

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.13.011

电絮凝耦合磁性破乳剂处理乳化油废水效能及机制

居正¹, 陈停², 王冰¹, 姚萌³, 冉治霖³

(1. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 湛江市粤海水务投资集团有限公司, 广东 湛江 524033; 3. 深圳信息职业技术大学 交通与环境学院, 广东 深圳 518172)

摘要: 为了克服电絮凝法处理乳化油废水时存在的效率低下、耗时较长和能耗较高等问题,以纳米 Fe_3O_4 为凝核、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)为黏合剂、聚硫酸铁(PFS)为原料,开发了一种新型磁性破乳剂PCNF,形成电絮凝与磁性破乳剂的联合作用体系。实验结果表明,相较于传统絮凝剂,电化学+PCNF的组合方式展现出更高的除污效率。PCNF的最佳投加量为2.0 g/L,此时乳化油废水中剩余COD浓度为43 mg/L,含油量降至3.72 mg/L。进一步优化PCNF的投加量,当调整投加方案为1.5 g/L PCNF+0.5 g/L氯化钙时,剩余COD浓度为46 mg/L,含油量为5.08 mg/L,且电解时间缩短至90 min;与单独使用PCNF相比,成本显著降低,在实现高效破乳除油的同时,达到了节约成本的目的。利用COMSOL软件模拟乳化油滴聚集过程,发现在电场作用下,油滴的破乳依赖于电场强度和油水界面张力;破乳剂的加入能够减小油水界面张力,从而促进油滴聚集,加速破乳过程。

关键词: 乳化油废水; 电絮凝; 磁性破乳剂; COMSOL仿真模拟; 界面张力

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)13-0076-08

Efficiency and Mechanism of Electrocoagulation Coupled with Magnetic Demulsifier for Treatment of Emulsified Oil Wastewater

Ju Zheng¹, Chen Ting², Wang Bing¹, Yao Meng³, Ran Zhilin³

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. Zhanjiang Yuehai Water Investment Group Co. Ltd., Zhanjiang 524033, China; 3. School of Traffic and Environment, Shenzhen University of Information Technology, Shenzhen 518172, China)

Abstract: To overcome the issues of low efficiency, long processing time, and high energy consumption in the treatment of emulsified oil wastewater by electrocoagulation, this study developed a novel magnetic demulsifier (PCNF) using nano- Fe_3O_4 as the coagulation core, sodium carboxymethyl cellulose (CMC-Na) as the binder, and polyferric sulfate (PFS) as the raw material, thereby forming a combined system of electrocoagulation and magnetic demulsifier. The experimental results showed that, compared to traditional coagulants, the combination of electrochemistry and PCNF exhibited higher decontamination efficiency. The optimal dosage of PCNF was 2.0 g/L, resulting in the residual COD concentration of 43 mg/L and the oil content reduced to 3.72 mg/L in the emulsified oil wastewater. Further optimization of the PCNF dosage, by adjusting the addition strategy to 1.5 g/L PCNF + 0.5 g/L

基金项目: 辽宁省教育厅重点项目(LJ212410153008); 国家自然科学基金资助项目(52500008)

通信作者: 陈停 E-mail: chentinghit@163.com; 姚萌 E-mail: ym808766@163.com

calcium chloride, resulted in the residual COD concentration of 46 mg/L and the oil content of 5.08 mg/L, while the electrolysis time was shortened to 90 min. Compared to using PCNF alone, the cost was significantly reduced, achieving efficient demulsification and oil removal while also realizing cost savings. Using COMSOL software to simulate the aggregation of emulsified oil droplets, it was found that under the influence of an electric field, the demulsification of oil droplets depended on the electric field strength and the oil-water interfacial tension. The addition of the demulsifier could reduce the oil-water interfacial tension, thereby promoting oil droplet aggregation and accelerating the demulsification process.

Keywords: emulsified oil wastewater; electrocoagulation; magnetic demulsifier; COMSOL simulation; interfacial tension

乳化油废水作为一种难处理的含油废水,其化学性质稳定,常规的沉淀、气浮等措施对其处理效果较差,且处理后的回收利用较困难,这制约了该类废水的有效处理及资源化进程^[1]。目前可有效处理乳化油废水的技术主要包括吸附法、絮凝法、膜分离法、电化学法、磁分离法等^[2]。其中,电化学法具有绿色且高效的优点,受到广泛关注^[3-4]。然而,单一的电化学法对乳化油废水的处理效率不高,耗时长且能耗过高^[5]。为了提高破乳除油效率,本研究引入破乳剂来协助电絮凝。纳米 Fe_3O_4 磁性粒子常用于制备磁性纳米材料,具有磁响应性好、比表面积大、磁性伸缩系数大、生物相容性良好等优点^[6]。本研究以纳米 Fe_3O_4 为凝核、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)为黏合剂、聚硫酸铁(PFS)为原料,制备出一种新型磁性破乳剂PCNF,并将其与电絮凝工艺耦合,以期提高乳化油废水的处理效率。同时,为深入探讨乳化油的破乳原理,利用COMSOL模拟软件建立了直流电场作用下的油滴聚集模型,并对油滴聚集过程和油水界面张力的动态变化进行了研究,建立微观模拟结果与宏观实验的联系,通过控制关键因素实现控制油水界面张力的目标。

1 材料与方法

1.1 乳化油废水的制备

量取200 mL纯水,加入4 mL正十六烷、0.4 g十二烷基硫酸钠(SDS,阴离子表面活性剂)和1 g NaCl,以350 r/min转速搅拌30 min,然后将其置于超声细胞破碎器中进行15 min的超声波处理,使其形成稳定的乳化液,随后定容到1 000 mL烧杯中,调节pH至7.00,配成含油量为103 mg/L、COD为1 200 mg/L的乳化油废水^[7]。

1.2 磁性破乳剂PCNF的制备

在500 mL烧杯中将1 g羧甲基纤维素钠增稠剂溶解于200 mL去离子水中,在35 °C水浴下加热并以600 r/min快速搅拌,30 min后加入3 g的PFS,继续搅拌30 min后备用;取1 g纳米 Fe_3O_4 置于干净的烧杯中,加入30 mL蒸馏水,在超声分散仪中处理15 min制得纳米 Fe_3O_4 悬浊液,然后将其倒入羧甲基纤维素钠所在的烧杯,搅拌30 min后,再超声分散10 min,将得到的凝胶状物质放入烘箱内烘干,倒出后充分研磨即得到磁性破乳剂PCNF。

1.3 实验装置

实验构建的电絮凝装置如图1所示,反应器为方形玻璃容器(体积为1 L),将其置于磁力搅拌器上,采用直流电源,阴、阳极板均为铝极板,极板尺寸为100 mm×100 mm。实验装置开启后,投加一定量的PCNF破乳剂到反应器中,同时开启电源,即可形成电絮凝与磁性破乳剂的联合作用体系。电絮凝系统在反应过程中可发生氧化还原、混凝、沉降、气浮等一系列协同作用。阳极产生的 Al^{3+} 会与阴极产生的 OH^- 生成絮体,有助于吸附和沉淀水中的污染物;同时,阴极产生的氢气具有气浮和传质功能,可提高絮体与污染物之间的碰撞几率^[8]。

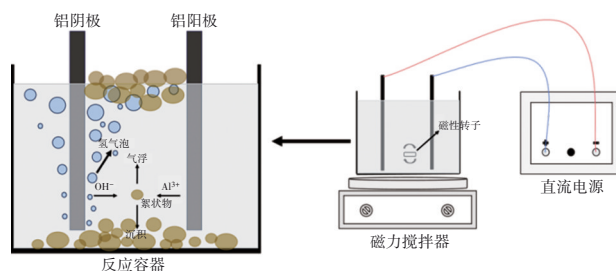


图1 实验装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

1.4 分析项目与方法

采用快速消解光度法测定COD浓度;采用紫外分光光度法测定含油量;采用DSA100型表面张力仪测定破乳剂的界面张力;采用Nano S90 马尔文粒度电位分析仪测定Zeta 电位和油滴粒径;采用扫描电子显微镜(SEM)观察破乳剂的表面形貌;采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析分子结构和官能团;采用X射线衍射仪(XRD)评估材料的晶体相和结构性能。

1.5 几何模型与边界条件

基于COMSOL 仿真模拟软件,O/W 型乳化液中油滴在电场作用下的数值模拟仿真模型如图2所示^[9]。左图展示了水和油在模拟中的设定,油为分散相,水为连续相,水包裹在油滴外面,两种介质互不相溶。极板间距为10 mm,初始状态下两油滴的直径为2.4 mm。由右图可以看出,电场方向为由上向下,相当于左图中上边界给予电势,下边界则为接地。在电场作用下,油滴相互靠近直至聚结。在该数值模拟仿真模型中,将水相的相对介电常数设为80,油相的设为2.2,其余参数则按系统默认值设置。选择网格尺寸为10 578,在保证准确性的同时实现计算经济性。

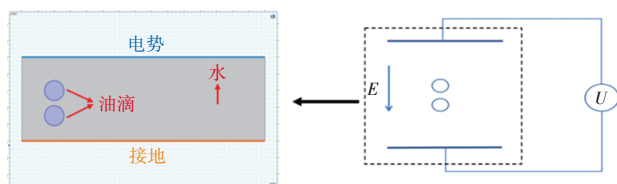


图2 油滴数值模拟仿真模型

Fig.2 Numerical simulation model of oil droplets

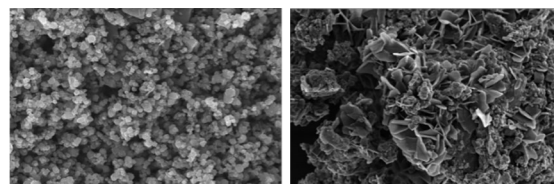
2 结果与讨论

2.1 材料性能表征

采用SEM、XRD 和 FTIR 等技术手段对纳米 Fe_3O_4 颗粒和PCNF的形貌、结构及成分进行表征,结果如图3所示。SEM分析显示,纳米 Fe_3O_4 颗粒呈球状,由于其本身的磁性会出现严重的自聚现象。羧甲基纤维素钠溶于水后会形成层状结构,且具有疏松多孔的孔状结构,有较大的外比表面积,因此会与废水有较大的接触面积,从而拥有较好的絮凝效果。 Fe_3O_4 颗粒分散存在于羧甲基纤维素钠上,能够更好地发挥其作为磁核的磁性作用。因此PCNF疏松多孔且比表面积较大,拥有较好的形态结构。

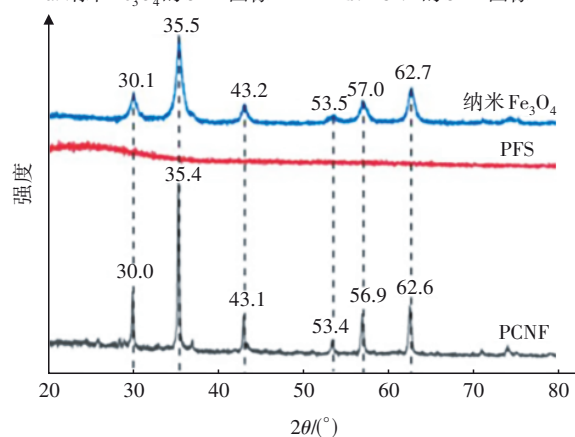
由图3(c)可知, Fe_3O_4 衍射峰位置与标准卡片

(JCPDS 19-0629)匹配,未出现杂峰,证明样品为纯相 Fe_3O_4 。PCNF的6个特征峰分别在 2θ 为 30.0° 、 35.4° 、 43.1° 、 53.4° 、 56.9° 、 62.6° 处,对应晶面分别为(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)。曲线出现了特征峰偏移,这主要是复配过程中不同材料掺杂带来的影响,同时曲线上有 Fe_3O_4 的全部特征峰且PCNF的曲线并没有太多杂峰,说明 Fe_3O_4 的晶型没有发生重大变化,物化性质保存良好。

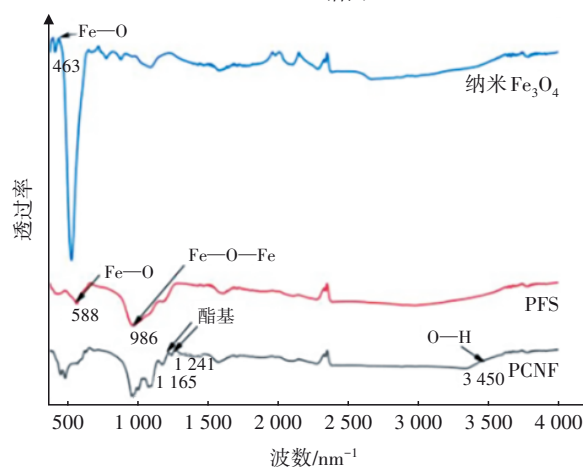


a. 纳米 Fe_3O_4 的SEM图像

b. PCNF的SEM图像



c. XRD 谱图



d. FTIR 谱图

图3 材料性能表征

Fig.3 Characterization of material properties

从图3(d)可以看出,PCNF在 559 cm^{-1} 附近出现了 $\text{Fe}-\text{O}$ 的特征吸收峰,表明复配破乳剂成功负载了纳米 Fe_3O_4 。另外,PCNF还多了一些吸收峰,其中,

1 165 和 1 241 cm^{-1} 处是酯基 ($-\text{COOR}$) 的吸收峰,证明羧甲基纤维素钠中存在的酯基发生了伸缩振动; 3 450 cm^{-1} 处为 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩区域,这表明在一定程度上 PCNF 中可能存在比纳米 Fe_3O_4 和 PFS 更多的氢键,从而拥有更强的吸附力。

2.2 新型磁性破乳剂耦合电场的破乳除油效果

为研究电化学体系下加入新型磁性破乳剂对乳化油废水破乳效果的影响,在前期电化学实验得到的最优条件下,即电压为 25 V、极板间距为 6 cm、

电解时间为 180 min,以对 COD 和油的去除效果为评价指标,对不同投加方式和不同投加量的 PCNF 进行了优化研究。

2.2.1 投加方式对破乳除油效果的影响

本实验设置 4 种投加方式,分别为电化学、电化学+絮凝剂(PFS)、电化学+絮凝剂(PFS)+ Fe_3O_4 粉末、电化学+PCNF,探究了不同投加方式对 COD 和油去除效果的影响,并测定 Zeta 电位的变化,结果如图 4 所示。

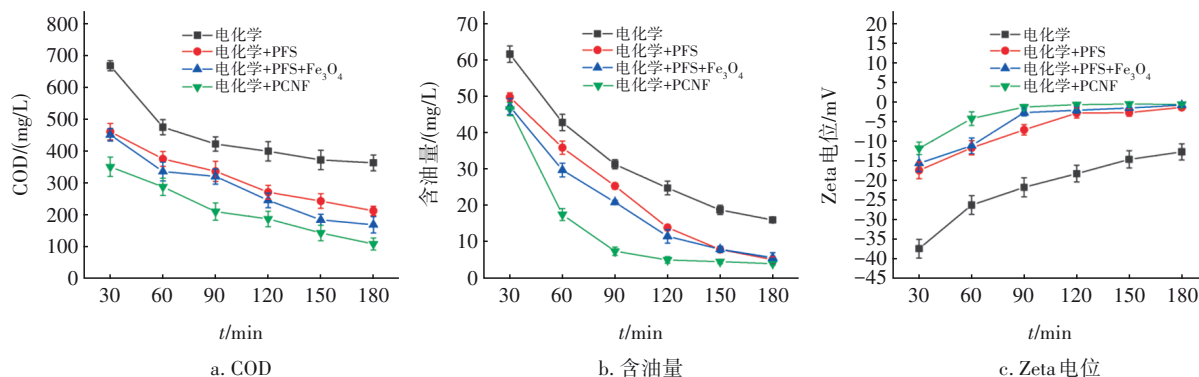


图4 不同投加方式对 COD 和油去除效果的影响及 Zeta 电位的变化

Fig.4 Effect of different dosing methods on COD and oil removal and variation of Zeta potential

由图 4(a) 和 (b) 可知,不同投加方式下乳化油废水中油和 COD 的去除效果存在显著差异。整体来看,随着电解时间的增加,乳化油废水的含油量和 COD 浓度呈现先快速降低后趋于稳定的变化趋势,其中纯电化学方法的处理效果最差,加入 PCNF 后破乳除油效果最佳。当只加入 PFS 时,处理效果相较于纯电化学方法有所提高,但仍不理想;在此基础上加入磁种 (Fe_3O_4),可在一定程度上提高废水中油和 COD 的去除效果。这是因为相较于普通絮凝,磁絮凝反应过程中会形成以磁种为核心的具有离子极性和金属特性的高密度絮体,这能增大絮体的质量,使包含各种污染物的絮体快速沉降,从而达到除污目的。PCNF 相较于普通磁絮凝则更有优势,对 COD 和油的去除率均最高。Zeta 电位的绝对值越小,则胶粒之间的排斥力越小,胶粒的稳定性越差,越容易形成团聚。Zeta 电位可以作为衡量工艺除污能力的重要指标。由图 4(c) 可知,电化学+PCNF 的 Zeta 电位上升速度最快,这说明其能更快地实现油滴间的聚集(破乳过程),也就相当于提高了污染物去除速率。在添加 PCNF 的条件下,絮体更加紧密,粒径显著增大,表明 PCNF 能够促进絮体

的聚集和增长。

2.2.2 PCNF 投加量对破乳除油效果的影响

在其他条件不变的情况下,控制 PCNF 投加量分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g/L,考察 PCNF 投加量对破乳除油效果的影响,结果如图 5 所示。随着电解时间的增加,COD 和油的去除效果显著增强,但超过 90 min 后,COD 和含油量变化趋缓,因此最佳电解时间为 90 min。比较最佳电解时间条件下不同 PCNF 投加量对应的 COD 和油的去除效果,可以看出,COD 和油的去除率随 PCNF 投加量的增加呈先上升后下降的趋势,当投加量为 2.0 g/L 时处理效果最佳,此时 COD 浓度由初始的 1 197 mg/L 降至 43 mg/L,去除率为 96.41%,含油量从初始的 101.88 mg/L 降至 3.72 mg/L,去除率为 96.35%。分析原因,随着 PCNF 投加量的增加,其可为污染物絮体提供更多的载体,使污染物被牢固地吸附在磁性破乳剂表面,并在电场作用下上升形成浮渣。但当 PCNF 投加过多时,过量的 PCNF 与絮体的结合效果变差,导致浊度增加,出水水质下降;另一方面,这也会使水中的胶粒带有正电,增加排斥力,导致胶粒由脱稳状态变为稳定状态,从而降低絮凝效果。

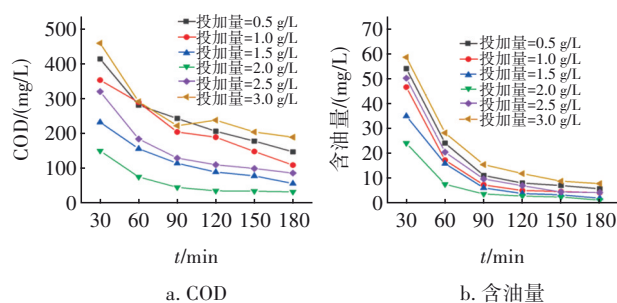
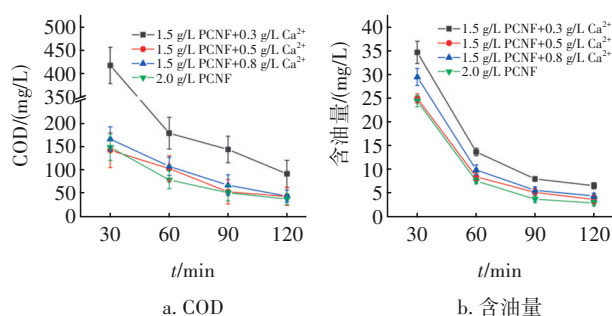


图5 PCNF投加量对COD和油去除的影响

Fig.5 Effect of PCNF dosage on COD and oil removal

2.3 减量投药对破乳除油效果的影响

已有研究表明,在乳状液中加入与其电荷相反的药剂,能够显著利用电荷作用,消除界面上相同的电荷排斥力,促使液滴聚集或沉降,进而有效破乳^[10]。本研究基于这一原理,探索使用稳定的阳离子 Ca^{2+} 作为补充剂的可能性。由前文可知,PCNF耦合电化学的最佳投加量为2.0 g/L,将PCNF的投加量减少至1.5 g/L,分别加入0.3、0.5、0.8 g/L氯化钙进行实验,结果如图6所示。可以看出,当加入0.3 g/L氯化钙时处理效果最差,这是因为正电荷偏少,无法完全中和废水中大量带负电荷的胶体物质。当加入0.5 g/L氯化钙时,剩余COD浓度和含油量分别降为46、5.08 mg/L,去除率分别为96.16%、95.01%,与只投加2.0 g/L的PCNF处理效果相当,但氯化钙具有无需制备且价格低的优点,PCNF和氯化钙组合投加可在实现高效破乳除油的同时达到节约成本的目的。

图6 不同 Ca^{2+} 投加量对COD和油去除的影响Fig.6 Effect of different Ca^{2+} dosages on COD and oil removal

2.4 工艺经济性分析

通过对电化学耗能以及各种实验耗材费用进行计算分析,发现通电时间对处理成本影响较大,结合前文的处理效果,确定通电时间选择90 min最为经济。另外,投加1.5 g/L PCNF+0.5 g/L氯化钙相

较于投加2.0 g/L PCNF的成本降低明显,该药剂投加方案更适用于乳化油废水处理。

2.5 PCNF协同电絮凝破乳机制分析

为深入剖析磁性破乳剂PCNF协同电絮凝破乳机制,采用COMSOL软件仿真模拟乳化油滴聚集过程,并对油滴聚并机理进行微观分析。通过控制COMSOL软件中的参数,找出影响油滴聚集的关键因素。最后对实验各阶段进行Zeta电位和油滴粒径分析,探究PCNF加入后对破乳过程的影响。

2.5.1 油滴聚集过程模拟分析

模型中两个聚结油滴的直径均为2.4 mm,油滴中心间距为3.0 mm。在材料参数方面,水相的黏度为 $1.01 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,而在实验温度下,油相的动力黏度约为 $0.674 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。油水界面张力为 0.025 N/m 。根据文献^[11]可知,油滴聚集的实验结果与模拟结果在相应的时间点高度一致,从而验证了COMSOL数值模拟软件的准确性。图7为双油滴和油滴群在电场作用下发生聚集的过程。

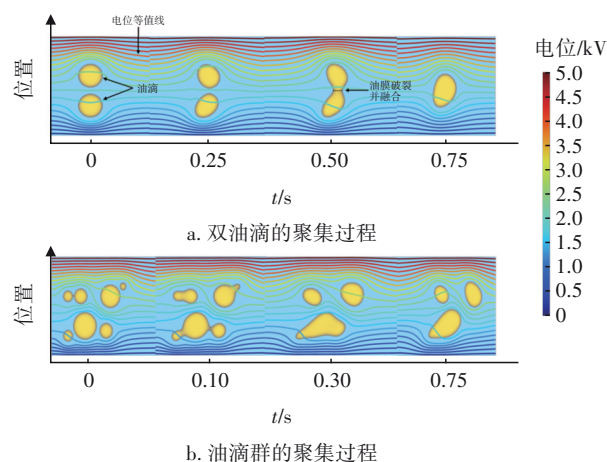


图7 油滴聚集过程

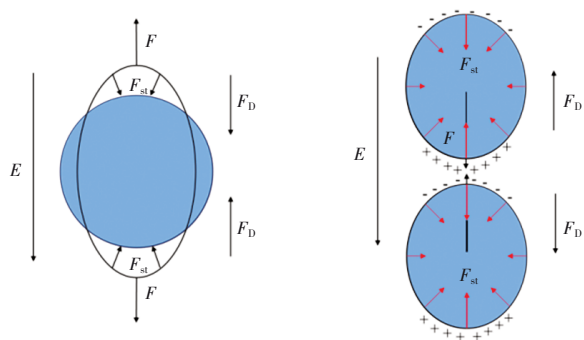
Fig.7 Oil droplet aggregation process

从图7(a)可以看出,油滴聚集过程可分为两个阶段:第一阶段,两个油滴聚集前,在静电力吸引下相互接近的过程中,会产生极化形变,并且随着时间的推移,油滴的形变程度也会越来越大;第二阶段,当两个油滴接近到一定程度时,在静电力和分子作用力的协同作用下,油膜发生破裂,两个油滴开始合并,并在界面张力的影响下重新恢复为球状。从图7(b)可以看出,当体系中出现较多油滴时,距离较小的油滴之间往往很容易相互聚集形成大油滴,而大油滴之间却很难再聚集。这可能是由

于小油滴的聚集过程导致周围流场发生变化,反过来会阻碍其他油滴的聚集^[12]。由此也可以看出,双油滴在聚集过程中仅需要电场就可以轻松实现聚集,但实际情况(油滴群聚集过程)下单纯的电场条件对油滴聚集的效果往往很难达到要求。

2.5.2 双油滴聚并机制分析

根据前文,油滴聚集过程可划分为两个关键阶段:油滴形变并相互靠近,以及油滴合并恢复球形。第一阶段对于油滴能否成功聚集(即破乳)至关重要。图8(a)展示了单个液滴在电场作用下的受力情况及形变,其中蓝色区域表示油滴初始状态,黑色轮廓显示为形变后的油滴。油滴在体系中会受到电场力(F)、界面张力(F_{st})以及黏性阻力(F_D)的共同影响。电场力促进油滴形变,而界面张力和黏性阻力则需被克服。在电场力作用下,油滴表面的负电荷会向正极移动,导致油滴两端带有相反极性的电荷,形成诱导偶极^[13]。图8(b)显示,在外电场作用下,油滴极化,两端带有异种电荷,相邻油滴的近端因极性相反而在电场力作用下相互吸引,直至发生碰撞。若界面张力变小,油滴的变形程度会变大,油滴之间的距离更近,实际运动距离变小,即靠近时间变短。电场力是推动油滴靠近的主要动力,而界面张力和黏性阻力则对油滴聚集造成阻碍。



a. 单油滴在电场中的受力情况 b. 油滴对在电场中的受力情况

图8 油滴在电场中的受力情况

Fig.8 Force distribution of oil droplets in electric field

2.5.3 油滴聚集的关键因素模拟分析

为了印证油滴聚集机理分析的准确性,使用COMSOL模拟软件分别考察电场强度和界面张力对油滴聚集的影响。保持其他条件不变,分别对乳化液施加1、3、5、8、10、15、20、30 kV/cm的电场强度,探究油滴在不同电场强度下的靠近时间,结果见图9(a)。同理,设置油滴界面张力分别为0.020、

0.025、0.030、0.035、0.040、0.045 N/m,探究界面张力对油滴靠近时间的影响,结果如图9(b)所示。

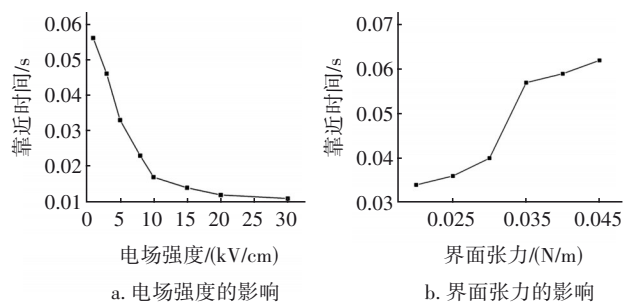


图9 电场强度和界面张力对油滴靠近时间的影响

Fig.9 Effects of electric field strength and interfacial tension on oil droplets approaching time

已有研究^[14]表明,随着电场强度的增加,油滴聚集时间显著缩短。图9(a)的模拟结果也显示了类似的趋势,即油滴靠近时间随电场强度的增加呈指数性下降趋势。这是由于油滴相互靠拢的驱动力是两个油滴之间的偶极聚合作用力,而偶极聚合作用力与电场强度的平方成正比。所以随着电场强度的持续增大,油滴之间的靠近时间逐渐缩短,油滴间靠近的速率变大。通过宏观实验也可以得到相同的趋势^[14]。由图9(b)可知,随着界面张力的增大,油滴靠近时间先不断延长,然后逐渐稳定。因为界面张力的增大会使油滴的形变程度减小,油滴实际运动距离变远,靠近时间变长。在此过程中,随着界面张力的增加,油滴的最大形变幅度以指数形式降低,从而使接近时间最终达到一个稳定值。为验证模拟结果的可靠性,使用表面张力仪对PCNF投加前后的油水界面张力进行检测,结果表明,加入PCNF后,乳化油废水的界面张力明显降低,从24.14 mN/m降到12.06 mN/m。由此说明,增大电场强度或者减小界面张力都可以有效促进油滴的快速聚集,2.5.2节中的机理分析得以印证。

2.5.4 破乳剂协同电场破乳机制分析

增大电场力最主要的方法就是增加反应器中的电场强度,但电场强度的增加往往意味着更高的能耗,并且电场强度过大会导致油滴聚集后再次破裂。电场破乳的目的是通过促进分散相油滴之间的聚合,实现分散相和连续相的有效分离,电分散现象是破乳的逆过程,会大大降低破乳效果。减小界面张力也能大大促进破乳过程,这也是实验引入破乳剂的原因。研究发现^[15],破乳剂的主要目标是

通过吸附在界面上和减少界面膜上胶质与沥青质的存在来实现油水分离,取代成膜物质,降低膜的强度和界面张力,实现破乳。同时,本实验制备的磁性破乳剂 PCNF 为阳离子型破乳剂,其具有可吸附油水界面的负电荷、降低静电作用、增加油滴之间碰撞几率的优势。

Zeta 电位和界面张力都与颗粒或油滴之间的相互作用有关,界面张力的变化会影响油滴的形变和聚集,进而影响 Zeta 电位分布。Zeta 电位作为衡量胶体分散系统稳定性的一个重要指标,它的绝对值越大,则说明该体系的稳定性越好,也就是在溶解或分散时具有较强的抗团聚作用;Zeta 电位的绝对值越小,则胶粒之间的排斥力越小,胶粒的稳定性越差,越容易形成团聚。

图 10 展示了在三个不同阶段 Zeta 电位及平均粒径的变化,第 1 阶段为乳化油废水的配备,第 2 阶段为添加磁性破乳剂 PCNF 和絮凝剂 PFS 并搅拌 10 min,第 3 阶段为进行电化学反应 90 min。实验用乳化油废水为阴离子表面活性剂含油废水,其初始 Zeta 电位为 -51.3 mV,表面带负电荷。在引入磁性破乳剂 PCNF 和絮凝剂 PFS 后,水中形成了带正电荷的多核羟基络合物。这些络合物能够吸附并中和胶体颗粒的电荷,减少双电层厚度,从而降低 Zeta 电位。Zeta 电位的降低有利于胶体颗粒的脱稳和聚集,促进其沉淀。

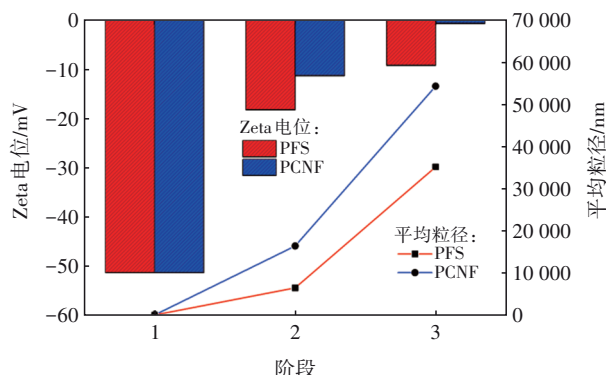


图 10 Zeta 电位和平均粒径的变化

Fig.10 Changes in Zeta potential and average particle size

在磁性破乳剂的絮凝过程中,观察到 Zeta 电位的增加超过了传统絮凝剂 PFS,这表明 Fe_3O_4 的磁性响应性和 PFS 的正电荷特性在 PCNF 体系中形成了协同作用。 Fe_3O_4 的磁性使得絮体在磁场作用下能够快速分离,而 PFS 的正电荷则通过电中和作用促

进了絮体的形成。这种协同作用不仅提高了絮体的稳定性,还增强了絮体的吸附性能,从而进一步提高了对乳化油的去除效率。从平均粒径的变化曲线可以看出,随着反应的进行,粒径不断增大,而在加入 PCNF 的体系中,粒径增长速度更快,相比 PFS 提高了 35%,表明加入 PCNF 对乳化油废水的处理效果更佳。这种性能增强的潜在机制可能归因于磁性破乳剂的固有磁性吸引力和扩展的比表面积,这增加了污染物之间有效碰撞的几率。此外,PCNF 所具有的表面活性,能够吸附在油水界面上,替代原有的表面活性物质(如乳化剂),减少界面张力,从而提升了整体的絮凝能力。

3 结论

① 与单纯电化学以及传统絮凝剂相比,电化学与 PCNF 耦合工艺对乳化油废水的处理效果最优,当 PCNF 投加量为 2.0 g/L 时,对 COD 和油的去除率均可达到 96% 以上,COD 浓度降至 43 mg/L,含油量降至 3.72 mg/L。基于电荷中和原理,通过引入氯化钙优化工艺参数,采用 1.5 g/L PCNF+0.5 g/L CaCl_2 的药剂投加组合,在保持高效处理效果的同时,将电解时间缩短至 90 min,可显著降低处理成本。

② 采用 COMSOL 模拟软件揭示了电场力驱动油滴极化聚集的机理,PCNF 通过降低界面张力削弱乳状液的稳定性,实验验证界面张力降低幅度达 50%。Zeta 电位与粒径分析进一步证实 PCNF 能加速絮体形成,其粒径增速较 PFS 提高 35%。电化学与 PCNF 耦合工艺兼具高效性与经济性,为含油废水处理提供了可靠的解决方案。

参考文献:

- [1] 田永达,李泽,潘兵涛,等. 乳化油废水处理技术研究进展浅述 [J]. 化学工程与装备, 2018(8): 295-296.
Tian Yongda, Li Ze, Pan Bingtao, et al. A brief review of the research progress on treatment technologies for emulsified oil wastewater [J] Chemical Engineering & Equipment, 2018(8): 295-296(in Chinese).
- [2] 孙书升,吴玉国. 水包油乳状液稳定性影响因素分析研究综述 [J]. 当代化工, 2024, 53(2): 366-371.
Sun Shusheng, Wu Yuguang. Review of analytical research of influencing factors of the stability of oil-in-water emulsions [J]. Contemporary Chemical Industry,

- 2024, 53(2): 366–371(in Chinese).
- [3] 杨赛国. 基于电化学中电场及电控膜分离技术处理含油废水的研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2021.
Yang Saigu. Study on the Treatment of Oily Wastewater Based on the Electric Field Electrocoagulation and Electronic Control Membrane Separation Technology [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2021(in Chinese).
- [4] Ghaffarian K A, Fallah N, Nasernejad B, et al. Electrochemical-based processes for produced water and oily wastewater treatment: a review [J]. Chemosphere, 2023, 338: 139565.
- [5] 崔青龙,丁海玲,刘文青. 电絮凝-三维电极深度处理油田采出水工艺研究 [J]. 油气田环境保护, 2024, 34(4): 15–20.
Cui Qinglong, Ding Hailing, Liu Wenqing. Study on the advanced treatment of oilfield produced water by electro-flocculation and three-dimensional electrode [J]. Environmental Protection of Oil and Gas Fields, 2024, 34(4): 15–20(in Chinese).
- [6] 李斌,许航线. 纳米 Fe_3O_4 类磁性絮凝剂的制备及应用研究进展[J]. 化学工程师, 2022, 36(2): 59–62.
Li Bin, Xu Hangxian. Research progress on preparation and application of nano- Fe_3O_4 magnetic flocculant [J]. Chemical Engineer, 2022, 36(2): 59–62(in Chinese).
- [7] 姚萌,王冰,潘海丰,等. 电化学体系下精准曝气对乳化油废水破乳机制研究[J]. 给水排水, 2024, 50(2): 79–84.
Yao Meng, Wang Bing, Pan Haifeng, et al. Study on emulsification mechanism of emulsified oil wastewater by precise aeration under electrochemical system [J]. Water & Wastewater Engineering, 2024, 50(2): 79–84 (in Chinese).
- [8] Wang J Y, Kadier A, Hao B, et al. Performance optimization of a batch scale electrocoagulation process using stainless steel mesh (304) cathode for the separation of oil-in-water emulsion [J]. Chemical Engineering and Processing – Process Intensification, 2022, 174: 108901.
- [9] Mohammadi M, Shahhossini S, Bayat M. Direct numerical simulation of water droplet coalescence in the oil [J]. International Journal of Heat and Fluid Flow, 2012, 36: 58–71.
- [10] 王伟. 油田破乳剂的研究与应用进展[J]. 化学工程与装备, 2022(9): 261–263.
Wang Wei. Research and application progress of oilfield demulsifiers [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2022(9): 261–263(in Chinese).
- [11] Yu H, Zhang H, Sun C, et al. Preparation of inorganic-organic composite coagulant and its mechanism in destroying emulsified oil in oilfield sewage [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125446.
- [12] 刘洋. 不同类型电场下原油乳化液中液滴运动行为与聚结机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2022.
Liu Yang. Research on Droplet Motion Behavior and Coalescence Mechanism in Crude Oil Emulsion under Different Types of Electric Fields [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2022(in Chinese).
- [13] Shalbafan M, Esmailzadeh F, Vakili-Nezhaad G R. Enhanced oil recovery by wettability alteration using iron oxide nanoparticles covered with PVP or SDS [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 607: 125509.
- [14] 武捷. 电絮凝法处理乳化油废水的试验研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
Wu Jie. Test Research on the Treatment of Emulsified Oil Wastewater by Electrocoagulation [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016 (in Chinese).
- [15] 冯城,郑焕令,王加宁,等. 原油乳状液稳定性及破乳机理研究进展[J]. 中国环境科学, 2023, 43(8): 4316–4325.
Feng Cheng, Zheng Huanling, Wang Jianing, et al. Research progress on stability and demulsification mechanism of crude oil emulsions [J]. Chinese Environmental Science, 2023, 43(8): 4316–4325 (in Chinese).

作者简介:居正(2000—),男,江西九江人,硕士,研究方向为油田污水及污泥处理技术。

E-mail:18000227119@163.com

收稿日期:2025-01-29

修回日期:2025-04-01

(编辑:刘贵春)