

**Федеральное агентство по образованию
Российской Федерации**

Томский политехнический университет

«Утверждаю»

Декан ХТФ _____ /В.М. Погребенков/
«_____» _____ 2006 г.

СТРОИТЕЛЬНАЯ ВОЗДУШНАЯ ИЗВЕСТЬ

Методические указания

к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по курсу
«Химическая технология тугоплавких неметаллических и
силикатных материалов» для студентов 4 курса ХТФ
направления 240100 (550800)
«Химическая технология и биотехнология»
и студентов 5 курса ХТФ специальности 240304 (250800)
«Химическая технология тугоплавких неметаллических и
силикатных материалов» при
выполнении выпускных квалификационных работ, дневная форма обучения

УДК 666.96

СТРОИТЕЛЬНАЯ ВОЗДУШНАЯ ИЗВЕСТЬ.

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по курсу «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» для студентов 4 курса ХТФ направления 240100 (550800) «Химическая технология и биотехнология» и студентов 5 курса ХТФ специальности 240304 (250800) «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» при выполнении выпускных квалификационных работ. Томск: Изд. ТПУ, 2006. – 36 с.

Составитель: к.т.н., доцент кафедры технологии силикатов В.Н. Смиренская

Рецензент: д.т.н., профессор кафедры технологии силикатов В.А. Лотов

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию
методическим семинаром кафедры технологии силикатов,
протокол № ____ от _____ 2005 г.

Зав. кафедрой ТС, проф., д.т.н.

В.И. Верещагин

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум по дисциплине «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» с объемом аудиторных занятий 80 час. и самостоятельной работы – 224 час. является обязательной составной частью учебного процесса подготовки бакалавра направления 240100 (550800) «Химическая технология и биотехнология» и специальности 240304 (250800) «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплине «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» предназначены для студентов 4 курса химико-технологического факультета дневной формы обучения.

Основной целью методических указаний по выполнению лабораторного практикума и самостоятельной работы студента является закрепление знаний по основным теоретическим положениям лекционного курса и получение практических навыков исследования карбонатного сырья, оценки пригодности его для технологии строительной воздушной извести, обжига карбонатных пород и исследования строительно-технических свойств извести с применением стандартизованных и современных методов испытаний.

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплине «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» содержат теоретические положения по тематике лабораторных работ, методики выполнения работ, перечень вопросов для коллоквиума, правила оформления и защиты отчета и варианты индивидуальных заданий для самостоятельной работы.

Методические указания к выполнению лабораторных работ и оформлению отчета. Студенты работают подгруппами по 2-3 человека, при выполнении лабораторной работы студентами ведется запись экспериментальных данных и полученных результатов в рабочую тетрадь.

Отчеты по лабораторным работам составляются каждым студентом индивидуально в последовательности, приведенной в данных методических указаниях с обязательным представлением и обсуждением результатов выполнения лабораторной работы в обработанном виде (таблицы, графики, рисунки, схемы и т.д.) и выводов. Затем отчеты по каждой лабораторной работе сброшюровываются в общий отчет по теме в соответствии с перечнем лабораторных работ.

Общий отчет по теме включает:

- Титульный лист (форма ТПУ).
- Содержание.
- Описание лабораторных работ с кратким изложением теоретических положений и результатами экспериментальных данных.
- Общие выводы и заключение по теме.
- Список используемой литературы.

ТЕМА: Технология строительной воздушной извести

Перечень лабораторных работ:

1. Исследование свойств природного сырья и обжиг известняка.
2. Исследование строительно-технических свойств воздушной извести.

Лабораторная работа № 1

Исследование свойств природного сырья и обжиг известняка

Цель работы: изучение физико-механических и физико-химических свойств природного карбонатного сырья, оценка пригодности сырья для технологии строительной воздушной извести и обжиг известняка.

1.1. Общие теоретические положения

ОПРЕДЕЛЕНИЕ. *Строительной воздушной известью* называют вяжущее вещество, получаемое умеренным обжигом, не доводимым до спекания, карбонатных пород, содержащих не более 6 % примесей /1/.

Если глинистых примесей в известняке больше 6 %, то продукт обжига приобретает выраженные гидравлические свойства и называется *гидравлической известью*. Гидравлическую известь получают умеренным обжигом карбонатных пород с высоким содержанием глинистых примесей - более 8-20 %.

Отдельно выделяют *молотую карбонатную известь*, представляющую собой порошкообразную смесь совместно измельченных негашеной извести и карбонатных пород.

КЛАССИФИКАЦИЯ. В зависимости от характера последующей обработки обожженного продукта воздушная известь делится на *негашеную* (комовую и молотую) и *гашеную* — гидратную (по агрегатному состоянию различают: известковое молоко, известковое тесто, порошок — пушонка извести).

Комовая негашеная известь представляет собой кусковую обожженную известь, которая может содержать примеси мелких частиц извести и золы сгоревшего топлива.

Молотая негашеная известь — порошкообразный продукт, полученный помолом комовой извести.

Гашеная (гидратная) известь — известковое молоко, представляет собой суспензию с соотношением компонентов известь: вода, равном 1 : (3,5 и более).

Гашеная известь до состояния *известкового теста* — тестообразный продукт гашения комовой или молотой извести при соотношении известь: вода, равном 1 : 3,5.

Гашеная известь — *пушонка* представляет собой порошкообразный продукт гашения комовой извести при соотношении известь: вода, равном 1 : 2,5 - 3.

В молотую негашеную, а также гашеную известь можно вводить тонкомолотые минеральные добавки: доменные и топливные шлаки и золы, вулканические пемзы, туфы и пеплы, кварцевые пески, трепелы и гипс.

В зависимости от содержания оксида магния различают следующие виды воздушной извести: *кальцевую* при содержании не более 5 % MgO, *магнезиальную* при содержании 5—20 % MgO и *доломитовую (высокомагнезиальную)* при содержании 20—40 % MgO.

В зависимости от температуры, развивающейся при гашении извести, различают *низкоэкзотермичную* известь (с температурой гашения ниже 70 °С) и *высокоэкзотермичную* (с температурой гашения выше 70 °С).

По скорости гашения согласно ГОСТ 9179—77 различают *известь быстрогогасящуюся* (скорость гашения не более 8 мин); *среднегасящуюся* (скорость гашения не более 25 мин) и *медленногасящуюся* (скорость гашения не менее 25 мин).

По условиям твердения различают известь *воздушную* и *гидравлическую*. Воздушная известь твердеет и сохраняет прочность (в составе растворов и бетонов) в воздушно-сухих условиях; а гидравлическая известь обеспечивает прочность, как на воздухе, так и в воздушно-влажной среде.

В зависимости от пластичности извести, зависящей от содержания глинистых и песчаных примесей, различают *жирную* и *тощую* извести.

СОСТАВ И СВОЙСТВА ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ. *Негашеная известь*, называемая кипелкой, состоит в основном из активного CaO, а *гашеная* — из Ca(OH)₂.

Важнейшим технологическим свойством извести является ее *способность гаситься*, т.е. активно взаимодействовать с водой с выделением большого количества тепла и образованием продукта реакции в высокодисперсном состоянии.

На свойства воздушной извести большое влияние оказывают содержащиеся в исходном сырье — известняке — *примеси*: глина, углекислый магний, кварц и др., они в той или иной степени уменьшают ее способность к гашению. При производстве *молотой извести* некоторые примеси не только не ухудшают, но даже улучшают ее качество.

Известняк в чистом виде (с минимальным количеством примесей) дает при обжиге продукт, который при взаимодействии с водой полностью гасится, превращаясь в гидроксид кальция.

При значительном *содержании MgO* известь гасится медленнее и выделяет при гашении меньшее количество тепла.

Магнезиальная и доломитовая извести проявляют гидравлические свойства при меньшем содержании глинистых и песчаных примесей, чем маломагнезиальные, так как Mg(OH)₂ значительно менее растворим в воде, чем Ca(OH)₂.

Жирная известь быстро гасится, выделяя при этом много тепла, и дает после гашения пластичное жирное на ощупь тесто. Жирная известь отличается большей *пескоемкостью*, т.е. позволяет получать удобообрабатываемые строительные растворы при введении большего количества песка.

Тощая известь гасится медленно и дает менее пластичное тесто, в котором прощупываются мелкие зерна. Чем больше глинистых и песчаных примесей содержит известняк, тем более тощей получается изготовленная из него известь.

Таблица 1. Свойства воздушной извести /2/
(по требованиям ГОСТ 9179 - 77)

Наименование свойств	Негашеная известь									Гашеная известь	
	кальцевая			магнезиальная			доломитовая			1 сорт	2 сорт
	1с	2с	3с	1с	2с	3с	1с	2с	3с		
Содержание суммы активных СаО и MgO, %, не менее в негашеной извести:											
без добавок	90	80	70	85	75	65	85	75	65	67	60
с добавками	64	52	-	64	52	-	64	52	-	50	40
Содержание активной MgO, %, не более											
	5	5	5	20	20	20	40	40	40	-	-
Содержание CO₂, %, не более											
	3	5	8	5	8	11	5	8	11	3	5
Содержание непогасившихся зерен в негашеной комовой извести, %, не более											
	7	10	12	10	15	20	7	15	20	-	-
Потери при прокаливании, %, не более											
	5	7	10	7	10	13	-	10	13	-	-
Влажность извести, %, не более											
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5
Дисперсность – остаток на ситах, %, не более:											
№ 063	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2
№ 008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10

Прочность воздушной извести не нормируется стандартом. Прочность гидратной извести-пушонки, а также известкового теста обычно невелика и через 28 суток составляет 0,5 - 1 МПа при испытании в стандартных образцах (40x40x16 мм) из раствора жесткой консистенции. Молотая негашеная известь отличается более высокой прочностью (1 - 5 МПа через 28 суток).

Качество различных видов извести определяют главным образом их химическим составом и пластическими свойствами.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. Для производства воздушной извести применяются все природные материалы, содержащие в основном углекислый кальций (мрамор, известняк, известковый туф мел, и т.д.). Теоретический состав химически чистого углекислого кальция: 56 % СаО и 44 % СО₂.

Основными литологическими разновидностями известняков, выделяемыми по структурным признакам, являются известняки **кристаллические, органогенные, обломочные** и известняки **смешанной структуры** /3/.

Кристаллические известняки сложены кристаллами кальцита, которые могут быть различных размеров. Объемная плотность кристаллических зернистых и плотных известняков колеблется в пределах от 2400 до 2800 кг/м³, такие известняки имеют предел прочности при сжатии 20 - 120 МПа.

Прочность некоторых видов **мрамора** достигает 300 МПа, при плотности 2900 - 3100 кг/м³. Влажность мрамора составляет до 3 %, известняков 3 - 10 %, а мела – 15 - 25 %.

Органогенные известняки - это скелетные остатки животных (зоогенных) или растительных (фитогенных) организмов, состоящие из кальцита или арагонита и цементирующей их массы — пелитоморфного (микрористаллического) кальцита.

Обломочные известняки представляют собой обломки ранее сформировавшихся известняков и кальцитового цемента.

Известняки **со смешанной структурой** являются переходными разновидностями между кристаллическими, органогенными и обломочными известняками. Эти виды известняков широко распространены.

Известняковые горные породы обычно содержат различные примеси, главным образом глинистых веществ, доломита, кварца, оксида железа. Количество примесей колеблется в довольно значительных пределах. Даже сравнительно чистые известняки содержат 2 - 3 % примесей.

Самостоятельной литологической разновидностью известняков является **мел**, который представляет собой рыхлую слабоцементированную тонкозернистую породу с землистым изломом, состоящую из тонкого органогенного и пелитоморфного кальцита.

Существуют и другие литологические разновидности известняков химического происхождения: **оолитовые известняки**, состоящие из округлых зерен карбоната кальция, осажденного концентрическими слоями вокруг зародыша, с диаметром зерен от 1 – 2 мм и более.

Оолитовые известняки, известковые туфы, мел и известняки-ракушечники имеют предел прочности при сжатии 0,5 - 50 МПа при объемной плотности 100 - 1800 кг/м³ (мел имеет плотность от 1400 да 2400 кг/м³).

Карбонатные породы практически повсеместно распространены на территории России, что способствует широкому развитию производства из них вяжущих материалов.

Основным химическим соединением, являющимся основой большинства разновидностей карбонатных пород, является углекислый кальций – CaCO_3 . Углекислый кальций встречается в природе в виде трех минералов: **кальцита**, **арAGONита** и **ватерита**.

Кальцит или **известковый шпат** кристаллизуется в гексагональной системе, плотность его $2600 - 2800 \text{ кг/м}^3$, твердость по шкале Мооса - 3.

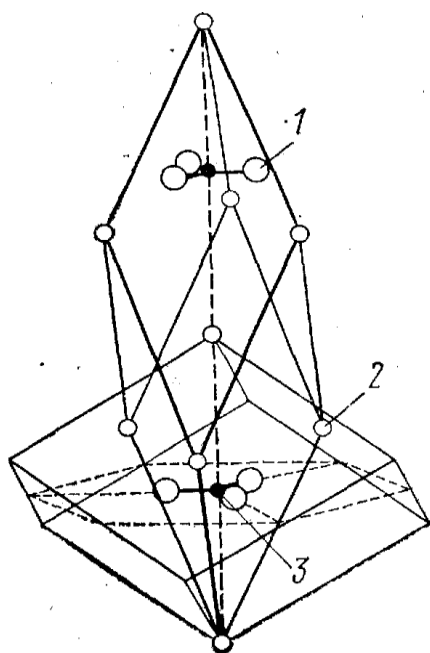
Кристаллы кальцита имеют совершенную спайность по трем направлениям. Кальцит - одноосный минерал, имеет два показателя преломления $n_o = 1,658$ и $n_e = 1,486$.

Особо чистая прозрачная разновидность кальцита - **исландский шпат** имеет очень высокое двупреломление $n_o - n_e = 0,172$, поэтому его применяют для изготовления оптических приборов.

Растворимость кальцита в воде при 25°C равна $0,01433 \text{ г/л}$, при 75°C – $0,018 \text{ г/л}$.

Кальцит хорошо растворяется, разлагаясь в слабой соляной кислоте.

Коэффициент термического расширения кристаллов кальцита вдоль главной оси $2,58 \cdot 10^{-5}$, перпендикулярно главной оси - $0,54 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1} / 1/ , 5/$.



Элементарная ячейка кальцита содержит две молекулы CaCO_3 , см рис. 1.

Параметры элементарной ячейки кальцита: $a = 0,663 \text{ нм}$, $\alpha = 46^\circ$. Кислородные атомы групп CO_3 в элементарной ячейке расположены в вершинах треугольника, плоскость которого перпендикулярна тройной оси. Расстояние $\text{C} - \text{O}$ равно $0,124 \cdot 10^{-4} \text{ нм}$. Каждая группа CO_3 окружена шестью атомами Ca .

Рис. 1. Кристаллическая структура кальцита
1 — O^{2-} ; 2. — Ca^{2+} ; 3 — C^{4+}

Арагонит кристаллизуется в ромбической сингонии, плотность его $1900 - 3000 \text{ кг/м}^3$, твердость по Моосу $3,5 - 4,0$.

Растворимость арагонита в воде при 25°C равна $0,01528 \text{ г/л}$.

Ватерит кристаллизуется в гексагональной сингонии, образует пластинчатые кристаллы.

Растворимость химически осажденного CaCO_3 составляет $0,0011 \text{ г/л}$.

По вещественному составу карбонатные породы для производства извести делятся на пять классов. Требования, предъявляемые к карбонатным породам, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Требования к карбонатным породам для производства извести

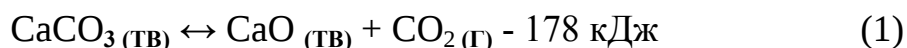
Наименование требования	Классы				
	А	Б	В	Г	Д
CaCO ₃ , %, не менее	93	90	85	47	72
MgCO ₃ , %, не менее	4	7	7	45	8
Глинистые примеси, содержащие SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , %, не более	3	3	8	8	20

Из карбонатных пород класса **А** получают кальцевую жирную известь. Из пород классов **Б** и **В** производят маломagneзиальную известь, в первом случае более жирную, а во втором — более тощую. Породы класса **Г** применяются для производства доломитовой, а класса **Д** — гидравлической извести /1/.

Для производства строительной воздушной извести более широко применяются плотные известняки и мел. Плотные известняки часто имеют мелкокристаллическую структуру. Иногда приходится использовать известняки, пропитанные кремнеземом - кремнистые известняки.

Мел представляет собой мягкую, легко растирающуюся карбонатную породу. Рыхлая структура мела облегчает его добычу, но затрудняет обжиг в шахтных печах, так как куски мела легко крошатся, а образующаяся мелочь заполняет пространство между обжигаемыми кусками, ухудшая тягу и аэродинамический режим работы печи. При обжиге мела во вращающихся печах затруднений не встречается.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ДЕКАРБОНИЗАЦИИ. Процесс декарбонизации (диссоциации) углекислого кальция является обратимой реакцией, протекающей при определенных температурах и соответствующих (парциальных) давлениях углекислого газа с поглощением теплоты:



Температура разложения углекислого кальция зависит от парциального давления углекислоты в окружающем пространстве /1/.

Для разложения карбоната кальция требуются затраты большого количества тепла - 1780 кДж на 1 кг углекислого кальция или 178 кДж на 1 г-моль CaCO₃.

Для ускорения процесса обжига известняка температура печного пространства, в котором протекает диссоциация CaCO₃, должна быть выше температуры диссоциации, соответствующей давлению CO₂ в 0,1 МПа, причем выделяющийся углекислый газ должен быть удален из реакционной зоны.

Зависимость между парциальным давлением углекислого газа и температурой разложения углекислого кальция можно вывести из закона действующих масс:

$$K_p = \frac{A_{CaO} A_{CO_2}}{A_{CaCO_3}} \quad (2)$$

где K_p — константа равновесия;

A_{CaO} — активность извести;

A_{CO_2} — активность углекислого газа;

A_{CaCO_3} — активность исходного компонента — карбоната кальция.

Активности твердых компонентов реакции (см реакцию 1) при небольших давлениях и не очень высоких температурах принимают за единицу, а активность газа при низких давлениях (до нескольких атмосфер) — равной, парциальному давлению газа.

Поэтому константа равновесия реакции декарбонизации $CaCO_3$ является функцией температуры и равняется парциальному давлению углекислого газа в системе:

$$K_p = f(T); \quad K_p = P_{CO_2}. \quad (3)$$

Константа равновесия реакции декарбонизации связана с изобарно-изотермическим потенциалом уравнением:

$$-\frac{\Delta Z_T}{T} = 2,303 \lg 133,2 P_{CO_2} \quad (4)$$

отсюда:

$$\lg 133,2 P_{CO_2} = \frac{-\Delta Z_T}{2,303 TR} \quad (5)$$

где ΔZ_T — изобарно-изотермический потенциал реакции;

T — температура реакции, К;

P_{CO_2} — парциальное давление углекислого газа;

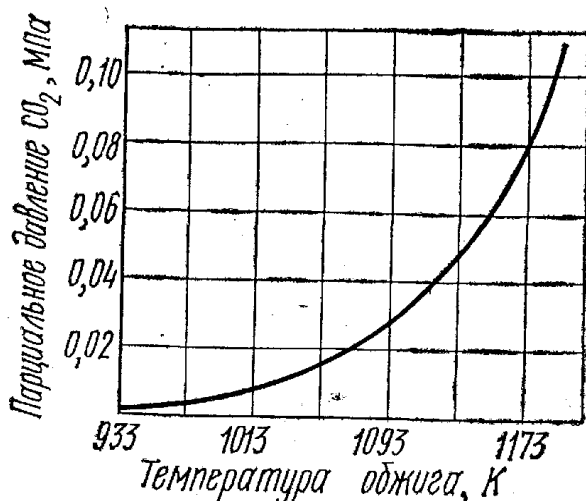
R — универсальная газовая постоянная, Дж / кмоль·град.

Для расчета температур, имеющих практическое значение при обжиге карбонатных пород на известь, обычно используют приближенное выражение:

$$\lg P_{CO_2} = -9300/T + 6,3 \quad (6)$$

Пользуясь этой формулой, можно определить, что при разложении чистого $CaCO_3$ парциальное давление CO_2 , равное 0,1 МПа, достигается при температуре 1171 К (898 °С).

На рис. 2 приведен график изменения величины парциального давления CO_2 над обжигаемым углекислым кальцием при разных температурах.



Практически при обжиге CaCO_3 парциальное давление углекислого газа в печном пространстве намного меньше, чем 0,1 МПа (содержание углекислоты колеблется в пределах 30 - 40 %), вследствие чего температура диссоциации CaCO_3 не превышает 1097 - 1117 К (824 - 844°C) /1/.

Рис. 2. Зависимость между температурой обжига углекислого кальция и парциальным давлением углекислого газа в окружающей среде

Однако при обжиге кускового известняка, как только поверхностная оболочка на кусках, состоящая из оксида кальция, приобретает видимую толщину, содержание углекислого газа вблизи зоны реакции повышается до 100 % и температура диссоциации соответственно возрастает.

Степень и скорость завершения реакции разложения углекислого кальция зависят от величины перепада температур у поверхности куска и его центра, величины куска, упругости (парциального давления) углекислого газа, наличия в известняке примесей и др. Очевидно, что диссоциация карбоната кальция в центре куска намного отстает по времени от диссоциации на наружной поверхности куска.

На практике важно знать необходимую длительность обжига различных по размеру и форме кусков карбоната кальция.

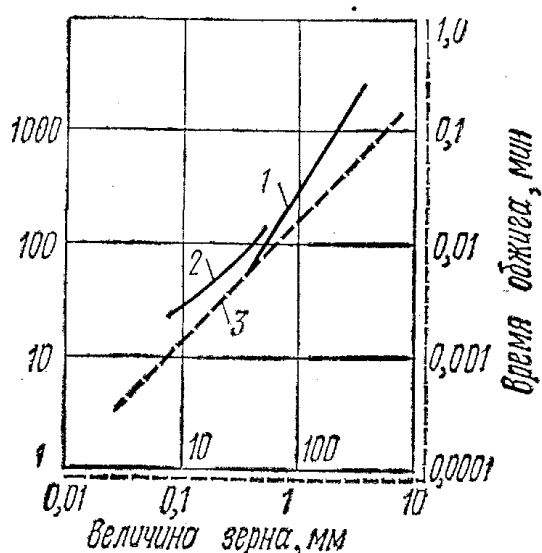


Рис. 3. Влияние величины зерен на продолжительность декарбонизации при температуре 1373 К (1100 °C)

Теоретические и экспериментальные данные по продолжительности декарбонизации известняка в различных печных агрегатах в зависимости от размера частиц и температуры обжига приведены на рис. 3.

На рис. 3 обозначены:

1. - Шахтная печь.
2. - Вращающаяся печь.
- 3 - Печь с «кипящим» слоем.

Из приведенных данных следует, что с уменьшением величины обжигаемого зерна известняка от 0,1 до 0,0001 м время декарбонизации известняка уменьшается с 700 - 1000 до 0,01 - 0,05 мин.

С уменьшением размера зерен с 0,1 до 0,01 мм и повышением температуры обжига до 1573—1673 К время, необходимое для полной декарбонизации частиц известняка, уменьшается в еще большей степени.

Необходимое время обжига известняка до полной его диссоциации составляет:

$$\tau = \frac{gR}{F(t_0 - t_1)} \left(\frac{R}{2\lambda} + \frac{1}{a} \right) \quad (7)$$

где g — расход тепла на разложение 1 м³ карбоната кальция и на нагревание образовавшейся СаО до температуры обжига, кДж;

R — универсальная газовая постоянная, дж/кмоль·град;

F — постоянная, зависящая от формы куска;

t_0 — температура поверхности куска, К;

t_1 — температура реакционной зоны, К;

λ — коэффициент теплопроводности, кДж/(м·ч·К);

a — коэффициент теплоотдачи, кДж/(м²·ч·К);

Следовательно, основными путями увеличения скорости обжига известняка в шахтных, вращающихся и, особенно, в печных агрегатах, работающих по принципу обжига во взвешенном состоянии — печах «кипящего» слоя, являются уменьшение размера обжигаемого зерна, отвод выделяющегося углекислого газа и повышение температуры обжига.

Однако с повышением температуры обжига известняка (выше оптимальной) изменяются свойства получаемой извести: увеличиваются ее плотность и размер кристаллов, уменьшается скорость гашения.

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ДИССОЦИАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО КАЛЬЦИЯ характеризуется следующими стадиями:

а) разрушением частиц СаСО₃ с образованием пересыщенного твердого раствора СаО в СаСО₃;

б) распад пересыщенного твердого раствора с образованием кристаллов СаО;

в) десорбция, а затем диффузия газа.

Диссоциация карбоната кальция начинается с распада тех ионов, которые накопили запас кинетической энергии, достаточный для отрыва ионов О²⁻ от аниона СО₃²⁻ по реакции: $\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$ (8)

Так как молекула СО₂ обладает сравнительно большими размерами, то удалить ее из глубинных слоев решетки достаточно трудно. Наиболее легко происходит удаление СО₂ с поверхности зерна.

Длительное пребывание СО₂ в ближайшем окружении с ионами О²⁻ приводит к неизбежному образованию исходного СО₃²⁻. Диффузия О²⁻ внутрь твердого тела происходит труднее, чем удаление СО₂ в газовую фазу. По мере накопления ионов О²⁻ в поверхностном слое карбоната образуется пересыщенный твердый раствор СаО в СаСО₃. Одновременно происходит распад пересыщенного твердого раствора и появление зародышей новой фазы — СаО. Скорость зародышеобразования тем меньше, чем крупнее и правильнее кристаллы исходного СаСО₃.

С появлением границы раздела твердых фаз CaO и CaCO_3 процесс распада CO_3^{2-} на ней протекает более активно, но уменьшаются возможности образования зародышей новых фаз. В дальнейшем процесс увеличения количества новой фазы происходит в основном за счет роста ранее возникших зародышей, хотя наряду с этим процесс образования новых фаз тоже продолжается, т.е. с появлением границы раздела фаз скорость реакции декарбонизации увеличивается.

С течением времени отдельные поверхности границы раздела фаз, возникшие вокруг начальных активных центров, сблизятся, общая поверхность реакционной зоны уменьшится и скорость реакции, достигнув максимального значения, соответствующего наибольшей поверхности раздела, уменьшится. Замедлению процесса будет способствовать также и утолщение слоя продуктов реакции - CaO , затрудняющего диффузию CO_2 в окружающую среду.

Для поддержания активно протекающего процесса декарбонизации CaCO_3 необходимо постоянно удалять углекислый газ из реакционной зоны печного агрегата.

При обжиге более плотных известняков удаление из обжигаемых кусков углекислоты затруднено и требует более высокой температуры. Плотные мраморовидные известняки, не содержащие большого количества примесей, обжигаются при температуре, доходящей до 1573 К, а иногда и превышающей ее.

Более низкая плотность известняков и присутствие примесей позволяют снизить температуру обжига извести.

Процесс обжига извести можно интенсифицировать путем введения добавок-минерализаторов. По данным Б.Н. Виноградова, наиболее эффективно пропитывание перед обжигом пористого карбонатного сырья раствором хлористого кальция из расчета 0,5 – 1 % CaCl_2 от массы обжигаемого материала. При этом не только понижается температура и ускоряется процесс диссоциации углекислого кальция, но и увеличивается скорость гашения получаемой извести. Следует отметить, что хлористый кальций почти не влияет на процесс последующей перекристаллизации CaO .

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБЖИГА НА СВОЙСТВА ИЗВЕСТИ. При обжиге извести происходит превращение гексагональной решетки CaCO_3 в кубическую CaO с уменьшением объема кристаллической решетки почти в 2,25 раза. В действительности объем получаемой извести лишь немного меньше объема известняка, поэтому куски извести после обжига имеют определенную степень **пористости**.

Степень пористости и плотность негашеной извести заводского производства колеблются в широких пределах в зависимости от структуры известняка, температуры и режима обжига. Объем пор изменяется от 18 до 48 % и составляет в среднем около 35 % от общего объема извести.

Такие величины как **пористость, плотность и распределение пор по размерам** оказывают большое влияние на свойства извести – ее **активность, распределение частиц по размерам и удельную поверхность** (для гидратированной) извести.

Влияние повышения температуры и длительности обжига. С повышением температуры и увеличением длительности обжига *объем пор* в извести снижается, а *плотность* увеличивается. Так, плотность извести, прокаленной в течение 4,5 ч при температуре 1073 К, составляет 2750 кг/м³, а при 1473 К - 3300 кг/м³. Пористость извести, прокаленной при температуре 1283 К в течение 474 мин, составляет 46,6 %, а в течение 230 мин 47,8 %. Изменения плотности, пористости извести при повышении температуры и длительности обжига связаны с увеличением *размеров кристаллов оксида кальция* и их срастанием между собой в крупные агрегаты.

В начале процесса диссоциации карбоната кальция при температуре 1173 К образуются кристаллы оксида кальция размером 1 мкм, а при 1273 К размер кристаллов увеличивается до 10 мкм.

Скорость гидратации или гашения извести при величине кристаллов СаО до 5 мкм составляет 2 - 3 мин, а при величине 40 - 50 мкм – 20 - 30 мин.

Рядовая известь, обожженная в промышленных условиях, состоит из зерен с размерами 5 - 120 мкм. Наличие в извести зерен величиной 500 - 1000 мкм говорит о пережоге. Таким образом, для получения *быстрогасящейся извести* необходимо вести процесс обжига до полной декарбонизации углекислого кальция в условиях возможно более низкой температуры и минимального времени выдерживания материала при этой температуре (т.е. обеспечивать так называемый «умеренный» обжиг).

Влияние режима обжига и условий эксплуатации печи. Наличие в извести неразложившегося углекислого кальция вследствие *недожога* объясняется неправильной эксплуатацией печи, а также тем, что в печь попали куски известняка таких размеров, на которые не рассчитан установленный для данной печи режим обжига.

Если известь недожжена, то *выход теста* из кипелки уменьшается, так как недожженная часть материала при гашении остается в виде непогасившихся зерен, которые затем отделяют от всей массы материала.

Влияние еще более повышенных температур и длительности обжига. При очень высокой температуре обжига и, в особенности, при длительной выдержке при повышенной температуре возможен *пережог извести*, в результате чего появляются крупнокристаллические зерна оксида кальция. В *намертво обожженной извести* (температура выше 1923 К) максимальный размер кристаллов оксида кальция достигает 1000 мкм.

Крупные кристаллы СаО не успевают погаситься, т.е. превратиться в гидроксид кальция к моменту затвердения изделий. Последующая гидратация такой пережженной извести в затвердевшем материале, например, в силикатных изделиях до автоклавной обработки изделий, в процессе ее или даже после, *сопровождается* значительным *увеличением объема изделий*, в результате чего возникают внутренние напряжения, вызывающие появление трещин и даже разрушение изделий.

Допустимый размер кристаллов оксида кальция зависит от условий применения извести. Так, в производстве силикатных изделий величина кристаллов оксида кальция не должна превышать 10⁻⁶ м.

Влияние увеличенного содержания примесей в сырье. Наличие глинистых и магнезиальных примесей в известняках способствует более активному выделению при обжиге углекислого газа и снижению температуры обжига.

При значительном содержании в известняке примесей и повышенной температуре обжига происходит *ошлакование* поверхностей кусков известняка, соприкасающихся с топливом (при пересыпном способе обжига). Такие куски обожженного материала могут не рассыпаться при гашении, что вынуждает их отделять.

Кроме того, появляющийся на поверхности кусков расплав способствует процессу *перекристаллизации оксида кальция* и *увеличению размеров его кристаллов* даже при сравнительно недлительном выдерживании обжигаемого материала при максимальных температурах обжига.

При получении молотой негашеной извести недожженные и пережженные частицы во время помола измельчаются и уже не являются отходами. Вредное влияние пережога уменьшается, особенно при более тонком помоле извести.

Некоторое количество недожженной извести при тонком ее помоле может даже оказывать положительное влияние, так как тонкодисперсный карбонат кальция, будучи равномерно распределенным, среди частиц гидрата окиси кальция, являясь кристаллической затравкой, ускоряет твердение и повышает прочность силикатных изделий. В связи с этим эффективно и *целесообразно производство карбонатной извести* (предложенное А.С. Пантелеевым), состоящей в основном из тонкомолотых оксида кальция и карбоната кальция.

Однако даже очень тонкий помол не может полностью устранить описанное выше вредное влияние укрупнения кристаллов оксида кальция при пережоге.

Влияние оксида магния и других примесей на свойства извести. В обожженном продукте – извести могут быть оксид магния и различные примеси (кварц, полевой шпат и др.), вносимые с сырьем.

Чем меньше в обожженном продукте окажется *примесей* силикатов, алюминатов и ферритов кальция, тем быстрее и полней будет гаситься известь и сравнительно более пластичным будет получаемое тесто.

Медленное гашение извести **при значительном содержании оксида магния** объясняется тем, что температура разложения углекислого магния значительно ниже температуры разложения углекислого кальция. Гашение MgO , обожженной при небольших температурах 873 - 923 К, протекает достаточно быстро. Однако обжиг карбонатных пород при более высокой температуре замедляет гашение MgO .

При гидратации MgO объем ее также увеличивается, хотя и в несколько меньшей степени, чем при гидратации CaO .

Поэтому при увеличении содержания в сырье углекислого магния необходимо стремиться к возможно более низкой температуре обжига, которая, однако, давала бы возможность завершить процесс разложения карбоната кальция.

При производстве доломитовой извести температура обжига должна быть ниже, чем при обжиге магнезиальной или маломagneзиальной извести, т.е. 1023—1273 К. Пониженные температуры обжига приводят к тому, что часть углекислого кальция останется неразложившимся.

1.2. Методика выполнения лабораторной работы

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЫРЬЯ. Основным сырьем, применяемым в производстве воздушной извести, являются карбонатные породы.

Требования, предъявляемые к карбонатным породам для получения извести приведены в табл. 2.

Карбонатное сырье преимущественно состоит из CaCO_3 , небольшого количества MgCO_3 и примесей глинистого вещества.

Характер физической структуры карбонатного сырья, используемого для производства извести, и наличие в нем примесей отражаются на процессе получения извести, обуславливая изменение температуры обжига и производительности печи, а также оказывают влияние на свойства конечного продукта.

В качестве сырья для получения извести в лабораторных условиях используются: **мрамор**, являющийся сырьевым материалом Ангарского цементного комбината; **известняк** Чернореченского цементного завода и **мел**, Куендатского месторождения, Томской области.

Физико-механические свойства используемого в работе карбонатного сырья приводятся в таблице 3 по литературным и справочным данным, имеющимся в базе данных кафедры.

Таблица 3. Физико-механические свойства карбонатного сырья

Вид сырья *	Истин. плотность кг/м^3	Насыпная плотность порошка, кг/м^3		Пористость слоя материала, % $P = (1 - \rho_{\text{нас.}} / \rho_{\text{ист.}})100$		Естест. влажн, %	Твердость минерала по шкале Мооса	Прочность, кг/см^2 (МПа)
		Рыхлост	Упл. сост	Рыхлое сост.	Уплотнен. состояние			
Мел								
И								
М								

*И – известняк; М - мрамор

Химический состав природного карбонатного сырья по заводским данным приведен в таблице 4.

Таблица 4. Средний химический состав карбонатного сырья, % (мас)

Вид карбонатного сырья	Н.О. (SiO_2)	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\Delta m_{\text{пр}}$	Сумма
Мел	0,680	2,674	1,176	51,734	0,970	42,630	99,860
Известняк	3,30	1,98	1,41	52,36	0,84	42,49	99,38
Мрамор	0,31	0,63	0,20	54,85	0,79	43,10	99,88

Н.О. – нерастворимый в HCl остаток, представлен в основном SiO_2 .

По содержанию CaO и MgO в составе различных видов карбонатных пород (допустив, что CaO и MgO связаны только в карбонаты) *определить расчетным путем* процентное *содержание* **CaCO_3 и MgCO_3** в исследуемой породе.

Например: по реакции $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

Молекулярная масса 100 56 44
тогда процентное **X** 52,36 (из табл. 4)

содержание в исследуемой породе CaCO_3 **$X = 52,36 \cdot 100 / 56$**

Аналогично *рассчитать* *содержание* MgCO_3 в породе.

Минералогический состав карбонатных пород определяется методом рентгенофазового анализа, см приложение 1 (рентгенограммы мела и мрамора получить у преподавателя). При расшифровке определяются основной породообразующий минерал и сопутствующие примесные минералы, результаты заносятся в табл. 5.

Таблица 5. Минералогический состав карбонатного сырья

Вид сырья	Кальцит	Магнезит	Доломит	Кварц	Глинистые минералы	Другие примесные минералы
Мел						
Известняк						
Мрамор						

Примечание. В таблице знаками «+» или «-» обозначить присутствие в породе или отсутствие названных в таблице минералов.

Дифракционная характеристика некоторых минералов приведена ниже:

Карбонат кальция – **кальцит** характеризуется следующими дифракционными отражениями с межплоскостными расстояниями $d = 0.303, 0.249, 0.277, 0.209, 0.191; 0.1869$ нм.

Кварц - $d = 0.424, 0.334, 0.245, 0.228, 0.212, 0.181$ нм;

Доломита - $d = 0.288, 0.2189$ нм;

Магнезит - $d = 0.2737, 0.2101, 0.1697$ нм.

Глинистые минералы: **монтмориillonит** характерны дифракционные отражения с $d = 0.447, 0.260, 0.151$ нм; **каолинит** $d = 0.714, 0.3570, 0.2338, 0.1487$ нм /4/.

Пользуясь справочными данными таблицы 6 и приведенными ниже по тексту, а также экспериментальными данными таблицы 5, провести анализ поведения исследуемых карбонатных пород при нагревании методами дифференциально-термического и термогравиметрического анализов (см. приложение 2), определить оптимальную температуру разложения исследуемого вида сырья /4/, /5/, /6/.

Таблица 6. Температура разложения минералов и природных материалов при парциальном давлении - $p_{\text{CO}_2} = 0,1$ МПа

Вид сырья	Состав сырья, %					
	CaCO ₃	MgCO ₃	R ₂ O ₃	FeCO ₃	H.O.	Температура разложения, °C
<u>Кальцит</u>	<u>99,17</u>	<u>0,67</u>	<u>0,07</u>	-	<u>0,05</u>	<u>910</u>
Мел	97,18	0,42	0,17	0,34	0,79	914
Известняк	90,50	2,32	2,40	0,94	2,87	900
Мрамор	96,41	2,90	0,04	-	0,22	921

Дифференциально-термический анализ карбонатного сырья

При исследовании термических процессов, протекающих при диссоциации (декарбонизации) *чистых разновидностей углекислого кальция* установлено образование следующих термических эффектов /4/.

Кальцит. - Эндотермический эффект в интервале температур от 860 – 1100 °C, обусловленный диссоциацией кальцита на CaO и CO₂. Иногда имеет характерный двойной эндотермический эффект при (-) 920 и (-) 950 °C, что отвечает диссоциации вторичного и первичного кальцита.

Арагонит. - Эндотермический эффект при температуре 447 °C, связанный с превращением арагонита в кальцит;

- Эндотермический эффект при температурах 860 - 1100 °C, обусловленный диссоциацией кальцита на CaO и CO₂.

При наличии в карбонатной породе *примесей карбоната магния* – магнезита наблюдаются дополнительно следующие термоэффекты.

MgCO₃ - магнезит. Эндотермический эффект в интервале температур от 540 – 650 °C, обусловленный диссоциацией магнезита на MgO и CO₂.

Если в породе присутствует *доломит*, отмечаются два четко выраженных эндотермических эффекта.

Доломит - CaCO₃·MgCO₃ (CaMg(CO₃)₂) - двойная карбонатная соль кальция и магния.

- Эндотермический эффект при температурах 600 - 780 °C, обусловленный диссоциацией карбоната магния;

- Эндотермический эффект при температурах 830 - 900 °C, обусловленный диссоциацией карбоната кальция.

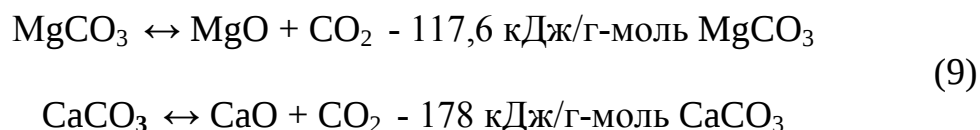
По мнению других авторов /6/ **магнезит** разлагается при температурах от 540 – 710 °C, что обусловлено диссоциацией магнезита на MgO и CO₂.

Доломит – имеет два эндотермических эффекта при температурах 730 - 790 °C и 830- 940°C, обусловленный диссоциацией карбоната магния;

Кальцит имеет эндотермический эффект в интервале температур от 860 – 920 °C, обусловленный диссоциацией кальцита на CaO и CO₂.

ВЫВОД. Приводится характеристика, сравнительный анализ основных свойств и выбор температуры обжига различных видов карбонатного сырья.

ОБЖИГ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД. Процесс диссоциации углекислых кальция и магния является обратимой реакцией, протекающей при определенных температурах и соответствующих парциальных давлениях углекислого газа с поглощением тепла:



Первоначально при более низких температурах (начало разложения возможно от 480 до 540 °С) разлагается магнезит, затем карбонат кальция (начиная от 860 °С).

Декарбонизация углекислого кальция и магния продолжается до тех пор, пока парциальное давление углекислого газа в окружающей среде будет ниже давления (упругости) диссоциации CaCO_3 и MgCO_3 .

Обычно в промышленных условиях обжига степень декарбонизации сырья достигает 90 – 98 %.

При обжиге карбонатных пород протекают сложные физико-химические процессы:

- химическая диссоциация карбонатов Mg и Ca;
- рекристаллизация оксидов магния и кальция;
- реакции с образованием силикатов, алюминатов и ферритов кальция и магния.

При температурах 900 - 1200 °С часть оксида кальция может взаимодействовать с оксидами алюминия, железа и кремнезема с образованием двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, ферритов, алюминатов кальция следующего состава: $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Технологические расчеты. При полном разложении 1 кг CaCO_3 образуются 0,56 кг CaO и 0,44 кг CO_2 . Следовательно, для получения 1 кг CaO требуется углекислого кальция:

$$K_{\text{рас}} = 1 \cdot 1 / 0,56, \text{ т.е. } 1,786 \text{ кг } \text{CaCO}_3\tag{10}$$

где $K_{\text{рас}}$ – теоретический коэффициент расхода сырья для получения 1 кг кальциевой извести;

0,56 – теоретический коэффициент выхода готового продукта – кальциевой извести /7/.

При полном разложении 1 кг MgCO_3 образуется 0,476 кг MgO и 0,524 кг CO_2 . Следовательно, для получения 1 кг MgO требуется углекислого магния:

$$K_{\text{рас}} = 1 \cdot 1 / 0,476, \text{ т.е. } 2,10 \text{ кг } \text{MgCO}_3\tag{11}$$

где $K_{\text{рас}}$ – теоретический коэффициент расхода сырья для получения 1 кг магниевой извести;

0,476 – теоретический коэффициент выхода магниевой извести.

Таким образом, **материальный баланс процесса диссоциации** карбонатной породы может быть охарактеризован:

теоретическим коэффициентом выхода готового продукта – строительной воздушной извести - $K_{T(вых)}$ и

теоретическим коэффициентом расхода сырья – $K_{T(рас)}$, вычисляемым по формулам:

$$K_{T(вых)} = 1 - (0,44 \cdot \Gamma_{CaCO_3} + 0,524 \cdot \Gamma_{MgCO_3}); \text{ кг извести из 1 кг сырья} \quad (12)$$

$$K_{T(рас)} = 1 / 1 - (0,44 \cdot \Gamma_{CaCO_3} + 0,524 \cdot \Gamma_{MgCO_3}); \text{ кг сырья на 1 кг извести} \quad (13)$$

где 1 – расход сырья - 1 кг;

0,44 и 0,524 – теоретически возможные потери при прокаливании карбонатного сырья, обусловленные удалением CO_2 из карбонатов кальция и магния соответственно;

Γ_{CaCO_3} и Γ_{MgCO_3} - доля карбоната кальция и карбоната магния в породе, см табл. 6.

Практические коэффициенты выхода готового продукта и расхода сырья рассчитываются по формулам:

$$K_{ПР(вых)} = (m - \Delta m_{пр}) / m; \text{ кг извести из 1 кг сырья} \quad (14)$$

$$K_{ПР(рас)} = m / (m - \Delta m_{пр}); \text{ кг сырья на 1 кг извести} \quad (15)$$

где m – расход сырья (в работе принимается равным массе навески породы перед обжигом), г;

$\Delta m_{пр}$ – потери при обжиге (прокаливании) навески исследуемой породы, г.

При обжиге доводить **степень диссоциации** карбонатов до 100 % нецелесообразно из-за снижения производительности теплового агрегата и увеличения удельного расхода энергии на обжиг. Обычно на практике ограничиваются величиной степени диссоциации (степени обжига) материала – η до 90 - 98 %. Степень диссоциации вычисляется по формуле:

$$\eta = \frac{CaO + MgO}{(CaO + MgO) + 1,27 \Delta m_{пр}} \quad (16)$$

где $(CaO + MgO)$ содержание активных CaO и MgO в извести;

$\Delta m_{пр}$ – потери при обжиге (прокаливании) навески исследуемой породы, %.

Потери массы навески породы при обжиге рассчитываются по формуле:

$$\Delta m_{\text{пр}} = \frac{M_1}{M} \cdot 100, \% \quad (17)$$

где M_1 – разница в массе навески до и после обжига, г.

M – исходная навеска материала, г.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

1. Природное карбонатное сырье.
2. Щековая дробилка.
3. Металлическая или фарфоровая ступка.
4. Технические (аналитические) весы.
5. Шамотный или фарфоровый тигель.
6. Муфельная (силитовая) печь.

Карбонатное сырье измельчается в две стадии: в щековой дробилке и затем в металлической или фарфоровой ступке вручную до кусочков размерами 3 – 5 мм (или менее).

На технических весах взвешивается навеска измельченного материала в количестве 25 г, помещается в шамотный или фарфоровый тигель и обжигается в лабораторной муфельной или силитовой печи. Нагрев печи осуществляется по свободному режиму до температуры выбранной ранее. Выдержка при конечной температуре составляет 0,5 - 1 час.

После обжига тигель с известью помещается в эксикатор для охлаждения. Охлажденная известь взвешивается на технических (аналитических) весах и рассчитываются потери массы навески при обжиге по формуле 17.

ВЫВОД. По результатам проведенного эксперимента приводятся сравнительные данные о потерях массы при обжиге различных сырьевых материалов (см табл. 4) и делается вывод о качестве обжига различных видов карбонатных пород по следующим технологическим параметрам:

- 1) значениям теоретических и практических коэффициентов расхода карбонатного сырья;
- 2) значениям теоретических и практических коэффициентов выхода готового продукта – извести из различных видов карбонатного сырья;
- 3) степени диссоциации каждого из исследуемых видов сырья: мела, известняка, мрамора (после определения в лабораторной работе № 2 содержания активных CaO и MgO в полученной в лабораторных условиях извести).

Лабораторная работа № 2

Исследование строительно-технических свойств воздушной извести

Цель работы: изучение основных строительно-технических свойств строительной воздушной извести и методик их определения

2.1. Общие теоретические положения

СВОЙСТВА ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ. Важнейшими строительно - техническими свойствами воздушной извести являются:

- содержание активных CaO и MgO ;
- содержание активного MgO ;
- температура и время гашения;
- содержание непогасившихся зерен.

Химический анализ и определение технических свойств строительной воздушной извести производится по методикам ГОСТ 22688 - 77. «Известь строительная. Методы испытаний», а оценка качества ее - по ГОСТ 9179 – 77. «Известь строительная. Технические условия», см. табл. 1 /8/.

СВОЙСТВА ОКСИДА КАЛЬЦИЯ. Чистый оксид кальция кристаллизуется в кубической сингонии, т.е. при обжиге карбонатных пород происходит превращение гексагональной кристаллической решетки CaCO_3 в кубическую CaO , см рис. 4.

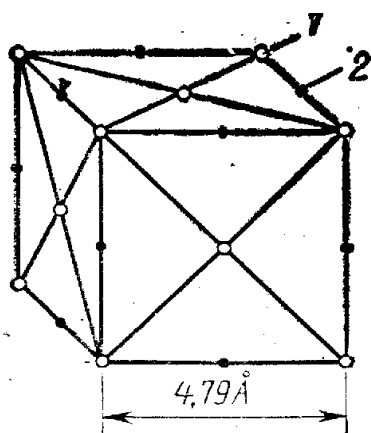


Рис. 4. Кристаллическая структура оксида кальция
1. – Ca^{2+} . 2. – O^{2-}

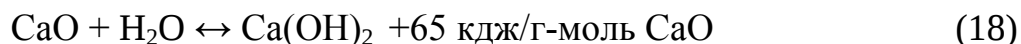
Параметр кубической решетки CaO - $a = 0,4797$ нм. Число формульных единиц CaO в элементарной ячейке равно 4. Спайность совершенная по кубу. Показатель преломления чистого оксида кальция $n_{\text{ср}} = 1,836$. Плотность химически чистого оксида кальция 3340 кг/м^3 , твердость по шкале Мооса 3 - 4; температура плавления 2843 К , температура кипения 3123 К .

Плотность высококальцевой извести заводского производства $2300 - 2400 \text{ кг/м}^3$.

Оксид кальция легко гидратируется с выделением большого количества тепла. Растворяется в кислотах и воде. При хранении и транспортировании известь необходимо защищать от влаги /1/, /4/.

ГАШЕНИЕ ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ. Воздушная известь является высокоактивной по отношению к воде, и при взаимодействии с водой может превращаться в тонкодисперсный порошок – пушонку, известковое тесто, известковое молоко. Воздушная известь отличается от других вяжущих веществ тем, что может превращаться в порошок не только при помолу, но и путем гашения водой.

Процесс гашения извести протекает по следующей реакции:



При гашении извести выделяется значительное количество тепла, составляющее 65 кДж на 1 г-моль, или 1160 Дж на 1 г CaO, что вызывает такой подъем температуры, который может привести к воспламенению дерева.

Гидратация оксида кальция является обратимой реакцией, направление которой зависит как *от температуры*, так и *от давления водяных паров*. Упругость пара при диссоциации Ca(OH)_2 на CaO и H_2O достигает атмосферного давления (0,1 МПа) при 547 °С, табл. 7., однако, и в условиях более низкой температуры Ca(OH)_2 может частично разлагаться.

Таблица 7. Зависимость давления водяного пара при диссоциации Ca(OH)_2 от температуры

Температура диссоциации, К (°С)	Равновесное давление водяных паров, МПа	Температура диссоциации, К (°С)	Равновесное давление водяных паров, МПа	Температура диссоциации, К (°С)	Равновесное давление водяных паров, МПа
642 (369)	0,001	721 (448)	0,012	800 (527)	0,070
662 (389)	0,002	741 (468)	0,020	820 (547)	0,10
681 (408)	0,004	761 (488)	0,031	-	-
701 (428)	0,007	780 (507)	0,047	-	-

Таким образом, чтобы процесс гашения извести протекал в нужном направлении, необходимо стремиться к повышению упругости водяных паров над Ca(OH)_2 и не допускать слишком высокой температуры.

Вместе с тем, следует избегать и переохлаждения гасящейся извести, так как это сильно замедлит гашение.

На рис. 5. приведена кристаллическая структура гидроксида кальция.

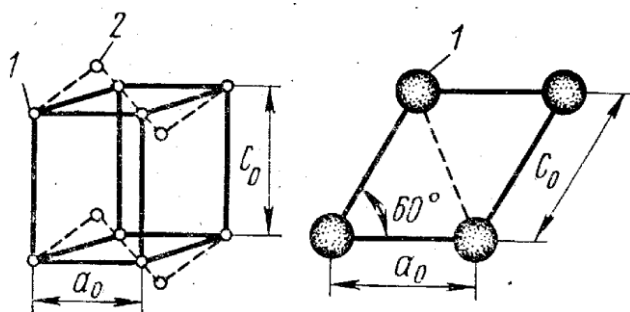


Рис. 5. Кристаллическая структура гидроксида кальция
1. Ca^{2+} ; 2 – OH^-

Кристаллы гидроксида кальция (портландита) – Ca(OH)_2 имеют форму гексагональных пластин или призм с совершенной базальной спайностью.

Гидроксид кальция имеет гексагонально – ромбическую сингонию. Параметры кристаллической решетки: $a = 3,5844$, $c = 4,8962$, $\alpha - 60^\circ$, число формульных единиц в элементарной ячейке – 4, показатели преломления составляют: $n_0 = 1,574$, $n_g = 1,545$.

Плотность монокристалла гидроксида кальция 2230 кг/м^3 , плотность аморфного гидроксида кальция 2080 кг/м^3 . Твердость гидратной извести 2 - 3, средняя твердость монокристаллов Ca(OH)_2 - 2,25.

Гидроксид кальция сравнительно *мало растворим* в воде (табл. 8). Однако его растворимость примерно в сто раз превышает растворимость карбоната кальция в отсутствие свободной CO_2 .

При нормальной температуре концентрация насыщенного раствора извести составляет около 0,13 % в пересчете на CaO или около 0,17 % в пересчете на Ca(OH)_2 . С повышением температуры растворимость извести падает.

Растворимость *гидратной извести* промышленного производства в среднем примерно на 7 % выше растворимости химически чистой Ca(OH)_2 , приготовленной из исландского шпата.

Растворимость *свежепогашенной извести*, состоящей из частиц размером ~1 мкм, примерно на 10 % выше растворимости гидроксида кальция, состоящего из более крупных кристаллов.

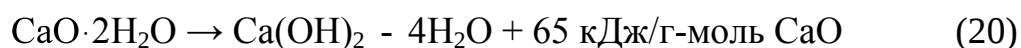
Таблица 8. Растворимость Ca(OH)_2 в воде при различных температурах

Температура К (°C)	Концентрация насыщенного раствора CaO , г на 1000 г	Температура К (°C)	Концентрация насыщенного раствора CaO , г на 1000 г	Температура К (°C)	Концентрация насыщенного раствора CaO , г на 1000 г
273 (0)	1,30	333,8 (60,8)	0,818	398 (125)	0,380
288 (15)	1,22	354,7 (81,7)	0,657	423 (150)	0,247
298 (25)	1,13	363 (90)	0,591	463 (190)	0,084
313 (40)	1,00	372 (99)	0,523	473 (200)	0,050
323 (50)	0,917	393 (120)	0,400	523 (250)	0,037

Гашение извести в порошок – пушонку. Различают следующие стадии гашения извести в порошок - пушонку: первоначально кусочки извести впитывают воду, что сопровождается заметным уплотнением исходного материала. Этот процесс связан с образованием промежуточного соединения типа оксигидрата:



Затем плотная гомогенная масса начинает бурно превращаться в «бурлящий» порошкообразный продукт. При этом выделяется большое количество тепла, ведущее к разогреву массы и интенсивному парообразованию, образующийся пар разрыхляет кусочки извести и превращает ее в тонкодисперсный порошок. Процесс соответствует самопроизвольному разложению оксигидрата по уравнению



Оксигидрат кальция можно сохранить в устойчивом состоянии, если сильно охладить (заморозить) реагирующую смесь. Форма кристаллов этого соединения и его структура точно неопределены.

Заключительным этапом гашения является образование пушонки - появление хлопьев гидроксида кальция.

Установлено, что гексагональные кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$ симметрично заряжены двумя диполями с перекрещивающимися осями (квадруполь). Поэтому происходит взаимное притяжение разноименно заряженных участков отдельных кристаллитов, что приводит к образованию хлопьев. На следующем этапе отдельные хлопья превращаются в более крупные и плотные частицы.

Для гашения извести *в порошок - пушонку* теоретически необходимо добавлять 32,13 % воды от массы извести-кипелки. Практически в зависимости от состава извести, степени ее обжига и способа гашения, приливается примерно в два, а иногда и три раза больше воды, так как под действием тепла, образующегося при гашении, происходит сильное парообразование и часть воды удаляется из гасящейся массы.

Недостаток воды вызывает так называемое перегорание гашеной извести, заключающееся в образовании трудно проникаемых для воды и вследствие этого трудно гасящихся впоследствии образований. Появление последних объясняется следующим: гидратация извести в первое время после добавления воды происходит наиболее энергично в поверхностных слоях зерен кипелки, на которых вследствие избытка воды образуется тестообразный слой гидрата. Этот гидрат при дальнейшем поглощении воды внутренними слоями будет высыхать, уплотняться и плохо пропускать воду, необходимую для гашения внутренних слоев извести.

Чтобы облегчить проникновение воды к этим слоям и тем самым ускорить гашение извести, рекомендуется энергичное перемешивание гасящейся массы.

Хорошие результаты получаются и при гашении извести паром повышенного давления в герметично закрытых устройствах (гасильных барабанах).

Масса 1 м³ рыхло насыпанного порошка - пушонки составляет в среднем 400 - 450 кг, а уплотненного – 500 - 700 кг. Сухая пушонка представляет собой рыхлый порошок, в котором около 3/4 объема занимают пустоты. Более половины зерен порошка – пушонки имеют размер, не превышающий 0,01 мм.

Гашение извести до состояния известкового теста. Гашение извести большим количеством воды приводит к образованию высококонцентрированной водной суспензии – *известкового теста* со специфическими свойствами коллоидных систем, в частности - предельным напряжением сдвига известкового теста.

Известковая суспензия - тесто содержит положительно заряженные частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Эти частицы (мицеллы) представляют собой кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$, окруженные молекулами воды. Наиболее прочно на поверхности частиц удерживается сравнительно небольшое число молекул H_2O . По мере удаления от ядра мицеллы вода удерживается слабее, образуя диффузную оболочку. Кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$ могут присоединять к себе до 8 молекул воды.

Количество воды, требуемое для гашения извести в тесто, зависит от качества извести, способа гашения и некоторых других факторов.

Чем жирнее известь, тем больше в известковом тесте воды. В среднем для гашения извести в тесто берут 2,5 – 3 л воды на 1 кг кипелки.

Масса 1 м³ известкового теста составляет 1300 - 1400 кг, из 1 м³ кипелки получают 1,5 - 2,4 м³ теста. Известковое тесто обычно содержит около 50 % воды.

Пластичность известкового теста зависит от размера частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$, степени оводненности и наличия в воде затворения растворенных веществ. Диффузные оболочки, окружающие частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, уменьшают трение и увеличивают подвижность зерен, сообщая тесту пластичность.

Чем крупнее частицы, тем меньше водопотребность и оводненность теста, тем тоньше диффузные гидратные слои, и, следовательно, менее пластично тесто.

Электролиты с анионами SiO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} ухудшают пластичность теста, разряжая коллоидные мицеллы, что приводит к отрыву диффузных слоев.

При гашении *тощей извести* получаются более крупные зерна, имеющие меньшую суммарную поверхность и связывающие небольшое количество воды. Это снижает выход теста и делает его менее пластичным.

Гашение извести до состояния известкового молока. Если известь гасится при значительном избытке воды, получают низкоконцентрированную *известковую суспензию – молоко*.

Иногда в известь, погашенную до состояния известкового теста, добавляется вода до образования известкового молока, соотношение компонентов при этом составляет (известковое тесто – вода) 1 : 1,5, обычно концентрация известкового молока составляет 1,1-1,2 г/л.

Содержание суммы активных CaO и MgO в известковом молоке должно составлять не менее 20 – 25 %. Расход негашеной извести на 1 м³ концентрированного известкового молока - 390 кг, остаток на сите № 063 не более 15 г/л.

Большое влияние на скорость гашения извести оказывает размер кристаллов оксида кальция.

Так, кристаллы CaO размером 0,3 мкм гасятся при обычной температуре примерно в 120 раз быстрее, чем кристаллы размером 10 мкм.

Взаимодействие оксида кальция с водой *ускоряется при введении* ряда добавок - CaCl_2 , NaCl , NaOH и др., которые при взаимодействии с известью дают соединения, более растворимые, чем $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Добавки, способствующие образованию менее растворимых соединений, замедляют гидратацию; это некоторые соли серной, фосфорной, щавелевой и угольной кислот. Замедляют взаимодействие с водой и поверхностно-активные вещества, например ССБ, адсорбирующиеся на кристаллических зародышах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием поверхностных пленок, что препятствует росту кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а следовательно, и последующему растворению CaO .

2.2. Методика выполнения лабораторной работы

Лабораторная работа включает определение основных свойств извести:

- Суммы активных CaO и MgO.
- Содержания активного MgO.
- Температуры и времени гашения извести.
- Содержания непогасившихся зерен.

2.2.1. Определение суммы активных CaO и MgO

Качество строительной воздушной извести зависит от содержания в ней активных CaO и MgO и чем оно выше, тем лучше (активнее) известь, см табл. 1. Определяют количество активных CaO и MgO методом титрования.

Сущность метода заключается в том, что активные CaO и MgO при взаимодействии с водой образуют основания, которые в присутствии индикатора – фенолфталеина окрашивают раствор в малиновый цвет:



При титровании такого раствора соляной кислотой в присутствии индикатора раствор нейтрализуется и обесцвечивается.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

1. Воздушная известь, полученная при лабораторном обжиге.
2. Аналитические (технические) весы.
3. Коническая колба на 250 мл.
4. Стеклянные бусы.
5. Песчаная баня (или электрическая плитка).
6. Дистиллированная вода.
7. 1% раствор фенолфталеина.
8. Стеклянная воронка (часовое стекло).
9. Соляная кислота, 1 N раствор.
10. Бюретка для титрования.

Навеска извести массой 1 г. помещается в коническую колбу на 250 мл., добавляется 150 мл дистиллированной воды, 3 - 5 стеклянных бус или палочек длиной 5 - 7 мм, колба закрывается стеклянной воронкой или часовым стеклом и нагревается на песчаной бане (или электрической плитке) 5 - 7 мин до кипения. Затем раствор в колбе охлаждается до температуры 20 - 30 °С, промываются стенки колбы и стеклянная воронка (или часовое стекло) дистиллированной водой, добавляется 2 - 3 капли фенолфталеина и раствор титруется при постоянном взбалтывании 1 N раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора.

Титрование проводится медленно по каплям и считается законченным, если раствор остается бесцветным в течение 8 мин при периодическом взбалтывании /8/. Процентное содержание активных СаО и MgO в извести определяется по формуле:

$$A = \frac{V \cdot T_{CaO} \cdot 100}{Q}, \% \quad (22)$$

где V – объем 1 N раствора HCl, пошедшего на титрование, мл.

T_{CaO} – титр 1 N раствора HCl, выраженный в граммах СаО.

Q – масса исходной навески извести, г.

ВЫВОД. По результатам испытаний делается вывод о содержании активных СаО и MgO и оценивается качество полученной при лабораторном обжиге извести в соответствии с требованиями ГОСТ 9179-77, см табл. 1.

2.2.2. Определение содержания активного MgO

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

1. Воздушная известь, полученная при лабораторном обжиге.
2. Аналитические весы.
3. стакан, мерная и коническая колбы емкостью 250 мл.
4. Соляная кислота, 1 N раствор.
5. Стеклянная воронка (часовое стекло).
6. Песчаная баня (или электрическая плитка).
7. Аммиачный буферный раствор, pH 10.
8. Индикаторы: хром-темносиний, флуорексон.
9. 0,1 N раствор трилона Б.
10. Триэтанолламин.
11. КОН, 20 % раствор.
12. Пипетка, 50 мл, 25 мл. и бюретка для титрования.

Навеска извести массой 0,5 г. помещается в стакан емкостью 250 мл, смачивается водой и добавляется 30 мл. 1 N раствора HCl. Стакан закрывается часовым стеклом и нагревается в течение 8 - 10 мин до температуры кипения, затем часовое стекло ополаскивается дистиллированной водой, а раствор после охлаждения переливается в мерную колбу на 250 мл. Раствор разбавляется водой до метки и перемешивается /8/. После выдержки раствора пипеткой отбирается аликвота - 50 мл и переносится в коническую колбу на 250 мл, затем к аликвоте добавляется 50 мл дистиллированной воды, 5 - 10 мл аммиачного буферного раствора, 5 - 7 капель (или на кончике шпателя) хром-темносинего и раствор титруется при взбалтывании 0,1 N раствором трилона Б до перехода красноватой окраски раствора в сине-зеленую или синюю. Замеряется объем трилона Б - V₁, мл.

Из мерной колбы отбирается другая аликвота - 25 мл раствора и переносится в коническую колбу на 250 мл В раствор добавляется 100 мл воды и тщательно перемешивается, затем приливаются 3 мл триэтаноламина, 25 мл 20 % раствора КОН и опять раствор перемешивается. Через 1-2 мин на кончике шпателя добавляется флуорексон и раствор титруется трилоном Б до перехода розово-зеленой окраски в устойчивую розовую (смотреть на черном фоне), измеряется объем трилона Б - V_2 . Содержание активного MgO рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T_{MgO} \cdot K \cdot 100}{G}, \% \quad (23)$$

где V_1 – объем 0,1 N раствора трилона Б, пошедшего на титрование суммы активных CaO и MgO, мл.;

V_2 - объем 0,1 N раствора трилона Б, пошедшего на титрование CaO, мл.

T_{MgO} – титр 0,1 N раствора трилона Б по MgO.

K – коэффициент разбавления. $K = K_1 \times K_2$. $K_1 = 250/50$; $K_2 = 250/25$.

G – масса исходной навески извести, г.

ВЫВОД. По результатам испытаний делается вывод о содержании активного MgO в извести и оценивается качество полученной при лабораторном обжиге извести в соответствии с требованиями ГОСТ 9179-77, см табл. 1.

2.2.3. Определение температуры и времени гашения извести

Определение температуры и времени гашения извести проводится в сосуде Дюара емкостью 500 мл, который устанавливается в сосуд большего объема. Пространство между стенками сосудов заполняется теплоизоляционным материалом (асбестом, минеральной ватой или др.)

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

1. Воздушная известь, полученная при лабораторном обжиге.
2. Технические весы.
3. Прибор для определения скорости гашения извести (или бытовой термос на 500 мл).
4. Секундомер
5. Термометр.

Навеска извести массой 10 г помещается в стакан прибора (или термосную колбу). Расчет навески можно проводить по формуле:

$$G = 1000 / A, \text{ г} \quad (24)$$

где A – содержание суммы активных CaO и MgO, % /8/.

Затем в стакан приливается 25 мл воды, имеющей температуру 20 °С, включается секундомер, стакан закрывается пробкой с термометром на 100 °С и помещается в больший сосуд прибора Дюара, быстро перемешивается термометром (или палочкой) и оставляется в покое. Ртутный шарик термометра должен быть в реагирующей смеси. Отсчет температуры производится через 1 мин., начиная с момента добавления воды. Если в течение 4-х минут температура не повысится на 1 °С, то определение закончено.

За время гашения *извести* принимается время с момента добавления воды к *извести* до достижения максимальной температуры гашения *извести* или до начала периода, когда рост температуры не превышает 0,25 °С в минуту.

Результаты эксперимента записываются в таблицу и по этим данным строится график изменения температуры гашения *извести* от времени гашения в координатах: время гашения - τ , мин (ось абсцисс) и температура гашения *извести* – T , °С (ось ординат).

ВЫВОД. По результатам проведенного эксперимента исследуемая *известь* классифицируется по температуре и времени гашения.

2.2.4. Определение содержания непогасившихся зерен

При гашении *извести* часть ее остается в виде непогасившихся зерен различной крупности. Эти непогасившиеся зерна в большинстве своем представляют пережженные зерна СаО и MgO (*пережог*) и неразложившиеся в процессе обжига зерна карбоната кальция (недожег) и примеси.

Обжиг карбонатных пород в лабораторных условиях осуществляется при температурах 950 - 1100 °С.

Карбонат магния начинает разлагаться уже при температурах 400 - 500 °С. Пережженные зерна MgO очень плотные, поэтому вода при гашении плохо проникает внутрь зерна, процесс гашения замедляется; такие зерна могут начать гаситься в готовых изделиях, причем процесс гашения сопровождается увеличением объема, возникновением напряжений и деформаций в изделиях, что может приводить и к их разрушению. Непогасившиеся зерна MgO снижают качество воздушной *извести* и их содержание ограничено требованиями ГОСТ 9179-77, см табл. 1.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

1. *Известь* после гашения (после выполнения предыдущей работы).
2. Сито № 063.
3. Фарфоровая чашка, 100 мл.
4. Сушильный шкаф или песчаная баня.
5. Технические весы.

При выполнении данной лабораторной работы известь после полного гашения в сосуде Дюара переносится (без потерь) на сито № 063, стакан и известь на сите тщательно промываются струей воды до чистоты промывных вод. Затем остаток непогасившихся зерен переносится (без потерь) с сита в фарфоровую чашку, избыток воды сливается, а известь высушивается в сушильном шкафу или на песчаной бане при температуре 140 – 150 °С до постоянной массы и взвешивается. Расчет содержания непогасившихся зерен (Н.З.) производится по формуле

$$Н.З. = \frac{m \cdot 100}{M}, \% \quad (25)$$

где m – остаток на сите после высушивания, г.
 M – масса исходной навески извести, $M = 10$ г.

Примечание. По ГОСТ 22688 - 77 определение непогасившихся зерен в извести осуществляется в металлическом сосуде емкостью 8 - 10 л, в который наливается 3,5 – 4,0 л воды нагретой до температуры 85 – 90 °С и всыпается 1 кг извести, при непрерывном перемешивании до окончания выделения пара. Тесто закрывается крышкой, выдерживается в течении 2 часов, разбавляется холодной водой до консистенции молока и промывается на сите № 063 до чистоты промывных вод. Остаток переносится в фарфоровую чашку, высушивается в сушильном шкафу при 140 – 150 °С до постоянной массы и взвешивается /8/. Расчет содержания непогасившихся зерен производится по формуле 25.

ВЫВОД. По результатам экспериментальных данных делается вывод о содержании непогасившихся зерен в извести и оценивается ее качество по ГОСТ 9179-77, см табл.1.

3. Варианты индивидуальных заданий для самостоятельной работы по теме: «Технология строительной воздушной извести»

- История развития производства вяжущих веществ.
- Современное состояние и перспективы развития промышленности по производству строительной воздушной извести в России и за рубежом.
- Новые виды известьсодержащих вяжущих веществ.
- Эффективные строительные материалы на основе извести.
- Нетрадиционные сырьевые материалы в технологии известьсодержащих вяжущих.
- Состояние и перспективы развития производства известняковой муки.
- Декоративно-отделочные строительные материалы на основе известьсодержащих вяжущих.
- Повышение водостойкости воздушных вяжущих материалов.
- Строительные известьсодержащие материалы с использованием полимеров.
- Обзор текущей информации по журналам «ЦЕМЕНТ», «СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ» (по заданной теме).

- Золой от сжигания угля - резерв сырьевых материалов для производства известьсодержащих строительных материалов.
- Природные цеолиты перспективное сырье в технологии известьсодержащих вяжущих материалов.
- Эффективные теплоизоляционные известьсодержащие материалы.
- Термодинамический анализ процесса декарбонизации.
- Гидратная известь. Производство сухой гидратной извести в России и за рубежом.
- Термохимический процесс гашения извести.
- Конструкции современных печей при обжиге извести.
- Новые виды известковых вяжущих.

4. Перечень вопросов для коллоквиума по теме: «Технология строительной воздушной извести»

- Известковые вяжущие. Определение.
- Современное производство извести. Развитие и проблемы.
- Области применения воздушной извести.
- ГОСТ 9179-77. Строительная воздушная известь. Технические требования.
- Классификация известковых вяжущих.
- Основные свойства строительной воздушной извести.
- Разновидности природного сырья для производства известковых вяжущих.
- Основные свойства природного карбонатного сырья.
- Техногенные сырьевые материалы для производства известковых вяжущих.
- Основные свойства кальцита.
- Основные свойства арагонита.
- Требования, предъявляемые природному карбонатному сырью для производства строительной воздушной извести.
- Особенности кристаллической структуры кальцита.
- Основные технологические операции в технологии воздушной извести.
- Дифференциально-термический анализ карбонатных пород.
- Химические процессы, протекающие при декарбонизации сырья в производстве воздушной извести.
- Виды тепловых агрегатов для производства воздушной извести.
- Физико-химические процессы диссоциации углекислого кальция.
- Механизм процесса диссоциации углекислого кальция.
- Влияние технологических параметров на процессы обжига кальциевых карбонатных пород и качество воздушной извести.
- Особенности кристаллической структуры и свойства CaO .
- Варианты технологических схем для получения извести.
- Особенности обжига извести в шахтных печах.
- Особенности обжига извести во вращающихся печах.
- Особенности обжига извести в печах кипящего слоя.

- Способы интенсификации процесса обжига карбонатного сырья.
- Параметры, используемые для оценки эффективности процесса обжига карбонатного сырья.
- Термохимические процессы гашения извести.
- Основные технологические операции производства гидратной извести.
- Аппараты для гашения извести.
- Гидратная известь (виды гидратной извести, основные технические требования, предъявляемые к гидратной извести).
- Процессы при гашении извести в порошок-пушонку.
- Гашение извести в тесто.
- Гашение извести до состояния молока.
- Свойства гидроксида кальция
- Понятие «активные CaO и MgO » в извести, факторы определяющие их содержание, методика определения.
- Температура гашения извести, факторы ее определяющие, методика определения.
- Время гашения извести, факторы, влияющие на время гашения, методика определения.
- Прочностные характеристики извести, методика определения.
- Гидратация и твердение воздушной извести.
- Кристаллизационная теория твердения извести (по А.А. Байкову).
- Строительные растворы и бетоны на основе извести.
- Строительные изделия на основе воздушной извести.
- Способы повышения водостойкости изделий на основе воздушной извести.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

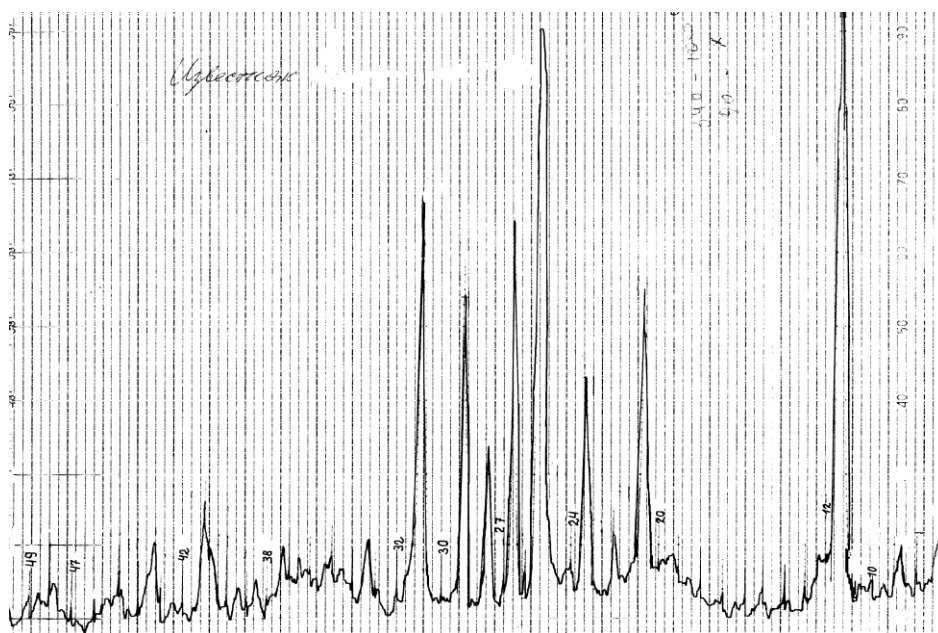


Рис. 6. Рентгенограмма известняка

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

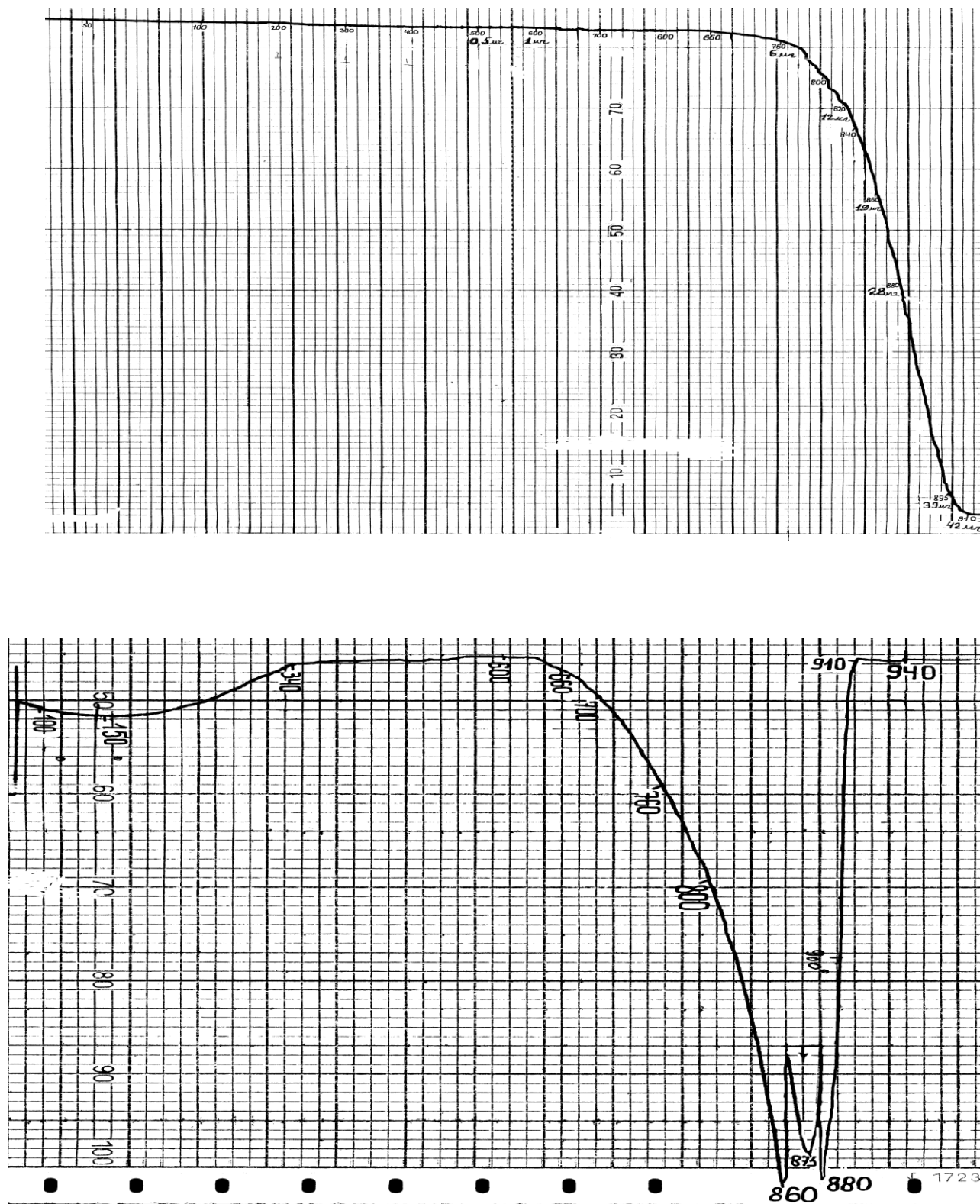


Рис. 7. Кривые дифференциально-термического термогравиметрического анализа известняка

**Федеральное агентство по образованию
Российской Федерации**

Томский политехнический университет

Химико-технологический факультет

Кафедра технологии силикатов

Отчет по лабораторным работам на тему:

«Строительная воздушная известь»

Выполнил: Студент _____ (Ф.И.О.) _____

Группа _____

Принял: (Ф.И.О. преподавателя, должность)

ТОМСК – 2005

**Перечень используемой и рекомендуемой литературы по теме:
«Технология строительной воздушной извести»**

Основная

1. Ю.М. Бутт и др. Химическая технология вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1980.
2. ГОСТ 9179-77.Известь строительная. Технические условия.
3. Р.С. Бойнтон. Химия и технология извести. – М.: Стройиздат, 1972.
4. В.С. Горшков. Методы физико-химического анализа вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1981.
5. Т.В. Кузнецова и др. Физическая химия вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1989.
6. Ю.М. Бутт и др. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. - М.: Стройиздат, 1973.
7. А.В. Монастырев. Производство извести. - М.: Стройиздат, 1986.
8. ГОСТ 22688-77. Известь строительная. Методы испытаний.

Дополнительная

9. А.В. Волженский и др. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1973.
10. В.М. Колбасов и др. Технология вяжущих материалов. - М.: Стройиздат, 1987.

**Методические указания «СТРОИТЕЛЬНАЯ ВОЗДУШНАЯ ИЗВЕСТЬ»
к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по курсу
«Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» для студентов 4 курса ХТФ направления 240100 (550800) «Химическая технология и биотехнология» и студентов 5 курса ХТФ специальности 240304 (250800) «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» при выполнении выпускных квалификационных работ, дневная форма обучения**

Составитель: к.т.н., доцент кафедры технологии силикатов В.Н. Смиренская

Подписано к печати

Формат 60х84 / 16. Бумага писчая № 2.

Плоская печать. Усл.печ.л. Уч.изд. л.

Тираж 50 экз. Заказ . Цена свободная

ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ № 1 от 18.07.94.

Ротапринт ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.