

Provozní metodika pro zjišťování ztrát lihu v lihovarech

STANISLAVA MATĚJKOVÁ
Spojené lihovary, n. p., Kolín

663.52:662.614.5

Při zpracování melasy na lih v lihovarech vznikají ztráty jednak mechanické, jednak technologické. K mechanickým ztrátám patří např. rozlití zápary, vytékání alkoholu při skladování apod. Jejich rozsah není stálý. Technologické ztráty jsou dány přímo procesem výroby a není možné, na rozdíl od předchozích ztrát, je úplně odstranit. Jsou způsobeny ztrátami suroviny — cukru při výrobě alkoholu, danými přímo biochemickými schématy kvašení, a ztrátami výrobku — alkoholu již od jeho vzniku v kvasné kádi až po ztráty ve skladu závodu.

V procesu kvašení melasy vzniká první ztráta v kvasírně infekcí, hlavně kyselinotvornými bakteriemi mléčného kvašení. Tyto bakterie způsobují ztrátu cukru, jež činí, podle stupně napadení, až 1,6 %. Tyto ztráty vlivem kontaminace nejsou v literatuře uvedeny [1].

Další ztráty vznikají v kvasírně únosem alkoholu s kvasnými plyny. Kvasný plyn nad hladinou zápary se skládá z kyslíčnicku uhličitého zředěného podle stupně kvašení vzduchem, který je nasycen vodními parami a těkavými produkty kvašení, hlavně alkoholem, v nepatrném množství též aldehydy, estery a těkavými kyselinami. Obsah alkoholu v kvasných plynech udává Fuks [2] 0,3 %, Maravin 0,46 až 0,92 %. Ztráta alkoholu v kvasných plynech přepočtená na vyrobený lih, činí podle Kírova [3] 0,7 %, podle Pohla [4] v zakrytých kádích 1,22 % a v otevřených 1,95 % etanolu.

Vyroběný alkohol uniká též při odstředování prokvašené zápary v odstředivkách, zejména otevřených. Barta [5] zjistil v otevřených odstředivkách ztráty 0,12 až 0,22 % vyrobeného alkoholu.

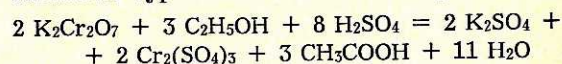
Destilací zralé zápary vznikají též určité nevyhnutelné ztráty, dané zákony destilace a stavem a systémem destilační aparatury. Výpalky obsahují podle Fukse [2] průměrně 0,015 % alkoholu; tj. ztráta 0,2 % z vyrobeného lihu. Tutéž hodnotu uvádí i Kli-

movskij [3]. Pro lutrové vody se uvádí ztráta 0,2 %. Při destilaci vzniká ztráta únosem alkoholu s nekondukcujícími plyny při odvzdušnění destilačních kolon, neboť zápara obsahuje značné množství pohlceného kyslíčnicku uhličitého a nepatrné množství vzduchu. Podle Klimovského i Fukse činí tyto ztráty při normální práci aparatury až 0,2 % výtěžku alkoholu.

V této práci je uvedena metodika a číselné zhodnocení ztrát podle výsledků měření konaných ve dvou průmyslových lihovarech. Byly tak proměřeny ztráty při kontinuálním způsobu kvašení i při kvašení se separací kvasnic podle Boinota; ztráty v destilační stanici byly získány měřením na dvou rektifikačních a rafinačních systémech — Barbet a Guillaume.

Metodika

Stanovení alkoholu oxydační metodou [6]: Etanol se oxyduje v kyselém prostředí dvojchromanem draselným na kyselinu octovou. Z množství spotřebovaného činidla — stanoveného jodometricky na obsah škrobu se vypočte množství etanolu podle rovnice:



Použité roztoky: 0,1 N- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 konc., 0,05 N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ přesně zjištěného titru, 5 % KJ, škrob.

Vzhledem k provozním podmínkám a k množství analysovaných vzorků byla oxydace prováděna 10 ml 0,1 N- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 5 ml koncentrované H_2SO_4 na vodní lázni za varu během 30 minut bez použití zpětného chladiče. Současně byl prováděn slepý pokus se stejnými objemy činidel. Výsledky byly vyčísleny váhově pomocí roztoku sirnatanu, spotřebovaného při zpětné titraci: 1 ml 0,05 N- $\text{NaNa}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odpovídá 0,576 mg etanolu.

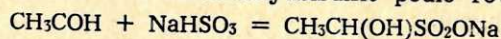
Přesnost metody byla ověřena reakcí se standardními roztoky alkoholu koncentrace kolem 0,01 %, tj. 100 mg/l.

Rozbor výpalků: 100 ml řídkých výpalků bylo destilováno ze slabě alkalického prostředí do 100 ml baňky. K stanovení alkoholu bylo použito 10 ml destilátu.

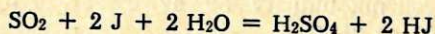
Rozbor lutrové vody: K analýze bylo použito 10 ml lutrové vody odebrané přímo z destilační stanice. Rozdíly výsledků s předestilovanou lutrovou vodou se pohybovaly v mezích přesnosti metody.

Obsah alkoholu v plynech byl zjišťován absorpcí plynů přímo v kyselém oxydačním roztoku. V místě odběru vzorků byla zaznamenávána teplota, tlak a množství plynů. Jako absorpčních nádob bylo použito běžných odsávacích zkumavek a v serii 3 až 4 zkumavek bylo celkem 20 až 30 ml roztoku. Po absorpci byl roztok doplněn na 100 ml v odměrné baňce a ke stanovení bylo použito takového množství vzorku, aby spotřeba sirnatanu ke zpětné titraci nepřesahovala 20 ml.

Stanovení aldehydů v plynech metodou Ripperovou [7]: Reakcí acetaldehydu s NaHSO_3 v slabě kyselém prostředí vzniká acetaldehydbisulfit podle rovnice:



Přebytek bisulfitu se určí titrací jodovým roztokem podle rovnice:



Použité roztoky: roztok NaHSO_3 (50 ml tohoto roztoku odpovídá asi 50 až 55 ml 0,1 N jodového roztoku), 0,1 N jodový roztok přesně zjištěného titru, škrob.

Postup stanovení: plyny obsahující aldehydy se absorbují přímo v 25 ml roztoku NaHSO_3 . Po 15 minutách se přebytečný NaHSO_3 stanoví titrací 0,1 N jodovým roztokem na obsah škrobu; 1 ml jodového roztoku odpovídá 2,2 mg aldehydu. Při stanovení se provádí současně slepý pokus.

Obsah CO_2 v kvasných plynech se stanoví na Orsatově přístroji absorpcí v 30procentním roztoku KOH běžným způsobem.

Pokusná část

1. Sledování obsahu alkoholu a výpočet ztráty ve výpalcích

Rozbor výpalků byl prováděn systematicky v období asi jednoho měsíce. Vzorky byly brány v intervalu 2 hodin, a to tak, aby byl podchycen i vliv obsluhujícího personálu. (vzorky byly zkoušeny při různých obsazených směnách). Ztráty alkoholu zjištěné měřeními byly vyjádřeny váhově a přepočteny na celkovou výrobu za 24 hodin.

Obsah alkoholu ve výpalcích

Řada měření	Alkohol v mg/litr	
	Kralupy	Libeň
1	260	278
2	180	205
3	290	210
4	270	245
5	150	220
6	—	235
průměr	225	230

V obou případech obsahují výpalky průměrně 230 mg alkoholu/litr, což představuje ztrátu vztahenou na průměrnou výrobu za 24 hodin pro Kralupy 0,37 % a pro Libeň 0,32 %. Obě ztráty přesahují v literatuře uváděnou hodnotu 0,2 %.

2. Sledování obsahu alkoholu a výpočet ztráty v lutrové vodě

Vzorky lutrových vod byly odebírány podle stejného hlediska a ve stejných intervalech jako odběr výpalků.

Obsah alkoholu v lutrových vodách

Řada měření	Alkohol v mg/litr	
	Kralupy	Libeň
1	40	79
2	15	103
3	30	52
4	50	58
5	40	54
6	30	—
Průměr	35	70

Při výpočtu ztráty lihu v lutrové vodě, vztahené na vyrobený lih, se předpokládá množství lutrové vody připadající na 1 t zpracované melasy 10,75 hl a příslušné ředění epyratu pro destilačně rafinační přístroj Guillaumův v Kralupech na 18–20 % obj., a pro destilačně rafinační přístroj Barbetův na 30 % obj. Ztráta lihu v lutrové vodě v Kralupech 0,16 % je příznivější, zatím co táž hodnota v Libni (Barbet) je 0,22 % a přesahuje tedy hodnotu známou z literatury 0,2 %.

3. Ztráta alkoholu v plynech z odvzdušnění

Získané výsledky měření v Kralupech se vztahují na odvzdušnění z kondensátoru epyratéru, kde je hlavní odvod CO_2 . Po provedeném stanovení obsahu alkoholu byl zjišťován i obsah aldehydů v plynech z téhož odvzdušnění.

Obsah alkoholu a aldehydů v plynech

Řada měření	Alkohol v mg/100 l	Aldehyd mg/100 l
1	140	98
2	345	115
3	155	110
4	185	180
5	220	175
6	320	—
7	180	—
8	130	—
Průměr	205	135

Použitím uvedené analytické metody byl stanoven celkový průměrný obsah oxydovatelných látek 205 mg ve 100 litrech, tj. 160 g za 24 hod. při průměrné

rychlosti plynů 55 l/min. Plyny však obsahují současně průměrně 135 mg aldehydů ve 100 litrech, tj. 110 g za 24 hod. Zjištěné množství oxydovatelných látek, vyjádřené jako obsah alkoholu 160 g/24 hod. není tedy vlastně jen alkohol, neboť zahrnuje v sobě 70 % nejtěkavějších podílů — aldehydů.

V Libni byl sledován obsah alkoholu v plynech z odvzdušnění záparové kolony. Při měření byl sledován vliv destilace separované a neseparované zápary, který souvisí v daném uspořádání odvzdušňovacího potrubí s celkovým množstvím plynu.

Alkohol v plynech z odvzdušnění

Řada měření	Alkohol v mg/100 litrů	
	separováno	neseparováno
1	581	243
2	578	238
Průměr	580	240

Destiluje-li se prokvašená zápara separovaná, uniká průměrně 580 mg alkoholu ve 100 l plynu při rychlosti 20 l/min., tj. 170 g za 24 hod. *)

Odvzdušněním destilačních aparátů dochází průměrně ke ztrátě 0,001 % na vyrobený lih. Tato hodnota se zvyšuje destilací neseparované zápary na 0,0012 %. Srovnáním s hodnotou 0,2 % citovanou z literatury je tato ztráta podstatně nižší.

4. Sledování celkového množství plynu v odvzdušnění

V Kralupech bylo celkem čtyřikrát sledováno celkové množství plynu. Okamžitá průtočná rychlost byla sledována v hodinových intervalech během 24 hod. a současně byla zaznamenávána teplota a přetlak unikajícího plynu.

V tabulce uvedené hodnoty průtoku plynů se vztahují na normální podmínky 760 mm Hg. sl. a 0°C. Při výpočtu bylo použito stejné hodnoty atmosférického tlaku 745 mm Hg. sl.

Okamžitá průtočná rychlost (Kralupy)

Řada měření	Směna	l/min	Řada měření	Směna	l/min
I	1	69	III	1	48
	2	69		2	50
	3	67		3	45
II	1	47	IV	1	57
	2	47		2	63
	3	58		3	43

Průměr 55 l/min

Průměrná rychlost plynu byla 55 l/min., což dává přepočtem 3,3 m³/hod., tj. téměř 80 m³/24 hod.

V lihovaru v Libni bylo sledováno množství plynu na odvzdušnění v kombinovaném Barbetově přístroji a zjistilo se, že celkové množství plynu závisí na tom, byla-li destilovaná zápara separovaná či nikoli.

*) Destilací neseparované zápary uniká 240 mg/100 l, tj. 210 g/24 hod. při zvýšeném průtoku plynů 60 l/min.

Průtok plynu v l/min. (Libeň)

Destilovaná zápara	l/min.
separovaná	20
neseparovaná	60

Z výsledků měření vychází ztráta alkoholu pro destilaci separované zápary 170 g/24 hod. při rychlosti 20 l/min., neseparované zápary 210 g/24 hod. při rychlosti 60 l/min.

Zhodnocením uvedených faktorů — rozdílného celkového množství plynů a koncentrace alkoholu — vyplývá, že separaci se oddělí jak většina plynů, tak nejtěkavějších látek.

5. Stanovení účinnosti rekuperace

Účinnost rekuperace byla stanovena zjištěním obsahu alkoholu v plynech odebraných před a za absorpčním tělesem během jednoho cyklu absorpce (5 hod.). Současně bylo zaznamenáno složení kvasných plynů.

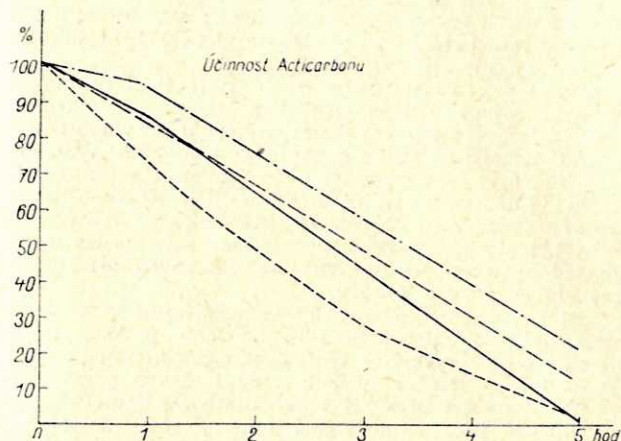
Složení kvasných plynů odtahovaných na rekuperaci se pohybovalo v těchto mezích: vzduch 36 až 41 %, kyslík 59 až 64 %. Plyny měly teplotu 23 až 26°C.

Účinnost rekuperace

Číslo měření	Činnost tělesa hod.	Alkohol před rekuperací mg/l	Alkohol za rekuperací mg/l	Okamžitý účinek %	Průměrná účinnost jednoho cyklu %
I	1	—	1,26	88	42
	2	—	3,5	62	
	3	9,12	6,3	31	
	4	—	7,8	25	
	5	—	9,4	0	
II	1	13	0,6	96	55
	2		2,9	78	
	3		5,4	58	
	4		8,0	40	
	5		10,0	24	
III	1	11,5	3,11	73	33
	2		5,9	48	
	3		8,7	24	
	4		9,4	17	
	5		11,2	2	
IV	1	14	2,7	84	49
	2		4,7	67	
	3		7,5	46	
	4		9,2	34	
	5		12,3	12	
Průměr		11,8 mg/l		45 %	

Obsah alkoholu v kvasných plynech je vztažen na kyslík uhlíčitý vzniklý zkvašením melasové zápary. Podle uvedeného složení kvasných plynů je v nich obsaženo 19 g alkoholu/m³, v literatuře je uvedeno 17 g/m³. Ztráta vztažená na vyrobený lih činí 0,9 %.

V konkrétním případě použitím rekuperace Acticarbone se tato ztráta snižuje o 45 %, tj. na hodnotu 0,5 % (viz graf 1). Z výsledků plyne výhodnost použití rekuperace.



6. Ztráty odstřediváním

Byly zjišťovány jednak přímou analysou plynu unikajícího z bubny odstředivky netěsností víka, jednak nepřímou analysou zralé a separované zápany a kvasničného mléka. Plyny odebrané z prostoru odstředivky obsahovaly průměrně 11 mg alkoholu/l, tj. 0,001 %. Obsah kyslíčnicku uhličitého v plynu byl 1 až 3 %. Toto poměrně velmi nízké procento je způsobeno zřejmě tím, že do odstředivky se přisává vzduch jako u odstředivého čerpadla.

Výsledky nepřímé analýsy

	Alkohol g/100 ml	hl a. a.
zralá zápara	9,79	34,3
separovaná zápara	9,90	32,6
kvasničné mléko	8,80	1,5

Z látkové bilance pro alkohol a z objemových poměrů jednotlivých podílů vyplývá ztráta odstřediváním 0,1 %.

Závěr

V práci jsou uvedeny výsledky zjišťování ztrát lihu ve dvou závodech, pracujících kontinuálním způsobem a způsobem zvrtné separace kvasnic. Byla vypracována metodika braní vzorků, např. při různých obsazených směnách či ve sledování určitých hodnot během všech tří pracovních směn a metodika analytická ve výběru vhodné a provozně jednoduché metody stanovení obsahu alkoholu.

Z výsledků je pozoruhodný rozdíl u ztráty odvodušněním, která činí 0,001 % proti publikované hodnotě 0,2 %. V odvodušnění uniká v daném uspořádání kolem 80 m³ plynu za 24 hod. Nově byly zjištěny hodnoty ztrát u uzavřených odstředivek 0,1 % a podobně i obsah 70 % aldehydů v nekondenzujících plynech z odvodušnění, které prakticky ještě snižují výše uvedenou ztrátu. Z rozboru vyplývá dále

výhodnost destilace separované zápany, kde celková ztráta odvodušněním je nižší proti destilaci neseperované zápany. Na používané dvojí destilační aparatuře byly zjištěny ztráty ve výpalcích 0,32 až 0,37 %, ztráta v lutrové vodě 0,16 až 0,22 %. V kvasných plynech bylo zjištěno 19 g alkoholu v 1 m³ kvasného plynu, což představuje ztrátu 0,9 % průměrné výroby. Použitím rekuperačního zařízení Acticarbone se v daném případě tato ztráta snížila na 0,5 % (účinnost Acticarbonu je 45 %).

Резюме

В статье приводятся результаты определения потерь спирта на двух винокурных заводах, где в бродильных цехах внедрен метод непрерывного брожения. Для уточнения измерений была разработана методика отбора проб по отдельным сменам, методика наблюдения за основными показателями по целым суткам и простая система анализа проб дающая возможность определять в производственных условиях точно содержание спирта.

Из результатов эпсслуживает внимания в первую очередь значительная разница в фактическом размере потерь деаэрацией составляющем лишь 0,001% и литературных данных т. е. около 0,2 %. В конкретном случае рассматриваемом в статье потери газа вызванные деаэрацией достигали примерно 80 м³ в сутки. В открытых сепараторах составляют потери 0,1 %. В неконденсирующих газах деаэрации находится около 70 % альдегидов, что на практике отражается целесообразность деаэрации сепарированной бражки, так как в этом случае деаэрационные потери по сравнению с деаэрацией несепазированной затора снижаются. В барду уходит 0,32–0,37 %, в отбросную воду 0,16–0,22 %. В газообразных продуктах брожения было обнаружено 19 гр. алкоголя на 1 м³ газа, что отвечает потере 0,9 % от производства. При применении рекупериционной установки Актикарбон указанная потеря снизилась до 0,5 %. Видно, что к. п. д. установки достигает 45 %.

Zusammenfassung

Die Arbeit enthält die Ergebnisse der Spiritusverlustermittlung in zwei Betrieben, die in dem Gärraum kontinuierlich und mit Benützung der Methode der Rückseparation der Hefe arbeiten. Zu diesem Zweck wurde die Methodik der Probeentnahme ausgearbeitet, z. B. bei ungleich besetzten Arbeitsschichten oder beim Verfolgen bestimmter Werte während aller drei Schichten; es wurde weiter auch eine passende und betrieblich einfache analytische Methode zur Alkoholgehaltbestimmung ausgearbeitet.

Aus den Ergebnissen ist besonders der Unterschied im Verlust durch Entlüftung bemerkenswert, welcher 0,001% beträgt – im Gegensatz zu dem in der Literatur angeführten Wert 0,2%. Durch Entlüftung entweicht in der gegebenen Anordnung cca 80 m³ Gas in 24 Stunden. Neu wurden die Verlustwerte bei offenen Zentrifugen ermittelt, die 0,1 % betragen und ferner auch der 70%-Aldehydegehalt in den nicht kondensierenden Entlüftungsgasen, welche den erwähnten Verlust noch vermindern. Aus der Analyse ergibt sich der Vorteil der Destillation der separierten Maische, wo der Gesamtverlust durch Entlüftung niedriger als bei der Destillation nicht separierter Maischen ist. Auf den benützten zwei Destillationsapparaturen wurden die Verluste in der Schlempe von 0,32 bis 0,37% festgestellt, der Verlust im Lutterwasser 0,16 bis 0,22 %. In den Gärungsgasen wurde 19 g Alkohol in 1 m³ Gärungsgas ermittelt, was einen Verlust von 0,9% der durchschnittlichen Produktion vorstellt. Bei Benützung der Rekuperationseinrichtung Anticarbonat wurde dieser Verlust auf 0,5% herabgesetzt. (Die Wirkung des Anticarbonat ist 45%.)

Literatura

- [1] BARTA: Výzkum kontaminujících mikroorganismů v melasových lihovarech a sledování jejich inhibičních faktorů, Praha 1957
- [2] FUKS: Technologie spirtového proizvodstva, Moskva 1951
- [3] KLIMOVSKIJ-STABNIKOV: Technologie spirtového proizvodstva, Moskva 1950
- [4] POHL: Chemické listy 31 (1937) 60–66
- [5] BARTA: Zvyšení výtěžnosti lihu zavedením nových ras kvasinek, Praha 1954
- [6] MARILLER-GROSSFILLEY: Le controle chimique en distillerie, Paris 1939
- [7] DEHNICKE: Laboratoriumsbuch für die Brennerei-Industrie