

生物电化学系统作为处理石油和天然气 工业生产水的创新技术

穆罕默德·阿斯拉夫, 丹尼尔·萨布里埃尔

所属机构: 马来西亚环境科学与工程学院

摘要: 处理大量的采出水 (PW) 是石油和天然气工业的一个巨大挑战。传统处理设施的高成本、不断上涨的能源价格和对环境的担忧, 使政府和行业本身关注更有效的处理方法。生物电化学系统 (BES) 已经吸引了研究人员的注意, 因为它代表了一种可持续的废水处理方式。这是第一篇综述, 总结了以PW为燃料的BES的进展, 并对影响其性能的参数进行了严格分析。作者发现接种物、温度、水力停留时间、外部阻力以及使用真实或合成的产水与BES的性能有很大关系。微生物燃料电池是该领域中分析最多的BES, 其次是不同类型的微生物脱盐电池。污水中高浓度的硫酸盐表明, 大部分碳氢化合物主要是通过使用硫酸盐作为终端电子受体 (TEA) 来去除的, 也可以使用其他TEA, 如硝酸盐或金属。作者强烈建议在实验中使用真正的PW作为饲料, 因为使用合成PW时的生物膜是不一样的。这篇综述被认为有助于指导使用BES处理PW的研究方向, 并加速BES技术在石油和天然气行业的实际应用。

关键词: BES; 微生物脱盐池; 石油工业; O&G 工业

Bioelectrochemical system as an innovative technology for treatment of produced water from oil and gas industry: A review

Mohammed Asraf, Daniel Sabriel

Affiliation: School of Environmental Science and Engineering, Malaysia

Abstract: Disposal of the high volume of produced water (PW) is a big challenge to the oil and gas industry. High cost of conventional treatment facilities, increasing energy prices and environmental concern had focused governments and the industry itself on more efficient treatment methods. Bioelectrochemical system (BES) has attracted the attention of researchers because it represents a sustainable way to treat wastewater. This is the first review that summarizes the progress done in PW-fed BESs with a critical analysis of the parameters that influence their performances. Inoculum, temperature, hydraulic retention time, external resistance, and the use of real or synthetic produced water were found to be deeply related to the performance of BES. Microbial fuel cells are the most analyzed BES in this field followed by different types of microbial desalination cells. High concentration of sulfates in PW suggests that most of hydrocarbons are removed mainly by using sulfates as terminal electron acceptor (TEA), but other TEAs such as nitrate or metals can also be employed. The use of real PW as feed in experiments is highly recommended because biofilms when using synthetic PW are not the same. This review is believed to be helpful in guiding the research directions on the use of BES for PW treatment, and to speed up the practical application of BES technology in oil and gas industry.

Keywords: BES; Microbial desalination cell; Petroleum industry; O&G industry

引言:

在美国,页岩气(和页岩油)已被广泛开采,不仅丰富了个人和社区,而且通过取代许多燃煤发电,对减少美国的二氧化碳排放起到了作用。在英国,情况是不同的,因为所有的碳氢化合物都是由国家拥有的,政府控制着碳氢化合物许可证制度,地方当局对实际勘探活动进行规划控制。然而,英国(和欧洲)页岩气和页岩油生产的潜力是显而易见的,面对英国内部产量和储量的迅速下降以及日益增长的进口需求,它可以在满足日益增长的能源需求方面发挥重要作用。然而,在2000年代中期初步启动后,从页岩中生产碳氢化合物的可能性,无论是页岩气还是页岩油,都遭到了公众的广泛反对,导致暂停和监管停滞。

石油和天然气(O&G)行业通过其衍生产品解决了众多的社会需求,包括发电、动员,甚至产品加工,这是一个在未来几十年内难以被取代的行业。同时,石油和天然气行业在任何阶段都不被认为是非常环保的活动。勘探和天然气工业的正常和适当的运作涉及许多环境后果,主要是由于在其开采过程中产生了过多的废水。石油和天然气工业分为三个阶段:上游、中游和下游。上游指的是涉及原油或天然气的开采、开发和生产的过程;下游指的是再加工过程,其结果是增值产品或精炼石油产品(炼油厂);最后,中游包括从生产站到炼油厂或最终用户的运输,沟通上游和下游。在每个阶段,都会产生大量的废水,但它们的特性和污染物不会相同,因为这些水的来源、化学过程和用途在每个阶段都不同。

在这个行业中,上游工艺产生的废水量最大,不仅在陆上,而且在海上油井,这种废水被称为"采出水"(PW),其中包括。1)与石油和天然气一起被困在地质储层中数百万年的淡水或海水,2)注入油井以提高其再覆盖率的水。一口井能够生产的PW和碳氢化合物的比例随着井的寿命而增加,甚至可以超过98%的水对2%的碳氢化合物。最近,一种通常被称为"压裂"的页岩储层碳氢化合物开采新策略正在被广泛应用,需要在足够的压力下注入大量的水,以超过岩石的裂缝梯度,使岩石储层开裂,扩大PW的数量。采出水的管理会受到采出水的数量、质量、国家法规、特点和可用基础设施的影响。污水通常在处理后被重新注入油井或排放到海洋中,这与可能增加的地震活动风险和可能对饮用水含水层造成的污染有关,为此,必须采用适当的、经济上可租用的污水处理方案,或在注入或排放前采用更有效的处理方法。由于对污水处理的环境关注,世界各地都

在对污水排放进行严格的监管,迫使该行业找到更有效、更昂贵的处理方法,另一方面,越来越多的污水被产生。应用于废物处置的处理方法可能包括物理处理、化学处理、生物处理、膜处理和不同的处理组合。污水处理的成本占油井运营费用的7%到52%,其处理费用占5%到19%,取决于油井的位置。

生物电化学系统(BES)作为能够实现有机物电化学转化为能源或可用副产品的技术正在兴起。消除废水中的污染物并提供有价值的产品的能力使它们成为圈子经济应用的完美候选者。不同的系统安排可以被认为是BES,但它们总是涉及微生物、电化学反应和副产品的元生物。目前在废水处理过程中,有机物中的能量被浪费了,相反,在典型的处理过程中,大量的能量被消耗了。利用BES已经实现了对多种污染物的去除:有机物、氮、金属、重金属、抗生素、染料等,这使BES成为处理废水的多功能工具,开启了一个环境友好和盈利的新可能时代。众多类型的BES已被广泛研究,使用不同种类的污水:猪废水、采矿废水、啤酒厂废水、城市污水、畜牧业废水等,这有助于科学界获得大量关于它们的知识。然而,用这种反应器处理污水是比较新的。出版物的数量仍然非常有限,而且工作原理还没有得到很好的定义。由于压水是日常排放到环境中的最大的污水之一,而且压水的成分与其他通常在生物系统中处理的污水不同,因此以压水为原料的生物系统应该在生物系统的世界里有一个独立的部分。本综述的目的是澄清废气作为生物能源系统进料的潜力,以明确的方式回顾研究人员在使用生物能源系统处理废气方面取得的进展,并解释发现与生物能源系统(特别是MFC)的性能有关的不同因素,仅仅是在使用废气进料时。这是第一篇总结以PW为原料的BES所取得的进展的评论。本综述所提供的信息有助于指导使用BES处理PW的研究方向,并加速BES技术在石油和天然气行业的实际应用。

BES的原理

在BES中,电化学反应由微生物催化,它们倾向于在电极表面形成生物膜以支持电子传输。BES通常由阳极、阴极和电解质组成;其中阳极室和阴极室可以或不能被膜(质子交换膜、阳离子交换膜等)分开,如双室MFC或单室MFC的情况。一般来说,阳极室利用微生物氧化底物,导致产生质子、电子和其他代谢物。质子直接穿透或穿过膜到阴极室。另一方面,电子聚集在阳极,并通过外部电线到阴极关闭电路,然后电子的正常流动可以作为电力的直接来源或产生副产品。研究最多

的BES是。微生物燃料电池(MFC)、微生物电解池(MEC)、微生物脱盐电池(MDC)和微型生物电合成电池(MES)。到目前为止,分析最多的BES是MFC,它的目标是利用阳极室的细菌代谢和阴极的电子受体条件发电,电子通过外部电路转移到阴极,质子通过膜转移到阴极后,它们将与氧气结合形成水,电子在外部导线中的循环将导致电力生产作为最终产品。

MEC是一个有前途的工具,用于从有机物中生产氢气。它的机制与MFC的机制相似,但在MEC的情况下,移动到阴极的电子与溶液中的自由质子相遇,形成氢气,然后H₂气泡将与液面分离,允许其重新收集。然而,这不是一个自发的反应,需要提供一个外部电源才能发生。供应的电压量一般位于0.2V和0.8V之间,这比典型的电解过程中所需要的电压(1.23V-1.8V)要小。电压的大小取决于很多因素,包括pH值、温度、反应器的设计等;尽管如此,据说在氧化醋酸的MEC中,平衡电池电压为0.123V时,开始有可能生产氢气。可以通过计算电能效率来评估MEC的性能,电能效率是指施加到反应器中的电能作为氢气被回收的数量。据报道,在用家庭和工业废水运行的MEC中,电能效率为48.7-244%。MFCs中的电子流是由阴极中的TEA(如O₂、Cu²⁺或Fe³⁺)的还原决定的。

以采出水为原料的生物电化学系统

文献计量分析

为了了解生物电化学系统在石油和天然气工业中的影响,我们使用Scopus作为信息来源,并使用VOSviewer进行了文献计量分析。发现从2001年到2020年,在"所有领域"中,共有1478篇"英文"文章同时与石油和天然气工业("碳氢化合物"或"石油")和"生物电化学系统"相关。研究人员对BES在石油和天然气工业中的应用的兴趣成倍增加,从2001年的1篇文章到2020年的387篇文章。BES作为生物修复或生物降解工具被引入石油和天然气行业,以减少该行业对自然界的影响,后来被用于废水管理领域,以处理生产的水,这说明BES(特别是MFC)在修复方面很受欢迎,最近才用于污水处理。应该注意的是,"采出水"是石油工业中常用的术语,一些研究人员可能在他们的关键词中把污水称为"废水",所以结果显示它们是两个分开的圆圈,但它们可能是代表同一污水。

以产水为原料的微生物燃料电池

MFC是PW领域中研究最多的生物电化学系统,大多数参数都是在MFC反应器中分析的,然后再应用于

其他BES。除了发电之外,由压水供给的MFC已经能够去除化学需氧量(COD)、总石油烃(TPH)、硫酸盐(SO₄)⁻、铁、总溶解固体(TDS)和金属。已经尝试了不同的配置,如单室MFCs、双室MFCs,甚至是一些批处理模式和连续流模式的新配置。已经测试了不同的条件,包括温度、使用合成或真正的压榨物、不同的水力停留时间等,这些将在接下来的章节中进行深入分析。PW的组成对MFC的性能有很大影响。采出的水含有各种化合物,这些化合物在不同的油井和油井的生命周期内浓度不同,主要包括烃类、聚合物、表面活性剂、无机盐和金属。PW的碳氢化合物种类繁多,可分为脂肪族碳氢化合物(烷烃)和芳香族碳氢化合物。芳香族碳氢化合物的浓度比脂肪族碳氢化合物的含量要高很多。Al-ghouthi等人报告说,苯的浓度可以达到778.51毫克/升,其次是乙苯,其浓度高达399.84毫克/升(其余芳香烃的含量较低),而整个饱和烃组的浓度可以达到30毫克/升。PW会有很高的毒性,而多环芳烃(PAHs)被认为是这种毒性的最大贡献者。据报道,BES系统中的各种碳氢化合物降解细菌有能力降解这些复杂的污染物。PW的毒性可以通过预处理和/或添加富含有机物的废水作为辅助基质来降低,PW中复杂的成分结构可以通过将多种处理过程与BES相结合来处理。

所有这些证据都证明了使用BES来处理污水的可行性和稳定性。此外,废气中的一些成分,如硫酸盐、硝酸盐和金属离子,可以作为终端电子受体(TEA),用于BES系统中的电殖民细菌,这可能会进一步加速碳氢化合物的降解。TEA的存在对于器官的呼吸过程至关重要。在呼吸过程中,细胞将沉积在有机物(在这种情况下是碳氢化合物)中的能量转化为三磷酸腺苷,电子被释放并被TEAs捕获。BES承载着广泛的微生物多样性,其微生物群落主要取决于废水的成分。电化学活性细菌(EAB)是定植于阳极的一种细菌,能够将有机基质中含有的电子转移到固体电极。虽然*Geobacter* sp.和*Shewanella* sp.通常被发现,但在某些条件下,一些硫酸盐还原菌、反硝化菌和金属离子还原菌也可以成为主要的EAB。有人认为碳氢化合物降解细菌和EAB之间存在着合成作用。根据PW供给的MFC中电流产生的拟议方案,在碳氢化合物的降解过程中,硫酸盐还原菌可以将硫酸盐作为TEA并将其转化为硫化物,反硝化细菌可以将硝酸盐转化为N₂,金属离子还原菌可以将金属离子,如Fe³⁺还原为Fe²⁺,或Mn⁴⁺还原为Mn³⁺。

常规水库的PW中硫酸盐的浓度可以从8 mg/L到

13686 mg/L不等,而硝酸盐的浓度从1 mg/L到2 mg/L不等。铁和锰等金属在压水机中的浓度分别为0.1毫克/升至0.5毫克/升,以及1.4毫克/升至8.1毫克/升。PW中硫酸盐的大量存在表明,阳极中的大部分碳氢化合物降解过程是由硫酸盐还原菌以TEA的形式进行的,由于其电活性的性质,已被发现有能力在MFC中进行细胞外电子转移以产生能量。即使多环芳烃的降解也有报道,甲烷菌使用二氧化碳作为终端电子受体,形成生物甲烷,但这种还原不太可能发生,因为它需要缺少PW中自然存在的其他电子受体。TEA接受电子的设施是基于TEA的电位,其顺序如下:氧气、硝酸盐、铁或锰、硫酸盐,最后是电位最低的二氧化碳。因此,MFC的性能和碳氢化合物的降解途径在很大程度上取决于PW的组成和工艺条件。细菌在厌氧条件下降解烷烃的途径还没有得到很好的定义,然而最被接受的策略是建议通过添加富马酸分子来激活烷烃,产生一个烷基琥珀酸衍生物,然后这个反应的产物与CoA相连,形成酰基CoA,随后可以通过 β -氧化代谢。芳香族化合物在厌氧条件下呈现出不同的敏感性,形成了不同的途径,Foght已经对其进行了单独分析,然而它们通常被报告为在进入苯甲酸盐代谢途径之前通过羧酸化和裂解芳香族环发生。苯甲酸盐的降解从激活苯甲酰-CoA开始,然后苯甲酰-CoA经过芳烃环的还原和改良的 β -氧化,直到最后形成脂肪族的C7-二羧基-CoA衍生物,它可以进一步转化为乙酰-CoA和二氧化碳。

温度

温度是一个能极大影响MFC性能的参数,这一事实已经在很多研究中得到证实。Adelaja等人使用MFC-双室半批量模式探索了温度对石油碳氢化合物生物降解和发电的影响,发现从20℃到40℃,性能随着温度的增加而提高。然而,当测试温度为50℃时,性能就会下降,这表明40℃是优化MFC性能的理想温度,当被石油碳氢化合物污染的废水注入时。这种行为背后的原因是,大多数微生物倾向于更好地适应适度的温度,因此极高或极低的温度会减少阳极中可以生存的生物数量,然后影响MFC的整体性能。

水力停留时间

水力停留时间(HRT)不仅对发电量和污染物去除有很大影响,而且对MFC的运行成本也有影响。许多研究已经完成,以了解和优化使用不同的废水。HRT可以从短时间到相当长的时间,这主要取决于废水的成分、碳源和反应器的条件。一个最佳的HRT应该优化功率输

出和污染物去除。PW的核心成分是碳氢化合物,与其他污水如城市污水相比,它与更长的HRT有关。大多数使用MFCs处理PW的实验都应用了10天以上的HRT。使用不同污水的多样化实验发现HRT和发电量之间有不同的相关性。当在不同的HRT(2天、2.5天、5天和10天)下测试碳氢化合物的降解时,发电量随着HRT的增加而提高。然而,所有处理的有机物去除率都超过90%。这一结果表明,在短的HRT中可以实现高的去除率,但发电量会下降。当Zhang将HRT从10天增加到20天时,也得到了类似的结果,注意到污染物的去除效率并没有显著提高。

外部电阻的影响

外部电阻对MFCs中不同元素的去除效率起着重要作用。某些污染物的去除效率可以随着外部电阻的存在而提高,但其他污染物可以在没有外部电阻的情况下达到更好的去除率。外部电阻可以直接影响阳极电位,这将影响电化学活性生物膜的发展和MFC的性能。低的外部电阻允许更多的自由能量流向EAB,并导致更高的电子通量,从而对电原体产生选择性偏好。研究发现,高外阻与较高的COD去除率和较低的功率输出有关,而低外阻产生较高的功率输出和较低的COD去除率。当PW在双室MFC中处理时,在有和没有外部电阻(1K Ω)的情况下都可以去除硫酸盐、盐和COD,但与外部电阻相连的MFC的性能在所有这些参数上都更优越(COD:56.4%和46%;硫酸盐:56%和38%;盐:21%和12.6%)。Zhang等人也报道了使用双室MFC处理页岩气压裂废水(SGFW)时,在存在外部阻力的情况下,COD去除率更好(72% vs 64%)。外部电阻还可以缓解阳极中某些化合物的过度饱和,这可能导致反氧化,例如亚硫酸盐可能变成硫酸盐。

结论

PW是石油和天然气工业产生的最大副产品之一。它的处理和预处理代表了高额的费用和高额的能源消耗。本综述提出了将废液作为可租借的污水用于BES(特别是MFC),提出了用废液喂养的MFC去除污染物和发电的机制,解释了最重要的参数以及它们如何影响用废液喂养的MFC的一般性能,并描述了使用废液作为饲料的BES研究的进展。尽管在石油和天然气工业中使用BES的研究并不像在其他废水领域那样深入,但研究人员对这一领域的兴趣成倍增加。PW中碳氢化合物的降解主要使用硫酸盐作为TEA,因为它们在PW中浓度很高。其他可能的TEA如硝酸盐或金属也可以使用,但比例不大。

建议使用真正的压榨物，因为当合成压榨物被用作污水时，生长的细菌是不同的，而真正的压榨物中含有已经适应处理这种特定压榨物的细菌。

参考文献:

- [1]Ding, W., Cheng, S., Yu, L., Huang, H., 2017. Effective swine wastewater treatment by combining microbial fuel cells with flocculation. *Chemosphere* 182, 567 – 573.
- [2]Echchelh, A., Hess, T., Sakrabani, R., 2018. Reusing oil and gas produced water for irrigation of food crops in drylands. *Agric. Water Manag.* 206 (July), 124 – 134.
- [3]Nzila, A., 2018. Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons under anaerobic conditions: overview of studies, proposed pathways and future perspectives. *Environ. Pollut.* 239, 788 – 802.
- [4]Pastore, C., Pagano, M., Lopez, A., Mininni, G., 2015. Fat, oil and grease waste from municipal wastewater: characterization, activation and sustainable conversion into biofuel. *Water Sci. Technol.* 71 (8), 1151 – 1157.
- [5]Roy, S., Pandit, S., 2019. Microbial electrochemical system: principles and application. In: *Biomass, Biofuels (Ed.), Biochemicals.* Elsevier B.V.
- [6]San-Mart í n, M.I., Mateos, R., Carracedo, B., Escapa, A., Mor´ an, A., 2018. Pilot-scale bioelectrochemical system for simultaneous nitrogen and carbon removal in urban wastewater treatment plants. *J. Biosci. Bioeng.* 126 (6), 758 – 763.
- [7]Wu, Y., Zaiden, N., Liu, X., Mukherjee, M., Cao, B., 2020. Responses of exogenous bacteria to soluble extracellular polymeric substances in wastewater: a mechanistic study and implications on bioaugmentation. *Environ. Sci. Technol.* 54 (11), 6919 – 6928.
- [8]Xu, P., Jason, Z., 2015. Microbial capacitive desalination for integrated organic matter and salt removal and energy production from unconventional natural gas produced water. *Environ. Sci.: Water Research & Technology* 1 (1), 47 – 55.