

ZAŘÍZENÍ PRO JÍMÁNÍ OXIDU UHLÍČITÉHO

část 2: Čištění CO₂

Dipl.Ing. BERT HAFFMANS, Haffmans B.V. – Venlo, Nizozemí

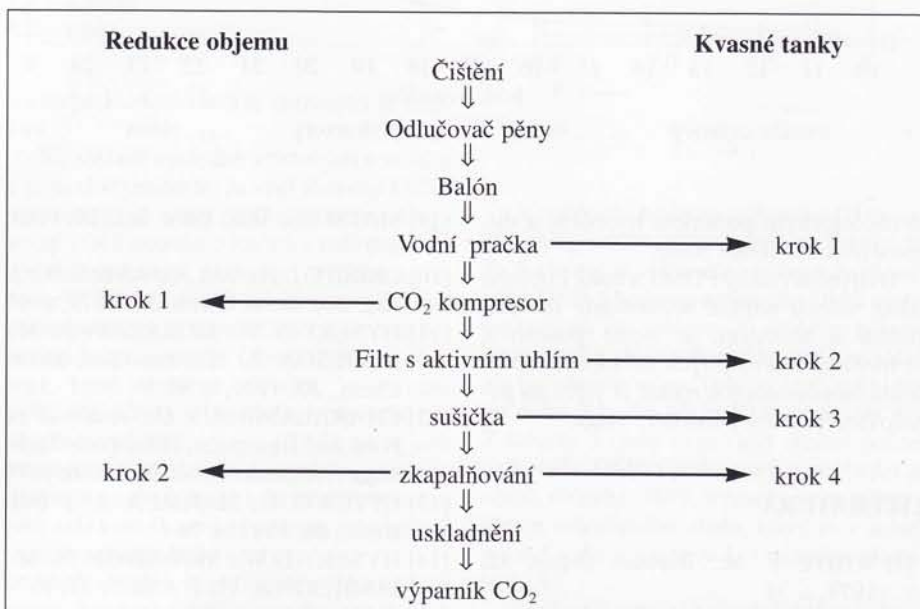
Klíčová slova: Oxid uhličitý, sirovodík, kyslík, dusík, dimethylsulfid, kondenzace CO₂, organické příměsi

1. ÚVOD

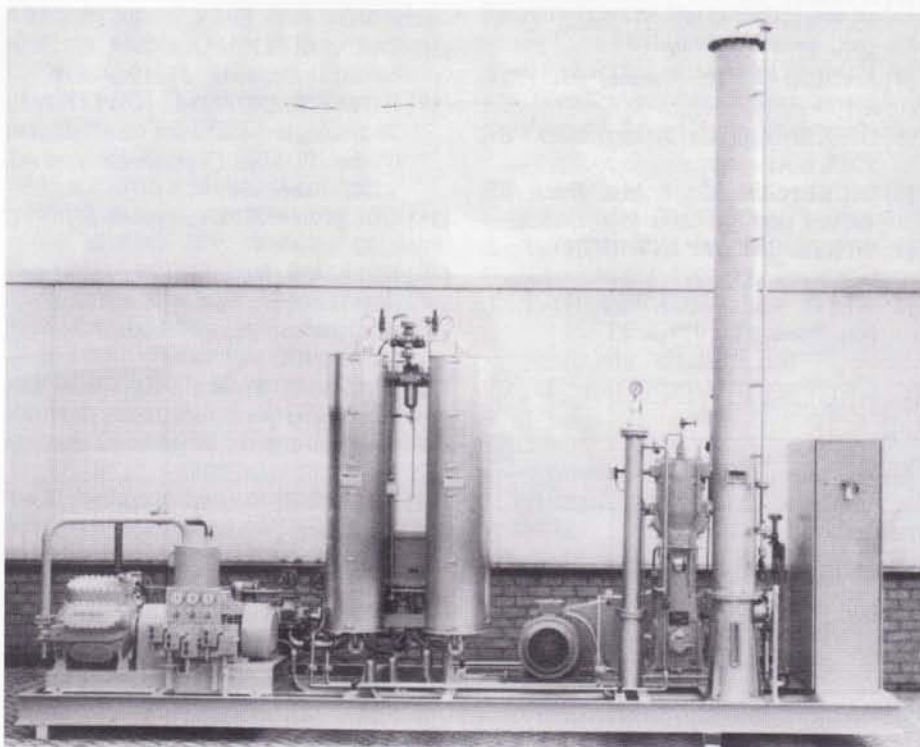
V první části sdělení byli čtenáři seznámeni s výhodami použití zařízení pro jímání oxidu uhličitého, jeho funkcí, výpočtem nákladů na jeho pořízení a provoz, jakož i s metodikou výpočtu některých základních parametrů. V této druhé, závěrečné části je popsán postup odstraňování nečistot z CO₂ ve vztahu k požadavkům kladeným na kvalitu CO₂.

Obr. 1 a 2 ukazují základní prvky zařízení pro jímání CO₂ s jejich funkcí. Úkoly jednotlivých částí zařízení nelze vždy přesně od sebe oddělit.

V CO₂ kompresoru probíhá např. vedle redukce objemu též odstranění vody a nečistot ve formě kondenzátu. V sušičkách dochází také k redukci objemu odstraněním vody.



Obr. 1 Schéma konstrukce zařízení pro jímání CO₂



Obr. 2 Zařízení pro jímání CO₂ o kapacitě 450 kg (chladicí kompresor, filtr s aktivním uhlím, sušička, CO₂ kompresor, vysokoučinná pračka)

2. PRINCIP ČIŠTĚNÍ OXIDU UHLÍČITÉHO

Čištění CO₂ probíhá v zásadě ve čtyřech krocích. Při každém kroku dochází k více či méně selektivnímu odstranění určitých nečistot (obr. 1).

1. Vodní pračka
odstranění ve vodě rozpustných nečistot (ethanol, acetaldehyd apod.).
2. Filtr s aktivním uhlím
odstranění těkavých látek (zbytkové množství ethanolu, sirovodík, dimethylsulfid, estery).
3. Sušička
odstranění vody a dimethylsulfidu (DMS)
4. Kondenzátor CO₂
odstranění nekondenzujících plynů (kyslík, dusík)

Vzhledem k provázanosti jednotlivých kroků čištění CO₂ je nutno uvažovat čištění vždy jako celek. Např. stopy ethanolu obsažené v plynu po průchodu vodní pračkou jsou adsorbovány filtrem s aktivním uhlím.

Zbytky dimethylsulfidu, které se nezachytí na filtru s aktivním uhlím, jsou odstraněny v sušičce. Jak je vidět, kvalitní zařízení pro jímání CO₂ se vyznačuje vysokou vyvážeností jednotlivých částí zařízení.

3. ODSTRANĚNÍ SIROVODÍKU

Sirovodík (H₂S) je nejkritičtější komponentou při čištění CO₂. Proto je H₂S indikátorem toho, jak dobře je zařízení pro jímání CO₂ navrženo. Snížení koncentrace H₂S na výslednou úroveň nižší než 50 µg/kg (50 ppb hm.) je možné, a to i bez aplikace manganistanu draselného v pračce nebo chemické úpravy aktivního uhlí.

Jak již bylo řečeno, sirovodík je odstraňován filtrem s aktivním uhlím, avšak klíčovou úlohu při dobrém čištění CO₂ má pračka.

Běžné pračky, které jsou vyplněny keramickými tělisky a vybaveny oběhovým čerpadlem, odstraňují 90–95% ve vodě rozpustných nečistot (hlavně ethanol). Bez náplně keramických tělísek, kdy je pračka vybavena pouze vodními tryskami, klesá její efektivita až na 70 %.

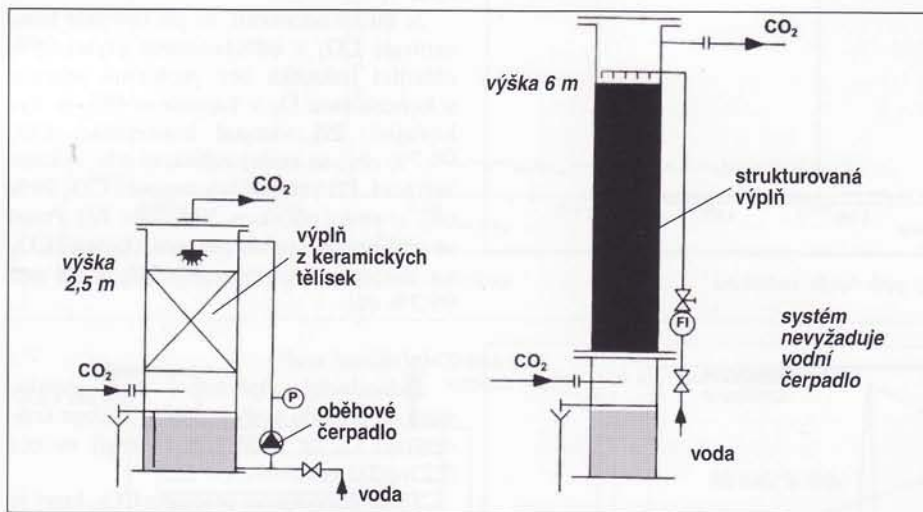
Ethanol, který není odstraněn pračkou, musí být adsorbován filtrem s aktivním uhlím. To znamená, že ethanol a sirovodík si „konkurují“ při vazbě na povrch aktivního uhlí. Vzhledem k tomu, že ethanol má vyšší afinitu k aktivnímu uhlí a vyskytuje se ve vyšší koncentraci než sirovodík, bude H₂S z povrchu aktivního uhlí vytěsněn a zůstává v CO₂.

Aby se dosáhlo optimálního stupně eliminace H₂S, musí pračka odstranit co nejvíce ethanolu. K tomuto účelu se doporučuje

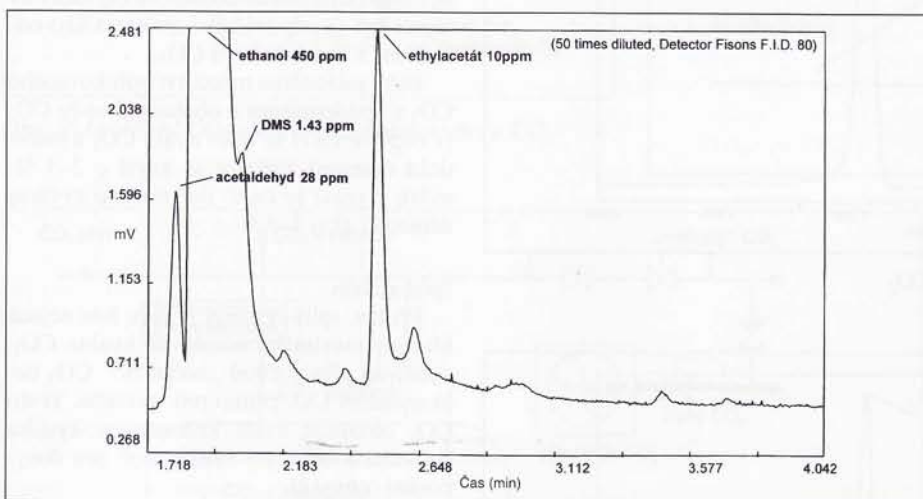
vysokoúčinná pračka, která odstraňuje až 99,75 % ethanolu. Při předpokládané koncentraci ethanolu (po kvašení) 1000 mg/kg (ppm hm.) to odpovídá méně než 2,5 mg/kg (ppm hm.) ethanolu v CO_2 po průchodu pračkou. Při těchto koncentracích nedochází k vytěšňování H_2S ethanolem, a sirovodík může být prakticky úplně adsorbován (tab. 1).

Tab. 1 Odstraňování ethanolu v pračkách různého provedení

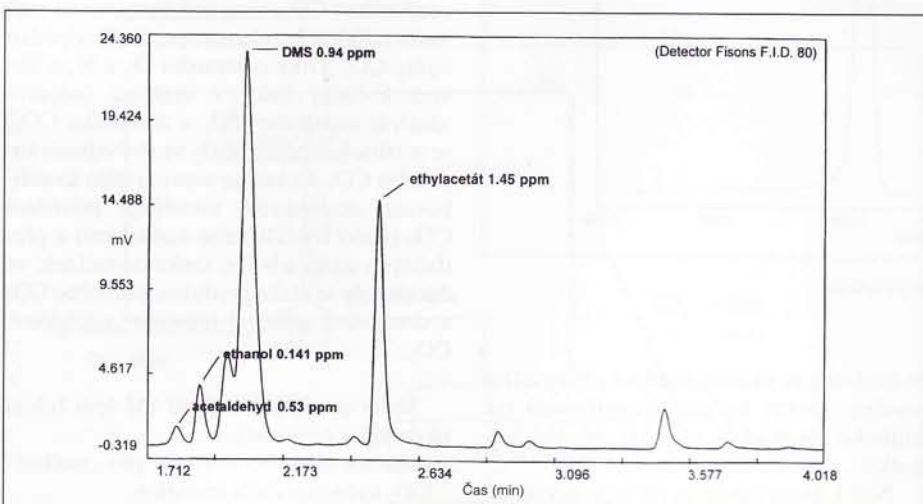
	Standardní pračka	Vysokoúčinná pračka
Účinnost	95 %	99,75 %
Ethanol (vstup)	1 000 mg/kg	1 000 mg/kg
Ethanol (výstup)	50 mg/kg	2,5 mg/kg



Obr. 3 Schéma standardní a vysokoúčinné pračky



Obr. 4 Chromatogram organických nečistot v kvasném CO_2 (50× zředěno)



Obr. 5 Chromatogram organických sloučenin po průchodu pračkou

Ačkoliv pracují vysokoúčinné pračky bez vodního oběhového čerpadla, spotřeba vody se pohybuje okolo 1 kg vody na 1 kg CO_2 , což je méně než u standardních praček.

Vyšší účinnost je dosažena zmenšením průměru a zvětšením výšky (až do 6 m) v kombinaci se strukturovanou výplní z nerez oceli. Nepřítomnost pumpy a vodních trysek řeší těžké problémy se strháváním kapek vody do CO_2 kompresoru (obr. 3).

Na chromatogramech (obr. 4 až 9) je názorně vidět odstranění jednotlivých komponent při různých krocích čištění. Organické komponenty jsou detegovány plamenově-ionizačním detektorem (FID) a sirovodík je detegován plamenově-fotometrickým detektorem (FPD).

4. ODSTRAŇOVÁNÍ KYSLÍKU – SPECIÁLNÍ TECHNIKY

Odstraňování kyslíku

Jak již bylo řečeno v první části této publikace (Kvas. prům., č. 10/96, str. 315), měla by koncentrace kyslíku být nižší než 50 ppm obj. To odpovídá celkové čistotě 99,98 % při 30 % podílu O_2 v 0,02 % zbytkového plynu. Pokud využijeme tento CO_2 pro dosycování o 1 g/l, znamená to přírůstek koncentrace kyslíku o 0,04 mg/l. Tím je zřejmé, proč by koncentrace O_2 měla, pokud je to možné, být nižší než 50 ppm obj. (tab. 2).

Tab. 2 Přírůstek koncentrace O_2 v závislosti na čistotě CO_2 (Předpokládá se 30 % podíl O_2 ve zbytkovém plynu)

Čistota CO_2 % obj.	Koncentrace O_2 ppm obj.	Přírůstek konc. O_2 mg/l
99,998	6	0,004
99,99	30	0,022
99,97	90	0,065
99,90	300	0,217
99,70	900	0,650

K odstranění kyslíku se aplikují následující opatření:

1. Obsah vzduchu v CO_2 přicházejícím do zařízení pro jímání CO_2 by měl být co nejmenší (u běžných zařízení je doporučována čistota vyšší než 99,7 %).

2. Nekondenzující plyny by měly být pravidelně a kontrolovaně odfukovány z kondenzátoru.

3. Instalace odplyňovače vody na přívodu vody do pračky zabraňuje přístupu O_2 přes pračku.

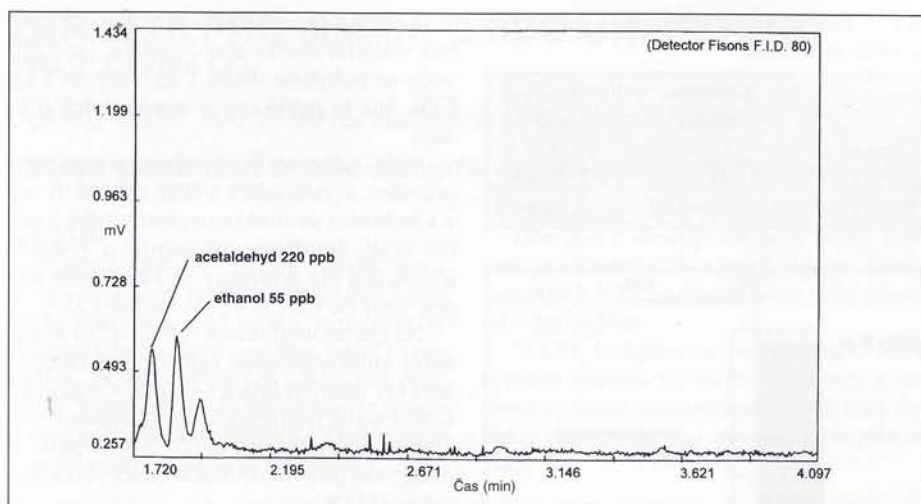
4. Tzv. „Split“-systém může zlepšit kvalitu ve vztahu k O_2 , pokud jsou akceptovány určité nevýhody.

5. O_2 -stripper zařazený mezi kondenzátorem CO_2 a zásobníkem CO_2 zajišťuje nízkou koncentraci O_2 , avšak vyžaduje další investici a energii.

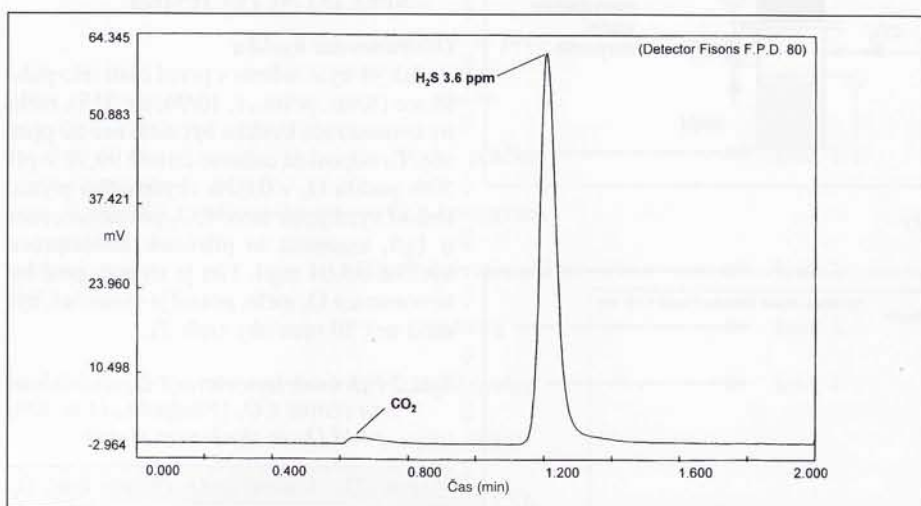
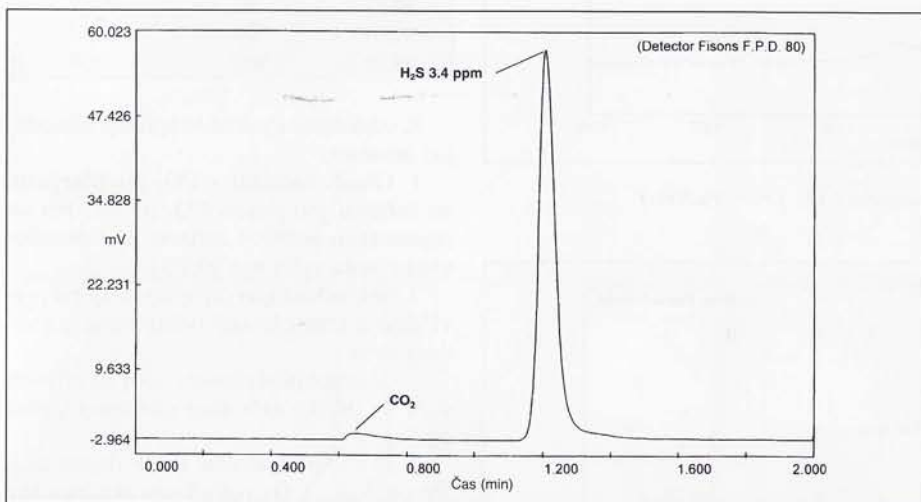
S výše zmíněnými opatřeními je možno dosáhnout koncentrace O_2 pod 5 ppm obj.

Rozdělení CO_2 a vzduchu v kondenzátoru CO_2

Při zkapaňování oxidu uhličitého v kon-



Obr. 6 Chromatogram organických sloučenin po průchodu sušičkou

Obr. 7 Chromatogram obsahu H_2S v kvasném CO_2 Obr. 8 Chromatogram obsahu H_2S po průchodu pračkou

denzátoru CO_2 se nekondenzující plyny obohacují a zároveň se za těchto podmínek nasycuje kapalný CO_2 kyslíkem.

Pokud se koncentrace nekondenzujících plynů příliš zvýší a poklesne parciální tlak CO_2 , je nutno snížit teplotu chlazení, aby ještě docházelo ke zkapaňování CO_2 .

Pokud nejsou nekondenzující plyny odřukovány, klesne teplota zkapaňování tak hluboko, že dojde k vypnutí chladicí jednotky.

Než k tomu dojde, zvýší se koncentrace O_2 v kapalném CO_2 tak, že to již není z hlediska kvality přijatelné. Na základě toho je

nutno nekondenzující plyny včas z kondenzátoru CO_2 odřukovat. Podle zkušeností tak dochází ke značným ztrátám CO_2 . Koncentrace CO_2 90–95% obj. v odřukovaném plynu jsou běžné (obr. 10).

Z koncentrace CO_2 v odřukovaném plynu a čistoty vstupujícího plynu (kvasný CO_2) je možno jednoduše určit účinnost kondenzátoru.

Je nutno zdůraznit, že při obvyklé koncentraci CO_2 v odřukovaném plynu 95% chladicí jednotka bez problémů pracuje a koncentrace O_2 v kapalném CO_2 je vyhovující. Při vstupní koncentraci CO_2 99,7% obj. se ztrácí odřukem 6% výkonu zařízení. Při vstupní koncentraci CO_2 99% obj. se ztrácí odřukem 20% (obr. 11). Proto se většinou nevyplatí přepnout kvasný CO_2 na jímání při koncentraci CO_2 nižší než 99,7% obj.

Odplyňovač vody

Jednoduchý odplyňovač vody instalovaný na přívodu vody k pračce snižuje koncentraci O_2 ve vodě z 8–10 mg/l na cca 0,2 mg/l.

Tento odplyňovač pracuje s CO_2 , který je odřukován z kondenzátoru.

Využitím odplyňovače se zabrání tomu, aby se do CO_2 dostal dodatečně O_2 , který by musel být (s odpovídající ztrátou CO_2) odřuknut z kondenzátoru CO_2 .

Díky sníženému množství odřukovaného CO_2 z kondenzátoru a obohacení vody CO_2 (v odplyňovači) se sníží ztráty CO_2 a teoretická účinnost zařízení se zvýší o 2–3 %, avšak v praxi je často pozorováno zvýšení účinnosti až o 4–5 %.

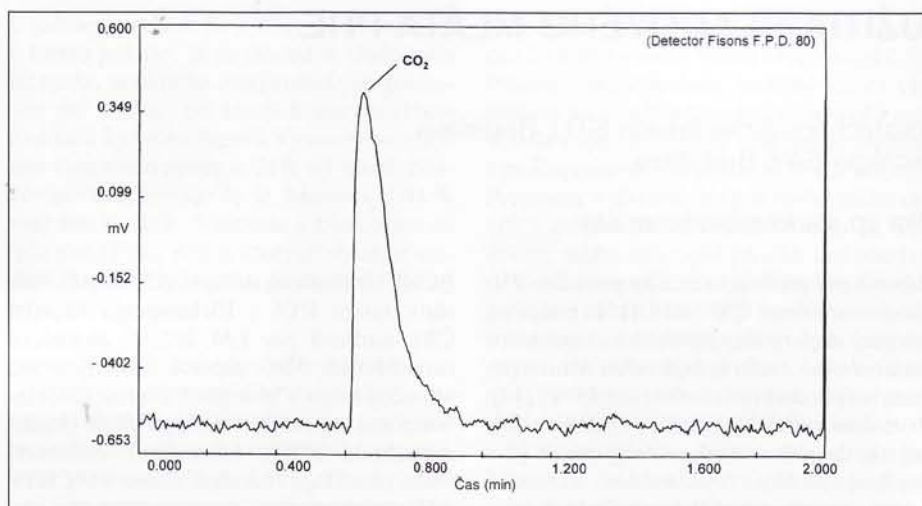
Split-systém

Při tzv. split-systému je tam, kde nejsou kladeny maximální nároky na kvalitu CO_2 , využíván přes rozvod „nečistého“ CO_2 nezkapalněný CO_2 přímo pro spotřebu. Tento CO_2 obsahuje vyšší koncentrace kyslíku a dusíku a nelze jej využít např. pro dosycování (obr. 12).

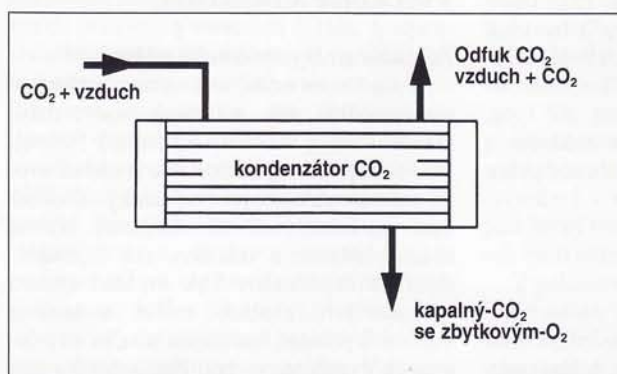
Přímým odběrem CO_2 dochází k úspoře energie na chlazení. Vzhledem k tomu, že kyslík a dusík jsou odřukovány přes rozvod „nečistého“ CO_2 , není prakticky nutné provádět odřuk z kondenzátoru, čímž odpadají ztráty CO_2 . Díky odstranění O_2 a N_2 a vlivem kolísání tlaku v systému (odpařování/var kapalného CO_2 v zásobníku CO_2) se snižuje koncentrace O_2 ve zbývajícím kapalném CO_2 . Pokud je tento systém kvalifikovaně obsluhován, umožňuje přivedení CO_2 (málo znečištěného vzduchem) z přetlačných tanků a buffer tanků do zařízení ve dnech, kdy je nízká produkce kvasného CO_2 a dostatečný odběr z rozvodu „nečistého“ CO_2 .

Vedle uvedených výhod má toto řešení následující nevýhody:

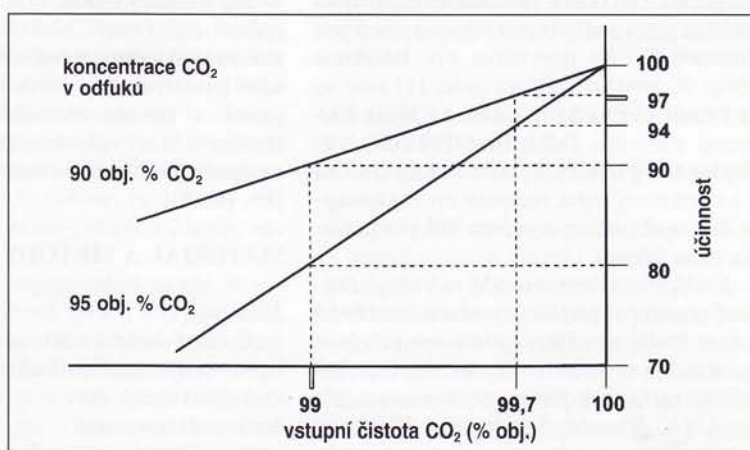
- instalace druhého rozvodu pro „nečisté“ CO_2 vyžaduje další investice,
- existuje nebezpečí záměny „čistého“ a „nečistého“ CO_2 .



Obr. 9 Chromatogram CO_2 po průchodu sušičkou



Obr. 10 Oddělení CO_2 a vzduchu v kondenzátoru CO_2



O_2 -stripper

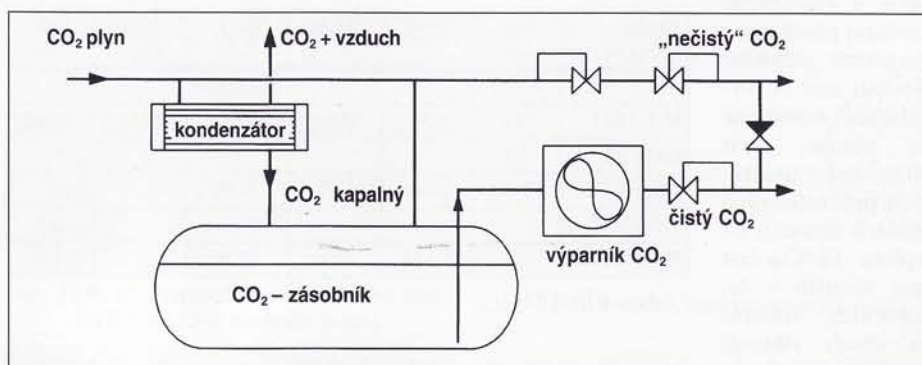
Tzv. O_2 -stripper umnožňuje kontinuální produkci CO_2 s nízkým obsahem O_2 . Vzhledem k tomu, že je O_2 v koloně stripperu opět odstraněn, může kondenzátor CO_2 pracovat s vyšší koncentrací nekondenzujících plynů, a to až k hranici technických možností chladicí jednotky (obr. 13).

Výhody:

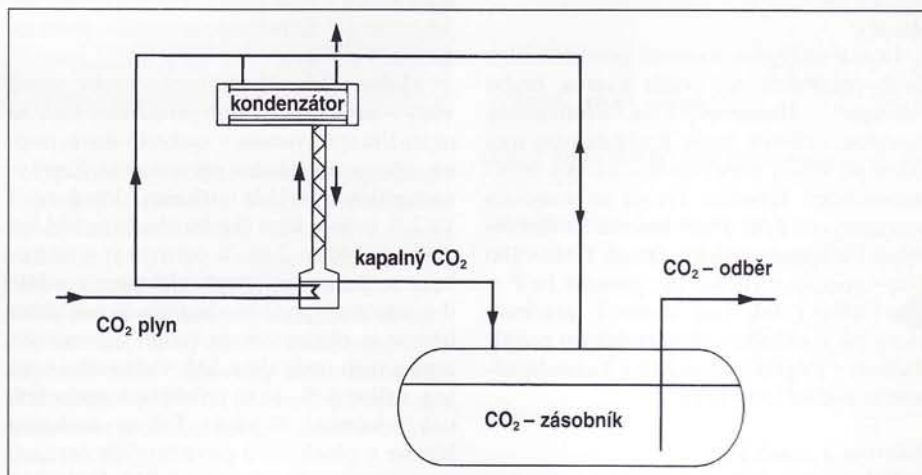
- koncentrace $\text{O}_2 < 5$ ppm obj.,
- méně ztrát odfukem,
- je možno dříve přepnout kvasný CO_2 do zařízení.

Nevýhody:

- vyšší spotřeba energie,
- nutná dostatečná výška cca 8 m nad zásobníkem CO_2 pro instalaci,
- další investice.



Obr. 12 Schéma split-systému



Obr. 13 Schéma O_2 stripperu

Obr. 11 Účinnost kondenzátoru

Přes zmíněné nevýhody lze očekávat, že se technický vývoj prosadí tímto směrem.

5. ZÁVĚR

Jímání CO_2 se těší nové oblibě, a to nejen při srovnání nákladů na komerční CO_2 a jímání CO_2 , ale i vzhledem k životnímu prostředí a snaze (z hlediska kvality) nevyužívat pro dosycování CO_2 jiných než přírodních zdrojů.

Moderní zařízení pro jímání CO_2 umožňují spolehlivé odstranění nepříjemných vedlejších produktů kvašení jako H_2S a DMS z CO_2 na úroveň ppb.

Provozovatel zařízení pro jímání CO_2 může poměrně jednoduchými opatřeními zajistit přijatelnou koncentraci O_2 v kapalném CO_2 . Novější techniky umožňují dosáhnout koncentrací O_2 nižších než 5 ppm obj. Pivovary tím získávají možnost produkovat s využitím moderní technologie potravinářsky nezávadný oxid uhličitý nejvyšší kvality z přírodních zdrojů.