

УДК 661.86:661.66]:664.782.8

Д.В. Гура, магістр,  
П.И. Сорока, д-р. техн. наук, проф.,  
Укр. гос. хим.-технол. ун-т, г. Днепропетровск

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ОТХОДОВ РИСОВОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

*Д.В. Гура, П.Г. Сорока.* **Визначення технологічних параметрів процесу одержання кремній-вуглецевих композицій із відходів рисового виробництва методами термодинамічних і кінетичних досліджень.** Проведено термодинамічні та кінетичні дослідження процесу термічної обробки рисового лушпиння з одержанням кремній-вуглецевих композицій і теплової енергії. Визначено вплив основних технологічних параметрів на процес, що досліджується.

*Ключові слова:* рисове лушпиння, кремній-вуглецеві композиції, тепла енергія, математична модель.

*Д.В. Гура, П.Г. Сорока.* **Определение технологических параметров процесса получения кремний-углеродных композиций из отходов рисового производства методами термодинамических и кинетических исследований.** Проведены термодинамические и кинетические исследования процесса термической обработки рисовой шелухи с получением кремний-углеродных композиций и тепловой энергии. Определено влияние основных технологических параметров на исследуемый процесс.

*Ключевые слова:* рисовая шелуха, кремний-углеродные композиции, тепловая энергия, математическая модель.

*D.V. Hura, P.I. Soroka.* **Determination of process parameters for producing silicon-carbon formulations from rice production waste by the thermodynamic and kinetic research methods.** The thermodynamic and kinetic studies of rice husk thermal processing yielding a silicon-carbon compositions and heat have been carried out. The influence of the main process parameters on the investigated process is determined.

*Keywords:* rice husk, silicon-carbon formulations, thermal/heat energy, mathematical model.

Ежегодно в мире в виде отходов рисового производства образуется порядка ста миллионов тонн рисовой шелухи (РШ), которая является дешевым, возобновляемым с постоянным химическим составом для конкретного региона сырьем для получения различных кремнийсодержащих соединений. Рассматривая РШ как органическое топливо, можно говорить о получении дополнительной энергии за счет тепловых эффектов реакций, сопровождающих процесс получения кремний-углеродных композиций из РШ [1].

Одним из перспективных направлений применения продуктов термохимического превращения РШ является использование их в качестве наполнителей эластомерных композиций.

Целью данной работы является установление влияния основных технологических параметров на процесс получения кремний-углеродных композиций из РШ в ходе ее термообработки.

В качестве исходного сырья использовалась РШ следующего химического состава, %мас.: SiO<sub>2</sub> — 22,24; С — 35,77; О — 36,62; Н — 5,05; N — 0,32 [2]. Перед использованием РШ предварительно подготавливали путем промывания ее дистиллированной водой при температуре 80...90 °С, высушивания и дальнейшего ее измельчения, которое производили в мельнице ударно-отражательного действия [3].

Для расчета равновесных составов систем, образующихся в процессе термообработки предварительно подготовленной рисовой шелухи (ППРШ), и определения влияния массового соотношения ППРШ/воздух  $W$  на равновесные составы исследуемых систем проведены термодинамические исследования.

Расчеты выполнены на ЭВМ с использованием стандартного программного комплекса ASTRA 4.0, который позволяет рассчитать равновесные составы на основе определения максимума энтропии системы [4].

При расчетах конденсированные вещества рассматривались в виде отдельных фаз, а газовая фаза — как смесь идеальных газов. В конденсированном состоянии учитывали: C и SiO<sub>2</sub>. В газовой фазе: CO; CO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O; CH<sub>4</sub>; N<sub>2</sub>; N<sub>2</sub>C; NH<sub>3</sub>. Концентрации веществ выражались в молях на килограмм исследуемой смеси.

На рис. 1. представлена зависимость распределения концентраций компонентов системы Si–C–O–H–N от температуры при  $W = 1/0,5$  и  $P = 0,1$  МПа. Откуда видно, что в температурном интервале 300...890 К конденсированная фаза представлена в виде SiO<sub>2</sub> и C, а при температурах выше 890 К в конденсированном состоянии находится только SiO<sub>2</sub>. В газовой фазе, в диапазоне температур 300...1200 К зафиксирован рост концентрации H<sub>2</sub> и на протяжении всего исследуемого интервала температур наблюдается рост концентрации CO за счет окисления  $k^*C$  и разложения CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>. Изменение давления от 0,01 до 1 МПа не влияет на равновесный состав рассматриваемой системы.

Поскольку в интервале температур 300...1300 К концентрация  $k^*SiO_2$  в смеси остается постоянной, то для получения кремний-углеродных композиций с различным соотношением SiO<sub>2</sub>/C было рассмотрено влияние массового соотношения ППРШ/воздух на равновесную концентрацию  $k^*C$  (рис. 2).

При изменении массового соотношения ППРШ/воздух от 1/1 до 1/1,8 температура существования углерода в конденсированной форме уменьшается от 460 до 310 К, а также уменьшается и максимальная концентрация углерода в системе (рис. 2). Таким образом, изменяя массовое соотношение ППРШ/воздух, можно достичь необходимого соотношения SiO<sub>2</sub>/C в получаемом продукте.

Термодинамические расчеты позволили определить химический состав системы ППРШ-воздух в равновесном состоянии. Однако термодинамика не определяет время, необходимое для достижения равновесия, а также не дает информации о поведении и составе системы в процессе ее приближения к равновесию. Ответы на эти вопросы может дать химическая кинетика.

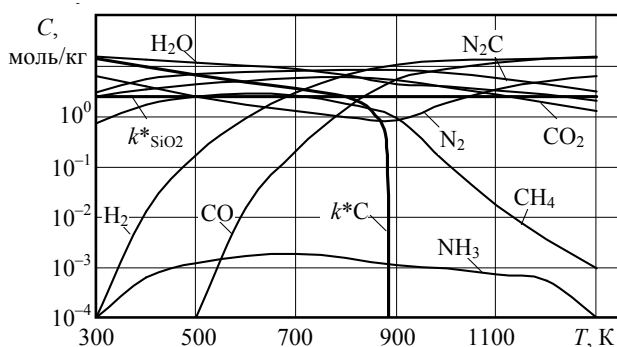


Рис. 1. Зависимость равновесного состава системы Si–C–O–H–N от температуры при  $W = 1/0,5$  и  $P = 0,1$  МПа

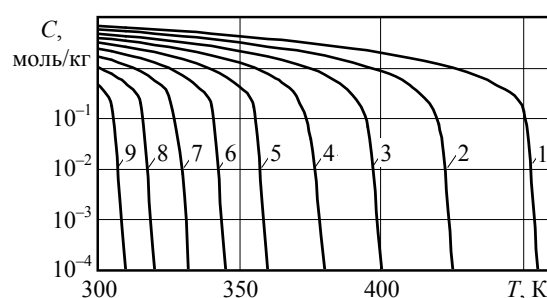
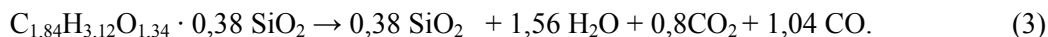
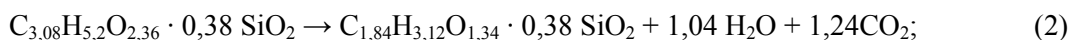


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации  $k^*C$  в системе Si–C–O–H–N от температуры и  $W = 1/1$  (1);  $1/1,1$  (2);  $1/1,2$  (3);  $1/1,3$  (4);  $1/1,4$  (5);  $1/1,5$  (6);  $1/1,6$  (7);  $1/1,7$  (8);  $1/1,8$  (9), при  $P=0,1$  МПа

По результатам анализа данных, полученных при проведении термогравиметрического, химического и фазового анализов образцов ППРШ, предложен механизм протекания реакций термической обработки ППРШ в среде воздуха [5]:



По результатам дифференциально-термического анализа были рассчитаны энергии активации и предэкспоненциальные множители реакций (1)...(3) (см. таблицу).

*Значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей реакций термической обработки ППРШ*

Химическая реакция	Предэкспоненциальный множитель, $c^{-1}$	Энергия активации реакции, Дж/моль
1	$1,66 \cdot 10^3$	$39 \cdot 10^3$
2	$36,70 \cdot 10^6$	$102,97 \cdot 10^3$
3	$1,79 \cdot 10^1$	$56 \cdot 10^3$

Для определения технологических параметров процесса термической обработки ППРШ с получением кремний-углеродных композиций разработана математическая модель процесса, включающая уравнения химической кинетики, газовой динамики и уравнения тепло- и массообмена [6].

В качестве начальных параметров задавались:  $W$  — отношение массового расхода ППРШ к массовому расходу воздуха, подаваемых в начальное сечение реактора;  $T_{s0}$  и  $T_{r0}$  — начальная температура ППРШ и воздуха;  $w_{s0}$  и  $w_{r0}$  — начальная скорость ППРШ и воздуха, соответственно;  $\delta_{s0}$  — начальный диаметр частицы ППРШ,  $D_p$  — диаметр реактора.

В результате решения системы уравнений, входящих в математическую модель, получены кривые изменения количества углерода во времени (рис. 3)

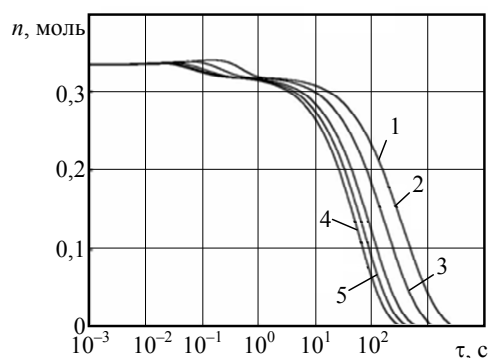
Видно, что в процессе термообработки ППРШ при изменении  $W$  от 1/2 до 1/10 скорость выгорания углерода увеличивается. Так, время полного выгорания углерода из состава ППРШ при  $W = 1/2$  составит  $4,5 \cdot 10^3$  с, а при  $W = 1/10$  —  $0,54 \cdot 10^3$  с.

Изменяя время термической обработки ППРШ при установленном расходе воздуха, можно получить кремний-углеродные композиции с различным соотношением  $SiO_2/C$ .

Графические зависимости начальной температуры воздуха и массового соотношения ППРШ/воздух на количество тепловой энергии системы в процессе термической обработки ППРШ представлены на рис. 4.

При увеличении начальной температуры воздуха, подаваемого в реактор, от 873 до 1273 К количество тепловой энергии системы увеличивается с 17 до 21 МДж/кг ППРШ, а время достижения максимального количества тепловой энергии системы сокращается с 1900 до 240 с, за счет увеличения скорости процесса превращения ППРШ в целевой продукт (рис. 4, а).

При изменении массового соотношения ППРШ/воздух с 1/2 до 1/10 количество тепловой энергии, выделяемой в процессе термообработки ППРШ, увеличивается с 18 до 27 МДж/кг ППРШ (рис. 4, б).



*Рис. 3. Изменение количества углерода во времени при  $W = 1/2$  (1);  $1/3$  (2);  $1/5$  (3);  $1/7$  (4);  $1/10$  (5), и  $\delta_{s0} = 50$  мкм;  $T_{s0} = 300$  К;  $w_{s0} = 0$  м/с;  $D_p = 0,4$  м;  $T_{r0} = 1073$  К*

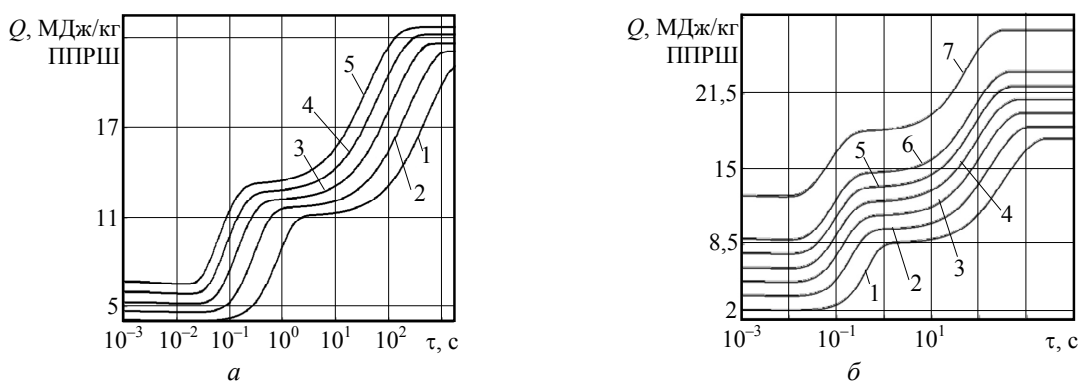


Рис. 4. Изменение количества тепловой энергии в процессе термообработки ППРШ во времени при

$$\delta_{s0} = 50 \text{ мкм}; T_{s0} = 300 \text{ К}; w_{s0} = 0 \text{ м/с}; D_p = 0,4 \text{ м:}$$

$$a - W = 1/5, T_{c0} = 873 \text{ К (1)}; 973 \text{ К (2)}; 1073 \text{ К (3)}; 1173 \text{ К (4)}; 1273 \text{ К (5)};$$

$$b - T_{c0} = 1073 \text{ К}, W = 1/2 \text{ (1)}; 1/3 \text{ (2)}; 1/4 \text{ (3)}; 1/5 \text{ (4)}; 1/6 \text{ (5)}; 1/7 \text{ (6)}; 1/10 \text{ (7)}$$

#### Выводы.

В результате проведения термодинамических исследований процесса получения кремний-углеродных композиций из ППРШ установлено, что при изменении массового соотношения ППРШ/воздух с 1/0,5 до 1/1,8 температурная область существования углерода в конденсированной форме изменяется с 890 до 310 К.

Определено, что в процессе термообработки ППРШ при изменении  $W$  с 1/2 до 1/10 время полного выгорания углерода составляет  $4,5 \cdot 10^3$  и  $0,54 \cdot 10^3$  с, соответственно.

Установлено, что при увеличении значения начальной температуры воздуха с 873 до 1273 К количество тепловой энергии системы увеличивается с 17 до 21 МДж/кг ППРШ.

Определено, что при изменении массового соотношения ППРШ/воздух с 1/2 до 1/10, при начальной температуре воздуха 1073 К, количество тепловой энергии системы изменяется с 18 до 27 МДж/кг ППРШ.

#### Литература

1. Энергетическая эффективность процессов получения кремнийсодержащих материалов из рисовой шелухи / А.А. Белая, Т.В. Гриднева, О.А. Тертышный, П.И. Сорока // Наук. пр. Одес. нац. акад. харч. технологій. — 2009. — Т. 2. № 35. — С. 200 — 203.
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. технологии. — 2003. — № 2. — С. 149 — 152.
3. Пат. 96082 Україна. Відцентровий млин ударної дії / П.Г. Сорока, С.О. Опарін // Бюл. — 2011. — № 18.
4. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, В.Т. Трусов и др. — М.: Наука, 1982. — 261 с.
5. Исследование кинетики процессов получения кремнийсодержащих соединений из рисовой шелухи / Гриднева Т.В., Белая А.А., Сорока П.И. и др. // Наук. пр. Одес. нац. акад. харч. технологій. — 2010. — Т. 2, № 37. — С. 4 — 8
6. Гура, Д.В. Моделирование процесса получения аморфного диоксида кремния и тепловой энергии из отходов рисового производства / Д.В. Гура, П.И. Сорока // Наук. пр. Одес. нац. акад. харч. технологій. — 2011. — Т. 2, № 39. — С. 215 — 219.

#### References

1. Energeticheskaia effektivnost' protsessov polucheniya kremniysoderzhashchikh materialov iz risovoy shelukhi [Energy efficiency of the processes of obtaining siliceous materials from rice husk] /

- 
- A.A. Belaya, T.V. Gridneva, O.A. Tertyshnyy, P.I. Soroka // Sci. papers ONAFT. — 2009. — Vol. 2. — # 35. — pp. 200 — 203.
2. Soroka, P.I. Opredelenie tekhnologicheskikh parametrov protsessa polucheniya karbida kremniya iz risovoy shelukhi. [Determination of process parameters of silicon carbide obtaining from rice husk] / P.I. Soroka, A.V. Popov // Questions of chem. and chem. tech. — 2003. — # 2. — pp. 149 — 152.
3. Pat. 96082 UA, MPK B02C 13/14. Vidtsentrovyy mlyn udarnoi dii [Centrifugal impact mill] / Soroka P.I., Oparin S.A – № a201006351, Stated. 25.05.2010, Published. 26.09.2011, Bulletin. № 18.
4. Sinyarev G.B. Primenenie EVM dlya termodinamicheskikh raschetov metallurgicheskikh protsessov [Use of computers for thermodynamic calculations of metallurgical processes] / N.A. Vatolin, V.T. Trusov and others. — Moscow, 1982. — 261p.
5. Issledovanie kinetiki protsessov polucheniya kremniysoderzhashchikh soedineniy iz risovoy shelukhi [Kinetics research of processes of obtaining siliceous compounds from rice husk] / Gridneva T.V., Belaya A.A., Soroka P.I., Tertyshnyy O.A., Volkova S.A. // Sci. papers ONAFT. — 2010. — Vol.2. #37. — pp. 4 — 8.
6. Gura, D.V. Modelirovanie protsessa polucheniya amorfnoho dioksida kremniya i teplovoy energii iz otkhodov risovogo proizvodstva [Modeling the process of obtaining amorphous silicon dioxide and thermal energy from rice waste production] / D.V. Gura, P.I. Soroka // Sci. papers ONAFT. — 2011. — Vol.2. #39. — pp. 215 — 219.

Рецензент д-р хим. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Эрайзер Л.Н.

Поступила в редакцию 8 октября 2013 г.