

王秀道 尹卓容 编著

发酵工厂二氧化碳的 回收和应用



中国轻工业出版社

82.941

129

发酵工厂二氧化碳 的回收和应用

王秀道 尹卓容 编著

3k199 116

中国轻工业出版社

(京)新登字034号

图书在版编目(CIP)数据

发酵工厂二氧化碳的回收和应用 / 王秀道等编著. — 北京: 中国轻工业出版社, 1996.5

ISBN 7-5019-1861-9

I.发… II.王… III.①发酵-食品厂-二氧化碳-回收
②发酵-食品厂-二氧化碳-应用 IV.TS26

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第24067号

王秀道 尹卓容 编著

李炳华 责任编辑

*

中国轻工业出版社出版

(北京市东长安街6号)

北京交通印务实业公司印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092 毫米 1/32 印张: 10.5 字数: 236 千字

1996年5月 第1版第1次印刷

印数: 1-3000 定价: 25.00 元

ISBN7-5019-1861-9/TS·1182

序

二氧化碳是发酵工厂的主要副产品,加工方便,数量巨大。二氧化碳的各种产品在工业、农业、医疗等方面均有广泛的应用价值。近年来,超临界萃取技术的进展,为二氧化碳的应用开辟了新的、良好的前景。

在发酵工厂广泛地开展二氧化碳的回收和加工,具有重要的社会和经济效益,它不仅将为国民经济提供各种优质的二氧化碳产品,而且可以改善工厂环境、变废为宝和提高原料的总利用率,从而达到物尽其用和降低主产品成本的目的。

目前,在我国数量众多的发酵工厂中,进行二氧化碳回收的尚属少数。关于二氧化碳回收问题的书籍也不多见。本书内容丰富,密切联系我国生产实际,是一本既有理论,又有实际的良好参考书,适合于不同层次的有关工程技术人员阅读。希望它的出版能推动发酵工厂二氧化碳的回收和应用。

章克昌

43770

前 言

二氧化碳是十分重要的资源,也是大家研究的热点。据不完全统计,1989年至1994年4月,有关二氧化碳的科技论文520篇,有关超临界二氧化碳萃取技术(CO₂SFE)的论文24篇。但是据我们所知,30多年来有关二氧化碳(干冰)生产应用的专著仅一译著,于1960年由轻工业出版社出版,其他并无专门的书籍。

为填补这一空缺,早在1985年就萌生编写一本有关发酵工厂二氧化碳回收和应用的书籍。但从1990年始,经过三年半的努力才成为现实。

本书共十二章,第一章详尽地介绍了二氧化碳的物理、化学性质,生化反应和生理作用。第二章介绍了发酵工厂二氧化碳的成分及杂质去除方法。以下的章节介绍了生产各种二氧化碳产品(液体、固体二氧化碳,低温二氧化碳)的生产工艺设备,产品检验方法,过程控制和基础理论等。对烟道气生产二氧化碳,个别工序的机械化,以及二氧化碳应用等有关最新信息,也有很全面的介绍。

我国发酵工厂生产回收二氧化碳的质量不高,很难在焊接、食品及超临界萃取领域得到广泛地应用,以取得更大的经济效益。期望这本书能有助于二氧化碳质量进一步提高和更广泛地应用。

在这本书出版过程中得到肥城轻工机械厂董继文厂长、乳山市酿酒机械厂王延玉厂长的大力支持,在此深表谢意。

陈驹声老前辈生前为本书题写了书名,使我们永志不忘,王其杰教授为第十章、第十一章提供了很好的资料,张培荣副教授帮助修改了第十章的内容和图纸,章克昌教授为本书作序,在此也一并致谢。

向多年来教导和关心我们成长的母校老师,向周围关心和帮助我们的领导和同志们致以最衷心地谢意。

书中不当和错处,敬请指正,以便在再版时更正。

王秀道 尹卓容

1994年6月于济南

内 容 提 要

二氧化碳是发酵工厂的副产品,是宝贵的资源,回收利用有十分显著的经济效益、社会效益和环境效益。本书共十二章,比较详实地介绍了二氧化碳的物理、化学、生理性质,回收高纯度二氧化碳的先进工艺设备,技术管理、自动控制和有关检测方法,大型恒温贮罐的设计应用情况,钢瓶装卸机械化及维修设备,有关二氧化碳的应用和其他方面的最新信息。

本书可供发酵工程专业的师生和工程技术人员阅读,也可供从事有关二氧化碳生产和应用的工程技术人员、管理人员参考。

目 录

第一章 二氧化碳的性质	(1)
第一节 概述.....	(1)
第二节 二氧化碳的性质.....	(2)
主要参考文献.....	(20)
第二章 利用发酵废气生产液体二氧化碳	(21)
第一节 概述.....	(21)
第二节 酒精发酵气体的组成,液体二氧 化碳中的杂质和去除方法.....	(22)
第三节 发酵废气生产二氧化碳流程的比 较.....	(33)
第四节 啤酒厂二氧化碳的回收自用.....	(43)
主要参考文献.....	(46)
第三章 用发酵废气生产液体二氧化碳的 设备	(47)
第一节 收集和初步净化发酵废气的设备.....	(47)
第二节 二氧化碳车间输送和净化二氧化 碳的设备.....	(62)
第三节 二氧化碳压缩机、换热器和净化设备.....	(72)
第四节 二氧化碳过滤器组.....	(92)
第五节 高压贮罐、分配器.....	(97)

第六节	气瓶充气站	(99)
第七节	气瓶	(100)
	主要参考文献	(102)
第四章	低温二氧化碳的生产	(103)
第一节	生产低温二氧化碳的理论基础	(103)
第二节	生产低温二氧化碳的工艺系统	(109)
第三节	低温二氧化碳生产的一些特点	(113)
第四节	运输和贮存低温二氧化碳的最适 参数	(116)
第五节	酒精厂一年四季中二氧化碳生产 的安排、不用钢瓶贮存和运输二氧 化碳的经济效益	(122)
第五章	生产低温二氧化碳的设备	(126)
第一节	节流前冷却液体二氧化碳的热交 换器	(126)
第二节	气体混合器	(126)
第三节	不同相的旋涡分离器	(127)
第四节	恒温累加贮存器	(129)
第五节	可长期恒温贮存二氧化碳的贮存 器	(133)
第六节	低温二氧化碳贮存运输槽车	(138)
第七节	辅助设备	(141)
	主要参考文献	(143)
第六章	干冰生产工艺	(144)
第一节	干冰生产的理论基础	(144)
第二节	用干冰发生器(干冰模)生产干冰	(149)
第三节	用压冰机生产晶状干冰	(151)

第四节	中压循环生产干冰·····	(155)
第五节	用低温二氧化碳生产干冰·····	(157)
第六节	干冰生产周期的核算·····	(159)
主要参考文献	·····	(160)
第七章	生产贮存和运输干冰的设备 ·····	(161)
第一节	液体二氧化碳贮罐·····	(161)
第二节	第一中间贮罐·····	(162)
第三节	第二中间贮罐·····	(163)
第四节	干冰发生器·····	(164)
第五节	辅助压缩机·····	(168)
第六节	干冰压型机·····	(169)
第七节	贮存和运输干冰的设备·····	(174)
主要参考文献	·····	(178)
第八章	用发酵工厂烟道废气生产液体二氧化碳和干冰 ·····	(179)
第一节	概述·····	(179)
第二节	吸收剂介绍·····	(180)
第三节	利用烟道气生产二氧化碳的工艺 流程·····	(184)
第四节	从烟道气中吸收和解吸二氧化碳 的主要设备·····	(190)
主要参考文献	·····	(208)
第九章	生产的工艺控制 ·····	(209)
第一节	利用发酵废气生产液体和固体二 氧化碳总系统理化指标的控制·····	(209)
第二节	以烟道气为原料采用吸收—解吸 循环法生产液体二氧化碳的工艺	

	控制系统·····	(214)
第三节	生产液体和固体二氧化碳时控制 工艺过程主要参数的方法和仪表·····	(217)
第四节	消耗控制和产量核算·····	(227)
第五节	生产的理化指标控制·····	(227)
第六节	干冰的生产控制和试验方法·····	(236)
	主要参考文献·····	(237)
第十章	二氧化碳生产工艺过程的自动化·····	(238)
第一节	二氧化碳生产系统的自动化·····	(238)
第二节	单独参数的自动检测和气体净化 的某些过程的自动化调节·····	(239)
第三节	压缩机自动检测与保护·····	(243)
第四节	从烟道气中回收二氧化碳的自动 化过程·····	(246)
第五节	制备低温二氧化碳过程的控制 和自动检测·····	(248)
第六节	制取固态二氧化碳(干冰)过程的 自动检测和自动控制·····	(253)
	主要参考文献·····	(255)
第十一章	二氧化碳生产中个别工序的机械 化·····	(256)
第一节	搬运钢瓶工序机械化生产线·····	(256)
第二节	钢瓶装卸设备·····	(257)
第三节	钢瓶的放平和立起·····	(261)
第四节	维修钢瓶的操作·····	(263)
第五节	钢瓶喷漆设备·····	(269)
第六节	损坏阀门的钻出·····	(271)

主要参考文献	(272)
第十二章 二氧化碳的应用	(274)
第一节 概述	(274)
第二节 二氧化碳在农业中的应用	(277)
第三节 二氧化碳在化工新工艺开发中的 应用	(282)
第四节 二氧化碳在食品工业中的应用	(290)
第五节 二氧化碳在机械和冶金工业中的 应用	(298)
第六节 二氧化碳超临界萃取(CO ₂ SFE)	(302)
第七节 二氧化碳的其他用途	(308)
第八节 与二氧化碳有关的信息	(314)
主要参考文献	(318)

第一章 二氧化碳的性质

第一节 概 述

二氧化碳又称碳酸气、碳酸酐。它是碳元素氧化的最终产物,化学分子式为 CO_2 ,相对分子质量:44.01。二氧化碳是自然界中最普通的化合物之一,地球上99.9%的二氧化碳存在于自然界的矿物中。

游离态的二氧化碳在大气中的浓度约为0.03%,或者说地球表面游离态的二氧化碳总量约为1.3Tt。而在地球上的水系中:海洋、湖泊、河流和矿泉水中溶解的二氧化碳量要比大气中多得多,其总量达140Tt。还有很大一部分数量的二氧化碳以气体的方式存在于天然气井中、火山活跃地区的地下。另外烟道气中及各种各样化学工业生产的废气中也含有相当数量的二氧化碳气。

我国目前主要使用气体钢瓶贮存和运输二氧化碳;国际上开始使用恒温绝热的槽车装运二氧化碳,其容量从2~50t不等^[1]。现在优先考虑的问题是二氧化碳的化学性质对安全使用的影响。因为在一定条件下,二氧化碳会腐蚀设备管路等。此外,实践表明,二氧化碳与水形成稳定的水合物,在一定的压力和温度下能够阻塞系统的输送管道,使贮罐的输入管

或输出管系堵塞,造成无法装罐或无法放罐等危害。

讨论二氧化碳的某些性质对制定二氧化碳的标准,根据它的性质去除工业二氧化碳中的杂质,决定净化方法,选择必要的生产工艺和设备有重要意义。在使用恒温贮罐装运二氧化碳时,测定其中的状态参数也应考虑其性质特点。

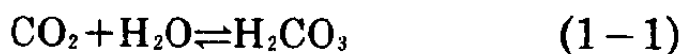
第二节 二氧化碳的性质

一、二氧化碳的化学性质

二氧化碳在通常条件下是化学活性相当弱的化合物。仅在高温条件下才具有足够的化学活性,与不溶的化合物及化学元素起反应。不过,二氧化碳与许多化合物的水溶液可在通常的条件下进行反应。

1. 二氧化碳与水的相互作用

在常压下二氧化碳溶于水,形成浓度不高的碳酸,具有弱酸的性质,其动态平衡方程式如下:



在水溶液中,二氧化碳还可能形成碳酸俄妥仿[ОРТО-ФОМА УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ] H_4CO_4 ;在发酵工厂生产二氧化碳时,要注意4-乙酸碳酸 $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的形成,这是一个很重要的问题,因为它的存在会使二氧化碳管道阻塞。

由生产实践可知,当恒温贮罐中存在,即使相对于二氧化碳数量不多的水时,也会“结冰”。在放罐时,使管道堵塞的不是由于水形成冰,而是由于二氧化碳和水形成水合物如: $\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,或者碳酸。二氧化碳中的水分排除得越干净,则形成水冰或形成固体二氧化碳多水化合物的

可能性越小。因此，必须考虑恒温贮罐的结构、安装及二氧化碳的除水系统。

由于 H_2CO_3 在水溶液中处于离解状态，二氧化碳溶于发酵醪中会影响其pH值。二氧化碳在发酵基质中的浓度通常为0.4%，这个数量已经较大地影响到发酵基质的氢离子浓度。向发酵醪中吹入二氧化碳，醪液的pH值可从5.96下降到4.9。在有压力的情况下通入二氧化碳，pH值可降低到4.6~4.3。用二氧化碳气体搅拌发酵基质，可使酸度增加。

2. 在各种因素作用下二氧化碳的分解

二氧化碳分子是非常稳定的，并且在通常的条件下很难分解成更简单的元素。不过在高温条件下分解反应能按下式进行：



这个反应在紫外线的作用下也能够很好地进行，此时在常压下分解率为3%，逐渐增加压力至3.6MPa，分解率达46%。

微弱的电场可使二氧化碳离解，因此，形成的氧部分地变成臭氧。臭氧形成的作用导致(1-2)式向左边移动，就是说使二氧化碳分子的分解停止。

上述有关二氧化碳的分解反应具有极大的实际意义，其中包括有可能开发新的和改进现有的从发酵气体中清除杂质的方法和流程。

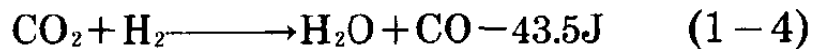
3. 二氧化碳与氢气和甲烷的相互作用

二氧化碳与氢气的相互作用最简单的反应如下式：

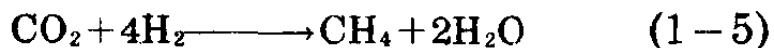


不过上述反应要有各种催化剂的存在才能进行。由二氧化碳还原能够得到甲醛、甲烷、乙烷和许多其他物质。

二氧化碳和氢气在放电作用下起反应,在减压条件下按下列方程式进行:



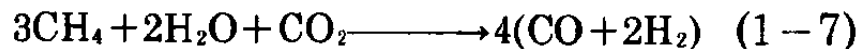
在催化剂 CuCrO_3 和一系列其他触媒中,温度范围 $200 \sim 450^\circ\text{C}$,一氧化碳的数量在气体中占的质量分数为16%。当含二氧化碳和氢气的混合气体流经上述触媒时,结果二氧化碳被还原,得到下列方程式:



同样地二氧化碳与甲烷相互作用按下面的方程进行:



在这个反应进行的同时,甲烷和水蒸气作用得到混合气体——水煤气($\text{CO} + 2\text{H}_2$)。



使用混合气体($\text{CO} + 2\text{H}_2$)在 $32.0 \sim 42.5\text{MPa}$ 的压力下流经锌-铬触媒,可生产出合成甲醇。

用二氧化碳和氢气的混合气体,同样能生产出合成甲醇。考虑到发酵气体是极大的资源,它纯度高,净化不复杂,直接使用二氧化碳的地方不多,因此在不远的将来用发酵废气生产合成甲醇和乙醇的问题将可能成为现实。

日本京都大学工学部的研究小组应用他们独自开发的两种催化剂(由铁、锌、铬、铝、氢、铁、硅构成)把二氧化碳(25%)和氢(75%)合成了汽油(见《日本经济新闻》1990.7.11)。

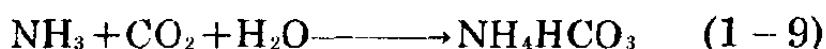
4. 二氧化碳与氨的相互作用

二氧化碳与氨在水溶液中相互作用形成铵的碳酸盐:



工业上使用酒精发酵废气生产碳酸铵的方法主要是根据这个反应。

二氧化碳与氨气相互作用的结果形成碳酸氢铵:



这个反应是用食盐氨法制碱的基础。

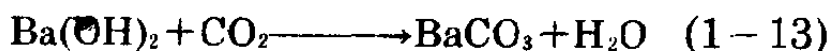
如果氨和二氧化碳相互作用的反应是在提高温度和压力的条件下进行的,那么就会形成氨基甲酸铵,此后,脱水变成尿素:



这个反应是工业方法生产尿素的理论基础。尿素是大家所熟知的化肥,是重要的含氮化肥,因含氮量很高,又叫肥田精。它也是生产尿醛树脂的原料;利用酒糟废水生产SCP蛋白饲料时,添加尿素作为补充氮源。

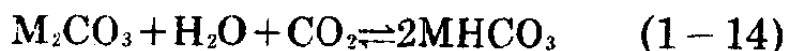
5. 二氧化碳与强碱 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 和乙醇胺的相互作用

二氧化碳很容易与碱金属和碱土金属的氢氧化物起反应生成相应的碳酸盐:



在这样的反应中,主要产物的质量和数量取决于二氧化碳。

碳酸钾和碳酸钠的溶液都容易吸收二氧化碳,此时形成相应的碳酸氢盐:



这个反应是可逆的,在温度低的时候反应向右进行,也就是说进行二氧化碳的化学吸收。而在高温时反应向左方进行,也就是说进行二氧化碳的解吸作用。这个反应是从混合气体中分离二氧化碳的工业化方法的依据,其中包括用烟道气生产液体二氧化碳的方法。