

## تصفیه فاضلاب صنایع لبنی و تولید همزمان الکتریسیته از آن با استفاده از فناوری سلول سوخت میکروبی

محمد ملکوتیان<sup>۱\*</sup>، بهنام حاتمی<sup>۲</sup>

۱- استاد مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

۲- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط از دانشگاه علوم پزشکی کرمان Bhatami88@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۱/۶/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۱/۹/۷

### چکیده

انرژی بالقوه موجود در فاضلاب، دانشمندان را به استفاده از آن با کاربرد فناوری‌های سازگار با محیط و اقتصادی‌تر، در یک روند توسعه پایدار ترغیب کرده است. در این مطالعه تصفیه فاضلاب صنایع لبنی و استفاده از آن به عنوان ماده آلی برای تولید الکتریسیته در سلول سوخت میکروبی دو محفظه‌ای بدون واسطه و کاتالیست بررسی شد. پژوهش از نوع بنیادی بوده که با استفاده از پیلوت در مقیاس آزمایشگاهی در بازه زمانی نیمه اول سال ۱۳۹۱ انجام گرفت. طی ۲۶۶ ساعت کارکرد سلول سوخت میکروبی، فاضلاب صنایع لبنی در ۴ مرحله به راکتور تزریق و ولتاژ و جریان تولیدی با استفاده از مولتی متر دیجیتال اندازه‌گیری شد. عملکرد راکتور در تولید الکتریسیته نیز بر اساس رسم منحنی پلاریزاسیون بررسی شد. همچنین میزان حذف COD، کدورت، کربوهیدرات و پروتئین نیز در ابتدا و انتهای هر مرحله اندازه‌گیری شد. حداکثر ولتاژ و جریان تولیدی به ترتیب برابر  $503.7 \text{ mV}$  و  $2/02 \text{ mA}$  به دست آمد. بیشترین دانسیته توان و دانسیته جریان تولیدی نیز برابر  $81/43 \text{ mW/m}^2$  و  $291/67 \text{ mA/m}^2$  در مقاومت  $100$  اهم حاصل شد. همچنین بیشترین حذف COD برابر  $77/28\%$  در میزان تجزیه ماده آلی  $1/63 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$  به دست آمد. حداکثر بازده حذف کربوهیدرات، پروتئین و کدورت به ترتیب  $89/39\%$ ،  $78/93\%$  و  $87/46\%$  نیز حاصل شد. نتایج نشان می‌دهد با استفاده از سلول سوخت میکروبی دو محفظه‌ای می‌توان ضمن تصفیه فاضلاب صنایع لبنی، همزمان الکتریسیته تولید کرد، بنابراین این روش می‌تواند جایگزین مناسبی برای فرایندهای بیولوژیکی تصفیه فاضلاب باشد.

### کلید واژه

سلول سوخت میکروبی، تصفیه فاضلاب، صنایع لبنی، تولید الکتریسیته، حذف مواد آلی فاضلاب

### سر آغاز

شده در فرایند تولید بیش از ده لیتر فاضلاب به وجود می‌آید (Heaven, et al., 2011; Vourch, et al., 2008). برای نمونه صنایع لبنی پگاه در تهران به عنوان بزرگترین تولید کننده محصولات لبنی در ایران، به ازای فرآوری ۱۰۰۰ تن محصولات لبنی، حدود ۳۵۰۰ مترمکعب در روز فاضلاب تولید می‌کند (Mehrdadi, et al., 2009).

ترکیبات آلی موجود در شیر (پروتئین، کربوهیدرات و چربی)، بخش بزرگی از اکسیژن خواهی شیمیایی<sup>۱</sup> فاضلاب صنایع لبنی را به خود اختصاص می‌دهند و می‌توانند آثار مهمی بر روی واحدهای تصفیه فاضلاب شهری داشته باشند (Heaven, et al., 2011). در صورت تخلیه فاضلاب صنایع لبنی در محیط، به علت وجود مقادیر

رشد جمعیت، افزایش مصرف منابع طبیعی، استفاده روز افزون از سوخت‌های فسیلی به خصوص نفت و گاز طی سالیان اخیر همراه با مدیریت نامتعادل انرژی باعث پدید آمدن بحران جهانی انرژی شده است (Daniel, et al., 2009; Mohan, et al., 2008; Zhuwei, et al., 2007). از طرف دیگر، رشد سریع شهرنشینی و افزایش صنایع سبب تولید حجم زیادی فاضلاب بسیار قوی شده که افزایش میزان آلودگی آبهای پذیرنده را در پی دارد (Dental, et al., 2006; Sarkar, et al., 2004). صنایع لبنی به‌علت درصد بالای مواد آلی در فاضلاب آنها، در زمره آلوده‌کننده‌ترین صنایع غذایی محسوب می‌شوند. در این صنایع به ازای هر لیتر شیر استفاده

فاضلاب استفاده شود (Hyung, et al., 2002). کاربرد MFC در سیستم‌های تصفیه فاضلاب موجب بازیافت انرژی و کاهش تولید لجن اضافی می‌شود (Aldrovandi, et al., 2009). تاکنون انواع مختلفی از فاضلاب‌ها از جمله صنایع شکلات سازی (Patil, et al., 2009)، قند (Huang, et al., 2008)، نشاسته (Lu, et al., 2009)، بازیافت کاغذ (Huang and Bruce, 2008) و فراوری غذایی (Oh and Logan, 2005) با MFC تصفیه و تبدیل به الکتریسیته شده است.

شدت جریان و توان تولیدی و بهره‌وری حذف آلودگی در مطالعات مختلف با توجه به شرایط (ترکیب و غلظت اولیه فاضلاب، شرایط راه اندازی MFC) متفاوت بوده است. طبق تخمین در صورتی که حجمی معادل ۳۰۰ میلیون تن فاضلاب صنایع لبنی با فناوری MFC تصفیه شود (با بازده ۴۰٪ حذف COD) می‌توان درآمدی در حدود  $10^6 \times 300$  دلار در سال (با احتساب ۰/۸ دلار برای هر کیلووات ساعت) به دست آورد (Mohan, et al., 2010). با توجه به این که فاضلاب صنایع لبنی غنی از مواد آلی قابل تجزیه بیولوژیک است، هدف از این پژوهش بررسی تصفیه پذیری فاضلاب این صنعت و تعیین میزان تولید الکتریسیته با استفاده از فناوری سلول سوخت میکربی دو محفظه‌ای بدون واسطه کاتالیست است.

### مواد و روش بررسی

پژوهش از نوع بنیادی بوده که با استفاده از پابلوت در مقیاس آزمایشگاهی در نیمه اول سال ۹۱ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام گرفت.

### ماده آلی و منبع میکروارگانیسم

فاضلاب صنایع لبنی از حوضچهٔ یکنواخت سازی فاضلاب کارخانه لبنیات پگاه کرمان جمع آوری و تا زمان استفاده در دمای  $4^{\circ}\text{C}$  در یخچال نگهداری شد. برای حصول دقت بالاتر در هر ماه یک نمونه از فاضلاب خام تهیه و آزمایش بر روی آن انجام و نتایج به صورت میانگین گزارش شد.

برای تأمین میکروارگانیسم‌های مورد نیاز در راکتور، مقداری لجن فعال از تصفیه‌خانه فاضلاب کرمان که با روش لجن فعال تصفیه می‌شود، جمع آوری شد. به علت حضور مواد آلی معلق زیاد در فاضلاب صنایع لبنی، قبل از استفاده به مدت ۱۰ دقیقه و rpm ۸۰۰، سانتریفیوژ شد. فاضلاب بدون هیچ گونه تلقیح، یا افزایش مواد مغذی در تمامی مراحل آزمایش مورد استفاده قرار گرفت.

زیاد نیتروژن و فسفر، پدیده اوتروفیکاسیون در آبهای پذیرنده بخصوص دریاچه‌ها و رودخانه‌های با جریان آرام به وجود می‌آید (Danalewich, et al., 1998; Zayed and Winter, 1998). معمولاً از روش‌های بیولوژیکی مختلفی چون لجن فعال، برکه‌های بی‌هوایی، برکه‌های اکسیداسیون، فیلترهای چکنده و سیستم ترکیبی فیلتر چکنده و لجن فعال به منظور تصفیه فاضلاب این صنایع استفاده می‌شود. اما این سیستم‌ها دارای مشکلاتی از قبیل مصرف بالای انرژی، تولید جرم سلولی زیاد، زمین مورد نیاز وسیع و هزینه بالا و چشمگیر هستند (Kaewsuk, et al., 2010). در مقایسه با فرایندهای معمول تصفیه فوق، سلول‌های سوخت میکربی (MFC) مفهومی جدید در تکنولوژی تصفیه بیولوژیکی فاضلاب به شمار می‌روند (Jiang, et al., 2012) که با استفاده از آن می‌توان فاضلاب را تصفیه کرده و همزمان الکتریسیته تولید کرد (Fangzhou, et al., 2011; Modin, et al., 2011; Wanga, et al., 2011). MFCها مبدل‌های بیوالکتروشیمیایی هستند که قادرند انرژی ذخیره شده در باندهای شیمیایی ترکیبات آلی را با عمل کاتالیستی میکروارگانیسم‌ها به انرژی الکتریکی تبدیل کنند (Hyung, et al., 2002; Ieropoulos, et al., 2005; Katuri, et al., 2010). MFC از دو محفظه کاتدی و آندی تشکیل شده است (Zhuwei, et al., 2007). محفظه آندی بی‌هوایی بوده و میکروارگانیسم‌های موجود در آن در نقش کاتالیست بیولوژیکی عمل کرده و از طریق تنفس بی‌هوایی ماده آلی<sup>۳</sup>، تولید الکترون و پروتون می‌کند. انتقال الکترون از آند به کاتد بوسیله مدار خارجی انجام می‌شود و پروتون‌ها از طریق یک غشای تبادل پروتون (محفظه آند و کاتد را از یکدیگر جدا می‌سازد) به درون محفظه کاتد انتشار می‌یابند (Mohan, et al., 2008). MFCs با به شکل‌های تک محفظه‌ای و چند محفظه‌ای ساخته می‌شوند (Modin, et al., 2011). عملکرد و بازده MFCs برای تولید انرژی به عواملی مانند منبع کربن مورد استفاده، ساختار راکتور (تک محفظه یا چند محفظه)، ابعاد و حجم راکتور، ماهیت و نوع الکتروود، حضور واسطه کاتد، درجه حرارت بهره برداری، الکترولیت مورد استفاده، نوع ماده آلی مورد استفاده در محفظه آند و نوع غشای تبادل پروتون بستگی دارد (Borolea, et al., 2009; Mohan, et al., 2008; Wanga, et al., 2011; Zhanga, et al., 2012). MFC می‌تواند برای اهداف گوناگونی شامل پایش فعالیت میکربی، تولید الکتریسیته در سطوح محدود و تصفیه

بی‌هوایی، باید فاضلاب تازه با مخلوطی از گاز نیتروژن و دی اکسید کربن (به نسبت حجمی ۸۰ به ۲۰) به مدت ۴ دقیقه اسپری شود (Mohan, et al., 2008). تمامی آزمایش‌ها در دمای معمولی (۲۰ تا ۲۵ درجه سانتیگراد) انجام شد.

### تجزیه و تحلیل

میزان تجزیه ماده آلی و جریان تولیدی به عنوان شاخص‌های ارزیابی عملکرد راکتور MFC بر اساس بهره‌وری تصفیه در نظر گرفته شدند. ولتاژ جریان آزاد (V) و شدت جریان (I آمپر)، هر یک ساعت با مولتی متر دیجیتال قرائت شد (در مقاومت خارجی ۱۰۰ اهم). توان تولیدی (mW میلی وات) نیز با استفاده از معادله ۱ به دست آمد. دانسیته توان  $\frac{mW}{m^2}$  و دانسیته جریان  $\frac{mA}{m^2}$  نیز از تقسیم توان و شدت جریان بر مساحت آند  $m^2$  به دست آمد (معادله ۲ و ۳)

$$P=I \times V \quad (\text{معادله ۱})$$

$$\frac{P}{A} = \text{دانسیته توان} \quad (\text{معادله ۲})$$

$$\frac{I}{A} = \text{دانسیته جریان} \quad (\text{معادله ۳})$$

COD، کدورت و PH فاضلاب تصفیه شده خروجی از محفظه آند، ابتدا و انتهای هر مرحله طبق روش استاندارد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت (APHA, et al., 1992). همچنین پروتئین و کربوهیدرات طبق روش لاوروی<sup>۴</sup> و آنترون<sup>۵</sup> اندازه‌گیری شد و بهره‌وری حذف هر کدام طبق معادله ۴ مشخص شد:

$$\text{بازده حذف} = \left[ \frac{C_{S0} - C_S}{C_{S0}} \right] \times 100 \quad (\text{معادله ۴})$$

که در آن  $C_{S0}$  غلظت ورودی به راکتور و  $C_S$  غلظت خروجی از راکتور است. برای تعیین میزان و الگوی حذف COD در طول عملکرد راکتور از شاخص میزان تجزیه ماده آلی<sup>۶</sup> (SDR) بر حسب (kg COD / m<sup>3</sup>·day) طبق معادله ۵ استفاده شد:

$$SDR = \frac{(COD_0 - COD_T) \times F_R}{RV} \quad (\text{معادله ۵})$$

که در آن  $COD_0$  غلظت COD ورودی به راکتور mg/l،  $COD_T$  غلظت COD خروجی از راکتور mg/l،  $F_R$  میزان تغذیه به راکتور m<sup>3</sup>/day و  $RV$  حجم راکتور m<sup>3</sup> است.

همچنین میزان بارگذاری آلی<sup>۷</sup> (OLR)، بر حسب (kg/day) COD / m<sup>3</sup> نیز بر اساس معادله ۶ به دست آمد:

$$OLR = \frac{C_{S0} \times F_R}{RV} \quad (\text{معادله ۶})$$

### ساختار سلول سوخت میکربی

در مطالعه از سلول سوخت میکربی دو محفظه‌ای (مدل H) که از جنس متیل متاکریلات است، استفاده شد. راکتور با دو محفظه آند و کاتد با حجم مساوی (۱/۵ لیتر) که با غشای تبادل پروتون (Nafion 117 Dupont Co) از یکدیگر جدا شده است، ساخته و در تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. برای افزایش تخلخل، غشا قبل از استفاده به مدت یک ساعت درون آب مقطر، محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک و پراکسید هیدروژن ۳۰٪ قرار داده شد. دو الکترود از جنس کربن گرافیتی (۱۲×۴×۰/۵ cm) در هر یک از دو محفظه قرار داده شد و با یک سیم مسی به طول ۸ cm و مقاومت خارجی ۱۰۰ اهم به مولتی متر دیجیتال (DEC330FC) متصل شدند. الکترودها قبل از استفاده به مدت ۲۴ ساعت درون آب دوبار تقطیر قرار گرفتند.

### راه اندازی سلول سوخت میکربی

محفظه کاتد با ۱۰۰ mM بافر فسفات (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O : 2/75 gL<sup>-1</sup>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O : 4/2 gL<sup>-1</sup>) به عنوان کاتالیت پر شد. این محفظه دائماً با جریان هوا به میزان ۳۰ ml min<sup>-1</sup> از طریق پمپ هوا (HAILEA-ACO-208) هوادهی می‌شد. دبی خروجی پمپ طوری تنظیم شد که میزان اکسیژن محلول همواره در محفظه کاتد بین ۴ تا ۵ میلی گرم در لیتر باشد. محفظه آند بی‌هوایی بوده و حاوی فاضلاب به عنوان ماده آلی بود که فاضلاب پیوسته با یک پمپ پرستالیک (مدل DLS) با میزان جریان ml min<sup>-1</sup> ۴۰ به درون آن تزریق می‌شد. تا زمان شروع مرحله بعد، برای توزیع یکنواخت ماده آلی و ایجاد تماس مؤثر بین ماده آلی و میکروارگانیسم‌ها، فاضلاب خروجی محفظه آند مجدداً با پمپ به درون این محفظه پمپ می‌شد.

برای زنده ماندن باکتری‌های اسید دوست، pH فاضلاب همواره بر روی ۶ نگه داشته می‌شد. راکتور ابتدا با تزریق لجن فعال به تنهایی راه اندازی و پس از گذشت ۱۲ ساعت فاضلاب صنایع لبنی به آرامی به محفظه تزریق شد. به طوری که پس از گذشت ۲۴ ساعت بیش از ۹۰ درصد محفظه آند حاوی فاضلاب لبنی شد. ثابت شدن میزان حذف COD و ولتاژ تولیدی، نشان دهنده رسیدن راکتور به شرایط پایدار بوده که باید محفظه آند با فاضلاب تازه جایگزین شود. هنگام جایگزینی فاضلاب جدید، همواره باید مقداری از فاضلاب قبلی محفظه آند را برای حفظ جمعیت میکربی در محفظه نگه داشت. قبل از جایگزینی، به منظور حفظ شرایط

**تولید الکتریسته**

در جدول شماره (۲) حداکثر ولتاژ و جریان تولید شده در هر مرحله بهره برداری ذکر شده است. شکل شماره (۲) نیز نشان دهنده دانسیته توان و دانسیته جریان به دست آمده در مقاومت‌های مختلف است که از رسم منحنی پلاریزاسیون حاصل شده است.

**جدول شماره (۲): حداکثر ولتاژ و جریان تولیدی سلول سوخت****میکربی در طول بهره برداری**

| مرحله | زمان (ساعت) | حداکثر جریان تولیدی (mA) | حداکثر ولتاژ تولیدی (mV) |
|-------|-------------|--------------------------|--------------------------|
| اول   | ۹۰          | ۱/۵۹ ± ۰/۱۱              | ۵۰۳/۲۷ ± ۰/۳۱            |
| دوم   | ۴۴          | ۱/۵۵ ± ۰/۲۶              | ۳۶۵/۵۵ ± ۰/۵۴            |
| سوم   | ۵۶          | ۱/۹۴ ± ۰/۱۲              | ۳۹۷ ± ۰/۴۸               |
| چهارم | ۷۶          | ۲/۰۲ ± ۰/۷۴              | ۳۸۵/۴۱ ± ۰/۲۲            |

**تصفیه فاضلاب**

نتایج حاصل از بهره‌وری حذف COD کدورت، پروتئین، کربوهیدرات، میزان بارگذاری، میزان تجزیه مواد آلی و حداکثر الکتریسته تولیدی در سلول سوخت میکربی به صورت میانگین در مراحل مختلف بهره برداری در جدول شماره (۳) و (۴) نشان داده شده است.

**جدول شماره (۳): بازده حذف COD، کدورت، پروتئین و کربوهیدرات سلول سوخت میکربی در طول بهره برداری**

| مرحله | COD (درصد)   | کدورت (درصد) | پروتئین (درصد) | کربوهیدرات (درصد) |
|-------|--------------|--------------|----------------|-------------------|
| اول   | ۶۸/۵۲ ± ۰/۲۲ | ۷۲/۳۷ ± ۰/۳۹ | ۷۸/۹۳ ± ۰/۵۵   | ۸۷/۷۵ ± ۰/۳۱      |
| دوم   | ۴۱/۷ ± ۰/۵۲  | ۵۸/۹۳ ± ۰/۱۲ | ۷۰/۸ ± ۱/۰۷    | ۶۹/۳۷ ± ۰/۸۴      |
| سوم   | ۷۷/۲۸ ± ۰/۰۶ | ۸۷/۴۶ ± ۰/۱۹ | ۷۴/۷۲ ± ۰/۳۴   | ۸۹/۲۵ ± ۰/۳۸      |
| چهارم | ۷۳/۸۶ ± ۰/۲۴ | ۸۶/۱۲ ± ۰/۱۷ | ۷۸/۸۹ ± ۰/۹۸   | ۸۹/۳۹ ± ۰/۷       |

**جدول شماره (۴): حداکثر توان تولیدی و میانگین میزان تجزیه ماده آلی، میزان بارگذاری آلی**

| مرحله | حداکثر توان تولیدی (W) | میزان بارگذاری آلی kg COD/M3.day | میزان تجزیه ماده آلی kg COD/M3.day |
|-------|------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| اول   | ۰/۷۹۴۶                 | ۲/۲۸                             | ۱/۵۷ ± ۰/۰۱                        |
| دوم   | ۰/۵۶۳۹                 | ۲/۰۹                             | ۰/۸۷ ± ۰/۰۱                        |
| سوم   | ۰/۶۸۶۸                 | ۲/۱۰                             | ۱/۶۳                               |
| چهارم | ۰/۷۳۳۲                 | ۲/۱۳                             | ۱/۵۸                               |

کلیه آزمایش‌ها و نمونه برداری‌ها بر طبق روش‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام شد (APHA, et al., 1992) و نتایج با استفاده از آمار توصیفی ارائه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

**نتایج**

نتایج حاصل از اندازه‌گیری pH، COD، کدورت، پروتئین و کربوهیدرات موجود نمونه‌های فاضلاب خام که از حوضچه یکنواخت سازی فاضلاب کارخانه برداشت شده است، به صورت میانگین در جدول شماره (۱) نشان داده شده است.

**جدول شماره (۱): میانگین pH، COD، کدورت، پروتئین****و کربوهیدرات موجود در فاضلاب خام کارخانه شیر باستوریزه****پگاه در کرمان، استفاده شده در سلول سوخت میکربی**

| مشخصه             | غلظت            |
|-------------------|-----------------|
| COD(mg/L)         | ۱۴۰۵/۷۵ ± ۵۲/۵۲ |
| کدورت (NTU)       | ۴۶۴ ± ۱۷/۲۱     |
| PH                | ۶ ± ۰/۰۹        |
| پروتئین (mg/L)    | ۹۲ ± ۱/۸۷       |
| کربوهیدرات (mg/L) | ۱۱۳ ± ۲/۵۴      |

## بحث

## تولید الکتریسیته

آند، ولتاژ و جریان تولیدی کاهش می‌یابد. فاز افزایش در مرحله اول به علت غنی‌سازی و پروسه تشکیل بیوفیلم باکتری‌های فعال الکتریکی بر روی سطح آند، نسبت به سایر مراحل طولانی‌تر است (Mathuriya and Sharma, 2009).

با تزریق فاضلاب به راکتور، مرحله دوم آغاز شده و شاهد افزایش سریع ولتاژ و جریان در راکتور می‌باشیم که این افزایش ناگهانی نشان می‌دهد باکتری‌های چسبیده بر روی آند نسبت به باکتری‌های معلق، نقش مؤثرتری در تولید الکتریسیته دارند (Lu, et al., 2009). همین روند با تزریق فاضلاب جدید در مراحل سوم و چهارم ادامه پیدا می‌کند. با توجه به جدول شماره (۲) حداکثر ولتاژ و جریان تولیدی در مقاومت ۱۰۰ اهم، در مرحله اول و مرحله چهارم مشاهده شد که به ترتیب برابر  $5.03/7 \text{ mV}$  و  $2/0.2 \text{ mA}$  است. Mohan و همکارانش در سال ۲۰۱۰ تولید الکتریسیته از فاضلاب صنایع لبنی را در هند مورد بررسی قرار دادند و به نتایجی مشابه نتایج تحقیق حاضر دست یافتند (Mohan, et al., 2010) ( $3.08 \text{ mV}$  و  $1/78 \text{ mA}$ ).

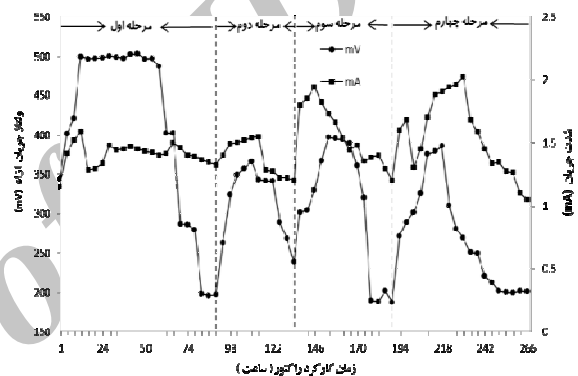
Antonopoulou و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در یونان با تصفیه فاضلاب صنایع لبنی به نتیجه  $230 \text{ mV}$  دست یافتند (Antonopoulou, et al., 2010). همچنین Na Lu و همکارانش در سال ۲۰۰۹ در کشور چین از تصفیه فاضلاب صنایع نشاسته‌سازی به نتیجه ای ( $490 \text{ mV}$ ) مشابه تحقیق حاضر دست یافتند (Lu, et al., 2009).

nimje و همکارانش در سال ۲۰۱۲ در تایوان نیز با استفاده از سلول سوخت میکربی تک محفظه‌ای و فاضلاب صنایع لبنی به نتیجه مشابه ( $650 \text{ mV}$  و  $0/65 \text{ mA}$ ) دست یافتند (Nimje, et al., 2012). علت تفاوت‌های اندکی که در میزان ولتاژ و جریان تولیدی مطالعات مختلف دیده می‌شود را می‌توان ناشی از عواملی مانند سطح الکترود مورد استفاده، فاصله بین الکترودها، ساختار سلول سوخت میکربی و غشای تبادل پروتون دانست.

## منحنی پلاریزاسیون

برای تعیین اثر مقاومت بر عملکرد سلول سوخت میکربی و تعیین مقاومت بهینه برای دانسیته توان حداکثر، از منحنی پلاریزاسیون استفاده می‌شود. در یک مرحله، زمانی که ولتاژ راکتور به مقدار ثابتی رسید، با تغییر مقاومت خارجی از ۱۰۰ اهم تا ۳۰ کیلو اهم و ثبت ولتاژ، منحنی پلاریزاسیون به دست می‌آید (شکل شماره ۲).

نتایج نشان می‌دهد سلول سوخت میکربی دو محفظه‌ای استفاده شده در این مطالعه، قادر به تولید الکتریسیته از فاضلاب صنایع لبنی به عنوان ماده آلی بوده و باکتری‌های الکتریکی فعال مورد نیاز در فاضلاب این صنعت وجود دارد. در شکل شماره (۱) روند تغییرات تولید الکتریسیته و تغییرات ولتاژ و جریان آن در طول عملکرد راکتور در مراحل مختلف نشان داده شده است.



شکل شماره (۱): الگوی جریان تولیدی و ولتاژ به دست آمده در مقاومت خارجی ۱۰۰ اهم و ۴ مرحله کارکرد سلول سوخت میکربی

همان طور که ملاحظه می‌شود هر مرحله شامل سه فاز افزایش، فاز ثابت و فاز کاهشی است. پس از تزریق لجن فعال به راکتور MFC، میکروارگانیسم‌ها وارد فاز تطابق<sup>۱</sup> شده و ولتاژ در طی ۱۲ ساعت به  $344/3 \text{ mV}$  می‌رسد که می‌تواند به علت تفاوت پتانسیل بین دو الکترود بر اساس شاخص‌های بیولوژیکی و شیمیایی (Lu, et al., 2009) و حضور ترکیباتی که به آسانی با میکروارگانیسم‌های موجود استفاده می‌شوند، باشد (Mathuriya and Sharma, 2009).

مشابه چنین افزایش ناگهانی ولتاژ برای سلول سوخت میکربی با منابع مختلف ماده آلی گزارش شده است (Scott, et al., 2007) نتایج نشان می‌دهد طبق مطالعات پیشین، لجن فعال، بیوکاتالیست مناسبی برای تولید الکتریسیته است (Oh, et al., 2004). از ساعت دوازدهم به بعد میکروارگانیسم‌ها وارد فاز لگاریتمی (Log phase) شده و شروع به تجزیه ماده آلی می‌کنند. در مرحله اول حداکثر ولتاژ تولیدی از ساعت دوازدهم شروع شده و تا ساعت ۵۸ ثابت است. پس از این به علت تجزیه ماده آلی و کاهش منبع کربن در محفظه

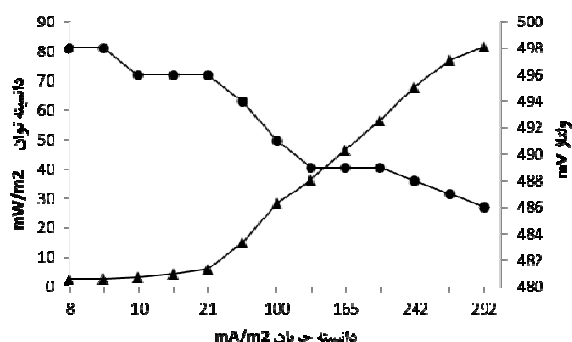
(Cercado-Quezada, et al., 2010) و نتایج ملکوتیان و همکاران در سال ۲۰۱۲ در کشور ایران با استفاده از فاضلاب صنایع مواد غذایی ( $140 \text{ mW/m}^2$ ) مطابقت دارد (Malakootian, et al., 2012).

در مقاومت‌های بالاتر (۳۰ کیلو اهم) شدت جریان برابر  $4 \text{ mA}$  ( $0.4 \text{ mV}$ ) به دست آمد. تخلیه الکترونی به نسبت مؤثر که در مقاومت‌های پایین‌تر مشاهده شد، ممکن است دلیل احتمالی برای افت پتانسیل بیشتر و ثبات کمتر ولتاژ در مقاومت‌های پایین باشد همچنین در مقاومت‌های کمتر، سلول سوختی به الکترون‌های بیشتری اجازه عبور از مدار را می‌دهد تا پروتون‌های محفظه کاتد را خنثی کنند. به همین دلیل در مقاومت‌های پایین، دانسیته توان بیشتری را شاهد هستیم (Zhanga, et al., 2012). همچنین به علت بالاتر بودن سرعت انتقال الکترون از مدار بیرونی نسبت به سرعت مصرف الکترون در کاتد، برخی از الکترون‌ها با مکانیسم‌هایی غیر از واکنش کاتدی مصرف شده و در نتیجه شدت جریان تولیدی در مقاومت‌های پایین، بیشتر از مقاومت‌های بالا است. بنابراین برای دستیابی به حداکثر توان تولیدی، نیاز به افزایش میزان انتقال پروتون، به حداقل رساندن انتقال اکسیژن و کاهش مقاومت درونی راکتور وجود دارد (Lyon, et al., 2010).

### حذف COD و میزان تجزیه ماده آلی و توان تولیدی

ابتدا و انتهای هر مرحله، برای تعیین نیروی سلول سوخت میکروبی به عنوان واحد تصفیه فاضلاب، غلظت COD اندازه‌گیری شد. نتایج آزمایش نشان می‌دهد که محفظه آند راکتور، مانند سیستم‌های تصفیه بی‌هوازی معمول بخوبی توانسته COD فاضلاب را حذف کرده و جدای از تولید الکتریسیته، میزان تجزیه ماده آلی خوبی دارد. این مبین عملکرد میکروبی‌های موجود در فاضلاب در متابولیسم کردن منبع کربن ماده آلی به عنوان دهنده الکترون است (Mathuriya and Sharma, 2009).

با توجه به جدول شماره (۳ و ۴) نتایج نشان می‌دهد بیشترین درصد حذف COD و میزان تجزیه ماده آلی در مرحله سوم بوده که به ترتیب برابر  $77/25\%$  و  $1/63 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{day}$  است. Patil, et al., 2001) و همکارانش در سال ۲۰۱۱ در کشور هند (Patil, et al., 2001) توانستند با استفاده از سلول سوخت میکروبی تک محفظه‌ای به بهره‌وری حذف  $84\%$  COD فاضلاب لینی برسند. همچنین mathuriya و همکارانش در سال ۲۰۰۹ در کشور هند (Mathuriya and Sharma, 2009) توانستند با استفاده از سلول



شکل شماره (۲) : ولتاژ و دانسیته توان به دست آمده از تغییر مقاومت خارجی مدار (۱۰۰ اهم تا ۳۰ کیلو اهم)، منحنی پلاریزاسیون

طبق معادله  $V=IR$ ، همراه با افزایش مقاومت، شدت جریان تولیدی کاهش یافته و به طور نسبی ثابت شدن ولتاژ در مقاومت‌های بالاتر مشاهده شد. ثابت شدن ولتاژ در یک نقطه نشان می‌دهد راکتور به حالت پایداری رسیده و می‌تواند از تصفیه فاضلاب، الکتریسیته تولید کند.

طبق نتایج آزمایش و با توجه به منحنی ولتاژ - دانسیته جریان (شکل شماره ۲)، این منحنی تقریباً به سه مرحله قابل تقسیم است: پلاریزاسیون فعال‌سازی، افت اهمی و پلاریزاسیون غلظت. در مرحله اول که جریان نسبتاً کم است، کاهش مقاومت نقش مهمی داشته و باعث کاهش ولتاژ می‌شود. شیب کاهش ولتاژ در این قسمت به علت نیروی فعال‌سازی، تند است. افزایش جریان، منحنی پلاریزاسیون ارتباطی خطی بین ولتاژ و جریان را نشان می‌دهد که پلاریزاسیون اهمی نام دارد که نتیجه مقاومت یونی و الکترونی است.

در این مرحله زمانی که مقاومت داخلی و خارجی با یکدیگر برابر شوند پلاریزاسیون غیر اهمی نیز به وجود می‌آید که طبق قانون اهم در این حالت دانسیته توان حداکثر است (Wena, et al., 2009). حداکثر دانسیته توان و دانسیته جریان به دست آمده در مقاومت  $100 \text{ اهم}$  به ترتیب برابر  $43/81 \text{ mW/m}^2$  و  $81 \text{ mA/m}^2$  است که با نتایج mohan و همکارانش در سال ۲۰۰۸ در کشور هند ( $82/77 \text{ mW/m}^2$ ) (Mohan, et al., 2008) و logan، (Mohan, et al., 2008) و logan در سال ۲۰۰۵ در کشور آمریکا بر روی فاضلاب صنایع فرآوری غذایی ( $81 \pm 7 \text{ mW/m}^2$ ) (Oh and logan 2005) و Cercado-Quezada و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در کشور فرانسه با استفاده از فاضلاب صنایع لبنی ( $91 \text{ mW/m}^2$  و  $400 \text{ mA/m}^2$ )

### حذف پروتئین و کدورت

فاضلاب صنایع لبنی حاوی غلظت بالایی از پروتئین می باشد که در طول عملکرد MFC کاهش خوبی در غلظت آن مشاهده شد (جدول شماره ۳). همراه با افزایش میزان بارگذاری در هر مرحله و بالتبع آن افزایش میزان کربن در راکتور، بازده حذف پروتئین نیز افزایش می یابد به طوری که کمترین درصد حذف پروتئین (۷۰/۸٪) در مرحله دوم و بارگذاری  $OLR=2/095$  مشاهده شد و حداکثر حذف  $78/93\%$  در مرحله اول و بارگذاری  $OLR=2/28$  مشاهده شد که با نتایج mohan و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در کشور هند (حذف  $78/07\%$  پروتئین در  $OLR=2/67$ ) (Mohan, et al., 2010) مطابقت دارد. (مطابقت دارد) (Mohan, et al., 2010). الگوی حذف پروتئین با توان تولیدی  $(R^2=0/9162)$  ارتباط بسیار بهتری نسبت به حذف کربوهیدرات  $(R^2=0/7095)$  و میزان تجزیه ماده آلی  $(R^2=0/4627)$  نشان داد.

به علت حضور پروتئین ها، لیپیدها و مواد آلی غیر محلول، فاضلاب صنایع لبنی حاوی کدورت است. بیشترین درصد حذف کدورت در مرحله سوم و برابر  $87/46\%$  به دست آمد (جدول شماره ۳). حذف کدورت ممکن است به دلیل تجزیه مواد آلی کلوئیدی مانند کازئین و سایر ترکیبات شیر باشد که مورد تجزیه بیولوژیکی قرار گرفته اند باشد. حذف کدورت ارتباط خوبی با حذف COD  $(R^2=0/8965)$  نشان داد که با نتایج mohan و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در کشور هند (حذف  $99/02\%$  کدورت)،  $(R^2=0/9035)$  مطابقت دارد (Mohan, et al., 2010).

### نتیجه گیری

با توجه به این که فاضلاب صنایع لبنی غنی از مواد آلی قابل تجزیه بیولوژیک است، بنابراین تولید الکتریسیته از فاضلاب این صنایع با استفاده از فناوری سلول سوخت میکربی دو محفظه ای بدون واسطه و کاتالیست امکان پذیر است. همچنین عملکرد راکتور سلول سوخت میکربی نشان داد که به خوبی می توان برای تصفیه فاضلاب صنایع لبنی از آن استفاده کرد و این روش می تواند جایگزین مناسبی برای فرایندهای بیولوژیکی تصفیه فاضلاب باشد. استفاده از این فناوری در مقیاس تجاری نیازمند مطالعات بیشتر و شناسایی عوامل مؤثر بر شرایط بهینه کارکرد سلول سوخت میکربی است.

سوخت دو محفظه ای به بازده حذف  $90/23\%$  COD فاضلاب لبنی دست یابند که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد. با توجه به ارتباط بین زمان و درصد حذف COD، انتظار می رفت بیشترین درصد حذف در مرحله اول مشاهده شود، اما به علت این که فاز تطابق میکروارگانیسمها در این مرحله طولانی تر از سایر مراحل بود، بیشترین درصد حذف COD در مرحله سوم مشاهده شد. حذف COD بدون تولید الکتریسیته ممکن است در نتیجه انتقال اکسیژن در طول غشاء تبادل پروتون باشد (Jiang, et al., 2012). همچنین مطابق جدول شماره (۴) میان میزان تجزیه ماده آلی و توان تولیدی  $(R^2=0/7412)$  و میزان بارگذاری آلی و توان تولیدی  $(R^2=0/6467)$  ارتباط خوبی مشاهده شده است. این نشان می دهد که تولید الکتریسیته از طریق تجزیه ماده آلی می باشد. علت تولید الکتریسیته کمتر در سیکل سوم ممکن است غلظت بالای پذیرنده های الکترون مانند نیترات و فسفات در فاضلاب تزریق شده به سلول سوخت میکربی باشد که الکترون های تولیدی را مصرف کرده و باعث تولید الکتریسیته کمتر در سیکل سوم می شود. همچنین از دلایل دیگر می توان به این نکته اشاره کرد که سوسترای تجزیه شده به جای تولید الکترون به مصرف رشد باکتریایی رسیده باشد. بیشترین توان تولیدی نیز در مرحله اول مشاهده شده است  $(W=0/7946)$ .

### حذف کربوهیدرات

فاضلاب صنایع لبنی معمولاً حاوی ماده آلی قابل تجزیه بیولوژیکی بالایی است (Mohan, et al., 2010). در طول عملکرد راکتور MFC همراه با حذف COD، شاهد حذف کربوهیدرات نیز بودیم که بازده حذف کربوهیدرات بین  $69/37\%$  تا  $89/39\%$  متغیر بود (جدول ۳). این نتیجه با مطالعه mohan و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در کشور هند (Mohan, et al., 2010) (بازده  $40/27\%$  الی  $91/98\%$ ) و Cercado-Quezada و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در کشور فرانسه (Cercado-Quezada, et al., 2010) مطابقت دارد. کاهش در غلظت کربوهیدرات، نشان دهنده عملکرد مؤثر مجموعه میکربی به عنوان الکترون دهنده، در تصفیه فاضلاب صنایع لبنی است.

همانند مطالعه mohan و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در کشور هند  $(R^2=0/6293)$  (Mohan, et al., 2010)، بین حذف کربوهیدرات و توان تولیدی ارتباط نسبتاً خوبی مشاهده شد  $(R^2=0/7396)$ .

**تشکر و قدردانی****یادداشت‌ها**

- 1- Chemical Oxygen Demand (COD)
- 2- Microbial Fuel Cells (MFCs)
- 3- Substrate
- 4- Lowry
- 5- Anthrone
- 6- Substrate degradation rate
- 7- Organic load rate
- 8- Lag phase

این پژوهش در قالب طرح‌های مصوب مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان و با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری این دانشگاه به انجام رسیده است، محققان از همکاری سرکار خانم مهندس مریم مکی و سرکار خانم مهندس ملیحه شهیدی قدردانی و تشکر می‌کنند.

**منابع مورد استفاده**

- Aldrovandi, A., et al .2009. Sustainable power production in a membrane-less and mediator-less synthetic wastewater microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 100 3252–3260.
- Antonopoulou, G., et al .2010. Electricity generation from synthetic substrates and cheese whey using a two chamber microbial fuel cell. *Biochemical Engineering Journal*, 50, 10–15
- APHA, AWA, WPCF. 1992. Standard Methods for the Examination of water and wastewater, American public Health Association, Washington.
- Borolea, A.P., et al .2009. Improving power production in acetate-fed microbial fuel cells via enrichment of exoelectrogenic organisms in flow-through systems. *Biochemical Engineering Journal*, 48, 71–80.
- Cercado-Quezada, B., M.L., Delia, A., Bergel .2010. Treatment of dairy wastes with a microbial anode formed from garden compost. *Journal of Application Electrochemistry*, 40, 225–232.
- Danalewich, J.R., et al . 1998. Characterization of dairy waste streams, current treatment practices, and potential for biological nutrient removal. *Water Research*, 12, 3555-3568.
- Daniel, D.K., et al .2009. Construction and operation of a microbial fuel cell for electricity generation from wastewater. *International journal of hydrogen energy*, 34, 755-7560-5.
- Dental, S., et al .2004. Direct generation of electricity from sludge and other liquid wastes. IWA Conference on Resources from Sludge, Singapore, March 2-3.
- Fangzhou, D., et al .2011. Continuous flowing membraneless microbial fuel cells with separated electrode chambers. *Bioresource Technology*, 102, 8914–8920.
- Heaven, M. W., et al .2011. Seasonal and wastewater stream variation of trace organic compounds in a dairy processing plant aerobic bioreactor. *Bioresource Technology*, 102, 7727–7736.
- Huang, L., E., Bruce .2008. Electricity generation and treatment of paper recycling Wastewater using a microbial fuel cell. *Environmental Biotechnology*, 80, 349-355.
- Huang, L., R. J., Zeng, I., Angelidaki .2008. Electricity production from xylose using a mediator-less microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 99, 4178–4184.



Hyung, J.K., et al. 2002. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 145–152.

Ieropoulos, A.I., et al. 2005. Comparative study of three types of microbial fuel cell." *Enzyme and Microbial Technology*, 37, 238–245.

Jiang, H., et al. 2012. A novel microbial fuel cell and photobioreactor system for continuous domestic wastewater treatment and bioelectricity generation. *Biotechnol Lett*.

Kaewsuk, J., et al. 2010. Kinetic development and evaluation of membrane sequencing batch reactor (MSBR) with mixed cultures photosynthetic bacteria for dairy wastewater treatment. *Journal of Environmental Management* 91, 1161–1168.

Katuri, K.P., S.K., Cott. 2011. On the dynamic response of the anode in microbial fuel cells. *Enzyme and Microbial Technology*, 48, 351–358.

Lu, N., et al. 2009. Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology. *Biochemical Engineering Journal*, 43, 246–251.

Lyon, D.Y., et al. 2010. Is resistance futile? Changing external resistance does not improve microbial fuel cell performance. *Bioelectrochemistry*, 78(1), 2-7.

Malakootian, M., et al. 2012. Electricity Production through Treatment of Simulated Wastewater of Food Industries Using Dual Chamber Microbial Fuel Cell (MFC) with Nafions Membrane. *Iranian Journal Health & Environ*, 4(4), 385-400.

Mathuriya, A.S., V.N., Sharma. 2009. Bioelectricity production from various wastewaters through microbial fuel cell technology. *Journal of Biochemistry Technology*, 2(1), 133-137.

Mehrdadi, N., et al. 2009. Application of Ultrasonic Wave Irradiation for Hydrolysis and Amortization of Ability of Biological Analysis of Organic Substances in Dairy Wastewater; Case Study: Tehran Pegah Dairy Complex. *Water and Wastwater esfahan*, 2.

Modin, O., et al. 2011. Redistribution of wastewater alkalinity with a microbial fuel cell to support nitrification of reject water. *Water Research*, 45, 2691-2699.

Mohan, S.V., et al. 2010. Bio-catalyzed electrochemical treatment of real field dairy wastewater with simultaneous power generation. *Biochemical Engineering Journal* 51, 32-39.

Mohan, S.V., et al. 2008. Bioelectricity production from wastewater treatment in dual chambered microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched mixed microXora: Effect of catholyte. *Bioresource Technology*, 99(3), 596-603.

Nimje, V.R., et al. 2012. Comparative bioelectricity production from various wastewaters in microbial fuel cells using mixed cultures and a pure strain of *Shewanella oneidensis*. *Bioresource Technology*, 104, 315–323.

Oh, S., B.E., Logan. 2005. Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. *Water Research*, 39, 4673-4682.

Oh,S.,E., B.,Min, B.E.,Logan .2004. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cell .Environmental Science and Technology, 38, 4900-4904.

Pant,D., et al .2010. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. Bioresource Technology, 101, 1533.–1543.

Patil,S.A., et al .2009. Electricity generation using chocolate industry wastewater and its treatment in activated sludge based microbial fuel cell and analysis of developed microbial community in the anode chamber. Bioresource Technology, 100, 5132–5139.

Patil,V.D., et al .2001. Comparative study of bioelectricity generation along wite the treatment of different sourcesof wastewater. International Journal of Chemical Sciences and Applications, 2(2), 162-168.

Sarkar,B., et al .2006. Wastewater treatment in dairy industries - possibility of reuse. Desalination, 195, 141–152.

Scott,k,C., G.,Morano, G.,Rimbu .2007. A tubular microbial fuel cell. Journal of Applied Electrochemistry, 37, 1063-1068.

Vourch,M., et al .2008. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. Desalination, 219, 190–202.

Wanga,Y., et al .2011. Microbial fuel cell using ferrous ion activated persulfate as a cathodic reactant. Internrnational Journal of Hydrogen Energy, 36, 5344-5351.

Wena,Q., et al .2009. Electricity generation and modeling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater. Bioresource Technology, 100, 4171–4175.

Zayed,G., J.,Winter .1998. Removal of organic pollutants and of nitrate from wastewater from the dairy industry by denitri@cation. Application Microbiol Biotechnology, 49, 469-474.

Zhanga,G., et al .2012. Biocathode microbial fuel cell for efficient electricity recovery from dairy manure. Biosensors and Bioelectronics, 31, 537– 543.

Zhuwei,D., L.,Haoran, G.,Tingyue .2007. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. Biotechnology Advances, 25, 464–482.