

## ПЕРЕРАБОТКА АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВИСМУТА АЗОТНОКИСЛОГО ПЯТИВОДНОГО

© Ю. М. Юхин<sup>1</sup>, А. С. Даминов<sup>2</sup>, Е. С. Коледова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

<sup>2</sup> ООО «Завод редких металлов»,  
630128, Новосибирская обл., р. п. Кольцово, Векторное шоссе, д. 24  
E-mail: yukhin@solid.nsc.ru

Поступила в Редакцию 6 сентября 2019 г.

После доработки 14 февраля 2019 г.

Принята к публикации 21 февраля 2020 г.

*С использованием методов рентгенофазового, химического, атомно-абсорбционного, масс-спектрометрического анализа и электронной микроскопии проведено сравнение способов получения висмута азотнокислого пятиводного из металлического висмута взаимодействием оксида или основного нитрата висмута с растворами азотной кислоты. Показана возможность его получения из металлического висмута в результате окисления последнего и обработки полученного оксида раствором азотной кислоты. Рассмотрен вариант получения висмута азотнокислого пятиводного путем предварительной гидролитической очистки висмутсодержащих азотнокислых растворов осаждением висмута в виде оксогидроксонитрата и его взаимодействием с растворами азотной кислоты. Разработана технология, позволяющая устранить выделение в атмосферу токсичных оксидов азота и получать висмут азотнокислый пятиводный высокой чистоты.*

Ключевые слова: висмут; азотнокислые растворы; переработка; висмут азотнокислый основной; висмут азотнокислый пятиводный

DOI: 10.31857/S0044461820060080

Висмут азотнокислый пятиводный находит широкое применение при получении различных соединений висмута [1], в органическом синтезе [2, 3], в медицине для получения цитотоксичных и противоязвенных препаратов [4], а также для получения наноразмерных частиц металлического висмута с различной морфологией [5, 6]. Из данных монографии\* следует, что висмут азотнокислый пятиводный можно получить в результате растворения металлического висмута в концентрированной (~14 моль·л<sup>-1</sup>) азотной кислоте при осторожном нагревании раствора с последующим его охлаждением.

Получают  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  обычно из металлического висмута марки Вн1 в результате его растворения в азотной кислоте концентрацией 7–8 моль·л<sup>-1</sup>

с последующим упариванием раствора до плотности 1.9 г·см<sup>-3</sup> и охлаждением. Процесс растворения висмута в растворах азотной кислоты концентрацией 7–9 моль·л<sup>-1</sup> протекает по уравнению\*\*



При этом около 50% азотной кислоты выделяется в газовую фазу в виде токсичных оксидов азота, а в результате упаривания данного раствора с целью получения висмута азотнокислого пятиводного наряду с парами воды в атмосферу выделяются также и пары азотной кислоты. Актуальной является разработка экологически безопасного способа получения висмута азотнокислого пятиводного высокой чистоты.

\* Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 2. М.: Мир, 1985. С. 647.

\*\* Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 80.

Целью данного исследования являлась разработка экологически безопасного способа получения висмута азотнокислого пятиводного высокой чистоты взаимодействием оксида или оксогидроксонитрата висмута с растворами азотной кислоты.

### Экспериментальная часть

В работе использовали висмут марки Вн1 ГОСТ 10928–90 (ТОО «Казцинк») с массовой долей (%): висмута — 99.1, свинца —  $7.1 \cdot 10^{-1}$ , цинка —  $1.0 \cdot 10^{-3}$ , сурьмы —  $1.0 \cdot 10^{-3}$ , меди —  $3.3 \cdot 10^{-3}$ , серебра —  $1.0 \cdot 10^{-1}$ , мышьяка —  $2.0 \cdot 10^{-4}$ , железа —  $1.0 \cdot 10^{-3}$ , теллура —  $1.0 \cdot 10^{-4}$ . Окисление висмута проводили в реакторе из коррозионно-стойкой стали, снабженном шнеком для перемешивания расплава. Разовая загрузка висмута в реактор окисления составляла 150–160 кг. Плавил висмут при температуре 320°C и при перемешивании загружали в расплав 20 мас% технического оксида висмута с предыдущей стадии окисления, повышали температуру расплава до 600°C и проводили окисление висмута в течение 8 ч.

Исходные висмутсодержащие растворы (380 г·л<sup>-1</sup> висмута, 110 г·л<sup>-1</sup> свободной азотной кислоты) получали растворением 685 кг технического оксида висмута в азотной кислоте концентрацией 7.0 моль·л<sup>-1</sup> при перемешивании в реакторе из коррозионно-стойкой стали емкостью 2.0 м<sup>3</sup>. Гидролитическую очистку висмута от примесных металлов с получением оксогидроксонитрата висмута проводили в реакторе гидролиза емкостью 1.6 м<sup>3</sup> при следующих условиях: заливали в реактор 900 л дистиллированной воды, нагретой до 70°C, при перемешивании добавляли 90 л висмутсодержащего раствора, доводили рН смеси добавлением водного раствора аммиака до 1.0, перемешивали пульпу в течение 60 мин. После отстаивания в течение 2 ч маточный раствор отделяли от осадка декантацией, промывали осадок двукратно 1.0 м<sup>3</sup> дистиллированной воды при температуре  $60 \pm 3^\circ\text{C}$  и рН, равном 1, который создавали добавлением раствора азотной кислоты. Маточные и промывные растворы объединяли, осаждали из них висмут практически полностью (до остаточной концентрации 0.015–0.030 г·л<sup>-1</sup>) добавлением водного раствора аммиака до рН 3 в реакторе доосаждения висмута емкостью 2 м<sup>3</sup> и направляли осадок на стадию получения висмутсодержащего раствора.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов проводили на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения при скорости вращения счетчика 0.5 град·мин<sup>-1</sup>. Идентификацию фаз проводили с использованием

порошковой базы данных PDF2 (2008 г.). Электронно-микроскопические снимки получали с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 (Япония). Концентрацию висмута в растворе и его содержание в твердых продуктах реакции определяли титрованием раствора комплексона (III) с использованием в качестве индикатора ксиленолового оранжевого. Металлический висмут и его соединения предварительно растворяли в азотной кислоте концентрацией 7 моль·л<sup>-1</sup>. Содержание микроколичеств висмута и примесных металлов в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Varian AA 280FS (Австралия), а также масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой. Концентрацию свободной азотной кислоты в технологических растворах определяли методом кислотного-основного титрования после предварительного маскирования висмута комплексонами III.

### Обсуждение результатов

Процесс получения висмута азотнокислого пятиводного из металлического висмута (см. ссылку \*\* на с. 828) основан на растворении гранул металла в азотной кислоте. Получаемый при этом раствор содержит 380–420 г·л<sup>-1</sup> висмута, 1.0–1.5 моль·л<sup>-1</sup> свободной азотной кислоты, а его плотность составляет 1.55–1.60 г·см<sup>-3</sup>. Полученный раствор упаривают при 65–70°C до плотности 1.9 г·см<sup>-3</sup> (концентрация висмута в растворе ~620 г·л<sup>-1</sup>), охлаждают и выпавшие кристаллы продукта сушат при температуре 40–60°C. При этом на стадии упаривания раствора наряду с испарением воды в газовую фазу переходит и значительное количество азотной кислоты.

Проведенные исследования по взаимодействию висмута оксида с растворами азотной кислоты свидетельствуют о том (рис. 1), что кривая растворимости в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O--HNO}_3$  при обычной температуре характеризуется двумя областями кристаллизации. При недостатке кислоты степень перехода висмута в раствор ограничена его гидролизом с образованием осадка висмута нитрата основного, а при избытке кислоты — образованием осадка висмута азотнокислого пятиводного. Согласно данным РФА восходящая ветвь отвечает кристаллизации висмута нитрата основного состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (PDF [70-2235]), а нисходящая ветвь соответствует кристаллизации висмута азотнокислого состава  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (PDF [77-1905]).

Висмут азотнокислый пятиводный можно получать при обычной температуре процесса в резуль-

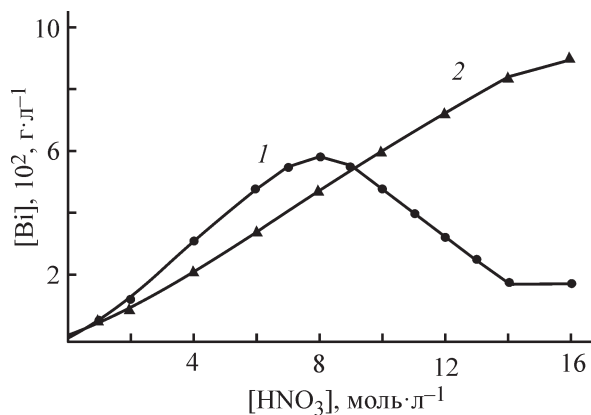


Рис. 1. Зависимость содержания висмута в растворе от исходной концентрации азотной кислоты при растворении  $Bi_2O_3$ .  
Температура (°C): 1 — 22, 2 — 60.

тате взаимодействия оксида висмута с концентрированными растворами азотной кислоты (рис. 1), а также из концентрированных по висмуту растворов ( $\sim 620$  г·л<sup>-1</sup>), полученных в результате растворения оксида висмута в концентрированных растворах азотной кислоты (4.0–15.0 моль·л<sup>-1</sup>) при температуре 60–70°C с последующим их охлаждением. Так, при обработке 100 г технического оксида висмута 150 мл азотной кислоты концентрацией 14.3 моль·л<sup>-1</sup> при температуре 22°C в течение 2 ч с последующей фуговкой осадка и его сушкой при температуре  $55 \pm 5^\circ C$  получено 184.1 г висмута азотнокислого пятиводного, 63.0 мл маточного раствора, содержащего 151.5 г·л<sup>-1</sup> висмута и 10.5 моль·л<sup>-1</sup> свободной азотной кислоты. Выход продукта составил 89.2%.

При растворении 100 г технического оксида висмута в 150 мл азотной кислоты концентрацией 14.3 моль·л<sup>-1</sup> при температуре 60°C в течение 1 ч получен раствор с концентрацией висмута 612 г·л<sup>-1</sup>. При охлаждении раствора до температуры 22°C из него выпали кристаллы висмута азотнокислого пятиводного, концентрация висмута в растворе составила 167.2 г·л<sup>-1</sup>, свободной азотной кислоты — 11.0 моль·л<sup>-1</sup>, объем раствора — 60.0 мл, выход продукта — 88.7%.

Основными примесными металлами в металлическом висмуте марки Ви1 являются свинец (не более 1.8%), серебро (не более  $1.2 \cdot 10^{-1}\%$ ) и медь (не более  $1 \cdot 10^{-1}\%$ ). Химический анализ полученных продуктов свидетельствует о том, что при обработке оксида висмута азотной кислотой концентрацией 14.3 моль·л<sup>-1</sup> при температуре 22°C содержание примесных металлов в висмуте азотнокислом пятиводном составляет (%): свинца —  $1.2 \cdot 10^{-1}$ , сере-

бра —  $6 \cdot 10^{-5}$  и меди —  $2 \cdot 10^{-4}$ , а при температуре 60°C с последующим охлаждением раствора до 22°C соответственно  $4.5 \cdot 10^{-2}$ ,  $6 \cdot 10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-4}$ . Высокое содержание свинца в продукте обусловлено тем, что свинец так же, как и висмут, кристаллизуется в концентрированных растворах азотной кислоты с образованием соединения состава  $Pb(NO_3)_2$ , что препятствует эффективной очистке висмута от свинца. В связи с этим для получения висмута азотнокислого пятиводного реактивной чистоты из металлического висмута следует использовать металл с содержанием свинца не более  $1 \cdot 10^{-2}\%$ . Так, при обработке 100 г оксида висмута, полученного в результате окисления металлического висмута, содержащего (%): свинца —  $2 \cdot 10^{-2}$ , цинка —  $7 \cdot 10^{-5}$ , сурьмы —  $< 1 \cdot 10^{-4}$ , меди —  $2.5 \cdot 10^{-4}$ , серебра —  $2 \cdot 10^{-2}$ , мышьяка —  $< 1 \cdot 10^{-4}$ , железа —  $2 \cdot 10^{-3}$ , теллура —  $1.0 \cdot 10^{-4}$ , — 150 мл азотной кислоты концентрацией 14.3 моль·л<sup>-1</sup> при температуре 25°C в течение 2 ч получен висмут азотнокислый пятиводный, содержащий (%): свинца —  $3 \cdot 10^{-3}$ , железа —  $3 \cdot 10^{-4}$ , серебра —  $8 \cdot 10^{-5}$ , меди —  $1 \cdot 10^{-5}$ , натрия —  $1 \cdot 10^{-4}$ , магния —  $1 \cdot 10^{-4}$ , кальция —  $2 \cdot 10^{-4}$ , сульфатов —  $< 1 \cdot 10^{-2}$ , хлоридов —  $< 1 \cdot 10^{-3}$ , что соответствует требованиям ГОСТ 4110–75 для квалификации ч.д.а.

Гидролитическая переработка азотнокислых висмутсодержащих растворов позволяет эффективно очищать висмут от примесных металлов, в том числе и от свинца. В результате проведения очистки висмута от примесных металлов при условиях, приведенных в экспериментальной части статьи, получен оксогидроксонитрат висмута состава  $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ . В результате обработки нитрата данного состава концентрированным раствором азотной кислоты при температуре процесса 15–20°C может быть получен висмут азотнокислый пятиводный высокой чистоты. Для сравнения способов получения висмута азотнокислого пятиводного из оксида (рис. 2, дифрактограмма 1) и оксогидроксонитрата висмута (дифрактограмма 2) были проведены промышленные испытания, результаты которых приведены ниже.

Висмута оксид, полученный в результате окисления металлического висмута кислородом воздуха, представляет собой крупные частицы неправильной формы, размер которых составляет 5–40 мкм (рис. 3, а). При его обработке концентрированным (14.3 моль·л<sup>-1</sup>) раствором азотной кислоты при температуре 25°C получен висмут азотнокислый пятиводный (рис. 3, б), представляющий собой агрегаты размером до 60 мкм, состоящие из кристаллов неправильной формы размером 1–10 мкм.

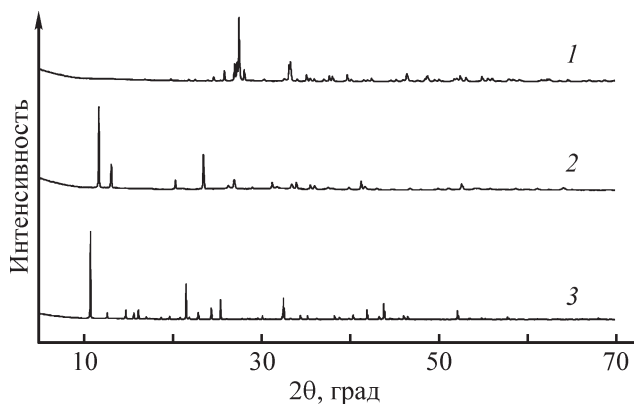


Рис. 2. Дифрактограммы образцов оксида висмута (1), оксогидроксонитрата висмута  $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$  (2) и азотнокислого висмута  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (3).

Оксогидроксонитрат висмута, полученный в результате осаждения висмута из азотнокислых

растворов при температуре процесса  $60^\circ C$  и pH 1, представляет собой сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером в базисной плоскости 1–5 мкм и толщиной 1–3 мкм (рис. 3, в). При его обработке концентрированными растворами азотной кислоты при температуре  $22^\circ C$  получен висмут(III) азотнокислый пятиводный (рис. 3, з) в виде кристаллов неправильной формы с размером кристаллов от 2 до 30 мкм.

Процесс получения висмута азотнокислого пятиводного из оксогидроксонитрата осуществляли следующим образом. В чашу из коррозионно-стойкой стали с механической мешалкой заливали 100 л азотной кислоты концентрацией  $13.9 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , при перемешивании загружали постепенно 100 кг висмута нитрата основного и проводили обработку в течение 1 ч. При этом происходит разогрев реакционной смеси до температуры  $40 \pm 5^\circ C$ , что способствует

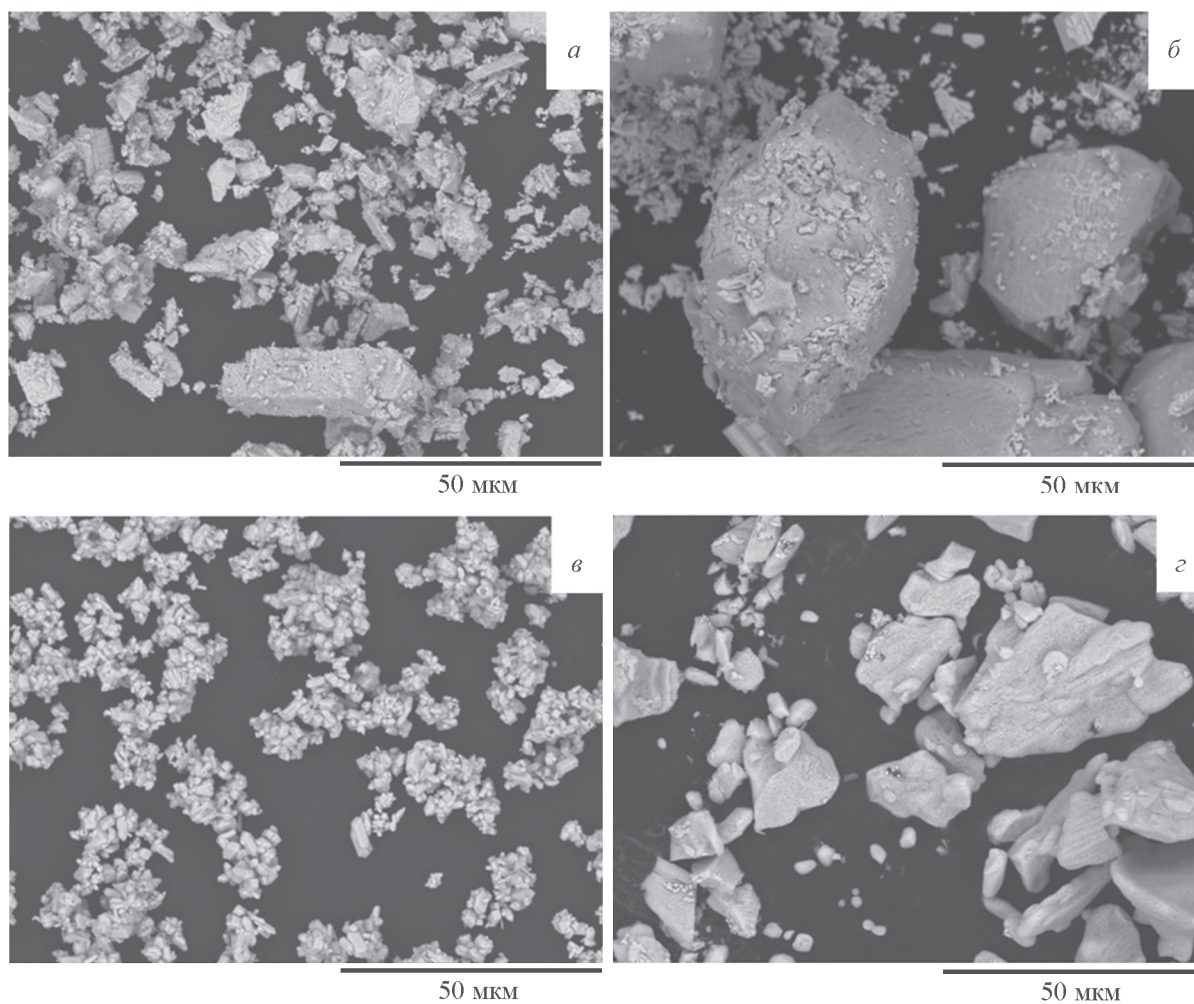
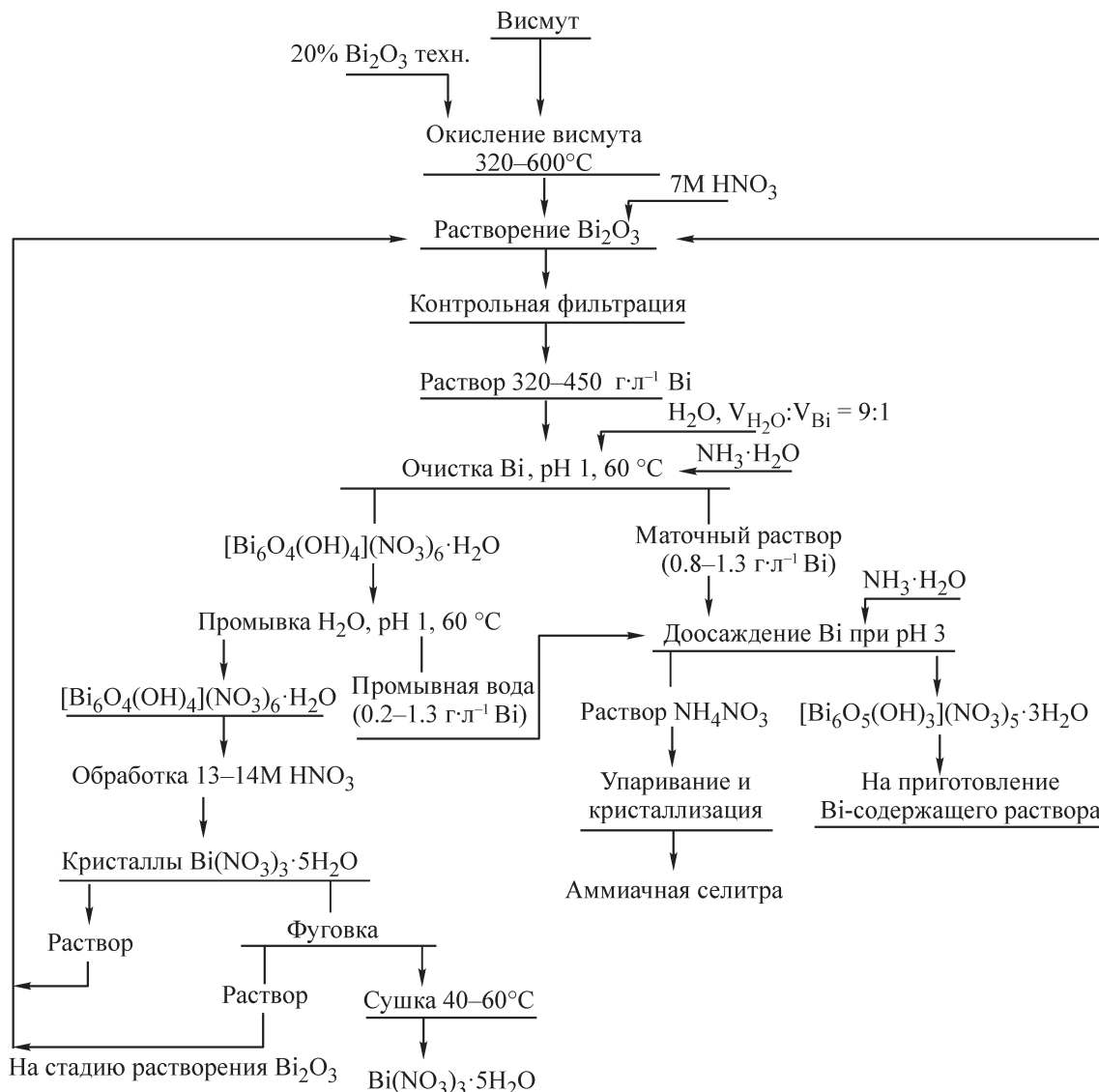


Рис. 3. Электронные микрофотографии образцов оксида висмута (а), оксогидроксонитрата висмута  $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$  (б) и азотнокислого висмута  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , полученного из оксида (в) и оксогидроксонитрата висмута (з).

Технологическая схема переработки металлического висмута с получением висмута азотнокислого пятиводного высокой чистоты



полному переводу исходного оксогидроксонитрата в висмут азотнокислый пятиводный. После охлаждения смеси до 20°C с помощью вакуума производили забор маточного раствора, а влажные кристаллы переносили на центрифугу. Отжатые на центрифуге кристаллы сушили при температуре  $55 \pm 5^\circ\text{C}$ . Полученный продукт состава  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  содержал (%): бария —  $<1 \cdot 10^{-4}$ , ванадия —  $<1 \cdot 10^{-6}$ , вольфрама —  $<1 \cdot 10^{-4}$ , железа —  $<5 \cdot 10^{-5}$ , кальция —  $<1 \cdot 10^{-4}$ , кобальта —  $<2 \cdot 10^{-5}$ , магния —  $<5 \cdot 10^{-5}$ , марганца —  $<5 \cdot 10^{-6}$ , меди —  $<5 \cdot 10^{-5}$ , молибдена —  $<4 \cdot 10^{-5}$ , натрия —  $<1 \cdot 10^{-4}$ , никеля —  $<1 \cdot 10^{-5}$ , свинца —  $<1 \cdot 10^{-5}$ , титана —  $<3 \cdot 10^{-5}$ , хрома —  $<1 \cdot 10^{-5}$ , цинка —  $<4 \cdot 10^{-5}$ . В маточный раствор с концентрацией висмута  $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  и свободной азотной кислоты  $7.6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  добавляли концентри-

рованные растворы азотной кислоты до концентрации  $13 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и использовали при следующей обработке висмута нитрата основного. Прямое извлечение висмута в конечный продукт составляет 85.2% (см. схему).

### Выводы

Предварительное окисление металлического висмута до оксида с последующей его обработкой концентрированными растворами азотной кислоты при температуре  $25 \pm 5^\circ\text{C}$  позволяет получать висмут азотнокислый пятиводный и предотвратить выделение в атмосферу токсичных оксидов азота. Установлено, что в результате гидролитической

очистки висмута осаждением его из азотнокислых растворов при температуре 50°C и выше в виде соединения состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с последующей обработкой концентрированными растворами азотной кислоты может быть получен висмут азотнокислый пятиводный высокой чистоты.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Юхин Юрий Михайлович, д.х.н., проф., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0001-9261-0364>

Даминов Артем Сергеевич,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1329-7304>

Коледова Екатерина Сергеевна, к.х.н., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0002-7688-1743>

### Список литературы

- [1] Luan X., Jiang J., Yang Q., Chen M., Zhang M., Li L. Facile synthesis of bismuth oxide nanoparticles by a hydrolysis solvothermal route and their visible light photocatalytic activity // EEMJ. 2015. V. 14. N 3. P. 703–707.
- [2] Krabbe S. W., Mohan R. S. Environmentally friendly organic synthesis using bismuth(III) compounds // Top. Curr. Chem. 2012. V. 311. P. 45–68. [https://doi.org/10.1007/128\\_2011\\_194](https://doi.org/10.1007/128_2011_194)
- [3] Ioannou P. V. The use of bismuth nitrate pentahydrate,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , and bismuth subnitrate monohydrate,  $\text{BiO}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , for the preparation of tris(arylthio)-bismuthines // Main Group Chem. 2011. V. 10. P. 255–264. <https://doi.org/10.3233/MGC-2011-0053>
- [4] Keogan D. M., Griffith D. M. Current and potential applications of bismuth-based drugs // Molecules. 2014. V. 19. N 9. P. 15258–15297. <https://doi.org/10.3390/molecules190915258>
- [5] Wu J., Qin F., Lu Z., Yang H. J., Chen R. Solvothermal synthesis of uniform bismuth nanospheres using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. P. 66–73. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-66>
- [6] Mayorga-Martinez C. C., Cadevall M., Guix M. Ros J., Mercoçi A. Bismuth nanoparticles for phenolic compounds biosensing application // Biosens. Bioelectron. 2013. V. 40. N 1. P. 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.06.010>