

# 不同结构配比的鼠李糖脂乳化活性与油泥清洗效果

包红旭<sup>1</sup> 张欣<sup>1,2</sup> 赵峰<sup>2,4</sup> 赵劲毅<sup>3</sup> 李国桥<sup>3</sup> 史荣久<sup>2</sup> 韩斯琴<sup>2</sup> 李萍<sup>2</sup>  
张颖<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup>辽宁大学环境学院, 沈阳 110036; <sup>2</sup>中国科学院沈阳应用生态研究所污染生态与环境工程重点实验室, 沈阳 110016; <sup>3</sup>大庆油田有限责任公司第二采油厂第七作业区, 黑龙江大庆 163414; <sup>4</sup>黑龙江威凯洱生物技术有限公司, 哈尔滨宏达建设发展集团, 哈尔滨 150000)

**摘要** 以大庆油田原油和含油污泥为对象, 研究不同结构配比鼠李糖脂表面活性剂乳化活性及其对含油污泥清洗效果的影响, 并优化清洗工艺参数。结果表明: 单鼠李糖脂比例越高, 其表面活性越好; 双鼠李糖脂比例越高, 其对原油的乳化能力越强; 临界胶束浓度随着双鼠李糖脂比例的增加而逐渐加大; 单、双鼠李糖脂配比不同的表活剂对油泥的清洗效果也不同, 质量比为 50 : 50 时清洗效率最高; 鼠李糖脂浓度为  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、热洗时间为 1.5 h、热洗温度为  $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、洗脱强度为  $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、固液质量比为 1 : 5 条件下, 油泥的清洗效率最高, 可达 81.3%; 含油率为 29.6% 的落地油泥, 经一级洗涤后油泥残油率降至 5.5%, 原油回收率达到 87.3%, 清洗出的原油无明显乳化, 易于分离。由此可知, 鼠李糖脂的单、双糖脂比例不同对其理化性质和清洗含油污泥的效果均有不同程度的影响。

**关键词** 含油污泥; 鼠李糖脂; 热洗工艺; 乳化

**Effects of rhamnolipids with different structure ratios on the emulsification activity and oily sludge cleaning.** BAO Hong-xu<sup>1</sup>, ZHANG Xin<sup>1,2</sup>, ZHAO Feng<sup>2,4</sup>, ZHAO Jin-yi<sup>3</sup>, Li Guo-qiao<sup>3</sup>, SHI Rong-jiu<sup>2</sup>, HAN Si-qin<sup>2</sup>, LI Ping<sup>2</sup>, ZHANG Ying<sup>2\*</sup> (<sup>1</sup>*School of Environment, Liaoning University, Shenyang 110036, China*; <sup>2</sup>*Key Laboratory of Pollution Ecology and Environmental Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*; <sup>3</sup>*The 7th Operating Zone, No. 2 Oil Production Plant, Daqing Oilfield Limited Company, Daqing 163414, Heilongjiang, China*; <sup>4</sup>*Heilongjiang Weikaier Biotechnology Company Limited, Harbin Hongda Construction Development Group, Harbin 150000, China*).

**Abstract:** Physicochemical activities and oily sludge cleaning effect of rhamnolipids with different structure compositions were examined using crude oil and oily sludge of Daqing Oilfield. Meanwhile, the parameters of oily sludge cleaning were optimized. Results showed that there was a positive relationship between the proportion of mono-rhamnolipids and surface activity of rhamnolipids. The proportion of di-rhamnolipids was positively correlated with emulsifying ability of rhamnolipids to crude oil. Different ratios of mono-rhamnolipids and di-rhamnolipids affected oily sludge cleaning effect. The cleaning efficiency was the highest at a ratio of 50:50. The optimized cleaning parameters were as follows: rhamnolipids concentration of  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , hot wash time of 1.5 h, hot wash temperature of  $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , eluting power of  $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , and solid-liquid ratio of 1:5. The cleaning efficiency was up to 81.3% under optimized conditions. After cleaning process, oil content of the ground oily sludge was reduced from 29.6% to 5.5%. The oil recovery efficiency was 87.3%. The washed crude oil has no obvious emulsification and is easy to separate. Different ratios of mono-rhamnolipids and di-rhamnolipids affect their physicochemical properties and the oily sludge cleaning effect.

**Key words:** oily sludge; rhamnolipids; hot washing process; emulsification.

油田在开采和生产过程中会产生大量的含油污泥。随着油田开采程度的加重,产生的含油污泥量也逐年增加(孔令荣等,2011)。目前国内外处理含油污泥的技术主要包括热化学洗涤法、萃取法、高温焚烧法、生物处理法等(丁克强等,2000),而其中热化学洗涤法(简称“热洗法”)由于操作简单、脱油效率高,已经得到广泛应用(Hu *et al.*, 2013)。

热洗法是通过使用含有清洗剂的水溶液对含油污泥进行多次清洗,对两者的混合物进行加热搅拌后,经离心沉淀,实现固液分离。而其中清洗剂的选择是影响热洗法脱油效率的重要因素(Jin *et al.*, 2012; Duan *et al.*, 2018)。常用的清洗剂是以阴离子型表面活性剂LAS(直链烷基苯磺酸钠盐)和非离子表面活性剂AEO-9(脂肪醇聚氧乙烯醚)为主的化学表面活性剂,化学表面活性剂虽然具有较好的脱油效果,但都存在降解周期长、具有潜在生物毒性等问题(区自清等,1996; Yu *et al.*, 2005),一些化学表面活性剂可在生物体内累积或富集放大,存在致癌性、致突变性、致敏性等风险(李蕾蕾等,2016)。因此,绿色、低毒、易于生物降解的表面活性剂,是未来发展方向,也是本领域研究的重点。

鼠李糖脂是微生物合成的一种生物表面活性剂,易降解、无毒性、无生态风险、环境友好、可通过增溶作用提高石油烃类物质的溶解度,加速其从土壤中解吸(李俊峰等,2012),对含油污泥具有较好的清洗作用(牛明芬等,2005; Sánchez *et al.*, 2007)。鼠李糖脂是一类由单个或双个鼠李糖与不同碳链长度的脂肪酸组成的一系列同系物,不同菌种及不同碳源底物产生出来的鼠李糖脂结构组成也有所不同,基因工程改造后也可改变菌株鼠李糖脂产物的结构组成(Abdel-Mawgoud *et al.*, 2014; Lan *et al.*, 2015)。鼠李糖脂结构的改变会影响其性能,单鼠李糖脂比例越高,表面活性更好,以双鼠李糖脂为主的鼠李糖脂乳化能力更好(Abdel-Mawgoud *et al.*, 2010; Nitschke *et al.*, 2010),但未见有单、双鼠李糖脂构成比例对油泥清洗效率影响的报道。确定鼠李糖脂结构与热洗脱油效率的关系,探索含油污泥生物清洗工艺参数,将为鼠李糖脂生物清洗剂的定向研究指引方向,为含油污泥清洗技术研发提供技术支持。

本研究以大庆油田原油及含油污泥为对象,研究单、双鼠李糖脂不同结构配比的活性特点及对油泥清洗效果的影响,并通过对热洗工艺条件的研究,

确定含油污泥热洗最佳工艺参数。

## 1 材料与方法

### 1.1 含油污泥样品及大庆原油性质

落地油泥样品于2018年5月取自大庆某作业区,呈黑褐色粘稠状,有典型的石油气味,表层有少量石油析出。经测定,其组成(质量分数)为:含油率为29.6%、含水率为20.7%、含固率为49.7%、pH为7.39。大庆油田原油样品密度为 $0.8612 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,粘度为 $49.18 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ( $45^\circ\text{C}$ ),凝点为 $32^\circ\text{C}$ 。

### 1.2 实验试剂及仪器

陶瓷面板磁力搅拌仪、低速台式大容量离心机、全自动表面张力仪、微型旋涡混合仪。

单、双鼠李糖脂纯品购买于湖州紫金生物科技有限公司,鼠李糖脂含量 $\geq 98\%$ 。将单、双鼠李糖脂分别配制成 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的母液,再按设计的比例配置成相应浓度的清洗剂溶液。

### 1.3 鼠李糖脂特性分析方法

**1.3.1 临界胶束浓度** 配制单、双鼠李糖脂配比分别为100:0、95:5、70:30、50:50、45:55、30:70、0:100的溶液,浓度分别为10、20、30、40、50、60、70、80、90、100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,用表面张力仪分别测定其表面张力,以鼠李糖脂的浓度为横坐标,以表面张力为纵坐标做图,表面张力曲线的拐点处对应的鼠李糖脂浓度,即为该结构鼠李糖脂的临界胶束浓度(CMC)。

**1.3.2 乳化系数** 在每个比色管中加入2 mL的大庆原油,然后各分别加入单、双鼠李糖脂配比为100:0、95:5、70:30、50:50、45:55、30:70、0:100的溶液2 mL,在 $45^\circ\text{C}$ 水浴中预热5 min后,在微型旋涡混合仪上, $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 震荡2 min;于 $45^\circ\text{C}$ 下静置24 h。乳化能力以乳化层高度与混合液总高度的百分比表示,即乳化系数 $EI_{24}$ (班允赫等,2015)。

### 1.4 含油污泥含油率测定方法

采用重量法测定油泥含油率(孙远军,2013)。称取含油污泥污染土壤3.0 g,加入20~30 mL  $\text{CCl}_4$ ,于 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 震荡30 min。倒入100 mL玻璃离心管, $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心10 min。上清液经装有玻璃丝的漏斗中过滤至提前称量过的培养皿( $M_1$ )中,玻璃丝上的残留部分用 $\text{CCl}_4$ 冲洗。再取20~25 mL  $\text{CCl}_4$ 分次再次震荡、离心,收集液相,通风橱内24 h室温挥发,再次称量培养皿的重量( $M_2$ )。

含油率= $\frac{M_2-M_1}{3}\times 100\%$

1.5 含油污泥热洗方法

取 5.0 g 含油污泥放置于 50 mL 锥形瓶中,按一定固液比加入清洗液,置于陶瓷面板磁力搅拌仪上,控制温度在 55~85 ℃,搅拌强度在 180~260 r·min<sup>-1</sup>,最后将清洗后的泥水混合物放置于 50 mL 的离心管中,在 5000 r·min<sup>-1</sup>下离心 10 min,取底层处理后的泥沙,按 1.4 方法,测定残余油含量。

1.6 不同结构配比的鼠李糖脂对油泥清洗效果的影响

分别配制单、双鼠李糖脂比例为 100:0、95:5、70:30、50:50、45:55、30:70、0:100 的浓度为 1.0 g·L<sup>-1</sup> 鼠李糖脂溶液,在热洗时间为 1.5 h、热洗温度为 65 ℃、洗脱强度为 220 r·min<sup>-1</sup>、固液比为 1:5 的条件下进行热洗试验,考察鼠李糖脂配比对洗油效率的影响。

1.7 清洗工艺参数研究

1.7.1 鼠李糖脂浓度对洗脱效率的影响 考察不同浓度鼠李糖脂对油泥的清洗效果。以 1.6 中获得的最佳比例单、双鼠李糖脂(下同),配制成浓度为 0.5、1.0、1.5、2、2.5 g·L<sup>-1</sup> 的鼠李糖脂溶液,热洗时间为 1.5 h、热洗温度为 65 ℃、洗脱强度为 220 r·min<sup>-1</sup>,固液比为 1:5 的条件下,考察鼠李糖脂浓度对脱油率的影响。

1.7.2 热洗时间对洗脱效率的影响 考察热洗时间对油泥的清洗效果。以浓度为 1.5 g·L<sup>-1</sup> 的最佳比例单、双鼠李糖脂为清洗剂,控制热洗时间分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h,热洗温度为 65 ℃,洗脱强度为 220 r·min<sup>-1</sup>,固液比为 1:5 的条件下,考察热洗时间对脱油率的影响。

1.7.3 热洗温度对洗脱效率的影响 考察热洗温度对油泥的清洗效果。以浓度为 1.5 g·L<sup>-1</sup> 的最佳比例单、双鼠李糖脂为清洗剂,控制热洗温度分别为 45、55、65、75、85 ℃,热洗时间为 1.5 h,洗脱强度为 220 r·min<sup>-1</sup>,固液比为 1:5 的条件下,考察热洗温度对脱油率的影响。

1.7.4 洗脱强度对洗脱效率的影响 考察热洗温度对油泥的清洗效果。以浓度为 1.5 g·L<sup>-1</sup> 的最佳比例单、双鼠李糖脂为清洗剂,控制洗脱强度分别为 180、200、220、240、260 r·min<sup>-1</sup>,热洗时间为 1.5 h,热洗温度为 65 ℃,固液比为 1:5 的条件下,考察洗脱强度对脱油率的影响。

1.7.5 固液比对洗脱效率的影响 考察热洗温度对油泥的清洗效果。以浓度为 1.5 g·L<sup>-1</sup> 的最佳比例单、双鼠李糖脂为清洗剂,控制固液比为 1:3、1:4、1:5、1:6、1:7,热洗时间为 1.5 h,热洗温度为 65 ℃,洗脱强度为 220 r·min<sup>-1</sup> 的条件下,考察固液比对脱油率的影响。

1.7.6 正交实验设计 以 1.6 中获得的最佳比例单、双鼠李糖脂,选取洗脱强度、鼠李糖脂浓度、热洗温度、热洗时间和固液比这 5 个因素,分别根据单因素试验结果选出对脱油率有极显著性影响的因素并给出 3 个合理水平,做正交试验,分别测定不同试验组的脱油率情况,通过分析试验数据得出最优的热洗工艺条件。以上所有实验均设计 3 次重复。

2 结果与分析

2.1 不同配比鼠李糖脂性能

2.1.1 不同配比鼠李糖脂的临界胶束浓度 临界胶束浓度(CMC)是表征表面活性剂活性的指标之一,即表面活性剂在溶液中形成胶束所需要的最低浓度。单、双鼠李糖脂配比为 100:0、95:5、70:30、50:50、45:55、30:70、0:100 的表面张力随浓度变化的结果见图 1。

单、双鼠李糖脂配比为 100:0、95:5 和 70:30 时临界胶束浓度最低,CMC 为 60 mg·L<sup>-1</sup>;配比为 50:50 和 45:55 时,CMC 为 70 mg·L<sup>-1</sup>;30:70 和 0:100 时 CMC 最大,为 80 mg·L<sup>-1</sup>。研究结果表明,随着双鼠李糖脂比例的增加,CMC 逐渐加大,大于 CMC 的溶液表面张力相同,均为 29.3 mN·m<sup>-1</sup>,与相关报道的纯品鼠李糖脂表面张力接近,略高于

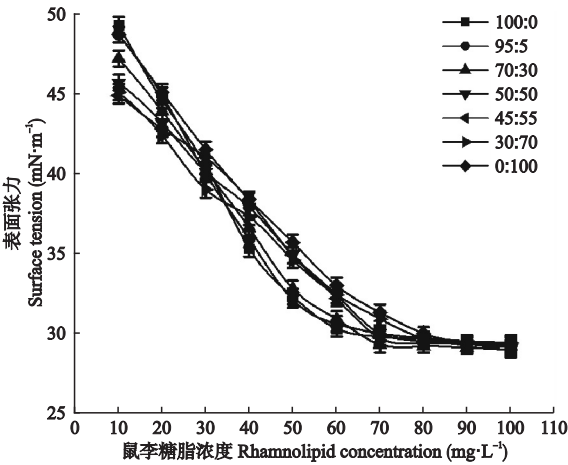


图 1 不同配比鼠李糖脂的浓度与表面张力的关系  
Fig.1 Relationship between surface tension and rhamnolipid concentration in different ratios



报道的发酵液表面张力值(赵峰,2016)。这可能是由于发酵液中含有的盐离子降低了鼠李糖脂水溶液的表面张力(张文,2012)。不管是何种配比的鼠李糖脂,其 CMC 均比一般的化学表面活性剂低1~2个数量级,显示出了鼠李糖脂生物表面活性剂的优越性能(Yin *et al.*,2009)。

**2.1.2 不同配比鼠李糖脂的乳化能力** 不同结构配比鼠李糖脂的乳化能力以乳化系数 EI24 来表示。由图 2 可知,总体趋势是随着鼠李糖脂浓度的上升,各配比鼠李糖脂的乳化能力均有提高,这与相关研究结果相符(朱洪胜等,2017)。双鼠李糖脂比例越大,乳化能力越强,乳化能力最高的是完全双鼠李糖脂 0:100,为 62.5%。研究显示,在以烃类物质为乳化对象时,鼠李糖脂发酵液的乳化系数在 50%~70%(王盼盼等,2015),并且以双糖脂为主的鼠李糖脂乳化性优于单糖脂为主的鼠李糖脂(朱洪胜等,2017),这与本研究结果相符。但也有研究显示,在以稀油为乳化对象时,出现相反的趋势,即单鼠李糖脂比例越大,乳化系数越高(赵峰,2016)。这意味着不同单、双鼠李糖脂配比的表面活性剂,其原油乳化系数还与所乳化的原油性质有关,因此在实际应用中需要根据原油的特性选择合适的单、双鼠李糖配比。

**2.2 不同配比鼠李糖脂对热洗效果的影响**

由 2.1 的结果可以得出,鼠李糖脂浓度为 1.0 g·L<sup>-1</sup>时就已显现出了较好的乳化效果,且大庆原油一般在 45℃以上才呈现液态,因此选取在鼠李糖脂浓度为 1.0 g·L<sup>-1</sup>、热洗时间为 1.5 h、热洗温度为 65℃、洗脱强度为 220 r·min<sup>-1</sup>、固液比为 1:5 的情况下,利用不同单、双鼠李糖脂配比的鼠李糖脂

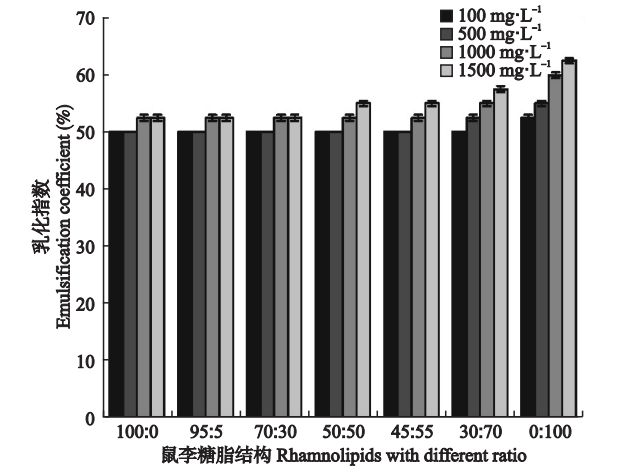


图 2 不同配比的鼠李糖脂的乳化系数  
Fig.2 Emulsification coefficient of rhamnolipids with different ratios

水溶液作为热洗剂进行油泥热洗研究。

不同配比的鼠李糖脂水溶液由纯品单、双鼠李糖脂配制而成,单、双鼠李糖脂的配比设定为 100:0、95:5、70:30、50:50、45:55、30:70、0:100,共 7 组。

由图 3 可知,不同结构配比鼠李糖脂对热洗工艺脱油效果有极显著影响( $P<0.01$ )。在其他条件不变的情况下,单、双鼠李糖脂比例为 50:50 时,脱油率最高,达 81.1%,并与其他各配比有显著性差异。100:0、95:5、70:30、45:55 的脱油率在 77%以上,但四组之间差异不显著,脱油效果最差的是 30:70 配比,其脱油效率仅比 CK 组高 8.4%。这就说明了在利用鼠李糖脂作为热洗剂对含油污泥进行热洗的过程中,单、双鼠李糖脂的配比对清洗效果存在显著影响。

**2.3 单因素实验**

**2.3.1 鼠李糖脂浓度对油泥洗脱效率的影响** 热洗剂的浓度决定着鼠李糖脂的用量,适当地提高鼠李糖脂溶液的浓度可显著提高热洗工艺的脱油率,但是过量的热洗剂可能会导致含油污泥与热洗剂溶液的混合物粘度增大,不利于油砂的脱落,进而影响了油泥的分离。

经单因素方差分析可知,鼠李糖脂浓度对热洗工艺脱油效果有极显著影响( $P<0.01$ )。图 4 可见,随着鼠李糖脂浓度的不断增加,热洗工艺的脱油效果也逐渐变好。当鼠李糖脂浓度为 1.0 g·L<sup>-1</sup>时脱

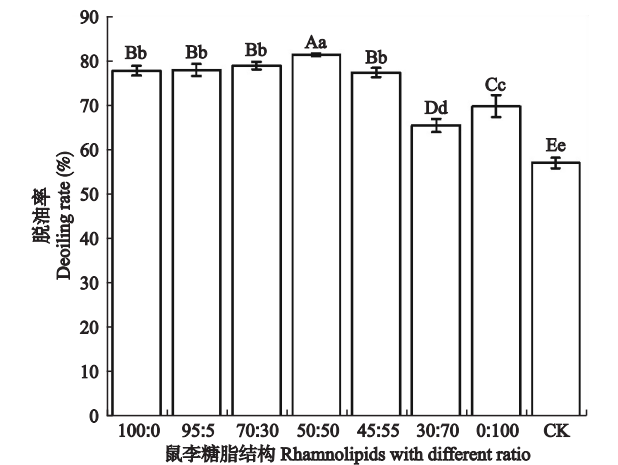


图 3 不同配比鼠李糖脂对热洗工艺脱油率的影响  
Fig.3 Effect of rhamnolipids with different ratios on deoiling rate of hot washing process  
注:不同大写字母表示  $P<0.01$  水平差异显著,不同小写字母表示  $P<0.05$  水平差异显著。下同。  
Note: Different uppercase letters indicated significant difference in  $P<0.01$  level, and different lowercase letters indicated significant difference in  $P<0.05$  level. The following is the same.

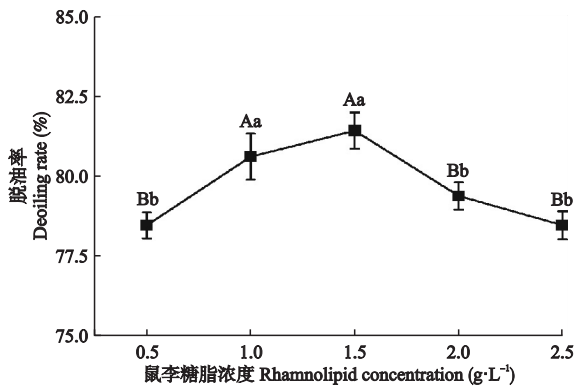


图4 鼠李糖脂浓度对热洗工艺脱油率的影响  
Fig.4 Effect of rhamnolipid concentration on deoiling rate of hot washing process

油率达到 80.6%,进一步提高到 1.5 g · L<sup>-1</sup>时,洗脱率为 81.4%,与 1.0 g · L<sup>-1</sup>的结果之间没有显著性差异。随着鼠李糖脂浓度继续增加,其脱油效果呈现出了下降的趋势。有研究显示,适当地提高鼠李糖脂溶液的浓度可提高热洗工艺的脱油率,但是过量的热洗剂可能会导致含油污泥与热洗剂溶液的混合物粘度增大,反而不利于油砂的脱落,进而影响了油泥的分离(党民芳等,2011)。在保证清洗效果的前提下,为节约鼠李糖脂的使用量,鼠李糖脂的浓度定为 1.0 g · L<sup>-1</sup>。

**2.3.2 热洗时间对油泥洗脱效率的影响** 热洗时间决定着热洗剂与含油污泥接触时间的多少。时间较短,油泥不能与鼠李糖脂溶液充分接触,无法从油泥中将油类物质洗脱出来,热洗时间较长,则能耗过大。

由图 5 可知,热洗时间对脱油效果有极显著影响( $P<0.01$ ),在 0.5~1.5 h 时间范围内,随着热洗时间的逐渐增加,其脱油率呈现出上升的趋势,但随着热洗时间不断增加,脱油效果并没有显著地增加,反

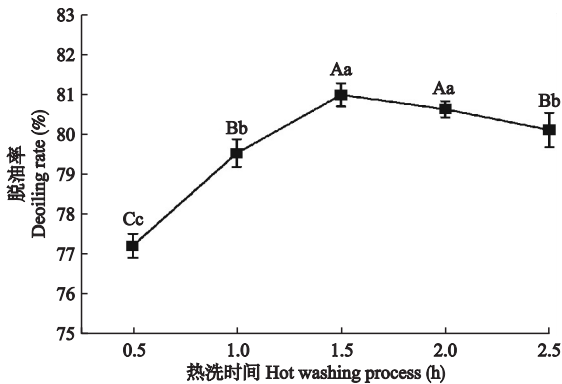


图5 热洗时间对热洗工艺脱油率的影响  
Fig.5 Effect of time on deoiling rate of hot washing process

而呈现出来微弱的下降趋势,浮动范围在 80% ~ 81%内。这也许是因为热洗时间的增加使得油类与水形成水包油型乳化液,从而抑制油水的进一步分离(Yu *et al.*, 2014)。热洗时间为 1.5 h 和 2.0 h 时,两者的脱油效果没有明显差异,出于节约能源考虑,热洗时间选择为 1.5 h。

**2.3.3 热洗温度对油泥洗脱效率的影响** 温度是影响热洗工艺的重要因素之一,温度的高低对油泥自身的粘性 & 热洗剂对油泥间结构的破坏有着重要的影响。随着温度的升高,油泥内部颗粒的热运动不断加剧,这就使得颗粒间的相互碰撞变多,从而提升了热洗剂的脱油效果(Yue *et al.*, 2011)。

由图 6 可知,热洗温度对脱油效果有极显著影响( $P<0.01$ )。随着热洗温度的不断提高,脱油率也随之上升,但 65 °C 后,脱油效果反倒有些降低。这可能是由于随着温度的升高,油泥的粘度降低,油膜的对土粒的吸附能力降低;同时油泥颗粒间的热运动加剧,这使得颗粒间的相互碰撞变多,使得热洗剂即鼠李糖脂分子的活性加强,增强了破乳效果和脱油效果(王银生,2017)。但是温度越高,清洗液中石油的乳化现象越严重,破乳时需要更强的离心力,才能使其从清洗液中脱离出来,从而导致脱油率下降。并且当温度为 65 和 75 °C 时,脱油效果并没有显著性差异。综上,从能耗的角度考虑,在本研究中最 佳热洗温度选择 65 °C。

**2.3.4 洗脱强度对油泥洗脱效率的影响** 热洗过程中的搅拌可以加速含油污泥中泥沙的脱落,同时增强颗粒间的相互碰撞,更有利于油类物质从油泥中脱离出来。过低的洗脱强度不能使热洗剂与含油污泥充分接触,进而影响其脱油效果。因此,适当的

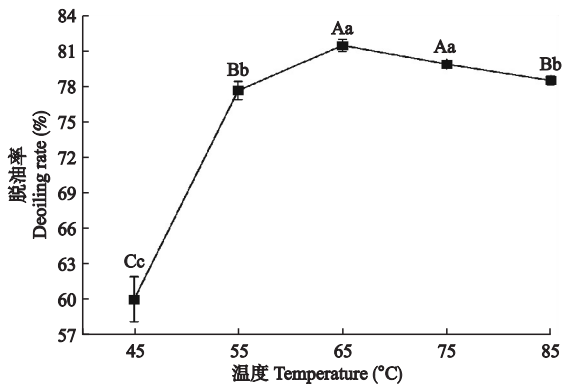


图6 热洗温度对热洗工艺脱油率的影响  
Fig.6 Effect of temperature on deoiling rate of hot wash process

洗脱强度对脱油效果有促进作用。洗脱强度的选择一般与油泥含油量有关,如含油量为 20% 以下,洗脱强度设定在  $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  左右(余兰兰等,2014),而在处理含油量在 30% 以上的油泥时,将洗脱强度设定在  $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  以上(陈海玲,2016)。

由图 7 可知,在洗脱强度在  $180\sim 220\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的过程中,脱油效率有所上升,但随着洗脱强度的继续升高,脱油效率反倒有所下降。从整体来看,洗脱强度在  $180\sim 260\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的范围内,脱油率始终在 79.2%~81.2%,洗脱强度对脱油效果有显著影响( $P<0.05$ )。

**2.3.5 固液比对油泥洗脱效率的影响** 在热洗剂浓度已经确定的情况下,固液比是影响热洗工艺脱油效果的重要因素。

由图 8 可以看出,固液比对热洗工艺脱油效率有极显著影响( $P<0.01$ )。随着固液比从 1 : 3 提高到 1 : 5,脱油率显著提高,由 70.1% 上升到 80.8%。在固液比为 1 : 5 时,脱油可达到 80.8%。而在固液

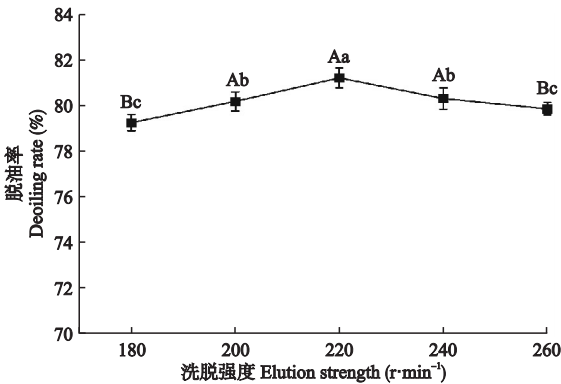


图 7 洗脱强度对热洗工艺脱油率的影响  
Fig.7 Effect of elution strength on deoiling rate of hot washing process

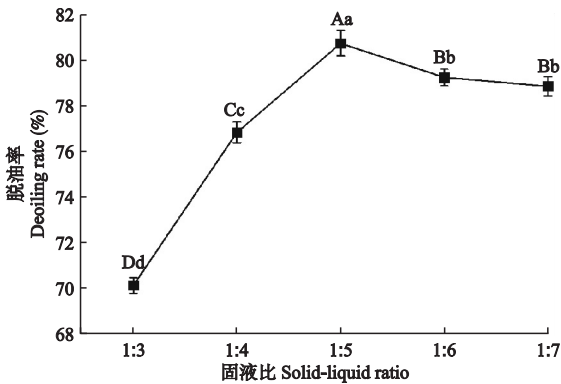


图 8 固液比对热洗工艺脱油率的影响  
Fig.8 Effect of solid-liquid ratio on deoiling rate of hot washing process

比进一步增加到 1 : 6 和 1 : 7 时,脱油率明显降低且没有显著性差异。这是由于在固液比过低时,热洗剂溶液用量较低,无法充分将油泥包裹在热洗剂溶液中,油泥与热洗剂的接触面较小。而固液比过高时,鼠李糖脂被土壤表面所吸附,这就使得洗脱出来的油类被重新纳入土壤中,导致脱油率下降(刁潘等,2014)。

2.4 最优热洗工艺条件

为了进一步优化利用鼠李糖脂热洗含油污泥工艺,在对影响其脱油效果的因素进行单因素分析后,采用正交试验来确定热洗工艺的最佳条件。其中,单、双鼠李糖脂的配比取 50 : 50,鉴于洗脱强度对热洗效果没有极显著性影响( $P>0.01$ ),选择洗脱强度为  $220\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。试验对其余的 4 个主要影响热洗工艺脱油效果的热洗温度、鼠李糖脂浓度、热洗时间、固液比进行了正交优化试验。正交试验因素水平采用  $L_9(3^4)$  正交试验设计,试验结果见表 1。

正交试验结果分析可知,热洗工艺各条件对脱油率的影响顺序为:热洗温度>固液比>鼠李糖脂浓度>热洗时间。 $A_2B_2C_2D_2$  为最佳组合,热洗温度为  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、固液比为 1 : 5、鼠李糖脂浓度为  $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、热洗时间为 1.5 h。在此条件下进行验证试验,脱油率达 81.3%,油泥残油率降至 5.5%,原油回收率达到 87.3%。

3 讨论

本研究结果显示,单、双鼠李糖脂质量比为 50 : 50、鼠李糖脂浓度为  $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、热洗时间为 1.5 h、热洗温度为  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、洗脱强度为  $220\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、固液质量比为 1 : 5 条件下清洗效率最高,可达 81.3%,残余油可通过后续的生物降解实现达标排放,并且残留的鼠李糖脂可以促进生物降解,对环境无毒无害。虽然化学表面活性剂洗脱效果较好,但往往是在高温高浓度高用量的情况下达到的,所需能耗大且成本高,同时大量化学表面活性剂排放到环境中,对环境造成潜在风险。因此,综合经济及环境效益,生物表面活性剂具有显著优势。

鼠李糖脂分子根据所含鼠李糖分子数量分为单鼠李糖脂和双鼠李糖脂,单、双鼠李糖脂含量不同对性能也会有一定影响。本研究显示,随着单鼠李糖脂比例的逐渐降低,水溶液的 CMC 随之增大,水溶液的表面活性下降,而乳化性能却在增强;随鼠李糖脂浓度的增大,鼠李糖脂溶液的乳化性能有一定程



表 1 正交试验结果  
Table 1 Orthogonal test results

试验组 Experimental Group	因素 A Factor A ( 温度 Tempreture ℃ )	因素 B Factor B ( 浓度 Concentration g · L <sup>-1</sup> )	因素 C Factor C ( 时间 Time h )	因素 D Factor D ( 固液比 Solid/ Liquid )	脱油率 Deoiling rate ( % )	标准差 SD ( % )
1	55	1	1	1 : 4	75.16	0.40
2	55	1.5	1.5	1 : 5	78.85	0.41
3	55	2	2	1 : 6	77.17	0.27
4	65	1	1.5	1 : 6	80.30	0.36
5	65	1.5	2	1 : 4	78.94	0.36
6	65	2	1	1 : 5	78.66	0.54
7	75	1	2	1 : 5	79.39	0.24
8	75	1.5	1	1 : 6	78.85	0.44
9	75	2	1.5	1 : 4	76.90	0.40
k <sub>1</sub>	0.771	0.783	0.776	0.770		
k <sub>2</sub>	0.793	0.789	0.787	0.790		
k <sub>3</sub>	0.784	0.776	0.785	0.783		
极差 Measures of variation	0.022	0.013	0.011	0.020		
最优方案 Optimal solution	A2	B2	C2	D2		

度地提升。本研究中,纯双鼠李糖脂的乳化系数最高,为 62.5%,这一数值比其他研究中鼠李糖脂的乳化系数要低(赵峰,2016),可能是因为本试验使用的原油是大庆原油,粘度较大,更不易被乳化(李培军等,2002)。

本研究显示,单、双鼠李糖脂配比为 50 : 50 时对含油污泥具有最好的清洗效果。鼠李糖脂对含油污泥的清洗机制包括两个方面,一个方面是将油从含油污泥中解吸附出来,即需要清洗剂的表面活性;另一方面是能够将水溶液中的石油从油、水、土壤颗粒的混合物中分离出来,即需要清洗剂的乳化活性(任青云,2011)。研究结果显示,虽然纯双鼠李糖脂的乳化能力最强,但是其脱油效果并不是最好的,这证明了乳化能力并不等于清洗能力。因此,想要得到较好的清洗效果,需要一个乳化活性和表面活性均有良好效果的单、双鼠李糖脂配比,在解吸附过程中,单鼠李糖脂的表面活性发挥作用,而在分离的过程中,双鼠李糖脂的乳化作用使油、水、土壤颗粒的混合物分离。

鼠李糖脂的憎水基团是由碳链长度为 8~12 的脂肪酸组成,这就使得单、双鼠李糖脂纯品的结构也 并不完全相同,存在着大量的同系物(梁生康等,2005;崔长征等,2010)。针对单鼠李糖脂和双鼠李糖脂碳链长短而造成的性质差异还没有明确的研究结果。本文只针对鼠李糖脂的单、双糖脂结构进行研究,而对于鼠李糖脂碳链长短对其清洗效果的影

响还有待于进一步研究。  
不同菌株以及在不同条件下合成鼠李糖脂的结构组成也不同,因此,可通过不同来源菌种筛选、培养基成分优化和菌株基因工程改造等手段改变菌株产鼠李糖脂的结构比例。如研究人员通过改变碳源,调控 NY3 菌产单、双鼠李糖脂的比例在 3 : 7~7 : 3(朱洪胜等,2017);分别在好氧和厌氧条件下培养铜绿假单胞菌 SG,产生的单、双鼠李糖脂比例分别为 45 : 55 和 95 : 5(赵峰,2016);在厌氧条件下下调 rhlAB 基因,使铜绿假单胞菌 SG 产生的鼠李糖脂含有更多的单鼠李糖脂(Zhao *et al.*,2018)。相信在不久的将来,针对含油污泥的来源和种类,生产特定结构的鼠李糖脂应用于油泥清洗将成为现实。

参考文献

班允赫, 张滢月, 史荣久, 等. 2015. 一株快速产脂肽解淀粉芽孢杆菌的筛选及其产物特性. 生态学杂志, **34**(6): 1682–1688. [ Ban YH, Zhang YY, Shi RJ, *et al.* 2015. Isolation of *Bacillus amyloliquefaciens* for rapid production of lipopeptides and its product characteristics. *Chinese Journal of Ecology*, **34**(6): 1682–1688. ]  
陈海玲. 2016. 含油污泥的热化学复配清洗剂研究. 南阳理工学院学报, **8**(6): 68–71. [ Chen HL. 2016. Study on thermal chemical compound for oily sludge cleaner. *Journal of Nanyang Institute of Technology*, **8**(6): 68–71. ]  
崔长征, 沈 萍, 张甲耀, 等. 2010. *Pseudomonas aeruginosa* W3 产鼠李糖脂的结构表征及理化性质. 环境科学学报, **30**(10): 2030–2034. [ Cui CZ, Shen P, Zhang JY, *et al.* 2010. Structural and physicochemical characterization

- of rhamnolipids produced by *Pseudomonas aeruginosa* W3. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **30**(10): 2030–2034.]
- 党民芳, 高桂玲. 2011. 含油污泥处理工艺影响因素实验. 油气田地面工程, **30**(10): 15–17. [Dang MF, Gao GL. 2011. Experimental study on factors affecting the treatment of oily sludge. *Oil-Gasfield Surface Engineering*, **30**(10): 15–17.]
- 刁潘, 刘静, 张永奎, 等. 2014. 阴离子/非离子表面活性剂体系洗涤含油污泥. 化工进展, **33**(10): 2753–2757. [Diao P, Liu J, Zhang YK, et al. 2014. Experiment on enhanced washing of oily sludge by anionic/nonionic mixed surfactant. *Chemical Industry and Engineering Progress*, **33**(10): 2753–2757.]
- 丁克强, 孙铁珩, 李培军. 2000. 石油污染土壤的生物修复技术. 生态学杂志, **19**(2): 50–55. [Ding KQ, Sun TH, Li PJ. 2010. Bioremediation of the soil contaminated by petroleum hydrocarbons. *Chinese Journal of Ecology*, **19**(2): 50–55.]
- 孔令荣, 夏福军, 荆国林. 2011. 国内含油污泥的综合利用方法. 能源环境保护, **25**(3): 1–4. [Kong LR, Xia FJ, Jin GJ. 2011. Comprehensive utilization of oily sludge in China. *Energy Environmental Protection*, **25**(3): 1–4.]
- 李俊峰, 门晋名. 2012. 鼠李糖脂在土壤污染修复中的应用研究进展. 应用化工, **41**(4): 697–700. [Li JF, Men JM. 2012. Advance of applications of rhamnolipid in remediation of contaminated soils. *Applied Chemical Industry*, **41**(4): 697–700.]
- 李蕾蕾, 郝卫东, 王万绪, 等. 2016. 我国洗涤用品原料 LAS 健康风险评估. 日用化学工业, (5): 267–273. [Li LL, Hao WD, Wang WX, et al. 2016. Human health risk assessment of washing product ingredient LAS in China. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, (5): 267–273.]
- 李培军, 郭书海, 孙铁珩, 等. 2002. 不同类型原油污染土壤生物修复技术研究. 应用生态学报, **13**(11): 1455–1458. [Li PJ, Guo SH, Sun TH, et al. 2002. Bio-remediation techniques of crude oil contaminated soils. *Chinese Journal of Applied Ecology*, **13**(11): 1455–1458.]
- 梁生康, 王修林, 陆金仁, 等. 2005. 假单胞菌 O-2-2 产鼠李糖脂的结构表征及理化性质. 精细化工, **22**(7): 499–502. [Liang SK, Wang XL, Lu JR, et al. 2005. Structure characterization and physico-chemical properties of rhamnolipids produced by *Pseudomonas* O-2-2. *Fine Chemicals*, **22**(7): 499–502.]
- 牛明芬, 李凤梅, 韩晓日, 等. 2005. 生物表面活性剂产生菌的筛选及表面活性剂稳定性研究. 生态学杂志, **24**(6): 631–634. [Niu MF, Li FM, Han XR, et al. 2005. Isolation of biosurfactant-producing microorganisms and their stability. *Chinese Journal of Ecology*, **24**(6): 631–634.]
- 区自清, 贾良清, 何耀武, 等. 1996. 水和土壤中 LAS 的提取及 HPLC 测定. 生态学杂志, **15**(1): 69–73. [Ou ZQ, Jia LQ, He YW, et al. 1996. Extraction and HPLC determination of LAS in water and soil. *Chinese Journal of Ecology*, **15**(1): 69–73.]
- 任青云. 2011. 含油污泥热洗涤技术研究 (硕士学位论文).
- 西安: 西安石油大学. [Ren QY. 2010. Study of Oily Sludge Hot Washing Technique (Master thesis). Xi'an: Xi'an Shiyou University.]
- 孙远军. 2013. 环境中石油污染物的检测与分析方法研究. 工业用水与废水, **44**(2): 86–89. [Sun YJ. 2013. Detection and analysis method for petroleum pollutants in environment. *Industrial Water & Wastewater*, **44**(2): 86–89.]
- 王盼盼, 李成婕, 何张兰, 等. 2015. 铜绿假单胞菌半固态发酵生产鼠李糖脂. 食品与发酵工业, **41**(11): 13–17. [Wang PP, Li CJ, He ZL, et al. 2015. Production of rhamnolipids by semi-solid-state fermentation with *Pseudomonas aeruginosa*. *Food and Fermentation Industries*, **41**(11): 13–17.]
- 王银生. 2017. 长庆油田第二采油厂含油污泥处理技术研究 (硕士学位论文). 兰州: 兰州交通大学. [Wang YS. 2017. Study on Oily Sludge Treatment Technology of the Second Oil Production Plant of Changqing Oilfield (Master thesis). Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University.]
- 余兰兰, 宋健, 郑凯, 等. 2014. 热洗法处理含油污泥工艺研究. 化工科技, **22**(1): 29–33. [Yu LL, Song J, Zheng K, et al. 2014. Research on hot washing treatment process of oily sludge. *Science & Technology in Chemical Industry*, **22**(1): 29–33.]
- 张文. 2012. 应用表面活性剂强化石油污染土壤及地下水的生物修复 (博士学位论文). 河北保定: 华北电力大学. [Zhang W. 2012. Application of Surfactant in Enhancing Bioremediation of Petroleum-Contaminated Soil and Groundwater (Doctor thesis). Baoding, Hebei: North China Electric Power University.]
- 赵峰. 2016. 厌氧产鼠李糖脂菌株 *Pseudomonas aeruginosa* SG 的特性及原位驱油潜力研究 (博士学位论文). 哈尔滨: 哈尔滨工业大学. [Zhao F. 2016. Characteristics and in situ enhanced oil recovery potential of *Pseudomonas Aeruginosa* SG producing rhamnolipids under anaerobic conditions (Doctor thesis). Harbin: Harbin Institute of Technology.]
- 朱洪胜, 聂麦茜, 胡睿, 等. 2017. 发酵碳源对铜绿假单胞菌 NY3 所产鼠李糖脂结构及性能的影响. 工业微生物, **47**(4): 37–42. [Zhu HS, Nie MQ, Hu R, et al. 2017. Effects of fermentation carbon sources on structure and properties of rhamnolipid produced by *Pseudomonas aeruginosa* NY3. *Industrial Microbiology*, **47**(4): 37–42.]
- Abdel-Mawgoud AM, Lepine F, Deziel E. 2010. Rhamnolipids: Diversity of structures, microbial origins and roles. *Applied Microbiology & Biotechnology*, **86**: 1323–1336.
- Abdel-Mawgoud AM, Lépine F, Déziel E. 2014. A stereospecific pathway diverts  $\beta$ -oxidation intermediates to the biosynthesis of rhamnolipid biosurfactants. *Chemistry & Biology*, **21**: 156–164.
- Duan M, Wang X, Fang S, et al. 2018. Treatment of Daqing oily sludge by thermochemical cleaning method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **554**: 272–278.
- Hu G, Li J, Zeng G. 2013. Recent development in the treatment



- of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **261**: 470–490.
- Jin Y, Zheng X, Chu X, *et al.* 2012. Oil recovery from oil sludge through combined ultrasound and thermochemical cleaning treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**: 9213–9217.
- Lan G, Fan Q, Liu Y, *et al.* 2015. Rhamnolipid production from waste cooking oil using *Pseudomonas* SWP-4. *Biochemical Engineering Journal*, **101**: 44–54.
- Nitschke M, Costa SG, Contiero J. 2010. Rhamnolipid surfactants: An update on the general aspects of these remarkable biomolecules. *Biotechnology Progress*, **21**: 1593–1600.
- Sánchez M, Aranda FJ, Espuny MJ, *et al.* 2007. Aggregation behaviour of a dirhamnolipid biosurfactant secreted by *Pseudomonas aeruginosa* in aqueous media. *Journal of Colloid & Interface Science*, **307**: 246–253.
- Yin H, Qiang J, Jia Y, *et al.* 2009. Characteristics of biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* S6 isolated from oil-containing wastewater. *Process Biochemistry*, **44**: 302–308.
- Yu L, Jian S, Kai Z, *et al.* 2014. Research on hot washing treatment process of oily sludge. *Science & Technology in Chemical Industry*, **37**: 962–966.
- Yu XC, Wang ED, Xu W, *et al.* 2005. Environmental treatment of anionic surfactants LAS wastewater by modified fly ash. *Journal of Northeastern University*, **26**: 401–404.
- Yue WU, Yuan Z, Yue S, *et al.* 2011. Oily sludge separation process on the condition of washing. *Journal of Liaoning Normal University*, **34**: 192–194.
- Zhao F, Shi R, Ma F, *et al.* 2018. Oxygen effects on rhamnolipids production by *Pseudomonas aeruginosa*. *Microbial Cell Factories*, **17**: 39.
- 
- 作者简介** 包红旭,男,1978年生,博士,主要从事生物质废弃物多尺度资源化理论及技术研究。E-mail: baohongxu555@163.com
- 责任编辑** 魏中青
-