

УДК 541.138

М.М. ДОСПАЕВ, А. БАЕШОВ, Д.М. ДОСПАЕВ, В.Ю. КУЛИКО

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СИЛИКАТА МЕДИ

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева;  
Карагандинский Государственный технический университет

*Показана возможность получения силиката меди электролизом из водного раствора метасиликата калия. Изучено влияние плотности тока, концентрации метасиликата калия, температуры электролита и продолжительности электролиза на выход по току силиката меди.*

Электродные реакции, в частности, анодные процессы окисления меди в силикатных растворах – практически очень мало исследованная область в электрохимии меди. Авторами [1, 2] изучено электрохимическое поведение меди в кремниевокислых растворах натрия, на основе полученных результатов ими разработан способ получения искусственного минерала хризоколлы.

В задачи наших исследований входило изучение анодного поведения меди в растворе метасиликата калия в зависимости от различных факторов и выявления возможности синтеза силиката меди, который является аналогом природного минерала хризоколлы, входящего в состав труднообогатимых окисленных медных руд.

Для определения оптимальных условий выхода по току силиката меди были проведены опыты на основе традиционного планирования эксперимента по методу Зейделя-Гаусса. Изучали влияние плотности тока, концентрации метасиликата калия, температуры и продолжительности электролиза на выход по току силиката меди. Условия и результаты экспериментов приведены в таблице 1. Исследования проводили в термостатированном электролизе объемом 500 мл в растворе метасиликата калия. Для приготовления электролита использовали дистиллированную воду и реактив девятиводный метасиликат калия ( $K_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ). Электроды были изготовлены из катодной меди марки «МО». Продолжительность опытов составила 15–240 минут. После окончания опыта образовавшийся при электролизе осадок тщательно отмывали водой, фильтровали и сушили в сушильном шкафу. Соответствие синтезированного продукта силиката меди определяли химическим анализом [3]. В ярко синих осадках полученной нами силиката меди содержание меди составляет 44,85%, кремния – 20,15 %; при пересчете их на силикат меди установлено соответствие формуле:  $CuSiO_3 \cdot 3,5 H_2O$ .

При пропускании постоянного тока в процессе электролиза через раствор метасиликата калия ( $K_2SiO_3$ ) на медных электродах протекают следующие процессы:

– на катоде происходит выделение водорода:



– на медном аноде наблюдаются процесс образования оксида одновалентной меди по реакции:



в последующем переходит в гидроксид меди:



Образовавшийся гидроксид меди вступает в реакцию с метасиликатом калия и формирует новую фазу – силикат меди:



**Таблица 1.** Результаты экспериментов выхода по току и изменение pH раствора и расчетов (p) от заданных факторов

Фактор		Выход по току, э, %	Изменение pH-раствора, э	Выход по току, p, % (5)	Изменение pH-раствора, p
i, А/м <sup>2</sup>	20	16,2	10,5	13,81	10,60
	40	35,4	10,8	39,15	10,76
	60	53,6	11,0	58,34	10,91
	80	72,7	11,2	71,39	11,07
	120	81,5	11,3	79,06	11,37
	160	58,3	11,7	62,16	11,68
	200	22,8	12,0	20,68	11,99
C <sub>K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></sub>	0,6	74,8	10,5	78,26	10,50
	1,2	81,5	10,7	79,06	10,64
	2,4	61,6	11,0	68,31	10,91
	3,6	49,1	11,2	47,41	11,18
	4,8	24,7	11,5	23,91	11,45
	6,0	3,1	11,8	5,35	11,72
	7,2	0	12,0	-0,68	11,99
τ, мин	15	73,8	11,0	78,42	11,05
	30	80,9	11,17	79,06	11,11
	60	81,5	11,32	78,45	11,23
	90	78,3	11,37	75,31	11,36
	120	69,6	11,41	69,65	11,48
	180	45,5	11,78	50,76	11,74
	240	26,2	12,0	21,76	11,99
t, °C	20	81,5	10,5	79,06	10,66
	30	76,1	10,8	70,88	10,88
	40	67,4	11,1	62,71	11,10
	50	58,2	11,3	54,54	11,32
	70	49,3	11,6	38,20	11,77
	80	38,9	11,9	30,03	11,99

Построены точечные зависимости для выхода по току хризоколлы и изменения pH раствора, которые приведены на рисунке 1, 2. Подбор аппроксимирующей функции проведен с учетом физического смысла изучаемой зависимости.

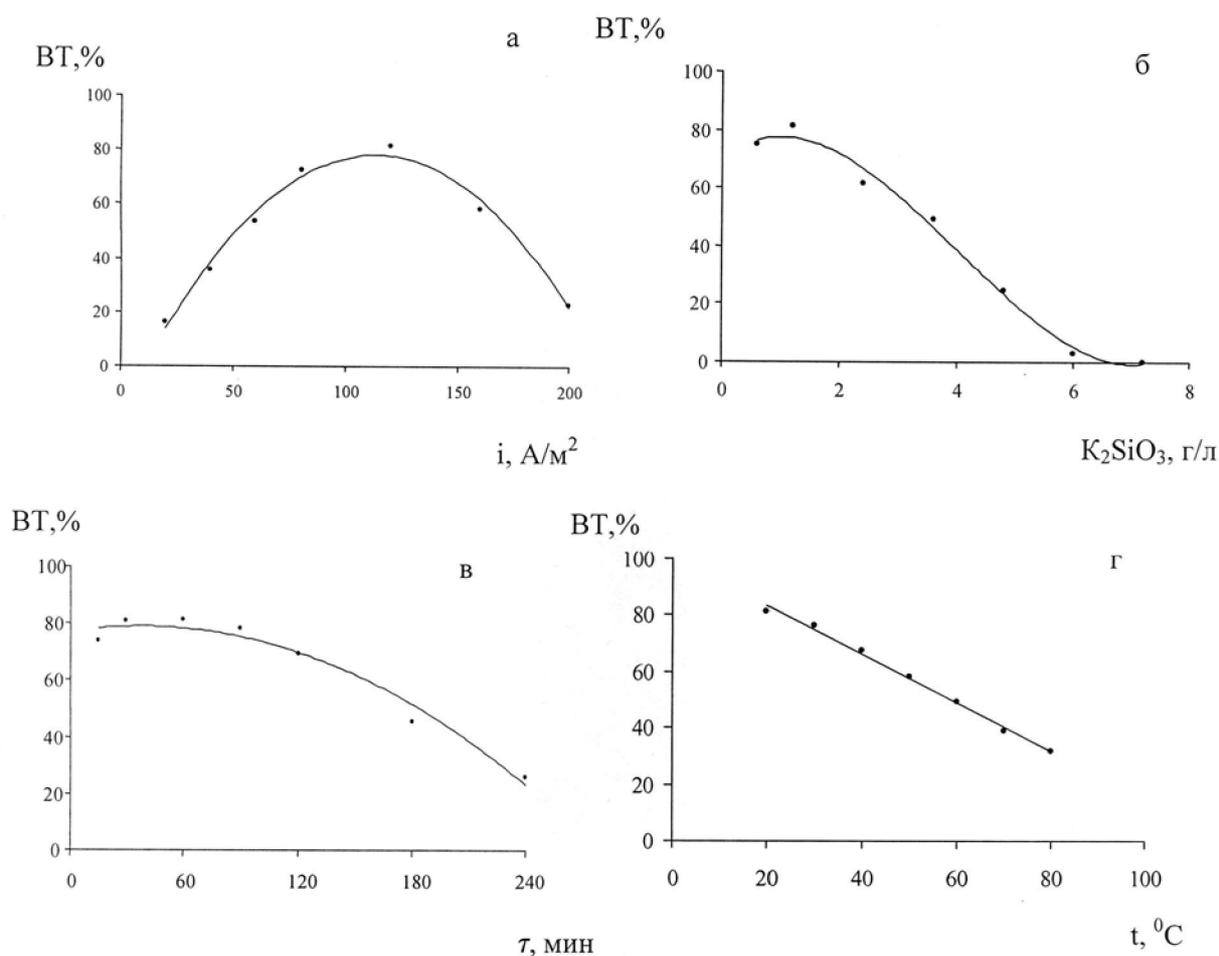
Из рисунка 1 видно, что при постепенном повышении плотности тока в интервале 20–120 А/м<sup>2</sup> наблюдается рост выхода по току от 16,2 до 81,5% соответственно. Повышение плотности тока выше 120 А/м<sup>2</sup> приводит к заметному снижению выхода по току силиката меди.

Существенное влияние на выход по току синтезируемого продукта оказывает исходная концентрация метасиликата калия. Силикат меди образуется только при строгих ограниченных пределах концентрации от 0 до 6 г/л. Максимальное значение выхода по току 81,5% достигается уже при концентрации метасиликата калия 1,2 г/л. Увеличение концентрации последнего выше 6 г/л приводит к резкому прекращению образования силиката меди. Выход по току в таком случае снижается до нуля. С повышением температуры в интервале 20–80°С выход по току силиката меди постепенно снижается.

По мере увеличения продолжительности электролиза (рисунок 1, в) в интервале 15 – 60 минут выход по току силиката меди достигает максимального значения 81,5%. Дальнейшее увеличение продолжительности приводит к уменьшению выхода по току.

Снижение выхода по току силиката меди с увеличением плотности тока, концентрации метасиликата калия, температуры раствора и продолжительности электролиза выше оптимальных значений объясняется одновременным ростом pH раствора для перечисленных выше параметров (рисунок 2). Вследствие повышения pH раствора происходит протекание конкурирующей реакции образования оксида меди(II) на поверхности медного анода, что приводит к пассивации электрода и загрязнению получаемого продукта [1]:





а – плотность тока; б – концентрация метасиликата калия;  
в – продолжительность электролиза; г – температура  
точки – экспериментальные данные; линия – аппроксимирующая функция

**Рис.** Влияние заданных факторов на выход по току силиката меди

Из этого следует, что для обеспечения чистоты и достижения относительно высоких результатов выхода по току силиката меди, оптимальное значение рН раствора метасиликата калия при электролизе должна соответствовать 10,5 – 11.

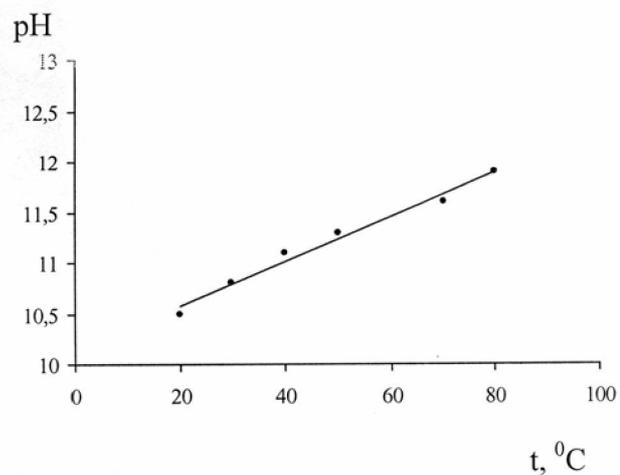
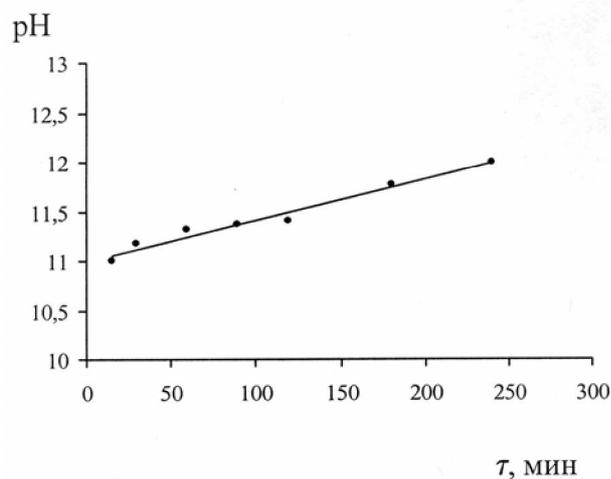
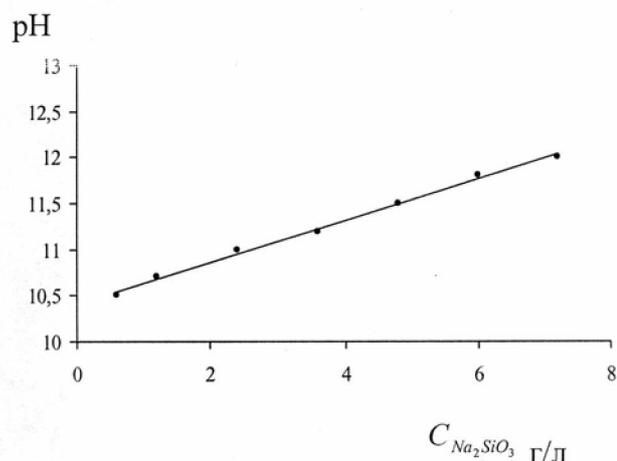
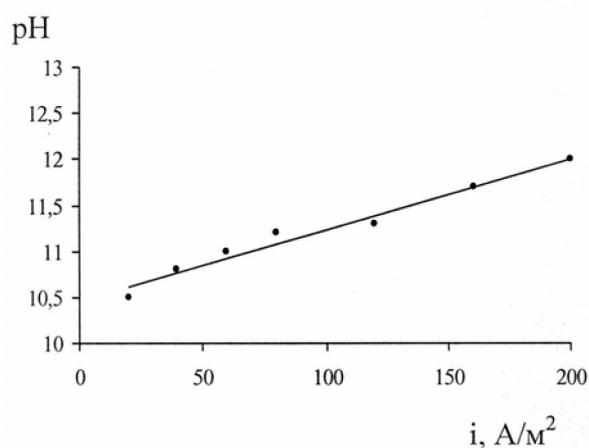
Адекватность частных зависимостей для выхода по току силиката меди и изменения рН раствора определяли по коэффициенту корреляции R и его значимости  $t_R$  (таблица 2, 3).

**Таблица 2.** Коэффициент корреляции R, его значимость  $t_R$  и доверительный интервал для частных функций выхода по току силиката меди

Уравнение	R	Условие $t_R > 2$	$\Delta$ , %	Значимость
$y = -0,0075i^2 + 1,6873i - 17,253$	0,9891	101,8 > 2	0,6683	значима
$y = 0,7124C^3 - 8,5771C^2 + 14,946C + 70,455$	0,9944	199,1 > 2	0,4128	значима
$y = -0,0014\tau^2 + 0,1057\tau + 76,995$	0,9795	54,07 > 2	1,1060	значима
$y = -0,8629t + 100,74$	0,9316	14,10 > 2	3,5320	значима

**Таблица 3.** Коэффициент корреляции R, его значимость  $t_R$  и доверительный интервал для частных функций изменения pH раствора

Уравнение	R	Условие $t_R > 2$	$\Delta$ , %	Значимость
$y = 0,0077i + 10,464$	0,9838	68,250 > 2	0,0219	значима
$y = 0,2257C + 10,411$	0,9975	444,20 > 2	0,0034	значима
$y = 0,0042\tau + 10,998$	0,9826	63,64 > 2	0,0157	значима
$y = 0,022t + 10,137$	0,9892	91,90 > 2	0,0152	значима



а – плотность тока; б – концентрация метасиликата калия  
в – продолжительность электролиза; г – температура  
точки – экспериментальные данные; линия – аппроксимирующая функция

**Рис. 2.** Частные зависимости изменения pH раствора

Полученные уравнения выхода по току силиката меди с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов согласно [4] обобщаются зависимостью для выхода по току силиката меди в виде их произведения:

$$BT = \frac{(-0,0075i^2 + 1,6873i - 17,253) \cdot (0,7124C^3 - 8,5771C^2 + 14,946C + 70,455)}{79,2203^3 [(-0,0014\tau^2 + 0,1057\tau + 76,995) \cdot (-0,8629t + 100,74)]^{-1}} \quad (6)$$

и изменение pH раствора:

$$pH = \frac{(0,0077i + 10,464) \cdot (0,2257C + 10,411)}{11,9857^3 [(0,0042\tau + 10,998) \cdot (0,022t + 10,137)]^{-1}} \quad (7)$$

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета найдем значения  $R=0,97$  и  $t_R=42,79 > 2$ ,  $R=0,986$  и  $t_R=114,3 > 2$ , что подтверждает адекватность описания данных эксперимента уравнением (6 и 7) соответственно. Ошибка уравнения (6) составила:  $\sigma_{абс.} = 0,185\%$ , доверительный интервал, вычисленный через  $t_R$  [5], составляет 1,89%.

Таким образом, на основе проведенных электрохимических исследований показана возможность получения силиката меди электролизом из водного раствора метасиликата калия. Изучено влияние плотности тока, концентрации метасиликата калия, температуры электролита и продолжительности электролиза на выход по току силиката меди. На основании проведенных исследований разработан способ получения силиката меди [6].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Баешов А.Б., Доспаев М.М., Рустембеков К.Т., Баешова А.К. О формировании хризоколлы при электрохимической поляризации медного электрода в кремниевокислых водных растворах // Сб. работ по химии. – Алма-Ата: КазГУ, 1990. - Вып. 12. – С. 43 – 50.
2. А.с. СССР, №1668478 от 08.04.91 г. Способ получения хризоколлы // Баешов А., Доспаев М.М., Рустембеков К.Т., Жарменов А.А., Баешова А.К.
3. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов. -М.: Металлургиздат.-487 с.
4. Мальшев В.П. Математическое описание результатов многофакторного эксперимента, проведенного по методу Зейделя-Гаусса // Вестник АН Каз ССР, 1978.-№4.-С.31-38.
5. Мальшев В.П. К определению ошибки эксперимента, адекватности и доверительного интервала аппроксимирующих функций // Вестник МОН РК, НАН РК.- 2000.-№4.-С.22-30.
6. Инновационный патент № 64289 от 15.06. 2010, бюл. № 6, Способ получения силиката меди // Доспаев М.М., Баешов А., Доспаев Д. М., Каримова Л.М., Жумашев К.Ж.

*Доспаев М.М., Баешов А., Доспаев Д.М., Куликов В.Ю.*

#### МЫС СИЛИКАТЫН АЛУДАҒЫ ОҢТАЙЛЫ ЖАҒДАЙЛАРДЫ АНЫҚТАУ

Калий метасиликаты сулы ертіндісінен электролиз әдісімен мыс силикатын алу мүмкіндігі көрсетілген. Мыс силикатының тоқ шығымына тоқ тығыздығының, калий метасиликаты концентрациясының, электролит температурасының және электролиз ұзақтығының әсері зерттелген.

*Dospaev M.M., Baechov A., Dospaev D.M., Kulikov V.Y*

#### STUDY OF INFLUENCE OF VARIOUS PARAMETERS OF ELECTROLYSIS ON GENERATION OF COPPER SILICATE

The opportunity of copper silicate by electrolysis from water solution of potassium metasilicate is shown. The influence of density of a current, concentration of potassium metasilicate, temperature of electrolyte and duration of electrolysis on an output on a current of copper silicate is investigated.