Obrada i zbrinjavanje vode proizvedene tijekom eksploatacije ugljikovodika

Čatlak, Lucija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:178088

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO–GEOLOŠKO–NAFTNI FAKULTET

Preddiplomski studij naftnog rudarstva

OBRADA I ZBRINJAVANJE VODE PROIZVEDENE TIJEKOM EKSPLOATACIJE UGLJIKOVODIKA

Završni rad

Lucija Čatlak

N-4116

Zagreb, 2020.

Sveučilište u Zagrebu Završni rad

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

OBRADA I ZBRINJAVANJE VODE PROIZVEDENE TIJEKOM EKSPLOATACIJE UGLJIKOVODIKA

LUCIJA ČATLAK

Završni rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Zavod za naftno rudarstvo

Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

U ležištu se osim nafte i plina nalazi i slojna voda. Uz to se s privođenjem eksploataciji ležišta ugljikovodika u šejlovima, u proizvodne naslage tijekom njihovog frakturiranja, utiskuje velika količina vode. O različitim tehnologijama eksploatacije ugljikovodika, različitoj geologiji područja, kao i kakvoći utisnute vode, ovisit će sastav proizvedene (slojne) vode. Sukladno njenom sastavu potrebno je odabrati optimalnu metodu obrade koja je uz to i ekonomski prihvatljiva. Mnogo je načina tretiranja slojne vode, a svako naftno polje zahtijeva individualan pristup problemu. Donedavno se, većina proizvedene vode nakon obrade, odlagala u mora ili rijeke. U novije vrijeme, zbog naglaska na zaštitu okoliša, sve je veća pozornost usmjerena na njenu obradu u smislu ponovnog korištenja.

Ključne riječi: proizvedena voda, obrada, koncentracija, okoliš, zbrinjavanje

Završni rad sadrži: 27 stranica, 15 slika, 1 tablicu, 4 reference

Jezik izvornika: Hrvatski

Završni rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Katarina Simon, red. prof.

Ocjenjiva : 1. Dr. sc. Katarina Simon, red. prof.

2. Dr. sc. Nediljka Gaurina - Međimurec, red. prof.

3. Dr. sc. Lidia Hrnčević, izv. prof.

Datum obrane: 22.9.2020.

SADRŽAJ

Popis slika.....I

Popis tablica.....II

1. UVOD.....1

2. SASTAV PROIZVEDENE (SLOJNE) VODE.....2

3. POSTUPCI OBRADE PROIZVEDENE VODE.....6

3.1. Konvencionalna obrada.....6

3.2. Flotacija.....7

3.3. Adsorpcija.....7

3.4. Cikloni.....8

3.5. Biološka obrada.....9

3.6. Uklanjanje radioaktivnih tvari.....9

3.7. Membranska obrada.....10

3.8. Termička obrada.....12

3.9. Elektrodijaliza.....14

3.10. Zamjena iona.....15

3.11. Kapacitativna deionizacija.....16

3.12. Elektrokemijska aktivacija.....16

3.13. Elektrodeionizacija.....16

3.14. Oksidacijski reaktor.....17

3.15. Ekstrakcijska tehnologija makroporoznim polimerima.....18

3.16. Napredni oksidacijski procesi.....18

4. ZBRINJAVANJE PROIZVEDENE (SLOJNE) VODE.....21

5. PRIMJERI OBRADE I ZBRINJAVANJA PROIZVEDENE (SLOJNE) VODE U PRAKSI.....22

6. ZAKLJUČAK.....26

7. LITERATURA.....28

Popis slika

Slika 3-1. Separator s inducirajućim jedinicama za flotaciju.....7

Slika 3-2. Hidrociklon.....9

Slika 3-3. Skica membranske obrade.....10

Slika 3-4. Shema napredne povratne osmoze.....12

Slika 3-5. Skica jedinice za isparavanje.....13

Slika 3-6. Prikaz tehnologije zamrzavanje-otapanje na terenu.....14

Slika 3-7. Prikaz elektrodijalize.....15

Slika 3-8. Prikaz elektrodeionizacije.....17

Slika 3-9. Oksidacijski reaktor na terenu.....18

Slika 5-1. Elektrokoalescencijske ćelije unutar kontejnera na terenu.....22

Slika 5-2. Biološka obrada.....23

Slika 5-3. „Jezero za skladištenje prirodne vode“.....23

Slika 5-4. Ćelije za povratnu osmozu.....24

Slika 5-5. Flotacijska jedinica na terenu.....25

Slika 5-6. Dovod vode na obradu.....25

Popis tablica

Tablica 2-1. Vrijednosti parametara sastava vode proizvedene tijekom eksploatacije ugljikovodika u svijetu……...4

1. UVOD

Najviše otpada u industriji nafte i plina, s obzirom na volumen, čini proizvedena slojna voda. Na svjetskoj razini, omjer proizvedene vode i nafte iznosi otprilike 3:1. Volumen ukupno proizvedene slojne vode u svijetu iznosi 39,5 milijuna metara kubičnih dnevno (Jimenez et al., 2018). U ležištu se s naftom i plinom uvijek nalazi i određena količina vode. Crpljenjem ugljikovodika tlak u ležištu se smanjuje pa se slojna voda, koja je na površini izdvojena iz pridobivene kapljevine, ponovno utiskuje u ležište kako bi se održao ležišni tlak i povećao iscrpak nafte. Voda proizvedena u toj fazi sadrži i slojnu i utisnutu vodu. Ta voda se razlikuje po kvaliteti od primarno proizvedene slojne vode i u rijetkim slučajevima se može iskoristiti, ali najčešće se smatra otpadom. Cilj je imati što manje otpada pa se zbog toga stalno razvijaju tehnologije obrade slojne vode. Metodologija obrade proizvedene vode ovisi o sastavu same vode, lokaciji i dostupnosti sredstava i opreme za obradu. Neke od opcija su izbjegavanje proizvodnje vode na površini korištenjem polimernih gelova ili dubinskih separatora, koji odvajaju vodu od nafte i plina te je potiskuju u primjerene slojeve. Na taj način se eliminira otpadna voda, što je odlično rješenje, ali nije uvijek izvedivo. Također, proizvedena voda se može ponovno utiskivati u istu ili drugu formaciju, može se ponovno koristiti u operacijama eksploatacije nafte i plina (za bušenje, stimulacijske i remontne radove) ili nakon njene obimne obrade može poslužiti za npr. navodnjavanje, napajanje stoke i slično. Glavni ciljevi pri planiranju obrade slojne vode su uklanjanje dispergirane nafte, otopljenih organskih tvari, bakterija, suspendiranih čvrstih čestica, otopljenih plinova, omekšavanje vode, odstranjivanje radioaktivnih tvari itd. „Upravljanje“ vodom i troškovima obuhvaća odlaganje vode ili njenu korisnu primjenu. To međutim uvelike ovisi o kakvoći vode. Svojstva vode, zakonska regulativa i volumen proizvedene vode definirat će proces obrade. Postoje razni načini tretiranja proizvedene vode. To su: adsorpcija, centrifugiranje (u ciklonima), flotacija, biološka, toplinska, membranska i kemijska obrada, oksidacijski procesi, kombinirani sustavi i komercijalni procesi obrade. U nastavku su prikazane navedene metode obrade proizvedene vode uz pripadajuće primjere iz prakse.

2. SASTAV PROIZVEDENE (SLOJNE) VODE

Fizikalna i kemijska svojstva slojne vode ovise o geografskoj lokaciji polja, sastavu ležišnih stijena, metodi pridobivanja i tipu ugljikovodika koji se proizvodi. Svojstva i volumen vode variraju čak i kroz radni vijek bušotine. Slojna voda proizvedena iz plinskih ili kondenzatnih ležišta je i desetak puta toksičnija od one iz naftne bušotine, ali su proizvedene količine znatno manje (Jimenez et al., 2018).

Sastav proizvedene vode čine: otopljene i dispergirane čestice nafte, otopljene čestice minerala iz formacije, proizvedene čvrste čestice, kemijski aditivi i otopljeni plinovi (Jimenez et al., 2018).

a) Otopljene i dispergirane čestice nafte

Nafta se sastoji od ugljikovodika kao što su benzen, toluen, etilbenzen, ksilen, naftalen, dibenzotiofen, polickilički ugljikovodici i fenoli. Njihova količina u proizvedenoj vodi ovisi o sastavu nafte, pH vrijednosti, salinitetu, temperaturi, omjeru vode i nafte, tipu i kvaliteti korištenih aditiva (razbijači emulzija, disperzanti asfaltena, koagulanti, flokulanti, otpjenjivači itd.), kao i o tipu i kvaliteti stabilizirajućih komponenti, poput parafina, asfaltena i finih čestica. Otopljena nafta sadrži organske spojeve kao što su BTEX, fenoli, karboksilne kiseline i alifatski ugljikovodici male molekulske mase dok dispergirana nafta sadrži neke teže alkilne fenole koji se slabo tope u proizvedenoj vodi. Količina dispergirane nafte u proizvedenoj vodi ovisi o gustoći nafte, količini izdvojene nafte i međufaznoj napetosti između nafte i vode (Jimenez et al., 2018).

b) Otopljene čestice minerala iz formacije

Anorganski sadržaj proizvedene slojne vode čine teški metali, radioaktivni materijal koji se prirodno pojavljuje te otopljene soli.

Najzastupljenija sol je natrijev klorid (NaCl) pa se u vodi najčešće natalože ioni Na^+ i Cl^-, ali se mogu naći i Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ i sulfati. Salinitet vode jako varira, čak i na istoj lokaciji, tijekom radnog vijeka bušotine. On se kreće od niskog s 700 mg/L do jako visokog s više od 300 000 mg/L, ovisno o lokaciji i tipu ugljikovodika koji se proizvodi.

Slojna voda sadrži i različite teške metale kao što su kadmij, krom, bakar, nikal, olovo, živa, srebro, cink. Radioaktivne tvari koje se prirodno javljaju u stijenama su ^{226}Ra i ^{228}Ra te barij.

c) Proizvedene čvrste čestice

Čvrste čestice u proizvedenoj vodi mogu biti organskog ili anorganskog podrijetla. Uključuju čvrste čestice stijena i čestice okolnog materijala. Željezo i mangan su prisutni u okolnim stijenama. Voda, koja je prirodno u stijeni, je u većini slučajeva sa smanjenim udjelom kisika, a željezo i mangan se pojavljuju u reduciranim oblicima. Kad se izlože kisiku formiraju okside koji se istalože na opremi ili cijevima. Nataložene krute tvari su kalcijev karbonat, kalcijev sulfat, pirit, barijev sulfat, stroncijev sulfat (Simon, K., 2018).

d) Kemijski aditivi

Tijekom radnog vijeka u bušotinu se dodaju razne kemikalije kako bi se poboljšali uvjeti protjecanja fluida i odvajanje faza u sustavu obrade proizvedenog fluida. To mogu biti inhibitori plinskih hidrata, inhibitori korozije, apsorbenti kisika, biocidi, disperzanti asfaltena, otpjenjivači, razbijači emulzija, koagulanti, flokulanti i brojni drugi, a svi se oni registriraju u evidenciji aditiva.

e) Otopljeni plinovi

Otopljeni plinovi mogu biti prirodni plin, sumporovodik i ugljikov dioksid (Simon, K., 2018). Hlapljive komponente kao što su benzen, toluen, etilbenzen i ksilen (BTEX spojevi) se također mogu pojavljivati. S plinovima treba biti posebno oprezan, jer mogu biti iznimno opasni za ljudsko zdravlje. Topljivost plinova u vodi se smanjuje s povećanjem njenog saliniteta.

U tablici 2-1. su navedene prosječne vrijednosti sastava i svojstava proizvedene slojne vode u svijetu.

Tablica 2-1. Vrijednosti parametara sastava vode proizvedene tijekom eksploatacije ugljikovodika u svijetu (Hedar, Y., Budiyono, 2018).

Sastav i svojstva proizvedene slojne vode	**Vrijednost**
Gustoća (kg/m^3)	1014 – 1140
Površinska napetost (N/m^2)	0,043 – 0,078
Količina ugljika (mg/L)	0 – 1500
Suspendirane čestice (mg/L)	1,2 – 1000
pH	4,3 – 10
Ukupna količina nafte (mg/L)	2 – 565
Hlapljive komponente (mg/L)	0,39 – 35
Nehlapljive komponente (mg/L)	275
Kloridi (mg/L)	80 – 200 000
Bikarbonati (mg/L)	77 – 3990
Sulfati (mg/L)	2 – 1650
Amonijak (mg/L)	10 – 300
Sulfiti (mg/L)	10
Lužine (mg/L)	275
Kiseline (mg/L)	1 – 63
Fenoli (mg/L)	0,009 – 23
Kalcij (mg/L)	13 – 25800
Natrij (mg/L)	132 – 97000
Kalij (mg/L)	24 – 4300
Magnezij (mg/L)	8 – 6000
Željezo (mg/L)	0,1 – 100
Aluminij (mg/L)	310 – 410

Bor (mg/L)	5 – 95
Barij (mg/L)	1,3 – 650
Kadmij (mg/L)	0,005 – 0,2
Krom (mg/L)	0,02 – 1,1
Bakar (mg/L)	0,002 – 1,5
Litij (mg/L)	3 – 50
Mangan (mg/L)	0,004 – 175
Olovo (mg/L)	0,002 – 8,8
Stroncij (mg/L)	0,02 – 1000
Titan (mg/L)	0,01 – 0,7
Cink (mg/L)	0,01 – 35
Arsen (mg/L)	0,005 – 0,3
Merkurij (mg/L)	0,001 – 0,002
Srebro (mg/L)	0,001 – 0,15
Berilij (mg/L)	0,001 – 0,004

3. POSTUPCI OBRADE PROIZVEDENE (SLOJNE) VODE

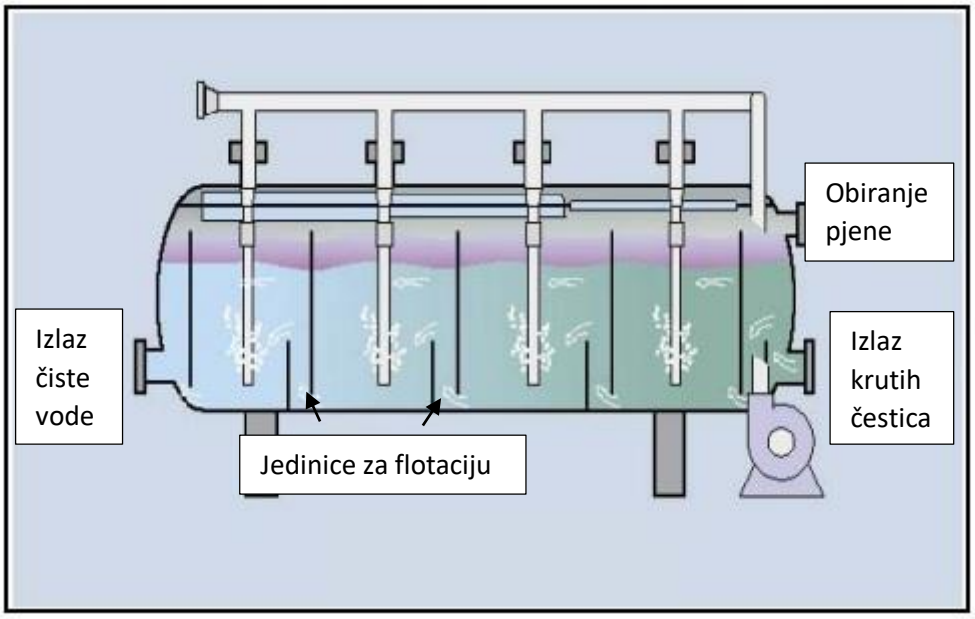
Postoje različiti načini obrade proizvedene vode. Odabir ovisi o kvaliteti vode, njenoj toksičnosti, količini proizvedenih čvrstih čestica, količini potrebne vode za nadomjestak, metodi pridobivanja ugljikovodika, operativnim i kapitalnim troškovima, prostornim ograničenjima te zahtijevanoj kvaliteti obrađene vode. Neke tehnologije zahtijevaju velik raspoloživ prostor za smještaj opreme. Druge pak mogu imati male pokretne jedinice koje se mogu lako premještati u slučaju promjene uvjeta proizvodnje. Vrlo su bitni i troškovi opreme. Visoki troškovi energije i kemikalija mogu biti neprihvatljivi u ranoj fazi eksploatacije ležišta.

3.1. Konvencionalna obrada

Glavni procesi obrade slojne vode imaju za cilj ukloniti slobodnu ili dispergiranu naftu i otopljene organske tvari, provesti dezinfekciju, ukloniti suspendirane čvrste čestice, otopljene plinove i radioaktivne tvari. Odabir metode obrade je često izazovan problem s ciljem postizanja što niže cijene, a veće učinkovitosti. Danas se većina vode ponovno utiskuje u podzemlje, bilo zbog zbrinjavanja ili poboljšanja iscrpka. Na kopnu, oprema za obradu uključuje uređaje za odvajanje dispergirane nafte i plina te krutih čestica kako bi se izbjeglo oštećenje utisnog sustava (npr.pumpi). Na odobalnim postrojenjima se obrađena voda uglavnom ispušta u more pa je najbitnije reducirati količinu nafte i plina u vodi do prihvatljivih razina, ali i smanjiti toksični utjecaj na živi svijet u moru. To uglavnom znači smanjivanje koncentracije ugljikovodika u vodi na vrijednosti između 30 i 40 mg/L, ovisno o lokaciji (Jimenez et al.,2018). U Republici Hrvatskoj dopuštena maksimalna koncentracija ugljikovodika u vodi određena je protokolom Barcelonske konvencije o zaštiti morskog okoliša i obalnog područja Sredozemlja. Konvencija obuhvaća 22 zemlje. Članak 10 se odnosi na naftu, bušotinske fluide i krhotine (URL: www.mzoe.gov.hr, 11.9.2020).

3.2. Flotacija

Pri proizvodnji nafte, za odvajanje nafte i vode, koriste se prvenstveno dvofazni ili trofazni separatori te spremnik za obiranje naftne pjene. Učinak API gravitacijskih separatora ovisi o potrebnom vremenu zadržavanja fluida u separatoru, dimenzijama spremnika, svojstvima ugljikovodika i eventualno dodanim flokulantima ili koagulantima. Flotacija je konvencionalna metoda obrade proizvedene slojne vode. Razlikuju se jedinice s otopljenim i raspršenim plinom. Inducirajuće jedinice (s raspršenim plinom) stvaraju fine mjehuriće plina mehanički ili hidraulički. Ti mjehurići prianjaju na kapljice nafte i potpomažu njihovo kretanje. Agregat, kojeg tvore mjehurići plina i kapljice nafte, je znatno manje gustoće od nafte i lako putuje prema površini vode. Na površini vode nastaje sloj pjene koja se zatim uklanja, a pročišćena voda se skuplja na dnu flotacijske jedinice. Kao plin moguće je koristiti zrak ili kombinaciju CO_2 i zraka. U procesu se izdvajaju čestice veličine 25 μm, no nemoguće je ukloniti otopljene čestice nafte (Jimenez et al., 2018). Na slici 3-1. prikazan je separator s inducirajućim jedinicama za flotaciju.



3-1. Separator s inducirajućim jedinicama za flotaciju (Arthur et al., 2005)

3.3. Adsorpcija

Adsorpcija je široko prihvaćena tehnologija obrade slojne vode. Adsorpcijske kolone su opremljene poroznim krutim materijalom nazvanim adsorbent. Ugljikovodici prisutni u

proizvedenoj vodi prianjaju na površinu adsorbenta i zadržavaju se unutar njegove strukture. Izlazna voda sadržava malo ugljikovodika ili je u nekim slučajevima potpuno očišćena. Neki od adsorbenata su aktivni ugljen, ljuske oraha (ekonomski vrlo prihvatljiv), modificirana glina itd. Glavni problemi kod ove metode su troškovi ugradnje i potrebno vrijeme zadržavanja vode u adsorberu, koje ograničava izlazni kapacitet. Dodatni problem je i činjenica da se zagađivač samo prenosi iz jedne faze u drugu i treba ga odstraniti naknadno nekom drugom metodom poput spaljivanja ili mokre oksidacije. Ovom metodom je moguće adsorbirati više od 80% teških metala prisutnih u proizvedenoj vodi, željezo, BTEX spojeve (pomoću aktivnog ugljena), mangan, naftu itd. Netopivi slobodni ugljikovodici se također mogu adsorbirati pomoću modiciranih filosilikata (izvedeni iz minerala gline). Za izdvajanje otopljenih organskih tvari koriste se peleti zeolita.

3.4. Cikloni

Postoje statički i dinamički cikloni. Kod statičkog lopatice rotiraju uslijed energije oslobođene iz fluida, a kod dinamičkog je za to zaslužan vanjski motor. Dinamički radi na nižim tlakovima od statičkog te nije osjetljiv na vanjska gibanja pa se često koristi na platformama. Princip koji se koristi da bi se mehanički smanjila i povećala koncentracija dispergirane faze (agregati, čestice, kapljice) u disperznoj sredini je centrifugiranje. Uglavnom služe za odvajanje nafte i vode jer funkcioniraju na principu različitih gustoća tekućina. Koriste se za odvajanje čestica veličine između 5 i 15 μm, ovisno o dizajnu (Jimenez et al., 2018). Primjer ciklona na terenu nalazi se na slici 3-2. Postoje trofazni cikloni kojima je moguće izdvojiti i pijesak i naftu iz slojne vode. Jedna od izvedbi je i dvokonusni hidrociklon koji koristi mjehuriće zraka da bi se povećala učinkovitost izdvajanja kapljica nafte. Voda se pumpa kroz ulaz okomit na samu jedinicu. Teže čestice padaju na dno, a lakše uz stijenke formiraju veće čestice koje zatim također padaju na dno. U hidrociklonu je izlaz za naftu s gornje, a izlaz za vodu, pijesak i druge teže čestice s donje strane uređaja. Ukoliko se odvajaju samo čvrste čestice (engl. *solids*), fluid izlazi u gornjem dijelu, a čvrste čestice dolje.



3-2. Hidrociklon (Dahm i Chapman, 2014)

3.5. Biološka obrada

U procesu biološke oksidacije otopljene organske tvari i amonijak se pretvaraju u vodu i CO_2, te nitrate i nitrite uz djelovanje bakterija, algi, gljivica i praživotinja. Glavni procesi su biodegradacija i bioflokulacija. Biodegradacijom bakterije utječu na raspad ugljikovodika u manje molekule koristeći pritom otpuštenu energiju za svoj metabolizam. Biooksidacija je jednostavnija s alkanima nego s velikim, kompleksnim molekulama. Bioflokulacijom flokulanti adsorbiraju i blokiraju topive i netopive tvari u svom matriksu. Poslije se mehanički uklanjaju. Biodegradacijski postupci imaju slabo djelovanje u jako slanim medijima.

3.6. Uklanjanje radioaktivnih tvari

Radioaktivna tvar u proizvedenoj slojnoj vodi je npr. radij. On se u naftnim i plinskim ležištima pokreće zbog topljivosti u prisutnosti kloridnih iona, koji se nalaze u slojnoj vodi. U sulfatima je topljivost radionuklida jako niska. Zato tijekom procesa proizvodnje, u uvjetima različitih tlakova i temperatura, nastaje talog u obliku barijevog sulfata s visokim koncentracijama radija (Arthur et al., 2005).

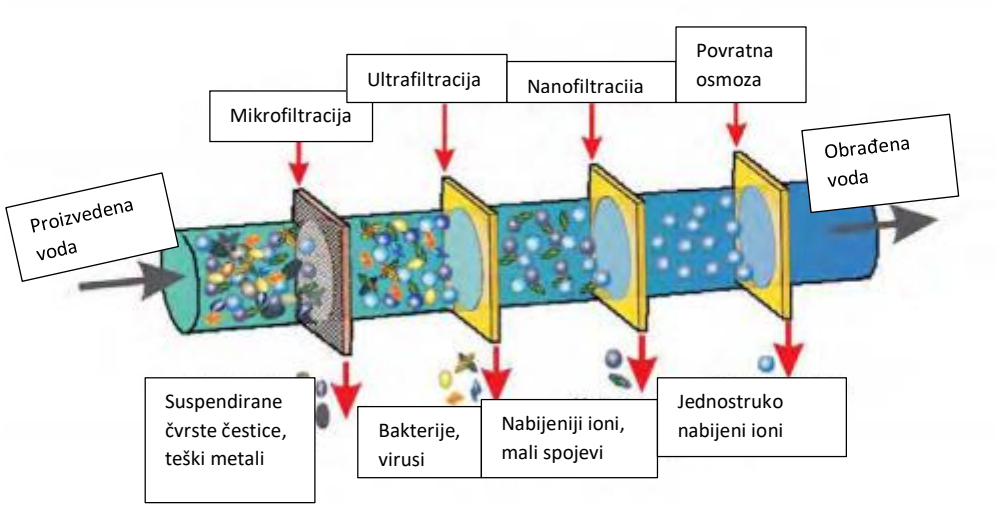
$$Ba^{+} + Ra^{+} + SO_4^{-} \rightarrow Ba[Ra]SO_4 \qquad (3\text{-}1)$$

Ekstrakcija radionuklida iz kamenaca se ostvaruje otapanjem radioaktivnog materijala u jednoj ili više vodenih otopina u hidrociklonima koji odvajaju čestice koje ne sadrže radioaktivne tvari iz otopine. Otopine koje sadrže radioaktivne tvari se utiskuju u odabranu utisnu bušotinu.

3.7. Membranska obrada

U ovu skupinu spadaju mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i povratna osmoza. Ove metode koriste visok tlak kako bi se provela filtracija zagađivača iz proizvedene vode. Membrane se konstantno modificiraju da bi bile što učinkovitije. Jedna od opcija ovih postupaka je i odstranjivanje čestica veće „molekulske mase“ (engl. *Molecular Weight Cutoff*), a to je sposobnost membrane da odbacuje čestice određene molekulske mase mjereno u Daltonima (Arthur et al., 2005). Mikrofiltracijom se primjerice izdvajaju čestice veće od 100 000 Daltona, a to podrazumijeva promjer čestice 10 – 0,1 μm (Hedar, Y., Budiyono, 2018). Skica membranske obrade prikazana je na slici 3-3.

Mikrofiltracija, ultrafiltracija i nanofiltracija se baziraju na principu odbacivanja čestica većih od pora membrane koja je pod tlakom. Povratnu osmoza karakterizira radni tlak veći od osmotskog tlaka soli prisutne u vodi kako bi čista voda prošla kroz membranu, a sol zaostala. Obrnut proces je osmoza, gdje voda putuje iz otopine veće koncentracije u otopinu manje koncentracije soli kako bi se ostvarila ravnoteža.



3-3. Skica membranske obrade (Dahm i Chapman, 2014)

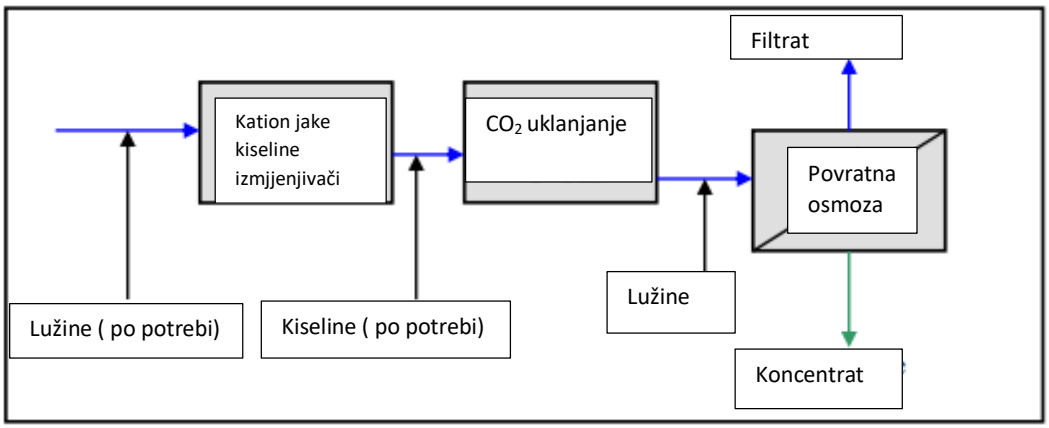
U separaciji plina i tekućine stvara se razlika tlaka na polupropusnoj membrani s porama veličine oko 0,03 μm (dovoljno male da zaustave vodu od istjecanja, a dovoljno velike za prolaz plina). Plin prolazi kroz membranu ovisno o raspršenosti i topljivosti molekula s ciljem ostvarivanja ravnoteže između plinske faze i plina otopljenog u tekućini. Razlika tlaka se ostvaruje potisnim plinom ili vakuumom.

Postoje membrane različitih oblika poput spiralnih modela, koji su laki za korištenje u mobilnim sustavima. Spiralno postavljeni diskovi omogućavaju učinkovito iskorištavanje prostora membrane kako bi se povećala kontaktna površina u ograničenom prostoru. Problem ovih membrana je osjetljivost na temperaturu. Više temperature zahtijevaju veću razliku tlakova na membrani pa je potrebno i više energije za postizanje separacije. No veća temperatura smanjuje i viskoznost otopine što djelomično uravnotežuje temperaturni efekt. Ph vrijednost je također bitan faktor. Npr. kod povratne osmoze visok pH pospješuje uklanjanje bora.

Zapunjavanje membrane je čest problem. Hidrofilna membrana je manje sklona začepljenju jer odbacuje naftu i mulj, a ima veći afinitet za vodu. Razvijeni su i mehanizmi vibrirajućih membrana kod kojih se sinusoidalnim vibracijama membrane izbjegava migracija koloida na površinu membrane. Postoje i anorganske membrane s fokusom na obradu iznimno slane vode.

Napredna povratna osmoza (slika 3-4.) omogućuje veću kvalitetu obrađene vode, veći protok i manje troškove nego konvencionalna povratna osmoza. Najvažniji dio je predobrada, a čini je povećanje pH vrijednosti vode. Time se postiže uklanjanje bora i izbjegava se čepljenje membrane. Proces se sastoji od tri koraka:

1) Omekšavanje – kalcij i magnezij mogu stvarati talog na membrani pri visokom pH što uzrokuje začepljenje. Za podešavanje pH vrijednosti i tvrdoće dodaje se lužina što unaprjeđuje proces omekšavanja (kationi jake kiseline). Dodavanje H^+ iona pospješuje pretvorbu alkalnog bikarbonata u CO_2.
2) Uklanjanje CO_2 – otplinjavanje korištenjem usisavanja zraka (prijenos hlapljivih komponenti u struju zraka).
3) Povratna osmoza pri visokom pH – visok pH povećava topljivost silicijevog dioksida i uništava biološke organizme koji uzrokuju čepljenje membrane. U ovom koraku se uklanjaju otopljene soli.



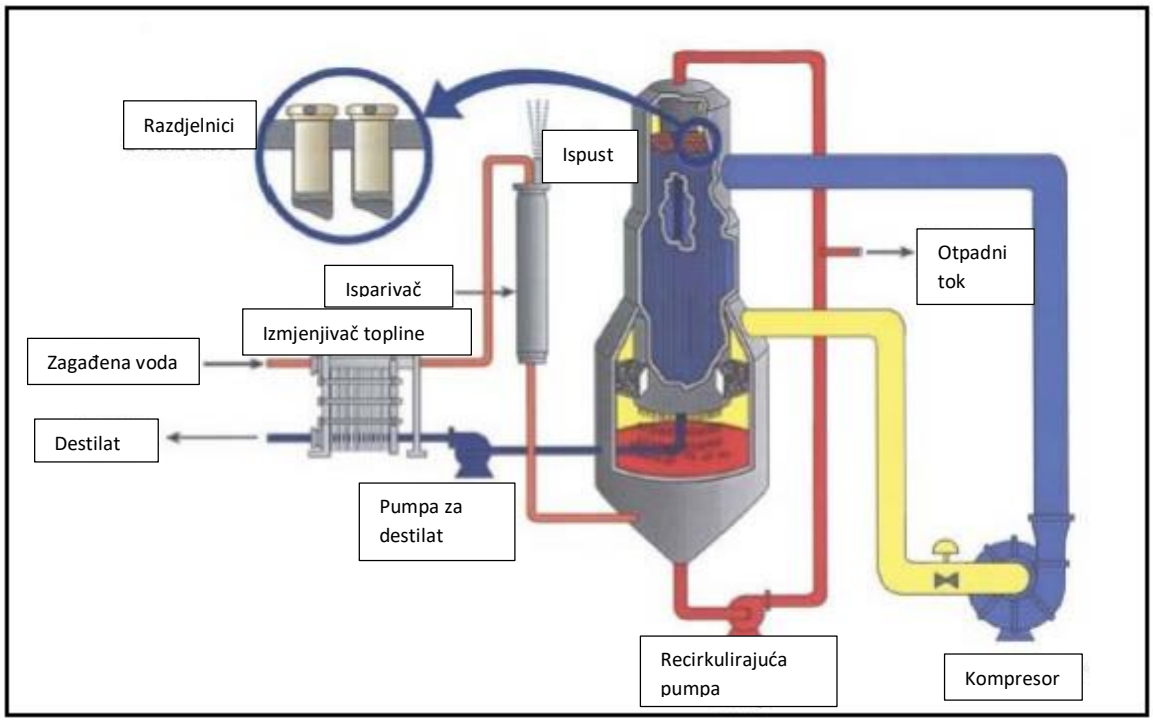
3-4. Shema napredne povratne osmoze (Arthur et al., 2005)

3.8. Termička obrada

Obično se koristi u regijama gdje su troškovi energije relativno niski. Postupci termičke obrade su isparavanje i procesi destilacije. Glavna prednost metode je tolerancija na velike koncentracije soli.

a) Mlazno isparavanje

Obrada proizvedene slojne vode provodi se u evaporacijskom sustavu prikazanom na slici 3-5. Princip ove tehnike je omogućiti da latentna toplina destilata, koji se koristi u izmjeni topline u izmjenjivaču, pokreće pretvaranje vode u paru koja se može ponovno kondenzirati. Otpadni tok pritom sadrži veliku količinu soli/čvrstih čestica. Vertikalno padajući cjevasti isparivač ima najveći koeficijent prijenosa topline (očuvanje energije). Također se smanjuje mogućnost nakupljanja neželjenog materijala na stijenkama, jer je površina cijevi tijekom operacija vlažna. Iz obrađene vode se ukloni nafta i podesi se pH vrijednost. Predgrijačem se poveća temperatura vode. Vruća voda zatim putuje u otplinjač, koji uklanja plinove koji ne kondenziraju. Vruća otplinjena voda ulazi u sekciju isparivača, gdje se miješa s recirkulirajućom slanom otopinom. Otopina putuje prema dolje kroz cijevi razdjelnika. Kako otpad putuje dolje, mala količina njega ispari, a ostatak se recirkulira. Pare idu do kompresora kroz odstranjivače kondenzata. Stlačena para izlazi iz cijevi za prijenos topline, a njena latentna toplina se prenosi hladnijoj slanoj otopini koja ulazi u sustav. Para se kondenzira u čistu vodu. Mala količina koncentrirane otopine iz ćelije isparivača se stalno izbacuje kroz ispušni ventil kako bi se održavala željena gustoća otopine u isparivaču.



3-5. Skica jedinice za isparavanje (Arthur et al., 2005)

b) Višestupanjska destilacija

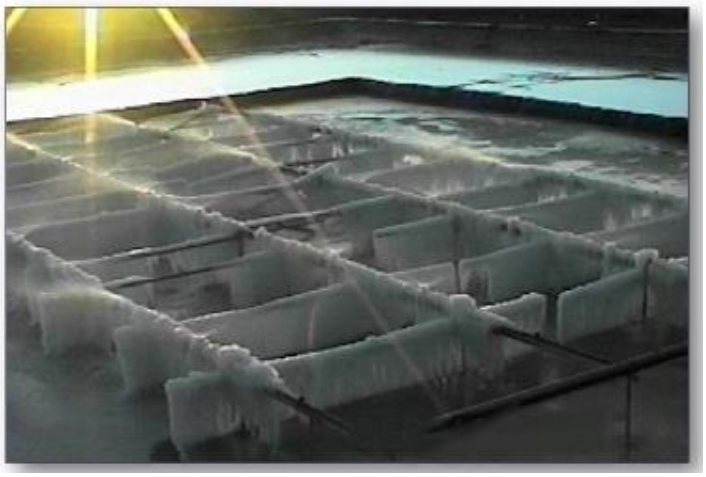
Višestupanjska destilacija se uglavnom koristi kod desalinizacije morske vode. Umjesto zagrijavanjem, isparavanje se postiže snižavanjem tlaka. Ova metoda u većini slučajeva ne može biti dostatna obrada, pa se zahtijeva daljnje tretiranje vode. Velika mana je stvaranje kamenca na površini izmjenjivača topline zbog čega je nužna uporaba inhibitora ili kiselih otopina. Sastoji se od više stupnjeva evaporizacije. Voda je pročišćena 20 – 67 %.

c) Destilacija stlačenom parom

Kod destilacije stlačenom parom, para se generira u evaporacijsku ćeliju i stlačuje se toplinski ili mehanički, čime se povećavaju temperatura i tlak pare. Latentna toplina se koristi kao izvor topline u isparivaču. Ova metoda je pouzdana i učinkovita za desalinizaciju, a može se odvijati na radnim temperaturama ispod 70°C, čime se reduciraju problemi zbog nastajanja kamenca.

d) Zamrzavanje-otapanje

Kod procesa zamrzavanja-otapanja proizvedena voda se prvo smješta u skladišno jezerce dok temperature zraka ne padnu ispod 0°C. Voda se tada pumpama potiskuje u odvojene blokove za zamrzavanje koji se sastoje od visoke mreže cijevi sa strateški raspoređenim raspršivačima koji se mogu podizati kako se penje led na cijevima. Nezaleđena slana voda se slijeva sa zamrznute mreže cijevi. Koncentrirana slana voda se tada odvodi na posebna mjesta za odlaganje ili na sekundarnu obradu. Ovim procesom pročišćava se i do 90% raznih čestica. Problem predstavlja zahtjev za okruženjem gdje temperatura zraka pada ispod 0°C. Na slici 3-6. prikazano je kako sustav izgleda na terenu.

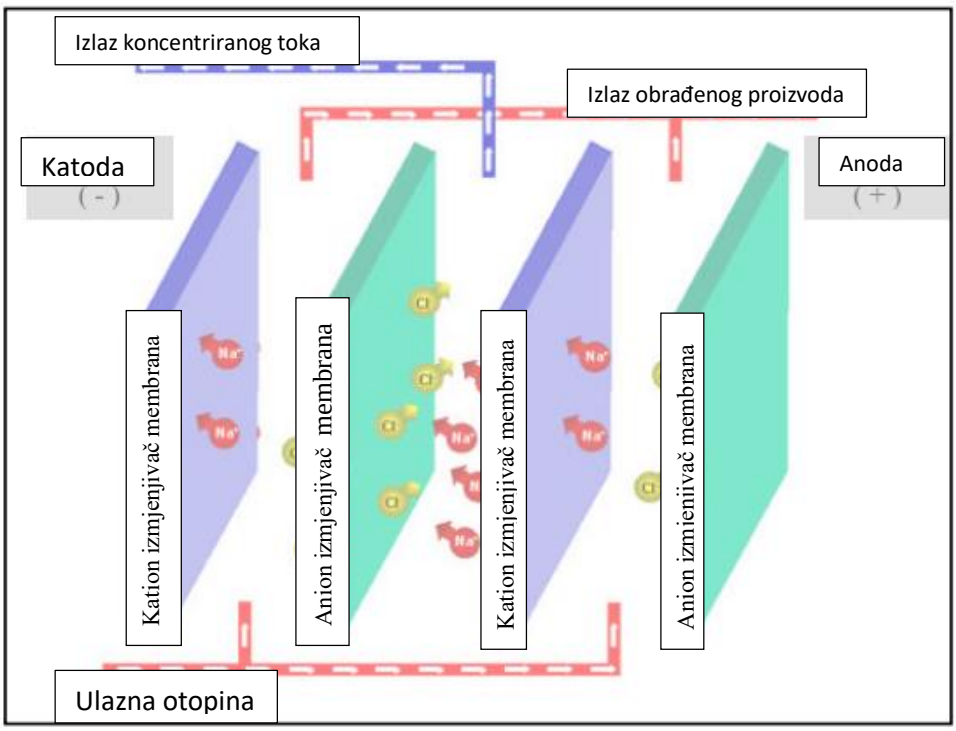


3-6. Prikaz tehnologije zamrzavanje-otapanje na terenu (URL: http://www.polarbearwater.net, 14.5.2020.)

3.9. Elektrodijaliza

Većina soli otopljenih u vodi su ionizirane, pozitivno ili negativno nabijene. Te ione privlače elektrode suprotnog naboja. U elektrodijalizi se između para elektroda postavljaju membrane koje propuštaju ili katione ili anione (slika 3-7). U sklopu membrana se izmjenično postavljaju one koje propuštaju katione i one koje propuštaju anione. Osnovna jedinica za elektrodijalizu se sastoji od nekoliko stotina parova membrana zajedno s vanjskim elektrodama. Ulazna voda istovremeno paralelnim putovima putuje kroz sve ćelije omogućavajući kontinuirani protok pročišćene vode i preostale koncentrirane vode izvan jedinice. Ulazna voda se dovodi niskotlačnom pumpom s dovoljno snage da se nadjačaju otpori vode dok prolazi kroz uske prostore. Ta ulazna voda mora biti i prethodno obrađena kako bi se odstranili materijali koji potencijalno mogu oštetiti membrane ili začepiti prolaze.

Naknadnom obradom stabilizira se voda i priprema za distribuciji. Jedinica za obratnu elektrodijalizu funkcionira na istom principu kao i ona za klasičnu elektrodijalizu osim što su kanali za otpadni tok i obrađenu vodu jednake konstrukcije. U intervalima od nekoliko puta na sat, polaritet elektroda se mijenja i protoci se istovremeno promijene tako da otpadni vod postaje proizvodni i obrnuto. Ovo rezultira privlačenjem iona u suprotnim smjerovima duž membranskog sklopa. Odmah po promjeni polariteta i toka dovoljno je koncentrirane vode koja se izbacuje. Obratna elektrodijaliza je pogodna za razbijanje i izbacivanje istaloženih krutih tvari poput kamenca, mulja i slično.



3-7. Prikaz elektrodijalize (Arthur et al., 2005)

3.10. Zamjena iona

Procesima zamjene iona iz slojne vode se uspješno izdvaja arsen, teški metali, nitrati, radij, soli, uran itd. To je povratna kemijska reakcija, gdje se pozitivno ili negativno nabijeni ioni prisutni u vodi, zamjenjuju slično nabijenim ionima iz smola. Smole u vodi su ili prirodni zeoliti ili sintetički proizvedene organske smole. Smole izmjenjivači su klasificirane kao kation izmjenjivači (zamjenjuju pozitivno nabijene ione) ili anion izmjenjivači (zamjenjuju negativno nabijene ione). Druga podjela je na katione jake kiseline, katione slabe kiseline, katione slabe baze i anione slabe baze.

3.11. Kapacitativna deionizacija

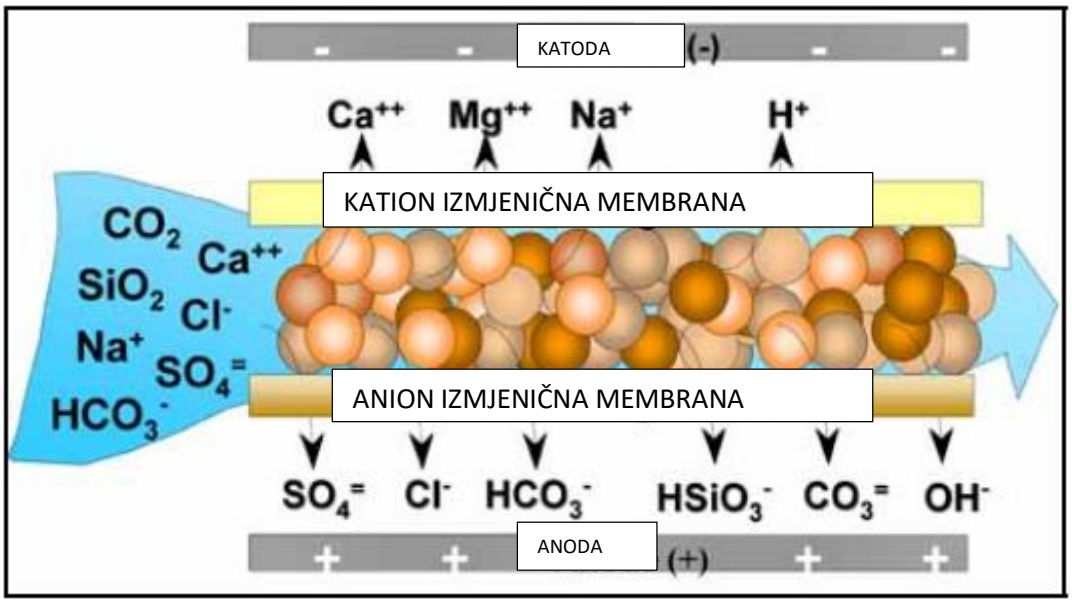
Kapacitativna deionizacija je nova tehnologija. Uz primjenu konstantnog napona, otopljene soli se nakupljaju na površini poroznih ugljičnih elektroda čisteći tako vodu. Slani vodeni tok prolazi kroz parove ugljičnih elektroda s velikom površinom, a koje se održavaju na razlici električnog potencijala od 1,2 V. Ioni i druge nabijene čestice (poput mikroorganizama) privučeni su na elektrodu suprotnog naboja. Negativne elektrode privlače pozitivne ione poput Ca, Mg, Na, a pozitivne elektrode privlače negativne ione poput Cl i NO_3. S vremenom elektrode postaju zasićene i potrebno ih je zamijeniti. Problem ove metode predstavlja visoka cijena resorcinola (izomerni benzendiol) od kojeg su izrađene elektrode.

3.12. Elektrokemijska aktivacija

Kod elektrokemijske aktivacije anoda i katoda su smještene u čistu vodu i primjenjuje se istosmjerna struja. Dolazi do elektrolize vode na polovima što vodi do njenog raspada na konstituirajuće elemente.

3.13. Elektrodeionizacija

Elektrodeionizacija je membranski proces s električnim pogonom (slika 3-8). Koristi se jer se slabo nabijene čestice i tvari poput bora, ugljikovog dioksida i amonijaka teško uklanjaju membranskim procesima poput povratne osmoze ili povratne elektrodijalize. Ovaj proces kombinira izmjenu iona pomoću smola izmjenjivača, membrane za izmjenu iona i električno polje istosmjerne struje. Nabijene čestice se izdvajaju slično kao u konvencionalnoj elektrodijalizi, ali većom brzinom, zbog prisutnosti smola izmjenjivača iona. U ćeliji, električno polje razdvaja vodu na površini izmjenjivača iona, a proizvode se vodik i hidroksilni ioni koji konstantno regeneriraju smole izmjenjivače. Jednom kada se nabiju, čestice se brzo uklanjaju pod utjecajem električnog polja. Pritom se jače nabijene čestice izdvajaju u prvom setu elektroionizacijskih ćelija, a one slabije u daljnjim.



3-8. Prikaz elektrodeionizacije (Arthur et al., 2005)

3.14. Oksidacijski reaktor

To je inovativni sustav obrade koji se sastoji od nekoliko komponenti i baziran je na prisilnoj oksidaciji praćenoj taloženjem zagađivača prisutnih u proizvedenoj vodi. Oksidiranje zagađivača je najvažniji dio procesa, a odvija se u protočnom reaktoru. Za neke tipove voda to je već dovoljna obrada. Otopljeni zagađivači poput jednovalentnih soli su iznimno otporni na oksidaciju/taloženje i ne odvajaju se pri kemijskoj/fizikalnoj obradi. Takve se čestice odstranjuju u demineralizacijskoj fazi koja se sastoji od jedinica za mikrofiltraciju, ultrafiltraciju i povratnu osmozu. Sama kemijska/fizikalna obrada pospješuje fazu demineralizacije jer uklanja određene zagađivače koji mogu začepiti membranu. Primjer oksidacijskog reaktora na terenu prikazan je na slici 3-9.



3-9. Oksidacijski reaktor na terenu (Arthur et al., 2005)

3.15. Ekstrakcijska tehnologija makroporoznim polimerima

To je izdvajanje u kojem se koriste čestice makroporoznih polimera kako bi se zadržala ona faza koja se odvaja, a u ovom slučaju radi se o sustavu nafta - voda. Smanjuje se toksični sadržaj proizvedene vode. Potrebna je predobrada flotacijom ili hidrociklonima. Problem su visoki troškovi.

3.16. Napredni oksidacijski procesi

U napredne oksidacijske procese spadaju procesi s ozonom, procesi s UV zračenjem i kombinirani procesi. Svi napredni oksidacijski procesi se vode istim načelom, proizvesti snažne oksidirajuće radikale, poglavito hidroksile. Taj radikal ima jaki redukcijski potencijal (E^0 = 2,8V), veći od ozona, vodikovog peroksida, klora ili kisika, i reagira brzo sa gotovo svim organskim spojevima bogatim elektronima. Ti radikali razbijaju otopljene organske molekule velike molekulske mase na manje. Male molekule se dalje mogu jednostavno ukloniti, primjerice biološkim procesima ili slično.

a) Procesi s vodikov peroksidom

Vodikov peroksid je snažan oksidans koji može direktno reagirati s organskim spojevima. Postaje još učinkovitiji ukoliko se kombinira s nekom drugom energijom ili reagensima koji imaju mogućnost disociranja peroksida u hidroksilne radikale, koji će se ponašati kao oksidirajući agensi. Npr. pod UV zračenjem kraćim od 300 nm, vodikov peroksid se može raspasti i tako proizvesti radikale.

b) Fenton i Foto-Fenton proces

Klasičnu Fentonovu reakciju čini vodena otopina vodikov peroksida i željezovih iona (Fe^{2+}) kao katalizator u kiseloj sredini (optimalni pH je otprilike 3). Reakcijom dolazi do raspada vodikovog peroksida u hidroksilni ion i hidroksilni radikal, te oksidacije Fe^{2+} u Fe^{3+} (Jimenez et al., 2015).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + HO^- \quad (3\text{-}2)$$

Fe^{3+} dalje može reagirati s prisutnim H_2O_2 te se reducira natrag u Fe^{2+}, stvarajući pritom hidroperoksilni radikal. Ta se reakcija odvija sporije od prve. Fe^{3+} ioni reagiraju i s hidroperoksilnim radikalima i reduciraju se do Fe^{2+} (Jimenez et al., 2015).

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow [Fe \ldots OOH]^{2+} + H^+ \rightarrow HO_2\cdot \quad (3\text{-}3)$$

$$Fe^{2+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad (3\text{-}4)$$

Omjer između koncentracije iona željeza te iona vodikovog peroksida je iznimno važan za razvoj Fentonove reakcije. Kad se svi prisutni Fe^{2+}ioni oksidiraju u oblik Fe^{3+}, nastajanje hidroksilnih radikala je ometano, a time je smanjena degradacija organskih spojeva. Utvrđeno je da UV zračenje znatno ubrzava proces. Obnovljeni željezovi ioni ponovno mogu reagirati s vodikovim peroksidom iz otopine. Ovime se znatno smanjuje potrebna koncentracija željezovih iona, u usporedbi s klasičnom Fenton reakcijom. Glavni nedostatak ovih procesa je potreba za niskim pH i naknadna obveza uklanjanja željeza. Optimalni pH za ovaj proces je između 2,8 i 3,5, a povećanjem pH vrijednosti dolazi do povećanja nestabilnosti željezovih iona koji tada imaju tendenciju stvarati hidroksi-komplekse.

c) Ozon

U ozonacijskim procesima odvijaju se izravne i neizravne oksidacijske reakcije; O_3 može reagirati sporo i izravno s organskom tvari zbog svog velikog redukcijskog potencijala (2,07 V), ali se može i raspadati na hidroksilne radikale čime dolazi do indirektne reakcije (Jimenez et al., 2015).

$$2O_3 + 2H_2O \rightarrow 2HO\cdot + O_2 + 2HO_2 \quad (3\text{-}5)$$

Kombinacijom ozona s vodikovim peroksidom, ultraljubičastim zračenjem ili ultrazvukom povećava se učinkovitost raspada organskih spojeva. Najveći nedostatak uporabe ozona su troškovi te slaba topivost O_3 u vodenoj otopini i još manja s obzirom na salinitet iste. Također može doći do pjenjenja.

d) Heterogena fotokataliza

Heterogena fotokataliza je proces u kojem su prisutne dvije faze, kruta i tekuća. Kruta faza je katalizator, uglavnom neki poluvodič (CdS, TiO_2, ZnO itd.). Kad se poluvodič izloži svjetlu čija je energija veća od energijske razlike između valentne i vodljive vrpce, elektron putuje iz valentne vrpce u vodljivu, ostavljajući pritom pozitivnu prazninu, h^+, u valentnoj vrpci i elektron u vodljivoj. Praznina ima veliki potencijal za oksidiranje organskih tvari i to direktno kada se one adsorbiraju na površinu katalizatora, ili indirektno nastankom hidroksilnih iona zbog međudjelovanja praznina s vodom i kisikom iz vodene otopine. U slučaju TiO_2, koji je često korišten katalizator, on adsorbira ultraljubičasto zračenje i omogućava da svjetlost stvara parove elektrona i praznina.

e) Oksidacija mokrim zrakom i superkritična vodena oksidacija

Oksidacija mokrim zrakom uzrokuje oksidaciju zagađivača pod visokim tlakom (10^6 – $2{,}2\cdot10^7$ Pa) i na visokim temperaturama (150-370°C). To rezultira nastajanjem hidroksilnih radikala zbog reakcija otopljenog kisika. Učinkovitost ove metode se može povećati dodavanjem katalizatora poput soli bakra ili mangan dioksida.

Superkritična vodena oksidacija uključuje homogenu oksidaciju iznad kritične točke vode (374 °C i 22-12MPa). Superkritična voda je vrlo dobro otapalo za organske tvari i potpuno se miješa s plinovima kao što su kisik i ugljikov dioksid. Zbog velikog unosa energije operativni troškovi su visoki, no ova tehnika daje brze i dobre rezultate.

4. ZBRINJAVANJE PROIZVEDENE (SLOJNE) VODE

Po završetku obrade, u većini slučajeva se dobiju dva toka vode, koncentrirani i obrađeni. Odabir mjesta za odlaganje otpada ovisi o nekoliko faktora poput regionalne prihvatljivosti (geološke, geografske, klimatske, itd.), volumenu koncentrata, pripadajućim zakonima vezanim uz zaštitu okoliša, utjecaju na okoliš, mišljenju javnosti, troškovima...

a) Odlaganje u površinske vode

Membranski otpadi se mogu prazniti u površinske vode velikih volumena. Potrebno je za to imati dozvolu što zahtijeva zadovoljavanje brojnih kriterija postavljenih od strane regulatornih tijela određene države.

b) Utisna bušotina

Otpadni tok se utiskuje u utisne bušotine ispod najnižih podzemnih izvora pitke vode. Postoje i opcije odlaganja u iscrpljena naftna i plinska ležišta.

c) Odlaganje u kanalizaciju

Potrebna je određena predobrada sukladno zakonima kako bi se kontrolirala količina zagađivača koji ulazi u sustav kanalizacije.

d) Bazeni za isparavanje

Bazeni za isparavanje koriste energiju Sunca za isparavanje vode u atmosferu pri čemu u bazenu ostaju krutine/soli. Ova tehnologija je ograničena na područja s pojačanim Sunčevim zračenjem. Primjena je zabranjena ukoliko postoji mogućnosti istjecanja u površinske vode ili ukoliko postoji akvifer pitke vode.

e) Nulti tekući odljev

To je potpuno eliminiranje tekuće faze na kraju postupka obrade slojne vode. Odlaganje krutog otpada ne smije utjecati na površinske ili podzemne vode.

5. PRIMJERI OBRADE I ZBRINJAVANJA PROIZVEDENE VODE U PRAKSI

U SAD je posljednjih godina zbog hidrauličkog frakturiranja, nužnog za proizvodnju ugljikovodika iz ležišta male propusnosti (šejlova), istaknuta potreba za zbrinjavanjem proizvedene vode. U nastavku su prikazani neki primjeri obrade proizvedene (slojne) vode.

a) Permijski sliv, Teksas, SAD

Ugljikovodici koji se proizvode su sirova nafta i plin iz šejla. Za obradu proizvedene vode koristi se uređaj koalescencijskog tipa. Može obraditi proizvedenu vodu s koncentracijom otopljenih krutih tvari od 285 000 mg/L te uklanja ugljikovodike, teške metale i suspendirane krute čestice (URL: www.halliburton.com, 17.5.2020). Jedinica je uglavnom u obliku kontejnera za rad na licu mjesta. Funkcionira na principu koalescencije suspendirane krute tvari u vodi. Kada kontaminirana voda prolazi kroz elektrokoalescencijske ćelije (slika 5-1.), anoda ispušta pozitivno nabijene ione koji se vežu na negativno nabijene koloidne čestice u vodi što rezultira koalescencijom. Suspendirane tvari putuju na vrh odakle se uklanjaju. Time se postiže dovoljna kvaliteta vode potrebna za ponovnu upotrebu, u ovom slučaju, za frakturiranje. Frakturiranje obrađenom proizvedenom vodom uspoređeno je s dotadašnjim frakturiranjem s dopremljenom svježom vodom i utvrđene su tek neznatne razlike. S obzirom da se na ovaj način izbjegavaju troškovi transporta i odlaganja, a učinak je isti kao pri korištenju svježe vode ovo rješenje se pokazalo vrlo pogodnim.



5-1. Elektrokoalescencijske ćelije unutar kontejnera na terenu (Dahm i Chapman, 2014)

b) Barnhart, Teksas, SAD

Nestašica vode u Zapadnom Teksasu dovodi do potrebe za inovativnim rješenjima. Jedna od kompanija koja djeluje na ovom području je za svoj projekt eksploatacije ugljikovodika uvela zatvoreni sustav koji koristi samo bočatu i recikliranu proizvedenu vodu u operacijama hidrauličkog frakturiranja. Bočata voda iz tamošnjeg akvifera se odvodi u skladišne bazene (slika 5-3.) i prije nego se koristi, biološki se obrađuje s ciljem uklanjanja bakterija (slika 5-2). Proizvedena voda zatim se tretira s ciljem uklanjanja sulfata, magnezija, željeza, bakterija i velikih krutih čestica koje potencijalno mogu oštetiti pumpe te se po potrebi omekšava. Temelj obrade čini proces povratne osmoze.



5-2. Biološka obrada (Dahm i Chapman, 2014)



5-3.“Jezero“ za skladištenje proizvedene vode (Dahm i Chapman, 2014)

c) Pinedale, Wyoming, SAD

Zbog striktnih zakonskih uvjeta u vezi odlaganja proizvedene slojne vode, u ovo se postrojenje dovodi voda proizvedena s različitih eksploatacijskih polja. Od pristigle vode, 75% se obrađuje i šalje natrag na bušotine u svrhu hidrauličkog frakturiranja, a 25% ide na daljnju obradu te se odlaže u rijeku. Pri obradi vode najznačajniji su membranski (slika 5-4.) i flotacijski procesi (slika 5-5).



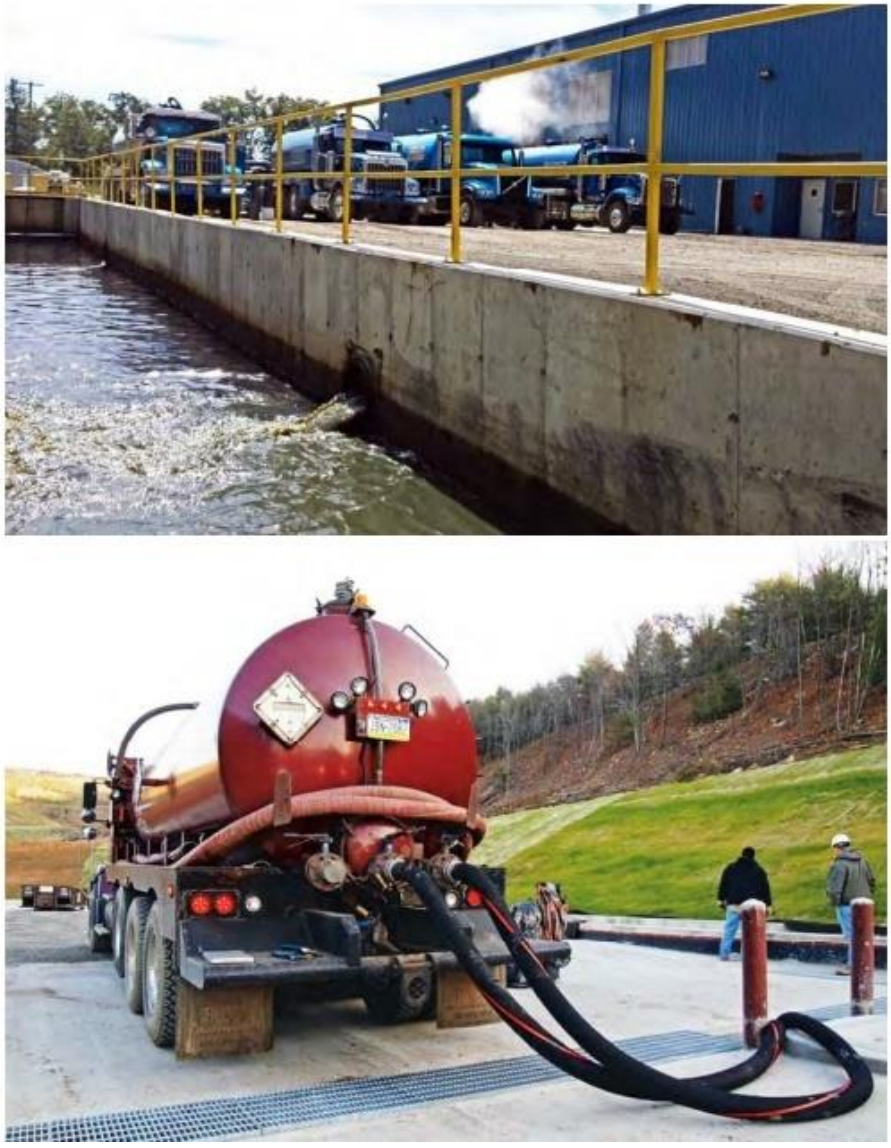
5-4. Ćelije za povratnu osmozu (Dahm i Chapman, 2014)



5-5. Flotacijska jedinica na terenu (Dahm i Chapman, 2014)

d) Clarin i McKean, Pennsyilvania

Postrojenja Clarin i McKean koriste destilacijski proces pri obradi proizvedene vode. Obrada se temelji na tehnologiji desalinizacije s ciljem proizvodnje destilirane vode izmjenom topline. Ulazna voda isparava u jednoj ćeliji, a kondenzira u drugoj kao destilirana voda. Između ćelija je zid za prijenos topline. Ovo postrojenje može obraditi približno 16000 L/dan proizvedene vode s koncentracijama od 60 000 mg/L otopljenih čestica (Dahm i Chapman, 2014). Zahtjevi sustava za energijom su mali jer se čišćenje ostvaruje pri tlaku medija i na niskim temperaturama. Na slikama 5-6. je prikazano kako izgleda dovod vode na obradu.



5-6. Dovod vode na obradu (Dahm i Chapman, 2014)

6. ZAKLJUČAK

Tijekom radnog vijeka bušotine dobivaju se velike količine proizvedene vode koja se sastoji od prirodne slojne vode, kao i vode utisnute u ležište s ciljem povećanja iscrpka. Proizvedena voda sadrži razne kemijske spojeve i mnogi od njih su otrovni. Tehnologije i strategije koje se koriste pri rukovanju proizvedenom (slojnom) vodom imaju tri cilja, a to su: minimaliziranje, recikliranje tj. ponovno korištenje (utiskivanje za podržavanje tlaka u ležištima, navodnjavanje polja itd.) i odlaganje. Danas je postalo vrlo važno obraditi i nastojati ponovno iskoristiti proizvedenu vodu, s obzirom na sve strože zakone u svezi zaštite okoliša. Kada se bira način obrade, prvi korak je određivanje sastava vode. Udio nafte i plina u vodi uvelike ovisi o načinu pridobivanja ugljikovodika. Svojstva proizvedene vode, zajedno s faktorima utjecaja na okoliš, ekonomskim faktorima i lokalnim zakonskim regulativama odredit će optimalan način tretiranja proizvedene (slojne) vode. Jako je bitno uzeti u obzir i koncept Nultog tekućeg odljeva, koji podrazumijeva izbjegavanje nastanka zagađenog toka i samim time minimaliziranje otpada. Najbolja opcija poslije obrade vode je njena ponovna upotreba, no za to je potrebno zadovoljiti brojne parametre. S obzirom da postoji veliki broj različitih načina i tehnologija obrade, jako je bitno znati što je točno potrebno eliminirati, s obzirom da ih je većina fokusirana na odstranjivanje samo jedne vrste zagađivača. Između sličnih opcija uvijek je potrebno odabrati onu kod koje je manja potrošnja energije i reagensa te onu koja ima najmanji utjecaj na sastavnice okoliša. Sadašnje termičke tehnologije možda se u budućnosti više uopće neće koristiti s obzirom na značajan utrošak energije, osim ako se na neki način ne poboljšaju i reduciraju potrošnju. Membranskom obradom uspješno se uklanjaju ugljikovodici, no veliki problem predstavljaju začepljenja membrana. Makroporozna polimerna ekstrakcija bi mogla igrati veliku ulogu u obradi vode u budućnosti. Prednosti su nulti tekući odljev i puno manji energetskih troškovi u usporedbi s termalnom obradom, no zasad je problem velika cijena postupka. Napredni oksidacijski procesi imaju sjajne rezultate s obzirom da hidroksilni radikali mogu gotovo u potpunosti rastaviti organske spojeve, mineralizirati ih ili pretvoriti u manje spojeve, pogodnije za biodegradaciju pod eventualnom biološkom obradom. Također, na tržištu se mogu naći neke komercijalne tehnologije i strojevi za obradu, no većina njih je napravljena za vodu specifičnog sastava, uglavnom za određeno polje koje se eksploatira. Stoga bi rješenje za obradu proizvedene (slojne) vode trebao bi biti integrirani proces koji spaja više načina odstranjivanja više vrsta zagađivača. To bi uključivalo

primjerice fizikalnu obradu za uklanjanje nafte i plina, praćenu membranskom ultrafiltracijom, kemijsku obradu za eliminiranje otopljenih opasnih organskih spojeva i konačno povratnu osmozu za eliminiranje soli. Količina vode proizvedene tijekom eksploatacije nafte i plina predstavlja nusprodukt koji je donedavno predstavljao veliku brigu i trošak no novim tehnologijama, koje omogućavaju njenu alternativnu upotrebu, ona polako prestaje biti problem.

7. LITERATURA:

1. DAHM, K., CHAPMAN, M., 2014. Produced Water Treatment Primer: Case Studies of Treatment Applications.*RECLAMATION Managing Water in West.*
2. JIMENEZ, S., MICO, M. M., ARNALDOS, M., MEDINA, F., CONTRERAS, S., 2017. State of the art of produced water treatment. *Chemosphere,* 192(2018), pp. 186-208.
3. SIMON, K., 2018. Bilješke s predavanja. Sabiranje i transport nafte i plina 1: *Obrada slojne vode*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

Web izvori:

4. ARTHUR, J.D., LANGHUS, B.G., PATEL, C. 2005. *Technical summary of oil & gas produced water treatment technologies.* ALL CONSULTING. LLC. Tulsa. Oklahoma. ULR: http://www.all-llc.com/publicdownloads/ALLConsulting-WaterTreatmentOptionsReport.pdf
5. HALLIBURTON. CleanWave Frack Flowback and Produced Water treatment. URL: https://www.halliburton.com/en-US/ps/stimulation/stimulation/water-solutions/cleanwave.html?node-id=h8cyv98a (17.5.2020.)
6. HEDAR, Y., BUDIYONO, 2018. Pollution Impact and Alternative Treatment for Produced Water. URL: https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2018/06/e3sconf_icenis2018_03004/e3sconf_icenis2018_03004.html (11.9.2020.)
7. MINISTARSTVO GOSPODARSTVA I ODRŽIVOG RAZVOJA. Konvencija o zaštiti morskog okoliša i obalnog područja Sredozemlja. URL: https://mzoe.gov.hr/o-ministarstvu-1065/djelokrug-4925/vode-i-more/konvencija-o-zastiti-morskoga-okolisa-i-obalnog-podrucja-sredozemlja-barcelonska-konvencija/1438 (11.9.2020.)
8. POLAR BEAR WATER TREATMENT OFFICE. FTE Process for Water Treatment. URL: http://www.polarbearwater.net/14273/index.html (14.5.2020.)

Izjavljujem da sam ovaj završni rad izradila samostalno na temelju stečenih znanja na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu služeći se navedenom literaturom.



Lucija Čatlak

KLASA: 402-04/20-01/74
URBROJ: 251-70-03-20-3
U Zagrebu, 01.09.2020.

Lucija Čatlak, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM: 602-04/20-01/74, UR. BROJ: 251-70-12-20-1 od 22.04.2020. godine priopćujemo temu završnog rada koja glasi:

OBRADA I ZBRINJAVANJE VODE PROIZVEDENE TIJEKOM EKSPLOATACIJE UGLJIKOVODIKA

Za voditeljicu ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o završnom ispitu dr. sc. Katarina Simon, redovita profesorica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Voditeljica

(potpis)

Prof. dr. sc. Katarina Simon

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za završne i diplomske ispite

(potpis)

Doc. dr. sc. Vladislav Brkić

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor Kuhinek

(titula, ime i prezime)