

УДК 542.65:66.093:661.887

DOI: 10.15372/ChUR2024604

EDN: DDZYDW

Получение висмута и его соединений высокой чистоты

Ю. М. ЮХИН¹, Е. С. КОЛЕДОВА¹, А. С. ДАМИНОВ², Е. В. ТИМАКОВА¹, В. А. КУЗНЕЦОВ¹, О. Д. ШЕЙНА¹¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: yukhin@solid.nsc.ru

²Завод редких металлов,
Новосибирск, Россия

(Поступила 29.04.2024; после доработки 30.05.2024; принята к печати 30.08.2024)

Аннотация

Исследован процесс растворения металлического висмута в азотной кислоте и проведено сравнение экологически чистых способов получения азотнокислых растворов висмута, основанных на предварительном окислении висмута, а также на его растворении в присутствии карбамида или нитрата аммония. Установлено, что растворение висмута в присутствии нитрата аммония при молярном отношении нитрата аммония к висмуту, равном 1.5–3.5, и температуре 70 ± 5 °С позволяет устранить выделение оксидов азота в газовую фазу и получить раствор с высокой концентрацией по висмуту. Показана целесообразность двухстадийной гидролитической переработки висмутсодержащего азотнокислого раствора с целью очистки висмута от примесных металлов. Первая стадия – проведение водного гидролиза висмутсодержащего раствора добавлением раствора азотнокислого висмута в нагретую до 60 °С воду при объемном отношении воды и висмутсодержащего раствора 9 : 1, а вторая – доосаждение висмута из маточного раствора после водного гидролиза добавлением к нему раствора карбоната аммония до pH 1 при 55 ± 5 °С. На основании проведенных исследований разработаны экологически безопасные технологии получения оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и пентагидрата нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также оксида висмута(III) квалификации “ос. ч.”. В результате восстановления оксида висмута(III) в расплаве гидроксида натрия, содержащего серу, при 500 °С и при соотношении оксид висмута(III)/гидроксид натрия/сера, равном 1.00 : 1.31 : 0.20, получен металлический висмут высокой чистоты.

Ключевые слова: висмут технический, азотнокислые растворы, гидролитическая очистка, соединения висмута, высокая чистота, оксогидроксонитрат висмута, пентагидрат нитрата висмута, оксид висмута(III), металлический висмут

ВВЕДЕНИЕ

Висмут относится к редким металлам и по разным оценкам среднее его содержание в земной коре находится на уровне $(9 \cdot 10^{-7}) - (2 \cdot 10^{-5})$ %. Мировое потребление висмута составляет 21 тыс. т в год [1], а из приведенной в обзоре диаграммы следует, что висмут используется в виде различных соединений, %: оксида – 28.6, нитратов – 11.4, металла – 20.0, салицилата – 17.1, оксохлорида – 15.7 и других – 7.2 %. В [2] приведены

данные по планируемому производству висмута и его соединений на период 2023–2032 гг. Отмечено, что мировой рынок висмута в 2023 г. оценивался в 464.17 млн долл. США и, как ожидается, достигнет 759.17 млн долл. США к 2032 году при среднегодовом темпе роста 5.8 %.

Висмут и его соединения находят широкое применение в технике и медицине [3, 4]. В качестве исходного сырья используют металлический висмут марки “Ви 1”, получаемый в процессе пирометаллургической переработки

свинцовых, медных, оловянных, молибденово-вольфрамовых концентратов. При этом на стадии переработки концентратов в качестве промежуточного продукта образуется свинцово-висмутовый сплав, при переработке которого электролизом в кремнефтористоводородном электролите или из расплава его солей получают металл марки “Ви 1” [5, 6]. Основные примесные металлы в висмуте марки “Ви 1” – свинец, серебро и медь, а содержание висмута в нем не менее 98.0 %.

Получают соединения висмута обычно растворением гранул металлического висмута в азотной кислоте. При этом около 50 % азотной кислоты превращается в токсичные оксиды азота. Гидролитическую очистку азотнокислых растворов висмута проводят добавлением раствора щелочного реагента, а для получения соединений висмута высокой чистоты в качестве исходных соединений используют обычно оксид, основной или средний нитраты висмута. В свою очередь металлический висмут высокой чистоты предложено получать из металла технической чистоты амальгамным способом путем растворения черного висмута в ртути под слоем разбавленной хлорной кислоты и выделением висмута из амальгамы электролизом [7]. Рафинирование черного висмута осуществляют разными способами: хлорированием и восстановлением полученного трихлорида висмута водородом [8], хлорированием в токе продуктов пиролиза тетрахлорметана при 950–1200 °С с последующей конденсацией висмута при 450–500 °С [9], хлорированием расплава висмута в ходе барботирования его смесью тетрахлорметана и инертного газа при 550–600 °С. Для удаления из расплава висмута хлорсодержащих соединений его дополнительно продувают смесью этилового спирта и инертного газа [10].

Предложен гидрометаллургический способ рафинирования металлического висмута, основанный на растворении металла в азотной кислоте, осаждении основной массы серебра соляной кислотой, удалении остатков серебра и других благородных металлов цементацией азотнокислого раствора металлическим висмутом, гидролизе очищенного раствора, сушке, прокаливании и восстановлении основной соли [11]. В результате применения такой схемы очистки получен металл с содержанием, мас. %: серебра $3 \cdot 10^{-6}$, свинца $3 \cdot 10^{-3}$, сурьмы $1 \cdot 10^{-4}$, железа $< 1 \cdot 10^{-3}$, меди $1 \cdot 10^{-3}$, (селен + теллур + мышьяк) $1 \cdot 10^{-3}$, марганца $5 \cdot 10^{-3}$, кобальта $5 \cdot 10^{-3}$, цинка $1 \cdot 10^{-3}$.

В настоящей статье обобщены данные по экологически чистому растворению висмута в

азотной кислоте, эффективной очистке полученного азотнокислого раствора от примесей металлов, а также способам получения висмута и его соединений высокой чистоты в результате переработки данных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали азотную кислоту, гидроксид натрия, аммиак водный, гидрокарбонат аммония, нитрат аммония квалификаций “х. ч.”, серу элементарную квалификации “ос. ч. 15-3”, а также металлический висмут марки “Ви 1” (ТОО “Казцинк”, Казахстан) следующего содержания, мас. %: висмут 98.1, свинец 1.2, цинк $1.4 \cdot 10^{-4}$, железо $2.8 \cdot 10^{-3}$, сурьма $8.2 \cdot 10^{-4}$, медь $1.2 \cdot 10^{-3}$, серебро $1.2 \cdot 10^{-1}$, мышьяк $< 1 \cdot 10^{-4}$, кадмий $1 \cdot 10^{-5}$ и теллур $< 1 \cdot 10^{-4}$. В лабораторных условиях окисление металла проводили в стакане из нержавеющей стали емкостью 1 л с разовой загрузкой висмута 200 г, оксида висмута 30 г и перемешивании расплава при 350 °С в течение 30 мин с последующим повышением температуры до 600 °С и перемешиванием при последнем значении температуры в течение 90 мин. При этом степень превращения висмута в оксид составляет не менее 97 %. Исходные висмутсодержащие растворы получали как растворением полученного технического оксида висмута в азотной кислоте, так и растворением 1.0 кг гранул металлического висмута в 2.2 л азотной кислоты с концентрацией 7.15 моль/л, содержащей 940 г нитрата аммония. Растворение проводилось в фарфоровом стакане объемом 3.0 л при температуре 70 ± 5 °С и непрерывном перемешивании.

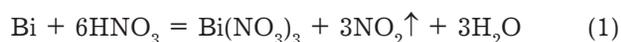
Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов выполняли при помощи порошкового дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения в диапазоне углов по 2θ 4–70° с шагом 0.02° и временем накопления сигнала в точке 35 с. Идентификацию фаз проводили с использованием порошковой базы данных ICDD PDF2 (2011 г.). Электронные изображения образцов получали с применением сканирующего электронного микроскопа TM 1000 (Hitachi, Япония). Содержание оксидов азота определяли методом газовой хроматографии с помощью спектрометра Agilent 7000B GC/MS (Agilent Technology, США). Концентрацию висмута в растворе и его содержание в твердых продуктах реакции измеряли методом титрования раствором комплексона III с добавлением в качестве индикатора ксиленолового

оранжевого. Металлический висмут, а также полученные в экспериментах соединения висмута (оксид Bi_2O_3 , оксогидроксонитрат состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и пентагидрат нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), предварительно растворяли в азотной кислоте с концентрацией 7 моль/л. Содержание микроколичеств висмута и примесных металлов определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре AA 280FS (Varian, Австралия) и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с применением прибора Agilent 8800 (Япония). Концентрацию свободной азотной кислоты в растворах измеряли методом кислотно-основного титрования после предварительного маскирования висмута комплексом III. Удельную поверхность образцов изучали методом тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном при температуре жидкого азота. Насыпную плотность определяли согласно ГОСТ 19440-94 [12]. Кислотность растворов измеряли на рН-метре ОР-264/1 (Radelkis, Венгрия) со стеклянным электродом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химизм процесса растворения висмута в азотной кислоте

Соединения висмута получают обычно из металла марки “Ви 1” путем растворения его гранул в азотной кислоте с концентрацией 7–9 моль/л с последующей гидролитической очисткой висмута на стадии осаждения в виде основного нитрата [3, 13]. При этом порядка 50 % азотной кислоты превращается в токсичные оксиды азота в соответствии с уравнением реакции [13, 14]:



Для предотвращения образования оксидов азота, выделяющихся при растворении висмута, предложено использовать предварительное его окисление до оксида [15], а также добавлять карбамид на стадии растворения висмута [14]. Использование в качестве исходного соединения оксида висмута позволяет устранить выделение оксидов азота, поскольку реакция его растворения протекает по уравнению:

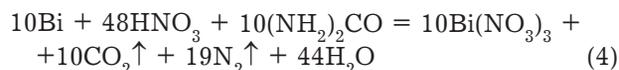


В [15] предложено окислять металлический висмут путем перемешивания расплава с разовой загрузкой металла 200 г при 350–600 °С в течение 2 ч. При этом реакция окисления ме-

таллического висмута кислородом воздуха может быть представлена уравнением



Реакция растворения висмута в азотной кислоте в присутствии карбамида имеет следующий вид:



Известно [16], что взаимодействие оксидов азота с растворами нитрата аммония в азотной кислоте протекает с дефиксацией связанного азота по реакции



В связи с этим появляется возможность растворения металлического висмута в азотной кислоте без выделения в газовую фазу токсичных оксидов азота по реакции



Получение азотнокислых растворов висмута

При растворении металлического висмута или его оксида в азотной кислоте зависимость концентрации висмута в растворе от исходной концентрации кислоты проходит через максимум при значении 8 моль/л [3]. С повышением концентрации кислоты на нисходящем участке зависимости происходит осаждение висмута в виде пентагидрата нитрата ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). По этой причине предложено растворять металлический висмут в азотной кислоте с концентрацией 7.44 моль/л и получать раствор, содержащий 250 г/л висмута [13]. В табл. 1 приведены данные по растворению металлического висмута в азотной кислоте, а также в присутствии карбамида или нитрата аммония и данные по растворению оксида висмута. Видно, что висмут реагирует с азотной кислотой с получением растворов, содержащих 370–410 г/л висмута, но при этом в газовой фазе образуется 66–69 % оксидов азота (см. табл. 1).

При растворении висмута в присутствии 5 % карбамида концентрация висмута в растворе составляет всего 282 г/л, а содержание оксидов азота в газовой фазе не превышает 0.01 %. При этом нерастворившийся осадок представляет собой как гранулы висмута, так и оксогидроксонитрат висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Взаимодействие металлического висмута с азотной кислотой в присутствии нитрата аммония при молярном отношении нитрата аммония к

ТАБЛИЦА 1

Растворение металлического висмута марки “Ви 1” и оксида висмута(III) в азотной кислоте (14.3 моль/л) при 70±5 °С в течение 4 ч

Опыт	Исходные параметры эксперимента						Результат эксперимента					
	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл	V_{HNO_3} , мл	HNO_3 исх', моль/л	Bi, г	NH_4NO_3 , г	$\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Bi}$, моль/моль	NO_2 , %	V , мл	Bi, г/л	HNO_3 равн', моль/л	R , %	
1	130	70	5.0	70	–	–	–	185	238	0.83	64.1	
2	115	85	6.1	70	–	–	48.8	183	329	0.85	87.7	
3	100	100	7.15	80	–	–	66.0	183	372	0.92	86.7	
4	85	115	8.2	90	–	–	69.2	182	413	1.04	85.1	
5	100	100	7.15	90 ^a	–	–	<0.01	194	267	0.6	75.4	
6	100	100	7.15	80 ^b	–	–	<0.01	190	282	0.98	68.3	
7	100	100	7.15	90	25	0.74	2.8	186	397	0.85	83.6	
8	100	100	7.15	90	50	1.48	0.02	199	413	0.62	93.1	
9	100	100	7.15	90	70	2.07	0.01	205	415	0.62	96.4	
10	100	100	7.15	90	100	2.96	<0.01	215	447	0.6	98.0	
11	100	100	7.15	90	120	3.55	<0.01	220	441	0.6	98.8	

Примечания. 1 V – объем раствора; HNO_3 равн – равновесная концентрация азотной кислоты; R – степень извлечения висмута в раствор. 2 Прочерк – не добавляли.

^a Растворяли оксид висмута (Bi_2O_3).

^b Растворяли висмут металлический в присутствии 4 г карбамида.

металлическому висмуту, равном 1.5–3.5, позволяет устранить выделение в газовую фазу оксидов азота и получать растворы, содержащие 415–447 г/л висмута и 0.6–1.0 моль/л свободной азотной кислоты (см. табл. 1). В качестве источника нитрата аммония могут быть использованы растворы, получаемые в процессе гидролитической переработки азотнокислых растворов висмута.

В случае растворения технического оксида висмута, полученного при окислении висмута кислородом воздуха, концентрация висмута в растворе составляет 267 г/л, а содержание оксидов азота в газовой фазе менее 0.01 %.

Переработка азотнокислых растворов с получением оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_3(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

В результате растворения гранул металлического висмута (1 кг) в азотной кислоте в присутствии нитрата аммония получают раствор (P1), содержащий 435 г/л висмута, 5.3 г/л свинца и 0.60 моль/л свободной азотной кислоты. Ранее показано [3], что наиболее эффективная очистка висмута от примесных металлов возможна при гидролизе висмутсодержащих азотнокислых растворов в результате добавления к ним воды при температуре процесса не менее 50 °С. В случае осаждения висмута из азотнокислых растворов при разбавлении их водой при 20, 60 и 90 °С значение степени осаждения проходит че-

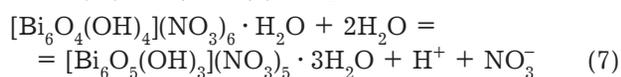
рез максимум, но полного осаждения висмута достичь не удается даже при двухсоткратном (рН 1.7) и более разбавлении растворов [3]. Кроме того, в случае осаждения при 20 °С очистка висмута от примесей металлов малоэффективна, поскольку висмут при этом осаждается в виде соединения $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и представляет собой ориентированные сростки плоскопризматических кристаллов, объединенных в пакеты со слабыми контактами между базисными плоскостями. Последнее затрудняет очистку осадка от маточного раствора, содержащего примесные металлы. При температуре процесса 90 °С снижается степень осаждения висмута в виде оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В связи с этим гидролиз P1 целесообразно проводить при температуре 60±3 °С и десятикратном разбавлении раствора дистиллированной водой. Осадок затем промывают раствором азотной кислоты (0.1 моль/л) при 60 °С и дважды дистиллированной водой. Степень извлечения висмута в осадок составляет ~80 % [17].

Следует отметить, что при нейтрализации P1 водным раствором гидроксида аммония до рН 1 степень извлечения висмута в осадок составляет 97.9 %, но при добавлении в систему щелочного реагента оксогидроксонитрат начинает сорбировать примесные металлы, что существенно снижает чистоту продукта. В связи с этим переработку висмутсодержащего азотнокислого раствора целесообразно осуществлять

в две стадии. На первой стадии проводится водный гидролиз P1, а на второй – доосаждение висмута из маточного раствора добавлением к нему раствора карбоната аммония до pH 1 при 55 ± 5 °C. Последовательный гидролиз P1 водой и раствором карбоната аммония до pH 1 позволяет эффективно отделять висмут от примесных металлов и получать оксогидроксонитрат висмута высокой чистоты.

Доосаждение висмута из маточного и промывных растворов при pH 3 осуществляется добавлением раствора карбоната аммония с концентрацией 2.5 моль/л. Примесные металлы осаждали также карбонатом аммония при pH 8. Последующий возврат висмутсодержащего осадка и раствора нитрата аммония на стадию растворения металлического висмута позволяет полностью использовать и висмут, и раствор нитрата аммония в производстве соединений висмута высокой чистоты.

Эффективная очистка висмута от металлических примесей обусловлена тем, что висмут при высокой концентрации в растворе в области pH 0–3 присутствует в виде наноразмерного полиядерного комплекса $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$. Осуществление гидролиза при температуре выше 50 °C приводит к осаждению висмута в виде хорошо окристаллизованного оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При этом такие примесные металлы, как свинец, цинк, железо, медь, серебро, кадмий, хорошо растворяются в азотнокислых растворах с концентрацией 0.01–0.1 моль/л и остаются в маточном растворе. Кроме того, при промывке водой происходит перекристаллизация данного соединения с образованием оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по реакции



Это приводит к дополнительной очистке осадка от примесных металлов, захваченных в ходе осаждения.

Переработку 2.25 л P1 с концентрацией висмута 435 г/л осуществляли добавлением его при перемешивании в предварительно нагретую до 70 °C дистиллированную воду объемом 20.0 л (объемное отношение воды и P1 равно 9 : 1) и перемешиванием пульпы в течение 30 мин. Осадок промывали однократно 6.0 л раствора азотной кислоты с концентрацией 0.1 моль/л при 60 °C и двукратно 6.0 л дистиллированной воды. Затем осадок сушили на противне из нержавеющей стали при 100 °C в

течение 4 ч. В результате переработки получено 1.09 кг оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (по данным ICDD PDF2 № 70-1226). Результаты химического анализа приведены в табл. 2. Прямое извлечение висмута в продукт из металлического висмута составляет 80.1 %. Удельная поверхность полученного оксогидроксонитрата висмута – 0.58 м²/г, а насыпная плотность – 1.55 г/см³.

Маточный раствор после водного гидролиза содержит 8.2 г/л висмута. Для осаждения висмута в него добавляли водный раствор карбоната аммония с концентрацией 2.5 моль/л до pH 1 при 55 °C, перемешивали смесь в течение 30 мин и отстаивали в течение 2 ч. Осадок промывали однократно 0.8 л раствора азотной кислоты с концентрацией 0.1 моль/л при 60 °C и двукратно 0.8 л дистиллированной воды. Промытый осадок оксогидроксонитрата висмута сушили при 100 °C в течение 4 ч. Получено 228 г оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, результаты химического анализа показали соответствие продукта требованиям ТУ 2624-272-05785359-99 для квалификации “х. ч.” (см. табл. 2). Прямое извлечение висмута в продукт из металлического висмута с получением двух продуктов (оксогидроксонитратов висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) квалификации “х. ч.” составляет 96.7 %.

После переработки металлического висмута с получением оксогидроксонитрата висмута общий объем маточного и промывных растворов составляет 38.2 л, а концентрация висмута в растворе 0.85 г/л. Висмут извлекали осаждением из данного раствора практически полностью до остаточной концентрации 0.015 г/л (добавлением раствора карбоната аммония до pH 3). Раствор отделяли от осадка декантацией и направляли осадок на стадию растворения металлического висмута. Из слитой с осадка жидкости осаждали свинец, серебро, медь, висмут добавлением раствора карбоната аммония до pH 8. Осадок, содержащий примесные металлы, отделяли от раствора фильтрованием. После фильтрации раствор следующего состава, мг/л: висмут 0.4, свинец 3.2, серебро 0.15, медь 0.05 и нитрат аммония 58.5 г/л направляли на стадию растворения металлического висмута.

Получение пентагидрата нитрата висмута

Пентагидрат нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обычно получают из металлического висмута путем растворения его в азотной кислоте с кон-

ТАБЛИЦА 2

Результаты химического анализа образцов нитрата висмута

Показатель	Содержание компонентов в продуктах, мас. %				
	Оксигидроксонитрат висмута [Bi ₆ O ₅ (OH) ₃](NO ₃) ₅ · 3H ₂ O			Пентагидрат нитрата висмута Bi(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	
	1	2	3	4	5
Оксид висмута	79–82	80.2	80.1	–	–
Основное вещество	–	–	–	≥99.0	99.2
Свинец	≤5 · 10 ⁻³	<5 · 10 ⁻⁶	5 · 10 ⁻³	≤3 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁵
Цинк	–	<1 · 10 ⁻⁵	<4 · 10 ⁻⁵	≤5 · 10 ⁻⁴	<4 · 10 ⁻⁵
Железо	≤5 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁴	≤3 · 10 ⁻⁴	<5 · 10 ⁻⁵
Сурьма	–	<5 · 10 ⁻⁶	<5 · 10 ⁻⁵	–	–
Медь	≤6 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁴	≤3 · 10 ⁻⁴	<5 · 10 ⁻⁵
Серебро	≤1 · 10 ⁻³	<1 · 10 ⁻⁵	8 · 10 ⁻⁴	–	–
Мышьяк	–	<1 · 10 ⁻⁵	<5 · 10 ⁻⁶	–	–
Кадмий	–	<1 · 10 ⁻⁶	<1 · 10 ⁻⁶	–	–
Теллур	–	<5 · 10 ⁻⁶	<5 · 10 ⁻⁶	–	–
Кальций	≤3 · 10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁴	≤5 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁴
Магний	≤5 · 10 ⁻⁴	<4 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻⁴	≤5 · 10 ⁻⁴	<5 · 10 ⁻⁵
Натрий	≤5 · 10 ⁻³	<1 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁴	≤5 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁴
Хлориды	≤5 · 10 ⁻³	<1 · 10 ⁻³	<1 · 10 ⁻³	≤1 · 10 ⁻³	<1 · 10 ⁻³
Барий	–	–	–	≤3 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁴
Ванадий	–	–	–	≤3 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁶
Вольфрам	–	–	–	≤1 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁴
Кобальт	–	–	–	≤3 · 10 ⁻⁴	<2 · 10 ⁻⁵
Марганец	–	–	–	≤3 · 10 ⁻⁴	<5 · 10 ⁻⁶
Молибден	–	–	–	≤1 · 10 ⁻⁴	<4 · 10 ⁻⁵
Никель	–	–	–	≤3 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁵
Титан	–	–	–	≤3 · 10 ⁻⁴	<3 · 10 ⁻⁵
Хром	–	–	–	≤3 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁵

Примечания. 1. Оксигидроксонитрат висмута: 1 – согласно ТУ 2624-272-05785359-99, квалификация “х. ч.”; 2 – продукт получен гидролизом азотнокислого висмутсодержащего раствора водой; 3 – продукт получен гидролизом азотнокислого висмутсодержащего раствора с добавлением раствора карбоната аммония до pH 1. 2. Пентагидрат нитрата висмута: 4 – согласно ТУ 6-09-2230-77, квалификация “ос. ч. 13-3”; 5 – продукт обработки [Bi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆ · H₂O азотной кислотой. 3. Прочерк – нет данных.

центрацией 7–8 моль/л. При этом раствор содержит 380–420 г/л висмута, 1.0–1.5 моль/л свободной азотной кислоты, а его плотность составляет 1.55–1.60 г/см³. Полученный раствор упаривают при 65–70 °С до плотности 1.9 г/см³ (концентрация висмута в растворе 620 г/л), охлаждают и выпавшие кристаллы продукта сушат при 40–60 °С [13, 18]. Растворение металла в азотной кислоте протекает согласно уравнению (1). Как уже отмечалось выше, основным недостатком данного способа можно считать выделение в атмосферу токсичных оксидов азота на стадии получения висмутсодержащего раствора, а также паров азотной кислоты при его упаривании. С экологической точки зрения более целесообразно получать нитрат вис-

мута без упаривания по реакции взаимодействия (оксигидроксонитрата висмута состава [Bi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆ · H₂O) с концентрированными растворами азотной кислоты.

Процесс получения Bi(NO₃)₃ · 5H₂O из оксигидроксонитрата состава [Bi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆ · H₂O осуществляли следующим образом. В чашу из коррозионно-стойкой стали с механической мешалкой заливали 100 л азотной кислоты с концентрацией 13.9 моль/л, затем при перемешивании загружали постепенно 100 кг оксигидроксонитрата висмута и проводили реакцию в течение 1 ч. При этом реакционная смесь разогревалась до 40±5 °С, что способствовало полному переходу исходного оксигидроксонитрата в нитрат висмута. После охлаждения смеси до

20 °С с помощью вакуума производили забор маточного раствора, а влажные кристаллы переносили на центрифугу. Отжатые на центрифуге кристаллы сушили при 55 ± 5 °С. Получен продукт состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ICDD PDF2 № 44-314). По данным химического анализа (см. табл. 2), продукт соответствует квалификации “ос. ч. 13-3” согласно ТУ 6-09-2230-77.

Маточный раствор с концентрацией висмута 1 г/л и свободной азотной кислоты 7.6 моль/л укрепляли концентрированной азотной кислотой и использовали при следующей обработке оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Прямое извлечение висмута в конечный продукт составляет 85.2 %.

Получение оксида висмута(III)

Висмут осаждается из азотнокислых растворов при температуре процесса 60 ± 3 °С и pH 1 в виде хорошо окристаллизованного оксогидрок-

сонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На его дифрактограмме наблюдаются ярко выраженные максимумы: $d/n = 7.55; 3.78; 3.29; 2.63; 2.18; 1.73$ Å. Состав данного соединения исследован в работе [19]. По данным электронной микроскопии (рис. 1, а), соединение представляет собой сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером в базисной плоскости 1–5 мкм и толщиной 1–3 мкм. На стадии промывки осадка раствором азотной кислоты с концентрацией 0.1 моль/л при 60 °С он сохраняет свой состав, а при двукратной промывке осадка дистиллированной водой он полностью переходит в результате гидролиза в оксогидроксонитрат состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Структура данного соединения исследована в [20]. Согласно данным электронной микроскопии, полученное вещество представляет собой удлиненные плоскопризматические кристаллы с размерами в базисной плоскости 10–50 мкм и

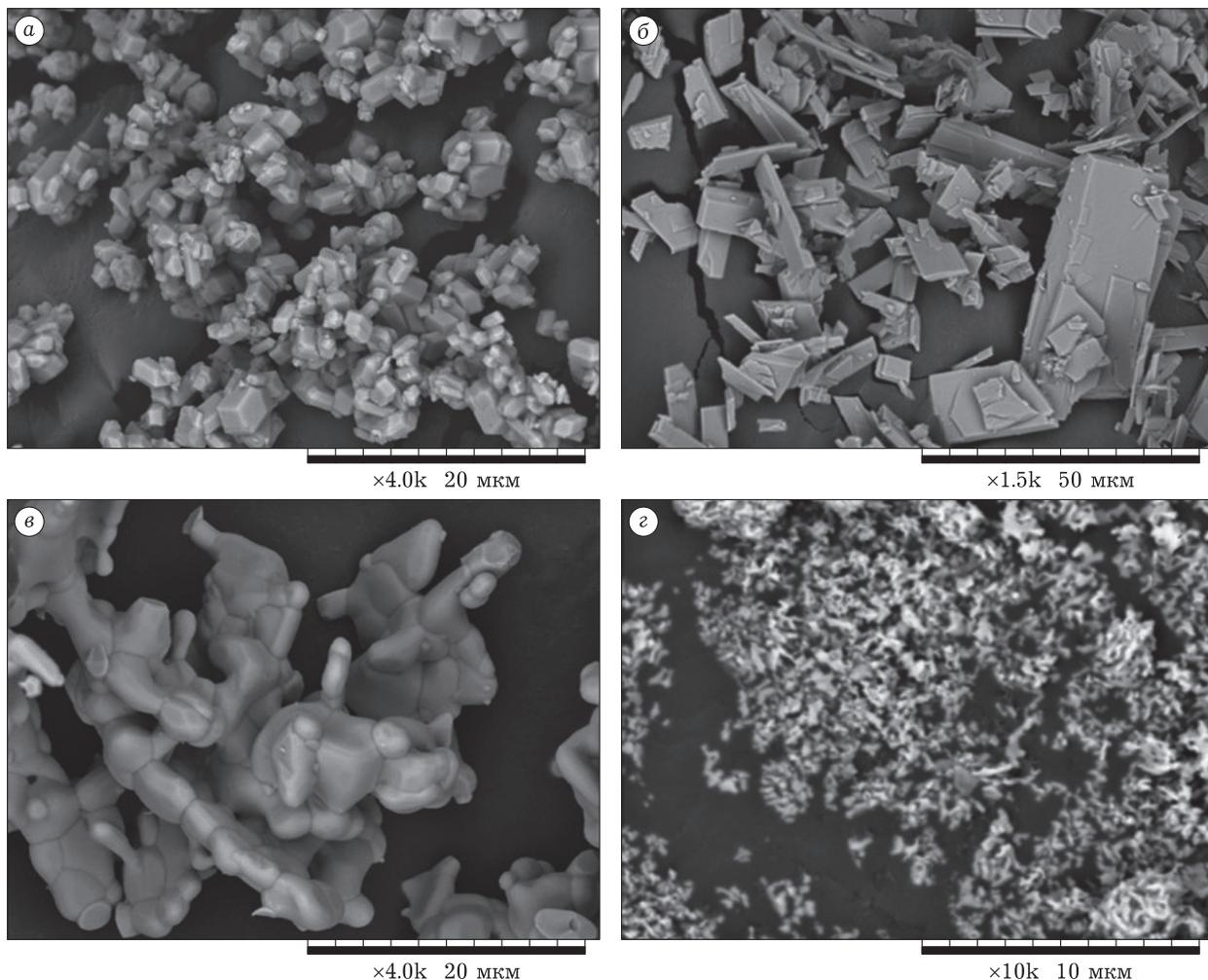


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов оксогидроксонитратов висмута: $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а); $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б); оксидов Bi_2O_3 , полученных термическим разложением: $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в) и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (з).

ТАБЛИЦА 3

Результаты химического анализа образцов оксидов висмута(III)

Показатель	Содержание, мас. %			
	1	2	3	4
Основное вещество	≥99.5	99.6	≥99.5	99.6
Азот	≤5 · 10 ⁻³	<5 · 10 ⁻³	≤5 · 10 ⁻³	<5 · 10 ⁻³
Барий	≤3 · 10 ⁻⁴	<3 · 10 ⁻⁴	–	–
Ванадий	≤3 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁶	–	–
Вольфрам	≤1 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁴	–	–
Железо	≤5 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁵	≤1.5 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴
Кальций	≤1 · 10 ⁻³	<1 · 10 ⁻³	≤1 · 10 ⁻³	<1 · 10 ⁻³
Кобальт	≤3 · 10 ⁻⁴	<3 · 10 ⁻⁴	–	–
Магний	≤1 · 10 ⁻³	<5 · 10 ⁻⁴	≤1 · 10 ⁻³	<5 · 10 ⁻⁵
Марганец	≤3 · 10 ⁻⁴	<2 · 10 ⁻⁵	–	–
Медь	≤3 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁵	≤1 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻⁴
Молибден	≤1 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁴	–	–
Натрий	≤1 · 10 ⁻³	<1 · 10 ⁻³	≤1 · 10 ⁻³	<1 · 10 ⁻³
Никель	≤3 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁵	–	–
Свинец	≤5 · 10 ⁻⁴	<5 · 10 ⁻⁶	≤5 · 10 ⁻³	8 · 10 ⁻⁴
Сульфаты	≤5 · 10 ⁻³	<5 · 10 ⁻³	≤5 · 10 ⁻³	<5 · 10 ⁻³
Титан	≤3 · 10 ⁻⁴	<3 · 10 ⁻⁴	–	–
Хлориды	≤1 · 10 ⁻³	<1 · 10 ⁻³	≤1 · 10 ⁻³	<1 · 10 ⁻³
Хром	≤3 · 10 ⁻⁴	<3 · 10 ⁻⁵	–	–
Цинк	≤5 · 10 ⁻⁴	<1 · 10 ⁻⁵	–	–
Серебро	–	<1 · 10 ⁻⁵	–	–

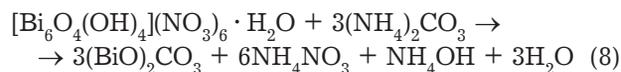
Примечания. 1. Образцы оксидов висмута(III): 1 – согласно ТУ 6-09-1853-77, квалификация “ос. ч. 13-3”; 2 – продукт прокаливания $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 620 ± 20 °С; 3 – согласно ГОСТ 10216-75, квалификация “х. ч.”; 4 – продукт прокаливания $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ при 380 ± 20 °С. 2. Прочерк – нет данных.

толщиной порядка 1–5 мкм (см. рис. 1, б). Прокаливанием оксогидроксонитрата висмута при 620 ± 20 °С получен оксид висмута моноклинной модификации (ICDD PDF2 № 14-699). Частицы оксида висмута представляют собой сrostки оплавленных зерен размером 10–30 мкм (см. рис. 1, в). Размер зерен, составляющих сrostки, – 2–6 мкм. Для них характерны сглаженные ребра и углы. Области плотного срастания зерен перемежаются пустотами сложной конфигурации с размером в десятки микрометров.

Результаты химического анализа оксида висмута(III) приведены в табл. 3. Видно, что продукт соответствует требованиям ТУ 6-091853-77 для квалификации “ос. ч. 13-3”. Удельная поверхность оксида висмута(III) – $0.52 \text{ м}^2/\text{г}$, а насыпная плотность – $1.90 \text{ г}/\text{см}^3$.

С целью получения мелкокристаллического оксида висмута(III) и устранения выделения в газовую фазу оксидов азота на стадии прокаливания оксогидроксонитрата висмута рассмотрен

вариант предварительного его перевода в основной карбонат путем обработки раствором карбоната аммония при молярном отношении карбоната аммония к основному нитрату висмута – 0.55. В результате обработки оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ раствором карбоната аммония при $\text{pH} \geq 8$ нитрат-ионы замещаются на карбонат-ионы с образованием оксокарбоната висмута состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (ICDD PDF № 84-1752) по реакции:



При прокаливании оксокарбоната висмута (380 ± 20 °С) в течение 5 ч получен оксид висмута квалификации “х. ч.”, согласно результатам химического анализа (см. табл. 3). Оксид висмута(III), полученный из оксокарбоната висмута, представляет собой оплавленные частицы размером 0.5–0.7 мкм (см. рис. 1, г). Удельная поверхность оксида висмута(III) – $4.40 \text{ м}^2/\text{г}$, а насыпная плотность – $0.85 \text{ г}/\text{см}^3$.

ТАБЛИЦА 4

Результаты плавки оксида висмута(III)

Загрузка и соотношение компонентов					Получено висмута, г	Извлечено висмута, %
Оксид висмута	Гидроксид натрия, г	NaOH/Bi	Сера, г	S/Bi		
153	200	1.46	20	0.15	39.1	31.0
153	200	1.46	30	0.22	124.5	98.8
153	200	1.46	40	0.29	125.0	99.2
153	200	1.46	50	0.36	125.5	99.6
153	200	1.46	70	0.51	125.8	99.8
153 ^a	80	0.58	30	0.22	91.4	72.7
153	120	0.88	30	0.22	123.2	97.8
153	160	1.17	30	0.22	124.2	98.6
153	200	1.46	30	0.22	124.5	98.8
153	240	1.75	30	0.22	120.0	95.2
153	300	2.19	30	0.22	99.4	78.9
153	480	3.50	80	0.58	74.1	58.8
153	600	4.38	100	0.73	44.1	35.0
383	500	1.46	75	0.22	310.9	98.7

^a Шлак очень густой.

ТАБЛИЦА 5

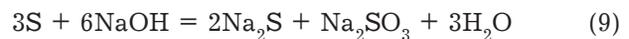
Содержание основного вещества и примесей в металлическом висмуте

Показатель	Содержание, мас. %	
	1	2
Висмут	≥99.999	99.999
Свинец	≤3 · 10 ⁻⁵	<5 · 10 ⁻⁶
Цинк	≤5 · 10 ⁻⁵	<1 · 10 ⁻⁵
Железо	≤3 · 10 ⁻⁵	<1 · 10 ⁻⁵
Сурьма	≤1 · 10 ⁻⁵	<5 · 10 ⁻⁶
Медь	≤5 · 10 ⁻⁶	<1 · 10 ⁻⁵
Серебро	≤5 · 10 ⁻⁶	<5 · 10 ⁻⁶
Мышьяк	≤3 · 10 ⁻⁵	<1 · 10 ⁻⁵
Кадмий	≤1 · 10 ⁻⁶	<1 · 10 ⁻⁶

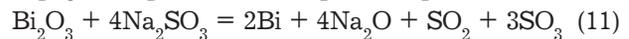
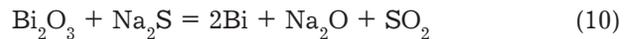
Примечание. Металлический висмут: 1 – согласно ГОСТ 10928-75, марка “Ви 000”; 2 – продукт восстановления оксида висмута в расплаве гидроксида натрия в присутствии серы.

Получение металлического висмута высокой чистоты

В процессе гидролитической переработки металлического висмута марки “Ви 1” получают оксид висмута квалификации “ос. ч.”. Практический интерес представляет способ получения металлического висмута высокой чистоты восстановлением оксида висмута в расплаве гидроксида натрия, содержащем серу. При добавлении серы в расплав гидроксида натрия протекает реакция ее диспропорционирования с образованием сульфида и сульфита натрия:



В результате добавления в данный расплав оксида висмута протекают следующие реакции [5]:



Проведенные исследования свидетельствуют, что восстановление оксида висмута в расплаве гидроксида натрия в присутствии серы позволяет получать металлический висмут высокой чистоты. В табл. 4 показано, что высокие показатели по восстановлению оксида достигаются при массовом соотношении гидроксида натрия и висмута в оксиде в интервале 0.8–1.6, серы и висмута – 0.2–0.5. При увеличении соотношения гидроксида натрия и висмута более 1.5 наблюдается рост концентрации висмута в шлаке, что соответственно снижает степень извлечения.

Полученный в результате переработки 1.0 кг металлического висмута марки “Ви 1” оксид висмута(III) квалификации “ос. ч.” в количестве 893 г загружали при 400 °С и перемешивании в предварительно расплавленный и обезвоженный гидроксид натрия (1.17 кг), содержащий 180 г серы. В расплаве проводили восстановление висмута при 500 °С в течение 30 мин (соотношение оксид висмута(III)/гидроксид натрия/сера составляет 1.00 : 1.31 : 0.20). Получено 785 г висмута, результаты химического анализа которого приведены в табл. 5. Полученный продукт, согласно ГОСТ 10928-75, соответствует марке “Ви 000”. Прямое извлечение висмута в продукт из оксида висмута составляет 98.6 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что растворение металлического висмута в азотной кислоте в присутствии нитрата аммония при молярном отношении нитрата аммония к висмуту, равному 1.5–3.5, и температуре 70 ± 5 °С, позволяет предотвратить выделение оксидов азота в газовую фазу и получить раствор с высокой концентрацией по висмуту.

Установлено, что гидролитическую переработку висмутсодержащего азотнокислого раствора с целью очистки висмута от примесных металлов целесообразно проводить в две стадии. На первой стадии проводить водный гидролиз раствора добавлением его в нагретую до 60 °С воду при объемном соотношении вода/висмутсодержащий раствор = 9 : 1, а на второй – доосаживать висмут из раствора после водного гидролиза добавлением к нему раствора карбоната аммония до pH 1 при 55 ± 5 °С.

Показано, что гидролитическая переработка азотнокислых растворов висмута позволяет получать оксигидроксонитрат висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, пентагидрат нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и оксид висмута(III) квалификации “ос. ч.”. В результате восстановления оксида висмута(III) в расплаве гидроксида натрия, содержащем серу, получен металлический висмут высокой чистоты.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (рег. № НИОКТР 121032500064-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Bismuth Market. Global Market Study on Bismuth: Supply to Remain Dominated by China during Forecast Period 2016–2024 [Electronic Resource]. URL: <https://www.persis-tencemarketresearch.com/market-research/bismuth-market.asp> (accessed: 21.03.2024).
- 2 Global Bismuth Market 2023–2032 [Electronic resource]. URL: <https://www.custommarketinsights.com/report/global-bismuth-market/> (accessed: 21.03.2024).
- 3 Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 359 с.
- 4 Юхин Ю. М., Коледова Е. С., Логутенко О. А. Висмут и его соединения в медицине. М.: РАН, 2022. 232 с.
- 5 Польшанский И. Р., Абланов А. Д., Батырбекова С. А. Висмут. Алма-Ата: Наука КазССР, 1989. 315 с.
- 6 Дьяков В. Е. Производство висмута и сурьмы из оловянного сырья. М.: БИБЛИО-ГЛОБУС, 2020. 163 с.
- 7 А. с. СССР 160587, 1964.
- 8 А. с. СССР 274918, 1971.
- 9 А. с. СССР 328189, 1972.
- 10 Пат. RU 2541244 С1, 2015.
- 11 Сажин Н. П., Дулькина Р. А. Получение металлического висмута высокой чистоты // Исследования в области геологии, химии и металлургии. 1955. 11 с. (Доклады, представленные СССР на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии; 25).
- 12 ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Ч. 1. Метод с использованием воронки. Ч. 2. Метод волюмометра Скотта. М.: Изд-во стандартов, 1996. 12 с.
- 13 Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества: рук-во по приготовлению неорган. реактивов и препаратов в лаб. условиях. М.: Химия, 1974. 406 с.
- 14 Куанышева К. З., Кунаев А. М., Лайкин В. К. О растворении свинца, висмута и их сплавов в растворах азотной кислоты // Гидрометаллургия халькогенидных материалов. 1978. С. 68–75. (Труды Института металлургии и обогащения; Т. 53).
- 15 Юхин Ю. М., Мищенко К. В., Даминов А. С. Получение растворов солей висмута с предварительным его окислением // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51, № 4. С. 470–477.
- 16 Терещенко А. Б., Позина М. Б., Башлачева Н. Н. Взаимодействие окислов азота с растворами нитрата аммония // Журн. приклад. химии. 1969. Т. 42, № 12. С. 2678–2683.
- 17 Пат. RU 2774508 С1, 2022.
- 18 Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. / под ред. Г. Брауэра. Т. 2. М.: Мир, 1985. 338 с.
- 19 Афонина Л. И., Юхин Ю. М., Ворсина И. А. О продуктах гидролиза азотнокислых растворов висмута // Сибирский хим. журн. 1993. № 3. С. 13–19.
- 20 Lazarini F. The crystal structure of a bismuth basic nitrate, $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1978. Vol. 34, No. 11. P. 3169–3173.