

ABSORÇÃO DE H₂S E CO₂ NA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS PARA FINS ENERGÉTICOS

J. C. DALCOLLE¹; R. L. PIRES¹; M. P. CRISPIM¹; D. C. S. MAIA¹; L. M. FRARE²;
M. L. GIMENES¹; N. C. PEREIRA¹

1- Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

2- Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Ambiental

E-mail para contato: juandalcolle@hotmail.com

RESUMO – O biogás é proveniente da digestão anaeróbia de matéria orgânica, ele é constituído principalmente de CH₄ e CO₂, contendo traços de outros constituintes, dependendo de sua matéria de origem. Dentre esses gases em pequenas quantidades, o H₂S é o mais prejudicial por ser muito tóxico corrosivo. O CO₂ no biogás pode ser considerado como inerte para a utilização energética. O H₂S pode ser eliminado de correntes gasosas pelo processo de absorção com reação química em solução de Fe/EDTA. O trabalho objetivou a purificação do biogás, removendo H₂S com uma solução comercial que contém Fe/EDTA e CO₂ em contracorrente com água utilizando uma coluna com Raschig de vidro. Foi possível obter uma eficiência de 99,44% na retirada do H₂S e um aumento de 17,19% na capacidade calorífica do gás, referente à retirada de CO₂.

1. INTRODUÇÃO

O mundo enfrenta um problema de escassez de combustíveis fósseis. As respostas a este problema podem ser as formas mais eficientes de utilização de energia e a exploração de novas fontes renováveis (Carolino et al., 2013). Dentre essas fontes, pode-se observar várias técnicas de aproveitamento de biomassa, as quais estão em fase de desenvolvimento e aplicação através da conversão energética por processos termoquímicos (combustão direta, gaseificação, etc) e biológicos (digestão anaeróbia) (Magalhães *et al.*, 2004).

Neste âmbito, destaca-se o biogás, o qual se refere a um gás produzido pela digestão anaeróbica de matéria orgânica, incluindo dejetos de animais, resíduos sólidos urbanos, resíduos biodegradáveis ou qualquer outra matéria-prima biodegradável, em condições anaeróbicas. Esse gás é composto principalmente de CH₄ e CO₂, e quando purificado o suficiente, tem as mesmas características que o gás natural (Esteves *et al.*, 2008). Para instalações de tratamento de água, fazendas ou fábricas, por exemplo, o biogás é apenas um subproduto e é geralmente lançado na atmosfera depois de um eventual tratamento específico. Uma vez que apresenta uma grande capacidade energética, a sua recuperação permite somar benefícios de economia de energia com a redução dos resíduos a serem descartados (Bove e Lunghi, 2005).

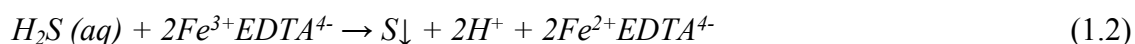
O biogás possui diversas aplicações de caráter energético, embora sua principal aplicação seja como combustível em motor de combustão interna a gás, que movimenta um

gerador de energia elétrica, ele pode ser direcionado para outros fins. Dentre suas aplicações destacam-se o uso do biogás em aquecedores a gás para produção de água quente para condicionamento ambiental ou para calor de processo, uso para secagem de grãos em propriedades rurais, secagem de lodo em estações de tratamento de efluentes, queima em caldeiras, uso veicular, iluminação a gás, entre outros (Pecora *et al.*, 2008).

Para este fim, o componente de maior interesse é o metano, devido ao seu alto poder calorífico com proporção elevada no biogás. Já a presença do gás sulfídrico é extremamente indesejável devido ao seu efeito corrosivo nos queimadores e à formação de SO₂ decorrente do processo de combustão que causa severos problemas ambientais, como a chuva ácida. Portanto, a dessulfurização do biogás é um pré-requisito para o uso do biogás como fonte de energia (Maat *et al.*, 2005).

Neste sentido, as emissões de biogás in-natura são indesejáveis por causarem mau odor e danos à saúde e ao ambiente. O metano é um gás com potencial de efeito estufa cerca de 21 vezes maior que o gás carbônico. O H₂S é ofensivo mesmo em concentrações muito baixas (3 a 5 ppm), e em concentrações atmosféricas superiores a 300 ppm pode ser letal, quando a exposição for superior a 20 minutos (Price e Cheremisinoff, 1995). A pressão dos órgãos de controle ambiental para reduzir emissões de gases que contribuem para o efeito estufa e de poluentes como o H₂S tem se tornado evidente e os parâmetros de lançamento de efluentes atmosféricos tem se mostrado cada vez mais restritivos. Tais restrições afetam também as emissões do biogás proveniente dos biodigestores

O ácido sulfídrico pode ser removido de correntes gasosas pelo contato com soluções aquosas de Fe/EDTA. Segundo Wubs e Beenackers (1993), a absorção de sulfeto de hidrogênio é representada pelas Equações 1.1 e 1.2.



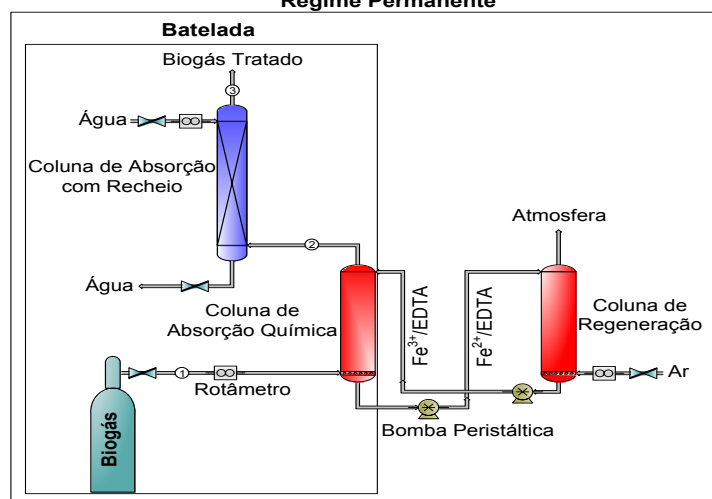
Segundo Horikawa *et al.* (2004) a solução catalítica de Fe/EDTA é sintetizada em atmosfera inerte. Tendo em vista a grande dificuldade de síntese deste complexo em laboratório, será analisada a utilização de uma solução de Fe/EDTA comercial na absorção química de H₂S no biogás.

Segundo Prosab (2003) o gás metano é o combustível do biogás, portanto, quanto maior o teor de CH₄ maior será o poder calorífico da mistura gasosa. O CO₂ atua como um diluente e isto reduz: a velocidade de combustão, a estabilidade da chama e a faixa de inflamabilidade, todos os quais podem ter efeitos adversos sobre a performance do sistema de combustão (Hinton e Stone, 2014). Quando a proporção de metano é de 60%, o poder calorífico do biogás é 5374 kcal/m³, porém, quando esta proporção é de apenas 35%, o poder calorífico do biogás apresenta uma queda significativa, chegando a 3240 kcal/m³ (Price e Cheremisinoff, 1995). A remoção extra, mesmo que parcial, do componente CO₂ aumenta significativamente o poder calorífico do biogás.

2. METODOLOGIA

Nos ensaios realizados foi utilizado um biogás sintético, cuja composição mol/mol é dada por 2,2% de H_2S , 0,3% de O_2 , 14% de CO_2 , 2,4% de N_2 e 81,1% de CH_4 . Utilizou-se uma solução comercial que contém Fe/EDTA a fim de remover o H_2S do biogás. A Figura 1 apresenta a unidade de testes para obtenção de dados experimentais referentes à purificação do biogás.

Figura 1- Diagrama da unidade experimental utilizada para remoção de H_2S e CO_2
Regime Permanente



Embora o Fe/EDTA seja seletivo ao H_2S , ocorre também a absorção física de dióxido de carbono na solução por esta ser aquosa. A regeneração da solução $\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}$ foi feita com oxigênio presente no ar à temperatura ambiente. A composição do biogás foi medida por meio de cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica. Com isso determinou-se a composição de H_2S e CO_2 nas amostras de biogás coletadas nos pontos de amostragem 1, 2 e 3 da Figura 1. A remoção final do CO_2 foi conduzida em coluna de absorção com recheio, empacotada com anéis de Raschig de vidro. O poder calorífico do biogás foi estimado segundo Magalhães et al. (2004), levando em consideração que ele depende da porcentagem de metano existente no biogás e que o metano puro apresenta um poder calorífico de 12541,4 kcal/kg.

Foram realizados ensaios com a fase líquida em regime permanente, ou seja, regenerando o Fe/EDTA , objetivando descobrir a melhor concentração e L/G para a retirada de H_2S e posteriormente o L/G ideal para a retirada de CO_2 na coluna de Raschig de vidro. Os parâmetros utilizados em cada experimento estão presentes nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Parâmetros na coluna de absorção química

Experimento	Concentração (mol/L)	L/G
1	0,0600	Batelada
2	0,0268	0,8085
3	0,0400	0,7300
4	0,0400	1,0000
5	0,0400	1,2700
6	0,0600	1,0000

Tabela 2 – Parâmetros na coluna de Raschig de vidro

Experimento	1	2	3	4	5
L/G	1,6	2,8	4,0	5,2	6,4

O ensaio com a fase líquida em batelada foi realizado com 250 mL/min de biogás em um volume fixo de 250 mL de solução comercial na coluna de absorção química, a fim de determinar o tempo de desativação do Fe/EDTA. Os testes na coluna com Raschig de vidro foram feitos em duplicata, exceto para o experimento 4.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de eficiência de remoção de H_2S e CO_2 do biogás estão apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

Figura 2 – Eficiência de remoção de H_2S com a solução comercial contendo Fe/EDTA

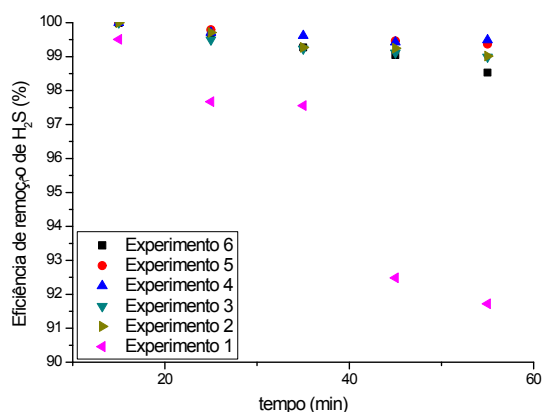
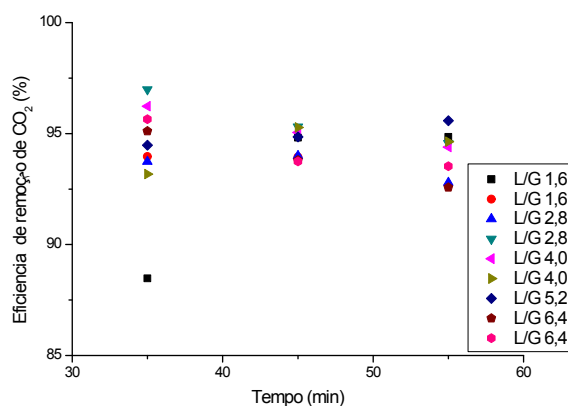


Figura 3 – Eficiência de remoção de CO_2 com água na coluna com recheio



De acordo com a Figura 2, para os processos contínuos, a média de remoção de H_2S foi de 99,44%. Pode-se concluir que para o intervalo de concentrações e L/G estudados é necessária a realização de testes em um intervalo mais amplo destas variáveis para obter-se a

menor concentração e o menor L/G que remove totalmente o sulfeto de hidrogênio e assim, encontrar o ponto ótimo de caráter econômico.

Também é possível notar a importância da regeneração da solução de Fe/EDTA na Figura 2, a qual no experimento 1 apresentou uma eficiência de 91,72% em remoção de H₂S aos 55 minutos e no experimento 6, tendo a regeneração presente no processo, nesse mesmo tempo, a solução apresentou uma eficiência de 98,53%.

Conforme a Figura 3, a eficiência de remoção de CO₂ foi próxima para todos os experimentos. Portanto, efetuou-se o teste de Tukey, o qual não demonstrou diferença significativa entre os mesmos. Pode-se concluir que os L/G estudados, não apresentam grande significância na remoção de CO₂ com água na coluna com Raschig de vidro.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram o grande potencial da solução comercial que contém Fe/EDTA na absorção reativa de H₂S, alcançando uma eficiência média de 99,44% na remoção de H₂S com a fase líquida em regime permanente.

Foi possível alcançar uma eficiência máxima de absorção de CO₂ de 99,60% do biogás de entrada na unidade experimental, após a passagem na coluna de absorção química e posteriormente na coluna com recheio. Isso representa um acréscimo de 17,19% no poder calorífico inferior do biogás, passando de 10171,08 kcal/kg para 11919,85 kcal/kg.

5. REFERÊNCIAS

- BOVE, R.; LUNGHI, P.; *Experimental comparison of MCFC performance using three different biogas types and methane*. Journal of Power Sources, Volume 145, Issue 2, 18 August 2005, Pages 588-593, ISSN 0378-7753,
- CAROLINO, C. G.; FERREIRA, J. P. M. *First and second law analyses to an energetic valorization process of biogas*. Renewable Energy, Volume 59, November 2013, Pages 58-64, ISSN 0960-1481
- ESTEVES, I. A. A. C.; LOPES, M. S.S.; NUNES, P. M. C. ; MOTA, J. P. B. *Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon*. Separation and Purification Technology, Volume 62, Issue 2, 1 September 2008, Pages 281-296, ISSN 1383-5866,
- HINTON, N.; STONE, R. *Laminar burning velocity measurements of methane and carbon dioxide mixtures (biogas) over wide ranging temperatures and pressures*. Fuel, Volume 116, 15 January 2014, Pages 743-750, ISSN 0016-2361.
- HORIKAWA, M.S.; ROSSI, F.; GIMENES, M.L.; COSTA, C.M.M.; SILVA, M.G.C. *Chemical Absorption of H₂S for Biogas Purification*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 21, v. 03, pp. 415 - 422, July - September 2004.

- MAAT, H. ter; HOGENDOORNB, J. A.; VERSTEEG, G. F. *The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions*, Separation and Purification Technology 43. 183–197. 2005.
- MAGALHÃES, E. A.; SOUZA, S. N. M.; AFONSO, A. D. L.; RICIERI, R. P. *Confecção e avaliação de um sistema de remoção do CO₂ contido no biogás*. Acta Scientiarum Technology, v. 26, n. 1, p. 11-19, 2004.
- PECORA, V.; FIGUEIREDO, N. J. V.; COELHO, S. T.; VELÁZQUEZ, S M. S. G. *Biogás e o Mercado de Créditos de Carbono*. Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008. Rio de Janeiro, set. 2008.
- PRICE, E. C., CHEREMISINOFF, P. N. *Biogas – Production and utilization*. New York, NY: Ann Arbor Science, 1995.
- PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. *Digestão de Resíduos Sólidos Orgânicos e Aproveitamento do Biogás*. Coordenador: Sérvio Túlio Cassini. Rede Cooperativa de Pesquisas. Instituições Participantes: UFES, UEPB, SANEPAR, UFMG. UFSC, UNICAMP. Vitória – ES, 2003.
- WUBS, H. J.; BEENACKERS, A. A. C. M. *Kinetics of the Oxidation of Ferrous Chelates of EDTA and HEDTA in Aqueous Solution*. Ind. Eng. Chem. Res., 32, p. 2580 – 2594, 1993