

## پیش تصفیه لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام توسط فرایند اکسیداسیون شیمیایی با پراکسید هیدروژن و فنتون

رامین نبی زاده<sup>۱</sup>، کاظم ندافی<sup>۲</sup>، احمد جنیدی جعفری<sup>۳</sup>، مسعود یونسیان<sup>۴</sup>، علی کولیوند<sup>۴\*</sup>

پذیرش: ۹۲/۰۹/۱۴

دریافت: ۹۲/۰۶/۱۸

### 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 پراکسید هیدروژن و فنتون در حذف کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) از لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام انجام شد.

**روش بررسی:** در این مطالعه تجربی، غلظت‌های ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی از محلول‌های پراکسید هیدروژن و فنتون به لجن اضافه و میزان TPH پس از گذشت ۲۴ و ۴۸ h زمان واکنش، اندازه گیری شد. روش اضافه کردن اکسیدکننده‌ها بصورت یکجا و تدریجی، هم به لجن خشک اولیه و هم به لجن اشباع از آب انجام شد. آنالیز عنصری لجن توسط دستگاه ICP و اندازه گیری TPH به روش TNRCC صورت گرفت.

**یافته‌ها:** میانگین میزان حذف TPH در غلظت‌های ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ درصد از اکسیدکننده‌های مورد استفاده، به ترتیب برابر با ۱/۵۵، ۹/۰۳، ۲۳/۸۵، ۳۳/۹۷، ۴۱/۲۳ و ۵۳/۰۳ درصد بود. بیشترین میزان حذف در حالتی بدست آمد که اکسیدانت به صورت تدریجی به لجن اشباع از آب افزوده شود. افزایش زمان اکسیداسیون از ۲۴ به ۴۸ h تاثیر کمی در افزایش راندمان حذف TPH داشت. علاوه بر این، کارایی پراکسید هیدروژن و فنتون نیز در تصفیه لجن تفاوت زیادی با هم نداشت.

**نتیجه گیری:** استفاده از پراکسید هیدروژن و فنتون به عنوان یک روش اکسیداسیون شیمیایی، به تنهایی قادر به تصفیه کامل لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام نیست، اما یک فرایند بسیار کارآمد در پیش تصفیه لجن جهت کاهش سمیت و همچنین افزایش تجزیه پذیری بیولوژیکی لجن مربوطه است.

**واژگان کلیدی:** اکسیداسیون شیمیایی، فنتون، پراکسید هیدروژن، لجن مخازن ذخیره نفت خام، کل هیدروکربن‌های نفتی

۱- دکتری بهداشت محیط، استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۲- دکتری بهداشت محیط، استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۳- دکتری بهداشت محیط، استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۴- (نویسنده مسئول): دکتری بهداشت محیط، استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اراک، اراک، ایران

## 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 ذخیره سازی نفت خام مخازن را کاهش می‌دهد. این لجن حاوی مقادیر کمی آب، رسوبات و فلزات و همچنین مقادیر زیادی هیدروکربن‌های نفتی است (۱ و ۲). هیدروکربن‌های موجود در لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام شامل طیف گسترده‌ای با خصوصیات مختلف از ترکیبات آلی فرار (VOCs) تا برخی ترکیبات نسبتاً مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی همچون هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه ای (PAHs) و ترکیبات با وزن مولکولی بالا همچون آسفالتین است. تخلیه و دفع مستقیم عمده یا سهوی این نوع لجن‌های نفتی به زمین خطرات بزرگی را برای محیط زیست و سلامت انسان‌ها به وجود می‌آورد (۳ و ۴). 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. 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 فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی کارآمد تصفیه شود (۲، ۵ و ۶).

در حال حاضر فرایندهای بیولوژیکی از جمله معمول‌ترین روش‌های تصفیه لجن‌های نفتی هستند که البته با محدودیت‌هایی نیز همراه هستند. روش‌های اکسیداسیون شیمیایی برای تصفیه و اکسیداسیون مواد آلی پیچیده که تصفیه آنها با روش‌های تجزیه بیولوژیکی مشکل است، استفاده می‌شود و در نهایت مواد آلی پیچیده را به مواد ساده تری که قابلیت تجزیه بیولوژیکی بیشتری نیز دارند تبدیل می‌نماید. یکی از مهمترین این فرایندهای شیمیایی استفاده از پراکسید هیدروژن و فنتون است که در آن رادیکال هیدروکسیل تولیدی باعث اکسیداسیون بسیاری از ترکیبات آلی از جمله هیدروکربن‌های نفتی می‌شود (۷ و ۸).

استفاده از محلول‌های پراکسید هیدروژن و فنتون جهت تصفیه آلاینده‌ها در محیط‌های خاکی و جامد توسط بسیاری از محققین مورد توجه قرار گرفته است. این محققین نشان

داده اند که رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی در واکنش‌های پراکسید هیدروژن و فنتون قادر به تجزیه و تخریب بسیاری از آلاینده‌های آلی از جمله هیدروکربن‌های نفتی هستند (۹-۱۲). Watts و همکار، خاک‌های آلوده به گازوئیل را با فرایندی شبیه فنتون مورد تصفیه قرار دادند. در این مطالعه از فسفات پتاسیم برای بهبود و افزایش کارایی فنتون استفاده نمودند، اما به راندمانی بیش از ۴۰ درصد دست نیافتند (۱۳). Kulik و همکاران در سال ۲۰۰۴ نیز برای تصفیه خاک‌های آلوده، قبل از روش بیولوژیکی از فرایند اکسیداسیون شیمیایی با ازون و محلول شبه فنتون استفاده نمودند (۱۴). علاوه بر این، نتایج سایر مطالعات نیز حاکی از آن است که اکسیداسیون شیمیایی هیدروکربن‌های نفتی با پراکسید هیدروژن و فنتون بعنوان پیش تصفیه واحدهای بیولوژیکی، باعث تولید محصولاتی می‌شود که انحلال بیشتری در آب دارند و بیشتر در دسترس میکروارگانیسم‌ها قرار می‌گیرند (۱۵-۱۸).

در ایران بعنوان یکی از بزرگ‌ترین کشورهای نفت‌خیز و صادر کننده نفت خام در دنیا، سالانه مقادیر بسیار زیادی از این نوع لجن‌های نفتی تولید می‌شود. در پالایشگاه‌های کشور از حدود ۴۰ میلیون بشکه ظرفیت ذخیره نفت خام، حدود ۲/۵ تا ۳/۵ میلیون بشکه، بعلت تشکیل این نوع لجن غیرقابل استفاده است. معمولاً در پالایشگاه‌ها و پایانه‌های نفتی کشور این مواد پس از یک دوره چند ساله، به روش سنتی جدا شده و در خاک دفع می‌گردند که این امر آلودگی شدید محیط زیست را به دنبال دارد. بنابراین با توجه به نفت خیز بودن ایران و اهمیت موضوع لجن‌های نفتی در کشور و فقدان مطالعه‌ای در این خصوص، تحقیق حاضر با هدف بررسی کارایی پراکسید هیدروژن و فنتون در حذف کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) از لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام انجام شد. در این مطالعه بررسی همزمان پارامترهای زمان، حالت و روش اکسیداسیون نیز در هر دو نوع ماده اکسیدکننده مورد نظر قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

در این مطالعه تجربی، لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام از پالایشگاه نفت شهید تندگویان تهران جمع‌آوری و تهیه گردید. از ۳۴ بشکه موجود در پالایشگاه، ۱۰ بشکه بصورت تصادفی انتخاب و نمونه‌ها برداشت و با هم مخلوط شدند.

می شود. ابتدا با استفاده از n-پنتان استخراج هیدروکربن ها از محیط جامد و بدنبال آن آشکارسازی با استفاده از GC-FID (VARIAN Model CP-3800) صورت گرفت.

#### -شرایط گاز کروماتوگرافی

برنامه زمانی کوره معمولاً 45 min بود، اما بسته به شرایط ستون مورد استفاده اندکی کم و زیاد شد. درجه حرارت اولیه کوره ستون در 35°C تنظیم و این دما به مدت 2 min حفظ شد. با افزایش 10 درجه دما در هر دقیقه، دما به 300°C رسانده و 5 min در این نقطه ثابت ماند. با افزایش 15 درجه در هر دقیقه، دما به 325°C رسانده و 5 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 به ترتیب برابر با 325°C و 280°C بود. گاز حامل نیز هلیوم بود که با سرعت 2/9 mL/min در فشار کاری 11 PSI جریان داشت. میزان جریان هیدروژن و هوای FID نیز به ترتیب در حدود 40 mL/min و 450 mL/min تنظیم گردید.

#### -آنالیز نمونه ها

با استفاده از n-پنتان، شش استاندارد کالیبراسیون از محصولات نفتی در گستره صفر تا 10000 mg/L تهیه شد. غلظت نمونه ها با مقایسه غلظت نمونه (سطح پیک زیر منحنی) با منحنی های استاندارد، مقایسه و نتیجه بر حسب میلی گرم بر لیتر گزارش شد. برای بیان نتایج بر حسب وزن خشک، درصد رطوبت هر نمونه اندازه گیری و نتایج حاصله با استفاده از آن تصحیح گردید. در نهایت میزان TPH بصورت زیر محاسبه شد:

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

$C_s$ : غلظت TPH در نمونه بر حسب mg/kg

$C_c$ : غلظت TPH در حلال بر حسب mg/L

$V_s$ : حجم حلال نهایی بر حسب L

D: فاکتور رقت به غلظت

$W_s$ : وزن نمونه بر حسب kg

جهت تجزیه و تحلیل داده های بدست آمده در این تحقیق از نرم افزارهای SPSS و Excel استفاده شد.

نمونه های جمع آوری شده از پالایشگاه پس از انتقال به آزمایشگاه، خرد و الک شدند تا اندازه ذرات آن برای فرایند مناسب باشد. پس از آن لجن با غلظت های 2، 5، 10، 15، 20 و 30 درصد وزنی از محلول های پراکسید هیدروژن و فتون تماس داده شد و میزان TPH پس از گذشت 24 و 48 h زمان واکنش، اندازه گیری شد. از آنجایی که نمونه لجن های مورد استفاده در این تحقیق رطوبت بسیار پایینی (در حدود 6 درصد) داشتند، جهت افزایش راندمان اکسیداسیون به آنها آب مقطر (2 mL به ازای هر گرم لجن) اضافه گردید. بدین ترتیب روش اضافه کردن و تماس پراکسید هیدروژن و فتون به لجن، به دو صورت یکجا و تدریجی، هم به لجن خشک و هم به لجن اشباع از آب انجام شد. در حالت تدریجی روش کار به این صورت بود که اکسیدکننده ها در چهار نوبت در مدت زمان 8 h (زمان های صفر، 2، 4 و 8) اضافه شدند.

پس از آماده نمودن غلظت های مورد نظر، محلول های فتون و پراکسید هیدروژن بصورت مستقیم به راکتورها اضافه شدند. در مورد واکنشگر فتون، ابتدا محلول مورد نظر در محیط آزمایشگاه تهیه و سپس به داخل راکتورها اضافه شد. نحوه آماده سازی آن هم به این صورت بود که ابتدا پراکسید هیدروژن را در یک بشر ریخته و محلول آهن با غلظت مورد نیاز به آن اضافه گردید. نسبت پراکسید هیدروژن به آهن در این تحقیق 10 به 1 تنظیم گردید که جهت حذف و تجزیه هیدروکربن های نفتی نسبت بهینه است (19). منبع آهن مورد استفاده نیز ماده شیمیایی سولفات فرو ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) بود.

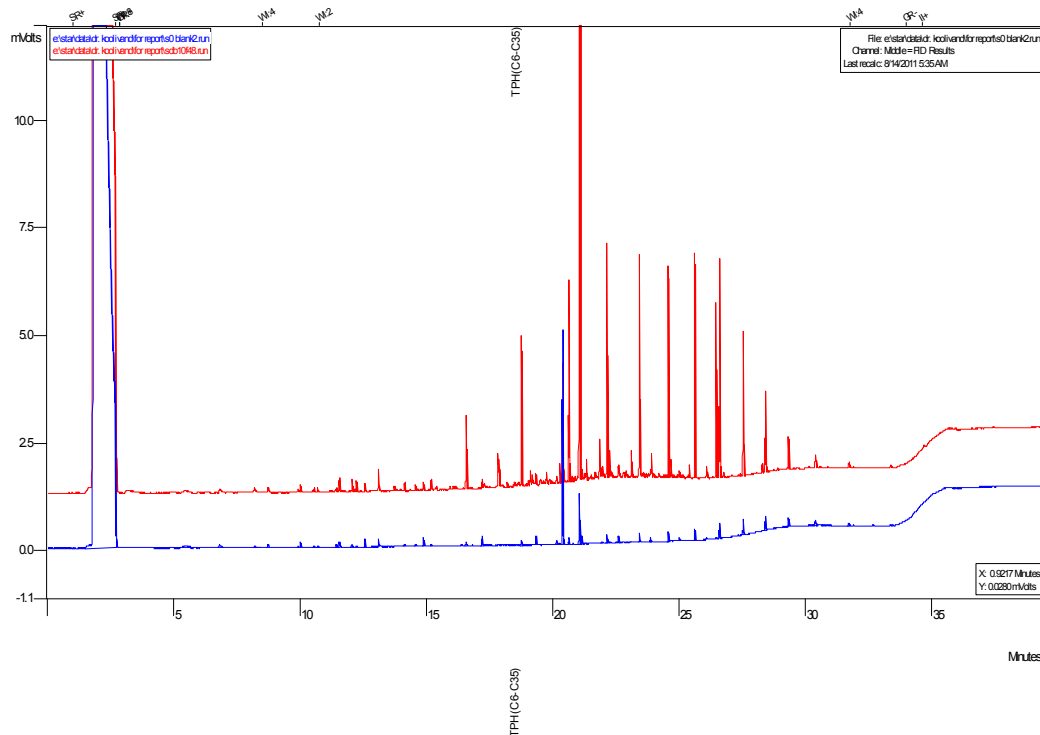
#### -روش انجام آزمایش ها

مقدار 2g از نمونه خشک شده در دمای 105°C با 25 mL اسید کلریدریک و سولفوریک 1:1 مخلوط و در یک بشر ریخته و به مدت 2 h در روی اجاق در دمای 90°C تا 95°C قرار داده شد. سپس نمونه سرد و از کاغذ صافی واتمن شماره 41 عبور داده و به حجم 100 mL رسانده و در نهایت آنالیز عنصری لجن توسط دستگاه ICP (SPECTRO Model ARCOS FHE12) انجام شد (20). برای اندازه گیری TPH از روش TNRCC 1005 و TNRCC 1006 استفاده شد (21). در این روش غلظت TPH بصورت مجموع گستره کربن ها ( $C_6-C_{35}$ ) گزارش

## یافته ها

در شکل ۱ نمونه ای از کروماتوگراف‌های دستگاه GC برای دو نمونه لجن (قبل و بعد از تصفیه) در کنار هم نشان داده شده است. کاهش میزان TPH در اثر فرایند تصفیه شیمیایی بخوبی در این شکل مشاهده می شود.

در جدول ۱ خصوصیات نمونه لجن دریافتی از پالایشگاه نفت تهران نشان داده شده است. مشخص است که در این نوع لجن غلظت TPH، آهن، نیتروژن، آلومینیوم، فسفر، مس و منگنز موجود بسیار بالا و مقادیر مربوط به برلیوم، لانتانیم، لیتیوم، مولیبدن، قلع، آرسنیک و کبالت پایین است. بقیه عناصر نیز با



شکل ۱: کروماتوگراف دستگاه GC برای دو نمونه لجن در قبل و بعد از تصفیه

## بحث

از آنجایی که لجن‌های نفتی استفاده شده در این مطالعه بصورت دوره ای از کف مخازن ذخیره جدا شدند، بنابراین نمونه لجن مورد استفاده در این تحقیق مستقیماً از مخازن ذخیره نفت برداشت نشد، بلکه از لجن‌هایی استفاده شد که قبلاً از مخازن جدا شده بودند و در درون بشکه‌هایی در فضای باز نگهداری شدند. 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 (در حدود ۶/۱ درصد) باشد. Al-Futaisi و همکاران (۲۲) در سال ۲۰۰۷

روند کاهش بترتیب از سرب، پتاسیم، کروم، تیتانیوم، باریوم، نیکل، وانادیوم و کادمیوم تا روی، غلظتی کمتر از ۱۰۰ mg/kg دارند.

در جداول ۲ و ۳ 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.

در جداول ۴ تا ۶ اطلاعات آماری مربوط به حالت و زمان اکسیداسیون، نوع و غلظت مواد اکسیدکننده نشان داده شده است.

جدول ۱: نتایج آنالیز عنصری لجن مورد استفاده در تحقیق

پارامتر	واحد	تعداد	میانگین	انحراف معیار
TPH	mg/kg	۵	۱۰۴۳۰۰	۵۴۹۱/۶۲
آهن	mg/kg	۵	۷۱۶۷/۴۳	۱۴۹۹/۱۷
نیتروژن	mg/kg	۵	۱۵۰۴	۱۳۴/۲۸
آلومینیوم	mg/kg	۵	۱۴۵۱/۹۸	۵۰۴/۰۹
فسفر	mg/kg	۵	۱۱۲۸	۱۱۹/۸۷
مس	mg/kg	۵	۷۰۷/۳۶	۱۵۹/۶۶
منگنز	mg/kg	۵	۱۳۴/۴۳	۳۱/۳۲
سرب	mg/kg	۵	۷۷/۶۰	۱۴/۳۷
پتاسیم	mg/kg	۵	۵۱/۶۳	۷/۱۸
کروم	mg/kg	۵	۴۹/۹۵	۱۰/۹۸
تیتانیوم	mg/kg	۵	۴۹/۹۱	۱۳/۴۷
باریم	mg/kg	۵	۴۵/۰۳	۲۰/۲۷
نیکل	mg/kg	۵	۳۸/۷۵	۹/۳۲
وانادیوم	mg/kg	۵	۲۸/۶۶	۶/۲۱
کادمیوم	mg/kg	۵	۱۱/۷۸	۲/۲۸
روی	mg/kg	۵	۱۱/۰۸	۲/۶۱
کبالت	mg/kg	۵	۵/۸۴	۱/۳۸
آرسنیک	mg/kg	۵	۴/۹۹	۱/۲۵
قلع	mg/kg	۵	۳/۸۵	۰/۹۱
مولیبدن	mg/kg	۵	۳/۴۲	۰/۸۵
لیتیوم	mg/kg	۵	۱/۵۸	۰/۴۶
لانتانیم	mg/kg	۵	۰/۹۹	۰/۳۰
بریلیوم	mg/kg	۵	۰/۴۲	۰/۱۲

مقایسه این نتایج نشان می دهد که لجن مورد استفاده در تحقیق حاضر (جدول ۱) نسبت به لجن مطالعه Al-Futaisi حاوی غلظت‌های بالاتری از مس، کروم و نیکل و غلظت کمتری از روی بود.

مطالعاتی را در خصوص لجن‌های مخازن ذخیره نفتی کشور اردن انجام دادند. نتایج آنها غلظت (mg/kg) فلزات روی، مس، نیکل و کروم در لجن‌های مربوطه را بترتیب در محدوده ۷۴-۷۵۹، ۲/۴-۳۳/۴، ۱۸/۸-۰/۴ و ۱۷/۷-۳/۹ گزارش کرد.

جدول ۲: پیش تصفیه لجن توسط اکسیداسیون شیمیایی با پراکسید هیدروژن (میزان TPH اولیه:  $104/300$  g/kg)

درصد حذف TPH				زمان تماس (h)	غلظت (درصد وزنی)
افزودن تدریجی به لجن اشباع از آب	افزودن یکباره به لجن اشباع از آب	افزودن تدریجی به لجن خشک	افزودن یکباره به لجن خشک		
۳/۳۶	۲/۰۵	۰/۴۱	۰/۳۰	۲۴	۲
۳/۶۴	۲/۱۰	۰/۴۲	۰/۳۰	۴۸	
۱۳/۵۵	۱۰/۶۹	۵/۸۷	۴/۱۰	۲۴	۵
۱۳/۱۹	۱۰/۹۹	۶/۱۲	۴/۱۲	۴۸	
۳۴/۰۴	۲۶/۴۸	۱۹/۱۴	۱۶/۳۸	۲۴	۱۰
۳۵/۰۲	۲۷/۰۷	۲۱/۰۸	۱۸/۰۹	۴۸	
۴۱/۴۸	۳۵/۷۷	۳۰/۰۸	۲۴/۴۸	۲۴	۱۵
۴۳/۲۲	۳۷/۲۶	۳۱/۹۷	۲۶/۰۸	۴۸	
۴۷/۸۲	۳۸/۸۶	۳۹/۷۶	۳۴/۶۹	۲۴	۲۰
۴۹/۸۱	۴۰/۸۶	۴۳/۹۰	۳۴/۷۶	۴۸	
۵۹/۶۰	۵۲/۴۸	۵۱/۳۷	۴۵/۶۵	۲۴	۳۰
۶۲/۵۱	۵۴/۹۷	۵۲/۵۵	۴۸/۹۶	۴۸	

جدول ۳: پیش تصفیه لجن توسط اکسیداسیون شیمیایی با فنتون (میزان TPH اولیه:  $104/300$  g/kg)

درصد حذف TPH				زمان تماس (h)	غلظت (درصد وزنی)
افزودن تدریجی به لجن اشباع از آب	افزودن یکباره به لجن اشباع از آب	افزودن تدریجی به لجن خشک	افزودن یکباره به لجن خشک		
۳/۳۶	۲/۲۰	۰/۳۰	۰/۲۱	۲۴	۲
۳/۴۶	۲/۲۱	۰/۳۰	۰/۲۱	۴۸	
۱۵/۸۱	۱۰/۲۰	۵/۸۰	۵/۲۰	۲۴	۵
۱۶/۸۰	۱۰/۵۹	۶/۲۰	۵/۲۱	۴۸	
۳۱/۲۵	۲۵/۵۸	۱۹/۰۷	۱۵/۱۹	۲۴	۱۰
۳۱/۹۸	۲۶/۳۸	۱۹/۱۱	۱۵/۷۱	۴۸	
۴۲/۲۸	۳۳/۳۷	۳۱/۷۵	۲۴/۵۸	۲۴	۱۵
۴۵/۸۶	۳۵/۹۷	۳۳/۸۳	۲۵/۵۲	۴۸	
۴۷/۳۶	۳۹/۴۷	۳۹/۷۸	۳۲/۹۷	۲۴	۲۰
۵۰/۲۳	۴۴/۰۴	۴۰/۹۰	۳۴/۴۱	۴۸	
۶۰/۸۳	۵۲/۱۲	۴۹/۳۹	۴۳/۳۰	۲۴	۳۰
۶۲/۳۲	۵۴/۵۷	۵۲/۳۵	۴۵/۲۱	۴۸	

جدول ۴: اثر غلظت اکسیدکننده در میزان حذف TPH در پیش تصفیه شیمیایی لجن

غلظت (درصد)	تعداد	میانگین درصد حذف	انحراف معیار	حداقل	حداکثر
۲	۱۶	۱/۵۵	۱/۳۸	۰/۲۱	۳/۶۴
۵	۱۶	۹/۰۳	۴/۲۴	۴/۱۰	۱۶/۸۰
۱۰	۱۶	۲۳/۸۵	۶/۷۴	۱۵/۱۹	۳۵/۰۲
۱۵	۱۶	۳۳/۹۷	۶/۸۶	۲۴/۴۸	۴۵/۸۶
۲۰	۱۶	۴۱/۲۳	۵/۵۶	۳۲/۹۷	۵۰/۲۳
۳۰	۱۶	۵۳/۰۳	۵/۹۴	۴۳/۳۰	۶۲/۵۱

غلظت‌های ۲۰ و ۳۰ درصد نیز به ترتیب برابر با ۴۱/۲۳ و ۵۳/۰۳ درصد است. بنابراین با افزایش میزان کاربرد پراکسید هیدروژن و فتون، راندمان و میزان حذف TPH نیز افزایش می‌یابد. Kim و همکار (۲۴) میزان حذف TPH با استفاده از غلظت ۲۰ درصد پراکسید هیدروژن را معادل با ۶۳/۵ درصد گزارش کردند. بر اساس نتایج مطالعه Tsai و همکار (۸)، اکسیداسیون خاک آلوده (با TPH اولیه برابر با ۱۰ g/kg) با غلظت‌های ۱۰، ۱۵ و ۳۰ درصد از پراکسید هیدروژن پس از ۲۴ h باعث کاهش TPH به ترتیب به میزان ۲۵، ۳۹ و ۴۳ درصد می‌شود که بیشتر از مقادیر بدست آمده از تحقیق حاضر است.

بر اساس نتایج حاصله (جداول ۲ تا ۴) چنین مشاهده شد که استفاده از غلظت‌های پایین پراکسید هیدروژن و فتون تاثیر اندکی بر میزان حذف TPH دارد. Watts (۲۳) چنین گزارش کرد که جهت تجزیه و حذف آلاینده‌های نفتی در خاک غلظت بالایی از پراکسید هیدروژن لازم است. با کاربرد غلظت‌های ۲ و ۵ درصد، میانگین میزان حذف TPH در حالت‌های مختلف به ترتیب برابر با ۱/۵۵ و ۹/۰۳ درصد است. استفاده از غلظت‌های بیشتر این دو اکسیدانت راندمان کار را بالاتر می‌برد، به طوری که میانگین حذف TPH در غلظت‌های ۱۰ و ۱۵ درصد، به ترتیب برابر با ۲۳/۸۵ و ۳۳/۹۷ درصد است. میانگین حذف TPH با

جدول ۵: اثر حالت اکسیداسیون در میزان حذف TPH در پیش تصفیه شیمیایی لجن

حالت اکسیداسیون	تعداد	میانگین درصد حذف	انحراف معیار	حداقل	حداکثر
افزودن یکباره به لجن خشک	۲۴	۲۱/۰۷	۱۶/۳۲	۰/۲۱	۴۸/۹۶
افزودن تدریجی به لجن خشک	۲۴	۲۵/۰۸	۱۸/۷۱	۰/۳۰	۵۲/۵۵
افزودن یکباره به لجن اشباع از آب	۲۴	۲۸/۱۸	۱۷/۹۶	۲/۰۵	۵۴/۹۷
افزودن تدریجی به لجن اشباع از آب	۲۴	۳۴/۱۲	۲۰/۲۷	۳/۳۶	۶۲/۵۱

جدول ۶: اثر زمان اکسیداسیون و نوع اکسیدکننده در میزان حذف TPH در پیش تصفیه شیمیایی لجن

پارامتر	تعداد	میانگین درصد حذف	انحراف معیار	حداقل	حداکثر
زمان	۴۸	۲۶/۴۶	۱۸/۳۲	۰/۲۱	۶۰/۸۳
اکسیداسیون (h)	۴۸	۲۷/۷۶	۱۹/۲۵	۰/۲۱	۶۲/۵۱
نوع	۴۸	۲۷/۲۵	۱۸/۹۱	۰/۳۰	۶۲/۵۱
اکسیدکننده	۴۸	۲۶/۹۷	۱۸/۶۹	۰/۲۱	۶۲/۳۲

هم ندارد. مقادیر گزارش شده حذف TPH توسط فنتون نیز در مطالعات (۲۷) Gong و همکاران (۲۶) و Silva-Castro نیز بیشتر از نتایج مطالعه حاضر بوده است. با وجودی که یکی از شرایط بهینه مورد نیاز برای واکنش گر فنتون وجود pH پایین (در حدود ۴-۲) است، اما امکان انجام واکنش اکسیداسیون در pH خنثی نیز وجود دارد (۲۸). با توجه به این مطلب، در این تحقیق واکنش اکسیداسیون فنتون در pH طبیعی لجن (بدون تنظیم آن) انجام شد. بنابراین شاید یکی از علل بیشتر نبودن کارایی فنتون نسبت به پراکسید هیدروژن، مربوط به همین pH لجن (۶/۸۹) باشد. اما به نظر می‌رسد که علت اصلی عدم تفاوت راندمان اکسیداسیون این دو محلول اکسیدکننده، این باشد که نمونه لجن مورد استفاده در این تحقیق حاوی غلظت بسیار بالایی از آهن (بیش از ۷ g/kg) بود. بنابراین پراکسید هیدروژن اضافه شده به لجن، با آهن موجود واکنش داده و در حقیقت فنتون تولید شد. مشاهده کف زیاد در هنگام اضافه کردن پراکسید هیدروژن به لجن گواه این مطلب بود. Kong و همکاران (۹) نیز بر اساس نتایج مطالعه خود چنین گزارش کردند که آهن طبیعی موجود در محیط‌هایی مثل خاک و لجن‌های نفتی در واکنش با  $H_2O_2$ ، پیش‌برنده واکنش تولید فنتون است. بنابراین در این محیط‌ها نیازی به استفاده از واکنش گر فنتون نیست و استفاده تنها از پراکسید هیدروژن کفایت می‌کند. همچنین وجود میزان زیاد آهن در محیط، باعث مصرف رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود و بنابراین این رادیکال‌ها به جای واکنش با هیدروکربن‌های نفتی، با آهن وارد واکنش می‌شوند که منجر به کم شدن کارایی آن می‌شود (۲۹).

بر اساس نتایج حاصل از چهار حالت اکسیداسیون (جدول ۵)، ملاحظه می‌شود در حالتی که پراکسید هیدروژن و فنتون بصورت یکجا به لجن خشک با همان میزان رطوبت اولیه اش (۶/۱ درصد) اضافه شوند، در غلظت‌های مختلف اکسیدانت به طور میانگین، راندمانی برابر با ۲۱/۰۷ درصد حذف TPH حاصل می‌شود. میانگین میزان کاهش TPH در حالت‌های افزودن تدریجی به لجن خشک و افزودن یکباره به لجن اشباع از آب نیز به ترتیب برابر با ۲۵/۰۸ و ۲۸/۱۸ درصد است. اما بیشترین میزان حذف در حالتی بدست می‌آید که اکسیدانت به صورت تدریجی به لجن اشباع از آب افزوده شود. در این حالت ۳۴/۱۲ درصد کاهش TPH وجود خواهد داشت که اختلاف معنی داری با حالت اول دارد. از این تحقیق نیز همچون دیگر مطالعات (۸، ۱۶ و ۲۵) چنین نتیجه‌گیری می‌شود که اضافه کردن تدریجی مواد اکسیدکننده راندمان بالاتری را در پی خواهد داشت.

میانگین غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن و فنتون در کاهش TPH (جدول ۶) با زمان اکسیداسیون ۲۴ h و ۴۸ h- ترتیب برابر با ۲۶/۴۶ و ۲۷/۷۶ درصد است. بنابراین به نظر می‌رسد که افزایش زمان اکسیداسیون از ۲۴ h به ۴۸ h تاثیر آن‌چنانی در افزایش راندمان حذف TPH ندارد که با نتایج مطالعه Tsai و همکار (۸) مطابقت دارد. همانطور که از جدول ۷ ملاحظه می‌شود، میانگین راندمان غلظت‌ها و حالت‌های مختلف اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن و فنتون به ترتیب برابر با ۲۷/۲۵ و ۲۶/۹۷ درصد است. مقایسه این دو عدد نشان می‌دهد که کارایی این دو ماده در تصفیه لجن تفاوت زیادی با

با توجه به 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 نفت‌خیز کشور انجام شود.

#### نتیجه گیری

استفاده از پراکسید هیدروژن و فنتون بعنوان یک روش اکسیداسیون شیمیایی، به تنهایی قادر به کاهش و تصفیه کامل TPH از لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام نیست. با این وجود، فرایند مذکور یک روش بسیار کارآمد در پیش تصفیه لجن قبل از یک فرایند بیولوژیکی جهت کاهش سمیت و همچنین افزایش تجزیه پذیری بیولوژیکی آن است.

#### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان " بررسی کارایی فرایند تلفیقی کمپوست درون محفظه ای و اکسیداسیون شیمیایی با پراکسید هیدروژن و فنتون در حذف کل هیدروکربن‌های نفتی از لجن‌های کف مخازن ذخیره نفت خام" در مقطع دکترا در سال ۱۳۸۹ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی تهران اجرا شده است. بدینوسیله 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 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;17:67-73.
- 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;18:269-81.
- 3- Kriipsalu M, Nammari D. Monitoring of biopile composting of oily sludge. *Waste Management and Research*. 2010;28:395-403.
- 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;29:684-94.
- 5- Soriano AU, Pereira NJ. Oily sludge biotreatment. *Proceedings of the 9th Annual International Petroleum Environmental Conference*; 2002 Oct 22-25; Albuquerque, New Mexico.
- 6- TEPA. A research on the determination of the TPHs pollution levels in soil. Taiwan: Taiwan Environmental Protection Administration; 2003.
- 7- Lu M, Zhang Z, Qiao W, Wei X, Guan Y, Ma Q, Guan Y. Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation. *Bioresource Technology*. 2010;101:2106-13.
- 8- Tsai TT, Kao CM. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;170:466-72.
- 9- Kong SH, Watts RJ, Choi JH. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere*. 1998;37:1473-82.
- 10- Yeh CKJ, Wu HM, Chen TC. Chemical oxidation of chlorinated non-aqueous phase liquids by hydrogen peroxide in natural sand systems. *Journal of Hazardous Matererials*. 2003;96:29-51.
- 11- Ahad JME, 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;401:194-98.
- 12- Mehrasbi M, Safa S, Mahvi A, Assadi A, Mohammadi H. Application of photo-fenton process for COD removal from wastewater produced from surfactant-washed oil-contaminated (TPH) soils. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;5(3):295-306 (in Persian).
- 13- Watts RJ, Dilly SE. Evaluation of iron catalysis for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*. 1996;51:209-24.
- 14- Kulik N, Goi A, Trapido M, Tuhkanen T. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management*. 2006;78:382-91.
- 15- Lee BD, Hosomi M. A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene. *Chemosphere*. 2001;43:1127-32.
- 16- Martens DA, Frankenberger WT. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil treated with an advanced oxidative process-Fenton's reagent. *Journal of Soil Contamination*. 1995;4:175-90.
- 17- Nam K, Rodriguez W, Kukor J. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*. 2001;45:11-20.
- 18- Lee B-D, Hosomi M, Murakami A. Fenton oxidation with ethanol to degrade anthracene into biodegradable 9, 10-anthraquinone: a pretreatment method for anthracene-contaminated soil. *Water Science and Technology*. 1998;38(7):91-97.
- 19- Goi A, Trapido M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: The Fenton reagent versus ozonation. *Environmental Technology*. 2004;25:155-64.
- 20- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
- 21- Jeffrey A, Saitas PE. *Total petroleum hydrocarbons*. California: Texas Natural Resource Conservation Commission; 2001 Jun. Report No.: TNRCC Method 1005.
- 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;141:557-64.
- 23- Watts RJ. Hydrogen peroxide for physico-chemically degrading petroleum contaminated soil. *Remediation Journal*. 1992;2:413-25.

- 24- Kim I, Lee M. Pilot scale feasibility study for in-situ chemical oxidation using  $H_2O_2$  solution conjugated with biodegradation to remediate a diesel contaminated site. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;241-242:173-81.
- 25- Kroger M, Fels G. Combined biological-chemical procedure for the mineralization of TNT. *Biodegradation*. 2007;18:413-25.
- 26- Silva-Castro GA, Rodelas B, Perucha C, Laguna J, Gonzalez-Lopez 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.
- 27- Gong XB. Remediation of weathered petroleum oil-contaminated soil using a combination of biostimulation and modified Fenton oxidation. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2012;70:89-95.
- 28- Yin Y, Allen HE. In situ chemical treatment. Pittsburgh: Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center; Jul 1999. Report No.: TE-99-01.
- 29- Huang CP, Dong C, Tang Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*. 1993;13:361-77.

# Pretreatment of bottom sludge of crude oil storage tanks using chemical oxidation process with hydrogen peroxide and Fenton

R. Nabizadeh<sup>1</sup>, K. Naddafi<sup>2</sup>, A. Jonidi Jafari<sup>3</sup>, M. Yunesian<sup>2</sup>, A. Koolivand<sup>4\*</sup>

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

<sup>2</sup> Professor of Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Professor of Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Iran 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; 9 September 2013

Accepted; 5 Decemer 2013

## Abstract

**Background & Objectives:** Remaining crude oil in storage tanks lead to accumulation of oily sludge at the bottom of the tank, which should be treated and disposed of in a suitable manner. The aim of the present study was to investigate the efficiency of chemical oxidation using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fenton's reagent in removal of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) from bottom sludge of crude oil storage tanks.

**Materials & methods:** In this experimental study, hydrogen peroxide and Fenton's reagent were added to the sludge in six concentrations including 2, 5, 10, 15, 20, and 30% (w w<sup>-1</sup>) and TPH was measured for a period of 24 and 48 h of reaction time. The oxidants were added in a single and stepwise addition way, both to the pristine and saturated sludge. The elemental analysis of sludge and TPH measurement were carried out using ICP and TNRCC methods respectively.

**Results:** The mean TPH removal of 2, 5, 10, 15, 20, and 30% oxidant concentrations were 1.55, 9.03, 23.85, 33.97, 41.23, and 53.03%, respectively. The highest removal efficiency was achieved in stepwise addition to the saturated sludge. Increasing oxidation time from 24 to 48 h had a little effect on increase in TPH removal. Moreover, the removal efficiency of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fenton was nearly similar.

**Conclusions:** Mere application of chemical oxidation is not capable of complete treatment of the sludge but it is an effective process as a pre-treatment step for decreasing toxicity and increasing its biodegradability.

**Keywords:** Chemical oxidation, Fenton, Hydrogen peroxide, Sludge of crude oil storage tanks, Total petroleum hydrocarbons

---

\*Corresponding Author: [akulivand@yahoo.com](mailto:akulivand@yahoo.com)  
Tel: +988613686443, Fax: +988613686443