

# ZAŘÍZENÍ PRO JÍMÁNÍ OXIDU UHLÍČITÉHO

## Část 1 – VÝHODY A FUNKCE

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

**Klíčová slova:** oxid uhličitý, emise, kalkulace nákladů, těkavé látky, jímání

Zařízení na jímání CO<sub>2</sub> nacházejí pro své výhody v pivovarství stále větší uplatnění. Ve dvoudílném příspěvku budou podrobně diskutovány úkoly a možnosti zařízení pro jímání CO<sub>2</sub>. V první části bude diskutováno, proč se CO<sub>2</sub> jímá místo nákupu komerčního CO<sub>2</sub>. Dále budou diskutovány náklady na jímání CO<sub>2</sub> a na nákup CO<sub>2</sub>. Konečně, budou probrány základní funkce a parametry těchto zařízení.

### VÝHODY ZAŘÍZENÍ PRO JÍMÁNÍ OXIDU UHLÍČITÉHO

Moderní pivovar potřebuje CO<sub>2</sub>. Při úvaze, zda CO<sub>2</sub> jímá nebo nakupovat, hrají roli následující kritéria:

1. Snížení emisí
2. Náklady na CO<sub>2</sub>
3. Zajištění kvality
4. Legislativa (např. Reinheitsgebot)

V dalším textu jsou uvedené body s výjimkou posledního podrobně diskutovány.

#### Snížení emisí

Pokud vezmeme v úvahu emise CO<sub>2</sub> v Německu (stav v r. 1990 pro staré spolkové země), ukazuje se, že pivovarnictví – a speciálně kvašení – přispívá k celkovým emisím CO<sub>2</sub> jen nepatrně:

Celkové emise CO<sub>2</sub> způsobené spalováním fosilních paliv ~ 990 mil. t/rok (100%)  
Pivovarské emise CO<sub>2</sub> ze spalování fosilních paliv ~ 2,2 mil. t/rok (0,23%)  
Pivovarské emise CO<sub>2</sub> z procesu kvašení ~ 0,4 mil. t/rok (0,04%)

Výše uvedená údaje je třeba brát s rezervou, neboť čísla uvedená v různých literárních pramenech se od sebe značně liší.

Málo uvažované, avšak podstatnější jsou emise těkavých látek, které jsou strhávány s kvasným CO<sub>2</sub>.

Kvasný průmysl je třetím největším producentem těkavých organických látek (VOC = Volatile Organic Components) po průmyslu rozpouštědel a emisích z pohonných hmot v dopravě.

Pivovar s výstavem 1 mil. hl musí počítat s následujícími emisemi:

Výstav: 1 mil. hl

Produkce CO<sub>2</sub>: 3,7 kg/hl = 3700 t/rok

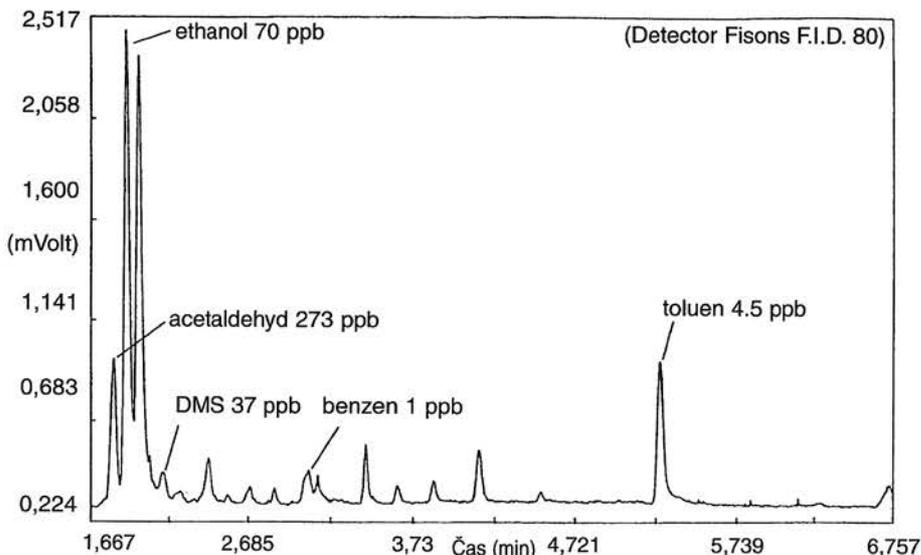
Koncentrace ethanolu: 700 ppm hm.

Emise ethanolu: cca. 2,5 t/rok

Přestože v současnosti nejsou zákonem stanoveny limity emise VOC v pivovarství, vyžaduje tato problematika vážnou pozornost.

#### Náklady na výrobu CO<sub>2</sub>

Cena jímaného CO<sub>2</sub> v porovnání s komerčním CO<sub>2</sub> nemusí být vždy nutně rozhodujícím důvodem pro investici do zařízení pro jímání CO<sub>2</sub>.



Obr. 1 Redukce objemu kvasného CO<sub>2</sub> stlačením, sušením a zkvalitněním

Náklady na jímání CO<sub>2</sub> závisí na:

- výkonu zařízení
- ceně energie
- úrokové sazbě

Náklady se pohybují v rozmezí pod 0,10 DM/kg až do 0,40 DM/kg (viz následující výpočet).

Na druhé straně se ceny komerčního CO<sub>2</sub> pohybují rovněž v širokém rozmezí (viz tabulka 1). Ceny CO<sub>2</sub> v západní Evropě, jež jsou málo ovlivňovány náklady na přepravu, jsou všeobecně poměrně nízké, avšak velmi kolísají. Bez poplatku za pronájem tanku se pohybuje cena komerčního CO<sub>2</sub> mezi 0,20 DM/kg a 0,80 DM/kg. Za komerční CO<sub>2</sub> ze zaručených přírodních zdrojů, tedy CO<sub>2</sub>, který nepochází z chemických procesů nebo spalování, je někdy požadován příplatek.

V různých zemích světa jsou ceny komerčního CO<sub>2</sub> až 2,50 DM/kg i vyšší. Důvodem je monopolní situace na trhu a náklady na přepravu.

Pořízení zařízení pro jímání CO<sub>2</sub> pouze z cenových důvodů vyžaduje tedy kritickou úvahu předtím, než je učiněno rozhodnutí.

Tab. 1 Faktory ovlivňující cenu CO<sub>2</sub> z různých zdrojů

Jímaný kvasný CO <sub>2</sub>	Komerční CO <sub>2</sub>
Cena závisí na: - výkonu zařízení - nákladech na energii - úrokové sazbě	Ceny značně závisí na místě a původu CO <sub>2</sub> (průmyslové CO <sub>2</sub> nebo přírodní CO <sub>2</sub> )
	Západní Evropa 0,20 DM/kg – 0,80 DM/kg Zámoří až 2,50 DM/kg

#### Zajištění kvality

Pokud jde o zajištění kvality, nehrozí při použití jímaného CO<sub>2</sub> žádné nebezpečí znečištění piva, přesněji nehrozí žádné nebezpečí znečištění látkami, jež jsou pivu cizí. To je velmi důležité tam, kde se provádí dosycování piva CO<sub>2</sub>.

Komerční CO<sub>2</sub> může pocházet z přírodních zdrojů stejně jako z některých chemických procesů (syntéza ethylenoxidu, syntéza amoniaku, zplyňování uhlí, spalování fosilních látek).

Ačkoliv komerční CO<sub>2</sub> z chemických procesů obvykle obsahuje malé koncentrace vedlejších produktů, vyžaduje neustálou pozornost technologů. V této souvislosti můžeme připomenout případ výrobce minerálních vod, u kterého se prostřednictvím komerčního CO<sub>2</sub> dostal benzen do minerální vody.

Chromatogram jednoho reprezentativního vzorku komerčního CO<sub>2</sub> ze západní Evropy ukazuje několik malých píků, které byly identifikovány jako benzen (1 ppb) a toluen (4,5 ppb). Další píky přísluší ethanolu, acetaldehydu a dimethylsulfidu. Ostatním píčkám nemohly být přiřazeny žádné látky (obr.1).

Dále je nutno vzít v úvahu, že komerční CO<sub>2</sub> ze spalovacích procesů může obsahovat oxidy dusíku. To je významné vzhledem k pravděpodobné roli NO<sub>x</sub> při vzniku nitrosaminů.

#### Výpočet nákladů

Celkové náklady na zařízení pro jímání CO<sub>2</sub> se skládají z nákladů investičních a provozních. Celkové náklady jsou značně ovlivněny lokálními podmínkami, především cenami energie a vody. Následující hodnoty

Tab. 2 Výpočet nákladů zařízení pro jímání CO<sub>2</sub>

Základ pro výpočet			
Doba provozu zařízení:	4000 h/rok		
Úroková sazba:	7%		
Odpis:	10 let		
Náklady na energii			
Voda/odpad:	5,- DM/m <sup>3</sup>		
Chladicí voda:	0,50 DM/m <sup>3</sup>		
Elektřina:	0,19 DM/kWh		
Cena za výkon:	35,- DM/kWh		
Mzdové náklady:	50,- DM/h		
Náklady na prostor nejsou uvažovány			
Investice (DM)			
Kapacita zařízení (kg/h):	100	200	600
Zařízení:	268000,-	318000,-	417000,-
Montáž:	30000,-	40000,-	60000,-
Zásobník CO <sub>2</sub> :	46000,-	65000,-	88000,-
Izolace:	33000,-	45000,-	75000,-
Celková investice:	377000,-	468000,-	640000,-
Provozní data			
Instalovaný výkon (kW):	25	50	130
Spotřeba:	16,3	31	95
Spotřeba vody (m <sup>3</sup> /h):	0,1	0,2	0,6
Spotřeba chladicí vody (m <sup>3</sup> /h):	2,2	4,8	10,9
Práce personálu (h/rok):	260	260	260
Provozní prostředky (DM/rok):	15000,-	20000,-	30000,-
Výpočet nákladů			
Fixní náklady (DM):	82550,-	101380,-	138670,-
Variabilní náklady (DM):	18790,-	37160,-	106000,-
Celkové náklady (DM):	101340,-	138540,-	244670,-
Vyprodukované množství (kg):	400000	800000	2400000
<b>náklady na CO<sub>2</sub> (DM/kg):</b>	<b>0,25</b>	<b>0,17</b>	<b>0,10</b>

pro tři typické velikosti zařízení nelze tedy obecně přenášet (tabulka 2).

Při porovnání mezi CO<sub>2</sub> jímáním a komerčním je nutno vzít v úvahu, že pro komerční CO<sub>2</sub> je nutno počítat se zásobníkem a výparníkem. Tyto položky jsou ve výpočtu pro jímání CO<sub>2</sub> již zahrnuty.

### FUNKCE ZAŘÍZENÍ PRO JÍMÁNÍ CO<sub>2</sub>

Hlavními funkcemi zařízení pro jímání CO<sub>2</sub> je:

- čištění CO<sub>2</sub>
- uskladnění CO<sub>2</sub>

#### Čištění

Oxid uhličitý uvolněný při kvašení odnáší z piva řadu látek. Ačkoliv složení těchto látek poskytuje určité informace o průběhu kvašení, byla o tomto tématu publikována pouze jediná práce od Zagrandy na EBC kongresu v Interlakeny 1969 [1].

Hlavní sloučeniny unášené oxidem uhličitým jsou uvedeny v tabulce 3.

Kvalita čištění CO<sub>2</sub> je určována podle následujících kritérií (tabulka 4).

Nejdůležitějšími látkami při čištění CO<sub>2</sub> jsou H<sub>2</sub>S a DMS. Pokud probíhá proces odstranění H<sub>2</sub>S a DMS podle požadavků na kvalitu, lze předpokládat, že i koncentrace ostatních organických komponent je dostatečně nízká.

Pro některé další aplikace je někdy nutné, aby H<sub>2</sub>S a DMS byly odstraněny z CO<sub>2</sub> ještě účinněji. To je možné např. s využitím speciálního oxidačního procesu, čímž lze docílit

Tab. 3 Příměsi surového CO<sub>2</sub> – průměrné hodnoty

Sloučenina	koncentrace mg/kg
ethanol	400 až 1000
acetadehyd	10 až 20
ethylacetát	10
isoamylacetát	5
sirovodík	2 až 10
isoamylalkohol	2,5
amylalkohol	2,5
dimethylsulfid	2,5
aceton	1
isobutanol	1

Pozn: nekondenzující plyny a vodní pára nejsou zahrnuty

Tab. 4 Požadavky na kvalitu vyčištěného jímání CO<sub>2</sub>

Nízká koncentrace látek způsobujících zápach
- H <sub>2</sub> S < 50 µg/kg (ppb hm.)
- DMS < 50 µg/kg (ppb hm.)
Celková čistota > 99,97% obj. (eventuálně > 99,998% obj.)
Koncentrace O <sub>2</sub> < 50 ppm obj. (eventuálně < 5 ppm obj.)
Rosný bod < -60 °C (atmosférický) (≅ 0,01 mg H <sub>2</sub> O/l CO <sub>2</sub> )

koncentrací až 2 µg/kg. Toto zařízení, jež bylo zkonstruováno s pomocí firmy Haffmans, popisuje van Oeveren (Heineken) ve svém referátu na EBC kongresu v Oslo, 1993 [2].

Požadovaná koncentrace kyslíku nižší než 50 ppm obj. v čistém CO<sub>2</sub> může být při správném provozování dosažena v konvenčních zařízeních. Velmi nízké koncentrace O<sub>2</sub> na úrovni 5 ppm obj. nebo nižší lze však dosáhnout pouze s využitím speciálních technik, např. tzv. O<sub>2</sub>-stripperu.

#### Uskladnění CO<sub>2</sub>

Jelikož k maximální produkci CO<sub>2</sub> dochází na konci týdne, tedy v době, kdy je ve výrobě prakticky žádná nebo malá spotřeba CO<sub>2</sub>, je zřejmé, že zařízení pro jímání CO<sub>2</sub> musí umožňovat též uskladnění CO<sub>2</sub>.

Zpravidla se uvádí, že kapacita vyrovnávací (bufferu) musí být stonásobkem hodinového výkonu zařízení pro jímání CO<sub>2</sub>. Např. zařízení o kapacitě 300 kg/h by mělo být vybaveno zásobníkem na kapalný CO<sub>2</sub> o kapacitě 30 t.

Jedna tuna kvasného CO<sub>2</sub> přímo z kvasného tanku má objem 530 m<sup>3</sup>. Toto číslo ukazuje, že je nezbytné dosáhnout značného stlačení, aby bylo možno uskladnit potřebné množství CO<sub>2</sub>, např. 25 t.

Díky stlačení, sušení a zkapalnění je dosaženo více než 99% redukce objemu. To znamená, že objem jedné tuny CO<sub>2</sub>, jež původně činil 530 m<sup>3</sup>, je snížen na méně než 1 m<sup>3</sup> (obr.2).

#### Dimenzování zařízení pro jímání CO<sub>2</sub>

Při dimenzování zařízení pro jímání CO<sub>2</sub> jsou rozhodující následující faktory:

- hodinový výkon zařízení
- objem balónu na CO<sub>2</sub>
- objem zásobníku na kapalný CO<sub>2</sub>
- výkon výparníku CO<sub>2</sub>

#### Hodinový výkon zařízení na jímání CO<sub>2</sub>

Potřebný výkon zařízení pro jímání CO<sub>2</sub> je určen zejména velikostí várek, jejich posloupností a původním extraktem. Při pětidenním výrobním procesu dochází podle zkušenosti k maximálnímu vývinu CO<sub>2</sub> v pátek, sobotu a neděli. V pondělí, úterý a ve středu dochází k minimálnímu vývinu CO<sub>2</sub>. Výchozím bodem pro dimenzování zařízení na jímání CO<sub>2</sub> doporučovaného firmou Haffmans je jímání CO<sub>2</sub> též při maximálním vývinu na konci týdne. Pro určení potřebného výkonu existují složité grafické metody. V praxi se využívá zjednodušený výpočet, který poskytuje dostatečně spolehlivé výsledky.

#### Základní nezbytná data:

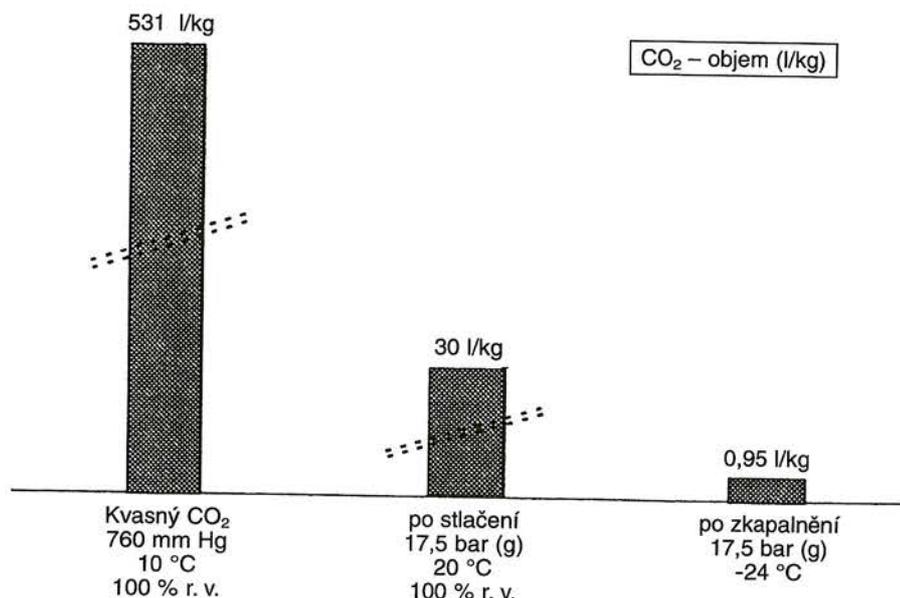
Posloupnost várek (počet várek za 24 h) (*n*)  
Objem várky v hl (*V*)  
Původní extrakt

Výpočet potřebného výkonu zařízení (*Q*):

$$Q \text{ (kg CO}_2\text{/h)} = \frac{n \cdot V}{24} \cdot x \cdot 1,25$$

*x* = produkce CO<sub>2</sub> kg/hl  
(pro 12% ležák může být vzata hodnota

Obr. 2 Chromatogram komerčního CO<sub>2</sub>



2,5 kg/hl)  
1,25 = faktor špičky

Příklad:

$n = 6$  várek /24 h

$x = 2,5$  kg CO<sub>2</sub>/hl (12% ležák)

$V = 560$  hl studené mladiny

$$Q = \frac{6 \cdot 560 \text{ (hl)}}{24 \text{ (h)}} \cdot \frac{2,5 \text{ kg CO}_2}{\text{hl}} \cdot 1,25$$

$$= 437,6 \text{ kg CO}_2/\text{h}$$

Vypočtený výkon zaokrouhlíme na 450 kg CO<sub>2</sub>/h.

Dále musíme vzít v úvahu:

- uvedené hodnoty platí pro technologii kvašení v CKT, v jiných případech může být množství jímaného oxidu uhličitého nižší,
- při výrobě zahuštěné mladiny (High Gravity Brewing) je nutno hodnotu 2,5 kg CO<sub>2</sub>/hl zvýšit o cca 0,35 kg CO<sub>2</sub>/hl na každé procento extraktu nad hodnotu 12 %.

**Objem balónu na CO<sub>2</sub>**

Balón na CO<sub>2</sub> nesmí být pouze považován za zásobník, ale slouží též jako buffer mezi vývinem CO<sub>2</sub> a výkonem zařízení např. k omezení frekvence spouštění CO<sub>2</sub> kompresoru.

Pokud je

$I =$  objem balónu (kg)

$Q =$  výkon kompresoru (kg/h)

$f =$  frekvence spouštění CO<sub>2</sub> kompresoru (h<sup>-1</sup>),

bude existovat určitá maximální spouštěcí frekvence  $f_{\max}$ , je-li vývin CO<sub>2</sub> roven polo-

vině kapacity CO<sub>2</sub> kompresoru. Při vyšším a nižším vývinu CO<sub>2</sub> bude spouštěcí frekvence nižší než  $f_{\max}$ .

$f_{\max}$  můžeme vypočítat dle vztahu:

$$f_{\max} = \frac{Q}{4 \cdot I}$$

Pokud vynásobíme objem balónu (m<sup>3</sup>) faktorem 1,9 kg/m<sup>3</sup>, dostaneme přibližně hmotnost CO<sub>2</sub> v kg.

Příklad:

$Q = 300$  kg/h

$I = 30$  m<sup>3</sup>

$$f_{\max} = \frac{300 \text{ kg/h}}{4 \cdot 30 \text{ m}^3 \cdot 1,9 \text{ kg/m}^3} = 1,3 \text{ h}^{-1}$$

CO<sub>2</sub> kompresor bude tedy při nejméně příznivých podmínkách spouštěn 1,3 krát za hodinu (tj. v intervalu 46 min).

Pokud je v systému instalováno více kompresorů než jeden, je přesto v systému využit pouze jeden balón, jenž je vybaven odpovídajícím způsobem více spínacími body.

Při nárůstu vývinu CO<sub>2</sub> je nejprve spouštěn a vypínán jeden kompresor. Pokud překročí vývin CO<sub>2</sub> kapacitu prvního kompresoru, pracuje tento kompresor nepřetržitě, zatímco se balón dále naplňuje, poté je spuštěn druhý kompresor. Pokud se balón vyprázdní, jsou kompresory vypnuty.

Výpočet frekvence spouštění provedeme podle výše popsaného postupu s přihlédnutím ke:

- kapacitě většího kompresoru
- na každý kompresor je odečteno od kapacity balónu 10 % pro dodatečný spínač

Příklad:

CO<sub>2</sub> systém se dvěma kompresory

$Q_1 = 150$  kg/h (kompresor 1)

$Q_2 = 200$  kg/h (kompresor 2)

$I = 20$  m<sup>3</sup>

$$f_{\max} = \frac{200 \text{ kg/h}}{4 \cdot 0,9 \cdot 20 \text{ m}^3 \cdot 1,9 \text{ kg/m}^3} = 1,46 \text{ h}^{-1}$$

**Objem zásobníku na kapalný oxid uhličitý**

Objem zásobníku na kapalný CO<sub>2</sub> bývá většinou určován podle následujícího pravidla:

Pravidlo:

Objem zásobníku = 100násobek hodinové kapacity zařízení pro jímání CO<sub>2</sub>

Příklad:

Výkon zařízení pro jímání CO<sub>2</sub> = 300 kg/h

$$\text{Objem zásobníku} = 100 \times 300 \text{ kg CO}_2/\text{h}$$

$$= 30 \text{ t}$$

Toto pravidlo bere v úvahu běžnou produkci CO<sub>2</sub> na konci týdne (mezi pátkem odpoledne a pondělním ráno), kdy je spotřeba CO<sub>2</sub> minimální. V tomto časovém rozmezí 60-70 hodin běží často zařízení pro jímání CO<sub>2</sub> 90 % této doby.

V pátek by měl zásobník obsahovat do 20 až 30 % objemu. Z těchto hodnot vyplývá s určitou rezervou výše zmíněné pravidlo.

**Výkon výparníku CO<sub>2</sub>**

Potřebný výkon výparníku CO<sub>2</sub> není bezprostředně vázán na výkon zařízení pro jímání CO<sub>2</sub>. Při dimenzování je nutno zajistit normální spotřebu pro jednotlivé aplikace v pivovaru. K nejdůležitějším patří: Ležácký sklep: Předplnění/vyprazdňování ležáckých tanků

Filtrace: dosycování, odplynění vody, vyrovnávací tanky, přetlačné tanky  
Stáčení do KEGů/láhví

Z potřebného tlaku pro předplnění/vyprazdňování, výkonu filtrace a výkonu stáčecích linek lze vypočítat spotřebu CO<sub>2</sub>. Spotřebu CO<sub>2</sub> pro dosycování je možno též jednoduše vypočítat. U odplynění vody, KEG linky a plničky láhví je nutno vycházet z údajů výrobce, neboť ve většině případů nejsou údaje o spotřebě k dispozici.

Praxe ukazuje, že pro spolehlivé udržení tlaku v systému distribuce CO<sub>2</sub> je nutno po výpočtu průměrné spotřeby počítat se špičkovým faktorem 3 až 4.

**LITERATURA**

- [1] ZANGRANDO, T., GIRINI, G.: Proc. EBC, 12th, 1969, str. 445.
- [2] VAN OEVEREN, P.W.: Proc. EBC, 24th, 1993, str. 607.