

مروری بر فناوری‌های نوین بیولوژیکی و بیوالکتروشیمیایی تصفیه‌ی فاضلاب‌های پتروشیمی و تولید هم‌زمان بیوانرژی

گاگیک بدلیانس قلی کندی^{۱*}، رها رباطی^۲، فاطمه شکری داریان^۲

۱- استاد، گروه مهندسی آب، فاضلاب و محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط‌زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران
۲- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی آب، فاضلاب و محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط‌زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

آدرس پست الکترونیکی نویسنده مسئول مکاتبات: g_badalians@sbu.ac.ir

مقاله‌ی مروری

صفحه ۸۷ - ۹۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۰۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۴/۰۹

چکیده

با توجه به محدودیت‌های روش‌های متداول تصفیه‌ی فاضلاب‌های صنعت پتروشیمی از جمله مصرف بالای انرژی، تولید لجن زیاد، امکان بسیار محدود بازیافت مواد و هزینه‌های عملیاتی بالا، تلاش برای دستیابی به فناوری‌های تصفیه‌ی نوین کارآمد باهدف حذف آلاینده‌ها و بازیافت آب، انرژی و محصولات با ارزش الزامی است. در این پژوهش، رویکردهای نوین مختلف از جمله به‌کارگیری روش‌های هیبریدی و فرایندهای بیولوژیکی از طریق استفاده از میکروارگانیسم‌ها مورد توجه و ارزیابی قرار گرفت. نظر به اینکه سامانه‌های بیوالکتروشیمیایی به‌عنوان فناوری‌های دارای قابلیت‌های لازم برای تصفیه‌ی مواد پتروشیمیایی مختلف و بازیابی انرژی و محصولات با ارزش مطرح می‌باشند، ضمن ارزیابی ویژه‌ی روش‌های یادشده، نتایج امکان‌سنجی به‌کارگیری آن‌ها برای تصفیه‌ی فاضلاب‌های پتروشیمیایی، از جمله حذف بنزن، تولوئن، هیدروکربن‌های پلی آروماتیک، زایلن، اتیل بنزن، سولفات، نیترات و فنل ارائه شده‌اند. همچنین مزیت‌ها و چالش‌های مهم مرتبط با اجرا و راهبری این سامانه‌ها مشخص گردیده است.

کلیدواژه‌ها: تصفیه‌ی فاضلاب‌های پتروشیمی، سامانه‌های بیولوژیکی و بیوالکتروشیمیایی، حذف آلاینده‌های مقاوم، بازیابی آب، مواد و انرژی

۱. مقدمه

توسعه‌ی فعالیت‌های صنعت پتروشیمی به دلیل افزایش تقاضا برای محصولات آن، با حجم بالایی از فاضلاب تولید شده‌ی حاوی مقادیر زیادی مواد آلاینده‌ی خطرناک مواجه می‌باشد. این فاضلاب حاوی آلاینده‌های سمی و پایداری (مقاومی) است که در صورت تخلیه‌ی بدون تصفیه‌ی کارآمد به منابع آب، با خطرات جدی برای محیط‌زیست و سلامتی همراه است [۱]. فاضلاب‌های صنعتی غالباً حاوی مقدار قابل توجه آلاینده‌های آلی و معدنی و طیف گسترده‌ای از ساختارهای مولکولی متنوع هستند. در همین راستا،

فاضلاب‌های پتروشیمی نیز معمولاً حاوی مواد با قابلیت تجزیه‌پذیری محدود بیولوژیکی و آلاینده‌های متنوعی با غلظت‌های زیاد کربن و نمک موجود می‌باشند [۲]. به دلیل وجود انواع مختلفی از مواد در فاضلاب‌های پتروشیمیایی مانند هیدروکربن‌های پلی سیکلیک، آروماتیک و آلیفاتیک، سیانیدها، اکتانول‌ها، فرم آلدهیدها، فنل‌ها، اسیدهای آلی، سولفیدها و دیگر مواد که اثرات منفی بر محیط‌زیست و سلامت انسان دارند، تصفیه‌ی کارآمد آن‌ها الزامی است. تاکنون برای این منظور از روش‌های مختلف تجزیه‌ی فتوکاتالیستی،





جذب، شناورسازی هوای محلول، لجن فعال، اکسیداسیون هوای مرطوب، رسوب‌گیری، انعقاد الکتریکی، فیلتراسیون و روش‌های پیشرفته‌ی غشایی مانند بیوراكتورهای غشایی استفاده شده است. با این حال، استفاده از این روش‌ها همواره با مشکلات و محدودیت‌هایی از جمله مصرف بالای انرژی، بازیافت کم، تولید لجن زیاد و هزینه‌های عملیاتی بالا همراه بوده است [۱ و ۳]؛ بنابراین، به کارگیری فرایندهای تکمیلی یا نوین تصفیه برای غلبه بر این محدودیت‌ها یا جایگزینی روش‌ها با فناوری‌های نوین مانند سامانه‌های بیوالکتروشیمیایی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. در کنار روش‌های متعارف، به کارگیری روش‌های متعدد هیبریدی تصفیه‌ی فاضلاب‌های پتروشیمی مورد توجه محققین قرار گرفته است. روش‌های هیبریدی^۱ تصفیه فاضلاب، ترکیبی از چندین فناوری مختلف برای بهبود کارایی و کاهش هزینه‌ها هستند. برخی از روش‌های هیبریدی مطرح در تصفیه فاضلاب پتروشیمی عبارتند از: بازیافت آب از طریق روش اسمز معکوس-الکترودیالیز معکوس برای ارتقای کیفی پساب خروجی از تصفیه‌خانه‌ی متعارف فاضلاب پتروشیمی [۴]، روش فتوپراکسی کواگولاسیون نیز برای حذف اکسیژن خواهی شیمیایی^۲ از فاضلاب بسیار شور^۳ پتروشیمیایی دارای غلظت بالای کل جامدات محلول^۴ [۵]، روش ازن دهی-انعقاد الکتروشیمیایی^۵ برای تصفیه‌ی فاضلاب بسیار شور در واحد اولفین مجتمع پتروشیمی [۶]، روش انعقاد - صافی شنی به‌عنوان روش پیش تصفیه‌ی فاضلاب حاوی غلظت بالای نفتی با استفاده از سولفات آلومینیوم [۷]، استفاده از روش‌های مدل‌سازی باهدف کاهش مصرف آب، کاهش تولید فاضلاب و کاهش هزینه‌ها در صنایع پتروشیمی [۸]، راهکار یکپارچه‌ی فرایندهای تصفیه شامل پیش تصفیه (هیدرولیز

هوای میکروبی و اسیدسازی)، تصفیه‌ی بیولوژیکی (سامانه‌ی بی‌هوای- هوای^۶) و تصفیه‌ی تکمیلی (میکروفلوکولاسیون فیلتراسیون و ازوناسیون کاتالیستی) [۹].

به کارگیری شیمی سبز^۷ به‌عنوان رویکردی نوین برای دستیابی به روش‌ها و مواد نوین سازگار با محیط‌زیست، رویکرد سبز نامیده شده است که از طریق آن، به‌عنوان مثال، تولید نانوذرات با مشخصه‌های ویژه از طریق انجام فرایند بیوسنتز با استفاده از میکروارگانیسم‌ها میسر می‌گردد [۱۰]. استفاده از نانومواد به‌عنوان روشی پیشرفته برای حذف انواعی از آلاینده‌ها، از جمله فلزات سنگین سمی، مواد شیمیایی هالوژنه، حلال‌های کلرینه، آفت‌کش‌ها و ... مطرح است [۱۱].

بسیاری از محققین، رویکرد میکروبی (بیولوژیکی) را برای تصفیه‌ی پسماندهای صنعتی در مقایسه با روش‌های شیمیایی بهتر و مناسب‌تر (ارزان‌تر، سازگاری با محیط‌زیست، راهبری آسان‌تر) ارزیابی می‌کنند [۱۲]. میکروارگانیسم‌های مورد توجه شامل باکتری‌ها، قارچ‌های میکروسکوپی، جلبک‌ها و آکتینوباکتری‌ها هستند. در این رابطه باید به قابلیت بسیار بالای قارچ‌های میکروسکوپی در زمینه‌ی تجزیه‌ی ترکیبات پیچیده و تبدیل آن‌ها به مواد ساده‌تر و بدین ترتیب، تصفیه‌ی پسماندهای صنعتی توجه داشت. یکی از دلایل مهم، قابلیت این قارچ‌ها در تشکیل اسپور^۸ و ادامه‌ی حیات طولانی در محیط آلوده است. به‌عنوان مثال می‌توان به قابلیت آسپرژیلوس^۹ و پنی‌سیلیوم^{۱۰} در خصوص حذف هیدروکربن‌های آلیفاتیک، فلزات سنگین کبالت و مس، همچنین ان هگزان^{۱۱} اشاره نمود. در رابطه با باکتری‌ها نیز قابلیت حذف هیدروکربن‌ها توسط باکتری‌های سیدولتروموناس^{۱۲} و آگریورانس^{۱۳} حذف

1. Hybrid Process
2. Chemical Oxygen Demand
3. Spent Caustic
4. Total Dissolved Solids
5. Ozonation-Electrochemical Coagulation
6. Anaerobic-Aerobic Method, A/O
7. Green Chemistry
8. Sporogenesis
9. Aspergillus sp.
10. Penicillium sp.
11. n-Hexadecane
12. Pseudoalteromonas sp.
13. Agarivorans sp.

رنگ توسط باسیلوس لیکنیفورمیس^۱ و حذف کروم، اورانیوم، نیکل و مس توسط سودوموناس آئروژینوزا^۲ و آئروموناس^۳ قابل ذکر است. همچنین بیوسورفاکتانت رامنولیپید تولیدشده توسط سودوموناس آئروژینوزا به منظور بازیافت مواد نفتی از لجن ته نشین شده در مخازن نفت مطرح شده است. همچنین محیط تخمیری این باکتری دارای پتانسیل لازم برای کاربردهای صنعتی است [۱۳]. در رابطه با جلبک‌ها نیز می‌توان به قابلیت حذف آرسنیک توسط کلامیدوموناس رینهارتی^۴ و آلمرینسیس^۵ اشاره کرد [۱۴]. در همین راستا، استفاده از ریزجلبک تریبونما^۶ به عنوان مرحله‌ی تصفیه‌ی پس از مرحله‌ی تصفیه‌ی بیولوژیکی سامانه‌ی بی‌هوازی-هوازی باعث حذف قابل توجه آلاینده‌ها و دستیابی به غلظت بالای بیومس و مواد نفتی گزارش شده است [۱۵]. در کنار فرایند تجزیه‌ی مواد، لازم است که به فرایند جذب بیولوژیکی توسط بیومس قارچی یا باکتریایی نیز اشاره شود. تبدیل پسماند صنعتی به یک محصول غنی از گیاهاک دارای ارزش افزوده مانند کمپوست نیز مورد توجه قرار گرفته است [۱۶]. همچنین حذف دی‌کلرواتان-۱،۲ در نيزار مصنوعی با جریان زیرسطحی نیز با استفاده از گونه‌ی ماکروفیت لویی^۸ برای تصفیه‌ی فاضلاب پتروشیمی [۱۷]، به کارگیری اجتماعات میکروبی برای تصفیه‌ی شورآب حاصل در میدان‌های حفاری نفت و گاز از جمله، تجزیه‌ی بیولوژیکی آن آلکان^۹ هم‌زمان با تولید لیپیدهای خنثی با استفاده از باکتری نفت خوار^{۱۰} [۱۸] و تصفیه‌ی هم‌زمان و تولید بیومس با استفاده

از ریزجلبک‌های نانوکلوپسیس اوکولاتا^{۱۱} و ایزوکرایسیس گالبانا^{۱۲} [۱۹]، نئوکلریس^{۱۳}، کلرلا^{۱۴}، مونورافیدیوم^{۱۵}، سندسموس^{۱۶}، دیکتوسفریوم^{۱۷} [۲۰] و فیلتراسیون فعال بیولوژیکی با استفاده از کربن فعال گرانولی به همراه دو مخلوط مغذی مکمل برای حذف کارآمد مواد آلی و جامدات موجود در شورآب نفتی با حذف درصد بسیار بالای اکسیژن خواهی شیمیایی (حدوداً برابر ۸۰ تا ۹۰ درصد) [۲۱] مورد توجه قرار گرفته‌اند.

استفاده از فناوری‌های بیوالکتروشیمیایی، رویکردی نوآورانه و امیدوارکننده برای اصلاح کیفی محیط‌های آلوده به آلاینده‌های پتروشیمیایی است [۲۲]. مواد پتروشیمیایی مانند بنزن، تولوئن، زایلن، اتیل بنزن و هیدروکربن‌های پلی آروماتیک دارای ماهیت سمی و مقاوم هستند. روش‌های تصفیه‌ی متعارف غالباً دارای معایبی مانند مصرف بالای انرژی، تشکیل آلاینده‌های ثانویه و کارآمدی محدود در خصوص حذف مواد مقاوم موجود هستند. در مقابل، در تصفیه‌ی بیوالکتروشیمیایی از قابلیت فعالیت میکروبی محافظت شده و کارآمدی بالای واکنش‌های الکتروشیمیایی برای تجزیه و حذف آلاینده‌های پتروشیمیایی، همچنین تولید انرژی و محصولات جانبی با ارزش حاصل می‌گردد [۲۳]. در این پژوهش، فناوری‌های بیوالکتروشیمیایی به دقت ارزیابی شده‌اند و نتایج امکان‌سنجی استفاده از این فناوری‌ها برای تصفیه فاضلاب‌های پتروشیمیایی ارائه شده است. این نتایج شامل حذف آلاینده‌های مختلفی مانند بنزن، تولوئن، هیدروکربن‌های پلی آروماتیک، زایلن، اتیل بنزن، سولفات،

1. Bacillus Licheniformis
2. Pseudomonas aeruginosa
3. Aeromonas sp.
4. Chlamydomonas Reinhardtii
5. S. Almeriensis
6. Tribonema sp.
7. 1,2-Dichloroethane (1,2-DCA)
8. Typha Angustifolia L.
9. n-alkane
10. Alcanivorax borkumensis SK2
11. Nannochloropsis Oculata
12. Isochrysis Galbana
13. Neochloris
14. Chlorella
15. Monoraphidium
16. Scenedesmus
17. Dictyosphaerium



نیترات و فنل می‌باشد. علاوه بر این، مزایا و چالش‌های کلیدی مرتبط با پیاده‌سازی و مدیریت این سیستم‌ها نیز شناسایی و تحلیل شده‌اند.

۲. فناوری‌های بیوالکتروشیمیایی برای تصفیه پسماندهای پتروشیمی

در سال‌های اخیر، به‌کارگیری فناوری‌های الکتروشیمیایی میکروبی، به‌عنوان فناوری‌های نوآورانه و سازگار با محیط‌زیست برای تصفیه فاضلاب‌های پتروشیمی و بازیابی هم‌زمان انرژی و تولید محصولات دارای ارزش افزوده مانند هیدروژن، متان و پراکسید هیدروژن مورد توجه محققین قرار گرفته است. کارآمدی این روش‌ها بستگی به شرایط ویژه، غلظت‌های مواد پتروشیمیایی و طراحی سامانه دارد. سامانه‌های بیوالکتروشیمیایی را می‌توان از سویی به دو دسته اصلی پیل‌های سوخت میکروبی^۱ و سلول‌های سوخت آنزیمی^۲ وابسته به بیوکاتالیست تقسیم‌بندی نمود. از سوی دیگر، طبقه‌بندی آن‌ها بر اساس شیوه‌ی استفاده از آن‌ها شامل پیل‌های سوخت میکروبی، سلول‌های الکترولیز میکروبی^۳، سلول‌های نمک‌زدایی میکروبی^۴ و سلول‌های خورشیدی میکروبی انجام می‌پذیرد [۲۴].

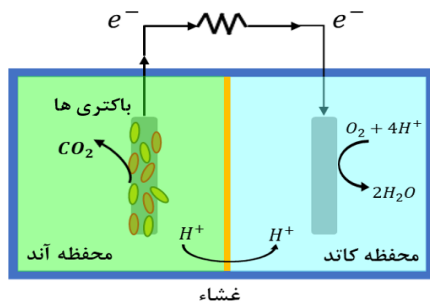
در سامانه‌ی پیل سوخت میکروبی، میکروارگانیسم‌ها قادرند از طریق سوخت و ساز سلولی مواد آلی موجود در سوبستره^۵، مستقیماً انرژی شیمیایی را به برق تبدیل کنند (شکل ۱). انواع مختلفی از مواد پتروشیمیایی نیتروژنه شامل مواد مورد استفاده در کشاورزی، آفت‌کش‌ها و ... در سامانه‌های پیل سوخت میکروبی مورد بررسی قرار گرفته‌اند که نتایج آن‌ها نشان‌دهنده کارآمدی لازم تصفیه هم‌زمان با تولید انرژی می‌باشد [۲۸]. در همین رابطه، بررسی تصفیه فاضلاب اکریلیک اسید با استفاده از این سامانه (دو محفظه‌ای) با استفاده از باکتری‌های بی‌هوازی (لجن بی‌هوازی) به دلیل پتانسیل لازم برای حمایت از انواع مختلفی از میکروارگانیسم‌ها انجام پذیرفته است [۲۹]. با این حال، با توجه به چالش‌های موجود مرتبط با تجزیه‌پذیری

بیولوژیکی مواد موجود در فاضلاب‌های پتروشیمیایی و لزوم ارتقای کارآمدی تولید انرژی باید پژوهش‌های بیشتری انجام شوند.

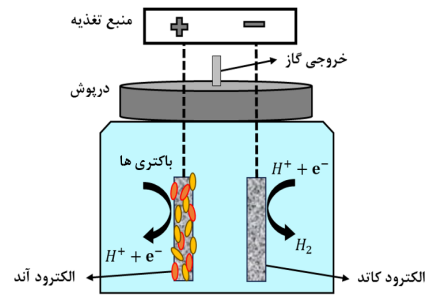
در فناوری نوین سلول الکترولیز میکروبی از میکروارگانیسم‌ها برای تولید گاز هیدروژن از مواد آلی یا فاضلاب استفاده می‌شود. میکروارگانیسم‌های الکترواکتیو (بیوکاتالیست‌های سبزی) قادر به تجزیه‌ی مواد آلی موجود و تولید الکترون و پروتون هستند. الکترون آزادشده به الکتروود آند منتقل می‌گردد. پروتون‌ها نیز به بخش کاتد منتقل شده و به هیدروژن احیا می‌شوند. شماتیک سلول الکترولیز میکروبی در (شکل ۱) نمایش داده شده است. به دلیل اینکه بخش کاتد آن بی‌هوازی است (عدم وجود اکسیژن)، تولید جریان برق میسر نیست [۳۰]. برای تولید هیدروژن در بخش کاتد، حداقل ولتاژ خارجی مورد نیاز ۰/۲ ولت است که این مقدار بسیار کمتر از ولتاژ مورد نیاز برای تولید هیدروژن از آب با استفاده از الکترولیز در دمای پایین است. به‌کارگیری کارآمد تکمیلی این سامانه در کنار روش‌های دیگر تولید بیوهیدروژن میسر است [۳۱]. علاوه بر این، تبدیل گلیسرول به هیدروژن در این سامانه، امکان دیگری برای تولیدکنندگان بیودیزل فراهم می‌سازد [۳۲]. تحقیقات مختلفی از جمله؛ حالت‌های راه‌اندازی سلول الکترولیز میکروبی به‌صورت تک محفظه‌ای یا دو محفظه‌ای و مقایسه آن‌ها از لحاظ اقتصادی و عملکردی [۳۳]، بررسی انواع بسترها از جمله فاضلاب شهری، فاضلاب صنعتی [۳۴]، مواد کاتالیست الکتروود آند و کاتد انجام شده است؛ اما هنوز باید پژوهش‌های بیشتری در خصوص تصفیه سوبستره‌های پیچیده‌تر و افزایش کارآمدی تولید انرژی و بازیابی مواد با ارزش انجام پذیرند.

رویکرد سلول‌های نمک‌زدایی میکروبی باهدف دستیابی هم‌زمان به نمک‌زدایی و بازیابی انرژی با استفاده از سامانه‌ی دو محفظه‌ای کارآمد دارای غشاهای تبادل آنیونی و کاتیونی نیز مطرح است (شکل ۱) [۳۵].

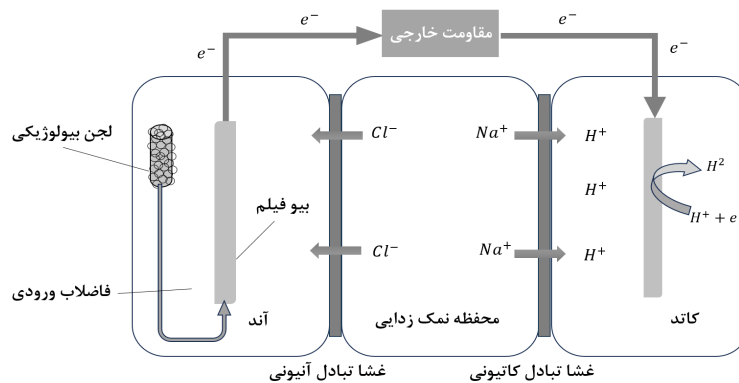
1. Microbial Fuel Cells, MFCs
2. Enzymatic Fuel Cells, Efcs
3. Microbial Electrolysis Cells, MECs
4. Microbial Solar Cells, MSCs
5. Substrate



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۱: انواع سامانه‌های بیوالکتروشیمیایی: (الف) سلول الکترولیز میکروبی تک محفظه‌ای [۲۵] (ب) سلول سوختی میکروبی [۲۶] (ج) سلول نمک‌زدایی میکروبی [۲۷]

آلاینده‌های دیگر موجود (بازدارندگی) بر میکروارگانیسم‌ها و در نتیجه، محدودیت اجرا در مقیاس بزرگ هستند [۳۶].

۲-۲. حذف تولوئن^۲ با استفاده از سلول الکترولیز میکروبی

اکسیداسیون تولوئن در آند انجام شده و منجر به آزادسازی الکترون‌ها و پروتون‌ها می‌گردد. الکترون‌ها از طریق آند و یک مدار خارجی منتقل می‌شوند و پروتون‌ها به سمت کاتد حرکت می‌کنند (در سامانه‌های دو محفظه‌ای با عبور از غشای تبادل پروتون). گاز هیدروژن از طریق احیای پروتون‌ها در بخش کاتد تولید می‌شود. از جمله مزیت‌های این روش می‌توان به کارآمدی بالای حذف تولوئن، تولید محصول جانبی با ارزش هیدروژن و مصرف کمتر انرژی در مقایسه با روش‌های متعارف اشاره کرد. چالش‌های فعلی این روش نیز شامل مسمومیت کاتالیست به دلیل وجود ناخالصی‌ها در موارد پتروشیمیایی، عدم پایداری سامانه به دلیل بروز تغییرات در ترکیب جریان ورودی و هزینه‌ی بالای اجرای سامانه در مقیاس بزرگ هستند [۳۶].

مجموعه‌ای از آخرین نتایج بررسی‌های موردی در خصوص تصفیه‌ی مواد پتروشیمیایی با استفاده از فناوری‌های بیوالکتروشیمیایی به همراه مزیت‌ها و چالش‌های مربوطه بررسی شدند. همچنین نتایج بررسی مقایسه‌ای این روش‌ها در (جدول ۱) مشاهده می‌گردد.

۲-۱. حذف بنزن^۱ با استفاده از پیل سوخت میکروبی

اکسیداسیون بنزن توسط میکروارگانیسم‌ها در آند و تولید الکترون‌ها و پروتون‌ها. الکترون‌ها از طریق یک مدار خارجی جریان یافته و منجر به تولید برق می‌شوند. پروتون‌ها با عبور از غشای تبادل پروتونی به سمت کاتد منتقل شده و با اکسیژن موجود واکنش انجام می‌دهند که در نتیجه‌ی آن، آب تشکیل می‌گردد. از جمله مزیت‌های شناسایی شده می‌توان به حذف کارآمد بنزن و تولید هم‌زمان برق، همچنین هزینه‌ی کم‌بهره برداری و مصرف کم انرژی اشاره نمود. چالش‌های موجود در حال حاضر شامل مدت‌زمان طولانی راه‌اندازی راکتور برای تشکیل اجتماع میکروبی، تأثیر منفی

1. Benzene
2. Toluene

۲-۳. حذف زایلین^۱ با استفاده از سامانه‌ی بیوالکتروشیمیایی^۲

زایلین در بخش آند تجزیه‌ی بیولوژیکی شده و آزادسازی الکترون‌ها و پروتون‌ها انجام می‌پذیرد. الکترون‌ها از طریق یک مدار خارجی جریان می‌یابند و پروتون‌ها ضمن عبور از غشای تبادل پروتونی به سمت کاتد حرکت می‌کنند. احیای اکسیژن در بخش کاتد به وقوع می‌پیوندد. مزیت‌های شناسایی شده شامل تجزیه‌ی کارآمد زایلین، تولید برق و رویکردی سازگار با محیط‌زیست هستند. در خصوص چالش‌های موجود نیز می‌توان به حساسیت سامانه به شرایط محیطی مانند مقدار pH، دما و ...، همچنین نرخ آهسته‌تر تصفیه در صورت غلظت بالای زایلین و مشکلاتی در زمینه‌ی نگهداری و تعمیرات اشاره نمود [۳۶].

۲-۴. حذف اتیل بنزن^۳ با استفاده از پیل سوخت میکروبی

اکسیداسیون اتیل بنزن، تولید برق و تشکیل آب همانند حذف بنزن در سامانه‌ی پیل سوخت میکروبی (بخش ۲-۱) است. مزیت‌های این روش شامل تبدیل مستقیم اتیل بنزن به برق، مصرف کم انرژی، همچنین پایداری و سازگاری با محیط‌زیست می‌باشند. چالش‌های موجود نیز شامل کارآمدی محدود تجزیه‌ی اتیل بنزن در صورت غلظت بالای آن، دستیابی به جنس پایدار آند و کاتد، همچنین حفظ پایداری اجتماع میکروبی در راکتور هستند [۳۶].

۲-۵. حذف هیدروکربن‌ها پلی‌آروماتیک^۴ با استفاده از فرایند اصلاح بیوالکتروشیمیایی

تجزیه‌ی میکروبی هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک، تولید برق و تشکیل آب مانند حذف بنزن در سامانه‌ی پیل سوخت میکروبی (بخش ۲-۱) است. از جمله مزیت‌های این روش می‌توان به حذف کارآمد این مواد، تولید برق در حین انجام فرایند و قابلیت لازم برای اجرای در محل و به‌صورت پیش‌ساخته اشاره داشت. چالش‌های موجود در این رابطه نیز شامل تولید محدود برق با هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک

پیچیده و مقاوم، دستیابی به پایداری طولانی مدت اجتماع میکروبی و لزوم بهینه‌سازی عملکردی فرایند برای تصفیه‌ی مخلوط‌های ویژه‌ی این هیدروکربن‌ها هستند [۳۶].

۲-۶. حذف سولفات و نیترات با استفاده از فرایند بیوالکتروشیمیایی

سولفات تحت شرایط بی‌هوازی از جمله ضعیف‌ترین پذیرندگان الکترون به شمار می‌رود و از نظر ترمودینامیکی نامناسب در نظر گرفته می‌شوند؛ بنابراین، به کارگیری بیوکاتد به همراه باکتری‌های احیاکننده‌ی سولفات از عملکرد بهتری برخوردارند. در سامانه‌های بیوالکتروشیمیایی، اکسیداسیون و احیای سولفات و تشکیل گوگرد در محیط میکروسکوپی بخش آند و کاهش غلظت سولفات میسر است. نیترات نیز یکی از آلاینده‌های اولیه‌ی موجود در فاضلاب‌های پتروشیمی در کنار سولفات می‌باشد. نیترات در مقایسه با سولفات از نرخ فعالیت متابولیکی بالاتری برخوردار است. در بررسی‌های انجام شده، امکان دستیابی به کارآمدی حذف نیترات تا حدوداً ۹۵ درصد (در صورت غلظت کم سولفات موجود در جریان ورودی فاضلاب پتروشیمی) گزارش شده است [۳۷، ۳۸ و ۳۹].

۲-۷. تجزیه‌ی فنل در پیل سوخت میکروبی

بررسی اجتماع میکروبی و فرایند بیوالکتروشیمیایی در پیل سوخت میکروبی با استفاده از مجموعه‌ی میکروارگانیسم‌های بومی در صنعت پتروشیمی به همراه اجتماع میکروبی فاضلاب خانگی باهدف ارتقای کارآمدی حذف ۲،۴-دی‌کلروفنول^۵ و تولید انرژی منجر به شناسایی باکتری دیکتوسفریوم^۶ به‌عنوان عامل میکروبی تجزیه‌ی فنل گردید. نتیجه‌گیری حاصل این بود که در این سامانه، تجزیه‌ی فنل و تولید انرژی به‌طور هم‌زمان میسر است [۴۰]. لازم به ذکر است که تکرار یا انجام آزمایش‌های مرتبط با موضوعات مطرح در این مقاله باید در آزمایشگاه استاندارد با استفاده از تجهیزات و لوازم استاندارد با رعایت تمامی نکات ایمنی انجام پذیرند.

1. Xylene
2. Bioelectrochemical System, BES
3. Ethylbenzene
4. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs
5. 2,4-dichlorophenol
6. Cloacibacterium

جدول ۱: بررسی مزایا و چالش‌های تصفیه فاضلاب پتروشیمی با استفاده از انواع سامانه‌های بیوالکتروشیمیایی

ردیف	فناوری‌های بیوالکتروشیمیایی	مزایا	چالش‌ها
۱	پیل سوخت میکروبی	<ul style="list-style-type: none"> حذف بنزن تولید برق هزینه‌ی کم بهره برداری مصرف کم انرژی 	<ul style="list-style-type: none"> مدت زمان طولانی راه‌اندازی راکتور تأثیر منفی آلاینده‌های دیگر بر میکروارگانیسم‌ها محدودیت اجرا در مقیاس بزرگ
۲	پیل سوخت میکروبی	<ul style="list-style-type: none"> تبدیل مستقیم اتیل بنزن به برق مصرف کم انرژی سازگار با محیط زیست 	<ul style="list-style-type: none"> تجزیه محدود اتیل بنزن در غلظت بالا دستیابی به جنس پایدار آند و کاتد حفظ پایداری اجتماع میکروبی در راکتور
۳	پیل سوخت میکروبی	<ul style="list-style-type: none"> تجزیه فنل تولید انرژی حذف ۲، ۴-دی کلرو فنول 	<ul style="list-style-type: none"> پیچیدگی فرآیند
۴	سلول الکترولیز میکروبی	<ul style="list-style-type: none"> حذف تولوئن تولید هیدروژن مصرف کم انرژی 	<ul style="list-style-type: none"> مسمومیت کاتالیست به دلیل وجود ناخالصی‌ها در مواد پتروشیمیایی عدم پایداری سامانه به دلیل بروز تغییرات در ترکیب جریان ورودی هزینه‌ی بالای اجرای سامانه در مقیاس بزرگ
۵	سامانه‌ی بیوالکتروشیمیایی	<ul style="list-style-type: none"> حذف هیدروکربن‌های پلی آروماتیک (PAHs) تولید برق قابلیت اجرا در محل و به صورت پیش ساخته 	<ul style="list-style-type: none"> تولید محدود برق با هیدروکربن‌های پلی آروماتیک پیچیده دستیابی به پایداری طولانی مدت اجتماع میکروبی لزوم بهینه‌سازی عملکردی فرایند برای تصفیه‌ی مخلوط این هیدروکربن‌ها
۶	سامانه‌ی بیوالکتروشیمیایی	<ul style="list-style-type: none"> تجزیه‌ی زایلن تولید برق سازگار با محیط زیست 	<ul style="list-style-type: none"> حساسیت سامانه به شرایط محیطی نرخ آهسته تصفیه در صورت غلظت بالای زایلن مشکلات نگهداری و تعمیرات
۷	سامانه‌ی بیوالکتروشیمیایی	<ul style="list-style-type: none"> کارایی بالا در حذف سولفات و نیترات اکسیداسیون و احیای سولفات 	<ul style="list-style-type: none"> پیچیدگی فرآیند و نیازمند دانش فنی بالا و کنترل شرایط عملیاتی غلظت بالای سولفات می‌تواند کارایی حذف نیترات را کاهش دهد

۳. نتیجه‌گیری

دستیابی به فناوری‌های کارآمد فنی-اقتصادی-زیست‌محیطی تصفیه‌ی فاضلاب‌های پتروشیمی باهدف حذف آلاینده‌های موجود از یک سو و بازیابی و استفاده‌ی مجدد (آب، انرژی و محصولات دارای ارزش افزوده) از سوی دیگر، همچنان با چالش‌های متعددی روبرو است. در این پژوهش تلاش گردید، ضمن توجه به همه‌ی رویکردهای موجود، فناوری‌های نوین مطرح و روند تکاملی آن‌ها مورد توجه ویژه قرار گیرد. در این راستا، به‌کارگیری روش‌های میکروبی و شیمی سبز، همچنین فناوری‌های بیوالکتروشیمیایی و هیبریدی مورد بررسی قرار گرفتند و در هر مورد، به کارآمدی ممکن و چالش‌های مربوطه اشاره گردید. بر اساس نتایج بررسی به‌کارگیری فناوری‌های بیوالکتروشیمیایی برای

using down flow microaerophilic fixed film bioreactor. *Biores Technol* 175:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.040>.

- [4]. Venzke, C. D., Giacobbo, A., Ferreira, J. Z., Bernardes, A. M., & Siqueira Rodrigues, M. A. (2018) Increasing water recovery rate of membrane hybrid process on the petrochemical wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.04.023>.
- [5]. Jorfi, S., Alavi, S., Jaafarzadeh, N., Ghanbari, F., Ahmadi, M. (2018) COD removal from high salinity petrochemical wastewater using photo-assisted peroxi-coagulation. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 32(2), 229–238. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2017.1268>.
- [6]. Shokri, A. (2018) The treatment of spent caustic in the wastewater of olefin units by ozonation followed by electrocoagulation process. *Desalination and Water Treatment*, 111, 173–182. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22248>.
- [7]. Almojjly, A., Johnson, D., Oatley-Radcliffe, D. L., Hilal, N. (2018) Removal of oil from oil-water emulsion by hybrid coagulation/sand filter as pre-treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 26, 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.09.004>.
- [8]. Hansen, E., Siqueira Rodrigues, M. A., Aragao, M. E., de Aquim, P. M. (2018) Water and wastewater minimization in a petrochemical industry through mathematical programming. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1814–1822. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.005>.

تصفیه‌ی فاضلاب‌های پتروشیمیایی می‌توان گفت که این روش‌ها، چشم‌انداز نوین امیدوارکننده‌ای را ارائه می‌کنند. ترکیب قابلیت‌های میکروبی و فرایند الکتروشیمیایی رویکردی سازگار با محیط‌زیست است که تحت شرایط بهینه‌ی راهبری، تجزیه‌ی آلاینده‌های موجود، حذف فلزات سنگین و تولید محصولات با ارزش، تولید برق و بیهیدروژن را میسر می‌سازد. در عین حال، مدت‌زمان طولانی راه‌اندازی راکتورها، حساسیت به شرایط محیطی، محدودیت اجرا در مقیاس واقعی، پیچیدگی‌های فرایند و چالش‌های نگهداری این سامانه‌ها از چالش‌های پیشرو برای به‌کارگیری این سامانه‌ها در مقیاس بزرگ است؛ بنابراین ادامه‌ی پژوهش‌های هدفمند کاربردی برای دستیابی به راهکارهای نوین کارآمد مطابق با نیازهای صنعت پتروشیمی الزامی است. لازم به ذکر است که تکرار یا انجام آزمایش‌های مرتبط با موضوعات مطرح در این مقاله باید در آزمایشگاه استاندارد با استفاده از تجهیزات و لوازم استاندارد با رعایت تمامی نکات ایمنی انجام پذیرند.

مراجع:

- [1]. Khaki, E., Boleydei, H., Abyar, H., Nowrouzi, M., Integrating eco-environmental assessment with energy recovery for petrochemical wastewater treatment technologies: A transition towards green and sustainable management, *Journal of Water Process Engineering*, Volume 55, 2023, 104103, ISSN 2214-7144, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104103>.
- [2]. Sathya, K., Nagarajan, K., Carlin Geor Malar, G. (2022) A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources. *Appl Water Sci* 12, 70. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01594-7>.
- [3]. Balapure, K., Bhatt, N., Madamwar, D. (2015) Mineralization of reactive azo dyes present in simulated textile waste water





- [16]. Gunjal, A., Rajapakshe, D. (2023) Application of Microorganisms in Industrial Waste Treatment. *Green Technologies for Industrial Waste Remediation, Environmental Science and Engineering*, 1-10.
- [17]. Al-Baldawi, I. A. (2018) Removal of 1,2-Dichloroethane from real industrial wastewater using a subsurface batch system with *Typha angustifolia* L. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 260–265. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.022>.
- [18]. Sudmalis, D., Da Silva, P., Temmink, H., Bijmans, M. M., & Pereira, M. A. (2018). Biological treatment of produced water coupled with recovery of neutral lipids. *Water Research*, 147, 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.050>.
- [19]. Ammar, S. H., Khadim, H. J., Mohamed, A. I. (2018). Cultivation of *Nannochloropsis oculata* and *Isochrysis galbana* microalgae in produced water for bioremediation and biomass production. *Environmental Technology & Innovation*, 10, 132–142. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.02.002>.
- [20]. Hakim, M. A. A., Al-Ghouti, M. A., Das, P., Abu-Dieyeh, M., Ahmed, T. A., & Aljabri, H. M. S.J. (2018) Potential application of microalgae in produced water treatment. *Desalination and Water Treatment*, 135, 47–58. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.23146>.
- [21]. Riley, S. M., Ahoor, D. C., Cath, T. Y. (2018) Enhanced biofiltration of O&G produced water comparing granular activated carbon and nutrients. *Science of the Total Environment*, 640, 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.228>.
- [22]. Debnath, K., Dutta, S. (2023) Bio-
- [9]. Wu, C., Li, Y., Zhou, Y., Li, Z., Zhang, S., Liu, H. (2018) Upgrading the Chinese biggest petrochemical wastewater treatment plant: Technologies research and full-scale application. *Science of the Total Environment*, 633, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.164>.
- [10]. Kumar, N., Sinha, R.V. (2022) Potential applications of green synthesized nano particles in human diseases. 7(12):1796–1801.
- [11]. Patel, A.K., Singhanian, R.R., Albarico, F.P.J.B., Pandey, A., Chen, C-W., Dong, C-D. (2022) Organic wastes bioremediation and its changing prospects. *Sci. Total Environ.* 153889.
- [12]. Nagda, A., Meena, M., Shah, M. (2021) Bioremediation of industrial effluents: A synergistic approach. *J Basic Microbiol* 62:395–414.
- [13]. Liu, C., Zhang, Y., Sun, S., Huang, L., Yu, L. I., Liu, X., Zhang, Z. (2018) Oil recovery from tank bottom sludge using rhamnolipids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 170, 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.031>.
- [14]. Ayilara, M., Babalola, O. (2023) Bioremediation of environmental wastes: the role microorganisms. *Front Agron*, 1–15.
- [15]. Huo, S., Chen, J., Chen, X., Wang, F., Xu, L., Zhu, F., Li, Z. (2018) Advanced treatment of the low concentration petrochemical wastewater by *Tribonema* sp microalgae grown in the open photobioreactors coupled with the traditional Anaerobic/Oxic process. *Bioresource Technology*, 270, 476–481. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.024>.

- Mater Sci Eng 736(3):32015. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/736/3/032015>.
- [29]. Koul, B., Bhat, N., Abubakar, M. (2022) Application of natural coagulants in water treatment: a sustainable alternative to chemicals. *Water* 14:3751. <https://doi.org/10.3390/w14223751>.
- [30]. Amar Dubrovin, I., Ouaknin Hirsch, L., Rozenfeld, S. (2022) Hydrogen production in micro-bial electrolysis cells based on bacterial anodes encapsulated in a small bioreactor platform. *Microorganisms* 10:1007. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10051007>.
- [31]. Zhang, S., et al. (2020) A review of bioelectrochemical systems for antibiotic removal: efficient antibi-otic removal and dissemination of antibiotic resistance genes. *J Water Process Eng* 37:101421. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101421>.
- [32]. Chilakamarry, C.R., Sakinah, A.M.M., Zularisam, A.W. (2021) Glycerol waste to value added products and its potential applications. *Syst Microbiol Biomanuf* 1:378–396. <https://doi.org/10.1007/s43393-021-00036-w>.
- [33]. Mutalib, A. A. A., Jaafar, N. F., and Torlaema, T. A. M. (2024), Basic Electrochemical Concept of Microbial Electrolysis Cell. In *Microbial Electrolysis Cell Technology: Fundamental to Sustainable Applications* (pp. 1-18). Singapore: Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-97-3356-9_1.
- [34]. Hemashenpagam, N., Selvajeyanthi, S., Gunasheela, N., (2024). Effect of Substrate on the Efficiency of Microbial Electrolysis Cells. In *Microbial Electrolysis Cell Technology: Fundamental to Sustainable electrochemical system analysis and improvement: a technical review*. *Cleaner Circular Bioecon* 6:100052. <https://doi.org/10.1016/j.clcb.2023.100052>.
- [23]. Varjani, S., Upasani, V. (2017) A new look on factors affecting microbial degradation of petroleum hydrocarbon pollutants. *Int Biodeterior Biodegradation* 120:71–83. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.02.006>.
- [24]. Kondaveeti, S., Govindarajan, D., Mohanakrishna, G., Thatikayala, D., Abu-Reesh, I.M., Min, B., Nambi, I.M., Al-Raoush, R.I., Aminabhavi, T.M. (2023) Sustainable bioelectrochemical systems for bioenergy generation via waste treatment fom petroleum industries. *Fuel* 331, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125632>.
- [25]. Pawar, A. A., Karthic, A., Lee, S., Pandit, S., & Jung, S. P. (2022). Microbial electrolysis cells for electromethanogenesis: Materials, configurations and operations. *Environmental Engineering Research*, 27(1).
- [26]. Vishwanathan, A.S. Microbial fuel cells: a comprehensive review for beginners. *3 Biotech* 11, 248 (2021). <https://doi.org/10.1007/s13205-021-02802-y>.
- [27]. Carmalin Sophia, A., Bhalambaal, V.M., Lima, C., Thirunavoukkarasu, M., 2016, Microbial desalination cell technology: Contribution to sustainable waste water treatment process, current status and future applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 4, Issue 3, Pages 3468-3478, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.07.024>.
- [28]. Sarmin, S., et al. (2020) Potentiality of petrochemical wastewater as substrate in microbial fuel cell. *IOP Conf Ser*:



Applications (pp. 75-92). Singapore: Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-97-3356-9_5.

[35]. Tavker, N., Kumar, N. (2023) Chapter 6-Bioelectrochemical systems: understanding the basics and overcoming the challenges. In: Shah MP et al (eds) Elsevier, pp 79–98. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88505-8.00003-6>.

[36]. Kumar, D., Mishra, S., Kumari, S., Dutta, A.K. (2023) An Overview on Fungi and Nanomaterial-Based Technologies for the Treatment of Industrial Effluents. Environmental Science and Engineering, Green Technologies for Industrial Waste, Springer, 11-27.

[37]. Gupta, S.K., et al. (2022) Bioelectrochemical technologies for removal of xenobiotics from wastewater. Sustain Energy Technol Assess 49:101652. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101652>.

[38]. Hamelers, H.V.M., et al. (2009) New applications and performance of bioelectrochemical systems. Appl Microbiol Biotechnol 85:1673–1685. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2357-1>.

[39]. He, Z., Angenent, L.T. (2006) Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells. Electro-analysis 18(19–20):2009–2015. <https://doi.org/10.1002/elan.200603628>.

[40]. Hassan, H., Jin, B., Donner, E., Vasileiadis, S., Saint, C., Dai, S. (2018) Microbial community and bioelectrochemical activities in MFC for degrading phenol and producing electricity: Microbial consortia could make differences. Chemical Engineering Journal, 332, 647–657. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.114>.



Novel Biological and Bioelectrochemical Technologies for Petrochemical Wastewater Treatment and Simultaneous Bioenergy Generation: an Investigative and Comparative Review

Gagik Badalians Gholikandi^{1*}, Raha Robati², Fatemeh Shokri Dariyan²

1. Professor, Department of Water, Wastewater, and Environmental Engineering, Faculty of Civil, Water, and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran
2. Ph.D. Candidate, Department of Water, Wastewater, and Environmental Engineering, Faculty of Civil, Water, and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

REVIEW PAPER

Article History:

Received: 29 June 2024

Revised: 16 July 2024

Accepted: 10 August 2024

Keywords:

Petrochemical wastewater treatment

Biological & Bioelectrochemical systems

Removal of persistent pollutants

Recovery of water

Materials and energy

ABSTRACT

Due to the limitations of traditional wastewater treatment methods in the petrochemical industry, such as high energy use, large amounts of sludge, very limited material recovery potential, and high operational costs, it is essential to develop efficient and innovative treatment technologies aimed at removing pollutants and recovering water, energy, and valuable products. This review focuses on various innovative approaches, including the application of hybrid methods and biological processes utilizing microorganisms. Considering that bioelectrochemical systems are emerging as technologies with the necessary capabilities for treating various petrochemical substances and recovering energy and valuable products, this study provides a detailed evaluation of these methods. The feasibility results of their application for treating petrochemical wastewater, including the removal of benzene, toluene, polyaromatic hydrocarbons, xylene, ethylbenzene, sulfate, nitrate, and phenol, are presented. Additionally, the key advantages and challenges associated with the implementation and operation of these systems are identified.

DOR: [20.1001.1.25885251.1403.00.00](https://doi.org/10.1001.1.25885251.1403.00.00)

How to cite this article

G. B. Gholikandi, R. Robati, F. Shokri Dariyan, Novel Biological and Bioelectrochemical Technologies for Petrochemical Wastewater Treatment and Simultaneous Bioenergy Generation: an Investigative and Comparative Review. Iranian Journal of Gas Engineering. 2024; 11(1): 87-98. (https://www.ijge.irangi.org/article_722821.html)

* Corresponding Author.

E-mail address: g_badalians@sbu.ac.ir, (G. B. Gholikandi).

Available online 01 September 2024

25885-5251/© 2014 The Authors. Published by Iranian Gas Institute.

This is an open access article under the CC BY license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)

