

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención divulga un proceso para el tratamiento biológico de gases sulfurados, particularmente mezclas de anhídrido sulfuroso (SO_2) y anhídrido sulfúrico (SO_3).

Antecedentes de la Invención

Muchos procesos industriales producen anhídrido sulfuroso (SO_2) y sulfúrico (SO_3) en fase gaseosa. Destacan entre ellos la fundición de minerales para beneficio de los valores metálicos o no-metálicos, en que el metal extraído está en la forma de sulfuro. Además de procesos de combustión del petróleo o fracciones del mismo con contenidos importantes de azufre.

Los anhídridos del azufre han sido regulados por las normativas ambientales y resulta ilegal emitirlo en las cuantías y concentraciones típicas de las instalaciones industriales. De allí que exista una cantidad considerable de alternativas para su tratamiento, si bien predomina el uso de Plantas de Ácido convencionales, que llevan estas emisiones a ácido sulfúrico. En contraste a esta invención, las soluciones convencionales se basan en oxidar los gases en lugar de reducirlos.

Cualquiera sea la fuente de estos gases, es posible su tratamiento mediante reactores en que se desarrollan bacterias del tipo “reductoras de sulfato”, que abreviaremos (BRS); estas bacterias reducen estos gases una vez disueltos en fase acuosa. Se han clasificado muchos géneros de bacterias reductoras del sulfato, entre las que destacan (orden alfabético): *Archaeoglobus*; *Desulfoarculus*; *Desulfobacter*; *Desulfobacterium*; *Desulfobotulus*; *Desulfobulbus*; *Desulfococcus*; *Desulfohalobium*; *Desulfomicrobium*; *Desulfomonile*; *Desulfonema*; *Desulfosarcina*; *Desulfotomaculum*; *Desulfovibrio* y *Thermodesulfobacterium*. Naturalmente, existen especies aún no clasificadas y suelen operar mezcladas.

Las bacterias reductoras del sulfato presentan una sorprendente gama de reacciones vitales para su propio desarrollo. En particular, desde el punto de vista del carbono necesario para la síntesis de su materia orgánica, existen tanto las variedades autotróficas (que obtienen carbono desde el gas dióxido de carbono, si bien disuelto en fase acuosa, donde se encuentra como bicarbonato) como las heterotróficas (que utilizan compuestos orgánicos). Desde el punto de vista energético se encuentran tanto las variedades litotróficas (que obtienen su energía mediante la oxidación de inorgánicos, particularmente el hidrógeno molecular) como heterotróficas (que obtienen energía desde los mismos orgánicos que utilizan como fuente de carbono). Finalmente, desde el punto de vista respiratorio (disposición de electrones) pueden utilizar el sulfato (de donde se las ha denominado reductoras de sulfato) pero también pueden disponer sus electrones reduciendo (disproporcionando) una amplia variedad de elementos inorgánicos, incluido el oxígeno molecular, sin que por ello se las deje clasificar como anaerobias. Dada esta gran variedad de mecanismos de síntesis de orgánicos (desde orgánicos o desde CO₂), de mecanismos de obtención de energía (desde orgánicos o desde H₂) y de respiración (sulfato, oxígeno, hierro en alto estado de oxidación, etc.) la adaptabilidad de estas bacterias es altísima y se las encuentra en prácticamente cualquier hábitat en que se las busque (*ubicuas*).

La presente invención se relaciona, concretamente, con un proceso en que se utilizan las bacterias anaerobias, autotróficas y litotróficas. La estequiometría global que se propone para este tipo de bacterias, al reaccionar con anhídrido sulfúrico es:



mientras que la reacción con anhídrido sulfuroso seguiría la estequiometría global:

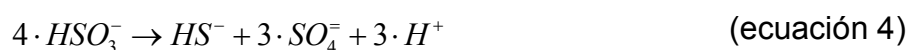


Se propone que las reacciones se realicen en serie, de manera que los anhídridos sean primero absorbidos en una fase acuosa (el propio medio de cultivo de las bacterias o agua que luego se alimenta al reactor de reducción) y

el ácido resultante reacciona con las bacterias en el reactor biológico donde ocurren estas reacciones; si bien la absorción se puede realizar, alternativamente, en el mismo reactor o en una unidad específicamente separada, la opción que se utilice no resta validez a esta invención. La absorción de estos gases es bastante conocida y sigue la estequiometría:



Naturalmente, los estados iónicos de las especies responden a sus equilibrios de disociación, de modo que, realmente, la existencia de la molécula H_2SO_4 (ácido sulfúrico no disociado) en solución acuosa a pH neutro es sólo teórica; en realidad, se encontrará disociada en la forma de sulfato (-2) y ni siquiera se esperaría la presencia de bisulfato (HSO_3) dado que el sulfúrico es un ácido fuerte. El ácido sulfuroso es más débil y predominará la forma bisulfito y muy poco de sulfito. Así, la biodisponibilidad del sulfato está asegurada, no sólo a pH 7, sino que prácticamente en todo el rango de pH de operación de este proceso. La biodisponibilidad de sulfito y bisulfito es de importancia secundaria puesto que la reducción neta de sulfito ocurre, probablemente, a través de un mecanismo de disproporción química, mediada por las BRS, en que 4 moles de sulfito generan un mol de sulfuro ($S^=$) y tres moles de sulfato:



La reducción de sulfato, mediante bacterias litotróficas, según nuestros estudios de laboratorio, está limitada por la biodisponibilidad de hidrógeno molecular disuelto en la fase acuosa en que residen las BRS, de modo que hemos sugerido que la operación debe realizarse en reactores de alta tasa de transferencia de masa. Existen diversos tipos de reactores que buscan elevar la tasa de transferencia de masa: columnas de burbujeo; tanques Pachuca; reactores gas-lift (bombeo por gas inyección del gas); reactores deep-shaft (pozo profundo); etc. Cualquiera de estos reactores permitiría optimizar la cinética y se conocen algunos resultados de uno de ellos: el reactor gas-lift de

van Heuten et al (van Houten R., Hulshoff-Pol L., Lettinga G. (1994) Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source. *Biotechnology and Bioengineering*, volumen 44, páginas 586-94). En nuestros laboratorios hemos determinado la factibilidad técnica de operación de un reactor gas lift, obteniendo resultados similares, pero más detallados.

Un estudio de laboratorio del mecanismo de reducción de sulfato (azufre en estado de oxidación +4) por desproporcionamiento de valencia fue publicado por Cypionka et al. (Cypionka H, Smock ME, Böttcher ME (1998) A combined pathway of sulphur compound disproportionation in *Desulfovibrio desulfuricans*. *FEMS Microbiol Lett* 166:181-186). Se demostró entonces que, a diferencia de la creencia común, el sustrato que se reduciría por acción bacteriana es el sulfato producido por desproporcionación electrónica del sulfato de acuerdo a la estequiometría indicada en la ecuación 4, más arriba.

En cuanto a las aplicaciones industriales vigentes, se conocen procesos de reducción de sulfato a escala industrial como los asociados a la empresa Nederlandse PAQUES (accesible en su página web en www.paques.nl), quienes utilizan BRS de carácter heterotróficas (en base a diversos orgánicos pero con predominancia de alcoholes) y en base a gas metano para remediación de aguas con diversos contaminantes, entre ellos sulfato. Existen también procesos asociados a la reducción de sulfato utilizando autótrofos, cuya fuente de energía es el hidrógeno molecular y cuya fuente de carbono es el dióxido de carbono, si bien el gas de entrada al proceso es metano, que internamente se lleva a hidrógeno y dióxido de carbono (conocido como la “planta de hidrógeno”). Estas patentes reivindican procesos orientados al sulfato en fase acuosa y no a los gases sulfurados. En general, en cuanto a la reducción de sulfato o al tratamiento de gases mediante BRS no existen procesos conocidos, a pesar de que las ventajas económicas serían evidentes.

Resumen de la invención

Esta invención divulga un proceso, basado en bacterias anaerobias, autotróficas, litotróficas reductoras del sulfato, para el tratamiento de los gases sulfurados anhídrido sulfuroso y/o sulfúrico (también denominados dióxido y trióxido de azufre). En el proceso se utilizan bacterias anaerobias, autotróficas y litotróficas cuya fuente de carbón es el dióxido de carbono y su fuente de energía es gas hidrógeno que provee los electrones que finalmente son biológicamente cedidos para reducir los gases de entrada hasta ácido sulfhídrico. Los gases de entrada se absorben en una fase acuosa que puede ser totalmente recirculada, y toman contacto con las bacterias reductoras que los reducen hasta sulfuro (la forma -2 del azufre). El sulfuro cambia de fase y la fase gaseosa (ácido sulfhídrico, hidrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua) es, también, totalmente recirculada en una línea utilizada para retirar el ácido sulfhídrico con fines de producción y de eliminación de la inhibición por producto de las bacterias. Dado que las líneas líquida y gaseosa se reciclan, se clasifica el proceso dentro de las tecnologías limpias.

Descripción detallada de la invención

Esta invención revela un proceso biológico, basado en bacterias anaerobias, autotróficas, litotróficas reductoras del sulfato, para el tratamiento de gases sulfurados, en cualquier mezcla de anhídrido sulfuroso y sulfúrico, que además puede (o no) contener dióxido de carbono, vapor de agua, hidrógeno o aire.

El proceso de la invención se describe de acuerdo a la Figura 1:

La Figura 1, representa un diagrama de flujos del proceso de reducción de gases anhídrido sulfuroso y/o sulfúrico (anhídridos sulfuroso y/o sulfúrico, también llamados dióxido y trióxido de azufre). Los procesos están indicados por cajas con líneas gruesas y las entradas y salidas con cajas con líneas delgadas. Los ciclos de la línea 5 y 11 son ciclos de recirculación completa de la fase acuosa y gaseosa respectivamente. El texto discute las líneas de flujo que aquí aparecen citadas por su numeración.

En esta figura se destaca la entrada de gases (1) a una etapa de absorción que producirá los ácidos sulfúrico y sulfuroso (3). La fase acuosa resultante (3) se dosifica al reactor biológico de reducción, de alta tasa de transferencia (se utilizó un reactor agitado con alta velocidad de recirculación de gases para el caso presentado en el ejemplo, pero industrialmente se podrá usar cualquier otro tipo que cumpla con el propósito de transferir H_2 y H_2S a alta tasa). La dosificación se usa para mantener el pH constante en cualquier punto prefijado entre 5,5 y 8,5. Se destaca una línea de entrada auxiliar (2) que dosifica sales de sulfito o sulfato (de sodio, de calcio, de hierro ferroso u otra sal) para regular el sulfato de operación que deberá mantenerse en el rango de 0,5 a 25 g/L (según sea la solubilidad de la sal de sulfato utilizada) y que tenderá a bajar, como resultado del proceso. El reactor de reducción tiene, además, una línea de salida de gas (10) que permite el reciclaje mediante el circuito gaseoso conformado por las líneas 10-11-9 y que permite mantener la alta tasa de transferencia sin que se pierda gas, mediante la utilización de altos flujos (flujo de gas entre 1 y 20 volúmenes de gas por minuto, por cada unidad de volumen de reactor). La entrada de gas hidrógeno (7) y de gas dióxido de carbono (8) se incorporan a la línea de reciclo (11) y estos gases (9), de acuerdo a esta invención, se dosifican para mantener las presiones total (entre 1 atmósfera y el límite de diseño de presión del reactor) y parciales (1 a 7% presión parcial de dióxido de carbono) de operación con mecanismos de control automático o manual. La línea de recirculación de gas permite, también, la mezcla del reactor, aunque nada impide la utilización de mezcladores mecánicos auxiliares. La línea de salida del gas (10) pasa por un sistema de separación del ácido sulfhídrico H_2S generado (12) en fase gaseosa, sea con propósitos de purificación, con propósitos de producción de sulfuro o con propósitos de reacción directa. Amén de recuperar el producto valioso de reacción (ácido sulfhídrico), este sistema permite que el gas recirculado tenga una baja concentración (presión parcial) de H_2S , favoreciendo así su transferencia desde la fase acuosa; así, la alta tasa de transferencia, necesaria para asegurar la biodisponibilidad de hidrógeno acuoso también favorece mantener una baja concentración de ambas formas de sulfuro: ácido sulfhídrico acuoso H_2S y sulfhidrato HS^- (dado que el rango de operación de pH es en torno a la

neutralidad, no existe, prácticamente, sulfuro ionizado como $S^{=}$); en esta invención la baja concentración de sulfuro acuoso impide que las BRS se vean inhibidas por su producto de reacción. El efluente líquido del reactor de reducción (4) pasa a una etapa de filtración y el líquido (5) es devuelto para su reutilización en la etapa de absorción de los anhídridos sulfuroso y sulfúrico, primera etapa del diagrama de la figura 1. Se conforma así un proceso limpio en que se cierran los circuitos gaseosos (9-10-11) y líquido (4-5-3) y donde el resultado neto es la conversión de gases sulfurosos a moléculas más valiosas de azufre. El descarte (6) de biomasa y de sólidos generados por sulfuros (sulfuros típicamente de metales si el gas de entrada (1) los hubiese contenido), implica que se debe reponer la humedad perdida al proceso para compensar la humedad de esos sólidos; esta fase acuosa (13) se utiliza para alimentar también el medio de cultivo necesario para sostener la operación de las bacterias. A fin de reducir al máximo la humedad contenida en los sólidos descartados (6) se utiliza una etapa de separación de la mayor eficiencia posible (factible) puesto que la minimización del flujo másico de la línea 6 minimiza, al mismo tiempo, los impactos ambientales del proceso. La figura 1 contiene una etapa de filtración en que el efluente del reactor (4) es filtrado al grado adecuado (no se deben retirar todas las células del proceso pues este fracasaría) para retirar los sólidos necesarios (6) y recircular la fase acuosa (5). En cuanto al fluido de reposición de humedad perdida, en la tabla 1 se detalla un medio de cultivo (Postgate JR. The Sulphate Reducing Bacteria; 2ed. Cambridge University Press, Cambridge. 1984) utilizado en los ejemplos, sin que la utilización de esta receta particular caracterice la invención (muy diversas composiciones pueden servir igualmente; de hecho, se pueden encontrar medios muy diversos en la literatura y esta diversidad refleja, probablemente, el amplio rango de reacciones que pueden realizarse con estas bacterias).

Tabla 1:		
Composición del medio de cultivo de Postgate utilizado en los ejemplos.		
K ₂ HPO ₄ fosfato de potasio	0,5	g/L
NH ₄ Cl cloruro de amonio	1,0	g/L

CaCl ₂ x 2H ₂ O cloruro de sodio	0,1	g/L
C ₂ H ₃ NaO ₂ S tioglicolato de sodio	0,1	g/L
C ₆ H ₇ NaO ₆ ascorbato de sodio	0,1	g/L
Extracto de levadura	0,5	g/L

El proceso debe operar a temperaturas no superiores a los 70°C si se utilizan bacterias termofílicas y no superior a los 33°C si se utilizan bacterias mesofílicas. La operación en otras bandas de temperatura es igualmente posible pero existirá un fuerte desmedro cinético.

En el diagrama de la figura 1 se puede observar que las líneas líquida (4-5-3) y gaseosa (10-11-9) del reactor están completamente cerradas y que el proceso de separación retira sólidos (6) de escasa humedad. La cerradura de las líneas es crítica para este proceso porque tanto los gases sulfurados bajo tratamiento como el producto de la reducción bacteriana son tóxicos sujetos a legislación ambiental y laboral.

El destino final del ácido sulfhídrico (12) puede ser una gran diversidad de compuestos útiles, que no conforman parte de esta invención sino que se basan en procesos químicos y bioquímicos suficientemente conocidos y, en muchos casos, disponibles comercialmente. El destino final del producto de este proceso no caracteriza a esta invención.

Ejemplo de Aplicación

En un reactor anaerobio se ambientó un cultivo bacteriano reductor de sulfato y fue luego alimentado con anhídrido sulfuroso. Luego de 3,5 semanas de escasa actividad, se empezó a observar la actividad bioquímica esperada. El reactor operó durante un mes, durante el cual se realizaron diversas experiencias. El montaje experimental se realizó en un bio-reactor de 1,4 L, con un volumen líquido de trabajo de 1,0 L. El reactor tenía un difusor de gas inmerso a 2 cm del fondo y estuvo agitado por una "mariposa" magnética de 4 cm, operada a 270 RPM. El reactor tenía una línea de salida a un separador de fases del cual la fase gaseosa se llevó a dos trampas lavadoras de gases que

contenían sulfato de cobre (7 g/L llevado a pH 7 con hidróxido de sodio) para la remoción del H₂S de la fase gas; el gas de salida de las trampas se devolvió al difusor de gas inmerso en el reactor, a un flujo STD de 620 mL/min. El reactor disponía de un monitor-transmisor de pH y se agregaba SO₂ desde un cilindro comercial, absorbido en agua destilada según fuese necesario para devolver el pH a neutralidad dos veces al día; la dosificación se acompañaba de medio de cultivo para reponer el volumen de líquido extraído para muestras analíticas. El reactor se mantuvo a una presión total entre 1,5 y 2 psig alimentando una mezcla de gas hidrógeno y dióxido de carbono desde un cilindro comercial con una mezcla certificada de 95/5. Dada la naturaleza de series de batch (SBR: Sequencing batch reactor) del reactor los resultados permiten observar el consumo de dióxido de azufre como desaparición del sulfito y sulfato del reactor, arrojando así una cinética de reacción.

Los resultados para sulfito (S⁺⁴) cayeron en repetidos experimentos desde 5,5 a 1 mili-molar en 0,45 días, arrojando una cinética del orden de los 10 mili-moles/litro/día, o, en términos del anhídrido sulfuroso, una tasa de tratamiento de 640 mg SO₂/L/día. El sulfuro (S⁻²) en solución se mantuvo en niveles muy bajos, de 0,3 mili-molar (10 mg/L) de modo que la inhibición por sustrato se impidió totalmente. El sulfato (S⁺⁶) se mantuvo en un nivel relativamente constante y su tendencia es a subir inicialmente (por disproporción del sulfito) para luego bajar (por reducción bacteriana). El pH del reactor subió hasta 8 unidades y era repuesto a 7,0 con SO₂ acuoso cada 12 horas para iniciar una nueva experiencia. La densidad celular se mantuvo en el orden de 4,8*10⁸ células por litro.

La misma estrategia de control se utilizó repetidas veces. En cada caso, se recuperaba la acidez del medio de reacción con la dosis necesaria de SO₂ acuoso. Las mediciones de azufre IV (S⁺⁴) en el tiempo, se utilizaron para el cálculo de cinéticas de reacción. Las velocidades se calcularon, simplemente, como la diferencia de concentración dividida por la diferencia de tiempo experimentales. Se destaca que en el cuarto día de experimentación, en que se aumentó la transferencia de masa mediante el aumento de la velocidad de

reciclo de gas para aumentar las capacidades de transferencia de masa en el orden de un 30%, la cinética aumentó significativamente, ratificando que la tasa de transferencia de masa debe ser lo más alta posible.

El reactor mantuvo una concentración de sulfato dentro del orden de 5 milimolar, que resulta adecuada cuando se opera a bajas tasas de transferencia de masa. Otras experiencias han operado a concentraciones de hasta 18 milimolar sin que se observen fenómenos negativos, sino más bien que a una mayor concentración de sulfato se obtiene una operación más estable del reactor pero dificulta la medición de sulfito, de modo que para el experimento demostrativo era importante operar a sulfato más bien moderado. La mantención de la concentración de sulfato requiere de una fuente de sulfito o sulfato no ácidos.

REIVINDICACIONES

- 1) Un proceso biológico para el tratamiento de gases de azufre: anhídrido sulfúrico y/o anhídrido sulfuroso, en un sistema cerrado de reacción, CARACTERIZADO porque comprende las siguientes etapas de operación:
 - a) Alimentar los gases que se desean tratar a una etapa inicial de absorción; los gases se pueden encontrar en estado puro o mezclados con otros, tales como dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno u otros gases presentes en emisiones de quemado de combustibles o de fundiciones de metales ferrosos o no ferrosos;
 - b) Pasar la fase acuosa resultante de la etapa (a) a un sistema de reacción, que consiste de un reactor biológico de reducción, donde la reacción principal es la reducción de los gases sulfurosos y/o sulfúricos en que, el azufre cambia su estado de oxidación desde +4 y +6 respectivamente, hasta su estado de oxidación -2, las bacterias que realizan la reacción de reducción son litotróficas y autotróficas y consumen hidrógeno y CO₂; el sistema de reacción consiste en un reactor agitado que opera a una alta tasa de transferencia de masa entre las fases gas y líquida; La temperatura de operación del reactor se encuentra en el rango 2-70 °C; el pH de operación se encuentra en el rango 5,5-8,5; las bacterias utilizadas se encuentran suspendidas, aglomeradas o adheridas a soportes sólidos en el medio de reacción acuoso;
 - c) Dosificar el reactor de reducción de la etapa (b) con sales de sulfato o sulfito para mantener la concentración de sulfato en el reactor;
 - d) Separar el efluente gaseoso del reactor, mediante una etapa de separación de gases, con lo cual por una parte se retira el ácido sulfhídrico generado en fase gaseosa con propósito de producción de sulfuro o con propósitos de reacción directa para obtener ácido sulfhídrico; y por otro lado los otros gases (H₂O, H₂, CO₂, SO₂, SO₃) se alimentan con hidrógeno y anhídrido carbónico y se retornan al reactor de reducción biológica;
 - e) Filtrar el efluente líquido del reactor para retirar los sólidos que pueda haber contenido el gas de entrada o aquellos generados a partir de metales del

gas y el sulfuro del reactor; esta etapa debe realizarse retirando sólo una fracción menor de las bacterias del proceso, y se debe recircular la fase acuosa a la etapa (a) del proceso, es decir a la absorción;

- f) Recircular la fase acuosa obtenida en la etapa (e) a la etapa de absorción (a), además de reponer la humedad perdida en la etapa (e) y mediante la alimentación de medio de cultivo, necesario para sostener la operación de las bacterias.

2.- Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque el reactor de alta tasa de transferencia de gas puede ser: columnas de burbujeo; tanques Pachuca; reactores gas-lift (bombeo por inyección del gas); reactores deep-shaft (pozo profundo); reactores con agitación mecánica y burbujeo de gas.

3.- Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque se utilizan bacterias litotróficas que reciben hidrógeno gaseoso y dióxido de carbono desde una fuente externa, en la cantidad necesaria para mantener la presión de operación mediante un control automático o manual en el rango de presión atmosférica hasta el límite de presión de diseño del reactor.

4.- Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO por la utilización de bacterias autotróficas que reciben dióxido de carbono de una fuente externa para mantener una presión parcial entre 1% y 7% mediante un control automático o manual.

5.- Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO por la recirculación total de la línea líquida, de modo que el efluente líquido del reactor se reutiliza en la absorción de gases sulfurados a la entrada del proceso.

- 6.- Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO por la recirculación total de la línea de gases, evitando así el impacto ambiental en la forma de emisiones.
- 7.- Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque se pueden utilizar bacterias “reductoras de sulfato”, tales como *Archaeoglobus*; *Desulfoarculus*; *Desulfobacter*; *Desulfobacterium*; *Desulfobotulus*; *Desulfobulbus*; *Desulfococcus*; *Desulfohalobium*; *Desulfomicrobium*; *Desulfomonile*; *Desulfonema*; *Desulfosarcina*; *Desulfotomaculum*; *Desulfovibrio* y *Thermodesulfobacterium* , sin que esta lista sea exhaustiva ni taxativa.

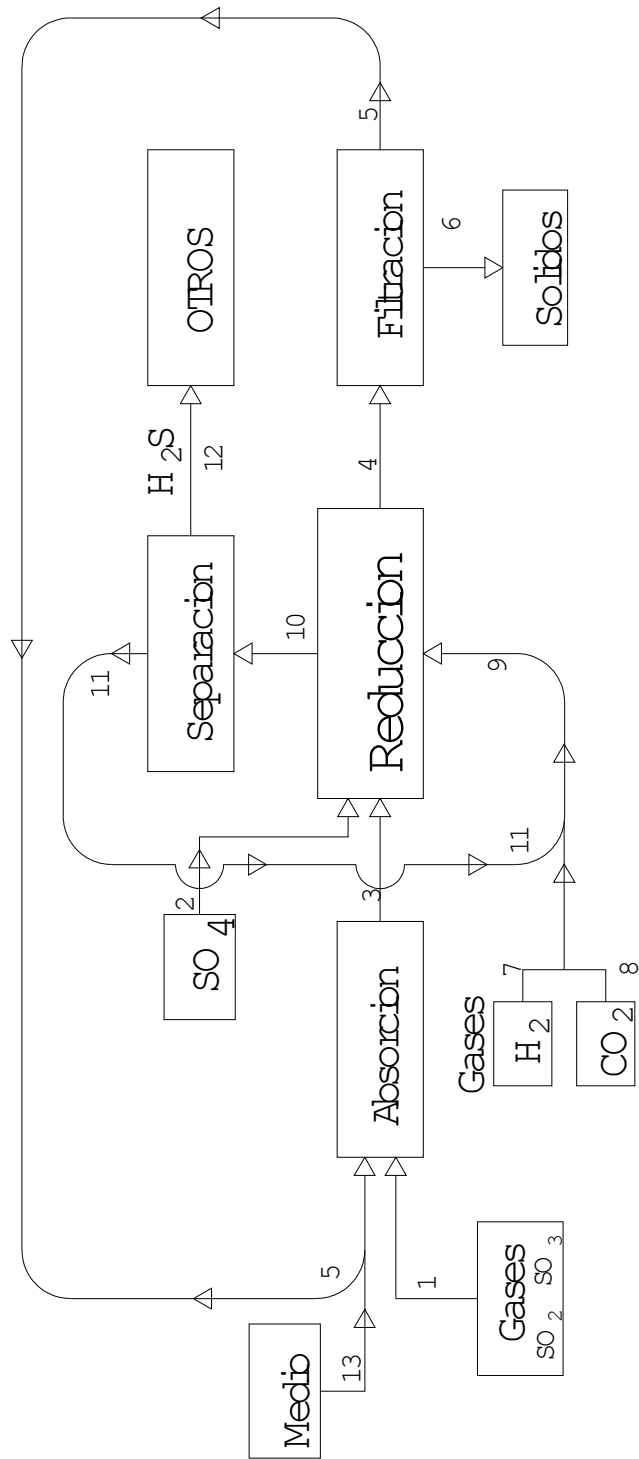


Figura 1