

Z výzkumu a praxe

TEORETICKÉ A PRAKTICKÉ ASPEKTY MYTÍ LAHVÍ

Část III – Praktické poznatky

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

Klíčová slova: mycí roztoky, horkovodní zóna, desinfekce, louh sodný, tvrdost vody

5. ŽIVOTNOST MYCÍHO ROZTOKU LOUHU

Životnost mycího roztoku je doba, po kterou jsou zachovány požadované vlastnosti jedné náplně louhového bazénu. Má rozhodující význam pro ekonomiku provozu. Existují různé přístupy k zvyšování životnosti roztoku. Všechna řešení vyžadují pravidelné čištění myčky od zbytků lahví.

5.1. Filtrace

Stále znovu se objevují na trhu návrhy postupů, které se zabývají úpravou louhu během čistícího procesu v „bypassu“ (vnějším okruhu). Tyto myšlenky často ztroskotávají hlavně na velkých dimenzích zařízení, a tím i na objemech louhu, které se tímto zařízením musí přečerpávat.

Nejstarší nám známé řešení spočívá v kontinuálním přečerpání louhu, přidavku flokulantu, oxidačního prostředku a filtraci pískovým filtrem a aktivním uhlím. Ve filtru zůstane kal, který je po dosažení určitého tlakového rozdílu vyplachován do zásobníku. Z technického pohledu je toto řešení principiálně správné. Dostatečný zřetel není brán na důležité chemické principy mytí lahví. Myšlenka oxidace je zbytečná, protože za podmínek mytí (2 % NaOH, 80 °C, přítomnost kyslíku) probíhají oxidační procesy dostatečně intenzivně. Oxidační procesy vedou také k odbourání odpěňovačů, které nejsou za brutálních podmínek mytí lahví příliš stálé vůči oxidaci.

Dalším problémem je to, že při těchto postupech dochází k odfiltrování v louhu nerozpustného odpěňovače. Tím se zvyšuje spotřeba této komponenty, která je při mytí lahví nejdražší. Odpěňovač hraje významnou roli nejen při odpěňování, ale i při odlučování etiket. Tyto funkce jsou jeho odfiltrováním narušeny.

Podle použitého druhu aditiva jsou při filtraci odlučovány také fosforečnan vápenatý, fosfonát vápenatý, polyakryláty (POC), hlinitan vápenatý. Odstranění např. POC narušuje odlučování příchylých kolonií plísní a kvasinek. Výše popsané látky strhávají při odlučování další složky. Jedná se například o ionty těžkých kovů (Zn^{2+} z lepidel atd.).

Výhodou řešení, která využívají filtraci, může být úspěšné odstranění zbytků lepidel (kasein, škrob) a jiných polymerních substancí. Dimenze zařízení musí být z tohoto pohledu volena dostatečně vysoko. To ne-

bývá ve všech případech uspokojivě vyřešeno. Minimálním požadavkem je denní úprava celého objemu louhových van. Díky těmto požadavkům mají taková zařízení značné náklady a průměrné výsledky.

5.2. Sedimentace louhu

Denní sedimentaci louhu v principu dosáhneme stejný efekt jako u předešlého řešení.

5.3. Další postupy

Nové způsoby úpravy louhu metodou ultrafiltrace mají podobné nevýhody jako dříve popsaná řešení. Ta vedou všeobecně k lepšímu oddělování kalu, ale zároveň k vyšší spotřebě aditiv. Např. projekt „Eureka“ [3] prokázal, že vedle odpěňovače je odfiltrováno také cca 20 % komplexů. Potřebné výkony zařízení jsou tak vysoké, že vedou k technickým nevýhodám a malé hospodárnosti provozu. Další vývoj těchto metod pokračuje, a proto budeme moci v budoucnosti sledovat, zda se podaří odstranit uvedené nedostatky.

V souladu s růstem požadavků na ekologickou úroveň procesů musíme očekávat další práce, které budou sledovat pohyb speciálních chemických individuů z mycího louhu do odpadních vod. V současnosti je již popsán speciální postup sloužící k odstranění mědi z mycího louhu. Ta pochází z etiket a při koncentraci v odpadních vodách nad 0,5 ppm způsobuje velké problémy. Jedná se o silně toxické účinky na rybí populaci. Pomocí vhodných srážecích metod lze snížit koncentraci mědi v louhu takovým způsobem, že nejsou překračovány požadované meze.

5.4. Rovnovážný stav

Myšlenka separace nečistot z louhového roztoku je podle našeho názoru špatná. Jestliže se udržuje koncentrace NaOH v rozmezí 1,5–2,0 %, jsou zachovány všechny důležité vlastnosti mycího roztoku – mycí a desinfekční. Letitá praxe ukazuje, že za korektních podmínek používání nemusíme roztok louhu vyměňovat. Předpokladem je použití správných aditiv. Na procházejících lahvích je do louhu přinášén určitý objem nečistot, který dosáhne koncentrace měřitelné CHSK. Zároveň jsou nečistoty vynášeny do horkovodní zóny. Podle technických parametrů myčky, pivovaru a druhu lepidla se ustaví

v louhové zóně rovnováha mezi objemem vstupujících a vystupujících nečistot. To znamená, že koncentrace nečistot se nezvyšuje. Za těchto podmínek může mycí roztok NaOH plnit své funkce.

Určitou výhodou rovnovážného stavu je to, že nikde nedochází k zakoncentrování jedovatých kalů a nerostou problémy s jejich ukládáním. Zatížení odpadních vod z mytí lahví je vyšší než při odlučování kalu, ale podíl odpadních vod z mytí lahví na celkové produkci odpadních vod v pivovaru není tak významný, aby docházelo ke vzniku vážnějších problémů.

Rozpuštěný hliník je v louhovém roztoku obsažen v podobě $[Al(OH)_4]^-$. Tento ion není odstraňován žádnou výše popsanou metodou. Při správném provozování mytí to také není nutné. K rušivým vlivům dochází pouze v případech špatného ošetření horkovodní zóny.

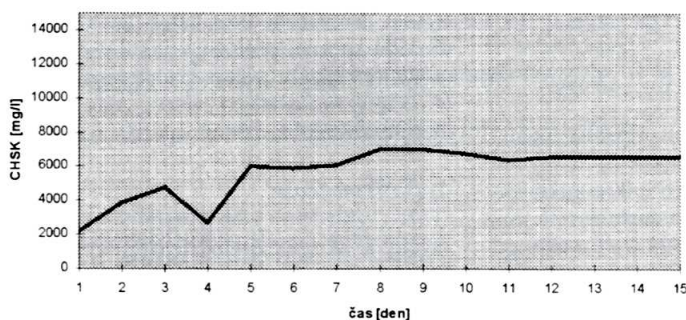
Praktický průběh ustavení rovnováhy znečištění mycího louhu ukazují obr. 1 a 2. Jedná se o dvě dovozové myčky lahví, pracující v podmínkách a.s. Plzeňský Prazdroj. Jsou používány stejné prostředky a rovněž prázdné lahve jsou přibližně stejně znečištěné. Při zkoušení pracovaly obě myčky v nepřetržitém provozu. Na začátku měření byl aplikován nový mycí roztok a byly sledovány změny CHSK tohoto roztoku.

Myčka č. I je na dobré technické úrovni a ustavení rovnováhy je na přijatelné úrovni CHSK a bez kolísání hodnot. Během sledovaného období (15 dnů) bylo převážně do lahví 0,5 l stočeno 28 115 hl piva.

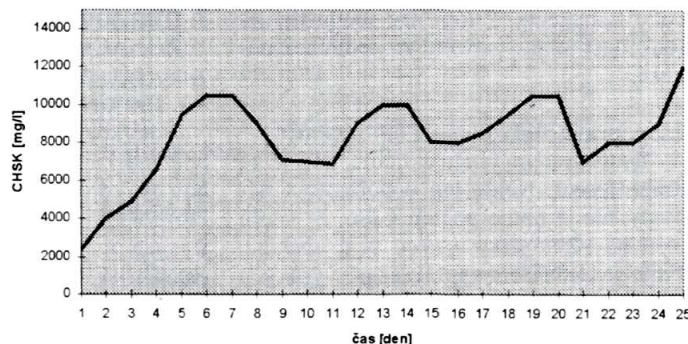
Myčka č. II naopak dosahuje mnohem vyššího zatížení mycího louhu a kolísání hodnot. Příčinou je nižší technická úroveň. Hlavním problémem je vynášení etiket. Při čištění myčky od střepů nebo změně režimu lahvářské linky dochází k sedimentaci hrubých kalů. Během sledovaného období (25 dnů) bylo stočeno do lahví 0,5 l celkem 91 874 hl piva. Hodnota CHSK narůstá během provozu opakovaně na hodnoty nad 10 000 mg/l. Když objem stočeného piva překročí 20 000 hl, dojde k odstávce linky na sanitaci a je umožněna sedimentace kalů.

6. STANOVENÍ KONCENTRACE NAOH

Příložená tabulka ukazuje, jakým způsobem lze titrací ze spotřeb HCl ($c = 1 \text{ mol.}^{-1}$) na indikátory methylovaný (M) a fenolftalein



Obr. 1 CHSK – NaOH: myčka č. I.



Obr. 2 CHSK – NaOH: myčka č. II.

| Titrace | NaOH (%) | Na ₂ CO ₃ (%) | NaHCO ₃ (%) |
|-------------|----------------------|-------------------------------------|------------------------|
| P = O M > O | – | – | M × 0,084 |
| 2P < M | – | P × 0,106 | (M – 2P) × 0,084 |
| 2P = M | – | P × 0,106 M × 0,053 | – |
| 2P > M | (2P – M) × 0,04 | (M – P) × 0,106 | – |
| P = M | P × 0,04 M × 0,04 | – | – |

(P) vypočítat obsah NaOH, případně Na₂CO₃ nebo NaHCO₃.

Podmínkou správného průběhu mytí lahví je dostatečně přesné měření koncentrace NaOH. Stanovení pomocí vodivosti je nepřesné, jediným správným postupem je titrace. Při stanovení NaOH je nutno počítat s tím, že na alkalitě roztoku se podílí obsah hlinitanů, sody a dalších alkalických solí. Při stanovení koncentrace nesmí být obsah těchto látek zahrnut.

7. OŠETŘOVÁNÍ HORKOVODNÍ ZÓNY

V myčce je relativně vysoký průtok čerstvé vody. U dobrých myček je to 180 ml

vody na láhev, u špatných 500 ml na láhev. Vlivem toho přichází do horkovodní zóny určité množství solí, které odpovídá tvrdosti vstupující vody. Rovnováha CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻ ve vodě je znázorněna na obr. 3 [4]. Za podmínek existujících v myčce soli vodní tvrdosti vypadnou z roztoku

a sraženina se usazuje na všech plochách – koše na lahve, trysky, roury a plechy. Tvoří se porézní povlak a při dalším průchodu košů louhovým bazénem dochází k většímu přenosu louhu. Zvyšuje se spotřeba louhu, aditiv i odpěňovače. Zacpávání trysek vede k tomu, že lahve nejsou důkladně vypláchnuty a následně při plnění je nápoj kontaminován zbytky nečistot a mycích prostředků.

Zejména při vysoké tvrdosti vody není jednoduché udržet vodní zóny bez kamene. Jestliže platí, že použití nevhodných aditiv do louhu se nevyplácí, pak o horkovodních zónách to platí obzvláště. Na každou myčku se musí pohlížet jako na celek a vyplatí se pracovat s chemikáliemi od jednoho dodavatele.

Při použití aditiv do louhu na bázi fosfatů dochází prostřednictvím jejich přenosu do horkovodních zón k tvorbě amorfní sraženiny fosforečnanu vápenatého. Ta je pouze částečně odplavována a vzniklé povlaky časem nabývají na mechanické i chemické odolnosti. Vážné problémy mohou nastat při mytí Alu fólií. Hliník se v louhu rozpustí za vzniku hlinitanu, který v horkovodní zóně vy- padne vlivem přítomnosti iontů Ca²⁺

jako hlinitan vápenatý. To v praxi vede často k zanášení myčky kamenem.

Méně zkušený provozovatel si pak poradí pouze tím, že do této zóny dávákuje minerální kyselinu. Toto řešení je neekonomické a obzvláště při použití kyseliny sírové vede k silné korozi. Díky výrazně vyšší hustotě klesá kyselina sírová ke dnu bazénu a její působení v této části stroje zpozorujeme většinou až pozdě – dochází k úniku náplně. Kyselinou neutralizovaná oplachovací voda přitéká v další fázi do předmáčecí zóny a díky její nedostatečné alkalitě neprobíhá proces předmytí uspokojivým způsobem.

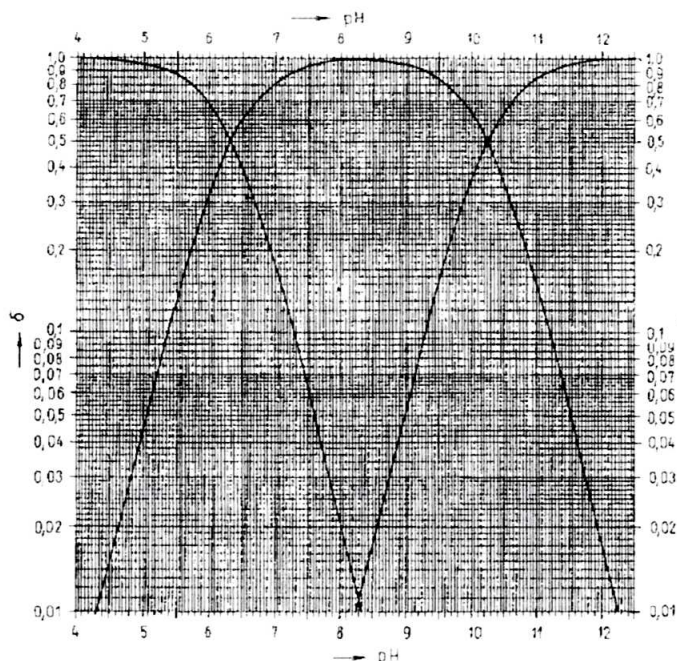
Z těchto důvodů je neutralizace kyselinou vhodná pouze v případech, kdy je požadováno pH odpadní vody v neutrální oblasti. Technicky je pak neutralizace umístěna na výstupu odpadní vody z myčky.

Další opatření jsou nutná k zabránění tvorby usazenin v louhu 2. Teprve v posledních letech zavedli výrobci myček lahví kontinuální zředování louhu 2 vodou z horkovodní zóny. Díky tomuto opatření klesá v horkovodní zóně teplota, alkalita a koncentrace hlinitanů i jiných látek tvořících sraženiny. Vylučování kamene je pouze přesouváno do louhu 2, protože voda z horkovodní zóny přináší vápník. Usazeniny se pak koncentrují na menší ploše, ale není možné se jich vyvarovat jinak než blokováním vodní tvrdosti. K tomuto účelu jsou popsány některé principiální možnosti.

7.1. Fyzikální metody na odstranění vodní tvrdosti

Již řadu let zkoušejí výrobci speciální magnety, které mají na základě fyzikálního působení odstranit vodní tvrdost. Teorie těchto postupů nejsou příliš jasné, ale přesto se neustále nacházejí zákazníci, kteří je kupují. Často se argumentuje úsporou chemikálií nebo tím, že bude dosaženo snížení aplikační koncentrace stabilizátoru tvrdosti (kterého lze dosáhnout i bez magnetů).

I v podmínkách pivovaru Prazdroj jsme se pokusili prakticky ověřit funkci magnetu. Ten jsme umístili na přívod vlastní (studniční) vody do stanice jímání CO₂. Po dvou měsících nepřetržitého provozu bylo potrubí rozebráno a vizuálně byl posouzen vliv magnetu na tvorbu vodního kamene. Bylo zjištěno, že inkrustace se vytvořily i na výstupu



Obr. 3 Rovnováha CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻

vody z magnetu. Z toho lze soudit na nefunkčnost tohoto zařízení za podmínek pokusu.

7.2. Úprava vody pomocí iontoměniče

Tento systém funguje dobře, ale je to drahé řešení. Nejde jen o pořizovací náklady, ale je nutno počítat s tím, že náplň není na věčné časy a něco stojí obsluha. Proto se toto řešení vyplácí až při vysokých koncentracích rozpouštěných solí. Náklady na vyplachovací vodu jsou závislé na typu zařízení. Roli hraje i mikrobiologická čistota, protože v prostředí iontoměniče může přežít mnoho druhů mikroorganismů. Je nutná desinfekce (kyselina peroxooctová), která je relativně nákladná, a tato operace vlivem spotřebovaného času snižuje výkon zařízení.

7.3. Blokování vodní tvrdosti pomocí chemikálií

Použití jakostních fosfonátů v horkovodní zóně stojí určité peníze, ale je to v současnosti pravděpodobně nejlepší metoda na zamezení tvorby kamene v této části stroje. V protikladu k mycí části je zde relativně velký průtok, a tím i krátká doba zdržení. Za těchto podmínek mohou fosfonáty ukázat všechny svoje přednosti. Především nabývá na významu dříve již zmiňovaný „TRESHOLD EFFECT“ v podstechimetrické oblasti. Důležité také je, že fosfonáty nám v tomto případě přesně vyhovují, protože můžeme volit konkrétní fosfonát, který působí lépe ve vysoce alkalické oblasti než v neutrální. Použití komplexů je v tomto případě neekonomické vlivem požadovaných stechiometrických spotřeb.

Je možné pozorovat, že u starších strojů s obzvlášť velkým objemem horkovodní vany (větší doba zdržení) je obtížnější zamezit tvorbě kamene.

Jsou známy případy špatných aplikací, při kterých stabilizátor tvrdosti ztrácí účinek díky oxidaci desinfekčním prostředkem, který bývá dávkován do stejné části stroje. Výhodou fosfonátů je, že neztrácejí účinnost ani v přítomnosti desinfekčních prostředků.

Jsou také popsány metody, které využívají dávkování oxidu uhličitého [5]. Hlavním problémem je účinnost rozpouštění tohoto plynu v horké vodě, což musí být řešeno zařazením okruhu, kterým je přecherpáván obsah horkovodní zóny a zároveň probíhá syčení CO_2 . Dalším významným problémem je udržení dostatečné koncentrace CO_2 v celém objemu horkovodní zóny. Jestliže není tato podmínka dostatečně spolehlivě splněna, dochází v určitých místech myčky k extrémnímu vylučování kamene.

8. DESINFEKCE VE VODNÍCH ZÓNÁCH MYČKY

8.1. Horkovodní zóny

V horkovodní zóně jsou přijatelné teplotní podmínky a z louhu přinášené nečistoty mohou být zdrojem živin pro mikroorganismy. Proto v této části myčky může časem dojít k jejich pomnožení, a to hlavně v těch případech, kdy dochází k výraznějšímu poklesu pH vlivem okyselování nebo k trvalému zředění louhu 2 vodou z horkovodní zóny. Za normálních podmínek hodnota pH v této části myčky kolísá v rozmezí 10 – 12 v závislosti na pufrovací kapacitě použité vody. Za těchto podmínek se může pomnožovat jen málo mikroorganismů.

K zamezení pomnožování mikroorganismů v horkovodní zóně může být aplikován vhodný mikrobicidní prostředek. Za normálních podmínek přicházejí lahve z horkovodního bazénu bez přežívajících mikroorganismů, v horkovodní zóně mohou být slabě kontaminovány a při závěrečném 2 – 3násobném oplachu čerstvou vodou je opět dosaženo bezvadné mikrobiologické čistoty. Při vysokém znečištění vratných lahví a nebo při použití pouze dvojnásobného oplachu čerstvou vodou je vhodné použít mikrobicidní přípravek v čerstvé vodě, který přinese požadovanou mikrobiologickou čistotu.

8.2. Desinfekční prostředky

Obecně máme několik základních možností aplikace desinfekčních prostředků do vodních zón myčky:

1) *Chlornan sodný* ($c = 4\text{--}6 \text{ mg/l}$)

Jedná se o účinné a ekonomicky dostupné preparáty. Nebezpečím je možnost tvorby chlorovaných uhlovodíků a ovlivnění senzorických vlastností výrobku (při použití lepidel na etikety s obsahem fenolu hrozí tvorba nebezpečných chlorfenolů). V alkalickém prostředí se účinnost chlornanu mírně oslabuje, ale to může být kompenzováno mírným zvýšením dávkování.

2) *Kyselina peroxooctová (peroctová)*
($c = 10\text{--}15 \text{ mg/l}$)

U těchto prostředků je menší možnost ovlivnění senzorických vlastností výrobku. Kyselina peroctová je nestabilní v alkalickém prostředí, a proto je pro dosažení potřebné koncentrace nutné dávkovat značný přebytek prostředku. Toto řešení je ekonomicky méně příznivé než použití chlornanu.

3) *Oxid chloričitý (chlordioxid)*
($c = 1\text{--}2 \text{ mg/l}$)

Chlordioxid se vyrábí na místě spotřeby ve speciálních zařízeních z chlornanu sodného a kyseliny chlorovodíkové. Proto jsou pořizovací náklady v tomto případě poměrně

vysoké. V horkovodní zóně je použití chlordioxidu sporné, protože v alkalickém prostředí dochází k velmi rychlému rozpadu této látky. Pro ošetření čerstvé vody je použití chlordioxidu vhodné.

4) Další možnosti

Ozón – vzhledem k jeho nestabilitě v prostředí myčky je jeho použitelnost velmi omezena. *Soli kyseliny peroxosírové* – produkují obzvlášť aktivní peroxidový iont, ale vzhledem k nutnosti dávkovat tyto látky v práškovité formě je použitelnost také omezena. *Peroxid vodíku* – působí pomalu, a proto jeho použití nepřipadá v úvahu.

8.3. Vystřikování čerstvou vodou

Tomuto důležitému kroku při mytí lahví bývá často věnována malá pozornost. Špatně ošetřované a zkorodované potrubní sítě mohou vést k neuspokojivé mikrobiologické kvalitě vody, a tím je ohrožen výsledný efekt mytí lahví.

Rovněž při používání iontoměničů k snížení tvrdosti vody musíme dbát na to, že v tomto zařízení se může objevit nežádoucí mikroflóra – zejména rodu *Pseudomonas*. Iontoměnič musí být pravidelně desinfikován kyselinou peroxooctovou nebo musí být zařazena jemná filtrace a desinfekce UV zářením.

Technický problém představuje výstupní prostor myčky. Musíme zabezpečit pravidelné čištění a desinfekci této části stroje a také je nutné dbát na to, aby voda, která z kondenzuje na povrchu, nescapávala do vystupujících lahví. Určité nebezpečí představuje možnost rekontaminace z oblasti vstupu špinavých lahví.

9. ZÁVĚR

Pokusili jsme se seznámit čtenáře s poznatky a zkušenostmi souvisejícími s problematikou mytí lahví, které mohou být použity při výběru dodavatele strojního vybavení nebo mycích a desinfekčních prostředků. Zároveň mohou posloužit při zvyšování kvality mycího procesu, snižování provozních nákladů i zlepšení životnosti vlastního stroje.

LITERATURA k částem 1–3:

- [1] KUNZE, W.: Technologie Brauer und Mälzer, VLB Berlin, 1994
- [2] KÜLBECK, G.: Brauwelt **137**, 1997, s. 959
- [3] Eureka Project EU 1271 Euroenviron – Ultraclean
- [4] PITTER, P.: Hydrochemie, SNTL, 1990, s. 267
- [5] SCHÖTTMER, D. et al.: Brauwelt **137**, 1997, s. 1574

Lektoroval: Ing. A. Kratochvíle
Do redakce došlo 15. dubna 1998