



УДК 669.85

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-11-11

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В ПОРОШКООБРАЗНЫХ  
МАТЕРИАЛАХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ,  
ОТРАБОТАВШИХ СВОЙ РЕСУРС**

**В.И. Титов**

*кандидат технических наук*

**Н.В. Гундобин**

*кандидат химических наук*

**Л.В. Пилипенко**

**Январь 2015**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

УДК 669.85

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-11-11

*В.И. Титов<sup>1</sup>, Н.В. Гундобин<sup>1</sup>, Л.В. Пилипенко<sup>1</sup>*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ, ОТРАБОТАВШИХ СВОЙ РЕСУРС**

*Разработана методика определения содержания палладия в порошкообразных материалах электротехнических изделий, отработавших свой ресурс.*

*Одним из важнейших видов вторичного сырья для получения металлов платиновой группы являются отработавшие свой ресурс электротехнические изделия, применяемые в авиационно-космической технике. Палладий применим не только при разработке материалов авиационного назначения. Он также используется, например, для производства катализаторов, применяемых в химической и нефтехимической промышленности. Содержание палладия в отработавших свой ресурс изделиях могут колебаться от сотых долей процента до целых значений. Это достаточно высокие величины, поэтому актуальность данной работы очевидна, поскольку земные ресурсы редких металлов не безграничны.*

*Разработанная методика позволяет контролировать содержание драгоценного металла (палладия) с достаточно низким уровнем погрешности при его определении.*

**Ключевые слова:** *методика, палладий, порошкообразный материал, восстановление.*

*V.I. Titov, N.V. Goundobin, L.V. Pilipenko*

## **DETERMINATION OF PALLADIUM IN POWDER MATERIALS OF ELECTRICAL PRODUCTS AFTER THEIR SERVICE LIFE EXHAUSTING**

*The technique of determination of palladium content in powder materials of electrical products, exhausted their service life was developed.*

*One of the most important types of secondary raw material for platinum group metals manufacture are electrical products used in aerospace engineering, which spent their lifetime. Palladium is applied not only for a development of materials of aviation applications. It is also used, for example, for a production of catalysts used in chemical and petrochemical industry. Palladium content in products, exhausted their service life may*

*range from hundredths to integral percent. These are rather high values, so a relevance of this work is obvious, since the earth's resources of rare metals are limited.*

*The developed method allows to control a content of a precious metal (palladium) with sufficiently low level of error.*

**Keywords:** *method, palladium, powdered material, recovery.*

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

## **Введение**

Для укрепления обороноспособности страны необходимо разрабатывать новые материалы, в том числе с применением в их составе редких металлов. В связи с этим крайне важно направлять усилия на восполнение объемов драгоценных металлов, извлекаемых из отработавших свой ресурс изделий, для чего необходимо контролировать содержание извлекаемых металлов по нормативным аналитическим методикам.

XIX век – чугуны и железо, XX век – нержавеющие стали, XXI век – будет веком редких металлов [1].

Палладий – металл, относящийся к благородным металлам платиновой подгруппы, серебристо-белого цвета, по многим свойствам близок к платине.

Одна из важных задач промышленности – эффективное и экономное использование благородных металлов – национального богатства нашей страны. Благородные металлы обладают комплексом уникальных физико-химических свойств и нашли широкое применение в качестве датчиков электрических сигналов, ускорителей химических процессов, а также легирующих элементов в конструкционных и жаропрочных конструкционных материалах. Сплавы платиновой подгруппы в сочетании с серебром и медью применяют в качестве контактных материалов.

Установлено, что в большинстве случаев можно повысить коррозионную стойкость титановых сплавов добавкой 0,15–0,3% платины или палладия [2]. Титан и сплавы на его основе являются стратегическим сырьем для изделий авиационной техники.

Стратегические направления по развитию авиационного материаловедения, использованию редких и редкоземельных металлов в производстве материалов для летательных аппаратов изложены в работах [3–12].

В Российской Федерации палладий, как и все металлы платиновой группы, проходит определенный учет при его расходовании в изделиях, а также в отходах, образую-

щихся после окончания эксплуатации этих изделий, для чего необходимо контролировать его содержание по соответствующим методикам.

В настоящее время существует много различных методик определения содержания палладия в различных материалах [13–18]. Существуют методы определения палладия с помощью экстракции, осаждения, ионообменного выделения. Для каждого материала применяются индивидуальные методы определения содержания палладия (например, в рудах, катализаторах, сплавах, электролитах, во вторичном сырье).

Работа посвящена разработке методики определения содержания палладия в порошкообразном шламе электротехнических изделий, отработавших свой ресурс. За основу был принят метод выделения палладия из кислотного раствора с последующим восстановлением до металлического Pd и взвешиванием полученного металла на аналитических весах (с точностью до четвертого знака).

### **Материалы и методы**

Для проведения исследований использовали кислоты:

- азотную (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>, ЧДА\*);
- серную (плотность 1,89 г/см<sup>3</sup>, ЧДА);
- соляную (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>, ЧДА).

Для разработки методики определения содержания палладия в порошкообразных материалах (ПМ) использовали следующую схему проведения работ, состоящую из трех этапов (методов):

- для перевода ПМ в раствор использовали метод разложения ПМ в сильных кислотах;
- для выделения палладия из раствора ПМ использовали метод восстановления палладия до металлического Pd муравьиной кислотой;
- для измерения количества металлического палладия использовали гравиметрический метод.

### **Результаты**

---

\* Чистый для анализа.

В результате проведенных исследований разработана методика определения содержания палладия в ПМ из отработавших свой срок электротехнических изделий.

Сущность методики определения содержания палладия в ПМ заключается в том, что навеску порошка (2 г) помещали в стакан емкостью 400 см<sup>3</sup>, добавляли 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) и 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>) и нагревали на плите для ее растворения. Смесь порошка и кислот упаривали до пастообразного состояния, затем снимали с плиты и еще добавляли 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты. Эту операцию повторяли 4–5 раз – до полного растворения порошка. Затем прибавляли 10 см<sup>3</sup> серной кислоты (плотность 1,89 г/см<sup>3</sup>) и ставили на плиту до испарения SO<sub>3</sub>. После посветления раствора (разложения органики) проводили растворение соли путем ее нагрева в 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, нейтрализацию NH<sub>4</sub>OH, определяемую по бумаге «конго» (до сине-фиолетового цвета бумаги). Далее добавляли 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) и 35 см<sup>3</sup> муравьиной кислоты, доводили до кипения, при этом палладий восстанавливался до металлического Pd (черный осадок), оставляли на 3 или 10 ч. Затем осадок отфильтровывали через фильтр «белая лента», промывали водой и постепенно, начиная с холодного муфеля, озоляли осадок, поместив его в фарфоровый тигель, прокаливали в течение 1 ч при 1000°С. Прокаленный осадок охлаждали и взвешивали в виде металлического палладия. Содержание палладия ( $C$ , % (по массе)) определяли по формуле:

$$C_{Pd}=(a-v) \cdot 100/m,$$

где  $a$  – масса осадка в фарфоровом тигле, г;  $v$  – масса пустого тигля, г;  $m$  – масса навески, г.

Погрешность методики составляла  $\pm 0,05\%$  (отн.).

### **Обсуждение и заключения**

Процесс извлечения редких драгоценных металлов из отработавших свой ресурс электро- и радиотехнических изделий авиационной техники в настоящее время имеет огромное значение для экономики страны, поскольку их запасы в местах добычи не безграничны.

Палладий применяют при разработке материалов авиационного назначения. Например, небольшими добавками палладия можно повысить коррозионную стойкость титановых сплавов.

Для учета извлекаемого из ПМ палладия необходимо строго контролировать содержание извлекаемых металлов по нормативным аналитическим методикам. С этой

целью разработана методика определения содержания палладия в порошкообразных материалах из отработавших свой ресурс электротехнических изделий.

Методика позволяет контролировать содержание драгоценного металла – палладия, извлеченного из отработавших электротехнических изделий, с достаточно низким уровнем погрешности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кожухметов С.М. Век редких металлов //Редкие земли. 2013. №1. С. 60–65.
2. Глазунов С.Г., Ясинский К.К. Титановые сплавы для авиационной техники и других отраслей промышленности //Технология легких сплавов. 1993. №7. С. 45–53.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
4. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
5. Каблов Е.Н., Карпов Ю.А., Титов В.И. и др. Определение рения и рутения в наноструктурированных жаропрочных никелевых сплавах для авиационной техники //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. №1. С. 6–12.
6. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Бронфин М.Б., Алексеев А.А. Особенности монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением //Металлы. 2006. №5. С. 47–57.
7. Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения //Крылья Родины. 2012. №3–4. С. 34–38.
8. Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 5–6.
9. Сидоров В.В., Тимофеева О.Б., Калицев В.А., Горюнов А.В. Влияние микролегирования РЗМ на свойства и структурно-фазовые превращения в интерметаллидном сплаве ВКНА-25-ВИ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 8–13.
10. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).

11. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Гундобин Н.В., Титов В.И. Разработка стандартных образцов состава сплавов авиационного назначения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 393–398.
12. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
13. Гинзбург С.Н., Прокофьев И.В. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука. 1972. 616 с.
14. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. Методы химического анализа горных пород. М.: Наука. 1973. 87 с.
15. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. Спектрофотометрическое определение платины и палладия в катализаторах //Заводская лаборатория. 1973. Т. 39. №1. С. 3–4.
16. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. Фотометрический метод определения палладия /В кн. Теоретические и практические вопросы применения органических реагентов в анализе. М.: Наука. 1976. С. 125–131.
17. Жендарева О.Г., Мухина З.С. Анализ гальванических ванн. М.: Химия. 1970. С. 202–205.
18. Малютина Т.М., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А. Определение платины и палладия в отработанных катализаторах методом ICP OES после вскрытия пробы высокотемпературным сплавлением //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. №1. С. 4–7.

#### REFERENCES LIST

1. Kozhahmetov S.M. Vek redkih metallov [Age of rare metals] //Redkie zemli. 2013. №1. S. 60–65.
2. Glazunov S.G., Jasinskij K.K. Titanovye splavy dlja aviacionnoj tehniky i drugih otraslej promyshlennosti [Titanium alloys for aircraft and other industries] //Tehnologija legkih splavov. 1993. №7. S. 45–53.
3. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of development of materials and processing technologies for the period up to 2030] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.

4. Kablov E.N. Sovremennye materialy – osnova innovacionnoj modernizacii Rossii [Modern materials - the basis of innovative modernization of Russia] //Metally Evrazii. 2012. №3. S. 10–15.
5. Kablov E.N., Karpov Ju.A., Titov V.I. i dr. Opredelenie renija i rutenija v nanostrukturirovannyh zharoprochnyh nikelovyh splavah dlja aviacionnoj tehniki [Determination of rhenium and ruthenium in nanostructured heat-resistant nickel alloys for aircraft equipment] //Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2014. T. 80. №1. S. 6–12.
6. Kablov E.N., Petrushin N.V., Bronfin M.B., Alekseev A.A. Osobennosti monokristallicheskih zharoprochnyh nikelovyh splavov, legirovannyh reniem [Features single-crystal high-temperature nickel alloys doped with rhenium] //Metally. 2006. №5. S. 47–57.
7. Kablov E.N., Lomberg B.S., Ospennikova O.G. Sozdanie sovremennyh zharoprochnyh materialov i tehnologij ih proizvodstva dlja aviacionnogo dvigatelestroenija [The creation of modern high-temperature materials and production technologies for aviation engine] //Kryl'ja Rodiny. 2012. №3–4. S. 34–38.
8. Tarasov Ju.M., Antipov V.V. Novye materialy VIAM – dlja perspektivnoj aviacionnoj tehniki proizvodstva OAO «OAK» [New materials VIAM – for promising aviation equipment produced by JSC «UAC»] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №2. S. 5–6.
9. Sidorov V.V., Timofeeva O.B., Kalicev V.A., Gorjunov A.V. Vlijanie mikrolegirovanija RZM na svojstva i strukturno-fazovye prevrashhenija v intermetallidnom splave VKNA-25-VI [Effect of microalloying REM on the properties and structural phase transformations in intermetallic alloys VKNA-25-VI] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №4. S. 8–13.
10. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V. Redkie metally i redkozemel'nye jelyenty – materialy sovremennyh i budushhih vysokih tehnologij [Rare metals and rare earth elements - materials of current and future high-tech] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 01 (viam-works.ru).
11. Letov A.F., Karachevcev F.N., Gundobin N.V., Titov V.I. Razrabotka standartnyh obrazcov sostava splavov aviacionnogo naznachenija [Development of standard samples of alloys aviation applications] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 393–398.
12. Kablov E.N. Materialy dlja izdelija «Buran» – innovacionnye reshenija formirovanija shestogo tehnologicheskogo uklada [Materials for the product «Buran» – innovative so-

- lutions forming the sixth technological order] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №S1. S. 3–9.
13. Ginzburg S.N., Prokof'ev I.V. Analiticheskaja himija platinovyh metallov [Analytical chemistry of platinum metals]. M.: Nauka. 1972. 616 s.
  14. Basargin N.N., Rozovskij Ju.G. Metody himicheskogo analiza gornyh porod [Methods for chemical analysis of rocks]. M.: Nauka. 1973. 87 s.
  15. Basargin N.N., Rozovskij Ju.G. Spektrofotometričeskoe opredelenie platiny i palladija v katalizatorah [Spectrophotometric determination of platinum and palladium catalysts] //Zavodskaja laboratorija. 1973. T. 39. №1. S. 3–4.
  16. Basargin N.N., Rozovskij Ju.G. Fotometričeskij metod opredelenija palladija [Photometric method for the determination of palladium] /V kn. Teoreticheskie i praktičeskie voprosy primeneniija organičeskikh reagentov v analize. M.: Nauka. 1976. S. 125–131.
  17. Zhendareva O.G., Muhina Z.S. Analiz gal'vaničeskikh vann [Analysis of electroplating baths]. M.: Himija. 1970. S. 202–205.
  18. Maljutina T.M., Alekseeva T.Ju., Karpov Ju.A. Opredelenie platiny i palladija v otrabotannyh katalizatorah metodom ICP OES posle vskrytija proby vysokotemperaturnym splavljeniem [Determination of platinum and palladium in the spent catalyst by ICP OES after opening the sample high temperature fusion] //Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2009. T. 75. №1. S. 4–7.