

冯 城,郑焕令,王加宁,等.原油乳状液稳定性及破乳机理研究进展 [J]. 中国环境科学, 2023,43(8):4316-4325.

Feng C, Zheng H L, Wang J N, et al. Research progress on stability and demulsification mechanism of crude oil emulsions [J]. China Environmental Science, 2023,43(8):4316-4325.

原油乳状液稳定性及破乳机理研究进展

冯 城,郑焕令,王加宁,宋繁永*,李天元,傅晓文,黄玉杰,张 闻 (齐鲁工业大学(山东省科学院),山东省科学院生态研究所,山东省应用微生物重点实验室,山东 济南 250103)

摘要: 原油乳状液是原油开采过程中产生的复杂油水体系,其中的天然界面活性物质和添加的聚合物等增加了乳状液的稳定性,胶质、沥青质被认为是油水乳液主要的稳定剂.化学破乳法是向乳状液中添加破乳剂实现油水分离的一种方法,但对破乳机理尚无准确定论.本文综述了原油乳状液的界面活性物质,包括界面膜、界面张力、胶质、沥青质等对乳状液稳定性的影响机制,讨论了破乳剂的发展现状、趋势及对乳状液的作用效果,目前破乳剂的研究方向主要有改性复配、聚季铵盐、聚醚类等破乳剂研发,并阐述了顶替置换、絮凝聚结等破乳机理的研究现状,并对破乳机理和破乳剂的未来研究方向进行了展望.

关键词: 乳状液; 沥青质; 破乳剂; 界面张力; 破乳机理

中图分类号: X74 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)08-4316-10

Research progress on stability and demulsification mechanism of crude oil emulsions. FENG Cheng, ZHENG Huan-ling, WANG Jia-ning, SONG Fan-yong*, LI Tian-yuan, FU Xiao-wen, HUANG Yu-jie, ZHANG Wen (Qilu University of Technology, Ecology Institute of Shandong Academy of Sciences, Shandong Province Key Laboratory of Applied Microbiology, Jinan 250103, China). *China Environmental Science*, 2023,43(8): 4316-4325

Abstract: Crude oil emulsion is a complex oil-water system produced in the process of crude oil exploitation. The natural interfacial active substances and added polymers increase the stability of the emulsion. Gum and asphaltene are considered as the main stabilizers of the oil-water emulsion. Chemical demulsification is a method to separate oil from water by adding demulsifier to emulsion, but the mechanism of demulsification has not been confirmed. The influence mechanism of interfacial active substances in crude oil emulsions, including interfacial film, interfacial tension, gel, asphaltene and so on, on the stability of emulsions was reviewed. The development status and trend of demulsifiers and their effects on emulsions were discussed. At present, the main research directions of demulsifiers include modification and combination, research and development of polyquaternary ammonium salt, polyethers and other demulsifiers. The research status of demulsification mechanism and the future research direction of demulsification mechanism and demulsifier were prospected.

Key words: emulsion; asphaltene; demulsifier; interfacial tension; demulsification mechanism

原油乳状液是指原油在开采过程中产生的复杂油水体系,主要有油包水型、水包油型和复杂的多重乳液等^[1-5].原油乳状液的形成及其稳定性取决于原油的组成、乳状液的流变性质和油的浓度,原油中的天然活性组分胶质、沥青质和采油过程中携带的固体粒子等可在油水界面处形成界面膜,给液珠的聚并造成一定的阻碍,提高了乳状液的稳定性^[6-8].

原油乳状液中除含有大量的原油外,还含有大量的苯、酚和二恶英等大量有毒有害物质,其危险性和潜在价值备受重视^[9].原油乳状液的形成在原油开采过程中不可避免,在运输过程中会对管道造成腐蚀等严重问题,如何高效的对乳状液破乳实现油水分离成为工作重点.因此,研究原油乳状液稳定性的影响因素及

破乳机理对石油行业生态环境治理和可持续发展具有重要的指导意义.本文从乳状液的稳定性和破乳机理进行分析,探讨了胶质、沥青质、界面膜及温度对乳状液稳定性的影响和目前可能的破乳机理,并对未来破乳剂可能的发展方向进行分析,为原油乳状液破乳剂的发展提供一定的选择依据.

1 原油乳状液的稳定性

1.1 沥青质和胶质

收稿日期: 2023-04-25

基金项目: 国家科技重大专项课题(2019YFC1804103);山东省科技重大专项(2021CXGC011201)

* 责任作者, 助理研究员, 457360402@qq.com

20 世纪 60~80 年代,国内外学者使用 XRD、IR 等分析方法对沥青质的结构、组成及相对分子质量等基本性质进行了系统研究,指出沥青质的核心结构为稠合芳香环系,并提出了可能的沥青质模型,由 Alvarez 等^[10]提出的群岛模型,由 Kuznicki 等^[11]提出的大陆模型(也称孤岛模型)和阴离子大陆模型以及目前被广泛接受的 Yen-Mullins 模型。沥青质分子在油水界面聚集形成粘弹性的界面膜,阻止分散液滴的聚结^[12-16]。近些年在对沥青质的研究中,Wong 等^[17]发现沥青质虽没有稳定的结构,但其吸附在油水界面上能够形成凝胶状结构,在一定程度上阻止液珠发生聚并。Politova 等^[18]则认为沥青质对乳状液稳定的主要原因是它们在乳状液内部生成了一种特殊的 3D 网络结构,这种结构能够改变乳状液的流变性,阻止了油水界面膜的排水,使液珠无法发生聚并,从而增加了乳状液的稳定性。

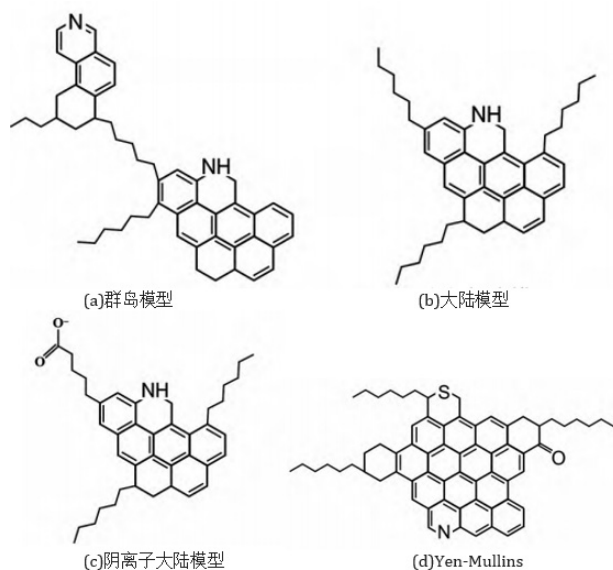


图 1 沥青质结构模型^[19]

Fig.1 Asphaltene structure model^[19]

目前,Yang 等^[20]通过分子动力学模型揭示了沥青质稳定油水乳液的机制,从沥青质中分离出了一种亚组分,并指出该组分是乳液稳定和粘弹性油水界面膜形成的主要因素。此外,Wang 等^[21]研究发现界面活性物质的存在使水相中的油滴之间产生了额外的空间排斥和双电层排斥作用,从而使乳状液更加稳定。而沥青质是原油中的重组份之一,即便在浓度较低的情况下,也会形成聚集物、沉淀物^[22]。

Politova 等^[18]发现沥青质可通过吸附油水界面上的多环芳烃和芳香族化合物,使保护层作用于提高乳液的稳定性,同时沥青质具有较大的极性和较大的分子量,是稳定 W/O 乳液的最关键因素。沥青质的界面活性不强,但其乳化能力较高,以分子状态和微粒状态存在于原油中,对原油乳化起着关键的作用。Li 等^[23]研究发现,氧化后的沥青质、胶质界面活性增强,生成的乳状液稳定性增加,原因是氧化后的沥青质、胶质结构更加复杂,在界面的吸附更加牢固,形成的界面膜强度更高。

胶质具有与沥青质相似的结构和更小的分子量,胶质的乳化能力仅次于沥青质,极性较强但形成的界面膜较弱,密度低并且易破裂,乳状液稳定性也较差,但胶质具有较高的界面活性,可改变沥青质的溶解状态,将沥青质溶解并从界面排出。Mansur 等^[24]研究表明,胶质可从沥青质中解吸,使沥青质更易发生聚结。此外,沥青质的溶解状态由胶质与沥青质的比例以及胶质和沥青质中极性官能团的浓度决定。Mclean 等^[25]在研究胶质、沥青质浓度变化对原油乳状液稳定性的影响时,也进一步证实在沥青质浓度不变的情况下,随着胶质浓度的增加,模型油的稳定性呈下降趋势。当胶质浓度较高时,会代替沥青质成为油水界面的主要吸附物质,降低乳状液的稳定性^[26]。2007 年,Yang 等^[27]在利用临界电场技术研究油包水乳液的稳定性的研究中发现,当胶质和沥青质以 2:1 的比例混合时,乳状液稳定性增加并达到最大值,原因是在胶质作用下的沥青质聚集体比纯沥青质聚集体可以更快的扩散并吸附到油水界面。此外,在增加胶质浓度的情况下,胶质可代替沥青质成为主要吸附物,降低乳状液的稳定性。随后 Abdulredha 等^[28]在研究中提出了同样的观点,当胶质和沥青质按 2:1 的比例混合时,乳状液的稳定性可提高一倍,这种影响可能与胶质沥青质中存在的极性成分有关。

由于原油乳状液体系复杂,沥青质提取方式不完全相同,研究者报道的观点不免有一定的差别。据目前文献报道,沥青质在油水界面形成界面膜才使得乳状液稳定,但沥青质界面膜如何形成和沥青质在原油中的存在状态之间的关系还未有准确定论。

1.2 界面膜

原油乳化液之所以稳定,是因为在油和水之间

形成了界面屏障或薄膜,防止分散相液滴聚集和凝聚,导致脱水困难^[29]。界面膜的稳定性一方面与活性物质有关,另一方面和构成乳液的水体有一定关联。界面膜的性质在很大程度上决定了乳状液的性质,该膜的稳定性在很大程度上取决于表面活性组分的吸附-解吸动力学和溶解度及其界面流变特性^[30]。流变性能是薄膜动态性能的主要特征,界面薄膜有两种流变性质:界面剪切和膨胀粘弹性,但扩张粘弹性参数通常比剪切粘弹性参数大得多,这种差异可能有几个量级,界面扩张粘弹性在乳液稳定性中起着重要作用^[30]。因此,在研究破乳剂的破乳性能时,研究破乳剂对油水界面膜膨胀粘弹性行为的影响具有重要意义。Zhou 等^[31]对利用合成的聚醚类破乳剂对乳状液的稳定性进行分析时,发现由多种乳化剂形成的界面膜比单一乳化剂形成的界面膜稳定性强,当界面膜是由胶质和沥青质等物质共同组成时,其稳定性要比单一沥青质形成的界面膜稳定性强。Sun 等^[32]对此发现的解释为胶质对沥青质有很强的协同乳化作用,两者形成胶束后,会通过多种作用形成稳定的乳状液。Ayatollahi 等^[33]则分析了矿化水中不同离子对乳液稳定性的影响,采用显微镜观察液滴的情况,研究显示,乳液中加入 SO_4^{2-} 会使乳液液珠变小,界面膜变薄、变硬,并保持长期的稳定,这种稳定性可能与离子所带电荷有关,即在水滴之间形成了较其他盐类更高的静电斥力。

Ashrafizadeh 等^[34]研究乳状液的稳定性实验中发现,当表面活性剂浓度增加时,乳状液稳定性增强,这是因为随着表面活性剂浓度的增加,油水界面张力值降低,使油水界面趋于稳定状态。界面张力是影响乳状液稳定性的主要因素却不是决定性因素,在油水体系中存在许多的助剂能够降低界面张力,但生成的乳状液并不稳定,相反,加入一些高分子物质却能使乳状液十分稳定^[35]。

1.3 粘度和温度

温度是破乳过程中的一个重要参数,它可影响乳状液的粘度和破乳剂的溶解度。当温度较低时,原油乳状液粘度大,液珠在分散相中因运动摩擦力大导致扩散困难,流动性较低,发生聚并的可能性小,乳状液稳定,并且破乳剂在原油中较难分散,向界面膜扩散的速率变慢,破乳效率低^[36]。Al-Sabagh 等^[37]研究了温度对芳香胺破乳剂破乳效率的影响,他们发

现温度从 50℃ 升高到 70℃ 的过程中,破乳效率有显著提升。此外,他们还对破乳效率提高的原因进行了分析,温度的升高为聚结前的液珠提供足够的能量,其次,温度升高导致连续相粘度降低,这有利于分散水滴的动力学运动,因此导致碰撞次数增加,最终导致界面膜松弛、膜破裂和聚结。温度的升高会增加胶质、沥青质等乳化剂的溶解度,使部分吸附在界面膜上的乳化剂脱附并扩散到油相中。Ye 等^[38]研究了温度对沥青质稳定的油包水乳液破乳的影响,当温度从 50℃ 升高到 70℃ 的过程中,破乳效率从 36.21% 增加到 88.17%,造成破乳效率提高的原因是热量会改变粘度并削弱由沥青质稳定的乳液的界面膜强度。同时温度的升高,液相中的分子间作用力增大,表面张力减小,润湿性增大,接触角变小,改变接触角有利于原油从泥沙中脱落,导致界面膜强度降低,乳状液稳定性减弱^[39]。以上研究结果说明温度和破乳效率之间存在一定的关联,温度的升高为乳液提供了能量并降低了乳液的粘度,增加了破乳剂在乳液中的扩散速率,降低了乳液的粘度,但此关联存在一定的限度,当温度升高到 70℃ 以上时,破乳效率的升高不再明显,再进一步的升温只会增加操作成本。

2 破乳剂的作用机理

使用表面活性剂对原油乳状液进行破乳的机理十分复杂,且受多种因素的影响,导致对乳状液的破乳机理没有形成单一性的标准。乳状液的破坏通常是由分散的液珠相互聚并成大液珠,在重力的作用下发生沉降导致乳状液分层引起的,破乳过程主要包括分油、絮凝、膜排水、聚结 4 部分^[39],破坏界面膜被认为是破乳过程中最关键的一步^[40]。沥青质可以形成稳定的界面膜,并抑制反乳化,因其较低的可压缩性抑制了界面膜的排水和液滴的变形^[41]。Ye 等^[42]通过制备的两亲性破乳剂观察原油破乳的实验中表明,想要达到较好的破乳效果,破乳剂要具有比沥青质更强的吸附性和界面活性,可以优先吸附在油水界面,通过破乳试验发现,他们合成的破乳剂 STA 在与沥青质竞争吸附上具有很大的优势,破乳剂与未脱附的沥青质等物质形成不连续的混合膜,通过软化或破坏沥青质界面膜降低稳定性,导致水珠发生聚结实现破乳。随后 Sun 等^[43]通过研究不同结构的破乳剂对油水界面膜的影响实验中提出了

破乳剂分子的大小是影响破乳的重要因素,破乳剂分子是否可以插入到界面处由相应的尺寸决定,支链型破乳剂由于存在较大的支链结构,空位通常小于直链型破乳剂,并且支链破乳剂从界面替代成膜物质的能力较高,破乳效果更好。

Ahmed 等^[38,44]通过对破乳剂结构的研究中表明,破乳剂在界面膜上的吸附通过两种机理进行,一种是破乳剂中的长链与疏水性沥青质表面位点之间的疏水性相互作用,另一个是破乳剂中的苯环与沥青质分子之间的 $\pi-\pi$ 相互作用.随着时间的延长,更多的破乳剂分子在界面膜上取代沥青质,最终达到动态平衡,形成不连续的混合界面膜。

目前普遍认可的破乳机理主要有顶替置换机理^[42]、增溶机理^[45]、电中和机理和絮凝聚结机理^[46],而大部分破乳剂主要作用于界面膜上的成膜物质导致界面膜的破坏,因此认可度较高的为顶替置换机理和絮凝聚结机理.顶替置换机理认为破乳剂加入到原油乳状液体系后,首先朝着油水界面进行扩散,因其界面活性高于成膜物质,因此能顶替或置换部分天然乳化剂进入界面膜,阻止体相中活性物质分子向界面的迁移,并与原有的成膜物质形成具有比原来界面膜强度更低的混合膜,该膜具有热力学不稳定性,导致界面膜破坏,将膜内包复的水释放出来^[47-48],释放出来的水不可逆的形成大液珠,分散的油滴也因破乳剂的加入形成不规则的油絮体,最后因油水密度差异发生分层,实现破乳^[49].絮凝聚结机理则包括两个阶段:膜破裂和膜排水.在压力梯度存在的情况下,膜中必须有流体流动,才能使膜排水.然而,如果液滴内的界面膜减薄到小于某一临界厚度,则会发生破裂;毛细管中的压力差促使液滴迅速合并成一个液滴,液滴的变形使膜内界面面积增大,导致排水速率降低.因此,薄膜的特性在一定程度上决定了液滴是否容易发生分离。

最近,Liu^[50]则提出了“锁匙说”破乳机理,该机理形象的把界面膜比作锁,把破乳剂比作钥匙,并且从微观角度解释了乳状液的界面膜是由具有“链节”结构的活性分子或活性分子聚集体组成,界面膜强度则取决于“链节”部分作用力大小,破乳剂则作用于薄弱环节,这也很好的解释微量的破乳剂能发挥较好作用的原因以及不具备配伍性则再多的破乳剂也无法实现破乳。

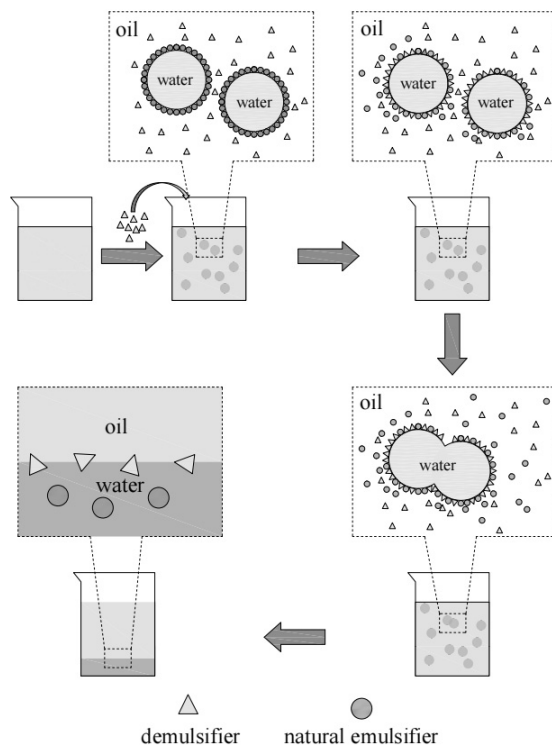


图2 顶替置换机理示意

Fig.2 Schematic diagram of displacement mechanism

3 破乳剂

国内外针对原油乳状液研究出了许多破乳方法,主要有微波法破乳^[51]、电化学破乳^[52-53]、化学破乳^[54]、磁性破乳^[55]等,每种方法的投资、处理效果及操作成本各异,都有一定的局限性和适应性,其中化学破乳法因破乳剂结构可变,并且可应用于不同的乳液类型,且反应迅速、低成本和高效益等优点在各大油田和实验室中得到广泛应用^[56]。

3.1 破乳剂的作用效果

3.1.1 界面张力 Kang 等^[57]较早提出了对破乳剂作用效果的研究主要集中在加入破乳剂后油水界面膜的变化和乳状液的聚并与体系特性的关系.破乳剂本身属于表面活性剂,对油水界面膜性质的改变是实现破乳的关键.Pradilla 等^[58]与 Mhatre 等^[59]发现破乳剂的主要目标是通过在界面上吸附和减少界面膜上胶质和沥青质的存在来实现油水分离,取代的成膜物质越多,膜的强度和界面张力降低越明显,破乳效果越好.破乳剂分子的吸附速度及其降低界面张力的能力都会影响破乳剂的效率和初始脱水速度^[60].基于上述理论,Ye 等^[42]研究表明破乳剂降低界面张力的能力存在一定的限度,当破乳剂分子在油水界面达到吸

附平衡时,界面张力也趋于不变.Wang 等^[61]认为破乳剂浓度达到平衡后进一步增加将导致界面上分子的重组和亚分子层的形成,即在吸附平衡后,界面张力会随着浓度的增加而轻微下降. Lyu 等^[62]在研究合成的壳聚糖新型破乳剂时发现,破乳剂的亲水基团倾向于扩展到水相,疏水基团则阻止破乳剂朝水相扩散,最终导致破乳剂分子堆积在界面,降低了界面张力;当界面上的破乳剂分子达到饱和后,开始在水相中聚集,形成简单的胶束,分子间的相互作用达到平衡,界面张力保持不变.表 1 总结了不同破乳剂类型在最佳条件下的分水率.

表 1 不同破乳剂类型分水率
Table 1 Water separation rate of different demulsifier types

破乳剂类型、名称	适用油水体系	分水率(%)	最佳破乳条件	
聚醚类破乳剂	PEDA ^[44]	长庆油田	91.78	50℃,240min
	BP 系列 ^[63]	胜利油田	90 以上	50℃,180min
	PIDs ^[64]	辽河油田	92.69	80℃,400mg/L, 210min
	GTE-DDA ^[65]	长庆油田	87.55	50℃,400mg/L, 30min
离子液体	HDEA-TFA ^[66]	长庆油田	100	60℃,120min
	DEBIL ^[67]	长庆油田	98.5	50℃,300mg/L, 12.min
	EDHBr-IL ^[68]	长庆油田	90	60℃,300mg/L, 120min
新型破乳剂	TJU-3 ^[69]	大港油田	100	60℃,400ppm,25min
	单宁酸 TAPA9920 ^[70]	南海油田	97.9	70℃,40min, 100mg/L
	腰果酚 DECA ^[71]	阿拉伯重质原油	100	60℃,40min, 100mg/L

3.1.2 破乳剂结构 1949 年,W.C.Gwrriffin 首次提出了亲水亲油平衡值(HLB)论点,说明表面活性剂分子中的亲水基团与亲油基团的平衡关系.随着破乳剂的不断发展,Fan 等^[48]认为破乳效率取决于其亲水亲油能力及对油水界面性能的影响,想要获得较高的破乳效率,必须具备合适的 HLB 值.若亲水性差,破乳剂分子无法吸附在界面上,亲水性强,则会溶解在水中.Xu 等^[72-73]基于上述理论,在研究破乳剂的结构性能中发现破乳剂的亲水性通常由-OH、-COOH、环氧乙烷(EO)等极性官能团决定,疏水性由环氧丙烷(PO)或烷基链长度决定,增加破乳剂中 EO 含量,可以提高破乳剂的 HLB 值;固定破乳剂的 HLB 值,增加 PO 数量,可以提高相对分子质量.随着

破乳剂相对分子质量的增加,其破乳脱水效果也会随之增加,通常认为破乳剂的分子量越小、分子链越短,其扩散速率越快,但会降低膜液排的速率,破乳效果并不理想;相反,分子量越大、分子链越长膜液排速率大,但扩散速率慢,导致脱水速率较低.

3.1.3 电荷作用 随着国内外对破乳剂的深入研究,阴离子型破乳剂在实际应用中虽价格低廉,但破乳剂用量大、破乳效率低,且易与其他物质发生沉淀,增加破乳的难度而逐渐被淘汰.阳离子型破电离出的阳离子可吸附油水界面的负电荷,降低静电作用,增加液滴之间的碰撞几率,达到油水分离的目的,且脱出水含油率也较低,出水水质清澈^[74-75].Bera 等^[76]研究发现,利用离子液体反向破乳剂处理非重质油乳状液具有良好的破乳效果,但对于重质油的处理则至少需要含有 12 个饱和碳以上的烷基链. Yan 等^[77]则研究了离子液体的结构对破乳效果的影响,研究发现,四面体结构形状破乳效果最为优异,线状结构最差,主要原因是四面体结构破乳剂周围电荷密度更强,能快速到达界面并中和界面处的电荷.目前,已有的合成阳离子反相破乳剂的方法是选用清水型聚醚,与带有双键类化合物进行反应,引入双键反应基团,再与烯类大分子阳离子单体进行聚合,得到阳离子-非离子聚醚.Kou 等^[78]通过将清水型聚醚与环氧氯丙烷的环氧键反应后,用胺类化合物对其进行季铵化,制备出带有阳离子的聚醚反相破乳剂,与第一类阳离子反相破乳剂和纯聚醚类反相破乳剂相比,可以有效的降低生产成本,且合成产品稳定性好,应用范围广泛.对于阳离子型破乳剂处理的 O/W 型乳状液提出了电中和破乳机理,该机理认为 O/W 型乳状液的液滴表面带有负电荷,致使乳状液体系相当稳定,当加入具有一定分子量的阳离子型破乳剂时,可以电离出带有表面活性的阳离子电荷,乳状液起到中和界面电荷、吸附桥联、絮凝聚结等作用,从而使乳状液脱稳,因此具有良好的破乳性能.

3.2 破乳剂的发展及常见类型

破乳剂的研究至今已有近 100a 历史,1914 年,Barnickel 发现硫酸亚铁可对原油乳状液进行破乳脱水,开创了破乳剂的新纪元.破乳剂先后研发出了 3 代产品.第一代破乳剂是相对分子质量小于 1000 的低分子阴离子型和非离子型表面活性剂,主要为无机物和普通有机物^[79];第二代破乳剂主要是

相对分子质量在 1000~10000 之间的高分子破乳剂, 脱出水含油率较低,出水水质清澈^[74-75]。第三代破乳剂主要是使用交联剂将高分子破乳剂聚合,使相对分子质量达到几万甚至几百万的超高分子量破乳剂^[80-81]。第三代破乳剂以非离子型嵌段聚醚占主导地位,嵌段聚醚类破乳剂主要是将丙烯类单体在高温高压等条件下聚合而成。目前应用上最广泛的是 EO/PO 嵌段聚醚类破乳剂,此类破乳剂具有较好的溶解性能,合成条件相对简单,破乳性能受低温影响较小。我国在破乳剂的研发开始时间较晚,伴随石油工业和有机化学的迅速发展,破乳剂发展也较快,我国研制的破乳剂总结归纳如表 2 所示。

表 2 国内原油破乳剂发展概述
Table 2 Overview of the development of domestic crude oil demulsifier

研发时间	破乳剂类型
20 世纪 60 年代之前	主要依靠进口
20 世纪 60 年代-70 年代中期	聚氧乙烯聚氧丙烯聚合物
20 世纪 70 年代后期-80 年代	高分子量聚醚;聚氨酯
20 世纪 80 年代之后	嵌段聚醚型破乳剂继续发展

3.3 破乳剂发展趋势

随着原油开采技术的不断发展和各油田地层结构的复杂,开采出的原油乳状液愈来愈复杂、稳定,所以要求原油破乳剂的研发需要不断的朝着提高破乳能力、降低破乳温度、减少破乳剂使用量以及增加适用性等方向发展。由于对原油破乳机理尚无准确定论以及乳状液成分的复杂性,开发绿色环保和经济高效的破乳剂仍然具有挑战性。总体看来,原油乳状液破乳剂的研发主要可以从改性、复配等方面开展研究,以求开发出高效、无污染的破乳剂,或与微波、超声等方法联合使用,提高破乳效率。

3.3.1 聚醚类破乳剂 自 20 世纪 80 年代后,我国对破乳剂的研究主要集中在嵌段聚醚类高分子破乳剂的研发。聚醚类破乳剂主要是在高温高压下进行 EO、PO 等丙烯类衍生物单体的嵌段聚合而成的聚合物^[82],具有独特的分子结构,亲油基和亲水基可分别作用于特定的乳状液进行破乳,可通过改性增大其相对分子质量和扩大分子结构来提高其破乳性能。1998 年,Wei 等^[83]以海洋油田原油为样品,制备了新型 AP 聚醚类破乳剂,可使脱水率达到 90%,不仅保证了油田的正常生产,满足现场需求,而且实现

了破乳剂的国产化。然而传统破乳剂普适性差,仅针对某一乳液有效。近些年,对聚醚类破乳剂破乳剂的合成进行了优化,Abdel 等^[84]在研究利用葡萄糖与丙二酸、硬脂酸和棕榈酸进行改性制备了非离子型嵌段聚合物类,破乳效率最高可达到 85%。Ma 等^[85]通过丙烯酸为原料合成了一种新型脂肪醇非离子型聚醚破乳剂,该破乳剂具有较高的界面活性,能对多种油包水乳状液进行快速有效的破乳,且破乳效率达 97%以上,可基本实现乳状液的破乳。

3.3.2 季铵盐类破乳剂 季铵盐型破乳剂可分为单、双、多和超支化季铵盐 4 种类型,被广泛应用于 O/W 体系。阳离子聚季铵盐一般是由环氧丙烷与不同性质的胺进行缩聚得到的不同性能的阳离子破乳剂。Liu 等^[86]合成了 PRJ2 阳离子聚季铵盐破乳剂,在 80mg/L 的浓度下,除油率可达 94.6%。此类破乳剂对稀油形成的乳状液有明显的破乳效果,但对稠油和老化原油破乳效果不明显。Wu 等^[87]则针对南原油田 O/W 采出液脱水困难等问题,以合成的低聚季铵盐 MD-50 与破乳剂复配 AE-932 复配具有良好的破乳效果,脱水率可达 96.5%,而且与聚醚或多胺破乳剂相比低聚季铵盐对聚驱采出水包油乳状液油滴具有更快的聚结速度。最近,Zhang 等^[88]针对水包油型乳液制备了一类聚季铵盐改性的超支化聚酰胺-胺(HP-JU),结果表明,聚季铵盐改性结构引入到超支化聚酰胺结构中,可以降低破乳剂用量,即便在较低的温度下仍然具有较高的破乳效率,说明在破乳剂的外端引入更多阳离子和两亲性集团,有利于提高破乳剂破乳效率的提升,这不仅为指导合成高效破乳剂有重要意义,也为设计低温破乳剂提供了重要的设计思路。

3.3.3 复配型破乳剂 复配型破乳剂的研究主要有多元化复配破乳剂、结构差异较大的破乳剂复配和针对高含水乳状液破乳剂的复配。国内针对复配型破乳剂的研究主要是通过大量破乳剂的筛选,对破乳效果较好的单剂之间按照不同比例进行复配。Li 等^[89]在原油破乳试验中,通过对大量破乳剂的筛选,以 25-A:HL-1 为单剂,复配比例 2:1 的条件下,制备出了针对涇河油田的高效破乳剂,脱水率可达到 81.3%,较单剂脱水率提高了 15.7%。Zhang 等^[90-92]同样在实验中对破乳剂进行了复配,且复配出的破乳剂效果均有所提升。由此可见,复配型破乳剂可以

可以发挥出比单剂更优的效果,但破乳剂之间的协同作用有一定的限度,应该避免破乳剂之间的化学反应.然而对破乳剂单剂的筛选较为繁琐,在对破乳剂制备的过程中,许多学者开始根据原油乳状液的特性,有针对性的选择选择多种药品按比例进行配置.近些年,Jing 等^[93]采用十二烷基苯磺酸钠、 Na_2SiO_3 与非离子表面活性剂进行复配,发现当三种药剂比例为 1:2:1 时,原油回收率达到 99.35%.Peng 等^[94]采用 DS 系列聚醚破乳剂与反相破乳剂进行复配,制备了破乳剂 DS-1,在对大庆油田的离心破乳试验中,添加 0.4%的 DS-1,4h 后脱水率可达 97%,上层油相中含水率仅有 0.6%.当前,因复配型破乳剂作用效果更加明显,提高了综合效益,此方法在各大油田和实验室中广泛应用,但通过大量试验筛选出最优破乳剂的方法工作量较大,后续可通过介电常数法、界面张力法和 HLB 等方法进行简单准确的筛选.

4 展望

在强化采油技术的应用下,原油乳状液体系变得更加复杂,造成了严重的技术和环境问题,综合以上对原油乳状液稳定性及破乳剂的分析并结合我国当前石油领域发展情况,为了高效的开采出优质原油,解决我国原油乳状液处置率低等问题,建议从以下几方面进行研究:

4.1 各油田乳状液的组成、特点及性质各有不同,通过分析原油乳状液组分、界面性质等,深入探讨乳状液破乳机理和稳定机理尤为重要,尤其破乳机理尚不明确,针对复杂乳液及破乳剂在油水界面上的分子动力学模拟仍需与现场应用结合深入研究.

4.2 随着原油乳状液及含油污泥破乳技术的不断发展,仅单独使用一种处理技术很难实现高效的破乳,因此在实际处理过程中,需要结合乳状液自身特点和现场需求,多种技术联合使用,依靠先进的设备和有效的处理方式,实现原油乳状液的高效破乳和含油污泥的减量化无害化处理.

4.3 传统破乳剂的大量使用可能会对环境造成二次污染并难以去除,为满足环境要求和油田破乳的实际需求,需进一步加强新型破乳剂的开发与研制,将更多的关注点集中在高分子量嵌段聚醚类破乳剂、低温破乳剂、通用型或适应性广泛的破乳剂,以期改善我国原油乳状液处置率低的情况.

4.4 破乳剂的复配已经在中试现场和实验室中得到广泛应用,复配是破乳剂发展的一个重要趋势,但在复配过程中不同破乳剂之间的比例需要通过大量实验确定,复配规律未知,在未来的研究中可以加强对二元及多元破乳剂复配工艺的改进和完善.

参考文献:

- [1] 赵晓非,葛 丹,张晓阳.研究开发超声波—破乳联用技术处理大庆落地油泥 [J]. 化工进展, 2017,36:489-494.
Zhao X F, Ge D, Zhang X Y, et al. The combined ultrasonic - demulsification technology was developed to treat daqing oil sludge [J]. Chemical Industry Progress, 2017,36:489-494.
- [2] Jabbari M, Izadmanesh Y, Ghavidel H. Synthesis of ionic liquids as novel emulsifier and demulsifiers [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019,293:111512.
- [3] Alara O R, Abdurahman N H, Tade M O, et al. Demulsifier: An important agent in breaking crude oil emulsions [J]. Chemical Engineering & Technology, 2022,45(10):1707-1720.
- [4] Yonguep E, Kapiamba K F, Kabamba K J, et al. Formation, stabilization and chemical demulsification of crude oil-in-water emulsions: A review [J]. Petroleum Research, 2022,7(4):459-472.
- [5] Zolfaghari R, Fakhru L-Razi A, Abdullah L C, et al. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry [J]. Separation and Purification Technology, 2016,170:377-407.
- [6] 徐明进,李明远,彭 勃.沥青质与胶质分子结构对油水界面性质的影响 [J]. 景德镇高专学报, 2010,25(2):37-39.
Xu M J, Li M Y, Peng B, et al. Effect of molecular structure of asphaltene and colloid on properties of oil-water interface [J]. Journal of Jingdezhen Higher Technical College, 2010,25(2):37-39.
- [7] Faizullayev S, Adilbekova A, Kujawski W, et al. Recent demulsification methods of crude oil emulsions - brief review [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022,215:110643.
- [8] Umar A A, Saaid I B M, Sulaimon A A, et al. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018,165:673-690.
- [9] Da Rocha O R S, Dantas R F, Duarte M M M B, et al. Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light [J]. Chemical Engineering Journal, 2010,157(1):80-85.
- [10] Alvarez Ramírez F, Ruiz Morales Y. Island versus archipelago architecture for asphaltenes: Polycyclic aromatic hydrocarbon dimer theoretical studies [J]. Energy & Fuels, 2013,27(4):1791-1808.
- [11] Kuznicki T, Masliyah J H, Bhattacharjee S. Molecular dynamics study of model molecules resembling asphaltene-like structures in aqueous organic solvent systems [J]. Energy & Fuels, 2008,22(4):2379-2389.
- [12] 严 方,谢永杰.大庆原油四组分分析及界面性质研究 [J]. 化学分析计量, 2009,18(4):20-24.
Yan F, Xie Y J. Four-component analysis and interface properties of Daqing crude oil [J]. Chemical Analytical Metrology, 2009,18(4):20-24.

- [13] Lin Y, Perrard A, Biswal S L, et al. Microfluidic investigation of asphaltene-stabilized water-in-oil emulsions [J]. *Energy & Fuels*, 2018,32(4):4903–4910.
- [14] Chang C, Williams I, Nowbahar A, et al. Effect of ethylcellulose on the rheology and mechanical heterogeneity of asphaltene films at the oil-water interface [J]. *Langmuir*, 2019,35(29):9374–9381.
- [15] Chang C, Nowbahar A, Mansard V, et al. Interfacial rheology and heterogeneity of aging asphaltene layers at the water-oil interface [J]. *Langmuir*, 2018,34(19):5409–5415.
- [16] 彭 勃,李明远,赵锁奇,等.原油减压渣油馏分的油-水界面性质——II.大庆减渣馏分与伊朗轻质减渣馏分油-水界面张力的比较 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2003,(5):92–97.
- Peng B, Li M Y, Zhao S Q, et al. Oil-water interfacial properties of vacuum residue distillates of crude oil—II. Comparison of oil-water interfacial tension between daqing and iran light slag reducing distillates [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing)*, 2003,(5): 92–97.
- [17] Wong S F, Lim J S, Dol S S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015,135(10):498–504.
- [18] Politova N, Tcholakova S, Denkov N D. Factors affecting the stability of water-oil-water emulsion films [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017,522:608–620.
- [19] Fakher S, Ahdaya M, Elturki M, et al. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil [J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2019,10:1183–1200.
- [20] Yang F, Tchoukov P, Dettman H, et al. Asphaltene subfractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions. Part 2: Molecular Representations and Molecular Dynamics Simulations [J]. *Energy & Fuels*, 2015,29(8):4783–4794.
- [21] Wang D, Yang D, Huang C, et al. Stabilization mechanism and chemical demulsification of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry: A review [J]. *Fuel*, 2021,286(1):119390.
- [22] Ezzat A O, Atta A M, Al-Lohedan H A, et al. Synthesis and application of poly(ionic liquid) based on cardanol as demulsifier for heavy crude oil water emulsions [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(1):214–225.
- [23] 李明远.原油乳状液稳定性研究——V.北海原油乳状液的稳定与破乳 [J]. *石油学报(石油加工)*, 1995,(3):1–6.
- Li M Y. Studies on stability of crude oil emulsions V. Stability and demulsification of North Sea crude oil emulsions [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing)*, 1995,(3):1–6.
- [24] Aguiar J I S, Mansur C R E. Study of the interaction between asphaltene and resins by microcalorimetry and ultraviolet-visible spectroscopy [J]. *Fuel*, 2015,140(15):462–469.
- [25] Mclean J D, Kilpatrick P K. Effects of asphaltene aggregation in model heptane-toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997,196(1):23–34.
- [26] Liu J, Zhang Y, Peng K, et al. A review of the interfacial stability mechanism of aging oily sludge: Heavy components, inorganic particles, and their synergism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,415:125624.
- [27] Yang X, Verruto V J, Kilpatrick P K. Dynamic asphaltene-resin exchange at the oil/water interface: Time-dependent W/O emulsion stability for asphaltene/resin model oils [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(3):1343–1349.
- [28] 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.
- [29] Tchoukov P, Yang F, Xu Z, et al. Role of asphaltene in stabilizing thin liquid emulsion films [J]. *Langmuir*, 2014,30(11):3024–3033.
- [30] Sun T, Zhang L, Wang Y, et al. Influence of demulsifiers of different structures on interfacial dilational properties of an oil-water interface containing surface-active fractions from crude oil [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002,255(2):241–247.
- [31] 周继柱.原油乳状液的稳定性及 Dendrimer 聚醚破乳剂的合成研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2008.
- Zhou J Z. Study on stability of crude oil emulsion and synthesis of Dendrimer polyether demulsifier [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2008.
- [32] 孙 琳,任梓寒,石 彦,等.原油活性组分及相互作用对乳状液稳定性影响的研究进展 [J]. *油田化学*, 2022,39(2):373–380.
- Sun L, Ren Z-H, Shi Y, et al. Research progress on the effects of active components of crude oil and their interactions on emulsion stability [J]. *Oilfield Chemistry*, 2022,39(2):373–380.
- [33] Maaref S, Ayatollahi S. The effect of brine salinity on water-in-oil emulsion stability through droplet size distribution analysis: A case study [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2017,39(5): 721–733.
- [34] Ashrafizadeh S N, Motaei E, Hoshyargar V. Emulsification of heavy crude oil in water by natural surfactants [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012,86–87:137–143.
- [35] 夏力新.油-水界面膜与乳状液稳定性关系的研究 [D]. 北京:中国科学院研究生院, 2003.
- Xia L X. Study on the relationship between oil-water interfacial film and emulsion stability [D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2003.
- [36] Abdurahman N H, Rosli Y M, Azhari N H, et al. Pipeline transportation of viscous crudes as concentrated oil-in-water emulsions [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 90–91:139–144.
- [37] Al-Sabagh A M, Nasser N M, Khamis E A, et al. Resolution of water in crude oil emulsion by some novel aromatic amine polyesters [J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2015,24(3):363–374.
- [38] Ye F, Zhang Z, Ao Y, et al. Demulsification of water-in-crude oil emulsion driven by a carbonaceous demulsifier from natural rice husks [J]. *Chemosphere*, 2021,288(3):132656.
- [39] Kang W, Yin X, Yang H, et al. Demulsification performance, behavior and mechanism of different demulsifiers on the light crude oil emulsions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018,545:197–204.
- [40] Yau Y, Rudolph V, Ho K, et al. Evaluation of different demulsifiers for marpol oil waste recovery [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017,17:40–49.
- [41] Li Z L, Chakraborty A, Fuentes J, et al. Study on demulsifier crude oil

- interactions at oil–water interface for crude oil dehydration [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021,630:127526.
- [42] Ye F, Shen L, Liu S, et al. Demulsification of amphiphilic gemini ionic liquids and its demulsification mechanism [J]. *Chemosphere*, 2022, 309:136650.
- [43] Sun T, Zhang L, Wang Y, et al. Influence of demulsifiers of different structures on interfacial dilational properties of an oil–water interface containing surface–active fractions from crude oil [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002,255(2):241–247.
- [44] Abdelrahman O E, Ahmed M T, Hamad A A. Synthesis and application of novel gemini pyridinium ionic liquids as demulsifiers for arabian heavy crude oil emulsions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021,634:127961.
- [45] Jiang X, Ye F, Zheng L, et al. Multi - walled carbon nanotubes grafted by polyvinyl alcohol and its demulsification performance in oily wastewater [J]. *ChemistrySelect*, 2020,5(26):7895–7900.
- [46] Berry J D, Neeson M J, Dagastine R R, et al. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015,455:226–237.
- [47] Shi P, Zhang R, Pu W, et al. Coalescence and separation of surfactant–stabilized water–in–oil emulsion via membrane coalescer functionalized by demulsifier [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022,330:129945.
- [48] Fan G, Lyu R, Gao X, et al. MPEG grafted quaternized carboxymethyl chitosan for demulsification of crude oil emulsions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018,135(7):45867.
- [49] Xu H, Jia W, Ren S, et al. Stable and efficient demulsifier of functional fluorinated graphene for oil separation from emulsified oily wastewaters [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018,93:492–499.
- [50] 刘海峰.原油乳状液化学破乳机理——锁匙说 [J]. *化工进展*, 2010, 29(S2):125–127.
- Liu H F. Demulsification mechanism of crude oil emulsion liquefaction — Key theory [J]. *Progress in Chemical Engineering*, 2010,29(S2):125–127.
- [51] Lv X, Song Z, Yu J, et al. Study on the demulsification of refinery oily sludge enhanced by microwave irradiation [J]. *Fuel*, 2020,279:118417.
- [52] Zhao Y, Gu Y, Gao G. Piezoelectricity induced by pulsed hydraulic pressure enables in situ membrane demulsification and oil/water separation [J]. *Water Research*, 2022,215:118245.
- [53] Lu H, Pan Z, Miao Z, et al. Combination of electric field and medium coalescence for enhanced demulsification of oil–in–water emulsion [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2021,6:100103.
- [54] Song N, Huang X, Li Y, et al. Synthesis and application of new multibranched–linear–multibranched fluorinated copolymer as demulsifiers for naphthenic compounds stabilized emulsion [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2021,249:109842.
- [55] Ahmadi L, Ahmadi E, Mohamadnia Z. Demulsification of water in crude oil emulsions through magnetic nanocomposites decorated with poly (ionic liquid)s [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022,357: 119162.
- [56] Santos Silva H, Alfara A, Vallverdu G, et al. Role of the porphyrins and demulsifiers in the aggregation process of asphaltenes at water/oil interfaces under desalting conditions: a molecular dynamics study [J]. *Petroleum Science*, 2020,17(3):797–810.
- [57] Kang W L, Zhang H Y, Li D S, et al. The action mechanism of demulsifiers at model O/W interfacial film [J]. *Acta Physico – Chimica Sinica*, 2004,20(2):194–198.
- [58] Pradilla D, Ramírez J, Zanetti F, et al. Demulsifier performance and dehydration mechanisms in colombian heavy crude oil emulsions [J]. *Energy & Fuels*, 2017,31(10):10369–10377.
- [59] Mhatre S, Simon S, Sjöblom J, et al. Demulsifier assisted film thinning and coalescence in crude oil emulsions under DC electric fields [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018,134:117–129.
- [60] Tao J, Shi P, Fang S, et al. Effect of rheology properties of oil/water interface on demulsification of crude oil emulsions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015,54(17):4851–4860.
- [61] Wang D, Yang D, Huang C, et al. Stabilization mechanism and chemical demulsification of water–in–oil and oil–in–water emulsions in petroleum industry: A review [J]. *Fuel*, 2021,286:119390.
- [62] Lyu R, Li Z, Liang C, et al. Acylated carboxymethyl chitosan grafted with MPEG–1900 as a high–efficiency demulsifier for O/W crude oil emulsions [J]. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2021,2:100144.
- [63] Zhang Z, Xu G Y, Wang F, et al. Characterization and demulsification of poly(ethylene oxide)–block–poly(propylene oxide)–block–poly (ethylene oxide) copolymers [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004,277(2):464–470.
- [64] Xu H, Li Z, Wang C, et al. Synthesis and application of amphiphilic copolymer as demulsifier for super heavy oil emulsions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 669:131498.
- [65] Zhang Z, Ai G, Zeng G, et al. Demulsification of water–in–crude oil emulsion driven by a three–branch structure demulsifier [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022,354:118822.
- [66] Feng X, Liu H, Liu H, et al. Synthesis of an ionic liquid demulsifier with double hydrophilic and hydrophobic chains [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023,381:121793.
- [67] Shen L, Liu S, He J, et al. Synthesis of a low temperature ionic liquid demulsifier and its demulsification mechanism [J]. *Fuel*, 2023,338: 127343.
- [68] Zhang Z, Wang Z, Wang Q, et al. Synthesis of a multi–branched trinuclear ionic liquid demulsifier and evaluation of its performance in W/O emulsions [J]. *Fuel*, 2023,338:127188.
- [69] Zhang X, He C, Zhou J, et al. Demulsification of water–in–heavy oil emulsions by oxygen–enriched non–ionic demulsifier: Synthesis, characterization and mechanisms [J]. *Fuel*, 2023,338:127274.
- [70] Li Z, An S, Liu Y, et al. Practical modification of tannic acid polyether demulsifier and its highly efficient demulsification for Water–in–Aging crude oil emulsions [J]. *ACS Omega*, 2019,4(24):20697–20707.
- [71] Atta A M, Abdullah M M S, Al–Lohedan H A, et al. Demulsification of heavy crude oil using new nonionic cardanol surfactants [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018,252:311–320.
- [72] Pensini E, Harbottle D, Yang F, et al. Demulsification mechanism of

- asphaltene-stabilized water-in-oil emulsions by a polymeric ethylene oxide-propylene oxide demulsifier [J]. *Energy & Fuels*, 2014,28(11): 6760-6771.
- [73] Xu Y, Wu J, Dabros T, et al. Optimizing the polyethylene oxide and polypropylene oxide contents in diethylenetriamine-Based Surfactants for destabilization of a water-in-oil emulsion [J]. *Energy & Fuels*, 2005,19(3):916-921.
- [74] 王 伟. 油田破乳剂的研究与应用进展[J]. *化学工程与装备*, 2022, (9):261-263.
- Wang W. Research and application progress of oilfield demulsifier [J]. *Chemical Engineering and Equipment*, 2022,(9):261-263.
- [75] 王 军,杨许召,陈玉菲.糖基双子阳离子表面活性剂杀菌性能[J]. *日用化学工业*, 2019,49(2):83-86.
- Wang J, Yang X Z, Chen Y F, et al. Bactericidal properties of glyco-based Gemini cationic surfactants [J]. *Domestic Chemical Industry*, 2019,49(2):83-86.
- [76] Bera A, Belhaj H. Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery—A state-of-the-art review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016,244:177-188.
- [77] Yan C, Han J, Huang C, et al. Demulsification of water-in-oil emulsions for the petroleum industry by using alternating copolymers [J]. *Energy Technology*, 2014,2(7):618-624.
- [78] 寇子敏,李 军,杨记涛,等.一种阳离子-非离子反相破乳剂的合成及应用性能研究 [J]. *辽宁化工*, 2022,51(11):1516-1519.
- Kou Z M, Li J, Yang J T, et al. Synthesis and application of a cationic - non - ionic reverse demulsifier [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2022,51(11):1516-1519.
- [79] 尹宇寒,杜 健,张文乐,等.原油破乳机理研究与破乳剂的发展 [J]. *化学工程与装备*, 2022,(10):45-46.
- Yin Y H, Du J, Zhang W L, et al. Study on demulsification mechanism of crude oil and development of demulsifier [J]. *Chemical Engineering and Equipment*, 2022,(10):45-46.
- [80] 田哲熙.辽河油田稠油乳状液稳定性及破乳脱水机理研究 [D]. 大庆:东北石油大学, 2019.
- Tian Z X. Study on stability and demulsification dehydration mechanism of heavy oil emulsion in Liaohe Oilfield [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2019.
- [81] 周铁金.辽河稠油破乳脱水综合技术实验研究 [J]. *渤海大学学报 (自然科学版)*, 2007,(2):113-116.
- Zhou T J. Experimental study on comprehensive demulsification and dehydration technology of Liaohe Heavy oil [J]. *Journal of Bohai University (Natural Science Edition)*, 2007,(2):113-116.
- [82] 葛 阳,魏立新,晁 萌,等.原油破乳剂研究进展与发展趋势 [J]. *化学工程师*, 2022,36(6):68-72.
- Ge Y, Wei L X, Yao M, et al. Research progress and development trend of crude oil demulsifier [J]. *Chemical Engineer*, 2022,36(6):68-72.
- [83] 魏学福,曲东江,高在海,等.AP 系列破乳剂在海洋油田的应用 [J]. *日用化学品科学*, 2000,(S1):133-135.
- Wei X F, Qu D J, Gao Z H, et al. Application of AP series demulsifier in offshore oilfield [J]. *Household Chemical Science*, 2000,(S1):133-135.
- [84] Abdul-Raheim M A, Abdel-Raouf M E, Maysour N E, et al. Some sugar fatty ester ethoxylates as demulsifiers for petroleum sludge [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2012,16(3):377-387.
- [85] Ma J, Li X, Zhang X, et al. A novel oxygen-containing demulsifier for efficient breaking of water-in-oil emulsions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,385:123826.
- [86] 刘立新,郝松松,王学才,等.聚季铵盐反相破乳剂的合成及破乳性能研究 [J]. *工业用水与废水*, 2010,41(5):70-73.
- Liu L X, Hao S S, Wang X C, et al. Synthesis and demulsification performance of polyquaternary ammonium salt reversed-phase demulsifier [J]. *Industrial Water and Wastewater*, 2010,41(5):70-73.
- [87] 吴 亚,陈世军,陈 刚,等.低聚季铵盐对聚驱采出水包油乳状液破乳机理 [J]. *湖南大学学报 (自然科学版)*, 2016,43(6):117-123.
- Wu Y, Chen S J, Chen G, et al. Demulsification mechanism of oligomeric quaternary ammonium salt on oil-in-water emulsion produced by polymer flooding [J]. *Journal of Hunan University (Natural Science Edition)*, 2016,43(6):117-123.
- [88] 张 顺,赵德明,迟军科,等.季铵盐改性的超支化聚酰胺胺的合成及其破乳效果 [J]. *山东化工*, 2021,50(5):1-4.
- Zhang S, Zhao D M, Chi J K, et al. Synthesis and demulsification of hyperbranched polyamides modified by quaternary ammonium salt [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2021,50(5):1-4.
- [89] 李凌川,徐文玺,刘延军.涇河油田原油破乳剂的优选与复配 [J]. *石油地质与工程*, 2016,30(1):140-141.
- Li L C, Xu W X, Liu Y J. Optimization and compound of crude oil demulsifier in Jinghe Oilfield [J]. *Petroleum Geology and Engineering*, 2016,30(1):140-141.
- [90] 张 菁,钟齐斌.西北油田采出液破乳剂的优选 [J]. *现代化工*, 2022, 42(S2):132-136.
- Zhang Q, Zhong Q B. Optimization of demulsifier for produced liquid in Northwest Oilfield [J]. *Modern Chemical Industry*, 2022,42(S2): 132-136.
- [91] 黄朝琦,秦志文,尚绪敏,等.含油污泥化学热洗的药剂配方及工艺优化 [J]. *化工进展*, 2020,39(4):1478-1484.
- Huang C Q, Qin Z W, Shang X M, et al. Formulation and process optimization of chemical hot washing of oily sludge [J]. *Chemical Industry Progress*, 2020,39(4):1478-1484.
- [92] 吴 丹,齐占涛,吴振华,等.苏里格凝析油乳液破乳剂的筛选研究 [J]. *天津化工*, 2019,33(1):32-35.
- Wu D, Qi Z T, Wu Z H, et al. Screening of emulsion demulsifier for Sulige condensate Oil [J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2019,33(1):32-35.
- [93] Jing G, Chen T, Luan M. Studying oily sludge treatment by thermo chemistry [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016,9(1):S457-S460.
- [94] 彭柏群,张瑞泉,宋 辉.原油脱水站沉降罐上部油污破乳剂的研制 [J]. *油气田地面工程*, 2010,29(3):17-18.
- Peng B Q, Zhang R Q, Song H. Development of demulsifier for the upper part of settling tank in crude oil dewatering station [J]. *Gas Field Surface Engineering*, 2010,29(3):17-18.

作者简介: 冯 城(1998-),男,山东济宁人,硕士研究生,主要从事含油污泥减量化的研究.2298485248@qq.com.