

文章编号: 0253-2697(2024)08-1257-13 DOI:10.7623/syxb202408008

不同单体配比的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ 对稠油微波破乳的促进效应

孙娜娜^{1,2} 马玉丽¹ 胡建波¹ 董红妹¹

(1. 西安石油大学石油工程学院 陕西西安 710065; 2. 陕西省油气田特种增产技术重点实验室, 西安石油大学 陕西西安 710065)

摘要: 为了进一步深入研究化学驱高效破乳机理, 合成了不同单体配比(丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵所占的质量分数)的新型磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$, 并通过 X-射线衍射分析、傅里叶红外光谱分析、热重分析、磁性分析等实验验证了合成效果。通过对比分析 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (单体 20%)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (单体 25%) 浓度对稠油微波破乳的影响规律可以发现: 浓度过高会抑制破乳效果, 唯有浓度适宜, 微波才会协同磁性纳米粒子进行破乳。此外, 从油滴分布以及 Zeta 电位两个角度揭示了磁性纳米粒子对微波破乳的促进机理。研究结果表明: 单独应用磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (单体 20%), 在质量浓度为 175 mg/L、沉降时间为 30 min 时, 乳状液的分水率可以达到 95.24%; 单独应用磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (单体 25%), 在质量浓度为 200 mg/L、沉降时间为 10 min 时, 乳状液的分水率可以达到 100%。在微波辐射功率为 200 W、辐射时间为 20 s 的条件下, 磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (单体 20%)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (单体 25%) 的质量浓度分别为 75 mg/L、50 mg/L, 沉降时间分别为 30 min、20 min 时, 乳状液的分水率分别可以达到 96.49%、99.10%。由此证实微波与新型磁性纳米粒子之间存在耦合协同作用, 可显著降低磁性纳米粒子的用量。

关键词: 微波; 磁性纳米粒子; 合成; 分水率; 油滴分布; Zeta 电位

中图分类号: TE357

文献标识码: A

Promotion effect of $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ with different monomer ratios on microwave demulsification of heavy oil

Sun Nana^{1,2} Ma Yuli¹ Hu Jianbo¹ Dong Hongmei¹

(1. College of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Shaanxi Xi'an 710065, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Advanced Stimulation Technology for Oil & Gas Reservoirs, Xi'an Shiyou University, Shaanxi Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to further study the efficient demulsification mechanism of chemical flooding, a new type of magnetic nanoparticle $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ with different monomer ratios (mass fraction of acrylamide and methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride) was synthesized, and this successful synthesis was confirmed through a series of characterization methods such as X-ray diffraction analysis, Fourier transform infrared spectroscopy analysis, thermogravimetric analysis, and vibrating sample magnetometer analysis. A comparative analysis was conducted on the effects of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (monomer 20%), and $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (monomer 25%) concentrations on the microwave demulsification of heavy oil. The study shows that a too high concentration can inhibit the demulsification effect, and only when the concentration is appropriate, can microwave coordinate with magnetic nanoparticles for demulsification. In addition, the promotion mechanism of magnetic nanoparticles for microwave demulsification was also revealed from the perspectives of oil droplet distribution and Zeta potential. The results show that when the magnetic nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (monomer 20%) are used alone, the diversion ratio of the emulsion can reach 95.24% at the mass concentration of 175 mg/L and sedimentation time of 30 minutes; when the magnetic nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (monomer 25%) are only used, the diversion ratio of the emulsion can reach 100% at the mass concentration of 200 mg/L and sedimentation time of 10 minutes. At the microwave radiation power of 200 W and radiation time of 20 s, the mass concentrations of magnetic nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (monomer 20%) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (monomer 25%) are 75 mg/L and 50 mg/L, and the sedimentation durations are 30 minutes and 20 minutes, respectively; the diversion ratio of the emulsion can reach 96.49% and 99.10%, respectively. The above results have confirmed that there is a coupling synergy between microwave and the new-type magnetic nanoparticles, which can significantly reduce the amount of magnetic nanoparticles used.

Key words: microwave; magnetic nanoparticle; synthesis; diversion ratio; oil droplet distribution; Zeta potential

基金项目: 西安市青年科技托举项目(095920221360)和西安石油大学研究生创新与实践能力的培养计划项目(YCS23213039)资助。

第一作者及通信作者: 孙娜娜, 女, 1987年10月生, 2016年获西南石油大学博士学位, 现为西安石油大学石油工程学院副教授, 主要从事稠油降黏和微波化学破乳技术研究。Email: bingyuxuan6666@126.com

引用:孙娜娜,马玉丽,胡建波,董红妹.不同单体配比的 Fe_3O_4 @CPAM 对稠油微波破乳的促进效应[J].石油学报,2024,45(8):1257-1269.

Cite :SUN Nana,MA Yuli,HU Jianbo,DONG Hongmei. Promotion effect of Fe_3O_4 @CPAM with different monomer ratios on microwave demulsification of heavy oil[J]. Acta Petrolei Sinica,2024,45(8):1257-1269.

化学驱采油技术导致原油乳状液的组成成分更加多样,其稳定性强,进而致使破乳工作更加困难^[1]。因此,如何环保高效地破乳一直是提高采收率领域重点探讨的问题之一。目前,化学法是采油现场普遍采用的破乳方法,广大学者对其进行了广泛而深入的研究。Wei等^[2]在非离子型破乳剂的基础上接枝羧酸盐,制备了一种新型的多支化非离子聚醚破乳剂 FYJP,对其进行脱水实验的结果表明,在 85 °C、破乳剂用量为 100 mg/L、破乳时间为 120 min 的条件下,W/O 型乳状液的最高脱水率为 94.7%。Ye等^[3]用亚硫酸氯预处理四乙二醇,并将其作为连接剂连接琥珀酰亚胺或邻苯二甲酰亚胺,然后与十二烷基苯磺酸反应,分别获得相应的两亲性和界面活性双子离子液体 STA 或 PTA。研究表明,STA 和 PTA 具有良好的界面活性和破坏沥青质界面膜的性能,具有显著的破乳能力。张和悦等^[4]研究了加热条件下清水型、聚醚型、多乙烯多胺型破乳剂对大庆油田弱碱三元复合驱乳状液的破乳效果。研究发现,温度越高,破乳效果越好,温度升高至 55 °C 时,破乳效果最好,但继续升高温度,反而出现二次乳化现象。综合而言,化学破乳法是一种有效的破乳方法,但在实际应用中,需要综合考虑其成本、适应性以及可能带来的环境污染问题。

磁性纳米粒子有着独特的磁性和纳米尺度特性^[5]。磁性决定其可以通过外加磁场进行回收利用;纳米尺度决定其具有较大的比表面积和高度的表面活性,且便于吸附。因此,广大学者将磁性纳米粒子用做破乳剂并对其进行了一系列研究。Azizi等^[6]研究了可重复使用的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒(MNPs),作为商业破乳剂的改性剂可以改善高沥青质含量的 W/O 型乳状液的破乳效果。根据统计结果分析,在最佳条件下:温度为 40 °C、破乳剂质量浓度为 300 mg/L、pH 值为 6.4、含水量为 7.5 ml、磁性纳米粒子用量为 0.033 g,最高破乳率为 97.83%。此外,将其与市售破乳剂共同使用可以使破乳率提高 10%,沉降时间缩短 6 h。Zhou等^[7]设计并成功合成了一种新型的两亲性磁性破乳剂(M-ANP),该破乳剂是将脂肪醇-非离子环氧丙烷-环氧乙烷嵌段聚醚(ANP)接枝到环氧官能化磁铁矿 Fe_3O_4 纳米粒子表面。在常温情况下,其质量浓度为 2000 mg/L 时,在 2 min 内可达到 90.0%的破乳效率。这是由于 ANP 中的亲水性聚环氧乙烷链段会与水形成氢键,促进 M-ANP 的界面吸附。此外,磁性

纳米颗粒的多功能特性(纳米尺寸、磁响应和高比表面积)促进了纳米颗粒在分散相中的转移,增强了聚结液滴的重力沉降和磁分离过程。Feng等^[8]使用 3 种商用聚醚破乳剂(AE1910、SP169 和 AR321),并将其锚定在 Fe_3O_4 纳米颗粒表面,合成了一种新的破乳剂 Fe_3O_4 @PDA@AE1910。采用红外光谱、透射电子显微镜、动态光散射、热重分析和 X 射线衍射对其进行表征分析,证明了磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 @PDA@AE1910 具有两亲性以及良好的界面活性。这些纳米颗粒可以被磁场回收和重复使用。在处理水/正癸烷乳液 8 次和处理原油乳液 3 次后,破乳效率仍高达 77.81%。但单独使用磁性纳米粒子破乳存在用量较大、不经济的问题,且目前针对磁性纳米粒子破乳的研究往往是独立的,将其与其他破乳方法相结合的研究还不够深入。

微波破乳因其具有快速高效、适用性广、可控性强以及节能环保等优点^[9],近年来受到了广大学者的关注。综合来看,微波破乳法是利用微波的热效应以及非热效应来快速实现油水分离的一种方法。这种方法相对于传统的破乳方法,具有加热速度快、高效节能等优势。但需要根据具体情况进行实验研究,优化微波破乳的参数和条件,以获得最佳的破乳效果。Diaz等^[10]介绍了微波破乳法相较于传统的破乳方法是一种快速、有效且能量损失最小的破乳方法。Lv等^[11]通过大量的实验阐释了微波加热温度和功率对破乳效率的影响。研究表明,油泥的破乳效率随着微波加热温度和功率的升高先升高、后降低,在微波功率为 700 W、加热温度为 55 °C 的条件下,破乳效率达到最大值 67.4%,且与常规加热相比,油泥破乳效率提高了 25.3%。此外,微波辐射还可以降低破乳温度、离心速度以及减少破乳时间。但单独使用微波破乳难以满足石油行业的标准和要求,往往需要结合其他破乳方法或技术,以确保更高效地对乳状液进行破乳。微波辐射能够产生高频电磁场,与磁性纳米粒子能够产生协同耦合作用,这种协同作用可以加速油滴的破碎和分离,有助于更高效地破乳,而相关研究还相对较少。

基于此,笔者团队对微波-磁性纳米粒子协同破乳进行了研究。初步研究表明^[12],单独 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作用下乳状液的分水率为 43.30%,微波协同 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作用下的分水率为 89.67%。Sun等^[13]对磁性纳米粒子法、微波辐射法和磁性纳米粒子辅助微波法的破乳效

果进行比较研究的结果显示,在 6 种用于破乳的磁性纳米粒子中, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表现出最佳的破乳性能。此外,磁性纳米粒子与微波的协同作用显著提高了破乳效率。孙娜娜等^[14]研究了微波辐射功率和辐射时间对磁性纳米粒子协同破乳的影响规律,又从微观角度揭示了其协同破乳机理。实验结果表明,仅在适当的微波辐射参数范围内两者才能实现最佳的破乳效果。以上研究表明,磁性纳米粒子存在用量大,且破乳后脱出水较为浑浊的问题。笔者在以往实验的基础上,合成了一种分散性更强的磁性纳米粒子破乳剂,并通过对比法深入探究其对微波破乳的促进效应。

1 实验设计

1.1 试剂与仪器

研究使用的油样为新疆地区稠油,含水率 < 0.48%,50℃下在剪切速率为 29.33 s^{-1} 时其表观黏度为 $3.99\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。实验所用水均为蒸馏水。实验所用试剂见表 1。

表 1 实验所用分析纯试剂

Table 1 The reagents used for experiment

试剂	生产厂家
丙烯酰胺 AM	
甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 DMC	
磁性纳米粒子 Fe_3O_4	
柠檬酸	阿拉丁(试剂)
明胶	上海有限公司
过硫酸铵	
亚硫酸氢钠	
丙酮	
无水乙醇	
两性表面活性剂十二烷基二甲基甜菜碱 BS-12	临沂市绿森化工有限公司
有机碱三乙醇胺(TEOA)	天津市百世化工有限公司

实验所用仪器主要有:MAS-II 型常压微波合成/萃取反应工作站,上海新仪微波化学科技有限公司;NanoZS90 型 Zeta 电位分析仪,英国马尔文仪器有限公司;Motic 显微镜,麦克奥迪(厦门)精密光学有限公司。

1.2 乳状液的制备

实验采用了质量分数为 1.5% 的两性表面活性剂十二烷基二甲基甜菜碱和质量分数为 0.4% 的有机碱三乙醇胺复配形成的二元活性水作为乳化剂溶液。首先,将稠油(质量分数为 70%)与乳化剂溶液(质量分数为 30%)混合,置于水浴锅(温度恒定为 25℃)中静置 30 min。随后,采用数显电动搅拌器以 1000 r/min 的速度对其进行充分搅拌,持续时间为 3 min。

1.3 乳状液的破乳

分别将磁性纳米粒子 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (单体 20%) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (单体 25%) 配成质量浓度

为 5000 mg/L 的母液并超声分散均匀,用带有刻度的一次性针管将配制好的母液按照实验所需的目标浓度计算后加入乳状液中,将加入磁性纳米粒子破乳剂的乳状液倒入比色管中并盖好塞子,均匀摇晃 300 次,以便使破乳剂分散均匀。完成以上操作后,设置微波功率为 200 W,微波辐射时间为 20 s,将加入破乳剂的乳状液倒入两口圆底烧瓶(容量为 250 mL),并将其进行微波处理。微波处理结束后,将乳状液倒入比色管,并静置于水浴锅中(温度恒定为 70℃)。共测量记录 10 次分水高度,测量的时刻分别为 2 min、4 min、6 min、8 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、1 h 数据测量记录完毕后,将其继续静置在水浴中,24 h 以后测量记录乳状液的总高。

1.4 分水率的计算

破乳实验采用瓶试法测定乳状液的分水率。分水率越高,则说明相应磁性纳米粒子的破乳性能越好。分水率的计算式为:

$$f = V_1/V_2 \times 100\% = H_1/(H_2 \times 30\%) \times 100\% \quad (1)$$

1.5 微观形貌的采集与 Zeta 电位的测量

1.5.1 微观形貌的采集

在有/无微波条件下,分别制备含有不同磁性纳米粒子 [Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (单体 20%) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (单体 25%)] 的乳状液。使用胶头滴管吸取乳状液滴,滴于载玻片上,利用光学显微镜观察其微观形貌并拍照。光学显微镜物镜的放大倍数为 40 倍,图像的分辨率为 4000×3000 。

1.5.2 Zeta 电位的测量

分别将磁性纳米粒子 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (单体 20%) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (单体 25%) 配成质量浓度为 50~200 mg/L 的母液,将其超声分散 50 min,在有/无微波处理后,使用马尔文粒度分析仪测量不同样品的 Zeta 电位,每种样品进行 5 次测定,并取平均值。

2 合成实验

2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ (单体 20%) 的合成

使用电子天平称取 AM(丙烯酰胺,质量分数为 20%)、DMC(甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵,质量分数为 20%)、 Fe_3O_4 (质量分数为 9%)、柠檬酸(质量分数为 2%) 和明胶(质量分数为 3%) 溶解在蒸馏水中。以上药剂完全溶解并混合均匀后,倒入三颈烧瓶中,固定在铁架台上,置于恒温为 40℃ 的 HH-2 数显水浴锅中。调整反应体系的 pH 值为 7,向烧瓶通入氮气 30 min。然后使用一次性针管逐滴加入质量分数为 0.3% 的过硫酸铵溶液和质量分数为 0.2% 的亚硫

酸氢钠溶液来引发反应,之后将所得溶液用搅拌器(转速为 300 r/min)连续搅拌反应 3 h,得到黑色胶状体。取出胶体,烘干后用剪刀剪碎,先将其在丙酮中浸泡 24 h,再将其在无水乙醇中浸泡 24 h,除去均聚物和残留的单体。将得到的黑色固体放在鼓风干燥箱(温度为 60 ℃)中干燥直至恒重,等其冷却后粉碎,即得到新型磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)。

2.2 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)的合成

将 AM(丙烯酰胺)、DMC(甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵)的质量分数改为 25%,其余合成条件和磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)相同,即得到新型磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)。

2.3 CPAM(单体 20%)的合成

使用电子天平称取 AM(丙烯酰胺,质量分数为 20%)、DMC(甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵,质量分数为 20%)溶解于蒸馏水中。溶液混合均匀后,倒入三颈烧瓶中,固定在铁架台上,放入恒温为 40 ℃的 HH-2 型数显水浴锅中。调整反应体系的 pH 值为 7,向烧瓶通入氮气 30 min。然后使用一次性针管逐滴加入质量分数为 0.3% 的过硫酸铵溶液和质量分数为 0.2% 的亚硫酸氢钠溶液来引发反应,之后将所得溶液用搅拌器(转速为 300 r/min)连续搅拌反应 3 h,得到透明胶状体。取出胶体,烘干后用剪刀剪碎,先将其在丙酮中浸泡 24 h,再将其在无水乙醇中浸泡 24 h,除去均聚物和残留的单体。将得到的白色固体放在鼓风干燥箱(温度为 60 ℃)中干燥直至恒重,等其冷却后粉碎,即得到 CPAM(单体 20%)。

2.4 CPAM(单体 25%)的合成

将 AM(丙烯酰胺)、DMC(甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵)的质量分数均改为 25%,其余合成条件和 CPAM(单体 20%)相同,即得到 CPAM(单体 25%)。

3 结果与讨论

3.1 物性表征

为了验证磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)的合成效果,分别对 Fe_3O_4 、CPAM(单体 20%)、CPAM(单体 25%)、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)进行一系列的物性表征(图 1)。

由图 1(a)可知,未涂层的 Fe_3O_4 纳米粒子的 XRD 曲线显示了 6 个特征衍射峰, 2θ 为 30.37°、35.67°、43.54°、53.72°、57.32° 和 63.02° 处分别对应 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶格平面^[15-17],这些晶格平面属于标准图案中磁铁矿 Fe_3O_4 的典型尖晶石结构。 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%)的

特征衍射峰几乎与 Fe_3O_4 相同。这表明 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%)成功合成。

由图 1(b)可知,CPAM(单体 20%、单体 25%)的特征吸收峰主要有 4 个:胺基($-\text{NH}_2$)在 3438.51 cm^{-1} 的波长下发生拉伸振动,酰胺基中羰基($\text{C}=\text{O}$)在 1663.33 cm^{-1} 处振动, $\text{C}-\text{N}$ 键在 1449.27 cm^{-1} 处振动,而季铵阳离子基团 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 体现在 951.71 cm^{-1} 上的峰^[18]。此外,在 Fe_3O_4 的光谱中还观察到了 560 cm^{-1} 处的 $\text{Fe}-\text{O}$ 键伸缩振动峰^[19]。比较这 3 种光谱可以看出, Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%)表现出 CPAM(单体 20%、单体 25%)和 Fe_3O_4 的吸收峰。但由于柠檬酸的引入, $\text{C}=\text{O}$ 基团在 1663 cm^{-1} 处的特征峰增强。这些结果证明成功合成了 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%)^[20]。

由图 1(c)可见, Fe_3O_4 的热谱图显示了两个拐点:①第 1 次发生在 40~180 ℃,重量损失为 0.27%,主要是由于样品中结晶水的蒸发^[21];②第 2 次发生在 250~400 ℃,重量损失为 0.52%,归因于 Fe_3O_4 在空气中发生氧化生成了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。CPAM(单体 20%、单体 25%)显示出 3 个拐点:①第 1 阶段发生在 35~180 ℃,分别对应于 11.80%、11.61% 的重量损失,这主要归因于亲水基团吸附的水蒸发。②第 2 阶段发生在 220~310 ℃,分别对应于 32.15%、31.60% 的重量损失;这一阶段的重量损失由酰胺基团的分解、亚胺化和一些酰胺基团形成的分子间氢键的断裂造成。③第 3 阶段发生在 340~460 ℃,分别对应于 74.48%、72.74% 的重量损失;该阶段的重量损失是由于 CPAM(单体 20%、单体 25%)的热分解。相比之下 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%)显示出 3 个拐点:①第 1 阶段发生在 40~180 ℃,分别对应于 7.69%、7.35% 的重量损失,这主要归因于亲水基团吸附的水蒸发。②第 2 阶段发生在 220~280 ℃,分别对应于 16.66%、16.45% 的重量损失;这一阶段的重量损失由酰胺基团的分解和相互作用以及一些酰胺基团形成的分子间氢键的断裂引起^[22]。③第 3 阶段发生在 320~400 ℃,分别对应于 26.29%、30.79% 的重量损失;该阶段的重量损失是由于 CPAM(单体 20%、单体 25%)在 Fe_3O_4 表面的热分解^[23]。这些结果表明成功合成了 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%)。

由图 1(d)可知, Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%)的剩磁和矫顽力较小,表明 Fe_3O_4 和新制备的 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%)是顺磁性的。 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%)的磁饱和强度分别是 0.12 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 、0.15 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$,相对

于 Fe_3O_4 ($1.47 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$), 其降低主要是由于 CPAM (单体 20%、单体 25%) 涂层为非磁性, 因此 Fe_3O_4 @CPAM (单体 20%、单体 25%) 的磁性受到影响。但 Fe_3O_4 @CPAM (单体 20%、单体 25%) 仍然具有很高的磁响应, 可以使磁铁有效地收集。

通过扫描电子显微镜观察了 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @CPAM (单体 20%、单体 25%) 的微观形貌 (图 2)。从

图 2(a) 可以看出, Fe_3O_4 纳米颗粒的形状基本上是球形和方形, 颗粒尺寸约为 120 nm。从图 2(b) — 图 2(c) 可以看出, 磁性纳米颗粒包埋在海绵状凝胶的表面, 大多数是不规则的四边形; Fe_3O_4 @CPAM (单体 20%、单体 25%) 颗粒的尺寸与图 2(a) 相比, 其明显大于 Fe_3O_4 纳米粒子的尺寸。这也证明了 Fe_3O_4 @CPAM (单体 20%、单体 25%) 的合成是成功的。

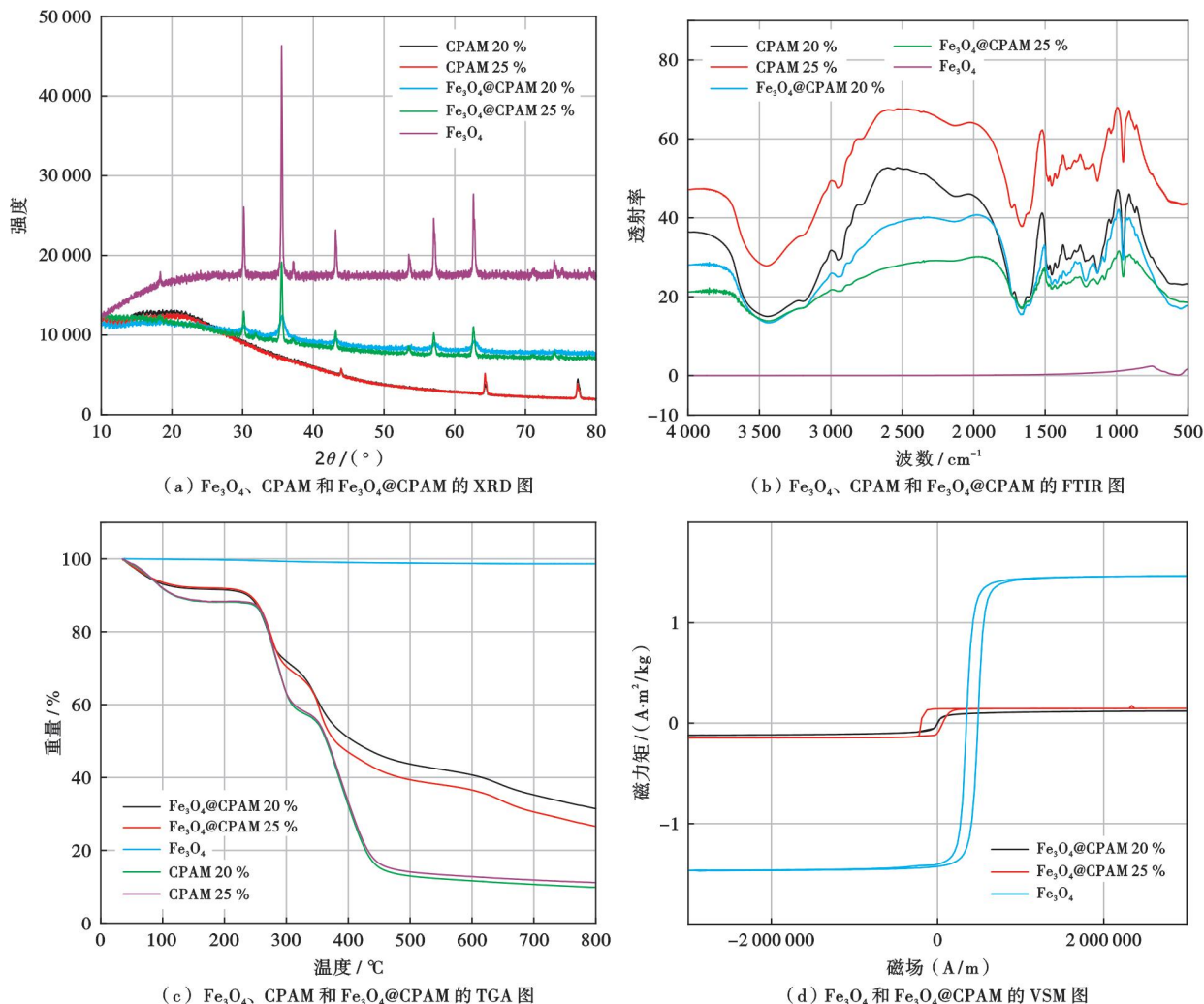


图 1 Fe_3O_4 、CPAM 和 Fe_3O_4 @CPAM 的物理表征

Fig. 1 Physical characterization of Fe_3O_4 , CPAM and Fe_3O_4 @CPAM

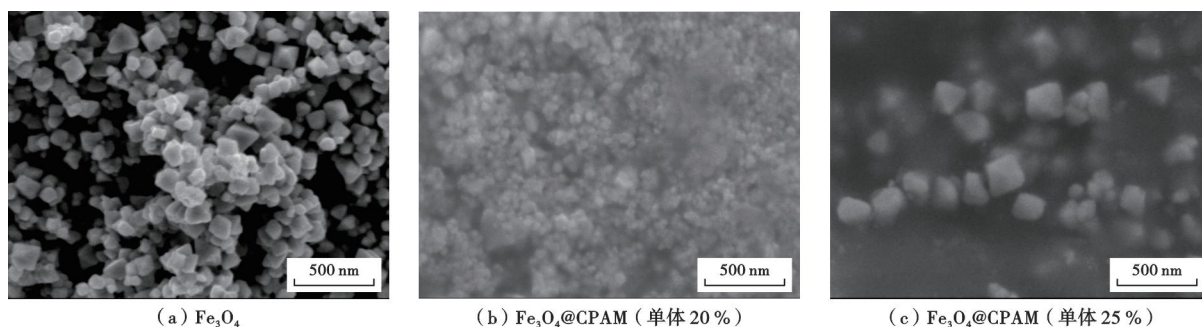


图 2 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @CPAM 的扫描电镜特征

Fig. 2 Scanning electron characteristics of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 @CPAM

3.2 Fe_3O_4 @CPAM 浓度对微波破乳的促进规律

设定微波辐射功率为 200 W, 辐射时间为 20 s, 研究在有/无微波辐射条件下, 磁性纳米粒子浓度对乳状液破乳的影响规律。实验选取磁性纳米粒子 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @CPAM (单体 20%)、 Fe_3O_4 @CPAM (单体

25%) 为研究对象, 质量浓度范围为 50~200 mg/L。实验结果如图 3 所示。

由图 3(a) 可知, 在无微波辐射条件下, Fe_3O_4 处理的乳状液的分水率随浓度的增大而增大, 其在质量浓度为 200 mg/L、乳状液沉降时间为 1 h 时达到最大分

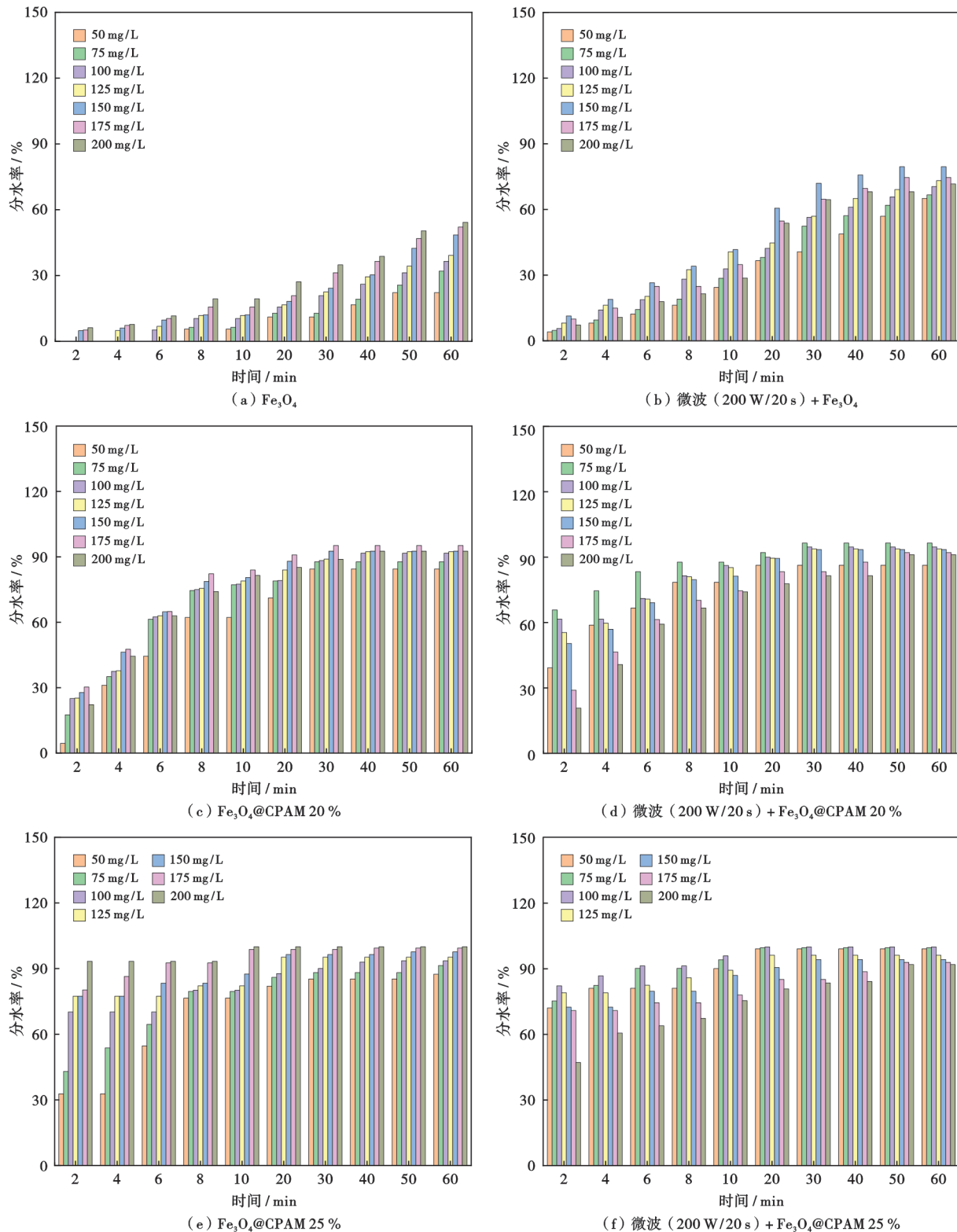


图 3 有/无微波作用下 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @CPAM 浓度对破乳效果的影响规律

Fig. 3 Effect of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 @CPAM concentration on the emulsion breaking effect with/without microwave action

水率 54.26%。由图 3(b)可知,在微波处理下,伴随 Fe_3O_4 浓度的增大分率先增大后减小,其质量浓度在 150 mg/L、乳状液沉降时间为 50 min 时达到最大分水率 79.55%,且均大于同浓度条件下 Fe_3O_4 所处理乳状液的分水率。由图 3(c)可知,在无微波辐射条件下, Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)处理的乳状液的分水率随浓度的增大先增大后减小,其质量浓度在 175 mg/L、乳状液沉降时间为 30 min 时达到最大分水率 95.24%。由图 3(d)可知,在微波处理下,伴随 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)浓度的增大,分率先增大后减小,其质量浓度在 75 mg/L、乳状液沉降时间为 30 min 时达到最大分水率 96.49%。质量浓度在 50~150 mg/L 范围内,微波辅助 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)处理的乳状液的分水率大于同浓度条件下 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)单独处理的分水率,证明此时微波对磁性纳米粒子的破乳存在促进作用;而质量浓度在 175~200 mg/L 范围内,微波辅助 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)处理的乳状液的分水率小于同浓度条件下 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)单独处理的分水率,证明此时微波对磁性纳米粒子的破乳存在抑制作用。由图 3(e)可知,在无微波辐射条件下, Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)处理的乳状液的分水率随浓度的增大而增大,其质量浓度在 200 mg/L、乳状液沉降时间为 10 min 时达到最大分水率 100%。由图 3(f)可以看出,在微波处理下,伴随 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)浓度的增大分率先增大后减小,其质量浓度在 100 mg/L、乳状液沉降时间为 20 min 时达到最大分水率 100%。在质量浓度在 50~125 mg/L 范围内,微波辅助 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)处理的乳状液的分水率大于同浓度条件下 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)单独处理的分水率,证明此时微波对磁性纳米粒子的破乳存在促进作用;而质量浓度在 150~200 mg/L 范围内,微波辅助 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)处理的乳状液的分水率小于同浓度条件下 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)单独处理的分水率,证明此时微波对磁性纳米粒子的破乳存在抑制作用。

对比磁性纳米粒子 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)在有/无微波作用下的分水率可以看出:

(1) 对于 Fe_3O_4 而言,在实验所测浓度范围内,微波对其破乳效果均为促进作用,且浓度越低,促进效果越明显,浓度越高,促进效果越差。

(2) 对于 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)而言,质量浓度为 50~150 mg/L 范围内,微波对其破乳效果均为促进作用,且在前 10 min 内,微波对其破乳效果的

促进最为明显;后 50 min 内,微波对其破乳效果仍为促进作用,但促进作用减弱;质量浓度为 175~200 mg/L 时,微波对其破乳效果均为抑制作用。

(3) 对于 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)而言,低质量浓度(50~125 mg/L)条件下,微波对其破乳效果的促进作用更明显,且浓度越低,促进效果越明显;在高质量浓度(150~200 mg/L)条件下,微波对其破乳效果的抑制作用更明显,且浓度越高,抑制效果越明显。

(4) 有/无微波作用时,在同浓度、同时刻条件下, Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)所处理乳状液的分水率是最大的, Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)次之, Fe_3O_4 所处理乳状液的分水率是最小的。

随着 Fe_3O_4 @CPAM 单体配比的增加,在有/无微波作用的条件下,处理后乳状液的分水率也随之升高。此外,高浓度的磁性纳米粒子会抑制微波破乳效果,只有在适宜浓度下,微波才能有效地促进磁性纳米粒子的破乳。

3.3 Fe_3O_4 @CPAM 浓度对微波破乳的促进机理

3.3.1 油滴分布

油滴的尺寸和分布可以从微观角度反映乳状液的稳定性^[24]。对比分析了有/无微波辐射作用下,磁性纳米粒子 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)浓度对油滴分布的影响,实验结果如图 4—图 9 所示。

在无微波作用时,随着磁性纳米粒子 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)浓度的增大,油滴逐渐变大,数量逐渐减少。随着磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)质量浓度从 50 mg/L 增大到 175 mg/L 时,油滴逐渐变大,数量逐渐减少,而后随着其质量浓度从 175 mg/L 增大到 200 mg/L,油滴逐渐变小,数量逐渐增加。这是由于无微波处理时,伴随纳米 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)浓度的逐渐增大,油水界面吸附了更多数量的磁性纳米粒子破乳剂,降低了本来油水界面膜的强度、破坏了其稳定性^[25]。在这个过程中,液滴间的剧烈碰撞促使小液滴聚并结合成大的液滴^[26](图 4、图 8),从而增强破乳效果。无微波作用时,随着磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)质量浓度从 50 mg/L 增大到 175 mg/L 时,更多的磁性纳米粒子附着在油滴表面,使其界面膜强度降低,导致乳状液的稳定性降低。此外,在油滴相互作用过程中,较小的液滴逐渐融合,形成体积更大的液滴[图 6(a)—图 6(f)],进而促进破乳;随着磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)质量浓度从 175 mg/L 增大到 200 mg/L,此时更多的磁性纳米粒子反而不利油滴的团聚和聚并^[27][图 6(f)—图 6(g)],导致破乳效果有所减弱。

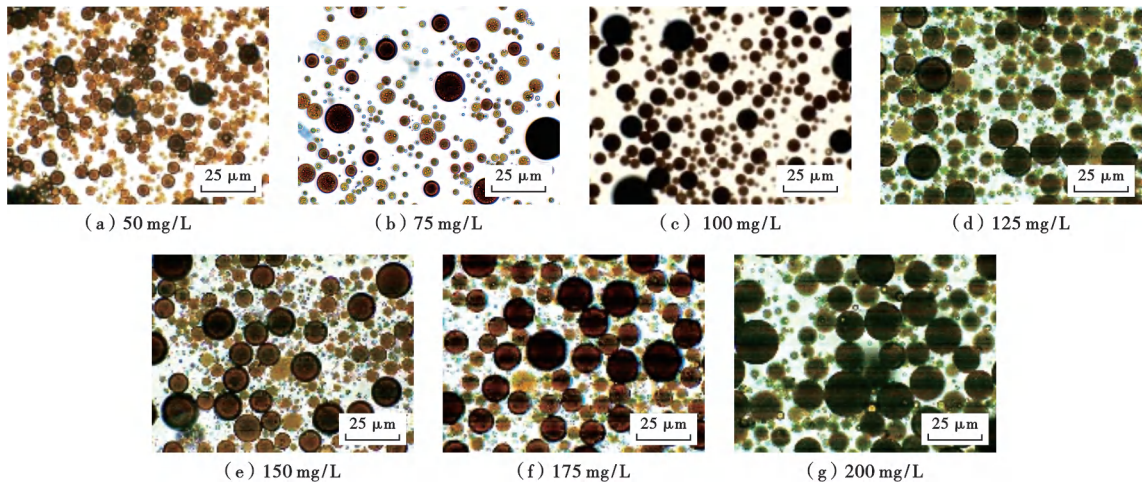


图 4 无微波作用时磁性纳米粒子 Fe_3O_4 的质量浓度对稠油 O/W 型乳状液油滴分布的影响
 Fig. 4 Effect of mass concentration of magnetic nanoparticles Fe_3O_4 on oil droplet distribution in thick oil O/W emulsion in the absence of microwave action

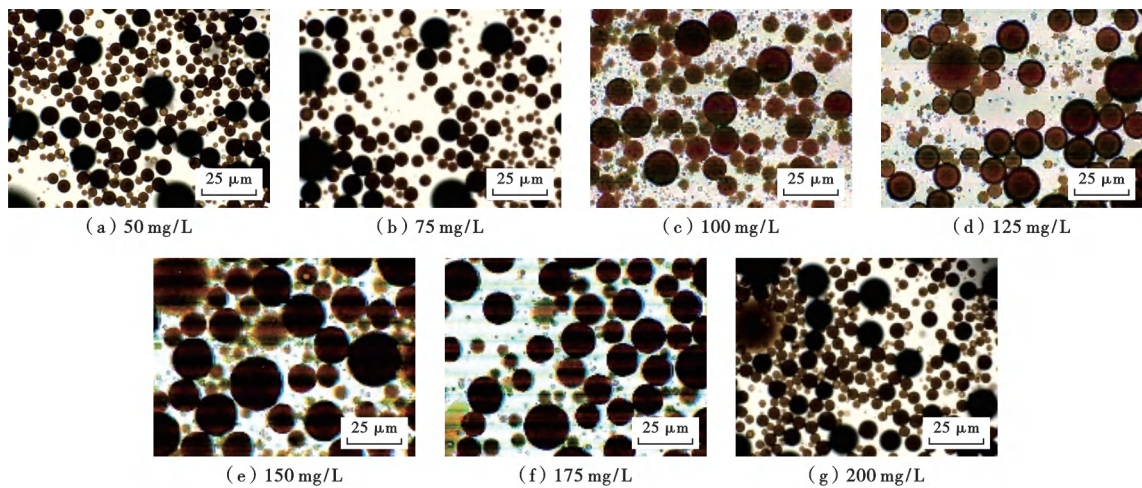


图 5 微波辐射下磁性纳米粒子 Fe_3O_4 的质量浓度对稠油 O/W 型乳状液油滴分布的影响
 Fig. 5 Effect of mass concentration of magnetic nanoparticles Fe_3O_4 on oil droplet distribution in thick oil O/W emulsion under microwave radiation

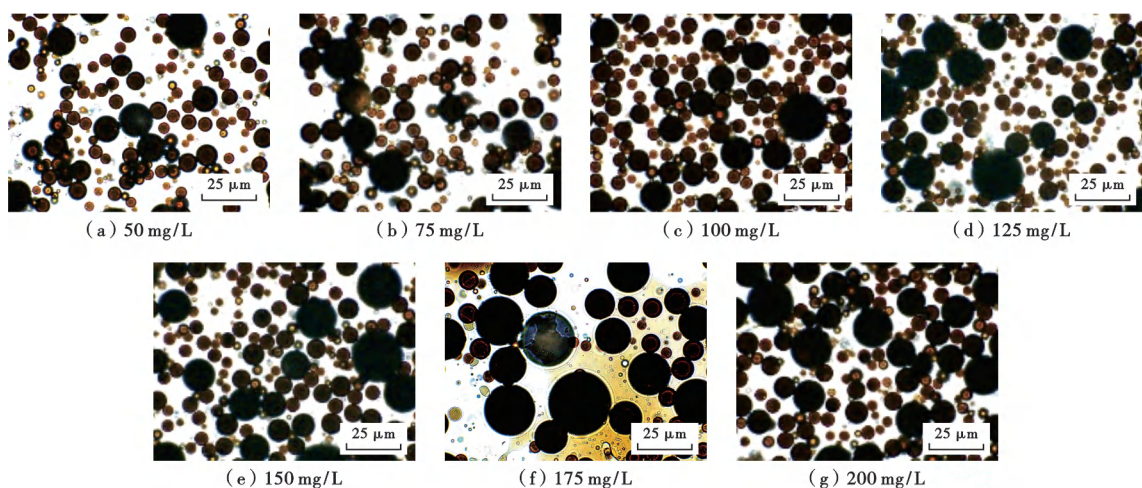


图 6 无微波作用时磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ 20% 的质量浓度对稠油 O/W 型乳状液油滴分布的影响
 Fig. 6 Effect of 20% mass concentration of magnetic nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@CPAM$ on oil droplet distribution in thick oil O/W emulsion without microwave action

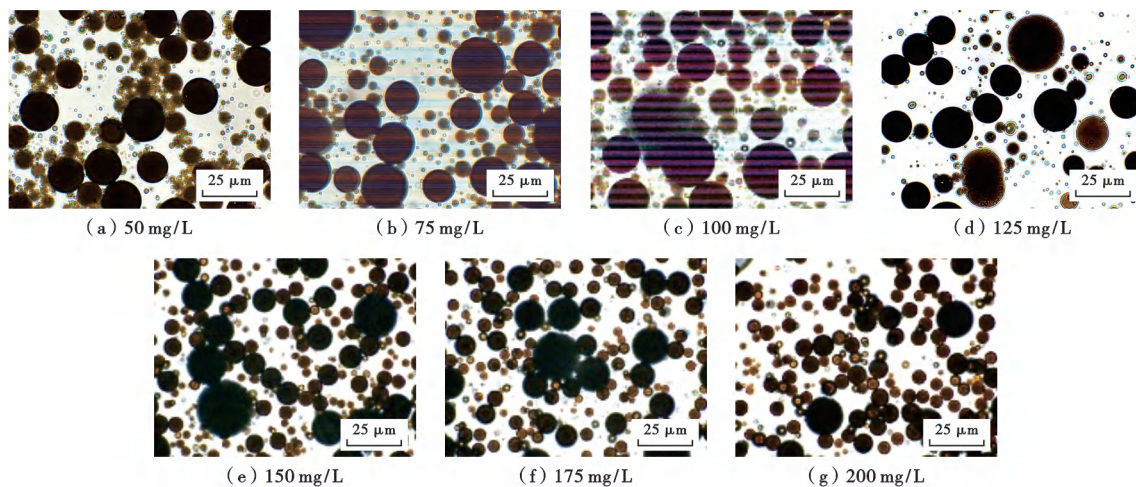


图 7 微波辐射下磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CPAM}$ 20% 的质量浓度对稠油 O/W 型乳液油滴分布的影响
 Fig. 7 Effect of 20% mass concentration of magnetic nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CPAM}$ on oil droplet distribution in thick oil O/W emulsion under microwave radiation

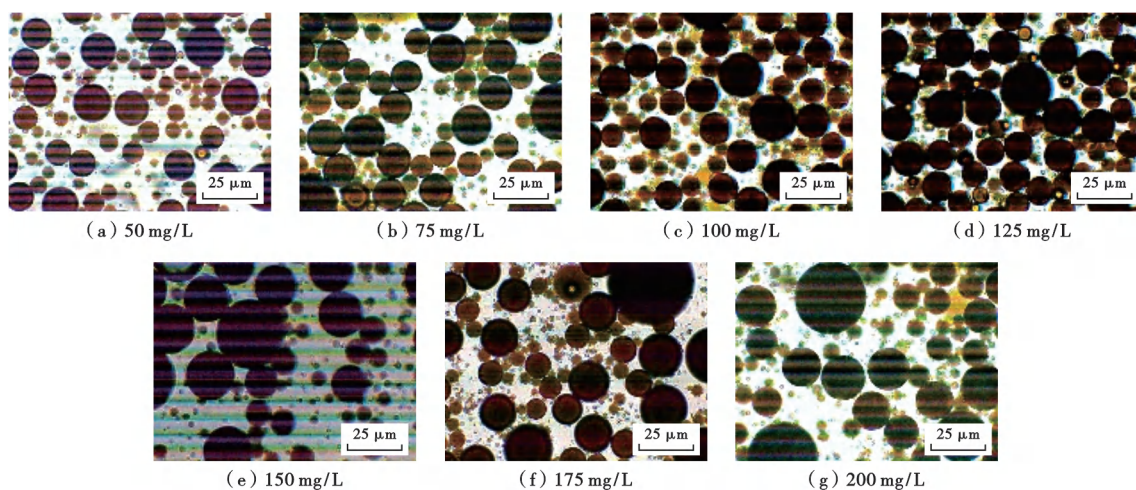


图 8 无微波作用时磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CPAM}$ 25% 的质量浓度对稠油 O/W 型乳液油滴分布的影响
 Fig. 8 Effect of 25% mass concentration of magnetic nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CPAM}$ on oil droplet distribution in thick oil O/W emulsion without microwave action

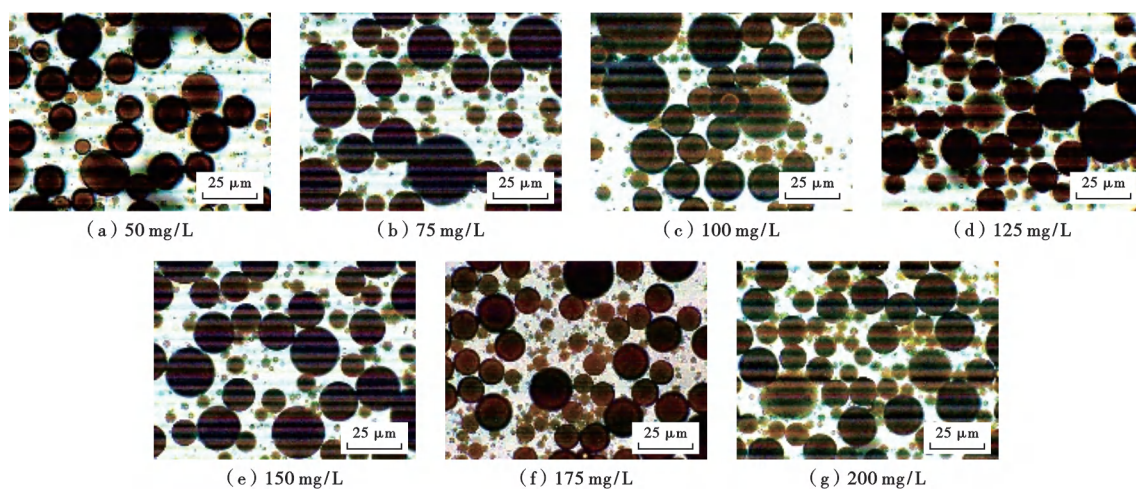


图 9 微波辐射下磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CPAM}$ 25% 的质量浓度对稠油 O/W 型乳液油滴分布的影响
 Fig. 9 Effect of 25% mass concentration of magnetic nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CPAM}$ on oil droplet distribution in thick oil O/W emulsion under microwave radiation

在微波(辐射功率为 200 W,辐射时间为 20 s)的作用下,无论是 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%),还是 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%),伴随各自浓度的增大其油滴粒径均是先增大后减小、数量先减少后增多。不同的是, Fe_3O_4 质量浓度为 150 mg/L 时,油滴粒径最大、数量最少; Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)质量浓度为 75 mg/L 时,油滴粒径最大、数量最少;而 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)质量浓度为 100 mg/L 时,油滴粒径最大、数量最少。

造成以上现象的原因为:随着磁性纳米粒子 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)浓度的增大,油滴的电磁性增强,微波作用导致油滴间的电磁力增大^[28]。与此同时,伴随磁性纳米粒子破乳剂的逐渐增多,乳状液将会产生大量的热能,加剧油滴之间的碰撞,使得油滴粒径变大,数量变少,如图 5(a)—图 5(e)、图 7(a)—图 7(b)和图 9(a)—图 9(c)所示。但浓度超过一定值后,如果继续增大其浓度,将会导致油滴尺寸缩小且数量增加,如图 5(f)—图 5(g)、图 7(c)—图 7(g)和图 9(d)—图 9(g)所示。原因在于高浓度促进了纳米粒子的聚集行为,导致油水界面上吸附的纳米粒子破乳剂逐渐减少。此外,伴随浓度的不断增大,界面膜结构从混合膜转变为颗粒膜^[29-31],这增加了液滴聚并过程中需要克服的能量壁垒,从而抑制了液滴间的聚并现象。

对不同单体配比的磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%)的油滴分布来说,在有/无微波(辐射功率 200 W、辐射时间 20 s)条件下,随着 Fe_3O_4 @CPAM 单体配比的增加,在质量浓度为 50~200 mg/L 范围内,单体配比越大,所处理乳状液中的油滴粒径越大、数量越少。

3.3.2 Zeta 电位分析

由于磁性纳米粒子的电荷性质会对油滴的电荷状态产生显著影响,鉴于此,研究了有/无微波辐射对不同浓度磁性纳米粒子 Zeta 电位的影响。实验以纳米 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%)为例,质量浓度为 50~200 mg/L,微波辐射功率为 200 W、辐射时间为 20 s,实验结果如图 10 所示。

由图 10 可以看出,在有/无微波辐射条件下,随着浓度的增大,磁性纳米粒子 Fe_3O_4 的 Zeta 电位一直在增大。在无微波辐射条件下,当磁性纳米粒子 Fe_3O_4 的质量浓度从 50 mg/L 增大到 200 mg/L 时,其 Zeta 电位也相应地从 -18.97 mV 增大到 -11.68 mV;在微波辐射条件下,当磁性纳米粒子 Fe_3O_4 的质量浓度从 50 mg/L 增大到 200 mg/L 时,其 Zeta 电位也相应地从 -17.81 mV 增大到 -10.45 mV。在同浓度条件下,微波处理的纳米 Fe_3O_4 的 Zeta 电位均高于未经微波处理的纳米 Fe_3O_4 的 Zeta 电位。

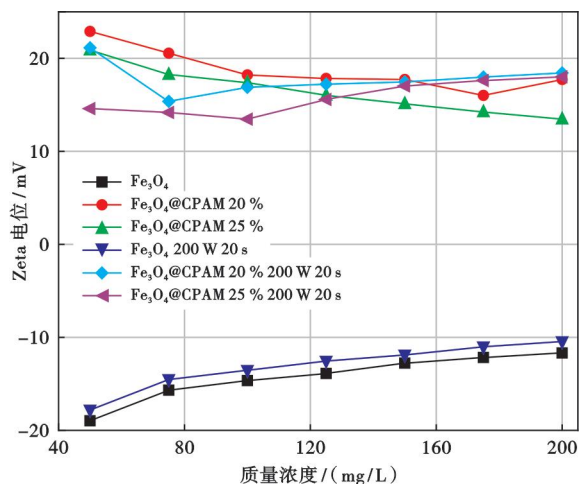


图 10 有/无微波辐射条件下不同质量浓度磁性纳米粒子 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)的 Zeta 电位

Fig. 10 Zeta potential of magnetic nanoparticles Fe_3O_4 , Fe_3O_4 @CPAM(20% monomer), Fe_3O_4 @CPAM(25% monomer) at different mass concentrations with/without microwave radiation conditions

在有/无微波辐射条件下,随着浓度的增大,磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)的 Zeta 电位均是先减小后增大,且均为正值。在无微波辐射条件下,当质量浓度从 50 mg/L 增大到 175 mg/L 时, Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)的 Zeta 电位从 22.89 mV 减小到 16.01 mV;当质量浓度从 175 mg/L 增大到 200 mg/L 时, Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)的 Zeta 电位从 16.01 mV 增大到 17.72 mV。在微波辐射条件下,当质量浓度从 50 mg/L 增大到 75 mg/L 时, Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)的 Zeta 电位从 21.13 mV 减小到 15.37 mV;当质量浓度从 100 mg/L 增大到 200 mg/L 时, Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)的 Zeta 电位从 16.88 mV 增大到 18.43 mV。当质量浓度在 50~150 mg/L 时,未经微波处理的 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)的 Zeta 电位均大于同浓度条件下微波处理的 Zeta 电位;当质量浓度在 175~200 mg/L 时,未经微波处理的 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)的 Zeta 电位均小于同浓度条件下微波处理的 Zeta 电位。

在无微波辐射条件下,随着浓度的增大,磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)的 Zeta 电位一直在减小。当质量浓度从 50 mg/L 增大到 200 mg/L 时, Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)的 Zeta 电位从 20.88 mV 减小到 13.46 mV。在微波辐射条件下,随着浓度的增大,磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)的 Zeta 电位先减小后增大。当质量浓度从 50 mg/L 增大到 100 mg/L 时, Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%)的 Zeta 电位

从 14.59 mV 减小到 13.46 mV;当质量浓度从 125 mg/L 增大到 200 mg/L 时, Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%) 的 Zeta 电位从 15.58 mV 增大到 18.01 mV。当质量浓度在 50~125 mg/L 时, 未经微波处理的 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%) 的 Zeta 电位均大于同浓度条件下微波处理的 Zeta 电位;当质量浓度在 150~200 mg/L 时, 未经微波处理的 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%) 的 Zeta 电位均小于同浓度条件下微波处理的 Zeta 电位。

在有/无微波辐射条件下, 随着 Fe_3O_4 @CPAM 的单体配比从 20% 增大到 25%, 同浓度的磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%) 的 Zeta 电位均大于 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%) 的 Zeta 电位。

对磁性纳米粒子 Fe_3O_4 来说, 在实验所测浓度范围内, 微波均起到促进作用。这是由于辐射处理下, 当纳米 Fe_3O_4 的质量浓度从 50 mg/L 增大到 200 mg/L 时, 其 Zeta 电位逐渐升高, 这一变化致使油滴表面的负电荷数量减少, 削弱了油滴之间的静电排斥作用, 因而破坏了乳状液各组分的稳定性, 分水率不断增加。

实验使用两性表面活性剂十二烷基二甲基甜菜碱作为乳化剂, 由于其在弱碱中显现为阴离子特性^[32-34], 这就使乳状液的油滴表面带有负电荷。如图 10 所示, 磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%) 和 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%) 的 Zeta 电位均为正值, 可与带有负电荷的油滴起到电中和的作用, 再加上磁性纳米粒子本身的小尺寸效应和表面效应使其容易吸附到油滴上, 有利于乳状液的破乳。

对磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%) 来说, 当 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%) 的质量浓度从 50 mg/L 增大到 150 mg/L、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%) 的质量浓度从 50 mg/L 增大到 125 mg/L 时, 微波对其破乳效果为促进作用。这是由于上述浓度范围内磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%) 的 Zeta 电位不断减小, 油滴电中和以后油滴表面富余的正电荷减少, 减弱了油滴间的静电排斥作用, 因而使得分水率不断增加。但当 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%) 的质量浓度从 175 mg/L 增大到 200 mg/L、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%) 的质量浓度从 150 mg/L 增大到 200 mg/L 时, 微波对其破乳效果为抑制作用。这是由于浓度超过最优值后, 磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%) 的 Zeta 电位不断增大, 油滴表面富余的正电荷增加, 增强了其之间的静电斥力, 这反过来提高了乳状液的稳定性, 从而导致乳状液的分水率不断降低。

对比不同单体配比的磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%) 的 Zeta 电位可以看出:

有/无微波辐射(辐射功率 200 W、辐射时间 20 s)条件下, 相同浓度的磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%) 所处理乳状液中油滴表面的正电荷总是比 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%) 所处理乳状液中油滴表面的正电荷多, 这就导致前者油滴间的静电排斥强于后者, 进而导致前者乳状液的稳定性更强, 宏观上表现为前者乳状液的分水率低于后者。

4 结 论

(1) 在有/无微波作用下, Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%) 处理的乳状液表现出最高的分水率, 其次是 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%), 而 Fe_3O_4 处理的乳状液分水率最低。

(2) 针对 Fe_3O_4 , 在实验测得的浓度范围内, 微波均呈现促进破乳效果的趋势。浓度较低时, 促进效果显著, 而随着浓度升高, 促进效果逐渐减弱。对于 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%)、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%), 在其浓度小于等于最优值时, 微波一直呈现促进破乳效果的作用。但在其浓度大于最优值时, 微波则表现为抑制破乳效果的作用。

(3) 微波会对磁性纳米粒子的 Zeta 电位产生影响, 改变电性和电荷量, 进而改变油滴间静电斥力的大小。这就会导致乳状液的稳定性发生改变, 宏观上表现为乳状液的分水率发生变化。

(4) 无微波作用下, 随着磁性纳米粒子 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 25%) 浓度增大, 油滴逐渐增大, 数量逐渐减少; 随着磁性纳米粒子 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%) 浓度增大, 油滴先增大后减小, 数量先减少后增多。在微波作用下, 不同浓度的磁性纳米粒子 [Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%)] 在特定微波功率和辐射时间条件下, 油滴的粒径表现为先增大后减小、数量表现为先减少后增多的趋势。当磁性纳米粒子 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @CPAM(单体 20%、单体 25%) 的浓度增至一定程度时, 继续增加磁性纳米粒子反而会到油滴的团聚和聚并产生不利影响, 减弱了破乳效果。

符号注释: f —乳状液的分水率; V_1 —分出水的体积, mL; V_2 —总水的体积, mL; H_1 —分出水的高度, mm; H_2 —乳状液的总高度, mm。

参 考 文 献

- [1] 孙焕泉, 刘慧卿, 王海涛, 等. 中国稠油热采开发技术与发展方向[J]. 石油学报, 2022, 43(11): 1664-1674.
SUN Huanquan, LIU Huiqing, WANG Haitao, et al. Development technology and direction of thermal recovery of heavy oil in China[J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(11): 1664-1674.

- [2] WEI Lixin, ZHANG Lin, CHAO Meng, et al. Synthesis and study of a new type of nonanionic demulsifier for chemical flooding emulsion demulsification[J]. ACS Omega, 2021, 6(27): 17709-17719.
- [3] YE Fan, SHEN Liwei, LIU Shi, et al. Demulsification of amphiphilic gemini ionic liquids and its demulsification mechanism[J]. Chemosphere, 2022, 309: 136650.
- [4] 张和悦, 王鉴, 张丽, 等. 热化学破乳对弱碱三元复合驱乳状液破乳效果影响研究[J]. 化学工程师, 2021, 35(12): 39-42.
ZHANG Heyue, WANG Jian, ZHANG Li, et al. Influence of thermochemical demulsification on demulsification of weak base ASP flooding emulsion[J]. Chemical Engineer, 2021, 35(12): 39-42.
- [5] BATLLE X, MOYA C, ESCODA-TORROELLA M, et al. Magnetic nanoparticles: from the nanostructure to the physical properties[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2022, 543: 168594.
- [6] AZIZI N, BASHIPOUR F. Demulsification of water-in-oil emulsions applying Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for demulsifier modification: experimental optimization via response surface methodology[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 216: 110806.
- [7] ZHOU Jingjing, SUI Hong, MA Jun, et al. Fast demulsification of oil-water emulsions at room temperature by functionalized magnetic nanoparticles[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 118967.
- [8] FENG Xiaojun, HE Xiao, LAI Lu, et al. Polydopamine-anchored polyether on Fe₃O₄ as magnetic recyclable nanoparticle-demulsifiers[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 617: 126142.
- [9] LIU Wei, XIAO Bing, YANG Guolong, et al. Rapid salt-assisted microwave demulsification of oil-rich emulsion obtained by aqueous enzymatic extraction of peanut seeds[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2020, 122(2): 1900120.
- [10] DÍAZ VELÁZQUEZ H, GUZMÁN-LUCERO D, MARTÍNEZ-PALOU R. Microwave-assisted demulsification for oilfield applications: a critical review[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2023, 44(10): 1884-1899.
- [11] LÜ Xu, SONG Zhanlong, Yu Jun, et al. Study on the demulsification of refinery oily sludge enhanced by microwave irradiation [J]. Fuel, 2020, 279: 118417.
- [12] 张兰新. 微波-磁性纳米粒子协同破乳研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2020.
ZHANG Lanxin. A study on synergistic demulsification of microwave-magnetic nanoparticle[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2020.
- [13] SUN Nana, JIANG Huayi, SU Ruiyu, et al. Experimental study on synergistic demulsification of microwave-magnetic nanoparticles[J]. ACS Omega, 2022, 7(40): 35523-35531.
- [14] 孙娜娜, 孙会娜, 沈莉莎, 等. 磁性纳米颗粒-微波辐射对稠油 O/W 乳状液的协同破乳[J]. 化工进展, 2022, 41(6): 3127-3137.
SUN Nana, SUN Huina, SHEN Lisha, et al. Synergistic demulsification of magnetic nanoparticle-microwave on heavy oil O/W emulsion[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(6): 3127-3137.
- [15] 徐海燕, 任嗣利, 贾卫红, 等. 磁性可回收氟化石墨烯破乳材料的制备及乳液分离性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(3): 508-517.
XU Haiyan, REN Sili, JIA Weihong, et al. Preparation of magnetically recyclable fluorinated graphene and its demulsification performance for emulsified oily wastewater[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(3): 508-517.
- [16] ZHAO Hongting, ZHANG Chuan, QI Dongming, et al. One-step synthesis of polyethylenimine-coated magnetic nanoparticles and its demulsification performance in surfactant-stabilized oil-in-water emulsion[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2019, 40(2): 231-238.
- [17] CUI Hongchao, LI Decai, ZHANG Zhili. Preparation and characterization of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified by perfluoropolyether carboxylic acid surfactant [J]. Materials Letters, 2015, 143: 38-40.
- [18] WANG Jianping, CHEN Yongzhen, GE Xuewu, et al. Gamma radiation-induced grafting of a cationic monomer onto chitosan as a flocculant[J]. Chemosphere, 2007, 66(9): 1752-1757.
- [19] LI Jie, CHEN Changlun, ZHAO Ying, et al. Synthesis of water-dispersible Fe₃O₄ @ β -cyclodextrin by plasma-induced grafting technique for pollutant treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229: 296-303.
- [20] 苏耿, 姜亚洁, 鞠洪斌, 等. 阳离子聚丙烯酰胺的合成和应用[J]. 印染助剂, 2021, 38(5): 20-23.
SU Geng, JIANG Yajie, JU Hongbin, et al. Synthesis and application of cationic polyacrylamide[J]. Textile Auxiliaries, 2021, 38(5): 20-23.
- [21] RAJ P, BATCHELOR W, BLANCO A, et al. Effect of polyelectrolyte morphology and adsorption on the mechanism of nanocellulose flocculation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 481: 158-167.
- [22] 邵亚辉. 新型阳离子聚丙烯酰胺“水包水”乳液的制备及应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
SHAO Yahui. Preparation and application of novel cationic polyacrylamide “Water-in-Water” emulsion [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [23] FENG Li, LIU Shuang, Zheng Huaili, et al. Using ultrasonic (US)-initiated template copolymerization for preparation of an enhanced cationic polyacrylamide (CPAM) and its application in sludge dewatering[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 44: 53-63.
- [24] FANG Shenwen, CHEN Bin, CHEN Ting, et al. An innovative method to introduce magnetism into demulsifier[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314: 631-639.
- [25] CHEN Ying, TIAN Gongwei, LIANG Hongbao, et al. Synthesis of magnetically responsive hyperbranched polyamidoamine based on the graphene oxide: application as demulsifier for oil-in-water emulsions[J]. International Journal of Energy Research, 2019, 43(9): 4756-4765.
- [26] GHANBARI M, ESMAEILZADEH F. Demulsification by increasing the gravitational force acting upon the dispersed phase owing to the

- adsorption/absorption of the magnetite particles[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2019, 40(11): 1581-1590.
- [27] RAYA S A, MOHD SAAID I, ABBAS AHMED A, et al. A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, 10(4): 1711-1728.
- [28] TENG Houkai, CHEN Cuiting, YAN Shu, et al. Modified hyperbranched polyethylenimine as a novel demulsifier for oil-in-water emulsions[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(10): 10108-10114.
- [29] FARROKHI F, JAFARI NASR M R, RAHIMPOUR M R, et al. An investigation on simultaneous effects of several parameters on the demulsification efficiency of various crude oils[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2017, 12(6): 1012-1022.
- [30] LIANG Chonghao, LIU Xiaoyan, JIANG Hui, et al. Dissipative particle dynamics-based simulation of the effect of asphaltene structure on oil-water interface properties [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(36): 33083-33097.
- [31] LIN Zhaoyun, ZHANG Zhe, LI Youming, et al. Magnetic nano- Fe_3O_4 stabilized Pickering emulsion liquid membrane for selective extraction and separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288: 305-311.
- [32] 鲍博, 史嘉威, 冯嘉, 等. 基于微流控技术的表面活性剂强化驱油研究进展[J]. *石油学报*, 2022, 43(3): 432-442.
- BAO Bo, SHI Jiawei, FENG Jia, et al. Research progress of surfactant enhanced oil recovery based on microfluidics technology [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(3): 432-442.
- [33] 陈家庆, 王强强, 肖建洪, 等. 高含水油井采出液预分水技术发展现状与展望[J]. *石油学报*, 2020, 41(11): 1434-1444.
- CHEN Jiaqing, WANG Qiangqiang, XIAO Jianhong, et al. Development status and prospect of water pre-separation technology for produced liquid in high water-cut oil well[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2020, 41(11): 1434-1444.
- [34] 关文龙, 蒋有伟, 郭二鹏, 等. “双碳”目标背景下的稠油开发对策[J]. *石油学报*, 2023, 44(5): 826-840.
- GUAN Wenlong, JIANG Youwei, GUO Erpeng, et al. Heavy oil development strategy under the “Carbon Peaking and Carbon Neutrality” target[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2023, 44(5): 826-840.

(收稿日期 2024-01-23 改回日期 2024-05-24 编辑 王培玺)

(上接第 1243 页)

- [31] WANG Fei, CHEN Qiaoyun. A multi-mechanism multi-pore coupled salt flowback model and field application for hydraulically fractured shale wells[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 196: 108013.
- [32] AGUILERA R. Recovery factors and reserves in naturally fractured reservoirs[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1999, 38(7): 15-18.
- [33] LIAO Kai, ZHANG Shicheng, MA Xinfang, et al. Numerical investigation of fracture compressibility and uncertainty on water-loss and production performance in tight oil reservoirs[J]. *Energies*, 2019, 12(7): 1189.
- [34] 唐勇, 杨小莹, 宋道万, 等. 平行水平裂缝系统油水相对渗透率计算新模型[J]. *重庆科技学院学报(自然科学版)*, 2016, 18(1): 28-30.
- TANG Yong, YANG Xiaoying, SONG Daowan, et al. The new calculation model of the oil-water relative permeability in parallel horizontal fracture system[J]. *Journal of Chongqing University of Science and Technology (Natural Sciences Edition)*, 2016, 18(1): 28-30.
- [35] BOURDET D, AYOUB J A, PLRARD Y M. Use of pressure derivative in well-test interpretation[J]. *SPE Formation Evaluation*, 1989, 4(2): 293-302.
- [36] 吴宝成, 李建民, 邹元月, 等. 准噶尔盆地吉木萨尔凹陷芦草沟组页岩油上甜点地质工程一体化开发实践[J]. *中国石油勘探*, 2019, 24(5): 679-690.
- WU Baocheng, LI Jianmin, WU Yuanyue, et al. Development practices of geology-engineering integration on upper sweet spots of Lucaogou Formation shale oil in Jimsar sag, Junggar Basin [J]. *China Petroleum Exploration*, 2019, 24(5): 679-690.
- [37] 王小军, 杨智峰, 郭旭光, 等. 准噶尔盆地吉木萨尔凹陷页岩油勘探实践与展望[J]. *新疆石油地质*, 2019, 40(4): 402-413.
- WANG Xiaojun, YANG Zhifeng, GUO Xuguang, et al. Practices and prospects of shale oil exploration in Jimsar sag of Junggar Basin[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2019, 40(4): 402-413.

(收稿日期 2023-08-12 改回日期 2024-04-03 编辑 王培玺)