

بررسی مکانیزم مهاجرت الکتریکی فلز سنگین از رسوبات دریایی با استفاده از پیل میکروبی پاک‌سازی رسوب

مرضیه رضوی^۱، داریوش یوسفی کبریا^{۲*}، آتیه ابراهیمی^۳

^۱ استادیار دانشکده مهندسی عمران، مؤسسه آموزش عالی آفرینش بروجرد

^۲ دانشیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

^۳ استادیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

(دریافت: ۹۸/۱۰/۱۶، پذیرش: ۹۹/۳/۱۳، نشر آنلاین: ۹۹/۳/۱۳)

چکیده

یکی از روش‌های پاک‌سازی خاک و رسوبات آلوده دریا به فلزات سنگین استفاده از روش الکتروکینتیک (Electrokinetic) می‌باشد که در آن با اعمال میدان الکتریکی ضعیف به کمک منبع تغذیه خارجی آلاینده‌ها با مکانیزم‌های مختلف به‌ویژه مهاجرت الکتریکی از محیط خاکی جداسازی می‌شوند اما به دلیل هزینه‌های تأمین جریان الکتریسیته چندان مقرون به‌صرفه نیست. از طرفی یکی از راه‌های تولید جریان الکتریکی استفاده از پیل‌های سوختی میکروبی است که در آن باکتری‌ها با حذف مواد آلی، الکترون آزاد می‌کنند. بنابراین در این تحقیق جهت تولید میدان الکتریکی سبز، از فرآیند پیل سوختی میکروبی با سه الکتروود مختلف در آند و ترکیب با گرانول کربن فعال استفاده شد تا میزان حذف فلز سنگین کروم ۶ ظرفیتی از رسوبات دریایی براساس مکانیزم مهاجرت الکتریکی مورد ارزیابی قرار گیرد. نتایج نشان می‌دهد میزان توان الکتریکی تولیدی به‌صورت قابل توجهی وابسته به نوع الکتروود آند بوده و بیش‌ترین میزان چگالی توان در حالت استفاده از الکتروود ترکیبی گرافیت با گرانول کربن فعال به دلیل ایجاد شرایط بستر مناسب‌تر برای چسبیدن باکتری‌ها و همچنین نرخ بالاتر انتقال الکترون به الکتروود و تغذیه محفظه آند با فاضلاب واقعی 10 ± 0.2 وات بر مترمکعب مشاهده گردید. در این شرایط بیش‌ترین میزان حذف کروم حدود ۶۴ تا ۷۳ درصد به ترتیب در ناحیه کاتد و آند حاصل گردید. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت استفاده از کربن فعال زیستی می‌تواند ضمن ارتقای توان تولیدی پیل سوختی میکروبی عملکرد مناسبی در پاک‌سازی رسوبات آلوده دریایی به فلزات سنگین داشته باشد.

کلیدواژه‌ها: پیل سوختی میکروبی، رسوبات دریایی، الکتروکینتیک، حذف فلز سنگین کروم.

۱- مقدمه

سنگین، سمی بوده و این ویژگی به‌صورت یک تهدید جدی برای سلامتی موجودات زنده می‌باشد (Jan و همکاران، ۲۰۱۵؛ Jaishankar و همکاران، ۲۰۱۴).

آن‌ها نمی‌توانند به‌وسیله میکروارگانیسم‌ها تجزیه شوند و برای مدت زمان طولانی بدون تغییر، در محیط خاک و رسوب باقی می‌مانند (Bolan و همکاران، ۲۰۱۴). در میان فلزات سنگین موجود در جدول تناوبی، فلز سنگین کروم به شکل گسترده‌ای در میان خاک، رسوب، آب و مواد زیستی وجود دارد و به‌عنوان خطری جدی برای سلامت آن‌ها محسوب می‌شود (Khan و همکاران، ۲۰۱۷؛ Ghosh و همکاران، ۲۰۰۶؛ Muniz و همکاران، ۲۰۰۴؛ Habibul و همکاران، ۲۰۱۶).

پساب فرآیندهای آبکاری فلزات، صنایع تولیدات نساجی و رنگ، چرم‌سازی، صنایع تولید سیمان، صنایع چوب و کاغذ و دفع

تخلیه انواع فاضلاب در محیط‌زیست یکی از مهم‌ترین عوامل آلودگی رودخانه‌ها و خصوصاً دریای خزر است که طی سال‌های گذشته مورد غفلت و کم‌توجهی واقع شده است. مناطق ساحلی اغلب دریافت‌کننده مقادیر بالایی از پسماندهای صنعتی و فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین می‌باشند و بنابراین تجمع این پسماندها در رسوبات ساحلی به‌صورت یک مشکل زیست‌محیطی جدی تبدیل شده است (Gómez-Parra و همکاران، ۲۰۰۰). به‌طور کلی، تخلیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین به آب‌های پذیرنده سبب ایجاد تغییرات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در محیط‌زیست بدنه آبی می‌گردد. ماهیت و میزان این تغییرات به‌طور عمده به نوع و غلظت فلزات سنگین در آب و رسوب بستگی دارد (Moore و Ramamoorthy، ۲۰۱۲). اغلب فلزات

* نویسنده مسئول؛ شماره تماس: ۰۱۱-۳۲۳۳۱۷۰۷

جریان الکترواسمز^۲ در ناحیه کاتد گردند و به صورت هم‌زمان به اصلاح خاک و یا رسوب آلوده بپردازند. از جمله روش‌های ترکیبی با EKR می‌توان به انرژی خورشیدی و همچنین پیل‌های سوختی میکروبی اشاره نمود (Yuan و همکاران، ۲۰۰۹؛ Jeon و همکاران، ۲۰۱۵؛ Rao و همکاران، ۲۰۰۱؛ Pamukcu و همکاران، ۲۰۰۴؛ Thepsithar و Roberts، ۲۰۰۶).

در سال‌های اخیر، پیل‌های سوختی میکروبی، به‌عنوان یک تکنولوژی نوظهور در تولید آب پاکیزه و انرژی‌های سبز (Chen و همکاران، ۲۰۱۵؛ Massoud و همکاران، ۲۰۰۹؛ Pant و همکاران، ۲۰۱۲) با استفاده از مواد دفعی مطرح شده‌اند و راهی جدید به‌سوی استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر^۳ و کم‌هزینه ارائه کرده‌اند (Zhuang و همکاران، ۲۰۱۲). در فناوری پیل سوختی میکروبی^۴، جمعیت میکروبی با مصرف مواد آلی و غیرآلی موجود در فاضلاب دائماً به تولید انرژی می‌پردازند. در نتیجه اکسیداسیون میکروبی مواد آلی و تنفس بی‌هوازی باکتری‌ها در محفظه آند، الکترون آزاد شده و از طریق مدار خارجی به محفظه کاتد انتقال پیدا می‌کند. برای اولین بار طرح ترکیب پیل سوختی میکروبی و الکتروکینتیک توسط Jan و همکاران در سال ۲۰۱۵ برای حذف فلزات سنگین از خاک آلوده شالیزار انجام گرفت. نتایج تحقیقات نشان داد که ۲۵٪ فلز روی و ۱۸٪ فلز کادمیوم^۵ از محفظه میانی حذف گردید. در سال ۲۰۱۶، Habibul و همکاران حذف ۴۴٪ کادمیوم و ۳۱٪ سرب را از خاک باغچه با روش ترکیبی EKR و MFC گزارش نمودند (Habibul و همکاران، ۲۰۱۶). یکی از موانع اصلی در فرآیند پیل سوختی میکروبی هزینه بالای مواد به‌کار رفته در ساخت آن است (Zhuang و همکاران، ۲۰۱۲). مواد کربنی به دلیل مقاومت شیمیایی بالا، هزینه پایین و هدایت الکتریکی کافی، یکی از مناسب‌ترین گزینه‌ها برای استفاده به‌عنوان الکتروود در پیل‌های سوختی میکروبی محسوب می‌شوند (Wei و همکاران، ۲۰۱۱). از طرفی راندمان پیل سوختی میکروبی با بهینه‌سازی تشکیل بیوفیلم^۶ بر روی الکتروود، افزایش نرخ تجزیه مواد آلی و انتقال الکترون بین باکتری و الکتروود آند، افزایش می‌یابد (Zhou و همکاران، ۲۰۱۱؛ Liu و همکاران، ۲۰۰۵؛ Ebrahimi و همکاران، ۲۰۱۷). در این تحقیق نحوه عملکرد پیل سوختی سه محفظه‌ای در تولید حداکثری جریان الکتریکی و انرژی سبز از فاضلاب واقعی و برقراری میدان الکتریکی در دو سر رسوب آلوده به فلز سنگین کروم با نام پیل میکروبی پاک‌سازی رسوب (Razavi و همکاران، ۲۰۱۹)، مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین میزان الکتریسیته تولیدی با سه الکتروود گرافیتی مختلف و ترکیب با گرانول‌های

مستقیم آن از منابع اصلی ورود کروم به آب‌های سطحی و محیط‌زیست دریایی می‌باشد (Saha و همکاران، ۲۰۱۱؛ Mishra و Gottipati، ۲۰۱۰؛ Dhanakumar و Mohanraj، ۲۰۱۹).

کروم به دو فرم سه‌ظرفیتی و کروم شش‌ظرفیتی در خاک و رسوب وجود دارد (Shariatmadari و همکاران، ۲۰۰۹). کروم سه‌ظرفیتی در مقادیر کم، برای بدن جانداران بسیار ضروری است، ولی مشخص شده است که کروم شش‌ظرفیتی با هر میزانی، دارای اثرات سرطان‌زایی در موجودات زنده می‌باشد (Norseth، ۱۹۸۱). مطابق مطالعات Owlad و همکاران در سال ۲۰۰۹ و همچنین Doborowski و همکاران در ۲۰۱۰ مشخص شده است که کروم سه‌ظرفیتی با اکسید شدن قابلیت تبدیل به کروم شش‌ظرفیتی را داشته و ممکن است از طریق فرآیندهای تجمع زیستی، در زیستگاه‌های آبی انباشته شود. بنابراین حذف کروم برای سلامتی انسان و محیط‌زیست بسیار حیاتی می‌باشد. فناوری‌های مختلف پاک‌سازی خاک و رسوب به‌منظور حذف این آلاینده بر پایه روش‌های فیزیکی- شیمیایی، حرارتی و زیستی انجام شده است (Reddy و Sharma، ۲۰۰۴). روش الکتروکینتیک یکی از تکنیک‌های پاک‌سازی خاک و رسوب بوده و روش شناخته‌شده زیست‌محیطی برای حذف آلاینده‌ها از خلل و فرج خاک‌های با نفوذپذیری کم، رسوبات و پسماندها می‌باشد (Rozas و Castellote، ۲۰۱۲؛ تابع بردبار و همکاران، ۱۳۹۴).

در این تکنیک، فلزات سنگین با استفاده از یک میدان الکتریکی ضعیف طی مکانیسم‌های مختلف انتقال بار، عملیات ذرات باردار و اثرات پتانسیل الکتریکی بر انتقال سیال در درون خلل و فرج مدیا از محیط آلوده حذف و یا به‌جای دیگری منتقل می‌شوند (Acar و همکاران، ۱۹۹۵). با این وجود، مصرف بالای انرژی الکتریکی از محدودیت‌های روش الکتروکینتیک در اصلاح خاک و رسوب محسوب می‌شود (Yuan و همکاران، ۲۰۰۹). همچنین واکنش‌های الکترولیز آب در نزدیکی الکتروودها سبب تغییر pH خاک یا رسوب می‌گردد، به‌طوری‌که میزان pH در نزدیکی آند به‌شدت کاهش و در نزدیکی کاتد به‌شدت افزایش می‌یابد (Kim و همکاران، ۲۰۱۰). این مسئله می‌تواند سبب ایجاد یک ناحیه سیمانی در نزدیکی الکتروود کاتد شده و مهاجرت آلاینده را در آن بسیار کند نماید (Reddy و Sharma، ۲۰۰۴). به همین دلیل محققین به دنبال ارائه روش‌های مفید ترکیبی با روش EKR^۱ بودند تا بتوانند، هزینه‌های مصرف جریان الکتریسیته در فرآیند را کاهش دهند و با کنترل pH، مانع از ایجاد شرایط سیمانی و قطع

5. Cadmium

6. Biofilm

1. Electrokinetic remediation

2. Electroosmosis

3. Renewable energy source

4. Microbial fuel cell (MFC)

سانتی‌گراد در آن قرار گرفت. مشخصات فیزیکی و شیمیایی نمونه های رسوب (شامل ترکیبات مختلف و L.O.I یا افت ناشی از احتراق)، به ترتیب در جدول های (۱) و (۲) ارائه گردید. با توجه به آنالیز اولیه، مقدار فلز سنگین کروم در رسوبات ساحلی در حدود ۳۶۵ میکروگرم بر گرم اندازه‌گیری گردید. مقدار ۲۱۰ گرم از رسوب آماده‌شده از الک نمره ۸۰ عبور داده و در سه لایه در درون محفظه میانی راکتور قرار داده و آب‌بندی شد.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی نمونه رسوب

مشخصات	Zeta Potential (ξ)	EC ^۱ (mS/cm)	pH
مقدار	۲۱	۰/۴	≈۶/۸

جدول ۲- مشخصات شیمیایی نمونه رسوب

مشخصات	L.O.I	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
مقدار (w/w)	۱۳/۷۷	۱/۱۷	۵/۹۶	۵۴/۲۴

جدول ۳- مشخصات گرانول کربن فعال

مشخصات	سطح ویژه (m ² /gr)	حجم منافذ (cm ³ /gr)	رطوبت (%)
مقدار	۱۱۵۰-۱۰۰۰	۰/۴۴	>۵/۰

۲-۲۳- نحوه عملکرد راکتور MEC

به منظور راه‌اندازی راکتورهای MEC، مخلوط حجمی ۵٪ لجن بی‌هوازی به‌دست‌آمده از تصفیه‌خانه شهری بابل به‌همراه فاضلاب واقعی به محفظه آند تلقیح شد. مشخصات فاضلاب و لجن به کار رفته در آزمایشات به شرح زیر بود: میزان COD، pH و EC فاضلاب و لجن مورد استفاده به ترتیب $۶۴۰ \pm ۳۳/۶۶$ و $۵۲/۵ \pm ۶۶۵$ میلی-گرم بر لیتر، $۷/۰۳ \pm ۰/۰۶$ و $۶/۸۶ \pm ۰/۰۴۱$ و $۱۲ \pm ۰/۰۱۶$ و $۷/۱ \pm ۰/۰۱$ میلی‌زیمنس^{۱۱} بر سانتی‌متر به ترتیب گزارش گردید.

۲-۴- روش‌های آنالیز و محاسبه

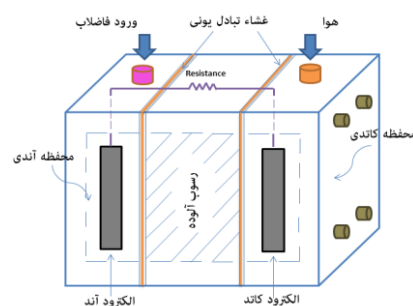
مقدار pH محلول‌ها به‌صورت روزانه به‌وسیله pH متر (مدل WA-2017SD, Lutron, Taiwan) قرائت شد. اندازه‌گیری روزانه میزان COD به‌صورت سه بار تکرار مطابق روش استاندارد متد و استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر^{۱۲} (مدل UNICO 2100, USA Federation and) در طول موج ۶۰۰ نانومتر انجام شد (Association ۲۰۰۵). غلظت کروم موجود در رسوب به‌وسیله دستگاه طیف‌سنج نشری پلاسمای جفت شده القایی یا ICP-OES (مدل Optima 5300DV, Perkin Elmer, US) اندازه‌گیری گردید (Dean, ۲۰۰۳). همچنین منحنی‌های قطبش و چگالی جریان با

کربن فعال بررسی شد. دستیابی به موارد ذکر شده به‌صورت یک زمینه تحقیقاتی جدید در بین محققین درآمده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- ساختار راکتور

در این تحقیق از راکتور سه محفظه‌ای مکعب شکل از جنس پلکسی گلاس با عنوان پیل میکروبی الکتروکینتیک رسوب (به شماره ثبت ۹۸۴۰۹ در سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران) استفاده شد (Razavi و همکاران، ۲۰۱۹). محفظه ابتدایی (به‌عنوان آند) و انتهایی (به‌عنوان کاتد) هر یک به ابعاد مفید $۵ \times ۵ \times ۳$ سانتی‌متر به ترتیب محل ذخیره فاضلاب و آب مقطر و محفظه میانی به ابعاد $۵ \times ۵ \times ۴$ سانتی‌متر محل قرارگیری نمونه رسوب آلوده به فلز سنگین کروم در نظر گرفته شد (شکل (۱)). جداسازی محفظه میانی از دو محفظه آند و کاتد به ترتیب با استفاده از دو غشاء تبادل یونی آنیونی و کاتیونی انجام شد. در این تحقیق از سه پیل الکتروکینتیک میکروبی (MEC) با الکترودهای مختلف آندی به ترتیب MEC1 (گرافیت صفحه‌ای ساده)، MEC2 (گرافیت شیاردار) و MEC3 (گرافیت شیاردار به همراه ۳۰ درصد حجم آند با گرانول کربن فعال) استفاده شد. همچنین الکتروده آند و کاتد از جنس گرافیت با ابعاد $۰/۵ \times ۴ \times ۴$ سانتی‌متر انتخاب گردید. مشخصات گرانول کربن فعال در جدول (۳) ارائه شده است.



شکل ۱- راکتور MEC مورد استفاده

۲-۲- آماده‌سازی رسوب آلوده به فلز سنگین

نمونه‌های انتخابی به‌صورت تصادفی در امتداد ساحل جنوبی دریای خزر و با استفاده از اسپاتول^۸ پلاستیکی (کاردک پهن پلاستیکی) از عمق صفر تا ۱۰ سانتی‌متری سطح و از پنج ایستگاه مختلف برداشت شد. این نمونه‌ها در ظروف پلی‌اتیلنی در دمای ۴ درجه و مکان تاریک به آزمایشگاه منتقل شد (Pejman و همکاران، ۲۰۱۵). پنج نمونه تصادفی برداشت‌شده از محل، با یکدیگر مخلوط و جهت انجام آزمایشات مربوطه از نمونه ترکیبی استفاده گردید. نمونه رسوب ترکیبی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰-۱۱۰ درجه

10. Electrical conductivity
11. MiliSiemens
12. Spectrophotometer

7. Microbial Electrokinetic Cell
8. Spatool
9. Loss On Ignition

گرانول‌های کربن فعال ذخیره و سپس از طریق مدار خارجی به کاتد منتقل شوند و به این ترتیب شرایط مناسب‌تری برای انتقال بیشتر الکترون فراهم شود (Deeke و همکاران، ۲۰۱۵). به‌علاوه استفاده از لجن تلقیحی بی‌هوازی به‌عنوان آنولیت به‌دلیل بار آلی زیاد، یک الکترون دهنده بسیار خوب در محیط آند محسوب می‌شود. باید توجه داشت که با کاهش سوبسترا^{۱۸} در محفظه آند، جریان تولیدی نیز کاهش و در نتیجه مقاومت داخلی سیستم افزایش می‌یابد. ولتاژ تولیدی راکتورها در شکل (۲) نشان داده است که آغاز هر سیکل با یک افزایش قابل‌ملاحظه همراه بوده و پس از گذشت مدت زمانی سیر کاهشی پیدا کرده است. چنین تغییراتی در میزان جریان تولیدی در تحقیقات مشابه نیز، مشاهده شده است (Habibul و همکاران، ۲۰۱۶؛ Chen و همکاران، ۲۰۱۵). بیش‌ترین میزان ولتاژ در راکتورهای ۱، ۲ و ۳ به‌ترتیب ۰/۴۶۳، ۰/۵۶۵ و ۰/۷۸۱ ولت به‌دست آمد. این صعود ناگهانی ولتاژ در نتیجه تجزیه ترکیبات مولکولی موجود در آنولیت می‌باشد.

۲-۲- منحنی‌های قطبیت^{۱۹} و چگالی توان راکتورها

بیش‌ترین چگالی توان تولیدی در راکتور (۳) و به میزان ۱۰ وات بر مترمکعب در شرایط مقاومت خارجی ۵۰۰ اهم به‌دست آمده است (شکل (۳)). همچنین با افزایش غلظت ترکیبات آلی در محفظه آند میزان هدایت الکتریکی محلول افزایش یافته و چگالی توان راکتور (۳) بیشتر از سایر راکتورها بوده است (Logan و Regan، ۲۰۰۶).

همچنین نوع الکتروود آند به‌عنوان یک پارامتر تأثیرگذار در توان خروجی MECها موردبررسی قرار گرفت و مشاهده شد که بیوفیلم تشکیل‌شده در راکتور (۲) ضخیم‌تر و چگال‌تر از بیوفیلم تشکیل‌شده بر روی آند در راکتور (۱) بود. از سوی دیگر، مقاومت اهمی به‌عنوان یک فاکتور کلیدی برای دستیابی به حداکثر چگالی توان در پیل‌های سوختی و تولید توان تحت تأثیر مشخصات یونی محلول هستند. بنابراین، با افزایش هدایت الکتریکی محلول، کاهش مقاومت اهمی مشاهده می‌شود (Ebrahimi و همکاران، ۲۰۱۶). در تحقیق حاضر با توجه به استفاده از آنولیت ترکیبی (فاضلاب شهری و تلقیح لجن) در کلیه راکتورها، هدایت الکتریکی محلول افزایش، میزان مقاومت اهمی سیستم کاهش و در نتیجه چگالی توان افزایش یافته است. همچنین استفاده از گرانول‌های کربن فعال در راکتور (۳) به‌عنوان کمک الکتروود، سبب گردید تا بستر مناسب و وسیعی برای اتصال باکتری‌ها به آن فراهم گردد.

روش واتسون همراه با تغییر مقاومت‌های خارجی از ۵۰۰۰ تا ۱۰ اهم در مدت زمان ۲۰ دقیقه ترسیم گردید (Logan و Watson، ۲۰۱۱؛ Ebrahimi و همکاران، ۲۰۱۶؛ Ebrahimi و همکاران، ۲۰۱۸b).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تولید جریان الکتریکی

برای رسیدن به یک عملکرد پایدار، راکتورهای MEC حدود دو هفته تحت شرایط مدار باز^{۱۳} راهبری شدند. بیش‌ترین میزان ولتاژ در شرایط مدار باز در راکتور شماره (۳) و به‌میزان ۰/۹۶۰±۰/۰۲ گزارش گردید. در مطالعات قبلی استفاده از پیل میکروبی ترکیبی با الکتروکینتیک، بیش‌ترین ولتاژ در شرایط مدار باز به میزان ۰/۶۸۰ ولت گزارش گردید. بنابراین، این افزایش در میزان ولتاژ مدار باز، بیانگر این مطلب است که استفاده از فاضلاب شهری و تلقیح لجن به‌عنوان آنولیت^{۱۴} می‌تواند بر میزان ولتاژ تولیدی در راکتورها تأثیرگذار باشد. پس از پایدار شدن شرایط راکتورها، هر یک به مدت حدوداً دو ماه تحت شرایط مدار بسته^{۱۵} راهبری شدند. در این تحقیق خوراک‌دهی بخش آنولیت پیل در ۱۴ سیکل ۴ روزه انجام شد. همچنین میزان ولتاژ تولیدی آن‌ها با دستگاه ثبت داده، ذخیره شد. با تغییر شرایط از مدار باز به بسته و با به‌کارگیری یک مقاومت خارجی ثابت، کاهش میزان ولتاژ از ۰/۹۶۰±۰/۰۲ به ۰/۸۰۲±۰/۱۴ ولت در راکتور (۳) مشاهده شد. شایان‌ذکر است که بیش‌ترین ولتاژ به‌دست‌آمده در مطالعه مشابه با پژوهش حاضر و به‌کارگیری استات سدیم و سوپرناتانت^{۱۶} خاک شالیزار با استفاده از مقاومت ۳۰۰ اهم، ۰/۳۱۰ ولت گزارش شده است (Chen و همکاران، ۲۰۱۵). از آنجائی‌که در ابتدای هر سیکل مواد آلی بیشتری در دسترس باکتری‌ها قرار داشت بنابراین نرخ تولید ولتاژ تولیدی راکتورها افزایشی بود ولی به‌تدریج و با گذشت زمان و هم‌زمان با کاهش مواد آلی در محیط آنولیت، نرخ تولید الکترون توسط باکتری‌ها کاهش یافته و شیب نمودار به‌تدریج کم شد. از دیگر دلایل بیشتر بودن میزان ولتاژ تولیدی در این راکتورها در مقایسه با سایر مطالعات انجام‌شده می‌توان به به‌کارگیری الکتروود ترکیبی گرافیت شیاردار و گرانول کربن فعال به‌عنوان آند در راکتورها اشاره نمود. گرانول کربن فعال در محیط آند به‌صورت الکتروود آند زیستی^{۱۷} عمل نموده و به‌صورت یک گستره وسیع و ارزان، شرایط بهتر برای چسبیدن میکروارگانیسم‌ها را فراهم می‌کند. در چنین شرایطی الکترون‌ها می‌توانند به‌راحتی در میان

18. Substrate

19. Polarization curve

13. Open circuit mode

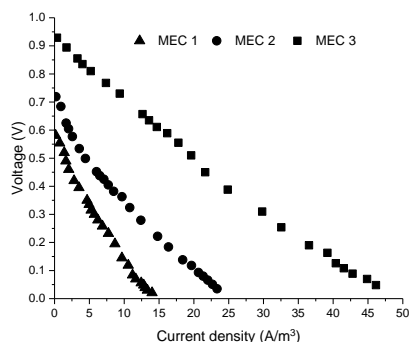
14. Anolyte

15. Closed circuit mode

16. Supernatant

17. Bio-anode

نتایج مطالعات Chen و همکاران در سال ۲۰۱۵ و همچنین Habibul و همکاران در سال ۲۰۱۶ بیشتر بوده است. بیشترین چگالی توان به دست آمده در اصلاح خاک آلوده به سرب و کادمیوم به ترتیب ۳/۶ و ۵/۷ میلی وات بر سانتی متر مربع بوده است.



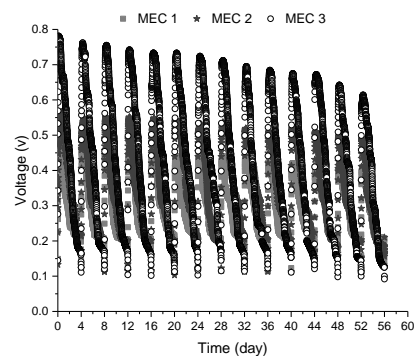
شکل ۴- منحنی قطبش راکتورها

۳-۳- حذف COD

راندمان حذف COD در سه راکتور MEC در جدول (۴) نشان داده شده است. مواد آلی در محفظه آند راکتور (۳) به شکل قابل ملاحظه‌ای توسط جمعیت میکروبی رشد کرده بر روی سطح الکتروتود و گرانول کربن فعال، مصرف گردید. نتایج نشان داد که میزان حذف COD در راکتور شماره (۳) از دو راکتور (۱) و (۲) در انتهای هر سیکل بیشتر بوده است. در هر سیکل از آنجائی که خوراک مورد استفاده به عنوان آنولیت، فاضلاب شهری و لجن تلقیحی بوده است، لذا بیشترین نرخ مصرف سوبسترا در اولین روز هر سیکل اتفاق افتاده و به تدریج در روزهای دوم، سوم و چهارم کاهش یافته است.

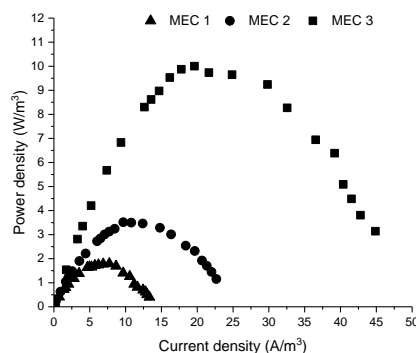
جدول ۴- میانگین راندمان حذف COD در هر سیکل

ردیف	پیل	زمان در هر سیکل (روز)			
		۴	۳	۲	۱
۱	MEC1	۶۲/۳±۳/۸	۵۵/۲±۷/۴	۴۳/۹±۲/۲	۳۷/۱±۳/۷
۲	MEC2	۷۳/۳±۴/۲	۶۴±۵/۵	۴۹/۳±۵/۹	۳۱/۸±۲/۲
۳	MEC3	۸۴/۶±۲/۵	۷۱/۴±۱/۳	۵۴/۸±۳/۵	۳۵/۱±۲/۳



شکل ۲- ولتاژ راکتورها در شرایط مدار بسته تحت مقاومت خارجی

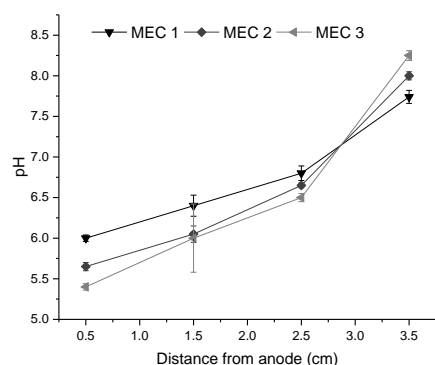
مطالعات پیشین نشان داده‌اند که افزایش سطح آند سبب انتقال بهتر الکترون‌ها بین الکتروتود و بیوفیلم و تولید جریان الکتریسیته می‌شود (Jiang و Li، ۲۰۰۹؛ Logan و همکاران، ۲۰۰۷). چگونگی تغییرات ولتاژ با چگالی جریان با منحنی قطبیت یا پلاریزاسیون^{۲۰} نشان داده می‌شود. شیب این نمودار بیانگر میزان مقاومت درونی پیل سوختی میکروبی بوده و هرچه این مقدار به مقاومت خارجی موجود بر روی سیستم نزدیک‌تر باشد، چگالی توان حاصله در سیستم افزایش می‌یابد.



شکل ۳- منحنی تغییرات چگالی جریان در راکتورها

همان‌طور که در شکل (۴) مشخص است، شیب نمودار قطبیت به تدریج از MEC1 تا MEC3 کاهش یافته است که نشان‌دهنده کاهش مقاومت درونی کلی سیستم بوده و در نتیجه قرارگیری آن‌ها در سیستم، به ترتیب به مقاومت‌های درونی ۴۱۴، ۳۰۲ و ۲۸۰ اهم دست یافته شد. کاهش مقاومت درونی سیستم سبب افزایش توان بهره‌وری کلی پیل سوختی میکروبی و افزایش دانسیته توان و جریان می‌گردد. با توجه به نتایج به دست آمده در تحقیق حاضر مشاهده گردید که میزان تولید جریان و توان از

راکتورها است. نتایج حاصل از این تحقیق با یافته‌های سایر محققین همسو می‌باشد (Virkyte و همکاران، ۲۰۰۲).



شکل ۵- تغییرات pH در طول نمونه رسوب در سه راکتور

در این تحقیق کنترل pH در طول نمونه رسوب با استفاده از بافر فسفات و تزریق در محلول‌های آنولیت^{۲۲} و کاتولیت^{۲۳} انجام شد تا مانع از تغییرات شدید و ناگهانی pH و شرایط سیمانی شدن در محدوده کاتد گردد.

۳-۵- مهاجرت الکتریکی فلز سنگین کروم

در پایان فرآیند، توزیع کروم شش ظرفیتی در مقاطع مختلف نمونه رسوب با فواصل یک سانتی‌متری اندازه‌گیری و در شکل (۶) نشان داده شده است. غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی در نمونه رسوب برابر با $365 \pm 0/5$ میکروگرم بر گرم بوده است. هنگامی که میدان الکتریکی از طریق الکترودهای موجود در نمونه رسوب آلوده اعمال می‌شود، مهاجرت الکتریکی یون‌های دارای بار به سمت قطب‌های مخالف اتفاق می‌افتد. یون‌های مثبت به سمت الکترود کاتد جذب می‌شوند و یون‌های منفی به سمت الکترود آند با بار منتقل می‌گردند. به‌طور تجربی ثابت شده است که گونه‌های غیریونی و محلول در آب به‌همراه جریان آب میان حفره‌ای ناشی از مکانیسم الکترواسمز منتقل می‌شوند. جهت و مقدار حرکت آلاینده‌ها تحت تأثیر غلظت آلاینده‌ها، نوع و ساختار محیط خاک یا رسوب و تحرک یون‌های آلاینده‌ها و همچنین شیمی سطح و هدایت آب موجود در منافذ خاک یا رسوب قرار دارد. پاک‌سازی خاک و رسوب به‌روش اصلاح الکتروکینتیک بر مکانیسم‌های متقابل همچون جابه‌جایی که به‌وسیله جریان الکترواسمزی ایجاد شده، انتشار جبهه اسیدی به‌سمت کاتد و همچنین مهاجرت آنیون‌ها و کاتیون‌ها به‌سمت قطب‌های ناهمنام متکی است. از سوی دیگر، مهم‌ترین واکنش انتقال الکترون که در طی فرآیند

در واقع علت بالاتر بودن میزان حذف COD در راکتور (۳) می‌تواند به‌دلیل رشد بیشتر جمعیت میکروبی بر روی سطوح بسیار وسیع گرانول‌های کربن فعال و خراش‌های موجود بر سطح گرافیت باشد. زیرا هم‌افزایی خوبی بین زیست‌توده و کربن فعال در مکانیسم‌های جذب، واجذب^{۲۱} و تجزیه زیستی که هم‌زمان یا به‌صورت پی‌درپی در حال انجام هستند، وجود دارد. بنابراین باکتری‌های چسبیده بر روی این سطوح قادر هستند الکترون بیشتری آزاد و انتقال دهند و در نتیجه ولتاژ سلولی بالاتری ایجاد نمایند. نتایج جدول (۴) نشان می‌دهد که پیل‌های سوختی میکروبی با مقاومت داخلی کمتر (همانند راکتور ۳ در این تحقیق)، پتانسیل بیشتری در تصفیه فاضلاب (آنولیت) از خود نشان داده‌اند و به این ترتیب تولید توان در راکتور افزایش یافته است (Ebrahimi و همکاران، ۲۰۱۶).

۳-۴- تغییرات pH در رسوب

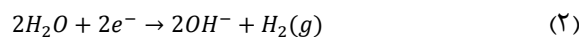
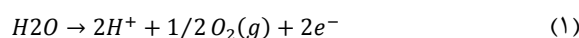
pH اولیه نمونه رسوب پیش از شروع آزمایش اندازه‌گیری و مقدار $6/85 \pm 0/071$ قرائت گردید. همچنین تغییرات آن در پایان آزمایشات، در فاصله بین آند و کاتد در شکل (۵) نشان داده شده است. بیش‌ترین بازه تغییرات pH در راکتور شماره (۳) مشاهده شد و pH رسوب در فاصله $0/5$ سانتی‌متری از محفظه آند و کاتد به‌ترتیب $5/40 \pm 0/06$ و $8/25 \pm 0/06$ به‌دست آمد. همچنین بازه تغییرات pH در نزدیکی آند و کاتد برای سایر راکتورها به‌صورت $\text{pH in MEC3} > \text{pH in MEC2} > \text{pH in MEC1}$ بوده است. مهاجرت الکتریکی یا انتقال یون‌ها یکی از ساز و کارهای مهم در روش الکتروکینتیک می‌باشد. تولید یون هیدروژن و هیدروکسید به‌ترتیب در آند و کاتد سبب ایجاد شرایط اسیدی و قلیایی در نزدیکی آند و کاتد می‌گردد و حرکت جبهه اسیدی و بازی در طول نمونه توسعه پیدا می‌کند و سبب تغییرات pH در طول نمونه می‌شود که می‌بایست کنترل شود (Khodadadi و همکاران، ۲۰۱۱؛ Acar و همکاران، ۱۹۹۵؛ Yousefi kebria و همکاران، ۲۰۱۶). همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، افت pH در نزدیکی آند سبب تبادل کاتیونی یون هیدروژن با آلاینده جذب‌شده بر روی سطح رسوب شده و منجر به آزاد شدن یون‌های آلاینده در محیط می‌گردد. لذا مقدار pH در نزدیکی آند کاهش یافته است. در زمانی که آلاینده از رسوب جدا می‌شود، غلظت یون هیدروژن در مایع منفذی رسوب افزایش یافته و در نتیجه باعث افزایش هدایت الکتریکی و همچنین جریان موجود می‌شود. به همین دلیل بازه تغییرات pH در راکتور MEC3 بیشتر از سایر

به مقدار ۱۰ وات بر مترمکعب حاصل شده است. همچنین بیشترین میزان حذف کروم ۶ ظرفیتی در راکتور شماره (۳) به مقدار ۷۳٪ و ۶۴٪ به ترتیب در ناحیه آند و کاتد رسوب حاصل گردید. اصلاح سطح گرافیت و ایجاد یک طراحی سطحی جدید و همچنین ترکیب آن با گرانول‌های کربن فعال منجر به عملکرد بهتر پیل میکروبی پاک‌سازی رسوب در تولید جریان الکتریکی شد. در واقع با افزایش سطح تماس باکتری‌ها، نرخ انتقال الکترون افزایش یافته است. نتایج نشان داد که pH محیط رسوب با گذشت زمان و هجوم جبهه اسیدی و بازی به تدریج تغییر نمود و نشان داده شد که در راکتور شماره (۳) به دلیل برقراری شدت جریان بالاتر در سیستم، میزان حذف فلز کروم نیز افزایش یافته است زیرا در شدت جریان‌های بالاتر نرخ کاهش درجه اسیدی بیشتر می‌گردد. بیشترین میزان حذف COD در راکتور شماره (۳) و به مقدار تقریبی ۸۵٪ به دست آمد. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت روش ترکیبی MEC یک فرآیند کارآمد است که در آن با کمک فرآیند تصفیه فاضلاب و تولید هم‌زمان جریان و توان الکتریکی قادر به حذف فلزات سنگین از رسوبات دریایی می‌باشد. همچنین نشان داده شد که استفاده از کربن فعال زیستی می‌تواند عملکرد پیل سوختی میکروبی پاک‌سازی رسوب را به طور قابل توجهی ارتقاء بخشد.

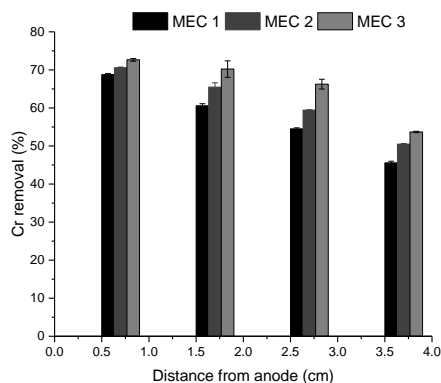
۵- مراجع

- Acar YB, Gale RJ, Alshawabkeh AN, Marks RE, Puppala S, Bricka M, Parker R, "Electrokinetic remediation: basics and technology status", *Journal of Hazardous Materials*, 1995, 40 (2), 117-137.
- Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarian R, Kumpiene J, Park J, Makino T, Kirkham MB, Scheckel K, "Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils-to mobilize or to immobilize?", *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266, 141-166.
- Chen Z, Zhu BK, Jia WF, Liang JH, Sun GX, "Can electrokinetic removal of metals from contaminated paddy soils be powered by microbial fuel cells?", *Environmental Technology & Innovation*, 2015, 3, 63-67.
- Dean JR, "Methods for environmental trace analysis", John Wiley and Sons, 2003, 1-63.
- Deeke A, Sleutel TH, Donkers TF, Hamlers HV, Buisman CJ, TER Heijne A, "Fluidized capacitive bioanode as a novel reactor concept for the microbial fuel cell", *Environmental Science and Technology*, 2015, 49 (3), 1929-1935.
- Dhanakumar S, Mohanraj R, "Chromium fractionation in the river sediments and its implications on the coastal environment: a case study in the cauvery delta, southeast coast of india", *Coastal Zone Management*, Elsevier, 2019, 347-360.
- Doborowski R, Otto M, "Study of chromium (VI) adsorption onto modified activated carbons with respect to analytical application", *Adsorption*, 2010, 16 (4-5), 279-286.
- Ebrahimi A, Kebria DY, Najafpour GD, "Co-treatment of septage and municipal wastewater in a

الکتروکینتیک رخ می‌دهد، الکترولیز آنولیت و کاتولیت است که به ترتیب در رابطه‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است.



نتایج نشان داد که در طول آزمایشات، کروم شش ظرفیتی در تمام نمونه‌ها به صورت پیوسته از ناحیه آند به ناحیه کاتد منتقل شده است. pH به عنوان یک فاکتور کلیدی در مهاجرت کروم از آند به کاتد به شمار می‌رود. در pH های پائین فرم یونی کروم، در آب میان حفره‌ای رسوبات حل شده و با کمک پدیده الکترواسمز به سمت ناحیه کاتد مهاجرت می‌کند (Mattuck و Nikolaidis, ۱۹۹۶). پس از مدت زمانی در حدود ۶۰ روز غلظت کروم شش ظرفیتی در نمونه رسوب هر سه راکتور اندازه‌گیری گردید. بیشترین میزان غلظت کروم در راکتور شماره (۳) به ترتیب در ناحیه آند و ناحیه کاتد ۹۸/۵ و ۱۶۶/۷ میکروگرم بر گرم مشاهده شد. در پژوهش‌های پیشین نیز نتایج مشابهی در خصوص حذف فلزات سنگین از خاک باغچه سزیجات در فرآیندهای ترکیبی پیل سوختی میکروبی و الکتروکینتیک ارائه شده است (Habibul و همکاران، ۲۰۱۶).



شکل ۶- میزان حذف کروم در طول نمونه رسوب در سه راکتور

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق عملکرد پیل میکروبی پاک‌سازی رسوبات دریایی (با نام اختصاری MEC) با به‌کارگیری الکترودهای مختلف گرافیت صفحه‌ای ساده، گرافیت صفحه‌ای شیاردار و گرافیت صفحه‌ای شیاردار به همراه گرانول کربن فعال در تولید جریان الکتریکی و در نتیجه آن حذف فلز سنگین کروم ۶ ظرفیتی در اثر مکانیزم مهاجرت الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین میزان چگالی توان به دست آمده با الکترودهای ترکیبی

- permeable reactive barrier", *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75 (8), 699.
- Khan M, Hasan M, Khan M, Aktar S, Fatema K, "Distribution of heavy metals in surface sediments of the bay of Bengal Coast", *Journal of Toxicology*, 2017, 2017, 1-7.
- Khodadadi A, Yousefi D, Ganjidoost H, Yari M, "Bioremediation of diesel-contaminated soil using *Bacillus* sp.(strain TMY-2) in soil by uniform and non-uniform electro kinetic technology field", *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences*, 2011, 3 (15), 376-384.
- Kim KJ, Cho JM, Baek K, Yang JS, Ko SH, "Electrokinetic removal of chloride and sodium from tidelands", *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010, 40 (6), 1139-1144.
- Liu H, Cheng S, Logan BE, "Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration", *Environmental Science and Technology*, 2005, 39 (14), 5488-5493.
- Logan B, Cheng S, Watson V, Estadt G, "Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells", *Environmental Science and Technology*, 2007, 41 (19), 3341-3346.
- Logan BE, Regan JM, "Microbial fuel cells-challenges and applications", *Environmental Science and Technology*, 2006, 40 (17), 5172-5180.
- Massud MA, Tarhini A, Nasr JA, "Decentralized approaches to wastewater treatment and management: applicability in developing countries", *Journal of Environmental Management*, 2009, 90 (1), 652-659.
- Mattuck R, Nikolaidis NP, "Chromium mobility in freshwater wetlands", *Journal of Contaminant Hydrology*, 1996, 23 (3), 213-232.
- Moore JW, Ramamoorthy S, "Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment", Springer Science and Business Media, 2012.
- Muniz P, Venturini N, Gómez-erache M, "Spatial distribution of chromium and lead in the benthic environment of coastal areas of the Río de la Plata estuary (Montevideo, Uruguay)", *Brazilian Journal of Biology*, 2004, 64 (1), 103-116.
- Norseth T, "The carcinogenicity of chromium", *Environmental health perspectives*, 1981, 40, 121.
- Owlad M, Aroua MK, Daud WAW, Baroutian S, "Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review", *Water, Air, and Soil Pollution*, 2009, 200 (1-4), 59-77.
- Pamukcu S, Weeks A, Wittele JK, "Enhanced reduction of Cr (VI) by direct electric current in a contaminated clay", *Environmental Science and Technology*, 2004, 38 (4), 1236-1241.
- Pant D, Singh A, Van bogaert G, Olsen SI, Nigam PS, Diels L, Vanbroekhoven K, "Bio electrochemical systems (BES) for sustainable energy production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters", *Rsc Advances*, 2012, 2 (4), 1248-1263.
- Pejman A, Bidhendi GN, Ardestani M, Saeedi M, Baghvand A, "A new index for assessing heavy quadripartite microbial desalination cell", *Chemical Engineering Journal*, 2018a, 354, 1092-1099.
- Ebrahimi A, Najafpour G, Kebria D, "Effect of batch vs. continuous mode of operation on microbial desalination cell performance treating municipal wastewater", *Iranian Journal of Hydrogen and Fuel Cell*, 2016, 3 (4), 281-290.
- Ebrahimi A, Yousefi kebria D, Darzi GN, "Improving bioelectricity generation and COD removal of sewage sludge in microbial desalination cell", *Environmental Technology*, 2018b, 39 (9), 1188-1197.
- Ebrahimi A, Yousefi kebria D, Najafpour darzi G, "Enhancing biodegradation and energy generation via roughened surface graphite electrode in microbial desalination cell", *Water Science and Technology*, 2017, 76 (5), 1206-1214.
- Federation WE, Association APH, "Standard methods for the examination of water and wastewater", American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA, 2005.
- Ghosh L, Adhikar IS, Ayyappans S, "Distribution of lead, cadmium and chromium in sediment and their availability to various organs of a freshwater teleost, *Labeo rohita* (Hamilton)", *Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 2006, 1 (2), 200-208.
- Gómez-parra A, Forja J, Delvalls T, Sáenz I, Riba I, "Early contamination by heavy metals of the Guadalquivir estuary after the Aznalcóllar mining spill (SW Spain)", *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40 (12), 1115-1123.
- Gottipati R, Mshra S, "Process optimization of adsorption of Cr (VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design", *Chemical Engineering Journal*, 2010, 160 (1), 99-107.
- Habibul N, Hu Y, Sheng GP, "Microbial fuel cell driving electrokinetic remediation of toxic metal contaminated soils", *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318, 9-14.
- Jaishankar M, Tseten T, Anbalagan N, Mathew BB, Beeregowda KN, "Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals", *Interdisciplinary Toxicology*, 2014, 7 (2), 60-72.
- Jan A, Azam M, Siddiqui K, Ali A, Choi I, Haq Q, "Heavy metals and human health: mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants", *International journal of Molecular Sciences*, 2015, 16 (12), 29592-29630.
- Jeon EK, Ryu SR, Baek K, "Application of solar-cells in the electrokinetic remediation of As-contaminated soil", *Electrochimica Acta*, 2015, 181, 160-166.
- Jiang D, Li B, "Granular activated carbon single-chamber microbial fuel cells (GAC-SCMFCs): a design suitable for large-scale wastewater treatment processes", *Biochemical Engineering Journal*, 2009, 47 (1-3), 31-37.
- Katurl KP, Scott K, Head IM, Picioreanu C, Curtis TP, "Microbial fuel cells meet with external resistance", *Bioresource Technology*, 102, 2758-2766.
- Kebria DY, Taghizadeh M, Camacho JV, Latifi N, "Remediation of PCE contaminated clay soil by coupling electrokinetics with zero-valent iron

- Watson VJ, Logan BE, "Analysis of polarization methods for elimination of power overshoot in microbial fuel cells", *Electrochemistry Communications*, 2011, 13 (1), 54-56.
- Wei J, Liang P, Huang X, "Recent progress in electrodes for microbial fuel cells", *Bioresource technology*, 2011, 102 (20), 9335-9344.
- Yuan S, Zheng Z, Chen J, Lu X, "Use of solar cell in electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil", *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162 (2-3), 1583-1587.
- Zhou M, Chi M, Luo J, He H, Jin T, "An overview of electrode materials in microbial fuel cells", *Journal of Power Sources*, 2011, 196 (10), 4427-4435.
- Zhuang L, Yuan Y, Wang Y, Zhou S, "Long-term evaluation of a 10-liter serpentine-type microbial fuel cell stack treating brewery wastewater", *Bioresource Technology*, 2012, 123, 406-412.
- metals contamination in sediments: a case study", *Ecological Indicators*, 2015, 58, 365-373.
- Razavi M, Yousefi kebria D, Ebrahimi A, "Microbial sediment remediation cell", *IROST Patent* 98409, 2019.
- Rao PSC, Jawitz JW, Enfield CG, Falta JR R, Annable MD, Wood AL, "Technology integration for contaminated site remediation: clean-up goals and performance criteria", *Groundwater quality: Natural and Enhanced Restoration Of Groundwater Pollution*, 2001, 275, 571-578.
- Rozas F, Castellote M, "Electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with heavy metals with different enhancing electrolytes", *Electrochimica Acta*, 2012, 86, 102-109.
- Saha R, Nandi R, Saha B, "Sources and toxicity of hexavalent chromium", *Journal of Coordination Chemistry*, 2011, 64 (10), 1782-1806.
- Shariatmadari N, Weng CH, Daryaee H, "Enhancement of hexavalent chromium [Cr (VI)] remediation from clayey soils by electrokinetics coupled with a nano-sized zero-valent iron barrier", *Environmental Engineering Science*, 2009, 26 (6), 1071-1079.
- Sharma HD, Reddy KR, "Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies", *John Wiley and Sons*, 2004.
- Singh J, Kalamdhad AS, "Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life", *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 2011, 1 (2), 15-21.
- Swaine D, "The trace element content of Soils, Commonwealth Bureau of Soil Sci (Great Britain), *Tech Commun* 48", *Herald Printing Works, York, United Kingdom*, 1955.
- Tabe Bordbar A, Raeesi Estabragh A, Ghaziani F, "Removal of MTBE Contaminated Clayey Soil by Electro Kinetic Process", *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2015, 45, 25-33 (In Persian).
- Villares R, Puente X, Carballeira A, "Heavy metals in sandy sediments of the Rias Baixas (NW Spain)", *Environmental Monitoring and Assessment*, 2003, 83 (2), 129-144.
- Katuri KP, Scott K, Head IM, Picioreanu C, Curtis TP, "Microbial fuel cells meet with external resistance, *Bioresource technology*", 2011, 102 (3), 2758-2766.
- Shariatmadari N, Weng CH, Daryaee H, "Enhancement of hexavalent chromium [Cr (VI)] remediation from clayey soils by electrokinetics coupled with a nano-sized zero-valent iron barrier", *Environmental Engineering Science*, 2009, 26 (6), 1071-1079.
- Thepsithar P, Roberts EP, "Removal of phenol from contaminated kaolin using electrokinetically enhanced in situ chemical oxidation", *Environmental Science and Technology*, 2006, 40 (19), 6098-6103.
- Villares R, Puente X, Carballeira A, "Heavy metals in sandy sediments of the Rias Baixas (NW Spain)", *Environmental Monitoring And Assessment*, 2003, 83, 129-144.

EXTENDED ABSTRACT

Evaluation of Electromigration Mechanism of Heavy Metal from Marine Sediments by Microbial Electrokinetic Cell

Marzie Razavi^a, Daryoush Yousefi Kebria^{b,*}, Atiyeh Ebrahimi^b

^a Faculty of Civil Engineering, Afarinesh Institute of Higher Education, Borujerd, Iran

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

Received: 07 Joinery 2020; Accepted: 03 June 2020

Keywords:

Microbial fuel cell, Marine sediments, Electrokinetic, Heavy metals removal (chromium).

1. Introduction

Electrokinetic remediation is one of the methods for cleaning of soil and sediments (Rozas and Castellote, 2012). In this case, by applying a weak electric field using the external power supply, the pollutants are separated from the soil or sediment by various mechanisms, especially electrical migration. But due to the cost of supplying electricity, it is not affordable (Acar et al., 1995). On the other hand, in the microbial fuel cells, bacteria release electrons by consuming organic matter and producing electric current. Therefore, in this study, microbial fuel cells process with three different electrodes at the anode and combination with granular activated carbon was used to produce green weak electric field. Based on the electrical migration mechanism, the removal rate of hexavalent chromium from marine sediments was evaluated by combining three physical, chemical and biological processes.

2. Material and methods

2.1. MEC Construction

Microbial Electrokinetic Cells (MECs) in the present study were fabricated through clamping three cubic Plexiglas chambers. The working dimensions of side and middle chambers (contain sediment) were 5×5×3 and 5×5×4 cm³. The anolyte, middle chamber and catholyte were physically separated by ion exchange membrane.

Three different types of the electrode, denoted by plate graphite, roughened surface graphite, and combination of roughened surface graphite and granular activated carbon, were used as anode electrode in the experiments.

2.2. MEC Operation

In the first step of experiment, actual domestic wastewater obtained from the local municipal wastewater treatment plant (WWTP) was used as the anolyte solution. Sewage sludge (5%, v/v) acquired from an anaerobic digester was inoculated into anode chamber during both steps. The phosphate buffer solution (3.4 g K₂HPO₄·3H₂O and 4.4 g KH₂PO₄) was used in all reactors in the cathode chamber during whole steps of the experiment. The cathode solution was aerated by the air diffuser pump (RS Electrical RS - 510 Aquarium Air Pump, Zhejiang, China) to supply dissolved oxygen as an electron acceptor.

* Corresponding Author:

E-mail addresses: marzie.razavi@afarinesh.ac.ir (Marzie Razavi), dy.kebria@nit.ac.ir, kebria111@gmail.com (Daryoush Yousefi Kebria), ebrhimi.at@gmail.com (Atiyeh Ebrahimi).

2.3. Sediment collection and preparation

Sediment samples were selected and obtained from the southern coasts of the Caspian Sea, Iran. Sampling was done manually from the surface layers (0-10 cm) and samples were stored into polyethylene containers in a clean, cool, and dark environment and then were transferred to the laboratory and kept at 4 °C. The physical and chemical properties of the used sediments and the granular activated carbon are shown in Tables 1, 2 & 3, respectively.

Table 1. Physical Specifications of the sediment sample

Properties	pH	EC (mS/cm)	Zeta Potential (ξ)
Value	≈6.8	0.4	21

Table 2. Chemical Specifications of the sediment sample

Properties	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	L.O.I
Value	54.24	5.96	1.17	13.77

Table 3. Specification of GAC

Properties	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Moisture content (%)
Value	1000-1150	0.44	5%>

3. Results and discussion

3.1. Electricity generation

MECs were operated for more than two weeks in order to reach a stable operation under open-circuit mode. The maximum open-circuit voltage of over 0.960±0.02 V was produced through MEC 3. Previous study reported a maximum OCV of 0.680 V in a three-chamber microbial fuel cell coupled by electrokinetic using paddy soil (As shown in Fig. 1).

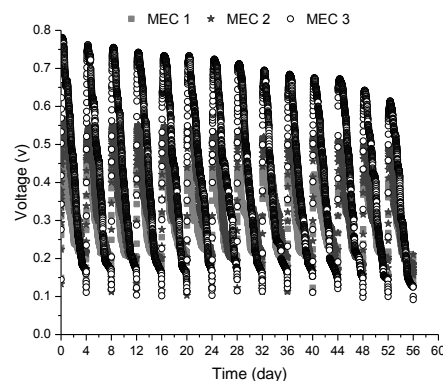


Fig.1. Closed circuit voltage change respect to time in MECs

3.2. Polarization and power density curve

When a stable performance was observed in voltage generation during open circuit mode, the polarization curves and power density variation were plotted with changing applied external resistance from 50k to 10 Ω stepwise in 20-min intervals (Watson and Logan, 2011). As shown in the Fig. 2, the maximum power density was measured by applying different external resistance via a resistance box. Results showed that MEC 3 achieved the high power density of 10 W m⁻³ under the external resistance (Fig. 2, 3). The power density curve is helpful for specifying maximum power transfer in Microbial fuel cells. Also, a polarization curve displays the voltage of the MFC as a function of the current density.

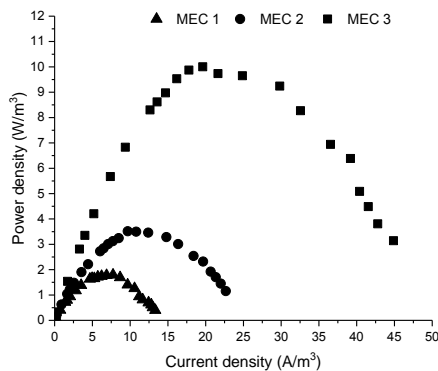


Fig. 2. Power density variation in MECs

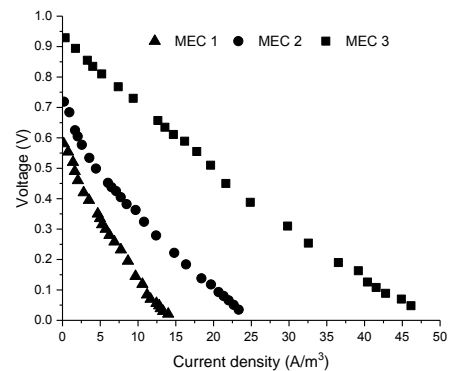


Fig. 3. Polarization curve of MECs

3.3. COD removal

The COD removal efficiencies of the three reactors are shown in Table 3. The organic matter in the anode chamber 3 was substantially consumed by the microbial population grown on the surface of the activated carbon granule electrode. The results showed that COD removal was higher in Reactor 3 than in two reactors 1 and 2. As is known, the lowest COD removal in all reactors occurred within the first 24 hours, which could be due to the high growth of methane-producing bacteria due to the high concentration of substrate in the anolyte. However, the removal rate has gradually increased, which is due to the adaptation of the bacteria to the conditions in the reactor. The higher COD removal rate in the reactor 3 may be due to the greater microbial population on the very large surface of activated carbon granules as well as the scratches on the graphite surface. Thus, the bacteria were able to release higher rates of electrons and generate higher cell voltage.

Table 4. Average COD removal efficiencies over two months

Cell	Time of each cycle (day)			
	1	2	3	4
MEC 1	27.1±3.7	43.9±2.3	55.2±7.4	62.3±3.8
MEC 2	31.8±3.26	49.2±5.9	64±5.5	73.3±4.25
MEC 3	35.1±2.34	54.8±3.56	71.2±1.23	84.6±3.5

3.4. pH variation in sediment sample

The maximum range of pH changes in sediment occurred in MEC3 reactor. At the anode state, the acidic condition was produced while the alkaline area was produced at the cathode region; thus, pH was increased in the cathode and decreased in the anode.

3.5. Metal migration

At the end of the process, distributions of Cr^{6+} in different sections of the sediment samples were measured. The initial concentration of Cr^{6+} in the sediment samples before remediation was equal to $365 \pm 0.5 \mu\text{g g}^{-1}$. The results showed that during the experiments, the Cr^{6+} in the sediment samples had been continuously transferred from anode to the cathode region. pH can be considered as a key factor in chromium migration from anode to the cathode. In low pH, the ionic form of chromium, dissolute in sediment pore water and migrate to the cathode region.

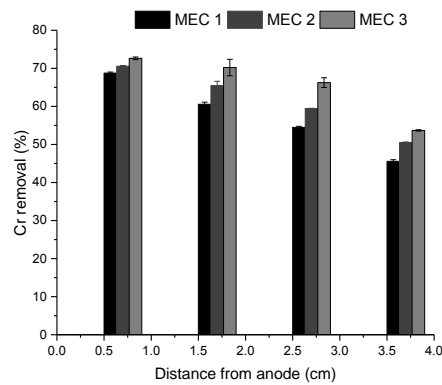


Fig. 4. Chromium removal within the sediment sample

4. Conclusions

In the present study, the performance of MEC reactors for Cr^{6+} removal from sediments was assessed by three types of electrodes (plate graphite, roughened surface graphite, and roughened surface graphite via granular activated carbon). The results demonstrated that MEC by RSG-GAC electrode produced the maximum power density of 10 W m^{-3} . It also achieved up to 73% and 54% Cr^{6+} removal in anode and cathode region during the operation in the sediment chamber, as well. The new surface design of anode electrode (roughened surface graphite) and adding GAC lead to a better performance of MEC. Actually, by increasing bacterial adhesion to the electrode, the rate of transportation of electron to the electrode was enhanced. Also, the results delivered a concept that MEC has a high potential to be used for efficient sediment remediation and to promote environmental health.

5. References

- Acar YB, Gale RJ, Alshawabkeh AN, Marks RE, Puppala S, Bricka M, Parker R, "Electrokinetic remediation: basics and technology status", *Journal of Hazardous Materials*, 1995, 40, 117-137.
- Rozas F, Castellote M, "Electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with heavy metals with different enhancing electrolytes", *Electrochimica Acta*, 2012, 86, 102-109.
- Watson VJ, Logan BE, "Analysis of polarization methods for elimination of power overshoot in microbial fuel cells", *Electrochemistry Communications*, 2011, 13, 54-56.