



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.

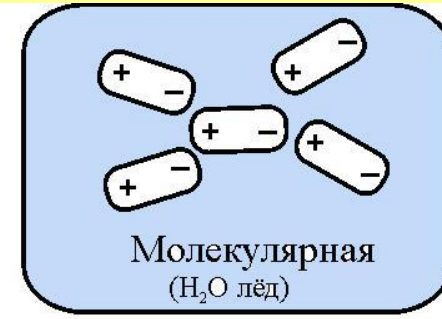
Масштабы агрегации вещества в результате фундаментальных взаимодействий



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



Взаимодействия и химическая связь элементов

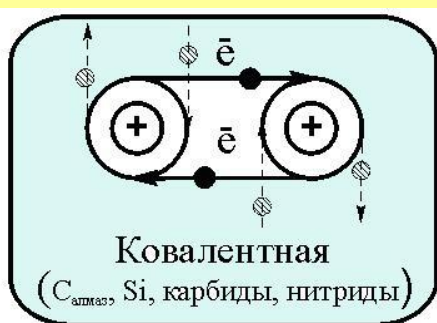
IA										VIIIB															
Металлы										Неметаллы															
I	H 1 1,007825 Водород																			II He 2 4,002602 Гелий					
II	Li 3 6,941 Литий		Be 4 9,012182 Бериллий																	B 5 10,811 Бор	C 6 12,011 Углерод	N 7 14,0067 Азот	O 8 15,9994 Кислород	F 9 18,9984 Фтор	Ne 10 20,1797 Неон
III	Na 11 22,98977 Натрий		Mg 12 24,305 Магний																	III A	IV A	VA	VIA	VII A	VIII A
IV	K 19 39,0983 Калий	Ca 20 40,078 Кальций	Sc 21 44,95591 Скандий	Ti 22 47,867 Титан	V 23 50,9415 Ванадий	Cr 24 51,9961 Хром	Mn 25 54,93805 Марганец	Fe 26 55,847 Железо	Co 27 58,9332 Кобальт	Ni 28 58,71 Никель	Cu 29 63,546 Медь	Zn 30 65,37 Цинк	Ga 31 69,723 Галлий	Ge 32 72,6 Германий	As 33 74,9216 Мышьяк	Se 34 78,96 Селен	Br 35 79,904 Бром	Kr 36 83,80 Криптон							
V	Rb 37 85,4678 Рубидий	Sr 38 87,62 Стронций	Y 39 88,90585 Иттрий	Zr 40 91,224 Цирконий	Nb 41 92,90638 Ниобий	Mo 42 95,94 Молибден	Tc 43 [98] Технеций	Ru 44 101,07 Рутений	Rh 45 102,9055 Родий	Pd 46 106,42 Палладий	Ag 47 107,8682 Серебро	Cd 48 112,411 Кадмий	In 49 114,82 Индий	Sn 50 118,710 Олово	Sb 51 121,757 Сурьма	Te 52 127,60 Теллур	I 53 126,9044 Йод	Xe 54 131,29 Ксенон							
VI	Cs 55 132,9055 Цезий	Ba 56 137,327 Барий	La 57 138,9055 Лантан	Hf 72 178,49 Гафний	Ta 73 180,9479 Тантал	W 74 183,85 Вольфрам	Re 75 186,207 Рений	Os 76 190,2 Осний	Ir 77 192,217 Иридий	Pt 78 195,08 Платина	Au 79 196,9667 Золото	Hg 80 200,59 Ртуть	Tl 81 204,383 Таллий	Pb 82 207,2 Свинец	Bi 83 208,9804 Висмут	Po 84 [210] Полоний	At 85 [210] Астат	Rn 86 [222] Радон							
VII	Fr 87 [223] Франций	Ra 88 [226] Радий	Ac 89 [227] Актиний	Rf 104 [261] Резерфордий	Db 105 [262] Дубний	Sg 106 [263] Синбурговий	Bh 107 [262] Борий	Hs 108 [265] Хассий	Mt 109 [266] Мейтнерий	Ds 110 [271] Дармштадтий	Rg 111 [272] Рентгений	Uub 112 [285] Унбистм	Uut 113 [284] Унунтриум	Uuq 114 [289] Унунквадий	Uup 115 [288] Унунпентий	Uuh 116 [292] Унунгексий	Uus 117 [?] Унунсептий	Uuo 118 [?] Унуноктвий							

ЛАНТАНОИДЫ

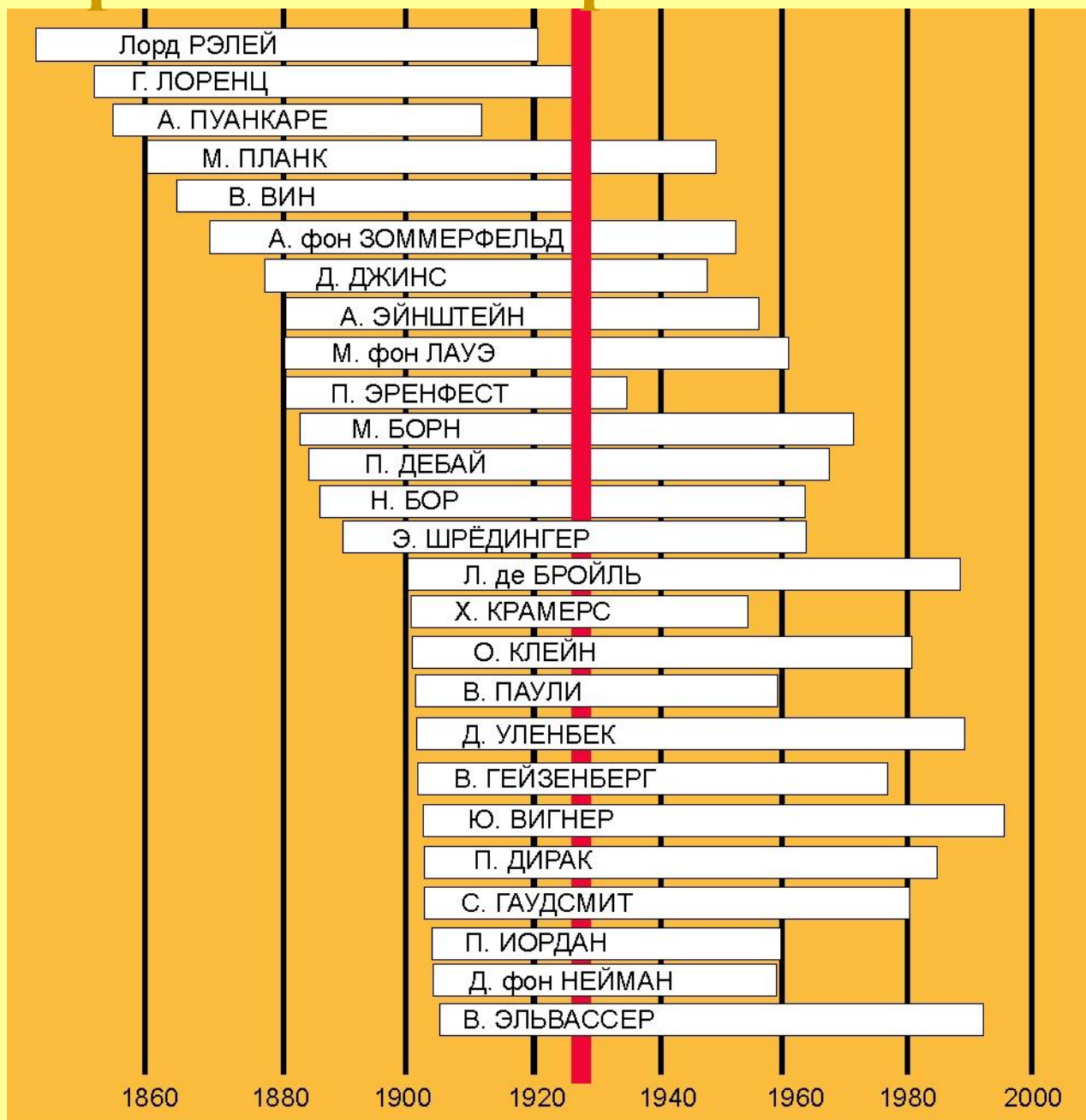
Ce 58 140,115 4f ¹ 5d ¹ 6s ² Церий	Pr 59 140,9077 4f ³ 5d ⁰ 6s ² Празеодим	Nd 60 144,24 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ² Неодим	Pm 61 [145] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ² Прометий	Sm 62 150,36 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ² Самарий	Eu 63 151,965 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ² Европий	Gd 64 157,25 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² Гадолиний	Tb 65 158,924 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ² Тербий	Dy 66 162,50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

АКТИНОИДЫ

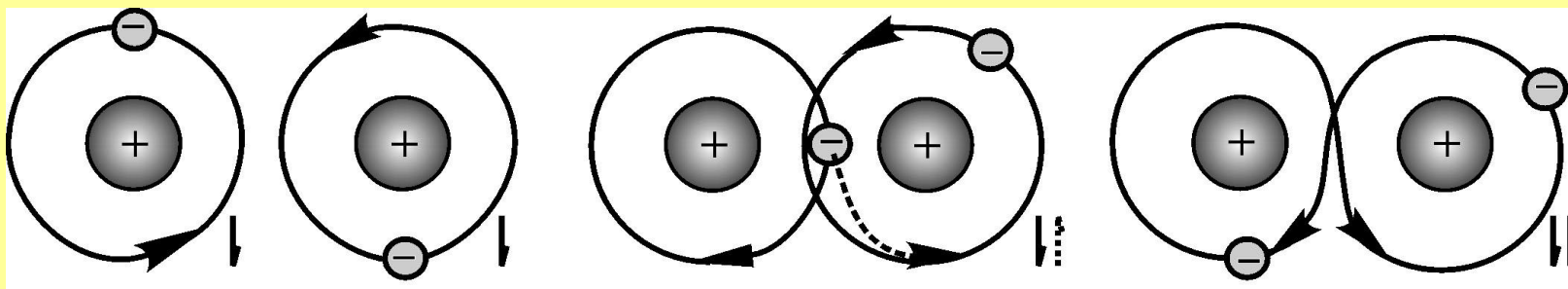
Th 90 232,0381 5f ⁰ 6d ² 7s ² Торий	Pa 91 [231] 5f ² 6d ¹ 7s ² Протактиний	U 92 238,0289 5f ³ 6d ¹ 7s ² Уран	Np 93 [237] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² Нептуний	Pu 94 [244] 5f ⁶ 6d ⁰ 7s ² Плутоний	Am 95 [243] 5f ⁷ 6d ⁰ 7s ² Америций	Cm 96 [247] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² Кюриум	Bk 97 [247] 5f ⁹ 6d ⁰ 7s ² Берклиум	Cf 98 [247] 5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ² Калифорний	Es 99 [252] 5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ² Эйнштейний	Fm 100 [257] 5f ¹² 6d ⁰ 7s ² Фермий	Md 101 [258] 5f ¹³ 6d ⁰ 7s ² Менделевий	No 102 [259] 5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ² Нобелий	Lr 103 [260] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² Лоуренсий
---	--	---	---	---	---	---	---	--	--	---	---	--	--



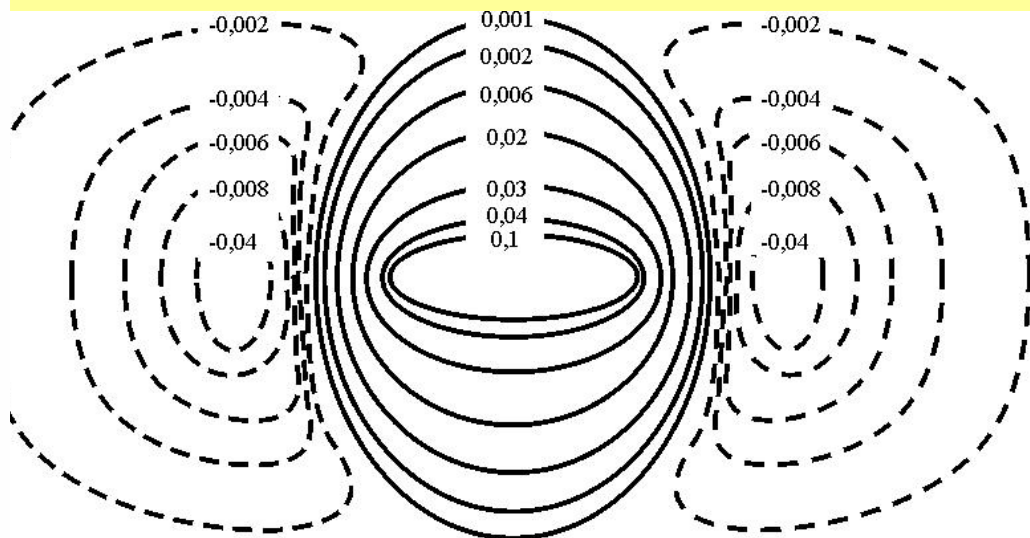
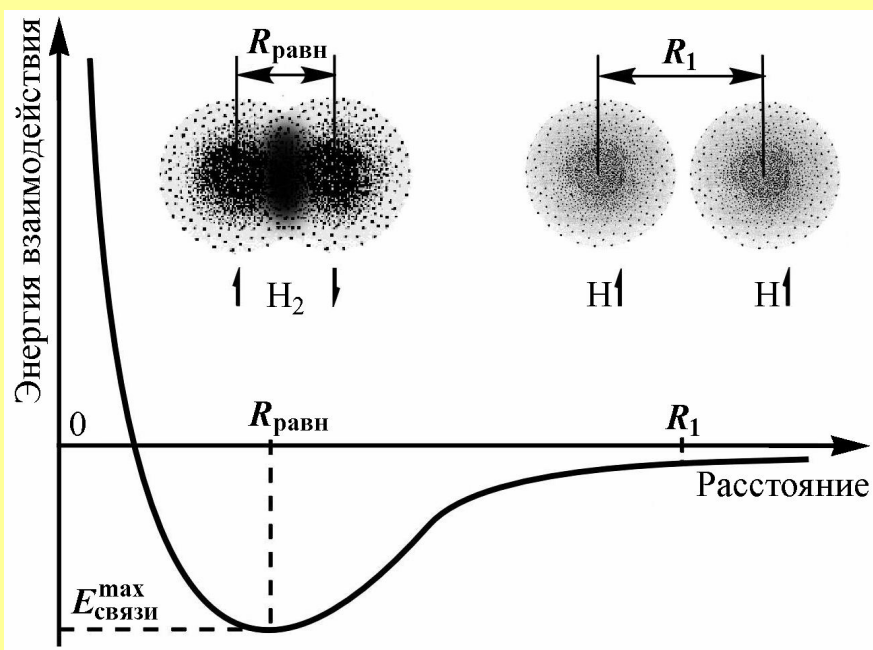
Время разработки и авторы квантовой механики



Природа металлической связи (модель Н. Бора)



Природа металлической связи (квантомеханическая модель)

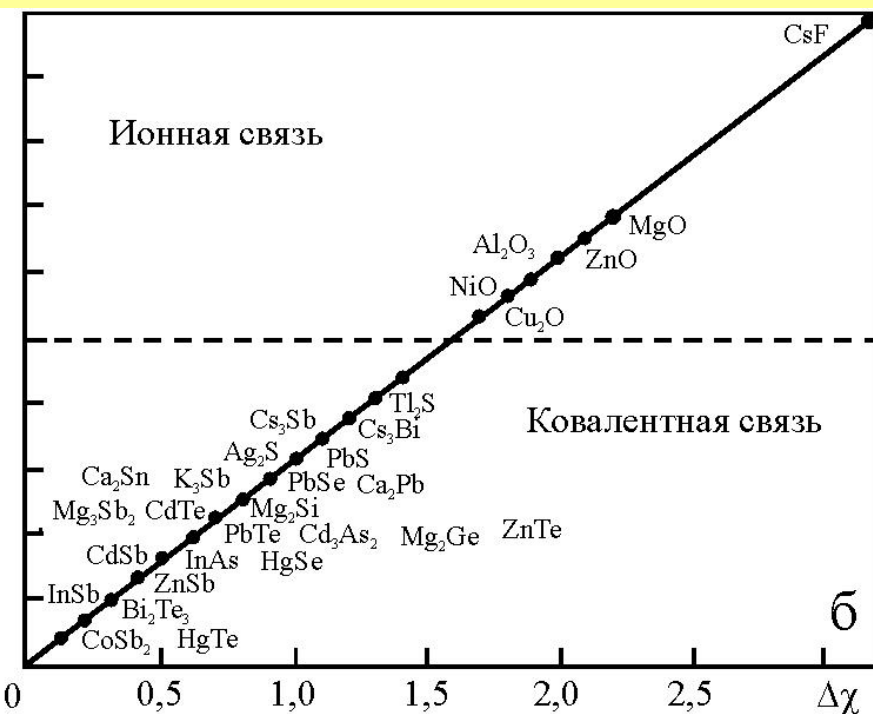
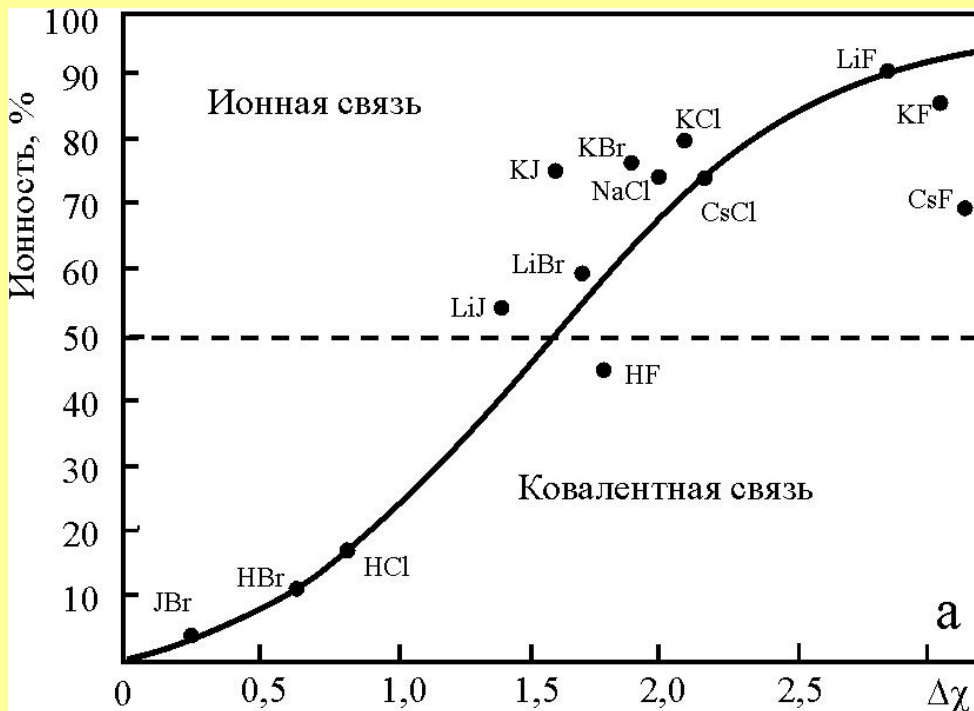


Ионная и ковалентная связь

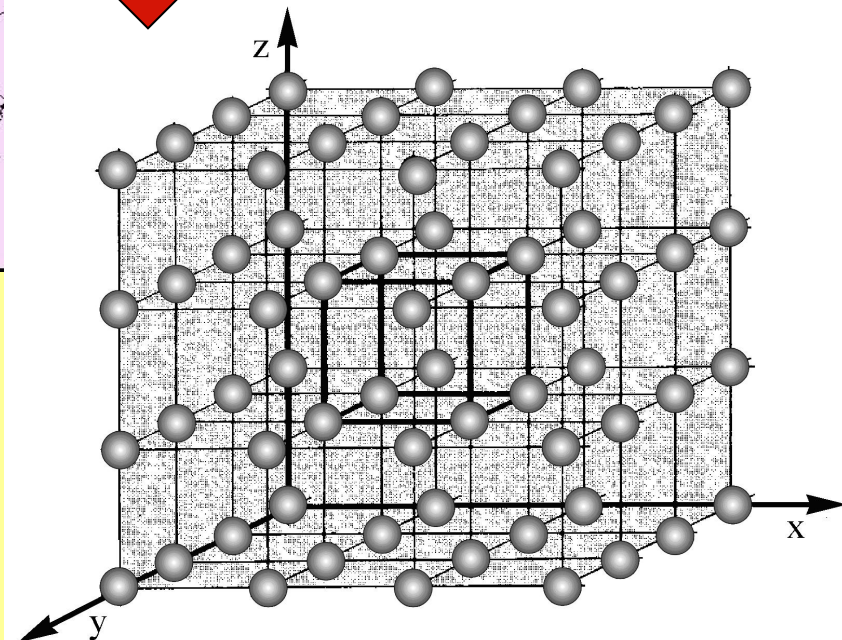
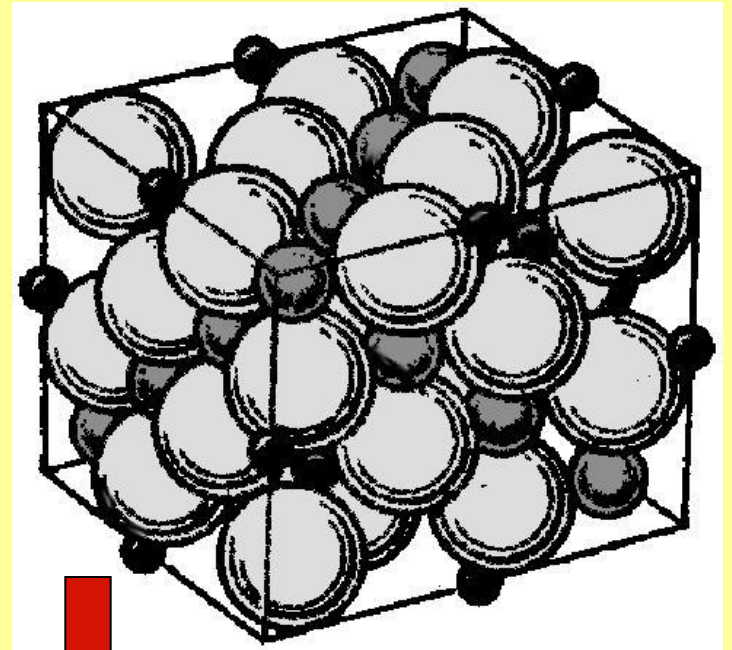
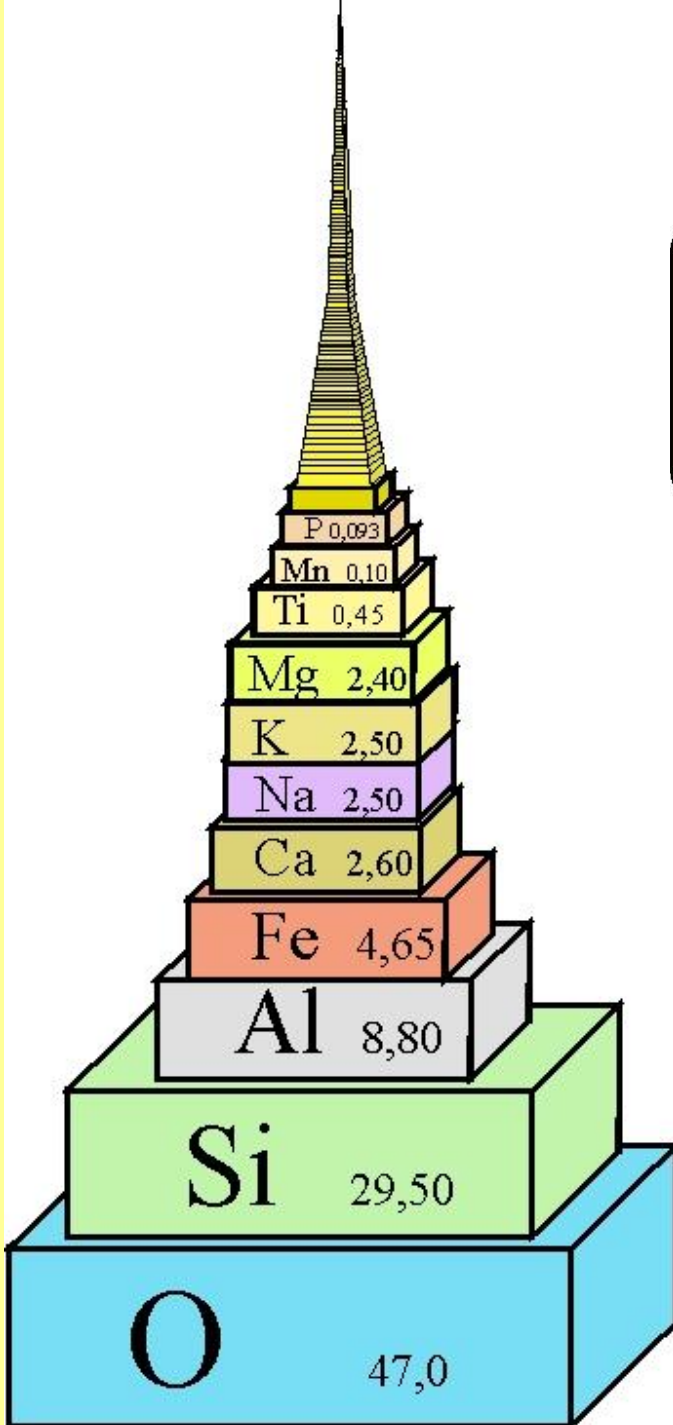
$$\Psi = \Psi_{\text{ион}} + \lambda \Psi_{\text{ков}}$$

Кривая Полинга

Расчёт от CaF

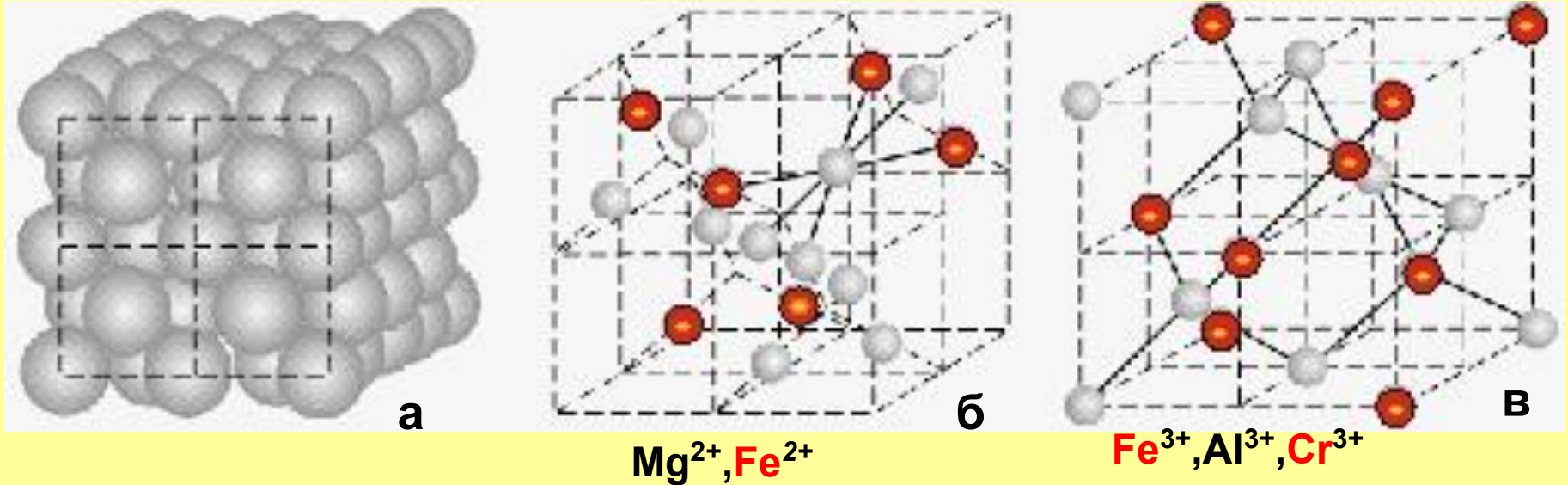


ЭЛЕМЕНТОВ



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

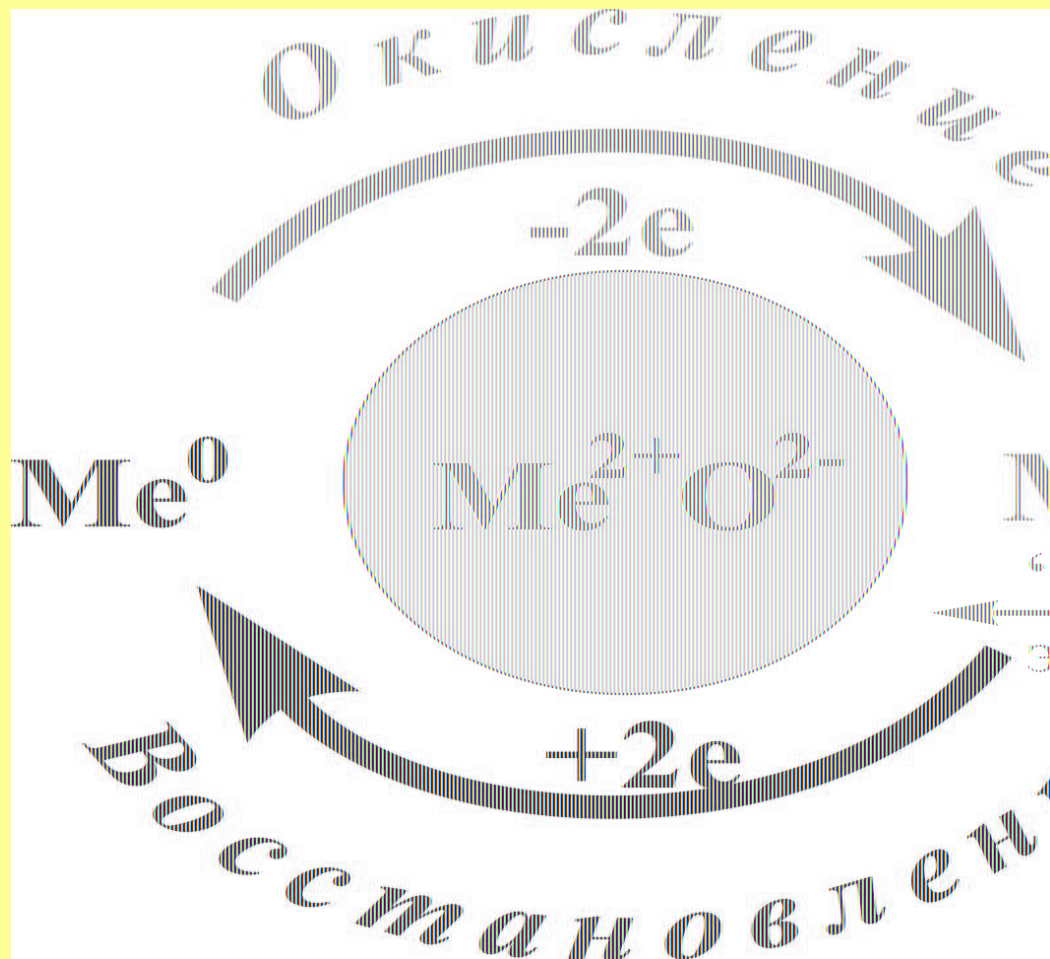
Кристаллическая решётка шпинели $(\text{Mg}_m^{2+}, \text{Fe}_n^{2+})[\text{Fe}_x^{3+}, \text{Al}_y^{3+}, \text{Cr}_z^{3+}]\text{O}_4$:
плотнейшая упаковка анионов и множество катионных вакансий



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 невосстанавливаемых металлов (Mg, Al, Ti и др.) изоморфно замещают друг друга в тетра- и октапорах плотноупакованной анионной подрешётки.

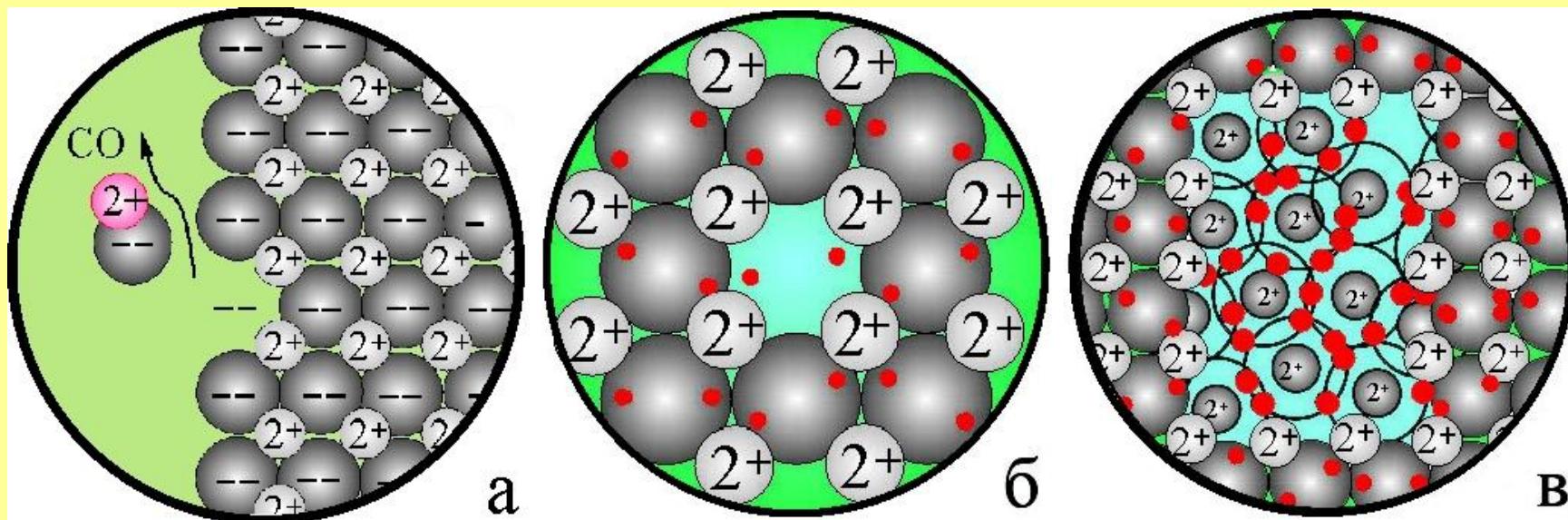
Окисление и восстановление – это потеря электронов атомом металла с превращением его в катион и возвращение электронов катионом с превращением катиона в атом



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!**



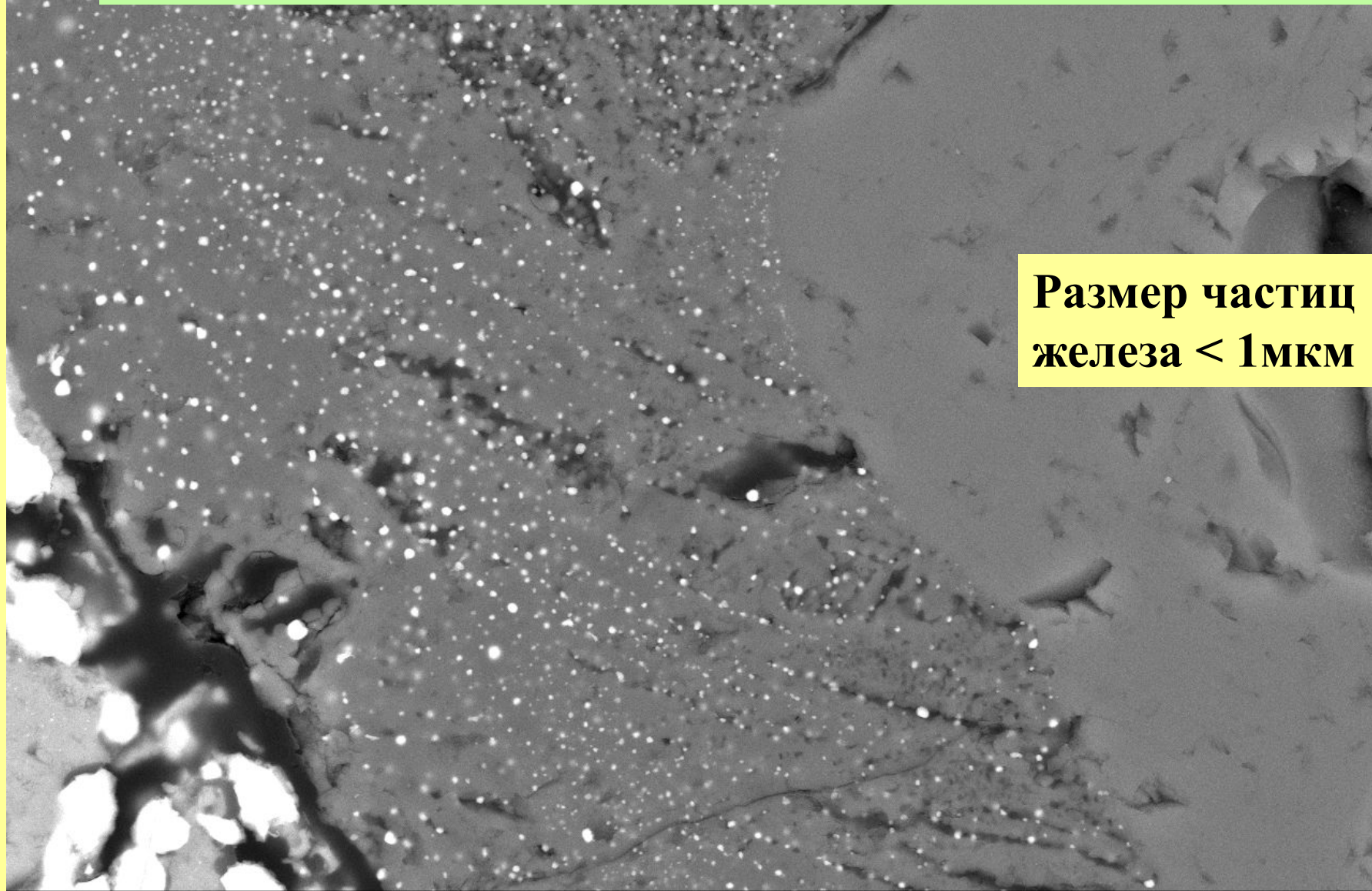
В оксиде связь ионная

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**



X 2,000

20.0kV COMPO SEM

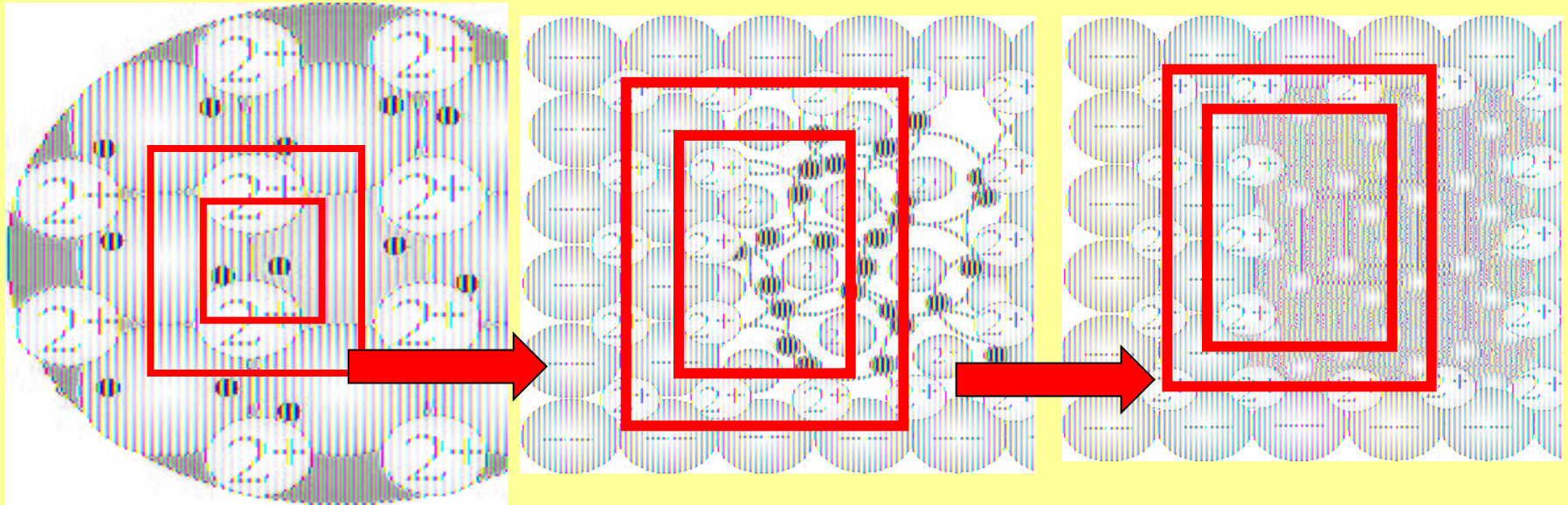
10µm JEOL

WD 10mm

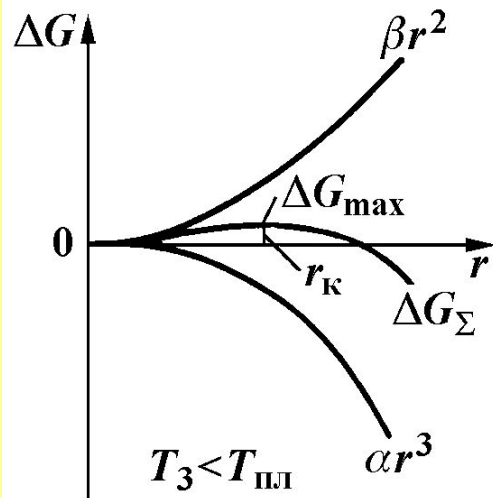
11/9/2012

12:31:13

Трансформация вакансии в зародыш металла



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



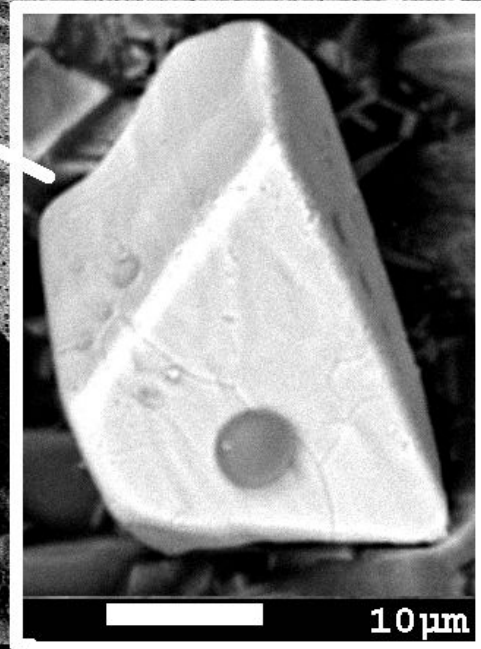
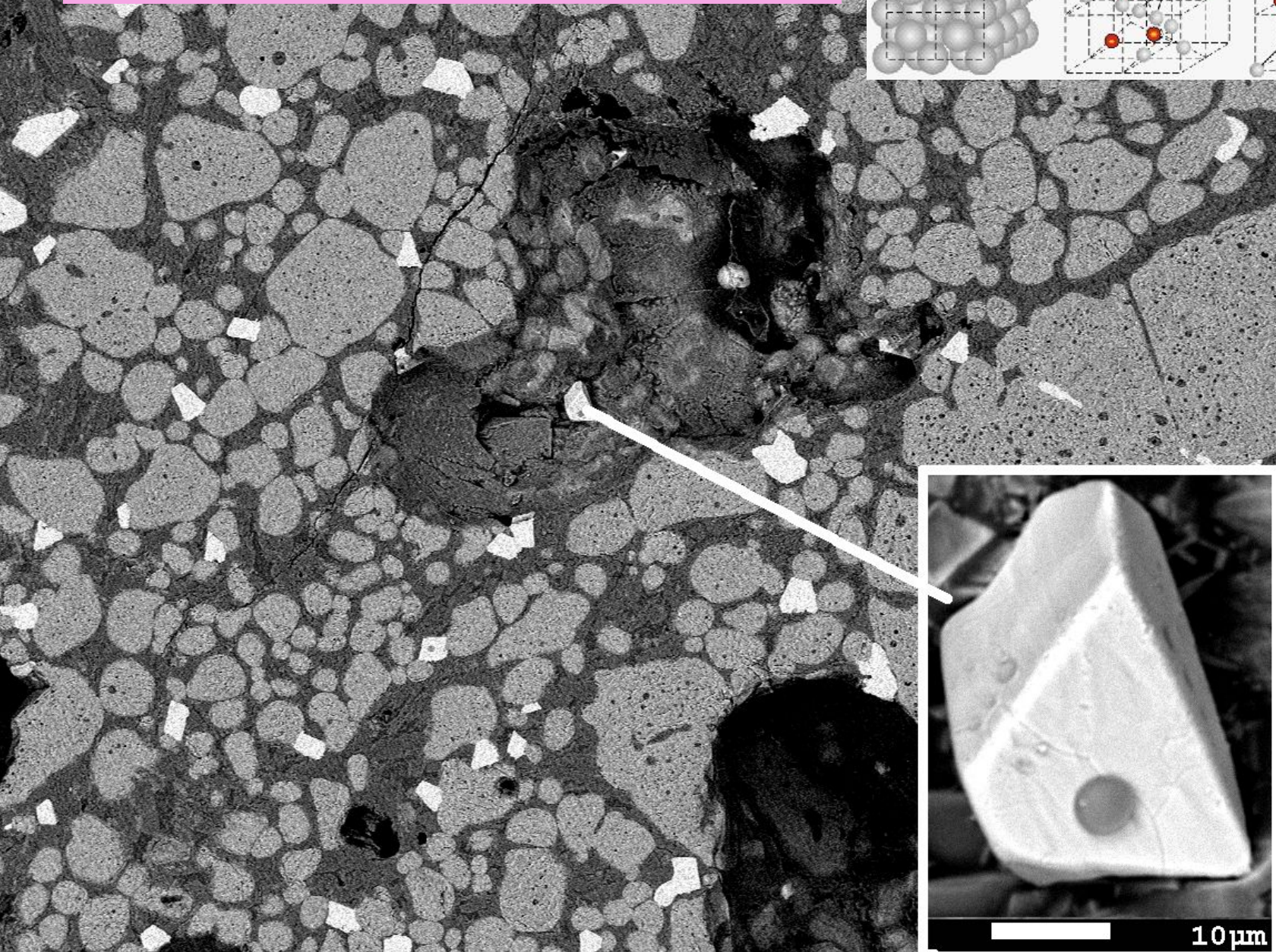
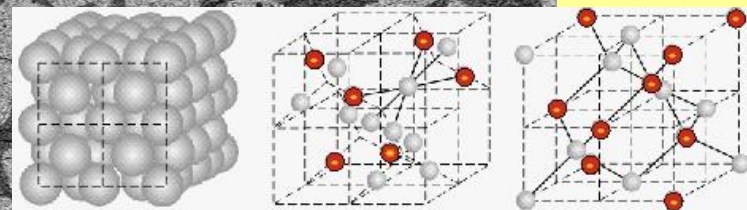
$$\Delta G_{\Sigma} = \Delta G_V + \Delta G_F,$$

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

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

$$r_{\text{крит}} \longrightarrow 0$$

При медленном восстановлении
формируются идиоморфные кристаллы

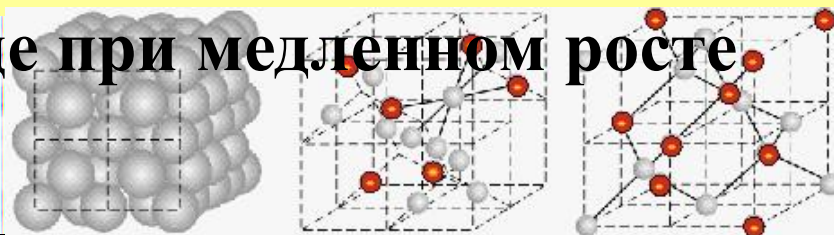


100 μm JEOL

12.03.2012

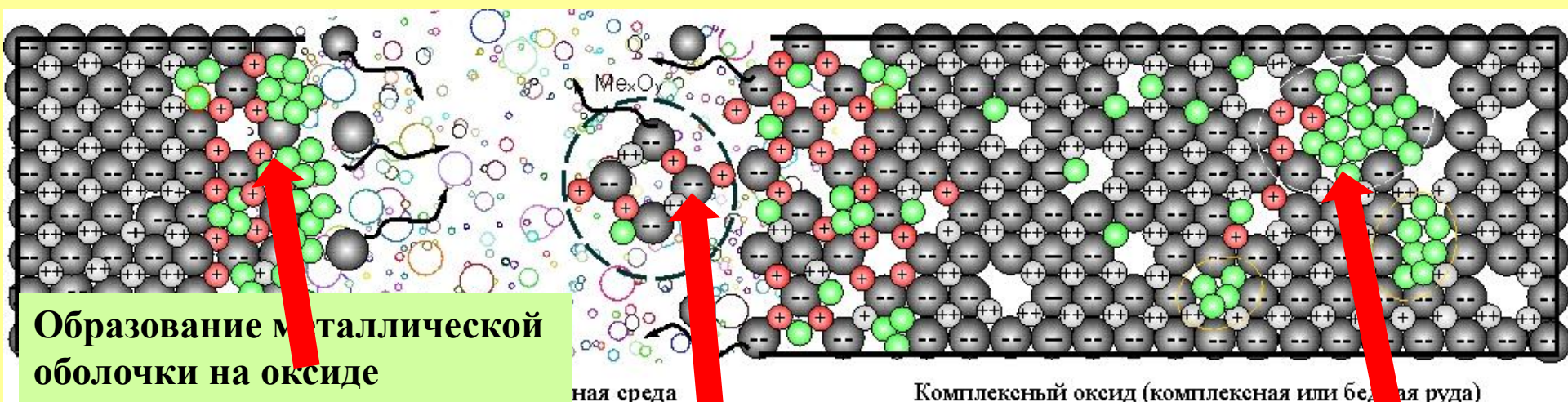
Состав и строение металлических кристаллов

в титаномагнетитовой руде при медленном росте



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

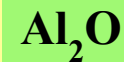
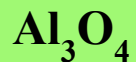
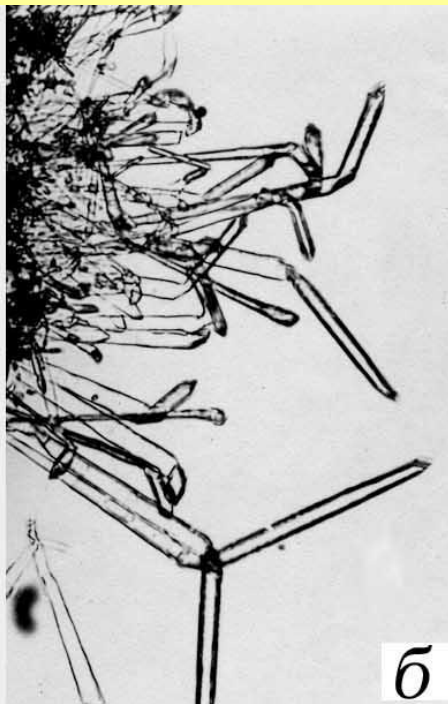
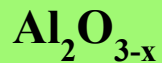


Образование металлической оболочки на оксиде

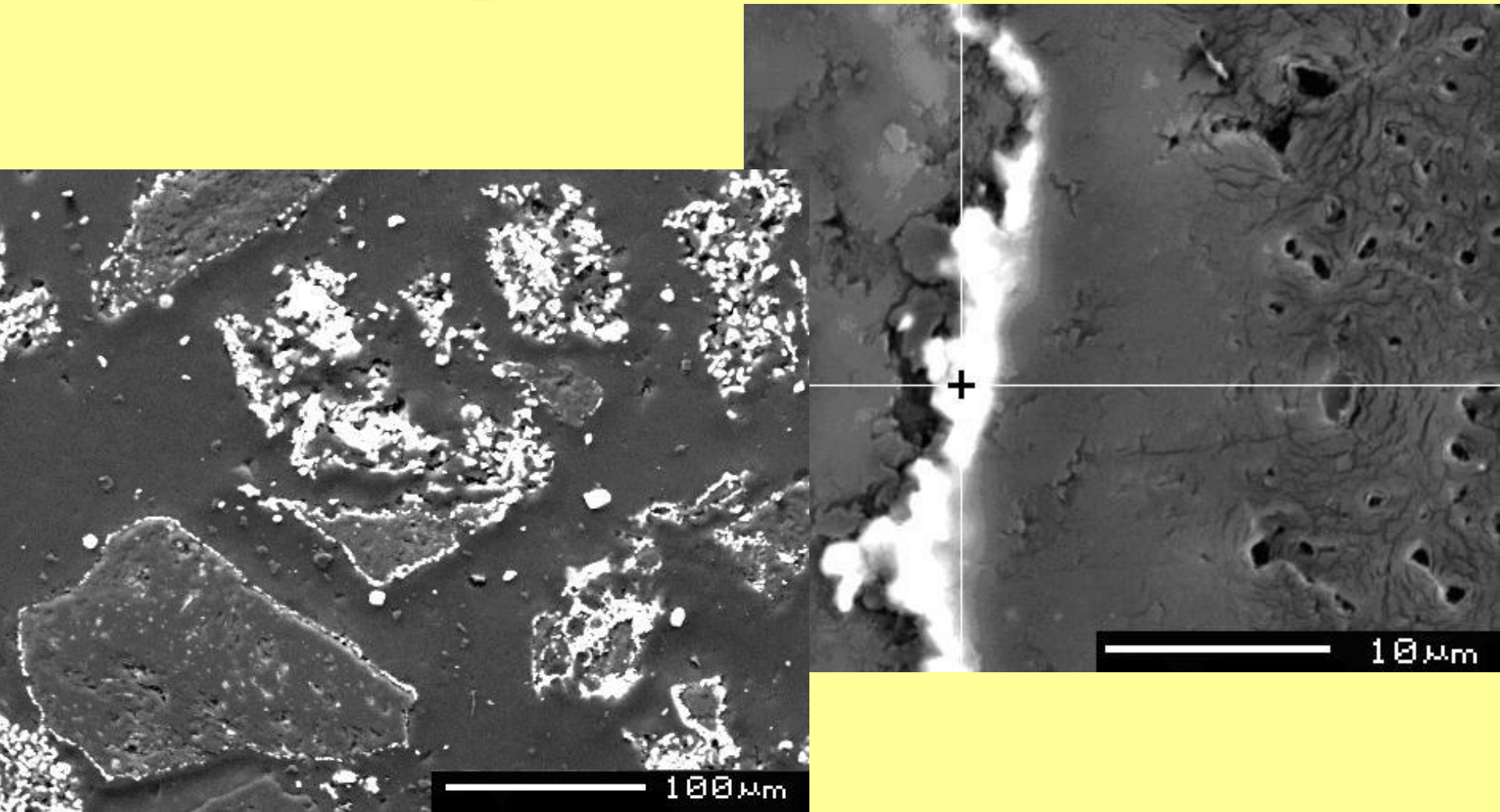
Возгонка низших оксидов – бертоллидов, образование фаз Магнели, образование карбидов на поверхности восстановителя

Выделение металла в решётке комплексного оксида

Низшие оксиды - продукты восстановления алюминия



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!

Рощин 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