

电沉积回收氰化尾液中铜和氰化物的研究

高腾跃¹, 刘奎仁¹, 韩庆¹, 徐滨士²

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 装甲兵工程学院装备再制造技术国防重点实验室, 北京 100072)

摘 要: 采用热力学方法计算了高铜高氰溶液中铜氰络合离子的存在形式, 以及溶液中各物质的阴极析出电位和阳极氧化电位. 理论分析表明, 在本实验条件下, 溶液中铜氰络离子主要以 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 和 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 的形式存在, 且以 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 的形式为主, 温度及 pH 值对铜氰络合离子的存在形式有明显影响. 选用合适的电极材料通过电沉积法对氰化尾液进行处理, 结果表明, 该方法可以在回收废水中铜的同时有效避免氰化物的分解, 铜的电流效率可以达到 36% 以上, 溶液中游离氰根浓度由 0.096 mol/L 提高到 0.316 mol/L. 实验证明了采用电沉积法处理高铜高氰氰化尾液的可行性.

关 键 词: 电沉积; 铜氰废水; 铜氰回收; 黄金矿山; 热力学

中图分类号: TF 803.27 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2015)01-0081-05

Study on Electrodeposition Recovery of Copper and Cyanide from Cyanide-Containing Wastewater

GAO Teng-yue¹, LIU Kui-ren¹, HAN Qing¹, XU Bin-shi²

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China. Corresponding author: LIU Kui-ren, E-mail: liukr@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The forms of copper cyanide species and the data of deposition and oxidation potentials in high-copper and high-cyanide wastewater were determined by thermodynamic calculation and laboratory experiments. The results confirm that copper cyanide species exist mainly as $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ and $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, where the former is dominant. The form of copper cyanide is significantly affected by temperature and pH. With suitable electrode materials, copper could be recovered and the decomposition of cyanide could be prevented effectively in the electrodeposition process. The maximum current efficiency exceeded 36%, and the concentration of free cyanide increased from 0.096 mol/L to 0.316 mol/L. The feasibility of treating high-copper and high-cyanide wastewater by electrodeposition is proved by the present experiments.

Key words: electrodeposition; copper-cyanide wastewater; copper and cyanide recovery; gold mine; thermodynamics

金矿多伴生有含铜矿物, 在氰化浸出过程中铜矿物会发生溶解, 形成铜氰络合离子存在于浸出液中, 并随氰化尾液的循环使用而不断累积^[1]. 研究表明, 浸出液中铜离子的存在会严重影响金的浸出速度, 因而当铜离子浓度累积到一定浓度时, 必须设法脱除. 现行的处理方法主要有酸化法和硫酸锌-硫酸法, 上述方法可实现氰化物的回收利用. 但流程较长, 设备酸蚀严重, 处理

过程中产生剧毒的氢氰酸存在严重的安全隐患; 并且两种方法均未充分考虑铜的回收, 得到的均为含铜沉淀仍需进行后续处理. 电沉积-酸化法^[2]可以做到回收氰化物的同时得到金属铜, 但仍无法避免酸化吸收工艺(AVR工艺)回收氰化物所存在的固有缺陷.

采用电解工艺处理含氰废水已在电镀行业得到广泛应用^[3], 但传统的电沉积工艺在处理过程

中氰根会在阳极发生氧化分解;隔膜电解可以避免氰根的氧化,但该工艺存在电流效率低、能耗高、隔膜价格昂贵且极易损坏等问题,因此也未能工业上得到应用^[4-5]. 解决上述问题,需从理论上探讨高铜、高氰化物浓度条件下,溶液中铜氰络合离子的存在形态、各形态铜络合离子在阴极的析出电位以及影响因素. 目前关于铜氰络合离子的存在形态已有一定的研究基础^[6],但理论计算时选取的铜氰浓度与实际废水中浓度相差较大,所得数据用于分析实际含氰废水中络合离子的存在形式不够精确. 对电沉积过程中络合离子阴极的析出电位的理论计算^[7-8]仅是对各络合离子标准电极电位的计算与比较;对于电沉积时阳极过程的理论研究也同样存在上述问题^[9-10].

本研究通过热力学计算,分析了高碱度高氰化物条件下铜氰络合离子的存在形态及各物质的析出电位,从理论上证明了直接电沉积同时回收氰化物和铜的可行性;通过选择合适的阳极材料和适当的电解技术参数,抑制电沉积过程中氰化物的氧化分解,同时实现了对废水中氰化物和铜元素的回收.

1 实 验

1.1 实验原料与试剂

Ti/IrO₂·Ta₂O₅ 阳极(宝鸡隆盛有色金属有限公司),高纯石墨片,紫铜片,NaCN(AR 级),NaOH(AR 级),CuCN(AR 级).

1.2 实验设备

81-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司),WWL-PD 型直流稳压稳流电源(扬州双鸿电子有限公司),PHS-2F 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司),分析天平(上海民桥精密科学仪器有限公司).

1.3 电沉积实验过程及检测方法

采用两种电解液进行电解实验:一为实际氰化尾液,二为按实际脱金贫液中铜离子和氰浓度采用分析纯试剂配制的电解液. 采用磁力搅拌并用恒温水浴加热电解液温度到 40 ℃,采用恒电流电沉积,阴极电流密度为 40 A/m²,阴极材质为紫铜片(20 cm×5 cm),阳极分别选择石墨和 Ti/IrO₂·Ta₂O₅ 电极,阴阳极面积比为 1:1,电解时间 3 h,电沉积过程中用酸度计实时监测电解液的 pH 值,通过添加 NaOH 维持电解液 pH 值的稳定.

通过 ICP 测定溶液中铜离子含量;以碘化钾为指示剂,用硝酸银标准溶液滴定游离氰化物;通

过测量阴极增重,利用公式(1)计算电沉积过程的实际电流效率:

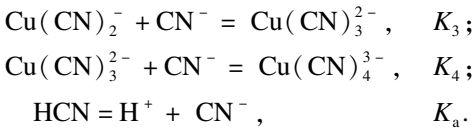
$$\eta = \frac{\Delta m}{KIt}.$$
 (1)

式中:Δ*m* 为阴极增重,g;*K* 为一价铜离子的电化当量,g/(A·h);*I* 为电沉积过程电流值,A;*t* 为电沉积时间,h.

2 实验结果与分析

2.1 电解液中铜氰络合形式

含氰溶液中一价铜离子与氰根离子存在多种络合形式. 在铜氰溶液中以游离态存在的 Cu⁺ 含量极低,可以忽略不计,因此本研究近似认为 Cu⁺ 均以络合形式存在,各络合离子间的平衡反应如下所示:



其中:*K*₃,*K*₄ 为络合离子的稳定常数;*K*_a 为 HCN 的解离常数. Lu 等^[6]对有关铜氰络离子稳定常数的文献报道进行了详细的总结和论述,其推荐的稳定常数可信度较高. 不同温度下的稳定常数如表 1 所示.

表 1 铜氰络合离子稳定常数 Table 1 Stability constants of copper cyanide complex ions at different temperatures				
温度/℃	25	40	50	60
log <i>K</i> ₃	5.3	4.91	4.67	4.45
log <i>K</i> ₄	1.5	1.11	0.86	0.64
log <i>K</i> _a	-9.21	-8.84	-8.60	-8.41

溶液中总铜含量与各络合离子间存在如下关系:

$$C_{[\text{Cu}_{\text{总}}]} = C_{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]} + C_{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]} + C_{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]}. \quad (2)$$

由各络合离子稳定常数可得

$$\frac{C_{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]}}{C_{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]} \cdot C_{[\text{CN}^-]}} = K_3, \quad (3)$$

$$\frac{C_{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]}}{C_{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] \cdot C_{[\text{CN}^-]}} = K_4. \quad (4)$$

由式(1)~式(3)可得到

$$C_{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]} = \frac{C_{[\text{Cu}_{\text{总}}]}}{1 + C_{[\text{CN}^-]} \cdot K_3 + C_{[\text{CN}^-]}^2 \cdot K_3 \cdot K_4}. \quad (5)$$

同理也可得到 Cu(CN)₃²⁻ 和 Cu(CN)₄³⁻ 浓度与总的铜离子浓度、游离氰根浓度的关系式. 在溶液中 CN⁻ 存在如下平衡关系:

$$\frac{C_{[H^{+}]} \cdot C_{[CN^{-}]} }{C_{[HCN]}} = K_a \tag{6}$$

其中, H^{+} 浓度可通过测定溶液 pH 值求得, CN^{-} 与 HCN 的总量可由实验测得, 代入式(6)即可计算出 CN^{-} 浓度. 因此在已知总铜含量的情况下, 可通过上述各平衡关系计算得到两种铜氰络合离子的含量.

通过实验测定含氰废水中铜离子浓度为 0.125 mol/L, 氰根浓度为 0.096 mol/L. 在 pH 值为 12 的条件下计算了 25 ℃ 时溶液中铜氰的络合形式.

在 pH 值为 12 时, 式(6)可化简得

$$\frac{C_{[CN^{-}]} }{C_{[HCN]}} = 10^{2.79}.$$

溶液中未解离的 HCN 含量极低, 由此可认为在该 pH 值下, 溶液中游离氰根浓度即为 CN^{-} 浓度, 为 0.096 mol/L.

由以上数据, 通过式(5)可得 $Cu(CN)_2^{-}$ 的浓度为 1.6×10^{-6} mol/L, 同理可知 $Cu(CN)_3^{2-}$ 的浓度为 0.031 mol/L, $Cu(CN)_4^{3-}$ 的浓度为 0.094 mol/L, 因此可认为在此条件下溶液中铜氰络离子主要以 $Cu(CN)_3^{2-}$ 和 $Cu(CN)_4^{3-}$ 的形式存在. 通过核算总氰含量可以发现理论计算所得数据与实验测得数据间存在一定差异, 其无法精确描述溶液中各络合离子间的比例关系; 然而通过计算可以确定不同条件下各络合离子浓度的变化趋势和影响络合形式的关键性条件, 这均有助于电积工艺参数的优化.

2.2 pH 值对铜氰络合形式的影响

由于溶液中存在 CN^{-} 的水解平衡, 因此 pH 值影响着溶液中游离氰根的浓度, 进而影响铜氰络离子的存在形式. 图 1 为 25 ℃ 不同 pH 值条件下溶液中 $Cu(CN)_3^{2-}$ 和 $Cu(CN)_4^{3-}$ 浓度的变化. 由图可知, 在该实验条件下溶液中铜氰络合离子主要为 $Cu(CN)_4^{3-}$, 随 pH 值下降 $Cu(CN)_4^{3-}$ 的浓度呈现降低的趋势, 在 pH 值 9.5 ~ 10.5 的范围内变化较为明显, 但仍高于 $Cu(CN)_3^{2-}$ 的浓度; $Cu(CN)_3^{2-}$ 的浓度随溶液 pH 值的降低而有所提高. 结合溶液中各平衡关系分析可知, 当 pH 值降低时溶液中氰根浓度降低, 造成参与络合的氰根相对不足, 此时铜氰络合离子会逐渐以 $Cu(CN)_3^{2-}$ 的形式存在. 在电沉积过程中, 铜离子以金属形式在阴极沉积, 使溶液中铜浓度降低, 并且铜氰络合离子的解离会使得游离氰根浓度增加, 因此将有充足的氰根参与络合, 所以在电沉积过程中溶液中铜氰络合离子将主要以 $Cu(CN)_4^{3-}$

的形式存在.

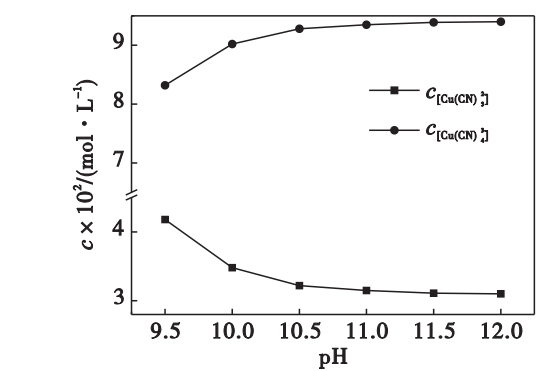


图 1 不同 pH 值下铜氰络合形式变化
Fig. 1 Complex forms of copper cyanide at different pH value

2.3 温度对铜氰络合形式的影响

络合离子的稳定常数与温度有关, 因此在不同温度下铜氰络合离子的存在形式会有明显差异. 图 2 为 pH 值为 12 时不同温度下 $Cu(CN)_3^{2-}$ 和 $Cu(CN)_4^{3-}$ 浓度的变化. 计算过程中均忽略由 CN^{-} 水解而引起的游离氰根浓度的变化. 由图 2 可知, 随温度的升高, 溶液中铜氰络合离子更趋向以 $Cu(CN)_3^{2-}$ 的形式存在, $Cu(CN)_3^{2-}$ 的浓度明显升高, 相反 $Cu(CN)_4^{3-}$ 的浓度逐渐降低. 这是因为温度升高使得络合离子的稳定常数下降, 而由于 $Cu(CN)_4^{3-}$ 自身的稳定常数较小, 所以温度对 $Cu(CN)_4^{3-}$ 稳定性影响更为显著, 因此在温度较高时 $Cu(CN)_3^{2-}$ 会更加稳定.

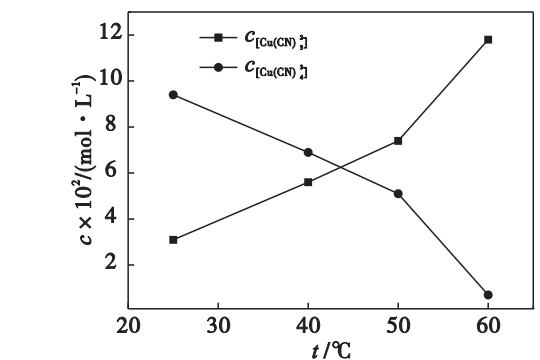
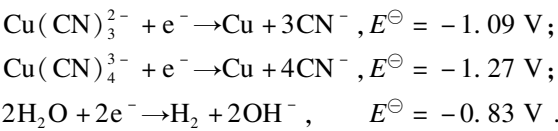


图 2 不同温度下铜氰络合形式变化
Fig. 2 Complex forms of copper cyanide at different temperatures

2.4 电极电位的计算

采用电沉积方法处理高氰高铜废水时, 阴极区可能发生的反应有金属络合离子的还原和氢气的析出; 阳极区可能发生析氧反应和氰化物的氧化, 主要电极反应过程如下.

阴极反应:
 $Cu(CN)_2^{-} + e^{-} \rightarrow Cu + 2CN^{-}, E^{\ominus} = -0.43 V;$



阳极反应：
$$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-, E^\ominus = 0.40 \text{ V};$$
$$4\text{CN}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-, E^\ominus = -0.97 \text{ V}.$$
$$E^\ominus \text{ 为 } 25\text{ }^\circ\text{C} \text{ 下的标准平衡电位.}$$

在 25 °C 进行电解时,根据 Nernst 方程 $E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{氧化态}}}{\alpha_{\text{还原态}}}$ 可以得出铜氰络合离子和氢气的析出电位,式中 α 为溶液中离子的活度,由于溶液中各离子的浓度较低,因此在计算过程中可用浓度近似替代活度.

$$E_{\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}} = E_{\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}}^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}}}{\alpha_{\text{CN}^-}^3} = -1.00 \text{ V},$$
$$E_{\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}} = E_{\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}}^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}}}{\alpha_{\text{CN}^-}^4} = -1.09 \text{ V},$$
$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\alpha_{\text{OH}^-}^2} = -0.71 \text{ V}.$$

从理论上看,电解时阴极应当是优先析出氢气而不是铜.但是由于氢气在金属电极上往往存在较高的析出过电位,其析出过电位 η 与电流密度 j 存在如下关系:

$$\eta = a + blgj.$$

当在碱性条件下采用金属铜为阴极,电流密度为 40 A/m² 时,

$$\eta = 0.96 + 0.121\lg 0.004 = 0.67 \text{ V}.$$

所以氢气在阴极的实际平衡电位为

$$E_{\text{H}_2} = -0.71 - 0.67 = -1.38 \text{ V}.$$

而金属在阴极的析出过电位相对小可以忽略不计,因此在实际电解过程中金属铜可以在阴极表面顺利沉积.

电解过程中阳极上可能发生的反应是氧气的析出和氰化物的氧化,通过理论计算可知,在该实验条件下析氧反应的平衡电位为

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2}^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\alpha_{\text{OH}^-}^4} = 0.52 \text{ V}.$$

氰化物在阳极上发生的反应比较复杂,仅通过计算平衡电位无法推断反应发生的优先程度;有研究表明^[9]在溶液不含铜仅含有游离氰根时,游离氰根在阳极发生氧化的速度极慢;而当溶液中存在铜氰络合离子时络合离子优先发生氧化形成铜的氧化物或氢氧化物沉淀附着于阳极表面,这层沉淀物对游离氰根的氧化有极强的催化作用,因此通过抑制铜氰络合离子的氧化可以达到抑制氰根分解的目的.而铜氰络合离子的氧化电

位约为 0.6 ~ 0.8 V^[9],大于氧气的析出电位,因此通过选用合适的电极材料和工艺降低析氧过电位可以保证在阳极区主要发生的反应为氧气的析出.计算结果表明,直接电沉积可以同时做到铜和氰化物的回收.

2.5 电沉积验证实验结果

表 2 为分析纯试剂配制的电解液选用不同阳极电沉积实验结果.由实验结果可知,当采用石墨电极时电解后溶液中残余铜浓度相差不大,溶液中铜均得到有效回收.实际生产中发现当浸出液中铜含量低于 3 g/L (0.047 mol/L) 时对氰化浸金过程几乎没有影响,电解后溶液中铜含量均小于 0.047 mol/L,达到了电沉积回收铜的目的;选用实际氰化尾液进行电沉积处理所得实验结果相近.图 3 为配制尾液电沉积实验所获得铜箔,经检测其铜质量分数达到 99.5 %.电解后由于铜氰络合离子的解离使得游离氰根浓度均明显提高,采用石墨电极时电解后游离氰根浓度相对较低,这是因为氧气在石墨表面的析出过电位较高,阳极上发生氰化物的氧化分解反应;采用析氧过电位相对较低的 Ti/IrO₂·Ta₂O₅ 阳极可以在电沉积时有效避免氰根的氧化.实验证明了直接电沉积同时回收废水中铜和氰化物是可行的.

表 2 电流效率及电沉积后溶液成分
Table 2 Current efficiency and solution compositions after electrodeposition

阳极材质	$\frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$		$\frac{c_{\text{CN}^-}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$		电流效率/%
	电解前	电解后	电解前	电解后	
石墨	0.125	0.039	0.096	0.294	38.4
Ti/IrO ₂ ·Ta ₂ O ₅	0.125	0.044	0.096	0.316	36.1



图 3 阴极电沉积产物
Fig. 3 Photographs of deposited product on cathode

3 结 论

1) 在高铜、高氰化物浓度条件下,溶液中铜

氰络合离子的存在形式主要为 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 和 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ；在 $\text{pH} > 10.5$ 的范围内，溶液中铜氰的络合形式随 pH 值变化不大，随 pH 值降低 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 浓度略有下降但仍高于 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 的浓度；温度对铜氰络合形式有显著影响，随温度的升高， $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 逐渐成为主要的存在形式。

2) 通过平衡电位的计算可知，在使用合适的电极材料和工艺的条件下，阴极上可以优先发生铜的沉积，而阳极以析氧反应为主；直接电沉积法工艺在理论上是可行的。

3) 采用 $\text{Ti}/\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极进行电沉积处理后溶液中铜得到有效回收，处理后溶液中铜质量浓度低于 3 g/L ，并且游离氰根浓度明显提高，溶液中铜及氰化物均得到有效回收。

参考文献：

[1] Dai X W, Simons A, Breuer P. A review of copper cyanide recovery technologies for the cyanidation of copper containing gold ores [J]. *Minerals Engineering*, 2012, 25 (1) : 1 - 13.

[2] 胡湖生, 杨明德, 党杰, 等. 电积 - 酸化法从高铜高氰溶液中回收铜氰锌 [J]. 有色金属, 2000, 52 (3) : 61 - 65. (Hu Hu-sheng, Yang Ming-de, Dang Jie, et al. Recovery of Cu, Zn and cyanide from strong copper cyanide solutions by electrowinning-partial acidizing [J]. *Nonferrous Metals*, 2000,

52 (3) : 61 - 65.)

[3] Dutra A J B, Rocha G P, Pombo F R. Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152 (2) : 648 - 655.

[4] Lemos F A, Sobral L G S, Dutra A J B. Copper electrowinning from gold plant waste streams [J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19 (5) : 388 - 398.

[5] Lu J M, Dreisinger D B, Cooper W C. Copper electrowinning from dilute cyanide solution in a membrane cell using graphite felt [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 64 (1) : 1 - 11.

[6] Lu J M, Dreisinger D B, Cooper W C. Thermodynamics of the aqueous copper-cyanide system [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 66 (1/2/3) : 23 - 36.

[7] 王庆生, 黄秉禾, 李捍东. 提金含氰废水中电沉积铜的热力学分析 [J]. 环境科学研究, 1999, 12 (3) : 18 - 21. (Wang Qing-sheng, Huang Bing-he, Li Han-dong. Thermodynamic analysis of electrowinning copper from treating effluent containing cyanide solution [J]. *Research of Environmental Sciences*, 1999, 12 (3) : 18 - 21.)

[8] Wang B X, Lan X Z, Song Y H, et al. Copper electrowinning from gold plant cyanide-containing solution [J]. *Materials Research*, 2009, 610/611/612/613 : 41 - 47.

[9] Lu J M, Dreisinger D B, Cooper W C. Anodic oxidation of copper cyanide on graphite anodes in alkaline solution [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32 (10) : 1119 - 1129.

[10] Cheng S C, Gattrell M, Guena T, et al. The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47 (20) : 3245 - 3256.

(上接第 80 页)

量的 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_3C , $\text{Fe}_{0.3}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 和 TiO_2 ； $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 时，还原产物中出现 Fe_2VO_4 ； $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 时，还原产物中出现 (Fe, Cr) 和 Ti_3O_5 。

参考文献：

[1] 薛逊. 钒钛磁铁矿直接还原实验研究 [J]. 钢铁钒钛, 2007, 28 (3) : 37 - 41. (Xue Xun. Research on direct reduction of vanadic titanomagnetite [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2007, 28 (3) : 37 - 41.)

[2] 苟淑云. 对提高攀枝花钛资源利用率的思考 [J]. 钢铁钒钛, 2009, 30 (3) : 89 - 92. (Gou Shu-yun. Discussing on increasing the utilization rate of titanium in Panzhihua mineral resources [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2009, 30 (3) : 89 - 92.)

[3] Qiu G Z, Jiang T, Xu J C, et al. Direct reduction of cold-bonded pellets [M]. Changsha: Central South University Press, 2001.

[4] Donskoi E, Olivares R I, McElwain D L S, et al. Experimental study of coal based direct reduction in iron ore/coal composite pellets in a one layer bed under nonisothermal, asymmetric heating [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2006, 33 (1) : 24 - 28.

[5] Fruehan R J. The rate of reduction of iron oxides by carbon [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1977, 8 (1) : 279 - 286.

[6] 唐珏, 张勇, 储满生, 等. 以高铬型钒钛磁铁矿制备氧化球

团 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2013, 34 (4) : 545 - 550. (Tang Jue, Zhang Yong, Chu Man-sheng, et al. Preparation of oxidized pellets with high chromium vanadium-titanium magnetite [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2013, 34 (4) : 545 - 550.)

[7] Miura K, Hahsimoto K, Silveston P L. Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity [J]. *Fuel*, 1989, 68 (11) : 1461 - 1475.

[8] Bontinck W. The hydrolysis of solid CaF_2 [J]. *Physica*, 1958, 24 (8) : 650 - 658.

[9] Pownceby M I, Fisher-White M J. Phase equilibria in the system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ and FeO-MgO-TiO_2 between 1 173 and 1 473 K, and $\text{Fe}^{2+}\text{-Mg}$ mixing properties of ilmenite, ferrous-pseudobrookite and ulvöspinel solid solutions [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1999, 135 (2/3) : 198 - 211.

[10] 谢兵, 曹海莲, 管挺, 等. FeO 和 V_2O_5 反应机理的研究 [J]. 钢铁钒钛, 2010, 31 (1) : 5 - 10. (Xie Bing, Cao Hai-lian, Guan Ting, et al. Study on reaction mechanism of FeO and V_2O_5 [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2010, 31 (1) : 5 - 10.)

[11] 李建丞. 铬铁矿固态还原的基础及其强化技术研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2010. (Li Jian-cheng. Fundamentals and intensifying techniques of solid-state reduction of chromite ores [D]. Changsha: Central South University, 2010.)

[12] Zhang Y, Li Z, Qi T. Green manufacturing process of chromium compounds [J]. *Environmental Process*, 2005, 24 (1) : 44 - 50.