

Efficiency of chemical oxidation of composted sludge of crude oil using hydrogen peroxide and Fenton

Kazem Naddafi¹, Ramin Nabizadeh², Ahmad Jonidi Jafari³, Kamyar Yaghmaiean², Ali Koolivand^{4*}

1. Professor of Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
2. Associate Professor of Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
3. Associate Professor of Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran
4. Assistant Professor of Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran

Received: 13 Jul 2013, Accepted: 22 Jan 2014

Abstract

Background&aims: Remains of crude oil in storage tanks usually lead to accumulation of oily sludge which should be treated and disposed in a suitable manner. Present study aimed to investigate the feasibility of chemical oxidation of composted sludge of crude oil remains using H₂O₂ and Fenton's reagent in order to remove total petroleum hydrocarbons (TPH) off the sludge.

Material&methods: The sludge was mixed with immature compost at various ratios including 1:2, 1:4, 1:6, 1:8, and 1:10 sludge-to-compost portions and then it remained for 82 days. After that, hydrogen peroxide and Fenton's reagent were added to the composted mixture in six concentrations including 2%, 5%, 10%, 15%, 20% and 30% ww-1 for a period of 24 and 48 hr.

Results: TPH removal in composting reactors with the ratios of 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 and 1:10 were 66.59, 73.19, 74.81, 80.20 and 79.91 percent, respectively. The mean TPH removal of 1:8 composted mixtures with 2%, 5%, 10%, 15%, 20% and 30% of oxidant concentrations were 1, 5.09, 19.37, 28.16, 34.37 and 38.05 percent, respectively. The highest removal efficiency was achieved in stepwise add-up to the sludge. Also, broadening oxidation time from 24 to 48 hr had a little effect on TPH removal improvement and the removal efficiencies of H₂O₂ and Fenton were nearly similar.

Conclusions: Chemical oxidation with hydrogen peroxide and Fenton as a post-treatment step is an acceptable process in TPH removal from bottom sludge of oil storage tanks.

Key words: Compost, Fenton, Hydrogen Peroxide, Oil storage tanks, Sludge, Total petroleum hydrocarbons

* Corresponding Author

Address: Environmental Health engineer group, Health university, Arak Medical university, Arak
Email: akulivand@yahoo.com

کارایی فرآیند اکسیداسیون شیمیایی با پراکسید هیدروژن و فنتون در تصفیه نهایی لجن‌های کمپوست شده مخازن ذخیره نفت

کاظم ندافی¹، رامین نبی زاده²، احمد جنیدی جعفری³، کامیار یغمایان²، علی کولیوند^{4*}

1. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
2. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
3. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
4. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اراک، اراک، ایران

تاریخ دریافت: 92/4/22 تاریخ پذیرش: 92/11/2

چکیده

زمینه و هدف: ذخیره نفت خام در مخازن سبب می‌شود مقدار زیادی لجن در کف آنها تشکیل شود که لازم است به طور مناسبی تصفیه و دفع گردند. تحقیق حاضر با هدف بررسی کارایی پراکسید هیدروژن و فنتون در حذف کل هیدروکربن‌های نفتی از لجن‌های کمپوست شده کف مخازن ذخیره نفت خام انجام شد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، لجن با پسماند تحت کمپوست به نسبت‌های 1 به 2، 1 به 4، 1 به 6، 1 به 8 و 1 به 10 مخلوط و به مدت 82 روز کمپوست شد. سپس غلظت‌های 2، 5، 10، 15، 20 و 30 درصد وزنی از محلول‌های پراکسید هیدروژن و فنتون به لجن کمپوست شده اضافه و میزان هیدروکربن‌های نفتی پس از گذشت 24 و 48 ساعت، سنجش شد.

یافته‌ها: میزان حذف هیدروکربن‌های نفتی در راکتورهای 1 به 2، 1 به 4، 1 به 6، 1 به 8 و 1 به 10 به ترتیب برابر با 66/59، 73/19، 74/81، 80/20 و 79/91 درصد حاصل شد. میانگین کارایی حذف هیدروکربن‌های نفتی مخلوط 1 به 8 کمپوست شده در غلظت‌های 2، 5، 10، 15، 20 و 30 درصد اکسیدکننده‌ها به ترتیب برابر با 1، 5/09، 19/37، 28/16، 34/37 و 38/05 درصد بود. بیش‌ترین میزان حذف زمانی حاصل شد که اکسیدانت به صورت تدریجی افزوده شد. علاوه بر این، افزایش زمان اکسیداسیون از 24 به 48 ساعت تاثیر کمی در افزایش راندمان حذف هیدروکربن‌های نفتی داشت و کارایی پراکسید هیدروژن و فنتون نیز در تصفیه لجن تفاوت زیادی با هم نداشت.

نتیجه‌گیری: اکسیداسیون شیمیایی با پراکسید هیدروژن و فنتون به عنوان یک مرحله تصفیه نهایی، فرآیندی قابل قبول در حذف هیدروکربن‌های مقاوم به تجزیه بیولوژیکی از لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت می‌باشد.

واژگان کلیدی: کمپوست، فنتون، پراکسید هیدروژن، مخازن ذخیره نفت، لجن، کل هیدروکربن‌های نفتی

* نویسنده مسئول: اراک، دانشگاه علوم پزشکی اراک، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

مقدمه

در حذف و تجزیه بیولوژیکی ترکیبات و لجن‌های نفتی فرآیند موثری می‌باشد (6، 7). در تحقیقات انجام شده در شرایط کنترل شده آزمایشگاهی و تجربی مشاهده شده است که به مرور سرعت تجزیه بیولوژیکی اجزاء نفت خام کم می‌شود که این امر به علت در دسترس نبودن و غیر قابل تجزیه شدن مخلوط باقیمانده است (8، 9). در این مرحله میگرورگانسیم‌ها دیگر براحتی و با سرعت مناسب قادر به تجزیه هیدروکربن‌های نفتی نیستند و بنابر این هیدروکربن‌های نفتی به تجزیه بیولوژیکی مقاوم می‌شوند که از محدودیت‌های روش‌های بیولوژیکی می‌باشد (10، 11).

روش‌های اکسیداسیون شیمیایی برای تصفیه و اکسیداسیون مواد آلی پیچیده که تصفیه آنها با روش‌های تجزیه بیولوژیکی مشکل است، استفاده می‌شود و در آن مواد آلی پیچیده باقیمانده از مرحله بیولوژیکی، تجزیه و تخریب می‌شود. یکی از مهم‌ترین این فرآیندهای شیمیایی استفاده از پراکسید هیدروژن و فنتون می‌باشد که در آن رادیکال هیدروکسیل تولیدی باعث اکسیداسیون بسیاری از ترکیبات غیر آلی (12، 13) و آلی از جمله هیدروکربن‌های نفتی می‌شود (14، 15). استفاده از محلول‌های پراکسید هیدروژن و فنتون جهت تصفیه آلاینده‌ها در محیط‌های حاکی و جامد توسط بسیاری از محققین مورد توجه قرار گرفته است. این محققین نشان داده‌اند که رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی ناشی از واکنش‌های پراکسید هیدروژن و فنتون قادر به تجزیه و تخریب هیدروکربن‌های نفتی می‌باشد (16، 17). بنابر این در بسیاری از مطالعات انجام شده از فرآیندهای تلفیقی بیولوژیکی و شیمیایی جهت تصفیه لجن‌های نفتی استفاده شده است. نم و همکاران در حذف PAHs با فرآیند تلفیقی فنتون و تجزیه بیولوژیکی، بسته به نوع PAHs راندامان حذفی بین 70 تا 98 درصد را گزارش کردند (18). گوی و همکاران نیز در سال 2006 از فرآیند تلفیقی شیمیایی و بیولوژیکی جهت تصفیه خاک‌های آلوده به گازوئیل استفاده نمودند (19).

ذخیره و نگهداری نفت خام در مخازن پالایشگاه‌ها سبب می‌شود به مرور زمان، مقدار زیادی لجن متراکم و نسبتاً جامد در کف مخزن تشکیل شود. لجن نفتی موجود در کف مخازن ذخیره نفت خام یک ترکیب چسبنده می‌باشد که در حدود 7 تا 10 درصد ظرفیت ذخیره‌سازی مخازن را کاهش می‌دهد. این لجن حاوی مقادیر کمی آب، رسوبات و فلزات و مقادیر زیادی هیدروکربن‌های نفتی (Total petroleum hydrocarbons- TPH) می‌باشد (1، 2). هیدروکربن‌های موجود در این نوع لجن شامل طیف گسترده‌ای با خصوصیات مختلف از ترکیبات آلی فرار (VOCs) تا برخی ترکیبات نسبتاً مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی هم چون هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای (PAHs) و ترکیبات با وزن مولکولی بالا هم چون آسفالتین می‌باشد. تخلیه و دفع مستقیم عمدی یا سهوی این نوع لجن‌های نفتی به زمین، خطرات زیادی برای محیط زیست (آلودگی آب، خاک و هوا) و سلامت انسان‌ها (در اثر وجود هیدروکربن‌های سرطان‌زا) به وجود می‌آورد (3، 4). بنابر این می‌بایست با روش‌های مختلف اقدام به تصفیه این آلاینده خطرناک نمود، اما پایداری شدید این نوع لجن نفتی باعث شده است تا تصفیه آن بسیار مشکل باشد. در گذشته این نوع لجن پس از اختلاط با خاک و اندکی تثبیت دفع می‌شد، اما در حال حاضر جهت دستیابی به استانداردهای سختگیرانه امروزی لازم است تا این لجن با استفاده از فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی کارآمد تصفیه شود (2).

در فرآیند کمپوست، ترکیبات نفتی در شرایط کنترل شده توسط میکروارگانسیم‌ها تجزیه شده و به مواد تثبیت شده و نسبتاً بی اثری تبدیل می‌شوند که برای محیط زیست خطرناک نباشد. هزینه پایین سرمایه‌گذاری و راهبری، طراحی و بهره‌برداری آسان و حذف رضایت‌بخش آلودگی‌های نفتی از جمله مزیت‌های این فرآیند می‌باشد (5). مطالعات مختلف نشان داده است که کمپوست

جلوگیری از لایه لایه و سخت شدن توده مورد کمپوست و هم‌چنین یکنواخت کردن آن، عملیات اختلاط و هم‌زدن توده به صورت دستی به طور مداوم (3 بار در روز) انجام گرفت. این شرایط در راکتور بیولوژیکی (شکل 1) به مدت 82 روز برقرار شد تا مخلوط لجن و پسماند تحت کمپوست در معرض فعالیت میکروبی قرار بگیرند. در انتهای کار نسبت‌های اختلاط 1 به 8 و 1 به 10 که بالاترین میزان حذف TPH را داشتند به عنوان نسبت‌های بهینه فرآیند کمپوست انتخاب و مرحله بعد که تصفیه نهایی این مخلوط کمپوست شده بود توسط اکسیداسیون شیمیایی با پراکسید هیدروژن و فنتون انجام شد.

در فاز دوم تحقیق، مخلوط حاصل از فرآیند بیولوژیکی (نسبت اختلاط بهینه 1 به 8) به طور جداگانه با غلظت‌های 2، 5، 10، 15، 20 و 30 درصد (وزنی لجن) از محلولهای پراکسید هیدروژن و فنتون به دو صورت یک جا و تدریجی تصفیه شد. در روش یک جا تمام محلول در یک مرحله اضافه شد و در حالت پیوسته، اضافه کردن پراکسید هیدروژن و فنتون 4 بار (در زمان‌های صفر، 2، 4 و 8 ساعت) انجام پذیرفت. جهت تولید محلول فنتون، یون Fe^{+2} (سولفات فرو) به نسبت مولی اپتیمم 1 به 10 به محلول پراکسید هیدروژن اضافه شد (20). میزان TPH پس از گذشت 24 و 48 ساعت زمان واکنش، با استفاده از دستگاه GC اندازه‌گیری شد. پس از آن نسبت اختلاط 1 به 10 نیز با حالت بهینه (غلظت، روش تماس و زمان بهینه) پراکسید هیدروژن و فنتون که در مرحله قبل در نسبت اختلاط 1 به 8 مشخص شده بود تصفیه گردید.

در ایران به عنوان یکی از بزرگ‌ترین کشورهای نفت‌خیز و صادر کننده نفت خام در دنیا، سالانه مقادیر زیادی از این نوع لجن‌های نفتی تولید می‌شود. معمولاً در پالایشگاه‌های کشور این لجن پس از یک دوره چند ساله، به روش سنتی جدا شده و در خاک دفع می‌گردد که این امر آلودگی شدید محیط زیست را به دنبال دارد. بنابر این با توجه به اهمیت موضوع و فقدان مطالعه‌ای در این خصوص، تحقیق حاضر با هدف بررسی کارایی پراکسید هیدروژن و فنتون در حذف کل هیدروکربن‌های نفتی از لجن‌های کمپوست شده کف مخازن ذخیره نفت خام انجام شد.

روش کار

در این مطالعه تجربی، لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام از پالایشگاه نفت شهید تندگویان تهران و پسماند تحت کمپوست مورد نیاز نیز از کارخانه کمپوست تهران تهیه شدند. نمونه‌های جمع‌آوری شده از پالایشگاه و کارخانه کمپوست پس از انتقال به آزمایشگاه، خرد و الک شدند تا اندازه ذرات آن برای فرآیند مناسب باشد. پس از آن، نمونه‌ها با نسبت‌های اختلاط (لجن به کمپوست) برابر با 1 به 2، 1 به 4، 1 به 6، 1 به 8 و 1 به 10 با یکدیگر مخلوط شدند. میزان C/N/P در هر یک از نسبت‌ها با استفاده از NH_4Cl (برای تنظیم نیتروژن) و KH_2PO_4 (برای تنظیم فسفر) برابر با 100/5/1 تنظیم گردید. میزان رطوبت توده مواد مورد واکنش در حدود 55 درصد تنظیم و در طول زمان واکنش نیز به طور مداوم اندازه‌گیری شد و در صورت کاهش با اضافه کردن آب (3 بار در روز) میزان آن تنظیم می‌گردید. به منظور تامین اکسیژن و ایجاد شرایط هوایی، هوا توسط یک پمپ از پایین به درون توده دمیده شد. جهت



شکل 1. راکتورهای بیولوژیکی کمپوست درون محفظه‌ای مورد استفاده در پژوهش

نتایج حاصله با استفاده از آن تصحیح گردید. برنامه زمانی کوره معمولاً 45 دقیقه بود، اما بسته به شرایط ستون مورد استفاده اندکی کم و زیاد می‌شد. درجه حرارت اولیه کوره ستون در 35 درجه سلسیوس تنظیم و این دما به مدت 2 دقیقه حفظ شد. با افزایش 10 درجه دما در هر دقیقه، دما به 300 درجه سلسیوس رسانده و 5 دقیقه در این نقطه ثابت ماند. با افزایش 15 درجه دما در هر دقیقه، دما به 325 درجه سلسیوس رسانده و 5 دقیقه هم در این دما نگه داشته شد و در بقیه زمان آزمایش دما در این نقطه حفظ شد. درجه حرارت FID و محل تزریق (نژکتور) نیز به ترتیب برابر با 325 و 280 درجه سلسیوس بود. گاز حامل نیز هلیوم بود که با سرعت 2/9 میلی‌لیتر در دقیقه در فشار کاری 11 پوند بر اینچ مربع جریان داشت. میزان جریان هیدروژن و هوای FID نیز به ترتیب در حدود 40 و 450 میلی‌لیتر در دقیقه تنظیم گردید.

جهت تجزیه و تحلیل داده‌های تحقیق از نرم افزارهای SPSS (با آزمون آماری آنووا) و Excel استفاده شد.

یافته‌ها

در جداول 1 و 2 خصوصیات لجن و پسماند تحت کمپوست مورد استفاده در تحقیق نشان داده شده است.

روش انجام آزمایش‌ها به این صورت بود که مقدار 2 گرم از نمونه خشک شده با 25 میلی‌لیتر اسید کلریدریک و سولفوریک 1+1 مخلوط و به مدت 2 ساعت در دمای 90 تا 95 درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس نمونه سرد و از کاغذ صافی عبور داده شد و به حجم 100 میلی‌لیتر رسانده و در نهایت آنالیز عنصری لجن توسط دستگاه (ICP) SPECTRO Model ARCOS در دمای 90 تا 95 درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس نمونه سرد و از کاغذ صافی عبور داده شد و به حجم 100 میلی‌لیتر رسانده و در نهایت آنالیز عنصری لجن توسط دستگاه (FHE12) انجام شد (21). برای اندازه‌گیری TPH از روش TNRCC 1006 و TNRCC 1005 استفاده شد (22). مطابق با این روش ابتدا با استفاده از n-پنتان استخراج هیدروکربن‌ها از محیط جامد انجام و به دنبال آن آشکارسازی با استفاده از GC-FID (VARIAN Model CP-3800) صورت گرفت. نیتروژن، فسفر و کربن آلی نمونه‌ها نیز به ترتیب با روش‌های کج‌لدال (21)، رنگ سنجی (22) و سوزاندن نمونه‌ها (23، 24) تعیین شدند.

برای کار با دستگاه گاز کروماتوگراف در ابتدا با استفاده از n-پنتان، شش استاندارد کالیبراسیون از محصولات نفتی در گستره صفر تا 10000 میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. سپس غلظت نمونه‌ها با مقایسه غلظت نمونه (سطح پیک زیر منحنی) با منحنی‌های استاندارد، مقایسه و نتیجه بر حسب میلی‌گرم در لیتر گزارش شد. برای بیان نتایج بر حسب وزن خشک، درصد رطوبت هر نمونه اندازه‌گیری و

جدول 1. خصوصیات فیزیکی-شیمیایی پسماند تحت کمپوست و لجن مورد استفاده

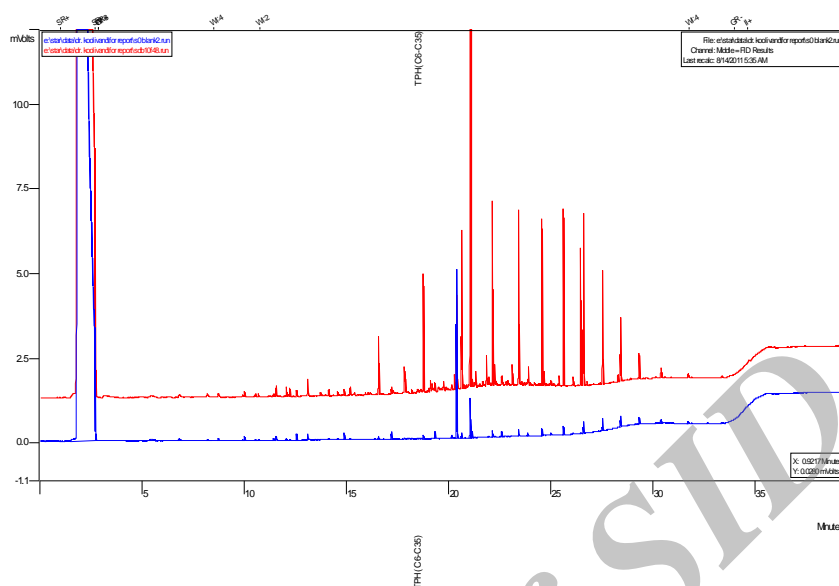
پارامتر	واحد	تعداد	میانگین \pm انحراف معیار	لجن
کربن آلی	گرم در کیلوگرم	5	269/78 \pm 10/13	374/17 \pm 9/04
نیتروژن	گرم در کیلوگرم	5	1/49 \pm 0/3	1/50 \pm 0/13
فسفر	گرم در کیلوگرم	5	2/46 \pm 0/45	1/13 \pm 0/12
میزان رطوبت	درصد	5	40/85 \pm 1/41	6/10 \pm 0/54
pH	-	5	7/46 \pm 0/10	6/89 \pm 0/11
TPH	گرم در کیلوگرم	5	1/450 \pm 0/148	104/300 \pm 4/756

جدول 2. نتایج آنالیز عنصری لجن توسط ICP

پارامتر	واحد	تعداد	میانگین \pm انحراف معیار
آهن	میلی گرم در کیلوگرم	5	7167/43 \pm 1499/17
آلومینیوم	میلی گرم در کیلوگرم	5	1451/98 \pm 504/09
مس	میلی گرم در کیلوگرم	5	707/36 \pm 159/66
منگنز	میلی گرم در کیلوگرم	5	134/43 \pm 31/32
سرب	میلی گرم در کیلوگرم	5	77/60 \pm 14/37
پتاسیم	میلی گرم در کیلوگرم	5	51/63 \pm 7/18
کروم	میلی گرم در کیلوگرم	5	49/95 \pm 10/98
تیتانیوم	میلی گرم در کیلوگرم	5	49/91 \pm 13/47
باریم	میلی گرم در کیلوگرم	5	45/03 \pm 20/27
نیکل	میلی گرم در کیلوگرم	5	38/75 \pm 9/32
وانادیوم	میلی گرم در کیلوگرم	5	28/66 \pm 6/21
کادمیوم	میلی گرم در کیلوگرم	5	11/78 \pm 2/28
روی	میلی گرم در کیلوگرم	5	11/08 \pm 2/61
کبالت	میلی گرم در کیلوگرم	5	5/84 \pm 1/38
آرسنیک	میلی گرم در کیلوگرم	5	4/99 \pm 1/25
قلع	میلی گرم در کیلوگرم	5	3/85 \pm 0/91
مولیبدن	میلی گرم در کیلوگرم	5	3/42 \pm 0/85
لیتیوم	میلی گرم در کیلوگرم	5	1/58 \pm 0/46
لانتانیم	میلی گرم در کیلوگرم	5	0/99 \pm 0/30
بریلیوم	میلی گرم در کیلوگرم	5	0/42 \pm 0/12

داده شده است. کاهش میزان TPH در اثر فرآیند تصفیه به خوبی در این شکل مشاهده می شود.

در شکل 2 نمونه ای از کروماتوگراف های دستگاه GC برای دو نمونه لجن (قبل و بعد از تصفیه) در کنار هم نشان



شکل 2. کروماتوگراف دستگاه GC برای دو نمونه لجن در قبل و بعد از تصفیه

در جدول 3 نتایج حاصل از اکسیداسیون شیمیایی لجن با پراکسید هیدروژن و فنتون آمده است. افزایش غلظت هر دو نوع اکسیدکننده منجر به کاهش بیشتر TPH می شود.

جدول 3. تصفیه نهایی مخلوط (نسبت 1 به 8) کمپوست شده

درصد حذف TPH					زمان تماس (ساعت)	غلظت اکسیدکننده (درصد وزنی)
تدریجی	افزودن فنتون	افزودن یکباره فنتون	افزودن تدریجی H ₂ O ₂	افزودن یکباره H ₂ O ₂		
	1/45	0/73	1/09	0/73	24	2
	1/45	0/73	1/09	0/73	48	
	12/36	9/45	7/27	5/09	24	5
	14/91	12/00	9/82	5/82	48	
	24/73	22/91	15/64	12/00	24	10
	26/55	23/64	16/36	13/09	48	
	33/09	29/45	25/45	20/00	24	15
	35/27	32/73	27/09	22/18	48	
	37/45	34/55	33/09	28/73	24	20
	38/18	35/64	36/00	31/27	48	
	39/27	38/55	37/45	34/91	24	30
	40/73	38/55	38/18	36/73	48	

در جداول 4 و 5 اطلاعات آماری حاصل از زمان، نوع، داده شده است. حالت اکسیداسیون و هم چنین غلظت مواد اکسید کننده نشان

جدول 4. اطلاعات آماری زمان، نوع و حالت اکسیداسیون در تصفیه نهایی مخلوط (نسبت 1 به 8) کمپوست شده

درصد حذف TPH		95% Confidence Interval		میانگین \pm انحراف معیار	تعداد	مشخصات اکسیداسیون
حداکثر	حداقل	حد بالا	حد پایین			
39/27	0/73	26/89	15/23	21/06 \pm 13/80	24	زمان اکسیداسیون (ساعت)
40/73	0/73	28/42	16/47	22/45 \pm 14/15	24	48
38/18	0/73	24/81	13/50	19/16 \pm 13/39	24	پراکسید هیدروژن
40/73	0/73	30/29	18/40	24/35 \pm 14/08	24	فنتون
38/55	0/73	26/21	14/64	20/43 \pm 13/70	24	افزودن یکباره
40/73	1/09	29/06	17/11	23/08 \pm 14/15	24	افزودن تدریجی

جدول 5. اطلاعات آماری مرتبط با غلظت اکسید کننده در تصفیه نهایی مخلوط (نسبت 1 به 8) کمپوست شده

درصد حذف TPH		95% Confidence Interval		میانگین \pm انحراف معیار	تعداد	غلظت اکسید کننده (درصد وزنی)
حداکثر	حداقل	حد بالا	حد پایین			
1/45	0/73	1/27	0/73	1/00 \pm 0/32	8	2
14/91	5/09	12/45	6/73	9/59 \pm 3/42	8	5
26/55	12/00	24/13	14/60	19/37 \pm 5/70	8	10
35/27	20/00	32/72	23/60	28/16 \pm 5/45	8	15
38/18	28/73	37/03	31/69	34/37 \pm 3/19	8	20
40/73	34/91	39/50	36/59	38/05 \pm 1/74	8	30

بحث

بهینه مورد نیاز (60-50 درصد) کمتر بود. بنابر این پس از اختلاط لجن با کمپوست نسبت C/N/P و میزان رطوبت به ترتیب برابر با 100/5/1 و 55 درصد تنظیم شدند. با توجه با مناسب بودن pH، هم در پسماندهای تحت کمپوست و هم در نمونه لجن نفتی، نیازی به تنظیم pH نبود. نتایج آنالیز نمونه با دستگاه گاز کروماتوگراف نشان از وجود مقداری TPH (1/450 گرم در کیلوگرم) در پسماند تحت کمپوست

نتایج سنجشها از مشخصات فیزیکی-شیمیایی لجن و پسماند تحت کمپوست (جداول 1 و 2) نشان دادند که نسبتهای C/N و C/P در پسماند تحت کمپوست مورد استفاده به ترتیب برابر با 101/35 و 109/58 بود که نشان از نیتروژن پایین و نامناسب بودن نسبت C/N داشت. هم چنین میزان رطوبت پسماند تحت کمپوست نیز از مقدار

میزان حذف TPH پس از 82 روز در راکتورهای (با نسبت اختلاط) 1 به 2، 1 به 4، 1 به 6، 1 به 8 و 1 به 10 به ترتیب برابر با 66/59، 73/19، 74/81، 80/20 و 79/91 درصد بود. نتایج حاصل از مطالعه پارک و همکاران (26) حداکثر راندمان حذف TPH از خاک‌های آلوده به گازوئیل را با فرآیند کمپوست درون محفظه‌ای در مدت زمان 30 روز به میزان 99/6 درصد نشان داد. مو و پارک (28) در مطالعه خود بالاترین راندمان حذف TPH از خاک‌های آلوده به گازوئیل با استفاده از فرآیند کمپوست را برابر 98/1 درصد گزارش کردند. بر اساس نتایج کریپسالو و همکاران (29) در خصوص تجزیه بیولوژیکی لجن نفتی واحد شناورسازی به روش کمپوست، بالاترین میزان حذف TPH برابر با 74 درصد بود. وجود شرایط متفاوت (نسبت اختلاط، مدت زمان فرآیند، میزان آلودگی اولیه و ...) در این مطالعات باعث تفاوت در کارایی فرآیند کمپوست شده است.

پس از انجام فرآیندهای بیولوژیکی در راکتورهای کمپوست، دو نسبت اختلاط 1 به 8 و 1 به 10 به عنوان نسبت‌های بیولوژیکی بهینه انتخاب شدند. دلیل این انتخاب راندمان حذف بالاتر و غلظت پایین‌تر TPH باقیمانده 2/550 گرم بر کیلوگرم برای نسبت اختلاط 1 به 8 و 2/170 گرم بر کیلوگرم برای نسبت 1 به 10 بود. در فاز دوم تحقیق، توده خروجی از این دو راکتور بیولوژیکی با استفاده از فرآیند اکسیداسیون شیمیایی تصفیه شد تا از این طریق هیدروکربن‌های نفتی مقاوم به تجزیه بیولوژیکی باقیمانده از راکتورهای کمپوست اکسید و TPH خروجی را تا حد ممکن کم شود. نتایج حاصل (جداول 3 تا 5) نشان دادند در غلظت‌های پایین (2 و 5 درصد) پراکسید هیدروژن و فتون، میزان حذف TPH کم می‌باشد، اما با افزایش غلظت اکسیدکننده‌ها میانگین حذف TPH افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج مطالعه تسای و کائو (29)، اکسیداسیون خاک آلوده (با TPH اولیه برابر با 10 گرم در کیلوگرم) با غلظت‌های 10، 15 و 30 درصد از پراکسید هیدروژن پس از 24 ساعت باعث کاهش TPH به ترتیب به میزان 25، 39 و

داشت. در روش TNRCC که مبنای سنجش TPH در این تحقیق بود، چنین عنوان شده است که در این متد ممکن است مواد آلی غیرنفتی که در حلال پنتان قابل حل بوده و نقطه جوش آنها در محدوده هیدروکربن‌های نفتی قرار داشته باشد، به عنوان هیدروکربن‌های نفتی نشان داده شوند. با توجه به این توضیحات مشخص نیست که منشاء این مقادیر TPH موجود در نمونه پسماندهای تحت کمپوست نفتی بوده است یا غیرنفتی، اما مهم این است که این مقادیر در مقایسه با مقادیر موجود در لجن نفتی (104/300 گرم در کیلوگرم) ناچیز و قابل چشم پوشی می‌باشد. نمونه لجن مورد استفاده در این تحقیق مستقیماً از مخازن ذخیره نفت برداشت نشد و از لجن‌هایی استفاده شد که قبلاً از مخازن جدا شده بودند و در درون بشکه‌هایی در فضای باز نگهداری می‌شدند. بنابر این با توجه ماهیت شبه جامد بودن و پایین بودن میزان آب این نوع لجن، این ذخیره موقت در هوای آزاد نیز باعث شده بود تا میزان رطوبت آن بسیار پایین (6/1 درصد) باشد. در خصوص غلظت عناصر مختلف به ویژه فلزات در این نوع لجن مشخص است که میزان عناصر آهن (7167/43)، آلومینیوم (1451/98)، مس (707/36) و منگنز (134/43) موجود بالا و مقادیر مربوط به بریلیم (0/42)، لانتانیم (0/99)، لیتیوم (1/58)، مولیبدن (3/42)، قلع (3/85)، آرسنیک (4/99) و کبالت (5/84) پایین می‌باشد. غلظت بقیه عناصر نیز با روند کاهشی به ترتیب از سرب (77/60)، پتاسیم، کروم، تیتانیوم، باریوم، نیکل، وانادیوم و کادمیوم تا روی (11/08) کمتر از 100 میلی‌گرم در کیلوگرم می‌باشد. الفوتایسی و همکاران (25) غلظت فلزات روی، مس، نیکل و کروم در لجن‌های مخازن ذخیره نفتی کشور اردن را به ترتیب در محدوده 74-759، 2/4-33/4، 0/4-18/8 و 3/9-17/7 میلی‌گرم در کیلوگرم گزارش کردند. مقایسه این نتایج نشان می‌دهد که لجن مورد استفاده در این تحقیق نسبت به لجن مطالعه الفوتایسی حاوی غلظت‌های بالاتری از مس، کروم و نیکل و غلظت کمتری از روی بود.

کمپوست و اکسید شده 1 به 8 با غلظت 30 درصد از پراکسید هیدروژن و فنتون به ترتیب برابر با 1/567 و 1/511 گرم در کیلوگرم حاصل شد. این مخلوط‌های با TPH کم‌تر از 1 گرم در کیلوگرم را می‌توان در خاک دفع کرد. با توجه به کمبود مطالعات مشابه در این خصوص که از محدودیت‌های تحقیق حاضر به شمار می‌رفت و همچنین عدم مدیریت صحیح و اصولی لجن‌های تولید شده در کشور و همچنین وجود آب و خاک‌های آلوده در مناطق مختلف، پیشنهاد می‌گردد که مطالعات بیشتری در خصوص کمیت، کیفیت و تصفیه این نوع لجن در پالایشگاه‌ها و مناطق نفت خیز کشور انجام شود.

نتیجه‌گیری

استفاده از فرآیند بیولوژیکی کمپوست، به تنهایی قادر به کاهش و تصفیه کامل TPH از لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام نیست. با این وجود، با تلفیق فرآیند مذکور با اکسیداسیون شیمیایی (به عنوان تصفیه نهایی) مواد مقاوم باقیمانده به میزانی کاهش می‌یابد که می‌توان آن را بدون هیچ گونه خطری در محیط دفع نمود.

تشکر و قدردانی

این تحقیق در قالب پایان‌نامه دکتری مهندسی بهداشت محیط با عنوان "بررسی کارایی فرآیند تلفیقی کمپوست درون محفظه‌ای و اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن و فنتون در حذف کل هیدروکربن‌های نفتی از لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام" در دانشگاه علوم پزشکی تهران انجام گرفت. بدین وسیله از کلیه کارکنان و پرسنل محترم گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی، کمال تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

منابع

1. Baek KH, Yoon BD, Kim B-H, Cho D-H, Lee I-S, Oh H-M, et al. Monitoring of microbial diversity and activity during bioremediation of crude oil-contaminated soil

43 درصد می‌شود که بیشتر از مقادیر به دست آمده از تحقیق حاضر است. با توجه به این نتایج و همچنین با لحاظ کردن ملاحظات اقتصادی غلظت 15 درصد را می‌توان به عنوان غلظت بهینه اکسیدکننده انتخاب نمود. در حالت اضافه کردن که تدریجی اکسیدکننده‌ها، میانگین 6 غلظت استفاده شده در حذف TPH برابر با 23/08 درصد و در حالت اضافه کردن یک باره برابر با 20/43 درصد بود. از این تحقیق نیز هم‌چون دیگر مطالعات (29، 30) چنین نتیجه‌گیری می‌شود که اضافه کردن تدریجی مواد اکسیدکننده راندمان بالاتری را حاصل خواهد کرد. به همین دلیل این حالت اضافه کردن تدریجی نیز می‌تواند به عنوان روش تماس بهینه انتخاب شود. براساس نتایج (جدول 5)، میانگین 6 غلظت استفاده شده با زمان‌های واکنش 24 و 48 ساعت در حذف TPH به ترتیب برابر با 21/06 و 22/45 درصد بود که با نتایج مطالعه تسای و کائو (29) مطابقت دارد. بنابر این به نظر می‌رسد که افزایش زمان اکسیداسیون از 24 به 48 ساعت تاثیر آن چنانی در افزایش راندمان حذف TPH ندارد و به همین علت هم زمان 24 ساعت می‌تواند برای مرحله بعد انتخاب گردد. با توجه به جدول 4 در رابطه با نوع اکسیدکننده مورد استفاده چنین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که کارایی فنتون از پراکسید هیدروژن بیشتر می‌باشد.

از نتایج بالا که از اکسیداسیون شیمیایی نسبت اختلاط 1 به 8 کمپوست شده حاصل گردید، برای اکسیداسیون نسبت 1 به 10 کمپوست شده استفاده گردید. روش کار بدین نحو بود که نسبت 1 به 10 با حالت اپتیم قبلی (اضافه کردن تدریجی غلظت 15 درصد اکسیدکننده‌ها با زمان واکنش 24 ساعت) تصفیه شد. مقدار TPH اولیه مخلوط 1 به 10 کمپوست شده که برابر با 2/170 گرم در کیلوگرم بود، پس از تصفیه نهایی با غلظت 15 درصد از پراکسید هیدروژن به 1/626 گرم بر کیلوگرم رسید که راندمان حذفی برابر با 25/1 درصد داشت. در صورت استفاده از فنتون، راندمان حذف و میزان باقیمانده TPH به ترتیب برابر با 32/5 درصد و 1/465 گرم بر کیلوگرم به دست آمد. پایین‌ترین مقدار TPH باقیمانده در مخلوط

- Region (Chile). *Journal of hazardous materials*. 2008;151(2):649-57.
12. Karimi B, Rajaei M, Ganadzadeh M, Mashayekhi M, Jahanbakhsh M. Evaluation of nitrate removal from water by Fe/H₂O₂ and adsorption on activated carbon. *Arak University of Medical Sciences Journal*. 2013; 15 (10): 67-76.[Persian]
 13. Dehghani S, Jonidi Jafari A, Farzadkia M, Gholami M. Investigation of the efficiency of Fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions. *Arak University of Medical Sciences Journal*. 2012; 15 (7):19-29.[Persian]
 14. Lu M, Zhang Z, Qiao W, Wei X, Guan Y, Ma Q, et al. Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation. *Bioresource technology*. 2010;101(7):2106-13.
 15. Tsai T, Kao C. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. *Journal of hazardous materials*. 2009;170(1):466-72.
 16. Yeh CK-J, Wu H-M, Chen T-C. Chemical oxidation of chlorinated non-aqueous phase liquid by hydrogen peroxide in natural sand systems. *Journal of hazardous materials*. 2003;96(1):29-51.
 17. Ahad JM, Slater GF. Carbon isotope effects associated with Fenton-like degradation of toluene: Potential for differentiation of abiotic and biotic degradation. *Science of the Total Environment*. 2008;401(1):194-8.
 18. Nam K, Rodriguez W, Kukor JJ. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*. 2001;45(1):11-20.
 19. Goi A, Kulik N, Trapido M. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil. *Chemosphere*. 2006;63(10):1754-63.
 20. Goi A, Trapido M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: the Fenton reagent versus ozonation. *Environmental technology*. 2004;25(2):155-64.
 21. Andrew D. Standard methods for the examination of water and wastewater: none; 2005.
 22. Texas natural resource conservation commission. Total petroleum hydrocarbons. 2001. Available from: www.tnrc.state.tx.us
 - with different treatments. *Journal of microbiology and biotechnology*. 2007;17(1):67-73.
 2. Gallego JLR, García-Martínez MJ, Llamas JF, Belloch C, Peláez AI, Sanchez J. Biodegradation of oil tank bottom sludge using microbial consortia. *Biodegradation*. 2007;18(3):269-81.
 3. Kriipsalu M, Nammari D. Monitoring of biopile composting of oily sludge. *Waste Manag Res*. 2010;28(5):395-04.
 4. Xu Y, Lu M, He F, Li Y. Removal of Bioremediation Residues by Vegetable Oil Extraction and Slurry Phase Biotreatment. *Petroleum Science and Technology*. 2011;29(7):684-94.
 5. Agnew J, Leonard J, Feddes J, Feng Y. A modified air pycnometer for compost air volume and density determination. *Canadian Biosystems Engineering*. 2003;45:6.27-6.
 6. Antizar-Ladislao B, Beck AJ, Spanova K, Lopez-Real J, Russell NJ. The influence of different temperature programmes on the bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coal-tar contaminated soil by in-vessel composting. *Journal of hazardous materials*. 2007;144(1):340-7.
 7. Namkoong W, Hwang E-Y, Park J-S, Choi J-Y. Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting. *Environmental Pollution*. 2002;119(1):23-31.
 8. Van Gestel K, Mergaert J, Swings J, Coosemans J, Ryckeboer J. Bioremediation of diesel oil-contaminated soil by composting with biowaste. *Environmental Pollution*. 2003;125(3):361-8.
 9. Leonardi V, Šašek V, Petruccioli M, D'Annibale A, Erbanová P, Cajthaml T. Bioavailability modification and fungal biodegradation of PAHs in aged industrial soils. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2007;60(3):165-70.
 10. Antizar-Ladislao B, Lopez-Real J, Beck AJ. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in an aged coal-tar-contaminated soil using different in-vessel composting approaches. *Journal of hazardous materials*. 2006;137(3):1583-8.
 11. Godoy-Faúndez A, Antizar-Ladislao B, Reyes-Bozo L, Camano A, Sáez-Navarrete C. Bioremediation of contaminated mixtures of desert mining soil and sawdust with fuel oil by aerated in-vessel composting in the Atacama

27. Hur JM, Park JA. Effect of sewage sludge mix ratio on the biodegradation of diesel-oil in a contaminated soil composting. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2003;20(2):307-14.
28. Kriipsalu M, Marques M, Nammari DR, Hogland W. Bio-treatment of oily sludge: The contribution of amendment material to the content of target contaminants, and the biodegradation dynamics. *Journal of hazardous materials*. 2007;148(3):616-22.
29. Tsai T, Kao C. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. *Journal of hazardous materials*. 2009;170(1):466-72.
30. Kröger M, Fels G. Combined biological-chemical procedure for the mineralization of TNT. *Biodegradation*. 2007;18(4):413-25.
- http://www.tceq.state.tx.us/assets/public/compliance/compliance_support/qa/1005_final.pdf.
23. Council UC. Test methods for the examination of composting and compost. *Rokonkoma, NY*. 2002.
24. Faithfull NT. Methods in agricultural chemical analysis [electronic resource]: a practical handbook: CABI; 2002.
25. Al-Futaisi A, Jamrah A, Yaghi B, Taha R. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. *Journal of hazardous materials*. 2007;141(3):557-64.
26. Park JA, Hur JM, Jang BK, Son BS. Evaluation of compost addition and its effect on biodegradation of diesel-oil in contaminated soil composting. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2001;7(3):127-36.

Archive of SID