

Krystalické modifikace uhličitanu vápenatého, jeho vznik při epuraci, velikosti agregátů a jejich dopady na čištění šťáv

CALCIUM CARBONATE – POLYMORPHISM, ORIGIN IN JUICE PURIFICATION, SIZES OF AGGREGATES, AND THEIR CONSEQUENCES

Evžen Šárka, Zdeněk Bubník, Pavel Kadlec, Vladimír Pour – VŠCHT Praha, Ústav sacharidů a cereálií

Polymorfie uhličitanu vápenatého

Polymorfie uhličitanu vápenatého vyjadřuje jeho schopnost krystalovat ve více krystalových strukturách. Základními polymorfy jsou kalcit, aragonit a vaterit. Dalšími formami jsou hydráty jako monohydrokalcit, ikait-hexahydrát uhličitanu vápenatého (1), hydrát aragonitu a vateritu (2), nebo amorfni CaCO_3 .

Vznik polymorfu ve vodném prostředí je ovlivněn přítomnými ionty, které tak mohou stabilizovat vytvoření nestabilních modifikací. Již vytvořené krystaly CaCO_3 se mohou dále transformovat na termodynamicky nejstabilnější kalcit.

TAI A CHEN (3) prezentovali snímky kalcitu pořízené skenovací elektronovou mikroskopií – jednak jako klencové útvary s „nálevkou“ (vzniklé srážením při vysokém přesycení; $\text{pH} = 11,0$; $t = 24\text{ }^\circ\text{C}$; přidavek pyrofosforečnanu), jednak méně obvyklou formu – protáhlé krystaly připomínající ragbyový míč (vznikají při vysoké teplotě a vysokém přesycení; $\text{pH} = 11,5$; $t = 58\text{ }^\circ\text{C}$). Podobné formy lze nalézt i u saturačního kalu (obr. 1.), agregáty jsou však charakteristické vysokou mírou srostlic. Podle KANTIRANISE (4) se sraženina uhličitanu vápenatého ve formě saturačního kalu vyskytuje výhradně v podobě kalcitu.

Pokud jde o aragonit, je srážen z vodných roztoků, např. pokud jsou přítomny hořečnaté ionty (5). TAI A CHEN (3) zveřejnili zajímavé mikrofotografie aragonitu ve tvaru „dvojčatových

růžiček“ (se symetrií připomínající činku, $\text{pH} 10,7$; $t = 24\text{ }^\circ\text{C}$). Pokud se však teplota krystalizace zvýší nad $58\text{ }^\circ\text{C}$, vzniká sraženina s jehlovitými krystaly. Podobné jehlicovité útvary jsme našli v saturačním kalu připraveném v laboratoři ze zmrazené surové šťávy (čistota 86,6 %) (6).

Instrumentální metody stanovení krystalické modifikace CaCO_3 a chemického složení sraženiny

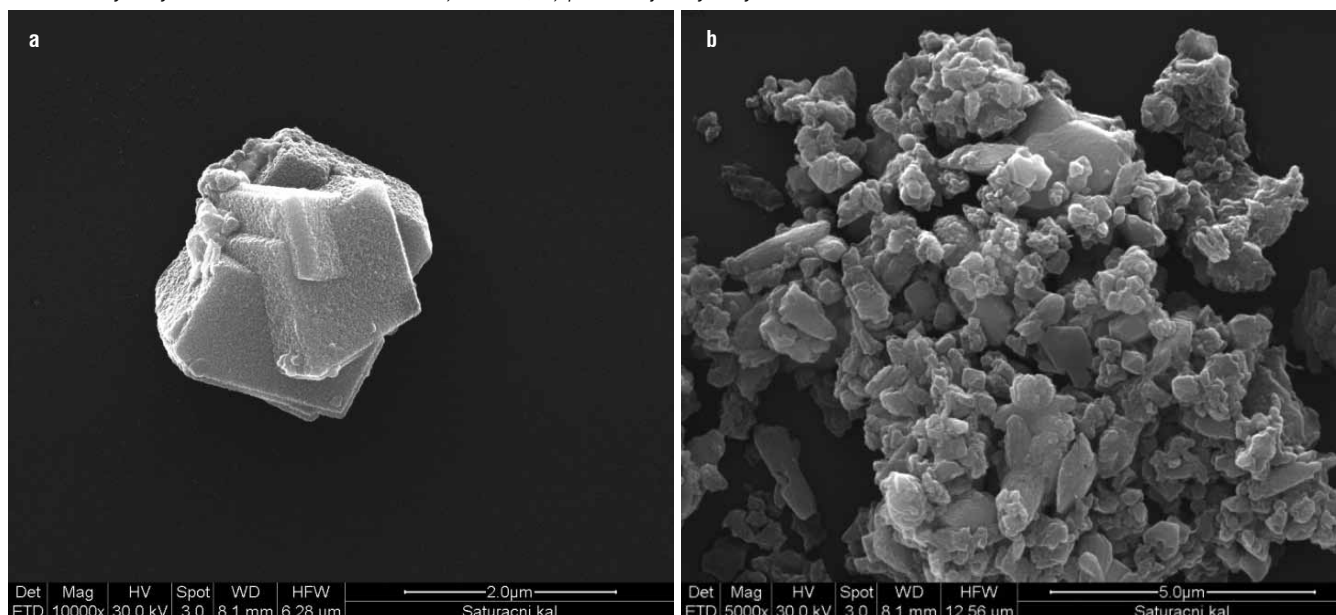
Rentgenová difraktometrie

Rentgenová difraktometrie poskytuje krystalografická data k určení přítomných polymorfů CaCO_3 a dalších krystalických látek v libovolném úseku cukrovarnické technologie (obr. 2.).

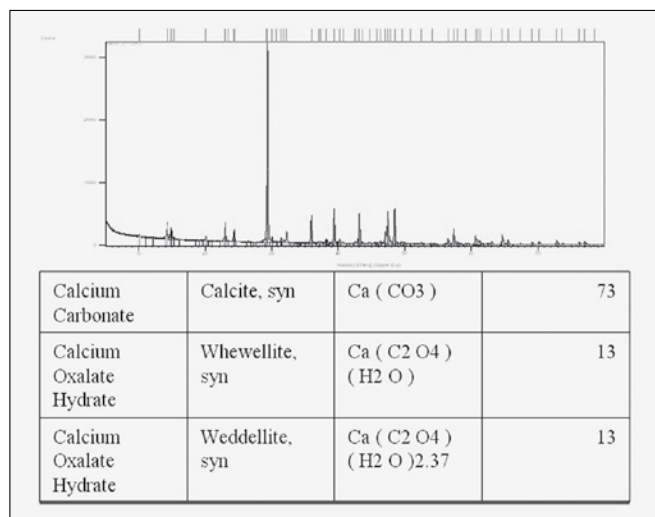
Termogravimetrie

Teplný rozklad CaCO_3 popisuje poslední část TG křivky v teplotním rozmezí $670\text{--}920\text{ }^\circ\text{C}$. Pokud bychom analyzovali čistý CaCO_3 , hmotnostní úbytek činí 44 %. Obsah CaCO_3 ve směsi s dalšími příměsemi je úměrný hmotnostnímu úbytku v této teplotní oblasti (7). KIRBOGA A ÖMER (8) použili tuto metodu při analýze uhličitanu vápenatého v přítomnosti biopolymeru.

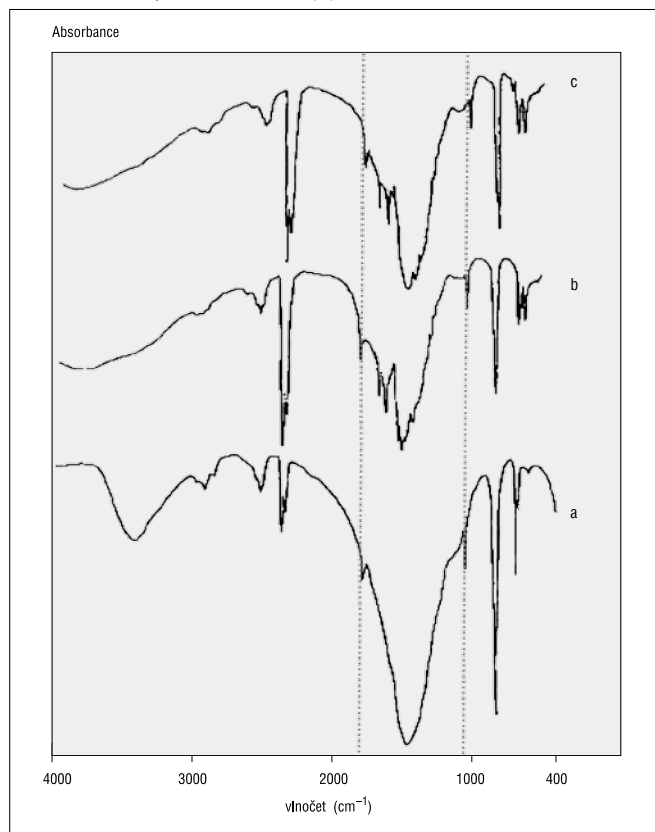
Obr. 1. Krystaly kalcitu v saturačním kalu a) klencec, b) protáhlejší krystaly v klencové soustavě



Obr. 2. Rentgenový difraktogram inkrustace v klérovém filtru



Obr. 3. FT-IR spektra aragonitu vykrystalovaného na (a) kalcitu, (b) aragonitu a (c) vateritu v modelově připravené mořské vodě; pH 8,50; 25 °C (9)



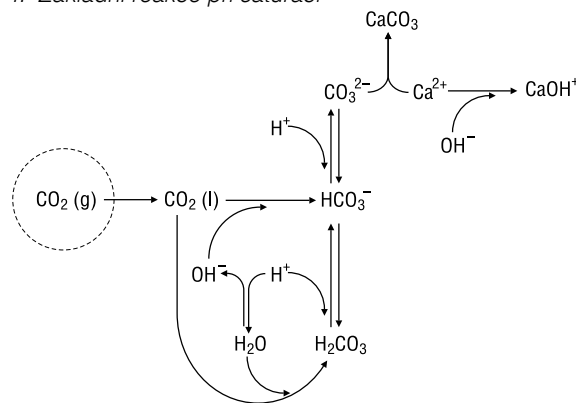
FT-IR spektroskopie

SABBIDES A KOUTSOUKOS (9) využili charakteristické pásy aragonitu při 1785 a 1080 cm⁻¹ ke kvantitativnímu stanovení aragonitu v přítomnosti kalcitu a vateritu (obr. 3.).

Ramanova spektroskopie

BEHRENS ET AL. (10) využili Ramanova spektra k vyhodnocení jednotlivých modifikací, ale podle MUGNAIOLI ET AL. (11) tato

Obr. 4. Základní reakce při saturaci



spektra poskytují diskutabilní informaci, protože vaterit bývá kontaminován ostatními polymorfy CaCO₃.

Tvorba CaCO₃ při kontinuální saturaci

Srážecí jevy (obr. 4.) jsou ovlivněny rovnovážnými vztahy, které zahrnují skutečnost, že v koncentrovanějších roztocích jsou pozorovány odchylky od ideálního chování, tedy aktivity a koncentrace se nerovnají, a tak nezbyvá než zavést aktivitní koeficienty:

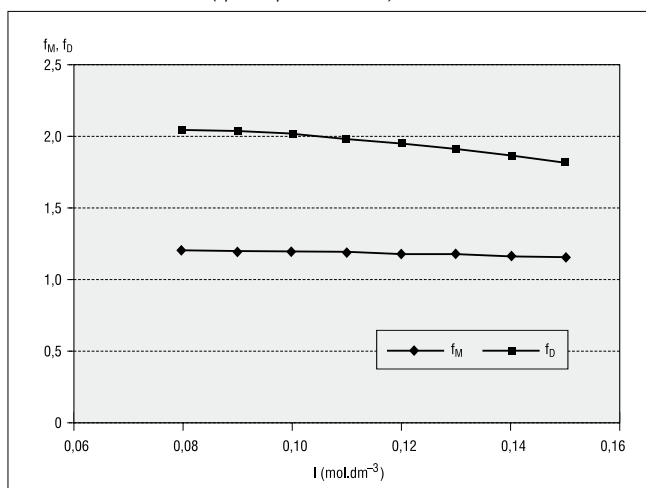
$$K_I = \frac{c_{H^+} \cdot c_{HCO_3^-}}{c_{H_2CO_3}} \cdot f_M^2 \tag{1}$$

$$K_{II} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{CO_3^{2-}}}{c_{HCO_3^-}} \cdot f_D \tag{2}$$

$$S_{CaCO_3} = c_{Ca^{2+}} \cdot c_{CO_3^{2-}} \cdot f_D^2 \tag{3}$$

kde K_I je rovnovážná konstanta disociace kyseliny uhličitě do 1. stupně, K_{II} rovnovážná konstanta H₂CO₃ do 2. stupně, S_{CaCO_3} součin rozpustnosti, f_M a f_D aktivitní koeficienty jednomocných a dvojmocných iontů. Tyto aktivní koeficienty závisí na iontové síle roztoku (obr. 5.).

Obr. 5. Závislost aktivitních koeficientů jednomocných a dvojmocných iontů na iontové síle roztoku v podmínkách 1. saturace (při teplotě 85 °C)



Pro teplotu 85 °C a obvyklé podmínky při saturaci $f_D \approx 2$; tedy $f_D^2 \approx 4$; je S_{CaCO_3} (rozpuštěnost) 4× menší v porovnání s řídkými (ideálními) roztoky. Přesycení tak bude zřejmě 4× vyšší.

Velikost jednotlivých krystalů a jejich agregátů, možnosti jejího ovlivnění

Měrný povrch je definován:

$$s_{sp} = \Sigma s_i / m \quad (4),$$

kde Σs_i je celkový povrch sraženiny, m její hmotnost. Zjednodušeně pro kulové částice platí:

$$s_{sp} = \frac{\pi d_s^2}{\rho_s \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_s^3} = \frac{6}{\rho_s \cdot d_s} \quad (5),$$

lze tedy ze změřeného povrchu určit průměrnou velikost (ekvivalentní průměr) částice (tab. I.).

Měrný povrch úzce souvisí s adsorpční schopností sraženiny uhličitanu vápenatého, i když na druhé straně je potřeba brát v úvahu i existenci inkluze necukrů mezi krystaly.

Velikost jednotlivých krystalů je převážně v rozmezí 0,2 μm až 0,5 μm, což plně koresponduje s obr. 1b.

Pro hrubé přiblížení počtu částic v průměrném agregátu o velikosti $D = 25 \mu\text{m}$ (o objemu: $V_{agg} = \pi D^3/6 = \pi \cdot 25^3/6 = 8181 \mu\text{m}^3$) budeme předpokládat dvě varianty:

- a) částice kulového tvaru o průměru 0,3 μm,
- b) částice obecného elipsoidu o stejném povrchu.

Výsledky výpočtu shrnuje tab. II., čili počet částic v průměrném agregátu saturačního kalu lze odhadnout na přibližně 0,5 mil. krystalů.

Velikost agregátů saturační sraženiny obsahujících malé krystaly významně ovlivňuje sedimentační a filtrační vlastnosti částic kalu. Aby bylo dosaženo nejlepších parametrů, je potřeba věnovat pozornost zvláště pečlivě provedenému progresivnímu předčeření.

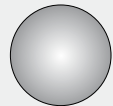
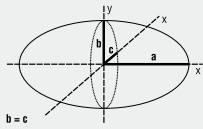
Progresivní předčeření

Postupné zvyšování alkality při předčeření při malé dávce vápna vstoupilo do cukrovarnické technologie jako tzv. progresivní předčeření Dědek-Vašátko. Postupný nárůst alkality

Tab. I. Měrný povrch a velikost částic saturačního kalu (12)

Autor	Měrný povrch (m ² .kg ⁻¹)	Velikost krystalů (mm)
WEICHERT	5 800	0,5
ŠÁRKA (saturační kal připravený v laboratoři)	7 100–13 600	0,2–0,4
SMELÍK (rekalcinovaný saturační kal)	5 700 ± 300	0,5

Tab. II. Výpočet počtu částic v průměrném agregátu saturačního kalu

Tvar	Objem jednoho krystalu	Počet částic = 8181/V _{kryst}
	$V_{1\text{kryst}} = \pi d^3/6 = \pi \cdot 0,3^3/6 = 0,0141 \text{ mm}^3$	600 000
	$V_{1\text{kryst}} = 4/3(\pi c^2 a) = 4,2 \times 0,112 \times 0,4 = 0,020 \text{ mm}^3$	400 000

i nastavení alkalitního gradientu zajišťuje optimální koagulaci a srážení proteinů, pektinů a nerozpustných solí anorganických a organických kyselin.

Horké předčeření

Vysoká teplota předčeření umožňuje dosáhnout vysoké sedimentační rychlosti sraženiny 1. saturované šťávy, zamezuje pění šťávy, ale barva lehké šťávy může být zhoršena.

Recirkulace 1. saturované šťávy do předčeřiče

Jde dnes již o klasickou metodu ke zvýšení velikosti agregátů.

Optimální alkalita (pH) 1. saturace

Nedosaturovaná šťáva může působit potíže při filtraci a sedimentaci 1. saturované šťávy.

Tab. III. Velikost částic saturačního kalu v některých místech epurace

Částice kalu v	Cukrovar	Ekvivalentní průměr (μm) při podílu objemu částic (%)		
		25	50	75
1. saturované šťávě	A	29,9	22,6	16,2
zahuštěném podílu 1. saturované šťávy s přidavkem flokulantu	A	106,2	82,2	52,9
1. saturované šťávě	B	35,7	27,6	18,2
zahuštěném podílu 1. saturované šťávy s přidavkem flokulantu po zahušťovacích filtrech	B	29,9	20,6	13,0

Dostatečný přídavek vápna

Vyšší přídavek vápna zajišťuje nejen vyšší adsorpci necukrů, a tak dosažení vyšší čistoty lehké šťávy, ale pozitivně ovlivňuje i velikost agregátů, a tedy i filtrovatelnost 1. saturované šťávy.

Přídavek flokulantů

Dávkování flokulačních činidel zvyšuje velikost agregátů 3,2–3,5× (tab. III.).

Přídavek sráženého uhličitanu vápenatého (PCC) do 2. saturace

Velké problémy při filtraci 2. saturované šťávy způsobují částice menší než 5 μm, které vznikají při zpracování řepy zhoršené kvality, jejich velikost lze pozitivně ovlivnit dávkováním PCC (13).

Další metody ke zlepšení práce na epuraci při zpracování alterované řepy prezentovali ŠÁRKA, BUBNÍK A KADLEC (14).

Obecně by měly být eliminovány všechny možné zdroje poškození částic jako kupř.:

- rozpouštění částic v první a poslední komoře předčeříče,
- chemické a mechanické změny při vlastní saturaci,
- mechanické poškození před filtrací na kalolisech, např. na zahušťovacích filtrech (viz tab. II.),
- mechanické a chemické poškození sráženy působením vody (při metodě MZ).

Souhrn

Vznik polymorfů ve vodném prostředí je ovlivněn podmínkami krystalizace, přičemž již vytvořené krystaly CaCO₃ se mohou dále transformovat na termodynamicky nejvíce stabilní kalcit. V článku jsou porovnávány tvary krystalů, které byly nalezeny v saturačním kalu, s podobnými tvary získanými srážením CaCO₃ bez přítomnosti sacharosy.

K identifikaci jednotlivých polymorfů od sebe či od dalších krystalických látek lze využít např. rentgenovou difrakometrii, termogravimetrii, infračervenou či Ramanovu spektrometrii.

Je popsán mechanismus vzniku uhličitanu vápenatého v saturaci a diskutován vliv iontové síly na přesytení roztoku uhličitanu vápenatého. Je charakterizován měrný povrch uhličitanu vápenatého ve sráženině saturačního kalu a odhadnut počet krystalů o velikosti asi 0,3 μm v průměrné sedimentující částici.

Závěr článku je věnován vlivům na velikost částic saturačního kalu při epuraci, která souvisí se sedimentovatelností a filtrovatelností saturovaných šťáv.

Klíčová slova: uhličitan vápenatý, saturační kal, kalcit, aragonit, vaterit, mechanismus saturace, iontová síla, aktivní koeficienty, přesytení CaCO₃, velikost částic saturačního kalu.

Literatura

1. SHAIKH, A. M.: A new crystal-growth form of vaterite, CaCO₃. *J. Appl. Crystallogr.*, 23, 1990 (4), s. 263–265.
2. DE LEEUW, N.; PARKER, S. C.: Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: an atomistic approach. *J. Phys. Chem. B*, 102, 1998 (16), s. 2914–2922.
3. TAI, C. Y.; CHEN, F.-B.: Polymorphism of CaCO₃, precipitated in a constant-composition environment. *AIChE J.*, 44, 1998 (8), s. 1790–1798.

4. KANTIRANIS, N.: Re-cycling of sugar-ash: a raw feed material for rotary kilns. *Waste Management*, 24, 2004 (10), s. 999–1004.
5. DE GROOT, K.; DUYSIS, E. M.: Crystal form of precipitated calcium carbonate as influenced by adsorbed magnesium ions. *Nature*, 212, 1966 (5058), s. 183–184.
6. ŠÁRKA, E.: Activation of carbonation slurry concentrate: A method of saving limestone. *Zuckerind.*, 124, 1999 (5), s. 406–410.
7. ŠÁRKA, E.; EDEROVÁ, J.; BUBNÍK, Z.: Termogravimetrická metoda stanovení obsahu uhličitanu vápenatého v cukrovarnických látkách. *Listy cukrov. řepář.*, 125, 2009 (7–8), s. 230–231.
8. KIRBOGA, S.; ÖNER, M.: Application of experimental design for the precipitation of calcium carbonate in the presence of biopolymer. *Powder Technol.*, 249, 2013, s. 95–104.
9. SABBIDES, T. G.; KOUTSOUKOS, P. G.: The crystallization of calcium carbonate in artificial seawater – role of the substrate. *J. Crystal Growth*, 133, 1993 (1–2), s. 13–22.
10. BEHRENS, G. ET AL.: Raman spectra of vateritic calcium carbonate. *Spectroscopy Letters: Int. J. Rapid Comm.*, 28, 1995 (6), s. 983–995.
11. MUGNAIOLI, E. ET AL.: Ab initio structure determination of vaterite by automated electron diffraction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 2012 (28), s. 7041–7045.
12. ŠÁRKA, E. ET AL.: Application possibilities and properties of carbonation lime. In *IESST Proceedings 2009*, Rotterdam, 2009.
13. HEIN, W.; BAUER, H.; EMERSTORFER, F.: Processing of long-stored sugar beet. *Zuckerind.*, 137, 2012 (1), s. 25–32.
14. ŠÁRKA, E.; BUBNÍK, Z.; KADLEC, P.: Experience of Czech sugar factories with prolonged campaigns. In *2ESST Proceedings 2011*, Bratislava, 2011.

Šárka E., Bubník Z., Kadlec P., Pour V.: Calcium Carbonate – Polymorphism, Origin in Juice Purification, Sizes of Aggregates, and Their Consequences

The formation of a polymorph in aqueous media is influenced by conditions of crystallization although once formed polymorphs of CaCO₃ may transform to the most thermodynamically stable calcite. The article compares the shapes of crystals found in carbonation sludge with similar shapes obtained by precipitation of CaCO₃ in the absence of sucrose.

To identify the various polymorphs from each other or from other crystalline substances, it is possible to use X-ray diffraction, thermogravimetry, infrared and Raman spectroscopies.

The mechanism of calcium carbonate formation in the carbonation is described and it is discussed the influence of ionic strength on the supersaturation of the dissolved calcium carbonate is discussed. Specific surface area of carbonation sludge precipitate is characterized and the number of crystals of about 0.3 μm in an averaged settling particle is estimated.

The final part of the article deals with influences on particle size of the carbonation sludge during juice purification, which are linked with the filtration and sedimentation rates of carbonation juices.

Key words: calcium carbonate, carbonation sludge, calcite, aragonite, vaterite, carbonation mechanism, ionic strength, activity coefficients, CaCO₃ supersaturation, particle size of carbonation sludge.

Kontaktní adresa – Contact address:

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