

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 542.945.27+546.561'221+546.774

**ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ СУЛЬФИДОВ МЕДИ И МОЛИБДЕНА
(Cu_2S и MoS_2) В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ОКИСЛИТЕЛЯ**

Е. Г. ГРИГОРЬЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
Факс: (374-10) 297309 E-mail: eva@ichph.sci.am

Поступило 26 XII 2008

Дифференциально-термическим методом изучены процессы десульфуризации сульфидов меди и молибдена в присутствии неорганических окислителей – нитратов калия и аммония, в атмосфере азота. Показано, что процесс десульфуризации Cu_2S и MoS_2 в присутствии нитрата калия экзотермичен, а в качестве продуктов, кроме оксидов серосодержащего металла, образуется только растворимый в воде сульфат калия, легко удаляемый промыванием продуктов. Из-за низкой температуры разложения нитрат аммония не способен осуществить процесс десульфуризации Cu_2S и MoS_2 .

Рис. 7, библи. ссылок 11.

Процессы десульфуризации сульфидов металлов лежат в основе ряда технологических схем в металлургической промышленности. Десульфуризация обычно проводится путем окислительного обжига руд и минералов [1-4]. Ее проводят также в атмосфере паровоздушной смеси [5], под воздействием цепных реакций окисления водорода [6,7] и природного газа [8]. Известны также работы по десульфуризации халькопирита и молибденита атомарным водородом [9].

В настоящей работе исследована возможность десульфуризации сульфидов меди и молибдена в присутствии твердых неорганических окислителей – нитратов калия и аммония. Подобные окислители обладают некоторыми преимуществами по сравнению с газообразными окислителями (чаще кислород). Это связано с тем, что их можно заранее хорошо перемешать с сульфидом данного металла, и в таком состоянии они более доступны для реагирования, чем газообразный окислитель. В последнем случае из-за фильтрационных затруднений взаимодействие обычно происходит только на поверхностных слоях контакта сульфида с газом. Следует отметить также, что указанные окислители не загрязняют продукт реакции, т. к.

в результате их взаимодействия с сульфидами образуются газофазные продукты или легко удаляющийся промыванием продуктов сульфат калия.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на дериватографической установке марки "Derivatograph MOM Q-1500" (Венгрия), подключенной к персональному компьютеру, что позволило производить одновременную запись всех параметров процесса и обработку полученных данных. Установка позволяет наблюдать за поведением изучаемой системы в режиме линейного нарастания температуры со скоростью нагрева от 1,25 до 20°C/мин до необходимого значения. Все эксперименты проводились с использованием нагревателя с максимальной температурой нагрева 1000°C.

Данный метод позволяет одновременно следить как за физико-химическими превращениями, происходящими в образце с поглощением или выделением тепла (ДТА), так и фиксировать изменение массы образца (ТГ) и скорость изменения последней (ДТГ) при повышении температуры (Т) с постоянной скоростью (V, °C/мин).

В качестве исходных реагентов использовались: порошкообразные сульфиды меди "ч." (ТУ-6-09-4143-75) и молибдена (85%, концентрат), нитраты калия "ч." (ГОСТ 4217-77) и аммония "ч." (ГОСТ 22867-77).

Исследованы реакции десульфуризации Cu_2S и MoS_2 в присутствии KNO_3 и NH_4NO_3 в условиях линейного нагрева (20°C/мин) в инертной среде (азот). Количество окислителя в каждом отдельном случае было выбрано так, чтобы обеспечить полное окисление содержащейся в сульфидах серы.

Определенное количество образца (обычно 70 или 100 мг), подготовленное путем предварительного перемешивания исходных порошков, помещалось в тигель и нагревалось до необходимой температуры с заданной скоростью. Предварительно изучалось также поведение окислителей и сульфидов в аналогичных условиях.

Результаты и их обсуждение

Дериватограммы Cu_2S и MoS_2 . На рис. 1 приведены термогравиметрические кривые (ТГ кривые) разложения сульфидов меди и молибдена в инертной среде. Согласно ТГ кривым, нагревание Cu_2S (навеска 100 мг) в инертной среде до 1000°C приводит лишь к его частичной десульфуризации: из сульфида удаляется приблизительно 55% (11 мг) содержащейся в нем серы. При этом потеря массы сульфида составляет ~ 10% от исходной массы. Процесс десульфуризации протекает в две стадии, имеющие место соответственно в температурных интервалах 260-500 и 700-1000°C.

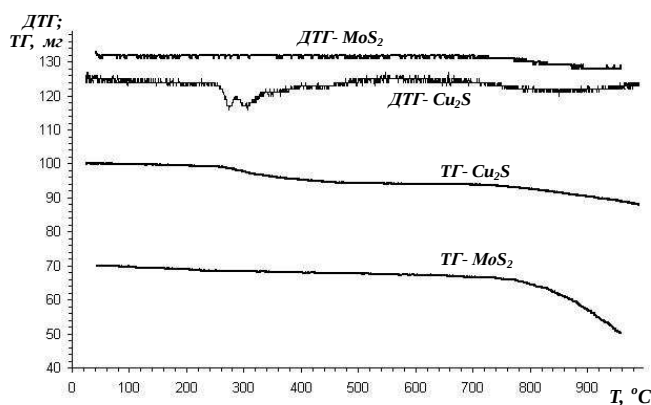


Рис. 1. Термогравиметрические кривые разложения сульфидов меди и молибдена. $V=20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

При нагревании MoS_2 (навеска 70 мг), в отличие от сульфида меди, потеря массы становится заметной начиная с 740°C . До 1000°C сульфид теряет 28% от исходной массы, что приводит к десульфуризации соединения на 70%: убыль массы составляет 20 мг вместо 28.

Дериватограмма разложения KNO_3 . На рис. 2 приведена дериватограмма разложения нитрата калия. Эндотермический процесс разложения KNO_3 протекает в температурном интервале от 540 до 860°C . Разложению нитрата калия предшествует его плавление при 340°C . Небольшому эндотермическому отклонению, не сопровождающемуся изменением массы, на кривой ДТА в температурном интервале от 136 до 162°C соответствует фазовый переход α – модификации KNO_3 с ромбической кристаллической решеткой в β модификацию с гексагональной кристаллической решеткой [10,11].

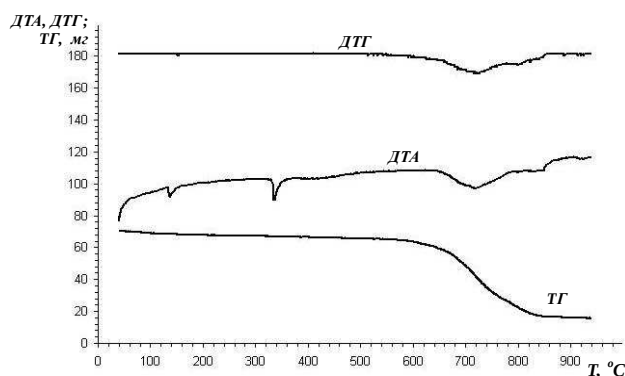


Рис. 2. Дериватограмма разложения KNO_3 в азоте: $m=70$ мг, $V=20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Дериватограммы смеси $\text{Cu}_2\text{S}+2\text{KNO}_3$. На рис. 3 приведена дериватограмма смеси $\text{Cu}_2\text{S}+2\text{KNO}_3$. На дифференциально-термической кривой (ДТА) заметны одно эндотермическое и одно экзотермическое отклонения, соответствующие двум различным превращениям в системе. Эндотермический эффект зарегистрирован в температурном интервале от 260 до 300°C и обусловлен выделением небольшого количества (~ 3 мг) серы из сульфида, как и в случае отдельного нагревания последнего (рис. 1). В температурном интервале от 310 до 460°C имеет место экзотермическое взаимодействие сульфида меди с KNO_3 . Процесс взаимодействия, предположительно, может являться следствием окисления сульфида меди кисло-

родом, выделяющимся при разложении KNO_3 . В таком случае нужно отметить, что наличие сульфида в системе способно снизить температуру разложения KNO_3 на $\sim 200^\circ\text{C}$ по сравнению с температурой разложения индивидуального нитрата (540°C , рис. 2).

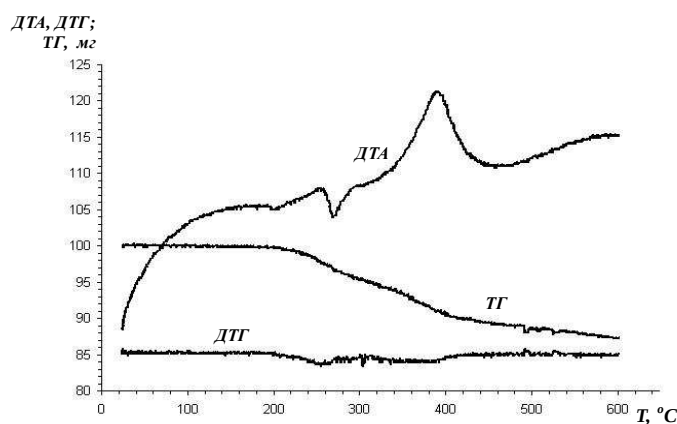


Рис. 3. Дериватограмма превращения смеси $\text{Cu}_2\text{S}+2\text{KNO}_3$ в азоте: $m=100\text{ мг}$, $V=20^\circ\text{C/мин}$.

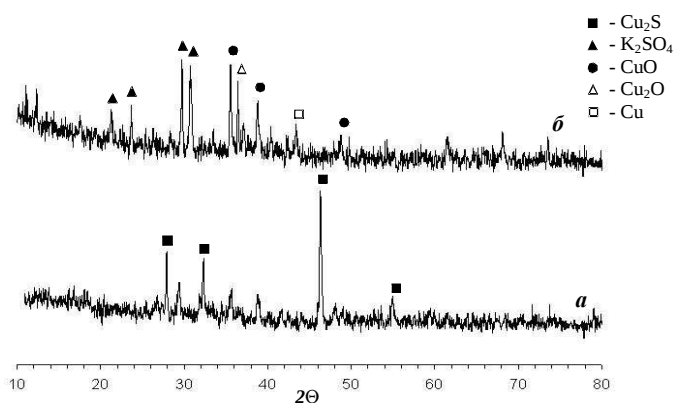


Рис. 4. Рентгенограммы исходного Cu_2S (а) и продукта реакции $\text{Cu}_2\text{S}+2\text{KNO}_3$ (б).

Для представления возможного механизма реакции был проведен рентгенофазовый анализ продуктов реакции. На дифрактограмме (рис. 4) заметно, что в результате десульфуризации сульфида меди в присутствии KNO_3 образуются оксиды меди (I) и (II), а также небольшое количество меди. Нитрат калия переходит в сульфат, который впоследствии можно легко извлечь промыванием продукта водой. Наличие сульфат-ионов в продукте реакции было также обнаружено качественным химическим анализом на сульфат-анион.

Дериватограммы смеси $\text{MoS}_2+4\text{KNO}_3$. Взаимодействию в системе $\text{MoS}_2+4\text{KNO}_3$ (рис. 5), в отличие от предыдущей, предшествует плавление нитрата калия, выраженное на кривой ДТА в виде эндотермического отклонения в температурном интервале от 310 до 350°C . Наличие MoS_2 , хотя и в меньшей степени по сравнению с Cu_2S , снижает температуру разложения KNO_3 на 140°C . Реакция $\text{MoS}_2+4\text{KNO}_3$ в температурном интервале от 400 до 470°C экзотермична и также сопровождается убылью массы.

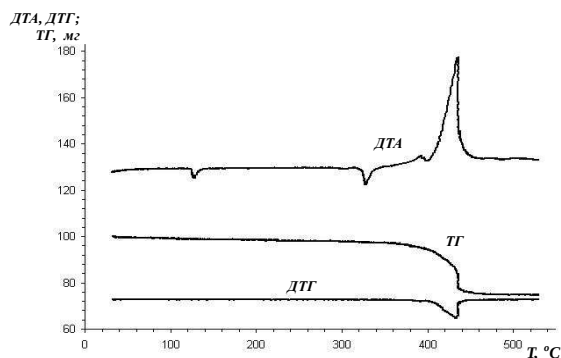


Рис. 5. Дериватограмма превращения смеси $\text{MoS}_2 + 4\text{KNO}_3$ в азоте: $m=100$ мг, $V=20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

По данным рентгенофазового анализа, в состав продуктов реакции входит определенное (небольшое) количество непрореагировавшего сульфида молибдена (рис. 6). С помощью качественного химического анализа было обнаружено также наличие сульфат-аниона, что указывает на образование K_2SO_4 в результате десульфуризации. Молибден предположительно переходит в оксидную форму: из-за низкой температуры протекания реакции, возможно, оксиды образуются с аморфной или с неполностью сформировавшейся кристаллической структурой, а, следовательно, не обнаруживаются на дифрактограмме.

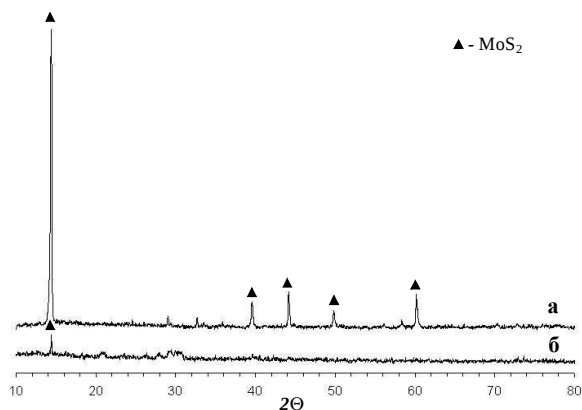


Рис. 6. Рентгенограммы исходного MoS_2 (а) и продукта реакции $\text{MoS}_2 + 4\text{KNO}_3$ (б).

При исследовании возможности применения другого твердого неорганического окислителя, как, например, NH_4NO_3 , было показано, что из-за низкой температуры разложения $\sim 180\text{--}200^\circ\text{C}$ (рис. 7) нитрат аммония разлагается и покидает систему, не вступая в реакцию десульфуризации.

Таким образом, десульфуризация в присутствии твердого неорганического окислителя возможна лишь в том случае, если температурный интервал разложения последнего близок к температурному интервалу протекания ожидаемой реакции, как это имеет место в системе $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{KNO}_3$ (рис. 7).

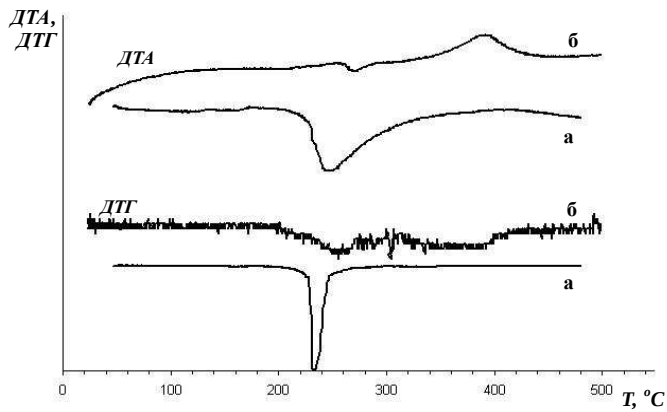


Рис. 7. ДТА и ДТГ кривые смесей $\text{Cu}_2\text{S}+2\text{NH}_4\text{NO}_3$ (а) и $\text{Cu}_2\text{S}+2\text{KNO}_3$ (б).

В заключение следует отметить, что методом дифференциально-термического анализа нами исследован процесс взаимодействия в системах сульфид металла-нитрат. Показано, что десульфуризация сульфидов меди и молибдена обусловлена их экзотермическим взаимодействием с нитратом калия, не исключая возможности их окисления кислородом, образующимся вследствие разложения нитрата калия. В результате десульфуризации в качестве основных продуктов, кроме оксидов металлов, образуется только легко удаляемый промыванием продуктов растворимый в воде сульфат калия. Из-за низкой температуры разложения нитрата аммония продукты его распада, не успевая реагировать с сульфидом металла, покидают реакционное пространство. По этой причине нитрат аммония не пригоден для десульфуризации сульфидов металлов.

ՊՂՆՁԻ ԵՎ ՍՈԼԻԲԴԵՆԻ ՍՈԻԼՖԻԴՆԵՐԻ (Cu_2S ԵՎ MoS_2) ԾՇՄԲԱԶՐԿՈՒՄԸ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԻԶՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ե. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Օգտագործելով դիֆերենցիալ-ջերմային անալիզի մեթոդը, ուսումնասիրվել են պղնձի և մոլիբդենի սուլֆիդների (Cu_2S և MoS_2) ծծմբազրկման պրոցեսները անօրգանական օքսիդիչների ներկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ կալիումի նիտրատի ներկայությամբ Cu_2S -ի և MoS_2 -ի ծծմբազրկման պրոցեսներն ունեն էկզոթերմ բնույթ: Ծծմբազրկման արդյունքում, բացի պղնձի և մոլիբդենի օքսիդներից, առաջանում է միայն ջրում լուծելի կալիումի սուլֆատ: Տաքացման արագությունների հետազոտված տիրույթում ($2.5\text{-}20^\circ\text{C}/\text{րոպե}$) ամոնիումի նիտրատը ընդունակ չէ իրականացնելու Cu_2S և MoS_2 ծծմբազրկումը, ինչը պայմանավորված է ամոնիումի նիտրատի քայքայման ցածր ջերմաստիճանով:

DESULPHURIZATION OF COPPER AND MOLYBDENUM SULFIDES (Cu_2S AND MoS_2) IN THE PRESENCE OF INORGANIC OXIDIZER

Y. G. GRIGORYAN

A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2 P. Sevak str., Yerevan, 0014, Armenia
E – mail: eva@ichph.sci.am

Desulphurization processes of copper and molybdenum sulfides (Cu_2S and MoS_2) in the presence of inorganic oxidizers—potassium and ammonium nitrate using differential-thermal analysis method (DTA) have been studied. It has been shown that desulphurization processes of Cu_2S and MoS_2 in the presence of potassium nitrate are exothermal and as reaction products besides copper and molybdenum oxides, only the soluble potassium sulphate formed. It was revealed that under the studied interval of heating rates (from 2.5 to 20°C/min) ammonium nitrate is not able to carry out desulphurization processes of Cu_2S and MoS_2 due to its low decomposition temperature.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Карван Тадеуш* // Инт.-нац. науч.-техн. конф. по цвет. металлургии: Состояние и перспективы развития на технический прогресс в цветной металлургии. Пловдив, 1978. Тезисы докладов, с.17.
- [2] *Газарян Л.М.* Пирометаллургия меди. М., Металлургия, 1965, 360 с.
- [3] *Зеликман А.Н.* Молибден. М., 1970, 440 с.
- [4] *Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г.* Металлургия редких металлов. М., Металлургия, 1991, 432 с.
- [5] *Медков М.А., Харламова Л.Г., Кайдалова Т.А., Иванов С.Б., Седова Н.А.* Взаимодействие сульфидов металлов с паровоздушной смесью. Институт химии, Дальневосточное отделение АН СССР, Владивосток, 1987, 11 с. (Рукопись деп. в ВНИИТИ 31.07.87, No5483-B8).
- [6] *Косоян А.Ж., Ниязян О.М., Манташян А.А.* Превращение молибденита под воздействием цепной реакции окисления водорода. Препринт. Институт химической физики, Ереван, 1987, 14 с.
- [7] *Косоян А.Ж., Ниязян О.М.* // Кинетика и катализ, 2001, т. 42, №2, с. 271.
- [8] *Багдасарян В.Р., Ниязян О.М., Манташян А.А.* // ЖПХ, Л., 1990, Рук. Деп. в ВНИИТИ N5561-B90.
- [9] *Багдасарян В.Р., Косоян А.Ж., Ниязян О.М.* // Химия высоких энергий, 1989, т. 23, №6, с. 545.
- [10] *Ming Lei, Zi-Ru Liu, Yang-Hui Kong, Cui-Mei Yin, Bo-Zhou Wang, Yuan Wang, Pei Zhang* // Thermochimica Acta, 1999, v. 335, p. 105.
- [11] *Ming Lei, Zi-Ru Liu, Yang-Hui Kong, Cui-Mei Yin, Bo-Zhou Wang, Yuan Wang, Pei Zhang* // Thermochimica Acta, 1999, v.335, p. 113.