

УДК 669. 053.2

ОБЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ (ОКИСЛЕНИЯ) МЕТАЛЛОВ

Роцин В.Е., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры

«Пирометаллургические процессы» (roshchinve@susu.ru)

Роцин А.В., д.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник кафедры

«Пирометаллургические процессы»

Южно-Уральский государственный университет

(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Обоснована необходимость разработки новой теории восстановления металлов из руд. Показано, что все существующие варианты теории основаны на атомно-молекулярных представлениях начала XX в. о восстановлении как о процессе обмена между восстановителем и молекулами оксидов атомами кислорода, не учитывают изменений в кристаллическом строении оксидов и состоянии газовой среды при изменении температуры и давления. Обращено внимание на отсутствие в оксидах молекул, а в металлах атомов. Выявлено несоответствие ряда выводов теории практике работы восстановительных агрегатов. Основываясь на положениях об окислительно-восстановительных реакциях как процессах обмена реагентов валентными электронами и исходя из дефектной ионной структуры реальных кристаллов, а также учитывая изменения в состоянии газовой среды при нагреве и повышении давления и используя некоторые положения квантовой механики о распределении электронов в твердых телах, авторы развивают электронную версию теории восстановления. Она основывается на общности анионной подрешетки всех кристаллов оксидной фазы и коллективной электронной системы всех валентных электронов катионов металла в оксиде. Показано, что в восстановительных агрегатах вследствие термической ионизации газов и термоэлектронной эмиссии с поверхности нагретых тел газовая среда представляет собой плазму. Наличие в плазме заряженных частиц обеспечивает их взаимодействие на значительном расстоянии и протекание химических процессов в кинетическом режиме. Газообразные продукты восстановления удаляются из зоны реакции с отходящими газами, а освобождающиеся в плазме электроны поглощаются поверхностью оксида и существуют в нем вместе с возникающими при удалении кислорода анионными вакансиями. В богатых рудах вакансии сливаются и исчезают на поверхности оксида, а свободные электроны вакансий объединяют ближайшие катионы металлической связью с образованием оболочки металла, который в дальнейшем превращается в карбиды. Образование карбидных оболочек отравляет поверхность оксида и останавливает восстановление. После повышения температуры и оплавления оболочек процесс восстановления возобновляется. Поэтому при углеродотермическом восстановлении получают чугун и высокоуглеродистые ферросплавы. В бедных и комплексных рудах вакансии рассеиваются в объеме оксида по общей анионной подрешетке, образуя в ней раствор вакансий и свободных электронов. Вакансии сливаются и исчезают в местах повышенной концентрации катионов, уровень Ферми атомов которых меньше химического потенциала свободных электронов. В образующейся анионной пустоте свободные электроны перестраивают катионы металла с низкой энергией Ферми и связывают их металлической связью, минуя стадию образования атомов. Рост кристаллов в анионной пустоте происходит без сопротивления со стороны материнской оксидной фазы.

Ключевые слова: теория восстановления, механизм восстановления, карботермическое восстановление, твердофазное восстановление, селективное восстановление, кристаллическая решетка оксидов, ионная связь, металлическая связь, электронная теория восстановления, анионные вакансии, получение чугуна, получение ферросплавов, термоэлектронная эмиссия, термическая ионизация, электрон-ионный обмен, низкотемпературная плазма.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-271-285

НЕОБХОДИМОСТЬ РАЗРАБОТКИ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ

Базовые положения существующей в настоящее время теории восстановления металлов разрабатывались в конце XIX и первой половине XX в. применительно к процессу получения чугуна. Поскольку для восстановления железа в качестве восстановителя всегда использовали твердый углерод сначала в виде древесного угля, затем каменного угля и кокса, а железо извлекали из твердых богатых руд, то задачей теории было описание процесса химического взаимодействия твердых тел. Однако поскольку твердые тела контактируют между собой только в отдельных точках, площадь которых

составляет ничтожную долю их общей поверхности, постоянно нарушаемую продуктами восстановления, возникли затруднения с объяснением разницы между теоретически ожидаемой и практически наблюдаемой скоростью восстановления. В работах, выполненных в разное время Г. Тамманом, Г. Хевеши, К. Тубандтом, К. Вагнером, В. Шоттки, В. Яндером, Дж. Андерсеном, Дж.О. Эдстромом, Ф.Д. Ричардсоном, В.И. Архаровым, О.С. Есиным, Е.С. Воронцовым и многими другими, теоретически исследовалась и экспериментально проверялась возможность быстрой диффузии реагентов в оксидной и металлической фазах. Однако все попытки объяснить эту разницу какими-то особыми условиями диффузии реагентов – железа, кислорода или угле-

рода, активно предпринимавшиеся в первой половине XX в., оказались неудачными.

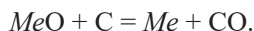
Развивая высказанную еще в конце XIX в. гипотезу французского металлурга Л. Грюнера о ключевой роли газообразного оксида углерода CO в восстановлении железа [1], а также используя хорошо разработанные к тому времени положения химии (правило ступеней химических реакций В. Оствальда, законы адсорбции, химической кинетики и химического катализа), в середине прошлого века преимущественно отечественными учеными были сформулированы:

– принцип последовательных превращений оксидов железа (принцип А.А. Байкова) [2];

– адсорбционно-автокаталитическая теория восстановления Г.И. Чуфарова [3];

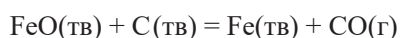
– диффузионно-кинетическая теория С.Т. Ростовцева [4].

Так, в 1926 г. академик А.А. Байков предложил так называемую диссоциативную схему, согласно которой процесс восстановления состоит из двух стадий – диссоциации оксида с образованием газообразного кислорода и окисления этим кислородом твердого углерода:

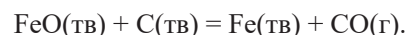
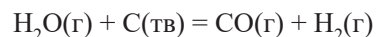
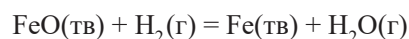


Роль углерода при этом заключается в понижении парциального давления кислорода, что вызывает диссоциацию оксида. И если из молекулы высшего оксида кислород удаляется атом за атомом, то она последовательно трансформируется в молекулы все более низких оксидов и, наконец, в атом металла, например $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ (принцип последовательных превращений Байкова). Схема верно отражает суммарный процесс с точки зрения термодинамики, поскольку учитывает начальное и конечное состояние системы. Данную схему рассматривают и как реальный механизм восстановления, хотя применительно к получению железа она неосуществима, так как оксиды железа в условиях восстановительных агрегатов диссоциировать не могут.

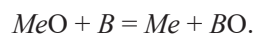
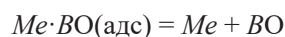
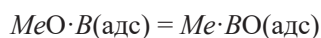
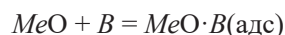
Более привлекательной оказалась идея Грюнера о косвенном восстановлении железа твердым углеродом, которое происходит посредством образования промежуточных газообразных восстановителей – монооксида углерода или водорода по реакциям:



или



Поскольку реакции между твердыми и газообразными реагентами могут протекать на всей поверхности твердых тел, то такая схема позволяла преодолеть некоторые кинетические проблемы. Используя эти представления, разработана так называемая адсорбционно-автокаталитическая теория [3 – 5]. Согласно этой теории реакция восстановления протекает на поверхности оксида в три стадии – адсорбция газа-восстановителя на поверхности оксида, химическая реакция на поверхности оксида, десорбция газа – продукта окисления восстановителя с поверхности оксида:



Однако поскольку в результате и двухстадийного газового восстановления на поверхности оксида появляется металл, изолирующий поверхность оксида, то необходимым условием восстановления является массоперенос реагентов не только к поверхности оксида (внешний массообмен), но и через образующуюся на поверхности оксида металлическую оболочку (внутренний массообмен). А поскольку исследования диффузии при контактном взаимодействии не подтвердили перемещения атомов или ионов в кристаллической решетке твердых тел с наблюдаемой скоростью восстановления, то адсорбционно-автокаталитическая теория газового восстановления обычно дополняется диффузионно-кинетической теорией С.Т. Ростовцева. Эта теория предполагает быстрый массоперенос в твердых фазах как движение газовых молекул по развитой системе сообщающихся пор – так называемой кнудсеновской диффузией [4].

Допущение Грюнера о роли газообразных восстановителей в сочетании с принципом последовательных превращений Байкова, адсорбционно-автокаталитической и диффузионно-кинетической теориями некоторое время позволяли считать теорию восстановления достаточно разработанной и адекватно отражающей реальные процессы. Они до сих пор излагаются в учебной и научной литературе [5 – 7] в качестве базовых и разделяются, по-видимому, большинством специалистов, в том числе и зарубежных [5, 8]. Однако к настоящему времени накопилось много фактов, заставляющих сомневаться в каждом из постулатов этих теорий. Прежде всего, они не согласуются с термодинамикой восстановления.

В частности, предположение о ведущей роли монооксида углерода при карботермическом восстановлении противоречит практике ферросплавного производства. Например, при производстве феррохрома в качестве восстановителя также успешно используется твердый углерод, хотя монооксид углерода обладает недостаточной восстановительной способностью для восстановления хрома [7]. Более того, при внимательном анализе можно убедиться, что оно противоречит и практике работы доменных печей. Так, повышение давления в печи и температуры дутья повышают технико-экономические показатели работы доменных печей – увеличивается их производительность, снижается расход кокса, улучшаются другие показатели [6, 9]. Но совершенно очевидно, что повышенное давление газов в печи в соответствии с принципом Ле-Шателье должно препятствовать ключевым реакциям восстановления – образованию и регенерации монооксида углерода (и водорода), так как при этом увеличивается число газовых молей. Повышение температуры усиливает тепловое движение атомов и молекул и, тем самым, ухудшает условия адсорбции, что согласно адсорбционно-автокаталитической теории должно приводить к ухудшению показателей работы печей. Теория не объясняет также восстановления ряда металлов (Ag, Cu, Mn и др.) при низких температурах, когда реакция газификации углерода невозможна [7]. Нет экспериментальных доказательств и быстрой встречной молекулярной диффузии по микропорам, которая, к тому же, не устраняет необходимости диффузии через плотный слой продуктов восстановления.

Для преодоления термодинамических противоречий в работе [10] предлагается вариант «газофазно-твердофазного» восстановления, согласно которому роль ключевого восстановителя отводится особенно активному твердому сажистому углероду. По мнению авторов, переносчиками углерода через газовую фазу являются образующиеся в восстановительных агрегатах метан и другие углеводороды и радикалы, а согласно работе [11] и вовсе экзотические соединения типа «недоокиси» углерода C_2O_3 . Некоторые авторы [12, 13] пытаются обосновать «диссоционно-адсорбционную» теорию, объединяя в единый механизм невозможные в одних и тех же условиях процессы адсорбции и диссоциации на поверхности оксидов. В работах [14 – 16] роль переносчиков реагентов через газовую фазу отводят парам восстанавливаемых оксидов или парам образующихся в результате их диссоциации субоксидов, которые переносят восстанавливаемый компонент на поверхность твердого восстановителя, где развивается контактное взаимодействие с образованием карбидов восстанавливаемых металлов («газо-карбидный» вариант теории). Другими словами, предполагается, что в зависимости от химических свойств восстанавливаемого металла, типа используемых руд и восстановителей разные металлы в разных условиях восстанавливаются по раз-

личным механизмам, в связи с чем единой теории восстановления металлов вообще не может быть [17].

На самом деле все рассмотренные варианты теории теориями восстановления вообще нельзя признать. Каждая из них касается лишь того или иного частного вопроса – какое именно вещество является непосредственным восстановителем, где протекает химическая реакция, как реагенты доставляются к месту реакции, как отводятся продукты взаимодействия. Однако ни одна из них не рассматривает ключевую стадию процесса – превращение оксидов, имеющих кристаллическое строение, в кристаллический же металл. А ведь и в доменных и ферросплавных печах металл более чем на 80 % восстанавливается еще в твердой руде, все более широкое распространение получает предварительная твердофазная металлизация руд при производстве различных ферросплавов – феррохрома [18 – 21], ферромарганца [22 – 24] и руд сложного состава [25, 26].

Теории не учитывают принципиально важных изменений в структуре твердых тел и в состоянии газов, происходящих при их нагреве в условиях восстановительных агрегатов. Процесс восстановления все варианты теории описывают реакциями взаимодействия между молекулами и атомами, хотя ни в металле, ни в оксидах нет ни молекул, ни атомов, а есть только ионы и связывающие их тем или иным образом валентные электроны металла. Поэтому справедливо утверждение авторов [27], что «...механизм химических процессов может быть понят лишь на основе физических теорий, описывающих движение реагирующих молекул и осуществляющих акт химической реакции электронов». Но поведение электронов, в отличие от газов, подчиняется совершенно другим законам и не классической, а квантовой механики.

Целью данной работы является обобщение сведений о структуре твердых тел и происходящих в них изменениях при нагреве в условиях, существующих в восстановительных агрегатах, и теоретических положений о восстановительных процессах в рамках развиваемой авторами электронной теории восстановления [28 – 30].

ИОННАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ОКСИДОВ В УСЛОВИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Атомы металлов и молекулы оксидов самостоятельно могут существовать только в газовой фазе. Но отдельные атомы не могут проявлять характерных для металлов физических и механических свойств и металлами не являются. Металл образуется в результате конденсации атомов, когда атомы объединяют свои валентные электроны в электронный газ, а сами превращаются в катионы. В результате противоположно направленных электромагнитных сил отталкивания катионов друг от друга и сил притяжения между катионами и электронным газом катионы выстраиваются

в определенном порядке и образуют остов кристаллической решетки, стягиваемый электронным газом. Именно наличие этих двух структурных составляющих определяет набор физических и механических свойств, которые выделяют металлы из массы других веществ. При внедрении в решетку металла более электроотрицательные атомы кислорода сильнее взаимодействуют с электронным газом по сравнению с катионами металла, частично связывают электроны газа, заполняя ими свой внешний не полностью заполненный электронами уровень и изменяя их распределение. Атомы кислорода превращаются в анионы, увеличиваясь в размерах. Упаковка всегда одинаковых и более крупных анионов кислорода во всех оксидных кристаллах является плотнейшей. Более мелкие катионы металлов занимают места в тетраэдрических и октаэдрических порах анионной подрешетки. Октаэдрические поры (октапоры) имеют размер $r_o = 0,414r$ (r – радиус аниона), их на элементарную ячейку приходится четыре, и располагаются они в центре октаэдров, образованных шестью анионами. Тетраэдрические поры (тетрапоры) располагаются в центре тетраэдров, сформированных четырьмя анионами. Размер тетраэдрических пор меньше – $r_t = 0,225r$, но их на каждую ячейку приходится вдвое больше – по восемь. Таким образом, в анионной подрешетке на n анионов приходится n октапор и $2n$ тетрапор (рис. 1).

Заполнение всех тетрапор в упаковке анионов возможно катионами одновалентных металлов с образованием оксидов Me_2O . Двухзарядные катионы (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.) могут заполнить все октапоры с образованием оксидов MeO . Трехзарядные катионы (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} и др.) заполняют 2/3 всех тетраэдрических пустот с образованием оксидов Me_2O_3 . В случае формирования сложных оксидов катионами нескольких металлов или одного и того же, но разной степени окисленности, имеет место одновременное заполнение и тетраэдрических и октаэдрических пор. Так, в структуре шпинели, например Fe_3O_4 , одновременно присутствуют двух- и трехзарядные катионы железа,

которыми заполняется половина всех октаэдрических и 1/8 всех тетраэдрических пор. Поэтому анионную подрешетку и систему валентных электронов всех катионов можно (и следует) рассматривать как общие для всех катионов не только в пределах одного кристалла, но и во всех контактирующих между собой кристаллах всех оксидных фаз.

В то же время заряд, размер, количество, распределение и упаковка катионов разных металлов в анионной подрешетке разных оксидов не одинаковы. Распределение и упаковка катионов в тетра- и (или) октапорах анионной подрешетки оксидов определяются главным образом величиной их положительного заряда. Валентные электроны металлов во всей оксидной фазе распределены между всеми катионами и анионами так, что их химический потенциал везде одинаков. Распределение и конкретные значения химического потенциала валентных электронов в оксидах зависят от заряда, количества и распределения катионов разных металлов, и в зависимости от этих параметров формируется разная кристаллическая структура оксида. Таким образом, образование разных оксидных кристаллов даже в одном оксидном теле определяется только наличием и неодинаковой упаковкой разных катионов.

Следует обратить внимание, что в ионных решетках оксидов каждый катион равноудален и одинаково взаимодействует с несколькими ближайшими анионами, а каждый анион – с несколькими катионами. Так, даже в примитивной решетке типа NaCl каждый катион своим единственным валентным электроном связан сразу с шестью, а в решетке типа CsCl – с восемью анионами (см. рис. 1, в, з). В более сложных решетках оксидов, например в решетках шпинелей, взаимодействие катионов и анионов еще сложнее. Поэтому в квантовой химии разные типы химической связи описываются распределением плотности электронов между их ядерными центрами [31, 32]. Схематично движение валентных электронов согласно классической химии и распределение электронной плотности при разных типах химической связи показаны на рис. 2.

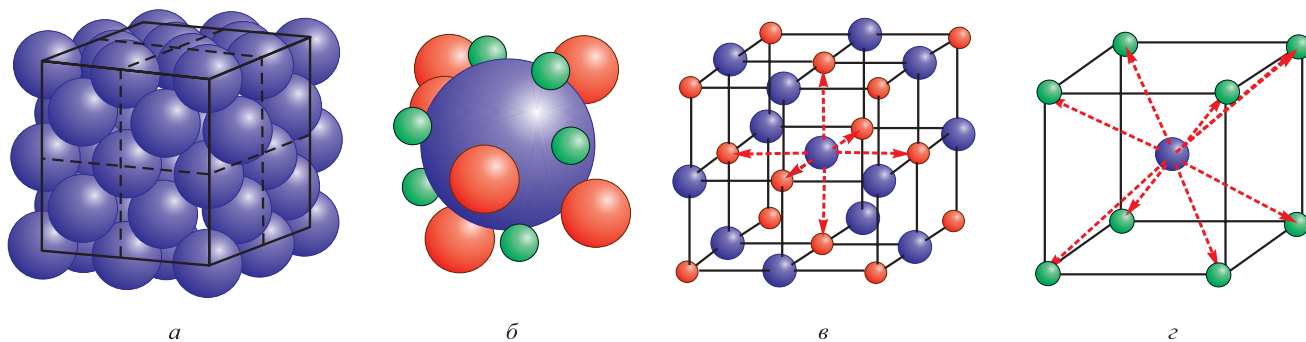


Рис. 1. Плотнейшая упаковка анионов кислорода (а), соотношение размеров анионов и тетраэдрических и октаэдрических пор, распределение пор относительно анионов в ОЦК решетке (б), координационная связь ионов в решетках типа NaCl (в) и CsF (з)

Fig. 1. The densest packing of oxygen anions (a), ratio of the size of anions and tetrahedral and octahedral pores, pore distribution relative to anions in the BCC lattice (b), coordination bond of ions in NaCl (v) and CsF (z) lattices

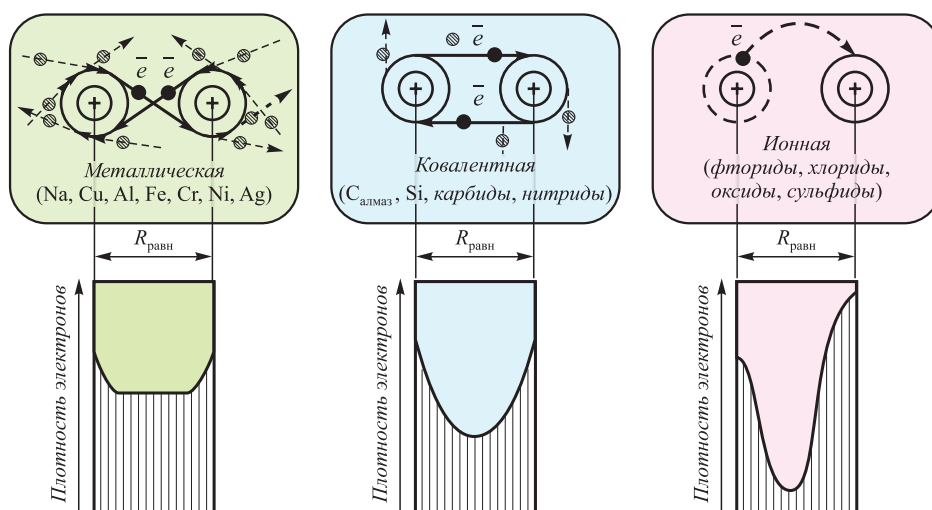


Рис. 2. Схема движения валентных электронов по законам классической механики и распределение их плотности по законам квантовой механики

Fig. 2. Motion of valence electrons according to the laws of classical mechanics and distribution of their density according to the laws of quantum mechanics

Из данных, представленных на рис. 1, в, г и рис. 2 следует, что валентные электроны металлических атомов в оксидах сохраняют некоторое взаимодействие со своим катионом, т. е. связь в оксидах не является полностью ионной [33]. Так, если даже принять за образец 100 %-ной ионной связи связь в молекуле CsF, атомы которой обладают максимально возможной разностью электроотрицательностей, то и тогда окажется, что степень ионности в оксидах не превышает 70 % (рис. 3).

Однако связь и в молекуле CsF не является ионной на 100 %. А это означает, что степень окисленности катионов в оксидах не является целочисленной. Например, у катионов меди в молекулах Cu_2O ее величина меньше 1^+ и составляет $\sim 0,55^+$, поскольку при образовании молекулы валентный электрон теряет связь со своим атомом не полностью.

В кристаллической решетке оксидов при абсолютном нуле температуры заняты все позиции в узлах

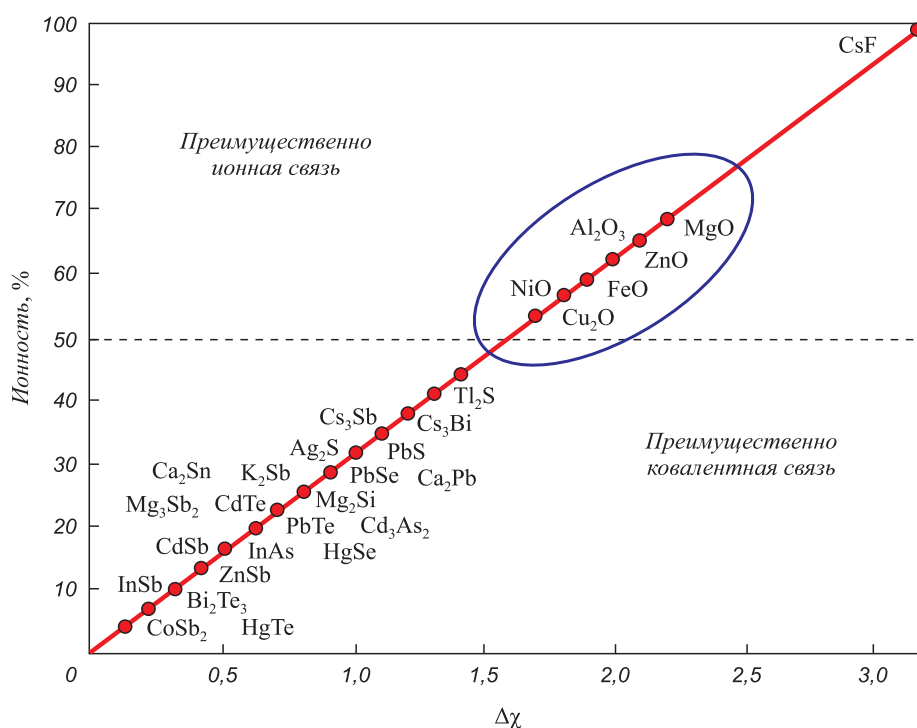


Рис. 3. Степень ионности соединений в зависимости от электроотрицательностей их атомов

Fig. 3. Degree of ionicity of compounds depending on the electronegativity of their atoms

и некоторое количество пор анионной подрешетки, в которых располагаются те или иные катионы. В целом кристаллическая решетка оксидов по сравнению с решетками металлов образована более сильными связями и термодинамически является более устойчивой. Поэтому диффузия ионов в кристаллической решетке оксидов, которая осуществляется преимущественно по вакансионному механизму, затруднена [28, 34]. И поскольку в решетке оксидов нет подвижных переносчиков зарядов, то стехиометрические оксиды при нормальных условиях являются электрическими изоляторами (рис. 4, а).

Однако, как и в случае металлических кристаллов, не бывает совершенных и оксидных кристаллов. В отличие от металлов, набор дефектов в кристаллах оксидов шире и разнообразнее. Помимо хорошо известных для реальных металлических кристаллов тепловых и примесных дефектов, в оксидах могут наблюдаться еще и отклонения от стехиометрии, а также нарушения в порядке распределения катионов по тетра- и октапорам. Но и примесные дефекты, обусловленные присутствием примесных катионов, и тепловые дефекты Френкеля и Шоттки, вызванные тепловым движением частиц, в решетках оксидов также сложнее, чем в решетках металлов [35 – 39]. Это связано с наличием в кристаллической решетке оксидов ионов минимум двух сортов с противоположным знаком заряда – катионов и анионов. В связи с невозможностью локального нарушения равенства положительного

и отрицательного зарядов тепловые дефекты Шоттки могут быть только парными с одновременным выходом на поверхность катионов и анионов (рис. 4, б). При определенной температуре концентрация тепловых дефектов достигает некоторой критической величины, при которой становится возможным независимое перемещение ионов без нарушения локального равенства противоположных зарядов. Кристаллическая решетка переходит в псевдожидкое состояние, при котором ее устойчивость еще сохраняется, а диффузионная подвижность ионов становится соизмеримой с их подвижностью в расплавах [34]. Оксид при этом превращается из изолятора в проводник с ионной проводимостью.

Примесями в решетке оксидов могут быть только катионы, поскольку анионы в оксидах всегда представлены кислородом. При одинаковом заряде и близких значениях ионных радиусов кристаллообразующих и примесных катионов они могут замещаться, образуя непрерывный ряд растворов. Примером могут быть растворы системы FeO–MgO, в которых растворителем являются анионы кислорода, а растворенными частицами – катионы железа и магния. Если же примесный катион имеет более низкий заряд, то в зависимости от разницы зарядов с кристаллообразующими катионами рядом с одним или двумя примесными катионами должна быть анионная вакансия (рис. 4, в). В случае более высокого заряда примесного катиона рядом с ним должен быть либо внедренный в междоузлие анион

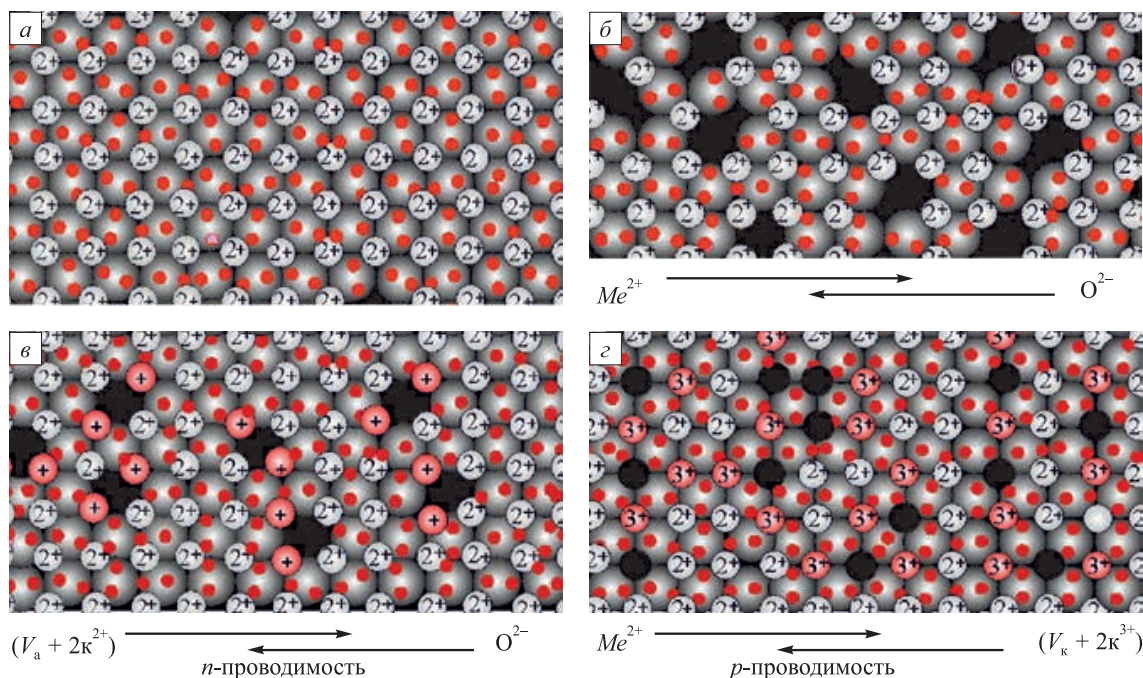


Рис. 4. Структура кристаллической решетки оксидов:
а – при 0 К; б – при высокой температуре; в – с примесными катионами более низкого заряда;
г – с примесными катионами более высокого заряда

Fig. 4. Structure of the crystal lattice of oxides:

а – at 0K, б – at high temperature, в – with impurity cations of a lower charge, г – with impurity cations of a higher charge

кислорода, либо, что более вероятно, катионная вакансия (рис. 4, з). Комплексные дефекты «примесный катион низкого заряда – анионная вакансия» снижают температуру превращения оксида из изолятора в проводник с анионной проводимостью. Комплексные дефекты «примесный катион повышенного заряда – катионная вакансия» повышают температуру превращения оксида из изолятора в проводник с дырочной проводимостью.

Стехиометрические оксиды сохраняют постоянный состав только в определенном интервале парциального давления кислорода $p_{O_2}^e < p_{O_2} < p_{O_2}^+$. В решетках нестехиометрических оксидов в зависимости от давления кислорода и, соответственно, типа нестехиометрии могут преобладать анионные или катионные вакансии. Анионные вакансии образуются в результате перехода кислорода в газовую фазу, что возможно при понижении в ней парциального давления кислорода ниже равновесного со стехиометрическим оксидом, т. е. в восстановительных условиях (рис. 5, а). Покидая кристаллическую решетку оксида, кислород не может унести с собой электроны, заимствованные им при образовании оксида у атомов металла, так как в результате оказались бы некомпенсированными положительные заряды ядер катионов. Поэтому кислород может покинуть решетку оксида только в виде атома, оставив компенсирующие заряд катионов электроны в возникающей при этом анионной вакансии. Эти связанные с вакансией и «лишние» по отношению к анионам электроны понижают заряд ближайших к вакансии катионов, что можно рассматривать как превращение стехиометрического оксида, например типа MeO , в нестехиометрический с недостатком кислорода типа $MeO_{(1-x)}$. Присутствие анионных вакансий в таких оксидах «разрыхляет» анионную подрешетку, повышает диффузионную подвижность как анионов, так и катионов и вызывает появление в оксиде анион-электронной проводимости с огромным преобладанием электронной составляющей.

В окислительных условиях атом кислорода из газовой фазы внедряется в решетку оксида в виде аниона, а для превращения атома в анион он должен получить два электрона. Источником дополнительных электронов в оксиде могут быть только катионы, которые в результате должны превратиться в катионы с более высоким зарядом, например два катиона Me^{2+} должны стать катионами Me^{3+} (рис. 5, б). В результате возникает нестехиометрия, соответствующая формуле $MeO_{(1+x)}$. Однако более вероятно, что внедряющиеся атомы кислорода занимают места не в междузлиях, а в нормальных узлах анионной подрешетки. Внедрение лишних анионов уплотняет анионную подрешетку и затрудняет подвижность и анионов и катионов. При этом рядом с лишним анионом должна возникнуть катионная вакансия, а нестехиометрический оксид такого типа соответствует формуле $Me_{(1-x)}O$. Примером таких оксидов является вюстит с избыточным кислородом $Fe_{(1-x)}O$. Для нестехиометрических оксидов с избытком кислорода характерна катион-дырочная проводимость с преобладанием дырочной составляющей (рис. 5, в). В промежуточных условиях при парциальном давлении кислорода $p_{O_2}^e < p_{O_2} < p_{O_2}^+$ оксиды, благодаря неизбежному присутствию примесных и термических дефектов, могут проявлять смешанную анион-катионную (ионную) проводимость (см. рис. 4, б).

Таким образом наличие, концентрация и тип дефектов кристаллической решетки определяют плотность упаковки ионов, их подвижность, а также способность оксидов быть изолятором или проявлять в зависимости от температуры и парциального давления кислорода ионную, электронную или дырочную электропроводность. Реальные руды в условиях работы восстановительных агрегатов представляют собой кристаллические оксиды, решетка которых насыщена примесными, термическими и восстановительными (заряженными двумя электронами) анионными вакансиями и находится в псевдожидком состоянии.

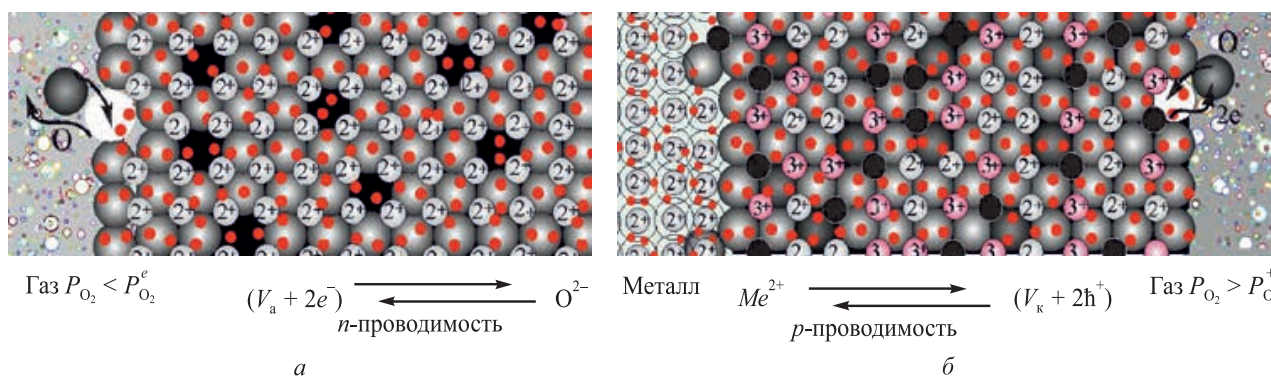


Рис. 5. Схема образования заряженных анионных вакансий и электронной проводимости при низком парциальном давлении кислорода (а) и катионных вакансий и дырочной проводимости при высоком парциальном давлении кислорода (б)

Fig. 5. Scheme of formation of the charged anionic vacancies and electronic conductivity at low partial pressure of oxygen (a), cationic vacancies and hole conductivity (b) at high partial pressure of oxygen

ЭЛЕКТРОН-ИОННЫЙ ОБМЕН МЕЖДУ ТВЕРДЫМИ РЕАГЕНТАМИ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ АГРЕГАТАХ

Современная доменная печь является одним из самых высокотемпературных тепловых агрегатов, работающих на принципе сжигания топлива. Газы, образующиеся при сжигании топлива, представляют собой низкотемпературную плазму, в которой часть молекул диссоциирована на атомы, а атомы находятся в ионизированном или возбужденном состоянии. Степень термической ионизации x газа (отношение числа ионизированных молекул к полному числу молекул до ионизации в единице объема) определяется уравнением Саха [40, 41], которое в упрощенном виде можно представить как

$$\frac{x^2}{1-x^2} = \frac{B}{P} T^{2,5} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right),$$

где B – коэффициент, P – давление газа, Па; T – температура, К; W – энергия ионизации атома, k – константа Больцмана.

В горне современных доменных печей температура превышает 2000 °С, т. е. составляет примерно $2,5 \cdot 10^3$ К (рис. 6), а в рудотермических печах даже $\sim 10^4$ К. Это именно тот температурный интервал, в котором степень термической ионизации газовых молекул становится весьма существенной [41]. Наличие в плазме заряженных частиц, атомов и молекул в возбужденном состоянии коренным образом изменяет кинетику химических реакций. В плазме они протекают в кинетическом режиме и контролируются только температурой.

Кроме образования плазмы в высокотемпературном очаге – в зоне фурм доменных печей и дуг в ферросплавных печах, во всех пирометаллургических агрегатах происходит эмиссия электронов с поверхности жидкого и твердого металла, нагретых до высокой температуры шихтовых материалов, особенно кокса, а также извести и офлюсованного агломерата, в которых содержится легко ионизируемый элемент кальций [42, 43]. Эксперименты показали [44], что в слое шихтовых материалов плазма образуется даже при гарантированном отсутствии в углеродном материале летучих соединений, а также высокотемпературного очага.

Причиной образования плазмы в слое шихтовых материалов при отсутствии высокотемпературного локального очага служит термоэлектронная эмиссия электронов с поверхности углерода, количественно описываемая формулой Ричардсона-Дэшмэна

$$I_0 = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right),$$

где A – коэффициент, зависящий от состояния поверхности, Φ – работа выхода электрона, k – константа Больцмана [40, 42, 43]. Термоэлектронная эмиссия

происходит с поверхности любого нагретого тела, но преобладает эмиссия электронов с поверхности восстановителя, так как именно его внешние электроны слабее связаны с атомным ядром. Результатом эмиссии является появление электронного газа у поверхности твердого углерода. Особенность плазмы заключается во взаимодействии заряженных частиц на значительном расстоянии. При относительно небольшом зазоре между восстановителем и оксидом эмиттированные электроны восстановителя притягиваются более электроположительными катионами металлов и связываются катионами оксидной фазы, заменяя менее прочные связи катион – анион в оксиде и облегчая удаление аниона кислорода из решетки оксида по реакции

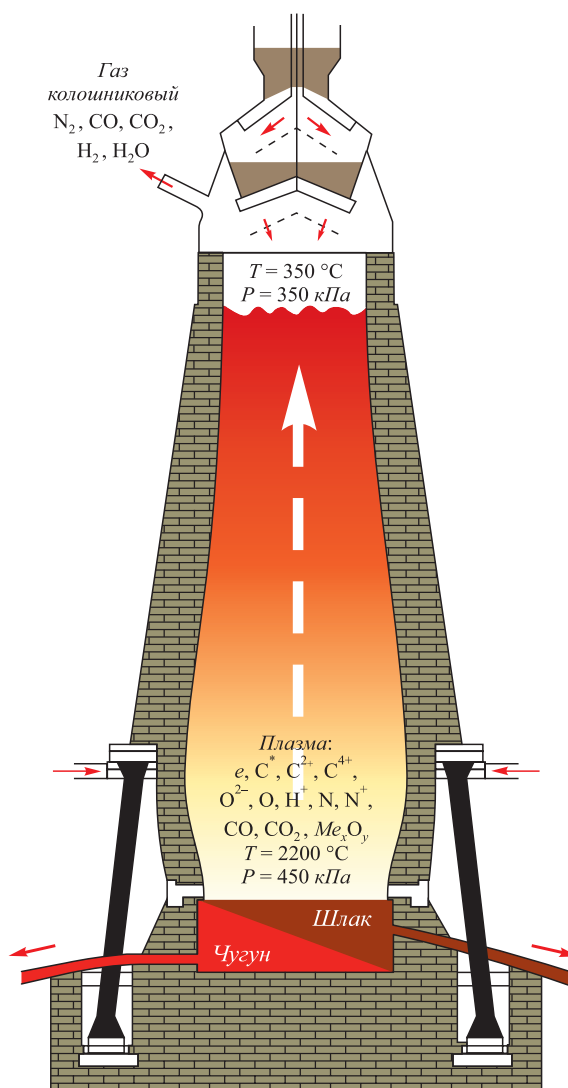
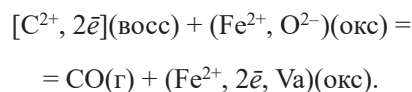


Рис. 6. Схема образования и превращения плазмы в колошниковый газ

Fig. 6. Scheme of formation and conversion of plasma into blast furnace gas

Согласно этой реакции расходуется твердый углерод и кислород твердого оксида, а продуктами являются газообразный монооксид углерода и анионные вакансии в твердом оксиде. Монооксид углерода смешивается и уходит из зоны реакции вместе с другими газами, а анионные вакансии поглощаются кристаллической решеткой оксида. Малая ширина плазменного (газового) промежутка между твердыми реагентами обеспечивает кулоновское взаимодействие ионов и электронов и способствует отрыву от поверхности оксида не только отдельных ионов, но и фрагментов кристаллических решеток с неполностью скомпенсированными зарядами (рис. 7, а).

Поэтому через плазму переносятся не только ионы и электроны, но и фрагменты восстановителя и оксида. Появление на поверхности одного реагента таких комплексов второго компонента приводит к образованию карбидов (рис. 7, б, в), «отравляет» поверхности реагентов, снижает скорость электрон-ионного обмена, а после образования сплошных карбидных оболочек восстановление вообще прекращается [45]. При оплавлении и стекании сплошной оболочки с повышением температуры процесс восстановления возобновляется. Результатом переноса фрагментов одного компонента на поверхность другого с постоянным образованием и оплавлением карбидных оболочек на их поверхности является получение чугуна и высокоуглеродистых ферросплавов. Важно отметить, что искусственное нанесение на поверхность хромовой руды силикатной

оболочки не только не замедлило процесс восстановления, но даже наоборот, заметно его ускорило. Вследствие отсутствия в силикатной фазе восстанавливаемых карбидообразующих катионов карбидная оболочка не появлялась, а процесс восстановления железа и хрома успешно происходил и через силикатную прослойку и обеспечивал выделение внутри хромшпинелида безуглеродистого сплава.

Современные доменные и рудотермические печи по сути восстановительных процессов являются плазменными агрегатами с весьма мощными генераторами плазмы в виде кислородных фурм в доменных печах и электрических дуг в ферросплавных печах. Повышенное давление газов в печах увеличивает концентрацию частиц в плазме, способствует увеличению частоты столкновений ионов, атомов и молекул, повышению степени их ионизации и ускорению реакций между ними. По мере движения вверх в шахтах этих печей плазма охлаждается, а процессы рекомбинации и окислительно-восстановительные реакции в газовой фазе усиливаются. Таким образом, наличие в восстановительных агрегатах плазмы снимает все проблемы объяснения высокой скорости восстановления металлов.

Было бы неверным считать, что плазменные процессы свойственны лишь современным гигантским доменным и мощным ферросплавным печам. Металлурги на протяжении всей истории развития пирометаллургии использовали и неосознанно управляли плазмой, по-

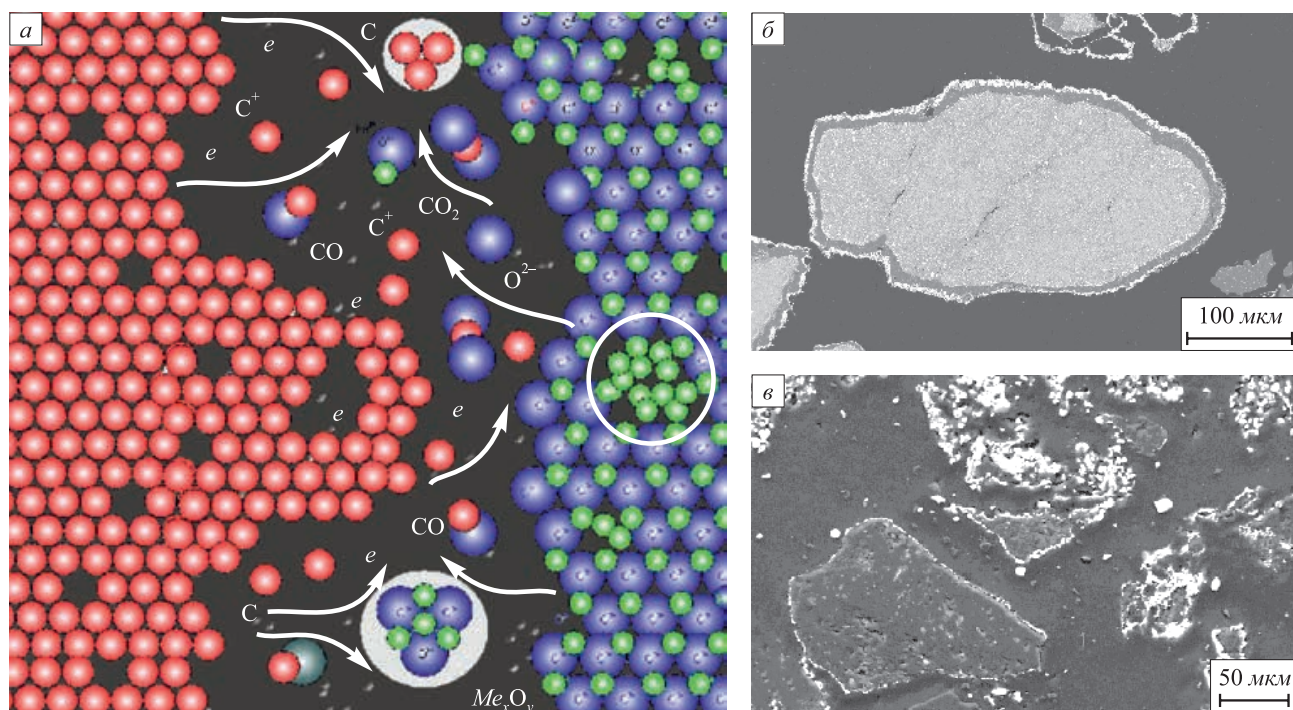


Рис. 7. Схема электро- и массопереноса в плазме между твердым восстановителем и оксидом (а) с образованием газообразного монооксида углерода и карбидных оболочек на поверхности оксидов и твердого восстановителя (б, в)

Fig. 7. Scheme of electron and mass transfer in plasma between a solid reducing agent and oxide (a) with formation of the gaseous carbon monoxide and carbide shells on the surface of oxides and a solid reducing agent (b, c)

скольку плазмой образовано любое пламя. Поэтому повышенное давление и высокая температура в доменных печах, к чему всегда стремились металлурги, создавали условия для все более высокой степени ионизации плазмы. Однако понимание сути плазменных процессов существенно задержалось. Ведь даже сам термин «плазма» был введен И. Лэнгмюром и Л. Тонксом лишь в 1926 г. для обозначения особого состояния вещества, при котором отсутствует дальний порядок в расположении частиц, что делает его подобным газу, но в отличие от газа частицы взаимодействуют на значительных расстояниях [40].

ПРЕВРАЩЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ОКСИДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ РЕШЕТКУ МЕТАЛЛА

Вопросы перестройки кристаллической решетки оксида в кристаллическую решетку металла подробно анализировались в предшествующих публикациях [28 – 30, 44, 45]. Поэтому здесь ограничимся изложением лишь наиболее принципиальных положений.

Как было показано выше, результатом взаимодействия углерода и кислорода в плазменном промежутке между реагентами является удаление одного катиона углерода из решетки восстановителя и одного аниона кислорода из решетки оксида. При этом в решетке оксида происходит замена двух электронов ионной связи аниона и катиона двумя свободными электронами, эмитированными из решетки восстановителя.

Если бы рассматривалось восстановление лишь одного катиона в молекуле оксида, то эти процессы можно было бы описать привычными уравнениями окислительно-восстановительных реакций в ионном виде: $C^0 - 2\bar{e} = C^{2+}$ – реакция окисления углерода

и $Me^{2+} + 2\bar{e} = Me^0$ – реакция восстановления металла (рис. 8, а).

Однако на практике происходит окисление и восстановление не отдельных атомов и катионов, а их огромного сообщества, содержащихся в кусках восстановителя и руды. Поэтому удаление одного аниона кислорода из оксида и возвращение в его решетку двух ставших «лишними» по отношению к анионам электронов не может привести к образованию атома металла. В этом случае в кристаллической решетке оксида возникает одна заряженная двумя электронами анионная вакансия (рис. 8, б). Как было показано на рис. 1, в, г, вакансии и два лишних электрона в ней одинаково взаимодействуют с несколькими ближайшими к вакансии катионами, следовательно одинаково принадлежат всем им и никакому одному катиону конкретно. Взаимодействие свободных электронов одновременно с несколькими катионами является признаком металлической связи (см. рис. 2). Поэтому можно считать, что электроны вакансии являются зародышем металлической связи, а у ближайших к вакансии катионов на некоторую дробную величину понизился положительный заряд. Важно также, что даже одиночная заряженная анионная вакансия является устойчивым зародышем будущей металлической связи, поскольку лишние электроны не могут быть связаны в анионы без дополнительного поступления кислорода, а это в восстановительных условиях исключено.

Дальнейшая судьба вакансии зависит от интенсивности образования следующих вакансий. При температуре восстановления продолжительность оседлой жизни ионов чрезвычайно мала, и вследствие интенсивного теплового движения анионов вакансии рассеиваются в объеме оксида по общей для всех кристал-

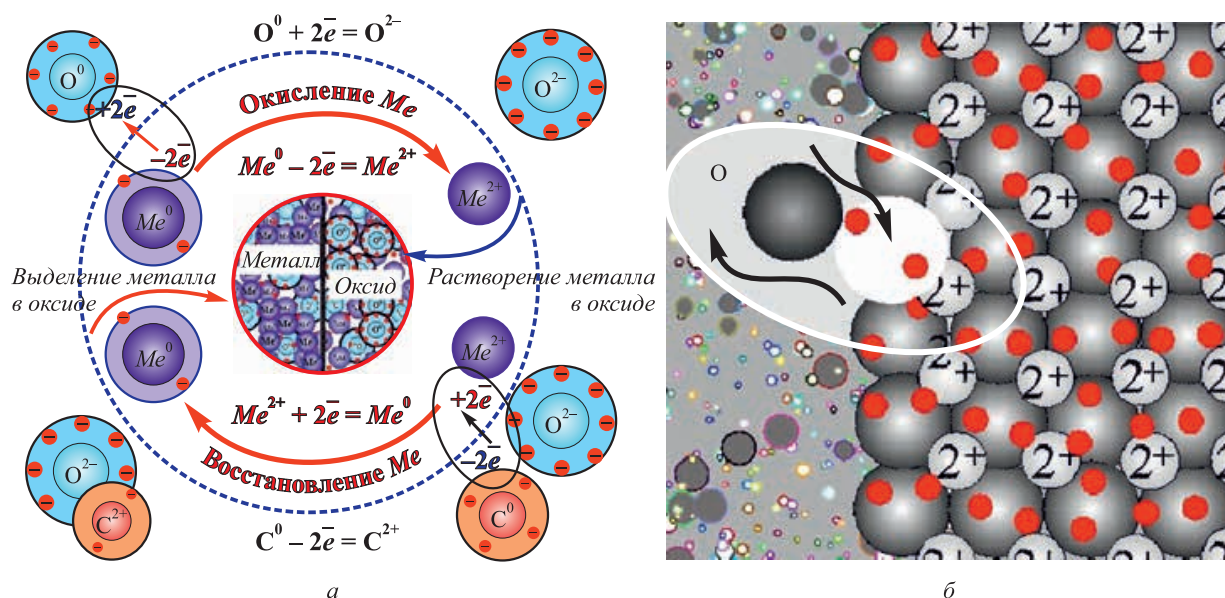


Рис. 8. Окислительно-восстановительные реакции в газовой фазе (а) и их результат в конденсированном оксиде (б)

Fig. 8. Redox reactions in the gas phase (a) and their result in condensed oxide (b)

лов анионной подрешетке. При этом во всем оксиде образуется раствор вакансий и свободных электронов, возрастает химический потенциал свободных электронов [46] и снижается средняя степень окисления катионов. Такая ситуация особенно характерна для бедных и комплексных руд. Но поскольку в рудах одновременно присутствуют катионы разных металлов с различным сродством к электрону, то степень их окисленности снижается неодинаково – быстрее у катионов легче восстанавливаемых металлов, т. е. у катионов с более высокой степенью ковалентной связи (см. рис. 3). Такие катионы захватываются движущимися вакансиями и могут перемещаться вместе с ними на некоторое расстояние. Эффект такой буксировки катионов вакансиями используется, в частности, в технологии глубокой очистки от примесей полупроводниковых материалов [47].

Поскольку в анионной подрешетке присутствуют еще и нейтральные вакансии другого происхождения – термические и примесные, то электроны могут переходить из одной вакансии в другую, превращая нейтральные вакансии в заряженные и обеспечивая, тем самым, высокую скорость распространения восстановительного процесса по объему оксида.

При накоплении в оксиде вакансий и «лишних» электронов до некоторой концентрации вакансии сливаются и образуют анионную пустоту, в которой оказываются сконцентрированными катионы с наиболее высоким сродством к электрону. Если химический потенциал электронов достигает уровня Ферми атомов того или иного металла, то катионы этого металла захватывают «лишние» электроны вакансий, объединяются металлической связью и выделяются в виде самостоятельной металлической фазы. Восстановление в твердом оксиде происходит за счет равномерного поступления к зародышу восстановительных вакансий из анионного раствора со всех сторон, в частности, как видно на рис. 9, ко всей поверхности вкрапленного кристалла хромовой шпинели. Происходит селективное восстановление того или иного металла. Размер металлических частиц и их распределение в объеме оксидной фазы зависят от концентрации и распределения катионов: чем меньше концентрация восстанавливаемых катионов, тем мельче частицы восстановленного металла (рис. 9, в).

На начальном этапе образования металлической фазы носителем ее свойств являются заряженные электронами анионные вакансии – по существу дефекты кристаллической решетки оксидной фазы. Поэтому вклад межфазной энергии ΔG_F в изменении полной энергии Гиббса

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

где ΔG_V и $\Delta G_{\text{деф.}}$ – вклад объемной энергии и энергии деформации решетки соответственно, на начальном этапе образования зародыша равен нулю. Поверхность

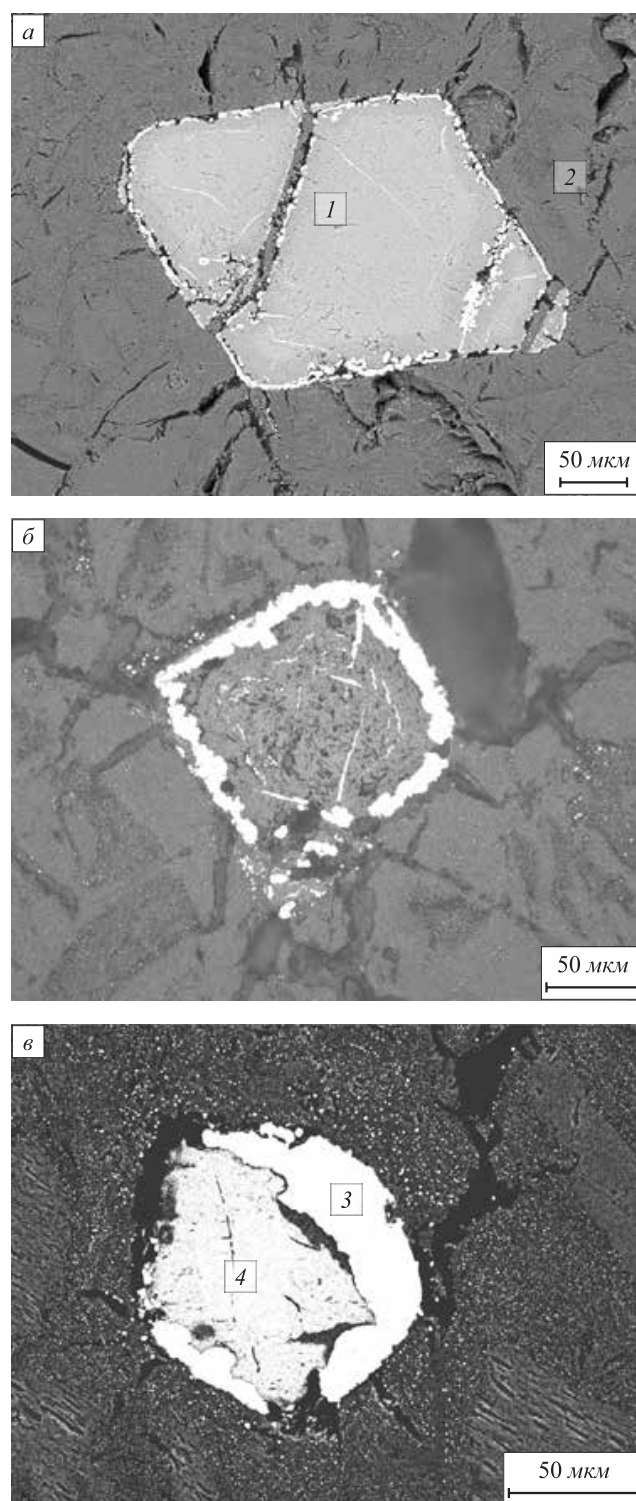


Рис. 9. Последовательные стадии восстановления (а – в) железа и хрома из вкрапленных в форстерит кристаллов хромита твердым углеродом с образованием феррохрома. Фазы в точках анализа: 1 – шпинель $(\text{Mg, Fe})[\text{Fe, Al, Cr}]_2\text{O}_4$; 2 – форстерит $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$; 3 – сплав FeCr; 4 – смесь остатков шпинели $(\text{Mg, Fe})[\text{Al, Cr}]_2\text{O}_4$ и шпинели $(\text{Mg})[\text{Al}]_2\text{O}_4$

Fig. 9. Successive stages of reduction (a – в) of iron and chromium from interspersed crystals of cromite in forsterite with solid carbon with the formation of ferrochrome. Phase analysis points: 1 – spinel $(\text{Mg, Fe})[\text{Fe, Al, Cr}]_2\text{O}_4$; 2 – forsterite $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$; 3 – alloy FeCr; 4 – a mixture of spinel residues $(\text{Mg, Fe})[\text{Al, Cr}]_2\text{O}_4$ and spinels $(\text{Mg})[\text{Al}]_2\text{O}_4$

раздела между материнской оксидной и новой металлической фазой формируется при уже относительно большом размере зародыша, когда отрицательная величина объемного слагаемого (ΔG_V) изменения энергии Гиббса существенно превышает положительный вклад (ΔG_F) межфазной энергии. Поэтому зарождение металлической фазы не требует пересыщения оксидной фазы компонентом зарождающейся фазы, а металлический зародыш в оксиде, в отличие от зародыша оксидной фазы в металле, не имеет критического размера (рис. 10).

С этой точки зрения процессы восстановления и окисления подобны плавлению и кристаллизации металлов. Известно, что при плавлении жидкая фаза возникает как дефект кристаллической решетки, и ее появление не требует критического размера зародыша. В то же время при кристаллизации зародыш новой фазы не может возникнуть без переохлаждения расплавленного металла, обусловленного образованием зародыша критического размера.

Формирование металлической фазы внутри твердой оксидной происходит в наноразмерной пустоте сливающихся вакансий. Поэтому и рост новой фазы не испытывает сопротивления деформации со стороны решетки материнской фазы ($\Delta G_{\text{деф.}}$), т. е. вклад деформации кристаллической решетки в изменение энергии Гиббса системы также равен нулю. Вследствие этого форма выделяющейся металлической фазы определяется исключительно условиями питания зародыша. Благодаря этому при малой интенсивности восстановления внутри твердой оксидной фазы можно получать идиоморфные кристаллы металла, которые обычно выращивают только медленной конденсацией из газовой фазы [30].

Выводы

Электронная теория с единых позиций объясняет все известные факты восстановления любых металлов любыми восстановителями в любых условиях, включая диссоциацию оксидов, сублимацию низших оксидов и получение металлов электролизом.

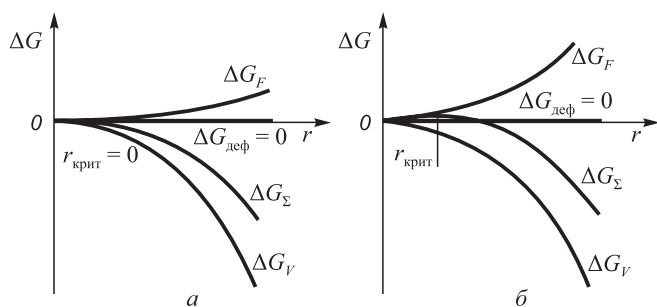


Рис. 10. Изменение энергии Гиббса при образовании зародыша металлической фазы в твердом оксиде (а) и оксидной фазы в металле (б)

Fig. 10. Change in Gibbs energy during formation of metal phase nuclei in solid oxide (a) and oxide phase in the metal (b)

Хотя вопросы окисления металлов в данной работе детально не обсуждались, основные положения электронной теории восстановления применимы и к противоположному процессу – процессу окисления. С учетом особенностей механизма электрон-ионного обмена и термодинамики зарождения новой фазы при восстановлении и окислении, вытекающих из приведенных на рис. 5 и 10 сравнительных схем, положения теории позволяют, в частности, объяснить, почему результаты восстановления и окисления одного и того же металла при одинаковых температурных условиях разительно отличаются.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Gruner L. Etudes sur les hauts-formeuses // Annales des Mines. 1872. P. 1 – 14.
2. Байков А.А. Собрание избранных трудов. В 2-х т. Т. 2. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1948. – 500 с.
3. Чуфаров Г.И., Журавлева М.Г., Балакирев В.Ф., Мень А.И. Состояние теории восстановления окислов металлов // Сб. «Механизм и кинетика восстановления металлов». – М.: Наука, 1970. С. 7 – 15.
4. Ростовцев С.Т., Симонов В.К., Ашин А.К., Костелов О.Л. Механизм углестермического восстановления окислов металлов // Сб. «Механизм и кинетика восстановления металлов». – М.: Наука, 1970. С. 24 – 31.
5. Богданди Л., Энгель Г.-Ю. Восстановление железных руд. – М.: Металлургия, 1971. – 520 с.
6. Металлургия чугуна: Учебник для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. / Е.Ф. Вегман, Б.Н. Жеребин, А.Н. Похвистнев и др. – М.: Металлургия. 1989. – 512 с.
7. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
8. Vignes A. Extractive Metallurgy 2. Metallurgical Reaction Processes. – London: Wiley-ISTE, 2011. – 355 p.
9. Товаровский И.Г., Меркулов А.Е. Нормативная оценка влияния параметров доменной плавки на расход кокса и производительность // Металлургия чугуна – вызовы XXI века. Тр. VIII Международного конгресса доменщиков. – М.: Издательский дом «Кодекс», 2017. С. 111 – 122.
10. Сенин А.В., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. «Газофазно-твердофазный» механизм восстановления рудных материалов // Тр. науч.-практич. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ». – Екатеринбург: ООО Издательство и типография «Альфа Принт», 2018. С. 72 – 80.
11. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Яровой К.И. Химизм восстановления железа и хрома из оксидов углеродом // Сталь. 2013. № 6. С. 30 – 33.
12. Тлеугабдулов С.М. Теория и технология твердофазного восстановления железа углеродом. – Алма-Ата: Гылым, 1991. – 312 с.
13. Тлеугабдулов С.М., Абилов С.Б., Койшина Г.М., Татыбаев М.К. Основы и перспективы развития восстановительной плавки стали // Металлы. 2018. № 2. С. 72 – 77.
14. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.В. Шеболдаев. – М.: Металлургия, 1976. – 359 с.
15. Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н., Баранов С.В. Взаимодействие тугоплавких оксидов металлов с углеродом // Успехи химии. 1988. Т. LVII. Вып. 9. С. 1419 – 1439.
16. Любимов В.Д., Швейкин Г.П., Афонин Ю.Д. и др. Исследование газообразных продуктов реакций восстановления оксидов переходных металлов углеродом // Известия АН СССР. Металлы. 1984. № 2. С. 57 – 65.

17. Колчин О.П. О механизмах восстановления металлов из их окислов углеродом // Механизм и кинетика восстановления металлов: Сб. научн. тр. – М.: Наука, 1970. С. 40 – 48.
18. Cullough S., Hockaday S., Johnson C., Barcza N.A. Pre-reduction and smelting characteristics of Kazakhstan ore samples // Proc. of the 12th Int. Ferroalloys Congress “Sustainable Future”, Helsinki, 2010. P. 249 – 262.
19. Anacleto N.M., Solheim I., Sørensen B. etc. Reduction of chromium oxide and ore by methane-containing gas mixtures // Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25 – 28, 2018. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
20. Leikola M., Taskinen P., Eric R.H. Reduction of Kemi chromite with methane // Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25 – 28, 2018. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
21. Sokhanvaran S., Paktunc D., Barnes A. NaOH-assisted direct reduction of Ring of Fire chromite ores, and the associated implications for processing // Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25 – 28, 2018. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
22. Bhalla A., Eric R.H. Mechanism and kinetic modelling of methane-based reduction of Mamatwan manganese ore // Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25 – 28, 2018. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
23. Cheraghi A., Yoozbashizadeh H., Safarian J. Chemical, microstructural, and phase changes of manganese ores in calcination and pre-reduction by natural gas // Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25 – 28, 2018. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
24. Kalenga M.K., Pan X. Pre-reduction of a South African manganese ore: more insight on the formation of phases // Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25 – 28, 2018. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
25. Petrus H.T.B.M., Putera A.D.P., Sugiarto E. etc. Kinetics on roasting reduction of limonitic laterite ore using coconut-charcoal and anthracite reductants // Miner. Eng. 2019. Vol. 132. P. 126 – 133.
26. Li Y.-J., Sun Y.-S., Han Y.-X., Gao P. Coalbased reduction mechanism of low-grade laterite ore // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2013. Vol. 23. No. 11. P. 3428 – 3433.
27. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1976. – 520 с.
28. Рошин В.Е., Рошин А.В. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе // Металлы. 2015. № 3. С. 19 – 25.
29. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Electron mechanism of reduction processes in blast and ferroalloy furnaces // CIS Iron and Steel Review. 2019. Vol. 17. P. 14 – 24.
30. Рошин В.Е., Гамов П.А., Рошин А.В., Салихов С.П. Электронная теория восстановления: следствия для теории и практики извлечения металлов из руд // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 5. С. 407 – 417.
31. Бердт Дж. Химическая связь / Пер. с англ. – М.: Мир: БИНОМ, 2015. – 245 с.
32. Цирельсон В.Г. Квантовая химия: Учебник для вузов. – М.: БИНОМ. 2014. – 245 с.
33. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: Учебник для вузов. Т. 1. – М.: Металлургия, 1995. – 480 с.
34. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. – М.: МИСиС, 2005. – 362 с.
35. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч. 2. – М.: Мир, 1988. – 329 с.
36. Риз А. Химия кристаллов с дефектами. – М.: ИЛ, 1956. – 134 с.
37. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: ИЛ, 1963. – 275 с.
38. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
39. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М.: Мир, 1975. – 396 с.
40. Рошин В.Е., Рошин А.В. Электрометаллургия и металлургия стали: Учебник для вузов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2013. – 572 с.
41. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Советская энциклопедия, 1984. – 944 с.
42. Херинг К., Никольс М. Термoeлектронная эмиссия. – М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 196 с.
43. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Термoeлектронная эмиссия в металлах. – М.: Наука, 1984. – 353 с.
44. Рошин В.Е., Рошин А.В., Гамов П.А., Бильгенов А.С. Электро- и массообмен при восстановлении металлов твердым углеродом в твердых комплексных оксидах // Металлы. 2020. № 1. С. 54 – 71.
45. Рошин В.Е., Рошин А.В., Ахметов К.Т., Салихов С.П. Роль силикатной фазы в процессах восстановления железа и хрома и их окисления с образованием карбидов при производстве углеродистого феррохрома // Металлы. 2016. № 5. С. 11 – 22.
46. Пономаренко А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему. IV. Уровень Ферми в оксидных фазах // Журнал физической химии. 1974. Т. XLVIII. № 8. С. 1954 – 1958.
47. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: Учебник для вузов. Т. II. – М.: Металлургия, 1995. – 320 с.

Поступила в редакцию 13 января 2020 г.

После доработки 15 января 2020 г.

Принята к публикации 20 января 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. No. 3-4, pp. 271–285.

GENERAL ELECTRON THEORY OF REDUCTION AND OXIDATION OF METALS

V.E. Roshchin, A.V. Roshchin

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The significance of the new theory of metal reduction from ores has been demonstrated. It was shown that all the existing versions of the theory are based on atomic-molecular representations of the early 20-th century where reduction is considered as a process of exchange of oxygen atoms between a reducing agent and oxide molecules. These representations do not take into account changes in the crystalline structure of oxides and in the state of a gas medium with change in temperature and pressure. The attention here was drawn to the absence

of molecules in oxides, and atoms in metals. Inconsistency of a number of the theory conclusions with practice of reduction during operation of plants was revealed. Based on the assumptions of redox reactions as processes of exchange of reagents by the valence electrons, defective ionic structure of real crystals, changes in the state of the gaseous medium during heating and pressure increase using some statements of quantum mechanics on the distribution of electrons in solids, the authors have developed electron version of the reduction theory. This theory is based on the unity of the anionic sublattice of all crystals of the oxide phase and the collective electronic system of all valence electrons of metal cations in oxide. It is shown that in the reduction plants, due to the thermal ionization of gases and thermionic emission

from the surface of the heated bodies, the gas medium is plasma. The presence of charged particles in the plasma ensures their interaction at a considerable distance and the course of chemical processes in the kinetic mode. The gaseous reduction products are removed from the reaction zone with exhaust gases, and the electrons released in the plasma are absorbed by the oxide surface and exist in the oxide together with the anionic vacancies that arise when oxygen is removed. In high-grade ores the vacancies merge and disappear on the oxide surface, and the free electrons of the vacancies combine the nearest cations with a metal bond to form a metal shell which later turns into carbides. The formation of carbide shells blocks the oxide surface and stops reduction. When temperature rises and the shells melt the reduction process resumes. Therefore, the carbon-thermal reduction produces cast iron and high-carbon ferroalloys. In low-grade and complex ores the vacancies are scattered in the oxide volume along the total anionic sublattice forming solution of vacancies and free electrons. The vacancies merge and disappear in places of increased concentration of cations where the Fermi level of atoms is less than the chemical potential of the free electrons. In the formed anionic void the free electrons rearrange metal cations with low Fermi energy and bind them with a metal bond bypassing the stage of atom formation. Crystal growth in an anionic void occurs without resistance from the parent oxide phase.

Keywords: reduction theory, reduction mechanism, carbothermal reduction, solid phase reduction, selective reduction, crystal lattice of oxides, ionic bond, metal bond, electron theory of reduction, anionic vacancies, production of pig iron, production of ferroalloys, thermionic emission, thermal ionization, electron-ion exchange, low temperature plasma.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-271-285

REFERENCES

1. Gruner L. Etudes sur les hauts-formeuses. In: *Annales des Mines*. 1872. pp. 1–14. (In Fr.).
2. Baikov A.A. *Sobranie izbrannykh trudov* [Selected papers]. Vol. 2. Moscow–Leningrad: Izd. AN SSSR, 1948, 500 p. (In Russ.).
3. Chufarov G.I., Zhuravleva M.G., Balakirev V.F., Men' A.I. Reduction of metal oxides: Theory status. In: *Sb.: Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov* [Mechanism and kinetics of metal reduction]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 7–15. (In Russ.).
4. Rostovtsev S.T., Simonov V.K., Ashin A.K., Kostelov O.L. Mechanism of carbothermic reduction of metal oxides. In: *Sb.: Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov* [Mechanism and kinetics of metal reduction]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 24–31. (In Russ.).
5. Bogdandy L., Engell H.-J. *Die Reduktion der Eisenerze*. Düsseldorf: Springer Verlag, 1967, 539 p. (Russ.ed.: Bogdandy L., Engell H.-J. *Vosstanovlenie zheleznykh rud*. Moscow: Metallurgiya, 1971, 519 p.).
6. Vegman E. F., Zharebin B. N., Pokhvistnev A. N. etc. *Metallurgiya chuguna* [Metallurgy of pig iron]. Moscow: Metallurgiya, 1989, 512 p. (In Russ.).
7. Yusfin Yu.S., Pashkov N.F. *Metallurgiya zheleza* [Metallurgy of iron]. Moscow: Akademkniga, 2007, 464 p. (In Russ.).
8. Vignes A. *Extractive Metallurgy 2. Metallurgical Reaction Processes*. London: Wiley-ISTE, 2011, 355 p.
9. Tovarovskii I.G., Merkulov A.E. Standard evaluation of the effect produced by blast furnace parameters on coke consumption and performance. In: *Metallurgiya chuguna – vyzovy XXI veka. Trudy VIII Mezhdunarodnogo kongressa domenshchikov* [Metallurgy of Iron – 21st Century Challenges: Proc. of the 8th Int. Congress of Blast Furnace Operators]. Moscow: ID Kodeks, 2017, pp. 111–122. (In Russ.).
10. Senin A.V., Pashkev I.Yu., Mikhailov G.G. Gas-phase/solid-phase reduction of ores. In: *Trudy nauchno-prakticheskoi konferentsii "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershenykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR FERROSPLAVY"* [Proc. of the Conf. "Prospective development of metallurgy and mechanical engineering on the basis of completed investigations and R&D: FERROALLOYS"]. Ekaterinburg: Al'fa Print, 2018, pp. 72–80. (In Russ.).
11. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Yarovoi K.I. Reduction of iron and chromium from oxides by carbon. *Steel in Translation*. 2013, vol. 43, no. 6, pp. 379–382.
12. Tleugabulov S.M. *Teoriya i tekhnologiya tverdogaznogo vosstanovleniya zheleza uglerodom* [Theory and technology of solid-phase reduction of iron by carbon]. Alma-Ata: Gylm, 1991, 312 p. (In Russ.).
13. Tleugabulov S.M., Abikov S.B., Koishina G.M., Tatybaev M.K. Fundamentals and prospects of the development of reduction steelmaking. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018, vol. 2018, no 3, pp. 282–286.
14. Elyutin V.P., Pavlov Yu.A., Polyakov V.P., Sheboldaev B.V. *Vzaimodeistvie oksidov metallov s uglerodom* [Interaction of metal oxides with carbon]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 359 p. (In Russ.).
15. Vodop'yanov A.G., Kozhevnikov G.N., Baranov S.V. Interaction between refractory metal oxides and carbon. *Uspekhi khimii*. 1988, vol. LVII, no. 9, pp. 1419–1439. (In Russ.).
16. Lyubimov V.D., Shveikin G.P., Afonin Yu.D., Timoshchuk T.A., Shalaginov V.N., Kalacheva M.V., Alyamovskii S.I. Study of the gaseous reaction products of the carbon reduction of the oxides of transition metals. *Russian metallurgy. (Metally)*. 1984, no 2, pp. 49–57.
17. Kolchin O.P. On mechanisms of reduction of metals from their oxides by carbon. In: *Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov. Sb. nauchn. tr.* [Mechanism and kinetics of reduction of metal: Coll. of sci. papers]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 40–48. (In Russ.).
18. Cullough S., Hockaday S., Johnson C., Barcea N.A. Pre-reduction and smelting characteristics of Kazakhstan ore samples. In: *Proc. of the 12th Int. Ferroalloys Congress "Sustainable Future"*, Helsinki, 2010, pp. 249–262.
19. Anacleto N.M., Solheim I., Sørensen B., Ringdalen E., Ostrovski O. Reduction of chromium oxide and ore by methane-containing gas mixtures. In: *Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25–28, 2018*. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
20. Leikola M., Taskinen P., Eric R.H. Reduction of Kemi chromite with methane. In: *Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25–28, 2018*. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
21. Sokhanvaran S., Paktunc D., Barnes A. NaOH-assisted direct reduction of Ring of Fire chromite ores, and the associated implications for processing. In: *Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25–28, 2018*. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
22. Bhalla A., Eric R.H. Mechanism and kinetic modelling of methane-based reduction of Mamatwan manganese ore. In: *Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25–28, 2018*. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
23. Cheraghi A., Yoozbashizadeh H., Safarian J. Chemical, microstructural, and phase changes of manganese ores in calcination and pre-reduction by natural gas. In: *Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25–28, 2018*. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
24. Kalenga M.K., Pan X. Pre-reduction of a South African manganese ore: more insight on the formation of phases. In: *Proc. of the 15th Int. Ferroalloys Congress, February 25–28, 2018*. Jones R.T., den Hoed P., Erwee M.W. eds. Cape Town: Southern Afr. Inst. Min. Metall., 2018.
25. Petrus H.T.B.M., Putera A.D.P., Sugiarto E., Perdana I., Warmada I.W. Nurjaman F., Astuti W., Mursito A.T. Kinetics on roasting reduction of limonitic laterite ore using coconut-charcoal and anthracite reductants. *Miner. Eng.* 2019, vol. 132, pp. 126–133.
26. Li Y.-J., Sun Y.-S., Han Y.-X., Gao P. Coalbased reduction mechanism of low-grade laterite ore. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2013, vol. 23, no. 11, pp. 3428–3433.

27. Zhukhovitskii A.A., Shvartsman L.A. *Fizicheskaya khimiya* [Physical Chemistry]. Moscow, Metallurgiya, 1976, 520 p. (In Russ.).
28. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Physics of the solid phase oxidation and reduction of metals. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015, no. 5, pp. 354–359.
29. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Electron mechanism of reduction processes in blast and ferroalloy furnaces. *CIS Iron and Steel Review*. 2019, vol. 17, pp. 14–24.
30. Roshchin V.E., Gamov P.A., Roshchin A.V., Salikhov S.P. The electronic theory of reduction and the extraction of metals from ore. *Steel in Translation*. 2019, vol. 49, no. 5, pp. 319–327.
31. Burdett J.K. *Chemical bonds: a Dialog*. John Wiley & Sons, 1997.
32. Tsirel'son V.G. *Kvantovaya khimiya: uchebnik dlya vuzov* [Quantum chemistry: Textbook for universities]. Moscow: BINOM, 2014, 245 p. (In Russ.).
33. Fistul' V.I. *Fizika i khimiya tverdogo tela: uchebnik dlya vuzov* [Physics and chemistry of solids: Textbook for universities]. Vol. 1. Moscow: Metallurgiya, 1995, 480 p. (In Russ.).
34. Bokshstein B.S., Yaroslavtsev A.B. *Diffuziya atomov i ionov v tverdykh telakh* [Diffusion of atoms and ions in solids]. Moscow: MISiS, 2005, 362 p. (In Russ.).
35. Vest A. *Chemistry of Solids. Theory and Application*. Amsterdam: North-Holland, 1985. (Russ. ed.: Vest A. *Khimiya tverdogo tela. Teoriya i prilozheniya*. Moscow: Mir, 1988).
36. Rees A.L.G. *Chemistry of the Defect Solid State*. Methuen, London: Wiley, 1954. (Russ. ed.: Rees A. *Khimiya kristallov s defektami*. Moscow: IL, 1956, 134 p.).
37. Hauffe K. *Reaktion in und an festen Stoffen*. B.I. Berlin: Springer-Verlag, 1955. (Russ. ed.: Hauffe K. *Reaktsii v tverdykh telakh i na ikh poverkhnosti*. Moscow: IL, 1963, 275 p.). (In Germ.).
38. Kroger F.A. *The chemistry of imperfect crystals*. North-Holland, 1964, 1039 p. (Russ. ed.: Kroger F.A. *Khimiya nesovershennykh kristallov*. Moscow: Mir, 1969, 654 p.).
39. Kofstad P. *Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides*. New York, 1972. (Russ. ed.: Kofstad P. *Otklonenie ot stekhiometrii, diffuziya i elektroprovodnost' v prostykh oksidakh metallov*. Moscow: Mir, 1975, 396 p.).
40. Roshchin V.E., Roshchin A.V. *Elektrometallurgiya i metallurgiya stali: uchebnik dlya VUZov* [Electrometallurgy and metallurgy of steel: Textbook for universities]. Chelyabinsk: Izd-vo YuUrGU, 2013, 572 p. (In Russ.).
41. *Fizicheskii entsiklopedicheskiy slovar'* [Encyclopedic dictionary of physics]. Prokhorov A.M. ed. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1984, 944 p. (In Russ.).
42. Herring C., Nichols M.H. *Thermionic emission*. Rev. Mod. Phys. 1949, vol. 21, pp. 185–270. (Russ. ed.: Herring C., Nichols M.H. *Termoelektronnaya emissiya*. Moscow: IL, 1950, 196 p.).
43. Lauton Dzh., Vainberg F. *Termoelektronnaya emissiya v metalakh* [Thermionic emission in metals]. M.: Nauka, 1984, 353 p. (In Russ.).
44. Roshchin V.E., Roshchin A.V., Gamov P.A., Bil'genov A.S. Electron and mass transfer during solid carbon reduction of metals in solid complex oxides. *Metally*. 2020, no. 1, pp. 54–71. (In Russ.).
45. Roshchin V.E., Roshchin A.V., Akhmetov K.T., Salikhov S.P. Role of a silicate phase in the reduction of iron and chromium and their oxidation with carbide formation during the manufacture of carbon ferrochrome. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016, no. 11, pp. 1092–1099.
46. Ponomarenko A.G. Thermodynamics of phases with changing compositions which have a common electron system. IV. Fermi level in oxide phases. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1974, vol. XLVIII, no. 8, pp. 1954–1958. (In Russ.).
47. Fistul' V.I. *Fizika i khimiya tverdogo tela: uchebnik dlya vuzov* [Physics and chemistry of solids: Textbook for universities]. Vol. 2. Moscow: Metallurgiya, 1995, 320 p. (In Russ.).

Information about the authors:

V.E. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher of the Chair "Pyrometallurgical Processes" (roshchinve@susu.ru)
A.V. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Leading Researcher of the Chair "Pyrometallurgical Processes"

Received January 13, 2020

Revised January 15, 2020

Accepted January 20, 2020