

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA PARA TRATAMENTO DE AGUA DA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO USANDO HYSYS

AUTORES:

Caroline Maria Bezerra de Araujo¹, Maurício Alves da Motta Sobrinho²

INSTITUIÇÃO:

^{1,2} Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA PARA TRATAMENTO DE AGUA DA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO USANDO HYSYS

Abstract

The importance of oil and natural gas in modern civilization is well known. However, oil and gas production processes generate large volumes of wastewater, representing a risks, due to its high level of toxicity. Among the main types of wastewater generated during oil exploration, produced water is the one with bigger volume. Such effluent could be reused as long as placed within the reuse standards. In this context, several methods have been used to treat produced water. Among them, it can be mentioned the Advanced Oxidation Processes (AOP). AOP have high potential for use, both because it is ease of operation, and for the quality of the effluent obtained. This study aims to examine the use and application of photo-Fenton process and oxidation with sodium Ferrate as alternatives for the treatment of produced water at industrial scale. Analyses were performed by simulation using Aspen HYSYS software, from data obtained experimentally. The work aims to analyse the feasibility of completing the Scale up the process, hitherto carried out in laboratory scale; focusing on the achievement of their mass and energy balances corresponding to each system, as well as in the design of the equipment used. For the treatment of produced water through advanced oxidation with ferrate using HYSYS, it took a reactor operating at 11% conversion, five bombs, three heat exchangers, plus two oxidation tank, being necessary 117MW of energy to operate the proposed system, generating 5000ton/h of effluent. For simulations involving the use of photo-Fenton process for treating produced water by comparing the photo-Fenton process with a system with three reactors in series, the system containing reactors in series was in general more efficient. Making a comparison between the systems photo-Fenton and photo-Fenton-like process both initially appear to be equally effective. However, since the residence time for the photo-Fenton-like system are higher, the volumes of the reactors also used increase, representing higher cost of project. In addition, the material used to construct the reactor in photoFenton-like process has to allow the passage of UV/visible light, which can process more expensive, making it less viable. Overall, at the end of each process, all the proposed systems had lower TOG values than the limit established by resolution CONAMA430/11.

Key-words: Advanced Oxidation Processes, Produced Water Treatment, Simulation, AspenHYSYS.

Introdução

A importância de petróleo e gás natural na civilização atual é bastante conhecida. Entretanto, como a maioria das atividades de produção industrial, processos de produção de petróleo e gás também geram elevados volumes de efluentes líquidos. Além disso, resíduos da indústria do petróleo, em sua maioria, apresentam riscos à saúde humana por apresentarem alto grau de toxicidade. Nesse contexto, o descarte de efluentes de forma adequada e que não venha trazer riscos à sociedade nem ao meio ambiente, tem se tornado um problema bastante preocupante. (AHMADUN *et al.*, 2009; ROCHA, 2010)

Dentre os principais efluentes gerados durante a exploração do petróleo, o que é obtido em maior quantidade, sendo assim o resíduo de maior volume gerado ao longo do processo é a chamada água de produção do petróleo. Trata-se de um efluente associado ao óleo e gás produzidos durante as atividades de extração do petróleo, contendo uma vasta gama de compostos orgânicos e inorgânicos diferentes para cada fonte de petróleo (MENDONÇA, 2011; AIDAR, 1999).

Inúmeros métodos têm sido estudados para o tratamento da água de produção, contudo poucos estão disponíveis para a degradação de poluentes que não gerem novos resíduos. Dentre estes, é possível citar os Processos de Oxidação Avançada (POA), que por sua vez apresentam elevado potencial de

utilização, não apenas devido à facilidade de operação, mas também pela qualidade obtida dos efluentes. Os POA possibilitam que o poluente não seja apenas transferido de fase, mas sim destruído, transformando-se em CO₂, ânions inorgânicos e água, por meio das reações de degradação envolvendo agentes oxidantes transitórios. Dessa forma, o método baseia-se na geração do radical hidroxila, que se caracteriza por ser um agente oxidante forte, não específico, que reage com a maioria das moléculas orgânicas e biológicas (BENATTI, TAVAREZ, TONIOLO, 2004; NOGUEIRA, 2010; ROCHA, 2010).

Diante do que foi apresentado, percebe-se a importância de se conseguir a viabilização do tratamento de resíduos provenientes da indústria petrolífera através de novos métodos e novas tecnologias que não promova a ocorrência de prejuízos ambientais. (SOUSA, 2010).

O presente trabalho tem como principal objetivo analisar o uso e a aplicação de Processos Oxidativos Avançados e do ferrato de sódio como uma alternativa ao tratamento da água de produção de petróleo em escala industrial. A maior parte das análises foram realizadas por meio de simulação, utilizando o software *Aspen HYSYS* com o objetivo de analisar a viabilidade de se realizar um *Scale up* do processo até então feito apenas em escala laboratorial; focando na obtenção do dimensionamento dos equipamentos utilizados no processo, correspondentes a cada sistema.

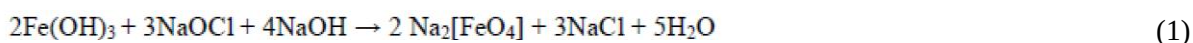
Metodologia

A maior parte das análises de dimensionamento dos sistemas propostos para o tratamento da água de produção de petróleo em escala industrial foi feita utilizando-se o software de simulação *Aspen HYSYS 2006* da Aspen Technology Inc.

Em relação ao projeto para o tratamento da água de produção utilizando ferrato de sódio, propôs-se um sistema simples, utilizando-se o valor para vazão do efluente real gerado na Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos (UTPF) Potiguar, igual a 120000 m³/dia. Também se considerou para efeito de cálculos, a composição do óleo presente na amostra de água de produção segundo o que consta na literatura. (AKPAN, 2013; GARBADO, 2007; MENDONÇA, 2011).

Para as etapas de acidificação da água (esta que está presente tanto no tratamento via ferrato de sódio quando por foto-Fenton) e de produção do oxidante a base de ferrato de sódio, utilizaram-se proporções de acordo com os dados de laboratório apresentados por Mendonça (2014). Além do pH 3, também considerou-se nesta etapa temperatura igual a 28°C, 1 atm de pressão e a concentração de ferrato no meio igual a 2000 mg/L. Tais valores foram escolhidos com base nos resultados do planejamento experimental fatorial realizado também por Mendonça (2014), onde o valor do percentual de remoção de óleos e graxas final foi próximo a 95%.

Neste caso, a concentração do ferrato de 2000 mg/L foi proposta para uma situação hipotética, onde todos os reagentes fossem convertidos em produtos, o que de fato não ocorre. O rendimento da reação de produção do oxidante não ultrapassa 15%. Dessa forma, a real concentração do oxidante será então prevista no decorrer do processo de simulação. A equação que representa a reação de preparação do ferrato de sódio nas dadas condições propostas (via oxidação úmida) é dada a seguir:



A etapa referente à análise e dimensionamento dos tanques onde ocorreria a oxidação da água de produção de petróleo, utilizando ferrato de sódio, propriamente dita, não pôde ser realizada no simulador, uma vez que ainda há a necessidade de um estudo mais profundo sobre os mecanismos da oxidação de óleos e graxas pelo íon ferrato. Dessa forma, tanto os cálculos do balanço de massa, quanto os do dimensionamento dos tanques de oxidação foram feitos manualmente, com base

resultados obtidos para o percentual de remoção dos óleos e graxas em laboratório e no que se encontra atualmente na literatura sobre dimensionamento de tanques de desinfecção de efluentes, utilizando íon ferrato.

A reação que descreve o comportamento do ferrato de sódio em meio ácido é dada a seguir:



Na etapa do trabalho relativa à simulação do tratamento da água produzida em escala industrial utilizando POA, novamente fez-se uso do software Aspen Hysys para análises de dimensionamento e simulação. Assim como nos testes em laboratório realizados por Mendonça (2014), procedeu-se com a análise comparativa entre os processos foto-Fenton e foto-Fenton like. Para tanto, primeiramente fez-se uma análise comparativa para o processo foto-Fenton entre o sistema com um reator de oxidação e outro contendo três reatores em série com tempos residência iguais, onde os reagentes utilizados eram adicionados aos poucos. Com base no melhor resultado obtido da análise comparativa dos sistemas foto-Fenton, desenvolveu-se então um terceiro sistema representando o processo foto-Fenton like. A equação 3 a seguir apresenta a reação que ocorre, em geral, nos sistemas foto-Fenton.



Os reatores utilizados durante a simulação foram reatores de conversão em série, já que por problemas técnicos do próprio simulador, os reatores de mistura perfeita (CSTR) não estavam funcionando. No entanto, assumiu-se que os reatores de conversão se comportavam como CSTR no sistema.

Analogamente aos experimentos realizados por Mendonça (2014), os reagentes utilizados como oxidantes foram o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o sulfato ferroso (FeSO_4) – exceto no processo foto-Fenton like, onde a fonte de ferro utilizada seria o ferro endógeno do próprio efluente. As concentrações de Fe^{+2} e H_2O_2 utilizadas foram de 0,4 mM e 160 mM, respectivamente. O tempo de residência utilizado para o caso do processo foto-Fenton foi de uma hora e o tempo de residência no caso foto-Fenton like igual a 7 horas. A pressão dentro dos reatores seria constante, igual a 1 atm.

Resultados e Discussão

Como já comentado, na maior parte dos processos, foi utilizado o *software* de simulação Aspen HYSYS da Aspen Technology Inc. Todas as simulações foram realizadas utilizando o software Hysys 2006 em modo estacionário. O modelo termodinâmico escolhido foi o de Antoine. Em relação ao modelo escolhido, vale ressaltar que o HYSYS contém mais de 35 modelos matemáticos para equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido e cálculo de entalpias, entretanto neste caso optou-se por usar o de Antoine (geralmente utilizados para sistemas de baixa pressão que se comportam idealmente) pelo fato deste ter sido o que melhor se adequava aos sistemas propostos.

RESULTADOS DO PROJETO PARA O TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO FERRATO DE SÓDIO EM ESCALA INDUSTRIAL

Como já mencionado, nesta etapa, toda a parte de acidificação da água a pH 3, bem como a produção do oxidante, foram realizadas no simulador. Entretanto, devido a limitações técnicas, os tanques de oxidação não puderam ser dimensionados via simulação computacional.

Na figura 1 a seguir é apresentada uma visão geral do sistema proposto, não incluindo apenas os tanques de oxidação do ferrato de sódio; enquanto na tabela 1 subsequente, são mostrados os dados de projeto do reator de conversão em formato de um cilindro vertical, utilizado para a produção do ferrato de sódio.

Figura 1 - Representação do sistema proposto para o tratamento da água de produção de petróleo, utilizando ferrato de sódio como oxidante.

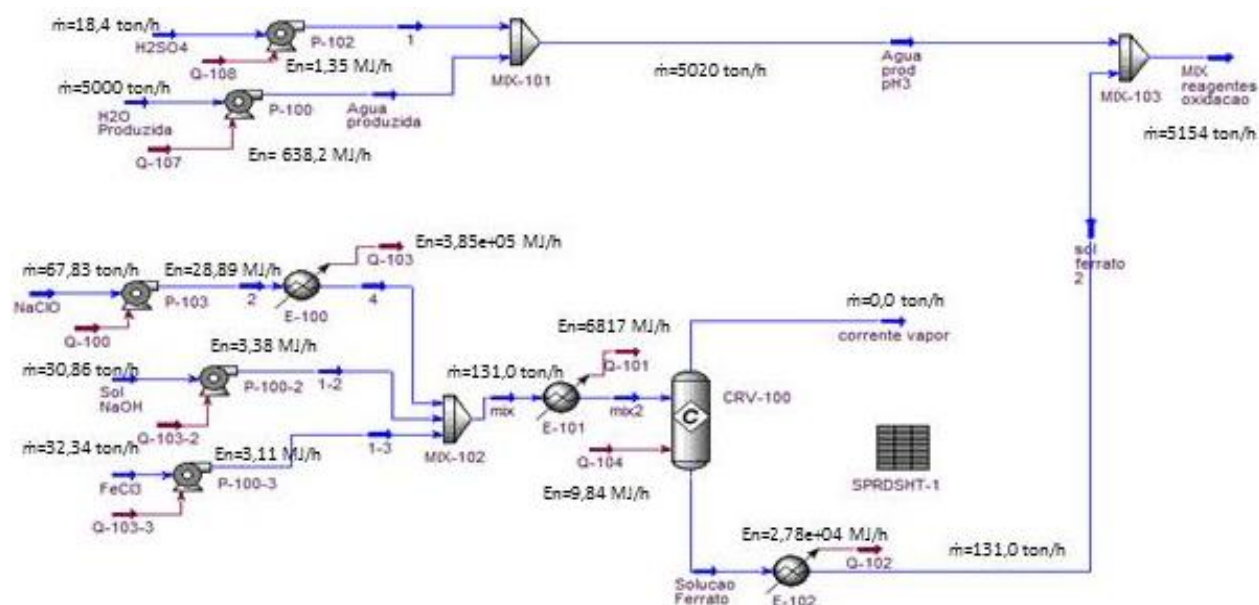


Tabela 1 - Dados de projeto do reator de produção de ferrato de sódio.

Parâmetros e Especificações	Valores
Volume do vaso (m ³)	115,3
Volume útil do reator (m ³)	57,65
Diâmetro do vaso (m)	4,608
Altura do vaso (m)	6,913
Temperatura de entrada dos reagentes (°C)	28,00
Temperatura de saída do reator (°C)	83,90
Energia requerida (kJ/h)	9840,7
Conversão (%)	11,07

Como pode ser visto por meio da figura 1, foram necessários ao todo 3 trocadores de calor, além de 5 bombas para que o sistema funcionasse, gerando 5154 ton/h de efluente tratado, sendo necessários cerca de $1,17 \cdot 10^5$ kW de energia para que o sistema operasse. Já em relação a tabela 1, além dos dados de projeto, pode-se observar também o valor real da conversão de reagentes em produtos, igual a 11%, valor bastante diferente do assumido inicialmente, igual a 100%.

Para o cálculo dos tanques de oxidação, admitiu-se que estes operariam em estado estacionário. De acordo com estudos realizados pela Rede Cooperativa de Pesquisas (2003) para sistemas de desinfecção de efluentes utilizando íon ferrato (VI), o uso de tanques de concreto armado (normalmente 2), tem sido o sistema mais econômico, com uma razão mínima de comprimento:largura do canal:altura líquida de 50:1:2. O tempo de residência limite para estas especificações, no entanto, seria de 0,5 h. Assim, apesar do tempo de residência neste trabalho ser bem maior (24 horas), decidiu-se extrapolar os valores do dimensionamento para o sistema proposto.

Logo, utilizando-se a relação proposta, procedeu-se então com o cálculo do volume útil total necessário para a etapa de oxidação, onde se obteve o valor do volume útil total igual a 123336 m³. Para o volume de cada tanque, tem-se então o valor do volume útil total dividido pelo número de tanques (dois), o que equivale a 61668 m³ cada. Logo, para o dado volume dos tanques, as dimensões equivalentes para cada tanque são de aproximadamente 8,51m de largura, 17,02m de altura líquida e 425,59m de comprimento.

Apesar dos valores das dimensões obtidas serem bastante elevados, acredita-se entretanto que estes podem estar de acordo com os elevados volumes de efluentes oleosos gerado por unidades produtoras de petróleo. Caso o sistema proposto fosse implantado em uma refinaria de médio porte por exemplo, cuja área normalmente fica entre 5 e 10 milhões de metros quadrados, sua área provavelmente não ocuparia nem 1% da área total da refinaria, visto que a área dos equipamentos juntos não chegaria a ultrapassar 10000 m².

RESULTADOS DO PROJETO PARA O TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Para as simulações envolvendo o uso de POA no tratamento da água de produção de petróleo, tem-se que comparando-se os processo foto-Fenton nos sistemas com um e com três reatores em série, o sistema contendo os reatores em série se mostrou em geral mais eficiente. Tal situação pode ser explicada pelo fato de que quanto maior a quantidade de reatores de mistura perfeita em série mais o sistema se assemelha a um reator tubular em termos de eficiência. Nesse aspecto, o sistema proposto para os reatores em série parece ser mais vantajoso, mesmo requerendo um número maior de reatores.

De acordo com os resultados obtidos na comparação dos sistemas foto-Fenton, prosseguiu-se então com a comparação entre os sistemas foto-Fenton e foto-Fenton like, ambos contendo 3 reatores em série. Os valores de dimensionamento obtidos para cada reator nesta etapa são dados nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Dados de projeto dos reatores foto-Fenton em série.

Parâmetros e Especificações	CRV-102	CRV-103	CRV-101
Volume do vaso (m ³)	1863	1866	1868
Volume útil do reator (m ³)	1677	1679	1681
Diâmetro do vaso (m)	11,65	11,66	11,66
Altura do vaso (m)	17,48	17,48	17,49
Temperatura de entrada dos reagentes (°C)	27,88	28,96	29,09
Temperatura de saída do reator (°C)	28,96	29,09	29,12
Conversão (%)	50,56	75,10	85,36

Tabela 3 - Dados de projeto dos reatores em série foto-Fenton like.

Parâmetros e Especificações	CRV-102	CRV-103	CRV-101
Volume do vaso (m ³)	13040	13060	13070
Volume útil do reator (m ³)	11740	11750	11770
Diâmetro do vaso (m)	22,29	22,30	22,31
Altura do vaso (m)	33,43	33,45	33,46
Temperatura de entrada dos reagentes (°C)	27,88	28,96	29,08
Temperatura de saída do reator (°C)	28,96	29,08	29,09
Conversão (%)	41,36	65,31	80,60

As figuras 2 e 3 a seguir mostram uma visão geral dos sistemas foto-Fenton e Foto-Fenton Like propostos.

Figura 2 - Fluxograma do sistema para o tratamento da água de produção utilizando o processo foto-Fenton com três reatores em série.

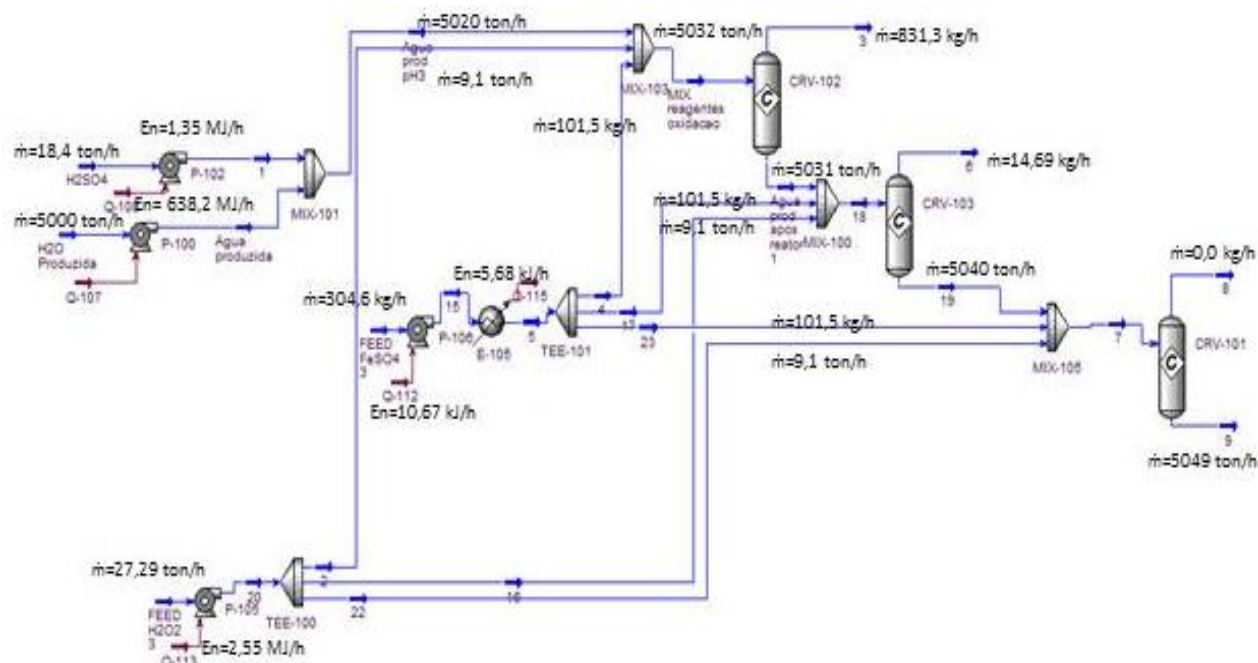
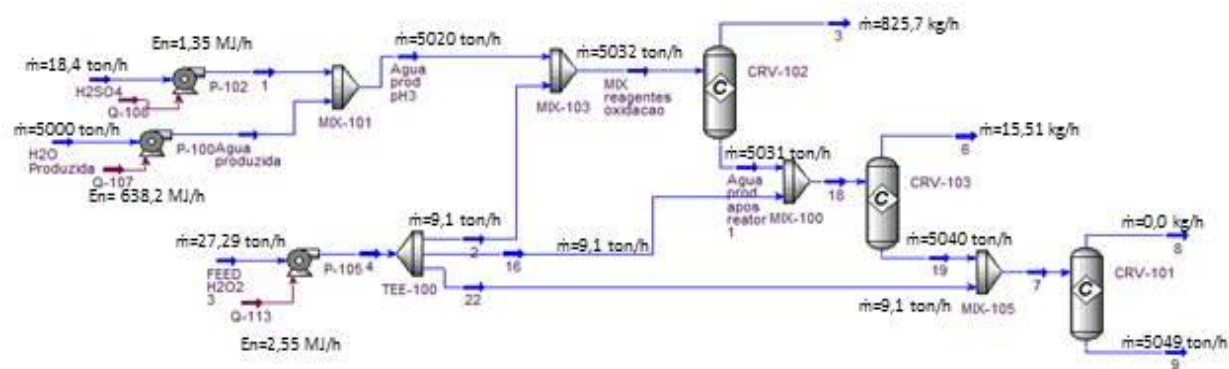


Figura 3 - Fluxograma do sistema para o tratamento da água de produção utilizando o processo foto-Fenton like com três reatores em série.



Pelos cálculos dos balanços de massa e energia, estima-se que são necessários cerca de 178,37 kW para que o sistema foto-Fenton opere, enquanto são gerados 5049 ton/h de efluente tratado, com TOG final de 0,0019 mg/L. Já para o sistema foto-Fenton like, estima-se que são necessários cerca de 178,36 kW para que o sistema proposto opere, enquanto são gerados cerca de 5049 ton/h de efluente tratado, com TOG final de 0,0028 mg/L. Comparando-se os valores da energia requerida e TOG em ambos os processos, os valores obtidos são praticamente idênticos.

Assim, inicialmente ambos os processos parecem ser igualmente eficientes. Entretanto, como os tempos de residência para o sistema foto-Fenton like são maiores, de acordo com os experimentos feitos em laboratório por Mendonça (2014), os volumes dos reatores utilizados também são maiores, representando um maior custo de projeto. Além disso, o material utilizado para construção do reator no processo foto-Fenton like teria que permitir a passagem da radiação UV-visível solar, o que poderia encarecer o processo, comprometendo até mesmo a viabilidade do mesmo. Assim, apesar do processo proposto utilizando radiação solar não apresentar custos referentes à fonte de radiação, o mesmo também pode vir a apresentar elevados custos de projeto, quando considerados os custos com material de construção dos reatores.

Conclusões

Em relação aos resultados obtidos na etapa de simulação e dimensionamento do processo de tratamento da água de produção utilizando ferrato de sódio em escala industrial, apesar dos valores do dimensionamento terem sido bastante elevados, acredita-se que estes possam estar de acordo com os elevados volumes de efluentes oleosos gerado por unidades produtoras de petróleo.

Para os resultados obtidos durante a simulação do tratamento da água produzida com processos foto-Fenton, tem-se que o sistema contendo 3 reatores em série foi mais eficiente, mesmo requerendo um número maior de reatores. Comparando-se os sistemas foto-Fenton e foto-Fenton like com 3 reatores em série, apesar de ambos os processos serem igualmente eficientes, como os tempos de residência para o sistema foto-Fenton like são maiores, os volumes dos reatores utilizados aumentaram, representando maior custo de projeto. Além disso, o material utilizado para construção do reator no processo foto-Fenton like tem que permitir a passagem da radiação solar, encarecendo o processo.

Como sugestão para futuros trabalhos, propõe-se que sejam feitos estudos mais detalhados a respeito dos mecanismos envolvidos na reação de oxidação do íon ferrato com n-alcanos, bem como dos próprios processos e suas respectivas limitações.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), à ANP e a Petrobras pelo apoio financeiro e ao Programa de Recursos Humanos ANP/Petrobras (PRH-28) pelo apoio acadêmico e científico.

Referências Bibliográficas

AHMADUN, Fakhru'l-Razi; PENDASHTEH, Alireza; ABDULLAH, Luqman Chuah; BIAK, Dayang Radiah Awang; MADAENI, Sayed Siavash; ABIDIN, Zurina Zainal. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170, 530–551, 2009.

AIDAR, Elizabeth; et. al. Evaluation of produced water toxicity from an oil maritime terminal through Skeletonema costatum toxicity tests. *Revista bras. oceanografia*, Vol. 47. Nº 2, 137-144, 1999.

BENATTI, Cláudia Telles; TAVARES, Célia Regina Granhen; TONIOLO, Fábio Souza. Aplicação dos sistemas Fe^{2+}/H_2O_2 E Fe^{3+}/H_2O_2 no tratamento de efluentes químicos. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, 2004, Florianópolis, SC. 11 p;

MENDONÇA, Érica Tatiane Rodrigues; FERREIRA, Joelma Moraes; MOTTA SOBRINHO, Maurício Alves. Tratamento da Água de Produção do Petróleo através de Processos Combinados. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales*, Vol. 6, Nº 1, 89-99, 2013.

MENDONÇA, Érica Tatiane Rodrigues. 108f. 2014. **Tratamento da Água de Produção de Petróleo por Flotação e Oxidação com íons Ferrato (VI)**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2014.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo; TROVO, Alam G.; SILVA, Milady Renata A.; VILLA, Ricardo D.; OLIVEIRA, Mirela C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 2, 400-408, 2007.

REDE COOPERATIVA DE PESQUISAS. **Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismos patogênicos e substâncias nocivas. Aplicações para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidroponia**. Programa de Pesquisas em Saneamento Básico – PROSAB. Espírito Santo, 2003.

ROCHA, Otidene Rossier Sá da. 112f. 2010. **Avaliação de Diferentes Processos Oxidativos avançados no tratamento de resíduos de petróleo**. Tese de Doutorado. Natal, RN: UFRN, 2010.

SOUZA, Magna Angélica dos Santos Bezerra. 149f. 2010. **Estudo da viabilidade da destilação solar para polimento de águas produzidas de petróleo**. Tese de Doutorado. Natal, RN: UFRN, 2010.