

文章编号:1671-9352(2025)10-0042-17 DOI:10.6040/j.issn.1671-9352.0.2025.124

## 混凝/絮凝技术在油田污水处理中的应用

王洪勃<sup>1</sup>,张娟<sup>1</sup>,杨子浩<sup>1</sup>,张风帆<sup>1</sup>,徐昆誉<sup>1</sup>,林梅钦<sup>1</sup>,董朝霞<sup>1,2\*</sup>

(1.中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院,北京 102249; 2.中国地质大学(北京)能源学院,北京 100083)

**摘要:**石油是当今世界上不可替代的能源之一。在其开采、加工和运输过程中,不可避免地产生大量含油污水。含油污水具有成分复杂、处理量大等特点,若处理不当将会对生态环境和人类健康产生严重的威胁,因此,如何高效处理含油污水已成为石油行业亟待解决的难题。目前,混凝/絮凝技术作为一种油田污水处理技术,因其相对成熟、高效、经济且环保等优点而受到研究者的广泛关注。本文综述了混凝/絮凝技术在油田污水处理方面的应用。首先考虑到含油污水组成复杂和处理难度,比较了含油污水处理中的各类混凝剂/絮凝剂,包括无机混凝剂、有机絮凝剂以及复合混凝剂/絮凝剂,强调了其分子结构对除油性能的影响。此外,还详细介绍影响其除油性能的各种因素,如投加量、pH和温度等。总结不同混凝剂/絮凝剂在含油污水处理中的不同混凝/絮凝机理。本综述旨在为含油污水处理中混凝剂/絮凝剂的选择提供理论基础,为现场应用提供理论指导,并对未来的研究提出可行的方向。

**关键词:**油田含油污水;分子结构;混凝/絮凝机理

**中图分类号:**X74; TE99 **文献标志码:**A

**引用格式:**王洪勃,张娟,杨子浩,等. 混凝/絮凝技术在油田污水处理中的应用[J]. 山东大学学报(理学版),2025,60(10):42-58.

## Application of coagulation/flocculation technology in oilfield wastewater treatment

WANG Hongbo<sup>1</sup>, ZHANG Juan<sup>1</sup>, YANG Zihao<sup>1</sup>, ZHANG Fengfan<sup>1</sup>, XU Kunyu<sup>1</sup>, LIN Meiqin<sup>1</sup>,  
DONG Zhaoxia<sup>1,2\*</sup>

(1. Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** Petroleum is one of the irreplaceable energy resources worldwide. During its extraction, processing, and transport, high volumes of oily wastewater are inevitably generated. Oily wastewater is characterized by complex composition and large treatment volumes, which will endanger the ecological environment and human health if not treated properly. Consequently, how to efficiently treat oily wastewater has become an urgent problem in the petroleum industry. Currently, coagulation/flocculation, as a kind of oilfield wastewater treatment technology, has received extensive attention from researchers because of its relative maturity, high efficiency, economy, and environmental protection. This review comprehensively examines the application of coagulation/flocculation technology in oilfield wastewater treatment. Initially, considering the complex composition and treatment difficulty of oily wastewater, we systematically compare various coagulants/flocculants used in oily wastewater treatment, including inorganic coagulants, organic flocculants, and composite coagulants/flocculants. Particularly, it emphasizes the influence of their molecular structures on oil removal performance. Furthermore, we thoroughly discuss key operational factors affecting treatment efficiency, such as dosage, pH, and temperature. The review also summarizes the distinct coagulation/flocculation mechanisms employed by different agents in oily wastewater treatment. By providing a theoretical foundation for the selection of coagulants/flocculants in oily wastewater treatment, this review aims to offer practical guidance for field applications and propose viable directions for future research.

**Key words:** oilfield oily wastewater; molecule structure; coagulation/flocculation mechanism

收稿日期:2025-04-22;网络出版时间:2025-09-30 16:26:17

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52474063)

第一作者:王洪勃(1996—),女,博士研究生,研究方向为油田化学. E-mail:15230172863@163.com

\*通信作者:董朝霞(1974—),女,教授,博士,研究方向为油田化学. E-mail:dongzx@cugb.edu.cn

## 0 引言

石油作为当今世界上不可替代的碳氢化合物之一,随着能源需求的不断增加,对石油开采提出了更高的要求<sup>[1-2]</sup>。众所周知,在石油的开采、加工和运输过程中会产生大量的含油污水<sup>[3-4]</sup>。而未达标处理或未处理的含油污水外排,将会对陆地、河流或海洋的生态系统造成不可逆的伤害,并显著增加人类暴露于致癌、致畸污染物的风险<sup>[5-6]</sup>。含油污水通常含有悬浮颗粒、无机盐、溶解或不溶解的有机物等复杂成分,其处理极具挑战性<sup>[3,7-8]</sup>已成为石油行业亟待解决的难题。目前,已采用多种技术对含油污水进行处理<sup>[9-12]</sup>,如图 1 所示,如混凝/絮凝<sup>[13]</sup>、浮选<sup>[14]</sup>、生物处理、膜技术、电化学技术和化学氧化技术等<sup>[8,15-17]</sup>。

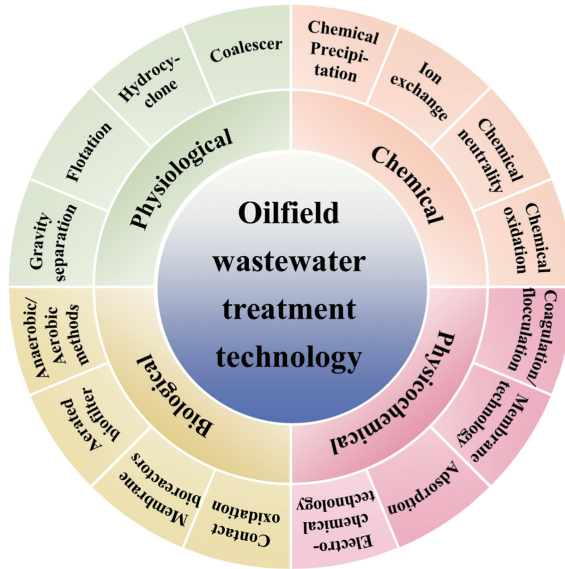


图 1 含油污水的各种处理方法

Fig.1 Various treatment methods for oily wastewater

在这些方法中,混凝/絮凝是一种简单有效、经济环保、应用十分广泛的分离技术<sup>[18]</sup>,可有效去除含油污水中存在的悬浮和溶解固体、胶体和有机物<sup>[19-20]</sup>。在混凝/絮凝过程中加入混凝剂/絮凝剂,不稳定的颗粒和油滴发生团聚或聚集形成大小不一的絮体,随后通过上浮或沉降达到澄清污水的目的<sup>[21]</sup>。利用该技术有效处理含油污水,对于保护生态系统和人类的可持续发展具有十分重要的经济、社会和环境意义。

本文首先介绍了含油污水的特性,这些特性从根本上决定了含油污水处理的难易;其次,系统讨论了各种混凝剂/絮凝剂的特性,包括无机混凝剂、有机絮凝剂和复合混凝剂/絮凝剂;第三,简要讨论了混凝/絮凝过程的影响因素;第四,总结了混凝剂/絮凝剂在含油污水处理中的絮凝机理。本综述旨在深化对混凝/絮凝过程的认识,为含油污水处理过程中混凝剂/絮凝剂的科学选择提供理论依据。

## 1 含油污水的特性

随着经济的繁荣发展,石油作为全球重要的能源和化工原料之一,其加工产品日益丰富,包括油(柴油、润滑油和汽油等)、石油化工产品(合成纤维、合成树脂和合成橡胶等)和精细化工产品(表面活性剂、医药和农药等)等。然而,大规模的石油勘探和开采不可避免地产生大量的含油污水,成为海洋污染的主要来源<sup>[22-23]</sup>。为有效处理含油污水,最大限度减少其对环境和人类健康的危害,充分了解含油污水的特性就显得尤为重要。本文将含油污水的特性主要归纳为以下几点。

### 1.1 组分复杂

在原油、柴油、润滑油和食用植物油组成的含油污水的化学成分研究中发现<sup>[24]</sup>,原油和柴油的化学成分相似,主要由烷烃、环烷烃和芳香烃组成。润滑油主要由环烷烃和链烷烃组成。食用植物油主要由甘油三酯组成。除此之外,含油污水通常还包含悬浮颗粒、溶解盐和溶解或不溶解有机物<sup>[7,23,25]</sup>。

## 1.2 存在形式

由于不同的油具有不同的乳化程度,所以按其在水中的存在形式可以分为分散油、悬浮油、溶解油、乳化油和油固体等<sup>[19, 26]</sup>。分散油在静止状态下与悬浮油具有相似的性质。悬浮油的粒径大于 100  $\mu\text{m}$ ,分散油的粒径分布在 10~100  $\mu\text{m}$ 。因此,悬浮油和分散油均可以通过撇油器、疏水性油毡或气凝胶和混凝/絮凝等方法去除。油滴分散在水中通过搅拌、湍流或加入乳化剂可以形成稳定的乳化液即乳化油<sup>[27]</sup>,这些油滴的粒径分布在 10 nm~10  $\mu\text{m}$ <sup>[28-29]</sup>。与分散油和悬浮油相比,乳化油对油水分离提出了更高的要求,可通过混凝/絮凝技术实现有效去除。溶解油是以分子状态溶解在水中的油类物质,其粒径比乳化油更小,通常只有几纳米很难通过常规的方法去除。

## 1.3 存在的危害

鉴于油田污水化学成分的复杂性和存在形式的多样性,美国环境保护署(USEPA)认为其是最难处理、对环境最危险的污水之一<sup>[30]</sup>。一旦不符合标准的含油污水外排,其中的石油烃、酚类和多环芳烃等有毒物质将对环境造成严重的危害<sup>[31-32]</sup>,主要体现在以下几个方面:(1)对水体的生态毒性,若含油污水大量排入河流或海洋,油脂会在水面形成油膜从而引发光氧阻隔效应,加速溶解氧(DO)耗竭(DO<2  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时导致水体生物死亡);(2)破坏土壤生态,若含油污水渗入地下将会导致土壤硬化透水性下降,抑制微生物和植物的呼吸作用,致使微生物的降解速度变慢,影响植物的生长和产量;(3)腐蚀基础设施,油脂的聚集会引发管道结垢,诱发腐蚀;(4)威胁生态和人类健康,含油污水中重金属(铅、镉)和持久性有机污染物(酚类、多环芳烃)等致癌物质通过食物链生物富集,增加了致癌风险,严重损害人类的健康<sup>[33-36]</sup>。

## 2 含油污水处理中的混凝/絮凝剂

在混凝/絮凝过程中,混凝/絮凝效率与混凝剂/絮凝剂的种类密切相关。这是因为不同的混凝剂/絮凝剂具有不同的结构特性,可以表现出不同的混凝/絮凝特性,如电荷特性、离子性质、特殊官能团和分子量(Mw)等<sup>[37]</sup>。根据化学组成将混凝剂/絮凝剂分为3大类:无机混凝剂、有机絮凝剂和复合混凝剂/絮凝剂。如图2所示,下面将逐一展开介绍。

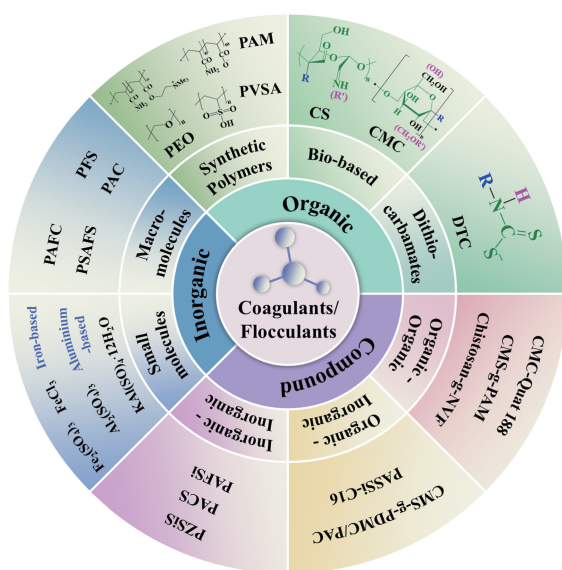


图2 混凝剂/絮凝剂的分类

Fig.2 Classification of coagulants/flocculants

### 2.1 无机混凝剂

混凝过程主要通过无机金属盐在含油污水中快速水解形成阳离子化合物,这些阳离子化合物通过吸附带负电荷的胶体颗粒进而形成絮体。根据无机金属盐分子量的大小,可以将其分为小分子无机混凝剂和高分子无机混凝剂。小分子无机混凝剂包括铝基混凝剂、铁基混凝剂和其他金属混凝剂<sup>[38]</sup>,其中铝基混凝剂以氯化铝( $\text{AlCl}_3$ )、硫酸铝( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )、铝酸钠( $\text{NaAlO}_2$ )为主。铁基混凝剂以氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )、硫酸铁

( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )和硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4$ )为主。高分子无机混凝剂主要是一类无机高分子聚合物,如聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铝铁(PAFC)、聚合硅酸铝铁(PSAFS)等<sup>[13]</sup>。

最典型的小分子无机混凝剂包括铝盐和铁盐,其除油性能与在含油污水中金属离子的存在形式密切相关。Zhong 等<sup>[39]</sup>研究了小分子无机混凝剂( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )对炼油厂含油量约为  $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  含油污水的处理效果,在相同条件下,其除油率分别可达 88.6%、91.5%和 94.3%。Daud 等<sup>[40]</sup>研究了小分子无机混凝剂  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  对生物柴油含油污水( $2680 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )的处理效果。研究表明,在投加量  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  的除油效率分别可达 86%和 87%。相较于传统的小分子无机混凝剂,高分子无机混凝剂聚合氯化铝(PAC, PAX-18, 17%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )在炼油厂含油污水处理中表现出了更为优异的除油性能<sup>[41]</sup>。其中 PAC 在投加量  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下对生物柴油含油污水( $2680 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )的除油率可达 97%,同样表现出优异的除油性能<sup>[40]</sup>。You 等<sup>[42]</sup>针对船舶含油污水处理展开了系统性研究,对比分析了 7 种无机混凝剂( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、明矾( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{FeCl}_3$ 、PAC、PSAFS、聚合硫酸铁(PFS)和 PAFC)对乳化油含油污水的除油效果。研究结果显示,对于初始油浓度为  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的含油污水,在相同实验条件下,无机混凝剂的除油效率呈现显著差异,其除油性能由强到弱依次:PAFC>PAC>PSAFS>KAl( $\text{SO}_4$ )<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>>PFS>FeCl<sub>3</sub>。与小分子无机混凝剂相比,具有更高的电荷密度和分子量的高分子无机混凝剂在不同特性的含油污水处理中表现出更为优异的性能。

研究发现铝盐作为混凝剂时,生成絮体的数量多,体积大而松散,易堵塞分离器,对海上油田含油污水处理造成严重的负担<sup>[42]</sup>。铁盐作为混凝剂使用时,投加大且会导致处理后含油污水的色度加深,进而可能会威胁生态环境与人类健康。后来,科学家们力图通过改性无机混凝剂提高其除油性能。例如, Sun 等<sup>[13]</sup>通过无机材料(硫酸锰( $\text{MnSO}_4$ )、硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ )、硫酸锌( $\text{ZnSO}_4$ ))对 PSAFS 改性,提高其絮凝除油性能。研究表明,在乳化含油污水处理中,混凝剂的除油性能依次: Mn-PSAFS>Zn-PSAFS>Mg-PSAFS>PSAFS。但总体看来,无机混凝剂仍存在投加大、絮体生成量大等不可忽视的缺点。因此,随着排放标准的日益规范化,人们逐渐将焦点转移到了有机絮凝剂的开发和应用。

## 2.2 有机絮凝剂

在大多数的情况下,有机絮凝剂尤其是高分子絮凝剂是人们的首选,以便在有或没有混凝剂的情况下加速油水分离过程。到目前为止,已经开发和设计了多种絮凝剂来改善含油污水处理过程中的混凝/絮凝过程,如有机合成高分子絮凝剂、有机合成小分子絮凝剂、生物基絮凝剂。

### 2.2.1 有机合成高分子絮凝剂

相对于无机混凝剂,有机合成高分子絮凝剂因其可设计的分子结构而表现出独特的优势,具有分子量大、稳定性高、桥接能力强和投加量低等典型的特征<sup>[43]</sup>。通过引入各种官能团(如疏水官能团),实现针对特定应用场景的精准调控以满足实际需求。有机合成高分子絮凝剂凭借优异的絮凝除油性能备受关注<sup>[44-46]</sup>,现已在石油行业含油污水处理领域中实现规模化应用。根据其电荷属性,本文将分为阴离子絮凝剂、阳离子絮凝剂、非离子絮凝剂和两性离子絮凝剂 4 类。

#### 1) 阴离子絮凝剂

阴离子絮凝剂主要通过丙烯酰胺聚合后部分水解或与丙烯酸等阴离子单体共聚获得,其分子链上通常包含羧基( $-\text{COO}^-$ )和磺酸基( $-\text{SO}_3^-$ )等阴离子官能团。常见的阴离子絮凝剂包括水解聚丙烯酰胺(HPAM)、聚丙烯酸(PAA)和聚乙烯硫酸盐等。相对于阳离子和非离子聚合物絮凝剂,其与带负电荷的油滴和颗粒之间存在着静电排斥作用,单独用于带负电荷含油污水处理时,絮凝除油性能较差,多与阳离子絮凝剂复配使用。例如, Zeng 等<sup>[47]</sup>研究了阴离子聚合物絮凝剂(A-PAM)与高分子无机混凝剂(聚硅酸锌(PZSS)、PAC)复配使用时对重油污水中油的混凝/絮凝,在实验条件(PZSS 投加量:  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , A-PAM 投加量:  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 沉降时间: 40 min, pH: 6.5~9.5)下除油率可达 99%,明显优于相同条件下 PAC 与 A-PAM 复配时的除油效果(除油率 95%)。Zinatizadeh 等<sup>[48]</sup>研究了阴离子聚合物絮凝剂与阳离子聚合絮凝剂复配使用对棕榈油厂污水的处理效果,发现 A-PAM 和 C-PAM 复配时的除油率可达 95%。

#### 2) 阳离子絮凝剂

阳离子絮凝剂是一种分子链上带有正电荷的高分子材料,在含油污水中可表现出聚集和絮凝的双重能力<sup>[49-50]</sup>。阳离子絮凝剂的制备方法主要分为 3 类:阳离子聚合物改性、自由基共聚法(丙烯酰胺类单体或丙

烯酸酯类单体与阳离子单体共聚)和曼尼希反应(Mannich)法。其中阳离子单体主要包括二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)等<sup>[51-53]</sup>。

近年来,聚丙烯酰胺类阳离子絮凝剂的合成和改性研究取得了显著进展<sup>[46,49,54-55]</sup>。Yang等<sup>[53]</sup>采用胶束自由基共聚法成功制备了一种以丙烯酰胺(AM)、DMDAAC和丙烯酸丁酯(BA)为单体的阳离子疏水缔和聚合物絮凝剂P(AM-DMDAAC-BA)。该絮凝剂在投加量为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对胜利油田含油污水的除油率可达93.4%。Ma等<sup>[56]</sup>通过低压紫外线引发共聚法成功制备了疏水改性阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂(PAMP)。该絮凝剂通过增强含油絮凝体之间的粘附性,对乳化油的去除率可达94.5%~98.6%。Zhao等<sup>[57]</sup>通过超声引发共聚法以AM和苜基(甲基丙烯酰氧乙基)二甲基氧化铵(BMDAC)为单体合成了含有苯环疏水基团的阳离子微嵌段疏水性絮凝剂(PAB)。在实验条件(投加量: $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,pH:7.0)下,PAB对模拟含油污水(0#柴油)的除油率可达87.5%,显著优于不含苯环的对照样品(PAD除油率:81.1%)。后来,该团队又通过紫外光引发模板共聚法以AM、DMC和十二烷基丙烯酸酯(LA)为单体开发了阳离子微嵌段结构的两亲性絮凝剂(TP-ADL)。该絮凝剂在投加量 $160\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对模拟含油(0#柴油)污水的除油率可达97.7%,较无疏水单体LA改性絮凝剂提高了9.7%<sup>[52]</sup>。Yin等<sup>[55]</sup>采用反相乳液聚合法以AM、苜基二甲基[2-[(1-氧酰烯丙基)氧基]乙基]氯化铵(DBC)和乙烯基硅氧烷为单体合成了高分子阳离子絮凝剂(PADO)。该絮凝剂在对渤海油田高浓度( $6\ 000\sim 8\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )含油污水处理中表现出优异的除油性能(投加量: $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;除油率:98%),明显优于商业阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂。Zhang等<sup>[46]</sup>以N-(3-二甲基氨基丙基)甲基丙烯酰胺(DPM)、二烯丙基(DAA)和嵌段聚醚大单体(PEP)为单体通过自由基溶液共聚法首先合成了共聚物(PDAMPE-NH),然后使用聚乙二醇二丙烯酸酯(PEG-DA)和甲酸分别提高其分子量和质子化叔胺基团制备了高分子絮凝剂(DA)。DA絮凝剂(投加量: $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )在90 s内可将稠油采出水含油量由 $7\ 250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。研究结果为开发高性能絮凝剂提供了重要的分子设计思路和技术参考<sup>[52,55]</sup>。

传统疏水性单体通常具有较长的烷基链,存在着水溶性差和价格昂贵的应用局限性。研究者们提出了丙烯酸酯类单体替代长烷基链疏水单体以提高阳离子聚合物絮凝剂絮凝除油性能的创新策略,这类单体具有以下优点:(1)分子结构简单,易于功能化修饰;(2)价格低廉,适合规模化生产;(3)适度的疏水性可有效调控絮凝剂的表面活性。例如,Ren等<sup>[58]</sup>通过可控自由基共聚法成功制备了一系列丙烯酸酯疏水改性阳离子絮凝剂(PDD-X)。研究表明, $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的PDD-HEA即可表现出优异的除油性能,对油田采出水的除油率达95.8%,较未改性絮凝剂PDD提高了31.7%。Zhang等<sup>[59]</sup>通过丙烯酸乙酯(EA)和叔胺单体共聚制备了一系列阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂,探究了分子结构与絮凝性能的构效关系。研究表明,随着絮凝剂分子内亲水性和阳离子度的增加,其对海上油田污水处理的除油性能增加,PE-M-1.0在实验条件(投加量: $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,浮选时间:10 min)下除油率超过95%。

聚合物驱油技术因其能够显著提高驱替液的体积黏度并改善油水流动度比<sup>[60]</sup>,已成为我国各大油田(大庆<sup>[61]</sup>,胜利<sup>[62]</sup>,新疆<sup>[63]</sup>和渤海<sup>[64-65]</sup>等)提高原油采收率的关键技术。然而,该技术在生产过程中会产生大量含聚合物驱油采出水(简称聚驱采出水)。以渤海油田为例,其日产量高达 $5.3\times 10^4\text{ m}^3$ <sup>[66]</sup>。这类含油污水具有油水乳化程度高、黏度大等特征,传统阳离子聚丙烯酰胺类絮凝剂在处理过程中与带负电荷的油滴形成大量黏性絮体,不仅影响处理效果,还会对后续生产流程造成严重的堵塞<sup>[67]</sup>。针对这一技术瓶颈,研究者们通过分子设计开发了一系列氯化铵类单体共聚阳离子聚合物絮凝剂。例如,Fang团队<sup>[68]</sup>通过癸基二甲基乙烯基苜基氯化铵(C10MVBA)和二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺(DMAPMA)共聚成功制备了具有选择性的阳离子聚合物絮凝剂(PDC10)。研究表明,该絮凝剂在保持优异除油性能(98.0%)的同时,还对采出水中部分水解HPAM具有极高的保留率(80.5%),显著优于传统阳离子絮凝剂。之后,该团队通过引入烯丙基磺酸钠(XS)功能单体与二甲基二烯丙基氯化铵(DM)和长链烷基二甲基烯丙基氯化铵(CnDM)三元共聚,构建了PDMXSCn系列界面活性阳离子絮凝剂。其中PDMXSC12在对海上含油污水处理实现97.5%除油率的同时,黏性絮体的产量也较常规阳离子絮凝剂(PDM)减少了40%<sup>[69]</sup>。Duan团队<sup>[66]</sup>通过十二烷基二甲基烯丙基氯化铵(C<sub>12</sub>DM)和二甲基氨基丙基酰胺(DMAPMA)共聚成功制备了PDC12DM絮凝剂。该絮凝剂在保持高除油率(98.8%)的同时,黏性絮体的产量也较市售阳离子絮凝剂(PAM-DAC)降低了

62.86%, 表现出了优异的降低黏性絮凝物产生的能力。

### 3) 非离子絮凝剂

阳离子聚丙烯酰胺类絮凝剂在处理含油污水时易形成大量高黏性絮凝体,存在着堵塞分离器导致海上油田污水处理设备瘫痪的风险。为解决这一难题,研究者将目光转向了非离子聚合物絮凝剂的开发与应用<sup>[67]</sup>。非离子絮凝剂通常是一种分子内含有少于 1% 带电官能团(主要来源于聚合物合成过程发生的少量水解)的聚合物。低电荷密度的特性使其在含油污水处理中不受电荷的影响,能够在更广的 pH 和离子强度范围内发挥絮凝作用。常见的非离子絮凝剂包括聚乙烯醇、聚环氧乙烷(PEO)和聚丙烯酰胺(PAM)等类型<sup>[38]</sup>。

Fang 团队<sup>[67]</sup>创新性的开发了一种聚氧烷基化聚乙烯亚胺非离子聚醚絮凝剂(PEI11)。研究表明,400 mg·L<sup>-1</sup>投加量的 PEI11 絮凝剂可将海上油田含油污水中的含油量降至 40 mg·L<sup>-1</sup>。相比于传统阳离子聚合物絮凝剂(PAM-DAC),该絮凝剂可显著降低黏性絮凝体的形成,这一特性使其在空间有限的海上平台含油污水处理中具有潜在应用价值。这为非离子絮凝剂的设计提供了新的思路,通过优化分子结构有望进一步开发出兼具高除油性能和低黏性絮体的絮凝剂体系。

### 4) 两性离子絮凝剂

两性离子絮凝剂是一类分子链上同时含有阳离子基团(如季铵盐基团)和阴离子基团(如羧基)的高分子化合物。其独特的两性结构使其表现出了优异的絮凝性能,在含油污水处理领域展现出显著的应用潜力。Song 等<sup>[70]</sup>创新性地结合反相乳液聚合、水解反应和 Mannich 反应多步合成工艺,成功制备了性能稳定的两性淀粉接枝聚丙烯酰胺(S-g-PAM)。研究表明,该絮凝剂在炼油厂污水处理中表现出优异的综合性能,悬浮物(SS)、化学需氧量(COD)和颜色的去除率分别达 90.3%、89.0%和 91.2%。其絮凝性能明显优于两性 PAM(87.9%、88.7%和 89.1%)、水解 PAM(70.9%、84.9%和 78.1%)和阳离子 PAM(81.7%、86.2%和 83.8%)等对照样品。

## 2.2.2 有机合成小分子絮凝剂

聚合物絮凝剂被证实对油田污水具有良好的处理效果,但它们存在投加大、处理时间长和絮凝体生成量多等缺点,难以满足海上油田污水处理的需求。相比之下,二硫代氨基甲酸盐(DTC)作为一种由伯/仲胺和二硫化碳合成的带负电荷化合物,凭借制备简单、性能稳定、作用迅速和除油效率高等优点<sup>[71-72]</sup>,在油田污水处理领域中表现出了显著优势<sup>[73]</sup>,引起研究者的广泛关注。

我国关于二硫代氨基甲酸盐作为含油污水处理絮凝剂的研究,最早是 1996 年,吴东平等<sup>[74]</sup>以乙二胺为胺原成功合成橙红色的二硫代氨基甲酸盐(DTC)。研究表明,DTC 的除油效果明显优于常规 PAC,且用量少,表现出广阔的应用前景。自此,科学家们开展了大量的研究工作<sup>[75-80]</sup>,优化分子结构,提高絮凝剂的絮凝除油性能,揭示絮凝除油机理,使其更好的应用于海上平台含油污水处理。高宝玉团队<sup>[81]</sup>通过选用端氨基聚醚 Jeffamine-T403 和 Jeffamine-D230 为原料合成了二硫代氨基甲酸盐 DTC-1 和 DTC-2,用以处理高岭土悬浊液含油污水。结果表明,与 DTC-2 相比,DTC-1 与 Fe<sup>2+</sup> 离子配位形成的网状超分子结构具有更高的网捕卷扫能力,在投加量为 20 mg·L<sup>-1</sup>时,可将含油量从 93.9、404.3 和 878.6 mg·L<sup>-1</sup>分别降至 1.1、3.2 和 6.4 mg·L<sup>-1</sup>。除此之外,在处理模拟油田聚驱采油污水时,DTC-1 可将含油量从 300 mg·L<sup>-1</sup>降至 10 mg·L<sup>-1</sup>以下<sup>[82]</sup>。徐慧等<sup>[73]</sup>合成了一种以多乙烯多胺为原料的二硫代氨基甲酸盐类网状阴离子净水剂 TS-788,在投加量为 20 mg·L<sup>-1</sup>时,对南海聚驱采出水的除油率达 96.7%。王素芳等<sup>[83]</sup>通过二乙烯三胺合成了一种网状交联大分子结构的二硫代氨基甲酸盐类反向破乳两性净水剂。其与 Fe<sup>2+</sup> 离子生成的网状絮体具有较强卷扫网捕油滴的能力,对聚驱采油污水的除油率可达 87.8%。张文燕等<sup>[84]</sup>通过四乙烯五胺合成了一种二硫代氨基甲酸盐絮凝剂,该絮凝剂与 Fe<sup>2+</sup> 离子协同作用生成絮体并卷扫网捕污水中的油滴,对 400 mg·L<sup>-1</sup>模拟含油污水的除油率可达 91.3%。Hao 等<sup>[85]</sup>采用四乙烯五胺、双(六亚甲基)三胺、多乙烯多胺、聚醚胺 D230、聚醚胺 T403 和 BPA 酚胺树脂 6 种有机胺依次制备了 A-F 共 6 种不同分子结构的二硫代氨基甲酸盐絮凝剂(DTCs),对比了其絮凝除油性能(除油效率分别为 93.14%、87.33%、95.14%、78.58%、93.81%和 93.26%),明确了分子结构对絮凝除油性能的影响。研究表明,分子内氨基数量多的 DTC 与 Fe<sup>2+</sup> 形成的絮体网状结构更为复杂,具有更高的捕获油滴的能力,表现出更高的除油效率。引入两性基团(聚醚结构)的 DTC 提高了絮凝体油水分离和去除油污的能力,且分支结构较线性结构更有利于絮凝体网

状结构的形成。苯环和分支结构的引入提高了 DTC 与油相互作用和形成絮体网状结构的能力,表现出较高的除油效率。除此之外, Duan 团队<sup>[86]</sup>制备了一种兼具季铵盐阳离子和二硫代氨基甲酸盐阴离子的两性离子絮凝剂(P[DMC-co-SnDAA])。该絮凝剂(投加量:  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )对海上油田污水的除油效果可达 99.5%,表现出较阳离子聚合物(DMC、DADMAC 和 DAC)絮凝剂更高的除油性能。

### 2.2.3 生物基絮凝剂

生物絮凝剂是一种由生物或其代谢产物制成的天然高分子物质,以优异的生物相容性、可降解性和环境友好特性在含油污水处理领域表现出广阔的应用前景。这类絮凝剂能够有效去除含油污水中油类污染物、悬浮颗粒和营养物质。根据来源差异,可以将其大体分为以下 6 类:壳聚糖、淀粉、纤维素、木质素、单宁和藻酸盐<sup>[20,23,87]</sup>。随着环保要求的日益严格和可持续发展理念的深入,生物絮凝剂作为传统合成絮凝剂的替代品而受到广泛的关注<sup>[88]</sup>,其在含油污水中高效的除油性能已得到研究证明。然而,该类絮凝剂在实际应用中仍面临着生物降解性导致的产品保质期差、絮体结构稳定性和机械强度差等瓶颈。针对上述问题,研究者们采用分子结构修饰策略(通过将聚合物接枝引入到生物分子骨架上),成功开发出兼具生物材料特性和高效絮凝性能的生物基絮凝剂。本文将从分子结构设计、性能优化和应用效果等方面,重点评述壳聚糖基、淀粉基和纤维素基絮凝剂的研究进展。

#### 1) 壳聚糖基絮凝剂

壳聚糖作为一种独特的天然阳离子聚电解质,其由甲壳素经去乙酰化反应制得。相较于传统的混凝剂/絮凝剂,壳聚糖具有来源广、可再生、易生物降解、经济环保和分子链富含活性基团等显著优势,在含油污水处理领域表现出重要的应用价值。

壳聚糖分子内存在大量的氨基( $-\text{NH}_2$ )和羟基( $-\text{OH}$ ),表现出优异的通过电荷中和及吸附架桥去除带负电荷污染物的能力<sup>[89]</sup>。例如, Ahmad 等<sup>[90]</sup>的研究结果证实了壳聚糖对棕榈油厂污水的絮凝除油性能,在实验条件下(投加量:  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;接触时间: 15 min;混合速率: 100 r/min;沉降时间: 20 min; pH: 4)除油率可达 95%,明显优于  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  和 PAC 等传统混凝剂。值得注意的是,壳聚糖分子内存在的  $-\text{NH}_2$  和  $-\text{OH}$  基团为功能化改性(接枝改性和引入疏水基团)提供了活性位点。例如, Zhang 等<sup>[91]</sup>在超声波辅助下成功制备了一种新型阳离子接枝共聚物(CDC)。该絮凝剂对化学驱油(ASP)采出水表现出优异的除油性能(除油率 90.5%)。Ma 等<sup>[92]</sup>通过在壳聚糖分子内引入阳离子单体(DMC、DMD 和 DBC)和疏水性单体(DPL、ST、BA 和 VT)成功制备了 MCS 絮凝剂。在  $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的低投加量下,MC-1 对乳化油污水的除油率可达 91.75%,整体表现出优异的除油性能以及较宽的 pH 使用范围。Lü 等<sup>[93]</sup>在壳聚糖分子内通过接枝聚丙烯酰胺(PAM)或聚二甲基丙烯酰氧基苄基氯化铵(PDBC)成功制备了一系列壳聚糖基絮凝剂。研究表明,在高浓度( $2\ 954 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )乳化油含油污水处理中,CS-g-PDBC 表现出优异的除油性能(除油率超过 98%),明显优于 CS、CS-g-PAM、CS-g-P(AM-DBC)、CPAM 和 PAC 絮凝剂。

#### 2) 淀粉基絮凝剂

相比壳聚糖,淀粉是一种更为经济高效的天然生物聚合物,其分子结构中丰富的  $-\text{OH}$  基团为功能化改性提供了理想的反应活性位点,通过引入特定的官能团可显著提高絮凝除油性能,以满足不同水质条件下的应用需求<sup>[94-95]</sup>。例如, Yildiz 团队<sup>[96]</sup>采用改性、预胶凝和接枝共聚方法成功制备了 3 种淀粉基絮凝剂,其中改性法制备的淀粉基絮凝剂虽表现出优于其他两种方法的除油性能,但仍与传统 PAM 的除油性能有一定的差距,需要进一步优化分子设计。Chauhan 团队<sup>[97]</sup>合成的淀粉基接枝共聚物(St-g-PAM-II)和支链淀粉基接枝共聚物(Am-g-PAM-II),在相同条件下对炼油厂污水的除油率分别可达 92.19% 和 93.8%,凸显了在炼油厂污水处理方面的潜力。特别值得注意的是, Guo 课题组<sup>[98]</sup>创新性地采用多元引发体系( $\text{KMnO}_4/\text{HIO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ )成功将 PAC、PAM 和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMC)接枝到玉米淀粉分子骨架上,构建了新型绿色淀粉基絮凝剂(St-g-PDMC-PAM-PAC)。该絮凝剂对模拟工业含油污水表现出优异的絮凝性能(除油率: 94.3%)。因此,通过合理的分子设计(如接枝共聚、杂化改性等),淀粉基絮凝剂完全有可能兼具经济性和高性能的双重优势,为含油污水处理提供可持续发展的解决方案。

#### 3) 纤维素基絮凝剂

纤维素是地球上含量最为丰富的天然生物聚合物,具有高比表面积、高聚合度、高杨氏模量(高达

114 GPa)和高结晶度等特征。其凭借这一独特的物理化学特性在含油污水处理领域展现出巨大的应用潜力。更为重要的是,其分子内存在大量的—OH 基团,为表面功能化(化学改性和物理吸附)提供了大量的理想活性位点,可通过接枝共聚、醚化或酯化等方法引入功能性官能团,提高其选择性和絮凝性能<sup>[23,99]</sup>。此外,纤维素还具有来源广、成本低、环保和可再生等诸多优点,受到研究者的广泛关注,在污水处理中表现出广阔的应用前景。例如,Ngadi 团队<sup>[100]</sup>通过微波辅助自由基接枝法成功制备了一种接枝到磁性纤维素上的新型聚丙烯酰胺絮凝剂(PAM-g-MagCell)。该絮凝剂在棕榈油厂污水处理过程中表现出优异的综合性能,对悬浮固体、浊度、化学需氧量和色度的去除率分别可达 82.97%、88.62%、53.23%和 91.76%。

### 2.3 复合混凝剂/絮凝剂

在含油污水处理中,研究人员发现当仅使用单一的混凝剂/絮凝剂时,其处理能力有限。为了有效解决这一难题,提高混凝剂/絮凝剂的除油性能,有必要通过一些化学反应将两个或多个单组分混凝剂/絮凝剂结合,形成高分子量的共聚物,以开发高效的混凝剂/絮凝剂,研究者们称之为复合混凝剂/絮凝剂<sup>[101]</sup>。与传统的单一型混凝剂/絮凝剂相比,其具有更高的表面电荷密度和较强的吸附架桥能力。

Sun 等<sup>[6]</sup>采用同步聚合法成功制备了一种聚合物硅酸铝铁(PAFSi)复合絮凝剂。该复合絮凝剂具有三维聚集簇结构,通过电荷中和机制对高含油污水的除油率可达 98.4%,表现出优异的混凝-絮凝性能。Sen 等<sup>[102]</sup>通过常规方法和“微波引发”法成功制备了聚丙烯酰胺接枝羧甲基淀粉功能化聚合物絮凝剂(CMS-g-PAM)。相较于常规方法,“微波引发”法合成的 CMS-g-PAM 对城市污水处理的絮凝效果更好。Liu 团队<sup>[103]</sup>通过碱性滴定法合成了一种具有疏水缔和结构的新型无机-有机复合混凝剂(PASS-C)。与常规 PASS 相比,疏水基团的引入增加了 PASS-C 的电荷中和能力,形成的絮体更大、更致密,在含油污水处理中表现出良好的除油效果。该团队<sup>[104]</sup>还通过不同链长的疏水单体和铝盐共聚合成了 3 种具有不同疏水缔和能力的无机-有机高分子混凝剂(PASSi-C、PASSi-C16 和 PASSi-C18)。研究表明,相比于 PASSi-C 和 PASSi-C18 絮凝剂,PASSi-C16 因具有与石油磺酸盐相似的结构,表现出更为优异的除油性能,证实了长烷基链的引入使絮凝剂具有较高的疏水缔和能力,可以提高其除油性能。此外,该团队<sup>[105]</sup>受章鱼触手的启发以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为骨架通过改性聚磷酸硫酸铁(PPFS)和 AM 共聚合成了一种无机-有机复合絮凝剂(PVPAM-PPFS)。与 PVP-PAM 和 PPFS 相比,PVPAM-PPFS 在含油污水处理中生成大而致密的絮体,呈现出许多类似章鱼的触手增强了其电荷中和、桥接吸附和卷扫的能力,使其具有更为优越的混凝性能和除油效果。Ma 等<sup>[106]</sup>通过硅烷偶联剂将壳聚糖改性聚合物(MCS)与  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  复合成功制备了可回收共价键合磁性絮凝剂(FS-MC)。该类絮凝剂在低投加量( $2.0 \sim 2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )条件下对乳化油污水即可表现出优异的除油效果,3 种絮凝剂(FS-MC1、FS-MC2、FS-MC3)的除油率分别可达 94.47%、93.95%和 92.98%。Guo 团队<sup>[107]</sup>将 DMC 和 PAC 引入羧甲基淀粉(CMS)主链上,制备了兼具无机和有机聚合物优点的绿色可降解无机-有机絮凝剂(CMS-g-PDMC/PAC),该絮凝剂(投加量: $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )对模拟工业含油污水的除油效率可达 81.9%,证实了絮凝除油性能得到显著提高。Liang 团队<sup>[108]</sup>通过自由基束水溶液聚合法成功制备了具有疏水基团的絮凝剂 PAC-P(AM-BA)。该絮凝剂表面形成的多层吸附空间网状结构,使其具有强大的絮凝能力,在含油污水处理方面表现出巨大的应用潜力。

在含油污水处理领域,混凝剂/絮凝剂的应用研究已取得显著进展,通过分子结构的精准调控实现了除油效率与絮体特性的协同优化。研究表明,无机混凝剂具有成本优势,其缺点是投加大、pH 值敏感、金属离子残留以及絮体生成量大。与无机混凝剂相比,有机合成高分子絮凝剂具有投加量小、除油效率高的优势,也存在着成本较高和合成复杂的缺陷。有机合成小分子絮凝剂中值得一提是二硫代氨基甲酸盐类絮凝剂<sup>[85]</sup>,其在海上油田含油污水处理中展现出了卓越的性能<sup>[86,109-110]</sup>。此类絮凝剂通过与  $\text{Fe}^{2+}$  离子形成网状絮体显著提高了除油效率,缺点是作用机制具有特异性的依赖。生物基絮凝剂凭借环境友好特性和高分子量的优势受到广泛关注,然而其易降解性也导致了除油性能不稳定的问题,通过接枝聚合物改性可有效改善这一缺陷。复合混凝剂/絮凝剂结合了两种或两种以上混凝剂/絮凝剂的优点,在含油污水处理方面表现出了较高的应用潜力。此外,研究发现混凝剂/絮凝剂的实际处理效果受到含油污水特性的显著影响<sup>[40-41,85]</sup>。混凝剂/絮凝剂除油性能的影响因素如图 3 所示。因此,综合考虑含油污水性质和经济效益,未来的研究应聚焦于高性能混凝剂/絮凝剂的开发和分子结构-性能关系的深入

解析。

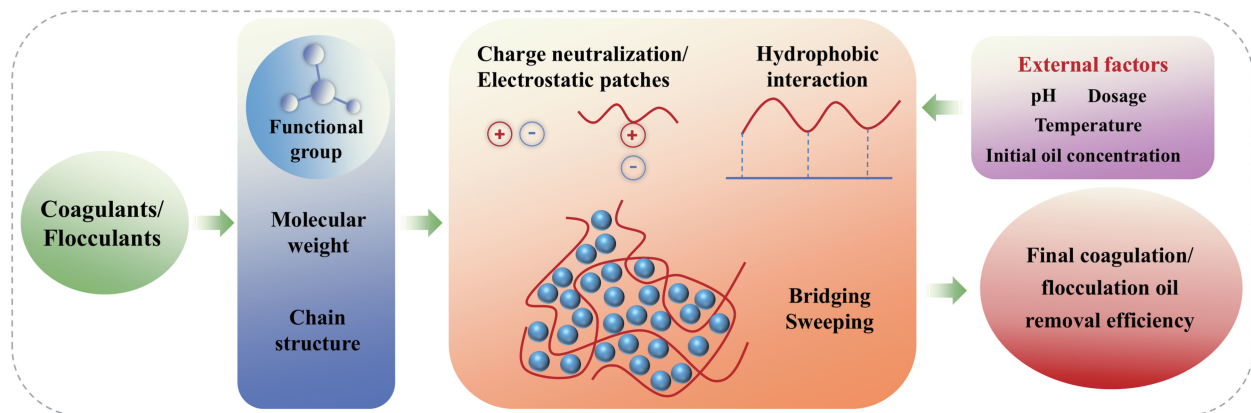


图3 混凝/絮凝剂分子结构及外部因素对絮凝除油效率的影响

Fig.3 Effect of coagulant/flocculant molecular structure and external factors on flocculation and oil removal efficiency

### 3 影响混凝/絮凝过程的因素

混凝/絮凝过程是一个十分复杂的过程,其效果不仅与混凝剂/絮凝剂分子结构密切相关,在一定程度上还受到混凝/絮凝条件的影响。因此,本文详细讨论投加量、pH值、温度和初始油浓度对混凝/絮凝过程的影响情况。

#### 3.1 投加量

混凝剂/絮凝剂的投加量是影响混凝/絮凝过程的一个重要变量,与含油污水处理过程中的除油效果密切相关<sup>[40]</sup>。对于以电荷中和为主导作用机制的小分子量混凝剂/絮凝剂而言,其难以破坏含油污水中胶体颗粒的稳定性<sup>[21]</sup>。若加入过量的混凝剂/絮凝剂,则会导致胶体颗粒表面电荷反转,表现为Zeta电位偏离零值,悬浮颗粒再次达到稳定,显著降低除油效率<sup>[90]</sup>。这一结论在PZSS处理含油污水的研究中已得到证实,随着PZSS投加量逐渐增加,除油率呈现出先增加后降低的趋势,在投加量 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到峰值95%。然而,悬浮固体值在此时的异常增加表明油滴与悬浮固体发生“再稳定效应”<sup>[47]</sup>。因此,在以电荷中和为主要作用机制的混凝/絮凝过程中,明确最佳的投加量,避免“再稳定效应”发生是十分重要的。

与电荷中和机制不同是,基于静电贴片效应的絮凝过程表现出独特的投加量响应特性。当混凝剂/絮凝剂投加过量时,絮凝效率不仅不会显著降低,反而呈现出一个相对较宽的絮凝范围,且完全避免了胶体“再稳定效应”。具体表现为在最佳投加量下,体系的Zeta电位仍保持非零值<sup>[21]</sup>。Zhao团队<sup>[111]</sup>通过将阳离子单体DBC接枝到壳聚糖(CS)上成功制备的两亲性阳离子絮凝剂(CS-g-PDBC),研究结果表明,未改性壳聚糖在投加量超过 $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,残余浊度逐渐增加,含油污水中的聚集颗粒再次稳定,证实了传统电荷中和机制的局限性。而CS-g-PDBC在 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的宽投加量范围内均保持稳定的絮凝性能,这是因为接枝的PDBC链段通过“静电贴片”作用在胶体表面形成不连续的带电区域,既提供了足够的颗粒间桥联位点,又避免了完全电荷中和导致的“再稳定效应”。

因此,无论是电荷中和还是静电贴片絮凝机制主导,随着混凝剂/絮凝剂投加量的增加,除油效率在一定范围均会提高。但是以电荷中和机制主导的体系,除油效率随着投加量的进一步增加而降低,而以静电贴片机制为主导的体系,随着投加量的进一步增加仍表现出相对稳定的除油效率。

#### 3.2 pH值

pH值是影响混凝/絮凝性能的另一个关键因素,其作用机制因混凝剂/絮凝剂类型而异。但总体而言,相对于非离子絮凝剂,离子絮凝剂/絮凝剂在混凝/絮凝过程中胶体表面电荷受pH值的影响更为显著。

对于铝盐、铁盐等无机混凝剂来说,pH主要通过调控金属离子(铝离子( $\text{Al}^{3+}$ )和铁离子( $\text{Fe}^{3+}$ ))的水解平衡和电荷密度(CD)来影响混凝/絮凝性能。Sun团队<sup>[6]</sup>研究发现,聚合物硅酸铝铁(PAFSi)在实验条件(G值(搅拌和混合的速度梯度):400;投加量: $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;pH值为7)下,对含油污水处理的除油率可达98.4%。这是因为当 $\text{pH} < 7$ 时,过量的 $\text{H}^+$ 离子会中和胶体颗粒表面的电荷,促使 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 以简单离子形式存在,导致混凝剂的絮凝性能下降。而当 $\text{pH} > 7$ 时, $\text{OH}^-$ 离子增加了含油污水体系内的负电荷,促使 $\text{Fe}^{3+}$ 离

子形成氢氧化铁沉淀,导致有效絮凝成分减少。而对有机絮凝剂来说,pH 的影响主要取决于絮凝剂的电荷特性。阴离子絮凝剂在酸性条件下可以将其视为非离子絮凝剂,其性能几乎不受 pH 值影响<sup>[43]</sup>。而阳离子絮凝剂的电荷密度随 pH 值的变化而变化,又因为其作用机制是通过静电作用吸引聚集带负电荷的油滴,进而通过粒子架桥形成网状结构,实现对含油污水中污染物的有效去除<sup>[21]</sup>,所以阳离子絮凝剂的除油性能与 pH 值密切相关。特别值得注意的是,在含油污水处理中,pH 不仅影响混凝剂/絮凝剂本身的性质,还会改变油滴表面的电荷和双电层厚度。因此,在含油污水处理过程中,明确 pH 与除油效率的响应关系就显得十分必要。

### 3.3 温度

众所周知,温度也是影响混凝/絮凝过程的另一重要参数,其可通过影响混凝剂/絮凝剂的水解速率、分子构象以及含油污水内污染物的相互作用等方式影响除油效果。例如,Zhang<sup>[112]</sup>研究发现,PAC 和 CPAM 复合絮凝剂在含油污水处理过程中,随着温度的升高除油率呈现典型的先上升后降低的变化趋势。类似地,Yildiz 团队<sup>[96]</sup>制备的 3 种不同淀粉基絮凝剂,在含油污水处理中也表现出一致的变化趋势,在最佳温度下除油率超过 99.9%。Zhang 等<sup>[91]</sup>制备的阳离子改性壳聚糖絮凝剂(CDC)在化学驱油采出水温度为 30 ℃时取得了最优的除油效果。不难发现,适度的升温(<最佳温度)会加速分子扩散,促进混凝剂/絮凝剂与油滴的碰撞和吸附;过高的温度(>最佳温度)则会加剧分子链热运动,导致吸附位点解离和絮体结构被破坏。值得注意的是,Ren 等<sup>[86]</sup>研制的两性离子絮凝剂 P[DMC-co-SnDAA],在 40~80 ℃的温度范围内其除油性能基本不变(除油率:98.2%~99.1%),说明对于以桥接絮凝和网捕卷扫为絮凝机制的絮凝剂来说,温度对除油效果的影响很小。因此,明确温度与除油性能的响应关系,对含油污水处理过程中混凝剂/絮凝剂的选择具有特别重要的指导意义。

### 3.4 初始油浓度

众所周知,油田采出水的含油浓度处于一个动态变化的过程。大量的实验研究和实践经验表明,含油污水的初始油浓度对混凝/絮凝后的除油效率也有很大的影响。例如,Daud 等<sup>[40]</sup>研究发现,PAC(投加量:300 mg·L<sup>-1</sup>) 在初始油浓度为 2 680 mg·L<sup>-1</sup>的含油污水处理中其除油率可达 97%,表现出良好的除油效果。You 等<sup>[42]</sup>系统研究了初始油浓度对 PAFC 除油效果的影响。研究结果表明,初始含油浓度在 3 000~5 000 mg·L<sup>-1</sup>范围内,PAFC 在 90 min 内可将其降至 15 mg·L<sup>-1</sup>以下。而当初始含油浓度大于 6 000 mg·L<sup>-1</sup>时,絮凝后的含油浓度显著增加,难以达到预期的处理目标。研究结果表明,初始油浓度与除油效率之间存在典型的非线性关系,且这种关系受絮凝剂种类和作用机制的多重影响。因此,在含油污水处理过程中应根据现场含油污水的性质选择合适的混凝剂/絮凝剂或者更复杂的处理技术<sup>[113]</sup>。

## 4 絮凝机理

混凝/絮凝技术是目前最为成熟有效的处理含油污水工艺之一,主要通过混凝剂/絮凝剂生成絮体来去除含油污水中存在的大部分胶体。其混凝/絮凝机理大体可以分为电荷中和、静电贴片、吸附架桥和网捕卷扫絮凝 4 大类。

### 4.1 电荷中和

在以往的研究中,杂质颗粒往往带负电。带正电荷的混凝剂通过静电相互作用在这些体系内与杂质颗粒产生较强的吸附性,且可能与颗粒表面的电荷发生中和甚至反转。在最佳絮凝投加量条件下,带正电荷的混凝剂通过中和油滴中的负电荷,使 zeta 电位接近于零,压缩双电层厚度,降低油滴间的排斥力,破坏其稳定性,促进聚并过程的发生<sup>[112]</sup>。然而絮凝投加量过多时,颗粒表面的电荷可能发生反转(由负电荷转变为正电荷),排斥力增加,颗粒再次分散。由于电荷中和机制下形成的絮体较为松散且易碎,在实际应用中,往往添加具有吸附架桥效应的高分子量聚合物,加速絮体聚并过程,对含油污水实现高效处理。

在含油污水处理中,无机高分子混凝剂 PASSi-C16 分子内的亲水性基团通过电荷中和与乳化油滴表面的负电荷相互作用,亲脂性基团的长烷基链通过吸附架桥提高了油滴碰撞的可能性,促进油、水和胶体颗粒的分离,实现对含油污水的有效处理<sup>[104]</sup>。此外,PAFSi 混凝剂处理含油污水的研究结果也表明,电荷中和是减少含油污水中胶体颗粒表面电荷的主要机理<sup>[6]</sup>。具有界面活性的阳离子絮凝剂通过电荷中和破坏油滴的双电层,削弱油水界面膜强度,破坏其稳定性,从而实现油水分离<sup>[69]</sup>。Ma 等<sup>[92]</sup>研究发现接枝改性壳聚糖

絮凝剂(MCS)主要是静电吸引、疏水相互作用和界面吸附协同作用实现对含油污水的高效处理。阳离子絮凝剂(CDC)分子内 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 疏水效应,增加了分子间的疏水结合,提高了絮凝过程中油滴碰撞的概率<sup>[91]</sup>。在碰撞过程中,油滴表面的保护膜进一步破裂,与相邻的油滴形成较大的油滴。研究发现,含油污水处理中的电荷中和机理一般发生在无机混凝剂和小分子量和中等分子量的有机阳离子絮凝剂中<sup>[13,42,114]</sup>。

#### 4.2 静电贴片

高电荷密度的聚电解质吸附在带电颗粒表面时,由于表面带电位点的平均距离大于聚合物链上带电链段之间的平均距离,而为了使颗粒整体体现出电中性,每个颗粒表面的带电位点不可能均被阳离子聚合物中带正电的链段中和,因此出现带正电荷的“斑块”现象。如图4所示,Kasper等<sup>[115]</sup>提出了“静电贴片”机理解释了这种在电中性颗粒表面存在的电荷分布不均匀现象。静电贴片机理下的絮凝是指当颗粒相互靠近时,带正电荷的区域和负电荷的区域在静电吸引力的作用下,吸附在一起。其形成的絮凝体相较于简单电荷中和形成的絮凝体强度更大,比吸附架桥形成的絮凝体在发生破碎后更易再生<sup>[116]</sup>。

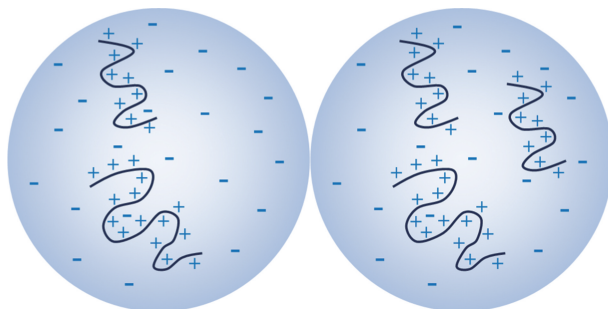


图4 阳离子絮凝剂絮凝负电荷的“静电贴片”机理

Fig.4 The “electrostatic patch” mechanism for flocculation of negatively charged particles by cationic flocculants

在疏水性改性壳聚糖衍生物絮凝剂处理含油污水的研究中,絮凝剂分子在油/水界面处吸附的表面覆盖率和吸附等温线结果表明,在最佳絮凝条件下,HM和UM壳聚糖对应的油滴表面覆盖率分别为30%和50%,充分证明了在絮凝过程是静电贴片机理而非上述的电荷中和<sup>[117]</sup>。

#### 4.3 吸附架桥

吸附架桥机理指的是长链聚合物吸附在颗粒上,且有环和尾部延伸到溶液中,使得延伸出来的这些聚合物链段有可能吸附到其他颗粒上,从而将两个颗粒连接在一起。这种机理已经被许多研究者所证实,且主要发生在聚合物分子体系<sup>[114]</sup>。

例如,丙烯酸酯改性阳离子聚合物絮凝剂(PDD-HEA)与采出水中的油滴之间存在静电和疏水相互作用,高分子量的PDD-HEA增强了其与油滴之间的架桥絮凝,可有效破坏采出水中油滴的双电层,实现油水分离<sup>[58]</sup>。高分子阳离子聚丙烯酰胺类絮凝剂含油污水处理过程具有相似的絮凝机理,阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂的高分子量可增强其与油滴的架桥絮凝,阳离子基团与油滴的静电作用以及疏水基团的疏水缔和作用可协同提高其絮凝性能<sup>[52,55-56]</sup>。具有微嵌段结构和疏水基团的阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂分子中的阳离子微嵌段有效中和了乳化油滴表面的负电荷,破坏油滴的稳定性,其聚合物长链通过架桥效应增强了胶体颗粒碰撞的概率,与不稳定的油滴形成絮体,并在疏水缔和作用下进一步与油滴紧密结合形成更大的絮体<sup>[57,92]</sup>,从而达到有效处理含油污水的目的。

#### 4.4 网捕卷扫絮凝

网捕卷扫絮凝机制最早是由Packham<sup>[118]</sup>于1965年提出,指的是絮凝剂在含油污水中形成具有空间网状结构的絮体,并在运动过程中卷扫、网捕污水中的胶粒,进而生长成更大的絮凝体并上浮或沉降,从而有效去除水中的污染物。

Bratskaya等<sup>[117]</sup>研究发现,表面电荷密度低的无表面活性剂乳液在 $\text{pH}>7.5$ 时,疏水相互作用无法补偿聚合物和油滴表面之间静电吸引力的急剧减少,证实了此时疏水性改性壳聚糖絮凝剂的絮凝机理主要是卷扫絮凝而不是静电贴片。Ma等<sup>[106]</sup>合成了一种壳聚糖磁性絮凝剂(FS-MC),其通过电荷中和压缩双电层破坏油滴的稳定性,并与疏水相互作用、界面吸附、粒子桥接和卷扫絮凝协同作用提高絮凝剂的絮凝除油能力。除此之外,具有季铵盐阳离子和二硫代氨基甲酸盐阴离子特性的两性离子絮凝剂(P[DMC-co-SnDAA])处理海上油田采出水的研究表明,两性离子絮凝剂中的季铵盐单元通过静电中

和破坏油滴的稳定性,二硫代氨基甲酸基团通过与采出水中  $\text{Fe}^{2+}$  离子相互作用形成网状结构进而卷扫网捕油滴,在二者的协同作用下对海上油田采出水取得良好的絮凝效果<sup>[86]</sup>。

大量的文献已经报道,混凝剂/絮凝剂在混凝/絮凝过程中起着至关重要的作用<sup>[59,85-86,104,119]</sup>。为了实现含油污水的高效处理,研究人员对混凝剂/絮凝剂进行了不同程度的改性使其具有复杂的结构,这使其在含油污水的有效处理过程中的作用机理往往不是一种,而是多种絮凝机制协同作用。

## 5 结论与展望

随着油田开发的不断深入,含油污水呈现出成分复杂、乳化稳定性增强等特征,处理难度与日俱增,对生态环境和人类健康造成了严重的威胁。混凝/絮凝作为一种高效成熟、应用广泛且十分有前景的含油污水处理技术,已成功应用于去除油田含油污水中的污染物领域。本综述详细总结了石油行业含油污水的特点和混凝剂/絮凝剂的种类,概述了混凝剂/絮凝剂分子结构(各种官能团及其分布、分子量以及烷基链结构)与絮凝除油效果之间的关系。除此之外,除油效果与一些外部因素也密切相关,例如投加量、pH 值、温度和油初始浓度。明确了油滴与混凝剂/絮凝剂之间的相互作用,并基于此归纳总结了电荷中和、静电贴片、吸附架桥和网捕卷扫等 4 类可协同作用的混凝/絮凝机理。

随着含油污水处理难度和处理量的日益增加,尤其是海上油田的处理还受到设备、空间和工艺流程的限制,目前的混凝剂/絮凝剂暴露出絮凝效果差、絮凝时间长和用量大等缺陷。为满足日益严格的排放标准和环境要求并提高絮凝除油效率,未来应深入研究不同混凝剂/絮凝剂结构特性对除油效果的影响,包括但不限于官能团的种类、含量和分布、分子量和分子链结构,例如,二硫代氨基甲酸盐絮凝剂在少投加量和高效率方面已表现出了较高的优势。因此,设计研发高效、环保、经济的新型混凝剂/絮凝剂仍是今后发展的主要趋势。尤其需要进一步探索并建立分子参数(如电荷密度、接枝率、官能团等)与混凝/絮凝性能和絮体特性的定量构效关系以及研究混凝剂/絮凝剂与其他水处理技术的协同效应。除此之外,许多研究是以室内模拟的含油污水为研究对象,其与实际应用效果存在较大的偏差。因此,未来的研究应将重点放在高效絮凝剂的开发和分子结构-性能关系的深入解析及通过模拟含油污水分析混凝/絮凝机制并以实际含油污水验证絮凝除油效果,进而提高混凝/絮凝技术的实际应用潜力。

### 参考文献:

- [1] ALLEY B, BEEBE A, RODGERS J, et al. Chemical and physical characterization of produced waters from conventional and unconventional fossil fuel resources[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(1):74-82.
- [2] RADETIC M, ILIC V, RADOJEVIC D, et al. Efficiency of recycled wool-based nonwoven material for the removal of oils from water[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(3):525-530.
- [3] RAJBONGSHI A, GOGOI S B. A review on oilfield produced water and its treatment technologies[J]. *Petroleum Research*, 2024, 9(4):640-656.
- [4] RENGASAMY R S, DAS D, PRABA KARAN C. Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1):526-532.
- [5] HUSSEIEN M, AMER A A, EL-MAGHRABY A, et al. Availability of barley straw application on oil spill clean up[J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2009, 6(1):123-130.
- [6] SUN Y J, ZHU C Y, ZHENG H L, et al. Characterization and coagulation behavior of polymeric aluminum ferric silicate for high-concentration oily wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 119:23-32.
- [7] AN C J, HUANG G, YAO Y, et al. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: a review[J]. *Science of The Total Environment*, 2017, 579:537-556.
- [8] YANG T, QIAO B, LI G C, et al. Improving performance of dynamic membrane assisted by electrocoagulation for treatment of oily wastewater: Effect of electrolytic conditions[J]. *Desalination*, 2015, 363:134-143.
- [9] ZHAO X, WANG Y M, YE Z F, et al. Oil field wastewater treatment in biological aerated filter by immobilized microorganisms[J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(7):1475-1483.
- [10] LI X C, PENG Y, ZHANG F F, et al. Fast-response, no-pretreatment, and robustness air-water/oil amphibious superhydrophilic-superoleophobic surface for oil/water separation and oil-repellent fabrics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427:132043.

- [11] LIU M M, HOU Y Y, LI J, et al. Stable superwetting meshes for on-demand separation of immiscible oil/water mixtures and emulsions[J]. *Langmuir*, 2017, 33(15):3702-3710.
- [12] LU H, PAN Z C, WANG H L, et al. Fiber coalescence treatment of oily wastewater: a new theory and application[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412:125188.
- [13] YOU Z Y, ZHANG L, ZHANG S J, et al. Treatment of oil-contaminated water by modified polysilicate aluminum ferric sulfate[J]. *Processes*, 2018, 6(7):95.
- [14] WANG C, LÜ Y L, SONG C, et al. Separation of emulsified crude oil from produced water by gas flotation: a review[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 845:157304.
- [15] AHMADI M, ZOROUFCHI BENIS K, FARAJI M, et al. Process performance and multi-kinetic modeling of a membrane bioreactor treating actual oil refinery wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 28:115-122.
- [16] ABDULLAHI A A, SALEH T A. Synthesis of aminopropyl triethoxysilane/melamine incorporated superhydrophilic membranes for simultaneous removal of oil, metals, and salt ions from produced water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 365:121603.
- [17] MA D S, YI H, LAI C, et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2021, 275:130104.
- [18] ZHANG H H, LIN H, LI Q, et al. Removal of refractory organics in wastewater by coagulation/flocculation with green chlorine-free coagulants[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 787:147654.
- [19] ZHAO C L, ZHOU J Y, YAN Y, et al. Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: a review[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 765:142795.
- [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] YANG R, LI H J, HUANG M, et al. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment[J]. *Water Research*, 2016, 95:59-89.
- [22] PUTATUNDA S, BHATTACHARYA S, SEN D, et al. A review on the application of different treatment processes for emulsified oily wastewater[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(5):2525-2536.
- [23] PENG B L, YAO Z L, WANG X C, et al. Cellulose-based materials in wastewater treatment of petroleum industry[J]. *Green Energy & Environment*, 2020, 5(1):37-49.
- [24] 瞿强勇. 水中油类物质突发污染处置技术研究[D]. 北京:清华大学, 2018.  
QU Qiangyong. Study on treatment technology Against oil spilling in water[D]. Beijing: Tsinghua University, 2018.
- [25] MUNIRASU S, ABU HAIJA M, BANAT F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment: a review[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 100:183-202.
- [26] ERFANI H, MADHU N R, KHODAYARI S, et al. Separation and removal of oil from water/wastewater in the oil industry: a review[J]. *Environmental Technology Reviews*, 2024, 13(1):325-343.
- [27] ABDULREDHA M M, SITI ASLINA H, LUQMAN C A. Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(1):3403-3428.
- [28] LEONG T S H, WOOSTER T J, KENTISH S E, et al. Minimising oil droplet size using ultrasonic emulsification[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16(6):721-727.
- [29] 张运来,胡勇,缪飞飞,等. 渤海B油田回注污水中乳化油对低渗储层堵塞实验研究[J]. *石油地质与工程*, 2017, 31(6):116-118.  
ZHANG Yunlai, HU Yong, MIAO Feifei, et al. Experimental study on blocking of low permeability reservoir by emulsified oil in reinjection sewage of Bohai B Oilfield[J]. *Petroleum Geology and Engineering*, 2017, 31(6):116-118.
- [30] SHEIKHI M, ARZANI M, MAHDAVI H R, et al. Kaolinitic clay-based ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment: assessment of coagulant addition[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(14):17826-17836.
- [31] NJOKU K L, OKPORUANEF E F O, UDE E O. Responses of accessions of zea mays to crude oil pollution using growth indices and enzyme activities as markers[J]. *Pollution*, 2018, 4(1):183-193.
- [32] SUN S J, JIA L R, LI B, et al. The occurrence and fate of PAHs over multiple years in a wastewater treatment plant of Harbin, Northeast China[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 624:491-498.
- [33] RAJAKOVIC V, ALEKSIC G, RADETIC M, et al. Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1/2):494-499.
- [34] GUPTA S, TAI N H. Carbon materials as oil sorbents: a review on the synthesis and performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(5):1550-1565.

- [35] NOH S R, CHEONG H K, HA M N, et al. Oxidative stress biomarkers in long-term participants in clean-up work after the Hebei Spirit oil spill[J]. *Science of The Total Environment*, 2015, 515:207-214.
- [36] AGUILERA F, MÉNDEZ J, PÁSARO E, et al. Review on the effects of exposure to spilled oils on human health[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2010, 30(4):291-301.
- [37] BOLTO B, GREGORY J. Organic polyelectrolytes in water treatment[J]. *Water Research*, 2007, 41(11):2301-2324.
- [38] TRIPATHY T, DE B R. Flocculation: a new way to treat the waste water[J]. *Journal of Physical Sciences*, 2006, 10:93-127.
- [39] ZHONG J, SUN X J, WANG C L. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 32(1/2/3):93-98.
- [40] DAUD Z, AWANG H, LATIF A A A, et al. Suspended solid, color, COD and oil and grease removal from biodiesel wastewater by coagulation and flocculation processes[J]. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 2015, 195:2407-2411.
- [41] SANTO C E, VILAR V J P, BOTELHO C M S, et al. Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183:117-123.
- [42] YOU Z Y, XU H Y, SUN Y J, et al. Effective treatment of emulsified oil wastewater by the coagulation-flotation process [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(71):40639-40646.
- [43] LAPOINTE M, BARBEAU B. Understanding the roles and characterizing the intrinsic properties of synthetic vs. natural polymers to improve clarification through interparticle Bridging: a review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 231:115893.
- [44] WANG Q S, WANG W Y, ZHANG K J, et al. Molecular simulation of polyacrylamide types on flocculation performance in oily wastewater[J]. *Chemical Physics Letters*, 2025, 867:142023.
- [45] HE J, DUAN M, ZHOU S W, et al. Synthesis of a novel flocculant with dimethylamino propylmethacrylamide and polyether and its flocculation performance[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2024:1-8.
- [46] ZHANG X Y, WANG X J, REN X L, et al. Oil aerated flocs formation assisted by a flocculant for heavy oil produced water treatment[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49:103141.
- [47] ZENG Y B, YANG C Z, ZHANG J D, et al. Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(3):991-996.
- [48] ZINATIZADEH A A, IBRAHIM S, AGHAMOHAMMADI N, et al. Polyacrylamide-induced coagulation process removing suspended solids from palm oil mill effluent[J]. *Separation Science and Technology*, 2017, 52(3):520-527.
- [49] SHU G L, BU K Y, ZHAO B, et al. Evaluation of newly developed reverse demulsifiers and cationic polyacrylamide flocculants for efficient treatment of oily produced water[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610:125646.
- [50] SANTOS A S, OLIVEIRA L F S, MARQUES A M T, et al. Evaluation of the efficiency of polyethylenimine as flocculants in the removal of oil present in produced water[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 558:200-210.
- [51] JAEGER W, BOHRISCH J, LASCHEWSKY A. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms: synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(5):511-577.
- [52] ZHOU Y H, ZHENG H L, HUANG Y Y, et al. Hydrophobic modification of cationic microblocked polyacrylamide and its enhanced flocculation performance for oily wastewater treatment[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(13):10024-10040.
- [53] YANG Z L, GAO B Y, LI C X, et al. Synthesis and characterization of hydrophobically associating cationic polyacrylamide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 161(1/2):27-33.
- [54] ZHENG H L, SUN Y J, ZHU C J, et al. UV-initiated polymerization of hydrophobically associating cationic flocculants: synthesis, characterization, and dewatering properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234:318-326.
- [55] YIN X K, LI Z C, CHAI F X, et al. Synthesis of a micro-crosslinked polyacrylamide flocculant and its application in treatment of oily produced water[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(22):18396-18405.
- [56] MA J Y, SHI J, DING L, et al. Removal of emulsified oil from water using hydrophobic modified cationic polyacrylamide flocculants synthesized from low-pressure UV initiation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 197:407-417.
- [57] ZHAO C L, ZHENG H L, GAO B Y, et al. Ultrasound-initiated synthesis of cationic polyacrylamide for oily wastewater treatment: Enhanced interaction between the flocculant and contaminants[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 42:31-41.
- [58] REN X L, WANG X J, JING B, et al. Preparation of acrylate-modified cationic flocculant by polymer reaction and its performance in treating oilfield-produced water[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 367:120392.

- [59] ZHANG W J, WANG Y J, WANG X J, et al. The effect of molecular structure on the properties of cationic polyacrylate and its flocculation-flotation performance of oilfield oily wastewater treatment[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(31):e52700.
- [60] ZHANG Z, LI J C, ZHOU J F. Microscopic roles of “viscoelasticity” in HPMa polymer flooding for EOR[J]. *Transport in Porous Media*, 2011, 86(1):199-214.
- [61] WANG D M, DONG H Z, LV C S, et al. Review of practical experience by polymer flooding at Daqing[J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2009, 12(3):470-476.
- [62] GAO C H, SHI J, ZHAO F J. Successful polymer flooding and surfactant-polymer flooding projects at Shengli Oilfield from 1992 to 2012[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2014, 4(1):1-8.
- [63] 邹玮,陈玉琨,楼仁贵,等. 新疆油田七东1区砾岩油藏聚合物驱见聚特征与影响因素研究[J]. *石油知识*, 2015(1):50-52.  
ZOU Wei, CHEN Yukun, LOU Rengui, et al. Study on the characteristics and influencing factors of polymer flooding in conglomerate reservoir in Qidong 1 area of Xinjiang Oilfield[J]. *Petroleum Knowledge*, 2015(1):50-52.
- [64] 王浩颐,孟国平,李丰辉,等. 渤海油田聚驱用高线形聚合物的评价与应用[J]. *精细石油化工*, 2023, 40(6):1-4.  
WANG Haoyi, MENG Guoping, LI Fenghui, et al. Evaluation and application of high linear polymer for polymer flooding in Bohai oilfield[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2023, 40(6):1-4.
- [65] 秦立峰. 渤海SZ油田聚合物驱后期开发调整策略研究[D]. 北京:中国石油大学(北京), 2022.  
QIN Lifeng. Study on the developing adjustment strategy of late polymer flooding in BoHai SZ Oilfield[D]. Beijing: China University of Petroleum, Beijing, 2022.
- [66] LI J, XIONG Y, WANG X J, et al. Synthesis and flocculation of a novel flocculant for treating wastewater produced from polymer flooding[J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(11):1715-1722.
- [67] 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]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2015, 93(7):1288-1294.
- [68] WANG F, LV M WANG X J, et al. Preparation of a selective flocculant for treatment of oily wastewater produced from polymer flooding and its flocculant mechanism[J]. *Water Science and Technology*, 2019, 79(9):1648-1656.
- [69] DUAN M, HE Z H, WANG X J, et al. A novel interface-active cationic flocculant for the oil-water separation of oily wastewater produced from polymer flooding[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 286:110868.
- [70] SONG H, WU D, ZHANG R Q, et al. Synthesis and application of amphoteric starch graft polymer[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78(2):253-257.
- [71] SHA Q, WEI Y Y. One-pot synthesis of S-alkyl dithiocarbamates via the reaction of N-tosylhydrazones, carbon disulfide and amines[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2013, 11(34):5615-5620.
- [72] AJIBOYE T O, AJIBOYE T T, MARZOUKI R, et al. The versatility in the applications of dithiocarbamates[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(3):1317.
- [73] 徐慧,王素芳,滕厚开,等. 网状阴离子净水剂的开发及应用性能[J]. *净水技术*, 2019, 38(6):97-101.  
XU Hui, WANG Sufang, TENG Houkai, et al. Synthesis and application of anionic water purification agent with netlike structure[J]. *Water Purification Technology*, 2019, 38(6):97-101.
- [74] 吴东平,潘红磊. 新型有机硫类含油污水处理剂的研制及应用[J]. *油田地面工程*, 1996, 15(5):32-36.  
WU Dongping, PAN Honglei. Development and application of new organic sulphur-based oily wastewater treatment agent[J]. *Oil-Gas Field Surface Engineering*, 1996, 15(5):32-36.
- [75] 宋莉晖,吴东平,张江. 二硫代氨基甲酸盐类含油污水净化剂 DTC-1[J]. *油田化学*, 1998, 15(2):76-77.  
SONG Lihui, WU Dongping, ZHANG Jiang. Dithiocarbamate type oily wastewater clarifier DTC-1[J]. *Oilfield Chemistry*, 1998, 15(2):76-77.
- [76] 葛际江,宋昭峥. DTC在石油开采中的应用[J]. *油田化学*, 2000, 17(1):90-92.  
GE Jijiang, SONG Zhaozheng. Dithiocarbamates for use in oil production: a review[J]. *Oilfield Chemistry*, 2000, 17(1):90-92.
- [77] 葛际江,宋昭峥,张贵才,等. 二硫代氨基甲酸盐的除油机理及pH值对其除油性能的影响[J]. *应用化学*, 2002, 19(12):1170-1173.  
GE Jijiang, SONG Zhaozheng, ZHAN Guicai, et al. Oil removing mechanism of dithiocarbamate and effect of pH of wastewater [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2002, 19(12):1170-1173.
- [78] 葛际江,张贵才,宋昭峥,等. 二硫代氨基甲酸盐除油机理[J]. *石油学报(石油加工)*, 2002, 18(5):1-8.  
GE Jijiang, ZHANG Guicai, SONG Zhaozheng, et al. Mechanism of oil dithiocarbamates removing oil from waste water of oil field [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2002, 18(5):1-8.
- [79] 葛际江,赵福麟,冷强. 二硫代氨基甲酸盐型除油剂的性能研究[J]. *环境化学*, 2002, 21(2):162-166.

- GE Jijiang, ZHAO Fulin, LENG Qiang. The performance of oil remover using dithiocarbamates [J]. *Environmental Chemistry*, 2002, 21(2):162-166.
- [80] 李丽,刘伟. 一种有机硫类絮凝剂 DTC 的合成及性能评价[J]. *油田化学*, 2007, 24(1):48-52.  
LI Li, LIU Wei. Synthesis and performance evaluation of an organosulfur flocculant DTC[J]. *Oilfield Chemistry*, 2007, 24(1):48-52.
- [81] 贾玉岩,高宝玉,卢磊,等. 二硫代氨基甲酸盐的絮凝作用机理及除油性能[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(2):201-206.  
JIA Yuyan, GAO Baoyu, LU Lei, et al. Flocculation mechanism and oil removal performance of dithiocarbamate[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(2):201-206.
- [82] 高悦,贾玉岩,高宝玉,等. 二硫代氨基甲酸盐絮凝处理模拟油田聚合物驱采油废水的效果研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(10):2349-2353.  
GAO Yue, JIA Yuyan, GAO Baoyu, et al. Treatment of simulated produced wastewater from polymer flooding in oil production using dithiocarbamate-type flocculant[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(10):2349-2353.
- [83] 王素芳,徐慧,李志元,等. 二硫代氨基甲酸盐类反相破乳净水剂的合成及性能评价[J]. *工业用水与废水*, 2020, 51(3):39-43,56.  
WANG Sufang, XU Hui, LI Zhiyuan, et al. Synthesis and capability assessment of dithiocarbamate reversed demulsification water purifying agent[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2020, 51(3):39-43, 56.
- [84] 张文燕,郝紫阳,赖璐,等. 一种 DTC 清水剂的合成及性能评价[J]. *工业水处理*, 2021, 41(12):72-76.  
ZHANG Wenyan, HAO Ziyang, LAI Lu, et al. Synthesis and performance evaluation of a DTC water clarifier[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(12):72-76.
- [85] HAO Z Y, ZHANG W Y, CHEN W, et al. Relationship between the molecular structure of different dithiocarbamates and their oil removal performance[J]. *Water Science and Technology*, 2022, 86(3):467-481.
- [86] REN X L, DUAN M, WANG X J, et al. Preparation of a novel zwitterion flocculant with the characteristics of quaternary ammonium salt cation and dithiocarbamate anion and its application in produced water treatment[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 216:110820.
- [87] LV T, ZHANG S, QI D M, et al. Enhanced demulsification from aqueous media by using magnetic chitosan-based flocculant [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 518:76-83.
- [88] KURNIAWAN S B, ABDULLAH S R S, IMRON M F, et al. Challenges and opportunities of biocoagulant/bioflocculant application for drinking water and wastewater treatment and its potential for sludge recovery[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(24):9312.
- [89] TANHAEI B, AYATI A, LAHTINEN M, et al. Preparation and characterization of a novel chitosan/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259:1-10.
- [90] AHMAD A L, SUMATHI S, HAMEED B H. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 118(1/2):99-105.
- [91] ZHANG D W, WANG J M, REN L, et al. A novel cationic-modified chitosan flocculant efficiently treats alkali-surfactant-polymer flooding-produced water[J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 80(12):12865-12879.
- [92] MA J Y, XIA W, ZHANG R, et al. Flocculation of emulsified oily wastewater by using functional grafting modified chitosan; the effect of cationic and hydrophobic structure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403:123690.
- [93] LÜ T, LUO C L, QI D M, et al. Efficient treatment of emulsified oily wastewater by using amphiphatic chitosan-based flocculant[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 139:133-141.
- [94] 池明霞,刘明华,李菁婧. 一种改性淀粉除油絮凝剂处理含油废水的研究[J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 2009, 37(2):298-301.  
CHI Mingxia, LIU Minghua, LI Jingjing. Study on the treatment of oily wastewater with a modified starch-based oil removal flocculant[J]. *Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition)*, 2009, 37(2):298-301.
- [95] 罗灵芝,李平,冯盛丹. 淀粉基絮凝剂处理炼油废水[J]. *山东化工*, 2023, 52(24):244-247.  
LUO Lingzhi, LI Ping, FENG Shengdan. Oil refinery wastewater treatment by using starch based flocculants[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2023, 52(24):244-247.
- [96] KOCAMAN E, YILDIZ M. Investigation of starch as flocculant for removing oil from oily wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 56:104499.
- [97] CHANDAN K K, CHAUHAN V K S. Synthesis, characterization of graft copolymers and their application in treatment of refinery wastewater[J]. *Sādhanā*, 2025, 50(1):12.

- [98] LIU X W, GUO Q X, REN S Y, et al. Synthesis of starch-based flocculant by multi-component grafting copolymerization and its application in oily wastewater treatment[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(4):e53356.
- [99] WANG Z, HUANG W X, YANG G H, et al. Preparation of cellulose-base amphoteric flocculant and its application in the treatment of wastewater[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 215:179-188.
- [100] MOHAMED NOOR M H, NGADI N, MOHAMMED INUWA I, et al. Synthesis and application of polyacrylamide grafted magnetic cellulose flocculant for palm oil wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4):104014.
- [101] LEE K E, MORAD N, TENG T T, et al. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203:370-386.
- [102] SEN G, KUMAR R, GHOSH S, et al. A novel polymeric flocculant based on polyacrylamide grafted carboxymethylstarch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77(4):822-831.
- [103] ZHANG H L, YU H L, SUN C L, et al. Evaluation of new hydrophobic association inorganic composite material as coagulant for oilfield wastewater treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275:119126.
- [104] YU H L, ZHANG H L, SUN Z N, et al. Effect of polyaluminium silicate sulphate with different alkyl chain lengths on oily sewage in oil fields[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450:138125.
- [105] YU H L, ZHANG H L, SUN C L, 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.
- [106] MA J Y, FU X, XIA W, et al. Removal of emulsified oil from water by using recyclable chitosan based covalently bonded composite magnetic flocculant: performance and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419:126529.
- [107] LIU X W, GUO Q X, WEI C B, et al. Preparation and kinetics of thermal analysis of inorganic-organic composite modified carboxymethyl starch and its applicability as flocculant for oily wastewater treatment[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023, 31(5):1839-1852.
- [108] CHEN H T, WANG X Y, LIANG H B, et al. Preparation, oil removal and flocculation efficiency evaluation of a PAC-P (AM-BA) hybrid polymer flocculant based on response surface method[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(6):114503.
- [109] 禹盟, 铁磊磊, 王春林, 等. 组合式清水剂在南海高含水油田的应用[J]. *精细石油化工*, 2023, 40(2):31-34.  
YU Meng, TIE Leilei, WANG Chunlin, et al. Application of combined water clarifier in high water cut oilfield in South China Sea[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2023, 40(2):31-34.
- [110] 李湘山, 黄孟, 石华前, 等. 二硫代氨基甲酸盐的合成、评价与应用[J]. *石油化工应用*, 2022, 41(7):34-37.  
LI Xiangshan, HUANG Meng, SHI Huaqian, et al. Synthesis, performance evaluation and application of dithiocarbamate flocculant[J]. *Petrochemical Industry Application*, 2022, 41(7):34-37.
- [111] LV T, ZHAO H T, QI D M, et al. Synthesis of a novel amphiphilic and cationic chitosan-based flocculant for efficient treatment of oily wastewater[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2015, 34(3):21502.
- [112] ZHANG Z C. The flocculation mechanism and treatment of oily wastewater by flocculation[J]. *Water Science and Technology*, 2017, 76(9/10):2630-2637.
- [113] ABUHASEL K, KCHAOU M, ALQURAISH M, et al. Oily wastewater treatment: overview of conventional and modern methods, challenges, and future opportunities[J]. *Water*, 2021, 13(7):980.
- [114] NATH A, MISHRA A, PANDE P P. A review natural polymeric coagulants in wastewater treatment[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 46:6113-6117.
- [115] KASPER D R. Theoretical and experimental investigations of the flocculation of charged particles in aqueous solutions by polyelectrolytes of opposite charge [D]. Pasadena: California Institute of Technology, 1971.
- [116] YOON S Y, DENG Y L. Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 278(1):139-145.
- [117] BRATSKAYA S, AVRAMENKO V, SCHWARZ S, et al. Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 275(1/2/3):168-176.
- [118] PACKHAM R F. Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzing salts[J]. *Journal of Colloid Science*, 1965, 20(1):81-92.
- [119] 魏学福, 李顺民, 米新强, 等. 非离子清水剂在油田污水处理中的应用[J]. *石化技术*, 2022, 29(9):129-131.  
WEI Xuefu, LI Shunmin, MI Xinqiang, et al. Application of non-ionic water purifier in oilfield wastewater treatment[J]. *Petrochemical Industry Technology*, 2022, 29(9):129-131.