SURFACTANT-ENHANCED BIODEGRADATION OF OIL SLUDGE IN SEQUENCING BATCH RECTOR

Thanaphong Attavavuthichai

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2006

ISBN 974-9937-52-x

Thesis Title:	Surfactant-Enhanced Biodegradation of Oil Sludge in Sequencing Batch Reactor
By:	Thanaphong Attavavuthichai
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Pomthong Malakul
	Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Sumaeth Chavadej .....

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

.....

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Apanee L .....

(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

J. Sir .....

(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

490362

ABSTRACT

4773014063: Petroleum Technology Program
Thanaphong Attavavuthichai: Surfactant-Enhanced Biodegradation of Crude Oil Sludge in Sequencing Batch Reactor
Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul, and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
xx pp. ISBN xxx-xxxx-xx-x
Keywords: Biodegradation / Bioavailability / Nonionic Surfactant / Solubilization / Sequencing Batch Reactor

Petroleum industries usually generate a large amount of oil sludge concerning as a waste from crude oil storage tanks every year. Biological treatment has been proposed to treat crude oil sludge but it is often restrained by the limited availability of hydrocarbons present in the sludge due to their poor solubility in aqueous phase. Is this aspect, surfactant can be used to increase solubilization of the hydrocarbons and enhancing their bioavailability to degrade microorganisms. In this research, two units of sequencing batch reactors (SBR) were designed and constructed to study the biodegradation of crude oil sludge obtained from PTT PLC. The objective of this research was to investigate the surfactant-enhanced biodegradation of crude oil sludge using the sequencing batch reactors (SBR). For the solubilization experiment, polyoxyethylene sorbitan monoleate (Tween 80), a nonionic surfactant was selected to enhance the solubilization of the crude oil sludge. The optimum surfactant concentration was found to be 0.1% w/v, which was further used for the biodegradation study. The SBR units were operated on a fill and draw basis with 15 min feeding, 23 h aeration, 30 min settling, and 15 min drawing. The SBR units had effective volume of 1 liter and were fed at different oil loadings from 2-10 kg/m^3d. When the oil loading increased, the oil removal efficiency decreased. Under the studied conditions, a maximum oil removal of 90% was achieved at the lowest oil loading and the optimum oil loading was around 4.0 kg/m^3d.

บทคัดย่อ

ธนพงศ์ อัตวาวุฒิชัย: การเพิ่มประสิทธิภาพของการย่อยสลายกากตะกอนน้ำมันโดยวิธีทางชีวภาพด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิดในระบบถังปฏิกิริยาแบบกึ่งกะ (Surfactant-Enhanced Biodegradation of Crude Oil Sludge in Sequencing Batch Reactor) อ.ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา และ รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช xx หน้า ISBN xxx-xxxx-xx-x

ทุกๆปีอุตสาหกรรมปิโตรเลียมจะมีกากตะกอนน้ำมันดิบที่เป็นของเสียจากถังเก็บน้ำมันดิบ วิธีทางชีวภาพได้ถูกนำมาใช้กำจัดกากตะกอนน้ำมันดิบโดยการใช้การย่อยสลายสารไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันปิโตรเลียม แต่การย่อยสลายสารไฮโดรคาร์บอนนั้นมักถูกจำกัดเนื่องจากสมบัติการละลายน้ำที่ต่ำของสารไฮโดรคาร์บอน ในกรณีนี้สารลดแรงตึงผิวสามารถช่วยเพิ่มการละลายของสารไฮโดรคาร์บอนในน้ำซึ่งจะเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายของแบคทีเรียได้ ในงานวิจัยนี้ถังปฏิกิริยาแบบกึ่งกะจำนวน 2 หน่วยได้ถูกออกแบบ และสร้างขึ้นเพื่อศึกษาการย่อยสลายโดยวิธีทางชีวภาพของสารไฮโดรคาร์บอนจากกากตะกอนน้ำมันดิบที่ได้รับจากบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของการย่อยสลายกากตะกอนน้ำมันโดยวิธีทางชีวภาพด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีขั้วในระบบถังปฏิกิริยาแบบกึ่งกะ ในการทดลองเกี่ยวกับการละลายน้ำของสารไฮโดรคาร์บอน สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีขั้ว โพลีออกซีเอทีลีน ซอบิแทน โมโนลีเอต (ทวีน 80) ได้ถูกเลือกมาใช้เพิ่มการละลายของสารไฮโดรคาร์บอนในกากตะกอนน้ำมันดิบ ซึ่งพบว่าความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ให้ผลในการละลายของสารไฮโดรคาร์บอนดีที่สุดที่ 0.1% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร และความเข้มข้นนี้ได้ถูกนำไปใช้ในการศึกษาการย่อยสลายโดยวิธีทางชีวภาพในระบบถังปฏิกิริยาแบบกึ่งกะด้วยหลักการเติมและดึงออกโดยมีการเติมสาร 15 นาที ให้อากาศ 23 ชั่วโมง ตกตะกอน 30 นาที และดึงสารออก 15 นาที ในระบบถังปฏิกิริยาแบบกึ่งกะที่มีปริมาตร 1 ลิตร สามารถเติมกากตะกอนน้ำมันดิบที่ในปริมาณต่างๆกัน ในช่วง 2-10 กรัมต่อลิตรต่อวัน ซึ่งพบว่าเมื่อปริมาณกากตะกอนน้ำมันดิบเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการย่อยสลายกากตะกอนน้ำมันดิบจะลดลง ภายใต้สภาวะที่ศึกษานี้การเติมปริมาณกากตะกอนน้ำมันดิบต่ำที่สุดจะมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายกากตะกอนน้ำมันดิบสูงถึง 90% และปริมาณการเติมกากตะกอนน้ำมันดิบจะมีความเหมาะสมที่สุดคือที่ 4 กรัมต่อลิตรต่อวัน

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have been possible without the assistance of the following individuals and organizations to whom the author would like to thank.

Financial support to this work partially funded by the Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium) is greatly acknowledged.

First of all, I gratefully acknowledge Assoc. Prof. Sumeath Chavadej, Asst. Prof. Pomthong Malakul, Dr. Siriporn Jongpatiwut, from The Petroleum and Petrochemical College, Dr. Onruthai Pinyakong and Mrs. Sirijunya Naphasin from The Department of Microbiology, Faculty of Science, Chulalongkorn University for their encouragement, constant valuable advice and support. Moreover, I would like to thank them especially for providing many necessary things throughout this work.

Thanks are also extended to Dr. Thawach Chatchuphong from PTT Public Company Limited, for providing an oil sludge sample.

I would like to thank to all of the Ph.D students and staff of the Petroleum and Petrochemical College for their help

Finally, I would like to offer sincere gratitude to my parents, my sisters, my brother and my friends who always encourage me and give their endless love as well as support throughout my life.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	ix
	List of Figures	x
	Abbreviations	xiii
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 Crude Oil Sludge Generated from Petroleum Industry	3
	2.1.1 Crude Oil Sludge Generation	3
	2.1.2 Crude Oil Sludge Treatment	4
	2.2 Biodegradation of Hydrocarbon Compounds	7
	2.2.1 Physical and Chemical Factors Affecting the Degradation of Hydrocarbons Chemical Composition of Hydrocarbons	8
	2.2.2 Biological Factors	11
	2.2.3 Types of Microbial Degradation	11
	2.3 Surfactant	13
	2.3.1 Type of Surfactant	13
	2.3.2 Use of Surfactants for Enhancing Biodegradation of Hydrocarbon Compound	18

CHAPTER PAGE

2.4 Bioreactors for Biodegradation 19
2.4.1 Batch Reactors 19
2.4.2 Continuous Reactors 23
2.4.3 Sequencin g Batch Reactors 23

III **EXPERIMENTAL** 24
3.1 Material 24
3.2 Method 28

IV **RESULTS AND DISCUSSION** 31
4.1 Determination of the Oil Sludge Component 31
4.2 Enhanced Solubilization of Hydrocarbons in Oil Sludge by Nonionic Surfactant 35
4.2.2 Determination of Contact Time Required for Solubilization of Oil Sludge by Nonionic Surfactants System 37
4.2.1 Effect of Nonioic Surfactant on Solubilization of Hydrocarbons in Oil Sludge 37
4.2.3 Determination of Suitable Mixing Speed Required for Solubilization of Oil Sludge by Nonionic Surfactant 38
4.3 Cultivated Microorganisms 43
4.4 Biodegradation Study 44
4.4.1 Total Petroleum Hydrocarbon Extraction 44
4.4.3 The Optimum Point of Organic Loading 47
4.4.4 COD Method 49
4.4.5 TOC Method 51
4.5 Surfactant Degradation 56

CHAPTER		PAGE
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	61
	REFERENCES	63
	APPENDICES	69
	Appendix A Experimental Data of Enhanced of Hydrocarbons in Oil Sludge by Single and Mixed Surfactants	69
	Appendix B Experimental Data of Enhanced Biodegradation Hydrocarbons in Sludge Extracted oil from Oil by Nonionic Surfactants in SBR	82
	Appendix C Analytical Method	113
	CURRICULUM VITAE	114

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Proximate analysis of sewage sludge, oil sludge, and API separator sludge	4
3.1	The characteristics of surfactants used in this study	24
3.2	The conditions in SBR operation	27
3.3	The conditions used in biodegradation study	30
4.1	The hydrocarbon contents in the extracted oil from oil sludge	33
4.2	Chemical oxygen demand in the organic loading from 1 to 10 g/L.d	49
4.3	The amount of enhanced-solubilized carbons in the aqueous phase at the varied condition before added into the bioreactors	51
4.4	Conditions in surfactant degradation study	56
4.5	The remained components of hydrocarbons from oil sludge	60

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Microbial utilization of hydrocarbons	12
2.2	Schematic diagrams of the variation of surface tension, interfacial and contaminant solubility with surfactant concentration	14
2.3	The example of anionic surfactant	15
2.4	Typical structures of cationic surfactants	15
2.5	The structure of Phosphatides	17
3.1	Flow diagram shows the planning operation for the SBR process	25
3.2	Electrical Flow Diagram of SBR Process	26
3.3	Sequencing Batch Reactors	26
3.4	Cultivation of the Oil Sludge Degrader	27
4.1	Oil sludge obtained from PTT PLC.	31
4.2	Air-dried oil sludge	31
4.3	The identification peaks of the hydrocarbon in the oil sludge analyzed by GC/MS	32
4.4	Equilibrium Time Required for Solubilization of Oil Sludge by Nonionic Surfactant System	36
4.5	Solubilization study of 1% w/v of extracted oil from oil sludge with varying concentration of nonionic surfactant from 0.05 to 7% w/v	36
4.6	The enhanced-solubilization of hydrocarbons at various concentrations	37
4.7	Weight of solubilized carbon to weight of surfactant ratio	38

FIGURE **PAGE**

4.9	Contact time profiles of the nonionic surfactant (Tween 80) with the mixing speed 200 rpm using TOC analyzer	40
4.10	Characteristics of the propeller using in the enhanced-solubilization of extracted oil from oil sludge by nonionic surfactant	40
4.11	Contact time profile of the enhanced solubilization of 1% w/v of extracted oil from oil sludge by 0.1% w/v of nonionic surfactant system in 1,000 ml of MSM at the varied TOC agitation speed using analyzer and new propeller	41
4.12	Characteristics of the propeller using in the enhanced-solubilization of extracted oil from oil sludge by nonionic surfactant	41
4.13	GC/MS results showing the percent enhanced-solubilization of various hydrocarbon present in oil sludge using Tween 80	42
4.14	1,000 times recorded microscopy pictures of oil sludge degrader in bioreactors using gram-strain method	43
4.15	The TPH degradation of oil loading from 1 to 10 kg/m^3d	45
4.16	The percent TPH removal of oil loading 1 to 10 kg/m^3d	45
4.17	The average percent TPH removal for oil loading of 1 to 10 kg/m^3d	46
4.18	Growth of the indigenous microorganisms at various oil loadings from oil 1 to 10 kg/m^3d	47
4.19	The relation between %TPH removal and specific TPH removal	48
4.20	The capability of removing extracted oil from oil sludge at various organic loadings	48

FIGURE **PAGE**

4.21	COD influent and effluent in the various organic loading	50
4.22	The average COD influent and effluent at various organic loading	50
4.23	The percent COD removal in the various organic loading	51
4.24	TOC influent and effluent of the various oil loading	52
4.25	The average TOC influent and effluent at various organic loading	53
4.26	The percent TOC removal in the various organic loading	53
4.27	The percent removal of TPH, COD and TOC at various loading	54
4.28	The F/M ratio of the all organic loading	55
4.29	Surfactant degradation profiles	57
4.30	The average percent surfactant degradation	57
4.31	The percent degradation of carbon from oil sludge and carbon from surfactant in various organic loading	58
4.32	Result from GC/MS expresses the rest of treated organic solution after degradation process for 2 weeks	59

ABBREVIATIONS

CMC	Critical micelle concentration
HLB	Hydrophile-liophile balance
TPH	Total petroleum hydrocarbon