

حذف فنل و تولید الکتروسیته در پیل سوختی میکروبی با استفاده از بذر میکروبی فاضلاب پالایشگاه نفت

رضانعلی دیانتهی تیلکی^{۱*}، مرتضی قلعه‌نوئی^۲، قاسم نجف‌پور^۳، معصومه اسلامی‌فر^۴

^۱ دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران

^۲ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران

^۳ استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

^۴ دکتری تخصصی میکروبیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران

دریافت: ۱۳۹۶/۵/۱۱، پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۲۰، نشر آنلاین: ۱۳۹۹/۱۰/۲۰

چکیده

هدف از این تحقیق تعیین میزان حذف فنل (Phenol) و تولید الکتروسیته در پیل سوختی میکروبی با استفاده از بذر میکروبی فاضلاب پالایشگاه نفت بود. یک پیل سوختی میکروبی دو محفظه‌ای مجهز به غشاء تبادلگر پروتون نیونیونی (Nafion proton exchange membrane) و آند و کاتد از جنس پارچه کربنی در انکوباتور (Incubator) دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ هفته به صورت جریان منقطع در دو حالت مدار باز و بسته مورد بهره‌برداری قرار گرفت. محفظه بی‌هواری آند حاوی فنل و همچنین ترکیبات معدنی مورد نیاز رشد باکتری بود. فاضلاب پالایشگاه نفت تهران مخلوط شده با محیط کشت به محفظه آند اضافه شد. محفظه کاتد به صورت هواری بافر فسفات بود. با افزودن فنل در محدوده ۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به محفظه آند میزان حذف فنل و برق تولیدی اندازه‌گیری شد. فنل به وسیله دستگاه HPLC و برق تولیدی به وسیله ولت‌سنج مجهز به ذخیره‌کننده داده‌ها اندازه‌گیری شد. در همه غلظت‌های مورد آزمایش فنل حداکثر طی ۹۶ ساعت به طور کامل تجزیه می‌شد. حداکثر حذف فنل و برق تولیدی طی ۲۴ ساعت اولیه هر مرحله از آزمایش مشاهده می‌شد. سرعت تجزیه فنل در سیستم مدار بسته نسبت به مدار باز بیشتر بود. ماکزیمم ولتاژ و توان تولیدی به ترتیب ۴۲۵mV و $\frac{mW}{m^2}$ ۳۶/۸۶ به دست آمد. بازده کولمبیک (Columbic efficiency) پیل ساخته شده ۵/۳٪ و حداکثر میزان حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، COD (Chemical Oxygen Demand)، ۹۵ درصد بود. با استفاده از مخلوط باکتریایی پالایشگاه نفت در پیل سوختی میکروبی می‌توان غلظت‌های بالا از فنل را حذف و الکتروسیته تولید نمود.

کلیدواژه‌ها: پیل سوختی میکروبی، فاضلاب پالایشگاه نفت، فنل.

۱- مقدمه

سوبسترای^۴ آلی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. با این کار هم می‌توان فاضلاب را تصفیه نمود و هم برق تولید کرد. اجزای اصلی تشکیل‌دهنده پیل سوختی میکروبی عبارت‌اند از آند، کاتد، غشاء تبادل پروتون (PEM)^۵ و یک مدار الکتریکی. جمعیت باکتریایی موجود در اطراف آند، سوبسترای آلی را به عنوان غذا مصرف نموده و الکترون و پروتون تولید می‌کنند. الکترون‌ها از طریق زنجیره انتقال الکترونی در سطح آند جذب شده و به وسیله

پیل‌های سوختی میکروبی فناوری نوظهوری می‌باشند که قادرند انرژی بیوشیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل نمایند. نیروی محرک در این پیل‌ها، حاصل واکنش‌های اکسایش-کاهش یک ماده آلی می‌باشد که در آن از میکروارگانیسم‌ها^۱ به عنوان بیوکاتالیست^۲ استفاده می‌شود. در این پیل‌ها، باکتری‌ها با تجزیه مواد آلی قابل تجزیه بیولوژیکی انرژی شیمیایی موجود در

4. Substrate
5. Proton exchange membrane

1. Microorganisms
2. Biocatalyst
3. Fuel cells

* نویسنده مسئول؛ شماره تماس: ۰۹۱۱۱۵۵۱۳۱۱

طیف وسیعی از باکتری‌ها توانائی اکسیداسیون ترکیبات آلی و انتقال الکترون به آند را دارا می‌باشند. از باکتری‌ها هم به صورت کشت مخلوط (کنسرسیون باکتریایی) و هم به صورت کشت خالص می‌توان استفاده نمود. کشت مخلوط توانائی مقاومت بیشتر در برابر تغییرات ناگهانی داشته و توان خروجی بالاتری ایجاد می‌کند. باکتری‌های فعال در پیل‌های میکروبی، هوازی یا بی‌هوازی اختیاری می‌باشند. در تحقیقات متعدد ترکیبات آلی مختلفی مانند کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، اسیدهای فرار، سلولز، فاضلاب‌های خانگی و صنعتی در پیل سوختی میکروبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Bagheri و همکاران، ۲۰۱۴).

در پساب پالایشگاه‌های نفت و پتروشیمی‌ها فنل و مشتقات آن وجود دارد که موجب آلودگی محیط‌زیست می‌گردد. از طرفی در سیستم تصفیه فاضلاب این صنایع باکتری‌های خویافته وجود دارند که موجب تجزیه بیولوژیکی ترکیبات فنلی می‌شوند. براساس بررسی متون به عمل آمده تحقیقاتی به منظور حذف فنل در پیل سوختی میکروبی انجام شده است اما در هیچ کدام از آن‌ها از بذر میکربی تصفیه‌خانه فاضلاب پالایشگاهی استفاده نشده است. لذا با انجام این تحقیق با استفاده از این نوع بذر میکروبی میزان تجزیه فنل و برق تولیدی در پیل سوختی میکروبی مورد بررسی قرار گرفت.

در تحقیقی حذف فنل در پیل سوختی میکروبی مورد بررسی قرار گرفت که طی آن دانسیته توان 3.82 mW/m^3 با بازده کولمبیک $3/23$ درصد و $73/3$ حذف COD به دست آمد (Singh و همکاران، ۲۰۱۰).

در مطالعه‌ای دیگر حذف فنل در پیل سوختی میکروبی مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها نشان داد ظرفیت جذب الکترون با اتصال ۳ پیل سوختی میکروبی به صورت سری $1/76 \text{ mmol/g}$ به دست آمد که بالاتر از اتصال موازی آن‌ها $(1/46 \text{ mmol/g})$ بود (Feng و همکاران، ۲۰۱۵).

در پژوهشی دیگر تجزیه فنل در پیل سوختی میکروبی مورد ارزیابی قرار گرفت که طی آن از فنل و مخلوط گلوکز- فنل به عنوان سوبسترا مورد استفاده قرار گرفت که طی آن به بیشینه توان $9/1 \text{ W/m}^3$ و $28/3$ با استفاده از فنل و فنل- گلوکز به عنوان منبع کربن دست یافتند (Shinde و Ghangrekar، ۲۰۰۶). در پژوهشی دیگر حذف فنل، نیتریفیکاسیون^۹ و دنیتریفیکاسیون^{۱۱} به صورت هم‌زمان با استفاده از تکنولوژی پیل سوختی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد اثر بازدارنده‌ای در واکنش شوره‌سازی حتی در غلظت‌های بالای فنل (600 mg/l) مشاهده نشد (Huang و Logan، ۲۰۰۸).

مدار الکتریکی خارجی به کاتد منتقل می‌شوند که نتیجه آن تولید جریان الکتریکی قابل اندازه‌گیری است. قسمت آند در شرایط بی-هوازی و قسمت کاتد به صورت هوازی می‌باشد (Ahn و Logan، ۲۰۱۰).

پیل‌های سوختی میکروبی در طرح‌های مختلف ساخته می‌شوند که عبارت‌اند از: پیل‌های دو محفظه‌ای، پیل‌های با جریان رو به بالا، پیل‌های تک‌محفظه‌ای، و پیل‌های مجتمع. در پیل‌های دو محفظه‌ای آند (بی‌هوازی) و کاتد (هوازی) در دو محفظه جداگانه که به وسیله غشاء تبادل پروتون یا پل نمکی جدا شده‌اند قرار می‌گیرند. در این پیل‌ها توان خروجی معمولاً کم است که دلیل آن وجود مقاومت داخلی می‌باشد. در پیل‌های با جریان رو به بالا محفظه‌ای به شکل استوانه مورد استفاده قرار می‌گیرد که آند در قسمت پائین و کاتد در قسمت بالا قرار می‌گیرد و بین آن‌ها پشم-شیشه یا ساچمه‌های شیشه‌ای قرار می‌گیرد و جریان ورودی از پائین به طرف بالا می‌باشد. در این پیل‌ها از مواد واسط برای انتقال الکترون استفاده نمی‌شود و معمولاً فاقد غشاء می‌باشند. در پیل‌های تک‌محفظه‌ای آند در یک محفظه قرار می‌گیرد و محفظه مجزایی برای کاتد وجود ندارد. محفظه آند در شرایط بی‌هوازی است و یک کاتد متخلخل در تماس با هوا قرار می‌گیرد که در دو نوع دارای غشاء و فاقد غشاء ساخته می‌شوند. در پیل‌های مجتمع به منظور دستیابی به جریان برق بالاتر خروجی چند پیل منفرد به صورت سری یا موازی به یکدیگر متصل می‌شوند که در نوع موازی انرژی بیشتری نسبت به سری تولید می‌شود (Pant و همکاران، ۲۰۱۰).

در پیل‌های میکروبی آند معمولاً از جنس الیاف کربنی، نمد کربنی، نمد گرافیتی، کربن مشبک و برس گرافیتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای کاتد معمولاً پلاتین، پلاتین پوشیده شده اکسید آهن و منگنز، گرافیت، برس گرافیتی و الیاف کربنی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از فری سیانید پتاسیم به عنوان پذیرنده الکترون در بعضی از پیل‌ها استفاده می‌شود که موجب بهبود کارایی می‌شود. کارایی پیل میکروبی به انتقال الکترون از آند به کاتد بستگی دارد. انتقال پروتون به کاتد فرایندی آهسته است که موجب بالا رفتن مقاومت داخلی می‌شود. اغلب پیل‌های میکروبی به پل نمکی یا غشاء انتقال پروتون نیاز دارند. غشاء انتقال پروتون از پلیمرهایی نظیر نفیون^۶ و اولترکس^۷ ساخته می‌شود. با وجود این‌که پیل‌های میکروبی تک‌محفظه‌ای فاقد غشاء دانسیته توان بیشتری تولید می‌کنند با این حال عدم وجود غشاء موجب انتقال اکسیژن به آند و کاهش بازدهی کولومبی^۸ و کاهش فعالیت کاتالیستی^۹ میکروبوها می‌گردد (Nevin و Franks، ۲۰۱۰).

9. Catalyst activity
10. Nitrification
11. Denitrification

6. Nafion
7. Ultracell
8. Coulomb efficiency

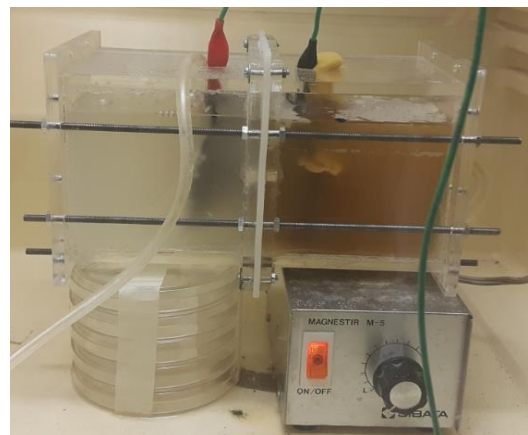
مخلوط باکتریایی مورد استفاده در محفظه آند از حوضچه هوادهی فاز ۲ تصفیه خانه فاضلاب پالایشگاه نفت شهید تندگویان تهران تهیه گردید. برای تشکیل باکتری‌های خویافته به فنل در محیط بی‌هوازی، ابتدا در داخل یک ظرف یک لیتری مقادیر ۲۲/۲ گرم $Na_2 HPO_4$ ، ۵/۹۲ گرم $NaH_2 PO_4$ ، ۵/۸۴ گرم NaCl، ۰/۱ گرم KCl، ۰/۱۵ گرم $CaCl_2$ ، ۰/۱ گرم $NaHCO_3$ ، ۱۰ میلی لیتر مولتی‌ویتامین و ۱۳ گرم نوترینت برات^{۱۲} اضافه و با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ ml (رسانده و در اتوکلاو^{۱۵} استریل گردید (Huang و Logan، ۲۰۰۸). سپس مقدار ۴۰۰ میلی لیتر از محیط کشت ساخته شده با ۱۰۰ میلی لیتر لجن گرفته شده از تانک هوادهی تصفیه خانه فاضلاب پالایشگاه مخلوط گردید. جهت تأمین دمای لازم برای رشد باکتری‌ها، ظرف کشت در انکوباتور با دمای ۳۰°C قرار داده شد و به سیستم هوایی^{۱۶} متصل گردید. به منظور سازگاری باکتری‌ها ابتدا فنل در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر به ظرف کشت اضافه و در پر یوده‌های زمانی ۲۴ ساعته به ظرف کشت فنل با غلظت‌های بالاتر تا غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر اضافه می‌شد. به طور هم‌زمان با گذشت زمان از میزان هوای ورودی به ظرف کشت کاسته در نهایت هوادهی به طور کامل قطع و با بستن درپوش ظرف شرایط بی‌هوازی در محیط کشت ایجاد شد. سپس با اضافه نمودن تدریجی فنل، غلظت‌های ۲۵۰، ۴۰۰، ۵۵۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ ppm در شرایط بی‌هوازی در محیط کشت ایجاد شد. محیط کشت مورد نیاز محفظه آند شامل ۱۰۰ میلی لیتر از مخلوط باکتری‌های خویافته به فنل (مرحله قبل)، ۱۰ میلی لیتر مولتی‌ویتامین حاوی مینرال^{۱۷} و بقیه به وسیله محلول حاوی استات سدیم ۲۰ میلی مولار، محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار، $g/l NaCl$ ۵/۸۴، $g/l KCl$ ۰/۱، $g/l NH_4 Cl$ ۰/۲۵، پر شد (Bagheri و همکاران، ۲۰۱۴).

شارژ دوره‌ای محفظه آند بدین صورت بود که پس از حدود ۵ روز کارکرد هنگامی که ولتاژ تولیدی پیل به حدود ۱۰۰ میلی ولت کاهش می‌یافت سه چهارم محتویات محفظه آند خالی و به جای آن محیط کشت تازه افزوده شود. به منظور ارزیابی حذف فنل در پیل سوختی میکروبی، غلظت‌های مختلف فنل از ۵۰ تا ۱۰۰۰ ppm به داخل محفظه آند اضافه شد. سپس در دوره‌های زمانی مختلف با نمونه‌گیری از محفظه آند، مقدار فنل باقی‌مانده مورد اندازه‌گیری قرار می‌گرفت. نمونه‌ها به وسیله سرنگ مجهز به فیلتر ۰/۲ میکرون گرفته می‌شد. اندازه‌گیری فنل به وسیله دستگاه HPLC صورت گرفت. عملکرد پیل در مراحل متفاوت از بارگذاری و زمان ماند، مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایش‌ها به حالت پیوسته و در شرایط آزمایشگاهی (دمای ۳۰°C و pH=۷) انجام شد. ولتاژ

بر اساس بررسی متون به عمل آمده تحقیقاتی به منظور حذف فنل در پیل سوختی میکروبی انجام شده است اما در هیچ کدام از آن‌ها از بذر میکروبی تصفیه خانه فاضلاب پالایشگاهی استفاده نشده است. لذا با انجام این تحقیق با استفاده از این نوع بذر میکروبی میزان تجزیه فنل و برق تولیدی در پیل سوختی میکروبی مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این تحقیق تعیین میزان تجزیه فنل و برق تولیدی در پیل سوختی میکروبی با کاربرد بذر میکروبی حاصله از تصفیه خانه فاضلاب پالایشگاه نفت بود.

۲- مواد و روش‌ها

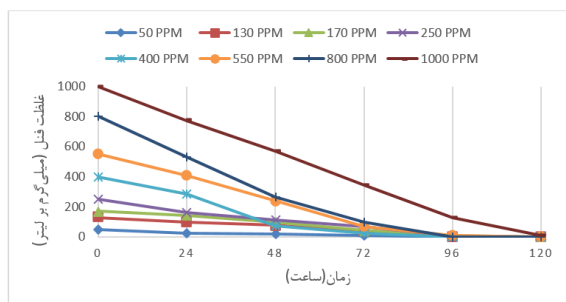
پیل سوختی ساخته شده در این پروژه از نوع دو محفظه‌ای و از جنس پلکسی گلس^{۱۲} و حجم هر یک از محفظه‌های آند و کاتد ۸۰۰ میلی لیتر بود. محفظه آند به صورت سرپوش‌دار مجهز به یک دریچه کشویی جهت خوراک‌دهی و نمونه‌گیری تعبیه شد. محفظه کاتد مجهز به هواده بود. دو محفظه توسط یک غشاء عبوردهنده پروتون از جنس نفیون^{۱۳} از هم تفکیک شد که فعال‌سازی آن مطابق مراجع انجام شد (Haiping و همکاران، ۲۰۰۹). ۶۰۰ میلی لیتر از محیط کشت تهیه شده به قسمت آند اضافه شد و در سمت کاتد نیز از ۶۰۰ میلی لیتر محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۷ برگردید. اکسیژن مورد نیاز برای واکنش احیاء در کاتد به وسیله یک پخش‌کننده هوای متصل به یک پمپ هوای آکواریومی انجام گرفت. برای برقراری شرایط یکنواخت و اختلاط کامل درون محفظه آند از مگنت استفاده شد. از کربن پارچه‌ای با سطح ۷×۷ سانتی متر به عنوان الکتروود در هر دو محفظه استفاده شد. الکتروودها از طریق سیم مسی به مقاومت خارجی و سپس به مولتی‌متر متصل شدند. آب‌بندی بین دو محفظه آند و کاتد به وسیله واشر سیلیکونی انجام شد.



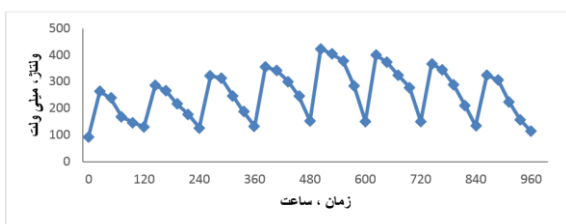
شکل ۱- پیل میکروبی دو محفظه‌ای مورد آزمایش

15. Autoclave
16. Aeration
17. Mineral

12. Plexiglass
13. Nafion
14. Nutrient Broth



شکل ۱- حذف فنل در غلظت‌های مختلف در طی زمان



شکل ۲- تغییرات ولتاژ بر حسب زمان با افزودن فنل در غلظت ۴۰۰ ppm در بازه زمانی ۴۰ روزه

بنابراین در پنج ساعت اولیه راه‌اندازی پیل‌ها رفتار نظام‌مندی را نمی‌توان انتظار داشت، بلکه از حدود ساعت پنجم به بعد پیل‌ها رفتار منظم‌تری پیدا کرده و روند تقریباً ثابتی به خود می‌گیرند. این زمان در واقع، زمان رشد باکتری‌ها بوده و فعالیت متابولیسمی آن‌ها به سرعت در حال افزایش است، اما از آنجا که در این تحقیق از فنل به عنوان تنها منبع کربن استفاده می‌شود، مقدار غلظت فنل با گذشت زمان و افزایش فعالیت متابولیسمی کاهش می‌یابد که در حال کاهش می‌باشد. برآیند این دو، یعنی افزایش فعالیت و رشد میکروارگانیسم‌ها از یک طرف و کاهش غلظت فنل در هر لحظه از طرف دیگر به گونه‌ای است که موجب تولید ولتاژ نسبتاً یکنواختی در حدود ۷ الی ۸ ساعت می‌گردد. اما همان‌گونه که در شکل (۲) آمده است حدوداً بعد از ۲۴ ساعت از زمان تزریق فنل به سیستم، فنل توسط باکتری‌ها تجزیه شده و غلظت آن رو به کاهش می‌گذارد. این نکته در روند رفتاری پیل هم کاملاً مشهود است، یعنی بعد از ۲۴ ساعت پس از راه‌اندازی پیل نمودار ولتاژ روند نزولی به خود می‌گیرد که نشان از کم شدن غلظت فنل می‌باشد اما از آنجا که فنل همچنان در محفظه‌های آن وجود دارد و تجزیه کامل آن زمان می‌برد لذا این روند نزولی به صورت تدریجی می‌باشد. در تحقیقی که Luo و همکاران از پیل سوختی میکروبی برای حذف فنل استفاده کردند نتایج به دست آمده کاملاً با این مطالعه تطبیق داشته به طوری که راندمان تجزیه فنل به بالای ۹۵٪ در ۶۰ ساعت رسیده بود و همچنین حداکثر چگالی برق برای زمانی که از فنل و مخلوط

تولیدی از پیل به طور پیوسته با استفاده از مولتی‌متر دیجیتالی در هر بارگذاری تا رسیدن به ولتاژ ثابت، قرائت شد. شدت جریان از طریق قانون اهم محاسبه شد:

$$I = \frac{V}{R} \quad (1)$$

در این معادله V ولتاژ اندازه‌گیری شده و R مقاومت خارجی مدار است. توان پیل حاصل ضرب ولتاژ در جریان است:

$$P = V \times I \quad (2)$$

بازده کولمبیک^{۱۸} را می‌توان با استفاده از فرمول زیر به دست آورد.

$$CE = \frac{\int_0^t Idt}{\Delta COD_M VF} \quad (3)$$

M = وزن مولکولی الکترون گیرنده O_2

b = تعداد الکترون‌هایی که به ازای هر مول اکسیژن منتقل می‌شود.

F = ثابت فارادی

V = حجم عملیاتی راکتور

ΔCOD = تغییرات غلظت COD (mg/l)

اندازه‌گیری COD بر اساس روش استاندارد آزمایش آب و فاضلاب چاپ ۲۲ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

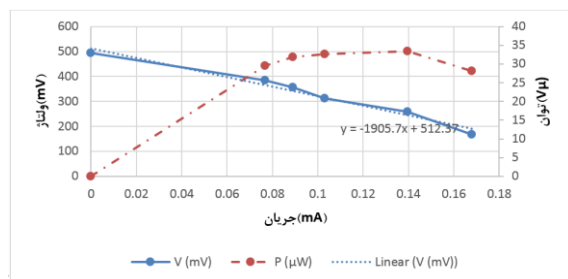
۳-۱- رابطه بین غلظت فنل و ولتاژ

در این مطالعه، غلظت‌های مختلف فنل به محفظه آند تزریق و تغییرات غلظت فنل بر حسب زمان را با نمونه‌گیری در زمان‌های مشخص به دست آمد. نتایج حاصل از سنجش فنل به صورت شکل یک نشان داده می‌شود. فنل در همه غلظت‌های مورد آزمایش (به جز ۱۰۰۰ ppm) طی حداکثر ۹۶ ساعت به طور کامل حذف می‌شد. حداکثر حذف فنل و ولتاژ تولیدی طی ۲۴ ساعت اولیه در هر مرحله از آزمایش مشاهده شد. همانطور که از نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب زمان در شکل (۲) مشاهده می‌شود، در هنگام کم شدن ولتاژ، با افزودن فنل به محیط کشت ولتاژ تولیدی مجدداً افزایش می‌یافت. توان پیل به وسیله اندازه‌گیری ولتاژ پیل، زمانی که به یک مقاومت خارجی متصل است تعیین می‌شود. حداکثر ولتاژ و توان تولیدی پیل در حالت مدار بسته (قرار گرفتن مقاومت خارجی در مدار) به ترتیب ۴۲۵ mV و $\frac{36}{186} \frac{mW}{m^2}$ به دست آمد ($R = 1000 \Omega$) و بیشینه ولتاژ خروجی در حالت مدار باز (بدون وجود مقاومت خارجی در مدار) ۵۱۰ mV بود. در پایان هر چرخه تولید برق، میانگین حذف فنل ۱۰۰ درصد بود. به طور کلی فاز تأخیری باکتری‌ها متغیر بوده و حدود چند ساعت طول می‌کشد.

در تحقیقی که به‌همین منظور توسط Luo و همکاران در سال ۲۰۰۹ انجام گرفت میزان تجزیه فنل در حالت مدار بسته در حدود ۱۴-۸ درصد در مقایسه با مدار باز افزایش یافت (Ghangrekar و Shinde، ۲۰۰۶).

۳-۳- نمودار پلاریزاسیون^{۱۹}

عملکرد یک پیل با منحنی پلاریزاسیون و دانسیته توان تولیدشده تعیین می‌گردد و هدف اصلی در پیل‌های سوختی نیز افزایش توان و جریان تولیدشده می‌باشد (Jafary و همکاران، ۲۰۱۳). با قرار دادن مقاومت‌های مختلف در مدار خارجی سیستم، منحنی پلاریزاسیون پیل حاصل می‌شود. شکل (۳) تغییرات ولتاژ، جریان و توان را در پیل سوختی میکروبی مورد آزمایش نشان می‌دهد. با توجه به این که آزمایشات در دفعات مختلف با تعویض مقاومت مدار (در محدوده ۱ تا ۵ اهم) و با استفاده از محیط کشت تازه حاوی ۴۰۰ ppm فنل به‌طور جداگانه انجام می‌شد. لذا با گذشت زمان طی ۱۲ ساعت اولیه شروع آزمایش میزان ولتاژ تولیدی پیل میکروبی دچار تغییرات می‌شد که میانگین ولتاژ و جریان تولیدی برای رسم نمودار پلاریزاسیون مورد استفاده قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل (۳) نشان داده شده است با اضافه شدن مقاومت خارجی، شدت جریان کاهش یافت درحالی که افت ولتاژ تولیدی به‌مراتب کمتر بود. در مقاومت ۲۰۰ میلی اهم توان تولیدی پیل در مقدار بیشینه خود بود. براساس آنالیز نمودار پلاریزاسیون و با خطی در نظر گرفتن افت اهمی در پیل، مقاومت داخلی پیل میکروبی با غشاء Ω ۱۹۰۶ محاسبه شد. توان بیشینه در نمودار توان پیل‌های سوختی زمانی روی می‌دهد که مقاومت خارجی مدار با مقاومت داخلی پیل برابر باشد. در نمودار توان رسم شده برای این پیل هم، توان بیشینه زمانی حاصل می‌شود که پیل به مقاومت Ω ۲۰۰ متصل باشد. این عدد با تقریب مناسبی نزدیک به عدد محاسبه شده به‌روش خطی‌سازی افت اهمی است.



شکل ۳- تغییرات ولتاژ، جریان و توان در پیل سوختی میکروبی مورد آزمایش در غلظت فنل ۴۰۰ ppm

گلوکز- فنل به‌عنوان سوخت استفاده کردند به‌ترتیب $9/1 \text{ mw/m}^2$ و $28/3 \text{ mw/m}^2$ به‌دست آمد (Ghangrekar و Shinde، ۲۰۰۶).

Jafary و همکاران (۲۰۱۳) نیز توانستند با استفاده از فناوری پیل سوختی میکروبی به راندمان ۹۵٪ تجزیه فنل در مدت ۱۲۰ ساعت دست یابند و ماکزیمم ولتاژ و توان تولیدی در این مطالعه به‌ترتیب ۱۲۰ mV و $70 \frac{\text{mw}}{\text{m}^2}$ در $R=1000 \Omega$ به‌دست آمد. Ghangrekar و همکاران (۲۰۰۹) نیز در پژوهشی حداکثر دانسیته برق تولیدی در پیل سوختی میکروبی را $6/73 \text{ mw/m}^2$ به‌دست آوردند.

۳-۲- مقایسه سرعت تجزیه فنل در حالت مدار باز و مدار بسته

در جدول (۱) سرعت تجزیه فنل در پیل سوختی میکروبی در حالت مدار بسته با سرعت تجزیه فنل در پیل سوختی میکروبی با مدار باز در غلظت فنل ۴۰۰ ppm مقایسه شد. در تمامی غلظت‌ها سرعت تجزیه فنل در پیل سوختی میکروبی با مدار بسته ۱۵-۱۰ درصد بیشتر از سرعت تجزیه فنل در پیل سوختی میکروبی با مدار باز بود. نتایج تحقیق حاضر نشان داد که پیل سوختی میکروبی تجزیه فنل را در مقایسه با حالت مدار باز که متابولیسم نرمال بی‌هوازی در آن صورت می‌پذیرد، افزایش می‌دهد. این افزایش به‌واسطه انتقال الکترون‌ها به پذیرنده نهایی الکترون که همان اکسیژن کاتد است به‌جای سایر پذیرنده‌ها اعم از سولفات یا فلزات موجود در محفظه آند خواهد بود. از این‌رو تکنولوژی پیل سوختی میکروبی می‌تواند در محیط‌های بی‌هوازی که غالباً عاری از پذیرنده‌های نهایی الکترون (نیترات یا Fe^{2+}) هستند در تصفیه پساب حاوی فنل مناسب باشد.

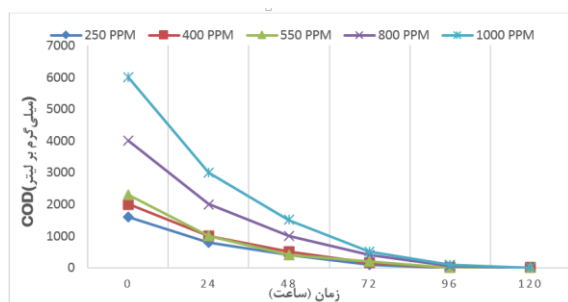
جدول ۱- میزان غلظت و حذف فنل در پیل سوختی میکروبی با

غشاء تحت شرایط مدار باز و بسته				
زمان (hr)	مدار بسته (با وجود مقاومت خارجی در مدار)		مدار باز (بدون وجود مقاومت خارجی در مدار)	
	غلظت فنل (ppm)	درصد حذف	غلظت فنل (ppm)	درصد حذف
۰	۴۰۰	۰	۴۰۰	۰
۲۴	۲۸۳/۵۸۵	۲۹/۱	۳۴۴/۱۲۵	۱۳/۹۷
۴۸	۷۳/۸۴۶	۸۱/۵۴	۱۱۲/۷۰۷	۷۱/۸۲
۷۲	۲۴/۴۲۶	۹۳/۸۹	۹۲/۶۷	۸۳/۰۲
۹۶	۰/۴۹۱	۹۹/۸۸	۵۰/۸۶	۸۷/۲
۱۲۰	۰	۱۰۰	۳۹/۸	۹۰/۰۵

دیگر که توسط Yang و همکاران (۲۰۱۳) توسط پیل سوختی میکروبی برای حذف هم‌زمان فنل و تصفیه فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته بود، نتایج به دست آمده کاملاً با این مطالعه تطبیق داشته به طوری که بازده کولمبیک ۳/۲۳ درصد و حذف COD ۷۳/۳ درصد به دست آمده بود.

Ghangrekar و همکاران نیز در پژوهش خود به بازده ۹۰٪ حذف فنل دست یافتند. در تحقیقی که Wen و همکاران (۲۰۰۹) از فاضلاب آبجوسازی در پیل سوختی میکروبی استفاده کردند بازده حذف COD به ۴۳-۴۰ درصد رسید.

Patil و همکاران نیز که از فاضلاب شکلات‌سازی در پیل سوختی میکروبی استفاده کردند توانستند به میزان ۷۵٪ COD را حذف کنند. Ahn و Logan (۲۰۱۰) که از پیل سوختی میکروبی برای تصفیه فاضلاب خانگی استفاده کردند به میزان ۲۵/۸۹٪ از COD فاضلاب شهری را حذف کردند.



شکل ۴- تغییرات میزان COD در طی زمان در غلظت‌های مختلف فنل

۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

میکروارگانیزم‌ها نقش بسزایی را به‌عنوان بیوکاتالیست زنده در پیل‌های سوختی میکروبی ایفا می‌نمایند. به طوری که استفاده از مخلوط باکتریایی در محفظه بی‌هوای آند نشان داد این میکروارگانیزم‌ها توانایی بسیار خوبی جهت رشد در شرایط بی‌هوای و تجزیه فنل به‌عنوان تنها منبع کربن را دارا می‌باشند. این میکروارگانیزم‌ها توانستند طی حدود ۹۶ ساعت فنل موجود در سیستم را مصرف نمایند. در این مطالعه فقط از اکسیژن به‌عنوان پذیرنده نهایی الکترون در سمت کاتد استفاده شد به طوری که بیشینه ولتاژ و توان تولیدی پیل در حالت مدار بسته به ترتیب ۴۲۵mv و $\frac{36}{86} \frac{mw}{m^2}$ به دست آمد ($R=1000\Omega$) و فنل در تمامی غلظت‌ها به‌طور کامل تجزیه شد. بازده پیل ساخته شده ۵/۳٪ در فرآیند ناپیوسته بوده است و حداکثر حذف COD بالای ۹۵٪ به دست آمد. بنابراین استفاده از فنل به‌عنوان تنها منبع کربن مورد استفاده میکروارگانیزم‌ها در یک پیل سوختی میکروبی دو

نتایج حاصل نشان‌دهنده انتخاب موفقیت‌آمیز میکروارگانیزم‌های به کار گرفته و اثبات توانایی آن‌ها در تولید جریان بدون استفاده از واسطه می‌باشد (Patil و همکاران ۲۰۰۹).

۳-۴- بازده کولمبیک و میزان حذف COD

بازده کولمبیک^{۲۰} یا (CE) یکی از پارامترهای مهم در پیل‌های سوختی می‌باشد. بازده کولمبیک به نسبت کل الکترون‌های انتقال یافته از آند به کاتد به کل تعداد الکترون‌های قابل تولید از اکسیداسیون فنل اطلاق می‌شود. بازده کولمبیک در پیل میکروبی غشائی برپایه حذف COD و تولید جریان ۵/۳٪ بود که نشان می‌دهد بخش قابل توجهی از مواد آلی بدون تولید جریان از دست رفته بود. همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است بازده حذف COD بیش از ۹۵٪ در طول دوره آزمایش بود.

بازایی الکترون‌ها تحت عنوان بازده کولمبی به صورت نسبت یا درصد الکترون‌های بازیافتی به شکل جریان به الکترون‌های اولیه موجود در مواد آلی تعریف می‌شود. بازده کولمبیک در سیستم پیل سوختی با غشاء، برپایه حذف COD و تولید جریان کوچک‌تر از ۵/۳٪ بود که نشان می‌دهد باکتری‌های انتقال‌دهنده الکترون ناتوان از تبدیل تمام ارگانیک‌های در دسترس به برق می‌باشند و بیشتر مواد آلی به‌وسیله متانوزن‌ها^{۲۱} یا دیگر باکتری‌ها حذف گردیده‌اند (Yang و همکاران، ۲۰۱۳). دلیل دیگر آن ممکن است این باشد که مقاومت بالاتر در جذب الکترون منجر به عملکرد پایین‌تر در جریان و بازده کولمبیک می‌شود. بنابراین کاهش مقاومت در جذب الکترون یک فاکتور مهم برای بهبود جریان و بازده کولمبیک محسوب می‌شود (Singh و همکاران، ۲۰۱۰). یکی از دلایل دیگر بازده کم سیستم نیز می‌تواند به دلیل مدت اقامت کم سوبسترا در محفظه آند باشد. Yang و همکارانش (۲۰۱۳) گزارش نموده‌اند که با افزایش زمان ماند سیستم می‌توان بازده سیستم را به‌میزان قابل توجهی افزایش داد. همچنین مقاومت داخلی سیستم نیز ممکن است عامل مهمی در کاهش بازده کولمبیک باشد (Shinde و Ghangrekar، ۲۰۰۶).

در مطالعه‌ای که LIU و همکاران (۲۰۰۴) با هدف تولید الکتروسیسته در طی تصفیه فاضلاب با استفاده از MFC تک محفظه‌ای انجام داده بودند راندمان حذف COD بالای ۸۰٪ و بازده کولمبیک در سیستم کوچک‌تر از ۱۲٪ به دست آمده بود و در مطالعه‌ای دیگر که He و همکاران (۲۰۰۵) با هدف تولید الکتروسیسته از فاضلاب مصنوعی با استفاده از پیل‌های سوختی میکروبی جریان بالا مورد بررسی قرار داده بودند بازده پایین کولمبیک از ۰/۷ تا ۸/۱ درصد متفاوت بود و همچنین در تحقیقی

- Luo H, Liu G, Zhang R, Jin S, "Phenol degradation in microbial fuel cells", *Chemical Engineering Journal*, 2009, 147, 259-264.
- Pant D, Van Bogaert G, Diels L, Vanbroekhoven K, "A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production", *Bioresource Technology*, 2010, 101 (6), 1533-1543.
- Patil SA, Surakasi VP, Koul S, Ijmulwar S, Vivek A, Shouche YS, Kapadnis BP, "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", *Bioresour Technol*, 2009, 100 (21), 5132-5139.
- Singh D, Pratap D, Baranwal Y, Kumar B, Chaudhary RK, "Microbial fuel cells: A green technology for power generation", *Annals of Biological Research*, 2010, 1 (3), 128-138.
- Wen Q, Wu Y, Cao D, Zhao L, Sun Q, "Electricity generation and modeling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater", *Bioresource Technology*, 2009, 100 (18), 4171-4175.
- Yang J, Zhao Y, Zhang Ch, Hu Y, Zhou M, "Electrosorption driven by microbial fuel cells without electric grid energy consumption for simultaneous phenol removal and wastewater treatment", *Electrochemistry Communications*, 2013, 34 121-124.
- Yang J, Zhou M, Zhao Y, Zhang Ch, Hu Y, "Electrosorption driven by microbial fuel cells to remove phenol without external power supply", *Bioresource Technology*, 2013, 150, 271-277.
- Zhang G, Zhao QL, Jiao Y, Zhang J, Jiang J, Ren N, Kim BH, "Improved performance of microbial fuel cell using combination biocathode of graphite fiber brush and graphite granules", *Journal of Power Sources*, 2011, 196, 6036-6041.
- محفظه‌ای دارای غشاء برای تولید الکتریسیته بدون استفاده از مواد اکسیدکننده در محفظه کاتد یا سایر مواد واسطه در محفظه آند می‌تواند کارآمد باشد. برتری این روش در تصفیه پساب حاوی مواد سخت تجزیه‌پذیر و تولید انرژی به صورت هم‌زمان بدون انتشار هیچ‌گونه ماده آلاینده دیگری می‌باشد.
- ۵- تشکر و قدردانی**
- نویسندگان مقاله مراتب تشکر خود را از معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران به جهت حمایت مالی و تصویب طرح تحقیقاتی که مقاله حاضر از آن استخراج شده است اعلام می‌دارند.
- ۶- مراجع**
- Ahn Y, Logan BE, "Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures", *Bioresource Technology*, 2010, 101 (2), 469-475.
- Bagheri M, Vahabzade F, Davarpanah L, Arasteh A, "Application of microbial fuel cell in phenol degradation from synthetic waste water", *Amir Kabir University of Technology*, October, 2014.
- Feng Ch, Huang l, Yu H, Yi X, Wei Ch, "Simultaneous phenol removal, nitrification and denitrification using microbial fuel cell technology", *Water Research* 76, 2015, 160-170, March 2015.
- Franks AE, Nevin KP, "Microbial fuel cells, a current review", *Energies*, 2010, 3 (5), 899-919.
- Ghangrekar MM, Shinde VB, "Wastewater treatment in microbial fuel cell and electricity generation: a sustainable approach", *Department of Civil Engineering, Indian Institute of Technology, Kharagpur- 721302, India*.
- He Z, Minteer SD, Angenent LT, "Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell", *Environmental Science and Technology*, 2005, 39 (14), 5262-5267.
- Huang L Logan B, "Electricity production from xylose in fed-batch and continuousflow microbial fuel cells. *Appl*", *Microbiol, Biotechnol*, 2008, 80 (4), 655-664.
- Jafary T, Ghoreyshi AA, Najafpour GD, Fatemi S, Rahimnejad M, "Investigation on performance of microbial fuel cells based on carbon sources and kinetic models", *International Journal of Energy Research*, 2013, 37 (12), 1539-1549.
- Liu H, Ramnarayanan R, Logan B, "Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cel", *The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, Environmental Science and Technology*, 2004, 38 (7), 2281-2285.
- Logan B, Hamelers B, Rozendal R, Schröder U, Jürg K, "Microbial fuel cells: methodology and technology", *Environmental Science and Technology*, 2006, 40 (17), 5181-5192.

EXTENDED ABSTRACT

Removal of Phenol and Electricity Generation in Microbial Fuel Cell by Using Microbial Seeds from Wastewater of Oil Refinery

Ramazan Ali Dianati Tilaki^{a,*}, Morteza Ghalenoei^a, Ghasem Najafpour^b, Masoumeh Eslamifar^a

^a Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

^b Faculty of Chemical Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

Received: 24 July 2017; Accepted: 10 January 2021

Keywords:

Microbial fuel cell, Phenol, electricity, Oil Refinery Wastewater.

1. Introduction

Microbial fuel cells are an emerging technology that can convert biochemical energy into electrical energy. The driving force in these cells is the result of oxidation-reduction reactions of an organic substance in which microorganisms are used as biocatalysts. In these cells, the bacteria convert the biodegradable organic matter into electrical energy that is biodegradable. This can both treat wastewater and generate electricity. The main components of a microbial fuel cell are the anode, cathode, proton exchange membrane (PEM) and an electrical circuit. The bacterial population around the anode consumes the organic substrate as food and produces electrons and protons. Electrons are absorbed through the electron transfer chain at the anode surface and transferred to the cathode by an external electrical circuit, resulting in a measurable electric current. The anode part is anaerobic and the cathode part is aerobic (Logan et al. 2006). In the effluents of oil refineries and petrochemicals, there is phenol and its derivatives that cause environmental pollution. On the other hand, in the wastewater treatment system of these industries, there are natural bacteria that cause the biological decomposition of phenolic compounds (Luo et al. 2009). According to the literature, research has been done to remove phenol in the microbial fuel cell, but none of them used the microbial seeds of a refinery wastewater treatment plant. By conducting this research, using this type of microbial seed, the decomposition of phenol and electricity produced in the microbial fuel cell was investigated. The purpose of this study was to determine the rate of decomposition of phenol and electricity produced in microbial fuel cells using microbial seeds obtained from wastewater treatment plants of oil refineries.

2. Methodology

The fuel cell used in this study was a two-chamber type made by plexiglass and the volume of each anode and cathode chamber was 800ml. The anode chamber was built with a slide gate for feeding and sampling. In the cathode chamber aeration was performed by an aquarium air pump. The two chambers were separated by a proton exchange membrane, Nafion 117 from Dupont Corp. with an area of 10x10cm², which was activated 4h at 80°C in four successive stages: first 1h in 3wt % hydrogen peroxide solution, then 1h in deionized water, after that 1h in sulfuric acid (0.5M) solution, and finally 1 h in deionized water. Composition of culture medium (In first stage) in one liter consisting of 13g of nutrient broth, 5.92g Na₂HPO₄, 2.29g NaH₂PO₄, 0.3g NH₄Cl, 0.1gKCl, 0.15g CaCl₂, 10ml multivitamin and 10ml mineral solution and then sterilized in autoclave. Mixed

* Corresponding Author

E-mail addresses: rdianati@mazums.ac.ir (Ramazan Ali Dianati Tilaki), microbiologist.eslamifar@gmail.com (Morteza Ghalenoei), najafpour@nit.ac.ir (Ghasem Najafpour), microbiologist.eslamifar@gmail.com (Masoumeh Eslamifar).

liquid suspended solids collected from aeration tank of Tehran oil refinery wastewater treatment plant was used as microbial seeds. In the second stage, 100ml of microbial seed was added to 400ml of the first stage medium and the phenol concentration increased to 50mgL^{-1} ; it was then incubated for two weeks on a magnetic stirrer in an incubator at 30°C . At 24h time intervals, phenol concentration was increased to 200mgL^{-1} by adding phenol to the medium. In the third stage, the culture medium of the anode chamber was prepared by mixing in one liter containing 100ml of mixture of the second stage, 20mM sodium acetate, 0.1mM phosphate buffer, phenol 200mgL^{-1} , NaCl 5.84gL^{-1} , NH_4Cl 0.3gL^{-1} and KCl 0.1gL^{-1} . 600ml of the third stage culture medium was added to the anode chamber. The cathode chamber was filled with 600ml of 0.1M phosphate buffer solution with $\text{pH}=7$. The oxygen required for cathode was provided by an aquarium air pump.



Fig. 1. Set up of dual chamber microbial fuel cell

3. Results and discussion

Different concentrations of phenol in the amounts of 50, 130, 170, 250, 400, 550, 800 and 1000ppm was injected separately into the anode chamber and the amount of voltage produced as well as the remaining concentration of phenol over time was measured by sampling at different retention times. The results of the

phenol analysis are shown in Fig. 2. Phenol was completely removed at all concentrations for a maximum of 96 hours.

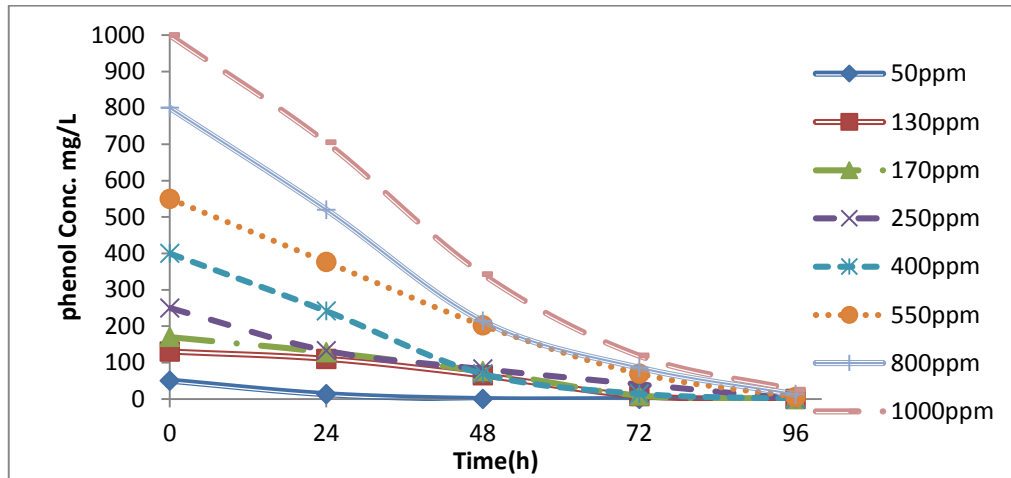


Fig. 2. Change of phenol removal in MFC over different contact time

Microbial fuel cell function over a period of 40 days is shown in Fig. 3. At 5-day intervals, when the output voltage reached about 100 mV, a new culture medium containing 400 ppm phenol was injected into the anode chamber.

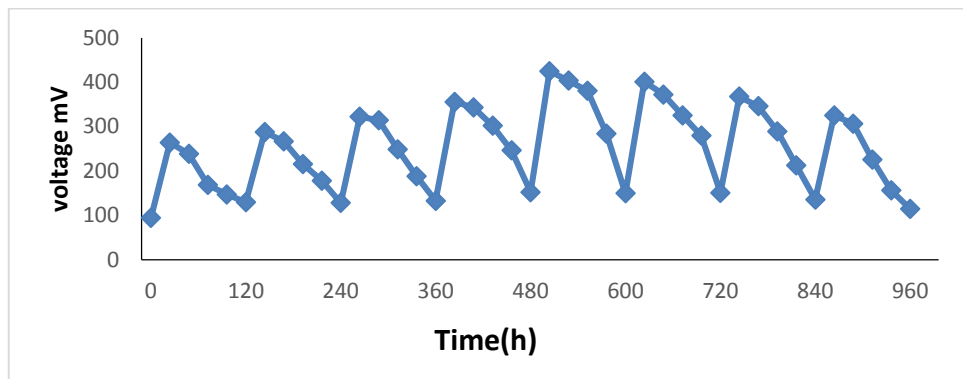


Fig. 3. Voltage changes over time by adding phenol with a concentration of 400 ppm over a period of 40 days

4. Conclusions

Bacterial seeds from sludge of refinery wastewater treatment plant was used for growth of phenol-adapted bacteria in order to add in anode anaerobic chamber of microbial fuel cell. The results showed that these microorganisms have a very good ability to grow under anaerobic conditions and decompose phenol.

5. References

- Logan B, Hamelers B, Rozendal R, Schröder U, Jürg K, "Microbial fuel cells: methodology and technology", *Environmental Science and Technology*, 2006, 40 (17), 5181-5192.
- Luo H, Liu G, Zhang R, Jin S, "Phenol degradation in microbial fuel cells", *Chemical Engineering Journal*, 2009, 147, 259-264.