



Filtración cerámica para el tratamiento y reutilización de aguas aceitosas de origen industrial

Elena Meabe ingeniera química, responsable de Procesos e Ingeniería de Likuid Nanotek
Antonio Sempere ingeniero industrial, Area Manager Europa de Likuid Nanotek

Las aguas aceitosas representan una fracción importante de las aguas residuales producidas por las actividades industriales y, en muchas ocasiones, requieren tratamientos avanzados, especialmente cuando van a ser reutilizadas. La ultrafiltración cerámica es una tecnología altamente eficiente en la eliminación de aceite y gas (A&G), ya que las membranas cerámicas se caracterizan por su elevada hidrofiliicidad, atrayendo el agua y rechazando el aceite. Este comportamiento tiene como resultado óptimos rendimientos de la filtración con altas calidades del efluente. Se presentan los resultados de un estudio en planta piloto para el tratamiento del agua producida generada en la extracción de crudo en una instalación *off-shore* en Brasil.

Palabras clave

Membrana cerámica, ultrafiltración, aguas aceitosas, emulsión, agua producida.

Ceramic filtration for industrial oily wastewater treatment and reuse

Oily wastewaters are generated in a wide range of industrial activities and they require advanced treatment, especially when the treated water is going to be reused. Ceramic ultrafiltration is a highly efficient technology for oil and gas (O&G) removal, since ceramic membranes are characterized by their high hydrophilicity, in such a way that they attract water and reject oil. This specific behavior results in optimum filtration performance with high effluent quality. The main results of a pilot study for the treatment of the produced water from an off-shore Brazilian platform are presented.

Keywords

Ceramic membrane, ultrafiltration, oily wastewater, emulsion, produced water.



1. Introducción

Las aguas aceitosas representan una fracción importante de las aguas residuales producidas por las actividades industriales. Estas emulsiones de aceite en agua son uno de los contaminantes más problemáticos, para cuyo tratamiento las tecnologías convencionales son a menudo costosas e ineficientes. En la **Tabla 1** se resume el contenido medio de aceites y grasas (A&G) en las aguas residuales procedentes de una serie de actividades industriales.

Las grasas presentes en el agua pueden encontrarse en tres estados, que se diferencian entre otros aspectos en el tamaño de las gotas de aceite: los aceites libres; las emulsiones aceite/agua inestables; y las emulsiones aceite/agua altamente estables. Así, los aceites libres se caracterizan por tamaños de gota superiores a 150 μm , los aceites dispersos presentan tamaños en el rango de 20-150 μm y los aceites emulsionados se corresponden con tamaños inferiores a 20 μm . En general, los aceites libres pueden ser eliminados de forma eficiente con métodos convencionales de separación mecánica tales como separación por gravedad, *skimmers* o separadores agua-aceite (API).

Sin embargo, estas tecnologías no son eficientes para la eliminación de

las gotas de aceite de pequeño tamaño o las emulsiones. En estos casos, la tecnología de flotación (DAF) permite eliminar partículas de tamaño medio, y mediante la adición de agentes químicos se desestabilizan y eliminan las gotas de pequeño tamaño. La desestabilización química de las emulsiones y posterior separación funciona correctamente cuando los requerimientos de calidad del efluente no son exigentes. Sin embargo, presenta una serie de desventajas importantes, tales como la sensibilidad a los cambios en la calidad del influente, los elevados requerimientos de control y supervisión, la generación de grandes volúmenes de fango, los costes de operación o los altos requerimientos de espacio.

De forma paralela, las normativas que regulan la descarga de aceites y grasas en las depuradoras municipales y en las aguas superficiales son más estrictas día a día. Además, el creciente interés por la reutilización de las aguas hace necesaria la implementación de tecnologías que permitan reducir el contenido de aceites y grasas a valores mínimos. Por ejemplo, en el campo del tratamiento del agua producida (denominada PW, por sus siglas en inglés *produced water*) que se generan en la extracción de petróleo y gas, se exige un contenido de A&G inferior

a 29 mg/l (media mensual) para vertido al mar (EPA) y, en el caso de que se desee reutilizar el agua tratada para reinyección a pozo -lo que es cada vez más común-, el contenido de A&G debe ser inferior a 5 mg/l.

En este escenario, se está despertando un creciente interés en los procesos de ultrafiltración con membranas cerámicas para la separación de emulsiones de aceite en agua, ya que se trata de una tecnología robusta, altamente eficiente en la eliminación de A&G, de gran compacidad y que permite obtener efluentes aptos para ser reutilizados directamente, o bien ser tratados por ósmosis inversa en el caso de que se requiera eliminar las sales disueltas. Likuid ha desarrollado una generación de membranas cerámicas caracterizadas por su elevada hidrofiliidad, atrayendo el agua y rechazando el aceite, lo que resulta en flujos de permeado significativamente mayores que los obtenidos con membranas poliméricas, de naturaleza hidrófoba. También destaca la elevada resistencia mecánica, térmica y química del material cerámico, que permite operar en condiciones extremas de pH y temperatura (por ejemplo, en el tratamiento de baños de desengrase) y aplicar protocolos de limpieza que permiten una regeneración más eficiente.

Tabla 1. Concentración de aceites y grasas en diferentes efluentes industriales (adaptación de [1]).

Actividad industrial	Tipología de agua residual	A&G (mg/l)
Extracción de petróleo/gas	Agua producida (<i>produced water</i>)	50 - 5.000
Refinado de petróleo	Aguas de lavado de tanques y otras etapas del proceso	20 - 3.000
Industria metalmecánica	Fluidos de corte Baños de desengrase	2.000 - 40.000 1.000 - 5.000
Industria naval	Aguas de sentinas	500 - 15.000
Procesado de alimentos	Efluentes de industria conservera, láctea, aceites vegetales Elaboración de piensos (<i>rendering</i>)	500 - 14.000
Industria del curtido	Efluentes de los procesos de procesado de pieles y curtido	500 - 40.000

Figura 1. Skid de filtración cerámica en proceso MBR para tratamiento de agua residual de la producción de aceite de oliva (120 m³/día).



Figura 2. Skid de filtración cerámica para ultrafiltración de agua residual aceitosa proveniente de lavado de motores (50 m³/día).



En Likuid, además, se han desarrollado sistemas de filtración cerámica para múltiples aplicaciones relacionadas con el tratamiento de aguas aceitosas (**Figuras 1 y 2**), entre los que destacan:

- Skids de filtración Likuid-CBR para proceso MBR: las membranas cerámicas permiten tratar aguas residuales complejas y admiten concentraciones elevadas de A&G en la alimentación al reactor biológico, eliminando la necesidad de aplicar pretratamientos tales como la flotación, con todas las implicaciones asociadas (costes de operación, requerimientos de espacio, etc.).

- Skids de filtración para procesos de micro y ultrafiltración: las membranas cerámicas separan de forma muy eficiente las emulsiones de aceite en agua, permitiendo la depuración y reutilización de diversos efluentes industriales y minimizando el volumen de residuo generado. Entre las aplicaciones industriales destacan la regeneración de los baños de desengrase, el tratamiento de taladrinas, el tratamiento de aguas de sentina y el tratamiento y reutilización del agua producida en el sector O&G.

A continuación se presentan los resultados de un estudio experimental en planta piloto en el que se ha analizado el rendimiento de las membranas cerámicas Likuid para el tratamiento del agua producida generada en una instalación *off-shore* de extracción de crudo en Brasil.

2. Tratamiento del agua producida generada en la extracción de crudo

2.1. Introducción y objetivos

La gestión avanzada del agua en la industria del gas y el petróleo se presenta como uno de los grandes desafíos del sector, 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. La industria de exploración y producción de gas y petróleo se caracteriza, por una parte, por el ingente consumo de agua asociado a las actividades extractivas. Por otra parte, el agua residual generada en el sector del gas y el petróleo tiene como principales características el elevado potencial contaminante y la complejidad, tanto en lo relativo a la composición de los residuos como

en las tecnologías necesarias para el adecuado tratamiento.

Se denomina agua producida al agua extraída a la superficie junto con el gas y el petróleo, que en los pozos de extracción maduros puede llegar a representar el 90% del volumen de líquidos que se lleva a la superficie. Como referencia, por cada barril de petróleo se producen una media de 3 barriles de agua y se estima que cada día se producen en el mundo más de 250 millones de barriles de agua producida. Existen una serie de factores que estimulan la aplicación de tecnologías cada vez más avanzadas para la gestión de este tipo de efluentes:

- Legislación cada vez más exigente en términos de calidad del vertido y exigencias de minimización/reutilización.

- Interés en la reinyección en pozo, por dos motivos principales:

- Reutilización del agua, con todas sus implicaciones medioambientales.

- Ahorro de agua fresca para inyección, evitando además el complejo acondicionamiento del agua antes de la inyección (eliminación de sulfatos, sólidos en suspensión y bacterias).


Tabla 2. Composición del agua producida.

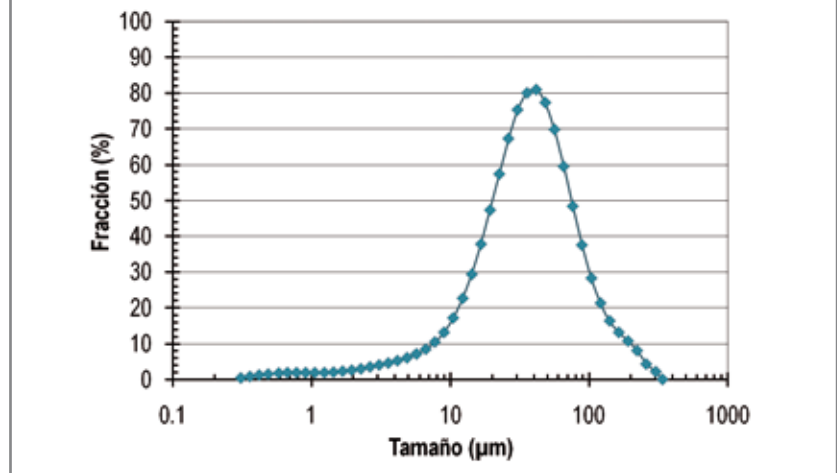
Parámetro	Valor
Bario (Ba^{2+})	2 mg/l
Estroncio (Sr^{2+})	49 mg/l
Calcio (Ca^{2+})	1.940 mg/l
Magnesio (Mg^{2+})	1.020 mg/l
Cloruros (Cl^-)	58.900 mg/l
Salinidad (NaCl)	98.800 mg/l
Sulfatos (SO_4^{2-})	99 mg/l
Hierro (Fe^{2+})	6,3 mg/l
Conductividad	100 mS/cm
pH	6,6
Sólidos suspendidos (SST)	60 mg/l
Aceites y grasas (A&G)	250 mg/l

- Preocupación ambiental creciente e interés de las grandes empresas por transmitir su implicación en este sentido.

Los aceites y grasas son los componentes que presentan más restricciones para el vertido y/o reutilización y, por lo tanto, son el principal objetivo del tratamiento, tanto en instalaciones *on-shore* como *off-shore*. Por este motivo, la aplicación de la filtración con membranas cerámicas para el tratamiento y reutilización de estos efluentes es de gran interés. A continuación se presenta el trabajo experimental realizado en el que se

Tabla 3. Composición del permeado.

Parámetro	Valor
Conductividad	100 mS/cm
Salinidad (NaCl)	98.800 mg/l
Dureza total	9.000 mg/l
Hierro (Fe^{2+})	1,7 mg/l
Sólidos suspendidos (SST)	no detectable
Aceites y grasas (A&G)	0,5 - 3,5 mg/l

Figura 3. Distribución del tamaño de partícula del agua producida.


ha estudiado el rendimiento de la filtración cerámica para el tratamiento del agua producida generada en una instalación *off-shore* de extracción de petróleo localizada en Brasil. Los principales objetivos del estudio fueron la verificación de la idoneidad de la tecnología de filtración cerámica para producir un efluente con un contenido mínimo de A&G y sólidos en suspensión, de forma que pueda ser reinyectado en el pozo, así como el análisis del rendimiento de la filtración y la optimización de las condiciones de operación.

2.2. Materiales y métodos

La composición del agua producida empleada en la prueba piloto se ha resumido en la **Tabla 2**. Además, en la **Figura 3** se muestra la distribución de tamaño de partícula, obtenida por difracción láser.

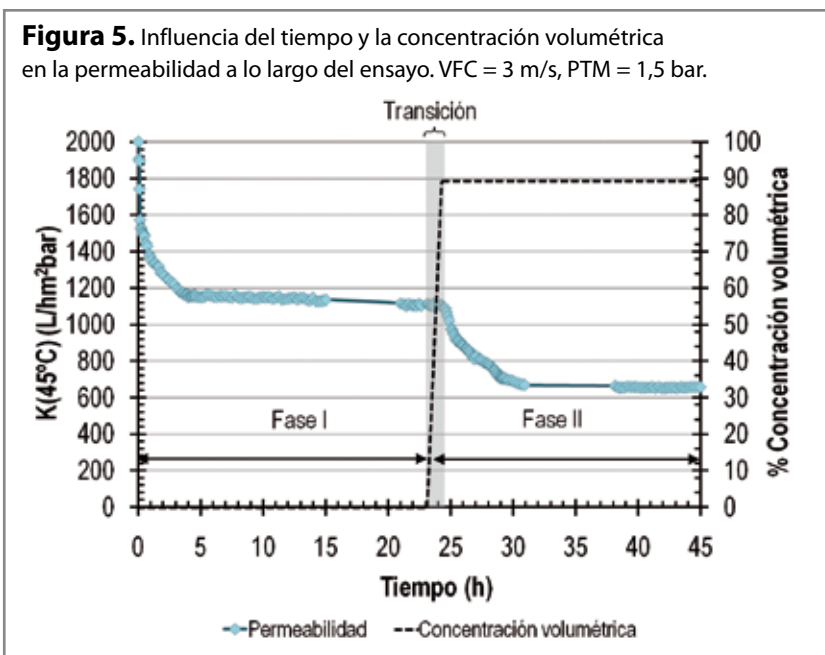
El estudio se llevó a cabo en una instalación piloto constituida por un módulo de ultrafiltración Likuid con membranas cerámicas multitubulares altamente hidrofílicas. Estas membranas se operan en modo *cross-flow*, con recirculación por el interior de los canales de forma que el flujo tangencial minimiza el ensuciamiento de la membrana. El dispositivo experimental permitía operar en modo recirculación (retorno de permeado al depósito de alimentación) y en modo concentración (extracción de permeado para analizar el efecto de la concentración volumétrica). Además, era posible variar las condiciones de operación (presión transmembrana, PTM = 0,5-3 bar, y velocidad de flujo cruzado, VFC = 1-4 m/s). Durante los ensayos se mantuvo la temperatura en 45 °C.

2.3. Resultados y discusión

El primer objetivo del estudio fue analizar la calidad del permeado y validar la viabilidad de la tecnología para satisfacer los requerimientos de calidad más estrictos, obteniendo un efluente libre de sólidos en suspensión y concentraciones de A&G por debajo de 5 mg/l. En la **Tabla 3** se incluyen los valores de los paráme-

Figura 4. Imagen comparativa del agua producida y del permeado obtenidos.


Figura 5. Influencia del tiempo y la concentración volumétrica en la permeabilidad a lo largo del ensayo. VFC = 3 m/s, PTM = 1,5 bar.



tros relacionados con la calidad del permeado, y en la **Figura 4** se muestra una fotografía del agua producida y del permeado obtenido. Se observa que el contenido de A&G en el permeado es mínimo (< 3,5 mg/l), resultando en eficiencias de eliminación de A&G superiores al 98%.

El rendimiento de la filtración se analizó en diferentes ensayos en los que se operó en modo PTM constante y se evaluó la evolución del flujo de permeado (J , l/hm²). En la fase I de los ensayos se operó en modo recirculación, devolviendo el

permeado al tanque de alimentación con el objetivo de mantener constante la concentración de contaminantes. Una vez se observó que el funcionamiento era estable en las condiciones de operación fijadas, se procedió a operar en modo concentración, extrayendo el permeado del sistema hasta alcanzar un factor de concentración volumétrica (FCV) de 10, esto es, el 90% del volumen a tratar es obtenido como permeado. Una vez alcanzada dicha concentración, se operó de nuevo en modo recirculación para analizar el efecto

del aumento de la concentración de contaminantes en el fluido filtrado, y verificar la estabilidad del proceso.

La **Figura 5** muestra la evolución de la permeabilidad (K , l/hm²·bar) a lo largo del ensayo. Puede observarse que las permeabilidades obtenidas fueron muy elevadas, con valores de 1.150 l/hm²·bar (45 °C) con el agua producida sin concentrar. Se observó, asimismo, que al aumentar la concentración de A&G se produjo un descenso sensible de la permeabilidad, alcanzándose valores de 620 l/hm²·bar, a 45 °C. En general, los valores de permeabilidad observados en el estudio fueron elevados y ligeramente superiores a los presentados en la literatura ([2] y [3]) si bien la variabilidad en la composición del agua producida empleada en los diferentes estudios y las condiciones de operación variables dificultan la comparación de los resultados. La elevada permeabilidad se atribuye en primer lugar a la elevada hidrofiliicidad de la membrana empleada, y se ve puede ver favorecida por la alta salinidad del agua producida.

En la literatura se ha sugerido que la elevada concentración de iones favorece la disminución del espesor de la doble capa alrededor de las

Figura 6. Influencia de las condiciones de operación en el flujo de permeado.

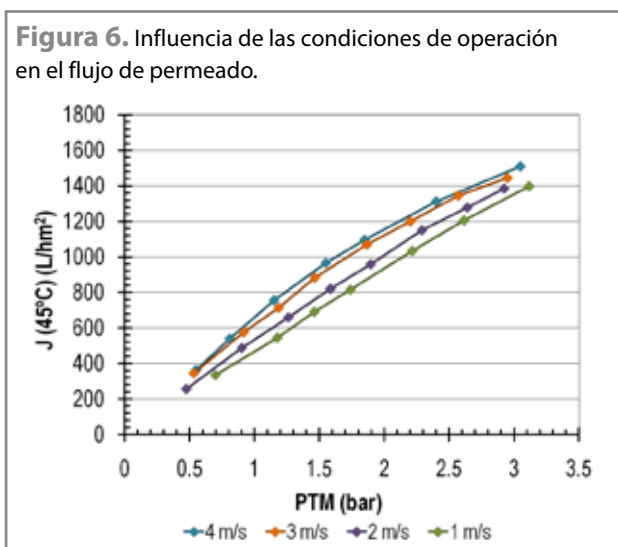
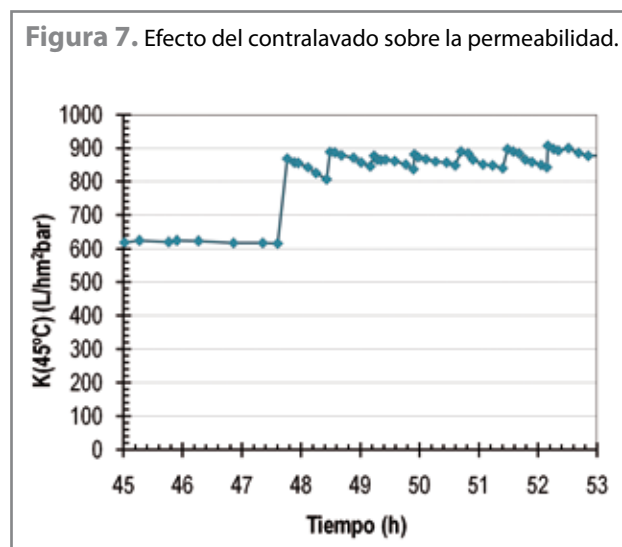


Figura 7. Efecto del contralavado sobre la permeabilidad.

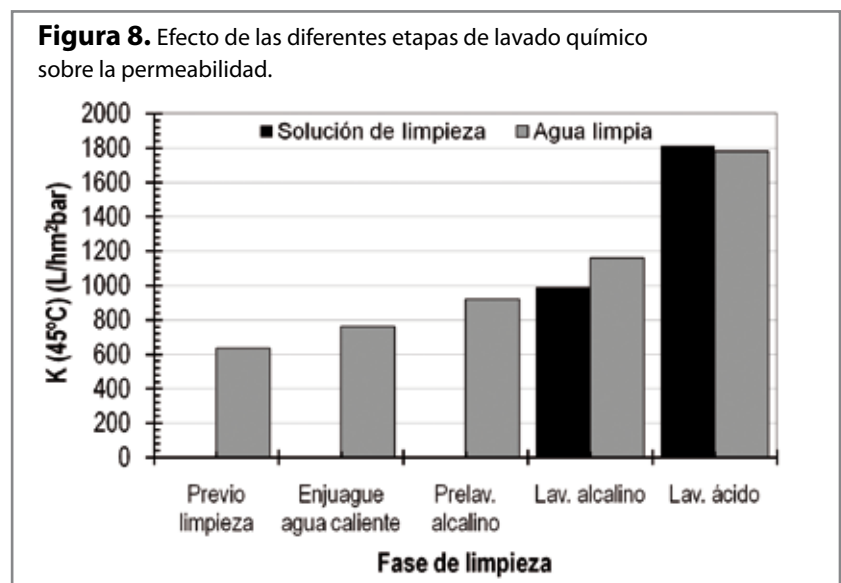




gotas de aceite emulsionada, reduciendo la barrera electrostática que inhibe la coalescencia y promoviendo la mayor permeabilidad [4].

En la **Figura 6** se muestra el gráfico resultante del estudio de influencia de las condiciones de operación, obtenido en una serie de ensayos en los que se varió la PTM (0,5-3 bar) y la VFC (1-4 m/s). Se muestran los resultados obtenidos con la muestra concentrada al 90%. La tendencia general es que la operación con mayor velocidad tangencial resulta en un mayor coeficiente de transporte de masa y, por lo tanto, aumenta el flujo de permeado. Así, se observa que operando con PTM = 1,5 bar se produce un incremento del 28% en el flujo cuando la VFC se aumenta de 1 a 3 m/s. Así mismo, en el rango de PTM analizado se observa que el flujo aumenta de forma casi lineal con la PTM para todas las VFC analizadas, concluyéndose que la PTM crítica se encuentra por encima del rango de operación definido.

También se analizó el efecto del contralavado en el rendimiento de la filtración (**Figura 7**). Para ello, se continuó el ensayo cuyos resultados se han mostrado en la **Figura 5**, introduciendo secuencias de contralavado. El contralavado consiste en introducir una fracción del permeado extraído en sentido contrario al de filtración habitual, de forma que se favorece el desprendimiento del material depositado sobre la superficie de la membrana. Se aplicaron contralavados con una duración de 30 segundos cada 40 minutos de filtración, y se pueden observar un efecto positivo sobre el rendimiento de la filtración, con un incremento de la permeabilidad del 35% tras el contralavado. Se concluyó, por lo tanto, que la operación con secuencias de filtración/contralavado permite aumentar el rendimiento de la



filtración, requiriéndose una menor superficie filtrante y resultando por lo tanto en sistemas más compactos.

En la última parte del estudio en planta piloto se estudiaron los mecanismos de ensuciamiento y se aplicaron diferentes protocolos de limpieza química con el objeto de optimizar la regeneración de las membranas empleadas. En la **Figura 8** se ha representado la permeabilidad en cada etapa de la limpieza química (en color gris la permeabilidad con agua de red y en color negro la permeabilidad durante la fase de lavado). Debe destacarse, por una parte, que la recuperación de la membrana fue muy eficiente, obteniéndose valores de permeabilidad del mismo orden que los correspondientes a la membrana virgen. Por otra parte, se hace evidente la necesidad de aplicar protocolos de limpieza combinados con reactivos alcalinos y ácidos, para eliminar en primer lugar los restos de aceites y grasas y en segundo lugar los compuestos inorgánicos. En este caso, el estudio de autopsia realizado a las membranas permitió detectar la presencia de óxidos de hierro, y el lavado con ácido cítrico permitió eliminar estos compuestos de forma muy eficiente.

3. Conclusiones

La ultrafiltración estudiada con membranas cerámicas altamente hidrofílicas ha demostrado un potencial muy interesante en el tratamiento de aguas aceitosas, especialmente en casos en los que se plantea la reutilización y por tanto es necesario alcanzar rendimientos muy elevados de forma estable. El estudio en planta piloto para el tratamiento del agua producida constituye un ejemplo del óptimo rendimiento del proceso, tanto en lo referente a la calidad del efluente y el rendimiento de la filtración, como en lo relativo a las características inherentes a la tecnología, tales como la robustez, la elevada vida media de las membranas cerámicas y la compacidad de los sistemas.

Bibliografía

- [1] Cheryan, M.; Rajagopalan, N. (1998). Membrane processing of oily streams, wastewater treatment and waste reduction. *J. of Membrane Science*, núm. 151, págs. 13-28.
- [2] Yang, Y.; Chen, R.; Xing, W. (2011). Integration of ceramic membrane microfiltration with powdered activated carbon for advanced treatment of oil-in-water emulsion. *Separation and Purification Technology*, núm. 76, págs. 373-377.
- [3] Srijaroonrat, P.; Julien, E.; Aurelle, Y. (1999). Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by back flushing. *Journal of Membrane Science*, núm. 159, págs. 11-20.
- [4] Tambe, D.E.; Sharma, M.M. (1993). Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, núm. 157, págs. 244-253.