

APLICACIÓ D'UN PROCÉS BIOLÒGIC A LA DEPURACIÓ DE GAS CONTAMINAT AMB ÀCID SULFHÍDRIC

J. Comas, M.D. Balaguer i M. Rigola

Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental, Facultat de Ciències, Universitat de Girona, Campus Montilivi, 17071 Girona (Spain). A/e: eqajcm@fc.udg.es

RESUM

Aquest text documenta l'estudi d'un procés biològic per al tractament d'efluents gasosos que continguin àcid sulfhídric. L'eliminació de l'àcid sulfhídric d'un corrent de gas residual té lloc en 2 fases: en primer lloc, l'absorció de l'àcid sulfhídric dins una columna reblerta i, posteriorment, l'oxidació biològica del sulfur en fase líquida en el biorreactor. Per determinar l'eficàcia del procés, s'estudia a la planta pilot la resposta del sistema en estat estacionari per diferents condicions de treball i es compara amb els resultats obtinguts a partir del model desenvolupat per descriure el procés.

RESUMEN

Este documento contiene el estudio de un proceso biológico para el tratamiento de afluentes gaseosos que contengan ácido sulfhídrico. La eliminación del ácido sulfhídrico tiene lugar en dos etapas: en primer lugar, la absorción en una torre empacitada y, posteriormente, la oxidación biológica del sulfuro en fase líquida en el biorreactor. Para determinar la eficacia del proceso, se estudia en planta piloto la respuesta del sistema en estado estacionario para diferentes condiciones de operación y se compara con los resultados obtenidos a partir del modelo desarrollado para describir el proceso.

ABSTRACT

This study presents the development of a biological treatment process for a waste gas containing hydrogen sulphide with a pilot plant formed by an absorption packed column of 0.8 meters tall and 150 mm in-diameter and a biological reactor of 120 litres. The removal of H_2S takes place in two stages: First, the absorption of H_2S in the packed column and then, the biological oxidation of sulphide in the biorreactor, using the capability of these chemoautotrophic sulphur bacteria, *Thiobacillus*, to use H_2S as energy source, transforming it into sulphates, water and formation of new cell biomass. The microbial population was isolated from sulphurous spring and enriched in sulphur bacteria by inoculation in a sodium sulphur mineral - salts medium. The absorption column and the biorreactor have been experimentally characterised individually. Both, the absorption column, first operated just with water and later, with the biological culture, and the biorreactor, were operated at different conditions. The experimental results have been compared with the simulated results obtained from an absorption model for the column and a kinetic model of biodegradation that have been developed for this process. The effect of many different parameters have been simulated in order to optimise the process and determine the best operating conditions. The overall process achieves an efficiency of about 35% for concentrations ranging from 1000 to 2500 ppmv of H_2S in a residence time corresponding to the half liquid flow (that's 27 minutes) and a gas flow of 3 m³/h. This boundary is limited by the absorption capacity of the packed column. Furthermore, this treatment does not generate sludge excess (purges are not necessary because the microbial population is in an endogenous state) and does not require a very strict control when it goes continuously, just to avoid great variations of pH and excessive growth of salts.

Keywords: Absorption model, biodegradation model, biological treatment, hydrogen sulphide, waste gas treatment.

INTRODUCCIÓ

L'àcid sulfhídric (H_2S) és un contaminant atmosfèric altament olorós (detectable a molt baixes concentracions) i tòxic. Exposicions d'aproximadament 185 ppm causen inconsciència i paràlisi respiratòria i són 20 ppm la concentració interior acceptable segons Kirk-Othmer (1). Es poden assolir nivells importants de contaminació d'àcid sulfhídric ja que se'n produeixen quantitats considerables en diferents processos industrials com són el refinament del petroli, la fabricació del paper i la polpa, el tractament de gas natural àcid... L'eliminació, doncs, de l'àcid sulfhídric dels gasos és necessària per raons de salut, seguretat i corrosió.

Els tractaments de gasos contaminats que es basen en principis fisicoquímics són àmpliament utilitzats i força coneguts, però suposen un cost econòmic important a causa del consum de reactius químics, la instal·lació i el manteniment, i impliquen una complexitat operacional considerable. Pel que fa al cas concret de l'àcid sulfhídric, s'han desenvolupat força processos que impliquen principis fisicoquímics per eliminar-lo efectivament de l'aire, de corrents gasosos residuals i també de líquids i que actualment són els que dominen al mercat. Alguns mètodes requereixen l'addició de reactius químics, i en els de tractament físic és necessari un consum d'energia important. Aquests tractaments, a més, produeixen residus secundaris.

Per al tractament d'aquests gasos residuals, a banda dels tractaments fisicoquímics convencionals, els processos biològics (actualment utilitzats àmpliament en la depuració d'aigües residuals) han estat introduïts com a tècniques per eliminar els contaminants de gasos residuals des dels anys seixanta. Així, l'oxidació biològica de diferents contaminants és força coneguda als laboratoris, però fins a estudis més recents no es troben processos biològics desenvolupats per aplicar-los al tractament d'emissions gasoses a escala pilot o industrial.

Els microorganismes implicats en aquests processos requereixen un medi aquós amb un cert contingut en nutrients perquè tenen una elevada activitat metabòlica, ja que les reaccions d'oxidació tenen lloc en fase aquosa. Per això, els components que han de ser degradats i l'oxigen que s'ha d'aportar per donar les condicions aeròbies primer han de ser transferits de la fase gasosa a la líquida.

La recerca contínua de mètodes més econòmics i respectuosos amb el medi ambient ha portat a l'aïllament, al laboratori, de diverses soques de microorganismes capaces d'utilitzar com a substrat compostos inorgànics de sofre totalment o parcialment reduïts (àcid sulfhídric, mercaptans...) i transformar-los en productes finals d'oxidació molt menys perjudicials (sulfats i aigua) en presència d'oxigen o nitrat com a acceptor terminal d'electrons (2, 3, 4, 5), però molt pocs d'aquests han estat desenvolupats a gran escala (escala pilot o industrial) (6, 7) (veieu la figura 1).

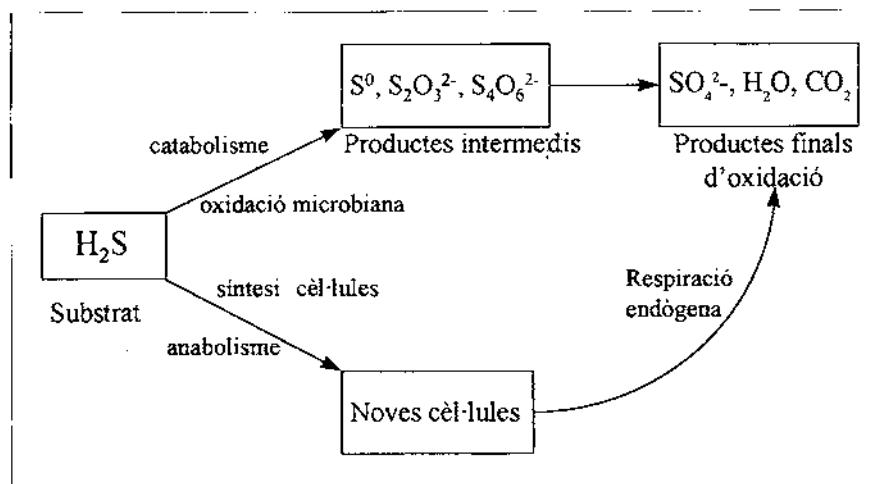


Fig. 1. Eliminació de l'àcid sulfhídric deguda a l'oxidació microbiana.

Aquest article presenta els resultats de l'aplicació d'una planta pilot al tractament biològic de gasos contaminats amb àcid sulfhídric.

MATERIALS

Tipus de microorganismes

L'inòcul de la població microbiana va ser obtingut d'una font sulfurosa de Banyoles, la font de la Puda, i es va enriquir amb bacteris del sofre (*Thiobacillus*) mantenint els microorganismes en un reactor alimentat amb sulfur sòdic hidratat com a substrat i subministrant les sals minerals i nutrients necessaris per a l'activitat metabòlica (8).

En el cas estudiat, els microorganismes són aerobis quimioautòtrofs. Es caracteritzen pel fet d'utilitzar un compost reduït (l'àcid sulfhídric) com a font d'energia i CO_2 com a font de carboni.

Mitjançant l'observació al microscopi i sobretot amb l'ajuda del Bergey's (9), s'ha determinat que per al cas estudiat, com que no s'han procurat les condicions d'un cultiu pur, tenim una barreja de diferents espècies que coexisteixen, és a dir, un cultiu de *thiobacillus* adaptat a les condicions que s'han tingut durant el període d'aclimatació: disponibilitat de l' O_2 i CO_2 presents en l'aire, temperatura ambient, concentracions altes de sulfur i pH proper a la neutralitat. Aquestes espècies s'han identificat com a *Thiobacillus thioparus* i *neoapolitanus* (quimiolitotròfics i autotròfics) majoritàriament.

Les colònies d'aquests bacteris en medi agar-tiosulfat presenten diverses característiques però la majoria són petites (1-2 mm de diàmetre), circulars, brillants i tenen un color blancgroguec a causa del sofre precipitat que passa a rosa i llavors marró al centre de les colònies velles.

Mètodes analítics

El mètode d'anàlisi emprat per analitzar el sulfur en dissolució és el mètode colorimètric de Pachmayr (10). Es llegeix l'absorbància amb un espectrofotòmetre Hitachi U-2000 a 665 nm. Aquest mètode, però, és per a determinar sulfur en dissolució, per això per determinar la concentració d'àcid sulfhídric en les mostres gasoses a l'entrada i a la sortida de la columna d'absorció és indispensable atrapar prèviament l' H_2S i passar-lo a fase líquida mitjançant dissolució amb l'acetat de zinc a 4°C. Se segueix el mètode de l'Standard Methods (10) per a la determinació de sòlids totals (ST) i sòlids volàtils (SV) i per a la determinació dels sòlids en suspensió totals (SST) i volàtils (SSV), aquests últims assimilables a concentració de biomassa. Periòdicament, es mesura el pH, la temperatura i l'oxigen dissolt al reactor biològic amb elèctrodes específics.

Per a l'observació microscòpica s'utilitza un microscopi Zeiss que pot disposar de càmera de vídeo per veure-ho en pantalla i que permet fer fotografies.

Instal·lació experimental

La planta pilot instal·lada consisteix en una columna reblerta d'absorció (1.8 m de rebliment i 0.15 m de diàmetre) connectada a un reactor biològic (120 l). L'àcid sulfhídric contingut en una bombona d'aquest gas es barreja amb l'aire subministrat mitjançant un compressor (vegeu figura II). Aquesta mescla passa pel rotàmetre, que dóna la mesura del cabal de gas, i per un mesclador de gasos, de manera que en entrar a la columna d'absorció per la part inferior s'aconsegueix un corrent gasós amb concentracions d'àcid sulfhídric de 300 a 2500 ppm. Aquest gas per depurar circula de manera ascensional en contracorrent amb la suspensió biològica, la qual és contínuament reciclada per bombeig mitjançant una bomba peristàltica al cap de la columna. La biotransformació del gas absorbit/dissolt en la fase líquida té lloc en el bioreactor situat al peu de la columna, que actua, també, com a dipòsit d'alimentació de la bomba de recirculació de la fase líquida.

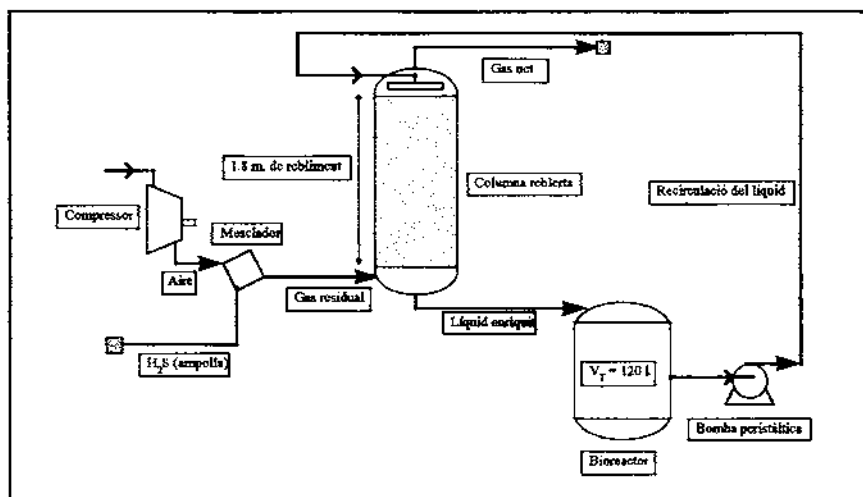


Fig. II. Diagrama de flux de la instal·lació experimental.

Així, tenim un circuit tancat pel que fa a la fase líquida i en canvi el gas, un cop ha travessat tota la columna reblerta, surt pel cap de la columna ja depurat, amb una concentració d'àcid sulfhídric inferior a la d'entrada.

RESULTATS

El procés desenvolupat consisteix en dues etapes: una d'absorció en la columna on el sulfur passa de la fase gasosa a la líquida i una biotransformació que té lloc en el reactor on el sulfur dissolt passa a sulfats per l'acció dels microorganismes. Per treballar òptimament amb la planta pilot, s'ha estudiat independentment la columna d'absorció i el reactor per conèixer el seu comportament i eficàcia. Els resultats de cadascun d'aquests elements treballant individualment i el sistema integrat es presenten a continuació.

Caracterització del reactor

S'ha estudiat la influència de l'oxigen dissolt, el pH i l'addició de bicarbonat respecte de l'eliminació biològica de sulfur en experiments en *batch* (figura III). Per fer-ho, es provoca un impuls de sulfur sòdic en un reactor de 6 litres amb biomassa aclimatada i s'observa el descens en la concentració de sulfur respecte del temps a diferents condicions experimentals inicials. Es troba que l'eliminació de sulfur està fortament influenciada per la concentració d'oxigen dissolt. A altes concentracions d'oxigen dissolt (> 2 mg/L) l'oxidació de tot el sulfur present es completa en 15 minuts, mentre que valors inferiors d'oxigen comporten un important descens en les eficiències i velocitats d'eliminació.

Pel que fa a la influència del pH, es troba un important efecte d'aquest paràmetre respecte de la degradació biològica de sulfur dissolt, ja que els valors de pH propers a la neutralitat milloren clarament l'eliminació de sulfur, mentre que a valors de pH més baixos l'eficiència decreix ràpidament encara que la degradació té lloc a un interval de pH de 2 a 9.

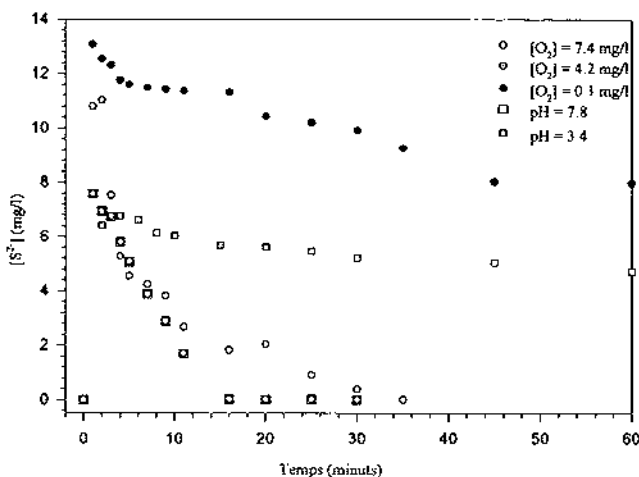


Fig. III. Influència de l'oxigen dissolt (pH proper a neutralitat) i pH (OD proper a 7 mg/l) en experiments en batch.

La presència de bicarbonat en el reactor en *batch* com a font de carboni addicional no millora el funcionament del procés.

Per descriure l'oxidació biològica del sulfur s'ha proposat un model que segueix una cinètica de Monod:

$$\text{(equació 1) } \frac{ds}{dt} = - \frac{K \cdot S \cdot X}{K_s + S}$$

on K és la constant cinètica, K_s és la constant de saturació, S és la concentració de sulfur dissolt i X és la concentració de biomassa que es va mantenir constant a 400 mg SSV/l. K_s i K s'han determinat utilitzant els resultats obtinguts als experiments en *batch* (figura IV). Aquests valors són 28.8 mg/l i $1.68 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivament.

Determinació de les constants k i K_s

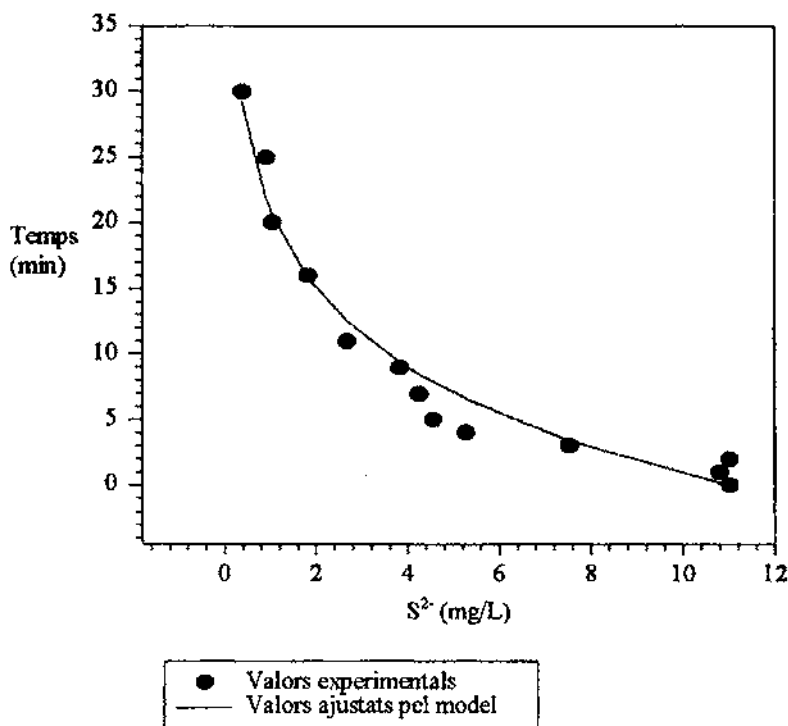


Fig. IV. Determinació de les constants biocinètiques K i K_s .

Posteriorment, aquesta cinètica de Monod s'integra en el model del reactor treballant en continu i assumint un comportament de reactor continu de tanc agitat.

Caracterització de la columna

Per a la caracterització de la columna, aquesta primer es fa operar amb aigua com a líquid absorbent fluïnt en contracorrent del corrent gasós que conté H_2S . Alguns resultats experimentals es presenten a la figura V. S'obtenen eficiències d'absorció properes al 44% per qualsevol concentració entrada d' H_2S a cabals de gas i líquid constants.

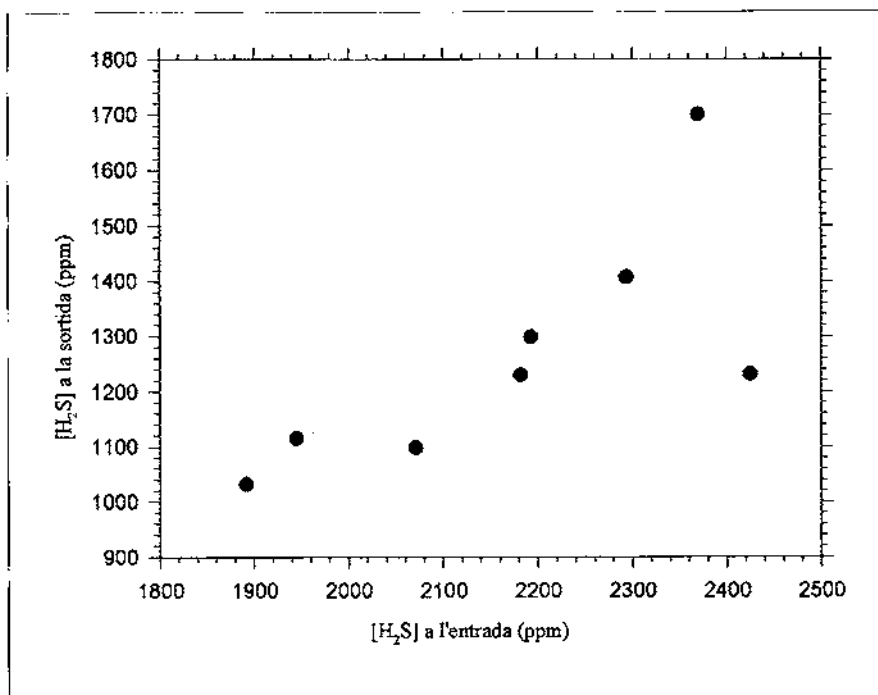
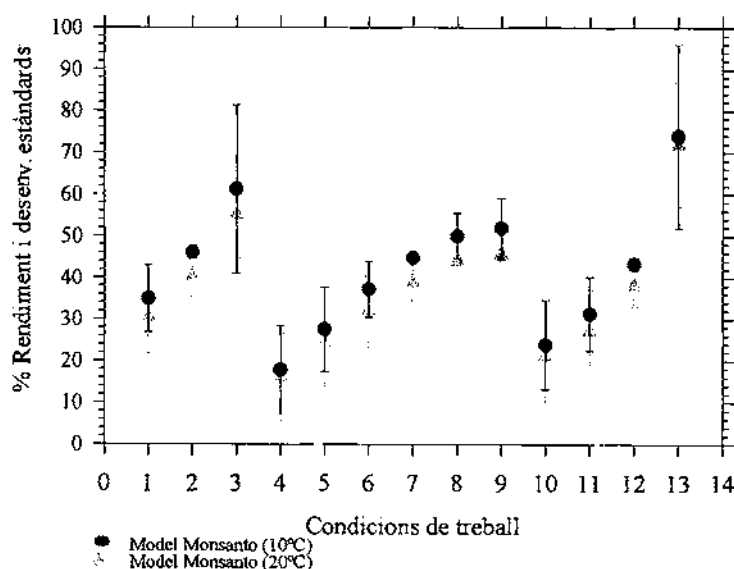


Fig. V. Resultats experimentals treballant amb la columna d'absorció a un cabal d'aigua de $0.23 \text{ m}^3/\text{h}$ i de gas de $3.00 \text{ m}^3/\text{h}$.

La columna és modelitzada com un absorbidor segons el model Monsanto (11, 12, 13). Els resultats de les simulacions indiquen que el rendiment és independent de la concentració d'entrada de l'àcid sulfhídric, i s'obtenen, a un cabal de gas i líquid predeterminats de 3 i $0.23 \text{ m}^3/\text{h}$, rendiments del 43% per 1000 ppm H_2S i del 41% per 2250 ppm H_2S (14).

Un cop desenvolupat el model, s'utilitza per simular l'efecte de les variables operacionals cabal gas i líquid per tal de determinar les condicions òptimes del sistema. Les condicions simulades i els resultats obtinguts (figura VI) indiquen que els rendiments òptims s'obtenen treballant amb cabals de líquid grans i cabals de gas petits. D'altra banda, en aquests resultats, es pot deduir que la variació del cabal del líquid per un mateix cabal de gas és molt més influent en el rendiment que no pas la variació del cabal de gas en un mateix cabal de líquid.



Condicions de treball	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Q_i (m ³ /h)	0.1	0.22	0.5	0.03	0.1	0.22	0.37	0.5	0.56	0.1	0.22	0.5	0.61
Q_e (m ³ /h)	1.9	1.9	1.9	3	3	3	3	3	3	4.1	4.1	4.1	0.98

Fig. VI. Resultats de simulacions de diferents condicions d'operació de la planta pilot.

Caracterització del procés global

El funcionament de la planta pilot és evaluat sempre sota condicions d'estat estacionari. Es mesuren contínuament l'oxigen dissolt i la temperatura i, periòdicament, els sòlids en suspensió totals i volàtils. Per tal d'evitar un augment excessiu de la salinitat, periòdicament una part de la suspensió biològica es deixa decantar i se substitueix el sobrenedant per aigua fresca amb nutrients (uns 10 l/setmana). És important remarcar que aquest procés no va generar fangs en excés durant el període d'operació a causa de l'estat endogen de la població microbiana.

Alguns resultats obtinguts operant la planta pilot globalment s'il·lustren a la figura VII. S'obtenen eficiències d'eliminació menors quan s'opera la columna conjuntament amb el bioreactor que quan s'opera només amb aigua com a conseqüència del cicle tancat del líquid. El flux de líquid conté una petita concentració en sulfur que fa disminuir així l'eficiència d'absorció del sistema.

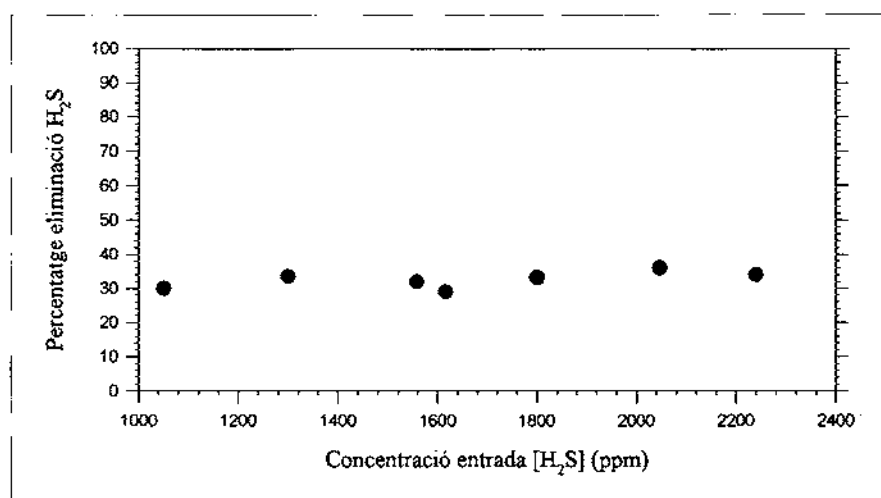


Fig. VII. Resultats experimentals a altes concentracions d'entrada d'H₂S.
(Cabals de gas i líquid constants de 3.00 i 0.23 m³/h, respectivament).

Assumint que la degradació biològica només té lloc en el reactor, es pot simular el procés integrat de columna i reactor a partir dels models que simulen cada equip individualment. Així, es reproduïxen alguns dels experiments simulats a la planta pilot per validar el model. A la taula I es poden comparar els resultats experimentals i els resultats obtinguts amb el model teòric. Per un cabal de gas i líquid d'1.88 i 0.6 m³/h, respectivament, s'obté una eficiència d'eliminació del 64%.

Utilitzant aigua com a líquid absorbent (Q _{líq.} = 0.23 m ³ /h)						
[H ₂ S] a l'entrada (ppm)	[H ₂ S] a la sortida (ppm)	Ent. S ² (mg/h)	Eliminació experimental %	Eliminació modelitzada %	Cabal gas (m ³ /h)	Relació Q _g /Q _{aigua}
1085	552.3	4662,6	49.1	42-50	1.9	8.3
1201	673.8	5161,1	43.9	42-50	1.9	8.3
1332	989.7	5724,1	25.7	25-32	4.1	17.8
1744	1405.7	7494,6	19.4	25-32	4.1	17.8
Utilitzant el cultiu biològic com a absorbent						
1668	1084	7168	35	31	3	10.1
1162	423	3121	63.6	64	1.9	3.1
1201	674	3226	43.9	40	1.9	8.3

Taula I. Resultats experimentals i simulats per validar el model.

Aquest model permetrà simular qualsevol situació i/o determinar les modificacions necessàries a la planta pilot per assolir millors rendiments d'eliminació de sulfhídric.

CONCLUSIONS

S'ha estudiat el tractament biològic d'un gas que conté altes concentracions d'àcid sulfhídric utilitzant una planta pilot formada per una columna d'absorció seguida d'un reactor biològic.

A la columna només té lloc l'absorció de l'àcid sulfhídric a la fase líquida. Llavors, el sulfur dissolt és biològicament oxidat en el bioreactor i transformat a productes menys perillosos com sulfats. L'eficiència global de la planta pilot utilitzada per depurar biològicament gas contaminat amb àcid sulfhídric és de l'ordre del 35% per qualsevol concentració d'entrada de sulfhídric de 1.000 a 2.500 ppm i treballant als cabals de gas i líquid de 3.00 i 0.23 m³/h, respectivament. Aquest líndar el fixa la capacitat d'absorció de la columna limitada a la superfície de contacte del reblliment, però la conversió microbiològica del sulfur és propera al 80% amb un rang de concentració de SSV de 150 a 400 mg/l i sense purgues del fang en excés. Només es genera una mínima quantitat d'aigua residual, que conté sulfur a concentracions permeses, quan es renova una part del sobreendament de la suspensió biològica per medi fresc per evitar grans variacions de pH i un creixement excessiu de la salinitat del medi. Les condicions d'operació requerides per aconseguir una millor eficiència d'eliminació, així com qualsevol situació que es vulgui portar a terme a la planta pilot, es poden determinar simulant el procés amb el model matemàtic que s'hi ha ajustat.

Bibliografia

1. KIRK-OHTMER, "Concise Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley Interscience, 1985.
2. CADENHEAD, P., i SUBLETTE, K., BIOTECHNOL. Bioeng., 1990, 35, 1150-1154.
3. KIM, B., KIM, I. i CHANG, H., Biotechnol. Lett., 1990, 12, 381-386.
4. TANJI, Y., KANAGAWA, T. i MIKAMI, E., J. Ferm. Bioeng., 1989, 67, 280-285.
5. OTTENGRAF S., Trends in Biotechnological, 1987, 5.
6. REVAH, S., HINOJOSA, A., MORALES, V., "DECD Workshop Tokyo'94 on Bioremediation", Tokyo, Japó, 1994.
7. YANG, Y. i ALLEN, E., J. Air & Waste Manage. Assoc., 1994, 44: 1315-1321.
8. COMAS, J., "Aplicació de processos biològics a la depuració de gasos", treball de recerca del programa de doctorat Tecnologies del Medi Ambient, desembre de 1995.
9. DIVERSOS, "Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, B.Colorless Sulfur Bacteria", Gijs Kuenen J., W.R. Henslyl, 1989.
10. DIVERSOS, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Water Environment Federation", Washington APHA, 1992.
11. BOLLES, L. i FAIR, J., Chemical Engineering, 1982, 12, 109-116.
12. MCNULTY, K, Chemical Engineering, 1994, 92-100.
13. PERRY, R. i GREEN, D., "Perry's: Chemical Engineers' HANDBOOK", McGraw Hill, 1984.
14. COMAS, J., BALAGUER, M. D. i RIGOLA, M., "EMChIE II", 1996, vol.1, pàg. 49 - 58.