



油水乳状液的稳定机理及其化学破乳技术的研究进展

刘娟^{1,3}, 赵亚溥², 胡斌¹, 任嗣利¹

(¹中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000; ²中国科学院力学研究所, 北京 100190; ³中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 油/水乳状液的破乳是重油生产和加工过程的重要环节, 破乳剂的研发一直是油田化学中重要的研究内容。本文综述了国内外化学破乳剂研发的现状与趋势, 阐述了重油中以沥青质为主的天然乳化剂的结构特点, 深入分析了沥青质在油水乳状液的形成与稳定的过程中所起到的关键性作用, 揭示了油水乳状液的形成与稳定性机理。进一步论述了具有普适性强、无毒、可生物降解且价格低廉的天然高分子破乳剂的破乳作用及其最新研究成果。重点介绍了微吸液管技术和原子力显微镜技术等现代分析手段在油水乳状液破乳过程中对相关微观机理研究的重要应用。

关键词: 重油; 沥青; 破乳; 微吸液管技术; 原子力显微镜技术

中图分类号: TE 624 文献标志码: A 文章编号: 1000-6613(2013)04-0891-07

DOI: 10.3969/j.issn.1000-6613.2013.04.029

Stabilization mechanism of water-in-oil emulsions and progress of demulsification technology of heavy oil

LIU Juan^{1,3}, ZHAO Yapu², HU Bin¹, REN Sili¹

(¹Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China; ²Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Dewatering or demulsification of water-in-oil emulsion is an important process in refinery. Recent advances in demulsification of heavy oil or solvent-diluted bitumen emulsion are reviewed. Structures of the natural surface-active substances in oil and their functions in stabilizing the water-in-oil emulsion are summarized. Design and synthesis of novel demulsifiers have attracted much attention in recent years. For example, application of environmental friendly biodegradable polymer in dewatering of water-in-oil emulsion has been extensively studied. Relevant latest research findings are introduced. Advanced technologies, such as micropipette technology and atomic force microscope (AFM) used to study the mechanism of demulsification are also described.

Key words: heavy oil; bitumen; demulsification; micropipette technology; atomic force microscope(AFM)

20 世纪 50 年代以来, 随着全球经济的快速发展, 石油逐渐在世界能源结构中占据了主导地位, 世界对石油的需求不断增加。当常规油气资源不能满足石油需求的快速增长时, 非常规油气资源的开发与利用受到人们的日益重视, 其中重油 (heavy oil) 和油砂 (oil sands) 是非常规油气资源的主要

组成部分。与轻质油相比, 重油具有高黏度、高密

收稿日期: 2012-10-11; 修改稿日期: 2012-12-17。

基金项目: 中国科学院“百人计划”及国家自然科学基金项目 (50904060) 项目。

第一作者: 刘娟 (1988—), 女, 硕士研究生。联系人: 任嗣利, 研究员, 研究方向为胶体与界面化学。E-mail: slren@licp.cas.cn。

度、高胶质、高沥青质含量等特点。世界首届重油大会指出, 目前在全球约 10 万亿桶剩余石油资源中, 70% 以上是重油资源, 主要分布在加拿大、委内瑞拉、美国、墨西哥、巴西和中国^[1]。我国陆上重油、沥青资源约占石油资源总量的 20% 以上, 其中天然重油预测资源量约 $198 \times 10^8 \text{ t}$ ^[2]。我国油砂储量也相当丰富, 油砂油地质资源量约 $59.7 \times 10^8 \text{ t}$, 可采资源量为 $22.58 \times 10^8 \text{ t}$, 主要分布在新疆、青海、内蒙古、四川等地^[3]。

在重油生产加工及油砂水基分离提取过程中都面临一个重要环节, 即油水乳状液的脱水处理, 又称为破乳。原油开采时, 油水混合液经过喷油嘴及集输管道后极易形成稳定的油水乳状液。对油砂而言, 其水基分离过程中进行沥青泡沫处理 (froth treatment) 时也会形成稳定的稀释沥青乳状液 (water-in-diluted bitumen emulsion)。油水乳状液的存在, 一方面增加储运负担, 降低运输管线的寿命; 另一方面, 在原油炼制过程中, 由于油水乳状液中含有大量的无机盐, 因而常常导致催化剂中毒和高温蒸馏设备的严重腐蚀^[4]。因此, 在重油和天然沥青 (bitumen) 炼制之前必须对油水乳状液进行破乳脱水处理^[5]。

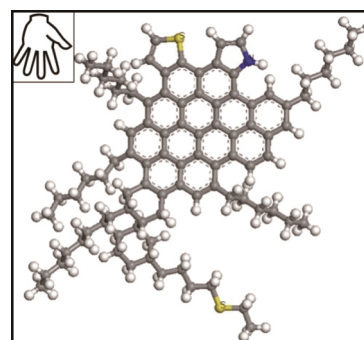
目前, 化学破乳法是油田使用最广泛的一种破乳方法, 通过添加破乳剂改变乳状液体系的界面性质, 使之由较稳定变为不稳定, 从而达到破乳的目的。本文主要针对重油资源开采加工过程中油水乳状液的形成与稳定的基本原理及其化学破乳技术和最新的研究方法进行综述。

1 原油/重油中天然乳化剂的结构特点和油水乳状液的稳定性机理

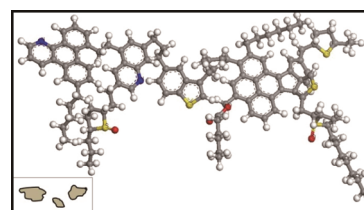
在重油乳状液中, 由于油相和水相的密度不同, 在重力的作用下, 油相将上浮, 水相将下沉, 从而形成上下两层浓度不等的乳状液。此过程使乳状液的均匀性受到影响, 但其内部结构并未受到真正影响。重油乳状液之所以难以被破坏, 主要是因为重油中含有大量的天然表面活性物质, 如沥青质 (asphaltenes)、胶质 (resin)、石蜡 (paraffins)、脂肪酸 (aliphatic acid) 及黏土细微颗粒 (clay) 等物质, 它们起到了天然乳化剂的作用。当乳化剂是一些低分子有机物, 如脂肪酸、环烷酸和某些低分子的胶质时, 形成的界面膜的强度不高, 乳状液的稳定性一般。而当乳化剂是一些高分子的有机物时, 如沥青质等, 形成的界面膜有较高的强度, 乳状液

稳定性较高。当一些固体, 如黏土、沙砾、石蜡等作为乳化剂时, 形成界面膜的强度极高, 界面膜的机械强度越高, 乳状液的稳定性也就越强。脂肪酸对重油的乳化具有重要的作用, 而沥青质和胶质在油水界面形成牢固的交叉网络结构的保护层, 阻碍油滴之间的相互聚集, 对油水乳状液的稳定起关键的作用^[6]。重油乳状液的液滴尺寸一般在几微米到几十微米范围内, 水滴悬浮在油相中。

沥青质是原油和沥青中可以溶解于甲苯而不溶解于戊烷或庚烷的一类物质的统称。目前, 沥青质结构仍然存在争议, 普遍被接受的是以稠合的芳香环体系为核心, 周围连接有若干个脂肪链和芳香环, 脂肪链上带有若干长度不一的正构或异构烷基侧链, 分子中含有 S、N、O 等杂原子, 有时还络合 Ni、V、Fe 等金属元素^[7]。Mullins 和 Sheu 等^[8]将仅有一个大的芳香体系的沥青质分子的结构比喻成“手状结构”[图 1(a)]^[9], 其中, 手掌代表稠环体系, 手指代表脂肪链, 此种结构又被称为“大陆结构” (continental architectures)。而将通过脂肪链连接的具有两个以上芳香体系的沥青质比喻成“群岛状结构” (archipelago architectures), 如图 1(b) 所示, 为 3 个芳香环体系的沥青质分子示意^[10]。由于沥青质分子中含有各种杂原子的官能团, 极易相互聚集缔合。此外, 沥青质和相对分子质量更大的某些沥青组分之间在物理化学性质上并无较大差别, 这些原因使得沥青质平均分子质量的测定成为一个技术难



(a) 一种“手状结构”沥青质分子^[9]



(b) 一种“群岛状结构”沥青质分子^[10]

图 1 沥青质分子结构构型示意图

题。采用不同的测量方法，所得沥青质的平均分子质量具有较大的差别。例如，通过黏度法测得的沥青质的平均分子质量为 900~2000 g/mol，光散射法测得为 1000~4000 g/mol，而质谱法测得的分子质量约为 1000 g/mol^[11]。时间分辨荧光去极化技术测得 virgin 原油沥青质的平均分子质量约为 750 g/mol，其中大部分沥青质平均分子质量分布在 500~1000 g/mol 范围内^[12]。

沥青质分子中含有羟基、羧基、氨基、硝基和巯基等极性亲水基团，同时含有烷基、稠环芳烃等非极性的亲油基团，因此，沥青质是一种具有双亲性质的天然表面活性物质，在油水乳状液的形成过程中起到了天然乳化剂的作用。沥青质分子中一般含有 4~10 芳香环，分子之间在偶极相互作用、电荷转移、氢键等弱的作用力共同作用下，形成具有各种特殊结构的聚集体。脂肪链如同“手指”一样使不同聚集体之间“紧扣”在一起。此外，原油或沥青中的胶质、黏土等其它天然表面活性物质与沥青质起到协同作用，从而在油水界面上形成牢固的黏弹性交叉网络结构的皮质保护层（Rigid skin or Rigid cortical structure），水滴之间因被皮质层相互隔离开来而不能相互团聚、沉降。因此，沥青质分子对油水乳状液的形成和稳定起到重要作用。这一过程如图 2 所示：图 2(a)为“群岛状结构”的沥青质分子，它们通过分子间相互作用形成纳米聚集体图 2(b)；图 2(d)为沥青质纳米聚集体在胶质图 2(c)等小分子表面活性物质的协同作用下形成层状胶束，层与层之间的堆积与石墨类似，层间距约为 0.37 nm；图 2(e)为形成的沥青质胶束的亲水端和亲油端在油水界面分配达到平衡，聚集体之间通过脂肪链相互连

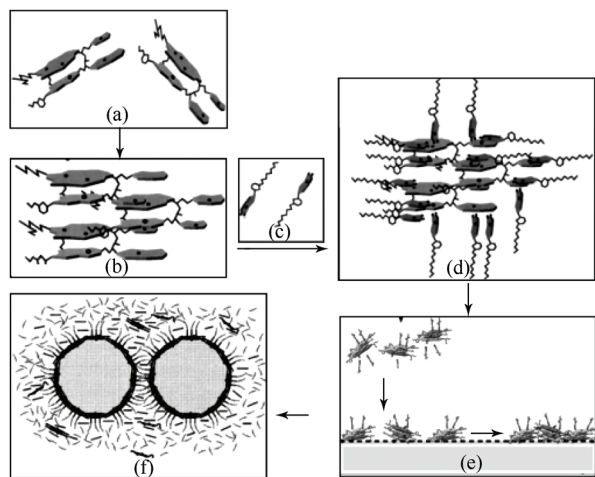


图 2 沥青质和胶质在油水界面上形成保护层的示意图^[13-16-17]。

接在一起；图 2(f)为沥青质胶束之间相互作用形成牢固的交叉网络结构保护层。在沥青质形成交叉网络结构中，类似于手指的脂肪链相互交错连接，再加上沥青质分子间存在较强的相互作用力，这种结构将十分稳定。这种天然表面活性物质在油水界面形成保护层的观点被 McLean 和 Kilpatrick^[13-14]提出，后经 Yeung 等^[15]用微吸液管技术（micropipette technology）所证明。他们通过控制压力的方法来观察油水界面的变化情况。当微吸液管中压力变小时，发现界面膜皱缩，从而证明油水界面保护层的存在，见图 3。正是由于这层保护层的存在，使得油水两相难以分离。因此，原油脱水处理的关键是通过各种方法使以沥青质为主的保护层破裂或消失，从而使乳状液的水滴之间通过相互碰撞、融合，由小液滴逐渐聚集凝结成大液滴，从而利用重力沉降、离心等方法快达到油水分离的目的，见图 4^[16-18]。

2 破乳剂的研究现状与发展趋势

油水乳状液的破乳方法一般可分为物理破乳、生物破乳、化学破乳和联合破乳等，各种方法都有其相应的优势与不足^[4]。化学破乳法是油田中使用最广泛的一种破乳方法，该方法具有以下优点：①脱水速率相对较快；②油/水界面清晰；③用量少、成本低，使用量一般在 100~1000 μL/L；④能降低原油挥发；⑤能耗低；⑥不产生沉淀；⑦脱出水中含油量少等。化学破乳剂的研发已经具有近一个世纪的历史，国外使用表面活性剂作原油破乳剂是始于 20 世纪 20 年代，之前一般采用简单的沉降法使

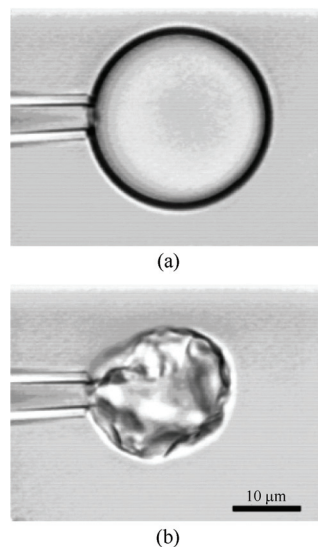
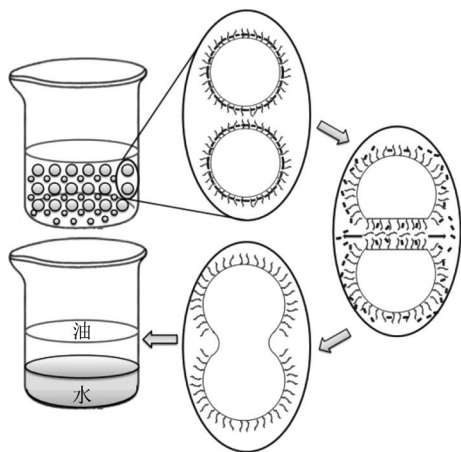


图 3 微吸液管技术证明油水乳状液界面保护层的存在^[15]

图 4 破乳过程示意图^[18]

原油脱水。Barnickel 最早在 1914 年申请的专利中, 建议用浓度 0.1% 的 FeSO_4 溶液在 $35\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 下对原油乳状液进行破乳。从此, 油田化学工作者进行了一系列破乳剂的研发探索。20 世纪 20 年代主要使用烧碱、普通皂类(脂肪酸皂、环烷酸皂等)、芳烃、氧化煤油、柴油和烷基芳烃磺酸、土耳其红油及蓖麻油硫酸盐等作为破乳剂。40 年代, 随着环氧乙烷工业化生产的进行, 使得以低分子非离子表面活性剂为主的 W/O 型原油破乳剂得到快速发展。50~70 年代, 环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物、烷基酚醛树脂、聚氧乙烯、聚氧丙烯醚及其改性物等破乳剂被发现。至今, 这些破乳剂因其良好的破乳效果仍被广泛使用。80~90 年代, 聚酰胺酯、聚酰胺衍生物以及多元线型或体型聚合物、两性离子聚合物及其复配物被广泛作为原油破乳剂^[19]。近年来, 研究者们通过对硅油^[20]和聚醚^[21-22]进行改性处理, 获得较好的破乳效果。

我国破乳剂的研发起步较晚, 长期以来主要遵循“改头、换尾、加骨、交联、复配”的思路, 在起始剂和扩链剂上进行一些改动以增加相对分子质量或者改变骨架结构, 获得了较好的应用效果。其中, 研究较多的是环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物。此外, 关于聚酰胺型破乳剂^[23-27]和丙烯酸类化合物为单体合成非聚醚类原油破乳剂^[28-29]也受到了较多的关注。用于破乳剂方面的聚酰胺型高分子化合物多数是由官能内核出发, 向外重复生长, 高度支化的三维树枝或星状大分子, 是一种具有新型化学结构的功能化合物, 而且结构可以改变和调节。

传统破乳剂在油田生产中发挥了巨大的作用, 但它们一般具有一定的毒性, 难以降解, 容易造成环境污染。此外, 传统破乳剂的普适性差, 对温度、

pH 值和含水量等条件要求苛刻。新形式下, 非常规油气资源的开发与利用迫切需要给破乳剂的研发注入新的活力。期望研发具有普适性强、高效、快速、无毒、无害、可生物降解且价格低廉的天然高分子聚合物破乳剂。

近期, Feng 等^[30]系统报道了乙基纤维素(ethylcellulose, E. C.) 这种无毒、无害、生物可降解的天然高分子破乳剂。研究发现, 乙基纤维素对稀释沥青乳状液的脱水作用具有良好的效果。在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴条件下, 乙基纤维素剂量为 $130\text{ }\mu\text{L/L}$ 时重力沉降 1 h 进行破乳测试, 实验发现沥青乳状液中 90% 的水分被脱出。承接以上工作, 继而合成了一系列不同相对分子质量、取代度及羟基含量的乙基纤维素^[31], 并对破乳效果进行了评估和筛选。实验发现, 当羟基质量分数为 4.5% 时, 相对分子质量居中的乙基纤维素破乳效果最佳。Peng 等^[32-33]进一步将乙基纤维素接枝到磁性纳米粒子上, 获得了一种新型的磁性破乳剂(M.-E.C.)。在磁铁的辅助下, 破乳速度比仅加入乙基纤维素时提高了 10 倍。此外, 这种磁性破乳剂约可以循环利用 10 次, 极大地提高了破乳剂的利用率。生物可降解的破乳剂因为无毒、无害、价格低廉而受到广泛的关注。生物可降解破乳剂在保证优良的破乳效果前提下, 从源头杜绝了现存破乳剂难以降解的弊病, 避免了环境污染和新的“顽固”乳状液的生成。虽然乙基纤维素在应用于破乳时还存在一些问题, 如破乳温度依然很高, 仍需要消耗大量的能源。但此类破乳剂已经展现了良好的应用前景。

3 破乳剂破乳效果评估方法及机理研究

目前, 我国研发人员多采用瓶试法对合成的破乳剂进行破乳效果的测试与评估, 主要参考中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5281—2000 原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法), 采用 GB 8929-7988 标准中规定的蒸馏法检测净化油中的含水量, 采用 SY/T 5329—1994 标准中规定的分光光度计比色皿法检测脱出污水中的含油率。瓶试法简单、有效、宏观可视, 可直接观察破乳剂的脱水效果, 并可定量测定处理后原油中的含水率。然而, 此方法难以为破乳机制的研究提供微观层面的证据支持。

加入破乳剂前后, 原油乳状液中液滴大小的变化和分布情况可以利用光学偏光显微镜进行观察。

该方法直观、有效，可为破乳剂的破乳效果提供有力的证据支持。然而，其难以实现对液滴界面性质的研究。加拿大阿尔伯塔大学 Vander Kloet 等^[34]将生物学中的微吸液管技术用于微米尺度乳状液破乳机理的研究，装置示意图如图 5 所示。拉制好的玻璃微吸液管连接在自制的孔径为 1.0 mm 左右的不锈钢的转接器上，转接器的另一端连接压力控制装置和压力传感器。通过光学显微镜观察液池内的微吸液管和液滴，通过压力控制装置利用微吸液管抓取乳状液中的液滴或挤出液滴。转接器通过微操纵仪控制，可以在 3 个维度控制微毛细管的运动，定向操纵液滴，使液滴之间进行“头碰头”的碰撞^[35]，见图 6，并观察记录液滴接触、合并等细节，从而实现了液滴聚合机制的研究。如果将实验平台连接微压力传感装置，就可以定量测量油水界面的表面张力，测量实验表明与传统的表面张力测量方法所测结果无显著性的差异^[36]。Gao 等^[35]进一步将沥青中各种组分进行分离，当水滴在沥青稀释液或沥青质溶液中老化一段时间后，均发现在油水界面产生界面膜。当水滴部分被吸回微吸液管中时，可观察到界面层的皱缩。研究进一步发现沥青质在油/水界面形成的分子膜比胶质形成的薄膜刚性更强，胶质

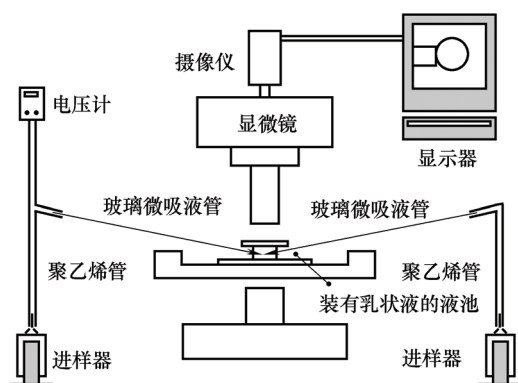


图 5 微吸液管实验平台示意图^[34]



图 6 液滴“头碰头”碰撞^[35]

形成的保护层比相同条件下沥青质形成的保护层更容易压缩。这表明稳定沥青乳状液的主要表面活性物质为沥青质。由此可见，微吸液管实验平台成为乳状液研究中不可或缺的有效手段。

关于沥青质在油水乳状液形成和稳定过程中所起到的重大作用在大量的实验中都得到了证实。Yan 等^[37]研究了 Athabasca 沥青中的不同组分对稀释沥青乳状液稳定性的影响，研究发现，当沥青质存在的时候，沥青乳状液的稳定性极高。而沥青中的沥青质被提取出后，沥青乳状液则变得极不稳定。Zhang 等^[38]通过 Langmuir 槽在水/甲苯和庚烷的混合溶剂界面上形成了沥青质单分子膜，实验发现沥青质分子膜一旦在油/水界面形成，即使对分子膜用大量新鲜甲苯进行清洗，沥青质膜也几乎不能被甲苯溶解（通常情况下，固态沥青质能被甲苯所溶解）。Solovyev 等^[39]通过 Langmuir 槽研究了沥青膜、软沥青膜和沥青质膜在甲苯/水界面上的行为。用甲苯对上述几种分子薄膜进行多次洗涤，发现甲苯洗涤对这几种分子膜的影响不同。其中，甲苯洗涤对沥青质分子膜没有明显影响，表明沥青质在油/水界面的吸附是不可逆的。而在甲苯/水界面形成的软沥青分子膜经过用新鲜甲苯多次洗涤后，大量被溶解。对于在甲苯/水界面形成的沥青膜，在用新鲜的甲苯洗涤两次后，部分表面膜被溶解。这些实验同样表明了沥青质分子在油水乳状液形成过程中所发挥的重要作用。

Daniel-David 等^[20]用 LB 膜制备技术和原子力显微镜技术（atomic force microscope, AFM）相结合，研究了沥青质分子膜在加入聚硅酮破乳剂后的结构变化。沥青质单分子膜被转移到玻璃基底上，通过原子力显微镜对其形貌进行扫描。从其 AFM 图像可以发现沥青质膜排列紧密，交叉的网络结构清晰可见[图 7(a)]。当油水界面上加入破乳剂后，所得沥青质膜中，某些区域的交叉网络结构消失，这些空白区域的沥青质聚集体有可能被破乳剂所取代，沥青质保护层被破坏，从而达到破乳目的[图 7(b)]。Feng 等^[31]合成了不同取代度的乙基纤维素作为破乳剂，并用 Langmuir 槽在洁净的硅片上制备了不含破乳剂的沥青膜和含有不同取代度的乙基纤维素破乳剂的沥青膜，在原子力显微镜下进行形貌扫描和力学性质的研究。研究发现，未加入破乳剂的沥青膜表面形似“毛茸茸网球”（hairy tennis ball）表面。当加入不同的乙基纤维素破乳剂后，沥青膜表现为界面膜破裂或分子膜被分裂成很多块，甚至

出现界面膜大面积溶解消失等现象，见图 8。他们进一步通过原子力显微镜研究了加入不同破乳剂后，油/水界面张力和加入破乳剂浓度的关系。实验发现，随着破乳剂的加入，油/水界面张力显著降低，当破乳剂的剂量增加到一定程度后，界面张力不再发生变化^[40]。原子力显微镜和 LB 技术相结合使得人们对破乳剂的作用机理深入到微观层次，并且可

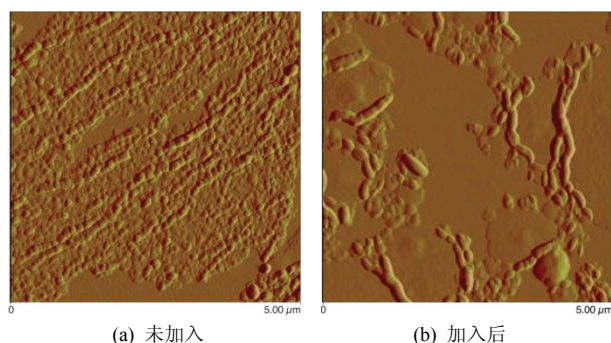
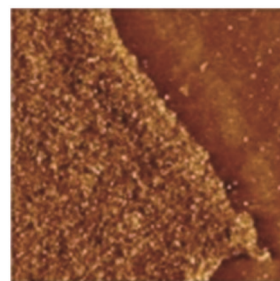
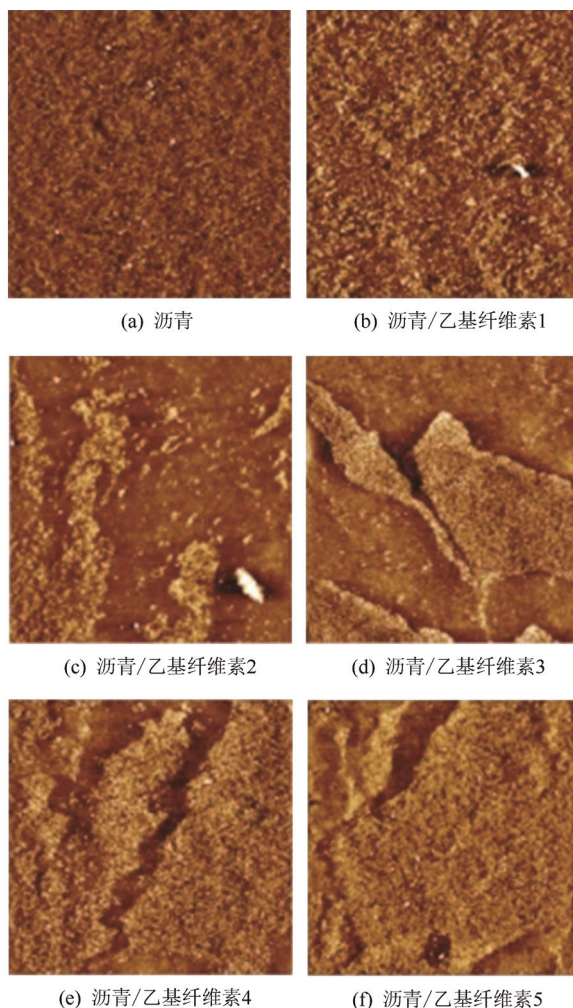


图 7 未加入破乳剂的沥青质膜的 AFM 图像和加入破乳剂后的沥青质膜的表面形貌^[20]



(g) 沥青/乙基纤维素6

图 8 不含破乳剂的沥青膜和含有不同取代度的乙基纤维素 (E.C.1-6) 破乳剂的沥青膜 AFM 图像^[31]

以直接研究界面间的力学行为。原子力显微镜在胶体与界面化学中发挥了重要作用，是人们通往微观世界的眼睛。

4 结 语

油/水乳状液的破乳是重油生产和加工过程中的重要环节，破乳剂的研发一直是油田化学中重要的研究内容。在我国，非常规石油资源的开发与利用正处于起步阶段，由于各地区重油矿藏差异性较大，国外现有的研究结果并不能直接用于我国重油的开发，现有的工艺和技术很大程度上需要根据我国的实际情况有待进一步的改进。具体到油/水乳状液化学破乳剂的研发方面，国外研发的高效的重油破乳剂在我国部分油田破乳效果较好，然而多数情况下效果并不理想。因此，研发出针对我国重油乳状液的高效环保型破乳剂具有重要的意义，研究具有生物可降解性能的天然大分子物质，如纤维素、壳聚糖等在油水乳状液破乳中的应用则可能是今后发展新型破乳剂的一个重要方向。此外，一些新型的现代分析工具，如微毛细管技术和原子力显微镜技术将在油水乳状液破乳机理的研究中发挥重要作用。

参 考 文 献

- [1] Buschkuehle B, Hein F J, Grobe M. An overview of the geology of the upper devonian grosmont carbonate bitumen deposit[J]. *Natural Resources Research*, 2007, 16 (1): 3-15.
- [2] 丁全利. 新一轮全国油气网资源评价结果表明: 我国石油可采资源量 212 亿吨[J]. *国外测井技术*, 2008, 23 (5): 78-78.
- [3] 刘人和, 王红岩, 王广俊, 等. 中国油砂矿资源开发利用潜力及前景[J]. *新能源*, 2009, 29 (9): 126-128.
- [4] 姜佳丽, 苟社全, 达建文, 等. 原油破乳研究进展[J]. *化工进展*, 2009, 28 (2): 214-221.
- [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] 康万利, 董喜贵. 表面活性剂在油田中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [7] 王宗贤, 张宏玉, 郭爱军, 等. 渣油中沥青质的缩合状况与热生焦趋势研究[J]. 石油学报: 石油加工, 2000, 16 (4): 60-64.
- [8] Mullins O C, Sheu E Y, Hammami A, et al. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics[M]. New York: Springer, 2007.
- [9] Rogel E. Simulation of interactions in asphaltene aggregates[J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14 (3): 566-574.
- [10] Strausz O P, Mojelsky T W, Lown E M. The molecular structure of asphaltene: An unfolding story[J]. *Fuel*, 1992, 71 (12): 1355-1363.
- [11] 秦匡宗, 郭绍辉. 石油沥青质[M].北京: 石油工业出版社, 2002.
- [12] Groenzin H, Mullins O C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources[J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14 (3): 677-684.
- [13] McLean J D, Kilpatrick P K. Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 189 (2): 242-253.
- [14] McLean J D, Spiecker P M, Sullivan A P, et al. The Role of Petroleum Asphaltenes in the Stabilization of Water-in-oil Emulsions. Structure and Dynamics of Asphaltenes[M]. New York: Plenum Press, 1998.
- [15] Yeung A, Dabros T, Masliyah J H, et al. Micropipette: A new technique in emulsion research[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 174 (1): 169-181.
- [16] Alvarado V, Wang X Y, Moradi M. Stability proxies for water-in-oil emulsions and implications in aqueous-based enhanced oil recovery[J]. *Energies*, 2011, 4 (7): 1058-1086.
- [17] Spiecker P M, Gawrys K L, Trail C B, et al. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 220 (1): 9-27.
- [18] Tan J J, Zhang M, Wang J, et al. Temperature induced formation of particle coated non-spherical droplets[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 359 (1): 171-178.
- [19] Al Sabagh A M, Kandile N G, ElDin M R N. Functions of demulsifiers in the petroleum industry[J]. *Separation Science and Technology*, 2011, 46 (7): 1144-1163.
- [20] Daniel David D, Le Follotec A, Pezron I, et al. Destabilisation of water-in-crude oil emulsions by silicone copolymer demulsifiers[J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 2008, 63 (1): 165-173.
- [21] Zhang Z Q, 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.
- [22] Zhang Z Q, Xu G Y, Wang F, et al. Demulsification by amphiphilic dendrimer copolymers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 282 (1): 1-4.
- [23] 王俊, 李杰, 于翠艳, 等. 星型聚合物破乳剂的合成与性能研究[J]. 精细化工, 2002, 19 (3): 169-172.
- [24] 贾辉, 戴素娟. 氨为核树状大分子聚酰胺-胺的制备与破乳性能[J]. 化学工程师, 2004, 18 (2): 6-7.
- [25] 胡志杰, 陈大钧. 树状大分子聚酰胺-胺原油破乳剂的合成与性能评价[J]. 精细石油化工进展, 2007, 8 (2): 20-22.
- [26] 孙彦波, 赵贤俊, 邓从刚, 等. PR-30 型高分子破乳剂的研究[J]. 化学工程师, 2007 (6): 69-70.
- [27] 周贵忠, 谭惠民, 罗运军, 等. 新型稠油原油污水高效破乳剂 PAMAM 树形分子[J]. 环境科学与技术, 2005, 28 (2): 1-3.
- [28] 檀国荣, 邹立壮, 王金本. 破乳剂结构对原油破乳效果影响的研究[J]. 钻采工艺, 2006, 29 (1): 74-81.
- [29] 徐家业, 马希斐, 陈仕佳, 等. 聚醚类破乳剂的扩链与支化改性[J]. 石油学报: 石油加工, 2007, 23 (2): 99-103.
- [30] Feng X H, Xu Z H, Masliyah J H. Biodegradable polymer for demulsification of water-in-bitumen emulsions[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 23 (1): 451-456.
- [31] Feng X H, Wang S Q, Hou J, et al. Effect of hydroxyl content and molecular weight of biodegradable ethylcellulose on demulsification of water-in-diluted bitumen emulsions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50 (10): 6347-6354.
- [32] Peng J X, Liu Q X, Xu Z H, et al. Synthesis of interfacially active and magnetically responsive nanoparticles for multiphase separation applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22 (8): 1732-1740.
- [33] Peng J, Liu Q X, Xu Z H, et al. Novel magnetic demulsifier for water removal from diluted bitumen emulsion[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26 (5): 2705-2710.
- [34] Vander Kloet J, Schramm L L, Shelfantook B. The influence of bituminous froth components on water-in-oil emulsion stability as determined by the micropipette technique[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 192 (1): 15-24.
- [35] Gao S, Moran K, Xu Z H, et al. Role of bitumen components in stabilizing water-in-diluted oil emulsions[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23 (5): 2606-2612.
- [36] Yeung A, Dabros T, Masliyah J H. Does equilibrium interfacial tension depend on method of measurement?[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 208 (1): 241-247.
- [37] Yan Z L, Elliott W, Masliyah J H. Roles of various bitumen components in the stability of water-in-diluted-bitumen emulsions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 220 (2): 329-337.
- [38] Zhang L Y, Lopetinsky R, Xu Z H, et al. Asphaltene monolayers at a toluene/water interface[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19 (4): 1330-1336.
- [39] Solovyev A, Zhang L Y, Xu Z H, et al. Langmuir films of bitumen at oil/water interfaces[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20 (4): 1572-1578.
- [40] Feng X, Mussone P, Gao S, et al. Mechanistic study on demulsification of water-in-diluted bitumen emulsions by ethylcellulose[J]. *Langmuir*, 2009, 26 (5): 3050-3057.