

## کارایی فرایند کمپوست درون محفظه‌ای در تجزیه هیدروکربن‌های نفتی از لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام

کاظم ندافی<sup>۱</sup>، رامین نبی‌زاده<sup>۱</sup>، سیمین ناصری<sup>۲</sup>، کامیار یغماییان<sup>۳</sup>، علی کولیوند<sup>۴\*</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۶/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۴/۰۱

### چکیده

**زمینه و هدف:** ذخیره نفت خام در مخازن سبب می‌شود مقدار زیادی لجن در کف آنها تشکیل شود که لازم است بطور مناسبی تصفیه و دفع گردند. تحقیق حاضر با هدف بررسی کارایی فرایند کمپوست درون محفظه‌ای در حذف کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) از لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام انجام شد.

**روش بررسی:** در این مطالعه تجربی، لجن با پسماند تحت کمپوست به نسبت‌های ۱ به صفر (بعنوان شاهد)، ۱ به ۲، ۱ به ۴، ۱ به ۶، ۱ به ۸ و ۱ به ۱۰ مخلوط و با C/N/P و رطوبت اولیه ۱۰۰/۵/۱ و ۵۵ درصد بمدت ۱۰ هفته کمپوست شد. در طول زمان فرایند، اختلاط و تنظیم رطوبت توده‌ها ۳ بار در روز انجام شد. نمونه‌برداری و آنالیز نمونه‌های TPH و pH بترتیب بصورت هفتگی و دو روز یکبار انجام گرفت.

**یافته‌ها:** میزان حذف TPH در راکتورهای کمپوست ۱ به ۲، ۱ به ۴، ۱ به ۶، ۱ به ۸ و ۱ به ۱۰ بترتیب برابر با ۶۶/۵۹، ۷۳/۱۹، ۷۴/۸۱، ۸۰/۲۰ و ۷۹/۹۱ درصد بود. بنابراین تنظیم نسبت اختلاط لجن با پسماند تحت کمپوست نقش مهمی در کاهش TPH داشت. نتایج راکتورهای شاهد نشان داد که مکانیسم اصلی کاهش هیدروکربن‌های نفتی فرایندهای بیولوژیکی بود.

**نتیجه‌گیری:** فرایند کمپوست درون محفظه‌ای با استفاده از پسماند تحت کمپوست گزینه قابل قبولی در اصلاح زیستی لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام است.

**واژگان کلیدی:** کمپوست درون محفظه‌ای، لجن مخازن ذخیره نفت، کل هیدروکربن‌های نفتی، پسماند تحت کمپوست

- ۱- دکتری بهداشت محیط، استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
- ۲- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و رئیس مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران
- ۳- دکتری بهداشت محیط، دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
- ۴- (نویسنده مسئول): دکتری بهداشت محیط، استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اراک، اراک، ایران

akulivand@yahoo.com

## مقدمه

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 است که در حدود ۷ تا ۱۰ درصد ظرفیت ذخیره‌سازی مخازن را کاهش می‌دهد. این لجن حاوی مقادیر زیادی فلزات و هیدروکربن‌های نفتی است (۱، ۲). 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 است (۳، ۴). تخلیه و دفع مستقیم عمدی یا سهوی لجن‌های نفتی به زمین خطرات بزرگی را برای محیط زیست و سلامت انسان بوجود می‌آورد (۵-۷). بنابراین 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 (۸، ۹). 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 فرایندهای کارآمدتری تصفیه و بی‌خطر شود (۲). روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی همچون سوزاندن، پیرولیز و اکسیداسیون شیمیایی جهت تصفیه لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت وجود دارد. در اغلب موارد، این فرایندها ناکارآمد و غیر اقتصادی بوده و قادر به برآورده کردن استانداردهای سختگیرانه امروزی نیستند. با وجود این، استفاده از روش‌های اصلاح زیستی در این خصوص نتایج مطلوبی را به همراه داشته است (۳، ۶، ۷).

فرایند کمپوست از جمله روش‌های اصلاح زیستی است که در خصوص تصفیه و بی‌خطرسازی لجن‌های نفتی کاربرد زیادی دارد (۱۰، ۱۱). این فرایند بنا به تعریف، تجزیه بیولوژیکی مواد آلی تحت شرایط کنترل شده است که منجر به تولید مواد تثبیت شده و نسبتاً بی‌اثری می‌شود که برای محیط زیست خطرناک نیستند (۱۲). هزینه پایین سرمایه‌گذاری و راهبری، طراحی و بهره‌برداری آسان و حذف رضایت بخش آلودگی‌های

نفتی از جمله مزیت‌های فرایند کمپوست است (۱۲، ۱۳). مطالعات مختلف نشان داده است که فرایند کمپوست در حذف و تجزیه بیولوژیکی مواد و ترکیبات مختلفی همچون PAHs، کلروفلنل، PCBs، مواد منفجره و هیدروکربن‌های نفتی فرایند موثری است (۱۴، ۱۵). Kriipsalu و همکاران تجزیه بیولوژیکی و میزان حذف TPH و PAHs را از لجن نفتی به روش کمپوست مورد مطالعه قرار دادند و بالاترین میزان کاهش TPH و PAHs را بترتیب برابر با ۷۴ و ۹۲ درصد گزارش کردند (۱۶). یکی از روش‌های مورد استفاده در فرایند کمپوست، روش درون محفظه‌ای است که در آن فرایند کمپوست در درون یک مخزن انجام می‌شود. امکان تنظیم شرایط بهینه کمپوست (دما، اکسیژن، رطوبت، مواد مغذی، نسبت اختلاط و pH)، زمان واکنش کوتاه‌تر، هزینه کمتر، کنترل بو و امکان جابجایی و کاربرد در محل از مهمترین مزایای این روش است. بنابراین در سال‌های اخیر استفاده از این روش جهت تجزیه و حذف آلاینده‌های نفتی رو به افزایش بوده است (۱۷). Godoy- Faundez و همکاران در تصفیه خاک‌های آلوده به نفت توسط فرایند کمپوست درون محفظه‌ای حداکثر حذف ۵۹ درصدی را در طول زمان ۵۶ روز مشاهده نمودند (۱۸).

در ایران بعنوان یکی از بزرگ‌ترین کشورهای نفت‌خیز 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 محیط زیست را بدنبال دارد. بنابراین با توجه به اهمیت موضوع و کمبود مطالعات انجام گرفته در این خصوص، تحقیق حاضر با هدف بررسی کارایی فرایند کمپوست درون محفظه‌ای در حذف کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) از لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام انجام شد.

## مواد و روش‌ها

### راکتورهای بیولوژیکی کمپوست

در این مطالعه تجربی، لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام از یکی از پالایشگاه‌های نفت و پسماند تحت کمپوست



شکل ۱- راکتورهای بیولوژیکی کمپوست درون محفظه‌ای مورد استفاده

### روش انجام آزمایش‌ها و آنالیز نمونه‌ها

جهت اندازه‌گیری غلظت عناصر مختلف لجن آنالیز عنصری آن توسط دستگاه ICP (SPECTRO Model ARCOS) FHE12 انجام شد (۱۹). نیتروژن، فسفر و کربن آلی نمونه‌ها نیز بترتیب با روش‌های کجلدال (۱۹)، رنگ سنجی (۱۹) و سوزاندن نمونه‌ها (۲۰) تعیین شدند. pH نمونه‌ها پس از آماده‌سازی سوسپانسیون ۱ به ۱۰ وزنی از کمپوست به آب مقطر با استفاده از دستگاه pH متر (metrohm 827) سنجش شد (۲۰). برای اندازه‌گیری TPH از روش TNRCC 1005 و TNRCC 1006 استفاده شد (۲۱). مطابق با این روش ابتدا با استفاده از n-پنتان استخراج هیدروکربن‌ها از محیط جامد انجام و بدنبال آن آشکارسازی با استفاده از GC-FID (VARIAN Model CP-3800) صورت گرفت. برنامه زمانی کوره گاز کروماتوگرافی معمولاً ۴۵ min بود، اما بسته به شرایط ستون مورد استفاده اندکی کم و زیاد شد. درجه حرارت اولیه کوره ستون در ۳۵ °C تنظیم و این دما به مدت ۲ min حفظ شد. با افزایش ۱۰ °C در هر دقیقه، دما به ۳۰۰ °C رسانده و ۵ min در این نقطه ثابت ماند. با افزایش ۱۵ °C در هر دقیقه، دما به ۳۲۵ °C رسانده و ۵ min هم در این دما نگه داشته شد و در بقیه زمان آزمایش، دما در این نقطه حفظ شد. درجه حرارت FID و محل تزریق (انژکتور) نیز بترتیب برابر با ۳۲۵ °C و ۲۸۰ °C بود. گاز حامل نیز هلیوم بود که با سرعت ۲/۹ mL/min

مورد نیاز نیز از یکی از کارخانه کمپوست تهیه شدند. نمونه‌های جمع‌آوری شده از پالایشگاه و کارخانه کمپوست پس از انتقال به آزمایشگاه، خرد و الک شدند تا اندازه ذرات آن برای فرایند کمپوست مناسب و در محدوده ۳-۵ cm باشد. پس از آن، نمونه‌ها با نسبت‌های اختلاط (لجن به پسماند تحت کمپوست) ۱ به ۲، ۱ به ۴، ۱ به ۶، ۱ به ۸ و ۱ به ۱۰ (شکل ۱) با هم مخلوط شدند. جهت وجود یک دوره تطابق برای میکروارگانیسم‌های موجود و ممانعت از بروز شوک مواد سمی به راکتورهای بیولوژیکی، روش اضافه کردن لجن به کمپوست بصورت تدریجی، در چهار مرحله و هر ۳ روز یکبار بود. میزان C/N/P هر یک از این نسبت‌های یاد شده با استفاده از  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (برای نیتروژن) و  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (برای فسفر) برابر با ۱۰۰/۵/۱ تنظیم گردید. میزان رطوبت توده مواد مورد واکنش در حدود ۵۵ درصد تنظیم و در طول زمان واکنش نیز بطور مداوم اندازه‌گیری شد و در صورت کاهش با اضافه کردن آب (۳ بار در روز) میزان رطوبت تنظیم گردید. به منظور تامین اکسیژن و شرایط هوازی توده، با استفاده از یک پمپ، هوا از پایین به درون توده دمیده شد. جهت جلوگیری از لایه‌لایه و سخت شدن توده مورد کمپوست و همچنین یکنواخت کردن آن، اختلاط و همزدن توده بصورت دستی بطور مداوم (۳ بار در روز) انجام گرفت. این شرایط در راکتورهای بیولوژیکی به مدت ۱۰ هفته برقرار شد تا لجن نفتی در معرض فعالیت میکروبی قرار بگیرد. علاوه بر راکتورهای اصلی، دو راکتور نیز بعنوان شاهد یا کنترل با نسبت ۱ به صفر استفاده شدند که در حقیقت فقط حاوی لجن بودند. به یکی از این دو راکتور کنترل ماده  $\text{HgCl}_2$  اضافه شد تا مانع رشد میکروارگانیسم‌های احتمالی موجود شود. در این دو راکتور تنظیم pH و رطوبت صورت نگرفت و فقط هوادهی انجام شد. بنابراین در این دو راکتور فعالیت بیولوژیکی وجود نداشت و کاهش TPH بعلت فراریت هیدروکربن‌های نفتی بود.

$W_s$ : وزن نمونه برحسب kg جهت تجزیه و تحلیل داده‌های بدست آمده در این مطالعه از نرم افزارهای SPSS و Excel استفاده شد.

### یافته‌ها

در جداول ۱ و ۲ خصوصیات پسماند تحت کمپوست و نمونه لجن نفتی نشان داده شده است. مشخص است که در این نوع لجن میزان TPH و آهن بسیار بالا است. در جداول ۳ و ۴ درجه واکنش و میزان حذف TPH در راکتورهای کمپوست درون محفظه‌ای نشان داده شده است.

در فشار کاری ۱۱ PSI جریان داشت. میزان جریان هیدروژن و هوای FID نیز بترتیب در حدود ۴۰ و ۴۵۰ mL/min تنظیم گردید. برای بیان نتایج بر حسب وزن خشک، درصد رطوبت هر نمونه اندازه‌گیری و نتایج حاصله با استفاده از آن تصحیح گردید و میزان TPH بصورت زیر محاسبه شد:

$$C_s = (C_c \cdot V_s \cdot D) / W_s$$

$C_s$ : غلظت TPH در نمونه برحسب mg/kg

$C_c$ : غلظت TPH در حلال برحسب mg/L

$V_s$ : حجم حلال نهایی برحسب L

D: فاکتور رقت به غلظت

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی- شیمیایی نمونه پسماند تحت کمپوست و لجن نفتی

پارامتر	واحد	پسماند تحت کمپوست	لجن نفتی
کربن آلی	g/kg	۲۶۹/۷۸	۳۷۴/۱۷
نیترژن	g/kg	۱/۴۹	۱/۵۰
فسفر	g/kg	۲/۴۶	۱/۱۳
میزان رطوبت	%	۴۰/۸۵	۶/۱۰
pH	-	۷/۴۶	۶/۸۹
TPH	g/kg	۱/۴۵۰	۱۰۴/۳۰۰

جدول ۲- نتایج (بر حسب mg/kg) آنالیز عنصری نمونه لجن نفتی

پارامتر	تعداد	میانگین	انحراف معیار
آهن	۵	۷۱۶۷/۴۳	۱۴۹۹/۱۷
آلومینیوم	۵	۱۴۵۱/۹۸	۵۰۴/۰۹
مس	۵	۷۰۷/۳۶	۱۵۹/۶۶
منگنز	۵	۱۳۴/۴۳	۳۱/۳۲
سرب	۵	۷۷/۶۰	۱۴/۳۷
پتاسیم	۵	۵۱/۶۳	۷/۱۸
کروم	۵	۴۹/۹۵	۱۰/۹۸
تیتانیوم	۵	۴۹/۹۱	۱۳/۴۷
باریم	۵	۴۵/۰۳	۲۰/۲۷
نیکل	۵	۳۸/۷۵	۹/۳۲

ادامه جدول ۲- نتایج (بر حسب mg/kg) آنالیز عنصری نمونه لجن نفتی

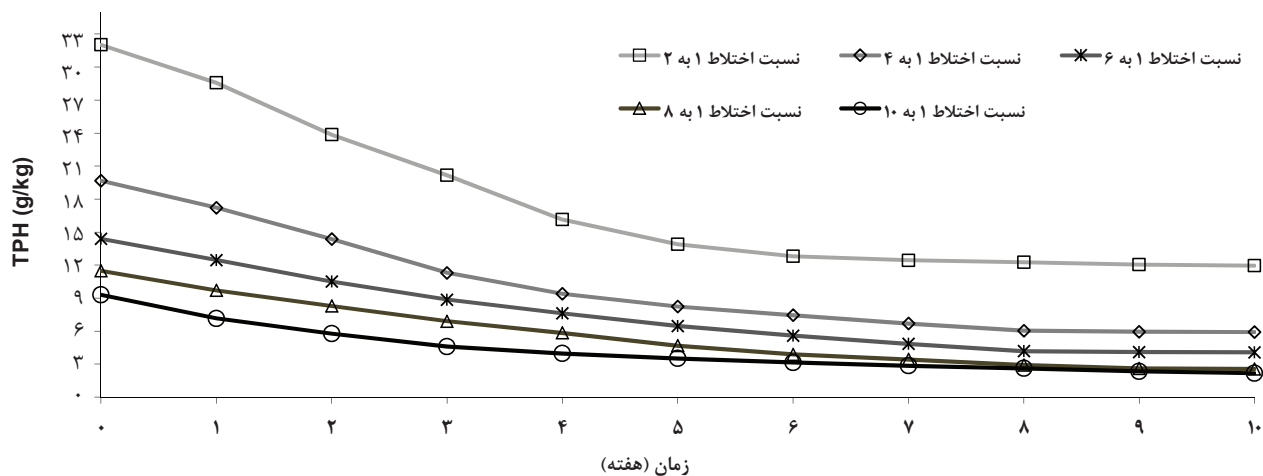
پارامتر	تعداد	میانگین	انحراف معیار
وانادیوم	۵	۲۸/۶۶	۶/۲۱
کادمیوم	۵	۱۱/۷۸	۲/۲۸
روی	۵	۱۱/۰۸	۲/۶۱
کبالت	۵	۵/۸۴	۱/۳۸
آرسنیک	۵	۴/۹۹	۱/۲۵
قلع	۵	۳/۸۵	۰/۹۱
مولیبدن	۵	۳/۴۲	۰/۸۵
لیتیوم	۵	۱/۵۸	۰/۴۶
لانتانیم	۵	۰/۹۹	۰/۳۰
بریلیوم	۵	۰/۴۲	۰/۱۲

جدول ۳- درجه واکنش حذف TPH در راکتورهای کمپوست

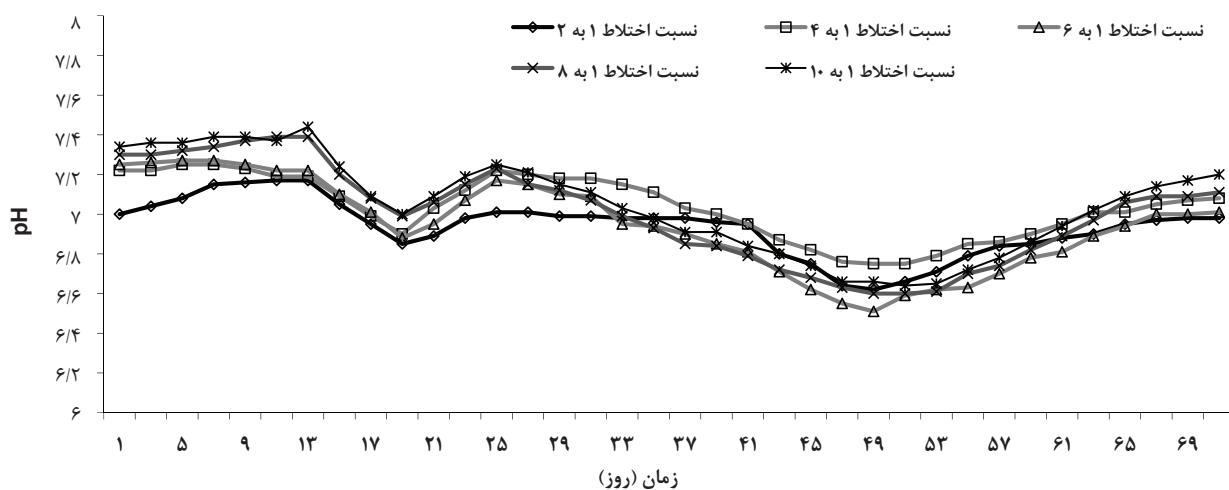
درجه واکنش	میزان R <sup>2</sup> در راکتورهای کمپوست				
	نسبت اختلاط ۲ به ۱	نسبت اختلاط ۴ به ۱	نسبت اختلاط ۶ به ۱	نسبت اختلاط ۸ به ۱	نسبت اختلاط ۱۰ به ۱
درجه صفر	۰/۸۳۰۰	۰/۸۶۸۰	۰/۹۱۶۴	۰/۹۲۶۲	۰/۸۴۳۹
درجه یک	۰/۸۸۲۱	۰/۹۴۱۳	۰/۹۷۳۶	۰/۹۸۶۸	۰/۹۵۷۷
درجه دو	۰/۹۹۹۱	۰/۹۷۹۶	۰/۹۷۹۵	۰/۹۷۷۶	۰/۹۱۷۳

جدول ۴- میزان حذف TPH در راکتورهای کمپوست

زمان	نسبت اختلاط لجن به پسماند در راکتورهای کمپوست				
	۲ به ۱	۴ به ۱	۶ به ۱	۸ به ۱	۱۰ به ۱
دوره تطابق	۱۰/۴۰	۱۰/۷۲	۱۰/۸۹	۱۰/۹۴	۱۳/۹۹
هفته ۱	۲۰/۰۴	۲۱/۸۳	۲۲/۸۹	۲۴/۷۵	۳۳/۸۴
هفته ۲	۳۳/۲۷	۳۴/۸۱	۳۴/۹۶	۳۵/۷۷	۴۶/۷۳
هفته ۳	۴۳/۶۱	۴۸/۷۳	۴۵/۱۷	۴۶/۵۵	۵۷/۵۲
هفته ۴	۵۴/۸۵	۵۷/۴۰	۵۲/۹۱	۵۴/۷۰	۶۳/۳۴
هفته ۵	۶۱/۱۴	۶۲/۶۶	۶۰/۰۲	۶۳/۷۷	۶۷/۵۰
هفته ۶	۶۴/۲۱	۶۶/۲۰	۶۵/۴۱	۶۹/۹۰	۷۰/۹۷
هفته ۷	۶۵/۲۲	۶۹/۶۵	۷۰/۰۵	۷۳/۴۷	۷۳/۶۴
هفته ۸	۶۵/۷۲	۷۲/۶۰	۷۴/۱۹	۷۷/۴۳	۷۵/۸۱
هفته ۹	۶۶/۳۱	۷۳/۰۵	۷۴/۶۹	۷۹/۸۳	۷۸/۳۳
هفته ۱۰	۶۶/۵۹	۷۳/۱۹	۷۴/۸۱	۸۰/۲۰	۷۹/۹۱



شکل ۲- روند کاهش TPH در راکتورهای کمپوست



شکل ۳- روند تغییرات pH در راکتورهای کمپوست

در شکل‌های ۲ و ۳ روند تغییرات TPH و pH نشان داده شده است. الگوی تغییرات TPH و pH در کلیه نسبت‌های اختلاط تقریباً مشابه است.

### بحث

#### مشخصات فیزیکی - شیمیایی لجن و پسماند تحت کمپوست

نتایج سنجش‌ها (جدول ۱ و ۲) نشان دادند که نسبت‌های

C/N و C/P در پسماند تحت کمپوست مورد استفاده بترتیب برابر با ۱۸۱ و ۱۱۰ بود که نشان از نامناسب بودن نسبت‌ها داشت. همچنین میزان رطوبت پسماند تحت کمپوست نیز کمتر از مقدار بهینه (۶۰-۵۰ درصد) بود. بنابراین پس از اختلاط لجن با کمپوست نسبت C/N/P و میزان رطوبت اولیه بترتیب برابر با ۱۰۰/۵/۱ و ۵۵ درصد تنظیم شدند. با توجه به مناسب بودن pH، هم در پسماندهای تحت کمپوست و هم در نمونه لجن نفتی، نیازی به تنظیم pH نبود. نتایج

-تجزیه و حذف هیدروکربن‌های نفتی در راکتورهای کمپوست در طی فرایند تصفیه بیولوژیکی لجن‌های نفتی، میکروارگانیسیم‌ها با مصرف هیدروکربن‌های نفتی انرژی مورد نیاز جهت سوخت‌وساز و سنتز سلولی خود را فراهم می‌کنند. بنابراین کاهش درصد هیدروکربن‌های نفتی معیار تصفیه و تثبیت لجن است. میزان کلی حذف TPH پس از ۸۲ روز (۱۰ هفته + ۱۲ روز دوره تطابق) در راکتورهای (با نسبت اختلاط) ۱ به ۲، ۱ به ۴، ۱ به ۶، ۱ به ۸ و ۱ به ۱۰ بترتیب برابر با ۶۶/۵۹، ۷۳/۱۹، ۷۴/۸۱، ۸۰/۲۰ و ۷۹/۹۱ درصد بود (جدول ۴). Moo و همکار در مطالعه خود بالاترین راندمان حذف TPH از خاک‌های آلوده به گازوئیل با استفاده از فرایند کمپوست را برابر با ۹۸/۱ درصد گزارش کردند (۲۳). بر اساس نتایج Kriipsalu و همکاران در خصوص تجزیه بیولوژیکی لجن نفتی واحد شناورسازی به روش کمپوست، بالاترین میزان حذف TPH برابر با ۷۴ درصد حاصل شد (۱۶). وجود شرایط متفاوتی همچون نسبت اختلاط، مدت زمان فرایند، میزان آلودگی اولیه و نوع ماده مخلوط شده با لجن در این مطالعات باعث تفاوت در کارایی فرایند کمپوست شده است. همچنین تنوع ساختمانی ترکیبات موجود در نفت خام از منابع مختلف و محصولات پالایش شده نفت سرعت تجزیه بیولوژیکی نفت و مشتقات آنرا تحت تاثیر قرار می‌دهد (۱۶، ۲۳).

همانطور که اشاره شد، بیشترین میزان حذف در راکتورهای ۱ به ۸ و ۱ به ۱۰ و کمترین آن در راکتور ۱ به ۲ رخ داده است. هر چقدر نسبت اختلاط پسماند تحت کمپوست با لجن نفتی بیشتر باشد، بدان معنی است که درصد لجن نفتی و به تبع آن مقدار TPH اولیه مخلوط کمتر بوده است. وجود غلظت کمتر TPH در نسبت‌های اختلاط ۱ به ۸ و ۱ به ۱۰ باعث آن شده است تا بالاترین میزان تجزیه هیدروکربن‌های نفتی در این دو نسبت انجام شود. بنابراین نسبت اختلاط لجن و پسماند تحت کمپوست تاثیر زیادی در میزان تجزیه و حذف TPH دارد. نکته‌ای که می‌بایست مورد توجه قرار گیرد این است که افزایش میزان پسماند تحت کمپوست تا جایی باعث افزایش راندمان حذف TPH می‌شود و افزایش زیاد آن راندمان را

آنالیز نمونه با دستگاه گازکروماتوگراف نشان از وجود مقداری TPH (۱/۴۵۰ g/kg) در پسماند تحت کمپوست داشت. در روش TNRCC (۲۱) که مبنای سنجش TPH بود، چنین عنوان شده است که در این روش مواد آلی غیرنفتی که در حلال پنتان قابل حل بوده و نقطه فراریت آنها در محدوده هیدروکربن‌های نفتی قرار داشته باشد، ممکن است بعنوان هیدروکربن‌های نفتی سنجش شوند. با توجه به این توضیحات مشخص نیست که منشاء این مقادیر TPH موجود در نمونه پسماندهای تحت کمپوست نفتی بوده است یا غیر نفتی، اما مهم این است که این مقادیر در مقایسه با مقادیر موجود در لجن نفتی (۱۰۴/۳۰۰ g/kg) ناچیز و قابل چشم‌پوشی است. 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. بنابراین با توجه به 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 (۶/۱ درصد) باشد. در خصوص غلظت عناصر مختلف بویژه فلزات در این نوع لجن مشخص است که میزان عناصر آهن (۷۱۶۷/۴۳)، آلومینیوم (۱۴۵۱/۹۸)، مس (۷۰۷/۳۶) و منگنز mg/kg (۱۳۴/۴۳) موجود بالا و مقادیر مربوط به بریلیوم (۰/۴۲)، لانتانیم (۰/۹۹)، لیتیوم (۱/۵۸)، مولیبدن (۳/۴۲)، قلع (۳/۸۵)، آرسنیک (۴/۹۹) و کبالت mg/kg (۵/۸۴) پایین است. غلظت بقیه عناصر نیز با روند کاهشی بترتیب از سرب (۷۷/۶۰)، پتاسیم، کروم، تیتانیوم، باریوم، نیکل، وانادیوم و کادمیوم تا روی (۱۱/۰۸) کمتر از mg/kg ۱۰۰ است. Al-Futaisi و همکاران (۲۲) غلظت فلزات روی، مس، نیکل و کروم در لجن‌های مخازن ذخیره نفتی کشور اردن را بترتیب در محدوده ۷۴-۷۵۹، ۲/۴-۳۳/۴، ۱۸/۸-۰/۴ و mg/kg ۳/۹-۱۷/۷ گزارش کردند. مقایسه این نتایج نشان می‌دهد که لجن مورد استفاده در مطالعه حاضر حاوی غلظت‌های بالاتری از مس، کروم و نیکل و غلظت کمتری از روی بود.

پایین می‌آورد. در این مطالعه مشاهده شد که میزان حذف TPH در راکتور ۱ به ۱۰ کمتر از راکتور ۱ به ۸ است. با وجودیکه میزان این کاهش (۲۹٪ درصد) بسیار کم است، اما این امر بر خلاف روند مشاهده در راکتورهای دیگر بود. مطابق اصول بدیهی و اساسی میکروبیولوژی برای تجزیه بیولوژیکی مقادیر بیشتری از هیدروکربن‌های نفتی باید مقدار بیشتری کربن را به کار برد. اما در برخی موارد با وجود تامین این مواد مورد نیاز، شرایط برای جذب و تبدیل به هر علتی وجود ندارد، بنابراین افزایش این نسبت تأثیری بر افزایش راندمان فرایند بیولوژیکی نخواهد داشت. Namkong و همکاران در حذف TPH از خاک‌های آلوده به گازوئیل (با TPH اولیه  $g/kg$  ۱۰) با استفاده از فرایند کمپوست در مدت زمان ۳۰ روز از نسبت‌های خاک به کمپوست برابر با ۱ به ۱، ۱ به ۰/۳، ۱ به ۰/۵ و ۱ به ۱ استفاده کردند. مناسب‌ترین نسبت اختلاط خاک به کمپوست در این مطالعه ۱ به ۰/۵ با میزان حذف ۹۸/۴ گزارش شد (۲۴). Antizar-Ladislao و همکاران نیز بالاترین راندمان حذف PAH<sub>s</sub> را در مدت زمان ۵۶ روز در نسبت خاک به پسماندهای گیاهی برابر با ۱ به ۰/۸ (و نه در نسبت ۱ به ۰/۹) به میزان ۷۵/۲ درصد مشاهده کردند (۱۴، ۲۵). این محققین چنین گزارش کردند که افزایش زیاد موادی که بعنوان ترکیبات قابل تجزیه سریع، به لجن اضافه می‌شوند نه تنها باعث افزایش کارایی فرایند نمی‌شود بلکه باعث کاهش راندمان نیز می‌شود. بنابراین شاید بتوان گفت که ماهیت لجن‌های مخازن ذخیره نفت خام (وجود مقدار زیادی ترکیبات غیرقابل تجزیه بیولوژیکی در آن) باعث شده است که میزان تجزیه آنها توسط میکروارگانیسم‌ها تا یک حد مشخصی انجام شود و بالا بردن نسبت پسماند تحت کمپوست تا یک حد معین (۱ به ۸) مفید باشد. این حقیقت که در راکتور بیولوژیکی با نسبت اختلاط ۱ به ۲، میزان کاهش TPH به مراتب کمتر از راکتورهای دیگر است، نشان دهنده این است که در این راکتور فرایند تجزیه هیدروکربن‌های نفتی به خوبی انجام نشده است. بنابراین بنظر می‌رسد که وجود غلظت بالای TPH اولیه ( $g/Kg$  ۳۵-۳۰) باعث اختلال تجزیه بیولوژیکی در این

راکتور شده باشد. بنابراین می‌توان گفت که مقدار و غلظت هیدروکربن‌های نفتی موجود در محیط عامل تأثیرگذاری در تجزیه آنها است و تنظیم نسبت اختلاط و TPH اولیه مخلوط در راندمان تجزیه بیولوژیکی بسیار مهم است (۱۶). همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، میزان حذف TPH در هر ۵ راکتور در هفته‌های اول فرایند با سرعت زیاد و نسبتاً مشابهی انجام می‌شود و تقریباً از هفته هفتم و هشتم به بعد روند کاهش TPH تقریباً بصورت خطی و با سرعت بسیار کم انجام می‌شود. در تحقیقات انجام شده در شرایط کنترل شده آزمایشگاهی و تجربی مشاهده شده است که تجزیه بیولوژیکی همه اجزاء نفت خام با سرعت مشابهی صورت می‌گیرد و پس از اکسید شدن هیدروکربن‌های قابل تجزیه، مواد مقاومی چون رزین‌ها و آسفالتن‌ها خود بعنوان سوبسترا عمل خواهند کرد و به مرور تجزیه می‌شوند. بنابراین پس از یک دوره تجزیه سریع، به مرور از سرعت تجزیه کاسته می‌شود که این امر احتمالاً بعلت در دسترس نبودن و غیرقابل تجزیه شدن مخلوط باقیمانده است که میکروارگانیسم‌ها دیگر براحتی و با سرعت زیاد قادر به تجزیه آن نیستند (۲۶). مطالعات مشابه انجام شده در این زمینه نیز نشان داده است که حداکثر حذف هیدروکربن‌های نفتی در روش کمپوست درون‌محفظه‌ای در مدت زمان حدود ۲ ماه اتفاق می‌افتد و از این زمان به بعد هیدروکربن‌های نفتی به تجزیه بیولوژیکی مقاوم می‌شوند و دیگر تجزیه نمی‌شوند (۱۴، ۱۸، ۲۵). نتایج مربوط به درجه واکنش نیز که در جدول ۳ آمده است، تا حدودی تأییدکننده مطالب بالا است. همانطور که مشاهده می‌شود، در راکتورهای با نسبت اختلاط ۱ به ۲ و ۱ به ۴، تجزیه و حذف هیدروکربن‌های نفتی به واکنش‌های درجه یک نزدیک‌تر است. در نسبت اختلاط ۱ به ۶ می‌توان گفت که واکنش مخلوطی از درجه یک و دو است و در نسبت‌های ۱ به ۸ و ۱ به ۱۰ نیز الگوی واکنش‌های درجه دو حاکم است. در دو راکتور شاهدهی که برای تعیین سهم فرایندهای غیربیولوژیکی در حذف TPH مورد استفاده قرار گرفتند، کاهش قابل ملاحظه‌ای در هیدروکربن‌های نفتی مشاهده نشد.

بررسی تمام عوامل موثر بر فرایند و همچنین طولانی بودن زمان فرایند بود. با توجه به عدم مدیریت صحیح و اصولی لجن‌های نفتی تولیدی و همچنین وجود آب و خاک‌های آلوده در مناطق مختلف کشور، پیشنهاد می‌گردد که مطالعات بیشتری در خصوص تصفیه و بی‌خطر سازی لجن‌های نفتی انجام شود.

### نتیجه‌گیری

استفاده از کمپوست درون‌محفظه‌ای جهت تصفیه و بی‌خطر سازی لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام فرایندی کارآمد است. در این خصوص، تنظیم نسبت اختلاط لجن‌های نفتی با موادی که بعنوان تامین کننده کربن قابل تجزیه سریع استفاده می‌شوند نقش بسیار مهمی در میزان تجزیه و کاهش هیدروکربن‌های نفتی دارد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان "بررسی کارایی فرایند تلفیقی کمپوست درون‌محفظه‌ای و اکسیداسیون شیمیایی با پراکسید هیدروژن و فنتون در حذف کل هیدروکربن‌های نفتی از لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام" در مقطع دکترا بوده است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی تهران اجرا شد. بدینوسیله از کلیه کارکنان و پرسنل محترم گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی، کمال تشکر و قدردانی بعمل می‌آید.

### منابع

- 1- Baek KH, Yoon BD, Kim BH, Cho DH, Lee IS, Oh HM, et al. Monitoring of microbial diversity and activity during bioremediation of crude oil-contaminated soil with different treatments. *Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2007;17(1):67-73.
- 2- Gallego JL, Garcia-Martinez MJ, Llamas JF, Belloch C, Pelaez AI, Sanchez J. Biodegradation of oil tank bottom sludge using microbial Consortia. *Biodegradation*. 2007;18(3):269-81.
- 3- Koolivand A, Naddafi K, Nabizadeh R, Nasser

میزان کاهش TPH پس از ۱۰ هفته در راکتور حاوی  $HgCl_2$  بمیزان ۲/۷ درصد و در راکتور بدون  $HgCl_2$  بمیزان ۲/۹ درصد بدست آمد که با نتایج Namkoong و همکاران (۲۴) مطابقت دارد. مقایسه این اعداد با نتایج حاصل از راکتورهای بیولوژیکی نشان می‌دهد که فرایندهای غیربیولوژیکی سهم و نقش بسیار کمی در کاهش TPH داشتند. دمای مورد استفاده در این تحقیق که در گستره مزوفیلیک بود کمتر از میزانی بود که باعث فراریت زیاد هیدروکربن‌های نفتی شود (۲۷) که این خود بیشتر تایید می‌کند که نقش اصلی کاهش TPH در راکتورهای کمپوست مربوط به فرایندهای بیولوژیکی بوده است. با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود که pH توده کمپوست در ابتدا و انتهای فرایند بیولوژیکی در هر ۵ راکتور در حدود ۷-۷/۵ قرار داشت. در این میان دو کاهش در pH مشاهده می‌شود. مورد کاهش اول و دوم pH بترتیب در روزهای ۱۰ تا ۲۰ و ۴۰ تا ۵۰ اتفاق می‌افتد. کاهش اول مربوط به تجزیه هیدروکربن‌های به سهولت تجزیه پذیر است در حالیکه کاهش دوم مربوط به هیدروکربن‌هایی است که دیرتر تجزیه شده‌اند (۲۵). با این وجود، ملاحظه می‌شود که مقادیر pH در محدوده نزدیک خنثی قرار دارد و تغییرات قابل ملاحظه‌ای ندارد. در پالایش زیستی هیدروکربن‌های نفتی pH حدود خنثی برای فعالیت بهینه میکروارگانیسم‌ها مناسب است. بیشتر باکتری‌ها و قارچ‌های هتروتروف تجزیه کننده مواد نفتی در pH نزدیک خنثی رشد می‌کنند و بنابراین تجزیه مواد نفتی در این pH بخوبی صورت می‌گیرد.

از جمله محدودیت‌های موجود در انجام این تحقیق، عدم امکان

- S, Jonidi Jafari A, Yunesian M, et al. Biodegradation of petroleum hydrocarbons of bottom sludge from crude oil storage tanks using in-vessel composting. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2013;95(1):101-109.
- 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- Alavi Bakhtiarvand NA, Ahmadimoghadam M,

- Parseh I, Jafarzadeh N, Chehrazi M, Chorom M. Assessment of phytoremediation efficiency on reducing oilhydrocarbons from clay-silt soil using *Aeluropus littoralis*. Iranian Journal of Health and Environment. 2014;7(1):73-78 (in Persian).
- 6- Nabizadeh R, Naddafi K, Jonidi Jafari A, Yunesian M, Koolivand A. Pretreatment of bottom sludge of crude oil storage tanks using chemical oxidation process with hydrogen peroxide and Fenton. Iranian Journal of Health and Environment. 2014;7(3):327-38 (in Persian).
- 7- Naddafi K, Nabizadeh R, Jonidi Jafari A, Yaghmaiean K, Koolivand A. Efficiency of chemical oxidation of composted sludge of crude oil using hydrogen peroxide and Fenton. Arak Medical University Journal (AMUJ). 2014;16(81):75-86 (in Persian).
- 8- Zhang X, Liu X, Wang Q, Chen X, Li H, Wei J, et al. Diesel degradation potential of endophytic bacteria isolated from *Scirpus triquetar*. International Biodeterioration & Biodegradation. 2014;87:99-105.
- 9- Rodrigo J, Boltes K, Esteve-Nuñez A. Microbial-electrochemical bioremediation and detoxification of dibenzothiophene-polluted soil. Chemosphere. 2014;101:61-65.
- 10- Silva-Castro GA, Rodelas B, Perucha C, Laguna J, González-López J, Calvo C. Bioremediation of diesel-polluted soil using biostimulation as post-treatment after oxidation with Fenton-like reagents: Assays in a pilot plant. Science of the Total Environment. 2013;445-446:347-55.
- 11- Suja F, Rahim F, Taha MR, Hambali N, Razali MR, Khalid A, et al. Effects of local microbial bioaugmentation and biostimulation on the bioremediation of total petroleum hydrocarbons (TPH) in crude oil contaminated soil based on laboratory and field observations. International Biodeterioration & Biodegradation. 2014;90:115-22.
- 12- 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.
- 13- Feng L, Zhang L, Feng L. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil amended with sewage sludge compost. International Biodeterioration & Biodegradation. 2014;95:200-207.
- 14- Antizar-Ladislao B, Lopez-Real JM, Beck AJ. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an aged coal-tar contaminated soil under in-vessel composting conditions. Environmental Pollution. 2006;141(3):459-68.
- 15- Tateda M, Duc TL, Viet HN, Ike M, Fujita M. Comprehensive temperature monitoring in an in-vessel forcedaeration static-bed composting process. Journal of Material Cycles and Waste Management. 2008;10:79-86.
- 16- Koolivand A, Naddafi K, Nabizadeh R, Nasserri S, Jonidi Jafari A, Yunesian M, et al. Degradation of petroleum hydrocarbons from bottom sludge of crude oil storage tanks using in-vessel composting followed by oxidation with hydrogen peroxide and Fenton. Journal of Material Cycles and Waste Management. 2013;15(3):321-27.
- 17- Agnew JM, Leonard JJ, Feddes J, Feng Y. A modified air pycnometer for compost volume and density determination. Canadian Biosystems Engineering. 2003;45:27-35.
- 18- Godoy-Faundez A, Antizar-Ladislao B, Reyes-Bozo L, Camano A, Saez-Navarrete C. Bioremediation of contaminated mixtures of desert mining soil and sawdust with fuel oil by aerated in-vessel composting in the Atacama Region (Chile). Journal of Hazardous Materials. 2008;151(2-3):649-57.
- 19- APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of Water and wastewater. Washington, DC: American Public Health Association; 2005.
- 20- TMECC. Test methods for the examination of composting and compost. USA: USDA and US composting council; 2002.
- 21- TNRC. Total petroleum hydrocarbons, Method 1005, 1006. USA: USDA and US composting council; 2001.
- 22- 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.
- 23- Moo J, Park A. 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.

- 24- Namkoong WH, Wang EY, Park JS, Choi JY. Bio-remediation of diesel contaminated soil with composting. *Environmental Pollution*. 2002;119(1):23-31.
- 25- Antizar-Ladislao B, Lopez-Real JM, Beck AJ. Laboratory studies of the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil by in-vessel composting. *Waste Management*. 2005;25(3):281-89.
- 26- Leonardi V, Sasek V, Petruccioli M, D'Annibale A, Erbanovai P, Cajthaml T. Bioavailability modification and fungal biodegradation of PAHs in aged industrial soils. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2007;60(3):165-70.
- 27- Loehr RC, Smith A, Corsi RL. VOC and SVOC emissions from slurry and solid phase bioremediation processes. *Practice Periodical of Hazardous Toxic and Radioactive Waste Management*. 2001;5(4):211-24.

# **Efficiency of in-vessel Composting Process in Removal of Petroleum Hydrocarbons from Bottom Sludge of Crude Oil Storage Tanks**

K. Naddafi<sup>1</sup>, R. Nabizadeh<sup>1</sup>, S. Nasser<sup>2</sup>, K. Yaghmaeian<sup>3</sup>, A. Koolivand<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup> Professor of Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, and Center for water Quality Research (CWQR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

<sup>3</sup> Associate Professor of Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Assistant Professor of Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran

Received: 22 June 2015; Accepted: 19 September 2015

## **ABSTRACT**

**Background and Objectives:** Remaining of crude oil in storage tanks usually results in accumulating oily sludge at the bottom of the tank, which should be treated and disposed of in a suitable manner. The efficiency of in-vessel composting process in removing total petroleum hydrocarbons (TPH) from bottom sludge of crude oil storage tanks was investigated in the present study.

**Material and methods:** The sludge was mixed with immature compost at the ratios of 1:0 (as control), 1:2, 1:4, 1:6, 1:8, and 1:10 (as dry basis) with the initial C:N:P and moisture content of 100:5:1 and 55% respectively for a period of 10 weeks. The moisture adjustment and mixing process were done 3 times a day during the composting period. Sampling and analysis of TPH and pH were done every week and every two days, respectively.

**Results:** TPH removal in the 1:2, 1:4, 1:6, 1:8, and 1:10 composting reactors was 66.59, 73.19, 74.81, 80.20, and 79.91%, respectively. Thus, initial adjustment of sludge to immature compost ratios plays a great role in reduction of TPH. The results of the control reactors indicated that the main mechanism of TPH removal in the composting reactors was biological process.

**Conclusions:** In-vessel composting by addition of immature compost as amendment is a viable choice for bioremediation of the bottom sludge of crude oil storage tanks.

**Keywords:** In-vessel composting, Bottom sludge of oil storage tanks, Total petroleum hydrocarbons, Immature compost

---

\*Corresponding Author: [akulivand@yahoo.com](mailto:akulivand@yahoo.com)

Tel: +988633686443, Fax: +988633686443