阳离子胶原蛋白共聚物絮凝剂在废弃钻井液中的应用研究

任龙芳，赵国徽，强涛涛，王学川*，张晓峰
（陕西科技大学轻化工助剂化学与技术省部共建教育部重点实验室，陕西 西安 710021）

摘要：通过胶原蛋白水解液与阳离子单体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵（DMC）接枝共聚，在氮气保护下，以叔丁基过氧化氢和焦亚硫酸钠为引发剂，制备了阳离子胶原蛋白共聚物絮凝剂（PCDMC）。将 PCDMC 应用于废弃钻井液的无害化处理，以色度、P_{COD}（化学需氧量的去除率）和 P_{SS}（悬浮物的去除率）为考察指标，采用单因素分析方法得到 PCDMC 的较佳工艺参数为：每 100 mL 废弃钻井液 PCDMC 用量 20 mL（絮凝剂的浓度为 10 g/L），絮凝体系的 pH 值为 7.0。将 PCDMC 与工业品絮凝剂应用效果进行对比，结果表明：PCDMC 具有较强 COD 和悬浮物的去除率，并对重金属铬，镉，铅等具有较好的去除效果，处理后污水达到了排放二级标准。

关键词：胶原蛋白　甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵　接枝共聚　絮凝剂
中图分类号：TE357.1+4　　**文献标识码**：A

废弃钻井液中含有大量的黏土、钻屑和各种处理剂，其中对环境危害最大的物质是高质量分数的盐溶液和可交换钠离子，其次是油类、可溶性重金属离子（如 Cr^{3+}、Hg^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Al^{3+} 和 Ba^{2+} 等）、有机污染物（如多环芳烃、酚类、卤代烃、有机硫化物、有机磷化物、醛类和胺类等）、高 pH 值处理剂（如 NaOH、Na_2CO_3 溶液）、高分子有机物特别是降解后的小分子有机物。其中 Cr、有机化合物、Hg、Cd、As 及 Pb 的毒性很大，并能在环境或动植物体内蓄积，对人体产生不

收稿日期：2012-08-08；修改稿收到日期：2012-12-20。
作者简介：任龙芳（1981-），女，工学博士，副教授，主要从事超支化聚合物合成应用、超细纤维合成革、胶原纤维改性的研究和皮革固体废弃物的资源化利用。E-mail：renlf1010@163.com。
基金项目：陕西省“13115”科技创新工程重大科技专项项目（2010ZDKG-61），陕西省教育厅科技计划项目（12JK0594），西安市未央区科技计划项目（201118），陕西科技大学研究生创新基金资助。
*通信联系人，E-mail：wxc-mail@163.com。

RESEARCH ON THE EFFECT OF OIL-IN-WATER VISCOSITY REDUCTION FOR FENGCHENG ULTRA HEAVY OIL

Wang Di[1,2], Zhou Qing[1], Wang Liang[3], Huo Jin[3], Ding Bin[2], Luo Jianhui[2]
(1. *China University of Petroleum, Beijing* 102249, *China*;
2. *Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing* 100083, *China*; 3. *Fengcheng Oilfield Operation District, Xinjiang Oilfield Company, Petrochina, Karamay* 834000, *Xinjiang, China*)

Abstract: The oil-in-water (O/W) for Fengcheng ultra heavy oil viscosity reduction was prepared by using active macromolecule viscosity reducer. The effects of viscosity reducer concentration, oil-water ratio, initial agitating speed on the initial emulsification were investigated by its apparent viscosity. Experimental results show that: the O/W ultra heavy oil viscosity reduction prepared by viscosity reducer has a better effect on the apparent viscosity. Under the conditions that the amount of viscosity reducer 0.1%-0.2%, oil-water ratio 10∶(3-4), initial agitating speed more than 400 r/min, the initial apparent viscosity would be less than 600 mPa·s.

Key words: ultra heavy oil; active macromolecule viscosity reducer; viscosity reducer; oil-in-water viscosity reduction; initial apparent viscosity

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

良影响。

目前国内广泛使用有机高分子絮凝剂对废弃钻井液进行处理，其主要成分是聚丙烯酰胺(PAM)及其衍生物，但单体丙烯酰胺具有强烈的神经毒性，是强的致癌物[1-2]；因此，无机高分子絮凝剂(IPF)和无机-有机复合型絮凝剂是当前研究开发的热点[3-4]。研究表明，天然有机高分子絮凝剂具有优良的絮凝性、不致病性及安全性、可生物降解性，其使用量远小于有机合成高分子絮凝剂。改性天然高分子絮凝剂与合成有机高分子絮凝剂相比较，具有选择性大、无毒、价廉等显著优点，在水处理的应用中具有广阔的应用前景[5-6]。

笔者根据水溶液聚合法和自由基聚合的原理，在氮气保护的条件下，通过胶原蛋白水解液与阳离子单体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)接枝共聚，在叔丁基过氧化氢(*t*-BHP)和焦亚硫酸钠的引发作用下，制备了阳离子胶原蛋白共聚物絮凝剂(PCDMC)，反应原理见图 1。并将 PCDMC 应用于废弃钻井液的无害化处理，以期取得较好效果。

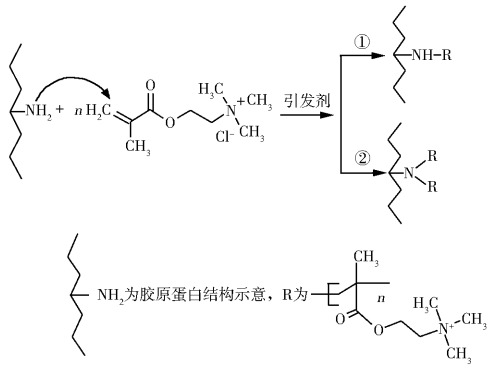

图 1 PCDMC 的制备原理

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

明胶，AR，天津市福晨化学试剂厂；胰蛋白酶、中性蛋白酶，CP，宁夏和氏璧生物技术有限公司；DMC，工业品，山东梁邹矿业集团公司；硝酸银，GR，西安化学试剂厂；*t*-BHP，天津凯力斯化工有限公司；焦亚硫酸钠、硫酸银，天津市登峰化学试剂有限公司；氮气，99.99%，西安北普气体公司；硫酸汞，AR，西安化学试剂厂；硫酸亚铁铵，AR，天津科密欧化学试剂有限公司；重铬酸钾，AR，天津市耀华化学试剂有限责任公司。

SNB-1 黏度计，上海方瑞仪器有限公司；722N 可见分光光度计，上海精密科学仪器有限公司。

1.2 胶原蛋白水解液的制备

在水浴中，将 40.0 g 胶原蛋白与 80.0 g 温水混合后，调 pH 值至 7.5，于 250 mL 三口烧瓶中搅拌均匀，待温度稳定至 37 ℃，加入复合酶 1%的中性蛋白酶(以胶原蛋白的干基质量计)和 1%的胰蛋白酶(以胶原蛋白的干基质量计)，搅拌反应 2 h，升温至 95 ℃，沸腾 10 min，使酶失活，得胶原蛋白水解液。

1.3 PCDMC 的制备

称取一定量的 DMC，在氮气保护的条件下，将其与水按 1∶1 的质量比进行混合，加入 1.5%(以 DMC 质量计)的 *t*-BHP 和焦亚硫酸钠质量比为 2∶1 的氧化还原引发剂，在 60 ℃搅拌反应 60 min；加入胶原蛋白水解液，胶原蛋白水解液与 DMC 的质量比为 3∶5(以明胶水解物的干基计)，控制反应体系的 pH 值为 9.5，在 60 ℃搅拌反应 120 min；经乙醇和丙酮萃取、洗涤即得 PCDMC。

1.4 絮凝试验方法及检测表征

取 100 mL 废弃钻井液废水加入量程为 100 mL 具塞量筒，用移液管将一定量的絮凝剂(絮凝剂质量浓度为 10 g/L)加入废水中，上下倒置摇晃 10 次，静置 20 min 后，测定其上清液 COD_{Cr}、悬浮物(SS)含量和色度，以此为指标考察了絮凝剂用量、絮凝体系 pH 对絮凝效果的影响。悬浮物(SS)含量的测定参考文献[7]；COD_{Cr} 含量的测定参考文献[8]；色度的测定参照 GB 11903—89。另外，废弃钻井液中有害物质的分析方法参见表 1。

表 1 废弃钻井液中有害物质的分析方法

项目	分析方法	标准代号
Pb	原子吸收分光光度法(石墨炉)	GB 3257-11—82
Cd	原子吸收分光光度法(石墨炉)	GB 3257-11—82
Hg	原子荧光光度法	GB 5750—85
As	原子荧光光度法	GB 8338-33—87
总铬，Cr^{6+}	二苯碳酰二肼比色法	GB 7466—87
油	石油醚萃取重量法	GB/T 15441—1994

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂用量对废弃钻井液絮凝效果的影响

通过考察不同絮凝剂投加量对废弃钻井液(100 mL)色度、P_{SS}(悬浮物的去除率)和 P_{COD}(化学需氧量的去除率)的影响，从而确定最佳投加量。絮凝剂的用量与色度的关系如图 2 所示，絮

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

凝剂的用量与 P_{SS} 和 P_{COD} 的关系如图 3 所示。

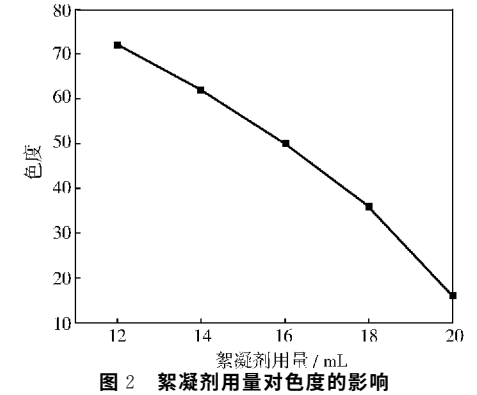

图 2　絮凝剂用量对色度的影响

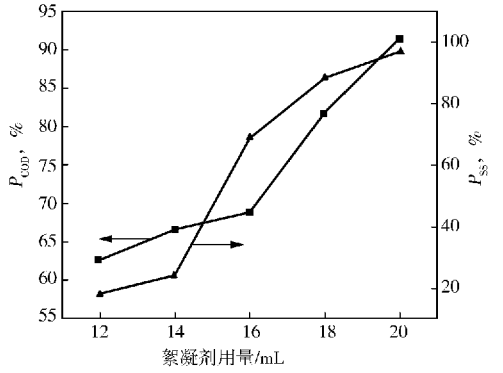

图 3　絮凝剂用量对 P_{SS} 和 P_{COD} 的影响

由图 2 和图 3 可以看出，当絮凝剂用量低于 16 mL 时，凝聚絮凝现象不明显，投加剂量不足以促成显著的凝聚絮凝作用；随着投加剂量的增大，废液产生明显凝聚絮凝作用，迅速形成大的絮体并聚集成团并很快沉淀下来，上清液呈透明清亮；当投加量增至 20 mL 时上清液色度降至最低，此时，上清液的 P_{COD} 达到 91.4%，P_{SS} 达到 97.2%；随着絮凝剂投加量的继续增大，废液体系出现再稳定现象，黏土废水的絮凝速度明显降低，絮体减小，沉降变慢，上清液也逐渐浑浊。这是因为絮凝剂主要是通过电中和作用，双电层作用和吸附架桥作用机理来絮凝的。当高分子物质投加量过少，不足以将胶粒架桥连接起来，只能靠电中和作用和双电层作用起到一定的絮凝作用；随着高分子物质浓度增高，吸附在微粒表面上的高分子长链可能同时吸附在另一个微粒的表面上，通过“架桥”方式将两个或更多的微粒联在一起，从而导致絮凝；一般认为，架桥的必要条件是微粒上存在空白表面，倘若溶液中的高分子物质的浓度很大，会使微粒表面饱和，形成相反的正电荷稳定体系，使颗粒保持分散不能凝聚，产生再稳现象。因为微粒表面已完全被所吸附的高分子物质所覆盖，使得微粒表面的吸附活性点少了，减少了提供架桥的可能性，则微粒不再会通过架桥而絮凝，此时高分子物质起的是保护作用，絮凝效果恶化，表现为上清液的色度，P_{SS} 和 P_{COD} 在絮凝剂加量较高时达到平稳或者降低。实验结果表明，絮凝剂的最佳投加量为 20 mL。

2.2　絮凝体系 pH 值对废弃钻井液絮凝效果的影响

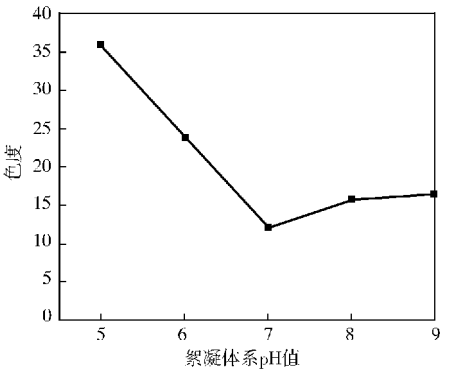

图 4　絮凝体系 pH 值对色度的影响

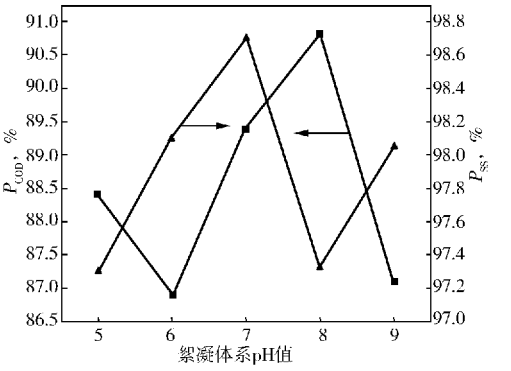

图 5　絮凝体系 pH 值对 P_{SS} 和 P_{COD} 的影响

实验用 0.1 mol/L HCl 和 NaOH 调节黏土悬浊液的 pH 值，在最佳絮凝剂用量下，考察不同 pH 值对絮凝作用的影响，结果如图 4 和图 5 所示。由图 4 和图 5 可知：在实验条件下，絮凝剂处理效果受 pH 值的影响较小。相比之下，絮凝剂在中性条件下效果更好一些，虽然在酸性或者碱性条件下絮凝效果有所下降，但下降率较小。这说明该絮凝剂对废水有较宽的适应范围，是一种性能优良的天然改性高分子絮凝剂。絮凝剂在酸性环境中能发挥较好的作用，这可能是因为 pH 值降低时，由于 H^+ 的加入，能有效降低胶粒的 Zeta 电位，双电层压缩，扩散层变薄，悬浮的胶粒之间以吸引能力为主，容易碰撞而脱稳，胶粒下沉快，去除效果好，上层清液的色度明显降低。在碱性条件下，随着 pH 值的升高，色度呈逐渐上升的

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

趋势，这是因为随着 OH^- 的加入，胶原水解液分子链上的阳离子基团易与 OH^- 结合，使正电性减弱，因而电中和作用减弱，分散稳定性进一步提高，导致絮凝性能有所降低。在实验中还可以看到，在中性条件下絮凝沉降速度很快，絮体体积都比在酸性或碱性时的体积小而紧密，这可能是因为疏水缔合高分子在水溶液中的疏水缔合作用增强，受其影响，各絮体之间通过疏水缔合作用结合更加致密的原因。

2.3 PCDMC 与工业品絮凝剂的效果对比

为了对实验合成的 PCDMC 絮凝剂效果进行检验，笔者选用市场上结构属类与 PCDMC 絮凝剂类似的絮凝剂工业品进行了应用对比研究。将阳离子絮凝剂 DC105 和 DC805、两性絮凝剂 DC715 和阴离子絮凝剂 DC617 分别配置成 10 g/L 的溶液，与 PCDMC 絮凝剂的絮凝效果进行对比，絮凝效果见表 2～表 4。

表 2 工业品絮凝剂用量对 COD_{Cr} 去除率和悬浮物去除率的影响 %

工业絮凝剂	P_{COD}						P_{SS}					
	8*	10	12	14	16	18	8	10	12	14	16	18
DC105	59.4	67.1	76.8	87.1	88.5	70.4	58.4	62.0	70.9	90.0	90.6	90.7
DC805	60.8	66.4	75.9	85.9	81.9	68.5	56.9	61.6	69.8	81.4	88.5	90.1
DC715	55.4	60.7	68.4	78.6	80.2	71.4	64.2	70.6	77.4	84.6	86.9	87.6
DC617	50.1	56.2	62.6	65.1	60.9	53.6	49.6	55.9	59.1	64.5	67.8	70.1

* 絮凝剂用量/mL。

表 3 工业品絮凝体系 pH 值对 COD_{Cr} 去除率和悬浮物去除率的影响 %

工业絮凝剂	P_{COD}						P_{SS}					
	4*	5	6	7	8	9	4	5	6	7	8	9
DC105	80.6	83.5	87.7	89.4	82.6	78.9	86.4	87.9	89.2	91.0	89.9	89.6
DC805	80.1	85.6	88.9	90.9	83.9	77.5	84.8	86.1	89.4	90.1	90.6	89.8
DC715	70.1	73.7	77.4	79.6	73.2	68.4	82.4	84.2	86.1	87.4	86.8	85.2
DC617	53.1	56.2	62.6	65.4	58.9	52.6	60.2	63.4	66.5	70.9	64.9	60.0

* 絮凝体系 pH 值。

表 4 工业品絮凝剂用量及絮凝体系 pH 值对色度的影响

工业絮凝剂	色度						色度					
	8[1)]	10	12	14	16	18	4[2)]	5	6	7	8	9
DC105	180	154	112	76	66	60	94	86	70	56	60	62
DC805	162	128	100	74	80	82	82	90	78	70	76	80
DC715	248	202	150	162	170	182	170	164	150	142	150	146
DC617	160	142	112	86	138	198	108	116	90	80	88	90

注：1）絮凝剂用量/mL；

2）絮凝体系 pH 值。

由表 2 和表 4 可见：阳离子絮凝剂 DC105 和 DC805，两性絮凝剂 DC715 和阴离子絮凝剂 DC617 的最佳投加量分别为 14，14，16，14 mL，絮凝体系的最佳 pH 值均为 7.0。上清液的色度、P_{COD} 和 P_{SS} 以阳离子絮凝剂 DC105 和 DC805 的效果最好。

阳离子高分子型絮凝剂是一类分子链上带有正电荷活性基团的水溶性高聚物，由于废弃钻井液中有机质含量高，而有机质微粒表面通常带负电荷，阳离子型的高分子絮凝剂可以与水中的微粒起电性中和及吸附架桥作用，使水中的微粒脱稳、絮凝而有助于沉降和过滤脱水[9-10]。另一方面，两性絮凝剂 DC715 和阴离子絮凝剂 DC617 结构中没有阳性官能团，废弃钻井液中的悬浮微粒多带负电，在双电层的作用下，也会使污水具有一定的稳定性，这就容易造成絮凝效果不理想，浸出液水质不达标，依然造成环境污染。并且阳离子絮凝剂具有较宽的 pH 值适用范围。

实验发现，絮凝剂在最佳投加量最适絮凝体系 pH 值下，PCDMC 和 DC105 对 Hg，Cd 和 As 的处理效果均不理想，都没有达到污水的排放标准；PCDMC 对 Pb、总 Cr、Cr^{6+} 有较强的吸附能力，均达到污水综合排放的标准，对带有负电荷的悬浮物和油具有较好的吸附架桥和电中和作用，废弃钻井液的 COD 和油含量还未达到排放标准，但其去除率较高，对废弃钻井液的处理的效果明显。

3 结 论

a. 以废弃钻井液处理后的色度、P_{COD} 和 P_{SS} 为指标，优化了 PCDMC 絮凝剂的用量和絮凝体系的 pH 值；分析了工业阳离子絮凝剂 DC105 和 DC805，两性絮凝剂 DC715 和阴离子絮凝剂 DC617 的絮凝效果，并将工业阳离子絮凝剂 DC105 和 PCDMC 絮凝剂的絮凝效果进行了对比研究。PCDMC 絮凝剂的较佳絮凝条件为：每 100 mL 废弃钻井液絮凝剂用量 20 mL，絮凝体系 pH 值为 7.0，此时上清液的色度可降至 16 倍，P_{COD} 可达 92.6%，P_{SS} 为 98.4%。

b. PCDMC 絮凝剂对 Hg、Cd 和 As 的处理效果不理想，没有达到污水的排放标准；对 Pb、总 Cr、Cr^{6+} 有较强的吸附能力，对带有负电荷的悬浮物和油具有较好的吸附架桥和电中和作用。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参 考 文 献

[1] Sastry N V, Dave P N, Valand M K. Dilute solution behavior of polyacrylamide in aqueous media[J]. European Polymer Journal, 1999, 35: 517-525.

[2] Ahmad A L, Chong M F, Bhatia S. Population balance model (PBM) for flocculation process: simulation and experimental studies of palm oil mill effluent (POME) pretreatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140(1-3): 86-100.

[3] 张雄，毛培，向敏虎. 无醛固色剂 MRT-1 的研制与应用[J]. 印染助剂，2005，22(2)：5-6.

[4] 童蓉，孙静. 皮革染色助剂的发展现状与展望[J]. 皮革科学与工程，2010，20(2)：36-37.

[5] 王学川，何林燕，袁绪政. 树枝状聚酰胺-胺的合成及应用[J]. 现代化工，2009，29(8)：88.

[6] 兰云军，石碧. 皮革染色助剂的类型及其作用[J]. 中国皮革，2000，29(23)：12-14.

[7] 肖锦，周勤. 天然高分子絮凝剂[M]. 北京：化学工业出版社，2005：22-23.

[8] GB 11896—89，水质-氯化物的测定-硝酸银滴定法[S]. 北京：中国标准出版社，1996.

[9] 刘明华. 有机高分子絮凝剂的制备及应用[M]. 北京化学工业出版社，2006：41-65.

[10] 李风亭，张善发，赵艳混. 凝剂与絮凝剂[M]. 北京：化学工业出版社，2005：112-140.

STUDY ON THE APPLICATION OF CATIONIC COLLAGEN COPOLYMER IN WASTE DRILLING FLUID

Ren Longfang, Zhao Guohui, Qiang Taotao, Wang Xuechuan, Zhang Xiaofeng

(*Key Laboratory of Chemistry and Technology for Light Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an* 710021, *Shaanxi*, *China*)

Abstract: Cationic collagen copolymer (PCDMC) was synthesis from collagen hydrolyzate and cationic monomer methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride (DMC) through graft copolymerization under the protection of nitrogen. Terthydrogen peroxide (*t*-BHP) and sodium metabisulfite were used as the initiators in this reaction. The as-prepared copolymer was applied in waste drilling fluid, and the results showed that the obtained product could be applied as the flocculant for harmless disposal in waste drilling fluid. Chroma, P_{COD} (purge of chemical oxygen demand) and P_{SS} (purge of suspended solids) values were taken as main indexes to optimize the technological parameters for the application, and the optimal parameters were that the amount of flocculant was 20 mL/100 mL (the concentration of the flocculant was 10 g/L) and the pH of system was 7.0. Compared with the commercial flocculants, the as-prepared PCDMC had higher P_{COD} and P_{SS} values, and could effectively remove heavy metals as chrome, cadmium, lead and so on. Thus the waste water after treating could meet the secondary discharge standard.

Key words: collagen; methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride; graft copolymerization; flocculants

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net