

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.

Results of thermodynamic and kinetic researches of reception processes siliceous connections from a rice peel are submitted. The thermodynamic opportunity of dioxide and carbide silicon reception from a rice peel is established. Temperature intervals of target products reception are determined. The mechanism of course the chemical reactions with reception of siliceous connections are offered. Mathematical models of dioxide and carbide silicon reception processes from a rice peel are developed.

Ключевые слова: рисовая шелуха, диоксид кремния, карбид кремния, термодинамика, кинетика.

Соединения кремния представляют интерес для различных отраслей промышленности [1]. Основные методы получения кремнийсодержащих материалов основаны на переработке кремнезема. Они энергоемкие, дорогостоящие, поэтому возникает необходимость создания более экономически выгодных технологий с использованием нового сырьевого источника.

В качестве сырья для получения диоксида и карбида кремния различной квалификации могут служить отходы рисового производства – рисовая шелуха (РШ).

В состав рисовой шелухи входит лигнин, целлюлоза, около 22 % диоксида кремния и до 2% неорганических примесей металлов. Из РШ можно получать диоксид и карбид кремния, фурфурол, ксилит, целлюлозу, лигнин, рисовое масло и другие продукты. Основным преимуществом РШ является ее ежегодная возобновляемость, а также возможность получения ценных компонентов[2].

Целью данной работы является определение технологических параметров процессов получения кремнийсодержащих соединений из РШ.

Для определения принципиальной возможности получения кремнийсодержащих материалов из РШ был проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований. Данные исследования включают термодинамический анализ, определение химизма реакций и пространственно-временных характеристик на основании кинетических исследований с последующим экспериментальным подтверждением полученных результатов.

Термодинамические расчеты выполнены с использованием стандартного программного комплекса ASTRA 4.0, который определяет равновесные составы на основе нахождения максимума энтропии системы. Исследования проводили в температурном интервале 300-3000 К и давлении 0,1 МПа. При расчетах конденсированные вещества рассматривали в виде отдельных фаз. Газовую фазу рассматривали как смесь идеальных газов. В конденсированном состоянии учитывали: С, SiO₂, SiC, Si. В газовой фазе: Ar; H; H₂; H₂O; OH; H₂O₂; HCN; HNO; HNO₂; O; O₂; C; CO; CO₂; CH₄; C₂H; C₂H₂; C₃H; C₄H₂; CHO; CHO₂; CH₂O; CN; N; N₂; N₂C; NO; N₂O; NO₂; NH; NH₂; NH₃; NCO; SiO₂; SiH; SiH₂; SiC₂; Si₂C; Si₂; Si; SiH₃; SiS. Концентрации веществ выражали в молях на килограмм исследуемой смеси.

Термодинамические расчеты проводились в различных средах и при разном соотношении сырье: газовая среда. Исходная РШ имеет следующий состав, масс. %: SiO₂ – 22,24; С – 35,77; N₂ – 0,32; O₂ – 36,59; H₂ – 5,05.

При термообработке исходной РШ в воздушной среде при массовом соотношении сырье : воздух=1:1 (рис. 1) в интервале температур 300 – 500 К конденсированные фазы представлены углеродом (300 – 500 К) и диоксидом кремния (300 – 3000 К), газовая фаза представлена H₂; H₂O; OH; O; CO; CO₂; CH₄; N₂; N₂C; NO; SiO₂. Повышение температуры позволяет получать диоксид кремния до 3000 К. При уменьшении доли воздуха до 50 % в исходной реакционной смеси граница существования конденсированного углерода смещается в сторону более высоких температур вплоть до 900 К.

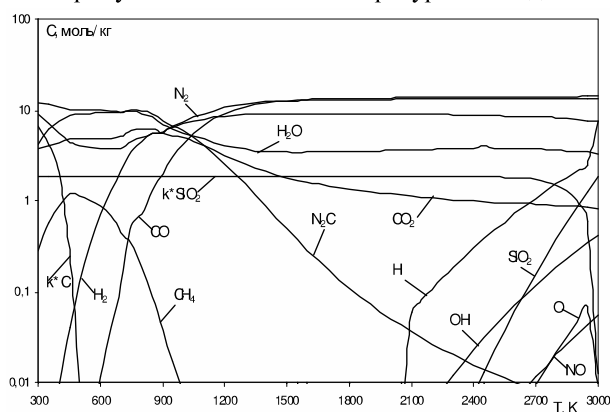


Рис. 1 – Зависимость равновесных составов от температуры при термообработке РШ при давлении 0,1 МПа с добавкой 100 % воздуха

При уменьшении доли воздуха или водяного пара в исходной реакционной смеси граница существования конденсированного углерода в смеси с диоксидом кремния смещается в сторону более высоких температур вплоть до 900 К.

Аналогичные результаты были получены при термообработке РШ в атмосфере водяного пара. Равновесные составы термодинамических систем в среде воздуха и водяного пара отличаются лишь компонентами газовой фазы.

На рис.2 представлена температурная зависимость равновесных составов, соответствующая термообработке исходной РШ в атмосфере продуктов пиролиза

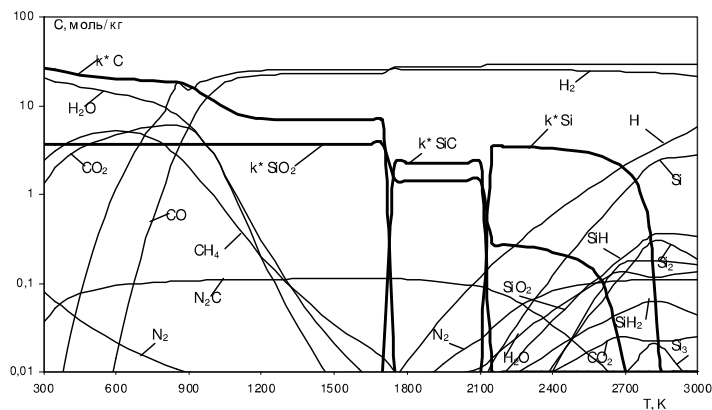


Рис. 2 – Температурная зависимость равновесных составов при термообработке исходной РШ в атмосфере продуктов пиролиза

Как видно из рис. 2, конденсированная фаза в интервале температур 300 – 3000 К содержит углерод (300 – 1750 К), диоксид кремния (300 – 2700 К), кремний (2100 – 2850 К) и карбида кремния (1700–2150К). В газовой фазе присутствуют Н; Н₂; Н₂О; СО; СО₂; СН₄; N₂; N₂С; SiO₂; SiH; SiH₂; Si₂, Si.

Полагая, что образование карбида кремния идет по реакции: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$, можно сделать вывод, что для полноты превращения исходных компонентов в SiC необходимо соблюдать мольное соотношение $\text{C}/\text{SiO}_2 = 3:1$. Данное соотношение в исходной РШ, согласно ее химическому составу, составляет $\text{C}/\text{SiO}_2 = 6,7:1$. Наряду с избыточным углеродом в РШ содержатся механические примеси и соединения металлов. В этой связи РШ предварительно подвергали химической обработке с целью удаления из нее примесей загрязняющих целевой продукт.

Чтобы приблизить термодинамические расчеты к реальным условиям, было принято решение, выполнять расчеты с возобновляемой газовой фазой. При этом на каждом шаге термодинамических расчетов из системы удалялась газовая фаза, а за исходный состав брался состав конденсированной фазы предыдущего расчета. Температуру, при которой выполняется необходимое соотношение C/SiO_2 назвали температурой предварительного обжига $T_{об}$.

На рис. 3 приведена зависимость соотношения C/SiO_2 от температуры предварительного обжига при разных добавках воздуха в систему.

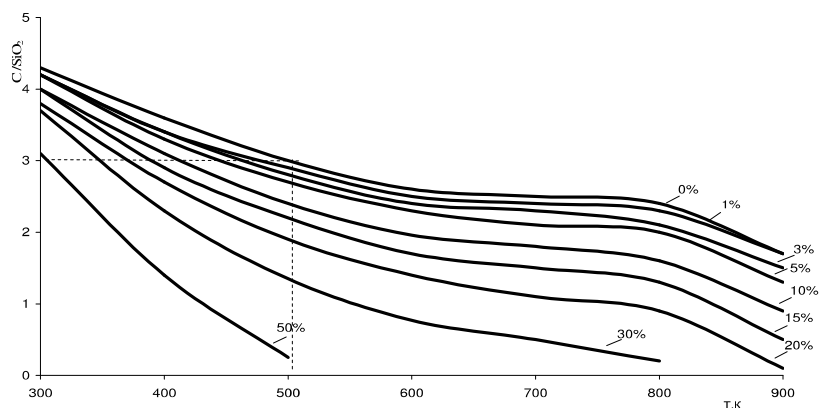


Рис. 3 – Зависимость соотношения C/SiO_2 от температуры предварительного обжига при разных добавках воздуха в систему

Из рис. 3 видно, что при добавлении в систему от 0 до 50 мас. % воздуха наблюдается снижение температуры предварительного обжига в пределах от 500 до 300 К.

Зависимость концентрации компонентов процесса термического пиролиза предварительно химически обработанной и обожженной РШ с соотношением $C/SiO_2=3:1$ от температуры представлена на рис.4.

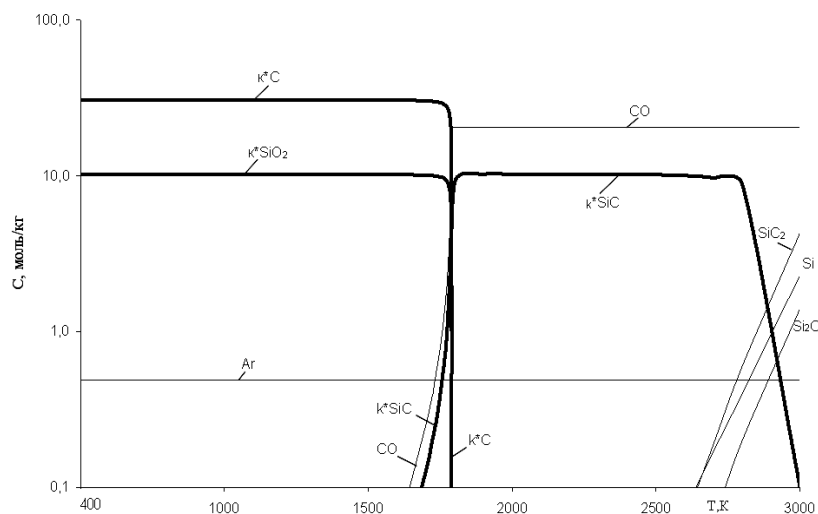


Рис. 4 – Зависимость концентрации компонентов процесса термического пиролиза предварительно химически обработанной и обожженной рисовой шелухи от температуры

Как видно с рис.4, температурный интервал существования максимума целевого продукта составляет ~1800–2800 К.

Для изучения кинетики процессов получения кремнийсодержащих соединений из РШ применяли неизотермический метод с использованием термогравиметрического анализа. В итоге был предложен механизм процесса, определены энергии активации реакций E_i и предэкспоненциальные множители K_0i процессов получения кремнийсодержащих соединений из РШ. Построена математическая модель, которая описывается системой дифференциальных уравнений первого порядка.

При проведении кинетических исследований образцы готовили следующим образом:

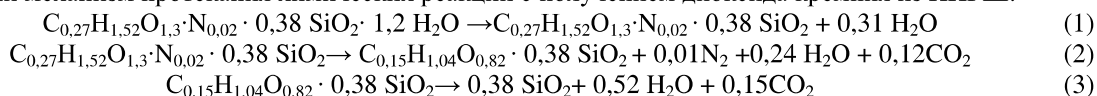
- 1.) Для получения диоксида кремния исходную рисовую шелуху промывали горячей водой; сушили; измельчали на мельнице ударно – отражательного действия; проводили экстракцию лигнина из РШ спиртово-кислотным экстрагентом, а затем повторную обработку кислотным экстрагентом, с целью удаления углерода и неорганических примесей металлов; промывали полученный остаток до нейтральной среды промывной воды; сушили промытый остаток до постоянного веса; термически обрабатывали в среде воздуха [3].
- 2.) Для получения карбида кремния исходную рисовую шелуху промывали горячей водой; сушили; измельчали на мельнице ударно – отражательного действия; химически обрабатывали кислотными экстрагентами, с целью удаления неорганических примесей металлов, загрязняющих конечный продукт; промывали полученный остаток до нейтральной среды промывной воды; сушили промытый остаток до постоянного веса; термически обрабатывали в среде воздуха с целью удаления избыточного углерода и достижения мольного соотношения $SiO_2/C=1:0,6$, необходимого для синтеза карбида кремния [4].

Исследовались образцы, которые после предварительных обработок РШ (ППРШ) имели следующий состав:

- 1.) $C_{0,27}H_{1,52}O_{1,3} \cdot N_{0,02} \cdot 0,38 SiO_2 \cdot 0,31 H_2O$; 2.) $C_{2,06}H_{1,6}O_{1,94} \cdot N_{0,02} \cdot 0,38 SiO_2 \cdot 0,39 H_2O$.

Изучение процесса термической обработки образцов проводили на дериватографе системы Paulik в среде воздуха в интервале температур 20 – 900 °С при скорости нагрева образца $u=0,17$ К/с.

В результате проведения термогравиметрического, химического и фазового анализов предложен следующий механизм протекания химических реакций с получением диоксида кремния из ППРШ:



Для проведения расчетов приняты условные обозначения, которые приведены в табл.1

Таблица 1 – Условные обозначения компонентов

Компонент	Обозначения
$C_{0,27}H_{1,52}O_{1,3}N_{0,02} \cdot 0,38 SiO_2 \cdot 0,31 H_2O$	n_1
$C_{0,27}H_{1,52}O_{1,3}N_{0,02} \cdot 0,38 SiO_2$	n_2
$C_{0,15}H_{1,04}O_{0,82} \cdot 0,38 SiO_2$	n_3
N_2	n_4
H_2O	n_5
CO_2	n_6
SiO_2	n_7

В химических преобразованиях, согласно предложенному механизму получения диоксида кремния из ППРШ принимают участие семь компонентов. Математическая модель, которая отвечает данному процессу, состоит из трех дифференциальных и четырех алгебраических уравнений материального баланса. Так как все модельные реакции первого порядка, то система уравнений в общем виде запишется следующим образом:

$$\frac{dn_1}{d\tau} = -k_1 n_1 \tag{4}$$

$$\frac{dn_2}{d\tau} = k_1 n_1 - k_2 n_2 \tag{5}$$

$$\frac{dn_3}{d\tau} = k_2 n_2 - k_3 n_3 \tag{6}$$

$$n_4 = 0,01 n_1^0 - 0,01 n_1 - 0,01 n_2 \tag{7}$$

$$n_5 = 1,18 n_1^0 - 1,18 n_1 - 0,76 n_2 - 0,52 n_3 \tag{8}$$

$$n_6 = 0,27 n_1^0 - 0,27 n_1 - 0,27 n_2 - 0,15 n_3 \tag{9}$$

$$n_7 = 0,38(n_1^0 - n_1 - n_2 - n_3) \tag{10}$$

Таблица 2 – Кинетические параметры процесса термического разложения ППРШ для получения диоксида кремния

Химические реакция	T, K	Предэкспоненциальный множитель, k_0, c^{-1}	Энергия активации реакции, E, кДж/моль
1	382	$6,94 \cdot 10^1$	30,82
2	608	$1,23 \cdot 10^3$	64,54
3	830	$1,00 \cdot 10^5$	118,56

При решении системы уравнений (4-10) на ЭВМ были определены временные характеристика процесса термической деструкции предварительно подготовленной РШ (рис.5).

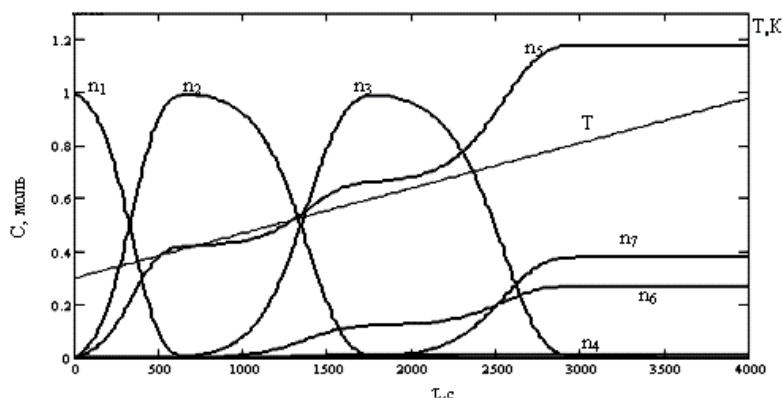
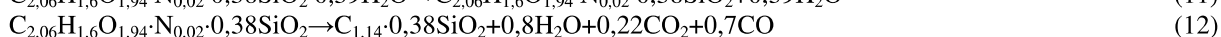
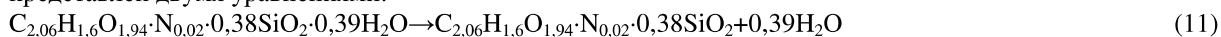


Рис. 5 – Распределение концентраций компонентов процесса термической деструкции ППРШ во времени при скорости нагрева образца 0,17К/с.

Из рис.5 видно, что для образования диоксида кремния из ППРШ необходимо $3,0 \cdot 10^3$ с при скорости нагрева образца $0,17$ К/с.

Процесс термического разложения образца ППРШ в среде воздуха для получения карбида кремния представлен двумя уравнениями:



Заключительная стадия процесса получения карбида кремния в среде аргона, согласно литературным данным [7], может быть описана следующей химической реакцией:



Принятые обозначения компонентов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Условные обозначения компонентов

Компонент	Обозначение
$C_{2,06}H_{1,6}O_{1,94} \cdot N_{0,02} \cdot 0,38SiO_2 \cdot 0,39H_2O$	n_1
$C_{2,06}H_{1,6}O_{1,94} \cdot N_{0,02} \cdot 0,38SiO_2$	n_2
$C_{1,14} \cdot 0,38SiO_2$	n_3
SiC	n_4
CO ₂	n_5
N ₂	n_6
CO	n_7
H ₂ O	n_8

Тогда, в соответствии с химическими реакциями и принятыми обозначениями, систему уравнений, описывающих процесс получения карбида кремния из предварительно подготовленной РШ, в общем виде записываем следующим образом:

$$\frac{dn_1}{d\tau} = -k_1 n_1 \quad (14)$$

$$\frac{dn_2}{d\tau} = k_1 n_1 - k_2 n_2 \quad (15)$$

$$\frac{dn_3}{d\tau} = k_2 n_2 - k_3 n_3 \quad (16)$$

$$n_4 = 0,38(n_1^0 - n_1 - n_2 - n_3) \quad (17)$$

$$n_5 = 0,22(1 - n_2) \quad (18)$$

$$n_6 = 0,01n_1^0 - 0,01n_1 - 0,01n_2 \quad (19)$$

$$n_7 = 2,06n_1^0 - 2,06n_1 - 2,06n_2 - 1,14n_3 - n_4 - n_5 \text{ (в среде воздуха)} \quad (20)$$

$$n_7 = 0,76(1 - n_3) \text{ (в среде аргона)} \quad (21)$$

$$n_8 = 1,19n_1^0 - 1,19n_1 - 0,8n_2 \quad (22)$$

Таблица 4 – Кинетические параметры процесса получения карбида кремния из ППРШ

Химические реакция	T, К	Предэкспоненциальный множитель, k_0, c^{-1}	Энергия активации реакции, E, кДж/моль
11	377	$4,29 \cdot 10^7$	69,48
12	660	133,4	59,03
13	1700	$1,31 \cdot 10^7$	340

Полученные кинетические параметры использовали для определения временных характеристик процесса получения SiC, путем решения системы уравнений математической модели (14) – (22).

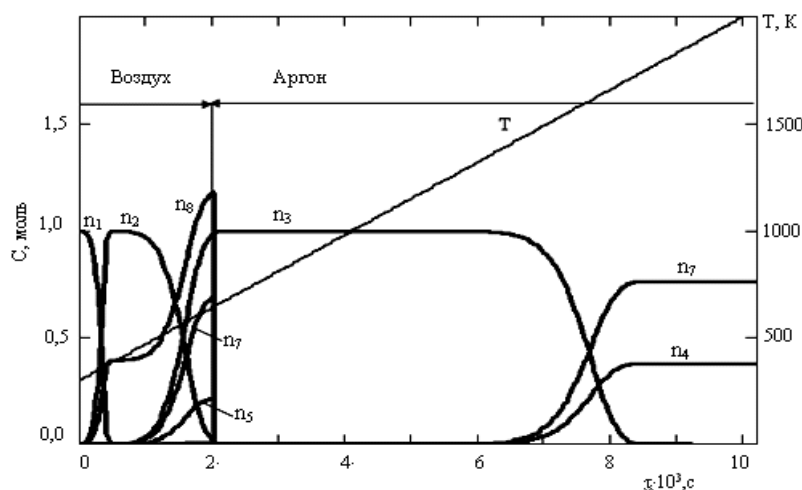


Рис. 6 – Распределение концентраций компонентов процесса термохимических преобразований образца ППРШ. Скорость нагрева образца 0,17 К/с.

Как видно из рис.6, процесс получения карбида кремния протекает в две стадии. На первой стадии, процесс проходит в среде воздуха до момента достижения необходимого мольного соотношения C/SiO_2 . При достижении данного соотношения удаляется вся газовая фаза, с целью предотвращения дальнейшего окисления углерода. После чего, вторая стадия, непосредственно синтез карбида кремния, проводится в среде аргона.

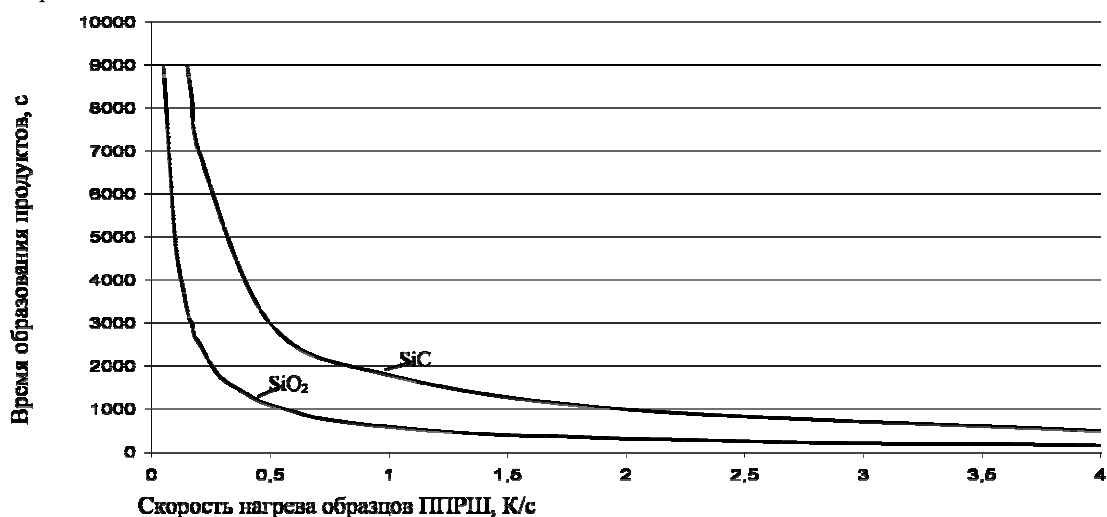


Рис. 7 – Зависимость времени образования кремнийсодержащих соединений от скорости нагрева образцов ППРШ.

Кривые 1,2, представленные на рис. 7, можно разделить на два участка. Первый участок кривых 1,2, при скоростях нагрева $0,2 \div 0,6$ К/с, соответствует диффузионной области, так как на время образования конечных продуктов влияет интенсивность подвода тепла к образцам. В этой области, время необходимое для образования конечного продукта резко уменьшается: для 1 кривой от 8000 до 1100 сек с увеличением скорости нагрева, а для 2 кривой от 8000 до 2500 сек с увеличением скорости нагрева. Второй участок кривых 1,2, соответствует скоростям нагрева более $0,6$ К/с, относится к кинетической области. В данной области увеличение скорости нагрева образцов не оказывает существенного влияния на время, необходимое для реализации заключительной стадии процесса образования диоксида и карбида кремния из ППРШ.

Таким образом, в результате проведенных термодинамических и кинетических исследований было установлено, что для получения диоксида кремния необходимо проводить термическую обработку ППРШ в среде воздуха при соотношении сырье: воздух = 1:1 и температуре 870 – 920 К. Продолжительность термической обработки ППРШ при скорости нагрева образца 0,6 К/с составляет 1000 с. Для получения карбида кремния термическую обработку ППРШ необходимо проводить в две стадии. Первую

стадию – в среде воздуха при температуре 660 К до достижения соотношения $C/SiO_2 = 3:1$. Вторую стадию – в среде аргона до температуры 1700К. Продолжительность термической обработки ППРШ при скорости нагрева образца 0,6 К/с составляет 3000 с.

Литература

1. Прянишников В.П. Химия кремнезема. – М.: Стройиздат, 1971. – 239 с.
2. Козьмина Е.П., Рис и его качество. – М.: Колос, 1976. – 352 с.
3. Пат. 88748 Україна, МПК C01B33/12. Спосіб одержання діоксиду кремнію із рисового лушпиння/ Сорока П.Г., Гриднєва Т.В. та ін.; заявник та патентовласник ДВНЗ «УДХТУ». - № а200813731; заяв. 28.11.08; опубл. 10.11.09, Бюл. №21
4. Физико-химические основы процесса получения карбида кремния из рисовой шелухи /А.А. Белая, П.И. Сорока, О.А. Тертышный // Вестник нац. техн. ун-та «ХПИ». – 2010. – № 10. – С. 78 – 85.
5. Получение ферритовых порошков в потоках высокотемпературных теплоносителей / [В.Д. Пархоменко, П.И. Сорока, Л.А. Голубков, П.В. Липатов]. – Киев: Наук. думка, 1988.-152 с.,
6. Horwitz H.H., Anal. Chem./ H.H. Horwitz, G. Metzger, 1963, v.35, №10, p.1464.
7. Jacob A., Jonson A. Yntrin sic reaction and self –diffusion kinetics for silicon carbide synthesis by rapid carbothermal // Journal American Ceramics Society. – 2002. – № 9. – P.2273-2280.

УДК 664.012.3:005.584.1

МИНИМИЗАЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАТРАТ В АППАРАТАХ БЛОЧНОГО ВЫМОРАЖИВАНИЯ

Бурдо О.Г., Мордынский В.П., Харенко Д.А.
Одесская национальная академия пищевых технологий, г. Одесса

В работе рассмотрены проблемы моделирования сопряженных процессов гидродинамики и тепло-массопереноса в аппаратах блочного вымораживания. Учитываются волновые процессы перемешивания при работе механических низкочастотных и акустических высокочастотных генераторов. Введены: число Рейнольдса пульсационное, его критическое значение и число Эйлера пульсационное. Дан алгоритм минимизации энергетических затрат в установке блочного вымораживания.

The problems of modeling the associated hydrodynamic and heat-mass carry processes in block freezing-out apparatuses. Wave processes of agitation at mechanical low-frequency acoustic high-frequency generators operation are taken into account. The pulsating Reynolds' number, its critical value and pulsating Euler's number have been introduced. The algorithm of energy consumption minimization in block freezing-out apparatus has been given.

Ключевые слова: Установки блочного вымораживания, математическое моделирование, тепло-массоперенос, механические и акустические интенсификаторы.

Низкотемпературные технологии переработки пищевого сырья отличаются высоким качеством готового продукта, позволяют в полной мере сохранить полезные компоненты сырья. Для концентрирования пищевых жидкостей стали применять аппараты блочного вымораживания, которые привлекают простотой и надежностью конструкции, энергетической эффективностью [1]. Подтверждена их перспективность при концентрировании соков, экстрактов, молочной сыворотки, виноматериалов, в технологиях производства уксуса и пищевых красителей [1]. Вместе с тем, специфика процессов в концентраторе определяют, что резервы по интенсификации массопереноса далеко не исчерпаны. При этом, наиболее простые способы интенсификации теплообмена, связанный с увеличением скорости потока, в установках блочного вымораживания крайне ограничены так как с ее ростом возрастает величина теплового потока (связанная с диссипацией энергии в нагнетателе, диссипацией при трении в потоке и с системными теплопритоками) к границе раздела фаз. Согласование этих потоков энергии является задачей системной оптимизации всей установки, включающей и криоконцентратор, и холодильную машину.

Физическая модель системы вымораживания. Физическая схема исследуемых процессов переноса представлена на (рис.1), а поля параметров – на (рис.2).