

Revisión del panorama actual del manejo de agua de producción en la industria petrolera colombiana

Review of the current state of wastewater management in the Colombian oil industry

Sandra Liliana Mesa¹, Johana Milena Orjuela¹,
Angie Tatiana Ortega², Juan Andrés Sandoval^{2,3}

RESUMEN

Este artículo presenta una revisión de las tecnologías usadas en Colombia y otros países para el tratamiento de aguas de la industria petrolera. El estudio parte desde la caracterización de la producción de crudo y la relación agua-crudo; luego se describen los efectos contaminantes del agua residual; asimismo, se cuantifican los destinos que se le dan a estas aguas en nuestro país. También se detallan algunos tratamientos superficiales convencionales y no convencionales. Es claro que, aunque se han hecho progresos significativos, hay que seguir investigando técnicas mucho más eficientes y económicas para eliminar ciertos contaminantes más recalcitrantes.

PALABRAS CLAVE: tratamiento de aguas; agua de producción; relación agua-petróleo; procesos de oxidación avanzada.

ABSTRACT

This paper presents a review of the most used technologies for the treatment of wastewater from the oil industry in Colombia and worldwide. The starting point of this study is the characterization of oil production and the oil-water relationship; then the harmful effects of wastewater are described; and the final destinations of these waters are quantified. Finally, some conventional and unconventional wastewater treatments are described. It is clear that, despite of the progresses made in this matter, there is a broad field of research that has to be explored to seek more efficient and economic techniques to eliminate certain recalcitrant pollutants.

KEYWORDS: water treatment; production water; oil-water ratio; advanced oxidation processes.

Introducción

La industria del petróleo a nivel mundial es uno de los sectores que trabaja con mayores volúmenes de agua. Para el año 2000 se consumían cerca de 210 millones de barriles/día (d) (33,4 millones de $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$) que acompañaban a los 75 millones de barriles por día (11,9 millones $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$) de petróleo (Bailey et al., 2000). En ese mismo año, las empresas petroleras

gastaron 40 billones de dólares en el manejo del agua. En 2002 esta cifra ascendió a 45 billones (El-Karsani et al., 2014). En el año 2016 en Colombia, el sector de hidrocarburos consumió alrededor de 56,23 millones de m^3 de agua, aproximadamente 0,154 millones $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$ (Ecopetrol, 2016).

El agua de la industria del petróleo en Colombia se usa y/o se genera en las fases de exploración,

1 Ingeniería Química, Fundación Universidad de América. Bogotá, Colombia. ORCID Mesa, S.L.: 0000-0002-7042-7339; Orjuela, J.M.: 0000-0002-3264-3188

2 Ingeniería de Petróleos. Fundación Universidad de América. Bogotá, Colombia. ORCID Ortega, A.T.: 0000-0002-6364-8432; Sandoval, J.A.: 0000-0001-8957-1421

3 Autor de correspondencia: juan.sandoval@profesores.uamerica.edu.co

Recepción: 15 de enero de 2018. Aceptación: 01 de junio de 2018

producción, transporte y refinación; siendo más alto su consumo en la fase de producción, con 91,72% del total (Ecopetrol, 2016). En esta fase se incluyen actividades como: vertimientos industriales, vertimientos domésticos, aguas de producción, reinyección para recobro mejorado, inyección como destino final, y vertimiento a cuerpos de agua (IDEAM, 2015).

Para entender el estado actual del consumo de agua en la industria petrolera colombiana es necesario tener en cuenta que a partir del año 2003 se incrementaron las asignaciones de bloques de exploración petrolera, gracias a reformas que atrajeron la inversión extranjera (Trujillo et al., 2017). Según datos de la Agencia Nacional de Hidrocarburos (2017), en junio se produjeron 856.957 barriles de petróleo y el promedio de producción durante el primer semestre fue de 849.534 barriles. El 49,9% del total de producción lo aporta el departamento del Meta, seguido por Casanare, con 19,3%; Santander, con 6,83%; y Arauca, con 5,1%. El 18,9% restante se distribuye entre Huila, Tolima, Putumayo, Norte de Santander, Boyacá, Cundinamarca, Cesar, Bolívar, Magdalena, Atlántico, Cauca y Sucre. En cuanto a las características generales del crudo colombiano, el producido en las zonas de Meta, Casanare y Arauca es de tipo normal a ligero, con gravedades API entre 10 y 50°. Su contenido en azufre varía entre 0 y 2,5%. Su madurez, así como su nivel de biodegradación, varían aparentemente sin relación con la profundidad del pozo ni con su gravedad API, sugiriendo la posibilidad de migración vertical (Aguilera et al., 2010).

Por otra parte, la relación agua-petróleo (RAP), correspondiente a los barriles de agua generados por cada barril de crudo producido, varía a nivel mundial entre 3 y 5, llegando a valores entre 10 y 14 para campos maduros (Morales y Revelo, 2016). En Colombia, el RAP según Ecopetrol fue de 12,45 barriles de agua por barril de crudo en el 2015 (Ecopetrol, 2016).

Los riesgos medioambientales asociados al mal manejo del agua en la industria petrolera se deben a su contenido de sólidos totales; grasas y aceites; metales pesados como estroncio, bario, cadmio, cromo, plomo y mercurio; gases como oxígeno, cloro y ácido sulfhídrico; aniones como sulfatos,

carbonatos y bicarbonatos; cationes como magnesio, sodio, hierro; además de microorganismos, especialmente bacterias sulforreductoras (Mancilla y Mesa, 2012).

Dentro de las sustancias de mayor peligro para el medio ambiente presentes en el agua de producción está el mercurio, por ser un metal que puede bioacumularse progresivamente en la cadena alimenticia, y para el cual no hay mecanismos suficientes de eliminación en los organismos vivos. Por otra parte, el plomo también es tóxico para la mayoría de seres vivos. El cromo, cadmio, cobalto, hierro y bario (entre otros) se pueden encontrar en los humanos, pero en dosis elevadas pueden provocar daño hepático o enfermedades nerviosas (Bravo, 2007). Según Grini et al. (2002), el aceite disperso junto con los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) como el benceno, tolueno, xileno, naftalenos, fenantrenos y debenzotiofenos, son componentes a los que mayor atención se les debe prestar por su factor de impacto medioambiental. Asimismo, la presencia de cloro en aguas provenientes de estos procesos duplica los valores máximos permitidos en estándares internacionales (Vengosh et al., 2014). La magnitud de la carga contaminante del agua residual de producción de hidrocarburos se ve reflejada también en parámetros como demanda biológica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), sólidos suspendidos totales, nitrógeno y fósforo total (Bravo, 2007). A nivel de Colombia, por ejemplo, según el Estudio Nacional del Agua 2014 (IDEAM, 2015), las zonas hidrográficas más presionadas por DBO, DQO y sólidos suspendidos totales son el Orinoco, especialmente el río Guatiquía en el departamento del Meta, así como toda la vertiente del Magdalena y del Cauca. El estudio también menciona que el 13% de la carga de DBO total industrial está representada por derivados del petróleo (fuera de refinería); el 27% de la carga de DQO total industrial corresponde a emisiones de industrias petroquímicas; y el 11% de la carga total industrial de sólidos suspendidos totales lo aporta la industria petroquímica.

Teniendo en cuenta los mencionados volúmenes y características del agua de producción, surgen diversos usos o destinos, así como tratamientos

convencionales y novedosos para este recurso. Este estudio presenta una visión general del manejo del agua de producción en la industria del petróleo en Colombia y otros países. Se muestran datos relacionados con los destinos que la industria da al agua residual, los tratamientos convencionales que se aplican a nivel de superficie y algunas nuevas tecnologías.

Método

Se buscó información por medio de Google Scholar y Researchgate, clasificándola según el número de citas. La mayor parte de las fuentes corresponden a artículos científicos, pero también se consultaron algunas tesis, así como reportes de gestión de empresas de hidrocarburos, algunas licencias ambientales del 2016 y normas relacionadas.

Usos y destinos del agua residual de la industria del petróleo colombiano

Estrategias como inyección de agua, vertimientos, asignación a otras industrias, agricultura e incluso almacenamiento son mecanismos empleados en el país para un manejo eficiente de este recurso. En la Figura 1 se describen los volúmenes de los destinos finales implementados en Colombia, según Ecopetrol (2016).

La mayor cantidad del volumen de agua producido por la industria petrolera en Colombia se destina a disposición subterránea (*Disposal*) con un 58,2%; y vertimientos superficiales con un 40,2 %. En el 2016, el volumen de agua destinado para *Disposal* fue de 120.03 millones de m³ y para reinyección fue de 50,94 millones de m³ (Ecopetrol, 2016). Estas opciones se detallan a continuación.

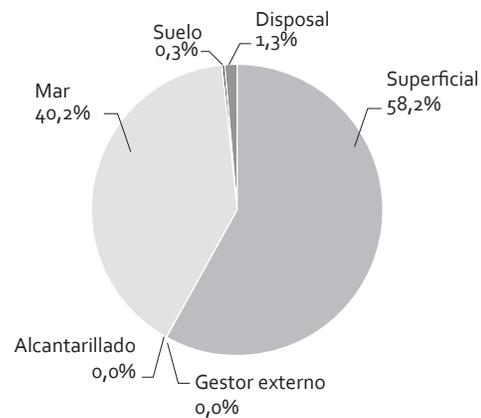


Figura 1. Distribución del volumen de aguas residuales por destino en Colombia. Fuente: Ecopetrol (2016)

Vertimiento:

Se puede definir como la “Descarga final a un cuerpo de agua, a un alcantarillado o al suelo, de elementos, sustancias o compuestos contenidos en un medio líquido” (Decreto 3930, Presidencia de la República de Colombia, 2010). En Colombia para el año 2016, 86.17 millones de m³ de agua se vertieron a cuerpos de agua superficiales, suelo y alcantarillado (Ecopetrol, 2016). Aunque el volumen es considerable, la industria del petróleo ha buscado minimizar el impacto de sus vertimientos, siendo popular dicha tendencia ambientalista desde el año 1986: “Durante este periodo se tomaron medidas como el sistema de ‘mínima descarga’ que comprendía la recirculación de fluidos de perforación exploratoria y de las aguas residuales industriales” (Avellaneda, 2005, p. 14)

Una de las mayores preocupaciones de los vertimientos es la contaminación del sistema hídrico del país. En Colombia hay cinco vertientes principales

Tabla 1. Vertientes colombianas y sus ríos asociados

Vertiente	Ríos relacionados
Caribe	Afluentes del río Magdalena: río Cauca, Cesar, San Jorge, Carare, Sogamoso, Lebrija, Saldaña, Bogotá, Negro, Sumapaz, Guarinó, Lagunilla, La Miel, Malena y Nus.
Pacífico	San Juan, Patía, Baudó, Mira, Micay, Dagua, Anchicayá, Guapí, Iscuandé y Mataje, entre otros.
Amazónico	Hoyas de los ríos Putumayo, Caquetá, Vaupés, Guainía o Negro, Apaporis, Caguán, Orteguzaza, Yarí, Igará - Paraná y Cahuinarí, entre otros.
Orinoco	Arauca, Meta, Vichada, Guaviare, Inírida, Guayabero, Ariari, Casanare, Tomo, Cusiana, Tuparro y Guarrojo
Catatumbo	Deposita sus aguas en el Lago de Maracaibo en la República de Venezuela y presenta afluentes a los ríos Catatumbo, Zulia, Sardinata, Táchira, Tarra, Cucutilla, San Miguel, Presidente, Guarumito y el Río de Oro.

Fuente: datos propios.

que son puntos críticos y en donde se han concentrado los mayores esfuerzos ambientales para su protección y preservación. En la Tabla 1 se pueden observar los ríos relacionados con cada vertiente.

La importancia de identificar las vertientes descritas en la Tabla 1 es el establecimiento de un panorama global de la distribución de los puntos hídricos de las regiones y su relación con los posibles vertimientos de la industria del petróleo (Anexo 1).

Disposal y reinyección:

Estos dos destinos del agua producida por la industria del petróleo involucran un manejo en subsuelo y técnicas de reutilización similares. El *disposal* y la reinyección se llevan a cabo mediante los pozos perforados para la extracción de petróleo; sin embargo, el *disposal* se realiza en formaciones subterráneas profundas diferentes y aisladas de las formaciones productoras (Alconsult International, 2005), mientras que el proceso de reinyección se ejecuta por medio de formaciones conectadas hidráulicamente a la formación productora y con la cual se le da un soporte de presión para que se puedan seguir produciendo los fluidos de interés.

La selección de una de estas alternativas depende de varios parámetros, tanto operativos como de la naturaleza del yacimiento. El propósito de un pozo *disposal* es ser un canal para verter el agua en el acuífero confinado y garantizar que este volumen inyectado no tenga contacto con otras zonas de interés, como pueden ser los acuíferos someros o la formación productora (Niño y Gómez, s.f.). Para que este tipo de inyección se origine, debe previamente haberse descartado la posibilidad de un recobro

secundario o de uso en superficie, pues estas dos posibilidades involucran un uso más eficiente que la inyección *disposal*; asimismo, se debe garantizar la integridad de los pozos en donde se va a someter el agua, con el fin de conocer con certeza la ubicación final del agua y limitar sus posibles desvíos de las zonas donde se desean inyectar.

Por otra parte, el objetivo principal del proceso de reinyección es mantener la presión en las formaciones productoras para apoyar la recuperación adicional de petróleo por medio del acuífero o de un barrido con inundación de agua, siendo este último método el de menor impacto sobre el medio ambiente (Marquenie et al., 1991).

Para lograr los objetivos planteados es necesario saber si la zona de interés es apta para la inyección de agua. Esto se logra partiendo de algunos datos relacionados con la naturaleza del yacimiento, los cuales se resumen en la Tabla 2.

Otros usos

Debido a la alta cantidad de agua producida por la industria del petróleo y sus diferentes características, existe una cierta proporción que se emplea para actividades diferentes a las anteriormente descritas. Estas son: reutilización en la refinación y petroquímica, agroindustria (riego), preparación de lodos de perforación, mantenimiento de pozos, sistemas contraincendios, almacenamiento, entre otras. El porcentaje del volumen total de las aguas de producción de la industria del petróleo en Colombia que se usó para la agroindustria en el año 2016 fue de 0,04% y de 0,29% para otros usos (Ecopetrol, 2016).

Tabla 2. Parámetros de estudio de yacimiento para inyección de agua en la industria petrolera

Criterio	Datos
Roca	Porosidad, permeabilidad, capilaridad, humectabilidad, heterogeneidad del yacimiento, saturaciones iniciales, efectos de permeabilidad direccional
Fluido	Viscosidad, miscibilidad, movilidad, compatibilidad, saturaciones irreducibles
Consideraciones	Mecanismos de desplazamiento, movimiento frontal, movimiento contacto agua-petróleo, efectos de la gravedad, potencial de canalización, saturaciones detrás del frente de agua, rendimiento de barrido, efectos sobre capas de gas
Posibilidades	Mantenimiento de presión versus inyección de agua, esquemas de inyección, distintas velocidades de inyección. Variaciones de inyectividad y conductividad

Fuente: elaboración propia.

En la actualidad se desarrollan iniciativas innovadoras como la revegetación de zonas afectadas por la localización de pozos de petroleros empleando aguas de producción. Uno de los proyectos más innovadores es el desarrollado por Petroleum Development Omán (PDO) en el desierto de Omán, que busca transformar el agua producida en agua de riego por medio de biotratamiento con agricultura biosalina (Arnold et al., 2004).

Tratamientos superficiales convencionales

El tratamiento de agua en superficie implica una recopilación y evaluación técnica de las tecnologías existentes y emergentes, con el fin de verificar cuáles podrían ser consideradas y en qué condiciones. La evaluación técnica incluye tanto los procesos autónomos de tratamiento de agua, como los tipos de configuraciones entre las unidades (sistemas híbridos) y los paquetes comerciales más empleados a escala industrial, con el fin de cumplir con los estándares de agua requeridos en los tres principales destinos finales del recurso, a saber, reinyección, vertimiento y *disposal* (Veil, 2007). Los criterios para seleccionar una configuración de tratamiento se basan en los requerimientos del agua a tratar; los constituyentes de interés: grasas y aceites dispersos, elementos orgánicos solubles, partículas suspendidas y arena en general, gases disueltos como hidrocarburos ligeros, sulfuro de hidrógeno, sales disueltas, dureza (Arthur et al., 2005); la calidad del agua del producto y las necesidades particulares de cada tecnología (por ejemplo, productos químicos utilizados, consideraciones de mantenimiento y operación).

En Colombia, según Avellaneda (2005), hasta 1996 los tratamientos superficiales para el agua de producción consistían en lagunas de estabilización y floculación, así como biorremediación para degradar lodos aceitosos. Desde 2005 la mayoría de información disponible se encuentra en tesis de pregrado de Ingeniería Química o de Petróleos, algunas de especialización o maestrías en gestión ambiental y en las licencias ambientales otorgadas por la Agencia Nacional de Licencias Ambientales (ANLA).

Tratamientos físicos

Desengrasado: en esta etapa se realiza la remoción de crudo y grasas en el agua, incluyendo el

aceite que se encuentra libre, disperso y emulsionado (Agurto, 2012). La Tabla 3 presenta las principales tecnologías para remover aceite y grasa en exceso de 1000 mg L^{-1} , donde el tamaño de partícula es un criterio de selección que permite determinar los tiempos de retención en las unidades, los requerimientos energéticos y los costos de mantenimiento asociados.

En Colombia se han hecho estudios de optimización de estos procesos tradicionales de separación primaria, como el realizado por Castellanos et al. (2015), en el que proponen una estrategia de control avanzado para mejorar la eficiencia de sistemas de flotación – filtración.

Remoción de compuestos orgánicos disueltos (COD): para reducir la concentración de los COD se han estudiado tecnologías de extracción que permiten la eliminación de hidrocarburos dispersos mediante la fusión de pequeñas gotas de aceite durante el proceso. Uno es la adsorción, que es útil en la remoción de hidrocarburos solubles, y otro es la oxidación, que emplea ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (UV) entre otros, para adicionalmente reducir la demanda química y biológica de oxígeno en el agua.

Con el fin de garantizar un buen desempeño se prefieren contenidos bajos de aceites y grasas ($<1.000 \text{ mg L}^{-1}$) a la entrada de las unidades, principalmente en la adsorción, ya que se evita la saturación del material adsorbente, que se compone de carbón activado, materiales naturales orgánicos, zeolitas, arcillas y polímeros sintéticos (Adhoum y Monser, 2003). La Tabla 4 esquematiza las consideraciones principales de cada tecnología.

Evaporación: este tratamiento elimina la necesidad de otro procedimiento físico o químico posterior, ya que mediante la adición de calor latente al agua de alimentación se genera vapor que se condensa en agua pura. Los evaporadores de tubo vertical son los más usados porque tienen mayor coeficiente de transferencia de calor, ahorran costos energéticos y disminuyen la posibilidad de incrustaciones en la tubería (Heins y Peterson, 2003). Según la ANLA, en las licencias otorgadas en 2016, más del 20% contenía como tratamiento principal la evaporación mecánica (ANLA, 2016), soportado en que se requiere menos energía y pretratamientos

Tabla 3. Tecnologías para la remoción de grasas y aceites con base en el tamaño de partícula

Tecnología	Rango de remoción	Características	Principales hallazgos	Referencia
Separador API	$D_p > 150 \mu\text{m}$	Rendimiento depende del tiempo de retención y efectos de adición de coagulantes o floculantes	Ineficiente con aceite emulsionado	Veil et al. (2004)
Separador de placas corrugadas	$D_p > 40 \mu\text{m}$	Depende de las diferencias de densidad, viscosidad, temperatura y régimen de flujo	Ineficiente con aceite emulsionado y presenta mejor desempeño acoplado al separador API, altos tiempos de retención	Arnold y Stewart (2008)
Flotación por gas inducido	$D_p > 3 \mu\text{m}$	Saturación del agua con el burbujeo de aire/gas	Bajos tiempos de retención en comparación al sistema de gas disuelto y alta eficiencia de remoción	Broussard (2003)
Hidrociclones	$D_p > 15 \mu\text{m}$	La eficiencia aumenta con la adición de unidades en serie. La caída de presión se debe controlar	Funciona con altas concentraciones de aceite, altos costos de mantenimiento y susceptible a incrustaciones	Arnold y Stewart (2008)
Filtración por membrana	$D_p > 0,01 \mu\text{m}$	Columna empacada con perlas poliméricas de tamaño de poro de 0,01 a 100 μm	Extrae eficientemente aceite disperso y compuestos aromáticos policíclicos	Lee et al. (2002)

D_p , diámetro de partícula.

Fuente: elaboración propia.

Tabla 4. Tecnologías para la remoción de compuestos orgánicos disueltos

Tecnología	Tipo	Características	Principales hallazgos	Referencia
Adsorción	Carbón activado	Empleado para la remoción de benceno, tolueno y trazas de crudo, con altos tiempos de retención y dependiente del tamaño de poro	Depende del proceso de activación del carbón, obtiene remociones del 50-75% y es ineficiente si se tienen altas concentraciones en el alimento	Gallup et al. (1996)
	Zeolita	Empleado para la remoción de BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno), módulos compactos	Eficiencias de remoción entre el 70-80%, altos costos de regeneración y alta relación con la hidrofobicidad	Hansen y Davis (1994)
	Nuez	Empleado para la remoción de aceite y trazas de crudo	Remoción entre el 62-81%, y concentraciones finales promedio de 1,5 mg L ⁻¹ , materia prima económica	Yang et al. (2002)
	Nano compuestos	Empleado para la remoción de aceite y trazas de crudo	En los primeros 100 minutos reduce en 50% la concentración inicial de hidrocarburos emulsionados.	Villegas et al. (2017)
	Polimérico	Remoción de benceno, tolueno y crudo	Polímero a base de polietileno tereftalato (PET) o poliestireno, remoción de hasta el 99% con concentraciones finales <0,05 mg L ⁻¹	Crini (2005)
Extracción	Solvente	Remoción de grasas libres o disueltas	Altos costos por uso del solvente y regeneración	(Deng et al., 2002)
Oxidación	Fotocatalítica solar	Remoción de carbón orgánico total, fenoles, BTEX y TPH (hidrocarburos totales de petróleo)	Remoción >80% BTEX, >98% TOC, >62% fenoles y > 75% TPH. Alta influencia del pH y del catalizador (comúnmente dióxido de titanio)	Cho et al. (2006)
	UV/Ozono	Remoción de ácidos nafténicos, amonio e hidrocarburos aromáticos	Remociones mayores al 80%, efectos negativos de iones cloro y bicarbonatos, así como de pH alcalino	Li et al. (2006)

Fuente: elaboración propia.

que las tecnologías de membrana y que es posible obtener concentraciones de sólidos disueltos totales de hasta 1.000 mg L⁻¹.

Tratamientos con membranas bajo cambios de presión

Las tecnologías de microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO) utilizan alta presión a través de membranas para lograr la filtración de contaminantes del agua de producción. Son las técnicas más comunes de purificación y permiten una actualización continua del tipo y característica de la membrana para obtener rendimientos superiores. Diversas aplicaciones y rangos de remoción se encuentran en la Tabla 5.

Nuevas tecnologías de tratamiento

Como se ha expuesto a lo largo de esta revisión, la industria del petróleo involucra cantidades significativas de agua que por estar mezclada con pequeñas trazas de crudo y otros compuestos de alto potencial contaminante, debe ser tratada (Oller et al., 2011; Hasan et al., 2012) por medio de varias etapas específicas para cada compuesto. No obstante, las plantas de tratamiento que operan con sistemas convencionales no pueden remover todos los compuestos no deseados (Manoli y Samara, 2008; Dopar et al., 2011), razón por la cual se hacen

esfuerzos constantes a nivel investigativo para generar alternativas novedosas y más eficientes.

Algunos de los métodos aplicados en los últimos tiempos están asociados a procesos de oxidación avanzada simple y combinada, fotocatalisis, electro oxidación, oxidación de agua supercrítica, etc. Los procesos de oxidación avanzada (POA) son técnicas que se basan en la producción de radicales hidroxilo, que debido a su reactividad y alta selectividad tienen la capacidad de transformar diversos compuestos orgánicos y de inhibir la posterior generación de residuos tóxicos (Santos et al., 2011; Jafari Nejad, 2015). Por tanto, son una alternativa atractiva que no genera residuos concentrados al transferir los contaminantes de una fase a otra, como en el caso de técnicas convencionales (intercambio iónico, adsorción, precipitación) (Mota et al., 2008). Estas técnicas contemplan el uso de radiación UV, oxidantes fuertes como ozono o peróxido de hidrógeno, procesos Fenton y foto-Fenton, obteniendo con esto los denominados procesos de oxidación combinada que logran la degradación y mineralización de contaminantes a CO₂ y H₂O (Bianco et al., 2011; Ghosh et al., 2010). A pesar de lo anterior, como desventajas se pueden mencionar el largo periodo de tiempo de reacción, el costo de los reactivos con alto poder oxidante, el costo energético y la baja efectividad cuando se presentan valores elevados de DQO (Diy'uddeen et al., 2011; Dores et al., 2012). Una

Tabla 5. Tecnologías con membranas para el tratamiento de agua

Tecnología	Especificaciones	Características	Principales hallazgos	Referencia
Microfiltración	10-0,1µm	Remoción de bacterias, virus, sólidos suspendidos, fenoles, COD, TOC	Tasas de remoción del 92% para aceites, 50% fenoles, 40% COD y 25% TOC. Desempeño mejorado con pretratamiento. Problemas de saturación de la membrana	Zhong et al. (2003)
Ultrafiltración	0,05-5·10 ⁻³ µm	Remoción de proteínas, virus, grasas, coloides, cobre, zinc, BTX	Remoción del 95% de hidrocarburos totales, 60% BTX y 96% de cobre y zinc. Mejora con membranas cerámicas, que reducen la probabilidad de saturación	Faibish y Cohen (2001)
Nanofiltración	5·10 ⁻³ - 5·10 ⁻⁴ µm	Remoción de pesticidas, herbicidas, iones divalentes, detergentes, BTEX	Remoción de sales en un 95%, agua recuperada 90%, 100% eliminación BTEX y fenoles	Peng et al. (2004)
Ósmosis reversa	1·10 ⁻⁴ - 1·10 ⁻⁵ µm	Remoción de iones metálicos, ácidos, sales acuosas, resinas naturales, TDS y TOC	Remociones del 95-99%, altos costos para reemplazar la membrana	Agenson et al. (2003)

Fuente: elaboración propia.

alternativa para la degradación efectiva de la carga orgánica total consiste en la combinación de POA con procesos de tipo biológico (Mandal et al., 2010; Oller et al., 2011).

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es un oxidante empleado para tratar aguas residuales, pero su uso individual no es eficiente en la oxidación de contaminantes más complejos y recalcitrantes debido a la baja velocidad de reacción obtenida. Por ello, su empleo en combinación con otros reactivos o fuentes de energía mejora la generación de radicales hidroxilo que actuarán como agentes oxidantes (Mota et al., 2008). Dichos radicales pueden generarse por fotólisis de H_2O_2 con irradiación ultravioleta (UV).

En cuanto a los procesos Fenton, la reacción entre iones ferrosos y H_2O_2 genera radicales hidroxilo; no obstante, ocurren algunas reacciones paralelas que consumen los radicales para producir otras especies. Ahora bien, cuando se combina con radiación ultravioleta (proceso foto-Fenton UV) o radiación solar (proceso foto-Fenton solar) su eficiencia aumenta significativamente (Mandal et al., 2010), ya que se favorece la regeneración del Fe^{2+} y aumenta el número de radicales generados. Diversos autores coinciden en que el rendimiento del proceso Fenton está relacionado con temperatura, pH, tiempo de reacción y la concentración del agente oxidante y catalítico (Pontes et al., 2010; Ghosh et al., 2010). Asimismo, la eficiencia depende de la naturaleza del contaminante a degradar y de la presencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos (Pignatello et al., 2006).

Por otro lado, la fotocatalisis heterogénea se basa en la actividad de un material particulado semiconductor (CdS , TiO_2 , ZnO , WO_3 , etc.) por acción de la radiación a una longitud de onda apropiada. Con la absorción de fotones por parte de la partícula semiconductor se logra la activación y se crean diversos radicales (Jafari Nejad, 2015) que se utilizan como poderosos agentes oxidantes para convertir contaminantes orgánicos en H_2O , CO_2 y subproductos menos tóxicos (Zhang et al., 2014; Jafari Nejad, 2015). Las fuentes de radiación para los procesos fotocatalíticos pueden ser el sol o lámparas UV, siendo menos costosos los basados en la luz solar (Mok, 2009; Krzemińska et al., 2015). Otras variables que afectan el proceso son: concentración

inicial de sustrato; tipo, estado y cantidad de catalizador; diseño del reactor; tiempo; temperatura; pH de la solución; intensidad de la luz y presencia de especies iónicas. Existen diversos estudios enfocados en el uso de algunos óxidos tales como TiO_2 , ZnO , SiO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZrO_2 , CeO , o sulfuros como CdS y ZnS , (Kaan et al., 2012; Krzemińska et al., 2015), aunque resultados satisfactorios han sido reportados con el uso de TiO_2 . A este respecto, Khraisheh (2015) preparó una serie de catalizadores de TiO_2 Cu-dopado por un método de sol-gel y los investigó para la eliminación de fenol de las aguas residuales de refinería bajo radiación UV, obteniendo 40,68% de degradación a 37°C y pH 4, dentro de 120 minutos de radiación.

La oxidación de agua supercrítica (*Supercritical Water Oxidation* o SCWO) es un proceso que tiene lugar en medio acuoso a temperaturas y presiones superiores al punto crítico del agua (Wenbing et al., 2013; Jafari Nejad, 2014; Sabet et al., 2014). El agua supercrítica tiene menor cantidad de enlaces de hidrógeno, menor constante dieléctrica, menor viscosidad y un mayor coeficiente de difusión en comparación con el agua a condiciones normales (Xu et al., 2012). Debido a estas propiedades únicas, el agua supercrítica se puede emplear como un medio de reacción para producir nanopartículas y destruir compuestos orgánicos (Yu et al., 2013; Jafari Nejad, 2014), pero deben contemplarse desventajas como la corrosión, obstrucción y altos costos de operación. En Colombia, Marulanda y Bolaños (2010) de la Universidad del Valle, investigaron el SCWO y reportan 99,6% de destrucción de materia orgánica de la mezcla compleja de hidrocarburos y bifenilos policlorados (PCB) a 539°C, 350% de exceso de oxígeno y 241 bar.

Por su parte, la biorremediación a través de microorganismos se ha usado en Colombia desde hace aproximadamente veinte años. A este respecto, Dusan et al. (2009) resumen los trabajos más relevantes de diversas especies, entre ellas *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Ralstonia*, *Bacillus*, y *Chryso bacterium*, provenientes de lugares como los Llanos Orientales, la Orinoquia y la costa Atlántica. Estos microorganismos llegan a tolerar ambientes con niveles superiores a $4 \cdot 10^5$ ppm de hidrocarburos y pueden degradar tolueno, xileno, fenol, naftaleno, diésel, gasolina, entre

otros. Recientemente, el trabajo de Pardo-Díaz et al. (2017) ha puesto de manifiesto el uso de pseudomonas para degradar el fenol de aguas tratadas, con excelentes resultados. Asimismo, la fitoremediación ha venido cobrando fuerza en Colombia con proyectos como la construcción de humedales para tratar las aguas de producción (Díaz et al., 2013).

Finalmente, como puede observarse tras revisar algunas investigaciones realizadas, vale la pena destacar que aunque se han obtenido resultados positivos al utilizar técnicas alternativas al proceso convencional, es de vital importancia continuar explorando nuevas opciones con el fin de avanzar en la eliminación y degradación de los componentes tóxicos presentes.

Conclusiones

La producción de agua en la industria del petróleo se encuentra directamente relacionada con su producción, es por ello que a medida que se realice mayor exploración que lleve a un aumento en la producción de crudo, mayor será la cantidad de agua producida en superficie. Esto genera un mayor reto para la industria, que deberá ocuparse de la disposición final de los volúmenes de agua obtenidos.

Según la información recopilada, el lugar en Colombia con mayor producción de volumen de agua es el departamento del Meta, en donde se produce aproximadamente la mitad del agua de la industria del petróleo en el país. Este mismo departamento se encarga de producir crudo de tipo ligero.

La principal estrategia que se emplea en el país para el manejo de los volúmenes de agua producidos en la industria del petróleo corresponde a la disposición subterránea con el 58,2%, equivalente a 120 millones de metros cúbicos de agua.

En Colombia, con base en las licencias ambientales y demás fuentes estudiadas, la mayor parte del tratamiento para el agua residual se concentra en tratamientos primarios ya sea de tipo físico, químico o biológico, con tecnologías convencionales como desengrasado, remoción de compuestos orgánicos, evaporación y tratamientos con membranas bajo cambios de presión, que poco a poco se han venido optimizando en algunos casos ya sea de manera individual o en configuraciones, también llamados

sistemas híbridos. Sin embargo, con base en la revisión realizada, se puede afirmar que es incipiente la investigación en técnicas no convencionales, pues aunque se han desarrollado tecnologías como procesos de oxidación avanzada simple y combinada (fotocatálisis, electro oxidación, oxidación de agua supercrítica, entre otras), predominan las técnicas de biorremediación.

Bibliografía

- Adhoum, N., Monser, L., 2003. Removal of phthalate on modified activated carbon: application to the treatment of industrial wastewater. *Separ. Purif. Tech.* 38, 233-239. DOI: 10.1016/j.seppur.2003.11.011
- Agenson, K., Oh, J.-I., Uruse, T., 2003. Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters to the process. *J. Membrane Sci.* 225, 91-103. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.08.006
- Aguilera, R., Sotelo, V., Burgos, C., Arce, C., Gómez, C., Mojica, J., Castillo, H., Jiménez, D., Osorno, J., 2010. Organic geochemistry atlas of Colombia. *Earth Sci. Res. J.* 14(Especial Edición), 61-77.
- Agurto, E., 2012. Mejoras en el tratamiento de agua de inyección para campos maduros de petróleo usando microburbujas de gas natural. Tesis de pregrado. Facultad de Ingeniería de Petróleo gas Natural y Petroquímica, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima.
- Alconsult International, 2005. Guía para la disposición y el tratamiento de agua producida. Guía de ARPEL No. 1. Calgary, Canadá.
- ANLA, 2016. Licencias ambientales del sector de hidrocarburos. Disponible en: <http://www.anla.gov.co/>; consultado: mayo de 2017.
- Arnold, R., Burnett, D., Elphick, J., Feeley, T., Galbrun, M., Hightower, M., Jiang, Z., Khan, M., Lavery, M., Luffey, F., Verbeek, P., 2004. Manejo de la producción de agua: de residuo a recurso. *Oilfield Rev.* 16, 30-45.
- Arnold, K., Stewart, M., 2008. Surface production operations: design of oil-handling systems and facilities. Vol. 1. 3 ed. Gulf Professional Publishing; Elsevier, Burlington, MA. DOI: 10.1016/B978-0-7506-7853-7.X5001-7
- Arthur, J., Langhus, B., Patel, C., 2005. Technical summary of oil and gas produced water treatment technologies. All Consulting, Tulsa, UK.
- Avellaneda, A., 2005. Petróleo, seguridad ambiental y exploración petrolera marina en Colombia. *Íconos* 21, 11-17.
- Bailey, B., Crabtree, M., Tyrie, J., Elphick, J., Kuchuk, F., Romano, C., Roodhart, L., 2000. Water control. *Oilfield Rev.* 12, 30-51.

- Bianco, B., De Michelis, I., Vegliò, F., 2011. Fenton treatment of complex industrial wastewater: optimization of process conditions by surface response method. *J. Hazard. Mater.* 186, 1733-1738. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.054
- Bravo, E., 2007. Los impactos de la explotación petrolera en ecosistemas tropicales y la biodiversidad. *Acción Ecol.* 24, 35-42.
- Broussard, P., 2003. Floatation pump proves successful for the treatment of produced water. En: *Proceedings of the 10th Annual International Petroleum Environmental Conference*, Houston, TX. 51 p.
- Castellanos, J., Tarantino, R., Aranguren, S., 2015. Diseño de estrategia de control avanzado para sistema de celdas de flotación en el tratamiento de aguas de producción de petróleo y gas. *Rev. Colomb. Tecnol. Av.* 2, 108-115.
- Cho, I.-H., Kim, L., Zoh, K., Park, J., Kim, H., 2006. Solar photocatalytic degradation of groundwater contaminated with petroleum hydrocarbons. *Environ. Prog.* 25, 99-109. DOI: 10.1002/ep.10124
- Crini, G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30, 38-70. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002
- Deng, S., Bai, R., Chen, J., Jiang, Z., Yu, G., Zhou, F., Chen, Z., 2002. Produced water from polymer flooding process in crude oil extraction: characterization and treatment by a novel crossflow oil-water separator. *Sep. Purif. Technol.* 29, 207-216. DOI: 10.1016/S1383-5866(02)00082-5
- Díaz, S., Zamora, E., Caselles-Osorio, A., León, J., 2013. Diseño de un humedad construido para el tratamiento del agua de producción de un campo de petróleo colombiano. *Rev. Fuentes: Reventón Energ.* 11, 53-63.
- Diya'uddeen, B., Daud, W., Aziz, A., 2011. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. *Process Saf. Environ.* 89, 95-105. DOI: 10.1016/j.psep.2010.11.003
- Dopar, M., Kusic, H., Koprivanac, N., 2011. Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE). *Chem. Eng. J.* 173, 267-279. DOI: 10.1016/j.cej.2010.09.070
- Dores, R., Hussain, A., Katebah, M., Adham, S., 2012. Using advanced water treatment technologies to treat produced water from the petroleum industry. En: *International Production and Operations Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers (SPE), Doha, Qatar. SPE 157108. DOI: 10.2118/157108-MS
- Dussan, J., Vives-Florez, M., Sarria, V., Sánchez, O., Delgado, L., González, A., Hernández, S., 2010. Aproximaciones biológicas y fisicoquímicas en el tratamiento de contaminantes: un resumen del aporte de la Universidad de los Andes. *Rev. Ing.* 30, 100-111. DOI: 10.16924/riua.v0i30.233
- Ecopetrol, 2016. Reporte integrado de gestión sostenible 2015. Bogotá.
- El-Karsani, K., Al-Muntasheri, G., Hussein, I., 2014. Polymer systems for water shutoff and profile modification: a review over the last decade. *SPE J.* 19, 135-149. DOI: 10.2118/163100-PA
- Faibish, R., Cohen, Y., 2001. Fouling and rejection behavior of ceramic and polymer-modified ceramic membranes for ultrafiltration of oil-in-water emulsions and microemulsions. *Colloids Surf.: A Physicochem. Eng. Asp.* 191, 27-40. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00761-0
- Gallup, D., Isacoff, E., Smith III, D., 1996. Use of Ambersorb carbonaceous adsorbent for removal of BTEX compounds from oil-field produced water. *Environ. Prog.* 15, 197-203. DOI: 10.1002/ep.670150320
- Ghosh, P., Samanta, A., Ray, S., 2010. COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation. *Can. J. Chem. Eng.* 88, 1021-1026. DOI: 10.1002/cjce.20353
- Grini, P., Hjelsvold, M., Johnsen, S., 2002. Trondheim, choosing produced water treatment technologies based on environmental impact reduction. En: *SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production*. Society of Petroleum Engineers, Kuala Lumpur, Malasia. SPE-74002-MS. DOI: 10.2118/74002-MS
- Hansen, B., Davis, S., 1994. Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. *Chem. Eng. Res. Des.* 72, 176-188.
- Hasan, D., Aziz, A., Daud, W., 2012. Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. *Chem. Eng. Res. Design* 90, 298-307. DOI: 10.1016/j.cherd.2011.06.010
- Heins, W., Peterson, D., 2003. Use of evaporation for heavy oil produced water treatment. Technical Paper TP1042EN.docx. Suez, Calgary, Canadá.
- Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), 2015. Estudio Nacional del Agua 2014. Bogotá.
- Jafari Nejad, Sh. (Ed.), 2014. Supercritical water oxidation (SCWO) in oily wastewater treatment. En: *National e-Conference on Advances in Basic Sciences and Engineering (AEBSCONF)*, Kerman, Iran.
- Jafari Nejad, Sh. (Ed.), 2015. Investigation of advanced technologies for wastewater treatment from petroleum refinery processes. En: *2nd e-Conference on Recent Research in Science and Technology*, Kerman, Iran.
- Jafari Nejad, Sh., Abolghasemi, H., Moosavian, M., Maragheh, M., 2010. Prediction of solute solubility in

- supercritical carbon dioxide: a novel semi-empirical model. *Chem. Eng. Res. Des.* 88, 893-898. DOI: 10.1016/j.cherd.2009.12.006
- Krzemińska, D., Neczaj, E., Borowski, G., 2015. Advanced oxidation processes for food industrial wastewater decontamination. *J. Ecol. Eng.* 16, 61-71. DOI: 10.12911/22998993/1858
- Lee, R., Seright, R., Hightower, M., Sattler, A., Cather, M., McPherson, B., Wrotenbery, L., Martin, D., Whitworth, M., 2002. Strategies for produced water handling in New Mexico. En: *Ground Water Protection Council Produced Water Conference*, Colorado Springs, CO.
- Li, G., An, T., Chen, J., Sheng, G., Fu, J., Chen, F., Zhang, S., Zhao, H., 2006. Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions. *J. Hazard. Mater.* 138, 392-400. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.083
- Mancilla, R., Mesa, H., 2012. Metodología para el manejo de aguas de producción en un campo petrolero. Tesis de pregrado. Facultad de Ingeniería Físico-Químicas, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- Mandal, T., Maity, S., Dasgupta, D., Datta, S., 2010. Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. *Desalination* 250, 87-94. DOI: 10.1016/j.desal.2009.04.012
- Manoli, E., Samara, C., 2008. The removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in the wastewater treatment process: experimental calculation and model prediction. *Environ. Pollut.* 151, 477-485. DOI: 10.1016/j.envpol.2007.04.009
- Marquenie, J., Kamminga, G., Koop, H., Elferink, T., 1991. Onshore water disposal in the Netherlands: environmental and legal developments. En: *SPE Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production Conference*. Society of Petroleum Engineers, The Hague, Netherlands. SPE-23320-MS. DOI: 10.2118/23320-MS
- Marulanda, V., Bolanos, G., 2010. Supercritical water oxidation of a heavily PCB-contaminated mineral transformer oil: laboratory-scale data and economic assessment. *J. Supercrit. Fluids* 54, 258-265. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.04.008
- Mok, N., 2009. Photocatalytic degradation of oily wastewater: effect of catalyst concentration load, irradiation time and temperature. Tesis de pregrado. Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering, University Malaysia Pahang, Pekan, Malasia.
- Morales, M., Revelo, A., 2016. Desempeño técnico y ambiental de las tecnologías convencionales y modernas de tratamiento de agua producida. Tesis de pregrado. Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Mota, A., Albuquerque, L., Beltrame, L., Chiavone-Filho, O., Machulek Jr, A., Nascimento, C., 2008. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *Braz. J. Petrol. Gas* 2, 122-142.
- Niño, F., Gómez, J., s.f. Taller de pozos de inyección: generalidades sobre pozos disposal. [diapositivas de power point]. Disponible en: Ecopetrol; Equion, <http://www.anh.gov.co/Seguridad-comunidades-y-medio-ambiente/Proyectos-de-Gestion-del-conocimiento/Taller%20Pozos%20de%20Inyeccion/Taller%20de%20pozos%20de%20inyeccion%20Generalidades%20sobre%20pozos%20de%20disposicion%20after%20JG1.pptx>; consultado: octubre de 2017.
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J., 2011. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination. A review. *Sci. Total Environ.* 409, 4141-4166. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061
- Pardo-Díaz, S., Rojas-Tapias, D., Roldan, F., Brandão, P., Almansa-Manrique, E., 2017. Biodegradación de fenol en aguas tratadas de la industria petrolera para re-uso en cultivos agrícolas. *Rev. Biol. Trop.* 65, 685-699. DOI: 10.15517/rbt.v65i2.23992
- Peng, H., Volchek, K., Mackinnon, M., Wong, W., Brown, C., 2004. Application on to nanofiltration to water management options for oil sands operation. *Desalination* 170, 137-150. DOI: 10.1016/j.desal.2004.03.018
- Pignatello, J., Oliveros, E., MacKay, A., 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36, 1-84. DOI: 10.1080/10643380500326564
- Pontes, R., Moraes, J., Machulek Jr, A., Pinto, J., 2010. A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. *J. Hazard. Mater.* 176, 402-413. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.044
- Presidencia de República de Colombia, 2010. Decreto 3930 2010, usos del agua y residuos líquidos. Diario oficial Diario Oficial 47837. Bogotá.
- Sabet, J., Jafari Nejad, S., Golzary, A., 2014. Supercritical water oxidation for the recovery of dysprosium ion from aqueous solutions. *Int. Res. J. Appl. Basic Sci.* 8, 1079-1083.
- Santos, M., Alves, A., Madeira, L., 2011. Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. *Chem. Eng. J.* 175, 279-290. DOI: 10.1016/j.cej.2011.09.106
- Trujillo, H., Losada, J., Rodríguez, H., 2017. The Colombian Amazon: oil exploitation and socio-environmental conflicts. *Rev. Cient. Gen. José María Córdova* 15, 209-223. DOI: 10.21830/19006586.181

- Veil, J., 2007. Research to improve water-use efficiency and conservation: technologies and practice. Serial No. 110-68. Hearing Before the Subcommittee on Energy and Environment Committee on Science and Technology House of Representatives one Hundred Tenth Congress, Washington, DC.
- Veil, J., Puder, M., Elcock, D., Redweik Jr, R., 2004. A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane. US DOE, W-31-109-Eng-38. U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA.
- Vengosh, A., Jackson, R., Warner, N., Darrah, T., Kondash, A., 2014. A critical review of the risks to water resources from unconventional shale gas development and hydraulic fracturing in the United States. *Environ. Sci. Technol.* 48, 8334-8348. DOI: 10.1021/es405118y
- Villegas, J., Arcila, N., Ortega, D., Franco, C., Cortés, F., 2017. Remoción de hidrocarburos de aguas de producción de la industria petrolera utilizando nanointermedios compuestos por SiO₂ funcionalizados con nanopartículas magnéticas. *Dyna* 84, 65-74. DOI: 10.15446/dyna.v84n202.63686
- Wenbing, M., Hongpeng, L., Xuemei, M., 2013. Study on supercritical water oxidation of oily wastewater with ethanol. *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.* 6, 1007-1011. DOI: 10.19026/rjaset.6.4005
- Xu, D., Wang, S., Tang, X., Gong, Y., Guo, Y., Wang, Y., Zhang, J., 2012. Design of the first pilot scale plant of China for supercritical water oxidation of sewage sludge. *Chem. Eng. Res. Des.* 90, 288-297. DOI: 10.1016/j.cherd.2011.06.013
- Yang, Y., Zhang, X., Wang, Z., 2002. Oilfield produced water treatment with surface-modified fiber ball media filtration. *Water Sci. Technol.* 46, 165-170. DOI: 10.2166/wst.2002.0733
- Yu, L., Han, M., He, F., 2013. A review of treating oily wastewater. *Arab. J. Chem.* 10(Sppl 2), 1913-1922. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.07.020
- Zhang, T., Wang, X., Zhang, X., 2014. Recent progress in TiO₂-mediated solar photocatalysis for industrial wastewater treatment. 2014, 607954. DOI: 10.1155/2014/607954
- Zhong, J., Sun, X., Wang, C., 2003. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Separ. Purif. Technol.* 32, 93-98. DOI: 10.1016/S1383-5866(03)00067-4