

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВИСМУТИСТОГО СВИНЦА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА И ВИСМУТА

Даминов А.С.¹, Спириин К.Э.¹, Юхин Ю.М.²

¹ООО «Завод редких металлов», Новосибирская обл., Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

info@cesium.ru

Соединения свинца и висмута широко используются в различных областях современной техники. Исходным сырьем для их получения являются чистые металлы: свинец марки С2 (не менее 99% Pb) и висмут марки Ви1 (не менее 98% Bi).

В процессе пирометаллургической переработки свинцовых, медных, вольфрам-молибденовых и оловянных концентратов получают висмутистый свинец с содержанием висмута 6 – 40%, который является исходным сырьем для получения металлического висмута [1-3]. Висмутистый свинец перерабатывают обычно электролизом в кремнефтористоводородном электролите (способ Беттса), содержащем 40–45 г/л свинца, 90–100 г/л кремнефтористоводородной кислоты с добавкой столярного клея с получением висмутовых шламов, содержащих 85–90% висмута, 1-5% свинца и черного свинца. Процесс электролиза продолжителен (6–7 суток), а полученные продукты требуют дальнейшего рафинирования от меди, серебра, цинка, сурьмы, теллура и других металлов. Недостатками данного способа являются относительно низкая степень разделения висмута и свинца, а также токсичность свинецсодержащего кремнефтористоводородного электролита (H_2SiF_6 , $PbSiF_6$) [2]. В работе [4] показана воз-

можность переработки порошкообразных дроссов, содержащих 12–17% Bi, путем их переплавки под слоем электролита $PbCl_2 - ZnCl_2 - KCl - NaCl$ с получением свинцово-висмутового сплава, содержащего 55–65% висмута.

Известен способ электрохимического рафинирования свинца от висмута с использованием в качестве электролита расплавленного едкого натра. При этом висмут, извлекаемый из рафинируемого металла, накапливают в электролите в виде взвеси, а при регенерации электролита выщелачиванием в воде получают концентрат, содержащий до 95,3% висмута [5]. В работе [6] приведены данные пирометаллургической переработки висмутистых дроссов и оксидов – промпродуктов рафинирования черного свинца способом Кролля – Беттертона - с получением висмута черного. В ходе работы электролитическую переработку висмутистого свинца осуществляли при температуре 550 °С, а электролитом служил расплав следующего состава (в %): хлорид натрия – 7, хлорид калия – 35, хлорид свинца – 18 и хлорид цинка – 40. Полученный в результате переработки анодный продукт содержал 93,2% висмута и 4,14% свинца; а катодный – 0,033% висмута и 97,83% свинца.

Общими недостатками всех перечисленных способов является необходимость использования сложного аппаратного оформления процесса электролиза, использование агрессивных растворов, расплавов солей и щелочей, а также получение свинца и висмута в виде черновых металлов, что требует дальнейшей сложной очистки их от примесных металлов.

В работе [7] показана целесообразность получения азотнокислого свинца и черного висмута из полупродуктов свинцового производства, минуя стадию получения чистых металлов. Переработку висмутистого свинца, содержащего 83,8% свинца и 15,8% висмута осуществляли выщелачиванием свинца раствором азотной кислоты с концентрацией 4,0 моль/л в присутствии карбамида, для удаления оксидов азота, из расчета 125 г карбамида на 1,0 кг сплава. В результате получен азотнокислый свинец квалификации «хч» и металлический висмут в виде порошка марки Ви 1, содержащего 98,9% висмута и 1,08% свинца. Степень извлечения свинца в соль составила 80 – 85%.

В настоящей работе приведены результаты укрупненных лабораторных испытаний гидрометаллургической переработки висмутистого свинца с получением соединений свинца и висмута высокой чистоты.

Растворение свинцово-висмутистого сплава осуществляли в растворе азотной кислоты с концентрацией 4,1 – 4,3 моль/л. Из таблицы видно, что при концентрации азотной кислоты в растворе менее 4,1 моль/л осадок с наряду с висмутом содержит не менее 1,4% свинца, а при концентрации азотной кислоты в растворе более 4,3 моль/л висмут

переходит в раствор полностью, но при этом концентрация кислоты в растворе составляет более 0,7 моль/л. Для полного осаждения висмута из свинецсодержащего раствора его корректировали карбонатом свинца. Добавление карбоната свинца в раствор до его рН 2,0 – 3,0 позволяет практически полностью (до 0,011 г/л) осадить висмут и повысить концентрацию свинца в растворе.

Укрупненные лабораторные испытания проводили следующим образом: в реактор из нержавеющей стали емкостью 20 л заливали 12,0 л азотной кислоты с концентрацией 4,2 моль/л и добавленными в нее 150 г карбамида. Нагревали раствор до 60 °С, добавляли к нему при перемешивании 3,0 кг свинцово-висмутистого сплава марки ССВ6 ТУ 1725– 205– 00194429-2016 АО « Урал-электромедь» в виде гранул, содержащего (в %): 92,0 - свинца; 7,9 - висмута; 0,00043 - цинка; 0,001- железа; 0,0003 - меди; 0,00096 - серебра; 0,00005 - кадмия и проводили выщелачивание свинца в течение 4 ч при 70-75 °С. К полученному раствору, содержащему 230,0 г/л свинца, 19,75 г/л висмута и 0,56 моль/л азотной кислоты, добавляли при перемешивании 277 г карбоната свинца со стадии переработки маточного раствора до установления рН раствора 2,0-3,0 и перемешивали раствор 1 ч при 60 °С. Висмутсодержащий осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 1,0 л дистиллированной воды нагретой до 60 °С и направляли промывной раствор, содержащий 24,8 г/л свинца и 0,015 г/л висмута на стадию растворения сплава.

Свинецсодержащий раствор (11,4 л), содержащий 260,7 г/л свинца и 0,003 г/л висмута упаривали до объема 740 мл

при рН 2,0 – 2,3, которое создавали добавлением раствора азотной кислоты. Свинец азотнокислый отфильтровывали и сушили при 80 °С. Получено 4,32 кг свинца азотнокислого (нитрата) с массовой долей основного вещества не менее 99,5%, массовой долей нерастворимых в воде веществ не более 0,005% и хлоридов не более 0,0005%, с содержанием примесных металлов (в %): железа – 0,0002; меди – 0,0001; магния – 0,0006; суммы калия и натрия – менее 0,004; кальция – 0,0008; висмута – 0,0005; серебра – 0,0001, что соответствует требованиям ГОСТ 4236-77 для квалификации «хч». Прямое извлечение свинца в продукт из висмутистого свинца составляет 97,8%.

Маточный раствор в количестве 740 мл, содержащий 290 г/л свинца и 0,003 г/л висмута разбавляли в 4 раза дистиллированной водой, добавляли к раствору при перемешивании и 22 °С углеаммонийную соль до рН раствора 7 – 8 и перемешивали раствор в течение 1 ч. Осадок карбоната свинца отфильтровывали и сушили при 100 °С. Получено 277 г карбоната свинца и его направляли на стадию корректировки свинецсодержащего раствора. Маточный раствор содержит при этом нитрат аммония а также 0,001 г/л свинца и менее 0,001 г/л висмута. В результате его упаривания получена аммонийная селитра.

Таблица

Сплав свинцово-висмутистый.

Марка ССВ6 ТУ 1725-205-00194429-2016 АО «Уралэлектромедь».

Содержание (в %): свинец – 92,0; серебро – 0,00096; висмут – 7,9.

Навеска сплава (Р) – 100 г. Концентрация азотной кислоты 14,0 моль/л.

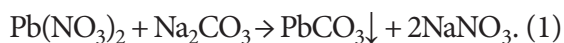
Условия растворения: температура (75±5)°С; τ = 3 ч. Навеска (NH₂)₂СО – 5 г.

Ж/Т - весовое отношение жидкого к твердому.

№	Состав исходного раствора				Состав полученного раствора				Состав осадка		
	V _{HNO₃} , мл	V _{H₂O} , мл	[HNO ₃], моль/л	Ж/Т	V, мл	Pb, г/л	Bi, г/л	HNO ₃ , моль/л	Вес, г	Pb, %	Bi, %
1	86,4	313,6	3,0	4,39	395	228,6	0,013	0,08	9,6	17,8	82,2
2	100,0	300,0	3,5	4,46	396	230,5	0,12	0,11	8,6	8,2	91,8
3	108,6	291,4	3,8	4,49	398	230,3	0,34	0,13	8,1	3,2	96,8
4	114,1	285,9	4,0	4,52	400	229,7	0,53	0,15	7,8	1,2	98,8
5	117,1	282,9	4,1	4,53	400	230,0	1,54	0,25	7,3	0,15	97,6
6	120,0	280,0	4,2	4,54	400	230,0	19,75	0,56	-	-	-
7	122,9	277,1	4,3	4,55	400	224,1	19,75	0,64	3,8	62,5*	0,076
8	125,7	274,3	4,4	4,57	400	205,1	19,75	0,78	15,9	62,5*	0,069
9	128,6	271,4	4,5	4,59	400	182,8	19,75	0,98	30,2	62,5*	0,065
10	142,9	257,1	5,0	4,65	398	100,9	19,84	1,49	82,9	62,6*	0,068

Примечание: * свинец в осадке содержит Pb(NO₃)₂

В работе рассмотрен также вариант осаждения карбоната свинца из свинец-содержащего азотнокислого раствора добавлением к нему раствора карбоната натрия по следующей реакции:



Для полноты осаждения свинца важно, чтобы значение рН раствора было больше 3. Полученный карбонат свинца промывали дважды дистиллированной водой, поскольку он малорастворим в воде (ПР=1,0·10⁻¹³ при 18 °С) [8]. В результате термического разложения карбоната свинца при 400 °С получен оксид свинца по реакции:



Полученный оксид свинца соответствует маркам: глет Г-3, Г-4 и Г-5 ГОСТ 5539-73. Выход свинца в продукт составляет 97,2%.

Получаемый в процессе выщелачивания свинца висмутсодержащий осадок представляет собой оксогидроксонитрат состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и при его обработки раствором азотной кислоты с концентрацией 6 – 7 моль/л висмут может быть полностью переведен в раствор. Висмутсодержащий осадок в количестве 330 г с содержанием висмута 71,7% и свинца – 0,11% обрабатывали при перемешивании раствором, содержащим 750 мл азотной кислоты с концентрацией 6,0 моль/л при температуре 60 – 70 °С в течение 2 ч. Раствор фильтровали и 700 мл раствора, содержащего 338 г/л висмута и 75 г/л азотной кислоты, разбавляли в два раза дистиллированной водой. Очистку висмута от примесных металлов осуществляли путем добавления к раствору при перемешивании раствора карбоната аммония с

концентрацией 2,5 моль/л до рН раствора 0,9 при температуре 55 °С.

Маточный раствор в количестве 2,1 л с концентрацией висмута 4,8 г/л отделяли от осадка декантацией. Осадок промывали однократно 1,0 л раствора азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л и двукратно дистиллированной водой при температуре 60 °С, переносили осадок на противень из нержавеющей стали и сушили при температуре 100 °С в течение 4 ч. Полученный висмут нитрат основного состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в количестве 312 г содержал (в %): окись висмута – 81,30,1; свинец – 0,0008; цинк – < 0,00004; железо – 0,0005; сурьма – < 0,00005; медь – 0,0001; серебро – 0,0004; мышьяк – < 0,00005; кадмий – < 0,000001; теллур – < 0,000005; кальций – 0,0003; магний – 0,0004; натрий – 0,0008; хлориды – < 0,003, что соответствует требованиям ТУ 2624-272-05785359-99 для квалификации «хч». Прямое извлечение висмута в продукт из свинцово-висмутистого сплава с получением висмута нитрата основного квалификации «хч» составляет 94,5%, удельная поверхность полученного основного нитрата равна 0,62 м²/г, а насыпная плотность 1,54 г/см³.

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 0,54 м²/г, а насыпная плотность 1,86 г/см³.

Маточные и промывные растворы и 0,001 свинца, отделяли от осадка фильтрацией и направляли осадок на стадию растворения висмутистого свинца. объединяли и осаждали висмут из раствора практически полностью при pH 7 добавлением углеаммонийных солей. Раствор, содержащий 0,0004 г/л висмута

Список литературы

- 1 Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Metallurgy, 1977. – 280 с.
- 2 Польшанский И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут. - Алма-Ата: Наука, 1989. – 316 с.
- 3 Дьяков В.Е. Производство висмута и сурьмы из оловянного сырья. М.: БИБЛИО-ГЛОБУС, 2020. – 164 с.
- 4 Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г., Беленький Б.С. и др. Электролитическое разделение висмутистого свинца в расплавах // Цветная металлургия. 1996, № 24. С. 19–23.
- 5 Пат. РФ № 2254389 МПК С 22 13/06. Способ электрохимического рафинирования свинца от висмута. Чекушин В.С., Бакшеев С.П., Олейникова Н.В. – Заявлено 06.11.2003; Оpubл. 20.06.2005. Бюл. №17.
- 6 Королев А.А., Сергейченко С.В., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Воинков Р.С. Пирозелектрометаллургическая переработка висмутсодержащих оксидов // Металлургия и материаловедение. 2021. Т.25, № 6. С. 795 – 806.
- 7 Такежанов С.Т., Куанышева К.З., Пашков Г.Л., Куленов А.С., Гусева Е.А. Гидрометаллургическое разделение свинца и висмута // Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР. Т. 53, 1978. – С. 76–83.
- 8 Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 408 с.

HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF LEAD BISMUTHINE WITH THE FORMATION OF HIGH-PURITY COMPOUNDS OF LEAD AND BISMUTH

Daminov A.S.¹, Spirin K.E.¹, Yukhin Yu.M.²

¹Rare Metals Plant LLC, Novosibirsk Region, Russia

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

info@cesium.ru

The compounds of lead and bismuth are extensively used in various areas of modern technologies. The initial raw material for obtaining these compounds are pure metals: lead of C2 grade (not less than 99% Pb) and bismuth of Vi1 grade (not less than 98% Bi).

Pyrometallurgical processing of lead-, copper-, tungsten-molybdenum- and tin-containing concentrates gives lead bismuthine with bismuth content 6–40%, which is the initial raw material for obtaining metal bismuth [1-3]. Lead bismuthine is usually processed by means of electrolysis in hydrofluorosilicic electrolyte (Betts process) containing lead 40–45 g/L, hydrofluorosilicic acid 90–100 g/L with the addition of carpenters glue to obtain bismuth-containing slurries that contain bismuth 85–90%, lead 1-5%, and raw lead. Electrolysis is lengthy (6–7 days), and the products require further refinement to remove copper, silver, zinc, antimony, tellurium and other metals. The drawbacks of this method include relatively low degree of bismuth and lead separation, and toxicity of lead-containing hydrofluorosilicic electrolyte (H_2SiF_6 , $PbSiF_6$) [2]. The possibility to process powdered dross containing 12–17% Bi by re-fusion under the layer of $PbCl_2 - ZnCl_2 - KCl - NaCl$ electrolyte with the formation of lead-bismuth alloy containing bismuth 55–65% was demonstrated in [4].

A method of electrochemical refinement of lead from bismuth with fused sodium

hydroxide as electrolyte is known. In this process, bismuth extracted from the metal under refinement is accumulated in the electrolyte as a suspension, and electrolyte regeneration by leaching in water leads to the concentrate containing bismuth up to 95,3 % [5]. The data related to the pyroelectrometallurgical treatment of bismuth-containing dross and oxides, as the middling products of raw lead refinement through Kroll-Betterton process to obtain crude bismuth are reported in [6]. Electrolytic treatment of lead bismuthine was carried out in that work at a temperature of 550 °C, and the melt used a an electrolyte contained (in %): sodium chloride – 7, potassium chloride – 35, lead chloride – 18, and zinc chloride – 40. The anode product obtained as a result of processing contained bismuth 93,2% and lead 4,14%; the cathode product contained bismuth 0,033% and lead 97,83%.

The common disadvantages of all the listed methods are the necessity to apply complicated instrumentation of electrolysis, the use of aggressive solutions, salt and alkali melts, and the formation of lead and bismuth as crude metals requiring further complicated purification from extrinsic metals.

The authors of [7] demonstrated the reasonability to obtain lead nitrate and crude bismuth from the intermediate products of lead works avoiding the stage of obtaining pure metals. Lead bismuthine containing lead 83,8% and bismuth 15,8% was processed by lead leaching with the 4,0

mol/L solution of nitric acid in the presence of carbamide, to remove nitrogen oxides, so that 125 g of carbamide was used per 1,0 kg of the alloy. As a result, lead nitrate of chemically pure reagent grade and metal bismuth as a powder of Vi 1 grade containing bismuth 98,9% and lead 1,08% were obtained. The degree of lead recovery into the salt was 80 – 85%.

In the present work, we report on the results of scaled-up laboratory tests of the hydrometallurgical treatment of lead bismuthine to obtain high-purity compounds of lead and bismuth.

The dissolution of lead-bismuth alloy was carried out in the solution of nitric acid with the concentration 4,1–4,3 mol/L. One can see in the Table that for nitric acid concentration below 4,1 mol/L the deposit

contains not less than 1,4% lead along with bismuth, while for nitric acid concentration higher than 4,3 mol/L bismuth completely passes into solution, but in this situation the concentration of the acid in solution is more than 0,7 mol/L. To achieve complete precipitation of bismuth from the lead-containing solution, correction with lead carbonate was involved. The addition of lead carbonate into the solution to obtain solution pH 2,0–3,0 allows almost complete (down to 0,011 g/L) precipitation of bismuth, and the concentration of lead in the solution increases.

The scaled-up laboratory tests were carried out as follows: 12,0 L of nitric acid with the concentration 4,2 mol/L and 150 g of carbamide added into the acid were placed in a reactor 20 L in volume,

Table – Lead-bismuth alloy.

Grade SSV6 TU 1725-205-00194429-2016 Uralelektromed JSC.

Content (%): lead 92,0; silver 0,00096; bismuth 7,9.

Weighted portion of the alloy (P) 100 g. Concentration of nitric acid 14,0 mol/L.

Dissolution conditions: temperature (75±5)°C; τ = 3 h. Weighted portion of (NH₂)₂CO – 5 g. L/S – the ratio of liquid to solid by weight.

No.	Composition of initial solution				Composition of resulting solution				Composition of the precipitate		
	V _{HNO₃} , mL	V _{H₂O} , mL	[HNO ₃], mol/L	L/S	V, mL	Pb, g/L	Bi, g/L	HNO ₃ , mol/L	Mass, g	Pb, %	Bi, %
1	86,4	313,6	3,0	4,39	395	228,6	0,013	0,08	9,6	17,8	82,2
2	100,0	300,0	3,5	4,46	396	230,5	0,12	0,11	8,6	8,2	91,8
3	108,6	291,4	3,8	4,49	398	230,3	0,34	0,13	8,1	3,2	96,8
4	114,1	285,9	4,0	4,52	400	229,7	0,53	0,15	7,8	1,2	98,8
5	117,1	282,9	4,1	4,53	400	230,0	1,54	0,25	7,3	0,15	97,6
6	120,0	280,0	4,2	4,54	400	230,0	19,75	0,56	-	-	-
7	122,9	277,1	4,3	4,55	400	224,1	19,75	0,64	3,8	62,5*	0,076
8	125,7	274,3	4,4	4,57	400	205,1	19,75	0,78	15,9	62,5*	0,069
9	128,6	271,4	4,5	4,59	400	182,8	19,75	0,98	30,2	62,5*	0,065
10	142,9	257,1	5,0	4,65	398	100,9	19,84	1,49	82,9	62,6*	0,068

Note: * lead in the precipitate contains Pb(NO₃)₂

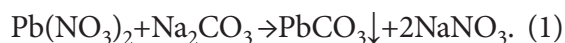
made of stainless steel. The solution was heated to 60 °C, and then 3,0 kg of the lead-bismuth alloy of SSV6 grade (TU 1725– 205– 00194429-2016, manufactured at Uralelektromed) in granules, containing (in %): lead 92,0; bismuth 7,9; zinc 0,00043; iron 0,001; copper 0,0003; silver 0,00096; cadmium 0,00005, was added to the solution, and lead leaching was carried out for 4 h at 70-75 °C. The resulting solution contained lead 230,0 g/L, bismuth 19,75 g/L and nitric acid 0,56 mol/L, and then lead carbonate in the amount of 277 g from the stage of supernatant liquid processing was added under mixing until pH was brought to 2,0-3,0; the solution was mixed for 1 h at 60 °C. Bismuth-containing precipitate was separated by filtering, washed on the filter with 1,0 L of distilled water heated to 60 °C, and the washing solution containing lead 24,8 g/L and bismuth 0,015 g/L was directed to the stage of alloy dissolution.

The lead-containing solution (11,4 L) containing lead 260,7 g/L and bismuth 0,003 g/L was evaporated to the volume of 740 mL at pH 2,0–2,3, which was maintained by adding the solution of nitric acid. Lead nitrate was separated by filtering and dried at 80 °C. The mass of resulting lead nitrate was 4,32 kg, with the mass fraction of the major substance not less than 99,5%, the mass fraction of water-insoluble substances not more than 0,005% and chlorides not more than 0,0005%, with impurity metals (content, %): iron 0,0002; copper 0,0001; magnesium 0,0006; the sum of potassium and sodium – less than 0,004; calcium 0,0008; bismuth 0,0005; silver 0,0001, which meets the requirements of GOST (State Standard) 4236-77 for the chemically pure reagent grade. The direct recovery of lead into the product from lead bismuthine is 97,8%.

The supernatant solution in the amount of 740 mL, containing lead 290 g/L and

bismuth 0,003 g/L, was 4-fold diluted with distilled water, ammonium carbonate was added under mixing at 22 °C to achieve solution pH 7–8, and the solution was mixed for 1 h. Lead carbonate precipitate was separated by filtering and dried at 100 °C. Lead carbonate mass was 277 g, and it was directed to the stage of correction of the lead-containing solution. The supernatant solution contains ammonium nitrate, as well as lead 0,001 g/L and bismuth less than 0,001 g/L. Ammonium nitrate is obtained as a result of its evaporation.

The version of lead carbonate precipitation from the lead-containing nitric acid solution by adding sodium carbonate solution according to the following reaction was also considered:



To achieve complete precipitation, it is important to keep solution pH larger than 3. The obtained lead carbonate was twice washed with distilled water because it is poorly soluble in water (its solubility product constant is $K_{sp}=1,0 \cdot 10^{-13}$ at 18 °C) [8]. Lead oxide was obtained through thermal decomposition of lead carbonate at 400 °C according to reaction:



The obtained lead oxide corresponds to the grades: yellow lead oxide G-3, G-4 and G-5 GOST 5539-73. The yield of lead into the product is 97,2 %.

The bismuth-containing precipitate obtained during lead leaching is oxohydroxonitrate having the composition $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and its treatment with the solution of nitric acid with the concentration of 6–7 mol/L may allow complete transfer of bismuth into the solution. The bismuth-containing

precipitate in the amount of 330 g, with bismuth content 71,7% and lead content 0,11%, was treated under mixing with the solution containing nitric acid 750 mL with the concentration of 6,0 mol/L at a temperature of 60–70 °C for 2 h. The solution was filtered, and 700 mL of the solution containing bismuth 338 g/L and nitric acid 75 g/L was 2-fold diluted with distilled water. Bismuth was purified from admixture metals by adding the solution of ammonium carbonate in the concentration of 2,5 mol/L under mixing to achieve solution pH 0,9 at a temperature of 55 °C.

The supernatant solution in the amount of 2,1 L, containing bismuth 4,8 g/L, was separated from the precipitate by decanting. The precipitate was washed once with 1,0 L of nitric acid solution with the concentration 0,1 mol/L and twice with distilled water at a temperature of 60 °C, the precipitate was transferred to a drip pan made of stainless steel, and dried at a temperature of 100 °C for 4 h. The obtained basic bismuth nitrate with the composition $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in the amount of 312 g, contained (in %): bismuth oxide 81,30,1; lead 0,0008; zinc < 0,00004; iron 0,0005; antimony < 0,00005; copper 0,0001; silver 0,0004; arsenic < 0,00005; cadmium < 0,000001; tellurium < 0,000005; calcium 0,0003; magnesium 0,0004; sodium 0,0008; chlorides < 0,003, which meets the

requirements of TU 2624-272-05785359-99 for the chemically pure reagent grade. The direct recovery of bismuth into the product from the lead-bismuth alloy, with the formation of basic bismuth nitrate of chemically pure reagent grade, is 94,5%, the specific surface area of the obtained basic nitrate is equal to 0,62 m²/g, and bulk density is 1,54 g/cm³.

Annealing of basic bismuth nitrate at a temperature of (620±20) °C resulted in the formation of bismuth oxide with the mass fraction of the major substance 99,6 % with impurities content (in %): nitrogen < 0,005; sulfates < 0,005; chlorides < 0,001; iron 0,0009; calcium 0,0006; magnesium 0,0006; sodium 0,0005; copper 0,0005; lead 0,0008; silver 0,0006, which corresponds to the requirements of GOST 10216-75 for the chemically pure reagent grade. The specific surface area of the obtained oxide is equal to 0,54 m²/g, and its bulk density is 1,86 g/cm³.

The supernatant and washing solutions were brought together, and bismuth was precipitated from the solution almost completely at pH 7 by adding ammonium carbonate. The solution containing bismuth 0,0004 g/L and lead 0,001 was separated from the precipitate by filtering, and the precipitate was directed to the stage of lead bismuthine dissolution.

REFERENCES

- 1 Smirnov M.P. Lead Refinement and Intermediate Product Processing. Moscow: Metallurgiya, 1977. (In Russ.).
- 2 Polyvyanniy I.R., Ablanov A.D., Batyrbekova S.A. Bismuth. Alma-Ata: Nauka, 1989. (In Russ.).
- 3 Dyakov V.E. Bismuth and Antimony Production from Tin Raw Material. Moscow: BIBLIO-GLOGUS, 2020. (In Russ.).
- 4 Delimarskiy Yu.K., Zarubitskiy O.G., Belenkiy B.S. et al. Electrolytic separation of lead bismuthine in melts, Tsvetnaya Metallurgiya. 1996, No. 24. P. 19–23. (In Russ.).
- 5 Pat. RF No. 2254389 MPK S 22 13/06. Method of electrochemical refinement of lead from bismuth. Chekushin V.S., Baksheev S.P., Oleynikova N.V. Claimed 06.11.2003; published 20.06.2005. Bull. №17. (In Russ.).
- 6 Korolev A.A., Sergeychenko S.V., Timofeev K.L., Maltsev G.I., Voinkov R.S. Pyroelectrometallurgical processing of bismuth-containing oxides. Metallurgiya I Materialovedenie. 2021. Vol. 25, No. 6. P. 795 – 806. (In Russ.).
- 7 Takezhanov S.T., Kuanysheva K.Z., Pashkov G.L., Kulenov A.S., Guseva E.A. Hydrometallurgical separation of lead and bismuth. Proceedings of the Institute of Metallurgy and Concentrating, KazSSR Academy of Sciences. Vol. 53, 1978. P. 76–83. (In Russ.).
- 8 Karyakin Yu.V., Angelov I.I. Pure Chemical Substances. Moscow: Khimiya, 1974. (In Russ.).