



**ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ) Г. ЧЕЛЯБИНСК**

ТРАНСФОРМАЦИЯ ИОННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ В КОМПЛЕКСНЫХ ОКСИДАХ

Рощин А.В., Рощин В.Е., Салихов С.П.

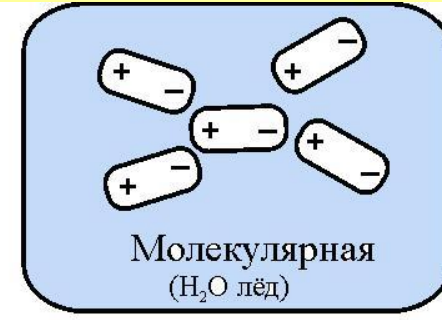
Масштабы агрегации вещества в результате фундаментальных взаимодействий



Виды химической связи между атомами и молекулами

Электромагнитное (кулоновское) взаимодействие

$$F = kq_1q_2/r^2$$

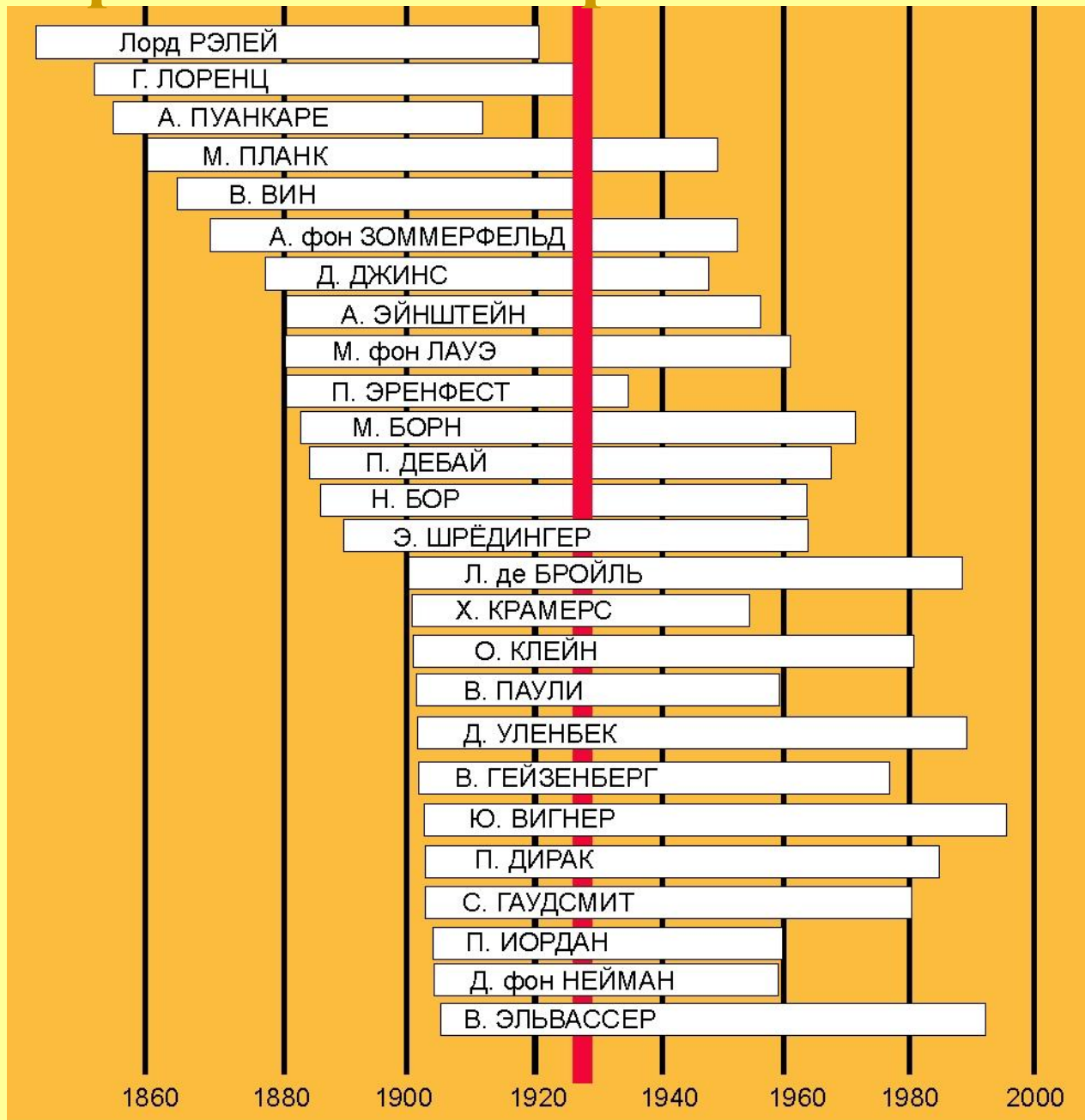


«Механизм химических процессов может быть понят лишь на основе физических теорий, описывающих движение реагирующих молекул и осуществляющих акт химической реакции электронов»

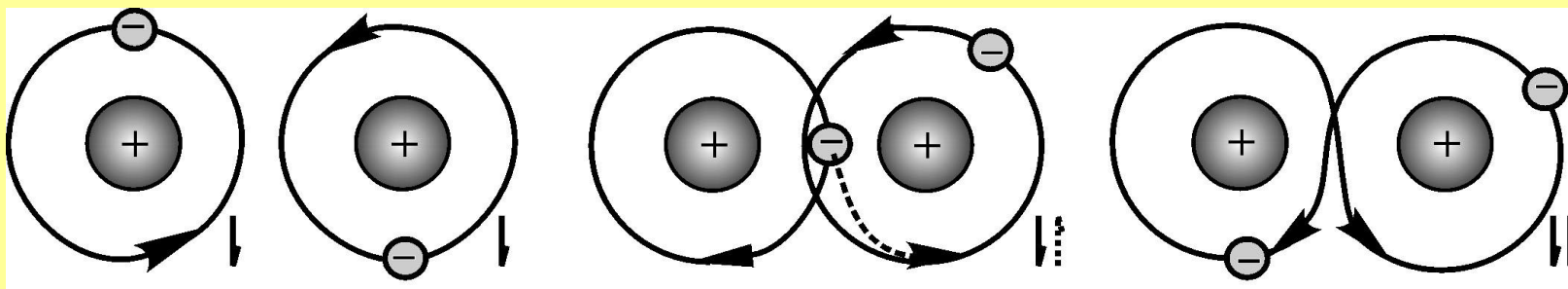
А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. Физическая химия. М.: Металлургия, 1976. С. 9



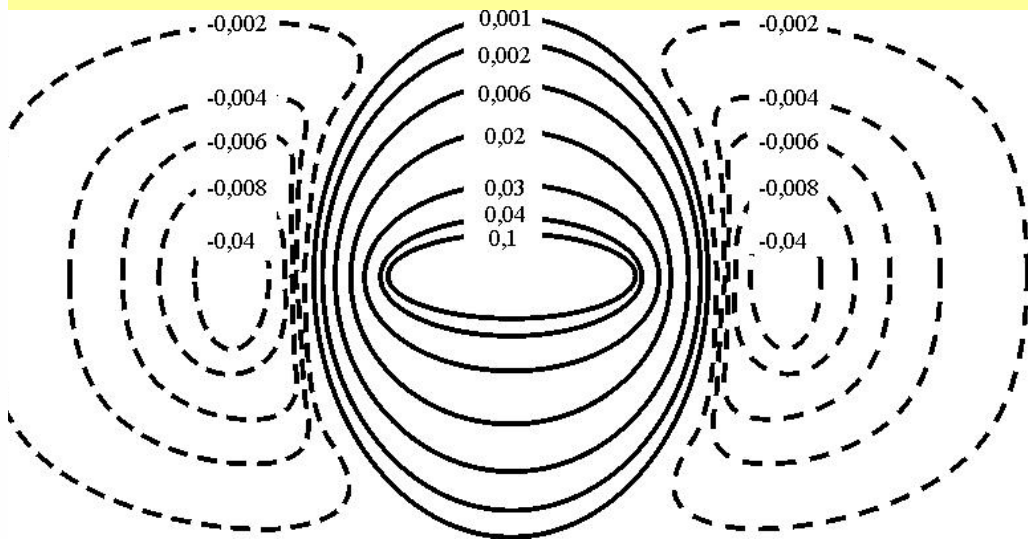
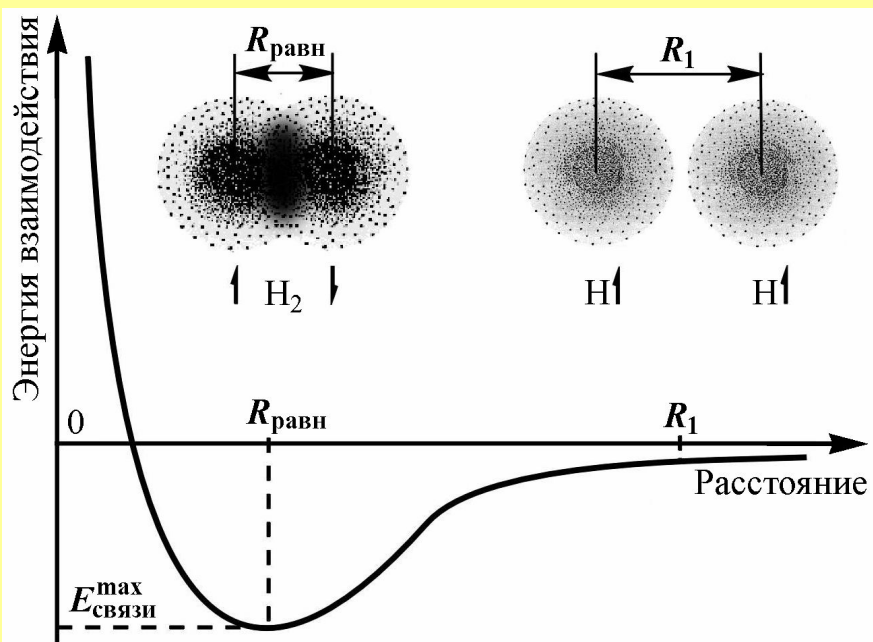
Время разработки и авторы квантовой механики



Природа металлической связи (модель Н. Бора)



Природа металлической связи (квантомеханическая модель)

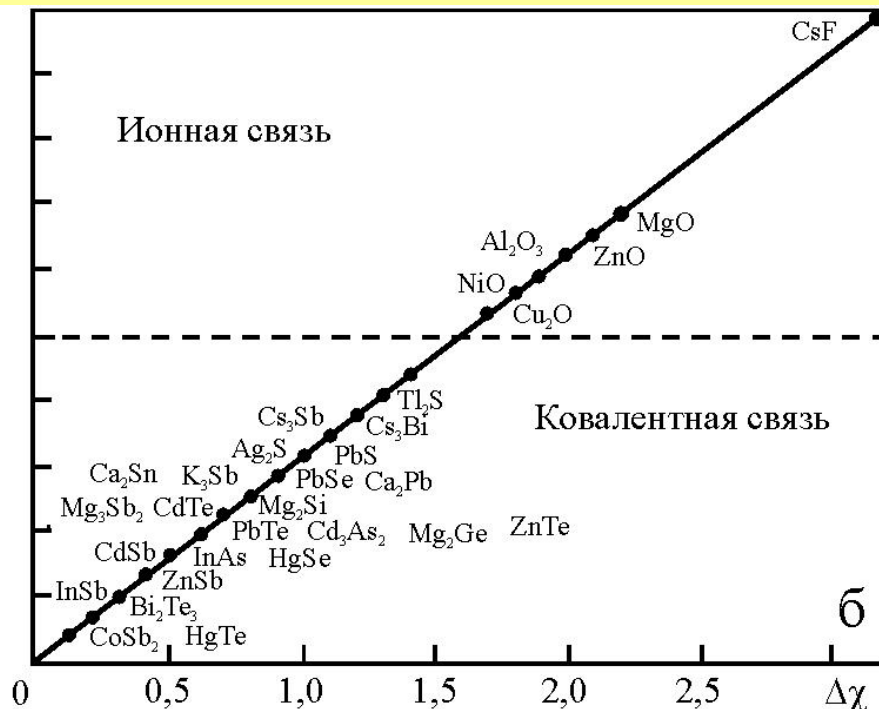
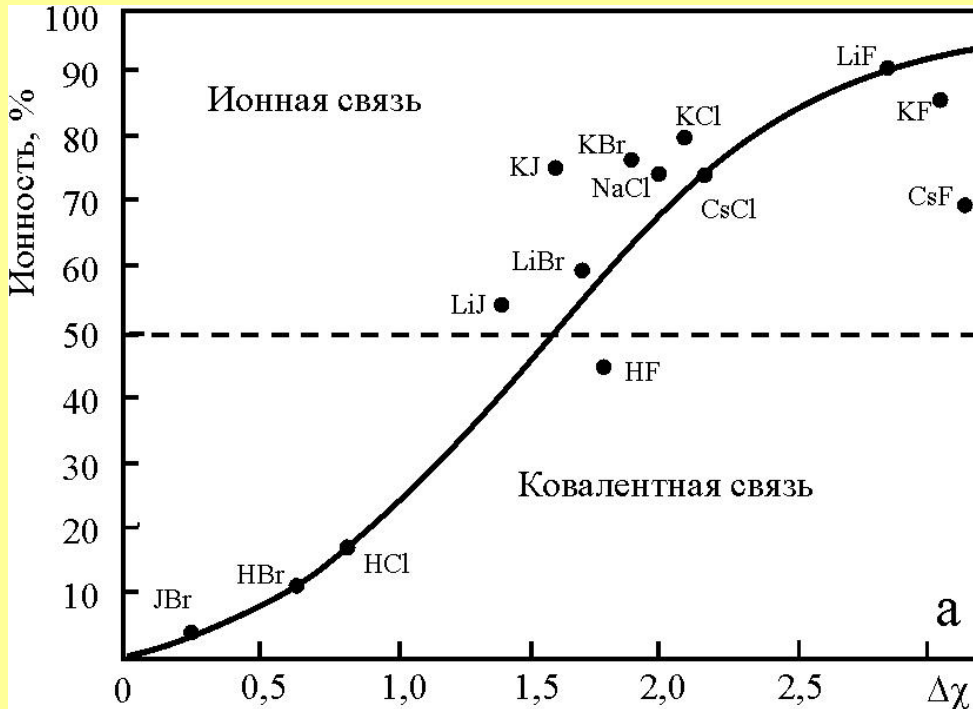


Ионная и ковалентная связь

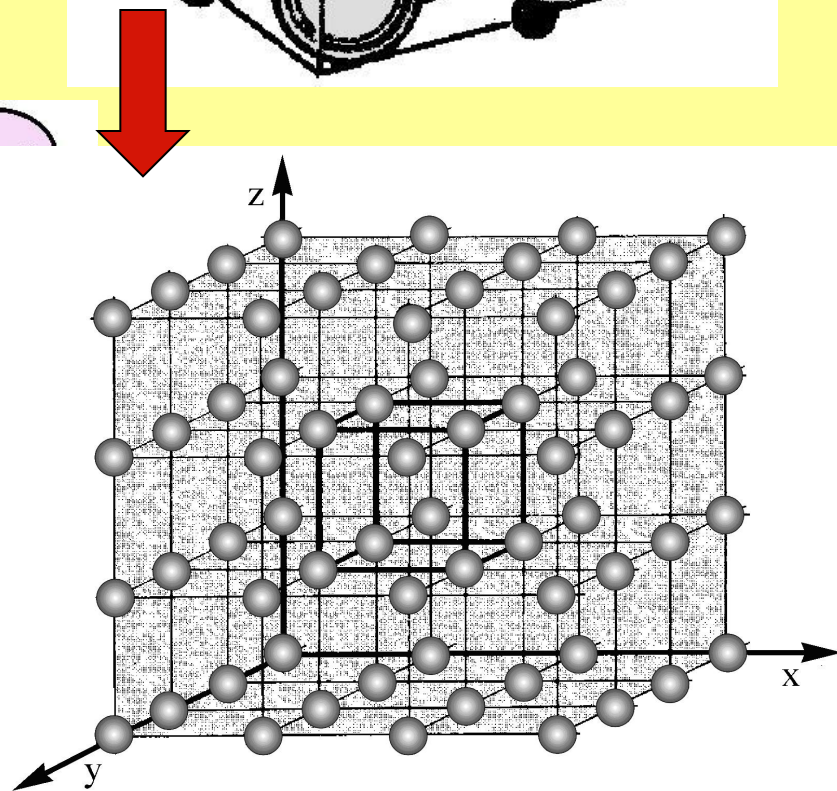
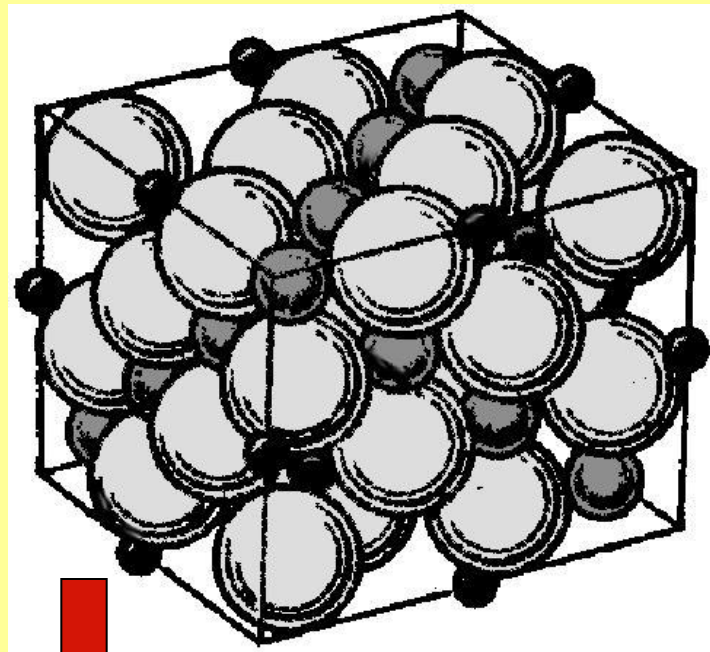
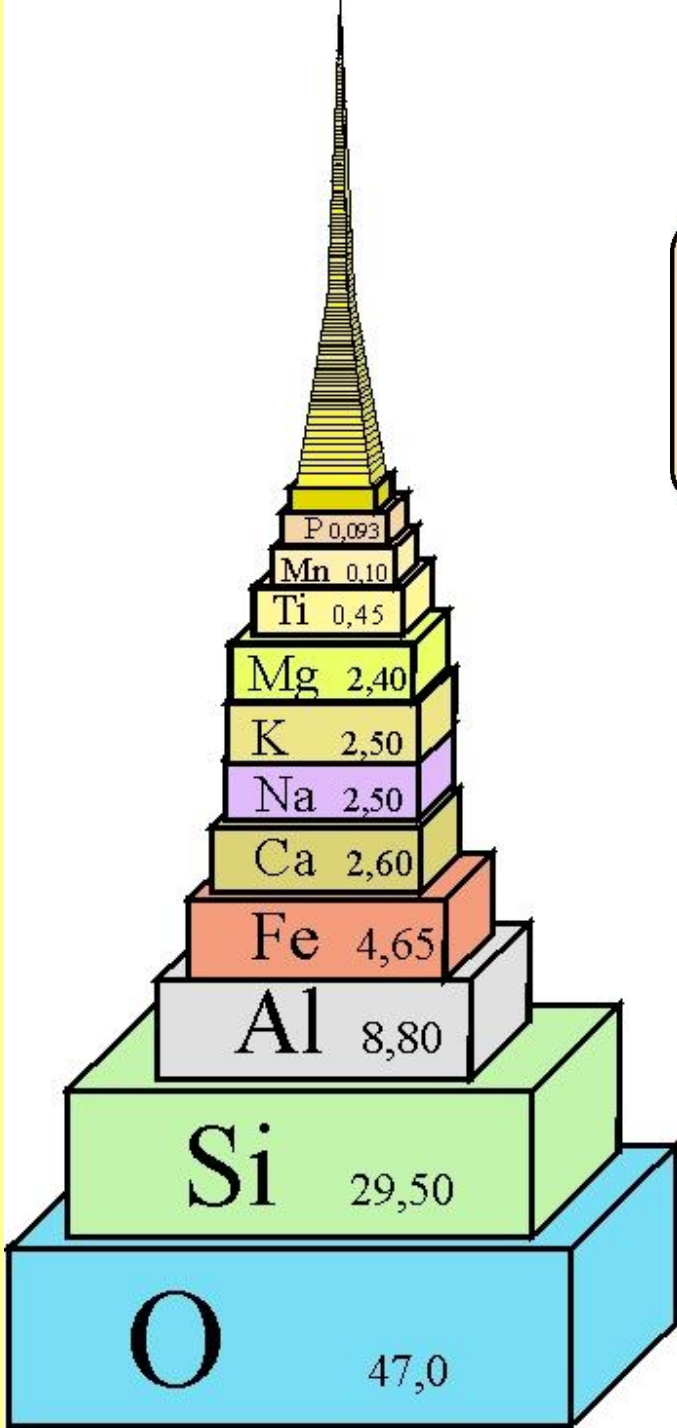
$$\Psi = \Psi_{\text{ион}} + \lambda \Psi_{\text{ков}}$$

Кривая Полинга

Расчёт от CaF

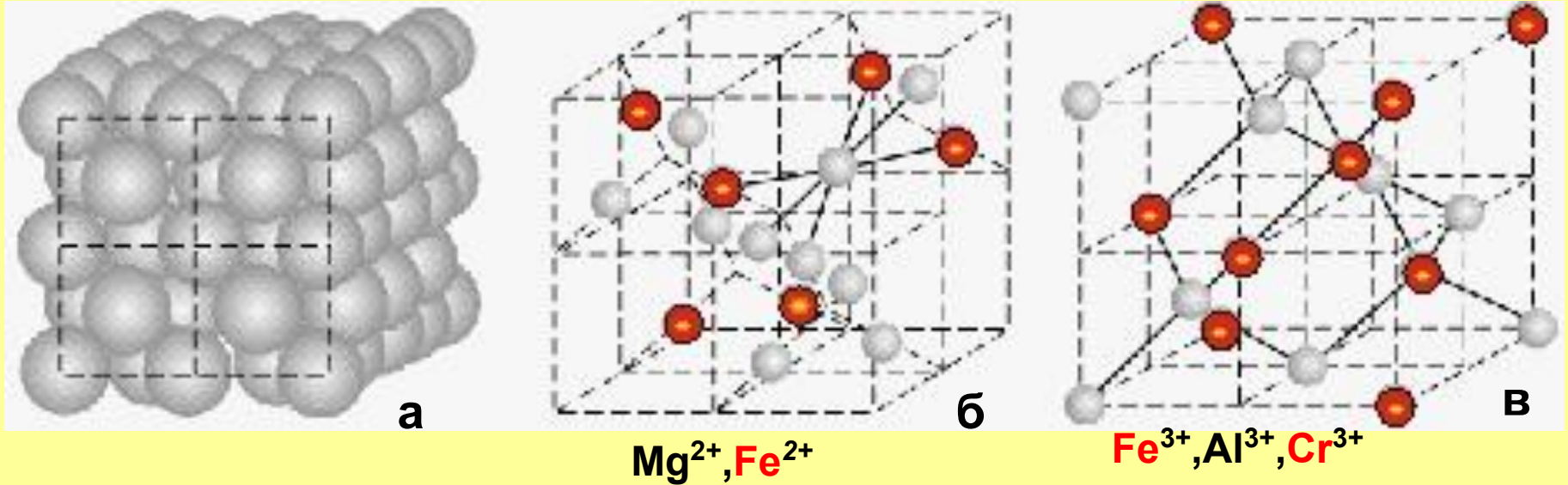


ЭЛЕМЕНТОВ



Даже в кристалле NaCl нет молекул и чисто ионной связи, поскольку каждый ион Na^+ взаимодействует с 8-ю ионами Cl^- !

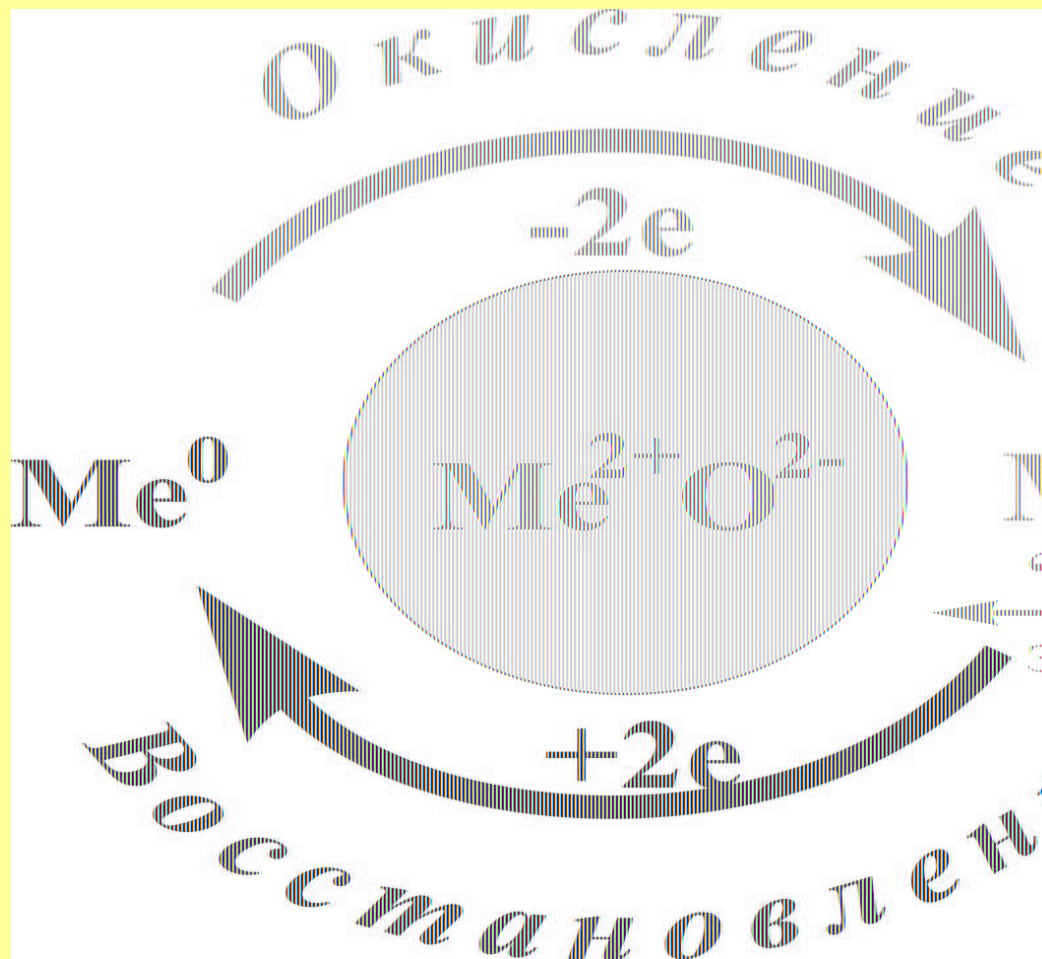
Кристаллическая решётка шпинели $(\text{Mg}_m^{2+}, \text{Fe}_n^{2+})[\text{Fe}_x^{3+}, \text{Al}_y^{3+}, \text{Cr}_z^{3+}]\text{O}_4$:
плотнейшая упаковка анионов и множество катионных вакансий



а – плотнейшая упаковка анионов, *б* – катионы Me^{2+} в тетраэдрических порах, *в* – катионы Me^{3+} в октаэдрических порах анионной подрешётки

В комплексных рудах катионы восстанавливаемых металлов (**Fe, Cr, Mn** и др.) вследствие одинаковых зарядов и близких размеров с катионами невозстанавливаемых металлов (**Mg, Al, Ti** и др.) изоморфно замещают друг друга в тетра- и октапорах плотноупакованной анионной подрешётки.

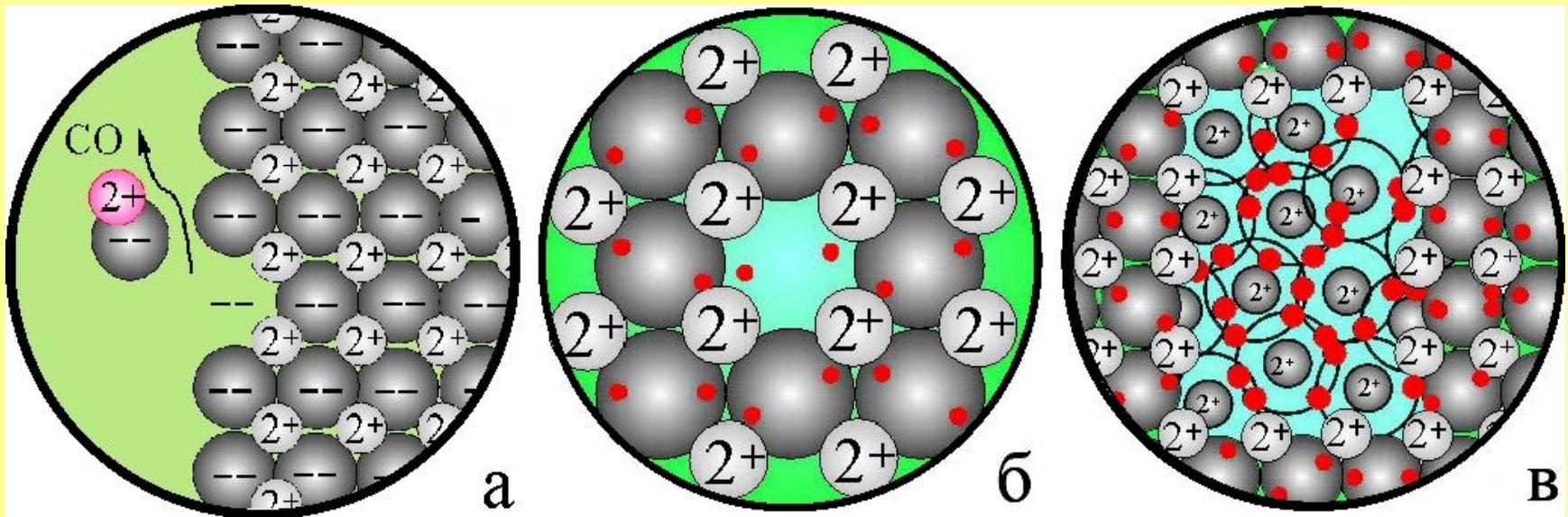
Окисление и восстановление – это потеря электронов атомом металла с превращением его в катион и возвращение электронов катионом с превращением катиона в атом



В основе теоретических построений лежат два очевидных, но ещё недооцененных принципиальных положения:

- 1. При твёрдофазном восстановлении восстановитель (в том числе твёрдый углерод) взаимодействует не с молекулой оксида, а с кристаллами оксидов, кристаллическая решётка которых образована катионами металла и анионами кислорода.**
- 2. В любой системе соблюдается равенство элементарных частиц – носителей зарядов, то есть в системе в целом и в любой её части число электронов равно числу протонов.**

В анионной вакансии «лишние» электроны окружены одинаковыми катионами. Поэтому они легко переходят от одного катиона к другому, т.е. являются обобществлёнными. Это признак металлической связи!



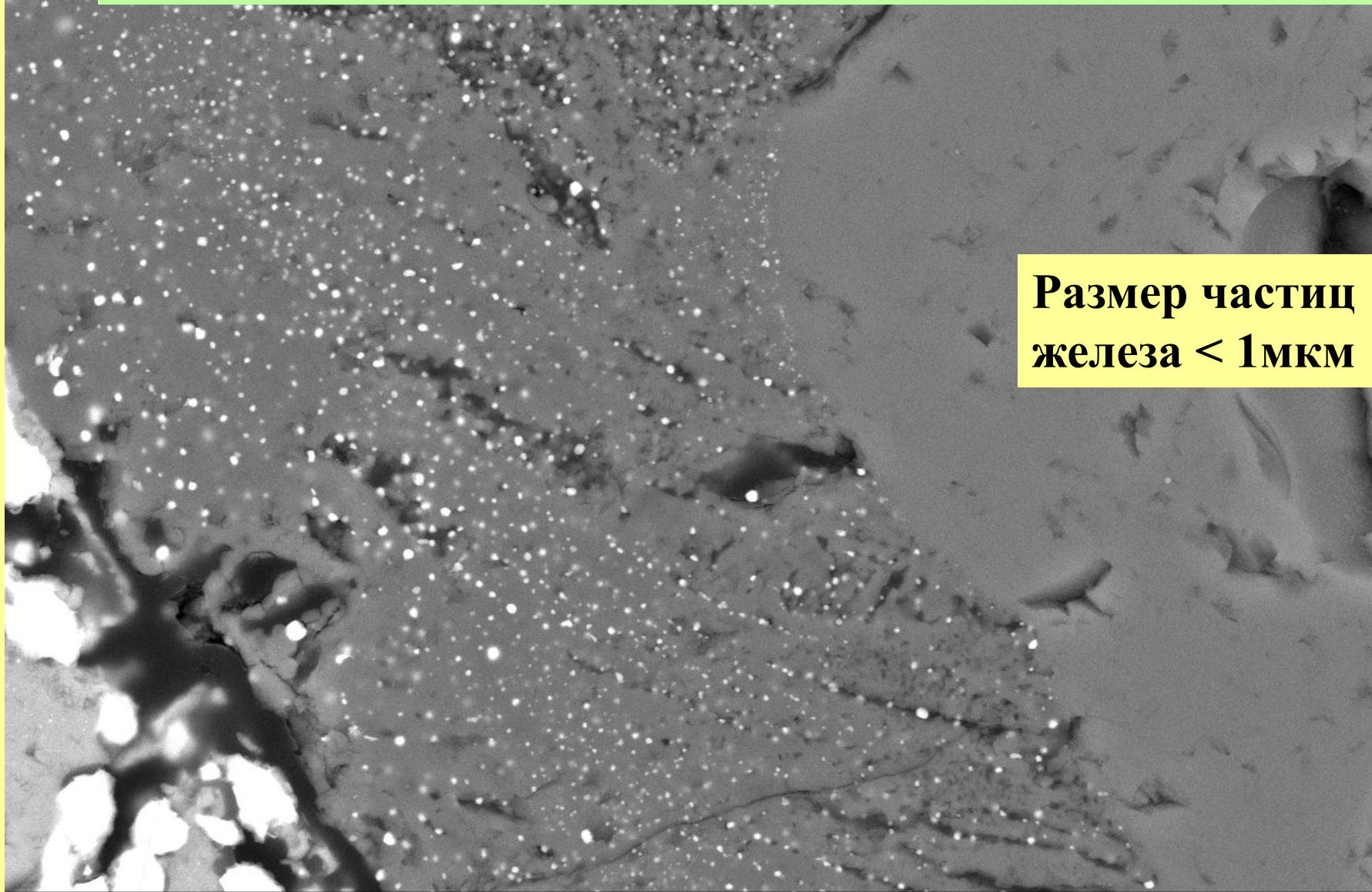
В оксиде связь ионная

В анионной вакансии «лишние» электроны образуют с катионами сразу металлическую связь !

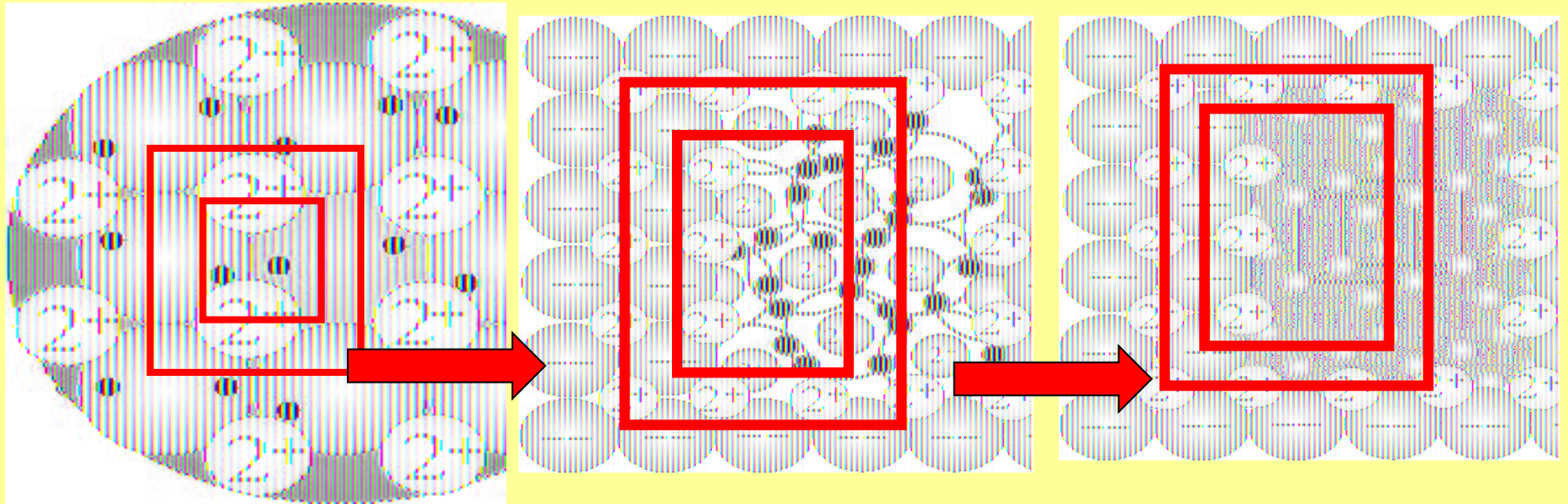
При слиянии анионных вакансий формируется металлическая фаза!

Восстановление железа происходит не только в кристаллах шпинели, но и в «пустой» породе

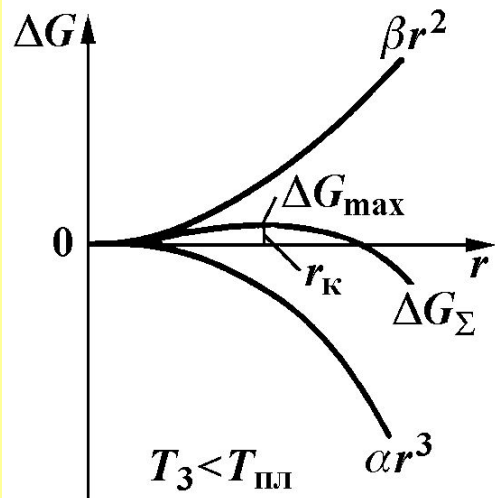
**Размер частиц
железа < 1мкм**



Трансформация вакансии в зародыш металла



Образование металлической фазы не испытывает энергетических затруднений, зародыш **не может** раствориться в оксидной фазе и не имеет критического размера



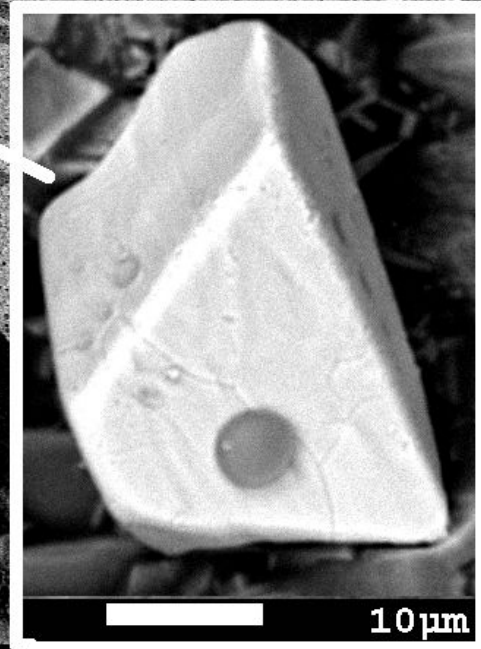
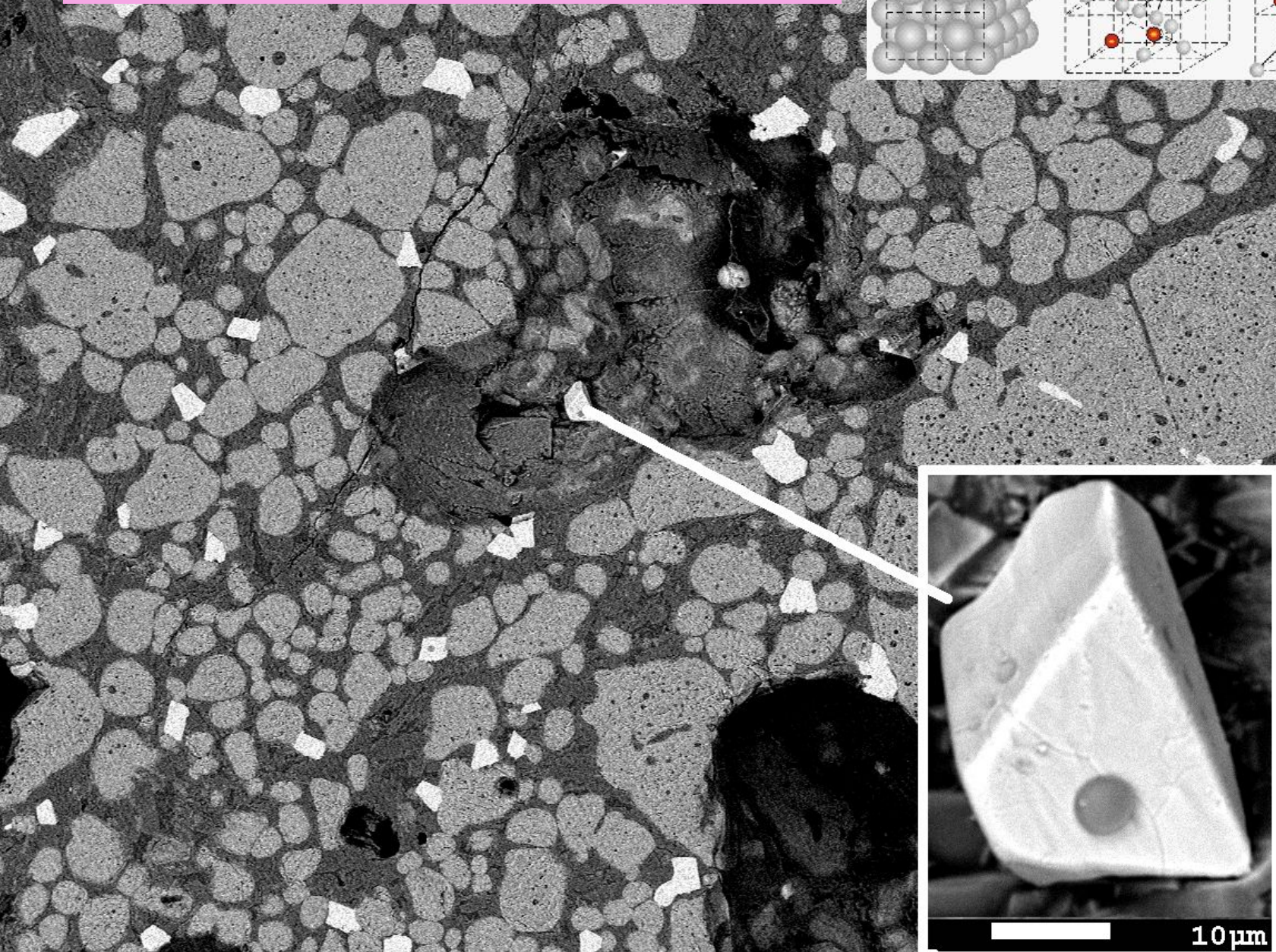
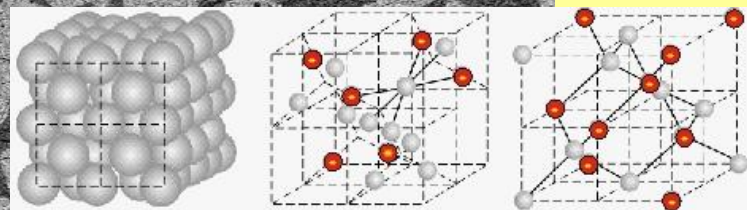
$$\Delta G_{\Sigma} = \Delta G_V + \Delta G_F,$$

$$\Delta G_{\Sigma} = \Delta g_V \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + \sigma \cdot 4\pi r^2$$

$$r_{\text{крит}} = \frac{2\sigma}{\Delta g_V}; \quad \sigma \longrightarrow 0$$

$$r_{\text{крит}} \longrightarrow 0$$

При медленном восстановлении
формируются идиоморфные кристаллы

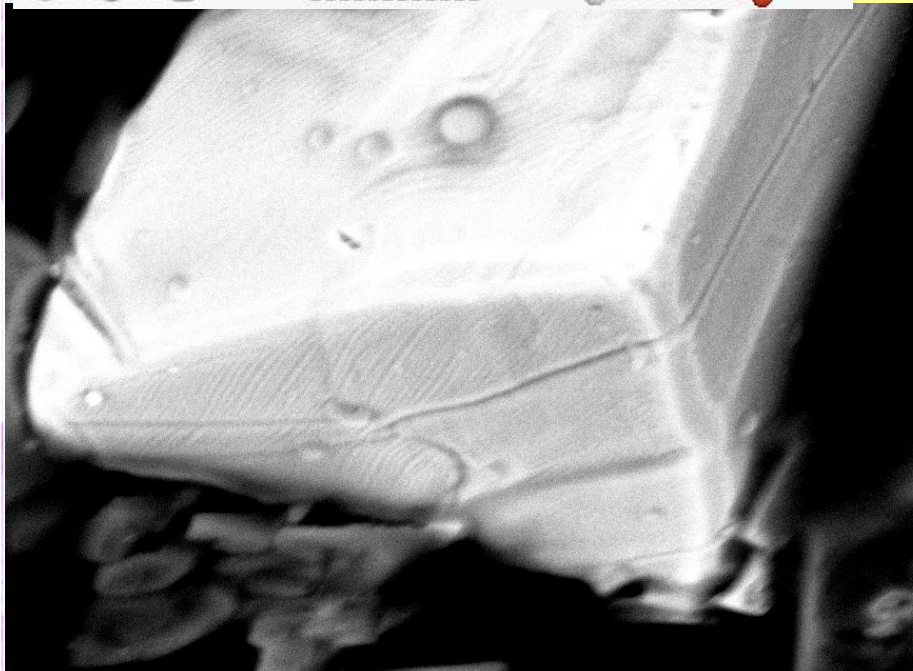
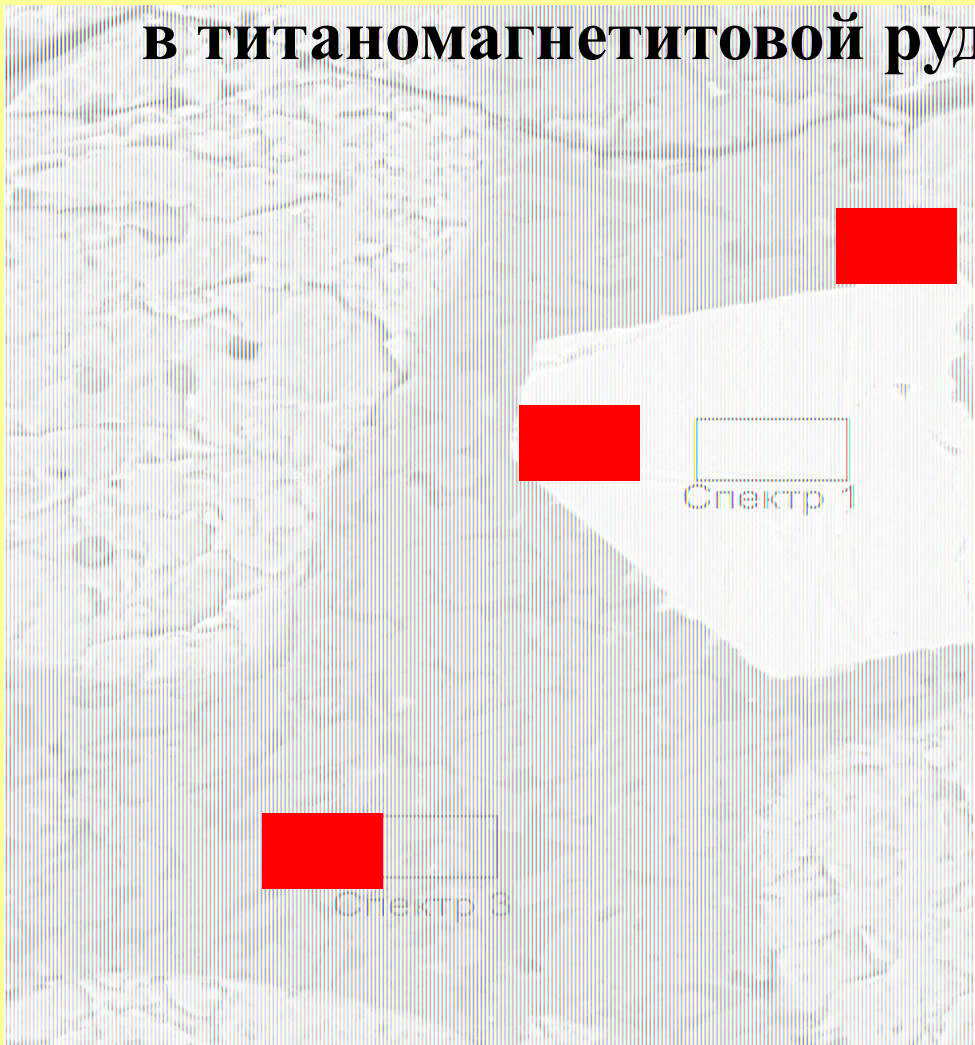


100 μm JEOL

12.03.2012

Состав и строение металлических кристаллов

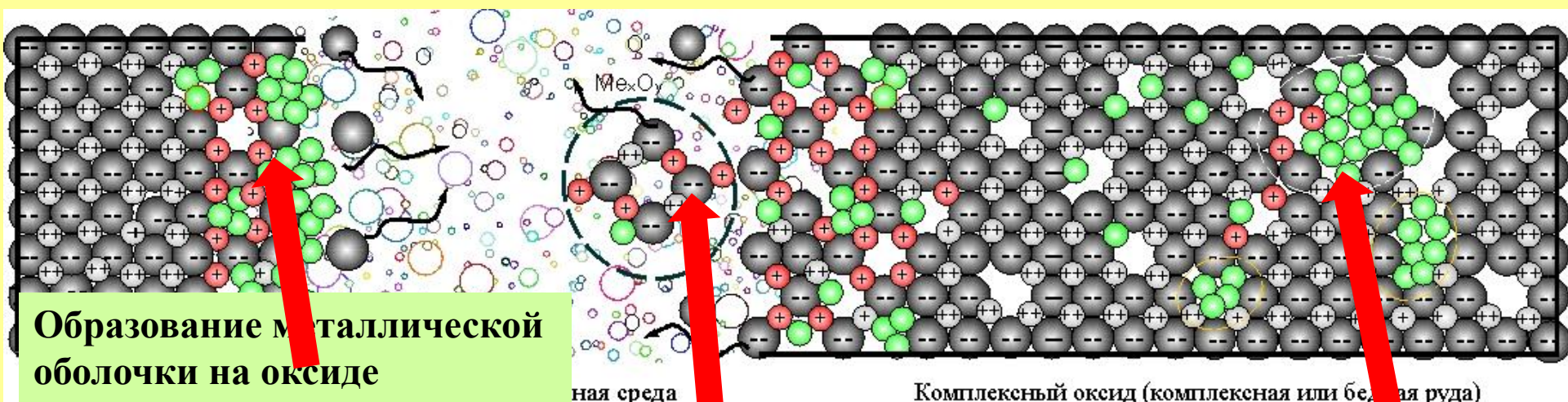
в титаномагнетитовой руде при медленном росте



10 μm JEOL

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Ni
Спектр 1	0	0	0.03	0	0.07	0.01	0.14	0.06	0.06	0.00	96.71	3.32
Спектр 2	37.66	0.06	4.25	0.84	0.99	0	0.70	1.75	0.17	0.28	53.28	0.03
Спектр 3	46.97	0.70	2.56	4.24	15.48	0.28	11.61	1.54	0.05	0.21	16.34	0.02

Общий случай восстановления металлов из оксидов



Образование металлической оболочки на оксиде

ная среда

Комплексный оксид (комплексная или бедная руда)

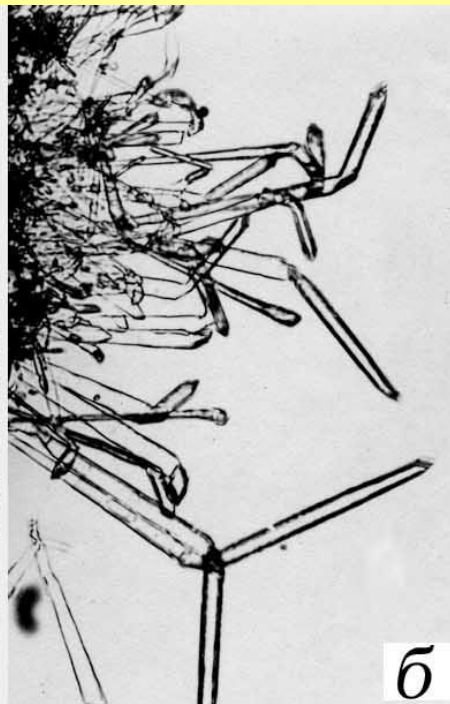
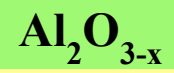
Возгонка низших оксидов – бертоллидов, образование фаз Магнели, образование карбидов на поверхности восстановителя

Выделение металла в решётке комплексного оксида

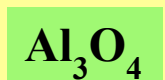
Низшие оксиды - продукты восстановления алюминия



a



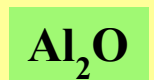
б



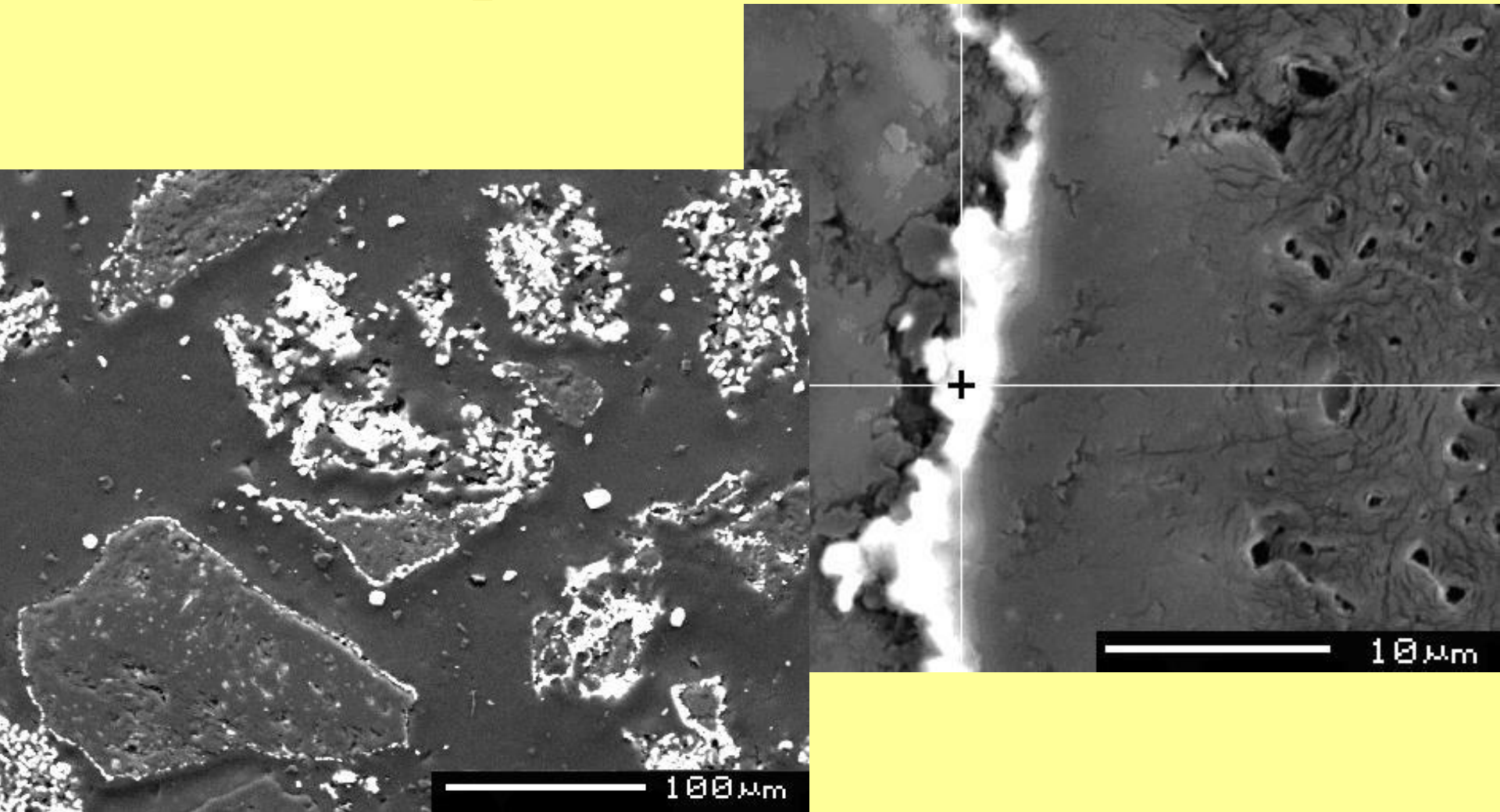
B



Г



Перенос оксидов хрома через газовую фазу и образование карбидов на поверхности восстановителя



Принципиальные положения

- 1. Суть восстановления металлов заключается в объединении катионов кристаллической решётки оксидов металлической связью путём коллективизации «лишних» электронов. Носителями свойств новой металлической связи являются «лишние» электроны, а источником «лишних» электронов является химическая реакция взаимодействия оксида с восстановителем, протекающая на поверхности реагирования.**
- 2. «Лишние» электроны образуются вместе с анионными вакансиями в результате элементарного акта извлечения кислорода из решётки оксида под воздействием восстановителя и (или) температуры.**
- 3. При большой скорости восстановления слияние вакансий и образование металлической фазы может происходить на реакционной поверхности. В этом случае на поверхности оксида образуется металлическая оболочка, резко тормозящая процесс восстановления, что характерно для восстановления металлов из богатых («трудновосстановимых») руд.**

4. В случае относительно медленного восстановления металлов, например из оксидов, в которых кислород связан с разными, в том числе сильными, катионами, сплошной оболочки может не образоваться, а заряженные электронами вакансии рассеиваются в оксиде. В этом случае слияние вакансий и выделение металлической фазы происходят в объёме оксида на дефектах его решётки или в местах повышенной концентрации легковосстановимых катионов.

5. Металлическая фаза при восстановлении образуется, минуя этап образования атомов, и не в результате постепенной трансформации решётки оксида, а в результате возникновения металлической связи между ближайшими катионами оксида в анионной пустоте за счёт электронов анионных вакансий. Поэтому образование зародыша металла в решётке оксида происходит без энергетических затруднений.

6. Для металлического зародыша при восстановлении не существует критического размера – металлическая связь не может превратиться в ионную без поступления дополнительного кислорода, поэтому в восстановительных условиях металлический зародыш любого размера не может раствориться в оксиде.

7. Проникновение восстановительного процесса в объём оксида обусловлено не диффузией атомов или ионов, а движением вакансий и электронов, которое осуществляется с несоизмеримо большей скоростью. При восстановлении многозарядных катионов в результате ослабления связи частично восстановленных поверхностных катионов с решёткой исходного оксида возможен отрыв (испарение) фрагментов решётки, состав которых соответствует низшим оксидам переменного состава.

8. Заряженные анионные вакансии способны перемещать («буксировать») катионы легковосстановимых металлов, обеспечивая селективное восстановление таких металлов из комплексных оксидов и твёрдых растворов.

9. Изложенные принципы превращения оксида в металл охватывают особенности восстановления разных металлов независимо от свойств оксидов, используемого восстановителя и условий восстановления. Это даёт основание считать их описанием «универсального» механизма восстановления



**ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ) Г. ЧЕЛЯБИНСК**

Спасибо за внимание!

Роцин Василий Ефимович

Каждая теория, прежде чем быть принятой, проходит четыре стадии:

- 1. это бесполезная чепуха;**
- 2. это интересно, но неправильно;**
- 3. это верно, но совершенно не важно;**
- 4. да я всегда так говорил!**

Дж. Холдейн, 1963