

大庆石油学院

工程硕士专业学位论文

论文题目: O/W 型乳液的破乳研究

硕 士 生: 盛尊昌

指导教师(校内): 刘立新 副教授

指导教师(企业): 于铁成 高级工程师

2006 年 5 月 12 日

分类号: X703.5

单位代码: 10220

UDC:

学 号: G02041

大庆石油学院

工程硕士专业学位论文

论 文 题 目: O/W 型乳液的破乳研究

硕 士 生: 盛尊昌

指导教师(校内): 刘立新 副教授

指导教师(企业): 于铁成 高级工程师

申请学位级别: 工程硕士

工 程 领 域: 化学工程

提交论文时间: 2006 年 5 月 12 日

答 辩 日 期: 2006 年 6 月 18 日

授予学位日期: _____

2006 年 5 月 12 日

O/W 型乳液的破乳研究

摘 要

自从大庆油田进入高含水开发阶段以来,油田生产中产生了大量的稳定性较高的水包油型乳液。采油助剂的大量应用也使得采出液组成成分变得繁复,这使得油田回注污水的组分也更加趋于复杂化。在对油田采出液高效快速破乳的同时,对回注污水进行有效而又快速破乳,已经成为影响采油成本、原油质量、产量以及控制油田环境污染不可忽视的关键性因素。

油田回注污水受到注水压力的限制,回注污水的含油量小于 10mg/L 的要求,这就需要对乳化污水进行有效的破乳处理。为了降低油田环境的污染,十分有必要在污水排放前对含油污水进行破乳处理,以达到绿色化学的生态要求。

理论和实践都已证明在破乳过程中要尽量控制各种因素,创造出使微小的水滴聚结变大这样的条件,加速水滴沉降的油水分离过程。

本文针对破乳剂的发展历程、分类状况以及水包油型破乳剂的破乳过程和机理,还有破乳剂的性能指标,破乳剂破乳的效果评价方法以及标准都进行了系统研究,分析了水包油型乳状液的形成原因,稳定状况影响因素。同时合成了两种不同的破乳剂,进而对其破乳性能进行了综合考查和评价。

关键词:O/W 型乳状液; 破乳剂; 改性阳离子聚丙烯酰胺; 破乳; 污水含油量

Study on Demulsify of Oil-in-Water Emulsion

Abstract

Since the Daqing Oil Field has entered the high watery development of work , in the oil field production have produced massive oil-in-water emulsion fluid with high stability. The largely use of the extraction auxiliary agent has made the component of the output fluid complication, and also made the reinjection sewage's component complication. while breaking the emulsion high effectively and quickly to the output fluid, carrying on effective and the fast emulsion breaking to the reinjection sewage already becomes the noticeable crucial factor that influence of the extraction cost, the quality and the output of the crude oil as well as the control of oil field environmental pollution.

In recent years, based on the the limit of irrigation pressure of the oil field reinjection sewage and the reinjection sewage oil content be smaller than 10mg/L, this must carry on effective emulsion breaking processing to the emulsified sewage. In order to reduce the oil field environmental of pollution, It is necessary to carry on emulsion breaking processing extremely before the emissions of the oil-contained sewage to achieve the request of green chemistry ecology.

The theory and the practice had proved that, in the emulsion breaking process ,we must control each kind of factor as far as possible, and creat conditions to make the small bubble agglutination to increase, and to accelerate waterdrop subsidence of water-oil separation process.

This article studied the development course of demulsifying agent, classified condition as well as oil-in-water emulsion fluid breaking process and mechanism, It also studied the emulsion breaking performance index and the performance evaluation method as well as the standard. we have analyzed the formation reason and stable condition influence factor of the oil-in-water emulsion fluid .meanwhile we synthesized several kind of structure different demulsifying agent, and had carried on the synthesis examination and the evaluation of the demulsifying agent.

Key words:oil-in-water emulsion; demulsifier; modified CPAM demulsify; content of oil in the waste water

目 录

摘 要	I
第一章 文献综述	1
1.1 目前国内外发展现状及趋势	1
1.2 O/W 型乳液成份及其稳定存在的原因	3
1.2.1 O/W 型乳液的主要成分	3
1.2.2 衡量污水成分的几个标准	4
1.2.3 O/W 型乳液稳定性分析	5
1.3 乳状液的破乳概论	8
1.3.1 乳状液的破乳概论	8
1.3.2 阳离子型破乳剂的合成进展	9
1.4 破乳剂的破乳机理	10
1.4.1 相转移—反向变形机理	10
1.4.2 碰撞击破界面膜机理	10
1.4.3 增溶机理	11
1.4.4 褶皱变型破乳机理	11
第二章 实验部分	12
2.1 实验仪器与药品	12
2.1.1 实验仪器	12
2.1.2 主要实验药品	13
2.2 模拟 O/W 型乳液的制备	13
2.3 O/W 型破乳剂的合成	14
2.3.1 聚丙烯酰胺阳离子改性	14
2.3.2 环氧氯丙烷与混合胺反应制备阳离子 O/W 型破乳剂	15
2.4 反相 O/W 型破乳剂的破乳实验方案及方法	16
2.4.1 实验方案	16
2.4.2 无机盐-氯化物破乳剂的破乳实验方法	16
2.4.3 有机破乳剂的破乳实验方法	17
2.5 反相 O/W 型破乳剂的破乳效果评价方法	17
2.5.1 评价原理	17
2.5.2 破乳剂破乳效果的评价方法—分光光度法测定油田污水含油量	17
2.5.3 评价标准	17

2.5.4 标准曲线的测定	17
2.5.5 含油量计算公式	18
第三章 结果与讨论	19
3.1 无机盐—氯化物考察	19
3.1.1 污水中加入不同氯化物时测其吸光度数据如表 3-1 所示。	19
3.1.2 KCl 破乳剂的考察	19
3.1.3 对无机盐 (KCl) 破乳时间的考察	20
3.2 聚丙烯酰胺阳离子改性 (CPAM) 破乳剂考察	21
3.2.1 在含聚 100mg/L 的污水中加入阳离子聚丙烯酰胺的破乳效果	21
3.2.2 在含聚 200mg/L 的污水中加入阳离子聚丙烯酰胺的絮凝效果	23
3.2.3 在含聚 400mg/L 的污水中加入阳离子聚丙烯酰胺的絮凝效果描述	25
3.3 环氧氯丙烷与混合胺反应制备阳离子 O/W 型破乳剂考察	27
3.3.1 最佳合成条件的选择	27
3.3.2 产品 PEA—01 最佳用量的选择	29
3.3.3 PEA—01 的破乳效果	30
结 论	31
参考文献	32
致 谢	35

第一章 文献综述

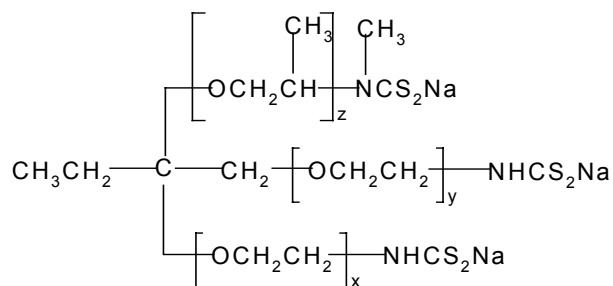
1.1 目前国内外发展现状及趋势

自从 1914 年报道 Bamickel 用 0.1%FeSO₄ 溶液在 35℃~60℃ 条件下使乳化原油破乳算起,八十多年来,先后开发出了三代产品。20 年代至 30 年代期间出现了第一代乳化原油破乳剂,主要是低分子阴离子型表面活性剂,如脂肪酸盐、环烷酸盐等。其缺点是用量较大(1000mg/L)同时效果又差,容易受到电解质影响等。40 年代前后,环氧乙烷生产的工业化,使破乳剂研究及应用发生了一次质的飞跃,出现了环氧乙烷、环氧丙烷嵌段共聚物。如 OP 型 Peregell 型、Tween 型等相对分子质量较低的非离子型破乳剂。它们的优点是耐酸、碱和盐。原油脱水效果明显提高,用量也大幅度减少,但用量也较大(100mg/L~500mg/L)。自 60 年代以后,第三代破乳剂开始出现,主要是高相对分子质量的聚醚型破乳剂。随着油田的进一步开发,原油含水量更加增大,而且随着三次采油技术现场试验规模的增大,促使新型原油破乳剂不断涌现。进入 80 年代后,由于经济、储存和生产工艺等方面的原因,单纯环氧乙烷、环氧丙烷嵌段聚醚非离子型破乳剂开始被聚胺类、聚合物型、两性离子型破乳剂所取代,其最低用量降到了 100mg/L 以下。但 these 破乳剂的最大缺点是专一性比较强。因此人们又通过改性或复配方法研制复合型破乳剂,但主剂仍为聚醚破乳剂。且主要是用于原油的破乳,而对于污水特别是 O/W 型乳液的破乳还未引起足够的重视。而且在我国对 O/W 型乳液的破乳还处于刚刚起步阶段。

在 80 年代中期,我国油田上常用的破乳剂品牌有 AE 型、AR 型、SP 型、TA 型、DPA 型和 PE 型等等。从 80 年代中期到现在,我国油田工作者在破乳剂的研制、合成方面做了大量的工作,针对油田的各自特点,研制出了一系列破乳剂,其中包括:①聚氨酯原油破乳剂;②磷酸酯型原油破乳剂;③烷基酚醛树脂型原油低温破乳剂;④反相破乳剂;⑤超高分子量聚醚原油破乳剂。

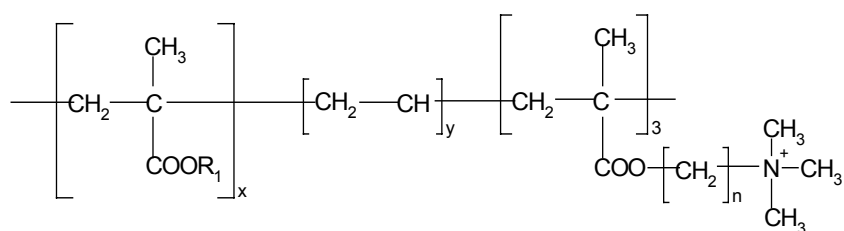
80 年代后期以来,在国外(主要是美国)对水包油型破乳剂的发展研究,典型的有两种:

1) 极性有机氮衍生物,结构如下:



它是在美国 Jefferson 公司生产的产品基础上与 CS_2 、 NaOH 反应生成二硫代氨基甲酸盐(DTC)，再与甲醛、亚硫酸氢盐发生 Mannich 反应而得到。对处理 O/W 型乳液有特效，尤其是用在处理含油污水上。专利报道瓶试时加入此物质 $5\text{mg/L} \sim 25\text{mg/L}$ ，去除水中油质可达到 $90\% \sim 95\%$ ，可以使水中含油量从几百 mg/L 可降至十几 mg/L 以下。DTC 净水剂最早应用于墨西哥湾和北海油田采出水处理系统。

2) 疏水缔合的三聚物



它是由一种水溶性单体丙烯酰胺，一个水不溶性阳离子单体铵烷丙烯酸酯和一个水不溶性甲基丙烯酸盐聚合而得，工艺比较简单，操作温度 25°C 即可。对 O/W 型乳化液破乳有效，瓶试浓度为 100mg/L 。此外，还出现了一些针对 O/W 型破乳剂。而在国内用于污水 (O/W 型乳液) 处理的破乳剂，主要是阳离子聚醚型破乳剂，它是以胺、羧酸、醇(如丙二醇)为起始剂，在酸催化作用下与环氧氯丙烷聚合为氯化聚醚，再与低相对分子质量的单胺(如二甲胺、三甲胺等)反应，阳离子化为阳离子聚醚。此种聚醚用于含油污水除油或高含水原油预脱水，显示出极好的效果。

目前，国内外研究的化学破乳剂从类型上看，主要是以非离子的聚氧乙烯、聚氧丙烯嵌段聚合物为主，采用在传统破乳剂的基础上进行改性的方法，主要有改头、换尾、加骨、扩链、接枝、交联和复配等。也有不含环氧乙烷、环氧丙烷的聚合物破乳剂。另外，现在研究的新型非化学破乳剂和破乳方法有：生物破乳剂、微胶囊破乳剂、声化学破乳、微波辐射破乳和超声波原油脱水等等。

当前，国内外原油破乳剂品种繁多，但其特点是专一性强、普遍适应性差，在二次采油和化学采油阶段，原油破乳更加困难。随着油田对破乳剂质量要求的不断提高，单纯的环氧乙烷环氧丙烷嵌段聚醚非离子型破乳剂已不能适应原油脱水的需要，正逐渐被聚合物型原油破乳剂所取代。聚合物型原油破乳剂是一种高分子线型或星型聚合物，具有破乳能力强、破乳速度快、用药量比较少、破乳温度比较低、对各类原油乳状液有较广的适应性，特别适用于稠油乳状液等特点，脱水后油变净水清，在破乳效果不低于常规破乳剂的前提下，聚合物原油破乳剂可大幅度降低生产成本。

1.2 O/W 型乳液成份及其稳定存在的原因

1.2.1 O/W 型乳液的主要成分

O/W 型乳液所含成份比较复杂,大体上可以分为污油、水垢、有机物质、腐蚀性气体、淤泥及粘土等。水垢形成的主要因素是二氧化碳分压、温度、含盐量、pH 值等。腐蚀性气体主要包括溶解的 H_2S 、溶解氧及溶解的 CO_2 等。导致 O/W 型乳液性质变化的主要因素有 pH 值、温度、压力、曝气等。

1.2.1.1 水垢

水垢是具有反常溶解度的难溶或微溶盐类。一旦水中溶解盐类的浓度超过其溶度积,达到过饱和状态时,设备粗糙的表面和杂质对结晶过程的催化作用就促使这些过饱和盐类溶液以水垢形态结晶析出。采出水中通常含有水垢及影响结垢的主要因素见表 1-1。

表 1-1 采出水中通常含有水垢及影响结垢的主要因素

Tab.1-1 The common scale and factors of scaling in the produced fluid

名称	化学式	结垢的主要因素
碳酸钙	$CaCO_3$	二氧化碳分压 温度 含盐量 pH 值
硫酸钙	$CaSO_4$	温度 压力 含盐量
硫酸钡	$BaSO_4$	温度 含盐量
铁化合物		腐蚀
碳酸亚铁	$FeCO_3$	溶解氧化
硫酸亚铁	$FeSO_4$	PH 值
氢氧化亚铁	$Fe(OH)_2$	
氢氧化铁	$Fe(OH)_3$	
氧化铁	Fe_2O_3	

1.2.1.2 腐蚀性气体

腐蚀性气体主要有 3 种:溶解氧、溶解二氧化碳及溶解硫化氢。金属在油田采出水中的腐蚀是电化学腐蚀,主要分为全面腐蚀和局部腐蚀,其中以局部腐蚀更危险。腐蚀产物主要是铁的化合物,是水垢的重要组成部分。溶解氧与铁、水相互作用生成 $Fe(OH)_3$,若 $pH > 4$, $Fe(OH)_3$ 不溶解,氧还能与铁结合形成 $Fe(OH)_3, Fe_2O_3$ 等,其中 Fe_2O_3 悬浮颗粒形成“红水”。

溶解的二氧化碳具有腐蚀性,且腐蚀速度随 CO_2 分压的增大而加快,并且只要有一点氧气,就能使 CO_2 的腐蚀性增大,温度升高会大大促进腐蚀。溶解的 H_2S 也具有腐蚀性,腐蚀产物为 FeS 。所谓“黑水”就是悬浮的 FeS , FeS 极难溶解。 H_2S 和 CO_2 结合比单一的 H_2S 腐蚀性更大,若有微量氧存在,则腐蚀更快。

1.2.1.3 细菌

细菌不但会腐蚀设备,细菌的繁殖与新陈代谢还会使固体总量增多,形成堵塞。

硫酸盐还原菌(SRB)属厌氧菌,能将 SO_4^{2-} 中的 S^{6+} 还原成 S^{2+} ,进而生成 H_2S ,随后产生铁的硫化物和氢氧化物。该菌所引起的腐蚀比其它任何细菌都更为严重。过滤器是它频繁活动的场所,是产生黑水的主要原因。黑水和细菌残骸形成粘稠黑色液体,极易造成堵塞,难以清洗。铁细菌属好氧菌,在 0.1mg/L 的氧中也能生长,能把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,形成蜂窝状团胶的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不但能够造成堵塞, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 层下的缺氧条件又为厌氧的 SRB 提供良好的生活繁殖条件,使钢材产生垢下坑蚀。

腐生菌(TGB)也称粘泥形成菌,属于好氧菌,能依赖烃类生存,是能够在固体表面产生稠密粘液物的细菌,不但能造成堵塞,其粘膜下的缺氧条件还很适宜 SKH 的生长。

上述 2 种细菌虽然生存条件不同,但常常共生,相互依存,其结果必然加速腐蚀。

1.2.1.4 污油

含油污水中的烃类成份复杂,其中石蜡、沥青质、胶质在温度较低时为可压缩性固体,随温度的升高而呈液化趋势。含油污水的温度一般在 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 范围内,它们在这个温度范围内有一定的粘度,但主要以固态悬浮物的形态存在而原油存在的主要形态为液态(分散油和乳化油)。首先,污油可以在过滤层中引起“乳状堵塞”;其次,可以与水中固体颗粒牢固粘结在一起,增加了堵塞效应。使反冲洗极其困难;再次,过滤时水中的油能被过滤介质孔隙中不动的油所捕捉,若过滤介质为亲油性则可直接被过滤介质捕捉。

1.2.1.5 砂子及淤泥

砂子及淤泥主要成份为微粒状的硅酸盐,它们化学性质稳定,几乎不与任何东西发生反应,通常以颗粒的形式存在水垢中,易形成堵塞而难以被化学药剂清洗掉。一般在垢的本体被溶解以后,可以用高强度的气液混吹法将它们从过滤介质的孔隙中吹出。

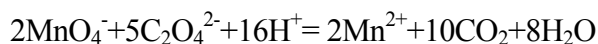
1.2.2 衡量污水成分的几个标准

1.2.2.1 化学耗氧量(COD)

化学耗氧量是环境水质标准及废水排放标准的控制项目之一,它可以定义为:在一定条件下,采用一定的强氧化剂处理水样时所消耗的氧化剂的量,通常以相应的氧量(O_2)

mg/L) 表示。

水中所含还原性物质有各类有机物, 亚硝酸盐, 亚铁盐, 硫化物等, 主要是有机物, 因此 COD 被作为衡量水中有机物相对含量的指标。COD 的测定方法有重铬酸钾法、酸性高锰酸钾法和碱性高锰酸钾法。本实验采用酸性高锰酸钾法。在酸性条件下往水中加入过量 KMnO_4 , 加热煮沸后水样中有机物质被 KMnO_4 氧化, 过量的 KMnO_4 则用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 来还原:



最后用 KMnO_4 溶液回滴过量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 计算出水样的耗氧量。

1.2.2.2 含油量

含油量是指被测水样中能够溶解于特定溶剂中而收集到的所有物质, 其中包括溶剂从酸化水样中萃取并在试验过程中不挥发的所有物质。

基准油: 本标准所提到的基准油是指与被测水样含有相同油质的原油或被测水样中的油被溶剂萃取后, 在规定温度下, 经蒸发、烘干、恒重后所得到的组分。

在本实验中我们采用的方法是, 测得待测水样的吸光度, 然后利用基准油标准曲线, 得到含油量。

1.2.3 O/W 型乳液稳定性分析

扩散双电层越厚, 负电位值越大, 油珠排斥力就越大, 油珠越不易聚结, 乳状液越稳定。阴离子水包油型的乳状液能稳定存在是由于油珠表面带负电荷, 电荷紧密地吸附在油珠上, 与电性相反的离子在附近形成了一个双电层, 即 Stern 双电层, 负电型破乳剂增加了油珠表面负电荷, 对该类乳状液的破乳没有显著的效果, 而阳离子型破乳剂对该类乳状液有良好的破乳效果, 能中和油珠表面负电荷, 促使油滴聚结。例如在室内合成了一种阳离子型表面活性剂, 并对影响合成的因素进行了分析, 以达到促进原油破乳, 提高破乳速度, 改善水的澄清度和油水界面的作用。

乳状液是一个多相体系, 其中至少有一种液体以液珠的形式均匀地分散在一个不和他混溶的液体之中, 液珠的直径通常大于 0.1 微米。通常把乳状液以液珠形式存在的一相称为分散相(亦称为不连续相), 另一相称为分散介质(或连续相)。

两种不相混溶的液体放在一个容器内激烈的搅动便可得到乳状液, 但是这种乳状液极不稳定。通常加入乳化剂可以使其稳定性增加, 由于乳化剂分子在油水界面上定向吸附并形成坚固的界面膜, 同时增大了扩散双电层的有效厚度, 并且使得双电层的电位分布宽度和陡度增大, 使油质高度均匀地分散在水中, 从而使乳化液具有相当高的稳定性。因此要使乳化液失去稳定性, 就必须设法消除或减弱乳化剂保护乳化液稳定的能力, 也就是破坏油-水界面上的吸附膜, 以减少分散离子所带的同种电荷量, 最后实现油水分

离的效果,从而达到破乳的目的。由此可见,破乳是处理乳化液废水的关键所在。

油田污水中含有油质、悬浮物、添加剂以及其它有碍注水、易造成注水系统腐蚀、结垢的不利组分。所采用的技术包括重力分离、粗粒化、浮选法、过滤、膜分离以及微生物法等十几种方法。各油田或区块的水质成分比较复杂、差异也比较大,处理后回注水的水质要求也不一样,因此处理工艺应有所选择。研制新型设备和药剂,开发新工艺,应用新技术成为油田污水处理发展的新趋势,特别是对新型药剂的研发更是迫在眉睫。

破乳剂是油田和炼厂的重要油田化学剂。目前,对破乳剂的研究主要有改头^[1-2]、换尾^[3]、加骨^[4]、扩链、接枝、交联、复配等方法对非离子聚氧乙烯和聚氧丙烯嵌段聚合物进行改性。改头是指选择、设计和合成具有活泼氢的起始剂。通常采用的起始剂有酚类、醇类、脂肪酸、脂肪胺类等。除此之外,糖类如戊糖、己糖及它们的衍生物和低聚糖化合物也可作为起始剂。以哌嗪或其衍生物为起始剂,与环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷或它们的混合物进行聚合反应,可得到破乳效果很好的破乳剂。另外,哌嗪经季铵化后,生成的破乳剂具有杀菌、防腐、絮凝等功效。M-41T型破乳剂是以咪唑啉为起始剂,氢氧化钠为催化剂合成而得到的不同嵌段顺序、不同比例、不同分子质量的系列破乳剂,它们对稠油污水破乳的作用明显。用二元羧酸酯与多胺反应,得到酰胺基多胺起始剂,然后与环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷进行嵌段聚合反应,得到的破乳剂对油包水型和水包油型乳状液破乳效果都很好^[33]。利用两种多官能团化合物A和B反复进行反应,可得到结构复杂、相对分子质量大的树枝状破乳剂,例如,以乙二胺乙醇为起始剂,和间苯三甲酸甲酯进行酰胺化缩合反应,得到以苯环为中心,末端为羟基的三支链产物,然后和间苯三甲酸甲酯继续反应。如此重复下去,就可得到逐级支化而呈树状的星型聚合物^[5-7]。该类破乳剂用量少、破乳效果好。换尾是利用化学方法将同类或不同类的聚合物端基进行酯化而得到的新的破乳剂。此法是增大相对分子质量的有效方法之一。例如,用一系列脂肪酸与聚醚破乳剂进行酯化改性,改善了原有破乳剂的脱水性能。扩链是采用适当的化学方法,用双官能团活泼氢化合物作扩链剂,将相对分子质量较低的聚合物连接起来,形成线形分子,使相对分子质量成倍或几十倍地增加,以增强破乳效果。当预聚物具有3个以上活泼官能团时,则可能发生交联,生成网状破乳剂。常用的扩链剂或交联剂为二元羧酸或二聚脂肪酸、酸酐、异氰酸酯等,用四丙烯琥珀酸酐作扩链剂,也可取得很好的破乳效果。接枝是利用特殊的化学反应使高分子链上的某些官能团与其它化合物反应,从而在分子中引入一定相对分子质量或具有特殊官能团的支链,增大相对分子质量或局部改变分子的结构,使分子破乳效果增强。例如,将C₃~C₂₀的二元酸、二元酸酐或二元羧酸酯(如马来酸酐或其聚合物)和多乙烯多胺(至少有2个C和2~5个以上的氨基)进行缩聚反应,然后在碱催化下与环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷反应,使N部分或全部烷氧基化,得到的破乳剂分子结构就像在原来的缩聚产物分子上接上了一个个聚氧乙烯支链。该破乳剂既可以用于水包油型乳液,又可以用于油包水型乳液的破乳,例

如将聚丙烯酸接到一类以酚醛树脂为起始剂的聚醚分子上, 该类破乳剂对稠油污水有较好的脱水性能。

扩张粘弹性是界面重要的动态性质, 它的微观基础是发生在界面及其附近的微观弛豫过程, 研究扩张粘弹性对阐明乳状液稳定及破乳机理有重要意义。

吸附在液液或气液界面上的表面活性物质形成的界面膜具有一定的粘弹性, 当液膜局部形成使膜有破裂危险的薄点时, 局部表面积的增加将导致局部界面张力的增大, 从而形成能够修复此凹陷的界面张力梯度。表面活性物质的这种对抗形变的能力可用界面扩张模量来描述, 其微观作用机理是发生在界面附近和界面上的多种弛豫过程(如界面与体相间的扩散弛豫、分子内弛豫、胶团破裂的弛豫等)导致了界面膜具有一定的粘性。

一般而言, 破乳剂体相浓度的增大既能增大破乳剂的界面浓度, 同时也会增大从体相向新生成界面通过扩散补充破乳剂分子的能力。破乳剂界面浓度的增大会导致界面形变时更高的界面张力梯度, 膜的弹性增大; 而破乳剂分子从体相向新生成界面的扩散补充, 降低界面张力梯度, 会导致扩张模量幅度和扩张弹性的降低。破乳剂浓度较低时, 界面浓度的增加对弹性的影响占主导地位, 膜弹性随浓度增大而增大。当界面上吸附达到饱和时, 膜弹性达到最大, 继续增加浓度只会增加从体相向新生界面扩散补充破乳剂分子的趋势, 尤其在临界胶束浓度之后, 紧挨着界面的亚层上存在胶束, 这种扩散补充增强的幅度更大, 因此膜弹性开始明显减弱。上述实验现象与采用小幅低频振荡法得到的结果是一致的。

在低频率处, 两种破乳剂的扩张模量均接近于零; 在中间频率范围内, 扩张模量随扩张频率的增加而增大; 在高频率处, 扩张模量的幅度均接近于极限扩张弹性。在中间频率范围内, 扩张模量随破乳剂浓度增大在接近临界胶束浓度处出现一个极大值; 在高频端, 极限扩张弹性随破乳剂浓度增大而出现一个极大值。同时还发现, 界面上和界面附近的微观弛豫过程的数目随破乳剂浓度增加而增加, 其贡献也呈规律性变化。这个实验结果与文献采用小幅低频振荡法研究得到的实验结果是一致的, 这说明用弛豫法进行油水界面的扩张粘弹性的研究是完全可行的。乳状液的稳定性由膜的强度、液膜流变性 & 界面流变性等因素共同决定。某些体系界面扩张性质的数值远大于界面剪切性质。

表面活性物质都能吸附在气液或液液界面上形成单层膜, 从而导致了界面张力的下降。界面由于表面活性物质的存在而具有一定的弹性, 同时当界面面积发生扰动时, 表面活性物质在界面上和界面附近存在多种弛豫过程, 如界面上单分子重排、界面与体相间的扩散弛豫、界面上特殊结构(如液晶等)的弛豫等过程, 这些弛豫过程导致非零的粘性。表面活性剂在油水界面上形成的单分子膜一般为可溶膜, 具有一定的粘弹性。研究界面扩张粘弹性质有助于弄清发生在界面膜内和附近的主要的弛豫过程, 加深对界面膜微观性质的认识, 为泡沫和乳状液稳定性的研究提供理论依据。破乳剂的扩张模量的幅度随频率增大而增大。在不同工作频率条件下, 两种破乳剂扩张模量的幅度随破乳剂浓度增

大在接近临界胶束浓度出现一个极大值。大于此浓度，扩张模量的幅度随浓度增加急剧降低。

对于破乳剂而言，衡量其破乳性能好坏的主要指标有脱水率和脱水速率，最终脱水率是由降低界面张力的能力决定的，与界面张力降低至最低点的时间无关。

油田污水主要包括原油脱出水(又名油田采出水)、钻井污水及站内其它类型的含油污水。油田污水的处理根据油田生产、环境等因素可以有多种方式。当油田需要注水时，油田污水经处理后回注地层，此时要对水中的悬浮物、油等多项指标进行严格控制，防止其对地层产生伤害。如果是作为蒸汽发生器或锅炉的给水，则要严格控制水中的钙、镁等易结垢的离子含量、总矿化度以及水中的油含量等^[8-10]。如果处理后排放，则根据当地环境要求，将污水处理到排放标准。我国一些干旱地区，水资源严重缺乏，如何将采油过程中产生的污水变废为宝，处理后用于饮用或灌溉，具有十分重要的现实意义。对于注水开采的油田，从注水井注入油层的水，其中大部分通过采油井随原油一起回到地面，这部分水在原油外运和外输前必须加以脱除，脱出的污水中含有原油，因此被称为油田采出水。随着油田开采年代的增长，采出液的含水率不断上升，有的区块已达到90%以上，这些含油污水已成为油田的主要注水水源。随着油田外围低渗透油田和表外储层的连续开发，对油田注水水质的要求更加严格。钻井污水成分也十分复杂，主要包括钻井液、洗井液等。钻井污水的污染物主要包括钻屑、石油、粘度控制剂(如粘土)、加重剂、粘土稳定剂、腐蚀剂、防腐剂、杀菌剂、润滑剂、地层亲和剂、消泡剂等，钻井污水中还含有重金属。其它类型污水主要包括油污泥堆放场所的渗滤水、洗涤设备的污水、油田地表径流雨水、生活污水以及事故性泄露和排放引起的污染水体等。

石油开采产生的原油污水中主要污染物是原油和悬浮物，包括可溶性的固体、悬浮和乳化的原油、固体颗粒、 H_2S 等。其中除油是原油污水处理的重要环节，而污水中由于含有人工化学添加剂。如混凝剂、防腐剂、乳化剂、杀菌剂、分散剂、清防蜡剂及防垢剂等化学药剂，使得部分乳化油难以除去。比如David报道的气浮工艺流程可能获得回注地层的净化水，但是对付乳化严重的采油废水和稠油原油污水处理效果不佳。

1.3 乳状液的破乳概论

1.3.1 乳状液的破乳概论

近些年来，乳状液的破乳机理研究多集中在液滴聚结过程的精细考察和破乳剂对界面流变性质的影响等方面。但由于破乳剂对乳状液的作用非常复杂，尽管在这个领域进行了大量的研究工作，目前对破乳机理尚无统一论断。一般认为，乳状液的破坏需经历分油、絮凝、膜排水、聚结等过程。破乳剂加入后朝油水界面扩散，由于破乳剂的界面活性高于原油中成膜物质的界面活性，能在油水界面上吸附或部分置换界面上吸附的天

然乳化剂,并且与原油中的成膜物质形成具有比原来界面膜强度更低的混合膜,导致界面膜破坏,将膜内包复的水释放出来,水滴互相聚结形成大水滴沉降到底部,油水两相发生分离,达到破乳的目的。Kotsaridou 等人认为,水溶性破乳剂是通过取代界面粗乳化剂,破坏乳液界面膜,或改变界面层的润湿性,产生界面非活性配合物而引起破乳;而油溶性破乳剂除取代天然粗胶体外,其机理是基于通过加入破乳剂的中和作用,造成界面膜破坏,从而使乳液破坏。Hartland 等人采用对称平面平行膜的模型描述了破乳剂的作用。在无破乳剂的体系内液滴界面膜吸附沥青质等天然乳化剂,两个液滴的聚结膜发生薄化使天然乳化剂分子在界面上的浓度分布不均形成负的界面张力梯度,这种状况使膜排水作用降低;加入破乳剂后,破乳剂扩散到界面上空缺的地方,由于相同界面浓度下,破乳剂降低界面张力的能力高于天然乳化剂,使膜中的界面张力降低,阻止沥青质的转移,形成正的界面张力梯度,加速膜排水过程。

破乳剂的破乳过程一般分为3个阶段:①破乳剂加入乳状液中后,让它分散在整个油相中,并能进入被乳化的水珠上;②破乳剂渗入到乳化水珠的保护层,并使保护层脆弱变皱破坏,保护层破坏后,被乳化的水珠互相接近并接触;③水珠聚结,被乳化的水珠从连续相分离出来。

破乳过程的关键步骤是液滴间液膜的消失,从两个液珠的相互作用来观察破乳的机理。实验表明两个液珠合并时,可分为两步(1)夹在两液珠间的液体介质排液,使液珠间的液体介质变薄;(2)薄液膜破裂。

化学破乳的机理比较复杂,总结起来有如下几点:①化学破乳剂较乳化剂具有更高活性,分散到油-水界面上,可将乳化剂排掉,自己构成一个新的易破裂的界面膜。这种膜在重力沉降和电场作用下,更易破裂,便于油、水分离成层;②化学破乳剂具有反相作用,可使W/O型乳状液反相成O/W型。在反相过程中,乳化膜破裂;③化学破乳剂对乳化膜有很强的溶解作用,通过溶解使乳化膜破裂;④化学破乳剂可以中和油-水界面膜上的电荷,破坏受电荷保护的界面膜。无机盐对乳状液破乳也有一定的规律,一般来讲:①正离子电荷越大,破乳效果越好。②随着同价金属离子半径减小,其破乳能力增强^[4]。

1.3.2 阳离子型破乳剂的合成进展

针对O/W型乳液的破乳,通常采用阳离子型有机破乳剂。常用的有聚丙烯酰胺接枝及共聚物、环氧氯丙烷反应物、季铵盐类、亚胺类等。

聚丙烯酰胺接枝阳离子化或阳离子单体聚合都可以得到阳离子化的聚丙烯酰胺。这类絮凝剂是世界上目前研究得最多的一类阳离子型絮凝剂。国内外学多学者对其合成及应用进行了深入的研究^[11-16]。聚丙烯酰胺接枝主要有以下几种方式:一是先羟基化再季铵盐化反应;二是通过Mannich反应进行阳离子化,这是我国目前工厂企业生产阳离子

聚丙烯酰胺絮凝剂的主要方法,已经具有小量工业生产的能力;三是利用丙烯酰胺和其他阳离子单体的共聚反应。一般说来,只要是具有烯基的阳离子型单体就可以与丙烯酰胺进行共聚。作为一种发展成熟的絮凝剂,它在石油工业、环境保护、造纸、纺织等行业都获得广泛的应用。

具有代表性二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)的均聚物及和其他单体的共聚物,是季铵盐类 O/W 型乳液的破乳剂。它们具有电荷密度高、水溶性好、高效无毒的特点。国外从 50 年代初期就已经开始研究。国内山东大学的赵华章等人对这类絮凝剂从合成方法,结构的 IR, ¹HMR 表征,除浊性能,脱色性能等各个方面进行了系统的研究^[17-23]。

环氧氯丙烷与胺进行缩聚可以得到高分子化合物用于含油污水处理^[24-28]。根据所使用的胺的性质不同,可以得到不同品种、不同性能的阳离子破乳剂。这类阳离子破乳剂与其他破乳剂相比最大的特点是,他们能使用在含氯分散相的水分散体系中,而不与氯化物起作用,从而在含氯分散相的水分散体系中使用,不会降低其絮凝效果,而其他阳离子絮凝剂却做不到这一点。其它的阳离子破乳剂还有聚乙烯咪唑啉-丙烯腈衍生物、聚亚胺等^[29-31]。

1.4 破乳剂的破乳机理

关于原油破乳剂的破乳机理,国内外有大量报道。破乳剂的作用机理较复杂,主要有以下几种:反相破乳机理、絮凝-聚结破乳机理、碰撞击破界面膜破乳机理、电荷中和机理等^[32-41]。对于某种特定的原油乳液和破乳剂而言,破乳作用机理可能是多种机理并存或是某种破乳机理起主要作用。

1.4.1 相转移—反向变形机理

尽管乳状液存在许多稳定的因素,但是从热力学观点看,乳状液是不稳定体系。即使最稳定的乳状液其最终的平衡也应是两相分离,破乳是必然结果,只是方式和时间的差别而已。加入了破乳剂,发生了相转变,即能够生成与乳状液类型相反的破乳剂(反相破乳剂)。这类破乳剂与憎水的乳化剂作用生成络合物,从而使乳化剂失去了乳化性能。这一机理对于水包油型比较实用。

1.4.2 碰撞击破界面膜机理

在加热或搅拌的条件下,破乳剂有许多机会碰撞乳化液的界面膜或吸附于界面膜上,或排潜部分表面活性物质,从而击破界面膜,使其稳定性大大降低,发生了絮凝聚结而破乳。

1.4.3 增溶机理

所使用的破乳剂，一个分子或少数几个分子即可形成胶束，这种高分子线团或胶束对乳化剂分子起到增溶作用，从而引起破乳作用。

1.4.4 褶皱变型破乳机理

水包油型的乳状液中油珠表面带有大量的负电荷,扩散层很厚,油滴之间排斥力占主导地位,处于相对稳定状态。加入破乳剂后,油滴表面电荷被中和一部分,扩散层变薄,颗粒距离变小。但其表面仍带有相当多的负电荷,排斥力仍占主导地位,油珠仍能稳定存在。加入的破乳剂增多,油珠表面的电荷被中和的越多,扩散层变得越薄^[37]。Zeta 电位进一步降低,在增加破乳剂投量时,颗粒表面电荷几乎完全被中和,Zeta 电位更低,甚至可以降到零,扩散层更薄,甚至可以消失。在范德华力的作用下两个油珠相互吸引从水中分离出来,从而达到破乳的目的。

第二章 实验部分

2.1 实验仪器与药品

2.1.1 实验仪器

实验仪器	仪器产地
721 型分光光度计	上海市第三分析仪器厂
8002 型电热水浴锅	上海市医疗器械五厂
6155 型电动搅拌机	上海市标本仪器厂
250ml 三口瓶	天津市欣维尔玻璃仪器厂
250ml 四口瓶	天津市欣维尔玻璃仪器厂
温度计	北京玻璃仪器厂
冷凝管（直型）	北京玻璃仪器厂
滴液漏斗	北京玻璃仪器厂
真空泵	上海华新仪器厂
分液漏斗（250ml）	北京玻璃仪器厂
超级恒温水浴	辽阳市实验仪器厂
品氏毛细管粘度计	复旦大学教学仪器设备厂
冷凝管（球型）	北京玻璃仪器厂
电热套	河南省巩义玻璃厂
克氏烧瓶	天津市南郊区小站东风玻璃厂
支管烧瓶	天津市南郊区小站东风玻璃厂
原子吸收分光光度计 AA320 仪器	瑞典

2.1.2 主要实验药品

药品	厂家	纯度
二甲胺水溶液	沈阳新西化学试剂厂	分析纯
环氧氯丙烷	天津化学试剂六厂	分析纯
十二胺	中国医疗上海化学试剂站	分析纯
氢氧化钠	哈尔滨化工化学试剂厂	分析纯
二硫化碳	天津化学试剂六厂	分析纯
乙二胺	天津化学试剂六厂	分析纯
盐酸	天津化学试剂六厂	分析纯
硫酸	天津化学试剂六厂校化工厂	分析纯
柴油	公主岭市化学试剂厂	
甲醛	天津化学试剂一厂	分析纯
甲酸	哈尔滨化学试剂厂	分析纯
无水乙醇	上海试纸厂	分析纯
pH 试纸	海化学试剂采购供应站分装厂	
聚丙烯酰胺(PAM)	辽宁抚顺化工六厂	化学纯
聚丙烯酰胺(PAM)	天津化学试剂一厂	工业纯
硫酸二甲酯		分析纯

2.2 模拟 O/W 型乳液的制备

本实验所使用的 O/W 型乳液为模拟其成分所自行配制，配制过程主要经过以下三个步骤：

1、O/W 型乳液的矿化度

所模拟的污水矿化度见表 2-1。

表 2-1 O/W 型乳液的化学成分表 (mg/L)

Tab. 2-1 The component of O/W emulsion (mg/L)

K^+Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	矿化度
1195.4	9.0	1.8	806.7	2.4	1660	98.2	3712

2、我们所使用的是聚驱 O/W 型乳液，是利用部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)作为聚驱驱油所产生的，里面残留有部分水解聚丙烯酰胺。因此，在配制时加入一定量的聚丙烯

酰胺，其含量根据需要配制为 100mg/L，200mg/L 和 400mg/L，搅拌均匀以备用。

3、乳化原油

在乳化前称取一定量的大庆原油，用石油醚溶解，加入到前面配制好的具有一定矿化度和聚丙烯酰胺含量的水中。用乳化机以 1000r/min 的速度乳化 20 分钟，静置一天后，将上层析出的油移出，称取质量，得到要配制的 O/W 型乳液。应用公式：

含油量 = (加入的原油质量 - 析出的原油质量) / 乳化的水体积

可以计算出最终得到的含油污水的含油量(mg/L)，以备参考。

注：由于所配乳液的稳定性能欠佳，实验前所使用的模拟水包油型乳液，要在实验前一天配制，所使用时间以三天为限。

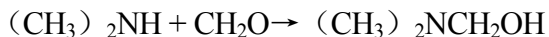
2.3 O/W 型破乳剂的合成

2.3.1 聚丙烯酰胺阳离子改性

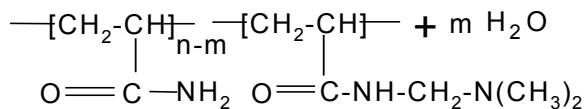
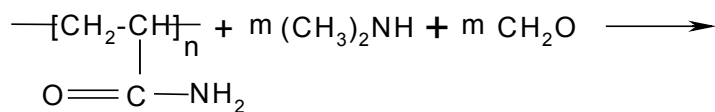
1、合成原理

水溶性阳离子聚丙烯酰胺简称 CPAM，外观为粘稠状胶体，聚丙烯酰胺（PAM）是一种比较新型的功能高分子水性聚合物，非离子的 PAM 分子结构单元上含有与单体一样的活泼酰胺基团，可以与许多物质发生反应，生成不同的衍生物。胺甲基化丙烯酰胺就是由 PAM 与甲醛、二甲胺发生胺甲基化反应而制备的衍生物。

甲醛与二甲胺的反应式如下：



酰胺合成化学反应式如下：



2、合成步骤：

- (1) 取一定量的甲醛与二甲胺溶液，混合，自然冷却。
- (2) 取一定量的聚丙烯酰胺溶解为一定浓度的溶液，置于三口烧瓶中，放在温度为 35℃ 的恒温水浴锅内。
- (3) 将冷却后的甲醛与二甲胺的混合溶液加入盛有聚丙烯酰胺溶液的三口烧瓶中搅拌三小时。

向三颈瓶

吸光度。

2.4.3 有机破乳剂的破乳实验方法

用 100ml 烧杯,加入待试污水样 40ml, 放在恒温水浴预热 5 分钟, 然后向烧杯中加入一定量所要考察的破乳剂, 加入后立即摇晃 50 次。30 分钟后取清液测其吸光度。

2.5 反相 O/W 型破乳剂的破乳效果评价方法

2.5.1 评价原理

对含油污水O/W破乳剂来讲, 由于油水分速度, 到油相中, 大部分破乳剂进入水相中。进入水相的破乳剂脱出水中含油。因此, 对于含油污水破乳剂的评价, 最好分别从对油相的脱水效果和水相的除油效果进行评价, 既适用于大庆油田目前的一段加药工艺^[40], 又与研制的二段加药工艺相配套, 使污水破乳剂的评价方法更加合理。与生产实际结合起来, 保证所用破乳剂能满足污水处理需要。对于油田污水来说, 将污水中的油质用溶剂汽油萃取出来, 含油量与浓度在一定范围内呈线性关系, 将萃取液在分光光度计上进行比色, 测得吸光度并通过计算就可以得到含油量。

2.5.2 破乳剂破乳效果的评价方法—分光光度法测定油田污水含油量

根据《中华人民共和国石油天然气行业标准》SY/T0530-93 标准规定, 本标准适用于含油量大于 1.5mg/L 的油田采出水, 注入水以及水处理过程中所涉及到的油田污水含油量的测定。

2.5.3 评价标准

污水的含油量要求小于 10.0mg/L。

2.5.4 标准曲线的测定

取干燥油 0.0500g, 用石油醚做溶剂, 配制成 1000mg/L 的基准溶液 50mL。

取配制好的溶液分别稀释成不同浓度的溶液, 在波长 430nm 的条件下, 用分光光度计测定其各自的透光率 T 和吸光度 A, 记录见表 2-2。标准曲线见图 2.1。

表 2-2 透光率和吸光度

Tab. 2-2 Permeation and absorbency

含油量(mg/L)	5.00	10.0	50.0	100
吸光度 A	0.005	0.009	0.058	0.126
透光率 T (%)	98.8	97.9	87.3	74.7

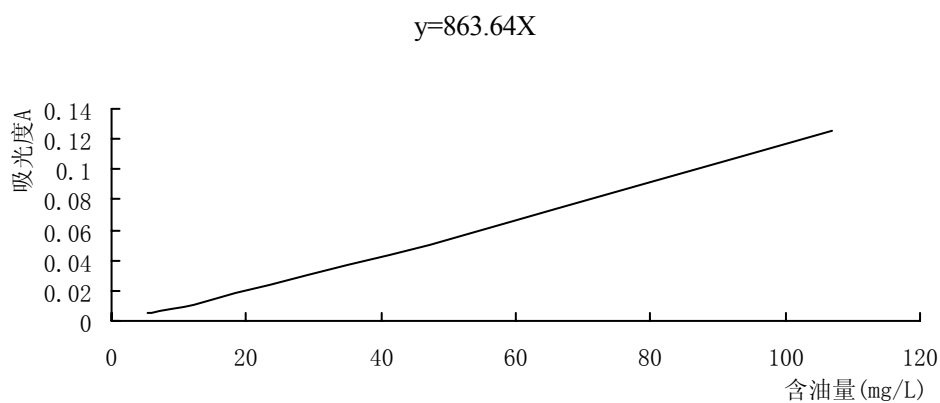


图 2.1 标准曲线

Fig2.1 Standard curve

2.5.5 含油量计算公式

$$C_0 = N E V_0 / K V_w$$

式中: C_0 -----被测水样的含油量, mg/L

E -----被测水样的吸光度

V_0 -----萃取液总体积, mL

V_w -----被测水样的体积, mL

K -----吸光倍数, L/mg

N -----稀释倍数

第三章 结果与讨论

3.1 无机盐—氯化物考察

3.1.1 污水中加入不同氯化物时测其吸光度数据如表 3-1 所示。

表 3-1 不同类型破乳剂的破乳效果
Tab. 3-1 The effect of different demulsifier

无机盐	摩尔浓度(mol/l)	吸光度(E)
NaCl	0.8	0.291
MgCl	0.8	0.217
AlCl	0.8	0.190
CaCl	0.8	0.236
KCl	0.8	0.327
ZnCl	0.8	0.278

由数据可知正离子电荷越大，破乳效果越好。破乳好坏的顺序为： $Al^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Zn^{2+} > Na^{+} > K^{+}$ ，由此可得出规律：同价金属离子半径越小，其破乳能力越强。原因是金属离子半径越小，其周围的电场强度越大，使油珠扩散双电层的有效厚度减小，其双电层的电位分布宽度和陡度降低，从而更易于破乳。

当然，在相同条件下，对于同一种无机盐有一最佳的破乳用量。如在上图中的 $AlCl_3$ 。

3.1.2 KCl 破乳剂的考察

由图 3.1 可以看出，随着 KCl 加入量的增大，污水的吸光度逐渐减小；当 KCl 的加入量约为 2 mol/l 时污水的吸光度最小，之后随着加入量的增多，吸光度变化不明显。所以我们可以得出：对于无机盐 KCl 破乳剂，其临界破乳浓度为 2 mol/L。

表 3-2 对无机盐破乳 (KCl) 用量的考察
Tab. 3-2 Review of the dosage of inorganic salt

KCl质 量 浓 度 (mol/l)	吸光度 (E)
0.2	0.432
0.3	0.401
0.4	0.365
0.5	0.350
1.0	0.238
1.5	0.173
2.0	0.160
2.5	0.168
3.0	0.168
3.5	0.170

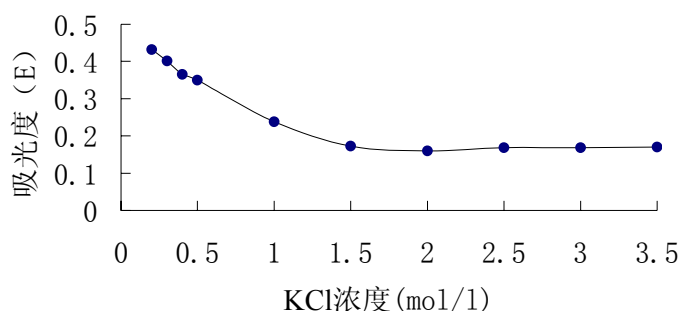


图 3.1 对无机盐破乳 (KCl) 用量的考察
Fig3.1 Review of the dosage of inorganic salt

3.1.3 对无机盐 (KCl) 破乳时间的考察

由表 3-3 可得出如下规律：①在摩尔浓度相同的条件下，金属离子化合价越高，其离子破乳能力越强；②在金属离子化合价相同的条件下，金属离子半径越小，其破乳能力越强。这可能是因为金属离子半径越小，离子周围的电场强度越大，使油珠扩散双电层的有效厚度减小，其双电层的电位分布宽度和陡度降低，从而更易于破乳。③破乳时间对破乳剂效果有很大的影响。破乳时间越长，污水的吸光度越小，破乳效果越好。所以，尽管破乳剂的用量相同，但在不同的条件下破乳剂对污水的处理效果会有很大的差别。

表 3-3 对于 KCl 破乳条件的分析
Tab.3-3 Condition of demulsification with KCl

破乳时间为 2h		破乳时间为 5h	
KCl 浓度(mol/L)	吸光度(E)	K C l 浓 度 (mol/L)	吸光度(E)
0.2	0.530	0.2	0.432
0.3	0.525	0.3	0.401
0.4	0.510	0.4	0.365
0.5	0.481	0.5	0.350
1.0	0.365	1.0	0.238
1.5	0.270	1.5	0.173
2.0	0.238	2.0	0.160
2.5	0.202	2.5	0.168

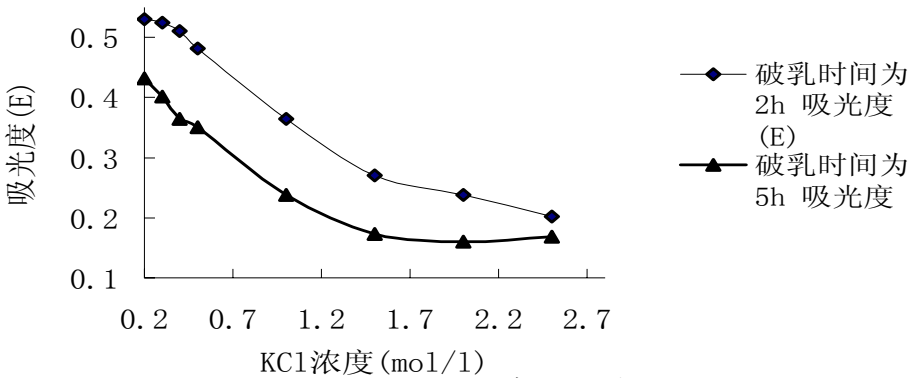


图 3.2 对于 KCl 破乳条件的分析

Fig3.2Condition of demulsification with KCl

3.2 聚丙烯酰胺阳离子改性(CPAM)破乳剂考察

3.2.1 在含聚 100mg/L 的污水中加入阳离子聚丙烯酰胺的破乳效果

表 3-4 在 30℃，含聚 100mg/L 的污水中加入 CPAM 的效果评价

Tab.3-4 30℃, The effect of CPAM added in sewage include polymer 100mg/L

加剂量(mg/L)	90	120	150	180
透光率 T(%)	86.1	88.7	92.4	81.3
吸光度 A	0.064	0.050	0.033	0.088

反应很快，絮体迅速卷曲，挂壁，而且絮体少，较稳定，但是也有少量浮在上层。絮体颜色加深。水体颜色，由于挂壁无法看清。由表格看出，在加剂量为 150mg/L 时，得到最佳效果，但是水体的清澈程度仍然没有达到要求。

表 3-5 在 33℃，含聚 100mg/L 的污水中加入 CPAM 的效果评价

Tab. 3-5 33℃, The effect of CPAM added in sewage include polymer 100mg/L

加剂量(mg/L)	90	120	150	180
透光率 T(%)	83.2	87.6	88.6	63.8
吸光度 A	0.083	0.055	0.051	0.193

反应很快，产生的絮体迅速卷曲，挂壁，絮体量少且稳定，但是也有少量浮在上层。由于挂壁无法看清水体颜色，但是较之上述 30℃时的水均要混浊一些。由表格中透光率数值我们可以看到，此温度下的絮凝效果明显的没有 30℃时好。

表 3-6 在 37℃，含聚 100mg/L 的污水中加入 CPAM 的效果评价

Tab. 3-3 37℃, The effect of CPAM added in sewage include polymer 100mg/L

加剂量(mg/L)	90	120	150	180
透光率 T(%)	78.5	76.0	87.3	54.6
吸光度 A	0.104	0.118	0.058	0.262

反应迅速，絮体快速卷曲，挂壁，絮体量少且稳定，也有少量浮在上层。由表中数据我们看出这个温度下的透光率更低，效果更差。水体较之上述两个温度下的更为混浊。

表 3-7 在 40℃，含聚 100mg/L 的污水中加入 CPAM 的效果评价

Tab. 3-7 40℃, The effect of CPAM added in sewage include polymer 100mg/L

加剂量(mg/L)	90	120	150	180
透光率 T(%)	76.5	59.4	65.1	55.9
吸光度 A	0.115	0.226	0.185	0.250

絮体迅速卷曲挂壁，也有少量上浮。絮体数量很少，而且很稳定，但是颜色较深。而且水体颜色很混浊，效果非常不好。由表中数据我们看出，此温度下的透光率非常低，根本没有达到要求。

为了清楚的表示在含聚 100mg/L 的污水中，温度对于无机聚合絮凝剂的絮凝效

果的影响,我们将上述四个表格中的数据绘制在图 3.3 中。

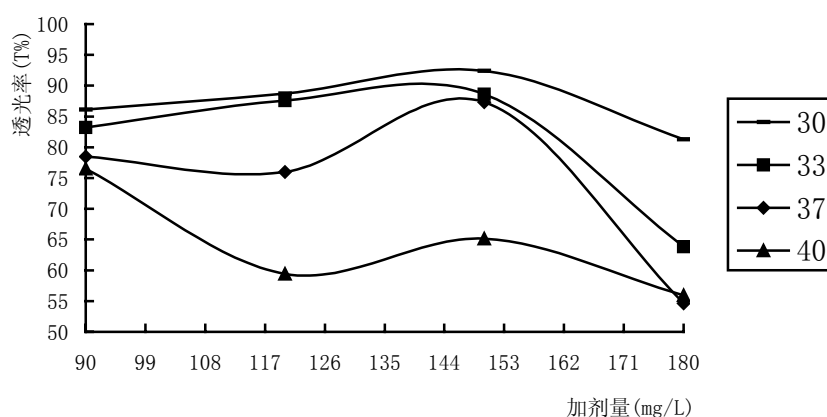


图 3.3 含聚 100mg/L 时,不同温度下的加剂量和透光率的关系

Fig3.3 The relation of dosage and permeation under different temperature include polymer 100mg/L

由图 3.3 我们看出,在含聚 100mg/L 的情况下,随着加剂量的增加,透光率在大体上是先提高然后降低,也就是说存在一个最佳值。在加剂量相同的情况下,随着温度的升高,透光率逐渐下降,这就是说提高温度并不能增加 CPAM 的絮凝效果。而且由曲线的不规则性,我们还可以看出,阳离子聚丙烯酰胺它的絮凝受其结构和絮凝机理的影响,效果有很大的波动性。并且,无论在什么温度下,透光率都没有达到很高,这也说明它对于聚驱污水的处理效果并不明显。

3.2.2 在含聚 200mg/L 的污水中加入阳离子聚丙烯酰胺的絮凝效果

表 3-8 30℃, 在含聚 200mg/L 的污水中加入 CPAM 的效果评价

Tab. 3-8 30℃, The effect of CPAM added in sewage include polymer 200mg/L

加剂量(mg/L)	90	120	150	180
透光率 T(%)	75.9	81.7	80.9	81.3
吸光度 A	0.124	0.088	0.090	0.089

加入药剂后,迅速产生絮体,并且卷曲,聚团,挂壁,也有一部分上浮或悬浮,絮体稳定,颜色较深。但是,水体乳白不清。从表 3-5 中的数据我们看到,透光率并不是很高,没有达到我们采用的标准中要求的数值。

表 3-9 33℃, 在含聚 200mg/L 的污水中加入 CPAM 的效果评价

Tab. 3-9 33℃, The effect of CPAM added in sewage include polymer 200mg/L

加剂量(mg/L)	90	120	150	180
透光率 T(%)	64.8	78.5	78.0	73.8
吸光度 A	0.187	0.106	0.106	0.132

反应快速, 絮体迅速卷曲挂壁, 也有少量上浮, 但是絮体很稳定。絮体的颜色还是很深。水质很不清, 浑浊, 根本没有达到我们的要求。由表 3-6 中的数据我们不难看出, 透光率很低, 远远无法达到预期的标准。

表 3-10 37℃, 在含聚 200mg/L 的污水中加入 CPAM 的效果评价

Tab. 3-10 37℃, The effect of CPAM added in sewage include polymer 200mg/L

加剂量(mg/L)	60	90	120	150	180
透光率 T(%)	68.2	60.5	72.5	66.1	63.3
吸光度 A	0.164	0.215	0.139	0.180	0.196

迅速发生反应, 絮体快速卷曲挂壁, 有少量上浮, 但是絮体很稳定, 不会因为轻轻的摇晃就分散。絮体的颜色仍然很深。水体更加浑浊, 絮凝效果很差。由表 3-7 中数据我们得到结论, 在这个温度下, 絮凝效果非常不好, 透光率很低。

表 3-11 40℃, 在含聚 200mg/L 的污水中加入 CPAM 的效果评价

Tab. 3-11 40℃, The effect of CPAM added in sewage include polymer 200mg/L

加剂量(mg/L)	60	90	120	150	180
透光率 T(%)	58	60.2	70.5	64.3	58.3
吸光度 A	0.219	0.203	0.188	0.192	0.216

加入药剂后, 迅速反应, 产生絮体, 卷曲挂壁, 絮体稳定, 颜色较深。但是水质较上述温度下的更为浑浊, 没有明显的效果。由表 8 中的数据我们得出, 在这个温度下的絮凝基本没有效果, 透光率极低。

为了更明白的表示, 污水在含聚 200mg/L 时, 温度对于阳离子有机絮凝剂的絮凝效果的影响, 我们将表 3-8 至表 3-11 中的数据绘制成图 3.4。

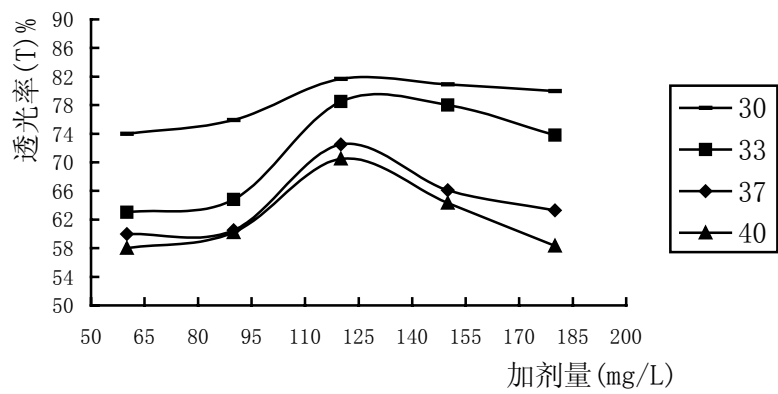


图 3.4、含聚 200mg/L 时，CPAM 在不同温度下的加剂量和透光率的关系

Fig3.4 The relation of dosage and permeation under different temperature include polymer 200mg/L

由表我们看出，在含聚 200mg/L 的情况下，随着加剂量的增加，透光率也是先增加，然后降低，存在一个最佳值。在加剂量相同的情况下，随着温度的升高，透光率逐渐下降。并且，无论在什么温度下，透光率都很低，而且差别不大。所以说高温对于阳离子有机絮凝剂的絮凝效果并没有好处。

3.2.3 在含聚 400mg/L 的污水中加入阳离子聚丙烯酰胺的絮凝效果描述

表 3-12 30℃，在含聚 400mg/L 的污水中加入 CPAM 的效果评价

Tab. 3-12 30℃,The effect of CPAM added in sewage include polymer 400mg/L

加剂量(mg/L)	90	120	150	180
透光率 T(%)	63.6	67.8	73.4	71.6
吸光度 A	0.195	0.169	0.132	0.144

反应迅速，絮体快速卷曲挂壁，也有一些上浮，但是还是很稳定，絮体颜色变得更深。水体不清，有些浑浊。由表 3-9 中数据我们看出，透光率都很低。

表 3-13 33℃，在含聚 400mg/L 的污水中加入 CPAM 的效果评价

Tab. 3-13 33℃,The effect of CPAM added in sewage include polymer 400mg/L

加剂量(mg/L)	90	120	150	180
透光率 T(%)	61.4	44.9	69.6	68.8
吸光度 A	0.209	0.345	0.156	0.160

反应快速，絮体迅速卷曲挂壁，也有少量上浮，但是絮体很稳定。絮体的颜色还是很深。水质很不清，浑浊，根本没有达到我们的要求。由表 3-10 中的数据我们不难看出，透光率很低，远远无法达到预期的标准。

表 3-14 37℃，在含聚 400mg/L 的污水中加入 CPAM 的效果评价

Tab. 3-14 37℃, The effect of CPAM added in sewage include polymer 400mg/L

加剂量(mg/L)	60	90	120	150	180
透光率 T(%)	51.6	43.3	44.1	50.9	49.3
吸光度 A	0.284	0.359	0.351	0.292	0.301

迅速发生反应，絮体快速卷曲挂壁，有少量上浮，但是絮体很稳定，不会因为轻轻的摇晃就分散。絮体的颜色仍然很深。水体更加浑浊，絮凝效果很差。由表 3-11 中数据我们得到结论，在这个温度下，絮凝效果非常不好，透光率很低。

表 3-15 40℃，在含聚 400mg/L 的污水中加入 CPAM 的效果评价

Tab. 3-15 40℃, The effect of CPAM added in sewage include polymer 400mg/L

加剂量(mg/L)	60	90	120	150	180
透光率 T(%)	40.1	42.1	44.0	50.2	46.5
吸光度 A	0.441	0.389	0.350	0.289	0.312

加入药剂后，迅速反应，产生絮体，卷曲挂壁，絮体稳定，但是很少，颜色较深。水质较上述温度下的更为浑浊，没有什么效果。由表 3-12 中的数据我们得出，在这个温度下的絮凝基本没有效果，透光率极低。

为了更明白的表示，污水在含聚 400mg/L 时，温度对于阳离子有机絮凝剂的絮凝效果的影响，我们将表 3-12 表 3-15 中的数据绘制成图 3.5。

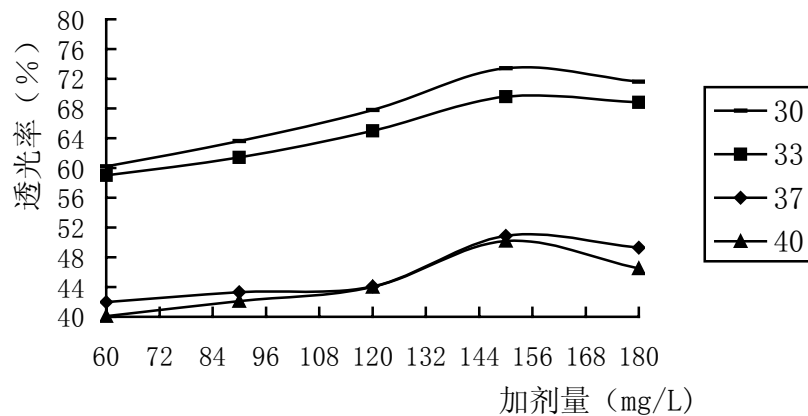


图 3.5 含聚 400mg/L 时, CPAM 在不同温度下的加剂量和透光率的关系

Fig3.5 The relation of dosage and permeation under different temperature include polymer 400mg/L

由图 3 得到, 在含聚 400mg/L 的情况下, 当加剂量相同时, 随着温度的升高, 透光率逐渐下降, 但是由图中我们也能看出, 曲线并不是像聚硅氯化铝的那样是规则的, 由此我们更形象直接的看出, 阳离子聚丙烯酰胺由于其自身结构和絮凝机理的特殊性, 使得它的絮凝效果并不是很稳定, 进而得到的透光率也有很大的波动。

3.3 环氧氯丙烷与混合胺反应制备阳离子 O/W 型破乳剂考察

3.3.1 最佳合成条件的选择

用正交实验方法选择最佳的环氧氯丙烷(ECH)与仲胺, 仲胺与伯胺的摩尔比及适宜的反应温度和反应时间, 各影响^[38]因素与水平如表 3-20 所示, 所得结果列于表 3-21。

表 3-20 正交 L16 (4⁴) 实验影响因素及水平

Tab. 3-20 The factor and level of orthogonality

水平	影响因素			
	ECH:仲胺 摩尔比	仲胺: 伯胺 摩尔比	温度 T/°C	时间 t/h
1	0.5: 1	1: 0.02	50	3
2	1: 1	1: 0.1	60	4
3	1.5: 1	1: 0.5	70	5
4	2.: 1	1: 1	90	6

注：加药量为 600mg/L，污水含油量为 150mg/L，HPAM 含量为 150mg/L。

表 3-21 正交实验结果
Tab. 3-21 The result of orthogonality

实验号	ECH:仲胺 摩尔比	仲胺: 伯胺 摩尔比	温度 T/°C	时间 t/h	透光率
K ₁	360.0	357.7	348.0	362.3	
K ₂	360.9	364.5	353.3	368.1	
K ₃	371.1	349.1	363.1	344.4	
K ₄	325.6	346.3	353.2	342.8	
极差	11.38	4.55	3.78	6.33	

从表 3-21 结果看,反应温度对产物破乳率的影响最小,其次为仲胺与伯胺的摩尔比,其最佳温度和摩尔比值分别为 70 摄氏度和 1:0.1,环氧氯丙烷与仲胺的摩尔比值和反应时间对破乳率的影响较大,为了对这两个影响因素进行详细考察,进行了单因素实验。在反应温度为 70 摄氏度,仲胺: 伯胺(mol)=1:0.1 及反应时间为 4h 的条件下,不同反应时间下产物及不同加药浓度对污水处理效果见图 3.7 和图 3.8。

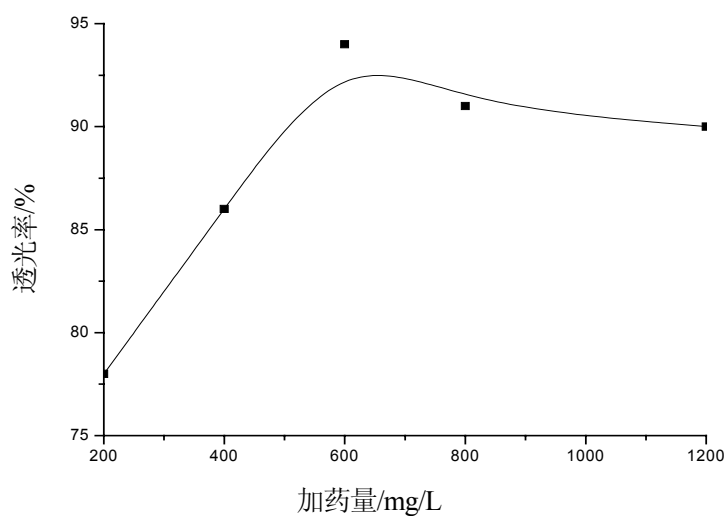


图 3.7 透光率与加药量之间关系

Fig3.7 The relation of dosage and permeation

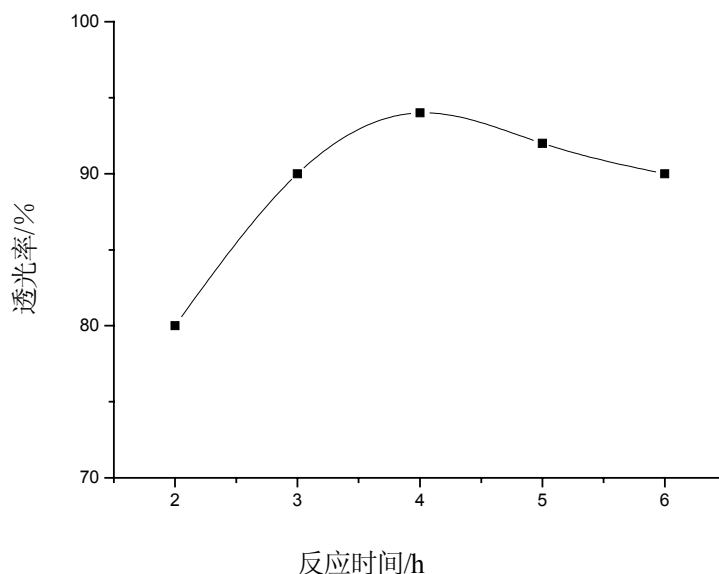


图 3.8 透光率和反应时间的关系

Fig3.8 The relation of permeation and time

由图 3.7 可见,随着加药量增大,产物的破乳率增大。因为环氧氯丙烷的用量大,有利于体系中的仲胺充分反应及季铵化程度的提高,同时也有利于体系中少量的伯胺与环氧氯丙烷反应,增加产物的分子量。正电荷量的增多及分子量的增大,增强了阳离子型破乳剂对油珠的电性中和及吸附架桥作用,即提高了破乳效率。

考察了反应时间对破乳率的影响。在反应温度和仲胺:伯胺(mol)相同的条件下,ECH:仲胺=1.5:1(mol)时,处理后污水的透光率和粘度随反应时间的变化曲线见图 3.8。产物的粘度随反应时间的增长而逐渐增大,当反应进行足够的时间后,环氧氯丙烷的所有活性位置都参加了反应,反应产物的粘度才达到一个相对稳定值,这时产物的破乳性能最好。

综合以上实验结果,最佳的合成反应条件为:环氧氯丙烷与仲胺的摩尔比为 1.5:1,仲胺与伯胺的摩尔比为 1:0.1,反应温度为 70℃,反应时间为 7 h。在此条件下合成的产品代号为 PEA-01。

3.3.2 产品 PEA-01 最佳用量的选择

不同加药量的破乳效果见表 3-22。从表 3-22 可看出,随着破乳剂投加量的增大,破乳效率也增大,加量为 600mg/L 时达到最佳效果。继续增大用量,破乳率反而有所降低。这是因为阳离子型破乳剂的作用机理之一就是中和油珠表面的负电荷,降低 ζ 电位^[39]。

表 3-22 加药量与破乳脱油效果之间的关系
Tab. 3-22 The relation of dosage and demulsification

加药量 q/(mg/L)	0	200	400	600	800	1000
透光率/%	7.6	78	86	94	91	90

3.3.3 PEA—01 的破乳效果

为了进一步考察本产品的破乳性能,将其与目前油田普遍使用的反相破乳剂 CW—01 进行对比,实验结果见表 3-23。由表 3-23 可见,PEA—01 的破乳脱油效果较好,优于目前油田普遍使用的反相破乳剂 CW—01。

表 3-23 PEA—201 与 CW201 破乳效果对比
Tab. 3-23 The comparison of PEA-201 with CW201

药剂名称	产品状态	pH	加药量 Mg/L	透光率/%
CW-01	棕红液	7.5~9.0	600	90
PEA-01	桔黄液	9.0	600*	94

*为最佳用量.

结 论

本文从 O/W 型乳液的主要成份出发分析了乳状液稳定存在的原因,考察了破乳剂的破乳机理,针对模拟 O/W 型乳液的具体情况,合成了两种不同的破乳剂,进而对它们分别进行了破乳研究。现得出主要结论如下:

1. 无机盐—氯化物破乳剂

- (1)正离子电荷越大,破乳效果越好。
- (2)同价金属离子半径减小,其破乳能力增强。
- (3)破乳时间越长,破乳效果越好。

2. 聚丙烯酰胺阳离子改性

(1)原料配比、反应温度和时间是影响氨甲基化度的主要因素。温度增高或时间增长会导致交联物增加。原料配比中,采用胺:醛大于 1 的条件,这样既可保护体系的 pH 值,又可减少游离醛和羟甲基丙烯酰胺含量,以利于产物稳定。

(2)在所加剂量相同,含聚相同的情况下,随着温度的升高,透光率下降,破乳效果降低。因此,在适当的低温条件下,对 O/W 型乳液破乳有利。例如: $30^{\circ}\text{C}>33^{\circ}\text{C}>37^{\circ}\text{C}>40^{\circ}\text{C}$ 。

(3)在温度相同,所加剂量相同的情况下,在 150mg/L 剂量范围内随着含聚的增加,透光率下降破乳效果降低。

3. 环氧氯丙烷与混合胺反应合成阳离子 O/W 型破乳剂

(1)实验选择出的最佳合成反应条件是:ECH: 仲胺=1.5:1(摩尔比),仲胺:伯胺=1:0.1(摩尔比),反应温度为 70°C ,反应时间为 4 h。

(2)PEA-01 的最佳用量为 600mg/L,这种药剂对胜华炼厂污水的破乳能力较强,其除油效果优于目前普遍使用的破乳剂 CW-01。

综上所述:

(1)一种单一化学结构的破乳剂有时不能产生四种主要效应,这时可采用两种以上结构的破乳剂相配合,所得到的混合物才能具有所需的多种效应。

(2)油田污水的成份随着油田生产的进行在不断地发生着新的变化,这就要求要随着污水成份的变化而采取与之破乳效果相适应的新型破乳剂,或者是几种不同破乳剂的复配。目前生产需要的是一种同时具有降低界面张力使原油乳状液平衡态被破坏;能够使水包油型乳状液转相,即水包油向油包水转相过程中释放微小油珠。并使微小油珠聚结、上浮合并,聚结合并成大油珠最后导致破乳,达到油水分离的最终目的的新型药剂。

参考文献

- [1] 魏国成. 原油破乳剂的研究与应用[J]. 油气田地面工程. 1995, 14 (6): 24—26.
- [2] 李淑娴. 稠油破乳剂M-41T的研究与应用[J]. 油田化学, 1999, 16 (3): 235—237.
- [3] 徐家业. 聚醚类破乳剂酯化改性研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 1997, 27 (增刊): 374—378.
- [4] 周立川. 聚硅氧烷—聚氧乙烯聚氧丙烯原油破乳剂的应用研究[J]. 东北师范大学学报, 1999, (1): 51—59.
- [5] Tomalia D A, Baker H, Dewald J. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules[J]. Polym J(Tokyo), 1985, 17:117-132.
- [6] Hawker C J, Frechet J M. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules[J]. J Am Chem Soc, 1990, 112:7638-7647.
- [7] Tomalia D A, Dewald J R. Dense star Polymer[P]. US:4 558 120, 1985.
- [8] 宋乃忍. CW-01反相破乳剂的研究[J]. 油田化学, 1991, 8(3):223—227.
- [9] 徐心茹. 炼厂中乳状液的破乳研究[J]. 华东化工学院学报, 1993, 19(6):740—745.
- [10] 李化民. 油田含油污水处理[J]. 北京:石油工业出版社, 1992.
- [11] 吕亮, 吾国强. 高电荷密度阳离子聚丙烯酰胺的合成[J]. 化工技术与开发, 2002, 31(3):8-11.
- [12] 马喜平, 邵定波. 阳离子化聚丙烯酰胺的合成及絮凝性能研究[J]. 油田化学, 1999, 16(1):37-40.
- [13] 杨通在, 刘亦农, 杨君, 等. 阳离子改性高分子絮凝剂对轻工业废水的处理[J]. 工业水处理, 1998, 18(3):27-29.
- [14] 肖遥, 邓皓, 陈尚冰, 等. 有机高分子絮凝剂的合成及应用[J]. 工业水处理, 1994, 14(3):17-19.
- [15] 郭玲香, 胡明星, 郭世玲. 新型阳离子聚合物治理煤泥废水的应用研究[J]. 上海环境科学, 1999, 18(3):127-132.
- [16] L.Gu, S.Zhu, A.N.Hrymak. Synthesis and flocculation performance of graft copolymer of N-vinyl for amide and poly(dimethylaminoethylmethacrylate) methyl chloride macromonomer[J]. Colloid polym.sci., 2002, 280:167-175.
- [17] 赵华章, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 二甲基二烯丙基氯化铵的合成及分析[J]. 油田化学, 2000, 17(2):184-187.
- [18] 赵华章, 栾兆坤, 等. PDMDAAC系列絮凝剂的脱色性能研究[J]. 环境化

- 学,2002,21(2):149-154.
- [19] 赵华章,高宝玉,岳钦艳.二甲基二烯丙基氯化铵(DM-DAAC)聚合物的研究进展[J].工业水处理,1999,19(6):1-4.
- [20] 于慧,高宝玉,邵秀梅,等.二甲基二烯丙基氯化铵聚合物的红外光谱研究[J].山东大学学报,2001,136(3):330-335.
- [21] 岳钦艳,赵华章,高宝玉.二甲基二烯丙基氯化铵聚合物的除浊性能研究[J].工业水处理,2002,22(3):26-31.
- [22] 岳钦艳,赵华章,高宝玉.有机高分子絮凝剂 P(DM-DAAC-VTMS) 和 P(DMDAAC-AM-VTMS)的合成及絮凝性能研究[J].工业水处理,2001,21(3):16-20.
- [23] 常青,陈野,韩相思,等.聚二甲基二烯丙基氯化铵的合成及水处理絮凝效能研究[J].环境科学学报,2000,20(2):168-172.
- [24] 严瑞谊.水处理剂应用手册[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [25] 舒型武,郑怀礼.阳离子型有机絮凝剂研究进展[J].现代化工,2001,21(10):13-16.
- [26] 唐占忠.由尼龙副产物制备阳离子絮凝剂的研究[J].化学世界,1994,(6):325-327.
- [27] 黎钢,张松梅.高密度电荷阳离子聚电解质的制备及应用[J].中国环境科学,1999,19(2):145-148.
- [28] 张伟,吴芳云,张素芝,等.有机高分子絮凝剂 AUF 的研制及其除油效果测定[J].油气田环境保护,1996,6(3):10-13.
- [29] 冯群策,杨淑慧,郝晓秀.造纸用阴离子垃圾捕捉剂[J].造纸化学品,2003,(2):2-4.
- [30] 景宜,周红霞,胡雪,等.聚乙烯亚胺双组分体系在废新闻纸浆造纸中的应用[J].造纸科学与技术,2002,21(1):23-24.
- [31] 程金兰,毕松林.麦草浆助留助滤剂的研究[J].中国造纸,2002,(6):14-17.
- [32] Bognoio G, Biosurfactants as a emulsify agents for hydrocarbons[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 152:419-424.
- [33] Kang waili,Liu Yi,Qi Baoyan, et al. Colloid and SurfaCe A: physicochemical and Engireering Aspcts,2000,175 (1—2) : 243—247.
- [34] Foyeke O.,Opawale Diane J., Burgess. Influence of interfacial properties of lipophilic surfactants on water-in-oil emulsion stability[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 197: 142—150.
- [35] Christine Dalmazzone. Development of New green demulslners for oil production [A] . Society of Petroleum Engineers Inc [C] . SPE65041: 1-9.
- [36] C. M. Miller, J.Venkatesan, C. A. Silebi, E. D. Sudol, M. S. Easser. Characterization of miniemulsion droplet size and stability using capollary hydrodynamic fractionation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1994,162, 11-18.

- [37] k. Parbhakar, J. Lewandowski, L. H. Dao. Simulation model for ostwald ripening liquids[J], Journal of Colloid and Interface Science, 1995, 174:142-147.
- [38] David Tambe. Factors controlling the stability of colloid stabilized emulsions in evaluating the effeteness of demulsifiers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1995, 171:463-469.
- [39] 乔建江, 詹敏. 乳化原油的破乳机理研究[J]. 石油学报(石油加工), 1999, 15(2): 1—2.
- [40] 李明远.原油乳状液稳定性研究[J]. 石油学报(石油加工), 1998, 14(3): 1—5.
- [41] 丁德盘, 孙在春, 杨国华, 徐梅清.原油乳状液的稳定与破乳[J].油田化学, 1998, 15(1): 82—86.

致 谢

在作此论文过程中，本人查询了大量的文献资料，进行了较充分的调查研究，对破乳剂的结构作用以及机理都有了深刻的了解和掌握。通过详细的实验方案设计，合成了阳离子型破乳剂，例如聚丙烯酰胺阳离子改性等，并通过恰当的方法对这几种破乳剂的破乳效果进行了评价。

通过相当长时间的工作和学习，我更进一步地了解了油田污水处理方面的知识和一些必要而又恰当的处理方法以及处理手段，拓宽了我原有的知识范围，在深刻理解和掌握基础理论知识的基础上，进一步地把理论和油田生产实际紧密地进行结合。面对新环境下，新领域里的新问题，锻炼了自己的独立思考问题和有效地解决新问题的能力。不过由于自己能力水平有限，在生产中还存在一些弊端没有得到圆满的解决，这需要在今后的学习和工作中更加深入的学习和研究。

本课题的设计和实验是在刘立新老师和赵晓非老师的热情而又精心指导下才完成的，刘老师和赵老师花费了大量的时间和精力对实验方案的各个环节进行细致的指导。并对整个实验过程以及实验中出现了的问题进行了深入详尽耐心的解答，并对论文的撰写给予了充分的指导。在老师的耐心教导下，我学会了很多实验技能，掌握了本课题的研究方法，也使得我能够顺利地完成本课题的实验研究和毕业设计。

在此，对老师表示诚挚的谢意！

大庆石油学院

工程硕士专业学位论文摘要

论文题目: O/W 型乳液的破乳研究

硕 士 生: 盛尊昌

指导教师(校内): 刘立新

指导教师(企业): _____

2006 年 5 月 12 日

目 录

第一章 文献综述.....	1
1.1 目前国内外发展现状及趋势.....	1
1.2 O/W 型乳液成份及其稳定存在的原因.....	1
1.2.1 O/W 型乳液的主要成分	1
1.2.3 O/W 型乳液稳定性分析	2
1.3 乳状液的破乳机理	3
第二章 实验部分.....	4
2.1 模拟 O/W 型乳液的制备.....	4
2.2 O/W 型破乳剂的合成.....	4
2.2.1 聚丙烯酰胺阳离子改性	4
2.2.2 环氧氯丙烷与混合胺反应制备阳离子 O/W 型破乳剂.....	5
2.3 反相 O/W 型破乳剂的破乳实验方案及方法	5
2.4 反相 O/W 型破乳剂的破乳效果评价方法	5
2.4.1 评价原理	5
2.4.2 破乳剂破乳效果的评价方法—分光光度法测定油田污水含油量.....	5
2.4.3 标准曲线的测定.....	5
2.4.4 含油量计算公式.....	6
第三章 结果与讨论.....	7
3.1 无机盐—氯化物考察.....	7
3.1.1 污水中加入不同氯化物时测其吸光度数据如下表所	7
3.1.2 KCl 破乳剂的考察	7
3.1.3 对无机盐 (KCL) 破乳时间的考察	7
3.2 聚丙烯酰胺阳离子改性 (CPAM) 考察.....	8
3.2.1 在含聚 100mg/L 的污水中加入阳离子聚丙烯酰胺的破乳效果描述	8
3.2.2 在含聚 200mg/L 的污水中加入阳离子聚丙烯酰胺的絮凝效果描述	9
3.2.3 在含聚 400mg/L 的污水中加入阳离子聚丙烯酰胺的絮凝效果描述	10
3.3 环氧氯丙烷 (ECH) 与混合胺反应制备阳离子 O/W 型破乳剂考察.....	11
3.3.1 最佳合成条件的选择.....	11
3.3.2 PEA—01 的破乳效果	12
结 论.....	13

第一章 文献综述

1.1 目前国内外发展现状及趋势

自从 1914 年报道 Bamickel 用 0.1%FeSO₄ 溶液在 35°C~60°C 条件下使乳化原油破乳算起,八十多年来,先后开发出了三代产品。进入 80 年代后,由于经济、储存和生产工艺等方面的原因,单纯环氧乙烷、环氧丙烷嵌段聚醚非离子型破乳剂开始被聚胺类、聚合物型、两性离子型破乳剂所取代,其最低用量降到了 100mg/L 以下。但这些破乳剂的最大缺点是专一性比较强。因此人们又通过改性或复配方法研制复合型破乳剂,但主剂仍为聚醚破乳剂。且主要是用于原油的破乳,而对于污水特别是 O/W 型乳液的破乳还未引起足够的重视。而且在我国对 O/W 型乳液的破乳还处于刚刚起步阶段。

目前,国内外研究的化学破乳剂从类型上看,主要是以非离子的聚氧乙烯、聚氧丙烯嵌段聚合物为主,采用在传统破乳剂的基础上进行改性的方法,主要有改头、换尾、加骨、扩链、接枝、交联和复配等。也有不含环氧乙烷、环氧丙烷的聚合物破乳剂。另外,现在研究的新型非化学破乳剂和破乳方法有:生物破乳剂、微胶囊破乳剂、声化学破乳、微波辐射破乳和超声波原油脱水等等。

当前,国内外原油破乳剂品种繁多,但其特点是专一性强、普遍适应性差,在二次采油和化学采油阶段,原油破乳更加困难。随着油田对破乳剂质量要求的不断提高,单纯的环氧乙烷环氧丙烷嵌段聚醚非离子型破乳剂已不能适应原油脱水的需要,正逐渐被聚合物型原油破乳剂所取代。聚合物型原油破乳剂是一种高分子线型或星型聚合物,具有破乳能力强、破乳速度快、用药量比较少、破乳温度比较低、对各类原油乳状液有较广的适应性,特别适用于稠油乳状液等特点,脱水后油变净水办清,在破乳效果不低于常规破乳剂的前提下,聚合物原油破乳剂可大幅度降低生产成本。

1.2 O/W 型乳液成份及其稳定存在的原因

1.2.1 O/W 型乳液的主要成分

O/W 型乳液所含成份比较复杂,大体上可以分为污油、水垢、有机物质、腐蚀性气体、淤泥及粘土等。水垢形成的主要因素是二氧化碳分压、温度、含盐量、pH 值等。腐蚀性气体主要包括溶解的 H₂S、溶解氧及溶解的 CO₂ 等。导致 O/W 型乳液性质变化的主要因素有 pH 值、温度、压力、曝气等。

1.2.3 O/W 型乳液稳定性分析

扩散双电层越厚，负电位值越大，油珠排斥力就越大，油珠越不易聚结，乳状液越稳定。阴离子水包油型的乳状液能稳定存在是由于油珠表面带负电荷，电荷紧密地吸附在油珠上，与电性相反的离子在附近形成了一个双电层，即Stern双电层，双电型破乳剂增加了油珠表面负电荷，对该类乳状液的破乳没有显著的效果，而阳离子型破乳剂对该类乳状液有良好的破乳效果，能中和油珠表面负电荷，促使油滴聚结。例如在室内合成了一种阳离子型表面活性剂，并对影响合成的因素进行了分析，以达到促进原油破乳，提高破乳速度，改善水的澄清度和油水界面的作用。

乳状液是一个多相体系，其中至少有一种液体以液珠的形式均匀地分散在一个不溶它混溶的液体之中，液珠的直径通常大于 0.1 微米。通常把乳状液以液珠形式存在的一相称为分散相(亦称为不连续相)，另一相称为分散介质(或连续相)。

两种不相混溶的液体放在一个容器内激烈的搅动便可得到乳状液，但是这种乳状液极不稳定。通常加入乳化剂可以使其稳定性增加，由于乳化剂分子在油—水界面上定向吸附并形成坚固的界面膜，同时增大了扩散双电层的有效厚度，并且使得双电层的电位分布宽度和陡度增大，使油质高度均匀地分散在水中，从而使乳化液具有相当高的稳定性。因此要使乳化液失去稳定性，就必须设法消除或减弱乳化剂保护乳化液稳定的能力，也就是破坏油—水界面上的吸附膜，以减少分散离子所带的同种电荷量，最后实现油水分离的效果，从而达到破乳的目的。由此可见，破乳是处理乳化液废水的关键所在。

油田污水中含有油质、悬浮物、添加剂以及其它有碍注水、易造成注水系统腐蚀、结垢的不利组分。所采用的技术包括重力分离、粗粒化、浮选法、过滤、膜分离以及微生物法等十几种方法。各油田或区块的水质成分比较复杂、差异也比较大，处理后回注水的水质要求也不一样，因此处理工艺应有所选择。研制新型设备和药剂，开发新工艺，应用新技术成为油田污水处理发展的新趋势，特别是对新型药剂的研发更是迫在眉睫。

石油开采产生的原油污水中主要污染物是原油和悬浮物，包括可溶性的固体、悬浮和乳化的原油、固体颗粒、 H_2S 等。其中除油是原油污水处理的重要环节，而污水中由于含有人工化学添加剂，如混凝剂、防腐剂、乳化剂、杀菌剂、分散剂、清防蜡剂及防垢剂等化学药剂，使得部分乳化油难以除去。比如David B报道的气浮工艺流程可能获得回注地层的净化水，但是对付乳化严重的采油废水和稠油原油污水处理效果不佳。本文针对稠油原油污水合成了一类Polyamidoamine (PAMAM) 树形分子水处理剂。

1.3 乳状液的破乳机理

关于原油破乳剂的破乳机理，国内外有大量报道。破乳剂的作用机理较复杂，主要

有以下几种：反相破乳机理、絮凝-聚结破乳机理、碰撞击破界面膜破乳机理、电荷中和机理等。对于某种特定的原油乳液和破乳剂而言，破乳作用机理可能是多种机理并存或是某种破乳机理起主要作用。

第二章 实验部分

2.1 模拟 O/W 型乳液的制备

本实验所使用的 O/W 型乳液为模拟其成分所自行配制，配制过程主要经过以下三个步骤：

1、O/W 型乳液的矿化度如下表：

表 2.1 O/W 型乳液的化学成分表(mg/L)

Tab.2.1 The component of O/W emulsion(mg/L)

K^+Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	矿化度
1195.4	9.0	1.8	806.7	2.4	1660	98.2	3712

2、我们所使用的是聚驱 O/W 型乳液，是利用部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM) 作为聚驱驱油所产生的，里面残留有部分水解聚丙烯酰胺。因此，在配制时加入一定量的聚丙烯酰胺，其含量根据需要可以为配为 100mg/L，200mg/L，400mg/L。

3、乳化原油

在乳化前称取一定量的大庆原油，用石油醚溶解，加入到前面配制好的具有一定矿化度和聚驱含量的水中。用乳化机以 1000ppm 的速度乳化 20 分钟，静置一天后，将上层析出的油移出，称取质量，得到要配制的 O/W 型乳液。应用公式：

含油量 = (加入的原油质量 - 析出的原油质量) / 乳化的水体积
可以计算出最终得到的含油污水的含油量(mg/L)，以备参考。

2.2 O/W 型破乳剂的合成

2.2.1 聚丙烯酰胺阳离子改性

- (1) 取一定量的甲醛与二甲胺溶液，混合，自然冷却。
- (2) 取一定量的聚丙烯酰胺溶解为一定浓度的溶液，置于三口烧瓶中，放在温度为 35℃ 的恒温水浴锅内。
- (3) 将冷却后的甲醛与二甲胺的混合溶液加入盛有聚丙烯酰胺溶液的三口烧瓶中搅拌三小时。
- (4) 把得到的 CPAM 产品用无水乙醇中沉淀，然后在 78℃ 干燥烘干。此破乳剂定义为 1#。

2.2.2 环氧氯丙烷与混合胺反应制备阳离子 O/W 型破乳剂

向三颈瓶中加入 22.8g 33%的二甲胺水溶液和 1.3 g 正丁胺的混合物,在 10—15min 内滴加环氧氯丙烷 13.8 g,同时搅拌混合物,并用冷却装置使混合物的温度保持在 30—35⁰C.然后,将反应器中的原料加热至 70⁰C,搅拌反应 1h 后,再依次递减加入 9.4 g 环氧氯丙烷,最后一次加入 0.1 g 环氧氯丙烷。继续反应 2h 后,待产物达到一定的粘度,加入 1:1 的 H₂SO₄,使产物 pH=5,以终止反应。

2.3 反相 O/W 型破乳剂的破乳实验方案及方法

用 100ml 烧杯,加入待试污水样 40ml,放在恒温水浴预热 5 分钟,然后向烧杯中加入一定量所要考察的破乳剂,加入后立即摇晃 50 次。30 分钟后取清液测其吸光度。

2.4 反相 O/W 型破乳剂的破乳效果评价方法

2.4.1 评价原理

对含油污水O/W破乳剂来讲,由于油水分离速度快,到油相中,大部分破乳剂进入到水相中。进入水相的破乳剂脱出水中含油。因此,对于含油污水破乳剂的评价,最好分别从对油相的脱水效果和水相的除油效果进行评价,既适用于大庆油田目前的一段加药工艺^[40],又与研制的二段加药工艺相配套,使污水破乳剂的评价方法更加合理。与生产实际结合起来,保证所用破乳剂能满足污水处理需要。对于油田污水来说,将污水中的油质用溶剂汽油萃取出来,含油量与浓度在一定范围内呈线性关系,将萃取液在分光光度计上进行比色,测得吸光度并通过计算就可以得到含油量。

2.4.2 破乳剂破乳效果的评价方法--分光光度法测定油田污水含油量

根据《中华人民共和国石油天然气行业标准》SY/T0530-93 标准规定:本标准适用于含油量大于 1.5mg/L 的油田采出水,注入水以及水处理过程中所涉及到的油田污水含油量的测定。

2.4.3 标准曲线的测定

取干燥油 0.0500g,用石油醚做溶剂,配制成 1000mg/L 的基准溶液 50mL。

取配制好的溶液分别稀释成不同浓度的溶液,在波长 430nm 的条件下,用分光光度

计测定其各自的透光率 T 和吸光度 A，标准曲线见图 2. 1。

$$y=863.64X$$

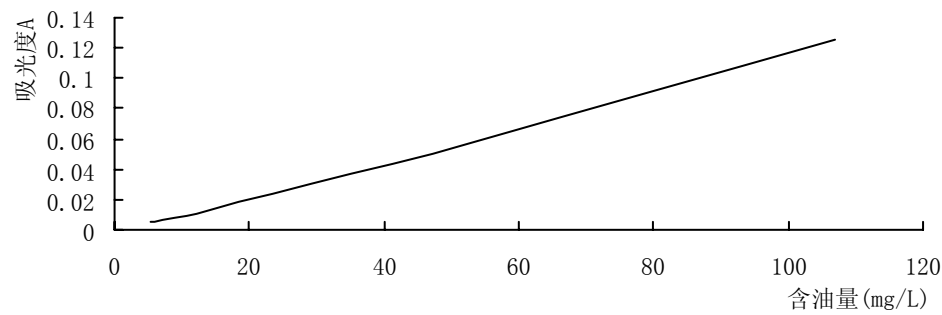


图 2.1 标准曲线

Fig2.1 Standard curve

2.4.4 含油量计算公式

$$C_o=N \text{ } EV_o/KV_w$$

C_o-----被测水样的含油量，mg/L

E-----被测水样的吸光度

V_o-----萃取液总体积，ml

V_w-----被测水样的体积，ml

K-----吸光倍数，l/mg

N-----稀释倍数

第三章 结果与讨论

3.1 无机盐—氯化物考察

3.1.1 污水中加入不同氯化物时测其吸光度数据如下表所

正离子电荷越大，破乳效果越好。破乳好坏的顺序为： $Al^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Zn^{2+} > Na^{+} > K^{+}$ ，由此可得出规律：同价金属离子半径越小，其破乳能力越强。原因是金属离子半径越小，其周围的电场强度越大，使油珠扩散双电层的有效厚度减小，其双电层的电位分布宽度和陡度降低，从而更易于破乳。

当然，在相同条件下，对于同一种无机盐有一最佳的破乳用量。如在上图中的 $AlCl_3$ 。

3.1.2 KCl 破乳剂的考察

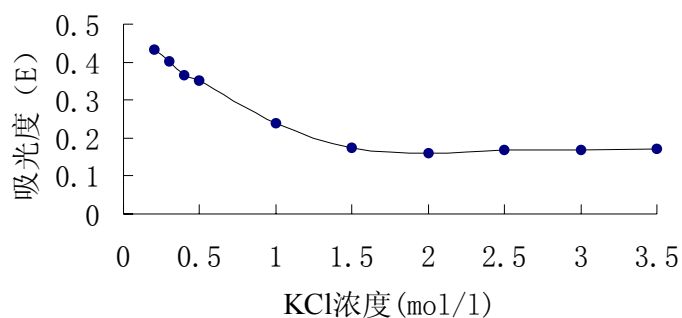


图 3.1 对无机盐破乳 (KCL) 用量的考察

Fig3.1 Review of the dosage of inorganic salt

由上图可以看出，随着 KCl 加入量的增大，污水的吸光度逐渐减小；当 KCl 的加入量约为 2 mol/l 时污水的吸光度最小，之后随着加入量的增多，吸光度变化不明显。所以我们可以得出：对于无机盐 KCl 破乳剂，其临界破乳浓度为 2 mol/l。

3.1.3 对无机盐 (KCL) 破乳时间的考察

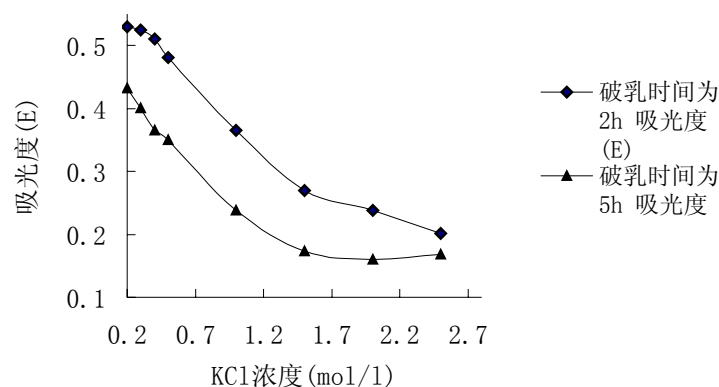


图 3.2 对于 KCl 破乳条件的分析

Fig3.2Condition of demulsification with KCl

由上图可得出如下规律：①在摩尔浓度相同的条件下，金属离子化合价越高，其离子破乳能力越强；②在金属离子化合价相同的条件下，金属离子半径越小，其破乳能力越强。这可能是因为金属离子半径越小，离子周围的电场强度越大，使油珠扩散双电层的有效厚度减小，其双电层的电位分布宽度和陡度降低，从而更易于破乳。③破乳时间对破乳剂效果有很大的影响。破乳时间越长，污水的吸光度越小，破乳效果越好。所以，尽管破乳剂的用量相同，但在不同的条件下破乳剂对污水的处理效果会有很大的差别。

3.2 聚丙烯酰胺阳离子改性(CPAM)考察

3.2.1 在含聚 100mg/L 的污水中加入阳离子聚丙烯酰胺的破乳效果描述

温度为 30℃时，反应很快，絮体迅速卷曲，挂壁，而且絮体少，较稳定，但是也有少量浮在上层。絮体颜色加深。水体颜色，由于挂壁无法看清。由表格看出，在加剂量为 150mg/L 时，得到最佳效果，但是水体的清澈程度仍然没有达到要求。

温度为 33℃时，反应很快，产生的絮体迅速卷曲，挂壁，絮体量少且稳定，但是也有少量浮在上层。由于挂壁无法看清水体颜色，但是较之上述 30℃时的水均要混浊一些。由表格中透光率数值我们可以看到，此温度下的絮凝效果明显的没有 30℃时好。

37℃反应迅速，絮体快速卷曲，挂壁，絮体量少且稳定，也有少量浮在上层。由表中数据我们看出这个温度下的透光率更低，效果更差。水体较之上述两个温度下的更为混浊。

絮体迅速卷曲挂壁，也有少量上浮。絮体数量很少，而且很稳定，但是颜色较深。而且水体颜色很混浊，效果非常不好。由表中数据我们看出，此温度下的透光率非常低，根本没有达到要求。

为了清楚的表示在含聚 100mg/L 的污水中，温度对于无机聚合絮凝剂的絮凝效果的影响，我们将上述四个表格中的数据绘制在图 3.3 中。

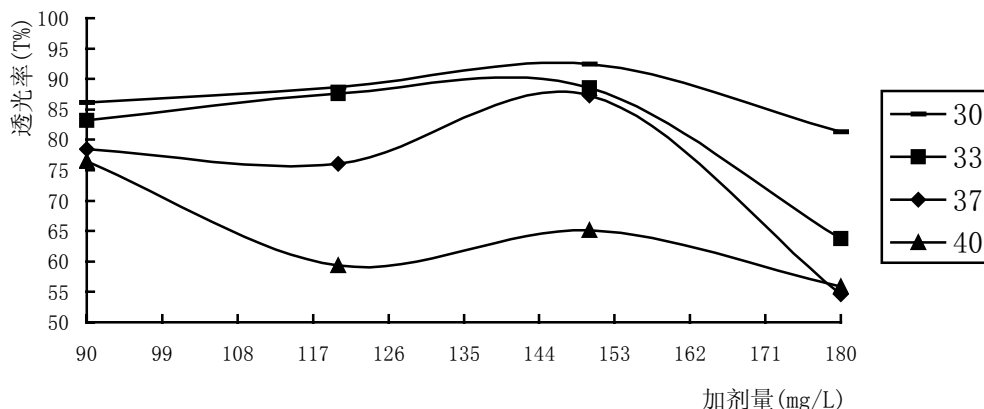


图 3.3 含聚 100mg/L 时，不同温度下的加剂量和透光率的关系

Fig3.3 The relation of dosage and permeation under different temperature include polymer 100mg/L

由图 3.3 我们看出，在含聚 100mg/L 的情况下，随着加剂量的增加，透光率在大体上是先提高然后降低，也就是说存在一个最佳值。在加剂量相同的情况下，随着温度的升高，透光率逐渐下降，这就是说提高温度并不能增加 CPAM 的絮凝效果。而且由曲线的不规则性，我们还可以看出，阳离子聚丙烯酰胺它的絮凝受其结构和絮凝机理的影响，效果有很大的波动性。并且，无论在什么温度下，透光率都没有达到很高，这也说明它对于聚驱污水的处理效果并不明显。

3.2.2 在含聚 200mg/L 的污水中加入阳离子聚丙烯酰胺的絮凝效果描述

温度为 30℃时，加入药剂后，迅速产生絮体，并且卷曲，聚团，挂壁，也有一部分上浮或悬浮，絮体稳定，颜色较深。但是，水体乳白不清。从表 5 中的数据我们看到，透光率并不是很高，没有达到我们采用的标准中要求的数值。

温度为 33℃，反应快速，絮体迅速卷曲挂壁，也有少量上浮，但是絮体很稳定。絮体的颜色还是很深。水质很不清，浑浊，根本没有达到我们的要求。由表 6 中的数据我们不难看出，透光率很低，远远无法达到预期的标准。

温度为 37℃，迅速发生反应，絮体快速卷曲挂壁，有少量上浮，但是絮体很稳定，不会因为轻轻的摇晃就分散。絮体的颜色仍然很深。水体更加浑浊，絮凝效果很差。由表 7 中数据我们得到结论，在这个温度下，絮凝效果非常不好，透光率很低。

温度为 40℃，加入药剂后，迅速反应，产生絮体，卷曲挂壁，絮体稳定，颜色较深。

但是水质较上述温度下的更为浑浊，没有明显的效果。由表 8 中的数据我们得出，在这个温度下的絮凝基本没有效果，透光率极低。

污水在含聚 200mg/L 时，温度对于阳离子有机絮凝剂的絮凝效果的影响的数据绘制成图 3.4。

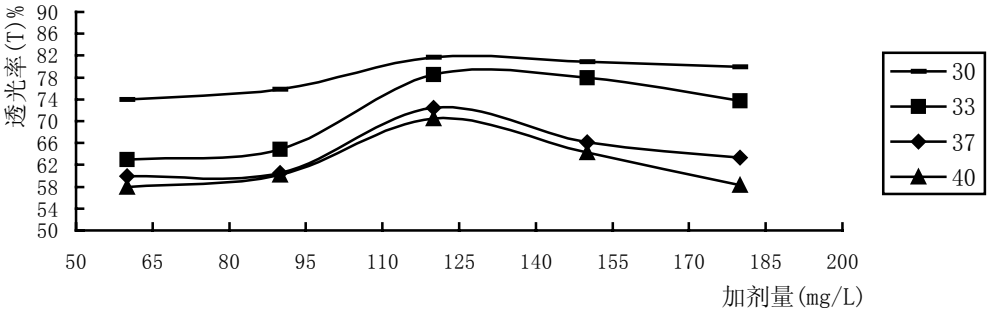


图 3.4、含聚 200mg/L 时，CPAM 在不同温度下的加剂量和透光率的关系

Fig3.4 The relation of dosage and permeation under different temperature include polymer 200mg/L

由图 3.4 我们看出，在含聚 200mg/L 的情况下，随着加剂量的增加，透光率也是先增加，然后降低，存在一个最佳值。在加剂量相同的情况下，随着温度的升高，透光率逐渐下降。并且，无论在什么温度下，透光率都很低，而且差别不大。所以说高温对于阳离子有机絮凝剂的絮凝效果并没有好处。

3.2.3 在含聚 400mg/L 的污水中加入阳离子聚丙烯酰胺的絮凝效果描述

当温度为 30℃时，反应迅速，絮体快速卷曲挂壁，也有一些上浮，但是还是很稳定，絮体颜色变得更深。水体不清，有些浑浊。由表 9 中数据我们看出，透光率都很低。

温度为 33℃时，反应快速，絮体迅速卷曲挂壁，也有少量上浮，但是絮体很稳定。絮体的颜色还是很深。水质很不清，浑浊，根本没有达到我们的要求。由表 10 中的数据我们不难看出，透光率很低，远远无法达到预期的标准。

温度为 37℃时，迅速发生反应，絮体快速卷曲挂壁，有少量上浮，但是絮体很稳定，不会因为轻轻的摇晃就分散。絮体的颜色仍然很深。水体更加浑浊，絮凝效果很差。由表 11 中数据我们得到结论，在这个温度下，絮凝效果非常不好，透光率很低。

温度为 40℃时，加入药剂后，迅速反应，产生絮体，卷曲挂壁，絮体稳定，但是很少，颜色较深。水质较上述温度下的更为浑浊，没有什么效果。由表 12 中的数据我们得出，在这个温度下的絮凝基本没有效果，透光率极低。

污水在含聚 400mg/L 时，温度对于阳离子有机絮凝剂的絮凝效果的影响的数据绘制

成图 3.5。

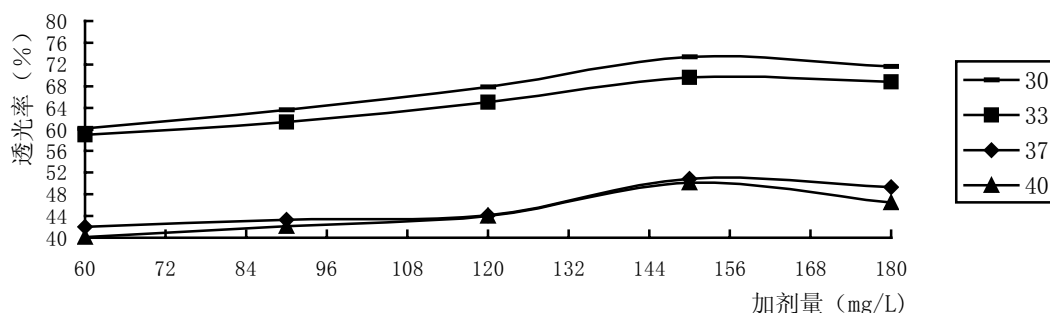


图 3.5 含聚 400mg/L 时, CPAM 在不同温度下的加剂量和透光率的关系

Fig3.5 The relation of dosage and permeation under different temperature include polymer 400mg/L

由图 3.5 得到, 在含聚 400mg/L 的情况下, 当加剂量相同时, 随着温度的升高, 透光率逐渐下降, 但是由图中我们也能看出, 曲线并不是像聚硅氯化铝的那样是规则的, 由此我们更形象直接的看出, 阳离子聚丙烯酰胺由于其自身结构和絮凝机理的特殊性, 使得它的絮凝效果并不是很稳定, 进而得到的透光率也有很大的波动。

3.3 环氧氯丙烷(ECH)与混合胺反应制备阳离子 O/W 型破乳剂考察

3.3.1 最佳合成条件的选择

用正交实验方法选择最佳的环氧氯丙烷与仲胺!仲胺与伯胺的摩尔比及适宜的反应温度和反应时间。研究表明, 反应温度对产物破乳率的影响最小, 其次为仲胺与伯胺的摩尔比, 其最佳温度和摩尔比值分别为 70 摄氏度和 1:0.1, 环氧氯丙烷与仲胺的摩尔比值和反应时间对破乳率的影响较大, 为了对这两个影响因素进行详细考察, 进行了单因素实验。在反应温度为 70 摄氏度, 仲胺: 伯胺(mol)=1: 0.1 及反应时间为 4h 的条件下, 随着 ECH: 仲胺(摩尔比)的增大, 产物的破乳率增大, 其比值为 1.5:1 时, 已达到较理想的破乳效果。因为环氧氯丙烷的用量大, 有利于体系中的仲胺充分反应及季铵化程度的提高, 同时也有利于体系中少量的伯胺与环氧氯丙烷反应, 增加产物的分子量。正电荷量的增多及分子量的增大, 增强了阳离子型破乳剂对油珠的电性中和及吸附架桥作用, 即提高了破乳效率。

考察了反应时间对破乳率的影响。在反应温度和仲胺: 伯胺(mol)相同的条件下, ECH: 仲胺=1.5:1(mol)时, 产物的粘度随反应时间的增长而逐渐增大, 当反应进行足

够的时间后, 环氧氯丙烷的所有活性位置都参加了反应, 反应产物的粘度才达到一个相对稳定值, 这时产物的破乳性能最好。

综合以上实验结果, 最佳的合成反应条件为: 环氧氯丙烷与仲胺的摩尔比为 1.5 : 1, 仲胺与伯胺的摩尔比为 1 : 0.1, 反应温度为 70℃, 反应时间为 7 h。在此条件下合成的产品代号为 PEA-01。

3.3.2 PEA-01 的破乳效果

随着破乳剂投加量的增大, 破乳效率也增大, 加量为 600mg/L 时达到最佳效果。继续增大用量, 破乳率反而有所降低。这是因为阳离子型破乳剂的作用机理之一就是中和油珠表面的负电荷, 降低 ζ 电位。

为了进一步考察本产品的破乳性能, 将其与目前油田普遍使用的反相破乳剂 CW-01 进行对比 PEA-01 的破乳脱油效果优于目前油田普遍使用的反相破乳剂 CW-01。

结 论

本文从 O/W 乳液的主要成份出发分析了乳状液稳定存在的原因, 考察了破乳剂的破乳机理, 针对模拟 O/W 型乳液的具体情况, 合成了两种不同的破乳剂, 进而对它们分别进行了破乳研究。现得出主要结论如下:

1 无机盐—氯化物破乳剂

- (1) 正离子电荷越大, 破乳效果越好。
- (2) 同价金属离子半径减小, 其破乳能力增强。
- (3) 破乳时间越长, 破乳效果越好。

2. 聚丙烯酰胺阳离子改性破乳剂

(1) 原料配比、反应温度和时间是影响氨甲基化度的主要因素。温度增高或时间增长会导致交联物增加。原料配比中, 采用胺: 醛大于 1 的条件, 这样既可保护体系的 pH 值, 又可减少游离醛和羟甲基丙烯胺含量, 以利于产物稳定。

(2) 在所加剂量相同, 含聚相同的情况下, 随着温度的升高, 透光率下降, 破乳效果降低。因此, 在适当的低温条件下, 对 O/W 型乳液破乳有利。例如: $30^{\circ}\text{C} > 33^{\circ}\text{C} > 37^{\circ}\text{C} > 40^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 在温度相同, 所加剂量相同的情况下, 在 150mg/L 剂量范围内随着含聚的增加, 透光率下降破乳效果降低。

3. 环氧氯丙烷与混合胺反应合成阳离子 O/W 型破乳剂

(1) 实验选择出的最佳合成反应条件是: ECH: 仲胺=1.5:1(摩尔比), 仲胺: 伯胺=1:0.1(摩尔比), 反应温度为 70°C , 反应时间为 4 h。

(2) PEA-01 的最佳用量为 0.006%, 这种药剂对胜华炼厂污水的破乳能力较强, 其除油效果优于目前普遍使用的破乳剂 CW-01。