VÝROBA PLAVENEJ KRIEDY V—K Z CUKROVARNÍCKEHO SATURAČNÉHO KALU

J. VAŠÁTKO, V. KRIŽAN

Oddelenie glycidov Ústavu chemickej technológie organických látok Slovenskej akadémie vied v Bratislave

1. Saturačný kal ako odpadovú látku v cukrovarníckej výrobe možno síce zužitkovať ako vápenaté hnojivo, najmä vo forme granulovanej [Penka, 1], avšak jeho využitie závisí v podstatnej miere od lokálnych pôdnych pomerov. V oblastiach, kde pôda obsahuje veľa vápnika, nie je prirodzene možné saturačný kal plnou mierou zužitkovať pre účely poľnohospodárske, takže sa potom stáva balastom. Preto početné cukrovary vítaly pred časom návrh na novšiu čistiacu metódu, založenú na progresívnom predčerovaní DV s ktorou súvisí podstatná redukcia prísady vápna na čerenie a teda aj redukovaná produkcia kalu z prvého saturačného stupňa.

Mnohí odborníci skúmali, či by bolo možné využiť cenný obsah organických látok saturačného kalu pre kŕmne účely, čo sa očakávalo predovšetkým od spôsobu čistenia repnej šťavy s tzv. teoretickým prídavkom vápna, keď obsah CaO v saturačnom kale je čo najmenší [Vašátko, 2]. Výroba krmiva zo saturačného kalu bola aj predmetom niektorých návrhov. V poslednom čase je to napr. spôsob využitia saturačného kalu podľa Becsiho [3], ktorý ho používa ako prísadu do kŕmnej múčky.

Andrlík [4] ukázal, že organické látky z cukrovarníckeho saturačného kalu možno v značnej miere rozpustiť účinkom sódy. Týmto zjavom sa v obšírnych pokusoch zaoberal náš spolupracovník Kohn [5] a podal jeho príslušné objasnenie, ktoré bude predmetom osobitnej práce.

Nechýbaly ani pokusy využiť vysoký obsah $CaCO_3$ v saturačnom kale na výrobu vápna a CO_2. Napr. v SSSR bol vypracovaný spôsob, pri ktorom boly vyriešené všetky prevádzkové podrobnosti (CINS). Regenerácie vápna zo saturačného kalu sa týkal návrh Kondakovov [5] a ďalej Žvirbľanského [6]. Inak sú známe spôsoby výroby portlandského cementu, pri ktorom sa saturačný kal vypaľuje v smesi s hlinou až do slinutia v rotačnej alebo šachtovej peci [6]. Pravda, vlastnosti cementu vyrobeného bežným spôsobom sa takto nedosiahly.

2a) Je známe, že kryštáliky $CaCO_3$ majú rôznu veľkosť podľa toho, v akom reakčnom prostredí vznikaly. Kryštáliky $CaCO_3$, ktoré vznikly účinkom kys-

ličníka uhličitého v cukornom roztoku obsahujúcom vápno, sú vždy menšie ako kryštáliky $CaCO_3$, vylúčené v čistom vodnom roztoku. Ich veľkosť závisí od koncentrácie sacharózy, ktorá pôsobí na stupeň presýtenia vápna v roztoku. Na túto okolnosť sme už pred časom upozorňovali [Vašátko, 2], lebo sme pozorovali, že koncentrácia sacharózy podstatne pôsobí na filtrovateľnosť šťavy čerenej vápnom a saturovanej kysličníkom uhličitým. Filtrovateľnosť sa zpravidla snižuje pri väčšej koncentrácii sacharózy.

Priamymi pokusmi sme zistili, že pri rovnakých podmienkach srážania $CaCO_3$ dostávame z čistých vodných roztokov veľkosť kryštálikov $CaCO_3$ priemerne 4 mikróny. Z roztoku, ktorý obsahuje 15% sacharózy, dostávame však kryštáliky $CaCO_3$ priemernej veľkosti len 1—2 mikróny. Aj iné látky, ako napr. početné látky organické, snižujú veľkosť vylučovaných kryštálikov $CaCO_3$. Pritom ide vždy o význam presýtenia vápna v roztoku. Čím je totiž presýtenie vápna v roztoku väčšie, tým sú vždy pri sýtení roztoku kysličníkom uhličitým vylučované kryštáliky $CaCO_3$ menšie.

Príprava jemných kryštálikov $CaCO_3$ pre určité upotrebenie bola predmetom niektorých výrobných spôsobov. Jedným z nich je napr. spôsob [Fleck, 7], pri ktorom sa používa vodný výluh saturačného kalu, ktorý sa po odfiltrovaní kalovej suspenzie pridáva do vápna, ktoré sa potom saturuje kysličníkom uhličitým. V takom prípade sa vápno vplyvom vylúhovaných organických látok z kalu taktiež dostáva do určitého presýtenia, čo pôsobí na jemnosť kryštálikov $CaCO_3$. Tento spôsob je však nevýhodný, lebo treba vždy nanovo pripraviť čerstvú suspenziu hydroxydu vápenatého a vodný výluh saturačného kalu, ktoré sa potom miešajú. Pri našom spôsobe ide naopak o jednoduchú výrobu kriedy priamo zo saturačného kalu, ktorý už sám, vzhľadom na svoj vznik v cukrovarníckej výrobe, obsahuje jemné kryštáliky $CaCO_3$.

b) V cukrovarníctve je známe, že saturačný kal, ktorý bol slisovaný napr. v rámoch kalolisov, po vysušení dostáva vlastnosti kriedy v tej miere, že sa dá ním písať. Tento zjav bol opätovne predmetom našej pozornosti pri výrobe lisovaných briket z cukrovarníckeho saturačného kalu, pričom sme bližším pozorovaním zistili, že organické látky pôsobia v ňom ako vhodné spojivo. Táto spojivová vlastnosť organických látok sa do značnej miery zachováva aj pri jej podstatnej redukcii, ako je to vo výrobku získanom čistením saturačného kalu.

3a) Normálny saturačný kal obsahuje okrem $CaCO_3$ látky organické i anorganické. Po vysušení býva dosť tmavý, čo však závisí od obsahu $CaCO_3$ a organických látok. Preto bolo dôležitým predmetom našich ďalších skúšok, akým spôsobom by bolo možné saturačný kal čistiť. Na riešenie tejto úlohy sme využili význačný zjav, že sedimentovaný saturačný kal v celej svojej vrstve nie je homogénny, ako sa predtým v literatúre všeobecne nesprávne

tvrdilo. Počas sedimentácie. ako je známe, usadzujú sa dolu najťažšie prímesi, najmä piesok. Potom sa postupne usadzujú častice o rôznej špecifickej váhe: v spodnej vrstve sa prevažne nachádza $CaCO_3$, ďalej nasledujú agregáty kalových častíc o rôznom pomere $CaCO_3$ a organických látok a v najvrchnejšej vrstve sa nachádzajú prevažne látky organické, prípadne viazané na vápnik.

Nehomogénnosť sedimentovanej vrstvy saturačného kalu pozorovali už Wiklund a Lindblad [8], čo im umožnilo spoznať vplyv čistiacej metódy na tvorbu uvedených agregátov kalových častíc. Po ďalších obšírnych pokusoch mohli potom vyzdvihnúť význam vracania prvej kalnej presaturovanej šťavy na progresívne predčerovanie DV.

Uvedený zjav nehomogénnosti sedimentovanej vrstvy saturačného kalu môžeme vhodne sledovať, ak saturačný kal vyfarbujeme metylénovou modrou podľa návrhu Brieghel-Müllerovho [8]. Častice $CaCO_3$, ktoré nesú pozitívny náboj, metylénovou modrou sa nevyfarbujú, kým častice organických látok, ktoré nesú negatívny náboj, vyfarbujú sa modro. Preto po vyfarbení saturačného kalu metylénovou modrou a po príslušnej sedimentácii dostávame rozvrstvenie o rôznej intenzite modrého zafarbenia: spodná vrstva obsahujúca $CaCO_3$ je najjasnejšia a postupne hore dostávame vrstvy tmavšie zafarbené.

b) Pri takýchto skúškach môžeme pozorovať, že na príslušné rozvrstvenie sfarbených kalových častíc podstatne pôsobí spôsob čerenia repnej šťavy vápnom a saturácia kysličníkom uhličitým. Súčasnými mikroskopickými skúškami sme zistili, že kal, ktorý sa ľahko odfiltrováva, obsahuje vždy väčšie častice a naopak. Napr. pri jednorázovej prísade vápna majú obyčajne kalové častice priemernú veľkosť 5 μ, pričom medzi časticami kalu pozorujeme veľa voľných častíc $CaCO_3$. Pri použití progresívneho predčerovania DV sa kalové častice zväčšujú až do veľkosti 18 μ. Ak sa však pri progresívnom predčerovaní DV do difúznej šťavy vracala prvá presaturovaná kalná šťava, dosiahly sa priemerné veľkosti kalových častíc až 70 μ, kým voľných častíc $CaCO_3$ bolo oveľa menej ako napr. v prvom prípade. Súčasne dostaneme najlepšiu filtrovateľnosť prvej saturovanej šťavy.

4a) Nerovnaká sedimentačná rýchlosť kalových častíc vzhľadom na rôznu špecifickú váhu dala nám podnet k skúškam čistenia $CaCO_3$ rozplavovaním kalu.

Spomenuli sme už, že uhličitan vápenatý je špecificky ťažší ako čiastočky organických látok, napr. proteíny, resp. pektíny, ktoré sú v cukrovarníckom saturačnom kale vždy obsiahnuté. Okrem toho saturačný kal obsahuje súčasne agregáty kalových častíc, vznikajúce v dôsledku väzby $CaCO_3$ s organickými látkami, z ktorých hlavný podiel tvoria proteíny, resp. pektíny. Vzájomný pomer častíc $CaCO_3$ a organických látok je i pri rovnakom spôsobe čistenia repnej šťavy vápnom a saturáciou kysličníkom uhličitým rôzny, a preto sa

špecifická váha agregátov kalových častíc mení podľa pomeru uvedených látok.

b) Na reprodukovateľné sledovanie rozplavovania saturačného kalu sa osvedčovala v našich laboratórnych pokusoch sklená rúrka o priemere 5 cm a dĺžke 300 cm, složená zo sklených segmentov, 20 cm dlhých, pospájaných navzájom kúskami hadice. Táto rúrka bola prestupníkom spojená s hrdlom 5—10 litrovej fľaše obsahúcej kalovú suspenziu, ktorá sa počas celého pokusu intenzívne miešala pomocou elektromotora. Plaviaca rúrka mala na konci uzáver, regulujúci rýchlosť toku suspenzie v rúrke. Po skončenom plavení sa rúrka rozobrala na jednotlivé segmenty a usadenina v nich uložená sa použila na rozbor a na príslušné skúšky.

c) Celým radom pokusov sme zistili, že rozplavovaním saturačného kalu vodou môžeme jednotlivé kalové súčasti od seba oddeľovať, takže pri rôznej rýchlosti toku kalovej suspenzie dostávame v rôznych vzdialenostiach plaviacej rúrky jednotlivé podiely usadeného kalu o rôznom priemernom složení. Najrýchlejšie sa prirodzene usadzujú složky najťažšie, ktoré obsahujú piesok, resp. SiO_2, a preto sa zachycujú ako prvý podiel plavenia. Potom sa usadzuje $CaCO_3$, načo nasleduje postupné usadzovanie agregátov kalových častíc podľa klesajúcej špecifickej váhy. Na konci rúrky sa usadzujú organické látky, ktoré obsahujú určitý podiel viazaného vápnika. Plaviaca voda zpravidla odnáša najjemnejšie častice organických látok, ktoré už veľmi ťažko sedimentujú. Rozpustné látky organické, resp. anorganické odchádzajú s odpadovou plaviacou vodou.

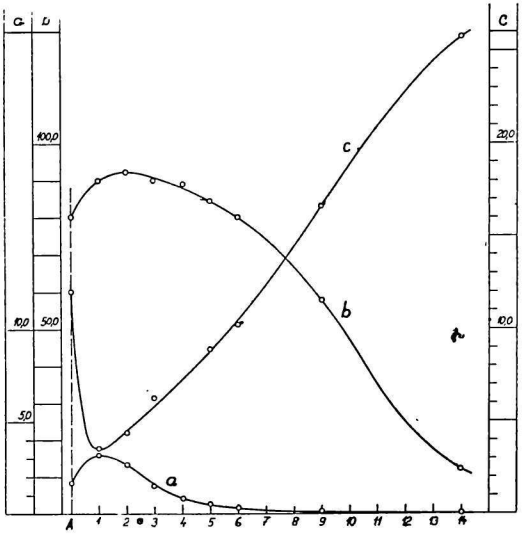

Diagram 1
Plavenie saturačného kalu vodou. Na úsečke: A = pôvodný kal, 1—14 = podiely plavenia. Na poradnici: složenie saturačného kalu a jednotlivých podielov plavenia. a = obsah SiO_2, b = obsah $CaCO_3$, c = obsah organických látok

Rozplavovaním saturačného kalu môžeme preto dostať rôzne podiely kalových častíc, ktorých čistota vzhľadom na obsah $CaCO_3$ je rôzna. Na zužitkovanie plaveného kalu môžeme preto zvoliť podiel usadeniny, kde pomer $CaCO_3$ k organickým látkam pre určitý účel je najvhodnejší.

Ako príklad z radov našich pokusov uvádzame rozplavovanie čerstvého saturačného kalu, ktorý pochádzal z jednorázového čerenia. Na plavenie sa použila

10%-ná kalová suspenzia pri rýchlosti toku v našej aparatúre 100 cm^3 za 1 min. Priemerné složenie jednotlivých podielov po plavení je znázornené na diagrame 1. Tieto výsledky ukazujú, že saturačný kal možno skutočne rozplavovaním rozdeliť na podiely rôzneho složenia. Usadenina organických látok, pravda, nakoniec sedimentuje veľmi ťažko, pretože je značne voluminózna, avšak môžeme ju zachytiť odfiltrovaním. Nerozpustné organické látky, ktoré možno plavením separovať, sú predmetom našich ďalších skúšok, ktoré majú za úlohu zistiť, či ich bude možné zužitkovať napr. pre kŕmne účely.

d) Niektoré výsledky našich skúšok ukázaly, že usadené organické látky môžeme spracúvať mikrobiologicky za použitia vhodnej kultúry, prípadne spoločne s odpadovou plaviacou vodou, ktorá obsahuje rozpustné organické látky. Príslušné rozbory ukázaly, že odpadová plaviaca voda obsahuje obyčajne asi 3% organických látok. Pravda, obsah organických látok v plaviacej vode súvisí s akosťou pôvodného saturačného kalu, resp. s koncentráciou kalovej suspenzie a s rýchlosťou jej toku pri plavení. Pri týchto pokusoch sme používali submerzne vegetujúcu kultúru, napr. *Fomy*, *Fussarie* a i. Inak možno organické látky z plaviacej vody opätovne vykoagulovať napr. zmenou pH, resp. prísadou vápna.

e) Výsledky rozplavovania saturačného kalu však v podstanej miere závisia od čistiacej metódy, podľa ktorej sa kal vylučoval. Saturačný kal, ktorý sa dobre odfiltrováva, zpravidla sa však horšie rozplavuje. Oddeľovanie častíc $CaCO_3$ od organických látok býva v takomto prípade obyčajne ťažšie ako pri kale, ktorý dáva horšie výsledky filtrovateľnosti. Agregáty kalových častíc $CaCO_3$ s organickými látkami, ktoré dosahujeme napr. pri vracaní prvej kalnej presaturovanej šťavy do difúznej šťavy, tvoria totiž väzby, ktoré samotným mechanickým zákrokom, ako je napr. plavenie, sedimentácia, resp. odstreďovanie, nemožno uvoľňovať.

Ako príklad uvádzame porovnávacie pokusy v tab. 1, pri ktorých sa na rozplavovacie skúšky použil kal, ktorý pochádzal z rôzneho spôsobu čistiacej

Tab. 1. Vplyv spôsobu čerenia repnej šťavy vápnom na uvoľňovanie organických látok plavením saturačného kalu

pokus	pracovný spôsob	strata žíhaním % po plavení v podiele		rozdiely straty žíhaním v %
		prvom	ôsmom	
A	jednorázové čerenie	49,10	52,05	2,95
B	progresívne predčerovanie DV	50,10	51,30	1,20
C	vracanie prvej presaturovanej kalnej šťavy na progresívne predčerovanie DV	50,20	51,05	0,85

metódy. Podľa vzostupu hodnôt straty žíhaním, stanovených rozborom vzoriek z rozličných spôsobov čistiacej metódy, zisťujeme, že pri menej dokonalej čistiacej metóde sa organické látky rozplavovaním ľahšie uvoľňujú a naopak. Súčasné kontrolné mikroskopické merania ukazujú, že veľkosť kalových častíc vzrastá v rovnakom rade, t. j. A<B<C.

5. Tvorbu väčších koagulovaných častíc, napr. proteínov, resp. pektínov pri progresívnom predčerovaní DV vysvetľujeme vylučovaním tuhej fázy v metastabilnej oblasti, v ktorej častice len narastajú, bez toho že by sa vytváraly častice nové, ako je to v labilnej oblasti [Vašátko, 2]. Pri koagulácii uvedených látok môžeme prípadne súčasne predpokladať tvorbu vápnikových mostíkov, ktorých existenciu predpokladajú napr. Pallmann, Weber a Deuel [9].

Pri progresívnom predčerovaní DV pridávame vápenné mlieko do repnej šťavy tak pomaly, že môžeme postupne nasýtiť len najreaktívnejšie karboxyly. V takom prípade by sme mohli predpokladať vzájomné väzby jednotlivých molekúl proteínov pomocou vápnikových mostíkov. Tým môžu vzniknúť veľké hrubozrnné častice, ktoré umožňujú výtečnú filtrovateľnosť šťavy čistenej vápnom a prípadne saturovanej kysličníkom uhličitým. Uvoľňovanie týchto väzieb len mechanickým zásahom, ako je napr. plavenie vodou, nedosiahneme.

Pri tzv. jednorázovom čerení repnej šťavy nadbytkom vápna nasýtime naraz všetky karboxyly, pretože sa na toto nasýtenie nachádza dostatočné množstvo vápna v roztoku. Týmto spôsobom vzniknú len malé, jemnozrnné častice, lebo obe valencie $Ca^{\cdot\cdot}$ sa viažu na susedné karboxyly tej istej molekuly proteínov. Je známe, že po jednorázovom čerení repnej šťavy dostávame vždy filtrovateľnosť horšiu.

Tvorbu vápnikových mostíkov môžeme prípadne predpokladať i pri tzv. vracaní prvej presaturovanej kalnej šťavy do difúznej šťavy. Presaturovaním za súčinnosti prirodzenej alkality obnažujú sa povrchové karboxyly, ktoré sa potom prostredníctvom vápnika môžu event. viazať s časticami proteínov, resp. pektínov difúznej šťavy, čím častice organických látok ďalej narastajú. Okrem toho však podľa výsledkov početných pokusov predpokladáme, že pri vracaní prvej presaturovanej kalnej šťavy do difúznej šťavy dochádza k tvorbe agregátov kalových častíc medzi pozitívnymi časticami $CaCO_3$ a negatívnymi časticami organických látok [Wiklund, Lindblad, Ask, 8, 10; Vašátko, Kohn, Závodský, 11]. Teória tvorby vápnikových mostíkov a agregátov kalových častíc je predmetom našich ďalších skúšok.

6. Agregáty kalových častíc samotným mechanickým zásahom nemožno uvoľniť, avšak ich uvoľnenie možno dosiahnuť zásahom chemickým, resp. mikrobiologickým.

Aa) Z chemických účinkov môžeme predovšetkým pomýšľať na účinok zmeny koncentrácie vodíkových iónov, ktorú môžeme vyvolať napr. rôznou

prísadou hydroxydu alkalického kovu. Sledovali sme preto zmeny, ktoré nastávajú pri sedimentácii saturačného kalu za rôznej koncentrácie NaOH.

Pre ten účel sme pripravili 10%-nú suspenziu saturačného kalu, ktorú sme alkalizovali tak, že pH tekutiny vzrastalo od 8,7 až do 13,5. Túto suspenziu kalu sme vyfarbovali metylénovou modrou. Po premiešaní suspenzie a po nasledujúcej sedimentácii kalu sa zreteľne vytvorily tri vrstvy: spodná nesfarbená, ktorá obsahovala najmä $CaCO_3$, ďalej široká stredná, slabo sfarbená, ktorej farebná intenzita smerom hore pribúda (táto ukazuje na prítomnosť agregátov kalových častíc) a konečne vrchná zreteľne modrá, vyvolaná prevažne organickými látkami. Toto rozvrstvenie kalových častíc podľa rôznej farebnej intenzity pri rôznom pH je znázornené na diagrame 2.

Vidíme, že výška spodnej vrstvy sedimentu $CaCO_3$ nie je ovplyvňovaná zmenou pH. Avšak ďalšie dve vrstvy ukazujú, že zmenou pH vyvolanou prísadou NaOH dochádza k botnaniu kalových častíc, čím sa ich špecifická váha znižuje. Len pri vyšších koncentráciách NaOH, t. j. pri vyššom pH nastáva už dehydratácia kalových častíc.

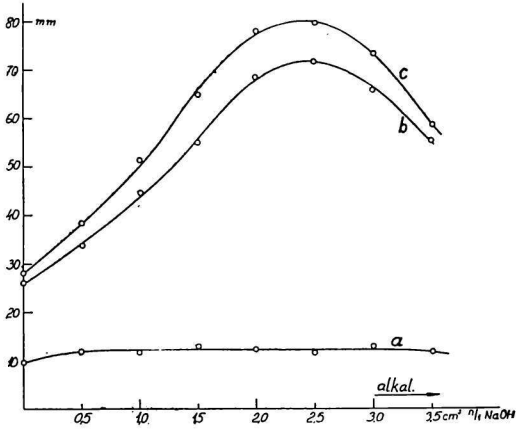

Diagram 2
Účinok NaOH na saturačný kal po vyfarbení metylénovou modrou. Na úsečke: alkalita v cm² na 1 NaOH. Na poradnici: výška sedimentu v mm, a = výška vrstvy nezafarbenej; b = vrstva slabo zafarbená; c = vrstva intenzívne modro zafarbená

Súčasne sme plavili uvedenú kalovú suspenziu, na ktorú sme vopred pôsobili hydroxydom sodným rôznej koncentrácie, ktorého pH je uvedené v tab. 2. Výsledky uvedené v tejto tabuľke potvrdzujú, že čím viac kalové častice nabotnaly, tým je strata žíhaním plaveného kalu väčšia. Z toho vyplýva, že organické složky možno potom plavením pri určitej rýchlosti toku vody ľahšie oddeliť od ťažšieho podielu častíc $CaCO_3$. Len pri opätovnej dehydratácii kalových častíc pri vysokom pH sa rozplavovanie kalových častíc zhoršuje.

b) Účinkom hydroxydu sodného nemôžeme však v podstatnejšej miere prevádzať organické látky na rozpustnú formu. Rozpúšťanie organických látok zo saturačného kalu, ako sme vyššie spomenuli, už pred rokmi preskúmaval Andrlík [4], pričom zistil značnú účinnosť sódy.

Štúdiom teoretických podkladov čistenia repnej šťavy metódou progresívneho predčerovania DV v spojení s vracaním prvej presaturovanej kalnej

Tab. 2. Rozplavovanie saturačného kalu po účinku hydroxydu sodného

pH saturačného kalu	8,7	10,2	12,2	13,5
strata žíhaním:				
podiel I	43,9	47,6	47,0	44,4
podiel III	45,4	52,3	56,8	51,4
podiel X	49,8	60,0	64,0	55,0

šťavy sa u nás zaoberal Kohn [5]. Išlo o riešenie otázky vzniku negatívneho elektrického náboja na koloidných organických látkach. Príslušné pokusy sa týkaly nielen proteínov, ale aj pektínov, ktoré v podstatnej miere pôsobia na filtráciu a sedimentáciu kalu prvej saturácie. Uvedenými pokusmi sa zistilo, že samotnou saturáciou suspenzie čistého pektinátu vápenatého kysličníkom uhličitým nemôžeme uvoľniť vápnik, viazaný na karboxylové skupiny kyseliny polygalakturónovej. Uvedeným postupom nemožno preto uvoľňovať negatívne nabité skupiny COO' za vzniku $CaCO_3$.

Ale ak má táto reakcia prebehnúť, treba splniť tieto predpoklady: Pri saturácii sa musí predovšetkým dosiahnuť dostatočne vysoká koncentrácia iónov CO''_3. Ďalej treba súčasne zabezpečiť neutralizáciu uvoľnenej kyseliny polygalakturónovej. Táto kyselina je totiž pomerne dosť silná a mohla by rozkladať saturáciou vytvorený $CaCO_3$, pretože pK kyseliny polygalakturónovej má hodnotu asi 4—5 [Pallmann, Deuel, 12], pK_2 kyseliny uhličitej asi 10,5 [Michaelis, 13].

Vyššiu koncentráciu iónov CO''_3 môžeme pri saturácii dosiahnuť zvýšením pH, ktoré súčasne pôsobí na väčšiu hydratačnú rýchlosť kysličníka uhličitého a posunuje rovnováhu $HCO_3' : CO_3''$ smerom k vyššej koncentrácii iónov CO_3''. Vyššie pH vyvolané alkalitou $Ca(OH)_2$ nestačí, lebo pri saturácii kysličníkom uhličitým je koncentrácia iónov CO_3'' daná súčinom rozpustnosti $CaCO_3$.

Podľa príslušných Kohnových experimentálnych výsledkov treba v roztoku vopred vytvoriť alkalitu účinkom NaOH, resp. KOH. V praxi pomýšľame na účinok prirodzenej alkality repnej šťavy, ktorá sa uvoľňuje pri čerení repnej šťavy vápnom. Pri normálnej prvej saturácii ostane NaOH a KOH nezmenené. Len pri hlbšom presaturovaní vzniká Na_2CO_3 a K_2CO_3 a vytvára sa tak väčšia koncentrácia iónov CO_3''.

Uvedeným postupom dochádza podvojnou reakciou medzi alkalickým karbonátom a ťažko rozpustným pektinátom vápenatým k uvoľňovaniu vápnika viazaného na karboxylové skupiny kyseliny polygalakturónovej a k prípadnému vytvoreniu negatívne nabitých skupín COO'.

Tento zjav, ktorý bol u nás predmetom obšírnych experimentálnych pokusov, vysvetľuje, že samotným účinkom NaOH nemožno previesť väčšiu

časť organických látok zo saturačného kalu do roztoku. Na tento účel treba použiť roztok sódy, prípadne treba po prísade hydroxydu alkalického kovu vykonať saturáciu kalovej suspenzie kysličníkom uhličitým.

Stúpajúca koncentrácia Na_2CO_3 nepôsobí v podstatnej miere na zbotnanie kalových častíc, takže sedimentovateľnosť sa za rôznu dobu nemení. Avšak vylúhovacia tekutina sa podľa koncentrácie Na_2CO_3 sfarbuje žltkasto až intenzívne hnedo, pretože organické látky prechádzajú z kalu do roztoku. Rozdiel účinnosti NaOH a Na_2CO_3 na rozpustnosť organických látok kalu ukazujú výsledky v tab. 3.

Saturačný kal môžeme preto čistiť roztokom sódy, takže po dodatočnom premytí vodou a vysušení dostávame jasný výrobok kriedy. K podobnému výsledku, ako sme už spomenuli, prídeme, ak saturačný kal zalkalizujeme napr. hydroxydom sodným, resp. draselným a potom saturujeme kysličníkom uhličitým až do vzniku Na_2CO_3.

Tab. 3. Účinok NaOH a Na_2CO_3 na uvoľňovanie organických látok zo saturačného kalu v 20%-nej suspenzii

Pôvodný kal: 1,14% dusíka v sušine

koncentrácia roztoku	pH	z pôvodného množstva dusíka uvoľnené % N
% NaOH		
5	10,9	0,2
10	11,2	0,3
15	11,9	0,4
$\%Na_2CO_3$		
5	10,1	12,1
10	10,7	42,4
15	10,9	64,7

Potrebné je však vždy určité dostačujúce množstvo pridávanej sódy, resp. hydroxydu alkalického kovu, aby uvoľnené množstvo organických látok

Tab. 4. Rozpúšťanie organických látok saturačného kalu po vzrastajúcej prísade hydroxydu draselného a po nasledujúcom presaturovaní

Pôvodný kal: 1,25% dusíka v sušine

prísada cm^3 0,1 n KOH na 100 g sušiny kalu	pH pred saturáciou CO_2	pH po saturácii CO_2	uvoľnený dusík v % pôvodného dusíka
0	10,8	8,7	5,7
2	11,2	8,5	8,1
4	11,4	8,6	12,9
10	11,7	8,6	22,7
50	12,1	8,7	42,3
100	12,7	8,6	47,5

bolo pokiaľ možno dokonalé. Výsledky týchto skúšok sú uvedené v tab. 4. Pri týchto skúškach sa použil čerstvý saturačný kal o obsahu 1,25% dusíka v sušine, pochádzajúceho z jednorázového čerenia. Vidíme, že presaturovaním kysličníkom uhličitým vzrastá uvoľňovaný dusík s koncentráciou alkalického kovu, ktorý sa vymieňa za vápnik viazaný na karboxylové skupiny.

Uvoľnené organické látky v roztoku bolo by možné prípadne spracovať mikrobiologicky.

B. Ďalšími pokusmi sme zisťovali, či by sa organické látky saturačného kalu mohly uvoľňovať účinkom vhodných mikroorganizmov, ktoré by sa po príslušnej vegetácii mohly zužitkovať napr. pre kŕmne účely.

Je známe, že odpadové vody z potravinárskych podnikov sa môžu čistiť účinkom mikroorganizmov, ako je napr. *Fussarium lactis* alebo *Oidum lactis* [Jonáš, 14]. Výhodou tohto spôsobu je, že sa dosahuje nielen vyčistenie vody, ale sa súčasne získa aj krmivo obsahujúce organické látky.

a) Pozorovali sme, že sterilizovaná vodná suspenzia saturačného kalu, ktorá bola naočkovaná kultúrou *Fussaria*, vykazuje po niekoľkých dňoch súvislú vrstvu organického povlaku. Okrem toho sme preskúmavali účinok pôdnych mikroorganizmov, z ktorých niektoré prejavovaly schopnosť prevádzať organické látky kalových častíc do roztoku. Z mikroorganizmov vegetujúcich priamo na kalovej suspenzii sme preskúmali kultúry *Foma*, ktoré vegetujú submerzne a prerastajú usadeninu kalu, ktorú tmavo zafarbujú. *Fussarium bulbigennum* vytvára sliz, ktorý sa vyplavuje na povrch vody nad kalom a vytvára súvislý povlak, ktorý sa za vegetácie zosilňuje.

V tab. 5 sú zapísané výsledky straty žíhaním pri rozplavovaní kalu pôvodného, kalu po jednomesačnom účinku kultúry *Foma* a kalu po jednomesačnom účinku kultúry *Fussarium bulbigennum*. Podľa týchto výsledkov možno usúdiť, že rozplaviteľnosť kalových častíc účinkom uvedených mikroorganiz-

Tab. 5. Zmeny hodnôt straty žíhaním saturačného kalu v rôznych podieloch plavenia

A = pôvodný kal
B = kal po jednomesačnom účinku mikroorganizmu *Fomy*
C = kal po jednomesačnom účinku mikroorganizmu *Fussarium bulbigennum*

podiel plavenia	strata žíhaním kalu		
	A	B	C
I	49,2	48,8	47,0
IV	50,0	50,4	50,1
XII	53,6	54,1	56,2

mov sa uľahčuje. Účinkom *Fussarium bulbigennum* bolo zpravidla možné snížiť obsah organických látok kalu asi o polovicu.

b) Vegetáciu aeróbnych mikroorganizmov môžeme podstatne urýchliť účinkom privádzaného vzdušného kyslíka. Preto sme fermentačné pokusy robili za súčasného prefukovania naočkovanej vodnej kalovej suspenzie vzduchom.

Pre naočkovanie 10%-nej vodnej suspenzie saturačného kalu sme použili kultúry *Fussarium bulbigennum*. Kalovú suspenziu sme prefukovali 100 cm^3 dezinfikovaného vzduchu za 1 min. na 1 liter suspenzie. Počas pokusov kleslo pH z 10,6 na 8,9. Mycélium mikroorganizmov súčasne však vegetuje na veľkom povrchu jemných kryštálikov $CaCO_3$ a lipne na nich pomerne dosť húževnato. Výsledky rozplavovania kalu po príslušnej vegetácii závisia preto v značnej miere od intenzity roztrepania kalovej suspenzie, aby sa totiž oddelilo mycélium mikroorganizmu od $CaCO_3$. Ak nie je miešanie dostatočne intenzívne, dostávajú sa organické látky už do prvých podielov plavenia spoločne s usadzovaným $CaCO_3$. Mycélium z povrchu $CaCO_3$ sa uvoľňuje len dôkladným roztrepaním, takže plavením sa potom dostáva do zadných podielov. Výsledky niektorých skúšok v uvedenom smere ukazuje tab. 6.

Tab. 6. Percentuálna strata žíhaním plaveného saturačného kalu po 48. hod. účinku mikroorganizmu *Fussarium bulbigennum*

Rýchlosť prietoku 10% kalovej suspenzie: 100 cm^3 za 1 min.

a = vzorka pred plavením nepremiešaná
b = vzorka pred plavením premiešaná

číslo pokusu	% straty žíhaním po plavení kalu v podiele			
	prvom		poslednom	
	a	b	a	b
1	50,74	—	48,65	—
2	51,80	—	48,94	—
3	—	47,50	—	49,60
4	48,16	47,82	48,75	49,92
5	48,41	47,55	48,56	49,02
6	48,00	—	48,90	—

7. Zistili sme, že organické látky saturačného kalu môžeme dobre odbúravať tak, že kal sa vypaľuje pri teplote, ktorá sa nachádza pod hranicou disociácie $CaCO_3$. Týmto spôsobom rozložíme organické látky, takže kal možno rozplavením ľahko vyčistiť. Plavením súčasne odstránime pôvodné voľné vápno, prípadne i vápno, ktoré vzniklo z Ca viazaného na organickú látku.

Predovšetkým sme zisťovali teplotu, pri ktorej by bolo možné saturačný kal žíhať tak, aby sa rozložilo pokiaľ možno značné kvantum organických

látok, pričom však stupeň rozkladu $CaCO_3$ by bol najmenší. Z radu našich skúšok uvádzame pokus zaznačený v tab. 7, ktorý ukazuje výsledky zmeny v obsahu organických látok saturačného kalu žíhaného pri rôznej teplote po dobu 5 hod.

Tab. 7. Zmeny v složení saturačného kalu žíhaného pri rôznej teplote

teplota žíhania °C	organické látky %	obsah CO_2 %
460	17,8	25,2
530	15,0	26,8
580	11,8	28,6
640	2,0	37,5
670	0,5	35,8

Pri týchto pokusoch sa ukázalo, že i po žíhaní pri 670° C obsahoval kal ešte asi 0,5% organických látok. Pre úplný rozklad organických látok by bolo preto potrebné teplotu ešte ďalej zvýšiť. Avšak pri uvedenej teplote nastáva už disociácia $CaCO_3$, ako ukázaly skúšky poklesu obsahu CO_2 z 37,5% pri 630° C na 35,8% pri 670° C. V uvedenom pokuse sa najvhodnejšou ukázala teplota medzi 630—670° C.

Zistili sme, že teplotu žíhania saturačného kalu môžeme snížiť až na 550° C, pričom po žíhaní získame výrobok tmavosivého odtieňa, ktorý pochádza od voľného uhlíka. Tento uhlík môžeme však plavením vyžíhaného kalu ľahko odstrániť, takže často dosiahneme konečný výrobok o obsahu 99,0% $CaCO_3$. Treba však uvážiť, že pri tomto postupe ide o väčšie výrobné náklady, ktoré sú zaťažené položkou pripadajúcou na žíhanie kalu. Najvhodnejším výrobným spôsobom je rozplavovanie pôvodného saturačného kalu, pretože výrobok takto získaný, aj keď jeho čistota je menšia, možno potom používať v ďalších početných priemyselných odvetviach.

8. Týmto jednoduchým postupom získavame však výrobok pomerne dosť tmavý, a preto ho treba vybieliť. Z činidiel, ktoré na vybielenie saturačného kalu môžeme použiť, osvedčil sa pri našich pokusoch najlepšie chlór. Pre tento zákrok sme sa rozhodli po skúsenostiach, ktoré sme získali pri používaní chlóru ako prostriedku zabraňujúceho kontaminácii repnej šťavy, ktorá často vyvoláva značné prevádzkové ťažkosti [Dědek, Vašátko, Jelínek, 15, 16, 17].

Pre využitie chlóru uvažujeme predovšetkým reakcie:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + H^{\cdot} + Cl',$$
$$2\,HOCl = 2\,HCl + O_2.$$

Pri uvedenom účinku ostáva SiO_2 nezmenené, $Fe^{\cdot\cdot}$ sa oxyduje na $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, ktoré účinkom HCl prechádza na $FeCl_3$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ prechádza na $AlCl_3$, CaO a MgO

na $CaCl_2$ a $MgCl_2$ a rovnako prejde na rozpustnú formu P_2O_5 účinkom zriedenej kyseliny soľnej.

Saturačný kal môžeme účinkom chlóru vybieľovať:

1. vopred, pri kale s určitým obsahom vlhkosti,
2. vo vodnej suspenzii,
3. vo výrobku až po skončenom plavení a vysušení.

Pri bielení kalu v suspenzii vznikajú straty chlóru i vápna, avšak vzniknuté chloridy sa vyplavia z pôvodného kalu vo väčšej miere a tak sa získa kvalitnejšia krieda. Dôležité je dokonalé vypranie chloridov, lebo tým zamedzíme vlhnutiu výrobku.

Zistili sme, že krieda, ktorú sme bielili pred plavením, resp. vo vodnej suspenzii, je kvalitnejšia ako krieda, ktorú sme chlórovali až po skončenom plavení. Spotreba chlóru v suspenzii je však väčšia ako spotreba chlóru potrebného na vybielenie kriedy po plavení v stave vysušenom do určitého obsahu vlhkosti. Napr. vzorka o obsahu 7,5% vody spotrebovala 1,5% chlóru, avšak 25%-ná suspenzia na rovnaké vybielenie vyžadovala 3,8% chlóru. Ďalším postupným pridávaním novej kalovej suspenzie môžeme však uvedenú spotrebu chlóru znížiť.

Najúčelnejšie by bolo chlórovať kal o určitom obsahu vlhkosti už pred plavením. Získaný výrobok je totiž kvalitnejší, pretože plavením môžeme odstrániť okrem značnej časti organických látok aj vzniknuté chloridy, ako je chlorid železitý, hlinitý, vápenatý, horečnatý, a súčasne znížiť obsah P_2O_5.

Pri našich pokusoch sme na bielenie kalu chlórom pôvodne používali guľový mlyn. Tento postup sa dobre neosvedčil, lebo gule určené na drvenie hrudiek sa priebehom drvenia obaľovaly saturačným kalom v takej miere, že sa tým celý proces znemožňoval. Preto sme aj naďalej používali otáčavý bubon bez gúľ.

Rýchlosť prenikania chlóru do vnútra kalových hrudiek závisí najmä od obsahu vlhkosti. Suchší pórovitý kal sa prebieľuje rýchlejšie ako kompaktný kal. Dôležité však je, aby sa saturačný kal vždy pred bielením chlórom vopred rozdrvil. Prebielenie kalu o obsahu vlhkosti 7,7% do hĺbky 5 mm vyžadovalo pri našich pokusoch zpravidla priemernú dobu asi 10 min. Pritom spotreba chlóru bola:

1 min.	1,3%
2 min.	1,6%
3 min.	1,7%
5 min.	1,9%
10 min.	1,9%.

Celkový obsah chlóru v saturačnom kale býva potom asi 0,47%, z čoho na viazaný chlór pripadá asi 0,3%. Celkom suchý kal sa však chlórom nevybieľuje.

Pri našich prevádzkových pokusoch sme zisťovali, že plavením a chlórovaním môžeme zo saturačného kalu ľahko odstrániť 90% SiO_2, 20% R_2O_3, 100% MgO, 100% P_2O_5 a 50% organických látok.

9. Prevádzkové pokusy s výrobou kriedy VK sme robili v cukrovare Sered nad Váhom v tejto úprave:

a) saturačný kal sa uskladňuje na hromadách k pásovému transportéru;
b) odtiaľ sa dopravuje do násypky nad prvou nádržou opatrenou excentrickým miešadlom;
c) tu sa kalová suspenzia vybieľuje účinkom chlóru privádzaného z bomby do plaviacej vody;
d) ďalším pridávaním kalu prepadá suspenzia do druhej nádrže, v ktorej sa intenzívnym miešaním ďalej zjemňuje;
e) odtiaľ suspenzia prepadá na plaviaci žľab, ktorý je opatrený priehradkami;
f) podiel plavenej usadeniny určený na výrobu kriedy VK odchádza potom do tretej nádrže, v ktorej sa znova miesi;
g) odtiaľ sa piestovým čerpadlom dopravuje do kalolisov;
h) odfiltrovaný plavený kal o obsahu asi 35—50% sušiny (podľa intenzity prefúknutia v kalolise vzduchom) sa vypúšťa do vozíkov;
i) vozíky ho dopravujú do tunelovej sušiarne;
j) po prípadnom rozmelnení zosušených hrudiek nasleduje balenie hotového výrobku — kriedy VK.

Tab. 8

	pôvodný kal	krieda VK po chlórovaní	
		v suspenzii	po plavení a sušení
Vlhkosť %	11	4,2	8,3
v sušine %			
SiO_2	3,4	0,10	0,12
R_2O_3	1,6	1,1	1,6
Fe_2O_3	0,4	0,2	0,4
CaO	40,26	52,2	49,15
MgO	5,32	—	2,29
P_2O_5	1,42	—	1,13
Cl_2	—	0,2	1,7
$CaCO_3$	69,80	90,2	88,8
organické látky	15,76	6,70	5,40
litrová váha vzorky sušenej na vzduchu (g)	980	603	723

Kriedu VK, pri ktorej ide o jasnú farbu, nesmieme sušiť nad 100° C, lebo by sa získal výrobok žltkastého odtieňa. Početnými pokusmi sme zistili, že najvhodnejšou teplotou sušenia je 50—60° C.

V tab. 8 uvádzame výsledky rozboru prevádzkových výrobkov, pri ktorých sa použilo prosté plavenie.

10. Krieda VK vyrábaná z cukrovarníckeho saturačného kalu môže v plnej miere nahradiť prirodzenú kriedu. Jemnosť kryštálikov $CaCO_3$ je však taká značná, že pre túto vlastnosť môžeme kriedu VK používať v oveľa širšom meradle v rozličných priemyselných odvetviach.

Kriedu VK len plavenú, nechlórovanú môžeme napr. používať ako neutralizačnú prísadu pri mikrobiálnych procesoch, ako čistiace prášky na železo, na prípravu farieb, stolárskych a sklárskych tmelov, resp. na prípravu plastelíny atď.

Kriedu VK plavenú a po vysušení chlórovanú môžeme používať ako zriedovadlo do práškovitých insekticídov, pričom súčasne pôsobí aj pozvoľna sa uvoľňujúci chlór. Zistili sme, že uvedený výrobok možno s výhodou používať na ochranu uskladňovanej repy, resp. ovocia a zeleniny, pričom ide o neutralizačný účinok $CaCO_3$ a súčasne o antiseptický účinok pozvoľna sa uvoľňujúceho chlóru z tejto kriedy VK.

Krieda VK získaná chlórovaním priamo pri plavení môže sa používať napr. ako neutralizačná prísada pri mikrobiálnych procesoch, napr. pri výrobe kyseliny mliečnej a i. Možno ju použiť na výrobu zubných práškov, polírovacích práškov, na výrobu písacej kriedy, prípadne i príslušných farebných výrobkov z kriedy, ako plnidlo do plastických látok, pre maliarsku hlinku, ako poprašok pre zamedzenie lepivosti napr. gumových predmetov, na výrobu farieb a tmelu, ako riedidlo do práškovitých insekticídov vzhľadom na snížené pH, na výrobu niektorých druhov papiera atď.

Súhrn

Zapodievali sme sa výrobou plavenej kriedy VK z cukrovarníckeho saturačného kalu. Významné je, že uhličitan vápenatý je v saturačnom kale obsiahnutý vo forme veľmi jemnej, pretože vznikol saturáciou vápna kysličníkom uhličitým v roztoku, obsahujúcom sacharózu a organické koloidné látky. Ide preto o saturáciu vápna zo značne presýteného roztoku. Cukrovarnícky saturačný kal obsahuje však nielen voľné kryštáliky $CaCO_3$, ale aj agregáty $CaCO_3$ s organickými látkami a okrem toho organické látky, ktoré môžu byť prípadne viazané na vápnik. Tieto súčasti majú odlišnú špecifickú váhu, a preto ich možno oddeľovať napr. plavením vodou.

Agregáty kalových častíc tvoria väzby, ktoré sa vytvorily pri čerení repnej šťavy vápnom, resp. pri saturácii kysličníkom uhličitým. Kvantum

týchto agregátov a ich pevnosť väzby závisí od spôsobu čistenia repnej šťavy.

Väzby agregátov kalových častíc samotným mechanickým zásahom nemožno ľahko uvoľniť; naproti tomu ich uvoľňovanie zásahom chemickým, resp. mikrobiologickým je značne účinnejšie. Alkalické hydroxydy zvyšujú stupeň nabotnania organických látok, takže sa uľahčí rozplavovanie kalu. Účinkom sódy toto nabotnanie síce nedostaneme, avšak jej vplyvom dosiahneme rozpúšťanie organických látok zo saturačného kalu. Vhodnými mikroorganizmami sa stravujú organické látky kalu, pričom však $CaCO_3$ vytvára podklad pre tvorbu príslušného mycélia, ktoré potom možno uvoľniť len intenzívnym miešaním. Vegetáciu aeróbnych mikroorganizmov, ktoré stravujú organické látky kalu, možno urýchliť vetraním vzduchom.

Konali sme aj pokusy s odbúravaním organických látok žíhaním kalu pod disociačnú teplotu $CaCO_3$, po ktorom nasleduje odplavovanie uhlíka vodou. Získaný produkt je veľmi čistý. Početnými pokusmi sme však zistili, že rozplavovanie pôvodného kalu vodou je pre výrobu kriedy VK najrentabilnejšie.

Na bielenie produktu sa dobre osvedčuje chlórovanie buď vo vodnej suspenzii, alebo v stave vysušenom s menším obsahom vlhkosti.

Výrobu kriedy VK sme zaviedli do prevádzky. Použiteľnosť tejto kriedy je veľmi široká.

ПРОИЗВОДСТВО ОТМУЧЕННОГО МЕЛА В-К ИЗ ФИЛЬТПРЕССНОЙ ГРЯЗИ

И. ВАШАТКО, В. КРИЖАН

Словацкая Академия наук в Братиславе,
Институт химической технологии органических веществ, Отделение глицидов

Выводы

Мы занимались производством отмученного мела ВК из фильтпрессной грязи. Важно то, что углекислый кальций в фильтпрессной грязи содержится в весьма тонком виде, так как он образовался вследствие сатурации извести двуокисью углерода в растворе, содержащем сахарозу и органические коллоидные соединения. Поэтому речь идет о сатурации извести из значительно пресыщенного раствора. Фильтпрессная грязь содержит не только свободные кристаллики $CaCO_3$, но тоже агрегаты $CaCO_3$ с органическими соединениями и кроме того органические вещества, которые могут быть связаны с кальцием. Эти составные части имеют отличный удельный вес, и поэтому является возможным их отделять, например отмучиванием водой.

Агрегаты грязевых частиц создают связи, которые образовались при дефекации свекловичного сока известью, или при сатурации двуокисью углерода.

Количество этих агрегатов и их прочность связи зависит от способа очистки сока.

Связи агрегатов грязевых частиц одним механическим воздействием нельзя легко освободить; с другой стороны химическиое или микробиологическое воздействие

является более действительным. Щелочные гидроокиси повышают степень набухания органических веществ, так что отмучивание грязи облегчено. Хотя действием соды этого набухания не достигается, ее влиянием достигается растворения органических соединений из фильтпрессной грязи. Соответствующие микроорганизмы питаются органическими веществами из грязи, но при этом $CaCO_3$ создает основание для образования соответствующего мицелия, которое можно освобождать только сильным мешанием. Вегетацию микроорганизмов, использующих органические вещества из грязи, можно ускорять воздушным проветриванием.

Ми производили опыты разложения органических веществ обжиганием грязи ниже температуры диссоциации $CaCO_3$, после которого следует отмучивание углерода водой. Получаемый продукт весьма чист. После многочисленных опытов мы установили, что отмучивание первоначальной грязи водой для производства мела ВК является более всего рентабельным.

Для беления продукта оказывается пригодным хлорирование в водной суспензии или в сухом состоянии с малым содержанием влаги.

Выработку мела ВК мы ввели в производство. Применимость этого мела весьма широка.

Получено в редакции 12-го мая 1953 г.

ERZEUGUNG VON SCHLÄMMKREIDE VK AUS DEM SATURATIONSSCHLAMM VON ZUCKERFABRIKEN

J. VAŠÁTKO, V. KRIŽAN

Abteilung für Glyzide des Institutes für chemische Technologie organischer Stoffe der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Wir beschäftigten uns mit der Erzeugung von Schlämmkreide VK aus dem Saturationsschlamm von Zuckerfabriken. Es ist von Bedeutung, dass Kalziumkarbonat im Saturationskalk in sehr feiner Form enthalten ist, da es durch Saturation von Kalk mittels Kohlendioxyd in einer Saccharose und organische Kolloidsubstanzen enthaltenden Lösung entstanden ist. Es handelt sich daher um eine Kalksaturation aus bedeutend übersättigter Lösung. Der Saturationsschlamm enthält nicht nur freie $CaCO_3$ — Kristalle, sondern auch Aggregate $CaCO_3$ mit organischen Substanzen und organische Substanzen event. gebundene an Kalzium. Diese Komponenten haben verschiedene spezifische Gewichte und können z. B. durch Schwemmung mittels Wasser abgeteilt werden.

Die Aggregate der Schlammteilchen bilden Bindungen, die bei der Scheidung des Rübensaftes mit Kalk resp. bei der Saturation mit Kohlendioxyd entstanden sind. Die Menge dieser Aggregate und ihre Bindungsfestigkeit ist von der Reinigungsart des Rübensaftes abhängig.

Auf mechanischem Wege allein lassen sich die Bindungen der Schlammteilchen nicht freimachen. Durch chemischen resp. mikrobiologischen Eingriff ist diese Freimachung bedeutend wirksamer. Die alkalischen Hydroxyde steigern den Quellgrad der organischen Substanzen, sodass die Aufschwemmung des Schlammes gefördert wird. Mittels Soda wird zwar nicht diese Quellung, aber das Lösen organischer Substanzen aus dem Saturationsschlamm erzielt. Durch geeignete Mikroorganismen werden die organischen Substanzen des Schlammes verzehrt, wobei aber $CaCO_3$ die Unterlage des betreffenden Myzeliums, welches dann durch intensives Mischen gelockert werden kann, bildet. Die Vegetation der die organischen Substanzen verzehrenden Mikroorganismen kann durch Lüftung beschleunigt werden.

Wir unternahmen auch Versuche mit dem Abbau der organischen Substanzen durch Glühung des Schlammes unter der Dissoziationstemperatur von $CaCO_3$ mit nachfolgender Wegschwemmung des Kohlenstoffes mittels Wasser. Das erhaltene Produkt ist sehr rein. Durch zahlreiche Versuche haben wir jedoch gefunden, dass die Aufschwem-

mung des ursprünglichen Schlammes mit Wasser für die VK-Schlämmkreide am rentabilsten ist.

Zum Bleichen des Produktes hat sich gut Chlorierung in einer Wassersuspension oder in getrocknetem Zustand von kleinem Wassergehalt bewährt.

Wir haben die Erzeugung der VK-Schlämmkreide in den Betrieb eingeführt. Ihre Anwendbarkeit ist vielseitig.

In die Redaktion eingelangt den 12. V. 1953

LITERATÚRA

1. Penka B., Listy cukrov. *69*, 59 (1953).
2. Vašátko J., *Čistenie repnej šťavy*, Bratislava 1950.
3. Béczi F., Cukoripar *4*, 8 (1951).
4. Andrlík K., Listy cukrov. *12*, 181 (1916).
5. Kohn R., Podľa vlastných pokusov prednesené na školení chemikov v Banskej Štiavnici dňa 1. 7. 1952. Dosiaľ neuverejnené.
6. Golovin P. V., *Technologija sveklosacharnogo proizvodstva*, Moskva 1949.
7. Fleck L. C., USA P 2 467 082.
8. Wiklund O., Lindblad L., Socker *5*, 157 (1949).
9. Pallmann H., Weber, Deuel H., Schweiz. Landw. Monatsh. *22*, 306 (1944).
10. Wiklund O., Ask W., Socker *6*, 93 (1950).
11. Vašátko J., Kohn R., Závodský L., Chem. zvesti *5*, 408 (1951); Listy cukrov. *67*, 257 (1951).
12. Pallmann H., Deuel H., Chimia *1*, 1947, 51 (1947).
13. Michaelis L., *Die Wasserstoffionen Konzentration*, Berlin 1922.
14. Jonáš V., Průmysl výživy *1*, 18 (1951).
15. Dědek J., Vašátko J., Bull. Assoc. Chim. Sucre *54*, No 5 (1937).
16. Vašátko J., Listy cukrov. *56*, 155, 159 (1937—1938).
17. Vašátko J., Jelínek B., Listy cukrov. *57*, 181 (1938—1939).

Došlo do redakcie 12. V. 1953