

ОБЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Рощин В.Е., Рощин А.В.

Эпиграф

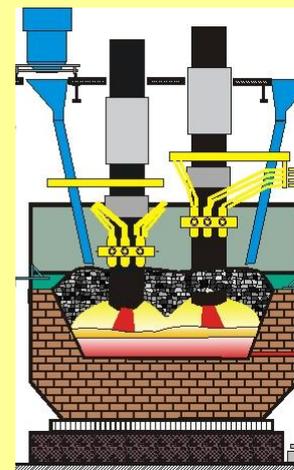
«Механизм химических процессов может быть понят лишь на основе физических теорий, описывающих движение реагирующих молекул и осуществляющих акт химической реакции электронов¹»

Восстановительные технологии и агрегаты освоены в донаучный период (~ 3 500 лет)

В основе восстановительных технологий лежат *химические реакции* удаления кислорода из руды



~ 3 500 лет



Теория восстановления создавалась *post factum* в середине XX века на основе разработанных к тому времени химических законов, базирующихся на молекулярной физике (~ 500 лет)

Наука существует менее 500 лет

Основоположниками научного метода в «натурфилософии» (естествознании) принято считать **Галилео Галилея (1564-1642 г.г., экспериментальная или «наблюдательная» физика) и **Исаака Ньютона** (1643-1727 г.г., теоретическая физика).**

Химические законы отражают основную идею ***молекулярной физики*** – описание свойств тел и процессов в них на основе микроскопического (молекулярного и атомного) строения.

Л. Больцман, Дж. У. Гиббс, и др. – кинетическая теория газов (неравновесные состояния газов), статистическая физика (равновесные состояния газовых смесей), ***Дж. У. Гиббс, Ван-дер-Ваальс, М. Фольмер*** – теория фазовых переходов и т.д.

Они создавались в XIX веке, то есть ещё до того, как было подтверждено даже само существование молекул и атомов

В основе современных *восстановительных теорий* – *химические* принципы и законы физики середины XX века

1. Косвенное (через СО) восстановление твёрдым углеродом (Л. Грюнер, конец XVIII века)
(согласно химической кинетике твёрдые тела не взаимодействуют)

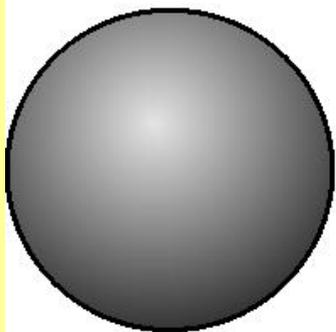
2. Принцип А.А. Байкова – принцип последовательного превращения высших оксидов в низшие (в химии – это правило ступеней реакций Оствальда).

3. Адсорбционно-каталитическая теория Г.И. Чуфарова и сотр. (в химии – это адсорбция и катализ).

4. Диффузионно-кинетическая теория С.Т. Ростовцева и сотр. (кинетика химических реакций).

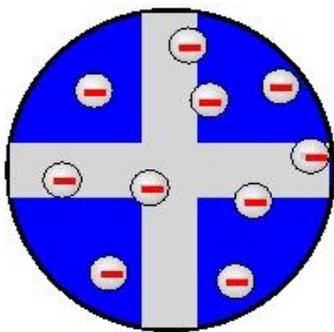
Эволюция представлений об атоме (до середины XX века)

Демокрит
(400 лет до н.э.)



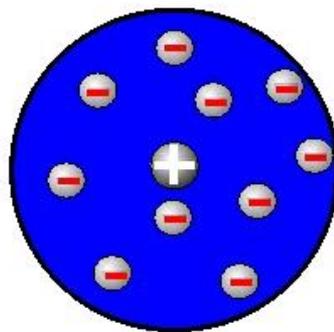
Твёрдые
недеформируемые
шарики

Томсон
(1897 г.)



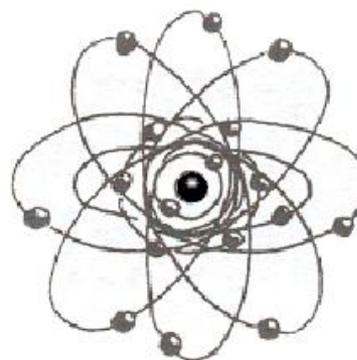
В объёме атома
заряд «+»,
в нём «плавают»
электроны «-»

Резерфорд
(1911 г.)



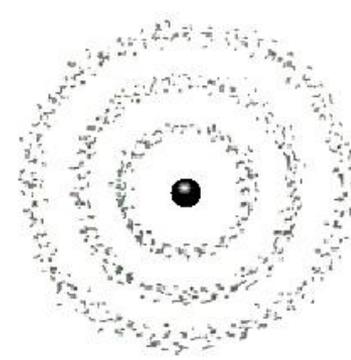
В центре
массивное ядро
с положительным
зарядом

Бор
(1913 г.)



Планетарная модель:
электроны движутся
по орбитам вокруг
ядра

Шрёдингер
(1925 г.)



Электрон –
частица-волна

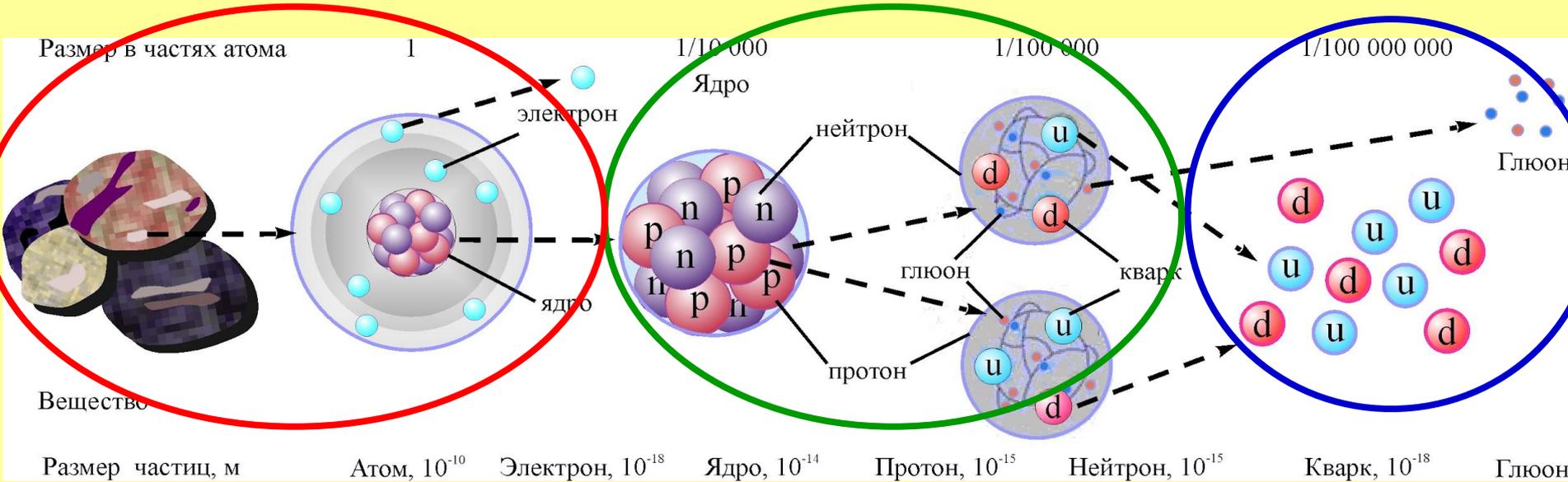
ФИЗИКА XXI века

Взаимодействия в веществе:

электромагнитное

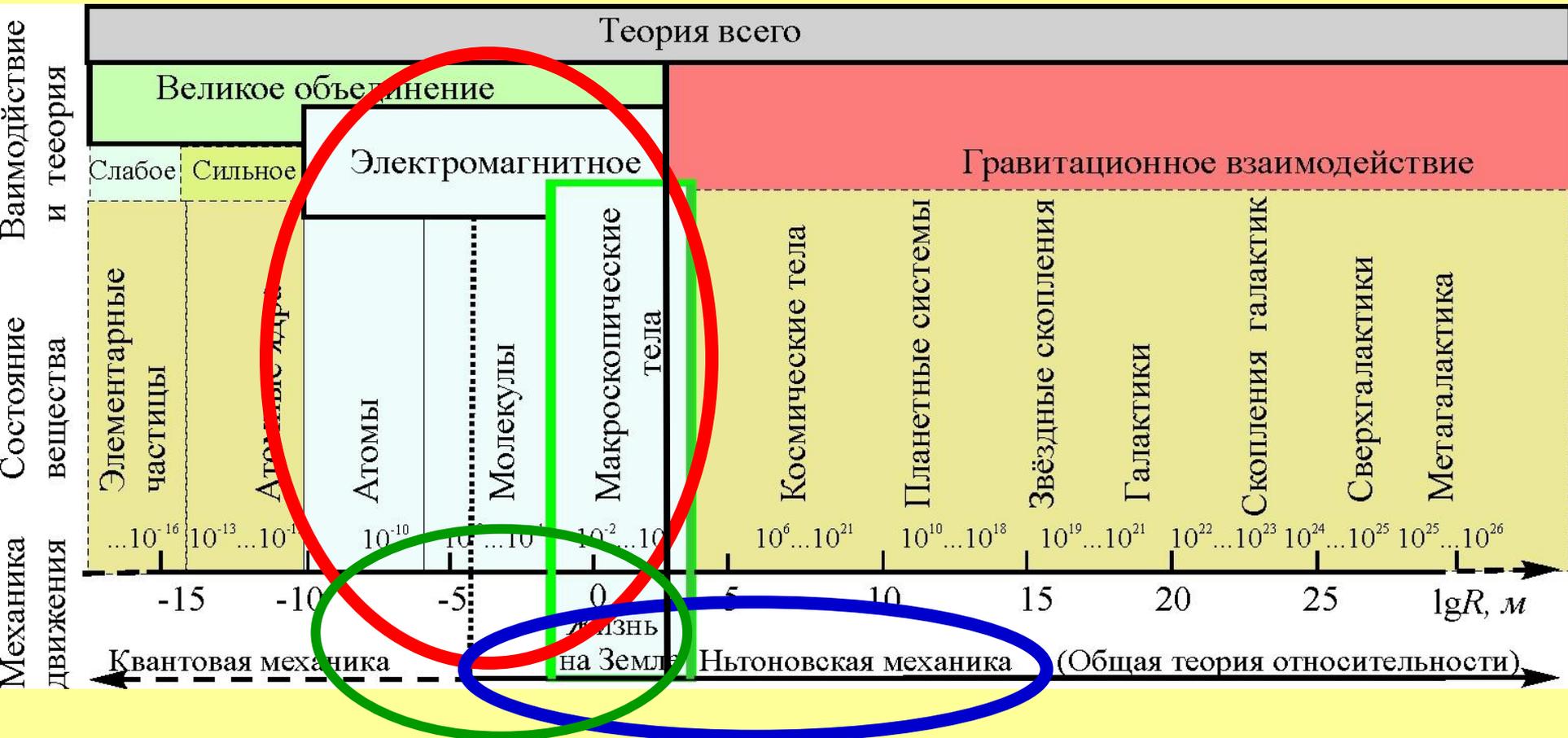
сильное

слабое



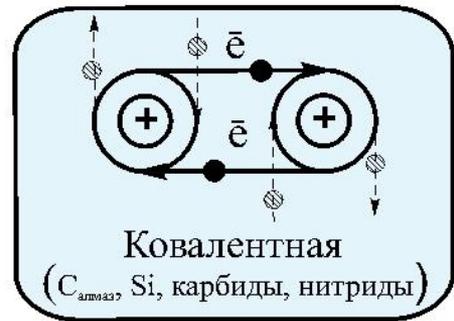
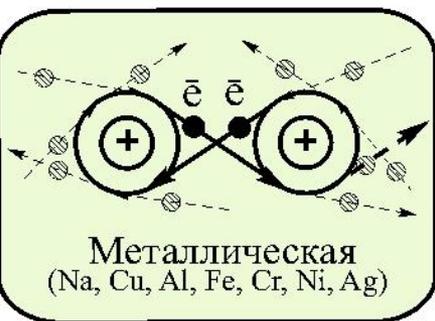
В атоме 0,000 000 000 001% объёма занято частицами, 99,999 999 999 999% объёма – пустота!

«Неклассическая» физика XXI века



Образование атомов, молекул и тел – результат одного из 4-х фундаментальных взаимодействий – *электромагнитного*

**Химическая связь между атомами и молекулами –
результат *электромагнитного* (кулоновского)
взаимодействия зарядов ядра и *электронов***



$$F_{\text{кул}} = \bar{e} \cdot (z\bar{e}) / r^2 = z \cdot e^2 / r^2$$

\bar{e} – заряд электрона;

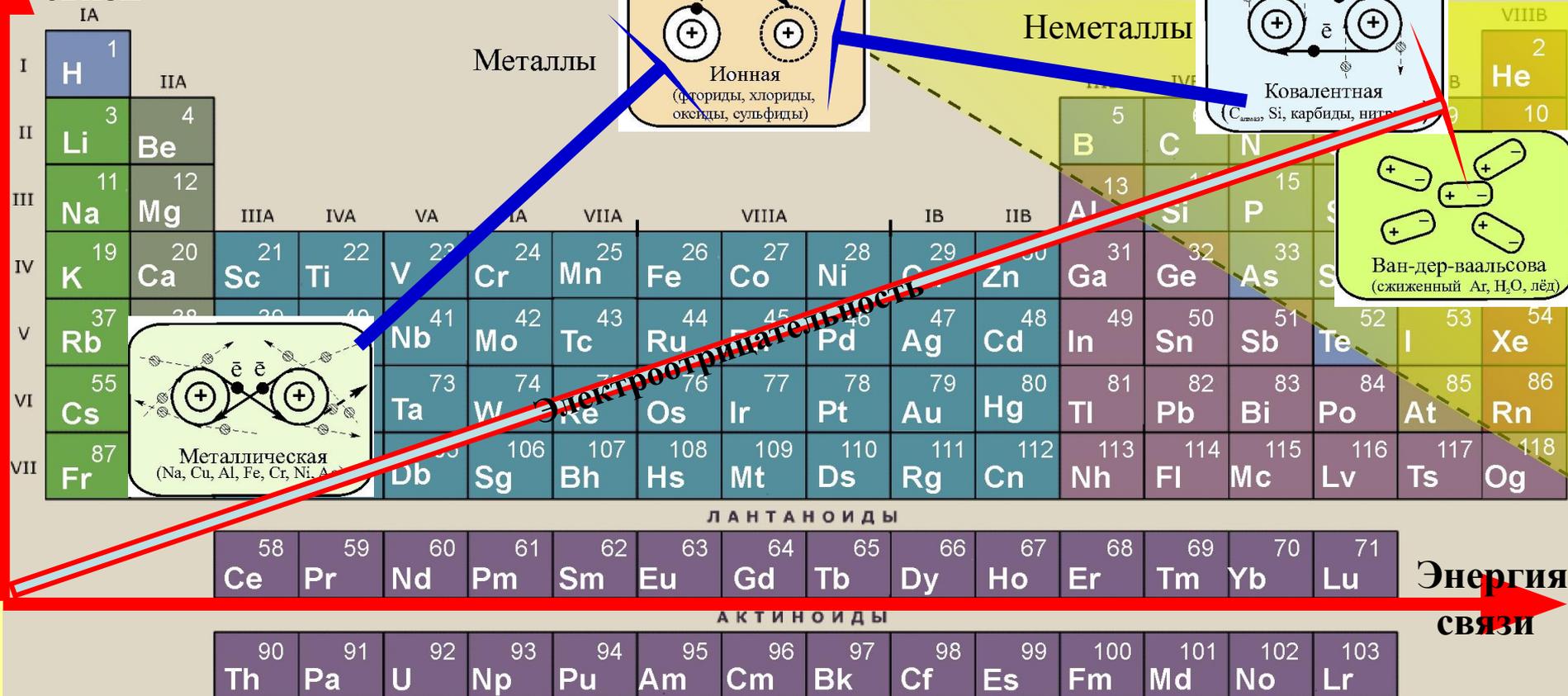
z – количество протонов в ядре;

r – радиус орбиты электрона

Образование той или другой химической связи определяется $F_{кул}$ внешних *электронов* с ядром

Энергия

СВЯЗИ

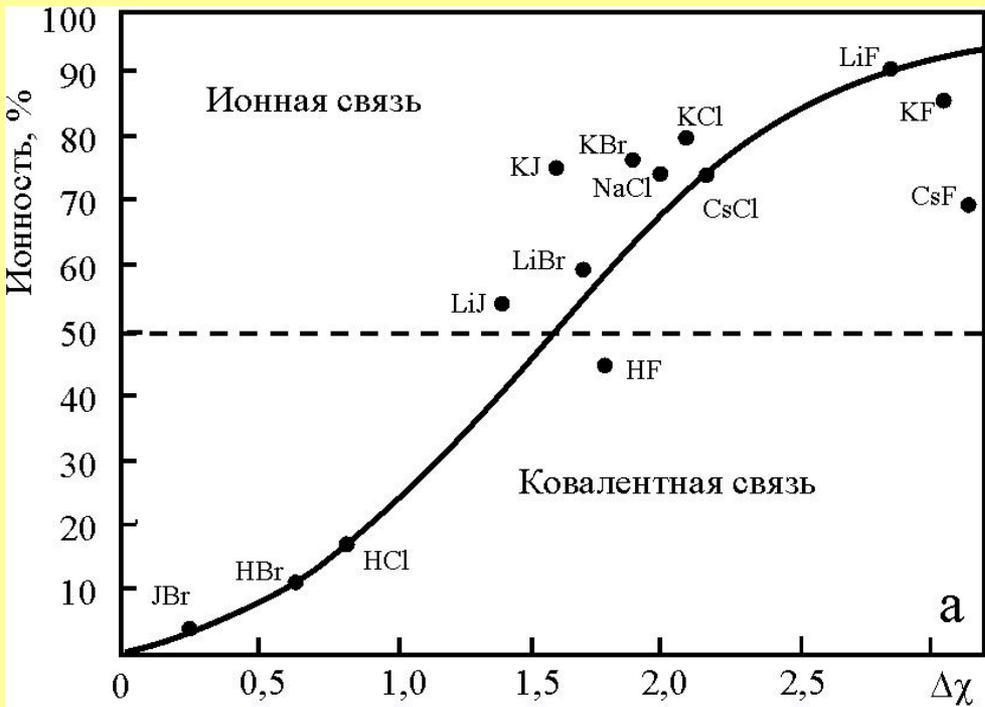


$$F_{кул} = \bar{e} \cdot (z\bar{e}) / r^2 = ze^2 / r^2 \quad 11$$

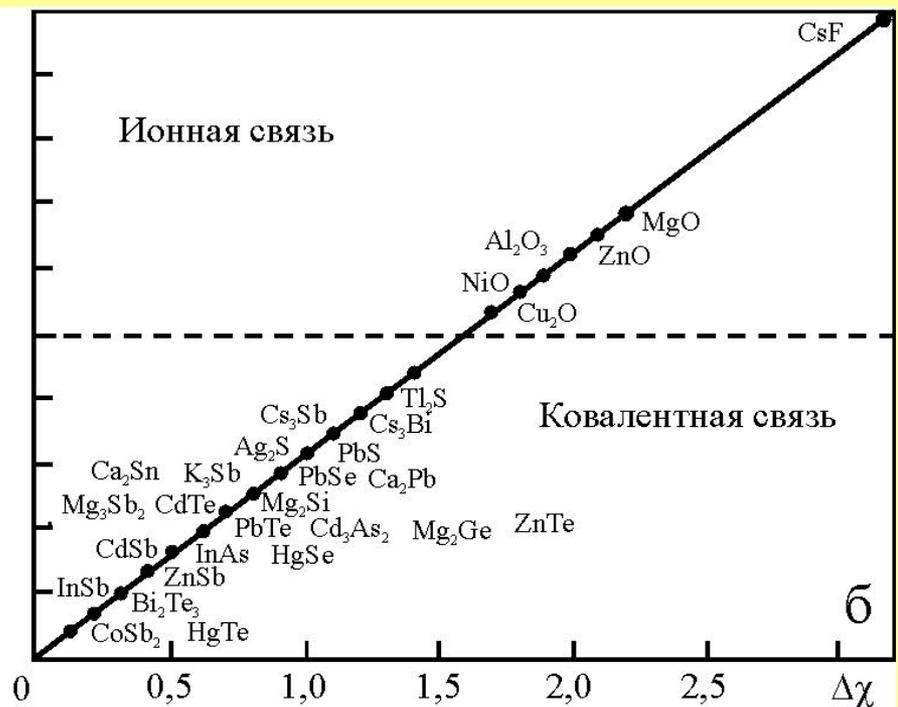
Ионная и ковалентная связь в квантовой химии



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



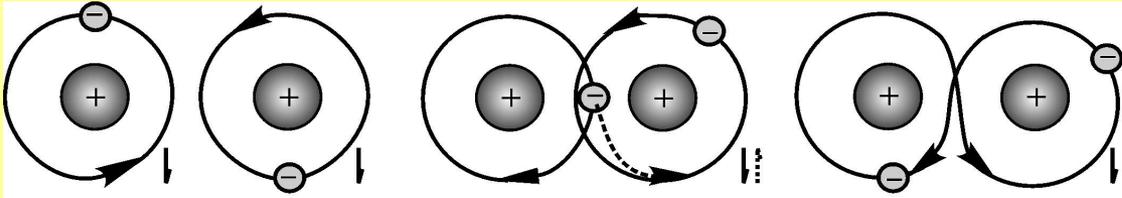
Кривая Полинга



Расчёт от CaF

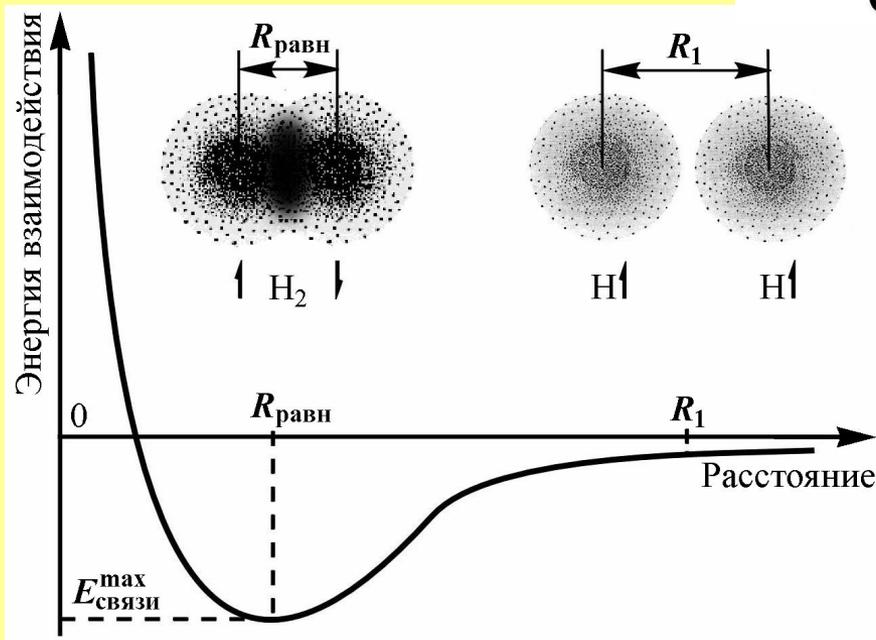
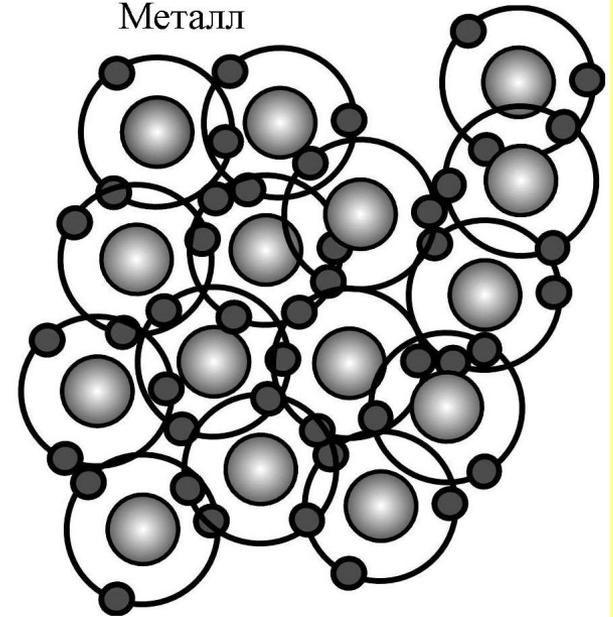
Электроны в металле

планетарная модель Н. Бора

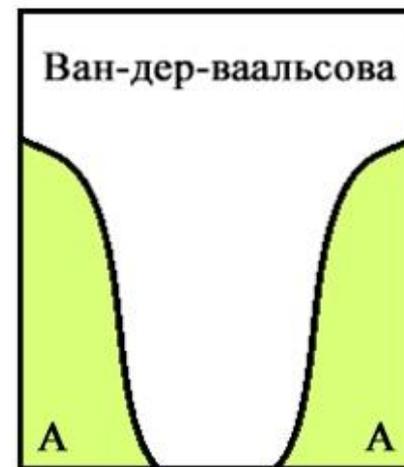
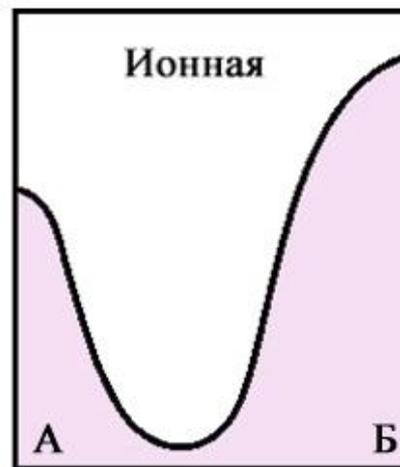
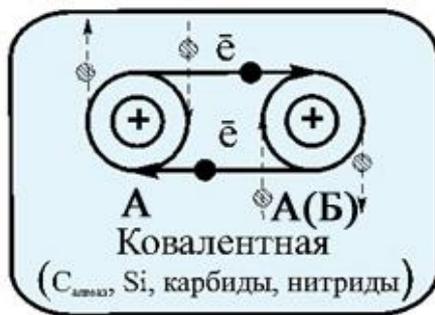
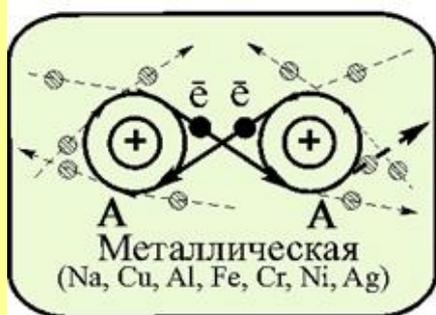


квантомеханическая модель

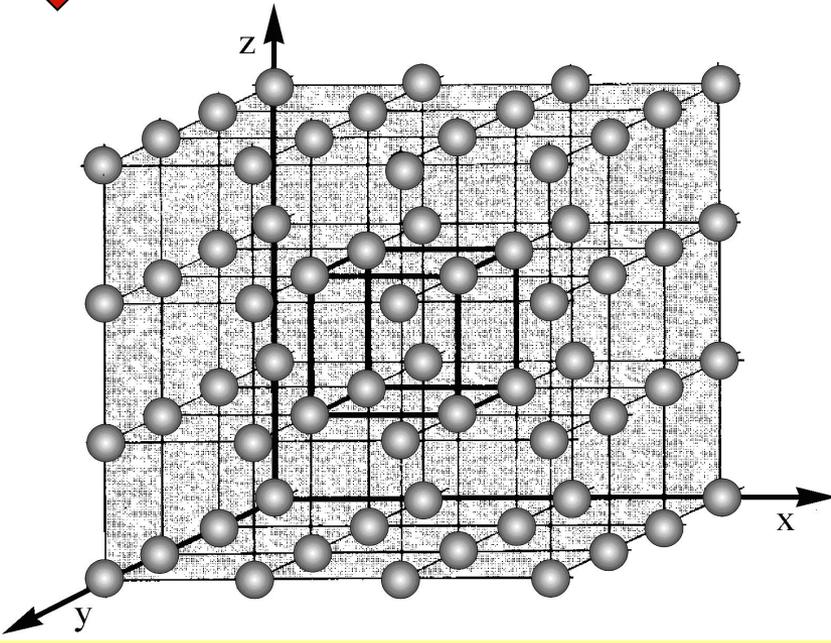
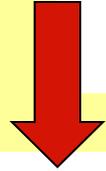
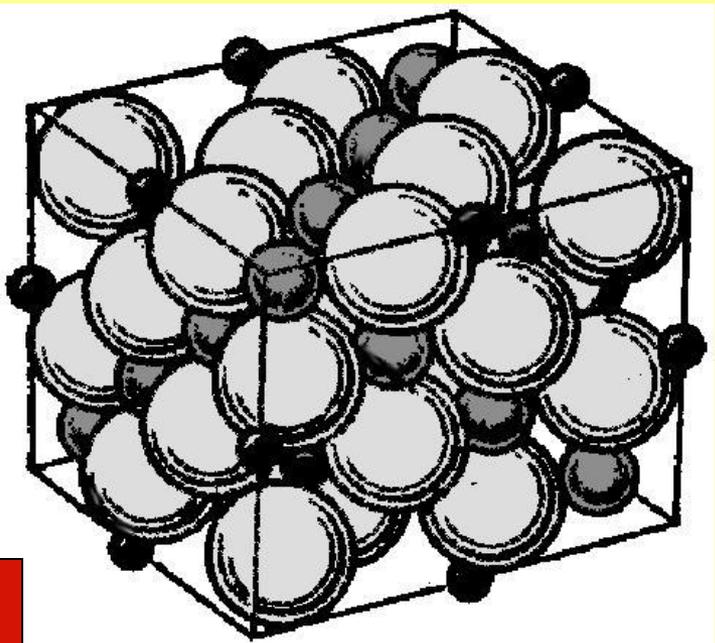
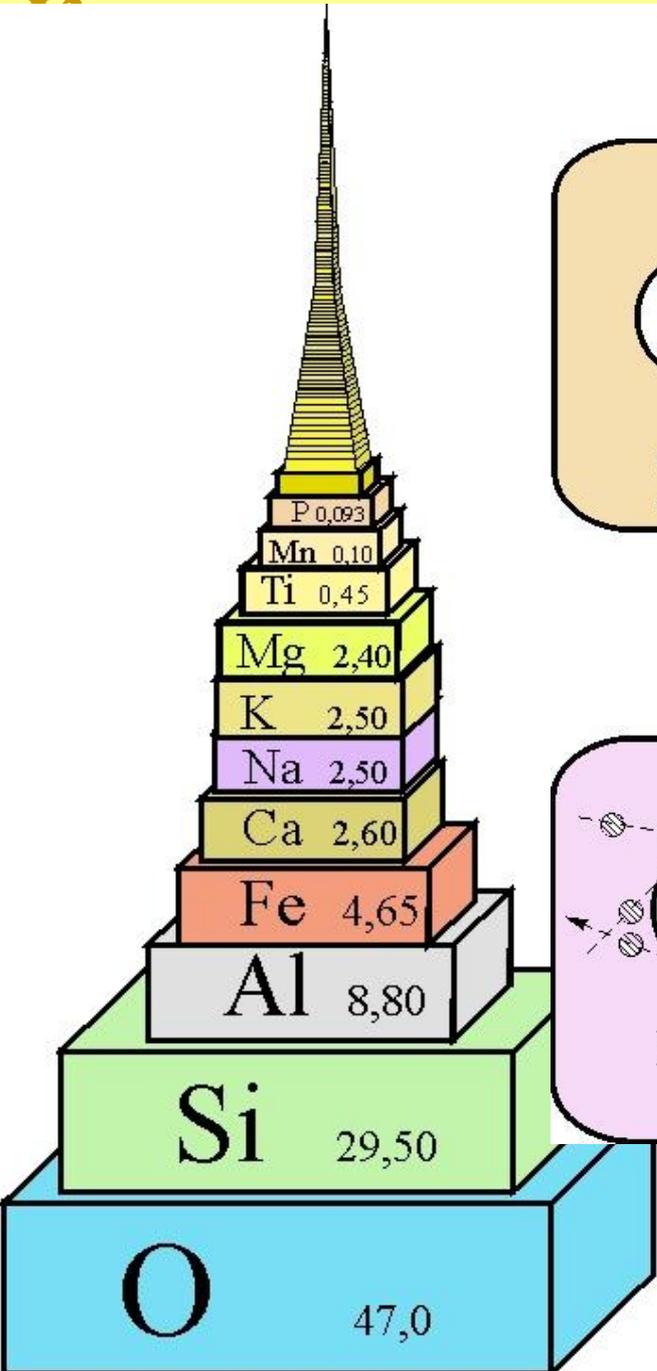
Металл



Электронная плотность между центрами атомов в химической связи согласно квантовой механике



ТОВ

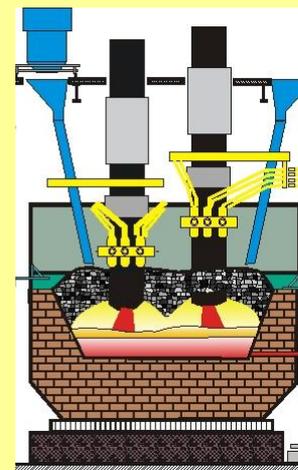


Восстановительные технологии и агрегаты освоены в донаучный период (~ 3 500 лет)

В основе восстановительных технологий лежат *химические реакции* удаления кислорода из руды



~ 3 500 лет



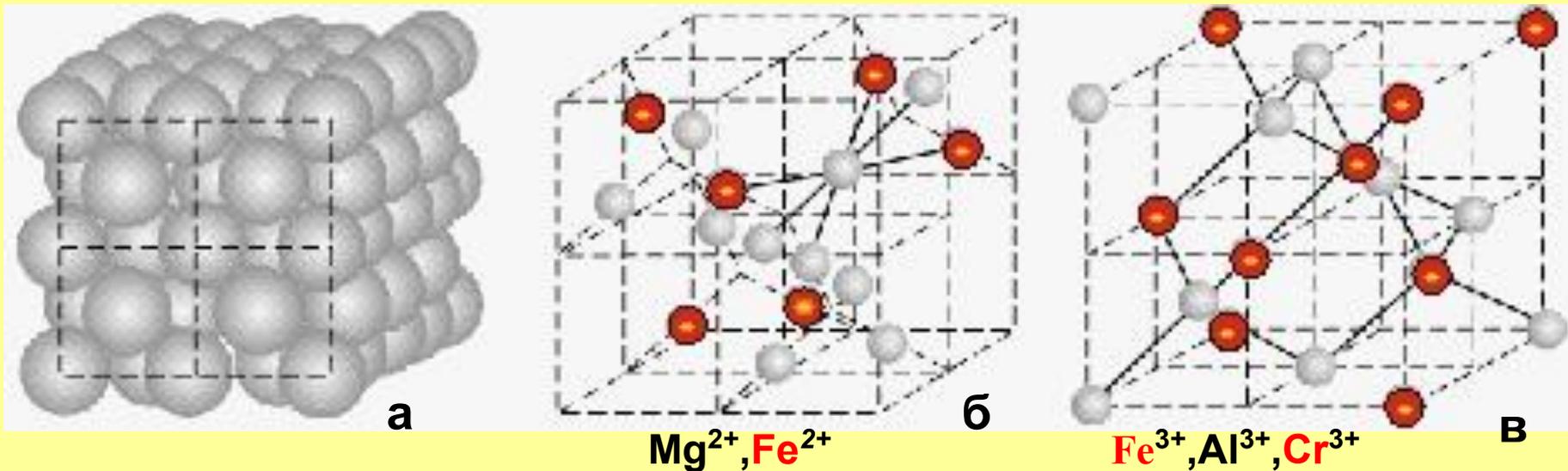
Теория восстановления создавалась *post factum* в середине XX века на основе разработанных к тому времени химических законов, базирующихся на молекулярной физике

В твёрдых кристаллах нет атомов и молекул, есть только катионы и ионы. Нет и чистой (ионной, металлической, ковалентной, молекулярной) химической связи.

Даже в кристалле NaCl нет молекул и чисто ионной связи, поскольку каждый ион Na^+ взаимодействует с 6-ю ионами Cl^- !

Например:

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



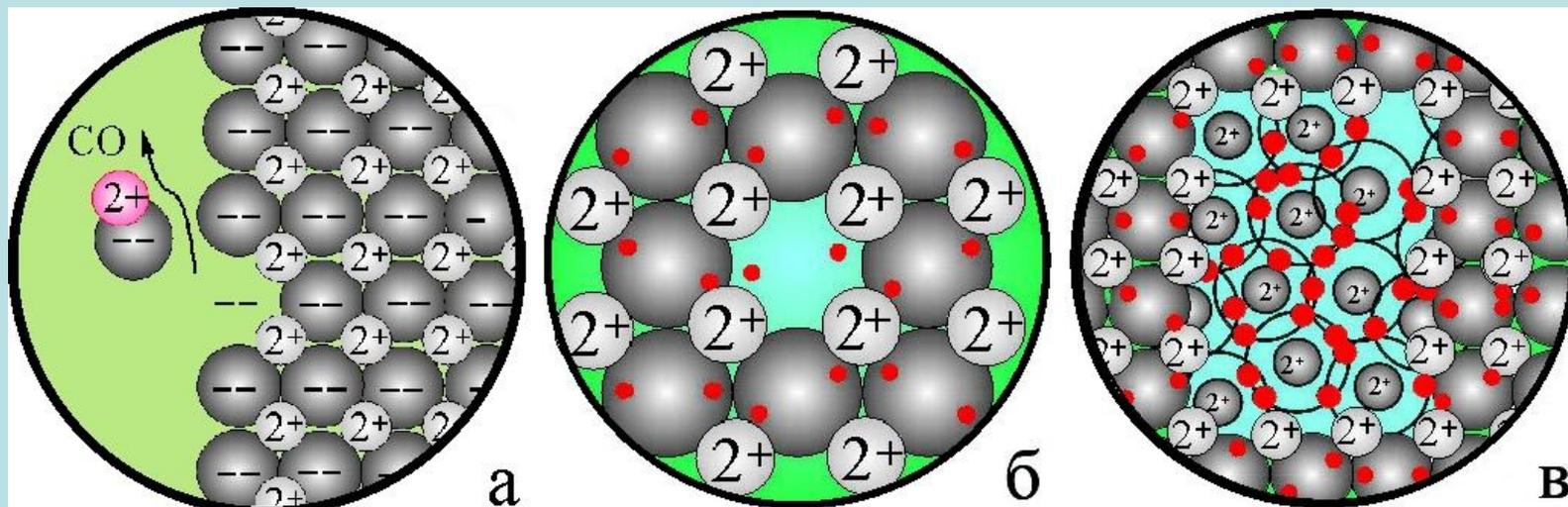
а – плотнейшая упаковка анионов, *б* – катионы Me^{2+} в тетраэдрических порах, *в* – катионы Me^{3+} в октаэдрических порах анионной подрешётки

Очевидные исходные положения электронной теории:

1. Восстановитель взаимодействует не с молекулой оксида, а с кристаллическим телом, кристаллическая решётка которого 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.

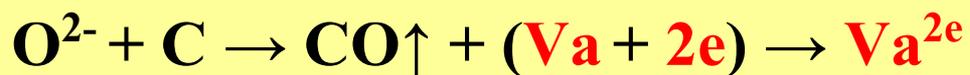
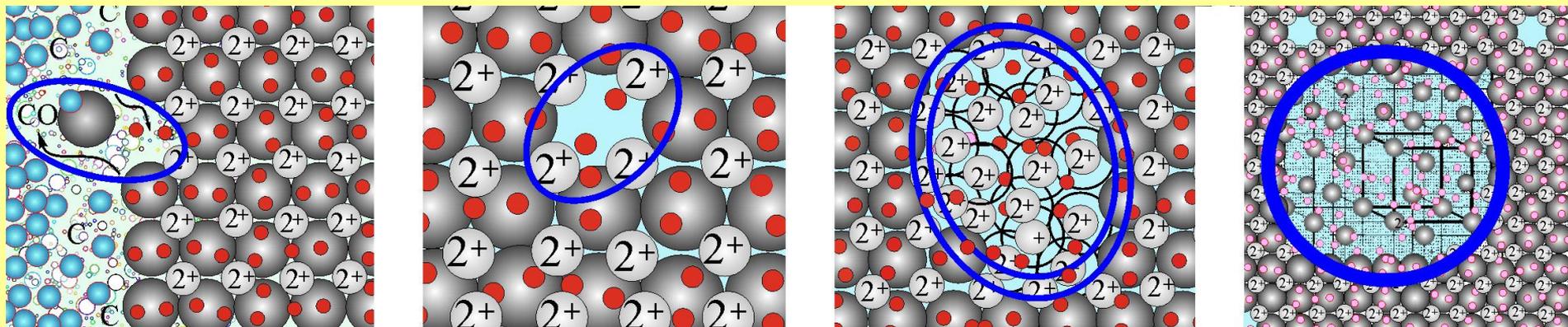
В анионной вакансии «лишние» электроны окружены одинаковыми катионами. Поэтому они легко переходят от одного катиона к другому, т.е. являются обобществлёнными. Это признак металлической связи!



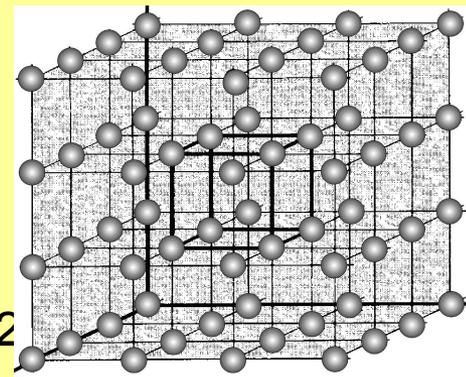
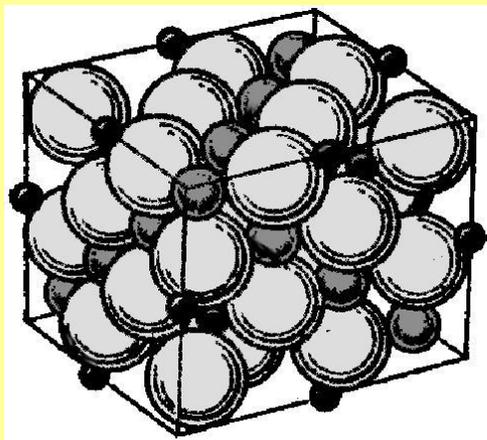
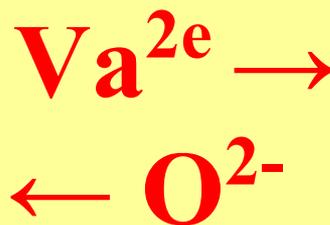
В анионной вакансии «лишние» электроны участвуют одновременно в ионной и **металлической связи**

При слиянии анионных вакансий в оксиде в окружении анионов кислорода выделяется **металлическая фаза!**

Последовательность формирования решётки металла в кристаллической решётке оксида

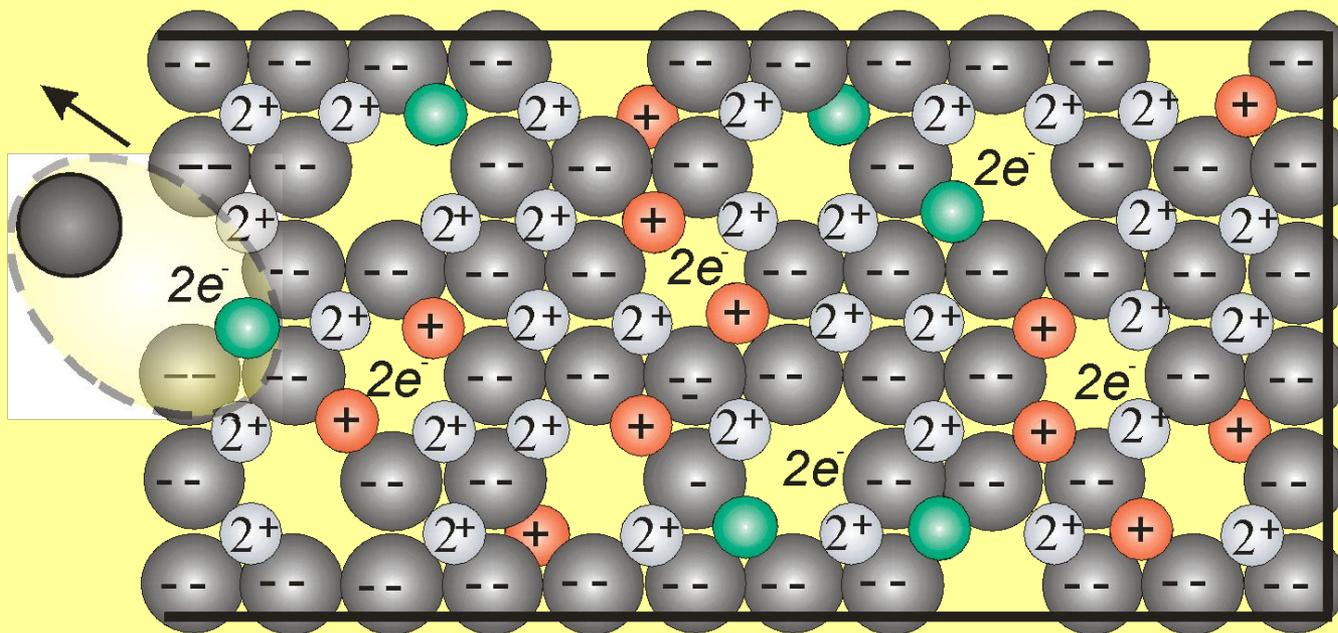


При извлечении кислорода в оксиде
возникает анион-электронная
проводимость



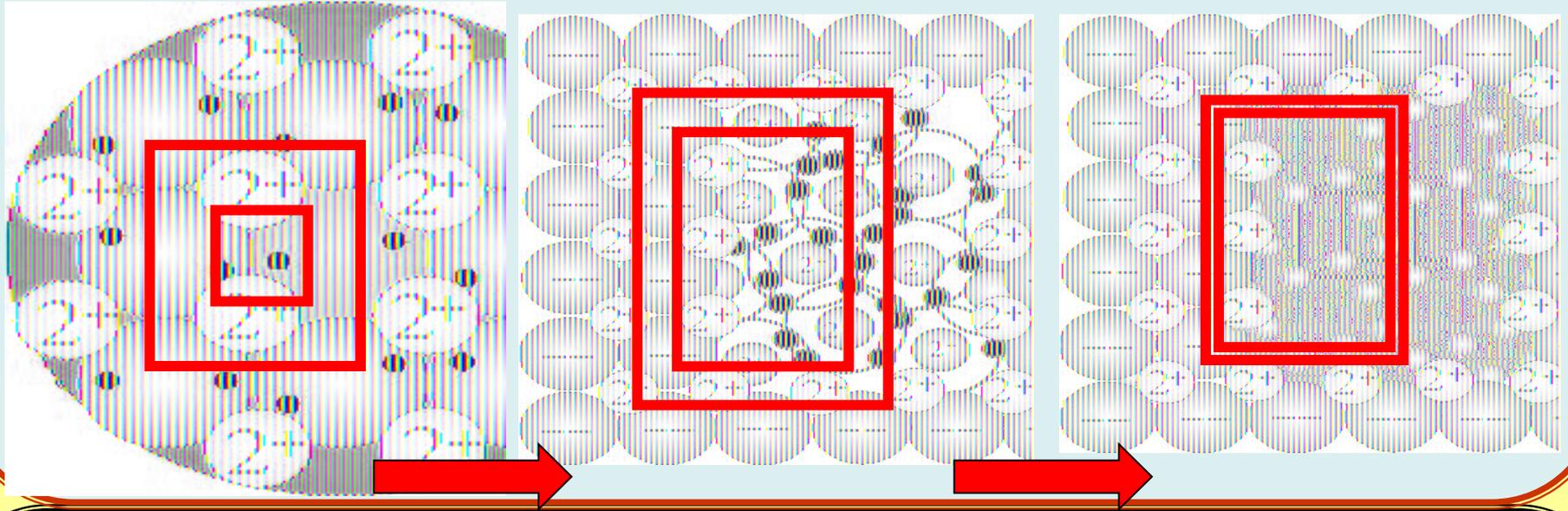
Псевдожидкое состояние и суперанионная (анион-электронная) проводимость оксидов при ВОССТАНОВЛЕНИИ

Термические + примесные + восстановительные вакансии (в сумме 8% и более) обеспечивают в процессе твёрдофазного восстановления **псевдожидкое** состояние оксидов.

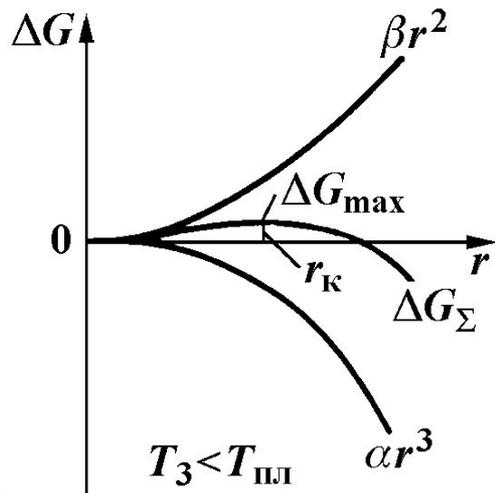


При переходе в суперанионное (**псевдожидкое**) состояние скорость диффузии возрастает на несколько порядков, а электрическая проводимость твёрдого оксида превышает проводимость расплава!

Трансформация ионной связи в металлическую происходит, минуя стадию образования атомов



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



$$\Delta G_{\Sigma} = \Delta G_V + \Delta G_F + \Delta G_{\text{деф}}$$

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

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

$$r_{\text{крит}} = 0; \quad \Delta G_{\text{деф}} = 0$$

Пример выделения железа в форстерите $2\text{Mg}(\text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ (1) и энстатите $\text{Mg}(\text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ (2)

в окружении катионов анионами кислорода



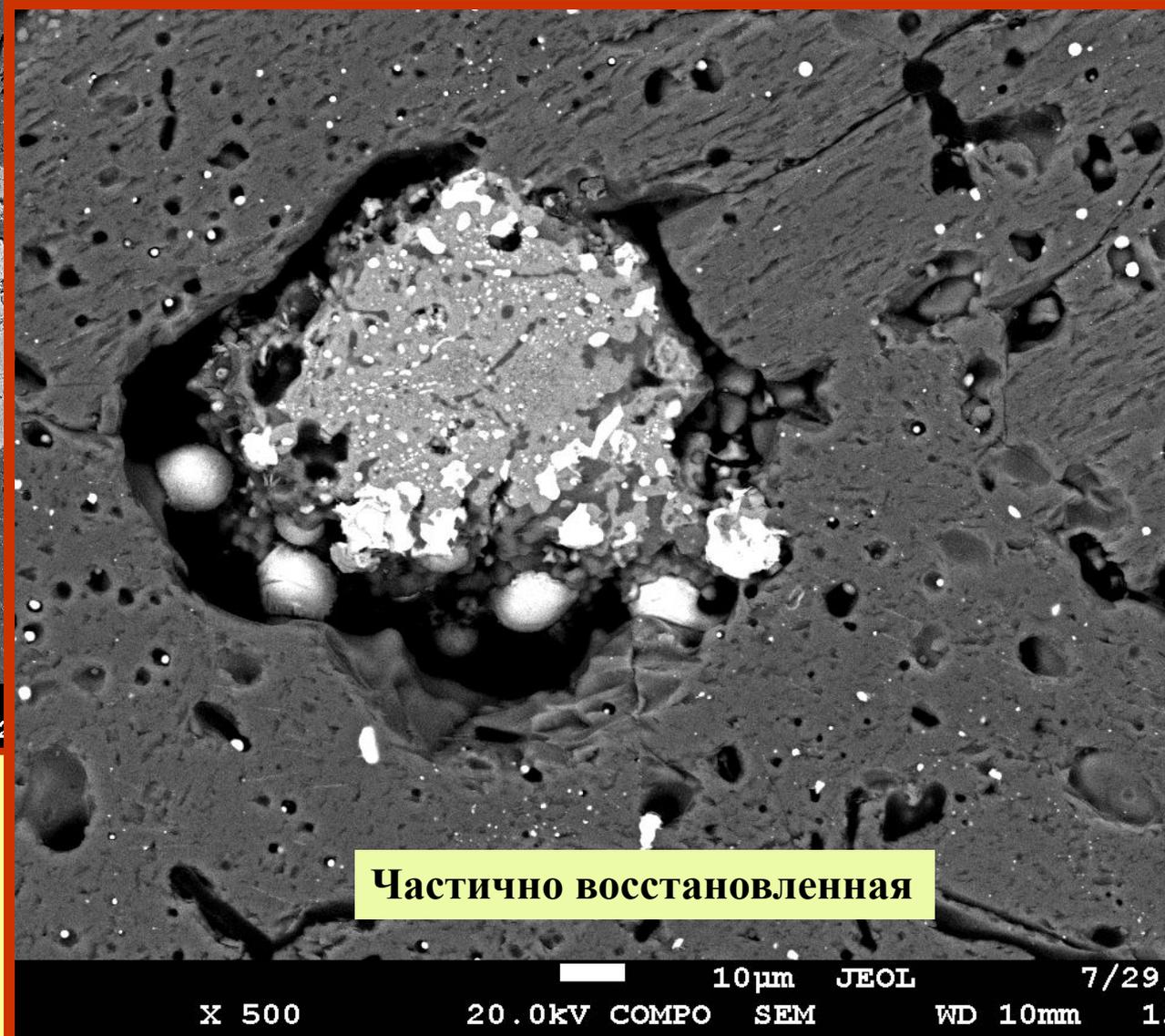
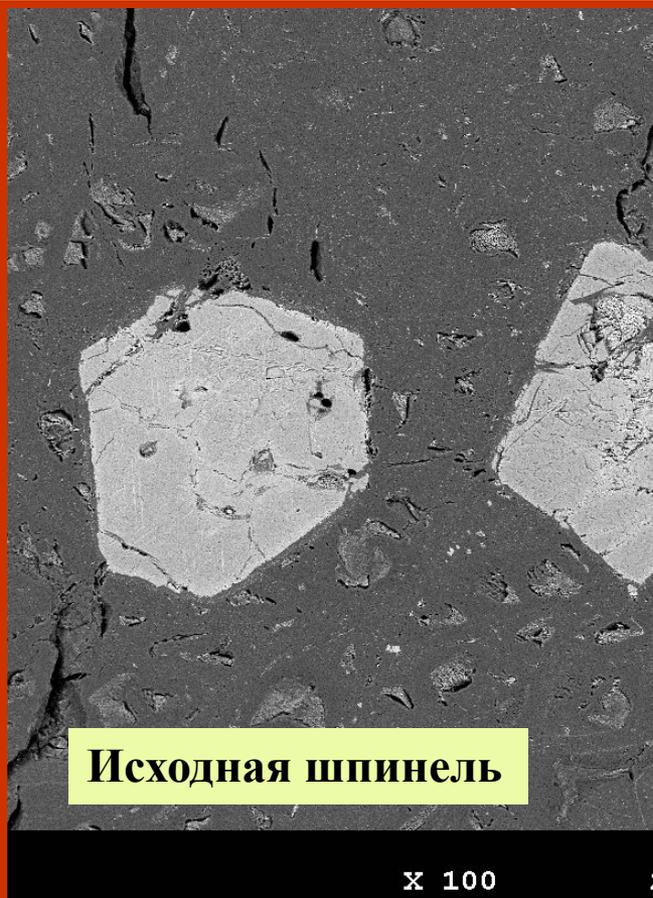
1

2

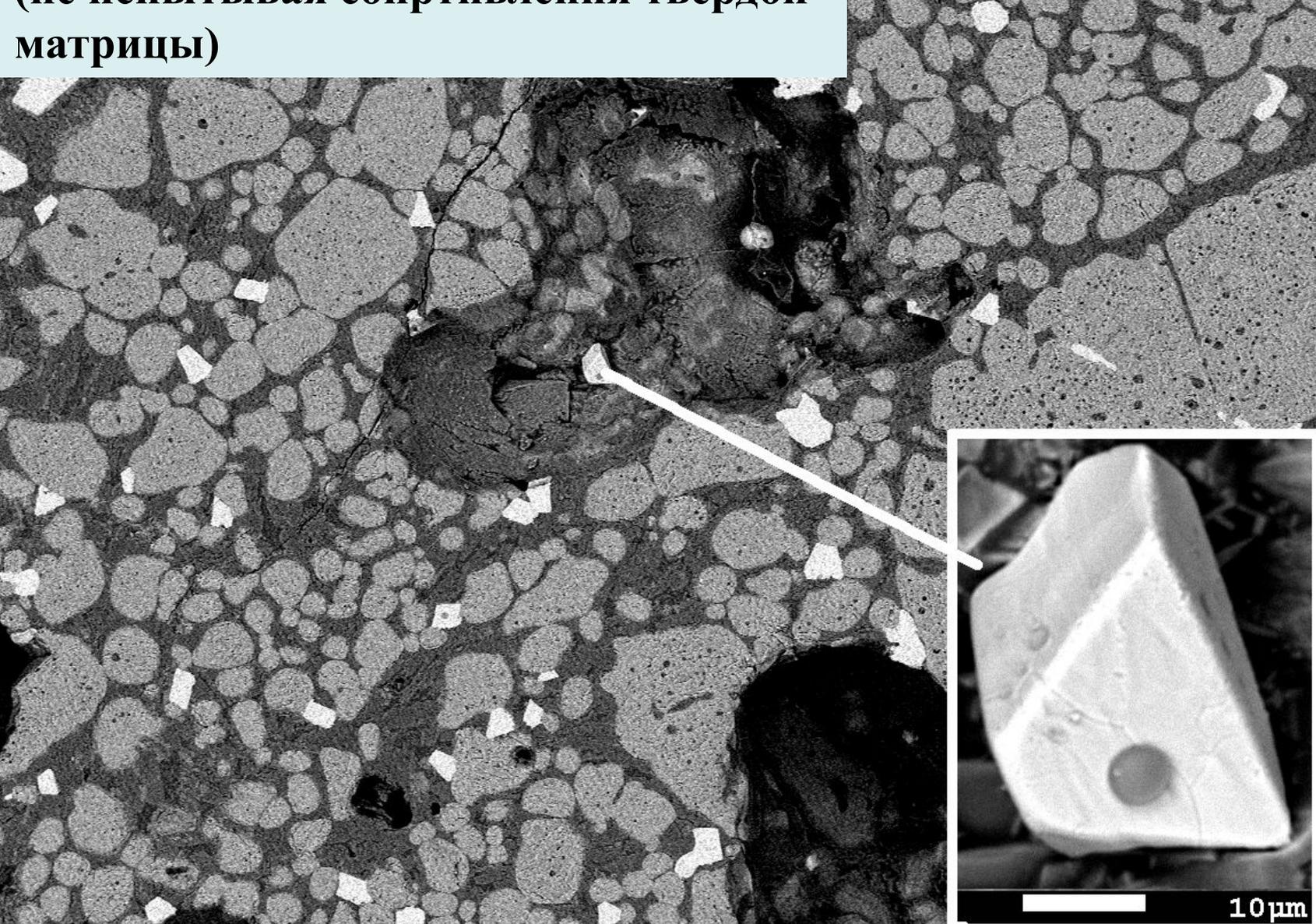
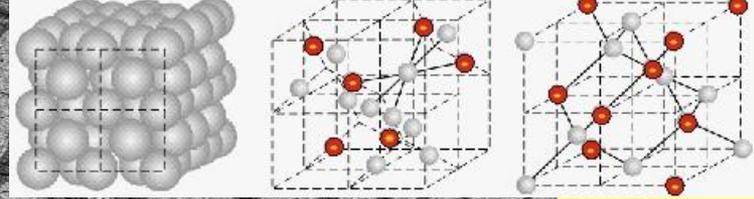
Материал дунит

1 μm

Восстановление хрома *твёрдым углеродом* в кристалле хромовой шпинели, *вкрапленном* в дунит

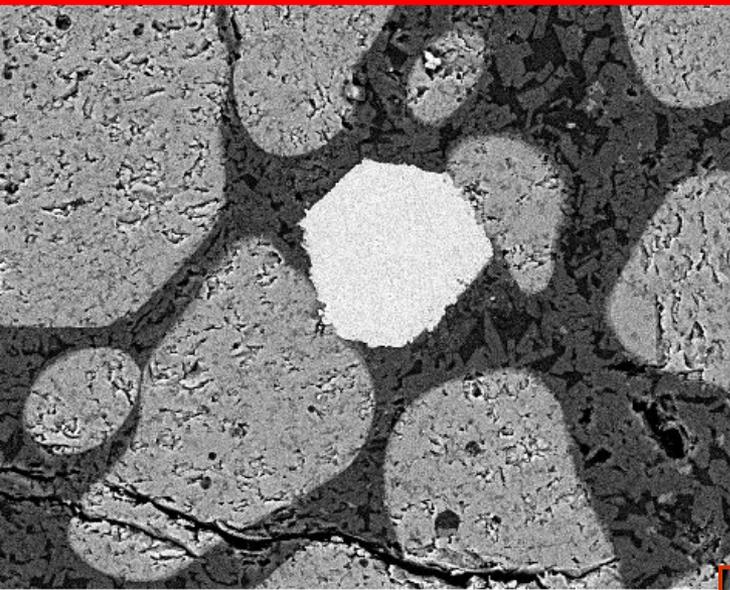


Кристаллы железа в огнеупоре растут как при конденсации из газовой фазы (не испытывая сопротивления твёрдой матрицы)

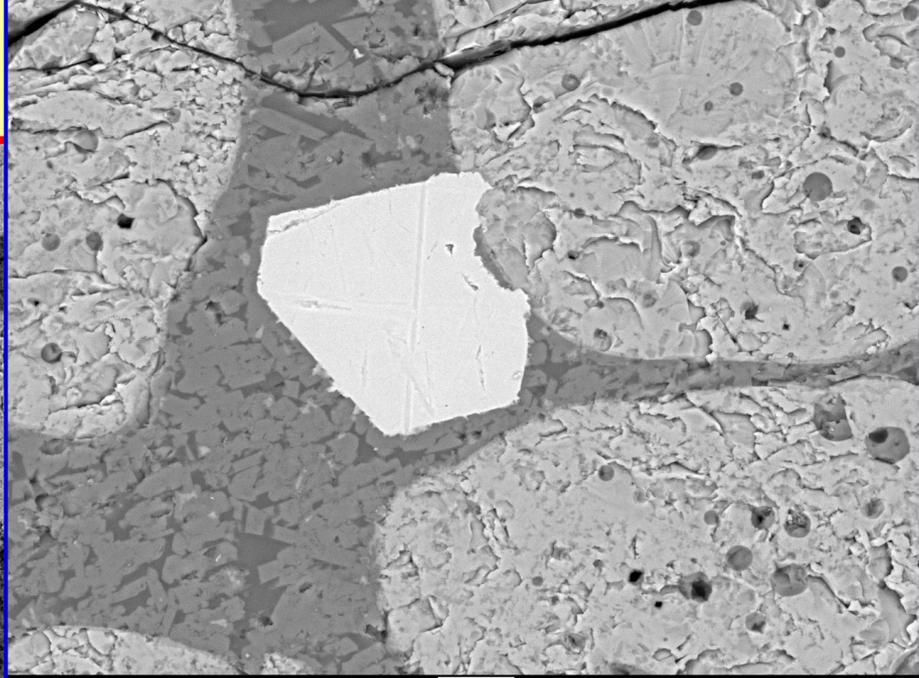


100 μm JEOL

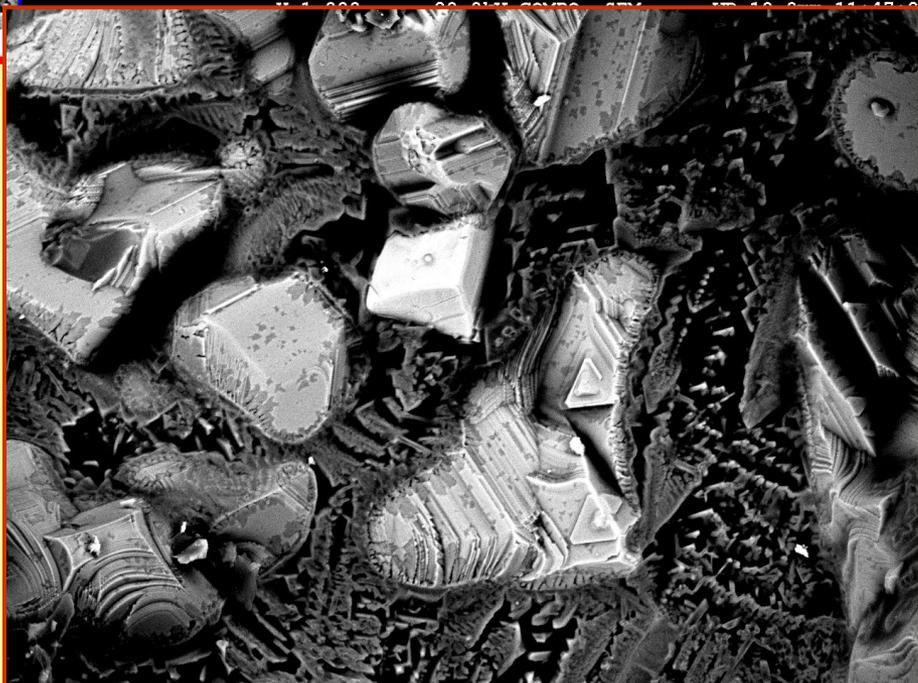
12.03.2012



50µm



10µm JEOL 12.03.2012



X 1,000 20,0kV COMPO SEM 10µm JEOL 20.03.2012 WD 10,0mm 13:18:31

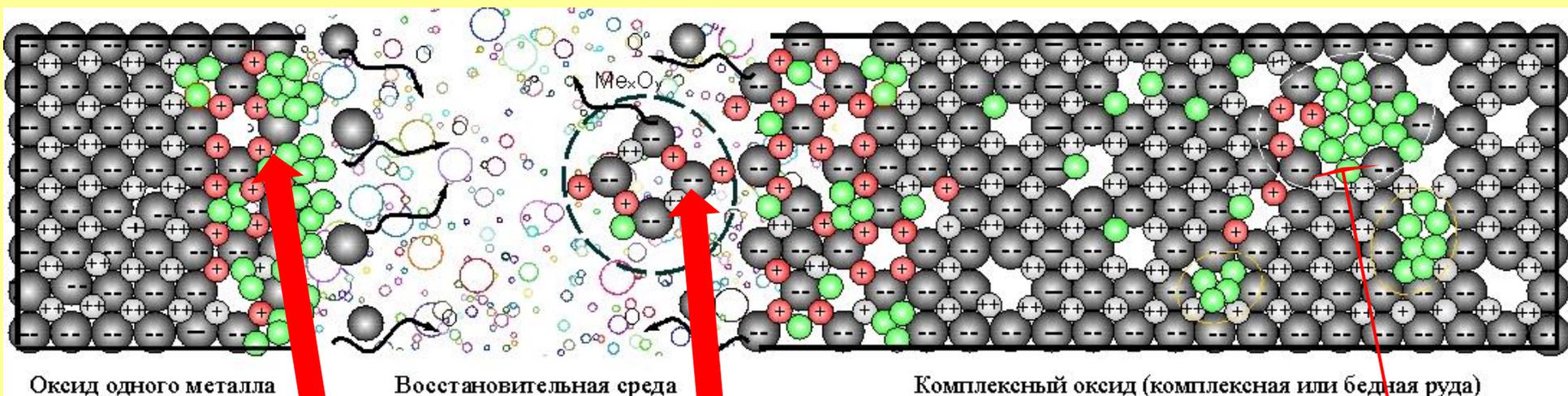
Формирование идиоморфных кристаллов

в титаномагнетитовой руде при медленном росте



	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

Теория охватывает все известные результаты восстановления разных металлов разными восстановителями

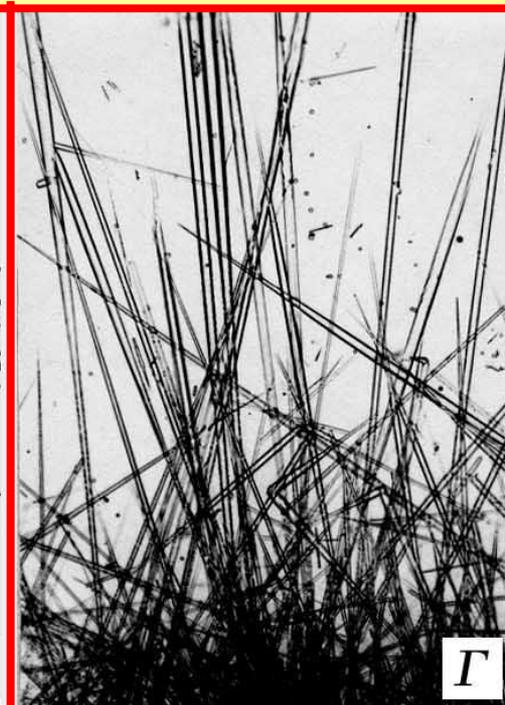


Образование металлической оболочки на оксиде

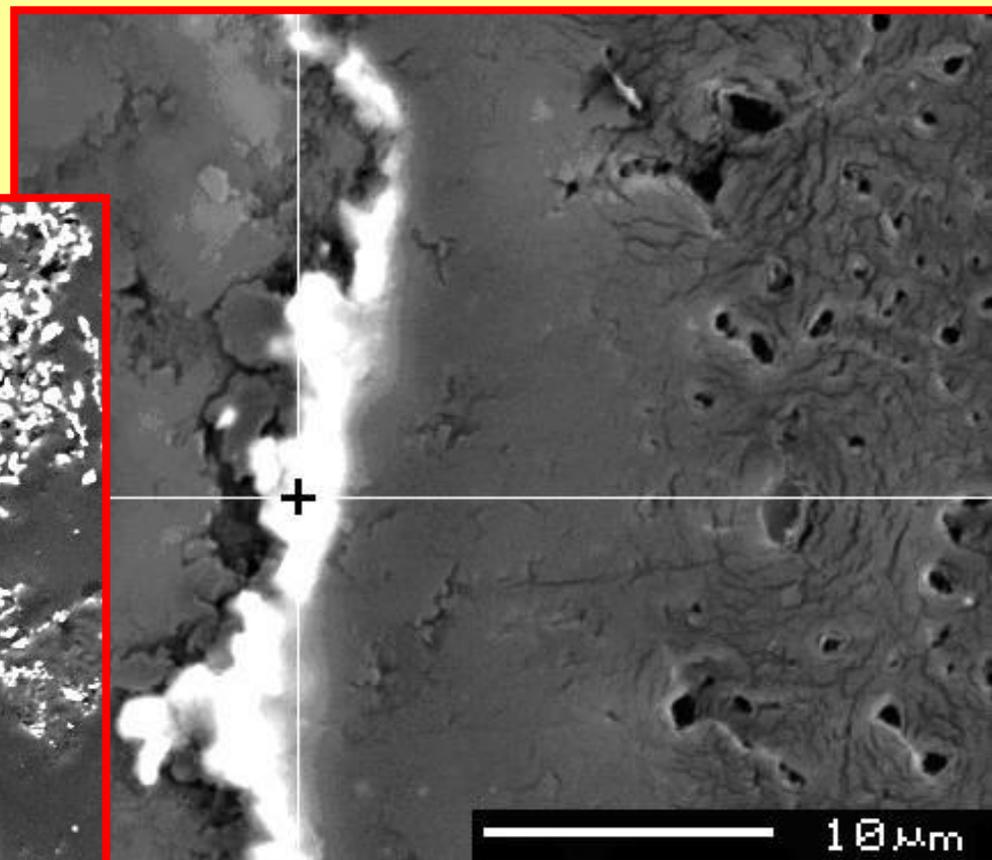
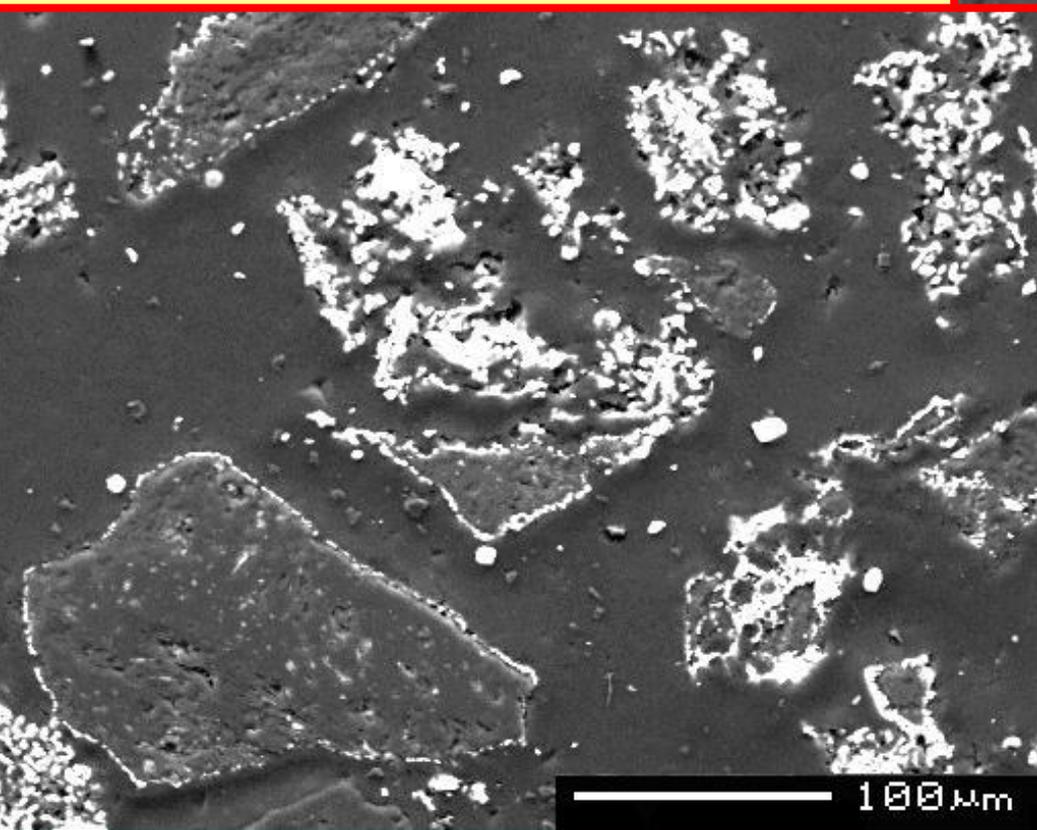
Возгонка низших оксидов – бертоллидов, образование фаз Магнели, образование карбидов на поверхности восстановителя

Выделение металла в решётке комплексного оксида

Пример образования и сублимации НИЗШИХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ



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



Итак:

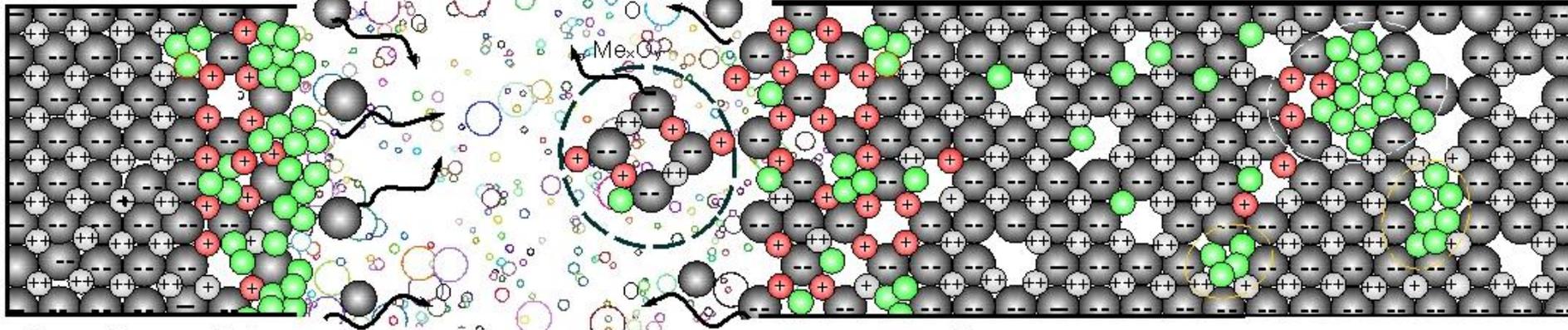
- 1. Восстановление, в частности хрома, успешно осуществляется твёрдым углеродом (*Косвенное восстановление?*)**
- 2. Трансформация ионной связи в металлическую и формирование металлической фазы происходит в анионных вакансиях («нанопустоте») исходных оксидов, минуя этап образования атомов. (*Принцип А.А. Байкова?*)**
- 3. Образование зародыша металла в решётке оксида не испытывает затруднений, обусловленных межфазной энергией и деформацией кристаллической решетки оксидной фазы. Поэтому для металлического зародыша при восстановлении не существует критического размера. (*Адсорбция и автокатализ Г.И. Чуфарова?*)**
- 4. Проникновение восстановительного процесса в объём оксида обусловлено не диффузией атомов восстановителя или металла, а движением вакансий и электронов, которое осуществляется несоизмеримо быстрее. (*Диффузионная кинетика С.Т. Ростовцева?*)**

Общая электронная теория ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОКСИДОВ

Оксид одного металла

Восстановительная среда

Комплексный оксид, комплексная или бедная руда



Теория Грюнера-Байкова-
-Чуфарова-Ростовцева
(образование металлической
оболочки на поверхности оксида)

Теория диссоциации
(сублимация низших оксидов,
образование бертоллидов,
фаз Магнелли)

Теория селективного восстановления
(выделение металла в объёме комплексных оксидов)

СХЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ЧУГУН ИЗ МАЛОТИТАНИСТОЙ РУДЫ

Весь титан теряется с доменным шлаком

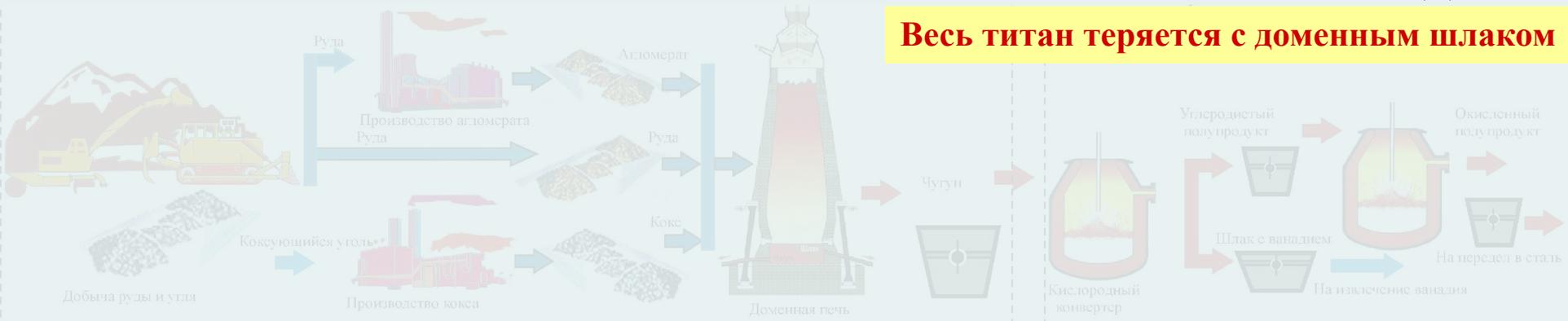
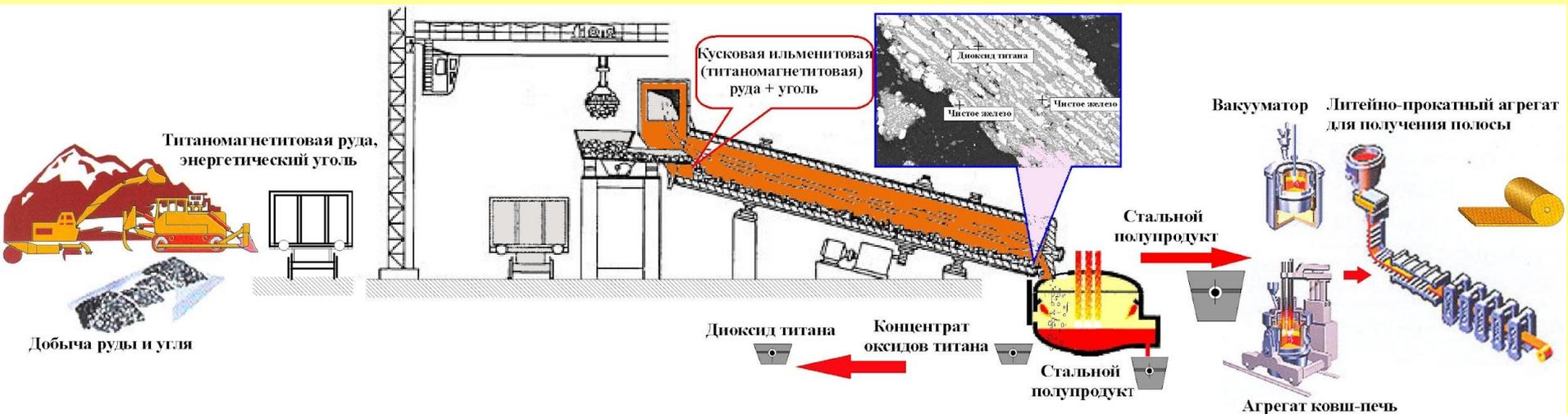


СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ TiO_2 ИЗ БОГАТОЙ ТИТАНОМ РУДЫ

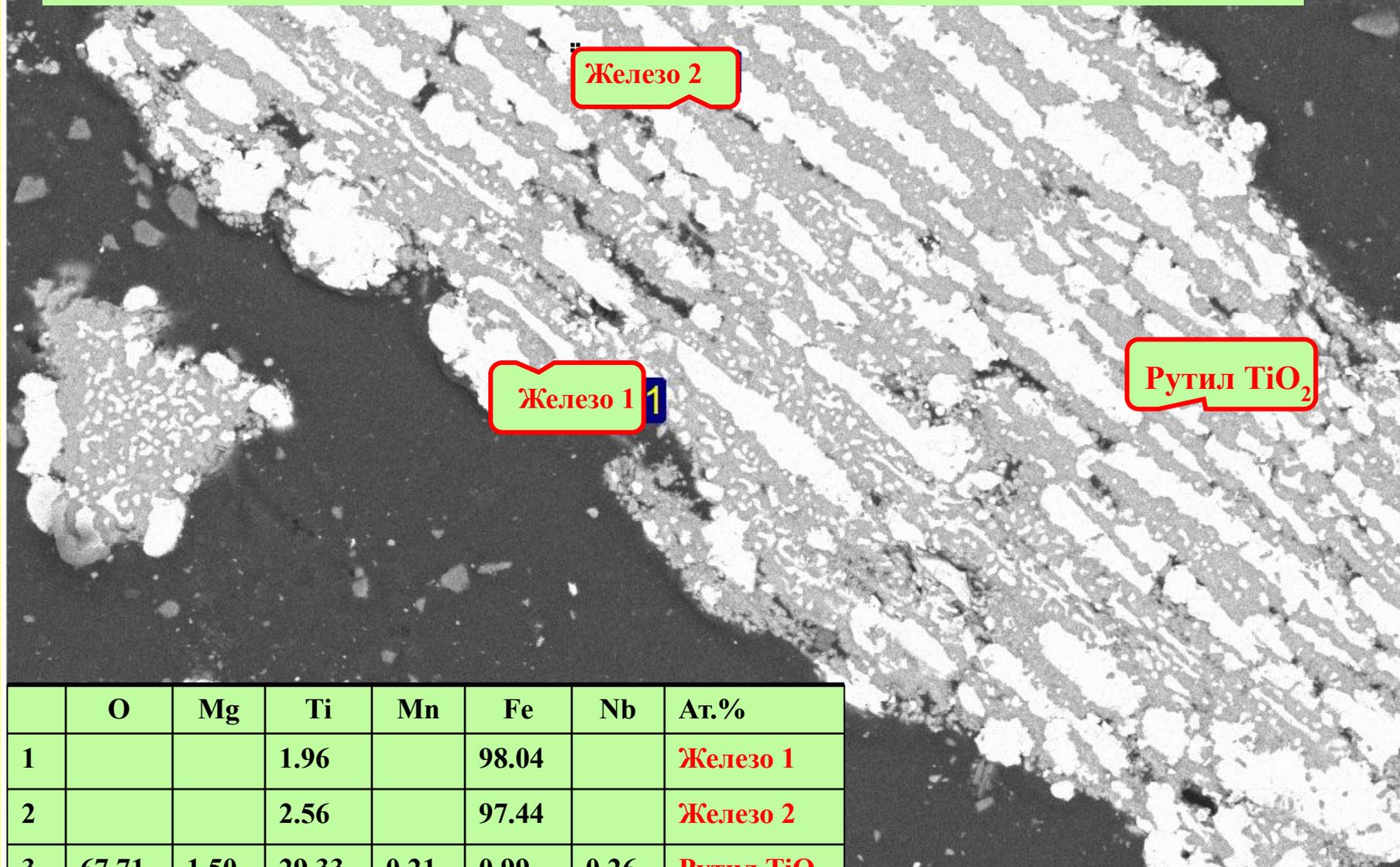
Схема гидрометаллургической переработки **богатых** титаном руд на диоксид титана. При этой переработке **всё железо и ванадий уходят в шлак**



СХЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И ВАНАДИЯ БЕЗДОМЕННЫМ ПРОЦЕССОМ



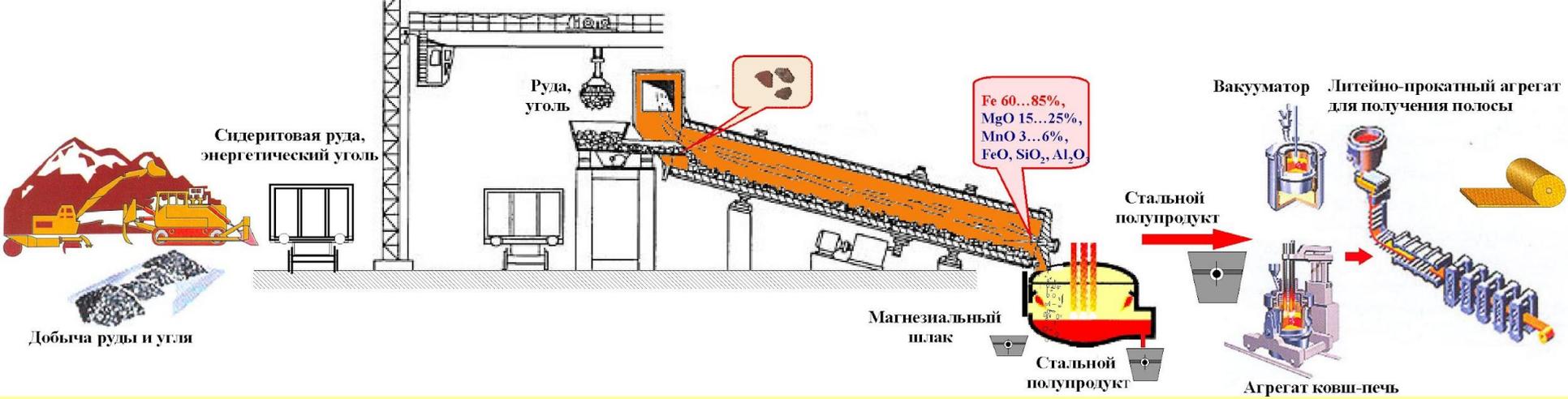
Восстановленное железо и диоксид титана в ильменитовой руде



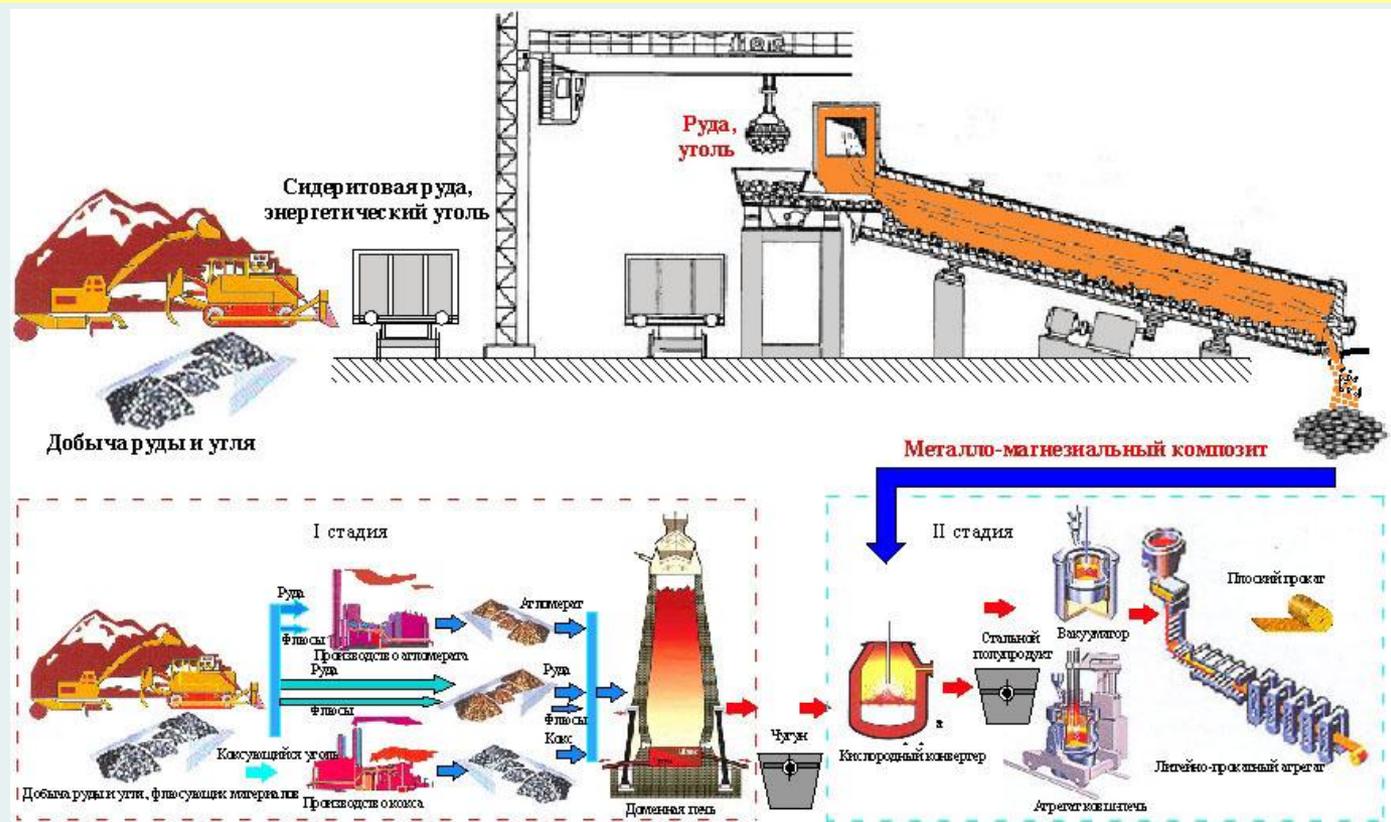
	O	Mg	Ti	Mn	Fe	Nb	Ат.%
1			1.96		98.04		Железо 1
2			2.56		97.44		Железо 2
3	67.71	1.50	29.33	0.21	0.99	0.26	Рутил TiO ₂

1000кМп

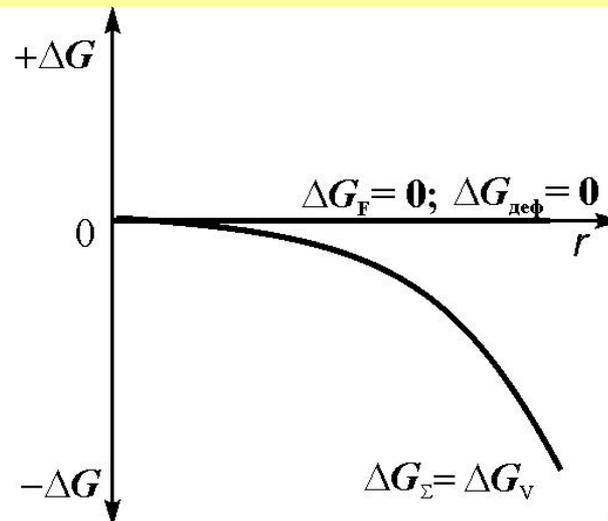
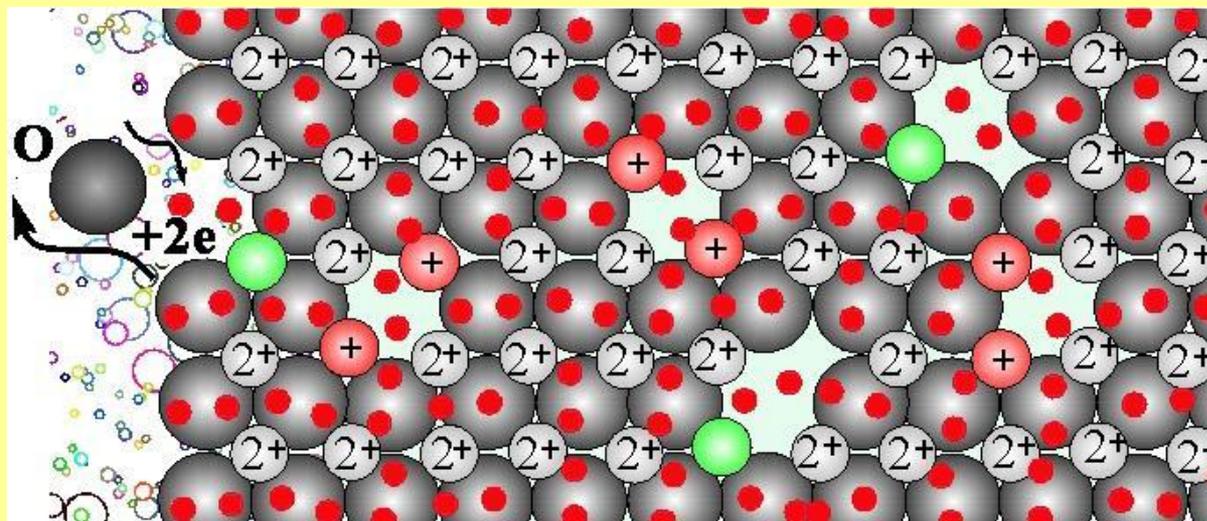
Электронное изображение 1



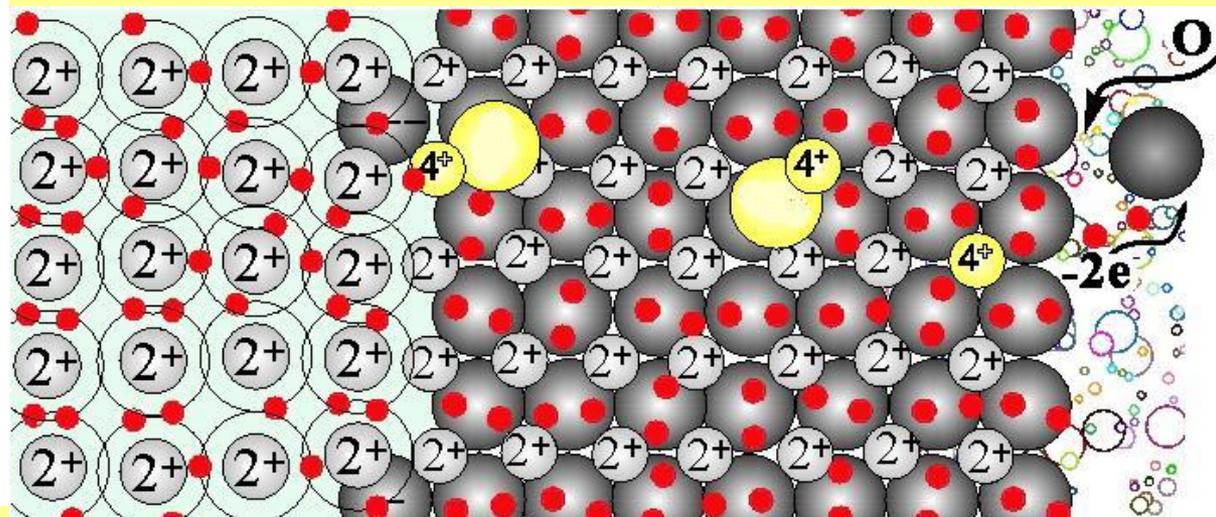
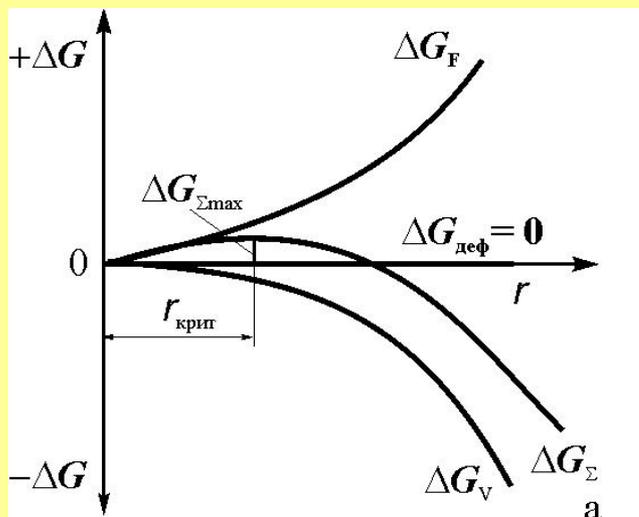
ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СТАЛЕПЛАВИЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ЖЕЛЕЗА И МЕТАЛЛО-МАГНЕЗИАЛЬНОГО ПОЛУПРОДУКТА ИЗ КУСКОВОЙ СИДЕРИТОВОЙ РУДЫ



Восстановление металлов в твёрдых оксидах



Окисление твёрдых металлов





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