

Wydział Chemii UMCS
Zakład Technologii Chemicznej

Ćwiczenie nr 6

Otrzymywanie wapna palonego.

Lublin

3.2. Otrzymywanie wapna palonego

3.2.1. Materiały wiążące

Materiały wiążące są to substancje mineralne, które w stanie sproszkowanym, po zmieszaniu z wodą, tworzą plastyczne, łatwe do formowania, ciasta, czyli zaczyny, twardniejące po pewnym czasie. Utworzony w ten sposób „sztuczny kamień” w dalszym ciągu twardnieje, nabierając z czasem coraz większej wytrzymałości mechanicznej. Szybkość twardnienia i wartość wytrzymałości określane w umownych okresach stanowią podstawowe, choć nie jedyne, cechy techniczne każdego materiału wiążącego, pozwalające ocenić przydatność danego materiału wiążącego do określonych celów.

W praktyce rzadko stosuje się sam materiał wiążący w postaci zaczynu, gdyż wskutek zmniejszenia swej objętości podczas procesu twardnienia stanowi zaprawę pękającą, słabą i zbyt kosztowną. Wykorzystując zjawisko przyczepności zaczynu do piasku i kruszywa skalnego, w budownictwie większość materiałów wiążących z reguły stosuje się w postaci zapraw. **Zaprawy** są mieszaninami materiałów wiążących z substancjami wypełniającymi, piaskiem i/lub kruszywem skalnym oraz wodą.

Zaprawy zastosowano po raz pierwszy około roku 2000 p.n.e. w Palestynie. W skład tych suchych zapraw wchodziło wapno palone (CaO) z domieszką palonej, mielonej gliny. Około 250 roku p.n.e. w Rzymie zaczęto stosować wodną zaprawę wapienną twardniejącą na powietrzu (zaprawa powietrzna). W jej skład wchodziła jedna część gaszonego wapna (Ca(OH)₂) i dwie części piasku. Późniejsi budowniczowie imperium rzymskiego swym zaprawom wapiennym nadawali cechę hydrauliczności, czyli właściwość twardnienia pod wodą, przez mieszanie ich z tufami i popiołem wulkanicznym, obficie występującymi w środkowej części półwyspu Apenińskiego i w Nadrenii. W 1824 roku Aspdin w Anglii i Czelijew w Rosji opracowali metodę produkcji hydraulicznego materiału wiążącego – cementu. Otrzymywany on był przez wypalanie w możliwie wysokich temperaturach (do białego żaru) mieszaniny wapna z gliną i następnie mielenie uzyskanych wypalin.

Materiały wiążące dzieli się na dwie podstawowe klasy:

- materiały wiążące **powietrzne**
- materiały wiążące **hydrauliczne**.

Podstawowym kryterium tej klasyfikacji jest zachowanie się materiałów wiążących zależnie od wilgotności środowiska, w którym twardnieją.

Ze względu na skład chemiczny materiały wiążące można podzielić na:

- **wapniowe**, produkowane z surowców, których głównym składnikiem jest węglan wapniowy CaCO₃,
- **siarczanowe**, produkowane z kamienia gipsowego CaCO₃·2H₂O lub anhydrytu CaSO₄
- **magnezjowe**, wytwarzane z magnezytu MgCO₃ i dolomitu CaCO₃·MgCO₃.

Innym kryterium podziału materiałów wiążących mogą być warunki obróbki termicznej, stanowiącej podstawową operację technologiczną przy ich produkcji. Ze względu na sposób otrzymywania rozróżnia się więc materiały wiążące:

- **wypalane**,
- **spiekane**,
- **topione**.

Powyższe klasyfikacje materiałów wiążących zestawiono w tabeli 3.2.1.

Materiały wiążące powietrzne wiążą, twardnieją i mogą być użytkowane tylko w powietrzu. W środowisku wodnym wyroby z tych materiałów tracą swoją spistość, rozpuszczają się i ulegają zniszczeniu.

Tabela 3.2.1. Klasyfikacja materiałów wiążących

Podstawowy składnik surowca	Materiały wiążące		Obróbka termiczna
	powietrzne	hydrauliczne	
	twardnieją:		
	tylko na powietrzu	także w wodzie	
CaCO ₃	wapniowe (wapno palone)	wapno hydrauliczne, cement romański, cement portlandzki (i jego pochodne), cement glinowy	wypalanie wypalanie spiekanie topienie
CaSO ₄	siarczanowe	-	wypalanie
		cement żużlowo-gipsowy	-
MgCO ₃ , CaCO ₃ ·MgCO ₃	magnezjowe	-	wypalanie

Twardnienie ich polega na wysychaniu oraz wiązaniu CO₂ i pary wodnej. Do zapraw powietrznych zaliczamy:

- wapno gaszone Ca(OH)₂, które twardniejąc traci wodę i pobiera ditlenek węgla;
- gips (CaSO₄·0,5 H₂O), pobierający przy twardnieniu wodę;
- materiały wiążące magnezjowe, których twardnienie polega na tworzeniu się wytrzymałych mechanicznie związków chemicznych.

Hydrauliczne materiały wiążące po związaniu na powietrzu mogą twardnieć pod wodą i są w wodzie trwałe. Do ich wiązania i twardnienia niezbędna jest woda. Do zapraw hydraulicznych można zaliczyć różnego rodzaju cementy oraz wapno palone z domieszką tlenków glinu i żelaza.

Obecnie największe znaczenie w budownictwie mają zaprawy powietrzne, przygotowywane z użyciem wapna jako materiału wiążącego, oraz hydrauliczne, przygotowywane na bazie cementu portlandzkiego.

3.2.2. Występowanie węglań wapnia w przyrodzie

Podstawowym surowcem używanym współcześnie do produkcji materiałów wiążących stosowanych w budownictwie – wapna i cementu – jest **wapień**, zwany wapieniem lub kamieniem wapiennym. Jest on bardzo rozpowszechnioną w przyrodzie skałą osadową, której głównym składnikiem jest węgiel wapnia. Wapienie powstały przeważnie ze szczątków żyjątek morskich, o czym świadczą często spotykane w nich skamieniałości, szczątki skorupki i muszli ślimaków, koralu, alg wapiennych – są więc skałami osadowymi pochodzenia organicznego z różnych epok geologicznych.

Węgiel wapniowy, oprócz postaci zwykłego kamienia wapiennego, może występować w przyrodzie jako marmur, kreda lub szpat.

Skały zawierające czysty węglan wapniowy o dobrze wykształconych kryształach noszą nazwę **marmuru**. Do najbardziej cenionych i znanych marmurów należy droбноziarnisty biały lub szary marmur kararyjski (nazwa pochodzi od miejscowości Carrara we Włoszech). Polskie marmury nie są właściwymi marmurami, lecz tylko twardą odmianą zabarwionych wapieni, które po wypolerowaniu dają pięknie lśniące powierzchnie i ze względu na ten ich dekoracyjny charakter w praktyce zwane są marmurami.

Kreda jest to węglan wapnia pochodzący z młodszych epok geologicznych, a **szpat** to minerał zawierający CaCO_3 w postaci kalcytu.

Złoża wapienne zawierają zwykle zanieczyszczenia i domieszki, które obniżają zawartość CaCO_3 w skale oraz wpływają na barwę wapieni. Zależnie od regionu, a tym samym od warunków powstawania wapienia, występują w nim różne domieszki, a między innymi SiO_2 w postaci wolnej krzemionki, krzemianu wapniowego i magnezowego oraz glinokrzemiany. Domieszkami są też $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (dolomit), Al_2O_3 , Fe_2O_3 , a także węglan magnezowy, glina, piasek, piryt, tlenki manganu, substancje organiczne, woda.

Najważniejszymi z wapieni są wapienie dolomityczne i wapienie margliste. **Wapienie dolomityczne** zawierają domieszkę MgCO_3 i przy większej jego zawartości przechodzą w dolomity $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. W skład **wapieni marglistych** wchodzi także domieszki minerałów ilastych (gliny). Przy większej zawartości gliny tworzą się margle, a następnie margle wapienne. Wapienie klasyfikuje się więc na podstawie ich składu chemicznego, co zestawiono w tabeli 3.2.2.

Tabela 3.2.2. Skład chemiczny różnych rodzajów wapieni

Rodzaj wapienia	Skład chemiczny [% wag.]		
	CaCO_3	MgCO_3	domieszki
Szpat islandzki, kalcyt, aragonit, kreda	100	ślady	ślady
Czysty wapień, czysta kreda, wapień marmurowaty	90 – 100	0 – 10	0 – 5
Wapień wysokoprocentowy	90 – 100	0 – 5	5 – 10
Wapienie marglowe	70 – 90	0 – 10	10 – 30
Wapienie magnezytowe	80 – 90	10 – 20	0 – 10
Dolomity	50 – 60	40 – 50	0 – 10

W udokumentowanych złożach wapieni i margli światowe zasoby sięgają ponad 14 mld Mg, a zasoby perspektywiczne oceniane są na ponad 100 mld Mg. Udokumentowane zasoby dolomitów na świecie wynoszą 514 mln Mg, a zasoby perspektywiczne oceniane są na ponad 1,3 mld Mg.

Większe złoża wapieni oraz margli są surowcem dla wielu dziedzin przemysłu, w tym i chemicznego. Zastosowanie ich, uzależnione od właściwości fizycznych i składu, jest bardzo różnorodne. Przede wszystkim wapień jest podstawowym surowcem do wyrobu cementów i wapna palonego. W przemyśle chemicznym węglan wapniowy jest źródłem ditlenku węgla (produkcja sody, cukrownictwo), stosuje się go również do wyrobu szkła, w hutnictwie (topnik), a także jako nawóz wapienny.

3.2.3. Występowanie wapieni w Polsce

Złoża surowców wapiennych w Polsce są bogate, ale rozłożone nierównomiernie. Koncentrują się one głównie w południowej części kraju, a mianowicie w antyklinarium

śląsko-krakowskim, w Jurze Krakowsko-Wieluńskiej, w Górach Świętokrzyskich, na Wyzynie Lubelskiej, w Sudetach, a także w okolicach Opola i Inowrocławia.

Wapienie polskie są bardzo zróżnicowane pod względem wieku. Prawie każda epoka geologiczna wytworzyła „swoje” wapienie.

Wapienie kambryjskie. W utworach dolnego kambru występują wapienie na Dolnym Śląsku. Są to głównie wapienie wojcieszowskie, silnie zmetamorfizowane, skupione w rejonie Wojcieszowa i Jeleniej Góry. Wapienie te są krystaliczne, występują przeważnie w postaci mniejszych lub większych soczewek. Na ogół cechuje je duża czystość (powyżej 97 % CaCO_3), wykazują one jednak dość znaczną zmienność składu, gdyż w niektórych złożach zawartość CaCO_3 spada nawet do 59 %. Odnosi się to przede wszystkim do wapieni występujących na Ziemi Kłodzkiej.

Wapienie dewońskie. Wapienie te występują głównie w Górach Świętokrzyskich. Odosobnione płaty spotyka się też na Wyzynie Śląsko-Krakowskiej, w rejonie Krzeszowic (Dąbnik), Sierszy, Zawiercia i Kluczy oraz na Dolnym Śląsku. Wapienie dewońskie eksploatowane są głównie w Górach Świętokrzyskich, gdzie rozpoznano 32 złoża, z czego 24 w utworach dewonu środkowego. Poza Górami Świętokrzyskimi wapienie dewońskie eksploatowane są w Budowicach (woj. śląskie) i w Gołogłowach (woj. dolnośląskie).

Są to na ogół dobre jakościowo wapienie, stosowane w hutnictwie jako topniki lub w przemyśle chemicznym do otrzymywania karbidu, ale przede wszystkim używane są jako surowiec do produkcji wapna palonego. Zawartość CaCO_3 w większości tych złóż wynosi ponad 90%, a w niektórych osiąga nawet wartość ponad 95%.

Wapienie karbońskie. Występowanie wapieni karbońskich ograniczone jest do niewielkiego obszaru w rejonie Krzeszowic w woj. małopolskim oraz niewielkich płątów w Górach Świętokrzyskich. Stanowią one cenny surowiec dla przemysłu hutniczego, pomimo że wykazują stosunkowo znaczną zmienność w zawartości CaCO_3 (od 77 do 98 %).

Wapienie triasowe. Wapienie środkowego triasu skoncentrowane są głównie na obszarze Śląska Górnego i Opolskiego, w mniejszej ilości występują w Górach Świętokrzyskich i na Dolnym Śląsku. Eksploatacja wapieni triasowych prowadzona jest na dużą skalę na Śląsku Opolskim i na Górnym Śląsku. Znaczenie gospodarcze wapieni triasowych rejonu Gór Świętokrzyskich jest minimalne ze względu na niewielkie zasoby i zmienną miąższość. Eksploatowane złoża znajdują się w Bliżynach i Parszewie. Są to na ogół wapienie dobrej jakości, mają bardzo duże znaczenie przemysłowe i nadają się dla przemysłu wapiennego i hutniczego. Niektóre odmiany tych wapieni zaliczyć można do wapieni czystych.

Niejednokrotnie w złożach triasowych oprócz wapieni występują dolomity wraz z wapieniami dolomitycznymi i wówczas skład chemiczny wykazuje dużo większą zmienność.

Wapienie jurajskie. Wapienie górnej jury są jednymi z najliczniej występujących wapieni na terenie Polski. Zalegają głównie w Jurze Krakowsko-Wieluńskiej, na obrzeżu Gór Świętokrzyskich oraz w rejonie Inowrocławia. Najlepsze jakościowo są wapienie Jury Krakowsko-Wieluńskiej (województwa małopolskie, śląskie, łódzkie) oraz wapienie z obrzeża Gór Świętokrzyskich. Wapieniom tych rejonów ustępują pod względem jakościowym wapienie z Wału Kujawsko-Pomorskiego. Najgorsze jakościowo są wapienie rejonu Kamienia Pomorskiego, gdzie występuje duża ilość płonnych przerostów.

3.2.4. Wapniowe materiały wiążące

Wapno palone i gaszone

Najbardziej rozpowszechnionym powietrznym materiałem wiążącym jest **wapno gaszone** Ca(OH)_2 , otrzymywane w reakcji **wapna palonego** CaO z wodą („gaszenie wapna”).

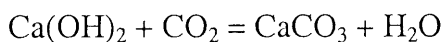
Surowcem do produkcji wapna palonego są najczystsze odmiany wapieni o zawartości węglanu wapniowego powyżej 95%, odznaczające się nieznaczną domieszką minerałów ilastych. Stosowanie wapiennych skał węglanowych zawierających większe ilości domieszek minerałów ilastych, a więc wapieni marglistych i margli, pozwala na uzyskanie materiałów wiążących o coraz wyraźniej zaznaczających się własnościach hydraulicznych.

Stopień czystości wapniowych surowców węglanowych określa się bądź przez podanie procentowej zawartości CaCO_3 , bądź też przy pomocy tak zwanego **modułu hydraulicznego**, czyli stosunku procentowej zawartości wapnia przeliczonej na CaO do sumy procentowych zawartości krzemu glinu i żelaza także przeliczonych na ich tlenki SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 .

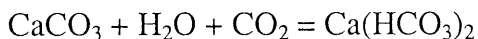
$$\text{MH} = \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Jeżeli podczas gaszenia wapna uzyskuje się produkt zawierający nie więcej niż 5% wilgoci, to wapno takie występuje w postaci proszku i nazywa się **wapnem hydratyzowanym**. W przypadku większej ilości wody uzyskuje się zawiesinę wodną wodorotlenku wapnia, zwany **mlekiem wapiennym**, który zmieszany z piaskiem daje **zaprawę wapienną** stosowaną w budownictwie.

Twardnienie zaprawy wapiennej spowodowane jest wysychaniem i karbonizacją, co wynika z następującej reakcji:



Ponieważ CO_2 pochodzi z powietrza, proces przebiega dość długo, tym bardziej, że przenikanie CO_2 do głębszych warstw zaprawy jak też odprowadzenie wody staje się z biegiem czasu coraz bardziej utrudnione. Zaprawa wapienna nie jest odporna na działanie wody, zwłaszcza zawierającej CO_2 i ulega stopniowemu rozpuszczeniu:



Wodorowęglan wapnia rozpuszcza się łatwo w wodzie, nawet deszczowej, i zaprawa niszczeje.

Cementy i wapno hydrauliczne

Cementy są sztucznie otrzymywanymi hydraulicznymi materiałami wiążącymi. Wyróżnia się kilka rodzajów cementów:

1. Cement romański produkowany z margli, w których podczas wypalania w temperaturze 1100°C następuje całkowite związanie tlenku wapnia z tlenkami krzemu, glinu i żelaza występującymi w marglu.
2. Cement portlandzki, produkowany z mieszaniny surowców: kamienia wapiennego i margli oraz gliny. Ilość składników powinna być tak dobrana, aby po zakończeniu spiekania wapń prawie całkowicie został związany w postaci wysokowapniowych krzemianów, glinianów i żelazianów.
3. Cement hutniczy otrzymany przez zmielenie żużla odprowadzanego z procesu wielkopiecowego wytapiania surówki żelaza. Do produkcji cementu hutniczego może być stosowany żużel o składzie: 27–40 % SiO_2 , 10–22 % Al_2O_3 i powyżej 40 % CaO .
4. Cement glinowy produkowany z mieszanin surowcowych tak zestawionych, aby podstawowy składnik powstałego klinkieru stanowiły słabo zasadowe gliniany wapniowe. Orientacyjny skład klinkieru powinien być następujący: 40 % CaO , 40 % Al_2O_3 , 10 %

SiO₂ i 10 % Fe₂O₃. Cement glinowy jest cementem szybko wiążącym, z dużym i szybkim wzrostem wytrzymałości w początkowym okresie twardnienia.

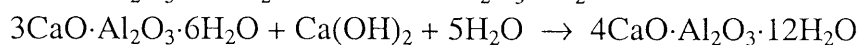
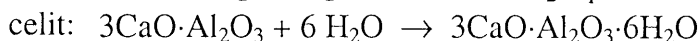
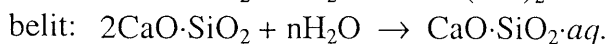
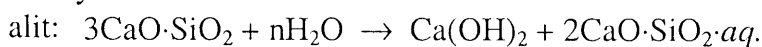
5. Cement gipsowo-żużłowy produkowany jest przez wspólne zmielenie żużła granulowanego, gipsu lub anhydrytu (naturalnego względnie sztucznego). Ponadto podczas mielenia dodaje się pewną ilość klinkieru lub wapna. Dodatek gipsu lub anhydrytu jako aktywatorów wynosi od 12 do 18 % w zależności od zawartości Al₂O₃ w żużlu.

Największe znaczenie ma **cement portlandzki**. Jest on otrzymywany przez prażenie surowców w wysokiej temperaturze (1400–1500°C), w której następuje ich rozkład i stapianie, z przejściowym tworzeniem fazy ciekłej. Otrzymany po wypaleniu produkt nazywa się klinkierem. Po rozdrobnieniu dodaje się do niego niewielką ilość gipsu, który reguluje szybkość wiązania cementu.

W czasie prażenia surowców powstają następujące syntetyczne związki, których obecność w cemencie jest niezbędna i stanowi o jego właściwościach:

- **alite** - krzemian trójwapniowy 3CaO·SiO₂,
- **belite** - krzemian dwuwapniowy 2CaO·SiO₂,
- **celite** - glinian trójwapniowy 3CaO·Al₂O₃,
- **brownmilleryt** - żelazoglinian czterowapniowy 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃.

Zaprawa cementowa twardnieje pod wodą (bez dostępu powietrza). Wiązanie i twardnienie zaprawy cementowej polega na uwodnieniu minerałów cementu i ich przemianach pod wpływem wody:



W warunkach wiązania cementu ilość wody jest ograniczona i rozkład alitu z wytworzeniem Ca(OH)₂ nie jest całkowity. Powstające substancje koloidowe przechodzą w uwodnione żele, a te w substancje drobnokrystaliczne. Zrastanie kryształów powoduje stopniowe zwiększanie wytrzymałości zaprawy.

Do materiałów wiążących hydraulicznie można zaliczyć także **wapno hydrauliczne**. Produkowane jest ono z surowców węglanowych o dość dużej domieszce minerałów ilastych. Swoją zdolność do twardnienia pod wodą zawdzięcza związkom tworzącym się w czasie wypalania z węglanów wapnia, krzemionki, tlenku glinowego i tlenku żelazowego. Obróbkę termiczną takiego surowca prowadzi się w piecach szybowych w temperaturze 1000–1100°C, a więc w warunkach nie pozwalających na pojawienie się fazy ciekłej. Produkt wypalania składa się głównie z wolnego tlenku wapniowego (i magnezowego) o małej zawartości krzemianów, glinianów i żelazianów wapnia oraz z nie przereagowanych ziaren krzemionki. Wspomniane połączenia wapniowe nadają ostatecznemu produktowi cechy hydrauliczności. Wapno hydrauliczne stosuje się do sporządzania zapraw murarskich i tynkarskich, które wykazują znaczną odporność w warunkach zwiększonej wilgotności.

3.2.5. Otrzymywanie wapna palonego i jego zastosowania

Kinetyka procesu termicznego rozkładu CaCO₃

Wapno palone otrzymuje się w wyniku termicznego rozkładu węglanu wapnia zgodnie z reakcją:



Układ $\text{CaCO}_3 - \text{CaO} - \text{CO}_2$ jest układem dwuskładnikowym trójfazowym. W myśl reguły faz w układzie trójfazowym zawierającym dwie fazy stałe – CaCO_3 i CaO oraz jedną gazową – CO_2 , liczba stopni swobody s wynosi:

$$s = \alpha - f + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

gdzie: α - liczba składników,
 f - liczba faz.

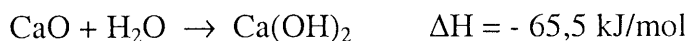
Układ jest więc jednozmienny, to znaczy, że każdej temperaturze odpowiada określone ciśnienie cząstkowe fazy gazowej. Z chwilą, gdy ciśnienie to osiągnie wartość równą ciśnieniu atmosferycznemu (1013 hPa), możliwy jest pełny rozkład CaCO_3 na CaO i CO_2 , nawet wtedy gdy w fazie gazowej znajduje się wyłącznie ditlenek węgla. Ciśnienie cząstkowe CO_2 osiąga wartość 1013 hPa w temperaturze $894,4^\circ\text{C}$. Niektóre badania wskazują, że pełny rozkład CaCO_3 zostaje osiągnięty już w temperaturze 882°C (por. tabelę 3.2.3.).

Tabela 3.2.3. Równowagowe ciśnienie cząstkowe CO_2 podczas rozkładu węglanu wapniowego

Temperatura, °C	500	600	700	800	882	900	1000
Ciśnienie cząstkowe, mmHg	0,15	2,98	31,2	208	760	984	3576
Ciśnienie cząstkowe, hPa	0,19	3,97	41,5	277	1013	1311	4766

Rozkład termiczny CaCO_3 jest procesem odwracalnym. Układ ten można skierować w kierunku rozkładu CaCO_3 przez ogrzanie go powyżej temperatury wyznaczającej równowagę układu przy danym ciśnieniu cząstkowym CO_2 lub przez zmniejszenie ciśnienia cząstkowego CO_2 poniżej wartości równowagowej w danej temperaturze.

W zwykłych warunkach wypalania wapna rozkład następuje w atmosferze ditlenku węgla rozcieńczonego powietrzem. Należy więc spodziewać się pełnego rozkładu CaCO_3 już poniżej 882°C . Trzeba jednak wziąć pod uwagę to, że podczas rozkładu wewnątrz brył kamienia wapiennego znajduje się praktycznie czysty ditlenek węgla i dla pokonania oporów dyfuzji ditlenku węgla z wnętrza brył na zewnątrz, jak również dla zapewnienia dostatecznej szybkości przenoszenia ciepła do wnętrza brył, w praktyce proces rozkładu węglanu wapnia prowadzi się w temperaturze znacznie wyższej od teoretycznie potrzebnej (do 1100°C). Rozkład kamienia wapiennego prowadzony w tej temperaturze daje tzw. **wapno aktywne**, dające się dobrze gasić wodą, zgodnie z reakcją:



Na aktywność wapna uzyskiwanego w procesie wypalania istotny wpływ mają domieszki zawarte w kamieniu wapiennym. Obecność domieszek krzemionki, tlenków gliny i żelaza może spowodować, że w wyższych temperaturach będą powstawały mieszaniny eutektyczne, co skutkuje pojawianiem się płynnej masy. Zastyganie tej masy prowadzi do spadku aktywności uzyskanego wapna palonego. Taki niekorzystny efekt uzyskuje się również, nawet bez wpływu zanieczyszczeń, przez prowadzenie procesu wypalania wapienia w temperaturach wyższych niż 1100°C .

Przebieg procesu wypalania zależy nie tylko od chemicznych, ale i fizycznych właściwości wapieni. Wapienie młodych formacji geologicznych, zachowujące często strukturę organizmów z których powstały, mają nieznaczną wytrzymałość i twardość. Wapienie zbite, stanowiące odmianę najczęściej spotykaną, odznaczają się dużą wytrzymałością i większą twardością. Wytrzymałość na ściskanie wapieni jest bardzo różna i waha się od 300 do 1800 kG/cm^2 . Do wypalania najodpowiedniejsze są wapienie o wytrzymałości od 300 do

900 kG/cm² i gęstości 2,5–2,6 g/cm³. Kamienie o niskiej wytrzymałości ulegają podczas wypalania rozkruszaniu, blokując przy tym przepływ gazów przez wypalane złożę. Wzrost ciężaru właściwego i twardości kamienia wapiennego wpływa także na wydłużenie czasu wypalania.

Czas wypalania wapienia zależy przede wszystkim od temperatury. W temperaturze 900°C trwa on zwykle 5–9 godzin.

Urządzenia służące do wypalania kamienia wapiennego

Wypalanie kamienia wapiennego prowadzi się w piecach wapiennych – tzw. wapiennikach. Piece do wypalania kamienia wapiennego dzieli się ze względu na charakter ich pracy na dwie grupy:

- piece pracujące okresowo,
- piece pracujące w sposób ciągły.

W piecach okresowych, do których zalicza się piece polowe, za jeden okres uważa się cykl obejmujący:

- załadunek pieca surowcem,
- wypalenie całej ilości kamienia wapiennego,
- ochłodzenie pieca wraz z wypalonym wapnem,
- wyładunek brył wapna.

W piecach o działaniu ciągłym, do których należą piece kręgowe, szybowe, obrotowe i tunelowe oraz piece fluidyzacyjne (do wypalania wapienia o znacznym stopniu rozdrobnienia), załadowywanie, wypalanie i wyładowywanie odbywa się w sposób ciągły.

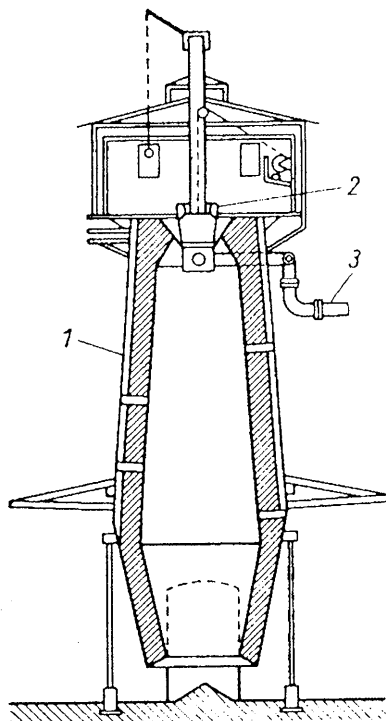
Rodzaj pieca używanego do wypalania zależy od:

- rodzaju stosowanego paliwa,
- rodzaju celowego produktu (wapno palone i/lub ditlenek węgla),
- wymagań stawianych otrzymanemu wapnu i wymagań co do stężenia CO₂ w wydzielających się gazach,
- składu chemicznego, właściwości i struktury stosowanych wapieni,
- żądanej wydajności (masa wapna lub gazu w jednostce czasu).

Największe znaczenie w przemyśle wapienniczym mają **piece szybowe** (rysunek 3.2.1). Ich konstrukcja zapewnia pracę ciągłą, mechanizację załadunku wsadu i odprowadzania wapna, pozwala na dobre wykorzystanie ciepła. Piece szybowe opalane są zazwyczaj paliwem stałym, krótkopłomiennym (koks, antracyt); może też być używane do tego celu paliwo gazowe (gaz generatorowy). Wadą pieców opalanych paliwem krótkopłomiennym jest jednak zanieczyszczenie produktu pozostałością po jego spalaniu (popiołem, żużlem).

Piece szybowe mają kształt dwóch stożków cylindrycznych złożonych do siebie podstawami, razem o wysokości około 14–18 m i szerokości w najszerszym miejscu 5–6 m. Zbudowane są z cegły ogniotrwałej pokrytej na zewnątrz płaszczem z blachy stalowej. Piece szybowe pracujące w zakładach wykorzystujących, oprócz wapna palonego, ditlenek węgla (produkcja sody, cukrownictwo), w górnej części posiadają zamknięcie i rurociąg do odprowadzania gazu. Podstawowym elementem takiego pieca jest szyb, w którym zachodzi proces wypalania kamienia wapiennego. Dzięki konstrukcji stożkowej szybu w czasie wypalania ładunek powoli osuwa się w dół pieca, gdzie gotowe wapno palone odprowadzane jest do zbiornika podpiecowego.

Do wypalania w piecach szybowych konieczne jest stosowanie wapienia o uziarnieniu 50–150 mm, co wymaga kruszenia i klasyfikowania (przesiewania) urobku w kopalniach. Pozostają przy tym duże ilości niewykorzystanego drobnego kamienia wapiennego, których można użyć do produkcji wapna palonego w piecach obrotowych.



Rysunek 3.2.1. Piec szybowy do wypalania kamienia wapiennego (1 – wymurówka pieca, 2 – urządzenie załadownicze wapieniaka i paliwa, 3 – odprowadzanie gazu).

Piece obrotowe są to poziome cylindry metalowe wyłożone cegłą ogniotrwałą (o długości 40 m i średnicy 2,5 m). Niewielkie nachylenie w stosunku do poziomu pozwala na swobodne przesuwanie się materiału poddawanego wypalaniu w trakcie obrotów cylindra (2–4 obr./min). Ciepło potrzebne do wypalania wapieniaka dostarczane jest z gazami spalinowymi powstającymi w wyniku spalania taniego paliwa – miazgi węglowej w przeciwnym kierunku do strumienia wypalanego materiału.

Piece obrotowe do wypalania wapna ustępują piecom szybowym pod względem ekonomiki wykorzystania ciepła i wymagają większych nakładów inwestycyjnych, ale z uwagi na możliwość wykorzystywania drobnych asortymentów wapienia (poniżej 50 mm) pozwalają na znaczne zmniejszenie ilości odpadów wytwarzanych w kamieniołomach.

Najnowszą metodą produkcji wapna jest wypalanie kamienia wapiennego w **piecach fluidyzacyjnych**. Metoda ta polega na przetłaczaniu powietrza potrzebnego do procesu wypalania przez warstwę rozdrobnionego wapieniaka. Do warstwy fluidalnej wprowadza się gazowe, ciekłe lub stałe (rozdrobione) paliwo, przez co wypalanie węglanu wapieniowego przebiega w stanie zawieszenia materiału w gorących gazach spalinowych.

Produkty wypalania kamienia wapiennego – klasyfikacja i charakterystyka

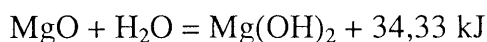
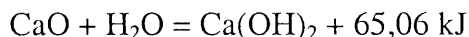
Wapno palone otrzymane w wyniku wypalania kamienia wapiennego klasyfikuje się według jego cech fizycznych, chemicznych i postaci handlowej.

1. W zależności od zawartości tlenku magnezowego rozróżnia się:
 - wapno wapieniowe (o zawartości $MgO < 5\%$),
 - wapno magnezjowe (o zawartości $MgO > 5\%$).
2. W zależności od szybkości gaszenia (*lasowania*) dzieli się wapno na:
 - szybko gaszące się (czas gaszenia do 10 minut),
 - umiarkowanie gaszące się (czas gaszenia 10 – 30 minut),
 - wolno gaszące się (czas gaszenia powyżej 30 minut).

3. W zależności od składu chemicznego i postaci handlowej wyróżnia się wapno:

- wapno palone – CaO (w bryłach i mielone),
- wapno gaszone – Ca(OH)₂ (w postaci proszku lub ciasta).

Wapno palone w bryłach używa się, po przeprowadzeniu gaszenia (lasowania), w postaci ciasta wapiennego. **Gaszenie (lasowanie) wapna palonego** polega na uwodnieniu tlenku wapniowego zgodnie z reakcją:



Proces ten jest egzotermiczny, przy gaszeniu 1 kg CaO wydziela się 950,4 kJ ciepła.

W procesie gaszenia dużą rolę odgrywają domieszki zawarte w wapnie palonym – krzemiany i gliniany wapniowe. Związki te po dłuższym okresie uwadniają się, czemu towarzyszy pęcznienie, co ogranicza używanie takiego wapna gaszonego w budownictwie.

Wapno palone o dużej zawartości CaO gasi się szybko; wapno z zawartym w nim tlenkiem magnezowym wymaga dłuższego czasu i wyższej temperatury gaszenia.

Bardzo istotną rolę w uzyskiwaniu dobrej jakości wapna gaszonego odgrywa technika procesu gaszenia, a zwłaszcza dozowanie wody. Woda jest nie tylko czynnikiem uwodniającym, lecz również regulującym temperaturę procesu (woda pobiera ciepło wydzielające się przy uwodnieniu wapna i parując usuwa go ze strefy reakcji). Wysoka temperatura wpływa koagulująco na wydzielanie się Ca(OH)₂, a więc zmniejsza jego pulchność, zwiększa ciężar objętościowy, obniża wydajność.

Jak wynika ze stechiometrii reakcji gaszenia wapna, do zgaszenia 56 kg wapna potrzeba 18 kg wody (na 1 kg CaO – około 0,3 kg H₂O). W praktyce na 1 kg wapna palonego daje się 2,5 kg wody, gdyż część z niej paruje, a ponadto w skład ciasta wapiennego wchodzi znaczny nadmiar wody, zależny od pożądanej jego gęstości. Zbyt mała ilość wody użyta do lasowania powoduje tzw. spalanie się wapna – produkt zółknie, ma dużą gęstość, traci właściwości wiążące; zbyt duża – daje produkt wilgotny, co utrudnia dalszą jego przeróbkę.

W zależności od ilości wody użytej do lasowania można uzyskać następujące odmiany wapna gaszonego:

- wapno hydratyzowane – Ca(OH)₂ w postaci proszku (sucho gaszone),
- ciasto wapienne – [Ca(OH)₂ + H₂O],
- mleko wapienne.

Wapno hydratyzowane sucho gaszone w postaci proszku, uzyskiwane przez gaszenie wapna palonego ograniczoną ilością wody, zawiera około 100% Ca(OH)₂. Do jego produkcji można używać wapna palonego uzyskanego z wypalania zarówno wapieni wysokoprotentowych, jak i zdolomityzowanych, a nawet dolomitów.

Ciasto wapienne zawiera zazwyczaj 50 % Ca(OH)₂ i 50 % wody. Jest ono plastyczne dzięki temu, że wodorotlenek wapniowy znajduje się w stanie dużego rozproszenia, a jego poszczególne ziarna są otoczone warstewkami wodnymi – błonkami, które zmniejszając tarcie między ziarnami nadają ciastu plastyczność.

Mleko wapienne jest zawiesiną wodorotlenku wapniowego w wodzie (zawartość Ca(OH)₂ << 50 %).

Wymagania jakościowe dla różnych rodzajów wapna produkowanego w Polsce określa Polska Norma PN-90/B-30020 ustanowiona przez Polski Komitet Normalizacyjny i obowiązująca od 1 lipca 1991 r. (tabela 3.2.4). Zgodnie z tym dokumentem rozróżnia się:

- wapno niegaszone w kawałkach,
- wapno niegaszone mielone,
- wapno sucho gaszone (hydratyzowane).

Tabela 3.2.4. Wymagania jakościowe dla różnych rodzajów i gatunków wapna (PN-90/B-30020)

Wymagania	Rodzaj wapna									
	niegaszone w kawałkach				niegaszone mielone				sucho gaszone	
	gatunek									
	extra	01	02	03	extra	01	02	03	01	02
Zawartość CaO %, co najmniej	94	91	88	85	94	91	88	85	70	68
Zawartość MgO %, nie więcej niż*	0,6	1,0	1,5	2,0	0,6	1,0	1,5	2,0	3,0	–
Zawartość aktywnego CaO+MgO %, co najmniej	84	82	80	75	84	82	80	75	64	–
Zawartość wilgoci %, nie więcej niż	–				–				2,0	
Wymiary ziaren lub kawałków, mm	30-180				–				–	
Przesiew przez sito o oczkach kwadratowych										
1,0 mm, %	–				0				0	
0,2 mm, %, nie więcej	–				–				2,0	
0,09 mm, %, nie więcej	–				20,0				10,0	
Na żądanie zamawiającego wymagania dopuszczalnej zawartości SiO ₂ + NR**, Al ₂ O ₃ , F ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , CO ₂ i S we wszystkich rodzajach wapna uzgadniane będą z dostawcą.										
Wymagania dla wapna niegaszonego do produkcji:										
1. cegły wapienno-piaskowej:										
czas gaszenia, min, nie więcej niż 20										
temperatura gaszenia, °C, nie mniej niż 70										
2. betonu komórkowego:										
czas gaszenia, min. 10–30										
temperatura gaszenia, °C, nie mniej niż 60										
Wymagania dla wapna sucho gaszonego dla budownictwa: zmiana objętości normalna										
Okres, w którym wapno sucho gaszone nie powinno wykazywać odchyień od normy: liczba dni od daty wysyłki – 90										
Okres, w którym wapno niegaszone mielone w opakowaniu nie powinno wykazywać odchyień od normy: liczba dni od daty wysyłki – 15										
Dopuszcza się do produkcji wapno niegaszone w kawałkach i wapno niegaszone mielone o innym uziarnieniu niż podano w powyższej tabeli, po każdorazowym uzgodnieniu między producentem i odbiorcą.										
* Dopuszcza się ustalenie innej zawartości MgO dla danego gatunku po uzgodnieniu pomiędzy producentem a odbiorcą										
** NR – części nierozpuszczalne										

Wymienione rodzaje wapna, w zależności od zawartości tlenu wapniowego, dzieli się na gatunki. Rozróżnia się więc:

- cztery gatunki wapna niegaszonego w kawałkach: extra, 01, 02 i 03,
- cztery gatunki wapna niegaszonego mielonego: extra, 01, 02 i 03,
- dwa gatunki wapna sucho gaszonego (hydratyzowanego): 01 i 02.

Badania normowanych parametrów (zawartość CaO, MgO, H₂O, odsiew, przesiew, czas i temperatura gaszenia) prowadzi się w standardowy sposób według opisów zawartych w odpowiednich normach, na przykład: oznaczanie cech chemicznych (tlenu wapniowego, magnezowego, łącznej zawartości aktywnych tlenków wapniowego i magnezowego,

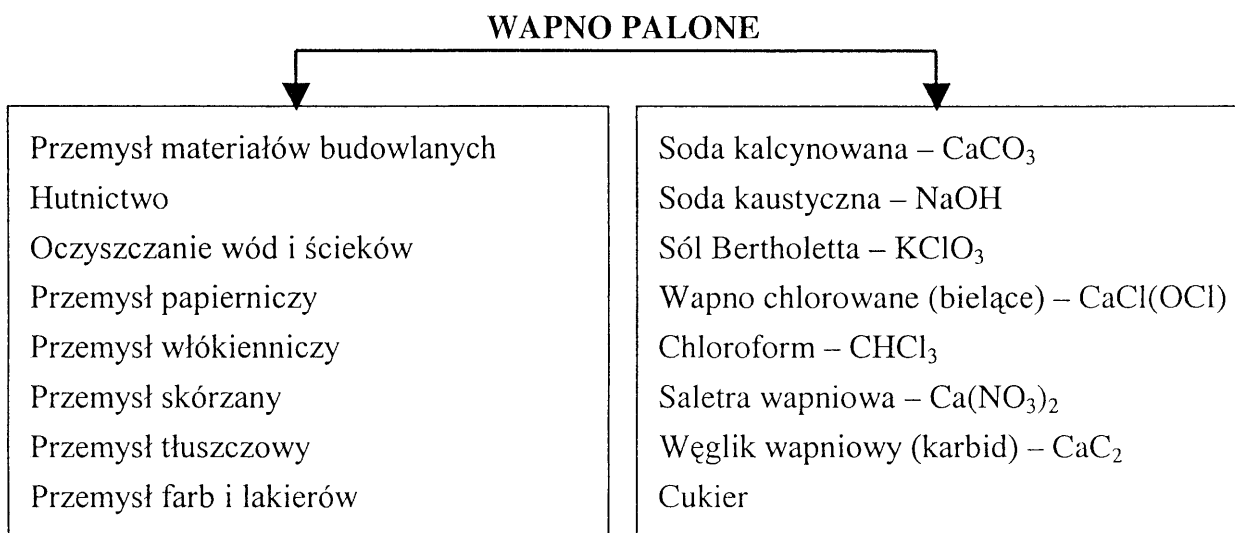
wilgoci) podane jest w normie PN-76/B-04350 i niektóre z tych badań są przedmiotem części praktycznej niniejszego ćwiczenia.

Zastosowanie wapna

Przemysł wapienniczy jako źródło materiałów budowlanych, chociaż jest znacznie starszy w porównaniu z cementowym, nie osiągnął w Polsce takiego stopnia rozwoju jak przemysł cementowy. Dopiero w ostatnim okresie, z uwagi na zwiększoną produkcję różnego rodzaju nowoczesnych materiałów budowlanych, a zwłaszcza betonu komórkowego (na przykład gazobetonu wytwarzanego między innymi z CaO i proszku aluminiowego), obserwuje się ponowny jego ilościowy rozwój.

Imponujące jest jednak szerokie spektrum zastosowań produktów przemysłu wapienniczego – wapna i ditlenku węgla – w różnych gałęziach produkcji. W tabeli 3.2.5 pokazano najważniejsze wyroby oraz gałęzie przemysłu, w których wykorzystuje się wapno palone.

Tabela 3.2.5. Gałęzie przemysłu, w których stosuje się wapno palone i niektóre produkty otrzymywane przy jego wykorzystaniu



3.2.6. Opis ćwiczenia

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z problematyką wypalania kamienia wapiennego oraz kontrolą jakości uzyskiwanego w tym procesie produktu – wapna palonego.

Zadania

1. Przeprowadzić w warunkach laboratoryjnych proces wypalania kamienia wapiennego w stałej temperaturze (wybranej z zakresu $600\text{--}900^\circ\text{C}$) oraz określonym czasie (10–45 minut).

Szczegółowe warunki i parametry wypalania podaje prowadzący ćwiczenia.

2. Oznaczyć ilość CO_2 wydzielonego w trakcie procesu wypalania kamienia wapiennego.
3. W otrzymanym produkcie stałym oznaczyć zawartość aktywnych tlenków CaO i MgO.
4. Na podstawie uzyskanych wyników określić stopień rozkładu węglanu wapniowego i klasę otrzymanego wapna.

Sprzęt i odczynniki

Sprzęt:

1. Zestaw do wypalania kamienia wapiennego pokazany na rysunku 3.2.2.
2. Waga analityczna.
3. Pipety 20, 25 i 50 cm³.
4. Moździerz porcelanowy.
5. Sito z oczkami 0,2 mm.
6. Naczynko wagowe.
7. Kolba stożkowa 300 cm³.
8. Szkiełko zegarkowe.
9. Płyta grzejna.

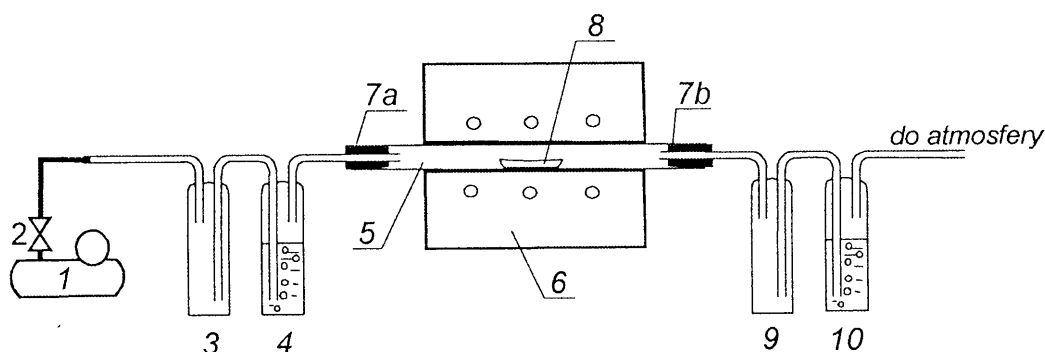
Odczynniki:

1. Roztwór KOH o stężeniu 30 % wag.
2. Roztwór KOH o stężeniu 1 M.
3. Roztwór HCl o stężeniu 1 M.
4. Roztwór fenoloftaleiny.
5. Woda destylowana.

Opis aparatury

Laboratoryjny zestaw do badania procesu wypalania kamienia wapiennego (rysunek 5.2.2) składa się z:

- układu dozującego powietrze (agregat sprężarkowy z zaworem redukcyjnym),
- pieca z reaktorem rurowym (porcelanowa rura do spalań) do wypalania kamienia wapiennego,
- układu płuczek do absorpcji CO₂ wydzielonego podczas procesu.



Rysunek 3.2.2. Schemat zestawu laboratoryjnego do badania wypalania kamienia wapiennego (1 – kompresor; 2 – zawór redukcyjny; 3, 4, 9, 10 – płuczki; 5 – reaktor; 6 – piec; 7 – korki silikonowe; 8 – łożka porcelanowa)

Powietrze z agregatu sprężarkowego – kompresora (1) poprzez zawór redukcyjny (2) przechodzi do płuczek (3) i (4) i następnie wprowadzane jest do porcelanowej rury do wypalania kamienia wapiennego (5), umieszczonej w piecu rurowym (6). Płuczka (4) wypełniona jest 30% roztworem KOH w celu oczyszczenia powietrza od CO₂. Pusta płuczka (3) stanowi zabezpieczenie przed przypadkowym „przerzuceniem” roztworu KOH do węża łączącego aparaturę z agregatem sprężarkowym. Powietrze do wypalania podaje się z szybkością 1 – 3 pęcherzyków na sekundę, obserwując je w płuczce (4). Do wnętrza

rury (5) wprowadza się łódkę porcelanową (8) z badaną próbką wapieniaka. Gazy poreaakcyjne (powietrze wraz z wytworzonym w procesie diltlenkiem węgla) po opuszczeniu reaktora przechodzą przez płuczki (9) i (10). Płuczka (10) wypełniona jest ściśle odmierzoną ilością dokładnie 1M roztworu KOH, co pozwala na późniejsze oznaczenie ilości CO₂ wydzielonego w procesie wypalania. Pusta płuczka (9) zabezpiecza przed „zassaniem” roztworu KOH do porcelanowego reaktora. Szczelność układu reakcyjnego zapewniają silikonowe korki (7a) i (7b) nałożone na końce rury porcelanowej.

Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie składa się z kilku etapów:

- 1) przeprowadzenia procesu wypalania próbki kamienia wapiennego,
- 2) oznaczenia ditlenku węgla wydzielonego w procesie (metodą alkacymetryczną),
- 3) oznaczenia w stałym produkcie powstałym w wyniku przeprowadzonego procesu zawartości aktywnych tlenków wapniowego i magnezowego (metodą alkacymetryczną zgodnie z normą PN-76/B04350).

Wypalanie kamienia wapiennego

W celu przeprowadzenia wypalania należy:

1. Umieszczoną w piecu rurę do spalań (reaktor) nagrzać do temperatury, w której prowadzony będzie termiczny rozkład węglanu wapiennego:
2. Z kamienia wapiennego rozdrobnionego do ziaren wielkości do 5 mm, suszonego w temperaturze 105-110°C do stałej masy, odważyć w łódcy do spalań próbkę 2–2,5 g (z dokładnością do 0,001 g).
3. Przygotować część analityczną zestawu. W tym celu:
 - a) napęlnić płuczke (10) ściśle określoną objętością 1 M roztworu KOH, którą należy obliczyć na podstawie masy wypalanej próbki kamienia wapiennego (przy założeniu 100% zawartości CaCO₃ i zupełnego jego rozkładu), zaokrąglając wynik w górę do objętości równej objętościom pipet służących do napęlniania (20, 25, 50 cm³).
 - b) ustawić natężenie objętościowe przepływu powietrza z szybkością 1 – 3 pęcherzyków na sekundę za pomocą pokrętki reduktora ciśnienia agregatu sprężarkowego. W tym czasie korek (7a) nie powinien być połączony z rurą do wypalania.
4. Połączyć płuczki analityczne (9) i (10) z wylotem reaktora do wypalania wapieniaka (korkiem 7b).
5. Łódkę z odważką wapieniaka wprowadzić do wnętrza reaktora, umieszczając ją w centrum strefy grzejnej i natychmiast połączyć rurę z węzem z agregatu sprężarkowego (korek 7a).
6. Proces wypalania prowadzić w ciągu zadanego czasu, kontrolując i regulując w razie potrzeby przepływ powietrza.
7. Po upływie czasu przeznaczzonego na wypalanie odłączyć wlot powietrza do reaktora (korek 7a), a łódkę wysunąć poza strefę grzejną (w kierunku wlotu powietrza) i po ostygnięciu (2 – 4 minuty) umieścić w eksykatorze.
8. Wyłączyć zasilanie pieca i przepływ powietrza.

Oznaczenie ilości CO₂ wydzielonego w trakcie wypalania

1. Po wystygnięciu łódkę z otrzymanym produktem zważyć. Z różnicy masy przed i po reakcji, na podstawie stechiometrii reakcji rozkładu węglanu wapnia, wyliczyć ilość CO₂ wydzielonego podczas procesu.

2. Roztwór KOH z płuczki (10) przenieść ilościowo do erlenmajerki. Określić ilość zaabsorbowanego w nim CO₂ miareczkując zawartość kolby 1 M HCl wobec fenoloftaleiny.

Oznaczenie aktywnych tlenków wapniowego i magnezowego w produkcie otrzymanym po wypaleniu (na podstawie PN-76/B-04350)

Oznaczenie polega na przeprowadzeniu tlenków wapniowego i magnezowego w wodortlenki i miareczkowaniu ich mianowanym roztworem kwasu solnego. W tym celu:

1. Otrzymaną w wyniku wypalania całą ilość wapna utrzyć w moździerzu tak, aby w całości przeszła przez sito o wielkości oczek 0,2 mm. Przesianą próbkę wymieszać, przenieść do suchego naczynia i szczelnie zamknąć. *Wszystkie czynności wykonywać szybko!*
2. Z przygotowanej w ten sposób próbki odważyć na wadze analitycznej około 1 g wapna do kolby stożkowej pojemności 300 cm³, dodać około 200 cm³ wody pozbawionej ditlenku węgla (świeżo wygotowanej), przykryć szkiełkiem zegarkowym i gotować na płycie grzejnej w ciągu 5–10 min.
3. Zawartość kolby ochłodzić, opłukać szkiełko i ścianki kolby wodą i po dodaniu 2–3 kropel fenoloftaleiny, stale mieszając roztwór w kolbie, miareczkować 1 M roztworem kwasu solnego aż do zaniku zabarwienia. Miareczkowanie uważa się za zakończone, jeśli po upływie 5 minut nie pojawi się ponownie różowe zabarwienie.

Zawartość procentową aktywnych tlenków wapniowego i magnezowego w przeliczeniu na tlenek wapniowy (X) oblicza się wg wzoru:

$$X = \frac{V \cdot 0,02804}{m} \cdot 100$$

w którym: V – objętość 1 M roztworu kwasu solnego zużytego do miareczkowania, cm³,
 0,02804 – ilość tlenku wapniowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 1M roztworu kwasu solnego, g/cm³,
 m – odważka badanej próbki.

Na podstawie uzyskanych wyników obliczyć stopień rozkładu kamienia wapiennego. Wyniki badań i obliczeń zamieścić w tabeli według wzoru tabeli 3.2.6.

Tabela 3.2.6. Wyniki badań rozkładu kamienia wapiennego (wzór)

Temperatura wypalania:	Czas wypalania:	
Masa próbki użytej do wypalania (netto)	g_k [g]	
Masa próbki po wypaleniu (netto)	g_w [g]	
Masa wydzielonego CO ₂	$m_{CO_2} = g_k - g_w$ [g]	
Objętość 1 M roztworu KOH użytego do absorpcji	V_1 [cm ³]	
Objętość 1M roztworu HCl użytego do miareczkowania KOH	V_2 [cm ³]	
Masa CO ₂ zaabsorbowanego w KOH	m_{CO_2} [g]	
Zawartość CaCO ₃ w kamieniu wapiennym (na podstawie m_{CO_2})	Z_{CaCO_3} [%]	
Masa próbki użytej do oznaczenia aktywnych tlenków CaO i MgO	M [g]	
Objętość 1M HCl użytego do miareczkowania	V [cm ³]	
Zawartość aktywnych tlenków wapniowego i magnezowego	X [%]	
Klasa uzyskanego wapna palonego		

Klasę otrzymanego wapna (według parametru zawartości aktywnych tlenków CaO i MgO) określić na podstawie tabeli 3.2.4.

Literatura

1. Molenda J., *Technologia chemiczna*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1997.
2. Koneczny H., *Podstawy technologii chemicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1973.
3. Praca zbiorowa, *Technologia chemiczna nieorganiczna*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1965.
4. Kępiński J., *Technologia chemiczna nieorganiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1984.
5. Praca zbiorowa, *Surowce mineralne Polski*, Wydawnictwo PAN, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław 1983.
6. Polska Norma PN-76/B-04350. *Kamień wapienny i wapno niegaszone oraz hydratyzowane. Analiza chemiczna*.
7. Polska Norma PN-90/B-30020. *Wapno*.
8. Polska Norma PN-77/B-04351. *Wapno niegaszone, sucho gaszone i hydrauliczne. Oznaczanie cech fizycznych i wytrzymałościowych*.
9. Branżowa Norma BN-p1/6733-03. *Wapno. Pobieranie i przygotowywanie próbek do badań laboratoryjnych*.