

**EVALUACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS PARA EL
TRATAMIENTO DE AGUA PRODUCIDA DE YACIMIENTOS SHALE PLAYS.**

**JORGE EDUARDO INFANTE CUAN
RAFAEL ANGEL OSPINO CASADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD FISICOQUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2017

**EVALUACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS PARA EL
TRATAMIENTO DE AGUA PRODUCIDA DE YACIMIENTOS SHALE PLAYS.**

**JORGE EDUARDO INFANTE CUAN
RAFAEL ANGEL OSPINO CASADO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título
Ingeniero de Petróleos**

**Director:
ING. MANUEL ENRIQUE CABARCAS SIMANCAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD FISICOQUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

A Dios por bendecirme en todo momento y darme la oportunidad de estudiar esta carrera.

A mis padres Eduardo Infante y Karina Cuan, por apoyarme en todo momento, por sus consejos por formarme con amor, valores, perseverancia y tenacidad, por depositar su cariño y ternura incondicional, las palabras no me alcanzarían para expresarles mi agradecimiento.

A mi hermana Ana María Infante, por llenarme de alegría, por darme ánimo y sobre todo por contar siempre con ella y estar ahí cuando más la necesito.

A todos mis familiares que depositaron su confianza en mí y me brindaron su incondicional apoyo.

A mi amigo Rafael Ospino por todos los momentos de aprendizaje y por su valioso aporte para la culminación de este proyecto.

*A todos los compañeros de clase, con los que he compartido grandes momentos.
A mis amigos por sus buenos deseos y siempre apoyarme a seguir adelante.*

Gracias.

Jorge Eduardo Infante Cuan

DEDICATORIA

A Dios por permitirme vivir esta etapa de mi vida llena de muchas alegrías y buenas experiencias, por ponerme en una familia llena de mucho amor, apoyo, valores y grandes sueños.

A mis padres Rafael Ospino y Magaly Casado, que con sus valiosos consejos, enseñanzas, sacrificios y constante apoyo me han ayudado a ser la persona que soy hoy en día.

Este logro es de ustedes también.

A mi hermana Andrea por ser mi cómplice y confidente en muchos de los momentos de mi vida, por darme ánimo y apoyarme siempre a seguir adelante con mis sueños.

A todos mis familiares, que siempre creyeron en mí y me apoyaron a realizar mis sueños, en especial a mi tía Margarita y a mi padrino Carlos.

A mi amigo Jorge Infante por su gran apoyo, y conocimiento aportado para la culminación de este proyecto.

A Luisa por estar siempre conmigo para darme fuerzas, apoyarme y aconsejarme siempre que lo necesité

A mis amigos Jhon Torres, Jesús Emilio, Julián Becerra, Roni Rocha, Favio Paz, Carlos Barreto, Luis Carlos Montagut, Jordi Jaimes y todos los amigos que he hecho a lo largo de mi vida universitaria y del colegio, por todas las buenas enseñanzas que he adquirido a lo largo de este camino.

Rafael angel ospino casado.

Gracias a Todos!

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	21
1. ANTECEDENTES DE LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANA PARA APLICACIONES EN NO CONVENCIONALES.....	23
1.1 ESTUDIO DE CASO - SAN ARDO OIL FIELD, EE.UU.	23
1.1.1 Geología	24
1.1.2 Producción y operaciones.....	25
1.1.3 Tratamiento.....	25
1.2 ESTUDIO DE CASO MARCELLUS SHALE: REÚSO Y RECICLAJE.....	27
1.3 ESTUDIO DE CASO BAKKEN	30
1.3.1 Geología	31
1.3.2 Tratamiento.....	32
2. CARACTERÍSTICAS DEL AGUA DE PRODUCCIÓN DE NO CONVENCIONALES.	34
2.1 SOLIDOS SUSPENDIDOS.....	34
2.2 ORGÁNICOS.....	35
2.3 SOLIDOS TOTALES DISUELTOS	38
2.4 MATERIALES RADIATIVOS DE ORIGEN NATURAL (NORM).....	39
2.5 HIERRO Y METALES PESADOS.....	40
3. DESCRIPCIÓN DE LAS DIFERENTES TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS. ...	42
3.1 TIPOS DE MEMBRANA.....	45

3.1.1 Microfiltración.....	45
3.1.2 Ultrafiltración	46
3.1.3 Nanofiltración	47
3.1.4 Osmosis inversa	49
3.2 APLICACIONES DE LAS TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA	50
3.3 MATERIALES DE MEMBRANA.....	53
3.4 MODULOS DE LAS MEMBRANAS	54
3.4.1 Módulos de fibra hueca.....	54
3.4.2 Módulos tubulares.....	55
3.4.3 Módulo de placa y marco	56
3.4.4 Módulos en espiral.....	57
3.5 LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS.....	57
3.6 COSTOS.....	60
4. ESQUEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUA PRODUCIDA CON USO DE MEMBRANA	63
4.1 CASO DE ESTUDIO: SISTEMA DE MEMBRANA VSEP	63
4.1.1 Nanofiltración	64
4.1.2 Tratamiento VSEP del agua producida.....	66
4.1.3 Valor económico	67
4.2 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUA PRODUCIDA EN LA MINA DE COBRE COLLAHUASI	67
5. TRATAMIENTO DEL AGUA DE RETORNO EN FUNCIÓN DE LOS CONTAMINANTES PRESENTES	70
5.1 RADIO 226 Y 228	70

5.2 PH.....	70
5.3 NITRATOS Y NITRITOS.....	71
5.4 TDS.....	71
5.5 ALCALINIDAD	71
5.6 SODIO	72
5.7 BARIO.....	72
5.8 CADMIO.....	73
5.9 TSS.....	73
5.10 TOC	73
5.11 CLORUROS.....	74
5.12 SULFATOS.....	74
5.13 CALCIO.....	74
5.14 MAGNESIO.....	75
5.15 CARBONATO Y BICARBONATO.....	75
5.16 DUREZA	75
5.17 TURBIDEZ.....	76
5.18 XILENO.....	76
5.19 HIERRO	77
5.20 PLOMO	77
5.21 MERCURIO	77
5.22 ZINC	78
5.23 CROMO	78
5.24 ARSÉNICO	78

5.25 BORO	79
5.26 DBO	79
5.27 DQO.....	80
5.28 PLATA.....	80
6. METODOLOGÍA PARA LA SELECCIÓN DEL PROCESO DE TRATAMIENTO DEL AGUA DE RETORNO DE YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES	81
6.1 EVALUACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA DE RETORNO EN EL CAMPO MARCELLUS.....	85
6.2 EVALUACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA DE RETORNO EN EL CAMPO DENVER - JULESBERG	87
7. CONCLUSIONES	90
8. RECOMENDACIONES.....	92
BIBLIOGRAFIA.....	93

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Localización campo San Ardo	24
Figura 2. Localización Campo Marcellus	27
Figura 3. Localización campo Bakken	31
Figura 4. Concentración de cloruros, sodio y bromo.....	39
Figura 5. Modelo esquemático del funcionamiento de la membrana	43
Figura 6. Transporte de las membranas	44
Figura 7. Funcionamiento módulo fibra hueca.	55
Figura 8. Esquema módulo tubular.	56
Figura 9. Esquema de un módulo plano.	56
Figura 10. Esquema de un módulo espiral.	57
Figura 11. Esquema VSEP para el tratamiento de agua producida.....	64
Figura 12. Filtración de agua producida por medio de membrana NF	65
Figura 13. Gestión del agua producida con VSEP.....	66
Figura 14 Esquema de tratamiento de agua producida	69
Figura 15 Diseño de la Metodología	84
Figura 16 Esquema propuesto para la composición en Marcellus.....	87
Figura 17. Composición propuesta en el campo Denver - Julesberg.....	89

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Rangos de las concentraciones de los contaminantes que hay presentes en el agua producida.....	36
Tabla 2. Concentraciones mínimas y máximas del filtrado del agua producida.....	40
Tabla 3. Parámetros que se midieron en el agua producida de los campos Barnett y Marcellus.	41
Tabla 4. Condiciones Operativas de la membrana UF	46
Tabla 5. Parámetros de Operación de la membrana UF	46
Tabla 6. Condiciones operativas de la membrana NF	48
Tabla 7. Parámetros de operación de la membrana NF	48
Tabla 8. Diferentes parámetros de las aplicaciones de las tecnologías de membrana.....	51
Tabla 9. Comparación de resultados utilizando la metodología VSEP, NF y RO ..	64
Tabla 10. Agua producida – Costos de Operación Anual de VSEP	67
Tabla 14 Composición Marcellus	85
Tabla 15. Composición (Denver-Julesberg).....	87

ABREVIATURAS

Bbl: Barriles.

COD: Demanda química de oxígeno.

MF: Microfiltración.

NORM: Materiales radiactivos de origen natural.

NF: Nanofiltración.

OI: Osmosis inversa.

TDS: Sólidos totales disueltos.

TOC: Carbono orgánico total.

TSS: Sólidos totales suspendidos.

UF: Ultrafiltración.

m: Metros

ft: pies.

Km: kilómetros.

m³: metros cúbicos.

m³/d: metros cúbicos por día.

bbl/d: barriles por día.

PW: Agua producida

ClO₂: dióxido de cloro.

gal/día: galones por día.

Km²: kilómetros cuadrados

EERC: Energy and Environmental Research Center.

FQWM: Fountain Quail Water Management.

mg/L: Miligramos por litro

µg/L: Microgramos por litro.

µg: Microgramos.

nm: Nanómetro.

g/mol: gramos por mol.

L/s: Litro por segundo.

°C: Grados centígrados.

μS/cm: Microsegundo por centímetro.

μm: Micrómetros.

PTAR: Planta de tratamiento aguas residuales.

ppm: Partes por millón.

gpm: Galones por minuto.

psi: Libra fuerza por pulgada cuadrada.

VSEP: Proceso realzado de cizalla vibratorio.

BTU: British Thermal Unit.

ETAP: Estación de tratamiento de agua potable.

UNF: Unidades Nefelométricas de turbidez.

GLOSARIO

ALCALINIDAD: la alcalinidad del agua es la capacidad que tiene para neutralizar ácidos o aceptar protones.

APUNTALANTE: partículas de determinado tamaño mezcladas con fluido de fracturamiento para mantener las fracturas abiertas después de un tratamiento de fracturamiento hidráulico.

BIORREACTOR: es un recipiente o sistema que mantiene un ambiente biológicamente activo. En algunos casos, un biorreactor es un recipiente en el que se lleva a cabo un proceso químico que involucra organismos o sustancias bioquímicamente activas derivadas de dichos organismos.

COLOR: resulta de la presencia en solución de diferentes sustancias como iones metálicos naturales, humus y materia orgánica disuelta.

CONDUCTIVIDAD: capacidad del agua líquida para transportar una carga eléctrica la cual está directamente relacionada con la concentración de iones. . Los niveles de conductividad en el agua se miden en $\mu\text{s}/\text{cm}$.

DQO: es la cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar químicamente la materia orgánica.

DUREZA: se denomina dureza del agua a la concentración de compuestos minerales que hay en una determinada cantidad de agua, en particular sales de magnesio y calcio.

FLOWBACK: es el proceso que permite a los fluidos inyectados al pozo fluir a superficie después de un tratamiento; en preparación de algún tratamiento posterior o para limpieza y puesta en producción del pozo.

FOULING: proceso mediante el cual se deposita una solución o una partícula en la superficie de la membrana o en los poros de la membrana, de modo que el rendimiento de la membrana disminuye. El ensuciamiento de la membrana puede causar severa disminución de flujo y afectar la calidad del agua producida.

FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO: es una técnica para posibilitar o aumentar la extracción de gas y petróleo del subsuelo.

LEY DE DARCY: esta ley describe, con base en experimentos de laboratorio, las características del movimiento del agua a través de un medio poroso.

LEY DE FICK: ley que describe matemáticamente el proceso de difusión de materia o energía en un medio en el que inicialmente no existe equilibrio químico o térmico.

MEMBRANA SEMIPERMEABLE: trata de una membrana que permitirá que ciertas moléculas o iones pasen a través de ella por difusión, y ocasionalmente especializada en "difusión facilitada". El índice del paso depende de la presión osmótica, la concentración, el gradiente electroquímico y la temperatura de las moléculas o de los solutos en cualquier lado, así como la permeabilidad de la membrana para cada soluto.

METALES PESADOS: los metales pesados son un grupo de elementos químicos que tienen una alta densidad, estos en general son tóxicos para los seres humanos.

PERMEADO: el agua producto es la que se obtiene al pasar por la membrana, ésta suele contener entre el 1 o 2% de la concentración de sales promedio del agua de entrada dependiendo de la membrana empleada.

PH: unidad de medida que sirve para establecer el nivel de acidez o alcalinidad de una sustancia.

PRESIÓN OSMÓTICA: presión que se debe aplicar a una solución para detener el flujo neto de disolvente a través de una membrana semipermeable.

SELECTIVIDAD: propiedad de las membranas semipermeables que permite el paso de ciertas partículas a través de ellas. Depende de cómo se describa la membrana del sistema.

SHALE PLAYS: son formaciones de roca que contienen hidrocarburos en unas condiciones geológicas que no permiten el movimiento del fluido, ya sea por estar atrapado en rocas poco permeables o por tratarse de petróleos de muy alta viscosidad.

SOLVENTE: es una sustancia en la que se diluye un soluto (un sólido, líquido o gas químicamente diferente), resultando en una solución; normalmente es el componente de una solución presente en mayor cantidad.

TURBIDEZ: la turbidez es una medida del grado en el cual el agua pierde su transparencia debido a la presencia de partículas en suspensión. Cuantos más sólidos en suspensión haya en el agua, más sucia parecerá ésta y más alta será la turbidez. Se mide en NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA PRODUCIDA DE YACIMIENTOS SHALE PLAYS*

AUTORES: Jorge Eduardo Infante Cuan
Rafael Angel Ospino Casado**

PALABRAS CLAVES: Shale Plays, Membranas, Agua Producida, Contaminantes, Tratamiento de Agua.

DESCRIPCIÓN:

Con la reciente llegada de la explotación de los yacimientos no convencionales o shale plays, se ha hecho necesario el descubrir o avanzar en cuanto a tecnología se trata. Uno de los puntos más importantes a tratar en cuanto a los yacimientos no convencionales es el tratamiento del agua de producción.

El agua de producción contiene un gran número de contaminantes que son nocivos para el medio ambiente y la salud del ser humano, tales como hierro, componentes orgánicos, metales pesados o materiales radioactivos, por esto consideramos de gran importancia el tratamiento al cual será sometida esta agua.

Por este motivo el objetivo de este proyecto de grado es desarrollar una metodología para seleccionar y evaluar el esquema de tratamiento de agua de retorno de yacimientos shale plays utilizando tecnologías de membranas.

Para poder cumplir con nuestro objetivo fue necesario estudiar el principio de funcionamiento de las membranas, las variables que intervienen en la operación de las membranas, las ventajas y las desventajas de estas, así como los costos que vienen asociados a la implementación de un sistema de membranas.

Las membranas están divididas en cuatro categorías que son: microfiltración, nanofiltración, ultrafiltración y osmosis inversa. La principal diferencia que encontramos entre estas categorías es que realizan la separación teniendo en cuenta el tamaño de las partículas presentes en el agua de producción.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos Director Manuel Enrique Cabarcas Simancas

ABSTRAC

TITLE: EVALUATION OF MEMBRANE TECHNOLOGIES FOR THE TREATMENT OF WATER PRODUCED FROM SHALE PLAY*.

AUTHORS: Jorge Eduardo Infante Cuan
Rafael Angel Ospino Casado**

KEYWORDS: Shale Plays, Membranes, Produced Water, Pollutants, Water Treatment.

DESCRIPTION:

With the recent arrival of the exploitation of the unconventional deposits or shale plays, it has become necessary to discover or to advance as far as technology is concerned. One of the most important issues to be addressed in terms of non-conventional reservoirs is the treatment of production water.

Production water contains a large number of pollutants that are harmful to the environment and human health, such as iron, organic compounds, heavy metals or radioactive materials. For this reason we consider the treatment to which this Water.

For this reason, the objective of this degree project is to develop a methodology to select and evaluate the treatment scheme of water produced from shale plays using membrane technologies.

In order to comply with our objective, it was necessary to study the principle of membranes functioning, the variables involved in the operation of membranes, the advantages and disadvantages of membranes, as well as the costs associated with the implementation of a system of Membranes.

The membranes are divided into four categories: microfiltration, nanofiltration, ultrafiltration and reverse osmosis. The main difference between these categories is that they perform the separation taking into account the size of the particles present in the production water.

* Project of grade

** Physic-chemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School Director Manuel Enrique Cabarcas Simancas

INTRODUCCION

El petróleo y el gas natural son recursos de mucha importancia en la sociedad, debido a que estos nos permiten el desarrollo de distintas actividades que son fundamentales en la cotidianidad. Con el reciente desarrollo de la exploración y explotación de los yacimientos no convencionales o shale plays a nivel mundial es necesario que se adopten medidas que se ajusten a estas transformaciones.

Para poder realizar la extracción de estos recursos se hace necesaria la utilización de distintos métodos, es ahí donde juega un papel importante la perforación horizontal y el fracturamiento hidráulico. El método de fracturamiento hidráulico trae consigo varios inconvenientes, en esta ocasión se quiere resaltar uno de los principales problemas que es el tratamiento del agua que producen este tipo de yacimientos.

Para poner en práctica el fracturamiento hidráulico es necesario utilizar grandes volúmenes de agua además de arena, químicos y otras sustancias que ayudan a mantener la fractura. Todos estos componentes forman lo que es llamado el fluido de fractura. Cuando el yacimiento empieza a producir trae lo que conocemos como agua de retorno, la cual contiene múltiples materiales que son nocivos para el ser humano y el medio ambiente en general, estos contaminantes pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos.

Al tener en cuenta lo anterior los componentes más comunes en este tipo de agua son: Compuestos oleosos disueltos y dispersos, los minerales disueltos de la

formación, producción de compuestos químicos, sólidos de producción (incrustaciones, bacterias, ceras y asfáltenos) y gases disueltos¹.

Se estima que el agua producida a nivel mundial se encuentra alrededor de los 250 millones de barriles por día, cifra que supera más de 3 veces la producción de aceite, la cual es de 80 millones de barriles diarios². Es por eso que se hace necesario tratar esta agua de la mejor manera posible para disminuir el impacto que genera la explotación de este tipo de yacimientos.

Por eso con la ayuda de los avances y las nuevas tecnologías que se han desarrollado con el paso del tiempo, ha surgido una alternativa para el tratamiento del agua de retorno de yacimientos no convencionales, esta alternativa es la tecnología de membranas que permite llevar el agua de retorno a unos niveles óptimos para diferentes propósitos como lo son el vertimiento, el reúso o la reinyección.

¹ HANSEN B.R. Y DAVIES S.H. Review of potential, technologies for the removal of dissolved components from produced water, Chem. Eng. Res. Des. 72, 176–188, 1994.

² DAL FERRO B. Y SMITH M. Challenges in Reusing Produced Water, 2007.

1. ANTECEDENTES DE LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANA PARA APLICACIONES EN NO CONVENCIONALES.

La Tecnología de Membrana permite separar materiales de distinto peso molecular, lo que hace que su desarrollo haya sido muy importante a través de la historia, reduciendo costos energéticos y preservando los recursos no renovables entre otros factores.

Varios estudios de campo han demostrado el éxito en el potencial de los diversos procesos de membrana para el tratamiento del agua producida. Hoy en día ya se han instalado membranas para tratar y reciclar el agua producida. Los diferentes trenes de tratamiento son combinaciones de diferentes sistemas de membrana (MF, NF, o UF + RO) o son combinaciones de diversas tecnologías de tratamiento de agua convencionales tales como filtración, sedimentación, floculación o clarificación de medios.

La tecnología de ultrafiltración y microfiltración presentan varias ventajas sobre los filtros de medios convencionales y clarificadores para la eliminación de SS y O & G en PW.

1.1 ESTUDIO DE CASO - SAN ARDO OIL FIELD, EE.UU.

El campo petrolífero de San Ardo está ubicado en el condado de Monterey, California, en los Estados Unidos. Con una estimación de recuperación final de

532.496.000 bbl (84.660.100 m³) de petróleo³. A finales de 2006, los principales operadores del campo eran Chevron Corp. y Aera Energy LLC.

Figura 1. Localización campo San Ardo



Fuente: WIKIPEDIA San Ardo Oil Field [en línea] disponible en: https://en.wikipedia.org/wiki/San_Ardo_Oil_Field

1.1.1 Geología. El Campo Petrolífero de San Ardo es el más lejano al norte de los principales campos de petróleo al oeste de la Falla de San Andrés en California; La mayoría de los otros grandes campos están al este de la falla. Como es común con los campos de petróleo de California, el Campo de San Ardo es una estructura anticlinal. Las unidades productivas son las arenas de Aurignac, que son una porción de la enorme formación de Monterey, una unidad de roca sedimentaria que subyace gran parte de la costa de California. Estas arenas tienen un promedio de aproximadamente 700 ft (210 m) de espesor, contienen una abundancia de petróleo crudo pesado, y se encuentran sobre las rocas granodioríticas del sótano⁴.

³ KENNETH A. HARRIS JR. Report of California oil and gas production statistics, 2015

⁴ California Oil and Gas Fields, Volumes I, II and III. Vol. I (1998), Vol. II (1992), Vol. III (1982). California Department of Conservation, Division of Oil, Gas, and Geothermal Resources (DOGGR). 1,472 pp. San Ardo information pp. 448–451. PDF file available on CD from www.consrv.ca.gov.

Por encima de las arenas de Aurignac se encuentran las arenas más delgadas pero también productivas de Lombardi, que se pueden encontrar a unos 1.800 ft (550 m) debajo de la superficie del suelo. El sótano granodiorítico está generalmente alrededor de 2.500 ft (760 m) debajo de la superficie del suelo.

Las formaciones rocosas por encima de la unidad productiva más alta incluyen las Formaciones de Paso Robles, Pancho Rita y Santa Margarita, de Pleistoceno, Plioceno y Mioceno, respectivamente. Todas las unidades productivas son de edad Miocena, y las rocas subterráneas subyacentes datan al período Jurásico. El complejo de fallas de Los Lobos demarca el límite occidental del campo.

1.1.2 Producción y operaciones. La Compañía de Texas (más tarde Texaco y actualmente Chevron Corp.) descubrió el campo en noviembre de 1947 perforando su pozo "Lombardi 1" hasta una profundidad de 655 m. La producción inicial del pozo de descubrimiento fue de 155 barriles diarios (24,6 m³/d)⁵.

Dado que el petróleo es crudo pesado, con una gravedad API de sólo 9-11 en las arenas de Lombardi y 13 en el Aurignac, conseguir que fluya a los pozos de producción puede ser difícil. Varias tecnologías mejoradas de recuperación desarrolladas durante los años sesenta y setenta han facilitado el proceso. La inundación de vapor es la tecnología de elección en el campo de San Ardo; Los pozos de inyección forzan el vapor al suelo para calentar el crudo y disminuir su viscosidad, y si se coloca estratégicamente, puede empujar el aceite a los pozos de producción cercanos.

1.1.3 Tratamiento. La instalación de tratamiento de PW de San Ardo en California representa la mayor escala de aplicaciones de tecnología de membranas de osmosis inversa para el tratamiento de agua producida en la industria del petróleo.

⁵ Ibíd., p. 449.

Históricamente, el PW se dispuso a través de inyección de pozo profundo. Sin embargo, los volúmenes de PW generados en el campo excedieron la capacidad de los pozos de disposición y se tomó la decisión de instalar un sistema para tratar y reutilizar el PW.

Este proyecto demostró como la selección de tecnología de membranas puede administrar cantidades masivas de agua producida desde una perspectiva tecnológica, con 10 bbl/d de agua por cada barril de aceite extraído.

El OPUSTM proceso fue instalado en 2008 con una capacidad instalada de 50.000 bbl de PW. Los PW generados en el campo presentaron desafíos significativos tales como altos niveles de orgánicos y sílice. Dicho sistema de tratamiento tuvo la capacidad de superar estos desafíos y el PW tratado se reutiliza ahora para la recarga del acuífero⁶.

Esto demuestra que la aplicación de la tecnología de membrana para el re-uso de agua producida puede purificar más de 50.000 bbl/d para recargar las aguas subterráneas para suplir el agua potable. Existen muchos otros ejemplos que demostrarían que es una tecnología aplicable al tratamiento de agua de producción cuya disposición sea re-uso, inyección u otras disposiciones, ya que cumple con las regulaciones ambientales.

Actualmente, el proceso OPUSTM con membranas cerámicas como pretratamiento se instala en Arroyo Grande Oil Field en California con una capacidad de 45.000 bbl de PW⁷.

⁶ HUSSAIN A., MINIER-MATAR J., JANSON A., GHARFEH S., ADHAM S. Y ConocoPhillips, *Advanced Technologies For Produced Water Treatment And Reuse*, 2014

⁷ *Ibíd.*, p. 3.

1.2 ESTUDIO DE CASO MARCELLUS SHALE: REÚSO Y RECICLAJE

El campo Marcellus Shale se encuentra en la cuenca Appalachian, la cual se encuentra ubicada en el Este de Estados Unidos, comprendiendo los Estados de Pensilvania, Nueva York, Ohio y Virginia del Este. Este campo se extiende en aproximadamente 34.000.000 acres, y cuenta con una formación de espesor de aproximadamente 50 ft, el cual contiene alrededor de 500 Terapias cúbicas de gas en sitio⁸.

La extracción de gas en el campo Marcellus Shale requiere de grandes cantidades de agua. Se estima que aproximadamente una operación de fracturamiento hidráulico en este campo puede requerir entre 3 – 8 millones de galones de agua, de las cuales aproximadamente entre el 10 – 40% del agua regresa a la superficie como “flowback”. Generalmente, esta agua que regresa a superficie se disponía en pozos que se usaban para disposición final, sin embargo, las características geológicas de las formaciones de los Estados de Pensilvania y Virginia del Este no tenían la capacidad para recibir esta agua, por lo tanto no era permitido disponer el agua residual en estos pozos de disposición/ inyección.

Figura 2. Localización Campo Marcellus



Fuente: OILSHALEGAS [en línea] disponible en: <http://oilshalegas.com/marcellusshale.html>

⁸ GOMEZ ZAPATA C. A. Alternativas para la minimización del uso del agua en las operaciones de fracturamiento hidráulico en la explotación de yacimientos no convencionales, 2016.

Debido al problema de tener que transportar el agua residual hasta otros Estados para su disposición final, las operadoras del campo decidieron comenzar a realizar tratamientos del agua de retorno (flowback) para reciclar y reusar, ya que era una alternativa que reduciría los costos del manejo del agua y disminuiría la necesidad de manejar grandes cantidades de agua para su disposición final.

Una de las tecnologías de tratamiento de agua que se han desarrollado para reusar y reciclar el flowback en el campo Marcellus Shale consiste por medio de la destilación térmica, que a través de un proceso de transferencia de calor interno descontamina y desaliniza el agua. Por otro lado, se estudia el proceso de tratamiento del agua por medio del dióxido de cloro (ClO₂) que funciona como oxidante, y que debido a sus propiedades biológicas consigue remover contaminantes críticos del agua.

El campo Marcellus Shale requiere grandes cantidades de agua cuando se realiza una operación de fracturamiento hidráulico. Inicialmente la adquisición del agua se da por medio de fuentes hídricas, aguas subterráneas, municipales y agua de reúso que se usó en anteriores fracturamiento. Sin embargo, existen varias fuentes hídricas que son fuertemente protegidas por las leyes ambientales del país, lo que hace que la adquisición por medio de este medio a veces se vuelva complicada. Esta es una de las razones por las cuales, la alternativa de reusar y reciclar agua se ha vuelto una opción para varias operaciones de fracturamiento. Se estima que una operación en el campo Marcellus requiere entre 3 – 8 millones de galones de agua por pozo⁹.

Posterior a la adquisición, el agua es llevada al campo de operación por medio de camiones cisternas, que tienen que realizar varios viajes para poder transportar la cantidad total de agua que requiere una operación de fracturamiento.

⁹ Ibid., p. 39.

Posteriormente, el agua dulce que se transporta hacia el campo es almacenada en estanques o en tanques sobre tierra, que pueden ser tanques de paneles de acero o de pared de polietileno. Luego de su uso, ya sea en operaciones de perforación o fracturamiento hidráulico, un porcentaje de agua (en el campo Marcellus entre el 10% y 40%, aproximadamente entre 300.000 y 800.000 galones por pozo) regresa a la superficie. Esta agua que regresa a la superficie es conocida como agua de retorno, que puede ser el agua producida referente al agua de la formación y el agua que uso para fracturar la roca. El agua producida y flowback es almacenada en estanques superficiales alineados, tanques de acero permanentes con contención secundaria, o tanques portátiles con contención secundaria y detección de fugas.

Finalmente, el agua que retorna a la superficie debe ser tratada en caso de que se vaya a disponer en un pozo de inyección, o si se va a reciclar o reusar. Como se mencionó anteriormente, el tratamiento depende de la acción que se vaya a realizar con el flowback o agua producida. En el caso del campo Marcellus, hay operadores que decidieron reusar el agua en futuros fracturamientos. Uno de los operadores aplicó un tratamiento que funcionaba por medio de un proceso de destilación térmica (AltelaRain process), el cual logró disminuir considerablemente los cantidad total de solidos totales (TDS flowback campo Marcellus = 20.000 – 100.000 mg/L), para finalmente reusar el agua en operaciones posteriores. Con el uso de esa tecnología se lograron tratar cerca de 500.000 gal/día para reusar¹⁰.

Por otro lado, otro operador también en el campo Marcellus, uso un tratamiento de oxidación, por medio del dióxido de Cloro (ClO₂). Con este tratamiento se logró eliminar por completo los compuestos de hierro del agua de retorno, así como las bacterias que pueden causar corrosión. Este operador logro diseñar un fluido de fracturamiento con un 25% de agua de reúso.

¹⁰ Ibid., p. 41

La tecnología de destilación térmica usada en el campo Marcellus es usada para la desalinización y descontaminación del agua. Esta tecnología implementa un proceso de transferencia de calor interno que permite el reúso del calor latente de la condensación para compensar el calor total latente de la evaporación que se requiere en una destilación térmica convencional. El agua contaminada que ingresa es convertida en agua destilada limpia y en una solución concentrada de agua contaminada.

El proceso inicia con el agua producida que es recolectada en un tanque de almacenamiento. Seguido a esto, el agua es transferida a un sistema de contenedores, en donde el agua producida es circulada a través de 10 torres. Estas torres están diseñadas para evaporar el agua pura del agua producida salobre. Luego, el agua evaporada es posteriormente condensada en el lado opuesto de unas delgadas láminas de plástico dentro de la misma torre.

El agua condensada es recolectada y transferida desde las torres hacia los tanques de almacenamiento de agua destilada. El agua concentrada es eventualmente concentrada alrededor de cinco veces de más contenido de Sólidos totales disueltos (TDS) para luego ser bombeada del sistema para su disposición. El agua destilada también es bombeada desde el sistema y hecha disponible para reciclar y reusar. La calidad del agua destilada tratada cumple con los requerimientos de descarga del Estado de Pennsylvania.

1.3 ESTUDIO DE CASO BAKKEN

La Formación Bakken es una unidad de roca que ocupa cerca de 200.000 millas cuadradas (520.000 Km²) de la subsuperficie de la Cuenca Williston, partes subyacentes de Montana, Dakota del Norte, Saskatchewan y Manitoba. La

formación está enteramente en el subsuelo, y no tiene ningún afloramiento superficial¹¹.

Figura 3. Localización campo Bakken



Fuente: CINABRIO Mega proyecto [en línea] disponible en: <http://cinabrio.over-blog.es/tag/meganegocios%20y%20megaproyectos/29>

1.3.1 Geología. La formación rocosa se compone de tres miembros: pizarra inferior, dolomita media y pizarra superior. Las lutitas se depositaron en condiciones marinas anóxicas relativamente profundas, y la dolomita se depositó como un banco de carbonato costero durante un tiempo de aguas poco profundas y bien oxigenadas. El miembro medio de la dolomita es el reservorio principal del petróleo, aproximadamente 3,2 Km debajo de la superficie. Tanto los miembros de la pizarra superior como la inferior son ricos en azufre orgánico.

La aplicación de tecnologías de fracturamiento hidráulico y de perforación horizontal ha causado un auge en la producción de aceite de Bakken desde el año 2000. A finales de 2010, las tasas de producción de petróleo habían alcanzado los 458.000 bbl diarios (72.800 m³), superando así la capacidad del oleoducto El Bakken. Hay

¹¹ NORDQUIST, J.W., Mississippian stratigraphy of northern Montana, Billings Geological Society, 4th Annual Field Conference Guidebook, pp. 68–82, 1953.

cierta controversia sobre la seguridad del transporte marítimo de este crudo por ferrocarril debido a su volatilidad.

Debido a que la Formación Bakken contiene rocas húmedas con poco o ningún agua libre, la composición química del agua de retorno es muy diferente de las pizarras de gas natural. Las aguas de flujo de Bakken están más concentradas con sales que las formaciones de gas comparables. Los datos preliminares de Bakken sobre el agua de retorno recogidos al principio del estudio mostraron concentraciones relativamente bajas de sales en el agua de retorno, aunque a volúmenes relativamente bajos, pero todavía parecía haber una oportunidad limitada para el reciclaje.

1.3.2 Tratamiento. El tratamiento del agua de retorno de Bakken requiere tecnologías extremadamente robustas construidas sobre plataformas altamente móviles. Basándose en el carácter del agua de retorno de Bakken, la mayoría de las 18 tecnologías aplicables incluyen procedimientos térmicos o de membrana acoplados con pretratamiento para reducir los niveles de constituyentes formadores de incrustaciones.

El uso de la filtración por membrana para el tratamiento del agua de flujo de fractura de Bakken tiene una aplicación limitada. Sin embargo, el Instituto Global de Investigación de Petróleo de la Universidad de Texas A & M (GPRI) ha desarrollado un avanzado proceso de tratamiento de membranas para la desalación de salmuera de campo petrolífero.

Ecosphere Technologies, Inc., ha desarrollado un sistema de tratamiento de agua de flujo fraccional móvil Ozonix™.

El avanzado sistema de oxidación utiliza una combinación de ozonación, ultrasonido, electroprecipitación, centrifugación, filtración y RO para mejorar la

calidad del flujo de fractura y el agua producida. El agua se filtra primero para eliminar los sólidos en suspensión y luego se trata en la unidad Ozonix que emplea tecnologías de ozono, ultrasonido y electroprecipitación. En presencia de un campo de cavitación ultrasónica, el ozono se descompone en dos radicales hidroxilo y oxígeno gaseoso. El radical hidroxilo oxida los compuestos orgánicos y mata las bacterias en el agua.

La electroprecipitación provoca que algunas especies químicas salgan de la solución, y el material precipitado se elimina en la separación centrífuga, los medios y las unidades de filtración de cartucho. El paso de procesamiento final es RO, que elimina casi todos los sólidos disueltos restantes¹².

¹² Daniel J. Stepan Richard E. Shockey Bethany A. Kurz Nicholas S. Kalenze Robert M. Cowan Joshua J. Ziman John A. Harju. Energy & Environmental Research Center University of North Dakota. 2010

2. CARACTERÍSTICAS DEL AGUA DE PRODUCCIÓN DE NO CONVENCIONALES.

Lo primero que se debe tener en cuenta al momento de analizar la composición del agua producida en yacimientos ya sean convencionales o no convencionales, es que las características del agua producida varían dependiendo de algunos factores tales como: las características del yacimiento, edad del yacimiento, tipo de crudo, químicos utilizados, contaminantes presentes en la formación, entre otros.

Para realizar un fracturamiento hidráulico se necesita un volumen de agua entre 7.000 y 21.000 m³ de los cuales retornan a superficie entre un 8 y 70% durante la vida útil del pozo. Entre los primeros 10 a 55 días después de realizar el fracturamiento en el pozo se da una recuperación estimada entre el 17 y 25% del agua inyectada, es decir, se produce un volumen aproximado de 2.000 y 4.600 m³ de agua por pozo¹³.

Para realizar un fracturamiento hidráulico es necesario el uso de productos químicos o aditivos que ayudan a mantener las características deseadas en estos fluidos.

2.1 SÓLIDOS SUSPENDIDOS.

En el procedimiento del fracturamiento hidráulico es de vital importancia el uso de “apuntalantes” o agentes de sostén, cuya función es mantener abierta la fractura, siendo unos de los más usados la arena de cuarzo y la sílice. Estos componentes finalmente son recuperados junto con material sólido de la formación obteniendo

¹³ ESTRADA J. M. Y BHAMIDIMARRI R. A review of the issues and treatment options for wastewater from shale gas extraction by hydraulic fracturing, 2016.

una concentración entre 300 y 3000 mg/L. Estos solidos suspendidos no generan un gran problema para ser retirados ya que es suficiente con un proceso filtración.

2.2 ORGÁNICOS.

Para realizar un fracturamiento hidráulico es necesario el uso de productos químicos o aditivos que ayudan a mantener las características deseadas en estos fluidos, algunos productos químicos utilizados en estos fluidos son:

- **Polímeros:** Utilizados para aumentar la viscosidad y disminuir las pérdidas de presión por fricción, entre estos podemos encontrar reductores de fricción como la poliacrilamida o agentes gelificantes como la goma de guar¹⁴
- **Reticulantes:** Se utilizan para hacer que el gel aumente su viscosidad, entre los agentes reticulantes más utilizados podemos destacar el titanio, zirconio y el borato.
- **Rompedores:** Se encargan de disminuir la viscosidad del fluido de fractura rompiendo el enlace que crean los polímeros. Existen tres tipos generales de rompedores que son los ácidos, las enzimas y los agentes oxidantes.
- **Biocidas:** se usan para evitar el crecimiento de bacterias.

Además de estos agentes químicos mencionados se pueden sumar los controladores de pH, inhibidor de incrustaciones, inhibidores de corrosión o un agente químico para el control de arcillas, ácidos.

Las concentraciones de los químicos orgánicos utilizados para el fracturamiento hidráulico llegan hasta la superficie con el agua que retorna del pozo inician en el orden de mg/L y disminuye de manera drástica los primeros 20 días después del fracturamiento, a pesar de esto es posible tener concentraciones de compuestos

¹⁴ LUNA GARCÍA C. Manejo de agua en un fracturamiento hidráulico en yacimientos no convencionales de lutitas, 2014.

orgánicos de entre 10 y 250 µg/L hasta después de 250 días. Los compuestos orgánicos son capaces de generar concentraciones en el flowback con valores altos como el TOC de hasta 500 mg/L, COD entre 175 y 21.900 mg/L y concentraciones de BOD5 entre 3 y 2070 mg/L, todo esto durante los primeros 14 días después de la fractura. Pasados los 20 días las concentraciones de TOC se estabilizan a bajas concentraciones que oscilan entre 30 y 50 mg/L¹⁵.

Tabla 1. Rangos de las concentraciones de los contaminantes que hay presentes en el agua de producida

Contaminantes	Rango en aguas residuales	Límites de descarga
BOD5	3-2070 mg O ₂ /L	25 mg O ₂ /L UWWT
COD	175-21.900 mg O ₂ /L	125 mg O ₂ /L UWWT
Cloruro	1670-181.000 mg/L	250 mg/L MAC
Bromo	15.8-1600 mg/L	2 µg/L (AA, agua fresca) 5 µg/L (MAC, agua fresca) 10 µg/L (MAC, agua salada)
Naftaleno	0.1-1400 µg/L	2.4 µg/L (AA, agua dulce de superficie) 1.2 µg/L (AA, otras aguas de superficie)
Ftalato de dimetilo	-	800 µg/L (AA, agua fresca y salada) 4000 µg/L (MAC, agua fresca y salada)
Ftalato de dietilo	35 µg/L	200 µg/L (AA, agua fresca y salada) 1000 µg/L (MAC, agua fresca y salada)
Ftalato de dibutilo	11-130 µg/L	8 µg/L (AA, agua fresca y salada) 40 µg/L (MAC, agua fresca y salada)

¹⁵ ESTRADA J. M. Y BHAMIDIMARRI R. Op. cit., p. 296.

Contaminantes	Rango en aguas residuales	Límites de descarga
Ftalato de bencil-butilo	-	20 µg/L (AA, agua fresca y salada) 100 µg/L (MAC, agua fresca y salada)
Ftalato de dioctilo	15 µg/L	20 µg/L (AA, agua fresca y salada) 40 µg/L (MAC, agua fresca y salada)
Xilenos	15-5200 µg/L	30 µg/L (AA, agua dulce superficial) 30 µg/L (MAC, aguas costeras y aguas territoriales pertinentes)
Nonilfenol	-	0.3 (AA, agua dulce superficial) 0.3 (AA, otras aguas superficiales) 2.0 (MAC, agua dulce superficial) 2.0 (MAC, otras aguas superficiales)

Fuente: Autores

UWWT: Reglamento sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas (Inglaterra y Gales) de 1994.

AA: Promedio anual estándar según la Guía horizontal para el permiso ambiental en el Reino Unido (H1).

MAC: Concentración máxima permitida según la Guía horizontal de permisos ambientales en el Reino Unido (H1).

2.3 SOLIDOS TOTALES DISUELTOS

Son muchos los tipos de solidos disueltos que pueden ser encontrados en el agua producida, estos representan la mayor problemática a la hora de realizar el tratamiento, ya que en muchos casos se puede encontrar corrientes de agua con alta salinidad y además el TDS tiende a aumentar a medida que pasa el tiempo de haber realizado el fracturamiento de la roca.

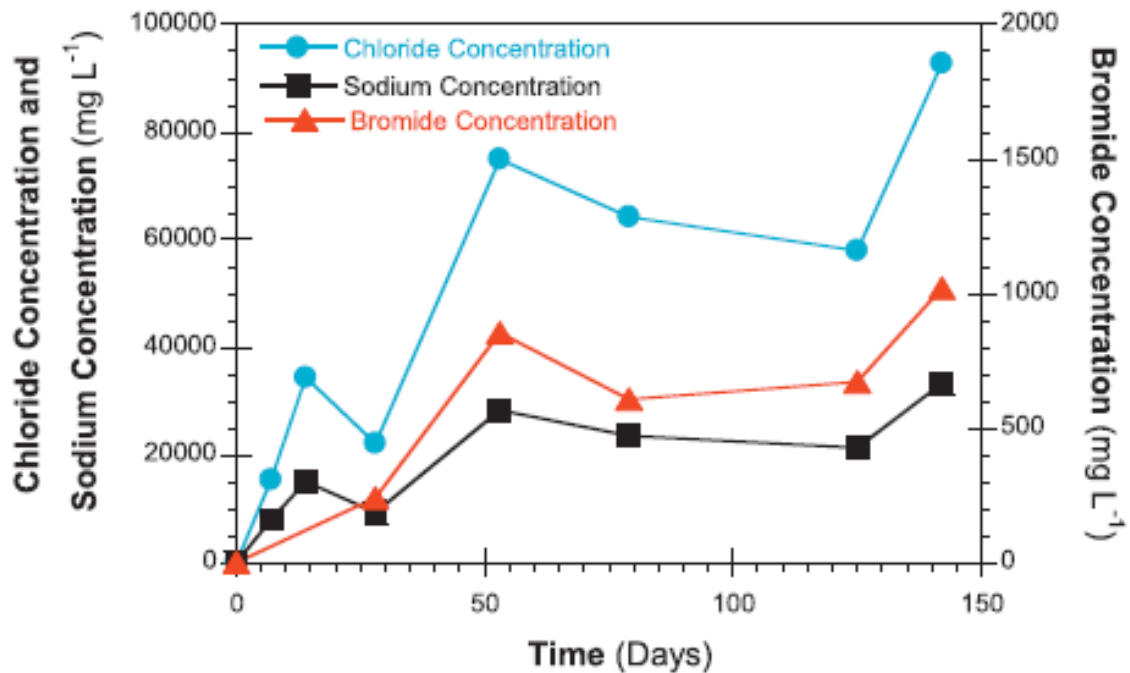
Hay que tener claro que el TDS tiene una gran variación de un pozo a otro, debido a que se encuentra afectada por muchos factores, uno de ellos la ubicación geográfica o la presencia de salmueras en la formación. Un ejemplo de esta es el campo Marcellus en Pensilvania, en el cual podemos encontrar concentraciones de TDS de 8000 a 360.000 mg/L con valores promedio de 100.000 mg/L, estos valores de concentraciones promedio concuerdan con estudios realizados en países como Alemania, los cuales presentaron una concentración máxima de 180.000 mg/L y una concentración de TDS promedio de 100.000 mg/L.

Como se menciona anteriormente son muchos los tipos de solidos disueltos que se pueden encontrar en el agua producida como los cloruros, el sodio, el magnesio, el bario entre otros, de los cuales el más importante y abundante es el ión cloruro.

Como se puede apreciar en la gráfica que aparece a continuación el ion cloruro puede llegar a una concentración de aproximadamente 80.000 mg/L, esta concentración puede representar inclusive el 50% de la concentración de TDS y es posible que esta concentración continúe en ascenso durante la vida útil del pozo. El sodio es otro de los iones importantes que se encuentran de manera frecuente en el agua producida, cuya concentración alcanza alrededor de 30.000 mg/L, a diferencia del ion cloruro este a largo plazo va disminuyendo su concentración. También es posible encontrar los iones bario, estroncio, potasio, calcio o bromuro que se encuentran presentes en concentraciones variables y que incluso pueden

ser diferentes entre un pozo y otro, al tener en cuenta estos contaminantes la dureza total se encuentra en un rango que va desde los 10.000 hasta los 55.000 mg/L.

Figura 4. Concentración de cloruros, sodio y bromo.



Fuente: ESTRADA J. M. and BHAMIDIMARRI R., A review of the issues and treatment options for wastewater from shale gas extraction by hydraulic fracturing, 2016.

2.4 MATERIALES RADIOACTIVOS DE ORIGEN NATURAL (NORM)

Aunque en porcentajes pequeños, es posible encontrar material radiactivo en las formaciones de shale como lo son el uranio (u), Thorio (Th), y el radio (Ra-226 y Ra-228). El radio por su solubilidad tiene una mayor importancia a nivel del tratamiento del agua de retorno. Algunas concentraciones conocidas para el Ra-226 han sido de 370 Bq/L en el esquisto Marcellus, lo cual es considerado una concentración alta. Hay que tener en cuenta la presencia de material radiactivo en las etapas

posteriores al tratamiento del agua debido a que el material radioactivo se puede precipitar en forma de escamas y aparecer en los desechos sólidos o en los lodos¹⁶. Hasta el momento no se tiene conocimiento o información de que la presencia de NORM después de realizar el fracturamiento hidráulico y que este exceda los límites permitidos, por lo menos en el reino unido.

2.5 HIERRO Y METALES PESADOS

El hierro es de los principales metales presentes en el agua producida, en la cual alcanza concentraciones del orden de hasta 500 mg/L como máximo, pero la concentración promedio del hierro está en el rango entre los 10 y 200 mg/L. Además del hierro es posible encontrar metales pesados los cuales son muy nocivos para el hombre y el medio ambiente como lo son: el níquel, el aluminio, el plomo, el zinc, el cobre, el cadmio, el mercurio y el arsénico, todos se pueden encontrar en concentraciones mucho más bajas en el orden de μg ¹⁷.

Tabla 2. Concentraciones mínimas y máximas del filtrado del agua producida.

Contaminante	Concentración mínima	Concentración máxima
Hierro	35.8 mg/L	106.0 mg/L
Plomo	<2 $\mu\text{g/L}$	179 $\mu\text{g/L}$
Mercurio	<0.01 $\mu\text{g/L}$	0.013 $\mu\text{g/L}$
Cadmio	0.674 $\mu\text{g/L}$	<5 $\mu\text{g/L}$
Cromo	0.564 $\mu\text{g/L}$	40 $\mu\text{g/L}$
Zinc	<50 $\mu\text{g/L}$	411 $\mu\text{g/L}$
Níquel	<10 $\mu\text{g/L}$	<50 $\mu\text{g/L}$
Plata	<1 $\mu\text{g/L}$	<50 $\mu\text{g/L}$
Aluminio	<10 $\mu\text{g/L}$	<500 $\mu\text{g/L}$
Arsénico	<1 $\mu\text{g/L}$	5.1 $\mu\text{g/L}$
Cobalto	<1 $\mu\text{g/L}$	<50 $\mu\text{g/L}$

¹⁶ ESTRADA J. M. Y BHAMIDIMARRI R. Op. cit., p. 297.

¹⁷ Ibid., p. 297.

Contaminante	Concentración mínima	Concentración máxima
Cobre	<10 µg/L	<50 µg/L
Vanadio	<2 µg/L	<50 µg/L
Radio-226	14.0 ± 2.1 Bq/L	90 ± 12 Bq/L
Actinio	1.7 ± 0.4 Bq/L	12.0 ± 2.5 Bq/L
Plomo-214	1.4 ± 0.2 Bq/L	50 ± 5.6 Bq/L
Bismuto-214	0.9 ± 0. Bq/L	41 ± 4.6 Bq/L

Fuente: Autores

Tabla 3. Parámetros que se midieron en el agua producida de los campos Barnett y Marcellus.

Parámetro	Barnett		Marcellus	
	Rango	Media	Rango	Media
pH	6,6 – 8,0	7,1	5,8 – 7,2	6,6
TDS (mg/L)	23.600 - 98.900	36.100	38.500 - 238.000	67.300
Alcalinidad (mg/L CaCO ₃)	238 - 1.630	610	48.8 - 32.7	138
TSS (mg/L)	36,8 – 253	133	10,8 - 3.220	99
TOC (mg/L)	9,5 – 99,1	18,1	3,7 – 32,3	62,8
BOD (mg/L)	92,6 - 1.480	319	6,2 – 1.950	138
Cloruros (mg/L)	15.600 - 72.400	22.200	26.400 - 148.000	41.850
Bicarbonato (mg/L)	145 – 994	372	29,8 - 162	74
Sulfatos (mg/L)	145 - 1.300	1080	<0,031 - 106	25,9
Calcio (mg/L)	454 – 6680	1020	1.440 - 23.500	4950
Bario (mg/L)	1,5 – 16,8	2,11	21,4 - 13.900	686
Hierro (mg/L)	11,8 – 76,7	17,8	10,8 - 180	39
Sodio (mg/L)	7.420 - 25.300	15.500	10.700 - 65.100	18.000
Magnesio (mg/L)	75,3 – 757	156	135 - 1550	559

Fuente: Autores

3. DESCRIPCIÓN DE LAS DIFERENTES TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS.

El crecimiento significativo y el aumento de las aplicaciones de las tecnologías de membrana han tenido un auge en las dos últimas décadas. Los sistemas de membrana hoy en día están disponibles en diferentes tamaños y formas, donde cada sistema se ajusta a la necesidad correspondiente y a su aplicación particular. No es fácil dar una definición completa y precisa de una membrana que cubra todos sus aspectos, sin embargo, una de las definiciones más completas y precisas fue propuesta por Lonsdale¹⁸: “una membrana es un sistema de espesor muy pequeño comparado con su superficie que, cuando se interpone entre dos fases fluidas macroscópicas, ejerce un control selectivo de las transferencias de materia o de energía entre ellas”.

Una membrana también es una barrera que separa las dos fases y controla la transmisión de diferentes componentes químicos en una determinada aproximación. De hecho, la membrana es una barrera separadora que ajusta la fuga y la tasa de filtración de sus componentes químicos adyacentes¹⁹.

Generalmente hay dos fases en un proceso de membrana que están físicamente separadas entre sí por la tercera fase (membrana). Las fases se componen de componentes que uno de los componentes de la mezcla se transfiere más que los otros. En otras palabras, la membrana tiene selectividad a uno de los componentes. Por lo tanto, la transición de ese componente de una fase a otra será llevada a cabo por la membrana. Así, una fase se enriquece de ese componente y la otra se agota

¹⁸ LONSDALE, H., "The Growth of Membrane Technology", Journal of Membrane Science, 10, 81 (1982).

¹⁹ ESFAHANI Bahareh Asadollahi, ESFAHANI Banafsheh Asadollahi, KOUPAEI Mina Shams Y GHASEMI Seyyedeh Zahra. Industrial waste water treatment by membrane systems, 2014.

de él. Finalmente, la membrana realiza dos acciones principales: la selectividad y la permeabilidad.

Figura 5. Modelo esquemático del funcionamiento de la membrana



Fuente: Bahareh Asadollahi Esfahani, Banafsheh Asadollahi Esfahani, Mina Shams Koupaei, Seyyedeh Zahra Ghasemi

Las membranas pueden ser homogéneas o heterogéneas, con una estructura simétrica o asimétrica, y sólida o líquida. Estas pueden conducir selectivamente una carga positiva o negativa o ser neutra o bipolar. El transporte a través de la membrana puede ser por convección o difusión de moléculas individuales, por inducción por un campo eléctrico o por gradiente de presión o temperatura. El espesor de la membrana puede oscilar entre decenas de micrómetros y algunos cientos de micrómetros.

Las principales fuerzas motrices son la diferencia de presión, la diferencia de concentración (o actividad) - incluyendo la diferencia en el potencial químico o la diferencia en el potencial eléctrico entre los dos lados de la membrana.

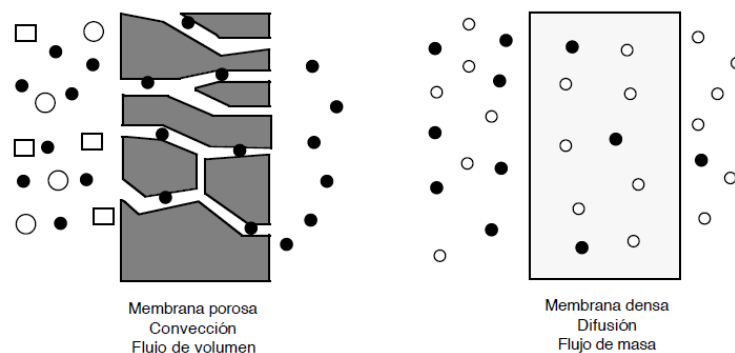
Se es posible determinar los fenómenos de transporte de materia que presentan las membranas debido a los conocimientos de la estructura porosa o densa de una membrana, la fuerza de transferencia que se utiliza en la filtración de líquidos es un gradiente de presión, este gradiente es establecido entre el lado de la alimentación y el lado de permeado de la membrana. En estas condiciones, la permeabilidad de

las membranas se describe en términos de flujo convectivo y flujo difusivo de una solución de solutos modelos.

Son dos los fenómenos que se pueden distinguir en el transporte en función de la estructura porosa o densa de las membranas. Un transporte volumétrico (ley de Darcy) para las membranas macro y un transporte de masa para las membranas densas (ley de Fick).

Los procesos de microfiltración y ultrafiltración se basan en el mecanismo de los flujos de poro convectivo (ley de Darcy), mientras que la operación de membrana de ósmosis inversa se basa en el mecanismo de difusión de solución (la ley de Fick).

Figura 6. Transporte de las membranas



Fuente: Fenómenos de transporte en membranas porosas y densas.

En la industria de los hidrocarburos las membranas son utilizadas para tratar emulsiones estables de aceite/agua, dichas membranas son óptimas para eliminar gotas de aceite con un tamaño relativamente menor del 10 nm y así mismo cuando la concentración es muy baja.

Entre las ventajas que tienen los procesos de membrana podemos encontrar que estas no tienen la necesidad de añadir productos químicos, el gasto económico no es elevado y además los procesos de membranas conllevan a menos efectos secundarios que otros métodos más antiguos de separación. Así mismo las membranas son capaces de generar un filtrado con calidad admisible para la descarga.

En la actualidad existen distintos tipos de membrana las cuales están clasificadas en cuatro grupos, los cuales son: microfiltración (MF), nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF) y osmosis inversa (RO), cuya principio de separación de la membrana radica en la exclusión, basándose en el tamaño usando una capa de barrera selectiva. El tamaño de poro de la capa selectiva disminuye de MF a UF y luego NF y RO por último, y por consiguiente la resistencia hidrodinámica de los aumentos de paso de líquido.

3.1 TIPOS DE MEMBRANA

3.1.1 Microfiltración. El proceso de MF consiste en la separación de partículas en suspensión, en este proceso se utiliza membranas porosas para la separación de partículas con un tamaño que oscila entre 0,1 y 10 micrómetros²⁰.

Por lo general este tipo de membranas se utilizan seguidamente de las técnicas convencionales de tratamiento así como para el pre-tratamiento justo antes de la osmosis inversa y esto se debe a que ayuda a reducir la incrustación y prolonga la vida útil de la membrana RO. Las membranas de MF también pueden usarse como parte de un biorreactor de membrana para retener biomasa. El proceso de membrana de MF se lleva a cabo a una presión inferior a 2,0 bares.

²⁰ TIRAFERRI Alberto, Membrane-based water treatment to increase water supply, (September 2014).

3.1.2 Ultrafiltración. Es un tipo de membrana que permite la separación de macromoléculas disueltas, donde se elimina el material suspendido y coloidal, además de bacterias, virus y compuestos orgánicos.

Los poros de las membranas de ultrafiltración oscilan en un tamaño de poro de 1 a 100 nm y son capaces de prohibir el paso de partículas con un peso molecular comprendido entre 300 y 500.000 g/mol²¹.

Así mismo, es uno de los procesos más eficaces para el tratamiento de aguas residuales aceitosas, especialmente el agua producida, y esto se debe a su alta eficiencia en la eliminación de aceite, además de que los costes energéticos son bajos. Las membranas de ultrafiltración funcionan a un intervalo de presión de 1,0 a 10,0 bares.

Tabla 4. Condiciones Operativas de la membrana UF

Tipo de Operación	Continua
Selectividad	No es selectivo
Pre-Tratamiento	Filtración previa
Consumo de reactivos	No Requiere

Fuente: Autores

Tabla 5. Parámetros de Operación de la membrana UF

Temperatura	Ambiente: 2-45 °C *
Caudal de Operación	Sobre 200 L/s **
Vida útil Membranas	2 años aprox.***

(*)Es posible tratar hasta temperaturas máximas de 45°C y de mínima debe estar sobre el punto de congelamiento.

(**)El caudal máximo de operación no tiene limitaciones ya que este es definido en el diseño.

(***)Vida útil referida al cambio de membranas. La vida útil de la planta en general puede ser de 20 años considerando mantenciones adecuadas.

Fuente: Autores

²¹ MADAENI S.S., Membranes and membrane processes, Taghebostan Publication, 2003.

Teniendo en cuenta que el proceso de Microfiltración y ultrafiltración tienen principios de funcionamiento similares, las ventajas y desventajas son las siguientes:

- **Ventajas**

Alta eficiencia y bajos consumos energéticos.

Bajos costos de operación.

Tiene la capacidad de tratar grandes volúmenes de agua.

Uso reducido de reactivos químicos.

- **Desventajas**

Las membranas no son completamente semipermeables, pueden ocurrir fugas de algunos co-iones de la misma carga que la membrana.

No son eficientes para el tratamiento de aguas con elevado contenido de elementos.

3.1.3 Nanofiltración. Las membranas de NF están diseñadas para separar iones multivalentes en lugar de iones univalentes, además la NF tiene la capacidad de ser selectivo a los compuestos orgánicos con peso moleculares relativamente bajos de agua. Este tipo de membranas poseen tamaños de poro de 0,5 y 1,5 nm. Este proceso elimina entre 60 y 80% de la dureza del agua, más del 90% del color y toda la turbidez²².

En soluciones acuosas, las membranas de nanofiltración se cargan, permitiendo la separación de especies iónicas. Se cree que el impedimento estérico es el mecanismo de retención dominante en estas membranas para coloides y moléculas

²² BESSARABOV D. Y TWARDOWSKI Z., Industrial application of nanofiltration – new perspectives. Membrane Technology, (September 2002).

grandes, mientras que las interacciones físico-químicas entre el soluto y la membrana son más importantes para iones y materiales orgánicos con pesos moleculares más bajos. Las membranas de nanofiltración se hacen funcionar a una presión que varía de 5 a 35 bares.

Tabla 6. Condiciones operativas de la membrana NF

Tipo de operación	Continua
Selectividad	No es selectivo
Pre – Tratamiento	Filtración Previa
Consumo de Reactivos	No Requiere

Fuente: Autores

Tabla 7. Parámetros de operación de la membrana NF

Temperatura	Ambiente: 2 - 45°C *
Caudal de Operación	Sobre 200 L/s **
Vida útil de Membranas	5 años aprox ***

(*) Es posible tratar efluentes hasta temperaturas de 45°C de máxima y de mínima debe estar sobre el punto de congelamiento.

(**) El caudal máximo de operación no tiene limitaciones ya que éste es definido en el diseño.

(***) Vida útil referida al cambio de membranas.

Fuente: Autores

- **Ventajas**

Alta eficiencia.

Sistema compacto y de fácil operación.

Bajos costos de operación.

- **Desventajas**

Requiere de pre-tratamiento, dependiendo del caso.

Usualmente el mantenimiento no es difícil, pero puede ser de alto costo si se requiere como primera acción el reemplazo de la membrana.

3.1.4 Ósmosis inversa. Esta membrana se usa para la separación de componentes disueltos e iónicos, además de ser eficaz para la eliminación de minerales inorgánicos. Las membranas de RO son diseñadas generalmente para rechazar todas las especies que no sean agua²³. Este tipo de proceso no tiene la capacidad de ofrecer una importante barrera a los gases disueltos y ciertas moléculas orgánicas de bajo peso molecular.

La ósmosis inversa es por lo general el procedimiento de membrana más común usado para la desalinización, donde se puede rechazar casi todo el coloidal o material disuelto en una solución acuosa, la producción de agua salada concentrada y un permeado de agua dulce prácticamente puro. La ósmosis inversa se basa en la propiedad de ciertos polímeros llamados semi-permeabilidad.

En el proceso de ósmosis inversa, se le aplica presión a la solución que tiene más alta concentración de sales y así se fuerza un caudal inverso a través de la membrana semipermeable. Es decir, la RO utiliza la presión de funcionamiento más alta que la presión osmótica de la sal presente en el agua para impulsar el agua pura a través de la membrana, rechazando así las sales.

Los sistemas RO también se utilizan para la eliminación de contaminantes inorgánicos tales como radionucleidos, nitratos, arsénico y otros contaminantes tales como plaguicidas.

²³ ZHAO X., WANG Y., Ye Z., BORTHWICK A.G.L. Y NI J., Oil field wastewater treatment in Biological Aerated Filter by immobilized microorganisms, 2006.

- **Ventajas**

Los sistemas RO son simples de diseñar y operar, tienen bajos requerimientos de mantenimiento y son de naturaleza modular, facilitando la expansión de los sistemas;

Los sistemas de membrana de RO a menudo requieren menos energía y ofrecen menores costos de capital y operación que muchos sistemas de tratamiento convencionales;

- **Desventajas**

Baja capacidad de estas membranas y la necesidad de pre-tratar el efluente para eliminar los contaminantes sólidos y emulsionados o sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas.

3.2 APLICACIONES DE LAS TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA

Agua embotellada.

Cerveza, vino y bebidas alcohólicas.

Clarificación de los procesos bioquímicos.

Recuperación de pintura, adhesivos y disolventes.

Aplicaciones de alta pureza tales como semiconductor, alimentación de calderas y necesidades de la industria eléctrica.

Las aplicaciones de membranas más importantes en la industria petrolera se emplean en, recuperación de hidrógeno, endulzamiento de gas natural, eliminación

de nitrógeno, recuperación de aceite mejorada a través de CO₂, procesos de pervaporación y nanofiltración de solventes orgánicos.

Tabla 8. Diferentes parámetros de las aplicaciones de las tecnologías de membrana

	Microfiltración	Nanofiltración	Ultrafiltración	Osmosis Inversa
Membrana	Simétrica/Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica
Grosor Película	10-150 μm	150 μm 1 μm	150-250 μm 1 μm	150 μm 1 μm
Tamaño de poro	0,1 y 10 μm	0,5 y 1,5 nm	1 a 100 nm	<0.002 μm
Material habitual	Cerámico, polimérico	Polimérico	Cerámico, polimérico	Polimérico
Modulo de membrana	Tubulares (fibra hueca)	Tubulares (espirales y planas)	Tubulares (espirales, fibra hueca y planas)	Tubulares (espirales y planas)
Presión de operación	<2 bar	5-35 bar	1-10 bar	15-150 bar
Pretratamiento	Filtros de cartucho y coagulación ^a Micro filtros. ^g	Cáusticos e inhibidores de escamas para prevenir el ensuciamiento. ^c Filtros de Cartucho y arena. ^h	Filtros de cartucho y coagulación. ^a	Cáusticos e inhibidores de escamas para prevenir el ensuciamiento. ^c NF. ^b
Desechos generados	Residuos durante el retro lavado y los procesos de limpieza. ^a	Pequeñas cantidades de salmuera concentrada. ^c	Residuos durante el retro lavado y los procesos de limpieza. ^a	Salmuera concentrada. ^c
Componentes removidos	Sólidos en suspensión. ^{a,b} Aceite disperso y Partículas > 100 nm. ^h Turbidez y sólidos en suspensión. ^c	Iones multivalentes. ^a Dureza. ^a Iones divalentes, metales, ^b	Macromoléculas. ^{a,b} Color, olor, virus, materia orgánica coloidal, hidrocarburos, SST y	Componentes disueltos e iónicos. ^{a,b} Iones y moléculas monovalentes y

	Microfiltracion	Nanofiltracion	Ultrafiltracion	Osmosis Inversa
		radionucleidos. ^c	componentes disueltos. ^h	multivalentes. ^c Metales. ^c
% de remocion	DQO = 35, COT = 25, AYG = 92, Fenol = 35 ^h SST = 100 ^a	Cationes = 33 – 94 y Aniones = 3 – 77 ^h MgSO ₄ > 90 ^c Iones divalentes y metales > 99 y sales monovalentes < 90 ^c Dureza = 99 ^c	HT = 96 BTX = 54 Cu = 95 Zn = 95 ^b SST = 100 ^a	Solutos de agua = 99 ^h NaCl > 99 ^c Radionucleidos > 99 ^c STD > 99.4 Amoniacos = 80 Boro < 50 ^c
Calidad del agua de alimento	Relativamente limpia en términos de componentes de aceite. ^h	STD entre 500 y 25,000 mg/L. ^c Relativamente limpia en términos de SST, barro y suciedades orgánicas. ^h	Aceite < 50 mg/L, Sólidos < 15 mg/L ^b Baja salinidad. ^h	STD entre 20,000 y 47,000 mg/L ^c Relativamente limpia en términos de SST, barro y suciedades orgánicas. ^h
Costos	No Disponible.	Capital de \$35 a \$170/bpd. Operación \$0.03/bbl. ^c	Capital de \$0.02 a \$0.05/bpd. Operación de \$0.02 a \$0.05/bbl. ^c	Capital de \$35 a \$295/bpd. Operación de \$0.03 a \$0.08/bbl. ^c

DQO = Demanda Química de Oxígeno. DBO = Demanda Bioquímica de Oxígeno. COT = Carbono Orgánico Total. AYG = Aceite y Grasas. SST = Sólidos Suspendedos Totales. STD = Sólidos Totales Disueltos. HPRT = Hidrocarburos de Petróleo Recuperables Totales.

^a = Igunnu y Chen (2012)

^b = Ahmadun et al. (2009)

^c = Colorado School (2009)

^d = Arthur et al. (2005)

^e = Zheng et al. (2016)

^f = NEW LOGIC RESEARCH

^g = UAT Venezuela

^h = Munirasu et al. (2016)

Fuente: Autores

3.3 MATERIALES DE MEMBRANA.

Las membranas por lo general tienen su fabricación a partir de un polimérico sintético, sin embargo estas también pueden ser fabricadas de otras formas, incluyendo membranas cerámicas y metálicas. Tanto las membranas cerámicas como las metálicas son preparadas a partir de materiales inorgánicos.

Aquellas membranas que son térmicamente estables, que son microporosas y además son químicamente resistentes son llamadas membranas cerámicas. Las membranas cerámicas son usadas a menudo en la microfiltración, aunque estas representen un alto costo.

Mientras que las membranas metálicas comúnmente están hechas de acero inoxidable y pueden ser finamente porosas. La aplicación principal de las membranas metálicas es su gran uso en separaciones de gas, aunque también tienen la ventaja de usarse como soporte de membrana y para filtrar el agua a temperaturas elevadas²⁴.

La mayoría de las membranas que son fabricadas para el agua potable son de material polimérico, debido a que su costo es menor en comparación con las construidas con otro tipo de material.

Las membranas de MF y UF se fabrican por lo general a partir de los mismos materiales pero estas se preparan de forma diferentes bajo ciertas condiciones de formación y esto se debe a los tamaños de poro. Estas membranas mencionadas anteriormente a menudo son construidas por una amplia gama de materiales, en los que se encuentra acetato de celulosa, poliacrilonitrilo, polipropileno, polisulfona, etc.

²⁴ SAGLE Alyson Y FREEMAN Benny. Fundamentals of Membranes for Water Treatment, 2004.

Todos estos materiales poseen propiedades diferentes con respecto al pH, resistencia y flexibilidad²⁵.

Los sistemas de membrana MF y UF usan generalmente fibras huecas que pueden ser operadas en la dirección de flujo hacia afuera o dentro hacia afuera. Como fuerza motriz a través de la membrana se puede usar presión (5 a 35 psi) o vacío (-3 a -12 psi para las membranas de entrada).

Las membranas de NF son hechas de mezclas de compuestos de poliamida o acetato de celulosa, mientras que las membranas de RO son por lo general de acetato de celulosa o polisulfona recubierto con poliamidas aromáticas.

Las plantas que tienen como aplicación las tecnologías de membranas para llevar una excelente separación requieren grandes metros cuadrados de membrana. Los paquetes denominados módulos de membranas son los diferentes métodos económicos y eficaces de grandes áreas de membranas que se requieren antes de realizar una separación de membrana de manera industrial.

3.4 MODULOS DE LAS MEMBRANAS

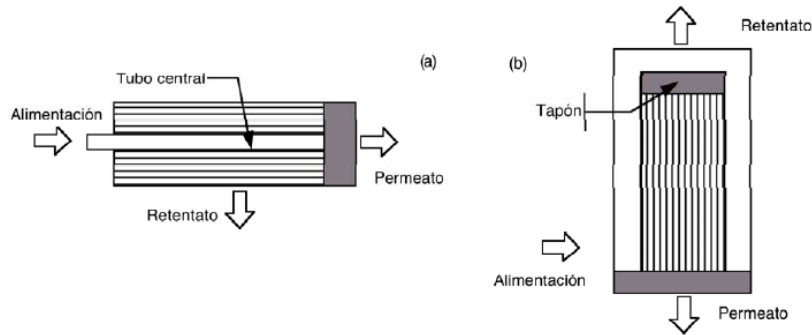
Las membranas tienen cuatro tipos de módulos: placa-y-marco, tubular, herida en espiral y fibra hueca.

3.4.1 Módulos de fibra hueca. Estos módulos utilizados para la desalación del agua de mar consisten en un recipiente a presión, en donde la configuración de este tipo es la siguiente: la alimentación pasa a lo largo del exterior de las fibras y sale de los extremos de la fibra. También estos módulos se fabrican para las membranas

²⁵ National Drinking Water Clearing House Web site, Membrane Filtration, 1999.

de microfiltración o ultrafiltración cuando se requiere filtrar las partículas en los tratamientos de agua potable.

Figura 7. Funcionamiento módulo fibra hueca.

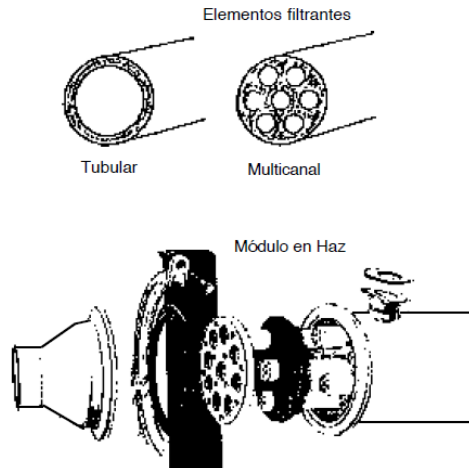


Fuente: GUIZARD C., Clasificación de las membranas y de los procesos que las utilizan, 1999.

3.4.2 Módulos tubulares. Están generalmente limitados a las aplicaciones de las membranas de ultrafiltración, la membrana está a menudo en el interior de un tubo, y la solución de la alimentación se bombea a través del tubo²⁶. Estos módulos funcionan en filtración tangencial con el fluido a tratar presionado en el interior del tubo o de los canales mientras que el permeado pasa al exterior del elemento filtrante. El permeado que sale de los diferentes elementos filtrantes se recoge en la envoltura del módulo. Este tipo de modulo tiene la ventaja de ser muy resistentes y de aceptar casi cualquier fluido prácticamente sin pretratamiento.

²⁶ BAKER Richard. Membrane technology and applications, 2004.

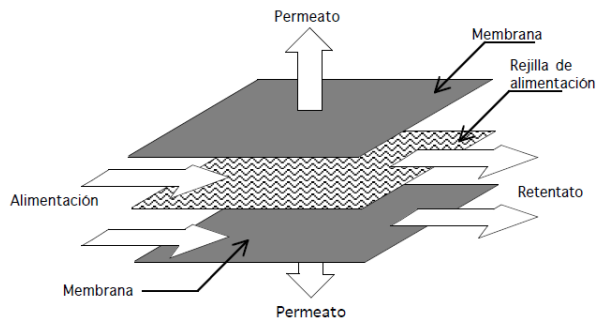
Figura 8. Esquema módulo tubular.



Fuente: GUIZARD C., Clasificación de las membranas y de los procesos que las utilizan, 1999

3.4.3 Módulo de placa y marco. Fueron uno de los primeros tipos de sistemas de membrana, utilizados principalmente en los sistemas de pervaporación y electrodiálisis; además de un número limitado de aplicaciones de osmosis inversa y ultrafiltración²⁷. Es la configuración más simple, la cual consta de dos placas de extremo, una la membrana de lámina plana y la otra de espaciadores.

Figura 9. Esquema de un módulo plano.

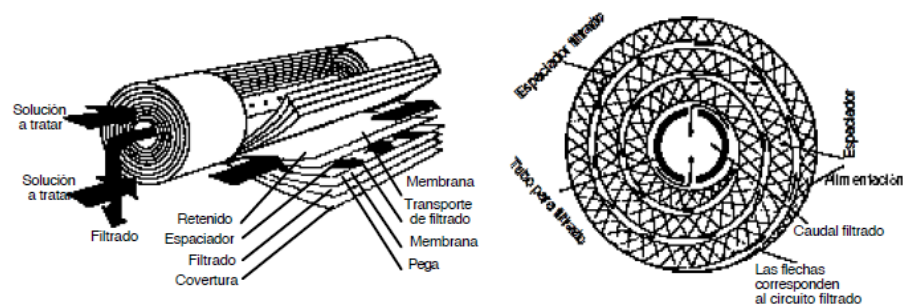


Fuente: GUIZARD C., Clasificación de las membranas y de los procesos que las utilizan, 1999.

²⁷ *Ibíd.*, p. 139.

3.4.4 Módulos en espiral. Este tipo de módulo fue desarrollado con el objetivo de eliminar los sólidos disueltos, por ende está asociado en la industria para las membranas de osmosis inversa y nanofiltración. En este módulo la membrana se encuentra envuelta alrededor de un tubo de recogida de permeado, donde éste se recoge en el otro lado de la membrana y gira en espiral hacia el tubo de recogida central²⁸.

Figura 10. Esquema de un módulo espiral.



Fuente: GUIZARD C., Clasificación de las membranas y de los procesos que las utilizan, 1999.

3.5 LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS

Las membranas deben ser limpiadas periódicamente durante su vida operativa. La frecuencia y tipo de la limpieza depende de la calidad del agua de alimentación.

Cuando se ha desarrollado una incrustación en las membranas es necesario limpiarla, el ensuciamiento que presentan las membranas puede ser reversible o irreversible, y esto depende exactamente del contexto mediante el cual las membranas son limpiadas y operadas.

²⁸ SAGLE Alyson Y FREEMAN Benny. Op. cit., p. 4.

Un ensuciamiento es reversible cuando la capa externa se puede desprender fácilmente y el funcionamiento de una membrana con este tipo de ensuciamiento puede reestablecerse mediante un lavado físico apropiado, ya sea un lavado a contracorriente o un lavado superficial. Mientras que el ensuciamiento irreversible sólo puede eliminarse mediante limpieza química y muchas veces este tipo de ensuciamiento no se puede eliminar en absoluto, lo que conlleva a que las membranas deban pasar por una limpieza extensa o ser reemplazadas.

La limpieza física puede realizarse con relativa frecuencia e implica un simple cambio en las condiciones físicas del sistema, por ejemplo aumentando la hidrodinámica en la interfase membrana-disolución cambiando las condiciones de flujo o insertando burbujas de aire.

La limpieza química también controla el ensuciamiento de la membrana, particularmente la incrustación inorgánica y orgánica y el ensuciamiento que no se elimina con lavado a contracorriente. La limpieza química se realiza para cada unidad de membrana por separado y está generalmente para minimizar el número de unidades sometidas a limpieza en cualquier momento.

Para la limpieza de las membranas podemos encontrar diferentes métodos con el fin de aminorar los problemas de ensuciamiento en los que se puede incluir cruzada de lavado, lavado de retorno, uso de productos químicos, etc.

- Algunos productos químicos incluyen ácidos (sales de calcio y óxidos de metales pesados pueden ser disueltos), álcalis (sílice, suciedades orgánicas / biológicas, y coloides inorgánicos se puede retirar), tensioactivos (desplazar incrustantes, disolver suciedades hidrófobas, y emulsionar aceites), oxidantes (bacterias y los compuestos orgánicos se pueden oxidar), secuestra (cationes metálicos pueden ser retirados de una solución) y enzimas (incrustantes pueden ser degradados)

- Utilización de método de ultrasonido puede ser útil en el aumento de flujo de membrana, rompiendo la capa de pastel o por la disminución de la concentración de soluto en la superficie de la membrana

Entre los métodos de limpieza, el lavado a contracorriente se ha utilizado ampliamente, pero no es recomendable ya que la membrana suele experimentar una reducción en el flujo de permeado después de cada lavado.

Un problema que se presenta con el lavado a contracorriente es que la operación se debe detener el lavado a contracorriente de la membrana²⁹.

El retrolavado se puede realizar en periodos regulares, mientras que la limpieza química se hace únicamente cuando sea necesaria. Los sistemas de MF y UF emplean la limpieza química cuando el lavado periódico para restaurar la productividad alcanza un punto de rendimientos declinante. En los sistemas de NF y RO, cuando se presenta una disminución en el flujo de 10 a 15 % o aumento en la presión diferencial en un 50 %, esto nos indica la necesidad de una limpieza química.

Demorar la limpieza química necesaria puede acelerar el ensuciamiento irreversible, reducir la capacidad de producción y acortar la vida útil de la membrana. Un punto de referencia de 30 días se utiliza comúnmente como intervalo mínimo requerido entre las limpiezas químicas para sistemas MF / UF, aunque un sistema bien diseñado puede operar durante mucho más tiempo entre limpiezas. Los sistemas NF / RO normalmente son diseñados para funcionar durante períodos mucho más largos entre las limpiezas químicas, de 3 meses a 1 año.

²⁹ ASHAGHI K.S., EBRAHIMI M. Y CZERMAK P. Ceramic ultra- and nanofiltration membranes for oilfield produced water treatment a mini review, 2007.

3.6 COSTOS

El factor económico es uno de los factores principales que rigen la aplicación de las tecnologías de membrana en la industria del petróleo y gas, los costos del tratamiento del agua son muy variables.

Es difícil cuantificar la comparación entre los costes de gestión y esto se debe a que los cálculos de los costos para el transporte, almacenamiento, eliminación, abastecimiento y tratamiento no se presentan comúnmente sobre la base del costo total.

Según un informe presentado en el 2012 los rangos de costos documentados en la Oficina de Responsabilidad Gubernamental son los siguientes:

Transporte: El transporte de agua se requiere para mover el agua en el sitio para el desarrollo de pozos y fuera de sitio para el tratamiento o eliminación. Los costos de camiones pueden variar de \$ 0,50 a \$ 8,00 por bbl dependiendo del estado y la distancia de transporte.

Suministro de agua: El agua requerida para el desarrollo del pozo puede ser comprada para uso de terratenientes locales o municipalidades por \$ 0,25 a \$ 1,75 por bbl.

Disposición: La eliminación se administra comúnmente a través de pozos de inyección con costos para inyección de 0,07 a 1,60 dólares por bbl de agua producida. Opciones como las represas o los estanques de evaporación no siempre están disponibles debido a restricciones.

Tratamiento: Los costos de tratamiento tanto en el sitio como fuera del sitio varían considerablemente según la tecnología, la calidad del agua y el uso final. Las

estimaciones dependen de la ubicación del sitio y el tipo de proyecto y van desde \$ 0,20 hasta \$ 8,50 por bbl³⁰.

La energía y la recuperación de capital son los factores importantes en el costo total del tratamiento de agua, que por lo general asciende a alrededor del 75% del total, a estos valores, el 10-15% se puede agregar con fines de lucro, si el proyecto de desalación es contratado como una venta de agua.

Otros factores incluyen la cantidad y el tipo de pre y post tratamiento requerido, este factor es importante debido a que el pre tratamiento eficaz nos evitara gastos innecesarios más adelante, equipos auxiliares seleccionados y confiabilidad, disposición de sales (concentrado), asuntos regulatorios, costos de la tierra y transporte del agua hacia y desde la planta. La instalación y operación de una planta de desalación involucra una serie de costos individuales, todos los cuales están afectados por las condiciones locales.

Dependiendo de la capacidad, un sistema de filtración de membrana puede costar alrededor de US \$ 1.300- 5.300 /m³/día, mientras que los costos de operación son entre US \$ 0,79-3,96 / m³ de aguas residuales tratadas (tecnologías de micro y ultrafiltración).

Otra fuente ³¹ menciona los costes de la tecnología de membranas para microfiltración para eliminar la materia en partículas de acuerdo con la capacidad de tratamiento. De acuerdo con esta fuente, los costos son considerablemente inferiores a los mencionados anteriormente, que van desde US \$ 400 / m³ / día de capacidad de tratamiento de 38.000 m³/día a alrededor de US \$ 600 / m³ / día para una capacidad de 3.800 m³/día.

³⁰ Science and Technology Program Research Report. Produced Water Treatment Primer: Case Studies of Treatment Applications, 2014

³¹ CostWater. Retrieved on: July 20, 2010. Available from: <<http://www.costwater.com>>.

Según ³²si el costo de instalar una planta con filtros en espiral es de entre US \$ 300 y 500 por m² de área de membrana, mientras que los sistemas tubulares se venden por más de US \$ 1.000 por m². El precio de un sistema de placa plana oscila entre US \$ 200 a 300 por m². El costo de las unidades con una configuración de membrana de fibra es de US \$ 1.700 por m², mientras que los sistemas de cerámica son los más caros, en US \$ 10.000 por m². Estos costes se refieren a sistemas completos, es decir, membranas, tubos internos, bombas y equipos de control.

Las plantas de ultrafiltración tienen un costo el cual varía ampliamente, y esto se debe por lo general a varios factores: el tamaño de la planta, el tipo de solución a tratar y la separación a llevar a cabo. Así mismo, las plantas de ultrafiltración son mucho más pequeñas que los sistemas de osmosis inversa.

Se puede decir que los costos de una planta de nanofiltración son similares al de los sistemas de osmosis inversa, debido a que es el mismo tipo de infraestructura, mantenimiento y operación. La diferencia entre dichos sistemas o plantas radica principalmente en la presión necesaria ejercida, es decir, el tipo de consumo de energía, es menor debido a que es una tecnología que trabaja a baja presión³³.

- Costos de operación: 0,4 – 1,5 US/m³, normalmente entre un 20 y 30 % corresponde a costos de energía.
- US\$ 200 – 300 por cada metro cúbico de agua diario producido.

³² A. Hussain, J. Minier-Matar, A. Janson, S. Gharfeh, S. Adham and ConocoPhillips, *Advanced Technologies For Produced Water Treatment And Reuse*, 2014.

³³ Fundación Chile. *Tecnologías de membrana nanofiltración*

4. ESQUEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUA PRODUCIDA CON USO DE MEMBRANA

4.1 CASO DE ESTUDIO: SISTEMA DE MEMBRANA VSEP

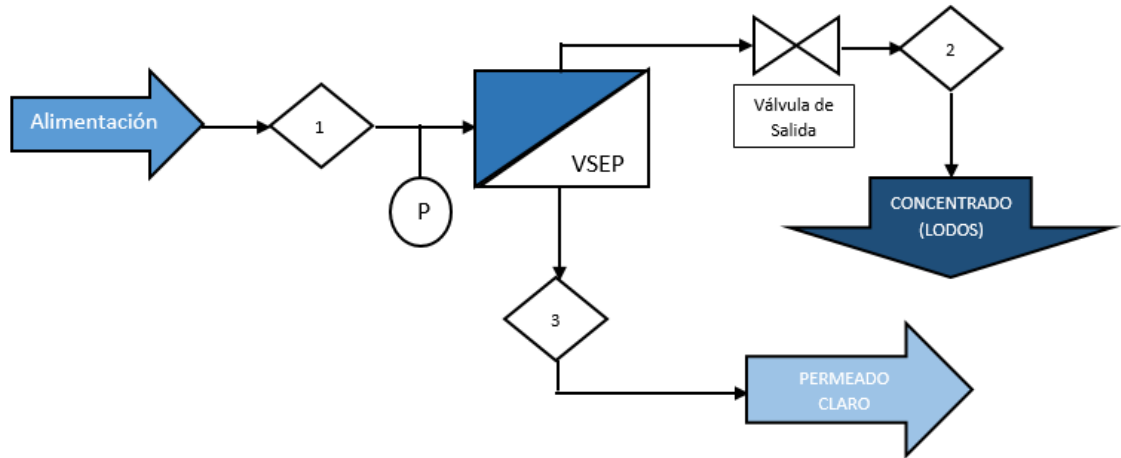
Un nuevo sistema de membrana llamado VSEP (proceso realizado de cizalla vibratorio), emplea vibraciones en torsión de la superficie de la membrana, los cuales crean una alta energía de cizalla en la superficie y cerca de los poros³⁴.

Este tipo de sistema trae como resultado la reducción del ensuciamiento coloidal y la polarización de la membrana, debido a la concentración de materiales rechazados. El ensuciamiento de escala coloidal es evitado debido a la vibración, y además el pretratamiento para evitar la formación de escala no es necesario.

El sistema de membrana VSEP es una placa vertical y se encuadra en el tipo de construcción donde las hojas de la membrana se amontonan por centenares unas encima de la otra. Este sistema es una excelente alternativa también por el bajo consumo de energía, lo que lo hace atractivo para su utilización en diferentes plantas de tratamiento de agua. Recientes estudios realizados utilizando VSEP para el tratamiento de agua producida han demostrado los beneficios de la vibración.

³⁴ New Logic Research, Uso de VSEP para tratar agua producida.

Figura 11. Esquema VSEP para el tratamiento de agua producida



Fuente: Autores

Tabla 9. Comparación de resultados utilizando la metodología VSEP, NF y RO

Resultados típicos de VSEP:	Sin Tratamiento	Filtrado NF	Filtrado RO
Carbono orgánico total, COT	810 mg/L	120 mg/L	20 mg/L
Total de sólidos suspendidos, TSS	9.000 mg/L	ND	ND
Demanda química de oxígeno, DQO	2.600 mg/L	270 mg/L	71 mg/L
Aceite y Grasa	580 mg/L	16 mg/L	ND
Cloruros, Cl	4.700 mg/L	2.900 mg/L	15 mg/L
Sulfatos SO ₄	210 mg/L	ND	ND
Calcio, Ca	400 mg/L	8 mg/L	ND
Magnesio, Mg	50 mg/L	ND	ND
Zinc, Zn	100 mg/L	5 mg/L	ND

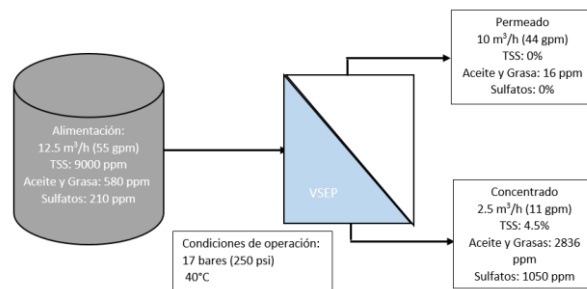
Fuente: Autores

4.1.1 Nanofiltración. El agua producida, que es tratada por reinyección en el pozo de producción o su eliminación, debe ser al menos suavizada con los aniones y cationes que forman escala. Además, el petróleo y otros materiales orgánicos deben ser eliminados. Las membranas de nanofiltración son capaces de eliminar

prácticamente todo el petróleo y son muy eficaces en rechazar iones bivalente y multivalente³⁵.

Los aniones monovalentes son capaces de pasar más fácilmente debido al menor potencial eléctrico y el hecho de que son generalmente más pequeños que los iones divalentes o polivalentes. Como los aniones multivalentes son retenidos, los cationes cargados positivamente son necesarios para mantener el equilibrio eléctrico. Debido a esto, los iones de metal divalente permanecen en el lateral del rechazo de la membrana en proporción a las especies aniónicas rechazadas.

Figura 12. Filtración de agua producida por medio de membrana NF



Fuente: Autores

iones como el calcio, bario, estroncio, magnesio, cobre, zinc, e hierro son retenidos muy eficazmente por las membranas nanofiltración. Reteniendo metales, sulfatos, carbonatos, y fosfatos producen permeado atenuado, que es el agua baja en especies que forman escala.

Las membranas de nanofiltración tienen buenas características de rechazo de benceno, tolueno (metilbenceno), y otros carbonos orgánicos volátiles. El uso de permeado de NF para agua de re-inyección es ideal, como el agua tiene muchas de las mismas características del agua natural, salvo que se ha atenuado. La

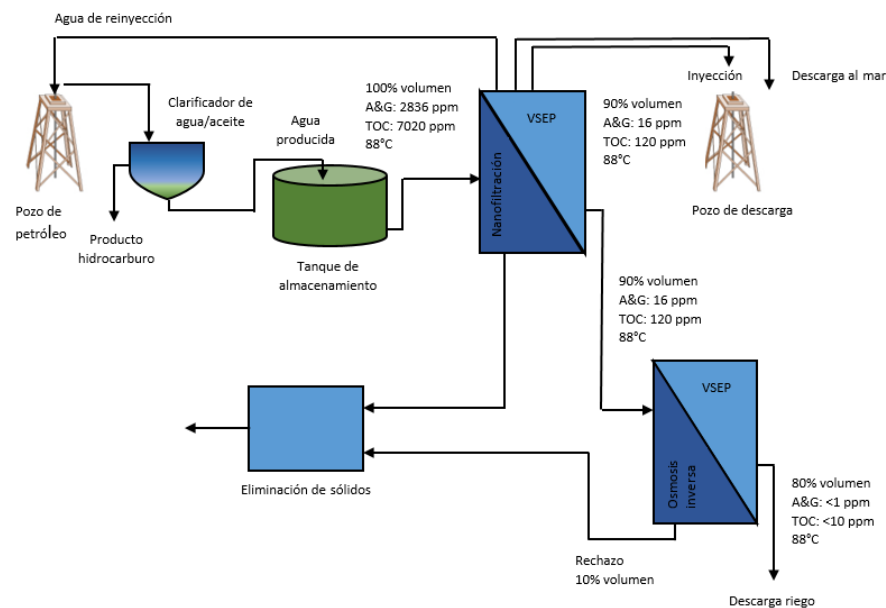
³⁵ Ibid., p. 10.

reinyección de agua que es también la misma temperatura, como el agua de formación natural, también reducirá la posibilidad de formación de escala y taponamiento de las áreas porosas de la formación.

4.1.2 Tratamiento VSEP del agua producida. VSEP puede emplearse para todo tipo de procesos de separación de agua aceitosa, incluidas agua producida, lodo de perforación, agua para lavar, cisterna de enjuague, y cualquier otro proyecto de aguas residuales aceitosas.

Al tratar el agua producida es de gran importancia saber y determinar cómo el agua tratada será utilizada y qué necesidades hay para los niveles de contaminantes, como el petróleo y la escala formada por compuestos. El agua que se inyecta en un pozo debe simplemente no crear ninguna formación de escala, ya que es introducido en la zona porosa geológica. El agua inyectada necesitará filtrar para llenar los huecos pequeños y, debido a esto el ensuciamiento y el taponamiento de la estructura porosa impedirán los resultados.

Figura 13. Gestión del agua producida con VSEP



Fuente: Autores

4.1.3 Valor económico. El sistema de VSEP de New Logic ofrece una alternativa para las aplicaciones de tratamiento de aguas residuales aceitosas. En un solo paso de operación, VSEP proporcionará fango aceitoso concentrado y también reducirá DBO, DQO, TSS, TSD y color, para proporcionar una alta calidad de fluido permeado para descargar o para reutilizar en el proceso. En muchas aplicaciones, la adición de VSEP puede eliminar los equipos de tratamiento convencional, incluido la necesidad de los tratamientos químicos.

Tabla 10. Agua producida – Costos de Operación Anual de VSEP

Descripción	Costo	Unidades
Consumo de electricidad del sistema VSEP*	6.935	U\$D
Mantenimiento y Limpieza del sistema	28.470	U\$D
Costo del reemplazo del paquete de filtros	70.000	U\$D
Costo de operación del sistema anual total**	58.738	U\$D
Producción Anual (a 49gfd)	16.819.200	gal/año
Costos de operación por 1000 gal de permeado	3,49	\$/1000 gal

*basado en un costo de electricidad de 0.05\$/kW

**basado en un flujo de alimentación de 40 GPM, 80% recuperación, una vida de paquetes de filtros de 3 años.

Fuente: Autores

4.2 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUA PRODUCIDA EN LA MINA DE COBRE COLLAHUASI

La empresa conocida como RWL Water diseño una planta de tratamiento para la compañía minera Doña Ines de Collahuasi SCM. Esta empresa está encargada de realizar la explotación de una mina que se encuentra ubicada en el norte de Chile, en esta mina se extraen dos minerales como lo son el Cobre y el Molibdeno de tres minas diferentes.

La planta realiza el procesamiento de mineral extraído en el mismo sitio, esto genera grandes volúmenes de agua que se encuentra contaminada y con un alto contenido

de sal. En esta ocasión se tomaron medidas para evitar generar problemas ecológicos, entre estas medidas destaca que no hay descarga de agua en el ambiente, es decir, el agua es reutilizada ³⁶.

Para llevar a cabo el tratamiento del agua de manera exitosa fue necesaria la implementación de una planta de tratamiento con múltiples etapas, la cual tenía ciertos desafíos entre los cuales se pueden nombrar la ubicación de la mina, y la altura a la que se encontraba.

El agua producto de esta actividad minera genera grandes volúmenes de agua que debe ser tratada para poder ser reutilizada, estos grandes volúmenes de agua lleva consigo ciertos contaminantes, en esta ocasión tienen altos niveles de componentes orgánicos, altos niveles de sólidos disueltos (TDS), sólidos suspendidos totales (TSS), además el agua posee una alta demanda química de oxígeno (DQO), además de que el agua tiene una alta dureza. Adicionalmente el agua que alimenta la planta contiene sílice, altas concentraciones de SO_4 , hierro y otros metales ³⁶.

Como parte de la solución a este proyecto se diseñó una planta de tratamiento de aguas con capacidad de tratar un caudal de $216 \text{ m}^3/\text{h}$, o lo que es aproximadamente 5 ML/día ³⁶.

Descripción del Proyecto.

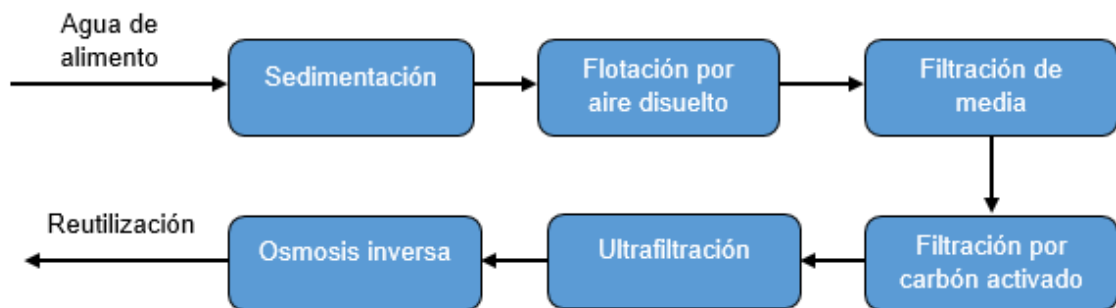
Para realizar el tratamiento de esta agua se diseñó una planta que tiene múltiples etapas, esto es debido a que la calidad del agua de alimentación ya viene contaminada ³⁶.

³⁶ RWL Water, Mina Tratamiento De Agua: Chile

Las etapas que tiene esta planta son las siguientes:

- Sedimentación: En esta del proceso se busca la eliminación de los sólidos suspendidos en el agua por medio de la gravedad (cita).
- Flotación por aire disuelto: En esta etapa son eliminados las partículas dispersas y algunos materiales coloidales ³⁶.
- Filtración de media: Elimina solidos que hayan podido permanecer en el agua después del proceso de flotación ³⁶.
- Filtración por carbón activado: Este proceso se encarga de retener y remover cualquier tipo de materia orgánica disuelta ³⁶.
- Ultrafiltración: Este proceso es de vital importancia ya que se encarga de retener todos los materiales como sólidos en suspensión, materia orgánica y coloidal, bacterias y virus ³⁶.
- Osmosis inversa: Esta última etapa se hace para asegurar la eliminación de todas las especies y materiales que no son agua.

Figura 14 Esquema de tratamiento de agua producida



Fuente: autores

5. TRATAMIENTO DEL AGUA DE RETORNO EN FUNCIÓN DE LOS CONTAMINANTES PRESENTES

Como se ha mencionado anteriormente el agua tiene ciertos contaminantes, en este caso, para la metodología de selección de membrana, se van a nombrar algunos contaminantes presentes en el agua de retorno y se recomendará los métodos de tratamiento más adecuados para remover dicho contaminante.

5.1 RADIO 226 Y 228

El radio es un elemento radiactivo, desde el punto de vista químico, el radio es un metal alcalinotérreo y tiene propiedades muy semejantes a las del bario³⁷. El tratamiento para este elemento radiactivo es osmosis inversa, intercambio iónico y/o tratamiento con cal a pH alto³⁸.

5.2 PH

Es una medida de acidez o alcalinidad³⁹. Para neutralizar el pH se utiliza un tratamiento primario, en donde se utiliza algunas sustancias químicas para la rápida sedimentación.

³⁷ EMSLEY J. Nature's Building Blocks, 2001.

³⁸ ETIENNE G. Potabilización y tratamiento de agua, 2009.

³⁹ ARPEL. Disposición y tratamiento del agua producida.

5.3 NITRATOS Y NITRITOS

El nitrato es un compuesto inorgánico compuesto por un átomo de nitrógeno (N) y tres átomos de oxígeno (O); el símbolo químico del nitrato es NO_3 . El nitrato no es normalmente peligroso para la salud a menos que sea reducido a nitrito (NO_2). El nitrito es el radical univalente NO_2 o un compuesto que lo contenga, tal como una sal o un éster de ácido nitroso. El tratamiento tanto para el nitrato como para el nitrito pueden ser intercambio iónico, osmosis inversa y/o destilación⁴⁰.

5.4 TDS

Es una medida de la calidad del agua que se utiliza para determinar la cantidad de sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en el agua. Los sólidos disueltos pueden ser tratados mediante métodos biológicos y físicos, además la tecnología de ultrafiltración es recomendada para el tratamiento de los TDS.

5.5 ALCALINIDAD

Normalmente está determinada por el contenido de sales minerales disueltas como: sulfatos, carbonos y bicarbonatos, los niveles elevados de alcalinidad suelen ser mayor problema que los niveles bajos, puesto que puede generar grandes cantidades de sarro y lodo generando obstrucciones en las tuberías. Su capacidad para neutralizar ácidos y prevenir cambios bruscos de pH la hace importante en el tratamiento químico de aguas residuales, en los procesos de remoción biológica de nutrientes, en la remoción de amoníaco y en tratamientos anaerobios. El proceso

⁴⁰ ETIENNE G. Op. cit., p. 21.

de sedimentación y la tecnología de ultrafiltración ayudan a la disminución de la alcalinidad.

5.6 SODIO

Es el catión más abundante en las salmueras de yacimientos petrolíferos. Generalmente se halla en concentraciones superiores a 35,000 partes por millón (ppm)⁴¹. El sodio generalmente no presenta problemas en el manejo, y por lo tanto no tiene límite de descarga, aunque vuelve al agua no apta para el consumo humano o de animales, y es a menudo fatal para la vida vegetal. El origen de este catión lo podemos encontrar en el agua de retorno debido a los minerales presentes en dicha agua. Su tratamiento puede ser Intercambio iónico o destilación⁴².

5.7 BARIO

Es uno de los metales pesados, además de ser uno de los contaminantes que genera grandes problemas por su dificultad de ser removido, la alternativa de solución de dicho problema es utilizar un tratamiento químico, y esto se fundamenta en la adición de ácido sulfúrico el cual reacciona con el Ba para formar sulfato de Ba, de este modo se precipita formando flóculos que posteriormente se remueven por sedimentación. Además puede ser tratado mediante intercambio iónico y/o osmosis inversa⁴³.

⁴¹ARPEL G. Op. cit., p. 21.

⁴² ETIENNE G. Op. cit., p. 21.

⁴³ Ibíd., p. 22.

5.8 CADMIO

Es un metal pesado, blando, blanco azulado, relativamente poco abundantes, pero uno de los metales más tóxicos. Su origen en el agua de retorno se debe a la presencia de minerales o a la refinación del petróleo. El límite máximo permitido es 0.005 mg/L. El tratamiento de este metal en el agua de retorno puede ser mediante floculación y tratamiento con cal, además de intercambio iónico, destilación y/o osmosis inversa⁴⁴.

5.9 TSS

Los sólidos suspendidos pueden ser orgánicos e inorgánicos. Generalmente son partículas de óxido metálicos de la corrosión, hierro o manganeso presentes originalmente en el agua. Otros sólidos suspendidos pueden ser los sedimentos, arena, arcilla o cuerpos bacterianos.

5.10 TOC

Es la cantidad de carbono unido a un compuesto orgánico y se usa frecuentemente como un indicador no específico de la calidad del agua. Un tratamiento para las moléculas orgánicas disueltas es la tecnología de nanofiltración debido a que esta ofrece una excelente barrera física, lo que permite la reducción del TOC. Además de la nanofiltración, otro tratamiento para las moléculas orgánicas disueltas es la adición de coagulantes y floculantes.

⁴⁴ *Ibíd.*, p. 22.

5.11 CLORUROS

El ion cloruro es el principal constituyente de las aguas de los campos petroleros y las aguas frescas. La mayor fuente de los iones cloruros es el NaCl, por lo tanto este ion es utilizado para medir la salinidad del agua. El principal problema asociado con el ion cloruro es el aumento de la corrosión a medida que la concentración de este ion aumenta. Para el manejo de la alta concentración de iones Cl⁻, y por tanto alta salinidad se propone como parte del tratamiento una ósmosis inversa, lo que implica el uso de un filtro antes del proceso para evitar el deterioro de las membranas.

5.12 SULFATOS

El sulfato (SO₄) se encuentra en casi todas las aguas naturales. La mayor parte de los compuestos sulfatados se originan a partir de la oxidación de las menas de sulfato, la presencia de esquistos, y la existencia de residuos industriales⁴⁵. El sulfato además es la fuente alimenticia para las bacterias reductoras de sulfatos que pueden llevar a la formación de H₂S en el yacimiento. Un tratamiento adecuado es el proceso de sedimentación y la tecnología de ultrafiltración.

5.13 CALCIO

Los iones de calcio son un componente principal de las salmueras de yacimientos petrolíferos. El ion calcio se combina fácilmente con bicarbonatos, carbonatos y sulfatos para formar precipitados insolubles⁴⁶. Muchos son los métodos para el tratamiento del calcio, uno de ellos es el ablandamiento, además se utiliza

⁴⁵ <http://www.lenntech.es/sulfatos.htm>

⁴⁶ ARPEL. Op. cit., p. 21.

coagulantes. Las sales de calcio pueden ser removidas mediante sedimentación y ultrafiltración.

5.14 MAGNESIO

Los iones de magnesio se presentan solamente en bajas concentraciones y forman incrustaciones. Normalmente se encuentra como un componente de la incrustación del carbonato de calcio⁴⁷. Para su tratamiento se puede utilizar coagulantes. Las sales de magnesio pueden ser removidas mediante sedimentación y ultrafiltración.

5.15 CARBONATO Y BICARBONATO

El tratamiento de estos iones son importantes debido a que pueden formar incrustaciones insolubles. La tecnología de nanofiltración es un método eficaz para estos iones debido a que presenta un rechazo bajo de iones monovalentes lo que permite obtener un permeado de mayor contenido en sales respecto de la ósmosis inversa, y operar a presiones inferiores. También estos iones se pueden tratar mediante un tratamiento químico, y esto se fundamenta en la adición de ácido sulfúrico.

5.16 DUREZA

Se denomina dureza del agua a la concentración de compuestos minerales que hay en una determinada cantidad de agua, en particular sales de magnesio y calcio. Cuando se requiere o se desea bajar la dureza, entonces se trata con cal en frío y los siguientes pasos son necesarios:

⁴⁷ *Ibíd.*, p. 21.

- Pre sedimentación
- Adición de cal
- Ajuste con carbonato de sodio
- Sedimentación
- Filtración
- Adición de cloro
- Fluoración

Estos métodos son capaces de reducir la dureza total a la concentración requerida para reutilización bajo 2000 mg/L.

5.17 TURBIDEZ

Los componentes suspendidos en el agua son responsables por la turbidez. Los sólidos son; material orgánico, material inorgánico, virus y partículas muy finamente divididas. El valor máximo es de 1 NTU, el tratamiento puede ser por medio de sedimentación, floculación o filtración y obviamente se debe tener en cuenta la eliminación de la fuente del contaminante químico⁴⁸.

5.18 XILENO

Compuesto orgánico que es perjudicial para la salud de los seres humanos, entre esta alteración del sistema nervioso. El método apropiado para tratar el agua de retorno que contiene xileno es por medio de carbón activado granular⁴⁹.

⁴⁸ ETIENNE G. Op. cit., p. 20.

⁴⁹ BVSDE [en línea] disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/fulltext/potabytrat.pdf>

5.19 HIERRO

Generalmente se encuentra asociado a problemas de corrosión, además tiene ciertos efectos en la calidad del agua como precipitación y cambios en el color que no son deseados. Cuando hay presencia de ácidos el hierro tiende a formar lodos. La adición de coagulantes y floculantes a menudo son el mejor método para tratar el agua que posee estos contaminantes⁵⁰.

5.20 PLOMO

Las fuentes naturales por las que podemos encontrar plomo pueden ser la erosión del suelo, emanaciones volcánicas o desgaste de los depósitos en los cuales se encuentra el mismo, además de otras fuentes. El plomo causa daños en el medio ambiente como modificaciones en peces o animales marinos invertebrados⁵¹, también puede causar daños en el sistema nervioso y reproductivo de los seres humanos. Existen varios métodos para tratar el agua que posee un exceso de plomo como el uso de coagulantes, floculación, filtración, intercambio iónico, ósmosis inversa o destilación.

5.21 MERCURIO

La presencia del mercurio es un indicativo de contaminación en su mayoría por desechos industriales⁵². La coagulación es capaz de reducir aproximadamente en un 50% el contenido de mercurio presente en el agua, pero el uso de floculantes y

⁵⁰ MANCILLA, R., & MESA, H. Metodología para el manejo de aguas de producción en un campo petrolero (tesis de pregrado). Universidad Industrial De Santander, Bucaramanga, Colombia. 2012

⁵¹ Ibid., p. 46.

⁵² Ibid., p. 47.

el tratamiento con cal también son efectivos, además de estos métodos también es posible utilizar filtración y carbón activado.

5.22 ZINC

El zinc pertenece al mismo grupo de elementos en la tabla periódica que el cadmio y el mercurio, a diferencia de estos el zinc no tiene alta toxicidad al encontrarse solo, pero se hace muy peligroso cuando se presenta como uno de los derivados tales como arsenato de zinc y cianuro de zinc, los cuales pueden ser extremadamente peligrosos. Es posible eliminarlo por diferentes métodos entre los cuales podemos encontrar coagulación, intercambio iónico y carbón activo⁵³.

5.23 CROMO

Es un metal pesado muy perjudicial para los seres humanos debido a su baja solubilidad, puede encontrarse como sal soluble, partículas insolubles o como complejos químicos. Los métodos más recomendados para retirar el cromo del agua son la floculación y la filtración, además del tratamiento con cal, el intercambio iónico y/o la osmosis inversa.

5.24 ARSÉNICO

La presencia de arsénico en el agua tiene graves consecuencias en la salud de los humanos como tumores malignos en la piel y pulmones, además afecta al sistema nervioso y puede causar envenenamiento. Para remover este contaminante se

⁵³ LENNTECH [en línea] disponible en: <http://www.lenntech.es/cinc-y-agua.htm#ixzz4d3GwJslp>

puede usar la coagulación y la filtración con una eficiencia de más del 90% dependiendo de los valores del pH. Otra alternativa con una eficiencia de más del 95% es la osmosis inversa, la efectividad del tratamiento depende de otros factores tales como la turbiedad, y la presencia de otros contaminantes como el hierro, manganeso y sílice⁵⁴.

5.25 BORO

Contaminante inusual que significa un reto para el tratamiento con las membranas, está presente en forma de ácido bórico (H_3BO_3) y no es ionizado. La capacidad que tiene una membrana de osmosis inversa de rechazar el ácido bórico es baja porque es una molécula neutra. Para retirar este contaminante se puede incrementar el pH para convertir el ácido bórico en iones de borato de mayor carga negativa (BOH_4^-), lo que permite que la membrana de osmosis inversa logre rechazarlo. Esta técnica logra una tasa de rechazo de boro para membranas de osmosis inversa superior al 95%⁵⁵.

5.26 DBO

Es la medida de la capacidad que tienen las bacterias para digerir la materia orgánica, generalmente se hace durante un periodo de 5 días a 20°C analizando la disminución de oxígeno, lo cual es un indicador de la cantidad de materia orgánica que es biodegradable.

⁵⁴ <http://www.miliarium.com/bibliografia/Monografias/Arsenico/MetodosReduccionArsenico.asp>

⁵⁵ ALZHRANI S. Y MOHAMMAD A.W. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review, 2014.

5.27 DQO

Cantidad de oxígeno necesaria para oxidar toda la materia orgánica y oxidable presente en el agua. Es por tanto una medida representativa de la contaminación orgánica de una corriente. Existen distintas formas de disminuir la DQO como los procesos de coagulación y floculación, que lo que hacen es desestabilizar la materia orgánica, formando floculos que pueden ser removidos después mediante procesos de sedimentación o filtración⁵⁶.

5.28 PLATA

La ingestión de plata puede ocasionar daños en el ser humano como irritación de la piel, los ojos, la garganta o los pulmones. El mal uso intencionado consistente en la concentración deliberada de este producto e inhalación de su contenido puede ser dañino o mortal. El método recomendado para remover la plata del agua es la coagulación⁵⁷.

⁵⁶ HIDRITEC. Tratamiento de aguas residuales y disminución de DQO. 2016.

⁵⁷ ORELLANA J. Tratamiento de las aguas. 2005

6. METODOLOGÍA PARA LA SELECCIÓN DEL PROCESO DE TRATAMIENTO DE AGUA DE RETORNO DE YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES

En Colombia todavía no hay una legislación para realizar el vertimiento de agua producto de yacimientos no convencionales, una de las opciones que se puede manejar es utilizar la normativa actual para vertimientos en Colombia que es la resolución 0631 del 17 de marzo del 2015.

Aunque no hay una norma, si existen algunos rangos que se deben tener en cuenta para que el agua de retorno pueda volver a ser utilizada como fluido de fractura como lo son el TDS que no debe estar por encima del rango de los 50.000-65.000 mg/L, el contenido de TSS debe ser menor a 50 mg/L, los cloruros no deben sobrepasar el rango de 20.000-30.000 mg/L, los niveles de pH deben estar entre los valores de 6 a 8, la concentración de aceites y sustancias orgánicas solubles debe ser menor de 25 mg/L, la dureza total debe ser menor a 2500 mg/L, el contenido de sulfatos menor a 100 mg/L, la concentración de hierro (Fe) debe ser menor a 20 mg/L y el conteo total de bacterias debe ser menor de 100 por 100 mL⁵⁸.

Como resultado de la investigación se diseñó una metodología que puede ser utilizada como una guía para el proceso de tratamiento de agua, la metodología es la siguiente:

1. Una vez obtenida la composición del agua de retorno, se debe identificar los contaminantes y las concentraciones que están presentes en el agua de retorno, con el objetivo de que los contaminantes sean removidos de la mejor forma y escogiendo un óptimo sistema de tratamiento.

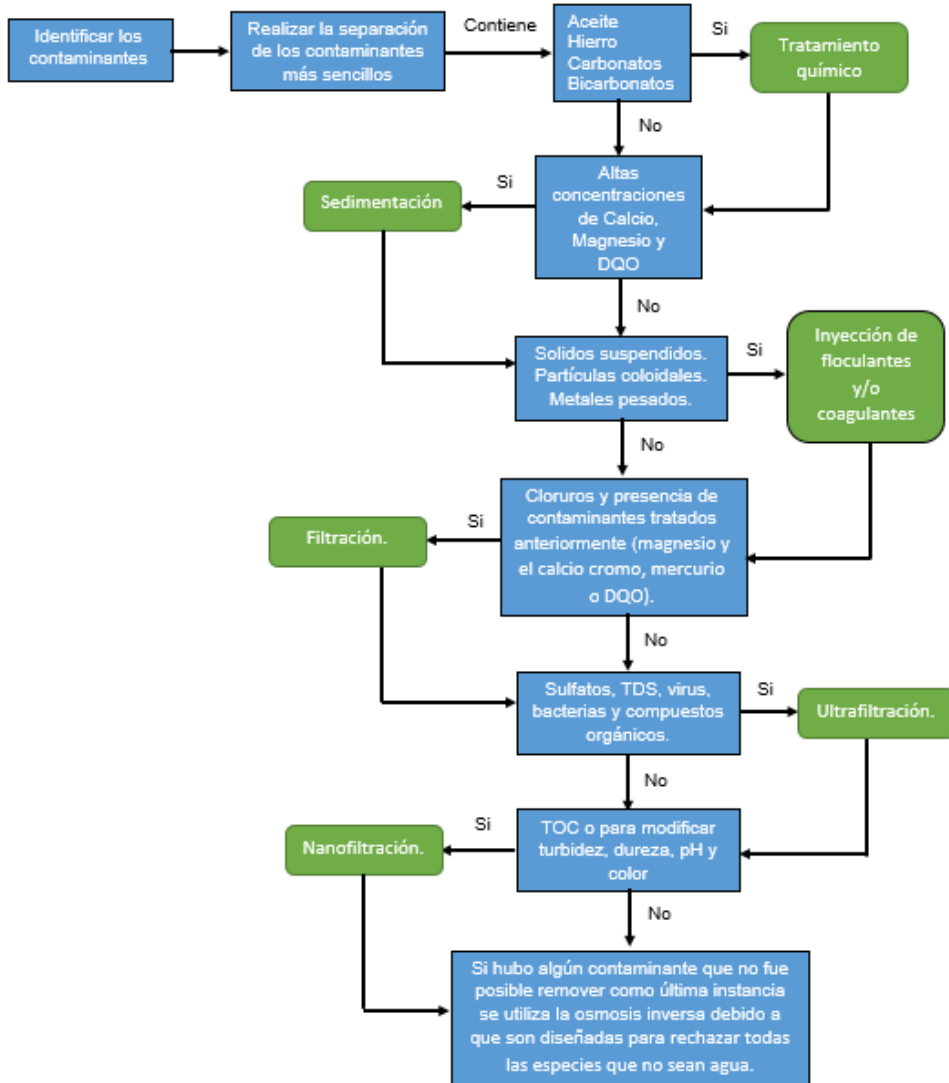
⁵⁸ ESTRADA J. M. Y BHAMIDIMARRI R. Op. cit., p. 298

2. Después de haber identificado los contaminantes y sus respectivas concentraciones se debe proceder a separar del agua los contaminantes cuya remoción es más sencilla acompañado de un tratamiento químico, el cual hace parte del tratamiento primario, como parte del tratamiento químico se inyecta ácido sulfúrico (H_2SO_4), donde el objetivo es eliminar del agua aceite, hierro, carbonatos y bicarbonatos.
3. Si el agua de retorno contiene concentraciones elevadas de calcio y magnesio, además de una alta demanda química de oxígeno (QDO), es necesario aplicar un proceso de sedimentación, el cual consiste en una separación por gravedad. Los equipos utilizados para estos procesos suelen ser separadores API, tanques desnatadores o hidrociclones.
4. Cuando hay presencia de sólidos en suspensión, partículas coloidales, hierro y metales pesados como el plomo, mercurio, cromo o arsénico en el agua de retorno se recomienda hacer uso de floculantes y/o coagulantes, además para complementar este procedimiento se puede utilizar una unidad de flotación.
5. Si en el agua de retorno hay presencia de cloruros se recomienda el uso de procesos de filtración, los cuales ayudan a evitar el deterioro de las membranas y eliminar la presencia de los mismos. Si se siguen presentando contaminantes que debieron ser eliminados en etapas anteriores como el magnesio y el calcio (que aumentan la dureza del agua), cromo, mercurio o una alta demanda química de oxígeno (DQO), una alternativa para esto son los equipos de filtración entre los cuales podemos encontrar los filtros de arena o de cascara de nuez.
6. Si se hace necesario reducir la alcalinidad, la concentración de sulfatos, los sólidos totales disueltos (TDS) así como bacterias, virus y compuestos orgánicos, la ultrafiltración es una excelente alternativa para la eliminación de este material que está presente en el agua de retorno.

7. Para modificar algunas propiedades del agua de retorno como la turbidez, dureza, color o la cantidad de carbono orgánico total (TOC), se puede utilizar el proceso de nanofiltración, el cual puede disminuir entre el 60 y el 80% de la dureza total del agua y eliminar en gran medida la turbidez de esta, todo esto debido a su capacidad de ser selectiva a los compuestos orgánicos con pesos moleculares relativamente bajos.

8. Si en el proceso hay presencia de boro es necesario aumentar el pH del agua para que la membrana de osmosis inversa pueda removerlo del agua, adicionalmente a esto la membrana de osmosis inversa puede remover contaminantes como los metales pesados y los materiales radioactivos de origen natural (NORM), este tipo de membranas se usa generalmente como el último proceso para el tratamiento de agua debido a que son diseñadas para rechazar todas las especies que no sean agua.

Figura 15 Diseño de la Metodología



Fuente: Autores

A continuación se van a diseñar dos metodologías teniendo en cuenta la composición de yacimientos no convencionales, una del campo Marcellus y otra del campo Denver-Julesberg (DJ) Basin.

6.1 EVALUACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA DE RETORNO EN EL CAMPO MARCELLUS

Tabla 11 Composición Marcellus

Marcellus	
Parámetro	Media
pH	6,6
TDS (mg/L)	67.300
Alcalinidad (mg/L CaCO ₃)	138
TSS (mg/L)	99
TOC (mg/L)	62,8
BOD (mg/L)	138
Cloruros (mg/L)	41.850
Bicarbonatos (mg/L)	74
Sulfatos (mg/L)	25,9
Calcio (mg/L)	4950
Bario (mg/L)	686
Hierro (mg/L)	39
Sodio (mg/L)	18.000
Magnesio (mg/L)	559

Fuente: Autores

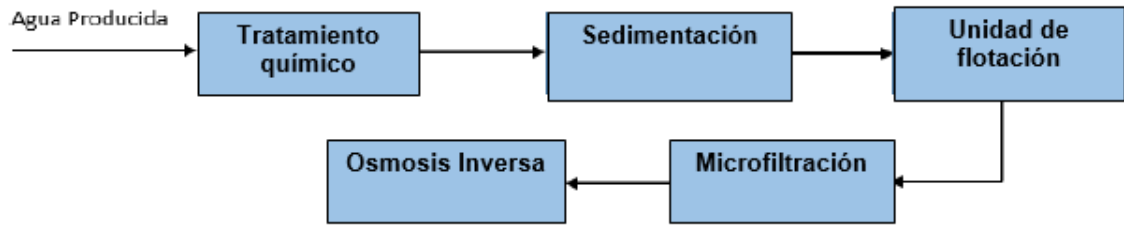
Después de analizar la composición dada anteriormente se puede decir que la metodología a seguir para tratar el agua de retorno del campo Marcellus para verter el agua es la siguiente:

1. Utilizar primero el tratamiento químico, donde utilizamos ácido sulfúrico (H₂SO₄), y en este caso en particular nos ayuda a remover contaminantes como los bicarbonatos, además puede ayudar en el proceso de remover otros contaminantes como el bario.
2. Se realiza un proceso de sedimentación con el objetivo de remover aquellos contaminantes que pueden sedimentar, como por ejemplo los sólidos

sedimentables y algunos suspendidos o aquellos que pueden flotar como las grasas.

3. Para continuar con la metodología de tratamiento y debido a la alta cantidad de hierro expresado en mg/L, se utiliza el proceso de coagulación en donde se adicionan compuestos químicos con el objetivo de remover los sólidos presentes. La adición de coagulantes y floculantes a menudo son el mejor método para tratar el agua cuando esta posea altas concentraciones de hierro, magnesio y/o calcio.
4. Posteriormente se instala una unidad de flotación en donde ya entramos a un tratamiento secundario, el objetivo de este tratamiento es remover la demanda biológica de oxígeno (DBO) soluble que escapa a un tratamiento primario, además de remover cantidades adicionales de sólidos sedimentables.
5. Luego de la unidad de flotación se recomienda utilizar un proceso de filtración, en este caso utilizamos membranas de microfiltración, para disminuir la cantidad de sólidos totales suspendidos (TSS), además este tipo de membrana se utiliza como pre-tratamiento justo antes de la osmosis inversa para ayudar a prolongar la vida útil de la membrana.
6. Como última etapa se escogió utilizar la tecnología de membranas haciendo uso de la osmosis inversa, esta ayuda a remover muchos de los contaminantes que pudieron pasar a través de las membranas de microfiltración como algunas partículas de bario, además de disminuir la concentración de cloruros presentes en el agua.

Figura 16 Esquema propuesto para la composición en Marcellus



Fuente: Autores

6.2 EVALUACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA DE RETORNO EN EL CAMPO DENVER - JULESBERG

Tabla 12. Composición (Denver-Julesberg)

Denver-Julesberg	
Parámetro	Media
TDS (mg/L)	22.500
pH (mg/L)	6,8
Alcalinidad (mg/L)	150
BOD (mg/L)	1100
TSS (mg/L)	360
Cloruros (mg/L)	13.600
Sulfatos (mg/L)	1,3
Arsénico (mg/L)	0,067
Boro (mg/L)	3,105
Bario (mg/L)	8,542
Calcio (mg/L)	524,1
Cromo (mg/L)	0,058
Hierro (mg/L)	81,42
Magnesio (mg/L)	106,4
Sodio (mg/L)	6943,4
Zinc (mg/L)	0,051
Nitratos (mg/L)	5,2

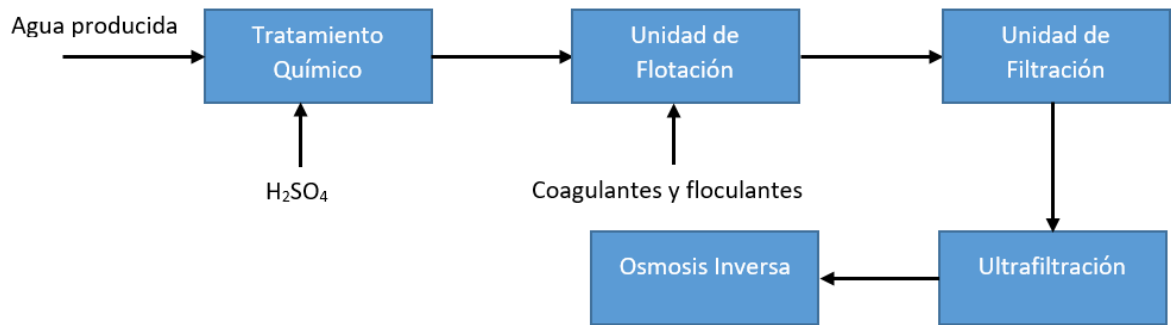
Fuente: Autores

Después de analizar la composición dada anteriormente se puede decir que la metodología a seguir para tratar el agua de retorno del campo Denver-Julesberg y poder realizar el vertimiento puede ser la siguiente:

1. El primer paso a tener en cuenta en la mayoría de los procesos de tratamiento de agua es el tratamiento con químicos, en este caso puede utilizarse el ácido sulfúrico (H_2SO_4), para empezar el proceso de remoción del Bario, además se debe incrementar el pH en esta etapa para empezar a descomponer el Boro para su posterior remoción.
2. Para continuar con el proceso se procede a utilizar una unidad de flotación para remover los sólidos totales suspendidos (TSS) y en esta etapa se deben agregar coagulantes y floculantes para empezar la remoción de algunos contaminantes como el hierro, arsenico, Cromo o el zinc.
3. Como tercera etapa se utiliza una unidad de filtración para remover o disminuir la concentración de arsenico presente en el agua de retorno.
4. En esta instancia es necesario utilizar una tecnología de membrana para empezar a eliminar contaminantes del agua, y el método más eficiente para realizarlo es utilizando la ultrafiltración, ya que nos ayuda a remover contaminantes como los sulfatos, calcio, magnesio, además de ayudar a reducir la alcalinidad del agua.
5. Como última instancia se acude a la ósmosis inversa que en este caso la utilizamos para remover el Boro que ya empezamos a tratar anteriormente con ácido sulfúrico, y en el cual este tipo de membrana tiene una eficiencia superior al 95%, además de ayudar a remover otros contaminantes presentes como los cloruros, el bario, el cromo y los nitratos.

6. Como la finalidad del tratamiento en este caso es utilizar esta agua nuevamente como fluido de fractura se procede a mezclarse con agua dulce y los químicos utilizados para crear el fluido de fractura.

Figura 17. Composición propuesta en el campo Denver - Julesberg



Fuente: Autores

7. CONCLUSIONES

- Las tecnologías de Nanofiltración y Osmosis Inversa no representan un alto costo, aunque su inversión inicial es de gran importancia, tanto los mantenimientos y costos de operación resultan más económicos comparados con los diferentes tratamientos convencionales. Es por esto que para un diseño de estas dos tecnologías se debe tener en cuenta un estudio de costo-beneficio asociado a la calidad del agua a tratar.
- Las diferentes tecnologías de membranas tienen grandes ventajas: pueden ser llevados a cabo a temperatura ambiente, el gasto económico no es elevado, presentan grandes porcentajes de remoción, no requieren generalmente la adición de productos químicos, remueven sales, durezas, turbidez y la mayoría de los contaminantes del agua potable conocidos hoy en día.
- El agua de retorno requiere un tratamiento para que sea adecuada para el reciclaje o el uso beneficioso. La reutilización y el reciclado de agua de retorno incluyen la inyección subterránea para aumentar la producción de petróleo, el uso para riego y diversos usos industriales.
- La inversión y los costos de operación de las diferentes tecnologías de membranas crecen directamente en función del caudal de permeado de la membrana.
- Antes de utilizar cualquier tipo de tecnología de membrana es importante realizar un pretratamiento adecuado para garantizar el funcionamiento de las membranas, su duración y su efectividad.

- La tecnología de membranas es una excelente alternativa al momento de realizar el tratamiento del agua de retorno procedente de yacimientos no convencionales, y con la llegada de la explotación de los mismos a Colombia debe tenerse en cuenta esta tecnología para cumplir con la normatividad que se establezca.

8. RECOMENDACIONES

Realizar una evaluación técnico-financiera de los esquemas de tratamiento de tecnologías de membrana implementados en los diferentes campos en Colombia, en torno a, una comparación con las diferentes técnicas convencionales para el tratamiento de agua.

Desarrollar mediante otro proyecto de grado un diseño de una planta de tratamiento de agua mediante el uso de la tecnología de membrana, teniendo como objetivo el reuso o inyección de dicha agua de retorno, así como los impactos ambientales y peligros que puede tener el desecho de filtración.

Desarrollar mediante otro proyecto de grado una herramienta software que permita establecer una secuencia de tratamiento apropiada haciendo uso de la tecnología de membranas, en la cual sea tomada en cuenta la composición del agua de retorno o los factores que estén involucrados con esta tecnología.

BIBLIOGRAFIA

ALZHRANI Salem. Y MOHAMMAD Abdul Wahab. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review, 2014.

ASHAGHI K. Shams, EBRAHIMI Masoumeh Y CZERMAK Peter. Ceramic ultra- and nanofiltration membranes for oilfield produced water treatment a mini review, 2007.

BAKER Richard. Membrane technology and applications, 2004.

BESSARABOV Dmitri Y TWARDOWSKI Zbigniew. Industrial application of nanofiltration – new perspectives. Membrane Technology, (September 2002).

BOSCHEE Pam. Handling Produced Water from Hydraulic Fracturing. Oil and Gas Facilities Editor, February 2012.

BRADY Francis. Tratamiento de Aguas Residuales por Ultrafiltración en Operación de Lote Modificado, 2003.

CHAKRABARTY B., GHOSHAL A.K. Y PURKAIT M.K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, Vol. 325, No. 1, pp. 427-437, 2008.

CHERYAN Munir Y RAJAGOPALAN N. Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. *Journal of Membrane Science*, Vol. 151, No. 1, (December 1998).

DAL FERRO B. Y SMITH M. Challenges in Reusing Produced Water, 2007.

EMSLEY John. Nature's Building Blocks, 2001.

ESFAHANI Bahareh Asadollahi, ESFAHANI Banafsheh Asadollahi, KOUPAEI Mina Shams Y GHASEMI Seyyede Zahra. Industrial waste water treatment by membrane systems, 2014.

ESTRADA Jose Y BHAMIDIMARRI Rao. A review of the issues and treatment options for wastewater from shale gas extraction by hydraulic fracturing, 2016.

ETIENNE Guillermo. Potabilización y tratamiento de agua, 2009.

GOMEZ ZAPATA Camilo Andrés. Alternativas para la minimización del uso del agua en las operaciones de fracturamiento hidráulico en la explotación de yacimientos no convencionales, 2016.

GUERRERO GALLEGO Leopoldo and SANZ ATAZ Joan. Nanofiltración aplicada a la eliminación de compuestos orgánicos de aguas superficiales con destino a consumo humano.

HANSEN B. Y DAVIES S.H. Review of potential, technologies for the removal of dissolved components from produced water, Chem. Eng. Res. Des. 72, 176–188, 1994.

HUSSAIN Altaf, MINIER-MATAR Joel, JANSON Arnold, ADHAM Samer Y ConocoPhillips. Advanced Technologies For Produced Water Treatment And Reuse, 2014.

KENNETH A. HARRIS JR. Report of California oil and gas production statistics, 2015.

LONSDALE, H. "The Growth of Membrane Technology", *Journal of Membrane Science*, 10, 81. 1982.

LUNA GARCÍA Carlos. Manejo de agua en un fracturamiento hidráulico en yacimientos no convencionales de lutitas, 2014.

MADAENI Seyed. Membranes and membrane processes, Taghebostan Publication, 2003.

MANCILLA Robinson Y MESA Henry. Metodología para el manejo de aguas de producción en un campo petrolero (tesis de pregrado). Universidad Industrial De Santander, Bucaramanga, Colombia. 2012

MUNIRASU Selvaraj, HAIJA Mohamamad Abu Y BANAT Fawzi. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment, 2016.

Nordquist, J.W. Mississippian stratigraphy of northern Montana, *Billings Geological Society*, 4th Annual Field Conference Guidebook, pp. 68–82, 1953.

OHYAA H., KIM J.J., CHINEN A., AIHARA M., SEMENOVA S.I., NEGISHI Y., MORI O., Y YASUDA M. Effects of pore size on separation mechanisms of microfiltration of oily water, using porous glass tubular membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 145, No.1, (June 1998).

ORELLANA Jorge. Tratamiento de las aguas. 2005

POMBO Felipe, MAGRINI Alessandra Y SZKLO Alexandre. Technology Roadmap for Wastewater Reuse in Petroleum Refineries in Brazil, 2011.

RAVANCHI Maryam Takht, KAGHAZCHI Tahereh. Y KARGARI Ali. Application of membrane separation processes in petrochemical industry. Desalination, Vol. 235, No. 1-3, (January 2009).

REDONDO A. Aplicaciones de nanofiltración para aguas potables e industriales. Encuentro tecnológico de Consultora de Aguas, Buenos Aires, 2001.

SAGLE Alyson Y FREEMAN Benny. Fundamentals of Membranes for Water Treatment, 2004.

Suarez Ana María. Propuesta de dimensionamiento de un sistema de ultrafiltración, para tratar agua permeada almacenada, 2016.

TIRAFERRI Alberto. Membrane-based water treatment to increase water supply, (September 2014).

VEIL J., PUDER M.G., ELCOCK D. Y REDWEIK R.J.J. A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane, 2004.

WAGNER Jorgen. Membrane Filtration Handbook Practical tips and hints, 2nd ed., Osmonics Inc, Minnetonka, 2001.

ZHAO Xin, WANG Yanming, Ye Zhengfang, BORTHWICK Alistair. Y NI Jinren. Oil field wastewater treatment in Biological Aerated Filter by immobilized microorganisms, 2006.