

Nuove tecnologie per il trattamento delle acque di produzione derivanti dall'estrazione di petrolio e gas

NICOLA GALLUCCI¹

¹Affiliation not available

Abstract

Nell'industria estrattiva di petrolio e gas, il trattamento di acqua di produzione rappresenta un problema di non poco conto, data l'alta concentrazione di sali ed oli. Esistono, ad oggi, diversi metodi atti alla rimozione degli oli, delle particelle in sospensione, del ferro ed alla dissalazione. Tra questi, l'impiego di membrane è sempre più diffuso. Le membrane ceramiche portano con sé diverse problematiche relative all'esiguo flusso d'acqua. Per ovviare a tale limitazione, sono state effettuati diversi studi per migliorarne le prestazioni. Questo articolo si focalizza sull'espone le diverse prove effettuate per il miglioramento della tecnologia. Principalmente, le modifiche effettuate alle membrane sono di due tipologie: modifiche dei materiali utilizzati per la fabbricazione della membrana oppure modifiche tramite rivestimento in nanoparticelle a formare un materiale composito.

Introduzione

L'acqua di produzione è il principale sottoprodotto derivante dal processo di estrazione di petrolio e gas. Contiene una miscela di composti organici ed inorganici, microorganismi e metalli pesanti ^{1,2,3} che possono avere un impatto negativo sull'ambiente ⁴. Note le caratteristiche delle acque di produzione, e dati gli stringenti limiti di emissione in acque superficiali ed in fognatura, come enunciati nel Testo Unico Ambientale, D.Lgs 152/06, Parte Terza, Allegato 5, Tabella 3 e, in ambito euro-

peo, dalla Direttiva Quadro Europea (Water Framework Directive)^{5,6,7,8}, vengono impiegati diversi metodi atti alla rimozione degli oli e delle particelle in sospensione^{9,10}. Si annoverano: gli idrocycloni, i carboni attivi, filtri a letto profondo, aerazione e sedimentazione, precipitazione, scambio ionico, dissalazione termica, elettrodialisi, air-stripping, coagulazione e flocculazione. Attualmente, tecnologie come gli idrocycloni e i carboni attivi sono largamente utilizzati per la separazione dei solidi e la rimozione di sostanze organiche presenti nell'acqua di produzione¹¹. Un'alternativa a queste tecnologie consiste nell'impiego di membrane, sempre più diffuse nell'industria¹². Le membrane possono essere classificate in: organiche (costituite da polimeri) ed inorganiche (metalliche, ceramiche). Le membrane polimeriche sono largamente usate dato il loro basso costo e fabbisogno energetico, oltre all'elevata efficienza di rimozione degli oli.

Stato dell'arte

Gli studi di seguito esposti sono focalizzati nell'apportare modifiche alle caratteristiche della membrana tramite l'introduzione di nuovi composti nel processo di produzione oppure tramite diverse tecniche di produzione. Nello studio condotto da¹⁴ polifenilensulfone solfonato (PPSU) è stato utilizzato come base per la fabbricazione di membrane ultrafiltranti (UF) a fibra cava con fori a disposizione triangolare (TBF). Sono state studiate le prestazioni di rimozione degli oli e la tendenza al fouling delle membrane TBF per la separazione olio/acqua. I flussi critici e di soglia delle membrane UF in TBF sono stati determinati in funzione del grado di solfonazione mediante esperimenti ad incrementi di pressione. È interessante notare come i TBF solfonati hanno mostrato sempre flussi di permeato più elevati e una resistenza totale inferiore rispetto alle membrane in PPSU non modificate. Le membrane solfonate sono meno soggette a fouling e sono più facili da rigenerare. Dopo l'UF attraverso le membrane TBF, l'acqua permeata è apparsa abbastanza pulita

con bassa torbidità e alta rimozione di TOC maggiore del 95.4%. La ricerca portata avanti da ¹⁵ si è invece focalizzata sull'utilizzo di cinque diverse membrane tra cui due membrane per microfiltrazione (MF) in polisulfone PS (0.1 μm) e PS (0.2 μm) e tre membrane per ultrafiltrazione (UF) poliacrilonitrile PAN (20 kDa), PS (30 kDa) e PAN (100 kDa). Il flusso di permeazione finale delle acque reflue oleose è stato determinato per ciascuna membrana (76.0, 73.1, 53.7, 32.1 e 96.2 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$, rispettivamente). La membrana UF PAN (100 kDa) è risultata efficace e adatta al trattamento delle acque reflue oleose mostrando un'adeguata rimozione di oli e grassi (97.2%), rimozione di TSS (94.1%), rimozione di TDS (31.6%), riduzione della torbidità fino al 96.4%, un alto flusso di permeazione (96.2 $\text{L/m}^2 \text{h}$), una media resistenza al fouling (60%) rispetto alle altre membrane. Infine, l'ultimo studio preso in considerazione che tratta la modifica delle membrane nel processo di produzione è stato condotto da ¹⁶ utilizzando ossido d'alluminio (Al_2O_3) e biossido di titanio TiO_2 con diverse dimensioni dei pori, dalla microfiltrazione (MF) alla nanofiltrazione (NF), ed è stato possibile raggiungere fino al 99% di rimozione degli oli se usati in combinazione. Mirando allo studio delle velocità di flusso medie e dell'efficienza di rimozione dell'olio e del carbonio organico totale (TOC), le velocità di flusso incrociato attraverso le membrane erano nell'intervallo 0.6-1.3 m s^{-1} . Il flusso di permeato è variato da 3.4 a 3300 $\text{L (h m}^2 \text{bar)}^{-1}$ ad una pressione trans-membrana di 1 bar e una temperatura dell'acqua di alimentazione di 60°C. Utilizzando una membrana MF (0.1 μm) e una modello di soluzione di acqua di produzione, il flusso di permeato è diminuito da 1150 a 200 $\text{L (h m}^2)^{-1}$ dopo 5 ore. Utilizzando una membrana UF (0.05 μm), è stata ottenuta la rimozione dell'olio fino al 99% e la rimozione del TOC fino al 39%.

D'altra parte, diversi studi si sono focalizzati nell'apportare modifiche alla superficie delle membrane ceramiche nell'interesse di migliorare la loro capacità di rimozione degli oli come così come l'incremento del flusso. ¹⁷ ha sperimentato l'uso di nanoparticelle di ossido di grafene (GO) per modificare la membrana ceramica commerciale in ossido di alluminio Al_2O_3 e si è riuscito ad ottenere un flusso più elevato ed una rimozione migliore degli oli. L'ossido di grafene ha ricoperto in modo omogeneo la superficie dei pori della membrana. Durante il trattamento dell'emulsione

olio/acqua, i flussi di permeazione dell'acqua delle membrane non modificate e modificate sono risultati essere rispettivamente di circa 522 e 667 l h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ dopo 150 min. Il flusso della membrana modificata è maggiore di circa il 27,8% rispetto a quello della membrana non modificata. I risultati sperimentali della microfiltrazione in emulsione olio/acqua dimostrano anche che la membrana modificata mostra una maggiore rimozione dell'olio rispetto alla membrana non modificata (98.7% contro 98.1%). Tutto ciò indica che la modifica dell'ossido di grafene svolge un ruolo cruciale e conferisce alla membrana eccellenti prestazioni di separazione olio/acqua. La ricerca condotta da ¹⁸ ha utilizzato sempre membrane in ossido di alluminio Al₂O₃, ma questa volta sono state rivestite con biossido di titanio TiO₂ utilizzando il metodo di preparazione in situ per aumentare il carattere idrofilo della superficie della membrana. Dopo i test, l'efficienza di rimozione dell'olio e il flusso della membrana modificata ha superato quello della membrana non rivestita. I risultati mostrano che la membrana ceramica modificata da una soluzione 2 mol L⁻¹ di Ti(SO₄)₂ è la più adatta nel processo MF. Nelle seguenti condizioni di funzionamento: velocità del flusso incrociato di 5 m s⁻¹, pressione trans-membrana di 0,16 MPa, temperatura di alimentazione di 401°C, la membrana modificata ha un flusso migliore, superiore a quella non modificata. La concentrazione di olio del filtrato non è superiore a 10 mg L⁻¹ se la concentrazione di olio dell'alimentazione non è superiore a 4 g L⁻¹, indicando che la membrana di microfiltrazione ceramica modificata può essere applicata direttamente nel trattamento di un'emulsione olio-acqua. ¹⁹ ha sperimentato l'aggiunta, nel processo di produzione, di carboni attivi (AC) alla polvere di ossido di alluminio per formare una nuova membrana ibrida. La membrana ibrida Al₂O₃/AC ha una rete complessa sviluppata in micro e nano canali che ne ha aumentato la porosità di due volte rispetto ad una membrana Al₂O₃ pura. L'aumento della porosità della membrana ne ha migliorato le caratteristiche, ottenendo una maggiorazione dell'area superficiale per il percorso di filtrazione. La membrana ha mostrato un'efficienza di rimozione degli oli molto elevata (oltre il 99%) da un'emulsione olio in acqua stabilizzata da un tensioattivo. In generale la membrana ha anche mostrato un flusso di permeato migliorato rispetto alla membrana Al₂O₃ pura. La riduzione dell'angolo di contatto

con l'acqua riduce anche la formazione dello strato di olio sulla superficie della membrana, determinando un flusso di permeato più elevato e quindi una maggiore efficienza di rimozione per la membrana ibrida. I risultati hanno mostrato che l'incorporazione di AC nella matrice Al_2O_3 ha aiutato nella rimozione delle goccioline di olio idratate dalla superficie della membrana, riducendo così l'incrostazione e la formazione di film sulla superficie della membrana Al_2O_3/AC . Nello studio diretto da ²⁰ è stata sperimentata l'aggiunta di nanoparticelle di silice (SiO_2) ad una dispersione di grafene acquosa (GO) e le membrane sono state fabbricate utilizzando la filtrazione sottovuoto in un'unica fase. Grazie all'aggiunta di nanoparticelle di SiO_2 , lo spazio interstrato degli strati di ossido di grafene (GO) è stato espanso, consentendo a questa membrana composita di separare una varietà di emulsioni olio-acqua con flusso elevato ($> 4550 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$), un miglioramento di 2 ordini di grandezza rispetto alla membrana GO pura e anche superiore rispetto alle membrane più commercializzate. Le nanoparticelle di SiO_2 interagiscono anche con i singoli strati di GO per conferire alla membrana maggiore idrofilia e oleofobia, impedendo alle gocce di olio di permeare attraverso la membrana. Di conseguenza, le membrane composite mostrano un'elevata rimozione degli oli ($> 99%$) per diversi tipi di emulsioni olio-acqua. Infine, nella ricerca condotta da ²¹, membrane commerciali in biossido di titanio (TiO_2) sono state rivestite a 4 diverse concentrazioni di silice (SiO_2) (M1=0.25%, M2=0.50%, M3=0.75% e M4=1.0% in peso). È stato riportato un flusso d'acqua di 817, 2724, 3636, 627 e 1292 $L m^2 h^{-1}$ (LMH), un angolo di contatto pari a 75°, 50°, 40°, 24°, 0° e carbonio organico totale (TOC) nei campioni di acqua trattata pari a 11, 9, 10, 13, 28 $mg L^{-1}$ per le membrane alle concentrazioni di 0.25%, 0.50%, 0.75% e 1,0% in peso e la membrana "di controllo" priva di rivestimento. Si è evidenziata una disomogeneità nel rivestimento, ma ciò non ha comportato alcun svantaggio, dato che le membrane rivestite hanno avuto prestazioni migliori. I test prestazionali hanno evidenziato come il flusso d'acqua sia raddoppiato nel campione M1 e triplicato nel campione M2 (che ha mostrato i migliori risultati) rispetto al campione di controllo μ privo di rivestimento in silice. Nei campioni M3 e M4 si è visto un decremento del flusso d'acqua, probabilmente causato dall'elevata concentrazione di silice che ha

ostruito i pori della membrana. Si può concludere affermando che le membrane commerciali in biossido di titanio rivestite in nanoparticelle di silice hanno un grande potenziale nella rimozione di oli dalle acque reflue industriali.

Conclusioni

I risultati ottenuti dai diversi studi esposti nell'articolo mostrano il profondo interesse da parte della comunità scientifica nel trattamento delle acque di produzione tramite l'impiego di membrane. La varietà dei materiali di cui sono composte le membrane e la flessibilità attestata da queste ultime nell'utilizzo di tecniche di produzione innovative dimostra quanto sia ampio il campo di sperimentazione. In particolare, la ricerca si sta focalizzando nella tecnica del rivestimento delle membrane tramite nanoparticelle, che sembra stia dando i migliori riscontri nella rimozione degli oli nelle acque di produzione. Dati i promettenti risultati, ci si aspetta, in futuro, che l'impiego di tali tecnologie diventi la norma nel campo del trattamento delle acque di produzione.

References

1. Zhao, S., Huang, G., Cheng, G., Wang, Y. & Fu, H. Hardness COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to Reverse Osmosis membranes. *Desalination* **344**, 454–462 (2014).
2. Viruses in wastewater: occurrence, abundance and detection methods. *Science of The Total Environment* **745**, (2020).
3. Synthesis of super hydrophilic cellulose-alpha zirconium phosphate ion exchange membrane via surface coating for the removal of heavy metals from wastewater. *Science of The Total Environment* **690**, (2019).
4. Igunnu, E. T. & Chen, G. Z. Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies* **9**, 157–177 (2012).
5. V. Naddeo, G. K. Water, energy and waste: The great European deal for the environment. *Science of The Total Environment* **764**, (2021).

- 6.V. Naddeo, V. B., T. Zarra. A comparative approach to the variation of natural elements in Italian bottled waters according to the national and international standard limits. *Journal of Food Composition and Analysis* **21**, (2008).
- 7.River water quality assessment: A comparison of binary- and fuzzy logic-based approaches. *Ecological Engineering* **47**, (2012).
- 8.Dynamic and embedded evaluation procedure for strategic environmental assessment. *Land Use Policy* **31**, (2013).
- 9.Removal of Pharmaceuticals from Wastewater by Intermittent Electrocoagulation. *Water* **85**, (2017).
- 10.D. Scannapieco, V. B., V. Naddeo. Sustainable power plants: A support tool for the analysis of alternatives. *Land Use Policy* **36**, (2014).
- 11.Munirasu, S., Haija, M. A. & Banat, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review. *Process Safety and Environmental Protection* **100**, 183–202 (2016).
- 12.Alzahrani, S. & Mohammad, A. W. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. *Journal of Water Process Engineering* **4**, 107–133 (2014).
- 13.Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. *Journal of Water Process Engineering* **28**, (2019).
- 14.Oil/water separation via ultrafiltration by novel triangle-shape tri-bore hollow fiber membranes from sulfonated polyphenylenesulfone. *Journal of Membrane Science* **476**, (2015).
- 15.Experimental performance evaluation of polymeric membranes for treatment of an industrial oily wastewater. *Desalination* **262**, (2010).

- 16.Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment. *Desalination* **245**, (2009).
- 17.The improved oil/water separation performance of graphene oxide modified Al₂O₃ microfiltration membrane. *Journal of Membrane Science* **476**, (2015).
- 18.Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion. *Journal of Membrane Science* **456**, (2014).
- 19.Novel hybrid ceramic/carbon membrane for oil removal. *Journal of Membrane Science* **559**, (2018).
- 20.One-step preparation of GO/SiO₂ membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsion. *Journal of Membrane Science* **553**, (2018).
- 21.Preparation of TiO₂/SiO₂ ceramic membranes via dip coating for the treatment of produced water. *Chemosphere* **273**, (2021).

Figure Captions

Figure 1. Estrazione di petrolio tramite pompa a cavalletto (<https://unsplash.com/photos/GrmwVnVSSdU>).

Figure 2. Componenti principali delle acque di produzione ¹³ e relativi limiti di emissione in acque superficiali D.Lgs 152/06, Parte Terza, Allegato 5, Tabella 3.

Figures



Figure 1: Estrazione di petrolio tramite pompa a cavalletto (<https://unsplash.com/photos/GrmwVnVSSdU>).

Parametri	Concentrazione	Limiti di emissione in acque superficiali
	min-max [mg L^{-1}]	[mg L^{-1}]
SST	1.2-1000	80
COD	1220-2600	160
BOD5	75-2870	40
Grassi ed oli	2-560	20
Idrocarburi	17-30	5
Fenoli	0.001-10000	0.5

Figure 2: Componenti principali delle acque di produzione ¹³ e relativi limiti di emissione in acque superficiali D.Lgs 152/06, Parte Terza, Allegato 5, Tabella 3.