

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-7-89-98

*\*Новоселов А.Г., Олянина И.В., Новоселова И.Н., Васина Ю.А., Ершова Ю.И.,  
Куделина Я.И., Лоик Т.А.*

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

*\*E-mail: novosyolovag@yandex.ru*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ЦИРКУЛЯЦИИ ОКСИДА СЕРЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БЕЛОГО ЦЕМЕНТА

**Аннотация.** В статье рассмотрены возможности снижения циркуляции оксида серы при производстве белого цемента путем ввода щелочных оксидов калия  $K_2O$  и натрия  $Na_2O$ . Снижение циркуляции оксида серы  $SO_3$  достигается за счет увеличения выхода его в составе клинкера путем перевода  $SO_3$  из более возгоняемого соединения сульфата кальция  $CaSO_4$  в менее возгоняемые сульфаты калия  $K_2SO_4$  и натрия  $Na_2SO_4$ . Оксиды калия и натрия вводились в составе карбонатов и полевого шпата. Количество введенных щелочных оксидов регулировалось по молярному соотношению  $A/S$  между оксидом серы  $SO_3$  и щелочными оксидами  $K_2O$  и  $Na_2O$ . Показано, что при одинаковом молярном соотношении между оксидом серы и щелочными оксидами количество выводимого с клинкером  $SO_3$  зависит от соотношения между оксидами калия и натрия. Чем выше содержание оксида натрия, тем больше оксида серы выходит с клинкером и меньше остается циркулировать в печи. Возгонка оксида серы снижается с 70,5 % – без ввода щелочных оксидов, до 38,5 % при максимальном соотношении  $A/S$  при добавлении оксидов калия и натрия в соотношении 80:20 %. При добавлении оксидов калия и натрия в соотношении 20:80 % возгонка оксида серы снижается до 7,7 % при таком же соотношении  $A/S$ .

**Ключевые слова:** белый цемент, обжиг белого клинкера, снижение циркуляции оксида серы, щелочные оксиды, сухой способ производства, настыли.

**Введение.** Производство белого цемента – это особенная технология, требующая выполнения определенного рода требований. С учетом того, что основной характеристикой белого цемента является его цвет (белизна), который оценивается по коэффициенту отражения, то для производства белого цемента используются определенные сырьевые компоненты, содержащие минимальное количество красящих примесей ( $Fe_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MgO$ ), именно поэтому он имеет белую окраску [1–4]. Кроме того, для исключения присадки золы топлива в технологии белого цемента используется только беззольное топливо, к которому относятся газ, мазут, нефтяной кокс.

В России для производства цемента чаще всего используют газообразное топливо, так как оно имеет сравнительно низкую стоимость, благодаря этому есть возможность осуществлять технологический процесс с минимальными затратами на подготовку топлива к сжиганию. Однако за рубежом возможности использования газообразного топлива ограничены в силу определенных причин, поэтому при производстве белого цемента отдают предпочтение в использовании именно нефтяному коксу.

Основной проблемой при использовании нефтяного кокса является повышенное содержание оксида серы  $SO_3$  в его составе, который способен циркулировать и накапливаться во вращающейся печи, что приводит к образованию

настылей [5–13]. Образование настылей приводит к ежедневной очистке ступеней теплообменника от образовавшихся наростов, снижению коэффициента использования оборудования.

Одним из методов, который снижает настылеобразование и количество циркулирующих соединений в печи, является установка байпаса для отбора части отходящих газов, выходящих из печи, с последующим охлаждением и очисткой их в фильтре [14]. Однако работа байпаса по удалению оксида серы малоэффективна, в отличие от хлора. Так уже 2–5 % байпаса снижают концентрацию хлора более чем в 2 раза, а для того, чтобы снизить количество оксида серы  $SO_3$  в материале на входе во вращающуюся печь всего на 0,5 % (с 3,3 до 2,8 %) необходимо отбирать 10 % отходящих газов [15]. При этом каждый процент объема отводимого газа повышает удельный расход условного топлива на 0,5...0,7 кг на тонну клинкера [16]. Поэтому чрезмерное увеличение количества отбираемого газового потока через байпасную систему может приводить к перерасходу топлива, т.е. затраты при работе байпаса будут превышать эффективность его работы.

Эффективным средством для вывода оксида серы из системы обжига клинкера является перевод его в менее возгоняемые соединения и вывод их вместе с клинкером. Такой способ применяется как при производстве серого портландцемента, так и белого. Количество  $SO_3$ , которое мо-

жет быть выведено с клинкером можно регулировать вводом щелочесодержащих соединений. При этом будет обеспечиваться перевод оксида серы из более возгоняемого соединения сульфата кальция в менее возгоняемые соединения – сульфаты калия и натрия [17]. Для этого необходимо обеспечить отношение между  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и  $SO_3$  – ( $A/S$ ) в определенном интервале [18, 19].  $A/S$  – это отношение суммы оксидов калия и натрия к оксиду серы, которое определяет, является ли достаточным содержание щелочей для удаления серы с клинкером. Соотношение  $A/S$  в клинкере

должно находиться в следующих пределах  $0,8 < A/S < 1,2$  и определяется по формуле (1):

$$\frac{A}{S} = \frac{\left(\frac{K_2O + Na_2O}{94} + \frac{62}{80}\right)}{\left(\frac{SO_3}{80}\right)}, \quad (1)$$

где  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $SO_3$  – массовые доли соответствующих компонентов в клинкере, %.

**Материалы и методы.** Для проведения исследований использовались сырьевые материалы: известняк, каолин, премикс, полевой шпат (табл. 1), а также реактивы: гидрат сульфата кальция  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , карбонат калия  $K_2CO_3$  и карбонат натрия  $Na_2CO_3$ .

Таблица 1

Химический состав сырьевых компонентов, %

Компонент	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	ППП	Прочие
Известняк	0,62	0,37	0,04	54,4	–	–	0	43	–
Каолин	53,1	33,6	0,61	0,28	–	–	0	10,8	0,31
Премикс	78	16,5	0,34	0,36	–	–	0	3,03	0,21
Полевой шпат	76,8	11,06	0,88	0,88	0,28	0,35	6,79	0,96	0,03

Обжиг клинкера осуществлялся в лабораторной печи при температуре 1450 °С с выдержкой материала в печи в течение 1 часа и дальнейшим резким охлаждением готового продукта в холодной воде. С учетом того, что для обжига белого клинкера используется особый температурный режим и способ охлаждения, из-за особенностей состава сырьевой смеси, то проводился предварительный обжиг сырьевой смеси. После этого в клинкере определялось содержание свободного оксида кальция  $CaO_{св}$ . Содержание свободного оксида кальция в клинкере составило 1,09 %, что является допустимым количеством для белого клинкера.

Определение содержания общей серы в клинкере осуществлялось путем растворения клинкера в смеси азотной и соляной кислот с дальнейшим осаждением материала хлористым барием [20].

Для исследования прочности лабораторных цементов изготавливались малые образцы 1,41×1,41×1,41 см из теста нормальной плотности состава 1:0, которые 1 сутки твердели в ванне с гидравлическим затвором над водой и затем – в воде с температурой  $20 \pm 2$  °С. Испытания на прочность проводились в возрасте 2, 7 и 28 суток. Предел прочности при сжатии вычислялся как среднее арифметическое из трех характерных значений при испытании четырех образцов-близнецов.

**Основная часть.** Количество оксида серы  $SO_3$ , которое может быть выведено с клинкером, зависит от исходного содержания  $SO_3$  в сырье и количества вводимых щелочных оксидов  $K_2O$  и  $Na_2O$ . С учетом того, что количество возгоняе-

мого оксида серы  $SO_3$  зависит от того, в какое соединение он переводится,  $K_2SO_4$  или  $Na_2SO_4$  [21], то путем изменения соотношения между щелочными оксидами  $K_2O$  и  $Na_2O$  можно изменять количество выводимого оксида серы с клинкером при сохранении соотношения  $A/S$ . Для проверки данного предположения было проведено исследование при изменении соотношения  $K_2O$  и  $Na_2O$ . Одна серия образцов готовилась с добавлением оксида калия  $K_2O$  и оксида натрия  $Na_2O$  в соотношении 80 к 20 %, другая – с соотношением  $K_2O$  и  $Na_2O$  20 к 80 %. Оксиды калия и натрия вводились в составе карбонатов. Соотношение  $A/S$  составляло 0; 0,5; 1,0 и 1,5 и регулировалось изменением количества вводимых в сырьевую смесь щелочных карбонатов. При этом количество вводимого реактива гипса для всех смесей оставалось постоянным. Количество оксида серы в сырьевой смеси составляло 2 %. В пересчете на клинкер количество  $SO_3$  составляло 3,12 %. Для того чтобы предотвратить образование свободного оксида кальция в клинкере из-за избыточного количества  $CaO$ , вводимого с гипсом, в сырьевые смеси добавлялся реактив  $SiO_2$  в количестве необходимом для образования алита  $C_3S$ .

Расчетное соотношение между компонентами сырьевых смесей при добавлении реактивов карбонатов в соотношении  $K_2O:Na_2O = 80:20$  % и  $K_2O:Na_2O = 20:80$  % представлено в таблице 2. Химический состав сырьевой смеси и клинкера, минералогический состав и модульные характеристики клинкера представлены в таблице 3.

Количество возгоняющегося оксида серы  $SO_3$  определялось по разнице между вводимым в сырьевую смесь  $SO_3$  и оставшимся  $SO_3$  в клинкере после обжига.

Таблица 2

## Соотношение компонентов в сырьевых смесях с добавлением карбонатов калия и натрия, %

Компонент	Сырьевая смесь с соотношением A/S			
	A/S = 0	A/S = 0,5	A/S = 1	A/S = 1,5
Известняк	81,04	81,04	81,04	81,04
Каолин	0,12	0,12	0,12	0,12
Премикс	18,84	18,84	18,84	18,84
K <sub>2</sub> O (80 %)	–	0,76	1,56	2,63
Na <sub>2</sub> O (20 %)	–	0,19	0,39	0,66
K <sub>2</sub> O (20 %)	–	0,19	0,39	0,66
Na <sub>2</sub> O (80 %)	–	0,76	1,56	2,63
Оксид серы SO <sub>3</sub>	2	2	2	2
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4,3	4,3	4,3	4,3

Таблица 3

## Характеристика сырьевой смеси и клинкера, %

	Химический состав, %					Минералогический состав и модульные характеристики клинкера							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ППП	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	KH	n	p	
С. смесь	15,50	3,51	0,10	44,88	35,98								
Клинкер	24,21	5,48	0,16	70,10	–	64,40	20,84	14,25	0,49	0,90	4,29	34,25	

Результаты определения остаточного количества SO<sub>3</sub> в клинкере при вводе смеси щелочных оксидов K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O в соотношении 80:20 %

представлены в таблице 4, в соотношении 20:80 % в таблице 5 и на рисунке 1.

Таблица 4

Влияние соотношения A/S на возгонку SO<sub>3</sub> при вводе смеси оксидов K<sub>2</sub>O:Na<sub>2</sub>O = 80:20 %

A/S	Расчетное содержание SO <sub>3</sub> в клинкере, %	Фактическое содержание SO <sub>3</sub> в клинкере, %	Возгонка SO <sub>3</sub> , %
0	3,12	0,92	70,5
0,5	3,12	1,37	56,1
1,0	3,12	1,73	44,6
1,5	3,12	1,92	38,5

Таблица 5

Влияние соотношения A/S на возгонку SO<sub>3</sub> при вводе смеси оксидов K<sub>2</sub>O:Na<sub>2</sub>O = 20:80 %

A/S	Расчетное содержание SO <sub>3</sub> в клинкере, %	Фактическое содержание SO <sub>3</sub> в клинкере, %	Возгонка SO <sub>3</sub> , %
0	3,12	0,92	70,5
0,5	3,12	1,54	50,6
1,0	3,12	2,02	35,3
1,5	3,12	2,88	7,7

Фактическое содержание оксида серы SO<sub>3</sub> в клинкере увеличивается по мере увеличения соотношения A/S. При вводе оксидов калия и натрия в соотношении K<sub>2</sub>O:Na<sub>2</sub>O = 80:20 % содержание оксида серы в клинкере увеличивается более чем в 2 раза с 0,92 до 1,92 %. При вводе оксидов калия и натрия в соотношении K<sub>2</sub>O:Na<sub>2</sub>O = 20:80 % содержание оксида серы в клинкере увеличивается более чем в 3 раза с 0,92 до 2,88 %. Как и следовало ожидать, при одинаковом значении соотношения A/S, количество оксида серы SO<sub>3</sub> в клинкере увеличивается при увеличении содержания оксида натрия в сырьевой смеси.

Следует отметить, что максимальный прирост содержания оксида серы SO<sub>3</sub> в клинкере наблюдается при соотношении A/S = 0,5 для смеси с большим содержанием оксида калия. Об этом свидетельствует большой угол наклона кривой на участке от A/S = 0 до A/S = 0,5 (рис. 1). Дальнейшее увеличение соотношения A/S от 0,5 до 1 дает несколько меньший прирост содержания SO<sub>3</sub> в клинкере. Минимальный прирост содержания оксида серы в клинкере наблюдается при изменении соотношения A/S от 1 до 1,5. Угол наклона кривой на этом участке минимальный.

Для смеси с большим содержанием оксида натрия изменение содержания SO<sub>3</sub> в клинкере носит схожий характер. На участке от A/S = 0 до 0,5

происходит резкое увеличение содержания оксида серы в клинкере. Затем прирост несколько замедляется на участке кривой от  $A/S = 0,5$  до

$A/S = 1$ . Однако, в отличие от предыдущей кривой, максимальный прирост содержания оксида серы  $SO_3$  в клинкере наблюдается на третьем участке от  $A/S = 1$  до  $A/S = 1,5$ .

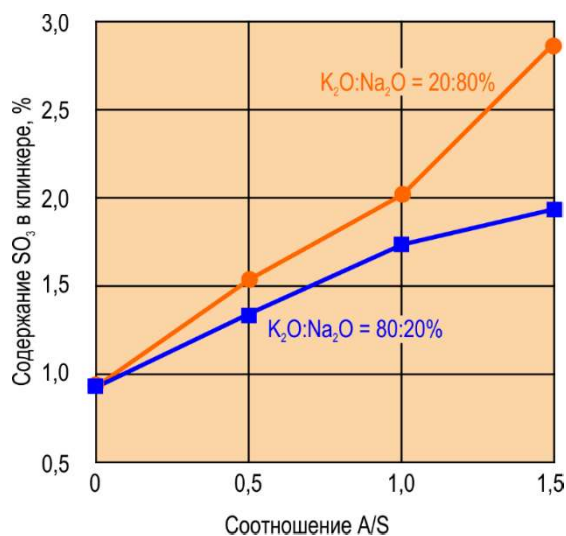


Рис. 1. Влияние щелочных оксидов и соотношения  $A/S$  на содержание  $SO_3$  в клинкере

Возгонка оксида серы носит идентичный характер (табл. 4, табл. 5, рис. 2). С увеличением соотношения  $A/S$  от 0 до 1,5 возгонка  $SO_3$  снижается в 1,8 раза при соотношении щелочных оксидов  $K_2O:Na_2O = 80:20\%$  с 7,5 до 38,5 %. При соотношении щелочных оксидов  $K_2O:Na_2O = 20:80\%$  возгонка оксида серы  $SO_3$  снижается в 9 раз с 70,5 до 7,7 % с увеличением  $A/S$  от 0 до 1,5.

Дальнейшее увеличение соотношения  $A/S$  выше 1,5, скорее всего, приведет к снижению прироста содержания  $SO_3$  в клинкере поскольку, для смеси с преобладающим количеством оксида

натрия, практически весь  $SO_3$ , введенный в сырьевую смесь, не будет возгоняться, а будет входить в состав клинкера. Для смеси с большим количеством оксида калия наблюдается тенденция к выходу на постоянное значение содержания  $SO_3$  в клинкере с увеличением соотношения  $A/S$  выше 1,5. Однако с изменением содержания оксида серы в сырьевой смеси его возгонка и содержание в клинкере могут изменяться. Поэтому рекомендуется осуществлять подбор оптимального соотношения  $A/S$  индивидуально для каждого вида сырья.

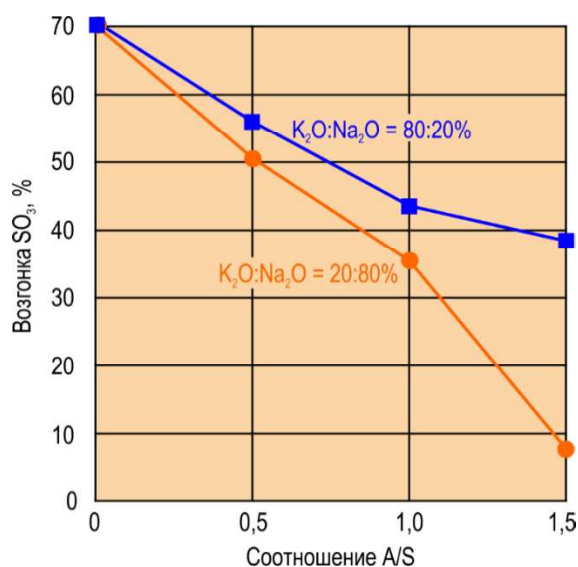


Рис. 2. Влияние щелочных оксидов и соотношения  $A/S$  на возгонку оксида серы  $SO_3$

Для того, чтобы обеспечить снижение циркуляции оксида серы в промышленной печи при

производстве белого клинкера, в качестве природного источника щелочных оксидов может использоваться полевая шпат. Поэтому далее было

проведено исследование влияния добавки полевого шпата на возгонку оксида серы  $SO_3$ .

Для проведения эксперимента была приготовлена сырьевая смесь, в состав которой входили: известняк, премикс, каолин и полевой

шпат, для получения белого клинкера. Химический состав сырьевой смеси и клинкера, минералогический состав и модульные характеристики клинкера представлены в таблице 6.

Таблица 6

### Характеристика сырьевой смеси и клинкера с вводом полевого шпата, %

	Химический состав, %						Минералогический состав и модульные характеристики клинкера						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	R <sub>2</sub> O	ППП	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	КН	n	p
С. смесь	15,22	3,62	0,17	44,39	0,87	35,61							
Клинкер	23,64	5,62	0,26	68,94	1,35	–	62,88	20,35	14,45	0,79	0,90	4,02	21,3

Необходимо отметить, что количество  $R_2O$  в сырьевой смеси составляет 0,87 % или в пересчете на клинкер 1,35 %. Такое количество щелочесодержащих оксидов вводится с полевым шпатом. Увеличение количества  $R_2O$  в сырьевой смеси сделано целенаправленно для проведения эксперимента. С вводом полевого шпата изменился глиноземистый модуль по сравнению с характеристикой клинкера в предыдущем случае (см. табл. 3). Это связано с увеличением оксида железа  $Fe_2O_3$  в клинкере с 0,16 до 0,26 %. Минералогический состав клинкера изменился незначительно.

С учетом того, что в составе полевого шпата уже содержатся оксиды калия  $K_2O$  и натрия

$Na_2O$ , количество необходимого оксида серы  $SO_3$  в сырьевой смеси вводилось в составе реактива гипса сверх 100 %. Количеством гипса, вводимым в сырьевую смесь, регулировалось молярное соотношение щелочей  $R_2O$  и оксида серы  $SO_3$  A/S, которое составляло 0,5; 1 и 1,5. Количество полевого шпата для всех смесей оставалось постоянным. Для компенсации избыточного количества оксида кальция, вводимого с гипсом в сырьевые смеси, как и в предыдущем случае, добавлялся реактив  $SiO_2$  в количестве необходимом для образования алита  $C_3S$ .

Количество остаточной серы в клинкере в пересчете на  $SO_3$  представлено в таблице 7.

Таблица 7

### Влияние соотношения A/S на возгонку $SO_3$ при вводе полевого шпата

A/S	Расчетное содержание $SO_3$ в клинкере, %	Фактическое содержание $SO_3$ в клинкере, %	Возгонка $SO_3$ , %
0,5	3,41	2,04	40,2
1	1,70	1,10	35,3
1,5	1,13	0,79	30,1

Как и следовало ожидать, количество оксида серы  $SO_3$  в клинкере увеличивается по мере увеличения соотношения A/S по сравнению с расчетным содержанием. Об этом свидетельствует уменьшение разницы между расчетным и фактическим содержанием  $SO_3$  в клинкере (рис. 3). Возгонка оксида серы  $SO_3$  уменьшается при увеличении соотношения A/S от 0,5 до 1,5 с 40,2 до 30,1 % (рис. 4).

Таким образом, значительное количество введенного оксида серы  $SO_3$  выводится вместе с клинкером в виде щелочных сульфатов  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$  и не остается циркулировать в печи. Это свидетельствует о том, что полевой шпат может быть использован в качестве регулятора количества оксида серы  $SO_3$ , выходящего с клинкером, путем обеспечения соотношения щелочей к оксиду серы A/S.

Наличие в клинкере щелочных сульфатов в виде  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$ , образовавшихся в результате взаимодействия щелочных оксидов  $K_2O$  и

$Na_2O$  с оксидом серы  $SO_3$ , может привести к снижению прочности белого цемента и изделий на его основе.

Для определения зависимости прочности цемента от содержания сульфатов калия  $K_2SO_4$  и натрия  $Na_2SO_4$  было приготовлено 7 цементов. Содержание  $SO_3$  в каждом цементе составляло 3 %. Количество вводимых щелочных сульфатов  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$  составляло 1, 2 и 3 % в пересчете на оксид серы  $SO_3$ . Недостающее количество оксида серы при вводе сульфатов калия и натрия компенсировалось вводом реактива двуводного гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . В одном цементе содержался только  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .

Количество вводимых в цемент щелочных сульфатов  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$ , а также  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  представлено в таблице 8.

Прочность при сжатии образцов с различным количеством вводимых сульфатов представлена на рисунке 5.

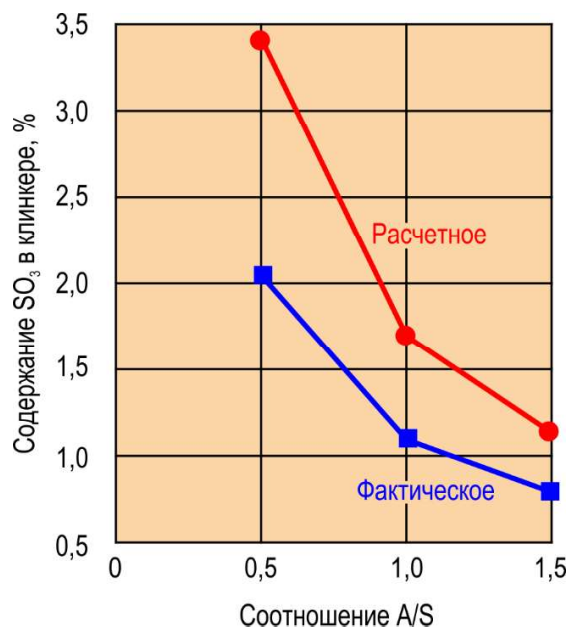
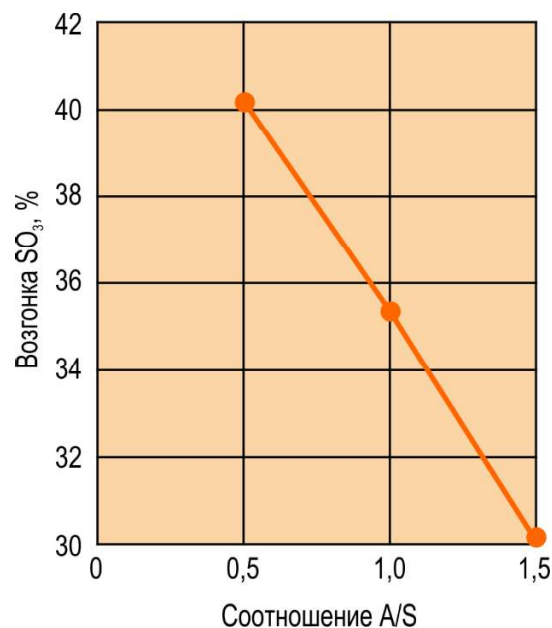
Рис. 3. Влияние соотношения A/S на содержание SO<sub>3</sub> в клинкере при вводе полевого шпата

Рис. 4. Зависимость возгонки оксида серы от соотношения A/S при вводе полевого шпата

Таблица 8

Содержание вводимых в цемент щелочных сульфатов K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и гипса, %

№ цемента	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (SO <sub>3</sub> в цементе, %)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (SO <sub>3</sub> в цементе, %)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (SO <sub>3</sub> в цементе, %)
Цемент №1	6,45 (3)	–	–
Цемент №2	4,30 (2)	2,18 (1)	–
Цемент №3	4,30 (2)	–	1,78 (1)
Цемент №4	2,15 (1)	4,35 (2)	–
Цемент №5	2,15 (1)	–	3,55 (2)
Цемент №6	–	6,53 (3)	–
Цемент №7	–	–	5,33 (3)

Как и следовало ожидать, на начальном этапе набора прочности – на вторые сутки твердения – прочность образцов белого цемента с введением щелочных сульфатов выше прочности цемента №1 (контрольный цемент) с добавлением гипса. Максимальная прочность наблюдается у образцов из цементов №2 и №3 с введением по 1 % K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в пересчете на SO<sub>3</sub> соответственно. Причем прочность цементов №2 и №3 превышает прочность цемента №1 примерно в 2 раза. При дальнейшем увеличении в цементах содержания щелочных сульфатов до 2 и 3 % в пересчете на SO<sub>3</sub> происходит снижение прочности образцов относительно цементов №2 и №3, при этом их прочность по-прежнему больше, чем прочность образцов из цемента №1.

К семи суткам твердения максимальной прочностью, 31 МПа, обладают образцы из цемента №1, с добавлением только гипса. Прочность образцов из цементов №2 и №3 на 36 и 27 % ниже, прочность цементов из образцов №4

и №5 – в 2 раза и на 29 % ниже, а образцов из цементов №6 и №7 – на 57 и 61 % ниже соответственно.

В 28-ми суточном возрасте наблюдается такая же зависимость, как и в возрасте семи суток. Максимальная прочность, 48 МПа, у образцов из цемента №1. Минимальная прочность у образцов из цементов №6 и №7 с добавлением 3 % K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в пересчете на SO<sub>3</sub>. Для этих цементов прочность в 2 раза ниже, чем прочность контрольного цемента. Причем, чем меньше вводимых щелочных сульфатов в цементе, тем прочность выше.

Следует отметить, что прочность цементов с добавлением 1 и 2 % сульфата натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в пересчете на SO<sub>3</sub> во все сроки твердения выше, чем прочность цементов с добавлением такого же количества сульфата калия K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При добавлении 3 % щелочного сульфата прочность цементов практически одинаковая.

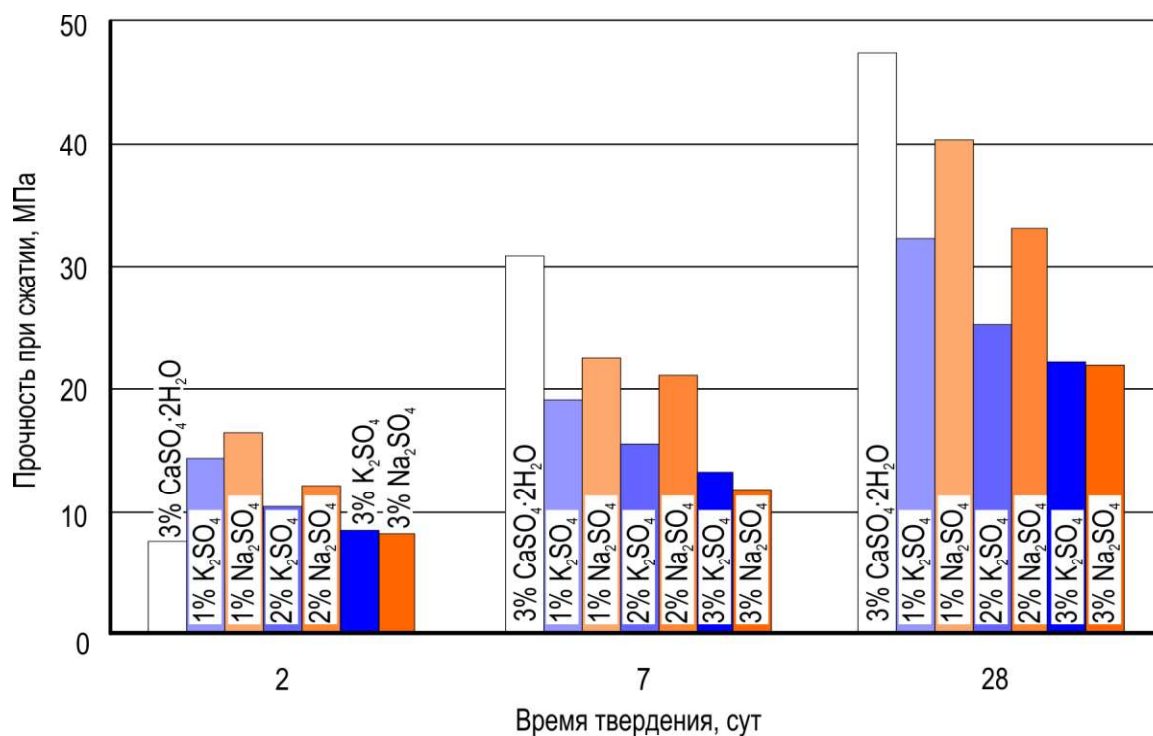


Рис. 5. Влияние количества щелочных сульфатов на прочность белого цемента

#### Выводы.

1. Количество выводимого с клинкером оксида серы  $\text{SO}_3$  при производстве белого цемента возможно регулировать изменением соотношения между щелочными оксидами  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  при сохранении соотношения  $A/S$  между  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_3$  постоянным. При одном и том же соотношении  $A/S$  количество оксида серы, выходящее с клинкером, будет увеличиваться по мере увеличения содержания оксида натрия.

2. Щелочные оксиды калия  $\text{K}_2\text{O}$  и натрия  $\text{Na}_2\text{O}$ , вводимые в сырьевую смесь в соотношении 80:20 %, способствуют увеличению содержания оксида серы  $\text{SO}_3$  в клинкере с 0,92 до 1,92 %, при увеличении соотношения  $A/S$  от 0 до 1,5. Возгонка  $\text{SO}_3$  при этом снижается с 70,5 до 38,5 %. Такое же изменение  $A/S$  способствует увеличению содержания оксида серы  $\text{SO}_3$  с 0,92 до 2,88 % при вводе в сырьевую смесь оксидов калия  $\text{K}_2\text{O}$  и натрия  $\text{Na}_2\text{O}$  в соотношении 20:80 %. Возгонка  $\text{SO}_3$  снижается с 70,5 до 7,7 %.

3. Применение полевого шпата в качестве источника щелочных оксидов при обжиге белого клинкера повышает выход оксида серы с клинкером и снижает его возгонку и циркуляцию в печи. Использование полевого шпата способствует снижению возгонки оксида серы  $\text{SO}_3$  с 40,2 до 30,1 % при увеличении молярного отношения оксидов калия и натрия к оксиду серы от 0,5 до 1,5.

4. Прочностные характеристики образцов с добавлением в качестве источника оксида серы щелочных сульфатов в двухсуточном возрасте выше, чем прочность образцов из цемента без добавления щелочных сульфатов для всех опытных

образцов. В последующие сроки твердения, 7 и 28 суток, прочность образцов из цементов с вводом щелочных сульфатов ниже прочности контрольного цемента более, чем в 2 раза.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Голованова С.П. Теоретические основы белизны и окрашивания керамики и портландцемента. М.: ООО РИФ «Стройматериалы». 2014. 152 с.
2. Зубехин А.П., Голованова С.П., Кирсанов П.В. Белый портландцемент. Под ред. А.П. Зубехина. Ростов н/Д.: Ред. ж. «Изв. вузов Сев.-Кавк. Регион». 2004. 264 с.
3. Зубехин А.П., Голованова С.П. Белый портландцемент, его роль в архитектурно-строительном дизайне, производство и применение // Цемент и его применение. 2010. № 3. С. 35-37.
4. Макфи Д.Е., Даффи Дон. А., Херфорт Д. Факторы, влияющие на цвет белых портландцементов // Цемент и его применение. 2010. № 3. С. 40-45.
5. Chatterjee A.K., Cement Production Technology. Principles and Practice. Boca Raton: Taylor & Francis Group. 2018. 419 p.
6. Klassen V.K., Ermolenko E.P., Novosyolov A.G., Mishin D.A. Problem of impurity of salts of alkali metals in cement raw materials // Middle-East Journal of Scientific Research. 2013. №17 (8). Pp. 1130-1137. URL: [http://idosi.org/mejst/mejst17\(8\)13/18.pdf](http://idosi.org/mejst/mejst17(8)13/18.pdf).
7. Классен В. К. Технология и оптимизация производства цемента: учебное пособие. Белгород: Изд-во БГТУ. 2012. 308 с.

8. Классен В.К. Технология портландцемента: избранные труды. Белгород: Изд-во БГТУ. 2017. 530 с.
9. Locher G., Klein H. Modeling circulating sulfur, chlorine and alkali systems in the clinker burning process; part 1: comparison of measurement and calculation // Cement International. 2009. №3. Pp. 74–87.
10. Locher G., Klein H. Modeling circulating sulfur, chlorine and alkali systems in the clinker burning process; part 2: theory and discussion // Cement International. 2009. №4. Pp. 64–75.
11. Enders M., Haeseli U. Reactions of alkalis, chlorine and sulfur during clinker production // Cement International. 2011. №3. Pp. 38–53.
12. Tokheim L.-A., Kiln system modification for increased utilization of alternative fuels at Norcem Brevik // Cement International. 2006. №4. Pp. 52–59.
13. Klein H., Hoenig V. Model calculations of the fuel energy requirement for the clinker burning process // Cement International. 2006. №3. Pp. 44–63.
14. Schneider C., Schulz M., Hamman B. Production of glass products – a possible new way of utilizing dusts from the cement industry // Cement International. 2007. №. 1. Pp. 64–73.
15. Nobis R. General report WZD Congress 2009: Burning Technology. Cement International. 2009. №5. Pp. 52–71.
16. Дуда В. Цемент. Пер с нем. Е.Ш. Фельдмана. Под ред. Б.Э. Юдовича. М.: Стройиздат. 1981. 464 с.
17. Лугинина И.Г. Избранные труды. Белгород: Изд-во БелГТАСМ. 2002. 302 с.
18. Капан М. Циркуляционные явления при обжиге клинкера. Часть I // Цемент и его применение. 2017. №5. С. 44–49.
19. Капан М. Циркуляционные явления при обжиге клинкера. Часть II // Цемент и его применение. 2017. №6. С. 34–41.
20. Ботвинкин О.К., Клюковский Г.И., Мануйлов Л.А. Лабораторный практикум по общей технологии силикатов и техническому анализу строительных материалов. Под ред. Косякина З. К. М.: Стройиздат. 1966. 400 с.
21. Новоселов А.Г., Васина Ю.А., Новоселова И.Н., Горяйнова Д.Н., Ершова Ю.И. Исследование возможности снижения циркуляции летучих соединений во вращающейся печи сухого способа производства // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. №7. С. 84–92.

*Информация об авторах*

**Новоселов Алексей Геннадьевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов. E-mail: novosyolovag@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Олянина Ирина Валерьевна**, магистрант. E-mail: irina.olianina@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Новоселова Инна Николаевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов. E-mail: grebenik\_inna@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Васина Юлия Андреевна**, магистрант. E-mail: vasinajulia1511@gmail.com. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Ершова Юлия Ивановна**, магистрант. E-mail: ershova.yulya10@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Куделина Яна Ивановна**, магистрант. E-mail: jana.kudelina@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Лоик Татьяна Андреевна**, магистрант. E-mail: loik.tatiana0297@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

*Поступила 09.11.2020 г.*

© Новоселов А.Г., Олянина И.В., Новоселова И.Н., Васина Ю.А., Ершова Ю.И., Куделина Я.И., Лоик Т.А., 2021



**\*Novosyolov A.G., Olianina I.V., Novoselova I.N., Vasina Y.A., Ershova Y.I.,  
Kudelina Ja.I., Loik T.A.**

*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*

*\*E-mail: novosyolovag@yandex.ru*

## RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF REDUCING THE CIRCULATION OF SULFUR OXIDE IN THE PRODUCTION OF WHITE CEMENT

**Abstract.** *The article discusses the possibility of reducing the circulation of sulfur oxide in the production of white cement by introducing alkaline potassium oxides  $K_2O$  and sodium  $Na_2O$ . A decrease in the circulation of sulfur oxide  $SO_3$  is achieved by increasing its yield in the clinker by transferring  $SO_3$  from a more sublimated compound of calcium sulfate  $CaSO_4$  to less sublimated potassium sulfates  $K_2SO_4$  and sodium  $Na_2SO_4$ . Potassium and sodium oxides are introduced in the composition of carbonates and feldspar. The amount of introduced alkali oxides is controlled by the molar ratio A/S between sulfur oxide  $SO_3$  and alkaline oxides  $K_2O$  and  $Na_2O$ . It is shown that with the same molar ratio between sulfur oxide and alkaline oxides, the amount of  $SO_3$  removed with clinker depends on the ratio between potassium and sodium oxides. The higher the sodium oxide content, the more sulfur oxide comes out with the clinker and less remains to circulate in the kiln. The sublimation of sulfur oxide decreases from 70.5% - without the introduction of alkaline oxides, to 38.5 % at the maximum A/S ratio with the addition of potassium and sodium oxides in a ratio of 80:20 %. When potassium and sodium oxides are added in a ratio of 20:80%, the sublimation of sulfur oxide is reduced to 7.7 % at the same A/S ratio.*

**Keywords:** *white cement, white clinker burning, reduced sulfur oxide circulation, dry production, covering.*

### REFERENCES

1. Zubekhin A.P., Jatsenko N.D., Golovanova S.P. Theoretical Foundations of Whiteness and Coloring of Ceramics and Portland Cement [Teoreticheskie osnovy belizny i okrashivaniya keramiki i portlandtsementa]. M.: OOO Riph "Stroymaterialy". 2014. 152 p. (rus)
2. Zubekhin A.P., Golovanova S.P., Kirsanov P.V. White Portland cement [Belyi portlandtsement]. Edited by A.P. Zubekhin. Rostov-on-Don: Editorial office "Proceedings of universities North Caucasus region". 2004. 264 p.
3. Zubekhin A.P., Golovanova S.P. White Portland cement, its role in architectural and construction design, production and application [Belyi portlandtsement, ego rol' v arhitekturno-stroitel'nom dizaine, proizvodstvo i primeneniye]. Cement and its application. 2010. No. 3. Pp. 35–37. (rus)
4. Makphi D.E., Daffi Don. A., Kherfort D. Factors Affecting the Color of White Portland Cements [Faktery, vliyaiushchie na tsvet belyh portlandtsementov]. Cement and its application. 2010. No. 3. Pp. 40–45. (rus)
5. Chatterjee A.K., Cement Production Technology. Principles and Practice. Boca Raton: Taylor & Francis Group. 2018. 419 p.
6. Klassen V.K., Ermolenko E.P., Novosyolov A.G., Mishin D.A. Problem of impurity of salts of alkali metals in cement raw materials. Middle-East Journal of Scientific Research. 2013. No 17 (8). Pp. 1130–1137. URL: [http://idosi.org/mejsr/mejsr17\(8\)13/18.pdf](http://idosi.org/mejsr/mejsr17(8)13/18.pdf).
7. Klassen V.K. Technology and optimization of cement production: a training manual [Tekhnologiya i optimizatsiya proizvodstva tsementa: uchebnoe posobie]. Belgorod: publishing house of BSTU named after V.G. Shukhov. 2012. 308 p. (rus)
8. Klassen V.K. Portland Cement Technology: Selected Works [Tekhnologiya proizvodstva tsementa: izbrannye trudy]. Belgorod: publishing house of BSTU named after V.G. Shukhov. 2017. 530 p. (rus)
9. Locher G., Klein H. Modeling circulating sulfur, chlorine and alkali systems in the clinker burning process; part 1: comparison of measurement and calculation. Cement International. 2009. No 3. Pp. 74–87.
10. Locher G., Klein H. Modeling circulating sulfur, chlorine and alkali systems in the clinker burning process; part 2: theory and discussion. Cement International. 2009. No. 4. Pp. 64–75.
11. Enders M., Haeseli U. Reactions of alkalis, chlorine and sulfur during clinker production. Cement International. 2011. No. 3. Pp. 38–53.
12. Tokheim L.-A., Kiln system modification for increased utilization of alternative fuels at Norcem Brevik. Cement International. 2006. No. 4. Pp. 52–59.
13. Klein H., Hoenig V. Model calculations of the fuel energy requirement for the clinker burning process. Cement International. 2006. No. 3. Pp. 44–63.
14. Schneider C., Schulz M., Hamman B. Production of glass products – a possible new way of utilizing dusts from the cement industry. Cement International. 2007. No. 1. Pp. 64–73.

15. Nobis R. General report WDC Congress 2009: Burning Technology. Cement International. 2009. No. 5. Pp. 52–71.

16. Duda V. Cement [Tsement]. German translation E.Sh. Feldman. Edited by B.A. Judovich. M.: Stroyizdat. 1981. 464 p. (rus)

17. Luginina I.G. Selected Works [Izbrannye trudy]. Belgorod: publishing house of BSTU named after V.G. Shukhov. 2002. 302 p. (rus)

18. Kapan M. Circulation phenomena during clinker burning. Part I [Tsirkulatsionnye iavlenia pri obzjige klinkera. Chast' I]. Cement and its application. 2017. No. 5. Pp. 44–49. (rus)

19. Kapan M. Circulation phenomena during clinker burning. Part II [Tsirkulatsionnye iavlenia pri obzjige klinkera. Chast' II]. Cement and its application. 2017. No. 6. Pp. 34–41. (rus)

20. Botvinkin O.K., Klyukovsky G.I., Manuylov L.A. Laboratory workshop on general technology of silicates and technical analysis of building materials [Laboratornyi praktikum po obshchey tekhnologii silikatov i tekhnicheskomu analizu stroitel'nykh materialov]. Edited by Kosyakina Z.K. M.: Stroyizdat. 1966. 400 p. (rus)

21. Novosyolov A.G., Vasina Yu.A., Novoselova I.N., Goriaynova D.N., Ershova Yu.I. Research of the possibility of reducing the circulation of volatile compounds in the rotary kiln of the dry method of production [Issledovanie vozmozhnosti snizheniia tsirkulatsii letuchih soedineniy vo vroshchayushcheysia pechi suhogo sposoba proizvodstva]. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov. 2020. No.7. Pp. 84–92. (rus)

#### *Information about the authors*

**Novosyolov, Alexey G.** PhD. E-mail: [novosyolovag@yandex.ru](mailto:novosyolovag@yandex.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Olianina, Irina V.** Undergraduate. E-mail: [irina.olianina@yandex.ru](mailto:irina.olianina@yandex.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Novoselova, Inna N.** PhD. E-mail: [grebenik\\_inna@mail.ru](mailto:grebenik_inna@mail.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Vasina, Yulia A.** Undergraduate. E-mail: [vasinajulia1511@gmail.com](mailto:vasinajulia1511@gmail.com). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Ershova, Yulya I.** Undergraduate. E-mail: [ershova.yulya10@mail.ru](mailto:ershova.yulya10@mail.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Kudelina, Jana I.** Undergraduate. E-mail: [jana.kudelina@yandex.ru](mailto:jana.kudelina@yandex.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Loik, Tatiana A.** Undergraduate. E-mail: [loik.tatiana0297@yandex.ru](mailto:loik.tatiana0297@yandex.ru). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

---

*Received 09.11.2020*

#### **Для цитирования:**

Новоселов А.Г., Олянина И.В., Новоселова И.Н., Васина Ю.А., Ершова Ю.И., Куделина Я.И., Лоик Т.А. Исследование возможности снижения циркуляции оксида серы при производстве белого цемента // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. № 7. С. 89–98. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-7-89-98

#### **For citation:**

Novosyolov A.G., Olianina I.V., Novoselova I.N., Vasina Y.A., Ershova Y.I., Kudelina Ja.I., Loik T.A. Research of the possibility of reducing the circulation of sulfur oxide in the production of white cement. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2021. No. 7. Pp. 89–98. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-7-89-98