

钒酸钙碳酸化浸出制备偏钒酸铵试验研究

付自碧

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 针对钒酸钙碳酸化浸出液 Na/V 高、钒浓度低等问题, 提出碳酸氢钠、碳酸氢铵混合浸出制备偏钒酸铵的新方法, 主要研究了浸出剂组成、浸出 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 、浸出温度、液固比等因素对浸出效果的影响规律。结果表明, 钒酸钙在浸出剂组成 $\text{NaHCO}_3 : \text{NH}_4\text{HCO}_3 = 1 : 1$ 、浸出 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+} = 1.1$ 、浸出温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、液固比 $(4\sim 5) : 1$ 等条件下浸出, 得到的浸出液钒浓度为 $43.87\sim 54.57\text{ g/L}$, 钒浸出率为 $97.80\%\sim 98.01\%$ 。浸出液利用碳酸氢铵沉淀偏钒酸铵, 钒沉淀率为 91.31% , 钒产品满足质量指标控制要求。

关键词: 偏钒酸铵; 钒酸钙; 碳酸化浸出; 钒浸出率

中图分类号: TF841.3 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)06-0026-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation of NH_4VO_3 by Carbonation Leaching of Calcium Vanadate

Fu Zibi

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: In view of the problems of high Na/V ratio and low vanadium concentration of carbonation leaching solution of calcium vanadate, a new method of preparing ammonium metavanadate by mixed leaching of sodium bicarbonate and ammonium bicarbonate was proposed. The effects of the leaching agent compositions, $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+}$, leaching temperature and liquid-solid ratio on the leaching effect were studied. The results show that under the conditions of $\text{NaHCO}_3 : \text{NH}_4\text{HCO}_3 = 1 : 1$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+} = 1.1$, leaching temperature of $90\text{ }^\circ\text{C}$ and liquid-solid ratio of $(4\sim 5) : 1$, the leaching solution with $43.87\sim 54.57\text{ g/L}$ of vanadium concentration and the vanadium leaching rate of $97.80\%\sim 98.01\%$ can be obtained. Ammonium metavanadate is precipitated by ammonium bicarbonate in the leaching solution, and the vanadium precipitation rate is 91.31% . The vanadium product meets the quality control index requirements.

Key words: NH_4VO_3 , calcium vanadate, carbonation leaching, vanadium leaching rate

0 引言

在钒的提取冶金过程中, 常用钙盐沉钒工艺实现溶液中钒与钠^[1]、钒与铬^[2]的分离和低浓度钒的富集^[3], 得到的含钒沉淀物为钒酸钙。由于钒酸钙中钙含量高、钒含量相对偏低, 不宜作为钒合金冶炼

的原料, 需进一步加工成氧化钒。受工艺技术、加工成本等因素影响, 目前尚未形成技术、经济合理的钒酸钙制备氧化钒技术。

钒酸钙制备氧化钒的研究多采用“浸出—铵盐沉钒”工艺路线, 常用的浸出试剂为碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵和碳酸氢铵。庄立军等^[4]采用碳酸钠浸出钒

收稿日期: 2020-04-22

作者简介: 付自碧(1980—), 男, 湖北监利人, 高级工程师, 研究方向: 钒钛资源综合利用, E-mail: 34626388@qq.com。

酸钙,得到的浸出液 TV 22~32 g/L, Na 67~100 g/L, Na/V $\approx$ 6.87(摩尔比);浸出液采用酸性铵盐沉钒法制备多钒酸铵过程中出现絮状沉淀现象,钒产品钠含量高,质量不合格。张懿等^[5]采用碳酸氢铵并通二氧化碳浸出钒酸钙,浸出过程中存在部分钒以偏钒酸铵形式结晶析出的问题,当浸出液固比为10:1时,约44%的钒进入浸出液,30%以上的钒进入残渣洗水;当浸出液固比为18:1时,约73%的钒进入浸出液,约14%的钒进入残渣洗水。闫红等^[6]采用碳酸氢铵并通二氧化碳在液固比20:1的条件下浸出钒酸钙,得到的浸出液 TV 11.73 g/L,钒浸出率97.35%。上述研究中,钒酸钙利用碳酸钠浸出存在浸出液 Na/V 高的问题,影响后续钒产品制备;利用碳酸氢铵浸出存在浸出液稳定性差、钒浓度低等问题,影响工艺过程的控制和设备作业效率。

针对钒酸钙碳酸化浸出有研究存在的浸出液 Na/V 高、钒浓度低等问题,笔者提出碳酸氢钠、碳酸氢铵混合浸出钒酸钙的技术思路,在钒浸出率不降低的情况下,大幅度减小了浸出液固比,得到的浸出液钒浓度高、Na/V 低和稳定性好;浸出液添加碳酸氢铵沉淀偏钒酸铵后,上层液可直接循环浸出钒酸钙。

1 试验条件与方法

1.1 试验原料

1) 钒酸钙: 钒铬溶液利用氧化钙沉钒所得,其主要化学成分见表1。

表1 钒酸钙主要化学成分
Table 1 Main chemical constituents of calcium vanadate

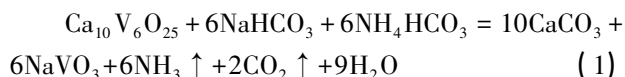
	TV	CaO	TCr	Na ₂ O
%	22.39	48.23	0.06	0.52

2) 其它辅料: 碳酸氢钠、碳酸氢铵、碳酸铵为分析纯。

1.2 试验原理

钒酸钙碳酸化浸出是利用碳酸钙溶解度比钒酸钙小的特性。浸出过程中,钙转化为溶解度更小的碳酸钙残留于渣中,钒以钒酸盐的形式进入溶液。为解决碳酸氢铵浸出钒酸钙过程中出现的偏钒酸铵析出问题,采取碳酸氢钠和碳酸氢铵混合浸出的方式,碳酸氢钠除提供浸出反应需要的碳酸根外,还可以提供形成钒酸钠需要的钠离子;碳酸氢铵仅提供

浸出反应需要的碳酸根,铵根在高温下转变成氨气并逸出溶液体系。碳酸化浸出液中的钒主要以钒酸钠形式存在,铵离子浓度较低,因此稳定性好。钒酸钙碳酸化浸出发生的主要化学反应见式(1)。



向碳酸化浸出液加入碳酸氢铵沉淀偏钒酸铵,发生的主要化学反应见式(2)。



1.3 试验设备

主要试验设备包括 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪, JSM-5600LV 型扫描电子显微镜, GJ-95 型粉碎制样机, MW-1000CH 型电子天平, HH-S 双孔数显恒温水浴锅, DJ1C 增力电动搅拌器, SK-101 型干燥箱等。

1.4 试验方法

试验操作方法: 称取一定质量的钒酸钙, 加入到按比例配置好的碳酸氢钠、碳酸氢铵混合溶液中, 在搅拌的情况下水浴加热至浸出温度并恒温反应; 浸出反应结束后固液分离并洗涤残渣, 得到浸出液和残渣; 向浸出液中加入碳酸氢铵, 在设定的温度、时间等条件下搅拌沉淀偏钒酸铵, 固液分离得到偏钒酸铵产品和沉钒上层液。

钒浸出率计算方法:

$$\eta_1 = \left(1 - \frac{m_1 \times w_1}{m_2 \times w_2} \right) \times 100\%$$

其中 η_1 —钒浸出率, %;

m_1 、 m_2 —残渣、钒酸钙质量, g;

w_1 、 w_2 —残渣、钒酸钙钒含量, %。

2 结果与讨论

2.1 浸出剂的组成

钒酸钙碳酸化浸出常用试剂包括碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸铵和碳酸氢铵。碳酸钠、碳酸氢钠浸出得到的浸出液 Na/V 高, 利用碳酸氢铵沉钒时存在沉钒率低、产品质量差等问题; 碳酸铵价格高, 一般不选用。因此, 钒酸钙碳酸化浸出多选用碳酸氢铵。由于偏钒酸铵溶解度相对较小, 为避免碳酸化浸出过程中钒以偏钒酸铵形式结晶析出, 需要控制较大的浸出液固比, 最终得到的浸出液钒浓度低, 后续钒沉淀率也低, 同时影响浸出设备的作业效率。为解决上述浸出方式存在的浸出液 Na/V 高、钒浓度低的问题, 笔者选择碳酸氢钠、碳酸氢铵混合浸出钒酸

钙,碳酸氢钠提供浸出需要的部分碳酸根和浸出液中钒以钒酸钠形式存在需要的钠离子;碳酸氢铵仅提供浸出需要的部分碳酸根,铵根在高温下转变成氨气并逸出溶液体系。理论上,浸出液中的钒主要以钒酸钠形式存在,氨含量较低,不会形成偏钒酸铵沉淀。

为确定浸出剂碳酸氢钠与碳酸氢铵的组成比例,用不同配比的碳酸氢钠、碳酸氢铵混合溶液浸出钒酸钙,控制浸出浆料 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+} = 1.1$ (摩尔比),在浸出温度 90°C 、浸出时间 60 min 、液固比 $8:1$ 等条件下浸出,试验结果见图 1。

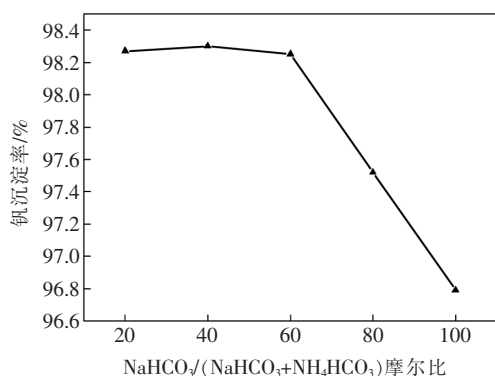


图 1 浸出剂组成对钒浸出率的影响

Fig.1 Effect of composition of leaching agent on vanadium leaching rate

从图 1 可以看出,当 $\text{NaHCO}_3 / (\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3) \leq 60\%$ 时,钒浸出率比较稳定,不随浸出剂碳酸氢钠组成比例的变化而变化;当 $\text{NaHCO}_3 / (\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3) > 60\%$ 后,钒浸出率随碳酸氢钠组成比例的增大而逐渐降低,这是因为浸出剂碳酸氢钠比例越小,则碳酸氢铵组成比例越大,相应得到的浸出浆料 pH 越低,有利于提高钒酸钙的浸出速度和浸出率^[9]。从试验现象来看,当碳酸氢钠比例 $\leq 40\%$ 时,浸出液体系的稳定性变差,在室温静置过程中有沉淀析出,这是因为浸出液钠离子浓度偏低,不足以提供钒形成偏钒酸钠需要的钠离子数量(即 $\text{Na}/\text{V} < 1$,摩尔比),部分钒与铵根结合形成偏钒酸铵结晶析出。可见,碳酸氢钠配比不宜过低,应满足浸出液 Na/V 摩尔比略大于 1,换算成 $\text{NaHCO}_3 / (\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3) \approx 50\%$ (摩尔比)。

2.2 浸出剂用量对浸出效果的影响

控制浸出剂组成 $\text{NaHCO}_3 / (\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3) = 50\%$ (摩尔比),在浸出温度 90°C 、浸出时间 60

min 、液固比 $8:1$ 等条件下浸出,考察浸出 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 对钒浸出率的影响,结果见表 2。

表 2 钒酸钙在不同 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 条件下的浸出试验结果
Table 2 Leaching test results of calcium vanadate under different $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ conditions

序号	$\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ (摩尔比)	钒浸出率/%
1	1.0	97.54
2	1.1	98.35
3	1.2	98.46

由表 2 可见,浸出 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 从 1.0 增大到 1.2,相应的钒浸出率从 97.54% 升高到 98.46%,升高 0.92 个百分点,这是因为浸出 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 增大,反应物 CO_3^{2-} 浓度提高,利于钒酸钙转化为碳酸钒。从钒浸出率数据来看, $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+} = 1.1$ 与 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+} = 1.2$ 相差不大,考虑浸出试剂消耗和浸出液 Na/V 控制,浸出剂用量选择 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+} = 1.1$ 。

2.3 浸出温度对浸出效果的影响

控制浸出剂组成 $\text{NaHCO}_3 / (\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3) = 50\%$ (摩尔比),在浸出 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+} = 1.1$ 、浸出时间 60 min 、液固比 $8:1$ 等条件下浸出钒酸钙,考察浸出温度对钒浸出率、浸出液 NH_4^+ 浓度等影响规律,试验结果见表 3。

表 3 钒酸钙在不同温度条件下的浸出试验结果
Table 3 Leaching test results of calcium vanadate at different temperatures

序号	浸出温度/ $^\circ\text{C}$	钒浸出率/%	浸出液成分/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	
			TV	NH_4^+
1	60	97.46	28.44	3.24
2	70	97.89	28.57	2.77
3	80	98.10	29.1	1.96
4	90	98.46	29.63	1.60

由表 3 可见,随着浸出温度的升高,钒浸出率逐渐提高,浸出液 NH_4^+ 浓度逐渐降低。浸出温度从 60°C 升高至 90°C 时,钒浸出率从 97.46% 提高到 98.46%,提高了 1 个百分点;浸出液 NH_4^+ 浓度从 3.24 g/L 降低至 1.60 g/L , NH_4^+ 浓度低有利于浸出液体系的稳定。从钒浸出率和浸出液 NH_4^+ 浓度两方面考虑,选择浸出温度 90°C 。

2.4 浸出液固比对浸出效果的影响

液固比大小直接影响钒酸钙碳酸化浸出设备作业效率和浸出液钒浓度(钒浓度高有利于后续沉钒)。控制浸出剂组成 $\text{NaHCO}_3 / (\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3) = 50\%$ (摩尔比),在浸出 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+} = 1.1$ 、浸出温度 90

℃、浸出时间 60 min 等条件下浸出钒酸钙,考察浸出液固比对钒浸出率、浸出液 TV 和 Na^+ 浓度的影响规律,试验结果见表 4。

表 4 不同液固比条件下钒酸钙浸出试验结果
Table 4 Leaching test results of calcium vanadate under different liquid-solid ratios

序号	液固比	钒浸出率/%	浸出液成分		
			TV / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Na / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Na/TV (摩尔比)
1	4 : 1	97.80	54.57	26.34	1.07
2	5 : 1	98.01	43.87	21.12	1.07
3	6 : 1	98.10	36.72	17.71	1.07
4	8 : 1	98.35	27.54	13.39	1.08

按表 4 中的液固比浸出所得溶液在静置存放过程中均无沉淀产生,即浸出液稳定性好。随着浸出液固比的增大,钒浸出率略有升高,但升高幅度较小;浸出液钒、钠浓度大幅度降低。浸出液钒、钠浓度降低是因为钒、钠总量仅与钒酸钙数量有关,当钒酸钙数量固定不变时,浸出液固比增大,钒、钠被稀释,浓度降低,但 Na/TV 摩尔比基本保持不变,不受液固比变化的影响。考虑到碳酸氢钠溶解度较小(20℃时 100 g 水中碳酸氢钠溶解度为 9.6 g,折算成 Na^+ 浓度为 26.29 g/L),为避免浸出液在后续沉钒过程中出现碳酸氢钠、偏钒酸铵同时结晶析出的问题,选择钒酸钙浸出液固比为 4 : 1~5 : 1,相应的钒浸出率为 97.80%~98.01%。

2.5 浸出液制备偏钒酸铵

钒酸钙利用碳酸氢钠组成比例 $\text{NaHCO}_3 / (\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3) = 50\%$ (摩尔比) 的碳酸氢钠、碳酸氢氨混合溶液在浸出 $\text{CO}_3^{2-} / \text{Ca}^{2+} = 1.1$ 、浸出温度 90℃、浸出时间 60 min、液固比 5 : 1 等条件下浸出,浸

出液按 $\text{NH}_4^+ / \text{TV} = 2$ (摩尔比) 添加碳酸氢铵在 ~20℃ 搅拌反应 180 min,钒沉淀率为 91.31%。偏钒酸铵用自来水按液固比 1.5 : 1 洗涤一次,得到洗涤前、后的主要化学成分见表 5。

表 5 偏钒酸铵洗涤前、后的主要化学成分
Table 5 Main chemical composition of NH_4VO_3 before and after washing %

	TV	Na_2O	K_2O	Si	Fe	P	S
洗涤前	42.73	0.64	< 0.02	0.07	< 0.01	< 0.01	< 0.01
洗涤后	43.24	0.06	< 0.02	0.07	< 0.01	< 0.01	< 0.01

由表 5 可见,洗涤前、后的偏钒酸铵化学成分均满足钒产品质量指标控制要求。洗涤前,偏钒酸铵主要杂质元素为钠, Na_2O 含量为 0.64%;洗涤后,偏钒酸铵 Na_2O 含量降低至 0.06%。从钒产品质量控制稳定性角度考虑,选择偏钒酸铵洗涤一次。

3 结论

1) 钒酸钙利用碳酸氢钠、碳酸氢铵混合浸出获得的浸出液钒浓度高且稳定性好,合适的浸出剂组成比例为 $\text{NaHCO}_3 / (\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3) = 50\%$ (摩尔比)。

2) 钒酸钙碳酸化浸出最佳工艺参数为 $\text{CO}_3^{2-} / \text{Ca}^{2+} = 1.1$ 、浸出温度 90℃、浸出时间 60 min 和液固比 4 : 1~5 : 1,得到的浸出液 TV 浓度为 43.87~54.57 g/L,钒浸出率为 97.80%~98.01%。

3) 浸出液制备的偏钒酸铵主要杂质元素为钠,洗涤一次后 Na_2O 含量降低至 0.06%,各项指标均满足钒产品质量控制要求。

参考文献

- Wang Shaona, Du Hao, Zheng Shili, et al. New technology from sodium vanadate to vanadium oxide by calcification and carbonization-ammonium process [J]. CIESC Journal, 2017, 68(7): 2781-2789.
(王少娜, 杜浩, 郑诗礼, 等. 钒酸钠钙化—碳化铵沉法清洁制备钒氧化物新工艺 [J]. 化工学报, 2017, 68(7): 2781-2789.)
- Zhao Dongfeng, Tian Lü, Ding Ruifeng, et al. Vanadate removal from alkaline sodium chromate solution by adding lime [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3162-3168.
(赵东峰, 田吕, 丁瑞峰, 等. 铬酸钠碱性液中加石灰除钒 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3162-3168.)
- Huang Yinxia. Wet metallurgical extraction of vanadium pentoxide and zirconium oxychloride [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2006: 17-21.
(黄银霞. 五氧化二钒与氧氯化锆的湿法提取研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2006: 17-21.)
- Zhuang Lijun, Yang Jinming. Study on the preparation of vanadium pentoxide from the slag containing calcium vanadate [J]. Ferroalloys, 2017(10): 31-34.
(下转第 34 页)

- (姚燕,王乐乐,李乐田,等.燃煤电厂选择性催化还原脱硝催化剂砷中毒分析[J].热力发电,2018,47(10):31-36.)
- [6] Castellino F, Rasmussen S B, Jensen A D, *et al.* Deactivation of vanadia-based commercial SCR catalysts by polyphosphoric acids [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83: 110-122.
- [7] Yu Y K, Wang J X, Chen J S, *et al.* Regeneration of commercial selective catalyst reduction catalysts deactivated by Pb and other inorganic elements [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 47: 100-108.
- [8] Ali Z, Wu Y W, Wu Y, *et al.* Inhibition effects of Pb species on the V_2O_5 - MoO_3 /TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: A DFT supported experimental study [J]. Applied Surface Science, 2020, 525(30): 146582-146586.
- [9] Zhao Mengmeng, Chen Mengying, Zhang Pengju, *et al.* Catalytic effect of Ni component on supported V_2O_5 - WO_3 /NiO-TiO₂ denitration catalysts [J]. Powder Metallurgy Industry, 2019, 29(1): 42-49.
- (赵梦梦,陈梦寅,张鹏举,等.负载型 V_2O_5 - WO_3 /NiO-TiO₂ 脱硝催化剂上 Ni 组分的催化作用[J].粉末冶金工业,2019,29(1):42-49.)
- [10] Larsson A C, Einvall J, Andersson A, *et al.* Targeting by comparison with laboratory experiments the SCR catalyst deactivation process by potassium and zinc salts in a large-scale biomass combustion boiler [J]. Energy & Fuels, 2006, 20: 1398-1405.
- [11] Chao Jingdi, He Hong, Song Liyun, *et al.* Promotional effect of Pr-doping on the NH₃-SCR activity over the V_2O_5 - MoO_3 /TiO₂ catalyst [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2015, 36(3): 523-530.
- (晁晶迪,何洪,宋丽云,等.Pr 掺杂对 V_2O_5 - MoO_3 /TiO₂ 催化剂 NH₃-SCR 反应活性的影响[J].高等学校化学学报,2015,36(3):523-530.)
- [12] Guo R T, Lu C Z, Pan W G, *et al.* A comparative study of the poisoning effect of Zn and Pb on Ce/TiO₂ catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Catalysis Communications, 2015, 59: 136-139.
- [13] Dong G J, Bai Y, Zhang Y F, *et al.* Effect of the $V^{4+}(3+)/V^{5+}$ ration on the denitration activity for V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ catalysts [J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(5): 3588-3596.
- [14] Guo R T, Wang Q S, Pan W G, *et al.* The poisoning effect of heavy metals doping on Mn/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 407: 1-7.
- [15] Jin R B, Liu Y, Wu Z B, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Ce oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study [J]. Chemosphere, 2020, 78(9): 1160-1166.
- [16] Topsøe N Y, Topsøe H, Dumesic J A. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction (SCR) of nitric oxide by ammonia I. Combined temperature programmed in situ FTIR and on-line mass spectroscopy studies [J]. Journal of Catalysis, 1995, 151(1): 226-240.
- [17] Topsøe N Y, Dumesic J A, Topsøe H. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia II. Studies of active sites and formulation of catalytic cycles [J]. Journal of Catalysis, 1995, 151(1): 241-252.

编辑 杨冬梅

(上接第29页)

- (庄立军,杨锦铭.含钒酸钙废渣制备五氧化二钒研究[J].铁合金,2017(10):31-34.)
- [5] Zhang Yi. Clean production technology of sub molten salt and efficient utilization of resources [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- (张懿.亚熔盐清洁生产技术与资源高效利用[M].北京:化学工业出版社,2016.)
- [6] Yan Hong, Wang Shaona, Du Hao, *et al.* Reaction rules of carbonization-ammonium process producing vanadium oxide [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(9): 2023-2031.
- (闫红,王少娜,杜浩,等.钒酸钙碳化铵化生产钒氧化物的反应规律[J].中国有色金属学报,2016,26(9):2023-2031.)
- [7] Office of Panzhihua Resource Comprehensive Utilization. Collections of scientific research reports of Panzhihua resource comprehensive utilization (Third volume) [R]. 1985: 295-296.
- (攀枝花资源综合利用办公室.攀枝花资源综合利用科研报告汇编(第三卷下)[R].1985:295-296.)

编辑 杨冬梅