

Fe₃O₄ 水基磁流体的合成及其在油田 污水处理中的应用

姜翠玉¹, 李 亮², 祝 威³, 王 涛⁴, 刘慧英³, 姚明修³, 宋 浩²

(1. 中国石油大学理学院, 山东青岛 266580; 2. 中国石油大学化学工程学院, 山东青岛 266580;

3. 胜利油田胜利工程设计咨询有限责任公司, 山东东营 257062;

4. 中国石油新疆油田公司红山油田有限责任公司, 新疆克拉玛依 834000)

摘要:采用反滴加-化学共沉淀法,以 FeCl₃·6H₂O 和 FeSO₄·7H₂O 为原料、H₂O 为基液、NaOH 为沉淀剂、聚乙二醇(PEG)为表面活性剂合成 Fe₃O₄ 水基磁流体,通过正交实验优化,得到最适宜的反应条件。通过 XRD、AGM、TEM、TG-DSC 等对磁性纳米粒子进行表征。结果表明:当 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 的浓度为 0.3 mol·L⁻¹、 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 1.5、体系 pH 值为 12、反应温度为 50 ℃、反应时间为 60 min、PEG 质量浓度为 60 g·L⁻¹ 时,产品的粒度平均为 31.98 nm,饱和磁强度平均为 55.82 emu/g;水基磁流体与聚铝、聚丙烯酰胺复配使用,结合磁分离装置,净水效果和处理效率明显提高,处理后的污水油含量小于 1 mg·L⁻¹,除油率可达 99%,悬浮物含量降至 3 mg·L⁻¹ 以下,水质达到回注 A 级标准。

关键词:水基磁流体;油田污水处理;絮凝;除油;磁分离;胜利油田

中图分类号:O 613.3; X 703.5 **文献标志码:**A

引用格式:姜翠玉,李亮,祝威,等. Fe₃O₄ 水基磁流体的合成及其在油田污水处理中的应用[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2015,39(4):171-177.

JIANG Cuiyu, LI Liang, ZHU Wei, et al. Preparation of water-based Fe₃O₄ magnetic fluid and its application in oilfield oily sewage treatment[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015,39(4):171-177.

Preparation of water-based Fe₃O₄ magnetic fluid and its application in oilfield oily sewage treatment

JIANG Cuiyu¹, LI Liang², ZHU Wei³, WANG Tao⁴, LIU Huiying³, YAO Mingxiu³, SONG Hao²

(1. College of Science in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. College of Chemical Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

3. Institute of SLECC in Shengli Oilfield, Dongying 257062, China;

4. Hongshan Oilfield Company Limited, Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay 834000, China)

Abstract: The water-based Fe₃O₄ magnetic fluid was prepared by reverse titration co-precipitation method, in which the FeCl₃·6H₂O and FeSO₄·7H₂O were raw materials, the water was the carrier liquid, the NaOH was used as the precipitation agent and the PEG was the surfactant. The optimum synthesis conditions of water-based magnetic fluid were determined by orthogonal test. The structure was characterized by XRD, AGM, TEM and TG-DSC, etc. The results show that the average size of Fe₃O₄ particles is 31.98 nm and the saturation magnetization of Fe₃O₄ particles is 55.82 emu·g⁻¹ under the following reaction conditions: the Fe³⁺ and Fe²⁺ concentration 0.3 mol·L⁻¹, $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 1.5, system pH value of 12, reaction temperature 50 ℃, reaction time 60 min, PEG concentration 60 g·L⁻¹. The product compounded with Polyaluminum Chloride & PAM using a magnetic separation device are applied to treat oilfield produced water. And the effect and efficiency of oil removal is improved significantly. The oil content of treated sewage is less than 1 mg·L⁻¹, the effect of oil removal is up to 99%, and the suspended solids content of treated sewage is reduced less than 3 mg·L⁻¹, which can meet the injection standard A.

Keywords: water-based magnetic fluid; oilfield oily sewage treatment; flocculation; deoiling; magnetic separation; Shengli Oilfield

油田污水处理存在除油难、絮体沉降慢等问题,处理效果无法满足循环回注(尤其是低渗透油藏)或废水排放的标准^[1-2]。针对这一问题,选取分离效率更高的磁分离技术^[3]。磁分离技术的关键是磁种的选择及磁分离器的使用,通过外加磁种赋予悬浮颗粒、油污以磁性,然后在外加磁场的作用下将其去除。选用磁流体作为磁种处理油田含聚污水,磁性粒子粒径小,分布均匀,能稳定分散于水中形成“溶液”;利用纳米粒子极高的表面能进行吸附、辅助破乳除油,强化其絮凝能力;利用其强磁性,借助磁分离器,高效去除污水中的残余油和悬浮物。笔者对磁流体合成条件进行探索,提出制备磁流体的合理工艺,并将其应用于油田污水净化过程中。

1 实 验

1.1 实验仪器及试剂

实验仪器:Hitachi H-800 型透射电子显微镜(日本);Philips X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪(荷兰);PMC MicroMag 2900 型交变梯度磁强计(AGM)(美国);Malvern Zetasizer Nano S 激光粒度仪(英国);德国耐驰公司(NETZSCH) STA449C 型综合热分析仪;上海光谱仪器有限公司 721E 型可见分光光度计。

实验试剂:氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 天津广成化学试剂有限公司);硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, AR, 国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠(NaOH, AR, 济南试剂总厂);聚乙二醇(工业级, 抚佳化学试剂有限公司);聚合氯化铝(PAC)与聚丙烯酰胺(PAM)由胜利油田勘察设计院提供;油田污水采自胜利油田现河采油厂草西联合站。

1.2 水基磁流体的合成

采用反滴加-共沉淀法制备水基 Fe_3O_4 磁流体^[4]。分别取 $c(\text{Fe}^{3+}) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 10.5 mL 和 7 mL, 混合均匀作为母盐溶液。

先将 4.7 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液和一定量的 PEG 置于三口烧瓶内, 通 N_2 保护, 升温至 50 $^\circ\text{C}$, 搅拌, 缓慢滴加母盐溶液, 在一定速度下搅拌反应 60 min。

反应得到的磁流体经多次磁力吸沉和去离子水洗涤至溶液呈中性, 配制成一定浓度的胶体溶液, 超声分散 10 min, 密封, 自然放置并观察。

取部分磁流体离心沉降, 固体组分在真空干燥箱内于 50 $^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h, 烘干后研磨, 保存备用。

1.3 磁流体性能表征

采用透射电子显微镜(TEM)对磁性纳米粒子的粒径和形态进行观察;采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)对纳米粒子的物相及晶体形态进行表征;采用交变梯度磁强计(AGM)对磁流体进行磁性能表征;采用激光粒度仪对磁流体的粒径分布进行动态光散射测定;采用 STA449C 型综合热分析仪进行 TG-DSC 分析。

1.4 油田污水净化性能评价方法

取 100 mL 草西联合站含油污水, 在搅拌下加入一定量的纳米磁流体、PAC 水溶液以及 PAM 水溶液, 搅拌 5 min, 静置并观察水质变化及絮体的形成过程, 用稀土磁铁对絮体进行吸除, 得到处理后的污水。根据 SY/T 5329-94 和 GB11902-89 对处理后的污水分别进行油含量及悬浮物含量分析。

2 结果分析

2.1 水基磁流体制备工艺的优化

采用六因素、四水平的正交实验对各影响因素进行综合分析, 其中正交实验因素与水平见表 1, 采用 $\text{L}_{16}(4^6)$ 正交实验表安排实验, 选取磁流体中磁性粒子的粒度、处理后污水的油含量和悬浮物含量为考察指标。实验过程中固定 Fe^{3+} 为 10.5 mL, Fe^{2+} 的体积、NaOH 溶液的体积、PEG 质量根据计量关系具体计算。实验结果与直观分析分别见表 2、3。

表 1 正交实验因素

Table 1 Factors in orthogonal experiment

因素	水平			
	1	2	3	4
A	0.10	0.3	0.50	0.7
B	1.25	1.5	1.75	2.0
C	10.00	11.0	12.00	13.0
D	35.00	50.0	65.00	80.0
E	30.00	45.0	60.00	75.0
F	30.00	60.0	90.00	120.0

注:A-铁盐浓度; B- Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 摩尔比; C-pH 值; D-反应温度; E-反应时间; F-PEG 质量浓度。

由表 3 看出, 各因素影响磁流体中磁性粒子粒度的主次关系为 $\text{A} > \text{D} > \text{B} > \text{C} > \text{F} > \text{E}$, 影响污水中悬浮物含量的主次关系为 $\text{A} > \text{E} > \text{F} > \text{C} > \text{D} > \text{B}$, 对产品的除油性能的影响的主次关系为 $\text{A} > \text{B} > \text{D} > \text{E} > \text{C} > \text{F}$ 。分析每一个因素对各指标的影响, 以选取最适宜的反应条件。

(1) Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的浓度的选择。磁流体的合成过程中, 影响因素有很多, 其中很重要的一个影响因素

就是 Fe³⁺、Fe²⁺ 的浓度。不论是对粒度、悬浮物还是含油量来讲,Fe³⁺、Fe²⁺ 的浓度的极差都是最大的,也就是说 Fe³⁺、Fe²⁺ 的浓度是最重要的影响因素。为了得到稳定的磁流体,铁盐浓度不宜太大,因为随着铁盐浓度的增大,Fe₃O₄ 粒子会逐渐变大。但是反

应体系的浓度也不是越小越好,因为 Fe²⁺ 在低浓度时更易被氧化成为 Fe³⁺,使得反应物配比发生变化,影响产物纯度^[5],同时,溶液浓度太小,会影响生产效率。综合考虑 3 个指标,Fe³⁺、Fe²⁺ 的最适宜浓度取 0.3 mol · L⁻¹。

表 2 正交实验数据

Table 2 Data of orthogonal experiment

序号	A	B	C	D	E	F	粒径/nm	悬浮物含量/(mg · L ⁻¹)	油含量/(mg · L ⁻¹)
1	A1	B1	C1	D1	E1	F1	141. 80	95	0. 984
2	A1	B2	C2	D2	E2	F2	105. 70	45	0. 980
3	A1	B3	C3	D3	E3	F3	105. 70	65	1. 289
4	A1	B4	C4	D4	E4	F4	255. 00	85	0. 679
5	A2	B1	C2	D3	E4	F4	43. 82	75	0. 961
6	A2	B2	C1	D4	E3	F1	68. 06	50	0. 709
7	A2	B3	C4	D1	E2	F2	78. 82	80	0. 801
8	A2	B4	C3	D2	E1	F3	37. 84	80	0. 831
9	A3	B1	C3	D4	E2	F3	91. 28	70	1. 007
10	A3	B2	C4	D3	E1	F4	68. 06	105	0. 841
11	A3	B3	C1	D2	E4	F1	43. 82	70	0. 974
12	A3	B4	C2	D1	E3	F2	78. 82	55	0. 679
13	A4	B1	C4	D2	E3	F2	68. 06	105	1. 280
14	A4	B2	C3	D1	E4	F3	58. 77	100	0. 688
15	A4	B3	C2	D4	E1	F4	91. 28	121	1. 594
16	A4	B4	C1	D3	E2	F1	105. 70	110	1. 441

表 3 正交实验数据分析

Table 3 Data analysis of orthogonal experiment

指标		A	B	C	D	E	F
粒径	K1	152. 050	86. 240	89. 845	89. 553	84. 745	89. 845
	K2	57. 135	75. 148	79. 905	63. 855	95. 375	82. 850
	K3	70. 495	79. 905	73. 398	80. 820	80. 160	73. 398
	K4	80. 953	119. 340	117. 485	126. 405	100. 353	114. 540
	R	94. 915	44. 192	44. 087	62. 550	20. 193	41. 142
悬浮物含量	K1	72. 50	86. 25	81. 25	82. 50	100. 25	81. 25
	K2	71. 25	75. 00	74. 00	75. 00	76. 25	71. 25
	K3	75. 00	84. 00	78. 75	88. 75	68. 75	78. 75
	K4	109. 00	82. 50	93. 75	81. 50	82. 50	96. 50
	R	37. 75	11. 25	19. 75	13. 75	31. 50	25. 25
油含量	K1	0. 983	1. 058	1. 027	0. 788	1. 063	1. 027
	K2	0. 826	0. 805	1. 054	1. 016	1. 057	0. 935
	K3	0. 875	1. 165	0. 954	1. 133	0. 989	0. 954
	K4	1. 251	0. 908	0. 900	0. 997	0. 826	1. 019
	R	0. 425	0. 360	0. 154	0. 345	0. 237	0. 092

注:污水含油 37. 6 mg/L;悬浮固体含量 161 mg/L。

(2) $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 的选择。Fe²⁺ 离子和 Fe³⁺ 离子的摩尔比对磁流体的粒度及含油量 2 个指标都有较大的影响。根据反应原理可知,要生成 Fe₃O₄, $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 的理论比值为 2/1^[6],由于 Fe²⁺ 离子极易氧化为 Fe³⁺ 离子,实际参与反应的离子比例会有一定偏差,导致产物不完全是 Fe₃O₄ 而呈红棕色或者棕黄色,因此实际反应中 Fe³⁺ 离子和 Fe²⁺ 离子的比例应小于理论值。从表 3 看出,对于粒径、悬

浮物、油含量 3 个指标来说,最适宜的 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 取值为 1. 5。

(3)pH 值的选择。从表 3 看出,在实验所取的 pH 值范围内,pH 值对于粒度、悬浮物、油含量的影响都比较小。对于粒度来说 pH 值取 11 或 12 皆可,对于悬浮物来讲,pH 值取 11 最好,12 次之;对于油含量来讲,pH 值取 13 最好,12 次之;在磁流体的合成过程中反应体系具有较高的 pH 值,才能使

Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 同时沉淀并得到较纯的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子^[7], 但 pH 值也不能太高, 否则磁流体更易被氧化, 因此确定体系的 pH 为 12。

(4) 反应温度的选择。从表 3 看出, 对于粒度、悬浮物来讲, 反应温度都取 50 °C 最好; 而对于油含量来讲, 反应温度取 35 °C 最好, 取 80 °C 次之。进一步实验发现, 温度较低时, 水解速度慢, 反应时间长, 且沉淀转换不完全; 当温度升高, 使反应速度加快, 且能大大加快晶粒的生长速度, 在相同的时间内, 生成的磁流体的粒径相对较大且磁性较强, 所以处理后的水质也相对较好。过高的温度易使溶液中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 因此选择反应温度为 50 °C。

(5) 反应时间的选择。从表 3 看出, 对于粒度和悬浮物来讲, 反应时间都取 60 min 最好; 而对于油含量来讲, 反应时间是较次要的影响因素, 反应时间取 75 min 最好, 取 60 min 次之。实验发现反应时间在 45 min 以上时, 净水效果就会有明显改善。综合考虑 3 个指标, 反应时间取 60 min 为宜。

(6) PEG 质量浓度的选择。表面活性剂在磁流体制备过程中能起到控制磁性粒子生长的作用, 同时起着分散稳定磁性粒子、阻止或延缓磁性粒子氧化的作用^[8], 还能赋予磁性粒子一定的功能。可见合适的表面活性剂及其用量可以取得较好的效果。文中选用多种表面活性剂, 结合制备工艺、操作条件、水处理性能等进行调整, 最终选择 PEG 为最佳表面活性剂。从表 3 看出, 对油含量来讲, PEG 浓度取 $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 均可; 对于悬浮物和粒度来讲, PEG 浓度分别取 60 和 $90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 最好。通过极差分析可见, PEG 浓度对 3 个指标来讲都不是重要因素, 除了考虑 PEG 浓度对悬浮物的影响比较大之外, 考虑到 PEG 的价格昂贵, 取 $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 更合理。

通过各因素对三个指标影响的综合分析, 得出较好的实验方案是: Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 的浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 1.5; 体系 pH=12; 反应温度 50 °C; 反应时间 60 min; PEG 质量浓度为 $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在最佳条件下进行了 3 次重复实验, 测试所得产品的粒度平均为 31.98 nm, 饱和磁强度平均为 $55.82 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 颜色黑亮, 产品稳定。

2.2 磁流体性能表征与分析

2.2.1 磁流体中纳米粒子形貌的 TEM 表征

图 1 为 Fe_3O_4 纳米粒子与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}$ 纳米粒子的 TEM 图。可以看出: 纳米 Fe_3O_4 粒子的磁性颗粒呈球状, 粒径分布均一(约为 15 nm), 但由于其尺寸效应及 Fe_3O_4 粒子间存在的范德华力和磁力吸引

作用, 图像显示出明显的颗粒团聚现象; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}$ 复合纳米粒子呈现出核-壳结构, 颜色较浅处为 PEG, 颜色较深处圆形颗粒为 Fe_3O_4 颗粒, 其直径约为 20 nm, 由于 PEG 的壳层保护, 包覆后的磁性粒子分散性更强, 团聚现象明显减少。

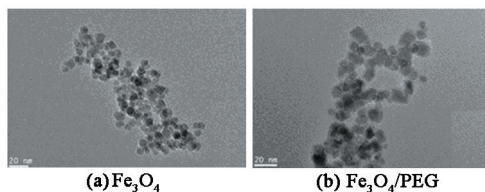


图 1 Fe_3O_4 纳米粒子与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}$ 纳米粒子的 TEM 图
Fig. 1 TEM images of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}$ nanoparticles

2.2.2 X-射线衍射分析

图 2 为制备得到的磁流体中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}$ 纳米粒子的 XRD 图。

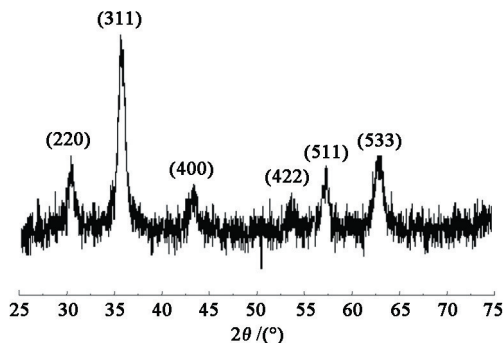


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}$ 纳米粒子的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}$ nanoparticles

由图 2 看出, 各衍射峰与 Fe_3O_4 标准衍射粉末卡片比较, 无杂质峰出现, 表明产品为单一相的反尖晶石 Fe_3O_4 颗粒, PEG 包覆并未影响其晶形结构。对比 Fe_3O_4 标准峰, 试样衍射峰明显宽化, 这是由试样晶粒变小造成的。

2.2.3 磁性能测试

图 3 是室温下由振动样品磁强计测定的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}$ 磁性纳米粒子的磁滞回线。

从图 3 看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}$ 磁性粒子的饱和磁强度为 $55.96 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 Fe_3O_4 磁性粒子的磁化强度随外加磁场强度的增大而增大, 并且磁滞回线基本上呈一条曲线, 矫顽力趋近于零, 几乎没有磁滞, 表现出较好的超顺磁性。

2.2.4 动态光散射粒度测试分析

采用英国马尔文动态光散射粒度测试仪, 测试磁流体中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}$ 纳米粒子的粒度及粒径分布, 结果如图 4 所示。

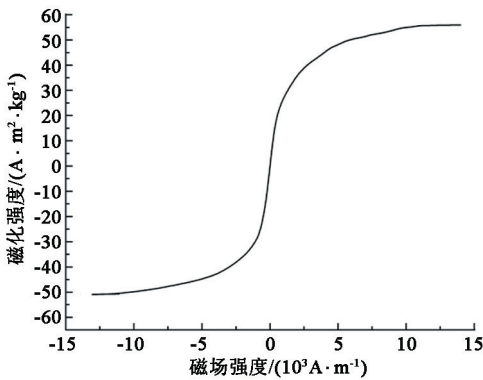


图 3 Fe₃O₄/PEG 的磁滞回归线

Fig.3 Hysteresis loop of Fe₃O₄/PEG magnetic nanoparticles

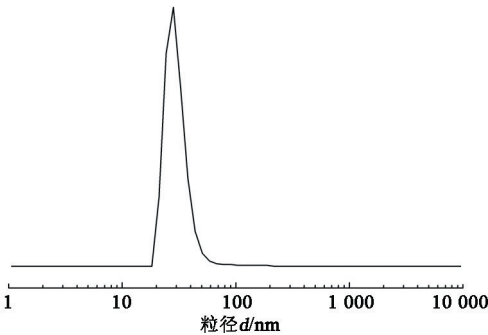


图 4 水基磁流体中 Fe₃O₄/PEG 的粒径分布

Fig.4 Size distribution of Fe₃O₄/PEG water-based magnetic fluid

由图 4 看出,磁粉的粒径为 32.67 nm,分布宽度为 14.35 nm,PDI 值为 0.289,说明粒径分布在 25.88 ~ 86.68 nm,分布比较均匀。

2.2.5 热重-差热分析

图 5 为 Fe₃O₄/PEG 纳米粒子的热重-差热(TG-DSC)分析曲线。

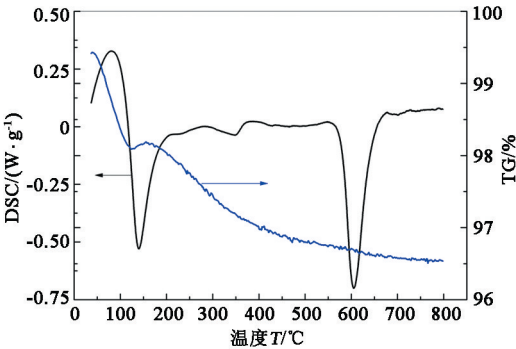


图 5 Fe₃O₄/PEG 纳米粒子的热重-差热曲线

Table 5 TG-DSC curve of Fe₃O₄/PEG nanoparticles

从图 5 看出,Fe₃O₄/PEG 纳米粒子失水后,在 120 °C 开始发生 PEG 的链断裂反应,并且随温度升高 PEG 不断分解后散失,在 600 °C 无 PEG 保护的

Fe₃O₄ 发生氧化反应,重量略增。
差热曲线的变化印证了热重曲线中的各反应过程:80 °C 时水挥发的强吸热峰;120 °C 开始 PEG 分解的放热峰;600 °C 的 Fe₃O₄ 氧化放热峰。通过实验数据可以发现,PEG/Fe₃O₄ 复合纳米粒子的表面包覆量约为 1.7%,但表面结合程度较强,有效地提高了纳米粒子的抗氧化性能及在水中的稳定性。

2.3 水基磁流体的净水效果

2.3.1 磁流体投加次序的影响

通过实验得到处理胜利油田草西联污水的最佳用量。固定 $\rho(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{PAC}) = 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{PAM}) = 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,改变磁流体的加入次序,测定处理后污水的油含量和悬浮物含量,实验结果见表 4。

表 4 磁流体的投加次序对絮凝性能的影响

Table 4 Effect of charging sequence on flocculation performance

投加顺序	油含量/ (mg · L ⁻¹)	悬浮物含量/ (mg · L ⁻¹)	现象
Fe ₃ O ₄ -PAC-PAM	0.36	2.15	快速形成絮体,絮体大而实,易被磁铁吸附,水质清
PAC-PAM-Fe ₃ O ₄	5.1	12.6	快速形成絮体,但絮体较小,松散,易打碎,水质清,有少量悬浮物

注:污水含油 31.9 mg/L;悬浮固体含量 156 mg/L。

从表 4 看出,在 PAC-PAM 加入次序不变的情况下,先加磁流体处理效果更好。因为 Fe₃O₄ 纳米粒子粒径很小、比表面积大、表面能高,与油珠或悬浮物能发生强烈的吸附作用、破乳作用以及磁絮凝作用,使得油污容易吸附在磁粉固体颗粒上,形成磁嵌合絮体。这些絮体进一步通过聚铝的电荷中和的作用和 PAM 的架桥连结作用能形成大而实的絮体。相反,先加入 PAC 和 PAM,再加入磁流体,油污和悬浮物首先与 PAC 和 PAM 作用形成一定量的较大絮体,这些既成的絮体与磁性纳米粒子的相互作用较弱,而且还可能破坏已经形成的絮体,不但没有发挥纳米粒子本身的特有功能,反而导致水处理效果的降低。因此,最佳的加料顺序为磁流体、PAC、PAM。

2.3.2 磁流体最佳用量的选择

针对胜利油田草西联污水,固定 $\rho(\text{PAC}) = 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{PAM}) = 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,再将一定量的磁流体与其复配,探讨磁流体用量对污水处理性能的影响,实验结果见表 5。

表 5 磁流体用量对絮凝性能的影响

Table 5 Effect of magnetic liquid dosage on flocculation performance

磁流体用量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	油含量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	除油率/ %	悬浮物含量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
100	0.36	98.9	2.15
50	0.52	98.4	3.03
30	1.48	95.4	5.05
20	3.21	89.9	12.60

注:污水含油 31.9 mg/L;悬浮固体含量 156 mg/L。

从表 5 看出,磁流体用量低于 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,水

表 6 磁流体与磁粉的絮凝性能比较

Table 6 Flocculation performance of magnetic fluids and magnetic powders

样本	加量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	油含量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	除油率/%	悬浮物含量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	沉降时间/min
磁流体+PAC+PAM	50+15+2	0.52	98.4	3.03	1.0
铁磁粉+PAC+PAM	200+15+2	1.51	95.3	12.50	2.5
PAC+PAM	50+2.5	5.50	82.8	98.00	—

注:污水含油 31.9 mg/L;悬浮固体含量 156 mg/L;“—”表示很难沉降。

由表 6 看出,PAC-PAM 对污水处理效果不佳,絮凝沉降缓慢,且油含量尤其是悬浮物含量较高。而磁粉或磁流体与 PAC-PAM 复配使用,增效明显,除油率及悬浮物去除率都大大提高,絮体沉降时间明显缩短,且 PAC 加入量大大减少。相比之下,磁流体的增效更为显著,加入量是磁粉的 1/4,悬浮物含量降低 76%,絮体沉降时间缩短一半以上。这是因为磁粉的颗粒度较大,一般为几十个微米,容易借重力作用下沉,很难在污水中均匀分散,因而与水中油污与絮体的相互作用较弱,导致水处理效果不佳。研究开发的水基磁流体则有效解决了以上问题,在水力搅拌下能均匀地分散在水里,与污水中的悬浮物及油污充分接触,从而达到更好的处理效果。同时由于磁流体中的磁性粒子是纳米级,比表面积大,效率高,用量大大减少。

2.4 现场应用

通过对磁流体逐级放大实验条件的探索,在 1 m^3 工业反应釜内进行中试,共生产 4 个批次,经分析测试,各批次产品性能稳定,色泽黑亮,产品重现性较好。将中试生产的水基磁流体直接应用于胜利油田现河采油厂草西联合站,进行油田污水净化处理工业应用。

2.4.1 流程及工艺参数

污水处理现场试验流程见图 6。处理量 $20 \text{ m}^3/\text{h}$,混凝搅拌时间 3 min,磁分离时间 30 s,PAC 投加量 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,PAM 投加量 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,磁流体投加量 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4.2 试验结果分析

在胜利油田现河采油厂草西联合站进行为期 3

处理效果明显降低。磁流体之所以有较好的助凝效果,很大程度上依赖于 Fe_3O_4 纳米粒子大的比表面积、强吸附能力、超顺磁性以及在外加磁场的作用下容易收集的特点。磁流体用量偏少就会影响水处理性能,可见要根据污水的情况选取最适宜用量。

2.3.3 与工业磁粉的应用性能比较

磁分离技术也可以使用工业磁粉作为磁种与常规水处理剂复配使用处理含油污水,表 6 是水基磁流体与工业磁粉的处理效果比较。

个月的现场试验,图 7 和 8 分别是运行 14 d 进出水中油含量和悬浮物含量的变化情况。

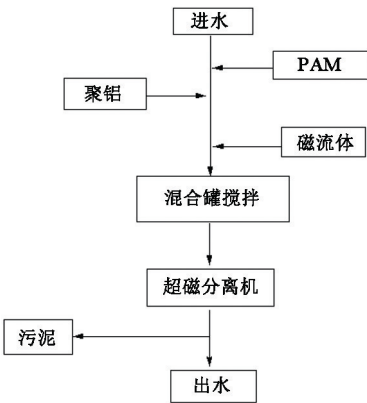


图 6 磁流体处理污水工艺流程

Fig. 6 Scheme of technological process of wastewater treatment with magnetic fluid

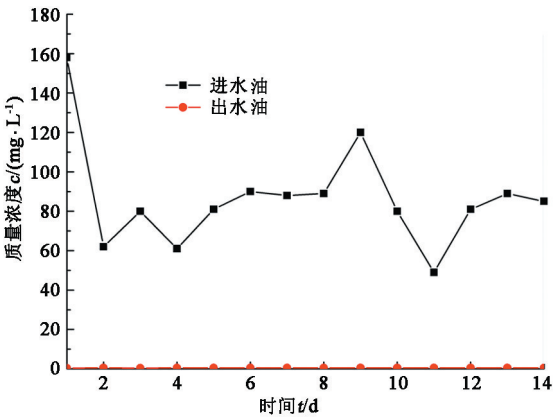


图 7 磁流体净水过程油含量分析

Fig. 7 Analysis of oil concentration during wastewater treatment with magnetic fluid

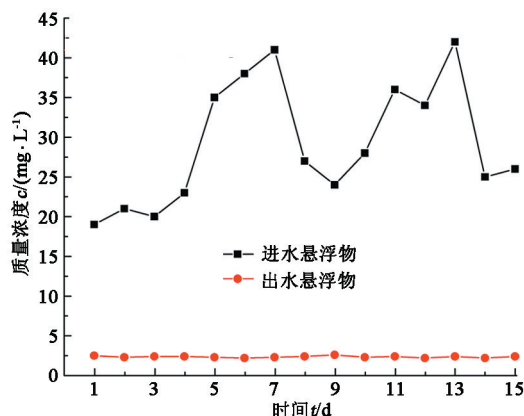


图8 磁流体净水过程悬浮物含量分析

Fig.8 Analysis of suspension concentration during wastewater treatment with magnetic fluid

由图7看出,来水平均油含量为 $88.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,处理后出水平均油含量为 $0.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,除油率为 99.43%,出水油含量相对稳定。由图8看出,来水悬浮物平均质量浓度为 $29.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,处理后出水悬浮物含量稳定,平均悬浮物质量浓度为 $2.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,对比磁粉试验出水平均油含量为 $3.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、出水悬浮物质量浓度为 $7.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出水更加清澈透明,达到回注 A 级标准。

3 结 论

(1)合成 Fe₃O₄ 水基磁流体的最佳条件:Fe³⁺、Fe²⁺的浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 1.5/1;体系 pH=12;反应温度 50℃;反应时间 60 min,PEG 质量浓度为 $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过 XRD、AGM TEM、TG-DSC 等对磁性纳米粒子进行了表征。所得磁流体中磁性粒子的粒度平均为 31.98 nm,饱和磁强度平均为 $55.82 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,且具备良好的超顺磁性。

(2)所得的磁流体与 PAC-PAM 复配使用处理草西联合站含油污水,除油率提高 15.6%,悬浮物去除率提高 60.9%,絮体沉降时间明显缩短,且 PAC 加入量大大减少,有良好的复配增效性能。

(3)现场试验期间出水平均油含量为 $0.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,除油率保持在 99% 以上,悬浮物含量保持在 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,出水清澈透明,满足油田回注水 A 类水质要求。

参考文献:

[1] 曹怀山,姜红,谭云贤,等. 胜利油田回注污水处理技术现状及发展趋势[J]. 油田化学,2009,26(2):218-221.

CAO Huaishan, JIANG Hong, TAN Yunxian, et al. The

present situation and development tendency of recycled produced water treatments in Shengli Oilfield[J]. Oilfield Chemistry, 2009,26(2):218-221.

[2] 侯傲. 油田污水回注处理现状与展望[J]. 工业用水与废水,2007,38(3):9-12.

HOU Ao. Current status and prospect of reinjection treatment of oilfield wastewater[J]. Industrial Water & Wastewater, 2007,38(3):9-12.

[3] 孙正滨,杨慧慧,熊忠,等. 磁性纳米粒子制备及其在印染厂污水处理中的应用[J]. 科技导报,2010,28(22):25-28.

SUN Zhengbin, YANG Huihui, XIONG Zhong, et al. Preparation of magnetic nano particles and its application in dyeing wastewater treatment[J]. Science & Technology Review, 2010,28(22):25-28.

[4] 姜翠玉,宋浩,宋林花,等. 基于反滴加-共沉淀法的水基 Fe₃O₄ 磁流体制备及性能表征[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2010,34(6):136-140.

JIANG Cuiyu, SONG Hao, SONG Linhua. et al. Preparation and characterization of water-based Fe₃O₄ magnetic fluid by reverse titration coprecipitation method[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2010,34(6):136-140.

[5] 秦润华,姜炜,刘宏英,等. 纳米磁性四氧化三铁的制备与表征[J]. 材料导报,2003,17:66-68.

QIN Runhua, JIANG Wei, LIU Hongying, et al. Preparation and characterization of nanometer magnetite[J]. Science & Technology Review, 2003,17:66-68.

[6] 何强芳,李国明,陈烁. 水基 Fe₃O₄ 磁流体的制备[J]. 应用化学,2005,22(6):665-668.

HE Qiangfang, LI Guoming, CHEN Shuo. Preparation of water-based Fe₃O₄ magnetic fluid[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2005,22(6):665-668.

[7] 徐艺丽,于学勇. 水基 Fe₃O₄ 磁流体的制备和磁流体磁性粒子形成的影响因素[J]. 常熟理工学院学报,2006,20(4):68-71.

XU Yili, YU Xueyong. Preparation of water-based Fe₃O₄ magnetic fluid and effect factor for Fe₃O₄ particles[J]. Journal of Changshu Institute of Technology, 2006, 20(4):68-71.

[8] 卞学海,赵亚萍,孟云,等. 表面活性剂对磁流体稳定性及外层包覆结构的影响[J]. 材料导报 B,2012,3(26):92-95.

BIAN Xuehai, ZHAO Yaping, MENG Yun, et al. Influence of surfactants on the stability and coated structures of magnetic fluids[J]. Materials Review B, 2012,3(26):92-95.

(编辑 刘为清)