L}$ 的条件下处理质量浓度为 10 g/L 模拟含油污水，重复使用 10 次后其除油率仍然高达 99% 以上。A-MNPs 对含有乳化油、黏土矿物、HPAM 等污染物的高矿化度、高钙镁离子浓度的复杂含油污水具有很好的净化效果，当 $\rho(A-MNPs)=985 \text{ mg/L}$ 可将复杂含油污水的透光度提高到 86.1%。显示其在油田污水处理领域具有很好的应用前景。

参考文献：

[1] Zhang J, Jing B, Tan G R, et al. Comparison of performances of different types of clarifiers for the treatment of oily wastewater produced from polymer flooding[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2015, 93(7): 1288-1294.

- [2] Bao Yu, Yu Y, Yong Q, *et al.* Performance of dithiocarbamate-type flocculant in treating simulated polymer flooding produced water[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(1): 37-43.
- [3] Krishna Panthi, Kishore K. Mohanty. Effect of alkaline preflush in an alkaline-surfactant-polymer flood[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(2): 764-771.
- [4] Lv Zhifeng (吕志凤), Wang Zongxian (王宗贤), Zhan Fengtao (战凤涛), *et al.* Study on oil removal from polymer containing produced water by using cationic polyacrylamide CHM-1 ingudao, shengli[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2009, (2): 161-164.
- [5] Wu Di (吴迪), Ren Haiyan (任海燕). A critical review on characteristics of and clarifying chemicals for produced waters from chemical flooding reservoirs[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2009, (2): 227-234.
- [6] Li S Q, Li N X, Yang S B, *et al.* The synthesis of a novel magnetic demulsifier and its application for the demulsification of oil-charged industrial wastewaters[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 2(1): 94-99.
- [7] Jiang Wei (姜伟). Preparation and demulsification performance evaluation of polyether demulsifier modified by acrylic monomer[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2017, 34(1): 171-174.
- [8] Yang Shuangchun (杨双春), Zhang Chuanying (张传盈), Pan Yi (潘一), *et al.* Research on the displacement effect of demulsifier for ASP[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2017, 46(2): 365-367.
- [9] Liang J L, Du N, Song S, *et al.* Magnetic demulsification of diluted crude oil-in-water nanoemulsions using oleic acid-coated magnetite nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 466: 197-202.
- [10] Li S Q, Li N X, Yang S B, *et al.* The synthesis of a novel magnetic demulsifier and its application for the demulsification of oil-charged industrial wastewaters[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(1): 94-99.
- [11] Zhu Q, Tao F, Pan Q M. Fast and selective removal of oils from water surface via highly hydrophobic core-shell $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ nanoparticles under magnetic field[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(11): 3141-3146.
- [12] Jiang Cuiyu (姜翠玉), Li Liang (李亮), Wei Qing (魏清), *et al.* Coagulation-supporting effect and mechanism of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles[J]. *Acta Petrole Sinica (Petroleum Processing Section)* 石油学报 (石油加工), 2013, (6): 1047-1053.
- [13] Zhan Sihui (展思辉), Zhang Yu (张宇), Zhu Dandan (朱丹丹), *et al.* Preparation of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles and their application in water treatment[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2016, 10(1): 1-11.
- [14] Du Sinan (杜思南), Luo Yang (罗阳), Zuo Fang (左芳), *et al.* Polydopamine-coated Fe_3O_4 nanoparticles as heterogeneous fenton catalysts for degradation of methylene blue[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, (6): 676-681.
- [15] Saebom Ko, Hyunjae Lee, Chun Huh. Efficient removal of enhanced-oil-recovery polymer from produced water with magnetic nanoparticles and regeneration/Reuse of Spent Particles[J]. *Spe Production & Operations*, 2017, 32(3), 374-381.
- [16] Saebom Ko, Eun Song Kim, Siman Park, *et al.* Oil droplet removal from produced water using nanoparticles and their magnetic separation[C]. *Spe Technical Conference and Exhibition*. 2016: 856-870.
- [17] Lv T, Zhang S, Qi D M, *et al.* Thermosensitive poly(*N*-isopropylacrylamide)-grafted magnetic nanoparticles for efficient treatment of emulsified oily wastewater[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 513-520.
- [18] China Energy Administration (中国能源局). Recommended index and analytical method of water quality of water injection in detrital rock reservoir. SY/T5329-2012[S]. Beijing: Petroleum Industry Press (石油工业出版社), 2012: 5-6.
- [19] Lv T, Zhang S, Qi D M, *et al.* Synthesis of pH-sensitive and recyclable magnetic nanoparticles for efficient separation of emulsified oil from aqueous environments[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 1604-1612.
- [20] LI Jing (李静), YUE Qinyan (岳钦艳), LI Qian (李倩), *et al.* Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution on bentonite modified by cationic polymers[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2009, 30(6): 1738-1743.
- [21] Hao Shiyu (郝仕油), Xiao Qiang (肖强), Zhong Yijun (钟依均), *et al.* Effects of aging temperature and pH value on adsorption properties of amino-functionalized mesoporous silicas for CO_2 [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2010, 26(1): 84-90.

(上接第 1904 页)

- [15] Yoshio O, Hjdeshi H. Solid base catalysis[M]. Gao Zi (高滋) transl. Shanghai: Fudan University Press, 2013: 354.
- [16] Said S, Elhossieny M, Riad M, *et al.* Pristine Cu (Co)/Fe layered double hydroxides (Co(Cu)/Fe-LDH) as active catalysts for the transalkylation of toluene to trimethylbenzenes[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 445: 213-222.
- [17] Ke Guojun (柯国军), Zhang Lin (张琳), Yang Pengfei (阳鹏飞), *et al.* Controlled synthesis of Mg-Al hydrotalcites with different morphologies and their adsorption performances for chloride Ion[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(10): 1107-1113.
- [18] Bentio P, Labajos F M, Rives V. Microwave-treated layered double hydroxides containing Ni^{2+} and Al^{3+} : The effect of added Zn^{2+} [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(12): 3784-3797.
- [19] Wang L L, Li B, Hu Z Q, *et al.* Effect of nickel on the properties of composites composed of layered double hydroxides and ethylene vinyl acetate copolymer[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 72: 138-146.
- [20] Kannan S, Dubey A, Knozinger H. Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 231(2): 381-392.
- [21] Fang L, Hou J, Xu C, *et al.* Enhanced removal of natural organic matters by calcined Mg/Al layered double hydroxide nanocrystalline particles: dsorption, reusability and mechanism studies[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 442: 45-53.
- [22] Greenwell H C, Holliman P J, Jones W, *et al.* Studies of the effects of synthetic procedure on base catalysis using hydroxide-intercalated layer double hydroxides[J]. *Catalysis Today*, 2006, 114(4): 397-402.
- [23] Abelló S, Medina F, Tichit D, *et al.* Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg-Al hydrotalcites in aldol condensations[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 281(1/2): 191-198.
- [24] Hernandez-Moreno M J, Ulibarri M A, Rendon J L, *et al.* IR characteristics of hydrotalcite-like compounds[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1985, 12: 34-38.
- [25] Carja G, Dartu L, Okada K, *et al.* Nanoparticles of copper oxide on layered double hydroxides and the derived solid solutions as wide spectrum active nano-photocatalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 222: 60-66.