



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

**Máster en Ingeniería Ambiental**

# **Optimización de biofiltración anóxica de biogás para su desulfuración**

**Autor:**

**Pascual Centeno, Celia**

**Tutor 1:**

**Lebrero Fernández, Raquel**

**Tutor 2:**

**Muñoz Torre, Raúl**

**Cotutor:**

**Aizpuru, Aitor**

**Dpto. Ingeniería Química y Tecnología  
del Medio Ambiente  
Valladolid, Julio del 2017.**



## RESUMEN

El biogás representa una fuente de energía renovable con un alto contenido en metano ( $\text{CH}_4$ ), proveniente del tratamiento de aguas residuales y residuos sólidos urbanos, principalmente. Para poder ser empleado como fuente de energía debe ser tratado mediante un proceso de mejora (biogás upgrading) para eliminar algunos compuestos indeseables presentes en el mismo, como el sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ). En este trabajo estudia la desulfuración del biogás mediante dos biofiltros percoladores en condiciones anóxicas y con diferente material de relleno: BTF-A empacado con anillos plásticos y BTF-B empacado con anillos plásticos y un 20% v/v de carbón activado (CA). Se operaron ambos biofiltros a un tiempo de residencia del gas (EBRT) de 20 min, pudiendo estudiarse además el comportamiento del BTF-B a un EBRT menor de 10 min. Ambos demostraron eficacias de eliminación de  $\text{H}_2\text{S}$  superiores al 99%, sin embargo las capacidades de eliminación mayores se obtuvieron para el BTF-B con valores de 33  $\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ . Además, el BTF empacado con CA presentó menor tiempo de arranque y una mayor robustez ante fluctuaciones en la concentración de entrada, incluso trabajando con menores tiempos de retención. Por otro lado, se observó la oxidación parcial del  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  y por lo tanto la formación de  $\text{S}^0$  y su acumulación en el lecho, aunque no fue posible correlacionar el porcentaje de oxidación a cada especie con la relación molar N/S alimentada al sistema.

**PALABRAS CLAVE:** Biogás, biofiltración anóxica, sulfuro de hidrógeno, biofiltro percolador, desulfuración.

## ABSTRACT

Biogas represents a source of renewable energy with a high methane ( $\text{CH}_4$ ) content, mainly obtained from the treatment of waste water and municipal solid waste. In order to be used as an energy source, it must be treated by biogas upgrading technologies in order to remove some undesirable compounds present therein, such as hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ). In this work the biogas desulfurization performance was studied in two biotrickling filters under anoxic conditions with different packing materials: BTF-A packed with plastic rings and BTF-B packed with plastic rings and 20% v/v activated carbon (AC). Both biofilters showed  $\text{H}_2\text{S}$  removal efficiencies higher than 99%, however the highest elimination capacity was achieved in BTF-B with values of 33  $\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ . In addition, the BTF packed with AC showed a shorter start-up time and an improved resilience towards fluctuations in the inlet  $\text{H}_2\text{S}$  concentration, even when working at shorter retention times. On the other hand, partial oxidation of  $\text{H}_2\text{S}$  to  $\text{SO}_4^{2-}$  and therefore the formation of  $\text{S}^0$  and its accumulation in the packed bed was observed, although it was not possible to correlate the oxidation percentage to each species with the N / S molar ratio fed to the system.

**KEYWORDS:** Biogas, anoxic biofiltration, hydrogen sulfide, biotrickling filter, desulfurization.





## Índice

1. Introducción .....	7
1.1 Objetivos.....	7
1.2 ¿Qué es el biogás? .....	7
1.3 Desulfuración del biogás. ¿Por qué purificar el biogás? .....	10
1.3.1 H <sub>2</sub> S .....	10
1.3.2 Tecnologías de Desulfuración del biogás .....	11
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	17
2.1 Inóculos y medio mineral .....	17
2.2. Sistema experimental.....	18
2.3 Procedimiento experimental.....	20
2.4 Métodos de análisis.....	22
2.5 Cálculos realizados .....	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
3.1 Ensayo Abiótico .....	24
3.2 BTF-A .....	25
3.2.1 Análisis de la fase gaseosa.....	25
3.2.2 Análisis de la fase líquida.....	26
3.3 BTF-B.....	30
3.3.1 Análisis de la fase gaseosa.....	30
3.3.2 Análisis de la fase líquida.....	32
3.4. Comparativa entre biofiltros .....	36
4. CONCLUSIONES .....	38
BIBLIOGRAFÍA.....	39
ANEXO .....	41
Calibración del GC-TCD para H <sub>2</sub> S.....	41
Calibración de las bombas de recirculación .....	42
Calibración de los rotámetros .....	43



# 1. Introducción

## 1.1 Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo es la optimización de un sistema de dos biofiltros percoladores para la desulfuración anóxica del biogás estudiando la influencia de diferentes materiales de empaque. Se realiza a continuación una breve revisión bibliográfica del tema objeto de estudio.

## 1.2 ¿Qué es el biogás?

Las tres fuentes de combustibles fósiles principales a partir de las cuales se obtiene energía son el carbón, el petróleo y el gas natural. La principal problemática de los combustibles fósiles reside en que éstos no son renovables y por lo tanto se trata de fuentes limitadas de obtención de energía. Por este motivo las energías renovables han sustituido parcialmente a los combustibles fósiles e incluso a la energía nuclear en algunos de sus mercados (generación de electricidad, aplicaciones térmicas, carburantes para transporte, etc.). Este crecimiento de las energías renovables se asocia al hecho de que estas fuentes contribuyen a la reducción de gases de efecto invernadero y otros contaminantes locales, y permiten disminuir la dependencia energética de los combustibles fósiles (Castro y col. 2012). Entre estas energías renovables se encuentra el biogás.

El biogás representa una fuente de energía renovable con un alto contenido en metano ( $\text{CH}_4$ ). Este biogás es un producto del tratamiento anaerobio de aguas residuales, de la fracción orgánica de residuos sólidos municipales, de residuos de ganado o de residuos orgánicos agrónomo-industriales entre otros (Muñoz y col. 2015). 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 otros gases presentes en el biogás (“upgrading”), puede ser usado como combustible para vehículos, inyectado en redes de gas natural o usado como carburante en pilas de combustible (García y col. 2016). La utilización de este biogás tiene un doble beneficio: permite recuperar energía a partir de un producto de desecho y disminuir las emisiones de metano, el gas de efecto invernadero más abundante después del  $\text{CO}_2$  (Fernández y col. 2014).

La composición del biogás está intrínsecamente determinada por el estado de oxidación del carbono de la materia orgánica presente en el residuo y el tipo de proceso de digestión anaerobia, que a su vez dependen del origen del residuo digerido (Muñoz y col. 2015). Los productos finales del proceso fermentativo son, principalmente, metano ( $\text{CH}_4$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Además de estos componentes mayoritarios, 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 (García y col. 2016).

En las Tablas 1 y 2 se presenta la composición del biogás junto con sus características generales y un resumen de los componentes típicos del biogás acompañados de sus impactos sobre la calidad del gas, respectivamente (Deublein y Steinhauser 2008):

Composición	55-70% metano (CH <sub>4</sub> ) 30-45% dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) Trazas de otros gases
Contenido energético	6,0-6,5 kWh/m <sup>3</sup>
Equivalente de combustible	0,6-0,65 L petróleo/m <sup>3</sup> biogás
Límite de explosión	6-12 % de biogás en aire
Temperatura de ignición	650-750 °C (con el contenido en metano mencionado)
Presión crítica	74-88 atm
Temperatura crítica	-82,5 °C
Densidad	1,2 kg/m <sup>3</sup>
Olor	Huevo podrido (el olor del biogás desulfurado es imperceptible)
Masa molar	16,043 kg/kmol

Tabla 1. Composición del biogás y características generales (Deublein y Steinhauser 2008).



Componente	Contenido	Efecto
CO <sub>2</sub>	25-50 % (v/v)	Disminuye su capacidad calorífica Aumenta el Número de metano (Methane Number, MN) y las propiedades antidetonantes Provoca corrosión si el gas está húmedo Daña las pilas alcalinas de combustible
H <sub>2</sub> S	0-0,5 % (v/v)	Efecto corrosivo en equipos y sistemas de tuberías Emisiones de SO <sub>x</sub> después de quemadores o emisiones de H <sub>2</sub> S debido a combustión incompleta Deteriora los catalizadores
NH <sub>3</sub>	0-0,05 % (v/v)	Emisiones de NO <sub>x</sub> después de los quemadores que dañan la células de combustible Aumenta las propiedades antidetonantes en motores
Vapor de agua	1-5% (v/v)	Provoca corrosión en equipos y sistemas de tuberías Daños por condensación en tuberías en instrumentos Riesgo de congelación de tuberías y toberas
Polvo/Partículas	>5 µm	Bloquea toberas y pilas de combustible
N <sub>2</sub>	0-5 %(v/v)	Disminuye su capacidad calorífica Aumenta las propiedades antidetonantes
Siloxanos	0-50 mg/m <sup>3</sup>	Actúa como un abrasivo y daña los motores

**Tabla 2. Componentes típicos del biogás y sus impactos sobre la calidad del gas (Deublein and Steinhauser 2008).**

Por lo que refiere a la Tabla 2, el biogás debe pasar por un proceso de mejora conocido como biogás up-grading. El uso final del biogás determina la composición que debe tener una vez tratado así como el tipo de tecnología que se requiere. Por lo tanto, si el biogás se destina únicamente a la generación de calor en calderas solo se requerirá la eliminación de H<sub>2</sub>S por debajo de 1000 ppm<sub>v</sub> y la eliminación de agua previamente a la combustión. Sin embargo, cuando el biogás es empleado en motores o turbinas de cogeneración (generación combinada de calor y electricidad) la composición del biogás es más restrictiva (Muñoz y col. 2015). Los requisitos de calidad más estrictos sobre la composición del biogás se dan para su posterior inyección en redes de gas natural y su uso como combustible para vehículos. En la Tabla 3 se muestran las especificaciones de calidad requeridas para inyección en el Sistema Gasista español para gases procedentes de fuentes no convencionales, tales como el biogás (BOE-A-2013-185 2013):

Propiedad (*)	Unidad	Mínimo	Máximo
Índice de Wobbe . . . . .	kWh/m <sup>3</sup>	13,403	16,058
PCS . . . . .	kWh/m <sup>3</sup>	10,26	13,26
Densidad relativa . . . . .		0,555	0,700
S Total . . . . .	mg/m <sup>3</sup>	–	50
H <sub>2</sub> S + COS (como S) . . . . .	mg/m <sup>3</sup>	–	15
RSH (como S) . . . . .	mg/m <sup>3</sup>	–	17
O <sub>2</sub> . . . . .	mol %	–	0,01
CO <sub>2</sub> . . . . .	mol %	–	2,5
H <sub>2</sub> O (Punto de rocío) . . . . .	°C a 70 bar (a)	–	+ 2
HC (Punto de rocío) . . . . .	°C a 1-70 bar (a)	–	+ 5
Polvo/Partículas . . . . .	–	Técnicamente puro	

Propiedad (*)	Unidad	Mínimo	Máximo
Metano (CH <sub>4</sub> ) . . . . .	mol %	95	–
CO . . . . .	mol %	–	2
H <sub>2</sub> . . . . .	mol %	–	5
Compuestos Halogenados:			
– Flúor/Cloro . . . . .	mg/m <sup>3</sup>	–	10/1
Amoniaco . . . . .	mg/m <sup>3</sup>	–	3
Mercurio . . . . .	µg/m <sup>3</sup>	–	1
Siloxanos . . . . .	mg/m <sup>3</sup>	–	10
Benceno, Tolueno, Xileno (BTX) . . . . .	mg/m <sup>3</sup>	–	500
Microorganismos . . . . .	–	Técnicamente puro	
Polvo/Partículas . . . . .	–	Técnicamente puro	

(\*) Tabla expresada en las siguientes condiciones de referencia: [0°C, V(0°C, 1,01325 bar)].

Tabla 3. Especificaciones de calidad requeridas para el biogás (BOE-A-2013-185 2013).

## 1.3 Desulfuración del biogás. ¿Por qué purificar el biogás?

### 1.3.1 H<sub>2</sub>S

El principal compuesto minoritario que dificulta la mayoría de las aplicaciones del biogás es el sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S).

El H<sub>2</sub>S es un gas inflamable, incoloro y corrosivo, el cual se caracteriza por tener un fuerte olor a huevo podrido a bajas concentraciones (0,45 ppb<sub>v</sub>). Por encima de las 100 ppm<sub>v</sub>, el H<sub>2</sub>S tiene efectos narcóticos sobre las células sensibles al olfato, impidiendo su detección y pudiendo dejar a las personas inconscientes; y puede causar la muerte a partir de 600 ppm<sub>v</sub> (Redondo y col. 2008). Por ello, se puede

concluir que su presencia es perjudicial principalmente por sus efectos nocivos para la salud y porque al ser un gas corrosivo en presencia de agua provoca corrosión en compresores, tanques de almacenamiento de gas y motores. Además, su combustión genera óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) altamente tóxicos y nocivos para el medio ambiente, puesto que son uno de los principales responsables de la lluvia ácida (García y col. 2016).

El contenido en  $\text{H}_2\text{S}$  en el biogás depende principalmente del proceso y del tipo de residuo. De este modo, para sustratos más viscosos el contenido en  $\text{H}_2\text{S}$  es menor que para sustratos más líquidos. También es menor si se emplean como sustrato residuos biológicos frente al estiércol o co-sustratos agrícolas (Deublein y Steinhauser 2008). En cualquier caso, si no se lleva a cabo una etapa de desulfuración, la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  a menudo excedería del 0,2% (v/v).

### 1.3.2 Tecnologías de Desulfuración del biogás

Las primeras tecnologías aplicadas para la desulfuración del biogás fueron de origen físico químico, tales como la precipitación in-situ de  $\text{H}_2\text{S}$ , la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$ , la separación mediante membranas y la absorción.

La mayoría de las tecnologías físico/químicas de mejora del biogás conllevan un elevado consumo energético o de productos químicos. En comparación, los procesos de biodesulfuración están ganando una gran popularidad debido a que son ecológicos y respetuosos con el medio ambiente, con ventajas añadidas como el bajo consumo energético, la menor contaminación secundaria, la generación de azufre elemental para reciclar recursos como en el caso de la biofiltración, etc. Por ello, hoy en día se están implementando a gran escala. Algunos de los principales procesos de biodesulfuración son la eliminación microaeróbica in situ de  $\text{H}_2\text{S}$  en el digestor anaerobio, la eliminación de  $\text{H}_2\text{S}$  empleando consorcios de microalgas-bacterias y la biofiltración.

De los procesos biológicos mencionados, la biofiltración es una de las mejores técnicas en desarrollo. En un biofiltro el flujo de una corriente de biogás atraviesa un lecho empacado por un soporte sólido de material orgánico o inerte que contiene una población microbiana inmovilizada en la superficie formando una biopelícula. Los microorganismos que la conforman son capaces de emplear los contaminantes como fuente de carbono, nutrientes y/o de energía dando como resultado la biodegradación de dichos contaminantes. Este lecho empacado se riega de forma continua o intermitente con un medio mineral líquido que proporciona el agua y los nutrientes necesarios a la comunidad microbiana. Impulsado por el gradiente de concentración entre las dos fases, el contaminante se transfiere de la fase gaseosa a la fase líquida de la biopelícula para posteriormente ser biológicamente oxidado por los microorganismos presentes en ella (Ardjmand y Safekordi. 2005). Debido a la actividad que se genera en la

biopelícula, estos equipos toleran elevadas cargas. Además presentan bajos costes de operación e inmovilizado, por lo que se prefieren frente a otras tecnologías (García y col. 2016 & Estrada y col. 2011). Las aplicaciones de la biofiltración más desarrolladas se dan para el tratamiento de aire contaminado por malos olores y por compuestos orgánicos volátiles, siendo su aplicación para la desulfuración del biogás muy reciente (Fernández y col. 2014).

Entre las diferentes configuraciones empleadas para la biofiltración cabe destacar los biofiltros percoladores (BTFs). Se caracterizan por la recirculación continua de un líquido que ayuda a evitar sequedad del material de empaque, proporciona nutrientes a la comunidad microbiana y permite la eliminación de los metabolitos producidos durante la biodegradación, por ello son más eficaces en el tratamiento de compuestos que son difíciles de degradar o que generan subproductos ácidos, como es el caso del  $H_2S$  (Xue y col. 2013). En la Figuras 1 se muestra el diagrama de un sistema de biofiltro percolador (BTF), y en la Figura 2 una fotografía de una planta piloto de un biofiltro percolador empleado en la desulfuración de biogás.

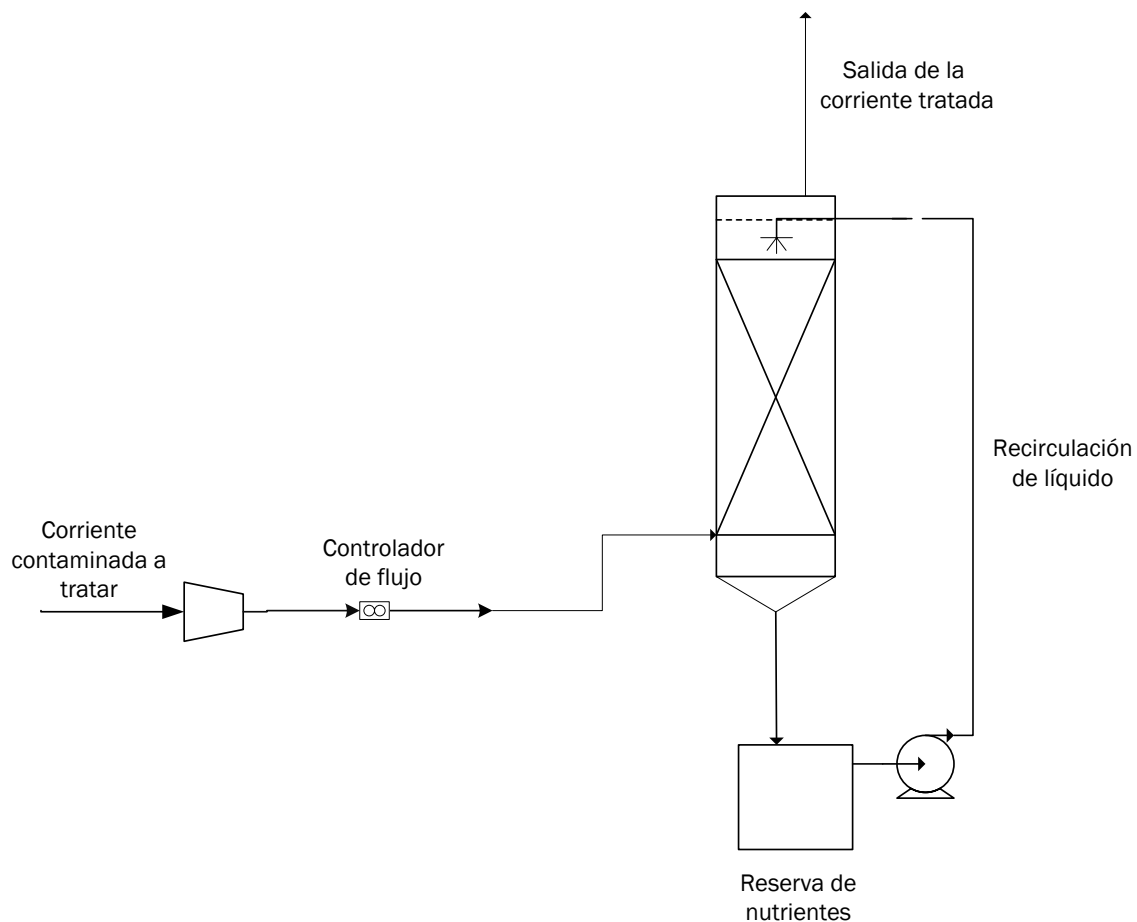


Figura 1. Diagrama de flujo de un biofiltro percolador.



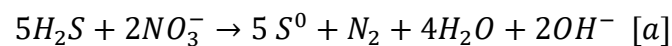
Figura 2. Planta piloto de un biofiltro percolador empleado en la desulfuración del biogás (Universidad de Cádiz, García y col. 2016).

La biofiltración de  $H_2S$  puede darse de dos formas diferentes: biofiltración aerobia o anóxica. La filtración aerobia de  $H_2S$  requiere un suministro externo de oxígeno, que debe ser cuidadosamente controlado para evitar riesgos de explosión y para reducir la dilución de la concentración de metano en el biogás purificado. Por su parte, la biofiltración anóxica mediante desnitrificación autotrófica constituye una alternativa ante estos dos problemas operacionales y se basa en la oxidación de sulfuros a través de la reducción del nitrato (Lebrero y col. 2016). Además, en esta tecnología no se produce ninguna limitación de transferencia de materia del aceptor de electrones (oxígeno en el caso de la biofiltración aerobia) ya que la solubilidad de

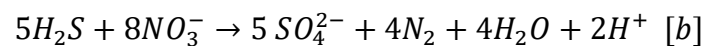
nitrito es muy alta a 25 °C y éste se encuentra disuelto en el medio líquido de recirculación (Fernández y col. 2014).

La degradación biológica generalmente significa la incorporación de contaminantes como componentes celulares y la generación de productos inorgánicos. En el caso de la oxidación de H<sub>2</sub>S por bacterias oxidadoras de azufre, los principales productos finales son el azufre elemental y el sulfato (Redondo y col. 2008). Empleando esta vía anóxica, se pueden dar distintas rutas de biodegradación:

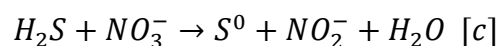
- Nitrificación completa-Oxidación H<sub>2</sub>S parcial



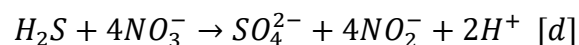
- Nitrificación completa-Oxidación H<sub>2</sub>S completa



- Nitrificación parcial-Oxidación H<sub>2</sub>S parcial



- Nitrificación parcial-Oxidación H<sub>2</sub>S total



Existe un debate sobre cuál puede ser el metabolito más favorable para el sistema. Se puede preferir la obtención de azufre elemental sobre el sulfato porque el azufre elemental puede ser una materia prima valiosa, mientras que el sulfato conduce a la acidificación del lecho y la contaminación secundaria, como la sulfatación de aguas residuales, que necesita tratamiento adicional. Sin embargo, el azufre elemental es un sólido insoluble que se acumularía sobre el material de relleno en el biofiltro (Zhou y col. 2015), lo cual llevaría a la colmatación del lecho y por consiguiente el aumento de caída de presión, así como a la degradación del lecho o pérdida de las propiedades físicas, sobre todo en lechos orgánicos. Este hecho constituye la principal problemática de los biofiltros percoladores empleados para la desulfuración del biogás (Xue y col. 2013).

Por ello, la selección de un material de empaque adecuado es esencial para obtener una buena degradación de H<sub>2</sub>S. Por otro lado, este material de empaque desempeña un papel importante en la distribución de aire y agua y en la transferencia de materia a través del lecho, y por lo tanto debe estar caracterizado por una elevada área superficial y alta permeabilidad al aire y al agua (Duan y col. 2006). Además de su influencia en las propiedades físicas que proporciona al

equipo, el material de empaque también tiene una gran influencia sobre la biodiversidad microbiana que se forma en el biofiltro, siendo deseable un material con una superficie que favorezca la adhesión y crecimiento de los microorganismos (Kopycki y col. 2016).

Los materiales de empaque utilizados hasta la fecha constituyen una amplia variedad que abarca desde materiales naturales tales como la grava, el compost, trozos de madera, etc., hasta materiales sintéticos como carbón activado, anillos cerámicos o de polietileno, etc. Los materiales naturales suelen ser más problemáticos durante la operación debido a su menor tiempo de vida por la compactación del lecho y formación de caminos preferentes. Además aportan menor área superficial que los materiales sintéticos. Estos últimos, a pesar de requerir mayor aporte de nutrientes que los materiales naturales, poseen grandes ventajas, tales como bajas pérdidas de carga debido a su alta porosidad, mejores propiedades físicas y tiempos de vida más largos (Duan y col. 2006). Por ejemplo, Soreanu y col (2017) operaron dos biofiltros percoladores con dos materiales de empaque distintos para la desulfuración anóxica del biogás: fibra de plástico (material sintético) y rocas de lava (material de origen natural). Ambos biofiltros siguieron la misma tendencia en cuanto a la eliminación de  $H_2S$  del biogás frente a las diferentes cargas alimentadas, presentando ambos biofiltros una eficacia de eliminación (RE) máxima de ~95% cuando trabajaban con una carga de 200 g  $H_2S/m^3d$ . Sin embargo, el biofiltro empacado con rocas de lava manifestó una mayor sensibilidad frente al aumento del caudal de biogás que el biofiltro empacado con fibras de plástico.

Los materiales sintéticos más utilizados en los procesos de eliminación de  $H_2S$  incluyen anillos de polipropileno, esferas de cerámica, espuma de poliuretano y anillos Pall metálicos o plásticos (Kopycki y col. 2016). Entre ellos, los anillos Pall tienen un área superficial menor que otros materiales convencionales, lo que los hace menos susceptibles a la pérdida de carga relacionada con la acumulación de azufre y biomasa (Fernández y col. 2014). En este sentido, Fernández y col. (2013) operaron un BTF de 2,4 L empacado con anillos Pall de polipropileno para la desulfuración del biogás en condiciones anóxicas, estudiando la influencia de la concentración de  $H_2S$  en la entrada al BTF, el régimen de alimentación de nitrato y la velocidad del líquido de recirculación sobre la RE. La mayor RE obtenida fue de 99,5 % para cargas inferiores a 120 g  $S/m^3h$  empleando un régimen de alimentación de nitratos controlado y una velocidad del líquido de recirculación de 15 m/h, trabajando en un rango de tiempo de residencia de lecho vacío (EBRT) de entre 2.4 y 17 minutos.

Otro de los materiales de relleno sintéticos empleados es el carbón activado. Debido a sus propiedades físicas ha sido más utilizado para la adsorción de compuestos odoríferos por las bajas concentraciones que presentan éstos en las emisiones gaseosas, pero su capacidad limitada y su elevado coste impide que su aplicación sea más amplia. Una alternativa consiste en emplear carbón activado



biológico (CAB) para la eliminación de contaminantes gaseosos (Duan y col. 2006). El CAB es un tipo de empaque que utiliza carbón activado de alta porosidad como medio para inmovilizar a los microorganismos, empleando éstos los nutrientes que quedan retenidos en esta superficie porosa y quedando finalmente inmovilizados en forma de biopelícula que degrada el contaminante, alargando así la vida útil del carbón activado (Korotta-gamage and Sathasivan 2017). En trabajos previos, Duan y col. (2005) estudiaron un BTF empacado con CAB y trabajando con un EBRT de hasta 4 s, obteniendo una capacidad de eliminación (CE) y una RE de 113 g H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup>h y 98%, respectivamente.

En el presente trabajo se estudiará la influencia de la presencia de carbón activo en la eficacia de eliminación de H<sub>2</sub>S en dos biofiltros percoladores. Ambos reactores operarán de manera simultánea con las mismas condiciones de operación. En ambos biofiltros se utilizará el mismo material de empaque sintético, anillos plásticos Kaldnes K1 micro, pero añadiendo un 20% v/v de carbón activo en uno de ellos.



## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Inóculos y medio mineral

En el estudio del tratamiento de biogás para llevar a cabo la eliminación de  $H_2S$  se emplearon dos inóculos procedentes de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Valladolid. Para la inoculación de los biofiltros, se tomaron 600 mL de lodo anóxico con una concentración de sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) de 3,20 y 2,58 g/L, respectivamente, para el biofiltro A; y de 3,94 y 2,75 para el biofiltro B. En ambos casos, el inóculo fue diluido con 400 mL de medio mineral disponiéndose de este modo de una solución final de riego de 1 L.

El medio mineral de operación empleado en ambos biofiltros durante las diferentes etapas de operación fue preparado con la siguiente composición (Tabla 4):

Medio Mineral Salino	
Componentes	Concentración (g/L)
$NaHCO_3$	2
$KNO_3$	0,144
$KH_2PO_4$	0,036
$NH_4Cl$	0,016
$MgCl_2 \times 6H_2O$	0,028
$CaCl_2$	0,014

Tabla 4. Composición del medio mineral

Los elementos traza o micronutrientes fueron proporcionados añadiendo 2 mL de una solución cuya composición se muestra en la Tabla 5 por cada litro de medio mineral:

Disolución de Micronutrientes	
Componentes	Concentración (mg/L)
EDTA	637
$ZnCl_2$	18,96
$MnCl_2 \times 4H_2O$	47,16
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$	10
$CoCl_2$	10,92

Tabla 5. Composición de la solución de micronutrientes empleada en la elaboración del medio mineral.

El pH final del medio fue de 8,5.

Todos los reactivos químicos empleados para la preparación del medio fueron adquiridos en Panreac (Barcelona, España).

## 2.2. Sistema experimental

En las Figuras 3 y 4 se representa el sistema experimental empleado durante la experimentación:

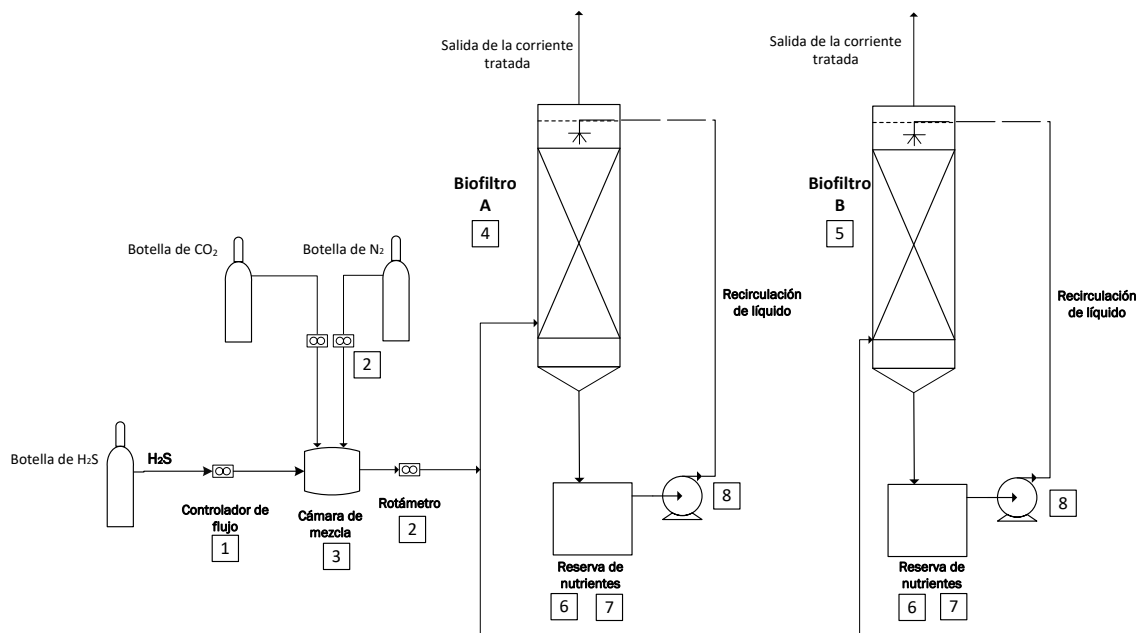


Figura 3. Diagrama de flujo del montaje experimental.

Dicho sistema estaba compuesto por:

- Botella de  $H_2S$ : Botella de la casa Abello Linde S.A. (Barcelona, España) con una pureza del 99,5%.
- Botella de  $CO_2$ : Botella de dióxido de carbono 3.0 de la casa Abello Linde S.A. (Barcelona, España) con una pureza del 99,9%.
- Botella de  $N_2$ : Botella de nitrógeno seco de la casa Abello Linde S.A. (Barcelona, España) con una pureza del 99,9%.
- Controlador de flujo másico (1): Controlador de flujo másico específico para  $H_2S$  de la casa Aalborg™. Fue empleado para la regulación del flujo másico de  $H_2S$  que entra a la cámara de mezcla.

- Rotámetros (2): Se emplearon un total de 4 rotámetros, dos previos a la cámara de mezcla para regular el flujo de  $N_2$  y  $CO_2$ , y dos posteriores a la cámara de mezcla para regular la corriente homogeneizada de entrada a los biofiltros. Los cuatro rotámetros fueron calibrados experimentalmente en el laboratorio obteniéndose las rectas de calibración que se muestran en las Figuras A4, A5, A6 y A7.
- Cámara de mezcla (3): Recipiente de 2 litros de capacidad cuya finalidad es homogeneizar la corriente de entrada a los biofiltros, con una composición idéntica en  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2S$ .
- Biofiltros A (4) y B (5): Consisten en dos columnas cilíndricas encamisadas idénticas fabricadas con PVC de 8,4 cm de diámetro interior y 45 cm de altura (Akmirza y col. 2017), con un volumen útil de trabajo de 2 L. Las columnas estaban cerradas por la parte superior con una tapa hermética con tornillos e intercalada con caucho para un mejor sellado de los biofiltros. Para el biofiltro A (BTF-A) se empleó un material de relleno compuesto únicamente por anillos Kaldnes K1 micro, de la casa Evolution Aqua, con 196,7 g/L de densidad, mientras que para el relleno del biofiltro B (BTF-B) se empleó un relleno mixto compuesto por un 80% v/v de estos anillos y un 20% v/v de carbón activo vegetal (CA) de la casa Carbio 12 SA, con una densidad de 450 g/L.
- Recipientes para el medio mineral (6): Se utilizó un tanque externo de 1,2 L como depósito de medio mineral.
- Placas agitadoras (7): Los tanques con el medio mineral fueron agitados mediante dos placas agitadoras de la casa Agimatic-S, Selecta®, España.
- Bombas de recirculación (8): Se trata de dos bombas de desplazamiento positivo de la casa Milton Roy Ibérica, G Series, España, las cuales fueron empleadas para la recirculación del medio. Las dos bombas fueron calibradas experimentalmente en el laboratorio obteniéndose las rectas de calibración que se muestran en las Figuras A2 y A3.
- Tomamuestras de gas (9): El sistema dispone de cuatro tomamuestras, uno en cada entrada de los biofiltros y otro en cada salida, para el análisis de las concentraciones de  $H_2S$ ,  $N_2$  y  $CO_2$  tanto en la entrada como en la salida de los reactores.
- Medidor de presión de tubo en U (10): Empleado para medir la caída de presión en los biofiltros utilizando agua como fluido manométrico.
- Filtro de carbón activo (11): Empleado únicamente para reducir las emisiones de  $H_2S$  al exterior mediante adsorción en caso de tener problemas operacionales.
- Baño térmico (12): Instrumento empleado para mantener los biofiltros a una temperatura de 25° mediante recirculación del agua a través de los encamisados.

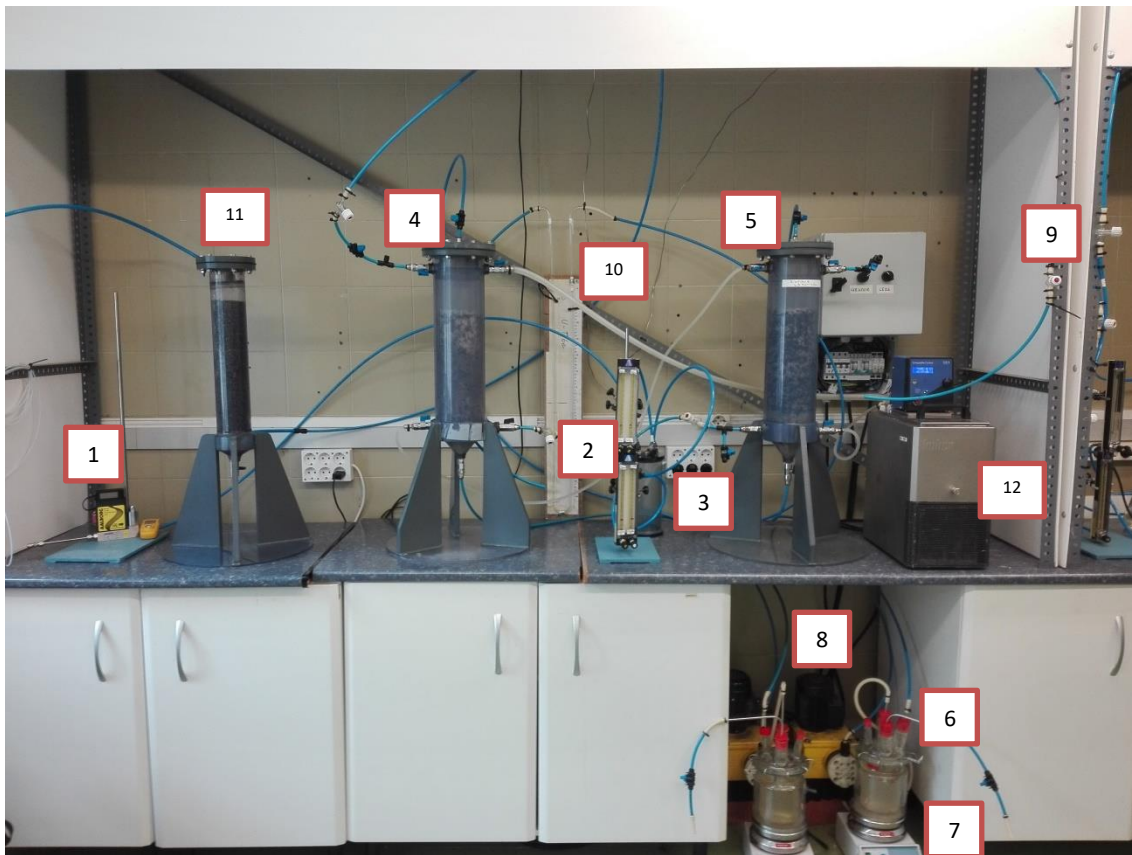


Figura 4. Fotografía del montaje experimental.

## 2.3 Procedimiento experimental

El planteamiento experimental inicial buscaba analizar el comportamiento de ambos biofiltros en dos etapas: una primera etapa operando con un tiempo de residencia de lecho vacío (EBRT) de 20 minutos (Etapa I) y una segunda etapa (Etapa II) en la que se reduciría el EBRT a 10 minutos.

Por lo tanto en la Etapa I se operó con un flujo de entrada de gas de 100 mL/min en cada biofiltro. Esta corriente de entrada simulaba una corriente de biogás a purificar compuesta por un  $62,3 \pm 1,5\%$  de  $N_2$  (en lugar de  $CH_4$ ), un  $36,6 \pm 1,7\%$  de  $CO_2$  y  $3893,5 \pm 281,9$  ppm<sub>v</sub> de  $H_2S$ ; la cual se obtuvo inyectando de forma aproximada unos flujos 0,8 mL/min de  $H_2S$ , 80 mL/min de  $CO_2$  y 120 mL/min de  $N_2$  en la cámara de mezcla de 2 L, garantizando así la homogeneización de la corriente antes de su entrada a los biofiltros. Se decidió sustituir el metano por el nitrógeno para evitar problemas de explosividad en caso de fugas o problemas operacionales en el sistema. Además el metano es muy poco soluble en agua y se

degrada de forma poco eficiente en este tipo de sistemas, por lo tanto el consumo de nitratos que se daría debido al crecimiento de metanotrofos no sería significativo (Montebello y col. 2012). Esto garantiza que la sustitución de este gas por  $N_2$  no afectará a los resultados obtenidos. Esta etapa tuvo una duración total de 28 días.

Al finalizar la Etapa I, el EBRT del BTF-B se redujo a 10 min (Etapa II), sin embargo, el BTF-A tuvo que ser reinoculado debido a problemas operacionales con los controladores de flujo másico, por lo que se inició de nuevo la Etapa I en este biofiltro con un EBRT de 20 min. Por lo tanto las condiciones de operación durante la segunda parte del experimento fueron las siguientes: se operó con un flujo de entrada de 100 y 200 mL/min en los BTF-A y BTF-B, respectivamente con una corriente de biogás sintético a purificar compuesta por un  $61,5 \pm 1,5\%$  de  $N_2$ , un  $37,3 \pm 1,7\%$  de  $CO_2$  y  $4238,1 \pm 799,5$  ppm<sub>v</sub> de  $H_2S$ . Esta corriente se obtuvo inyectando unos flujos 1,2 mL/min de  $H_2S$ , 120 mL/min de  $CO_2$  y 180 mL/min de  $N_2$  aproximadamente en la cámara de mezcla de 2 L. Esta etapa tuvo una duración total de 29 días. Por lo tanto, el BTF-A y el BTF-B operaron un total de 29 y 58 días, respectivamente.

Previamente a la inoculación de los biofiltros se realizó un ensayo abiótico para comprobar que el sistema no tenía fugas y asegurar que la eliminación del  $H_2S$  se debía a la acción microbiológica. La inoculación de los biofiltros se realizó recirculando el inóculo a través de los lechos durante 1 día. En ambas etapas de operación se empleó un total de 1 L de medio de recirculación para cada reactor con un caudal de riego de 236 mL/min (2 m/h). A diario se intercambiaban 300 mL de medio mineral, equivalente a una tasa de dilución de  $0,3 d^{-1}$ . Este medio de recirculación contenía una concentración de nitratos en exceso de  $12,43$  g  $NO_3^-/L$  que se suministraron en forma de  $KNO_3$  con el objetivo de favorecer la oxidación completa de  $H_2S$  a  $H_2SO_4$  y evitar la formación de S elemental. Debido a la alta salinidad que aportaba el  $KNO_3$  al medio de recirculación, se empezó acondicionando a la comunidad microbiana en el arranque del sistema con una concentración de nitratos inicial de  $3,68$  g  $NO_3^-/L$  en el medio, la cual se fue aumentando en 1,5 veces cada dos días hasta llegar a la concentración deseada.

## 2.4 Métodos de análisis

Con el objetivo de realizar un seguimiento de los biofiltros, se llevaron a cabo diversos análisis.

Se analizaron diariamente las concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  de las corrientes gaseosas a la entrada y a la salida de cada biofiltro, empleando como método de análisis cromatografía de gases de tipo CGS (cromatografía gas-sólido). Se empleó un cromatógrafo con detector de tipo TCD (detector de conductividad térmica) modelo Bruker 430. Como fase móvil se empleó He y como fase estacionaria una columna de tipo CP-Molsieve 5A ( $25 \text{ m} \times 0,53 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ). El método de análisis mantuvo la temperatura del horno constante a  $45^\circ\text{C}$ , la del detector a  $200^\circ\text{C}$  y la del inyector a  $150^\circ\text{C}$ . El volumen de muestra tomado para su análisis fue de  $250 \mu\text{L}$ . El tiempo de análisis fue de 5 minutos y el tiempo de retención de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{N}_2$  fue de aproximadamente 1,45; 2,78 y 3,91 minutos, respectivamente.

Del mismo modo, se tomaron diariamente 300 mL de muestra líquida de los recipientes de medio mineral correspondiente a cada biofiltro para realizar análisis de pH. El pH de este medio de riego se analizó mediante un electrodo de membrana de vidrio modelo PH BASIC 20 (Crison).

Tres veces por semana, se midió la caída de presión a través del lecho en ambos biofiltros empleando un medidor de presión en U. Con la misma frecuencia, se tomaron muestras adicionales de la fase líquida para determinar las concentraciones de iones nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfuro ( $\text{S}^{2-}$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), así como de carbono orgánico total (TOC), carbono inorgánico (IC) y nitrógeno total (TN) en el medio de riego de cada biofiltro.

La concentración de  $\text{S}^{2-}$  se analizó con el electrodo selectivo Orion Dual Star (Thermo Scientific, Países Bajos). Se prepararon muestras de 1 mL filtradas con filtros de  $0,22 \mu\text{m}$  para la determinación de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Este último análisis se realizó mediante cromatografía líquida HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) empleando un equipo HPLC-UV con muestreador automático HPLC 717 plus acoplado con un detector de absorbancia Dual UV  $\lambda$  (Waters, Bellefonte, EE.UU.). El cromatógrafo dispone de una columna LC-18 AQ+C Supelcosil y una pre-columna C18 AQ + (Waters, Bellefonte, EE.UU.). En cuanto al análisis de las concentraciones de TOC, IC y TN, se llevó a cabo en muestras de 30 mL mediante un analizador TOC-VCSH (Shimadzu, Japón) equipado con un módulo TNM-1 de quimioluminiscencia para el análisis del TN.

## 2.5 Cálculos realizados

Para determinar la eficacia del proceso, se calcula, en cada una de las etapas los valores de eficacia de eliminación (RE) y de capacidad de eliminación (CE) de H<sub>2</sub>S según las ecuaciones 1 y 2, respectivamente:

$$\text{Eficacia de eliminación} = \frac{[H_2S]_{salida}}{[H_2S]_{entrada}} \cdot 100 \quad [1]$$

$$\text{Capacidad de eliminación} = \frac{([H_2S]_{entrada} - [H_2S]_{salida}) \cdot \dot{V}}{V} \quad [2]$$

Donde  $[H_2S]_{entrada}$  y  $[H_2S]_{salida}$  hace referencia a la concentración de H<sub>2</sub>S en la fase gaseosa a la entrada y salida, respectivamente, de ambos biofiltros (mg/m<sup>3</sup>),  $\dot{V}$  representa el flujo de gas alimentado al sistema (m<sup>3</sup>/h) y V es el volumen del reactor (m<sup>3</sup>).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Ensayo Abiótico

Previamente a la inoculación del reactor, se realizó un ensayo abiótico (Figura 5) en ambos biofiltros para poder asegurar que la oxidación del  $H_2S$  fue biológica. Dicho ensayo tuvo una duración de 30 horas, y se pudo observar cómo el BTF-A deja de retener  $H_2S$  por saturación del lecho en menos de dos horas, mientras que el BTF-B absorbió la mayor parte del  $H_2S$  durante las 8 primeras horas de ensayo abiótico. Tras 23 horas de ensayo se observó saturación del lecho B, siendo la salida de  $H_2S$  prácticamente igual que la entrada.

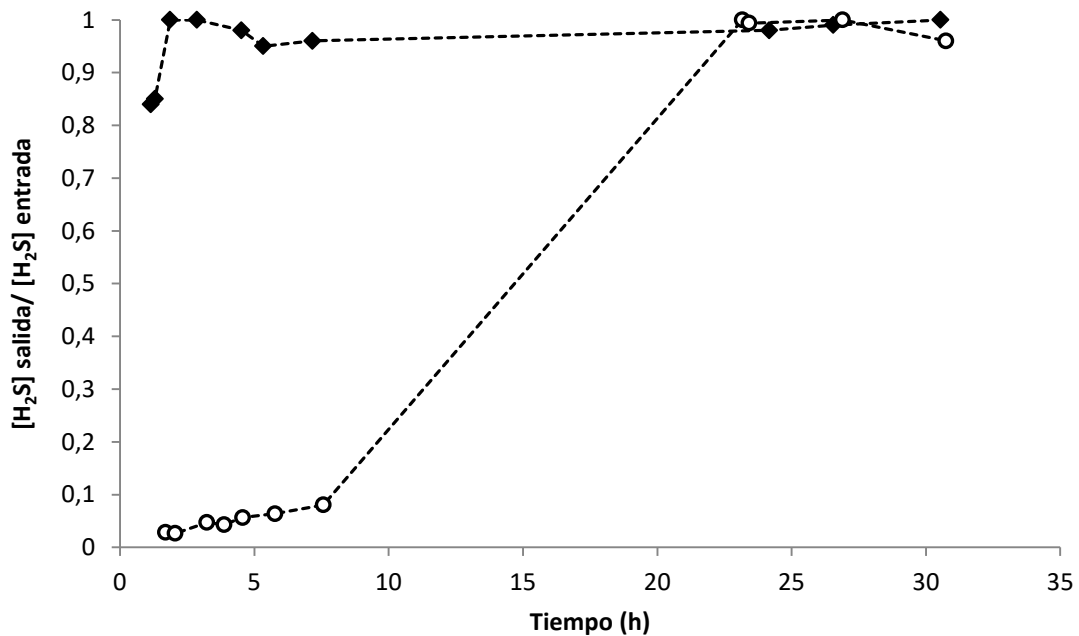


Figura 5. Ensayo abiótico: Curva de ruptura de adsorción de  $H_2S$  en el BTF-A (♦) y en el BTF-B (○).



## 3.2 BTF-A

### 3.2.1 Análisis de la fase gaseosa

Como se puede observar en la Figura 6, durante la Etapa I, las concentraciones de  $H_2S$  tanto en la salida como en la entrada se mantuvieron prácticamente constantes hasta el día 24 de operación. Las concentraciones de  $H_2S$  de entrada y salida se mantuvieron en unos valores promedio de  $4238,1 \pm 799,5$  ppm<sub>v</sub> y  $11,3 \pm 43,3$  ppm<sub>v</sub>, respectivamente, lo cual equivale a  $5891,0 \pm 1111,2$  mg/m<sup>3</sup> y  $15,7 \pm 60,2$  mg/m<sup>3</sup>. Desde el día 25 al día 29, se produjeron perturbaciones en la concentración de entrada de  $H_2S$  al biofiltro, que alcanzó valores mínimos de 2498,9 ppm<sub>v</sub> y máximos de 7530,3 ppm<sub>v</sub> los días 25 y 27, respectivamente. La concentración de  $H_2S$  a la salida del biofiltro comenzó a aumentar alcanzando un valor máximo de 5270,6 ppm<sub>v</sub> el día 29. Este suceso ocurrió simultáneamente en ambos biofiltros, y como se verá en el epígrafe 3.2.2, el BTF-B no se vio prácticamente afectado.

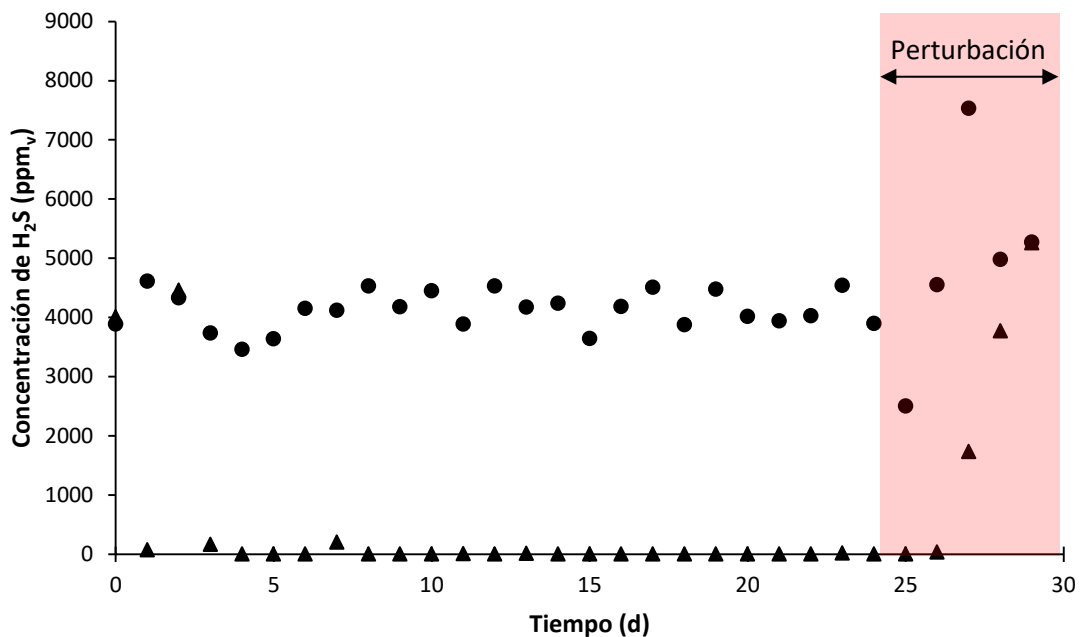


Figura 6. Concentración de  $H_2S$  en la fase gas a la entrada (●) y salida (▲) del BTF-A.

En la Figura 7 se puede observar cómo el BTF-A tardó tres días en estabilizarse, tomando valores de RE de 0, 98,4 y 0%. Durante el resto de la Etapa I, el BTF-A se mantuvo en un valor promedio de RE de  $99,5 \pm 1,3$  %, disminuyendo los últimos días de operación hasta alcanzar un valor mínimo de 0,2%. Del mismo modo, la capacidad de eliminación de  $H_2S$  durante la Etapa I se mantuvo en un valor promedio de  $16,8 \pm 1,9$  g  $H_2S$ /m<sup>3</sup>h hasta el día 24 de operación.

En trabajos previos de biofiltración de  $H_2S$ , se consiguieron eficacias de eliminación similares de  $99,0 \pm 0,2\%$  equivalentes a capacidades de eliminación de  $14,5 \pm 5,3$   $g\ H_2S/m^3\cdot h$  en un BTF empacado con espuma de poliuretano. Sin embargo, en este caso se operó con tiempos de residencia muy superiores de entre 30 y 79 minutos (Lebrero y col. 2016). La operación a elevados EBRTs supone mayores volúmenes de reactores, lo que finalmente repercute en los costes de inmovilizado.

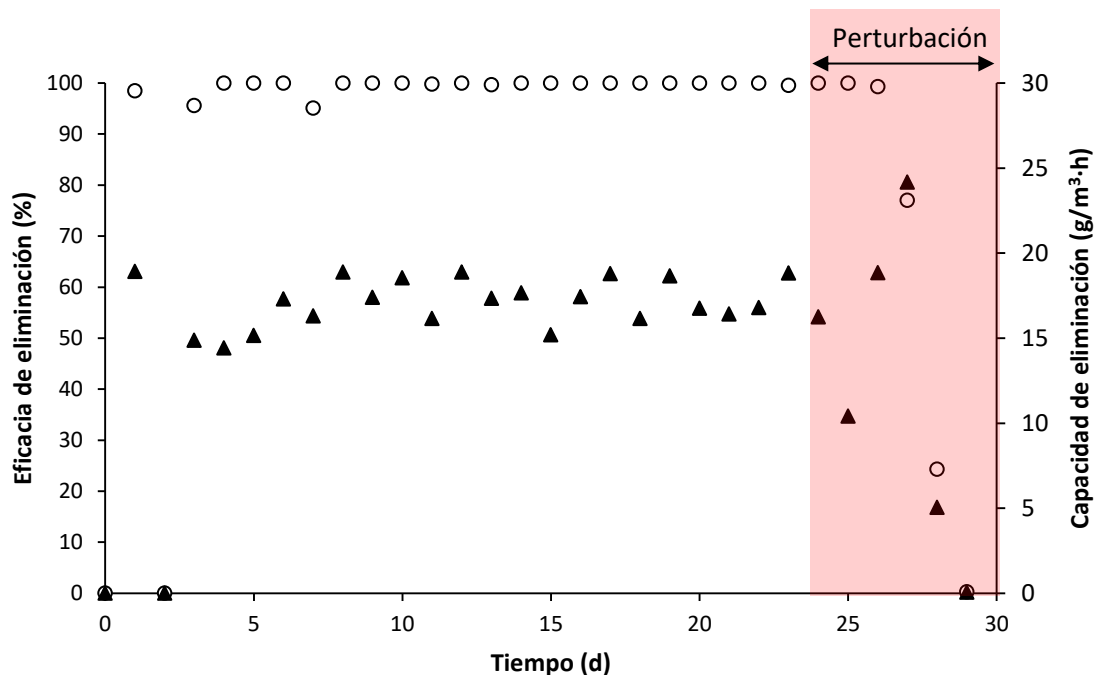


Figura 7. Eficacia de eliminación (○) y Capacidad de eliminación (▲) de  $H_2S$  en el BTF-A.

### 3.2.2 Análisis de la fase líquida

Como se puede observar en la Figura 8, el pH del medio de riego en el BTF-A no experimentó grandes variaciones, manteniéndose en un valor promedio de  $6,51 \pm 0,28$ .

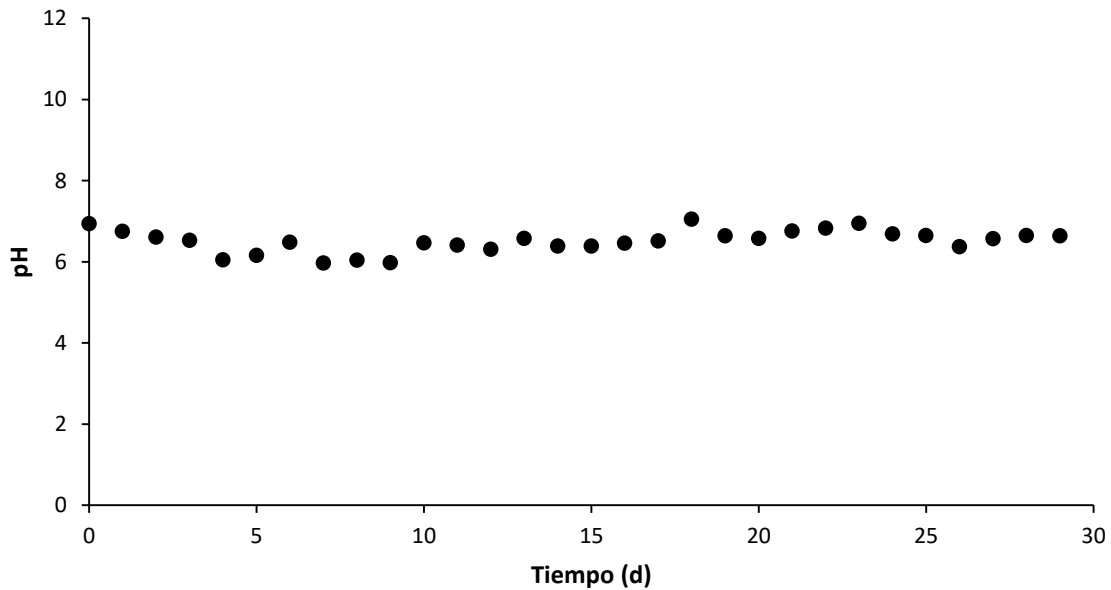


Figura 8. Evolución del pH (•) del medio de riego en el BTF-A.

Tras la inoculación del BTF-A, se puede observar cómo inmediatamente disminuyó la concentración de nitrato en el medio de riego (Figura 9) alcanzando un valor mínimos de  $147,3 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{L}$  el día 7 de operación. A partir de este instante la concentración de este anión aumenta hasta el día 14, cuando se estabiliza tomando un valor promedio de  $1419,0 \pm 197,3 \text{ N-NO}_3^-/\text{L}$ . En cuanto al  $\text{NO}_2^-$ , la concentración en el medio de riego se mantuvo durante la mayor parte de la experimentación por debajo del límite de detección, a excepción de los días 11 y 26, cuyo valor fue de  $146,4$  y  $226,8 \text{ mg N-NO}_2^-$ , respectivamente. Puesto que no hay acumulación de nitritos, se puede descartar la nitrificación parcial indicada en las ecuaciones [c] y [d] durante la mayor parte de la experimentación, al igual que se reportó en trabajos previos (Fernández y col. 2013). Comparando con los análisis de nitrógeno total, se comprueba cómo el balance de materia al nitrógeno se cumple, manteniéndose los valores para la concentración de TN en el medio de riego muy similares a los de  $\text{N-NO}_3^-$ . La disminución inicial de la concentración de  $\text{N-NO}_3^-$  seguido de su posterior aumento y estabilización se puede asociar al ratio molar  $\text{N-NO}_3^-/\text{S-SO}_4^{2-}$  (N/S) con el que se trabajó. Este ratio es muy importante puesto que, tal y como se ha demostrado en trabajos previos, afecta al ratio de oxidación  $\text{S-SO}_4^{2-}/\text{S}^0$  (Almenglo y col. 2015). Así, inicialmente se comenzó a operar con un ratio N/S de  $0,7 \text{ mol/mol}$  durante los dos primeros días de operación. Se aumentó el ratio en  $1,5$  veces cada dos días, con valores de  $1,2$  y  $1,9 \text{ mol/mol}$ , hasta el día 6 en el que el reactor comenzó a operar con un ratio promedio de  $2,5 \pm 0,5 \text{ mol/mol}$  durante el resto de la experimentación.

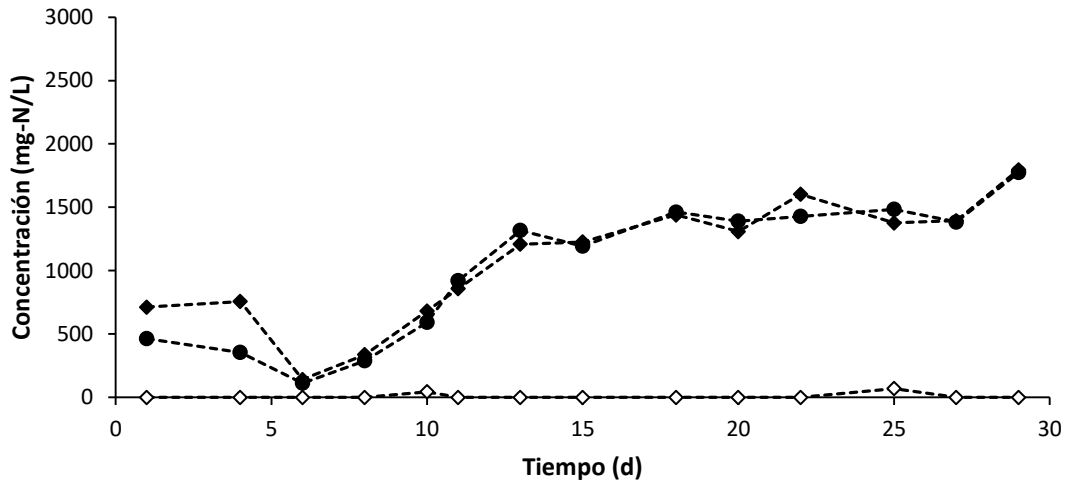


Figura 9. Evolución de la concentración de las especies de N en el medio de riego del BTF-A: Nitrógeno total (●), N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (◆) y N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (◇) durante la experimentación.

En la Figura 10, se puede observar la evolución de la concentración SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (◆) en el medio de riego para el BTF-A, la cual comenzó a aumentar inmediatamente tras su inoculación hasta llegar a un valor máximo de 6970 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L el día 11. A partir de ese instante la concentración comenzó a estabilizarse en torno a un valor de 5001,0 ± 853,3 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L, con ciertos desniveles en los últimos días de operación debidos probablemente a las perturbaciones en la carga de H<sub>2</sub>S mencionadas anteriormente. Los análisis de S<sup>2-</sup> se mantuvieron en todo momento por debajo del límite de detección, por lo tanto se puede decir que todo el S<sup>2-</sup> perteneciente al H<sub>2</sub>S fue oxidado a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y a S<sup>0</sup>. Teniendo en cuenta la ausencia de S<sup>2-</sup> en los análisis, se realizó un balance teórico al azufre, que reveló una mineralización incompleta de S-H<sub>2</sub>S a S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Figura 11) y por tanto la formación de S<sup>0</sup> en el lecho. Esta acumulación de S elemental pudo ser observada visualmente en forma de depósitos blanquecinos sobre el lecho.

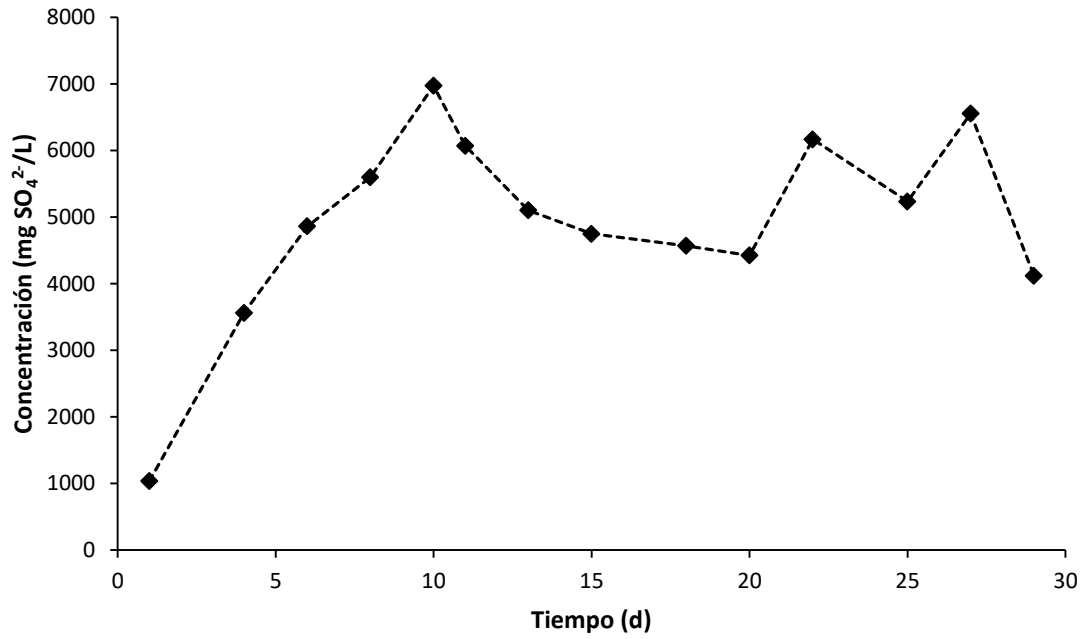


Figura 10. Evolución de la concentración  $\text{SO}_4^{2-}$  (♦) en el medio de riego del BTF-A.

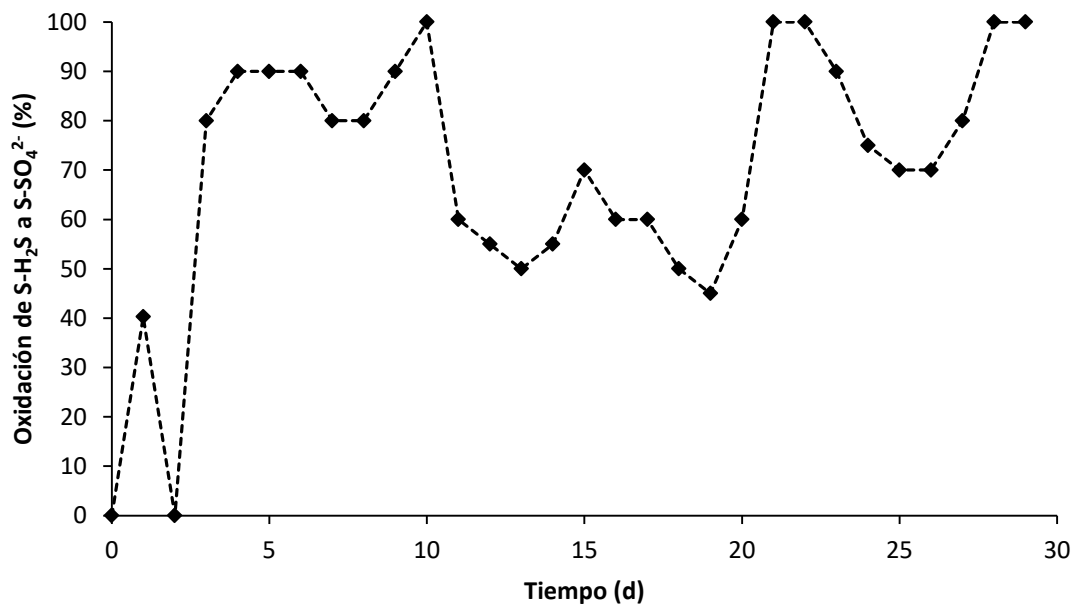


Figura 11. Evolución de la oxidación de S-H<sub>2</sub>S a S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en el BTF-A durante la Etapa I de experimentación.

### 3.3 BTF-B

#### 3.3.1 Análisis de la fase gaseosa

En el caso del BTF-B (Figura 12), los valores de concentración para la entrada y la salida de  $H_2S$  durante la Etapa I de operación fueron de  $3896,5 \pm 281,9$  ppm<sub>v</sub> y  $0,6 \pm 1,7$  ppm<sub>v</sub>, respectivamente, lo cual equivale a  $5412,0 \pm 391,9$  mg/m<sup>3</sup> y  $0,8 \pm 2,3$  mg/m<sup>3</sup>.

Durante la Etapa II, la cual solo fue experimentada para el BTF-B, la concentración tanto a la entrada como a la salida (Figura 12) se mantuvo prácticamente constante tomando unos valores promedio de  $5624,6 \pm 643,4$  mg/m<sup>3</sup> y  $58,7 \pm 52,1$  mg/m<sup>3</sup>, respectivamente; lo que se corresponde con unas concentraciones de  $4046,5 \pm 462,9$  y  $42,2 \pm 37,5$  ppm<sub>v</sub>. Al igual que el BTF-A en la Etapa I, en los últimos días de operación experimentó fluctuaciones en la concentración de entrada de  $H_2S$ , alcanzando un valor mínimo de 2622,5 ppm<sub>v</sub> y un valor máximo de 7371,4 ppm<sub>v</sub> los días 26 y 28, respectivamente. Sin embargo, se puede observar cómo el BTF-B no se vio afectado por estas variaciones, manteniendo la concentración de  $H_2S$  a la salida del sistema por debajo de 150 ppm<sub>v</sub>. Esto demuestra la mayor robustez del BTF-B frente al BTF-A.

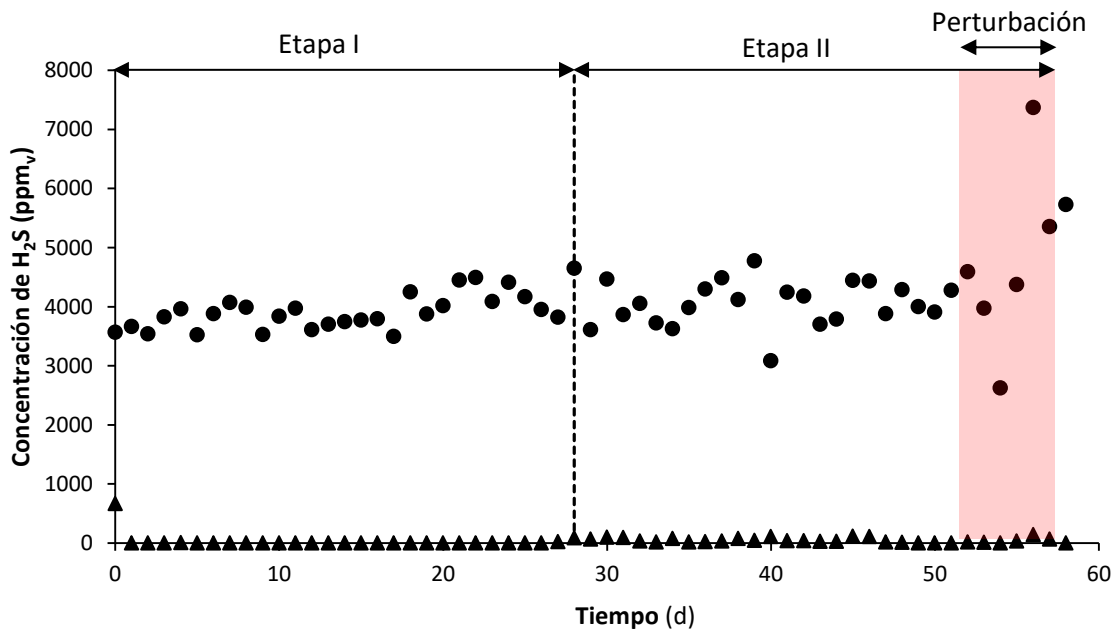


Figura 12. Concentración de  $H_2S$  en la fase gas a la entrada (●) y salida (▲) del BTF-B.

En la Figura 13 se puede observar cómo inmediatamente después de su inoculación, la eficacia de eliminación de  $H_2S$  del BTF-B alcanzó valores de 100%, manteniéndose en un valor promedio de  $99,3 \pm 3,5\%$  durante toda la Etapa I. Del mismo modo, la capacidad de eliminación de  $H_2S$  durante la Etapa I se mantuvo en un valor promedio para el BTF-B de  $16,1 \pm 1,4 \text{ g } H_2S/m^3\cdot h$ .

Por otro lado, la RE y la CE (Figura 13) en la salida del BTF-B durante la Etapa II se mantuvieron estables durante toda la experimentación, tomando valores de  $98,8 \pm 1,0 \%$  y  $33,4 \pm 3,8 \text{ g}/m^3\cdot h$ , respectivamente. Debido a las variaciones de concentración durante los últimos días de operación mencionadas anteriormente, la mayor CE que se dio durante la Etapa II fue de  $60,3 \text{ g}/m^3\cdot h$  para una concentración de entrada de  $10246,3 \text{ mg}/m^3$ . En trabajos previos, Kopycki y col. (2016) obtuvo eficacias de eliminación del 99 % para un EBRT de 12 minutos alcanzando capacidades de eliminación máximas de  $8,0 \text{ g } H_2S/m^3\cdot h$ , lo cual fue mejorado por el presente trabajo puesto que para un EBRT menor se consiguieron capacidades de eliminación muy superiores. Sin embargo, también se encuentran estudios previos con mejores resultados para EBRTs menores, como Fernández y col. (2014), que obtuvieron eficacias de eliminación del 99 % para un EBRT de 2,4 minutos alcanzando capacidades de eliminación máximas de  $138 \text{ g } H_2S/m^3\cdot h$ , condiciones que no se pudieron alcanzar durante la experimentación del BTF-B debido a limitaciones operacionales. No obstante, el biorreactor demostró una buena eficiencia de eliminación de  $H_2S$  y, lo que es más importante, una gran resiliencia frente a variaciones de concentración. Estas alteraciones son comúnmente encontradas en operación a escala real, donde la concentración de  $H_2S$  en el biogás varía notablemente dependiendo de la operación del digestor. Por ello, el empleo de un 20% de carbón activo en el empaque resulta beneficiosa, ya que permitió amortiguar estas variaciones y garantizar una eficacia de eliminación constante.

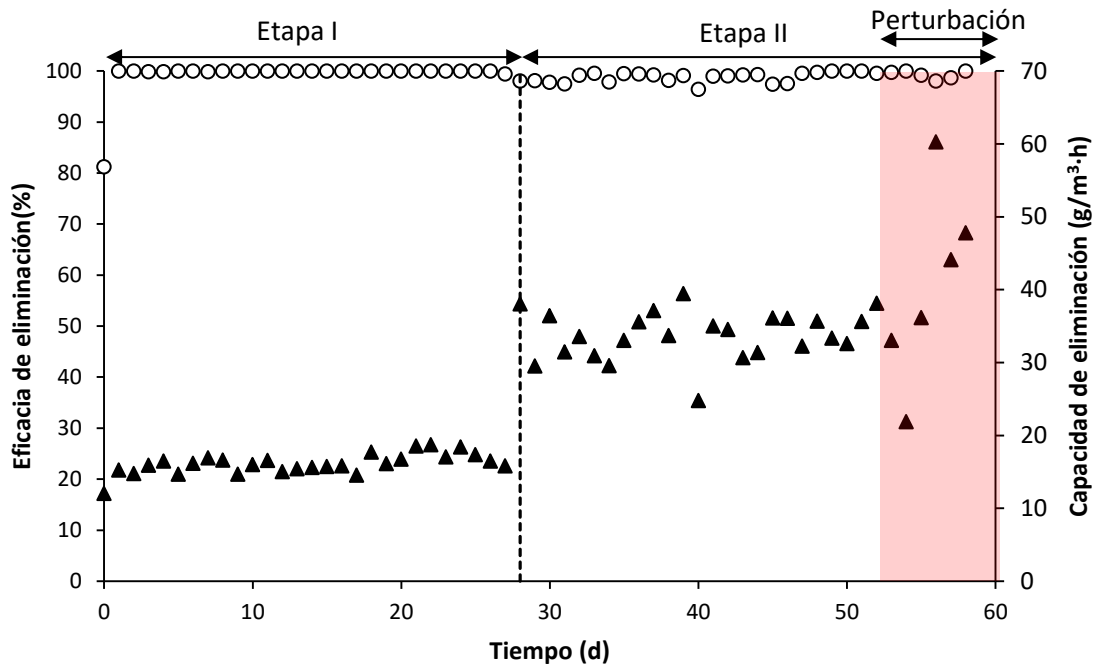


Figura 13. Eficacia de eliminación (○) y Capacidad de eliminación (▲) de H<sub>2</sub>S en el BTF-B.

### 3.3.2 Análisis de la fase líquida

Al igual que en el BTF-A, el pH del medio de riego en el BTF-B (Figura 14) no experimentó grandes variaciones, manteniéndose en un valor promedio durante la Etapa I y la Etapa II de  $6,2 \pm 0,2$  y  $6,1 \pm 0,3$ , respetivamente.

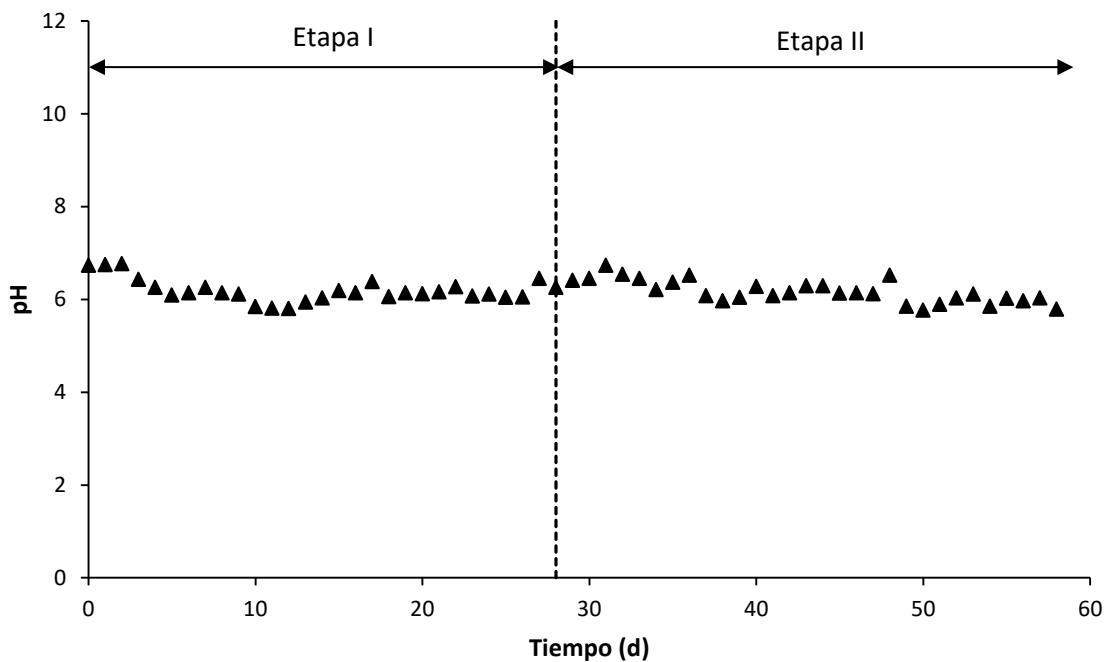


Figura 14. Evolución del pH (▲) del medio de riego en el BTF-B.



En la Figura 15, se representa la evolución de la concentración de las especies de N en el medio de riego del BTF-B y se puede observar cómo en la Etapa I disminuye la concentración de nitrógeno en el medio de riego tras su inoculación del mismo modo que en el BTF-A, alcanzando un valor mínimo de  $262,1 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{L}$  el día 5. A partir de este instante, la concentración de  $\text{NO}_3^-$  comienza a aumentar por acumulación en el medio de riego hasta llegar a un valor cercano a la estabilidad de  $1790,1 \pm 190,1 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{L}$ . Durante la Etapa II, al disminuir el EBRT y aumentar la carga de  $\text{H}_2\text{S}$ , comienza a disminuir la concentración de  $\text{N-NO}_3^-$  en el medio de riego, llegando a un valor mínimo en los últimos día de operación de  $347,4 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{L}$ . Este comportamiento se puede asociar al ratio N/S, como se explicó para el BTF-A. En el caso del BTF-B, durante la Etapa I tras su inoculación se comenzó con un ratio de  $0,8 \text{ mol/mol}$  durante los dos primeros días de operación. Se aumentó el ratio en  $1,5$  veces cada dos días, tomando valores de  $1,2$  y  $1,8 \text{ mol/mol}$ , hasta el día 6 que el reactor se comenzó a operar con un ratio promedio de  $2,6 \pm 0,2 \text{ mol/mol}$  durante el resto de la Etapa I. Al comenzar la Etapa II, se continuó operando con la misma alimentación diaria de nitratos en el medio de riego, pero como la carga de  $\text{S-H}_2\text{S}$  aumentó, el ratio N/S disminuyó manteniéndose en un valor promedio de  $1,2 \pm 0,2 \text{ mol/mol}$  durante el resto de la experimentación. En cuanto al  $\text{NO}_2^-$ , la concentración en el medio de riego se mantuvo durante toda la Etapa I por debajo del límite de detección, mientras que en la Etapa II se mantuvo en un valor promedio de  $30,4 \pm 21,6 \text{ mg N-NO}_2^-/\text{L}$  entre los días 28 y 44, y a partir de ese día por debajo de límite de detección. Comparando con los análisis de nitrógeno total, se puede ver cómo el balance de materia al nitrógeno se cumple, manteniéndose los valores de concentración de TN en el medio de riego muy similares a los de  $\text{N-NO}_3^-$ .

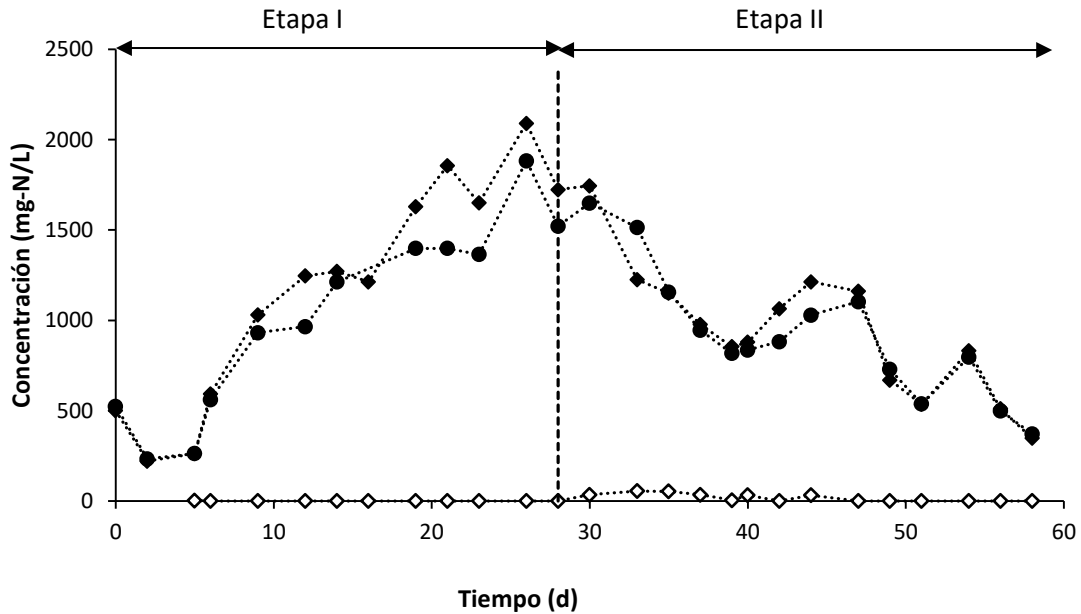


Figura 15. Evolución de la concentración de las especies de N en el medio de riego del BTF-B: Nitrógeno total (●), N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (◆) y N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (◇) durante la experimentación.

En la Figura 16, se puede observar la evolución de la concentración  $SO_4^{2-}$  en el medio de riego para BTF-B, la cual comenzó a aumentar inmediatamente tras su inoculación del mismo modo que en el BTF-A, hasta llegar a un valor máximo de 6358,8 mg  $SO_4^{2-}$ /L el día 14. A partir de ese instante la concentración comenzó a estabilizarse en torno a un valor de  $5002,5 \pm 729,8$  mg  $SO_4^{2-}$ /L. Durante la etapa II, la concentración de  $SO_4^{2-}$  comienza a aumentar inmediatamente tras el cambio de EBRT de 20 a 10 minutos. Este aumento va asociado a la mayor carga de  $H_2S$  en la fase gaseosa de entrada, puesto que los porcentajes de oxidación de  $S-S^{2-}$  a  $S-SO_4^{2-}$  (Figura 17) apenas cambian su dinámica respecto de la Etapa I. EL aumento de concentración se produjo hasta el día 34, alcanzando un valor máximo de 9141,6 mg  $SO_4^{2-}$ /L. A partir de este instante la concentración comienza a estabilizarse en un valor promedio de  $8645,7 \pm 1696,2$  mg  $SO_4^{2-}$ /L con ciertos desniveles en los últimos días de operación debidos probablemente a las perturbaciones en la carga de  $H_2S$  mencionadas anteriormente. Los análisis de  $S^{2-}$  se mantuvieron en todo momento por debajo del límite de detección, por lo tanto se puede concluir que todo el  $S^{2-}$  perteneciente al  $H_2S$  fue oxidado a  $SO_4^{2-}$  y/o a  $S^0$ . Así lo demostraron los balances realizados, que tras comprobar la ausencia de  $S^{2-}$  y la mineralización incompleta de  $S-H_2S$  a  $S-SO_4^{2-}$  (Figura 16), confirman la formación de  $S^0$  y su acumulación en el lecho.

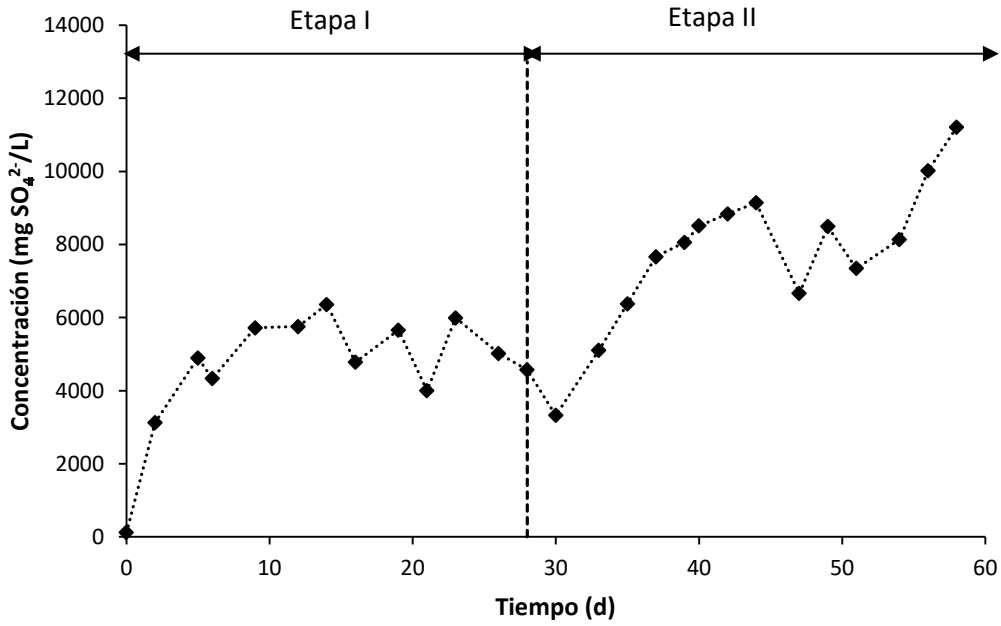


Figura 16. Evolución de la concentración SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (♦) en el medio de riego del BTF-B.

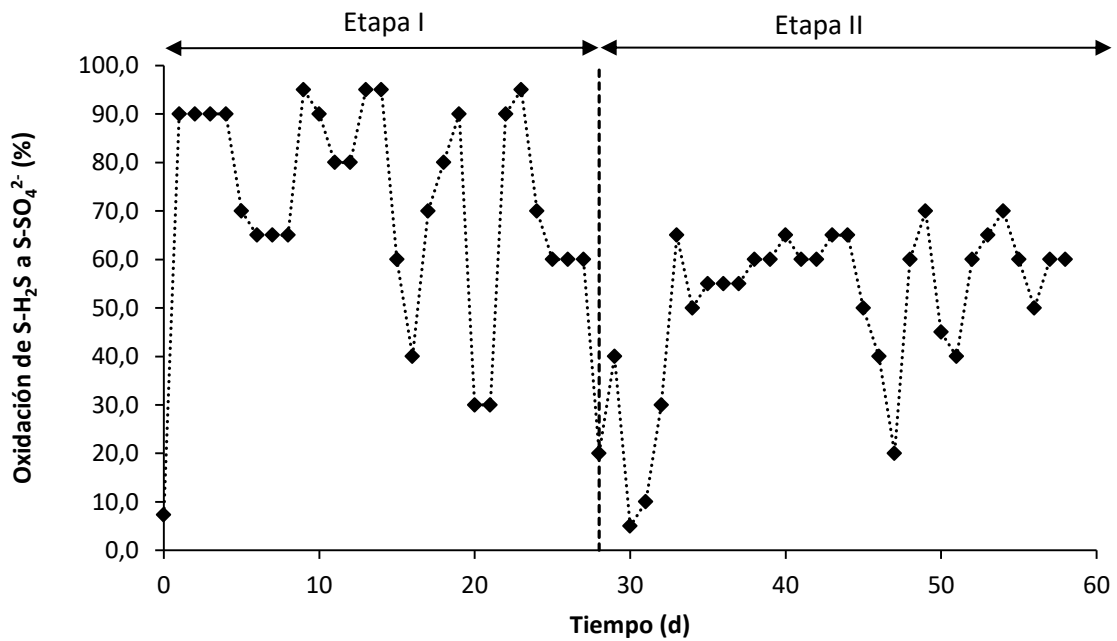


Figura 17. Evolución de la oxidación de S-H<sub>2</sub>S a S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en el BTF-B durante la experimentación.

En trabajos previos se ha demostrado que la oxidación parcial de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{S}^0$  se lleva a cabo al trabajar con una relación N/S de 0,4 mol/mol, mientras que se alcanza oxidación completa de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  a una relación N/S de 1,6 mol/mol. Fernández y col. (2013) trabajaron con un ratio N/S de  $0,77 \pm 0,32$  mol/mol obteniendo un ratio de oxidación de S- $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{S}^0$  del  $68,4 \pm 15,7$  %. En el presente trabajo se pudo observar cómo al trabajar con un ratio N/S de entre 2,5 y 2,6 mol/mol en el BTB-A y en el BTF-B durante la Etapa 1, se obtuvieron mineralizaciones de S- $\text{H}_2\text{S}$  a S- $\text{SO}_4^{2-}$  del  $75,9 \pm 17,8$  % y  $73,9 \pm 19,4$ , respectivamente (Figuras 11 y 17), mientras que al disminuir el ratio N/S durante la Etapa II en el BTF-B a 1,2 mol/mol, se obtuvo una mineralización de S- $\text{H}_2\text{S}$  a S- $\text{SO}_4^{2-}$  de  $50,6 \pm 17,4$  % (Figura 17). Por lo tanto a pesar de trabajar con suposiciones en los cálculos de mineralización debido a no disponer valores diarios de  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  y al análisis incompleto de especies de S (no se analizaron tiosulfatos), trabajando con ratios N/S superiores a los mencionados anteriormente, se pudo observar la misma tendencia a la disminución de la mineralización de S- $\text{H}_2\text{S}$  a S- $\text{SO}_4^{2-}$  al disminuir el ratio N/S que se observó en trabajos previos.

### 3.4. Comparativa entre biofiltros

Tanto en el BTF-A como en el BTF-B, se obtuvieron valores similares durante la Etapa I, que fue la que se experimentó en ambos biofiltros con un EBRT de 20 minutos. En la Figura 18 se puede ver una clara comparación del rendimiento de los dos biofiltros. Las RE obtenidas para el BTF-A y para el BTF-B durante la Etapa I fueron prácticamente idénticas, del  $99,5 \pm 1,3$  y  $99,3 \pm 3,5$  %, respectivamente. Al cambiar el EBRT del BTF-B de 20 a 10 minutos, la RE alcanzó de nuevo un valor similar de  $98,9 \pm 1,0$  %, lo que demuestra la posibilidad de operar este sistema a menores tiempos de residencia. La gran diferencia entre ambos biofiltros se observó en la CE, que tomó valores muy similares para el BTF-A y para el BTF-B durante la Etapa I de  $\approx 16$  g  $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3\text{h}$ , mientras que durante la Etapa II del BTF-B la CE duplicó su valor a  $33,4 \pm 3,8$  g  $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3\text{h}$ . Estos valores demuestran que el BTF-B pudo afrontar una mayor carga de  $\text{H}_2\text{S}$ , optimizándose así el proceso de desulfuración anóxica. Aunque la diferencia en los resultados entre el BTF-A y el BTF-B no fue estadísticamente significativa, cabe destacar que en las perturbaciones en la concentración de entrada mencionadas durante el análisis de la fase gaseosa en ambos biofiltros, el BTF-B demostró una mayor robustez siendo, capaz de degradar la mayor parte del  $\text{H}_2\text{S}$  aumentando así su CE hasta  $60,3$  g/ $\text{m}^3\text{h}$ , a pesar de estar trabajando en condiciones más extremas que el BTF-A con un tiempo de residencia menor de 10 minutos. Por el contrario, éste último no fue capaz de soportar dichas perturbaciones, disminuyendo su CE hasta finalmente llegar a ser prácticamente nula por inhibición de la comunidad microbiana. Del mismo modo, se observó cómo el BTF-B alcanzó REs superiores al 82% inmediatamente tras su inoculación, mientras que el BTF-A experimentó variaciones en la RE y en la CE durante los primeros días tras su inoculación hasta alcanzar la estabilidad. Por ello se puede concluir que el carbón activo aporta una mayor robustez al ser empleado como empaque en un biofiltro percolador ya que actúa

como buffer, adsorbiendo el exceso de  $H_2S$  de entrada en la corriente gaseosa, reduciendo así la concentración a la que está expuesta la comunidad microbiana y evitando por tanto su inhibición. Esto puede resultar muy útil en la aplicación de biofiltros percoladores reales para afrontar posibles perturbaciones que se puedan dar en la concentración de  $H_2S$  en el biogás a tratar, además de reducir el volumen de reactor necesario para alcanzar una misma capacidad de eliminación.

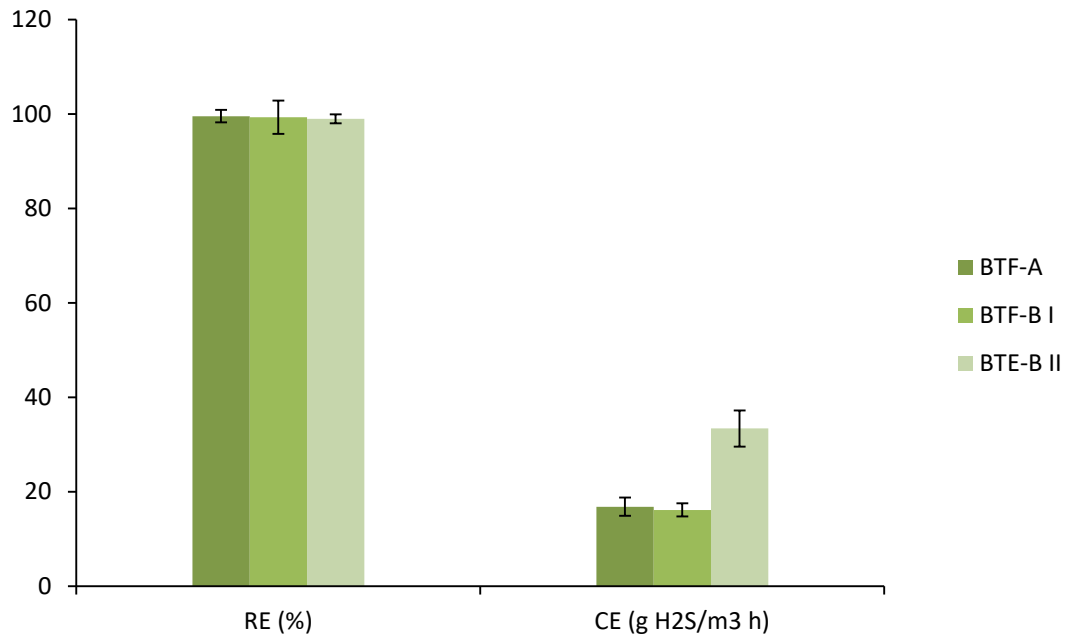


Figura 18. Perfiles de RE y CE promedios de  $H_2S$  del BTF-A y BTF-B en estado estacionario. Las barras de error representan la desviación estándar.

## 4. CONCLUSIONES

Este estudio demuestra la capacidad de desulfuración del biogás mediante un biofiltro percolador en condiciones anóxicas, y la influencia del material de empaque empleado en el rendimiento del sistema. Se emplearon dos biofiltros percoladores, el BTF-A únicamente empacado con anillos K1 micro y el BTF-B, empacado con una mezcla de este relleno y carbón activo (CA) en una proporción 80/20 % v/v. El BTF-A operó con un EBRT de 20 minutos obteniendo una RE de  $\approx 99\%$  y una CE de  $\approx 17$  g H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup>h para una concentración de entrada de  $\approx 4000$  ppm<sub>v</sub>. El BTF-B con carbón activado operó con dos EBRTs diferentes: un EBRT de 20 minutos para el cuál se alcanzaron una RE de  $\approx 99\%$  y una CE de  $\approx 16$  g H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup>h, y un EBRT de 10 minutos con el que se alcanzó una RE de  $\approx 99\%$  y se duplicó la CE a  $\approx 33$  g H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup>h. El H<sub>2</sub>S fue oxidado biológicamente a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y a S<sup>0</sup> empleando como elemento reductor NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, alcanzándose una concentración de  $\approx 5000$  mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L en ambos biofiltros cuando operaron con un EBRT de 20 minutos, y de  $\approx 9000$  mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L en el BTF-B cuando operó con un EBRT de 10 minutos. Además, se puede observar cómo el BTF sin carbón activado presentó menor robustez durante el arranque de los biofiltros y ante las perturbaciones en la concentración H<sub>2</sub>S del biogás de entrada en comparación con el biofiltro con carbón activado, demostrando así el efecto positivo de este material de empaque sobre la biodesulfuración.

## BIBLIOGRAFÍA

- Akmirza, I., Pascual, C., Carvajal, C., Pérez, R., Muñoz, R., Lebrero, R., 2017. "Anoxic Biodegradation of BTEX in a Biotrickling Filter." *Science of the Total Environment*
- Almenglo, F., Ramírez, M., Gómez, J.M., Cantero, C., Gamisans, X., Dorado, A.D., 2015. "Modeling and Control Strategies for Anoxic Biotrickling Filtration in Biogas Purification."
- Ardjmand, M., Safekordi, A., Farjadfard, S., 2005. "Simulation of Biofilter Used for Removal of Air Contaminants (Ethanol)." *International Journal*.
- BOE-A-2013-185. 2013. "Resolución de 21 de Diciembre de 2012, de La Dirección General de Política Energética Y Minas, Por La Que Se Modifica El Protocolo de Detalle PD-01." 889–92.
- Deublein, D., Steinhauser, A., 2008. *Biogas from Waste and Renewable Resources. An Introduction*.
- Duan, H., Lawrence C., Chiaw K., Rong Y., 2005. "Treatment of H<sub>2</sub>S Using a Horizontal Biotrickling Filter Based on Biological Activated Carbon: Reactor Setup and Performance Evaluation."
- Duan, H., Lawrence C., Chiaw K., Rong Y., Xiaoge C., 2006. "Biological Treatment of H<sub>2</sub>S Using Pellet Activated Carbon as a Carrier of Microorganisms in a Biofilter."
- Estrada, M., Kraakman, N.J.R.B., Muñoz, R., Lebrero, R., 2011. "A Comparative Analysis of Odour Treatment Technologies in Wastewater Treatment Plants."
- 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* 264:529–35. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.046>).
- Fernández, M., Ramírez, M., Pérez, R.M., Gómez, J.M., Cantero, D., 2013. "Hydrogen Sulphide Removal from Biogas by an Anoxic Biotrickling Filter Packed with Pall Rings."
- Francisco, J.A., Castro, L.M., Cerdá, E., 2012. "Las Energías Renovables En El Ámbito Internacional." (<http://cdeuv.es/documentos/bibliografia/item/9705-las-energias-renovables-en-el-ambito-internacional.html>).
- García, Javier Brito. 2016. "Desulfuración de Biogás Mediante Biofiltración Anóxica." (December).
- Kopycki, J., Ziemiński, K., 2016. "Impact of Different Packing Materials on Hydrogen Sulfide Biooxidation in Biofilters Installed in the Industrial Environment"
- Korotta-gamage, S.M., Sathasivan, A., 2017. "A Review : Potential and Challenges of Biologically Activated Carbon to Remove Natural Organic Matter in Drinking Water Purification Process."



- Lebrero, R., Toledo-Cervantes, A., Muñoz, R., Del Nery, V., Foresti, E., 2016. "Biogas Upgrading from Vinasse Digesters: A Comparison between an Anoxic Biotrickling Filter and an Algal-Bacterial Photobioreactor." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.
- Montebello, A.M., Fernández, M., Almenglo, F., Ramírez, M., Cantero, D., 2012. "Simultaneous Methylmercaptan and Hydrogen Sulfide Removal in the Desulfurization of Biogas in Aerobic and Anoxic Biotrickling Filters." *Chemical Engineering Journal* Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.043>).
- Muñoz, R., Meier, L., Diaz, I., Jeison, D., 2015. "A Review on the State-of-the-Art of Physical/chemical and Biological Technologies for Biogas Upgrading." *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*.
- Redondo, R., Machado, V.C., Baeza, M., Lafuente, J., Gabriel, D., 2008. "On-Line Monitoring of Gas-Phase Bioreactors for Biogas Treatment: Hydrogen Sulfide and Sulfide Analysis by Automated Flow Systems." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
- Soreanu, G., Béland, M., Falletta, P., Ventresca, B., Seto, P., 2017. "Evaluation of Different Packing Media for Anoxic H<sub>2</sub>S Control in Biogas."
- Xue, N., Wang, Q., Wang, J., Wang, J., Sun, X., 2013. "International Biodeterioration & Biodegradation Odorous Composting Gas Abatement and Microbial Community Diversity in a Biotrickling Filter." *International Biodeterioration & Biodegradation* (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.03.003>).
- Zhou, Q., Liang, H., Yang, S., Jiang, X., 2015. "The Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas in a Microaerobic Biotrickling Filter Using Polypropylene Carrier as Packing Material." *Applied Biochemistry and Biotechnology*.



# ANEXO

## Calibración del GC-TCD para H<sub>2</sub>S

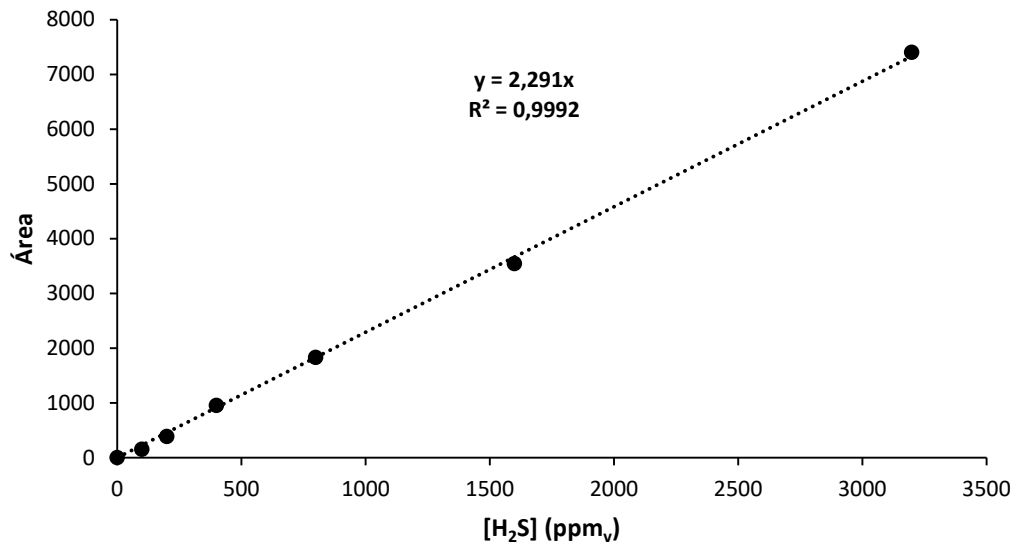


Figura A1. Recta de calibrado del cromatógrafo del GC-TCD para el H<sub>2</sub>S

## Calibración de las bombas de recirculación

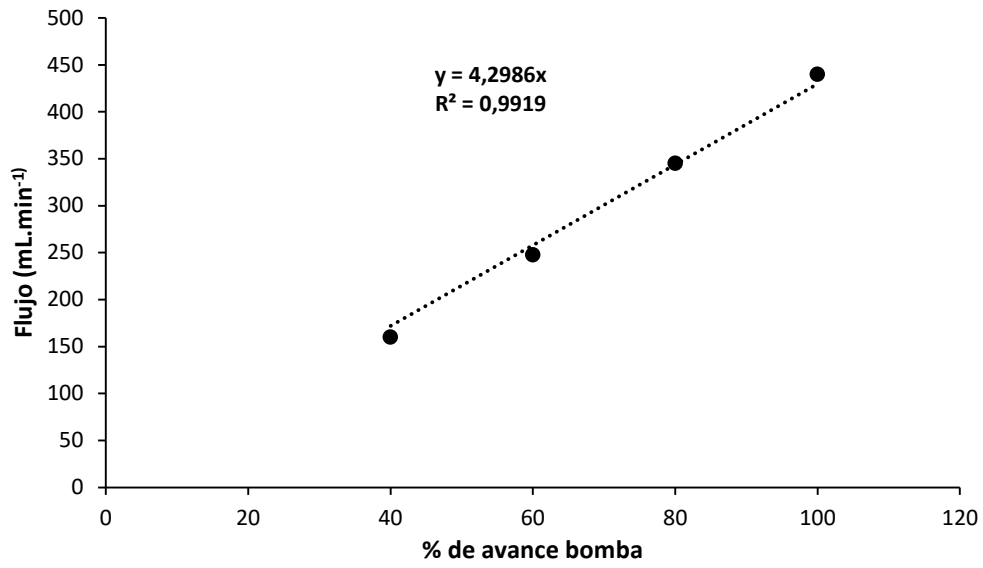


Figura A2. Recta de calibración de la bomba de recirculación correspondiente al BTF-A.

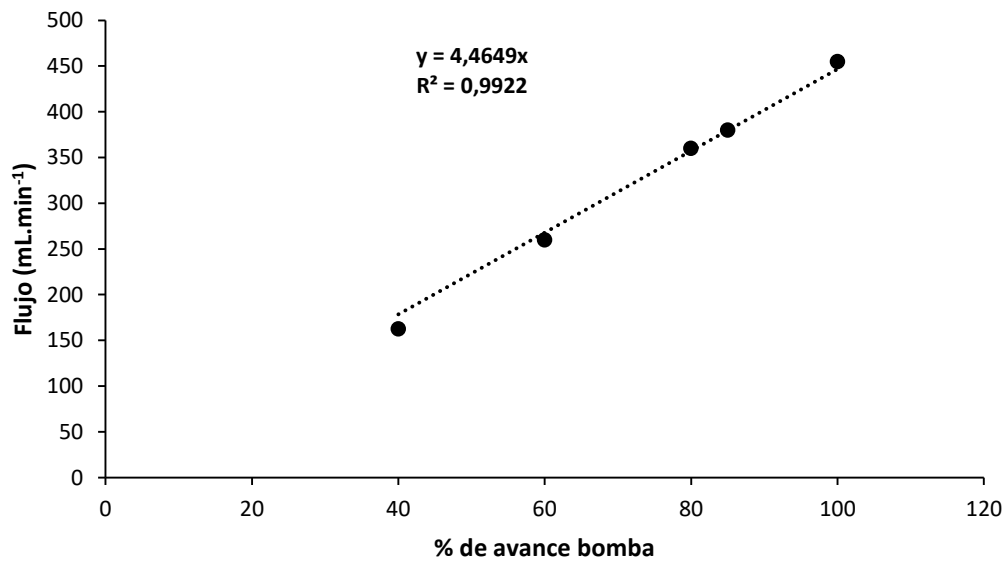


Figura A3. Recta de calibración de la bomba de recirculación correspondiente al BTF-B.

## Calibración de los rotámetros

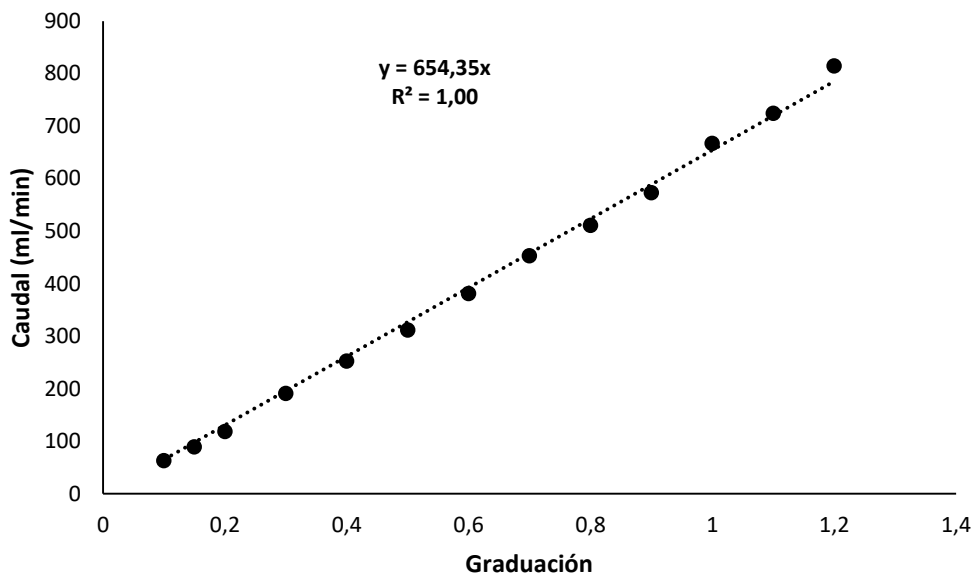


Figura A4. Recta de calibración del rotámetro correspondiente al CO<sub>2</sub> a la entrada de la cámara de mezcla.

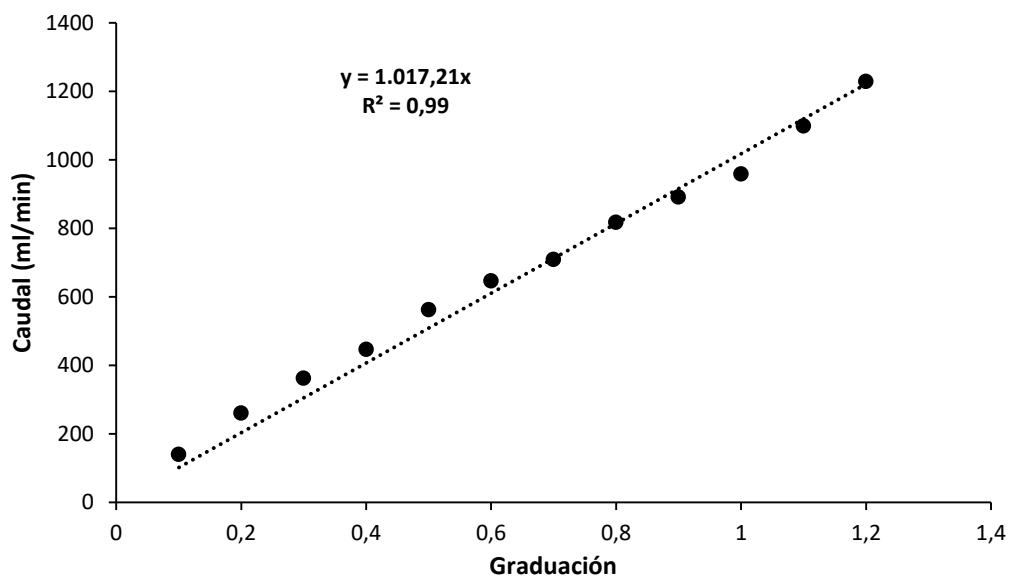


Figura A5. Recta de calibración del rotámetro correspondiente al N<sub>2</sub> a la entrada de la cámara de mezcla.

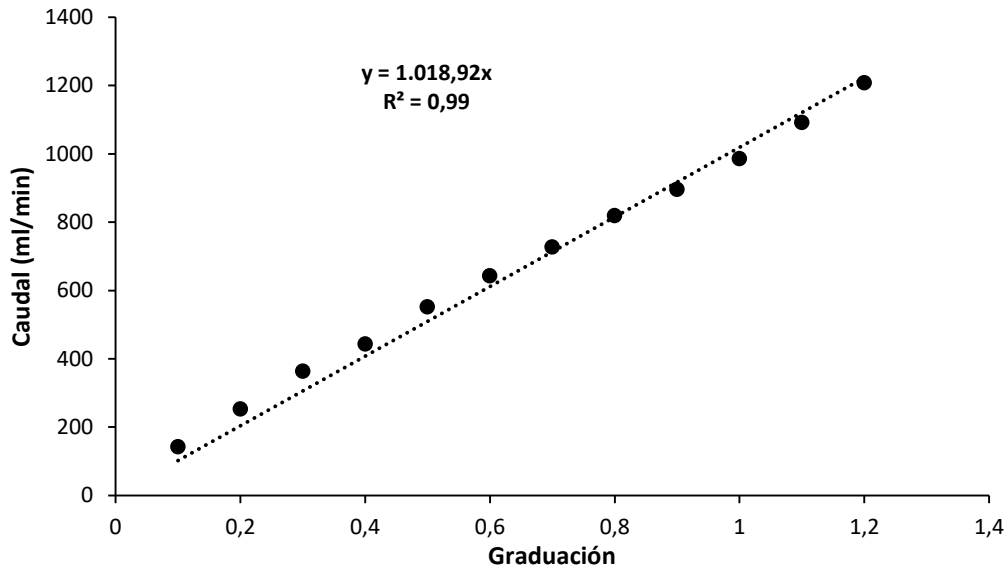


Figura A6. Recta de calibración del rotámetro correspondiente al gas de entrada al BTf-A.

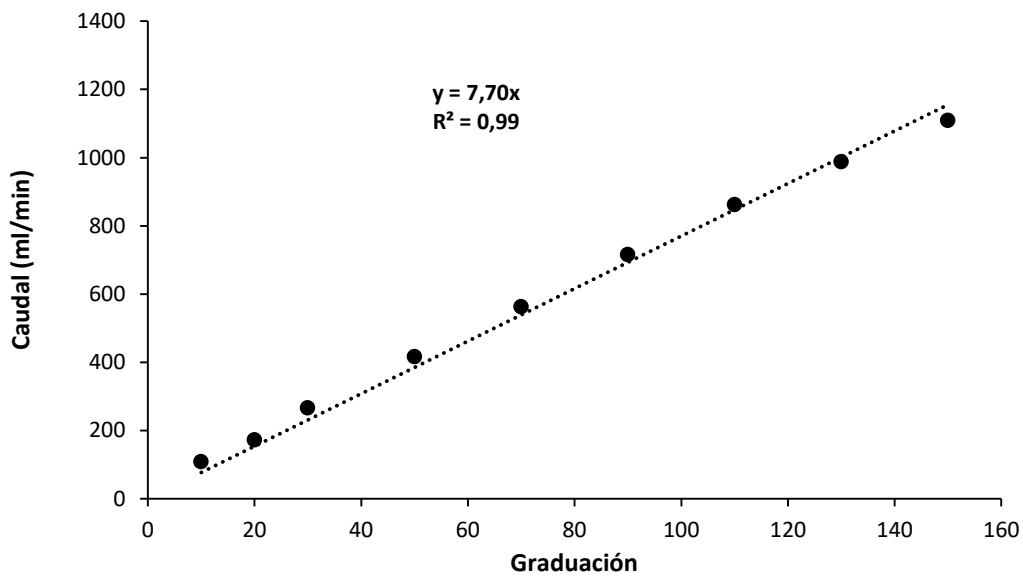


Figura A7. Recta de calibración del rotámetro correspondiente al gas de entrada al BTf-B.