




## Kaya Gazı Ekstraksiyonu ve Kaya Gazı Atıksuyunun Arıtımı

\*<sup>1</sup>Hanife Sarı Erkan, <sup>1</sup>Nouha Bakaraki Turan, <sup>1</sup>Güleda Önkal Engin

<sup>1</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34220, Davutpaşa, Esenler, İstanbul, Türkiye,

hsari@yildiz.edu.tr, 

nahnouha87@hotmail.com, 

gengin@yildiz.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 02.04.2018

Kabul Tarihi: 16.11.2018

### Öz

Günümüzde kaya gazı yeni bir enerji kaynağı olarak ele alınmakta ve kaya gazı ekstraksiyonuna yönelik araştırmalar tüm dünyada hız kesmeden devam etmektedir. Düşey ve yatay sondajın birlikte kullanıldığı ekstraksiyon çalışmalarında kaya gazının açığa çıkarılabilmesi için kaya formlarına yüksek hacimlerde basınçlı su enjekte edilmektedir. Kaya formlarına enjekte edilen suyun geri çekilmesi ile kullanılan suyun yaklaşık %10'u ila %80'i atıksu olarak karşımıza çıkmaktadır. Oluşacak atıksu hacmini minimize edebilmek için kaya gazı atıksuyunun ön arıtımı yapılarak ekstraksiyon çalışmalarında yeniden kullanımı son derece önemlidir. Diğer yandan kaya gazı atıksuyu yüksek miktarlarda toplam çözünmüş katı madde, ağır metal, hidrokarbon ve organik madde içerir ve bu nedenle atıksuyun deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Bu derleme çalışmasında kaya gazı ekstraksiyonunda kullanılan yöntemler ve ekstraksiyon esnasında üretilen atıksuyun özellikleri ve arıtım metodları irdelenmiştir. Kaya gazı atıksuyunun mekanik buhar kompresyonu ile buharlaştırılması, membran distilasyonu, ters ozmos, ileri ozmos, ileri kimyasal arıtma yöntemleri ve biyolojik arıtma yöntemleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Kaya gazı ekstraksiyonu, kaya gazı atıksuyu, membran prosesler, ileri arıtma prosesleri, biyolojik arıtma

## Shale Gas Extraction and Treatment of Shale Gas Wastewater

\*<sup>1</sup>Hanife Sari Erkan, <sup>1</sup>Nouha Bakaraki Turan, <sup>1</sup>Guleda Onkal Engin

<sup>1</sup>Yildiz Technical University, Faculty of Civil Engineering, Department of Environmental Engineering, 34220, Davutpaşa, Esenler, İstanbul, Türkiye, hsari@yildiz.edu.tr, nahnouha87@hotmail.com, gengin@yildiz.edu.tr

### Abstract

Nowadays, shale gas is considered as a new source of energy and researches on shale gas extraction continue to increase all over the world. Shale gas extraction uses high volumes of pressurized water which are injected in the shale rock during the horizontal and vertical drilling. About 10% to 80% of the water injected into the rock forms returns back and emerges as wastewater. In order to minimize the volume of generated wastewater, a pre-treatment of shale gas wastewater is on a great importance making their reuse possible in extraction studies. On the other hand, shale gas wastewater contains the high amounts of total dissolved solids, heavy metals, hydrocarbons, and organic matter and it must be treated before being discharged. In this review, shale gas extraction methods, the properties and treatment methods of the wastewater produced during extraction were examined. The treatability of shale gas wastewater by evaporation with the mechanical vapor compression, membrane distillation, reverse osmosis, forward osmosis, advanced chemical treatment methods, and biological treatment methods have been investigated.

**Keywords:** Shale gas extraction, shale gas wastewater, membrane processes, advanced treatment processes, biologic treatment

## 1. GİRİŞ

Dünya genelinde toplam birincil enerji kaynaklarından olan doğal gaz (%21,3), petrol (%31,5) ve kömür (%28,8) üç ana fosil yakıt türüdür [1]. Doğal gaz, ulaşım, ısınma ve elektrik üretiminde kullanılan çevre dostu bir kaynaktır ve küresel enerji marketinde anahtar rol oynamaktadır [2, 3]. Kaya gazı konvansiyonel olmayan doğal gaz olarak karşımıza çıkmaktadır. Kaya gazı rezervuarlarında doğal gazın tutulması jeoloji ve geçirimsizlik gibi özelliklere ve gazın hareketinin engellenmesine bağlıdır [4-7]. Şeyl kaya formasyonu organik açıdan oldukça zengindir ve ince damarlı çökelmiş kayalardır. Sedimentlerin birikimi ve basınçlı sıkışma şeyl kayalarının ince tabaka bileşenlerini oluşturur. Kaya gazı, kaya formasyonunda organik çökelmelerin ve maddelerin anaerobik bozunmasıyla oluşan doğal bir gaz formudur [8]. Şeyl kayaları geçirimsizdir ve kayalarda gazın hareketinin oldukça fazla engellenmesi ve hapsedilmesi söz konusudur [9].

2000'li yılların başlangıcından beri yatay sondaj ve hidrolik çatlatma yöntemi kullanılarak elde edilen kaya gazı, dünya genelinde doğal gaz ve petrol fiyatlarında düşümlere yol açmıştır. İlk olarak Amerika'da başlayan kaya gazı ekstraksiyonu hızla diğer ülkelerde de öncelikli araştırma planlarına dâhil edilmiştir ve Amerika'nın ardından İngiltere, Polonya ve Çin'de de kaya gazı ekstraksiyonu desteklenmeye başlanmış ve araştırmalar hızla artış göstermiştir. Günümüzde Türkiye'de de kaya gazı rezervuarlarının olduğu tespit edilmiş olup, araştırmalar Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) öncülüğünde devam etmektedir. Kaya gazı, doğal bir gaz olarak dünya genelinde yeni bir enerji kaynağı olarak heyecan uyandırmakla birlikte çevresel açıdan atmosferik kirlilik, hava kalitesi, su kirliliği, trafik ve gürültü kirliliği gibi pek çok açıdan riskler oluşturmaktadır [9]. Ekstraksiyonun hidrolik çatlatma aşamasında ihtiyaç duyulan milyonlarca litre su, su yönetimi açısından en önemli bir konudur.

Kaya gazı atıksuyu yüksek konsantrasyonlarda toplam çözünmüş katı madde (TÇM), hidrokarbonlar, metaller ve organik bileşenler içerir. Ekstraksiyon aşamasında kullanılan su, ön arıtım prosesleri ile arıtılarak tekrar kullanılabilir. Diğer yandan üretilecek atıksu hacmini azaltmak için su yerine alternatif çatlatma sıvıları kullanılabilir. Tüm bu atıksu önleme ve minimizasyon çabalarına rağmen en yaygın kullanılan çatlatma sıvısı su olduğu için kaya gazı ekstraksiyonunda fazla miktarda su kullanımının önüne geçilememektedir. Üretilen kaya gazı atıksuyunun direkt olarak alıcı ortama veya kanalizasyona deşarjı içerdiği yüksek konsantrasyonlardaki kirleticilerden dolayı söz konusu değildir. Kaya gazı atıksuyu mekanik buhar kompresyonu ile buharlaştırma, membran distilasyonu, ters ozmos, ileri ozmos ve ileri kimyasal arıtma yöntemleri ile arıtılabilir. Kentsel ve endüstriyel atıksu arıtımında ilk aşamada akla gelen biyolojik atıksu arıtma yöntemleri ile kaya gazı atıksuyunun arıtımı yüksek TÇM konsantrasyonundan dolayı kısıtlı olsa da aktif çamur

prosesleri ile arıtımı da araştırılmıştır. Kaya gazı atıksuyunun arıtımında henüz araştırma aşamasında olan bir diğer arıtma metodu ise mikrobiyal kapasitif desalinasyon hücreleri ile üretilen atıksuyun tuzsuzlaştırılmasıdır.

Bu çalışmada tüm dünyada yeni bir enerji kaynağı olarak araştırılmaya devam eden kaya gazının ekstraksiyonu ve ekstraksiyon aşamasında oluşan atıksuların yönetimi ve arıtımı incelenmiştir. Çalışmanın ana hedefi, ülkemizde son birkaç yıldır özellikle Güneydoğu Anadolu havzasında araştırılan kaya gazının ekstraksiyonu aşamasında oluşacak atıksuyun arıtımının gerekliliğine dikkat çekmektir. Bu yönüyle çalışma bu konuda ülkemizde yapılmış ilk çalışma olma niteliğindedir.

## 2. KAYA GAZI REZERVUARLARI VE EKSTRAKSİYONU

### 2.1. Dünya'daki kaya gazı rezervuarları

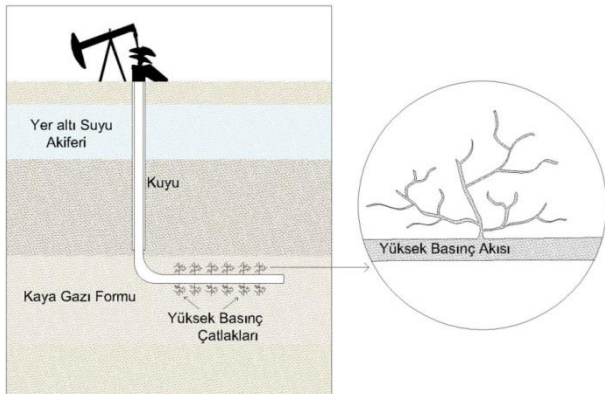
Enerji Bilgi Ajansı'nın (Energy Information Agency (EIA)) yayınlamış olduğu rapora göre kaya gazı ve kaya petrol kaynaklarının tespitine ve çıkarılmasına 41 ülkede devam edilmektedir. Çin'in 31,6 trilyon metre küp rezervuara sahip olduğu ve aynı zamanda dünyadaki en yüksek geri kazanım oranına sahip olduğu bildirilmiştir. Arjantin ikinci bölge iken (22,7), Cezayir (20,0), Amerika (18,8), Kanada (16,2), Meksika (15,4), Avustralya (12,4), Güney Afrika (11,0), Rusya (8,1) ve Brezilya (6,9) sırasıyla diğer rezervuarlara sahiptir. Güney Amerika, Polonya, İngiltere, İspanya, Doğu ve Batı Avrupa, Fas, Tunus, Libya, Mısır, Moğolistan, Tayland, Endonezya, Hindistan, Pakistan, Ürdün ve Türkiye 43,5 trilyon metre küp toplam kaya gazı rezervuarına sahiptir [7, 10]. Türkiye'de iki ana kaya gazı havzası bulunmaktadır. Bunlar, Türkiye'nin Avrupa yakasındaki Trakya havzası ve güneydoğusundaki Anadolu havzasıdır. Diğer yandan Karadeniz havzası ve Akdeniz bölgesinde de araştırmalar hâlâ devam etmektedir [11, 12]. Uzmanlar, Türkiye'deki toplam gaz rezervuarının en fazla 20 trilyon metre küp olduğunu tahmin etmektedirler [13].

### 2.2. Kaya Gazı Ekstraksiyonu

Kaya gazı ekstraksiyonu ilk olarak 1945 yılında Nagasaki'de şeyl formasyonuna atom bombası atıldığında gerçekleşmiştir ve bu durum doğal gazın serbest kalmasını sağlamıştır. Ekstrakte edilen doğal gazın kaliteli yüksek radyoaktif ve Rulison içerdiği tespit edilmiştir. Zamanla daha az tehlikeli ekstraksiyon teknolojileri bulunmuştur [14]. Günümüzde kaya gazı ekstraksiyonunda yatay sondaj ve hidrolik çatlatma teknolojilerinin kombinasyonu, yüksek hacimlerde kaya gazının alınmasına olanak sağladığı için kullanılmaktadır (Şekil 1) [15,16].

Yatay sondaj kaya özellikleri ile maksimum teması ve kaya içlerinde metrelerce dikey maksimum penetrasyonu sağlamaktadır. Kaya gazı yüksek konsantrasyonda bulunan rezervuarlar için sismik araştırma taramaları yapılmakta ve taramalardan elde edilen görüntüler kullanılmaktadır. Bu

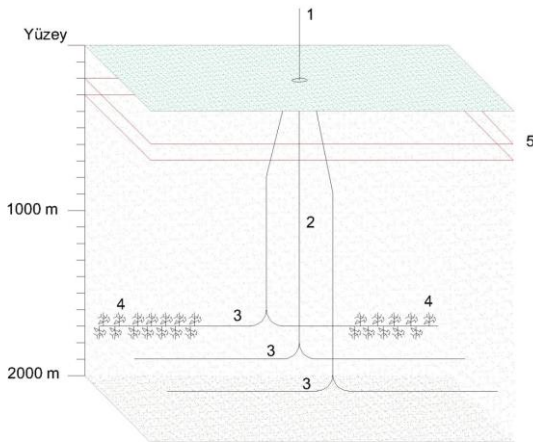
görüntüler sondaj yapılacak zonların seçilmesine yardım etmektedir.



Şekil 1. Kaya gazının elde edilmesine dair şematik gösterim

Kaya özelliklerinde maksimum nüfuzdan emin olmak ve maksimum kaya gazı hacmine ulaşmak için düşey sondaj sonrasında yatay sondaja geçilmelidir [8]. Yatay sondaj teknolojisi dikey sondaja göre daha maliyetli olmasına rağmen bir yatay sondaj ile pek çok dikey kuyunun verimine ulaşılmaktadır [8,17].

Bu yüzden düşey sondaj yerine yatay sondaj kullanılması çok daha makul ve uygulanabilir. Sondaj yapıldığında, ekstraksiyon prosesi hidrolik çatlatma uygulanarak devam eder. Hidrolik çatlatma yüksek miktarlarda çatlatma sıvısının (genellikle su) (10-50 m<sup>3</sup>/kuyu) yüksek akış hızında ve yüksek basınçta yatay kuyuya enjeksiyonudur (Şekil 2). Bu enjeksiyon ile çok yüksek basınç sağlanır ve kayaların gerilmesine ve diğer tektonik kuvvetlere yol açarak kayanın çatlamasına ve oyuk formu oluşmasına sebep olur. Çoğunlukla propant gibi bazı çatlatma materyalleri çatlatma sıvısına eklenir ve kaya çatlaklarının açık kalması sağlanır ve böylece kaya gazı elde edilir [8]. Yüzey aktif maddeler, inhibitörler, pH ayarlayıcı ajanlar, korozyon inhibitörleri ve biositler de çatlatma sıvısına eklenebilmektedir [18-21].



Şekil 2. Kaya gazı ekstraksiyonunda çoklu kuyu tekniğinin şematik gösterimi, (1) kuyu başı, (2) dikey kuyular, (3) yatay sondaj, (4) çatlaklar, (5) yüzlerce metre derinlikteki akifer

Hidrolik çatlatma prosesi boyunca 3 milyon ile 4 milyon galon arasında yüksek hacimlerde su kullanılmaktadır. Kullanılan su çoğunlukla diğer çatlatma maddeleri ile karışık haldedir [9]. Çatlatma maddeleri suya %1 oranında düşük miktarlarda eklenir ve kuartz ve seramik gibi dolgu maddelerinden oluşur. Çatlatma materyali ile basınç uygulaması sonlandırıldıktan sonra çatlakların bir süre daha açık kalması sağlanır. Aynı zamanda çatlakların açık kalması H<sub>2</sub>S üretimi yapan mikrobiyal çoğalmanın da biosit uygulanmasıyla önlenmesine olanak sağlar ve böylece ekstrakte edilen doğal gazın ve diğer kimyasal katkı maddelerinin kontamine olması engellenmiş olur [8, 22].

Hidrolik çatlatma aşamasında kullanılan hidrolik çatlatma sıvısı %10 ila %80 oranında yüzeye fazla hacimde atıksu olarak geri döner ve bu atıksuyun deşarj edilmeden veya tekrar kullanılmadan önce arıtılması gerekmektedir [22].

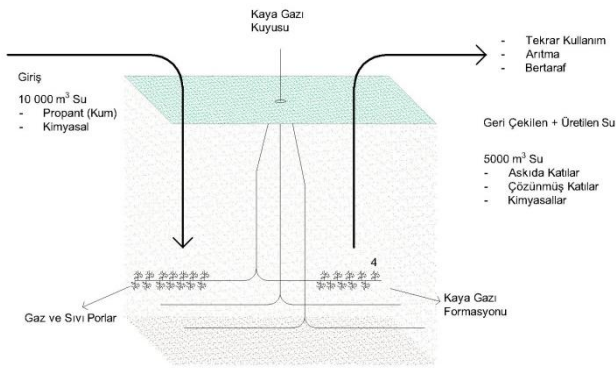
### 2.3. Kaya gazı ekstraksiyonunda çevresel riskler

Kaya gazı ekstraksiyonu boyunca fazla miktardaki su kullanımından ve çatlatma sıvısında bulunan toksik kimyasal ve katkı maddelerinden dolayı, kaya gazı ekstraksiyonu istenmeyen çevresel etkilere yol açmakta, su ve hava kalitesini değiştirerek insan sağlığı ve bitki yaşamını etkilemektedir. Sera gazı emisyonları da kaya çatlatma prosesleri esnasında zaman zaman atmosfere yayılmakta ve küresel ölçekte çevre ve iklim değişikliğini etkilemektedir [23]. Diğer yandan kaya gazı araştırma çalışmalarında düşük şiddetli depremler meydana gelebilmekte, ancak bu depremler çoğunlukla insan yaşamını olumsuz etkilememektedir [24]. Çevresel riskler lokasyona, bölgenin jeolojisine ve prosesin süresine bağlıdır ve bu nedenle özel çevresel değerlendirmeler ve düzenlemelere ihtiyaç duyulmaktadır [25].

## 3. KAYA GAZI EKSTRAKSİYONUNDA OLUŞAN ATIKSULAR

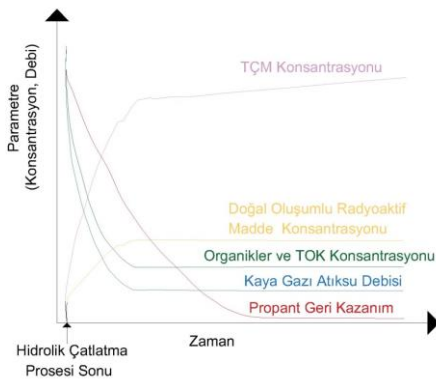
### 3.1. Kaya gazı atıksuyunun özellikleri

Kaya gazı çıkarılması esnasında üç çeşit atıksu oluşumu söz konusudur ve bunlar, sondaj çamurları (drilling mud), geri çekilen su (flowback) ve üretilen tuzlu sudur (brine). Sondaj çamurları genellikle sondaj esnasında sondaj ekipmanlarını soğutmak ve yağlamak için kullanılır. Sondaj çamurları yüksek yoğunluklu ve kil açısından zengin atıksulardır. Sondaj çamuru atıksuyu hacmi diğer atıksu türlerine göre nispeten düşük hacimdedir. Flowback, üretim için kuyu açıldıktan hemen sonra yüzeye geri gönderilen atıksudur. Flowback yüksek toplam çözünmüş katı madde (TÇM), hidrokarbonlar, metaller, organik bileşenler ve radyonüklidler içerir. Son atıksu türü olan tuzlu atıksu ise kuyudan üretim yapılmaya başlandıktan sonra uzun bir süre sonrasında yüzeye çekilen atıksudur (Şekil 3). Tuzlu atıksuyun üretilmesi ve yüzeye geri çekilmesi zaman aldığı için kaya formasyonu ile çok uzun süre temas etmektedir [7].



**Şekil 3.** Kaya gazının ekstraksiyonu esnasında oluşan atıksu ve içerdiği temel bileşenler

Kaya gazı atıksuyu genellikle yeraltındaki kaya formasyonlarının yüksek tuzluluğundan kaynaklanan yüksek TÇM konsantrasyonu ile bilinir ve jeolojik şartlara bağlı olmakla birlikte ortalama 100000 mg/L (5000-250000 mg/L) TÇM içerir [26, 27]. Tuz içeren deniz suyu ile kıyaslandığında deniz suyundan yaklaşık 6 kat daha fazla tuz içermektedir. Askıda katı madde (AKM) konsantrasyonu 0-3000 mg/L arasında değişirken, atıksuyun yağ içeriği 5-1000 mg/L aralığındadır. Klorür (3000-200.000 mg/L) ve sodyum (2000-100.000 mg/L) iyonları ana iki iyon olarak kaya gazı atıksuyunda bulunur ve klorür konsantrasyonu kuyunun yaşı arttıkça artış göstermektedir (Şekil 4). Aynı durum sodyum için geçerli değildir, çünkü sodyum ilk başlarda hızlı bir artış gösterirken, ardından uzun vadede sodyum iyonlarının yerini kalsiyum ve magnezyum alır [19, 28, 29]. Potasyum (0-750 mg/L), stronyum (0-5000 mg/L), baryum (0-10000 mg/L), magnezyum (0-2000 mg/L) ve kalsiyum (0-20000 mg/L) atıksuda bulunan diğer iyonlardır [29]. Diğer yandan atıksu sülfat (0-5000 mg/L), karbonat (0-1000 mg/L) ve bikarbonat (100-6000 mg/L) bileşenlerini de içermektedir. İyodür ve amonyum gibi diğer iyonlar ise sırasıyla 56 mg/L ve 420 mg/L konsantrasyonlarında bulunabilirler [30]. Kaya gazı atıksuyunun toplam sertlik seviyesi 10000 ile 55000 mg/L arasında değişmektedir [28]. Yeraltındaki kayalardan ve propantdan dolayı toplam askıda katı konsantrasyonu 300 ile 3000 mg/L arasında değişmektedir [31].



**Şekil 4.** Hidrolik çatlatma işlemi sonrasında atıksuyun içerdiği bileşenlerin zamanla değişimi

Methanol, isopropanol, naftalin ve diğer bazı kimyasallar çatlatma sıvısına eklendiği için kaya gazı atıksuyunda 0,01 ile 0,25 mg/L konsantrasyonları aralığında bulunabilirler [21]. Bu kimyasallar sebebiyle kaya gazı atıksuyunda TOK, KOİ ve BOİ<sub>5</sub> konsantrasyonları sırasıyla 500 mg/L, 175-21900 mg/L ve 3-2070 mg/L değer aralıklarında değişmektedir [32]. Demir kaya gazı atıksuyunda bulunan en önemli metallere biridir ve konsantrasyonu maksimum 500 mg/L değerlerine kadar ulaşabilir. Ayrıca ağır metaller de µg/L konsantrasyon biriminde kaya gazı atıksuyunda mevcut olabilir. BTEX (Benzen, Toluen, Etilbenzen ve Ksilen) ise 0-100 mg/L aralığında atıksuda bulunabilmektedir. Son olarak, radyoaktif izotoplar kaya formasyonunda genellikle bulunduğu için radyum izotopu gibi bazı izotoplar da suda çözünerek atıksuda bulunabilir [21]. Kaya gazı atıksuyu aynı zamanda 0-10<sup>5</sup> MPN/100 mL bakteri de içerebilmektedir [33].

### 3.2. Kaya gazı atıksuyu arıtım ve bertaraf metotları

Kaya gazı atıksuyunun deniz suyundan yaklaşık 6 kat daha yüksek TÇM seviyesinden dolayı biyolojik atıksu arıtımı yapılan kentsel atıksu arıtma tesislerinde arıtımı mümkün olmayabilmektedir (TÇM: 5000-250000 mg/L) [34]. Daha önce de bahsedildiği gibi çevreyi tehdit eden unsurlardan dolayı kaya gazının etkili ve çevre dostu metotlarla yönetilmesi gerekmektedir. Bu yüzden, kaya gazı atıksuyunun yönetilmesinde endüstriyel atıksu arıtma tesislerine deşarj, yeraltına enjeksiyon ve bertaraf, faydalı tekrar kullanım ve geri kazanım gibi farklı metotlar uygulanmaktadır [35].

#### 3.2.1. Kaya gazı atıksuyunun tekrar kullanımı

Kaya gazı atıksuyunun dahili olarak tekrar kullanımı olası yönetim yollarından biridir. Dahili kullanımda kaya gazı atıksuyu farklı zamanlarda uygulanan hidrolik çatlatma işlemleri boyunca tekrar tekrar kullanılmaktadır. Suyun yeniden kullanımı, temiz su tüketimini minimize etmekte, çevresel negatif etkileri azaltmakta ve arıtma maliyetlerini düşürmektedir. Bu yönetim stratejisi ilk başlarda bölgesel olarak temiz su ulaşılabilirliğinin az olduğu ve başka uygun alternatif bertaraf yöntemlerinin olmadığı yerlerde kullanılmaktaydı [28]. Ancak zamanla en çok tercih edilen yöntem olmuştur. Örneğin Amerika Marcellus havzasında kaya gazı ekstraksiyonunda üretilen suların %90'ı yeniden kullanılmaktadır. Ancak bu atıksulardaki yüksek TÇM konsantrasyonları bazı işletme problemlerine yol açmaktadır. Bu sebeple suyun sıklıkla filtrasyon, graviteli çöktürme veya kimyasal çöktürme gibi yöntemlerle ön arıtımı sağlanarak tekrar kullanım için kalite standartlarının sağlanması gerekmektedir [15, 27, 28].

#### 3.2.2. Yeraltına enjeksiyon ve bertaraf

Kaya gazı atıksuyunun yönetiminde diğer kabul edilebilir metot ise yüksek konsantrasyonlu tuzlu suya rağmen kaya gazının yeraltına enjeksiyonudur. Yeraltına enjeksiyon, sadece yeraltı jeolojisinin ve porozitesinin uygun olduğu

durumlarda uygulanabilir. Çünkü deprem risklerine sebep olabilmektedir [21]. Mekanik buhar kompresyonu ile buharlaştırma, ters ozmos, membran distilasyonu, ileri ozmos ve biyolojik yöntemler gibi teknolojilerle ileri arıtma uygulanarak atıksudaki yüksek TÇM konsantrasyonu düşürülebilir ve böylece arıtılmış atıksuyun tekrar kullanımı veya yeraltına enjeksiyonu yapılarak bertaraf edilebilir [36].

Yeraltına enjeksiyon kaya gazı atıksuyu aşırı kontamine olduğunda yaygın kullanılan bir bertaraf yöntemidir. Klasik olmayan gaz kaynaklarından gelen atıksu, toz çöktürme ve spreyleme amacı ile özel yönetmelikler kapsamında toprağa uygulanabilir [34]. Bu atıksulardaki yüksek TÇM seviyesi bu atıksuların sulama amaçlı kullanımını bitki yaşamına zarar verdiği için uygun kılmamaktadır [37].

### 3.2.3. Kaya gazı atıksuyunun ileri arıtma teknolojileri ile arıtımı

#### Mekanik Buhar Kompresyonu ile Buharlaştırma

Buharlaştırma teknikleri, yüksek TÇM konsantrasyonuna sahip tuzlu su ile temiz suyun buharlaştırarak ayrılmasıdır. Buharlaştırma teknolojileri, farklı dizayn ve işletme stratejileri ile üretilen suyun arıtımı için uygun olmaktadır. Yüksek tuz konsantrasyonuna sahip suların buharlaştırılmasında ısı transferinin optimizasyonu yapılmalıdır. Dikey tüp, düşen film ve mekanik buhar kompresyonu buharlaştırma teknikleri arasındadır [38]. Mekanik buhar kompresyon sisteminde, tüp buharlaştırıcıda aşırı ısıtılmış buhar vasıtasıyla tuzlu suya ısı sağlanmaktadır. Bu sistem enerji gereksinimini minimize etmek için 70 °C sıcaklıkta güvenilir ve etkili olmaktadır [39, 40].

#### Ters Ozmos

Ters ozmos, deniz suyunun desalinasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu teknoloji TÇM konsantrasyonu 40000 mg/L'den yüksek olduğu durumlarda uygun değildir [28]. Geleneksel petrol ve gaz üretiminden kaynaklanan yüksek TÇM içeren suların arıtımında titreşimli geliştirilmiş ozmos alternatif olarak kullanılmaktadır. Ancak kaya gazı atıksuyunda TÇM konsantrasyonu çok daha yüksek olduğundan uygulamayı engellemektedir. TÇM konsantrasyonu 30000 mg/L'den düşük olduğundan ters ozmos sistemlerinin kullanımı uygundur. Çoğunlukla kısmi bir arıtma sonrasında kaya gazının tekrar kullanımı çok daha ekonomik ve çevre dostu bir teknik olmaktadır [36].

#### Membran Distilasyonu

Membran distilasyonu, yüksek tuzluluk içeren suların desalinasyonunda yeni geliştirilen ve gelecek vaat eden bir tekniktir. Bu ayırma teknolojisinde su ısıtılmakta ve buhar moleküllerinin poroz hidrofobik membran ile soğuk ya da ortam sıcaklığının hakim olduğu bölgeye geçmesi sağlanmaktadır. Genellikle tuzlu suların kaynama noktasına kadar ısıtılmasına gerek duyulmamakta ve iki bölge arasındaki sıcaklık farkı 10-20 °C olduğunda bile proses

gerçekleşmektedir [41, 42]. Sadece deniz suyunun desalinasyonunda değil, aynı zamanda kaya gazı atıksuyunun arıtımında da membran distilasyonu oldukça önemli bir uygulamadır.

Yapılan bir çalışmada düşük TÇM (48000 mg/L) ve orta derecede yüksek TÇM (71000 mg/L) içeren kaya gazı atıksuyunda 70 °C ve 30 °C sıcak ve soğuk bölgelerin olduğu membran distilasyonu ile araştırılan her iki TÇM konsantrasyonunda da %99,7'den daha fazla TÇM rejeksiyonu sağlanmıştır ve membran akısı 20-25 L/m<sup>2</sup>.sa arasında iken 12 gün boyunca membran tıkanması olmadan işletmeye devam edilmiştir [41]. 250000 mg/L TÇM içeren atıksu ile yapılan bir diğer çalışmada ise 50 °C ve 25 °C sıcak ve soğuk bölgelerin olduğu membran distilasyonunda 1-9 L/m<sup>2</sup>.sa akıda %99,7'den daha fazla TÇM rejeksiyonu sağlanmıştır [43]. Membran distilasyonunun geniş bir kullanım potansiyeli olmasına rağmen proses esnasında uçucu organik maddelerin membrandan süzülmesi akısına geçme durumu söz konusudur. Ayrıca alkol ve yüzey aktif maddelerin de geçmesi söz konusu olabilmektedir. Ancak membran distilasyonu öncesinde potansiyel kirletici ve organiklerin ön arıtımı ile bu durum önlenmektedir [41, 42].

#### İleri Ozmos

İleri ozmos, yarı geçirgen bir membranda arıtılmış atıksu ile oldukça konsantre hale gelen çözelti arasındaki basınç farkından dolayı gerçekleşmektedir. Bu proseslerde konsantre çözelti arıtılmak istenen atıksudan çok daha yüksek konsantrasyonlarda kirleticileri içermektedir [44]. İleri ozmos prosesi iki aşamada gerçekleşir; birincisi su membrandan geçer ve "draw" çözeltisi adı verilen çözelti seyrelir. İkinci aşamada ise bu suyun draw çözeltisinden ayrılmasıdır. Böylece yüksek kalitede su elde edilirken draw çözeltisi tekrar konsantre hale gelir. Bu ikinci aşama genellikle ters ozmos veya termal distilasyon prosesidir [45]. Oldukça kompleks bir sistem olmasına rağmen ileri ozmos prosesi pek çok avantajı sahiptir. Düşük akıda işletme yapıldığı için membran tıkanması problemi daha düşüktür ve bu durum ileri ozmos prosesi öncesinde yapılması gereken ön arıtım ihtiyacını azaltmaktadır. Aynı zamanda bakım ve onarım maliyetleri de daha az olmakla birlikte kullanılan membranların ömrü çok daha uzundur [15].

Draw çözeltisinin seçimi ileri ozmos prosesinde anahtar rol oynamaktadır. Draw çözeltisi pahalı olmamalı ve geri kazanım basamağında tıkanma problemlerine yol açmamalıdır. Ayrıca draw çözeltisi membrandan akının geçişi boyunca gereken ozmotik basıncı sağlamalıdır. En yaygın kullanılan draw çözeltisi termolitik tuzlardır (sıcaklık değişimi ile faz değiştirme yeteneğine sahiptirler) [15, 45]. İleri ozmos prosesi, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımını, deniz suyunun desalinasyonunu, gıda ve ilaç üretim endüstrisi gibi atıksuların arıtımını içeren geniş bir uygulama alanına sahiptir [46]. İleri ozmos prosesi ozmotik seyreltme modunda işletildiğinde kaya gazı sondaj atıksularının arıtımında etkili olmaktadır. Ancak membranlarda tersinmez



tıkanmaya ve organik/inorganik moleküllerin yüksek miktarda rejeksiyonuna yol açmaktadır [47]. Selüloz triasetat membranlar genellikle kaya gazı sondaj atıksularının arıtımında membran tıkanmasını geciktirmesi nedeniyle tercih edilmektedir [48].

### İleri kimyasal arıtma

Kaya gazı atıksuyunun arıtımında genellikle ozonlama, aktif karbon ile sorpsiyon veya aerobik degradasyon çözümlü organik karbon ve diğer organik bileşenlerin giderimi için atıksuyun hava flotasyonu ile ön arıtımı sonrasında uygulanabilecek yöntemlerdir [49]. Diğer yandan Fenton, elektro-Fenton ve elektrokoagülasyon gibi yöntemlerle de kaya gazı atıksuyunun arıtımı yapılabilmektedir.

Fenton prosesi kullanılarak Türkiye’de kaya gazı ekstraksiyonu yapılan çalışma sahasından alınan gerçek kaya gazı atıksuyu ile yürütülen bir çalışmada belirlenen optimum şartlarda (pH:4, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ oranı: 1,5, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> oranı:5 ve süre: 90 dk) %68 KOİ, %88,5 renk ve %92,6 fenol giderim verimlerine ulaşılmıştır [50]. Bir diğer çalışmada ise elektro-Fenton prosesi ile %87,3 KOİ, %89 renk ve %91,7 fenol giderim verimleri elde edilmiştir (pH:3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOİ oranı: 2, akım yoğunluğu: 19 mA/cm<sup>2</sup>, süre: 15 dk) [51]. Kaya gazı atıksuyunun yeniden kullanımını sağlamak için yapılan bir çalışmada elektrokoagülasyon prosesi uygulanmıştır. Çalışmada arıtılmadığı takdirde gaz kuyularında tıkanmaya sebep olduğu için TOK, AKM ve iki değerlikli kationların (sertlik) giderimi hedeflenmiştir. Gerçek ve sentetik kaya gazı atıksuyunun kullanıldığı bu çalışmada TOK ve sertlik giderim verimlerinin oldukça yüksek bulunduğu belirtilmiştir [33].

### Biyolojik Teknikler

Kaya gazı atıksuyunun arıtımında henüz araştırma aşamasında olan bir diğer arıtma metodu ise mikrobiyal kapasitif desalinasyon hücreleri ile üretilen atıksuyun tuzsuzlaştırılmasıdır. Bu teknoloji ile mikrobiyal oksidasyonda organik kirleticiler giderilebilmektedir ve proses esnasında sistemdeki elektrotlar, kation değiştirici membranlar ve adsorpsiyon kombinasyonunda üretilen potansiyel enerji kapasitif desalinasyon için kullanılmaktadır. Henüz bu teknoloji çok küçük ölçeklerde denenmesine rağmen, araştırmacılar enerji-pozitif desalinasyonda başarılı olduğunu iddia etmektedirler [52, 53].

Kaya gazı atıksuyunun arıtımında klasik aktif çamur prosesi de test edilmiştir, ancak yüksek TÇM konsantrasyonundan dolayı biyolojik aktivite düştüğünden dolayı kullanımı limitlidir [54]. Diğer yandan ticari deniz mikroalglerinin yetiştirilmesinde kaya gazı atıksuyunun kullanımı söz konusudur, ancak bu teknik bir arıtma teknolojisi olarak değil de mikroalg yetiştiriciliğinde su ihtiyacını ve gereken enerji

ihtiyacını azaltmak için tercih edilmektedir [55].

### 3.3. Kaya gazı atıksuyu üretiminin minimizasyonu için alternatif sıvılar ve kimyasallar

Su yerine, propant jel çatlatma sıvısı, sıvı karbon dioksit çatlatma sıvısı, azot gazı ve köpük çatlatma sıvıları alternatif çatlatma sıvıları olarak kullanılabilir. Bu sıvılar kaya gazı atıksularının yönetimi için oldukça fazla fayda sağlamaktadır. Propant ve özellikle karbon dioksit kullanımı daha fazla gaz kazanımını sağlamakla birlikte kayalardan yüzeye daha az tuz çıkmasına sebep olmaktadır. Çatlatma için kullanılan su miktarı doğal bitki sakızı gibi maddeler eklenerek suyun %45 daha yoğun olması sağlanabilir ve su ihtiyacı azaltılabilir. Bir diğer çözüm ise toksik olmayan gıda endüstrisi katkı maddelerinin çatlatma sıvısına eklenmesidir [34].

### 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Günümüzde dünya genelinde kaya gazı atıksuyu yenilenebilir enerji kaynağı olarak ele alınmaktadır. Kaya gazının kaya formlarından ekstrakte edilmesinde dikey ve yatay sondaj kuyuları birlikte kullanılmakta ve yatay sondaj kuyusu açıldıktan sonra yüksek miktarlarda su kaya içine enjekte edilerek kaya gazının serbest kalması sağlanmaktadır. Yatay sondaj kuyularına enjekte edilen suyun büyük çoğunluğu atıksu olarak geri çekilmekte ve bu atıksu yüksek konsantrasyonlarda kirletici maddeleri ihtiva etmektedir.

Üretilen atıksuyun yüksek TÇM konsantrasyonundan dolayı aktif çamur prosesi ile arıtım yapılan kentsel atıksu arıtma tesislerinde arıtımı biyolojik aktiviteyi düşürdüğünden dolayı mümkün olamamaktadır. Bu nedenle kaya gazı atıksuyunun ileri arıtma yöntemleri ile arıtılması gerekmektedir. Bu çalışmada kaya gazı atıksuyunun pek çok farklı arıtma yöntemi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Buharlaştırma teknikleri kullanılarak yüksek TÇM konsantrasyonuna sahip tuzlu su ile temiz suyun ayrılması sağlanabileceği gibi son yıllarda önem kazanan membran distilasyonu ile de kaya gazı atıksuyu arıtımı gerçekleştirilebilmektedir.

Diğer yandan TÇM giderimi amacıyla sıklıkla ters ozmos prosesi ve ileri ozmos prosesi kullanılabilir. Ayrıca kaya gazı atıksuyundan hidrokarbonlar ve ağır metaller gibi tehlikeli bileşenleri giderebilmek amacıyla ozonlama, aktif karbon ile sorpsiyon veya aerobik degradasyon, Fenton, elektro-Fenton ve elektrokoagülasyon gibi teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Sonuç olarak Türkiye’de de rezervuarları bulunan bu doğal kaynağın daha iyi kullanımı için özellikle üretilen atıksuların arıtımı ve bertarafı kapsamında ilgili kurumlar tarafından politikaların oluşturulması, bu politikalara bağlı düzenlemelerin getirilmesi ve rehber dokümanların hazırlanması gerekmektedir.

## KAYNAKÇA

- [1]. Observatoire-du-nucleaire.org.: <http://www.observatoire-du-nucleaire.org/IMG/pdf/2013-keyworld-aie.pdf> (Erişim zamanı; Eylül, 22, 2018).
- [2]. S. Pacala, “Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies”, *Science*, vol.305, no 5686, pp. 968-972, 2004.
- [3]. M. Melikoglu, “Vision 2023: Forecasting Turkey's natural gas demand between 2013 and 2030”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.22, pp.393-400, 2013.
- [4]. V. A. Kuuskraa and C.C.J., “Natural gas resources, unconventional”, In Cleveland, C. and Ayres, R. *Encyclopedia of energy*. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2004.
- [5]. Q. Wang, X. Chen, A. Jha, and H. Rogers, “Natural gas from shale formation – The evolution, evidences and challenges of shale gas revolution in United States”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.30, pp.1-28, 2014.
- [6]. S. Golding, C. Boreham, and J. Esterle, “Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters: A review”, *International Journal of Coal Geology*, vol.120, pp.24-40, 2013.
- [7]. M. Melikoglu, “Shale gas: Analysis of its role in the global energy market”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.37, pp.460-468, 2014.
- [8]. D. Kargbo, R. Wilhelm, and D. Campbell, “Natural Gas Plays in the Marcellus Shale: Challenges and Potential Opportunities”, *Environmental Science & Technology*, vol.44, no 15, pp.5679-5684, 2010.
- [9]. R. Kerr, “Natural Gas From Shale Bursts Onto the Scene”, *Science*, vol.328, no 5986, pp.1624-1626, 2010.
- [10]. Eia.gov.: <https://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/pdf/overview.pdf> (Erişim tarihi: Eylül, 22, 2018).
- [11]. N. K. A. Bozdoğan, T. Erten, Y. H. Iztan, A. Cubukcu, and M. G. D. Korucu, “Anadolu Diyarbakir Bölgesi Paleozoyik birimlerin stratigrafisi ve petrol potansiyeli”, ed. Türkiye 10. Petrol Kongresi ve Sergisi Bildiri Kitabı. Ankara, 125-139, (1994).
- [12]. A. Aydemir, “Comparison of Mississippian Barnett Shale, Northern-Central Texas, USA and Silurian Dadas Formation in Southeast Turkey”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol.80, no 1, pp.81-93, 2011.
- [13]. U.S. (2013), *Turkey's shale gas hopes draw growing interest*: <https://www.reuters.com/article/turkey-shale/turkeys-shale-gas-hopes-draw-growing-interest-idUSL6NOB18CQ20130218> (Erişim tarihi; Eylül, 22, 2018).
- [14]. S. Jenner, and A. Lamadrid, “Shale gas vs. coal: Policy implications from environmental impact comparisons of shale gas, conventional gas, and coal on air, water, and land in the United States”, *Energy Policy*, vol.53, pp.442-453, 2013.
- [15]. D. Shaffer, L. Arias Chavez, M. Ben-Sasson, S. Romero-Vargas Castrillón, N. Yip, and M. Elimelech, “Desalination and Reuse of High-Salinity Shale Gas Produced Water: Drivers, Technologies, and Future Directions”, *Environmental Science & Technology*, vol.47, no 17, pp.9569-9583, 2013.
- [16]. P. Wilkinson, and A. Lane, “Environmental stewardship: lessons for European unconventional gas from the United States and Australia”, ed. SPE economics & management (2014).
- [17]. R.D. Vidic, S.L. Brantley, J.M. Vandenbossche, D. Yoxtheimer, and J.D. Abad, “Impact of Shale Gas Development on Regional Water Quality”, *Science*, pp.340, 2013.
- [18]. E. Barbot, N.S. Vidic, K.B. Gregory, and R.D. Vidic, “Spatial and Temporal Correlation of Water Quality Parameters of Produced Waters from Devonian-Age Shale following Hydraulic Fracturing”, *Environmental Science & Technology*, vol.47, pp.2562-2569, 2013.
- [19]. M.A. Engle, and E.L. Rowan, “Geochemical evolution of produced waters from hydraulic fracturing of the Marcellus Shale, northern Appalachian Basin: A multivariate compositional data analysis approach”, *International Journal of Coal Geology*, vol.126, pp.45-56, 2014.
- [20]. T. Colborn, C. Kwiatkowski, K. Schultz, and M. Bachran, “Natural Gas Operations from a Public Health Perspective”, *Human and Ecological Risk Assessment*, vol.17, pp.1039-1056, 2011.
- [21]. J.M. Estrada, and R. Bhamidimarri, “A review of the issues and treatment options for wastewater from shale gas extraction by hydraulic fracturing”, *Fuel*, vol.182, pp.292-303, 2016.
- [22]. K.J. Ferrar, D.R. Michanowicz, C.L. Christen, N. Mulcahy, S.L. Malone, and R.K. Sharma, “Assessment of Effluent Contaminants from Three Facilities Discharging Marcellus Shale Wastewater to Surface Waters in Pennsylvania”, *Environmental Science & Technology*, vol.47, pp.3472-3481, 2013.
- [23]. M. Bădileanu, M. F. R. Bulearca, C. Russu, M.-S. Muscalu, C. Neagu, R. Boza, C. Sima, L. I. Georgescu, D. N. Băleanu, “Shale Gas Exploitation– Economic Effects and Risks”, *Procedia Economics and Finance*, vol.22, pp.95–104, 2015.
- [24]. “Shale gas – Information on hydraulic fracturing (“fracking”): [www.oekotoxzentrum.ch](http://www.oekotoxzentrum.ch) (Erişim tarihi; Eylül, 22, 2018).
- [25]. F.W. Changjian Wang, H. Du, X. Zhang, “Is China really ready for shale gas revolution—Re-evaluating shale gas challenges”, *Environmental Science & Policy*, vol.39, pp.49-55, 2014.
- [26]. B.G. Rahm, J.T. Bates, L.R. Bertoia, A.E. Galford, D.A. Yoxtheimer, and S.J. Riha, “Wastewater management and Marcellus Shale gas development: Trends, drivers, and planning implications”, *Journal of Environmental Management*, vol.120, pp.105-113, 2013.
- [27]. M. E. Blauch, M.R.R. Moore, T. Lipinski, B. A. Houston, N. A. Charleston, and W. Virginia, “Marcellus Shale post-frac flowback waters – where is all the salt coming from and what are the implications?”, ed. SPE Eastern regional meeting. Charleston, West Virginia: Society of Petroleum Engineers, (2009).

- [28]. K.B. Gregory, R.D. Vidic, and D.A. Dzombak, "Water Management Challenges Associated with the Production of Shale Gas by Hydraulic Fracturing", *Elements*, vol.7, pp.181-186, 2011.
- [29]. O. Olsson, D. Weichgrebe, and K.H. Rosenwinkel, "Hydraulic fracturing wastewater in Germany: composition, treatment, concerns", *Environmental Earth Sciences*, vol.70, pp.3895-3906, 2013.
- [30]. J.S. Harkness, G.S. Dwyer, N.R. Warner, K.M. Parker, W.A. Mitch, and A. Vengosh, "Iodide, Bromide, and Ammonium in Hydraulic Fracturing and Oil and Gas Wastewaters: Environmental Implications", *Environmental Science & Technology*, vol.49, pp.1955-1963, 2015.
- [31]. Q.Y. Jiang, J. Rentschler, R. Perrone, and K.L. Liu, "Application of ceramic membrane and ion-exchange for the treatment of the flowback water from Marcellus shale gas production", *Journal of Membrane Science*, vol.431, pp.55-61, 2013.
- [32]. H. T., "Sampling and analysis of water streams associated with the development of Marcellus Shale gas", ed<sup>^</sup>eds. Final report prepared for Marcellus Shale coalition, (2009).
- [33]. B. Shankar, K. Chetan, P. Malhotrab, and A. B. Pandita, "Treatment and reuse of shale gas wastewater: Electrocoagulationsystem for enhanced removal of organic contamination and scalecausing divalent cations", *Journal of Water Process Engineering*, vol.16, pp.149-162, 2017.
- [34]. R.S. Rodriguez, and D.J. Soeder, "Evolving water management practices in shale oil & gas development", *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, vol.10, pp.18-24, 2015.
- [35]. L. Gene, A. E. L. Theodori, K. W. Fern, B. B. David "Hydraulic fracturing and the management, disposal, and reuse of frac flowback waters: Views from the public in the Marcellus Shale", *Energy Research & Social Science*, vol.2, pp.66-74, 2014.
- [36]. M. E. Mantell, "Produced Water Reuse and Recycling Challenges and Opportunities Across Major Shale Plays", USEPA Technical Workshops for the Hydraulic Fracturing Study: Water Resources Management, Arlington, VA, May; United States Environmental Protection Agency Office of Research and Development, (2011).
- [37]. M.B. Adams, "Land Application of Hydrofracturing Fluids Damages a Deciduous Forest Stand in West Virginia", *Journal of Environmental Quality*, vol.40, pp.1340-1344, 2011.
- [38]. F.R. Ahmadun, A. Pendashteh, L.C. Abdullah, D. R. A. Biak, S. S. Madaeni, and Z. Z. Abidin, "Review of technologies for oil and gas produced water treatment", *Journal of Hazardous Materials*, vol.170, pp.530-551, 2009.
- [39]. C. Henderson, H. Matis, H. Kommepalli, B. Moore, and H. Wang, "Cost effective recovery of low-TDS frac flowback water for re-use", Department of Energy DE-FE0000784 final report, (2011).
- [40]. E. T. Igundu, and G. Z.Chen, "Produced water treatment Technologies", *International Journal of Low-Carbon Technologies*, vol.9, pp.157-177, 2012.
- [41]. J. Minier-Matar, A. Hussain, A. Janson, and S. Adham, Treatment of produced water from unconventional resources by membrane distillation, *IPTC 2014: International Petroleum Technology Conference, Session 65: OVERARCHING INDUSTRY ISSUES - Environment: Innovation in Minimising our Footprints*, (2014).
- [42]. A. Alkhudhiri, N. Darwish, and N. Hilal, Membrane distillation: A comprehensive review, *Desalination*, vol.287, pp.2-18, 2012.
- [43]. F. Macedonio, A. Ali, T. Poerio, E. El-Sayed, E. Drioli, and M. Abdel-Jawad, "Direct contact membrane distillation for treatment of oilfield produced water", *Separation and Purification Technology*, vol.126, pp.69-81, 2014.
- [44]. D.L. Shaffer, J.R. Werber, H. Jaramillo, S. Lin, and M. Elimelech, "Forward osmosis: Where are we now?", *Desalination*, vol.356, pp.271-284, 2015.
- [45]. B.D. Coday, P. Xu, E.G. Beaudry, J. Herron, K. Lampi, N.T. Hancock, and T.Y. Cath, "The sweet spot of forward osmosis: Treatment of produced water, drilling wastewater, and other complex and difficult liquid streams", *Desalination*, vol.333, pp.23-35, 2014.
- [46]. T.Y. Cath, A.E. Childress, and M. Elimelech, "Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments", *Journal of Membrane Science*, vol.281, pp.70-87, 2006.
- [47]. K.L. Hickenbottom, N.T. Hancock, N.R. Hutchings, E.W. Appleton, E.G. Beaudry, P. Xu, and T.Y. Cath, "Forward osmosis treatment of drilling mud and fracturing wastewater from oil and gas operations", *Desalination*, vol.312, pp.60-66, 2013.
- [48]. G. Chen, Z. W. Wang, L. D. Nghiem, X. M. Li, M. Xie, B. L. Zhao, M. X. Zhang, J. F. Song, and T. He, "Treatment of shale gas drilling flowback fluids (SGDFs) by forward osmosis: Membrane fouling and mitigation", *Desalination*, vol.366, pp.113-120, 2015.
- [49]. A. Butkovskiy, A.-H. Faber, Y. Wang, K. Grolle, R. H. Caris, H. Bruning, A. P. V. Wezel, and H. H. M. Rijnaarts, "Removal of organic compounds from shale gas flowback water", *Water Research*, vol.138, pp.47-55, 2018.
- [50]. H. S. Erkan, N. B. Turan, and G. O. Engin, "Wastewater treatment from shale gas operation by Fenton process: a statistical optimization", *Desalination and Water Treatment*, vol.70, pp.125-133, 2017.
- [51]. N. B. Turan, H. S. Erkan, and G. O. Engin, "The investigation of shale gas wastewater treatment by electro-Fenton process: Statistical optimization of operational parameters", *Process Safety and Environmental Protection*, vol.109, pp.203-213, 2017.
- [52]. Z. A. Stoll, C. Forrestal, Z. J. Ren, and P. Xu, "Shale gas produced water treatment using innovative microbial capacitive desalination cell", *Journal of Hazardous Materials*, vol.283, pp.847-855, 2015.
- [53]. C. Forrestal, Z. Stoll, P. Xu, and Z. J. Ren, "Microbial capacitive desalination for integrated organic matter and salt removal and energy production from unconventional natural gas produced water", *Environmental Science-Water Research & Technology*, vol.1, pp.47-55, 2015.
- [54]. Y. Lester, T. Yacob, I. Morrissey, and K.G. Linden, "Can We Treat Hydraulic Fracturing Flowback with a Conventional Biological Process? The Case of Guar Gum",



*Environmental Science & Technology Letters*, vol.1, pp.133–136, 2014.  
[55]. R. Racharaks, “Cultivation of *Nannochloropsis salina*

and *Dunaliella tertiolecta* Using Shale Gas Flowback Water and Anaerobic Digestion Effluent as Cultivation Medium”, Ohio State University, (2014).