

Remoción del sulfuro de hidrógeno ($H_2S_{(g)}$)/ácido sulfhídrico ($H_2S_{(aq)}$) en el biogás

Ing. Joaquín A. Víquez Arias

VIOGAZ S.A.

Especialistas en Tecnología de Biogás

jviquez@viogaz.com

Móvil: 8923-7412 / Oficina: 2265-3374

Como se mencionó en el artículo "Generación eléctrica con biogás" (Revista ECAG Informa (C.R). 12(52):13-19), el biogás creado a partir de desechos orgánicos, específicamente de excretas, tanto de granjas porcinas como de fincas lecheras, es un **combustible**.

El biogás es una mezcla de gases: metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S), agua (en forma de vapor) (H_2O), restos de hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), amoníaco (NH_3) y oxígeno (O_2) (Walsh, 1988).

Debido al contenido **metano** tiene características **inflamables**. El metano, pertenece a la familia de los hidrocarburos, por tanto, tiene propiedades inflamables, mientras que los otros gases (CO_2 , H_2O , H_2S , y otros), simplemente influyen en la **dilución del biogás** (Amend y otros, 1993).

El biogás es una alternativa que puede ser utilizado para sustituir otras fuentes energéticas similares. Desde lo más simple, como lo es el reemplazo de leña o propano para efectos de cocción, como también para la generación de electricidad, el uso en calderas de vapor, en sistemas de calefacción, de refrigeración, e iluminación, hasta para el uso directo en vehículos.

Dado que el biogás será un

combustible que se empleará, en el mejor de los casos, para sustituir alguna fuente de energía como la electricidad, es de suma importancia garantizar que el mismo **no** contenga compuestos, que vayan a dañar física y/o químicamente el equipo, en el que se piensa aprovechar.

El enfoque de este artículo presta especial atención al grado de contaminación que presenta el sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico. La diferencia entre ambos, es simplemente el estado físico en que se encuentre. El **sulfuro de hidrógeno** es un gas, mientras que el ácido sulfhídrico es el mismo sulfuro de hidrógeno, que ha reaccionado con agua para formar un ácido.

El sulfuro de hidrógeno y el metano se producen en el biodigestor, en el mismo proceso, por lo tanto es un compuesto normal en el biogás. Basado en la ley que dice "la materia no se crea ni se destruye, solo se transforma", se da a entender que el sulfuro de hidrógeno, viene del sustrato (para efectos de este artículo; la excreta), con el que se alimenta el biodigestor.

Es razonable decir que una excreta que tenga poco contenido de azufre, tendrá como resultado un biogás con menos sulfuro de hidrógeno. Debido a que todo es un ciclo, en el caso de excretas animales, el azufre proviene de la alimentación del animal. Existen algunos aminoácidos esenciales, tales como la metionina, que dentro de su estructura molecular contiene azufre (Figura 1). Dado que la **metionina** juega un papel de suma importancia en la alimentación de ganado de leche, como también en el engorde de cerdos/ganado; las excretas siempre tendrán un contenido de azufre suficiente como para encontrar H_2S en el biogás.

Cabe recalcar que fincas menos tradicionales, en las que la base alimenticia es de forrajes y el uso de concentrados es sumamente limitado, será igualmente proporcional el bajo contenido de sulfuro de hidrógeno en el biogás. Un análisis elaborado por la empresa VIOGAZ determinó contenidos superiores de 2000 ppmv (partes por millón volumen), en porquerizas que utilizan alimentos concentrados y menos de 200 ppmv, en aquellas no tradicionales con dietas de desechos de cocina y forrajes.

El sulfuro de hidrógeno es el compuesto que le da al biogás el olor característico a huevo podrido o pantano. Un biogás sin H_2S , sería **SIN OLOR**. El H_2S no tiene color; es inflamable y extremadamente peligroso (OSHA, 2005).

Algunas características físicas y químicas del sulfuro de hidrógeno (McKinsey, 2003), se presentan en el siguiente cuadro:

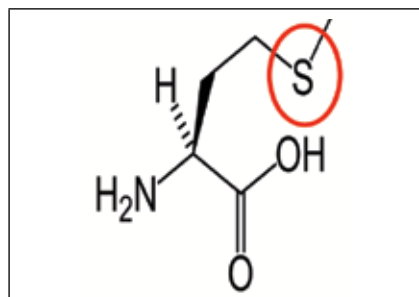


Figura 1. Molécula de la metionina

Cuadro 1. Algunas características físicas y químicas del sulfuro de hidrógeno

Característica	Resultado
Peso molecular	34,08 g/mol
Gravedad específica (relativa al aire)	1,192
Temperatura de auto ignición	250° C
Rango de explosión en aire	4,5 a 45,5%
Umbral de olor	0,47 ppb
Concentración máxima a exposición de 8 horas	10 ppmv
Concentración máxima a exposición de 15 minutos	15 ppmv
Inmediatamente peligroso para la salud	300 ppmv

OSHA, 2002

Tres razones primordiales por las que se considera que la remoción del H₂S en el biogás es importante:

(1) Si el biogás es utilizado para equipos tales como generadores eléctricos, microturbinas y otros, el ácido sulfhídrico puede causar daños internos. En el caso de los generadores eléctricos, el H₂S hará un efecto de corrosión directamente en los pistones (Figura 2).



Figura 2. Daño provocado por H₂S en un motor de combustión interna.

(2) El H₂S es extremadamente nocivo para la salud; bastan 20-50 ppmv en el ambiente, para causar un malestar agudo que lleva a la sofocación y a la muerte por sobreexposición. Es tanto su nivel de toxicidad, que está ubicado directamente por debajo del ácido cianhídrico (HCN), en la lista de compuestos tóxicos para el ser humano. Este gas es absorbido rápidamente por los pulmones (OSHA, 2005).

(3) Si H₂S no se remueve, la combustión del biogás generará dióxido de azufre (SO₂), que además de ser dañino para el medio ambiente (promotor de la lluvia ácida), es tóxico para el ser humano y se incumple con los requisitos legales de emisiones. El mismo es absorbido principalmente por el sistema nasal y la exposición a altas

concentraciones, por cortos períodos de tiempo, puede irritar el tracto respiratorio, causar bronquitis y congestionar los conductos bronquiales de los asmáticos. La concentración máxima permitida en los lugares de trabajo es de 2 ppmv (McKinsey, 2003).

En fin, la remoción del sulfuro de hidrógeno en el biogás es importante para toda industria pequeña, mediana o grande.

Remoción del ácido sulfhídrico

Dado que el H₂S, se encuentra en derivados del petróleo, como el gas natural, por más de 70 años, se han venido experimentado y desarrollando tecnologías para su remoción. Al final, la tecnología a utilizar para este propósito estará basada en: uso del biogás final (Cuadro 2), contenido de H₂S en el biogás y volumen de biogás a "limpiar".

En términos generales el H₂S puede ser removido utilizando tecnologías "secas" o tecnologías "húmedas". (McKinsey, 2003).

Sustrato "seco"

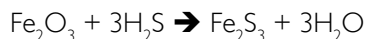
Las tecnologías secas se conforman de sustratos, por donde fluye el biogás libremente, reaccionando química o físicamente con el mismo, que retiene así el H₂S, a su paso. El sustrato "seco" más utilizado es una forma y fuente de óxido de hierro, el cual reacciona con

Cuadro 2. Usos varios del biogás y requerimientos del H₂S máxima

Tecnología	Requerimientos para el procesamiento del gas
Calentamiento (Caldera)	H ₂ S < 1000 ppm, 0,8-2,5 Kpa presión, remover condensado (Cocinas: H ₂ S < 10 ppm)
Motores de combustión interna	H ₂ S < 100 ppm, 0,8-2,5 Kpa presión, remover condensado, remover siloxano (Motor de cuatro tiempos es más susceptible a H ₂ S que motores de diesel).
Microturbinas	Tolerante a H ₂ S en 70.000 ppm, > 350 BTU/scf, 520 Kpa de presión, remover condensado, remover siloxanos
Celdas de combustible	PEM: CO < 10 ppm, remover H ₂ S PAFC: H ₂ S < 20 ppm, CO < 10 ppm, halógenos < 4 ppm MCFC: H ₂ S < 10 ppm en combustible, halógenos < 1 ppm SOFC: H ₂ S < 1 ppm, Halógenos < 1 ppm
Similar al gas natural	H ₂ S < 4 ppm, CH ₄ > 95%, CO ₂ < 2% volumen, H ₂ O < (0,0001) kg/MMscf, remover siloxanos y partículas, > 3000 KPa de presión

el H_2S , para formar sulfuro de hierro, un compuesto no gaseoso, por tanto no podrá seguir el flujo con el biogás.

Ecuación 1. Reacción química de óxido de hierro con sulfuro de hidrógeno.



A lo largo de la historia de los biodigestores, el uso de la alambriña para "limpiar" el biogás, ha sido un mito. Existen decenas de manuales, en los que se indica la colocación de una alambriña dentro de la tubería, con la indicación de que la misma será suficiente para la remoción de H_2S en el biogás. La alambriña, conformé se aprecia en la Figura 3, es acero, o sea una aleación de hierro y carbono. Como se expresa en la **ecuación 1**, la reacción de H_2S con "hierro", es con ÓXIDO DE HIERRO (Fe_2O_3), en otras palabras, la misma debe estar oxidada para poder surtir efecto (Figura 4).



Figura 3. Alambriña no oxidada.



Figura 4. Alambriña oxidada.

Existen más de 60 formas de óxido de hierro, formando diferentes tipos de estructuras cristalinas (alpha - gamma) y cada uno tendrá una reacción química diferente con el H_2S , por tanto, su eficiencia es variable. Por otro lado, las reacciones de oxidación son difíciles de controlar, lo que cuestiona el uso de



la alambriñas óxidadas caseramente, para efectos de remoción del sulfuro de hidrógeno en el biogás. Por último, aunque se busque tener FeO_3 , a veces, las reacciones de oxidación forman Fe_3O_4 ($Fe_2O_3 \cdot FeO$) (McKinsey, 2003).

Entre otros sustratos "secos", se mencionan: óxido de zinc, sólidos alcalinos (hidróxido de sodio), absorbentes (su remoción no es química, pero más bien física), tales como el carbón activado, y la zeolita. Este tipo de productos son utilizados en menor grado dado sus altos costos de implementación.

Remoción "húmeda"

La otra forma de remover el H_2S en el biogás es utilizando sustratos líquidos. Una de las opciones es el uso de **agua**, pues el H_2S presenta una capacidad interesante de disolución. Para esto, se utilizan equipos llamados "lavador de gases" (Figura 5), la cual hace pasar la corriente de biogás contra una "lluvia" de agua. Parte de los inconvenientes para su aplicación en granjas agropecuarias es que el biogás debe estar comprimido, por lo que se incrementan los costos de implementación. Adicionalmente, para crear esta "lluvia" de agua,

se requieren bombas, lo que incrementa los costos de mantenimiento.

Otras sustancias empleadas en la remoción de H_2S son las triazinas selectivas a H_2S . Esta reacción química es sumamente eficiente en la remoción de este gas. Sin embargo, las triazinas también se utilizan como base para la fabricación de herbicidas, dejando al final, luego de su saturación, un volumen importante de tóxico no aprovechable en la finca, pero con grandes riesgos ambientales. (Figura 5).

Una sustancia líquida que es común mencionar es el agua de cal (carbonato de calcio disuelto en agua). Para esto, se utiliza el mismo concepto de lavado de gases"; pero en lugar de emplear agua o la triazinas selectivas a H_2S , se usa agua disuelta en carbonato de calcio. Químicamente, la reacción que ocurre es la siguiente:

Ecuación 2. Reacción química de carbonato de calcio con sulfuro de hidrógeno (Sotirchos, 1998).



Lo anterior significa que por cada mol de H_2S , que se quiera filtrar, se requiere de 1 mol de $CaCO_3$. En otras pala-



Figura 5. Lavador de gases en la Universidad EARTH.

bras y luego de una serie de cálculos, por cada m^3 de biogás, que contenga 1000 ppmv de H_2S , se necesitan 4,5 g de $CaCO_3$ puro. Para una granja que produzca $23 m^3$ de biogás diariamente y que contenga no más de 1000 ppmv de H_2S , en el biogás, se estaría requiriendo 36,5 kg de carbonato de calcio, anualmente. Es una alternativa que ha estado en estudio; sin embargo el biogás requiere estar en presiones de 200 a 300 psi (libras por pulgada al cuadrado); además de necesitarse equipo para disolver el carbonato de calcio y movilizarlo por el biogás.

También se utilizan sustancias líquidas para remover H_2S , a nivel industrial, tales como: lodos de óxido de hierro y zinc, soluciones de hierro quilatado y otros compuestos básicos (NaOH en forma acuosa y de aminas).

Otras formas de remoción de H_2S

Han existido evaluaciones con el uso de microorganismos, que consuman el sulfuro de hidrógeno a su paso, como también la utilización de materiales al-

ternativos como composta, suelo para filtros "secos", inclusive aditivos, que se le adicionen al biodigestor; para evitar la liberación de H_2S ; sin embargo, aún no se tienen experiencias exitosas para granjas agropecuarias.

En términos generales, existen cientos de tipos de tecnologías para la remoción del H_2S , en el biogás. Lastimosamente, mucha de esta tecnología ha sido diseñada para la industria petrolera, lo que deja al sector agropecuario fuera del alcance económico y tecnológico. Lo anterior, aplica, en su mayoría, para sustratos líquidos, que requieren de un nivel tecnológico elevado, así como mayores costos de implementación (bombas y sopladores). La buena noticia es que los sustratos sólidos representan una alternativa más viable para el sector agropecuario. En todo caso, para el diseño de un filtro de H_2S , con sustrato sólido, se deben conocer y dominar los siguientes puntos:

- **Flujo de biogás (m^3 /hora):** Esto dependerá del equipo que se utilice para aprovechar el biogás. Por ejemplo, una planta de 20 kw, que

funcione a plena carga, tendrá un flujo/consumo de $10 m^3/hr$, mientras que una cocina pequeña estaría consumiendo unos 300 L/hr.

- **Tiempo de residencia mínima en contacto con sustrato para que ocurra la reacción química:** Toda reacción química requiere de un tiempo mínimo para que ocurra. Por tanto y dependiendo del sustrato, se debe conocer cuál es el tiempo mínimo que el biogás, con cierta cantidad de H_2S , debe estar en contacto con el sustrato para diseñar un filtro.
- **Temperatura:** La temperatura del biogás tendrá un efecto importante sobre la reacción química, además, la misma está involucrada con la Ley ideal de los gases, lo que hace cambiar el volumen del biogás y esto tendría efecto sobre el tiempo de residencia mínima en el filtro.
- **Altura de la cama de sustrato:** Ésta puede variar, dependiendo del sustrato, por donde fluirá el biogás.
- **Contenido de humedad:** Cada sustrato requiere de diferentes porcentajes de humedad para reacciones químicas adecuadas e ideales.
- **pH:** Cada sustrato requiere de pH diferentes para la reacción química.
- **Presión:** Tiene efecto sobre el volumen de biogás y capacidad de filtración.
- **Contenido de H_2S en el biogás:** La concentración de H_2S en el biogás, es de suma importancia para saber cuántos moles o gramos de H_2S , se deberán remover diaria o anualmente.

La empresa VIOGAZ S.A. ha venido trabajando en el desarrollo e implementación de un filtro, diseñado para remover H_2S en el biogás, utilizando como base el concepto de la ecuación 1. Para este sustrato, ya se conoce y se dominan sus características tanto físicas como químicas, para diseñar un filtro con eficiencias de hasta 95% de remoción del H_2S , en el biogás. Su diseño se basa en flujos, presiones, temperaturas, concentraciones iniciales de H_2S , usos del biogás, entre otros.

Conclusiones:

- El sulfuro de hidrógeno está presente en el biogás producido de cualquier sustrato, pero su concentración varía según el sustrato a utilizar.
- El H_2S presenta niveles de toxicidad muy críticos para la salud humana, además de ser sumamente corrosivo en equipos costosos, por lo que su filtración es de suma importancia.
- Existe un número importante de opciones y alternativas para remover el H_2S ; sin embargo para industrias pequeñas y medianas, tales como granjas agropecuarias, el uso de óxido de hierro es la opción más económica y técnicamente viable.
- El uso de alambriña, sin oxidar, no sirve para la filtración de H_2S y la oxidada deberá ser estudiada caso a caso, para comprobar su efectividad y así evitar riesgos, tanto de seguridad como ambientales.
- Aún con los inconvenientes que presenta el H_2S en el biogás, este seguirá siendo una interesante e importante alternativa, tanto para el manejo de desechos, para el medio ambiente, la economía y la sustitución de energías fósiles.

Bibliografía

Amend, J.; Mundy, B.; Arnold, M. 1993. General, organic and biological chemistry. 2. ed. USA, Saunders College Publishing. 876 p.

McKinsey, S. 2003. Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost. USA., Universidad de Cornell. 104 p.

Occupational Safety and Health Administration (OSHA). 2005. Hydrogen sulfide fact sheet. USA. OSHA, Us Department of Labor. 2 p.

Occupational Safety and Health Administration (OSHA). 2002. OSHA fact sheet: Hydrogen Sulfide. USA. Disponible en <http://www.OSHA.gov>.

Sotirchos, S. 1998. Removal of H_2S and SO_2 by $CaCO_3$ - based sorbents at high pressures. USA., University of Rochester: U.S. Dept. of Energy. 53 p.

Walsh, J.; Roos, C.; Smith, M.; Harper, S.; Wilkins, A. 1988. Handbook on biogas utilization. USA. Environment, Health and Safety Division Georgia Tech Research Institute. 133 p.



Figura 6. Filtro para remoción de H_2S en biogás marca Viogaz.

VIOGAZ

Especialistas en tecnología de biogás

VIOGAZ S.A.
Oficina/fax: (506) 2265-3374
Móvil (506) 8923-7412
E-mail: info@viogaz.com
www.viogaz.com

Viogaz es una empresa líder en el asesoramiento del diseño, supervisión y puesta en marcha de proyectos de digestión anaeróbica, logrando convertir los “desechos” en biogás para su aprovechamiento en fincas.

Viogaz le ofrece:

- Filtros para remoción de sulfuro de hidrógeno (H_2S)
- Asesoramiento en el uso adecuado para el biogás (desde generación eléctrica hasta calefacción)
- Diseño y puesta en marcha de biodigestores
- Conversión de equipos LPG a biogás
- Capacitación en biodigestores



Experiencia en lecherías y granjas porcinas



Estudios y análisis con desechos en la industria del café, avícolas, mataderos y otros



Filtros de H_2S



Este filtro elimina el sulfuro de hidrógeno del biogás, para así evitar daños por corrosión.



El sustrato, especialmente diseñado para biogás, reacciona con el sulfuro para eliminarlo.



Generación eléctrica con biogás y otros usos (calderas, quemadores, calentadores de agua, entre otros)