

Д.В. ГУРА, студент, *П.И. СОРОКА*, докт. техн. наук,
В.К. СТЕБА, канд. техн. наук, ГВУЗ "УГХТУ", г. Днепропетровск

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

У роботі проведені порівняльні термодинамічні розрахунки отримання метасилікату натрію з різного виду сировини. Розглянуті залежності рівноважного виходу метасилікату натрію від температури в системах $\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$ (I), $\text{SiO}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ (II), та РШ – $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ (III). Встановлено, що у системах (I) і (II) утворення метасилікату натрію протікає з високою селективністю в області температур 500 – 600 К. У системі (III) оптимальна область температур для отримання метасилікату натрію знаходиться в інтервалі температур 550 – 700 К. Зміна тиску від 0,01 до 1,0 МПа суттєво не впливає на рівноважний вихід метасилікату натрію у розглянутих системах.

The comparative thermodynamics calculations of receipt of sodium metasilicate are in-process conducted from the different type of raw material. Considered dependences of equilibrium output of sodium metasilicate on a temperature in the systems $\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$ (I), $\text{SiO}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ (II), and РШ – $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ (III). It is set that in the systems (I) and (II) formations of sodium metasilicate flow with high selectivity in the area of temperatures 500 – 600 K. In the system (III) an optimum area of temperatures for the receipt of sodium metasilicate is in the interval of temperatures 550 – 700 K. Change of pressure from 0,01 to 1,0 MPa substantially does not influence on the equilibrium output of sodium metasilicate in the considered systems.

Метасиликат натрия используют в производстве технических и бытовых моющих, чистящих и отбеливающих средств, в текстильной и нефтедобывающей промышленности, в металлургии и машиностроении, для очистки бытовых и производственных стоков.

В промышленности метасиликат натрия получают в виде безводной соли, пяти- и девятиводных кристаллогидратов несколькими способами:

- растворением аморфного кремнезема в растворе каустической соды при атмосферном давлении и температуре 20 – 100 °С [1];
- путем сплавления кристаллического кремнезема с карбонатом натрия при температуре 900 – 1100 °С [1, 2];
- кристаллизацией из натрий-кремнеземистых растворов при атмосферном давлении и температуре 40 – 60 °С [3].

В Украине, отсутствует промышленное производство метасиликата натрия.

Промышленные предприятия импортируют метасиликат натрия из Рос-

сии, Китая и других стран.

Учитывая высокую стоимость аморфного кремнезема и большие энергозатраты на реализацию технологических процессов получения метасиликата натрия на основе кристаллического SiO_2 , большой практический интерес представляет разработка технологии производства метасиликата натрия из рисовой шелухи (РШ) – крупнотоннажного отхода рисового производства. РШ содержит в своем составе лигнин, целлюлозу, и минеральную часть.

Методом элементного анализа установлено, что РШ содержит, мас. %: SiO_2 – 22,24, С – 35,77, О – 36,59, Н – 5,05, N – 0,32 и может после специальной подготовки использоваться в качестве дешевого возобновляемого источника сырья для производства метасиликата натрия [4].

Разработка малоотходной технологии переработки минеральной части РШ в метасиликат натрия, а органической части – в жидкие и газообразные углеводородные продукты с широким диапазоном температур кипения является актуальной задачей, как с экономической, так и с экологической точки зрения.

В настоящей работе представлены сравнительные результаты термодинамических исследований получения метасиликата натрия из различного вида исходного сырья.

Расчеты выполнялись на ЭВМ методом минимизации полного приведенного изобарно-изотермического потенциала с использованием стандартного программного комплекса ASTRA 4.0, который позволяет рассчитывать равновесные составы на основе нахождения максимума энтропии системы [5].

При проведении расчетов конденсированные фазы рассматривались в виде чистых веществ, а газовая фаза представлялась в виде смеси идеальных газов. Перечень компонентов, учитываемых при расчете, приведен в таблице.

Таблица

Компоненты, учитываемые при расчете

Система	Состав фазы	
	газовой	конденсированной, k*
$\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$	$\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{NO}, \text{NO}_2$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5, \text{NaNO}_3$
$\text{SiO}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{NaNO}_3, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5, \text{NaNO}_3$
РШ – NaOH – H ₂ O	$\text{N}_2, \text{N}_2\text{C}, \text{HCN}, \text{NH}_3, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5, \text{SiO}_2, \text{NaNO}_3, \text{C}$

Термодинамический анализ системы SiO_2 . Результаты расчета системы $\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$ в среде воздуха, представлены на рис. 1. Исходный состав системы в мас. %: $\text{SiO}_2 - 42,89$, $\text{NaOH} - 57,11$.

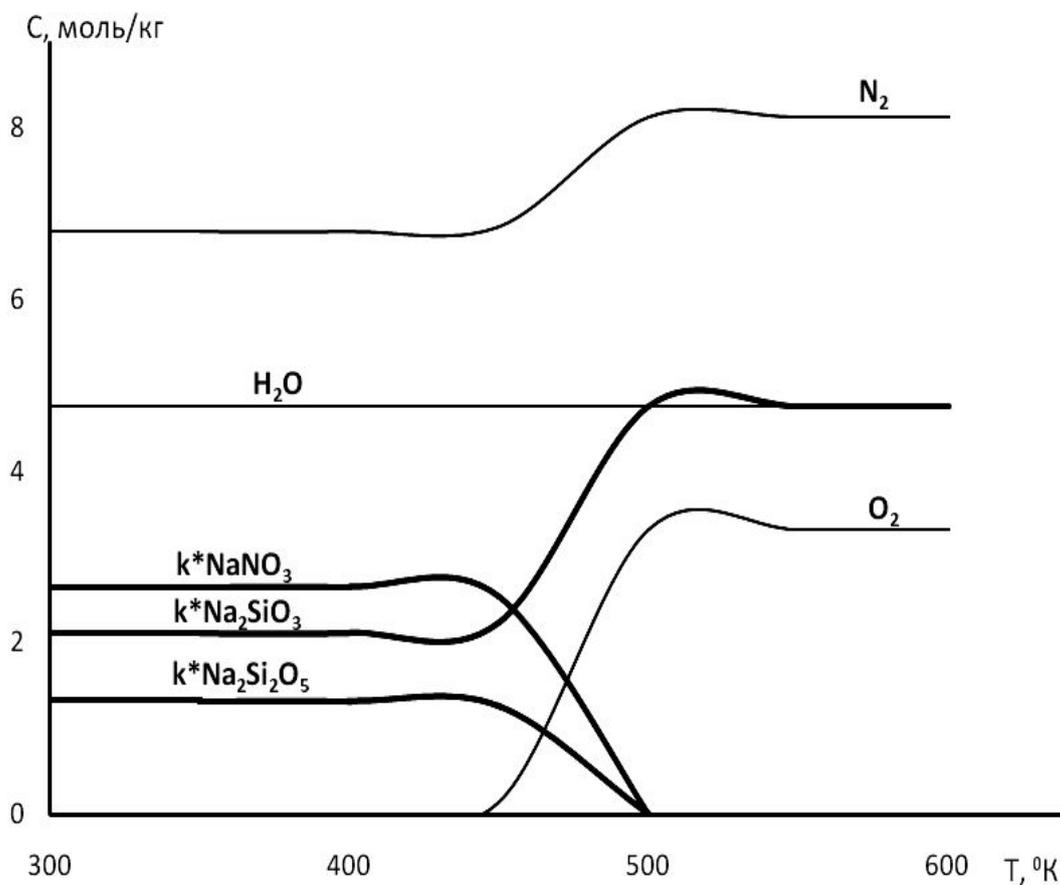


Рис. 1. Зависимость равновесного состава системы $\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$ от температуры в среде воздуха

В качестве равновесных конденсированных фаз в температурном интервале 300 – 600 К зарегистрированы нитрат, метасиликат и бисиликат натрия.

Как видно из рис. 1, при $T < 450$ К равновесный состав системы не меняется, а при температуре более 500 К образование метасиликата натрия протекает с высокой селективностью. Причем $k^*\text{Na}_2\text{SiO}_3$ является единственной конденсированной фазой.

В интервале температур 450 – 500 К наблюдается рост концентраций O_2 и N_2 , а содержание H_2O остается неизменным.

Изменение давления от 0,01 до 1,0 МПа не оказывает существенного влияния на равновесный состав системы.

$\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ в среде воздуха, представлен на рис. 2. Исходный состав системы в мас. %: $\text{SiO}_2 - 28,59$, $\text{NaOH} - 38,07$, $\text{H}_2\text{O} - 33,34$.

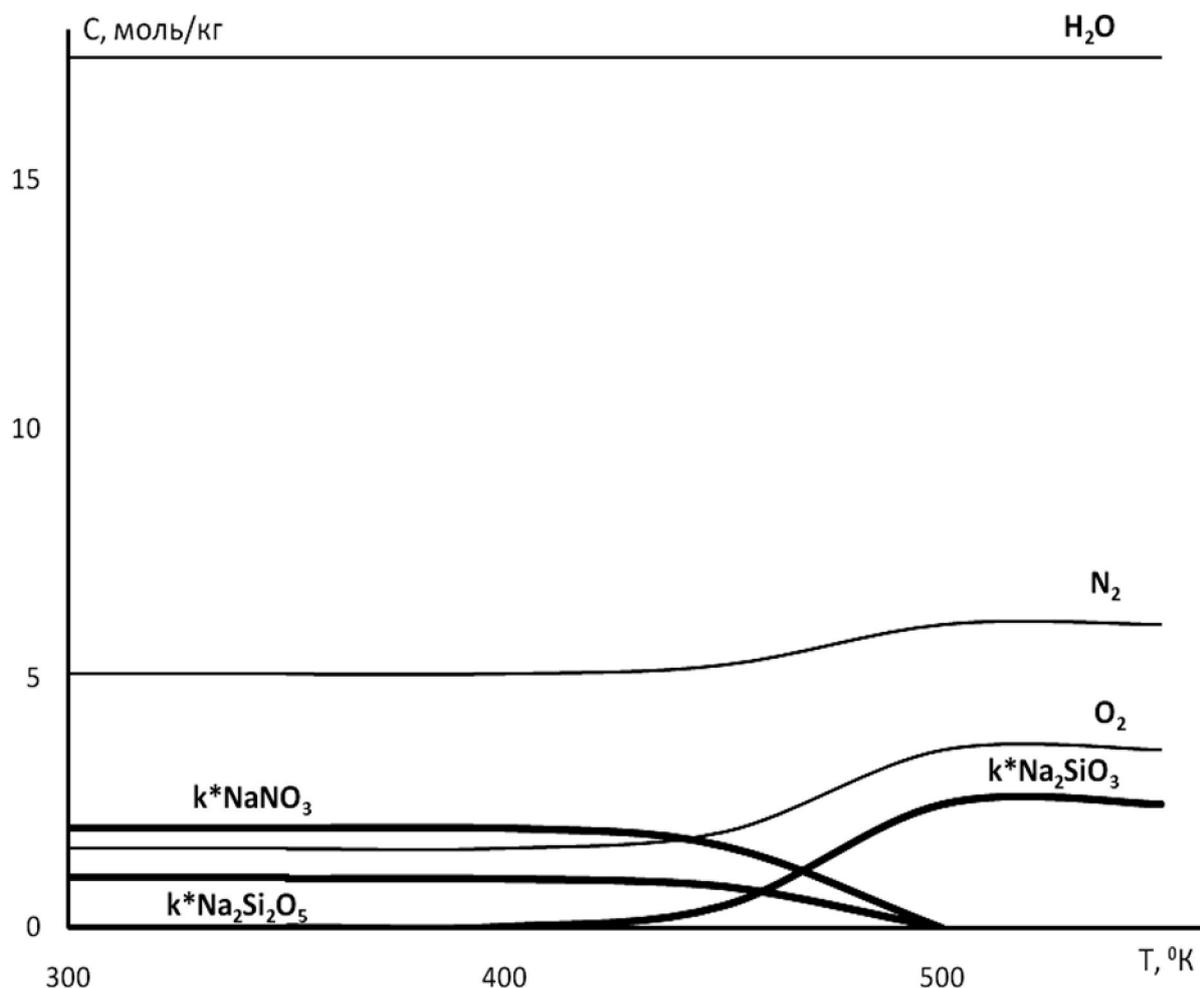


Рис. 2. Зависимость равновесного состава системы $SiO_2 - NaOH - H_2O$ от температуры в среде воздуха

Как видно и рис. 2, равновесный выход метасиликата натрия в области температур 300 – 450 К близок к нулю. При этом, равновесный выход побочных продуктов – $k*Na_2Si_2O_5$ и $k*NaNO_3$ остается неизменным до температуры 450 К.

В области температур 450 – 500 К равновесный выход побочных продуктов снижается и близок к нулю при температуре 500 К. В то время как выход целевого продукта – $k*Na_2SiO_3$ в области 450 – 500 К увеличивается и при $T = 500 - 600$ К $k*Na_2SiO_3$ является единственной конденсированной фазой в рассмотренной системе.

В интервале температур 450 – 500 К наблюдается увеличение содержания в системе O_2 и N_2 .

Изменение давления от 0,01 до 1,0 МПа также не оказывает существенного влияния на равновесный состав системы.

Зависимость равновесного состава системы РШ – NaOH – H₂O в среде воздуха от температуры приведена на рис. 3. Исходный состав системы в мас. %: РШ – 55,66, NaOH – 16,50, H₂O – 27,84.

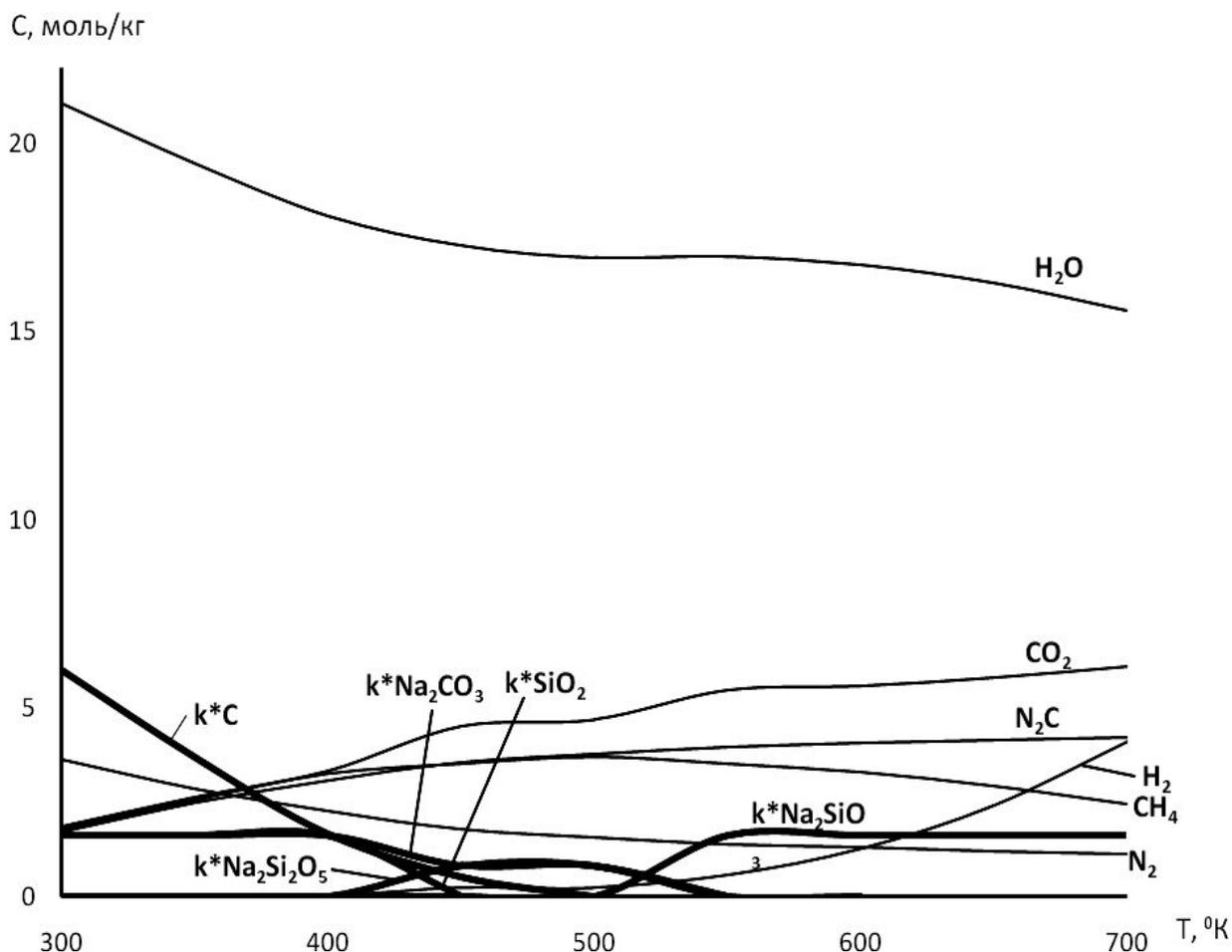


Рис. 3. Зависимость равновесного состава системы РШ – NaOH – H₂O от температуры в среде воздуха

В области температур 300 – 400 К равновесный состав $k^*\text{SiO}_2$ в составе РШ остается неизменным, т.е. $k^*\text{SiO}_2$ не участвует в химических превращениях.

Равновесный выход $k^*\text{Na}_2\text{SiO}_3$ растет, достигая максимума, в температурном интервале 500 – 550 К и в интервале температур 550 – 700 К остается неизменным.

Во всем диапазоне температур равновесная концентрация H₂O уменьшается, а содержание CO₂ в системе растет.

Изменение давления от 0,01 – 1,0 МПа не оказывает существенного влияния на равновесный состав системы.

Таким образом, в результате термодинамических расчетов процессов получения метасиликата натрия из различного вида исходного сырья показано:

1) в системе $\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$, равновесный выход метасиликата натрия достигает максимума при температуре 500 К. При этом, процесс получения $k^*\text{Na}_2\text{SiO}_3$ протекает с высокой селективностью в области температур 500 – 600 К;

2) в системе $\text{SiO}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ также как и в системе $\text{SiO}_2 - \text{NaOH}$ равновесный выход $k^*\text{Na}_2\text{SiO}_3$ достигает максимума в температурном интервале 500 – 600 К;

3) термодинамические расчеты системы РШ – $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ показали, что оптимальная область температур для получения метасиликата натрия находится в диапазоне 500 – 700 К. При этом давление практически не влияет на равновесный выход продукта.

Список литературы: 1. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты / В.Д. Глуховский // Щелочные силикаты. – 1959. – 127 с. 2. Пат. 586123, С 01 В 33/32. Способ получения гранулированного метасиликата натрия / Б.А. Шихов., А.Ф. Долкерт и др. – № 2381398/2326; заявл.01.07.76; опубл. 30.12.77, Бюл. № 48. 3. Пат. 2213694 Российская федерация, МПК⁷ С 01 В 33/32. Способ получения пятиводного метасиликата натрия / Ю.А. Анфалов, Ю.В. Ковырзин и др. – № 2002106395/12; заявл. 11.03.02; опубл. 10.10.03. 4. Сорока П.И. Получение соединений кремния из отходов рисового производства / [П.И. Сорока, О.А. Тертыйшинский, Е.С. Смирнова и др.] // Наукові праці Одеської нац. академії харчових технологій. – 2006. – Т. 2, № 28. – С. 4 – 10. 5. Синярев Г.Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / [Г.Б. Синярев, Н.А. Ватоллин, В.Т. Трусов и др.]. – М.: Наука, 1982. – 216 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10