

## ФИЗИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ТЕОРИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ / ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

**В.Е. Рощин, А.В. Рощин**

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск*

Изложена физическая концепция теории восстановления металлов в оксидах, в основе которой лежит обмен электронами между восстановителем и восстанавливаемыми катионами. Показано, что восстановление может происходить в объёме оксида в окружении металла анионами кислорода, для протекания процесса не требуется ни подвод восстановителя к месту выделения металлической фазы, ни отвод оттуда продуктов реакции. Образование металлической фазы происходит путём постепенной трансформации ионной химической связи в металлическую, минуя стадию образования атомов металла. Выделение новой фазы не испытывает затруднений, обусловленных межфазным натяжением, а её рост не вызывает деформации кристаллической решётки оксида. На основе развиваемой концепции с единых позиций объяснены все наблюдаемые варианты восстановления.

Показана принципиальная разница в механизме образования металлической фазы в оксиде и оксидной фазы в металле при полной аналогии процессов перераспределения электронов между металлом и восстановителем, металлом и окислителем.

*Ключевые слова:* теория восстановления; ионные вакансии; ионная и металлическая химическая связь; критический размер зародыша; электроперенос в оксидах.

Металлургия является одной из сфер деятельности человека, в которой практика на десятки веков опередила теорию. В основе современных технологий извлечения железа из руд лежит опыт его получения сначала в костре и сыродутном горне, которые постепенно превратились в доменную печь. Несмотря на существенное увеличение производительности вследствие более высокой температуры суть восстановительных процессов в доменной печи не изменилась по сравнению с костром – углерод топлива связывает кислород оксидов и восстанавливает железо. Однако увеличение температуры привело к науглероживанию железа, и вместо крицы получился жидкий чугун, который необходимо далее очистить от углерода и превратить в ковкий металл. Несколько веков превращение чугуна в железо осуществлялось малопродуктивным процессом сначала в кричных горнах затем в пудлинговых печах. Лишь изобретение Г. Бессемером конвертера немногим более 150 лет тому назад позволило превращать чугун в малоуглеродистый сплав с получением жидкой стали и окончательно превратило процесс извлечения железа из руд в двухстадийный – получение чугуна из руды и стали из чугуна.

Становление сталеплавильного производства совпало со временем бурного развития науки. Поэтому сталеплавильные процессы

базируются на научных достижениях, главным образом химии. В то же время достаточно освоенный к этому времени доменный процесс подвергался лишь техническим усовершенствованиям, а наука, как писал академик М.А. Павлов [1], и в XX веке пыталась лишь разобраться, что и как происходит в доменной печи. Исходя из представлений о невозможности протекания химических реакций между твёрдыми телами и развивая высказанную в конце XIX века гипотезу Л. Грюнера о ключевой роли газообразного оксида углерода СО в восстановлении железа, а также используя хорошо разработанные к тому времени общие положения химии – правило ступенчатости химических реакций Оствальда, законы химической кинетики и химического катализа, в середине прошлого века преимущественно отечественными учёными были сформулированы принцип последовательных превращений оксидов железа (принцип А.А. Байкова), адсорбционно-автокаталитическая теория восстановления Г.И. Чуфарова с сотр., и диффузионно-кинетическая теория С.Т. Ростовцева с сотр. [2, 3].

Эти положения теории восстановления, которые содержатся и в зарубежной литературе, например [4], достаточно корректно отражают то, что имеет или может иметь место в существующем агрегате при существующей

технологии, но не вскрывают явные научные несообразности сложившейся технологии [5] и не открывают принципиально новых путей извлечения металлов из руд.

Известно, например [3], что в рамки адсорбционно-автокаталитической теории не укладывается положительное влияние температуры на скорость восстановления, поскольку с повышением температуры адсорбция уменьшается, теория не объясняет восстановления ряда металлов (Ag, Cu, Mn и др.) при низких температурах, когда реакция газификации углерода не идёт, а также восстановления ряда активных металлов (Cr, Ti, Zr, Nb и др.), для которых CO является недостаточно сильным восстановителем. Для преодоления этих противоречий на роль ключевого реагента, отбирающего кислород у молекул оксидов, некоторые авторы предлагают сажистый углерод, переносимый через газовую фазу, различные углеводородные радикалы, а иногда и вовсе экзотические соединения типа «недокси» углерода  $C_2O_3$  [6].

Предлагаются и другие варианты теории твердофазного восстановления, описание которых можно найти, например, в работах [3, 7]. При этом во всех вариантах положения теории А.А. Байкова, Г.И. Чуфарова и С.Т. Ростовцева не подвергаются сомнению, предпринимаются лишь попытки «примирить» их с многочисленными не укладывающимися в эту теорию фактами. Следует также отметить, что в предлагаемых вариантах, как и в самой адсорбционно-автокаталитической теории, обсуждается не суть восстановления, заключающаяся в превращении оксида в металл, а внешние по отношению к этому процессу факторы: какой именно восстановитель отбирает кислород у молекулы оксида, то есть что является конкретным восстановителем, где протекает реакция взаимодействия восстановителя с молекулой оксида, как и в какой форме восстановитель или молекулы оксида доставляются к реакционной поверхности, какова площадь этой поверхности и т. д. Поскольку набор этих факторов в каждом конкретном случае может существенно меняться, то и число обсуждаемых вариантов теории велико. Из этого неоднократно, например [8], делались выводы о невозможности и даже бесполезности общего описания процессов карботермического восстановления.

По нашему мнению, главный недостаток и источник противоречий адсорбционно-

автокаталитической теории и предлагаемых её более поздних многочисленных вариантов заключается в «химическом» подходе к анализу процесса восстановления, поскольку теория создавалась в то время, когда наиболее изученными были законы превращения веществ в результате химических реакций. Но на рубеже XIX–XX веков появилась и начала интенсивно развиваться молекулярная физика, сначала газов, а затем и конденсированных состояний. В XX веке оформились в самостоятельные науки физика металлов, кристаллофизика, физика плазмы, физико-химия дисперсных систем и поверхностных явлений, физико-химическая механика, теория массо- и теплопереноса и другие. Во всех этих разделах науки лежит основная идея молекулярной физики – описание свойств тел и процессов в телах на основе их микроскопического (молекулярного, атомного) строения.

Изучение тонкого строения материи, в том числе структуры и свойств элементарных частиц, сопровождалось радикальным пересмотром многих устоявшихся понятий и представлений. Закономерности, управляющие поведением материи в малом, оказались настолько отличными от закономерностей классической механики и электродинамики, что потребовали для своего описания совершенно новых теоретических построений. Такими новыми теориями явились, прежде всего, специальная теория относительности и квантовая механика. Они ознаменовали собой революцию в науке о природе веществ и заложили основы для описания явлений микромира.

Согласно современным представлениям состояние вещества определяет взаимодействие элементарных частиц, а также образованных ими атомов, молекул и тел. Выделяют четыре вида фундаментального взаимодействия: электромагнитное, слабое, сильное и гравитационное, которые при определённых энергетических условиях объединяются в электрослабое, в «Великое объединение» и, наконец, в «Теорию всего» (рис. 1). Из приведённой схемы видно, что агрегация частиц с образованием атомов, молекул, любых веществ, да и вообще в масштабах всего окружающего нас на Земле определяется электромагнитным взаимодействием протонов ядра атомов с электронами. Поэтому «...механизм химических процессов может быть понят лишь на основе физических теорий, описы-

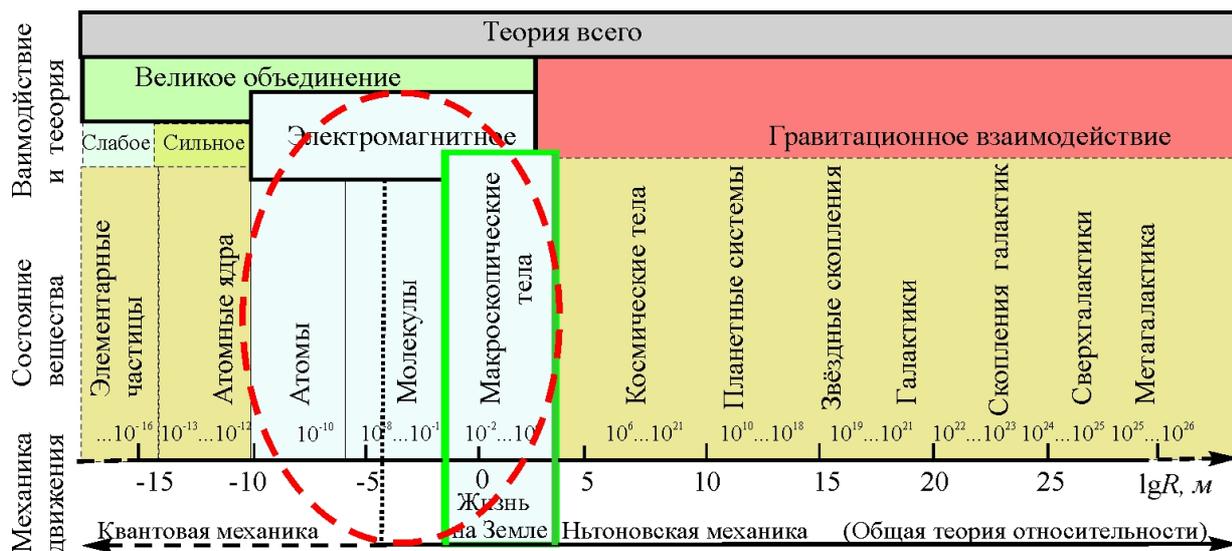


Рис. 1. Масштабы агрегации вещества в результате фундаментальных взаимодействий, описываемых физическими теориями, законами классической и квантовой механики

вающих движение реагирующих молекул и осуществляющих акт химической реакции электронов» [9]. Адсорбционно-автокаталитическая теория восстановления, как и её многочисленные варианты, учитывает движение молекул и атомов по законам классической механики, но без учёта движения зарядов, описываемых законами квантовой механики.

Используя оригинальные методики экспериментов, восстанавливая металл в разных материалах, в том числе в кусковых рудах и в кусках нерудных материалов с использованием современных методов анализа материалов на самом совершенном исследовательском оборудовании, нам удалось разработать методы селективного восстановления металлов непосредственно в кристаллической решётке оксидов. На основе представлений физики металлов и физики твёрдого тела о несовершенных кристаллах, квантовой механики о распределении электронной плотности в металлах и ионных полупроводниках, электрической проводимости и сверхпроводимости в металлических и ионных проводниках нами разрабатываются новые научные принципы твердофазного восстановления металлов в кристаллической решётке оксидов [10–13]. В их основе лежит представление о механизме восстановления как о процессе обмена электронами между восстановителем и катионами металла оксидов.

Мы исходим из того, что реакции между атомами и молекулами возможны лишь в га-

зовой фазе. В конденсированных фазах, будь то металл, их оксиды или соли, нет ни атомов, ни молекул соединений, а есть катионы металла и оторванные от них «валентные» электроны. В металлической фазе эти электроны обобществлены всеми катионами металла, связанными в кристаллическую решётку металлической связи, в оксидах те же электроны локализованы у атомов кислорода, превращая их в анионы и связывая катионы и анионы в кристаллическую решётку оксида. Следовательно, суть восстановления заключается в превращении ионной связи в кристаллической решётке оксида в металлическую связь с образованием ионной же решетки металла (рис. 2).

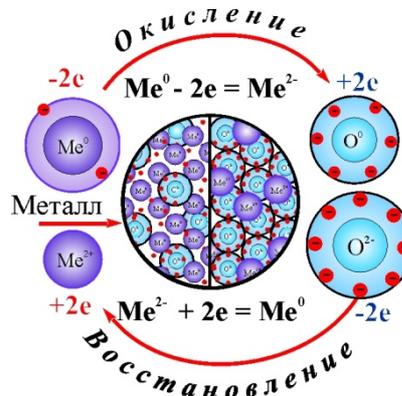


Рис. 2. Перераспределение электронов при окислении и восстановлении металла

В конденсированных фазах восстановитель взаимодействует не с молекулой оксида

восстанавливаемого металла, а с кислородом кристаллической решётки, то есть с анионом, например по реакции



В результате извлечения кислорода из решётки оксида на месте покинувшего место аниона образуется анионная вакансия, а также остаются два ставших «лишними» электрона (рис. 3, а). При взаимодействии сильного восстановителя с анионами решётки оксида одного металла вакансии образуются интенсивно и объединяются на поверхности оксида. Изъятие анионов из решётки комплексного оксида, образованного катионами с разным сродством к электрону, приводит к образованию на поверхности оксида отдельных анионных вакансий. Вследствие развитого теплового движения при температуре восстановления такие вакансии рассеиваются в объёме оксида. Рассеивание вакансий осуществляется путём перескоков в вакансию любого из окружающих её анионов, а частота перескоков определяется частотой колебания ионов в кристаллической решётке. Вследствие этого движение вакансий происходит несоизмеримо быстрее диффузии анионов. При перемещении вакансии вместе с ней обязательно будут перемещаться и «лишние» электроны, что следует из соблюдения электронейтральности, поскольку перемещение любой ионной (анионной или катионной) вакансии без соответствующего заряда приводило бы к локальному нарушению баланса зарядов. Движение комплекса «анионная вакансия – электроны» тождественно движению комплекса «анионная вакансия – два катиона уменьшенного заряда» или комплекса «анионная вакансия – атом металла», но без движения самих катионов и атомов.

В каждой анионной вакансии «лишние» электроны равновероятно могут быть локализованы любым ближайшим катионом. Если

катионы обладают одинаковой энергией взаимодействия с электронами, то электроны могут переходить от одного катиона к другому, то есть быть обобществленными всеми ближайшими катионами, что является признаком металлической связи. Таким образом, уже в одиночной вакансии появляются признаки металлической связи, а ближайшие к вакансии катионы обладают одновременно и ионной и металлической связью (рис. 3, б).

В местах исчезновения (стока) вакансий, которыми могут быть любые препятствия на пути движения вакансий, вакансии сливаются и исчезают, а на их месте накапливаются «лишние» электроны, которые связывают металлической связью всё большее количество катионов (рис. 3, в). При накоплении большого количества связанных металлической связью катионов они упорядочиваются, образуя кристаллическую решётку металла. Таким образом, превращение оксида в металл не требует образования промежуточных оксидных фаз или даже появления атомов металла – превращение катионов оксидной фазы в катионы с металлической связью осуществляется в оксидной фазе путём изменения координации «лишних» электронов в пустотах атомного масштаба – анионных вакансиях.

В восстановительных условиях «лишние» электроны, формирующие металлическую связь, не могут быть локализованы анионами, а металлические зародыши не могут раствориться в оксидной фазе, так как это должно было бы сопровождаться либо увеличением заряда анионов, либо образованием новых анионов, что невозможно без поступления дополнительного количества кислорода. Поэтому образующийся при восстановлении металлический зародыш устойчив при любых размерах. Отсутствие критического размера свидетельствует о незатруднённом образовании и росте зародыша, вследствие чего выде-

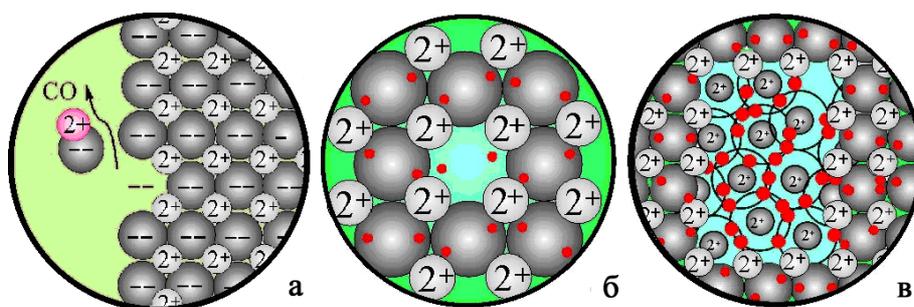


Рис. 3. Последовательность появления анионной вакансии (а), металлической связи в вакансии (б) и металлической фазы в оксиде (в)

ление металлической фазы не требует пересыщения оксида атомами металла и даже образования самих атомов.

Из изложенного следует также, что изъятие кислорода всегда происходит на поверхности оксида, а выделение металлического зародыша может происходить как на поверхности, так и в местах стока вакансий в объёме оксида. При интенсивном образовании кислородных вакансий их слияние (следовательно, и выделение металла) происходит на поверхности. Такой вариант реализуется при восстановлении металлов из «чистых» оксидов или из богатых руд. При восстановлении металлов относительно слабым восстановителем, тем более из бедных и комплексных руд, особенно при высокой температуре и развитом тепловом движении, одиночные вакансии успевают уходить с поверхности в объём оксида. В этом случае слияние вакансий и выделение металлической фазы происходят в местах стока вакансий (рис. 4). Последнее характерно для выделения металлической фазы при восстановлении железа из бедной, например сидеритовой, руды, а также из комплексных руд типа хромитовой, титаномагнетитовой, ильменитовой и других.

При восстановлении многозарядных ( $3^+ \dots 6^+$ ) катионов заряд катионов при извлечении кислорода уменьшается постепенно, что сопровождается постепенным ослаблением связи и «разрыхлением» кристаллической решётки в поверхностных слоях оксида. В условиях развитого теплового движения от рыхлой поверхности оксида могут отрываться фрагменты кристаллической решётки оксида, соответствующие составу низших оксидов.

Такие фрагменты могут конденсироваться на поверхности восстановителя, тогда и металлическая фаза может образоваться на поверхности восстановителя, что наблюдается при восстановлении кремния, алюминия, ванадия, титана, хрома, молибдена, вольфрама и др.

Таким образом, разрабатываемая концепция теории охватывает все известные результаты восстановления с образованием металла на поверхности кусков богатых моноруд, выделение металла внутри комплексных и бедных руд, образование и испарение субоксидов. Её основные положения сводятся к следующему:

1. Восстановитель взаимодействует не с молекулой оксида, а с ионами его кристаллической решётки. Суть восстановления заключается в перераспределении валентных электронов между катионами металла и ионами кислорода. Роль восстановителя в элементарном акте восстановления заключается в извлечении на поверхности оксида атома кислорода с образованием в решётке оксида анионной вакансии и двух «лишних» электронов.

2. Образование металлической фазы происходит без образования атомов. «Лишние» электроны обобществляются ближайшими к вакансии катионами, не образуя устойчивой связи ни с одним из них. Обобществление валентных электронов катионами является критерием образования металлической связи. Следовательно, между катионами сразу возникает металлическая связь, а по мере слияния вакансий и накопления «лишних» электронов происходит перестройка оксидной кристаллической решётки в металлическую.

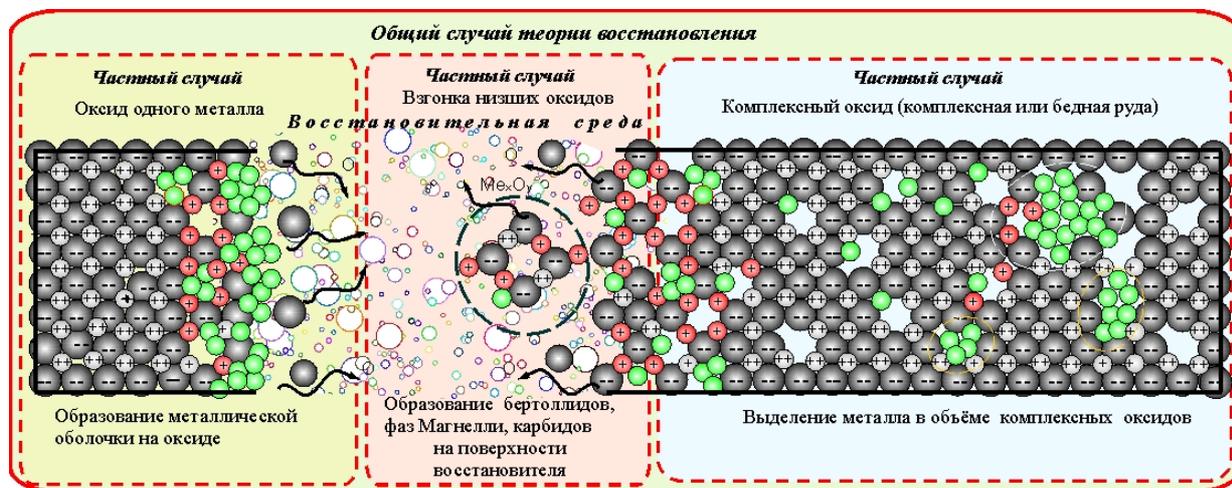


Рис. 4. Схема возможных вариантов выделения металлической фазы при восстановлении

3. В восстановительных условиях, когда исключено поступления атомов кислорода извне, «лишние» электроны вакансии не могут быть связаны анионами. Поэтому заряженная анионная вакансия не может исчезнуть, растворившись в оксиде, и даже одиночная заряженная вакансия является термодинамически устойчивым металлическим зародышем.

4. Вследствие развитого при температуре пирометаллургических процессов теплового движения ионов заряженные вакансии рассеиваются в объёме оксида со скоростью, существенно превышающей скорость диффузии ионов. В зависимости от соотношения скорости образования и скорости рассеивания слияние заряженных анионных вакансий и выделение металла могут происходить как на поверхности, так и в объёме оксида.

5. На начальном этапе образования металлической фазы носителем её свойств являются дефекты кристаллической решётки материнской (оксидной) фазы – заряженные анионные вакансии. Поэтому на начальном этапе вклад межфазной энергии  $\Delta G_F$  в изменении энергии Гиббса ( $\Delta G_\Sigma = \Delta G_V + \Delta G_F + \Delta G_{\text{деф.}}$ ) равен нулю.

6. Поверхность раздела между материнской оксидной и новой металлической фазой формируется при относительно большом размере зародыша, когда отрицательная величина объёмного слагаемого изменения энергии Гиббса ( $\Delta G_V$ ) существенно превышает положительный вклад ( $\Delta G_F$ ) межфазной энергии.

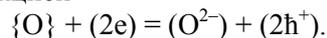
7. Формирование металлической фазы происходит в наноразмерной пустоте сливающихся вакансий. Поэтому рост новой фазы не испытывает сопротивления со стороны решётки материнской фазы ( $\Delta G_{\text{деф.}}$ ), то есть вклад деформации кристаллической решётки в изменение энергии Гиббса системы также равен нулю, вследствие чего форма выделяющейся металлической фазы определяется исключительно условиями питания зародыша.

8. Перестройкой катионов оксидной решётки в металлическую завершается восстановление любых металлов в любых оксидах и рудах любым восстановителем. Закономерности этого процесса в отличие от существующих частных теорий являются основой общей теории восстановления всех металлов.

Изложенные положения теории базируются на результатах восстановления металлов в чистых оксидах (кремния, алюминия) и бо-

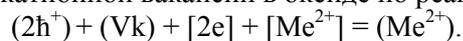
гатых (типа магнетита) рудах, селективного восстановления в комплексных и бедных рудах (титаномагнетитовых, ильменитовых, хромитовых, сидеритовых), а также в нерудных минералах (дунитах, форстерите, энстатите) и в техногенных отходах (красных шлаках, шлаках медеплавильного и никелевого производств). Примеры таких результатов представлены на рис. 5.

По аналогии с рассмотренными актами восстановления окисление металла при наличии на его поверхности оксидного слоя можно представить как внедрение атома кислорода в решётку оксида или, что равносильно, как извлечение катиона из решётки оксида на его поверхность. Поскольку в оксиде кислород находится в виде аниона, то преобразование атома кислорода в анион требует двух дополнительных электронов. Но так как в оксиде свободных электронов нет, то источником дополнительных электронов для кислорода могут быть только катионы, а внедрение кислорода в решётку оксида можно описать реакцией



Таким образом, внедрение кислорода в решётку оксида ведёт к уплотнению решётки, образованию лишнего аниона и двух связанных с ним электронных пустот – электронных дырок, причём электронные дырки физически могут быть представлены как катионы с более высоким положительным зарядом (рис. 6).

Как и дефектные комплексы «анионная вакансия – два электрона», образующиеся при извлечении кислорода из решётки в восстановительных условиях, дефектные комплексы «лишний анион – две электронных дырки» или, что то же самое, «лишний анион – два катиона повышенного заряда», или, то же самое, «катионная вакансия – электронная дырка» могут рассеиваться в объёме оксида. Местами стока окислительных комплексов может быть только поверхность металла, на которой электронные дырки могут быть заполнены электронами металлической связи при условии одновременного перехода из металлической фазы в оксидную катиона и заполнения им катионной вакансии в оксиде по реакции



Необходимость одновременного перехода электронов и катионов из металлической фазы в оксидную также обусловлена требованием локальной и общей электронейтральности фаз.

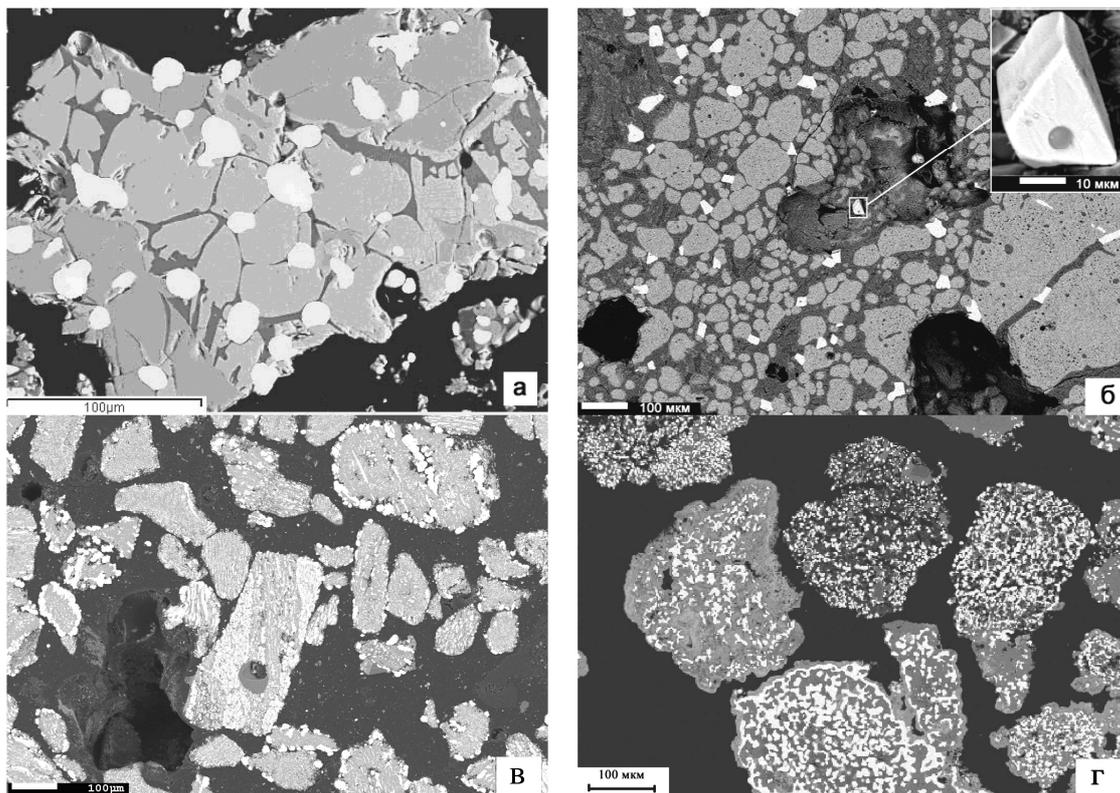


Рис. 5. Результаты селективного твёрдофазного восстановления железа в титаномагнетитовой руде с образованием зёрен диоксида титана (а), формированием идиоморфных кристаллов железа (б), выделением железа и диоксида титана в ильменитовой руде (в), выделением железа и оксида магния в сидеритовой руде (г)

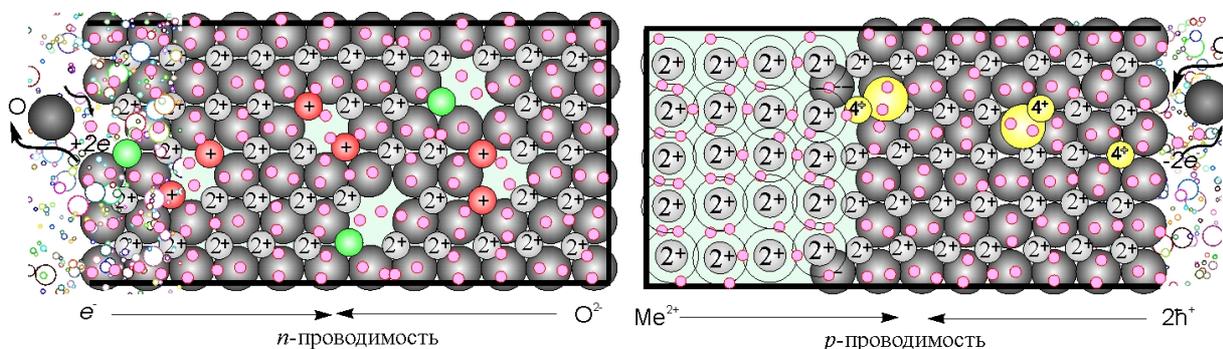


Рис. 6. Разрыхление решётки оксида и *n*-проводимость (анионно-электронная) при восстановлении (а), уплотнение решётки и *p*-проводимость (катионно-дырочная) в оксиде при окислении металла (б)

Таким образом, элементарные акты на внешней поверхности оксида – внедрение кислорода в объём оксида или извлечение металла на поверхность оксида приводят к растворению металла на поверхности «металл – оксид», а связь между процессами на внешней и внутренней поверхностями оксида осуществляется перемещением сложных комплексов, состоящих из электронных дырок и связанных с дырками катионных вакансий или лишних анионов.

Итак, восстановление металлов в оксидной фазе и окисление через оксидную фазу

заключаются в изменении ионной химической связи на металлическую при восстановлении и металлической на ионную при окислении, и реализуются ионными смещениями при движении в кристаллической решётке заряженных анионных (при восстановлении) или катионных (при окислении) вакансий.

Несмотря на явную аналогию процессов электро- и массопереноса при восстановлении и окислении осуществляются они в принципиально разных условиях. В результате извлечения кислорода плотноупакованная анион-

ная подрешётка анионными вакансиями рыхлится, что в сильной степени усиливает массоперенос в решётке оксида. При определённой концентрации вакансий может возникнуть даже псевдожидкое состояние, при котором решётка в целом сохраняет устойчивость благодаря связующей роли катионов, а вследствие большого количества анионных вакансий условия массопереноса становятся даже лучше, чем в расплавленном оксиде [14]. Возникает супер-анионная  $n$ -проводимость.

При окислении и в результате внедрения атома кислорода в решётку оксида и в результате извлечения атома металла с образованием катионной вакансии условия массопереноса не только не улучшаются, а наоборот, существенно ухудшаются. Ведь катионы в оксидах располагаются в тетра- и октапорах плотной упаковки более крупных анионов, занимая лишь малую часть пор. Так, элементарная ячейка шпинели содержит 32 аниона кислорода, 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические поры. Из 96 пор катионами заполнено всего 24, а 72 поры остаются пустыми. Поэтому появление катионной вакансии (ещё одной свободной поры) лишь уплотняет анионную упаковку вследствие образования более сильных катионов. Следовательно, кристаллическая решётка одного и того же оксида в восстановительных условиях является рыхлой, а в окислительных – плотной. Наиболее плотной является упаковка анионов в решётке высшего оксида.

Кроме того, перемещение и катионов и анионов в решётке оксидов происходит по разным и более сложным траекториям по сравнению с диффузией катионов в решётке металлов, а при анализе условий перемещения частиц и зарядов необходимо учитывать не только размеры частиц, но и их заряд, а также структуру электрического поля [15, 16]. При

отсутствии дефектов в решётке диффузия катионов затруднена плотной упаковкой более крупных анионов и наличием у всех частиц электрических зарядов. Даже при наличии большого числа незанятых катионных узлов (тетра- и октапор) катиону для перехода в новую позицию необходимо проскочить через узкое окно между плотно упакованными анионами (рис. 7, а), размеры которого существенно меньше размеров катиона (рис. 7, б). В то же время диффузия более крупных анионов возможна в результате простого обмена местами соседних анионов. Диффузия и анионов и катионов существенно облегчается и ускоряется при наличии анионных вакансий (рис. 7, в).

Существенно различаются при окислении и восстановлении также условия электропереноса. В восстановительных условиях электроперенос осуществляется внешними по отношению к ядру атома электронами, которые легко могут перескочить от одного катиона к другому вследствие малой величины связи с ядром (малого потенциала ионизации). В окислительных условиях дырочная проводимость предполагает на каждом этапе перехода электронной дырки от одного катиона к другому отрыв от ядра атома более глубоко расположенных и более сильно связанных с ядром электронов. Скорость сопряжённого массо- и электропереноса в окислительных условиях в значительной степени определяется потенциалом дальнейшей ионизации уже ионизированных кристаллообразующих катионов. После образования высшего оксида появление электронных дырок, то есть дальнейшая ионизация катионов, уже находящихся в высшей степени окисления, представляется маловероятной. Кроме того, высшие оксиды характеризуются максимально плотной упаковкой анионов. Поэтому в одинаковых температурных условиях восстановление металлов про-

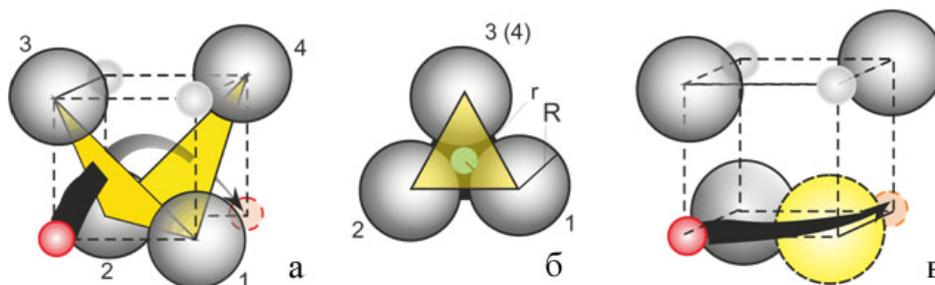


Рис. 7. Траектория перемещения катиона в оксиде: а – траектория перемещения катиона в катионную вакансию решётки оксида MeO (параметры решётки увеличены); б – «узкое» ( $r = 0,15R$ ) окно в плоскости трёх анионов; в – траектория перемещения катиона через анионную вакансию. Цифры – номера анионов

исходит с большей скоростью по сравнению с окислением.

Предложенная концепция теории охватывает все известные нам экспериментальные результаты восстановления разных металлов и не противоречит основным законам физики и химии. Как частный случай она включает восстановление железа из богатых моноруд согласно принятой в настоящее время адсорбционно-автокаталитической теории. Вместе с тем, из разрабатываемой концепции следует, что оксидная фаза в процессе восстановления обязательно должна последовательно перестраивать кристаллическую решётку, восстановление металла обязательно происходит на поверхности реагирования восстановителя с оксидом, оно возможно в объёме оксида в окружении анионов кислорода, к месту выделения восстановленного металла обязательно должен поступать восстановитель, а от него обязательно должен отводиться продукт окисления восстановителя, в частности  $\text{CO}_2$ . Передача восстановительного процесса от поверхности реагирования восстановителя с оксидом к месту выделения металла в объёме оксида осуществляется движением электронов и кислородных вакансий. Окисление металла в отличие от восстановления обусловлено движением в оксидной фазе электронных дырок и требует перемещения (диффузии) на значительное расстояние катионов металла. Поэтому при одинаковых температурных условиях окисление происходит много медленнее восстановления.

Физическая концепция теории восстановления открывает возможности создания принципиально новых технологий извлечения металлов из руд.

### Литература

1. Павлов, М.А. Воспоминания металлурга / М.А. Павлов. – М.: Металлургиздат, 1943. – Ч. 1–2. – 288 с.
2. Основы теории и технологии доменной плавки / А.Н. Дмитриев, Н.С. Шумаков, Л.И. Леонтьев, О.П. Онорин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 545 с.
3. Юсфин, Ю.С. Металлургия железа / Ю.С. Юсфин, Н.Ф. Пашков. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
4. Vignes, A. Extractive Metallurgy 2. Metallurgical Reaction Processes / A. Vignes. – London: Wiley-ISTE, 2011. – 355 p. DOI: 10.1002/9781118616932
5. Павлов, В.В. Несообразности металлургии: моногр. / В.В. Павлов. – Третье изд., перераб. и доп. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 2013. – 212 с.
6. 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. DOI: 10.3103/S096709121306017X
7. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: моногр. / В.П. Чернобровин, И.Ю. Папкеев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
8. Колчин, О.П. О механизмах восстановления металлов из их оксидов углеродом / О.П. Колчин // *Механизм и кинетика восстановления металлов: сб. науч. тр.* – М.: Наука, 1970. – С. 40–48.
9. Жуховицкий, А.А. Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1976. – 544 с.
10. Рощин, В.Е. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решётке комплексных оксидов / В.Е. Рощин, А.В. Рощин // *Известия вузов. Чёрная металлургия*. – 2013. – № 5. – С. 44–54.
11. Рощин, В.Е. Селективное восстановление металлов в решётке комплексных оксидов / В.Е. Рощин, А.В. Рощин // *Металлы*. – 2013. – № 2. – С. 12–20.
12. Рощин, В.Е. Физика химических реакций окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Рощин, А.В. Рощин // *Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013): тр. междунар. науч.-техн. конф.* – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – С. 225–231.
13. Рощин, В.Е. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Рощин, А.В. Рощин // *Металлы*. – 2015. – № 3. – С. 19–25.
14. Бокиштейн, Б.С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б.С. Бокиштейн, А.Б. Ярославцев. – М.: МИСиС, 2005. – 362 с.
15. Рощин, А.В. Диффузия анионов и катионов в кристаллических решетках оксидов при восстановлении и окислении металлов / А.В. Рощин, В.Е. Рощин // *Металлы*. – 2003. – № 1. – С. 3–8.
16. Рощин, А.В. Электрическая проводимость и кристаллическая разупорядоченность в оксидах при восстановлении и окислении металлов / А.В. Рощин, В.Е. Рощин // *Металлы*. – 2003. – № 2. – С. 3–9.

**Рощин Василий Ефимович**, д-р техн. наук, профессор кафедры пирометаллургических и литейных технологий, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; roshchinve@susu.ru.

**Рощин Антон Васильевич**, д-р техн. наук, профессор кафедры пирометаллургических и литейных технологий, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; roshchinav@susu.ru.

*Поступила в редакцию 3 октября 2016 г.*

---

DOI: 10.14529/met160404

### PHYSICAL INTERPRETATION OF THE THEORY OF REDUCTION / OXIDATION OF METALS

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

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

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

Presented is the concept of physical theory of metals recovery in oxides, which is based on the exchange of electrons between the reducing agent and reducing cations. It is shown that reduction of metal may occur in the volume of oxide surrounded with oxygen anions. Reducing does not require any supply of reducing agent to the site of the metal phase precipitation or removal of reaction products therefrom. Metallic phase formation occurs through gradual transformation of the ionic to metal chemical bond, bypassing the stage of formation of the metal atoms. Isolation of a new phase is not experiencing difficulties due to interfacial tension, and its growth does not cause deformation of the crystal lattice oxide. Based on the developed concept all the observed recovery types are explained.

It is shown that fundamental difference in the mechanism of formation of the metallic phase in the oxide and the oxide phase in the metal is a complete analogy with the processes of redistribution of electrons between the metal and a reducing agent, metal and the oxidant.

*Keywords: theory of reduction of metals; ion vacancies; ion and metal chemical bond; critical size of the nucleus; electromigration in oxides.*

#### References

1. Pavlov M.A. *Vospominaniya metallurga* [Memories of Metallurgist]. Pt. 1–2. Moscow, Metallurgiya Publ., 1943. 288 p.
2. Dmitriev A.N., Shumakov N.S., Leont'ev L.I., Onorin O.P. *Osnovy teorii i tekhnologii domennoy plavki* [Basic Theory and Blast Furnace Technology]. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2005. 545 p.
3. Yusfin Yu.S., Pashkov N.F. *Metallurgiya zheleza* [Metallurgy of Iron]. Moscow, Akademkniga Publ., 2007. 464 p.
4. Vignes A. *Extractive Metallurgy 2. Metallurgical Reaction Processes*. London, Wiley-ISTE, 2011. 355 p. DOI: 10.1002/9781118616932
5. Pavlov V.V. *Nesoobraznosti metallurgii* [Incongruity of Metallurgy]. Ekaterinburg, Ural State Technical University Publ., 2013. 212 p.
6. 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. 30–33. DOI: 10.3103/S096709121306017X
7. Chernobrovin V.P., Pashkeev I.Yu., Mikhailov G.G. *Teoreticheskie osnovy protsessov proizvodstva ugherodistogo ferrokroma iz ural'skikh rud* [Theoretical Bases of Production Processes of Carbon Ferrochrome from the Urals Ore]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2004. 346 p.

8. Kolchin O.P. [About Mechanisms of Reduction of Metal from Their Oxides by Carbon]. *Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov* [The Mechanism and Kinetics of Reduction of the Metals]. Moscow, Nauka Publ., 1970, pp. 40–48. (in Russ.)
9. Zhukhovitskiy A.A., Shvartsman L.A. *Fizicheskaya khimiya* [Physical Chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 544 p.
10. 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. DOI: 10.3103/S096709121305015X
11. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Selective Reduction of Metals in the Lattice of a Complex Oxide. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013, vol. 2013, no. 3, pp. 169–175. DOI: 10.1134/S0036029513030099
12. Roshchin V.E., Roshchin A.V. [Physics of Chemical Reactions of Oxidation and Reduction of Metals in the Solid Phase]. *Sovremennye metallicheskie materialy i tekhnologii* [Modern Technology and Metal Materials]. St. Petersburg, Polytechnic University Publ., 2013. pp. 225–231. (in Russ.)
13. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Physics of the Solid-Phase Oxidation and Reduction of Metals. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2015, vol. 2015, no. 5, pp. 354–359. DOI: 10.1134/S0036029515050146
14. Bokshcheyn B.S., Yaroslavtsev A.B. *Diffuziya atomov i ionov v tverdykh telakh* [The Diffusion of Atoms and Ions in Solids]. Moscow, MISiS Publ., 2005. 362 p.
15. Roshchin A.V., Roshchin V.E. Anions and Cations Diffusion in Oxides Lattice on Reduction and Oxidation of Metals. *Metally*, 2003, no. 1, pp. 3–8.
16. Roshchin A.V., Roshchin V.E. Electrical Conduction and Crystalline Disorder in Oxides on Reduction and Oxidation of Metals. *Metally*, 2003, no 2, pp. 3–9.

*Received 3 October 2016*

---

**ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ**

Рощин, В.Е. Физическая интерпретация теории восстановления/окисления металлов / В.Е. Рощин, А.В. Рощин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 29–39. DOI: 10.14529/met160404

**FOR CITATION**

Roshchin V.E., Roshchin A.V. 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. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160404

---