



Desulfuración de biogás mediante biofiltración anóxica

Almengló, F., Brito, J., Cano, P., Ramírez, M. y Cantero, D.
Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos
Universidad de Cádiz | www.uca.es



La búsqueda y aprovechamiento de fuentes renovables de energía tiene un gran interés tanto social como económico. El biogás generado en vertederos o en digestores anaeróbicos localizados en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) posee un gran potencial como recurso para la producción de energía eléctrica y calor en motores de cogeneración o incluso, tras su depuración y reducción de la concentración de dióxido de carbono (“upgrading”), puede ser usado como combustible para vehículos, inyectado en redes de gas natural o usado como carburante en pilas de combustible (Ramírez et al. 2015). Por tanto, el aprovechamiento del biogás permite reducir el consumo de combustibles convencionales derivados del petróleo. A día de hoy, existen leyes internacionales que reconocen al biogás como una fuente de energía vital para reducir la dependencia energética de la Unión Europea, como es la Directiva del Parlamento Europeo 2009/28/EC del 23 de abril. La composición del biogás depende íntimamente de la procedencia y características del residuo del cual procede, siendo originado a partir de la degradación en condiciones anaeróbicas de materia orgánica compleja. Los productos finales del proceso fermentativos son, principalmente, metano (CH_4) (35–70 %) y dióxido de carbono (CO_2)



(15–50 %). No obstante, también están presentes otros compuestos en concentraciones mucho menores, tales como: hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, sulfuro de hidrógeno, amoníaco, monóxido de carbono, compuestos orgánicos volátiles, siloxanos y siloxanos. El principal compuesto minoritario que imposibilita la mayoría de las aplicaciones es el sulfuro de hidrógeno (H_2S). Su presencia es indeseable por sus efectos nocivos para la salud y por ser un gas corrosivo que en presencia de agua provoca corrosión en compresores, tanques de almacenamiento de gas y motores. Además, su combustión genera óxidos de azufre (SO_x) altamente tóxicos y nocivos para el medio ambiente, al ser uno de los responsables de la lluvia ácida.

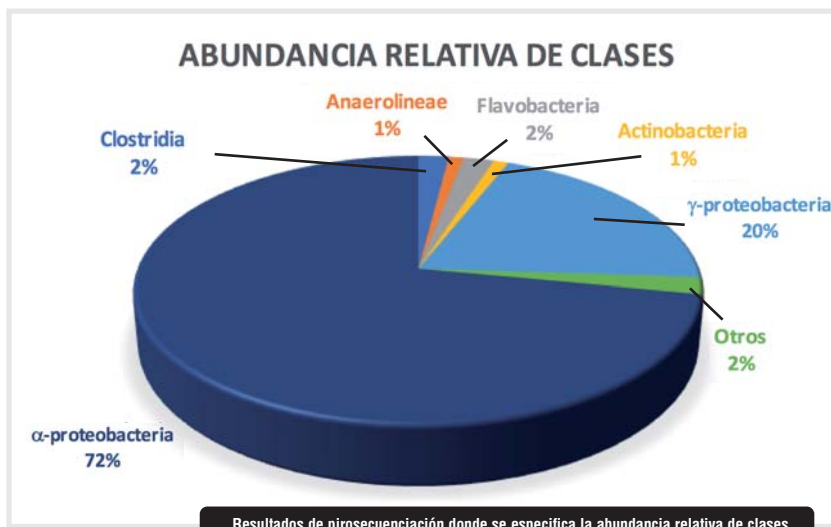
Para la desulfuración de biogás pueden emplearse tecnologías físico-químicas, biológicas o la combinación de ambas. Las tecnologías físico-químicas poseen un alto coste de instalación y mantenimiento; el uso de tecnologías biológicas permite utilizar condiciones suaves de presión, temperatura y pH, un menor uso de reactivos químicos, y evitando la producción de efluentes líquidos. En resumen, las tecnologías biológicas para la eliminación de compuestos azufrados presentes en el biogás son más económicas y menos contaminantes que las físico-químicas. Una gran variedad de microorganismos pueden llevar a cabo la desulfuración biológica del biogás. Entre ellos, los más estudiados y utilizados, son los que corresponden a especies bacterianas quimiótroficas. Éstos utilizan el carbono inorgánico procedente del CO_2 presente en el biogás como fuente de carbono (autótrofos), los compuestos reducidos de azufre como fuente de energía y el oxígeno (aerobios) u otras especies como son el nitrato o el nitrito (anóxicos) como aceptores de electrones. Por otra parte, se han descrito la existencia de microalgas capaces de la



asimilación del sulfuro como fuente de energía, como *Chlorella vulgaris*. También han sido descritas bacterias fotoautótrofas, como *Chlorobium limicola*, capaces de la oxidación de sulfuro a azufre elemental aeróbicamente, mediante la reacción fotosintética de van Niel (Syed & Henshaw, 2003).

La biodesulfuración de biogás requiere el uso de tecnologías que posibiliten el íntimo contacto entre las fases gas y lí-

quida. Un biofiltro percolador consiste, al igual que los biofiltros convencionales, en un reactor de lecho fijo, pero en este caso el material de soporte para el desarrollo de la biopelícula es siempre sintético. A través del lecho, la fase gas pasa en flujo paralelo o contracorriente con la fase líquida que percola el lecho. Los contaminantes se absorben y difunde a través de la fase líquida hasta la biopelícula, en donde ocurre la biodegradación. Es-



Resultados de pirosecuenciación donde se especifica la abundancia relativa de clases



tos equipos toleran mayores cargas de contaminante, debido a la mayor actividad que se genera en la biopelícula. La fase líquida permite la difusión de nutrientes y reactivos y la retirada de productos de reacción que puedan llegar a ser tóxicos o inhibidores para la población desarrollada en la biopelícula. La fase líquida es de fácil acceso, facilitando la medida y control de ciertos parámetros de gran importancia, como pueden ser el pH, nutrientes, compuestos tóxicos intermedios (nitrito) o finales de la reacción (sulfato). Varios autores han descrito el uso de biofiltros percoladores para la desulfuración de biogás, tanto en condiciones aerobias (Rodríguez et al. 2013) como en condiciones anóxicas (Almenglo et al., 2016a, 2016b, 2016c; Fernández et al., 2014). El uso de sistemas anóxicos posee ciertas ventajas sobre los sistemas aerobios, como son: la reducción de los riesgos de explosión, al evitar la mezcla de metano con aire; la nula dilución del biogás y una mayor transferencia de materia para el nitrato, frente a la obligada absorción de oxígeno en los sistemas aerobios (Fernández et al. 2014).

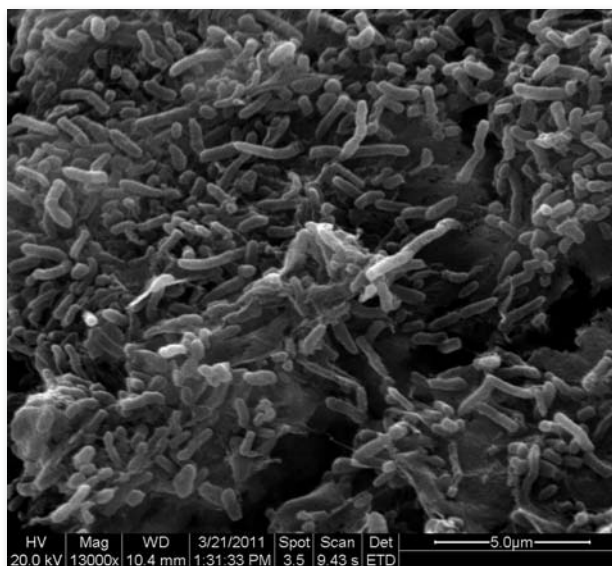
En los biofiltros anóxicos para la eliminación de sulfuro de hidrógeno de biogás ocurren los procesos de desulfuración y de desnitrificación de forma simultánea. La oxidación del sulfuro de hidrógeno ocurre a partir de dos etapas en serie, en la primera se produce la oxidación parcial a azufre elemental, para en una segunda etapa oxidarse éste totalmente a sulfato (Mora et al. 2014). La desnitrificación es también un proceso multietapa en el que el producto final de reacción es nitrógeno gaseoso, y como intermedio de reacción se produce nitrito, éste a concentraciones altas puede resultar inhibitorio para los microorganismos.

Desde el año 1993 el grupo de investigación "Reactores Biológicos y Enzimáticos (TEP-105)" de la Universidad de Cádiz (UCA) ha estado desarrollando procesos biológicos para llevar a cabo la desulfuración del biogás. En el último proyecto del Plan Nacional de I+D+i "Monitorización, modelización y control para la optimización de biofiltros percoladores de desulfuración anóxicos y aerobios (CTM2012-37927-C03-03)" se ha llevado a cabo un estudio conjunto entre tres universidades: Universidad Autónoma de Barcelona (UAB), Universidad Politécnica de

sodio comercial (HQ U, 99%), por tanto, la búsqueda de fuentes alternativas es un aspecto importante para reducir los costes de operación. Al mismo tiempo se han ensayado estrategias para minimizar el efecto y/o acumulación de azufre elemental en el sistema. Una estrategia podría ser la oxidación total a sulfato, sin embargo, para llevar a cabo la oxidación total a sulfato es necesario trabajar con altas concentraciones de nitrato en el medio, aumentando su consumo. Además, en este caso, se produce un descenso del pH del líquido de recirculación por lo que es

necesario aumentar también el consumo de base para poder controlar el pH. En cambio, la oxidación a azufre elemental no afecta al pH, ya que es insoluble, aunque puede producirse su acumulación sobre el soporte provocando la obstrucción del equipo. Está demostrado que en cultivo sumergido, la relación entre la velocidad de producción de azufre elemental y sulfato depende de la disponibilidad de nitrato y concentración de sulfuro en la biopelícula. Así pues, se ha verificado que en los biofiltros percoladores usando

nitrato como aceptor de electrones el porcentaje de sulfato generado aumentaba linealmente respecto a la ratio molar nitrato:sulfuro (N:S) (Fernández et al. 2014; Almenglo et al., 2016c). No obstante, en momentos de estrés, como puede ser la falta de nutrientes, aumento de carga y/o pH, también se obtiene una menor producción de sulfato (Almenglo et al., 2016a). Poder dirigir el producto de reacción posee un gran interés ya que función de las características y/o condiciones del sistema será conveniente la producción de azufre elemental o sulfato.



Microscopía electrónica de barrido (SEM) de microorganismos de un biofiltro

Cataluña (UPC) y la Universidad de Cádiz (UCA). Los estudios realizados en la UCA se han centrado en la desulfuración anóxica tanto a escala de laboratorio, como a escala piloto. A continuación, se resumen los principales resultados obtenidos sobre:

INCORPORACIÓN DE NUEVAS FUENTES DE NITRATO Y NUTRIENTES

La fuente de nitrato que empleamos en los estudios previos fue nitrato de



Se construyó un biofiltro percolador a escala de laboratorio para poder ahondar en el estudio de la influencia de la ratio N:S sobre la producción e azufre elemental e identificar problemas operacionales que puedan aparecer después de largos periodos de operación, así como la determinación de costes y la frecuencia de las labores de mantenimiento del sistema. Así pues, se evaluó la influencia de la ratio N:S y la velocidad de percolación del líquido en la eficacia de eliminación y la producción de sulfato (Cano et al. 2015). Se encontró que la velocidad de percolación del líquido tiene gran influencia para cargas de entrada de sulfuro de hidrógeno elevadas (por encima de $115 \text{ gS m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) ya que provoca una mejor distribución del nitrato por el lecho, mejorando la eficiencia de eliminación. Se alcanzó porcentajes de producción de azufre mayores del 98% para ratios N:S por debajo de la estequiométrica teórica ($0,4 \text{ mol mol}^{-1}$). El porcentaje de eliminación de sulfuro de hidrógeno estuvo comprendido entre el 92 y el 97%, fue dependiente de la ratio N:S alimentada y se mostró independiente de la carga de entrada. Con respecto a la capacidad máxima de eliminación alcanzada esta fue superior a los estudios previos realizados, siendo de $282 \text{ gS m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (97,5% de eliminación, tiempo de residencia de 164 s y concentración de entrada de sulfuro de hidrógeno de 10.000 ppm_v). Para concentraciones de sulfuro de hidrógeno menores (hasta 2.000 ppm_v) fue posible mantener la eliminación por encima del 96,2% con tiempos de residencia de hasta 32 segundos (Cano et al. 2015).

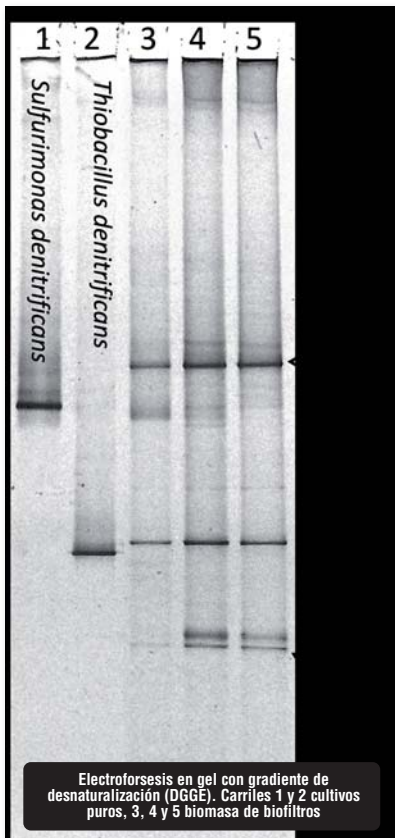
ELMINACIÓN SIMULTÁNEA DE AMONIO Y SULFURO DE HIDRÓGENO

Al mismo tiempo se han obtenido buenos resultados en la eliminación simultánea de efluentes líquidos ricos



en amonio y del sulfuro de hidrógeno presente en el biogás. La eliminación simultánea se ha llevado a cabo mediante el uso de un biorreactor de nitrificación acoplado al biofiltro percolador. En el biorreactor de nitrificación se lleva a cabo el tratamiento del efluente rico en amonio para producir nitrato y/o nitrito, efluente que será posteriormente alimentado al biofiltro

percolador. Las ventajas de este sistema son muchas dado que se lleva a cabo el tratamiento simultáneo de dos efluentes y la desulfuración no precisa del uso de nitrato químico. En el estudio llevado a cabo ha permitido comprobar la viabilidad de dicho sistema ya que el rendimiento del biofiltro no se ha visto afectado por el uso del nitrato generado biológicamente,



este era un riesgo importante ya que además del nitrato se alimentan biomasa nitrificante. Se alcanzó un 96,5% de eliminación de sulfuro de hidrógeno para una carga de entrada de $115 \text{ g S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a un tiempo de re-

sidencia del gas de 164 segundos (Cano et al. 2016b).

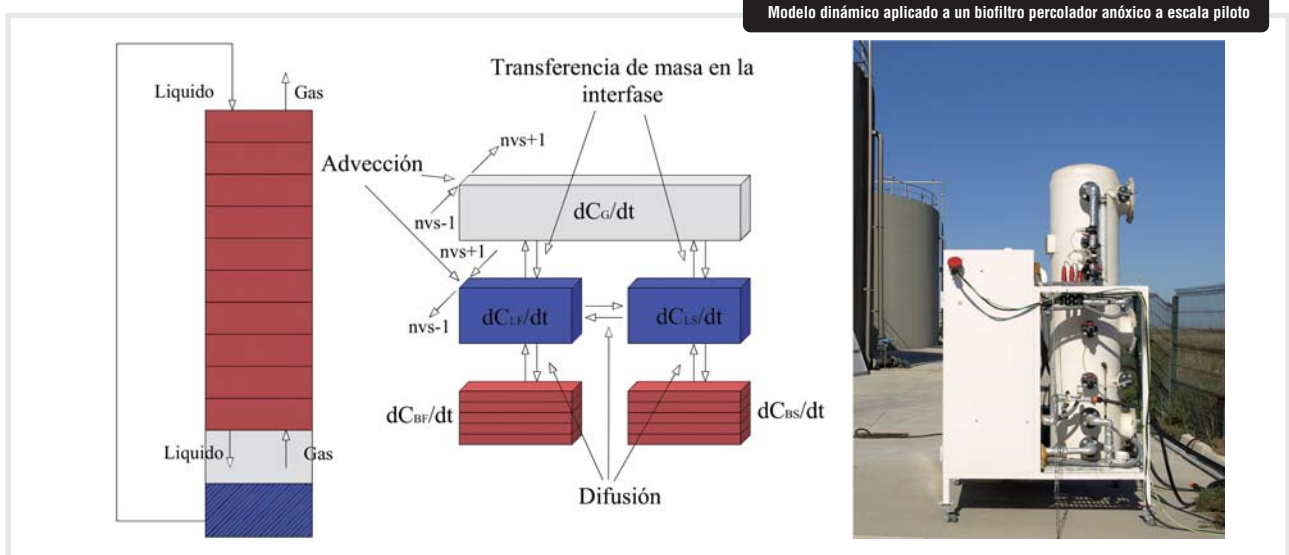
Estos resultados son de gran interés dado que podría ser fácilmente escalable al encontrarse fácilmente efluentes ricos en amonio junto a plantas productoras de biogás, tales como: aguas de rechazo del equipo de espesado de lodos anaerobios, lixiviados de vertederos, purines, etc. En este sentido el grupo de investigación continuara trabajando en esta línea con la financiación recibida con en el proyecto del Plan Nacional de I+D+i "Revalorización del biogás de vertedero mediante un sistema biológico integrado" (CTM2016-79089-R). El objetivo de este nuevo proyecto será la producción de biometano enriquecido (>95 vol.%) llevando a cabo la integración de tres bioprocesos: nitrificación, desulfuración anóxica y captura de CO_2 mediante microalgas.

MODELIZACIÓN Y CONTROL EN LOS SISTEMAS BIOLÓGICOS DE TRATAMIENTO DE GASES

Los modelos dinámicos proporcionan información de cómo evolucionan las condiciones y las variables del sistema y pueden describir y predecir es-

tados transitorios. Éstos periodos ocurren frecuentemente en la industria (periodos de arranque y paradas, variaciones en las concentraciones de entrada, etc.). En estos modelos los cambios en las condiciones se describen mediante el empleo de un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales. Así pues, el desarrollo de un modelo matemático dinámico permite obtener un mejor entendimiento de los mecanismos que ocurren en el proceso biológico y permite identificar qué parámetros son más influyentes en su operación. Además, si el modelo está bien calibrado y validado, permite obtener la respuesta del sistema ante diferentes condiciones de operación, minimizando el tiempo requerido y evitando costosas modificaciones del sistema. Por lo tanto, los modelos dinámicos permiten la simulación y optimización de diferentes estrategias de control evitando la modificación y uso del sistema real.

A partir de los datos experimentales previos, se ha desarrollado un modelo matemático dinámico (Almenglo et al., 2016b) que describe la evolución de las principales especies envueltas en un biofiltro percolador anódico. El modelo desarrollado predice los perfiles





Limpieza del azufre retenido en el soporte cambiando el modo de flujo

de concentración a lo largo de la altura del lecho y en la biopelícula, en función de las condiciones de operación. Además, ha sido una herramienta poderosa para el estudio de diferentes estrategias de control y disminución de costes operacionales.

La aplicación a nivel industrial de los biofiltros percoladores anóxicos requiere el diseño y optimización de estrategias de control para reducir los costes de adquisición de nitrato (en caso de utilizar nitrato químico), reduciendo la cantidad de nitrato gastado y purgado. Además, al mismo tiempo es importante asegurar que la concentración de salida de sulfuro de hidrógeno sea adecuada a los requerimientos de aplicación. Se propusieron una serie de estrategias de control en el modo de dosificación de nitrato (continuo o discontinuo), en el caudal de alimentación de biogás (constante o manipulable) y en dos variables de control: concentración de sulfuro en el líquido y concentración de sulfuro de hidrógeno en la corriente gaseosa de salida (Almenglo et al. 2016b). El modo de control de las variables manipuladas puede ser: on-off, proporcional (P), proporcional e integral (PI) y proporcional, integral y de-

derivativo (PID). El control PID es ampliamente usado en la industria ya que permite mantener estable el sistema ante perturbaciones no predichas. En estos sistemas de control las modificaciones en una variable de salida (variable controlada) provocan la modificación de la variable modificada. El otro gran tipo de control ampliamente utilizado es el control anticipado, en este tipo de control la variación en una variable de entrada (variable controlada) repercute en una modificación de la variable modificada. Este control actúa antes de que se produzca la desviación en la salida, pero requiere un buen conocimiento del proceso y de las posibles perturbaciones que puedan manifestarse.

Se ha publicado el uso de un sistema de control realimentado para el control de un biofiltro percolador anóxico a escala de laboratorio (Brito et al. 2016). Se evaluaron tres modos de control de variables: P, PI y PID; y tres modos de ajuste de los parámetros del PID. Se utilizó como variable controlada la concentración de salida de sulfuro de hidrógeno de la fase gas y como variable manipulada el caudal de dosificación de nitrato. Los controladores PI y PID ajustados mediante los métodos de Ziegler-

Nichols de oscilación mantenida y A.M.I.G.O. ("Approximate M-constrained Integral Gain Optimization") fueron capaces de controlar la concentración de salida de sulfuro de hidrógeno de forma estable, consiguiendo que el sistema ajustara automáticamente la concentración de salida a 100 ppm_v y 25 ppm_v. La concentración límite de trabajo de los motores de combustión de biogás es muy superior a 200 ppm_v, y a 25 ppm_v sería viable el uso en una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) mediante un simple pretratamiento con zeolitas (Papurello et al., 2014). Consecuentemente, se ha demostrado como un control realimentado es una buena alternativa a los métodos descritos anteriormente: dosificación manual, programada y controlada por ORP

ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA (ACV)

El impacto ambiental de la tecnología de biofiltración anóxica de biogás no ha sido analizado hasta el momento. Una técnica ampliamente utilizada para evaluar los aspectos e impactos ambientales de un producto, proceso o actividad es el análisis de ciclo de vida. Esta he-



La herramienta permite realizar estudios comparativos entre tecnologías y la determinación de qué etapas del ciclo de vida del proceso contribuye más al impacto ambiental, con objeto de facilitar la toma de decisiones sobre mejoras ambientales del proceso. Los análisis de ciclo de vida se realizan siguiendo los estándares UNE-ISO 14040 y 14044. Se ha empleado esta técnica para el análisis y comparación de diversas tecnologías para la eliminación de olores. Por ejemplo, Alfonsín et al. (2015) realizaron una comparativa de distintas tecnologías de eliminación de olores, incluyendo biofiltros y biofiltros percoladores, usando el análisis de ciclo de vida; el peor escenario que encontraron fue el uso de carbón activado (en términos de su impacto sobre el cambio climático).

Hemos realizado un estudio comparativo, mediante el análisis de ciclo de vida, del impacto ambiental de cuatro tecnologías de desulfuración de biogás

y un quinto escenario que contempla su combustión sin la desulfuración previa (Cano et al. 2016a). Dos de estas tecnologías son biológicas: biofiltros percoladores anóxicos y aerobios; y dos físico-químicas: absorbentes químicos y filtros con carbón activo impregnado. En términos generales, las tecnologías biológicas son más favorables teniendo en cuenta el impacto ambiental. Como base de cálculo se utilizó una estación depuradora de aguas residuales equipada con digestión anaerobia capaz de producir $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ de biogás, con una concentración de sulfuro de hidrógeno de 3.000 ppm_V y una vida útil de los sistemas de 20 años. Respecto a su impacto sobre el cambio climático (en emisiones de dióxido de carbono equivalentes) los biofiltros percoladores anóxicos pueden reducir su impacto hasta valores por debajo de 7 kg CO_2 por kg de sulfuro de hidrógeno tratado; cuando el nitrato utilizado se produce

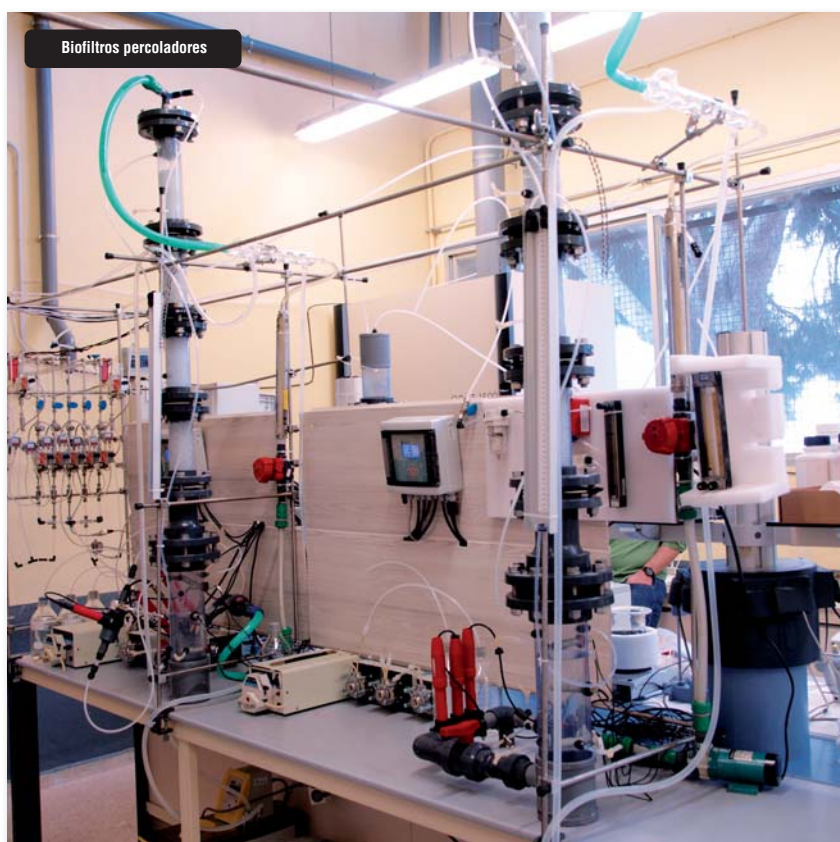
en la propia estación depuradora de aguas residuales. Este hecho es más interesante al compararlo con las tecnologías químicas que emiten entre 27 y 40 kg CO_2 por kg de sulfuro de hidrógeno tratado. Al mismo tiempo, este estudio, permite llegar a la conclusión de que los procesos biológicos son más rentable económicamente que los físico-químicos; como ejemplo el coste por kg de sulfuro de hidrógeno es de $3,5 \text{ €}$ utilizando un biofiltro percolador anóxico (entre 3 y 24 veces más económico que las tecnologías físico-químicas).

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen al Plan Nacional de I+D+i por la financiación recibida a través del proyecto CTM2012-37927-C03/FEDER "Monitorización, modelización y control para la optimización de biofiltros percoladores de desulfuración anóxicos y aerobios".

REFERENCIAS

- Alfonsín, C., Lebrero, R., Estrada, J.M., Muñoz, R., Kraakman, N.J.R. Feijoo, G., 2015. Selection of odour removal technologies in wastewater treatment plants: A guideline based on Life Cycle Assessment. *Journal of Environmental Management*, 149, pp.77–84.
- Almenglo, F., Bezerra, T., Lafuente, J., Gabriel, D., Ramírez, M., Cantero, D., 2016a. Effect of gas-liquid flow pattern and microbial diversity analysis of a pilot-scale biotrickling filter for anoxic biogas desulfurization. *Chemosphere*, 157, pp.215–223.
- Almenglo, F., Ramírez, M., Gómez, J.M., Cantero, D., Gamisans, X., Dorado, A.D., 2016b. Modeling and control strategies for anoxic biotrickling filtration in biogas purification. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91, pp.1782–1793.
- Almenglo, F., Ramírez, M., Gómez, J.M., Cantero, D., 2016c. Operational conditions for start-up and nitrate-feeding in an anoxic biotrickling filtration process at pilot scale. *Chemical Engineering Journal*, 285(1), pp.83–91.
- Brito, J. Almenglo, F., Ramírez, M., Gómez, J.M., Cantero, D., 2016. Feedback control of H_2S





concentration in an anoxic biotrickling filter. in 1st International Conference on Bioenergy & Climate Change. June 6-7. Soria, Spain. pp. 86-97

Cano, P. Colón, J., Ramírez, M., Lafuente, J., Gabriel, D., Cantero, D., 2016a. Life cycle assessment of biogas desulfurization by different technologies to valorize the biogas potential energy in sewage plants. in 1st International Conference on Bioenergy & Climate Change. June 6-7. Soria, Spain. pp. 202-214

Cano, P., Brito, J. Almenglo, F., Ramírez, M., Gómez, J.M., Cantero, D., 2015. Optimization of nitrate dosage in anoxic biotrickling filters for biogas desulfurization. in 7th International conference on biotechniques for air pollution control. September 2-4. Gent, Belgium. pp. 183-192

Cano, P., Brito, J. Almenglo, F., Ramírez, M., Gómez, J.M., Cantero, D., 2016b. Simultaneous ammonium removal from ammonium-rich water and biogas desulfurization. in 1st International Conference on Bioenergy & Climate Change. June 6-7. Soria, Spain. pp. 228

Fernández, M., Ramírez, M., Gómez, J.M., Cantero, D., 2014. Biogas biodesulfurization in an anoxic biotrickling filter packed with open-pore polyurethane foam. Journal of Hazardous Materials, 264, pp.529-535.

Mora, M. Fernandez, M., Gomez, J.M., Cantero, D., Lafuente, J., Gamisans, X., Gabriel, D., 2014. Kinetic and stoichiometric characterization of anoxic sulfide oxidation by SO-NR mixed cultures from anoxic biotrickling filters. Applied Microbiology and Biotechnology, 99(1), pp.77-87.

Papurello, D. Borchellini, R., Bareschino, P., Chiodo, V., Freni, S., Lanzini, A., Pepe, F., Ortigosa, G.A., Santarelli, M., 2014. Performance of a Solid Oxide Fuel Cell short-stack with biogas feeding. Applied Energy, 125, pp.254-263.

Ramírez, M., Gómez, J.M., Cantero, D., 2015. Biogas: Sources, Purification and Uses. In U. C. Sharma, S. Kumar, & R. Prasad, eds. Hydrogen and Other Technologies. USA: Studium Press LLC, pp. 296-323.

Rodríguez, G. Dorado, A.D., Fortuny, M., Gabriel, D., Gamisans, X., 2013. Biotrickling filters for biogas sweetening: Oxygen transfer improvement for a reliable operation. Process Safety and Environmental Protection, 92, pp.261-268.

Syed, M., Henshaw, P.F., 2003. Effect of tube size on performance of a fixed-film tubular bioreactor for conversion of hydrogen sulfide to elemental sulfur. Water Research, 37(8), pp.1932-1938.



- **Separa**
- **Homogeneiza**
- **Macera**
- **Alimenta**

Alimentación de digestores con materias primas adecuadamente tratadas

PreMix[®]: Todo es posible!

Combinación única de cuatro etapas para una alimentación eficiente de digestores

Desarrollado para el tratamiento de una gran variedad de cosustratos, desde residuos de alimentación o vegetales a fuentes renovables secas, como paja o hierba.

- Trata diversas materias primas sólidas, convirtiéndolas en una suspensión orgánica homogénea
- Separa cuerpos extraños y macera sólidos y fibras como paso previo a la unidad de bombeo
- Unidad compacta y de fácil integración
- Alimenta varios digestores con sustratos adecuadamente tratados

Contacto: Vogelsang S.L. • vogelsang.es
info@vogelsang.es • +34 977 60 67 33