

На правах рукописи



**Даминов Артем Сергеевич**

**ПРОЦЕСС ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА  
С ПОЛУЧЕНИЕМ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Юхин Юрий Михайлович**

**Официальные оппоненты:**

**Софронов Владимир Леонидович**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», кафедра «Химия и технология материалов современной энергетики» Северского технологического института – филиала НИЯУ «МИФИ», профессор

**Левченко Людмила Михайловна**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, группа по защите информации, ведущий координатор научных мероприятий

**Флейтлих Исаак Юрьевич**, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», лаборатория гидromеталлургических процессов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, ведущий научный сотрудник

Защита состоится 27 декабря 2021 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета «НИ ТГУ.02.02», созданного на базе химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, аудитория 402).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» [www.tsu.ru](http://www.tsu.ru).

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: <https://dissertations.tsu.ru/PublicApplications/Details/7eeba13e-40c7-416c-b46c-e24914565963>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » ноября 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Курзина Ирина Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследования.** Висмут относится к редким металлам. По разным оценкам среднее содержание висмута в земной коре составляет от  $9 \cdot 10^{-7}$  до  $2 \cdot 10^{-5}$  %. Мировое потребление висмута составляет 15–16 тыс. тонн в год. При этом потребление висмута в виде соединений оценивается в 57,2 %, 26,4 % в металлургии, 8,8 % в виде сплавов и 7,6 % в других сферах. Основными потребителями висмута по настоящее время остаются металлургическая, фармацевтическая и химическая промышленности. Из соединений, используемых в технике, наиболее широкое применение находят оксид, средний и основной нитраты висмута для получения катализаторов, пигментов, оптических стекол, керамики, люминофоров, сегнетоэлектрических, акустооптических, сверхпроводящих и других материалов. Висмут нитрат основной, а также трибромфенолят, цитрат и висмут-калий-аммоний цитрат находят широкое применение в медицине при приготовлении лекарственных средств для лечения социально значимых заболеваний. Процесс получения соединений висмута связан с гидролитической переработкой азотнокислых растворов, поскольку азотная кислота является одним из лучших растворителей металлического висмута. В качестве исходного сырья при получении соединений висмута используют металл марки Ви1, содержащий не менее 98,0 % висмута, основными примесями в котором являются свинец ( $\leq 1,8$  %) и серебро ( $\leq 0,12$  %). При этом стадия приготовления растворов связана с выделением в газовую фазу токсичных оксидов азота, а процесс очистки висмута от примесных металлов продолжителен по времени.

Требования, которые предъявляются к соединениям, используемым в технике и медицине – минимизация примесей других металлов, обычно присутствующих в техническом металлическом висмуте, а также высокая реакционная способность получаемых соединений. Таким образом, разработка экологически безопасных технологий переработки металлического висмута для получения соединений висмута высокой чистоты является актуальной задачей.

**Степень разработанности темы исследования.** Стандартным подходом к получению соединений висмута является растворение гранул металлического висмута марки Ви1 в азотной кислоте, что связано с выделением в газовую фазу около 50 % азотной кислоты в виде токсичных оксидов азота. Целесообразным является разработка экологически безопасного способа переработки металлического висмута с получением растворов его солей.

В процессе гидролитической переработки висмутсодержащих азотнокислых растворов удается снизить содержание сопутствующих металлов. Однако достигаемая при этом степень чистоты висмута недостаточна при синтезе соединений, используемых в современной технике и медицине. Поэтому, как правило, при синтезе соединений висмута высокой чистоты используют металл марки не ниже «Ви 00» ( $\geq 99,98$  % Vi), что значительно увеличивает себестоимость конечных продуктов. В связи с этим

практический интерес представляет разработка способов эффективной очистки висмута от примесных металлов при гидролитической переработке азотнокислых растворов.

Соединения висмута получают обычно осаждением из азотнокислых растворов, но при этом имеет место и осаждение примесных металлов. Альтернативный подход к решению этой проблемы может быть основан на использовании для получения соединений висмута высокой чистоты тригидрата нитрата оксогидроксовисмута(III) состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , при осаждении которого из азотнокислых растворов достигается более высокая, по сравнению с традиционной технологией, степень очистки висмута от сопутствующих металлов.

**Цель работы** – разработка экологически безопасных процессов получения основного и среднего нитратов, оксида, оксогидроксотрибромфенолята, цитрата висмута и висмут-калий-аммоний цитрата из металлического висмута.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

- исследование условий получения азотнокислых или солянокислых растворов висмута с предварительным диспергированием его расплава добавлением нитрата аммония или хлорида натрия;

- определение оптимальных условий получения висмута нитрата пятиводного взаимодействием оксида висмута с растворами азотной кислоты;

- определение оптимальных условий переработки металлического висмута с получения висмута нитрата основного и оксида;

- определение оптимальных условий получения висмута цитрата высокой чистоты по реакции взаимодействия твердый оксогидроксонитрат висмута – раствор лимонной кислоты и висмут-калий-аммоний цитрата кристаллизацией из раствора;

- определение состава оксогидроксотрибромфенолята висмута и оптимальных условий его получения осаждением висмута из азотнокислых растворов в результате добавления раствора трибромфенолята натрия;

- разработка технологической схемы получения висмута нитрата основного и аппаратного обеспечения данного процесса.

**Научная новизна исследования.**

1. Разработан экологически безопасный способ получения азотнокислых или солянокислых растворов в результате диспергирования металлического висмута введением в его расплав нитрата аммония или хлорида натрия, что позволяет увеличить реакционную поверхность висмута и, соответственно, повысить его способность к окислению кислородом воздуха.

2. Установлено, что в результате осаждения висмута добавлением раствора нитрата висмута в воду при температуре 60 °С при объемном отношении воды и висмутсодержащего раствора 9 : 1 в виде оксогидроксонитрата состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  удается эффективно отделять осадок от раствора, содержащего примесные металлы, а последующий его перевод в результате гидролиза при обработке

водой в соединение состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  позволяет в результате перекристаллизации дополнительно очищать висмут от примесных металлов.

3. Впервые установлен состав оксогидроксотрибромфенолята висмута  $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{O})_4$  – используемого в медицине соединения, и определены условия его образования при осаждении висмута из нитратных растворов добавлением раствора трибромфенолята натрия.

4. Установлено, что цитрат висмута состава  $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  высокой чистоты может быть получен в результате взаимодействия моногидрата оксогидроксонитрата висмута высокой чистоты состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с водным раствором лимонной кислоты при весовом отношении Ж/Т, равном 2,3–2,5 и при температуре процесса  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ , а также путем взаимодействия тригидрата оксогидроксонитрата висмута состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с водным раствором лимонной кислоты при Ж/Т, равном 10,4, в области значений pH 0,1–0,3 при температуре процесса  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

5. Разработаны способы получения висмута нитрата основного и висмут-калий-аммоний цитрата высокой чистоты, основанные на гидролитической очистке висмута от примесных металлов.

**Теоретическая значимость работы** заключается в том, что получены новые результаты, имеющие фундаментальное значение в области неорганической химии. Установлены фундаментальные основы получения соединений висмута высокой чистоты, основанные на гидролитическом осаждении висмута в виде оксогидроксонитрата состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с последующим переводом данного соединения в результате гидролиза при обработке водой в оксогидроксонитрат состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Выявлена взаимосвязь между составом, строением и физико-химическими свойствами отдельных соединений висмута. Исследована зависимость растворения оксида висмута от концентрации азотной кислоты и показано, что кривая растворимости проходит через максимум и на нисходящем участке зависимости висмут кристаллизуется в виде нитрата пятиводного. Впервые установлено, что процесс синтеза оксогидроксотрибромфенолята висмута в результате добавления раствора трибромфенолята натрия к висмутсодержащему азотнокислородному раствору связан в результате гидролиза с образованием оксогидроксонитратов висмута различного состава, а синтез оксогидроксотрибромфенолята висмута протекает в результате обмена в соединении состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  нитрат-ионов на ионы трибромфенола с образованием соединения состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{O})_4$ . Показано, что строение оксогидроксонитратов висмута оказывает существенное влияние на процесс образования цитрата висмута при их взаимодействии с растворами лимонной кислоты.

**Практическая значимость работы.** По результатам настоящей работы разработаны способы получения соединений висмута, защищенные двумя патентами РФ, № 2657673 «Способ получения висмута нитрата основного» и № 2530897 «Способ

получения висмут-калий-аммоний цитрата». Разработанные способы прошли промышленную проверку и внедрены на ООО «Завод редких металлов».

Усовершенствованы способы получения висмута нитрата пятиводного, оксида, цитрата и оксогидроксо трибромфенолята висмута.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Исследование включало в себя следующие этапы: разработка экологически безопасного способа получения азотнокислых или солянокислых растворов в результате взаимодействия расплава висмута с нитратом аммония или хлоридом натрия, получение основного нитрата и оксогидроксо трибромфенолята висмута осаждением из азотнокислых растворов, синтез висмута нитрата пятиводного, висмута цитрата и оксида по реакции взаимодействия твердое – раствор. Исследование составов, морфологии и фазовых превращений полученных соединений проводилось с использованием физико-химических методов: рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, термического анализа, химического анализа, а также метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Доверительные интервалы значений измеряемых величин рассчитаны для доверительной вероятности 0,95.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследования процесса окисления металлического висмута при введении в его расплав нитрата аммония или хлорида натрия с последующим получением азотнокислых или солянокислых растворов;

- результаты исследования состава оксогидроксо трибромфенолята висмута, получаемого добавлением раствора трибромфенолята натрия в висмутсодержащий азотнокислый раствор;

- способы получения висмута азотнокислого основного, оксида, цитрата и висмут-калий-аммоний цитрата;

- технологическая схема получения висмута нитрата основного и аппаратное обеспечение данного процесса.

### **Степень достоверности результатов исследования**

Достоверность результатов обеспечена использованием современных методов исследования: химического, термического и рентгенофазового анализов, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, а также применением стандартных методик статистической обработки полученного массива данных. Все эксперименты проводились с использованием современного оборудования, что позволило получить воспроизводимые и согласованные между собой экспериментальные данные, которые подтверждены промышленными испытаниями.

**Апробация результатов.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях: XVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2016); The 11th International Forum on Strategic

Technologies (Novosibirsk, Russia, 2016); V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016); VIII Международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине» (Томск, 2016); III Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017); IX Международный конгресс и выставка «Цветные металлы и минералы – 2017» (Красноярск, 2017); Международная объединенная конференция по органической химии «Байкальские чтения - 2017» (Иркутск, 2017); X Международный конгресс и выставка «Цветные металлы и минералы – 2018» (Красноярск, 2018); V Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2019); XX Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2019); XXXI Симпозиум: Современная химическая физика (Туапсе, 2019); III Всероссийская конференция (с международным участием) Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам (Новосибирск, 2019); VII Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2021); XIV Международная конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» (Красноярск, 2021); IV Международный симпозиум «Фундаментальные вопросы геологии, разделения редких и редкоземельных элементов и создания современных материалов на их основе» (Кокшетау, Казахстан, 2021).

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в общей постановке задачи, активном участии в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, в организации промышленных испытаний и их проведении. В постановке задач и обсуждении результатов принимал научный руководитель д-р хим. наук, проф. Ю.М. Юхин, а в проведении экспериментов, связанных с получением соединений висмута, и обсуждении результатов исследований – канд. хим. наук Е.С. Коледова и канд. хим. наук К.В. Мищенко. Подготовка публикаций проводилась совместно с соавторами.

**Связь работы с научными программами и темами.** Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН) по теме «Разработка и изучение свойств новых функциональных материалов, наноструктурированных покрытий и композитов различного назначения» (рег. № НИОКТР АААА-А17-117030310277-6), 2016–2020гг., руководитель НИР – академик РАН Н.З. Ляхов.

**Публикации.** По теме диссертации А. С. Даминовым опубликовано 24 работы, в том числе 6 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты

диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (из них 2 статьи в зарубежных научных журналах, входящих в Web of Science, 4 статьи в российских научных журналах, переводная версия которых входит в Web of Science), 2 статьи в прочих научных журналах, 14 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийской с международным участием научных и научно-практических конференций, конгрессов, форума и школы-конференции; получено 2 патента Российской Федерации.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы (149 источников, из них 64 на иностранном языке), двух приложений. В работе содержится 10 таблиц и 36 рисунков. Объем работы составляет 132 страницы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дается обоснование актуальности темы исследования, отмечается степень разработанности темы исследования, формулируются цель и задачи исследования, а также основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведен анализ литературных данных о применении и способах получения среднего и основного нитратов висмута, цитрата и висмут-калий-аммоний цитрата, а также 2,4,6-трибромфенолята висмута. Приведены данные о получении растворов солей висмута. Показано, что для получения растворов солей висмута из металлического висмута целесообразно предварительное его окисление кислородом воздуха до оксида. Установлено, что наиболее эффективная очистка висмута от примесных металлов имеет место при гидролизе висмутсодержащих азотнокислых растворов в результате добавления к ним воды при температуре процесса не менее 50 °С.

В заключительной части главы на основании анализа литературных данных определены объекты исследования и намечены основные этапы выполнения работы.

**Во второй главе** приведены характеристики используемых реагентов и методики получения растворов солей висмута, описаны условия гидролитического осаждения висмута из растворов минеральных кислот, а также взаимодействия твердого тригидрата нитрата оксогидроксовисмута с растворами лимонной кислоты.

Для идентификации продуктов реакций и выявления фазовых превращений применяли комплекс физико-химических методов исследований. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных образцов и продуктов реакций проводили на порошковом дифрактометре Bruker с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) и изменения массы (ТГ) исследуемых образцов снимали на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) на воздухе при скорости нагрева 5–10 град/мин. Инфракрасные (ИК) спектры поглощения записывали на фурье-спектрометре Infracum FT 801 (Lumex–Siberia, Россия) в области частот 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Электронно-микроскопические снимки получали с использованием сканирующего электронного

микроскопа Hitachi TM 1000. Измерение величины pH растворов осуществляли на pH-метре ОР-264/1 (Венгрия) с помощью стеклянного электрода. Содержание углерода, азота, брома и водорода в синтезированных образцах определяли в лаборатории микроанализа ЦКП СО РАН методом Прегля с гравиметрическим окончанием анализа. Удельную поверхность образцов измеряли стандартным методом БЭТ по десорбции азота при 77 К. Определение макроколичеств висмута в растворах проводили титрованием раствором комплексона III с индикатором ксиленоловым оранжевым, осадки предварительно растворяли в азотной кислоте с концентрацией 6–8 моль/л. Микроколичества висмута определяли фотоколориметрическим методом с использованием KI. Химический анализ синтезируемых соединений и продуктов их превращений проводили с использованием атомно-адсорбционного, фотоколориметрического, титриметрического и других методов.

**В третьей главе** представлены результаты исследований по разработке экологически безопасного способа получения азотнокислых и солянокислых растворов висмута с использованием процесса диспергирования его расплава добавлением солей нитрата аммония или хлорида натрия. Указано, что в гидрометаллургии при переработке висмутсодержащих материалов обычно используют азотнокислые или солянокислые растворы. При этом металлический висмут практически нерастворим в растворах соляной кислоты, а процесс растворения висмута в азотной кислоте связан с выделением в газовую фазу токсичных оксидов азота.

Проведен анализ порошков, полученных в результате добавления в расплав металлического висмута ( $T_{пл}=271\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) нитрата аммония и хлорида натрия. Данные термического анализа свидетельствует, что процесс окисления висмута происходит при 350–600  $^{\circ}\text{C}$ . Так, при нагревании порошка, полученного в результате введения в расплав металлического висмута хлорида натрия (20 %) при температуре 350  $^{\circ}\text{C}$  с последующим перемешиванием смеси в течение 10 мин, ее охлаждением и промывкой водой на дифрактограммах наблюдаются характерные максимумы соответствующие металлическому висмуту и  $\alpha$ -оксиду висмута моноклинной модификации. При дальнейшем прокаливании полученной смеси в течение 4 ч при температуре 350  $^{\circ}\text{C}$ , исходя из данных рентгенофазового анализа, продукт представляет собой смесь  $\alpha$ -оксида висмута моноклинной модификации, оксохлорида висмута состава  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$  (ICSD 37-0702) и он может быть использован на стадии получения солянокислых растворов.

По данным РФА после введения в расплав висмута 20 % нитрата аммония при 350  $^{\circ}\text{C}$ , охлаждении смеси, промывки ее водой при 60  $^{\circ}\text{C}$  на рентгенограммах присутствуют основные рефлексы металлического висмута и оксида висмута моноклинной модификации (рис. 1, кривые 1, 2). На дифрактограмме также присутствуют дополнительные рефлексы, соответствующие оксогидроксонитрату висмута состава  $\text{Bi}_5\text{O}_6(\text{NO}_3)_2(\text{OH})$  и рефлексы соотношенного с базой данных оксонитрата висмута состава  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$  (ICSD 00-051-0525). Однако, из количественного

анализа фазового состава в программе Topas 2.0, содержание металлического висмута в смеси остается порядка 52%. Дальнейшее прокаливание смеси при 350 °С в течение 4 ч позволяет перевести практически весь металлический висмут в оксид и способствует разложению нитратов висмута (рис. 1, кривая 3). Присутствие нитратов висмута в продукте не превышает 5 %, и он может быть использован для получения висмутсодержащих азотнокислых растворов.

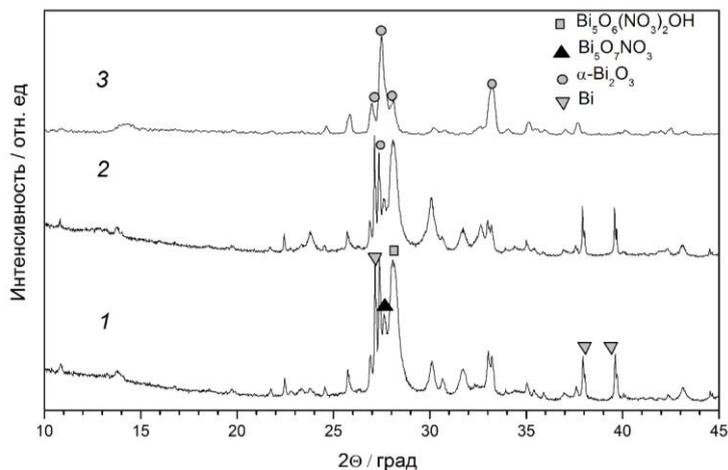
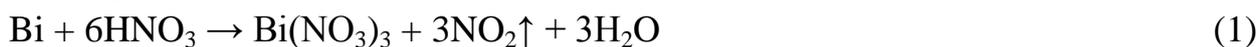


Рисунок 1 – Дифрактограммы продуктов, полученных добавлением в расплав висмута 20 % нитрата аммония при перемешивании и охлаждении (1), с последующей промывкой водой при 60 °С (2) и прокаливании при 350 °С в течение 4 ч (3)

Таким образом, перевод металлического висмута в оксид может быть осуществлен предварительным диспергированием металла путем введения в его расплав нитрата аммония или хлорида натрия с массовой долей 20 % при  $(350 \pm 20)$  °С и перемешивании. В результате растворения данных продуктов в азотной или соляной кислотах с концентрацией 6 моль/л получены азотнокислые и солянокислые растворы, содержащие 500 и 400 г/л висмута соответственно. При использовании азотной кислоты удается сократить ее расход и устранить выделение в атмосферу токсичных оксидов азота, поскольку реакция растворения металлического висмута протекает по уравнению (1), а оксида висмута – по уравнению (2).



**В четвертой главе** представлены результаты исследований по переработке металлического висмута с получением висмута азотнокислого пятиводного, основного нитрата, оксида, цитрата висмута, висмут-калий-аммоний цитрата и оксогидроксотрибромфенолята висмута.

Отмечено, что висмут азотнокислый состава  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  получают обычно из металлического висмута в результате его растворения в азотной кислоте либо в концентрированной (~ 14 моль/л) азотной кислоте при осторожном нагревании раствора с последующим его охлаждением. При этом реакция растворения металлического висмута протекает по уравнению (1), и при получении висмута азотнокислого пятиводного наряду с парами воды в атмосферу выделяются также пары кислоты.

Проведенные исследования по взаимодействию висмута оксида с растворами азотной кислоты свидетельствуют (рис. 2), 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]).

Исходя из данных рис. 2 получение висмута азотнокислого пятиводного возможно при обычной температуре процесса в результате взаимодействия оксида висмута с концентрированными растворами азотной кислоты. Он может быть получен также из концентрированных по висмуту растворов ( $\sim 620$  г/л), полученных в результате растворения оксида висмута в концентрированных растворах азотной кислоты (12–15 моль/л) при температуре 60–70 °С с последующим их охлаждением. Так, при обработке 100 г технического оксида висмута 150 мл азотной кислоты с концентрацией 14,3 моль/л при температуре 22 °С в течение 2 ч с последующей фуговкой осадка и его сушкой при температуре (55±5) °С получено 184,1 г висмута азотнокислого пятиводного, 63,0 мл маточного раствора, содержащего 151,5 г/л висмута и 10,5 моль/л свободной азотной кислоты. Выход висмута в продукт составил 89,2 %.

При растворении 100 г технического оксида висмута в 150 мл азотной кислоты с концентрацией 14,3 моль/л при температуре 60 °С в течение 1 ч получен раствор с концентрацией висмута 612 г/л. При охлаждении раствора до температуры 22 °С из него выпали кристаллы висмута азотнокислого пятиводного, концентрация висмута в растворе составила 167,2 г/л, свободной азотной кислоты 11,0 моль/л, объем раствора – 60,0 мл, выход висмута в продукт – 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, что в первом случае содержание примесных металлов в висмуте азотнокислом пятиводном составляет (в %): свинца –  $1,2 \cdot 10^{-1}$ ; серебра –  $6 \cdot 10^{-5}$  и меди –  $2 \cdot 10^{-4}$ , а во втором 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  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 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 (в %): свинец –  $1 \cdot 10^{-2}$ ; цинк –  $7 \cdot 10^{-5}$ ; сурьма –  $< 1 \cdot 10^{-4}$ ; медь –  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ; серебро –  $2 \cdot 10^{-2}$ ; мышьяк –  $< 1 \cdot 10^{-4}$ ; железо –  $2 \cdot 10^{-3}$ ; теллур –  $1,0 \cdot 10^{-4}$ , 150 мл азотной кислоты с концентрацией 14,3 моль/л при температуре 25 °С в течение 2 ч получен висмут азотнокислый пятиводный,

содержащий (в %): свинец –  $3 \cdot 10^{-3}$ ; железо –  $3 \cdot 10^{-4}$ ; серебро –  $8 \cdot 10^{-5}$ ; медь –  $1 \cdot 10^{-5}$ ; натрий –  $1 \cdot 10^{-4}$ ; магний –  $1 \cdot 10^{-4}$ ; кальций –  $2 \cdot 10^{-4}$ ; сульфаты –  $< 1 \cdot 10^{-2}$ ; хлориды –  $< 1 \cdot 10^{-3}$ , что соответствует требованиям ГОСТ 4110-75 для квалификации «чда».

В главе представлены также результаты исследований по переработке азотнокислых растворов с получением основного нитрата и оксида висмута. Из литературного обзора следует, что наиболее эффективная очистка висмута от примесных металлов имеет место при гидролизе висмутсодержащих азотнокислых растворов в результате добавления к ним воды при

температуре процесса не менее  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Однако даже при 30-кратном их разбавлении водой степень осаждения висмута не превышает 90 %. Так, при добавлении к предварительно нагретой до  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  дистиллированной воде исходного висмутсодержащего раствора при объемном отношении вода : висмутсодержащий раствор, равном 5 : 1, степень извлечения висмута в осадок (R) составляет 68,2 %, при данном отношении 9 : 1 R = 82,8, а при 14 : 1 R = 84,3. В связи с этим переработку висмутсодержащего азотнокислого раствора (380 г/л Bi, 110 г/л  $\text{HNO}_3$ ) проводили при температуре  $(60 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$  следующим образом: разбавляли висмутсодержащий раствор в 10 раз дистиллированной водой и доводили pH смеси водным раствором аммиака до pH 1. Концентрация висмута в маточном растворе составляла 0,92 г/л, а степень извлечения висмута в осадок – 97,9 %. Концентрация висмута в первом промывном растворе составляла 1,2 г/л, во втором – 0,23 г/л, а степень извлечения висмута в основной нитрат – 94,6 %.

Как свидетельствуют данные РФА, висмут осаждается из азотнокислых растворов при температуре процесса  $(60 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$  и pH 1 в виде хорошо окристаллизованного оксогидроксонитрата состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с ярко выраженными дифракционными максимумами:  $d/n = 7,55; 3,78; 3,29; 2,63; 2,18; 1,73 \text{ \AA}$ . По данным электронной микроскопии (рис. 3а) он представляет собой сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером в базисной плоскости 1–5 мкм и толщиной 1–3 мкм. На стадии первой промывки осадка водой имеет место частичная его перекристаллизация, о чем свидетельствуют данные РФА и электронной микроскопии (рис. 3б), а при второй промывке осадка водой, согласно данным РФА он полностью переходит в результате гидролиза в оксогидроксонитрат состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (PDF № 70-1226) по реакции

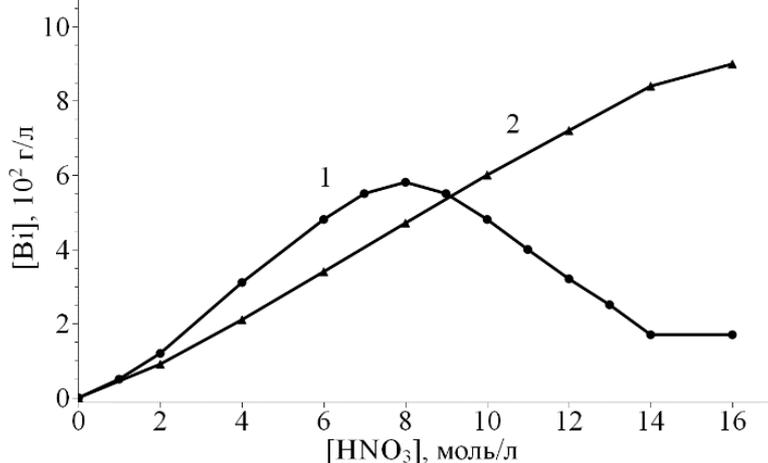


Рисунок 2 – Зависимость концентрации висмута в растворе от исходной концентрации азотной кислоты при растворении  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 1 –  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 –  $60 \text{ }^\circ\text{C}$



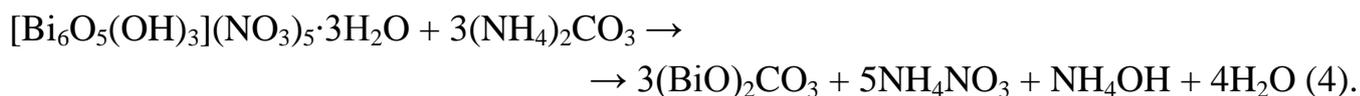
Получаемый при этом оксогидроксонитрат висмута, согласно данным электронной микроскопии, представляет собой удлиненные плоскопризматические кристаллы с размерами в базисной плоскости 10–50 мкм и толщиной порядка 1–5 мкм (рис. 3в). Прокаливанием данного оксогидроксонитрата висмута при температуре (620±20) °С получен, согласно данным РФА, оксид висмута моноклинной модификации (PDF № 14-699). Частицы оксида висмута представляют собой сростки оплавленных зерен размером 10–30 мкм (рис. 3г). Размер зерен, составляющих сростки, - 2–6 мкм.

В результате проведенных промышленных испытаний получен висмут нитрат основной, содержащий (в %): окись висмута – 79,89; свинец – 0,0006; цинк – 0,0001; железо – 0,0005; сурьма – < 0,0001; медь – 0,0003; серебро – 0,0003; мышьяк – < 0,0001; кадмий – < 0,00005; теллур – < 0,0001; кальций – 0,0004; магний – 0,0004; натрий – 0,0003; хлориды – < 0,001; соли аммония – < 0,002; карбонаты – < 0,003; сульфаты – < 0,005, что соответствует требованиям ФСП 42-0587612404. Прямое извлечение висмута в продукт из металлического висмута составляет 94,6 %, удельная поверхность полученного основного нитрата равна 0,58 м<sup>2</sup>/г, а насыпная плотность 1,55 г/см<sup>3</sup>.

Прокаливанием висмута нитрата основного при температуре (620±20) °С получен оксид висмута с массовой долей основного вещества 99,6 % с содержанием примесей (в %): азот – < 0,005; сульфаты – < 0,005; хлориды – < 0,001; железо – 0,0009; кальций – 0,0006; магний – 0,0006; натрий – 0,0005; медь – 0,0005; свинец – 0,0008; серебро – 0,0006, что соответствует требованиям ГОСТ 10216-75 для квалификации «хч». Удельная поверхность полученного оксида равна 0,52 м<sup>2</sup>/г, а насыпная плотность 1,90 г/см<sup>3</sup>.

С целью получения мелкокристаллического оксида висмута и устранения выделения в газовую фазу оксидов азота на стадии прокаливания основного нитрата рассмотрен вариант предварительного его перевода в основной карбонат в результате обработки раствором карбоната аммония при молярном отношении карбоната аммония к основному нитрату висмута, равном 0,55.

В результате обработки оксогидроксонитрата висмута состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  раствором карбоната аммония при  $\text{pH} \geq 8$  имеет место замещение нитрат-ионов на карбонат-ионы с образованием оксокарбоната состава  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  (PDF № 84-1752) по реакции



Данный оксокарбонат висмута представляет собой объемную организацию сростков пластинчатых кристаллов с размером агрегатов 5–10 мкм (рис. 3д). Удельная поверхность продукта составляет при этом 3,5 м<sup>2</sup>/г, а насыпная плотность 1,36 г/см<sup>3</sup>. Прокаливанием оксокарбоната висмута при температуре (380±20) °С в течение 5 ч получен оксид висмута квалификации «хч», представляющий собой оплавленные

пластинчатые кристаллы размером порядка 0,5 мкм (рис. 3е). Удельная поверхность полученного оксида висмута составляет 1,45 м<sup>2</sup>/г, а насыпная плотность 1,81 г/см<sup>3</sup>.

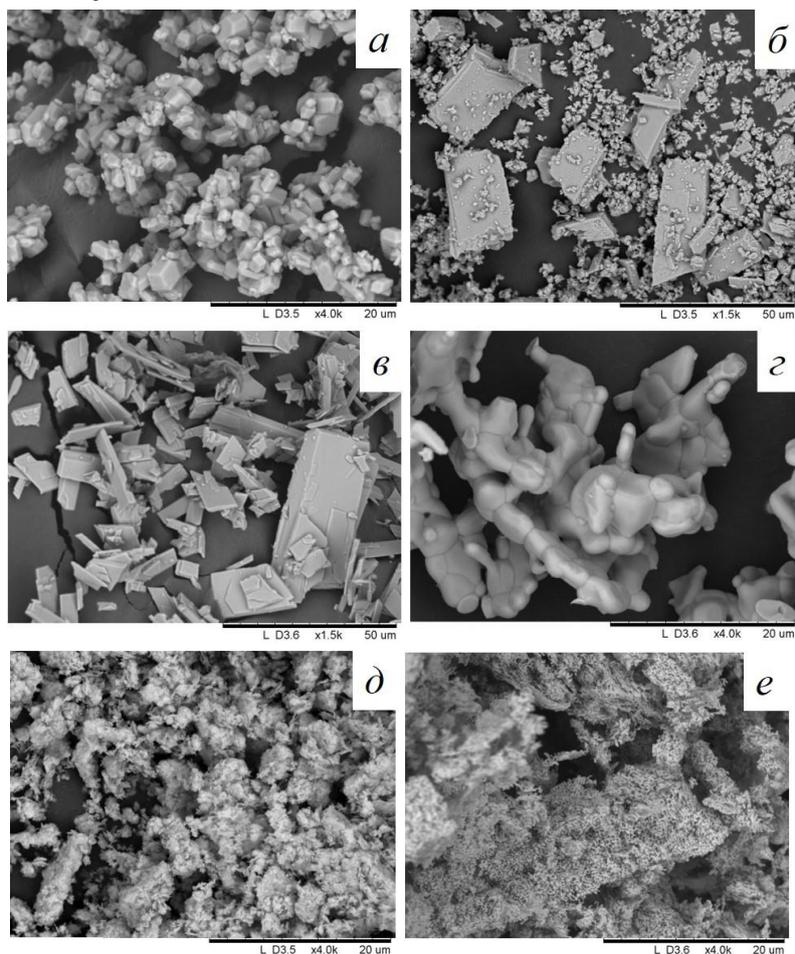


Рисунок 3 – Микрофотографии образцов оксогидроксонитратов висмута  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (а), смеси  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (б),  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (в), оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (г), полученного термическим разложением (г), оксокарбоната висмута  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  (д) и оксида висмута (е), полученного термическим разложением (д)

В главе исследован также процесс получения висмута цитрата и висмут-калий-аммоний цитрата из металлического висмута. Из литературного обзора следует, что при осаждении висмута цитрата из азотнокислых технологических растворов имеет место низкая степень очистки продукта от таких основных сопутствующих металлов как свинец и серебро. В связи с этим исследован процесс синтеза цитрата висмута по обменной реакции твердый оксогидроксонитрат висмута (ОГНВ) – раствор лимонной кислоты, где в качестве исходного компонента использовали оксогидроксонитраты составов  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I),  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (II) и  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (III). Исследование проводили при молярном отношении  $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Bi}^{3+}]$ , равном 1,15. Проведенные исследования свидетельствуют о целесообразности получения цитрата висмута с использованием соединений (II) и (III).

Соединение состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4а) представляет собой удлиненные плоскопризматические кристаллы длиной 10–40 мкм, шириной 2–5 мкм и толщиной 0,5–1 мкм, а соединение состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 4б) – хорошо окристаллизованные сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером единичного кристалла в базисной плоскости 2–10 мкм, а по толщине 1–3 мкм. Микрофотографии образцов цитратов висмута, полученных из данных оксогидроксонитратов, приведены на рис. 4в, г и они представляют собой агрегаты размерами 10–15 мкм, состоящие из чешуйчатых частиц размерами порядка 1–3 мкм.

Проведенные исследования по получению цитрата висмута с использованием обменной реакции твердый ОГНВ состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – раствор лимонной кислоты при весовом отношении  $\text{Ж/Т}$ , равном 10,4, показали, что без дополнительного введения азотной кислоты в систему процесс обмена идёт медленно. При температуре  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$  процесс обмена быстрее всего происходит при равновесном значении рН 0,5–0,6, что соответствует добавлению 0,5 молей азотной кислоты. Цитрат висмута состава  $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  образуется через 1 ч после начала реакции. Повышение температуры процесса в этих условиях приводит к резкому увеличению скорости обмена и при температурах 50 и  $70^\circ\text{C}$  по данным РФА конечный продукт образуется уже через 15 мин после начала реакции и он представляет собой цитрат висмута состава  $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  с характерными дифракционными максимумами ( $d/n$  9.12, 5.59, 4.04, 3.08, 2.10 Å). Мольное отношение цитрат-ионов к висмуту в монофазных образцах составляет 1,0, что соответствует цитрату висмута состава  $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ .

Установлено, что цитрат висмута может быть получен также в результате обработки моногидрата оксогидроксонитрата висмута состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  водным раствором лимонной кислоты при  $\text{Ж/Т}$ , равном 2,3, и при температуре процесса  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ . При этом не требуется дополнительно вводить азотную кислоту в систему.

Из литературного обзора следует, что при получении висмут-калий-аммоний цитрата в качестве исходного соединения используют цитрат висмута, висмут азотнокислый пятиводный или висмут нитрат основной, технологии которых сложны и, соответственно, себестоимость продукта высока. При этом процесс перевода висмута

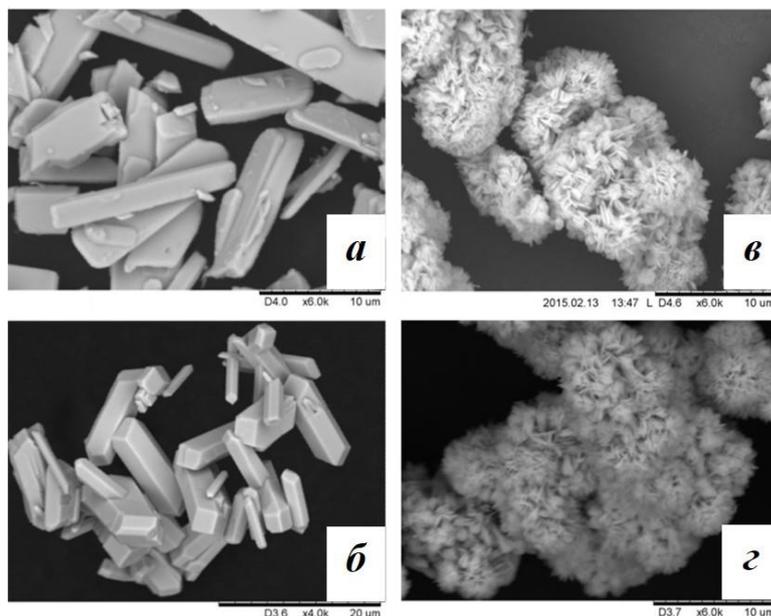
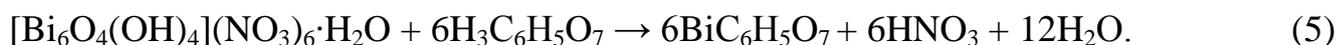


Рисунок 4 – Микрофотографии образцов оксогидроксонитратов  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (а),  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (б) и полученных из них цитратов висмута (в, г) соответственно

нитрата основного в цитрат без дополнительного введения азотной кислоты в систему продолжителен во времени. В связи с этим практический интерес представляет разработка способа получения висмут-калий-аммоний цитрата непосредственно из металлического висмута марки Ви1, который используются при получении различных соединений висмута в промышленности.

Проведенные исследования свидетельствуют, что получение висмута цитрата в результате обработки висмута нитрата основного водным раствором лимонной кислоты при молярном отношении цитрат-ионов к висмуту, равном 1,01–1,15, и весовом отношении раствора лимонной кислоты к висмуту нитрату основному, равном 2,06–6,0, позволяет за 1 час полностью перевести висмут нитрат основной в цитрат.

Взаимодействие висмута нитрата основного с лимонной кислотой протекает по уравнению



В ходе данной реакции образуется азотная кислота, и выбор весового отношения раствора лимонной кислоты к висмуту нитрату основному, равным 2,06–6,0, позволяет довести концентрацию азотной кислоты в растворе до 1,0–2,8 моль/л, что существенно ускоряет процесс разложения висмута нитрата основного с образованием цитрата.

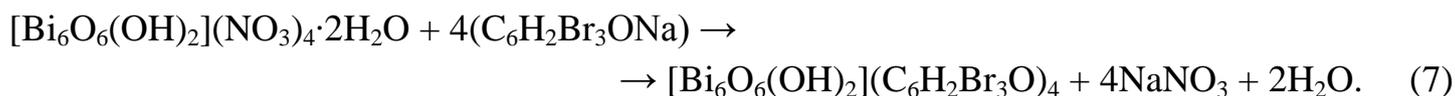
Висмут-калий-аммоний цитрат получали следующим образом: 1,0 кг металлического висмута марки Ви1 обрабатывали при перемешивании 2,40 л раствора азотной кислоты с концентрацией 6 моль/л в течение 3 ч. Полученный раствор 2,46 л с концентрацией висмута 400 г/л фильтровали, разбавляли его (1:1) дистиллированной водой, приливали к нему при перемешивании и температуре 60 °С водный раствор карбоната аммония с концентрацией 2,5 моль/л до рН 0,7 и перемешивали пульпу в течение 1 ч. Осадок висмута нитрата основного обрабатывали при перемешивании 2,75 л раствора лимонной кислоты с концентрацией 400 г/л при температуре 70 °С в течение 1,5 ч. Отфильтрованный осадок висмута цитрата промывали 1,25 л дистиллированной воды и обрабатывали раствором, содержащим 3,72 л дистиллированной воды, 473 г гидроксида калия, 395 г лимонной кислоты, добавляли к смеси 1,34 л водного раствора аммиака до рН 8 и вели растворение при температуре 70 °С в течение 3 ч. В результате вакуумной сушки раствора (5,1 л) с концентрацией висмута 194 г/л при температуре 70 °С получено 2,98 кг продукта, содержащего (в %): висмута – 36,3; калия – 11,8; цитрата – 42,8; аммония – 2,9; свинца –  $6 \cdot 10^{-5}$ ; серебра –  $5 \cdot 10^{-5}$ ; меди –  $1 \cdot 10^{-5}$ . Выход висмута в конечный продукт составил 97,2 %.

В главе представлены результаты по переработке металлического висмута с получением оксогидроксотрибромфенолята и определен состав данного соединения. Висмута 2,4,6-трибромфенолят широко используется в медицине в качестве лекарственного средства Ксероформ, которое оказывает местное вяжущее и антисептическое действие (благодаря висмуту и фенолу). Химическое наименование

субстанции Ксероформ «Трибромфенолята висмута и висмута оксида комплекс», и он должен содержать не менее 50,0 и не более 55,0 % висмута в пересчете на оксид висмута.

Оксогидроксотрибромфенолят висмута получали следующим образом: в стеклянный стакан емкостью 2 л, помещенный в водяную баню, содержащий 250 мл 5%-ного водного раствора гидроксида натрия, загружали при перемешивании 95 г трибромфенола, добавляли к полученному раствору 20 г ацетата натрия и 222 мл висмутсодержащего азотнокислого раствора с концентрацией висмута 405 г/л при температуре 25–30 °С (молярное соотношение висмута к трибромфенолу равно 1,50). Устанавливали рН реакционной смеси 6,5–7,5 добавлением 12%-ного водного раствора гидроксида натрия, нагревали реакционную смесь до температуры 90–95 °С и проводили процесс синтеза при данной температуре и перемешивании в течение 8 ч. Продукт отфильтровывали, промывали водой, нагретой до 60 °С, спиртом и сушили при температуре 30–40 °С.

В работе исследован также процесс получения оксогидроксотрибромфенолята висмута при обратном порядке добавления исходных реагентов, когда в раствор азотнокислого висмута добавляли последовательно при перемешивании ацетат натрия, раствор трибромфенолята натрия и устанавливали рН реакционной среды 6,5–7,5 добавлением раствора гидроксида натрия. Проведенные исследования процесса получения оксогидроксотрибромфенолята висмута в результате добавления к раствору трибромфенолята натрия ацетата натрия и раствора азотнокислого висмута при температуре 20–25 °С свидетельствуют, что на начальной стадии рН реакционной смеси составляет 1,8–2,0. Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 5, кривая 1) при этом образуется соединение состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . При повышении рН смеси добавлением водного раствора гидроксида натрия в области рН 3–6 при температуре процесса 25–30 °С образуется рентгеноаморфный оксогидроксонитрат состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 5, кривая 2), что согласуется с литературными данными. Химический анализ осадка свидетельствует, что содержание висмута в нем составляет 75,2 %, нитрат-ионов 14,9 %, а молярное отношение висмута к нитрат-ионам равно 1,5. При повышении температуры до 95 °С рН реакционной среды 6,5–7,5 и времени перемешивания 8 ч имеет место обмен нитрат-ионов на ионы трибромфенола с образованием оксогидроксотрибромфенолята висмута по реакции



Содержание висмута в данном соединении составляет 46,3 %, углерода – 10,4 %, азота – 0,23 %, водорода – 0,42 %. Дифрактограмма продукта приведена на рис. 5, кривая 3.

Следует отметить, что увеличение рН реакционной смеси выше 7,5 способствует образованию соединений составов  $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Bi}_6\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что препятствует образованию оксогидроксотрибромфенолята висмута.

Практический интерес представляет также получение оксогидроксотрибромфенолята висмута при обратном порядке добавления реагентов. Так, при добавлении к висмутсодержащему азотнокислому раствору, содержащему ацетат натрия при перемешивании и температуре процесса  $(25 \pm 5)$  °С на начальной стадии добавления раствора трибромфенолята натрия в области рН 0,2–0,8 образуется оксогидроксонитрат состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Дифрактограмма данного соединения приведена на рис. 5, кривая 4 и она соответствует имеющейся в литературе. При дальнейшем повышении рН добавлением раствора гидроксида натрия так же, как и в первом случае, имеет место образование соединения состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в области рН 1,0–2,8, а в области рН 3,0–7,0 – соединения состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, при получении оксогидроксотрибромфенолята висмута в обоих случаях синтез осуществляют на начальной стадии из кислой среды (рН 0,2–2,0) и конечное значение рН в процессе синтеза не превышает 8,0. Последнее свидетельствует о том, что образование оксида висмута при данных условиях исключено. Проведены исследования по добавлению на стадии синтеза в реакционную смесь свежесозданного оксида висмута, полученного в результате добавления висмутсодержащего азотнокислового раствора в раствор гидроксида натрия при рН 12. Как следует из данных рентгенофазового анализа, метод позволяет фиксировать в продукте 5 % оксида висмута и выше, в то время как согласно ФС 42-2556-88 содержание оксида висмута в продукте должно составлять 34,48 %.

Данные ДТА и термогравиметрического (ТГ, ДТГ) анализов свидетельствуют (рис. 6), что оксогидроксотрибромфенолят висмута стабилен до 200 °С, после чего начинается разложение органического аниона и поликатиона, сопровождающиеся потерей массы, с последующим образованием оксобромида висмута состава  $\text{BiOBr}$ .

В табл. 1 приведены данные по содержанию примесных металлов в металлическом висмуте марки Ви1, оксогидроксонитрате и оксогидроксотрибромфенолятах висмута. Видно, что предварительно проведенная гидролитическая очистка висмута осаждением его из азотнокислых растворов в виде оксогидроксонитрата позволяет получать оксогидроксотрибромфенолят висмута высокой чистоты.

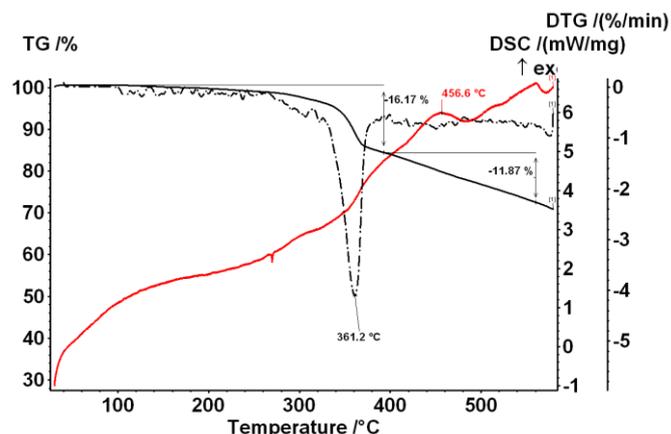
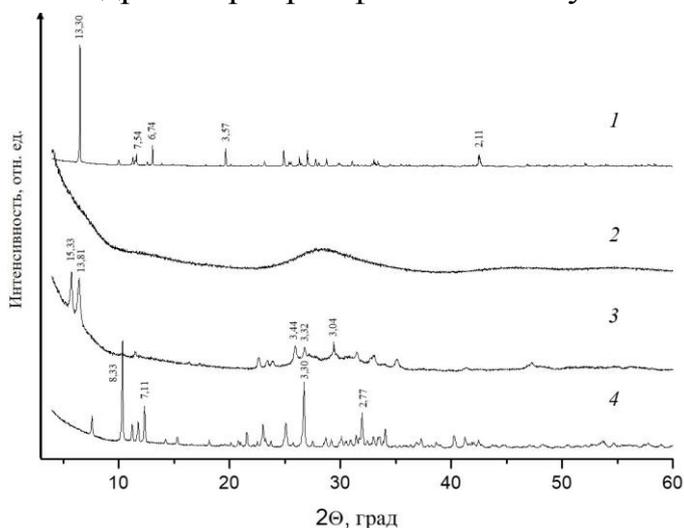


Рисунок 5 – Дифрактограммы соединений

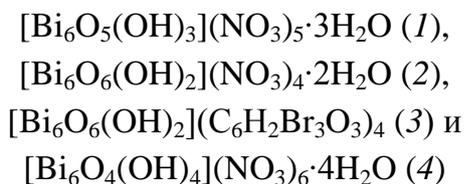


Рисунок 6 – ТГ/ДСК диаграммы образца оксогидроксотрибромфенолята висмута, полученного осаждением из азотнокислых растворов (окислительная атм, скорость нагрева 10 К/мин)

Таблица 1 – Получение оксогидроксотрибромфенолята висмута осаждением висмута из азотнокислого раствора и по реакции твёрдый оксогидроксонитрат висмута – раствор трибромфенолята натрия

| Состав образца | Содержание примесных металлов, % |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |
|----------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                | Pb                               | Zn                  | Sb                  | Cu                  | Ag                  | As                  | Fe                  | Te                  |
| (1)            | 0,71                             | $1 \cdot 10^{-3}$   | $1 \cdot 10^{-3}$   | $3,3 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-1}$   | $2 \cdot 10^{-4}$   | $1 \cdot 10^{-3}$   | $1 \cdot 10^{-4}$   |
| (2)            | $1 \cdot 10^{-3}$                | $1 \cdot 10^{-4}$   | $< 1 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$   | $3 \cdot 10^{-4}$   | $< 5 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-4}$   | $< 1 \cdot 10^{-4}$ |
| (3)            | 0,32                             | $3 \cdot 10^{-4}$   | $2 \cdot 10^{-4}$   | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | $< 5 \cdot 10^{-5}$ | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | $< 1 \cdot 10^{-4}$ |
| (4)            | $8 \cdot 10^{-4}$                | $< 4 \cdot 10^{-5}$ | $< 1 \cdot 10^{-4}$ | $< 1 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$   | $< 5 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-4}$   | $< 1 \cdot 10^{-4}$ |

- (1) металлический висмут марки Ви1;  
 (2) оксогидроксонитрат висмута состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  
 (3) оксогидроксотрибромфенолят висмута, полученный в результате добавления раствора трибромфенолята натрия к исходному висмутсодержащему азотнокислему раствору;  
 (4) оксогидроксотрибромфенолят висмута, полученный из оксогидроксонитрата висмута.

Морфологию полученного продукта исследовали с использованием электронной микроскопии. Установлено, что продукт, прошедший сушку в сушильной машине барабанного типа, представляет собой округлые агломераты размерами порядка 10–20 мкм, состоящие из частиц неопределенной формы размерами около 2 мкм. Образцы оксогидроксотрибромфенолята висмута, полученные в результате сушки в сушильном шкафу, представляют собой спутанные волокнистые слои, состоящие из тонких нитей толщиной менее 1 мкм. Удельная поверхность оксогидроксотрибромфенолята висмута в первом случае равна  $16,6 \text{ м}^2/\text{г}$ , а во втором  $29,6 \text{ м}^2/\text{г}$ .

В результате проведенных промышленных испытаний получен оксогидроксотрибромфенолят висмута, содержащий (в %): оксид висмута – 51,6; свинец – 0,0008; цинк – 0,0001; сурьма -  $< 0,0001$ ; медь - 0,0003; серебро - 0,0003; мышьяк -  $< 0,0001$ ; железо - 0,0005; теллур -  $< 0,0001$ , что соответствует требованиям ФС 42-2556-88.

Прямое извлечение висмута в продукт из металлического висмута составило 94,2 %, удельная поверхность равна  $27,8 \text{ м}^2/\text{г}$ .

**В пятой главе** проведен расчет аппаратурной схемы производства 25 тонн висмута нитрата основного в год. При расчете требуемых объемов реакторов в технологической цепи производства оксогидроксонитрата висмута  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  для реализации годового плана по выпуску его в объеме 25000 кг исходили из того, что молярная масса этого соединения  $1748,97 \approx 1749$ , а атомная масса висмута  $208,98 \approx 209$ . Тогда содержание висмута в оксогидроксонитрате висмута:  $(6 \cdot 209 / 1749) \cdot 100 = 71,70$

масс. %. Следовательно, для получения 25000 кг оксогидроксонитрата висмута потребуется висмута:  $25000 \cdot 0,7170 = 17924,528 \approx 17925$  кг. С учетом содержания основного вещества в висмуте марки Ви1 99 % реально висмута потребуется:  $17925/0,99 \approx 18106$  кг.

Аппаратурная схема производства висмута нитрата основного приведена на рис. 7, а технологическая схема производства приведена на рис. 8 и включает следующие стадии: окисление металлического висмута с получением оксида; растворение технического оксида висмута в азотной кислоте; гидролитическая очистка висмута от сопутствующих примесей осаждением в виде оксогидроксонитрата; доосаждение висмута из маточного раствора и промывных вод.

При единовременной загрузке в реактор окисления (1) 65 кг висмута металлического количество циклов в году составляет:  $18106/62,5 = 290$ . На основе производственных данных время цикла от загрузки висмута до выгрузки оксида висмута составляет 24 часа. Таким образом, время эксплуатации реактора окисления висмута составляет 290 суток или  $290/365 = 0,80$  годового времени.

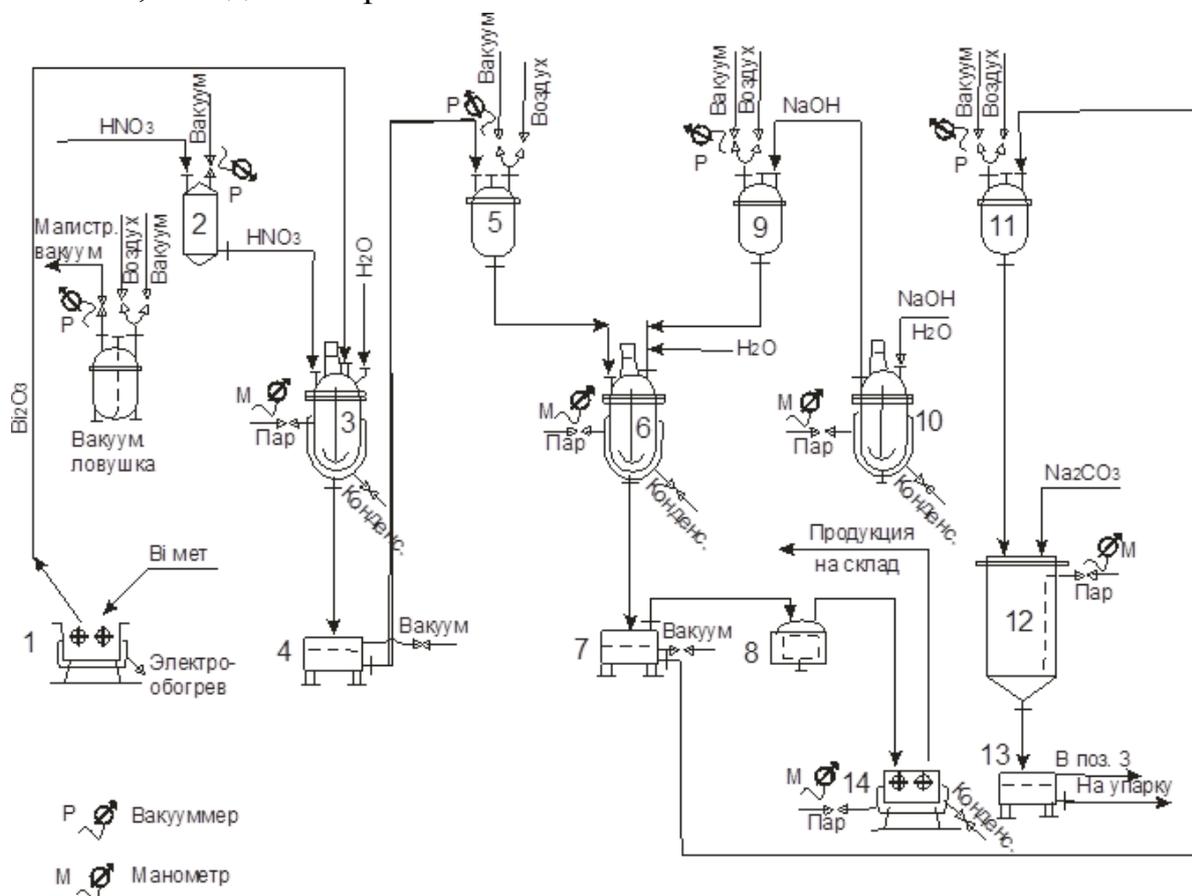


Рисунок 7 – Аппаратурная схема производства нитрата висмута основного:

1 – реактор окисления висмута; 2 – емкость для азотной кислоты; 3, 6, 10 – реакторы растворения и гидролиза; 5, 9, 11 – сборники-монтежю; 4, 7, 13 – нутч-фильтры; 8 – центрифуга; 12 – бак-сборник растворов; 14 – сушильная машина

Полученный технический оксид висмута растворяют в реакторе (2) емкостью 200 л следующим образом: заливают в реактор 75 л очищенной воды, добавляют 75 л азотной

кислоты (плотностью  $1,4 \text{ г/см}^3$ ) и загружают постепенно 71 кг оксида висмута. Продолжительность процесса растворения – 6 ч, отстоя раствора – 4 ч, контрольной фильтрации на нутч-филт্রে (4) – 2 ч. На основе производственных данных время процесса от загрузки технического оксида висмута до получения раствора составляет 12 ч. Поскольку полученный раствор содержит 64 кг висмута, то для растворения 17925 кг потребуется  $17925/64 \approx 280$  суток. С учетом того, что степень извлечения висмута в продукт составляет 96 %, то потребуется 292 дня. Таким образом, время эксплуатации реактора растворения составляет 292 дня или  $292/365 = 0,80$  годового времени. Рабочий объем реактора растворения составляет 180 л, а время растворения технического оксида висмута 12 ч. Исходя из этого, производительность составляет  $180\text{л}/12\text{ч} = 15 \text{ л/ч}$  или 360 л/сутки. В действительности в процессе получения раствора получаем 160 л раствора в сутки. Таким образом, коэффициент использования реактора растворения составляет  $160/360 = 0,44$ .

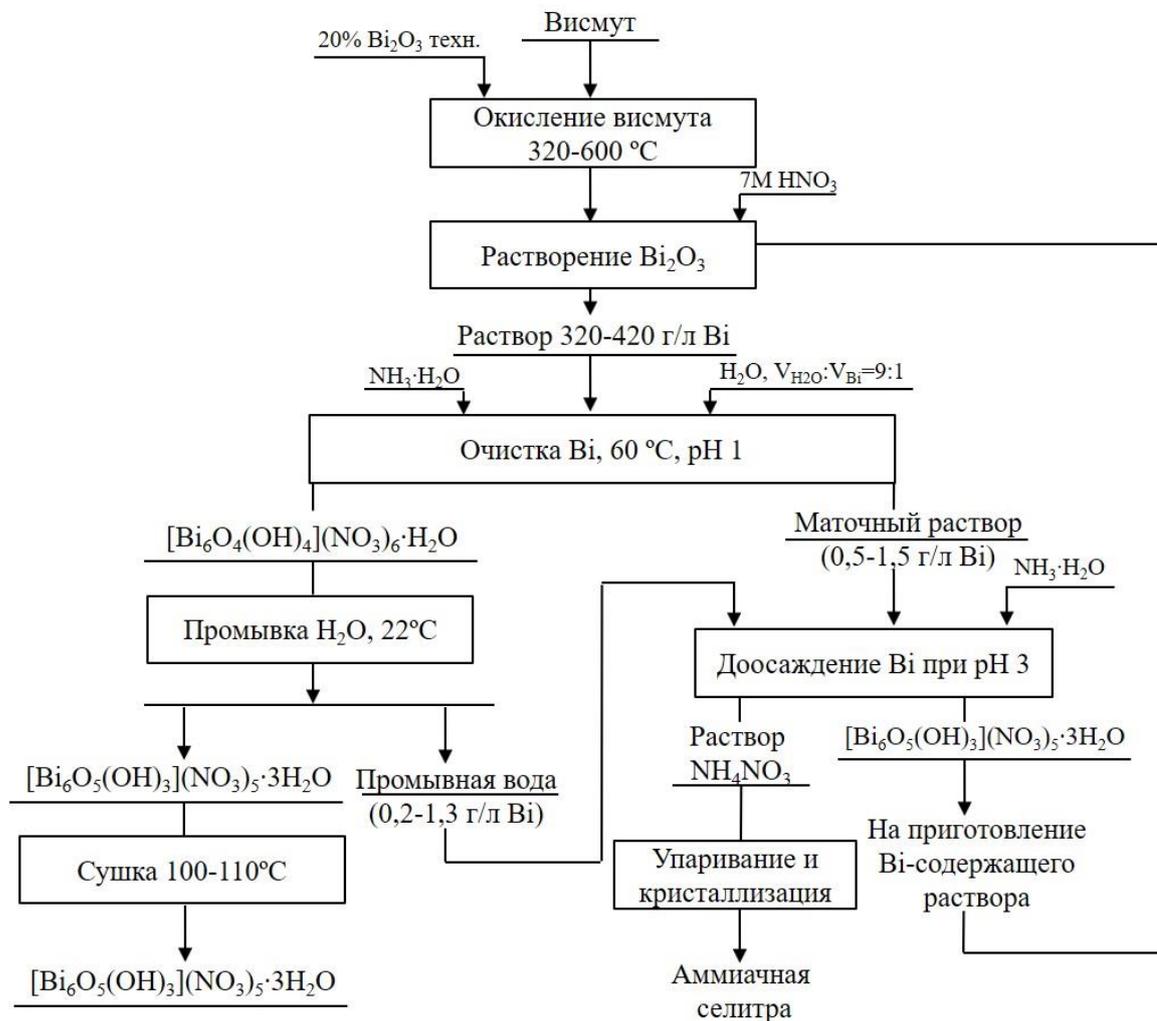


Рисунок 8 – Технологическая схема переработки металлического висмута с получением висмута нитрата основного

Гидролитическую очистку висмута от сопутствующих примесей осаждением в виде оксогидроксонитрата осуществляли следующим образом: в реактор емкостью 1700 л заливали 1350 л очищенной воды, добавляли последовательно 160 л висмутсодержащего

раствора и 100 л водного раствора аммиака. Время использования реактора (6) гидролиза (на каждый цикл гидролиза) следующее: нагрев воды 2 ч, залив растворов висмута нитрата и аммиака по 0,5 ч, агитация 0,5 ч, отстой 2 ч, декантация маточного раствора 0,5 ч. Промывка осадка в этом же реакторе: залив воды 0,5 ч, агитация 30 мин, отстой 2 ч, декантация промывных вод 0,5 ч. Таких операций две последовательно. Слив промытого осадка на нутч-фильтр (7) и отжим 4 ч. Итого время использования реактора гидролиза составляет 16,5 ч. Таким образом, коэффициент использования реактора гидролиза составляет  $16,5/24 = 0,69$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертационной работе разработаны новые экологически безопасные способы получения растворов солей висмута, а также соединений висмута высокой чистоты. Установлена возможность диспергирования металлического висмута путем введения в его расплав при температуре  $(350\pm 20)$  °С 20 % хлорида натрия или нитрата аммония. В первом случае продукт представляет собой смесь оксида и оксохлорида висмута, и может быть использован для получения висмутсодержащих солянокислых растворов. Во втором случае продукт представляет собой оксид висмута и может быть использован для получения растворов его солей. Показано, что взаимодействие оксида висмута с концентрированными (12–15 моль/л) растворами азотной кислоты при температуре  $(25\pm 5)$  °С протекает с образованием висмута нитрата пятиводного состава  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и позволяет устранить выделение в атмосферу паров азотной кислоты. Установлено, что оксогидроксонитрат висмута высокой чистоты может быть получен в результате добавления раствора нитрата висмута в нагретую до 60 °С воду при объемном отношении воды и висмутсодержащего раствора 9 : 1 с последующим доведением pH смеси водным раствором аммиака до 1. Разработаны способы получения оксида, оксокарбоната, цитратов и оксогидроксотрибромфенолята висмута высокой чистоты осаждением висмута из азотнокислых растворов, а также с использованием в качестве прекурсора твердого оксогидроксонитрата висмута.

На основании проведенных исследований сформулированы следующие **выводы**:

1. Разработан экологически чистый способ получения концентрированных азотнокислых или солянокислых растворов висмута, основанный на предварительном окислении металлического висмута введением в его расплав при температуре  $(350\pm 20)$  °С и перемешивании 20 % нитрата аммония или хлорида натрия с последующей промывкой продукта водой и его прокаливанием при температуре 350 °С в течение 4 ч.

2. Показана возможность получения висмута нитрата пятиводного состава  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  квалификации (чда) из металлического висмута марки Ви00 (не менее 99,98% висмута) путем его окисления с последующей обработкой полученного оксида

водным раствором азотной кислоты с концентрацией 12,0–15,0 моль/л при температуре  $(25\pm 5)$  °С. Установлено, что предварительная очистка висмута марки Ви 1 (не менее 98,0% висмута) от примесных металлов его осаждением в виде оксогидроксонитрата состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$  с последующей его обработкой концентрированными растворами азотной кислоты позволяет получать продукт квалификации «осч».

3. Показана целесообразность переработки металлического висмута марки Ви1 с получением основного нитрата и оксида реактивной чистоты путем растворения оксида висмута технической чистоты в азотной кислоте с концентрацией 7 моль/л, гидролитической очистке висмута от примесных металлов добавлением раствора нитрата висмута в нагретую до 60 °С воду при объемном отношении воды и висмутсодержащего раствора 9:1 с последующим доведением рН смеси водным раствором аммиака до 1. Для получения мелкокристаллического оксида висмута осадок основного нитрата обрабатывали раствором карбоната аммония и прокаливали основной карбонат висмута до оксида при температуре  $(380\pm 20)$  °С.

4. Установлено, что цитрат висмута состава  $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  высокой чистоты может быть получен в результате взаимодействия моногидрата оксогидроксонитрата висмута состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$  с водным раствором лимонной кислоты при весовом отношении Ж/Т, равном 2,3–2,5 и при температуре процесса  $(22\pm 2)$  °С, а также путем взаимодействия тригидрата оксогидроксонитрата висмута состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с водным раствором лимонной кислоты при Ж/Т, равном 10,4, в области значений рН 0,1–0,3 при температуре процесса  $(22\pm 2)$  °С.

5. Разработан способ получения висмут-калий-аммоний цитрата путем осаждения висмута нитрата основного из нитратных растворов с последующим его переводом в цитрат. Цитрат висмута растворяют в водном растворе гидроксида калия в присутствии лимонной кислоты и аммиака при рН 7–10 и температуре  $(50\text{--}90)$  °С, полученный раствор упаривают с получением пасты, которую сушат при температуре  $(70\text{--}90)$  °С.

6. Показано, что висмут осаждается из азотнокислых растворов при добавлении раствора трибромфенолята натрия в виде оксогидроксо-2,4,6-трибромфенолята состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{O})_4$ , а сушка продукта может проводиться при температуре до 200 °С. Установлено, что условия сушки 2,4,6-трибромфенолята висмута оказывают существенное влияние на удельную поверхность продукта, которая при сушке на воздухе составляет 31,9 м<sup>2</sup>/г, а в сушильной машине барабанного типа – 16,6 м<sup>2</sup>/г.

7. На основе проведенных расчетов, с учетом технологических особенностей процесса, предложена аппаратурно-технологическая схема получения нитрата висмута основного фармакопейной чистоты. Проведен расчет аппаратурной схемы производства 25 тонн висмута нитрата основного в год. Рассчитаны реактор окисления металлического висмута производительностью 71 кг оксида висмута в сутки; реактор растворения технического оксида висмута в азотной кислоте из нержавеющей стали емкостью 200 л, время эксплуатации которого составляет 292 суток; реактор гидролитической

переработки висмутсодержащего раствора емкостью 1700 л из нержавеющей стали, коэффициент использования которого составляет 0,69.

### **Основные результаты работы отражены в следующих публикациях:**

*Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:*

1. Юхин Ю. М. Получение растворов солей висмута с предварительным его окислением / Ю. М. Юхин, К. В. Мищенко, **А. С. Даминов** // Теоретические основы химической технологии. – 2017. – Т. 51, № 4. – С. 470–477. – DOI: 10.7868/S0040357117040157. – 0,5 / 0,16 а.л.

*в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:*

Yukhin Y. M. Bismuth preoxidation for preparing solutions of salts / Y. M. Yukhin, K. V. Mishchenko, **A. S. Daminov** // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2017. – Vol. 51, № 4. – P. 495–502. – DOI: 10.1134/S0040579517040303.

2. Юхин Ю. М. Получение соединений висмута для техники и медицины / Ю. М. Юхин, Е. С. Найденко, **А. С. Даминов**, К. В. Мищенко, Е. В. Тимакова, Л. И. Афолина, О. А. Логутенко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26, № 3. – С. 345–351. – DOI: 10.15372/KhUR20180309. – 0,44 / 0,11 а.л.

*Web of Science:* Yukhin Y. M. Synthesis of Bismuth (III) Compounds for Technology and Medicine / Yu. M. Yukhin, E. S. Naydenko, **A. S. Daminov**, K. V. Mishchenko, E. V. Timakova, L. I. Afonina, O. A. Logutenko // Chemistry for sustainable development. – 2018. – Vol. 26, № 3. – P. 321–327.

3. Юхин Ю. М. Реакции твердое – раствор в синтезе соединений висмута высокой чистоты / Ю. М. Юхин, Е. С. Коледова, Л. И. Афолина, **А. С. Даминов**, К. В. Мищенко, Е. В. Тимакова, О. А. Логутенко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т. 28, № 1. – С. 98–106. – DOI: 10.15372/KhUR2020208. – 0,56 / 0,08 а.л.

*Web of Science:* Yukhin Y. M. Solid-Liquid Reactions in the Synthesis of High-Purity Bismuth Compounds / Y. M. Yukhin, E. S. Koledova, L. I. Afonina, **A. S. Daminov**, K. V. Mishchenko, E. V. Timakova, A. O. Logutenko // Chemistry for sustainable development. – 2020. – Vol. 28, № 1. – P. 96–104.

4. Yukhin Yu. M. Processing of metallic bismuth for the production of bismuth compounds / Y. M. Yukhin, **A. S. Daminov**, A. O. Logutenko, E. S. Koledova, K. V. Mishchenko // Separation Science and Technology. – 2021. – Vol. 56, № 6. – P. 1168–1176. – DOI: 10.1080/01496395.2020.1755692. – 0,63 / 0,12 а.л. (*Web of Science*).

5. Юхин Ю. М. Переработка азотнокислых растворов с получением висмута азотнокислого пятиводного / Ю. М. Юхин, **А. С. Даминов**, Е. С. Коледова // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 6. – С. 828–833. – DOI: 10.31857/S0044461820060080. – 0,37 / 0,12 а.л.

*в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:*

Yukhin Y. M. Processing of Nitric Acid Solutions to Produce Bismuth Nitrate Pentahydrate / Y. M. Yukhin, **A. S. Daminov**, E. S. Koledova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020. – Vol. 93, № 6. – P. 826–831. – DOI: 10.1134/S1070427220060087.

6. **Даминов А. С.** Переработка азотнокислых растворов с получением основного нитрата и оксида висмута / А. С. Даминов, Ю. М. Юхин, Е. С. Найденко // Химическая технология. – 2019. – Т. 20, № 10. – С. 434–439. – DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-10-434-439. – 0,37 / 0,12 а.л.

*Web of Science: Daminov A. S.* Processing of Nitrate Solutions for the Preparation of Basic Bismuth Nitrate and Oxide / A. S. Daminov, Yu. M. Yukhin, E. S. Naydenko // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 54, № 5. – P. 1020–1025. – DOI: 10.1134/S0040579520050097.

*Патенты Российской Федерации:*

7. Патент № 2530897 Российская Федерация, МПК С 07 С 59/265. Способ получения висмут-калий-аммоний цитрата / Ю. М. Юхин (RU), Л. И. Афолина (RU), Н. З. Ляхов (RU), **А. С. Даминов** (RU), Е. С. Найденко (RU); патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (RU). – № 2013130784/04, заявл.: 04.07.13, опубл. 20.10.14, бюлл. № 29. – 7 с.

8. Патент № 2657673 Российская Федерация, МПК С 01 G 29/00, С 22 В 30/06, С 22 В 3/44. Способ получения висмута нитрата основного / **А. С. Даминов** (RU), Ю. М. Юхин (RU), В. С. Даминов (RU); патентообладатель А. С. Даминов. – № 2017128491, заявл. : 09.08.17, опубл. 14.06.18, бюлл. № 17. – 7 с.

*Публикации в прочих научных изданиях:*

9. Артамонова А. А. Получение высокочистого цитрата висмута с использованием твердого оксогидроксонитрата / А. А. Артамонова, Е. С. Найденко, **А. С. Даминов**, Ю. М. Юхин // *Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной научно-практической конференция студентов и молодых ученых*. Томск, 17–20 мая 2016 г. – Томск, 2016. –С. 39–40. – 0,12 / 0,03 а.л.

10. Naydenko E. S. Synthesis of high-purity bismuth citrate using solid bismuth oxohydroxonitrate / E. S. Naydenko, A. A. Artamonova, **A. S. Daminov**, Yu. M. Yukhin // *The 11th International Forum on Strategic Technologies*. Novosibirsk, Russia, June 01–03, 2016. – Novosibirsk, 2016. – С. 128–131. – 0,25 / 0,06 а.л.

11. **Даминов А. С.** Переработка азотнокислых растворов висмута с получением соединений высокой чистоты / А. С. Даминов, К. В. Мищенко, Е. С. Найденко, Л. И. Афолина, Ю. М. Юхин // *V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16 : сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. Волгоград, 16–20 мая 2016 г. – Волгоград, 2016. – С. 102–104. – 0,18 / 0,03 а.л.

12. Юхин Ю. М. Висмут, его соединения в промышленности и медицине / Ю. М. Юхин, К. В. Мищенко, **А. С. Даминов** // *Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине : материалы VIII Международной научно-практической конференции*. Томск, 01–03 июня 2016 г. – Томск, 2016. – С. 141–142. – 0,18 / 0,06 а.л.

13. Найденко Е. С. Получение высокочистого цитрата висмута с использованием твердого оксогидроксонитрата / Е. С. Найденко, А. А. Артамонова, **А. С. Даминов**, Ю. М. Юхин // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2016. – Т. 24, № 2. – С. 217–223. – DOI: 10.15372/KhUR20160214. – 0,44 / 0,11 а.л.

14. **Даминов А. С.** Получение соединений висмута для функциональных материалов / А. С. Даминов, Е. С. Найденко, Л. И. Афолина, А. А. Артамонова, Ю. М. Юхин // *Химические технологии функциональных материалов : материалы III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции*. Новосибирск, 27–29 апреля 2017 г. – Новосибирск, 2017. – С. 101–102. – 0,12 / 0,02 а.л.

15. Найденко Е. С. Переработка азотнокислых растворов висмута с получением цитратов / Е. С. Найденко, Б. П. Толочко, **А. С. Даминов**, Ю. М. Юхин // *Цветные*

металлы и минералы – 2017 : материалы IX Международного конгресса и выставки. Красноярск, 11–15 сентября 2017 г. – Красноярск, 2017. – С. 1113–1122. – 0,62 / 0,15 а.л.

16. Найденко Е. С. Получение трибромфенолята висмута с высокой терапевтической активностью / Е. С. Найденко, Е. А. Чибиряев, **А. С. Даминов**, Ю. М. Юхин // Байкальские чтения – 2017 : материалы международной объединенной конференции по органической химии. Иркутск, 27 августа – 02 сентября 2017 г. – Иркутск, 2017. – С. 194. – 0,06 / 0,01 а.л.

17. Юхин Ю. М. Переработка висмут- и свинецсодержащих материалов с получением соединений / Ю. М. Юхин, Г. Л. Пашков, **А. С. Даминов**, Е. С. Найденко, О. А. Логутенко // Цветные металлы и минералы – 2018 : материалы X Международного конгресса и выставки. Красноярск, 11–14 сентября 2018 г. – Красноярск, 2018. – С. 1280–1285. – 0,37 / 0,07 а.л.

18. Юхин Ю. М. Гидрометаллургическая переработка висмута с получением соединений / Ю. М. Юхин, **А. С. Даминов**, Е. С. Найденко, Л. И. Афонина // Химические технологии функциональных материалов : материалы V Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. Новосибирск, 16–18 мая 2019 г. – Новосибирск, 2019. – С. 187–189. – 0,18 / 0,04 а.л.

19. **Даминов А. С.** Получение соединений висмута для техники и медицины / **А. С. Даминов** // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Томск, 20–23 мая 2019 г. – Томск, 2019. – С. 141–142. – 0,12 а.л.

20. Юхин Ю. М. Получение висмута и его соединений нанодисперсного диапазона для техники и медицины / Ю. М. Юхин, К. В. Мищенко, Е. С. Найденко, **А. С. Даминов** // Современная химическая физика : материалы XXXI Симпозиума. Туапсе, 16–25 сентября, 2019 г. – Туапсе, 2019. – С. 117. – 0,06 / 0,01 а.л.

21. Юхин Ю. М. Реакции твердое – раствор в синтезе соединений висмута высокой чистоты / Ю. М. Юхин, Л. И. Афонина, Е. С. Коледова, **А. С. Даминов**, К. В. Мищенко, Е. В. Тимакова, О. А. Логутенко // Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам : материалы III Всероссийской конференции с международным участием. Новосибирск, 01–05 октября 2019 г. – Новосибирск, 2019. – С. 44. – 0,06 / 0,01 а.л.

22. **Даминов А. С.** Гидролитический процесс переработки висмута с получением соединений / **А. С. Даминов**, Е. С. Коледова, К. В. Мищенко, Ю. М. Юхин // Химические технологии функциональных материалов : материалы VII Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. Новосибирск, 28–29 апреля 2021 г. – Новосибирск, 2021. – С. 159–161. – 0,18 / 0,04 а.л.

23. Юхин Ю. М. Переработка металлического висмута с получением оксогидроксотрибромфенолята висмута / Ю. М. Юхин, Е. С. Коледова, **А. С. Даминов**, Е. А. Чибиряев // Химическая технология. – 2021. – Т. 22, № 5. – С. 205–213. – DOI: 10.31044/1684-5811-2021-22-5-205-213. – 0,56 / 0,14 а.л.

24. **Daminov A. S.** Hydrolytic method for processing bismuth with obtaining compounds / **A. S. Daminov**, E. S. Koledova, K. V. Mishchenko, Yu. M. Yukhin // MATEC Web of Conferences. – 2021. – Vol. 340 : VII International Russian – Kazakhstan Conference «Chemical Technologies of Functional Materials» (RKFM 2021). Novosibirsk, Russia, April 28–30, 2021. – Article number 01031. – 7 p. – URL: [https://www.matec-conferences.org/articles/matecconf/abs/2021/09/matecconf\\_rkfm2021\\_01031/matecconf\\_rkfm2021\\_01031.html](https://www.matec-conferences.org/articles/matecconf/abs/2021/09/matecconf_rkfm2021_01031/matecconf_rkfm2021_01031.html) (access date: 08.10.2021). – DOI: 10.1051/matecconf/202134001031. – 0,44 / 0,11 а.л.

Подписано в печать 17.11.2021 г. Тираж 100 экз.  
Кол-во стр. 26. Заказ1418  
Бумага офсетная. Формат А5. ПечатьRISO.  
Отпечатано в типографии ООО «Графика М»  
634034, г. Томск, ул. Усова 3.  
Тел. 56-56-12