

УДК 541.18.053:546.87:661.887

DOI: 10.15372/KhUR20160107

## Окисление висмута в процессе механохимической активации

К. В. МИЩЕНКО, Ю. М. ЮХИН

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: yukhin@solid.nsc.ru*

(Поступила 16.06.15; после доработки 07.08.15)

### Аннотация

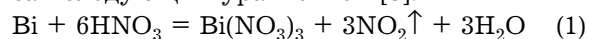
Методами рентгенофазового анализа и термогравиметрии исследовано влияние предварительной механохимической обработки смесей металлического висмута и соединений различного состава на процесс окисления висмута кислородом воздуха. Установлено, что окисление металлического висмута происходит на стадии диспергирования. Показано, что механохимическая обработка смеси металлического висмута с 10–30 % его оксида приводит к снижению температуры начала окисления висмута с 350 до 200 °С. Установлено, что при прокаливании механохимически обработанной смеси металлического висмута и его оксида (20 %) при 300 °С полный перевод висмута в оксид может быть осуществлен при времени прокаливании 12 ч, а при температуре прокаливании 400 °С – в течение 1 ч. В случае механохимической активации смеси металлического висмута и карбоната натрия и последующей промывки водой полученный продукт представляет собой преимущественно оксид и оксогидрокарбонат висмута и может использоваться на стадии получения растворов солей висмута. Показано, что в результате механохимической активации смеси металлического висмута и хлорида натрия и последующей промывки водой образуется смесь оксида и оксохлорида висмута, которая может быть использована на стадии получения висмутсодержащих солянокислых растворов. Установлено, что оксид висмута может быть получен путем предварительной механохимической активации металлического висмута с нитратом натрия или аммония, а также со стеариновой кислотой. Определена удельная поверхность оксида висмута, полученного в результате механохимической активации металлического висмута с различными соединениями, которая изменяется в пределах 0.29–5.87 м<sup>2</sup>/г.

**Ключевые слова:** висмут, оксид висмута, механохимическая активация, окисление, термическая обработка

### ВВЕДЕНИЕ

По данным аналитиков METAL-RESEARCH и Геологической службы США (USGS), мировое производство висмута в 2012 г. составило 15 500 т, а его потребление – 15 000 т, из которых 24 % используются в медицине, химической промышленности и косметике в виде соединений [1, 2]. Получают соединения висмута обычно из металла марки Ви1 (не менее 98.0 % Ви) путем растворения его гранул в азотной кислоте с концентрацией 7–9 моль/л и последующей гидротолитической очистки висмута на стадии

осаждения в виде основного нитрата. При этом почти 50 % азотной кислоты выделяется в газовую фазу в виде токсичных оксидов азота, а процесс растворения может быть описан следующим уравнением [3]:



Для разрушения оксидов азота, выделяющихся при растворении висмута, предложено использовать карбамид [4], пероксид водорода [5] или подачу кислорода в зону растворения [6]. Следует отметить, что добавление в раствор азотной кислоты пероксида водорода (4.1–9.3 %) или карбамида (~5 %) препятствует выделению в атмосферу оксидов

азота, но при этом существенно снижается скорость растворения висмута. Последнее обусловлено разрушением продуктов восстановления азотной кислоты, действующих каталитически на процесс растворения, и уменьшением активности кислоты [4]. Для замены дорогостоящего окислителя (пероксида водорода) более дешевым вариантом в работе [6] исследовано растворение металлического висмута в азотной кислоте с подачей кислорода. Показано, что при растворении металла необходимо использовать разбавленную (~1.5 моль/л) кислоту. Однако концентрация висмута в данных растворах не превышает 60 г/л вследствие его гидролиза и образования оксогидроксонитрата. Следует отметить, что растворение гранул металла в соляной и серной кислотах протекает медленно и с ростом концентрации кислоты скорость растворения возрастает. Однако даже при растворении в концентрированных (12 моль/л) растворах этих кислот в течение 36 ч концентрация висмута в растворе не превышает 3 г/л. Растворение гранул металла в хлорной кислоте протекает со взрывом. С этой точки зрения для получения растворов солей висмута более перспективно использовать в качестве исходного соединения оксид висмута [7].

Ранее нами было показано, что предварительное окисление висмута кислородом воздуха путем введения в его расплав 20–30 % оксида висмута при (350±50) °С, перемешивания и последующего повышения температуры до (650±50) °С позволяет получать при растворении оксида висмута в минеральных кислотах концентрированные растворы перхлората, нитрата и хлорида висмута [8]. При этом использование азотной кислоты препятствует выделению в газовую фазу оксидов азота и позволяет сократить вдвое расход кислоты, поскольку процесс растворения оксида висмута идет по реакции

$$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

Следует также отметить, что введение в расплав висмута его оксида способствует образованию агломератов размером 1–3 мм, скорость окисления которых низкая. Последнее обуславливает повышение температуры на стадии окисления висмута до (600±50) °С и продолжительность процесса окисления, равную 6 ч [8].

В настоящей работе представлены результаты исследований по применению предварительной механохимической обработки металлического висмута и его смеси с оксидом висмута, карбонатом, хлоридом или нитратом натрия, а также гидрокарбонатом или нитратом аммония и стеариновой кислотой для окисления металла.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали оксид висмута квалификации “ч.”, карбонат, нитрат и хлорид натрия квалификации “х. ч.”, гидрокарбонат аммония и стеариновую кислоту квалификации “ч. д. а.”, а также металлический висмут марки Ви1 следующего состава, мас. %: висмут 98.3, свинец 1.43, серебро  $5.6 \cdot 10^{-2}$ , медь  $9.5 \cdot 10^{-3}$ , железо  $6.2 \cdot 10^{-3}$ , цинк  $6.4 \cdot 10^{-4}$ , олово  $1.0 \cdot 10^{-3}$ , сурьма  $1.6 \cdot 10^{-3}$ . Для механической активации использовали планетарную мельницу АГО-2, ускорение мелющих тел 40g. Объем барабана 40 мл, мелющие тела – стальные шары диаметром 6 мм, загрузка 75 г. Масса обрабатываемой смеси 10 г, время обработки 5–30 мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов окисления металлического висмута проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения со скоростью вращения счетчика 0.5 град/мин и  $I = 1000$  и на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, скорость вращения счетчика 0.5 град/мин. Идентификация фаз производилась с помощью базы данных PDF-2 (2008 г.). Термический анализ (ТА) проводили на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10 °С/мин. Для измерения удельной поверхности образцов оксида висмута использовали метод тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном при температуре жидкого азота.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования по измельчению висмута в металлической ступке и в мельнице АГО-2 показали, что полученные порошки металлического висмута представляют собой крупные частицы неправильной формы, размер которых в первом случае состав-

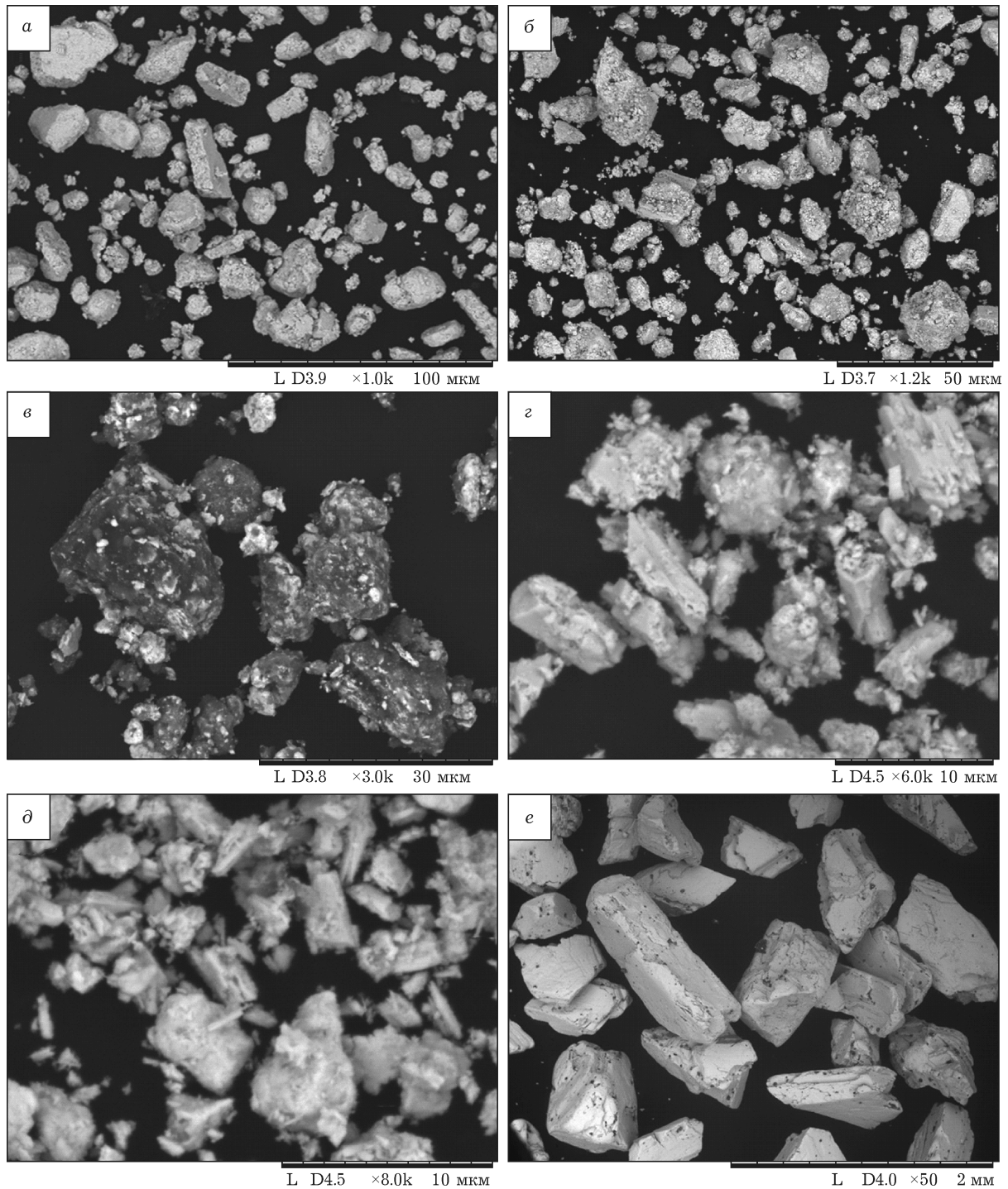


Рис. 1. Микрофотографии металлического висмута (а), а также его смеси с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (б),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (в),  $\text{NaCl}$  (г),  $\text{NaNO}_3$  (д) и  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  (е) после механической обработки в мельнице АГО-2 (40g, 10 мин).

ляет 20–80 мкм, а при использовании механохимической активации (МА) – 5–30 мкм (рис. 1, а). Известно [9], что добавление в ходе МА магния неорганических солей позволяет осуществлять эффективное его измельчение и модифицировать поверхность. В связи с этим для из-

мельчения и исследования процесса окисления висмута в систему вносились дополнительные реагенты, такие как  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ . Смесь подвергалась МА, полученный продукт промывали водой и прокаливали на воздухе.

При МА смеси металлического висмута и его оксида (30 %) в течение 10 мин полученный продукт представляет собой агрегаты размером 2–20 мкм (см. рис. 1, б), состоящие из субмикронных частиц. Термический анализ полученных образцов показал, что окисление металла начинается при температуре примерно 200 °С. При этом в случае увеличения времени МА с 5 до 30 мин доля оксида висмута в системе возрастает за счет окисления металла, а степень окисления висмута возрастает с 13.0 до 62.7 %, о чем свидетельствуют данные термогравиметрии.

Из сравнения дифрактограмм исходной смеси (20 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) и образцов, подвергнутых МА, следует, что с увеличением времени активации интенсивность рефлексов, соответствующих металлическому висмуту, уменьшается, а интенсивность рефлексов оксида возрастает. При этом следует отметить, что доля оксида висмута при МА смеси может уменьшиться до 5 %. Из термограммы полученного порошка следует, что окисление висмута в данном случае также начинается с 200 °С. При прокаливании механохимически обработанной смеси металлического висмута и оксида висмута при 300 °С в течение 4 ч на рентгенограммах присутствуют основные рефлексы, соответствующие металлическому висмуту, а его содержание составляет почти 3 %. Полный перевод висмута в оксид может быть осуществлен при времени прокаливания 12 ч, а также при прокаливании смеси при температуре 400 °С в течение 1 ч.

При предварительной МА смеси металлического висмута и карбоната натрия или аммония (20 %) в течение 10 мин полученный продукт в обоих случаях представляет собой агрегаты размером 2–20 мкм (см. рис. 1, в), состоящие из частиц размером 1–3 мкм. При использовании смеси металлического висмута и карбоната натрия на рентгенограмме присутствуют только рефлексы металлического висмута (рис. 2, кривая 1). После промывки дистиллированной водой (кривая 2) на рентгенограмме появляются дополнительные рефлексы, соответствующие соединениям  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (JCPDS 71-2274) и  $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (JCPDS 38-579). Содержание металлического висмута в продукте не превышает 3 %, и он может быть использован на стадии полу-

чения растворов солей висмута. Дальнейшая термическая обработка смеси при 400 °С позволяет перевести продукт в оксид висмута моноклинной модификации. Таким образом, в случае МА смеси металлического висмута и карбоната натрия и последующей промывки полученного продукта водой металлический висмут может быть переведен в оксид и оксогидрокарбонат, которые могут использоваться на стадии получения растворов солей висмута. Для полного перевода в оксид требуется прокаливание продукта при 400 °С в течение 2 ч (см. рис. 2, кривая 3). В отличие от системы с использованием карбоната натрия, на рентгенограмме продукта, полученного механохимической обработкой металлического висмута и гидрокарбоната аммония и затем промытого водой, присутствуют рефлексы, соответствующие в основном металлическому висмуту. Последнее обусловлено тем, что, в отличие от карбоната натрия, гидрокарбонат аммония разлагается при 49 °С с выделением углекислого газа, воды и аммиака [3], и при МА имеет место его разложение. Оксокарбонат висмута присутствует в продукте в виде примеси (порядка 1–3 %), и для получения оксида требуется прокаливание продукта при 400 °С.

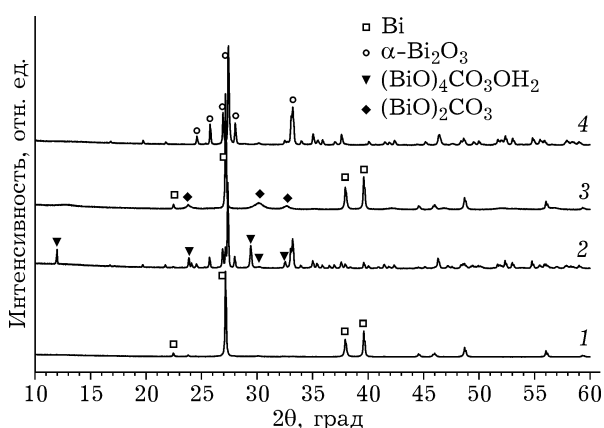


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов механохимической активации смеси металлического висмута и карбоната натрия (1), промытых дистиллированной водой (2) и прокаленных при 400 °С в течение 2 ч на воздухе (4), а также продукта МА металлического висмута и гидрокарбоната аммония, промытого водой (3).

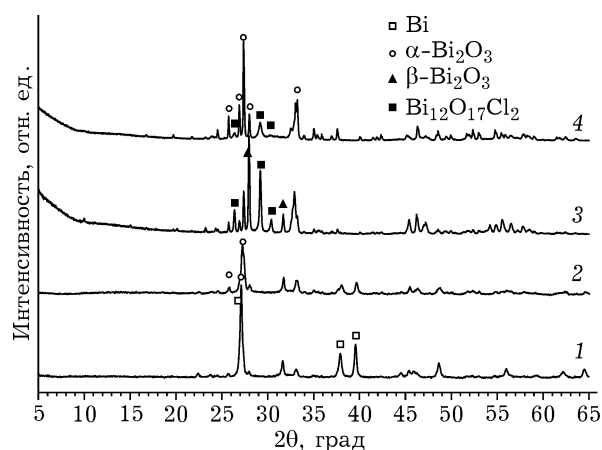


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов МА металлического висмута и хлорида натрия в течение 5 (1) и 30 мин (2); продукта МА смеси металлического висмута и хлорида натрия в течение 5 мин, прокаленного при 400 °С в течение 2 ч (3), либо промытого водой и прокаленного при 350 °С в течение 2 ч (4).

В результате МА смеси металлического висмута и хлорида натрия (20 %) в течение 10 мин полученный продукт представляет собой агрегаты размером 1–10 мкм, состоящие из субмикронных частиц (см. рис. 1, г). Из данных РФА следует, что уже после 5 мин активации (рис. 3, кривая 1) появляются рефлексы оксида висмута и с увеличением времени МА доля оксида висмута в смеси растёт (кривая 2). В ходе дальнейшей термообработки полученной смеси при 400 °С в течение 2 ч на воздухе (кривая 3) получена смесь из  $\alpha$ -,  $\beta$ -оксидов висмута и соединения, идентифицированного с помощью базы данных как  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$  (JCPDS 37-702). Следует отметить, что после промывки данной смеси водой с целью удаления ионов натрия состав смеси не изменяется. Оксид висмута с примесью оксохлорида может быть получен также в результате предварительной промывки продукта МА водой и последующего прокаливания при 350 °С в течение 2 ч (см. рис. 3, кривая 4). Данный продукт может быть использован на стадии получения висмутсодержащих солянокислых растворов.

При МА висмута с нитратом натрия или аммония (20 %) в течение 10 мин полученный продукт представляет собой агрегаты размером 1–5 мкм, состоящие из субмикронных частиц (см. рис. 1, д). При этом продукт представляет собой смесь металлического висму-

та и ~3 % его оксида, т. е. окисление металла начинается в процессе МА. Термическая обработка смеси, предварительно промытой водой при 350 °С в течение 2 ч, в обоих случаях позволяет перевести весь металл в оксид висмута моноклинной модификации, что подтверждается данными РФА.

В результате МА смеси висмута и стеариновой кислоты (20 %) образуется продукт, который представляет собой крупные частицы неправильной формы размером 0.5–2 мм (см. рис. 1, е). Согласно рентгенографическим исследованиям, он состоит из смеси металлического висмута и стеариновой кислоты. После промывки этиловым спиртом при 50 °С с целью удаления стеариновой кислоты получен порошок металлического висмута, из которого при прокаливании при 350 °С в течение 4 ч образуется оксид висмута.

На рис. 4 приведены электронные микрофотографии образцов оксида висмута, полученных в результате МА металлического висмута в смеси с различными соединениями и последующего прокаливания продукта в атмосфере воздуха. Видно, что в случае МА оксида висмута и прокаливания смеси при 350 °С в течение 4 ч полученный оксид висмута состоит из агрегатов размером 3–30 мкм, сложенных игольчатыми частицами длиной 1–3 мкм и толщиной порядка 0.1–0.2 мкм (см. рис. 4, а). При этом удельная поверхность оксида висмута равна 0.31 м<sup>2</sup>/г. Оксид висмута, полученный после прокаливания при 400 °С в течение 2 ч механоактивированной смеси карбоната натрия (см. рис. 4, б) и гидрокарбоната аммония, представляет собой агрегаты размером порядка 3–20 мкм, состоящие из субмикронных частиц. Удельная поверхность полученного оксида висмута в первом случае равна 0.29 м<sup>2</sup>/г, а во втором – 0.66 м<sup>2</sup>/г. Порошок, полученный прокаливанием смеси металлического висмута и хлорида натрия при 350 °С (см. рис. 4, в), состоит из агрегатов размером порядка 0.5–40 мкм, которые сложены мелкими пластинчатыми кристаллами толщиной 0.1–0.2 мкм, а удельная поверхность продукта равна 5.87 м<sup>2</sup>/г. При термической обработке механоактивированной смеси висмута и нитрата натрия при 400 °С оксид висмута представляет собой агрегаты размером 0.3–15 мкм, а его удельная поверхность

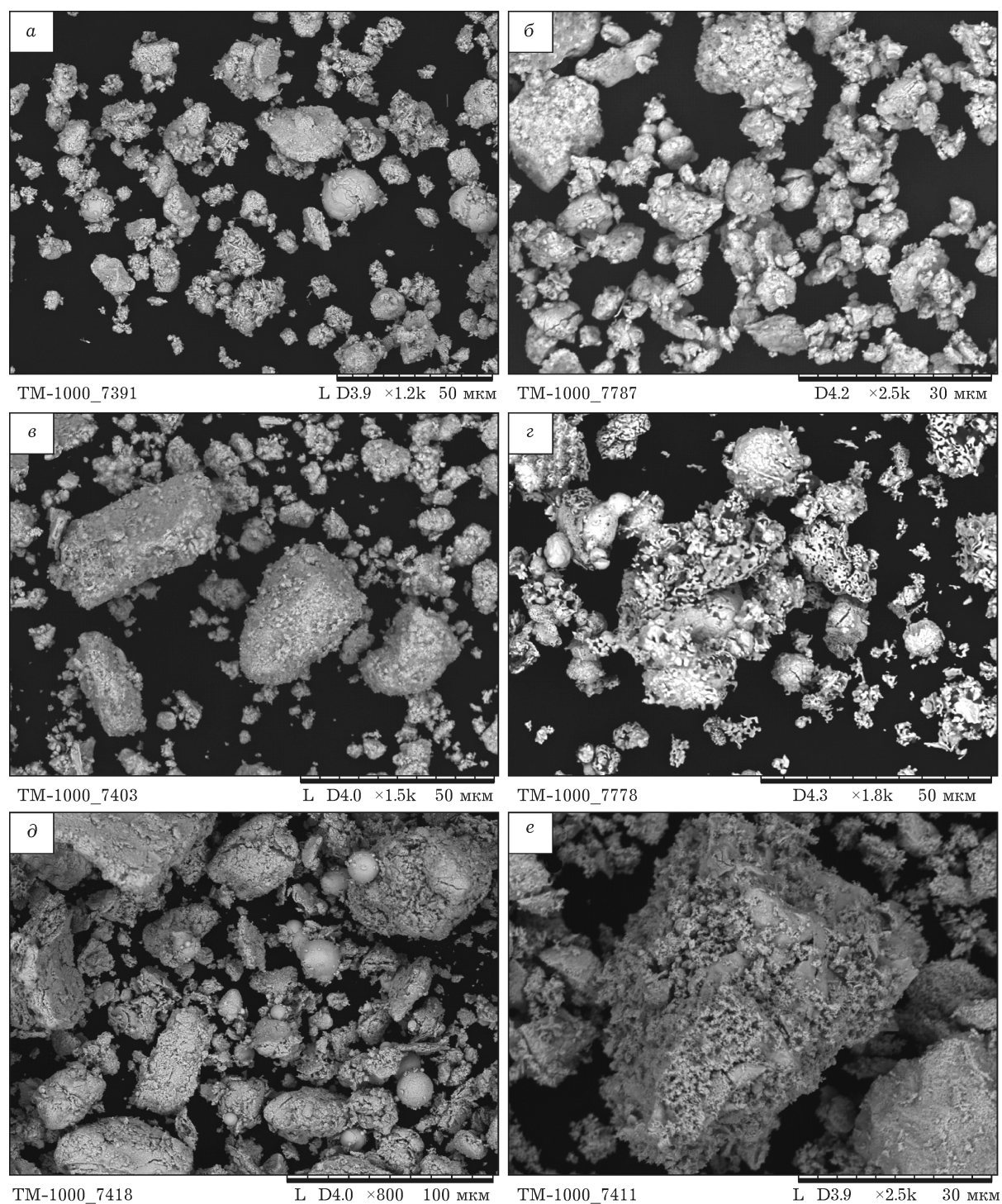


Рис. 4. Микрофотографии образцов оксида висмута, полученных после прокаливания механохимически активированной смеси металлического Вi с различными соединениями:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при  $350^\circ\text{C}$  (а),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $400^\circ\text{C}$  (б),  $\text{NaCl}$  при  $350^\circ\text{C}$  (в),  $\text{NaNO}_3$  при  $400^\circ\text{C}$  (г),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при  $350^\circ\text{C}$  (д),  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  при  $350^\circ\text{C}$  (е).

равна  $0.20 \text{ м}^2/\text{г}$  (см. рис. 4, г). В случае использования нитрата аммония и последующего термического отжига при  $350^\circ\text{C}$  размер полученных агрегатов достигает  $10\text{--}70 \text{ мкм}$

(см. рис. 4, д), а удельная поверхность равна  $0.47 \text{ м}^2/\text{г}$ . Оксид висмута, полученный в результате МА смеси металлического висмута и стеариновой кислоты, последующей про-

мывки продукта этиловым спиртом при 50 °С и прокаливанием при температуре 350 °С в течение 4 ч, представляет собой агрегаты размером 3–30 мкм, состоящие из субмикронных частиц (см. рис. 4, е), а его удельная поверхность равна 0.81 м<sup>2</sup>/г.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в результате МА смеси металлического висмута с оксидом висмута, карбонатом, хлоридом или нитратом натрия, гидрокарбонатом или нитратом аммония, а также стеариновой кислоты удается диспергировать металлический висмут. Это позволяет снизить температуру начала окисления висмута с 350 до 200 °С и достичь его полного окисления при температуре 300–400 °С вместо 600–700 °С. Полученный в ходе окисления металлического висмута оксид может быть использован для получения концентрированных растворов солей висмута благода-

ря его растворению в различных минеральных кислотах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12157-офи\_м).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кренев В. А., Дробот Н. Ф., Фомичев С. В. // Хим. технология. 2014. Т. 15, № 1. С. 42–46.
- 2 Российский рынок висмута 2015: аналитический обзор. Август, 2015. MetalResearch LLC. 2015. С. 12. URL: [http://www.metalresearch.ru/pdf/Rus\\_Bismut\\_market\\_20.pdf](http://www.metalresearch.ru/pdf/Rus_Bismut_market_20.pdf) (Дата обращения 11.02.2016)
- 3 Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
- 4 Волосникова Л. М., Исмаев Х. Р. Деп. в ВИНТИ 07.07.83, № 4078-83.
- 5 Волосникова Л. М., Гималитдинова Ш., Исмаев Х. Р. Деп. в ВИНТИ 13.04.87, № 4021-В87.
- 6 Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
- 7 Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.
- 8 Юхин Ю. М., Даминова Т. Д., Смирнов В. И. // Химия уст. разв. 1999. Т. 7, № 6. С. 745–749.
- 9 Констанчук И. Г., Иванов Е. Ю., Болдырев В. В. // Химия уст. разв. 2005. Т. 13, № 2. С. 243–247.