

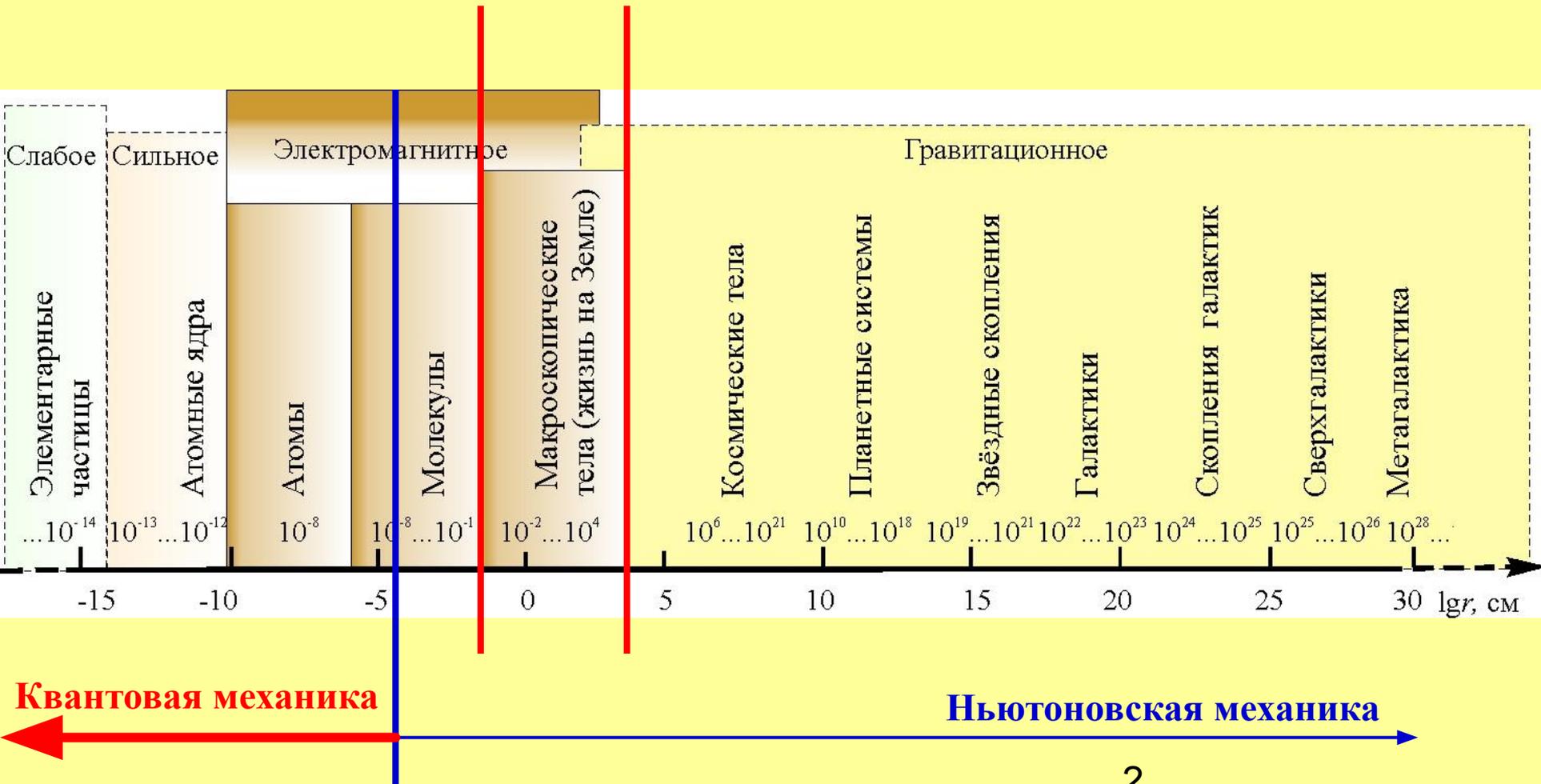


**ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ) Г. ЧЕЛЯБИНСК**

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Рощин В.Е., Рощин А.В.

Масштабы агрегации вещества в результате фундаментальных взаимодействий



Электростатическая связь в атомах химических элементов (кулоновское взаимодействие)

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} = \frac{e \cdot q_2}{r^2} = \frac{e \cdot N \cdot e}{r^2} = \frac{N \cdot e^2}{r^2}$$

N – порядковый номер элемента, r – электронный уровень

I A																		Металлы										Неметаллы										VIII B																															
I		II		III A										IV A										V A										VI A										VII A										VIII B															
H		Li		Be		B										C										N										O										F										Ne													
1,007825		6,941		9,012182		10,811										12,011										14,0067										15,9994										18,9984										4,002602													
Водород		Литий		Бериллий		Бор										Углерод										Азот										Кислород										Фтор										Гелий													
1s ¹		2s ¹		2s ²		2s ² 2p ¹										2s ² 2p ²										2s ² 2p ³										2s ² 2p ⁴										1s ²																							
III		IV		V		VI										VII										VIII										IX																																	
Na		Mg		Al										Si										P										S										Cl										Ar															
22,98977		24,305		26,9815										28,0855										30,97376										32,066										35,4527										39,948															
Натрий		Магний		Алюминий										Кремний										Фосфор										Сера										Хлор										Аргон															
3s ¹		3s ²		3s ² 3p ¹										3s ² 3p ²										3s ² 3p ³										3s ² 3p ⁴										3s ² 3p ⁶																									
IV		V		VI		VII										VIII										IX										X										XI																							
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr																																			
39,0983		40,078		44,05591		47,867		50,9415		51,9961		54,93805		55,847		58,9332		58,71		63,546		65,37		69,723		72,64		74,9216		78,96		79,904		83,80																																			
4s ¹		4s ²		3d ¹ 4s ²		3d ² 4s ²		3d ³ 4s ²		3d ⁴ 4s ¹		3d ⁵ 4s ²		3d ⁶ 4s ²		3d ⁷ 4s ²		3d ⁸ 4s ²		3d ⁹ 4s ¹		3d ¹⁰ 4s ²		4s ² 4p ¹		4s ² 4p ²		4s ² 4p ³		4s ² 4p ⁴		4s ² 4p ⁶																																					
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe																																			
85,4678		87,62		88,50585		91,224		92,90638		95,94		[99]		101,07		101,9055		106,42		107,8682		112,411		114,82		117,10		121,72		127,60		126,9044		131,29																																			
5s ¹		5s ²		4d ¹ 5s ²		4d ² 5s ²		4d ³ 5s ¹		4d ⁵ 5s ²		4d ⁶ 5s ¹		4d ⁷ 5s ¹		4d ⁸ 5s ¹		4d ¹⁰ 5s ⁰		4d ¹⁰ 5s ¹		4d ¹⁰ 5s ²		5s ² 5p ¹		5s ² 5p ²		5s ² 5p ³		5s ² 5p ⁴		5s ² 5p ⁶																																					
Cs		Ba		La		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn																																			
132,9055		137,327		138,9055		178,49		180,9479		183,85		186,207		190,2		192,217		195,08		196,9667		200,59		204,383		207,2		208,9804		[210]		[210]		[222]																																			
6s ¹		6s ²		5d ¹ 6s ²		4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²		4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		4f ¹⁴ 5d ² 6s ²		4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²		4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²		4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²		5d ⁹ 6s ¹		5d ¹⁰ 6s ¹		5d ¹⁰ 6s ²		6s ² 6p ¹		6s ² 6p ²		6s ² 6p ³		6s ² 6p ⁴		6s ² 6p ⁶																																					
VII		VIII		IX		X		XI		XII		XIII		XIV		XV		XVI		XVII		XVIII		XIX		XX		XXI		XXII		XXIII		XXIV																																			
Fr		Ra		Ac		Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt		Ds		Rg		Uub		Uut		Uuq		Uup		Uuh		Uus		Uuo																																			
[223]		[226]		[227]		[261]		[262]		[263]		[262]		[265]		[266]		[271]		[272]		[285]		[284]		[289]		[292]		[292]		[292]		[292]																																			
Франций		Радий		Актиний		Резерфордий		Дубний		Сиборгий		Борий		Хассий		Мейтнерий		Дармштадтий		Ройтгений		Унунбий		Унунтрий		Унунквадий		Унунпентий		Унунгексий		Унунсептий		Унуноксий																																			
ЛАНТАНОИДЫ																		XIII										XIV										XV										XVI										XVII										XVIII	
Ce		Pr		Nd		Pm		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No		Lr																			
140,115		140,9077		144,24		[145]		150,36		151,965		157,25		158,924		162,50		164,9303		167,26		168,9342		173,04		174,967		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[247]		[252]		[257]		[258]		[259]		[260]																					
4f ¹ 5d ¹ 6s ²		4f ² 5d ⁰ 6s ²		4f ³ 5d ⁰ 6s ²		4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²		4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²		4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²		4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²		4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²		4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²		4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²		4f ¹² 5d ⁰ 6s ²		4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²		4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²		5f ¹ 6d ¹ 7s ²		5f ² 6d ⁰ 7s ²		5f ³ 6d ⁰ 7s ²		5f ⁴ 6d ⁰ 7s ²		5f ⁵ 6d ⁰ 7s ²		5f ⁶ 6d ⁰ 7s ²		5f ⁷ 6d ⁰ 7s ²		5f ⁸ 6d ⁰ 7s ²		5f ⁹ 6d ⁰ 7s ²		5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ²		5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ²		5f ¹² 6d ⁰ 7s ²																			
Церий		Прозермий		Неодим		Прометий		Самарий		Европий		Гадолий		Тербий		Диспрозий		Гольмий		Эрбий		Тулий		Иттербий		Лютеций		Торий		Протактиний		Уран		Нептуний		Плутоний		Америций		Кюрий		Берклий		Калифорний		Эйнштейний		Фермий		Менделеев		Нобелий		Лоуренсий															
АКТИНОИДЫ																		XIII										XIV										XV										XVI										XVII										XVIII	

Химическая связь в молекулах (и телах)

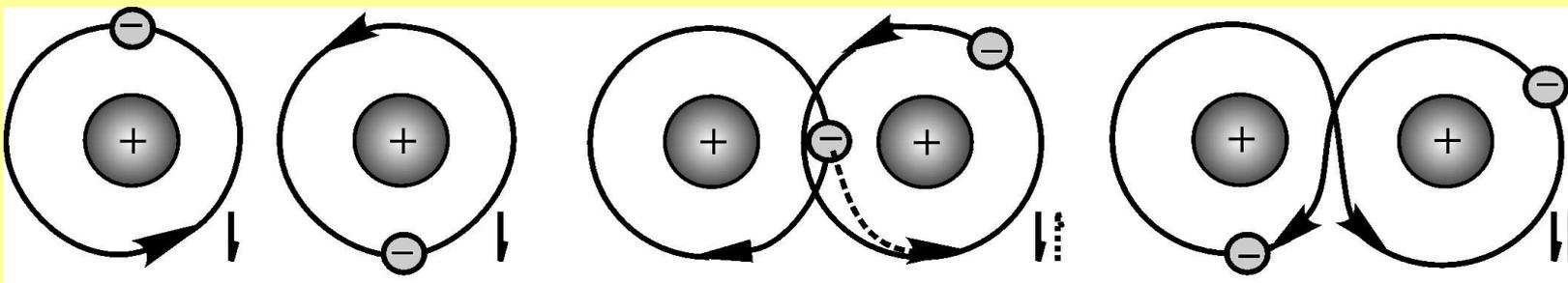
IA										Metals										Nonmetals										VIII B
I										IIA										IIIB										IIIB
II										III A										IV B										IV B
III										IVA										V B										V B
IV										VA										VI B										VI B
V										VIA										VII B										VII B
VI										VIIA										VIII A										VIII A
VII										IB										IIB										IIB

ЛАНТАНОИДЫ													
Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
140,115	140,9077	144,24	[145]	150,36	151,965	157,25	158,924	162,50	164,9303	167,26	168,9342	173,04	174,967
$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^3 5d^0 6s^2$	$4f^4 5d^0 6s^2$	$4f^5 5d^0 6s^2$	$4f^6 5d^0 6s^2$	$4f^7 5d^0 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^9 5d^0 6s^2$	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$
Церий	Прозермий	Неодим	Прометий	Самарий	Европий	Гадолий	Тербий	Диспрозий	Гольмий	Эрбий	Тулий	Итербий	Лютеций

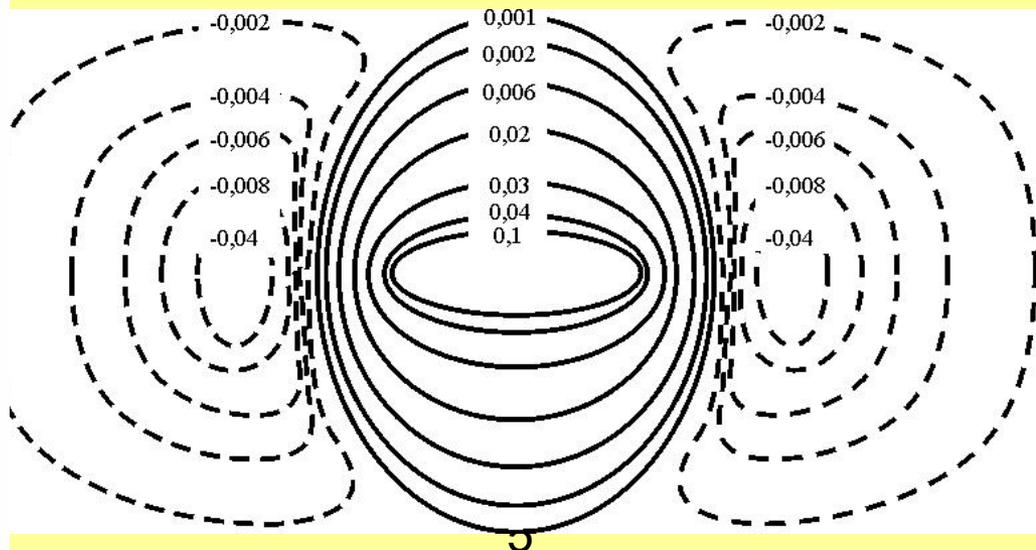
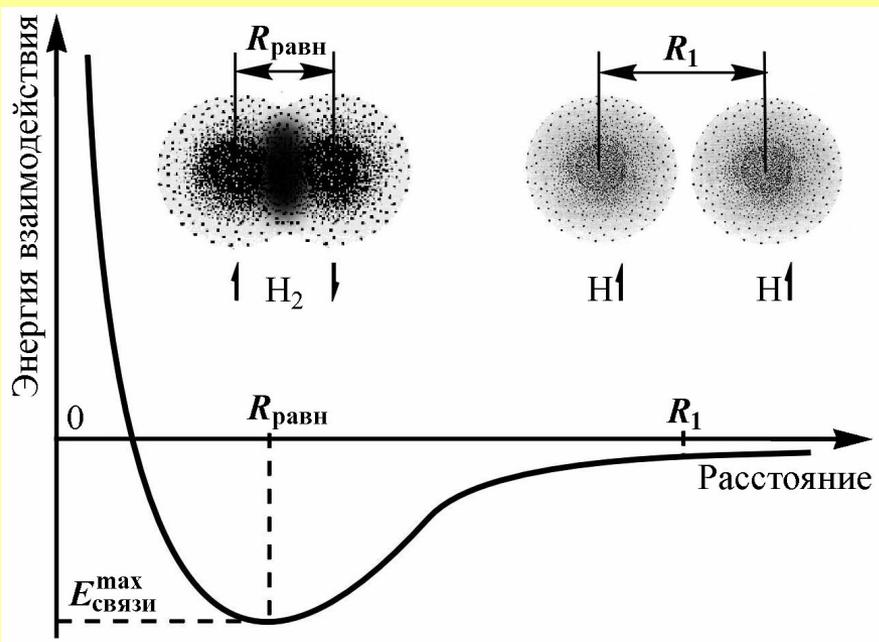
АКТИНОИДЫ													
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
232,0381	[231]	238,0289	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[247]	[252]	[257]	[258]	[259]	[260]
$5f^6 6d^2 7s^2$	$5f^6 6d^1 7s^2$	$5f^6 6d^1 7s^2$	$5f^6 6d^1 7s^2$	$5f^6 6d^2 7s^2$									
Торий	Протактиний	Уран	Нептуний	Плутоний	Америций	Кюрий	Берклий	Калифорний	Эйнштейний	Фермий	Менделевий	Нобелий	Лоуренсий



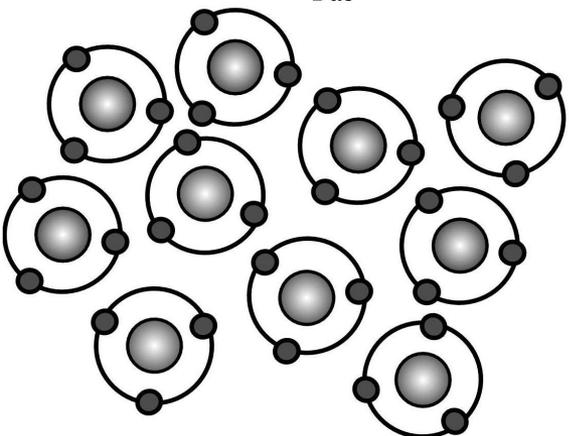
Природа металлической связи (модель Н. Бора)



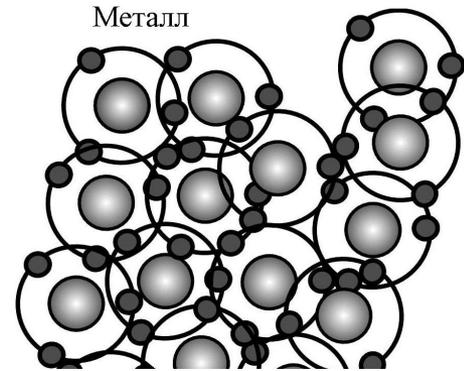
Природа металлической связи (квантомеханическая модель)



Газ



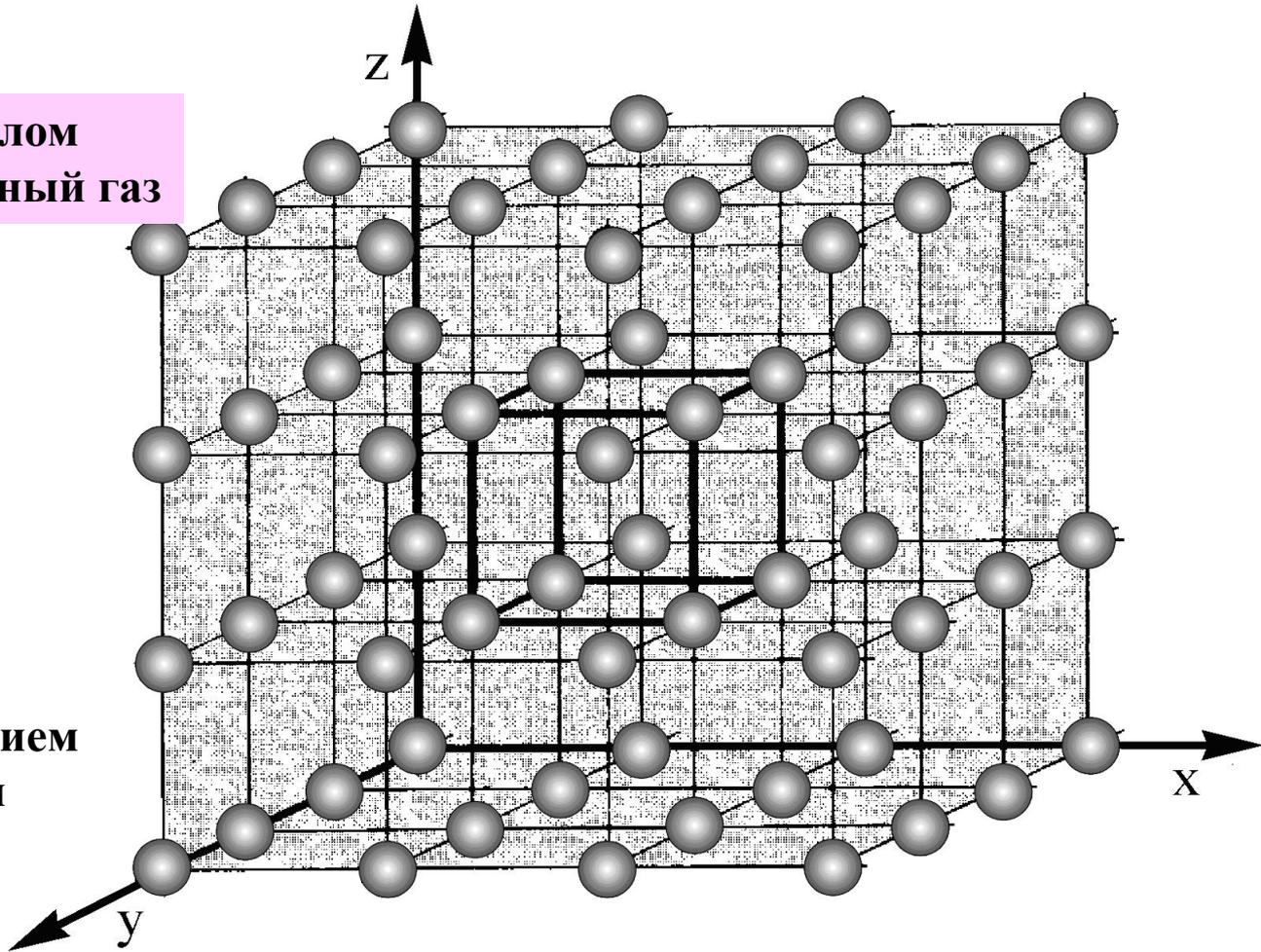
Металл



Атомы становятся металлом в результате конденсации и превращения в катионы

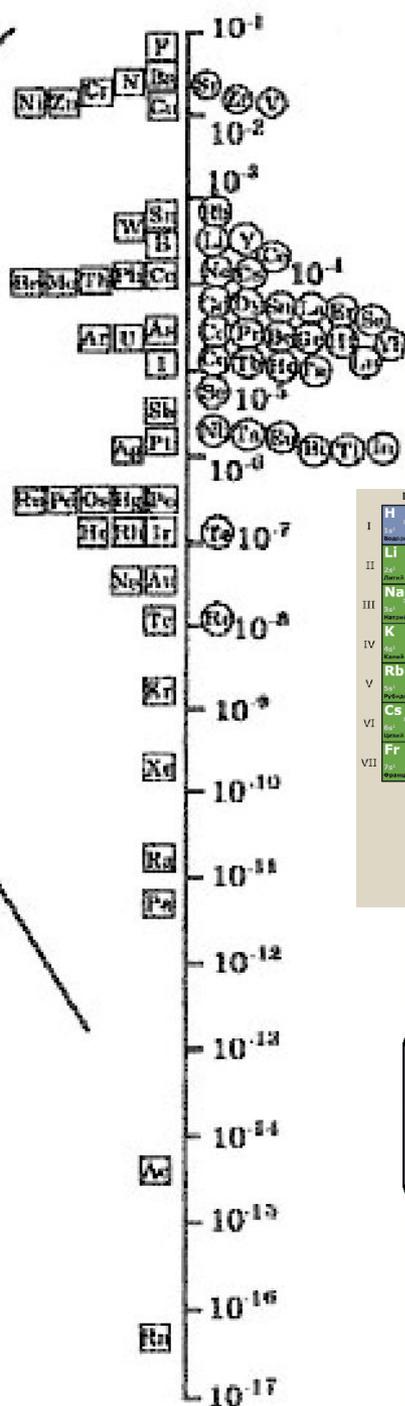
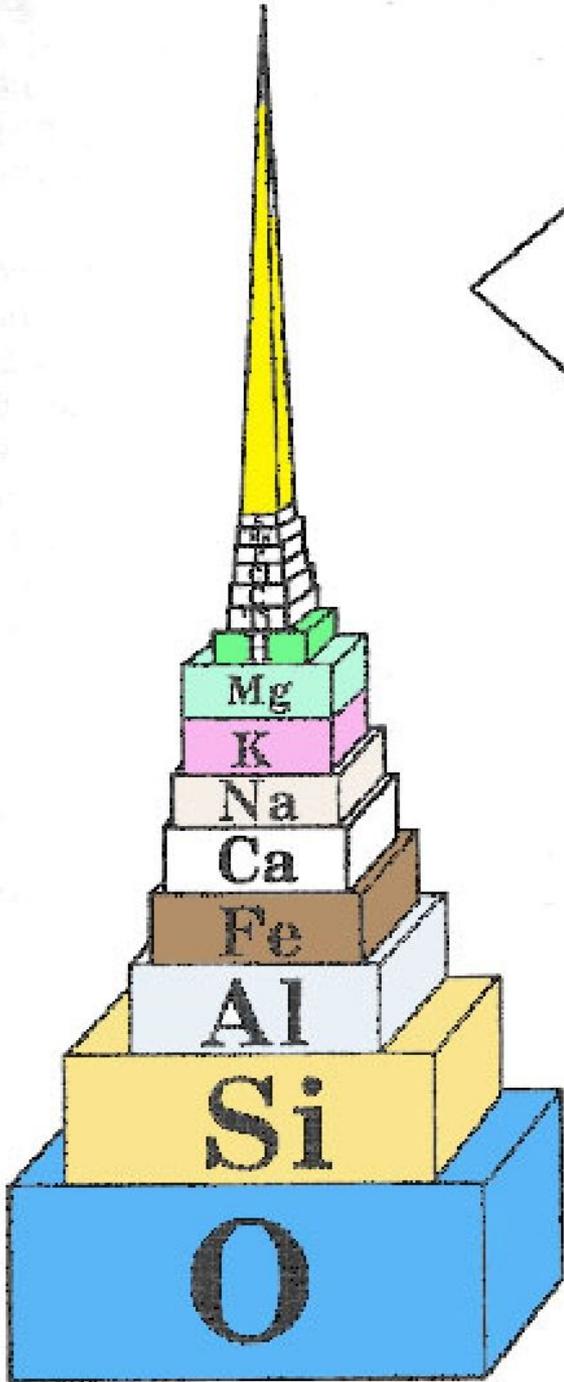
Отдельные атомы металлом не являются – это типичный газ

Вследствие одинакового взаимодействия всех катионов происходит их упорядочение с образованием кристаллической решётки (модель Друде)



Кларк элементов

Окислителями металлов являются F, Cl, Br, O, S и др.

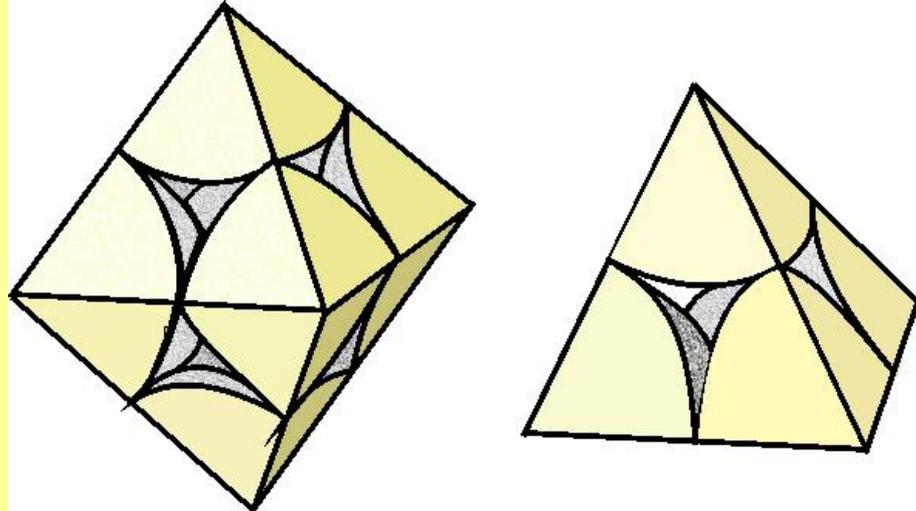
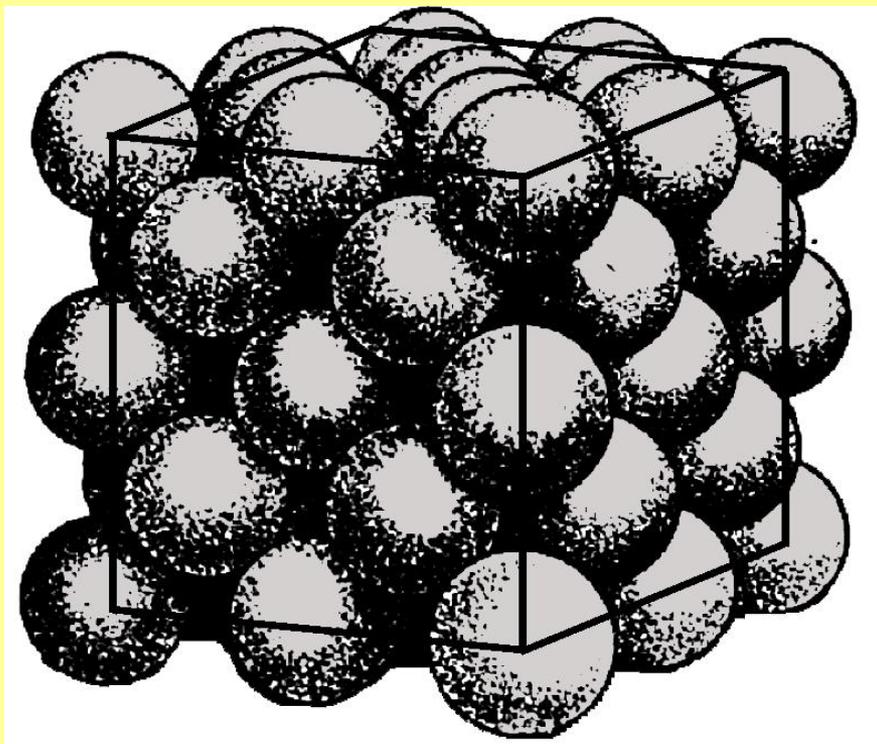


Металлы										Неметаллы							
<p>ЛАНТАНОИДЫ</p> <p>АКТИНОИДЫ</p>																	

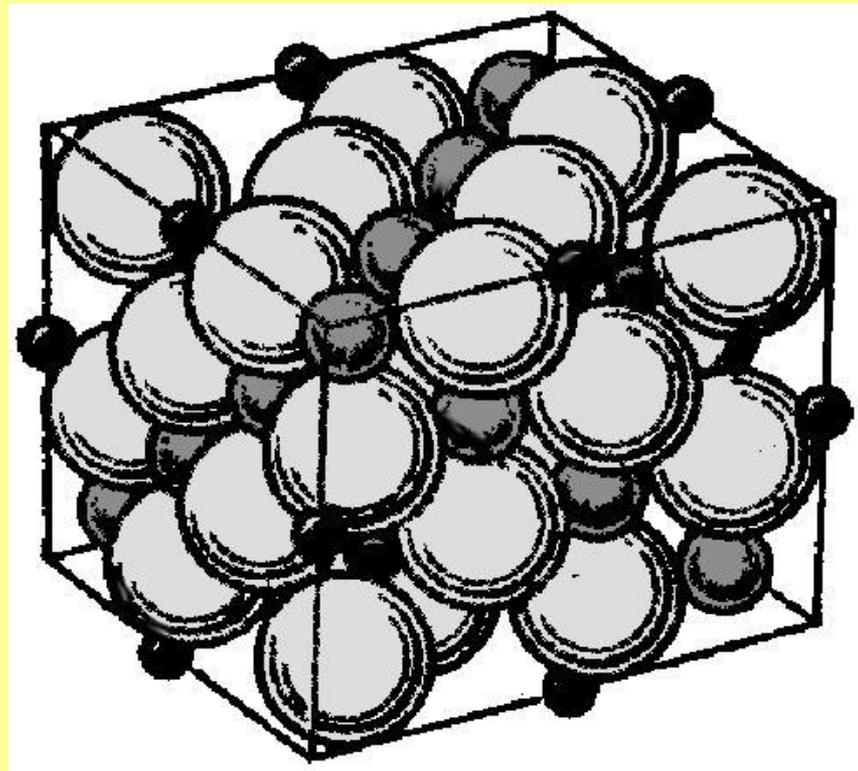


Структура оксидов

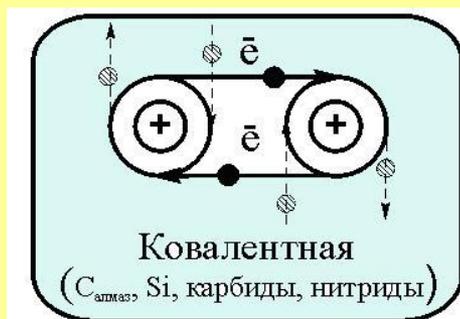
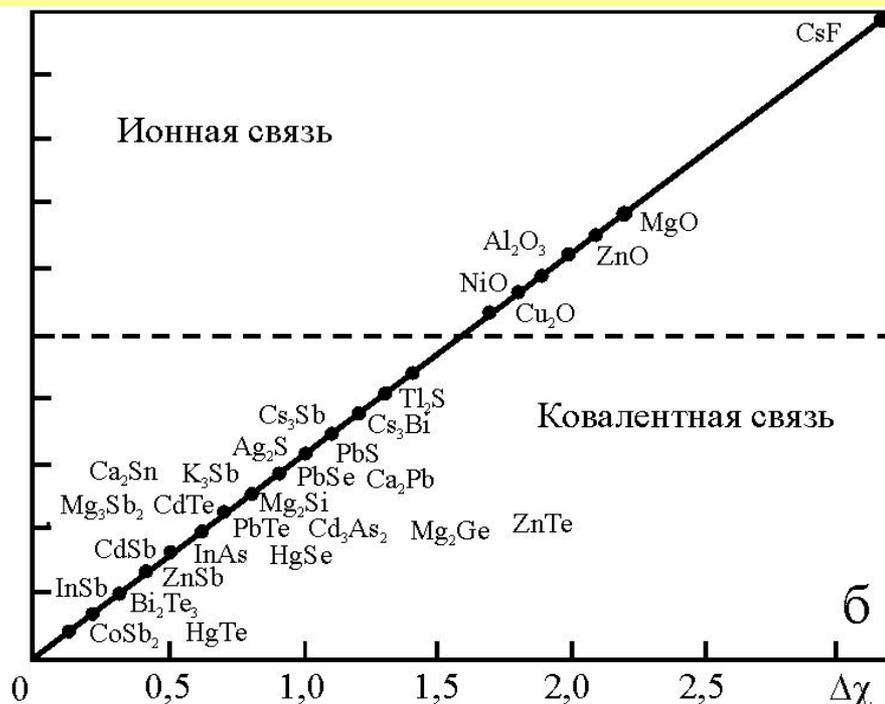
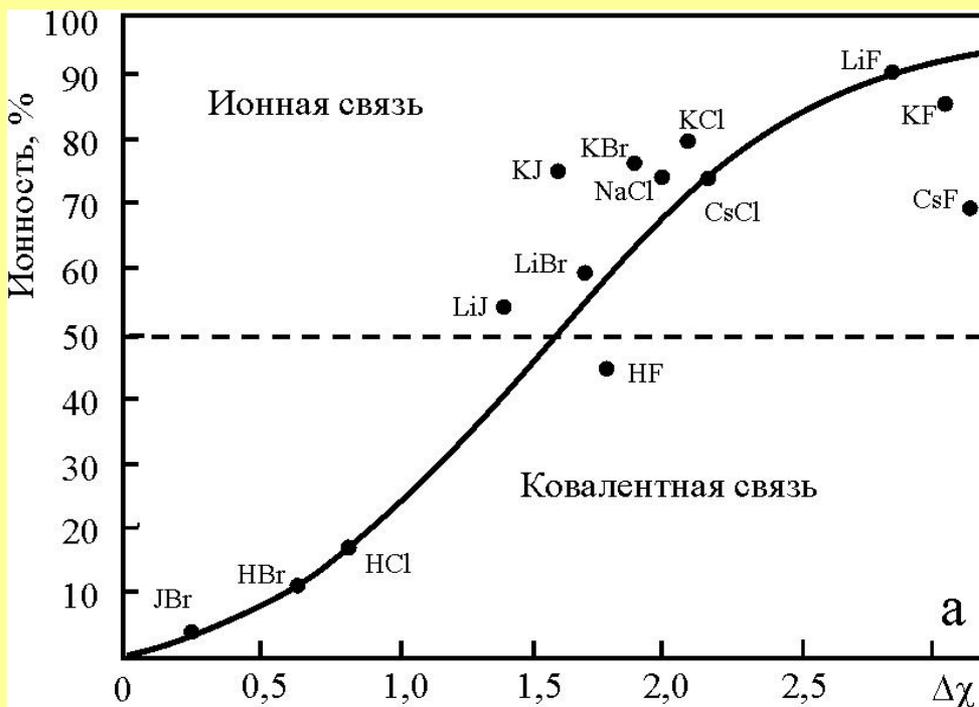
Упаковка анионов



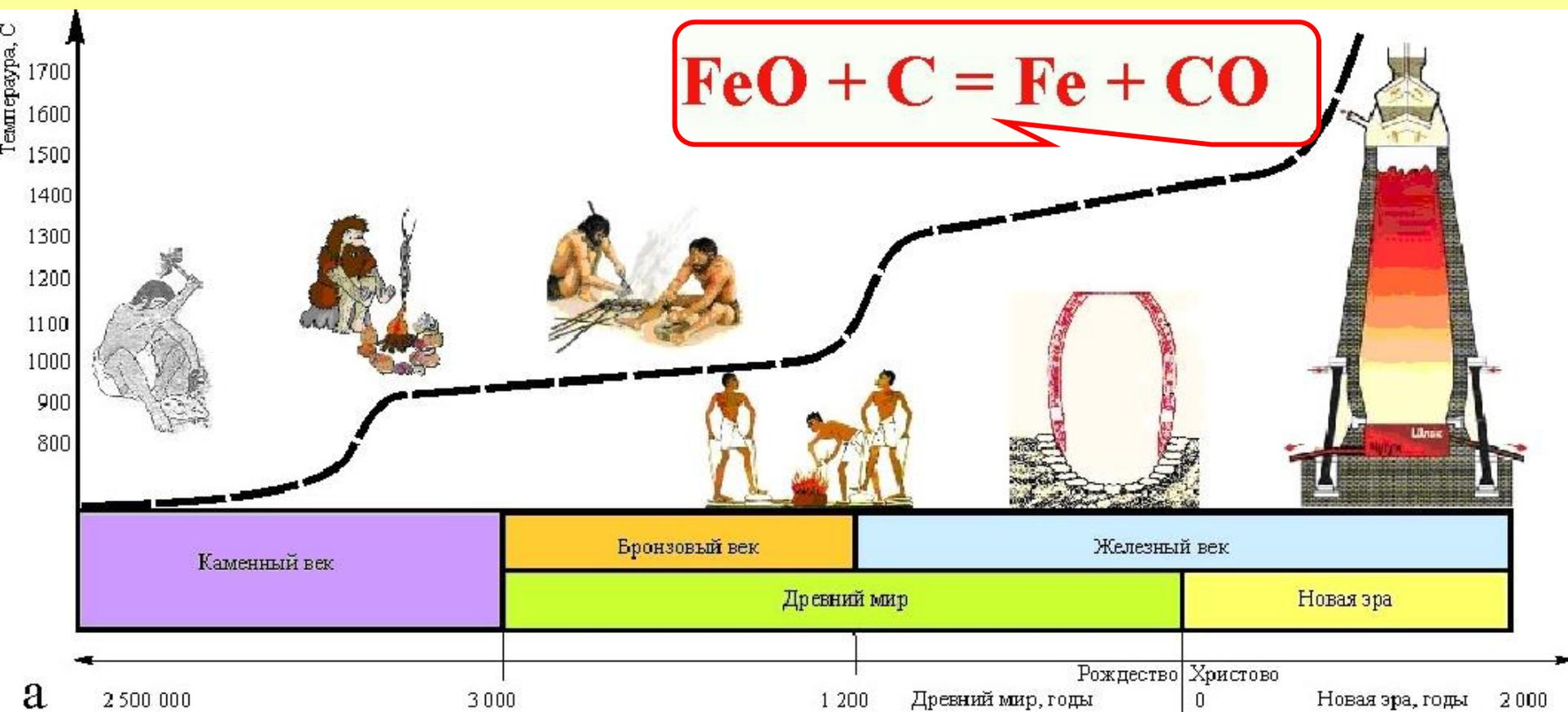
Окто- и тетрапоры



Ионная и ковалентная связь



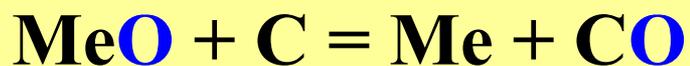
Доменное производство – результат развития ремесла получения металлов



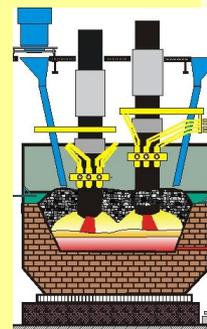
Процесс ориентирован на переработку моноруд

В основе современных восстановительных технологий лежат **химические** процессы **удаления** из руды **кислорода**

За 3500 лет восстановительный агрегат практически достиг совершенства, но принцип восстановления остаётся прежним



ИЛИ



В основе современных восстановительных теорий лежат:

1. Принцип А.А. Байкова – принцип последовательного превращения высших оксидов в низшие.

При восстановлении последовательно образуются сначала все возможные низшие оксиды, причём образование металла невозможно без полного превращения каждого высшего оксида в каждый низший, например по схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ или $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{Mn}$.

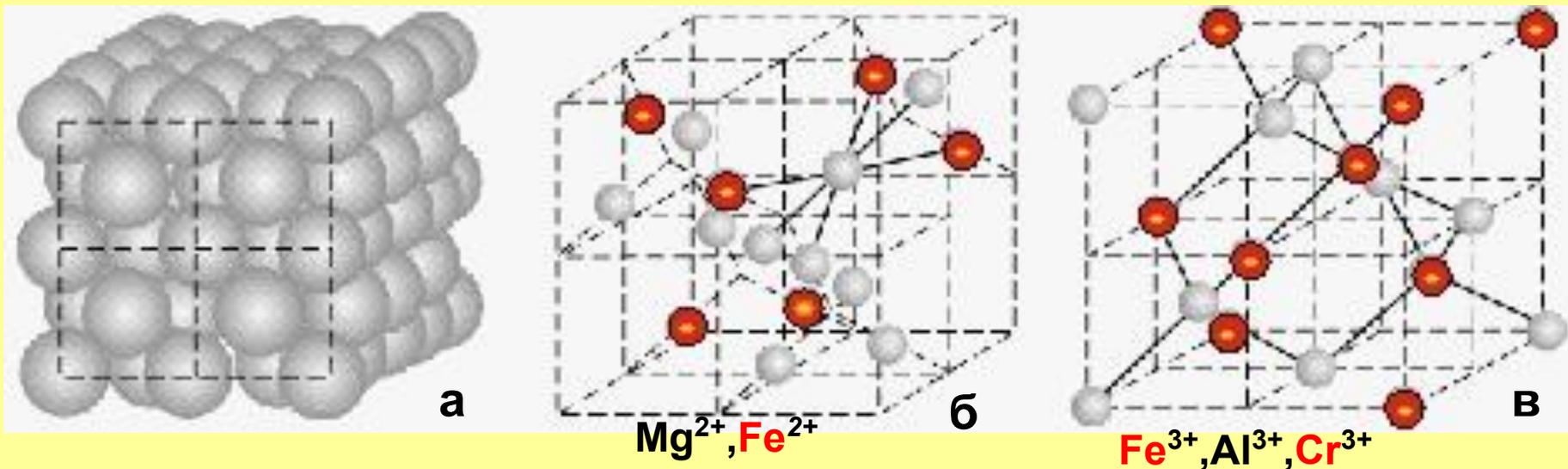
2. Адсорбционно-каталитическая теория Г.И. Чуфарова

Реакция проходит в 3 стадии: I – адсорбция газа-восстановителя на активных центрах (зародышах металла), II – химическая реакция на поверхности оксида, III – десорбция продукта восстановления.

3. Диффузионно-кинетическая теория С.Т. Ростовцева

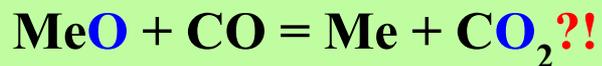
Восстановление контролируется подводом реагентов к месту протекания химической реакции на поверхности оксида.

**Кристаллическая решётка шпинели (Mg_m^{2+}, Fe_n^{2+})[$Fe_x^{3+}, Al_y^{3+}, Cr_z^{3+}$]O₄:
плотнейшая упаковка анионов и множество катионных вакансий**



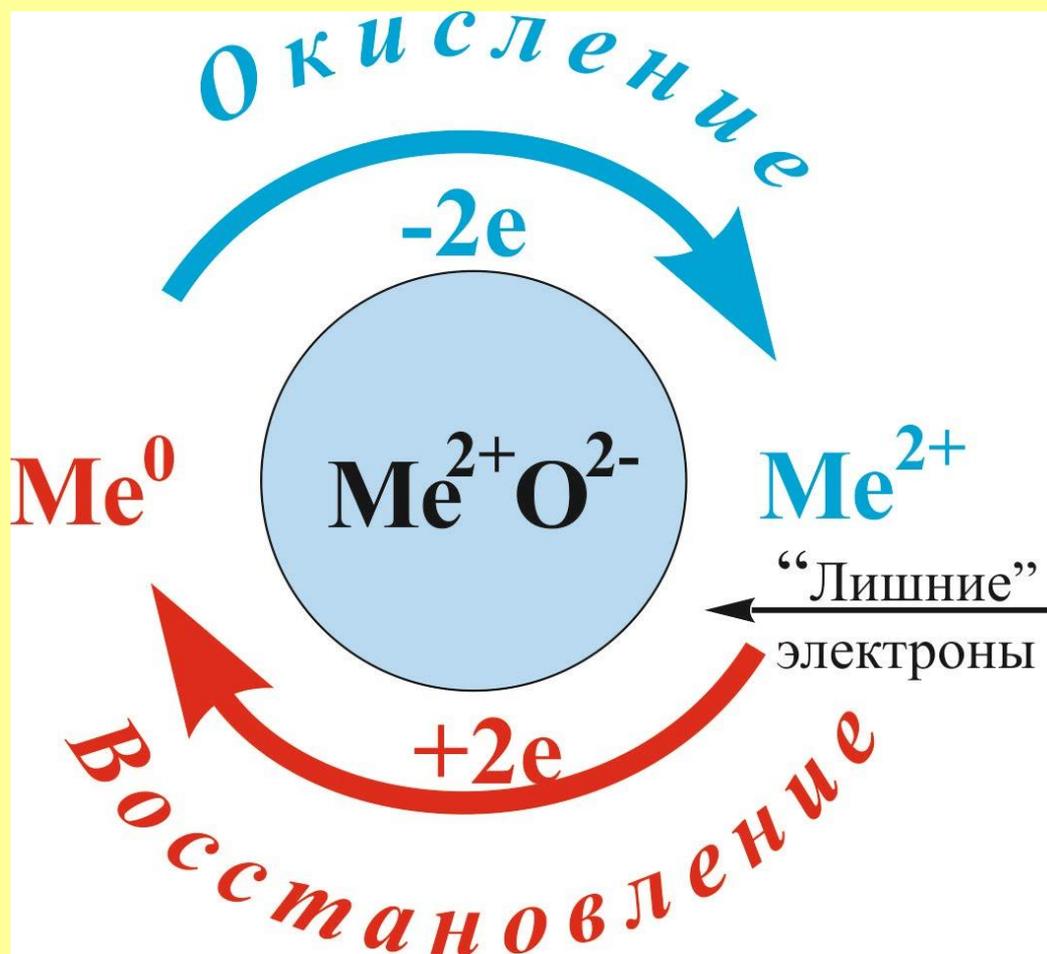
а – плотнейшая упаковка анионов, *б* – катионы Me^{2+} в тетраэдрических порах, *в* – катионы Me^{3+} в октаэдрических порах анионной подрешётки

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.



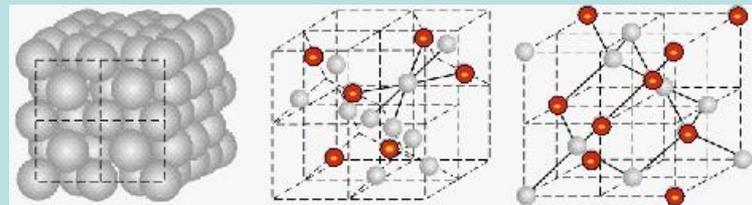
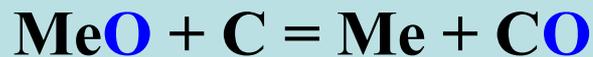
«Механизм химических процессов может быть понят лишь на основе физических теорий, описывающих движение реагирующих молекул и осуществляющих акт химической реакции электронов»

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

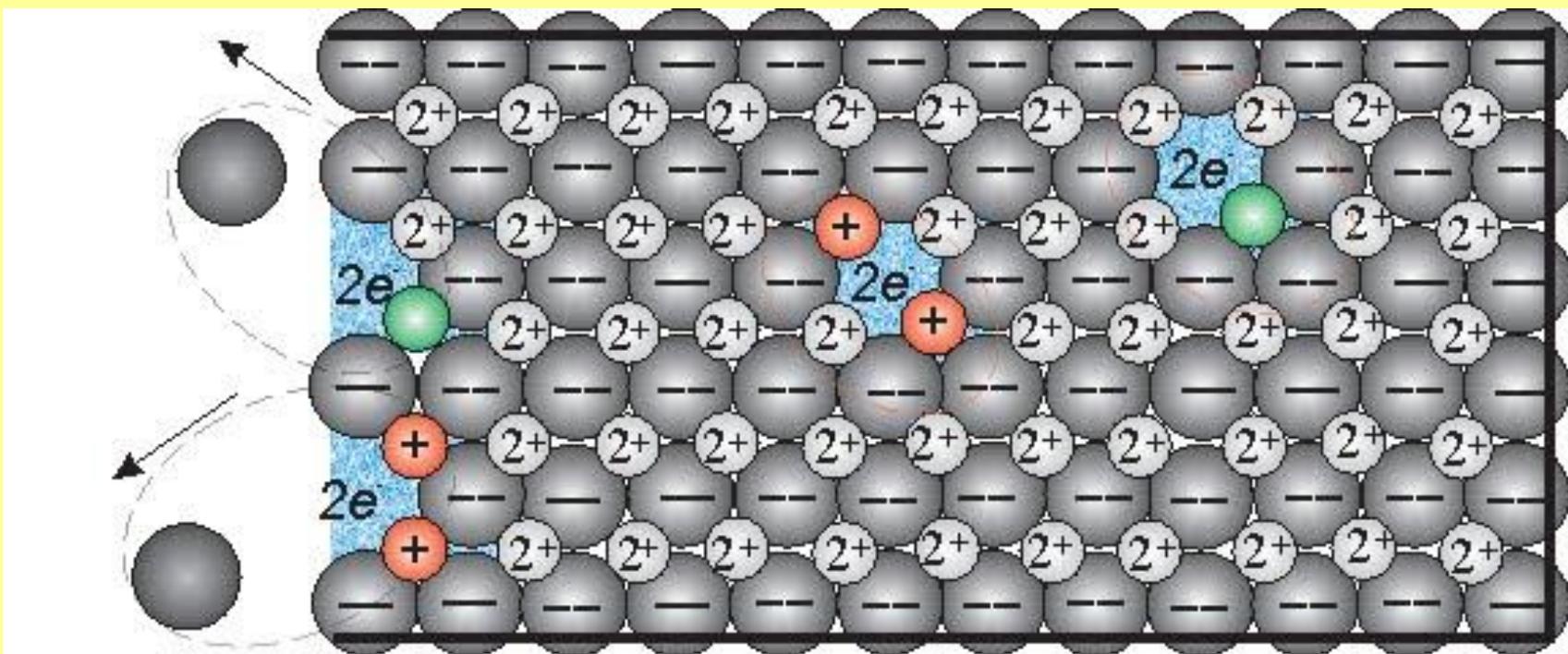


**В основе наших теоретических построений
ежат два очевидных, но ещё недооцененных
принципиальных положения:**

- 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.**

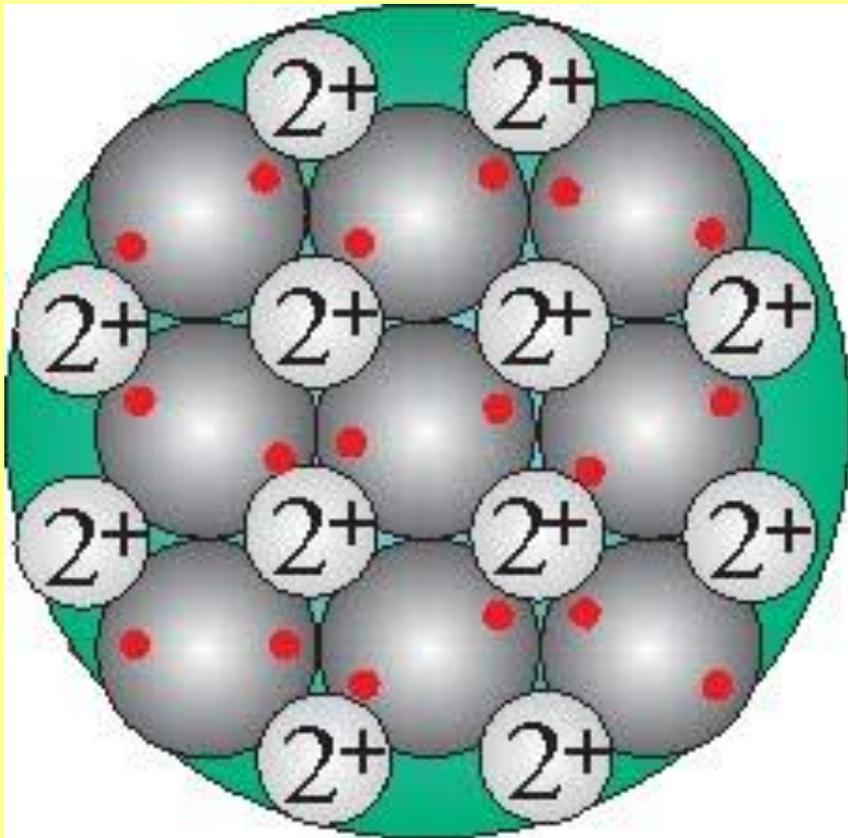


Однако в оксидах кислород находится в виде аниона, поэтому

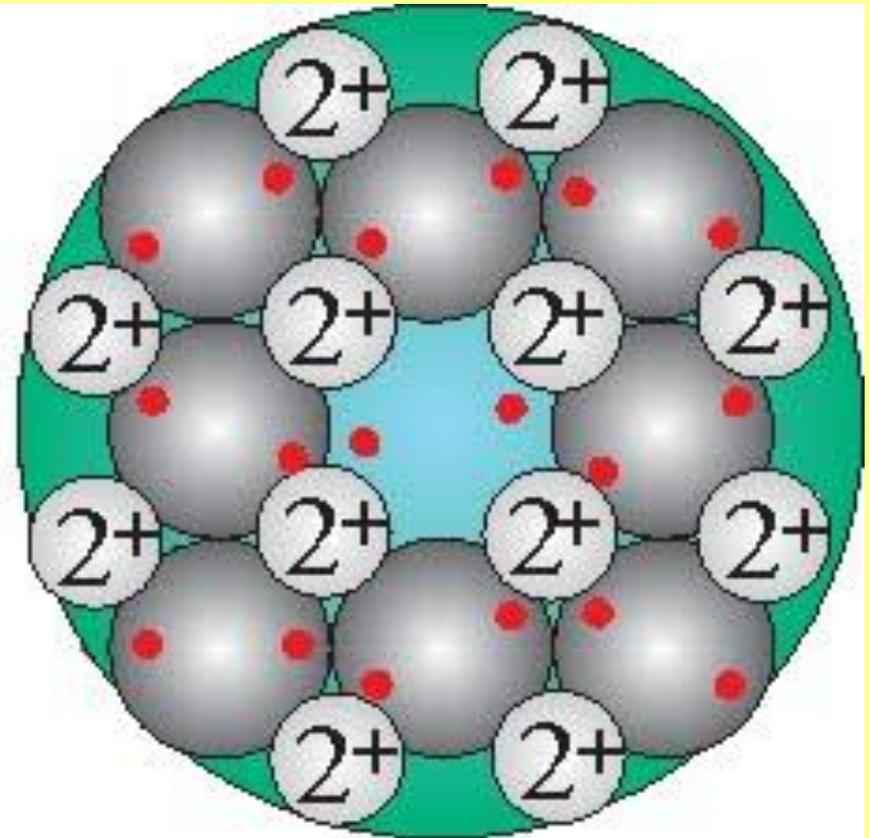


В решётке оксида образуется заряженная анионная вакансия

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!**

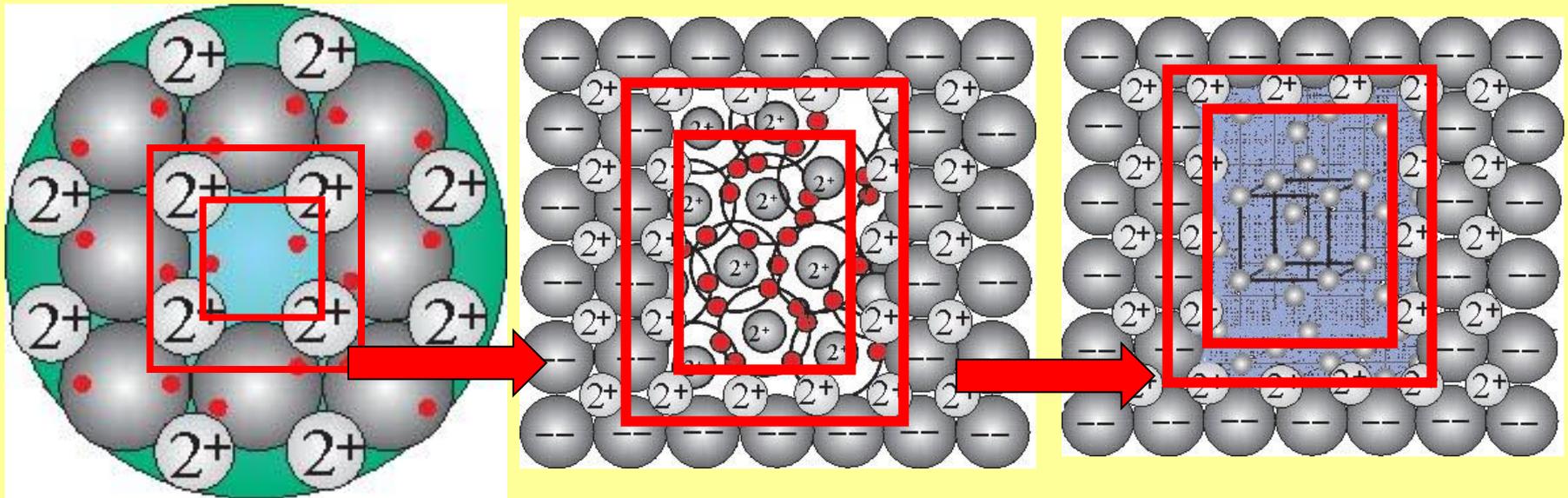


В оксиде связь ионная

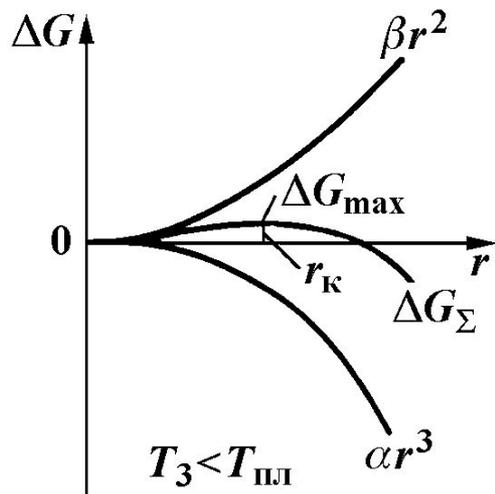


В анионной вакансии «лишние» электроны образуют с катионами **сразу металлическую связь!**

Трансформация вакансии в зародыш металла



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



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

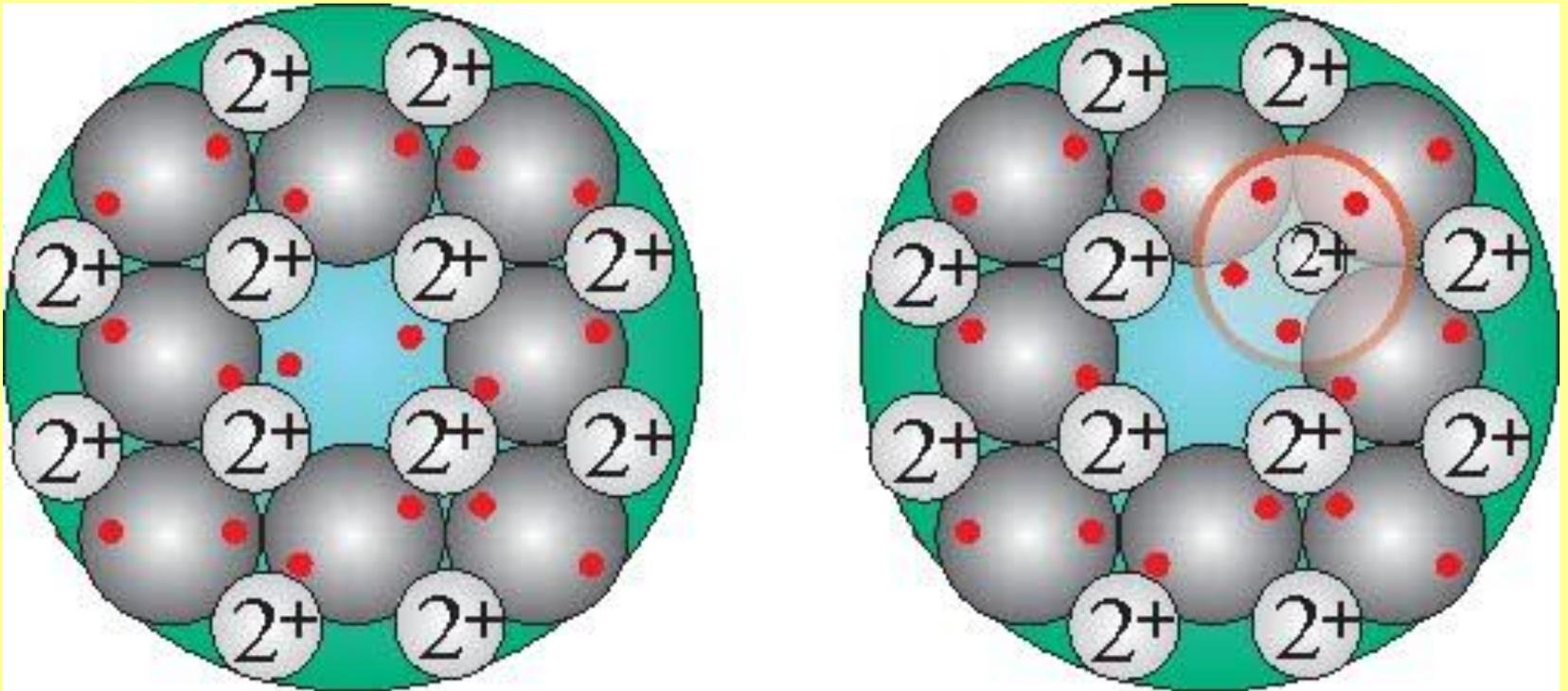
$$\Delta G_\Sigma = \Delta g_V \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + \sigma \cdot 4\pi r^2$$

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

$$r_{\text{крит}} = 0$$

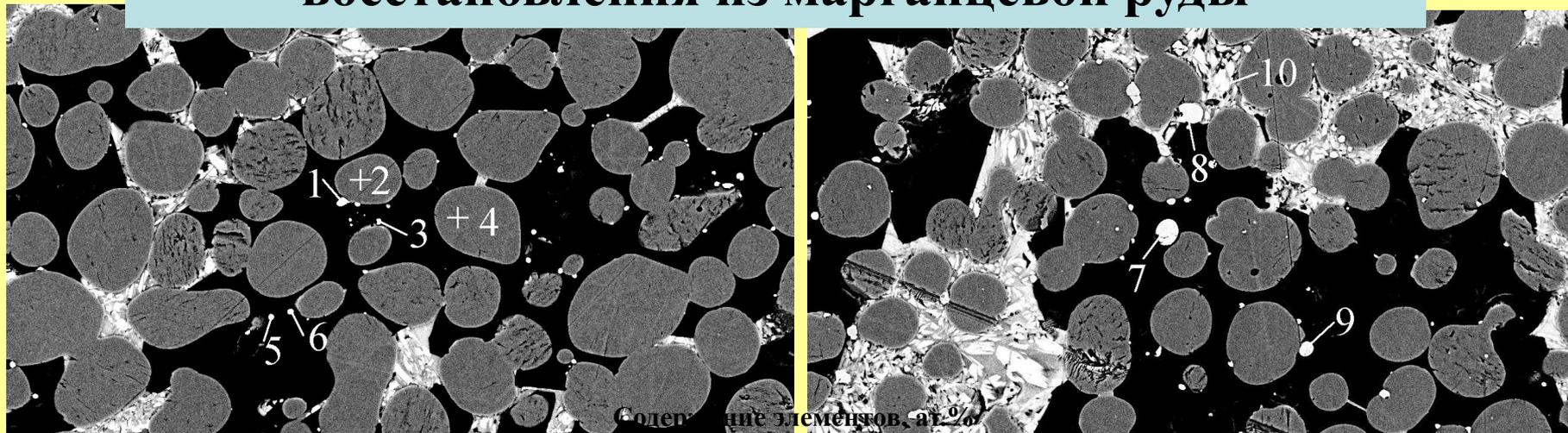
1. Превращение оксида в металл происходит **минуя этап образования атомов.**
2. Для металлического зародыша при восстановлении не существует критического размера – металлическая связь не может превратиться в ионную без поступления дополнительного кислорода, поэтому в восстановительных условиях **металлический зародыш любого размера не может раствориться в оксиде.**
3. Проникновение восстановительного процесса в объём оксида обусловлено не диффузией атомов или ионов, а **движением вакансий и электронов, которое осуществляется с несоизмеримо большей скоростью.**
3. В металлическую фазу не может перейти сера и не могут образоваться карбиды. Поэтому **металл не содержит ни серы, ни углерода.**

Эффект буксировки – селективное восстановление



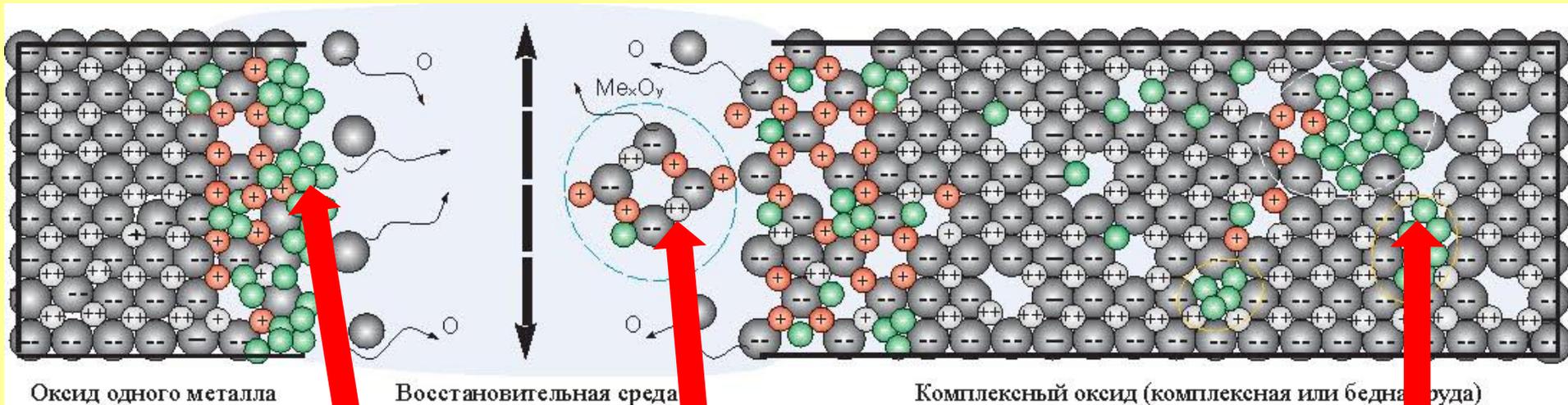
Если все катионы одинаковы, то электроны сопровождают вакансию, переходя от одного катиона к другому. Если встречается катион с более сильным сродством к катиону, то вакансия либо увлекает его в движение, либо сама тормозится у такого катиона. Поэтому при слиянии вакансий
Вначале образуется металлическая фаза из рассеянных в оксиде легковосстановимых элементов

Состав металлической фазы на начальной стадии восстановления из марганцевой руды



	O	P	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Mo	W
1	13,4	3,1	0,4	52,8	10,3	4,3	6,2	2,4	2,3	2,5	3,3
2	51,4	-0,4	0,2	48,5	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2	-0,3	0,1
3	66,8	-0,5	7,4	24,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,5	-0,4	1,9
4	51,4	-0,4	0,2	48,9	0,2	0,0	0,0	-0,1	0,2	-0,3	0,0
5	18,4	18,1	0,8	38,8	7,9	6,4	4,7	0,9	3,3	0,1	0,6
6	21,7	3,4	0,9	44,7	8,8	5,0	8,6	3,6	1,5	0,6	1,3
7	2,7	0,6	0,5	71,7	22,2	1,4	0,7	0,1	0,4	-0,4	0,2
8	1,7	-0,7	0,2	73,8	23,8	1,1	0,3	0,0	0,2	-0,5	0,1
9	7,0	-0,6	0,6	68,1	22,8	1,6	0,4	0,2	0,1	-0,5	0,2
10	77,0	-1,0	3,7	16,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,5	0,7	2,3

Общий случай восстановления металлов из оксидов



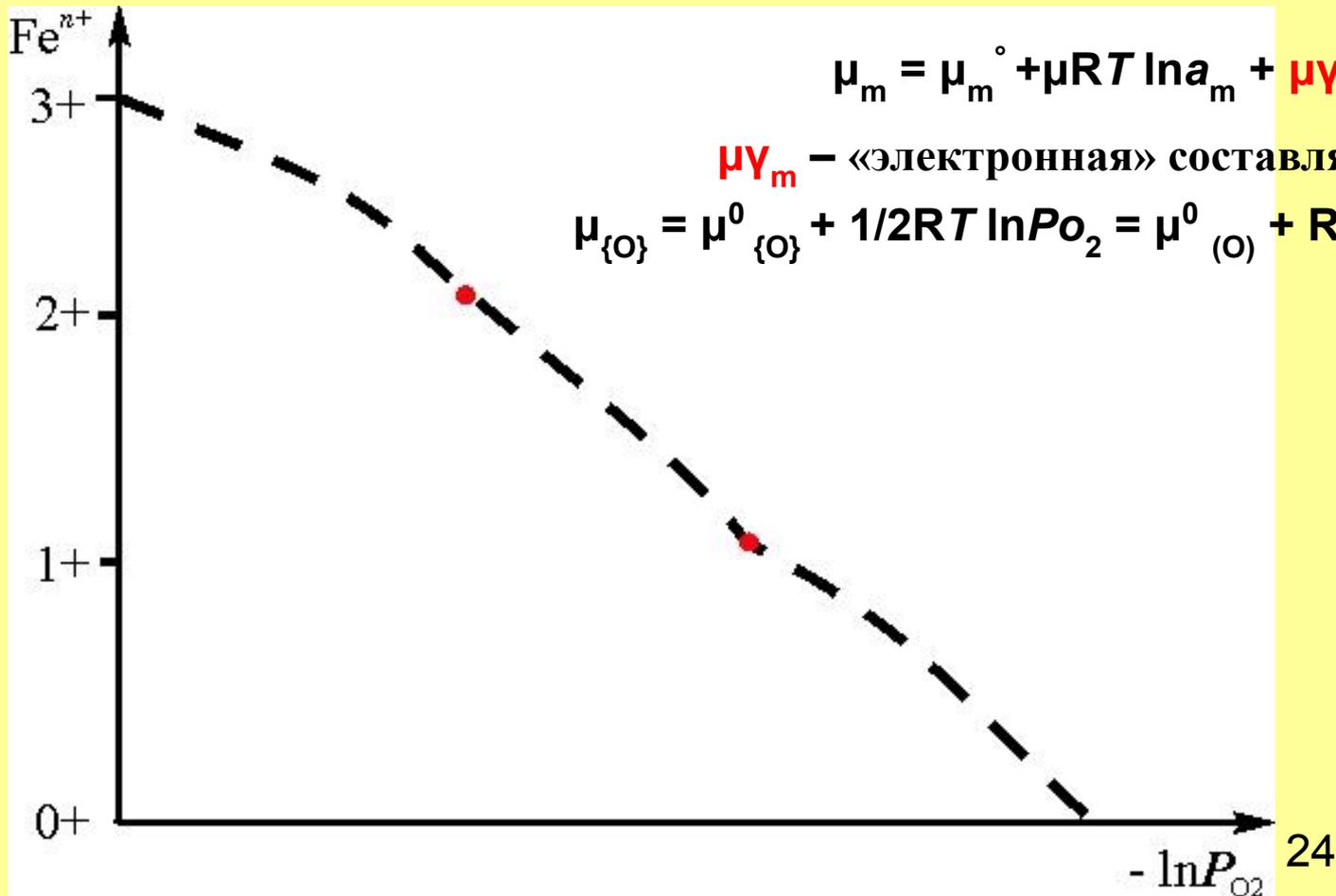
Образование металлической оболочки на оксиде

Возгонка низших оксидов - *бертолидов*
образование *фаз Магнели*, образование карбидов на поверхности восстановителя

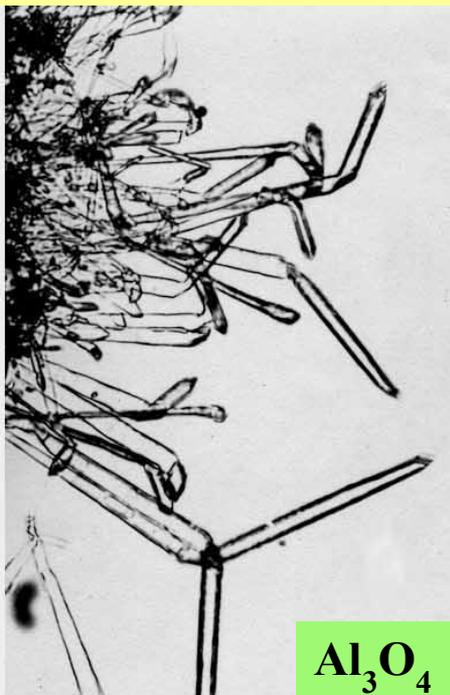
Выделение металла в решётке комплексного оксида

Заряд катиона в оксидах – функция парциального давления кислорода

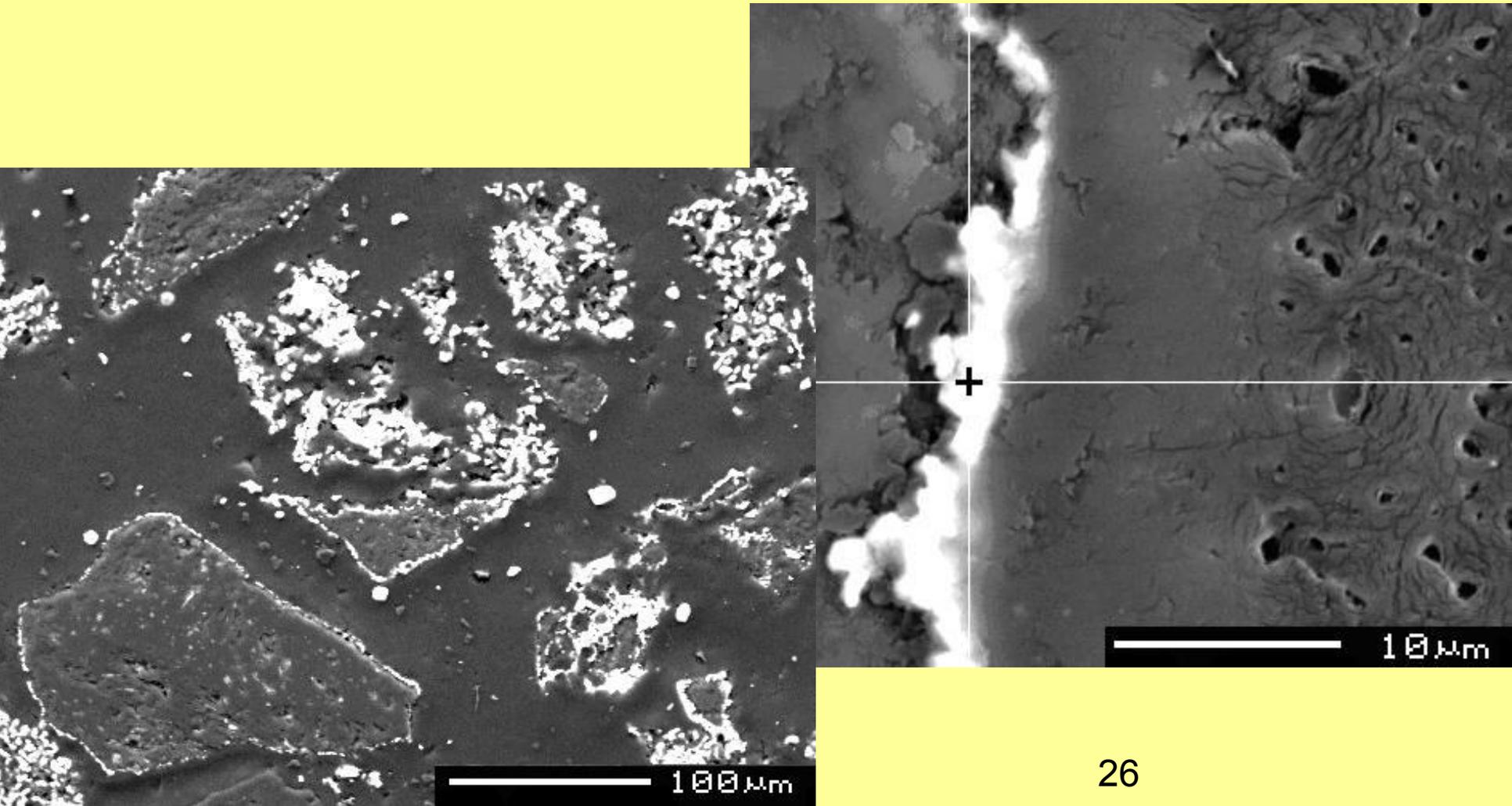
В. Полинг, А.Г. Пономаренко



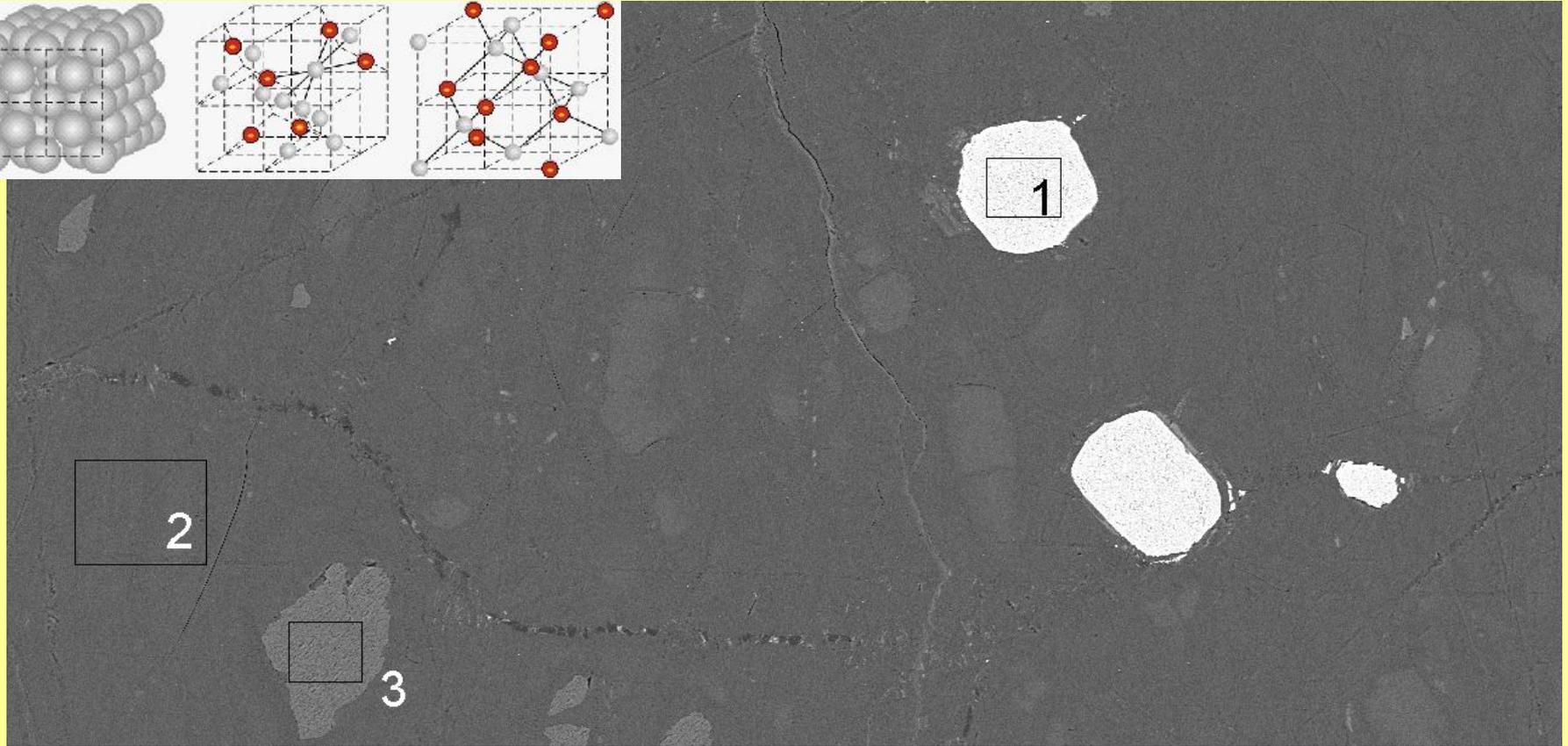
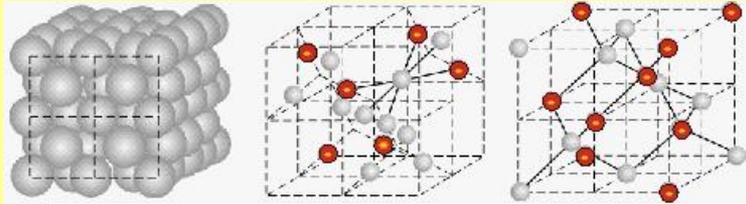
Низшие оксиды - продукты восстановления алюминия



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



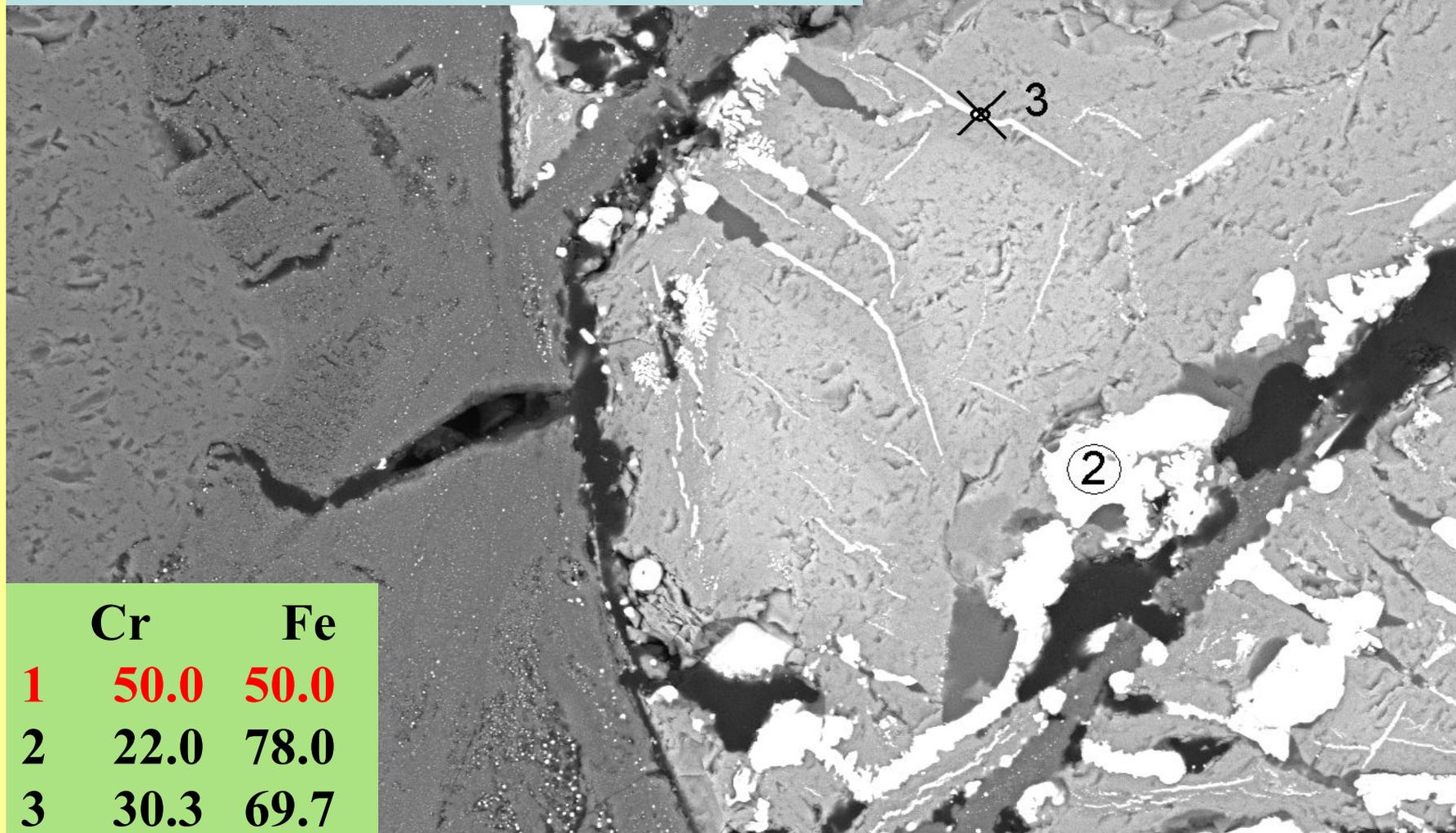
Пример восстановления железа и хрома в кристаллах шпинели, находящихся в объёме «пустой» породы



**Кристаллы
хромитов в дуните:
атомные %**

	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe
1	61.1	5.4	4.3	0.3	0.0	0.2	16.4	12.4
2	67.2	19.9	0.1	11.4	0.0	0.0	0.0	1.5
3	59.5	24.7	0.0	13.8	0.1	0.0	0.0	2.0

Состав металла в кристалле хромовой шпинели дунита, восстановленного при 1200°C



	Cr	Fe
1	50.0	50.0
2	22.0	78.0
3	30.3	69.7
атомные %		

X 500

20.0kV COMPO SEM

10µm JEOL

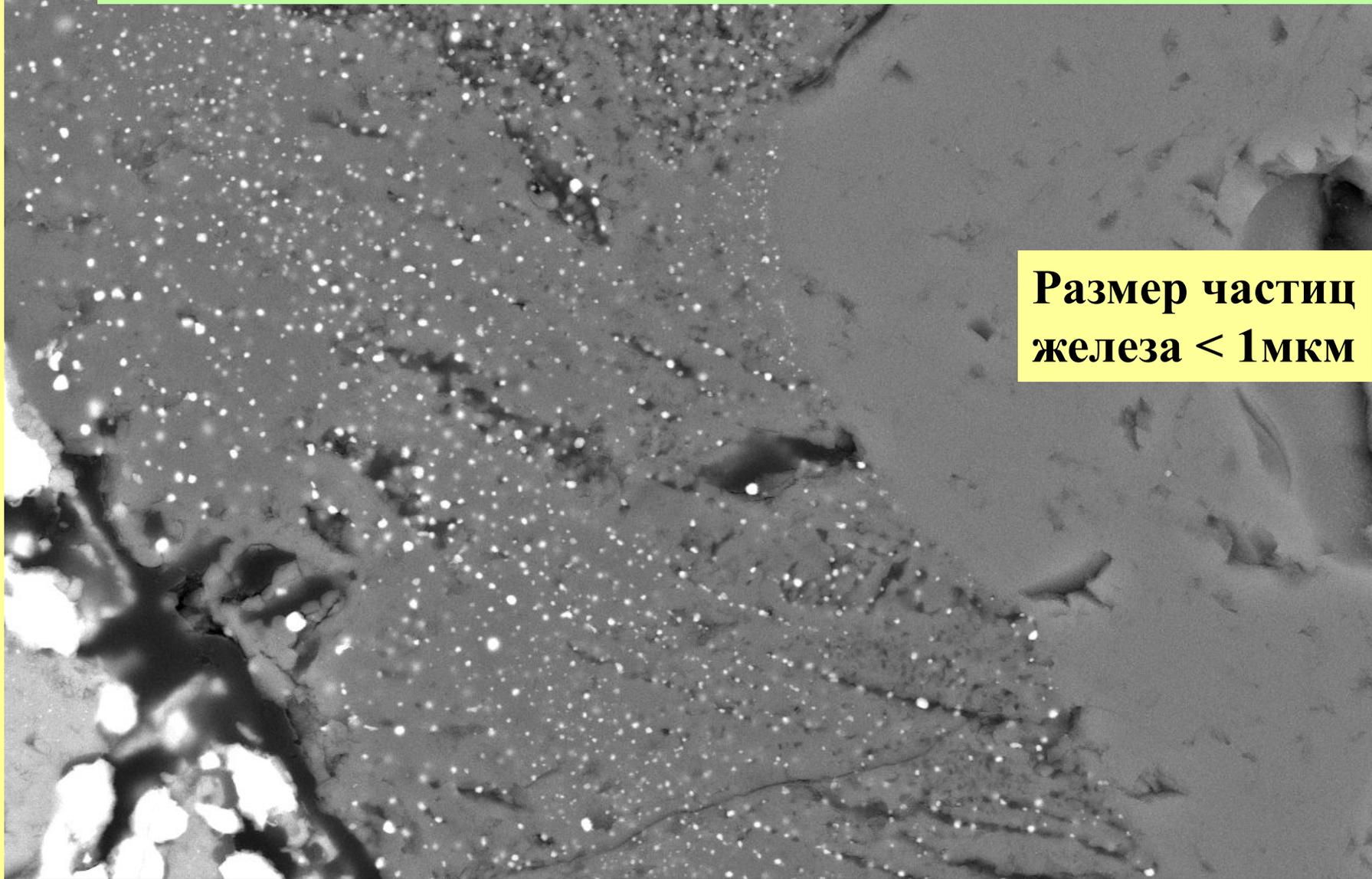
11/9/2012

WD 10mm

11:39:30

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

**Размер частиц
железа < 1мкм**



X 2,000

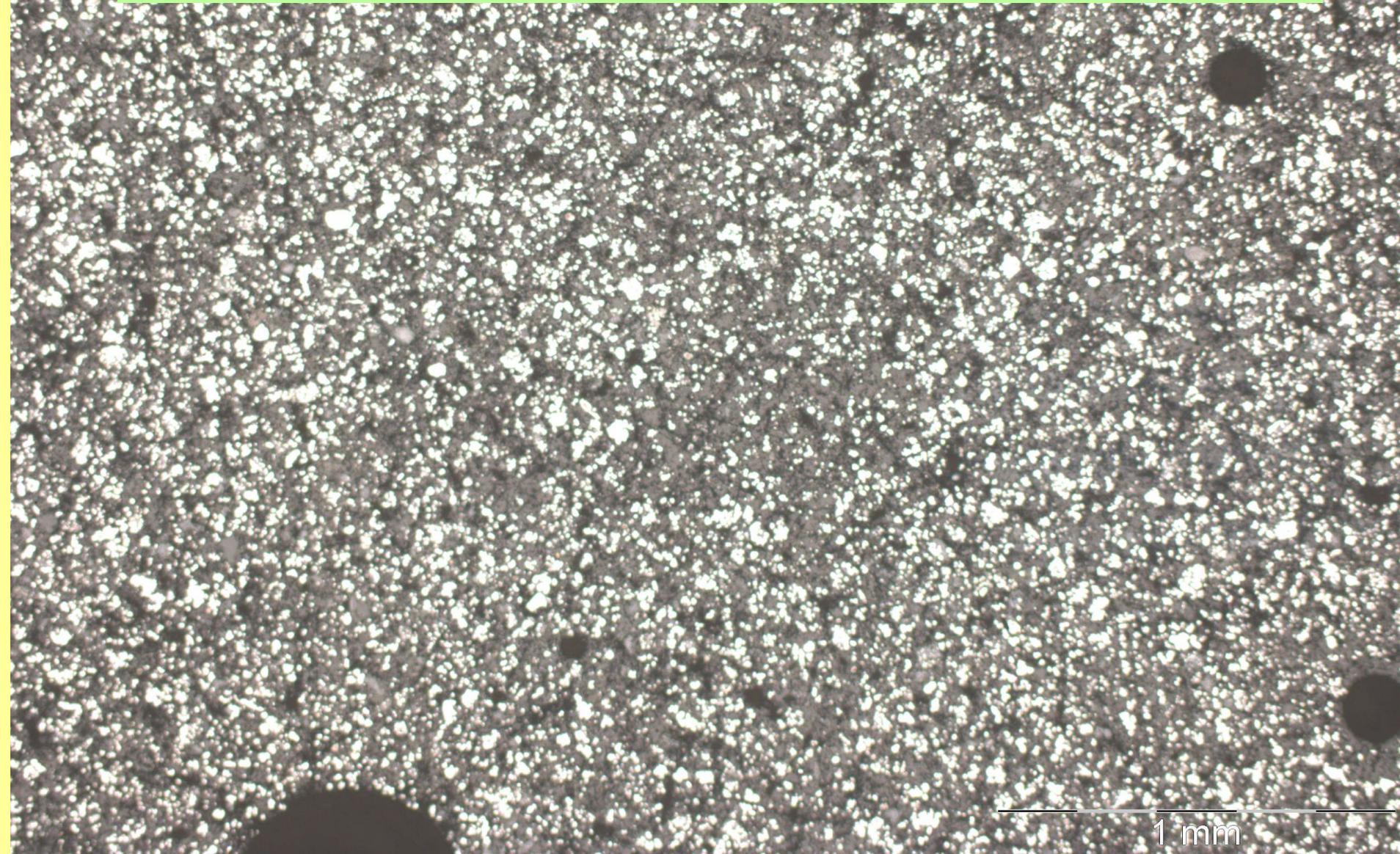
20.0kV COMPO SEM

10µm JEOL

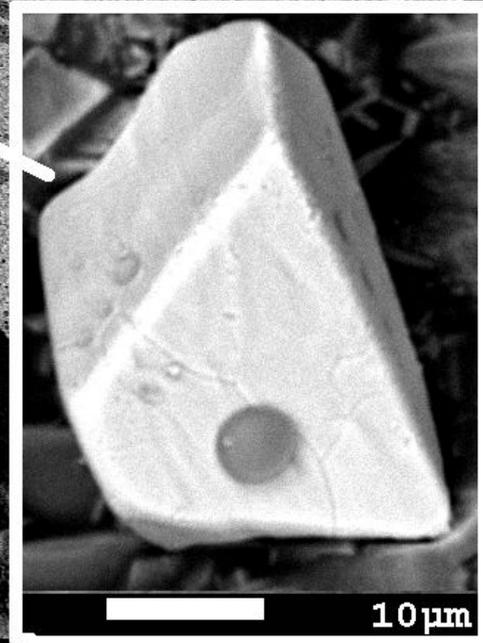
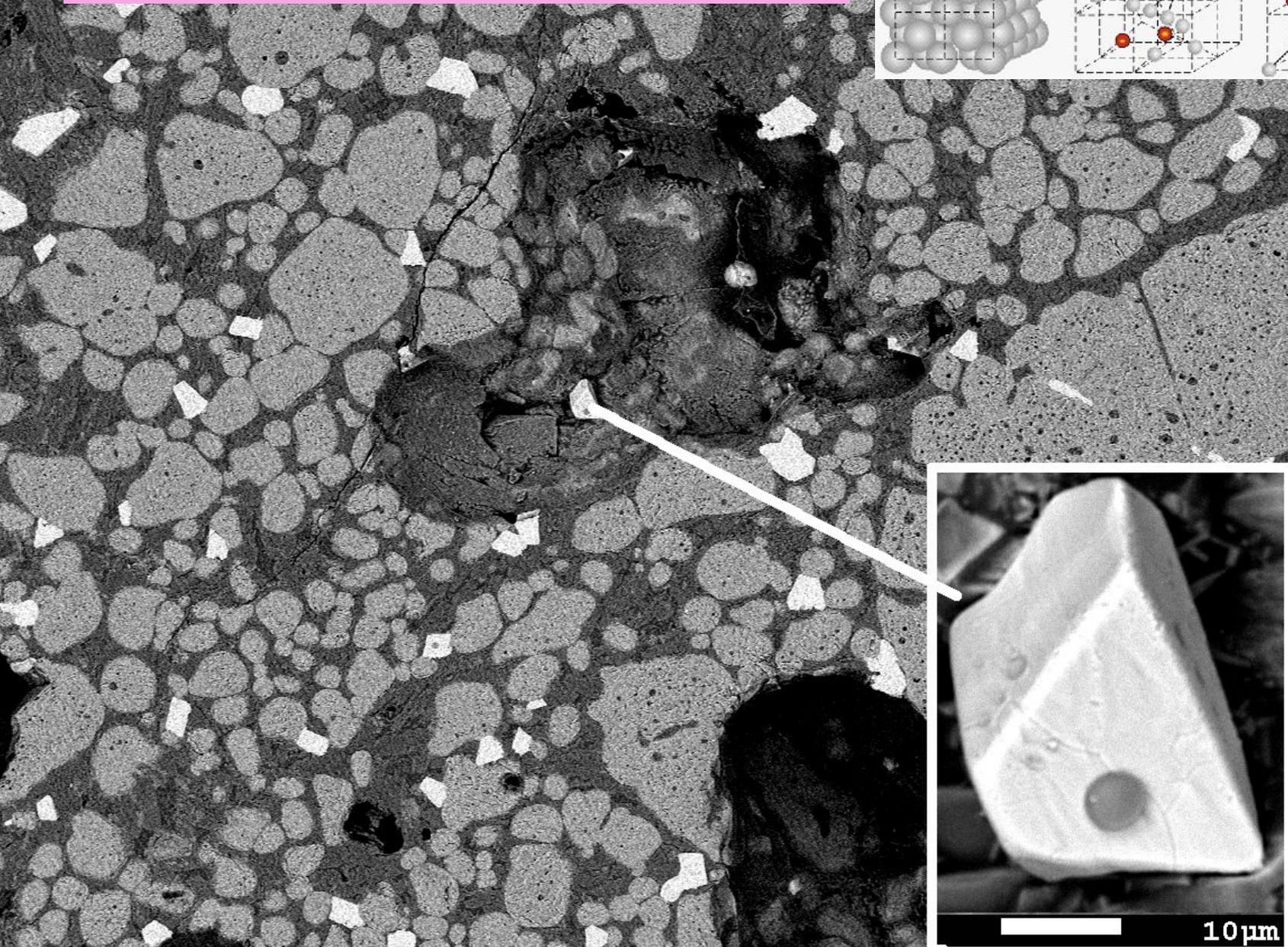
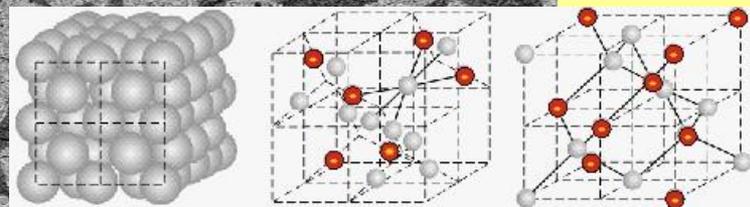
11/9/2012

WD 10mm 12:31:13

Металло-магнезиальный композит в куске сидеритовой руды



При медленном восстановлении
формируются идиоморфные кристаллы

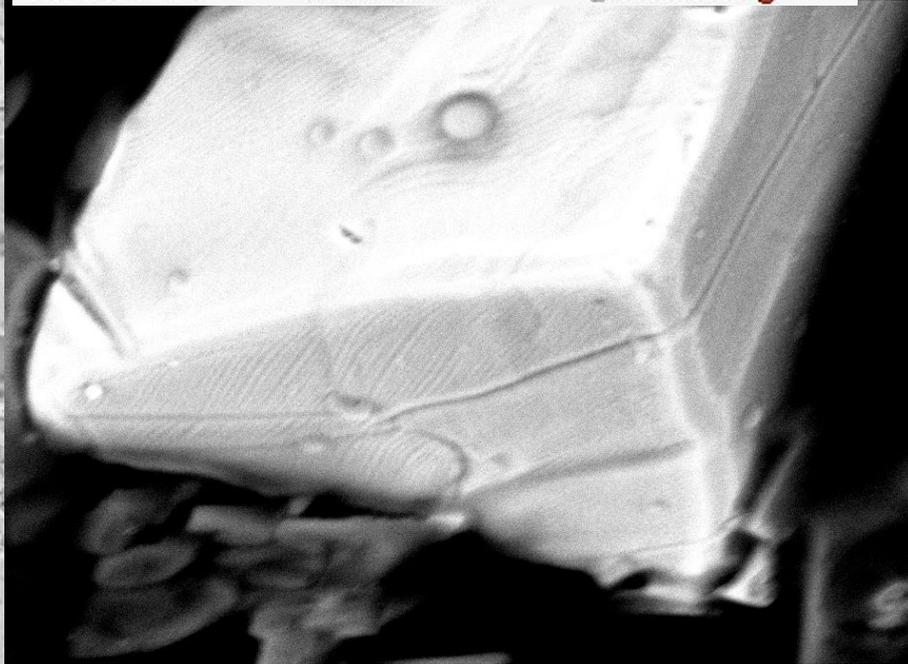
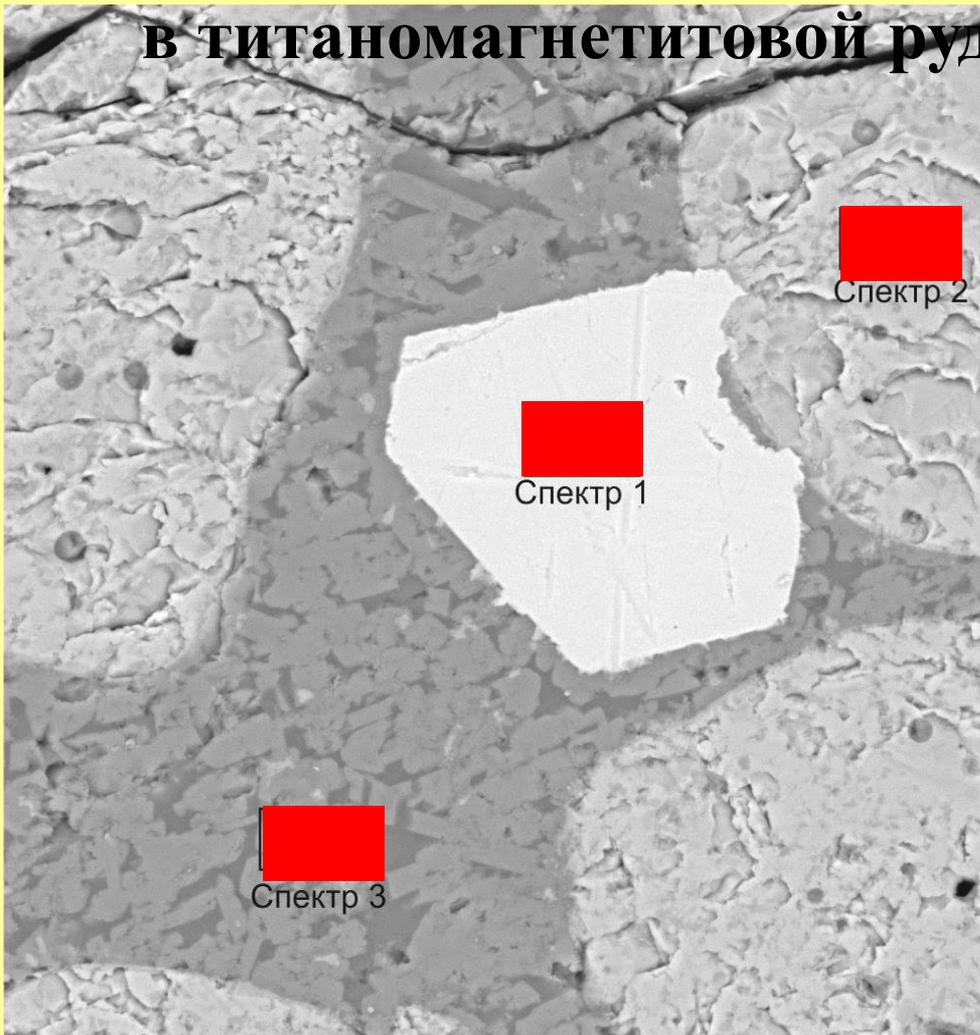
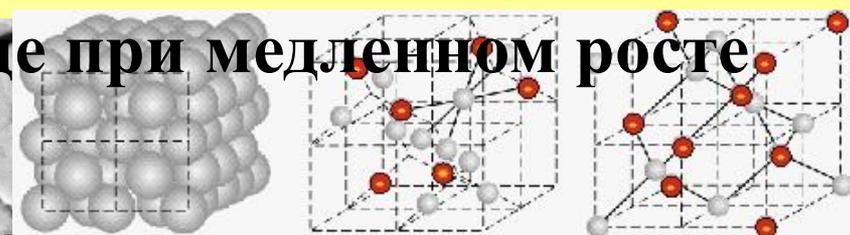


100 μm JEOL

12.03.2012

Состав и строение металлических кристаллов

в титаномагнетитовой руде при медленном росте



10µm JEOL 12.03.2012

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

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 металла не образуется, 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

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



Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)



Спасибо за внимание!

Рощин Василий Ефимович