

Металлургия чёрных, цветных и редких металлов

УДК 669.162.263

DOI: 10.14529/met200202

ЭЛЕКТРОННЫЙ МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ДОМЕННЫХ И ФЕРРОСПЛАВНЫХ ПЕЧАХ

В.Е. Рощин, А.В. Рощин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Существующие варианты теории твёрдофазного восстановления железа базируются на атомно-молекулярных представлениях и рассматривают восстановление как обмен между молекулами оксидов и восстановителем атомами кислорода. Но в твёрдых оксидах и металлах нет ни атомов, ни молекул, есть только ионы и связывающие их электроны. Окислительно-восстановительные реакции – это процесс обмена не атомами, а электронами. Поэтому с позиций атомно-молекулярных представлений невозможно создать непротиворечивую теорию процессов, протекающих на другом – электронном уровне.

Развиваемая авторами электронная теория восстановления описывает электро- и массоперенос в газовой и конденсированных фазах, обмен электронами между восстановителем и оксидом, перераспределение электронов между катионами и анионами в решётке оксида и превращение кристаллической решётки оксида в решётку металла, а также влияние на эти процессы давления и температуры. Согласно теории непосредственным результатом извлечения одного аниона кислорода из кристаллической решётки на поверхности оксида является образование анионной вакансии и двух связанных с ней свободных электронов. В комплексных и бедных рудах вакансии и электроны рассеиваются в объёме оксида, накапливаются и сливаются у катионов, уровень Ферми которых ниже химического потенциала электронов в вакансиях.

Известные из экспериментов и практики получения чугуна и ферросплавов результаты объяснены участием в окислительно-восстановительных реакциях в слое твёрдых реагентов заряженных частиц низкотемпературной плазмы. Плазма образуется вследствие термоэлектронной эмиссии с поверхности восстановителя и термической ионизации газов. Показано, что карботермическое восстановление активных металлов, а также железа из прочных комплексных оксидов происходит только твёрдым углеродом. При этом через плазму осуществляется встречный перенос углерода на поверхность оксида и оксида на поверхность углерода, в результате которого на поверхности каждого из них образуются оболочки карбидов. Образование карбидов отравляет поверхность, тормозит и останавливает восстановление. Оплавление и стекание материала оболочек переводит восстановление в кинетический режим и обеспечивает его эффективное протекание.

Ключевые слова: получение чугуна, получение ферросплавов, теория восстановления, термоэлектронная эмиссия, термическая ионизация, электрон-ионный обмен, низкотемпературная плазма.

«...механизм химических процессов может быть понят лишь на основе физических теорий, описывающих движение реагирующих молекул и осуществляющих акт химической реакции электронов» [1]

Атомно-молекулярные представления о механизме восстановления. Существующая теория металлургических процессов активно разрабатывалась в первой половине прошлого века на базе сложившихся к тому времени молекулярных представлений о механизме хи-

мических реакций. Поэтому она описывает процессы восстановления металлов из руд химическими реакциями, протекающими между молекулами и атомами на поверхности контакта восстановителей с оксидами руд. Согласно теории восстановление осуществля-

ется путём обмена атомами кислорода между молекулами (атомами) восстановителя и молекулами оксидов. При этом само собой разумеющимся считается, что и продукты реакций образуются на этой же поверхности.

Исходя из этих представлений и учитывая последовательность отнятия атомов кислорода у молекул оксидов одного за другим, в 20-х годах прошлого века академик А.А. Байков сформулировал положение, согласно которому высшие оксиды должны превращаться сначала в промежуточные, затем в низшие оксиды и наконец стать в металл [1]. Принцип последовательного превращения высших оксидов в металл через все возможные стадии образования промежуточных оксидов известен как принцип Байкова [2–8], он лежит в основе существующей атомно-молекулярной теории восстановления и сомнению не подвергается.

При получении чугуна и большинства ферросплавов в качестве основного восстановителя железа и целевых металлов (хрома, марганца, кремния и других) ферросплавов используется кокс. Поэтому восстановление описывают реакцией между молекулой твёрдого оксида руды и атомом углерода твёрдого кокса с образованием атома твёрдого металла и газовой молекулы монооксида углерода $MeO_{\text{тв}} + C_{\text{тв}} = Me_{\text{тв}} + CO_{\text{газ}}$. Но поскольку твёрдые тела контактируют между собой только в отдельных точках, ничтожно малая, при том постоянно нарушаемая в результате химического взаимодействия, площадь точечного контакта исходных реагентов не позволяет удовлетворительно объяснить наблюдаемую на практике высокую скорость восстановления. Кроме того, уже первые порции твёрдых продуктов реакции разделяют исходные твёрдые реагенты и затрудняют подвод атомов и молекул к месту её протекания. Попытки обосновать контактный (прямой) механизм твёрдофазного восстановления с наблюдаемой скоростью особыми условиями диффузии атомов и молекул в разделяющей реагенты металлической прослойке, активно предпринимавшиеся в первой половине прошлого века, успехом не увенчались. Поэтому контактный механизм прямого восстановления металлов углеродом в настоящее время практически уже не рассматривается, во всяком случае, применительно к восстановлению железа в доменном процессе.

В связи с этим признанию получило выска-

занное еще в 1872 году французским металлургом Л. Грюнером [9] предположение о ключевой роли в процессах карботермического восстановления железа промежуточного реагента – газообразного монооксида углерода. Согласно этой точке зрения на поверхности кусков руды протекает реакция $MeO_{\text{тв}} + CO_{\text{газ}} = Me_{\text{тв}} + CO_{2\text{газ}}$. Образующийся диоксид углерода при температуре выше 700...800К [6] взаимодействует с твёрдым углеродом по реакции Будуара с образованием монооксида $CO_{2\text{газ}} + C_{\text{тв}} = 2CO$. Сумма этих двух реакций даёт реакцию прямого восстановления металла твёрдым углеродом $MeO_{\text{тв}} + C_{\text{тв}} = Me_{\text{тв}} + CO_{\text{газ}}$.

При такой (бесконтактной) схеме на восстановление с участием промежуточного газового реагента расходуется твёрдый углерод кокса. Поэтому в учебной литературе этот [3–6] этот двухступенчатый (или биракционный) процесс также называют прямым восстановлением, оно протекает при температуре ниже 700 К, когда регенерация монооксида из диоксида невозможна, в отличие от косвенного газового восстановления тем же монооксидом углерода.

За показатель косвенного восстановления принимается наличие в газовой фазе молекул CO_2 , а о степени развития прямого и косвенного восстановления судят по соотношению концентраций CO и CO_2 в газовой фазе.

Учитывается также [3–6], что твёрдый углерод расходуется на восстановление и в том случае, когда непосредственным восстановителем является газообразный водород по реакции $MeO_{\text{тв}} + H_{2\text{газ}} = Me_{\text{тв}} + H_2O_{\text{газ}}$. При температуре выше 1083К влага, вносимая в доменную печь шихтой и воздухом дутья, а также вода, образующаяся по реакции восстановления водородом, разлагаются твёрдым углеродом с образованием CO и H_2 по реакции $H_2O_{\text{газ}} + C_{\text{тв}} = CO_{\text{газ}} + H_{2\text{газ}}$. В результате, несмотря на то, что непосредственным восстановителем в этом случае является водород, он регенерирует и практически не расходуется, то есть участвует только в так называемых транспортных реакциях [10]. Поскольку и в этом случае расходуемым компонентом является только твёрдый углерод, то и восстановление водородом при температуре выше 1083 К также относят к прямому восстановлению [2–7].

При температуре ниже 1083 К водород обладает меньшим сродством к кислороду по сравнению с монооксидом углерода, поэтому в этих условиях реакция взаимодействия паров

воды протекает уже с монооксидом углерода $\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} + \text{CO}_{\text{газ}} = \text{CO}_{2\text{газ}} + \text{H}_{2\text{газ}}$, в результате которой снова образуется водород. Но поскольку монооксидом углерода разлагается не вся вода, а только до равновесных парциальных давлений, то конечным результатом восстановления металла водородом, помимо металла, является $\text{CO}_{\text{газ}}$ и $\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$. Соотношение концентраций $(\text{CO} + \text{H}_2):(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ в доменном газе используют как интегральный показатель развития процессов прямого и косвенного восстановления, а исходя из возможности регенерации газовых восстановителей твёрдым углеродом выделяют температурные интервалы прямого и косвенного восстановления: при интервале выше 800 К восстановление считают прямым, ниже этой температуры – косвенным.

Таким образом, согласно существующим представлениям о механизме восстановления металлов из твёрдых оксидов твёрдым углеродом предполагается бесконтактный обмен атомами кислорода между оксидами и коксом, последовательное превращение высших оксидов в металл через все возможные промежуточные оксиды, протекание восстановительных реакций на поверхности твёрдых реагентов, обязательное участие в процессе восстановления газовых молекул, регенерация газовых молекул непосредственных восстановителей твёрдым углеродом, образование металлической фазы на месте протекания химической реакции восстановления металла из оксида, то есть на поверхности оксида.

«Молекулярный» подход к процессу восстановления создаёт необходимость не только в описании механизма обмена твёрдых реагентов молекулами и атомами через газовую фазу, но и в анализе взаимодействия газовых молекул с молекулами твёрдых тел на их поверхности, а также перемещения молекул и атомов к поверхности реагирования через твёрдые продукты восстановления и в объёме твёрдых оксидов. Для описания стадий процесса восстановления металла на поверхности твёрдых оксидов газовыми молекулами преимущественно отечественными учёными разработана так называемая адсорбционно-автокаталитическая теория восстановления железа углеродом, реализуемого с участием промежуточных агентов – газовых молекул CO и H_2 [10–13]. Согласно этой теории восстановление металла на поверхности оксида проходит в 3 стадии: I – адсорбция газавосстановителя на активных центрах (заро-

дыхах металла), II – химическая реакция на поверхности оксида, III – десорбция продукта восстановления с поверхности оксида.

Адсорбционно-автокаталитическая теория восстановления обычно дополняется диффузионно-кинетической теорией [14], согласно которой восстановление контролируется подводом реагентов к месту протекания химической реакции на поверхности оксида. В этой теории для обоснования наблюдаемой на практике большой скорости восстановления предполагается возможность быстрой встречной диффузии газовых молекул CO и CO_2 в металле и оксидах по микропорам, размер которых соизмерим с размером молекул – так называемой кнудсеновской диффузии.

Поэтому в основе атомно-молекулярной теории восстановления лежат принцип последовательного превращения оксидов в металл, адсорбционно-автокаталитическая теория газового восстановления и диффузионно-кинетическая теория движения газовых молекул по микропорам в твёрдых металлической и оксидной фазах.

Мифы и проблемы атомно-молекулярных теорий. Изложенные теоретические положения разрабатывались на основе результатов исследования процессов восстановления железа из его оксидов или богатых железных руд применительно к практике работы доменных печей. Но углерод в качестве восстановителя в виде кокса широко используется также в рудотермических печах при производстве ферросплавов с активными металлами, в том числе феррохрома, ферромарганца, ферросилиция и других. Поэтому положения теории карботермического восстановления должны соблюдаться и при производстве этих ферросплавов. Между тем монооксид углерода в ряде случаев является недостаточно сильным восстановителем и, в отличие от твёрдого углерода, не может восстанавливать более активные по сравнению с железом металлы, например хром [15]. Тем не менее, несмотря на то, что описанные выше положения адсорбционно-автокаталитической теории при производстве ферросплавов реализованы быть не могут, их используют при описании процессов восстановления в рудотермических печах [15–18].

Кроме того, и практика работы современных доменных печей не подтверждает ряда положений изложенных теоретических представлений. Например, хорошо известно, что повы-

шение температуры дутья и давления в печи увеличивает технико-экономические показатели работы доменных печей, в том числе увеличивается их производительность, снижается расход кокса и т. д. [5, 19, 20]. Но совершенно очевидно, что повышение температуры усиливает тепловое движение атомов и молекул и тем самым ухудшает условия адсорбции, что, согласно адсорбционно-автокаталической теории, должно приводить к противоположному результату. А повышенное давление газов в печи в соответствии с принципом Ле-Шателье должно препятствовать ключевой реакции прямого восстановления $MeO_{тв} + C_{тв} = Me_{тв} + CO_{газ}$, так как по этой реакции из конденсированных фаз образуется газ.

Существующая теория восстановления не учитывает также ни изменения в строении твёрдых тел, происходящие при нагреве в восстановительных агрегатах, ни в поведении молекул и атомов при нагреве и повышении давления газов. Но повышение температуры твёрдых тел более чем на тысячу градусов, а газов даже более чем на две тысячи градусов, и кратное увеличение давления газов в современных доменных печах не может не вызывать изменений в кристаллической структуре твёрдых тел и поведении газов.

Не выдерживает критики и диффузионно-кинетическая теория, основанная на кнудсеновской диффузии. Как уже отмечалось, в начале прошлого века для проверки возможности быстрого подвода реагентов к месту протекания реакций детально исследовалась возможность быстрой диффузии атомов или ионов в твёрдых оксидах и твёрдом металле. При этом надёжно установлено, что ни диффузией атомов, ни диффузией ионов нельзя обосновать наблюдаемую скорость реакции восстановления. В то же время диффузионно-кинетическая теория обосновывает такую высокую скорость встречной диффузией крупных двух- и трёхатомных молекул CO и CO₂ по до сих пор не обнаруживаемым современной техникой микропорам.

Для преодоления явных противоречий существующих теорий и в попытках «приспособить» их к конкретным случаям восстановления разных металлов из разных руд в тех или иных условиях, предпринимались и до сих пор продолжают предприниматься попытки дополнить и уточнить эти теории. Например, авторы работ [15–18] разрабатывают «газофазно-твёрдофазный» механизм восста-

новления, а авторы [21–24] пытаются обосновать так называемую диссоционно-адсорбционную теорию, объединяя в единый механизм невозможные в одних тех же условиях процессы адсорбции и диссоциации. Поскольку по термодинамическим условиям восстановление хрома невозможно объяснить участием CO, роль восстановителя отводят газовым радикалам (CH_{4газ}, CH_{3газ}, CH_{2газ}, CH_{газ}, C_{газ}, H_{газ}) [15–18] или промежуточным оксидам углерода, например «недоокиси» C₃O₂ [18, 25, 26], переносящих углерод восстановителя на поверхность оксида с образованием особо активного углерода C*, парам восстанавливаемых оксидов или парам образующихся в результате их диссоциации низших оксидов [26–29], которые переносят восстанавливаемый компонент на поверхность твёрдого восстановителя, где развивается прямое (контактное) восстановление («газокарбидный» вариант теории). Другими словами, предполагается, что в зависимости от химической активности восстанавливаемого металла, типа используемых руд и восстановителей разные металлы в разных условиях восстанавливаются по разным механизмам, в связи с чем единой теории восстановления металлов вообще не может быть [30].

Следует обратить внимание также на то, что ни изложенные выше базовые положения существующей теории восстановления, ни многочисленные «уточняющие» и «дополняющие» её варианты не уделяют внимания ключевым моментам восстановления, а именно процессам перестройки кристаллической решётки оксидов в кристаллическую решётку металлов. А ведь это именно те процессы, которые обязательно должны быть реализованы во всех случаях восстановления и именно то, что, несомненно, является общим при любом наборе условий восстановления.

Недостатки и противоречия существующей теории, по нашему мнению, обусловлены тем, что окислительно-восстановительные реакции – это не обмен молекул атомами, а обмен ионов электронами, движение и распределение которых, в том числе в ионных структурах оксидов и металлов, подчиняются законам не ньютоновской, а квантовой физики. Существующие теории восстановления – это попытки описать молекулярными закономерностями процессы, протекающие на более тонком структурном уровне. В твёрдых телах нет ни молекул, ни атомов; молекулы и атомы

самостоятельно существуют только в газах, а кристаллическая решётка и оксидов, и металлов образована ионами, связанными «валентными» электронами. Выделить отдельные молекулы или атомы в кристаллической решётке с ионной и металлической связью невозможно [31–33].

Так, даже в примитивной кристаллической решётке типа NaCl с ионной связью каждый катион натрия связан своим единственным валентным электроном сразу с 6 анионами хлора, а каждый анион хлора связан с 6-тью катионами натрия (рис. 1 а). В объёмно-центрированной кубической решётке типа CsCl каждый катион одним валентным электроном одновременно связан с 8 анионами (рис. 1 б), а в плотнейших упаковках (гранцентрированных кубических и гексагональных плотноупакованных) каждый ион одновременно взаимодействует с 12 ионами противоположного знака. В оксидах всегда более крупным анионам кислорода свойственна плотнейшая упаковка (рис. 1 в). Катионы, имеющие меньшие размеры, располагаются в тетра- и октапорах, причём часто наряду с восстанавливаемыми катионами, например железа и хрома, в этих же порах находятся катионы невосстанавливаемых металлов, например магния и алюминия в хромовой шпинели (рис. 1 г и д). Так что при восстановлении железа и хрома в процессе производства углеродистого феррохрома углерод в принципе не может вступать в реакции ни с молекулами оксида железа, ни с молекулами оксида хрома.

Исходя из изложенного, общая теория восстановления должна описывать не только механизм массообмена между восстановителем и оксидом, то есть движение молекул и атомов в газовой фазе или перемещение катионов и анионов в фазах конденсированных, но также механизм обмена электронами между восстановителем и катионами металла, перераспределение электронов между катионами и анионами в решётке оксида и превращение кристаллической решётки оксида в кри-

сталлическую решётку металла, а также влияние на эти процессы внешних факторов (Р и Т). Поэтому в данной работе поставлена цель на основе обобщения результатов собственных исследований и анализа известных литературных данных уточнить механизм восстановительных процессов при производстве чугуна и ферросплавов.

Подвижность ионов в кристаллической решётке оксидов. Отмеченные выше неудачные попытки обосновать контактный механизм восстановления твёрдым углеродом в значительной степени были обусловлены тем, что подвижность ионов в кристаллической решётке оксидов оценивалась с тех же позиций, что и в решётке металлов. При этом решающую роль при оценке скорости перемещения отводили размерам частиц, а поскольку размеры катионов заметно меньше размеров анионов, то из этого следовал вывод о преимущественно более высокой скорости диффузии катионов. Однако, как показал анализ [34–37], это не так.

В отличие от металлов ионная решётка оксидов образована частицами не только различающимися по размерам, но и противоположными по знаку зарядами, а также разной степенью заполнения узлов катионной и анионной подрешёток. В частности, в 8-ми элементарных ячейках шпинели, в которых реализуется полный набор узлов анионной и катионной подрешёток, содержится 32 аниона кислорода, 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические поры, в которых могут размещаться катионы. Из 96 пор катионами заполнено всего 24 – 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических, а 72 остаются пустыми.

Казалось бы, наличие такого количества потенциально свободных мест обеспечивает несомненные преимущества для диффузии катионов, тем более, что при повышении температуры нормальные шпинели превращаются в обращённые, в которых двух- и трёхзарядные катионы меняются местами.

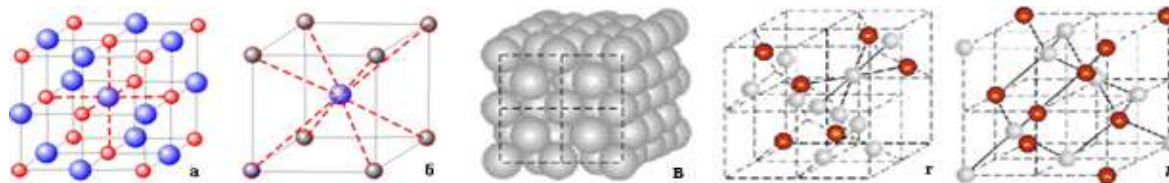


Рис. 1. Распределение ионной связи между ионами примитивной кубической (а) и объёмно-центрированной кубической (б) кристаллической решётки одним валентным электроном; плотнейшая упаковка анионов кислорода в 8-ми элементарных ячейках шпинели (в); катионы восстанавливаемых и невосстанавливаемых металлов в октапорах (г) и тетрапорах (д) анионной подрешётки шпинели

Однако для перехода в любой вакантный узел катион должен дважды «протиснуться» через узкое «окно» ($r = 0,15R$, где R – радиус аниона) между частицами с противоположным зарядом (рис. 2 а–в), что делает этот переход при заполненных узлах анионной подрешётки маловероятным. В то же время у практически соприкасающихся анионов при тепловых колебаниях не возникает никаких затруднений при перескоке из одного анионного узла в любой соседний узел даже при отсутствии вакантных анионных узлов. Условия перехода катиона в вакантный катионный узел существенно улучшаются при наличии даже одиночной анионной вакансии (рис. 2 г, д). Таким образом, диффузия катионов практически определяется не размерами катионов или количеством катионных вакансий, а наличием и количеством анионных вакансий.

Анионные вакансии есть обязательно в любых оксидах и в любых условиях. Это, прежде всего, тепловые вакансии Френкеля и Шоттки, обусловленные тепловым движением ионов, примесные, обусловленные присутствием примесных катионов с более низким по сравнению с основными катионами зарядом, а также вакансии, вызванные нарушением стехиометрии оксидов вследствие изменения парциального давления кислорода в газовой

фазе [38–42]. При понижении парциального давления кислорода в газовой фазе возможен переход из оксида в атмосферу кислорода по реакции $O^{2-} = O + V_a + 2e^-$ с образованием в оксиде анионной вакансии и двух «лишних» электронов (рис. 3). Появление последних обусловлено тем, что кислород не может унести из оксида захваченные им электроны атома металла, так это нарушило бы равенство положительных и отрицательных зарядов в оксиде. Образование заряженных анионных вакансий или F -центров [41] (нем. *Farben* – краска) наблюдается даже визуально по изменению цвета оксидов.

Соответственно изменению концентрации анионных вакансий должна меняться подвижность ионов. Например, известно, что при спекании корунда коэффициент диффузии кислорода превышает значение коэффициента его диффузии при нормальной температуре минимум на 10 порядков и приближается к значениям коэффициента диффузии в жидкостях [43]. А при низком парциальном давлении кислорода и высокой температуре суммарная концентрация анионных вакансий в твёрдых оксидах может достигать значений, при которых условия массопереноса становятся даже лучше, чем в расплавленном оксиде [44].

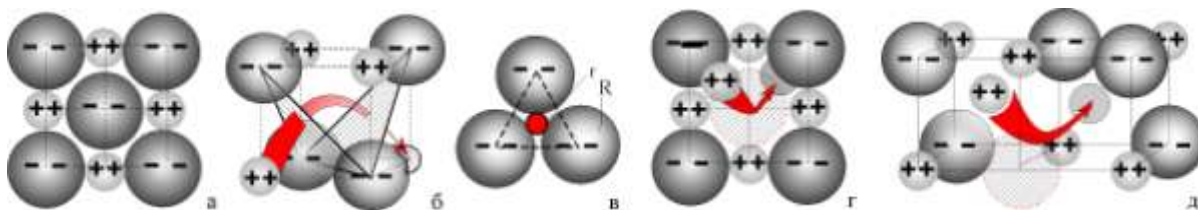


Рис. 2. Схема перемещения катиона в соседний вакантный узел шпинели: а – плоскость элементарной ячейки шпинели; б – траектория перемещения; в – «узкое» окно в плоскости 3-х анионов; г, д – траектория перемещения катиона через анионную вакансию

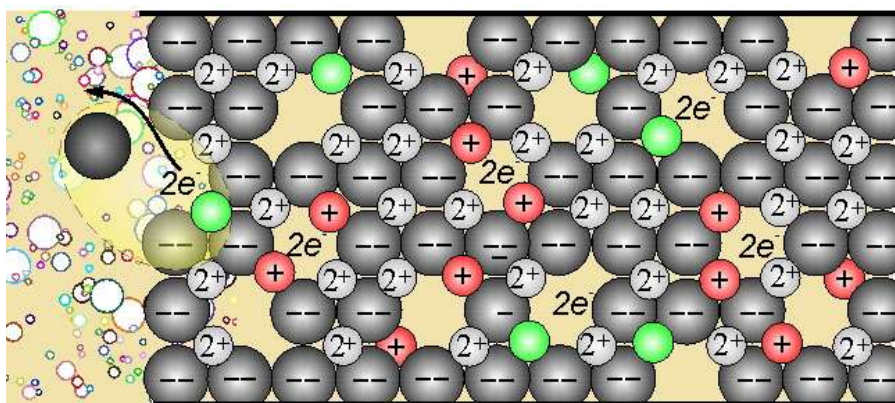


Рис. 3. Псевдожидкое состояние оксида при низком P_{O_2} и высокой температуре

Такое состояние (при котором решётка благодаря связующей роли катионов в целом сохраняет устойчивость, а вследствие большого количества анионных вакансий скорость диффузии ионов достигает скорости диффузии в расплаве) характеризуется как псевдожидкое (см. рис. 3) [44, 45]. Псевдожидкое состояние наступает, когда в ближайшем окружении каждого аниона отсутствует хотя бы один анион. Учитывая, что при плотнейшей упаковке каждый ион имеет 12 соседей, то для возникновения псевдожидкого состояния в анионной подрешётке должно быть примерно 8 % вакантных узлов.

Трансформация кристаллической решётки оксида в решётку металла. Результаты экспериментов по твёрдофазному восстановлению разных металлов в бедных и комплексных рудах, анализ и обобщение результатов исследований других авторов с учётом положений химии и физики дефектных кристаллов и квантовой химии [38–42] позволили обосновать теорию восстановления металлов, базирующуюся на электронных явлениях [46–53]. Её суть сводится к тому, что непосредственным результатом химического взаимодействия восстановителя и оксида является образование на поверхности оксида в кислородной подрешётке заряженных двумя электронами восстановительных анионных вакансий.

При высокой интенсивности образования вакансий они сливаются с образованием анионной пустоты на месте их появления, то есть на поверхности оксида, в которой электронами вакансий формируется металлическая связь, минуя стадию образования атомов. Этот случай образования металлической оболочки на поверхности оксидов реализуется, в частности, при восстановлении железа в богатых рудах (рис. 4 а). При относительно малой концентрации катионов восстанавливаемых металлов в составе комплексных оксидов или

в бедных рудах вакансии в результате теплового движения анионов рассеиваются в объёме оксида по общей для всех присутствующих в оксиде катионов анионной подрешётке, в том числе пересекая границы между кристаллами.

При наличии в катионной подрешётке катионов разных металлов с разным уровнем энергии Ферми заряженные вакансии скапливаются в местах повышенной концентрации тех катионов, уровень Ферми которых ниже химического потенциала «свободных» электронов в анионных вакансиях. В результате накопления «свободных» электронов в анионной пустоте, образующейся при слиянии восстановительных, тепловых и примесных анионных вакансий, происходит локальная перестройка катионной подрешётки с формированием металлической фазы из катионов с наиболее низким значением энергии Ферми [54–59]. В этом случае формирование металлической фазы из катионов определённого сорта происходит в объёме исходной оксидной фазы на удалении от поверхности оксида (рис. 4 б).

Поскольку новая фаза на первых порах представляет собой дефект исходной кристаллической решётки, то её образование не вызывает термодинамических затруднений, обусловленных упругой деформацией решётки исходной фазы и межфазным натяжением, подобно тому, как это происходит, например, при плавлении кристаллов [60]. Поэтому рост новой фазы контролируется только потоками к её поверхности соответствующих катионов из ближайших объёмов оксидной фазы и заряженных анионных вакансий, образующихся в результате химической реакции на поверхности оксида. Плотность распределения и размер частиц металла в этом случае определяется интенсивностью поступления вакансий с поверхности и катионов из ближайших объёмов оксидной фазы (рис. 5).

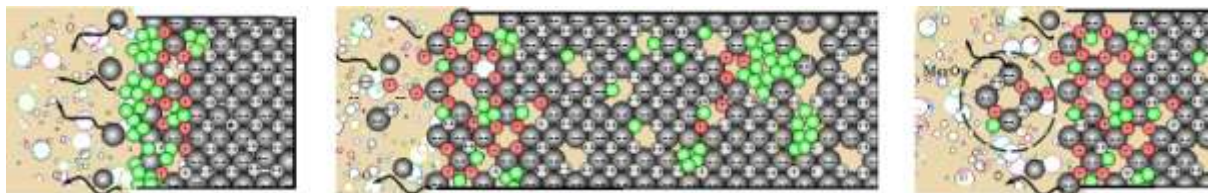


Рис. 4. Возможные варианты выделения металлической фазы: на поверхности оксида (а), в объёме оксида (б), сублимация фрагментов оксида и перенос через газовую фазу на поверхность восстановителя (в)

При восстановлении многозарядных катионов $Me^{3+} \dots Me^{6+}$ поверхность оксида может постепенно насыщаться вакансиями, а заряд катионов наоборот – постепенно уменьшаться за счёт освободившихся от анионов электронов. В результате связь катиона с анионными узлами постепенно ослабевает. Вследствие развитого теплового движения ионов может происходить отрыв фрагментов решётки, соответствующих по соотношению катионов и анионов составу низших оксидов (рис. 4, в).

В этом случае наблюдается сублимация низших оксидов разного состава, характерная для оксидов алюминия, кремния, хрома, ванадия, молибдена и других многовалентных металлов [61, 62]. В частности, путём конденсации возгонов в восстановительных условиях нам удалось получить, разделить и детально исследовать кристаллы индивидуальных оксидов состава $Al_2O_{(3-x)}$, Al_3O_4 , AlO и Al_2O , образованные катионами алюминия всех возможных для них зарядов от 1 до 3 (рис. 6).

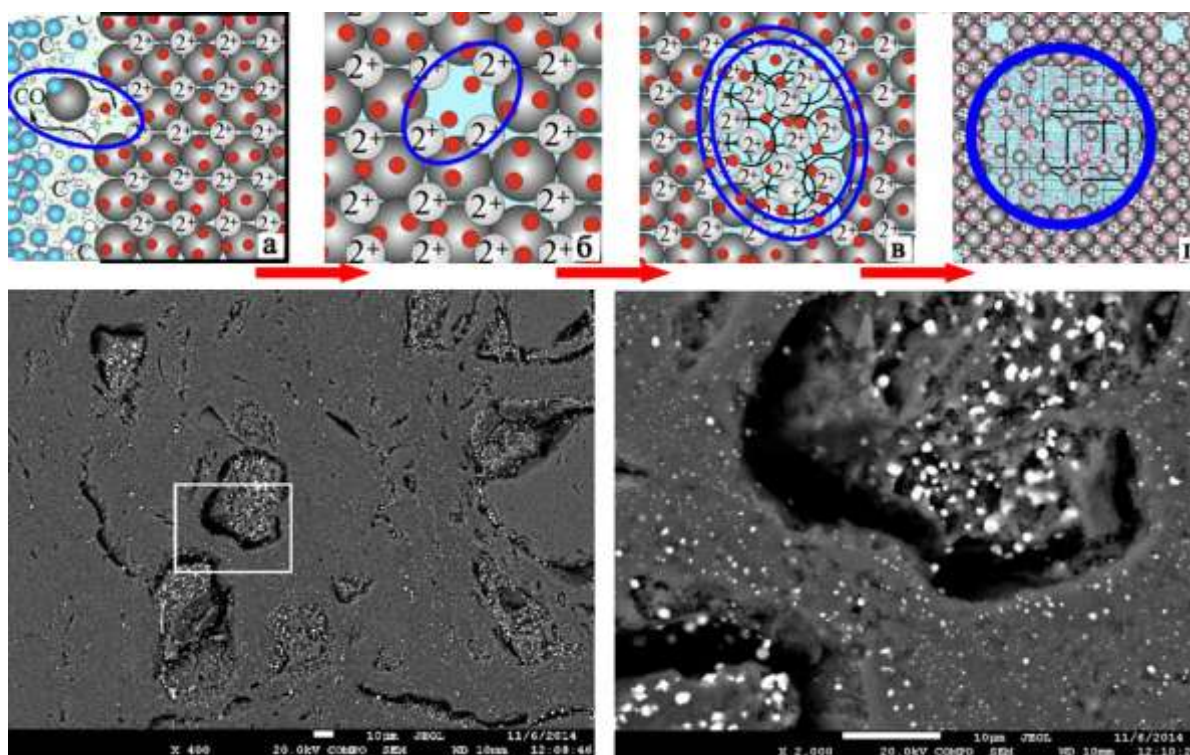


Рис. 5. Последовательные этапы (а–г) формирования и вид частиц железа (д, е), выделившихся в объёме оксидной фазы из матрицы энстатита $(Mg,Fe)SiO_3$ и кристаллов форстерита $2(Mg,Fe)SiO_4$ с разной концентрацией примесных катионов железа

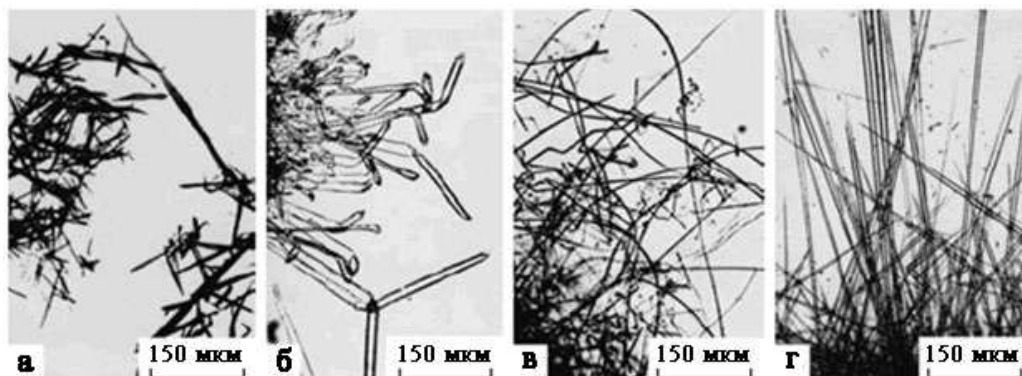


Рис. 6. Кристаллические возгоны – продукты восстановительной сублимации глинозёма: а – окрашенные кристаллы нестехиометрического глинозёма $Al_2O_{(3-x)}$, б – прозрачные идиоморфные кристаллы шпинели Al_3O_4 , в – нитевидные кристаллы монооксида AlO , г – игольчатые прозрачные кристаллы Al_2O

Восстановление активных металлов.

Как уже отмечалось, твёрдый углерод в виде кокса широко используется в качестве восстановителя не только железа при производстве чугуна, но и более активных металлов (хрома, марганца, кремния и других) при производстве ферросплавов. Восстановительная способность монооксида углерода часто недостаточна для восстановления таких металлов, поэтому в этом случае решающую роль отводят так называемому сажиному углероду, который образуется по реакции Будуара $2\text{CO} = \text{C}_{\text{адс}} + \text{CO}_2$ или по реакциям диссоциации углеводородов типа $\text{CH}_4 = \text{C}_{\text{адс}} + \text{H}_2$. Считается, что образующиеся таким образом атомы твёрдого углерода адсорбируются поверхностью оксида и вступают в реакцию с молекулами оксида согласно рассмотренным выше представлениям адсорбционно-автокаталитической теории [15–18, 63–66]. Хотя в производственных условиях восстановления сажиным углеродом никто не наблюдал, возможность такой интерпретации не исключается, поскольку в газовой фазе печей присутствуют и монооксид углерода и углеводороды.

Получить убедительные доказательства восстановления активных металлов именно твёрдым углеродом позволили специально поставленные лабораторные эксперименты. В вертикальную трубчатую печь с графитовым нагревателем, изготовленным из графитированных электродов дуговых сталеплавильных печей, одновременно помещали два корундовых тигля с концентратом кемпирсайской хромовой руды. В одном тигле руду смешивали с раздробленным материалом графитового нагревателя, в другом находился только концентрат руды. Печь накрывали крышкой, нагревали до температуры 1200...1400 °С и выдерживали в течение 1...4 часов.

Использование в качестве материала нагревателя и восстановителя графита графитированных электродов исключало возможность выделения из них каких-либо летучих углеводородов, поскольку при получении кокса, обжиге и графитизации электродов материал подвергался длительной (сотни часов) высокотемпературной (до 3000°С) обработке. Поскольку в закрытой печи с графитовым нагревателем весь кислород связан в монооксид углерода, то рудный концентрат в обоих тиглях находился под воздействием атмосферы СО, а в одном, кроме того, ещё и в контакте с твёрдым углеродом. Результаты эксперимента при температуре 1400 °С и выдержке 1 час приведены на рис. 7.

Видно, что в атмосфере СО появились отдельные металлические частицы железа в цементирующей хромиты силикатной фазе, а в хромитах никаких изменений не произошло. В смеси концентрата и графита железо и хром восстановились полностью, причём на поверхности частиц концентрата образовался сплав из карбидов с примесью силицидов железа и хрома, а внутри частиц – сплав безуглеродистого феррохрома.

Эти и ранее проведённые аналогичные эксперименты [67–69] показали также, что на начальном этапе восстановления в слое смеси твёрдого углерода и рудного концентрата на поверхности частиц образуется карбидная оболочка. На частицах восстановителя она образована высшим карбидом Me_3C , а на поверхности частиц концентрата – смесью карбидов и силицидов. Образование этих оболочек замедляет и в конечном счете останавливает процесс восстановления. Восстановление продолжается и полностью завершается в случае оплавления и разрушения оболочек (рис. 8).

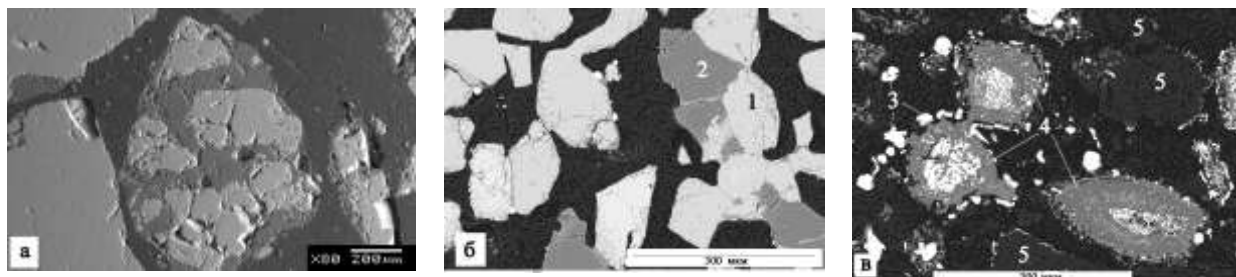


Рис. 7. Преобразования в рудном концентрате (а) в атмосфере СО (б) и смеси с твёрдым углеродом (в): 1 – зёрна хромита, 2 – цементирующая фаза, 3 – конгломераты карбидов и силицидов, 4 – остатки хромита в виде безуглеродистого феррохрома внутри шпинельного остатка $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$, 5 – частицы графита в карбидной оболочке

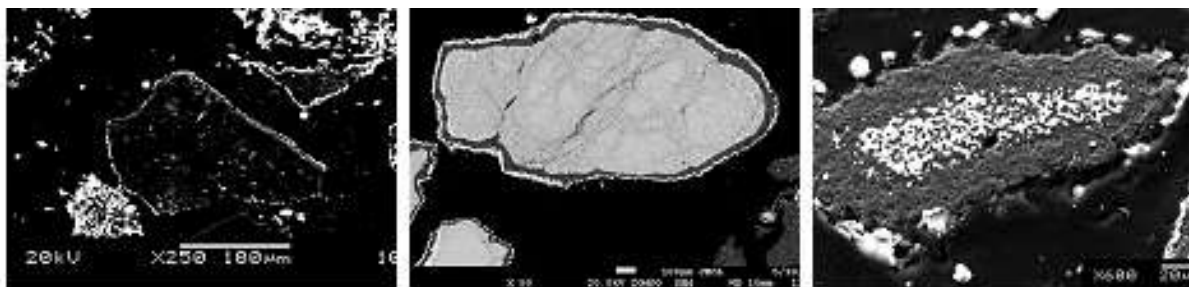


Рис. 8. Образование и разрушение карбидных оболочек на поверхности частиц углерода (а), рудного концентрата (б) и полное восстановление металлов внутри шпинельного остатка $MgO-MgAl_2O_4$ после разрушения оболочки (в)

Результаты этих экспериментов однозначно свидетельствуют о том, что монооксид углерода восстанавливал железо только в цементирующей силикатной фазе, а хром и железо хромита восстановлены именно твёрдым углеродом. Образование карбидных оболочек на твёрдых реагентах свидетельствует о встречном переносе не только материала оксидов на поверхность углерода, но и углерода на поверхность оксида. Взаимный встречный перенос ещё можно было бы объяснить контактом твёрдых реагентов, но контакт не мог привести к образованию оболочек, в точности повторяющих рельеф поверхности частиц. Равнодоступность всей поверхности частиц для встречных потоков вещества могла быть обеспечена только массопереносом через газовую фазу, который реализуется в смеси реагентов. Следовательно, в слое смеси осуществляется бесконтактное взаимодействие твёрдых реагентов, результатом которого является химическая реакция между восстановителем и оксидом, образование заряженных анионных вакансий в оксиде, их распространение в объёме оксидной фазы, восстановление и выделение металлов в объёме оксидной фазы.

Для протекания всех этих процессов контакт твёрдых реагентов не обязателен, если учесть условия в тонком газовом промежутке между ними, прежде всего температуру. При температуре более $1000\text{ }^\circ\text{C}$ у поверхности твёрдых фаз формируется низкотемпературная плазма, состоящая из электронов, ионов, молекул и их ассоциаций. Видимым проявлением существования плазмы является свечение поверхности нагретых тел, возникающее вследствие реэмиссии электронов.

Начальным импульсом к образованию плазмы в слое служит термоэлектронная

эмиссия электронов с поверхности углерода, количественно описываемая формулой Ричардсона–Дэшмэна $I_0 = AT^2 \exp(-\Phi/kT)$, где A – коэффициент, зависящий от состояния поверхности, Φ – работа выхода электрона, k – константа Больцмана [70–74]. Термоэлектронная эмиссия происходит с поверхности любого нагретого тела, но в данном случае преобладает эмиссия с поверхности восстановителя, так как именно его внешние электроны наиболее слабо связаны с атомным ядром. Результатом эмиссии является появление электронного газа у поверхности твёрдого углерода. Эмитированные 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 решётки оксида по реакции $[C^{2+}, 2\bar{e}]_{\text{гр}} + (Fe^{2+}, O^{2-})_{\text{окс}} = CO_{\text{газ}} + (Fe^{2+}, 2\bar{e}, Va)_{\text{окс}}$. При малой ширине газового промежутка между ионами твёрдых реагентов кулоновское взаимодействие способствует отрыву от поверхности оксида и восстановителя не только отдельных ионов, но и фрагментов кристаллических решёток с не полностью скомпенсированными зарядами (см. рис. 4 и 9).

Появление на поверхности одного реагента таких комплексов второго компонента приводит к образованию карбидов, «отравляет» поверхности реагентов, снижает скорость электрон-ионного обмена. После образования сплошных карбидных оболочек восстановление прекращается. При разрушении сплошной оболочки, в частности путём повышения температуры, процесс возобновляется.

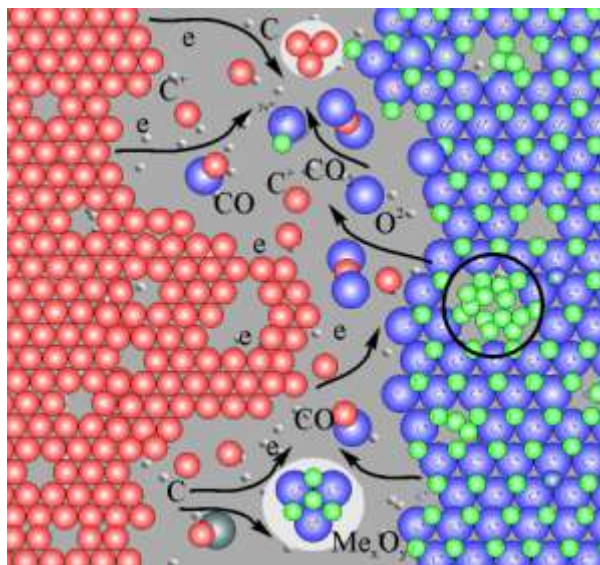


Рис. 9. Схема электро- и массопереноса в плазме между твёрдыми восстановителем и оксидом

Электрон-ионный обмен в доменных и рудотермических печах. Восстановительные устройства появились и на протяжении всей истории развивались как высокотемпературные агрегаты. Каждое достижение по повышению температуры горения топлива становилось этапом в развитии металлургии. В результате накопления многовекового опыта современная доменная печь превратилась в один из самых высокотемпературных тепловых агрегатов, работающих на принципе сжигания топлива. И в настоящее время предпринимаются меры для дальнейшего повышения температуры в доменной печи, так как это способствует повышению всех технико-экономических показателей работы агрегата [6, 20, 21].

По-видимому, прогнозируемый результат от повышения температуры работы печи как теплового агрегата заслоняет очевидную связь температуры и условий протекания восстановительных процессов. Ведь с самого первого опыта получения металла восстановление всегда осуществлялось в плазме – ионизированном газе. Пламя, образующееся при горении топлива даже в костре – это плазма, хотя и с невысокой степенью ионизации, а любое повышение температуры газа увеличивает степень его ионизации. Степень термической ионизации x газа (отношение числа ионизированных молекул к полному числу молекул до ионизации в единице объёма) определяется уравнением Саха [73, 74], которое в упрощённом виде [74] можно представить как:

$$x^2 / (1 - x^2) = (B/P) T^{2.5} \exp[-(W/kT)],$$

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

Как видно, и термоэлектронная эмиссия с поверхности нагретых тел и термическая ионизация газов практически одинаково (экспоненциально) увеличиваются с повышением температуры и вносят свой вклад в образование плазмы и ускорение окислительно-восстановительных реакций.

Подлинно революционный поворот в эволюционном развитии восстановительных технологий произошёл когда температуру в сыродутном горне удалось повысить до ~ 1300 °С, то есть до уровня, при котором на поверхности железной руды произошло оплавление карбидной оболочки с образованием жидкого чугуна. В результате стекания чугуна поверхность руды освободилась от оболочки, которая тормозила процесс восстановления. Освобождение поверхности оксида перевело восстановление в кинетический режим взаимодействия ионов реагентов в газовой плазме, что обусловило резкое увеличение производительности процесса [75].

В горне современных доменных печей температура превышает 2000 °С, то есть составляет примерно $2,5 \cdot 10^3$ К (рис. 10), а в рудотермических печах даже $\sim 10^4$ К. Это именно тот температурный интервал, в котором степень термической ионизации газовых молекул становится весьма существенной [73].

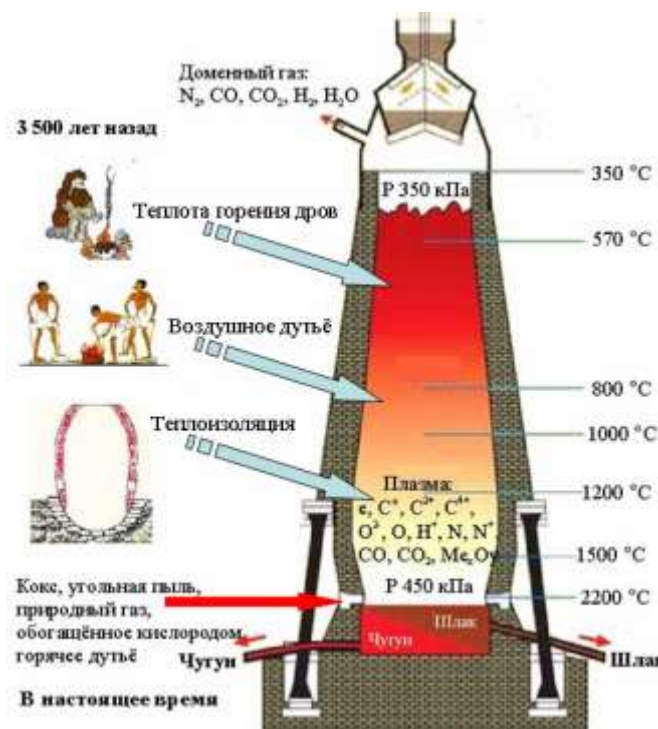


Рис. 10. Этапы повышения степени термической ионизации газов в восстановительных агрегатах

Кроме того, во всех восстановительных агрегатах имеются благоприятные условия для термоэлектронной эмиссии с поверхности жидкого и твёрдого металла, нагретых до высокой температуры шихтовых материалов, особенно кокса, а также извести и офлюсованного агломерата, в которых содержится легко ионизируемый кальций. В слое шихтовых материалов, а также в окатышах и брикетах при производстве железа прямого восстановления [76–79] вследствие малого расстояния между поверхностями твёрдых реагентов эмиттированные электроны перебегают газовый промежуток и обеспечивают электрон-ионный обмен между реагентами.

Следовательно, современные доменные и рудотермические печи – это плазменные по сути восстановительных процессов агрегаты с очень мощными термическими генераторами плазмы в виде кислородных фурм в доменной печи и электрических дуг ферросплавных печей. Повышенное давление газов в печах увеличивает концентрацию частиц в плазме, способствует увеличению частоты столкновений ионов, атомов и молекул и ускорению реакций между ними. По мере движения вверх в шахтах этих печей плазма охлаждается, процессы рекомбинации и окислительно-восстановительные реакции в газовой фазе вследствие этого усиливаются.

Изложенный электронный механизм восстановительных процессов с единых позиций объясняет все известные факты восстановления любых металлов любыми восстановителями в любых условиях, даже получение металлов, например алюминия, электролизом [80]. При этом для объяснения всех восстановительных процессов не требуется привлекать ни принцип последовательного восстановления, ни адсорбционно-каталитическую теорию, ни диффузионно-кинетическую теорию, ни любые другие уточняющие и дополняющие схемы.

Выводы

1. Базовые положения существующей теории восстановления основаны на атомно-молекулярных представлениях и рассматривают восстановление как обмен атомами кислорода между молекулами оксидов и восстановителем. Они не соответствуют современным знаниям о структуре твёрдых тел, поскольку ни в оксидах, ни в металлах нет ни молекул, ни атомов.

2. Суть восстановления заключается не в удалении атомов кислорода, а в объединении катионов кристаллической решётки оксидов металлической связью путём коллективизации «лишних» электронов. Источником «лишних» электронов в оксидах являются фи-

зические и химические процессы, протекающие в плазме и на омываемых плазмой поверхностях оксида и восстановителя.

3. Плазма в восстановительных агрегатах образуется в результате термической ионизации газов и термоэлектронной эмиссии с поверхности металла и шихтовых материалов, преимущественно твёрдого восстановителя и извести.

4. «Лишние» электроны в оксиде появляются и существуют вместе с анионными вакансиями, возникающими в результате элементарного акта извлечения кислорода из решётки оксида под воздействием восстановителя и (или) температуры. В восстановительных условиях общая для катионов всех металлов анионная подрешётка представляет раствор анионных вакансий и «лишних» электронов.

5. Слияние анионных вакансий и выделение металла в объёме оксида происходит в местах концентрации катионов, уровень Ферми которых ниже химического потенциала «лишних» электронов. При восстановлении металлов из богатых и монокристаллических руд слияние вакансий и образование металлической фазы происходит на поверхности оксида. В этом случае на поверхности оксида образуется металлическая (карбидная) оболочка, тормозящая процесс восстановления. Восстановление возобновляется после разрушения (оплавления и стекания) оболочки продукта восстановления.

6. Металлическая фаза в оксиде образуется, минуя этап образования атомов металла, в результате возникновения металлической связи между ближайшими катионами оксида в анионной пустоте, возникающей вследствие слияния анионных вакансий. Выделение зародыша металла в анионной пустоте происходит без энергетических затруднений.

7. В восстановительных условиях металлический зародыш любого размера не может раствориться в оксиде и является устойчивым, поскольку металлическая связь не может превратиться в ионную без поступления дополнительного кислорода.

8. Проникновение восстановительного процесса в объём оксида осуществляется с большой скоростью и обусловлено не диффузией атомов или ионов, а движением вакансий и электронов по общей для всех катионов анионной подрешётке. При восстановлении многозарядных катионов в результате ослаб-

ления связи частично восстановленных катионов возможен отрыв (сублимация) фрагментов решётки, состав которых соответствует низшим оксидам переменного состава.

Основанные на электронном механизме принципы превращения оксида в металл охватывают особенности восстановления разных металлов независимо от свойств оксидов, используемого восстановителя и условий восстановления. Это даёт основание считать их описанием универсального механизма восстановления.

Литература

1. Жуховицкий, А.А. *Физическая химия* / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: *Металлургия*, 1976. – 520 с.
2. Байков, А.А. *Собрание избранных трудов: в 2 т.* / А.А. Байков. – М.; Л.: *Изд-во АН СССР*, 1948. – Т. 2. – 500 с.
3. Любан, А.П. *Анализ явлений доменной плавки* / А.П. Любан. – М.: *Металлургиздат*, 1962. – 532 с.
4. Богданди, Л. *Восстановление железных руд* / Л. Богданди, Г.-Ю. Энгель. – М.: *Металлургия*, 1971. – 520 с.
5. Карабасов, Ю.С. *Физика и химия восстановления железа из оксидов* / Ю.С. Карабасов, В.М. Чижилова. – М.: *Металлургия*, 1986. 200 с.
6. *Металлургия чугуна: учебник для вузов. – 2-е изд., испр. и доп.* / Е.Ф. Вегман, Б.Н. Жеребин, А.Н. Похвистнев и др. – М.: *Металлургия*. 1989. – 512 с.
7. *Основы теории и технологии доменной плавки* / А.Н. Дмитриев, Н.С. Шумаков, Л.И. Леонтьев, О.П. Онорин. – Екатеринбург: *УрО РАН*, 2005. – 545 с.
8. Попель, С.И. *Теория металлургических процессов* / С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Бороненков. – М.: *Металлургия*, 1986. – 463 с.
9. Юсфин, Ю.С. *Металлургия железа* / Ю.С. Юсфин, Н.Ф. Пашков. – М.: *ИКЦ «Академкнига»*, 2007. – 464 с.
10. Gruner, L. *Etudes sur les hauts-fourneaux* / L. Gruner // *Annales des Mines*. – 1872. – Pp 1–14.
11. *Химический энциклопедический словарь* / гл. ред. И.Л. Кнунянц // *Советская энциклопедия*. – М., 1983. – 792 с.
12. Чуфаров, Г.И. *Адсорбционно-каталитическая теория восстановления окислов металлов* / Г.И. Чуфаров, Е.А. Татиевская //

Проблемы металлургии. – М.: Изд-во АН СССР. – 1953. – С. 15–32.

13. Состояние теории восстановления окислов металлов / Г.И. Чуфаров, М.Г. Журавлева, В.Ф. Балакирев, А.И. Мень // Сборник «Механизм и кинетика восстановления металлов». – М.: Наука, 1970. – С. 7–15.

14. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов / Г.И. Чуфаров, А.Н. Мень, В.Ф. Балакирев и др. – М.: Металлургия, 1970. – 399 с.

15. Механизм углетермического восстановления окислов металлов / С.Т. Ростовцев, В.К. Симонов, А.К. Ашин, О.Л. Костелов // Сборник «Механизм и кинетика восстановления металлов». – М.: Наука, 1970. – С. 24–31.

16. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: монография / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.

17. Исследование восстановления хрома железа углеродом / А.В. Сенин, В.П. Чернобровин, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев // Сталь. – 2004. – № 11. – С. 41–45.

18. Сенин, А.В. Твердофазное восстановление хромовой руды метаном. Электрометаллургия. 2013. №1. – С. 31–37.

19. Сенин, А.В. «Газофазно-твердофазный» механизм восстановления рудных материалов. Труды научно-практической конференции «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершённых фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ» / А.В. Сенин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов – Екатеринбург: ООО Изд-во и типография «Альфа Принт», 2018 – С. 72–80.

20. Товаровский, И.Г. Нормативная оценка влияния параметров доменной плавки на расход кокса и производительность. Металлургия чугуна – вызовы XXI века. Труды VIII Международного конгресса доменщиков / И.Г. Товаровский, А.Е. Меркулов. – М.: издательский дом «Кодекс». – 2017. – С. 111–122.

21. Анализ влияния технологических факторов на показатели плавки титаномагнетитов / К.В. Миронов, Б.С. Тлеугабдулов, Л.Ю. Гилева, В.А. Михалев // Металлургия чугуна. Перспективы развития до 2025 года: труды IX Международного конгресса доменщиков. – Нижний Тагил, 2018.

22. Тлеугабдулов, С.М. Диссоционно-адсорбционный механизм и кинетика твёр-

дофазного восстановления железа углеродом / С.М. Тлеугабдулов // Сталь. – 1991. – № 1. – С. 15–18.

23. Тлеугабдулов, С.М. Теория и технология твёрдофазного восстановления железа углеродом / С.М. Тлеугабдулов. – Алма-Ата: Гылым, 1991. – 312 с.

24. Основы и перспективы развития восстановительной плавки стали / С.М. Тлеугабдулов, С.Б. Абииков, Г.М. Койшина, М.К. Татыбаев // Металлы. – 2018. – № 2. – С. 72–77.

25. Рябчиков, И.В. Взаимодействие углерода с окислами металлов / И.В. Рябчиков // Химия твердого топлива. – 1968. – № 5. – С. 89–99.

26. Рябчиков, И.В. Химизм восстановления железа и хрома из оксидов углеродом / И.В. Рябчиков, В.Г. Мизин, К.И. Яровой // Сталь. – 2013, № 6. – С. 30–33.

27. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.В. Шеболдаев. – М.: Металлургия, 1976. – 359 с.

28. Водопьянов, А.Г. Взаимодействие тугоплавких оксидов металлов с углеродом / А.Г. Водопьянов, Г.Н. Кожевников, С.В. Баранов // Успехи химии. – 1988. – Т. LVII, вып. 9. – С. 1419–1439.

29. Исследование газообразных продуктов реакций восстановления оксидов переходных металлов углеродом / В.Д. Любимов, Г.П. Швейкин, Ю.Д. Афонин и др. // Известия АН СССР. Металлы. – 1984. – № 2. – С. 57–65.

30. Львов, Б.В. Автокаталитический механизм карботермического восстановления труднолетучих оксидов в графитовых печах для атомно-абсорбционного анализа / Б.В. Львов, А.С. Савин // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. XXXVIII, вып. 11. – С. 1925–1932.

31. Колчин, О.П. О механизмах восстановления металлов из их оксидов углеродом / О.П. Колчин // Механизм и кинетика восстановления металлов: сб. научн. тр. – М.: Наука, 1970. – С. 40–48.

32. Горелик, С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: учебник для вузов / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. – М.: МИИС. 2003. – 480 с.

33. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия: учебник для вузов / В.Г. Цирельсон. – М.: БИНОМ. – 2014. – 245 с.

34. Бердетт, Дж. Химическая связь: / Дж. Бердетт; пер. с англ. – М.: Мир: БИНОМ, 2015. – 245 с.
35. Роцин, А.В. Диффузия анионов и катионов в кристаллических решетках оксидов при восстановлении и окислении металлов / А.В. Роцин, В.Е. Роцин // *Металлы*. – 2003. – № 1. – С. 3–8.
36. Роцин, А.В. Электрическая проводимость и кристаллическая разупорядоченность в оксидах при восстановлении и окислении металлов / А.В. Роцин, В.Е. Роцин // *Металлы*. – 2003. – № 2. – С. 3–9.
37. Роцин, А.В. Электрическая проводимость и перенос массы в кристаллических оксидах / А.В. Роцин, В.Е. Роцин, А.Г. Рябухин // *Металлы*. – 2006. – № 3. – С. 8–16.
38. Роцин А.В. Термовосстановительные диссоциация и сублимация – этапы перестройки решетки оксидов в решетку металлов / А.В. Роцин, В.Е. Роцин // *Металлы*. – 2006. – № 1. – С. 3–10.
39. Риз, А. Химия кристаллов с дефектами / А. Риз. – М.: Изд-во ИЛ, 1956. – 134 с.
40. Креггер, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Креггер. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
41. Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов / П. Кофстад. – М.: Мир, 1975. – 396 с.
42. Фистуль, В.И. Физика и химия твердого тела: учебник для вузов / В.И. Фистуль. – М.: Металлургия, 1995. – Т. 1. – 480 с.
43. Фистуль, В.И. Физика и химия твердого тела: учебник для вузов / В.И. Фистуль. – М.: Металлургия, 1995. – Том II. – 320 с.
44. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
45. Бокиштейн, Б.С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б.С. Бокиштейн, А.Б. Ярославцев. – М.: Изд-во МИСиС. – 2005. – 362 с.
46. Роцин, В.Е. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Металлы*. – 2015. – № 3. – С. 19–25.
47. Роцин, В.Е. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решетке комплексных оксидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Известия ВУЗов. Чёрная металлургия*. – 2013. – № 5. – С. 44–54.
48. Роцин, В.Е. Селективное восстановление металлов в решетке комплексных оксидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Металлы*. – 2013. – № 2. – С. 12–20.
49. Роцин, В.Е. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Металлы*. – 2015. – № 3. – С. 19–25.
50. Роцин, В.Е. Физическая интерпретация теории восстановления окисления металлов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Металлургия*. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 29–39.
51. Роцин, В.Е. Общая электронная теория восстановления и окисления металлов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин; под ред. В.Е. Роцина // *Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XVII Международной конференции: в 2 ч.* – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. – Ч. 1. – С. 13–24.
52. Роцин, В.Е. Теория и технологии переработки комплексных руд с получением первородного железа и оксидных концентратов титана или магния / В.Е. Роцин // *Металлургия чугуна – вызовы XXI века: труды VIII Международного конгресса доменщиков*. – М.: Изд. дом «Кодекс». – 2017. – С. 571–577.
53. Электронная теория восстановления: следствия для теории и практики извлечения металлов из руд / В.Е. Роцин, П.А. Гамов, А.В. Роцин, С.П. Салихов // *Известия ВУЗов. Чёрная металлургия*. – 2019. – Т. 62, № 5 – С. 407–417.
54. Электро- и массообмен при восстановлении металлов твёрдым углеродом в твёрдых комплексных оксидах / В.Е. Роцин, А.В. Роцин, П.А. Гамов, А.С. Бильгенов // *Металлы*. – 2020, № 1. – С. 59–71.
55. Пономаренко, А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему. I. Свободная энергия фазы / А.Г. Пономаренко // *Журнал физической химии*. – 1974. – Т. XLVIII, № 7. – С. 1668–1671.
56. Пономаренко, А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему. II. Оценка энергетических параметров / А.Г. Пономаренко, Э.П. Мавренова // *Журнал физической химии*. – 1974. – Т. XLVIII, № 7. – С. 1672–1674.

57. Пономаренко, А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему. III. Химические потенциалы и электронное строение фазы / А.Г. Пономаренко // Журнал физической химии. – 1974. – Т. XLVIII, № 8. – С. 1950–1953.
58. Пономаренко, А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему. IV. Уровень Ферми в оксидных фазах / А.Г. Пономаренко // Журнал физической химии. – 1974. – Т. XLVIII, № 8. – С. 1954–1958.
59. Levkov, L.Y. Iron oxidation state analysis in oxide-fluoride slags / L.Y. Levkov, D.A. Pankratov // CIS Iron and Steel Review». – 2018. – No. 2 (16).
60. Френкель, Я.И. Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель. – Л.; М.: Гостехиздат, 1948. – 291 с.
61. Рощин, А.В. Кристаллохимические превращения в оксидах алюминия при восстановительном нагреве / А.В. Рощин, Ю.Н. Гойхенберг, А.Г. Рябухин // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2006. – № 8. – С. 6–9.
62. Образование и сублимация промежуточных продуктов восстановления кремния из его диоксида / А.В. Рощин, В.Е. Рощин, А.А. Бердников, Ю.Н. Гойхенберг // Металлы. – 2008. – № 4. – С. 14–18.
63. Pre-Reduction and Smelting Characteristics of Kazakhstan Ore Samples / S. Cullough, S. Hockaday, C. Johnson, N.A. Barcza // The Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future. Helsinki, Finland. – 2010. – Pp.249–262.
64. Reduction of chromium oxide and ore by methane-containing gas mixtures. Authors' Revised Draft Infacon XV / N.M. Anacleto, I. Solheim, B.Sorensen et al. // International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018. – Cape Town, 2018.
65. Leikola, M. Reduction of Kemi chromite with methane. Authors' Revised Draft Infacon XV / M. Leikola, P. Taskinen, R.H. Eric; edited by R.T. Jones, P. den Hoed, M.W. Erwee // International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018. – Cape Town, 2018.
66. Sokhanvaran, S. NaOH-assisted direct reduction of Ring of Fire chromite ores, and the associated implications for processing Authors' Revised Draft Infacon XV / S. Sokhanvaran, D. Paktunc, A. Barnes; edited by R.T. Jones, P. den Hoed, M.W. Erwee // International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018. – Cape Town, 2018.
67. Рощин, В.Е. Механизм и последовательность восстановления металлов в решетке хромшпинелида / В.Е. Рощин, А.В. Рощин, К.Т. Ахметов // Металлы. – 2014, № 2, – С. 3–10.
68. Формирование металлической и карбидных фаз при получении углеродистого феррохрома: теория и эксперимент. Проблемы черной металлургии и материаловедения / В.Е. Рощин, А.В. Рощин, К.Т. Ахметов и др. – 2015. – № 1. – С. 5–18.
69. Роль силикатной фазы в процессах восстановления железа и хрома и их окисления с образованием карбидов при производстве углеродистого феррохрома / В.Е. Рощин, А.В. Рощин, К.Т. Ахметов, С.П. Салихов // Металлы. – 2016. – № 5. – С. 11–22.
70. Херинг, К. Термоэлектронная эмиссия / К. Херинг, М. Никольс. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1950. – 196 с.
71. Сисоян, Г.А. Электрическая дуга в электрической печи / Г.А. Сисоян. – М.: Металлургиздат, 1961. – 414 с.
72. Лаутон, Дж. Термоэлектронная эмиссия на металлах / Дж. Лаутон, Ф. Вайнберг. – М.: Наука, 1984. – 353 с.
73. Физический энциклопедический словарь / гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Советская энциклопедия. 1984. – 944 с.
74. Рощин В.Е. Электрометаллургия и металлургия стали: учебник для ВУЗов / В.Е. Рощин, А.В. Рощин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2013. – 572 с.
75. Черноусов, П.И. Металлургия железа в истории цивилизации: учебное пособие / П.И. Черноусов, В.М. Мапельман, О.В. Голубев. – М.: МИСус, 2006. – 350 с.
76. Дуарте, П. Производство высокоуглеродистого железа прямого восстановления (DRI) по технологии Energiron DR / П. Дуарте, Х. Бесерра // Чёрные металлы. – 2016. – № 6. – С. 24–30.
77. Шенк, Й. Потенциал эффективного применения процессов прямого восстановления и восстановительной плавки в Европе / Й. Шенк, Х.Б. Люнген // Чёрные металлы. – 2017. – № 2. – С. 25–31.

78. Система оптимизации технологического процесса нового поколения для установки прямого восстановления железа / А. Клиггер, А. Альтендорфер, Д. Беттингер и др. // Чёрные металлы. – 2017. – № 10. – С. 19–27.

79. Шпан, Х. Процессы восстановления и плавки в современных доменных печах /

Х. Шпан // Чёрные металлы. – 2018. – № 4. – С. 6–10.

80. *Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация: учебное пособие* / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Миндис, Г.А. Сиразутдинов. – М.: Флинта: Наука: 2008. – 528 с.

Рошин Василий Ефимович, д-р техн. наук, профессор кафедры пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; roshchinve@susu.ru.

Рошин Антон Васильевич, д-р техн. наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; roshchinav@susu.ru.

Поступила в редакцию 16 декабря 2019 г.

DOI: 10.14529/met200202

ELECTRON MECHANISM OF REDUCING PROCESSES IN BLAST AND FERRO-ALLOY FURNACES

V.E. Roshchin, roshchinve@susu.ru.,

A.V. Roshchin, roshchinav@susu.ru.

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The existing versions of the iron solid-phase reduction theory are based on atomic-molecular idea and consider reduction as an exchange between the oxide's molecules and a reducing agent (oxygen atoms). But there are no atoms and molecules in solid oxides and metals. There are only ions and the electrons that bind them. Redox reactions are a process of exchange not by atoms, but by electrons. Therefore, it is impossible to create a consistent theory of processes taking place on another - electronic level from the standpoint of atomic-molecular representations.

The electronic theory of reduction developed by the authors describes the electric and mass transfer in the gas and condensed phases, the exchange of electrons between the reducing agent and the oxide, the redistribution of electrons between cations and anions in the oxide lattice, and the transformation of the oxide crystal lattice into a metal lattice, as well as the effect of pressure and temperature on these processes. According to the theory, the direct result of the extraction of one oxygen anion from the crystal lattice on the oxide surface is the formation of an anionic vacancy and two free electrons connected with it. In complex and poor ores, vacancies and electrons are diffuse in the oxide volume, accumulate and merge at cations whose Fermi level is lower than the chemical potential of electrons in vacancies.

The results known from experiments and the practice of producing cast iron and ferroalloys are explained by the participation in the oxidation-reduction reaction in the layer of low-temperature plasma charged particles solid reactants. Plasma is formed due to thermionic emission from the reducing agent surface and thermal ionization of gases. It was shown that carbothermal reduction of active metals, as well as iron from strong complex oxides, occurs only with solid carbon. In this case, a counter-transfer of carbon to the oxide surface and oxide to the carbon surface occurs through the plasma, as a result of which carbide shells are formed on each surface of them. The formation of carbides etches the surface, slows down and stops recovery. The shells material melting and draining transfers the restoration into a kinetic process and ensures its effective flow.

Keywords: cast iron production, ferroalloys production, reduction theory, thermionic emission, thermal ionization, electron-ion exchange, low-temperature plasma.

References

1. Zhukhovitskiy A.A., Shvartsman L.A. *Fizicheskaya khimiya*, Metallurgiya, 1976. 520 p. (in Russ)
2. Baykov A.A. *Sobraniye izbrannykh trudov: v 2 t.*, AN SSSR Publ., 1948, vol. 2. 500 p. (in Russ)
3. Lyuban A.P. *Analiz yavleniy domennoy plavki*, Metallurgizdat, 1962. 532 p. (in Russ)
4. Bogdandi L., Engel' G.-YU. *Vosstanovleniye zheleznykh rud*, Metallurgiya, 1971. 520 p. (in Russ)
5. Karabasov YU.S., Chizhikova V.M. *Fizika i khimiya vosstanovleniya zheleza iz oksidov* Metallurgiya, 1986. 200 p. (in Russ)
6. Vegman Ye.F., Zherebin B.N., Pokhvistnev A.N. et al. *Metallurgiya chuguna: uchebnik dlya vuzov*, Metallurgiya, 1989. 512 p. (in Russ)
7. Dmitriyev A.N., Shumakov N.S., Leont'yev L.I., Onorin O.P. *Osnovy teorii i tekhnologii domennoy plavki*. UrO RAN Publ., 2005. 545 p. (in Russ)
8. Popel' S.I. Sotnikov A.I., Boronenkov V.N. *Teoriya metallurgiche-skikh protsessov*, Metallurgiya, 1986. 463 p. (in Russ)
9. Yusfin Y.S., Pashkov N.F. *Metallurgiya zheleza IKTS "Akademkniga"* Publ., 2007. 464 p. (in Russ)
10. Gruner L. [Etudes sur les hauts-formeuses] *Annales des Mines*, 1872, Pp. 1–14.
11. Knunyants I.L. *Khimicheskiy entsiklopedicheskiy slo-var'*. Sovetskaya entsiklopediya, 1983. 792 p. (in Russ)
12. Chufarov G.I., Tatiyevskaya Ye.A. *Adsorbtsionno-kataliticheskaya teoriya vosstanovleniya okislov metallov*, Izd-vo AN SSSR Publ., 1953, pp. 15–32. (in Russ)
13. Chufarov G.I., Zhuravleva M.G., Balakirev V.F., Men' A.I. *Sostoyaniye teorii vosstanovleniya okislov metallov. Sbornik "Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov"*. Nauka Publ., 1970. Pp. 7–15. (in Russ)
14. Chufarov G.I., Men' A.N., Balakirev V.F. et al. *Termodinamika protsessov vosstanovleniya okislov metallov*, Metallurgiya, 1970. 399 p. (in Russ)
15. Rostovtsev S.T., Simonov V.K., Ashin A.K., Kostelov O.L. *Mekhanizm ugletermicheskogo vosstanovleniya okislov metallov. Sbornik "Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov"*. Nauka Publ., 1970. Pp. 24–31. (in Russ)
16. Chernobrovin V.P., Pashkeyev I.Y., Mikhaylov G.G. et al. *Teoreticheskiye osnovy protsessov proizvodstva uglerodistogo ferrokhroma iz ural'skikh rud: monografiya*. South Ural State University Publ., 2004. 346 p. (in Russ)
17. Senin A.V., Chernobrovin V.P., Mikhaylov G.G., Pashkeyev I.Y. *Issledovaniye vosstanovleniya khromita zheleza uglerodom. Stal'*, 2004, no.11. Pp. 41–45. (in Russ)
18. Senin A.V. *Tverdofaznoye vosstanovleniye khromovoy rudy metanom. Elektrometallurgiya*, 2013, no. 1. Pp. 31–37. (in Russ)
19. Senin A.V., Pashkeyev I.Y., Mikhaylov G.G. "Gazofzno-tvordofaz-nyy" mekhanizm vosstanovleniya rudnykh materialov. *Trudy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroyeniya s ispol'zovaniyem zavershennykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR: FERROSPLAVY"*, Yekaterinburg-burg, "Al'fa Print" Publ., 2018, Pp. 72–80. (in Russ)
20. Tovarovskiy I.G., Merkulov A.Y. *Normativnaya otsenka parametrov domennoy plavki na rashod koksa i proizvoditel'nost'*. *Metallurgiya chuguna – vyzovy XXI veka. Trudy VIII Mezhdunarodnogo kongressa domenshchikov*, "Kodeks" Publ, 2017, Pp. 111–122. (in Russ)
21. Mironov K.V., Tleugabulov B.S., Gileva L.Y., Mikhalev V.A. *Analiz vliyaniya tekhnologicheskikh faktorov na pokazateli plavki titanomagnetitov. Metallurgiya chuguna. Perspektivy razvitiya do 2025 goda: trudy IX Mezhdunarodnogo kongressa domenshchikov*. Nizhniy Tagil, 2018.
22. Tleugabulov S.M. *Dissotsial'no-adsorbtsionnyy mekhanizm i kinetika tvor-dofaznogo vosstanovleniya zheleza. Stal'*, 1991, no. 1. Pp. 15–18.
23. Tleugabulov S.M. *Teoriya i tekhnologiya tvordofaznogo vosstanovleniya zheleza ugleroda* Alma-Ata, Gylym Publ., 1991, 312 p.
24. Tleugabulov S.M., Abikov S.B., Koyshina G.M., Tatybayev M.K. *Osnovy i perspektivy razvitiya vosstanovitel'noy plavki stali*, Metally Publ., 2018, no. 2. Pp. 72–77.
25. Ryabchikov I.V. *Vzaimodeystviye ugleroda s okislami metallami Khimiya tverdogo topliva*, 1968, no. 5. Pp. 89–99.
26. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Yarovoy K.I. *Khimicheskoye vosstanovleniye zheleza i khroma iz oksidov ugleroda, Stal'*, 2013, no. 6. Pp. 30–33.

27. Yelyutin P., Pavlov Y.A., Polyakov V.P., Sheboldai B.V. *Vzaimodeystviye okislov metallov s uglerodom*, Metallurgiya, 1976, 359 p.
28. Vodop'yanov A.G., Kozhevnikov G.N., Baranov S.V. *Vzaimodeystviye tugoplavkikh oksidov metallov s uglerodom*, Uspekhi khimii Publ., 1988, vol. LVII. vol. 9. Pp. 1419–1439.
29. Lyubimov V.D., Shveykin G.P., Afonin Y.D. et al. *Issledovaniye gazoobraznykh produktsiy-produktov vosstanovleniya oksidov pere-khodovykh metallov ugleroda*, Izvestiya AN SSSR Publ., Metally, 1984, no. 2. Pp. 57–65.
30. L'vov B.V., Savin A.S. *Avtokataliticheskiy mekhanizm karbotermicheskogo vosstanovleniya oksidantov v grafitovykh pechakh dlya atomno-absorbtsionnogo analiza*, Zhurnal analiticheskoy khimii, 1983, vol. XXXVIII, no. 11.
31. Kolchin O.P. *O mekhanizme vosstanovleniya metallov iz ikh okislyayushchego ugleroda Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov: sb. nauchno. tr.* Nauka Publ., 1970. Pp. 40–48.
32. Gorelik S.S., M.Y. Dashevskiy *Materialovedeniye poluprovodnikov i dielektrikov: uchebnik dlya vuzov*, MIIS Publ., 2003, 480 p.
33. Tsirel'son V.G. *Kvantovaya khimiya: uchebnik dlya vuzov*. BINOM Publ, 2014, 245 p.
34. Berdett Dzh. *Khimicheskaya svyaz'*, per. s angl. Mir: BI-NOM Publ., 2015. 245 p.
35. Roshin A.V., Roshin V.E. [Diffusion of Anions and Cations in Oxide Cristal Lattices during the Reduction and Oxidation of Metals]. *Metally* [Russian Metallurgy], 2003, no. 1, pp.1–5.
36. Roshin A.V., Roshin V.E. [Electrical Conduction and Lattice Disordering in Oxides upon the Reduction and Oxidation of Metals]. *Metally* [Russian Metallurgy], 2003, no. 2, pp. 97–102.
37. Roshin A.V., Roshin V.E., Ryabukhin A.G. [Electrical Conduction and Mass Transfer in Crystalline Oxides. Russian Metallurgy] *Metally*, 2006, no. 3., pp. 193–198.
38. Roshin A.V., Roshin V.E. [Thermal Reducing Dissociation and Sublimation – the Stages of the Transformation of Oxside Lattices into Metal Lattices Russian Metallurgy] *Metally*, 2006, no. 7, pp. 1–7.
39. Riz A. *Khimiya kristallov s defek-tami*, IL Publ, 1956. 134 p.
40. Kreger F. *Khimiya nesovershennykh kristallov*, Mir, 1969. 654 p.
41. Kofstad P. *Otkloneniye ot ste-khiometrii, diffuziya i elektroprovodnost' v prostykh okislyayushchikh metallakh*, Mir Publ, 1975. 396 p.
42. Fistul' V.I. [Solid State Physics and Chemistry] *Metallurgiya*, Moscow, 1995, vol. 1, 480 p.
43. Fistul', V. I. Solid State Physics and Chemistry (Metallurgiya, Moscow, 1995).
44. Tret'yakov, Y.D. *Tverdofaznyye reaktsii*, Khimiya Publ., 1978. 360 p.
45. Bokshcheyn B.S., Yaroslavtsev A.B. *Diffuziya i rezul'taty v otkrytykh telakh*. MISiS Publ., 2005. 362 p.
46. 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.
47. Roshchin V.E., Roshchin A.V. [Selective Reduction of Metals in the Crystal Lattice of Complex Oxides: Physical Principles.] *Steel in Translation*, 2013, vol. 43, no. 5, pp. 278–287.
48. Roshchin V.E., Roshchin A.V. [Selective Reduction of Metals in the Lattice of a Complex Oxide. Russian Metallurgy] *Metally*, 2013, no. 3, pp. 169–175.
49. 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.
50. Roshchin V.E., Roshchin A.V. *Fizicheskaya interpre-tatsiya teorii vosstanovleniya oksidov metallov* [Physical Interpretation of the Theory of Reduction / Oxidation of Metals.]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 29–39.
51. Roshchin, V.E., Roshchin A.V. *Obshchaya elektronnaya teoriya vosstanovleniya i okisleniya metallo*. Sovremennyye problemy elek-trometallurgii stali: materialy XVII Mezhdunarodnoy konferentsii: v 2 ch. Chelyabinsk: Publishing center of South Ural State University., 2017, vol. 1. Pp. 13–24.
52. Roshchin V.E. *Teoriya i tekhnologii pererabotki kompleksnykh rud zheleza i oksidnykh kontsentratov titana ili magniya*, Metallurgiya chuguna – vyzovy XXI veka: trudy VIII Mezhdunarodnogo kongressa domenshchikov, “Kodeks” Publ., 2017, Pp. 571–577.
53. Roshchin V.E., Gamov P.A., Roshchin A.V., Salikhov S.P. *Elektronnaya teoriya vosstanovlennykh yavleniy: sledy teorii i praktiki izvlecheniya metallov iz rud*. Iz-vestiya VUZov Publ. *Chornaya metallurgiya*, 2019, vol. 62, no. 5, Pp. 407–417.

54. Roshchin V.E., Roshchin A.V., Gamov P.A., Bil'genov A.S. *Elektro i massoobmen pri vosstanovlenii metallov tvordym uglerodom v tvordykh kompleksnykh oksidakh*, Metally Publ., 2020, no. 1. Pp. 59–71.
55. Ponomarenko A.G. *Voprosy termo-dinamiki faz peremennogo sostava, obespechivayushchiye kollektivnuyu elektronnyuyu sistemu. I. Svobodnaya energiya fazy*, Zhurnal fizicheskoy khimii, 1974, vol. XLVIII, no 7. Pp. 1668–1671.
56. Ponomarenko A.G. *Voprosy termo-dinamiki faz peremennogo sostava, obespechivayushchiye kollektivnuyu elektronnyuyu sistemu. II. Otsenka energeticheskikh para-metrov / A.G. Ponomarenko, E.P. Mavrenova*, Zhurnal fizicheskoy khimii, 1974, vol. XLVIII, no. 7, Pp. 1672–1674.
57. Ponomarenko A.G. *Voprosy termo-dinamiki faz peremennogo sostava, obespechivayushchiye kollektivnuyu elektronnyuyu sistemu. III. Khimicheskiye potentsialy i elektronnoye stroitel'noye sooruzheniye*, Zhurnal fizicheskoy khimii, 1974, vol. XLVIII, no. 8. Pp. 1950–1953.
58. Ponomarenko A.G. *Voprosy termo-dinamiki faz peremennogo sostava, obespechivayushchiye kollektivnuyu elektronnyuyu sistemu. Vnutrivenno Uroven' Fermi v oksidnykh fazakh*. Zhurnal fizicheskoy khimii, 1974, vol. XLVIII, no. 8. Pp. 1954–1958.
59. Levkov L.Y., Pankratov D.A. *Analiz stepeni okisleniya zheleza v oksidno-ftoridnykh shlakakh, SNG i metallurgiya Revie*.
60. Frenkel' Y.I. *Vvedeniye v teoriyu metallov*, Gostekhizdat Publ., 1948. 291 p.
61. Roshchin A.V., Goykhenberg Y.N., Ryabukhin A.G. *Kristalloghimicheskiye prevrashcheniya v oksidakh alyuminiya pri vosstayushchem nagreve*, Izvestiya VUZov Publ. Chernaya metallurgiya, 2006, no. 8. Pp. 6–9.
62. Roshchin A.V., Roshchin V.Y., Berdnikov A.A., Goykhenberg Y.N. *Obrazovaniye i sublimatsiya promezhutochnykh produktov vosstanovleniya azota iz yego dioksida*, Metally, 2008, no. 4. Pp. 14–18.
63. Kallou S., Khokaday S., Dzhonson K., Barcha N.A. *Predvaritel'nyye vosstanovitel'nyye i pravil'nyye kharakteristiki kazakhstanskikh obraztsov rudy. Dvenadtsatyy Mezhdunarodnyy kongress ferrosplavov "Ustoychivoye budushcheye"*. Khel'sinki, Finlyandiya Publ., 2010. Pp. 249–262/
64. Anacleto N.M., Solheim I., Sorensen B. et al. *Vosstanovleniye oksida khroma i rudy metansoderzhashchimi gazovymi smesyami. Peresmotrennyy proyekt avtorov Infacon XV. Mezhdunarodnyy kongress ferrosplavov, Yuzhnoafrikanskiy institut gornogo dela i metallurgii*, Keyptaun, 25–28 February 2018, Keyptaun, 2018.
65. Leykola M., Taskinen P., Erik R.K. *Vosstanovleniye khroma Kemi metanom. Avtorskiy peresmotrennyy proyekt Infacon XV. Mezhdunarodnyy kongress ferrosplavov, Yuzhnoafrikanskiy institut gornogo dela i metallurgii*, Keyptaun, 25–28 February 2018, Keyptaun, 2018.
66. Sokhanvaran S., Paktunk D., Barns A.; pod red. Dzhons R.T., den Khoud P., Ervi M.V. *NaOH – pryamoye vosstanovleniye khromitovykh rud Ring of Fire i svyazannyye s etim posledstviya dlya obrabotki peresmotrennogo proyekta Infacon XV. Mezhdunarodnyy kongress ferrosplavov, Yuzhnoafrikanskiy institut gornogo dela i metallurgii*, Keyptaun, 25–28 February 2018. Keyptaun, 2018.
67. Roshchin V.E., Roshchin A.V., Akhmetov K.T. [Mechanism and Sequence of the Metal Reduction in the Lattice of Chromospinelides. Russian Metallurgy] *Metally*, 2014, no. 3, pp. 173–178.
68. Roshchin V.Y., Roshchin A.V., Akhmetov K.T. i dr. *Formirovaniye metallicheskoj i karbidnoj faz pri poluchenii uglerodistogo ferrokroma: teoriya i eksperiment. Problemy chernoy metallurgii i materialovedeniya*, 2015, no. 1. Pp. 5–18.
69. 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], 2016, no. 5. Pp. 11–22.
70. Khering K., Nikol's M. *Termoelektronnaya emis-siya*, Izd-vo inostrannoy literatury Publ., 1950, 196 p.
71. Sisoyan G.A. *Elektricheskaya duga v elektricheskoy pechi*. Metallurgizdat Publ., 1961, 414 p.
72. Lauton Dzh., F. Vaynberg. *Termoelektronnaya emissiya na metallakh*, Nauka Publ., 1984, 353 p.
73. Prokhorov A.M. *Fizicheskii entsiklopedicheskii slo-var'*. Sovetskaya entsiklopediya, 1984. 944 p.
74. Roshchin V.Y., Roshchin A.V. *Elektrometallurgiya i metallurgiya stali: uchebnik dlya VUZov*, Chelyabinsk: South Ural State University Publ., 2013. 572 p.

Металлургия чёрных, цветных и редких металлов

75. Chernousov P.I., Mapel'man V.M., Golubev O.V.. *Metallurgiya zheleza v istorii tsivilizatsii: uchebnoye posobiye*, MISiS Publ., 2006. 350 p.

76. Duarte P., Beserra K. *Proizvodstvo vysokouglerodistogo zheleza pryamogo vosstanovleniya (DRI) po tekhnologiyam Energiron DR*. Chornyye metally, 2016, no. 6. Pp. 24–30.

77. Shenk Y., K.B. Lyungen *Effektivnoye primeneniye protsessov pryamogo vosstanovleniya i vosstanovleniya plavaniya v Yevrope*, Chornyye metally, 2017, no. 2., Pp. 25–31.

78. Klinger A., Al'tendorfer D. Bettingeret et al. *Sistema optimizatsii tekhnologicheskogo protsessa*. Chornyye metally, 2017, no. 10. Pp. 19–27.

79. Shpan K. *Protsess vosstanovleniya i plavaniya v sovremennykh domennykh pechakh*. Shpan. Chornyye metally, 2018, no. 4. Pp. 6–10.

80. Galevskiy G.V., Kulagin N.M, Mindis M.Y., Sirazutdiny G.A. *Metallurgiya alyuminiya. Tekhnologiya, elektrosnabzheniye, avtomatizatsiya: uchebn. posobiye*. Flinta Publ.: Nauka Publ., 2008, 528 p.

Received 16 December 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Рошин, В.Е. Электронный механизм восстановительных процессов в доменных и ферросплавных печах / В.Е. Рошин, Рошин А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2020. – Т. 20, № 2. – С. 12–32. DOI: 10.14529/met200202

FOR CITATION

Rospchin V.E., Rospchin A.V. Electron Mechanism of Reducing Processes in Blast and Ferro-alloy Furnaces. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 12–32. (in Russ.) DOI: 10.14529/met200202