

基于压裂废水处理的三元两性聚合物 絮凝剂的合成及性能

祝 威¹, 李明轩², 韩 霞¹, 王 芳², 王田丽¹, 丁 一², 张龙力², 姜翠玉²

(1. 中石化节能环保工程科技有限公司, 湖北武汉 430223; 2. 中国石油大学(华东)理学院, 山东青岛 266580)

摘要:利用一种新的阳离子单体 3-丙烯酰氧基-2-羟丙基三甲基氯化铵(AHPTAC)与丙烯酰胺(AM)和 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(AMPS)通过水溶液聚合得到一种三元两性共聚物絮凝剂 P(AM-AHPTAC-AMPS)(PAAA), 将 PAAA 与聚合氯化铝铁(PAFC)复配用于处理两种压裂废水, 并比较评价其与阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)的絮凝性能。结果表明:合成 PAAA 的最适宜条件为 AM、AHPTAC 和 AMPS 的物质的量之比为 1:3:2、单体总用量占反应体系的质量比为 20%、复合引发剂 VA-044 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 质量比为 1:1、复合引发剂用量占反应体系的质量比为 0.2%、反应温度为 55℃;PAAA/PAFC 复合絮凝剂具有较好的絮凝性能, 对胜利孤岛压裂废水及涪陵页岩气压裂废水的 COD_{Cr} 去除率分别为 55.5% 和 82.7%; 对水溶性有机污染物质含量高的废水去除效果更优, COD_{Cr} 去除率比 CPAM/PAFC 提高 26%。

关键词:两性聚丙烯酰胺絮凝剂; 三元共聚; 3-丙烯酰氧基-2-羟丙基三甲基氯化铵; 絮凝性能; 压裂废水

中图分类号:X 703 **文献标志码:**A

引用格式:祝威, 李明轩, 韩霞, 等. 基于压裂废水处理的三元两性聚合物絮凝剂的合成及性能[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2020, 44(2):151-157.

ZHU Wei, LI Mingxuan, HAN Xia, et al. Synthesis and performance of amphoteric terpolymer flocculant based on fracturing wastewater treatment[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2020, 44(2):151-157.

Synthesis and performance of amphoteric terpolymer flocculant based on fracturing wastewater treatment

ZHU Wei¹, LI Mingxuan², HAN Xia¹, WANG Fang², WANG Tianli¹,

DING Yi², ZHANG Longli², JIANG Cuiyu²

(1. Sinopec Energy Conservation and Environmental Protection Engineering Technology Company Limited, Wuhan 430223, China;

2. College of Science in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: A new amphoteric terpolymer flocculant PAAA was synthesized with a new cationic monomer 3-acryloyl-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride(AHPTAC), acrylamide(AM), and 2-acrylamido-2-methylpropanesul fonic acid (AMPS). PAAA was compounded with polyaluminum ferric chloride (PAFC) for the treatment of two types of fracturing wastewater, and its flocculation performance was compared with CPAM. The results show that the optimal conditions for the synthesis of PAAA are that the molar ratio of AM to AHPTAC to AMPS is 1:3:2, the mass ratio of monomer makes up 20 percent of reaction system, the mass ratio of composite initiator VA-044 to $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ is 1:1, the mass ratio of composite initiator make up 0.2% of reaction system, and the reaction temperature is 55℃. PAAA/PAFC composite flocculant presents good flocculation performance for Shengli Gudao fracturing wastewater and shale gas cracking wastewater in Ful-ing. And their COD_{Cr} removal rates are 55.5% and 82.7%, respectively. PAAA/PAFC composite flocculant has better

收稿日期:2019-10-20

基金项目:国家油气重大专项(2016ZX05040-005)

作者简介:祝威(1968-),女,教授级高级工程师,硕士,研究方向为油田废水处理及环保技术。E-mail: zhuw.osec@sinopec.com。

通信作者:姜翠玉(1965-),女,教授,硕士,研究方向为油田化学、有机合成。E-mail: cyjiang@upc.edu.cn。

COD_{Cr} removal efficiency than the CPAM for wastewater with high content of water-soluble organic pollutants. And the COD_{Cr} removal rate is increased by 26%.

Keywords: amphoteric polyacrylamide flocculant; terpolymer; 3-acryloyl-2-three hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride; flocculating properties; fracturing wastewater

在水力压裂过程中,会产生大量污水^[1],其中主要含有原油及压裂液中携带的各种有机添加剂,致使其成分复杂多变,处理难度较大,尤其是化学需氧量(COD_{Cr})很难达到达标排放要求^[2-4]。用于压裂污水处理的化学絮凝法是最常采用的一种方法^[5-8],也是预处理的第一步,絮凝效果好坏直接影响后续的处理效果^[9]。现有的有机高分子絮凝剂在处理生活污水、工业污水以及污泥处理等方面均具有较佳的性能,但在处理油气田压裂废水方面效果欠佳,特别是一些不易净化的亲水性有机添加剂,难以从废水中除去^[10-11]。笔者根据压裂废水水质特点,以自制单体3-丙烯酰氧基-2-羟丙基三甲基氯化铵(AHPTAC)和丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为原料,通过水溶液自由基聚合,设计一种既能有效去除悬浮物、又能去除一些可溶性有机物的新型三元两性共聚絮凝剂PAAA。通过探讨复合引发剂质量比、复合引发剂投加量、单体用量以及反应温度对絮凝性能的影响,寻找出最佳合成条件,以COD_{Cr}去除率为指标研究其对油田压裂废水的絮凝性能。

1 试验

1.1 试验仪器及试剂

仪器:SZCL数显智能控温磁力搅拌器、721E可见分光光度计、Spectrum one红外光谱仪。

试剂:3-丙烯酰氧基-2-羟丙基三甲基氯化铵(AHPTAC),自制;3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTAC),工业级,东营佳林化工有限公司;丙烯酸、丙酮、丙烯酰胺、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐(VA-044)、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、十六烷基三甲基溴化铵(CT-MAB)、四苯硼钠、达旦黄、硝酸银、铬酸钾等均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;阳离子聚丙烯酰胺(CPAM),相对分子质量为1 200万、阳离子度为40%,京华净水材料有限公司;聚合氯化铝铁(PAFC),常州友邦净水材料有限公司。

1.2 絮凝剂PAAA的制备

1.2.1 反应原理

以丙烯酰胺(AM)、3-丙烯酰氧基-2-羟丙基三甲基氯化铵(AHPTAC)和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为单体,采用水溶液自由基聚合法制备三元两性聚丙烯酰胺絮凝剂PAAA,反应式见图1。

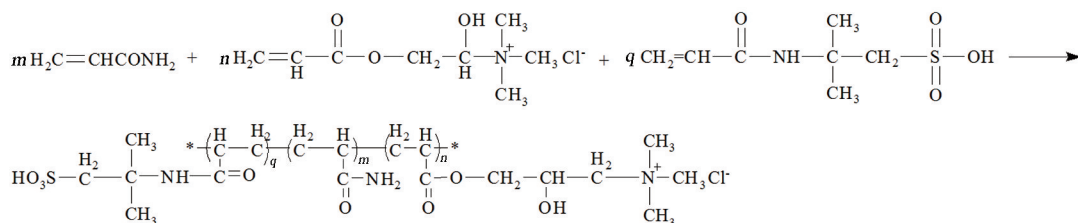


图1 制备PAAA的反应式

Fig.1 PAAA reaction formula

1.2.2 PAAA的合成

根据文献[12]合成阳离子单体AHPTAC,备用。在三口烧瓶中加入一定量的AM、AHPTAC、AMPS,加水搅拌溶解,通N₂除氧30 min,升温,在引发温度下加入复合引发剂(VA-044、(NH₄)₂S₂O₈-NaHSO₃),升温至一定温度反应一定时间,得到三元共聚两性聚丙烯酰胺(PAAA)的水分散体系。待反应液冷却,将PAAA水分散体系滴加到无水乙醇中,得到白色沉淀,用无水乙醇洗

涤过滤后得到白色黏状物,在50℃下真空烘干至恒重,备用。

1.3 结构表征及测试分析方法

(1)利用IR对产物进行结构表征。

(2)用乌氏黏度计通过一点法测其特性黏度(η)^[13]。按照聚合物相对分子质量(M_n)经验公式:η=3.73×10⁻⁴M_n^{0.66}计算聚合物的相对分子质量。

(3)采用大阳离子反滴定四苯硼钠法测定产物阳离子度^[14]。

1.4 压裂废水的絮凝处理

絮凝试验所用污水为胜利孤岛压裂污水(1 号水样)和涪陵气田压裂废水(2 号水样)。具体方法为:室温下,取混合均匀的压裂废水 100 mL 于烧杯中,置于搅拌器下搅拌,快速搅拌(转速 215 ~ 220 r/min)下加入聚合氯化铝铁(PAFC),投加质量浓度为 1000 mg/L,2 min 后转为慢速搅拌,加入有机絮凝剂 PAAA 或 CPAM,投加质量浓度为 10 mg/L,继续慢速搅拌(转速 70 ~ 85 r/min)2 min,静置 20 min,取上清液,通过重铬酸钾法^[16]测 COD_{Cr}并计算 COD_{Cr}去除率。

2 结果分析

2.1 合成条件

为得到絮凝效果最佳的 PAAA,设计单因素实验,以对 2 号水样絮凝后的 COD_{Cr}去除率为评价指标,考察引发剂用量比、引发剂中氧化剂与还原剂的质量比、复合引发剂用量、单体用量和反应温度对 PAAA 絮凝性能的影响。

2.1.1 单体投料比对产物絮凝性能的影响

根据实验室前期研究结果^[12],固定 $n(\text{AM})/n(\text{AHPTAC})$ 的配比,改变 AMPS 的用量,实验结果见图 2。

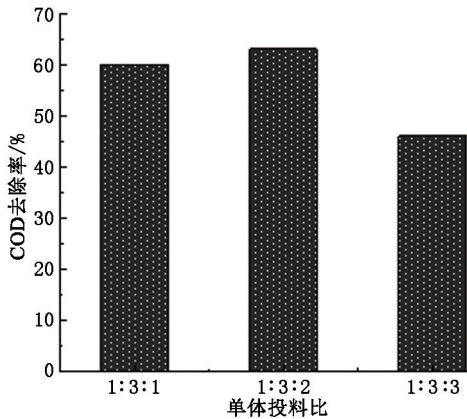


图 2 AMPS 的用量对絮凝性能的影响
Fig.2 Effect of amount of AMPS on flocculation performance

由图 2 可以看出,在 AM 与 AHPTAC 物质的量之比不变的前提下,AMPS 的用量有一个最佳值。这是由于 PAAA 是两性高分子聚合物,在同一分子链上既有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$),又有季铵基(R_3N^+-),只有当这两种基团比例适中时,才能更好地发挥电性中和、吸附架桥作用,以及分子间的“缠绕”包裹作用^[15],因此最适宜物质的量之比为 1 : 3 : 2。

2.1.2 引发剂质量比对产物絮凝性能的影响

单体 AM、AHPTAC 和 AMPS 的反应物质的量之比为 1 : 3 : 2,单体总用量占反应体系的质量比为 20%,复合引发剂用量占反应体系的质量比为 0.2%,反应温度为 55 ℃,反应 4 h。以压裂废水的 COD_{Cr}去除率为指标,考察复合引发剂(VA-044 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{NaHSO}_3$)质量比对絮凝性能的影响,其中, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 NaHSO_3 质量比为 1 : 1。实验结果见图 3 所示。

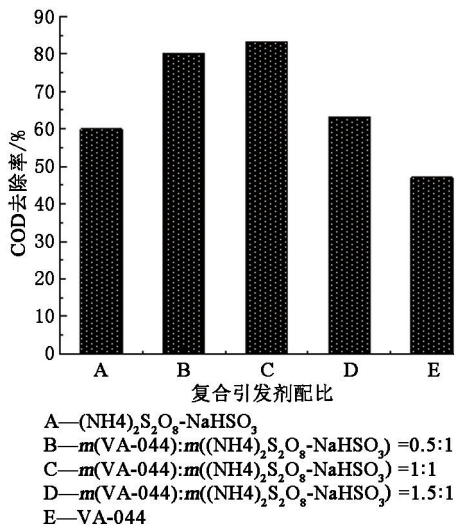


图 3 复合引发剂质量比对絮凝性能的影响

Fig.3 Effect of initiator mass ratio on flocculation performance

由图 3 可知,单独使用偶氮类引发剂 VA-044 或氧化还原引发体系 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{NaHSO}_3$,所得产物对压裂废水絮凝处理的效果都较差。因为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{NaHSO}_3$ 引发剂是通过电子转移反应,产生自由基而引发聚合,从而提高引发和聚合速率,但在聚合后期,自由基浓度急剧降低,链终止反应速度也显著加快,产物的相对分子质量达不到,絮凝效果较差;而 VA-044 引发剂分解速率较低,在水中 10 h 半衰期分解温度为 44 ℃,且只形成一种自由基,对产物不发生链转移,因而将 VA-044 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{NaHSO}_3$ 复配使用,反应起始首先由分解温度较低的氧化还原引发体系 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{NaHSO}_3$ 产生自由基引发聚合,随着反应进行,VA-044 引发剂缓慢的、平稳的分解,维持体系中有适度的自由基浓度,有利于自由基链反应平稳进行,使产物相对分子质量进一步提高。偶氮类引发剂 VA-044 和氧化还原引发体系 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{NaHSO}_3$ 复配比例在 1 : 1 时,产物的相对分子质量适中,絮凝效果较好。

2.1.3 引发剂投加量对絮凝性能的影响

固定絮凝剂的其他合成条件,考察复合引发剂用量对絮凝性能的影响,实验结果见图 4。

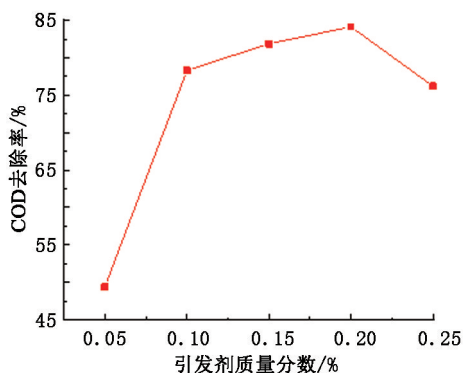


图 4 复合引发剂投加量对絮凝性能的影响

Fig. 4 Effect of initiator dosage on flocculation performance

由图 4 可知, COD_{Cr} 去除率随引发剂用量的增加先上升后下降,这是因为在自由基反应过程中,当引发剂浓度很低时,生成的自由基很少,链引发速率小,不利于链引发及链增长反应,导致反应时间内得不到高相对分子质量的絮凝剂,絮凝效果不好。当浓度高到一定程度时,初始迅速生成大量自由基,易发生诱导、歧化,相互作用形成稳定分子等副反应,加速链终止的进行;同时由于大量自由基的瞬间生成,后续形成单体自由基、及链增长反应瞬间释放大量的热,温度骤升,容易导致产物相对分子质量下降。因此,适当的引发剂用量可以制备相对分子质量适中的絮凝剂,使絮凝效果较好。

2.1.4 单体用量对絮凝性能的影响

固定絮凝剂的其他合成条件,考察单体用量对絮凝性能的影响,实验结果见图 5。

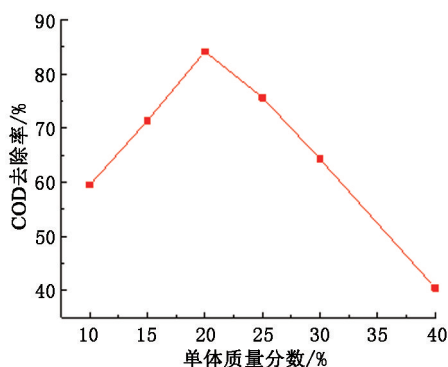


图 5 单体用量对絮凝性能的影响

Fig. 5 Effect of monomer dosage on flocculation performance

由图 5 可知,随着单体质量分数的增加, COD_{Cr}

去除率呈现先增加后下降趋势。随着单体质量分数的增加,自由基与单体间、不同单体间相互碰撞的几率增加,制备的产物相对分子质量、阳离子度适中,絮凝剂对压裂废水 COD_{Cr} 的去除效果好;但当单体质量分数继续增大时,自由基与单体间的碰撞概率增加,反应速率加快,迅速释放出大量的反应热,且反应热不能及时移走,从而使体系温度迅速上升从而导致产物相对分子质量迅速下降,絮凝效果变差。因此最佳单体质量分数为 20%。

2.1.5 反应温度对絮凝性能的影响

固定絮凝剂的其他合成条件,考察反应温度对絮凝性能的影响,实验结果见图 6。

由图 6 可以看出,随反应温度的升高,絮凝剂对压裂废水 COD_{Cr} 去除率先增大又降低。这是因为在自由基聚合反应中,升高温度可以提高单体的活性,提高引发剂的分解速率,加快反应速度。但一个适宜的聚合反应温度应能够使使自由基的形成速度和聚合反应速度相匹配。尽管氧化还原引发剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 在 30 °C 下就可以产生自由基,使反应能在较低的温度下进行,但温度较低,单体的活性不高,导致聚合反应进行不充分。随着反应温度升高至 40 °C 时, VA-044 引发剂开始分解产生自由基,在 40 ~ 55 °C 内,它能以适宜的速度分解,同时随着温度升高,自由基的生成速率加快,有利于聚合反应的进行;但随着反应温度继续升高,引发剂会激烈分解,迅速生成大量自由基,使爆聚、链转移、链终止等副反应加剧,导致产物相对分子质量迅速下降,絮凝效果变差。因此最佳反应温度应控制在 55 °C。

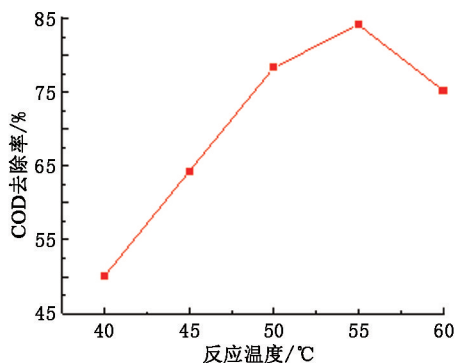


图 6 反应温度对絮凝性能的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on flocculation performance

总之,在单体用量比 $n(\text{AM}) : n(\text{AHPTAC}) : n(\text{AMPS}) = 1 : 3 : 2$ 、单体总用量占反应体系的质量比为 20%、复合引发剂 VA-044 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 质量比为 1 : 1,复合引发剂用量占反应体

系质量的0.2%、反应时间为4 h、反应温度为55 ℃的条件下,合成得到的PAAA溶解性较好,特性黏度为5~7 cm³/g,相对分子质量约为80万,阳离子度为20%。

2.2 红外光谱分析

将制备的PAAA产物在无水乙醇中洗涤,真空干燥后,用钵体将纯化后的PAAA磨碎,采用KBr压片法进行红外光谱分析,IR谱图见图7。其中,波数3 300~3 500 cm⁻¹处出现N—H基团伸缩振动吸收峰及O—H的伸缩振动峰,两峰重叠,3 430、3 166 cm⁻¹处为缔合氨基的特征吸收峰,1 641 cm⁻¹为羰基的特征吸收峰,1 395 cm⁻¹为C—N和C—O伸缩振动吸收峰,1 179 cm⁻¹和1 035 cm⁻¹是磺酸基的S=O的不对称和对称伸缩振动吸收峰,又因3 000 cm⁻¹不存在吸收峰,表明不存在双键。由此证明所合成的是聚合物,且含有AHPTAC、AM、AMPS 3种单体。

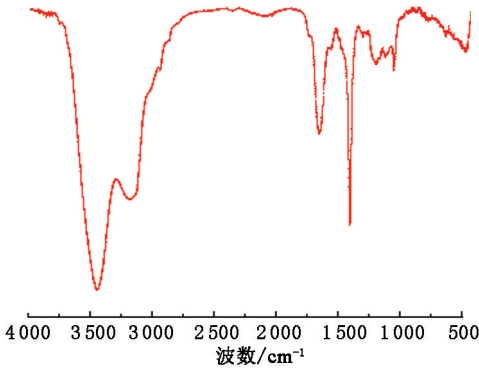


图7 PAAA的红外光谱图

Fig.7 FT-IR spectrum of PAAA

2.3 PAAA絮凝剂的絮凝性能

2.3.1 压裂污水的性质分析

对两种压裂废水水样进行目测观察,1号水样表面附着有大量黑色油样,呈黑色浑浊状;2号水样目测无明显颗粒及悬浮物,呈黄色半透明状,略有少许沉淀。

对两种水样的pH值、COD_{Cr}、悬浮物含量和油含量等进行分析,实验结果见表1,对水样的COD_{Cr}构成进行分析,实验结果见表2。

由表1可知,1号水样、2号水样呈弱酸性;1号水样的COD_{Cr}较高,油含量较高,悬浮物质量浓度也较高,与表观现象相符,1号水样的臭味可能是由水体中污染物质较多,厌氧微生物分解污染物质产生的;相比之下,2号水样的各项指标均较低,与1号水样相比,水质较优。

由表2可知,1号水样中COD_{Cr油}较高,为

2 964.8 mg/L,占比高达69.9%,说明对COD_{Cr}起主要贡献的是油溶性有机污染物,废水中水溶性污染物的含量少;虽然2号水样的COD_{Cr总}相对较低,但其构成中COD_{Cr水}的比重较高,说明废水中水溶性污染物质比油溶性有机污染物要多。

表1 压裂废水水质分析指标

Table 1 Analysis indicators of different fracturing

wastewater					
废水	pH值	COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	SS质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	油质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	表观现象
1号水样	6.3	4243.2	250	536.89	深黑色,恶臭,浮油多
2号水样	6.8	816.0	85	2.08	黄色,臭味小

表2 压裂废水的COD_{Cr}构成

Table 2 Constitution of COD_{Cr} in different fracturing wastewater

废水	COD _{Cr总} / (mg·L ⁻¹)	COD _{Cr水} / (mg·L ⁻¹)	COD _{Cr水} 占比/%	COD _{Cr油} / (mg·L ⁻¹)	COD _{Cr油} 占比/%
1号水样	4 243.2	1 278.4	30.1	2 964.8	69.9
2号水样	816.0	503.5	61.7	312.5	38.3

2.3.2 PAAA对不同污水的絮凝性能

取PAAA和京华净水材料有限公司提供的聚丙烯酰胺(CPAM)分别对1号水样、2号水样在同样絮凝条件下进行絮凝性能测试、比较。絮凝后取上清液进行COD_{Cr}、COD_{Cr水}、COD_{Cr油}、SS与油质量浓度等指标测试,测试结果见表3和表4。

表3 对1号压裂废水的絮凝效果

Table 3 Effect of flocculation on No.1 fracturing wastewater

絮凝剂种类	COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	COD _{Cr} 去除率/%	油质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	SS质量浓度/ (mg·L ⁻¹)
絮凝前	4 243.2	—	536.90	250
PAAA/PAFC	1 888.2	55.5	2.50	17.5
CPAM/PAFC	1 978.2	53.4	4.41	145

表4 对2号压裂废水絮凝效果

Table 4 Effect of flocculation on No.2 fracturing wastewater

絮凝剂种类	COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	COD _{Cr} 去除率/%	油质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	SS质量浓度/ (mg·L ⁻¹)
絮凝前	816.0	—	19.8	85
PAAA/PAFC	141.3	82.7	1.66	21
CPAM/PAFC	354.1	56.6	1.87	80

由表3可知,对于1号压裂废水水样,PAAA絮凝剂与京华净水材料有限公司提供的聚丙烯酰

胺 CPAM 相比较,对油含量和悬浮物的去除作用具有明显优势,PAAA 絮凝后,油含量为 2.50 mg/L,悬浮物质量浓度为 17.5 mg/L,均能达到国家污水排放一级标准,而对于 COD_{Cr} 的去除率二者相差不多。

由表 4 可知,对于 2 号压裂废水水样,PAAA 絮凝性能较京华净水材料有限公司提供的聚丙烯酰胺 CPAM 更具优势,经 PAAA 处理后, COD_{Cr} 明显降低, COD_{Cr} 去除率高达 82.7%,且油含量和悬浮物质量浓度均可达到国家污水排放一级标准。这是由于 PAAA 兼备阴、阳离子性基团的特点,在同一分子链上既有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)羟基($-\text{OH}$),又有季铵基(R_3N^+),在絮凝的过程中产生协同作用,能够更大程度地吸附污水中的亲水性杂质,从而达到更好的絮凝效果。

综合表 3 和 4 可知,PAAA 的絮凝性能整体较 CPAM 要好,对于 2 号废水优势更为明显,其中 COD_{Cr} 的去除率提高 26%。根据前文分析可知,1 号压裂废水水样 COD_{Cr} 的构成主要为油溶性有机污染物, $\text{COD}_{\text{Cr油}}$ 占比 69.9%,而 2 号压裂废水水样 COD_{Cr} 的构成主要为水溶性污染物, $\text{COD}_{\text{Cr水}}$ 占比 61.7%,说明 PAAA 对于水溶性污染物质的去除效果明显好于 CPAM。总之,PAAA 絮凝剂对不同压裂废水均有较好的絮凝效果,对油和悬浮物的去除效果好,对不同废水的 COD 去除率较高,尤其适合于水溶性污染物质含量高的污水的处理。

3 结 论

(1)以自制单体 3-丙烯酰氧乙基-2-羟丙基三甲基氯化铵(AHPTAC)与丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为原料,采用水溶液自由基聚合制备三元两性聚丙烯酰胺 PAAA;制备 PAAA 的最佳条件:反应时间为 4 h,反应温度为 55℃,单体用量比 $n(\text{AM}) : n(\text{AHPTAC}) : n(\text{AMPS}) = 1 : 3 : 2$,单体总用量占反应体系的质量比为 20%,复合引发剂 VA-044 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NaHSO}_3$ 质量比为 1 : 1,复合引发剂用量占反应体系的质量比为 0.2%。通过 IR 光谱对其结构进行表征。

(2)制备的三元共聚两性聚丙烯酰胺絮凝剂(PAAA)与聚合氯化铝铁(PAFC)复配使用,对不同的压裂废水处理效果均较好。与 CPAM/PAFC 相比较,PAAA/PAFC 的絮凝性能更优,对水溶性的污染物质去除效果更好。对于处理压裂污水具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] VIDIC R D, BRANTLEY S L, VANDENBOSSCHE J M, et al. Impact of shale gas development on regional water quality[J]. Science, 2013,340(6134):1235009.
- [2] OSBORN S G, VENGOSH A, WARNER N R, et al. Methane contamination of drinking water accompanying gas-well drilling and hydraulic fracturing[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011,108(20):8172-8176.
- [3] 万瑞瑞. 中和混凝、氧化法在油田压裂废水处理中的应用研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2012.
WAN Ruirui. Application study on neutralization-coagulation and NaClO oxidation for treatment of oilfield fracturing wastewater[D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology,2012.
- [4] 陈志恒. 美国“页岩气革命”的水环境影响及其监管[J]. 环境保护,2013,41(13):69-71.
CHEN Zhiheng. Water environment impact and regulation of the US "Shale Gas Revolution" [J]. Environmental Protection, 2013,41(13):69-71.
- [5] YANG Xiaoyi, XUE Yu, WANG Wenna. Mechanism, kinetics and application studies on enhanced activated sludge by interior micro [J]. Bioresource Technology, 2009,100(2):649-653.
- [6] 高宝玉. 水和废水处理用复合高分子絮凝剂的研究进展[J]. 环境化学, 2011,30(1):337-345.
GAO Baoyu. Progress in the research of composite polymeric flocculants for water and wastewater treatment[J]. Environmental Chemistry, 2011,30(1):337-345.
- [7] 陈明燕,吴冕,刘宇程. 酸化和压裂废液处理技术研究进展[J]. 环境科学与技术,2010(增1):166-170.
CHEN Mingyan, WU Mian, LIU Yucheng. Research progress on treating methods and techniques for waste acidizing and hydrofracturing fluids [J]. Environmental Science and Technology, 2010(sup1):166-170.
- [8] 方媛,张钰涵,魏潇潇,等. 絮凝剂 P(DMDAAC/DMC/IA/FA) 处理印染和钻井废水的研究[J]. 化学研究与应用,2015,10(27):1598-1603.
FANG Yuan, ZHANG Yuhan, WEI Xiaoxiao, et al. Study on the flocculant P(DMDAAC/DMC/IA/FA) in treatment of dyeing and drilling wastewater[J]. Chemical Research and Application, 2015,10(27):1598-1603.
- [9] 鲁娇,彭勃,李明远,等. 阳离子淀粉改性絮凝剂的合成及性能评价[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2009,33(1):127-130,135.
LU Jiao, PENG Bo, LI Mingyuan, et al. Synthesis and performance evaluation of cationic flocculants modified

- from starch[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2009, 33(1): 127-130, 135.
- [10] 陈清莲, 罗跃, 彭楚翱. 一种用于页岩气压裂返排液絮凝处理的 PADD 絮凝剂制备及应用[J]. 石油天然气学报, 2014, 36(3): 139-146.
- CHEN Qinglian, LUO Yue, PENG Cunxiang. Preparation and application of PADD flocculant for flocculation treatment of shale gas fracturing return fluid[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2014, 36(3): 139-146.
- [11] 王爱国, 周瑶琪, 王在明, 等. 适于油田污水的聚丙烯酰胺合成及配制工艺研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2007, 31(5): 123-127.
- WANG Aiguo, ZHOU Yaoqi, WANG Zaiming, et al. Composition and preparation technique of polyacrylamide used in oilfield sewage[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2007, 31(5): 123-127.
- [12] 王彦. 基于压裂废水的新型絮凝剂的合成及性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
- WANG Yan. Study on synthesis and properties of novel polyacrylamide flocculant for treatment of fracturing wastewater[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2016.
- [13] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 174-184.
- [14] 杜灿敏, 冯萍, 周海刚, 等. 钻井液用大阳离子中阳离子度的测定方法初探[J]. 石油工业技术监督, 2000, 14(4): 27-30.
- DU Canmin, FENG Ping, ZHOU Haigang, et al. Preliminary study on determination method of cationicity in large cations for drilling fluids [J]. Technical Supervision in Petroleum Industry, 2000, 14(4): 27-30.
- [15] ZHU J, ZHANG G, LI J. Preparation of amphoteric polyacrylamide flocculant and its application in the treatment of tannery wastewater[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(1): 518-523.
- [16] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006: 211-123.
- (编辑 刘为清)