



—
GUIDE PRATIQUE

Maîtriser le taux de dioxygène dans le biométhane



Ce guide est à destination des Producteurs et Porteurs de Projet d'installation de production de biométhane. En effet, le taux de dioxygène est un paramètre important pour certains clients sensibles : industriels, stockages de gaz souterrain, opérateurs gaziers aux interfaces frontières. **Respecter le taux d'O₂, c'est contribuer au développement du biométhane et à l'optimisation de l'injection** dans les réseaux.

La teneur exigée en O₂ dans le réseau de gaz français est de 100 ppmv¹ (en instantané). Le biométhane fait aujourd'hui l'objet d'un **régime dérogatoire** puisque le seuil dans les contrats d'injection biométhane est de :

- Pour les contrats d'injection signés avant mi-2023 → 7 500 ppmv pour le réseau GRDF, et 7 000 ppmv pour le réseau GRTgaz.
- Pour les contrats d'injection signés après mi-2023 → 4 000 ppmv, et exceptionnellement 1 000 ppmv pour les projets injectant sur des zones à clients sensibles. Cet abaissement a été acté suivant le constat que le taux observé dans le biométhane injecté est en moyenne bien inférieur à 4 000 ppmv.

Les opérateurs de réseaux sont mobilisés pour développer des solutions nouvelles et compétitives, et soutenir ainsi le développement de la filière biométhane.

La capacité de la filière biométhane à maîtriser le taux de dioxygène est donc importante pour permettre l'utilisation de cette énergie renouvelable à tous les niveaux de la chaîne gazière.

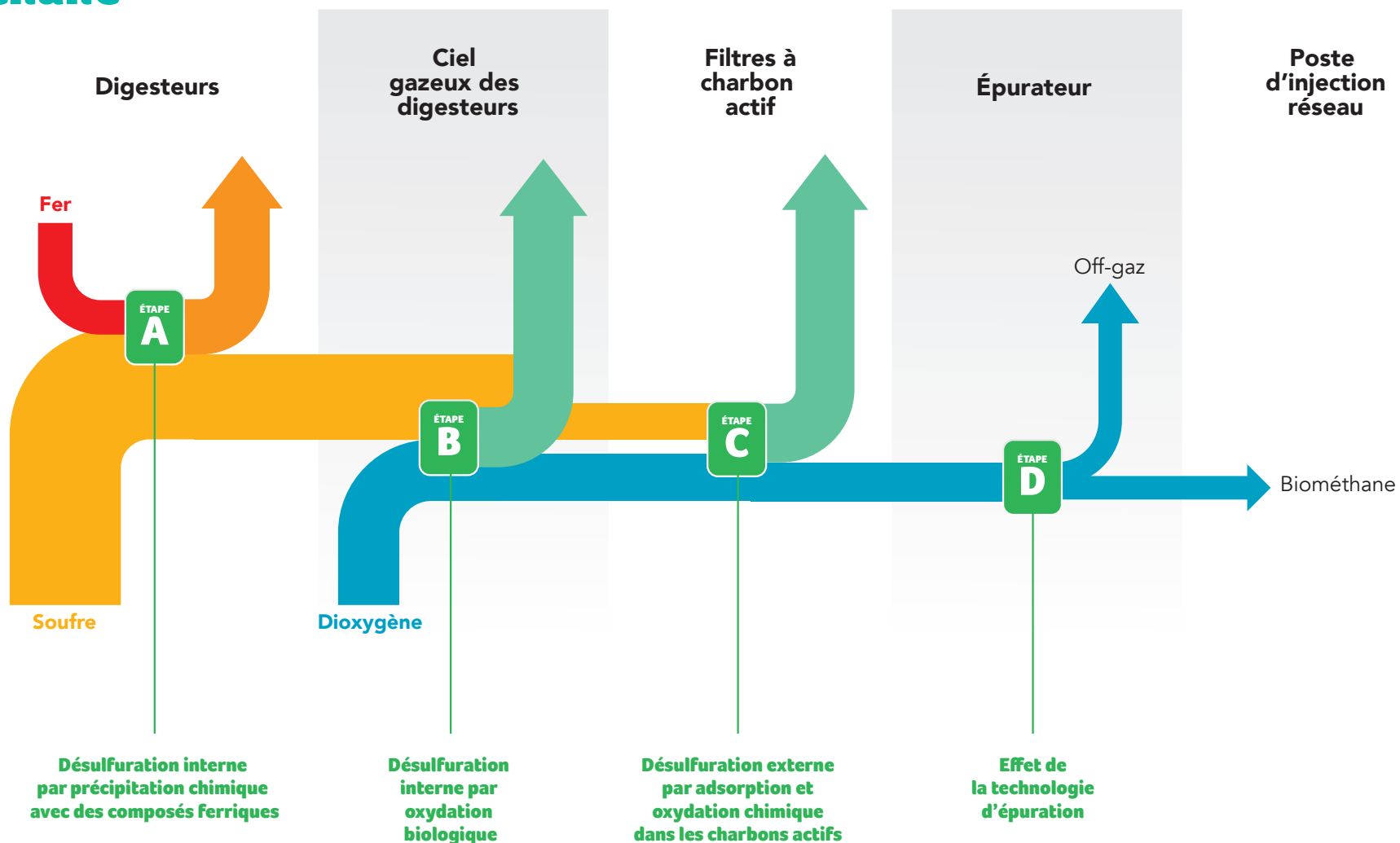
Ce guide aborde directement le sujet du traitement de l'Hydrogène Sulfuré (**H₂S**), puisque celui-ci implique souvent l'apport d'O₂ dans le biogaz, ce qui influe directement sur le taux d'O₂ dans le biométhane injecté. Il n'est pas une référence technique : l'application des recommandations données doit se faire avec l'appréciation de l'exploitant ou futur exploitant de l'installation de production de biométhane.

Guide réalisé par OPUS Energies avec l'appui de GRTgaz et de GRDF
Avril 2024



¹ ppmv : partie par million en volume. 1 ppmv d'un composant X signifie que 1 millionième d'un volume donné est occupé par X, soit par exemple 0,000001 litre de X par litre, ou 10-6 litre de X par litre.

Récapitulatif des processus de désulfuration le long de la chaîne de production du biométhane



Origine et formation de l'H₂S

Le **H₂S** est un gaz toxique pour l'Homme et néfaste pour les équipements. Son élimination dans le processus de production du biométhane est nécessaire, et le seuil de 5 mg (**S**)/Nm³ de biométhane injecté doit être respecté (5 milligrammes de soufre par mètre cube normal (condition 1 bar, 0°C) de biométhane).

Conseil

Pour faciliter la stratégie de désulfuration, lorsque cela est possible, privilégier une incorporation constante des intrants riche en **soufre** plutôt qu'une incorporation ponctuelle massive.



L'apparition d'**H₂S** dans le biogaz est lié à la présence de soufre sous forme organique ou de sulfates dans les intrants. Leur dégradation dans le(s) digesteur(s) crée de l'**H₂S** dissous dans la matière, puis remontant sous forme gazeuse dans le biogaz.

Voici une liste non-exhaustive d'intrants riches en **soufre (S)** utilisés en méthanisation :

- Colza : terre de filtration d'huile de colza, paille de colza, issues de céréales avec colza
- Déchets de légumes : oignons, choux, poireaux, navets, échalotes, tomates
- Vinasses
- Fumier de volailles
- Lisier et fumier porcin, bovin, caprin et ovin
- Sous-produits animaux issus d'abattoir
- Biodéchets
- Microalgues

Plus la quantité de soufre dans les intrants est importante, plus la stratégie de désulfuration doit être réfléchie en amont du projet, et adaptée en phase d'exploitation.

Désulfuration interne par précipitation chimique avec des additifs ferriques

L'ajout d'additifs ferriques dans le(s) digesteur(s) provoque la précipitation de l'**H₂S** dissous. Cette réaction n'a pas besoin d'**O₂**. Le précipité produit est évacué dans les digestats. Cette méthode permet une désulfuration grossière à quelques centaines voire quelques dizaines de ppm d'**H₂S** dans la majorité des cas.

Les produits les plus utilisés sont :

- **Chlorure de fer** (liquide) : ces produits sont les plus réactifs avec des effets sur quelques heures à plusieurs jours mais avec des risques d'acidification et de toxicité. L'investissement dans un système de stockage et de rétention ainsi qu'une pompe pour l'incorporation est nécessaire.
- **Hydroxyde** ou **Oxyde de fer** (poudre) : ces produits ont des effets sur plusieurs jours à dizaines de jours. Il existe une grande variété de produits avec des caractéristiques différentes. L'introduction se fait directement dans le système d'incorporation.
- **Boues riches en fer** : leur composition et leur effet varient beaucoup. La richesse en fer et en métaux lourds doit être bien vérifiée. L'introduction se fait directement dans le système d'incorporation.

En France, plus de la moitié des installations de méthanisation utilisent continuellement ou ponctuellement l'incorporation d'additifs ferriques pour diminuer la teneur en **H₂S** du biogaz, dans des proportions compatibles avec la valorisation du digestat.



Conseil

Le choix du type d'additif ferrique et de son dosage doit être réfléchi en fonction de la régularité de la charge d'**H₂S**, du temps de séjour de la matière, de la stabilité biologique et des contraintes d'exploitation. Il est conseillé de se rapprocher de son fournisseur d'additif(s) / assistance en biologie / bureau d'étude pour définir le ou les produits les plus adaptés ainsi que leur dosage.

Désulfuration interne par oxydation biologique

En consommant du dioxygène (O_2), les bactéries thiobacillus convertissent l' H_2S gazeux en soufre élémentaire (dépôt jaunâtre). Cette réaction se produit sur les supports de désulfuration (filet, charpente, etc.), à la surface intérieure de la membrane du gazomètre voire à la surface du digesteur. Le soufre produit s'accumule dans le ciel gazeux et/ou est évacué via les digestats. Cette réaction peut se produire de manière plus ou moins importante dans les canalisations de biogaz conduisant à des dépôts de soufre et des pertes de charge.

COMPLÉMENT

Origine de l' O_2

Le dioxygène a pour rôle d'alimenter les bactéries pour la désulfuration biologique et le charbon actif pour la désulfuration chimique.

La grande majorité des installations injectent de l' O_2 dans les ciels gazeux, produit par un générateur dédié. C'est la principale source de l' O_2 contenu dans le biogaz et le biométhane.



Cette méthode permet une désulfuration grossière à quelques centaines voire quelques dizaines de ppm dans la majorité des cas. Aussi, cette méthode biologique est peu adaptée à l'absorption des pics d' H_2S pour lesquels l'incorporation d'additif ferrique et/ou le traitement par filtration avec charbon actif sont plus adaptés.



Générateurs d' O_2



Conseils



Comment maximiser la désulfuration biologique interne ?

À la conception :

- Privilégier l'installation de support de désulfuration tel que les filets
- Prévoir une injection contrôlée de l' O_2 , et non en excès (régulation par rapport au taux d' H_2S dans le biogaz en sortie)
- Répartir l'injection de l' O_2 en plusieurs points dans le gazomètre et distant de la sortie de biogaz, pour optimiser la réaction avec l' H_2S
- Si l'installation est composée de plusieurs gazomètres, privilégier un trajet du biogaz digesteur(s) → post-digesteur(s) → stockage de digestat avec gazomètre

À l'exploitation :

- Privilégier une injection d' O_2 continue plutôt que par à-coup
- S'il y a présence d'un stockage de digestat avec gazomètre et que cela est possible, limiter l'agitation de celui-ci pour que la surface devienne un support de désulfuration

Filet avec soufre précipité



Attention : effets d'une sur-injection d' O_2

Au-delà d'une certaine quantité, différente suivant les installations, l'injection d' O_2 a un effet limité sur la baisse de de l' H_2S et peut être néfaste :

- Tendance à favoriser la production d'acide sulfurique et la corrosion (une étude sur des sites en Allemagne a montré des dégâts importants, paroi de digesteur acier ou béton, soupapes, potence d'agitateur, etc., causés par la production de cet acide sulfurique).
- Inhibition de la biologie de l'installation de méthanisation, qui fonctionne sur le principe « anaérobie ».

Désulfuration externe par adsorption et oxydation chimique dans les charbons actifs

Cuve de filtration par charbon actif

Dans le(s) filtre(s), le charbon actif fixe l'**H₂S** en consommant l'**O₂**. Contrairement aux techniques précédentes, c'est la seule technologie qui permet un traitement fin de l'**H₂S** du biogaz (< 10 ppmv). Cette solution répandue a fait ses preuves sur l'efficacité technico-économique pour des sites de type agricole ou territorial au contenu **H₂S** modéré.

D'autres médias filtrants et d'autres solutions (ex. lavage à la soude) existent et pourraient permettre de traiter le **H₂S** sans apport d'**O₂**. Elles sont toutefois peu répandues aujourd'hui.



Conseil

Le choix du type de charbon actif doit être réfléchi en fonction des dimensions du/des filtre(s), la concentration en **H₂S** et **COV** (Composés Organiques Volatils) du biogaz, des conditions de température et d'humidité du biogaz. Il est important de se rapprocher de son fournisseur de médias filtrants pour étudier le produit le plus adapté.

ÉTAPE

D

Effet de l'épuration du biogaz en biométhane

En épurant le **CO₂** du biogaz, les technologies d'épuration ont également un effet variable sur la proportion d'**O₂** qui sera transférée du biogaz au biométhane.



Conseils

Se renseigner auprès de son bureau d'études, constructeur et/ou fournisseur d'épuration sur l'influence des technologies sur l'**O₂** et l'**H₂S** présents dans le biogaz.



COMPLÉMENT

Fiabilité de l'analyseur gaz

Un constat terrain montre que bien souvent, les analyseurs gaz des sites de méthanisation (hors poste d'injection) présentent des problèmes de fiabilité de mesure sur les taux d'**H₂S** et/ou d'**O₂**. Des données fiables ont une importance majeure pour maîtriser et optimiser la stratégie de désulfuration.



Conseils

- Vérifier régulièrement la vraisemblance des données
- Réaliser des calibrages réguliers



Sources et Références

- Origine et facteurs influençant la concentration de l'O₂ dans le biométhane, Synthèse finale – OPUS Energies pour GRDF et GRTgaz - 2023
- Entschwefelung von Biogas in landwirtschaftlichen Biogasanlagen - Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern - 2017
- Guía práctica de desulfuración biológica de biogás - GIZ Mexico - 2019
- Untersuchung von Korrosionsschäden an Metall, Holz und Beton an sächsischen Biogasanlagen - 2019
- Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen - A. Polster & J. Brummack – 2006
- Biogas upgrading Evaluation of methods for H₂S removal – Danish Technical Institute - 2014

