

Evaluation of the Performance of Various Cathodes in the Treatment of Petrochemical Wastewater by Membrane-Free Microbial Electrolysis Cells

A. Arvin¹, M. Hosseini², M. M. Amin³, Gh. Najafpour Darzi⁴, Y. Ghasemi⁵

1. PhD Student, Dept. of Biotechnology, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

2. Assoc. Prof., Dept. of Biotechnology, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran
(Corresponding Author) m.hosseini@nit.ac.ir

3. Prof., Environment Research Center, Research Institute for Primordial Prevention of Non-Communicable Disease, and Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

4. Prof., Dept. of Biotechnology, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

5. Prof., Dept. of Pharmaceutical Biotechnology, School of Pharmacy, Shiraz University of Medical Sciences, Shiraz, Iran

(Received Jan. 12, 2019 Accepted Apr. 27, 2019)

To cite this article:

Arvin, A., Hosseini, S. M., Amin, M. M., Najafpour Darzi, Gh., Ghasemi, Y., 2020, "Evaluation of the performance of various cathodes in the treatment of petrochemical wastewater by membrane-free microbial electrolysis cells" Journal of Water and Wastewater, 31(2), 88-99. Doi: 10.22093/wwj.2019.167223.2806. (In Persian)

Abstract

The petrochemical industry, including petrochemical processing, oil refining, and natural gas production, generates large amounts of wastewater. Thus, the petrochemical industry produces a large amount of wastewater containing a variety of pollutants. Therefore, the main objective of this study is to evaluate the treatment and simultaneous production of methane from petrochemical wastewater by different cathode materials in single membrane-less microbial electrolysis cells. Three single membrane-less microbial electrolysis cells were made of polymethyl methacrylate. The systems were 15 cm long, 15 cm wide and 10 cm deep with a total volume of 2.25 L. Anaerobic sludge was obtained from an anaerobic digester of Isfahan municipal wastewater treatment plant (Isfahan, Iran). The anodes and cathodes were held together by plastic screws with electrodes spaced 2 cm apart. The MECs performance was described by using several main parameters, electricity generation, gas production, COD removal, and pH levels. According to the results, the removal rate of COD in microbial electrolysis cells with the SS316 cathode was higher compared to the other two systems. So that the maximum removal efficiency of COD with SS316 cathode under a voltage of 1V at HRT of 48h was 85%. Also, the results indicate that the production rate of methane and the content of methane with the system containing the SS316 was higher compared to the other two systems. The maximum methane production rate of 56 ml was with a content of 85% under a voltage of 1V at HRT of 48h. Based on the results, the microbial electrolysis cell containing the SS316 cathode was introduced as a promising system to treat and produce methane from petrochemical wastewater.

Keywords: Microbial Electrolysis Cell, Wastewater Treatment, Petrochemical Wastewater, Methane Production, Cathode Material.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۲، صفحه: ۸۸-۹۹

ارزیابی عملکرد کاتدهای مختلف در تصفیه پساب پتروشیمی به وسیله سلول الکترولیز میکربی فاقد غشا

امین آروین^۱، مرتضی حسینی^۲، محمد مهدی امین^۳، قاسم نجف پور درزی^۴، یونس قاسمی^۵

۱-دانشجوی دکترا، گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی،

دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

۲- دانشیار، گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی،

دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

(نویسنده مسئول) m.hosseini@nit.ac.ir

۳- استاد، مرکز تحقیقات محیط زیست، پژوهشکده پیشگیری اولیه از بیماری‌های غیرواگیر و

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۴- استاد، گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

۵- استاد، گروه بیوتکنولوژی دارویی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، شیراز، ایران

پذیرش ۹۸/۲/۲

(دریافت ۹۷/۱۰/۲۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

آروین، ا.، حسینی، س.م.، امین، م.، نجف پور درزی، ق.، قاسمی، ی.، ۱۳۹۹، "ارزیابی عملکرد کاتدهای مختلف در تصفیه پساب پتروشیمی

به وسیله سلول الکترولیز میکربی فاقد غشا" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۲)، ۸۸-۹۹.

Doi: 10.22093/wwj.2019.167223.2806

چکیده

صنعت پتروشیمی از جمله فراوری پتروشیمی، پالایش نفت و تولید گاز طبیعی، مقدار زیادی فاضلاب تولید می‌کند که حاوی انواع آلاینده‌ها است. هدف اصلی این پژوهش ارزیابی تصفیه و تولید همزمان متان از پساب پتروشیمی به وسیله انواع مختلف مواد کاتدی در سلول الکترولیز میکربی فاقد غشا است. سه سلول الکترولیز میکربی فاقد غشا از پلی متیل متاکریلات ساخته شد. سیستم‌ها دارای طول ۱۵ و عرض ۱۵ و عمق ۱۰ سانتی‌متر به حجم کلی ۲/۲۵ لیتر بودند. لجن بی‌هوازی از هاضم بی‌هوازی واحد تصفیه فاضلاب اصفهان گرفته شد. آندها و کاتدها به وسیله پیچ‌های پلاستیکی در فاصله دو سانتی‌متری از یکدیگر نگه داشته شدند. عملکرد سلول‌های الکترولیز میکربی به وسیله به کارگیری چندین پارامترهای اصلی تولید جریان الکتریکی، تولید گاز، حذف COD و سطح pH شرح داده شد. بر طبق نتایج پژوهش، میزان حذف COD در سلول الکترولیز میکربی با کاتد استیل ضد زنگ ۳۱۶ در مقایسه با دو سیستم دیگر بیشتر بود. به طوری که بیشینه کارایی حذف COD با کاتد استیل ضد زنگ ۳۱۶ در زمان ماند ۴۸ ساعت و ولتاژ ۱ ولت برابر با ۸۵ درصد بود. همچنین نتایج نشان داد که نرخ تولید متان با سیستم حاوی استیل ضد زنگ ۳۱۶ در مقایسه با دو سیستم دیگر بیشتر بود؛ به طوری که حداکثر نرخ تولید متان ۵۶ میلی‌لیتر با محتوی ۸۵ درصد در زمان ماند ۴۸ ساعت، با ولتاژ ۱ ولت به دست آمد. بر اساس نتایج به دست آمده، سلول الکترولیز میکربی حاوی کاتد استیل ضد زنگ ۳۱۶ به عنوان یک سیستم کارآمد برای تصفیه و تولید متان از پساب پتروشیمی قابل استفاده است.

واژه‌های کلیدی: سلول الکترولیز میکروبی، تصفیه پساب، پساب پتروشیمی، تولید متان، مواد کاتدی

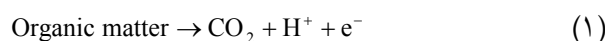
۱- مقدمه

آمونیاک و چربی است. همچنین آلاینده‌های موجود در این فاضلاب معمولاً در برابر تصفیه مقاوم هستند و در بیشتر موارد، سلامت انسان و محیط زیست را به خطر می‌اندازند (Cechinel et

فاضلاب پتروشیمی، از جمله فاضلاب‌های بسیار پیچیده است که شامل ترکیباتی نظیر هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک چند حلقه‌ای، املاح، فلزات سنگین، فنل، سولفید، سیانید، اسیدهای آلی،

که یون‌های هیدروژن و گاز دی‌اکسید کربن به ترتیب از طریق محلول و گاز به سطح کاتد منتقل می‌شوند. در نهایت الکترون‌ها از طریق کاتد به یون هیدروژن منتقل و گاز هیدروژن آزاد می‌شود. همچنین در صورت وجود متانوژن‌ها در سلول‌های الکترولیز میکروبی، این باکتری‌ها از گاز دی‌اکسید کربن و هیدروژن برای تولید متان استفاده می‌کنند و محصول نهایی گاز متان خواهد بود (Guo et al., 2013, Arvin et al., 2019b).

مهم‌ترین واکنش‌هایی که در آند و کاتد صورت می‌گیرد، در معادلات ۱ تا ۳ آورده شده است (Bo et al., 2014, Kadier et al., 2016) در آند



در کاتد



مزیت این سیستم، میزان انرژی کم مورد استفاده در آن به منظور تولید هیدروژن در مقایسه با الکترولیز آب است (Kadier et al., 2016).

از نظر اقتصادی، سلول‌های الکترولیز میکروبی در مقایسه با سلول‌های سوختی میکروبی به علت قابلیت تولید محصولات شیمیایی به ویژه هیدروژن، بیشتر دوستدار محیط زیست هستند (Reijnders, 2014).

تاکنون پیکربندی‌های مختلفی برای سلول‌های الکترولیز میکروبی مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله این پیکربندی‌ها، سلول الکترولیز میکروبی تک محفظه فاقد غشا و سلول‌های دو محفظه‌ای با به کارگیری غشا است.

در سلول‌های الکترولیز دو محفظه‌ای برای جدا کردن محل تولید هیدروژن (کاتد) و بیوفیلم تشکیل شده روی آند که سوبسترا را تجزیه می‌کند، از غشا استفاده می‌شود (Call and Logan, 2008). در این سیستم‌ها به کارگیری غشا موجب کاهش مصرف گاز هیدروژن تولیدشده توسط باکتری‌ها در آند، تولید هیدروژن خالص تر و همچنین جلوگیری از اتلاف سوبسترا به علت مهاجرت

al., 2016, Yeruva et al., 2015, Zhang et al., 2011) با توجه به میزان تولید پساب در صنایع پتروشیمی، تصفیه پساب حاصل از صنایع پتروشیمی و امکان استفاده مجدد از آن امری ضروری است. اگرچه روش‌های بیولوژیکی متداول، روش‌های ارزان به منظور تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات مقاوم به شمار می‌آیند اما توانایی کمی در حذف این مواد دارند (Arvin et al., 2017, Arvin et al., 2016).

در سال‌های اخیر، استفاده از میکروارگانیسم‌ها به عنوان کاتالیزور در سیستم بیوالکتروشیمیایی^۱ به عنوان یک راهکار کارآمد برای تصفیه فاضلاب‌ها و انواع آلاینده‌ها در کنار تولید انرژی و هیدروژن معرفی شده است (Jafary et al., 2015). سیستم بیوالکتروشیمیایی، سیستم منحصر به فردی است که توانایی تبدیل انرژی شیمیایی را به الکتریکی و برعکس دارد. این سیستم‌ها بر اساس روش به کارگیری انرژی الکتریکی به دو گروه اصلی سلول‌های سوختی میکروبی^۲ و سلول‌های الکترولیز میکروبی^۳ دسته‌بندی می‌شوند. در صورتی که واکنش‌های اکسایش و کاهش از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب باشند، نیاز به استفاده از منبع انرژی الکتریکی خارجی نخواهد بود و واکنش اکسایش و کاهش به صورت خود به خودی انجام می‌پذیرد. در این حالت از اکسیداسیون مواد آلی موجود در پساب، جریان الکتریکی تولید می‌شود. در حالت مذکور سیستم به عنوان پیل سوختی میکروبی نامیده می‌شود. اما در حالی که واکنش اکسایش و کاهش از لحاظ ترمودینامیکی خود به خودی نباشد، به منظور انجام واکنش، سیستم نیازمند اعمال ولتاژ از طریق منبع توان خارجی است. به سیستمی که در آن واکنش اکسایش کاهش از طریق اعمال ولتاژ صورت می‌پذیرد، سلول الکترولیز میکروبی اطلاق می‌شود (Arvin et al., 2019a).

در آند سلول الکترولیز میکروبی، ترکیبات آلی موجود در پساب از طریق بیوفیلم باکتریایی تشکیل شده بر روی آند اکسایش پیدا می‌کنند که در نتیجه اکسایش مواد آلی، یون هیدروژن و الکترون حاصل می‌شود. آند به عنوان یک پذیرنده الکترون عمل می‌کند و الکترون‌ها را از طریق مدار خارجی به کاتد منتقل می‌کند. در حالی

¹ Bioelectrochemical System (BES)

² Microbial Fuel Cells (MFC)

³ Microbial Electrolysis Cells (MECS)

جدول ۱- خصوصیات فیزیکوشیمیایی پساب پتروشیمی

Table 1. Physicochemical characteristics of petrochemical wastewater

Parameter	Value
COD (mg/L)	490-5
BOD (mg/L)	316-330
pH	7.3-7.9
Conductivity (ms/m)	1-1.1
Total phosphorus (mg/L)	0-1
Total nitrogen (mg/L)	6.50-8.15
NH ₃ -N (mg/L)	1-1.7
NO ₃ -N (mg/L)	4- 5.4
NH ₄ -N (mg/L)	0.80-1.04
NO ₂ -N (mg/L)	0 -0.01
Sulfide (mg/L)	0-1
TSS (mg/L)	212-247

شکل ۱ ساخته شد. سلول‌های الکترولیز میکربی فاقد غشا دارای حجمی معادل ۲/۲۵ لیتر بود. در تمام سیستم‌ها از پارچه کربنی به‌عنوان آند استفاده شد. همچنین سه نوع کاتد توری استیل ضد زنگ ۳۱۶، توری استیل ضد زنگ ۳۰۴ و پارچه کربنی نیز به‌عنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفت. در داخل سلول الکترولیز میکربی الکترودها با فاصله ۲ سانتی‌متر به ابعاد ۱۰×۱۰ سانتی‌متر نصب شدند. هر کدام از الکترودها به یک منبع تغذیه DC از طریق سیم تیتانیومی متصل شدند. لجن بی‌هوازی مورد نیاز، از تصفیه‌خانه فاضلاب شهری شمال شهر اصفهان تهیه شد. جریان عبوری از سیستم‌ها از طریق یک دیتالاگر ثبت شد. به‌منظور ورود و خروج پساب در سلول‌های الکترولیز میکربی، یک شیر ورودی و یک شیر خروجی در دو سمت سلول‌ها تعبیه شد. همچنین در بخش فوقانی سیستم‌ها، یک شیر به‌منظور جمع‌آوری بیوگاز تولیدشده تعبیه شد. پساب از طریق یک پمپ پرستالتیک به داخل سلول‌های الکترولیز میکربی وارد می‌شد. از هیچ‌گونه بخشی برای اختلاط پساب داخل سیستم‌ها استفاده نشد. به‌منظور حفظ دما، سلول‌ها در یک حمام آب در دمای ۳۵ درجه سلسیوس قرار داده شدند. به‌منظور ایجاد شرایط بی‌هوازی قبل از راه‌اندازی سیستم‌ها، گاز نیتروژن ۹۹ درصد به مدت ۲۰ دقیقه به درون سیستم‌ها دمیده شد (Arvin et al., 2019a).

۳-۲- روش‌های آزمایش

میزان COD طبق روش شرح داده شده در کتاب آنالیز آب و

این مواد از آند به کاتد می‌شود. با این حال، پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که استفاده از غشا در این سیستم‌ها نه تنها به افزایش مقاومت سلول که در پی آن بازیابی انرژی کاهش می‌یابد منجر می‌شود، بلکه هزینه تمام شده این سیستم‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد (Logan et al., 2006).

پژوهش‌های انجام شده حاکی از آن است که در این سیستم‌ها مقداری گاز متان تولید می‌شود که باعث کاهش خلوص گاز هیدروژن تولیدی می‌شود. در مقابل در سلول الکترولیز میکربی فاقد غشا، عدم استفاده از غشا منجر به کاهش مقاومت الکتریکی سیستم می‌شود. همچنین مشکل ایجاد شیب pH در سیستم‌های دارای غشا که در پی تولید یون هیدروژن در آند و مصرف آن در کاتد ایجاد می‌شود، در این سیستم‌ها مشاهده نمی‌شود (Rozendal et al., 2007).

تاکنون پژوهش‌های کمی در مورد کارایی این سیستم و بررسی استفاده از مواد کاتدی مختلف در تصفیه پساب‌های صنعتی انجام شده است به‌طوری که هیچ پژوهشی در مورد استفاده از این سیستم در تصفیه پساب پتروشیمی صورت نگرفته است.

هدف از این پژوهش، ارزیابی تصفیه پساب پتروشیمی و تولید متان در سلول الکترولیز میکربی فاقد غشا با به‌کارگیری کاتدهای استیل ضد زنگ ۳۱۶، استیل ضد زنگ ۳۰۴ و پارچه کربنی بود. به همین منظور عملکرد سه سلول الکترولیز میکربی حاوی این کاتدها در ولتاژهای اعمال شده متفاوت مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- ویژگی پساب پتروشیمی

پساب پتروشیمی مورد استفاده در این پژوهش از پتروشیمی اصفهان جمع‌آوری شد. مقدار COD پساب پتروشیمی در محدوده ۴۹۰ تا ۵۳۴ میلی‌گرم در لیتر بود. پساب پتروشیمی تهیه شده تا شروع آزمایش‌ها در دمای چهار درجه سلسیوس در یخچال نگهداری شد. ویژگی پساب پتروشیمی مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است.

۲-۲- سلول‌های الکترولیز میکربی

سه سیستم MEC از جنس پلکسی گلاس (ضخامت دیواره‌ها ۵ میلی‌متر) به طول و عرض و ارتفاع ۱۵، ۱۵ و ۱۰ سانتی‌متر مطابق

$$W_{out} = \frac{\Delta t \times \Delta H_{methane} \times (V_1 - V_2)}{V_m} \quad (6)$$

که در این معادلات

I شدت جریان بر حسب آمپر، E_{ap} ولتاژ اعمال شده بر حسب ولت، Δt زمان انجام آزمایشها بر حسب ثانیه، Δt زمان انجام آزمایشها بر حسب ثانیه، $\Delta H_{methane}$ محتوی انرژی متان حاصل از سوختن آن بر حسب کیلوژول بر مول (891 kJ/mol)، V_1 حجم گاز متان تولید شده در عدم اعمال ولتاژ، V_2 حجم گاز متان تولید شده بعد از اعمال ولتاژ بر حسب میلی لیتر و V_m حجم مولی گاز متان در شرایط آزمایش است.

همچنین بازدهی انرژی (η_E) از طریق محاسبه نسبت انرژی خروجی به انرژی ورودی به سیستم از طریق معادله ۷ محاسبه شد

$$\eta_E = \frac{W_{out}}{W_E} \times 100 \quad (7)$$

۲-۵- راه اندازی MECs

بررسی اثر کاتدهای مختلف در عملکرد سلول الکترولیز میکربی در پنج فاز، مطابق جدول ۲ انجام شد. در فاز اول به منظور تشکیل بیوفیلم و ایجاد جریان پایدار، هر کدام از سلولهای الکترولیز میکربی با ولتاژ ۰/۶ ولت و زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت به مدت یک ماه به صورت ناپیوسته با پساب سنتزی با غلظت COD ۵۰۰ میلی گرم در لیتر خوراک دهی شدند. در این مرحله، از گلوکز به عنوان منبع کربن در پساب استفاده شد. به منظور تأمین مواد مغذی نظیر نیتروژن و فسفر از آمونیوم کلراید و پتاسیم دی هیدروژن فسفات با تنظیم نسبت COD:N:P در ۴۰۰:۷:۱ در پساب سنتزی استفاده شد. غلظت سایر مواد استفاده شده در پساب سنتزی بر حسب میلی گرم در لیتر عبارت بود از: ۳۲۶ سدیم هیدروژن کربنات ($NaHCO_3$)، ۱/۲ کبالت کلراید شش آب ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)، ۵ آهن III کلراید ($FeCl_3$)، ۵ مس II سولفات پنبه آب ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)، ۳۹ منیزیم سولفات هفت آب ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)، ۱۳/۹ منگنز II سولفات چهار آب ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$)، ۳۶/۸ کلسیم کلراید دو آب ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) و ۵ روی II کلراید ($ZnCl_2$) (Elreedy et al., 2016). بعد از مشاهده جریان پایدار در هر سه سیستم، فاز عملیاتی

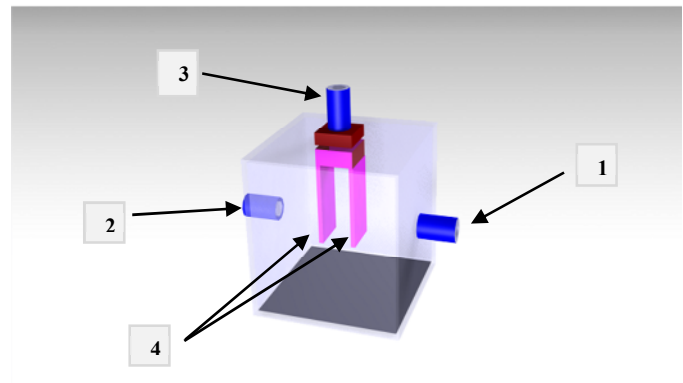


Fig. 1. Schematic diagram of the MEC systems (1) inlet, (2) outlet, (3) gas outlet, and (4) electrodes

شکل ۱- نمایی از سلول الکترولیز میکربی (۱) ورودی، (۲) خروجی، (۳) خروجی گاز، (۴) الکترودها

فاضلاب با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV/Vis اندازه گیری شد (APHA, 1995). pH نمونه با دستگاه pH متر (مدل ۷۴۴، ساخت سوییس) اندازه گیری شد. جریان عبوری از الکترودها توسط یک دیتالاگر - منبع تغذیه چهار کاناله مدل ELR2510، ساخت ایران ثبت شد. بیوگاز تولید شده نیز توسط کروماتوگرافی گازی مدل Sp-3420A ساخت چین آنالیز شد. میزان متان تولید شده از طریق متد جابجایی آب، اندازه گیری شد.

۲-۴- محاسبات

بازده کلمبیک (C_E) از طریق محاسبه نسبت کلمبهای جریان به کلمبهای تولید شده ناشی از مصرف سوپسترا طبق معادله ۴ محاسبه شد

$$C_E = \frac{8I}{Fq\Delta COD} \quad (4)$$

که در این معادله

I شدت جریان بر حسب آمپر، F ثابت فارادی، q نرخ جریان حجمی ورودی بر حسب لیتر بر ثانیه و ΔCOD تفاوت بین میزان اکسیژن شیمیایی جریان ورودی و خروجی بر حسب گرم در لیتر می باشند.

انرژی الکتریکی ورودی (W_E) به MEC و انرژی خروجی از MEC از طریق معادلات ۵ و ۶ محاسبه شدند

$$W_E = \sum_1^n I E_{ap} \Delta t \quad (5)$$

جدول ۲- شرایط عملیاتی سلول‌های الکترولیز میکربی

Table 2. Operational conditions of MEC systems

Phase	Operation mode	Interval (day)	HRT (days)	Applied voltage
1	batch	0-30	2	0.6
2	continuous	30-38	2	0.4
3	continuous	38-46	2	0.6
4	continuous	46-54	2	0.8
5	continuous	54-62	2	1

خوراک‌دهی پیوسته و کاهش ولتاژ اعمال شده در هر سه سیستم، میزان حذف COD به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت که این نتایج با کاهش جریان تولیدی مطابقت داشت. این کاهش میزان حذف COD را می‌توان ناشی از تغییر خوراک از پساب سنتزی به پساب واقعی و کاهش ولتاژ اعمال شده دانست. پژوهش‌های قبلی گزارش کردند که عملکرد حذف COD در حالت پیوسته نسبت به حالت ناپیوسته ضعیف‌تر است (Escapa et al., 2015, Heidrich et al., 2014). به نظر می‌رسد که در حالت ناپیوسته به‌علت باکتری‌های الکترون‌زا، در بیوفیلم تشکیل شده بر روی آند دسترسی بیشتری به سوبسترا دارند در نتیجه فعال‌تر هستند و میزان حذف COD در حالت ناپیوسته، از حالت پیوسته بیشتر است (Arvin et al., 2019b).

این عملکرد ضعیف‌تر، به عاملی نظیر معماری راکتور که منجر به اختلاط کمتر در مجاورت آند می‌شود، نسبت داده می‌شود (Escapa et al., 2015). در پایان فاز دوم میزان حذف COD برای هر کدام از سیستم‌های حاوی SS316، SS304 و پارچه کربنی به ترتیب ۴۳/۴، ۴۴/۲ و ۳۵/۳ درصد بود. در طی فازهای سوم تا پنجم، با افزایش ولتاژ اعمال شده در هر کدام از سیستم‌ها میزان حذف COD به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. پژوهش‌های قبلی گزارش دادند که افزایش ولتاژ اعمال شده منجر به فعالیت بیشتر باکتری‌های الکتروژن شده که نه تنها باعث حذف بیشتر COD می‌شود بلکه باعث افزایش جریان نیز می‌شود (Arvin et al., 2019a, Ran et al., 2014).

تغییرات حذف COD در طی این پژوهش در شکل ۲ ارائه شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده، سیستم حاوی کاتد استیل ۳۱۶ در حذف COD عملکرد بهتری را در مقایسه با دو سیستم دیگر داشت. به نظر می‌رسد که عملکرد بهتر سیستم حاوی کاتد استیل ۳۱۶ ناشی از فعالیت بهتر الکتروکاتالیکی کاتد استیل ۳۱۶ است که منجر به مصرف بیشتر یون‌های هیدروژن تولید شده از اکسیداسیون سوبسترا در آند و حفظ pH در محدود مناسب، در مقایسه با دو سیستم دیگر برای فعالیت باکتری‌ها به خصوص متانوژن‌ها می‌شود (Sangeetha et al., 2016).

۳-۲- خواص الکتروشیمیایی MECs در فازهای مختلف

در مرحله راه‌اندازی، جریان تولید شده در همه سیستم‌ها در چهار

شروع شد. در فازهای عملیاتی دوم تا پنجم، سیستم‌ها با پساب پتروشیمی خوراک‌دهی شدند و عملکرد سلول‌های الکترولیز میکربی در ولتاژهای مختلف ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ ولت و زمان ماند هیدرولیکی ۴۸ ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌منظور بررسی عملکرد هر کدام از سیستم‌ها پارامترهایی نظیر میزان حذف COD، محتوی و نرخ گاز متان تولیدی، بازده کلمبیک^۱ و بازده انرژی الکتریکی مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- عملکرد حذف COD

حذف COD به‌عنوان یک پارامتر کلیدی به‌منظور ارزیابی عملکرد سلول الکترولیز میکربی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Yossan et al., 2013).

در پژوهش‌های قبلی، سیستم بیوالکتروشیمیایی به‌عنوان یک سیستم مؤثر برای تخریب ترکیبات آلی پیچیده معرفی شده است (Kadier et al., 2016).

در مرحله راه‌اندازی میزان حذف COD در تمام سیستم‌ها با گذشت زمان بهبود یافت که این روند می‌تواند مربوط به گسترش بیوفیلم الکتروژن بر روی الکتروده‌های آند باشد (De Vrieze et al., 2014).

بر طبق نتایج به‌دست آمده در دو فاز اول نرخ حذف COD در هر سه سیستم به یکدیگر شبیه بود. به نظر می‌رسد که به‌علت یکسان بودن الکتروده‌های آند و همچنین منبع تلقیح باکتری‌ها این نتایج حاصل شد. در پایان این فاز میزان حذف COD برای هر کدام از سیستم‌های حاوی SS316، SS304 و پارچه کربنی به ترتیب، ۶۳/۲، ۶۲/۶ و ۶۴/۶ درصد بود. در فاز دوم، با شروع

¹ Coulombic Efficiency

تولید شده در کاتدها مربوط به تفاوت فعالیت الکتروکاتالیتی این کاتدها باشد.

در فاز سوم با افزایش ولتاژ به ۰/۶ ولت میزان جریان در سیستم‌های حاوی کاتد SS316 و SS304 به ترتیب ۴/۲ و ۳/۷ میلی آمپر کاهش یافت. در حالی که پروفایل جریان در سیستم حاوی پارچه کربنی به ۳ میلی آمپر افزایش یافت. این نتایج با افزایش میزان متان تولیدی در دو سیستم حاوی SS316 و SS304 مطابقت داشت به طوری که این روند، با تولید متان و استفاده از بخشی از الکترون‌های آزاد شده از سوبسترا توسط متانوزن‌ها در ارتباط است (Van Eerten-Jansen et al., 2012).

افزایش جریان تولیدی در سیستم حاوی کاتد پارچه کربنی، با عدم وجود کاتالیست در این کاتد و میزان کمتر تولید متان و مصرف الکترون‌ها توسط متانوزن‌ها در این سیستم ارتباط دارد (Sangeetha et al., 2016).

در فاز چهارم، با افزایش ولتاژ به ۰/۸ ولت میزان پروفایل جریان در هر سه سیستم افزایش یافت به طوری که در انتهای این فاز، میزان جریان تولیدی SS316، SS304 و پارچه کربنی به ترتیب ۵/۲، ۴/۵ و ۳/۵ میلی آمپر بود.

در انتها، در فاز پنجم نیز با افزایش ولتاژ به ۱ ولت میزان جریان تولیدی در هر سه سیستم افزایش یافت به طوری که میزان جریان تولیدی SS316، SS304 و پارچه کربنی به ترتیب ۵/۸، ۴/۹ و ۳/۷ میلی آمپر بود. این افزایش کمتر جریان نسبت به فازهای قبلی با افزایش تولید متان در این فاز مرتبط است (Arvin et al., 2019a).

فازها در هر سه سیستم در شکل ۳ نشان داده شده است. بازدهی کلمبیک به صورت نسبت الکترون‌های بازیابی شده به کل الکترون‌های قابل بازیابی از اکسیداسیون سوبسترا تعریف می‌شود (Zhao et al., 2016). مطابق نتایج، افزایش ولتاژ منجر به افزایش اکسیداسیون سوبسترا در آنند بر اثر افزایش فعالیت باکتری‌های الکتروژن و در پی آن افزایش جریان شد (Park et al., 2018).

بر اساس نتایج، میزان بازدهی کلمبیک برای سیستم حاوی کاتد پارچه کربنی بیشتر از دو سیستم دیگر بود. بر این اساس، اکسیداسیون آندی در سیستم حاوی کاتد پارچه کربنی، مکانیسم عمده برای تخریب ترکیبات آلی است (Zhao et al., 2016). در

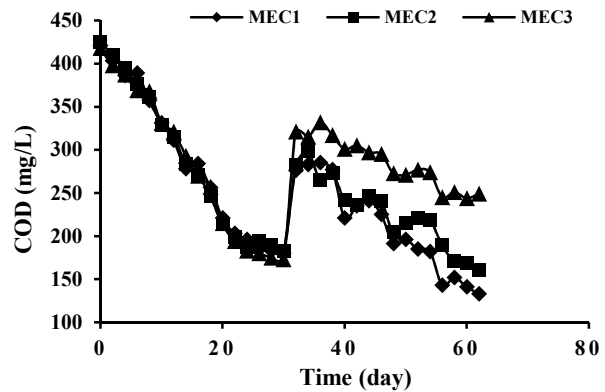


Fig. 2. COD changes in systems containing various cathodes during the experiments
شکل ۲- تغییرات COD در سیستم‌های حاوی کاتد مختلف در آزمایش‌ها

روز ابتدایی تحت ولتاژ ۰/۶ ولت اعمال شده کمتر از ۱ میلی آمپر بود. در سیستم حاوی SS316 از روز اول تولید جریان مشاهده شد که تا روز چهارم میزان جریان تولیدی کمتر از یک میلی آمپر بود. در حالی که در سیستم‌های حاوی SS304 و پارچه کربنی، تولید جریان به ترتیب در روزهای دوم و سوم مشاهده شد و تا روز ششم، جریان تولید شده در این سیستم‌ها کمتر از ۱ میلی آمپر بود. در سیستم حاوی SS316 بعد از روز چهارم جریان به طور تدریجی شروع به افزایش کرد به طوری که در روز بیست و یکم جریان تولیدی به حداکثر مقدار خود، برابر ۶/۵ میلی آمپر رسید. حداکثر میزان جریان تولید شده در سیستم‌های حاوی SS304 و پارچه کربنی به ترتیب برابر با ۵/۱ و ۴/۶ میلی آمپر بود که به ترتیب در روزهای بیست و یکم و بیست و سوم مشاهده شد. افزایش جریان تولیدی سیستم‌ها می‌تواند مربوط به توسعه جامعه میکروبی و تشکیل بیوفیلم بر روی الکترودها باشد (Escapa et al., 2015). از شروع هفته چهارم، جریان تولید شده همزمان با تولید بیوگاز در این سیستم‌ها به تدریج کاهش یافت، به طوری که این میزان در سیستم‌های حاوی SS316، SS304 و پارچه کربنی به ترتیب ۲/۲، ۳ و ۲/۶ میلی آمپر بود. به نظر می‌رسد که بخشی از جریان تولید شده، به واسطه تولید گاز متان کاهش یافته است.

در فاز دوم، تحت اعمال ولتاژ ۰/۴، میزان جریان نسبت به انتهای فاز اول کاهش یافت. به طوری که در انتهای این فاز میزان جریان تولیدی SS316، SS304 و پارچه کربنی به ترتیب ۷/۵، ۶/۵ و ۱/۴ میلی آمپر بود. به نظر می‌رسد که این تفاوت جریان

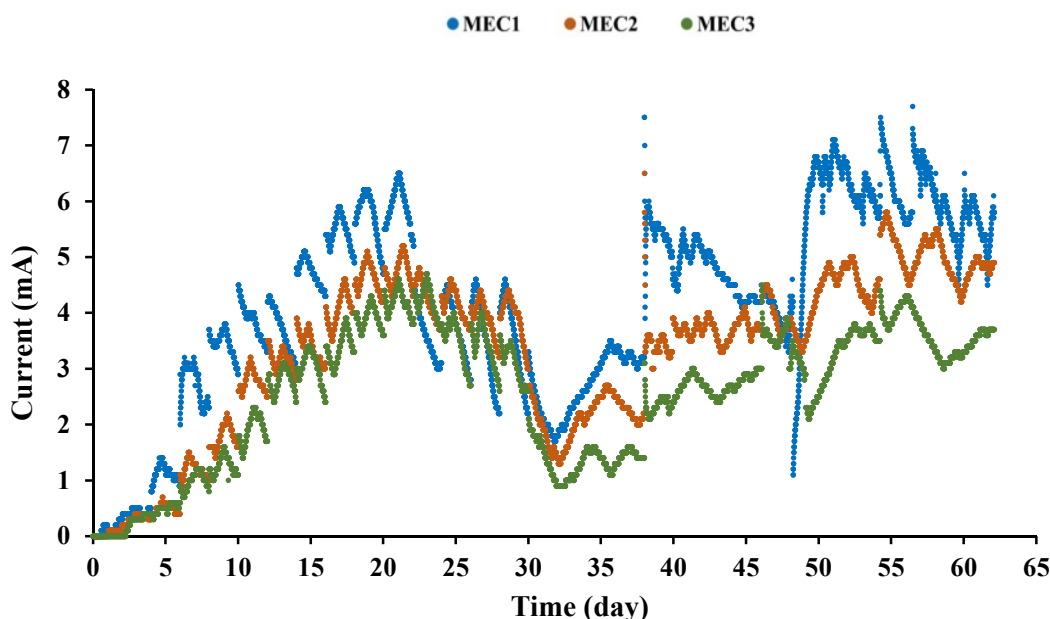


Fig. 3. Current changes in systems containing different cathodes during experiments

شکل ۳- تغییرات جریان در سیستم‌های حاوی کاتد مختلف در آزمایش‌ها

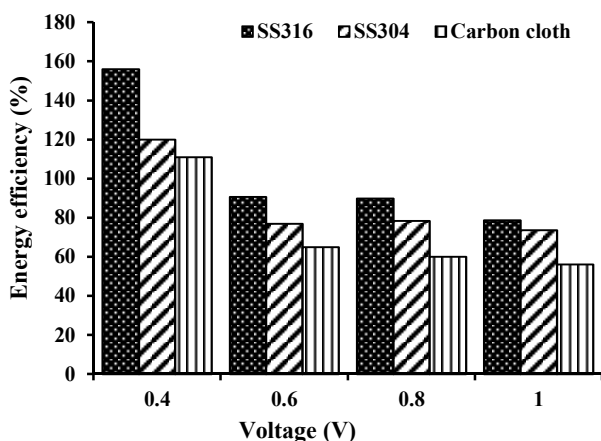


Fig. 4. Energy efficiency for each of the cathodes at different voltages

شکل ۴- راندمان انرژی هر کدام از کاتدها در ولتاژهای مختلف

۳-۳- تولید بیوگاز

بررسی‌ها نشان داد که جنس کاتدهای مورد استفاده تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر میزان و محتوی متان تولید شده دارد. بر اساس نتایج به دست آمده در تمامی فازها، نرخ تولید متان در سیستم حاوی کاتد SS316 در مقایسه با دو سیستم دیگر بیشتر بود. پژوهش‌های قبلی گزارش دادند که این نتایج با فعالیت زیاد الکتروکاتالیستی SS316 مرتبط است. این ویژگی منجر به تکامل هر چه بیشتر گاز هیدروژن

حالی که با در نظر گرفتن میزان بازدهی کلمبیک کم در دو سیستم دیگر علاوه بر اکسیداسیون آندی، تولید متان هم به طور قابل ملاحظه‌ای در دو سیستم دیگر مشارکت دارد. در پژوهش‌های گذشته گزارش شده است که میزان کم بازدهی کلمبیک به علت تولید متان و مصرف بخش قابل ملاحظه‌ای از الکترون‌های تولیدی حاصل از اکسیداسیون سوپراسترا توسط متانوژن‌ها است (Sangeetha et al., 2016, Van Eerten-Jansen et al., 2012). بازدهی انرژی به صورت نسبت محتوی انرژی تولید شده به صورت گاز متان یا هیدروژن، به انرژی ورودی به سیستم تعریف می‌شود.

بر این اساس، نتایج نشان می‌دهد که با توجه به میزان تولید متان بیشتر در سیستم حاوی SS316، میزان بازدهی انرژی در این سیستم در مقایسه با دو سیستم دیگر بیشتر است، به طوری که حداکثر میزان بازدهی انرژی برای سیستم حاوی کاتد SS316 در ولتاژ ۱ ولت به دست آمد.

همچنین میزان بازدهی انرژی برای این کاتد در کل دوره آزمایش‌ها در محدوده ۷۸ تا ۱۵۶ درصد بود در حالی که این میزان برای دو کاتد SS304 و پارچه کربنی به ترتیب در محدوده ۷۳ تا ۱۲۰ درصد و ۵۶ تا ۱۱۱ درصد بود. این نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است.

که این عناصر منجر به افزایش فعالیت کاتالیستی این کاتد در سیستم می شود که در پی آن یون های هیدروژن به گاز هیدروژن تبدیل می شود. این واکنش از یک طرف منجر به افزایش و تعدیل میزان pH می شود و از طرف دیگر گاز هیدروژن مورد نیاز برای متانوژن ها را فراهم می کند (Sangeetha et al., 2016).

۳-۴- مقدار pH

بررسی نتایج نشان داد که نوع کاتد مورد استفاده در سلول الکترولیز میکروبی بر مقدار pH ایجاد شده مؤثر است (Sangeetha et al., 2016).

pH خوراک ورودی با استفاده از PBS در محدوده ۷ تا ۷/۲ ثابت شد. بررسی ها نشان داد که pH در سیستم حاوی کربن پارچه ای در محدوده ۶ تا ۶/۳ بود در حالی که این میزان در

توسط کاتد SS316 و تبدیل آن به گاز متان می شود (Sangeetha et al., 2016).

مطابق نتایج با افزایش ولتاژ در هر سه سیستم، نرخ و محتوی متان تولید شده افزایش یافت. به طوری که حداکثر نرخ تولید متان در سیستم حاوی SS316 در ولتاژ یک ولت، ۱۶۷/۸ mL/g COD بود. در حالی که نرخ تولید متان در سیستم های حاوی SS304 و پارچه کربنی به ترتیب برابر با ۶۲/۴ mL/g COD و ۱۲۱/۷ mL/g COD بود. همچنین محتوی گاز متان تولید شده در سیستم حاوی کاتد SS316 بیشتر از دو سیستم دیگر بود. به نظر می رسد که این نتایج مربوط به دو عامل سطح pH بهینه و فعالیت الکتروشیمیای زیاد در کاتد SS316 مربوط باشد (شکل ۵). علت فعالیت زیاد استیل ۳۱۶ با ساختار آن مرتبط است. استیل ۳۱۶ دارای ۱۶ درصد کروم، ۱۰ درصد نیکل و ۲ درصد مولیبدن است

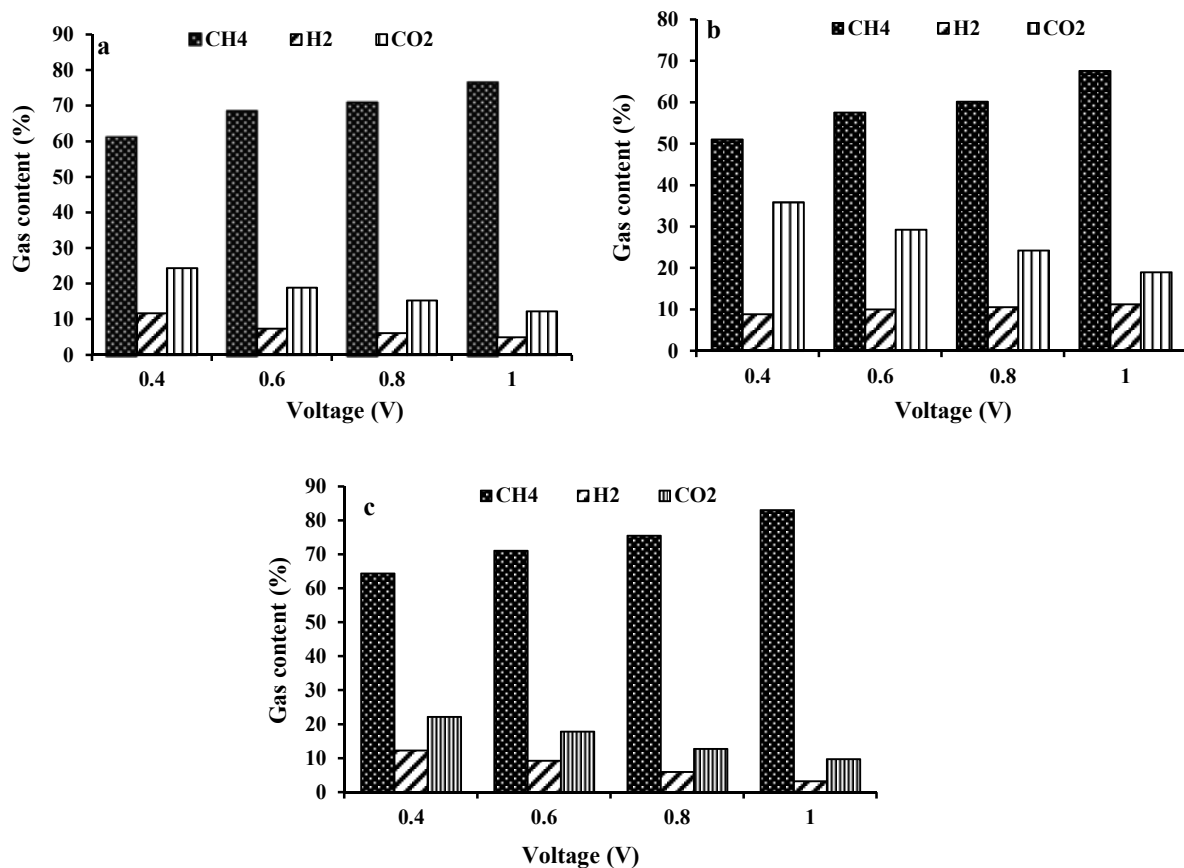


Fig. 5. Changes in the biogas content a) SS304 cathode, b) SS316 cathode, c) carbon cloth cathode

شکل ۵- تغییرات محتوی بیوگاز (a) کاتد SS316، (b) کاتد SS304، (c) کاتد پارچه کربنی

کاتد SS316 و با ولتاژ ۱ ولت حاصل شد. همچنین بازدهی انرژی در تمام فازها برای کاتد SS316 در مقایسه با دو کاتد دیگر بیشتر بود که این امر به فعالیت الکتروشیمیایی زیاد این کاتد در مصرف یون هیدروژن نسبت داده شد. در پایان با در نظر گرفتن نتایجی که حاصل شد، کاتد SS316 به عنوان یک کاتد ارزان قیمت جایگزین مناسبی برای کاتدهای گران قیمت نظیر پلاتین و کاتدهای حاوی کاتالیست پلاتین معرفی می شود که دارای عملکرد قابل قبولی برای تصفیه و تولید متان از پساب پتروشیمی است.

۵- قدردانی

این پژوهش بخشی از رساله دکترا با عنوان "فرایند همزمان تصفیه و تولید متان از پساب پتروشیمی در سیستم ترکیبی راکتور بافل دار بی هوازی و سلول الکترولیز میکربی" مصوب دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل است. به این وسیله از شرکت آب و فاضلاب استان اصفهان و شرکت پتروشیمی اصفهان به خاطر همکاری های لازم کمال تشکر و سپاسگزاری به عمل می آید.

References

- APHA, WPCF, 1995. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association, Washington, DC.
- Arvin, A., Hosseini, M., Amin, M. M., Darzi, G. N. & Ghasemi, Y. 2019a. A comparative study of the anaerobic baffled reactor and an integrated anaerobic baffled reactor and microbial electrolysis cell for treatment of petrochemical wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, 144, 157-165.
- Arvin, A., Hosseini, M., Amin, M. M., Darzi, G. N. & Ghasemi, Y. 2019b. Efficient methane production from petrochemical wastewater in a single membrane-less microbial electrolysis cell: the effect of the operational parameters in batch and continuous mode on bioenergy recovery. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 17, 305-317.
- Arvin, A., Peyravi, M. & Jahanshahi, M. 2017. Fabrication and evaluation of anaerobic baffle reactor for leachate treatment of Sari province. *Journal of Environmental Health Sciences and Technology*, 19(3), 159-171.
- Arvin, A., Peyravi, M., Jahanshahi, M. & Salmani, H. 2016. Hydrodynamic evaluation of an anaerobic baffled reactor for landfill leachate treatment. *Desalination and Water Treatment*, 57, 19596-19608.
- Bo, T., Zhu, X., Zhang, L., Tao, Y., He, X., Li, D., et al. 2014. A new upgraded biogas production process: coupling microbial electrolysis cell and anaerobic digestion in single-chamber, barrel-shape stainless steel reactor. *Electrochemistry Communications*, 45, 67-70.
- Call, D. & Logan, B. E. 2008. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane. *Environmental Science and Technology*, 42, 3401-3406.

سیستم حاوی SS316 و SS304 به ترتیب در محدوده ۷ تا ۷/۶ و ۶/۴ تا ۶/۸ بود. این نتایج نشان داد که سیستم حاوی کاتد SS316 توانایی بیشتری در مقایسه با دو سیستم دیگر، در مصرف یون های هیدروژن و تبدیل آن به گاز هیدروژن دارد. همچنین مقدار pH در طول آزمایش ها در این سیستم در محدوده فعالیت متانوژن ها بود. به همین دلیل میزان تولید و محتوی متان بیشتر به کاتد SS316 نسبت داده شد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، عملکرد مواد کاتدی مختلف در تصفیه و تولید همزمان متان در سلول الکترولیز میکربی فاقد غشا مورد بررسی قرار گرفت. برطبق نتایج به دست آمده، افزایش ولتاژ منجر به افزایش حذف COD و در پی آن افزایش نرخ و محتوی متان تولیدی شد. بر این اساس، بیشینه میزان حذف COD ۷۳/۹ درصد در سیستم حاوی کاتد SS316 با ولتاژ اعمال شده ۱ ولت به دست آمد. همچنین بیشینه نرخ تولید متان ۷۹ میلی لیتر در سیستم حاوی

- Cechinel, M. A., Mayer, D. A., Pozdniakova, T. A., Mazur, L. P., Boaventura, R. A., De Souza, A. A. U., et al. 2016. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macro-algae as natural cation-exchangers. *Chemical Engineering Journal*, 286, 1-15.
- De Vrieze, J., Gildemyn, S., Arends, J. B., Vanwonterghem, I., Verbeken, K., Boon, N., et al. 2014. Biomass retention on electrodes rather than electrical current enhances stability in anaerobic digestion. *Water Research*, 54, 211-221.
- Elreedy, A., Tawfik, A., Enitan, A., Kumari, S. & Bux, F. 2016. Pathways of 3-biofuels (hydrogen, ethanol and methane) production from petrochemical industry wastewater via anaerobic packed bed baffled reactor inoculated with mixed culture bacteria. *Energy Conversion and Management*, 122, 119-130.
- Escapa, A., San-Martín, M., Mateos, R. & Morán, A. 2015. Scaling-up of membraneless microbial electrolysis cells (MECs) for domestic wastewater treatment: bottlenecks and limitations. *Bioresource Technology*, 180, 72-78.
- Guo, X., Liu, J. & Xiao, B. 2013. Bioelectrochemical enhancement of hydrogen and methane production from the anaerobic digestion of sewage sludge in single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 1342-1347.
- Heidrich, E. S., Edwards, S. R., Dolfing, J., Cotterill, S. E. & Curtis, T. P. 2014. Performance of a pilot scale microbial electrolysis cell fed on domestic wastewater at ambient temperatures for a 12 month period. *Bioresource Technology*, 173, 87-95.
- Jafary, T., Daud, W. R. W., Ghasemi, M., Kim, B. H., Jahim, J. M., Ismail, M., et al. 2015. Biocathode in microbial electrolysis cell; present status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47, 23-33.
- Kadier, A., Kalil, M. S., Abdeshahian, P., Chandrasekhar, K., Mohamed, A., Azman, N. F., et al. 2016. Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 61, 501-525.
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., et al. 2006. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science and Technology*, 40, 5181-5192.
- Park, J., Lee, B., Tian, D. & Jun, H. 2018. Bioelectrochemical enhancement of methane production from highly concentrated food waste in a combined anaerobic digester and microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology*, 247, 226-233.
- Ran, Z., Gefu, Z., Kumar, J. A., Chaoxiang, L., Xu, H. & Lin, L. 2014. Hydrogen and methane production in a bio-electrochemical system assisted anaerobic baffled reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 13498-13504.
- Reijnders, L. 2014. Life cycle assessment of greenhouse gas emissions. In: Chen, W.-Y., Suzuki, T. & Lankner, M. (Eds.). *Handbook of climate change mitigation and adaptation*, Springer, New York, NY.
- Rozendal, R. A., Hamelers, H. V., Molenkamp, R. J. & Buisman, C. J. 2007. Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. *Water Research*, 41, 1984-1994.
- Sangeetha, T., Guo, Z., Liu, W., Cui, M., Yang, C., Wang, L., et al. 2016. Cathode material as an influencing factor on beer wastewater treatment and methane production in a novel integrated upflow microbial electrolysis cell (Upflow-MEC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 2189-2196.

- Van Eerten-Jansen, M. C., Heijne, A. T., Buisman, C. J. & Hamelers, H. V. 2012. Microbial electrolysis cells for production of methane from CO₂: long-term performance and perspectives. *International Journal of Energy Research*, 36, 809-819.
- Yeruva, D. K., Jukuri, S., Velvizhi, G., Kumar, A. N., Swamy, Y. & Mohan, S. V. 2015. Integrating sequencing batch reactor with bio-electrochemical treatment for augmenting remediation efficiency of complex petrochemical wastewater. *Bioresource Technology*, 188, 33-42.
- Yossan, S., Xiao, L., Prasertsan, P. & He, Z. 2013. Hydrogen production in microbial electrolysis cells: choice of catholyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 9619-9624.
- Zhang, H., He, Y., Jiang, T. & Yang, F. 2011. Research on characteristics of aerobic granules treating petrochemical wastewater by acclimation and co-metabolism methods. *Desalination*, 279, 69-74.
- Zhao, Z., Zhang, Y., Quan, X. & Zhao, H. 2016. Evaluation on direct interspecies electron transfer in anaerobic sludge digestion of microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology*, 200, 235-244.