



Review Article



DOI: 10.22034/farayandno.2024.2025750.1954



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

Treatment methods of oily sludge and pertinent processes

Farjam Momeni¹, Ahmad Abbasi², Mohammad Reza Malayeri^{3*}

¹ Undergraduate student, School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University

² PhD graduate, School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University

³ Professor, School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University

Accepted: 25 Apr 2024 Received: 30 Jan 2024

Abstract

Oily sludge is a major and common waste in the oil industry which is characterized as a tight and complex emulsion composed of water, various hydrocarbons, heavy metals, and solid particles. Better insight into the oily sludge treatment methods is therefore imperative due to the nature, hazards, and tremendous amounts of oily sludge production around the world. While disposal approaches such as landfilling would pose profound environmental challenges; the problem of wasting valuable materials and inherent energy in oily sludge is highly questionable. Instead, these can be recovered in addition to the minimization of environmental footprints by choosing appropriate methods. In this study, different oily sludge treatment methods have been discussed and evaluated. Moreover, their merits and demerits were compared according to process efficiency, cost, capacity, and complexity. Among them, solvent extraction, pyrolysis, air flotation, and using surfactant methods showed preferable advantages in sludge separation and material recovery. Nonetheless, the final decision should be based on the sludge properties and process limitations. To do so, the operating costs, required consumables energy requirements should be carefully considered. This paper can serve as a guideline for the process and environment engineers to choose the most suitable method.

Keyword: Oily Sludge, Sludge Treatment, Waste Management, Separation, Energy Recovery

* malayeri@shirazu.ac.ir

Please Cite This Article Using:

Momeni, M., Abbasi, M., Malayeri, M. R., "Treatment methods of oily sludge and pertinent processes", Journal of Farayandno – Vol. 19 – No. 85, pp. 37-57, In Persian, (2024).



DOI: 10.22034/farayandno.2024.2025750.1954



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

روش‌های تصفیه لجن نفتی و تشریح فرآیندهای وابسته

فرجام مؤمنی¹، احمد عباسی²، محمدرضا ملایری^{3*}

¹ دانشجوی کارشناسی مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز

² فارغ‌التحصیل دکتری تخصصی مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز

³ استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز

دریافت: 1402/11/10 پذیرش: 1403/02/6

چکیده

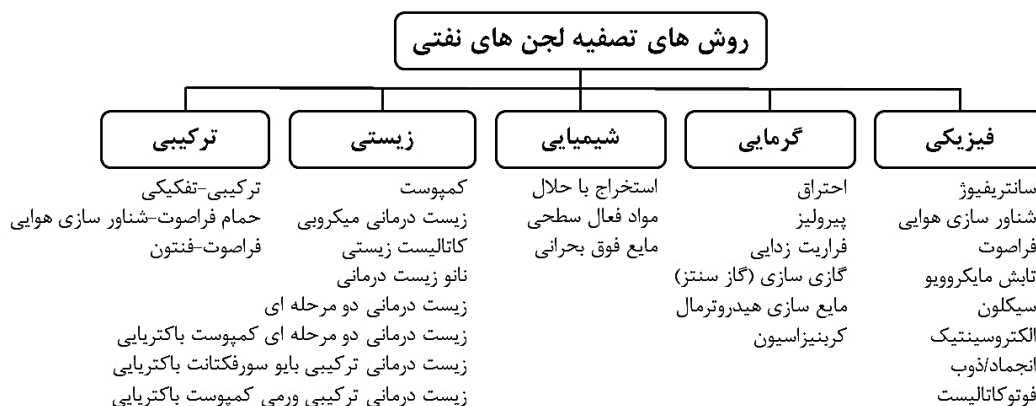
یکی از پسماندهای مرسوم در فرآیندهای وابسته به نفت، لجن نفتی است که به صورت امولسیون پیچیده شامل آب، هیدروکربن‌های نفتی گوناگون، فلزات سنگین و ذرات جامد می‌باشد. به دلیل ماهیت، مخاطرات و تولید بالای لجن نفتی در سراسر جهان، شناخت روش‌های تصفیه آن اهمیت بسیار زیادی دارد. دور ریزی لجن از یک سو حساسیت‌های محیط‌زیستی بسیاری را به همراه دارد، و از سوی دیگر، منجر به اتلاف مقدار قابل توجهی مواد ارزشمند و انرژی می‌گردد در حالی که با کارگیری روش‌های مناسب می‌توان به بازیابی آن‌ها دست یافت و آسیب وارده به محیط‌زیست را به حداقل رساند. به همین منظور در این مقاله، روش‌های مختلف تصفیه لجن نفتی همراه با شماتیک ساده‌ای از این فرآیندها معرفی شده است. همچنین، مزایا و جنبه‌های منفی این روش‌ها شامل بازدهی، هزینه، ظرفیت و پیچیدگی فرآیند مقایسه شده‌اند. روش‌های استخراج با حلال، پیرولیز، شناور سازی با هوا و مواد فعال سطحی کارآمدی مطلوبی در تفکیک لجن و بازیابی مواد از خود نشان داده‌اند اما انتخاب قطعی روش باید بر اساس خصوصیات لجن نفتی و محدودیت هر روش تعیین شود. هزینه‌های عملیاتی و ماده و انرژی مصرفی در این زمینه بسیار تعیین کننده است. این مقاله می‌تواند راهنمای اولیه‌ای برای مهندسان فرآیند و محیط‌زیست در انتخاب مناسب‌ترین روش باشد.

کلمات کلیدی: لجن نفتی، تصفیه لجن، مدیریت پسماند، جداسازی، بازیابی انرژی

* malayeri@shirazu.ac.ir

1- مقدمه

لجن نفتی به‌عنوان پسماند اجتناب‌ناپذیر و نامطلوب تولیدی در حین فرآیندهای تولید، پالایش، ذخیره‌سازی و حمل و نقل نفت خام شناخته شده است و به‌طور کلی، مخلوط امولسیون پیچیده‌ای از آب، فلزات سنگین، نفت خام و هیدروکربن‌های متنوع آن، ذرات جامد و مواد فعال سطحی¹ مختلف می‌باشد [4-1]. ترکیب و خصوصیات لجن نفتی کاملاً وابسته به منشأ تشکیل و نوع فرآیند صنعتی است و در منابع به محدوده‌های متنوعی اشاره شده است. برای مثال، لجن نفتی تشکیل شده در انتهای مخازن ذخیره نفت با خاصیت اندکی اسیدی (pH بین 6/5 تا 7/5) دارای 10 تا 30 درصد هیدروکربن (ترکیبات اصلی نفت شامل پارافین (40 تا 52 درصد)، آروماتیک (28 تا 31 درصد)، رزین (7 تا 22 درصد) و آسفالتین (8 تا 10 درصد))، 5 تا 20 درصد جامدات معدنی و مکانیکی و 50 تا 85 درصد آب است که حاوی غلظت‌های متفاوتی از فلزات و عناصر سمی می‌باشد [5-6]. لجن نفتی در بسیاری از کشورها در گروه مواد جامد خطرناک قرار داده شده‌اند [7-8]. در گذشته از روش‌های سنتی نظیر دفن در زمین و سوزاندن برای دور ریزی لجن نفتی استفاده می‌شده است اما به مرور زمان، با تحقیقات بیشتر در مورد ترکیبات و ویژگی‌های لجن نفتی، اثرات نامطلوب و خطرناک آن بر محیط‌زیست شناخته شده‌تر شد و روش‌های جایگزین برای مدیریت پسماند نفتی بررسی و به کار گرفته شد. این روش‌ها با اهداف متفاوتی به کار برده می‌شوند نظیر جدا سازی فازهای اولیه (آب، نفت، ذرات جامد) به‌عنوان پیش تصفیه، آب‌گیری برای کاهش مقدار لجن و استفاده مجدد از آب، خشک کردن برای تهیه کمپست² و سوخت جامد، بازیابی مواد هیدروکربنی و استحصال انرژی و غیره. در این مقاله به‌منظور بررسی نظام‌مند این روش‌ها، ماهیت فرآیند به‌عنوان ملاکی برای دسته‌بندی آن‌ها در شکل 1 انتخاب شده است. در بخش 2، مهم‌ترین روش‌های مورد استفاده یا پیشنهادی در منابع علمی معرفی گردیده است.



شکل 1- دسته‌بندی روش‌های مرسوم و نوین تصفیه لجن‌های نفتی

2- روش‌های تصفیه لجن نفتی**2-1- استخراج با حلال**

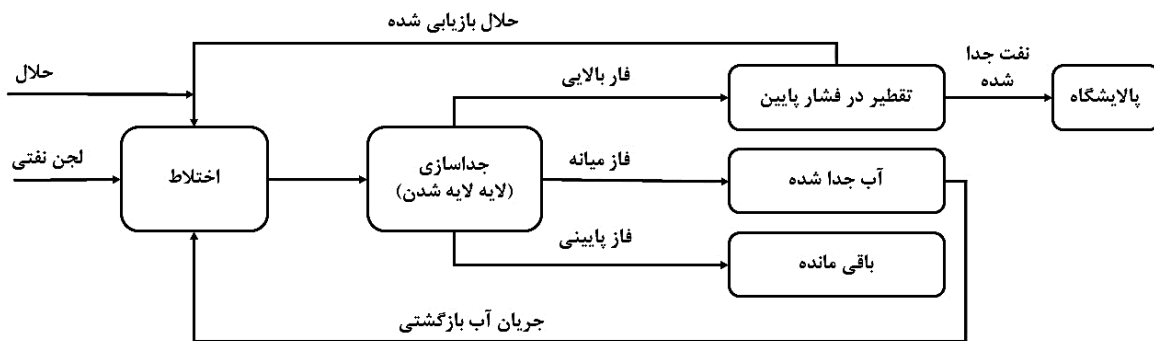
استخراج با حلال³ یک فرآیند استخراج مایع-جامد است و با توجه به این که حلالیت هیدروکربن‌های مختلف موجود

¹ Surfactant

² Compost

³ Solvent extraction

در لجن نفتی در انواع حلال‌ها، متفاوت است، جداسازی و بازیابی آن‌ها به کمک حلال‌های آلی مناسب صورت می‌گیرد [9-10]. در این روش، پس از مطالعات امکان‌سنجی و اولیه، حلال یا مخلوطی از حلال‌ها با غلظت مناسب تعیین و در نسبت مشخصی با لجن نفتی مخلوط می‌شود. سپس، مشتقات نفتی حل شده در حلال توسط فرآیند تقطیر جدا می‌شوند. طرح ساده‌ای از این فرآیند در شکل 2 نشان داده شده است. برخی از حلال‌های مرسوم و کاربردی در این روش شامل متیل اتیل کتون، هگزان، زائیلن، اتیل استات، دی کلرو متان و تری کلرو متان می‌باشند [10-11]. علاوه بر ویژگی‌های مواد موجود در لجن نفتی نظیر مقدار هیدروکربن‌ها و قطبیت آن‌ها، وجود یون‌های فلزی و ذرات جامد، ساختار و اندازه تخلخل لجن نیز بر کیفیت انتقال جرم، انحلال و در نتیجه، بازدهی این روش اثرگذار است [12-13].



شکل 2- شماتیک فرآیند تفکیک و بازیابی نفت از لجن نفتی به روش استخراج با حلال [14]

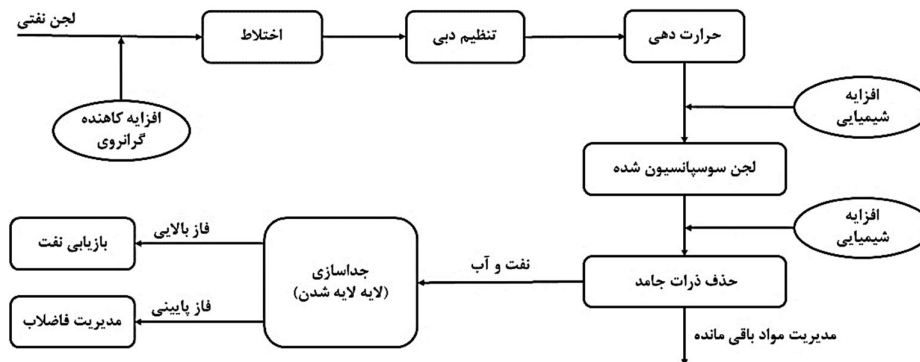
2-2- مواد فعال سطحی

مواد فعال سطحی از مولکول‌های دوگانه دوست (دارای بخش‌های آب‌دوست یا قطبی و آب‌گریز یا ناقطبی) تشکیل شده‌اند، به‌همین دلیل در سطح مشترک فازهای مایع‌های امتزاج‌ناپذیر (مانند آب و ترکیبات نفتی) یا سطح مشترک هوا و آب جذب می‌شوند، تجمع می‌یابند و کشش سطحی و بین سطحی را کاهش می‌دهند [15]. این مواد می‌توانند باعث آزاد شدن هیدروکربن‌ها از فاز جامد لجن و افزایش غلظت آن‌ها در فاز مایع از طریق انحلال و امولوسیون‌سازی شوند و نرخ انتقال جرم را ارتقا دهند. این روش به‌عنوان فرآیند پیش تصفیه برای بهبود بازدهی سایر روش‌ها از جمله سانتریفیوژ مکانیکی⁴، الکتروسینتیک⁵ و شناورسازی⁶ نیز استفاده می‌شود که در ادامه معرفی خواهند شد [16]. بر اساس شکل 3، لجن با مواد شیمیایی مخلوط و سپس گرم می‌شود تا گرانیوی آن کاهش یابد و قابلیت جریان یافتن پیدا کند. سپس با مواد فعال سطحی دیگری مخلوط می‌شود تا ذرات جامد از آن جدا گردد و سرانجام فازهای آبی و آلی توسط گرانش (مکانیزم‌های ته‌نشینی برای فاز سنگین آبی و شناور شدن برای فاز سبک نفتی) تفکیک گردند. انتخاب نوع مواد فعال سطحی وابسته به خصوصیات لجن است و غلظت مورد استفاده اهمیت بالایی در امولسیون‌شکنی و جداسازی فازهای لجن نفتی دارد [17].

⁴ Centrifugation

⁵ Electro kinetic

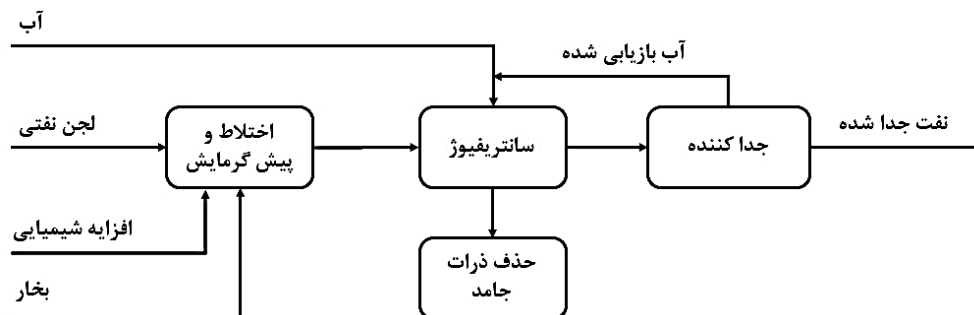
⁶ Flotation



شکل 3- شماتیک فرآیند تصفیه لجن نفتی به روش مواد فعال سطحی [14]

3-2- سانتریفیوژ مکانیکی

در این روش، تجهیزات دوار با سرعت چرخش بالا برای جداسازی اجزای لجن نفتی با چگالی‌های متفاوت نظیر نفت، آب و جامدات معدنی به کار گرفته می‌شود. نیروی گریز از مرکز باعث حرکت و تجمع ذرات چگال‌تر موجود در لجن نفتی در انتهای محفظه دستگاه سانتریفیوژ می‌گردد [18]. سپس، مواد جدا شده به دو بخش تقسیم می‌شود: مایع حاصل در بالای دستگاه، امولسیون آب-نفت است که برای جداسازی بیشتر، به واحد تفکیک فرستاده می‌شود و فاز تجمع یافته در پایین دستگاه نیز ذرات جامد ناخالصی هستند که پس از جمع‌آوری، دور ریز خواهند شد [19] یا برای تصفیه و بازیابی مواد ارزشمند دیگر نظیر فلزات و سایر مواد معدنی به واحدهای دیگر ارسال می‌گردند. شماتیک این فرآیند در شکل 4 نشان داده شده است. توزیع اندازه ذرات و گرانی لجن بر راندمان این روش بسیار مؤثر است به طوری که ذرات بزرگ‌تر با کیفیت مطلوبی جدا می‌شوند و لجن با گرانی بالا نیاز به آماده‌سازی نظیر گرمایش، افزایش‌های شیمیایی یا فراصوت قبل از اعمال نیروی گریز از مرکز در دستگاه دارد تا گرانی کاهش و جداسازی ذرات ارتقا یابد [20].

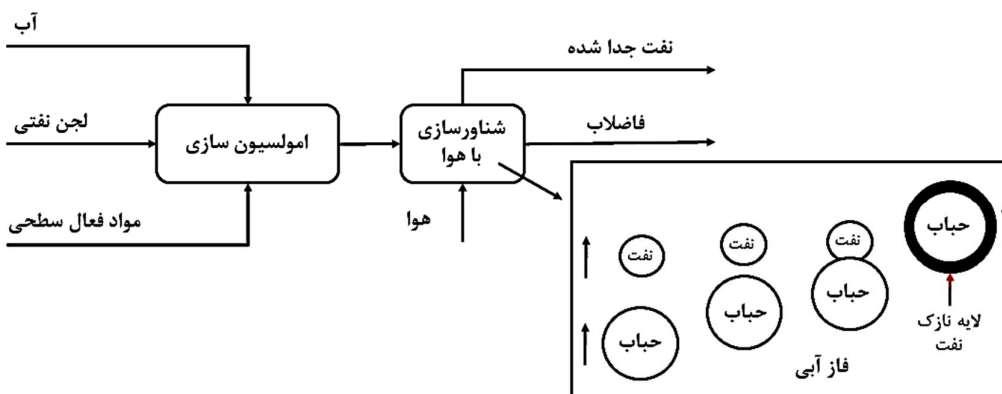


شکل 4- شماتیک فرآیند تفکیک لجن نفتی به روش سانتریفیوژ مکانیکی [14]

4-2- شناور سازی

روش شناورسازی که برای بازیابی هیدروکربن‌ها از لجن نفتی به کار می‌رود، مشابه فرآیند هوادهی و شناورسازی در راکتورهای زیستی موجود در واحدهای تصفیه فاضلاب است [21]. در فرآیند شناورسازی که در شکل 5 نمایش داده شده است، ابتدا فازهای لجن نفتی، آب و مواد فعال سطحی مخلوط می‌گردند و امولسیون جدیدی با پایداری ضعیف‌تر و جریان پذیری بیشتر تشکیل می‌شود. سپس با تزریق هوا، حباب‌هایی در امولسیون ایجاد می‌شود که در اثر نیروی

شناوری، به سمت سطح آزاد (بالا) حرکت می‌کنند. در مسیر صعود، تماس با قطرات هیدروکربن‌های نفتی صورت می‌گیرد که به‌طور پیوسته باعث نازک شدن لایه فاز آبی میان فاز نفت و حباب می‌گردد و سرانجام با ترکیدن آن، قطرات نفتی آزاد می‌شوند و به سمت سطح حباب حرکت می‌کنند. چگالی کمتر فاز نفت نسبت به آب و چسبیدن آن‌ها به حباب‌های بالا رونده هوا باعث شناوری و جداسازی بیشتر آن‌ها از امولسیون حاصل از لجن می‌شود [22-23]. افزایش فازهای کف‌ساز با ارتقای تشکیل حباب‌های هوا پس از تزریق در لجن باعث بهبود جدایش فازهای نفت و جامد می‌شوند. به‌طور کلی، عواملی نظیر دما، زمان، خواص لجن، pH، نوع و مقدار مواد فعال سطحی و حلال بر راندمان این روش تأثیر دارد [24].



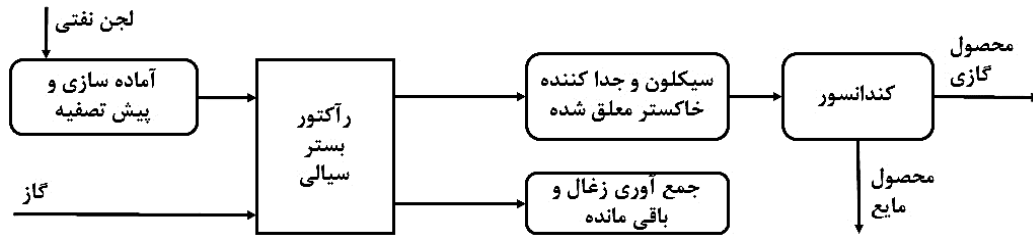
شکل 5- شماتیک تصفیه لجن نفتی به روش شناورسازی [24]

5-2- پیرولیز

به تجزیه گرمایی مولکول‌های بزرگ در دمای بالا در غیاب اکسیژن و تبدیل شدن به مواد ساده‌تر، پیرولیز⁷ گفته می‌شود [25]. در این فرایند، تغییر فیزیکی و شیمیایی هم‌زمان مواد به‌طور برگشت‌ناپذیر اتفاق می‌افتد و اجزای آلی درشت مولکول موجود در لجن در دمای بالا به هیدروکربن‌های با وزن مولکولی کم تبدیل می‌شوند. سپس، گاز هیدروکربنی حاصل از فرآیند، چگالیده می‌شود [26]. در شکل 6 که شماتیک فرآیند پیرولیز را نشان می‌دهد، لجن پس از آماده سازی، وارد رآکتور بستر سیالی می‌شود و با گاز داغ تماس می‌یابد. سپس محصولات جامد و گاز فرآیند اکسیداسیون گرمایی از هم تفکیک می‌گردند و محصول گازی می‌تواند توسط چگالنده، به شکل مایع نیز استحصال گردد. فرآیند پیرولیز لجن‌های نفتی بر اساس بازه دمای عملیاتی به چهار مرحله تقسیم می‌گردد [27-28].

- مرحله اول (تبخیر آب): بازه دمایی 27 تا 107°C
- مرحله دوم (تبخیر هیدروکربن‌های آلی سبک): بازه دمایی 107 تا 317°C
- مرحله سوم (تجزیه ترکیبات آلی فعال متوسط و سنگین): بازه دمایی 317 تا 827°C
- مرحله چهارم و نهایی (تجزیه کک و سایر ترکیبات آلی باقی مانده و کاهش مقدار مواد دورریز): بازه دمایی 827 تا 927°C

⁷ Pyrolysis



شکل 6- شماتیک فرآیند تصفیه لجن نفتی به روش پیرولیز در راکتور بستر سیال [16]

در فناوری جدید که دارای مکانیزمی مشابه با پیرولیز است، از انرژی خورشیدی در بازیافت و تصفیه لجن‌های نفتی استفاده می‌شود، با این تفاوت که حرارت مورد نیاز فرآیند از تابش خورشیدی تأمین می‌شود و مصرف الکتریسیته و تولید آلاینده‌های محیط‌زیست را کاهش می‌دهد [29]. همین موضوع، باعث کاهش هزینه‌ها و افزایش بازدهی کلی فرآیند می‌شود.

2-6- الکتروسینتیک

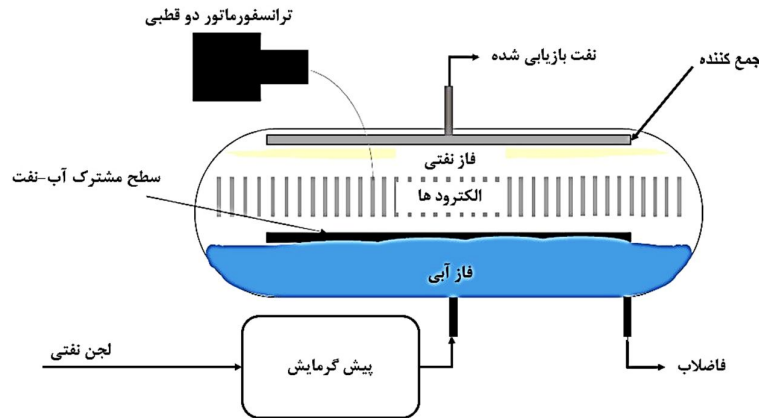
در این فناوری، جریان الکتریکی مستقیم⁸ با شدت کم در یک جفت الکترود تعبیه شده در دو طرف یک بستر متخلخل برقرار می‌شود (شکل 7). جریان الکتریکی منجر به فرآیند الکترواسمسیس⁹ و حرکت یون‌ها در فاز مایع، و نیز فرآیند الکتروفورسیس¹⁰ و حرکت ذرات باردار در سیستم کلئیدی به سمت الکترود پذیرنده می‌شود و بر اساس سه مکانیزم اصلی زیر می‌باشد [30-32]:

- مکانیزم اول: توده‌های کلئیدی در لجن نفتی تحت تأثیر میدان الکتریکی، می‌شکنند که منجر به حرکت آن‌ها در لجن نفتی می‌گردد. در اثر الکتروفورسیس ذرات جامد به سمت منطقه آندی حرکت می‌کنند و در اثر الکترواسمسیس، فاز مایع جدا می‌شود و آب و نفت به سمت ناحیه کاتدی حرکت می‌کند.
- مکانیزم دوم: به دنبال فرآیند لخته شدن الکتریکی، جدایی فاز جامد می‌تواند در نزدیکی ناحیه آندی صورت پذیرد که منجر به افزایش مقدار فاز جامد و غلظت مواد ته‌نشین شده می‌شود.
- مکانیزم سوم: فاز مایع جدا شده (آب و نفت بدون ذرات کلئیدی و مواد جامد ریز) می‌تواند امولسیون جدید ناپایداری از نفت در آب تولید کند که به دلیل وجود بار الکتریکی و انعقاد قطرات، به تدریج در نزدیک ناحیه کاتدی در امتداد اثر نیروی مولکولی و الکترواستاتیکی قطرات آب و نفت در مخلوط، امولسیون آب-نفت جدا و جداگانه به هم آمیخته می‌شوند که سرانجام دو فاز جداگانه از آب و نفت شکل می‌گیرد.

⁸ DC

⁹ Electro osmosis

¹⁰ Electrophoresis

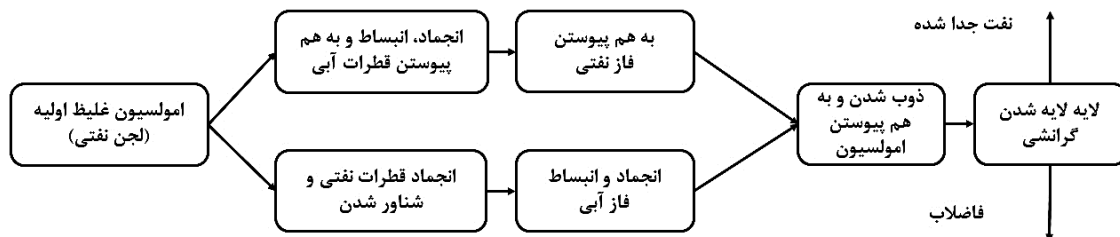


شکل 7- شماتیک تصفیه لجن به روش الکتروسینتیکی [14]

7-2- انجماد/ذوب کردن

این روش جداسازی فیزیکی به‌عنوان یک روش مؤثر امولسیون شکن گزارش شده است [16]. با توجه به تنوع ترکیبات هیدروکربنی در لجن نفتی در مناطق مختلف و نقاط انجماد متفاوت آن‌ها، فرآیند جداسازی فازهای آب و نفت به روش انجماد/ذوب کردن¹¹ به دو حالت تقسیم می‌شود که در شکل 8 به‌طور ساده نشان داده شده است:

- حالت اول (نقطه انجماد هیدروکربن‌ها پایین‌تر از نقطه انجماد آب است): ابتدا فاز آب در لجن نفتی تا نقطه انجماد سرد می‌شود و حجم آن افزایش می‌یابد. در این نقطه تعادل دو فاز آب و نفت در مخلوط امولسیون به تدریج از بین می‌رود و فاز هیدروکربنی به آرامی شروع به لخته شدن همراه با کاهش پیوسته دما می‌کند. در فرایند ذوب بعدی، اثرات دوگانه جاذبه فاز هیدروکربنی و تنش سطحی به تدریج امولسیون آب-نفت را ناپایدار می‌کند و سرانجام، به تفکیک و بازیابی هیدروکربن نفتی منجر خواهد شد [33].
- حالت دوم (نقطه انجماد هیدروکربن‌ها بالاتر از نقطه انجماد آب است): با کاهش دما، فاز نفت شروع به انجماد زودتر از آب می‌کند و به دلیل چگالی کمتر، فاز نفت روی آب شناور می‌شود. با توجه به کاهش دما و سرد شدن، فاز هیدروکربنی جامد شکل می‌گیرد و روی فاز آبی را یک لایه جامد و منجمد شده هیدروکربنی می‌پوشاند. با کاهش مداوم دما، فاز آبی نیز شروع به انجماد و یخ زدن می‌کند و حجم آب افزایش می‌یابد که منجر به ترکیدن و از هم پاشیدن فازها می‌گردد. در طول فرآیند ذوب هم فازهای آب و نفت به تدریج در امتداد اثر جاذبه، جداسازی می‌شود و سپس فاز هیدروکربنی می‌تواند بازیافت شود [34].

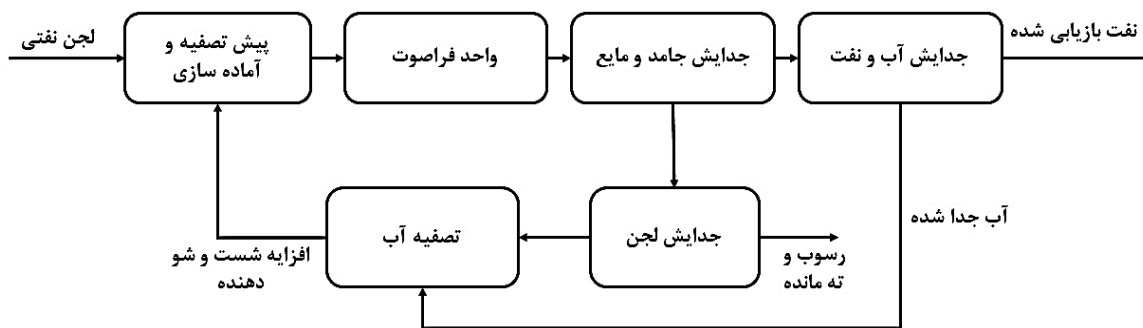


شکل 8- شماتیک فرآیند انجماد/ذوب برای تصفیه لجن نفتی [35]

¹¹ Freezing/thawing

8-2- فراصوت

در این روش، امواج فراصوت¹² برای تغییر ویژگی‌های فیزیکی از جمله گرانش و چگالی لجن نفتی به کار گرفته می‌شود و مبتنی بر ایجاد حباب‌های بخار در مایع به‌ویژه در مرز جامد-مایع است. حباب سازی و ارتعاش ناشی از امواج فراصوت، ذرات و قطرات هیدروکربن‌ها را که در ابتدا به سطح ذرات جامد چسبیده است، از آن‌ها دور می‌کند. در نتیجه، مقدار هیدروکربن‌های روی سطح ذرات جامد کاهش می‌یابد. با اعمال پیوسته امواج فراصوت، گرانش و امولسیون آب-نفت به‌طور پیوسته کاهش می‌یابد. حرکت قطرات کوچک در مخلوط امولسیون، شتاب می‌گیرد و پس از برخورد با یکدیگر، منعقد می‌شود و کلوئید تشکیل می‌دهد. سرانجام، فازهای آبی و هیدروکربنی از هم جدا می‌شود [36-37]. در شکل 9، لجن پس از آماده سازی، با آب مخلوط می‌گردد و تحت امواج فراصوت قرار می‌گیرد. در این شرایط، فازهای جامد و مایع از هم جدا می‌شوند و در مرحله نهایی، فازهای آلی و آبی تفکیک می‌شوند. فاز جامد نیز آب‌گیری و دفع می‌شود. آب جدا شده در هر مرحله می‌تواند برای اختلاط با لجن اولیه استفاده گردد. در این روش، عواملی مانند فرکانس و شدت موج، زمان، دما، خواص لجن، مواد افزودنی و وجود ناخالصی بر بازدهی تأثیر دارد [14].



شکل 9- شماتیک تصفیه لجن به روش فراصوت [14]

9-2- سیال فوق بحرانی

هدف این روش، استفاده از سیال فوق بحرانی¹³ نظیر آب، اتان، اتیلن و دی اکسید کربن، برای تصفیه لجن نفتی به منظور بازیابی نفت و سایر مواد ارزشمند می‌باشد [16,36] که می‌توان آن را به دو دسته اکسیداسیون فوق بحرانی و استخراج فوق بحرانی به شرح زیر تقسیم کرد:

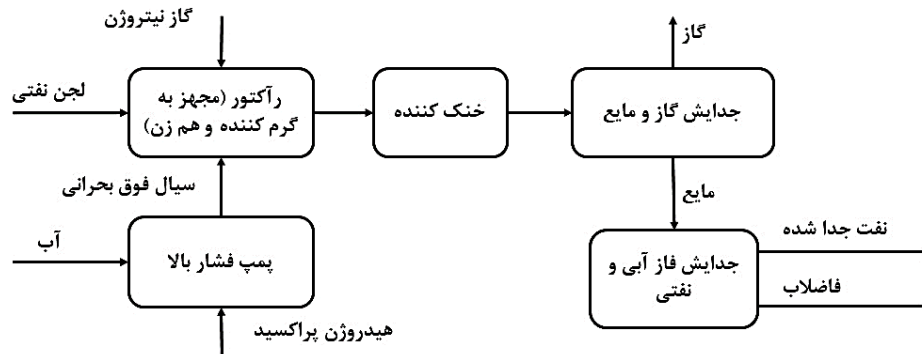
- استخراج فوق بحرانی¹⁴: این روش که در شکل 10 نشان داده شده است، از یک رآکتور دمای بالا، یک خنک کننده و تفکیک کننده‌های گاز-مایع تشکیل شده است و مبتنی بر مزیت سیال فوق بحرانی با توجه به خواص دو فازی گاز-مایع آن است. هنگام نزدیک شدن به نقطه بحرانی سیال، حلالیت هر جزء با تغییر دما و فشار تغییر می‌کند. به این ترتیب، حلالیت هر جزء و گزینش پذیری حلال به راحتی قابل تنظیم است؛ پس جداسازی و بازیابی مواد ارزشمند در لجن نفتی تسهیل می‌شود [38].

¹² Ultrasonic

¹³ Supercritical fluid

¹⁴ Supercritical extraction

- اکسیداسیون فوق بحرانی¹⁵: با اکسیداسیون سیال فوق بحرانی، هم گر انرژی فاز نفت و هم محتوای جزء سنگین از لجن بازیافت شده پس از جداسازی، کاهش یابد. غالباً، آب فوق بحرانی به عنوان محیطی برای واکنش های اکسیداسیون استفاده می شود و با گر انرژی بسیار کم، بدون کشش سطحی، سرعت و حلالیت بالا برای ترکیبات آلی مشخص می شود [39].



شکل 10- شماتیک بازیابی نفت خام با روش اکسیداسیون فوق بحرانی [14]

10-2- زیست پالایی

زیست پالایی¹⁶ فرآیندی است که توسط آن، مواد آلی زائد تحت شرایط زیستی کنترل شده به مواد بی ضرر یا کم ضررتر تبدیل می شوند و غلظت آن ها به محدوده استاندارد کاهش می یابد [40]. در زیست پالایی، میکروارگانیسم هایی که دارای پتانسیل سوخت و ساز و تجزیه آلودگی های نفتی هستند، آن ها را به عنوان ماده غذایی مصرف و مواد بی ضرری تولید می کنند [41-43]. این عمل توسط شکستن پیوندهای شیمیایی آلاینده ها و انتقال الکترون از آلاینده به پذیرنده الکترون مانند اکسیژن انجام می شود و انرژی، الکترون و کربن مورد نیاز برای تولید مثل بیشتر تأمین می شود [44]. در شکل 1، روش های متنوع زیرمجموعه فرآیند تصفیه زیست پالایی به اختصار نشان داده شده است که شرح جزئیات آن ها در مقاله حاضر جای نمی گیرد.

11-2- تابش مایکروویو

هنگامی که از تابش مایکروویو¹⁷ در تصفیه لجن استفاده می شود، دو مکانیسم اصلی به طور هم زمان عمل می کنند؛ افزایش سریع دما، گر انرژی امولسیون را کاهش می دهد و لایه بیرونی قطرات را می شکند. از طرف دیگر، چرخش مولکولی ناشی از بازیابی بارهای الکتریکی اطراف مولکول های آب، پتانسیل زتا¹⁸ را خنثی می کند و باعث تسهیل حرکت یون ها در اطراف قطرات می شود. این دو مکانیسم منجر به جداسازی امولسیون بدون افزودن عوامل شیمیایی می شود [45]. هم چنین، میدان مغناطیسی تشکیل شده توسط مایکروویو می تواند مولکول های نفتی غیر قطبی را مغناطیسی نماید و لجن های نفتی را از حالت امولسیون خارج و آب گیری کند [46]. با استفاده از این فناوری می توان لجن نفتی را خشک و آب گیری کرد و امولسیون نفت-آب موجود در لجن را ناپایدار و جدا کرد. بنابراین نفت، آب و

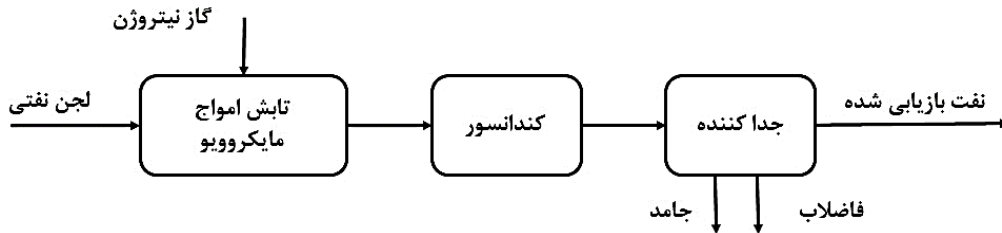
¹⁵ Supercritical oxidation

¹⁶ Bioremediation

¹⁷ Microwave radiation

¹⁸ Zeta potential

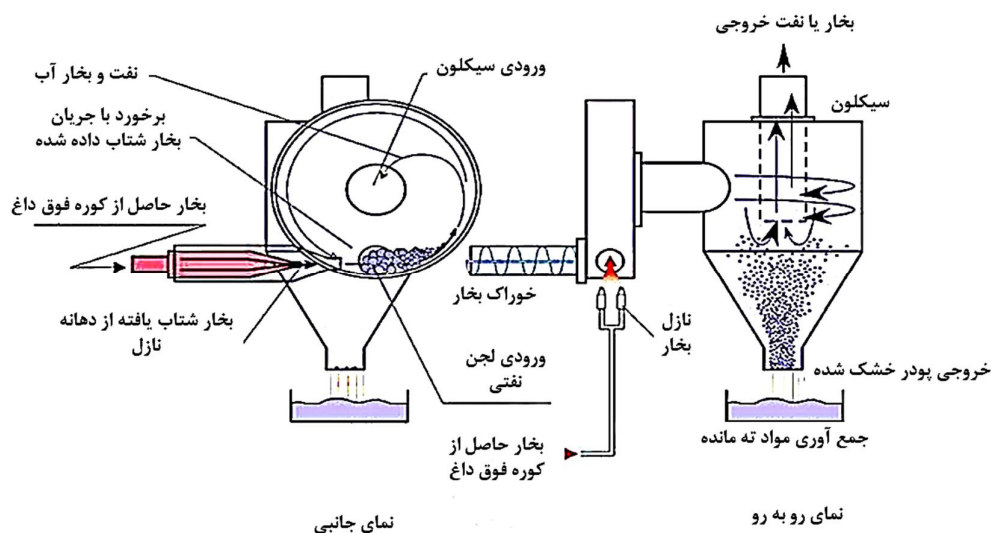
مواد باقی مانده، تفکیک و قابل بازیابی می‌شوند [47]. در شکل 11 نشان داده شده است که لجن پس از تماس با گاز نیتروژن، تحت تابش میکروویو قرار می‌گیرد. سپس سرد می‌شود و در دستگاه تفکیک کننده، فازهای آن از هم جدا می‌شوند.



شکل 11- شماتیک تجزیه لجن نفتی به کمک روش مایکروویو [48]

12-2- سیکلون

سیکلون¹⁹ برای جداسازی فاز پراکنده از سیال پیوسته نظیر مخلوط جامد-مایع استفاده می‌شود که شماتیک ساده‌ای از آن در شکل 12 نشان داده شده است. محفظه سیکلون به صورت استوانه‌ای عمودی است که هوا از یک مسیر ورودی به داخل آن دمیده می‌شود. خوراک نیز مماس با دیواره به داخل آن جریان می‌یابد و قطرات امولسیون پس از برخورد با حباب‌های هوا، به هم می‌پیوندند و فاز آبی جدا شده، جریان خروجی پایین محفظه را تشکیل می‌دهد در حالی که ذرات کلوئیدی لخته شده (نفت) از طریق جریان رو به بالا در وسط محفظه، به سمت بالا هدایت می‌شوند. به دلیل راندمان بالاتر و هزینه کمتر، سیکلون‌ها به‌طور گسترده در زمینه‌های مختلف مانند جداسازی مایع-مایع، جداسازی گاز-مایع و جداسازی گاز-جامد-مایع مورد استفاده قرار گرفته‌اند [49] و این ایده، در مورد جداسازی و تصفیه لجن نفتی نیز مطرح شده است.

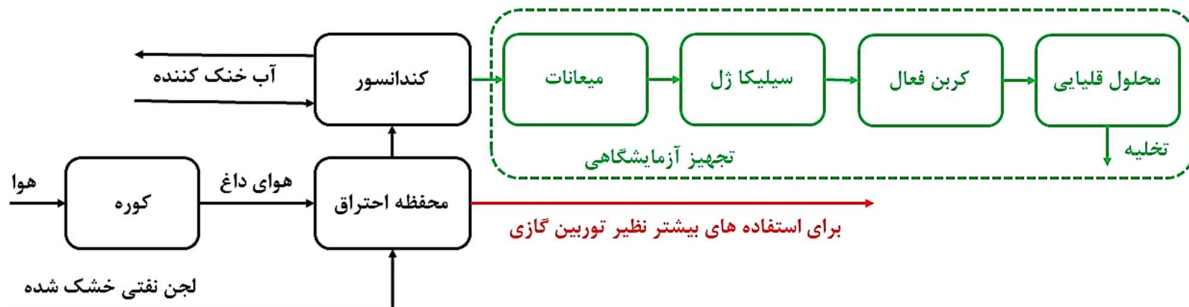


شکل 12- شماتیک جداسازی لجن نفتی با استفاده از سیکلون [50]

¹⁹ Cyclone

13-2- احتراق

احتراق²⁰ فرایندی است که برای از بین بردن لجن‌های نفتی و پسماندها در حضور هوای اضافی و سوخت به کار می‌رود و به حالت‌های بدون شعله²¹ و دارای شعله²² نظیر زباله‌سوزی²³ که یک روش سنتی محسوب می‌شود، انجام می‌گردد. کارایی این فرآیند به شرایط گوناگونی نظیر زمان ماند، دما، کیفیت ماده خام و حضور کاتالیست بستگی دارد. پسماند جامد در این روش بدون بو است و جرم و حجم آن بسیار کمتر از لجن نفتی اولیه است و همین موضوع، مدیریت و دور ریزی آن را آسان‌تر می‌کند. ترکیبات رایج در لجن نفتی مانند هیدروکربن‌های نفتی C10-C40، در باقی‌مانده یافت نشده است که نشان دهنده عملکرد مطلوب احتراق در حذف هیدروکربن‌های موجود در لجن نفتی است [51]. بر اساس شکل 13، لجن خشک در محفظه احتراق با هوای داغ تماس می‌یابد. گازهای حاصل از احتراق، قابلیت استفاده در توربین‌های گازی را دارند و خاکستر حاصل از احتراق نیز عاری از ترکیبات آلی است. در مسیر جایگزین، گازهای حاصل از احتراق در چگالنده، سرد می‌شوند و پس از عبور از بسترهای جاذب مختلف، شرایط تخلیه در اتمسفر را به دست می‌آورند.



شکل 13- شماتیک روش احتراق برای تصفیه لجن نفتی [51]

14-2- روش فراریت زدایی

روش فراریت زدایی²⁴، یکی از زیر مجموعه‌های روش احتراق است که در یک راکتور بستر سیال انجام می‌شود. همان‌طور که در شکل 14 نشان داده شده است، لجن نفتی ابتدا توسط گاز نیتروژن گرم، به یک بستر سیال حباب‌دار²⁵ تبدیل می‌شود. سپس، ترکیبات فرار موجود در لجن از آن جدا و وارد حباب‌ها می‌شوند. در ادامه، جداسازی کامل‌تر با استفاده از چگالنده و فیلتر انجام می‌شود. استخراج ترکیبات نفتی در این روش، نسبتاً کامل گزارش شده است و مقادیر نیتروژن و فسفر به‌طور قابل توجهی نسبت به لجن اولیه کاهش پیدا کرده است [52].

²⁰ Combustion

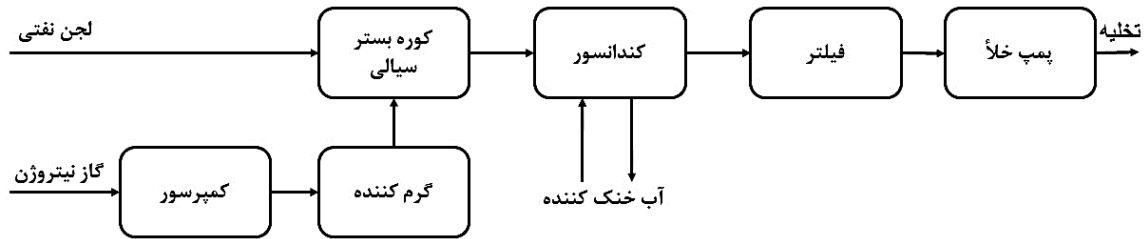
²¹ Smoldering

²² Flaming

²³ Incineration

²⁴ Devolatilization

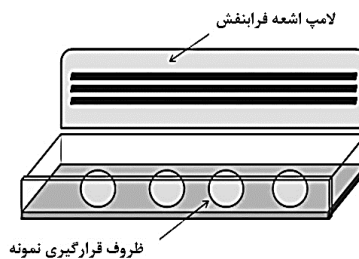
²⁵ bubbling fluidized bed



شکل 14- شماتیک روش فراریت زدایی برای تصفیه لجن نفتی [52]

15-2- فوتوکاتالیست

در روش فوتوکاتالیست²⁶ که یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته²⁷ به حساب می‌آید، از راکتورهای با تابش سیاه و سفید (لامپ‌های مولد پرتوهای فرابنفش) همانند شکل 15 استفاده می‌شود [53]. در اکسیداسیون پیشرفته که هدف اصلی غالباً گندزدایی از آب تصفیه شده است، رادیکال‌های آزاد مانند OH باعث اکسایش و تخریب میکروارگانیزم‌های بیماری‌زا و آلاینده‌های آلی می‌شوند و برای این کار روش‌های مختلفی وجود دارد. در روش فوتوکاتالیست می‌توان با تخریب همگن ترکیبات اکسید کننده مانند هیدروژن پراکسید (H_2O_2) و اوزون توسط تابش نور، رادیکال‌های آزاد مورد نیاز را تولید کرد [54]. فوتوکاتالیست‌ها به‌عنوان یک تخریب‌گر معدنی کارآمد، باعث حذف بخش زیادی از مواد آلی می‌شوند و بر اساس پژوهش‌ها، همه هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای²⁸ موجود در لجن نفتی در مدت 93 ساعت قرارگیری در معرض تابش فرابنفش از بین می‌روند [53].



شکل 15- شماتیک طرح آزمایشی فتوکاتالیست [53]

16-2- روش‌های ترکیبی

این روش‌ها با هدف بهبود و ارتقای درصد بازدهی تصفیه لجن نفتی و از ترکیب روش‌های اصلی معرفی شده حاصل می‌شوند که عمدتاً شامل موارد زیر است:

- **روش ترکیبی-تفکیکی:** ابتدا لجن نفتی به مخزن مجهز به لوله‌های مارپیچی به‌منظور تزریق بخار آب منتقل می‌شود. سپس جریان بخار آب درون توده لجن باعث افزایش دمای آن تا 60 درجه سانتی‌گراد می‌گردد. پس از ذوب شدن لجن و افزودن مواد شیمیایی تجزیه کننده، لجن توسط پمپ به مخزن دیگری منتقل می‌شود. در این مرحله، جریان لجن به نسبت مناسب (براساس نتایج آزمایشگاهی) با نفت خام

²⁶ Photocatalysis

²⁷ Advanced oxidation processes (AOP)

²⁸ Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)

(ترجیحاً نفت خام همان میدان نفتی که لجن از آن تشکیل شده است) ترکیب می‌شود و این مخلوط، بار دیگر توسط لوله‌های بخار آب درون ظرف تا دمای 50 درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود. در ادامه، مخلوط لجن-نفت فراوری شده به مدت 6 تا 12 ساعت به منظور تفکیک فاز آبی و تخلیه فاضلاب در همین شرایط نگه داشته می‌شود. در این شیوه، حدود 90-95٪ نفت موجود در لجن نفتی بازیابی می‌شود [55].

- **ترکیب حمام فراصوت و شناور سازی با هوا:** فرایند شست و شوی لجن نفتی با استفاده از حمام فراصوت و شناور سازی با هوا برای بازیافت نفت خام از لجن نفتی می‌توانند با هم به کار گرفته شوند. در این حالت، خلأ زایی فراصوت و ارتعاش مکانیکی، باعث کاهش محتوای نفت سطح ذرات جامد در لجن می‌شود. این روش ترکیبی نسبت به حالت بدون امواج فراصوت توانسته است که حدود 55٪ محتوای نفت موجود در لجن را بیشتر کاهش دهد [56].

- **ترکیب فنتون و فراصوت:** تلفیق این دو روش برای تصفیه لجن‌های نفتی پالایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفته است. کل هیدروکربن‌های نفتی موجود در لجن با استفاده از روش‌های مجزای فنتون، یکی از زیرمجموعه‌های اکسیداسیون پیشرفته که مقادیر زیادی رادیکال هیدروکسیل را در اثر تماس هیدروژن پراکسید با کاتالیزگرهای آهن تولید می‌کند، و فراصوت به ترتیب 13/8 و 22/6 درصد کاهش یافته است در حالی که تلفیق دو روش، بازدهی 43/1 درصدی را نشان داده است [57].

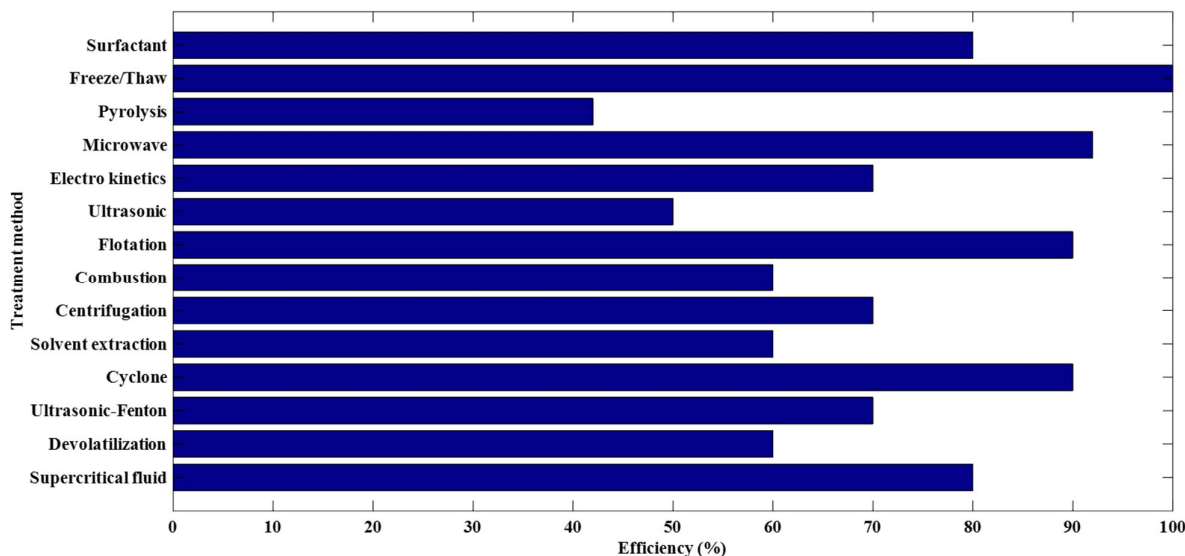
3- مقایسه روش‌های مختلف تصفیه لجن نفتی

در این بخش، با توجه به توضیحات ارائه شده در معرفی روش‌های گوناگون و مطالعه منابع، مقایسه‌ای کلی پیرامون مزایا و معایب روش‌های پرکاربرد و شناخته شده‌تر در جدول 1 ارائه شده است. در جدول 1، عوامل مهمی نظیر سادگی فرآیند، مدت زمان، اثربخشی در تفکیک اجزای لجن نفتی و بازیابی ماده و انرژی، هزینه، محدودیت مکانی، آلاینده‌گی و ظرفیت عملیاتی در منابع مورد توجه بوده است. از نظر سادگی فرآیند، برتری نسبی با روش‌های استخراج با حلال، انجماد/ذوب، مواد فعال سطحی و شناورسازی با هوا است ولی از منظر زمان عملیاتی، ترجیح با فرآیندهای استخراج با حلال، پیرولیز، فراصوت، مایکروویو و سیال فوق بحرانی است. هزینه به‌عنوان عامل کلیدی در طراحی و کاربرد فرآیندها مطرح است و از این منظر، استخراج با حلال، پیرولیز، فراصوت، مایکروویو و مواد فعال سطحی نیازمند احتیاط بیشتری هستند و مصرف آب و انرژی در روش‌های سیال فوق بحرانی، مایکروویو و شناورسازی قابل توجه و بالا است. می‌توان با بازیابی آب جدا شده از خود لجن و استفاده از انرژی‌هایی نظیر انرژی خورشیدی، بر این مشکل غلبه کرد.

میزان بازدهی روش‌های معرفی شده در شکل 16 نمایش داده شده است. لازم به ذکر است که شکل 16 به‌طور عمده دربرگیرنده پژوهش‌های آزمایشگاهی است و وابسته به ویژگی‌های لجن نفتی، پیشرفت فناوری در محل مورد استفاده و چگونگی ارزیابی بازدهی بر اساس میزان جدایش فازهای مختلف لجن، بازیابی مواد، انرژی و استفاده مجدد از لجن می‌باشد. با این حال، بیشترین بازدهی ارزیابی شده به روش‌های انجماد/ذوب، مایکروویو، شناور سازی با هوا، سیکلون، مواد فعال سطحی و سیال فوق بحرانی است. در روش‌هایی نظیر احتراق و زباله‌سوزی، فقط از انرژی حاصل از سوختن لجن خشک شده استفاده می‌شود و حجم آن نیز برای دور ریزی کاهش می‌یابد اما از منظر بازیابی مواد ارزشمند نظیر هیدروکربن‌ها، پیرولیز و استخراج با حلال کارآمدتر می‌باشند.

جدول 1- مقایسه کلی روش‌های مختلف تصفیه لجن نفتی بر اساس منابع

ردیف	روش	مزایا	معایب	مراجع
1	استخراج با حلال	آسان، کارآمد، زمان مناسب	مصرف بالای حلال آلی، هزینه بالا، سازگاری کم با محیط زیست، عدم جداسازی فلزات سنگین	[10, 12-13]
2	پیرولیز	سریع، کارآمد، ظرفیت بالا، ارتقای نفت بازیافت شده	نیاز به سرمایه بالا، هزینه بالای نگهداری و بهره برداری، نامناسب برای لجن نفتی بسیار مرطوب	[58-62]
3	الکتروسینتیک	زمان مناسب، عملکرد مطلوب در حذف فلزات سنگین	عدم نیاز به افزایش ظرفیت کم، پیچیدگی فرآیند	[31-32, 63-64]
4	فراصوت	سریع، کارآمد، عدم نیاز به افزایش شیمیایی	هزینه بالای تجهیزات، ظرفیت پایین، ناتوان در جداسازی فلزات سنگین	[3, 65-67]
5	انجماد/ذوب	ساده، مؤثر، مناسب برای مناطق دارای آب و هوای سرد	ظرفیت پایین تصفیه	[68-70]
6	سانتریفیوژ	هزینه پایین، مصرف کم انرژی، عدم نیاز به فضای زیاد، آلودگی محیطی کم	آلودگی صوتی بالا، کارایی پایین در جداسازی امولسیون‌های آب-نفت سخت	[68, 71-73]
7	مایکروویو	زمان مناسب، عدم نیاز به افزایش شیمیایی	هزینه بالای تجهیزات، مصرف انرژی بالا	[46-48]
8	سیال فوق بحرانی	زمان مناسب	مصرف انرژی بالا، مصرف زیاد آب	[36, 74-76]
9	مواد فعال سطحی	ساده، ظرفیت بالا	هزینه بالا، ناسازگاری مواد فعال سطحی با محیط زیست و آلودگی ثانویه، ناتوان در جداسازی فلزات سنگین	[17, 77-80]
10	شناور سازی	ساده، مصرف انرژی پایین	مصرف بالای آب، بازدهی پایین، نامناسب برای لجن بسیار ویسکوز	[23, 81-82]



شکل 16- مقایسه بازده روش‌های مختلف تصفیه لجن نفتی [50,53,55,57,83-84]

4- نتیجه‌گیری

نیاز روز افزون به منابع انرژی باعث شده است که توسعه میادین نفت و فرآیندهای مرتبط با سوخت‌های فسیلی افزایش یابد و منجر به افزایش تولید لجن‌های نفتی بسیار ویسکوز، سمی و خطرناک شود. از آنجا که لجن نفتی حاوی انواع هیدروکربن‌ها به‌ویژه آروماتیک‌های چند حلقه‌ای، عناصر فلزی سنگین و سایر آلاینده‌های سمی و مضر است، برای محیط‌زیست انسان، حیوانات و گیاهان بسیار خطرناک است. در نتیجه، روش توسعه مدیریت و تصفیه پسماند نفتی بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. تاکنون روش‌های مختلفی برای بازیابی مواد ارزشمند و انرژی، کاهش مقدار و تصفیه لجن‌های نفتی در دنیا بررسی و به کار گرفته شده است که در میان آن‌ها، فناوری‌هایی مانند پیرولیز در مقیاس صنعتی عملیاتی شده است. در انتخاب روش‌های عملیاتی، می‌بایست به جنبه‌هایی نظیر هزینه، پیشرفت فناوری، سادگی و کنترل‌پذیری فرآیند، ظرفیت و مواد و انرژی مصرفی و تأثیرات محیط‌زیستی توجه گردد. مقایسه ارائه شده در این مقاله نشان می‌دهد که هیچ روشی عاری از ضعف نیست و خصوصیات لجن مورد تصفیه نیز عاملی حیاتی است. از طرف دیگر، بهینه‌سازی و ترکیب فرآیندهای مختلف بازیافت و تصفیه نفت خام برای انواع لجن نفتی می‌تواند باعث توسعه پایدار فرآیندهای نفت و تصفیه لجن نفتی گردد و ضعف‌های روش‌های منفرد را برطرف نماید. شناخت این روش‌ها و جزئیات فرآیندی که در این مقاله معرفی شده است، گامی ضروری در جهت مدیریت مؤثرتر لجن نفتی و ایجاد ارزش افزوده همراه با حفاظت بیشتر از محیط‌زیست می‌باشد.

5- منابع

- [1] Deng, S., Wang, X., Tan, H., Mikulčić, H., Yang, F., Li, Z., and Duić, N. "Thermogravimetric study on the Co-combustion characteristics of oily sludge with plant biomass" *Thermochim. Acta*, vol. 633, pp. 69–76, Jun. 2016.
- [2] Liang, J., Zhao, L., and Hou, W., "Solid effect in chemical cleaning treatment of oily sludge" *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 522, pp. 38–42, Jun. 2017.
- [3] Gao, Y. X., Ding, R., Chen, X., Gong, Z. B., Zhang, Y., and Yang, M. "Ultrasonic washing for oily sludge treatment in pilot scale" *Ultrasonics*, vol. 90, pp. 1–4, Nov. 2018.

- [4] Castañeda, L. C., Muñoz, J. A. D., and Ancheyta, J., “Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils” *Catal. Today*, vol. 220–222, pp. 248–273, Mar. 2014.
- [5] Hamadani M. A., and Al Ghazi, A. A., “Isolation and identification of hydrocarbon degrading bacteria from oil sludge in oil producing area of Basrah, Iraq” *Int. J. Eng. Tech. Res.*, vol. 3, no. 2, pp. 22–27, 2015.
- [6] Johnson, O. A., Madzlan, N., and Kamaruddin, I., “Encapsulation of petroleum sludge in building blocks” *Constr. Build. Mater.*, vol. 78, pp. 281–288, 2015.
- [7] Qu, Y., Li, A., Wang, D., Zhang, L., and Ji, G. “Kinetic study of the effect of in-situ mineral solids on pyrolysis process of oil sludge” *Chem. Eng. J.*, vol. 374, pp. 338–346, Oct. 2019.
- [8] Yang, H., Shen, K., Fu, P., and Zhang, G., “Preparation of a novel carbonaceous material for Cr(VI) removal in aqueous solution using oily sludge of tank bottom as a raw material” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 1, p. 102898, Feb. 2019.
- [9] Gazineu, M. H. P., de Araujo, A. A., Brandao, Y. B., Hazin, C. A., and Godoy, J. M. D. O. “Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry” *J. Environ. Radioact.*, vol. 81, no. 1, pp. 47–54, Jan. 2005.
- [10] Hu, J., Gan, J., Li, J., Luo, Y., Wang, G., Wu, L., and Gong, Y. “Extraction of crude oil from petrochemical sludge: characterization of products using thermogravimetric analysis” *Fuel*, vol. 188, pp. 166–172, 2017.
- [11] Abouelnasr, D. M., and Zubaidy, E., “Treatment and Recovery of Oil-Based Sludge Using Solvent Extraction” in *All Days*, SPE, Nov. 2008.
- [12] Zhao, M., Liu, D., Li, Z., Du, H., Wang, J., Chen, K., Kong, X., and Li, J., “Inspection for desorption behavior and desorption mechanism of oily sludge by thermodynamics and kinetics analysis” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 93, pp. 226–233, Dec. 2018.
- [13] Nezhdbahadori, F., Abdoli, M. A., Baghdadi, M., and Ghazban, F., “A comparative study on the efficiency of polar and non-polar solvents in oil sludge recovery using solvent extraction” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 190, no. 7, p. 389, Jul. 2018.
- [14] Hui, K., Tang, J., Lu, H., Xi, B., Qu, C., and Li, J., “Status and prospect of oil recovery from oily sludge: A review” *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 8, pp. 6523–6543, Aug. 2020.
- [15] Pacwa-Płociniczak, M., Płaza, G.A., Piotrowska-Seget, Z., and Cameotra, S.S., “Environmental Applications of Biosurfactants: Recent Advances” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 12, no. 1, pp. 633–654, Jan. 2011.
- [16] Hu, G., Li, J., and Zeng, G., “Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review” *J. Hazard. Mater.*, vol. 261, pp. 470–490, Oct. 2013.
- [17] Ramirez, D., and Collins, C. D. “Maximisation of oil recovery from an oil-water separator sludge: Influence of type, concentration, and application ratio of surfactants” *Waste Manag.*, vol. 82, pp. 100–110, Dec. 2018.
- [18] Drelich, A. Gomez, F., Clausse, D., and Pezron, I., “Evolution of water-in-oil emulsions stabilized with solid particles” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 365, no. 1–3, pp. 171–177, Aug. 2010.
- [19] Pinheiro M B. C. A., and Holanda, J. N. F., “Reuse of solid petroleum waste in the manufacture of porcelain stoneware tile” *J. Environ. Manage.*, vol. 118, pp. 205–210, Mar. 2013.
- [20] Huang, Q., Han, X., Mao, F., Chi, Y., and Yan, J., “A model for predicting solid particle behavior in petroleum sludge during centrifugation” *Fuel*, vol. 117, pp. 95–102, 2014.
- [21] Li, X., Xu, H., Liu, J., Zhang, J., Li, J., and Gui, Z. “Cyclonic state micro-bubble flotation column in oil-in-water emulsion separation” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 165, pp. 101–106, Jun. 2016.
- [22] Radzuan, M.A., Belope, M.A.B., and Thorpe, R.B., “Removal of fine oil droplets from oil-in-water mixtures by dissolved air flotation” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 115, pp. 19–33, Nov. 2016.
- [23] Ramaswamy, B., Kar, D. D., and De, S., “A study on recovery of oil from sludge containing oil

- using froth flotation” *J. Environ. Manage.*, vol. 85, no. 1, pp. 150–154, Oct. 2007.
- [24] Islam, B., “Petroleum sludge, its treatment and disposal: A review” *Int. J. Chem. Sci.*, vol. 13, no. 4, pp. 1584–1602, 2015.
- [25] Shen, L., and Zhang, D. K., “An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed” *Fuel*, vol. 82, no. 4, pp. 465–472, Mar. 2003.
- [26] Egazar’yants, S. V., Vinokurov, V. A., Vutolkina, A. V., Talanova, M. Y., Frolov, V. I., and Karakhanov, E. A., “Oil Sludge Treatment Processes” *Chem. Technol. Fuels Oils*, vol. 51, no. 5, pp. 506–515, Nov. 2015.
- [27] Cheng, S., Chang, F., Zhang, F., Huang, T., Yoshikawa, K., and Zhang, H., “Progress in thermal analysis studies on the pyrolysis process of oil sludge” *Thermochim. Acta*, vol. 663, pp. 125–136, May 2018.
- [28] Miao, W., Li, X., Wang, Y., and Lv, Y., “Pyrolysis characteristics of oil-field sludge and the comparison of kinetic analysis with two representative methods” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 182, p. 106309, Nov. 2019.
- [29] Ryashchina, A. D., “Modern methods of utilization and disposal of oil-containing waste for the elimination of the environmental pollution” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 864, no. 1, p. 012050, Sep. 2021.
- [30] Yang, L., Nakhla, G., and Bassi, V., “Electro-kinetic dewatering of oily sludges” *J. Hazard. Mater.*, vol. 125, no. 1–3, pp. 130–140, Oct. 2005.
- [31] Kariminezhad, E., and Elektorowicz, M. “Effect of various electrokinetic treatment regimes on solids surface properties and thermal behavior of oil sediments” *J. Hazard. Mater.*, vol. 353, pp. 227–235, Jul. 2018.
- [32] Taslimi Taleghani, S., Fellah Jahromi, A., and Elektorowicz, M., “Electro-demulsification of water-in-oil suspensions enhanced with implementing various additives” *Chemosphere*, vol. 233, pp. 157–163, Oct. 2019.
- [33] Ghosh, S., and Rousseau, D. “Freeze–thaw stability of water-in-oil emulsions” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 339, no. 1, pp. 91–102, Nov. 2009.
- [34] Lin, C., He, G., Dong, C., Liu, H., Xiao, G., and Liu, Y., “Effect of Oil Phase Transition on Freeze/Thaw-Induced Demulsification of Water-in-Oil Emulsions” *Langmuir*, vol. 24, no. 10, pp. 5291–5298, May 2008.
- [35] Hu, G., Li, J., and Hou, H., “A combination of solvent extraction and freeze thaw for oil recovery from petroleum refinery wastewater treatment pond sludge” *J. Hazard. Mater.*, vol. 283, pp. 832–840, Feb. 2015.
- [36] Ávila-Chávez, M. A., Eustaquio-Rincón, R., Reza, J., and Trejo, A., “Extraction of Hydrocarbons from Crude Oil Tank Bottom Sludges using Supercritical Ethane” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 10, pp. 2327–2345, Jul. 2007.
- [37] Sun, L. Han, P., Yang, L., and Lu, X., “The Dehydration and Demulsification of Waste Oil by Ultrasound” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 36, no. 17, pp. 1843–1849, Sep. 2014.
- [38] Oliveira, E. L. G., Silvestre, A. J. D. and Silva, C. M., “Review of kinetic models for supercritical fluid extraction” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, no. 7, pp. 1104–1117, Jul. 2011.
- [39] Savage, P. E., “Organic chemical reactions in supercritical water,” *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 2, 1999.
- [40] Vidali, M. “Bioremediation. An overview” *Pure Appl. Chem.*, vol. 73, no. 7, pp. 1163–1172, Jul. 2001.
- [41] Kuppasamy, S. Maddela, N. R. Megharaj, M. and Venkateswarlu, K., “Ecological Impacts of Total Petroleum Hydrocarbons” in *Total Petroleum Hydrocarbons*, Cham: Springer International Publishing, pp. 95–138. ۲۰۲۰ و
- [42] Kumar, V. Shahi, S. K., and Singh, S. “Bioremediation: An Eco-sustainable Approach for

- Restoration of Contaminated Sites” in *Microbial Bioprospecting for Sustainable Development*, J. Singh, D. Sharma, G. Kumar, and N. R. Sharma, Eds., Singapore: Springer Singapore, 2018, pp. 115–136.
- [43] Soleimani, M., “Comparison of Biological and Thermal Remediation Methods in Decontamination of Oil Polluted Soils” *J. Bioremediation Biodegrad.*, vol. 05, no. 03, 2014.
- [44] Council., N. R., *In situ bioremediation: When does it work?* National Academies Press, 1993.
- [45] Fang, C. S., Chang, B. K. L., Lai, P. M. C., and Klaila, W. J. “MICROWAVE DEMULSIFICATION” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 73, no. 1, pp. 227–239, Nov. 1988.
- [46] Kuo, C. H., and Lee, C. L. “Treatment of oil/water emulsions using seawater-assisted microwave irradiation” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 74, no. 3, pp. 288–293, Sep. 2010.
- [47] Robinson, J. P., Snape, C. E., Kingman, S. W., and Shang, H., “Thermal desorption and pyrolysis of oil contaminated drill cuttings by microwave heating” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 81, no. 1, pp. 27–32, Jan. 2008.
- [48] Xie, Q., Chen, Z., Zhou, Y., Pan, T., Duan, Y., Yu, S., Liang, X., Wu, Z., Ji, W., and Nie, Y., “Efficient Treatment of Oily Sludge via Fast Microwave-Assisted Pyrolysis, Followed by Thermal Plasma Vitrification” *Molecules*, vol. 28, no. 10, p. 4036, May 2023.
- [49] Beeby, J. P., and Nicol, S. K., “Concentration of oil-in-water emulsion using the air-sparged hydrocyclone” *Filtr. Sep.*, vol. 30, no. 2, pp. 141–140, Mar. 1993.
- [50] Kumar, B., and Raj Mohan, B., “Petroleum oily sludge and the prospects of microwave for its remediation” *Int J Eng Res Technol*, vol. 2, no. 11, pp. 359–370, 2013.
- [51] Zhao, C., Li, Y., Gan, Z., and Nie, M., “Method of smoldering combustion for refinery oil sludge treatment” *J. Hazard. Mater.*, vol. 409, p. 124995, May 2021.
- [52] Liu, J., Jiang, X., and Han, X. “Devolatilization of oil sludge in a lab-scale bubbling fluidized bed” *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 1205–1213, Jan. 2011.
- [53] da Rocha, O. R. S. Dantas, R. F., Duarte, M. M. M. B., Duarte, M. M. L., and da Silva, V. L. “Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light” *Chem. Eng. J.*, vol. 157, no. 1, pp. 80–85, Feb. 2010.
- [54] Mazzarino, I. and Piccinini, P. “Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, no. 15–16, pp. 3107–3111, Jul. 1999.
- [55] Hasan, M., and El-Hamied, A., “Petroleum sludge recovery”.
- [56] Xu, N. Wang, W., Han, P., and Lu, X., “Effects of ultrasound on oily sludge deoiling” *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 914–917, Nov. 2009.
- [57] Zhang, J., Li, J., Thring, R., and Liu, L., “Application of Ultrasound and Fenton’s Reaction Process for the Treatment of Oily Sludge” *Procedia Environ. Sci.*, vol. 18, pp. 686–693, 2013.
- [58] Ma, Z., Gao, N., Xie, L., and Li, A., “Study of the fast pyrolysis of oilfield sludge with solid heat carrier in a rotary kiln for pyrolytic oil production” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 105, pp. 183–190, Jan. 2014.
- [59] Shen, Y., Chen, X., Wang, J., Ge, X., and Chen, M., “Oil sludge recycling by ash-catalyzed pyrolysis-reforming processes” *Fuel*, vol. 182, pp. 871–878, Oct. 2016.
- [60] Lin, B., Wang, J., Huang, Q., and Chi, Y., “Effects of potassium hydroxide on the catalytic pyrolysis of oily sludge for high-quality oil product” *Fuel*, vol. 200, pp. 124–133, Jul. 2017.
- [61] Gao, N., Wang, X., Quan, C., and Wu, C., “Study of oily sludge pyrolysis combined with fine particle removal using a ceramic membrane in a fixed-bed reactor” *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 128, pp. 276–281, Jun. 2018.
- [62] Cheng, S., Wang, Y., Fumitake, T., Kouji, T., Li, A., and Kunio, Y., “Effect of steam and oil sludge ash additive on the products of oil sludge pyrolysis” *Appl. Energy*, vol. 185, pp. 146–157, Jan. 2017.
- [63] Elektrowicz, M., Habibi, S., and Chifrina, R., “Effect of electrical potential on the electro-

- demulsification of oily sludge” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 295, no. 2, pp. 535–541, Mar. 2006.
- [64] Fellah Jahromi, A., and Elektorowicz, M., “Electrokinetically assisted oil-water phase separation in oily sludge with implementing novel controller system” *J. Hazard. Mater.*, vol. 358, pp. 434–440, Sep. 2018.
- [65] Abramov, O. V., Abramov, V. O., Myasnikov, S. K., and Mullakaev, M. S., “Extraction of bitumen, crude oil and its products from tar sand and contaminated sandy soil under effect of ultrasound” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 16, no. 3, pp. 408–416, Mar. 2009.
- [66] Check, G. R., “Two-stage ultrasonic irradiation for dehydration and desalting of crude oil: A novel method” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 81, pp. 72–78, Jul. 2014.
- [67] Wang, Z., Gu, S. and Zhou, L. “Research on the static experiment of super heavy crude oil demulsification and dehydration using ultrasonic wave and audible sound wave at high temperatures” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 40, pp. 1014–1020, Jan. 2018.
- [68] Johnson, O. A., and Affam, A. C., “Petroleum sludge treatment and disposal: A review” *Environ. Eng. Res.*, vol. 24, no. 2, pp. 191–201, 2019.
- [69] Zhang, J., Li, J., Thring, R. W., Hu, X., and Song, X., “Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw” *J. Hazard. Mater.*, vol. 203–204, pp. 195–203, Feb. 2012.
- [70] Chen, G., and He, G., “Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 83–89, Apr. 2003.
- [71] Jafarinejad, S., “Solid-Waste management in the petroleum industry” in *Petroleum Waste Treatment and Pollution Control*, Butterworth-Heinemann, Ed., Oxford, United Kingdom, pp. 269–345. ۲۰۱۷ و
- [72] Kriipsalu, M., Marques, M., and Maastik, A., “Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications” *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 10, no. 1, pp. 79–86, Mar. 2008.
- [73] da Silva, L. J., Alves, F. C., and de França, F. P., “A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries” *Waste Manag. Res. J. a Sustain. Circ. Econ.*, vol. 30, no. 10, pp. 1016–1030, Oct. 2012.
- [74] Ma, B., Wang, R., Ni, H., and Wang, K., “Experimental study on harmless disposal of waste oil based mud using supercritical carbon dioxide extraction” *Fuel*, vol. 252, pp. 722–729, Sep. 2019.
- [75] Khan, M. K., Cahyadi, H. S., Kim, S. M., and Kim, J., “Efficient oil recovery from highly stable toxic oily sludge using supercritical water” *Fuel*, vol. 235, pp. 460–472, Jan. 2019.
- [76] Radfarnia, H. R., Khulbe, C., and Little, E. C., “Supercritical water treatment of oil sludge, a viable route to valorize waste oil materials” *Fuel*, vol. 159, pp. 653–658, Nov. 2015.
- [77] Azim, A. A. A. A., Abdul-Raheim, A. R. M., Kamel, R. K., and Abdel-Raouf, M. E., “Demulsifier systems applied to breakdown petroleum sludge” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 78, no. 2, pp. 364–370, Aug. 2011.
- [78] Liu, C., Zhang, Y., Sun, S., Huang, L., Yu, L., Liu, X., Lai, R., Luo, Y., Zhang, Z., and Zhang, Z., “Oil recovery from tank bottom sludge using rhamnolipids” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 170, pp. 14–20, Nov. 2018.
- [79] Sahebazar, Z., Mowla, D., Karimi, G., and Yazdian, F., “Zero-valent iron nanoparticles assisted purification of rhamnolipid for oil recovery improvement from oily sludge” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 917–922, Feb. 2018.
- [80] Yan, P., Lu, M., Yang, Q. Zhang, H. L., Zhang, Z. Z., and Chen, R., “Oil recovery from refinery oily sludge using a rhamnolipid biosurfactant-producing *Pseudomonas*” *Bioresour. Technol.*, vol. 116, pp. 24–28, Jul. 2012.
- [81] Guo, S., Li, G., Qu, J., and Liu, X., “Improvement of acidification on dewaterability of oily sludge from flotation” *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 2, pp. 746–751, Apr. 2011.
- [82] da Silva, D. C., dos Santos Lucas, C. R., Borges de Moraes Juvinião, H., Paiva de Alencar Moura, M. C., de Castro Dantas, T. N., and Dantas Neto, A. A. “Analysis of the use of microemulsion

systems to treat petroleum sludge from a water flotation unit” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 1, pp. 102934, Feb. 2019.

[83] Chen, H. S., Zhang, Q. M., Yang, Z. J., and Liu, Y. S., “Research on Treatment of Oily Sludge from the Tank Bottom by Ball Milling Combined with Ozone-Catalyzed Oxidation” *ACS Omega*, vol. 5, no. 21, pp. 12259–12269, Jun. 2020.

[84] Gong, Z., Wang, Z., and Wang, Z., “Study on migration characteristics of heavy metals during oil sludge incineration” *Pet. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 6, pp. 469–474, Mar. 2018.