

Тема лекції:

МІДЬ, ЇЇ ВЛАСТИВОСТІ ТА МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ

План лекції:

1. Історичні аспекти одержання та використання міді.
2. Фізико-хімічні властивості міді.
3. Сировинні ресурси виробництва міді.
4. Пірометалургійний метод одержання міді.

1. Історичні аспекти одержання та використання міді

Українське слово “мідь” походить від хетського *miti-, mita-* (“червоний”), буквально - “червоний метал”. Латинська назва міді *Cuprum* (купрум) бере своє походження від назви острова Кіпр, де у давнину існував широкий промисел мідних предметів.

У період раннього землеробства в Передній Азії (8000—5000 рр. до н. е.) людина вперше стала виготовляти і застосовувати вироби з міді. Причиною цього були значні переваги міді над каменем. Її можна було плющити і плавити. З появою міді з'явилися зовсім нові інструменти, які неможливо виготовити з каменя, — такі як пилка або ножиці. При цьому для деяких виробів м'який метал не підходив — наконечники стріл, наприклад продовжували виробляти з кременя. Тому мідні знаряддя використовувалися поруч із кам'яними, і останні навіть переважали. Цей період в історії називають зазвичай “мідною”, або “мідно-кам'яною добою”. Мідна доба в Україні датується IV - V тисячоліттями до нашої ери. Вона прийшла на терени України з Румунії у вигляді культури Кукутень – Трипілля й охопила правобережний лісостеп. Ранні вироби з міді – ножі, шпильки, шила, долота і прикраси, що

знайдені в Україні, виготовлялися з самородного металу. Зокрема, в Україні виявлені старі Картамиські мідні копальні на Луганщині, які датуються XVI ст. до н. е. Початок мідної доби поклало освоєння людьми техніки гарячого кування і литва, якому багато сприяло поширення гончарного виробництва. Печі й керамічні форми для відливання дали можливість освоїти методи переробки самородної міді. Сталося це на Близькому Сході приблизно у IV тисячолітті до н. е., в Європі і Китаї в II—III тисячолітті до н. е., а в Перу на початку I тисячоліття до н. е.



Рис. 1. Зображення мідних ножів (а-г), виготовлених із самородного металу (V тис. до н. е.) та елементний склад міді (д). Знайдені в с. Кирдани Київської обл. (а), довжина ножа 49 мм; с. Кагамлик Полтавської обл. (б); м. Велика Богачка Полтавської обл. (в); с. Городниця Івано-Франківської обл. (г)

Наступний етап розвитку технологій настав вже наприкінці III тисячоліття до н. е., коли була відкрита можливість отримання металів з руди. У зв'язку з відносною простотою отримання з руди і порівняно невисокою температурою плавлення мідь - один з перших металів, широко освоєних людиною. Одночасно, швидше за все випадково, було встановлено, що, якщо в тигель, де плавиться мідь, додати трохи олова, якість отриманого матеріалу суттєво покращиться. На початку II тисячоліття до нашої ери мідь стала замінюватися



Рис. 2. Самородок міді масою 46 грам, знайдений в с. Рафалівка Рівненської області

бронзою. Приблизно у цю ж пору з'явилися й перші залізні вироби, але тверде залізо (не придатне до лиття, оскільки вимагало надмірно високих температур), як матеріал для зброї і сільськогосподарських знарядь, не могло конкурувати з бронзою, - бронзова доба тривала ще 1000 років, аж до освоєння технологій навуглецьовування, гартування і зварювання сплавів заліза. І пізніше бронза зберігала свою роль, тому що перевершувала залізо в технологічності, - якщо форму залізному виробу можна було надавати лише куванням (старовинні цвяхи мали квадратний перетин), то бронзові знаряддя можна було виливати. З XV століття бронза знову стала стратегічним матеріалом, оскільки виявилось, що вона незамінна для виготовлення гармат.

2. Фізико-хімічні властивості міді

У чистому вигляді мідь має ясно-рожевий колір. Температура плавлення 1083 °С, кипіння 2300 °С, густина 8,93 г/см³. Вона має велику в'язкість, добре кується й прокачується на холоді й у нагрітому стані. Мідь дуже добре проводить тепло й електричний струм, поступаючись в цьому тільки сріблу. За звичайної температури мідь важко окисляється, але за наявності CO₂ і H₂O вона покривається зеленуватим нальотом основного карбонату міді. Мідь розчиняється в HNO₃, H₂SO₄ і HCl. За наявності повітря, вологи й SO₂ мідь покривається щільною зеленувато-сірою плівкою основної сульфатнокислої солі, що охороняє метал від подальшого окиснення. У розплавленому вигляді мідь поглинає O₂, SO₂ та інші газу. Домішки

марганцю Mn, нікелю Ni, цинку Zn та олова Sn дають із міддю тверді розчини, при цьому підвищується твердість сплаву й зменшується його в'язкість. Домішки вісмуту Bi, свинцю Pb, олова Sn зменшують ковкість.

В сполуках мідь може проявляти ступені окиснення +1, +2 і +3, з яких +2 — найбільш характерний і стійкий. Мідь(II) утворює стійкий оксид CuO і гідроксид Cu(OH)₂. Цей гідроксид амфотерний, добре розчиняється у кислотах і в концентрованих лугах. Солі міді (II) знайшли широке застосування в народному господарстві. Особливо важливим є мідний купорос - кристалогідрат сульфату міді(II) CuSO₄.

Мідь - основний матеріал для виготовлення дротів, кабелів, шин, контактів та інших струмопровідних частин електроустановок. Близько 50 % всієї виробленої міді використовується електротехнічною промисловістю. Домішки знижують електропровідність міді. Висока теплопровідність міді обумовила широке застосування її для виготовлення різного роду теплообмінників, холодильників, радіаторів, двигунів внутрішнього згорання й інших подібних пристроїв. Різноманітне застосування одержали сплави міді, що мають різну назву залежно від їх хімічного складу. Сплави міді з цинком називаються латунню, а міді з оловом — бронзою.

3. Сировинні ресурси виробництва міді

Сировиною для виробництва міді є мідні руди. Мідь зустрічається в природі у вигляді сульфідних, окислених, змішаних і самородних руд.

Відомо 170—200 мінералів міді, але промислове значення мають близько 20. До них належать: самородна мідь Cu (92 %), халькопірит (мідний колчедан) CuFeS₂ (34,6 %), борніт Cu₅FeS₄(63,3 %), кубаніт CuFe₂S₃ (22–24 %), халькозин Cu₂S (79,9 %), ковелін (мідний блиск) CuS (66,5 %), тенантит 3Cu₂S·As₂S₃ (57,5 %), тетраедрит 3Cu₂S·Sb₂S₃ (52,3 %), енаргіт Cu₃AsS₄, куприт Cu₂O

(88,8 %), [тенорит](#) CuO (79,9 %), [малахіт](#) $\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (57,4 %), [азурит](#) $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (55,3 %), [халькантит](#) $\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (31,8 %), [бронцантит](#) $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (56,2 %), [атакаміт](#) $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (59,5 %), [хризосола](#) $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (36,6 %), [делафосит](#) CuFeO_2 , [ендрюсит](#) та ін. Найбільше значення мають сульфідні руди (близько 80 % від загальної кількості руд). Вміст міді в рудах звичайно коливається від 1 до 5 %; руди, що містять менше 0,5 % міді, на сучасному рівні техніки нерентабельні для переробки. У мідних рудах часто крім міді (1 - 6 %) містяться інші метали: цинк, свинець, нікель, молібден, а також селен, миш'як, телур, талій, золото й срібло. Бідні сульфідно-мідні руди й поліметалеві, як правило, піддаються збагаченню методом флотації, при цьому одержують мідні концентрати, що містять 10 – 30 % міді. Із поліметалевих руд методом селективної флотації, крім того, одержують свинцеві, цинкові, нікелеві й інші концентрати, що є сировиною у виробництві відповідних металів. Багаті копалини мідних руд є на Уралі та у Казахстані. Крім мідних руд як сировина для виробництва міді застосовуються промислові й побутові відходи міді. Із вторинної сировини одержують до 30 % міді від загального її виробництва.

4. Пірометалургійний метод одержання міді

Мідь отримують із мідних, мідно-молібденових, мідно-нікелевих і поліметалічних руд. Заводи випускають чорнову (99 %), рафіновану вогневим (99,6 % Cu) і електрохімічним (99,95 % Cu) методами мідь. Процес добування міді включає три основні етапи: збагачення мідної руди; виплавляння чорнової міді; рафінування міді.

Враховуючи дуже малий вміст міді в руді (1–2 %), її спочатку збагачують флотаційним способом. Розмелену руду змішують з флотаційними реагентами - піноутворювачами та водою і продувають пульпу повітрям. Пухирці повітря прилипають до зерен рудних мінералів, спливають і утворюють піну, а пуста

порода, яка добре змочується водою, опускається на дно. Після фільтрації піни та просушування отримують концентрат з вмістом 10–35 % міді.

Для вилучення міді з руд і концентратів застосовуються два основних способи: пірометалургійний і гідрометалургійний. Пірометалургійний спосіб придатний для переробки сульфідних, окислених і змішаних руд. Попутно з міддю цей метод дозволяє витягати з руд і концентратів дорогоцінні метали. Пірометалургійним методом одержують близько 90 % всієї міді, виробленої світовою промисловістю. Гідрометалургійний спосіб застосовується тільки для переробки окислених руд, переважно бідних за вмістом міді, і самородних руд. При гідрометалургійному способі переробки дорогоцінні метали з руди звичайно не витягують. Цей метод не одержав у промисловості широкого поширення.

Таким чином, у пірометалургійному способі переробки розрізняють дві головні стадії процесу: плавка руди на мідний штейн і перероблення розплавленого штейну на чорнову мідь продувкою його повітрям. Процес плавлення на штейн проводять у відбивних або шахтних печах. Через наявність у нижній частині шахтної печі водяної сорочки такі печі називають ватержакетами. Відбивні печі, подібні до мартенівських, звичайно застосовують для плавлення концентратів і рудного дріб'язку. Під час плавлення руди у відбивних печах доцільно руду попередньо піддати випалу для окиснення значної частини заліза сульфїду до FeO й Fe_2O_3 , а мідь залишити у вигляді Cu_2S . Наступне плавлення попередньо обпаленої руди (із залишковим вмістом у ній сірки близько 10 %) у відбивній печі дозволяє одержати штейн із підвищеним вмістом міді. Під час випалювання мідної руди або концентратів відбувається ряд процесів:





Одночасно з дисоціацією у випалювальних печах відбувається й окиснення сірки й заліза сульфїду киснем повітря:

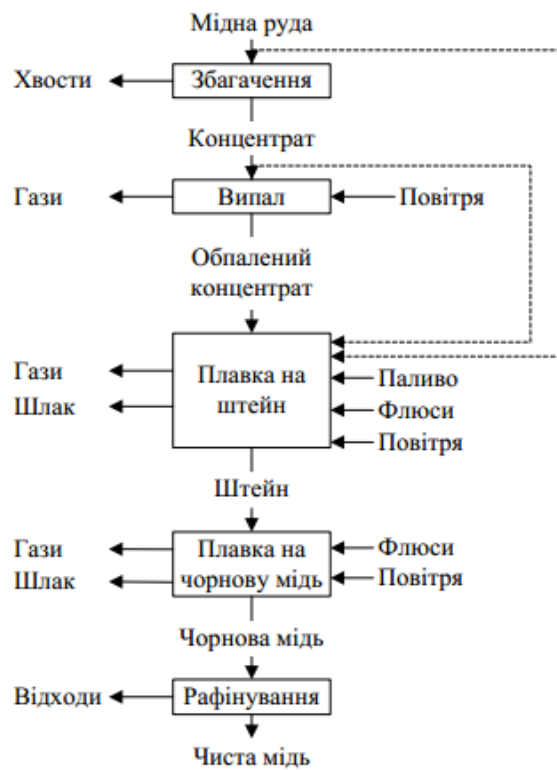
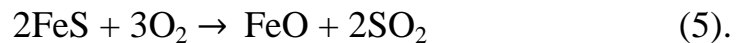
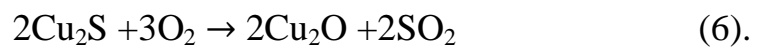


Рис. 4. Схема пірометалургійного методу виробництва міді



Окиснюванню піддається сульфїд міді за рівнянням:



Однак практично окиснюється тільки заліза сульфїд, тому що міді (I) оксид вступає у взаємодію з FeS і знову сульфуюється:



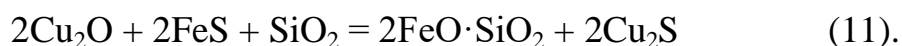
Випалювання руди ведуть у печах киплячого шару або в поличкових механічних печах. Випалювальний газ, що містить SO_2 , використовують для виробництва сульфатної кислоти. Обпалені мідні концентрати плавлять на штейн у відбивних або електричних печах. Для шлакування порожньої породи в плавильну піч подають флюси, до складу яких уводять такі кількості кварцу й вапняку, щоб разом із порожньою породою, яка є в руді, і золою палива вони давали досить плавку суміш і розплавлений шлак малої густини й в'язкості. Відбивна піч опалюється мазутом або кам'яновугільним пилом. Температура в плавильній печі сягає 1550-1600 °С. Процес утворення штейну складний. У складі обпаленого концентрату в плавильну піч надходять Cu_2S , FeS , FeO , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 .

Під час дії високої температури спочатку плавляться найбільш легкоплавкі суміші з FeS і Cu_2S та сплав сульфідів, що утворився (штейн), стікає у ванну, звідки через отвори в поздовжній стінці (шпури) періодично, з мірою його нагромадження, виводиться із плавильної печі. Оксиди порожньої породи за температури 1030-1060 °С утворюють легкоплавкі евтектики $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$. Первинні розплави силікатів стікають у ванну, розчиняючи на своєму шляху інші оксиди. Шлак випускається з печі періодично крізь шлакове вікно. Найчастіше шлак під час випуску із плавильної печі гранулюють і використовують у будівельній справі. Штейн відбивної плавки на 80 – 90 % за масою складається із сульфідів міді й заліза й містить 10 – 20 % кислів інших металів. Витрата умовного палива становить 11 – 25 % від маси шихти. Витяг міді й благородних металів у штейн у разі відбивної плавки досягає 96 – 99,5 %. Двоокис сірки, що виходить із відбивних печей, містить лише 1,5 % SiO_2 . Плавка концентратів в електричних печах є різновидом відбивної плавки. Спосіб має ряд переваг, але поки знаходить обмежене застосування через високу вартість електроенергії. Шахтні печі

призначаються, як правило, для плавки на штейн кускової руди, тобто руди, що йде безпосередньо в плавку. При цьому руда попередньо не обпалюється, тому що випал руйнує шматки руди. Крім того, у шахтній печі сірка, що міститься в руді, є джерелом тепла, й попереднє випалювання її є недоцільним. Під час плавки мідних руд у шахтних печах, так само як і у відбивних печах, до руди додається флюс і кокс. Знизу через фурми в шахтну піч надходить повітря. Найбільш сильне горіння піриту й коксу під час плавки мідних руд у шахтних печах відбувається в області фурм, де температура сягає 1400 - 1500 °С. Гарячі газы, піднімаючись нагору, проходять через товщу шихти. Температура газів на рівні колошника 400 - 550 °С. Шихта, опускаючись у шахті назустріч потоку гарячих газів, поступово нагрівається, при цьому відбувається дисоціація піриту, халькопіриту й інших вищих сульфідів. Пара сірки, яка виділяється, несеться газами, попутно окисляючись до SO₂ і SO₃. Вуглець коксу окиснюється киснем і діоксидом сірки:



Найважливіші реакції плавки:

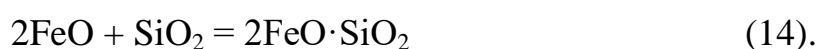


Флюси сприяють утворенню легкоплавкого силікату кальцію:



Розплавлена суміш сульфідів і силікатів стікає долілиць і випускається із плавильної печі для розшаровування у відстійник, який називається переднім горном. Руда, флюси й кокс, що завантажуються в шахтні печі, повинні мати розміри шматків у межах 20 – 150 мм. Витяг міді в штейн у разі

шахтної плавки значно нижчий, ніж у разі відбивної, і становить 78 – 85 %. Переробка штейну на чорнову мідь, незалежно від методів його одержання, однакова і полягає в тому, що розплавлений штейн ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot n\text{FeS}$) заливається в конвертор і продувається повітрям. У першому періоді продувки відбувається окиснення заліза й шлакування його кварцом, який додається в конвертор, при цьому відбувається перебіг наступних екзотермічних реакцій:



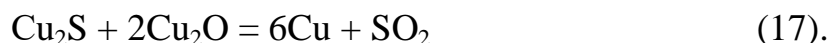
Частково міді сульфід може окислюватися до міді (I) оксиду:



Але в результаті обмінної взаємодії з FeS міді (I) оксид повторно перетворюється в сульфід:



Таким чином, у першому періоді продувки повітрям може відбутися тільки окиснення FeS. Утворення міді (I) оксиду стає можливим лише після окиснення всього заліза. Після зливу шлаків у конверторі залишається розплав, що містить в основному Cu_2S , який називається білим штейном. Вміст міді в ньому близько 80 %. Внаслідок барботування крізь розплав повітря Cu_2S окислюється до міді (I) оксиду, який взаємодіє з Cu_2S із утворенням міді:



Отримана в конверторі мідь містить 98,4 – 99,4 % Cu й називається чорною міддю. Мідеплавильний конвертор являє собою горизонтально встановлений циліндр, по твірній якого розташовані фурми для вдування

повітря. Температура в конверторі повинна бути близько 1250 °С. Рафінування чорної міді є останньою стадією її виробництва. Чорна мідь може містити домішки Fe, Ni, Zn, As, Sb, Bi, Sn, Pb, Se, Te, Au, Ag. У ній містяться також розчинені гази. Мідь, яка застосовується в техніці, повинна містити не менше 99 % Cu, тому чорну мідь піддають рафінуванню (очищенню). Застосовують два способи рафінування міді: вогневий (у відбивній печі) і електролітичний. Під час вогневого рафінування чорну мідь розплавляють у відбивній печі (температура 1300 °С). Кисень, що міститься в гарячих газах, які проходять над розплавленою міддю, частково окислює її до Cu₂O. Остання взаємодіє з домішками (Me), окиснюючи їх за реакцією:



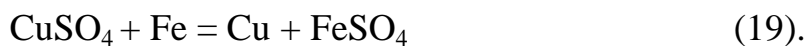
Окиси металів, що утворилися, спливають на поверхню розплавленої міді у вигляді шлаків, які легко видалити, частина домішок виводиться з газами. Для розкислення міді застосовуються також її фосфористі сплави. Вогневе рафінування застосовується, якщо мідь містить малу кількість благородних металів і витяг їх економічно не вигідний; при цьому виходить товарна мідь із невисоким ступенем чистоти (99,5 – 99,7 % Cu).

Електролітичне рафінування - більш вдосконалений спосіб видалення домішок із міді. Для цього з чорної міді відливають аноди масою до 350 кг і їх поміщають в електролізер, в якому як електроліт знаходиться розчин CuSO₄, підкислений сульфатною кислотою (30 – 40 г/л). Катодом служить тонка пластинка з чистої електролітичної міді. Під час проходження постійного електричного струму відбувається поступове розчинення анода й осадження чистої міді на катоді. Рафінована мідь містить 99,9 – 99,95 % Cu. Шлам, що виходить під час електролізу, переробляють для витягу благородних металів, селену та іноді телуру.



Рис. 5. Схема електрохімічного способу рафінування міді

Гідрометалургійні способи переробки мідних руд полягають у вилуговуванні з переходом міді в розчин. Вилуговування може відбуватися сульфатною кислотою з утворенням міді сульфату, або аміаком, або розчином карбонату амонію. В останньому випадку в розчині утворюються комплексні амонійні солі. Із розчинів мідь виділяється електролізом або витисненням залізом (процес цементації), наприклад:



Гідрометалургійні способи застосовуються в основному для переробки бідних окислених руд, і їхнє значення в сучасній металургії міді є незначним.

Сучасне широке застосування міді пов'язане з її високою електропровідністю, хімічною стійкістю, пластичністю і здатністю утворювати сплави з багатьма металами: оловом (бронза), цинком (латунь), нікелем (мельхіор) і ін. Мідь використовується в різних галузях промисловості: електротехнічній (50%), машинобудуванні (25%), будівельній, харчовій і хімічній (25%). Більше половини міді, що добувається, використовується в електротехніці для виготовлення різних проводів, кабелів, струмопровідних частин електротехнічної апаратури. Для цього переважно використовується чистий метал (99,98...99,999% Cu), що пройшов електролітичне рафінування. Завдяки високій теплопровідності мідь - незамінний матеріал теплообмінників і

холодильної апаратури. Крім цього, з міді виготовляють деталі хімічної апаратури та інструмент для роботи з вибухонебезпечними або легкозаймистими речовинами.

В Україні є великі запаси самородної міді – близько 20 мільйонів тонн, розташовані вони в межах Волино-Подільської плити. Родовище самородної міді зосереджене в Костопільському, Володимирецькому, Рівненському районах Рівненської області. Воно простягається смугою з півночі на північний захід довжиною 120 км, шириною 14 – 22 км. Волинська самородна мідь залягає в шести горизонтах на глибині від 150 до 700 м. Видобувати мідь планують шахтним способом. Розвідане родовище самородної міді отримало назву Волинський міднорудний район. За попередніми оцінками містить не менше 25 млн. тонн чистої міді. Щорічна потреба економіки України в міді становить приблизно 200 тисяч тонн. Освоївши Волинський міднорудний район, Україна могла б не тільки повністю забезпечувати свої потреби в цьому металі, але і стати найбільшим в Європі експортером міді.

Висновки

Мідь отримують з мідних і поліметалічних руд. Заводи виробляють чорнову (99 %), рафіновану вогневим (99,6 % Cu) і електролітичним (99,99 % Cu) методами мідь. Процес добування міді включає три основні етапи: збагачення мідної руди; виплавку чорнової міді і рафінування міді.

Література

1. [Мала гірнича енциклопедія](#) : у 3 т. / за ред. [В. С. Білецького](#). — Д. : [Східний видавничий дім](#), 2004—2013.
2. Горбовий П. М., Загричук Г. Я., Фальфушинська Г. І. Основи хімії елементів. — Тернопіль: В-во Карп'юка, 2001. — 276 с.
3. Григор'єва В. В. та ін. Загальна хімія. — К.: Вища школа, 1991.— 431 с.
4. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія. — К.: Перун, 1998.— 480 с.

