

Analisi preliminare sulla sostenibilità economica ed ambientale di una tecnologia innovativa per la rimozione dell'H₂S da effluenti gassosi

Alberto Mannucci alberto.mannucci@dicea.unifi.it, Giulio Munz, Claudio Lubello – Università di Firenze, Firenze

Gualtiero Mori - CER²CO – Consorzio Cuoidepur Spa, San Romano-San Miniato, Pisa.

Daniele Bacchi – Italprogetti, San Romano-San Miniato, Pisa

Sommario

Il controllo della biomassa all'interno di un sistema biologico per la rimozione dell'H₂S da effluenti gassosi risultano fattori chiave per l'ottimizzazione dell'efficienza e la minimizzazione dei costi energetici del processo. Da uno studio a scala pilota e da un'analisi basata sull'utilizzo di modelli matematici e di dati riferiti agli attuali costi di trattamento, emerge come i vantaggi dell'applicazione di un biotrickling filter a letto mobile (MBBTF) ottimizzato abbiano potenziali ricadute quantificabili in una riduzione del consumo energetico fino al 60%, della carbon footprint fino all'80% e dei costi per Kg di S rimosso fino al 40%. L'analisi ha condotto allo sviluppo di un MBBTF da testare nell'ambito del progetto LIFE+ Biosur (Rotating BIOreactors for sustainable hydrogen SULphide Removal) nel comprensorio conciario toscano.

Summary

The control of the biomass accumulation within a biological system for H₂S removal from gaseous streams results a key factor for the optimization of the efficiency and the minimization of the energy costs of the process. From a pilot-scale study and a preliminary analysis based on mathematical models and treatment costs, the advantages of the application of an optimized Mobile Bed BioTrickling Filter (MBBTF) results on the reduction of the energy costs (60%), of the carbon footprint (80%) and of the specific treatment cost per Kg of S removed (40%). The analysis led to the development of a pre-industrial scale MBBTF within the project LIFE+ Biosur (Rotating BIOreactors for sustainable SULphide Removal) in the Tuscan tannery district.

1. Introduzione

Il processo di rimozione dell'idrogeno solforato dagli effluenti gassosi costituisce una delle fasi più costose nella gestione di impianti di depurazione che trattano reflui industriali caratterizzati da elevate concentrazioni di solfuri (ad esempio, quelli conciari). Presso l'impianto Cuoidepur di San Romano (San Miniato, Pisa) la totalità degli effluenti gassosi prodotti all'interno dell'impianto (45000 m³ h⁻¹) caratterizzati da concentrazioni di idrogeno solforato medie pari a 54 mg m⁻³ vengono trattati all'interno di Scrubber Chimici, causando una spesa complessiva di circa 280000 € annui, in gran parte legata all'elevato consumo di Idrossido di Sodio (1920 Kg d⁻¹) necessario per garantire il processo di assorbimento dell'H₂S.

Allargando il contesto di riferimento a tutto il comprensorio conciario della Toscana, il consumo di NaOH risulta, in riferimento esclusivamente agli impianti di depurazione delle acque, pari a circa 2000 tons/anno, senza considerare il fatto che molte delle concerie presenti nel distretto (circa 400) prevedono una rimozione a piè di fabbrica dei solfuri mediante scrubber chimici. Allo scopo di eseguire un bilancio economico ed

ambientale, si deve considerare, oltre all'elevato consumo, anche la richiesta di energia del processo di produzione di NaOH (circa 5.7 KWh/Kg NaOH, esclusa la fase di trasporto). Inoltre, gran parte dell'idrossido di sodio consumato all'interno del distretto conciario è prodotto in un'area, quella dell'Alta e Bassa Val di Cecina, in cui il consumo di acqua necessario per la produzione di NaOH supera la disponibilità idrica della zona con il conseguente inasprimento del conflitto tra l'industria e la popolazione. Nell'ottica di ridurre l'impatto ambientale ed economico degli Scrubber Chimici, è stata condotta presso il Laboratorio CER²CO presso l'impianto Cuioidepur una sperimentazione a scala pilota in cui un Biotrickling Filter a letto statico ad alto carico (fino a 280 g S-H₂S/m_{letto}³h) è stato utilizzato per verificare l'efficienza del processo biologico applicato ad effluenti caratterizzati da elevate concentrazioni di inquinante. I risultati della sperimentazione hanno sottolineato l'efficacia del processo ma evidenziato problematiche relative allo sporco del letto filtrante, all'innalzamento delle perdite di carico e conseguentemente del costo energetico.

Al fine di individuare una tecnologia che possa risolvere le lacune dei BTF e garantire comunque elevate efficienze di rimozione dell'H₂S è stato condotto uno studio comparato delle diverse tecnologie ipotizzando una loro applicazione al contesto di riferimento individuando nella possibilità di ottenere un BTF con letto mobile una soluzione efficace ai problemi di accumulo e di distribuzione della biomassa all'interno del filtro.

1.1 Confronto tra le tecnologie

Nonostante i significativi vantaggi legati alla riduzione dell'idrossido di sodio, il progressivo intasamento del letto del BTF ed il relativo aumento dei costi energetici relativi al pompaggio del gas rende l'applicazione su scala reale di tale tecnologia complicata, almeno in un contesto come quello dell'impianto Cuioidepur.

La costruzione e l'ottimizzazione di un BiotricklingFilter a letto mobile che presenti gli aspetti positivi propri dei BTF e che permetta un'efficiente controllo dell'accumulo di biomassa all'interno del letto filtrante permetterebbe l'applicazione del processo biologico al trattamento di effluenti contenenti concentrazioni elevate di H₂S ma con caratteristiche tali da rendere economicamente sfavorevole l'applicazione di processi alternativi come, ad esempio, il THIOPAQ, l'Amine o il Claus.

Considerando che tecnologie come i bioscrubber o i biofiltri presentano limiti superiori rispetto ai BTF, l'analisi dell'applicabilità economica ed ambientale di un BTF a letto mobile nel contesto di riferimento è stata effettuata mediante confronto diretto con Scrubber Chimici (SC) e BTF convenzionali a letto fisso (SBBTF).

2. Metodi

Nel corso della sperimentazione, una parte dell'effluente in ingresso al sistema di rimozione dei solfuri dell'impianto Cuioidepur è stato trattato all'interno di un BTF a letto statico con un volume di letto filtrante pari a 78L a diversi tempi di contatto (4,7 – 3,5 – 2,8 s) riempito con cubetti di schiuma poliuretana caratterizzati da un'elevata superficie specifica (600 m² m⁻³) [1].

Nel corso della fase a maggior carico influente, la rimozione percentuale di H₂S e la capacità di eliminazione medie risultano rispettivamente pari all'83% e a 121. Per carichi compresi tra 50 e 160 g S-H₂S m_{letto}⁻³ h⁻¹ il sistema è in grado di degradare più del 90% dell'H₂S influente anche con tempi di contatto minimi mentre per carichi superiori ai 160 g S-H₂S m_{letto}⁻³ h⁻¹ si osserva una variazione delle cinetiche di

rimozione e l'instaurarsi di una cinetica di ordine quasi zero quando i carichi superano i $200 \text{ g S-H}_2\text{S m}_{\text{letto}}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Nonostante le elevate prestazioni in termini di capacità di eliminazione, l'elevata resistenza alla presenza di picchi di carico e la capacità di garantire elevati rendimenti anche a basse temperature ($<10 \text{ }^\circ\text{C}$), è evidente il progressivo aumento delle perdite di carico e la conseguente perdita di efficienza del sistema. La biomassa presente risulta quasi completamente costituita da materiale inerte e risulta distribuita in maniera stratificata nel letto filtrante.

I risultati del modello matematico utilizzato per la descrizione dell'accumulo di solidi nel letto filtrante, calibrato sulla concentrazione di COD e dei composti dello zolfo in uscita dal sistema risultano concordi con le analisi elementari (C-N-H-S) dei solidi stessi e sono riportati in Figura 1.

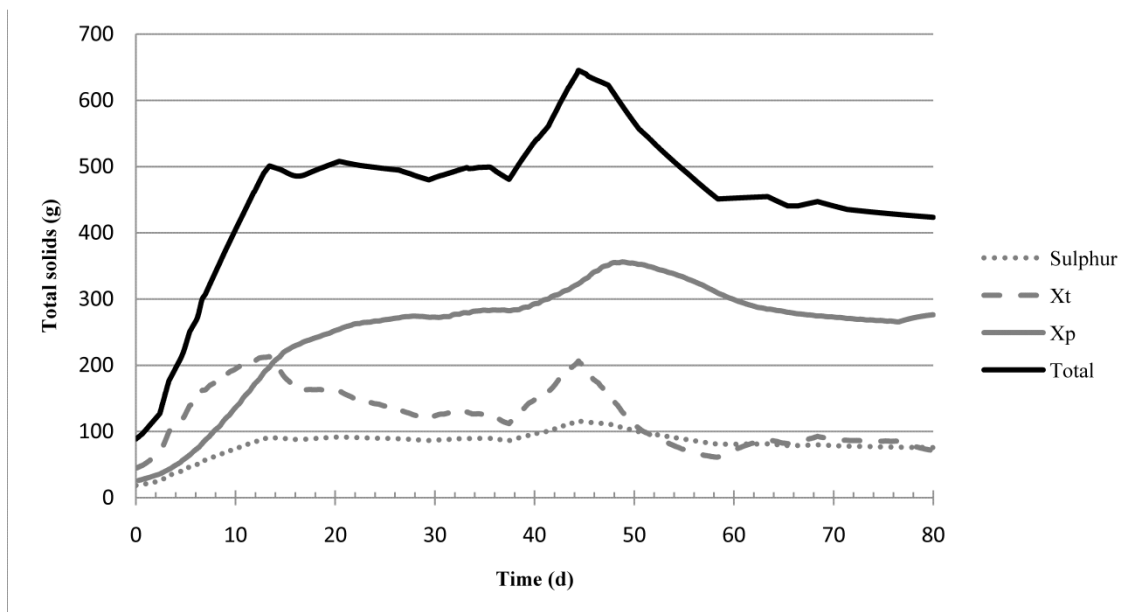


Fig.1 - Output del modello: solidi presenti nel filtro vs tempo. Sulphur = Zolfo elementare; X_t = biomassa attiva; X_p = solidi inerti

1. Risultati

3.1 Confronto tra SC e MBBTF

Il confronto, anche se applicabile in tutti i settori in cui sia significativa la produzione di idrogeno solforato (industria della carta, impianti di depurazione di reflui civili ed industriali) è stato effettuato in riferimento all'impianto Cuoidepur tenendo conto degli attuali carichi in ingresso e delle condizioni operative relativi agli scrubber chimici presenti presso l'impianto stesso.

Ipotizzando il funzionamento del MBBTF con tempi di residenza analoghi a quello attualmente impostato sugli scrubber chimici, i volumi dei reattori risulteranno simili, e sarà possibile prevedere lo stesso equipaggiamento relativamente alla quantità ed alla potenzialità delle pompe per l'immissione del gas e per il ricircolo della fase liquida; conseguentemente, le due tecnologie applicate su scala reale differiranno principalmente per i costi di gestione piuttosto che per quelli di impianto.

Considerando l'annullamento della richiesta di NaOH, la sostituzione degli SC con MBBTF permetterà di ridurre (anche se indirettamente) la carbon footprint dell'impianto ed il consumo di acqua nel processo di concia. Considerando il caso dell'impianto

Cuoiodepur (Tabella 2), la differenza tra le due tecnologie in termini di impatto ambientale è evidente e si può affermare come, in generale, i vantaggi legati all'utilizzo di MBBTF anziché di CS risultino proporzionali all'H₂S rimosso [2].

Inoltre, in funzione delle condizioni operative, un MBBTF permette elevati rendimenti di rimozione di composti diversi dall'idrogeno solforato come l'ammonio, composti organo solforati (solfuro di carbonile, mercaptani, etc.) e composti organici volatili (VOC) che in un CS non possono essere rimossi in maniera efficiente.

Unità	SC			MBBTF		
	Consumo		Emissioni	Consumo		Emissioni
	Tons/anno	MWh/anno	Tons (CO ₂)/anno	Tons/anno	MWh/anno	Tons (CO ₂)/anno
NaOH	700	3950* [3]	2330	0	0	0
HCl	50	340* [4]	200	0	0	0
Acqua di Make-Up	80000	n.a.	n.a.	40000	n.a.	n.a.
Movimentazione del letto	n.a.	0	0	n.a.	250	145
Pompaggio gas	n.a.	690	400	n.a.	400	236
Ricircolo acqua	n.a.	320	188	n.a.	150	88
Pompaggio acqua di lavaggio	n.a.	0	0	n.a.	120	70
Pretrattamento acqua di Make-Up	n.a.	4	2	n.a.	0	0
TOTALE	n.a.	5304	3130	n.a.	920	542

Tab.1 - Confronto tra CS e MBBTF in termini di consumo energetico e di reagenti e relativa produzione di CO₂. *Energia consumata in fase di produzione [3, 4]. **Emissione equivalente; n.a. non applicabile

Relativamente al contesto di rifermento, è importante sottolineare alcune considerazioni:

- L'effluente dell'Impianto Cuoiodepur, contenente azoto e fosforo, può essere utilizzato come acqua di make-up riducendo l'adduzione di acqua di falda, attualmente utilizzata per la gestione degli Scrubber Chimici.
- L'efficienza del sistema di movimentazione e di pulizia del filtro con acqua annulla la richiesta di soluzioni chimiche per il lavaggio del filtro.

3.2 Confronto tra MBBTF e SBBTF

Il campo di applicazione dei convenzionali Biotrickling Filters a letto statico (SBBTF), in riferimento all'H₂S e ad altri composti come NH₃ e VOC, è caratterizzato da flussi elevati di gas e basse concentrazioni di inquinante [5]. Questo richiede l'utilizzo di mezzi di riempimento ove far crescere la biomassa con bassa superficie specifica facilitando il controllo del grado di intasamento del letto filtrante mediante il semplice ricircolo della fase liquida. Tuttavia, questo approccio causa un forte incremento dei volumi necessari al trattamento dei flussi inquinati, del quantitativo di supporti, della footprint del sistema di depurazione, dei consumi di chemicals e di acqua [6].

Allo scopo di incrementare la capacità di eliminazione il fattore chiave è stato individuato nell'utilizzo di mezzi di riempimento con maggiore superficie specifica (come ad esempio i cubetti di poliuretano espanso $\cong 600 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Tuttavia, questo porta ad un rapido incremento delle perdite di carico causate dalla crescita eccessiva della biomassa e dalla relativa distribuzione [5, 7], individuato come fattore determinante nel corso di diverse sperimentazioni atte a risolvere i problemi di sporcamento del letto filtrante [8, 9, 10].

Sulla base di tali considerazioni, in Tabella 3 è riportato un confronto tra un MBBTF e 2 diverse tipologie di SBBTF: contenente supporti aventi elevata ($600 \text{ m}^2/\text{m}^3$) e bassa ($100 \text{ m}^2/\text{m}^3$) superficie specifica. I valori riportati si riferiscono al contesto dell'impianto di depurazione Cuoiodepur assumendo che il sistema MBBTF permetta la risoluzione dei problemi di intasamento del letto filtrante e della distribuzione non uniforme della biomassa consentendo l'utilizzo di supporti con elevata superficie specifica senza causare significative perdite di carico lungo il letto filtrante.

Parametro	SBBTF (supporti con bassa superficie specifica)	SBBTF (supporti con elevata superficie specifica)	MBBTF
Volume del reattore (m^3)	600	150	120
Consumo energetico (MWh/anno)	1600	3250	920
Consumo di acqua (m^3/anno)	70000	110000	40000
Richiesta di lavaggio	Bassa	Alta	Bassa
Perdite di carico	Bassa	Alta	Bassa

Tab.2 - confronto tra RBBTF e SBBTF

Dalla Tabella 3 risulta chiaro che lo svantaggio principale legato all'utilizzo di un SBBTF convenzionale (riempito con mezzi di supporto con bassa superficie specifica) sia la grossa taglia dei reattori e l'elevato quantitativo di supporti necessario allo scopo di permettere un'adeguata efficienza di depurazione dei flussi contenenti H_2S mentre per i SBBTF riempiti con mezzi di riempimento ad alta superficie specifica sia l'intasamento del letto filtrante e l'energia richiesta per il pompaggio del gas.

3.3 Il progetto Biosur

L'obiettivo primario del progetto è quello di dimostrare la sostenibilità economica ed ambientale di una tecnologia innovativa per la rimozione dell'idrogeno solforato dagli effluenti gassosi.

La fattibilità tecnica verrà dimostrata attraverso la progettazione, la messa a punto e la gestione di un impianto MBBTF a scala pre-industriale caratterizzato da un letto mobile costituito da materiali diversi allo scopo di verificare la migliore soluzione dal punto di vista gestionale, di efficienza del processo e di controllo dell'accumulo di biomassa.

Nel corso della sperimentazione verranno testati diversi materiali di riempimento e i rendimenti ottenuti con comuni supporti da estrusione di materiale plastico (cubi di schiuma poliuretana o polipropilene), verranno confrontati con quelli ottenuti utilizzando tessuti tridimensionali, tecnologia quest'ultima non ancora testata in sistemi a biomassa adesa per il trattamento di effluenti gassosi.

Il prototipo verrà implementato all'interno della filiera di trattamento degli effluenti gassosi dell'impianto Cuoiodepur e permetterà il controllo degli sporcamenti del letto filtrante anche per lunghi periodi controllando l'attività biologica e l'accumulo di solidi.

Il progetto intende promuovere l'applicazione di una biotecnologia promettente per la rimozione di H_2S e incrementare l'interesse verso processi innovativi di trattamento delle acque sia dell'industria che degli attori pubblici puntando a ricoprire un ruolo fondamentale per una profonda innovazione nella strategia di gestione e trattamento dei reflui conciarci, studiando il potenziale del MBBTF per la riduzione delle sostanze chimiche anche in contesti diversi da quello di riferimento. Obiettivo del progetto è

anche quello di ridurre il consumo energetico del processo e, soprattutto, ridurre il consumo di chemicals.

La sperimentazione si svolgerà in uno dei più grandi distretti conciarci d'Europa e faciliterà la diffusione dei risultati tra enti industriali, istituzionali e tra gli attori della ricerca a livello nazionale e internazionale promuovendo l'uso di processi biotecnologici per la rimozione dell'H₂S in accordo con quanto previsto dall'Environmental Technology Action Plan.

Conclusioni

I risultati della sperimentazione a scala pilota su un impianto SBBTF e quelli dell'analisi comparativa dei costi e dei consumi tra SC, SBBTF e MBBTF hanno evidenziato come l'ottimizzazione di un Mobile Biotrickling Filter per la rimozione dell'H₂S da effluenti gassosi possa portare significativi vantaggi sia dal punto di vista economico che ambientale. I risultati delle attività hanno portato alla definizione del progetto Biosur, finanziato dalla Comunità Europea nell'ambito del progetto LIFE+, che propone come obiettivo quello di dimostrare la sostenibilità tecnica, economica ed ambientale dell'applicazione su scala reale di un MBTTF con l'obiettivo di ridurre il consumo energetico e la carbon footprint complessiva del processo di rimozione dell'H₂S.

Bibliografia

- [1] **Mannucci A.**, Munz G., Mori G., Lubello C. (2012) Biomass accumulation modelling in a highly loaded biotrickling filter for hydrogen sulphide removal, *Chemosphere*, 88(6) – 712-717.
- [2] **Thompson J. K.**, Voelz L.D., Abi-Samra S., Gaudes R.J., R. Schirripa, Deshusses M.A., Dillon C.D., Dao C.D. (2005) The orange county sanitation district goes for high-rate biotowers in a big way, WEFTEC 2005.
- [3] **SPLINE LCA** dataset Center for Environmental Assessment of Product and Material System. Sustainable product information Network for the environment. Chalmers 2008.
- [4] **European Commission** - DG Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability
- [5] **Smith F L**, Sorial G A, Suidan M T, Breen A W, Biswas P, Brenner R C. (1996) Development of two biomass control strategies for extended, stable operation of highly efficient biofilters with high toluene loadings. *Environ Sci Technol*, 30(5): 1744–1751.
- [6] **Deshusses M.A.** and Cox H.H.J. (1999) A Cost Benefit Approach to Reactor Sizing and Nutrient Supply for Biotrickling Filters for Air Pollution Control, *Environmental Progress*, 18, 3.
- [7] **Smith F L**, Sorial G A, Suidan M T, Pandit A, Biswas P, Brenner R C. (1998) Evaluation of trickle bed air biofilter performance as a function of inlet VOC concentration and loading, and biomass control. *J Air Waste Manage Assoc*, 48(7), 627–636.
- [8] **Smith, F. L.**, Sorial G. A., Suidan M. T., Breen A. W., Biswas P., and R. C. Brenner (1996) Development of two biomass control strategies for extended, stable operation of highly efficient biofilters with high toluene loadings, *Environ. Sci. Technol.*, 30(5), pp. 1744-1751 (1996).
- [9] **Cox, H. H. J.**, and Deshusses M. A. (1999) Biomass control in waste air biotrickling filters by protozoan predation, *Biotechnol. Bioeng.*, 62(2), 216-224 (1999).
- [10] **Cox, H. H. J.**, and M. A. Deshusses (1999) Chemical removal of biomass from waste air biotrickling filters: Screening chemicals of potential interest, *Wat. Res.* 33(10), 2383-2391 (1999).