Filtración cerámica para el tratamiento y reutilización del agua producida en la extracción de petróleo

Se denomina agua producida al agua aceitosa que se genera durante las actividades de extracción de combustibles fósiles. La correcta gestión del agua producida supone en la actualidad un reto para la industria del gas y el petróleo (*oil & gas*). Las nuevas técnicas de extracción y la madurez de los pozos han contribuido al aumento del corte de agua, de tal forma que actualmente las actividades de exploración y producción de crudo producen anualmente más de 100 billones de barriles de agua producida, generando de media entre 3 y 5 barriles de agua producida por cada barril de petróleo. La gestión de tal volumen de aguas aceitosas y la polución asociada a estas actividades han llevado a las autoridades a endurecer la legislación medioambiental y ha resultado en un cambio de mentalidad global: aunque el agua producida se ha considerado tradicionalmente como un subproducto indeseable de la extracción de petróleo, puede tener un valor importante si se alcanzan ciertos estándares de calidad mediante el tratamiento adecuado. La serie CleanOil, basada en la tecnología de membranas cerámicas, trata el agua producida eficientemente, generando un efluente de alta calidad, apto para la reutilización en el propio proceso de extracción o en otros usos tales como riego, agua de proceso o recarga de acuíferos.

Palabras clave
Membranas cerámicas, *oil & gas*, ultrafiltración, agua producida.

CERAMIC FILTRATION FOR PRODUCED WATER TREATMENT AND REUSE IN OIL PRODUCTION

Produced water is the oily wastewater generated in the fossil fuel extraction activities and its adequate management is becoming a challenge for the oil & gas producers. Exploration and production activities produce more than 100 billion barrels a year of produced water, as a result of emerging Oil&Gas activities and mature oilfields which have contributed to the increase in water cut. On average, between 3 and 5 barrels of water are generated globally for producing one barrel of oil. The management of such a big volume of oily wastewater and the associated pollution of water bodies has led to a more stringent environmental regulation worldwide and a global mentality shift: although produced water has been traditionally considered a non-revenue byproduct, it can have significant value if it meets certain quality standards. CleanOil Series based on ceramic membrane technology treats efficiently the PW and produces a high quality effluent, which can be reused onsite in the extraction process or in other uses such as irrigation, process water or aquifer recharge.

Keywords
Ceramic membranes, oil & gas, ultrafiltration, produced water.

Elena Meabe
PhD, ingeniera química, responsable de Procesos e Ingeniería en Likuid Nanotek

Jaione Ollo
PhD, licenciada en Ciencias Químicas, responsable de Calidad en Likuid Nanotek

1. INTRODUCCIÓN

El agua producida (referida frecuentemente por el término anglosajón *produced water*) es el agua generada durante los procesos de extracción de gas y petróleo, y constituye la corriente residual de mayor volumen que se genera en las actividades de la industria *oil & gas*. De media a nivel global se producen entre tres y cinco barriles de agua por cada barril de petróleo, si bien en ciertos pozos maduros el corte de agua puede presentar valores superiores a diez. Según un estudio publicado por IFP Energies Nouvelles [1], en el año 2008 se producían 250 millones de barriles por día y se estima que este valor alcanzará los 300 millones de barriles diarios en 2020 (nota: un barril equivale aproximadamente a 159 litros).

1.1. ORIGEN DEL AGUA PRODUCIDA

La cantidad de agua generada es mínima al comienzo de la explotación y va aumentando progresivamente cuando el campo se hace maduro. Así, a lo largo de la vida de un yacimiento se genera agua producida de diferentes orígenes. En primer lugar, el agua está presente junto con el petróleo en lo que se denomina 'agua de formación', tanto en los yacimientos *onshore* (en tierra firme) como en *offshore* (en mar).

Durante la etapa de recuperación primaria, el petróleo fluye a la superficie de forma natural o impulsado por sistemas de bombeo y está mezclado con una cantidad reducida del agua de formación. Posteriormente, es necesario introducir agua a través de los denominados pozos de inyección para compensar la pérdida de presión que se produce en el yacimiento a medida que se extrae el petróleo. Así, en la recuperación secundaria se emplea el agua para inundar el pozo y desplazar el petróleo residual (*waterflooding*). Se considera que con la recuperación primaria y secundaria se extrae en el mejor de los casos el 40-50% del petróleo existente en el yacimiento.

Para lograr el máximo aprovechamiento de los yacimientos cada vez se aplica con más frecuencia la recuperación terciaria, con las técnicas denominadas 'recuperación de crudo mejorada' (EOR, *enhanced oil recovery*). Las técnicas EOR se basan en la modificación de las propiedades físicas de los hidrocarburos y el comportamiento del yacimiento. Existen tres tipos principales de EOR: inyección de químicos (polímeros, surfactantes, etc.), inyección de gas y recuperación térmica mediante inyección de vapor.

Por otra parte, cada vez es más común la explotación de reservas no convencionales, tales como los yacimientos de crudo extra pesado, las arenas bituminosas o el gas de esquisto. Al igual que cuando se aplican técnicas de EOR, la cantidad de agua necesaria es ingente y además aumenta día a día. De la misma forma, el agua que se inyecta al pozo es recuperada de una u otra forma junto con el crudo, por lo que el volumen de agua producida que debe gestionarse aumenta proporcionalmente.

Por todo ello, la gestión avanzada del agua se presenta como uno de los grandes desafíos del sector *oil & gas*, y su adecuado tratamiento (siempre con vistas a la reutilización), se ha convertido en uno de los principales retos en la industria asociada a la extracción, producción y refinado de gas y petróleo.

1.2. CARACTERÍSTICAS DEL AGUA PRODUCIDA

La composición del agua producida varía ampliamente en función de diversos factores, tales como la zona geográfica, la geología de la formación, el tipo de crudo o la técnica de extracción empleada. De forma general, se distinguen los siguientes grupos de compuestos (**Tabla 1**):

TABLA 1

RESUMEN DE LA COMPOSICIÓN DEL AGUA PRODUCIDA DE EXTRACCIÓN DE PETRÓLEO A NIVEL MUNDIAL. ADAPTACIÓN DE [2].

Parámetro	Valores	Metal	Valores
Densidad (kg/m^3)	1.014 - 1.140	Calcio (mg/L)	13 - 25.800
pH	4,3 - 10	Sodio (mg/L)	132 - 97.000
COT (mg/L)	< 1.500	Potasio (mg/L)	24 - 4.300
Aceites totales (IR, mg/L)	2 - 565	Magnesio (mg/L)	8 - 6.000
Aceites volátiles - BTEX	0,39 - 35	Hierro (mg/L)	< 0,1 - 100
Fenoles (mg/L)	0,009 - 23	Aluminio (mg/L)	310 - 410
AGVs (mg/L)	2 - 4.900	Boro (mg/L)	5 - 85
Cloruros (mg/L)	50 - 200.000	Bario (mg/L)	1,3 - 650
Sulfatos (mg/L)	< 2 - 1.650	Manganeso (mg/L)	< 0,004 - 150
N amoniacal (mg/L)	10 - 300	Litio (mg/L)	3 - 50

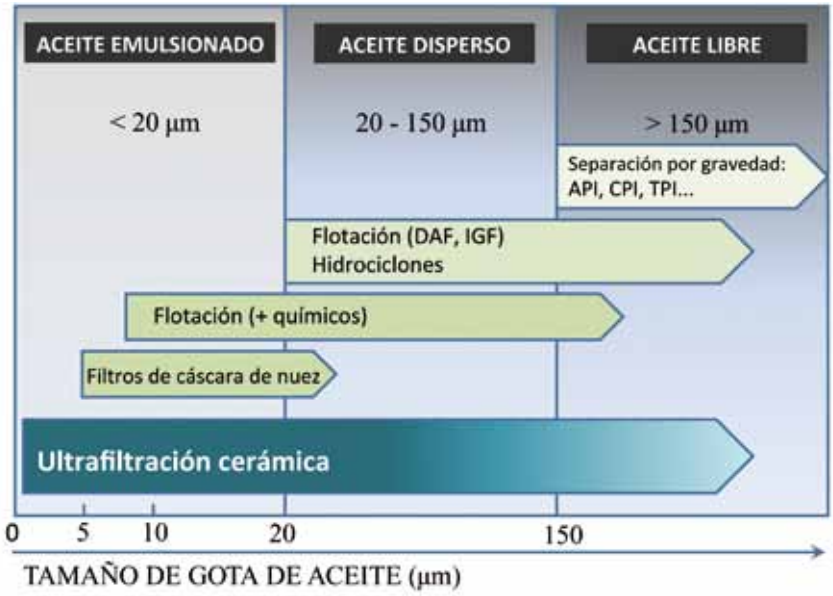
- Material inorgánico particulado: arcillas, sílice, precipitados de calcio y hierro, etc.
- Hidrocarburos dispersos y emulsionados, medidos habitualmente como aceites y grasas (A&G).
- Bacterias y residuos de la actividad bacteriana (sulfuro de hierro, biofilm).
- Sales disueltas (se puede llegar a alcanzar la saturación: 300.000 mg/L) [2].
- Metales y metales pesados (Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni…).
- Compuestos orgánicos solubles (BTEX, PAH, fenoles, naftalenos…).
- Gases disueltos (CO_2, O_2, H_2S…).

1.3. GESTIÓN DEL AGUA EN LA EXTRACCIÓN DEL PETRÓLEO

El agua necesaria para la extracción de combustibles fósiles puede provenir de diferentes fuentes (agua de mar en plataformas *offshore*, aguas superficiales o subterráneas en instalaciones onshore) y, en todos los casos, requiere un tratamiento y acondicionamiento previo a su inyección en el yacimiento, de acuerdo a unos determinados requisitos de calidad.

Dichos requisitos varían en función del tipo de yacimiento, las condiciones de extracción, la química de la formación, etc., si bien generalmente el agua se filtra y esteriliza y, posteriormente, se añaden químicos de diferente naturaleza para proteger el pozo (secuestrantes de oxígeno para prevenir corrosión, biocidas, antiincrustantes, etc.). Una vez que se extrae el petróleo, el agua de inyección retorna a la superficie, donde debe ser tratada adecuadamente para su vertido. En el esquema convencional se han venido empleando métodos de tratamiento más o menos sofisticados en función del destino del agua tratada.

FIGURA 1. Aplicabilidad de la ultrafiltración cerámica en el tratamiento del agua producida.



En las instalaciones *onshore* el agua se puede verter a cauce o a colector, aunque ha sido muy habitual su inyección en el subsuelo en pozos no productivos para su eliminación tras un tratamiento básico. Cabe mencionar que en ciertas zonas de los Estados Unidos el agua producida se transporta grandes distancias en camiones o mediante tuberías hasta los pozos de eliminación o centros de tratamiento, con costes que pueden superar los 8$ por barril de agua producida [3].

En las instalaciones *offshore* lo más habitual ha sido el tratamiento para vertido a mar, donde el parámetro de calidad más común es la concentración de aceites y grasas, cuyo límite oscila entre 30 y 50 mg/L en función del organismo regulador (por ejemplo, la EPA marca un máximo de 29 mg/L de media mensual y 42 mg/L de máxima diaria).

En este escenario, se ha producido en la última década un cambio importante en la visión de la gestión del agua: mientras que el agua producida se consideraba un subproducto indeseado, en la actualidad se percibe como un recurso, cuya adecuada gestión es crítica para garantizar la viabilidad de una explotación. Así, existen una serie de factores que impulsan la implementación de esquemas de reutilización:

- Incremento exponencial en el consumo de agua para las actividades extractivas, que además debe tratarse adecuadamente previamente a su uso con el consiguiente coste.
- Aumento del volumen de agua producida generada, debido principalmente a la madurez de los campos petroleros y a la aplicación de técnicas de extracción EOR.
- Dificultades en la eliminación mediante inyección a subsuelo debido al bloqueo de los pozos y la consiguiente pérdida de inyectabilidad, lo que está demandando tratamientos previos más eficientes.
- Legislación cada vez más exigente, tanto en lo referido a los criterios de calidad como a la limitación en el empleo de fuentes naturales de agua para las actividades extractivas.
- Conciencia ambiental creciente en la sociedad y las empresas.

A día de hoy, la gran mayoría de las compañías productoras de petróleo tienen implantados esquemas de reutilización del agua, que pueden ser más o menos complejos en función de las necesidades. En cualquier caso, cada vez es más evidente la necesidad de implementar tratamientos avanzados que produzcan un agua tratada de alta calidad. La ultrafiltración cerámica es una de las innovaciones que está despertando gran interés debido a su elevado rendimiento en la eliminación de aceites emulsionados. Es, además, una tecnología robusta y compacta, que permite obtener efluentes aptos para ser reutilizados directamente o bien ser dirigidos a un postratamiento para eliminar las sales disueltas.

» La tecnología CleanOil consiste en un sistema de filtración cerámica tangencial, basado en membranas cerámicas patentadas que separan de forma altamente eficiente los aceites emulsionados

2. TRATAMIENTO DEL AGUA PRODUCIDA

2.1. TECNOLOGÍAS PARA LA ELIMINACIÓN DE ACEITES

Los componentes más críticos de cara a la reutilización del agua producida son los aceites dispersos y emulsionados, además del material en suspensión y las bacterias. De forma general, se establecen como requisitos la ausencia de sólidos en suspensión y bacterias y una concentración de aceites inferior a 3-5 ppm. La **Figura 1** resume las principales tecnologías empleadas de forma convencional para eliminar los aceites, en función de su naturaleza.

Así, las gotas de mayor tamaño constituyen los aceites libres, que son separados de forma sencilla en diferentes contactores estáticos, tales como los separadores trifásicos (API) o los separadores de placas coalescentes (CPI, TPI).

Las gotas de tamaño medio constituyen los aceites dispersos, que pueden separarse con tratamientos físicos tales como la flotación. En el sector del petróleo es muy común encontrar la flotación con gas, ya que se evita el uso del aire por su potencial corrosivo. En el entorno *offshore* es muy habitual el uso de los hidrociclones debido a su compacidad, dado que la limitación de espacio es crítica en las plataformas petrolíferas.

Por último, las gotas de menor tamaño se corresponden con los aceites emulsionados, con tamaños de gota inferiores a 20 µm. La adición de químicos demulsificantes en las etapas de flotación favorece la coalescencia y permite eliminar una parte de los aceites emulsionados. En función de los datos aportados por diferentes proveedores, de este modo se pueden eliminar gotas con tamaños superiores a 5-15 µm. Los filtros de cáscara de nuez son también empleados frecuentemente para mejorar la calidad del agua tratada, eliminando gotas con tamaños superiores a 2-5 µm. Dichos filtros requieren una adecuada calidad del agua de entrada, por lo que son empleados frecuentemente tras una etapa de flotación.

Respecto a las anteriores tecnologías (todas ellas consolidadas en el tratamiento del agua producida), la ultrafiltración cerámica ha surgido en los últimos años como una alternativa y complemento de gran interés, presentando dos ventajas principales:

- Se produce un agua con una calidad elevada (libre de sólidos, aceites emulsionados, turbidez y bacterias) y estable, ya que la membrana cerámica es una barrera física para los contaminantes, independientemente de la variabilidad que caracteriza al agua producida.

- La tecnología es altamente versátil, siendo eficiente con cualquier tipología de aceites y en un rango muy amplio de concentraciones de A&G (como estándar, hasta 2.000 ppm). Por este motivo, se puede implementar como una etapa única de tratamiento, como tratamiento secundario tras la separación mecánica, como tratamiento terciario tras una flotación o incluso como etapa de pulido tras los filtros de cáscara de nuez.

2.2. FUNDAMENTOS DE LA ULTRAFILTRACIÓN CERÁMICA

La tecnología CleanOil consiste en un sistema de filtración cerámica tangencial, basado en membranas cerámicas patentadas que separan de forma altamente eficiente los aceites emulsionados. Las membranas cerámicas destacan por su elevada resistencia mecánica, térmica y química y por ello son adecuadas en el tratamiento de aguas industriales complejas y bajo condiciones de operación severas. Los óxidos metálicos empleados para fabricar las membranas cerámicas destacan por su elevada hidrofilicidad, de tal forma que la membrana atrae el agua, que es obtenida como permeado, y repele las pequeñas gotas de aceite, que se concentran en la corriente de rechazo. Por este motivo, las membranas cerámicas son las más ade-

cuadas para el tratamiento de las aguas residuales aceitosas.

El material cerámico es altamente inerte y por ello no se ve afectado por la presencia de oxidantes, disolventes, etc. Además, la resistencia térmica aporta grandes ventajas en el tratamiento del agua producida, ya que en ocasiones se opera a elevadas temperaturas (> 60ºC). La posibilidad de aplicar altas temperaturas y pHs extremos es de interés en la regeneración química, permitiendo la aplicación de protocolos de limpieza *ad-hoc* para eliminar los ensuciamientos específicos que pueden aparecer cuando se tratan aguas producidas de determinadas características (por ejemplo, el sulfato de bario, que es una de las incrustaciones frecuentes en las instalaciones de extracción de crudo y que se caracteriza por su difícil solubilización). Por otra parte, la tecnología CleanOil incorpora una serie de elementos de control del ensuciamiento y herramientas de monitorización y control que garantizan la operación estable y la fiabilidad del proceso.

El sistema de membranas se opera en modo de filtración tangencial: el fluido a tratar circula con elevada velocidad por los canales internos de la membrana, generándose un flujo turbulento que evita la acumulación de contaminantes sobre la superficie de la membrana. Además, debido a la diferencia de presión (habitualmente se opera con presiones transmembrana en el rango PTM = 0,5-2 bar) una fracción del volumen atraviesa la membrana y se obtiene como permeado de elevada calidad. Los contaminantes rechazados por la membrana (aceites, sólidos, bacterias, etc.) se van concentrando y son eliminados mediante la corriente de rechazo, que suele representar en torno al 3-5% del agua tratada.

El desarrollo y optimización de la tecnología CleanOil se ha llevado a cabo en el marco de dos proyectos europeos (CleanOil e Integroil), presentándose a continuación algunos de los resultados obtenidos.

3. APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA CLEANOIL PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA PRODUCIDA

3.1. OPTIMIZACIÓN DE LA TECNOLOGÍA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS PRODUCIDAS COMPLEJAS

Tal como se ha detallado anteriormente, las técnicas EOR permiten alargar la vida de un yacimiento, recuperando crudo que no se puede extraer mediante las técnicas convencionales. Debido a los elevados cortes de agua que se generan, a día de hoy la reutilización es prácticamente obligatoria cuando se aplican este tipo de técnicas. Además, las aguas producidas que se generan son habitualmente más complejas que las obtenidas con técnicas convencionales y a menudo requieren la aplicación de tecnologías avanzadas para su tratamiento.

Los surfactantes que se adicionan en algunos casos para extraer el crudo disminuyen la tensión interfacial y el potencial zeta, contribuyendo a la estabilidad de las gotas de aceite y creando emulsiones altamente estables [4]. Así, el tratamiento de estas corrientes para obtener un agua tratada con la calidad requerida para la reutilización supone un claro reto tecnológico y constituye una gran oportunidad para las membranas cerámicas, que aparecen como una solución competitiva y de elevado potencial [5].

Por este motivo, en el marco del proyecto europeo Integroil se ha realizado un estudio experimental con aguas producidas sintéticas en el que se ha analizado y optimizado la ultrafiltración cerámica para el tratamiento de emulsiones altamente estables y con pequeño tamaño de gota. El agua producida sintética se formula con aceite de motor sintético (densidad 885 g/L y viscosidad 330 cP, a 25ºC) y aceite de oliva (densidad 908 g/L y viscosidad 65 cP, a 25ºC), empleando Triton X-100 (surfactante no iónico, Sigma-Aldrich) como agente emulsificante en una concentración de 0,1mg surfactante/g A&G. Estos compuestos se mezclan con agua de red a 3.000 rpm durante 5 minutos. La estabilidad de la emulsión resultante se ha verificado en contacto estático, sin observarse síntomas de demulsificación durante un periodo de 10 días. La distribución del tamaño de gota se ha medido mediante difracción láser (Malvern Mastersizer3000). Los resultados se muestran en la **Figura 2**, en la que

FIGURA 2. Distribución de tamaños de gota del agua producida sintética y aspecto de la emulsión preparada.

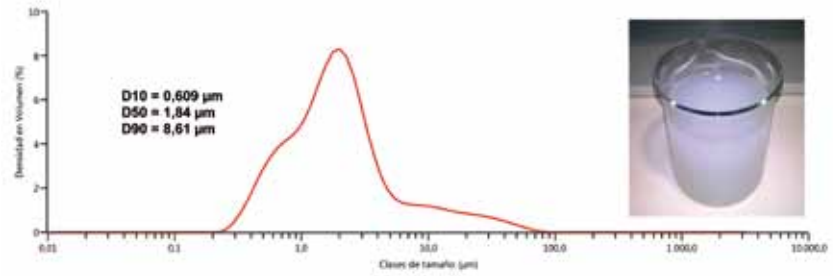
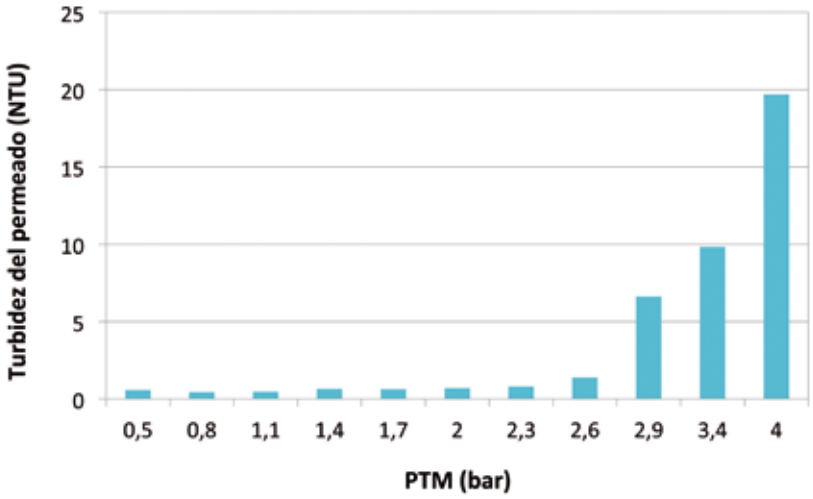


FIGURA 3. Evolución de la turbidez del permeado al incrementar la presión transmembrana. Membrana de 50 nm.



se observa que hay un porcentaje significativo de gotas con tamaños inferiores a 2 µm (D50 = 1,8 µm).

Se han llevado a cabo numerosos experimentos con diferentes concentraciones de aceites (A&G = 100 - 1.000 ppm) y diferentes condiciones de operación. La primera fase experimental se ha centrado en la selección de la membrana con el tamaño de poro más adecuado para producir un permeado libre de aceites y con una turbidez inferior a 1 NTU, aplicando una PTM máxima de 2 bar. Es importante destacar que la presión aplicada es un parámetro de gran importancia en esta aplicación, ya que cuando se trabaja con aguas aceitosas existe la denominada PTM crítica, que representa el valor a partir del cual las pequeñas gotas de aceite se deforman y comienzan a penetrar en el interior de los poros de la membrana [6]. Se ha concluido que la membrana de 50 nm es la más adecuada, presentando una PTM crítica superior a 2,5 bar (**Figura 3**). Por el contrario, la membrana de 100 nm presenta una PTM crítica de 1,3 bar, siendo éste un valor insuficiente para la aplicación bajo estudio.

En una segunda fase experimental se ha estudiado la influencia de la concentración de A&G, concluyendo que la calidad del permeado no se ve afectada por la cantidad de aceites presentes, siempre y cuando se mantenga la PTM por debajo del valor crítico. Tal como cabía esperar, la permeabilidad (K) es superior cuando se trabaja con menor concentración de aceites dado que hay una menor cantidad de material susceptible de colmatar las membranas (**Figura 4**). Por otra parte, para cada una de las concentraciones de A&G se ha analizado la influencia de las condiciones de operación (velocidad de flujo cruzado -VFC- y presión transmembrana -PTM-) en el flujo de permeado (J). Los resultados se muestran en las **Figuras 5, 6** y **7**, con valores de flujo normalizados a 25ºC. Se ha concluido que:

- Una menor concentración de A&G conlleva un aumento del flujo límite. Se observa una clara relación entre el flujo límite y la PTM crítica, confirmándose mediante las medidas de turbidez del permeado que la pérdida de rendimiento es debida a la penetración de las pequeñas gotas de aceite en el interior de los poros cuando se supera la PTM crítica.
- La influencia de las condiciones hidrodinámicas es más pronunciada cuando aumenta la concentración de A&G, concluyendo que es aconsejable operar con mayor VFC cuando se tratan aguas producidas más cargadas.

Por último, se ha estudiado el efecto de la adición de un coagulante en el rendimiento de la filtración. De esta forma, se pretende simular

FIGURA 4. Evolución de la permeabilidad (K) normalizada a 25 ºC para diferentes concentraciones de A&G. PTM = 1 bar, VFC = 3 m/s.

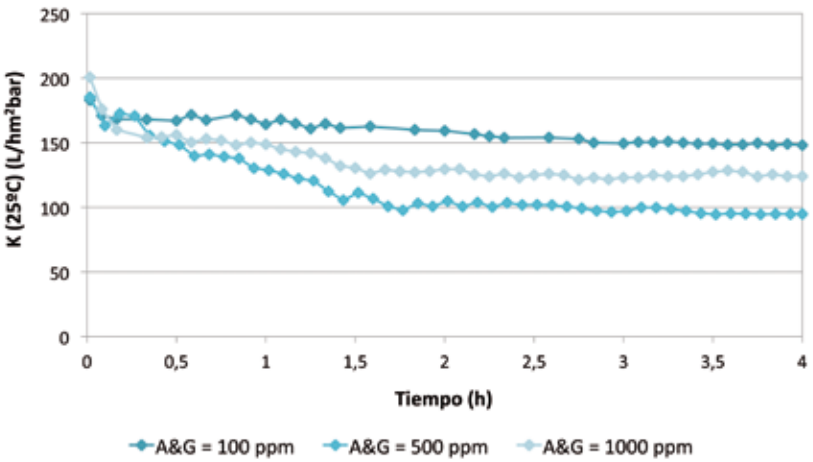


FIGURA 5. Estudio de la influencia de las condiciones de operación en el flujo de permeado. A&G = 100 ppm.

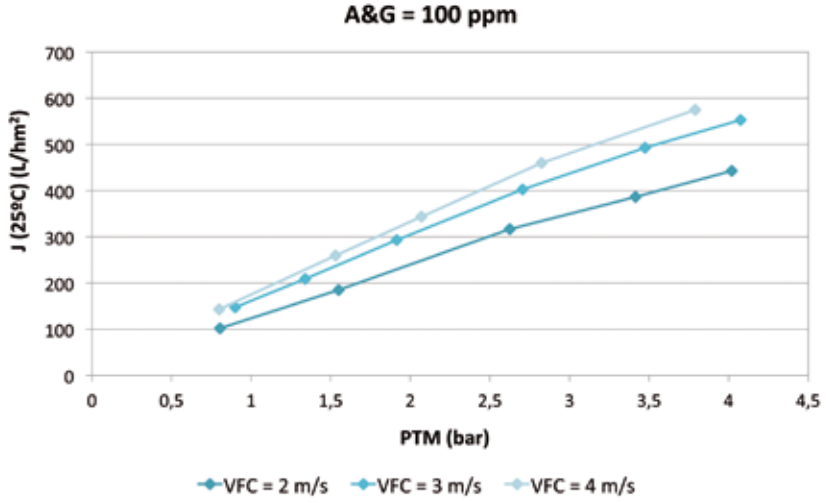


FIGURA 6. Estudio de la influencia de las condiciones de operación en el flujo de permeado. A&G = 500 ppm.

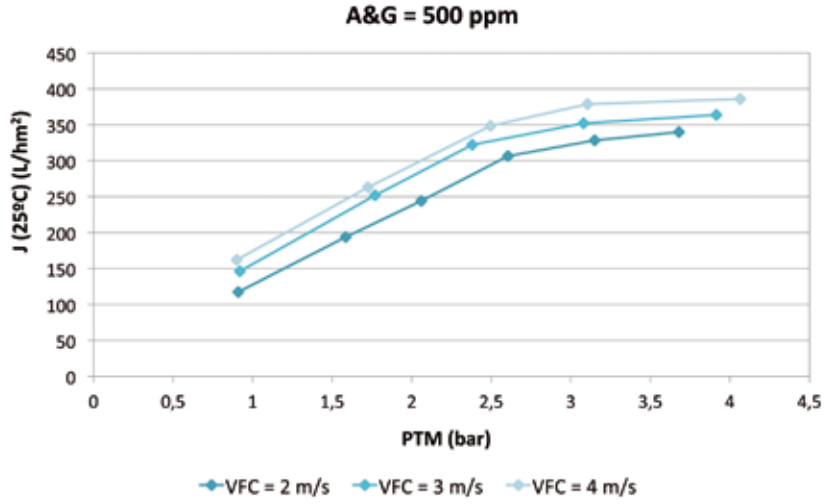
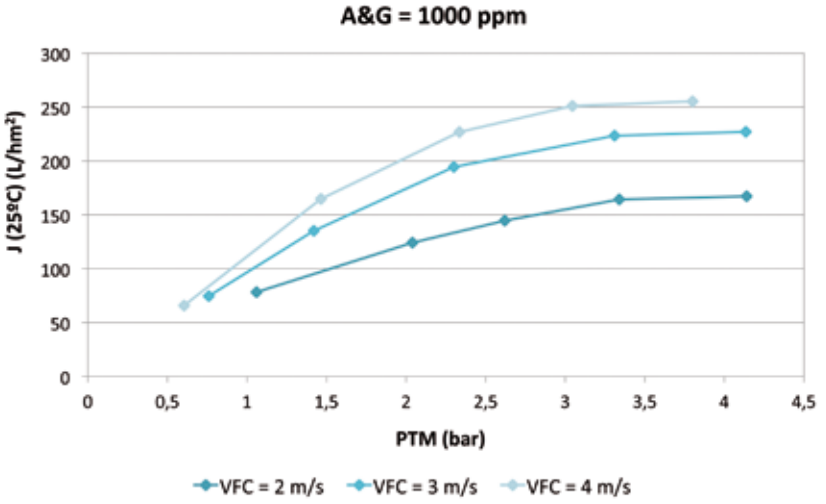


FIGURA 7. Estudio de la influencia de las condiciones de operación en el flujo de permeado. A&G = 1000 ppm.



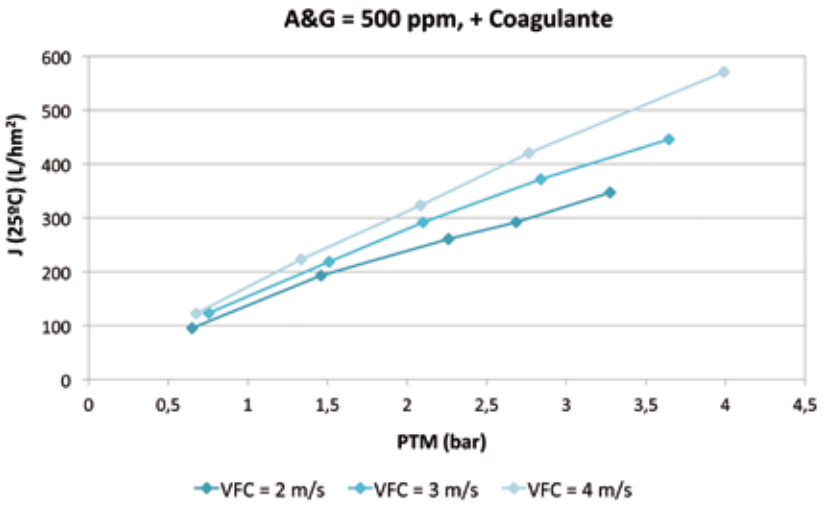
un esquema de tratamiento en el que se aplica una flotación como tratamiento previo a la ultrafiltración cerámica. Para ello, se ha añadido $FeCl_3$ con una concentración de 40 mg Fe^{3+}/g A&G. Tal como se muestra en la **Figura 8**, al añadir el coagulante aumenta la permeabilidad y además se produce un aumento muy significativo de la PTM crítica, obteniendo permeados libres de turbidez en todo el rango de PTM aplicado (hasta 4 bar). Este comportamiento se atribuye al aumento del tamaño de gota como resultado de la coagulación, de tal forma que se dificulta la penetración de los aceites en la estructura porosa de la membrana.

3.2. DEMOSTRACIÓN DE LA TECNOLOGÍA CLEANOIL

En el marco del proyecto europeo CleanOil se han realizado demostraciones de la tecnología en instalaciones reales localizadas en Canadá y Brasil. Se presentan a continuación los resultados obtenidos en el caso de Canadá, ya que los resultados de la demostración en Brasil son confidenciales a petición de la empresa productora de petróleo.

Las reservas de petróleo de Canadá son las terceras a nivel mundial, tras Arabia Saudí y Venezuela, con unas reservas estimadas en torno a 170 billones de barriles (según el informe estadístico de BP en el año 2018, [7]). Sin embargo, más del 80% de las reservas canadienses corresponden a las denominadas arenas bituminosas (*oil sands*). Las arenas bituminosas son reservas no convencionales, constituidas por una mezcla de bitumen, arena, arcilla y agua. Por este motivo, el crudo no fluye como en los pozos convencionales sino que requiere de métodos de extracción especiales para

FIGURA 8. Estudio de la influencia de las condiciones de operación en el flujo de permeado. A&G = 500 ppm y adición de $FeCl_3$.



separarlo de la matriz del suelo y posteriormente fluidificarlo para alcanzar la viscosidad adecuada para su transporte y manipulación.

En torno al 20% de las arenas bituminosas se encuentran cerca de la superficie, y son extraídas con técnicas de minería superficial. El resto se encuentran en el subsuelo, a más de 400 metros de profundidad, y se deben extraer con técnicas EOR, siendo común la técnica de drenaje gravitacional asistido por vapor (SAGD). El consumo de agua asociado a estas técnicas extractivas es elevado. Además, las arenas bituminosas de Athabasca, en la región de Alberta, se encuentran en una zona altamente sensible en términos medioambientales, por lo que la legislación en Canadá se está endureciendo de forma importante durante los últimos años.

A día de hoy, las empresas productoras de petróleo tienen limitado el volumen de agua de fuentes naturales y además el coste del agua ha aumentado de forma sensible. En este contexto, la reutilización del agua producida es prácticamente obligatoria, no solo para reducir el impacto ambiental sino principalmente para hacer viable la extracción del crudo.

En este contexto, a finales del año 2017 Likuid instaló una unidad piloto para validar la tecnología CleanOil en un centro de tratamiento de agua producida cercano a Calgary (**Figura 9**). El agua producida era alimentada a la unidad de ultrafiltración cerámica tras un pretratamiento en lagunas de separación para retirar los aceites libres. Tras esta fase, el agua producida presentaba el aspecto mostrado en la **Figura 10**: se trataba de una emulsión muy estable, presentando una turbidez elevada (media de 190 NTU) y una concentración de material en suspensión en el rango de 80-240 mg/L. Durante el periodo experimental la concentración de A&G varió en el rango de 90-260 mg/L. El agua tratada obtenida tras la ultrafiltración cerámica presentaba una calidad elevada, cumpliendo los requisitos prefijados para su reutilización: SST < 3 mg/L, A&G (disperso y emulsionado) < 3 mg/L y turbidez < 0,8 NTU.

FIGURA 9. Unidad demo de tecnología CleanOil para el tratamiento de agua producida.

FIGURA 10. Muestras de permeado y agua producida obtenidas en Canadá.

En la **Tabla 2** se incluyen los resultados analíticos de ambas muestras. Cabe mencionar que la ultrafiltración no elimina los hidrocarburos disueltos. Por ello, esta fracción, constituida principalmente por los hidrocarburos policíclicos aromáticos, está presente en el agua tratada. Estos componentes no limitan la reutilización en la mayoría de los casos.

Asimismo, el agua producida presentaba una muy elevada concentración de material disuelto (SDT = 123.000 mg/L), hecho que es no es raro en las instalaciones onshore donde el agua producida puede presentar concentraciones de sales superiores al agua de mar. En el caso bajo estudio las sales disueltas no limitan la reutilización del agua, si bien existen casos donde es necesario aplicar un tratamiento posterior para la eliminación del material disuelto (ósmosis inversa, evaporación, oxidación avanzada, etc.). En todos los casos, el permeado obtenido en la ultrafiltración cerámica presenta una calidad óptima para ser tratado directamente (SDI < 2).

El equipo de filtración ha funcionado con un rechazo volumétrico medio del 5% (esto es, un factor de concentración de 20). Por otra parte, el protocolo de limpieza química de membranas más adecuado en esta aplicación combina una etapa de lavado alcalino (DIVOS 110 - base KOH) con aditivos desengrasantes (DIVOS ADD3 - base alquilbencenosulfonatos) y una etapa de lavado ácido (DIVOS 35 - base ácido cítrico y glicólico) para eliminar las potenciales incrustaciones inorgánicas (**Tabla 3**). Se propone un protocolo basado en productos de limpieza específicos para membranas de la gama DIVOS de Sealed Air, si bien se pueden emplear detergentes equivalentes de otros proveedores. La frecuencia media de aplicación de limpiezas químicas es de 4-6 semanas.

TABLA 2

CARACTERIZACIÓN DEL AGUA PRODUCIDA Y DEL PERMEADO OBTENIDO EN EL SISTEMA CLEANOIL DE ULTRAFILTRACIÓN CERÁMICA. NOTA: * LÍMITE DE DETECCIÓN; [1] = MÉTODO DE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR); [2] = LA FRACCIÓN F1 SE CALCULA INTEGRANDO EL ESPECTRO FTIR DESDE EL COMIENZO DEL PICO NC6 HASTA EL VÉRTICE DEL ÚLTIMO PICO NC10; Y [3] = LA FRACCIÓN F2 SE CALCULA INTEGRANDO EL ESPECTRO FTIR DESDE EL VÉRTICE DEL PICO NC10 HASTA EL VÉRTICE DEL PICO NC16.

Parámetro	Unidades	Agua producida	Permeado	LD*
A&G[1]	mg/L	189,5	2,1	0,2
pH	-	6,3	6,4	N/A
DQO	mg/L	2.540	420	20
SDT	mg/L	123.000	123.000	100
SST	mg/L	206	< 2	2
Turbidez	NTU	238	< 0,8	0,8
Benzeno	mg/L	4,78	3,36	0,0005
Tolueno	mg/L	4,40	2,64	0,0003
Etilbenzeno	mg/L	0,201	0,093	0,0005
Xileno	mg/L	0,685	0,360	0,0005
C6 - C10 (F1)[2]	mg/L	15,4	9,4	0,1
C10 - C16 (F2)[3]	mg/L	11,6	0,8	0,1
Bacterias relacionadas con hierro	UFC/mL	<1	<1	1
Bacterias sulfatorreductoras	UFC/mL	<1	<1	1

TABLA 3

RESUMEN DEL PROTOCOLO DE LIMPIEZA DE MEMBRANAS PROPUESTO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA PRODUCIDA.

Etapa	Producto	Concentración (% v/v)	pH	T (°C)	Duración (min)
Enjuague 1	Agua de red	N/A	7	Ambiente	10
Lavado desengrasante	DIVOS 110 DIVOS ADD3	1 0,7	12	50	30
Enjuague 2	Agua de red	N/A	7	Ambiente	10
Lavado ácido	DIVOS 35	6,3	2	40	20
Enjuague 3	Agua de red	N/A	7	Ambiente	10

4. CONCLUSIONES

La ultrafiltración cerámica constituye una tecnología innovadora y de gran potencial para el tratamiento de agua producida en la industria *oil & gas*, así como para el tratamiento de aguas residuales aceitosas generadas en otro tipo de actividades industriales. En todos los casos, es de especial interés cuando se plantean esquemas de reutilización, que demandan una elevada calidad del agua tratada.

Los estudios experimentales y demostraciones realizados han evidenciado el elevado rendimiento de la tecnología, destacando la calidad elevada y estable del agua tratada (libre de sólidos, aceites emulsionados, turbidez y bacterias), así como las ventajas inherentes al empleo de las membranas cerámicas y su elevada vida media: robustez, compacidad, modularidad y mínimo mantenimiento.

5. AGRADECIMIENTOS

El proyecto CleanOil ha sido financiado por la Comisión Europea en el programa H2020 bajo el acuerdo N° 719201. Y el proyecto Integroil ha sido financiado por la Comisión Europea en el programa H2020 bajo el acuerdo N° 688989.

Bibliografía

[1] Nabzar, L.; Duplan, J.L. (2011). Water in fuel production. Oil production and refining. Conference paper: IFP Energies nouvelles, Panorama 2011.

[2] Fakhru'l-Razi, A.; Alireza, P.; Luqman, C.A.; Dayang, R.A.B.; Sayed, S.M.; Zurina, Z.A. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. Journal of Hazardous Materials, núm. 170 (2-3), pçags. 530-551.

[3] Boysen, D.B.; Boysen, J.E.; Boysen, J.A. Strategic produced water management and disposal economics in the rocky mountain region. http://www.gwpc.org/sites/default/files/event-sessions/Deidre_B_Boysen_PWC2002_0.pdf.

[4] Li, J.X.; Liu,Y.; Wu,D.; Meng, X.C.; Zhao,F.L. (2013). The synergistic effects of alkaline, surfactant, and polymer on the emulsification and destabilization of oil-in-water crude oil emulsion produced by alkaline-surfactant-polymer flooding. Petroleum Science and Technology, núm. 31(4), págs. 399.407.

[5] Weschenfelder, S.E.; Borges, C.P.; Campos, J.C. (2015). Oilfield produced water treatment by ceramic membranes: Bench and pilot scale evaluation. Journal of Membrane Science, núm. 495, págs. 242-251.

[6] Nazzal, F.F.; Wiesner, M.R. (1996). Microfiltration of oil-in-water emulsions. Water Environment Research, núm. 68(7), págs. 1.187-1.191.

[7] BP Statistical Review of World Energy. Edición 67. June 2018. https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf.

CONSULTA MÁS ARTÍCULOS TÉCNICOS, REPORTAJES Y NOTICIAS DE INTERÉS DEL SECTOR DEL AGUA EN:

www.tecnoaqua.es