

Preguntas más frecuentes sobre

Desulfuración interna en plantas de biogás mediante productos a base de hierro

¿Qué tipos de productos a base de hierro existen para la desulfuración interna?

- Hidróxido de hierro resultante de la desferrización de las aguas subterráneas
- Hidróxido y óxido de hierro extraídos de yacimientos de mineral de hierro
- Óxido de hierro producido durante la producción de acero mediante la regeneración de soluciones de decapado
- Hidróxido de hierro producido sintéticamente mediante la neutralización de soluciones ácidas de sales de hierro
- Hidróxido de hierro procedente de la extracción de sedimentos de aguas que contienen hierro
- Sales de hierro producidas sintéticamente para su uso como precipitantes

¿A qué normativa legal están sujetos estos productos?

Los productos a base de hierro utilizados en las plantas de biogás cuyo digestato se utiliza posteriormente como abono en la agricultura están sujetos a la Ordenanza alemana sobre abonos (DüMV). Ésta regula en el anexo 2, tabla 8, línea 8.1.4 su uso como coadyuvantes tecnológicos (precipitantes para la precipitación de fósforo y azufre). Los niveles máximos permitidos de contaminantes figuran en el DüMV Anexo 2, tabla 1.4:

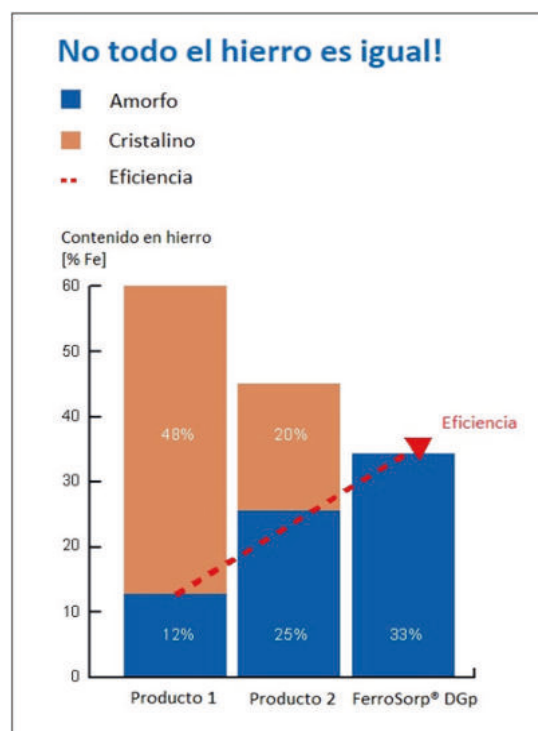
Contaminantes (DüMV Anexo 2 Tabla 1.4)	Valor límite mg/kg
Arsénico (As)	40 (80)
Plomo (Pb)	150
Cadmio (Cd)	1,5
Chromo (total)	-
Chromo (Cr ^{VI})	2,0
Nickel (Ni)	80 (120)
Mercurio (Hg)	1,0
Talio (Tl)	1,0
Tensoactivos perfluorados (PFT)	0,1
Suma de dioxinas y dl-PCB (WHO-TEQ2005) <i>No se aplica al estiércol de origen animal ni a los residuos de fermentación sin contenido de residuos biológicos.</i>	30 ng

Para su uso en plantas de biogás (en Alemania), los límites de contaminantes para el arsénico se han elevado de 40 mg/kg de materia seca a 80 mg/kg de materia seca y para el níquel de 80 mg/kg de materia seca a 120 mg/kg de materia seca, siempre que estos productos se utilicen para aglutinar sulfuros hasta un máximo del 0,1 % de la masa fresca del material a tratar (es decir, el sustrato de fermentación).

¿Qué producto de hierro se recomienda especialmente para la desulfuración interna?

En general, se puede decir que los productos que tienen una alta tasa de conversión con sulfuro o sulfuro de hidrógeno tienen la mejor eficiencia en un proceso de biogás. Por “eficacia” se entiende que el preparado de hierro dosificado reacciona lo más completamente posible durante su estancia en el fermentador con el sulfuro o el ácido sulfhídrico formado en el sustrato de fermentación para formar sulfuro de hierro insoluble y de color negro. Dado que lo ideal es que un fermentador de biogás alimentado continuamente con sustrato de fermentación y agitado normalmente en movimiento circular esté completamente mezclado, no puede evitarse que partes del producto de hierro dosificado abandonen el fermentador con el residuo de fermentación al cabo de poco tiempo.

Mientras que los hidróxidos de hierro procedentes del proceso de desferrización de las aguas subterráneas han reaccionado casi completamente con el H₂S pocas horas después de ser añadidos al fermentador debido a su estructura amorfa, es decir, desordenada, la reacción con los hidróxidos de hierro cristalinos inertes procedentes de la minería o los óxidos de hierro puede durar varias semanas. Dependiendo del tiempo de retención hidráulica de un fermentador, proporciones considerables del producto de hierro ya se han vertido con el residuo de fermentación durante este tiempo, incluso antes de que pudieran reaccionar con el sulfuro de hidrógeno. Por lo tanto, este efecto es tanto más pronunciado cuanto menor es el tiempo de retención hidráulica del fermentador. Esto no se aplica a los fermentadores de flujo por tapón ni a las plantas de fermentación en seco, donde el producto de hierro para la precipitación de azufre se introduce al mismo tiempo que el sustrato de fermentación y también sale del fermentador junto con el residuo de fermentación.



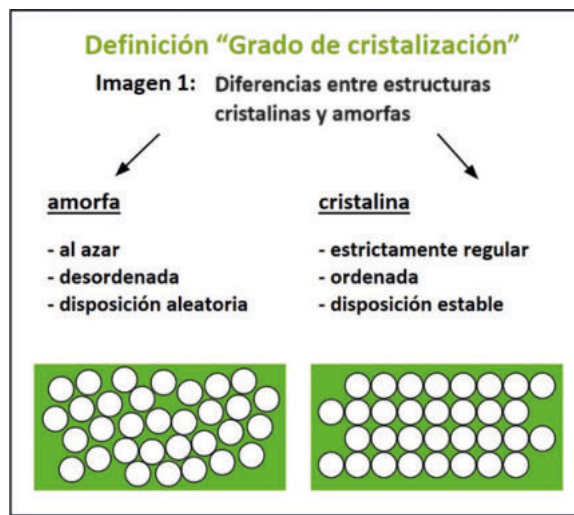
Sin embargo, en estos diseños también es importante utilizar productos de hierro especialmente reactivos para la desulfuración, ya que no tienen mezcla en el caso de la fermentación en seco en cajas de fermentación o sólo poca mezcla en el caso de los fermentadores de flujo tapón. Por tanto, los productos inertes tienen un bajo «rendimiento» por se en cuanto a su desulfuración en términos de su rendimiento de desulfuración.

Las sales de hierro suelen reaccionar espontáneamente con el sulfuro o el ácido sulfhídrico. Sin embargo, debido a su valor de pH fuertemente ácido y a su clasificación como «sustancia peligrosa», presentan una serie de desventajas en lo que respecta a su almacenamiento y manipulación, por lo que no se tratarán con más detalle en el presente documento.

¿Cómo puedo saber si estoy utilizando un producto amorfo o cristalino?

Pregunte al proveedor por el origen de sus productos. Sólo los hidróxidos de hierro recién precipitados de procesos de tratamiento de aguas tienen una estructura amorfa.

Una forma fácil de distinguir entre un hidróxido de hierro amorfo y uno cristalino es la densidad o densidad aparente del producto. Los hidróxidos de hierro amorfos suelen tener una densidad aparente de < 1 kg/litro. Los hidróxidos de hierro cristalinos se encuentran principalmente en las zonas de oxidación (normalmente cerca de la superficie) de los yacimientos de mineral de hierro. Tienen una estructura ordenada y muy compactada y suelen tener densidades aparentes muy superiores a 1 kg/l (normalmente entre 1,2 y 1,8 kg/l). Además de la lenta reacción con el sulfuro de hidrógeno, estos productos también tienen una gran tendencia a sedimentarse incluso en un reactor de biogás bien agitado.



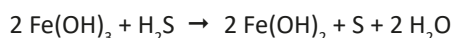
Otra característica distintiva es su propiedad magnética. Mientras que los hidróxidos de hierro amorfos no son magnéticos o lo son muy levemente, los productos cristalinos a base de mineral de hierro suelen tener una propiedad magnética pronunciada, es decir, son atraídos por un imán permanente.

¿Por qué los hidróxidos de hierro amorfos reaccionan más rápidamente con el sulfuro que los productos cristalinos?

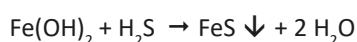
Los hidróxidos de hierro amorfos se forman por precipitación a partir de agua en forma de copos voluminosos, que luego se espesan, deshidratan y secan. Debido al rápido proceso de formación durante la floculación, las moléculas de hidróxido de hierro no han tenido tiempo de organizarse en una estructura regular. Los hidróxidos de hierro amorfos tienen una elevada porosidad y grandes superficies específicas, normalmente superiores a 200 m²/g. En el caso de los hidróxidos de hierro cristalinos, presentes a menudo en forma de goethita, se miden superficies específicas que, con 15 - 30 m²/g, son inferiores en un factor de 10. En estos productos, la distribución de las partículas ya influye considerablemente en la superficie específica. Por ejemplo, algunos polvos de goethita tienen superficies específicas inferiores a 10 m²/g. Los polvos de óxido de hierro de la industria siderúrgica tienen superficies específicas de sólo 5 - 10 m²/g.

La desulfuración interna tiene lugar en 2 subfases a partir del hidróxido de hierro trivalente:

1. Reducción del hidróxido de hierro (III) a hidróxido de hierro divalente



2. Reacción del hierro bivalente con el sulfuro de hidrógeno y precipitación del sulfuro



La reducción del hidróxido de hierro trivalente sólo tiene lugar en condiciones anaeróbicas al hidróxido de hierro bivalente, que a su vez se disuelve a un valor de pH de entre 7 y 8,5 en el fermentador. Se trata, por tanto, de una disolución del hidróxido de hierro.

Los procesos de disolución tienen lugar en la superficie de un sólido; cuanto mayor sea esta superficie, más rápida será la disolución. Esto puede visualizarse en el caso de la disolución del azúcar. Un cristal de caramelo tarda mucho más en disolverse que la misma cantidad de azúcar glas.

¿Existe alguna relación entre el contenido de hierro y el tipo de producto de desulfuración?

El hidróxido de hierro tiene la fórmula química Fe(OH)_3 o $\text{FeOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. A partir de esta estructura química, se calcula que el contenido máximo posible de hierro en un hidróxido de hierro puro es del 52,25 % en masa. Un óxido de hierro puro (Fe_2O_3) tiene un contenido calculado de Fe del 69,94% en masa. Los análisis químicos han mostrado contenidos de hierro de hasta el 59% en masa en el hidróxido de hierro sintético puro. Esto se debe al hecho de que la proporción de agua ligada en el hidróxido de hierro es variable y disminuye gradualmente con el aumento de la edad (geológica) y, por tanto, también con el aumento del grado de cristalización. Además, los óxidos e hidróxidos de hierro formados de forma natural suelen llevar sustancias acompañantes como óxidos de manganeso, dióxido de silicio y otros minerales. Los hidróxidos de hierro amorfos, que se obtienen durante los procesos de tratamiento del agua, tampoco son "químicamente puros"; dependiendo de su origen, tienen sustancias acompañantes en forma de óxido de manganeso, carbonato cálcico y aluminosilicatos.

Los análisis químicos muestran los siguientes contenidos medios de hierro en los distintos productos de desulfuración:

- Productos del tratamiento del agua: 30 – 42 %
- Hidróxidos de hierro procedentes de la minería (goethita): 40 – 50 %
- Óxidos de hierro de la minería (hematites): 55 – 65 %
- Óxidos de hierro de la minería (magnetita): 65 – 72 %
- Óxidos de hierro de la siderurgia: 65 – 70 %

¿Influye el proceso de secado en la eficacia del hidróxido de hierro?

Los hidróxidos de hierro obtenidos de la minería tienen un contenido de humedad natural de aproximadamente el 1 %. No es necesario secarlos. Sólo los hidróxidos de hierro amorfos, que proceden de procesos de tratamiento de aguas, se secan si se van a vender como producto en polvo. Este secado se realiza a temperaturas de unos 200 °C para garantizar una rápida evaporación del agua contenida, pero se mantiene en el producto a secar una temperatura próxima al punto de ebullición del agua debido al “enfriamiento” provocado por el calor de evaporación. A estas temperaturas, no se produce ninguna transformación en fase cristalina que afecte negativamente a la reactividad del hidróxido de hierro. El resultado es un producto seco con un contenido de humedad residual de entre el 10 y el 15 %, que puede molerse en polvo o clasificarse por tamizado.

Sin embargo, estos productos también suelen entregarse a las plantas de biogás como torta de filtración o producto húmedo con un contenido de sólidos de entre el 20 y el 30% a granel en camiones o envasados en big bags. Estos productos húmedos son agentes de desulfuración muy eficaces y baratos, ya que los procesos de secado, procesamiento y envasado, que son muy costosos, ya no son necesarios.

¿Contienen los hidróxidos de hierro amorfo procedentes del tratamiento de aguas (lodos de depuradora) niveles elevados de contaminantes o radiactividad?

Dado que los lodos de depuradora se producen durante la eliminación del hierro disuelto en las aguas subterráneas, la naturaleza geológica del subsuelo en la zona de los pozos de filtración permite medir niveles de contaminantes en el hidróxido de hierro que, en algunos casos, superan significativamente los requisitos de la Ordenanza sobre abonos. Suele tratarse de arsénico, níquel, cadmio o mercurio. Por tanto, estos residuos no pueden utilizarse en plantas de biogás sujetas a la Ordenanza sobre abonos. En caso de muestreo por parte del organismo de control de fertilizantes responsable, acarrearían sanciones severas y pondrían en peligro nuestro suministro de alimentos si los residuos de fermentación se esparcen por terrenos agrícolas. Los fabricantes y minoristas reputados pueden demostrar el contenido de sustancias nocivas y también la inocuidad radiológica de sus productos mediante certificados de análisis por lotes, una producción conforme a la norma ISO 9001 y fichas técnicas transparentes sobre el origen del producto.

¿Por qué mi proveedor indica que el hidróxido de hierro contiene el oligoelemento sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)?

Para tener en cuenta el uso ocasionalmente necesario de oligoelementos en las plantas de biogás, que figuran en la tabla de contaminantes del Reglamento sobre abonos (DüMV) y se especifican con niveles máximos, como el níquel, el legislador ha nombrado el sulfato de níquel hexahidratado en la tabla 8.1 “Coadyuvantes tecnológicos”, línea 8.1.6 del DüMV como coadyuvante tecnológico permitido “para favorecer la formación de metano durante la fermentación”. Esto significa que ya no se aplican los valores límite de 80 o 120 mg/kg de MS que de otro modo se aplicarían al níquel. Algunos proveedores (dudosos) se aprovechan de esta regulación de la Ordenanza de abonos declarando la impureza de níquel contenida en su producto como “proveedor de oligoelementos”. Sin embargo, en el hidróxido de hierro, el níquel no suele estar presente como hexahidrato de sulfato de níquel, lo que significa que el uso de dicho producto no está permitido en las plantas de biogás sujetas a la Ordenanza sobre abonos.

¿De qué tipo de producto férrico se trata si en la ficha técnica facilitada por el proveedor se menciona el origen “lodos procedentes del mantenimiento del agua”?

Las minas de lignito a cielo abierto clausuradas, sobre todo en Lusacia, provocan la filtración de aguas ferruginosas en zanjas y ríos debido a la subida del nivel de las aguas subterráneas, lo que da lugar a una clara coloración marrón del agua. Este hidróxido de hierro se deposita en el fondo de las acequias, por lo que hay que limpiarlas periódicamente del exceso de sedimentos. En el caso del Spree, se está intentando retener el contenido de hierro del río en una presa, cuyos sedimentos también hay que bombear y drenar periódicamente. De este modo se produce un lodo que contiene hidróxido de hierro, que en ocasiones se ofrece a los operadores de plantas de biogás para su desulfuración. Aunque se trata de hidróxido de hierro amorfo, es decir, reactivo, estos lodos tienen propiedades que el operador de una planta de biogás debe tener en cuenta a la hora de tomar una decisión de compra. Al tratarse de sedimentos de agua, el contenido de hierro del 10 - 25 % es significativamente inferior al de productos comparables. Esto se debe al hecho de que un río naturalmente también arrastra arena y limo, que se sedimentan junto con el hidróxido de hierro. Por tanto, la proporción de sustancias acompañantes en el producto húmedo o seco ofrecido con este origen puede ser del 50 - 70 %. Tampoco se puede descartar que estos productos contengan impurezas en forma de grava y residuos vegetales de hasta 20 mm de tamaño, que pueden provocar sedimentación o desgaste en las bombas de alimentación de la planta de biogás.

¿Pueden los productos mineros que se ofrecen provocar riesgos para la salud del operador de una planta de biogás?

Los productos que contienen hierro procedentes de la extracción de minerales se muelen a menudo muy finamente para mejorar su reactividad al sulfuro de hidrógeno y poder utilizarlos para la desulfuración interna. Esto da lugar a polvos finos con un tamaño de partícula inferior a 10µm. Por razones geológicas, los hidróxidos de hierro procedentes de la minería suelen contener dióxido de silicio (SiO₂) en forma cristalina en proporciones comprendidas entre el 5 y el 15 %. Suele tratarse de cuarzo cristalino o de sus modificaciones cristobalita o tridimita. Los polvos finos con estas modificaciones del cuarzo cristalino son alveolares al tamaño de partícula mencionado (<10 µm) y pueden provocar silicosis o cáncer de pulmón. El proveedor de estos productos debe llamar la atención sobre el peligro para la salud utilizando el símbolo de peligro en el envase y en la ficha de datos de seguridad.



Dependiendo de la proporción de cuarzo cristalino, se aplican las siguientes frases de peligro adicionales:

Contenido entre 1 y 10 % - H373:

Puede provocar daños en los pulmones tras exposiciones prolongadas o repetidas en caso de inhalación.

Porcentaje superior al 10 % - H372:

Provoca daños en los pulmones por exposición prolongada o repetida.

Las actividades o procesos en los que los trabajadores están expuestos a polvos respirables de sílice cristalina en forma de cuarzo o cristobalita están clasificados como cancerígenos (TRGS906). El valor límite de exposición profesional al polvo fino respirable de cuarzo es de 0,1 mg/m³. El empresario debe definir las medidas de protección adecuadas para sus empleados en el marco de una evaluación de riesgos.

¿Tiene más preguntas? Póngase en contacto con nosotros.

**Estaremos encantados de
asesorarlo personalmente!**

HeGo Biotec International GmbH

Goerzallee 305 d · 14167 Berlin

Alemania

Teléfono: +49 30 847 185 50

Fax: +49 30 847 185 60

Correo electrónico: info@hego-biotec.com

www.hego-biotec.com

HeGo Biotec® y FerroSorp® son marcas registradas internacionalmente de HeGo Biotec GmbH.

Página 7

