

## TEORETICKÉ A PRAKTICKÉ ASPEKTY MYTÍ LAHVÍ

### Část II. Aditiva a jejich použití v louhové lázni na mytí lahví

Ing. JIŘÍ FAMĚRA, kolektiv VTC, Plzeňský Prazdroj a. s.  
Dr. ERICH SCHMID, Asiral Industriereiniger GmbH

**Klíčová slova:** mytí lahví, hydroxid sodný, aditiva, stabilizace tvrdosti vody

#### 1. HYDROXID SODNÝ

Hydroxid sodný je hlavní složkou při mytí lahví a obstarává hlavní část mycích účinků. Hlavním mechanismem je zmýdelnění nebo rozpouštění nečistot bílkovinné povahy pomocí vysokého pH. Bohužel hydroxid sodný není schopen celou práci při mytí lahví zvládnout sám. Pomocí aditiv musí být odstraňovány tyto nevýhody NaOH:

- 1) Reakcí s hydroxidem sodným se vyloučí soli způsobující tvrdost vody. To znamená, že rozpustný hydrogenuhličitán vápenatý přejde na nerozpustný uhličitán vápenatý.
- 2) Při rozpouštění hliníkových fólií v roztoku hydroxidu sodného se vytváří nerozpustný hlinítan vápenatý a vzniká vodík, který uniká do atmosféry.
- 3) Odlučování etiket s lakovaným nebo jinak zúšlechťeným povrchem probíhá nedostatečnou rychlostí.
- 4) Oddělení a rozpouštění hliníkových fólií probíhá pomalu.
- 5) Umytí vysušených plísňových nebo kvasničných kolonií z povrchů lahví je nedostatečné.
- 6) Není dosaženo lesku lahví.

#### 2. STABILIZACE TVRDOTI VODY

Aditiva na stabilizaci tvrdosti vody mohou obsahovat následující složky:

- fosfáty, kyselina fosforečná – v NaOH přejde na fosfát
- fosfonáty, kyselina fosfoniová – v NaOH přejde na fosfonát
- glukonáty, kyselina glukonová – v NaOH přejde na glukonát
- komplexony (EDTA, NTA)
- polymerní kyseliny – v NaOH přejdou na polykarboxyláty

##### 2.1. Fosfáty

Na našem trhu se často vyskytují produkty na bázi fosfátů, jejichž funkci lze popsat následovně:

Za přítomnosti fosfátů se vodní tvrdost vysráží v podobě fosforečnanu vápenatého a tím je pro funkci louhu škodlivý vápník odstraněn. Tato funkce je bezproblémová, ale objevuje se nepříjemná nevýhoda. Fosforečnan vápenatý vytváří bílou amorfni sraženinu, která se roznáší do celého stroje a z velké části se tam usazuje. Usazování probíhá zejména na:

- výměníku tepla
- lahvích, které zůstávají v zastavené myčce
- plochách, kde je možné vysušování sraženiny
- v horkovodní zóně reaguje přebytečný fosfát s vápníkem přinášeným oplachovou

vodou.

Při použití fosfátů je nezbytné dávkovat do horkovodní zóny kyselinu, která vzniklé povlaky opět rozpustí. Nevýhodou tohoto řešení jsou korozivní účinky kyseliny v horkovodní zóně a to zejména v místech, kde dochází k lokálnímu překyselení. Vzhledem k tomu, že takto upravená voda je použita na předmytí lahví, snižuje se mycí účinek předmytí poklesem pH a důsledkem je vstup většího množství nečistot do hlavního louhu. Použití tohoto typu aditiv poznáme často již podle vnějšího vzhledu myčky. Jasným znamením je rezavění košíků nebo plechů v horkovodní zóně. U mnoha takovýchto myček se po několika letech musí opravovat stěny horkovodní zóny a snižuje se životnost stroje.

Usazeniny přinášejí ještě další problémy. Jejich vrstva na nosných koších způsobuje vyšší přenos louhu a aditiv z hlavní louhové zóny, což ještě komplikuje problémy s vylučováním sraženiny v horkovodní zóně. Z toho plyne zvyšování nákladů při mytí lahví, které může dosáhnout dvoj až trojnásobek normálního stavu.

Pokud se sraženina fosforečnanu vápenatého neusadí na povrchu stroje, sedimentuje v louhové vaně, kde se tvoří značné množství kalu, který musí být odstraňován. Sraženina fosforečnanu vápenatého strhává do kalu řadu dalších látek. To vede k zvýšené tvorbě nerozpustných sedimentů, které obsahují těžké kovy. V takové myčce může být za delší období usazeno 500 až 1300 kg sraženiny.

V některých případech, a to zejména při vysokém podílu hliníkových fólií, vede tato metoda využívající fosfáty, k tvorbě velmi stabilního kamene na výměníku tepla. Výměník musí být postupem času nahrazen novým, protože vzniklý kámen není možné umýt ani s použitím vysokých koncentrací kyseliny.

Při použití fosfátů jako aditiva do hlavního louhu se setkáváme s řešením, při kterém je současně s tímto aditivem dávkován jedním dávkovačem i odpěňovač. Toto řešení s využitím konvenčních produktů vede k stálému poměru odpěňovače a stabilizátoru tvrdosti. V těchto případech nemůžeme promítnout okamžitý provozní výsledek do složení aditiv. Může dojít k předávkování nebo nedodávkování odpěňovače. Nebezpečné je zejména předávkování, protože odpěňovač, jako látka nerozpustná ve vodě, je špatně oplachovatelný a následně může ovlivnit pěnivost piva.

Výhodou použití fosfátů je dosažení vysokého lesku lahví.

Účinek mycího roztoku s fosfáty na přischlé kolonie kvasnic a plísní je nedostatečný, a proto musí být v problémových případech nasazeno další aditivum.

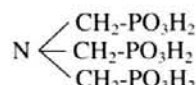
Jsmo přesvědčeni, že práce s aditivem na bázi fosfátů je z popsaných důvodů ještě horším postupem než práce bez použití jakýchkoli aditiv. Také praxe v zemích s vysokým technickým standardem ukazuje, že fosfáty jsou využívány pouze v konzervativních provozech.

Z ekologického hlediska je obsah fosfátů v odpadních vodách velmi důležitým kritériem. V mnoha zemích Evropy existuje relativně přísné ohraničení pro obsah fosfátů ve vodách vypouštěných do toku. Příčinou je nebezpečí eutrofizace (přehnojení) toku, v jehož důsledku dojde k rychlému růstu řas a následně je voda zbavena kyslíku. Důsledkem je mimo jiné ohrožení života rybí populace. Fosfáty z průmyslu nevytvářejí celkové zatížení životního prostředí těmito látkami. Lidské a zvířecí exkrementy obsahují rovněž mnoho fosfátů. Také zemědělská produkce užívá fosfáty jako hnojivo.

Pro zamezení negativního vlivu fosfátů na ekologii je nutné vybudování komunálních čistíren se třemi stupni čištění [2].

##### 2.2. Fosfonáty

Jedná se o skupinu látek obsahujících vazbu organické složky na kyselinu fosforečnou. Jako příklad je možno uvést kyselinu aminotrimethylentrifosforečnou:



Fosfonáty se chovají díky chemické příbuznosti v principu stejně jako fosfáty. Také vytváří reakci s vápenatou a hořečnatou složkou vodní tvrdosti nerozpustné sloučeniny, které se za určité časové období vyloučí z roztoku. Toto časové zpoždění se anglicky nazývá „THRESHOLD EFFECT.“ Tato důležitá vlastnost je intenzivně využívána v horkovodní zóně myčky. V louhovém roztoku trvá tento efekt poměrně krátce také díky působení vysoké teploty. Přesto se z cenových důvodů tyto produkty někdy používají i do louhových roztoků. Následky tohoto postupu se obvykle projeví až po dlouhodobém používání. Hlavně při vyšším dávkování se tvoří sraženina se solemi působícími vodní tvrdost, která neflokuluje a usazuje se nejdříve nepozorovaně hlavně na horkých místech v myčce. To jsou především výměníky tepla. Tam se zhoršuje přenos tepla a po nějaké době (měsíce až roky) je výměník po-

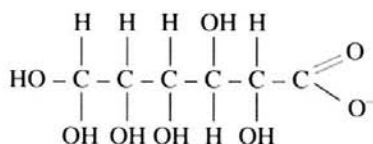


kryt chemicky velmi stabilním kamenem, který lze obtížně odstranit i velmi silnou kyselinou. Jediným řešením je pak náhrada celého výměníku. Aditiva do louhu na bázi fosfonátů jsou proto nevhodná.

Z pohledu životního prostředí jsou fosfonáty obtížněji odbouratelné sloučeniny. Fosfor, který obsahují, je vázán na uhlík kovalentní vazbou, která je vyztužena dvěma  $\pi$  vazbami. Proto je pro mikroorganismy těžko přístupný. Z těchto důvodů sedimentují vápenaté soli fosfonátů do kalu čistících stanic. Problémy s jejich pomalým odbouráním v přírodě nejsou známy.

### 2.3. Glukonáty

Glukonáty poskytují reakcí se solemi vodní tvrdosti rozpustné komplexy. Reakce probíhá stechiometricky pouze za vyšší alkality (4–6 % roztok NaOH), které při mytí lahví nedosahujeme. Z tohoto důvodu je přídavek těchto toxikologicky nezávadných látek jako sekvestračních činidel pro dvojmocné kationty neekonomický. Přesto jsou případy, kdy má jejich použití jako aditiva při mytí lahví opodstatnění. Glukonáty slouží k odstranění kroužku rzi, který se někdy tvoří na lahvích pod korunkovým uzávěrem. Používají se v kombinaci s dalšími komplexy tvořícími látkami.



### 2.4. Látky tvořící komplexy

Komplexony reagují se solemi vodní tvrdosti za vzniku rozpustných sloučenin. To je hlavní rozdíl při srovnání těchto látek s fosfonáty. V některých případech může docházet k rozpouštění již vytvořených vápenatých usazenin. Nejdůležitější typy komplexonů jsou:

- 1) NTA – nitrilotriacetát (sodná sůl)
- 2) EDTA – ethylendiamintetraacetát (sodná sůl)

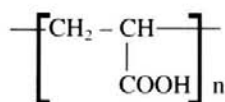
Díky stabilitě komplexů v horkém roztoku hydroxidu sodného je nejčastěji používán při mytí lahví NTA. Ve srovnání s fosfonáty v tomto případě nehrozí tvorba

žádných nerozpustných sloučenin a NTA je schopen rozpustit již vyloučený vápník. Použití NTA k rozpouštění nerozpustných usazenin je ovšem neekonomické, a proto se k tomuto účelu používá HCl. Toxikologicky je NTA bezproblémová. Biologické odbourávání komplexů NTA je možné při teplotách odpadní vody nad 8 °C. To je slabinou dříve často používaného EDTA. Ten také tvoří rozpustné komplexy nejen s ionty vodní tvrdosti, ale i jinými těžkými kovy. Z tohoto důvodu lze považovat použití EDTA například za účelem odstranění kroužků rzi z lahví za fatální chybu. Při mytí lahví se setkáváme s řadou těžkých kovů jako např. rtuť, kadmium, měď. Tyto kovy jsou obsaženy v kalech, z kterých je EDTA převede do rozpustné formy a dostanou se přes čistírny odpadních vod do povrchových vod. Při následném čištění povrchových vod mohou procházet do pitné vody. Produkty s EDTA jsou proto používány pouze v omezené míře při řešení konkrétních problémů. To je hlavně odlučování přischlých kolonií kvasnic a plísní z lahví. EDTA působí na buněčné stěny mikroorganismů, ze kterých jako silné komplexotvorné činidlo uvolňuje vápenaté ionty. Důsledkem tohoto jevu je zhroutení buněčné stěny a uvolnění nečistot.

Nový vývoj aditiv směřuje k úplné náhradě EDTA. Jedná se o vývoj nových komplexotvorných látek s lepší využitelností jako např. sodná sůl kyseliny methylglycindiocetové (MGDA), které nejsou z technických důvodů zatím ještě k dispozici na trhu.

### 2.5. Polymerní karboxylové kyseliny

Jedná se o látky obsahující polymerní seskupení organických zbytků obsahujících skupinu -COOH. Jako příklad můžeme uvést polyakrylát:



Tyto látky byly vyvinuty jako náhrada fosfátů. Mohou částečně nahradit jejich roli u pracích prostředků i při mytí lahví. Také tyto kyseliny reagují se složkami tvrdosti vody za vzniku těžko rozpustných vápena-

tých a hořečnatých solí, což ohraničuje jejich použitelnost.

Polymerní karboxylové kyseliny mají dobré dispergační vlastnosti. Proto jsou používány za účelem snížení tvorby kalu v louhovém roztoku. Také při odstraňování přischlých kolonií kvasnic a plísní může být s těmito produkty dosaženo uspokojivého výsledku.

Jejich hlavní nevýhoda je, že při špatné volbě surovin a nízké koncentraci vytváří krystaly, které se mohou zachycovat na lahvích a následně způsobovat gushing piva. Naopak při vysokém dávkování dochází k rozvláknování etiket.

### 3. ODPĚŇOVAČE

Odpěňovač je v louhovém bazénu nutný na odbourávání pěny, která se tvoří jako důsledek přítomnosti nečistot. Nejvýznamnější jsou bílkoviny z lepidel používaných k lepení etiket.

Tvorba pěny zabráňuje vynášení etiket, protože nekontrolovatelně plavou na pění, místo aby je proudění mycího roztoku odnášelo k odlučovacímu zařízení. To je jenom část působení odpěňovače. Některé odpěňovače, které jsou chemicky totožné s tenzidy, zrychlují například uvolňování etiket. Odloučení etiket od lahve musí být ukončeno za podmínek mytí maximálně do 7 minut. To je u kvalitních lakovaných etiket problém, protože louh není schopen dostatečně rychle prosáknout etiketou. Řešením těchto problémů je použití tohoto typu odpěňovače.

V každém případě je prospěšné oddělení dávkování odpěňovače a aditiva na stabilizaci tvrdosti vody. Předávkování odpěňovače může ohrozit pěnívost piva, a proto je správné používat jej pouze v nejnútnejší míře. Tento přístup podporuje také ekonomické hledisko, protože odpěňovač je poměrně drahý.

Obtížným problémem je biologická odbouratelnost odpěňovače. Na jedné straně je vyžadována vysoká stabilita odpěňovače v horkém louhu, na druhé straně rychlá a úplná zpracovatelnost mikroorganismy. V současné době jsou k dispozici produkty, které vyhovují těmto protikladným požadavkům.