

## РОЗРОБКА СУМІЩЕНОГО ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ТЕПЛОВОЇ ЕНЕРГІЇ І СИЛІЦІЙ(IV) ОКСИДУ ІЗ ВІДХОДІВ РИСОВОГО ВИРОБНИЦТВА

Гура Д.В., аспірант, Сорока П.Г., д-р техн. наук, професор,  
Черемисінова А.О., канд. техн. наук, асистент  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
м. Дніпропетровськ

*Досліджено суміщений процес одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду із рисового лушпиння (РЛ) за допомогою термодинамічних та кінетичних досліджень. Запропоновано механізм перебігу та встановлені кінетичні константи реакції термічного перетворення РЛ в силіцій(IV) оксид. Процес досліджено на математичній моделі. Запропоновано технологічну схему суміщеного процесу одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду із РЛ. The process of co-obtaining thermal energy and silicon(IV) oxide from rice husk (RH) using thermodynamic and kinetic studies was investigated. The mechanism behavior of reactions has been proposed and reaction's kinetic constants of thermal conversion RH in silicon (IV) oxide has been established. The process was studied on a mathematical model. A technological scheme of the process of co-obtaining thermal energy and silicon(IV) oxide from rice husk (RH) was proposed*

Ключові слова: рисове лушпиння, тепла енергія, силіцій(IV) оксид, процес, математична модель, технологічна схема.

Однією з важливих та актуальних проблем України є проблема охорони навколишнього середовища від забруднення твердими відходами, яка висуває необхідність створення екологічно чистих та маловідхідних технологій, які дозволять більш повно використовувати вторинні джерела сировини.

В останні роки різко зріс інтерес до багатотонажних постійно поновлювальних відходів сільського господарства, як до альтернативного джерела палива та перспективної сировини для одержання корисних матеріалів. У більшості випадків, процес вилучення корисних речовин з вторинної сировини є більш вигідним ніж хімічний синтез [1].

Одним з таких, глобальних за масштабами виробництва, відходів сільськогосподарського виробництва є рисове лушпиння (РЛ). РЛ складається, здебільшого, із целюлози, лігніну та сполук кремнію, і являє собою досить незручний, з точки зору утилізації, побічний продукт переробки рису[2].

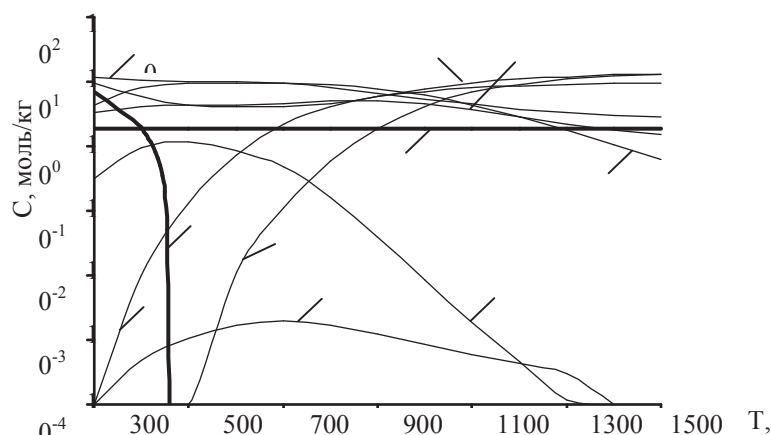
Існуючі способи утилізації РЛ [3–5] в основному спрямовані на одержання або силіцій(IV) оксиду, або теплової енергії. В літературних даних є дуже мало способів суміщеного одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду із РЛ, а ті що представлені мають багато недоліків.

Розробці схем переробки РЛ з метою вилучення теплової енергії, кремнійвмісних матеріалів та екологічної утилізації багато в чому заважає недостатність даних про термодинамічні та кінетичні закономірності процесу термічної обробки РЛ та відсутність обладнання за допомогою якого можлива ефективна переробка РЛ з урахуванням його як енергетичного так і хімічного потенціалу.

У зв'язку з цим було проведено комплекс досліджень по розрахунку рівноважних складів систем, утворених в процесі одержання силіцій(IV) оксиду з використанням РЛ як вихідної сировини. Визначено вплив масового співвідношення РЛ на рівноважні склади досліджуваних систем. Розрахунки виконували на ЕОМ із застосуванням програмного комплексу АСТРА 4.0

На рис. 1 наведено залежність рівноважного складу системи Si-C-O-H-N від температури при  $P = 0,1$  МПа та співвідношенні масових витрат РЛ до повітря  $W = 1/1$ .

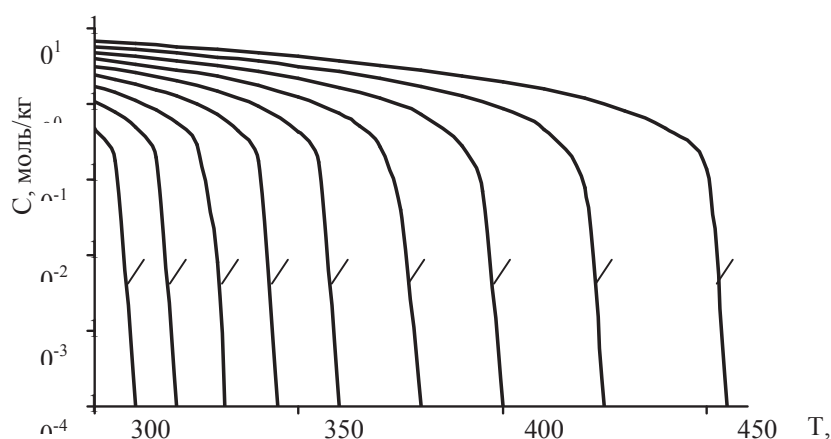
На рис. 1 показано, що в температурному інтервалі 300 – 460 К конденсована фаза представлена у вигляді  $\text{SiO}_2$  і С, а при температурах вищих за 460 К в конденсованій фазі знаходиться виключно  $\text{SiO}_2$ . У газовій фазі, в діапазоні температур 300 – 1500 К, зафіксовано зростання концентрації  $\text{H}_2$ , а також спостерігається збільшення концентрації СО за рахунок окиснення  $\text{C}$  та розкладання  $\text{CH}_4$  і  $\text{CO}_2$ . Рівноважна концентрація  $\text{N}_2$ , в температурному інтервалі 300 – 900 К зменшується за рахунок утворення  $\text{N}_2\text{C}$  та  $\text{NH}_3$ , концентрації яких зростають у вказаному інтервалі температур, а в температурному діапазоні 900 – 1500 К відбувається розкладання  $\text{N}_2\text{C}$  та  $\text{NH}_3$  внаслідок чого спостерігається зростання концентрації  $\text{N}_2$ .



1 –  $k \cdot \text{SiO}_2$ ; 2 –  $k \cdot \text{C}$ ; 3 –  $\text{NH}_3$ ; 4 –  $\text{N}_2$ ; 5 –  $\text{N}_2\text{C}$ ; 6 –  $\text{CO}$ ; 7 –  $\text{H}_2$ ; 8 –  $\text{CO}_2$ ; 9 –  $\text{CH}_4$ ; 10 –  $\text{H}_2\text{O}$

**Рис. 1 – Залежність рівноважного складу системи Si-C-O-H-N від температури в середовищі повітря при  $P = 0,1$  МПа,  $W = 1/1$**

На рис. 2 представлена залежність рівноважної концентрації вуглецю від температури при зміні співвідношень масових витрат РЛ до повітря від 1/1 до 1/1,8 та тиску в системі 0,1 МПа [6, 7].



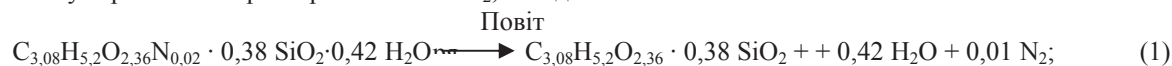
1 – 1/1; 2 – 1/1,1; 3 – 1/1,2; 4 – 1/1,3; 5 – 1/1,4; 6 – 1/1,5; 7 – 1/1,6; 8 – 1/1,7; 9 – 1/1,8

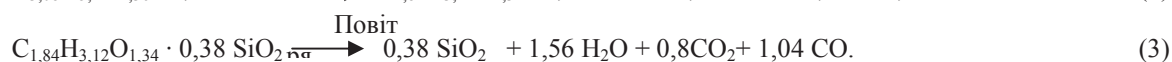
**Рис. 2 – Залежність рівноважної концентрації вуглецю в системі Si-C-O-H-N від температури при різних значеннях співвідношень масових витрат рисового лушпиння до повітря**

Як видно з рис. 2, зміна співвідношень масових витрат РЛ до повітря від 1/1 до 1/1,8, при інших рівних умовах, сприяє зменшенню температурних інтервалів існування вуглецю в конденсованому стані в бік більш низьких температур. Це явище пояснюється тим, що при збільшенні масової частки повітря, що подається в систему, концентрація кисню біля поверхні частинки РЛ збільшується, за рахунок чого процес окиснення  $k \cdot \text{C}$  протікає швидше та за менших температур. Так при зміні  $W$  від 1/1 до 1/1,8 верхня межа температурного інтервалу існування  $k \cdot \text{C}$  зменшується від 460 до 310 К і при  $W$  менше ніж 1/1,8 в досліджуваній системі, вже при 300 К відсутній вуглець в конденсованому стані.

Таким чином, за допомогою зміни співвідношення масових витрат РЛ до повітря та температури проведення процесу термообробки РЛ можна регулювати співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{C}$  у кінцевому продукті.

На підставі проведених термодинамічних, термогравіметричних, хімічних та рентгенофазових досліджень, запропоновано три хімічні реакції, які з певним ступенем точності можуть описати процес термохімічного перетворення РЛ в  $\text{SiO}_2$ , в середовищі повітря [8, 9]. Реакції, що входять до запропонованого механізму термічного перетворення РЛ в  $\text{SiO}_2$ , наведені нижче:





В результаті обробки даних, отриманих при проведенні термогравіметричного аналізу зразка РЛ, розраховані передекспоненційні множники ( $k_0$ ) та енергії активації ( $E$ ) реакцій термічного перетворення РЛ в  $SiO_2$ , що наведені в табл. 1 [10].

**Таблиця 1 – Значення енергій активації та передекспоненційних множників реакцій термічної обробки РЛ**

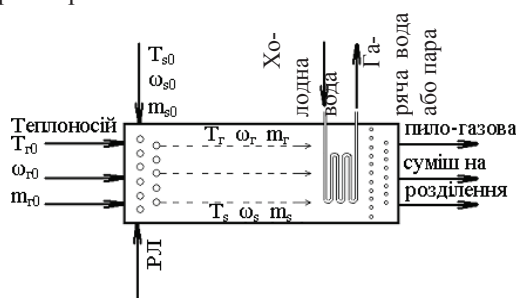
Хімічна реакція	Передекспоненційний множник, $k_0, c^{-1}$	Енергія активації, $E, Дж/моль$
1	$30 \cdot 10^3$	$50 \cdot 10^3$
2	$23.5 \cdot 10^6$	$105 \cdot 10^3$
3	$13.8 \cdot 10^5$	$117 \cdot 10^3$

В хімічних перетвореннях, відповідно до запропонованого механізму термічної обробки РЛ з одержанням  $SiO_2$ , беруть участь вісім компонентів. Відповідно, для встановлення часових характеристик процесу необхідно розв'язати систему, що складається з восьми рівнянь, три з яких диференційні, складені на основі хімічних рівнянь і п'ять алгебраїчних, які складено на основі рівнянь матеріального балансу [9].

Різноманітність факторів, які впливають на процес взаємодії теплоносія та дисперсних часток, ускладнює розробку точної математичної моделі сумішеного процесу одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду із РЛ. Однак при певній ідеалізації процесів, які протікають в реакторі, можна розробити математичну модель процесу, та дослідивши її на ЕОМ, виявити вплив окремих технологічних та конструктивних параметрів на процес.

В ході розробки математичної моделі сумішеного процесу одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду із РЛ запропоновано фізичну модель процесу, яку зображено на рис. 3.

Фізична модель представляє собою реактор циліндричної форми, що працює за принципом ідеального витіснення, в якому процес термообробки РЛ здійснюється в потоці пило-газової суміші. Згідно з прийнятою фізичною моделлю, в початковий переріз реактора подається теплоносієм з початковими температураю  $T_{r0}$ , швидкістю  $\omega_{r0}$  і масовою витратою  $m_{r0}$ . Перпендикулярно потоку теплоносія подаються частинки РЛ з початковими температураю  $T_{s0}$ , швидкістю  $\omega_{s0}$  і масовою витратою  $m_{s0}$ . Утворена пило-газова суміш рухається вздовж реактора, в якому проходять процеси тепломасообміну та хімічного перетворення. У кінці зони термічної обробки, за допомогою теплообмінника, здійснюється утилізація теплоти пило-газової суміші. Потім охолоджену пило-газову суміш розділяють на твердий цільовий продукт  $SiO_2$  та газоподібні продукти термообробки РЛ.



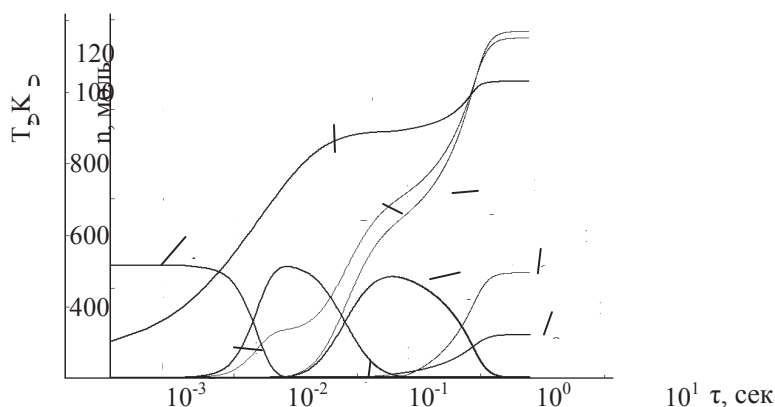
**Рис. 3 – Фізична модель процесу одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду із рисового лушпиння**

При розробці математичної моделі сумішеного процесу одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду із РЛ були прийняті наступні припущення: частинки кулеподібні, об'єм їх нехтовно малий у порівнянні з об'ємом газової фази, газ підкорюється законам ідеального газу, теплообмін між дисперсними частинками та теплоносієм проходить в адиабатичних умовах [9].

Розроблена математична модель сумішеного процесу одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду дозволяє провести теоретичний аналіз впливу технологічних параметрів на кінетику термохімічних перетворень часток РЛ в потоці теплоносія.

На рис. 4 представлено картину розподілу концентрацій компонентів реакційної системи теплоносій в часі.

РЛ –

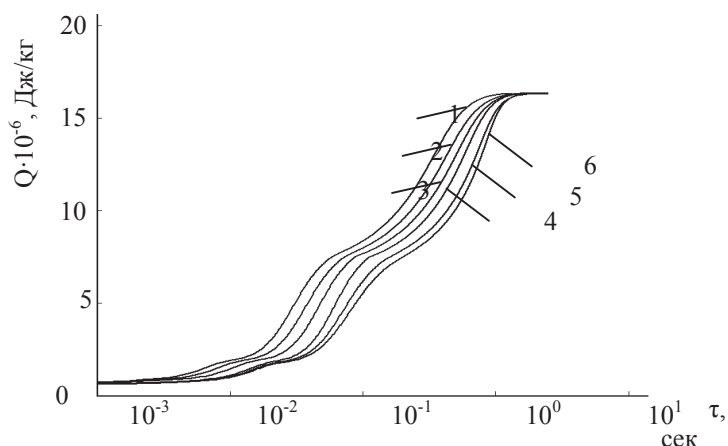


$$\delta_{s0} = 100 \text{ мкм}, W = 1/5, T_{s0} = 300 \text{ К}, \omega_{s0} = 0 \text{ м/с}, T_{c0} = 1073 \text{ К}, D_p = 1,5 \text{ м}$$

**Рис. 4 – Залежність розподілу концентрацій компонентів системи РЛ – теплоносій в часі**

З рис. 4 видно, що процес перетворення РЛ в силіцій(IV) оксид проходить в 3 стадії. На першій стадії відбувається розкладання  $n_1$  з утворенням  $n_2, n_4$  і  $n_5$ . На другій стадії проходить розкладання  $n_2$  з утворенням газоподібних  $n_5, n_7$  та твердого  $n_3$ . На третій стадії відбувається розкладання  $n_3$  з утворенням твердого цільового продукту  $n_8$  та газоподібних  $n_5, n_6$  і  $n_7$ . Час повного перетворення РЛ в  $\text{SiO}_2$  складає 2 с, а температура частинки при цьому досягає свого максимального значення 1050 К.

На рис. 5 зображено залежність кількості теплової енергії, яка виділяється в процесі термохімічних перетворень часток РЛ з утворенням  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CO}$  і  $\text{SiO}_2$  у часі при зміні співвідношень масових витрат РЛ до теплоносія від 1/5 до 1/10 при інших рівних умовах.



$$W = 1/5 (1), 1/6 (2), 1/7 (3), 1/8 (4), 1/9 (5), 1/10 (6); \delta_{s0} = 100 \text{ мкм}; T_{s0} = 300 \text{ К}; \omega_{s0} = 0 \text{ м/с}; T_{c0} = 1073 \text{ К}, D_p = 1,5 \text{ м}.$$

**Рис. 5 – Вихід теплової енергії в процесі термохімічної обробки рисового лушпиння**

При розрахунках також враховували теплоту, яку вносили в систему в початковий період потоком теплоносія. Розрахунки показали, що при зміні  $W$  від 1/5 до 1/10 кількість теплової енергії системи залишається постійною і досягає свого максимального значення, яке дорівнює 16 МДж/кг РЛ.

На підставі проведеного комплексу досліджень запропоновано технологію суміщеного процесу одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду із РЛ, що включає наступні основні стадії [11]:

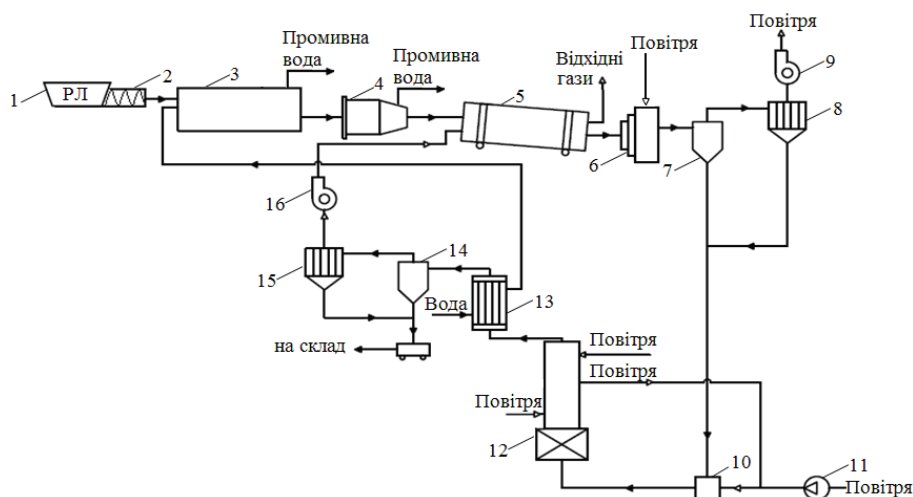
- промивання вихідного РЛ дистильованою водою та його сушіння;
- подрібнення промитого та висушеного РЛ;
- термічна обробка РЛ з одержанням теплової енергії та силіцій(IV) оксиду;
- утилізація теплової енергії, що виділилась в процесі термообробки РЛ.

Принципова технологічна схема дослідно-промислової установки для здійснення суміщеного процесу одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду представлена на рис. 6.

Відповідно до наведеної схеми, РЛ із загрузочного бункера (1) за допомогою шнекового живильника (2) подається в промивну ємність (3), в яку також подається вода з температурою 323 – 353 К та масовим співвідношенням РЛ/вода = 1/5. Промивна ємність (3) представляє собою барабан, що обертається, по осі якого проходить трубопровід на якому розташовані форсунки для розпилювання промивної води. Також ємність (3) оснащена лопастями за допомогою яких відбувається перемішування пульпи утвореної промивною водою та РЛ.

Процес промивання закінчується на вихідному ситі де РЛ відділяється від рідини і промивається чистою водою. Потім РЛ подається в центрифугу (4) де відділяється від води і далі потрапляє на стадію сушіння до обертової печі (5). В якості сушильного агента в печі (5) використовують топочні гази із рукавного фільтру (15) з температурою 413 – 433 К. Із обертової печі (5) висушене РЛ надходить до центробіжного млина ударно-відбиваючої дії (6), в якому воно подрібнюється до часток розміром 40 – 200 мкм. На виході з млина (6) частинки РЛ уловлюються циклоном (7) та рукавними фільтрами (8) із яких РЛ поступає до змішувача (10). До змішувача, за допомогою компресора (11), подається повітря у співвідношенні РЛ/повітря від 1/5 до 1/10 і утворена пило-газова суміш поступає в нижню частину реактора (12), яка представляє собою розтопочний пристрій, в якому відбувається прогрів та спалахування частинок РЛ. Із розтопочного пристрою пило-газова суміш проходить до зони горіння в нижню частину якої подається свіже повітря для регулювання температури процесу, а у верхній частині якої розташований теплообмінник для рекуператії теплової енергії, утвореної в процесі термообробки РЛ.

Після реактора (12), тепло від суміші продуктів горіння та силіцій(IV) оксиду остаточно утилізується у теплообміннику-рекуператорі (13), із якого частина нагрітої води подається на стадію промивання РЛ до промивної ємності (3). Із теплообмінника-рекуператора (13) охолоджена пило-газова суміш поступає на розділення до циклону (14) та рукавних фільтрів (15) із яких одержаний силіцій(IV) оксид поступає на склад.



1 - загрузочний бункер, 2 - шнековий живильник, 3 - промивна ємність, 4 - центрифуга, 5 - обертова піч, 6 - млин, 7, 14 - циклон, 8, 15 - рукавний фільтр, 9, 16 - ексгаустер, 10 - змішувач, 11 - компресор, 12 - реактор, 13 - теплообмінник-рекуператор

**Рис. 6 – Принципова технологічна схема процесу одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду із рисового лушпиння**

Відповідно до запропонованої технології, при термообробці РЛ з масовою витратою 1000 кг/год можна одержати 21400 кг/год води з температурою 80<sup>0</sup>С та 206,22 кг/год порошку силіцій(IV) оксиду.

#### Висновки

1. В результаті проведення термодинамічних досліджень процесу термообробки РЛ в середовищі повітря встановлено, що при зміні масового співвідношення РЛ/повітря (W) від 1/1 до 1/1,8 верхня межа температурного інтервалу існування к\*С зменшується від 460 до 310 К і при W менше ніж 1/1,8 в досліджуваній системі, вже при 300 К відсутній вуглець в конденсованому стані.

2. Встановлено, що за допомогою зміни співвідношення масових витрат РЛ до повітря та температури проведення процесу термообробки РЛ можна регулювати співвідношення SiO<sub>2</sub>/C у кінцевому продукті.

3. На основі аналізу даних, отриманих при проведенні диференційно-термічного аналізу процесу термообробки РЛ, розраховані передекспоненційні множники та енергії активації реакцій термічного перетворення РЛ в силіцій(IV) оксид.

4. Запропоновано механізм перебігу реакцій термічного перетворення РЛ в силіцій(IV) оксид на підставі якого складені рівняння хімічної кінетики процесу, що досліджується.

5. Досліджено, що процес перетворення РЛ в силіцій(IV) оксид при початкових умовах:  $\delta_{s0} = 100$  мкм,  $W = 1/5$ ,  $T_{s0} = 300$  К,  $\omega_{s0} = 0$  м/с,  $T_{r0} = 1073$  К,  $D_p = 1,5$  м відбувається за 2 с.

6. Встановлено, що при зміні  $W$  від  $1/5$  до  $1/10$  кількість теплової енергії системи залишається постійною і досягає свого максимального значення  $16$  МДж/кг РЛ.

7. На підставі проведених досліджень розроблено технологічну схему суміщеного процесу одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду із РЛ, відповідно до якої при термообробці РЛ з масовою витратою  $1000$  кг/год можна рекуперувати  $21400$  кг/год води з температурою  $80^\circ\text{C}$  та одержати  $206,22$  кг/год порошку силіцій(IV) оксиду.

### Література

1. Курило В. Л. Використання побічної продукції рисівництва як біоенергетичного ресурсу / В. Л. Курило, І. В. Гордієнко // Цукрові буряки. – 2011. – №5. – С. 8 – 9.
2. Сорока П. И. Определение технологических параметров процесса получения карбида кремния из рисовой шелухи на основании термодинамических расчетов / П. И. Сорока, А. В. Попов // Вопр. химии и хим. техн. – 2003. – №2. – С.149–152.
3. Пат. 2436730 Российская федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 33/12. Способ переработки рисовой шелухи / Виноградов В. В., Виноградова Е. П.; заявитель и патентообладатель Виноградов В. В. – № 2010122078/05; заявл. 31.05.10; опубл. 20.12.11; Бюл. № 35.
4. Пат. 2061656 Российская федерация, МПК<sup>6</sup> С 01 В 33/12. Способ получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи / Земнухова Л. А., Сергиенко В. И., Каган В. С., Федорищева Г. А.; заявитель и патентообладатель Институт химии Дальневосточного отделения РАН. – № 94031518/26; заявл. 29.08.94; опубл. 10.06.96; Бюл. № 12
5. Патент 2291105 России, МПК С 01 В 33/12, F 23 С 9/00. Способ получения диоксида кремния и тепловой энергии из кремнийсодержащих растительных отходов и установка для сжигания мелкодисперсных материалов/ Скрыбин А.А., Сидоров А.М., Пузырев Е.М., Щуренко В.П. - №2005127829/15; заявл. 06.09.05., опубл. 10.01.07. Бюл.№1
6. Гура Д. В. Определение технологических параметров процесса получения кремний-углеродных композиций из отходов рисового производства методами термодинамических и кинетических исследований // Д. В. Гура, П. И. Сорока // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. – Вип. 3(42). – С. 310 – 314.
7. Гура Д. В. Совместное получение диоксида кремния и тепловой энергии из отходов рисового производства // Д. В. Гура, П. И. Сорока // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції "Технологія 2012". – 6 - 7 квітня – Ч.1. – м. Северодонецьк. – 2012 р.
8. Попов А. В. Дослідження процесу обробки рисової лузги в середовищі повітря / А. В. Попов, П. И. Сорока // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 4. – С. 152–154
9. Hura D. Integrated process of obtaining heat and silicon (IV) oxide from siliceous plant materials // D. V. Hura, P. I. Soroka, A. A. Cheremysynova // Chemical and Materials Engineering. – 2014. – V. 2, № 3. – P. 72–78.
10. Horwitz N.N. A new analysis of the thermogravimetric traxis / N.N. Horwitz, G. Metger // Ibid. – 1943. – 35, N10. – P. 1465 – 1468.
11. Пат. 103804 UA, МПК (2013.01) С01В 33/12 F23С 9/00. Спосіб одержання діоксиду кремнію та теплової енергії із кремнійвмісної сировини / Сорока П.Г., Гура Д.В., Тертишний О.О. – № а201115084, Заявл. 19.12.2011, Опубл. 25.11.2013, Бюл. № 22