TESTES DE REMOÇÃO DE H_2S POR MEIO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

H_2S Removal tests by adsorption on activated carbon

Isabela da Cruz Bonatto [1]
Hugo Rohden Becker [2]
Armando Borges de Castilhos Junior [3]
Paulo Belli Filho [4]

Dirección de contacto*:* Rua Delfino Conte, Campus Reitor João David Ferreira Lima, Centro Tecnologico, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - LARESO – Laboratorio de Residuos Sólidos – Bairro Trindade – Florianópolis – Santa Catarina – Cep 88040 970 – Brasil. Tel.:+55(48) 37217754. e-mail: isabelacbonatto@gmail.com

Abstract
The use of biogas for power generation is an alternative that reduces the amount of methane to be released to the atmosphere, as well as it provides a decentralized source of electricity. For such purpose, it is important to seek purity levels biogas, that will result in efficient combustion generating the maximum power and the minimum damage to the engines, which can have their lifetime decreased due to the presence of corrosive materials such as hydrogen sulfide. The aim of this study is to test the efficiency of H_2S removal of by the use of activated charcoal, studying and comparing the activity of two brands considering its characterizations. Tests were conducted on a laboratory scale in a glass column with different flow velocities of gas inlet (200ppm H_2S) being monitored by a flowmeter and a pressure gauge, and output concentration being measured every 2 minutes. The results show that the best efficiency is given for Activated Carbon A, which showed higher times adsorbing 100% of inlet H_2S concentration, both in condition with pre humidification or without it. The Manufacturer B had different behavioral curve pattern and, on the contrary, showed better activity of 100% removal (greater timebreak) when the gas has not gone through the process of pre-humidification. This may be related to structural differences between the different brands of activated carbons, such as porosity and surface area.

Keywords: Activated Carbon, Adsorption, Biogas, Hydrogen Sulfide.

[1] Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Email: isabelacbonatto@gmail.com
[2] Universidade Federal de Santa Catarina
[3] Universidade Federal de Santa Catarina.
[4] Universidade Federal de Santa Catarina.

TESTES DE REMOÇÃO DE H_2S POR MEIO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Resumo
O uso de biogás para geração de energia é uma alternativa que diminui as quantidades de gás metano a serem lançadas na atmosfera, além de fornecer uma fonte descentralizada de matriz energética. Para tal aplicação, devem-se buscar níveis de pureza do biogás que impliquem numa queima eficiente, gerando o máximo de energia e o mínimo de dano aos motores, que podem ter sua vida útil diminuída, devido a presença de materiais corrosivos, como o sulfeto de hidrogênio (H_2S). O objetivo desse trabalho é testar a eficiência de remoção de H_2S com o uso de carvão ativado, estudando e comparando a atividade de duas marcas comerciais, considerando suas caracterizações. Os testes foram conduzidos em escala laboratorial, em uma coluna de vidro de 1,5cm de diâmetro, preenchida com 5 cm do material, com as velocidades diferentes de fluxo de entrada de gás (200ppm de H_2S) sendo monitoradas por manômetro e rotâmetro, e a concentração de saída sendo medida a cada 2 minutos. Os resultados mostram que as melhores eficiências de remoção se deram para o carvão ativado do Fabricante A, que apresentou maiores tempos adsorvendo 100% da concentração de entrada de H_2S, tanto em condição com o gás sem pré umidificação como com umidificação. O Fabricante B apresentou diferentes padrões comportamentais, com diferente padrão de curva e, pelo contrário, demonstrou melhor atividade de 100% de remoção (maior tempo de ruptura) quando o gás não passou pelo processo de pré-umidificação. Isso pode ser relacionado a diferenças estruturais entre as diferentes marcas de carvões ativados, como a porosidade ou área superficial.

Palavras chave: Adsorção, Biogás, Carvão Ativado, Sulfeto de Hidrogênio

Introdução

A geração de resíduos sólidos urbanos, desde o início das civilizações, é uma situação complexa. A produção e destinação de resíduos que inevitavelmente são gerados neste processo atualmente pode ser associada às conquistas científicas e tecnológicas e às mudanças culturais e sociais (DIAS, 2002).

Hoje grande parte dos resíduos sólidos urbanos são acumulados continuamente nos aterros, onde a matéria orgânica é biodegradada por microrganismos pelo processo de fermentação anaeróbia, o que resulta em lixiviados e biogás (GARCILASSO *et al*., 2009). O biogás é uma mistura de gases obtida naturalmente a partir da degradação de matéria orgânica em ambiente úmido e na ausência de oxigênio, na presença de micro-organismos anaeróbios (DEUBLEIN *et al.*, 2011), possuindo em sua composição principalmente metano (CH_4). Este é um componente que pode ser considerado uma fonte renovável e sustentável de energia, com pontos positivos relacionados à diversificação da matriz energética, considerando ainda que seu aproveitamento possibilita a redução da emissão de gases efeito estufa. Além do CH_4 como principal constituinte, o biogás possui também dióxido de carbono (CO_2) e pequenas quantidades de vapor de água e outros elementos considerados como impurezas, como o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Este último é um dos elementos que devem ser retirados do biogás antes do processo de queima para conversão em energia, devido à sua natureza corrosiva. Sua queima origina o dióxido de enxofre, que em contato com a umidade do biogás se transforma em ácido sulfúrico, que acaba por corroer as partes internas dos motores à combustão (DÍAZ *et al*., 2010; TCHOBANOGLOUS *et al.,* 2003;).

Assim, várias técnicas de purificação de biogás vem sendo desenvolvidas com o objetivo de potencializar seu uso como fonte de energia, considerando que o gerado nos aterros pode vir a se tornar uma alternativa interessante não só do ponto de vista ambiental, mas, sobretudo econômico, trazendo benefícios para o setor energético e a comunidade local, contribuindo com o aumento da produção de energia elétrica descentralizada a partir de fontes renováveis de energia. Além disso, existem diversos incentivos para seu uso,, como os projetos de comercialização de créditos de carbono e a atraente oportunidade de obtenção dos Certificados de Redução de Emissões, através do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo.

A dessulfurização de um gás pode ser realizada a partir de processos biológicos, químicos e/ou físicos. A remoção de H_2S por meio de adsorção em carvão ativado é um desses métodos, visto que este material possui a capacidade de coletar seletivamente este composto, sendo que sua aplicação comercial para este fim já é bastante difundida. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo estudar um processo de adsorção em carvão ativado (que pode ser útil para projetos em escala maior para dessulfurização de biogás de aterros sanitários), considerando 2 marcas diferentes, e o gás sintético de entrada (H_2S) com e sem pré-umidificação.

Metodologia

Um fluxo de gás sintético contendo uma concentração de sulfeto de hidrogênio conhecida de 200 ppm (e balanço em N_2) é introduzida em uma coluna de vidro, preenchida com 5g de carvão ativado. O fluxo de gás é monitorado e controlado por meio de rotâmetro. Foram então medidas as concentrações de sulfeto de hidrogênio na saída da coluna, automaticamente e a cada 2 minutos, com o auxílio do aparelho GEM 2000 da marca Landtec, com o objetivo de se obter a quantidade de H_2S que foi adsorvida pelos materiais. O aparelho GEM 2000 também realiza a medição de concentrações em percentual de volume de metano, dióxido de carbono e oxigênio, que também foram levados em consideração ao longo dos testes. O ensaio é finalizado no momento em que a concentração de saída da coluna se igualar à concentração de entrada (Co=Cs), indicando a completa saturação do material pelo sulfeto de hidrogênio. Para os testes preliminares com carvão ativado, foram escolhidas 4 (quatro) velocidades de fluxo de H_2S, de acordo com revisão bibliográfica, para se passar por uma altura inicial de 1,5cm de material, em uma coluna de 60 cm de altura e diâmetro de 1,5 cm, com uma oliva para entrada do gás na parte inferior e outras para saídas na parte superior. Foram feitos testes preliminares com as velocidades lineares compreendidas em um intervalo de 1 a 10 cm/s, sendo: 1,5 cm/s; 3,5 cm/s; 6,5 cm/s; e 10 cm/s. Com os valores de velocidade linear definidos e considerando a área da seção transversal da coluna, é calculada a vazão do gás sintético a ser monitorada pelo rotâmetro e passar pela coluna.

Após os testes preliminares, foi verificado que a melhor velocidade para estes testes, nessa configuração de coluna, é 3,5 cm/s, considerando que velocidades mais baixas do que essa não são suficientes para vencer a perda de carga do sistema e permitindo permitindo a entrada de oxigênio na coluna em sentido inverso ao do fluxo de gás sintético. Já valores acima deste fornecem curvas de adsorção mais curtas, com baixos tempos de ruptura. Foram feitos testes com preenchimentos de 5cm de material, em triplicatas, para as duas marcas comerciais diferentes de carvão ativado, na condição do gás sem pré-umidificação e com pré-umidificação da misturasintética, borbulhanda-o anteriormente por um frasco com água. A porcentagem de H_2S removida (eficiência de remoção) ao longo do tempo foi calculada pela Equação 1:

$$\mathbf{E\% = \frac{(Co-Cs)}{Co} . 100} \qquad \text{Equação (1)}$$

Com os dados de concentração de H_2S de saída da coluna obtidos, foi gerado um gráfico de saturação, com a concentração de saída "Cs" em razão da Concentração de entrada "C_o" versus o tempo "t". A concentração de saída varia ao longo do tempo, até o momento em que esta se tornará constante (Co=Cs ou Cs/Co = 1), momento este quando o material adsorvente atingiu sua saturação. Foram geradas curvas de saturação para cada material e para cada velocidade, com mistura sintética alimentando a coluna com e sem umidificação, para avaliar e comparar os resultados. Os valores resultantes das triplicatas foram compilados e analisados estatisticamente, com comparações dos valores entre as mesmas, retirando-se uma média que fosse capaz de gerar e representar o comportamento da curva para determinado teste. O gráfico da curva de adsorção permite a comparação e avaliação para as duas condições experimentais e/ou para as duas marcas testadas.

Resultados

Os resultados mostram que as melhores eficiências iniciais de remoção ocorreram para o Fabricante A (Figura 1), que apresentou maiores tempos de remoção de 100% de H_2S, tanto para condições de gás sem pré-umidificação como para com o gás umidificado. Esta marca de carvão ativado comercial obteve também melhores resultados para os testes com gás pré-umidificado, como pode ser observado, um tempo de ruptura de 100 minutos quando não umidificado, e de aproximadamente 135 minutos quando realizada a préumidificação.

Já o padrão de comportamento da marca comercial do fabricante B, não seguiu o mesmo padrão. Nos testes realizados com a pré-umidificação do gás, o tempo de remoção com eficiência de 100%, até a tempo de ruptura foi de cerca de 25 minutos, contra uma média de 125 minutos para testes com gás sem umidificar (Figura 2).

O equilíbrio de adsorção destes materiais, considerando o período em que a curva atinge um comportamento linear (ou seja, quando a velocidade de reação diminui), ocorreu para ambos os fabricantes não antes de Cs=160ppm, sendo que a maior estabilidade ocorreu nos valores de saída entre 180 e 190ppm, ou retenção entre 10 e 20 ppm. Deve-se salientar que quando uma reação atinge o equilíbrio ela não para, continua se processando, porém as velocidades se tornam mais constantes, e dessa maneira o avanço da reação até a saturação é menor.

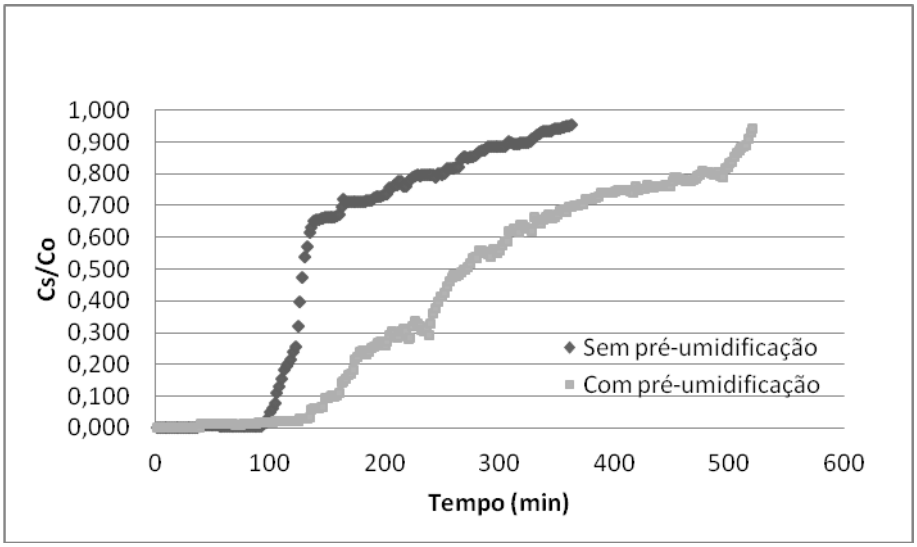

Figura 1 - Curva de adsorção para o fabricante A, com velocidade 3,5 cm/s, nas condições de gás sem pré-umidificação e com pré-umidificação.

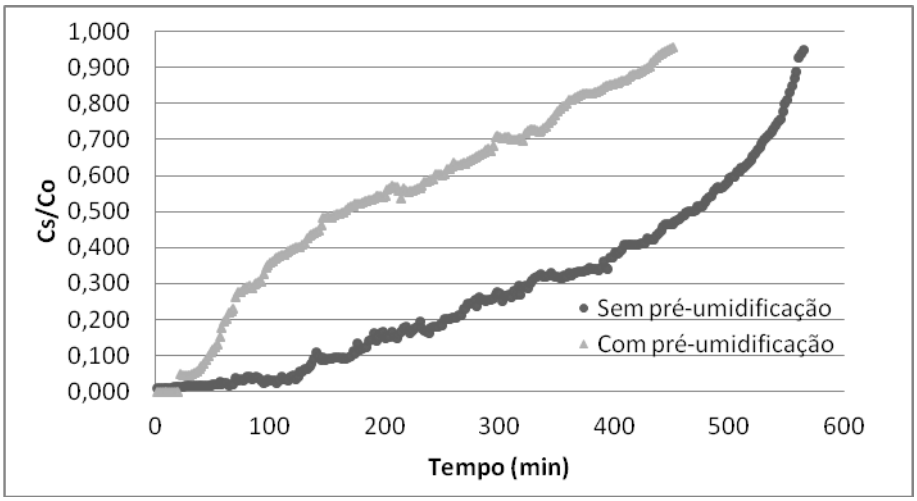

Figura 2 - Curva de adsorção para o fabricante B, com velocidade 3,5 cm/s, nas condições de gás sem pré-umidificação e com pré-umidificação.

Uma possível explicação para a diferença entre diferentes materiais pode estar relacionada à distribuição do tamanho dos poros dessas amostras, por exemplo, o volume e distribuição de microporos e a área superficial, fatores que afetam a capacidade de adsorção (LOZANO *et al*. (2002). Já a presença da água pode aumentar a reação entre H_2S e o meio, como citado por outros autores (TRUONG & ABATZOGLOU; 2005), onde dados experimentais mostram que a concentração de saída do gás tratado pode ser maior quando foi saturado com água, como verificado com o Fabricante A. O efeito do vapor de água é notável no aumento da adsorção sobre o caso o gás seco. Isso merece um estudo mais aprofundado, como a maioria dos processos adsortivos. Estudos de Truong & Abatzoglou (2005) também citam a que a concentração inicial pode estar relacionada com a quantidade que determinado material pode adsorver em determinado tempo, apresentando diferentes saturações operacionais, de acordo com o número fixo de sítios ativos disponíveis. Além da porosidade, a área superficial e o numero de sítios ativos disponiveis, a atividade adsortiva dos carvões também

pode diminuir com o aumento do teor de cinzas de cada material, considerando que o gás é adsorvido nas superfícies orgânicas do carvão e não nas superfícies inorgânicas (GÜRDAL & YALÇIN, 2000).

Conclusão

Um estudo comparativo entre duas marcas de carvão ativado, para duas diferentes velocidades e duas diferentes condições do gás (úmido e seco) foram avaliados. Os melhores resultados se deram para CAG Fabricante A, tanto para o gás seco como para o umidificado. O Fabricante B não apresentou o mesmo padrão, demonstrando os melhores tempos de eficiência de remoção de 100% nas repetições sem pré-umidificação.

É válido salientar a importância de se considerar, além dos parâmetros utilizados nos ensaios, os aspectos físicos e químicos da adsorção, bem como a caracterização dos materiais em uso. Assim, futuros estudos podem incluir e relacionar a análise de área superficial (BET) e porosidade, análise elementar (CHN) e teor de cinzas, análise termogravimétrica e morfologia com microscopia eletrônica de varredura, entre outras. Além disso, pode-se realizar um estudo mais profundo da adsorção, com estudos cinéticos do sistema em questão, para melhor discussão dos resultados. Ao longo do experimento devem ser observados constantemente aspectos relevantes que podem estar alterando ou influenciando resultados, como oscilações de temperatura ou umidade do ar e/ou do material em uso.

Referencias Bibliográficas

Díaz, I.; Lopes, A.C.; Pérez, S.I.; Fdz-Polanco, M. (2010) Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion, *Bioresource Technology*.

Deublein, D., Steinhauser, A. (2008) Biogas from Waste and Renewable Resources, Wiley- VCH Verlag GmbH& Co. KGaA, Weinheim, Germany,

Garcilasso, V. P.; Velázquez, S. M.; Coelho, S. T.; (2009) Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás Proveniente de Aterro Sanitário - Estudo de Caso. Temário: Meio Ambiente e Mudanças Climáticas/Ambiental.

Gürdal G., Yalçın M. N, (2000), Gas capacity of Carboniferous in the Zonguldak basin (NW Turkey) and its controlling factors, Fuel, **79** (15) 913-1924.

Lozano-Castello, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Quinn, D. F. (2002) Influence of pore size distribution on metane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size, *Carbon,* **40**, 989-1002

Tchobanoglous, G., Burton, F.L.; Stensel, H. D. (2003) Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th edition. McGraw- Hill, Companies: New York

Truong, N. & Abatzoglou (2005). A H_2S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Universite de Sherbrooke, QC, Canada 2500 boul. *Biomass and Bioenergy*. **29** 142–151