

Z NÁPOJOVÉHO PRŮMYSLU



Teorie absorpce CO₂ u sycených nápojů

PAVEL FILKA, Potravinoprojekt Praha

663.642
546.264

Problematika sycení nápojů kyslíčnickem uhličitým spadá do oblasti difúzních dějů. Sycení jako přestup hmoty v dvoufázovém systému, tj. mezi plynnou a kapalnou fází, je typickým absorpčním procesem. V úzké souvislosti s absorpcí CO₂ při sycení nápojů je deaerace nápoje, která obvykle absorpci předchází a která je naopak pochodem desorpčním. Při obou těchto dějích nenastává změna skupenství ani rozhodující chemická reakce, jde tedy o čistě fyzikální sorpci.

Zájem o teoretické otázky sycení nápojů je vyvolán vývojem tohoto výrobního odvětví, který je poznamenán přechodem k velkovýrobě a s tím souvisejícími změnami v technologii. Typickou změnou je stále širší uplatňování kontinuálního směšování sirupu a vody a sycení hotové směsi typu Pre-Mix proti tradičnímu způsobu dávkování sirupu přímo do láhve.

Vlivem růstu výrobních kapacit a nových technologických postupů se objevuje potřeba řešit nové teoretické otázky. Ani v tomto výrobním odvětví již není rentabilní řešit otázky vývoje jen empiricky. K řešení se nabízí řada problémů, jako vliv sirupu ve vodě na absorpci CO₂, vliv sirupu na desorpci vzduchu, vztah mezi desorpcí vzduchu a absorpcí kyslíčnicku uhličitého, únik aromat při desorpci vzduchu z nápoje. Dále je třeba se zabývat vhodností jednotlivých typů absorbérů a s tím souvisejícími vlastnostmi plynné a kapalně mezní vrstvy daných látek.

Tyto otázky jsou podmíněny, jak již bylo řečeno, novými technologickými postupy. Uvedeme příklad. Při tradičním výrobním postupu s dávkováním sirupu přímo do láhve, desorpce kyslíku z vody obvykle nastává těsně před sycením v jednom stroji při shodné pracovní teplotě. Přitom celkový tlak sycení, tj. i parciální tlak CO₂ nelze volně zvyšovat, protože je omezen tlakem při plnění lahví. Spád parciálních tlaků CO₂ při sycení by bylo možno zvětšit snížením teploty kapaliny. To by však nepřineslo patřičný užitek, poněvadž snížením teploty by se současně snížil spád parciálních tlaků kyslíku, snížila účinnost desorpce, tím zvýšil obsah kyslíku a proto opět snížil spád parciálních tlaků kyslíčnicku uhličitého při absorpci. Zvýšením teploty se naopak zvyšuje účinnost desorpce, ale snižuje účinnost absorpce. Z toho pak vyplývá, že rozřešit tento problém lze buď rozdělením obou operací na různý teplotní režim, nebo dosažením

vyšší účinnosti, to znamená konstrukcí účinnějších aparátů.

Základní fyzikální teorie

Sycení kapalin kyslíčnickem uhličitým je otázkou přestupu hmoty mezi plynnou a kapalnou fází, který je dán přestupem hmoty v plynné fázi, v mezifázovém rozhraní a v kapalně fázi. Těchto úseků se týká několik fyzikálních teorií, z nichž budeme dále uvedeny základní body.

Přestup molekul

Podle kinetické teorie plynů se molekuly pohybují v prostoru přímočaře. Průměrná vzdálenost, překročená molekulou mezi srážkami s jinými molekulami se nazývá střední volná dráha λ a závisí na průměru molekuly σ a počtu molekul na objemovou jednotku N . Pohybují-li se všechny molekuly nezávisle, je střední volná dráha

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \cdot N \cdot \sigma^2} \quad (1)$$

Tvoří-li rozhraní dvou plynů plocha PQ , je-li F_A podíl molekul typu A , $\frac{dF_A}{dx}$ gradient na ploše PQ a λ_x délka pásma, je průměrná koncentrace molekul A na jedné straně plochy

$$N \left(F_A - \frac{\lambda_x}{2} \frac{dF_A}{dx} \right) \quad (2)$$

Přestup molekul ve směru x je roven

$$N_A' = - \frac{1}{2} c_x \lambda_x \frac{dc_A}{dx} \quad (3)$$

při vyjádření v molových jednotkách. Statistickou analýzou lze dokázat, že se tento výraz blíží

$$N_A = - \frac{1}{3} \bar{c} \lambda \frac{dc_A}{dx} \quad (4)$$

kde \bar{c} je průměrná rychlost.

Koeficient difúze je pak definován Fickovým zákonem

$$N_A = - D \frac{dc_A}{dx}, \quad (5)$$

kde c_A = molární koncentrace.

Z uvedených rovnic lze pro plyny A , B odvodit velikost koeficientu difúze

$$D_{AB} = \frac{1}{3\pi N (\sigma_{AB})^2} \cdot \sqrt{c_A^2 + c_B^2}, \quad (6)$$

kde σ_{AB} je střední průměr molekul.

Další zpřesnění lze provést, považují-li se molekuly za tuhé pružné koule. To vede ke tvaru

$$D = b \frac{T^{3/2}}{P (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (7)$$

kde b je konstanta,

$V_{A,B}$ — molekulární objemy.

Existuje řada modifikací této rovnice [Arnold, Jeans, Andrussow, Hirschfelder, Bird a Spatz].

Difúze v plynech

Pro vzájemnou difúzi dvou plynů A, B , platí podle kinetické teorie rovnováha difundujících množství $N_A = -N_B$. Je-li celková koncentrace $c_A + c_B$ konstantní, pak

$$\frac{dc_A}{dx} = -\frac{dc_B}{dx} \quad (8)$$

Z rovnice (5) vyplývá

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx}, \quad N_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dx} \quad (9)$$

$$a \quad D_{AB} = D_{BA} = D \quad (10)$$

Pak po dosazení $C_A = \frac{p_A}{RT}$ a integraci

$$N_A = \frac{D}{RTx} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (11)$$

a pro celkový tok

$$N_A = \frac{DP}{RTx} \cdot \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}, \quad (12)$$

což je výraz pro difúzi skupiny A stacionárním plynem B a je to nejvíce užívaný výraz v absorpci plynu. Hodnota x je tloušťka stacionárního plynného filmu.

Ke stejnému výsledku lze dospět z Maxwellovy teorie difúze, podle které je odpor proti difúzi úměrný počtu molekul difundujícího plynu A a počtu molekul plynu B , kterým difúze prochází.

Difúze v kapalinách

Tento úsek není teoreticky zpracován do té úrovně, jako kinetická teorie plynů. Podle moderních teorií má kapalina podobnou atomovou a molekulární strukturu jako tuhá látka (obdoba krystalické formy). Difúze v kapalinách je mnohem pomalejší proces, rozdíl v řádu je 10^4 .

Odpor proti pohybu kulové molekuly poloměru σ v kapalině viskozity μ je dán Stokesovým zákonem

$$F = 6\pi\mu\sigma v, \quad (13)$$

kde v je rychlost molekuly

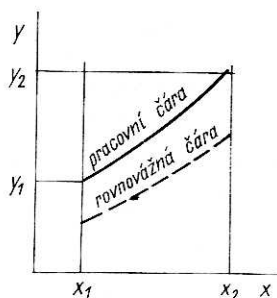
$$v = \frac{-kT}{6\pi\mu\sigma} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (14)$$

Hodnota difúze na prostorovou jednotku

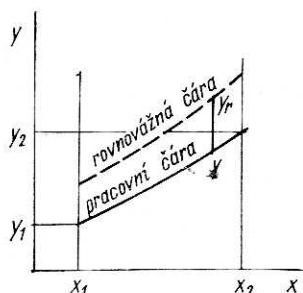
$$N_A = v \cdot c = -\frac{kT}{6\pi\mu\sigma} \cdot \frac{dc}{dx}$$

a koeficient difúze

$$D = -\frac{N_A}{dc/dx} = \frac{kT}{6\pi\mu\sigma} \quad (15)$$



Obr. 1. Absorpce plynu



Obr. 2. Desorpce plynu

† Dr. Rudolf KÜHLES

Dne 5. září 1967 podlehl srdečnímu infarktu na dovolené v Itálii dlouholetý prezident německého spolkového Svazu průmyslu osvěžujících nápojů

Dr. Rudolf Kühles,

autor četných odborných publikací, zejména známé knihy „Handbuch der Mineralwasser-industrie“ a člen řady mezinárodních organizací nápojářského průmyslu.

Tato závislost (tzv. Stokes-Einsteinova) platí jen přibližně. Nejlépe vyhovuje difúzi velkých molekul.

Arnold aplikoval klasickou kinetickou teorii plynu na difúzi v kapalině a ukázal, že široká rozdílnost měřených hodnot může být vyjádřena rovnicí

$$D = \frac{B}{A_1 A_2 \mu^{1/2} S^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (16)$$

kde B je empirická konstanta,

A_1, A_2 — experimentálně zjištěné faktory abnormality prosté látky,

S — součet molekulárních průměrů.

Přestup hmoty mezi plynnou a kapalnou fází

Přestup plyn—kapalina

Přestup hmoty z plynu do kapaliny má tři fáze: difúzi z plynu do povrchu kapaliny, rozpouštění v kapalině, difúzi z povrchu dovnitř kapaliny.

Velikost absorpce je podle Whitmanovy filmové teorie [4] dána velikostí difúze na každé straně povrchu.

Množství látky je však dáno dynamickou charakteristikou obou proudů. Teoreticky nebo experimentálně je možno určit koeficient pro plynnou fázi a stejně pro kapalnou fázi.

$$k_G = \frac{N_A}{p_A - p_i}, \quad k_L = \frac{N_A}{c_i - c_A} \quad (17)$$

kde N_A je hodnota přestupu hmoty,

p_A, p_i — parciální tlaky složky A v plynu a na ploše styku,

c_A, c_i — koncentrace složky A v kapalině a na ploše styku,

k_G — koeficient přestupu hmoty plynným filmem,

k_L — koeficient přestupu hmoty kapalným filmem.

Poněvadž obvykle není možno měřit parciální tlaky na ploše styku, zakládají se koeficienty na celkové hnací síle mezi p_A a c_A . Celkový koeficient může být definován na základě plynné fáze (K_G) nebo kapalně fáze (K_L) rovnicí

$$K_G = \frac{N_A}{p_A - p^*}, \quad K_L = \frac{N_A}{c^* - c_A}, \quad (18)$$

kde p^* je parciální tlak v rovnováze s c_A ,

c^* — koncentrace v rovnováze s p_A .

Poznámka 1: Rovnovážný stav mezi nasyceným roztokem a plynem si představujeme podle kinetické teorie dynamicky: v určité době uniká z plynu právě tolik molekul, kolik se jich nově pohltí. Když se tedy zvýší tlak plynu nad roztokem, zvětší se v něm poměr počtu molekul vstupujících do roztoku. Má-li to být vyrovnáno zvětšeným počtem molekul unikajících z roztoku, musí se za nové rovnováhy zvětšit ve stejném po-

měru počet pohlcených molekul. To znamená, že množství plynu kapalinou pohlceného je za rovnováhy úměrné tlaku plynu nad kapalinou (Henryho zákon). Pak $p^* = H \cdot c_A$, $p_i = H \cdot c_i$.

Z rovnice [18] lze psát

$$\frac{1}{K_G} = \frac{p_A - p^*}{N_A} = \frac{p_A - p_i}{N_A} + \frac{H(c_i - c_A)}{N_A} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (19)$$

a obdobně

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{H k_G} + \frac{1}{k_L} \quad (20)$$

Tak lze vypočítat celkový koeficient přestupu hmoty z plynné do kapalně fáze na základě koeficientů jednotlivých filmů.

Poznámka 2: Ve výpočtech a v literatuře se používá různých systémů jednotek. Experimentální data se udávají v k_G , k_L nebo K_G , K_L event. H_G , H_L (převodové jednotky). Koncentrace plynu v plynné fázi se udávají parciálním tlakem nebo molovým zlomkem, v kapalně fázi objemovou koncentrací.

V literatuře anglické jazykové oblasti se dodržuje dohoda, že výpočty jednoduchých absorpcí plynů se provádějí pomocí parciálních tlaků nebo koncentrací, složitější případy pomocí molárního množství. Za určitých okolností je výhodný systém převodových jednotek.

Přestup hmoty v kapalném filmu

Objem kapaliny, proteklé laminárním filmem tloušťky m jednotkové šířky za jednotku času

$$q = \int_0^m v dx = \frac{\rho g m^3}{3\mu} \quad (21)$$

Nejvyšší rychlost je na povrchu

$$v_{\max} = \frac{g \rho m^2}{2\mu} \left(\frac{9 \rho g q^2}{8 \mu} \right)^{1/3} \quad (22)$$

a střední rychlost ve filmu

$$v = \frac{q}{m} = \frac{g \rho m^2}{3\mu} \quad (23)$$

Plyn se absorbuje filmem kapaliny, stékajícím po stěně. Jde o laminární film s parabolickým rozložením rychlostí. Higbie odvodil souvislost

$$\frac{k_L \cdot Z}{D} = 0,73 \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{Z^3 g \rho^2}{\mu^2} \right)^{1/6} \cdot \left(\frac{4 G}{\mu} \right)^{1/3} \quad (24)$$

kde k_L je koeficient přestupu hmoty kapalným filmem, G — tok na jednotkovou šířku ($Cb/h \cdot ft$), D — difúzivita,

Materiálová rovnováha

Má-li se rozpustit více než 5 až 10 % z celkového množství plynu (a při sycení nápojů CO_2 jde o absorpci téměř beze zbytku), je nutno uvážit rozpouštěcí teplo plynu, jinak se zvýší teplota kapaliny

a zmenší rozpustnost plynu. To ovlivňuje materiálovou bilanci a koeficient přestupu hmoty.

Materiálovou bilanci lze vypočítat za předpokladu, že hodnota toku G_{MB} je konstantní ve všech hladinách absorberu. Při bezezbytkové absorpci CO_2 tomu tak ovšem není, ale uvedenému předpokladu je možno se přiblížit zavedením recirkulace CO_2 . Materiálová bilance je pak

$$G_{MB} \left(\frac{y_1}{1-y_1} - \frac{y}{1-y} \right) = L_{MS} \left(\frac{x_1}{1-x_1} - \frac{x}{1-x} \right) \quad (25)$$

Tato rovnice se často znázorňuje v diagramu y , x a nazývá se pracovní čarou. K ní je přiřazena rovnovážná čára, která se vypočte z dat rozpustnosti.

Závěr

Závěrem zbývá zodpovědět otázku, jaké hlavní zásady vyplývají z uvedených teorií pro navrhování a provoz aparátů na absorpci CO_2 , používaných při výrobě nápojů.

Z Fickova zákona [5] a [18] lze zjednodušeně vyjádřit celkové množství absorbovaného plynu za dobu τ jako

$$G = K_G \cdot F \cdot (p_A - p^*) \cdot \tau \quad (26)$$

Z rozboru, jak dosáhnout maximální celkové absorpce plynu G , vyplývá toto:

Celkový koeficient přestupu hmoty K_G závisí podle *Whitmanovy* teorie na odporu plynného a kapalného filmu a ty opět závisí na hydraulických poměrech. Hydraulika obou fází je hlavně ovlivněna typem absorberu (rozstříkovací, probublávací, náplňový). Rozbor těchto typů je předmětem 2. části tohoto článku.

Plocha mezifázového rozhraní F závisí taktéž na typu absorberu. Tuto veličinu je možno konstrukcí ovlivnit na velkém rozsahu a má tedy na velikost absorpce podstatný vliv.

Spád parciálních tlaků $p_A - p^*$ je omezen tlakem plnění nápojů a energetickými a konstrukčními požadavky. Je možno ho zvětšit zvýšením celkového tlaku absorpce nebo snížením pracovní teploty, avšak jen v omezeném rozsahu.

Doba mezifázového styku τ je u kontinuálního absorberu prakticky dána velikostí aparátu, tj. jeho hydraulickým obsahem a tuto hodnotu je neúčelné zvyšovat.

Literatura

- [1] Sherwood, T. K. - Pigford R. L.: Absorption and Extraktion, Mc Graw - Hill (1952).
- [2] Norman, W. S.: Abs., Distill. and Cooling Tow., Longmans (1961).
- [3] Richardson, F. G.: Dynamics of Real Fluids, Arnold (1950).
- [4] Whitman, L.: „Ind. Eng. Chem.“, 16, 1924: 1215.
- [5] Konde - Fukuba: „Ind. Eng. Chem.“, 51, 1959: 337.
- [6] Koch J. - Breker, F.: „Z. Lebensmittel — Unters. u. Forsch.“, 96, 1953: 329.

Lektoroval Ing. Josef Beran

Došlo do redakce 21. 6. 1967.

ТЕОРИИ, ОБЪЯСНЯЮЩИЕ ПОГЛОЩЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ГАЗИРОВАННЫХ НАПИТКАХ

В статье перечисляются разные, существующие в настоящее время теории, объясняющие механизм и физические основы поглощения углекислоты газированными напитками и передачи массы между газовой и жидкой средами.

DIE CO_2 -ABSORPTIONSTHEORIE BEI GESÄTTIGTEN GETRÄNKEN

Der Artikel bringt eine Übersicht der CO_2 -Absorptionstheorien bei gesättigten Getränken, der grundlegenden physikalischen Theorie und der Charakteristik der Stoffübergangs zwischen der Gas- Flüssigkeitsphase.

THEORIES EXPLAINING ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE IN CARBONATED BEVERAGES

The article deals with the theories explaining the physical nature and mechanism of carbon dioxide absorption in carbonated beverages, as well as mass transfer taking place there.