

УДК 66.047.75

*В.М. Атаманюк, В.В. Кочубей, Д.П. Кіндзера, Н.Я. Цюра***ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЗАЛІЗО(II) СУЛЬФАТ ГЕПТАГІДРАТУ ФІЛЬТРАЦІЙНИМ МЕТОДОМ****Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна**

Запропоновано фільтраційний спосіб дегідратації залізо(II) сульфат гептагідрату для залучення утворених сполук у виробничий процес одержання залізоокисних пігментів. Методом комплексного термічного аналізу виявлено вплив швидкості нагрівання на температурні межі та на інтенсивність протікання процесу дегідратації. За результатами диференційного термічного аналізу обрано температуру теплового агента  $335 \pm 0,5$  К, яка є нижчою за температуру плавлення зразка. Встановлено вплив збільшення швидкості теплового агента на кінетику дегідратації залізо(II) сульфат гептагідрату фільтраційним методом та на інтенсивність процесу теплообміну. Значення коефіцієнтів тепловіддачі розраховані на основі даних експерименту в тонкому шарі та з розрахункової залежності. Розраховані коефіцієнти узагальнені за допомогою безрозмірної залежності в межах діапазону чисел Рейнольдса від 20 до 100. Запропоноване рівняння для прогнозування витрат теплової енергії на етапі проектування обладнання для здійснення дегідратації.

**Ключові слова:** залізо(II) сульфат гептагідрат, процес дегідратації, тепловий агент, стаціонарний шар, кристалізаційна вода, термічний аналіз, експеримент у тонкому шарі, коефіцієнт тепловіддачі.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2022-144-5-24-32**Вступ**

Світове виробництво титан(IV) оксиду становить приблизно 6 млн т на рік [1,2]. Даний продукт має широке застосування для виробництва лакофарбових матеріалів, виготовлення пластичних мас і матеріалів на їх основі, каучуку, гуми та лінолеумів, паперу, картону, шпалер, він застосовується у косметичній галузі, в харчовій і радіоелектронній промисловостях. В сульфатному способі виробництва  $\text{TiO}_2$  вихідною сировиною є ільменіт [3]. Разом з основним продуктом одержують залізо(II) сульфат гептагідрат ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) в кількості 3–6 т на тонну одержаного основного продукту. Частина залізо(II) сульфат гептагідрату використовується промисловістю для виробництва сульфатної кислоти та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , натрій феррату, активних додатків до цементу, залізовмісних мінеральних добрив, коагулянтів для очищення води [4–9]. Зважаючи на багатотоннажність отримання та

неповне використання  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , значна кількість залізо(II) сульфат гептагідрату залишається відходом виробництва й джерелом забруднення навколишнього середовища, що чинить загрозу для населення. Розширення сфери застосування залізо(II) сульфат гептагідрату тісно пов'язане з впровадження нових енергоощадних технологічних рішень щодо стадійної його дегідратації [10] із залученням одержаних матеріалів у виробничий процес одержання залізоокисних пігментів.

Запропонований нами метод дегідратації залізо(II) сульфат гептагідрату базується на профільтовуванні теплового агента крізь стаціонарний шар матеріалу, який розташовується на перфорованій решітці. Метод передбачає інтенсивне відщеплення молекул кристалізаційної води за рахунок досягнення високих значень коефіцієнтів тепло- та масопередачі в результаті інтенсивного контакту між рухомим тепловим

© В.М. Атаманюк, В.В. Кочубей, Д.П. Кіндзера, Н.Я. Цюра, 2022

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).*V.M. Atamanyuk, V.V. Kochubei, D.P. Kindzera, N.Y. Tsiura*

агентом та матеріалом [11]. Окрім цього, можливість реалізації охолодження кристалів на завершальному етапі процесу шляхом профільтрування холодного повітря крізь шар матеріалу знижує ризик злежуваності продукту.

Процес дегідратації  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  має свої особливості, пов'язані з міцністю зв'язків між речовиною і кристалізаційною водою, що зумовлює відщеплення певної кількості молекул кристалізаційної води за відповідного температурного режиму. Для реалізації дегідратації  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  запропонованим методом необхідними є дані термічного аналізу зразків залізо(II) сульфат гептагідрату. Проведення таких досліджень дасть змогу встановити температурні режими для стадійного процесу дегідратації залізо(II) сульфат гептагідрату запропонованим методом.

Для розробки науково обґрунтованих режимів дегідратації залізо(II) сульфат гептагідрату фільтраційним методом необхідними є дослідження кінетики процесу. Отримані кінетичні параметри дадуть змогу розрахувати час дегідратації в установці промислового типу. Зважаючи на те, що у літературі практично відсутня інформація щодо даних термічного аналізу зразків залізо(II) сульфат гептагідрату, кінетичних закономірностей дегідратації та даних теплообміну, була сформульована мета роботи, яка полягає в дослідженні температурних режимів для реалізації стадійного процесу дегідратації залізо(II) сульфат гептагідрату фільтраційним методом, а також дослідження основних закономірностей кінетики та теплообміну процесу за різних швидкостей руху теплового агента для зниження енергозатрат та розрахунку тривалості процесу в установці промислового типу.

#### **Експериментальна частина**

##### *Об'єкт дослідження*

Об'єктом дослідження є залізо(II) сульфат гептагідрат, який є гігроскопічним кристалічним порошком зеленувато-синього кольору з густиною  $1899 \text{ кг/м}^3$ . Гранулометричний склад залізного купоросу, одержаного з виробничого циклу виробництва  $\text{TiO}_2$  за сульфатною технологією, наведено у табл. 1. Згідно із стандартними методиками визначені характеристики стаціонарного шару залізо(II) сульфат гептагідрату: істинна густина  $\rho_{\text{іст}}=1890 \text{ кг/м}^3$ ; насипна густина  $\rho_{\text{н}}=902,75 \text{ кг/м}^3$ ; еквівалентний діаметр каналів між кристалами у стаціонарному шарі  $d_c \cdot 10^3=0,4 \text{ м}$ ; еквівалентний діаметр кристалів  $d_{\text{крис}} \cdot 10^3=0,77 \text{ м}$ ; активна питома поверхня кристалів у стаціонарному шарі  $a=3750 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ; порізність стаціонар-

ного шару  $\varepsilon=0,48 \text{ м}^3/\text{м}^3$ .

Таблиця 1  
**Гранулометричний склад залізо(II) сульфат гептагідрату**

Розміри вічок сит, мм	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16
Часткові залишки, %	0,9	4,2	69,1	21,6	4,2
Повні залишки, %	0,9	5,1	74,2	95,8	100

##### *Методика досліджень термічного аналізу зразків залізо(II) сульфат гептагідрату*

Дослідження зразків залізо(II) сульфат гептагідрату  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  проводили на дериватографі Q-1500 D системи «Паулік-Паулік-Ердей» з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою програмного забезпечення [12]. Зразки аналізували в динамічному режимі з швидкістю нагрівання 0,8, 2,0 та 5,0 К/хв в середовищі повітря. Маса зразків становила 200 мг. Еталонною речовиною був алюміній оксид. Зразки  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  поміщали в корундові тиглі. В тиглі формували стаціонарний шар матеріалу висотою  $h=d$ . Особливості конструкції теплової комірки забезпечувало рівномірне нагрівання зразка у всьому об'ємі.

##### *Методики дослідження кінетики та теплообміну процесу дегідратації залізо(II) сульфат гептагідрату фільтраційним методом*

Дослідження кінетики та теплообміну процесу дегідратації залізо(II) сульфат гептагідрату фільтраційним методом здійснювали на експериментальній установці [11]. Схема контейнера для формування стаціонарного шару матеріалу наведена на рис. 1. Контейнер (1) з внутрішнім діаметром 97 мм, виготовлений з алюмінію був оснащений перфорованим дном (2) та теплоізоляційною вставкою (3) з фторопласту для зменшення тепловтрат.

Для дослідження кінетики процесу дегідратації залізо(II) сульфат гептагідрату фільтраційним методом, в контейнері (рис. 1) формували стаціонарний шар матеріалу висотою більшою за  $H=20d_{\text{част}}$  [11]. Тепловий агент нагрівали до температури, значення якої обрано за результатами термічного аналізу, і контролювали за допомогою електронного терморегулятора РТ-100. Після встановлення належної температури теплового агента вмикали вакуум-насос та у ресивер поміщали контейнер із стаціонарним шаром матеріалу. За допомогою регулюючого вентиля встановлювали витрату теплового агента, яку вимірювали за допомогою електронного ротаметра. Дослідження здійснювали за різних фіктивних швидкостей фільтрування теплового агента  $v_0$ . Діапазон зміни швидкості профільтро-

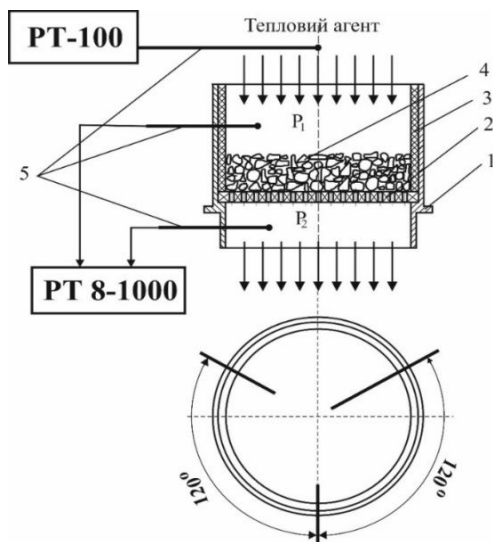


Рис. 1. Схема контейнера, як складової експериментальної установки: 1 – основа контейнера; 2 – перфороване дно; 3 – теплоізоляційна вставка; 4 – стаціонарний шар матеріалу

ування теплового агента був вибраний із врахуванням продуктивності промислових вентиляторів та виходячи із того, що в промислових установках загальна площа зони контактування теплового агента з матеріалом може становити 4–6 м<sup>2</sup>. Зміну маси матеріалу через певні проміжки часу визначали ваговим методом за допомогою електронних ваг AXIS-AD3000. Експерименти продовжували до досягнення сталої маси зразка.

Дослідження процесу теплообміну між тепловим агентом і стаціонарним шаром залізо(II) сульфат гептагідрату, які полягали у вимірюванні температур теплового агента над та під шаром досліджуваного матеріалу і спрямовані на визначення коефіцієнтів тепловіддачі, виконувала в контейнері (рис. 1), у якому формували шар заввишки  $H=10^{-2}$  м. Дослідження здійснювали в «короткому шарі» для забезпечення однакової температури по висоті стаціонарного шару кристалів залізо(II) сульфат гептагідрату.

Температуру нагрівання теплового агента в калорифері контролювали за допомогою електронного терморегулятора РТ-100 і підтримували в необхідних межах. Дослідження здійснювали за фіктивних швидкостей руху теплового агента 1,16; 2,55; 3,29 і 4,14 м/с, які обрано з огляду на швидкоплинність нагрівання кристалів.

Для вимірювання температури теплового агента на вході в стаціонарний шар і виході з нього використовували термопари, три з яких були встановлені на відстані 0,2 м від стаці-

онарних шарів на вході теплового агента, а три – на відстані 0,2 м від перфорованого дна контейнера. Термопари встановлювали під кутом 120° одна до одної на відстані 0,1; 0,2 та 0,3 м від центру контейнера. Температури автоматично реєструвались за допомогою восьмиканального терморегулятора РТ 8-1000 з виводом інформації на персональний комп'ютер у файл даних. Експеримент припиняли за досягнення на виході сталої температури теплового агента протягом певного часу. Кожен експеримент проводився тричі для отримання достовірних даних.

#### Результати та обговорення

На рис. 2 надана термограми зразка залізо(II) сульфат гептагідрату за швидкості нагрівання 0,8 К/хв. Криві термогравіметричного аналізу (ТГ) відображають втрату маси зразка під час нагрівання. Криві диференційного термогравіметричного аналізу (ДТГ) (диференційні криві) – швидкість втрати маси зразка, вони є результатом диференціювання кривих ТГ. Криві диференційного термічного аналізу (ДТА) відображають величину теплового ефекту.

За результатами термічного аналізу можна стверджувати, що процес дегідратації зразка залізо(II) сульфат гептагідрату протікає впродовж двох стадій. На першій стадії, яка протікає в температурному інтервалі 293–363 К, відбувається втрата близько трьох молекул кристалізаційної води, що відповідає схемі  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Цей процес супроводжується появою чіткого екстремуму на кривій ДТГ та ендотермічним ефектом на кривій ДТА. Поява неглибокого ендоефекту з максимумом за температури 344 К відповідає процесу плавлення кристалогідрату  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  та продуктів його дегідратації. Друга стадія дегідратації з відщепленням трьох мо-

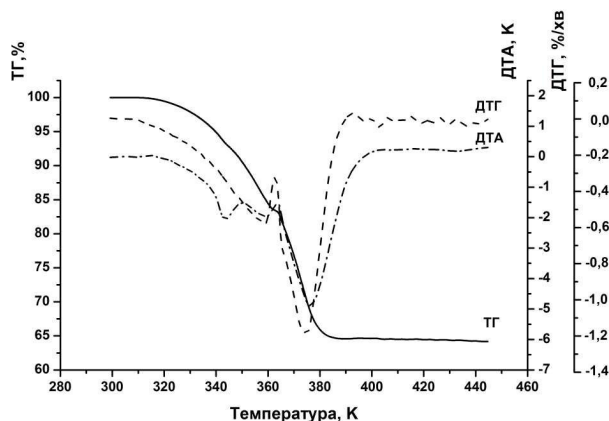


Рис. 2. Термограма зразка залізо(II) сульфат гептагідрату, отримана за швидкості нагрівання 0,8 К/хв

Таблиця 2

## Дані термічного аналізу для першої стадії дегідратації зразка залізо(II) сульфат гептагідрату

Швидкість нагрівання зразка, К/хв	Температурний інтервал першої стадії, К	Температура максимальної швидкості втрати маси, К	Температура максимуму ендотермічного ефекту, К
0,8	293-363	359	359
2,0	293-371	368	369
5,0	293-378	102	не виражений

лекул води протікає в температурному інтервалі 363–393 К і відповідає схемі  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Стадія супроводжується глибоким ендотермічним ефектом на кривій ДТА та появою стрімкого екстремуму на кривій ДТГ.

Результати термічного аналізу першої стадії дегідратації  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  за різних швидкостей нагрівання наведені в табл. 2.

Варто зазначити, що зростання швидкості нагрівання впливає на характер перебігу процесу дегідратації. Зі зростанням швидкості нагрівання температурні інтервали втрати кристалічної води зміщуються в інтервал вищих температур (табл. 1).

Втрата перших трьох молекул кристалізаційної води на першій стадії дегідратації за швидкості нагрівання 0,8 К/хв завершується за температури 363 К, за швидкостей нагрівання 2,0 К/хв та 5,0 К/хв стадія завершується за температур 371 К та 378 К, відповідно. На рис. 3 наведені криві втрати маси та швидкості втрати маси зразків  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в часових координатах за різних швидкостей нагрівання.

Зростання швидкості нагрівання веде до прискорення процесів дегідратації  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  на першій та другій стадіях дегідратації. В умовах проведення термічних досліджень втрата трьох молекул кристалізаційної води на першій

стадії дегідратації за швидкості нагрівання 5 К/хв завершується за 1600 с. За швидкості нагрівання 2 К/хв та 0,8 К/хв процес завершується за 3200 с та 6200 с, відповідно.

Про інтенсифікацію процесів дегідратації кристалогідрату на першій та другій стадіях дегідратації свідчить поглиблення екстремумів на диференційних термогравіметричних кривих ДТГ із зростанням швидкості нагрівання на першій та другій стадіях дегідратації.

*Результати дослідження кінетики та теплообміну процесу дегідратації залізо(II) сульфат гептагідрату фільтраційним методом*

Беручи до уваги температурні межі проходження першої стадії дегідратації, для проведення подальших досліджень обрано температуру теплового агента  $335 \pm 0,5$  К, яка є нижчою за температуру плавлення зразка. Результати досліджень впливу швидкості фільтрування теплового агента на процес дегідратації надані у вигляді графічних залежностей на рис. 4. Збільшення швидкості фільтрування теплового агента (за однакової висоти шару і температури теплового агента) веде до скорочення тривалості дегідратації, оскільки збільшується кількість внесеної теплоти в пористий шар матеріалу, а також приводить до зростання коефіцієнтів тепло- і масо-

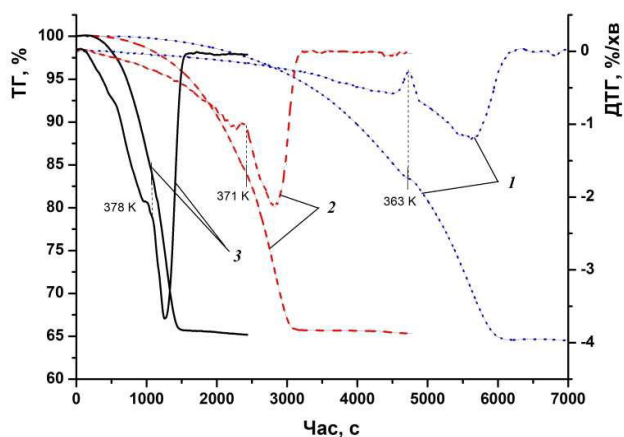


Рис. 3. Порівняння кривих ТГ та ДТГ зразків залізо(II) сульфат гептагідрату, одержаних за різних швидкостей нагрівання: 1 – 0,8°С/хв; 2 – 2°С/хв; 3 – 5°С/хв

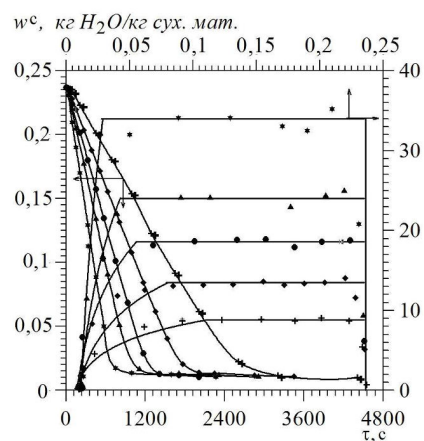


Рис. 4. Кінетичні криві дегідратації залізо(II) сульфат гептагідрату за різних швидкостей фільтрування теплового агента:  $\oplus$  –  $v_0=0,46$  м/с;  $\blacklozenge$  –  $v_0=0,61$  м/с;  $\bullet$  –  $v_0=0,86$  м/с;  $\blacktriangle$  –  $v_0=1,11$  м/с;  $\star$  –  $v_0=1,61$  м/с

віддачі. Збільшення швидкості фільтрування теплового агента сприяє зменшенню товщини гідравлічного, теплового та дифузійного шарів.

Отримані дані добре узгоджуються з результатами термічного аналізу (рис. 3). Із зростанням швидкості подачі теплового агента, зростає швидкість нагрівання зразків. Це приводить до більш інтенсивного протікання процесів дегідратації в них.

#### Результати дослідження процесу теплообміну

Згідно з наданою методикою експерименти проводили у «короткому шарі» матеріалу заввишки  $H=10^{-2}$  м для забезпечення рівномірного розподілення теплового агента по всій поверхні та висоті стаціонарного шару; окрім цього температура теплового агента у короткому шарі незначно змінюється по його висоті. Температуру над шаром залізо(II) сульфат гептагідрату підтримували в межах 335 К з точністю  $\pm 0,5$  К. Дослідження проводили за фіктивних швидкостей руху теплового агента 1,16; 2,55; 3,29 і 4,14 м/с, які обрано з огляду на швидкоплинність нагрівання кристалів залізо(II) сульфат гептагідрату.

За результатами досліджень визначені усереднені значення температури теплового агента на виході із шару залізо(II) сульфат гептагідрату, яку фіксували за допомогою восьмиканального вимірювача температури РТ8-1000 з виводом інформації на персональний комп'ютер у файл даних. Результати наведені у вигляді графічних залежностей на рис. 5.

Збільшення швидкості теплового агента

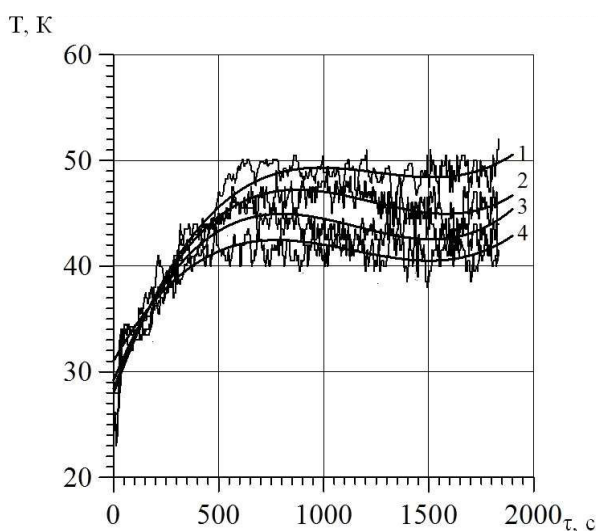


Рис. 5. Зміна температури теплового агента в часі на виході з шару залізо(II) сульфат гептагідрату висотою  $H=10$  мм за різних швидкостей: 1 –  $v_0=1,16$  м/с;

2 –  $v_0=2,55$  м/с; 3 –  $v_0=3,29$  м/с; 4 –  $v_0=4,14$  м/с

приводить до інтенсифікації процесу теплообміну, оскільки в шар матеріалу вноситься більша кількість тепла за певний проміжок часу. Як видно з рис. 5, криві, отримані за різних швидкостей профільтрування теплового агента, можна умовно розділити на дві ділянки. Перша ділянка відображає поступове зростання температури теплового агента на виході з шару, який прогривається під час процесу теплообміну. Чим більше прогривається шар, тим менше тепла залишається у ньому і, відповідно, температура теплового агента на виході з шару зростає. Друга ділянка характеризує «відносну сталість» температури теплового агента на виході з шару матеріалу. «Впадини» характеризують зменшення температури теплового агента на виході з шару, що є наслідком процесу дегідратації залізо(II) сульфат гептагідрату, який відбувається з поглинанням теплоти. Після припинення процесу дегідратації матеріал знову прогривається і температура теплового агента на виході з шару поступово зростає.

Дані щодо зміни температури теплового агента на виході із шару залізо(II) сульфат гептагідрату (рис. 5) дали змогу розрахувати значення коефіцієнтів тепловіддачі  $\alpha_{\max}$  від теплового агента до кристалів залізо(II) сульфат гептагідрату згідно із залежністю [13]:

$$\alpha_{\text{експ.}} = \frac{\Delta Q}{F \cdot (\bar{t} - \bar{T}_{\text{крис.}}) \cdot \Delta \tau}, \quad (1)$$

де  $\Delta Q$  – кількість теплоти, витраченої на нагрівання шару, Дж;  $F$  – поверхня всіх кристалів шару, що виступає поверхнею теплообміну,  $\text{м}^2$ ;  $\Delta \tau$  – час проведення теплообмінного процесу (дані з рис. 5), с;  $\bar{t}$  – середньоарифметичне значення температури теплового агента, розраховане з врахуванням значень на вході в шар та на виході (згідно із замірами, наведеними на рис. 5), К;  $\bar{T}_{\text{крис.}}$  – середнє значення температури поверхні кристалів, К.

Кількість теплоти, витраченої на нагрівання шару залізо(II) сульфат гептагідрату  $\Delta Q$ , визначали за рівнянням:

$$\Delta Q = M_{\text{т.аг.}} \cdot c_{\text{т.аг.}} \cdot (t_{\text{вх.}} - t_{\text{вих.}}) \cdot \Delta \tau, \quad (2)$$

де  $M_{\text{т.аг.}}$  – масова витрата теплового агента, що затрачається на нагрівання шару, кг/с;  $c_{\text{т.аг.}}$  – теплоємність теплового агента, Дж/кг·К;  $t_{\text{вх.}}$  – температура теплового агента на вході в шар, К;  $t_{\text{вих.}}$  – температура теплового агента на виході із

шару, К.

З іншого боку, кількість теплоти, що затрачається на нагрівання шару залізо(II) сульфат гептагідрату  $\Delta Q$ , можна визначити за рівнянням:

$$\Delta Q = m \cdot c_{\text{крист.}} \cdot (\bar{T} - T_0), \quad (3)$$

де  $m$  – маса кристалів шару, кг;  $c_{\text{крист.}}$  – теплоємність кристалів, Дж/кг·К;  $\bar{T}$  – середня температура кристалів шару, К;  $T_0$  – початкова температура кристалів, К.

Середнє значення температури кристалів  $\bar{T}_p$  є більшим від середнього значення температури кристалів шару  $\bar{T}$ , визначеного із залежності (3). Беручи до уваги те, що тепловий агент фільтрується крізь шар залізо(II) сульфат гептагідрату і порізність шару є високою, прийнято ряд допущень:

- кристали омиваються тепловим агентом з усіх сторін рівномірно;
- температура теплового агента є однаковою з усіх сторін кристалів,
- розподіл температурного поля по об'єму кристалу має параболічний характер.

З врахуванням допущень, середнє значення температури поверхні кристалів  $T_{\text{крист.}}$  визначали згідно з залежністю:

$$\bar{T}_{\text{крист.}} = \bar{t} - \left( \bar{t} - T_0 \cdot e^{-\mu_1^2 \cdot Fo} \right) \times \left( 1 - \frac{r}{R} \right) \cdot e^{-\mu_1^2 \cdot Fo}, \quad (4)$$

де  $R, r$  – середні еквівалентні радіуси кристалів залізо(II) сульфат гептагідрату і біжучий радіус відповідно ( $0 < r \leq R$ ), м;  $\mu_1$  – корінь характеристичного рівняння;  $Fo$  – число Фур'є.

За встановленого режиму теплообміну  $Fo > 3$ , тому можна обмежитись застосуванням першого кореня характеристичного рівняння  $\mu_1$  залежності (4). Таким чином, з врахуванням значень, наведених на рис. 5 та залежностей (2) та (4), розраховані значення коефіцієнтів тепловіддачі  $\alpha_{\text{експ.}}$  за різних швидкостей руху теплового агента згідно залежності (1). Значення надані у вигляді графічної залежності  $\alpha_{\text{експ.}} = f(v)$  наведені на рис. 6.

Варто зазначити, що в ході процесу теплообміну тепловий агент рухається крізь шар по криволінійних каналах, утворених проміжками

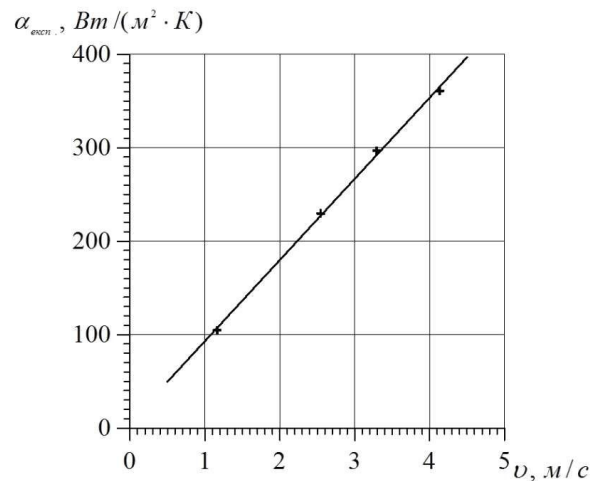


Рис. 6. Залежність коефіцієнтів тепловіддачі від дійсної швидкості руху теплового агента

між кристалами, які мають змінний переріз, що спричиняє зміну швидкості теплового агента і як наслідок – зміну коефіцієнта тепловіддачі. Беручи до уваги складність гідродинамічної картини руху теплового агента крізь шар, сформований з кристалів залізо(II) сульфат гептагідрату, значення коефіцієнтів тепловіддачі  $\alpha_{\text{експ.}}$  усередненими по шару.

Як бачимо з графічної залежності (рис. 6), значення коефіцієнтів тепловіддачі  $\alpha_{\text{експ.}}$  лінійно зростають із збільшенням дійсної швидкості руху теплового агента, що пояснюється внесенням у шар більшої кількості теплоти за певний проміжок часу.

#### Узагальнення результатів теплообміну

Інтенсифікувати процес теплообміну під час дегідратації кристалів залізо(II) сульфат гептагідрату фільтраційним методом можна, збільшуючи швидкість руху теплового агента в науково обґрунтованих межах. Узагальнення експериментальних результатів дає змогу отримати залежність для обчислення теоретичних значень коефіцієнтів тепловіддачі  $\alpha_{\text{теор.}}$ , що є важливим для прогнозування витрат теплової енергії на стадії проектування промислового обладнання для реалізації процесу дегідратації.

Узагальнення експериментальних даних теплообміну між тепловим агентом та стаціонарним шаром залізо(II) сульфат гептагідрату проводили згідно із залежністю:

$$Nu = A \cdot Re_e^n \cdot Pr^m, \quad (5)$$

де  $Nu = \frac{\alpha \cdot d_e}{\lambda}$ ;  $Re_e = \frac{v \cdot d_e}{\nu}$ ;  $Pr = \frac{\nu}{a}$  – критерії

Нуссельта, Рейнольдса та Прандтля, відповідно;  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності теплового

агента,  $\frac{Вт}{м \cdot К}$ ;  $v$  – дійсна швидкість фільтрування теплового агента, м/с;  $\nu$  – коефіцієнт кінематичної в'язкості теплового агента, м<sup>2</sup>/с;  $\alpha$  – коефіцієнт температуропровідності теплового агента, м<sup>2</sup>/с.

Невідомий коефіцієнт «А» та показники степенів «n» та «m» залежності (5) визначають експериментальним шляхом.

Оскільки фізичні параметри теплового агента змінювалися у вузькому діапазоні, то згідно з рекомендаціями, наведеними у [13], приймали що  $Nu \sim Pr^{0,33}$ , тобто показник степеня  $m=0,33$ . Для визначення невідомих коефіцієнтів «А» та «n» в залежності (5) експериментальні значення представляли у логарифмічній системі координат (рис. 7) у вигляді  $Nu/Pr^{0,33}f(Re_e)$ .

Із графічної залежності (рис. 7) визначено значення коефіцієнта  $A=8,8 \cdot 10^{-2}$  та показник степені  $n=0,98$ , з врахуванням яких залежність (5) можна надати у вигляді:

$$Nu_{теор.} = 8,8 \cdot 10^{-2} \cdot Re_e^{0,98} \cdot Pr^{0,33}. \quad (6)$$

Залежність (6) має межі використання ( $20 \leq Re_e \leq 100$ ).

Кореляційна залежність між значеннями  $Nu_{теор.}$ , розрахованими згідно із залежністю (6),

та  $Nu_{експ.} = \frac{\alpha_{експ.} \cdot d_e}{\lambda}$  наведена на рис. 8.

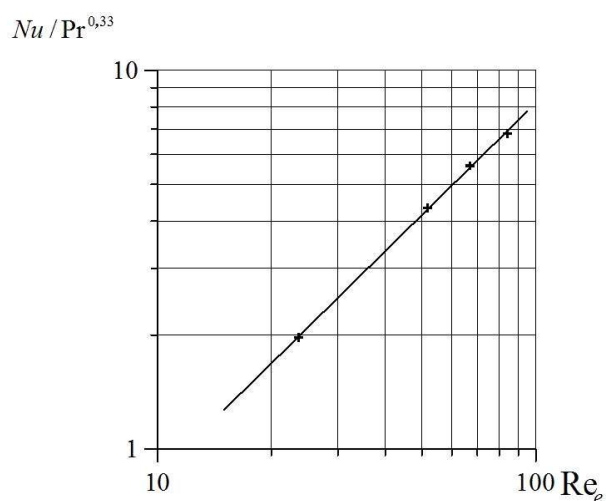


Рис. 7. Узагальнення результатів теплообміну в координатах  $Nu/Pr^{0,33}f(Re_e)$

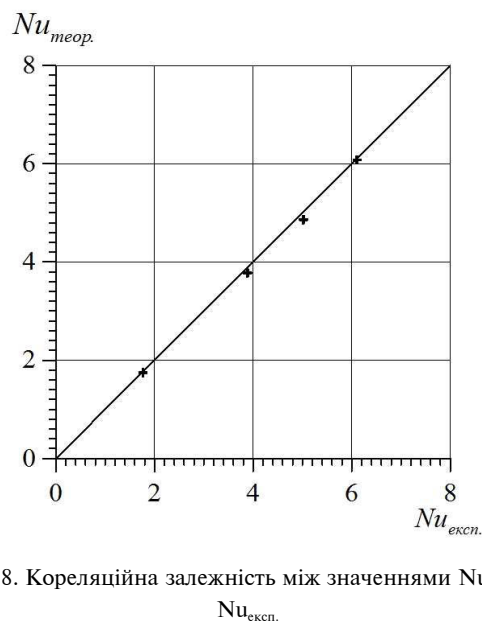


Рис. 8. Кореляційна залежність між значеннями  $Nu_{теор.}$  та  $Nu_{експ.}$

Максимальна відносна похибка між теоретичними та експериментальними значеннями критеріїв Нуссельта не перевищує  $\pm 5\%$ . Беручи до уваги складність структури стаціонарного шару залізо(II) сульфат гептагідрату, значення похибки є цілком прийнятною, тому залежність (6) можна використовувати для розрахунку значень коефіцієнтів тепловіддачі в межах значень критерію Рейнольдса від 20 до 100. Оскільки число Нуссельта містить значення коефіцієнта тепловіддачі, залежність (6) може бути представлена у вигляді:

$$\alpha_{теор.} = 8,8 \cdot 10^{-2} \cdot \left( \frac{v \cdot d_e}{\nu} \right)^{0,98} \cdot \left( \frac{\nu}{a} \right)^{0,33} \cdot \frac{\lambda}{d_e}. \quad (7)$$

Залежність (7) дає змогу обчислити з достатньою точністю значення коефіцієнтів тепловіддачі  $\alpha_{теор.}$  під час профільтрування теплового агента крізь стаціонарний шар залізо(II) сульфат гептагідрату. Залежність є дійсною в межах числа Рейнольдса  $20 \leq Re_e \leq 100$ .

#### Висновки

На основі даних термічного аналізу обрано температуру теплового агента  $335 \pm 0,5$  К, яка є нижчою за температуру плавлення зразка, для проведення дослідження кінетики та теплообміну процесу дегідратації залізо(II) сульфат гептагідрату до залізо(II) сульфат тетрагідрату фільтраційним методом.

Шляхом проведення експериментальних досліджень в «короткому шарі» залізо(II) сульфат гептагідрату досліджено вплив швидкості руху теплового агента (в межах зміни фіктивних

швидкостей від 1,16 м/с до 4,14 м/с) на хід процесу теплообміну. Розраховані на основі залеж-

$$\text{ності } \alpha_{\text{експ.}} = \frac{\Delta Q}{F \cdot (\bar{t} - \bar{T}_{\text{крис.}}) \cdot \Delta \tau} \text{ з врахуванням}$$

експериментальних даних (рис. 5) значення коефіцієнтів тепловіддачі від теплового агента до кристалів залізо(II) сульфат гептагідрату  $\alpha_{\text{експ.}} = 100 \div 380 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ .

На основі порівняння значень критеріїв Нуссельта ( $\text{Nu}_{\text{експ.}}$  з  $\text{Nu}_{\text{теор.}}$ ) встановлено, що максимальна відносна похибка не перевищує  $\pm 5\%$ , що підтверджує достовірність результатів.

Запропонована залежність

$$\alpha_{\text{теор.}} = 8,8 \cdot 10^{-2} \cdot \left( \frac{v \cdot d_e}{v} \right)^{0,98} \cdot \left( \frac{v}{a} \right)^{0,33} \cdot \frac{\lambda}{d_e},$$

яка дає змогу розрахувати значення коефіцієнтів тепловіддачі під час профільовування теплового агента через стаціонарний шар залізо(II) сульфат гептагідрату з достатньою точністю в межах значень числа Рейнольдса ( $20 \leq \text{Re}_e \leq 100$ ).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Barsukova H.V., Savchenko-Pererva M.Y. Reducing the technogenic load on the environment due to the technical solution for the disposal of iron sulphate // *J. Chem. Technol.* – 2020. – Vol.28. – No. 2. – P.168-176.
2. A sustainable process to utilize ferrous sulfate waste from titanium oxide industry by reductive decomposition reaction with pyrite / Huang P., Deng S., Zhang Z., Wang X., Chen X., Yang X., Yang L. // *Thermochim. Acta.* – 2015. – Vol.620. – P.18-27.
3. Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry / Gazquez M.J., Bolivar J.P., Garcia-Tenorio R., Vaca F. // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol.166. – P.1429-1440.

4. Gazquez M.J., Moreno S.M.P., Bolivar J.P. 9-TiO<sub>2</sub> as white pigment and valorization of the waste coming from its production // *Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and its applications.* – 2021. – P.311-335.

5. A green process for recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O by modeling phase equilibrium of the Fe(II)–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–H<sup>+</sup>–Cl<sup>-</sup> system / Zhang Y., Li Z., Zeng Y., Demopoulos G.P. // *AlChE J.* – 2017. – Vol.63. – No. 10. – P.4549-4563.

6. Utilization of a waste from titanium oxide industry for the synthesis of sodium ferrate by gas–solid reactions / Kanari N., Filippova I., Diot F., Mochon J., Ruiz-Bustinza I., Allain E., Yvon J. // *Thermochim. Acta.* – 2014. – Vol.575. – P.219-225.

7. An evaluation of the incorporation of a titanium dioxide producer's waste material in Portland cement clinker / Potgieter H., Horne K.A., Potgieter S.S., Wirth W. // *Mater. Lett.* – 2002. – Vol.57. – P.157-163.

8. Study of the kinetics of drying iron (II) sulfate heptahydrate by filtration method / Tsiura N., Kindzera D., Huzova I., Atamanyuk V. // *ScienceRise.* – 2021. – No. 1. – P.11-21.

9. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate / Georgiou D., Aivazidis A., Hatiras J., Gimouhopoulos K. // *Water Res.* – 2003. – Vol.37. – No. 9. – P.2248-2250.

10. Wang T., Debelak K.A., Roth J.A. Dehydration of iron(II) sulfate heptahydrate // *Thermochim. Acta.* – 2007. – Vol.462. – No. 1-2. – P.89-93.

11. Heat transfer process during filtration drying of grinded sunflower biomass / Kindzera D., Hosovskyi R., Atamanyuk V., Symak D. // *Chem. Chem. Technol.* – 2020. – Vol.15. – No. 1. – P.118-124.

12. Research into the influence of activation conditions of Transcarpathian clinoptilolite on its adsorption capacity / Kochubei V.V., Yaholnyk S.H., Kniaz S.V., Parashchuk L.Y., Malovanyu M.S. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2020. – No. 4. – P.80-87.

13. Атаманюк В.М., Гумницький Я.М. Наукові основи фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2013. – 255 с.

Надійшла до редакції 08.07.2021



## INVESTIGATION OF THE DEHYDRATION PROCESS OF IRON(II) SULFATE HEPTAHYDRATE BY FILTRATION METHOD

V.M. Atamanyuk, V.V. Kochubei, D.P. Kindzera, N.Y. Tsiura \*

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

\* e-mail: nadiia.y.tsiura@gmail.com

The filtration method of dehydrating iron(II) sulfate heptahydrate was proposed to involve the formed compounds in the production process of fabrication of iron oxide pigments. Using the method of complex thermal analysis, the influence of the heating rate on the temperature limits and the intensity of the dehydration process was revealed. Based on the results of the differential thermal analysis, the heat agent temperature was chosen to be  $335 \pm 0.5$  K, which is lower than the melting point of the sample. The effects of increasing the speed of the heat agent on the kinetics of dehydration of iron(II) sulfate heptahydrate by the filtration method and on the intensity of the heat exchange process were determined. The values of the heat transfer coefficients were calculated based on experimental data in a thin layer and from the calculated dependence. The calculated coefficients were generalized using a dimensionless dependence within the range of Reynolds numbers of 20 to 100. The equation for forecasting heat energy costs at the stage of designing equipment for dehydration was proposed.

**Keywords:** iron(II) sulfate heptahydrate; dehydration process; heat agent; stationary layer; water of crystallization; thermal analysis; experiment in a thin layer; heat transfer coefficient.

### REFERENCES

1. Barsukova HV, Savchenko-Pererva MY. Reducing the technogenic load on the environment due to the technical solution for the disposal of iron sulphate. *J Chem Technol.* 2020; 28(2): 168-176. doi: 10.15421/082018.
2. Huang P, Deng S, Zhang Z, Wang X, Chen X, Yang X, et al. A sustainable process to utilize ferrous sulfate waste from titanium oxide industry by reductive decomposition reaction with pyrite. *Thermochim Acta.* 2015; 620: 18-27. doi: 10.1016/j.tca.2015.10.004.
3. Gazquez MJ, Bolivar JP, Garcia-Tenorio R, Vaca F. Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry. *J Hazard Mater.* 2009; 166: 1429-1440. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.067.
4. Gazquez MJ, Moreno SMP, Bolivar JP. 9-TiO<sub>2</sub> as white pigment and valorization of the waste coming from its production. In: *Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and its applications.* 2021: 311-335. doi: 10.1016/B978-0-12-819960-2.00011-0.
5. Zhang Y, Li Z, Zeng Y, Demopoulos GP. A green process for recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O by modeling phase equilibrium of the Fe(II)-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> system. *AIChE J.* 2017; 63: 4549-4563. doi: 10.1002/aic.15795.
6. Kanari N, Filippova I, Diot F, Mochon J, Ruiz-Bustinza I, Allain E, et al. Utilization of a waste from titanium oxide industry for the synthesis of sodium ferrate by gas-solid reactions. *Thermochim Acta.* 2014; 575: 219-225. doi: 10.1016/j.tca.2013.11.008.
7. Potgieter JH, Horne KA, Potgieter SS, Wirth W. An evaluation of the incorporation of a titanium dioxide producer's waste material in Portland cement clinker. *Mater Lett.* 2002; 57: 157-163. doi: 10.1016/S0167-577X(02)00723-1.
8. Tsiura N, Kindzera D, Huzova I, Atamanyuk V. Study of the kinetics of drying iron (II) sulfate heptahydrate by filtration method. *ScienceRise.* 2021; (1): 11-21. doi: 10.21303/2313-8416.2021.001583.
9. Georgiou D, Aivazidis A, Hatiras J, Gimouhopoulos K. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. *Water Res.* 2003; 37: 2248-2250. doi: 10.1016/s0043-1354(02)00481-5.
10. Wang T, Debelak KA, Roth JA. Dehydration of iron(II) sulfate heptahydrate. *Thermochim Acta.* 2007; 462: 89-93. doi: 10.1016/j.tca.2007.07.001.
11. Kindzera D, Hosovskyi R, Atamanyuk V, Symak D. Heat transfer process during filtration drying of grinded sunflower biomass. *Chem Chem Technol.* 2021; 15(1): 118-124. doi: 10.23939/chcht15.01.118.
12. Kochubei VV, Yaholnyk SG, Kniaz SV, Parashchuk LY, Malovanyy MS. Research into the influence of activation conditions of Transcarpathian clinoptilolite on its adsorption capacity. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2020; (4): 80-87. doi: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-80-87.
13. Atamanyuk VM, Humnytskyi YM. *Scientific basis of filtration drying of dispersed materials.* Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House; 2013. p. 255.