

# Saturační kal – možnosti použití a vlastnosti

APPLICATION POSSIBILITIES AND PROPERTIES OF CARBONATION LIME

Evžen Šárka – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Saturační kal je vedlejším (odpadním) produktem cukrovarnické technologie. Odděluje se při filtraci 1. saturované šťavy, následně se v průběhu filtračního cyklu vyslází vodou, aby se obsah cukru v kalu snížil na požadovanou hodnotu. Filtrační koláč v sobě obsahuje kromě sraženého uhlíčitanu vápenatého další vysrážené nebo koagulované necukry surové šťavy např. vysokomolekulární koloidní látky nebo na druhé straně nízkomolekulární vápenaté soli. Sušina kalu závisí na použitém filtračním zařízení, u dnes používaných mechanizovaných kalolísů bývá 65–70 %.

## Formy úpravy saturačního kalu

Saturační kal lze dále využívat a dodávat buď v původní podobě, nebo je účelné jej vhodným způsobem upravit. V úvahu připadají např. tyto možné modifikace:

- naředění vodou za vzniku suspenze,
- třídění této suspenze podle velikosti částic např. pomocí hydrocyklonů,
- sušení,
- kalcinace,
- granulace,
- smíchání s dalšími látkami.

Při kalcinaci, která probíhá při teplotě minim. 600–700 °C, jsou plně rozloženy organické látky (1).

## Používané i navrhované využití saturačního kalu

### Využití jako hnojivo a podobné možnosti uplatnění

Velké objemy a složení saturačního kalu předurčují jeho využití jako hnojivo. Aby však bylo umožněno toto uplatnění, je saturační kal klasifikován nikoli jako odpad, nýbrž jako produkt cukrovarnické technologie. Jeho obchodní název se liší podle země původu – např. v Německu a Rakousku se používá Carbocalc, ve Velké Británii Limex, v České republice šáma.

Pokud se k tomuto účelu v některých státech využívá kal z rotačních vakuových filtrů o sušině asi 55 %, naředí se, a pak je z cisteren rozstříkovan po poli. Kal o sušině 70 % se rozmetává po poli bez předchozí úpravy.

Hlavním účinkem saturačního kalu je zlepšení struktury půdy a snížení její kyselosti, což zlepšuje aktivní život organismů v půdě. Uvádí se, že např. dávka saturačního kalu 10 t.ha<sup>-1</sup> o sušině 70 % zvýší pH půdy z 6,0 na 6,5–7,0 (2). Kromě vápníku dodává saturační kal do půdy i další potřebné živiny, jako dusík, fosfor a draslík. Doplňování těchto prvků je pro správný

vývoj zemědělských plodin nezbytné. Např. podle FECENKA A LOŽKA (3) 1 t řepy (součet hmoty bulvy a chrástu) odčerpá z půdy 5 kg N, 0,7 kg P, 1,0 kg Mg a 1,3 kg Ca. Klíčovým faktorem výživy řepy je dusík, který ovlivňuje výnos a kvalitu produkce, fosfor se účastní přeměny sluneční energie na sacharosu, draslík mj. pomáhá v regulaci vodního režimu rostliny (4).

Síra jako důležitá složka saturačního kalu nebývá příliš zdůrazňována, přestože má srovnatelný obsah v kalu jako kupř. dusík nebo draslík. Snížení imisí síry v poslední době má za důsledek pokles obsahu síry přístupné pro rostliny v půdě; spady síry asi 5–7 kg.ha<sup>-1</sup> (podle ČHMÚ v roce 1999) jsou již nižší, než požaduje většina plodin pro optimální růst, výnos a kvalitu (5).

Kromě využití kalu jako hnojiva v zemědělské velkovýrobě lze uvést tyto další pěstitelské aplikace:

- Využití kalu jako hnojiva pro zahrádkáře. HAVLOVÁ (6) navrhla zvýšení sušiny saturačního kalu smísením s prachem páleného vápna. Zařízení zahrnovalo kulový mlýn, hnětač, kalandr (vícechodý válcový mlýn) a baličku.
- Využití saturačního kalu k rekultivaci vytěžené půdy na skládce elektrárny. Bylo uplatněno na skládce elektrárny Hodonín, kde úseky úložiště popílku byly proloženy vrstvami saturačního kalu a následně osázeny ovocnými dřevinami (7).
- Přídavek do kompostů. Např. firma Ricoter Erdaufbereitung AG zpracovává tímto způsobem pevné odpady cukrovaru včetně saturačního kalu z obou švýcarských cukrovarů (8, 9). SANCHEZ ET AL. (10) doporučují používat saturační kal pro urychlené kompostování kávové vlákniny.
- Součást vermikompostů, ve kterých dochází k přeměně organické hmoty na částečně humifikované organické hnojivo za přispění dešťovek (11).

Dosud existují ve světě lokality, kde se pěstitelské využití saturačního kalu dosud neujalo, souvisí to mj. i s nedostatečným strojním vybavením zemědělských farem. V těchto zemích by další využití kalu mohlo mít ekonomický význam pro rozvoj oblasti. Vzhledem k současnému poklesu kapacit na výrobu cukru v rámci EU o více než čtvrtinu od října 2007 (12), a tím i poklesu produkce saturačního kalu v Evropě, by v okolních zemích mohlo být zajímavé i kal sušit a exportovat do Evropy např. prostřednictvím existujících cukrovarských společností EU.

Kromě toho existuje možnost i dalšího využití saturačního kalu. Tomuto využití zatím brání několik faktorů jako:

- nižší produkce kalu, daná již uvedeným snižováním kapacit výroby cukru,
- velká disproporce mezi poměrně nízkou kapacitou závodů, které by mohly využívat saturační kal k průmyslovým účelům, v porovnání s vysokými kapacitami zpracování řepy 10 000–20 000 t.d<sup>-1</sup> ř. moderních evropských závodů.

Tab. 1. Bilanční propoččet podílu  $\text{CaCO}_3$  v saturačním kalu v ČR; historické porovnání, poslední údaje vycházejí z údajů Geblera (34)

Veličina	Jednotka	Začátek 90. let	2007 průměr	2007 nejlepší
přídavek CaO	% ř.	1,80	1,10	0,72
odpovídá $\text{CaCO}_3$	% ř.	3,21	1,96	1,29
CaO/Nc		0,85	0,65	0,65
Nc	% ř.	2,12	1,69	1,11
epurace odstraní	% ř.	0,64	0,51	0,33
ztráty cukru	% ř.	0,08	0,08	0,08
sušina kalu celkem	% ř.	3,93	2,55	1,70
$\text{CaCO}_3$ /sušina	%	81,79	76,96	75,71
$\text{CaCO}_3$ /kal	%	53,16	50,03	49,21

Nc – necukry, v bilanci se předpokládá epurační efekt 30 %.

Na druhé straně tato diverzifikace využití by se pravděpodobně příznivě odrazila na zvýšení efektivity produkce výroby cukru:

- neboť saturační kal by se stal dalším cenným produktem cukrovaru,
- zvýšením jeho ceny vzhledem k narůstající poptávce.

#### Využití saturačního kalu jako plniva

V posledních dvaceti letech bylo navrženo několik možností využití saturačního kalu jako plniva.

První zkoušky se týkaly využití v průmyslu plastu a kaučuku, kde se karbonátová plniva široce využívají. SMELÍK ET AL. (1) navrhli k tomuto účelu využívat upravený karbonizovaný saturační kal. Výhodou karbonizace kalu je odstranění organických necukrů, nevýhodou je ovšem vysoká energetická náročnost tohoto řešení.

Obr. 1. Cyklony na separaci částic saturačního kalu



KOTEK ET AL. (13) vyzkoušeli použití pouze vysušeného saturačního kalu do kompozitů vysokohustotního polyetylenu a recyklátu obsahujícího nízkohustotní polyetylén, na řešení byla podána přihláška vynálezu (14). Mechanické vlastnosti kompozitu byly srovnatelné s kompozity obsahujícími mikromletý vápenec. Podobně BOUAISSA ET AL. (15) se zabývali reologickými vlastnostmi polypropylénu plněného saturačním kalem.

VACCARI ET AL. (16) provedli zkoušku výroby papíru s 16% přídavkem saturačního kalu, kde velikost částic upravili pod 20  $\mu\text{m}$ . Tento postup byl VACCARIM (17) patentován. Kromě diskutabilní barevnosti papíru či lepenky by mohl nastat problém s obsahem organických látek z kalu, s důsledkem postupného zvyšování těchto látek v uzavřeném okruhu vodního hospodářství papírenského závodu a s rizikem vzniku nadměrné mikrobiální kontaminace (18).

Další možností aplikace kalu, kterou se zabýváme na našem pracovišti a bude jí věnováno samostatné sdělení, je využití jako plniva v lepidlech.

#### Další možnosti využití saturačního kalu

Cukrovarníci z pochopitelných důvodů uvažovali o využití tohoto odpadního produktu přímo v cukrovaru. Jednou takovou aplikací byl vynález VK-křída, kdy se promytý a vysušený kal použil k ochraně skladované cukrovky (19). Samostatnou kapitolou možného využití tvoří opakované využití saturačního kalu pro výrobu vápna v cukrovaru, které přichází v úvahu zvláště v oblastech s nedostatečným množstvím vápence (20, 32). Tato aplikace má však svá omezení vlivem možného zkontrolování některých necukrů v technologii při recirkulaci CaO. Další nevýhodou je 2–3× vyšší energetická náročnost výroby vápna (32), daná především spotřebou tepla k odpaření obsažené vody, spalná tepla přítomných organických látek nejsou ke kompenzaci postačující.

Kalcinace se může provádět buď v rotační peci nebo v klasické vápence, kde je kal napřed smíchán s jílem na briкеты (21).

Vrátíme-li se k zemědělským aplikacím, saturační kal byl některými autory doporučen jako přísada do krmných směsí, kde doplňuje především chybějící vápník pro výživu zvířat (lze jím nahradit mletý vápenec), je uváděna řada příznivých nutričních i ekonomických dopadů (22, 23). Je potřeba však brát v úvahu existující legislativu (24, 25).

Zajímavé jsou rovněž stavební a solidifikační aplikace. K prvním z nich patří využití při výrobě cementu, možnost výroby tvárnice apod. BLEEKER ET AL. (26) využili saturační kal při solidifikaci těžkých kovů z odpadů ze zlatých dolů. Při těchto způsobech použití je zvláště třeba věnovat pozornost obsahu cukru který zpomaluje tuhnutí betonu.

Podobnou ekologickou možností je využití saturačního kalu k zachycování těžkých kovů v průmyslových odpadních vodách, kde může být alternativou obvyklého hydroxidového srážecího procesu. Na druhé straně organické látky mohou podobně jako při aplikaci v papírenském průmyslu následně komplikovat čištění odpadních vod zvýšením CHSK (27).

Jiným využitím v oblasti životního prostředí je využití saturačního kalu k odlučování oxidu siřičitého ze spalin kotlů spalujících pevná či kapalná paliva (28).

Spíše z historického hlediska lze uvést využití saturačního kalu jako neutralizačního činidla při výrobě kyseliny mléčné, kde se používal k neutralizaci vznikající kyseliny (29).

## Složení saturačního kalu

Pro využití kalu jako hnojiva postačuje podle požadavku UKZUS splnit pouze dvě kritéria: neutralizační hodnotu ve vysušeném vzorku stanovenou podle ČSN EN 12 945 (min. 35 % CaO) a vlhkost (max. 42 %), tedy sušinu nad 58 % (při použití kalolisů splněno). Kromě toho je potřeba respektovat množství těžkých kovů (viz dále).

Chemické složení kalu nabývá mnohem většího významu při průmyslových aplikacích. Nejprve se zaměříme na hlavní složku saturačního kalu – uhličitán vápenatý. Ten se v přírodě sice vyskytuje v několika modifikacích, pokles alkality v průběhu 1. saturace však způsobuje rychlý přechod z nestabilních modifikací vateritu a aragonitu na kalcit (30).

Tab. I., kde je bilančně vypočten obsah  $\text{CaCO}_3$  (přesněji  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ) v kalu, uvádí, že kal obsahuje v současnosti asi 50 %  $\text{CaCO}_3$ , dříve byl téměř 60 %. Tento údaj vychází ze stechiometrického výpočtu, že všechno vápno v konečné fázi vystupuje z cukrovaru jako uhličitán. Ve skutečnosti je tato hodnota ještě nižší, je třeba odečíst vápenaté soli organických kyselin (těch je podle SCHWECKA (31) v kalu asi 3,5 %) a fosforečnanů a síranů (asi 3 %). *Tedy ve skutečnosti bude při současných nízkých přídávcích vápna v kalu přibližně 43 %  $\text{CaCO}_3$  (přesněji  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ).* Pro některé aplikace by proto bylo vhodné používat oddělený kal z 2. saturace, kde je obsah  $\text{CaCO}_3$  výrazně vyšší.

Složení ostatních látek sušiny závisí především na obsahu jednotlivých extrahovatelných necukrů řepy a typu použitého vápna, resp. vápence, tj. poměru vápníku a hořčíku (32). Porovnání údajů různých autorů, týkajících se obsahu hlavních složek kalu, kromě uhličitánu vápenatého, s hodnotami zjištěnými v poslední době v České republice, je obsahem tab. II. Je z ní zřejmé, že progresivní snižování přídávku vápna má za následek zvýšení obsahu organických látek, celkového dusíku, fosforu a síry. Zjištěný obsah draslíku v kalu je v současnosti v ČR poněkud nižší, než uvádějí zahraniční a dřívější zdroje, což může být dáno kvalitním vyslazením.

Hodnoty obsahu sodíku, bóru a železa jsou udávány poměrně vzácně, byly nalezeny pouze v 1–2 literárních zdrojích. Složení sušeného a kalcinovaného kalu publikovali SCHWECK ET AL. (33).

Obsah těžkých kovů v saturačním kalu je minimální, jak uvádí literární prameny (tab. III.).

### Fyzikálně-chemické vlastnosti saturačního kalu a jeho suspenzí

#### Velikost částic saturačního kalu a její rozdělení

Rozdělení velikosti částic a možnostem jejího ovlivnění bylo věnováno naše poslední sdělení, věnované této problematice (35). Tab. IV. shrnuje již jen aktualizované průměrné hodnoty veli-

Tab. II. Složení vybraných složek (prvků) saturačního kalu

Složka (prvek)	Obsah v saturačním kalu (g.kg <sup>-1</sup> )					
	(31) 1976	(29) 1980*	(37) 1998	MADSEN (32) 1998	(27) 2002*	ČR 2006–07
Organické látky	186,9	75–130	–	průměr 100; 80–180	92	137–173
Celkový N	4,5**	2,5	2–4	průměr 4; 3–6		6
P	4,4	4,1	3,5–5,2	průměr 4; 2,5–8		2,7–5,6
K	–	2,2	–	průměr 1; 0,2–1,7	0,8	0,4–0,7
Mg	32,7	8–15	12–24	průměr 6; 3–13		5,7–7,8
S	5,2	–	–	2,5		–
Na	–	–	–	1	0,9	–
B	–	–	–	0,9		–
Fe	–	–	–	–	0,2	–

\* přepočteno na sušinu 70 %; \*\* pouze bílkovinný dusík

kosti částic (tzv. medián), stanovené pomocí image analysis. Doplněny sem byly naměřené nižší hodnoty velikosti částic 1. saturevané šťávy a dosud nepublikovaná velikost částic 2. saturevané šťávy, která byla snad překvapivě zjištěna větší, než u částic 1. saturevané šťávy. Je to však ve shodě s měřením BURROUGHSE

Obr. 2. Dekantéry v cukrovaru Dobruška (horní fotografie) a Opava (dolní)



Tab. III. Těžké kovy v saturačním kalu

Těžký kov	Obsah kovu v saturačním kalu (mg.kg <sup>-1</sup> )		
	BUDIG 1984 (32)	Novější data ČR 2006–2007	Požadované hodnoty ÚKZÚZ*
Cu	17	12–17	–
Zn	33	32–40	–
Cr	6	6–10	35
Ni	17	2–7	–
Pb	<2	<6,5	21
Cd	<0,2	<0,4	1,0
As	–	0,7–1,4	7
Hg	–	0,02–0,05	0,35

\* přepočteno na sušinu 70 %

A WONESE (36), kteří k měření velikosti částic 2. saturace použili laserový analyzátor, přičemž zjistili obvyklou průměrnou velikost částic 21–37 μm. Ke vzniku malých částic kalu po 2. saturaci dochází při zpracování alterované řepy, pravděpodobně vlivem vyšší viskozity.

Kumulativní distribuční křivku, ilustrující změnu velikosti částic po sušení na bubnové zemědělské sušárně BS-6, ukazuje obr. 3. Je zde zřejmé mírné zmenšení velikosti částic po sušení (u mediánu asi o 4 μm). Výsledky v grafu se shodují s prací SCHIWECKA ET AL. (33), kteří udávají max. velikost částic sušeného kalu 40 μm.

Částice saturačního kalu po 1. saturaci mohou být menší při nesprávném návrhu nebo seřízení epuračního procesu, nebo při kvalitativně nevhodné cukrovce. Z tab. IV. vyplývá, že velikost částic lze ovlivnit flokulantem, tato jeho úloha ale může být omezena při následném promytí sraženiny v kalolise. Další možnost upravit velikost částic představuje dělení částic, např. hydrocyklony (obr. 1. a 2.). Je tedy vždy nutné zvažovat potřebnou velikost částic při určité aplikaci a tomu případně přizpůsobit epurační (separační) proces.

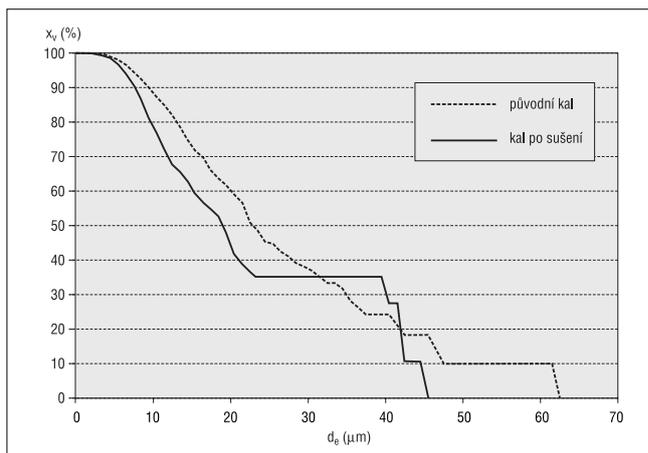
Velikost částic, stanovená pomocí image analysis, nemusí vždy odpovídat té velikosti, která by se vypočetla v laboratoři cukrovaru z počáteční sedimentační rychlosti. Zanedbáme-li interakci mezi částicemi, platí zde Stokesův zákon, tedy:

$$w = \frac{d_s^2 g (\rho_s - \rho_l)}{18\eta} \quad (1)$$

kde  $w$  – sedimentační rychlost,  
 $d_s$  – ekvivalentní průměr částice,  
 $g$  – tíhové zrychlení,  
 $\rho_s$  – hustota částice,  
 $\rho_l$  – hustota kapalné fáze,  
 $\eta$  – dynamická viskozita kapalné fáze;

pak například pro  $w = 3 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ,  $\rho_s = 2089 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\rho_l = 1070 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\eta = 7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , je vypočtená velikost  $d_s = 2,52 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 25,2 \text{ μm}$ . Tento údaj velmi dobře koresponduje s naměřenými daty. Některé údaje ale často budou při výpočtu pouze odhadnuty – problematická je jak viskozita šťávy (ta závisí mj. na teplotě šťávy, její polarizaci, obsahu pektinů, proteinu, invertního cukru, popela (38) aj.), tak hustota pevné fáze (ta je ovlivněna především podílem vysrážených

Obr. 3. Kumulativní distribuční křivka sat. kalu před a po sušení



minerálních solí, tedy zvláště přidavkem vápna). Jejich nesprávné hodnoty mohou vypočtenou hodnotu průměru částice ovlivnit i několikanásobně.

Tak, jak je ovlivněna velikost částic vlivem sušení, mnohem výrazněji k tomu dochází při kalcinaci. Údaje jednotlivých autorů o velikosti částic výsledného šedého prášku, obsahujícího aglomerovaný uhlík a mikrokrytalický CaCO<sub>3</sub>, se velmi liší.

Podle SMELÍKA (1) je maximální velikost částic 60 μm, naproti tomu SCHIWECK ET AL. (33) uvádějí průměrnou velikost částic 10 μm. Pravděpodobně zde bude hrát roli teplota kalcinace a tedy to, zda dojde k vytvoření aglomerovaného uhlíku, nebo zda je uhlík plně spálen.

### Měrný povrch částic

Pro řadu aplikací je důležitější veličinou, než velikost částic, měrný povrch, který určuje přenos energie i hmoty. Stanovuje se např. BET metodou, využívající adsorpční izotermu dusíku. Měrný povrch je úzce spjat s velikostí částic a jejich hustotou. Je definován:

$$s_{sp} = \Sigma S_i / m \quad (2)$$

kde  $\Sigma S_i$  je součet povrchu jednotlivých částic a  $m$  je jejich celková hmotnost. Rovnici (2) lze dále pro homogenní částice upravit:

$$s_{sp} = \Sigma S_i / (\rho_s \cdot \Sigma V_i) \quad (3)$$

kde  $\Sigma V_i$  je součet objemů jednotlivých částic.

Pokud by šlo o monodisperzní systém a předpokládali bychom kulovité částice, pak:

$$s_{sp} = \frac{\pi d_s^2}{\rho_s \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_s^3} = \frac{6}{\rho_s \cdot d_s} \quad (4)$$

kde  $d_s$  označuje průměr částice,  $\rho_s$  je hustota částice. Pokud bychom uvažovali např. velikost částice  $20 \text{ μm} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ , hustotu sušiny  $2089 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , vyšel by podle rovnice (4) měrný mezifázový povrch  $144 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Naměřené hodnoty měrného povrchu jsou však mnohem vyšší. WEICHERT (39) určil hodnotu měrného povrchu částic kalu  $5800 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , to odpovídá podle rovnice (4) ekvivalentnímu

průměru částice 0,5  $\mu\text{m}$ . ŠÁRKA ET AL. (40) zjistili pro saturační kal připravený v laboratoři různými epuračními postupy velikost měrného povrchu v rozmezí 7 100–13 600  $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ , což odpovídá ekvivalentnímu průměru částice 0,4–0,2  $\mu\text{m}$ .

Vysvětlení významného rozdílu ve srovnání s očekávanou velikostí měrného povrchu lze nalézt ve fotografiích z elektronového mikroskopu (13, 41). Vyplyvá z nich, že částice kalu o velikosti asi 20  $\mu\text{m}$  jsou aglomerovány z jemných krystalků o rozměrech 0,2–0,5  $\mu\text{m}$ . To souhlasí s tím, že komerční srážení  $\text{CaCO}_3$  má částice právě této velikosti (1).

Pro vylisky karbonizovaného saturačního kalu stanovili SMELÍK ET AL. (42) velikost měrného povrchu kalcinovaného kalu  $5700 \pm 300 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ , čili prakticky identickou, jako u kalu nekarbonizovaného. Zde ovšem hraje roli to, do jaké míry proběhl rozklad  $\text{CaCO}_3$  na  $\text{CaO}$  a zda (při nedokonalém spalování) vznikal z organických látek uhlík. Pro vyšší rozkladné teploty 850–950  $^\circ\text{C}$  se uvádí (32) měrný povrch 8 600  $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ , při teplotě 1 070  $^\circ\text{C}$  pak 5 100  $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ .

### Index lomu částic saturačního kalu

Tato veličina je důležitá pro měření velikosti částic saturačního kalu metodou laserové difrakce. Výhodou této metody, oproti např. použití metody image analysis prezentované dříve, je okamžitá odezva a možnost měření on-line, tedy může být zařazena přímo do řízení parametrů vybrané technologie.

Při měření distribuce velikosti částic metodou laserové difrakce prochází laserový paprsek přes kyvetu, ve které proudí měřený vzorek rozptýlený ve vhodném médiu, kterým je nejčastěji voda. Vlivem přítomných částic dochází k ohybu (difrakci) laserového paprsku pod úhlem, jenž je nepřímo úměrný jejich velikosti.

Index lomu je základní optická charakteristika prostředí. Je definován jako poměr rychlosti světla ve vakuu  $c$  k rychlosti světla  $v$  určité vlnové délky  $\lambda$  v dané látce:  $n = c/v$ .

K lomu světla dochází na rozhraní dvou prostředí, proniká-li světlo z jednoho prostředí do prostředí druhého. Dopadá-li světelný paprsek na rozhraní dvou prostředí o různé optické hustotě, tj.  $n_1 \neq n_2$ , dochází k lomu podle Snellova zákona:  $\sin \delta / \sin \phi = n_2 / n_1 = n_{21}$ , kde  $\delta$  je úhel dopadu a  $\phi$  je úhel lomu.

U pevných látek se index lomu liší, u krystalů se rozlišují tzv. opticky jednoosé a dvojosé krystaly. Krystaly jednoosé mají jedinou optickou osu, která je vždy rovnoběžná s vertikálou krystalografického osního kříže. Opticky jednoosé jsou všechny krystaly trigonální, hexagonální a tetragonální soustavy. Při šíření světla opticky jednoosým krystalem dochází obecně ke dvojlomu. Jeden z paprsků, který vzniká dvojlomem, se chová jako paprsek v izotropním prostředí: při kolmém dopadu nepodléhá lomu a ve všech směrech se krystalem šíří stejnou rychlostí. Tento tzv. řádný paprsek má ve všech směrech stejný index lomu (značí se  $\omega$ ). Druhý paprsek ( $\epsilon$ ) se chová odlišně: i při kolmém dopadu se láme pod určitým úhlem a v různých směrech se krystalem šíří různou rychlostí.

Tab. IV. Velikost částic saturačního kalu naměřená na VŠCHT Praha

Částice saturačního kalu	Velikost, medián ( $\mu\text{m}$ )
Saturační kal po kalolisech, při použití flokulantů	54
Saturační kal po kalolisech, bez použití flokulantů	21
Kal 1. saturace rozmíchaný s vodou v provozních podmínkách	15
Kal ve vodní suspenzi saturačního kalu – horní výstup z hydrocyklonu	10
Kal ve vodní suspenzi saturačního kalu – spodní výstup z hydrocyklonu	22
Kal v 1. saturované šťávě	10–28
Kal v zahuštěném podílu s flokulantem	82
Kal v zahuštěném podílu po zahušťovacích filtrech	21
Kal v 2. saturované šťávě	39–49

V krystalech dvojosých látek můžeme nalézt tři navzájem kolmé směry, které nazýváme hlavní optické směry X, Y a Z. Indexy lomu v těchto směrech nazýváme hlavní indexy lomu a značíme je  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Náleží k nim krystaly rombické, monoklinické a triklinické soustavy.

Před vlastním měřením velikosti částic pomocí laserové difrakce je nutné v systému přístroje nastavit parametry měření dle povahy měřeného materiálu, konkrétně jde o zadání indexu lomu měřeného materiálu a média (vody, eventuálního technického cukru nebo roztoku). Pro homogenní látky jde většinou o snadný úkol, neboť výrobce analyzátoru často přímo nabízí tyto hodnoty pro dané látky. Pro heterogenní systémy jako je kupř. saturační kal, lze index lomu částic saturačního kalu odhadnout – např. jako vážený průměr.

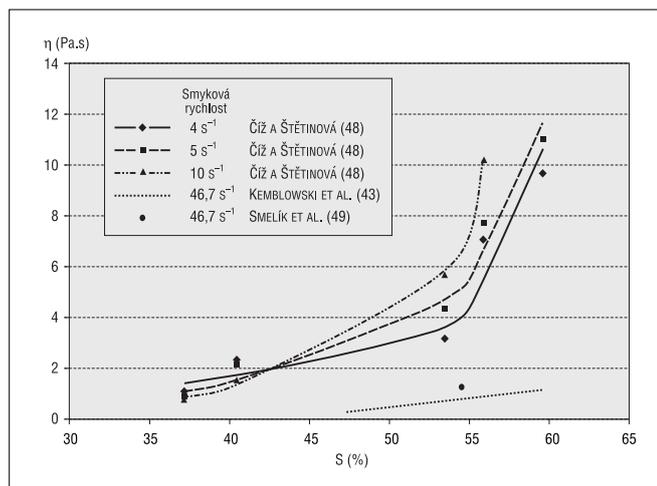
Výpočet odhadu indexu lomu pevných částic saturačního kalu uvádí tab. V. Výsledný index lomu pevných částic vychází tedy výpočtem 1,553, což se poměrně málo liší od indexu lomu uhličitánu vápenatého.

Tab. V. Modelový výpočet – příspěvky jednotlivých složek k indexu lomu saturačního kalu

Látka	Obsah (% suš.)	Index lomu ve vakuu				Liter. pramen	Součin
		$\alpha(\omega)$	$\beta(\epsilon)$	$\gamma$	průměr		
písek	2,35*	1,544			1,544	44	3,633
$\text{CaCO}_3$	61,24	1,486	1,658		1,572	44	96,291
$\text{MgCO}_3$	3,62	1,700	1,509		1,605	45	5,808
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,91	1,521	1,523	1,530	1,524	45	2,908
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3,02	1,627			1,627	44	4,908
$\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,81*	1,491	1,555	1,650	1,565	45	2,833
jablečnan $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,67*	1,495	1,575	1,640	1,570	45	1,058
citran $\text{Ca}_3\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,28*	1,515	1,530	1,560	1,535	45	5,036
drť (jako celulóza)	11,84	1,505			1,505	46	17,820
protein	4,22*	1,450			1,450	44	6,124
ostatní makromolekuly	6,03*	1,480			1,480	odhad	8,930
Součet (průměr)	100,00						1,553

Komentář k tabulce: Zdánilivě nízký obsah  $\text{CaCO}_3$ , 61,24 % suš., odpovídá 40,6 % abs., což je v souladu s kapitolou „Složení saturačního kalu“. Podobně i další koncentrační údaje vycházejí z tab. I. a II., včetně příslušných poznámek v textu, obsah celulózy vychází z předpokládaného obsahu drtě ve šťávě, podrobnější údaje označené \* jsou z dat SCHIWECKA ET AL. (33). Indexy lomu pocházejí z citované literatury.

Obr. 4. Závislost viskozity saturačního kalu na obsahu sušiny



**Hustota a objemová hmotnost saturačního kalu**

Hustota je definována jako hmotnost objemové jednotky homogenní látky,

$$\rho = m / V \tag{5}$$

Hustotu saturačního kalu pyknometricky stanovovali SMELÍK ET AL. (42) v prostředí CHCl<sub>3</sub>. Nalezli např. hodnotu 1 300 kg.m<sup>-3</sup>

Tab. VI. Modelový výpočet – příspěvky jednotlivých složek k měrnému teplu saturačního kalu

Látka	Obsah (%)	Cp (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Příspěvek (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
písek	1,56*	0,75 (51)	0,01
drť (celulóza)	4,64	1,55 (51)	0,07
CaCO <sub>3</sub>	40,60	0,84 (51)	0,34
MgCO <sub>3</sub>	2,40	0,84 (52)	0,02
CaSO <sub>4</sub>	1,00	1,09 (51)	0,01
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,00	0,72 (52)	0,01
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	1,20*	1,03 (53)	0,01
jablečnan	0,40*	1,04	0,00
citran	1,90*	1,00	0,02
protein	2,80*	2,03	0,06
pektin	0,79*	1,24	0,01
araban	1,53*	1,24	0,02
galaktan	1,68*	1,24	0,02
cukr	3,00	1,24 (47)	0,04
voda	34,50	4,18 (47)	1,44
Součet (průměr)	100,00		2,09

Komentář k tabulce: Koncentrační údaje vycházejí z tab. I. a II., včetně příslušných poznámek v textu, obsah celulosy vychází z předpokládaného obsahu drtě ve šťávě, podrobnější údaje označené \* jsou z dat SCHIWECKA ET AL. (33). Měrná tepla vycházejí z dat citovaných autorů, u proteinů je použita obvyklá hodnota (54), pro sacharidy je použit jednotný údaj podle sacharosy, měrná tepla jablečnanu a citranu jsou odhadnuta z Koppova pravidla.

pro sušinu kalu 53,1 % a 1 450 kg.m<sup>-3</sup> pro sušinu 56,9 %. Podobně KEMBLOWSKI ET AL. (43) našli hustotu kalu 1 460 kg.m<sup>-3</sup> pro kal o sušině 60 %.

Pro hustotu sušiny lze za předpokladu aditivity objemů z rovnice (5) odvodit vztah:

$$\frac{1}{\rho_s} = \frac{100}{S \cdot \rho} - \frac{100 - S}{S \cdot \rho_w} \tag{6}$$

kde ρ<sub>s</sub> (kg.m<sup>-3</sup>) je hustota sušiny, ρ<sub>w</sub> = 998,2 kg.m<sup>-3</sup> je hustota vody při 20 °C, S je sušina kalu (%).

Z uvedených hodnot by vycházela dle údajů SMELÍKA (42) hustota sušiny 1 774 kg.m<sup>-3</sup>, resp. 2 206 kg.m<sup>-3</sup>, tedy poněkud odlišně.

Lze očekávat aditivitu hustot rovněž u sušiny, takže pak platí podobný vzorec:

$$\frac{1}{\rho_N} = \frac{100}{No \cdot \rho_s} - \frac{100 - No}{No \cdot \rho_{CaCO_3}} \tag{7}$$

kde ρ<sub>N</sub> (kg.m<sup>-3</sup>) je průměrná hustota necukrů jiných než CaCO<sub>3</sub>, ρ<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> = 2 800 kg.m<sup>-3</sup> je hustota kalcitu, No je obsah necukrů jiných než CaCO<sub>3</sub> (%).

Budeme-li v souladu s tab. I. předpokládat v době měření obsah CaCO<sub>3</sub> v sušině asi 81,8 % (tedy necukrů jiných než CaCO<sub>3</sub>: No = 18,2 %), vychází ρ<sub>N</sub> = 670 kg.m<sup>-3</sup>, resp. 1 130 kg.m<sup>-3</sup>. První z uvedených hodnot se zdá dost nepravděpodobná, snad došlo k chybě při stanovení.

Vydeme-li z poslední hodnoty, lze se pro současné přidávky vápna (tab. I.) dopočítat k hodnotě ρ<sub>s</sub> = 2 089 kg.m<sup>-3</sup> a pro sušinu 65 % k hustotě kalu 1 511 kg.m<sup>-3</sup>. Pro vodné suspenze by bylo možno její hustotu vypočítat z rovnice (6) po dosazení hodnoty sušiny.

Pro karbonizát saturačního kalu uvádí SMELÍK (42) hodnotu hustoty 2 150 ± 150 kg.m<sup>-3</sup>.

Objemová hmotnost je oproti hustotě definována jako hmotnost objemové jednotky sypkého materiálu. Rozdíl spočívá v tom, že v případě objemové hmotnosti je uvažován celkový objem materiálu, v případě hustoty není uvažován volný prostor vzduchu uvnitř sledovaného objemu. Objemová hmotnost závisí na způsobu filtrace a manipulaci s kalem po vypadnutí z filtru (za vzniku trhlin vyplněných vzduchem u sypkého materiálu). BRETSCHNEIDER ET AL. (47) uvádějí pro saturační kal o sušině 50 % objemovou hmotnost v rozmezí 840–1 000 kg.m<sup>-3</sup> a pro saturační kal po delším skladování 1 250–1 300 kg.m<sup>-3</sup>.

**Viskozita naředěného saturačního kalu**

Měření viskozit saturačního kalu ve vodě se u nás dříve zabýval ČÍŽ A ŠTĚTINOVÁ (48) a SMELÍK ET AL. (49). Hodnoty byly měřeny při teplotě 20 °C. Vybrané údaje naředěného kalu jsou porovnány v grafu zobrazeném na obr. 4. Z dat lze učinit některé závěry:

- v oblasti 40–50 % dochází ke změně reologického chování suspenzí (průsečík křivek),
- v oblasti nad 53 % dochází ke strmému nárůstu viskozity s narůstající sušinou.

Kromě toho se při měření projevovala tixotropie.

Viskozita je velmi citlivá na mechanické namáhání kalu, při vyšších smykových rychlostech viskozita výrazně klesá – obr. 4., údaje SMELÍKA ET AL. (49) a KEMBLOVSKÉHO ET AL. (43). To je velmi důležitý poznatek, neboť při požadavku nízkých viskozit za současné vysokého obsahu sušiny je třeba kal mechanicky zpracovat.

Viskozitu naředěného kalu lze mírně ovlivnit i teplotou. Ve sledované koncentrační oblasti náhřev do 40 °C podle KEMBLOVSKÉHO ET AL. způsobí při smykové rychlosti 46,6 s<sup>-1</sup> pokles viskozity jen do 5 %, při náhřevu na 60 °C pak 14–16 %.

### Měrné teplo za konstantního tlaku, měrná entalpie

Při náhřevu, ať již při sušení pevného kalu nebo při ohřevu suspenze, je důležité znát měrné teplo ohřívání média. K tomuto účelu se využívá buď měrné teplo  $C_p$  nebo měrná entalpie  $b$ . Zanedbáme-li, že by při náhřevu suspenze kalu docházelo k chemické reakci či k rozpouštění, je vztah mezi měrným teplem a měrnou entalpií:

$$b = C_p \cdot t \quad (8)$$

kde  $b$  je měrná entalpie (kJ.kg<sup>-1</sup>),  $C_p$  – měrné teplo (kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) a  $t$  (°C) je teplota.

Měrné teplo (podobně tedy i měrná entalpie), jsou veličiny kumulativní, takže platí:

$$C_p = 0,01\{S \cdot C_{ps} + (100 - S) C_{pw}\} \quad (9)$$

kde  $C_{ps}$  je měrné teplo sušiny a  $C_{pw}$  je měrné teplo vody. BALOH (50) zjednodušeně při svých výpočtech předpokládá, že měrné teplo sušiny saturačního kalu je totožné s měrným teplem uhlíkatu vápenatého (51, 52, 53, 54).

Detailní propočítání měrného tepla saturačního kalu pro sušinu 65,5 % je předveden v tab. VI., kde vychází měrné teplo kalu 2,09 kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Z tabulky by se mohlo zdát, že podstatné příspěvky zahrnují uhlíkatu vápenatý a voda, ale vliv organických látek (zvláště v současné době při snížených přídavech vápna) nelze zanedbat, neboť na rozdíl od anorganických složek mají měrné teplo vyšší než 1 kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> a jejich příspěvek na měrném teple pevného saturačního kalu činí asi 0,25 kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Měrné teplo sušiny  $C_{ps}$  tímto modelovým výpočtem vychází 0,99 kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Porovnání měrných entalpií s údajem BALOHA (50) pro  $S = 50$  % je zobrazeno na obr. 5. Závislost měrné entalpie na obsahu sušiny pro teplotu 20 °C lze popsat rovnicí:

$$b_{20} = 83,60 - 0,6377 S \quad (10)$$

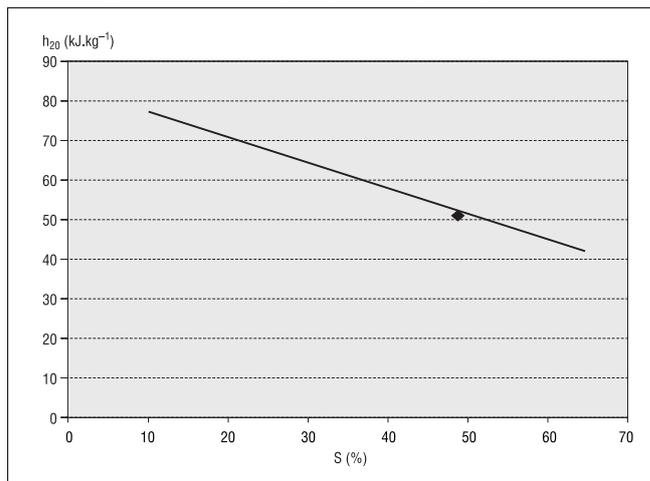
Chyba Balohových údajů od takto vypočtené měrné entalpie je 2,5 % rel., narůstá však výrazně při přibližování ke 100 % suš., kde dosahuje až 15 %.

Výpočet měrného tepla karbonizátu by se vypočetl podobně jako v tab. VI., bylo by však nutné znát jeho složení (tedy nakolik je CaCO<sub>3</sub> rozložen na CaO, zda bude ve směsi s vodou dále hydratován či zpracován v suchém stavu, zda rozkladem organických látek vznikl až CO<sub>2</sub> nebo uhlík apod.).

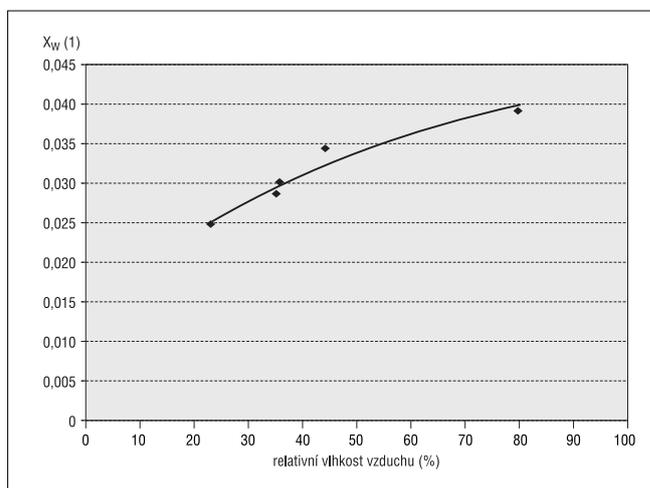
### Rovnovážná vlhkost a kinetika sušení

Sorpční izotermu z experimentálních dat BEŠKOVÉ (55) při laboratorní teplotě ukazuje obr. 5.

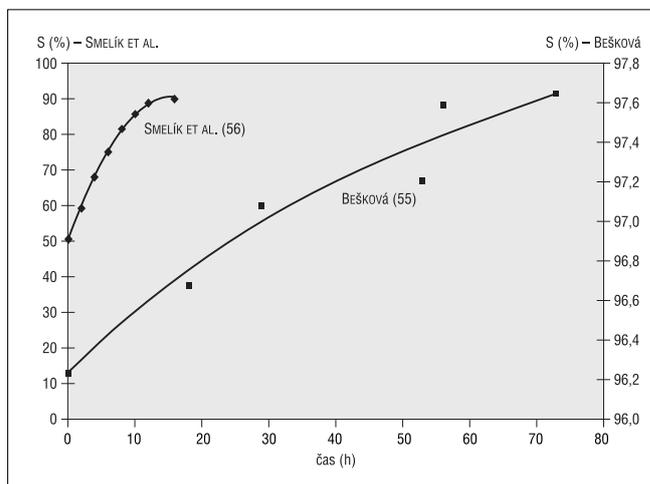
Obr. 5. Závislost měrné entalpie suspenzí saturačního kalu při teplotě 20 °C, bod pod přímkou je údaj Baloha



Obr. 6. Závislost relativního hmotnostního zlomku  $X_w = (100 - S)/S$  na relativní vlhkosti vzduchu



Obr. 7. Kinetika sušení nativního kalu (ve tvaru kalových válečků o průměru 8,5 mm) z dat SMELÍKA (56) (sušina kalu na levé svislé ose) při teplotě 24 ± 2 °C a mírně zvlhčeného sušeného kalu z dat BEŠKOVÉ (55) při teplotě 22 ± 2 °C (sušina na pravé ose)



Kinetika sušení je ovlivněna teplotou, vlhkostí, složením a granulometrií vzorku. Příklad experimentálních dat pořízených rovněž při laboratorní teplotě je na obr. 6. a 7.

### Závěr

V dnešní době, kdy je uzavírána řada cukrovarů v Evropě a klesá přísada vápna na epuraci, se může zdát poněkud absurdní využívat saturační kal k jiným účelům, než jako hnojivo. Nově se vytvářející ekonomické podmínky však pravděpodobně povedou k požadavkům vyššího ekonomického zhodnocení vedlejších produktů cukrovarnické technologie. Podmínkou takového využití je přizpůsobení kvality saturačního kalu požadavku zákazníka, např. zajištěním stálých parametrů, sušením, úpravou velikosti částic, karbonizací apod. K těmto finálním operacím je důležitá znalost základních fyzikálně-chemických vlastností, které jsou v článku detailně diskutovány. Některé údaje těchto veličin jsou na úrovni odhadů, přičemž část z nich je pro inženýrské výpočty plně postačující; v některých případech je zřejmé, že data postihují jen určitou oblast proměnných a bylo by účelné doplnit potřebná laboratorní měření. Výsledky lze využít především pro návrh nových procesů a jako podklad pro další komunikaci s potenciálními zpracovateli.

*Výzkum byl realizován v rámci výzkumného záměru MŠMT č. MSM 6046137305 „Teoretické základy potravinářských a biobiochemických technologií“. Autor děkuje ing. Ivě Skalkové, ing. Heleně Vybnálkové a ing. Vladimíru Ulrichovi za poskytnutá data analýz saturačního kalu.*

### Souhrn

Článek poskytuje přehled možností využití saturačního kalu v cukrovaru i mimo něj. K těmto účelům může mít vstupní surovina různou formu – vysrážený kal, suspenze ve vodě, sušený kal či karbonizát kalu. Je uvedeno složení kalu na základě literárních údajů i nejnovějších poznatků. Při současných nízkých přídávkách vápna je v kalu přibližně pouze 43 %  $\text{CaCO}_3$  (přesněji  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ). Velká část článku je věnována fyzikálním vlastnostem kalu jako je velikost částic, měrný povrch, měrné teplo za konstantního tlaku, měrná entalpie, rovnovážná vlhkost, index lomu, viskozita kalu a viskozita naředěného saturačního kalu.

**Klíčová slova:** saturační kal, odpady z cukrovaru, fyzikálně-chemické vlastnosti, velikost částic, analýza obrazu, měrný povrch, měrné teplo, měrná entalpie, rovnovážná vlhkost, index lomu, viskozita, reologie.

### Seznam symbolů:

$c$	( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	rychlost světla ve vakuu
$C_p$	( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	měrné teplo
$d_s$	(m), (mm)	ekvivalentní průměr částice
$g$	( $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ )	tíhové zrychlení
$b$	( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	měrná entalpie
$m$	(kg)	hmotnost
$n$	(l)	index lomu
$N_0$	(%)	podíl necukrů jiných než $\text{CaCO}_3$ z obsahu sušiny
$s$	( $\text{m}^2$ )	povrch
$S$	(%)	obsah sušiny
$s_{sp}$	( $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ )	měrný mezifázový povrch
$t$	( $^{\circ}\text{C}$ )	teplota
$V$	( $\text{m}^3$ )	objem
$v$	( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	rychlost světla v daném prostředí
$w$	( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ), ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	sedimentační rychlost
$X_w$	(l)	rel. hmotnostní zlomek vody = $(100 - S)/S$

$\delta$	(rad), ( $^{\circ}$ )	úhel dopadu
$\phi$	(rad), ( $^{\circ}$ )	úhel lomu
$\eta$	(Pa.s)	dynamická viskozita
$\lambda$	(m)	vlnová délka
$\rho$	( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	hustota

<b>Indexy:</b>	$\text{CaCO}_3$	uhličitán vápenatý
	i	jednotlivá částice
	l	kapalná fáze
	N	necukry jiné než $\text{CaCO}_3$
	s	pevná fáze, částice
	w	voda
	20	při teplotě $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

### Literatura

- SMELÍK A., HALÁSOVÁ G., FÚZY Š.: Úprava karbonizovaného saturačního kalu na aplikáciu v polymérnych kompozitoch. *Listy cukrov.*, 106, 1990 (5), s. 110–114.
- GEBLER J. ET AL.: *Efektivní zhodnocení odpadních produktů cukrovarnické výroby* (Studie). Cukrovarnický průmysl – VÚC, Praha, 1990, 74 s.
- FECENKO J., LOŽEK O.: *Výživa a hnojení polných plodin*. SPU Nitra, 2000, 452 s.
- ŽÁK Š., KLIMEKOVÁ M.: Účinek počasí a systému pestovania repy cukrovej na produkčný potenciál a odber živín. *Listy cukrov. a řep.*, 122, 2006 (11), s. 298–303.
- HŘIVNA L., BOROVÍČKA K., BITTNER V.: Úloha síry a dusíku ve výživě cukrovky. *Listy cukrov. a řep.*, 120, 2004 (11), s. 296–299.
- HAVLOVÁ E.: *Výroba vápenatého hnojiva ze saturačního kalu v cukrovarnickém průmyslu*. Zpráva pro závěrečné oponentní řízení. VVZ CP, Praha, 1987.
- MALÝ V.: Question of using the reclaimed fly-ash dumps of power station for cultivation of fruits. *Scientia Agriculturae Bohemoslovaca*, 9, 1977 (4), s. 199–215.
- ŠÁRKA E., GEBLER J., KAVAN V.: *Zpráva z pracovní cesty do cukrovarů Aarberg a Frauenfeld konané ve dnech 7.–9. 6. 1995*. VÚC, Praha, 1995.
- [on-line], 27. 6. 2008, <http://www.ricoter.ch/de/sortiment/BalkonerdeohneTorf.php?navid=10>
- SANCHEZ G., OLGUIN E. J., MERCADO G.: Accelerated coffee pulp composting. *Biodegradation*, 10, 1999 (1), s. 35–41.
- AHMAD Y., BHARGAVA R.: Vermicomposting of filter mud from sugar industry mixed with food wastes. *J. of Indian Association for Environmental Management*, 32, 2005 (3), s. 115–121.
- MAREK B.: Z jednání českých pěstitelů cukrovky. *Listy cukrov. a řep.*, 124, 2008 (4), s. 110.
- KOTEK J., KRULIŠ Z., ŠÁRKA E.: Využití saturačních kalů z cukrovarnického průmyslu pro výrobu polymerních kompozitů. *Listy cukrov. a řep.*, 123, 2007 (5/6), s. 185–187.
- KOTEK J., KRULIŠ Z., ŠÁRKA E.: *Příbláška vynálezu CZ 2006-820, Termoplastický polyolefinický kompozit vytužený plnivem na bázi saturačního kalu*.
- BOUAISSA H. ET AL.: Comparison of rheological properties between scums and calcium carbonate filled-polypropylene. *WSEAS Transactions on Environment and Development*, 3, 2007 (1), s. 30–35.
- VACCARI G. ET AL.: Použití řepných řízků a saturačního kalu k výrobě papíru. *Listy cukrov. a řep.*, 114, 1998 (1), s. 24–28.
- VACCARI G. ET AL.: *Use of sugar-mill carbonation muds in paper-making*. Eur. Pat. Appl. 1998 (7), s. EP 831176 A1 19980325 Application: EP 97-116484 19970922. Priorita: IT 96-17 19960920.
- ŠÁRKA E. ET AL.: Možnost využití saturačních kalů při výrobě papíru? *Listy cukrov. a řep.*, 123, 2007 (12), s. 386–387.
- VASÁTKO J., KRÍŽAN V.: Technologija plavenej kriedy V-K z cukrovarnického saturačního kalu. *Listy cukrov.*, 70, 1954 (1), s. 9.
- KANTIRANIS N.: Re-cycling of sugar-ash: a raw feed material for rotary kilns. *Waste Management*, 24, 2004 (10), s. 999–1004.

21. IVANČENKO V. V.: Regeneracija saturacionnogo osadka. *Pišč. prom.*, 93, 1977 (3), s. 16.
22. SCHLEEDE I.: Die Verwendung von Carbonatationskalk als Futterkalk. *Zuckerind.*, 104, 1979 (10), s. 946.
23. ERENER G., SARICEK B. Z.: Possibilities of utilizing first carbonation sludge from the sugar industry as a calcium source in layer diets. *Turkish J. Veterinary & Animal Sci.*, 23, 1999 (3), s. 517–524.
24. *Nariadení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 178/2002 ze dne 28. ledna 2002, kterým se stanoví obecné zásady a požadavky potravinového práva, zřizuje se Evropský úřad pro bezpečnost potravin a stanoví postupy týkající se bezpečnosti potravin.*
25. *Zákon č. 91/1996 ze dne 15. března 1996 ve smyslu pozdějších změn a doplňků o krmivech.*
26. BLEEKER P. M. ET AL.: Ameliorating effects of industrial sugar residue on the Jales gold mine spoil (NE Portugal) using *Holcus lanatus* and *Phaseolus vulgaris* as indicators. *Environmental Pollution*, 2003, 125 (2), s. 237–244.
27. GÜLER O. ET AL.: A study on the removal of heavy metals by carbonation cake discarded in sugar industry. *Int. Sugar J.*, 104, 2002 (1246), s. 458–462.
28. DOLIGNIER J. C., MARTIN G.: High-temperature flue-gas desulfurization by injection of carbonation lime. *Zuckerind.*, 122, 1997 (12), s. 927–933.
29. BRETSCHNEIDER R.: *Technologie cukru. Surovárna a rafinerie*. 2. vyd., Praha, SNTL, 1980, 424 s.
30. BARYGA A., GRABKA J.: Zkoumání struktury polymorfních modifikací uhličitánu vápenatého v roztocích sacharosy rentgenovou metodou. *Listy cukrov. a řep.*, 121, 2005 (4), s. 146–149.
31. SCHIWECK H.: Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnisse über die Saftreinigung. *Zucker*, 29, 1976 (10), s. 549–556.
32. MADSEN R. F.: kap. 9.4. in VAN DER POEL P. W. ET AL.: *Sugar Technology. Beet and Cane Sugar Manufacture*. Verlag Dr. Albert Bartens KG, Berlin, 1998, 1120 s., ISBN 3-87040-065-X.
33. SCHIWECK H., CRONNEWITZ TH., SCHIOPPE F.: Das Rückbrennen von Carbonatationsschlamm. Erfahrungen und Ergebnisse mit einer Versuchsanlage im Werk Rain der Süddeutschen Zucker-Aktiengesellschaft. *Zuckerind.*, 104, 1979 (9), s. 813–819.
34. GEBLER J.: Zpráva o cukrovárnické kampani 2007/08 v České republice. *Listy cukrov. a řep.*, 124, 2008 (4), s. 132–136.
35. ŠÁRKA E. ET AL.: The particle size of carbonation mud, and possibilities for influencing it. *J. of Food Engin.*, 87, 2008 (1), s. 45–50.
36. BURROUGHS P., WONES S.: The effect of frost damaged beet and other factors on Dorr 2nd carbonation juice particle size distribution. *Int. Sugar J.*, 105, 2003 (1256), s. 342–349.
37. *Firemní materiál Nordzucker*, Slovensko, 1998, 2 s.
38. VAŠÁTKO J., STUDNICKÝ J., SMELÍK A.: Vplyv koloidov na zmenu viskozity repnej šťavy. Viskozita modelových systémov. *Listy cukrov.*, 80, 1964 (11), s. 287–290.
39. WEICHERT R.: unpublished report (1982) in VAN DER POEL P. W. ET AL.: *Sugar Technology. Beet and Cane Sugar Manufacture*. Verlag Dr. Albert Bartens KG, Berlin, 1998, 1120 s., ISBN 3-87040-065-X.
40. ŠÁRKA E. ET AL.: *Epurační linka se zvýšeným epuračním efektem*. Výroční zpráva, Praha, VVZ CP, 1988.
41. ŠÁRKA E.: Activation of carbonation slurry concentrate – a method of saving limestone. *Zuckerind.*, 124, 1999 (5), s. 411–414.
42. SMELÍK A., HALÁSOVÁ G., FÚZY Š.: Hustota a merný povrch uhličitánových hmôt prvej saturovanej šťavy. *Listy cukrov.*, 104, 1988 (2), s. 37–39.
43. KEMBLAWSKI Z., DZIUBINSKI M., SEK J.: Wlasności reologiczne nie rozcienczonego osadu saturacyjnego. *Gaz. cukrown.*, 83, 1975 (4), s. 82–86.
44. *Sample dispersions and refractive index guide*. Firemní materiál. Malvern Instruments Ltd. 1996, 1997.
45. *Interactive tables*. In WASHBURN E. W.: *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology* (1<sup>st</sup> Electronic Edition). Knovel, 1926–1930; 2003, [on-line] [http://knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=735&VerticalID=0](http://knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=735&VerticalID=0).
46. KARABIYIK U., ROMAN M., ESKER A. R.: Application of multiple incident media ellipsometry technique on trimethylsilylcellulose, regenerated cellulose, and cellulose nanocrystals. *Abstracts of Papers, 233<sup>rd</sup> ACS National Meeting*, Chicago, USA, 2007, American Chemical Society, Washington.
47. BRETSCHNEIDER R. ET AL.: *Cukrovárnické tabulky*. SNTL, Praha, 1975, 453 s.
48. ČÍŽ K., ŠTĚTINOVÁ M.: Reologické vlastnosti saturačního kalu. *Listy cukrov.*, 93, 1977 (4), s. 88–91.
49. SMELÍK A., HALÁSOVÁ G., FÚZY Š.: Konzistenčné stavy saturačního kalu. *Listy cukrov.*, 104, 1988 (1), s. 22–24.
50. BALOH A.: *Energiewirtschaft in der Zuckerindustrie*. 1. vyd., Berlin, Verlag Dr. Albert Bartens, 1991, 490 s.
51. RAŽNJEVIČ K.: *Tepelné tabulky a diagramy*. Nakladatelství Alfa, Bratislava, 1969, 339 s.
52. AWBERY J. H.: *The heat capacity of chemical compounds in the crystalline state*. In WASHBURN E. W.: *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology* (1<sup>st</sup> Electronic Edition). Knovel, 1926–1930; 2003. vol. V, s. 95–105. [on-line] [http://knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=735&VerticalID=0](http://knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=735&VerticalID=0).
53. LATIMER W. M., SCHUTZ P. W., HICKS J. F. G.: The Heat Capacity and Entropy of Calcium Oxalate from 19 to 300° Absolute. The Entropy and Free Energy of Oxalate Ion. *J. of the Amer. Chemical Society*, 55, 1933 (3), s. 971–975. [on-line] <http://pubs3.acs.org/acs/journals/toc.page?incoden=jacsat&indecade=7&involume=55&inissue=3>.
54. CHOI Y., OKOS M. R.: *Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods*. In MAGUER M., JELEN P.: *Food Engineering and Process Applications*. Elsevier Applied Science, London, 1986 (1), Transport phenomena, s. 93–101, Elsevier Applied Science, London, 1986.
55. BEŠKOVÁ B.: *Plniva používaná do lepidel a jejich vliv na změnu reologických vlastností a pevnost lepeného spoje*. Diplomová práce, veřejná část, VŠCHT Praha, 2008, 66 s.
56. SMELÍK A., HALÁSOVÁ G., FÚZY Š.: Vysýchavost saturačního kalu. *Listy cukrov.*, 104, 1988 (2), s. 42–46.

### Šárka E.: Application possibilities and properties of carbonation lime

The review ponders on feasible carbonation lime applications – both in and out of the sugar factory. Carbonation lime as a raw material for this use can be in many forms – precipitate in filtration cake, water suspension, and dried or carbonized carbonation lime. The presented composition of carbonation lime comes from literature data and latest knowledge. When using contemporary low lime additions the percentage of  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  is only about 43 %. The large part of the paper is devoted physical properties of carbonation lime as particle size, specific area, specific heat capacity, specific enthalpy, equilibrium water content, refractive index of particles, and viscosity of water suspensions.

**Key words:** carbonation lime, waste from a sugar factory, physical-chemical properties, particle size, image analysis, specific area, specific heat capacity, specific enthalpy, equilibrium water content, refractive index, viscosity, reology.

### Kontaktní adresa – Contact address:

Ing. Evžen Šárka, CSc., Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Ústav chemie a technologie sacharidů, Technická 3, 166 28 Praha 6 Dejvice, Česká republika, e-mail: [evzen.sarka@vscht.cz](mailto:evzen.sarka@vscht.cz)