

Abbattimento chimico biologico di H₂S in correnti gassose

di Roberto Gianna, Mario Galileo Valdiserri e Andrea Robertiello

L'industria energetica esprime una crescente domanda per nuove tecnologie di abbattimento in correnti gassose dell'H₂S caratterizzate da un basso costo e da un basso impatto ambientale. In questo ambito EniTecnologie sta sviluppando un innovativo processo redox in fase liquida basato su un approccio chimico/biologico. Il processo si caratterizza per un impatto ambientale molto modesto dato che è virtualmente privo di effluenti e di emissioni; può essere considerato quindi a "scarico zero".

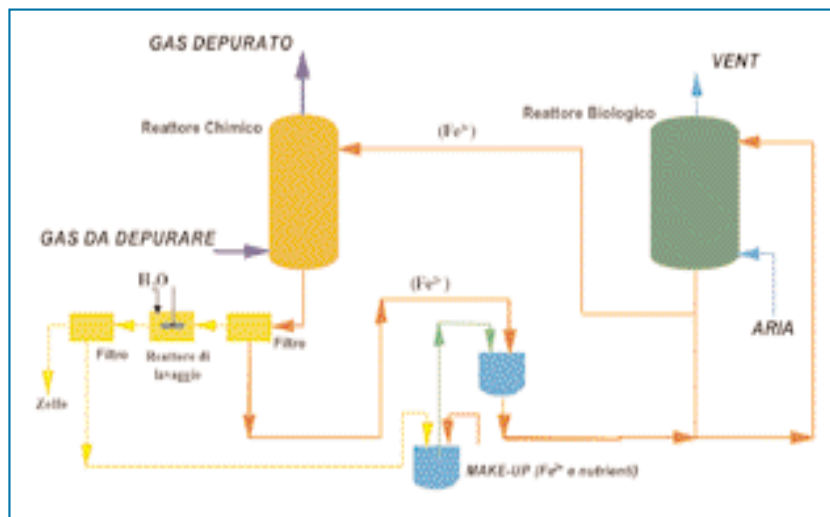


Figura 1 - Schema concettuale del processo

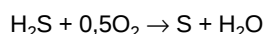
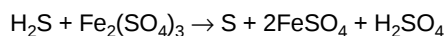
L'industria energetica, e quella petrolifera in particolare, esprime attualmente una forte domanda per nuove tecnologie a basso costo ed a basso impatto ambientale per l'abbattimento dell'idrogeno solforato in correnti gassose. Questa forte domanda deriva dalla necessità di:

- sfruttare i giacimenti di idrocarburi disponendo di tecnologie impiegabili a bocca di pozzo per il trattamento di gas naturale per il raggiungimento delle specifiche per il trasporto via tubo di 4 ppmv per l'H₂S e 20 ppmv per le componenti solforate. La richiesta di nuove tecnologie è collegabile ad un incremento notevole di tenore in gas acidi nei giacimenti di idrocarburi sfruttabili a livello mondiale;
- diminuire il tenore di zolfo in tutti i combustibili liquidi commercializzati nel mondo occidentale. In particolare nei prodotti per l'autotrazione si prevede un tenore di zolfo prossimo allo zero entro la fine del corrente decennio. L'applicazione sempre più spinta dell'hydroprocessing in raffineria esige la disponibilità di nuovi impianti per abbattere l'H₂S così generato;
- separare l'idrogeno solforato dal gas di sintesi ottenuto per gassificazione del carbone, di frazioni petrolifere pesanti o di scisti bituminose;
- migliorare la qualità di correnti gassose di interesse energetico ottenute da fonti rinnovabili come il biogas dalla digestione anaerobica di rifiuti o fluidi gassosi ad alta entalpia da fonti geotermiche.

Da un punto di vista quantitativo, lo scenario tecnologico del settore è dominato dal processo Claus, che, a partire dal 1948

in poi, è stato largamente impiegato per convertire l'idrogeno solforato in zolfo elementare [1]. Tale tecnologia però non è sempre adatta per trattare correnti gassose corrispondenti ad una potenzialità di zolfo abbattuto inferiore a circa 20 t/giorno. Per l'abbattimento dell'H₂S in queste correnti gassose risultano più vantaggiose le tecnologie redox in fase liquida. Queste tecnologie sono basate su due stadi principali: nel primo l'ossidazione dell'H₂S a zolfo elementare è ottenuta mediante riduzione di ioni metallici solubilizzati in acqua in forma libera o organo complessata; nel secondo gli ioni ridotti vengono riossidati generalmente mediante l'impiego dell'ossigeno dell'aria. La forte domanda per tecnologie redox si è concretizzata nella realizzazione di centinaia di nuovi impianti per lo più basati sull'impiego della coppia redox Fe²⁺/Fe³⁺ [2].

In questo importante segmento delle tecnologie di abbattimento dell'H₂S, nel corso degli anni recenti uno spazio rilevante è stato conquistato da processi biotecnologici basati sullo sfruttamento delle capacità dei *Thiobacilli* di ossidare direttamente i solfuri a zolfo elementare [3]. Un approccio interessante per unire l'efficienza della reazione di ossidazione dei solfuri con lo ione ferrico e le capacità ossidative in ambiente acido dei *Thiobacilli* è basato sullo sfruttamento della seguente coppia di reazioni:



La prima reazione avviene spontaneamente con cinetiche elevate; la seconda è catalizzata da *Thiobacillus ferrooxidans* ca-

R. Gianna, M.G. Valdiserri, A. Robertiello, EniTecnologie SpA - Montebrotondo (Roma). arobertiello@enitecnologie.eni.it

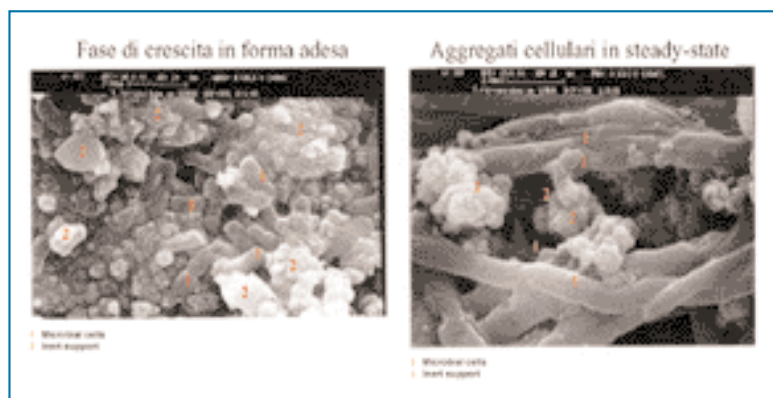


Figura 2 - Fotografie alla microscopia elettronica di *Thiobacillus ferrooxidans*

pace di esprimere la sua attività in un intervallo di pH (1,4-1,8) in cui non avviene la precipitazione degli ioni ferro, aumentando la naturale cinetica di ossidazione dello ione ferroso di circa 500.000 volte [4]. La messa a punto di un nuovo processo EniTecnologie ha definito un programma di sperimentazioni mirato a superare i vincoli individuati per lo sfruttamento delle reazioni sopra riportate. L'attento esame preventivo della letteratura scientifica e tecnologica del settore ha evidenziato principalmente le difficoltà connesse con

- la scelta di un'adeguata reattoristica per la precipitazione e separazione dello zolfo elementare;
- la bassa efficienza ossidativa dei sistemi biologici [5];
- la limitata stabilità nel tempo dell'allineamento tra i due stadi principali del processo.

Nel corso di oltre tre anni di attività sperimentale con il lavoro multidisciplinare di biologi, ingegneri e chimici si sono affrontati e risolti i problemi connessi con la raccolta dei dati necessari per la progettazione di un primo impianto bench-scale. In particolare per la sezione chimica del processo sono stati studiati i meccanismi di formazione di forme cristalline dello zolfo (più facilmente separabili dalla miscela di reazione) in funzione dei sistemi di contatto liquido-gas, della temperatura di reazione e della configurazione reattoristica. Per ciò che riguarda la sezione biologica del processo sono stati approfonditi gli aspetti relativi alla moltiplicazione del microrganismo compatibilizzandone le esigenze

nutrizionali con la necessità di evitare la formazione del brodo di coltura di jarositi di bassissima solubilità. Si sono inoltre confrontate le capacità ossidative espresse nei confronti dello ione ferroso dal microrganismo coltivato in forma dispersa o in forma adesa su supporti inerti. La gestione continuativa per circa un anno dell'impianto bench ha consentito di:

- definire lo schema concettuale del processo con l'allineamento delle operazioni (Figura 1);
- raccogliere i dati necessari per la progettazione di un primo impianto prototipale "skid mounted";
- realizzare prime valutazioni relative alla competitività economica del processo;
- ottenere una solida copertura brevettuale;
- valutare comparativamente la crescita del microrganismo in forma adesa su diverse tipologie di materiali inerti individuando quello più adatto per la realizzazione di bioreattori idonei allo sviluppo del processo (Figura 2).

L'impianto skid mounted

Per il processo EniTecnologie di abbattimento dell'idrogeno solforato è stato impiegato un impianto a scala prototipale (potenzialità massima 10 kg/giorno) realizzato in forma "skid mounted" per agevolarne l'esercizio in diverse realtà produttive (Figure 3 e 4). In questo impianto i due reattori principali sono stati dimensionati utilizzando modelli matematici appositamente realizzati, validati con le sperimentazioni in laboratorio, per simulare il comportamento nelle varie situazioni di esercizio. La marcia continuativa in condizioni di simulazione rispetto a quelle esistenti in impianti di produzione petrolifera ha consentito di accertare che il nuovo processo presenta le seguenti caratteristiche principali:

- può essere considerato a "scarico zero" non generando effluenti o rifiuti di alcun tipo. L'impiego di un microrganismo autotrofo come il *T. ferrooxidans* consente di abbattere persino una piccola quota di anidride carbonica (0,0015 kg per kg di zolfo prodotto);
- genera un prodotto (zolfo elementare) (Figura 5) con buone caratteristiche merceologiche, particolarmente per un impiego in agricoltura in termini di purezza (~99%), dispersibilità in acqua, apporto in ioni ferro;



Figura 3 - Impianto skid mounted:
1) reattore (colonna a bolle) di assorbimento chimico;
2) reattore (trickle bed) di ossidazione biologica



Figura 4 - Impianto skid mounted:
sezione di separazione dello zolfo elementare



Figura 5 - Impianto skid mounted:
separazione dello zolfo elementare

- richiede modesti consumi di chemicals e di energia;
- può trattare correnti gassose di diversa origine (escluse quelle contenenti SO_2 in concentrazione $>2 \text{ mM}$) con idrogeno solforato a concentrazioni da poche ppm sino ad oltre il 70% vol/vol evidenziando una grande flessibilità operativa;
- opera a pressioni e temperature prossime a quelle ambien-

tali ed in condizioni di piena automazione essendo asservito ad un controllo gestionale totalmente computerizzato.

Competitività sul mercato

Il nuovo processo, nell'attuale fase di sviluppo, si colloca nel segmento di mercato tipicamente occupato da tecnologie redox in fase liquida caratterizzate da potenzialità comprese tra le centinaia di kg e le decine di tonnellate di zolfo prodotto per giorno. È un mercato nel quale, nel corso dell'ultimo decennio, sono stati introdotti numerosi nuovi processi a testimonianza dell'interesse economico ad esso collegato. Le valutazioni comparative sino ad oggi realizzate evidenziano come il nuovo processo chimico-biologico di EniTecnologie sia competitivo da un punto di vista economico e di impatto ambientale rispetto ai processi concorrenti basati su approcci esclusivamente chimici.

Bibliografia

- [1] P. Clark, *Sulphur*, 2002, **279**, 23.
- [2] M.P. Quinlan, 91st GPA Annual Convention, Anaheim (CA, Usa), 16-18 March 1992.
- [3] Anonymous, *Hydr. Proc.*, 2002, **81**(5), 120.
- [4] S.I. Grishin, O.H. Tuovinen, *Appl. Environ. Microb.*, 1988, **54**, 3092.
- [5] A. Rehmat, A. Goyal, GRI Sulfur Recovery Conference, Austin (TX, Usa), 24-27 September 1995.