

## CUKROVARNICKÁ TECHNOLOGIE – DÍL IX.

# Výroba páleného vápna, vápenného mléka a saturačního plynu – část 1.

SUGAR TECHNOLOGY – PRODUCTION OF QUICKLIME, LIME SLURRY AND CARBONATION GAS – PART 1

Evžen Šárka, Svatopluk Henke – Vysoká škola chemicko technologická v Praze

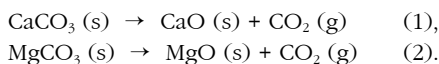
Vápno a saturační plyn se vyrábějí tepelným rozkladem vápence v zařízení – vápence, kterou je šachtová pec, v níž se pevná paliva, vápenec a vápno pohybují shora dolů a plynné látky (vzduch a saturační plyn) zdola nahoru. Potřebné teplo se získává spalováním paliva, především koksu, antracitu, zemního plynu nebo topného oleje (1–3). Technologické schéma vápenky ukazuje obr. 1. Hlavními složkami vápence jsou uhličitany vápenatý, uhličitany hořečnatý, oxid křemičitý a křemičitany, zejména železitý, hlinitý a manganatý. Koks obsahuje hlavně uhlík, dále síru, vodík, dusík, kyslík, anorganické látky nazývané popel a vodu. Složky vápence a koksu podléhají při pálení vápna chemickým a fyzikálním přeměnám, části reakcí se zúčastňuje vzduch, přiváděný do pece.

Nejdůležitějšími reakcemi při pálení vápence jsou termická disociace  $\text{CaCO}_3$ , spalování uhlíku na  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ , redukce  $\text{CO}_2$  uhlíkem a oxidace  $\text{CO}$  na  $\text{CO}_2$ . Výskyt  $\text{CO}$  v saturačním plynu (též zvaným uhelka) je nežádoucí. Jednak je reakce vzniku energeticky nevýhodná, protože se získá jen 30 % tepla ve srovnání s hořením na oxid uhličitý, mimo to je oxid uhelnatý toxický a technologicky nevyužitelný. Toxické účinky má již koncentrace 0,001 %  $\text{CO}$  v ovzduší, koncentrace 0,13 % je smrtelná. Na všech místech v areálu vápenky, hašenky a kolem trasy potrubí se saturačním plynem, kde se zdržuje obsluha, je třeba přítomnost  $\text{CO}$  v ovzduší kontrolovat nejméně 1× za směnu detekčními trubičkami, případně umístěnými hlásiči  $\text{CO}$ . Je-li zjištěn obsah

### Fyzikálně chemické procesy probíhající ve vápence

#### Rozkladné reakce

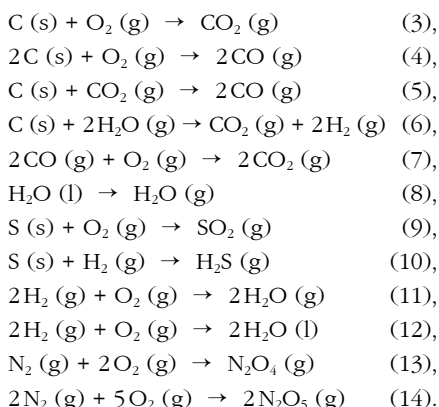
Rozklad vápence lze popsat následujícími rovnicemi, kde (s) představuje pevnou fázi, (g) plynnou fázi a (l) kapalnou:



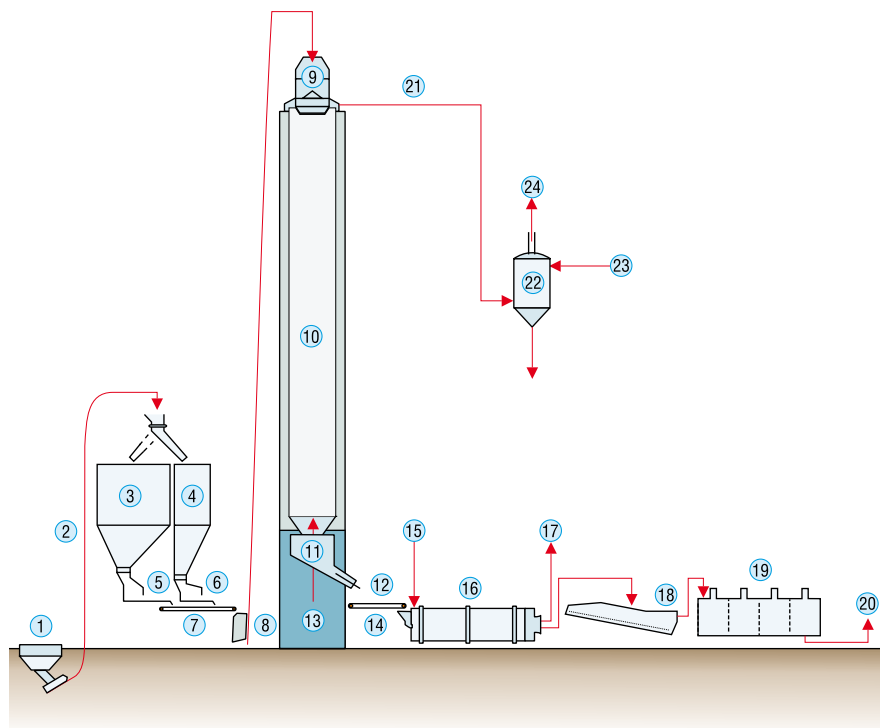
Disociační teplota  $\text{CaCO}_3$  je 882 °C, u  $\text{MgCO}_3$  je 540 °C.

#### Oxidačně-redukční reakce

Koks, který dodává rozkladné teplo uhličitánu vápenatému, podléhá následujícím procesům:

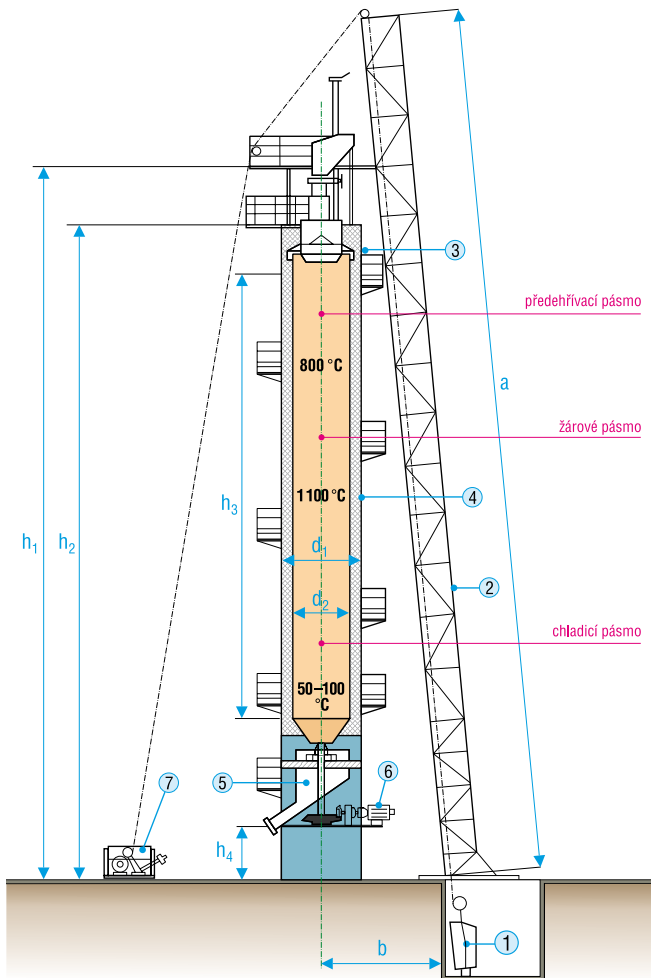


Obr. 1. Technologické schéma výroby vápna, saturačního plynu a vápenného mléka (4)



1 – násypka na vápenec a palivo, 2 – dopravník na vápenec a palivo, 3 – zásobník vápence, 4 – zásobník paliva, 5 – podavač vápence, 6 – podavač a dávkovač paliva, 7 – dopravník vsázky, 8 – skip a váha vsázky, 9 – násypka a závěr pece, 10 – pec, 11 – odtah vápna, 12 – vápno do hasidla, 13 – přívod vzduchu do pece, 14 – dopravník vápna, 15 – výsledky a brýdová voda do hasidla, 16 – hasidlo Mík, 17 – hrubé nečistoty, 18 – rozduřovaadlo, 19 – stabilizátor vápenného mléka, 20 – vápenné mléko, 21 – odtah surového saturačního plynu, 22 – lavér, 23 – voda do lavéru, 24 – vyčištěný plyn

Obr. 2. Schéma válcové vápenky a teplotních pásem



1 – skipová nádoba, 2 – skipový výtah, 3 – plnicí komora, 4 – plášť pece se žáruvzdornou vyzdívkou, 5 – vyprazdňovací zařízení, 6 – pohon vyprazdňovacího zařízení, 7 – pohon výtahu  
 a – délka dráhy výtahu, b – odstup skipu od základny pece,  $d_1$  – šířka pece,  $d_2$  – šířka vsádky,  $h_1$  – výška pro vykládku skipové nádoby,  $h_2$  – výška vstupu do plnicí komory,  $h_3$  – výška vsádky pece,  $h_4$  – výška výstupu vyprazdňovacího zařízení

CO v ovzduší, musí obsluha neprodleně odejít a prostory se musí intenzivně větrat.

K podružným reakcím patří spalování síry, vodíku a dusíku z koksu na příslušné oxidy, tvorba vodíku a sirovodíku a vznik křemičitanů z CaO, MgO a SiO<sub>2</sub>. Část síry se oxiduje na SO<sub>3</sub> a sloučí s CaO na síran vápenatý, který je ve srovnání s CaCO<sub>3</sub> poměrně značně rozpustný a je příčinou intenzivnější tvorby inkrustací na topné ploše odparky. Během zahřívání paliva dochází rovněž k destilaci těkavé hořlaviny. Velice škodlivá je tvorba strusky z popela koksu a alkálií a vznik produktů reakcemi, které probíhají mezi tavenou struskou a materiálem vyzdívkou pece. Poškozuje se jimi vyzdívkou a může dojít i k narušení posunu zádrže pece, tj. k tzv. zapečení pece.

Nároky na kvalitu vápence: obsah CaCO<sub>3</sub> (min. 95 %), obsah MgCO<sub>3</sub> (max. 2 %), SiO<sub>2</sub> (max. 1,5 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (max. 0,8 %). Vápence s obsahem MgCO<sub>3</sub> vyšším než 7 % se nazývají dolomitické. Zvýšený obsah SiO<sub>2</sub> a křemičitanů snižuje teplotu slinutí vápna a podporuje výrobu mrtvě páleného vápna (jehož hašení – reakce s vodou, probíhá velmi pomalu). Část

křemičitanů přechází do vápenného mléka a do štávy a vytváří na teplosměnných plochách zejména posledního tělesa odparky tvrdé, nesnadno odstranitelné inkrustace.

Podle struktury se vápence dělí na velmi jemnozrné (mikrokrytalické) s velikostí zrn < 0,1 mm, jemnozrné (0,1–0,25 mm), středně zrnité (0,25–1,0 mm) a hrubozrné (> 1,0 mm). Naše cukrovary používají jemnozrné vápence, tj. takové, jejichž strukturu nelze zjistit pouhým okem.

Koks má obsahovat nejvýše 14 % popela a má mít výhřevnost vyšší než 24,9 MJ·kg<sup>-1</sup>. Jednotně platí, že dodávaný koks má mít v sušině max. 0,9 % síry, 0,1 % fosforu a spalné teplo jeho hořlaviny má činit nejméně 33,5 MJ·kg<sup>-1</sup>. Koks lze rovněž nahradit antracitem, ale bezproblémový přechod z koksu na antracit vyžaduje úpravu vápenné pece.

Kvalitní výsledky se docílí s vápencem s kusovitostí 60–80 mm nebo 80–120 mm (tj. druh 3K nebo 4K) a s koksem o velikosti 50–75 % velikosti vápence, obvykle tedy s kusovitostí 40–80 mm. V případě antracitu se obvykle pracuje s menší kusovitostí (5).

Výroba vápna a saturačního plynu ve vápence začíná přípravou vsázky, tj. směsi vápence a koksu nebo antracitu, jíž se plní vápenka. Moderní vápenky pracují s přidavkem paliva nižším než 7 % hmotnosti vápence, což znamená, že na vypálení 100 kg vápence je potřeba cca 7 kg koksu.

Protiproud pevné a plynné fáze umožňuje výbornou výměnu tepla mezi nimi, takže vystupující látky mohou být jen o málo teplejší než látky vstupující. Všechna porušení protiprodudu snižují efektivnost procesu. Ideálním případem pohybu obou fází je jejich pístový tok. Při ustáleném stavu je potom v každém průřezu zádrže ustálená teplota a doba zdržení kusů vsázky v peci stejná. Ve skutečnosti tomu však tak nebývá. V důsledku náhodných vlivů, zejména velice rozdílné velikosti kusů vápence a velikosti kusů paliva, nevhodně řešené konstrukci plnicího zařízení a odtahu vápna nebo jeho chybnou obsluhou dochází k různě rychlému posunu náplně a tedy k různé době zdržení vápna.

Vnitřní prostor vápenky lze rozdělit na čtyři pásma (obr. 2.). V jednotlivých pásmech probíhají tyto děje: Prostor nad zádrží (nad náplní pece) je nevýznamný pro průběh dějů v zádrži. Jeho velikost je minimální. Nepočítá se do užitečného obsahu vápenky.

Předehřívací pásmo je oblast, v níž se vsázka, která vstupuje s teplotou okolí, ohřeje asi na 800 °C. Dochází k odplynění a odvodnění koksu, popř. vápence. Odtahovaný saturační plyn se v tomto pásmu ochladí z teploty asi 800 °C na teplotu asi 200–250 °C, někdy, zejména při posunu žárového pásma vzhůru, i k 500 °C. Z chemických reakcí proběhne pouze rozklad MgCO<sub>3</sub>. Předehřívací pásmo sahá u Khernovy vápenky asi do 30 % výšky náplně (shora) resp. jeho objem činí asi 20 % objemu pece.

Rozkladné (žárové) pásmo začíná místem vzplanutí koksu nebo antracitu a zvýšení teploty vápence přes 800 °C, tj. na teplotu, kdy začíná disociace vápence. V žárovém pásmu vzrůstá hořením koksu teplota až do maximální hodnoty 1000–1100 °C, a to přibližně v polovině výšky zádrže. Plynná fáze má uprostřed žárového pásma teplotu asi o 150 °C vyšší než povrch páleného vápna a povrch hořícího koksu teplotu ještě asi o 50 °C vyšší.

Při dosažení teploty disociace uhličitánů počne unikat z vápence oxid uhličitý, přičemž kalcitová mřížka CaCO<sub>3</sub> přechází v krychlovou mřížku CaO, zatímco makrostruktura zachovává kalcitový tvar. V tomto stadiu žíhání je vápno velmi porézní, vyznačuje se mj. nízkou sypanou hmotností. Takové vápno se označuje jako měkce pálené. Se zvyšováním teploty se mikrokrytaly CaO shlukují do větších pevných celků, až od jisté

teploty vápno slinuje, spéká se (sintruje). Při počátku rozkladu, ke kterému dochází od 600 °C, mají částice oxidu vápenatého velikost jen několika desetin μm, při 950 °C asi 1 μm, ale při 1300 °C již 15 μm. Rychlost sintrování značně vzrůstá od teploty 1150 °C, kdy částice mají velikost průměrně 6 μm. Tuto teplotu tedy nesmí teplota páleného vápna přestoupit.

Vysoká teplota ve vápence při delším působení způsobuje zhoršení hasitelnosti vápna. Zhutněním vápna při vyšší teplotě se zmenšuje pórovitost kusu vápna a jeho měrný povrch. Tím klesá jeho aktivita vůči vodě, tj. rychlost hašení vápna.

Při zjištění, že stoupá žárové pásmo, je nezbytné okamžitě hledat příčinu a zjednat nápravu. Další stoupaní žárového pásma může způsobit zapečení zvonu a požár olejové náplně. Při poklesu žárového pásma by měla být rovněž včas zjednána náprava, jinak by mohlo dojít až k zapečení vápenky nebo spálení odtahovacích systémů ve spodu vápenky.

Chladič pásmo je dolní úsek zádrže vápenky. Počítá se od míst, kde klesá teplota vápna pod asi 900 °C. V tomto pásmu již ustává disociace uhlíkatu. Zdola proudící vzduch se ohřeje z teploty okolí horkým vápnem asi až na 600 °C a vápno se ochladí na teplotu pod 100 °C, v moderních vápenkách až asi na 50 °C.

Doba průchodu vápna pecí silně závisí na teplotě, tj. na přídatku paliva a na kusovitosti vápence. Při velikosti vápence 100 mm je potřebná doba pobytu vsázky asi 17 h. Výkon vápenné pece souvisí s průřezem pece, u modernizovaných vápenek se udává asi 14 tCaO · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup> (5).

Saturační plyn z vápenky je čerpán do lavéru nebo proudového čističe plynu.

**Lavér** je stojatá válcová nádoba s vestavbami talířovými, kaskádovými nebo hrníčkovými nebo vrstvou např. Raschigových kroužků nebo s tryskami s Körtingovými rozprašovači. V lavéru proudí saturační plyn zdola proti vodní sprše nebo vodní cloně. Účinnost lavéru se pohybuje kolem 80 %. Při spotřebě vody 30–40 % ř. a poklesu teploty plynu o 200 °C se voda ohřeje o 6–8 °C. Protože se pracuje se studenou vodou, je teplota odpadající vody poměrně nízká. Ve vodě se rozpustí prakticky veškerý H<sub>2</sub>S a SO<sub>2</sub> a asi 0,2 % CO<sub>2</sub>.

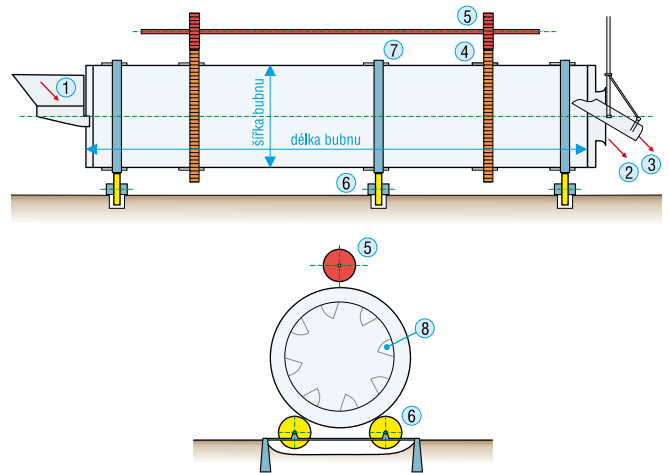
**Proudový čistič plynu** je řešen jako Venturiho trubice, do jejíhož nejužšího místa je vstříkována voda, a za ní je připojen odlučovač vody s vestavbou. Proudový čistič vytváří velký povrch vody tím, že se do Venturiho trubice vstříkuje voda, která se rozptýlí do jemných kapiček o průměru asi 70–150 μm podle rychlosti proudění ve Venturiho trubici, která bývá 30–100 m·s<sup>-1</sup>. Důsledkem je dokonalejší odstranění prachu ve srovnání s lavérem (90–95 %) a lepší ochlazení plynu při nižší ztrátě tlaku a úspoře asi 90 % vody.

Vápenné mléko se vyrábí z páleného vápna hašením řídkými výslady nebo vodou v kontinuálně pracujícím ležatém bubnovém aparátu zvaném hasidlo. CaO se zde hydratuje za vzniku hydroxidu vápenatého, přičemž vznikne tzv. vápenné mléko, které se dávkuje do epurační linky. Hydratační reakci lze popsat rovnicí:



Reakce je velmi exotermická. Oxid vápenatý i Ca(OH)<sub>2</sub> jsou velmi málo rozpustné. Rozpustnost vzrůstá s obsahem sacharosy v hasící tekutině (výslady) a klesá s rostoucí teplotou (6). Rozpustnost z části závisí i na množství pevné fáze v soustavě. Je také

Obr. 3. Hasidlo Mik



1 – přívod vápna, výsladů a brýdové vody, 2 – vypouštěcí otvor, 3 – žlábek pro odstranění kamenů a koku, 4 – ozubené kolo bubnu, 5 – hnací ústrojí bubnu, 6 – kladky, 7 – hladké věnce bubnu, 8 – dírkované kapsy na konci bubnu

ovlivněna necukry, přicházejícími z výsladu; snížení čistoty cukerného roztoku má za následek zvýšení rozpustnosti Ca(OH)<sub>2</sub>.

**Hasidlo Mik** (obr. 3.) je ležatý válec opatřený na vnějším obvodu nejméně dvěma hladkými věnci, na kterých se otáčí po nejméně dvou párech kladek. Otáčení bubnu je zajištěno přes nejméně jeden ozubený věnec (podle délky hasidla) na vnější stěně bubnu. Na výrobu vápenného mléka je potřeba podle velikosti přídatku vápna a koncentrace vápenného mléka obvykle nejvýše asi 8 % ř. vody.

Surové vápenné mléko obsahuje nerozpuštěné nečistoty, jichž se musí zbavit, aby se omezilo opotřebení čerpadla k dopravě vápenného mléka, zanášení potrubí a aparátů epurační stanice a aby se předešlo poruchám při dávkování vápenného mléka. Jde o písek, nevypálený vápenec, mrtvě pálené vápno, strusku a křemičitany. Vápenné mléko může obsahovat i nespálený koks. Velikost částic je velice různá. Např. zrna písku mají velikosti v mezích 10<sup>-3</sup> až 1 mm, koks 10 mm, vápenec až 100 mm. K jejich odstranění je proto nutné volit několik druhů separátorů.

Hrubé kusy se oddělují již sítím na konci hasícího bubnu. K další separaci hrubých nečistot dochází v rozdrůzovadlech. K oddělení jemnějších částic se rozšířily síťové odlučovače, nejčastěji Kořánovy konstrukce, vibrační a spádová síta, a hydrocyklony.

## Literatura

- HENKE, S. ET AL.: *Technologie cukru*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2024.
- KADLEC, P. ET AL.: *Přednášky z Technologie cukru pro bakalářské a magisterské studium*. Praha: FPBT VŠCHT, 2022.
- KADLEC, P.: *Technologie cukru*. s. 429–448. In KADLEC P., MELZICH K., VOLDŘICH M. (ED.) ET AL.: *Technologie potravin – Přehled tradičních potravinářských výrobních*. Ostrava: KEY Publishing, 2012, 569 s.
- ŘEHÁK, V.; HOTOVÝ, Z.: *Rekonstrukce vápenky v cukrovaru Vrbátky. Listy cukrov. řepař.*, 121, 2005, s. 197–199.
- VAN DER POEL, P. W.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. (ED.): *Sugar Technology. Beet and Cane Sugar Manufacture*. Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 1998, 1118 s., ISBN 3-87040-065-X.