

XI-021 - USO DE RESÍDUO SIDERÚRGICO PARA ADSORÇÃO DE H₂S: UMA NOVA ALTERNATIVA PARA REDUÇÃO DOS CUSTOS DO BENEFICIAMENTO DE BIOGÁS VISANDO SEU APROVEITAMENTO ENERGÉTICO

Juliana Mattos Bohrer Santos⁽¹⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Juiz de Fora. Mestranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Warley Ruas Silva⁽²⁾

Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Maria Clara Alves Ferreira Ramos⁽³⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Roberto Galéry⁽⁴⁾

Engenheiro de Minas pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestre e de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Professor Titular do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Carlos Augusto de Lemos Chernicharo⁽⁵⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal de Minas Gerais. Doutor em Environmental Engineering pela University of Newcastle Upon Tyne – Inglaterra. Pós-doutor pela University of New South Wales – Austrália. Professor Titular do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

Endereço⁽¹⁾: Av. Antônio Carlos, 6.627 - Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Pampulha - Belo Horizonte - MG - CEP: 31270-901- Brasil - Tel: (31) 992878785 e-mail: juliana.mattosbs@gmail.com.

RESUMO

A recuperação de energia a partir do biogás já é uma realidade em muitos países e depende principalmente da eficiência e dos custos relacionados ao processo de tratamento do mesmo. Para a maioria dos usos, a etapa de tratamento é necessária no sentido de remover o sulfeto de hidrogênio (H₂S), a fim de evitar problemas de corrosão. O Carvão Ativado (CA) é o adsorvente mais comumente aplicado para essa finalidade, embora seu custo muitas vezes torne o tratamento do biogás bastante oneroso. Portanto, esta pesquisa teve como objetivo avaliar a viabilidade da remoção do H₂S do biogás por adsorção em um material produzido a partir de resíduo siderúrgico, de forma a reduzir os custos relacionados ao beneficiamento do biogás. Os testes de adsorção foram realizados em colunas de leito fixo até a saturação do adsorvente. A capacidade de adsorção de equilíbrio de H₂S foi de 11 mg.g⁻¹, valor comparável ao de CA comercial impregnado com Na₂CO₃ e superior ao CA não impregnado, indicando um grande potencial para o uso do resíduo da siderurgia como matéria prima na produção de adsorvente para a remoção de H₂S do biogás.

PALAVRAS-CHAVE: Beneficiamento de biogás, energia renovável, adsorvente de baixo custo, resíduo da siderurgia.

INTRODUÇÃO

O uso do biogás como alternativa energética renovável, a fim de reduzir a dependência da sociedade por combustíveis fósseis, já é uma realidade em vários países. Todavia, o aproveitamento energético do biogás quase sempre requer uma etapa prévia de beneficiamento visando a remoção de compostos indesejáveis, a depender do tipo de uso pretendido.

Dentre os compostos indesejáveis presentes no biogás, o sulfeto de hidrogênio é, possivelmente, o mais importante, porque reage com a maioria dos metais e sua reatividade aumenta com o aumento de sua concentração, da pressão do sistema, da presença de água e da temperatura (PERSSON, JONSSON E

WELLINGER, 2006). Adicionalmente, o vapor d'água combinado com óxidos de enxofre gerados a partir do sulfeto de hidrogênio durante o processo de combustão propicia a formação do ácido sulfúrico (SILVEIRA *et al.*, 2015). Este, por sua vez, provoca a corrosão das tubulações e equipamentos utilizados no aproveitamento energético do biogás, reduzindo a vida útil do sistema de produção de energia (DEUBLEIN e STEINHAUSER., 2011; CCE, 2000).

Embora a concentração de H_2S no biogás gerado a partir da decomposição anaeróbia da matéria orgânica seja geralmente baixa, entre 200 e 5000 ppm, é necessário reduzir sua concentração para valores entre 0,5 e 200 ppm, dependendo do uso pretendido e da tecnologia requerida (DEUBLEIN & STEINHAUSER, 2011; GLÓRIA, 2015; MONTELEONE *et al.*, 2011; RASI, LÄNTELÄ & RINTALA, 2011; SILVEIRA *et al.*, 2015).

Diversos estudos para a remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás foram realizados nos últimos anos avaliando diferentes técnicas e métodos. De maneira geral, os mecanismos físico-químicos de purificação por meio de adsorção em sólidos mostram-se mais vantajosos por remover seletivamente o H_2S , ser mecanicamente simples e possuir a possibilidade do uso de adsorventes de baixo custo e regeneráveis (BURGESS *et al.*, 2001; SILVEIRA *et al.*, 2015; KENNES e THALASSO, 1998; WEF, 2004).

Diversos adsorventes são utilizados na remoção de H_2S , tais como zeólitas, materiais carbonáceos e óxidos metálicos, sendo o carvão ativado o mais comumente aplicado (OZEKMEKCI *et al.*, 2015; ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009). Contudo, o custo do CA pode inviabilizar o tratamento do biogás e consequentemente seu uso para geração de energia, notadamente para o caso de pequenos geradores (ESTRADA *et al.*, 2012).

Portanto, tendo em vista que o H_2S reage quimicamente com o óxido de ferro (CCE, 2000), e que no Brasil são geradas em média 20 t de resíduos siderúrgicos contendo ferro por ano (FEAM, 2016), o presente projeto tem como objetivo verificar a viabilidade de remoção de H_2S através da adsorção em adsorvente produzido a partir de resíduo siderúrgico (RS) gerado em alto forno usado na siderurgia. Destaca-se que esta pesquisa traz contribuições importantes que podem ampliar o uso do biogás como alternativa energética renovável em países em desenvolvimento, através da utilização de um adsorvente de baixo custo.

MATERIAL E MÉTODOS

O procedimento experimental para testes de adsorção de sulfeto de hidrogênio compreendeu, resumidamente, o estudo cinético e de equilíbrio de adsorção em coluna de leito fixo.

O aparato experimental foi construído em escala de bancada, visando a avaliação de aspectos mais específicos do adsorvente. O sistema em escala de bancada era composto por uma coluna de leito fixo (fabricada em polipropileno), com 1,9 cm de diâmetro e altura igual a 20 cm, preenchida com adsorvente até uma altura de 10 cm, sendo este disposto em malha suporte de aço inox. À coluna de adsorção, foram conectados, por meio de tubulação de nylon e conexões de engate rápido em aço carbono, cilindros compostos por mistura gasosa de concentrações de H_2S conhecidas (1000, 1500 e 2000 ppm) e balanço em N_2 .

O controle das vazões de entrada de gás e de ar na coluna foi feito por meio de um rotâmetro (marca Tecnofluid), com intervalo de medição de 10 a 100 $L.h^{-1}$. As concentrações inicial e final de H_2S foram determinadas pelo medidor de gases da marca OdaLog®, o qual possui faixa de medição de H_2S de 0 a 2000 ppmv. Manômetros diferenciais em U, contendo água como fluido manométrico, foram instalados na entrada e na saída da coluna de adsorção para o monitoramento das perdas de carga proporcionadas pelo adsorvente. Ao final da linha experimental, os gases eram direcionados ao sistema de exaustão. O sistema em escala de bancada desenvolvido para a realização dos testes de adsorção de H_2S é apresentado na Figura 1.

Destaca-se que o adsorvente foi testado sob duas condições distintas: com e sem umidade. Para a remoção da umidade o adsorvente foi submetido a um processo de secagem que consistiu na permanência do adsorvente por um período de 5 horas em estufa a 105°C. Adicionalmente, nos testes realizados com o adsorvente seco o gás sintético utilizado foi formulado em linha através da utilização de dois controladores de fluxo mássico

termais operados via computador, um ligado ao cilindro de nitrogênio e outro ao cilindro de H₂S 100%. Nessas condições foram testadas concentrações de 500, 1000, 1500 e 1800ppm.

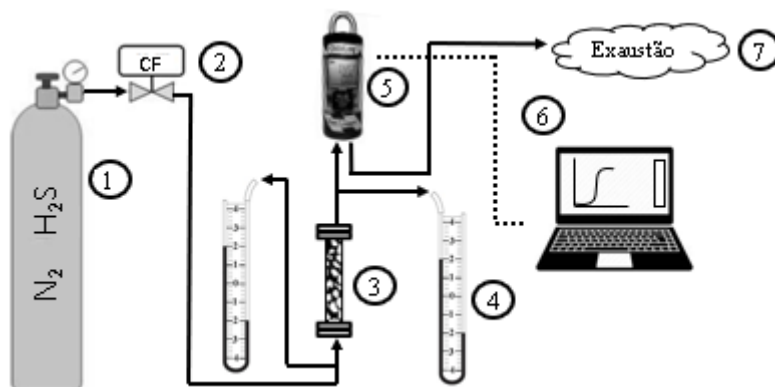


Figura 1: Representação esquemática do aparato experimental. (1) Cilindro com mistura gasosa H₂S/N₂; (2) Rotâmetro; (3) Coluna de leito fixo; (4) Manômetro; (5) Analisador de H₂S; (6) Transferência dos dados para o computador; (7) Exaustão do sistema.

Para o estudo de isotermas de adsorção foi utilizado um procedimento experimental que avalia quantitativamente a adsorção, testando diferentes concentrações iniciais do gás sintético até a saturação do adsorvente. As isotermas experimentais foram obtidas calculando-se a capacidade de adsorção para cada concentração aplicada a partir da curva de ruptura dada pela Equação 1 (MCCABE et al., 2005). Os ensaios foram realizados em triplicata a uma vazão de 50 NL.h⁻¹.

$$q = \frac{MC_0 Q}{10^{-3} m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{equação (1)}$$

Na qual m_s é a massa de adsorvente utilizada (g); Q é a vazão aplicada (L.h⁻¹); C_0 é a concentração inicial de H₂S (mol.L⁻¹); M é a massa molar do H₂S (34,08 g.mol⁻¹); C a concentração no tempo t . O cálculo da integral foi realizado pelo software OriginPro 8.

As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a concentração adsorvida e não adsorvida, em uma determinada temperatura, possibilitando mensurar o tempo de vida útil da coluna de adsorção. Uma vez obtida a curva de equilíbrio experimental, procede-se ao ajuste dos dados a uma das isotermas baseada em modelos de adsorção tradicionais como Langmuir e Freundlich, representados pelas equações 2 e 3, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{equação (2)} \quad q_e = K_L C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{equação (3)}$$

Nas quais q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg.g⁻¹); q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹); K_L é a constante de interação adsorvente/adsorbato (L.mg⁻¹); C_e é a concentração de equilíbrio (mg.L⁻¹); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade superficial; e K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg.l^{-(1/n)} (g⁻¹) L^{1/n}).

RESULTADOS

A capacidade de adsorção de equilíbrio do H₂S no adsorvente produzido a partir do resíduo siderúrgico foi obtida através da adsorção dinâmica através do ajuste às isotermas de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir foram: $q_{\max} = 11 \text{ mg.g}^{-1}$; $K_L = 0,004 \text{ L.mg}^{-1}$ e $R^2 = 0,99992$. Para o modelo de Freundlich foram obtidos os valores: $n = 7$; $K_F = 8,48$ e $R^2 = 0,99976$. A Figura 2 mostra o ajuste do modelo para as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. Verifica-se que o equilíbrio foi favorável e não linear, uma vez que ambas as isotermas têm um formato côncavo (MCCABE, 2005). Além disso,

observa-se que ambas as isotermas descrevem adequadamente o processo, conforme confirmado pelos altos valores de R^2 obtidos.

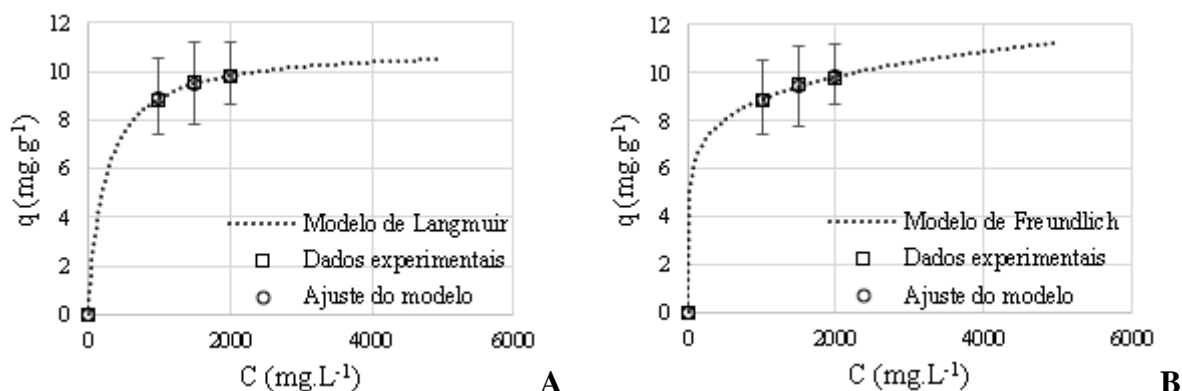


Figura 2: Isotermas de Adsorção de Langmuir (A) e Freundlich (B) para o RS com umidade.

Destaca-se que houve uma grande diferença entre as triplicatas das curvas de ruptura e, consequentemente, também nos resultados das capacidades de adsorção, conforme Figuras 3A e 3B. Dessa forma, tendo em vista que a umidade impacta a capacidade de adsorção, facilitando a reação entre o óxido de ferro e o sulfeto de hidrogênio (KOHL e NIELSEN, 1997; ORTIZ et. al., 2014), testou-se o RS pelletizado sem umidade para uma concentração de 500 ppm, constatando uma redução da variação dos resultados das capacidades de adsorção (Figura 3B). Portanto, os demais testes de adsorção foram realizados após o adsorvente permanecer por 5 horas na estufa a 105°C para a remoção da umidade e consequentemente melhorar a reprodutibilidade dos testes.

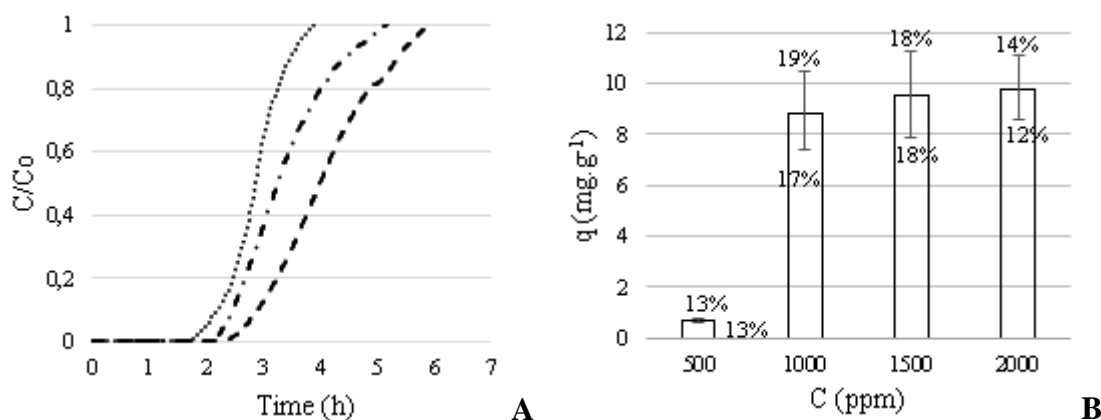


Figura 3: (A) Triplicata das curvas de ruptura do RS para uma concentração inicial de H_2S de 1000 ppm com umidade; (B) Variabilidade das capacidades de adsorção.

A capacidade de adsorção de equilíbrio do H_2S no adsorvente sem umidade também foi obtida através da adsorção dinâmica a partir do ajuste às isotermas de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir foram: $q_{\text{máx}} = 1,42 \text{ mg.g}^{-1}$; $K_L = 0,001 \text{ L.mg}^{-1}$ e $R^2 = 0,9998$. Para o modelo de Freundlich foram obtidos os valores: $n = 2,21$; $K_F = 0,66$ e $R^2 = 0,9986$. A Figura 4 mostra o ajuste do modelo para as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Verifica-se que assim como para o ajuste dos dados obtidos a partir da utilização do adsorvente úmido, o equilíbrio foi favorável e não linear, uma vez que ambas as isotermas têm um formato côncavo (MCCABE, 2005). Adicionalmente, observa-se que ambas as isotermas descrevem adequadamente o processo, conforme confirmado pelos altos valores de R^2 obtidos.

Comparando os resultados obtidos utilizando adsorvente úmido e seco, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção de Langmuir do adsorvente reduzir cerca de 8 vezes com a remoção da umidade. Além disso, de

acordo com o ajuste do modelo de Langmuir para o adsorvente úmido, as capacidades de adsorção do RS para as concentrações iniciais de 500, 1000, 1500 e 1800 ppm deveriam ser de 7,43; 8,87; 9,48 e 9,71 mg.g^{-1} , no entanto, os valores obtidos foram de 0,55; 0,78; 0,93 e 0,98 mg.g^{-1} para o adsorvente sem umidade, respectivamente, caracterizando uma redução média da capacidade de adsorção de 11 vezes.

Esses resultados indicam que a influência da umidade na adsorção de H_2S por esse adsorvente é relevante. Essa influência pode ser explicada pela formação de uma película de água na superfície interna do adsorvente causada pela condensação do vapor de água nos poros do material. Dessa forma, as moléculas de H_2S se dissociam, formando os íons H^+ e HS^- na película de água, o que favorece a reação entre o óxido de ferro e o sulfeto de hidrogênio (SIGOT et al, 2016).

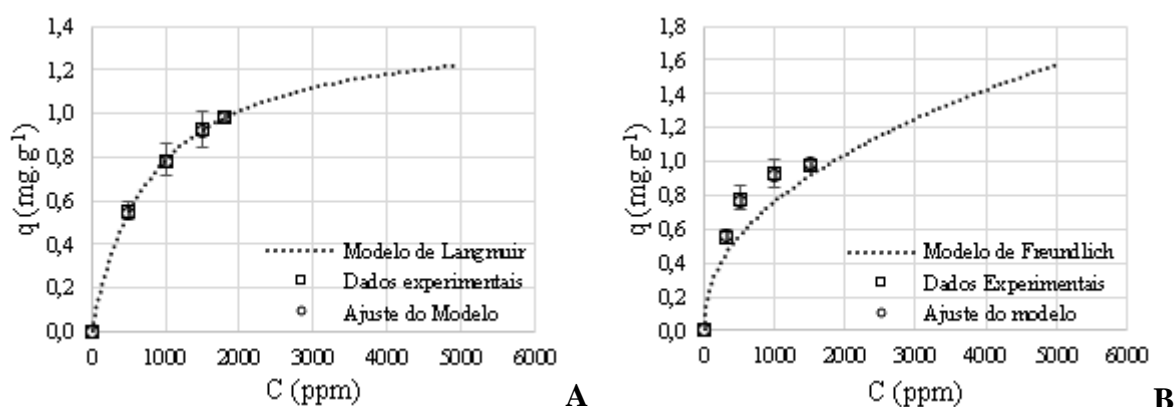


Figura 4: Isotermas de Adsorção de Langmuir (A) e Freundlich (B) para o RS sem umidade.

Comparando-se os resultados obtidos com a literatura, observa-se que a capacidade de adsorção do RS úmido para 1000 ppm ($8,9 \text{ mg.g}^{-1}$) foi superior à do carvão ativado granular não impregnado ($2,7 \text{ mg.g}^{-1}$) e próxima a do carvão impregnado com Na_2CO_3 ($9,4 \text{ mg.g}^{-1}$) testados por Xiao *et. al.* (2008) para a mesma concentração inicial. Estes resultados indicam o grande potencial da utilização do resíduo da siderurgia como matéria prima na produção de adsorvente para remoção de H_2S do biogás.

Destaca-se que apesar de o valor da capacidade de adsorção do adsorvente sem umidade ter sido 2 vezes inferior à do carvão ativado granular não impregnado, estudos preliminares de viabilidade econômica da produção do adsorvente indicam que o preço de aquisição do carvão ativado é praticamente o mesmo do adsorvente produzido considerando duas vezes o custo de produção (100% de lucro). No caso do adsorvente úmido, seu preço seria cerca de 15 vezes inferior ao do carvão ativado.

Adicionalmente, é importante ressaltar que a possibilidade de formação de enxofre elementar a partir da regeneração desses adsorventes pela inserção de ar atmosférico na coluna de dessulfuração ($\text{Fe}_2\text{S}_3 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{S}$) torna a utilização dos mesmos ainda mais atrativa. Dessa forma, além de prolongar o tempo de vida do material, reduzindo seu preço, tem-se ainda a perspectiva da recuperação do enxofre (MUCHE & ZIMMERMAN, 1985; CCE, 2000). A expectativa da regeneração do adsorvente através da inserção de ar atmosférico na coluna em vez do aquecimento do material torna-se uma vantagem frente à utilização do carvão ativado, já que, segundo Lindberg e Wellinger (2006), devido às exigências energéticas para regeneração, o carvão ativado é usualmente descartado sem reaproveitamento.

É importante notar que as áreas superficiais encontrada por Xiao *et. al.* (2008) foram iguais a $732 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $715 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para carvão ativado não impregnado e para o carvão ativado impregnado, respectivamente, bem superiores à área superficial encontrada para o RS ($27,84 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Portanto, pode-se inferir que o tipo de adsorção predominante para o RS é a adsorção química, uma vez que não depende de grandes áreas superficiais para atingir capacidades de adsorção comparáveis às de carvões ativados.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo mostram que o tipo de adsorção predominante para o adsorvente é químico, uma vez que não depende de grandes áreas de superfície para alcançar capacidades de adsorção comparáveis às do carvão ativado.

Adicionalmente, os resultados indicam que o adsorvente produzido a partir do resíduo da siderurgia apresenta grande potencial para a remoção de H_2S contido no biogás, uma vez que, quando úmido, sua capacidade de adsorção é comparável à capacidade de adsorção do carvão ativado impregnado com Na_2CO_3 e maior que a capacidade de adsorção do carvão ativado não impregnado.

Estudos preliminares de viabilidade econômica da produção de adsorvente a partir do resíduo da siderurgia indicam que esse novo adsorvente apresenta um custo cerca de 15 vezes inferior ao do carvão ativado. Destaca-se que, mesmo após a remoção da umidade desse adsorvente e consequente redução da capacidade de adsorção, seu custo de produção ainda é capaz de competir com o do carvão ativado. Os resultados dessa pesquisa são de grande importância, uma vez que a oferta de adsorventes de baixo custo poderá contribuir significativamente para o beneficiamento e incremento do aproveitamento energético do biogás como fonte de energia renovável no Brasil.

Recomenda-se a realização de novos testes de adsorção de forma a explorar a influência da umidade na capacidade de adsorção do adsorvente, a possibilidade de regeneração do mesmo e a recuperação do enxofre elementar, visando reduzir ainda mais os custos de produção do adsorvente e agregar valor à sua utilização.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio obtido das seguintes instituições brasileiras: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq; Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG; Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações de Tratamento de Esgoto Sustentáveis - INCT ETEs Sustentáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr* 3, p. 42–71. 2009.
2. BURGESS, J.E., PARSONS, S.A. AND STUETZ, R.M. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. *Biotechnology Advances*, 19 (1): p. 35-63, 2001.
3. CCE – Centro para conservação de energia. Guia Técnico de Biogás. Amadora – Portugal. 117 p. 2000.
4. Deublein, D. & Steinhauser, A. *Biogas from Waste and Renewable Resources*, 2nd. Edition.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA. Weinheim 2011.
5. DWA-M 361. Tratamento do Biogás. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef 2011.
6. ESTRADA, J. M.; KRAAKMAN, N. J. R.; LEBRERO, R.; MUÑOZ, R. A sensitivity analysis of process design parameters, commodity prices and robustness on the economics of odour abatement technologies. *Biotechnology Advances*, v. 30, n. 6, p. 1354-1363, 2012.
7. FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. Inventário de resíduos sólidos da mineração: ano base 2015. Belo Horizonte: Feam. p. 48, 2016.
8. GLÓRIA, R. M. Estudo dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais – Programa de Pós Graduação em Saneamento, Recursos Hídricos e Meio Ambiente. Minas Gerais, 2015.
9. KENNES, C. AND THALASSO, F. Waste gas biotreatment technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72: p. 303-319, 1998.
10. LINDBERG, A.; WELLINGER, A. *Biogas Upgrading and Utilization - IEA Bioenergy Task 24*. International Energy Association, Paris, France. 20 p. 2006.

11. MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1130 p., 2005.
12. MONTELEONE, G.; DE FRANCESCO, M.; GALLI, S.; MARCHETTI, M.; NATICCHIONI, V. Deep H₂S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems. Chemical Engineering Journal; 173 (2011): p. 407–414. 2011.
13. MUCHE, Helmut & ZIMMERMAN, Harald. “Purification of biogás”. A Publication of the Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien – GATE, pag 25,1985.
14. ORTIZ, F. J. G.; AGUILERA, P. G.; OLLERO, P. Biogas desulfurization by adsorption on thermally treated sewage-sludge. Separation and Purification Technology 123: 200-213, 2014.
15. OZEKMEKCI M., SALKIC G., FELLAH M.F. Use of zeolites for the removal of H₂S: A minireview. Fuel Processing Technology 139, p. 40-60. 2015.
16. PERSSON, M.; JÖNSSON O.; WELLINGER, A. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. IEA Bioenergy. 2006;
17. RASI, S.; LÄNTELÄ, J.; RINTALA, J. Trace compounds affecting biogas energy utilisation – a review. Energy Convers. Manage. 52, p. 3369–3375. 2011.
18. SIGOT L, et al., Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H₂S removal from biogas to fuel an SOFC: Influence of water, International Journal of Hydrogen Energy XXX (2016) 1-9, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.100>;
19. SILVEIRA, B. et al. Guia técnico de aproveitamento energético de biogás em estações de tratamento de esgoto. Brasília, DF. Ministério das Cidades, 2015. 183 p.
20. WEF. Control of odors and emissions from wastewater treatment plants - Manual of Practice 25. Alexandria: Water Environment Federation, 538 p., 2004.
21. XIAO, Y.; WANG, S.; WU, D.; YUAN, Q. Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions. Journal of Hazardous Materials 153: 1193-1200, 2008.