

# TÉCNICAS PARA LA DISMINUCIÓN EN LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFHÍDRICO EN EL BIOGÁS

Tornero Araujo Ana Gabriela (1), Ramírez Vázquez Juan Antonio (2)

<sup>1</sup> [Ingeniería Ambiental, DICIVA] | [ag.torneroaraujo@ugto.mx]

<sup>2</sup> [Ciencias Ambientales, DICIVA, Campus Irapuato Salamanca, Universidad de Guanajuato] | [juan.ramirez@ugto.mx]

## Resumen

En la actualidad son muy comunes las energías convencionales. Estas son aquellas que proceden de recursos energéticos que aporta la naturaleza. En este grupo podemos englobar al petróleo, carbón y gas natural. Fuentes de energía que son limitadas y cada vez más difíciles de obtener dado sus altos niveles de explotación en el mundo. Este tipo de energías son altamente contaminantes, emitiendo gases nocivos para la capa de ozono que, a su vez, afectan al ecosistema y a los seres vivos que habitan el planeta. En el caso del biogás este contiene sulfuro de hidrógeno, el cual tiene un alto grado de toxicidad y poder corrosivo, que limita su utilidad. Además cuenta con características que lo hacen que se identifique, como es su olor. Se analizan algunas tecnologías que se han implementado para la purificación de biogás usado en la generación eléctrica. Existen diferentes métodos para llevar a cabo la purificación del biogás basándose en la desulfuración de este como pueden ser métodos biológicos, o químicos, utilizando diferentes equipos y materiales para cada uno. El método más utilizado es el biológico ya que es más amigable con el medio ambiente ya que no utilizan químicos ni contaminantes.

## Abstract

Actually, conventional sources of energy are the most common. These sources of energy, that include oil, coal and natural gas, are limited and, moreover, highly polluting. The use of them produces toxic gases which affects life and ecosystems. An alternative is the use of non-conventional energy. Due to their characteristics, biogas is considered as a substitute of natural gas. The main disadvantage of biogas is their high concentration of H<sub>2</sub>S, which is toxic and corrosive. In this work, different technologies to separate the H<sub>2</sub>S from biogas are discussed. Some separation technologies are used in the electrical generation. There are different methods of purification; they are biological methods or chemical methods. Biological method is the most used due to the pollution of this method is lower compared with chemical method.

## Palabras Clave

Biogás, desulfurización, purificación, sulfuro de hidrógeno.

## INTRODUCCIÓN

El camino hacia el desarrollo energético sostenible ha permitido ampliar cada vez más, el empleo de fuentes de energía renovables para la generación de electricidad como es el caso del biogás. [1]

El biogás es una mezcla gaseosa que se genera en medios naturales o en dispositivos específicos, por las reacciones de biodegradación de la materia orgánica, mediante la acción de microorganismos y otros factores, en un ambiente anaeróbico. Formado principalmente por metano (60-70%) y dióxido de carbono (30-40%), nitrógeno (0,5%), hidrógeno (1%), oxígeno (0,1%), pero también contiene diversas impurezas de compuestos como son Monóxido de carbono (0,1%) y el sulfuro de hidrógeno (0,1%). La composición del biogás depende del material digerido y del funcionamiento del proceso. [1] [2]

Uno de los componentes que se tiene que extraer dentro del biogás es el Sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), el cual es una de las sustancias que contaminan el biogás con mayor frecuencia y en mayor cantidad. Si el biogás es utilizado para equipos tales como: generadores eléctricos, microturbinas y otros, el  $H_2S$  puede causar daños internos. En el caso de los generadores eléctricos, la presencia del  $H_2S$  disminuye la vida útil de todos los equipos que intervienen en la producción, transferencia y suministro de energía eléctrica. [1] Extraerlo es imprescindible ya que se pueden evitar problemas de corrosión en equipos y motogeneradores. [3] Por lo general el biogás tiene concentraciones de sulfuro de hidrógeno de 1000 y 6000 ppm [3]. La composición del  $H_2S$  depende del sustrato digerido, las condiciones de operación y del tipo de tecnología utilizada.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Actualmente existe una gran variedad de procesos que están siendo utilizados para la eliminación de ciertas impurezas ( $CO_2$ ,  $H_2S$ , entre otras) presentes en el biogás. Dentro de las que nos interesan son las utilizadas con el  $H_2S$ [4]. Dentro de estos están:

- Proceso de absorción.

- Procesos de adsorción en una superficie sólida (óxido de hierro y carbón activado).
- Separación por membranas.
- Procesos de oxidación seca
- Procesos de separación biológica (Biofiltros, biofiltros percoladores y biolavadores).

A continuación se describen brevemente cada uno de ellos:

- *Procesos de absorción*

Este proceso se usa para el tratamiento de gases que contienen relativamente bajas concentraciones de  $H_2S$ . Este puede ser un proceso de absorción físico o un proceso de absorción químico. En los procesos de absorción físicos el  $H_2S$  puede ser absorbido por solventes, tales como el agua [5].

Sin embargo, el consumo de agua es muy alto para la absorción de pequeñas cantidades de  $H_2S$ . Si se agregan al agua ciertos químicos, como el  $NaOH$ , se mejora el proceso de absorción. La absorción química del  $H_2S$  puede tener lugar con soluciones de sales de hierro tales como cloruro de hierro. Este método es muy efectivo en reducir altos niveles de  $H_2S$ . El proceso se basa en la formación de precipitados insolubles. El  $FeCl_3$  puede ser agregado directamente al digestor y en digestores anaeróbicos pequeños este proceso es muy conveniente [5].

Un proceso químico líquido usado para remover  $H_2S$  de numerosas corrientes de gas es el proceso Stretford [6]. Este proceso emplea una solución de lavado cáustico (conteniendo carbonato de sodio y vanadio pentavalente) para producir sulfuro elemental.

El uso de hidróxido de sodio para la eliminación de  $H_2S$  de corrientes de gas es rentable sólo cuando se trata de cantidades muy pequeñas de  $H_2S$  y algunos medios están disponibles para disponer de la solución de sulfuro resultante, ya que en estos procesos no es posible regenerar el solvente. Se pueden utilizar tantas soluciones de sodio o hidróxido de potasio ( $NaOH$  o  $KOH$ ) los cuales cuando reaccionan con el  $H_2S$  forman sales estables ( $Na_2CO_3$  o  $Na_2S$ ) [7].

- *Procesos de adsorción en una superficie sólida.*

#### Óxido de hierro

La adsorción química se puede llevar a cabo utilizando pellets de óxido de hierro como adsorbente. El biogás pasa a través del óxido de hierro para remover el H<sub>2</sub>S, el cual al reaccionar con éste forma sulfuro de hierro. [6]

#### Carbón activado

El carbón activado no impregnado que se utiliza para la eliminación de H<sub>2</sub>S tiene capacidades de carga aproximadamente 0,02 g/g de carbón activado [8]. Debido a su afinidad relativamente baja para remover H<sub>2</sub>S, la utilización de este para la eliminación de H<sub>2</sub>S es limitada. Cuando la superficie es muy ácida, la disociación de H<sub>2</sub>S se suprime lo que resulta en una muy pequeña concentración de iones sulfuro de hidrógeno y por lo tanto en la formación de azufre altamente disperso. Cuando la superficie es menos ácida el grado de disociación es superior y la creación de las especies de azufre elemental poliméricas resistentes a la oxidación adicional es más favorable [9]. La eliminación de H<sub>2</sub>S del biogás depende de la cantidad de agua presente en el sistema [10].

- *Separación por membranas*

Este método tiene por objetivo "filtrar" el biogás [11]. Así la corriente gaseosa a purificar se desplaza a través de una membrana selectiva, debido a la fuerza motriz generada por diferencias de presión. El factor determinante es la permeabilidad que poseen las moléculas que componen la corriente de gas a purificar.

El proceso de componen la corriente de gas a purificar permeación de un gas a través de una membrana polimérica no rugosa es un proceso complejo que puede involucrar varios pasos: 1) Adsorción del gas en una interfase de la membrana. 2) Solución del gas en la membrana en esa interfase. 3) Difusión activada del gas en, y a través de la membrana. 4) Desprendimiento del

gas de la solución por la interfase opuesta. 5) Desorción del gas de la última interfase. Las zeolitas hidrofílicas son más indicadas para la adsorción de H<sub>2</sub>S [12].

- *Procesos de oxidación seca*

Este método consiste en introducir aire/hidrógeno dentro del sistema de biogás. De esta forma una pequeña cantidad de oxígeno es introducida en el sistema de biogás usando una bomba de aire. Como resultado, el sulfuro en el biogás es oxidado a azufre y de esta forma disminuye la concentración de H<sub>2</sub>S. Este es un proceso simple y de bajo costo, no se necesitan químicos ni equipamientos especiales y se utiliza cuando el contenido de sulfuro del gas es relativamente bajo y se requiere una alta pureza [5].

- *Proceso de separación biológico*

El uso de microorganismos en la remoción de sulfuro de hidrógeno presente en el biogás, se basa en la oxidación microbiológica de H<sub>2</sub>S a compuestos de azufre de fácil eliminación, como azufre elemental (S<sup>0</sup>) o sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), fijando CO<sub>2</sub> simultáneamente como función estequiométrica de la oxidación del sulfuro de hidrogeno[13].

Las bacterias seleccionadas en los procesos para convertir H<sub>2</sub>S a S<sup>0</sup> deben tener las siguientes características: capacidad fiable de convertir H<sub>2</sub>S a S<sup>0</sup>, mínima entrada de nutrientes, y fácil separación de S<sup>0</sup> de la biomasa. [13].

Las bacterias fototróficas y quimiótroficas son microorganismos adecuados para la biooxidación de sulfuro de hidrógeno [13]. Los principales microorganismos estudiados y que se emplean para la desulfuración, corresponden a los géneros *Beggiatoa*, *Xanthomonas*, *Sulfolobus*, *Lectospirillum* y, especialmente, *Chlorobium* y *Thiobacillus* [14].

La bacteria fototrófica *Chlorobium limicola* es una bacteria ideal para estos procesos biológicos debido a su capacidad de crecer en condiciones anaeróbicas utilizando sólo sustratos inorgánicos y una fuente de luz y debido a su eficiente producción extracelular de azufre elemental a partir de H<sub>2</sub>S [13].

Los microorganismos necesitan de un soporte donde se puedan llevar a cabo los procesos y vías metabólicas. Para ello, existen sistemas, los cuales permiten que los microorganismos seleccionados, que se encuentren inmovilizados o en suspensión, mineralicen los compuestos a tratar [13].

A continuación se describen los sistemas utilizados:

#### *Biofiltros*

Biorreactor de tres fases (gas, líquido, sólido) hecho con un lecho filtrante que tiene una alta porosidad, alta capacidad de amortiguación, alta disponibilidad de nutrientes y alta capacidad de retención de humedad para asegurar que los microorganismos elegidos puede crecer en él [13].

#### *Biofiltros percoladores*

Los filtros percoladores funcionan de una manera similar a los biofiltros, excepto que el lecho empacado es continuamente goteado por una solución acuosa nutritiva. El lecho empacado generalmente es de un material sintético o inerte, como anillos de plástico, espuma de poro abierto, o roca de lava. La solución de goteo contiene nutrientes inorgánicos esenciales tales como nitrógeno, fósforo, y potasio, y por lo general es reciclada [4].

#### *Biolavadores*

La eliminación de  $H_2S$  utilizando biolavadores implica un proceso de dos etapas, en primer lugar la absorción de  $H_2S$  por un líquido seguido de la oxidación biológica de  $H_2S$  en el líquido. En la etapa de absorción, los contaminantes se extraen mediante la absorción con agua en una torre de aspersión o columna. En la segunda etapa, el líquido recircula al reactor biológico en donde se lleva a cabo la oxidación, por microorganismos que pueden encontrarse libres o inmovilizados. Una vez reducida la concentración del contaminante en el líquido, éste es reciclado al absorbedor [4].

De esta forma, se puede lograr un enriquecimiento en metano, al eliminar el elemento ( $H_2S$ ) más

corrosivo y limitante respecto a usos posteriores del gas purificado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante el análisis de las tecnologías que tratan sobre la purificación de gas se pudo percibir que todos los procesos desarrollados son eficientes y cuentan con diferentes ventajas y desventajas, pero son muy diferentes el cual algunos requieren mayor gasto económico.

En el caso de los procesos químicos para remover  $H_2S$  son caros debido a los altos requerimientos químicos y a los costos de energía y de disposición final que se requiere. Por esta razón los métodos de tratamiento biológico para remover el  $H_2S$  del biogás se han investigado como una alternativa al tratamiento químico, el cual tiene la ventaja de que es unos procesos más limpios ya que no genera ningún tipo de contaminación y es amigable con el medio ambiente.

## CONCLUSIONES

La obtención del biogás es una alternativa demasiado buena, pero como todo tiene algunas desventajas debido a lo que contiene. Hoy en día existen diferentes métodos para su purificación, el más eficiente y con mejor producción es el biológico ya que algunas bacterias son capaces de convertir el sulfuro de hidrogeno a azufre elemental.

A través de la recopilación de antecedentes e información, es posible observar que existe gran interés por desarrollar alternativas para la eliminación de sulfuro de hidrógeno existente dentro de la composición del biogás, para que éste pueda ser utilizado adecuadamente y no genere ningún daño, sin restricciones en la matriz energética. Dentro de las distintas y posibles alternativas, los métodos biológicos destacan pues tienen la ventaja de no generan un remanente contaminante y su costo es bajo.

## AGRADECIMIENTOS

Principalmente se agradece al Dr. Juan Antonio Ramírez Vázquez por la oportunidad que me ha

brindo para llevar a cabo el verano de investigación, ya que me ofreció su confianza, responsabilidad y conocimientos para su desarrollo, al igual al programa de veranos UG por la aceptación del proyecto y el financiamiento otorgado.

## REFERENCIAS

- [1] Ortega, V.L., Rodríguez, M.S., Fernández, S.E., & Barcenás, P.L. (2015) Principales métodos para desulfuración de biogás. 36(1), 45-56. Recuperado de [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S168003382015000100004&lng=es&nrm=iso](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S168003382015000100004&lng=es&nrm=iso). ISSN 1680-0338
- [2] FAO (2011) Manual de biogás (p.16) Santiago de Chile
- [3] Environment systems & projects (2014) desulfurización de biogás. Recuperado de [http://www.mspesp.com/desulfuracion\\_biogas.html](http://www.mspesp.com/desulfuracion_biogas.html)
- [4] Morero, B. (2014) Tesis purificación de biogás con tecnologías limpias, Santa Fe, Argentina.
- [5] Kapdi, S.S., Vijay V.K., Rajesh S.K., and Prasad R. Biogas scrubbing, compression and storage: Perspective and prospectus in indian context. *Renewable Energy*, 30(8):1195–1202, 2005.
- [6] Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines. Draft for Consultation, Environment Agency, 2002.
- [7] Nielsen R. Kohl, A. Gas purification. 5th ed: 40–414, 1997
- [8] N. Abatzoglou and S. Boivin. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3(1):42–71, 2009
- [9] F. Adib, A. Bagreev, and T.J. Bandosz. Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H<sub>2</sub>S removal by activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216(2):360–369, 1999
- [10] M. Seredych and T.J. Bandosz. Desulfurization of digester gas on catalytic carbonaceous adsorbents: Complexity of interactions between the surface and components of the gaseous mixture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(10):3658–3665, 2006.
- [11] Fernández, E. Procedimiento para la purificación de biogás. Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría. Publicación CU 23003 AI. Oficina Cubana de la Propiedad Intelectual. Habana, Cuba. 18 p. (2004).
- [12] P. Cosoli, M. Ferrone, S. Priol, M. Fermeiglia, Hydrogen sulphide removal from 1 biogas by zeolite 2 adsorption. Part I: GCMC molecular simulations, *Chemical Engineering Journal*(2007) 1-23.
- [13] M. Syed, G. Soreanu, P. Falletta, and M. Béland. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - a review. *Canadian Biosystems Engineering / Le Genie des biosystems au Canada*, 48:2.1–2.14, 2006.
- [14] Kleerebezem, R. y Mendez, R. . Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification. *Water Science and Technology* 45: 349-356. (2002).