

## Ispitivanje procesa oksidacije $\text{Bi}_2\text{S}_3$ na povišenim temperaturama u atmosferi vazduha

NADA D. ŠTRBAC, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor

MIROSLAV D. SOKIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

ALEKSANDRA M. MITOVSKI, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor

DEJAN M. GUREŠIĆ, Univerzitet u Prištini,

Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica

KRISTINA N. BOŽINOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnički fakultet u Boru, Bor

JOVICA N. STOJANOVIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

MILICA P. TOMOVIĆ, Univerzitet u Prištini,

Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica

Originalni naučni rad

UDC: 661.887.017

DOI: 10.5937/tehnika2005587S

*Bizmut (III) sulfid je poslednjih godina naširoko istraživana zbog svoje primene, ali je malo akcenta dato na istraživanja u pogledu njegovog ponašanja na povišenim temperaturama. Ovo je od velike važnosti, uzevši u obzir da se bizmut, u obliku  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nalazi u sulfidnim koncentratima bakra i važi za jednu od najštetnijih komponenti, zajedno sa olovom, arsenom i antimonom. Uklanjanje ovih supstanci jedan je od osnovnih zadataka u procesima pirometalurške ekstrakcije bakra, kako bi se na kraju proizvodnog procesa dobio metal visoke čistoće. U cilju boljeg razumevanja ponašanja bizmut (III) sulfida pri oksidaciji na povišenim temperaturama, u ovom radu je izvršena karakterizacija sintetisanog uzorka  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  na sobnoj temperaturi i produkata oksidacije na  $500^\circ\text{C}$  metodom rentgenske difrakcije (XRD), kao i termodinamička, termijska i kinetička analiza procesa oksidacije  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  na povišenim temperaturama. Da bi se razumelo ponašanje  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  tokom oksidacije i raspodela produkata oksidacije, konstruisani su dijagrami stabilnosti faza u sistemu Bi-S-O na različitim temperaturama i proračunate su vrednosti promene Gibbsove slobodne energije na  $400^\circ\text{C}$  i  $1000^\circ\text{C}$ . Kinetička analiza procesa oksidacije  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , urađena po metodi Kissingera u neizotermnim uslovima, pokazala je da je oksidacija bizmutinita hemijski kontrolisani proces.*

**Ključne reči:** Bizmut (III) sulfid, termijska analiza, oksidacija, neizotemska kinetika

### 1. UVOD

Bizmut spada u manje štetne metale iz kategorije toksičnih teških metala u periodnom sistemu, sa niskom tačkom topljenja, te stoga on i njegova jedinjenja imaju široku primenu u izradi niskotopivih legura, hemiji, elektronici, medicini, kozmetici i drugim oblastima

[1-2]. Samorodni bizmut u prirodi nije široko zastupljen, pa se minerali bizmuta najčešće javljaju zajedno sa mineralima olova, bakra, kalaja, volframa i molibdena [3].

Najvažniji minerali bizmuta su bizmutinit ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) i bizmutit ( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ) [1]. Poslednjih godina, sve više pažnje se posvećuje istraživanju  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  zbog novih primena ovog sulfida naročito u nanotehnologiji, pri izradi baterija, solarnih ćelija, fotokatalizatora, kompozita, poluprovodnika, senzora [4-9].

Međutim, vrlo malo istraživanja je sprovedeno u cilju definisanja mehanizma procesa oksidacije i ponašanja ovog sulfida na povišenim temperaturama i

Adresa autora: Nada Štrbac, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Vojske Jugoslavije 12

e-mail: nstrbac@tfbor.bg.ac.rs

Rad primljen: 08.10.2020.

Rad prihvaćen: 15.10.2020.

u različitim atmosferama. Ovo je od velike važnosti jer se bizmut, pored arsena, antimona i olova, javlja kao jedna od najnepoželjnih nečistoća u mineralima bakra, gde se javlja u obliku  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [10-12]. Koncentrati bakra mogu sadržati značajnu količinu onečišćujućih komponenti, u zavisnosti od prirode rudnih ležišta, a posebno od mineraloškog sastava ruda bakra. Nepoželjni elementi se vezuju za sulfidne minerale koji su nosioci vrednih elemenata, što za posledicu ima koncentrisanje nepoželjnih elemenata u finalnom koncentratu. To je čest problem u pirometalurgiji bakra, jer se ove nečistoće, prisutne u koncentratu, ne mogu lako odvojiti. U tabeli 1 data je raspodela nečistoća u procesu Outotec fleš topljenja. Ono što se može zapaziti jeste da bizmut, prisutan u koncentratu, tokom procesa topljenja, najvećim delom odlazi u bakrenac, te, ako se ne ukloni u toku procesa prerade, može stići i do poslednje tehnološke faze proizvodnje, tj. elektrolitičke rafinacije, gde je naročito opasan jer se rastvara u elektrolitu [13]. Olovo i bizmut se mogu svrstati u istu grupu nečistoća zbog svog sličnog ponašanja, jer se oni lako rastvaraju u istopljenom bakru, ali se prilikom očvršćavanja bakra potpuno izdvajaju u slobodnom stanju u obliku filma oko kristala i na taj način slabe međukristalnu vezu [14].

Tabela 1. Raspodela elemenata u čvrstim produktima i gasu pri Outotec flash topljenju [15]

Element	Bakrenac	Šljaka	Gas
	mas %		
Cu	97	2	1
Ag	90-95	2-5	3-8
Au	95	2	3
As	15-40	5-25	35-80
Bi	30-75	5-30	15-65
Cd	20-40	5-35	25-60
Co	45-55	45-55	0-5
Ni	70-80	20-25	0-5
Pb	45-80	15-20	5-40
Sb	60-70	5-35	5-25
Se	85	5-15	0-5
Te	60-80	10-30	0-10
Zn	30-50	50-60	5-15

Uklanjanje ovih nečistoća je od izuzetne važnosti u metalurgiji bakra, a u tom cilju i poznavanje njihovog ponašanja na visokim temperaturama, kao i određivanje reakcionog mehanizma procesa oksidacije njihovih sulfida. U cilju doprinosa boljem poznavanju ponašanja prirodnog minerala bizmutinita ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) tokom zagrevanja na povišenim temperaturama, u ovom radu

je izvršeno termodinamičko, termijsko i kinetičko ispitivanje  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  tokom procesa oksidacije u atmosferi vazduha.

## 2. EKSPERIMENTALNI RAD

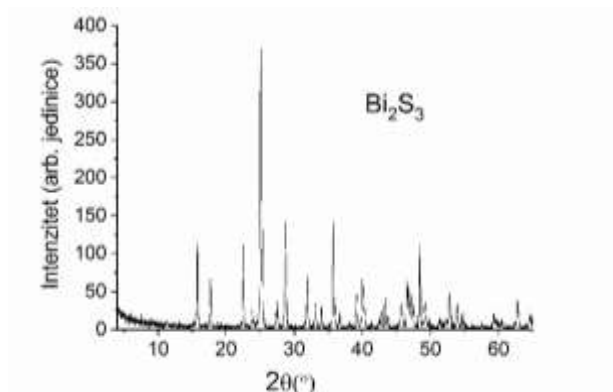
Za eksperimentalna istraživanja korišćen je sintetisani sulfid bizmuta, bizmutinit ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) čistoće 99,5 %, u usitnjenom – sprasenom stanju, sa prosečnom veličinom čestica 5  $\mu\text{m}$ . Rentgeno-strukturna analiza urađena je za polikristalni uzorak - prah  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  na sobnoj temperaturi i uzorak žaren 1h na 500°C. Karakterizacija uzoraka vršena je na rendgenskom difraktometru „PHILIPS“, model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Intenziteti difraktovanog  $\text{CuK}\alpha$  rendgenskog zračenja ( $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ ) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima  $0,02^\circ 2\theta$  i vremenu od 0,5 s, a u opsegu od  $4^\circ$  do  $65^\circ 2\theta$ . Rendgenska cev bila je opterećena naponom od 40 kV i struji 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili  $1^\circ$  i 0,1 mm. Određivanje karakterističnih temperatura faznih transformacija i faznog sastava međuprodukata nastalih tokom oksidacije ispitivanih uzoraka, kao i promene mase uzoraka pri zagrevanju, vršena su primenom kuplovane diferencijalno-termijske i termogravimetrijske analize (DTA/TG). Eksperimentalna ispitivanja uzoraka koncentrata vršena su na uređaju marke „NETZSCH“ model STA 409 EP, koji se sastoji iz peći za zagrevanje uzorka, TG/DTA termovage, komandnog dela i personalnog računara sa softverom za obradu eksperimentalnih rezultata. Kinetička analiza vršena je u neizotermnim uslovima, pri brzinama zagrevanja 5, 10 i 15  $^\circ\text{C min}^{-1}$  po metodi Kissingera. Za eksperimente su korišćeni uzorci mase 100 mg.

U cilju boljeg razumevanja ponašanja  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  tokom oksidacije i raspodele produkata oksidacije na povišenim temperaturama, konstruisani su dijagrami stabilnosti faza za sistem Bi-S-O na na 400  $^\circ\text{C}$  i 1000  $^\circ\text{C}$  i izračunate su vrednosti promene Gibbsove slobodne energije za navedene temperature. Na osnovu ovih rezultata su, zajedno sa dobijenim rezultatima termijske analize, dalje predložene termodinamički moguće reakcije oksidacije ispitivanog sulfida bizmuta.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

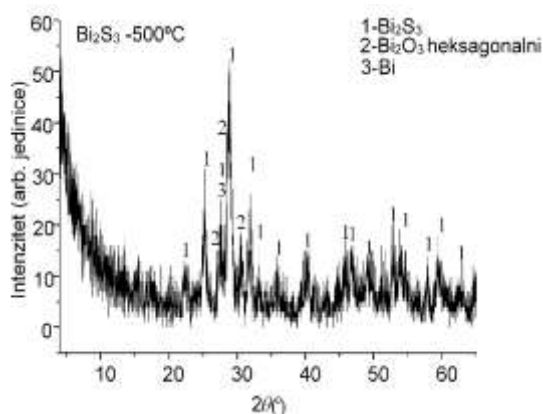
Rentgeno-strukturna analiza (XRD) urađena je polazni uzorak (slika 1) potvrdila je da se uzorak sastoji samo od  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

U strukturi uzorka zagrevanog 1h na 500°C utvrđeno je prisustvo sledećih faza:  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -heksagonalni i elementarni bizmut. Najzastupljenija faza u analiziranom uzorku je  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , dok je  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -heksagonalni prisutan u manjoj količini.



Slika 1 - Rentgeno-strukturalna analiza polaznog uzorka bizmutinita ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) na sobnoj temperaturi

Elementarni bizmut se javlja u tragu, odnosno ovo je početak njegove kristalizacije, sa vrlo niskim stepenom kristaliniteta.



Slika 2 - Rentgeno-strukturalna analiza uzorka bizmutinita ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) zagrevanog 1h na  $500^\circ\text{C}$

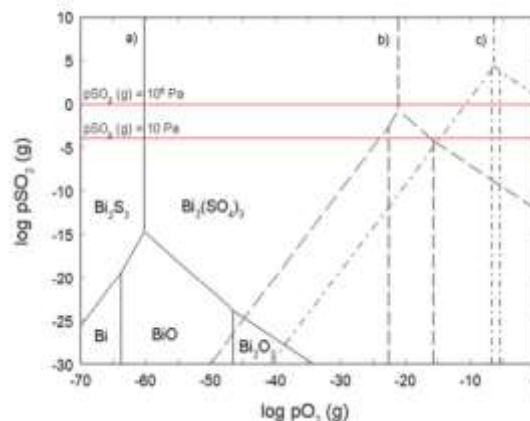
Određivanje stabilnosti faza podrazumevalo je konstrukciju dijagrama stabilnosti faza (PSD dijagram) u Bi-S-O sistemu, kao funkcije:

$$\log p_{\text{SO}_2(g)} = f(\log p_{\text{O}_2(g)}) \quad (1)$$

$$p_{\text{SO}_2(g)} = f(T) \quad (2)$$

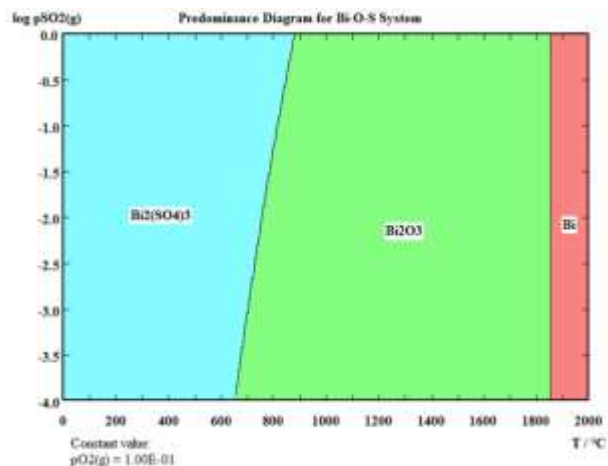
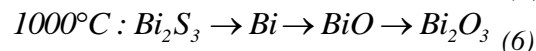
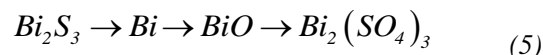
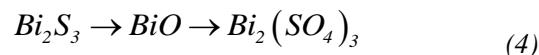
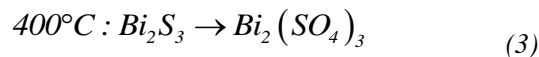
Proračuni na osnovu kojih su konstruisani dijagrami stabilnosti faza u sistemu Bi-S-O urađeni su korišćenjem softverskog paketa HSC Chemistry 9 [16]. Na dijagramu stabilnosti faza u ispitivanom Bi-S-O sistemu (slika 3), ucrtane su izobare za oblast parcijalnih pritisaka  $\text{SO}_2$  koje odgovaraju industrijskim vrednostima parcijalnih pritisaka  $\text{SO}_2$ . Za reakcije između stabilnih faza koje se nalaze unutar označene oblasti predložen je teorijski reakcioni mehanizam procesa prženja.

Za proračun dijagrama stabilnosti faza u Bi-S-O sistemu definisane su sledeće stabilne kondenzovane faze koje se mogu stvoriti tokom procesa oksidacije:  $\text{BiO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{Bi}$ .



Slika 3 - Dijagrami stabilnosti faza za sistem Bi-S-O na a)  $25^\circ\text{C}$ , b)  $400^\circ\text{C}$  i c)  $1000^\circ\text{C}$

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, predložene su moguće teorijske reakcione putanje procesa oksidacije  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ :



Slika 4 - Ravnotežni dijagram stabilnosti faza u Bi-S-O sistemu kao zavisnost  $\log p_{\text{SO}_2(g)} = f(T)$ , pri konstantnom pritisku kiseonika od 0,1 bar

Sa slika 3 i 4 zapaža se da je na nižim temperaturama stabilna faza  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ . Sa porastom temperature iznad  $650^\circ\text{C}$  i pri nižim vrednostima  $p_{\text{SO}_2}$ , može se očekivati stvaranje oksida  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Za dalju oksidaciju do metalnog bizmuta, potrebno je zagrevanje do iznad  $1850^\circ\text{C}$ . Prikazana termodinamička analiza ukazuje da oksidacijom  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  na povišenim temperaturama u atmosferi vazduha, prvo dolazi do razlaganja  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  i paralelnih i sukcesivnih reakcija obrazovanja  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Bi}$  ili  $\text{BiO}$ . Direktna transformacija  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  u  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nije moguća jer na konstruisanim dijagramima

stabilnosti faza ne postoji zajednička linija za polja  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  i  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Takođe, sa porastom temperature širi se polje stabilnosti  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i metalnog Bi kao i sužavanja polja stabilnosti BiO.

Na osnovu dijagrama stabilnosti faza, reakcionog mehanizma i dostupne literature [10, 12], predložene su teorijski moguće reakcije u Bi-S-O sistemu na temperaturama 400 i 1000°C. Za svaku od njih proračunata je standardna promena Gibbsove energije. Predloženi mehanizmi i proračunate vrednosti su dati u tabeli 2 a zavisnost  $\Delta G^\circ = f(T)$  za termodinamički moguće reakcije prikazana je na slici 5.

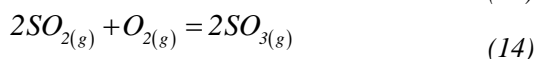
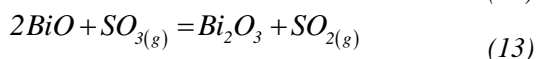
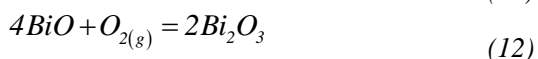
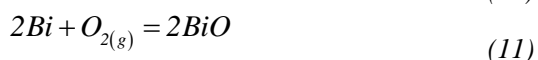
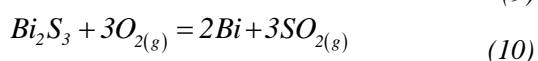
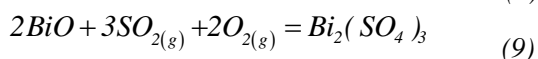
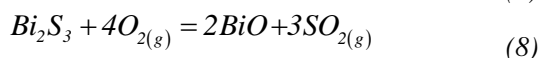
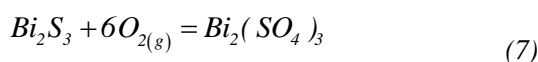
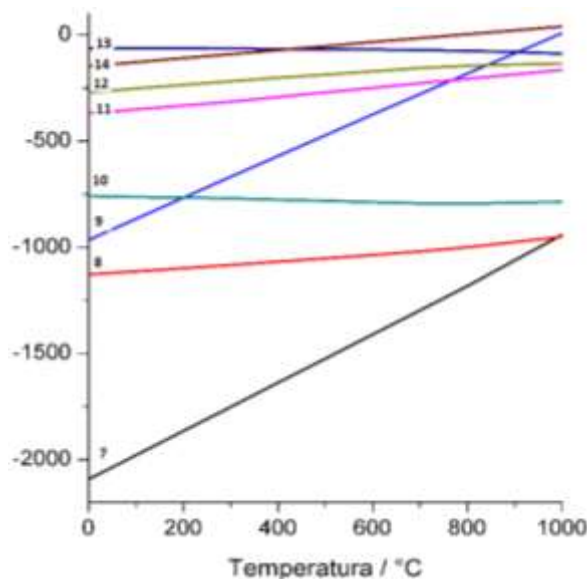


Tabela 2. Vrednosti vrednosti  $\Delta G_T^\circ$  za reakcije pri oksidaciji u sistemu Bi-S-O na 400°C i 1000°C

Reakcija	$\Delta G_{400^\circ\text{C}}^\circ$ [Jmol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_{1000^\circ\text{C}}^\circ$ [Jmol <sup>-1</sup> ]
(7)	-1637,798	-941,336
(8)	-1067,788	-950,359
(9)	-570,011	9,023
(10)	-775,554	-785,908
(11)	-292,233	-164,451
(12)	-201,796	-134,432
(13)	-65,411	-87,323
(14)	-70,973	40,214

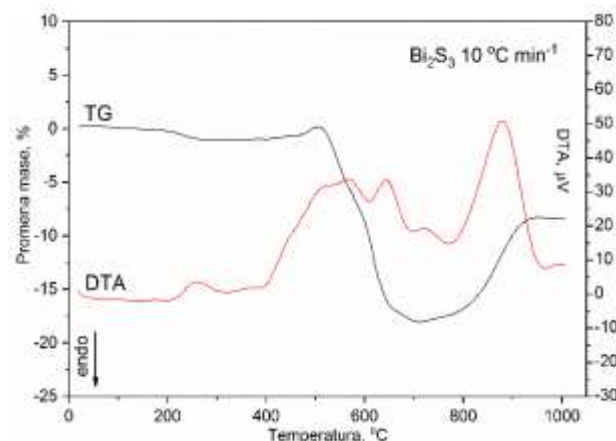
Prikazana termodinamička analiza ukazuje da oksidacijom  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  na povišenim temperaturama u atmosferi vazduha dolazi do razlaganja  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  i uz odvijanje paralelnih i sukcesivnih reakcija, do stvaranja  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , Bi ili BiO. Za ispitivani uzorak urađena je DTA/TG analiza pri brzini zagrevanja od 10°C min<sup>-1</sup>, u temperaturnom intervalu 25 - 1000°C.

Na osnovu DTA/TG analize, određen je reakcioni mehanizam procesa oksidacije u atmosferi vazduha. Pri definisanju mehanizma, na osnovu proračuna  $\Delta G_T^\circ = f(T)$ , u obzir su uzete samo termodinamički moguće reakcije za ispitivani temperaturni interval.



Slika 5 - Promena Gibbsove energije za predložene termodinamički moguće reakcije u sistemu Bi-S-O u temperaturnom intervalu 0-1000°C

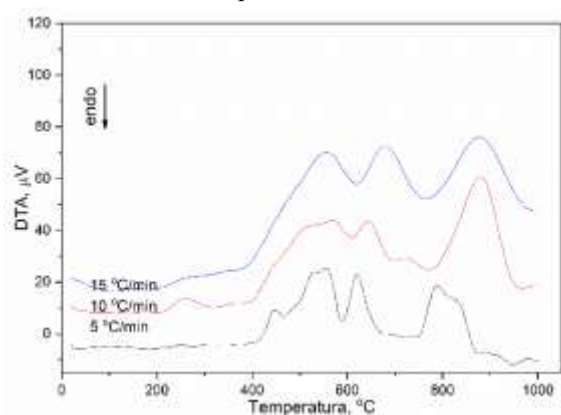
U temperaturnom intervalu 25 - 600°C, opaža se blagi porast mase na TG krivoj i egzotermni pik na DTA krivoj, kao posledica obrazovanja sulfata, odnosno paralelnog odvijanja reakcije oksidacije sulfida bizmuta do Bi i BiO, tako da sveukupni porast mase nije značajan. Daljim zagrevanjem dolazi do pojave egzotermnog pika na DTA krivoj i pada mase na TG krivoj, što se može objasniti razlaganjem formiranog sulfata do oksida, u intervalu 600 - 800°C. Sa daljim porastom temperature formirani BiO oksiduje do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  što je praćeno porastom mase u intervalu od 800 - 900°C, i egzotermnim pikom na DTA krivoj (slika 6).



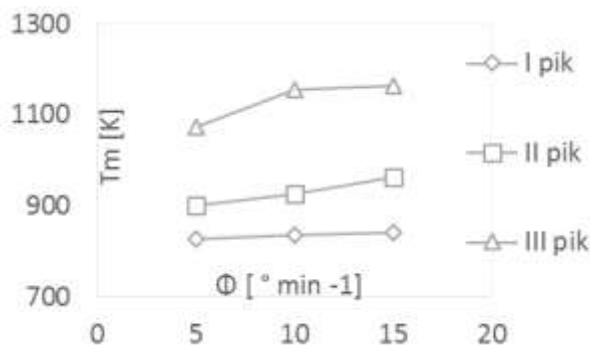
Slika 6 - Rezultati DTA/TG analize procesa oksidacije, pri brzini zagrevanja od 10 °C min<sup>-1</sup>

Uzimajući u obzir kompleksnost procesa oksidacije u ispitivanom sistemu Bi-S-O, koji rezultira i odgovarajućim oblikom termoanalitičkih krivih, moguće je primenom metode neizotemske kinetike, H. E. Kissingera, koja se zasniva na eksperimentu sa različitim

brzinama zagrevanja, izvršiti proračun energije aktivacije procesa oksidacije ispitivanog uzorka  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Zarad kinetičkih ispitivanja, uzorci  $\text{Bi}$  (III) sulfida su zagrevani u atmosferi vazduha u temperaturnom intervalu 25 - 1000°C, pri brzinama zagrevanja od 5, 10 i 15°C min<sup>-1</sup>. Na osnovu određenog reakcionog mehanizma, definisana su tri karakteristična stupnja procesa oksidacije  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  u atmosferi vazduha, sa svojim odgovarajućim ekstremnim vrednostima ( $T_m$ ), za koje je određena energija aktivacije procesa. Snimljene DTA krive ispitivanih uzoraka su prikazane na slici 7. Određena je i zavisnost  $T_m$  od brzine zagrevanja (slika 8) iz koje se može uočiti da sa povećanjem brzine zagrevanja dolazi do pomeranja pikova karakterističnih za određene stadijume procesa oksidacije ka višim vrednostima temperatura.



Slika 7 - Rezultati DTA analize procesa oksidacije  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  u neizotermnim uslovima



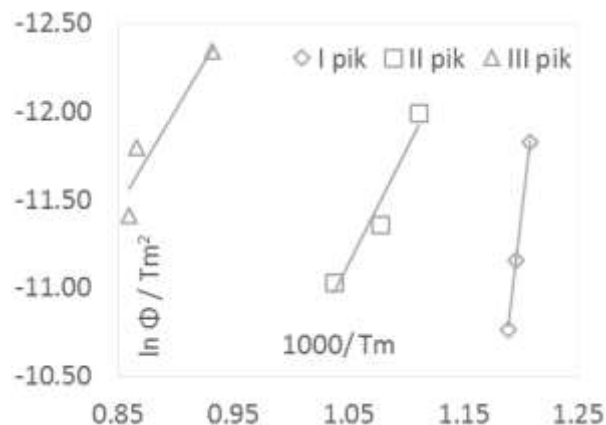
Slika 8 - Zavisnost  $T_m$  od brzine zagrevanja, za reakcije koje se dešavaju pri oksidaciji  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

U okviru kinetička analize, urađene po metodi neizotemske kinetike H.E. Kissingera, na osnovu proračuna, konstruisan je Arrheniusov dijagram (slika 9), kao zavisnost:

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right) = f\left(\frac{1000}{T_m}\right) \quad (15)$$

Iz nagiba pravih na Arrheniusovom dijagramu, određene su energije aktivacije od 453 kJ mol<sup>-1</sup>, 108 kJ mol<sup>-1</sup> i 91 kJ mol<sup>-1</sup>. Sve dobijene vrednosti energije

aktivacije, iako opadaju sa temperaturom, leže u kinetičkoj oblasti.



Slika 9 - Arrheniusov dijagram zavisnosti date jednačinom (15)

Ovo ukazuje da je u ispitivanom temperaturnom intervalu reakcija oksidacije  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  hemijski kontrolisana i da na brzinu odvijanja reakcija u sistemu najveći uticaj ima temperatura oksidacije. Dobijene vrednosti su u dobroj saglasnosti sa postojećim literaturnim podacima [10].

#### 4. ZAKLJUČAK

Koncentrati bakra, osim glavnih elemenata – bakra, sumpora i železa, sadrže i značajnu količinu primesa, među kojima su i teški metali: arsen, antimon, bizmut, olovo i cink. Uklanjanje ovih primesa je jedan od osnovnih zadataka u procesima pirometalurške ekstrakcije bakra, ne bi li se dobio metal visoke čistoće na kraju proizvodnog procesa. Sve oštrija zakonska regulativa implicira da će u budućnosti mogućnost efikasnog uklanjanja onečišćujućih primesa postati jedan od osnovnih postulata bilo koje proizvodnje iz primarnih sirovina, jer će rude bakra, koje će se eksploatirati biti sve siromašnije, dok će sadržaj nečistoća imati tendenciju rasta.

U cilju boljeg poznavanja ponašanja bizmut (III) sulfida, kao jednog od najštetnijih pratilaca sulfidnih koncentrata bakra, tokom procesa prženja, u ovom radu je izvršena karakterizacija polaznog uzorka  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  i produkata oksidacije na 500°C, termodinamička, termijska i kinetička analiza tokom oksidacije na povišenim temperaturama u atmosferi vazduha. Na osnovu dobijenih rezultata, predložen je reakcioni mehanizam oksidacije  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Predložene su i teorijski moguće reakcije i proračunate su vrednosti promene Gibsove slobodne energije.

Kinetička analiza procesa oksidacije  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , urađena je po metodi Kissingera u neizotermnim uslovima u temperaturnom intervalu 25 - 1000°C. Dobijene su vrednosti energije aktivacije od 453 kJ

$\text{mol}^{-1}$ ,  $108 \text{ kJ mol}^{-1}$  i  $91 \text{ kJ mol}^{-1}$ , redom, koje ukazuju da je u ispitivanom temperaturnom intervalu reakcija oksidacije  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  hemijski kontrolisana, odnosno da je temperatura parametar koji ima najveći uticaj na ispitivani proces. Dobijene vrednosti energija aktivacije u dobroj su saglasnosti sa dostupnom literaturom.

## 5. ZAHVALNICA

Autori zahvaljuju MPNTR R. Srbije na finansijskoj podršci istraživanjima u okviru Ugovora br. 451-03-68/2020-14/ 200131 i 451-03-68/2020-14/200023, kao i dr Vasu Manojloviću na pomoći pri proračunima u HSC Chemistry softveru.

## LITERATURA

- [1] Henghui W, Shenghai Y, Cong C, Xiaoyuan Z, Xinjie D, Jing H, Xingmin H, Yongming C. Direct oxidative pressure leaching of bismuth sulfide concentrate in methanesulfonic acid medium, *Hydrometallurgy*, Vol. 194, 2020.
- [2] Mohan, R. Green bismuth. *Nature Chem*, Vol. 2, No. 4, pp. 336-336, 2010.
- [3] Schuyler Anderson C. Mineral Commodity Summaries: Bismuth [Internet]. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook 2017 Bismuth; 2017 [citirano 12.10.2020]. Dostupno na: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/bismuth-statistics-and-information>
- [4] Yuan-Yuan G, Chun-Lan T, Shi-Fang D, San Martin J, Yixiong L, Xiaolin Z, Qian-Qian Zh, Xiong-Wu K, Sui-Sui H, Yi-Xin Z, Xin L, Li N, Dong-Dong Q, Yong Y, Dong-Xue H, V-rich  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanowire with efficient charge separation and transport for high-performance and robust photoelectrochemical application under visible light, *Catalysis Today*, Vol. 350, pp. 47-55, 2020.
- [5] Rui-tang G, Xing-yu L, Hao Q, Zhong-yi W, Xu S, Wei-guo P, Zai-guo F, Jun-ying Ta, Peng-yao J, Yufang M, Jing-wen G, Photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  into CO over nanostructure  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  quantum dots/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with Z-scheme mechanism, *Applied Surface Science*, Vol. 500, 2020.
- [6] Guangsheng J, Xudong Z, Cong L, He M, Hui Y, Feng W, First-principles investigation on the vacancy dependence on the optical and electronic properties of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  semiconductor ceramics, *Vacuum*, Vol. 181, 2020.
- [7] Huangzhong Y, Zuping W, Yifan D, Chengwen H, Shengwei S, Yuxia Z, ZnO nanorod arrays modified with  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoparticles as cathode for efficient polymer solar cells, *Organic Electronics*, Vol. 75, 2019.
- [8] Xiangju C, Yang H, Xiaoli G, Caixia L, Xianguang M, Peng W, Zhiwei Z, Longwei Y, Se-doped  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoneedles grown on the three-dimensional carbon foam as a self-supported anode for high-performance sodium ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 825, 2020.
- [9] Xiaohui Z, Dongyang W, Shuang'an L, Zixiang L, Jie M, Yungen R, Yucang Z, Ling L,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoparticles densely grown on electrospun-carbon-nanofibers as low-cost counter electrode for liquid-state solar cells, *Materials Research Bulletin*, Vol. 125, 2020.
- [10] Padilla, R., Villa, R., Ruiz, M.C. et al. Kinetics of the Oxidation of Bismuthinite in Oxygen–Nitrogen Atmospheres. *Metall Mater Trans B*, Vol. 42, No. 5, 2011.
- [11] [Steinhauser J, Vartiainen A, Wuth W. Volatilization and Distribution of Impurities in Modern Pyrometallurgical Copper Processing from Complex Concentrates. *JOM*, Vol. 36, No. 1, pp. 54–61, 1984.
- [12] Padilla R, Villa R, Ruiz M. C, Decomposition and oxidation of bismuthinite in nitrogen-oxygen atmospheres, in *2nd International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*, Hoboken, NJ, USA, pp. 221-228, February 2011.
- [13] Schlesinger M. E, King M. J, Sole K. C, Davenport W. G, *Extractive metallurgy of copper (5th edition)*, Elsevier, 2011.
- [14] Vračar R. *Teorija i praksa dobijanja obojenih metala*, Savez inženjera metalurgije Srbije, Beograd, 2010.
- [15] Davenport W. G, Jones D. M, King M. J, Partelpeog, E. H, *Flash smelting, analysis, control and optimization*. Warrendale, 2001.
- [16] Roine A, HSC Chemistry® v 9.0.; Outotec, Research Oy Center, Outotec , Pori, Finland, 2016.

## SUMMARY

### INVESTIGATION OF $\text{Bi}_2\text{S}_3$ OXIDATION PROCESS AT ELEVATED TEMPERATURES IN THE AIR ATMOSPHERE

*Bismuth (III) sulfide has been widely researched in recent years due to its application, but little emphasis has been placed on research regarding its behavior at elevated temperatures. This is of great importance, considering that bismuth, in the form of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , is found in copper sulfide concentrates and is considered one of the most harmful components, along with lead, arsenic and antimony. The removal of these substances is one of the basic tasks in the processes of pyrometallurgical extraction of copper, in order to obtain a high purity metal. In order to better understand the behavior of bismuth (III) sulfide during oxidation at elevated temperatures, this paper characterized the synthesized sample of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  at room temperature and the oxidation products at 500 °C by X-Ray diffraction (XRD), as well as thermodynamic, thermal and kinetic analysis of the oxidation process of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  at elevated temperatures. In order to understand the behavior of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  during oxidation and the distribution of oxidation products, phase stability diagrams in the Bi-S-O system were constructed at different temperatures and the values of the Gibbs free energy change at 400 °C and 1000 °C were calculated. Kinetic analysis of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  oxidation process was performed by Kissingers method in non-isothermal conditions.*

**Key words:** *Bismuth (III) sulfide, thermal analysis, oxidation, non-isothermal kinetics*