



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201903122

中图分类号 X703

文献标识码 A

朱天菊, 陈春燕, 来进和, 等. 纳米微孔链状 PAS-PDMDAAC 混凝剂制备条件的优化与表征[J]. 环境工程学报, 2020, 14(1): 16-23.

ZHU Tianju, CHEN Chunyan, LAI Jinhe, et al. Optimization of the preparation conditions and characterization of PAS-PDMDAAC coagulant with nano-microporous chain shape[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(1): 16-23.

纳米微孔链状 PAS-PDMDAAC 混凝剂制备条件的优化与表征

朱天菊^{1,*}, 陈春燕¹, 来进和², 刘蕊¹

1. 西南石油大学化学化工学院, 成都 610500

2. 中国石油天然气股份有限公司玉门油田分公司, 酒泉 735000

第一作者: 朱天菊(1980—), 女, 硕士, 讲师。研究方向: 油气田污染治理。E-mail: zhu_tianju@163.com

*通信作者

摘要 以硫酸铝(AS)和二甲基二烯丙基氯化铵聚合物(PDMDAAC)为原料制备了无机-有机复合混凝剂(PAS-PDMDAAC), 并利用其对页岩气钻井废水中 TOC 的去除率为响应值, 采用响应面法中 Box-Behnken 实验设计, 优化了制备工艺条件。结果表明: 复合混凝剂制备工艺条件对页岩气钻井废水中 TOC 的去除率影响显著性依次为反应温度>反应时间>Al/PDMDAAC 质量比; 在响应曲面法模拟优化条件下, PAS-PDMDAAC 复合混凝剂对页岩气钻井废水中 TOC 的去除率为 74.35%; 当反应温度为 70 ℃, 反应时间为 70 min, AS/PDMDAAC 质量比为 6 时, 制备的复合混凝剂对页岩气钻井废水中 TOC 的去除率偏差为 0.72%, 符合实验精度要求。通过微观结构表征发现: PAS-PDMDAAC 复合混凝剂中存在聚合羟基铝; AS 水解形成羟基铝后, 通过静电作用与 PDMDAAC 复合成规则的纳米微孔链状空间结构, 并通过混凝实验溶液中 Zeta 电位变化, 进一步验证了复合混凝剂中因静电作用使其电中和能力减弱的结论, 此时复合混凝剂的最佳 pH 为 6, 弱酸性条件可避免铝盐类复合混凝剂的沉淀, 以上研究结果为提高无机-有机复合混凝剂的混凝效果提供了参考。

关键词 混凝剂; 钻井废水; 响应面法优化; 表征

高效水处理药剂一直是水工业、水污染治理工程技术与设备创新发展的基础产业, 也是水处理环保产业技术领域中重点发展的支柱产业。随着经济的高速发展, 单一体系混凝剂很难满足体系复杂的废水处理要求, 因此, 各类新型复合混凝剂特别是无机-有机复合混凝剂的开发研制便成为研究的热点。这类新型混凝剂不仅具有无机高分子混凝剂适用性强、正电荷密度高、成本低等优势, 同时也因有机高分子混凝剂带—COO—、—NH—、—OH 等亲水基团, 还具有链状、环状等多种结构, 有利于污染物的去除, 使复合后的混凝剂具有用量少、形成絮体量大、残余污泥易处理、脱色性好等优点^[1-5]。

铁盐、铝盐类无机混凝剂易水解形成羟基结构, 因此, 其成为复合改性混凝剂常用的原料。

收稿日期: 2019-03-18; 录用日期: 2019-09-24

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2016ZX05062)

LIU等^[6]采用铝盐改性制备的新型混凝剂提高了对富营养水体中藻类细胞中的有机物(IOM)的去除率。LIU等^[7]采用阳离子接枝淀粉和聚氯化铝作为共凝剂,对低浊度、低溶解度有机物(DOM)含量的微污染地表水净化都取得了良好效果;阳离子型的PDMDAAC作为典型的有机高分子聚合物水处理剂也已成为近年来研究的热点;在协同效应作用下,两者结合可在提高复杂水质预处理效率的同时,降低处理成本。在目前的研究中^[8-12],具有代表性的有PFC-PDMDAAC、PAC-PDMDAAC、PFS-PAA、PFS-CP、PFC-P(ECH-DAM)等无机-有机复合混凝剂,这些混凝剂对不同废水处理效果均高于单一使用高分子无机混凝剂或有机混凝剂,其混凝优势主要体现在提高电中和能力、增大比表面积等方面,但从微观结构等方面来看,其架桥和网补能力还有待提高。

页岩气钻井废水是在页岩气开采钻进过程中产生的废水,污染物种类和含量与使用的钻井液相关,同时受地层情况影响,其污染物主要为高浓度有机物、悬浮物颗粒、部分金属离子等,直接排放会对平台附近土壤、地表水和地下水等造成污染。如何高效绿色去除其中的大量有机物、悬浮物、色度等,是混凝预处理的关键^[13]。综上所述,铝盐因其水解后形成了特殊的多羟基铝结构,因此,具有良好的吸附混凝效果,无毒的阳离子型PDMDAAC具有网状结构,能有效增强网补架桥作用。本研究以硫酸铝(AS)和二甲基二烯丙基氯化铵均聚物(PDMDAAC)为原料,制备无机-有机复合混凝剂(PAS-PDMDAAC),利用其对威远-长宁区块页岩气开采某平台钻井废水中TOC的去除率为评价指标,考察了复合混凝剂制备工艺条件,并利用响应面法中Box-Behnken实验设计对工艺条件进行了优化,得出最优制备条件,并对其进行了微观结构的表征,探讨了复合混凝制备原理及混凝反应机理,为无机-有机复合混凝剂的开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:硫酸铝(AS,工业级,含16% Al_2O_3);二甲基二烯丙基氯化铵均聚物(PDMDAAC,工业级,分子质量约为3 000 kDa,含量28%);聚丙烯酰胺(PAM,工业级,分子质量约为3 000 kDa)氢氧化钠、碳酸钠、盐酸均为分析纯,实验用水为去离子水。以四川页岩气长宁开发区某平台钻井废水为实验废水。废水中色度达到400倍,COD为11 000~18 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,TOC为8 000~10 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

仪器:傅里叶红外光谱仪(WQF-520型,北京瑞利);拉曼光谱仪(LabRAM HR型,法国HORIBA);环境扫描电子显微镜(Quanta450型,美国FEI);X射线衍射仪(x'Pert Pro型,荷兰PANalytical);混凝实验搅拌机(MY3000-6C,武汉梅宇);ZETA电位测定仪(PALS/90PLUS型,美国布鲁克海文);TOC总有机碳测定仪(TOC-L型,日本岛津)。

1.2 PAS-PDMDAAC 混凝剂的制备与纯化

将AS(硫酸铝)配置成40%的水溶液,过滤除去杂质;取500 mL溶液加入2 000 mL玻璃反应容器中,用水浴加热至反应温度,加入一定质量PDMDAAC;然后快速搅拌一定时间,搅拌的过程中加入饱和碳酸钠溶液,调节pH至3.5左右;复合完成后取出,室温熟化4 h,溶液呈浅白透明状黏稠液体。

复合混凝剂的纯化:首先将制备的PAS-PDMDAAC混凝剂用50 mL的无水乙醇分3次洗涤,再置于40 °C烘箱中,干燥8 h后,取出备用。

1.3 混凝实验

量取6份500 mL钻井废水,分别置于混凝实验搅拌机的6个1 L搅拌杯中,设定程序,以280 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌1 min,以800 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌5 min;搅拌开始后,在6个搅拌杯中分别投加10 mL混凝剂和1 mL助凝剂聚丙烯酰胺(0.1% PAM),沉降60 min后,取搅拌杯上清液,采用TOC测定仪测定其TOC含量。

1.4 Zeta 电位测定方法

取 1 000 mL 水样于混凝搅拌杯中, 调节 pH 到预定值后, 加入一定量的混凝剂。按照 $350 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速, 混凝搅拌 1 min, 然后利用进样器取样, 注入检测池中。采用 Zeta 电位及粒度分析仪测定其 Zeta 电位。每个样品自动测定 3 次, 计算其平均值, 此平均值为最终 Zeta 电位。

1.5 响应曲面法优化混凝剂制备条件

分别研究反应温度、反应时间、无机有机混和质量比 3 个因素对制备的 PAS-PDMDAAC 复合混凝剂对页岩气钻井废水中 TOC 去除率的影响, 在实验范围内, 对复合混凝剂的制备条件进行优化。采用 Box-Behnken 响应曲面法优化实验设计, 分别在低 (-1)、中 (0)、高 (1) 的 3 个水平上, 对页岩气钻井废水中 TOC 去除率实验进行设计。共有 15 组实验, 每组实验重复 3 次, 取其平均值作为对应响应值。3 因素的 3 水平编码和实验值关系见表 1, 页岩气钻井废水中 TOC 去除率的实验采用混凝实验。

2 结果与讨论

2.1 响应面优化反应条件

PAS-PDMDAAC 复合混凝剂对页岩气钻井废水中 TOC 的去除率实验设计及结果见表 2。采用 Design-Expert 8.0 分析实验结果, 方差分析结果如表 3 所示。以页岩气钻井废水中 TOC 去除率为响应值, 以反应温度、反应时间、无机有机质量比为自变量建立响应面二次多项式, 具体如式 (1) 所示。

表 1 实验因素及水平

Table 1 Experimental design of factors and levels of response surface method

| 因素 | 编码 | 水平 | | |
|--------------------------|-------|----|----|-----|
| | | -1 | 0 | 1 |
| 反应温度/ $^{\circ}\text{C}$ | X_1 | 50 | 65 | 80 |
| 反应时间/min | X_2 | 60 | 90 | 120 |
| Al/PDMDAAC 质量比 | X_3 | 4 | 6 | 8 |

表 2 实验设计与结果

Table 2 Experimental design and its corresponding results

| 运行编号 | X_1 | X_2 | X_3 | TOC 去除率/% | |
|------|-------|-------|-------|-----------|-----------|
| | | | | 实验值 | 预测值 |
| 1 | -1 | 1 | 0 | 73.28 | 70.408 64 |
| 2 | 1 | 0 | -1 | 69.78 | 69.618 64 |
| 3 | 0 | -1 | 1 | 71.67 | 73.074 86 |
| 4 | 0 | 1 | 1 | 72.39 | 69.747 36 |
| 5 | -1 | -1 | 0 | 73.54 | 74.451 14 |
| 6 | -1 | -1 | -1 | 73.51 | 73.513 66 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 75.51 | 74.817 39 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 75.46 | 74.817 39 |
| 9 | 1 | 1 | 0 | 72.95 | 70.693 63 |
| 10 | 0 | 1 | -1 | 72.82 | 70.069 9 |
| 11 | 1 | -1 | 0 | 71.73 | 73.256 14 |
| 12 | -1 | 0 | 1 | 70.96 | 69.776 1 |
| 13 | 0 | -1 | -1 | 72.05 | 73.347 4 |
| 14 | 1 | 0 | 1 | 72.05 | 71.731 12 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 75.50 | 74.817 39 |

$$Y = 41.52319 + 0.61522X_1 + 0.088514X_2 + 4.16979X_3 + 8.2222 \times 10^{-4}X_1X_2 + 0.040167X_1X_3 - 2.08333 \times 10^{-4}X_2X_3 - 7.27222 \times 10^{-3}X_1X_2 - 1.08750 \times 10^{-3}X_2X_2 - 0.56969X_3X_2 \quad (1)$$

式中： Y 为响应值，即钻井废水中 TOC 去除率； X_1 、 X_2 、 X_3 分别为反应温度、反应时间、无机-有机质量比的编码值。

该二次响应曲面模型的方差分析以及回归系数显著性检验的结果见表 3。 F 与 P 代表相关系数的显著性。 $P > 0.05$ 表明模型对应项目的相关性不显著， $P < 0.0001$ 表明模型具有显著的适应性^[14]。由表 3 可看出，失拟项 $P = 0.0203 < 0.05$ 为显著，模型 $F = 210.81$ ，模型决定系数 $R^2 = 0.9996$ ，拟合接近程度高，实验误差小，因此，可以应用该模型分析复合混凝剂制备条件对钻井废水中 TOC 去除率的影响。修正系数 $R^2_{(Adj)} = 0.9926$ ，变异系数 $CV = 0.20\%$ ，表明该模型有 0.74% 的总变异不能用该模型解释。

由表 3 可知，二次项中的反应温度、反应时间和无机-有机的混合质量比 3 个因素都是复合混凝剂制备条件的显著影响因素；交互项中的反应温度和无机-有机混合质量比是复合混凝剂制备条件的显著影响因素。根据模型的计算结果，最佳反应温度、反应时间和 AI/PDMDAAC 质量比分别为 75.81、68.75 和 6.32，废水中 TOC 的理论去除率为 74.35%。结合实际情况，复合混凝剂的最佳制备工艺：反应温度为 80 °C，反应时间为 70 min，AI/PDMDAAC 质量比为 6。通过平行实验验证，页岩气钻井废水中 TOC 去除率为 75.07%，与模型理论值偏差为 0.72%，符合实验精度要求。

由图 1 可知，反应温度、反应时间、AI/PDMDAAC 质量比各因素中任意 2 个因素相互作用对页岩气钻井废水中 TOC 的去除率影响的相关性均显著，其中反应时间和无机-有机的混合质量比相关性比其他 2 项相关性略小。

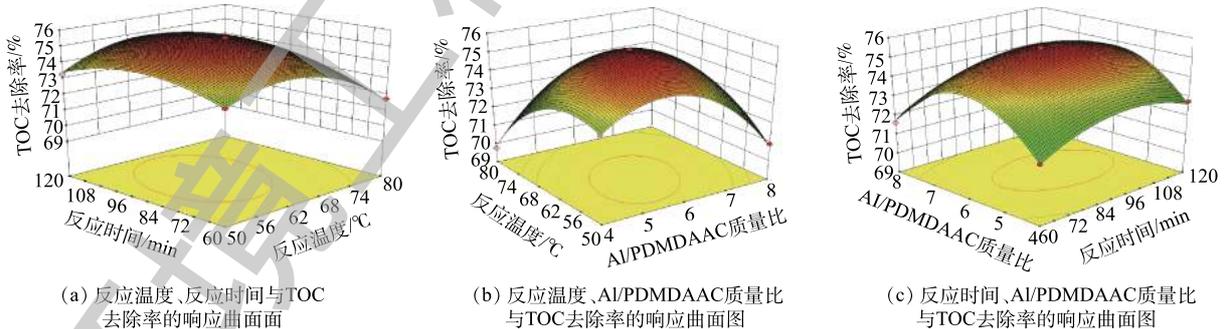


图 1 复合混凝剂制备条件优化三维曲面图

Fig 1 Three-dimensional surface maps of optimization of preparation conditions of composite coagulant

2.2 复合混凝剂表征

由图 2 可知，PDMDAAC 为不规则条状结构，在放大 5 000 倍，尺寸为 20 μm 的条件下，清晰可见 PAS-PDMDAAC 复合混凝剂的网链条状空间结构(图 2(a))，主链之间排列整齐，链与链之间存在连接；在放大 10 000 倍，尺寸为 10 μm 的条件下，PAS-PDMDAAC 复合混凝剂的链状结构分布

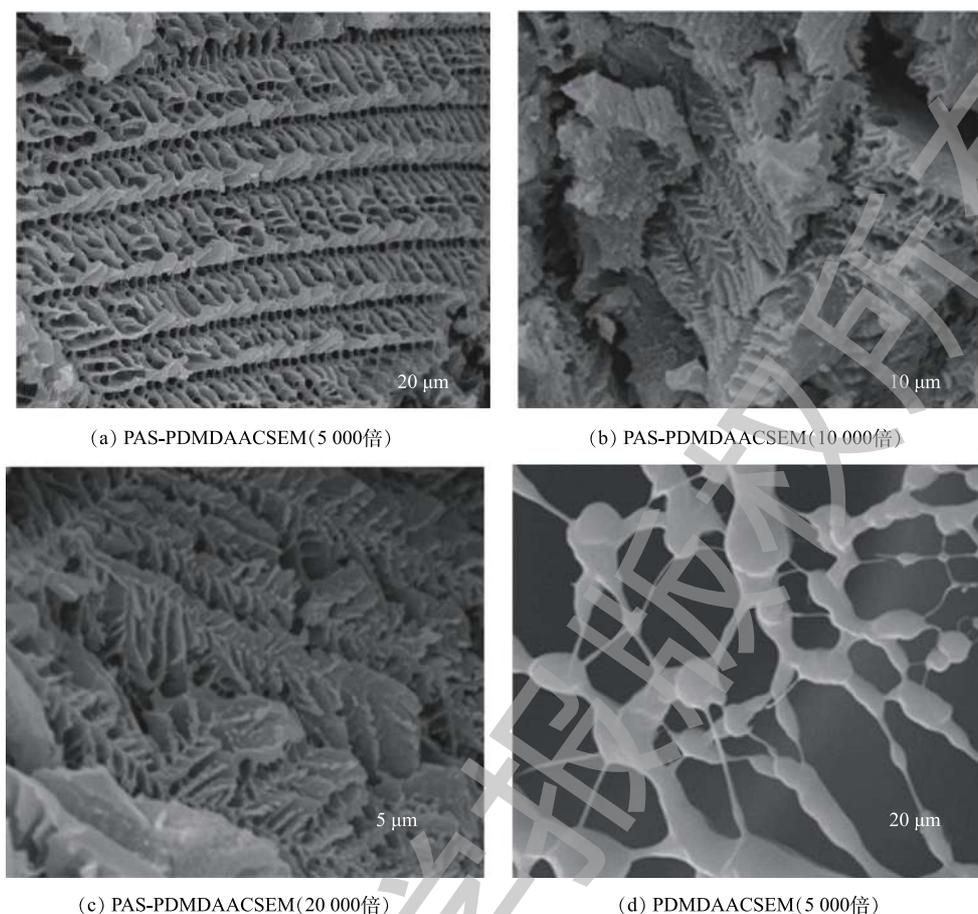


图2 PAS-PDMAAC和PDMDAAC的SEM图

Fig. 2 SEM images of PAS-PDMAAC and PDMDAAC

广泛,复合程度高;在放大20000倍,尺寸为 $5\ \mu\text{m}$ 的条件下,可见链状结构的每条长链的两侧延伸出支链,支链同时连接2条或多条长链,使得整个空间以链状为主,辅以支链,空间立体网状结构明显。

由图3可知,当 2θ 为 6.8° 、 12.5° 、 19.9° 、 20.9° 、 21.8° 、 24.3° 、 29.7° 、 36.1° 时,衍射峰值为铝不同晶面的特征衍射峰。根据XRD标准比对卡PDF01-075-2325, 2θ 为 $5^\circ\sim 20^\circ$ 的衍射峰为硫酸铝衍射峰, 2θ 为 $20^\circ\sim 30^\circ$ 的衍射峰为聚合态羟基铝对应晶面,表明样品中存在羟基铝。

PDMDAAC和纯化前后PAS-PDMAAC的红外光谱图见图4。由图4可知,PDMDAAC中 $3412\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1617\ \text{cm}^{-1}$ 分别是 $-\text{OH}$ 的拉伸振动和弯曲振动吸收峰值,多为样品中含水所致; $2957\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2870\ \text{cm}^{-1}$ 分别对应的是 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的拉伸振动吸收峰; $1476\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1387\ \text{cm}^{-1}$ 分别对应的是 $\text{C}-\text{H}$ 键在平面内的反对称弯曲振动和平面对称弯曲振动吸收峰;PAS-PDMAAC的 $-\text{OH}$ 吸收峰位于 $3354\sim 1637\ \text{cm}^{-1}$,与PDMDAAC的光谱相比,发生了明显的位移,这表明PAS的引入可能与PDMDAAC发生反应,形成了羟基化合物。经乙醇纯化前后的PAS-PDMAAC复合混凝剂在谱图

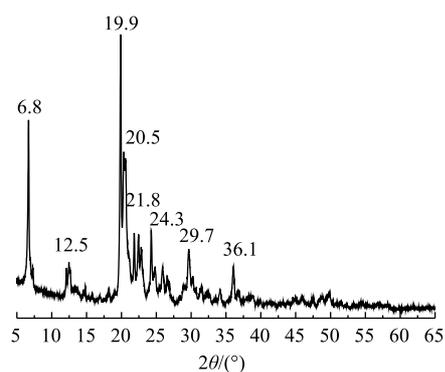


图3 PAS-PDMAAC的XRD谱图

Fig. 3 XRD pattern of PAS-PDMAAC

中没有出现其他明显的振动峰，但羟基吸收峰强度显著增强，聚合铝吸收峰也有所增强。图 5 为 PDMDAAC 和 PAS-PDMDAAC 的拉曼光谱。由图 5 可知，2 种物质的吸收峰位置基本一致，但 PAS-PDMDAAC 在 990 cm^{-1} 处出现了较大的 Al—OH—Al 散射峰^[15]，这进一步证实了 PAS-PDMDAAC 中存在聚合羟基铝。

综上所述，PDMDAAC 与无机硫酸铝混凝剂的复合可能主要通过强正电解质高分子 PDMDAAC 中 N^+ 与强电性 OH^- 静电作用，形成的微孔链状结构大大增加了混凝剂的比表面积。这种空间立体微孔链网状的复合混凝剂极大地增强了混凝剂对胶体颗粒物的吸附、架桥、网捕能力，配合助凝剂的加入，可大幅度提高混凝沉降效果。

2.3 混凝效果评价

投加复合混凝剂后，废水中颗粒物 Zeta 电位的变化可间接评价复合混凝剂的混凝效果。由图 6 可知，不同 pH 和不同 PAS/PDMDAAC 质量比导致了 Zeta 电位的变化。当 pH 为 6、PAS/PDMDAAC 质量比为 6 时，混凝效果最好。这与响应曲面法的结果一致。根据 Zeta 电位变化，可知复合混凝剂的电中和能力不高，这可能是由于 PAS-PDMDAAC 复合混凝剂主要通过分子间静电结合导致阳离子型的 PDMDAAC 的 Zeta 电位降低。

3 结论

1) 通过响应曲面法优化 PAS-PDMDAAC 复合混凝剂的制备条件，发现其对页岩气钻井废水中 TOC 去除率的影响的显著性依次为反应温度>反应时间>Al/PDMDAAC；根据优化结果，结合实际情况得出，制备 PAS-PDMDAAC 复合混凝剂的工艺条件：反应温度、反应时间、Al/PDMDAAC 质量比分别为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、70 min、6，经实验验证页岩气钻井废水中 TOC 去除率实际值与预测值相差 0.72%。

2) 通过对 PAS-PDMDAAC 复合混凝剂的表征发现：制备的混凝剂微观结构呈微孔链状空间结构，其比表面积的增加有利于混凝剂的吸附架桥和网捕能力；PDMDAAC 中引入 PAS 后，存在明显的聚合羟基铝吸收峰，表明 PAS-PDMDAAC 复合混凝剂可能是通过 AS 水解形成羟基铝后，通过静电作用与 PDMDAAC 复合，没有新物质生成。

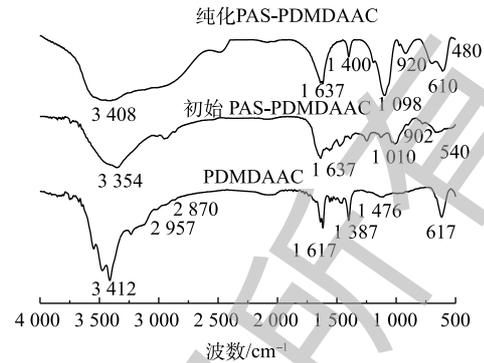


图 4 纯化前后 PAS-PDMDAAC 与 PDMDAAC 红外谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of PDMDAAC and PAS-PDMDAAC composite coagulant before and after purification

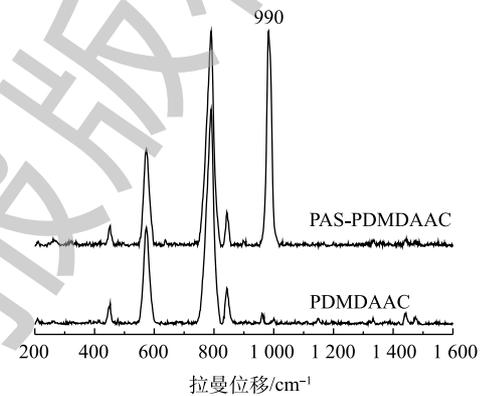


图 5 PAS-PDMDAAC 与 PDMDAAC 拉曼谱图

Fig. 5 Raman spectra of PDMDAAC and PAS-PDMDAAC

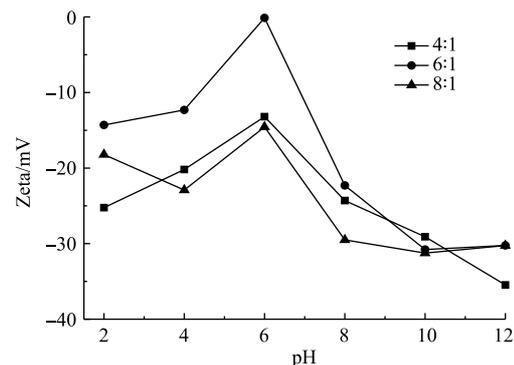


图 6 不同 PAS/PDMDAAC 质量比下 pH 对废水中颗粒物 Zeta 电位的影响

Fig. 6 Effects of pH on Zeta-potential of particles in wastewater at different PAS/PDMDAAC mass ratios

3) 通过混凝实验测定溶液中 Zeta 电位, 确定了 PAS-PDMDAAC 的最佳 pH 为 6, Zeta 电位的变化趋势进一步证实了 PAS-PDMDAAC 复合混凝剂主要是通过分子间静电结合, 使其电中和能力不强, 但其空间微孔链状结构增加了吸附架桥和网捕能力, 从而提高了混凝效果。

参考文献

- [1] ZHU G, ZHENG H, ZHI Z, et al. Characterization and coagulation-flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 178(1): 50-59.
- [2] ZHENG H, ZHU G, JIANG S, et al. Investigations of coagulation-flocculation process by performance optimization, model prediction and fractal structure of flocs[J]. *Desalination*, 2011, 269(1/2/3): 148-156.
- [3] 林霞亮, 周兴求, 伍健东, 等. 无机混凝剂与壳聚糖联合调理对污泥脱水的影响[J]. *工业水处理*, 2015, 35(10): 38-41.
- [4] ZOUBOULIS A I, MOUSSAS P A. Polyferric silicate sulphate (PFSiS): Preparation, characterisation and coagulation behaviour[J]. *Desalination*, 2008, 224(1/2/3): 307-316.
- [5] ZHAO H Z, LUAN Z K, GAO B Y, et al. Synthesis and flocculation properties of poly(diallyldimethyl ammonium chloride-vinyl trimethoxysilane) and poly(diallyldimethyl ammonium chloride-acrylamide-vinyl trimethoxysilane)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 84(2): 335-342.
- [6] LIU R P, GUO T T, MA M, et al. Preferential binding between intracellular organic matters and Al_{13} polymer to enhance coagulation performance[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 76: 1-11.
- [7] LIU Z, WEI H, LI A, et al. Enhanced coagulation of low-turbidity micro-polluted surface water: Properties and optimization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 233(1): 739-747.
- [8] GAO B Y, WANG Y, YUE Q Y, et al. The size and coagulation behavior of a novel composite inorganic-organic coagulant[J]. *Separation & Purification Technology*, 2008, 62(3): 544-550.
- [9] WANG Y, GAO B Y, YUE Q Y, et al. The characterization and flocculation efficiency of composite flocculant iron salts-polydimethyldiallylammonium chloride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 142(2): 175-181.
- [10] MOUSSAS P A, ZOUBOULIS A I. Synthesis, characterization and coagulation behavior of a composite coagulation reagent by the combination of polyferric sulfate (PFS) and cationic polyelectrolyte[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 96: 263-273.
- [11] YANG Z, LU X, GAO B, et al. Fabrication and characterization of poly(ferric chloride)-polyamine flocculant and its application to the decolorization of reactive dyes[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(14): 4962-4972.
- [12] SHEN X, GAO B, HUANG X, et al. Effect of the dosage ratio and the viscosity of PAC/PDMDAAC on coagulation performance and membrane fouling in a hybrid coagulation-ultrafiltration process[J]. *Chemosphere*, 2017, 173: 288-298.
- [13] 朱天菊, 王兵, 谢红丽, 等. 土著水生植物对页岩气钻井废水中 Cu 和 Pb 的去除及富集特征[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(3):

478-483.

[14] 张文彤. SPSS统计分析高级教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2013.

[15] 卢兰英. 一种 PAC-PDMDAAC 复合混凝剂的制备及应用[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Optimization of the preparation conditions and characterization of PAS-PDMDAAC coagulant with nano-microporous chain shape

ZHU Tianju^{1*}, CHEN Chunyan¹, LAI Jinhe², LIU Rui¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

2. Yumen Oilfield Branch, China National Petroleum Co. Ltd., Jiuquan 735000, China

*Corresponding author, E-mail: zhu_tianju@163.com

Abstract An inorganic-organic composite coagulant PAS-PDMDAAC was prepared with aluminum sulfate (AS) and dimethyldiallylammonium chloride homopolymer (PDMDAAC), and was used to remove TOC in shale gas drilling wastewater. Then the TOC removal rate was taken as the response value, and the preparation process conditions were optimized by the Box-Behnken experimental design of the response surface method. The results showed that the significance of the effect of the preparation conditions of PAS-PDMDAAC on the TOC removal rate in shale gas drilling wastewater was following: the reaction temperature > reaction time > Al/PDMDAAC mass ratio. Under the optimum conditions through response surface method simulation, the TOC removal rate in shale gas drilling wastewater by composite coagulant PAS-PDMDAAC was 74.35%. At the reaction temperature of 70 °C, the reaction time of 70 min, and the AS/PDMDAAC mass ratio of 6, the standard deviation of TOC removal rate in gas drilling wastewater for composite coagulant was 0.72%, which met the accuracy requirements of the experiment. Through the microstructural characterization, polymerized hydroxyaluminum was found in PAS-PDMDAAC composite coagulant. AS hydrolyzed to form hydroxyaluminum and it could combine with PDMDAAC to form a regular nanoporous chain-like space structure through electrostatic interaction. The Zeta potential variation in the coagulation test solution further verify that the complex electrostatic interaction might weaken its electrical neutralization ability, and the optimum pH of PAS-PDMDAAC composite coagulant was 6. At weak acid conditions, the use of aluminum salt composite coagulant should be avoided due to its hardly precipitation. This provides the theoretical support for the improvement of the coagulation effect of the inorganic-organic composite coagulant.

Keywords coagulant; drilling wastewater; response surface methodology optimization; characterization