

Biofiltros percoladores. Una tecnología emergente para el tratamiento de olores y desulfuración de biogás

Ramírez, M., Fernández, M., Almengló, F., Gómez, J.M. y Cantero, D.
Dpto. Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos. Facultad de Ciencias.
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ

INTRODUCCIÓN

Una tecnología emergente de bajo coste aplicada al tratamiento de compuestos orgánicos e inorgánicos volátiles presente en corrientes gaseosas es la biofiltración mediante biofiltros percoladores (Biotrickling filters).

Un biofiltro percolador es un biorreactor empacado con un soporte sintético en el cual se desarrolla una biopelícula. A través del lecho se alimenta la corriente gaseosa con el contaminante a eliminar y, por su parte superior, se añade una corriente líquida, que es recirculada para aportar los nutrientes esenciales a la biopelícula, mantener las condiciones de humedad, pH, además de eliminar los productos de degradación. A medida que el gas atraviesa el lecho poroso, los contaminantes son degradados por la biomasa activa que los utiliza como fuente de nutrientes y/o energía. Los materiales usados comúnmente como soportes son

polímeros, espuma de poliuretano, cerámicas, zeolita, carbón activo o mezcla de varios materiales. Se utiliza en compuestos con constantes de Henry menores de 1 y concentraciones menores de $0,5 \text{ g m}^{-3}$ (Ramírez, 2007).

Los biofiltros percoladores son considerados como tecnologías

limpias o verdes y presentan numerosas ventajas entre las que destacan (Cabrera et al., 2011; Kennes & Thalasso, 1998): su capacidad para degradar los contaminantes a otros productos inocuos o menos contaminantes a una temperatura y presión ambientales; costes de inversión moderados; los costes de operación son relativamente bajos (teniendo en cuenta el elevado volumen de gases que se pueden tratar con bajas concentraciones de los compuestos contaminantes); se obtienen altos rendimientos de degradación en el tratamiento de un elevado número de compuestos contaminantes atmosféricos, pudiéndose tratar de forma efectiva mezclas de compuestos orgánicos e inorgánicos; buen control de la temperatura, pH y concentración de nutrientes; fácil retirada de los productos derivados de la degradación mediante purgas del medio de recirculación en el sistema.

En los últimos años se





ha llevado a cabo un gran avance en la investigación y aplicación de los biofiltros percoladores en el tratamiento de efluentes gaseosos. El grupo de investigación "Reactores Biológicos y Enzimáticos (TEP-105)" de la Universidad de Cádiz viene desarrollando, desde 1993, la línea de investigación "Biodesulfuración y Biofiltración de efluentes gaseosos", cuyo principal objetivo es proponer alternativas tecnológicas viables para la minimización de estos residuos dentro del campo de la Biotecnología Ambiental.

TRATAMIENTO DE OLORES

La generación de olores está considerada como una forma específica de contaminación atmosférica, entendiéndose por tal la presencia en el aire de sustancias y formas de energía que alteran la calidad del mismo, de modo que implique riesgos, daños o molestias graves para las personas y bienes de cualquier naturaleza.

Los olores representan uno de los problemas más complejos relacionados con la contaminación del aire dado que la percepción del olor depende del individuo. La nariz del hombre es capaz de detectar cantidades minúsculas de algunas sustancias, incluso en el intervalo de ppm y ppb (Ottengraf, 1986). Los principales compuestos responsables de los malos olores son los compuestos reducidos de azufre, tales como: sulfuro de hidrógeno (H_2S), el metilmercaptano (MM), dimetil sulfuro (DMS) y dimetil disulfuro (DMDS). El H_2S es el más común, posee un olor característico a huevos podridos y un límite de detección excesivamente bajo entre 0,0085 y 1 ppmv (Lomans et al., 2002). Otro compuesto causante de olores es el amon-

niaco (NH_3), el cual se encuentra fundamentalmente en instalaciones ganaderas. Las exposiciones a amoníaco causan principalmente irritación en las mucosas, obteniendo como resultado una sensación de quemazón en los ojos, nariz y garganta; esta sensación se puede producir a concentraciones muy bajas, desde 50 hasta 100 ppmv. Andalucía ha sido la primera Comunidad Autónoma en aprobar una legislación para tratar la contaminación del aire (Decreto 239/2011, de 12 de Julio, por el que se regula la calidad del medio ambiente atmosférico y se crea el Registro de Sistemas de Evaluación de la calidad del Aire en Andalucía), entre la que se incluye como

novedad, la contaminación por olores. En este sentido, a partir de ahora, todas aquellas industrias o empresas que generen contaminación por olores están obligadas a cumplir los límites que establece este reglamento.

Resultados a nivel de laboratorio

En los estudios a nivel de laboratorio se han empleado biofiltros percoladores desde 1 L hasta un máximo de 4,3 L, con espuma de poliuretano como soporte. Para la eliminación de H_2S se han utilizado biofiltros a pH neutro y ácido. En el sistema a pH neutro se empleó como inóculo *Thiobacillus thioparus* (Ramírez et al., 2009c), logrando



Figura 1. Biofiltro percolador anóxico empleado a escala de laboratorio



eliminar el 99,3% para concentraciones de entrada de 56 ppmv a 90 s de tiempo de residencia. En el sistema a pH ácido se empleó como inóculo *Acidithiobacillus thiooxidans* (Ramírez et al., 2009e), en este caso se logró disminuir el tiempo de residencia hasta 12-15 s para concentraciones de entrada de hasta 66 ppmv con porcentajes de eliminación mayores del 98-99% a un pH de 2,0. Igualmente se ha estudiado la eliminación DMS (Arellano-García et al., 2009) por *Thiobacillus thioparus* con una eliminación del 100% hasta cargas de 4 g DMS



m^3h^{-1} , y el efecto de la presencia de MM, DMS y DMDS (Ramírez et al., 2011b) mediante un sistema de biofiltración en doble etapa con *Acidithiobacillus thiooxidans* en un primer biofiltro y *Thiobacillus thioparus* en el segundo, obteniendo porcentajes de eliminación del 97-84%, 86-76% y 85-67% para DMS, DMDS y MM respectivamente sin disminuir la eficacia de eliminación de H_2S .

Los resultados obtenidos han permitido patentar un protocolo de inoculación de biofiltros percoladores industriales para la eliminación de compuestos reducidos de azufre en aire (Ramírez et al., 2009d).

La eliminación de amoníaco también ha sido estudiada logrando eliminar hasta 1.434 ppmv a un tiempo de residencia de 11 s con *Nitrosomonas europaea* como inóculo (Ramírez et al., 2009a). Dado que el NH_3 a veces se encuentra presente con H_2S se llevó a cabo un estudio de eliminación conjunto con *Thiobacillus thioparus* y *Nitrosomonas europaea* puesto que ambos microorganismos son neutrófilos (Ramírez et al., 2009b), logrando un 100% de eliminación para concentraciones de 230 y

129 ppmv de NH_3 y H_2S respectivamente a 60 s.

Resultados a nivel industrial

Un biofiltro percolador con un volumen de relleno de $4,5 \text{ m}^3$ (15.000 cubos de espuma de poliuretano de poro abierto; tamaño $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}$) y un diámetro de la torre de 1,65 m ha sido instalado para tratar un caudal de aire $1.100 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. El aire procede de un sala de tamiz de fangos ($900 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) y de dos espesadores de fangos ($200 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$). El biofiltro fue inoculado siguiendo el procedimiento patentado por el grupo (Ramírez et al., 2009d). El tiempo de residencia del gas es de 14,7 s y los porcentajes de eliminación se sitúan entre el 98-100%.

Este biofiltro ha sido diseñado por el grupo de investigación, siendo el montaje y operación por cuenta de la empresa de base tecnológica Konectia, S.L. con la cual el grupo mantiene una estrecha relación.

TRATAMIENTO DE BIOGÁS

Otro campo de aplicación de los biofiltros percoladores es la biodesulfuración de biogás, aunque en este caso los estudios existentes son muy escasos. El biogás es una fuente de energía renovables que puede disminuir la dependencia de los combustibles derivados del petróleo. Durante los últimos 20 años se han construido más de 5.000 biodigestores a nivel industrial en los países europeos, lo que ha originado un incremento notable en los niveles de producción de biogás. En el año 2009, se alcanzaron niveles de producción de 8,3 millones de toneladas equivalentes de petróleo (EurObserv'ER, 2010).

La composición del biogás puede variar en función de la fuente de



Figura 2. Cubos de espuma de poliuretano

procedencia; en general, sus constituyentes principales son el metano (45–75%) y el dióxido de carbono (25–50%); pero contiene trazas de otros compuestos, tales como H_2S , en concentraciones entre 100 y 20.000 ppmv (Ramírez et al., 2011a), siendo considerado este compuesto como el principal contaminante del biogás debido a su elevada toxicidad, efecto corrosivo sobre equipos electromecánicos y tuberías, la formación de óxidos de azufre durante la combustión del biogás, y, además, es el principal causante de los malos olores en los biodigestores (aunque pueden existir otros compuestos de azufre como los mercaptanos).

La eliminación biológica del H_2S contenido en el biogás ha sido estudiada principalmente bajo condiciones aerobias (Chaiprapat et al., 2011; Fortuny et al., 2008; Fortuny et al., 2007; Fortuny et al., 2011; Maestre et al., 2010; Nishimura & Yoda, 1997; Ramírez-Sáenz et al., 2009; Tomás et al., 2009), mientras que en condiciones anóxicas existen muy pocos estudios (Baspinar et al., 2011; Soreanu et al., 2008a; 2008b; 2009).

Estos procesos anóxicos utilizan bacterias autótrofas desnitrificantes capaces de crecer en ausencia de oxígeno, empleando sulfuro como aceptor final de electrones y el nitrato como donante de electrones; y presentan como principales ventajas que no requieren aireación, el

consumo de productos químicos es bajo si se emplean aguas residuales como fuente de nitrato, no hay reducción en la concentración de metano y poseen una excelente durabilidad y fiabilidad si se comparan con otros procesos.

RESULTADOS A NIVEL DE LABORATORIO

Para estudiar la biofiltración anóxica de H_2S en biogás se empleó un biofiltro percolador con un volumen útil de 2,4 L (Fig. 1) y como inóculo se utilizó el agua residual procedente de un biorreactor instalado en la planta de tratamiento de aguas residuales “Guadalete” localizada en Jerez de la Frontera (Cádiz), España. Como soporte para la inmovilización de las bacterias nitrato-reductoras, sulfuro-oxidantes (NR-SOB), y como soporte se empleo espuma de poliuretano de poro abierto (Fig. 2). Empleando $NaNO_3$ como compuesto donador de electrones.

La optimización del proceso fue alcanzada mediante el estudio del efecto de diferentes variables operacionales durante un tiempo de experimentación del biofiltro de 2 años. Los valores óptimos de operación fueron: pH entre 7,4-7,5; temperatura de 30°C; velocidad superficial del medio de recirculación entre 7-15 $m\ h^{-1}$. En este sistema el azufre elemental fue el producto principal cuando se trabajó con relaciones de nitrato consumido por gramo de azufre degradado menores de 0,4 $g\ N-NO_3^-(gS-H_2S)^{-1}$ y cuando ocurrió una sobrecarga de H_2S en el sistema, llegándose a obtener más de un 80% de azufre en ambos casos. La dosificación de nitrato óptima fue realizada de forma semi-continua empleando un sistema automático de tiempos de encendido y apagado de una bomba dosificadora.

El efecto de la presencia de MM se probó en un rango de concentraciones de entre 6,5 y 91,9 ppmv sin observarse una disminución de la eliminación anóxica de H_2S .

Bajo estas condiciones la capacidad de eliminación crítica fue de 130 $gS-H_2S\ m^{-3}h^{-1}$ ($R=99\%$); valo-





Figura 3. Biofiltro piloto instalado en la EDAR Cádiz-San Fernando

res superiores a los obtenidos por Soreanu *et al.*, (2008b; 2009), quienes reportan valores entre 9,0 y 11,8 gS-H₂S m⁻³h⁻¹, empleando biofiltros percoladores anóxicos empaquetados con fibras de plástico y roca volcánica.

Durante la operación del biofiltro fue necesario realizar labores de mantenimiento del biofiltro en dos ocasiones debido a la acumulación de azufre elemental en el soporte, lo cual provocó la colmatación del lecho. Dicho mantenimiento consistió en cambiar el 50% del soporte, por espuma de poliuretano nueva. A las 24 horas

de haber realizado estos cambios de soporte, el biofiltro mostró valores de eliminación superiores al 90%, alcanzando nuevamente un 99% a los 4 días. Esto constituye una ventaja importante del proceso, ya que evita tener que realizar paradas largas del sistema por labores de mantenimiento.

RESULTADOS A NIVEL PILOTO

Una vez estudiado el proceso de biofiltración a escala de laboratorio, el siguiente paso es optimizar este proceso a nivel de escala piloto. Para ello, se construyó un biofiltro percolador aplicando un factor de escala 100:1 a las dimensiones del equipo de laboratorio. Con esta premisa, se diseñó un equipo con una altura total de 2,1 m, un diámetro de 0,5 m y una altura de relleno de 0,85 m (Fig. 3). Un esquema de este equipo experimental, instalado en la UTE EDAR Bahía Gaditana (San Fernando, Cádiz), se muestra en la Figura 4. Como soporte para el crecimiento de los microorganismos se utilizó espuma de poliuretano de poro abierto



y este equipo está conectado a la salida de uno de los digestores anaerobios de la EDAR.

La experimentación en este equipo se centró en dos objetivos: analizar las variaciones en la capacidad de eliminación, para distintas cargas de contaminante, que se puedan producir como consecuencia del cambio de escala; y, por otro lado, obtener información suficiente para proponer un modelo de control que permita minimizar los costes energéticos y de reactivos garantizando un correcto rendimiento en la eliminación.

Desde el inicio tras la inoculación se obtuvieron porcentajes de eliminación superiores al 98%. Este hecho es muy importante, ya que indica que la población bacteriana está muy activa, aunque se debe a la biomasa que se encuentra en suspensión. No obstante se comprobó que es recomendable trabajar en estos instantes a un pH de 6,8 y una carga de alimentación de entre 40-50 gS-H₂S m⁻³h⁻¹. Una vez transcurridos los primeros días de estabilización del biofiltro (90-100 días, aproximadamente), se comenzó a aumentar la carga

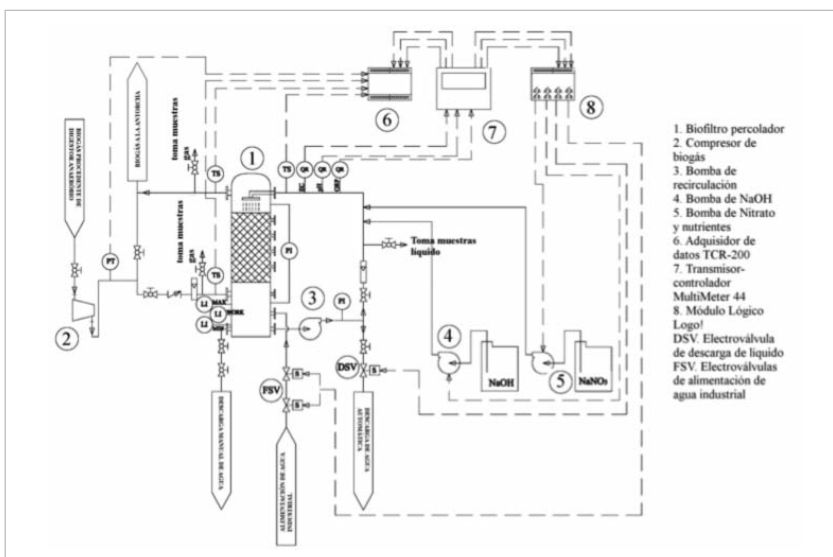


Figura 4. Esquema experimental del biofiltro a escala piloto



del sistema hasta valores de $118 \text{ gS-H}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$ obteniéndose valores de la eficacia de eliminación entre el 95–98%.

Estos resultados preliminares permiten asegurar que este tipo de procesos es adecuado para la limpieza del biogás que sale de un digester anaerobio real en una planta de depuración de aguas residuales con altos niveles de eficacia.

Como conclusión, se puede decir que la biofiltración anóxica de los gases generados en una EDAR es una técnica efectiva para la eliminación de los compuestos sulfurados presentes en éstos, comprobándose su viabilidad y versatilidad tanto a nivel de laboratorio, como de planta piloto. Los resultados obtenidos en este tipo de estudio nos permitirán aplicar esta tecnología a estos mismos gases generados en otro tipo de instalaciones, resultando en un proceso amigable medioambientalmente y de fácil aplicación.

Los resultados obtenidos en este tipo de estudio nos permiten aplicar esta tecnología a estos mismos gases generados en otro tipo de instalaciones, resultando en un proceso amigable medioambientalmente y de fácil aplicación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen al Plan Nacional de I+D+i por la financiación recibida a través de los proyectos:

BIBLIOGRAFÍA

- Arellano-García, L., Revah, S., Ramírez, M., Gómez, J.M., Cantero, D. 2009. Dimethyl sulphide degradation using immobilized *Thiobacillus thioautotrophicus* in a biotrickling filter. *Environmental Technology*, 30(12), 1273-1279.
- Baspinar, A.B., Turker, M., Hocalar, A., Ozturk, I. 2011. Biogas desulphurization at technical scale by lithotrophic denitrification: Integration of sulphide and nitrogen removal. *Process Biochemistry*, 46(4), 916-922.
- Cabrera, G., Ramírez, M., Cantero, D. 2011. Bioreactors -Design I Biofilters. in: *Comprehensive Biotechnology*, second edition, (Eds.) M.-Y. Murray, M. Butler, C. Webb, A. Moreira, B. Grodzinski, Z.F. Cui, S. Agathos, Vol. 2, Elsevier B.V., pp. 303-318.
- Chaiyaprat, S., Mardthing, R., Kantachote, D., Karnchanawong, S. 2011. Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration. *Process Biochemistry*, 46(1), 344-352.
- EurObserv'ER. 2010. Biogas Barometer. *Systèmes Solaires, le Journal des Énergies Renouvelables*, November(200), 104-119.
- Fortuny, M., Baeza, J., Gamisans, X., Casas, C., Lafuente, J., Deshusses, M., Gabriel, D. 2008. Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters. *Chemosphere*, 71, 10-17.
- Fortuny, M., Deshusses, M., Gamisans, X., Casas, C., Gabriel, D., Lafuente, F.J. 2007. High H₂S concentration abatement in a biotrickling filter: start-up at controlled pH and effect of the EBRT and O₂/H₂S supply ratio. *Proceeding of the II International Congress on Biotechniques for Air Pollution Control, A Coruña*. Universidade da Coruña. pp. 251-262.
- Fortuny, M., Gamisans, X., Deshusses, M.A., Lafuente, J., Casas, C., Gabriel, D. 2011. Operational aspects of the desulfurization process of energy gases mimics in biotrickling filters. *Water Research*, 45(17), 5665-5674.
- Kennes, C., Thalasso, F. 1998. Waste gas biotreatment technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72(4), 303-319.
- Lomans, B.P., van der Drift, C., Pol, A., Op den Camp, H.J.M. 2002. Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 59(4), 575-588.
- Maestre, J.P., Rovira, R., Álvarez-Hornos, F.J., Fortuny, M., Lafuente, J., Gamisans, X., Gabriel, D. 2010. Bacterial community analysis of a gas-phase biotrickling filter for biogas mimics desulfurization through the rRNA approach. *Chemosphere*, 80(8), 872-880.
- Nishimura, S., Yoda, M. 1997. Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber. *Water Science and Technology*, 36(6-7), 349-356.
- Otengraf, S.P.P. 1986. Exhaust Gas Purification. in: *Biotechnology. A comprehensive Treatise in 8 Volumes*, (Eds.) H.-J. Rehm, G. Reed, W. Schönborn, Vol. Volume 8. *Microbial Degradations*, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim.
- Ramírez, M. 2007. Viabilidad de un proceso para la eliminación conjunta de H₂S y NH₃

PPQ2002-00217, CTM2006-05497, CTM2009-14338-C03-02 (TECNO) y a la UTE EDAR Bahía Gaditana por permitirnos realizar la experimentación a nivel de planta piloto.

contenido en efluentes gaseosos. in: *Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente*, Vol. Doctor por la universidad de Cádiz, University of Cádiz. Puerto Real (Cádiz), pp. 281.

Ramírez, M., Almenglo, F., Fernández, M., Gómez, J.M., Cantero, D. 2011a. Bio-desulphurisation of H₂S-bearing industrial gas streams. in: *Biohydrometallurgical Processes: A practical approach*, (Eds.) L. Gonzaga, D. Monteiro, C.E. Gomes, CETEM/MCTI. Rio de Janeiro, Brazil.

Ramírez, M., Fernández, M., Granada, C., Le Borgne, S., Gómez, J.M., Cantero, D. 2011b. Biofiltration of reduced sulphur compounds and community analysis of sulphur-oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*, 102(5), 4047-4053.

Ramírez, M., Gómez, J.M., Aroca, G., Cantero, D. 2009a. Removal of ammonia by immobilized *Nitrosomonas europaea* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Chemosphere*, 74(10), 1385-1390.

Ramírez, M., Gómez, J.M., Aroca, G., Cantero, D. 2009b. Removal of hydrogen sulfide and ammonia from gas mixtures by co-immobilized cells using a new configuration of two biotrickling filters. *Water Science & Technology*, 59(7), 1353.

Ramírez, M., Gómez, J.M., Aroca, G., Cantero, D. 2009c. Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioautotrophicus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Bioresource Technology*, 100(21), 4989-4995.

Ramírez, M., Gómez, J.M., Cantero, D. 2009d. Procedimiento de inoculación en biofiltros percoladores industriales. B01D 53/84; D01D 53/85 ed, Vol. ES2343297, University of Cádiz. Spain, pp. 13.

Ramírez, M., Gómez, J.M., Cantero, D., Paca, J., Halecky, M., Kozliak, E.I., Sobotka, M. 2009e. Hydrogen sulfide removal from air by *Acidithiobacillus thiooxidans* in a trickle bed reactor. *Folia Microbiologica*, 54(5), 409-414.

Ramírez-Sáenz, D., Zarate-Segura, P.B., Guerrero-Barajas, C., García-Peña, E.I. 2009. H₂S and volatile fatty acids elimination by biofiltration: Clean-up process for biogas potential use. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 1272-1281.

Soreanu, G., Béland, M., Falletta, P., Edmonson, K., Seto, P. 2008a. Investigation on the use of nitrified wastewater for the steady-state operation of a biotrickling filter for the removal of hydrogen sulphide in biogas. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 7(5), 543-552.

Soreanu, G., Béland, M., Falletta, P., Edmonson, K., Seto, P. 2008b. Laboratory pilot scale study for H₂S removal from biogas in an anoxic biotrickling filter. *Water Science & Technology*, 57(2), 201-207.

Soreanu, G., Beland, M., Falletta, P., Ventresca, B., Seto, P. 2009. Evaluation of different packing media for anoxic H₂S control in biogas. *Environmental Technology*, 30(12), 1249-1259.

Tomás, M., Fortuny, M., Lao, C., Gabriel, D., Lafuente, F., Gamisans, X. 2009. Technical and economical study of a full-scale biotrickling filter for H₂S removal from biogas. *Water Practice & Technology*, 4(2), 026.

