

Скорости обезжиривания стали практически не зависят от концентрации добавок и накладываются на кривые 3 рис. 5 – 7 соответственно.

Таким образом, можно предложить электролит обезжиривания:

NaOH – 15 г/л

Na₃PO₄ – 20 г/л

«Трилон-Б» – 5 г/л

«Velog-266» – 0,6 ÷ 0,8 г/л

T = 50°С

Время экспозиции 5 ÷ 7 мин

ω = 98 %.

Он практически не уступает по качеству обезжиривания электролиту, предложенному в [1]. Из сопоставления двух предлагаемых электролитов видна закономерность: понижение концентрации щелочи влечет за собой повышение концентрации добавок.

1. **Тарасова Л. П.** Определение критической концентрации мицеллообразования и моющее действие щелочных растворов поверхностно-активных веществ «Эмульгатор Е-30» и «Velog-266» отдельно каждого и их смеси / Л. П. Тарасова, Е. С. Ленчук // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2007. № 10. – С. 162–167.

Надійшла до редколегії 12.01.09

УДК 544.6

В.А. Полонский

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ЕГО СПЛАВА С НИКЕЛЕМ И ХРОМОМ

З метою розробки рекуперативних технологій досліджена можливість електролітичного виділення паладію з його потрійного сплаву з нікелем та хромом. Визначено склад електроліту та випробувано режими його роботи.

Широко известными областями применения драгметаллов и их сплавов являются химическое аппаратостроение, катализ, нефтехимический синтез, производство стекловолокна, электротехника, очистка воздуха от загрязнения выхлопными газами. Наряду с этим появляются и новые сферы их использования – батареи большой мощности для транспортных средств, топливные элементы и т. д. [1].

Хотя основой большинства коррозионностойких и жаропрочных материалов до сих пор остается платина, ее все успешнее заменяют сплавы на основе палладия [2]. Легирование палладиевых сплавов никелем, медью, серебром задерживает структурные превращения в них и удешевляет сплавы.

После того, как изделие отрабатывает свой ресурс, оно поступает на переработку для извлечения драгметаллов. Универсальных технологий для этого не существует, обычно комбинируются физические, технологические, металлургические и химические методы воздействия на материал. Часто в качестве промежуточных продуктов получают сплавы сложного состава, разделение которых является непростой задачей.

Нами подобрана и испытана технология электролитического извлечения палладия из тройного сплава Pd – Ni – Cr, являющегося промежуточным продуктом переработки твердых припоев. Содержание палладия в сплаве составляло 48 %.

Для электролиза была использована пластина сплава площадью 0,33 дм². В качестве токоподвода использовалась титановая проволока, жестко закрепленная на верхней части пластины. Катод – титановая пластина с площадью погружаемой поверхности 0,30 дм².

Анализ литературных данных [3-6] показал, что из известных электролитов палладиования наиболее приемлемыми по составу и режиму работы можно считать пирофосфатный и нитритный. Нами были испытаны оба варианта.

Пирофосфатный раствор позволяет работать с выходом по току до 90 %, катодное покрытие плотное и блестящее до толщины 10 мкм.

Состав пирофосфатного раствора (г/л) и режим его работы:

Хлористый палладий PdCl ₂ ·2H ₂ O	30
Двухзамещенный фосфорнокислый натрий Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	100
Двухзамещенный фосфорнокислый аммоний (NH ₄) ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	50
Бензойная кислота C ₆ H ₅ COOH	2,5
Температура раствора, °С	70–80
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,7
pH	6,5–7,0

При составлении такого раствора требуется отдельное приготовление соли хлористого палладия химическим или электрохимическим способом.

Опробование показало, что анод из палладиевого сплава в пирофосфатном электролите быстро пассивируется. Это обстоятельство исключило возможность использования такого раствора.

В отличие от пирофосфатного, нитритный раствор характеризуется возможностью использования растворимых палладиевых анодов. Выделяемые из него катодные покрытия плотные и блестящие.

Состав нитритного раствора (г/л) и режим его работы:

Хлористый палладий PdCl ₂ ·2H ₂ O	5–10
Азотистокислый натрий NaNO ₂	15–20
Хлористый натрий NaCl	40–50
Борная кислота H ₃ BO ₃	25–30
Температура раствора, °С	50–60
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,1–1,0
pH	5,6–6,5

Приготовление раствора было осуществлено путем анодного растворения металлического палладия (входящего в состав сплава) в нитритном электролите, содержащем все остальные компоненты, при анодной плотности тока 1–2 А/дм² и пониженной до 20–25 °С температуре. Предварительно проводилось подкисление раствора соляной кислотой из расчета 10-15 мл/л. Растворение палладия с анода и образование хлористого палладия идет с выходом по току 100 % [3]. Повышение концентрации хлористого палладия в электролите может контролироваться путем наблюдения за изменением окраски раствора: из бесцветной через зеленоватую в желтую и далее в светло-коричневую. За 1,5 часа электролиза при $D_k = 1$ А/дм² рас-

твор приобрел требуемую коричневую окраску. Скорость анодного растворения сплава составляла 1,62 г/дм²·час. За время предварительного электролиза на катоде образовался плотный серый осадок, содержащий 83,3 % Pd.

Далее электролит корректировался по рН нитритом натрия и в течении двух часов проводился электролиз с контролем потенциала катода. Для этого к нему был подведен электролитический мостик от хлорсеребряного электрода сравнения. Катодная плотность тока поддерживалась на такой величине (0,4–0,5 А/дм²), чтобы потенциал катода не достиг значения, при котором начинается восстановление ионов никеля (-0,47 В), а тем более хрома (-1,13 В). В результате электролиза, проведенного таким образом, на катоде образовался серебристый, легко снимающийся механически осадок, содержащий 89,8 % палладия. Скорость растворения анода была 0,46 г/дм²·час. При этом 87,2 % палладия, растворившегося на аноде, перешло в катодный осадок. Это обстоятельство, а также отсутствие пассивации анода и стабильность протекания процесса в целом позволяют считать такие условия электроаффинирования палладия близкими к оптимальным.

На дне электролизера постепенно сформировались плотный черный, а над ним рыхлый зеленый осадки. Учитывая величины рН образования Ni(OH)₂ – 6,7 и Cr(OH)₃ – 5,3 можно предположить, что образующийся шлам содержит эти гидроксиды. Это подтвердилось после проведения качественных реакций отделенных от раствора осадков на наличие в них ионов Ni(II) и Cr(III).

Для определения возможности полного извлечения палладия из использованного электролита был проведен его электролиз с графитовым анодом. Так, за 5 часов на катоде выделилось 45,3 % от количества палладия, содержащегося в растворе, а за 17 часов – 99,3 %. Его содержание в катодном осадке составило 66,2 %.

Таким образом, показана принципиальная возможность извлечения палладия из его сплава с никелем и хромом путем электролиза в нитритном электролите. При необходимости утилизации раствора возможно извлечение из него палладия путем электролиза с графитовыми анодами.

Библиографические ссылки

1. Савицкий Е.М. Металловедение платиновых металлов / Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, Н.Б. Горина, Н.Р. Рошан – М., 1975 – 423 с.
2. Савицкий Е.М. Сплавы палладия / Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, М.А. Тылкина – М., 1967 – 215 с.
3. Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов / А.М. Ямпольский – Л., 1977 – 94 с.
4. Вячеславов П.М. Гальванотехника благородных и редких металлов / П.М. Вячеславов. – Л., 1970 – 315 с.
5. Хотянович С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы / С.И. Хотянович. – Вильнюс, 1976 – 176 с.
6. Каданер Л.И. Электроосаждение металлов платиновой группы / Л. И. Каданер, Т.В. Слюсарская, Е.В.Чумак // Итоги науки и техники. Электрохимия. – М., 1984. – Т. 21, № 5. – С. 176–227.
7. Гинзбург С.И. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В.Прокофьева. – М., 1972 – 602 с.

Надійшла до редколегії 12.01.09