

## 新型硅碳矿纳米破乳剂的制备及其性能

杨舒钧<sup>1,2</sup>, 王先广<sup>3</sup>, 穆 优<sup>1,2</sup>, 邵兆琪<sup>1,2</sup>, 任嗣利<sup>1,2</sup>

(1. 江西理工大学, 战略金属矿产资源低碳加工与利用江西省重点实验室, 江西 赣州 341000;

2. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000;

3. 江西省自然资源厅, 江西省矿产资源保障服务中心, 南昌 330025)

**摘 要:** 为了实现在室温条件下对水包油型原油乳液的高效破乳, 提出了一种利用新发现的天然微纳硅碳矿(Si-C)矿物材料制备纳米粒子(NP)破乳剂的新方法。硅碳矿的物质组成主要为亲水性的石英和疏水性的有机碳, 利用其矿物组成特点制备纳米破乳剂具有天然的优势。通过简单的氧化改性获得氧化硅碳矿破乳剂(OSi-C), 采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜能谱(SEM-EDS)、X 射线光电子能谱(XPS)、Zeta 电位、界面活性、界面张力及表面润湿性等手段对改性前后的样品组成和结构进行了分析表征。结果显示, OSi-C 具有良好的双亲性、界面活性及降低油-水界面张力的能力。利用瓶试法对 OSi-C 纳米颗粒的破乳性能进行了评价, 发现 OSi-C 纳米颗粒具有优异的破乳性能, 在破乳剂用量 1000 mg/L、pH=6 时 OSi-C 的破乳效率可达到 98.94%。对纳米粒子的破乳机制进行了深入的分析和探讨, OSi-C 纳米粒子优异的两亲性和界面活性使其易于达到油-水界面, 并且其表面丰富的含氧官能团使纳米粒子能够通过氢键和  $\pi-\pi$  相互作用与油-水界面的沥青质等乳化分子结合, 进一步借助搅拌、振荡等外部机械力作用而破坏油-水界面处的保护膜, 从而实现油水分离。相关研究发现不仅为纳米破乳剂处理原油乳液提供了新的认识, 而且为天然矿物材料制备纳米破乳剂开辟了新的途径。

**关键词:** 原油乳液; 破乳; 纳米破乳剂; 硅碳矿

中图分类号: TE39; TE624.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3611-13

网络出版时间: 2025-10-15



众所周知, 原油是最重要的能源之一。在石油开采过程中, 由于水驱过程和地下水的作用, 经常产出大量的水包油型原油乳液<sup>[1-2]</sup>, 这种乳液会对输送管道和环境造成破坏<sup>[3]</sup>。因此, 破乳是石油工程中必不可少的一步。

破乳是将乳液中的油和水分离的过程, 破乳的方法有很多, 包括化学法、物理法和生物法<sup>[4]</sup>。化学破乳具有操作方便、反应迅速等优点, 是目前应用最为广泛的破乳方法<sup>[5-7]</sup>。然而, 随着二元和三元复合驱在石油开采中的广泛应用, 采出的原油乳液更加稳定, 破乳剂始终面临一系列严峻挑战, 因此需要探索新的破乳方法和破乳材料。近年来, 纳米粒子(NP)破乳剂在原油乳液破乳方面受到了广泛关注<sup>[8-13]</sup>。NP 破乳剂通常是指化学合成的纳米颗粒或改性的天然纳米粒子矿物材料<sup>[14]</sup>。NP 破乳剂在低温破乳中的高效性和通用性使其得到广泛应用。

Chen 等<sup>[10]</sup>使用聚乙烯亚胺(PEI)改性的纳米炭黑(CB-PEI)在室温条件处理原油浓度 1%(质量分数)的含油废水, 使用 CB-PEI 60 mg/L 时其破乳效率可达 99.4%。前期研究发现, 氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯的破乳效率可达 99.9%, 但其高昂的制备成本限制了它们的潜在应用<sup>[15-17]</sup>。因此, 一些经济的矿物材料, 如凹凸棒石、高岭石、纳米二氧化硅等, 开始被更多地应用到 NP 破乳剂的制备<sup>[18-24]</sup>。文献[21]使用长链烃分子对凹凸棒石进行化学改性制备 AT-APTES-STA 纳米破乳剂, 实现了室温下对原油浓度为 0.3%~0.6% (质量分数)乳液的高效破乳, 破乳剂用量 900 mg/L 时达到 96.7%的破乳效率。这些纳米破乳剂都具有低温、快速、高效处理原油乳液的特性, 但进一步开发工艺简单、成本低廉、高效的纳米破乳剂仍然是一个重要的研究课题。

收稿日期: 2025-05-02。 修订日期: 2025-05-31。

基金项目: 江西省自然资源厅项目(ZRT-KB202205); 国家自然科学基金资助项目(52364027)。

第一作者: 杨舒钧(1998—), 女, 博士研究生。

通信作者: 任嗣利(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-05-02. Revised date: 2025-05-31.

First author: YANG Shujun (1998—), female, Doctoral candidate.

E-mail: shujunyoung@163.com

Correspondent author: REN Sili (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: sili\_ren@163.com

纳米破乳剂通常需要具有两亲性,普通的矿物材料通常由单一的亲水性石英、硅酸盐等组成。因此,需要通过复杂的表面修饰来调控其表面亲疏水性,使其成为性能优良的破乳剂<sup>[25]</sup>。近些年,研究人员在江西省丰城市一个名为石炉坑的矿区发现了一种植硅石沉积的天然微纳硅碳矿(Si-C)<sup>[26–27]</sup>。Si-C 具有独特的矿物组成结构:一是主要由亲水石英和疏水碳组成;二是具有天然的微纳米结构特点,可以很容易获得纳米级粒子。因此,该硅碳矿用于制备 NP 破乳剂具有天然优势,有望用于制备新型低成本的 NP 破乳剂,实现 NP 破乳剂工业化应用的突破<sup>[26]</sup>。

本工作利用 Si-C 中矿物的组成特点,采用改进的 Hummers 法对 Si-C 纳米粒子进行氧化改性获得了 OSi-C 纳米破乳剂,对其结构和表面性质进行了分析表征,利用瓶试法对 OSi-C 纳米粒子的破乳性能进行了评价。结果显示,OSi-C 纳米粒子具有优异的破乳性能。对纳米粒子的破乳机理进行了深入的分析和探讨,提出了纳米破乳剂常温下破乳的内在机制。本工作为利用天然矿物材料制备性能优异的 NP 破乳剂提供了新的途径,同时表明 OSi-C 纳米破乳剂在石油开采工业将具有重要的潜在应用前景。

## 1 实验

### 1.1 原料

所使用的天然微纳硅碳矿来自江西省丰城市石炉坑矿区,通过破碎、研磨筛分获得平均粒径 343.4 nm 的 Si-C 纳米粒子。所使用的原油来自兰州石化公司,主要由饱和烃(54.08%)、芳香烃(22.77%)、树脂(7.57%)和沥青质(5.13%)组成。浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%)、HCl (36%)、KMnO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%)、KCl、NaOH 和甲苯均购自西陇科学股份有限公司,所有化学品均为分析纯,实验过程中用水为超纯水。

### 1.2 OSi-C 纳米破乳剂的制备

首先,将 15 g Si-C 矿物粉末和 20 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加入锥形瓶内,在 0 °C、磁力搅拌条件下剧烈反应 15 min,然后缓慢加入 5 mL 超纯水继续反应 15 min,随后加入 2.5 g KMnO<sub>4</sub> 继续反应 15 min。紧接着将锥形瓶放入 40 °C 水浴锅中恒温反应 2 h,再缓慢加入 300 mL 冰水混合物持续搅拌 15 min,随后滴加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 直到溶液变为浅灰色,加入 1.5 mL HCl 反应掉多余的锰盐。最后,用超纯水反复洗涤,在真空冷冻干燥机中干燥,得到 OSi-C 纳米破乳剂。

### 1.3 水包油型原油乳液的制备

实验所用乳液为实验室内自制的含油量为 1% 的水包油乳液。将 3.5 g 原油与 346.5 g 超纯水混合,使用均质机(Fluko, FA25)在 18 000 r/min 转速下运行 5 min 获得 O/W 乳液。用盐酸或氢氧化钠将乳液的 pH 分别调整为 2、4、6、8、10。

### 1.4 材料破乳性能评价

在室温(25 °C)条件下,采用瓶试法对 OSi-C 破乳剂的破乳效果进行评价。首先,将一定质量的 OSi-C 破乳剂超声分散在 1 mL 超纯水中,确保破乳剂完全分散。随后将其加入 50 mL 乳液中进行破乳,剧烈振荡 120 s 后静置 1 h,破乳效率(DE)由下式确定:

$$DE = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C<sub>0</sub> 为初始乳液中原油浓度, mg/L; C 为破乳后水相剩余油浓度, mg/L。

### 1.5 分析表征

用荧光光谱仪(FLS980, Edinburgh, UK)对样品进行多元素分析,用碳硫分析仪(CS800, ELTRA, Germany)测定总碳含量,用 X 射线衍射仪(D8 Advance, Bruker, Germany)对 Si-C 和 OSi-C 粉末样品进行分析,使用马尔文激光粒度仪(Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK)测量 Si-C 颗粒的尺寸分布,采用 500 倍光学显微镜(AXIO Scope.A1, ZEISS, Germany)观察颗粒形态,用傅里叶变换红外光谱(FTIR, Nicolet6700, Nicolet, USA)对各种样品的化学组成结构进行分析表征,利用 X 射线光电谱(XPS, ESCALAB 250XI, ThermoFisher Scientific, USA)分析样品的元素状态,采用 Al K<sub>α</sub> 射线,功率 ≤ 150 W。采用扫描电子显微镜(SEM, MLA650F, FEI Company, Hillsboro, Oregon, USA)和能谱分析(EDS)对矿物表面形态和元素分布进行表征,使用接触角测量仪(LSA100, LAUDA Scientific, Germany)测量样品的润湿性和油水界面张力。

以煤油为油相,采用悬滴法在 30 °C、不同 pH 条件下测定了 Si-C、OSi-C 纳米粒子降低油水界面张力(IFT)的能力。将含有纳米颗粒的水滴分散液(1000 mg/L)悬浮在油相中静置 20 min,然后吸入和挤出水滴观察界面膜的形成情况,评估 Si-C、OSi-C 纳米颗粒在油-水界面的自组装行为<sup>[28]</sup>。

Si-C 和 OSi-C 纳米粒子的两亲性和界面活性通过观察颗粒在煤油-水两相中的分散及其在界面上的悬浮行为进行分析评价。分别将 12 mg Si-C 和

OSi-C 粉末样品加入 10 mL 的超纯水中, 充分震荡并静置 10 min, 随后缓慢加入 10 mL 煤油并充分震荡, 静置 60 min 后观察油水混合物中颗粒的分布情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

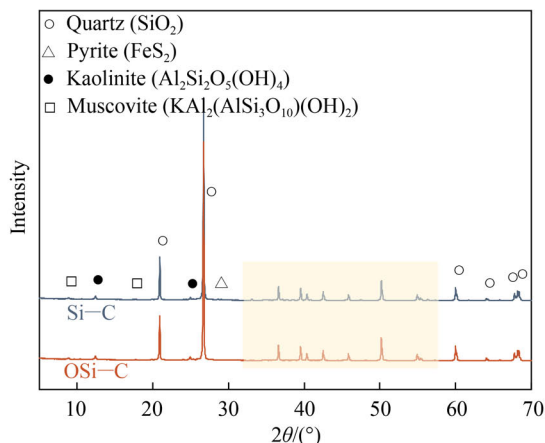
Si-C 的元素组成见表 1, 其主要元素组成为 O(40.35%)、Si(35.33%)、C(9.15%)、Al(2.18%)、

S(1.79%)、Fe(1.3%)、K(0.33%), 烧失量(LOI)为 9.57%。样品的 XRD 谱如图 1 所示。结果表明, Si-C 矿物主要物相为石英、黄铁矿、高岭石和白云母, XRD 谱中没有检测到碳的衍射峰, 说明碳以无定形态存在。与 Si-C 相比, OSi-C 的黄铁矿衍射峰消失, 说明强氧化过程中黄铁矿被去除。

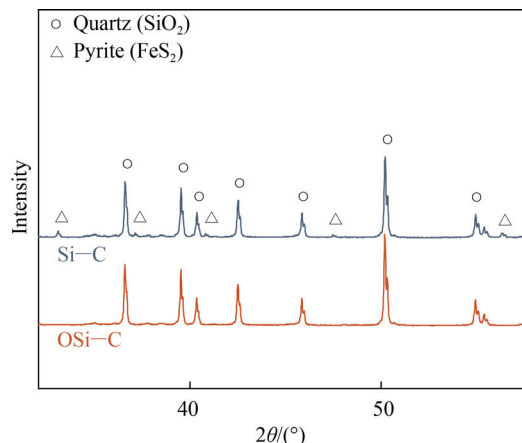
表 1 Si-C 的化学元素质量分数

Table 1 Chemical element content of Si-C

| Element         | O     | Si    | C    | Al   | S    | Fe   | K    | LOI  |
|-----------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Mass fraction/% | 40.35 | 35.33 | 9.15 | 2.18 | 1.79 | 1.30 | 0.33 | 9.57 |



(a) XRD patterns of Si-C and OSi-C



(b) A partial enlarged view of Fig. 1 (a)

图 1 Si-C 和 OSi-C 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Si-C and OSi-C

Si-C 颗粒的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)照片分析如图 2 所示。从图 2a 可知, 硅碳矿颗粒呈不规则几何形状, 根据元素面分布可知, 在所研究的粒径(约 300 nm)范围内, 在同一颗粒内发现了 Si、C、O、Fe、S 元素的分布, 表明硅碳矿中石英、炭质及黄铁矿紧密结合。其中, 硅质和炭质之间界面清晰可见, 这与文献报道的“硅碳矿中的石英与固定碳生长在一起”的结论一致<sup>[27]</sup>, 文献指出用物理法无法将炭质和石英有效分离, 经过氢氟酸溶解去除可溶性物质后只剩固定碳, 固定碳呈多孔状产出。反傅里叶变换后, Si-C 颗粒的晶格条纹符合石英的(201)面网方向(图 2b), 颗粒中炭质则为无定形碳(图 2c), 与 XRD 分析结果一致。

进一步分析了所制备 Si-C 颗粒的粒度分布, 结果如图 2d 所示。Si-C 颗粒的平均粒径为 343.4 nm, 多分散性指数(PDI)为 0.088。PDI 可用于评估纳米颗粒的粒径分布<sup>[29]</sup>, 一般来说, PDI 值低于 0.2 表明颗粒大小均匀<sup>[30]</sup>。在本工作中, PDI 为 0.088<0.2, 说明用于制备 NP 破乳剂的 Si-C 颗粒具有均匀的粒径分布。

Si-C 和 OSi-C 的 FTIR 光谱如图 3a 所示。1090  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰是由 Si-O-Si 键的不对称伸缩振动引起的, 798  $\text{cm}^{-1}$  和 467  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是由

Si-O-Si 键的对称伸缩振动引起<sup>[31]</sup>, 1583  $\text{cm}^{-1}$  和 1611  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归因于芳香骨架的 C=C 伸缩<sup>[32]</sup>, 1871  $\text{cm}^{-1}$  和 1875  $\text{cm}^{-1}$  处的峰与羰基或羧基的 C=O 振动有关, 而 3694  $\text{cm}^{-1}$  和 3620  $\text{cm}^{-1}$  处的峰由 O-H 伸缩振动引起。相比之下, 对应含氧官能团的谱峰在 OSi-C 中比 Si-C 更强, 表明氧化处理后在碳表面成功引入了更多含量的含氧官能团, 这对调控材料表面的润湿性将发挥重要作用。与 Si-C 相比, 氧化处理后 OSi-C 的化学结构没有明显变化, 说明氧化处理没有破坏 Si-C 的矿物结构。由于 Si-C 中黄铁矿、高岭石和白云母的矿物含量较低, 所以, 在红外光谱中没有发现明显的特征峰。

纳米破乳剂和油滴的表面电荷特征与破乳性能密切相关, 因此, 测定了不同 pH 下纳米颗粒和原油滴的 Zeta 电位。如图 3b 所示, 油滴和 2 种颗粒表面的 Zeta 电位均随 pH 的升高而显著降低, 这主要是归因于表面含氧官能团在不同 pH 条件下质子化和去质子化的作用, 使其表面 Zeta 电位随着 pH 的升高而降低<sup>[33-34]</sup>。值得注意的是, OSi-C 表面的 Zeta 电位在所有 pH 条件下都明显低于 Si-C, 这是因为氧化处理后 OSi-C 的表面被引入了大量含氧官能团, 导致 Zeta 电位大大下降。

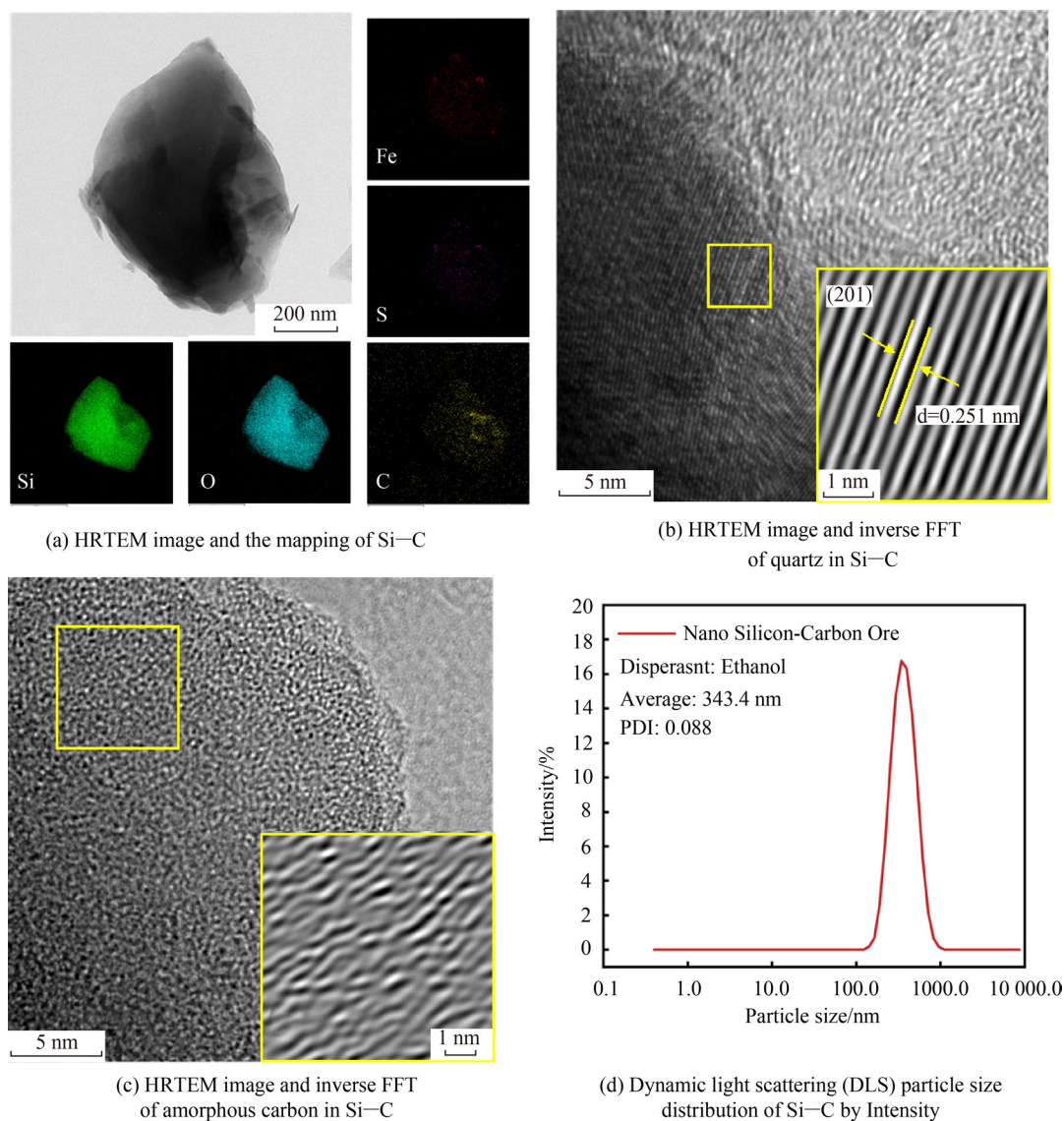


图2 Si-C 颗粒的 HRTEM 图像及粒径分布

Fig. 2 HRTEM images and particle size distribution of Si-C

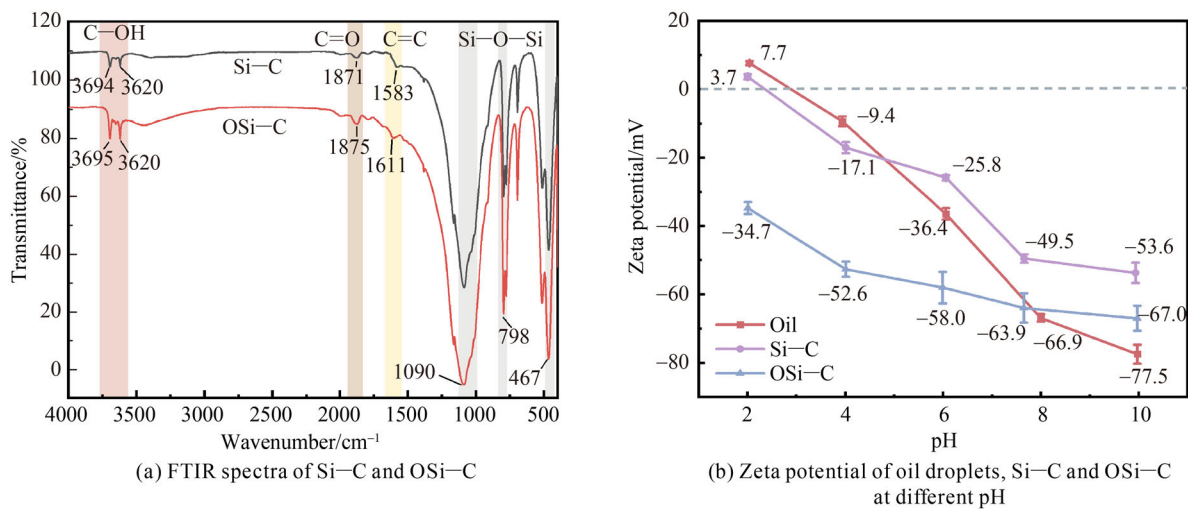


图3 各种样品的红外光谱图及 Zeta 电位

Fig. 3 FTIR spectra and the Zeta potential of various samples

利用 XPS 分析了材料表面的元素组成和化学状态。Si-C 的高分辨 C 1s 光谱示于图 4a 中, 可以看到, 284.8 eV 处的峰归属于 C-C 中的碳元素, 而含氧官能团碳羟基(C-OH)、环氧基(C-O-C)和羧基(O=C-OH)中的碳峰分别出现在 285.5 eV、286.9 eV 和 289.0 eV 处, 在 294.5 eV 出现的伴峰(振激峰)则由芳香环或碳基结构中  $\pi-\pi$

作用所引起<sup>[35]</sup>。与 Si-C 相比, OSi-C 的 C 1s 高分辨率光谱中, C-OH、C-O-C 和 O=C-OH 基团中的碳峰增强, 表明硅碳矿中的碳组分被氧化导致含氧官能团量的增加。此外, OSi-C 的  $\pi-\pi$  振激峰位于 293.8 eV, 发生了向右偏移<sup>[36]</sup>, 说明在氧化过程中芳香族结构发生了一些变化。

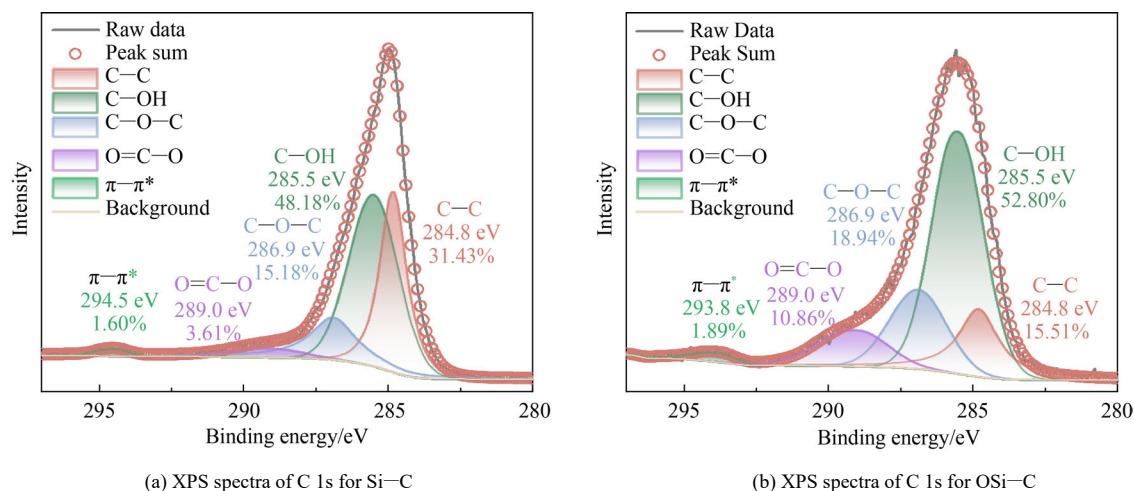


图 4 Si-C 和 OSi-C 的 C 1s 的 XPS 光谱

Fig. 4 XPS spectra of C 1s for Si-C and OSi-C

Si-C 和 OSi-C 颗粒的扫描电子显微镜(SEM)照片和能量色散 X 射线能谱(EDS)如图 5 和表 2 所示。图 5a 为环氧树脂包埋 Si-C 的 SEM-BSE 横截面图, 图 5b 为部分放大图。结合表 2 可知, 对应于点 a 位亮区是包裹在石英中的黄铁矿, 点 b、点 d 和点 e 位处的物相为石英, 而点 c 位处的物相为白云母。相比之下, 在 OSi-C 样品中没有观察到亮区(图 5c), 说明氧化处理后黄铁矿可能已经消失, 这与 XRD 的结果一致。SEM 二次电子成像分析可以更好地观察 Si-C 和 OSi-C 的形态和变化, 从图 5d~图 5e 可以看出, Si-C 颗粒出现层状堆叠和团聚, 类似于石墨烯的片状结构, 而 OSi-C 颗粒表面相对光滑并有一些孔洞(图 5f), 可能是由于黄铁矿的氧化去除所致。EDS 元素映射图表明, Si-C 样品中呈聚集状态的 Fe、S 元素清晰可见, 表明在 Si-C 原矿中确实有黄铁矿的存在(图 5g), 而 OSi-C 样品中主要由 Si 和 O 组成, 不存在 Fe 和 S 元素(图 5h), 证实黄铁矿在氧化处理中被去除。

## 2.2 表面性质分析

破乳剂的两亲性和界面活性对其向油水界面的迁移和与乳化分子的相互作用具有重要影响, 通过观察 Si-C 和 OSi-C 纳米颗粒在煤油-水两相中的分散行为分析了材料的界面活性和两亲性。图 6 给

出了体系在不同 pH 条件和不同状态下颗粒在煤油-水混合物中分散的侧视图和水相底部的沉降视图。如图 6a 所示, 在 pH=4 条件下, Si-C 和 OSi-C 两种颗粒都能在水相中分散, 缓慢加入油相后, 两相界面清晰。充分振荡后, Si-C 和 OSi-C 在油水两相中的分散出现了不同的变化, Si-C 纳米颗粒大部分进入到油相中, 只有极少量仍留在水中, 说明 pH=4 时 Si-C 颗粒表面具有较强疏水性; 而 OSi-C 颗粒更多的分散在水相中, 有少量进入到煤油, 说明氧化后 OSi-C 颗粒表面亲水性增强。从图 6b 可知, pH=6 时 Si-C 颗粒在油水两相中的分布无明显变化, 而 OSi-C 颗粒在充分振荡后迁移到油水界面并保持稳定, 水相透明, 油相可观察到由界面张力 (IFT) 梯度产生的马兰戈尼(Marangoni)效应引起的纳米粒子攀爬膜黏附在瓶壁上<sup>[37]</sup>, 这些现象反映了所制备的 OSi-C 破乳剂在 pH 为 6 时具有良好的两亲性和良好的界面活性。当 pH=8 时(图 6c), Si-C 颗粒仍保持疏水性, 而大部分 OSi-C 颗粒留在水相, 表明溶液 pH 的升高使得 OSi-C 亲水性进一步增强。当体系 pH 值升高到 10 时(图 6d), Si-C 颗粒基本还是进入油相, 但与前面情况不同的是, 部分颗粒介于油水界面上, 显示了一定的界面活性; 而 OSi-C 颗粒在油水界面处稳定吸附并形成了

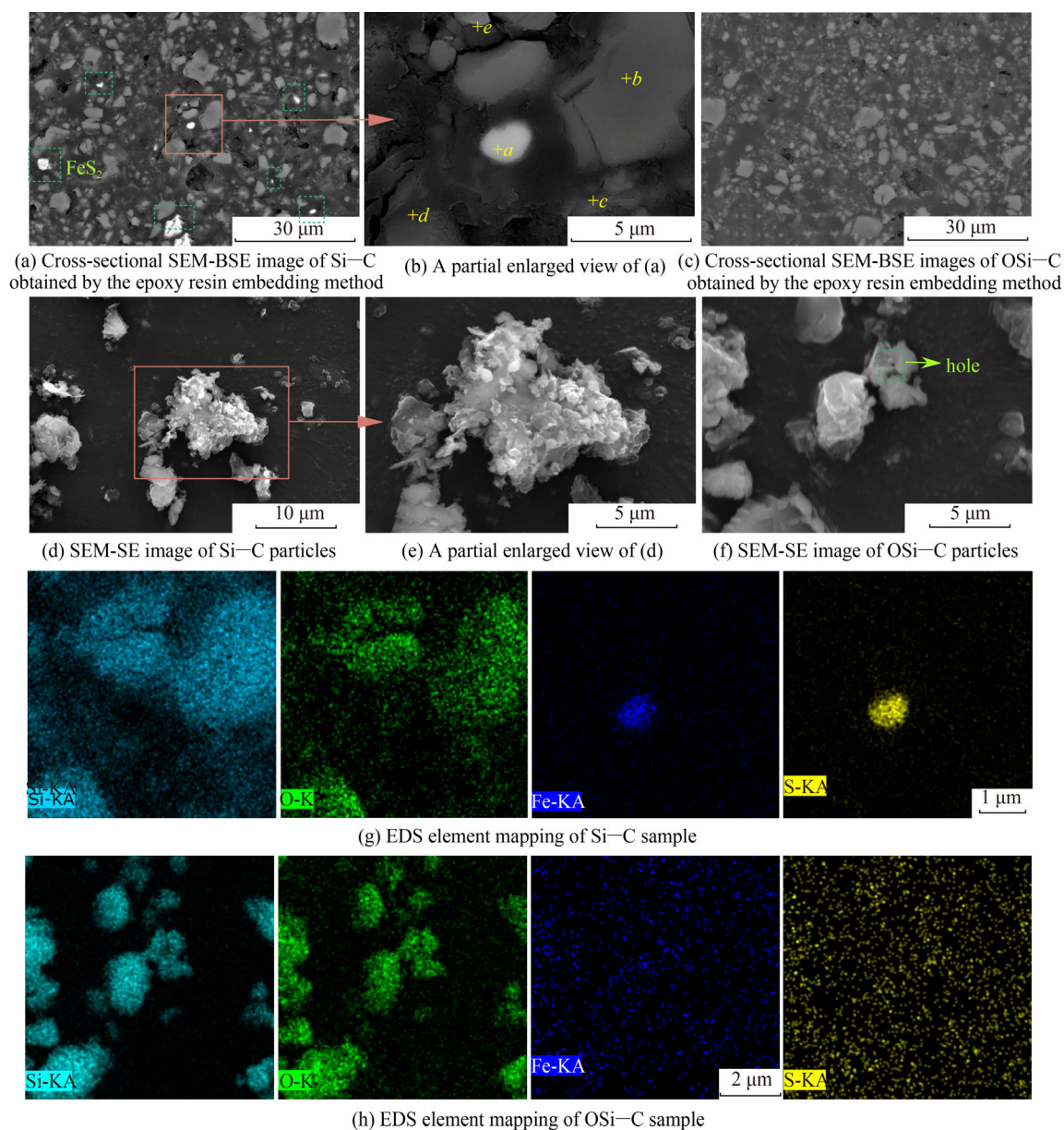


图5 Si-C 和 OSi-C 的 SEM-BSE、SEM-SE 照片及 EDS 元素映射图

Fig. 5 SEM-BSE, SEM-SE and EDS element mapping images of Si-C and OSi-C

表2 Si-C 的元素组成

Table 2 Elemental composition of Si-C

| Point | x/%   |       |       |       |       |      |      | Phase     |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-----------|
|       | C     | O     | Si    | Fe    | S     | Al   | K    |           |
| a     | 61.15 | 5.08  | 1.12  | 14.50 | 17.99 | 0.14 | 0.01 | Pyrite    |
| b     | 36.35 | 38.69 | 24.43 | 0.33  | 0.08  | 0.12 | 0.00 | Quartz    |
| c     | 52.16 | 24.12 | 14.04 | 0.34  | 0.29  | 6.91 | 2.14 | Muscovite |
| d     | 49.25 | 35.96 | 13.88 | 0.49  | 0.06  | 0.35 | 0.01 | Quartz    |
| e     | 36.63 | 47.53 | 15.43 | 0.05  | 0.11  | 0.24 | 0.02 | Quartz    |

x is mole fraction.

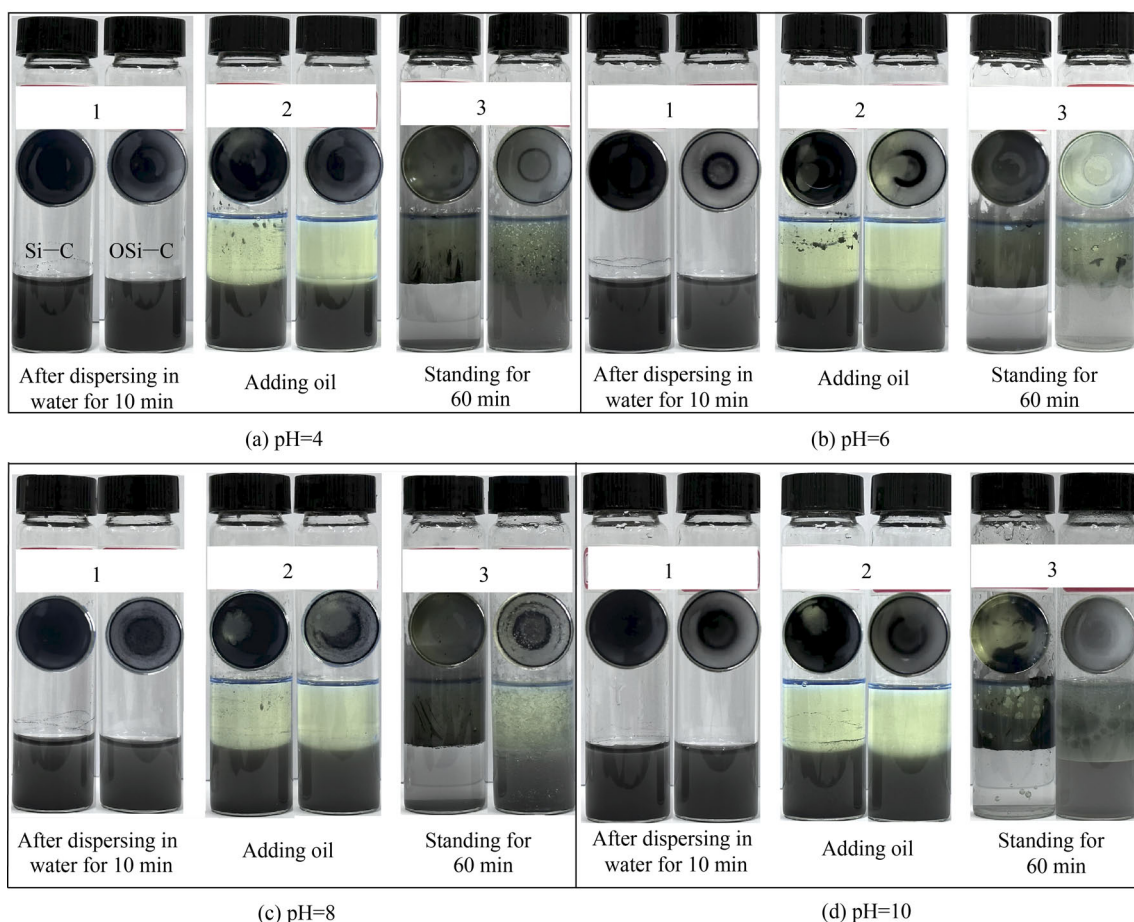
乳化层。这些现象说明溶液 pH 值对 Si-C 和 OSi-C 纳米颗粒表面的润湿性和界面活性有重要影响，这与材料表面羧基和羟基等官能团在不同酸碱条件下的质子化和电离程度有关，值得注意的是 OSi-C 纳

米粒子在 pH=6 时界面活性最好，而在 pH=10 时，高活性的 OSi-C 纳米粒子容易引起油水界面的乳化现象<sup>[38]</sup>。

IFT 是影响乳状液稳定性和破乳效率的重要因素<sup>[39]</sup>，它通常用于评估破乳剂取代界面活性组分或破坏油水界面膜的能力<sup>[16, 40–41]</sup>。Si-C 和 OSi-C 纳米颗粒对不同 pH 值下水油界面动态 IFT 影响如图 7a 和图 7b 所示。结果表明，Si-C 和 OSi-C 纳米颗粒均能显著降低油水界面的 IFT。随着时间的延长，IFT 逐渐降低，pH 值为 8 时 Si-C 的 IFT 最低，为 23.28 mN/m；而 pH 值为 6 时 OSi-C 的 IFT 最低，为 23.87 mN/m。值得注意的是，pH 对 Si-C 的 IFT

的影响大于 OSi-C, 在酸性条件下( $\text{pH}=2\sim6$ ), OSi-C 的 IFT 低于 Si-C, 而在碱性条件下( $\text{pH}=8\sim10$ ), Si-C

降低 IFT 的能力更强。这表明, 氧化处理改变了 Si-C 表面的化学组成与表面性质。



Where “1” is the state after dispersing particles in water and standing for 10 min; “2” is the state after slowly adding kerosene; “3” is the state of the system after shaking and standing for 60 min

图 6 不同 pH 下 Si-C 和 OSi-C 纳米颗粒分散在煤油-水混合物中的分散行为  
Fig. 6 Dispersion behavior of Si-C and OSi-C nanoparticles in kerosene and water mixture

界面活性和颗粒降低油-水 IFT 的能力与材料表面润湿性密切相关。固体表面润湿性通常用接触角来表征, 为了评价 Si-C 和 OSi-C 纳米颗粒的表面润湿性, 将 Si-C 和 OSi-C 粉末压实成薄片, 测定了其表面的接触角<sup>[42]</sup>。如图 7h 所示, Si-C 的接触角为  $138.2^\circ \pm 5.2^\circ$ , 具有较高的疏水性, 这是由于 Si-C 矿物中含有疏水碳所致。相比之下, OSi-C 的接触角为  $40.4^\circ \pm 6.9^\circ$ , 表明碳组分被成功氧化, 产生了更多的含氧官能团, 改变了材料的表面润湿性, 这些结果与材料两亲性表征(颗粒在油-水两相中的分散, 图 6)的结果一致。

通过观察纳米颗粒在油水界面上界面膜的形成, 进一步研究了纳米破乳剂的界面活性和聚集行为。研究发现, Si-C 纳米颗粒无法在油水界面进行自组装形成界面膜(图 8a), 而 OSi-C 纳米颗粒在油水界面能够形成具有一定弹性的界面膜(图 8b),

OSi-C 在油水界面的自组装行为与其良好的界面活性和表面化学组成(官能团)有关<sup>[43]</sup>。

### 2.3 材料破乳性能

采用瓶试法测定了所制备 NP 破乳剂的破乳性能。如图 9a 所示, 在 pH 为 6 时, Si-C 和 OSi-C 的破乳效率都随着破乳剂用量的增加而提高, 说明较高的破乳剂用量有助于获得较好的破乳效果<sup>[44]</sup>。在用量为 1000 mg/L 时, OSi-C 和 Si-C 对原油乳液的破乳效率分别为 98.94% 和 87.86% 表明氧化处理后的 OSi-C 纳米破乳剂具有更优异的破乳性能。

在破乳剂用量为 1000 mg/L 时, 研究了乳液 pH 对 OSi-C 破乳性能的影响。如图 9b 所示, 在  $\text{pH}=2\sim8$  范围内, OSi-C 的破乳效率均超过 96.66%, 分离水中的油浓度均小于 314.68 mg/L。在 pH 为 6 时, OSi-C 的破乳效率最高达到 98.94%, 分离水中油含量仅为 97.33 mg/L。在 pH 值为 10 时, OSi-C 的

破乳效率大幅下降至 8.43%，失去了破乳能力。

从破乳后油、水两相的状态可以看出，除 pH 值为 10 外，使用 OSi-C 破乳后都可观察到清晰的油水界面。并且在各种条件下，水相都具有很好的透明度，而在 pH 为 6 时脱出水的清澈度最高，说明 pH=6 是 OSi-C 对原油乳液破乳的最佳 pH 值，这与破乳实验的结果一致。

总体而言，在较宽的 pH 条件下，OSi-C 纳米颗粒具有优异的破乳性能。这些结果表明，利用一种新发现天然 Si-C 矿，通过简单的氧化法制备了一种新型 NP 破乳剂，可以在室温下快速有效地对原油乳状液破乳。

为了直观观察 OSi-C 对原油乳液的破乳过程和机理，使用偏光显微镜观察了破乳过程中油水体系的状态。图 10a 为稳定的 O/W 乳液，可以看到在水相中均匀分布着直径约为  $1\sim4\ \mu\text{m}$  的棕色圆形油滴。加入 OSi-C 纳米破乳剂后，小油滴聚合并形成大的油块(图 10b)，使得乳液中的油与水分离，形成油水两相。分离后的水相和油相分别如图 10c 和图 10d 所示。可以观察到，在分离后的水相中只有极少量的油滴存在。对于新形成的油相，发现其中含有水滴和纳米破乳剂的聚集体，这些聚集体在  $60\ ^\circ\text{C}$  的条件下静置沉降约 60 min 可被除去<sup>[17]</sup>。

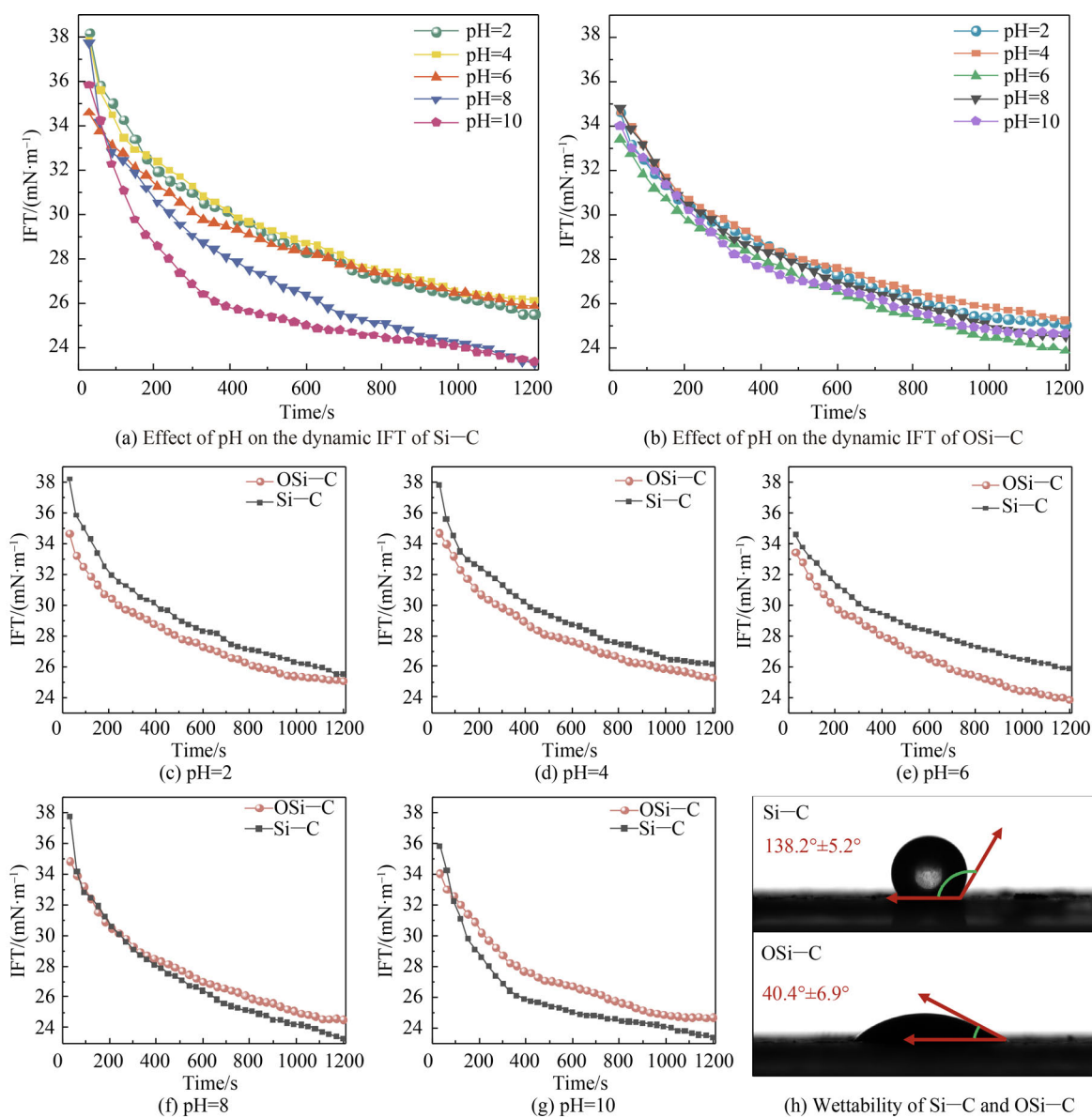


图 7 Si-C 和 OSi-C 的动态 IFT 及润湿性  
Fig. 7 Dynamic IFT and the wettability of Si-C and OSi-C

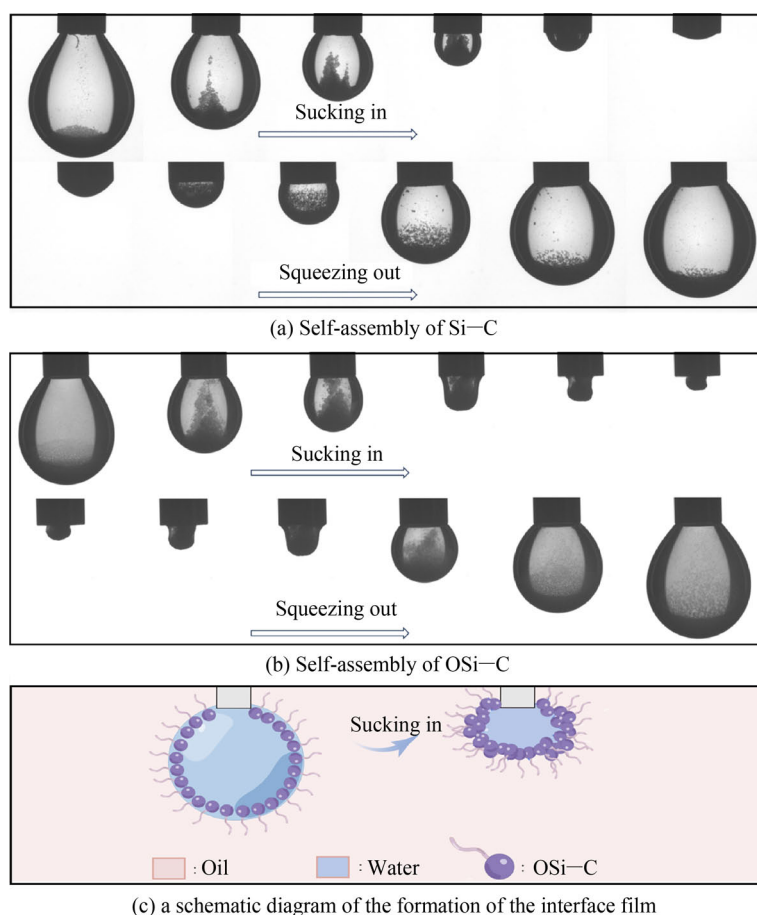


图 8 纳米颗粒在油水界面的自组装及界面膜形成的示意图

Fig. 8 Self-assembly of nanoparticles at the oil-water interface and the schematic diagram of the formation of the interface film (By Figdraw)

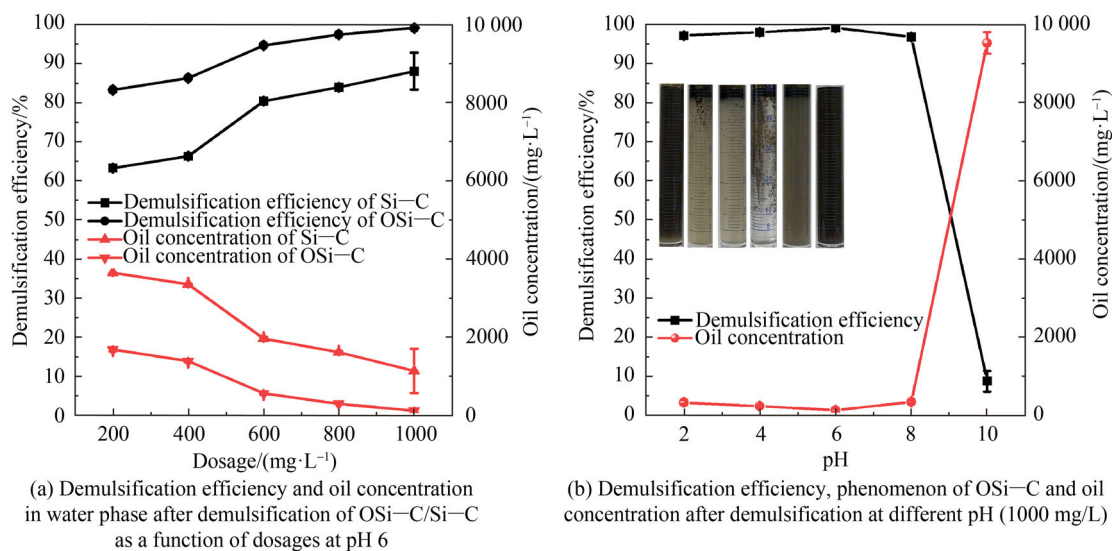


图 9 Si-C、OSi-C 的破乳性能

Fig. 9 Demulsification performance of Si-C and OSi-C

## 2.4 破乳机制

沥青质等表面活性物质在油-水界面上构成保护膜是原油乳液稳定性的重要因素<sup>[45]</sup>。因此,破乳的关键是破乳剂能够快速迁移到油水界面与

油水界面活性物质发生作用,破坏界面膜的稳定性。用于制备 NP 破乳剂的新型硅碳矿物主要由亲水石英和疏水碳组成,原始 Si-C 颗粒表现出较强的疏水性。硅碳矿被氧化后得到的 OSi-C 纳

米颗粒具有良好的两亲性、界面活性和降低油–水界面 IFT 的性能,这使得 OSi–C 纳米颗粒不仅能良好地分散在水相中,而且容易到达油水界面。此外,氧化处理使得 OSi–C 表面含有丰富的含氧官能团,如–OH、–COOH、C–O–C 等,从 XPS 表征还发现碳组分中富含稠环芳香烃结构。因此,

OSi–C 纳米颗粒可以通过氢键和 $\pi$ – $\pi$ 相互作用与沥青质等乳化分子牢固结合<sup>[17, 36]</sup>。在搅拌、振荡等外力的进一步作用下,纳米粒子能够获得足够的动能而破坏油水界面保护膜,从而实现油滴的合并形成油相,最终实现油水分离,破乳机理如图 11 所示。

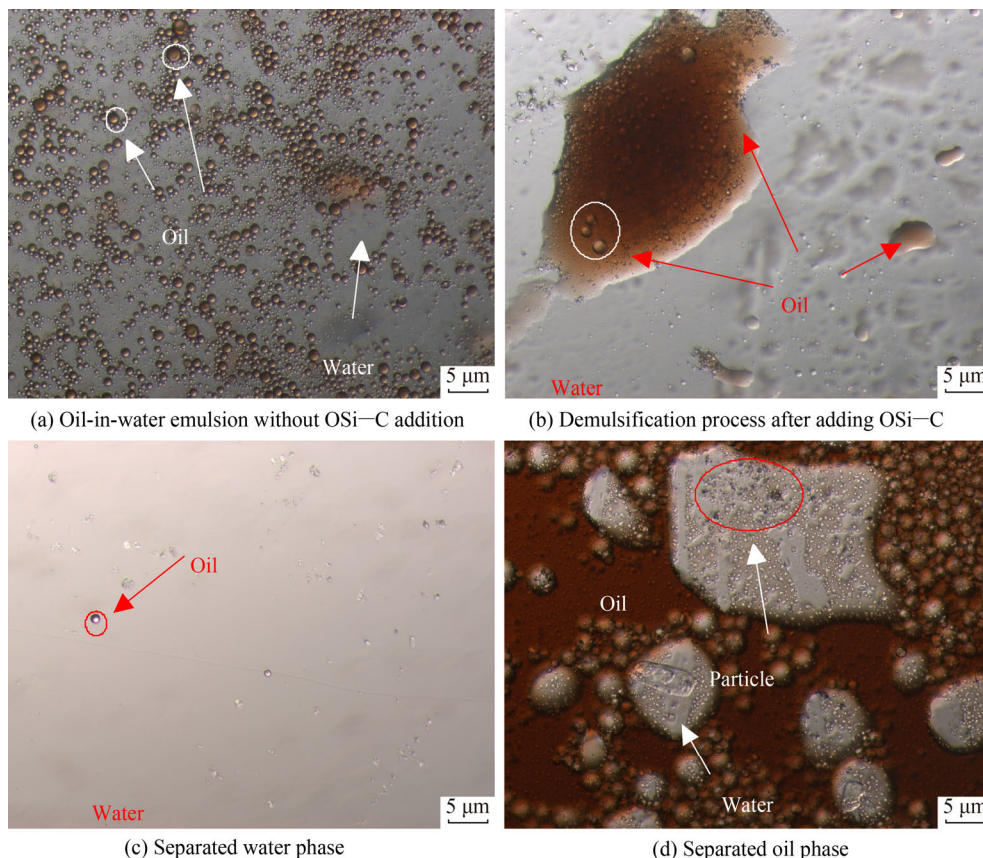


图 10 破乳过程的显微观察

Fig. 10 Micrographs of the demulsification

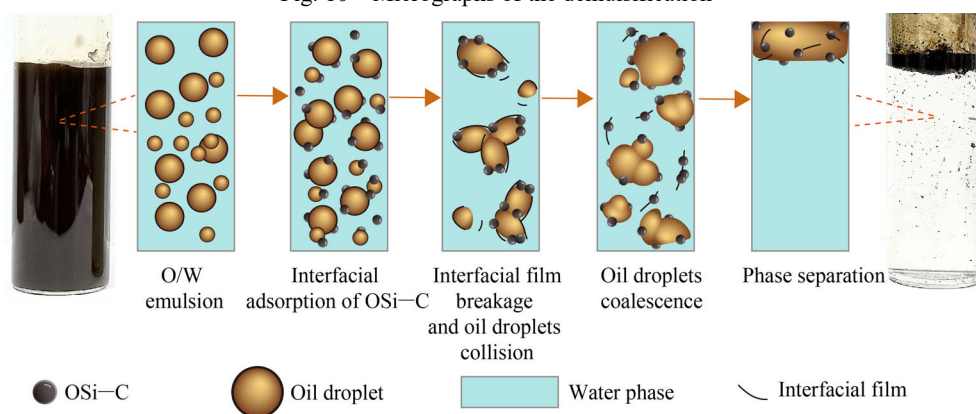


图 11 OSi–C 纳米颗粒对原油乳液的破乳机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of the demulsification mechanism

基于上述破乳机理,可以很好地理解 OSi–C 纳米颗粒在不同条件下的破乳行为。首先,OSi–C 纳米颗粒表现出比原始 Si–C 矿物更高的破乳能力(图 9),这是由于 OSi–C 具有更好的两亲性和表面

更丰富的含氧官能团。其次,溶液 pH 对所制备的 NP 破乳剂的破乳性能有重要影响,OSi–C 纳米颗粒在 pH 值为 6 时破乳效率最高,可达 98.94%,而在 pH 值为 10 时几乎失去破乳能力。这一方面归因

于高 pH 条件下纳米粒子表面 Zeta 电位负值增大(图 3b), 与油滴间的静电斥力增强, 不利于 OSi—C 纳米粒子与油水界面膜的结合; 另一方面是由于 OSi—C 纳米粒子在 pH 值为 10 时有较强的乳化作用(图 6d), 这不仅严重影响其破乳性能, 还有可能因其乳化行为造成乳液的稳定性增强。

### 3 结论

通过对一种新发现的天然微纳米 Si—C 颗粒进行简单氧化处理, 制备了 OSi—C 纳米破乳剂, 实现了在室温(25 °C)下对水包油型原油乳液的快速、高效破乳。

1) OSi—C 纳米颗粒对原油乳液具有优异的破乳性能, 在破乳剂 1000 mg/L 用量、pH=6 和 25 °C 条件下破乳效率达到 98.94%。

2) 通过对 OSi—C 纳米粒子 Zeta 电位、界面活性、表面润湿性、动态 IFT、油水界面自组装和破乳过程的微观观察揭示了 OSi—C 纳米破乳剂对原油乳液的破乳机理: 一方面, OSi—C 纳米颗粒具有良好的两亲性和界面活性, 能良好地分散在水相中, 而且易于到达油水界面; 另一方面, OSi—C 表面具有丰富的含氧官能团和芳香环结构, 可以通过氢键和  $\pi$ — $\pi$  相互作用与油水界面沥青质等乳化活性分子相结合, 在搅拌、振荡等外力作用下, 油水界面保护膜被破坏, 实现油水分离。因此, OSi—C 纳米颗粒可以在室温下对原油乳液进行快速高效的破乳。

基于 Si—C 中矿物独特的天然化学组成优势和微纳结构特性, 本工作为合成天然矿物 NP 破乳剂提供了新的途径, 有望实现纳米破乳剂在原油乳液油水分离中的应用。

#### 参考文献:

- [1] WONG S F, LIM J S, DOL S S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions[J]. *J Petrol Sci Eng*, 2015, 135: 498–504.
- [2] 石芳, 吴景春, 赵博, 等. Janus 微纳米胶囊的结构表征与驱油性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(11): 1677–1682.
- [3] SHI Fang, WU Jingchun, ZHAO Bo, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(11): 1677–1682.
- [4] YONGUEP E, KAPIAMBA K F, KABAMBA K J, et al. Formation, stabilization and chemical demulsification of crude oil-in-water emulsions: A review[J]. *Petrol Res*, 2022, 7(4): 459–472.
- [5] DENG Y Y, DAI M, WU Y N, et al. Emulsion system, demulsification and membrane technology in oil-water emulsion separation: A comprehensive review[J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2023, 53(12): 1254–1278.
- [6] HASSANSHAHI N, HU G J, LI J B. Application of ionic liquids for chemical demulsification: A review[J]. *Molecules*, 2020, 25(21): 4915.
- [7] WANG D, YANG D L, HUANG C, et al. Stabilization mechanism and chemical demulsification of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry: A review[J]. *Fuel*, 2021, 286: 119390.
- [8] LOW J Y, KHE C S, USMAN F, et al. Review on demulsification techniques for oil/water emulsion: Comparison of recyclable and irretrievable approaches[J]. *Environ Res*, 2024, 243: 117840.
- [9] AL-SHARGABI M, DAVOODI S, WOOD D A, et al. Nanoparticle applications as beneficial oil and gas drilling fluid additives: A review[J]. *J Mol Liq*, 2022, 352: 118725.
- [10] BASHER N A, ABDULKHABEER A. Synthesis of novel demulsifier nano-materials and their application in the oil industry[J]. *Mater Today Proc*, 2022, 49: 2842–2850.
- [11] CHEN L H, YE F, LIU H J, et al. Demulsification of oily wastewater using a nano carbon black modified with polyethyleneimine[J]. *Chemosphere*, 2022, 295: 133857.
- [12] ZHOU J J, ZHANG X C, HE L, et al. Nano-modification of carboxylated polyether for enhanced room temperature demulsification of oil-water emulsions: Synthesis, performance and mechanisms[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 439: 129654.
- [13] JAVADIAN S, KHALILIFARD M, SADRPOOR S M. Functionalized graphene oxide with core-shell of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@oleic acid nanospheres as a recyclable demulsifier for effective removal of emulsified oil from oily wastewater[J]. *J Water Process Eng*, 2019, 32: 100961.
- [14] WANG R, LI J Y, ZHOU H G, et al. Research advancement on magnetic nanomaterial demulsifier for oil-water separation[J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(5): 110245.
- [15] QU Q, TONG M S, HU J H, et al. Preparation of a low-temperature demulsifier derived from natural cottonseed oil[J]. *Fuel*, 2024, 373: 132305.
- [16] WANG H J, LIU J, XU H Y, et al. Demulsification of heavy oil-in-water emulsions by reduced graphene oxide nanosheets[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(108): 106297–106307.
- [17] FANG S W, CHEN T, WANG R, et al. Assembly of graphene oxide at the crude oil/water interface: A new approach to efficient demulsification[J]. *Energy Fuels*, 2016, 30(4): 3355–3364.
- [18] LIU J, LI X C, JIA W H, et al. Demulsification of crude oil-in-water emulsions driven by graphene oxide nanosheets[J]. *Energy Fuels*, 2015, 29(7): 4644–4653.
- [19] LIU J, LIU J, ZHONG J P, et al. Preparation of graphene oxide/attapulgite composites and their demulsification performance for oil-in-water emulsion[J]. *Energy Fuels*, 2021, 35(6): 5172–5180.
- [20] GANDOMKAR G, BEKHRADINASSAB E, SABBAGHI S, et al. Improvement of chemical demulsifier performance using silica nanoparticles[J]. *Int J Chem Mol Eng*, 2016, 9(4): 585–588.
- [21] JAVADIAN S, SADRPOOR S M. Demulsification of water in oil emulsion by surface modified SiO<sub>2</sub> nanoparticle[J]. *J Petrol Sci Eng*, 2020, 184: 106547.
- [22] MU Y, YANG S J, SHAO Z Q, et al. Preparation of modified Kaolin nanoparticle demulsifier and its demulsification performance for crude oil-in-water emulsion[J]. *Energy Fuels*, 2024, 38(16): 15172–15181.
- [23] YE G L, YU K, NIU M Y, et al. Facet engineering of minerals for effective oil-water separation[J]. *Chem Eng J*, 2024, 487: 150556.
- [24] 韩磊, 李孝建, 李发亮, 等. 超亲水-超疏油硅藻土多孔陶瓷制备及其连续油水乳液分离性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(9): 2388–2396.
- [25] HAN Lei, LI Xiaojian, LI Faliang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(9): 2388–2396.
- [26] 付锦绣, 翟凤瑞, 李双. 低温烧结碳化硅陶瓷分离膜的制备及其油

- 水分离性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1572–1581.
- FU Jinxiu, ZHAI Fengrui, LI Shuang. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1572–1581.
- [25] LI J, WANG C Y, TANG Q, et al. Preparation and application of supported demulsifier PPA@SiO<sub>2</sub> for oil removal of oil-in-water emulsion[J]. Sep Sci Technol, 2020, 55(14): 2538–2549.
- [26] TANG S W, SHUAI H, ZHAO R T, et al. Process mineralogy of micro/nano silicon-carbon ore obtained from Jiangxi, China[J]. Minerals, 2022, 12(6): 700.
- [27] 王先广, 胡正华, 肖玉如, 等. 一种植硅石沉积天然微纳米硅碳矿的发现[J]. 地质论评, 2021, 67(6): 1829–1837.
- WANG Xianguang, HU Zhenghua, XIAO Yuru, et al. Geol Rev, 2021, 67(6): 1829–1837.
- [28] ZHANG X Y, YE F, LIU H Y, et al. Demulsification of oily wastewater driven by an amine functionalized cellulose derived from waste cotton textiles[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2023, 660: 130880.
- [29] NIU B, CHEN H J, WU W J, et al. Co-encapsulation of chlorogenic acid and cinnamaldehyde essential oil in Pickering emulsion stabilized by chitosan nanoparticles[J]. Food Chem X, 2022, 14: 100312.
- [30] KANG Y F, SUN C, ZHUANG Z, et al. Rapid development of SARS-CoV-2 spike protein receptor-binding domain self-assembled nanoparticle vaccine candidates[J]. ACS Nano, 2021, 15(2): 2738–2752.
- [31] ZHOU J J, SUI H, MA J, et al. Fast demulsification of oil-water emulsions at room temperature by functionalized magnetic nanoparticles[J]. Sep Purif Technol, 2021, 274: 118967.
- [32] XU Y X, BAI H, LU G W, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(18): 5856–5857.
- [33] BUCKLEY J S, TAKAMURA K, MORROW N R. Influence of electrical surface charges on the wetting properties of crude oils[J]. SPE Reserv Eng, 1989, 4(3): 332–340.
- [34] PARRA-BARRAZA H, HERNÁNDEZ-MONTIEL D, LIZARDI J, et al. The zeta potential and surface properties of asphaltenes obtained with different crude oil/n-heptane proportions[J]. Fuel, 2003, 82(8): 869–874.
- [35] PAYNE R S, BEAMSON G. Parallel electron energy-loss spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy of poly(ether ether ketone)[J]. Polymer, 1993, 34(8): 1637–1643.
- [36] ZENG L, LIU X Q, CHEN X G, et al.  $\pi$ - $\pi$  interaction between carbon fibre and epoxy resin for interface improvement in composites[J]. Compos Part B Eng, 2021, 220: 108983.
- [37] FENG D, WENG D, WANG J D. A facile interfacial self-assembly of crystalline colloidal monolayers by tension gradient[J]. Micromachines, 2018, 9(6): 297.
- [38] GONG X Y, WANG Y X, CHEN L Y. Enhanced emulsifying properties of wood-based cellulose nanocrystals as Pickering emulsion stabilizer[J]. Carbohydr Polym, 2017, 169: 295–303.
- [39] BERGER P D, HSU C, ARENDELL J P. Designing and selecting demulsifiers for optimum field performance on the basis of production fluid characteristics[J]. SPE Prod Eng, 1988, 3(4): 522–526.
- [40] YANG Y, AO Y L, SHEN L W, et al. Preparation of a demulsifier using rice straw as raw materials via a simple acid treatment process[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2022, 636: 128160.
- [41] ADEWUNMI A A, AMAO A O, KAMAL M S, et al. Demulsification and breaking mechanism of variable quartz concentrates obtained from sand[J]. J Petrol Sci Eng, 2020, 192: 107263.
- [42] ALGHUNAIM A, KIRDPONPATTARA S, NEWBY B Z. Techniques for determining contact angle and wettability of powders[J]. Powder Technol, 2016, 287: 201–215.
- [43] JIANG Y F, CHAKROUN R, GU P Y, et al. Soft polymer Janus nanoparticles at liquid-liquid interfaces[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(31): 12751–12755.
- [44] SUN N N, JIANG H Y, SU R Y, et al. Experimental study on synergistic demulsification of microwave-magnetic nanoparticles[J]. ACS Omega, 2022, 7(40): 35523–35531.
- [45] XU H Y, WANG J Q, YANG X H, et al. Magnetically recyclable graphene oxide demulsifier adapting wide pH conditions on detachment of oil in the crude oil-in-water emulsion[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(5): 6748–6757.

## Preparation and Performance of a Novel Silicon-Carbon Nano-Demulsifier

YANG Shujun<sup>1,2</sup>, WANG Xianguang<sup>3</sup>, MU You<sup>1,2</sup>, SHAO Zhaoqi<sup>1,2</sup>, REN Sili<sup>1,2</sup>

(1. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Low-Carbon Processing and Utilization of Strategic Metal Mineral Resources, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 3. Jiangxi Mineral Resources Guarantee Service Center, Jiangxi Provincial Department of Natural Resources, Nanchang 330025, China)

### Extended Abstract

**Introduction** It is well known that crude oil is one of the most important energy sources. The oil-in-water emulsion is often produced during oil exploitation due to waterflooding and groundwater. This emulsion causes damage to the transmission pipeline and environment. Therefore, the separation of oil and water is an essential step in the petroleum industry. Chemical demulsification is currently the most widely employed due to its convenient operation and quick response. However, the extensive use of chemical emulsifiers has brought potential harm to the environment, so it is necessary to explore novel environmentally friendly demulsifiers. Recently, nanoparticle (NP) demulsifiers have been widely concerned in the application of demulsification for crude oil emulsion. NP demulsifiers usually refer to chemically synthesized nanoparticles or modified natural nanoparticle minerals. While graphene oxide and reduced graphene oxide are reported to exhibit an excellent demulsification performance of more than 99.9%, the high cost of raw materials limits their widespread use. As a result, economical mineral materials such as attapulgite, kaolinite, and nano-silica are

employed to develop NP demulsifiers.

Ordinary mineral nanomaterials typically consist of a single hydrophilic part (*e.g.*, quartz, silicate, *etc.*). Therefore, they require complex surface modifications to adjust their hydrophilicity and hydrophobicity, enabling them to be excellent demulsifiers. Recently, researchers found a novel mineral material called Micro-nano silicon-carbon ore (Si-C). The Si-C particles consist primarily of hydrophilic quartz and hydrophobic carbon, so it is expected that they can be used to prepare a novel NP demulsifier.

**Methods** The Nano silicon-carbon ore utilized was sourced from a mining site named Shilukeng in Fengcheng City, Jiangxi Province, China. Initially, bulk samples of Si-C were ground, and the resulting mineral particles were subsequently screened to obtain samples less than about 1  $\mu\text{m}$ . The demulsifiers (OSi-C) were prepared through a simple oxidation treatment.

**Results and discussion** The major elemental composition of the Si-C includes O (40.35%), Si (35.33%), C (9.15%), Al (2.18%), Fe (1.3%), K (0.33%), and the loss on ignition is 9.57%. The average particle size of Si-C was 343.4 nm. The Zeta potential of OSi-C was considerably lower than that of the Si-C for all pH conditions. This is due to the introduction of oxygen-containing functional groups on the OSi-C surface after oxidation treatment. The content of C-OH, C-O-C, and O=C-O increased compared to that of the Si-C, suggesting that the OSi-C was successfully oxidized, resulting in increasing oxygen-containing functional groups. After oxidation, the obtained OSi-C nanoparticles showed good amphiphilicity, interfacial activity, and low interfacial tension (IFT) properties, which enable the particles easily to arrive at the oil-water interface. And it was believed that the self-assembly behavior of OSi-C at the oil-water interface is due to its good interfacial activity and the ability to reduce the oil-water IFT. At a demulsifier dosage of 1000 mg/L, OSi-C exhibited a demulsification efficiency exceeding 98.94% at pH 6, with the oil concentration in the separated water less than 97.33 mg/L.

**Conclusions** An OSi-C nanoparticle demulsifier was prepared by a simple oxidation treatment of natural Si-C nanoparticles to achieve highly efficient demulsification for the crude oil-in-water emulsion at room temperature (25  $^{\circ}\text{C}$ ). The OSi-C nanoparticles exhibit superior demulsification performance than the original Si-C at the optimal conditions, and have a demulsification efficiency of 98.94% at pH 6. The mechanism behind emulsion breaking was revealed through analyses of Zeta potential, interfacial activity, surface wettability, dynamic IFT, self-assembling at the oil-water interface, and microscopic observation of the demulsification process. On the one hand, the OSi-C nanoparticles have good amphiphilicity, interfacial activity and the ability to self-assembly at the oil-water interface, which makes it easy to arrive at the oil-water interface. On the other hand, the OSi-C material has abundant Oxygen-containing functional groups and aromatic ring structures, which can promote the binding of nanoparticles with emulsified molecules of asphaltenes and resins at the oil-water interface through hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  interactions. Furthermore, with the help of external forces such as stirring and oscillation, the protective film at the oil-water interface ruptures, thereby achieving oil-water separation. Therefore, the OSi-C nanoparticles can rapidly break the emulsion with high efficiency at room temperature. Due to the natural composition advantage and nontoxicity of the raw Si-C, this work provides a new approach for synthesizing environmentally friendly natural mineral NP demulsifiers.

**Keywords** crude oil emulsion; demulsification; nanoparticle demulsifiers; silicon-carbon mineral