

Z NÁPOJOVÉHO PRŮMYSLU

Porovnání způsobů absorpce CO₂ u sycených nápojů

PAVEL FILKA, Potravinoprojekt, Praha

663.642
543.234

Pro výměnu hmoty mezi plyny a kapalinami sorpcí se v technické praxi používají aparatury, které lze charakterizovat způsobem tvoření mezní plochy. Jsou to

aparátů, které přivádějí kapalinu do plynu ve formě kapek, jako kapkové pračky a rozprašovací věže;

aparátů, přivádějící plyn do kapaliny ve formě bublin, např. probublávací absorbéry;

aparátů, vytvářející v kapalině i plynu vrstvy, např. náplňové a filmové kolony.

Rozprašovací aparátů a absorpce do kapky

Rozprašovací absorbéry přivádějí kapalinu do styku se stále novými vrstvami plynu, který se intenzivně promíchává. Promíchávání kapaliny závisí na velikosti kapky a je menší než u plynu. Obvykle se tento systém doporučuje tam, kde přestupní odpor plynné fáze → mezní plocha je mnohem větší než odpor mezní plocha → kapalná fáze. Vynucenou konvekci v plynné fázi se zkrátí difúzní dráhy částic plynu.

U tohoto systému lze snadno dosáhnout značné plochy mezifázového rozhraní rozprášením kapaliny do velmi malých částic. Jako charakteristické kritérium se obvykle udává

$$\frac{O}{V} = \frac{\pi d^2}{\pi d^3} = \frac{6}{d} \quad [\text{m}^2/\text{m}^3] \quad (1)$$

kde O je povrch kapek v m²;
 V — objem kapek v m³;
 d — průměr kapky v m.

Tak např. pro kapky průměru 1 mm je uvedený poměr 6000 m²/m³ kapaliny. Kapky větší než 2 mm se deformují, zvyšuje se rychlost proudění uvnitř kapky a klesá odpor kapalinového filmu. Kapky rostou až do průměru asi 6 mm, kdy se opět rozpadají. Na aglomeraci nebo rozpad kapek má vliv specifické zatížení pracovního prostoru kapalinou. Při překročení určité kritické hodnoty nastává aglomerace kapek i při menších průměrech. Spolehlivé metody k určení těchto kritických hodnot dosud neexistují. Při menších průměrech kapek než 1 mm prudce narůstá mezifázová plocha, děje se to však za cenu vyšších nákladů na energii. Při rozprášení kapaliny do mlhy (průměr kapky menší než 0,01 mm) se zhoršuje účinek absorpce vytvářením lokálních souprůdů.

Přestup hmoty do kapky kapaliny lze vyjádřit rovnicemi pro přestup hmoty a tepla do koule [11].

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = \Phi(Re, Pr) \quad (2)$$

a

$$\frac{k_G R T d}{D P} = \Phi(Re, Sc), \quad (3)$$

kde Re je $\rho v d / \mu$ [kritérium Reynoldsovo],
 Pr — $\mu c_p / \lambda$ [kritérium Prandtlovo],
 Sc — $\mu / \rho D$ [kritérium Schmidtovo],
 d — průměr koule,
 v — relativní rychlost toku.

Meyer [1] ukázal, že koeficient přestupu do velmi malých kapek vody ze vzduchu souhlasí s teoretickou rovnicí pro kouli, ponořenou do stacionární kapaliny

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = 2,0 \quad (4)$$

Tato rovnice může být odvozena z rovnice pro velikost tepelného toku q obalem koule poloměru x :

$$q = 4 \pi x^2 \lambda \frac{dt}{dx}$$

Po integraci v mezích $x = d/2$ a $x \rightarrow \infty$

$$q = 2 \pi d \lambda \Delta t, \quad \alpha = \frac{q}{\pi d^2 \Delta t} = \frac{2 \lambda}{d}$$

Hodnotu přestupu hmoty z povrchu dovnitř klidné kulové kapky lze vypočítat podle Berreroovy rovnice [2]

$$\frac{c - c_o}{c_i - c_o} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \left[e^{-n} + \frac{e^{-4n}}{4} + \frac{e^{-9n}}{9} + \dots \right], \quad (5)$$

kde n je $4 \pi^2 D_L \theta / d^2$,

c — koncentrace v kapalině za čas θ ,

c_o — počáteční koncentrace při $\theta = 0$

c_i — koncentrace na povrchu kapky,

D_L — difúzní součinitel rozpouštěné látky v kapalině,

d — průměr kapky.

Rovnici lze přibližně psát podle Vermeulena [11]

$$\frac{c - c_o}{c_i - c_o} = 1 - e^{-n} \quad (6)$$

Velikost absorpce během krátké doby vystavení kapky působení plynu udává rovnice, kterou uvádí Sherwood [10]

$$\frac{c - c_o}{c_i - c_o} = \frac{12}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_L \theta}{d^2} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

což souhlasí s výzkumem Boswortha [3] pro absorpci CO₂ do cukerných roztoků.

Uvedené rovnice platí výhradně pro tvar koule. Jak již bylo uvedeno, lze s přibližností považovat za kouli kapky až do velikosti 2 mm, u cukerných

roztoků ještě o něco větší. Je patrné, že vyšetření dynamiky padající kapky je pro výpočet absorpčního pochodu rozhodující.

Absorpce CO₂ kapkami vody

Absorpce CO₂ kapkami vody byla předmětem řady výzkumů. Dixon a Russel [4] ukázali, že velikost absorpce je velmi vysoká během tvoření kapek, což lze vysvětlit cirkulací kapaliny v kapce a oscilací, která nastává, když se kapka odděluje z proudu.

Výzkum absorpce během periody pádu ukázal, že velikost absorpce je často větší než teoretická hodnota pro přesnou kouli. To je způsobeno oscilací a cirkulací kapaliny v kapce. Hughes tvrdí, že mnoho publikovaných výsledků je nesprávných, protože kapky byly pokryty vrstvou oleje a nebyl uvážěn význam relativně vysoké rozpustnosti CO₂ v oleji.

Garner a Lane navrhli způsob měření, při kterém jsou kapky volně rozptýleny ve vertikálním proudu vzduchu. Opět byla pozorována vysoká absorpce v počátečním stupni v souvislosti s cirkulací a oscilací kapek za tryskou. Oscilace jsou později tlumeny viskozními silami. Cirkulaci také brzdí stopy nečistot, to znamená, že negativní vliv na absorpci CO₂ v rozprašovací systému má obsah dřevě v některých druzích neklarifikovaných sirupů.

Cirkulaci naopak podporuje absorbovaná složka vlivem změny povrchového napětí. Velikost absorpce necirkulujících kapek odpovídá teoretickým hodnotám, ale kapky se stálou přirozenou cirkulací absorbují 2,5 násobek hodnoty, vypočtené pro přesnou kouli.

Důležité zjištění provedl Bonilla [5], který dokázal, že rychlost plynu nemá podstatný vliv na velikost absorpce. Např. zvýšení rychlosti v poměru 5 : 3 přineslo jen nepatrný přírůstek absorpce.

Rozpustnost CO₂ ve vodě se až do tlaku asi 5 at řídí přibližně Henryho zákonem

$$c_A = H \cdot p_A, \quad (8)$$

kde c je koncentrace plynu v kapalině (kg. mol/m³),
 p_A — parciální tlak plynu nad roztokem (at),
 H — Henryho konstanta (kg. mol/m³. at),

V literatuře se udává též Henryho konstanta E (nebo Ψ), vyplývající ze vztahu

$$p_A = E \cdot x_A, \quad (9)$$

kde x_A je koncentrace plynu v roztoku vyjádřená jeho molovým zlomkem (—),
 E — Henryho konstanta (at).

Hodnoty Henryho konstanty H a E pro CO₂ jsou v této tabulce:

Teplota (°C)	0	5	10	15	20	25
H (kg. mol/m ³ . at)	0,0765	0,064	0,0533	0,0455	0,0392	0,0338
$E \cdot 10^{-4}$ (—)	7,28	8,76	10,2	11,6	14,2	16,2

Z porovnání obou forem Henryho zákona vyplývá vztah pro konstantu E

$$E = \frac{1}{H} \cdot \frac{c_A}{x_A}. \quad (10)$$

Pro vyšší tlaky než 5 at nalezl Zelvenskij [6] empirický vztah pro závislost mezi součinitelem pohlcení η a tlakem P (at)

$$\eta = (a - bP) P$$

kde a, b je konstanta podle tabulky:

Teplota (°C)	0	25	50
a	1,84	0,755	0,425
b	0,025	0,0042	0,00156

Rozpouštění CO₂ patří k případům, při nichž má rozhodující význam kapalná vrstvička. Žavoronkov a Zelvenskij [7] však zjistili, že odpor plynné vrstvičky není zanedbatelný a činí 15 až 25 % celkového odporu.

Rozpustnost CO₂ znázorňuje obr. 1.

Vliv obsahu sacharózy na rozpustnost CO₂ ve vodě sledoval von Loesecke [8], který zjistil, že 1 % sacharózy způsobí pokles rozpustnosti CO₂ při 15,6 °C na 99,5 %, 10 % sacharózy působí pokles na 92,8 %. Z toho vyplývá, že pokles rozpustnosti CO₂ vlivem obsahu cukrů, který se u nápojů pohybuje kolem 8 %, mimořádně do 16 %, není podstatný a že je možno tento pokles vykompenzovat nižší teplotou vody i sirupu nebo vyšším tlakem CO₂ při sycení.

Probublávací aparáty

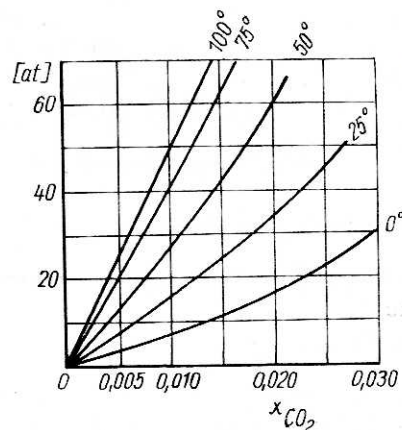
Tyto aparáty se obvykle doporučují tam, kde je v první řadě třeba kapaliny promíchat, tj. zmenšit přestupní odpor mezní plocha → kapalina. Vznik mezní plochy tvořením bublin je opět dán rovnicí

$$\frac{O}{V} = \frac{\pi d^2}{\frac{\pi}{6} d^3} = \frac{6}{d} \text{ [m}^2\text{/m}^3\text{]}, \quad (12)$$

kde d je průměr bubliny.

Jemné rozdělení bublin je však omezeno spotřebou energie. Při zvětšení množství plynu nad kritickou mez, mezní plocha se zhroutí a plyn vytvoří kanály nebo praménky.

Pro absorpci CO₂ do vody nebo do roztoku sirupů při výrobě nápojů přicházejí v úvahu pouze probublávací absorbéry se soustavou trysek na rozptylování plynu, do nichž se plyn přivádí s potřebným přetlakem. Systémy s talíři, kloboučky apod. nelze pro tyto účely použít pro nesnadnost čištění a z toho vyplývající nebezpečí kontaminace, a tím znehodnocení výrobku. Pro desorpci kyslíku před



Obr. 1

syčením není probublávací aparát vhodný, neboť při příliš malém množství plynu, je plocha mezifázového rozhraní malá a aparát má malou objemovou účinnost.

Pro průběh absorpce v probublávacím aparátu je důležitá dynamika bublin plynu v kapalině. Průměr bubliny tvaru přesné koule je teoreticky roven

$$d = \sqrt{\frac{6 D \sigma}{\gamma_k - \gamma_{pl}}}, \quad (13)$$

kde D je průměr trysky pro plyn,
 σ — povrchové napětí.

Podle *Smirnova* [7] je možno stanovit průměr bublinky v různých kapalinách z rovnice

$$\frac{d}{D} = \left[1,82 - 200 \left(\frac{\gamma_{pl}}{\gamma_k - \gamma_{pl}} \right)^{0,96} \right] We^{0,36}, \quad (14)$$

kde $We = \frac{\sigma}{D^2 \gamma_k}$ (kritérium Weberovo).

Při stoupající rychlosti plynu se bublinky spojují do pramenů. *Guyer* a *Pfister* sledovali absorpci z plynných bublinek a *Van Krevelen* a *Hoftijzer* se zabývali výzkumem tvorby bublinek plynu a zjistili, že při průměru bublinky do 1,5 mm stoupá rychlost s průměrem. Při průměru od 1,5 do 6 mm stoupají bubliny ve šroubovici a deformují se, bubliny větší než 6 mm stoupají přímo, ale deformují se značně. Rychlost pak roste jen nepatrně a pohybuje se kolem 0,25 m/s.

Rovnovážná rychlost vyplývá z rovnováhy

$$(\gamma_k - \gamma_{pl}) \frac{\pi d^3}{6} = \xi \frac{\gamma_k \cdot \omega^2}{2g} \cdot \frac{\pi d^2}{4}, \quad (15)$$

kde ξ je součinitel odporu.
Lze též psát

$$\varphi \omega^2 = \frac{\gamma_k - \gamma_{pl}}{\gamma_k} \cdot g \cdot d, \quad (16)$$

kde $\varphi = \frac{3}{4} \xi$.

φ je funkcí Re : $Re = \frac{\omega d \gamma_k}{g \cdot \mu_k}$ a pak

$$\varphi Re^2 = Ar, \quad (17)$$

kde Ar (kritérium Archimedovo)

$$Ar = Ga \cdot \frac{\gamma_k - \gamma_{pl}}{\gamma_k} = \frac{\gamma_k^2 \cdot d^3}{g \cdot \mu_k} \cdot \frac{\gamma_k - \gamma_{pl}}{\gamma_k}, \quad (18)$$

kde Ga je kritérium *Galileovo*.

Jak uvádí *Van Krevelen* [9], má φ hodnotu

$$\varphi = \frac{18}{Re} \text{ pro } Re < 9, \quad Re = \frac{Ar}{18}$$

[laminární proudění]

$$\varphi = 2 \text{ pro } Re > 9, \quad Re = \sqrt{\frac{Ar}{2}}$$

[turbulentní proudění].

Pro přestup hmoty při probublávání se používá pro nedostatek údajů o přestupu hmoty analogicky vztahů pro přestup tepla.

$$Nu = \Psi c \cdot Re_{pl}^m \cdot Pr_k^{-0,15} \cdot \left(\frac{h}{10} \right)^{0,5}, \quad (19)$$

$$\text{kde } Nu = \frac{\alpha d}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma}{\gamma_k}},$$

h — hloubka probublávání,

d — průměr vstupního výřezu (plynu) (m),

σ — povrchové napětí kapaliny (kp/m),

Pr_k — Prandtlovo kritérium pro kapalinu (tepelné).

Velmi zajímavá jsou zjištění *Šabalina* [7], podle kterých proti dosud běžným předpokladům dávají probublávací aparáty velké součinitele přestupu hmoty pro dobře rozpustné plyny (tedy s malým odporem kapalného filmu) a malé součinitele přestupu hmoty pro plyny málo rozpustné (tedy s velkým odporem kapalných vrstvy). Proto pro dobře rozpustné plyny doporučuje na prvním místě probublávací absorber, na druhém místě absorber rozprašovací. Pro málo rozpustné plyny (tj. též CO_2) staví však na prvé místo rozprašovací absorber, kdežto probublávací na místo poslední.

Náplňové absorber

Náplňové absorber klasického provedení mají pro sledovanou problematiku jen okrajový význam, proto budou probrány jen některé jejich aspekty.

Hydrodynamika náplni byla předmětem mnoha prací a jejich výsledky jsou uvedeny v běžné literatuře. Jde hlavně o rozdělení kapaliny po náplni a dále o hydraulický odpor, zavěšování a zahlcování náplně.

Přestup hmoty v náplňových věžích stanovil *Sherwood* jako funkci Nu' , Re , Pr' , Ga :

$$Nu'_k = A \cdot Re_k^{m-q} \cdot Pr'_k{}^n \cdot Ga^q \cdot \left(\frac{l}{d} \right)^p, \quad (20)$$

kde hodnoty exponentů jsou pro různé druhy náplni udány v tabulkách. Tyto hodnoty vyhovují dobře pro podčtvercové tvary náplňových sekcí.

Pro výpočty vyhovuje závislost

$$Nu'_k = 0,00595 Re_k^{0,67} \cdot Pr'_k{}^{0,33} \cdot Ga^{0,33} \quad (21)$$

$$\text{odkud } k_k = A \cdot \left(\frac{W_k}{f} \right)^{0,67} \text{ [m/h]}, \quad (22)$$

$$\text{kde } A = 11,7 \frac{D_k^{0,67} \cdot \gamma_k^{0,33}}{\mu_k} \quad (23)$$

V těchto rovnicích je

W_k	— zdánlivá váhová rychlost kapaliny (kp/m ² s),
f	— specifický povrch náplně (m ² /m ³),
d	— průměr elementu náplně (m),
l	— výška vrstvy náplně (m),
D_k	— difúzní součinitel v kapalině (m ² /s),
γ_k	— měrná hmotnost kapaliny (hustota) (kp/m ³),
μ_k	— dynamická viskozita kapaliny (kp · s/m ²).

Pro absorpci CO_2 do vody navrhli *Žavoronkov* a *Zelvenskij* [7] podle pokusů ve věži s kroužkovou náplni vztah pro úhrnný objemový součinitel absorpce

$$K_k \cdot f = \frac{1,36 U}{1 + 0,00109 P \cdot U} \text{ [1/h]}, \quad (24)$$

kde P je celkový tlak (ata)
 U — hustota skrápění (m³/m² h).

Vztah platí pro teploty vody 5–12 °C a pro malé rychlosti plynu. Pro sycení vody kyslíčnickem uhlíčitým vyhovuje.

Pro absorpci CO₂ za atmosférického tlaku byl stanoven vztah pro zvláštní objemový součinitel absorpce

$$k_k \cdot f = 2,57 U^{0,96} [1/h], \quad (25)$$

zjištěný pro $U = 3$ až $20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ a teplotu 21 až 27 °C.

Konde a Fukuba zjistili při pokusech s absorpcí CO₂ vodou na náplňové koloně za zvýšeného tlaku, že při koncentraci CO₂ v plynné směsi vyšší než 60 % byl rozhodující odpor v kapalně fázi, kdežto při koncentraci CO₂ menší než 60 %, rozhodoval odpor v plynné fázi.

Posouzení vhodnosti popsaných způsobů pro absorpční pochody při výrobě karbonizovaných nápojů

Jak vyplývá z dosud zjištěných faktů, nelze narozdíl od dosavadních názorů jednoznačně tvrdit, že pro málo rozpustné plyny jsou rozprašovací absorberů méně vhodné. Někteří autoři naopak doporučují tento typ na prvním místě. Za této situace mají pro případ výroby karbonizovaných nápojů značný význam faktory technologické povahy. Absorbce CO₂ do nápoje je charakterizována vysokým využitím celkového množství plynu, blízcím se hodnotě 99,7 %. Prakticky jde o bezezbytkovou absorpci, což značně omezuje rychlostí plynu a zbavuje důležitosti otázku, zda jde o souprout nebo protiproud. Dosažení vhodného charakteru proudění je pak třeba řešit různými konstrukčními úpravami. Z tohoto důvodu méně vyhovuje probublávací systém.

Dalším z ovlivňujících technologických faktorů je požadavek malého hydraulického obsahu aparatury vzhledem k snadnému střídání zpracovaných

druhů nápojů. Z tohoto hlediska nejlépe vyhovuje rozprašovací systém.

Dalším hlediskem je snadná čistitelnost zařízení, kde jako méně vhodný se jeví náplňový aparát.

Z hlediska přizpůsobivosti kolísavému výkonu je náplňový aparát naopak vhodnější při vyhovujícím tvaru náplně.

Z hlediska objemové účinnosti, a tím i velikosti a ceny aparátu nelze obecně o pořadí vhodnosti rozhodnout, poněvadž značně záleží na konstrukčním provedení.

Z hlediska spotřeby energie je energeticky nejvíce náročný rozprašovací systém.

Pořadí vhodnosti jednotlivých popsaných systémů pro sycení nápojů kyslíčnickem uhlíčitým při uvážení všech uvedených hledisek bude proto asi takové:

1. systémy rozprašovací nebo kombinované,
2. systémy náplňové,
3. systémy probublávací s mechanickým zesílením (míchadla, vibrátory apod.),
4. systémy probublávací klasické.

Literatura

- [1] Meyer, P.: „Trans. Inst. Chem. Engrs“, **15**, 1937: 127.
- [2] Barrer, R. M.: „Diffusion in and through Solids“, Cambridge Univ. Press 1941.
- [3] Bosworth, R. C. L.: „Austral. Chem. Inst. J.“, **13**, 1946: 53.
- [4] Dixon, B. E. - Russel, A. W. W.: „J. Soc. Chem. Ind.“, **69**, 1950: 284.
- [5] Bonilla, C. F.: „Ind. Eng. Chem.“, **42**, 1950: 2521.
- [6] Zelvenskij, N. N.: „Žurnal chimičeskoj prom.“, **14**, 1937: 1250.
- [7] Ramm, V. M.: „Absorpční pochody v chem. průmyslu“, SNTL 1954.
- [8] „Soft Drinks T. J.“, **18**, 1964: 711.
- [9] Van Krevelen, D. W. - Hofstijzer, P. J.: „Chem. Eng. Progr.“, **46**, 1950: 29.
- [10] Sherwood, T. K. - Pigford, R. L.: „Absorption and Extraktion“, Mc Graw-Hill 1952.
- [11] Norman, W. S.: „Absorption, Distillation and Cooling Towers“, Longmans 1961.

Lektoroval Ing. J. Beran.

Došlo do redakce 21. 6. 1967.

СРАВНЕНИЕ РАЗНЫХ МЕТОДОВ ГАЗИРОВАНИЯ НАПИТКОВ

Автор сравнивает разные методы насыщения напитков углекислым газом с точки зрения их применимости на практике заводов выпускающих газированные напитки.

VERGLEICH DER CO₂-ABSORPTION BEI GESÄTTIGTEN GETRÄNKEN

Der Autor vergleicht verschiedene Systeme der Getränke-sättigung mit CO₂ vom Standpunkt der Eignung für die technische Praxis.

COMPARISON OF VARIOUS METHODS OF INTRODUCING CARBON DIOXIDE INTO CARBONATED BEVERAGES

The article deals with several methods used at present for saturating carbonated beverages with carbon dioxide. The author compares them from practical point of view, i.e. by considering the convenience of their application at beverage plants.

