

Termigravimetrická metoda stanovení obsahu uhličitanu vápenatého v cukrovarnických látkách

THERMOGRAVIMETRY OF CALCIUM CARBONATE DETERMINATION IN SUGAR TECHNOLOGY MATERIALS

Evžen Šárka¹, Jana Ederová², Zdeněk Bubník¹
VŠCHT Praha – ¹Ústav chemie a technologie sacharidů, ²Centrální laboratoře

Uhličitan vápenatý je jednou z nejvíce zastoupených chemických látek v cukrovaru. Můžeme se s ním setkat např.:

- ve vápenci,
- v saturačním kalu,
- v inkrustacích (v zahříváčích, na odparce),
- v pomocné látce při odsiřování kouřových plynů aj.

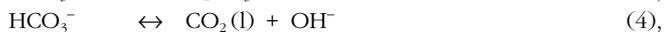
Úloha stanovit obsah uhličitanu vápenatého připadá v úvahu především v posledních třech možnostech, kdy kromě uhličitanu vápenatého příp. hořečnatého se vyskytují v sušině i četné další chemické látky.

Saturační kal kromě uhličitanu vápenatého obsahuje řadu dalších látek, jako kupř. nerozpustné soli anorganických i organických kyselin, makromolekulární organické látky aj. Podle našeho posledního sdělení (1) lze očekávat na základě bilančního propočtu obsah uhličitanu vápenatého v saturačním kalu při současných nízkých přídávčích vápna a vysoké sušině kalu ve výši asi 43 %, tzn. 61 % suš. Různě vysoké přídávky vápna do epurační technologie v jednotlivých společnostech či cukrovaroch však budou mít za důsledek různé hodnoty obsahu CaCO₃. V případě tohoto vedlejšího cukrovarského produktu, který se využívá především jako hnojivo, narostla důležitost stanovení uhličitanu vápenatého při zavádění systému REACH (2).

Hlavními složkami inkrustací jsou velmi nerozpustné soli (uhličitan a šťavelan vápenatý), mohou dále obsahovat křemičitany, sírany, siřičitany a rovněž uhličitan hořečnatý (3).

Environmentální aplikací uhličitanu vápenatého nebo saturačního kalu může být odsiřování spalin. Např. DOLIGNIER A MARTIN (4) zkoumali a uvedli do provozu aplikaci saturačního kalu pro naftové hořáky. V takovémto případě může stanovení uhličitanu hrát významnou roli při posouzení vyčerpání uhličitanu vápenatého, který přechází na siřičitan eventuálně na síran.

Uhličitan vápenatý nelze po rozpuštění kyselinou jednoduše přímo stanovit, neboť existuje rovnováha podle následujících rovnic:



přičemž dominantní roli hraje pH a jak je zřejmé, dochází po okyselení posunem rovnováhy k uvolňování plynu z roztoku do ovzduší. Nelze tedy využít např. izotachoforetické stanovení, které se jinak osvědčuje pro stanovení mnohých kationtů

a aniontů. Dosud v cukrovaroch využívaná publikace Laboratorní kontrola cukrovarnické výroby (5) odkazuje pro inkrustace z odparky na rozbor podle Geisslera a Voříška, což je metoda, která vychází z uvolnění veškerého CO₂ z uhličitanu ve speciální aparatuře.

Při termogravimetrické metodě se plynule zaznamenává hmotnost vzorku zkoumané látky jako funkce teploty nebo času během jeho ohřevu nebo ochlazování kontrolovanou rychlostí; někdy se změna hmotnosti sleduje za izotermních podmínek jako funkce času.

Během posledních více než třiceti let došlo k významnému vývoji příslušné přístrojové techniky. Přispěl k tomu rozvoj mikroelektroniky a počítačové techniky, která umožnila sběr, ukládání a analýzu dat, a dále též robotizace přístrojů. (6)

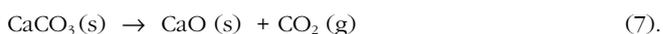
Experimentální část

Ke zkušebnímu rozboru byl použit saturační kal z cukrovaru České Meziříčí, který byl usušen na průmyslové bubnové sušárně Oseva Chrudim. Sušina tohoto kalu byla 91,5 %.

Termogravimetrická analýza vzorku saturačního kalu na obsah uhličitanu vápenatého byla provedena na přístroji Stanton-Redcroft TG 750 (Anglie) v toku vzduchu 10 ml.min⁻¹ s navážkou vzorku 9,4 mg, rychlostí ohřevu 10 K.min⁻¹. Naměřená data ukazuje obr. 1.

Termogravimetrická křivka TG znázorňující průběh hmotnosti vzorku saturačního kalu byla získána přímo při jeho ohřevu. Derivovaná termogravimetrická křivka DTG byla pořízena dodatečně matematickým postupem a umožňuje snadnější vyhodnocení teplotních intervalů, v nichž procesy ve vzorku probíhají.

V průběhu rozkladného procesu při ohřevu se uhličitan vápenatý přítomný v saturačním kalu rozkládá podle rovnice:



Na obr. 1. tomuto rozkladu odpovídá poslední stupeň TG křivky v teplotním intervalu 670–920 °C a přísluší mu ztráta hmotnosti 26,76 %. Rozkládá-li se samotný čistý CaCO₃ podle rovnice (7), je ztráta hmotnosti 44 %. Porovná-li se úbytek hmotnosti získaný termogravimetrickou analýzou pro analyzovaný saturační kal s teoretickým úbytkem pro čistý uhličitan vápenatý, zjistíme, že vzorek saturačního kalu obsahuje 60,8 % uhličitanu vápenatého, tzn. 66,4 % suš. Tento naměřený údaj se velmi dobře shoduje s očekávanou hodnotou.

Závěr

Termogravimetrická metoda umožnila snadno a rychle stanovit obsah uhličitanu vápenatého v saturačním kalu. Doporučujeme ji používat k tomuto stanovení i v ostatních výše uvedených cukrovarských meziproduktech a produktech.

Souhrn

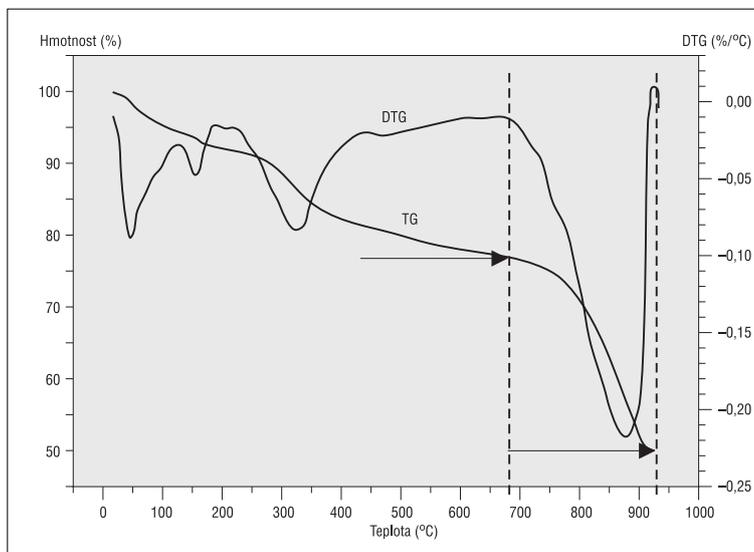
Termogravimetrická metoda umožňuje snadné stanovení obsahu uhličitanu vápenatého v látkách, které se vyskytují v cukrovarnické technologii – ve vápenci, v saturačním kalu, v inkrustacích (v zahříváčích, na odparce) a při odsiřování kouřových plynů.

Klíčová slova: termická analýza, termogravimetrie, uhličitan vápenatý, vápenec, saturační kal, inkrustace, odsiřování.

Literatura

1. ŠÁRKA E.: Saturační kal – možnosti použití a vlastnosti. *Listy cukrov. řepář.*, 124, 2008 (12), s. 349–357.
2. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek.
3. SCHIWECK H.: kap. 11.3.4 Scale formation and removal In VAN DER POEL P. W., SCHIWECK H., SCHWARTZ T.: *Sugar Technology. Beet and Cane Sugar Manufacture*. Verlag Dr. Albert Bartens KG, Berlin, 1998, 1120 s., ISBN 3-87040-065-X.
4. DOLIGNIER J. C., MARTIN G.: High-temperature flue-gas desulfurization by injection of carbonatation lime. *Zuckerind.*, 122, 1997 (12), s. 927–933.
5. FRIML M., TICHÁ B.: *Laboratorní kontrola cukrovarnické výroby*. Díl B. Speciální metody. VÚPP-STIPP, Praha 1988, 207 s.
6. PRICE D. M. ET AL.: New adventures in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 2000 (3), s. 723–733.
7. KOTEK J., KRULIŠ Z., ŠÁRKA E.: Využití saturačních kalů z cukrovarnického průmyslu pro výrobu polymerních kompozitů. *Listy cukrov. řepář.*, 123, 2007 (5/6), s. 185–187.

Obr. 1. Termogravimetrická křivka saturačního kalu z cukrovaru České Meziříčí



Šárka E., Ederová J., Bubník Z.: Thermogravimetry of calcium carbonate determination in sugar technology materials

Thermogravimetry enables easy determination of calcium carbonate in materials occurred in sugar technology: in limestone, in carbonation lime, in scales on heater and evaporator surfaces and for flue-gas desulfurization.

Key words: thermal analysis, thermogravimetry, calcium carbonate, limestone, carbonation lime, scales, desulfurization.

Kontaktní adresa – Contact address:

Ing. Evžen Šárka, CSc., Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Ústav chemie a technologie sacharidů, Technická 5, 166 28 Praha 6 Dejvice, Česká republika, e-mail: evzen.sarka@vscht.cz