



Dessulfurização com carvão ativado e óxido de ferro para aproveitamento energético do biogás

Djema Maria Cristiano¹, Isabela da Cruz Bonatto¹, Hugo Rodhen Becker¹, Armando Borges de Castilhos Junior¹, Paulo Belli Filho¹

¹Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/ Universidade Federal de Santa Catarina
(djemacristiano@yahoo.com.br)

Resumo

O biogás é uma fonte de energia renovável versátil, entretanto, o seu aproveitamento encontra-se condicionado pela presença de contaminantes que dificultam o processo e acarretam dispendiosos custos de manutenção. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é o contaminante mais perigoso, tóxico e corrosivo presente no biogás e, portanto, sua remoção segura e eficiente é fundamental para qualquer aplicação energética. O objetivo deste artigo é avaliar a adsorção de H_2S em carvão ativado e óxido de ferro para fins de purificação de biogás em sistemas de conversão de energia. Os testes foram realizados em escala laboratorial com a injeção de uma mistura sintética de H_2S (balanço em N_2) em uma coluna contendo carvão ativado granular ou óxido de ferro granular. Os resultados demonstram que o carvão ativado possui melhor desempenho na dessulfurização quando comparado ao óxido de ferro, apresentando maiores períodos com eficiência de remoção acima de 90%, o que pode ser mais interessante para processos de purificação de biogás.

Palavras-chave: Adsorção de H_2S . Carvão ativado. Óxido de ferro.

Área Temática: Energia e energias renováveis.

Desulfurization with activated carbon and iron oxide for biogas energy recovery

Abstract

Biogas is a versatile renewable energy source, however, its use is conditioned by the presence of contaminants which hinder the process and cause expensive maintenance costs. Hydrogen sulfide is the most dangerous, toxic and corrosive component of biogas. Therefore, the safe and efficient H_2S removal is a key part for any biogas recovery. This paper aims to evaluate the H_2S adsorption on activated carbon and iron oxide for biogas purification in energy conversion systems. Tests were conducted in laboratory scale with injection of synthetic mixture of H_2S (balanced in N_2) into a column containing granular activated carbon or granular iron oxide. Results demonstrate that the activated carbon has better desulfurization performance when compared to iron oxide. The activated carbon shows longer periods with removal efficiency higher than 90%, which can be more interesting for biogas purification processes.

Keywords: H_2S adsorption. Activated carbon. Iron oxide.

Theme Area: Energy and renewable energy.



1 Introdução

Nos últimos anos, o aumento da sensibilidade pública pelas questões ambientais e energéticas tem conduzido para a promoção de fontes renováveis de energia (LAR; XIUJIN; 2009). Neste contexto, o biogás é uma alternativa competitiva para produção de energia em relação a sua eficiência e impactos ambientais. Além de ser um combustível atraente pelo relativo poder calorífico, a utilização do biogás como fonte de energia minimiza os efeitos de emissão de gases de efeito estufa (PERSSON et al., 2006).

O biogás é formado durante a degradação anaeróbia da matéria orgânica, sendo que as suas principais fontes primárias de produção incluem estações de tratamento de esgoto doméstico e industrial, aterros sanitários, digestores de resíduos animais e vegetais. Este combustível renovável é composto principalmente por metano e dióxido de carbono, mas contém, ainda, uma pequena quantidade de poluentes, como H_2S , amônia, siloxanos e vapor d'água (LINDBERG; WELLINGER, 2000; RASI et al., 2011).

O biogás é uma fonte de energia versátil que pode ser empregada na geração de eletricidade e calor, como combustível para veículos, como fonte de hidrogênio para células a combustível, ou ainda ser introduzido na rede de gás natural. Entretanto, o uso do biogás como fonte de energia encontra-se condicionado pela presença de contaminantes que dificultam o processo e que acarretam dispendiosos custos de manutenção e interrupções na operação, o que, conseqüentemente, diminui os benefícios associados à valorização deste gás (WEILAND, 2010). O sulfeto de hidrogênio é o mais perigoso, tóxico e corrosivo dos contaminantes, e a sua remoção é uma necessidade para qualquer eventual utilização do biogás (MONTELEONE et al., 2011).

Existem muitos métodos para a dessulfurização do biogás, os quais envolvem processos físicos, químicos ou biológicos. Atualmente, a adsorção é reconhecida como a tecnologia mais comumente aplicada para alcançar baixos níveis de H_2S no biogás. Sendo que, a adsorção por óxido de ferro é um dos métodos mais antigos utilizados na dessulfurização, com possibilidade de boas eficiências e recuperação da matriz adsorvente (ZICARI, 2003). Já o carvão ativado, um dos mais versáteis adsorventes conhecidos, vem se mostrando extremamente eficiente na remoção de H_2S , com concentrações resultantes menores que 5 ppm (HERNANDEZ et al., 2011).

Apesar do grande potencial para dessulfurização do biogás, o uso do óxido de ferro e do carvão ativado ainda está limitado por alguns inconvenientes. Entre as desvantagens apresentadas por estes adsorventes, o alto custo de operação é a mais significativa. Isto porque a baixa vida útil destes materiais, dada pela rápida saturação do meio, acarreta grande demanda de adsorvente (RYCKEBOSCH et al., 2011).

O carvão ativado e o óxido de ferro já são disponíveis comercialmente por diversos fabricantes, sendo ambos destinados à dessulfurização de gases. No entanto, pesquisas ainda estão sendo conduzidas a fim de otimizar a eficiência de remoção de H_2S e maximizar a vida útil desses meios adsorventes. O estudo destas tecnologias é fundamental para reduzir os custos de purificação do biogás e, assim, contribuir para a viabilidade técnica, econômica e ambiental da sua valorização energética.

Deste modo, este artigo tem como objetivo avaliar a adsorção de H_2S em óxido de ferro e carvão ativado, para fins de purificação de biogás em sistemas de conversão de energia.

2 Metodologia

A avaliação da adsorção de H_2S em Carvão Ativado Granular (CAG) e Óxido de Ferro Granular (OFG) foi realizada a partir de testes de bancada com mistura sintética de H_2S (balanço em N_2). O CAG utilizado é comercializado por fabricante nacional com o propósito



de dessulfurização de gases. Já o OFG utilizado é um subproduto oriundo do processo de ustulação da pirita carbonosa, que objetiva a obtenção de ácido sulfúrico – H_2SO_4 . O resíduo deste processo é um material pulverulento que foi pelletizado, e que tem em sua composição 98% de óxido de ferro. Vale ressaltar que, os materiais adsorventes analisados neste artigo foram selecionados considerando a simplicidade do processo, a facilidade no manuseio, bem como, o acesso economicamente viável (Figura 1).

Figura 1 – Fotografias dos materiais utilizados: (A) Carvão ativado granular e (B) Óxido de ferro granular



As características principais do óxido de ferro e do carvão ativado utilizados nos testes de bancada estão dispostas na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Caracterização dos meios adsorventes

Meio	Carvão ativado	Óxido de ferro
Origem	Nacional	Nacional
Matéria prima	Casca de côco (vegetal)	Subproduto da ustulação da pirita carbonosa
Granulometria	2 a 3,5 mm	2 a 4,76 mm

Com o objetivo de se determinar a capacidade de remoção de H_2S e o tempo de saturação dos meios escolhidos, uma vazão de gás sintético, contendo concentração de sulfeto de hidrogênio igual a 200 ppmv e balanço em N_2 , foi introduzida em uma coluna preenchida com CAG ou OFG. Foram, então, medidas as concentrações de H_2S na saída da coluna, ao longo do tempo, a fim de calcular qual a quantidade deste poluente que foi adsorvida pelo material. A saturação do meio era considerada no momento em que a concentração de saída de H_2S da coluna se igualava, aproximadamente, à concentração de entrada. Curvas de adsorção foram feitas considerando a relação C_s/C_o (Concentração de saída, medida pelo aparelho/ Concentração inicial – 200 ppmv H_2S), ao longo do tempo.

Durante o experimento, o fluxo de gás foi injetado pela base, sendo ajustado através de reguladores de pressão (manômetro) e válvulas de ajuste fino de um rotâmetro, com faixa de medição de 0 – 100 $NL.h^{-1}$, que realizou o controle da vazão do experimento. A medição dos gases na saída da coluna foi feita por meio do aparelho GEM 2000 da marca Landtec, que possui uma célula acoplada para medição de H_2S com uma faixa de 0 – 200 ppmv.

A quantidade de adsorvato (H_2S) por unidade de massa de material adsorvente obtida ao longo do tempo foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$q = \frac{c_o - c_s}{m} \times V \quad \text{Equação 1}$$

sendo:

C_o : concentração inicial do adsorvato ($mg.L^{-1}$)

C_s : concentração de saída do adsorvato ($mg.L^{-1}$)

v : volume de gás em contato com o adsorvente (L)

m : massa do material adsorvente (g)



De acordo com testes preliminares, foram definidas as condições suficientes para os experimentos (velocidade linear do gás e altura da coluna adsorvente), a fim de evitar problemas operacionais. Contudo, estas condições pré-estabelecidas não foram as mesmas para o CAG e OFG, uma vez que o tempo de contato necessário para avaliação do processo de adsorção foi diferente em cada meio. Neste artigo, portanto, os meios adsorventes foram testados em condições experimentais que resultassem em tempos de contato relativamente próximos para o CAG e OFG e que, ao mesmo tempo, permitissem o acompanhamento do processo de adsorção em ambos os casos (Tabela 2).

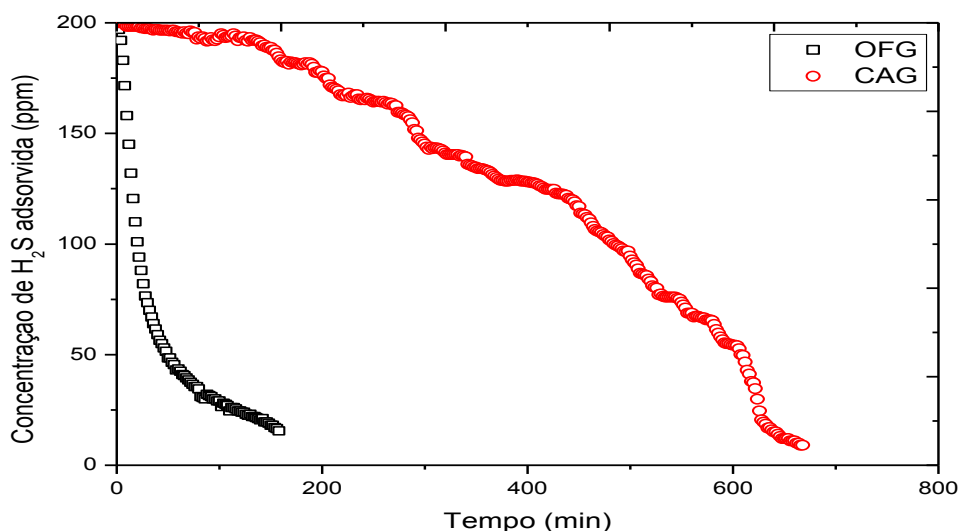
Tabela 2 – Condições experimentais pré-definidas

Condições	CAG	OFG
Velocidade linear (cm/s)	3,5	5,0
Altura da coluna (cm)	5,0	15,0
Tempo de contato (s)	1,4	3,0
Área transversal da coluna (cm ²)	1,8	26,4
Vazão do gás de entrada (cm ³ /s)	6,2	132,0

Para os dois tipos de adsorventes, os ensaios foram realizados em triplicata, temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) e pressão constante de 1 atm.

3 Resultados

O gráfico a seguir (Figura 2) apresenta a concentração adsorvida de H_2S ao longo do tempo para o carvão ativado e óxido de ferro. Considerou-se a concentração retida a cada minuto igual à diferença entre a concentração de entrada (200 ppm) e a concentração de saída.

Figura 2 – Concentração de H_2S adsorvida em OFG e CAG ao longo do tempo

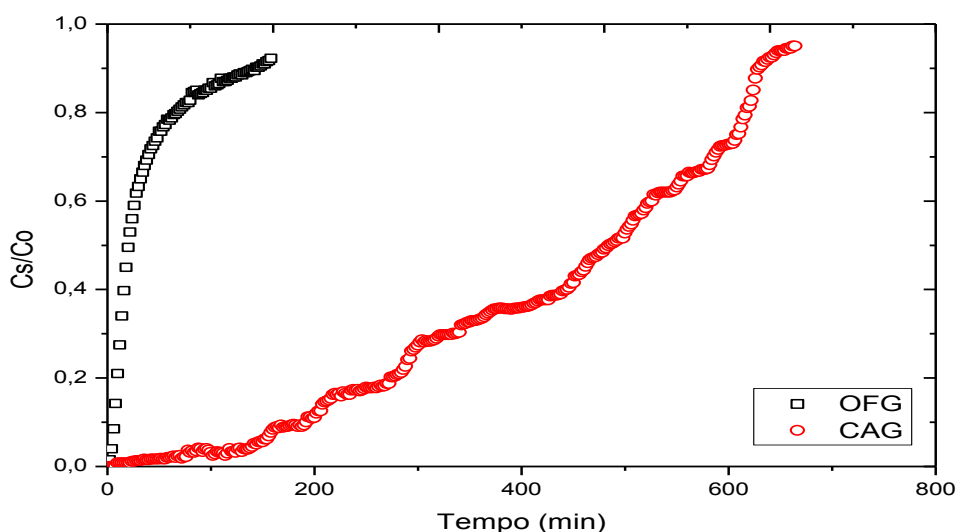
No decorrer do tempo, a capacidade de adsorção reduziu para os dois adsorventes, devido à saturação do meio. Entretanto, para o caso do óxido de ferro granular, a concentração de H_2S adsorvida foi regredindo de forma mais acentuada. Em 25 minutos de experimento, o OFG já removia menos que 100 ppm de H_2S , ou seja, menos de 50% do fluxo de entrada. Sendo que, a concentração retida no óxido de ferro passou a ser inferior a 10% após 3 horas de experimento. Neste mesmo período, o carvão ativado granular removia mais



de 180 ppm, o que corresponde a uma eficiência de remoção média superior a 90%. Em 8 horas de experimento contínuo, o CAG ainda adsorvia 50% da concentração de entrada. O carvão ativado demonstrou, portanto, maiores eficiências de remoção de H_2S por um período muito maior do que aquele obtido pelo óxido de ferro.

As curvas de adsorção para o CAG e OFG estão apresentadas no gráfico a seguir (Figura 3). A partir destas curvas, pode-se acompanhar a evolução da concentração de saída de H_2S até o momento em que esta se tornará constante ($C_s = C_o$). Neste instante, então, o material adsorvente (CAG ou OFG) atinge sua saturação.

Figura 3 – Curvas de adsorção para o carvão ativado e óxido de ferro



É possível observar que a saturação do óxido de ferro ocorre mais rapidamente que no caso do carvão ativado. Após 3 horas de experimento, a concentração de saída é superior a 90% da concentração de entrada na coluna com OFG, o que nos permite inferir que o meio está praticamente saturado. Já para o CAG, a saturação ocorreu de forma mais lenta e, somente após 10 horas, a concentração de saída alcançou valores próximos à de entrada.

A análise de uma curva de adsorção permite evidenciar, também, o tempo de ruptura, t_r , que corresponde ao tempo a partir do qual o leito começa a saturar e o soluto é detectado na saída do leito fixo ($C_s \approx 10\% C_o$), sendo este parâmetro essencial para estudos e comparações. A melhor eficiência do processo corresponde ao maior tempo de ruptura. No caso do óxido de ferro granular, o tempo de ruptura ocorreu em apenas 7 minutos após o início do teste. Enquanto que para o carvão ativado granular, a concentração de saída atingiu 10% da concentração inicial somente no tempo de 3 horas e 10 minutos. Desta forma, o processo em CAG apresenta, visivelmente, maior eficiência.

Bagreev & Bandosz (2001), em estudo observando a adsorção de H_2S em diferentes carvões ativados, concluíram que a pré-umidificação do gás melhorou os tempos de ruptura, o que pode estar relacionado com uma boa combinação dos fatores envolvidos em um processo de adsorção, como a afinidade, o pH do processo e a oxidação do enxofre e/ou óxidos de enxofre. A pré-umidificação do gás sintético nos testes de bancada com carvão ativado poderia, portanto, aumentar a eficiência deste adsorvente na remoção de H_2S .

Os dois adsorventes em questão podem ser ainda avaliados pela máxima capacidade de adsorção de sulfeto de hidrogênio, medido em peso de H_2S adsorvido por peso de adsorvente. A partir da Equação 1 anteriormente exposta, a massa de H_2S retida por unidade



de massa de CAG e OFG foi estimada em 3055,2 e 1606,7 mg/g, respectivamente. Assim, para cada grama de adsorvente, o carvão ativado removeu praticamente duas vezes mais que o óxido de ferro. Truong e Abatzoglou (2005) estudaram a purificação do biogás para fins energéticos pela adsorção em colunas com óxido de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), e observaram que 1 g de óxido de ferro pode adsorver 0,11 g de H_2S , seguindo uma cinética de primeira ordem. Assim, mesmo que os resultados aqui obtidos para o óxido de ferro sejam inferiores aos do carvão ativado, ainda são bem superiores aos dados de literatura.

A área superficial do adsorvente é um dos fatores mais importantes nestes processos, uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície. Geralmente, a extensão da adsorção é maior quanto maior for a área superficial específica (maior a área total disponível para adsorção). A superfície específica é maior para partículas menores e, portanto, quanto menor e mais poroso for o material, maior será a disponibilidade de sítios para a adsorção de moléculas do adsorbato (SEKAR, 2004). Isto pode explicar a melhor eficiência de remoção apresentada pelo CAG, já que este adsorvente possui granulometria menor e mais uniforme. Por ser um produto comercializado para fins de adsorção, o CAG utilizado nestes testes tem características mais apropriadas para remoção do H_2S (boa cinética de adsorção, boa resistência mecânica, mínima quantidade de impurezas), o que não é o caso do óxido de ferro.

Segundo Truong & Abatzoglou (2005), devido à natureza heterogênea do óxido de ferro, o preenchimento da coluna dificilmente se dá de forma uniforme em relação à composição, forma, estrutura e acomodação do material. Este fator pode limitar a eficiência de remoção do óxido de ferro, como foi verificado neste artigo. Ainda, de acordo com os autores, tempos de detenção maiores garantem uma melhor atividade adsorbtiva para o óxido de ferro, o que não é extremamente necessário para o carvão ativado. De fato, os testes de bancada aqui demonstrados apontam para uma grande eficiência de remoção dada pelo carvão ativado, mesmo com tempo de contato inferior a 1,5 segundos.

Recentes estudos vêm aprimorando as tecnologias de adsorção por óxido de ferro e carvão ativado, com o propósito de gerar materiais mais fáceis e seguros, bem como, reduzir o descarte de produtos químicos. Neste contexto, pode-se citar a aplicação de meios suportes alternativos para melhorar o desempenho do óxido de ferro e tornar o processo economicamente viável. Cherosky e Li (2013) avaliaram a utilização de resíduos orgânicos como meio suporte para óxido de ferro, e mostraram que os resíduos de jardim têm desempenho comparável ao produto comercial SulfaMater®. Essas descobertas permitirão o desenvolvimento de novos produtos com preços competitivos no mercado, capazes de garantir alta eficiência e segurança na remoção de H_2S .

No que diz respeito ao carvão ativado, muitos estudos têm investigado a eficiência de misturas de diferentes tipos deste adsorvente na dessulfurização do biogás. Os resultados apontam para a utilização deste método em tecnologias de geração de energia que exigem maiores restrições quanto à concentração de sulfeto de hidrogênio (<5ppm). No estudo de Mescia *et al.* (2011), dois tipos de carvão ativado comerciais foram testados para a remoção de H_2S de biogás produzido em aterro sanitário. As análises mostraram que leitos de reação formados por diferentes tipos de carvão ativado têm grandes eficiências na remoção do H_2S , garantindo as restrições exigidas, por exemplo, para o uso do biogás em células a combustível. Entretanto, os experimentos indicaram uma baixa seletividade do carvão ativado na adsorção de apenas compostos de enxofre, o que pode aumentar os custos de operação. Os autores acreditam que um estágio preliminar de tratamento, como a lavagem de gás, pode tornar o uso do carvão ativado mais econômico e eficiente para o aproveitamento energético do biogás.



4 Conclusões

A adsorção de H_2S em carvão ativado granular (CAG) e óxido de ferro granular (OFG) foi avaliada a partir de testes de bancada. Conclui-se que o CAG possui melhor desempenho na dessulfurização quando comparado ao OFG. Foi observado que o tempo para a saturação do carvão ativado é superior àquele apresentado pelo óxido de ferro. Também, o carvão ativado exibe maiores durações em minutos com eficiência de remoção acima de 90%, ou seja, maiores tempos até se atingir o ponto de ruptura, o que pode ser mais interessante para processos de purificação de biogás.

Estudos posteriores, que tenham como base testes com maiores tempos de contato, são necessários a fim de avaliar melhor a eficiência do óxido de ferro. Ainda, o estudo da cinética de adsorção pode contribuir para um conhecimento mais profundo do processo, bem como, fornecer parâmetros para se potencializar a remoção de H_2S pelos dois adsorventes testados.

A adsorção mostra-se um método com grande potencial para a dessulfurização de biogás em sistemas de conversão de energia, podendo assegurar baixas concentrações de H_2S exigidas pelos equipamentos. No entanto, as dificuldades relacionadas à saturação do meio adsorvente e ao descarte de produtos químicos devem ainda ser solucionadas, de forma a garantir a viabilidade do aproveitamento energético do biogás.

Referências

BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. H_2S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification. **Carbon**, v. 39, p.2303–2311, 2001.

CHEROSKY, P.; LI, Y. Hydrogen sulfide removal from biogas by bio-based iron sponge. **Biosystems engineering**, v.114, p. 55 e 59, 2013.

HERNANDEZ, S.P. et al. Biogas purification for MCFC application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p. 8112-8118, 2011.

LAR, J. S.; XIUJIN, L. Removal of H_2S during Anaerobic Bioconversion of Dairy Manure. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 172, p. 273-277, 2009.

LINBERG, A.; WELLINGER, A. Biogas Upgrading and Utilization - **IEA Bioenergy Task 24**. International Energy Association, Paris, France. 20 p. 2000.

MESCIA, D. et al. MSW landfill biogas desulfurization. **International journal of hydrogen energy**, v. 36, p. 7884-7890, 2011.

MONTELEONE, G. et al. Deep H_2S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 407– 414, 2011.

PERSSON, M.; WELLINGER A. Biogas upgrading upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. **IEA Bioenergy**; 2006.

RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. Trace compounds affecting biogas energy utilization – a review. **Energy Convers. Manage.**, v. 52, p. 3369–3375, 2011.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1633-1645, 2011.



SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and Equilibrium Adsorption Study of Lead (II) Onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.

TRUONG, L.V.-A.; ABATZOGLOU, N. A H_2S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. **Biomass and Bioenergy**, v. 29, p. 142–151, 2005.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 85, p. 849–860, 2010.

ZICARI, S. M. **Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost.** Dissertação (Mestrado em Ciência). Department of biological and Environmental Engineering, Cornell, Ithaca. 2003.