

纳米零价铁耦合活性碳纤维治理石油废水机理及生物毒性研究

吴欢 李莎 周斌

重庆城市职业学院, 重庆 402160

摘要: 石油废水传统处理技术主要包括物理、化学、生物及其组合工艺。物理处理技术尚且可以对废水污染物进行形态上的调整, 其分解能力未达标, 二次污染的隐患在水体中隐约可见。在化学药剂的操作执行阶段, 其应用量十分庞大, 必须采用专用器械, 必须依托电力供应网络, 使得多数化学处理作业的成本大幅攀升。生物处理一般作为废水处理的二级工艺。因此, 针对上述传统处理技术存在处理效果不佳和运行成本高等问题, 研发一种纳米零价铁耦合活性碳纤维对这类废水的处理具有重要意义。

关键词: 石油废水、纳米零价铁、活性碳纤维

DOI:10.63887/jeti.2025.1.4.11

前言

为了深入打好污染防治攻坚战, 在“十四五”规划的战略实施篇章里, 我国下达了明确方针, 我国把钢铁、有色金属、建材、石化化工等行业作为战略布局的支柱产业, 全力加速节能减排技术的创新与污染物深度净化项目的实施。在石油废水方面也极其重视, 在“十四五”中也提出了专项要求, 针对石油废水处理技术要有新的创新性, 使企业能够重视含油废水处理技术的发展, 并且愿意配合政府部门共同做好技术的更新和发展^[1]。

科技迅猛发展的潮流里, 石油需求量急剧膨胀, 应用领域不断拓展, 含油废水的产量与排放量一同攀升。石油开采、精炼与运输各个步骤, 废液成分之中包括, 开采过程中产生的采出液和洗井废液, 运输与加工阶段泄漏及洗涤废液也为关键问题。在我国, 水驱采油技术是油田开发的核心技术支撑核心。二次、三次采油技术稳步上升, 废油产出量急剧膨胀。研究显示, 四川石油管理局在2018—2021年在川渝地区进尺每年递增20%以上, 与之对应的结果是含油废水产生量急剧上升; 含油废水在全球范围内的排放量约为90亿-140亿立方米; 但在大庆油田每年产出含油废水达80亿吨中采出水的含水率高达90%以上^[2]。

油性废水来源广泛且种类多样。石油开采与精炼、

固体燃料热处理、纺织原料去油、轻工业皮革生产、铁路运输、肉类屠宰与食品加工、机械切削等工序, 都会产生含油废液, 其中, 石油与固体燃料的热处理阶段是含油废水的主要来源, 石油开采过程中, 原油与油田废水从地壳深处涌出, 该混合物包含地层原生有机成分、溶解盐分、重金属及悬浮微粒等杂质。地层深处有多种盐分与气体, 为提升废水品质, 还会加入活性剂与除氧剂等化学成分, 在此过程中, 有机物会促使细菌在废水中快速繁殖, 其密集聚集常导致管道堵塞和腐蚀风险增加, 由于油脂性质日益复杂, 传统处理技术难以达到理想去除效果, 因此开发新型材料和技术对含油废水进行有效治理十分迫切^[3]。

2 国内外研究现状及发展趋势

石油废水处理技术汇聚了物理、化学、生物及复合型处理手段。物理处理技术主要依托物理及机械操作, 高效地筛选水体中的有害成分^[4]。该核心工艺技术主要锁定在吸附技术与膜分离技术这两个技术焦点上^[5]。物理处理中吸附法对油有很好的吸附性能, 而且能同时有效吸附废水中其他有机物, 膜分离法可根据废水中油粒子的大小, 合理地确定膜截留分子量, 在常温下操作, 有高效、节能、环保等特点, 物理处理技术未能实现废水污染物在异相间的转换效率的预定目标, 分解效果未能满足预期目标, 存在引发水体二次

污染的潜在风险隐患。环境治理的应用范畴，化学反应以其出类拔萃的速度与效率独树一帜，特别擅长应对那些物理和生物方法难以独立消除的胶体及溶解性物质，石油废料中屡见不鲜的乳化油。在众多领域，化学处理技术普遍流行于各领域，其中，传统的混凝絮凝、电絮凝技术以及高级氧化技术（包括 Fenton 氧化、催化湿式氧化、臭氧氧化、电化学氧化等）扮演着核心角色。化学处理技术所面临的核心挑战是药剂用量迅猛增加、专用设备需求增长、电能消耗加大，普遍情况下成本较高。通过固定或悬浮微生物培养方法，微生物将废水里的有机物质转化为其生长的养料，进而对那些易于分解的有害物质进行高效转化，最终达成了其形态向无机和有机根本形态的过渡过程。该流程通常作为废水净化流程的第二道工序。因此，针对上述传统处理技术存在处理效果不佳和运行成本高等问题，选择高效且无毒的处理方法或材料对于这类废水的处理具有重要意义。

纳米零价铁（nZVI），是近年来出现的一种先进的水处理材料，能高效降解有机污染物，成本较低，无二次污染，因而是一种很有前景的环境友好型材料。先前已有众多研究者投身于该领域，何琴及其团队采用液相还原技术制备的磁性纳米零价铁（nZVI）已成功应用于溶解油废水和乳化油的处理领域。本课题对 nZVI 投放比例、水样起始 pH 值、水温及初始油浓度对两种含油废水处理效果相互作用的全方位剖析得以实现，对技术升级的走向与未来的发展走向进行了详尽探讨。此技术可高效清除高达 85% 的残留物质。丹阳团队的研究成果正式对外公之于世，nZVI 以链条状形态呈现，易于聚结，非晶质与无定型形态明显显现。在引入 Fe₃O₄ 和 ACF 后，nZVI 的分散性能显著跃升，其特有的结构依旧保持原样。在可渗透反应柱实验中执行，该复合材料显示出卓越的效能，迅速高效地净化水体中的 Cr（VI）和 Cu（II）重金属；杨旭等发现介孔二氧化硅载体可以提高 nZVI 的分散性和稳定性，进而提升 nZVI 对污染物的去除能力，nZVI/介孔二氧化硅作为一种新型复合材料，在处理地下水中铬污染方面具有良好的应用前景。Chen 及其研究集体在处理含油废水时引入了 nZVI 技术，对柴油废水执行了

nZVI/H₂O₂ 型芬顿技术的处理步骤，对水样初始 pH 值、nZVI 投放比例和 H₂O₂ 浓度等要素对处理效果的具体影响进行了细致探讨。在 pH 值为 3，采用 nZVI 投加量为 1.5 克/升的优化方案，柴油废水处理对 COD 的去除效果明显增强，达到了 89%。此外，研究者凭借 nZVI 表面的显著吸附功能，油滴可经直接吸附或疏水处理后的吸附操作，进而对这些吸附物质进行运输及后续处理，触发了油滴的上下浮动，成功实现了污染水的净化目标。彭等人对 nZVI 的结构进行了优化升级，极大地增强了吸附油滴的效能。将不同碳链长度的烷基三甲氧基硅附着于 nZVI 表面，与之相扣合 C1、C8、C16，特定疏水性化学实体合成告捷。从改性材料的磁性、疏水性、稳定性及除油效能等核心性能综合考量，以此剖析各类材料特性差异。研究发现，当碳链长度扩展到一定数值时，材料与油品接触的接触角增大，疏水性增强，进而使油滴吸附性能显著提升，在所有实验样本中，C16 - nZVI 的脱油表现尤为突出，其吸附润滑油的吸附效能为 9.73 克/克吸附材料，且经 7 次回收后脱油率基本保持不变，上述文献显示 nZVI 具备较好的水处理性能，但在应用中仍存在易被氧化、受环境条件影响大、易粘结团聚等问题，因此，将 nZVI 应用于含油废水治理时，其去除效果的稳定性和安全性有待进一步探索，而如何设计研发具有可控性的 nZVI 控油工艺，成为当前研究的热点与难点。

活性炭纤维（ACF），是粉末活性炭及粒状活性炭的换代升级形式，见证了碳材料技术迈向革新的第三个里程碑，以其纤维状结构在材料科学中占据一席之地。当用于水处理中作为微生物生长的载体时，ACF 具有生物相容性好，比表面积大，强度高等优点，是一种优良的废水处理材料和固定化载体。Qu 等人借助液相还原法制备出活性炭纤维负载纳米零价铁（ACF - nZVI）复合材料，将其用于地下水中 Cr（VI）的去除。实验结果显示，ACF 的存在能够抑制纳米零价铁（nZVI）粒子的聚集，进而提升反应活性。Cr（VI）的去除效率会随着 ACF 中 nZVI 含量的增多以及初始 Cr（VI）浓度的降低而提高，在酸性条件下反应 60 分钟后，溶液中接近 100% 的 Cr（VI）可被去除，且脱除效率会随初始 pH 值的升高而下降。Cr（VI）的去除也取决于

共存的离子。Su 等人将纳米铁作为支撑材料，将活性炭纤维进行浸渍成型，打造了一种新颖的非均相芬顿纤维催化剂 (nZVI@ACF)，对机械切削加工过程中产生的、COD 含量较高的、成分复杂且需特定处理技术的废液进行转化处理。nZVI 均匀覆盖于 ACF 表面，构成 nZVI@ACF 结构，该结构比表面积达 726.3642 平方米/克。采用分步化学预处理方案，将 nZVI@ACF/H₂O₂ 体系用于切削液处理，在 pH 为 5、H₂O₂ 与 nZVI@ACF 浓度分别为 20nmol/L 和 6g/L 的优化条件下，经过 120 分钟反应，切削液废液中 COD 去除率达到 99.8% 的高水平。张陈成等制备一种新型的 ACF/漆酶复合材料，采用 ACF 固定化漆酶处理模拟废水中的苯酚，通过超声波协同作用，净化苯酚废水的效果提高，去除率最高可达 95.1%。上述研究成果不仅证实了 ACF 具有成本低、生物相容性好及去除效率高等特点，同时，目前的研究还发现 ACF 对石油废水也有较好的去除效果。Wang 等通过水热策略构建了一种坚固的三维活性炭纤维复合材料，该材料有效地分离了难溶性表面活性剂稳定的高渗透通量水包油乳液，在连续过滤过程中，所得的改性 ACF 对复杂污

水中的油和有机污染物表现出优异的去除率。Wu 等通过酚醛树脂和活性炭纤维混合粉末的压缩成型和碳化，制备了一种新型活性炭纤维复合膜，结果表明，ACF 掺入有利于提高石油废水衍生膜的分离性能。最高拒油量达到 96.7%，Abdul 等通过两步法在各种基底上制备超疏水碳纳米纤维(CNF)，消除了使用有毒化学物质进行多次前后处理的需要，经测量，沉积 CNF 的承载能力是其自身沉积重量的 153 倍，分离效率>99%。

3 结论

综合上述思路，把活性炭纤维当作纳米零价铁负载载体，构建新型活性炭纤维负载纳米零价铁控油系统 (ACF/nZVI)，一方面，活性炭纤维分散负载的纳米零价铁颗粒，减少纳米零价铁团聚，便于其在水中迁移，同时阻止其进入水体，降低水体二次污染风险；另一方面，活性炭纤维本身具备良好吸附能力，可借助物理作用吸附去除含油废水中的油污，以此提升该控油系统的稳定性与安全性，这对推动该新型控油技术在实际含油废水治理中的应用，有着重要的社会意义和现实意义。

参考文献

- [1]潘国强,邓亮.气浮-陶瓷膜耦合工艺处理炼油厂含油废水[J].中国给水排水,2020,36(18):118-121.
- [2]段雅龙.负载 MnO₂ 陶瓷膜耦合微纳米气泡去除染料污染物的性能与机理研究[D].北京化工大学,2024.
- [3]陈苑晴,郑柔洵,吴子烨,等.电絮凝/陶瓷膜滤/UV 消毒一体化设备处理雨水[J].中国给水排水,2024,40(15):131-136.
- [4]杨超,薛同来.改良 AAO 耦合陶瓷膜工艺处理北京农村生活污水中试研究[J].中阿科技论坛(中英文),2024,(11):35-39.
- [5]李仁平,张鑫洋,王金龙,等.陶瓷膜耦合工艺处理含藻水的净水效能及膜污染研究[J].给水排水,2024,60(07):42-49.

项目课题：重庆市教委科学技术研究项目：KJQN202403919