



Élimination de l'hydrogène sulfuré dans le biogaz

Les propriétés des sels de fer de lier les sulfures sont exploitées techniquement depuis longtemps dans le traitement d'eaux usées et de boue d'épuration. La précipitation des sulfures dans le domaine de la désulfuration du gaz de digestion et l'élimination de l'hydrogène sulfuré avec des

sels de fer dans les collecteurs d'eaux usées sont des procédés particulièrement éprouvés [1, 2]. Cette technologie est également appliquée avec succès depuis de nombreuses années pour l'élimination de l'hydrogène sulfuré dans des installations de biogaz.



Fig. 1 : installation de gaz vert Rathenow, Brandebourg [3]

1. Problématique de l'hydrogène sulfuré dans les installations de biogaz

La dégradation microbienne anaérobie de substances organiques dans les installations de biogaz libère non seulement les composants principaux que sont le méthane (CH₄) et le dioxyde de carbone (CO₂) mais aussi de l'hydrogène sulfuré (H₂S). La concentration d'hydrogène sulfuré dans le biogaz dépend, entre autres, des substrats employés et peut varier de quelques ppm pour les installations fonctionnant avec des matières premières repoussantes à plusieurs milliers de ppm lors de la fermentation de lisier, de déchets biologiques et de déchets alimentaires [4].

Alors que la plupart des composants secondaires du biogaz ne sont pas problématiques, l'hydrogène sulfuré qu'il contient pose des problèmes divers.

L'hydrogène sulfuré impose des exigences particulières en matière de sécurité du travail. C'est un gaz extrêmement toxique. L'inhalation de quantités relativement importantes provoque un « étouffement interne », comme dans le cas de l'acide prussique. L'air ayant une teneur de seulement 350 ppm de H₂S met la vie en péril en cas d'exposition prolongée, l'hydrogène sulfuré n'est plus perçu comme odeur à partir de concentrations supérieures à 500 ppm. Des concentrations supérieures à 1000 ppm sont mortelles en l'espace de quelques secondes.

De même que **l'hydrogène sulfuré en tant que poison cellulaire** a une action toxique sur le système nerveux humain, des concentrations à partir de 50 mg/l d'hydrogène sulfuré dissout dans le substrat de fermentation sont toxiques et inhibent les bactéries méthanogènes [5]. De plus, des concentrations élevées d'hydrogène sulfuré peuvent conduire à ce que certains micro-organismes réduisent le soufre avec un rapport énergétique plus avantageux que des bactéries méthanogènes peuvent réduire le CO₂ en CH₄. Ceci induit une diminution de la concentration de méthane dans le biogaz à partir d'une teneur d'environ 2% d'hydrogène sulfuré dissout [6].

L'hydrogène sulfuré forme en outre, avec des oligo-éléments, des sulfures de métal difficilement solubles. Les oligo-éléments sont ainsi soustraits aux bactéries de méthane. Ceci entraîne une diminution de la vitesse de dégradation et une réduction de la production de méthane.

L'hydrogène sulfuré est le principal responsable de la corrosion des matériaux de construction et des matières d'une installation de biogaz. Lors de la combustion, la part d'hydrogène sulfuré est oxydée et il se forme de l'anhydride sulfureux acide (SO₂) :



Ce gaz est hautement corrosif. Lors de la combustion dans le moteur à gaz, l'anhydride sulfureux provoque une suracidification rapide des huiles moteur, ce qui a pour conséquence une augmentation de l'usure, des dommages fréquents des paliers, des frais de moyens d'exploitation plus élevés et des temps plus longs d'arrêt des installations.

De plus, l'hydrogène sulfuré en tant que poison catalyseur provoque une **désactivation des catalyseurs d'oxydation** qui sont utilisés afin de respecter la valeur limite d'aldéhyde formique selon « Ta Luft »*. Le soufre que contient le gaz de combustion est lié dans le catalyseur à la place de l'aldéhyde formique et bloque de ce fait les réactions qui ont proprement lieu.

Si le biogaz doit être traité pour **alimenter le réseau de gaz naturel**, il ne faut pas seulement enrichir la concentration de méthane et séparer le dioxyde de carbone mais aussi, surtout, en éliminer l'hydrogène sulfuré.

Selon la fiche de travail 260 de la DVGW**, la concentration d'hydrogène sulfuré doit être limitée à des valeurs inférieures à 5 mg/Nm³ de gaz.

Pour les raisons techniques et microbiologiques citées, le biogaz doit être désulfuré – de préférence déjà dans le fermenteur, par liaison des sulfures.

2. Désulfuration du biogaz

2.1 Désulfuration grossière

2.1.1 Désulfuration biologique interne pas addition d'air

L'oxydation biologique par l'oxygène de l'air est une méthode fréquente de désulfuration du biogaz. Pour cela, de l'air est insufflé dans le collecteur de gaz du fermenteur, au-dessus de la surface du liquide, ou dans le réservoir de post-fermentation. De l'air frais, généralement 8 à 12 pour cent en volume, est introduit au moyen d'une pompe dans le débit volumique de biogaz engendré [7]. L'oxygène de l'air fait que l'hydrogène sulfuré est oxydé en soufre élémentaire par des micro-organismes qui croissent sur les surfaces du collecteur de gaz. Ce soufre s'accumule sur les surfaces et revient finalement dans le substrat. Là, une partie est retransformée en hydrogène sulfuré [8], tandis que l'autre partie est évacuée hors du fermenteur avec le résidu de fermentation.



Le rendement de ce procédé est toutefois limité car il n'est pas possible d'adapter exactement l'addition d'air à la quantité de gaz produite et à la concentration respective d'hydrogène sulfuré.

Un inconvénient sérieux de ce procédé est la formation possible d'acide sulfurique. En présence de l'oxygène de l'air, des bactéries de soufre qui oxydent l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique peuvent coloniser toutes les surfaces du collecteur de gaz. Cet acide sulfurique biogène provoque également des dommages importants dus à la corrosion sur tous les matériaux de béton et de métal.

Il convient en outre de tenir compte des points suivants à l'égard de ce procédé :

- Il n'est pas adéquat pour les installations destinées au conditionnement du biogaz dans la qualité du gaz naturel car il faut introduire une trop grande quantité d'oxygène et de gaz inerte dans le biogaz et en éliminer ensuite ces substances associées.
- La réduction nette de la teneur en méthane du biogaz équivaut à une diminution de la performance des sous-ensembles.
- Les exigences des fabricants de centrales de chauffage à distance, généralement 100 à 500 ppm de H₂S, ne peuvent pas être respectées avec certitude et les droits à la garantie peuvent s'éteindre.
- La qualité du gaz n'est pas sûre ni constante.

* Instructions techniques pour le contrôle de la qualité de l'air

** Fédération allemande du secteur du gaz et de l'eau



Fig. 2a et b : points de dosage de sel de fer possibles, dans la cuve mélangeuse (à gauche) et directement dans le fermenteur (à droite)

2.1.2 Désulfuration biologique externe

Une autre possibilité de désulfuration biologique consiste à utiliser des colonnes dites de désulfuration montées à l'extérieur du fermenteur. L'adduction d'air nécessaire à la désulfuration pouvant être réglée ici de manière plus précise, ce procédé offre une plus grande sécurité de service que la désulfuration biologique interne.

Pour le fonctionnement optimal d'une désulfuration biologique externe, il faut pourvoir les micro-organismes en substances nutritives ainsi qu'en oligo-éléments et maintenir une température de la solution de lavage comprise entre 28°C et 32°C. Ceci peut poser des problèmes, surtout en hiver par des températures extérieures basses. La colonne de désulfuration risque en outre d'être obturée par le soufre résultant de l'oxydation.

Du fait de l'apport d'oxygène de l'air, ce procédé ne convient pas non plus aux installations destinées au conditionnement du biogaz dans la qualité du gaz naturel.

2.1.3 Sels de fer

Les sels de fer sont introduits dans le substrat de fermentation au-dessus de la fosse primaire, dans le doseur de matières solides ou directement dans le fermenteur.

Contrairement à l'épuration du gaz en aval, l'hydrogène sulfuré est déjà retenu dans le fermenteur dans le cas d'addition de sels de fer.

L'hydrogène sulfuré formé est lié dans la phase liquide du fermenteur, directement comme sulfure de fer difficilement soluble, et il est éliminé du système lors de l'évacuation des matières solides.



Après l'extraction du substrat de fermentation, le sulfure de fer contenu est facilement oxydé par l'oxygène de l'air. Il se forme un sulfate soluble, directement disponible pour les plantes.

Les sels de fer aussi bien bivalents que trivalents sont en principe appropriés à la précipitation des sulfures. Le dosage d'une solution de chlorure ferreux et l'addition d'hydroxyde de fer sont les deux procédés les plus courants.

Dans la pratique, l'emploi de la solution de chlorure ferreux KRONOFLOC s'est avéré une méthode simple, efficace et d'un coût avantageux.

La procédure décrite ci-après a fait ses preuves dans la pratique pour la détermination des quantités à doser pour la désulfuration sûre d'une installation de biogaz.

1. Une première évaluation des quantités à doser peut être effectuée à l'aide des facteurs suivants :

- Valeur initiale de la concentration d'hydrogène sulfuré dans le biogaz brut
- Concentration d'hydrogène sulfuré à atteindre
- Volume de biogaz produit quotidiennement.

2. Un essai de fonctionnement sur site permet d'évaluer exactement les quantités à doser et de les optimiser ensuite spécifiquement pour chaque installation de biogaz. Ces quantités se situent habituellement entre 100 et 220 g de fer/t de substrat. Toutefois, elles dépendent beaucoup des substrats mis en œuvre.

Le procédé décrit permet une élimination sélective de l'hydrogène sulfuré avec de bons taux de séparation et peut être facilement intégré dans le processus existant, sans sous-ensembles supplémentaires pour la désulfuration.

2.2 Désulfuration fine avec du charbon actif

Dans le contexte du traitement du biogaz en biométhane et de son alimentation dans le réseau de gaz naturel ainsi que pour la protection des catalyseurs d'oxydation nécessaires à l'épuration des effluents, des concentrations très faibles d'hydrogène sulfuré sont exigées dans le gaz brut. Ces concentrations de H₂S ne peuvent être atteintes, la plupart du temps, que par une désulfuration fine. L'emploi de filtres à charbon actif est le procédé de désulfuration fine le plus fréquemment utilisé. L'hydrogène sulfuré est lié sur la surface du charbon actif par adsorption et ensuite oxydé catalytiquement.

Dans le service, du biogaz est envoyé continuellement sur le charbon actif, si bien que la capacité de chargement de celui-ci est atteinte à un moment donné et que le filtre doit être remplacé. Le charbon actif chargé doit être éliminé ou régénéré à grands frais.

La combinaison de désulfuration grossière avec des sels de fer et de désulfuration fine est rentable dans de nombreux cas pour augmenter la durabilité des filtres à charbon actif et diminuer nettement les frais d'exploitation élevés.

3. Aperçu de tous les avantages

Lors de la production de biogaz, les applications avec des sels de fer sont aussi variées que sont divers les problèmes posés par l'hydrogène sulfuré.

Les applications suivantes se sont imposées jusqu'ici :

- Désulfuration pour la **protection des moteurs** afin de respecter les valeurs limites exigées pour l'hydrogène sulfuré. La longévité des huiles moteur peut en outre être prolongée.
- **Protection des catalyseurs d'oxydation** nécessaires à l'épuration d'effluents.
- **Soutien de la désulfuration biologique interne et externe** par dosage d'une charge de base dans le service hivernal et en cas de crêtes de charge.
- L'utilisation de sels de fer est le seul procédé qui permet de **lier le H₂S directement dans le fermenteur**. Ceci a un effet positif sur les processus microbiologiques qui se déroulent et peut entraîner une augmentation de la concentration de méthane.
- Grâce à la grande réactivité des sels de fer avec les sulfures (plus petit produit de solubilité), il reste des substances-traces disponibles dans la phase liquide, tant que des ions de Fe libres sont présents. **Les substances-traces restent ainsi disponibles pour des bactéries méthanogènes** et ne sont pas soustraites au système par la formation de sulfures de métal.

Ces informations sont destinées à donner des indications et des suggestions au consommateur ; elles ne prétendent pas être exhaustives et sont fournies sans engagement. Les dispositions légales, également celles relatives à d'éventuels droits de protection de tiers, doivent être observées dans tous les cas.

Avant d'utiliser nos produits, veuillez observer les indications figurant dans les fiches techniques de sécurité.

KRONOS INTERNATIONAL, Inc.

KRONOS ecochem

Peschstr. 5 · 51373 Leverkusen · Allemagne

Téléphone +49 214 356-0 · Télécopieur +49 214 44117

E-mail: kronos.ecochem@kronosww.com

www.kronosecochem.com

En France: Veuillez contacter dans nos locaux Parisiens

Didier Le Baron

Téléphone +33 1 53839368

didier.lebaron@kronosww.com

- **Combinaison de charbon actif et de sels de fer** pour prolonger la longévité du charbon actif et réduire les frais d'exploitation.
- Si le biogaz doit être conditionné dans la qualité du gaz naturel, l'emploi de sels de fer pour la désulfuration grossière est une solution simple et fiable au point de vue de la technologie des procédés. Cette méthode peut être considérée comme le complément optimal de la désulfuration fine car elle ne nécessite pas l'adjonction supplémentaire d'oxygène ou de gaz inerte.

4. Remarque finale

L'hydrogène sulfuré est un composant dangereux et destructeur du biogaz, qui a des effets néfastes à la fois sur l'homme, l'environnement, les matériaux de construction et les matières. L'utilisation d'énergies renouvelables et la mise en œuvre de résidus contenant du soufre dans des installations de biogaz posent des problèmes sérieux, si bien que les mesures visant à éliminer l'hydrogène sulfuré revêtent une grande importance. Les sels de fer apportent ici une contribution déterminante au fonctionnement optimal d'une installation de biogaz.

Bibliographie

[1] KRONOS INTERNATIONAL, Inc., Technische Information 3.07: Faulgasentschwefelung mit Eisensalzen, 2002

[2] KRONOS INTERNATIONAL, Inc., Technische Information 3.09: Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Abwasser-sammlern durch Einsatz von Eisensalzen, 2007

[3] ALENSYS Engineering GmbH, Erkner

[4] atz ENTWICKLUNGSZENTRUM: Ergebnisbericht zum Forschungsvorhaben „Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas, 2004

[5] KAISER, F.: Wissenschaftliche Grundlagen für den biologischen Biomasseaufschluss, 6. Rottaler Biomasse Fachgespräche, 2007

[6] SCHMELZ, K: Co-Vergärung von Klärschlamm und Bioabfällen, Rhombos Verlag Berlin, 2000

[7] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE e.V.: Studie; Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz, 3. Auflage, Leipzig, 2007

[8] PREIBLER, D. et al.: Entstehung von Schwefelwasserstoff im Biogasprozess sowie Möglichkeiten zur chemischen Schwefelbindung mittels Eisensalzen, 9. Internationale Tagung „Bau, Technik und Umwelt in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung“ Humboldt-Universität zu Berlin, September 2009.