

**УДК 543.068.2+546.823**

## **РАЗВИТИЕ АВТОМАТИЗИРОВАННЫХ СИСТЕМ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА**

*Федоренко А. А., Курмачев Э. А., Федоренко А. М., Лагунов И. М.*

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО  
«КФУ им. В.И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым  
E-mail: fedoram37@gmail.com*

Выполнены систематические исследования по разработке методов аналитического контроля технологических растворов в автоматическом режиме производства пигментного диоксида титана. Установлено, что лучшим из методов контроля многокомпонентных растворов является спектрофотометрический с определением характеристик ионов  $TiO^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  и других. Анализ выполняется в области 380–1100 нм непосредственно, а также с применением  $H_2O_2$  (лиганда) для иона  $TiO^{2+}$ . Анализу подвергнуты технологические растворы с применением метода нарушенного полного внутреннего отражения и оптического анализатора, разработанные на базе светодиодов, фотодиодов и интерференционных фильтров.

**Ключевые слова:** оптический анализатор, контроль, автоматизация, электролиз, титанил сульфат, диоксид титана.

### **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящей работе рассмотрены проблемные вопросы методов анализа по определению содержания компонентов в технологических растворах производства пигментного диоксида титана. Особенно это касается состояния растворимых соединений, то есть элементов-хромофоров, их наличия и концентраций, которые находятся в различных состояниях окисления. Их присутствие в растворах существенно влияет на качество конечного продукта. Прежде всего, это относится к ионам железа(III), железа(II), титана(IV), титана(III), независимо от состава исходного сырья, присутствие их в растворах не исключается. При этом вплоть до настоящего времени, используются в сернокислотных производствах титриметрические методы анализа, которые отличаются малой достоверностью полученных результатов. При определении концентрации титанил сульфата в технологических растворах на предприятии ООО «Титановые инвестиции» (г. Армянск) используется (ЖАК) = 0,05 моль/дм<sup>3</sup> железоаммонийных квасцов в присутствии роданид-иона ( $NH_4CNS$ ) в качестве индикатора. Концентрацию  $Ti^{3+}$  устанавливают визуально по появлению окрашенного в красно-бурый цвет комплекса  $Fe(CNS)_3$ . Анализ раствора выполняют при температуре 60 °С с активным перемешиванием [1].

В качестве других примеров следует рассмотреть способ фотометрического определения титана(III) по Ганаго Л.И. и др. [2]. Согласно предложенному способу,

титан переводят в ионный ассоциат с бромпирогаллоловым красным (БПК) и кристаллическим фиолетовым (КФ) с фильтрацией его при  $\text{pH} = 0,75\text{--}0,85$  толуолом, с последующим разрушением этанолом и выделением эквивалентного титану количества кристаллического фиолетового. Количественную регистрацию осуществляют фотометрированием толуольно-этанольного экстракта при 590 нм. Условия образования ассоциата  $(1,6\text{--}2,4) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, концентрация БПК и КФ  $(1,2\text{--}1,6) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

К недостаткам используемых методов можно отнести длительность приготовления анализируемых растворов и проведения анализа, а также присутствие всех недостатков титриметрического метода анализа: погрешности при взятии аликвоты; при определении пошедшего объема титранта; адсорбция реагента на стенках стеклянной посуды; нагревание раствора; встряхивание раствора. Все действия проводятся без создания инертной атмосферы, поскольку титан (III) легко окисляется до титана (IV) ( $E_{\text{Ox-Red}}=1,13\text{В}$ ), и, как следствие, результаты определений концентраций в растворах являются сомнительными.

В монографии Марченко С., Бальцежак М. «Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе» авторы исключают возможность спектрофотометрического определения  $\text{Ti}^{3+}$  [3].

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

С целью поиска аналитического контроля технологических растворов производства  $\text{TiO}_2$  по степени восстановления ионов  $\text{TiO}^{2+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$ , как сильного восстановителя для ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , было обращено внимание на применение спектрофотометрии. Выбор метода обусловлен его высокой селективностью, чувствительностью, экспрессностью, малыми объемами растворов, возможностью автоматизации процесса. Первоначально была исследована серия сульфатных технологических растворов в области  $\lambda = 200\text{--}1100$  нм, где установлено: для иона  $\text{TiO}^{2+}$  максимум поглощения находится при 220 нм; для  $\text{Fe}^{3+}$  при 380 нм; для  $\text{Ti}^{3+}$  при 475 нм и для  $\text{Fe}^{3+}$  при 930 нм. Измерения выполнены с использованием спектрофотометров: СФ-16, СФ-56А и Specord UV-VIS. При разработке оптических анализаторов использованы светодиоды и фотодиоды в видимой области электромагнитного излучения и к ним подобраны интерференционные светофильтры, в зависимости от максимума поглощения определяемого иона.

Термостатирование камеры оптического анализатора с кюветами и растворами обеспечивали универсальным цифровым терморегулятором ТР-06. Обработка экспериментальных данных осуществлялась на персональном компьютере с использованием программы Origin 7,5.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате систематического исследования спектрофотометрическим методом технологических растворов предприятия ООО «Титановые Инвестиции» установлено, что спектры ионов хромофоров железа(III) и железа(II) не перекрываются и не накладываются с какими-либо ионами других элементов [4], кроме того они отстоят друг от друга на значительном расстоянии. Эта информация

явилась предпосылкой для разработки и изготовления приборов «оптических анализаторов» технологических растворов. Принцип полезности таких разработок заключается, прежде всего, в автоматизации анализа растворов, селективности и высокой достоверности полученной информации. Эти результаты были достигнуты путем исследования растворов по поглощению электромагнитного излучения ( $\epsilon_\lambda$ ) нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Исследования выполнены по изучению характеристик ионов титана(III), т.к. он является активным восстановителем и используется в технологии производства  $TiO_2$  для восстановления железа(III) до железа(II). Эти действия крайне необходимы, поскольку  $Fe^{3+}$  гидролизует при  $pH = 1,6 \dots 3,5$  с образованием коллоидных частиц состава  $[mFe(OH)_3 \cdot 2nFe(OH)_2 \cdot (2n-1)SO_4^{2-}]^{2k+} \cdot nSO_4^{2-}$ , которые активно адсорбируются на стадии гидролиза по поверхности ядер пасты гидрата диоксида титана (ГДТ). Удаление таких ионов из пасты ГДТ на стадиях промывки практически невозможно, и как следствие, белый пигмент  $TiO_2$  становится непригодным. Восстановленные ионы  $Fe^{2+}$  гидролизуются при  $pH = 6,6 \dots 9,3$  и такие ионы легко удаляются из технологических растворов с  $pH = 2,5 \dots 3,5$ . Восстановление ионов  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  в сернокислотных растворах происходит путем прибавления к растворам металлолома железа и порошкообразного алюминия. Однако такой способ является дорогостоящим и не обеспечивает качество (по белизне) готовой продукции  $TiO_2$ . В таком случае альтернативным способом восстановления является весьма перспективное электрохимическое восстановление ионов железа и титана с включением полной автоматизации аналитического контроля технологических растворов спектрофотометрическим методом.

Особое внимание обращено на метод однократно нарушенного полного внутреннего отражения (ОНПВО) в связи с тем, что такое свойство электромагнитного излучения, при его использовании в гидрометаллургии, может иметь многообразие вариантов [5]. При использовании в производстве  $TiO_2$  существенно повышается эффективность аналитического контроля и, в целом, системы управления производством. Один из предлагаемых приемов НПВО для аналитического контроля титана(III) представлен в форме принципиальной схемы (рис. 1.).

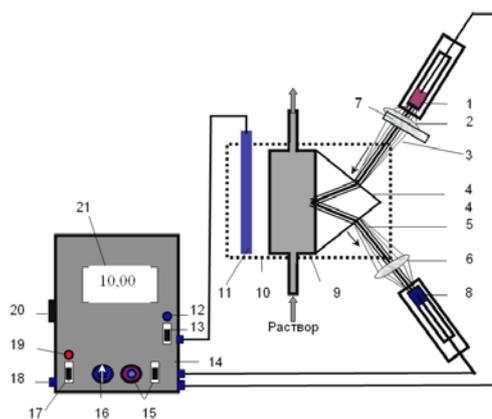


Рис. 1. – Принципиальная схема оптического анализатора растворов (ОНПВО - 2АФ): 1 – светодиод; 2 и 6 – линза; 3 и 5 – сепоток падающий и отраженный; 4 – призма; 7 – светофильтр интерференционный; 8 – фотодиод; 9 – кювета с раствором; 10 – камера-термостат; 11 – термоэлемент; 12 и 19 – индикатор; 13 – тумблер; 14 – блок усилителя и интерфейса; 15 – тумблер и кнопка светодиода; 16 – ручка настройки; 17 – тумблер; 18 – подвод сети 220 В; 20 – порт к компьютеру; 21 – цифровой индикатор.

Реализация данного метода базируется на поглощении электромагнитного излучения светодиодом (1), который собирается линзой (2) и направляется на трехгранную призму из корунда (4), к ней примыкает прямоугольная кювета с раствором сульфата титана(III) (9), и за счет единовременного нарушенного полного внутреннего отражения ( $d-d$  электронного перехода  $t_{2g} \leftrightarrow e_g$ ) световой поток уменьшается. Прощедший поток собирается линзой (6) и попадает на фотодиод (8), который превращает его в электрический сигнал и фиксируется регистрирующим устройством (14). По разности световых потоков устанавливается функциональная зависимость концентрации титана(III) в растворах. Концентрация реагирующего вещества определяется с помощью эталонного графика (интенсивность светового потока от концентрации). Калибровку прибора первоначально выполняют по растворителю, затем кювету заполняют стандартным раствором и устанавливают на основании индикатора значения по току устройства, регистрирующего интенсивность светового потока, что сопоставляется с данными эталонного графика. После завершения калибровки прибора выполняются определения концентраций в технологических растворах. Продолжительность определения концентрации титана(III) в технологических растворах зависит от времени стабилизации их по температуре термозлементом (11).

На основании систематических исследований разработан и изготовлен комплекс аналитического контроля технологических растворов в дискретном и непрерывном режимах технологического процесса, представленного на (рис. 2).



Рис. 2. Оптический анализатор растворов (ОНПВО)-2ФА) сульфата титана(III) при  $\lambda_{470}$ : 1 – термостатируемый блок с оптической системой; 2 – регистратор – интерфейс; 3 – компьютер; 4 – блок управления.

Преимущества предложенного комплекса заключаются в его эффективном способе получения информации о состоянии технологического раствора и количественного содержания титана(III) сульфата. В данном случае исследуемый раствор поступает в термостатируемый блок (1) с оптической системой в непрерывном режиме без контакта с воздухом, особенно с  $O_2$ , при температурах технологического режима 55–60 °С. Изменение сигнала фотодиода (8), (рис. 1) после его усиления поступает в регистратор – интерфейс (2), (рис. 2) с выдачей на табло информации о концентрации растворов и последующей передачей на компьютер (3) или АСУ в технический отдел.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлены перспективные направления осуществления экспресс-анализа для технологических растворов производства пигментного диоксида титана сульфатным способом, установлено, что более перспективным является метод Нарушенного полного внутреннего отражения, с возможностью усовершенствования его модификаций.
2. Проведены исследования в сернокислотных растворах с использованием аналитического контроля сульфата титанила в пределах 0,2–4,3 г/дм<sup>3</sup> при постоянной температуре 60±0,5 °С, воспроизводимость определений концентраций титана (III) находится в пределах 0,02±0,01 г/дм<sup>3</sup>.
3. Выявлена возможность использования анализатора (ОНПВО)-2ФА для обеспечения автоматизации технологического процесса обеспечения блокирования железа (III) путем прибавления сульфата титанила на всех ответственных участках.

## Список литературы

1. Гидролизная, смешанная и упаренная серная кислота. СТП 32785994.005-2005 [Дата введения 2005-09-12] – Армянск, Украина, 2005, 16 с. – (ЗАО «Крымский ТИТАН»).
2. Пат. 2024850. Российская федерация. МКИ G01N21/78. Способ фотометрического определения титана / Ганаго Л.И. [ВУ]; Иванова И. Ф. [ВУ]; Ищенко Н.Н. [ВУ]; – № 5004359/25; заявл. 08.07.1992; опубл. 15.12.1994, *Бюл. № 3*.
3. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
4. Федоренко А.М. Спектрофотометрическое определение титана(IV) и (III), железа(III) и (II) в сернокислотных растворах / А.М. Федоренко, Э.А. Курмачев, Ю.И. Цибрий. – Симферополь: Сб. Ученые записки ТНУ, Биология и химия, 2006 – Т. 19(58). № 2. – С. 134–138.
5. Сайдюв Г.А. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии // Г. А. Сайдюв, О. В. Свердлова: Учеб. пос. / Под ред. Н.Г. Бахшиева. – Л.: ЛГУ, 1980. – 136 с.
6. Пат. 75009 Україна, МПК G 01 N 21/78. Спосіб визначення титану (III) у технологічних розчинах // А. О. Федоренко, О. М. Федоренко, О. І. Шитманюк, Ю. І. Цибрій, К. Д. Першина (Україна); заявник та власник патенту А.О. Федоренко, О.М. Федоренко, О.І. Шитманюк, Ю.І. Цибрій, К.Д. Першина. – № u201200762; заяв. 25.01.2012; опубл. 26.11.2012, *Бюл. № 22*.

## DEVELOPMENT OF THE AUTOMATED SYSTEMS IN ANALYTICAL CONTROL OF TECHNOLOGICAL SOLUTIONS IN TITANIUM DIOXIDE PRODUCTION

*Fedorenko A.A., Kurmachev E.A., Fedorenko A.M., Lagunov I.M.*

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea  
E-mail: fedoram37@gmail.com*

Performed a systematic study on the development of analytical methods for the control of technological solutions in the automatic mode of production of titanium dioxide pigment. The study used the physics-chemical characteristics of technological solutions of

sulfuric acid production of titanium dioxide pigment. The main attention is paid to the study of technological solutions with a complete analysis of the optical characteristics of the ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  in the 200 - 1100 nm. It is found that of the optical absorption spector of ions do not overlap:  $\lambda$  ( $\text{TiO}^{2+}$ ) are in the range 215 - 225 nm;  $\lambda$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) - 380 nm;  $\lambda$  ( $\text{Ti}^{3+}$ ) - 470 nm;  $\lambda$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ) - 930 nm, therefore, for identification of interfering ions are absent, that allows to apply automated analytical instruments. It was found that the analysis of these solutions from the best methods of analytical control solutions is a spectrophotometric - attenuated total reflection prism with corundum. The analysis is made directly in the 380 -1100 nm ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ , and  $\text{TiO}^{2+}$  ion with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ligand).

To ensure analytical control and compensation control process solutions of the active presence of a reducing agent  $\text{Ti}^{3+}$  in the range of 0.5 - 3.0 g / dm<sup>3</sup>, designed and built, the original optical analyzer solutions, operating in automatic mode. The scope of the optical analyzer of solutions including semiconductor light-emitting diodes with a predetermined wavelength of the electromagnetic radiation, and photodiodes. In order to limit the area of absorption used interference filters. The optical analyzer is complexed with an interface and a computer for direct observation of the parameters of the solution concentrations, as well as for transmitting information to a device for adjusting the technological solutions for the presence of  $\text{Ti}^{3+}$ .

**Keywords:** optical analyzer, control, automation, electro reduction, titanium sulfate, titanium dioxide, a reducing agent.

#### Reference

1. Hydrolytic mixed sulfuric acid and the evaporated. STF 32785994.005-2005 [introduction date 2005-09-12] - Armiansk, Ukraine, 2005, S.-16 ("Crimea TITAN").
2. Pat. 2024850. Russian Federation. ICI 'G01N21 / 78. Method for the photometric determination of titanium / L. Ganago [BY]; Ivanova F. [BY]; Ishchenko, N [BY]; - № 5004359/25; appl. 08.071992; 15.12.1994, №3.
3. Marchenko Z, Balcerzak M. Methods spectrophotometry in the UV and visible regions in the inorganic analize. - M.: Binom. Knowledge Laboratory, 2007.- 711 p.
4. Fedorenko A. M., Kurmachev E.A., Tsibriy Y.I. Spectrophotometric determination of titanium(IV) and (III), iron(III) and (II) in sulfuric acid solutions. - Simferopol: *Sat. Scientific notes of TNU, Biology and Chemistry*, **19 (58), 2**, 134 (2006).
5. Sayda G.A., Sverdlov O.V. Practical Guide to Molecular Spectroscopy: Proc. pos. / Ed. N.G. Bakhshiyeva. - L. : LGU, 1980. - 136.
6. Pat. Ukraine 75009, IPC G 01 N 21/78. Method for determination of titanium(III) in technological solutions // A.A. Fedorenko, A.M. Fedorenko, O.I. Shitmanyuk, Yu. I. Tsibriy, E. D. Pershina; the applicant and the owner A.A. Fedorenko, A.M. Fedorenko, O.I. Shitmanyuk, Yu.I. Tsibriy, E.D. Pershina. - № u201200762; appl. 25.01.2012; publ. 26.11.2012, Bull. №22.

*Поступила в редакцию 03.11.2015 г.*