

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОЛЬФРАМАТА
НИКЕЛЯ С МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Ф. Г. ПАЯН, Л. В. АДАМЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет
Ленинаканский филиал Ереванского политехнического института
Научно-производственное объединение «Камень и силикаты», Ереван

Поступило 26 VI 1984

Исследовано взаимодействие синтезированного из растворов вольфрамата никеля с серной, соляной и азотной кислотами с применением метода математического планирования эксперимента.

Для каждой пары вольфрамат—кислота получены уравнения, при помощи которых можно рассчитать растворимость вольфрамата никеля в данной кислоте в исследованных интервалах значений факторов (температура процесса, количество исходного вольфрамата и концентрация кислоты).

Табл. 4, библиограф. ссылок 3.

В продолжение исследований вольфраматов щелочноземельных металлов, кобальта и никеля необходимо было исследовать их растворимость в зависимости от различных факторов. В данной работе приводятся результаты исследований растворимости вольфрамата никеля, синтезированного из растворов, в серной, соляной, азотной кислотах в зависимости от концентрации кислоты, температуры процесса, количества исходного вольфрамата. Был применен метод математического планирования эксперимента. Для постановки опытов был выбран план 2^3 полного факторного эксперимента с одним опытом в центре плана.

Предварительно был совершен переход от натуральных значений переменных к кодированным, выбраны интервалы варьирования и составлена матрица плана опытов (табл. 1, 2).

Связь между натуральными и кодированными значениями переменных задавалась формулой:

$$X_i = \frac{\tilde{X} - X_0}{\delta}, \quad (I)$$

где X_i — кодовое выражение независимого фактора, \tilde{X} — натуральное значение фактора, X_0 — значение фактора в нулевом уровне, δ — интервал варьирования.

В соответствии с выбранной матрицей уравнение исследуемого процесса имеет следующий вид:

$$P = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (II)$$

$$Y = B_0 + B_1C + B_2t + B_3q + B_{12}Ct + B_{13}Cq + B_{23}qt + B_{123}Ctq, \quad (III)$$

где P — данные химического анализа жидкой фазы в кодированных переменных, а Y — в натуральных переменных.

Нулевые уровни и интервалы варьирования факторов

Интервал варьирования и уровень факторов	Обозначения уровней	Факторы			
		С, г-экв/л X_1	$t, ^\circ\text{C}$		$q, \text{г}$ X_3
			X_2		
		для всех пар	$\text{NiWO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$	NiWO_4-HCl $\text{NiWO}_4-\text{HNO}_3$	для всех пар
Нулевой уровень (в центре плана)	$X_0=0$	2,5	50	40	0,3
Интервал варьирования	δ_i	2,0	30	20	0,2
Нижний уровень	$X_i = -1$	0,5	20	20	0,1
Верхний уровень	$X_i = +1$	4,5	80	60	0,5

Таблица 2

Матрица плана опытов

№№ пп	X_0	Факторы						
		С			q			
		X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$
1	+	-	-	-	+	+	+	-
2	+	+	-	-	-	-	+	+
3	+	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	+	-	+	-	-	-
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	+	-	-
7	+	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+	+
9	+	0	0	0	0	0	0	0

Опыты проводились по следующей методике: к 1 г соответствующего вольфрамата добавлялось 20 мл кислоты требуемой концентрации. Герметично закрытые пробирки выдерживались 2 суток (время установления равновесия) в термостате при постоянном перемешивании. На основании данных химического анализа жидкой фазы на содержание катиона металла делалось заключение о процессе взаимодействия вольфрамата с кислотой. Опыты ставились дважды (Y_1 и Y_2), для расчетов брались средние значения — \bar{Y} (табл. 3).

Никель в жидкой фазе определялся комплексонометрическим методом [1] с применением в качестве индикатора мурексида. Данные химического анализа — Y_1 , Y_2 и \bar{Y} — выражались в процентах от исходного количества катиона.

Дисперсионный и регрессионный анализы, а также проверку адекватности полученных уравнений проводили по общеизвестной методике [2, 3]. S_y^2 — дисперсия одного опыта, $\sum S_y^2$ — сумма дисперсий всех опытов, \bar{Y} — расчетное значение отклика.

Результаты опытов по определению растворимости в минеральных кислотах.
Регрессионный и дисперсионный анализы

Кислоты	Y = растворимость			S_y^2	\bar{y}	$(\bar{y} - \bar{Y})^2$
	Y_1	Y_2	\bar{Y}			
HCl	58,793	57,959	58,378	0,3492	57,691	0,4720
	65,059	73,831	69,445	38,4730	66,201	10,5235
	21,617	17,126	19,372	10,0843	17,561	3,2797
	23,601	32,686	28,143	41,2707	26,071	4,2932
	61,696	67,565	64,631	17,2216	69,001	19,0969
	80,971	75,024	77,998	17,6867	77,511	0,2372
	7,769	8,480	8,124	0,2521	6,251	3,5081
	8,584	9,336	8,960	0,2826	14,761	33,6516
	78,844	81,454	80,149	3,4078		
			$\sum_8 = 335,051$	$\sum_9 = 129,028$	$\sum_8 = 75,0622$	
H ₂ SO ₄	66,730	61,299	64,015	14,7454	63,813	0,0408
	72,891	70,072	71,481	3,9743	75,962	20,0794
	77,277	88,137	82,707	58,9747	82,987	0,0784
	97,954	93,881	95,918	98,2927	95,141	0,6037
	66,584	71,930	69,257	14,2937	63,813	29,6371
	73,539	76,003	74,771	3,0370	75,962	1,4185
	77,465	77,778	77,622	0,0491	82,987	28,7832
	99,985	99,965	99,975	0,0002	95,141	23,3676
	76,191	89,166	78,182	7,8737		
			$\sum_8 = 635,746$	$\sum_9 = 111,6827$	$\sum_8 = 104,0087$	
HNO ₃	82,980	82,017	82,498	0,4637	78,893	12,9987
	67,461	76,755	72,108	43,1919	78,893	46,0362
	88,242	82,812	85,527	14,7437	84,355	1,3736
	83,200	89,524	86,362	19,9965	84,355	4,0280
	72,003	72,651	72,327	0,2099	70,941	1,9210
	69,466	76,003	72,734	21,3678	70,941	3,2148
	70,844	68,651	69,748	2,4052	76,403	44,2890
	79,984	79,770	79,877	0,0229	76,403	12,0686
	77,625	81,802	79,714	0,8724		
			$\sum_8 = 621,181$	$\sum_9 = 102,4016$	$\sum_8 = 125,9299$	

После исключения незначимых коэффициентов и получения формулы процесса в кодированных переменных по формуле I произвели переход от кодированных переменных к натуральным (табл. 4).

Подставлением полученных значений коэффициентов в формулу III получают уравнения, при помощи которых можно рассчитать ожидаемую растворимость вольфрамата никеля при варьировании факторов в исследуемых пределах. С их помощью можно также построить графики частных зависимостей растворимости от температуры, концентрации кислоты и количества исходного вольфрамата.

Из изученных факторов наибольшее влияние на растворимость вольфрамата оказывает температура, наименьшее—количество исходного вольфрамата. Наибольшая растворимость установлена в H₂SO₄, наименьшая—в HCl.

Значения коэффициентов уравнений регрессии в кодированных переменных

Кислота	B_0	B_1	B_2	F_2	B_{11}	B_{12}	B_{22}	B_{122}	Примечание
HCl	41,881	4,225	-25,720	-1,953	-1,853	-0,704	-5,615	-1,279	НЛМА*
H ₂ SO ₄	79,468	6,068	9,587	0,938	2,833	0,899	-1,195	1,387	ЛМА**
HNO ₃	77,648	0,123	2,731	-3,976	2,618	2,511	-1,590	-0,188	ЛМА

Значения значимых коэффициентов в кодированных переменных

HCl	41,881	4,225	-25,720	—	—	—	-5,655	—	НЛМА
H ₂ SO ₄	79,468	6,068	9,587	—	—	—	—	—	ЛМА
HNO ₃	77,648	—	2,731	-3,976	—	—	—	—	ЛМА

Значения значимых коэффициентов в натуральных переменных

HCl	71,036	2,127	-0,862	—	—	—	-1,414	—
H ₂ SO ₄	55,980	3,024	0,320	—	—	—	—	—
HNO ₃	78,150	—	0,136	-19,860	—	—	—	—

* НЛМА — нелинейная модель адекватна.

** ЛМА — линейная модель адекватна.

Максимальная растворимость вольфрамата никеля (табл. 3) установлена: в HCl при $C_{ср.}$, $t_{ср.}$ и $q_{ср.}$ (в центре плана); в H₂SO₄ при $C_{макс.}$, $t_{макс.}$, $q_{макс.}$; в HNO₃ $C_{макс.}$, $t_{макс.}$, $q_{мин.}$.

ՀԱՆՔԱՅԻՆ ԽՊՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ ՆԻԿԵԼԻ ՎՈԼՖՐԱՄԱՏԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Յ. Գ. ՓԱՅԱՆ, Լ. Վ. ԱԴԱՄՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լուծույթից սինթեզված նիկելի վոլֆրամատի փոխազդեցությունը աղաթթվի, ծծմբական և ազոտական թթուների հետ, մասնավորապես վոլֆրամատի լուծելիությունը կախված թթվի խտությունից, ջերմաստիճանից և վոլֆրամատի հլային քանակությունից:

Ուսումնասիրության համար կիրառվել է փորձի մաթեմատիկական պլանավորման մեթոդը վոլֆրամատ-թթու ամեն մի զույգի համար դուրս են բերված հավասարումներ, որոնք հնարավորություն են տալիս հաշվարկել նիկելի վոլֆրամատի լուծելիությունը գործոնների հետազոտված սահմաններում:

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF NiWO₄ WITH MINERAL ACIDS

F. G. PAYAN, L. V. ADAMIAN and H. G. BABAYAN

The interaction of NiWO₄ (synthesized from solution) with hydrochloric, sulphuric and nitric acids has been studied. The solubility of NiWO₄ depending on the acid concentration, the temperature and the

initial quantity of NiWO_4 has been investigated. The method of mathematical planning of experiment has been used for this purpose. Equations offering the possibility to calculate the solubility of NiWO_4 within investigated intervals of factors for each pair of tungstate-acid have been derived.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шварценбах Г., Пришибил Р. — Комплексометрия. М., Гос. н-т изд. хим. литературы, 1958.
2. Винарский М. С., Лурье М. В. — Планирование эксперимента в технологических исследованиях. Киев, Техника, 1975.
3. Ахназаров С. П., Кафаров В. В. — Оптимизация экспериментов в химии и химической технологии. М., Высшая школа, 1978.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 103--108 (1986 г.)

УДК 661.1.022

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ШИХТЫ БЕССВИНЦОВОГО ХРУСТАЛЯ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВ

М. С. МОВСЕСЯН и А. Ц. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1983

Проведено исследование фазового состава шихты бессвинцового хрусталя на основе продуктов карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов—ереванитов. Показано, что уже в процессе приготовления шихты в многокомпонентной системе углекислые кальций и натрий усваиваются аморфной составляющей шихты, а углекислый кальций усваивается медленно, и только при 600° наблюдается его сильное усвоение.

При 600° аморфный кремнезем начинает кристаллизоваться и возникают кристаллические формы—кристобалит и в незначительном количестве кварц. При 1100° образуется стеклофаза с непроваром без кристаллической формы.

Варка стекол при использовании такой шихты по сравнению с традиционной может быть осуществлена при более низких температурах (на $250\text{--}300^\circ$ ниже) без учета процесса осветления.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Настоящая работа является продолжением исследований по изучению шихты бессвинцового хрусталя на основе продукта карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов—ереванита-25 [1, 2].

Настоящая работа посвящена рентгенографическому исследованию фазового состава шихты бессвинцового хрустального стекла, содержащего (мас. %): SiO_2 —76, Na_2O —5, K_2O —14, CaO —5.

В ереваните ионы натрия, кроме свободной соды, частично связаны с поверхностными атомами кремния кремнеземистого полимера в виде Si—ONa группировок. Такая форма связи обеспечивает высокую химическую активность ерезанита при приготовлении стекольных шихт [3].