

# احیاء بیوالکتروشیمیایی نیترات از فاضلاب با استفاده از گرافیت

## پوشش داده شده با نانولوله‌های کربن چند دیواره

مهدی صفری<sup>۱</sup>، عباس رضایی<sup>۲\*</sup>، بیتا آیتی<sup>۳</sup>، احمد جنیدی جعفری<sup>۴</sup>

۱- دکتری بهداشت محیط، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس؛ استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت

محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان

۲- دانشیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، ایران

۳- دانشیار، گروه عمران محیط زیست، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، ایران

۴- دانشیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

Rezaee@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۳/۶/۲۳]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۲/۱۰/۱۵]

**چکیده** - هدف از این مطالعه بررسی احیاء نیترات از فاضلاب به روش دنیتریفیکاسیون بیوالکتروشیمیایی با استفاده از گرافیت پوشش داده شده با نانولوله‌های کربن بعنوان کاتد است. این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و در یک راکتور بیوالکتروشیمیایی دو محفظه‌ای انجام شد. از الکترواستیل به عنوان آند و از گرافیت به عنوان کاتد استفاده شد. برای افزایش کارایی احیاء نیترات، از پوشش نانولوله‌های کربن در کاتد استفاده شد. در این پژوهش، اثر pH، دانسیته جریان و زمان در احیاء نیترات در راکتور بیوالکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. بیشترین میزان احیاء نیترات در محدوده pH خنثی و دانسیته جریان حدود ۱۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع حاصل شد. به علاوه در دانسیته جریان ۱۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و مدت زمان ۸ ساعت، این سیستم بیوالکتروشیمیایی، میزان نیترات را از ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر به کمتر از حد استاندارد رساند. بر اساس یافته‌های به دست آمده، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که استفاده از نانولوله‌های کربن چند دیواره به عنوان پوشش روی کاتد می‌تواند میزان احیاء نیترات را افزایش داد. افزایش کارایی در شرایط بهینه این پژوهش حدود ۱۴ درصد تعیین شد. بنابر این، استفاده از نانولوله‌های کربن در فرآیند احیاء بیوالکتروشیمیایی نیترات می‌تواند با کمک به افزایش میزان بیوفیلم تولید شده و سرعت بخشیدن به احیاء نیترات در کاتد، موجب کاهش مدت زمان دنیتریفیکاسیون و اخذ استانداردهای زیست محیطی شود.

**واژگان کلیدی:** بیوالکتروشیمیایی، نیترات، دنیتریفیکاسیون، نانولوله‌های کربن

### ۱- مقدمه

نیترات می‌تواند باعث ایجاد مشکلات جدی در محیط‌های آبی مثل اوتریفیکاسیون [۴] و ایجاد بیماری در انسان (مثل سرطان دستگاه گوارش) شود [۳]. سازمان بهداشت جهانی (WHO)<sup>۱</sup> حد مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۵۰ میلی گرم در لیتر پیشنهاد کرده است [۵].

با توجه به مشکلات مربوط به نیترات در آب و این که منبع اصلی ورود این آلاینده به منابع آب فاضلاب‌ها

آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به یون نیترات موجب افزایش نگرانی‌های جهانی شده است. منابع آب (آب‌های سطحی و زیرزمینی) از راه‌های مختلف به وسیله نیترات آلوده می‌شوند که این آلودگی در درجه اول از طریق استفاده بیش از حد کودهای نیتروژنه مصنوعی و دامی در کشاورزی و در درجه دوم از طریق تخلیه پساب‌های شهری و صنعتی وارد منابع آب می‌شود [۱-۳]. آلودگی

1. World Health Organization

الکترون استفاده می‌کنند. این دسته از میکروارگانیسم‌های اتوتروفیک به دنیتریفایرهای اتوهیدروژنوتروف معروفند [۶]. [۲۱]. تولید هیدروژن و پتانسیل اکسیداسیون و احیاء (ORP)<sup>۶</sup> پایین محیط که از طریق واکنش کاتدی ایجاد می‌شود موجب احیاء نیترات به گاز نیتروژن به وسیله باکتری‌های هیدروژنوتروفیک می‌شود [۲۲]. یک ارتباط مناسب بین میکروارگانیسم‌ها و هیدروژن در سطح کاتد موجب بهبود فرایند دنیتریفیکاسیون بیوالکتروشیمیایی می‌شود [۶]. اکسیداسیون در سلول‌های سوخت میکروبی باعث جریان یافتن الکترون از آن‌د به سمت کاتد می‌شود که این جریان الکترون در کاتد باعث تحریک رشد میکروبی و در نتیجه احیاء نیترات می‌شود [۲۳].

خصوصیات سطح الکترودها یکی از فاکتورهای مهم و موثر در چسبیدن باکتری‌ها به الکترودها است که در اتصال الکتریکی بین باکتری‌ها و سطح الکترودها موثر است [۲۴-۲۵]. یکی از روش‌های ارتقای کارایی الکترودها استفاده از پوشش سطحی است. به تازگی مواد مختلفی مثل نانولوله‌های کربن (CNTs)<sup>۷</sup>، پلیمرهای هادی، فلزات و ترکیبی از این مواد برای پوشش سطح الکترودها گزارش شده‌اند. معمول‌ترین مواد مورد استفاده شامل نانولوله‌های کربن و نانولوله‌های کربن در ترکیب با فلزات است که می‌توانند کارایی تولید انرژی را بهبود ببخشند [۲۴-۲۷]. نانولوله‌های کربن به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و خصوصیات مکانیکی و الکتریکی، قابلیت زیادی برای کاربرد در الکترودهای مورد استفاده در سیستم‌های بیوالکتروشیمیایی دارند [۲۵، ۲۸]. نانولوله‌ها کربن خواص بسیار مناسبی بعنوان یک کاتالیست در کاتد دارند و به دلیل خواص ساختاری و الکتریکی منحصر به فرد خود موجب افزایش فعالیت‌های کاتالیستی در سلول‌های بیوالکتروشیمیایی می‌شوند [۲۶]. کاربرد الکترودهای پوشش داده شده با نانولوله‌های کربن در مطالعات مختلفی مورد

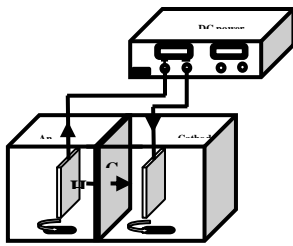
است، حذف نیترات از فاضلاب امری اجتناب ناپذیر است. حذف نیترات از آب و فاضلاب با استفاده از دو گروه اصلی از روش‌های تصفیه شامل روش‌های فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی انجام می‌شود [۶]. عمومی‌ترین روش‌های فیزیکوشیمیایی به کار رفته در حذف نیترات شامل اسمز معکوس (RO)<sup>۱</sup>، تعویض یون (IE)<sup>۲</sup>، الکترودیالیز (ED)<sup>۳</sup> و جذب روی کربن فعال است [۷-۱۱]. همچنین فرایندهای مختلف بیولوژیکی مانند استفاده از بستر آکنده، تماس دهنده‌های بیولوژیکی چرخان، سیستم‌های صافی چکنده و راکتورهای بیوفیلم غشایی در حذف نیترات از فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶].

سیستم‌های بیوالکتروشیمیایی (BESs)<sup>۴</sup>، به عنوان یک تکنولوژی جدید، پتانسیل زیادی برای تولید هم‌زمان انرژی از فاضلاب و تصفیه فاضلاب را دارند [۱۲]. فرایندهای بیوالکتروشیمیایی از میکروارگانیسم‌های فعال برای کاتالیز واکنش‌های الکتروشیمیایی استفاده می‌کنند [۱۳-۱۸]. بنابراین، سیستم‌های بیوالکتروشیمیایی به عنوان یک تکنولوژی پاک برای تصفیه فاضلاب شناخته‌اند [۱۹]. این سیستم‌ها می‌توانند برای حذف نیترات، از طریق فرایند احیاء کاتدی، استفاده شوند که این فرایندها دنیتریفیکاسیون بیوالکتروشیمیایی (BED)<sup>۵</sup> نامیده می‌شوند. فرایند احیاء بیوالکتروشیمیایی شبیه احیاء الکتروشیمیایی نیترات است، با این تفاوت که میکروارگانیسم‌های دنیتریفایر فعال به عنوان بیوکاتالیزور برای افزایش کارایی حذف نیترات اضافه شده‌اند [۱۹، ۲۰]. در این فرایندها، دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک کارایی بالاتری را نسبت به دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک دارد. میکروارگانیسم‌های دخیل در دنیتریفیکاسیون اتوتروفیک از گاز هیدروژن، که از طریق الکترولیز آب در سطح کاتد تولید می‌شود، به عنوان دهنده

1. Reverse Osmosis
2. Ion Exchange
3. Electrodialysis
4. Bioelectrochemical Systems
5. Bioelectrochemical Denitrification

6. Oxidation Reduction Potential  
7. Carbon Nanotubes

راکتور به کمک همزن مغناطیسی انجام شد.



شکل ۱- شماتیک راکتور بیوالکتروشیمیایی

## ۲-۲- تکثیر و تطابق باکتری‌های دنیتریفایر اتوتروفیک

برای تکثیر و غنی سازی باکتری‌های دنیتریفایر از لجن فعال تصفیه‌خانه فاضلاب جنوب تهران استفاده شد. محیط کشت مورد استفاده برای رشد و غنی سازی باکتری‌های اتوتروفیک شامل  $0.3 \text{ g/l}$  پتاسیم دی هیدروژن فسفات ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )،  $1 \text{ g/l}$  دی سدیم هیدروژن فسفات ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )،  $0.5 \text{ g/l}$  کلرید سدیم ( $\text{NaCl}$ )،  $2 \text{ g/l}$  بیکربنات سدیم ( $\text{NaHCO}_3$ )،  $0.1 \text{ g/l}$  سولفات منیزیم ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )،  $0.001 \text{ g/l}$  کلرید کلسیم ( $\text{CaCl}_2$ ) در آب شیر بود [۲۹]. ابتدا محیط کشت به همراه لجن فعال و نیترات سدیم ( $\text{NaNO}_3$ ) به داخل راکتور ریخته شد و به کمک گاز نیتروژن شرایط آنوکسیک به منظور رشد دنیتریفایرها در محیط ایجاد شد، سپس با کشت دنیتریفایرها روی پلیت در فواصل زمانی مختلف و همچنین اندازه‌گیری نیترات باقی مانده می‌توان از رشد و فعالیت دنیتریفایرها در محیط اطمینان حاصل کرد. سپس دو الکترود استیل در داخل راکتور قرار داده شدند و به منبع تغذیه جریان متصل و دانسیته جریان ابتدا روی  $1 \text{ میلی آمپر بر سانتی متر مربع}$  تنظیم شد. اتصال الکترودها به منبع تغذیه موجب تداوم شرایط آنوکسیک در طول بهره برداری شد. راکتور روی همزن مغناطیسی با دور  $100$  دور در دقیقه در دمای اتاق ( $27$  درجه سانتی‌گراد) به مدت  $2$  ماه بهره برداری شد و مقدار جریان به تناوب افزایش داده شد. در طی این

بررسی قرار گرفته است و معلوم شده که فعالیت بیوفیلم الکترود تحت تاثیر منفی نانولوله های کربنی قرار نمی‌گیرد در حالی‌که میزان انرژی تولیدی در این سیستم‌ها بهبود می‌یابد [۲۴-۲۵]. اگرچه الکترودهای پوشش داده شده با نانولوله‌های کربن به طور مستقیم نمی‌توانند تخلخل بزرگ و کافی برای کلنی‌های میکروبی در سطح الکترود فراهم کنند اما شبکه نانولوله‌ها با قابلیت هدایت الکتریکی بالا با عمل به صورت نانوسیم‌ها، انتقال الکترون بین میکروب‌های فعال و الکترودها را تسهیل می‌کنند [۲۴، ۲۵، ۲۷].

پژوهش‌های گسترده‌ای در سرتاسر دنیا در زمینه دنیتریفیکاسیون بیوالکتروشیمیایی انجام شده است. اما در مطالعات انجام شده گزارشی از استفاده از نانولوله‌های کربن بر روی گرافیت بعنوان کاتد برای دنیتریفیکاسیون بیوالکتروشیمیایی مشاهده نشده است. هدف از این مطالعه احیاء نیترات از فاضلاب با استفاده از سیستم بیوالکتروشیمیایی ارتقاء یافته به کمک نانولوله‌های کربن پوشش داده شده در کاتد است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۱-۲- راکتور بیوالکتروشیمیایی

در شکل ۱ شماتیک راکتور بیوالکتروشیمیایی مورد استفاده در این مطالعه نشان داده شده است. راکتور از جنس پلکسی گلاس و دارای دو محفظه آند و کاتد هر یک به حجم  $1$  لیتر بود. محفظه آند و کاتد با استفاده از یک غشاء تعویض کاتیونی (CEM)<sup>۱</sup> (نفیون ۱۱۷، آمریکا) از هم جدا شده‌اند. این غشاء مانع عبور آنیون‌ها و آسان کننده عبور کاتیون‌ها، به ویژه یون هیدروژن، به محفظه کاتد می‌شود. از الکترود گرافیت به عنوان کاتد و از استیل به عنوان آند استفاده شد. سطح موثر الکترودها  $40$  سانتیمتر مربع و فاصله آند و کاتد  $2$  سانتی‌متر تعیین شد. از یک منبع تغذیه جریان (آتن، ایران) برای تامین جریان الکتریکی استفاده، و اختلاف پتانسیلی در حدود  $0.4$  - ولت اعمال شد. اختلاف

<sup>1</sup>Cation Exchange Membrane

## ۲-۴- راه اندازی راکتور بیوالکتروشیمیایی

ابتدا هر یک از محفظه‌های راکتور با محیط کشت (داخل هر محفظه ۱ لیتر)، نیترات سدیم (۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر) و باکتری‌های دنیتریفایر تطابق یافته (۱ مک فارلند) پر شد. با تزریق گاز نیتروژن به داخل راکتور اکسیژن محلول از محیط خارج و پتانسیل اکسیداسیون و احیاء (ORP) به منفی ۱۰۰ میلی‌ولت کاهش یافت (شرایط مناسب برای دنیتریفیکاسیون). کاتد تهیه شده و آند داخل راکتور قرار گرفتند و به منبع تغذیه جریان متصل شدند. اثر pH (۶، ۷، ۸ و ۹) و دانسیته جریان (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع) در مدت زمان ۲۴ ساعت در احیاء نیترات در راکتور بیوالکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. تمام مراحل کار در دمای محیط انجام شد.

## ۲-۵- آنالیز

برای اندازه‌گیری نیترات از روش شماره 4500-N کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب استفاده شد. در این روش نیترات به کمک دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج‌های ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود. با تفریق جذب خوانده شده در طول موج ۲۲۰ از ۲ برابر جذب خوانده شده در طول موج ۲۷۵، میزان جذب نیترات در نمونه حاصل می‌شود.

جذب صحیح = جذب در طول موج ۲۲۰ نانومتر - (۲ × جذب در طول موج ۲۷۵)

برای اندازه‌گیری مقدار pH، از دستگاه pH متر پرتابل، (Oaklon, Malaysia) و برای اندازه‌گیری پتانسیل، اکسیداسیون و احیاء، از دستگاه ORP متر پرتابل، (Oaklon, Malaysia) استفاده شد. در این مطالعه از میکروسکوپ الکترونی (SEM)<sup>۲</sup> زایس مدل VP ساخت کشور آلمان برای بررسی سطح کاتد و نانولوله‌های کربن استفاده شد.

دوره باکتری‌های دنیتریفایر اتوتروف نسبت به جریان الکتریسیته تطابق یافته و آن‌هایی توانایی استفاده از گاز هیدروژن به عنوان دهنده الکترون را دارند (اتوهیروژنوتروف‌ها) رشد و تکثیر پیدا کردند. در طول بهره‌برداری از راکتور مقدار نیترات و همچنین pH، ORP و دما به طور مرتب برای کنترل شرایط مناسب دنیتریفیکاسیون اندازه‌گیری شد.

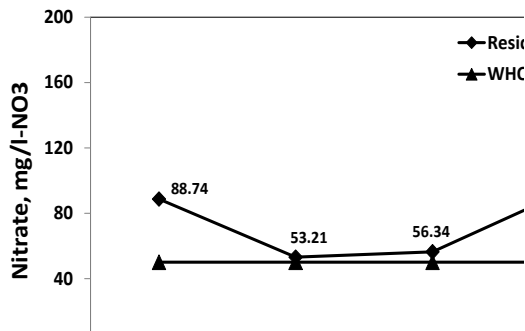
## ۲-۳- پوشش نانولوله‌های کربن روی کاتد

در این مطالعه از نانولوله‌های کربن چند دیواره (MWCNT)<sup>۱</sup> تولید شده به وسیله‌ی پژوهشکده صنعت نفت استفاده شد. نانولوله‌های کربنی دارای قطر کمتر از ۱۰ نانومتر و درجه خلوص ۹۵٪ بودند. ابتدا ۲ گرم از نانولوله‌های کربن با نسبت حجمی ۳ به ۱ اسید سولفوریک غلیظ و اسید نیتریک مخلوط و برای مدت ۳ ساعت با استفاده از دستگاه اولتراسونیک سونیکه شدند. سپس مخلوط به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. مایع رویی تخلیه و رسوب نانولوله‌های کربن با آب مقطر تا رسیدن به pH حدود ۶ تا ۷ چندین بار رقیق سازی شد. در ادامه به مخلوط به دست آمده مقدار ۵ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و دوباره به مدت ۱ ساعت سونیکه شد. ملقمه‌ای از نانولوله‌های کربن چند دیواره به دست آمد. الکتروکاتد به مدت ۳ ساعت در داخل این ملقمه قرار داده شد. سپس الکتروکاتد از ملقمه خارج و به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند [۲۶]. نانولوله‌های کربنی بسیار آبگریز است و زمانی که به داخل آب اضافه می‌شود به هم می‌چسبند. آماده سازی آن‌ها به این روش موجب آبدوست شدن نانولوله‌های کربن و تشکیل عوامل فعال سطحی مانند گروه‌های کربوکسیل می‌شود. که این عوامل موجب جذب و چسبیدن نانولوله‌ها به سطح الکتروکاتد می‌شود [۳۰].

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- بررسی اثر pH بر احیاء بیوالکتروشیمیایی

##### نیترات



شکل ۱- اثر pH بر احیاء بیوالکتروشیمیایی نیترات (نیترات اولیه: mg/l-NO<sub>3</sub> ۱۵۰، دانسیته جریان: ۱۰ mA/cm<sup>2</sup>، زمان: ۸ h)

pH فاضلاب، مهم‌ترین فاکتور تاثیر گذار در دنیتریفیکاسیون بیوالکتروشیمیایی است [۳۱]. pH بهینه برای دنیتریفیکاسیون به محیط کشت‌های مورد استفاده و شرایط بهره برداری راکتور بستگی دارد [۲۱، ۳۲]. شکل ۱ اثر pH اولیه بر احیاء بیوالکتروشیمیایی نیترات را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل نشان داده شده است بیشترین میزان احیاء نیترات در محدوده pH خنثی به سمت قلیایی یعنی در pH بین ۷ و ۸ به دست آمد. بر اساس نتایج به دست آمده از شکل ۱ با افزایش (۹) و کاهش (۶) مقدار pH، میزان احیاء نیترات کاهش یافت. که این کاهش احیاء در pH پایین‌تر مشهودتر بود. زمانی که pH بالاتر از ۸/۶ است، باعث مشکلات تجمع نیتريت می‌شود، همچنین، زمانی که pH از ۷ کمتر است، یون‌های کربنات تجزیه شده که به موجب آن سرعت دنیتریفیکاسیون کاهش پیدا می‌کند [۲۱]. کلوروت و دسلوور (۲۰۰۹) در مطالعه‌ای اثر کنترل pH در حذف بیشتر نیتروژن در سیستم‌های بیوالکتروشیمیایی را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش مشخص شد که با ثابت نگه داشتن مقدار pH در کاتد در محدوده ۷/۲ می‌توان کارایی حذف نیترات را افزایش داد. آنها بیان کردند که استراتژی تثبیت pH مناسب برای افزایش کارایی حذف نیتروژن لازم است [۳۲]. همچنین ون و همکاران [۳۳] در گزارشی بیان کردند که محدوده مناسب pH برای دنیتریفیکاسیون بیوالکتروشیمیایی بین ۷/۰۵ و ۷/۲۰ است. که نتایج این مطالعات با نتایج به دست آمده در این پژوهش هم‌خوانی دارد.

#### ۳-۲- بررسی اثر دانسیته جریان بر احیاء

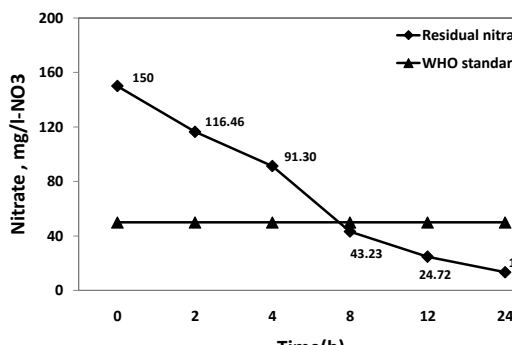
##### بیوالکتروشیمیایی نیترات

دانسیته جریان موجب تولید گاز هیدروژن در سطح کاتد

افزایش و کاهش این گاز بر کارایی احیاء نیترات تاثیر زیادی دارد. در شکل ۲ اثر دانسیته‌های مختلف جریان بر احیاء بیوالکتروشیمیایی نیترات نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده از این شکل با افزایش دانسیته جریان تا حدود ۱۵ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع میزان احیاء نیترات افزایش یافت و در نتیجه مقدار نیترات باقی مانده کاهش پیدا کرد. به گونه‌ای که غلظت نیترات از ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در دانسیته‌های جریان ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به ترتیب به ۸۸، ۵۳ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر رسید. نکته‌ای که در این شکل قابل تامل است، رسیدن به استاندارد WHO در چنین شرایطی با دانسیته جریان ۱۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به دست آمد. در یک بررسی نشان داده شد که افزایش دانسیته جریان ورودی از ۲۱/۱ mA/cm<sup>2</sup> به ۲۳/۴ mA/cm<sup>2</sup> موجب افزایش کارایی احیاء نیترات از ۷۲٪ به ۷۴٪ شد [۳۲]. ساکاکیبارا و ناکایاما [۱۱] نیز مشخص کردند که با افزایش دانسیته جریان از ۰/۴۶ به ۰/۸۲ آمپر متوسط کارایی جریان دنیتریفیکاسیون (η) از ۶۱٪ به ۷۰٪ افزایش یافت. یوهانگ جیا و همکاران (۲۰۰۸) در مطالعه‌ای حذف هم‌زمان مواد آلی و دنیتریفیکاسیون بیوالکتروشیمیایی را در سلول‌های

### ۳-۳- بررسی اثر مدت زمان بر احیاء بیوالکتروشیمیایی نیترات

احیاء بیوالکتروشیمیایی نیترات در مدت زمان ۲۴ ساعت در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشخص است غلظت نیترات در این مدت زمان از ۱۵۰ به حدود ۱۳ میلی‌گرم بر لیتر رسیده است. اما باید توجه کرد که غلظت نیترات بعد از گذشت زمان ۸ ساعت به کمتر از حد توصیه شده به وسیله WHO رسیده است. همچنین مشخص می‌شود که هر چند با افزایش زمان میزان احیاء نیترات افزایش یافته است اما سرعت دنیتریفیکاسیون کم است. با توجه با این شکل می‌توان گفت که زمان بهینه برای احیاء بیوالکتروشیمیایی نیترات و رسیدن به استاندارد مطلوب در این راکتور بین حدود ۸ ساعت است.



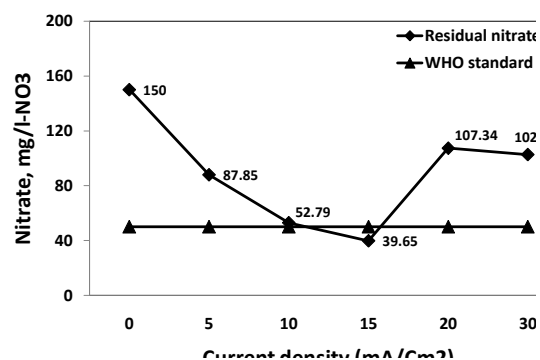
شکل ۳- اثر مدت زمان بر احیاء بیوالکتروشیمیایی نیترات (نیترات اولیه: ۱۵۰ mg/l-NO<sub>3</sub>، دانسیته جریان: ۱۵ mA/cm<sup>2</sup>، V=pH)

### ۳-۴- اثر پوشش نانولوله‌های کربن در کاتد در احیاء بیوالکتروشیمیایی نیترات

استفاده از نانولوله‌های کربنی به عنوان پوشش سطحی یکی از روش‌های ارتقای کارایی الکترودها است که کاربرد زیادی در سیستم‌های بیوالکتروشیمیایی دارند. شکل ۴ اثر نانولوله‌های کربن پوشش داده شده روی گرافیت را در مقایسه با گرافیت بدون پوشش به عنوان کاتد در احیاء نیترات در سیستم بیوالکتروشیمیایی نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل نشان داده شده است زمانی که از

سوخت میکروبی مورد بررسی قرار دادند. نتایج این پژوهش نشان داد که بیشترین بازده نیرو در سلول سوخت میکروبی (MFC)<sup>۱</sup> در جریان ۱۵ mA/m<sup>2</sup> به دست آمد که این نیرو در حدود ۱/۷ mW/m<sup>2</sup> بود. در چنین شرایطی بیشینه مقدار نیترات حذف شده ۰/۰۸۴ میلی‌گرم نیترات بر حسب نیتروژن به ازای هر سانتی‌متر مربع از سطح الکتروود در روز بود [۳۳]. ون و همکاران (۲۰۱۰) در سیستم دنیتریفیکاسیون بیوالکتروشیمیایی با استفاده از یک غشاء جدید تعویض پروتون نشان دادند که مقدار دنیتریفیکاسیون تحت تاثیر میزان جریان و مقدار بیومس است [۳۳].

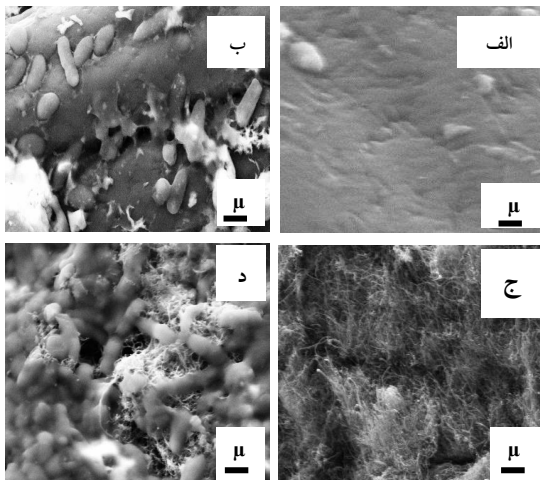
به علاوه، بر اساس این شکل با افزایش بیشتر جریان (۲۰ و ۳۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع) میزان احیاء نیترات به شدت کاهش یافته است. فلورا و همکاران [۳۵] نتیجه گرفتند که دانسیته جریان بالاتر باعث تولید گاز هیدروژن اضافی می‌شود، که این گاز در بیوفیلم باقی می‌ماند و میزان دنیتریفیکاسیون را کاهش می‌دهد. در پژوهشی که به وسیله کلایورت و همکاران [۳۲] انجام شده، نشان داده شده که میزان احیاء نیترات به طور مستقیم با میزان بار نیتريت موجود در محیط متناسب است. به نظر می‌رسد که علاوه بر باقی ماندن گاز هیدروژن و تجمع نیتريت در بیوفیلم، احتمالاً از بین رفتن باکتریها در اثر جریان‌های الکتریکی بالا مهم‌ترین دلیل کاهش احیاء نیترات در این شکل است.



شکل ۲- اثر دانسیته جریان بر احیاء بیوالکتروشیمیایی نیترات (نیترات اولیه: ۱۵۰ mg/l-NO<sub>3</sub>، V=pH، زمان: ۸ h)

## 1. Microbial Fuel Cell

پوشش یکنواخت نانولوله‌های کربن روی کاتد است (تصویر ۲ بخش ج). تراکم و شکل باکتری‌ها در بیوفیلم تشکیل شده بر روی نانولوله‌های کربن در کاتد در تصویر ۲ بخش د نمایش داده شده است. بر اساس این تصاویر می‌توان گفت که بعد از پوشش دادن کاتد با نانولوله‌های کربنی، بیوفیلم بیشتری روی کاتد تشکیل شده که بر اساس نتایج به دست آمده رابطه مستقیمی با مقدار احیاء نیترات در کاتد دارد.

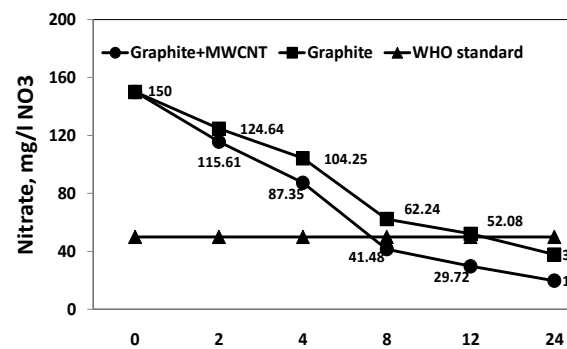


شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از سطح کاتد: اولیه(الف)، بعد از چسبیدن باکتری‌ها به سطح (بیوکاتد)، بعد از پوشش دادن با MWCNT (ج)، بعد از چسبیدن باکتری‌ها به MWCNT روی سطح کاتد(بیوکاتد)(د)

#### ۴- نتیجه گیری

این مطالعه در یک راکتور بیوالکتروشیمیایی دو محفظه‌ای و در مقیاس بسته انجام شد. از الکتروکاتولیز استیل به عنوان آند و از گرافیت به عنوان کاتد استفاده شد. با توجه به اینکه احیاء نیترات در کاتد انجام می‌گیرد برای افزایش کارایی احیاء نیترات از پوشش نانولوله‌های کربن چند دیواره در کاتد استفاده شد. اثر pH، دانسیته جریان، و زمان در احیاء نیترات در راکتور بیو الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. طبق یافته‌های به دست آمده بیشترین میزان احیاء نیترات

گرافیت بدون پوشش به عنوان کاتد استفاده شد غلظت نیترات بعد از ۸ ساعت از ۱۵۰ به حدود ۶۲ میلی‌گرم بر لیتر رسید که این مقدار بالاتر از حد استاندارد پیشنهاد شده است. درحالی که با استفاده از گرافیت پوشش داده شده با MWCNT غلظت نیترات بعد از این مدت زمان (۸ ساعت) به حدود ۴۱ میلی‌گرم بر لیتر رسید، که استاندارد WHO را برآورده می‌سازد. همچنین با توجه به داده‌های به دست آمده مشخص شد که در شرایط بهینه آزمایش و در مدت زمان ۸ ساعت، گرافیت پوشش داده شده با MWCNT در مقایسه با کاتد بدون پوشش می‌تواند کارایی احیاء نیترات را حدود ۱۴ درصد افزایش دهد.



شکل ۴- مقایسه اثر گرافیت بدون پوشش و گرافیت پوشش داده شده با نانولوله‌های کربن چند دیواره در احیاء بیوالکتروشیمیایی نیترات (نیترات اولیه: ۱۵۰ mg/l-NO<sub>3</sub>، دانسیته جریان: ۱۵ mA/cm<sup>2</sup>، (V=pH)

#### ۳-۵- بررسی سطح کاتد

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح کاتد در مراحل مختلف احیاء بیوالکتروشیمیایی نیترات را در این پژوهش نشان می‌دهد. در قسمت الف، تصویر سطح الکتروکاتد اولیه بعد از تصفیه و آماده‌سازی آمده است که نشان دهنده سطح صاف و بدون آلودگی الکتروکاتد است. قسمت ب این شکل، بیوکاتد تشکیل شده بعد از چسبیدن باکتری‌ها به الکتروکاتد بدون پوشش را نشان می‌دهد که شکل و تراکم باکتری‌ها روی کاتد به درستی مشخص است. بررسی‌های انجام شده با میکروسکوپ الکترونی بیانگر

- [10] Prosnansky; M.; Sakakibara; Y.; Kuroda; M.; "High-rate denitrification and SS rejection by biofilm-electrode reactor (BER) combined with microfiltration"; *Water Research*; 2002, 36, 4801-10.
- [11] Sakakibara; Y.; Nakayama; T.; "A novel multi-electrode system for electrolytic and biological water treatments: electric charge transfer and application to denitrification"; *Water Research*; 2001, 35, 768-78.
- [12] Kundu; A.; ; Narayan Sahu; J.; Redzwan; Gh.; Hashim; M.A.; "An overview of cathode material and catalysts suitable for generating hydrogen in microbial electrolysis cell"; *International journal of hydrogen energy*; 2013, 38, 1745-1757.
- [13] Rabaey; K.; Rodriguez; J.; Blackall; L.L.; Keller; J.; Gross; P.; Batstone; D.; "Microbial ecology meets electrochemistry: electricity-driven and driving communities"; *International Society for Microbial Ecology*; 2007, 1, 9-18.
- [14] Logan; B.E.; Regan; J.M.; "Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells"; *Trends in Microbiology*; 2006, 14, 512-8.
- [15] Xie; S.; Liang; P.; Chen; Y.; Xia; X.; Huang; X.; "Simultaneous carbon and nitrogen removal using an oxic/anoxic-biocathode microbial fuel cells coupled system"; *Bioresource Technology*; 2011, 102, 348-54.
- [16] Rozendal; R.A.; Hamelers; H.V.M.; Rabaey; K.; Keller, J., Buisman, C.J.N., "Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment"; *Trends in biotechnology*; 2008, 26, 450-9.
- [17] Angenent; L.T.; Karim; K.; Al-Dahhan; M.H.; Wrenn; B.A.; Domiguez-Espinosa; R.; "Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater"; *Trends in biotechnology*; 2004, 22, 477-85.
- [18] Villano; M.; Scardala; S.; Aulenta; F.; Majone; M.; "Carbon and nitrogen removal and enhanced methane production in a microbial electrolysis cell"; *Bioresource Technology*; 2013, 130, 366-371.
- [19] Mook; W.T.; Chakrabarti; M.H.; Aroua; M.K.; Khan; G.M.A.; Ali; B.S.; Islam; M.S.; Abu Hassan; M.A.; "Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review"; *Desalination*; 2012, 285, 1-13.
- [20] Venkata; M.S.; Srikanth; S.; "Enhanced wastewater treatment efficiency through microbially catalyzed oxidation and reduction: Synergistic effect of biocathode microenvironment"; *Bioresource Technology*; 2011, 102, 10210-20.
- [21] Karanasios; K.A.; Vasiliadou; I.A.; Pavlou; S.; Vayenas; D.V.; "Hydrogenotrophic denitrification of potable water: A review"; *Journal of Hazardous Materials*; 2010, 180, 20-37.
- [22] Zhang; L.H.; Jia; J.P.; Ying; D.W.; Zhu; N.W.; Zhu; Y.C.; "Electrochemical effect on denitrification in different microenvironments around anodes and cathodes"; *Research in Microbiology*; 2005, 156, 88-92.
- [23] Morris; J.M.; Fallgren; P.H.; Jin; S.; "Enhanced denitrification through microbial and steel fuel-cell generated electron transport"; *Chemical Engineering Journal*; 2009, 153, 37-42.
- [24] Wei; J.; Liang; P.; Huang; X.; "Recent progress in electrodes for microbial fuel cells"; *Bioresource*

در محدوده pH خنثی و دانسیته جریان حدود ۱۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به دست آمد. به علاوه در دانسیته جریان ۱۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و مدت زمان ۸ ساعت، سیستم بیوالکتروشیمیایی ارائه شده توانست میزان نیترات را به زیر استاندارد WHO برساند. بر اساس نتایج به دست آمده از این پژوهش می توان نتیجه گیری کرد که استفاده از نانولوله های کربن چند دیواره به عنوان پوشش روی سطح کاتد می تواند میزان احیاء نیترات را افزایش دهد که این افزایش کارایی در شرایط این پژوهش حدود ۱۴ درصد به دست آمد. همچنین کاربرد نانولوله های کربن با کمک به افزایش تشکیل بیوفیلم و سرعت بخشیدن به احیاء نیترات در کاتد می تواند موجب کاهش مدت زمان دنیتریفیکاسیون و رسیدن نیترات به حد استاندارد شود.

## ۵- مراجع

- [1] Brylev; O.; Sarrazin M.; Roue L.; Belanger, D.; "Nitrate and nitrite electrocatalytic reduction on Rh-modified pyrolytic graphite electrodes"; *Electrochimica Acta*; 52, 2007, 6237-47.
- [2] Wan; D.; Liu; H.; Qu; J.; Lei; P.; Xiao; S.; Hou; Y.; "Using the combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification system for groundwater denitrification"; *Bioresource Technology*; 2009, 100, 142-8.
- [3] Reyter; D.; Belanger; D.; Roue; L.; "Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process"; *Journal of Hazardous Materials*; 2011, 192, 507-13.
- [4] Sumino; T.; Isaka; K.; Ikuta; H.; Saiki; Y.; Yokota; T.; "Nitrogen removal from wastewater using simultaneous nitrate reduction and anaerobic ammonium oxidation in single reactor"; *Journal of Bioscience and Bioengineering*; 2006, 102, 346-51.
- [5] WHO; "Guidelines for Drinking-water Quality; FOURTH EDITION ed, Switzerland, 2011.
- [6] Ghafari; S.; Hasan; M.; Aroua; MK.; "Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater-A review"; *Bioresource Technology*; 2008, 99, 3965-74.
- [7] Islam; S.; Suidan; MT.; "Electrolytic denitrification: Long term performance and effect of current intensity"; *Water Research*; 1998, 32, 528-36.
- [8] Feleke; Z.; Sakakibara; Y.; "A bio-electrochemical reactor coupled with adsorber for the removal of nitrate and inhibitory pesticide"; *Water Research*; 2002, 36, 3092-102.
- [9] Shrimali; M.; Singh; KP.; "New methods of nitrate removal from water"; *Environmental Pollution*; 2001, 112, 351-9.



- [30] Liang; P.; Wang; H.; Xia; X.; Huang; X.; Mo; Y.; Cao; X.; "Carbon nanotube powders as electrode modifier to enhance the activity of anodic biofilm in microbial fuel cells"; *Biosensors and Bioelectronics*; 2011, 26(6) 3000-4.
- [31] Wang; H.; Qu; J.; "Combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification for drinking water treatment"; *Water Research*; 2003, 37, 3767-75.
- [32] Clauwaert; P.; Desloover; J.; Shea; C.; Nerenberg; R.; Boon; N.; Verstraete; W.; "Enhanced nitrogen removal in bio-electrochemical systems by pH control"; *Biotechnology Letters*; 2009, 31, 1537-43.
- [33] Wan; D.; Liu; H.; Qu; J.; Lei; P.; "Bio-electrochemical denitrification by a novel proton-exchange membrane electrodialysis system-a batch mode study"; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*; 2010, 85, 1540-6.
- [34] Jia; Y.H.; Tran; H.T.; Kim; D.H.; Oh; S.J.; Park; D.H.; Zhang; R.H.; Ahn; D.H.; "Simultaneous organics removal and bio-electrochemical denitrification in microbial fuel cells"; *Bioprocess and Biosystems Engineering*; 2008, 31, 315-21.
- [35] Flora; J.R.V.; Suidan; M.T.; Islam; S.; Biswas; P.; Sakakibara; Y.; "Numerical modeling of a biofilm-electrode reactor used for enhanced denitrification"; *Water Science and Technology*; 1994, 29, 517-24.
- Technology; 2011, 102, 9335-44.
- [25] Wei; V.; Elektorowicz; M.; Oleszkiewicz; J.A.; "Influence of electric current on bacterial viability in wastewater treatment"; *Water Research*; 2011, 45, 5058-62.
- [26] Tsai; H.Y.; Wu; C.C.; Lee; C.Y.; Shih; E.P.; "Microbial fuel cell performance of multiwall carbon nanotubes on carbon cloth as electrodes"; *Journal of Power Sources*; 2009, 194, 199-205.
- [27] Wang; H.; Wu; Z.; Plaseied; A.; Jenkins; P.; Simpson; L.; Engtrakul; C.; Ren; Z.; "Carbon nanotube modified air-cathodes for electricity production in microbial fuel cells"; *Journal of Power Sources*; 2011, 196, 7465-9.
- [28] Sun; J.J.; Zhao; H.Z.; Yang; Q.Z.; Song; J.; Xue; A.; "A novel layer-by-layer self-assembled carbon nanotube-based anode: Preparation, characterization, and application in microbial fuel cell"; *Electrochimica Acta*; 2010, 55, 3041-7.
- [29] Zhan; G.; Zhang; L.; Li; D.; Su; W.; Tao; Y.; Qian; J.; "Autotrophic nitrogen removal from ammonium at low applied voltage in a single-compartment microbial electrolysis cell"; *Bioresource Technology*; 2012, 116, 271-7.