

ЭЛЕКТРОН-ИОННЫЙ ОБМЕН В ПЛАЗМЕ МЕЖДУ РЕАГЕНТАМИ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУД

Рошин В.Е., Гамов П.А., Рошин А.В., Салихов С.П.

*Южно-Уральский государственный университет (НИУ)
г. Челябинск e-mail: roshchinve@susu.ru*

Существующие теории контактного и косвенного твёрдофазного углеродотермического восстановления металлов при их извлечении из руд основаны на атомно-молекулярных представлениях о химических процессах и не позволяют объяснить наблюдаемую на практике высокую скорость процессов в конденсированных фазах. Высокая скорость процессов находит объяснение в рамках разрабатываемой авторами электронной теории восстановления.

При температуре в металлургических агрегатах порядка 2000°С у поверхности твёрдых реагентов формируется восстановительная плазма, состоящая из электронов, ионов, атомов, молекул и их ассоциаций. Начальным импульсом к образованию плазмы в слое реагентов служит термоэлектронная эмиссия с поверхности углерода восстановителей, 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. Термоэлектронная эмиссия происходит с поверхности любого нагретого тела, но в данном случае преобладает эмиссия с поверхности восстановителя, так как именно его внешние электроны слабее связаны с атомным ядром.

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 с образованием анионной вакансии и «свободных» электронов по реакции $[C^{2+}, 2e^-]_{\text{пр}} + (Fe^{2+}, O^{2-})_{\text{окс}} = CO_{\text{газ}} + (Fe_2^{+}, 2e^-, V_{\text{ан}})_{\text{окс}}$. 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 их кристаллических решёток с не полностью скомпенсированными зарядами. Перенос таких комплексов с поверхности одного реагента на поверхность второго приводит к образованию на поверхностях обоих реагентов карбидных оболочек, точно повторяющих рельеф их поверхности, «отравляет» поверхность реагентов, снижает скорость электрон-ионного обмена.