

The Mechanism and Research Process of Demulsifiers for Crude Oil

Hang Zhu, Haiyang Yuan, Qinghui Wang, Fei Zheng, Zhewei Zhang, Feiyue Wu*

Jiangsu Engineering Laboratory for Environment Functional Materials, Huaiyin Normal University, Huai'an Jiangsu

Email: *feiyue7518@163.com

Received: May 7th, 2019; accepted: May 22nd, 2019; published: May 29th, 2019

Abstract

In this work, a brief review was firstly presented for the development of demulsification of crude oil. Then, some main factors for influencing the crude oil emulsion stability were discussed, and the demulsification mechanism of crude oil was expounded. And the major types and characteristics of crude oil demulsification were summarized. Finally, the research direction of crude oil demulsifier was pointed out.

Keywords

Crude Oil, Demulsifier, Mechanism, Compounding, Application

原油破乳剂的作用机理及研究进展

朱航, 袁海洋, 王庆慧, 郑飞, 张哲玮, 吴飞跃*

淮阴师范学院, 江苏省环境功能材料工程实验室, 江苏 淮安

Email: *feiyue7518@163.com

收稿日期: 2019年5月7日; 录用日期: 2019年5月22日; 发布日期: 2019年5月29日

摘要

本文首先简要回顾了原油破乳剂的发展历程, 然后对影响乳状液稳定的影响因素进行了分析, 从而阐述了原油破乳剂的作用机理, 接着对原油破乳的主要类型及其应用特点进行了综述, 最后对原油破乳剂的

*通讯作者。

发展进行了展望。

关键词

原油, 破乳剂, 作用机理, 复配, 应用

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

原油在开采过程中会与天然活性介质及驱动液中的大量表面活性物质形成稳定且结构复杂的乳状液 [1] [2] [3]。由于油 - 水混合乳状液的存在, 加大了运输难度, 也增加了能耗, 对贮运管道设备产生很强的腐蚀作用, 对原油加工过程的稳定性、安全性及经济性均会产生明显的负面影响。因此, 原油破乳剂的研究与应用一直是伴随原油加工过程的重要科学问题与工程实践环节。

2. 原油破乳剂作用机理

乳状液常见类型有两种, 一种是油为分散相, 水做分散介质, 简称水包油型, 以 O/W 表示; 另一种为水是分散相, 油是分散介质, 简称油包水型, 以 W/O 表示。原油的乳状液结构多为后者。从热力学角度看, 乳状液是一种非稳体系, 破乳趋势是必然的, 影响其稳定性的主要因素有油水的界面张力、界面电荷的影响、界面膜的形成等。原油破乳就是破坏乳状液的稳定性, 将其从稳定体系转化成非稳体系, 分离出水的过程。因而原油破乳过程多从影响乳状液的稳定因素着手, 目前方法有机械法, 比如重力沉降、离心沉降、过滤等; 物理法如热法、电法、磁场法、超声波法等; 以及化学破乳法和生物破乳法。综合利用多种方法可以达到理想效果 [4] [5] [6]。

目前, 原油加工过程中的破乳脱水常采用电 - 化学破乳法实现。其化学过程实质通常认为是在原油中加入的破乳剂分子渗入并粘附在原油中分散的小水液滴的界面上, 将天然乳化剂置换出来, 改变水滴的油 - 水界面张力, 在油 - 水界面形成界面强度更低的混合膜, 进而破坏乳状液的稳定性, 加快小水滴的聚沉速度, 最终实现原油含水的分离并脱除。Shetty C. S. 等 [7] 认为, 原油破乳过程中加入的水溶性破乳剂和油溶性破乳剂, 其破乳脱水的关键均是因为其能够破坏乳液的界面膜, 从而破坏乳液的稳定结构, 而利于水滴的聚沉。

由于破乳剂对原油乳状液的作用影响因素众多, 非常复杂, 虽然在这个领域内进行了大量的研究工作, 但至目前对破乳剂对原油的作用机理尚无没有明确统一论断。人们广泛认同的破乳剂的作用机理主要有以下几种:

1) 相转移反向变型机理。其作用机理如图 1 所示, 该机理认为, 通过物理方法的作用, 破乳剂和水油界面膜相接触并产生连接, 原油界面膜内存在的原有天然活性物质被逐渐被置换, 而得到新的不稳定界面膜。新得到的油水界面膜具有亲水性强、牢固度差的特点。外相的水聚集凝结在一起, 其体积不断缩小, 达到一定程度后, 油水之间会产生密度差, 从而实现水与油相较好的分离。如由 W/O 型乳状液转化为 O/W 型乳状液, 使乳化剂失去乳化性能。

2) 增溶机理。该机理认为破乳剂可以很大程度上的溶解于乳化膜, 破乳剂分为水溶性的和油溶性的

两种, 破乳剂在油水界面发生了胶溶作用(如图 2 所示中的 c、d 过程), 破乳剂的这种性质决定破乳剂可以促使界面膜物质(沥青、胶质等天然乳化剂)向水中或者油中溶解, 从而使水分子和油分子脱离, 促使液滴之间的聚结作用, 降低了界面张力, 破坏了界面膜, 达到了破乳的效果。当破乳剂浓度低时, 主要是顶替作用, 破乳剂吸附并取代天然破乳剂, 破坏了乳化的稳定性; 当破乳剂浓度高时, 以溶胶作用为主, 破乳剂在自身以及天然破乳剂的双重作用下, 界面张力上升。

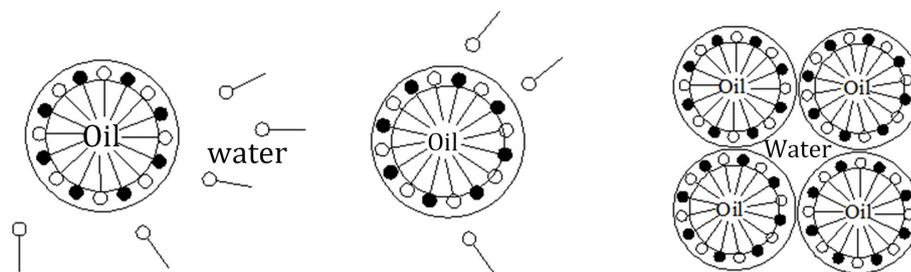


Figure 1. Schematic diagram of phase transfer reverse forma
图 1. 相转移反向变型示意图

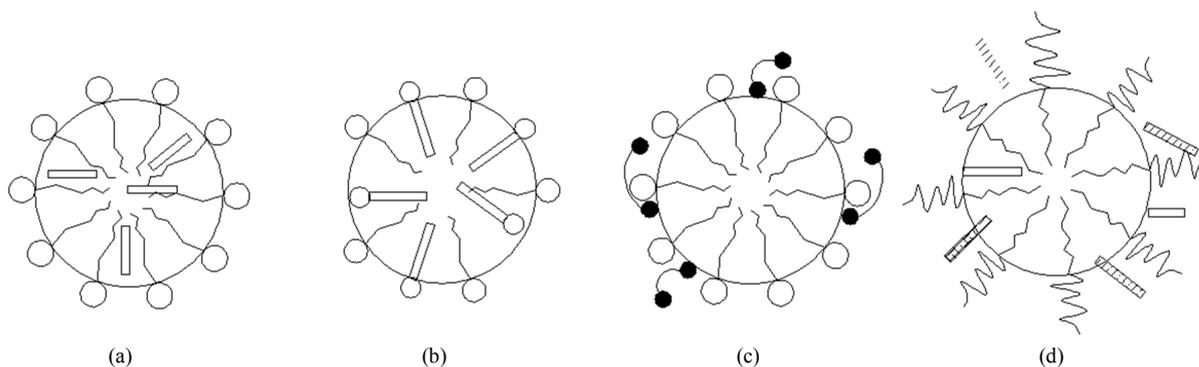


Figure 2. Schematic diagram of solubilization
图 2. 增溶作用示意图

3) 碰撞击破界面膜机理。该机理产生于大分子破乳剂的出现以后, 它认为乳状液破乳是由于破乳剂不断碰撞油-水界面膜并替换膜中的一部分活性介质。在加热或搅拌的条件下, 破乳剂分子运动加剧, 增加了与界面膜碰撞的可能性, 进而打破或者大大的降低了油水界面膜的稳定性, 由于大分子结构和空白位阻, 在油水界面构成不规则的界面膜, 有利于水滴聚集, 从而分离水, 最终破乳。

4) 褶皱变形机理。该机理是针对具有双层或多层水圈的乳液而提出的, 液珠在加热、搅拌、破乳剂的作用下, 褶皱变形, 液珠内部各层水圈相连通, 使液珠内部各层水圈相连通, 使液珠聚结而破乳。

5) 絮凝-聚结机理[8] [9]。该机理提出于非离子型破乳剂的大量应用之后。有较大分子量的破乳剂分子结合细小的液滴, 形成松散的鱼卵状“聚集体”, 这增加了液滴之间相互碰撞的机会。水滴簇彼此合并形成大的液滴, 它们由于油水密度差而沉降分离。Rajak 等[10]发现通过絮凝聚结导致水包油破乳。一般的说, 分子量越大, 所占面积越大, 破乳效果越好。

3. 破乳剂的发展

关于破乳剂的研究与应用最早出现于使用 FeSO_4 溶液对含水原油乳化液进行的破乳脱水, 之后又有使用烧碱、普通皂类(脂肪酸皂、环烷酸皂)等物质作为原油破乳剂。这些早期的原油破乳剂破乳脱水效率低下, 随后不久出现了第一代低分子量的阴离子型破乳剂, 到 20 世纪中叶开始研究并应用非离子型表面

型破乳剂,后又以聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物为主体开发的原油破乳剂。破乳剂的发展过程经历了由低分子到高分子,再到超高分子表面活性剂,由硫酸盐、磷酸盐类的阴离子表面活性剂到有机合成高分子非离子表面活性剂、按照引发剂的不同以及 PO/EO 配比不同制作的醚型破乳剂发展为 EO/PO 多嵌段聚醚的扩链破乳剂,由破乳性能差、专一性强的单一破乳剂发展到破乳性能好、灵活性强的复配破乳剂。

我国原油破乳剂的研究应用起步相对较晚。在上世纪 60 年代以前,国内的原油破乳剂主要于依赖进口。自 60 年代中期开始,随着新的有机合成技术的发展,原油破乳剂的研究应用也得到较快发展,至今已有高分子非离子表面活性剂、聚酯胺类、两性离子聚合物等原油破乳剂相继得到开发。这些原油破乳剂与其它常用的原油破乳剂的配伍性良好,适用于各类原油乳状液,特别是应用于稠油乳状液时聚结效果好,脱水速度快。到了近期,还出现了可以多次重复使用的磁性原油破乳剂,此种类型原油破乳剂可通过共沉淀法、溶剂热法等合成,使用中通过外加磁场,实现油水相的快速高效分离,且多次使用后还具有较高的破乳能力和效率[11]。

4. 原油破乳剂的类型

目前,原油破乳剂的类型较多,可适用于不同类型的原油破乳脱水过程,主要有以下一些类型。

4.1. 星形破乳剂

星形破乳剂[12] [13]是新近发展起来的一类聚合物,其结构特点是由官能内核出发,向外重复生长成三维大分子结构。该类型的原油破乳剂具有较好的抗剪切性能。星形破乳剂具有代表性的是 PAMAM,其制备方法主要是以乙二胺为引发核,通过与丙烯酸甲酯反应生成。PAMAM 破乳剂分子结构中具有极性很强的酰胺基团,能够将油水界面膜内吸附的活性因子和活性物质替换出来,削弱乳化界面膜的强度,达到破坏乳化液稳定性目的,实现原油破乳脱水效果。

在原油破乳脱水实际应用过程中,星形破乳剂具有较好的溶解性、润湿性能和渗透效应,能够较快的进入油-水界面,提高了油水分离的速率,从而对黏稠以及含水量较高的原油具有很高的适用性。在周继柱[13]等人的研究中,星形破乳剂对渤海绥中 36-1 油田油包水产出液、胜利临盘采油厂产出液和克拉玛依稠油体系均有良好的破乳效果,其应用研究表明该类型石油破乳剂对不同类型的原油均有较好的适用性。王卫前等人[14]研发的 NW-20-4 型高效破乳剂以多活泼基团的星形聚合物为起始剂,该破乳剂在塔河油田现场的对比实验中,表现出了其具有加剂量少、脱水效果好的优势。

4.2. 复配型破乳剂

随着原油开采的加剧,原油乳化结构日趋复杂,含水量增加,对破乳剂的广谱性也提出了更高的要求。复配型破乳剂可利用表面活性剂本身具有的强表面活性、润湿性、絮凝和聚结性能,以及表面活性剂间的协同作用达到较好的广谱性及高效破乳的效果[15] [16] [17]。吴宇峰、罗先桃等[18] [19]研究原油破乳脱水过程中确定了使用以 PA-1 和 PB-2 为主剂的复配破乳剂 YL-2010,应用表明其具有性能优越、脱水率高等特点。在张春兰等[20]研究的聚硅酸铝铁与聚醚复配的方案中,则综合了絮凝剂聚硅酸粘团聚集、吸附架桥性能好,以及铝盐的脱色性能,把聚硅酸铝铁与聚醚复配得到了性能良好的破乳剂。戴名扬等[21]则研究了 OP-12 复配型乳化剂在辽河稠油乳化降黏中的应用,其研究结果表明该复配性乳化剂可达到 92.95%降黏率。

4.3. 生物破乳剂

生物破乳剂实质上属于一种复配型破乳剂,原油破乳过程中如果在低浓度的破乳剂中添加适量的生物表面活性剂,原油乳状液的破乳脱水的速率会得到明显提高。冯志强等人[22] [23]的研究结果表明,单

一的生物破乳剂具有一般破乳的局限性,当生物破乳剂与化学破乳剂按照一定的比例复配时,则其具有明显的协同作用。王啸熠则在其2018年的学位论文[24]中给出了生物破乳剂产生菌株的筛选及固定化的研究,研究表明,其制备得到的生物破乳剂对乳状液的破乳效率达到82%以上。

生物破乳相对于化学破乳剂更加的环保安全,有可能取代化学破乳脱水技术。原油破乳采用生物破乳时药剂使用量相对较少,脱水速度快,相对经济安全。

4.4. 低温破乳剂

原油在开采过程的中后期会面临“三高”(高含水量、高采出程度、高采油速率),以及能源消耗巨大,温度降低快,破乳难度增加等问题,低温破乳剂的研究与应用有效的解决了这一问题。目前,低温破乳剂已逐渐在国内的各大油田应用,并取得较好的效果。报道表明,原油低温破乳剂 XP-1421 [25]、SLDE-01 [26]及 KD-25 [27]等出的破乳剂在油田原油开采的破乳脱水的实际应用中已取得了很好的成绩。

5. 结语

随着我国大型油田的原油开采进入稠质化、高含水期,且对环保越来越严格的要求,原油的破乳脱水面临的问题将更加严重,这势必对原油破乳剂的开发和利用提出了更高的要求。从国内外原油破乳过程的现状与科研理论发展的实际看,研究的方向之一是复配型破乳剂,以解决原油破乳剂破乳效果一般、配伍性差等问题,另一个方向是开发具有广谱性好的通用型破乳剂,以及重视研究有机破乳剂在废水中的残留而带来的环保问题。因此,原油破乳剂的发展将会更加重视破乳剂使用的环保、安全和高效等方面。

基金项目

江苏省环境功能材料工程实验室 A 类资助项目“基于原油破乳过程的凹土基磁性纳米材料的合成设计及性能研究”(JSEFM201807)。

参考文献

- [1] Yang, X., Wei, T. and Yu, B. (2009) Demulsification of Asphaltenes and Resins Stabilized Emulsions via the Freeze/Thaw Method. *Energy & Fuels*, **23**, 481-486. <https://doi.org/10.1021/ef800600v>
- [2] Kralova, I., Simon, S., Grimes, B.A., et al. (2011) Heavy Crude Oils/Particle Stabilized Emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, **169**, 106-127. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.09.001>
- [3] 贝歇尔. 乳状液理论与实践[M]. 傅鹰, 译. 北京: 科学出版社, 1985.
- [4] Stephenson, W.K. (1990) Alkoxyated Vinyl Polymer Demulsifiers for Crude Oil Emulsions. US, 4968449.
- [5] 杨小莉, 陆婉珍. 有关原油乳状液稳定性的研究[J]. 油田化学, 1998, 15(1): 87-96.
- [6] Kim, Y. (1996) Effect of Demulsifer Partitioning on the Destabilization of Water-In Oil Emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 1141-1149. <https://doi.org/10.1021/ie950372u>
- [7] Shetty, C.S., Nikolov, A.D., Wasan, D.T., et al. (1992) Demulsification of Water in Oil Emulsions Using Water Soluble Demulsifiers. *Journal of Dispersion Science & Technology*, **13**, 121-133. <https://doi.org/10.1080/01932699208943302>
- [8] El-Ghazawy, R.A., Al-Sabagh, A.M., Kandile, N.G., et al. (2010) Synthesis and Preliminary Demulsification Efficiency Evaluation of New Demulsifiers Based on Fatty Oils. *Journal of Dispersion Science & Technology*, **31**, 1423-1431. <https://doi.org/10.1080/01932690903223534>
- [9] 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.
- [10] Rajak, V.K., Singh, I. and Kumar, A. (2016) Optimization of Separation of Oil from Oil-in-Water Emulsion by Demulsification Using Different Demulsifiers. *Petroleum Science and Technology*, **34**, 1026-1032. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1181654>
- [11] 陈婷, 方申文, 宋先雨, 段明, 张雅丽. 磁化破乳剂的研究现状[J]. 石油化工, 2016, 45(4): 501-507.
- [12] 檀国荣. 聚酰胺-胺星形聚醚原油破乳剂的合成与性能[J]. 石油化工, 2009, 38(4): 393-393.

- [13] 周继柱, 张巍, 檀国荣, 等. 聚酰胺-胺星形聚醚原油破乳剂的合成与性能[J]. 精细石油化工, 2008, 25(5): 5-9.
- [14] 檀国荣, 张健, 靖波, 等. 聚合物驱稠油采出液处理剂研究[J]. 化学工程师, 2014, 28(1): 23-28.
- [15] Bansbach, P.L. (1970) The How and Why of Emulsions. *Oil & Gas Journal*, **68**, 87-93.
<https://doi.org/10.1177/002085237003600113>
- [16] 田宫伟, 陈颖, 王亚林, 张宏宇. 化学破乳机理及其研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(1): 155-159.
- [17] Pekdemir, T., Copur, M. and Urum, K. (2005) Emulsification of Crude Oil-Water Systems Using Biosurfactants. *Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers. Part B*, **83**, 38-46.
<https://doi.org/10.1205/psep.03176>
- [18] 吴宇峰, 罗先桃, 张林, 等. YL-2010 复配型原油破乳剂的研究与应用[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2004, 21(5): 1-4, 22.
- [19] 郑晓宇, 吴肇亮. 油田化学品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 181.
- [20] 张春兰, 陈淑芬. 复配型破乳剂的研究与应用[J]. 石油化工应用, 2015, 34(7): 92-96.
- [21] 戴名扬, 吴玉国, 李小玲, 等. 应用 OP-12 复配型乳化剂的辽河稠油乳化降黏实验研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2019(1): 10-14.
- [22] 冯志强, 杨永军, 朱成君, 等. 原油生物破乳剂的研究与应用[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2004, 28(3): 93-95, 99.
- [23] 缪永霞, 易绍金. 环保型生物破乳剂的研究及应用[J]. 油气田环境保护, 2007, 17(4): 44-45.
- [24] 王啸熠. 生物破乳剂产生菌株的筛选及固定化研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安石油大学, 2018.
- [25] 吴宗福, 黄宏权, 李永长, 等. 一种新型低温高效破乳剂的研制与应用[J]. 江汉石油学院学报, 2003, 25(1): 85-88.
- [26] 吴鲁宁, 由庆, 刘慧英. 新型低温高效破乳剂的研制与应用[J]. 精细石油化工进展, 2005, 6(11): 12-15.
- [27] 闫怀荣, 魏江伟, 苟利鹏, 张进科, 金晓红. 新型低温破乳剂 KD-25 的研制及应用[J]. 化工管理, 2018(25): 222-223.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: hjcet@hanspub.org