

15. Календерьян В.А., Бошкова И.Л., Волгушева Н.В., Шатравка О.В. Установка для микровильово-конвективного сушіння дисперсних матеріалів у щільному рухомому шарі. Патент на корисну модель у 2008 09907 № 38205 29.07.2008 – 25.12.2008. – Бюл. № 24.
16. Календерьян В.А., Бошкова И.Л., Волгушева Н.В. Микровильовая сушильная установка. UA 42526 Патент на корисну модель № 42526 10.07. – 2009.

УДК:66.011:(549.514.5+536.662)

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ИЗ ОТХОДОВ РИСОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Гура Д.В., аспирант, Сорока П.И., д-р техн. наук, профессор,  
ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
г. Днепропетровск

*Разработана математическая модель процесса получения аморфного диоксида кремния и тепловой энергии из РШ. Составлено 10 дифференциальных уравнений и 5 уравнений материального баланса.*

*There has been developed the mathematical model of the process for obtaining amorphous silicon dioxide and thermal energy from rice husk. 10 differential and 5 algebraic equation of material balance was drawing up.*

**Ключевые слова:** Математическая модель, отходы, рисовая шелуха, тепловая энергия, диоксид кремния.

Потребность в кремнии и его соединениях выдвигает проблему использования в производстве доступных, легко перерабатываемых видов сырьевых материалов и, соответственно, разработки современных рентабельных технологий, которые основаны на этом сырье.

Существующие на сегодняшний день способы получения аморфного диоксида кремния из его минеральных форм являются энергоемкими и достаточно дорогостоящими.

Перспективным сырьевым источником для получения аморфного диоксида кремния и тепловой энергии могут служить многотоннажные отходы рисового производства – рисовая шелуха (РШ) – которая в данное время не нашла широкого практического применения.

РШ состоит из органической составляющей (78–82 % – лигнин, целлюлоза, пентозаны, аминокислоты) и минеральной части (18–22 %), состоящей на 93–97 % из аморфного диоксида кремния. Утилизация этого отхода представляет собой важную как экологическую так и техническую задачу. Подвергнутая физико-химической переработке РШ может служить ценнейшим сырьем для получения аморфного диоксида кремния, особо чистого или технической квалификации с одновременным получением тепловой энергии.

Ранее было определено, что при горении частиц РШ в адиабатных условиях вся теплота, выделенная в процессе горения РШ передается газам, которые нагреваются, при установленном расходе воздуха, от начальной до высшей, для данного горючего материала, температуры и в процессе получения аморфного SiO<sub>2</sub> из РШ образуется избыточное количество тепловой энергии в количестве 6,6 МДж/кг сырья, которую в дальнейшем можно использовать на различные производственные нужды. [1]

Достижение наиболее полной степени превращения исходного кремнийсодержащего материала (РШ) в целевой продукт (аморфный диоксид кремния) зависит от теплофизических свойств теплоносителя и исходной РШ, их соотношения, направления движения массовых потоков теплоносителя и сырья, организации процесса смешения частиц сырья и теплоносителя, а также от ряда других параметров.

Многообразие факторов влияющих на процесс взаимодействия теплоносителя и дисперсных частиц, затрудняет разработку точной математической модели процесса переработки РШ. Однако при определенной идеализации процессов, происходящих в реакторе, можно разработать математическую модель процесса, и исследуя ее на ЭВМ, выявить влияние отдельных технологических и конструктивных параметров на процесс.

При создании математической модели были приняты следующие допущения: частицы шарообразны, объем их пренебрежимо мал по сравнению с объемом газовой фазы; газ подчиняется законам идеального газа; теплообмен между дисперсными частицами и теплоносителем идет в адиабатических условиях. [2]

Рассмотрим основные уравнения математической модели процесса совместного получения аморфного диоксида кремния и тепловой энергии:

**Уравнение движения частицы РШ.** Для вывода уравнения движения частицы используем уравнение движения твердого шара в сопротивляющейся среде [3]:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_s \frac{d\omega_s}{d\tau} = C_x \pi r^2 \rho \left( \frac{\omega_\Gamma - \omega_s}{2} \right)^2; \quad (1)$$

где  $r$  – радиус частицы;  $\rho$ ,  $\rho_s$  – плотности газа и частицы соответственно;  $C_x$  – коэффициент сопротивления частицы;  $\omega_\Gamma$ ,  $\omega_s$  – скорости газа и частицы.

При расчете движения частицы в условиях разреженности, сжимаемости и инерционности в уравнение (1) вместо коэффициента сопротивления  $C_x$  вводим функцию сопротивления  $f_x$ :

$$f_x = \frac{C_x Re}{24}; \quad (2)$$

где  $Re = \rho(\omega_\Gamma - \omega_s)2r/\mu$  – число Рейнольдса для потока газа, движущегося относительно частицы,  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости газа.

При отклонении от значения функции  $f_x=1$  выражение (2) примет следующий вид:

$$f_x = \frac{\left(1 + 0,15 Re^{0,687}\right) \left[1 + \exp(-0,427 M^{-4,63} - 3 Re^{-0,88})\right]}{1 + \frac{M}{Re} \left[3,82 + 1,28 \exp(-1,25 \frac{Re}{M})\right]}; \quad (3)$$

где  $M = \frac{\omega_\Gamma - \omega_s}{a}$  – число Маха;  $a = \sqrt{kRT}$  – скорость звука в газе;  $k = \frac{c_p}{c_p - R}$  – показатель адиабаты;

$c_p$  – изобарная теплоемкость газа.

После преобразования выражения (1) с учетом соотношений для  $Re$  и  $f_x$  получим уравнение движения дисперсных частиц в потоке теплоносителя:

$$\frac{d\omega_s}{d\tau} = \frac{9 f_x \mu}{2 r^2 \rho_s} (\omega_\Gamma - \omega_s); \quad (4)$$

**Уравнение нагрева частицы РШ.** Уравнение изменения температуры частицы можно получить из уравнения описывающего конвективный теплообмен между частицами и теплоносителем:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_s c_s \frac{dT_s}{d\tau} = 4\pi r \alpha (T_\Gamma - T_s); \quad (5)$$

где  $C_s$  – теплоемкость частицы РШ;  $\alpha = Nu\lambda/2r$  – коэффициент теплоотдачи от теплоносителя к частице;  $r$  – радиус частицы,  $T_\Gamma$  и  $T_s$  – соответственно температуры теплоносителя и частицы.

Число Нуссельта учитывающее разреженность потока теплоносителя на интенсивность теплообмена, находим из выражения [3]:

$$Nu = Nu_c \left(1 + 3,42 \frac{M Nu_c}{Re Pr}\right)^{-1}; \quad (6)$$

Здесь  $Nu_c = 2 + 0,459 Re^{0,55} Pr^{0,33}$  – число Нуссельта в условиях течения сплошной среды;  $Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$

– число Прандтля, где  $\mu$ ,  $\lambda$  – соответственно коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности газовой фазы,  $c_p$  – изобарная теплоемкость газовой фазы.

После преобразования выражения (5) получим уравнение для расчета скорости изменения температуры частицы в потоке теплоносителя:

$$\frac{dT_s}{d\tau} = \frac{3 Nu \lambda}{2 r^2 \rho_s c_s} (T_\Gamma - T_s); \quad (7)$$

**Уравнение изменения температуры газового потока.** Для вывода уравнения изменения температуры газового потока составим уравнение сохранения энергии:

$$m_{\Gamma 0} \left( i_0 + \frac{\omega_{\Gamma 0}^2}{2} \right) + m_{s 0} \left( i_{s 0} + \frac{\omega_{s 0}^2}{2} \right) + Q_u^p + Q_{доо} = m_\Gamma \left( i + \frac{\omega_\Gamma^2}{2} \right) + m_s \left( i_s + \frac{\omega_s^2}{2} \right); \quad (8)$$

где  $m_{\Gamma 0}$  – массовый расход теплоносителя в начальном сечении реактора;  $i_0$  – энтальпия теплоносителя в начальном сечении реактора;  $\omega_{\Gamma 0}$  – скорость теплоносителя в начальном сечении реактора;  $m_{s 0}$  –

массовый расход дисперсных частиц в начальном сечении реактора;  $i_{s0}$  – энтальпия дисперсных частиц в начальном сечении реактора;  $\omega_{s0}$  – скорость движения дисперсных частиц в начальном сечении реактора;  $m_r$ ,  $m_s$  – массовый расход газовой фазы и дисперсных частиц в текущем сечении реактора;  $\omega_r$ ,  $\omega_s$  – скорость газовой фазы и дисперсных частиц в текущем сечении реактора;  $i_r$  – энтальпия газовой фазы в текущем сечении реактора;  $i_s = c_s T_s$  – энтальпия дисперсных частиц в текущем сечении реактора;  $Q_{it}^p = \sum n_i Q_i$  – количество тепла, выделившегося в результате горения компонентов входящих в состав РШ.

Левая часть уравнения (8) показывает количество энергии которое вносят потоки теплоносителя и дисперсных частиц, количество тепла выделяющегося в процессе горения компонентов РШ и тепло подводимое в систему из вне в начальный момент времени для нагрева системы. Правая часть показывает распределение внесенной энергии между газовой фазой и частицами.

В определенных температурных интервалах зависимость энтальпии компонентов газового потока от температуры может быть аппроксимирована уравнением вида:

$$i_i = a_i + b_i T_r \quad (9)$$

где  $a_i$  и  $b_i$  коэффициенты аппроксимирующего уравнения для  $i$ -й компоненты газовой фазы.

Соответственно, массовые расходы дисперсных частиц и газового потока можно выразить следующими уравнениями:

$$m_s = m_{s0} W - \sum n_i M_i; \quad (10)$$

$$m_r = m_{r0} + \sum n_i M_i; \quad (11)$$

где  $W = m_{s0} / m_{r0}$ ;  $n_i$  – число молей  $i$ -й газообразной компоненты полученной в результате термообработки конденсированной фазы;  $M_i$  – молекулярная масса  $i$ -й газообразной компоненты;  $\sum n_i M_i$  – масса газообразных продуктов процесса термического разложения.

Подставив выражения (9), (10), (11), в уравнение (8) и продифференцировав его, получим уравнение изменения температуры газового потока:

$$\frac{dT_r}{d\tau} = -\frac{1}{(m_{r0} + \sum n_i M_i) b_i} \left[ \sum M_i \left( a_i + b_i T_r + \frac{w_r^2}{2} - c_s T_s - \frac{w_s^2}{2} \right) \frac{dn_i}{d\tau} + w_r (m_{r0} + \sum n_i M_i) \frac{dw_r}{d\tau} + c_s (m_{r0} W - \sum n_i M_i) \frac{dT_s}{d\tau} + w_s (m_{r0} W - \sum n_i M_i) \frac{dw_s}{d\tau} - \sum Q_i \frac{dn_i}{d\tau} - Q_{доб} \right] \quad (12)$$

**Уравнение движения газового потока.** Скорость движения газового потока находим из уравнения массового расхода:

$$m_r = \rho \omega F; \quad (13)$$

где  $\rho = \frac{1}{v}$  – плотность газовой фазы ( $v$  – удельный объем газовой фазы);  $F = \frac{\pi D_p^2}{4} = 0,785 D_p^2$  – площадь поперечного сечения реактора,  $D_p$  – диаметр реактора.

После преобразования выражения (13) получим:

$$\omega = \frac{m_r v}{0,785 D_p^2}; \quad (14)$$

После подстановки выражения (10) в (14) и его дифференцирования получим уравнение движения газового потока:

$$\frac{d\omega}{d\tau} = \frac{1}{0,785 D_p^2} \left[ (m_{r0} + \sum n_i M_i) \frac{dv}{d\tau} + v \sum M_i \frac{dn_i}{d\tau} \right]; \quad (15)$$

**Уравнение изменения удельного объема газовой фазы.** Удельный объем газовой фазы в соответствии с принципом аддитивности находим из соотношения:

$$v = \sum V_i r_i; \quad (16)$$

где  $V_i$ ,  $r_i$  – удельный объем и мольная доля  $i$ -го компонента в газовой фазе соответственно. После дифференцирования выражения (16) получаем уравнение скорости изменения удельного объема газовой фазы:

$$\frac{dv}{d\tau} = \sum V_i \frac{dr_i}{d\tau} + \sum r_i \frac{dV_i}{d\tau}; \quad (17)$$

Удельный объем  $i$ -го компонента газовой фазы вычисляем из аппроксимирующего уравнения:

$$v_i = A_i + B_i T_G;$$

или в дифференциальном виде:

$$\frac{dv_i}{d\tau} = B_i \frac{dT_G}{d\tau};$$

Объемная доля  $i$ -го компонента газовой фазы описывается соотношением:

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{n_i}{\sum N_i};$$

или

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{\frac{dn_i}{d\tau} \sum n_i - n_i \sum \frac{dN_i}{d\tau}}{(\sum N_i)^2}; \quad (18)$$

где  $\sum N_i$  - суммарное число молей газовой фазы:

$$\sum N_i = \frac{m_G}{M_G} + \sum n_i;$$

и после дифференцирования:

$$\sum \frac{dN_i}{d\tau} = \sum \frac{dn_i}{d\tau}; \quad (19)$$

**Уравнение изменения плотности частицы.** При выводе уравнения предполагается, что изменение плотности частицы при ее термической обработке в реакторе обусловлено выгоранием летучих и углерода из ее объема. Запишем уравнения для определения объема частицы:

$$V_s = \frac{\pi \delta_s^3}{6}; \quad (20)$$

где  $V_s$ - объем частицы РШ,  $\delta_s$ - диаметр частицы.

$$V_s = \frac{m_s}{\rho_s}; \quad (21)$$

где  $\rho_s$  - плотность частицы РШ.

Приравняем правые части выражений (20) и (21) и выразим  $\rho_s$ :

$$\rho_s = \frac{6m_s}{\pi \delta_s^3}; \quad (22)$$

После дифференцирования (22) получим:

$$\frac{d\rho_s}{d\tau} = \frac{6\pi \left( \delta_s^3 \frac{dm_s}{d\tau} - 3\delta_s^2 m_s \frac{d\delta}{d\tau} \right)}{\left( \pi \delta_s^3 \right)^2}; \quad (23)$$

Изменение диаметра частицы РШ, было определено опытным путем, с помощью растровой микроскопии. После обработки данных и построения графика зависимости диаметра частицы РШ от массы летучих компонентов, выделившихся из конденсированной фазы в процессе горения, было получено уравнение:

$$\delta_s = A + B m_{\text{л}}; \quad (24)$$

где  $A$  и  $B$  – коэффициенты из уравнения аппроксимации зависимости диаметра частицы РШ от массы выделившихся летучих компонентов,  $m_{\text{л}} = \sum n_i M_i$  – масса выделившихся летучих компонентов.

$$\frac{d\delta_s}{d\phi} = B \frac{dm_{\text{л}}}{d\phi} \quad (25)$$

$$\frac{d\delta_s}{d\phi} = B \left( \sum M_C \frac{dn_C}{d\phi} + \sum M_H \frac{dn_H}{d\phi} \right); \quad (26)$$

**Уравнения химической кинетики процесса.** В результате проведения термогравиметрического, химического и фазового анализов образцов РШ был предложен механизм протекания химических реак-

ций с получением диоксида кремния. На основании этого механизма были составлены 3 дифференциальных и 5 алгебраических уравнений материального баланса [4]:

$$\frac{dn_1}{d\tau} = -k_1 n_1; \quad (27)$$

$$\frac{dn_2}{d\tau} = k_1 n_1 - k_2 n_2; \quad (28)$$

$$\frac{dn_3}{d\tau} = k_2 n_2 - k_3 n_3; \quad (29)$$

$$n_4 = 0,01n_1^0 - 0,01n_1 - 0,01n_2; \quad (30)$$

$$n_5 = 3,02n_1^0 - 3,02n_1 - 2,6n_2 - 1,56n_3; \quad (31)$$

$$n_6 = 1,04(1 - n_3); \quad (32)$$

$$n_7 = 3,08n_1^0 - 3,08n_1 - 2,92n_2 - 1,84n_3 - n_4 - n_6; \quad (33)$$

$$n_8 = 0,38(n_1^0 - n_1 - n_2 - n_3); \quad (34)$$

где  $k_1, k_2, k_3$  – константы скоростей соответствующих химических реакций;  $n_i$  – количество моль  $i$ -го компонента системы,  $i = 1-8$  (1 –  $C_{3,08}H_{5,2}O_{2,36}N_{0,02}0,38SiO_2 \cdot 0,42H_2O$ ; 2 –  $C_{2,92}H_{5,2}O_{2,36}0,38SiO_2$ ; 3 –  $C_{1,84}H_{3,12}O_{1,34}0,38SiO_2$ ; 4 –  $N_2C$ ; 5 –  $H_2O$ ; 6 –  $CO$ ; 7 –  $CO_2$ ; 8 –  $SiO_2$ ).

#### Выводы

Разработана математическая модель процесса термической обработки РШ, включающая дифференциальные уравнения движения и нагрева дисперсных частиц; уравнения изменения температуры и движения газового потока; уравнения изменения удельного объема газовой фазы, плотности и диаметра частиц РШ и уравнения химической кинетики.

#### Литература

1. Энергетическая эффективность процессов получения кремнийсодержащих материалов из рисовой шелухи / Белая А.А., Гриднева Т.В., Тертышный О.А., Сорока П.И. // Наукові праці Одеської Нац. академії харчов. технологій. – 2009. – Т.2. №35. – С.200-203.
2. Получение ферритовых порошков в потоках высокотемпературных теплоносителей / [Пархоменко В.Д., Сорока П.И., Голубков Л.А., Липатов П.В.]; – Киев : Наук. думка, 1988. – 152с.
3. Кэвено. Теплообмен сфер в потоке разреженного газа дозвуковой скорости // Механика. - 1956. - №6. – С. 27 – 38
4. Исследование кинетики процессов получения кремнийсодержащих соединений из рисовой шелухи / Гриднева Т.В., Белая А.А., Сорока П.И., Тертышный О.А., Волкова С.А. // Наукові праці Одеської Нац. академії харчов. технологій. – 2010. – Т.2. №37. – С.4 – 8.

УДК 661.665.1.633.584.6

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОТХОДОВ РИСОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Гриднева Т.В., аспирант, Белая А.А., аспирант, Сорока П.И. д-р техн. наук, профессор, Тертышный О.А. канд. техн. наук, доцент, Смирнова Е.С. канд. техн. наук, доцент.  
Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

*Представлены результаты термодинамических и кинетических исследований процессов получения кремнийсодержащих соединений из рисовой шелухи. Установлена термодинамическая возможность получения диоксида и карбида кремния из рисовой шелухи. Определены температурные интервалы получения целевых продуктов. Предложен механизм протекания химических реакций с получением кремнийсодержащих соединений. Разработаны математические модели процессов получения диоксида и карбида кремния из рисовой шелухи.*