SURFACTANT-ENHANCED BIODEGRADATION OF OIL SLUDGE IN SEQUENCING BATCH REACTOR: EFFECTS OF SURFACTANT CONCENTRATION, OIL LOADING RATE AND NUMBER OF CYCLE PER DAY

Kwanruethai Comchumpoo

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
2007

Thesis Title:

Surfactant-Enhanced Biodegradation of Oil Sludge in

Sequencing Batch Reactor: Effects of Surfactant

Concentration, Oil Loading Rate and Number of Cycle per

Day

By:

Kwanruethai Comchumpoo

Program:

Petrochemical Technology

Thesis Advisors:

Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej

Asst. Prof. Pomthong Malakul

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

Norteys Yanuart College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

ABSTRACT

4871014063: Petrochemical Technology Program

Kwanruethai Comchumpoo: Surfactant-Enhanced Biodegradation of

Crude Oil Sludge in Sequencing Batch Reactor: Effect of Surfactant

Concentration, Oil Loading Rate and Number of Cycle per Day

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, and Asst. Prof.

Pomthong Malakul, 95 pp.

Keywords: Biodegradation / Bioavailability / Nonionic Surfactant /

Solubilization / Sequencing Batch Reactor

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. The way to overcome this problem is to use surfactant to increase solubilization of the hydrocarbons and enhancing their bioavailability to degrade microorganisms. In this research, two units of sequencing batch reactors (SBR) were used for study the biodegradation of crude oil sludge obtained from Bangchak Public Company Limited. The solubilization experiment was first studied to improve the biodegradation efficiency, 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 0.2% w/v. Then oil loading was examined to find the optimum oil loading by using surfactant concentration at 0.1% w/v and the result showed that at oil loading 1 kg/m³d provided the highest removal efficiency. Then the effect of number of cycle per day of SBR operation was studied, when the number of cycle per day increased, the removal efficiency decreased. When changing the surfactant concentration to 0.2% w/v, the result showed that the highest removal efficiency provided at 1 cycle per day of SBR operation as high as 80%.

บทคัดย่อ

ขวัญฤทัย คำชุมภู: การเพิ่มประสิทธิภาพของการย่อยสลายกากตะกอนน้ำมัน โดยวิธีทาง ชีวภาพด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิดในระบบถังปฏิกิริยาแบบกึ่งกะเพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของ สารลดแรงตึงผิว ปริมาณกากตะกอนน้ำมันดิบต่อวัน และจำนวนวัฏจักรต่อวัน (Surfactant-Enhanced Biodegradation of Crude Oil Sludge in Sequencing Batch Reactor: Effect of Surfactant Concentration, Oil Loading Rate and Number of Cycle per Day) อ.ที่ ปรึกษา: รศ. คร. สุเมธ ชวเคช และ ผศ.คร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา 95 หน้า

วิธีทางชีวภาพได้ถูกนำมาใช้ในการย่อยสลายสารไฮโครคาร์บอนในน้ำมันปีโตรเลียม แต่วิธีการนี้มีข้อจำกัดเนื่องจากสมบัติการละลายน้ำที่ต่ำของสารไฮโครคาร์บอน ในกรณีนี้สารลด แรงตึงผิวสามารถช่วยเพิ่มการละลายของสารไฮโครคาร์บอนในน้ำซึ่งจะเพิ่มประสิทธิภาพในการ ย่อยสถายของแบคที่เรียได้ ในงานวิจัยนี้ถังปฏิกิริยาแบบกึ่งกะจำนวน 2 หน่วยได้ถูกใช้ใน การศึกษาการย่อยสลายโดยวิธีทางชีวภาพของสารไฮโครคาร์บอนจากกากตะกอนน้ำมันคิบที่ ได้รับจากบริษัท บางจาก จำกัด (มหาชน) ในขั้นแรกได้ทำการทดลองเกี่ยวกับการละลายน้ำของ สารไฮโครการ์บอนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลาย โคยเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวชนิคไม่มี ขั้ว โพลีออกซีเอที่ลิ่น ซอบิแทน โมโนลีเอต (ทวีน 80) เพื่อเพิ่มการละลายของสาร ไฮโครคาร์บอนในกากตะกอนน้ำมันดิบ ซึ่งพบว่าความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ให้ผลในการ ละลายของสารไฮโครคาร์บอนคีที่สุคที่ 0.2% โคยน้ำหนักต่อปริมาตร จากนั้นได้ศึกษาผลของการ เติมกากตะกอนน้ำมันคิบในปริมาณที่ต่างกันโดยใช้ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ 0.1% โดย น้ำหนักต่อปริมาตร ซึ่งพบว่า ที่ปริมาณกากตะกอนน้ำมันดิบ 1 กิโลกรัมต่อลิตรต่อวันให้ ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสูงสุด นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของจำนวนวัฏจักรของถังปฏิกิริยา แบบกึ่งกะ ซึ่งพบว่า เมื่อวัฏจักรต่อวันเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพในการย่อยสลายลดลง และเมื่อเปลี่ยน ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวไปที่ 0.2% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร พบว่า ที่ 1 วัฏจักรต่อวันให้ ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสูงที่สุดถึง 80%

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 Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand is greatly acknowledged.

First of all, I gratefully acknowledge Assoc. Prof. Sumeath Chavadej, Asst. Prof. Pomthong Malakul, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and Dr. Siriporn Jongpatiwut from The Petroleum and Petrochemical College, Moreover, I would like to thank them especially for providing many necessary things throughout this work.

Thanks are also extended to Bangchak 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 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
	Abst	ract (in English)	iii
	Abst	ract (in Thai)	iv
	Ackn	nowledgements	v
	Table	e of Contents	vi
	List	of Tables	ix
	List	of Figures	х
CH	[APTE]	R	
	I	INTRODUCTION	1
	II	LITERATURE REVIEW	3
	ш	EXPERIMENTAL	28
		3.1 Materials and Equipments	28
		3.1.1 Nonionic Surfactant	28
		3.1.2 Oil Sludge	28
		3.1.3 Media	28
		3.1.4 Bacteria and Cultivation	29
		3.2 Methodology	29
		3.2.1 Biodegradation	29
		3.2.2 Determination of total petroleum	
		Hydrocarbons (TPH) in oil sludge by Oil extraction	32
		3.2.3 Effect of Time On Solubilization of Hydrocarbon	
		in Oil Sludge by Nonionic Surfactant	33

CHAPTER		PAGE
IV	RESULTS AND DISCUSSION	34
	4.1 Preparation of oil sludge extraction	34
	4.2 Enhanced Solubilization of Hydrocarbons in Oil Sludge	
	by Nonionic Surfactant	35
	4.2.1 Determination of Contact Time Required for	
	Solubilization of Oil Sludge by Nonionic Surfactant	
	System	35
	4.2.2 Effect of Nonionic Surfactants on Solubilization of	
	Hydrocarbons in Oil Sludge	36
	4.3 Biodegradation study	38
	4.3.1 Effect of oil loading rate 0.5 kg/m ³ d and 1.0 kg/m ³ d	
	in the presence of Tween 80 concentration 0.1% w/v	38
	4.3.2 Effect of Number of Cycle Per Day of	
	The Sequencing Batch Reactor Operation	48
	4.4 Biodegradation of Hydrocarbon in Oil Sludge by	
	Using Nonionic Surfactant Concentration at 0.2% w/v	54
	4.4.1 Chemical Oxygen Demand (COD)	54
	4.4.2 Total Organic Carbon (TOC)	56
	4.4.3 Total Petroleum Hydrocarbon	57
	4.4.4 Microbial Growth	59
	4.4.5 Yield of Bacteria and Yield of TPH Degradation	61
	4.4.6 GC/MS Analysis of The Eenhanced Biodegradation	
	of Hydrocarbons in Oil Sludge by Nonionic Surfactar	nt 62
v	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	70
	REFERENCES (if any)	73

CHAPTER			PAGE
	APPENDIC	ES	79
	Appendix A	Experimental Data of Biodegradation of	
		Hydrocarbons in Oil Sludge by	
		Nonionic Surfactant	79
	Appendix B	Analytical Method	94
	CURRICUL	UM VITAE	95

LIST OF TABLES

TABL	Æ	PAGE
3.1	The characteristics of surfactant used in this study	28
3.2	The condition in the biodegradation study	30
3.3	The condition in SBR operation	30
4.1	Composition of oil sludge	35
4.2	The hydrocarbon contents in the extracted oil from oil sludge	66
	before degradation	
4.3	The hydrocarbon contents in the extracted oil from oil sludge	68
	after degradation	

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Sources of petroleum refinery waste	4
2.2	Schematic diagram of the variation of surface tension,	
	interfacial and contaminant solubility with surfactant	
	concentration	17
2.3	Example of anionic surfactant	19
2.4	Structure of Phosphatides	21
2.5	Path way of aerobic bioreactor	24
3.1	Flow diagram shows the planning operation for the SBR	31
	process	
3.2	Sequencing Batch Reactors	32
4.1	Oil sludge sample before drying and after drying	34
4.2	Equilibrium Time Required for Solubilization of Oil Sludge	36
	by Nonionic Surfactant System	
4.3	Enhanced-solubilization of hydrocarbons at the various	37
	concentrations	
4.4	Weight of solubilized carbon to weight of surfactant ratio	38
4.5	Effluent COD values of the oil loading rate 1.0 kg/m ³ d in the	39
	presence of Tween 80 0.1% w/v	
4.6	COD removal of the oil loading rate 1.0 kg/m ³ d in the	39
	presence of Tween 80 0.1% w/v	
4.7	Effluent COD values of the oil loading rate 0.5 kg/m ³ d in the	40
	presence of Tween 80 0.1% w/v	
4.8	Percent COD removal of the oil loading rate 0.5 kg/m ³ d in	40
	the presence of Tween 80 0.1% w/v	
4.9	Effluents TOC values of the oil loading at 1.0 kg/m ³ d in the	41
	presence of Tween 80 0.1% w/v	

FIGURE		PAGE
4.10	Percent TOC removal of the oil loading rate 1.0 kg/m ³ d in	42
	the presence of Tween 80 0.1% w/v	
4.11	Effluents TOC values of the oil loading at 0.5 kg/m ³ d in the	43
	presence of Tween 80 0.1% w/v	
4.12	The percent TOC removal of the oil loading rate 0.5 kg/m ³ d	43
	in the presence of Tween 80 0.1% w/v	
4.13	TPH degradation of oil loading rate 1.0 kg/m ³ d in the	44
	presence of Tween 80 0.1% w/v	
4.14	Percent TPH removal of oil loading 1.0 kg/m ³ d in the	45
	presence of Tween 80 0.1% w/v	
4.15	TPH degradation of oil loading rate 0.5 kg/m ³ d in the	45
	presence of Tween 80 0.1% w/v	
4.16	Percent TPH removal of oil loading 0.5 kg/m ³ d in the	46
	presence of Tween 80 0.1% w/v	
4.17	Growth of the indigenous microorganisms at oil loading 1.0	47
	kg/m ³ d in the presence of Tween 80 0.1% w/v	
4.18	Growth of the indigenous microorganisms at oil loading 0.5	47
	and 1.0 kg/m ³ d in the presence of Tween 80 0.1% w/v	
4.19	COD influent and effluent of the SBR operation at 2 and 3	49
	cycles per day in the presence of Tween 80 concentration	
	0.1 %w/v	
4.20	Percent COD removal of the SBR operation at 2 and 3 cycles	49
	per day in the presence of Tween 80 concentration 0.1 %w/v	
4.21	TOC influent and effluent of the SBR operation at 2 and 3	50
	cycles per day in the presence of Tween 80 concentration	
	0.1 %w/v	
4.22	Percent TOC removal of the SBR operation at 2 and 3 cycles	51
	per day in the presence of Tween 80 concentration 0.1 %w/v	

FIGUI	RE	PAGI
4.23	TPH degradation of influent and effluent of the SBR	52
	operation at 2 and 3 cycles per day in the presence of Tween	
	80 concentration 0.1 %w/v	
4.24	Percent TPH removal of the SBR operation at 2 and 3 cycles	52
	per day in the presence of Tween 80 concentration 0.1 %w/v	
4.25	Percent removal of TPH, COD and TOC at the various	53
	number of cycle of SBR operation in the presence of Tween	
	80 concentration 0.1% w/v	
4.26	Growth of the indigenous microorganisms of the SBR	54
	operation at 2 and 3 cycles per day in the presence of Tween	
	80 concentration 0.1% w/v	
4.27	The COD influent and effluent of the SBR operation at	55
	various number of cycles per day in the presence of Tween	
	80 concentration 0.2 %w/v	
4.28	Percent COD removal of the SBR operation at various	55
	numbers of cycles per day in the presence of Tween 80	
	concentration 0.2% w/v	
4.29	TOC influent and effluent of the SBR operation at various	56
	number of cycles per day in the presence of Tween 80	
a	concentration 0.2 %w/v	
4.30	Percent TOC removal of the SBR operation at various	57
	numbers of cycles per day in the presence of Tween 80	
	concentration 0.2% w/v	
4.31	TPH influent and effluent of the SBR operation at various	58
	number of cycles per day in the presence of Tween 80	
	concentration 0.2 %w/v	

FIGU	RE	PAGI
4.32	Percent TPH removal of the SBR operation at various numbers of cycles per day in the presence of Tween 80 concentration 0.2% w/v	
4.33	Percent removal of TPH, COD and TOC at the various number of cycle of SBR operation in the presence of Tween 80 concentration 0.2% w/v	59
4.34	Growth of the indigenous microorganisms of the SBR operation at 2 and 3 cycles per day in the presence of Tween	60
4.35	80 concentration 0.2% w/v F/M ratio of the various SBR operation in the presence of Tween 80 concentration 0.2%w/v	61
4.36	Yield of bacteria and yield of TPH degradation at various cycles of SBR operation per day in the presence of Tween 80 concentration 0.2% w/v	62
4.37	Identification peaks of the hydrocarbons in the oil sludge before degradation analyzed by GC/MS.	64
4.38	GC/MS analysis of the reactor solution after biodegradation process.	65