

钒钛分离与提取

基于钒铬渣钙化焙烧过程的 V_2O_5/Cr_2O_3 - CaO 体系固相反应扩散行为

孙红艳, 温 婧, 陈泊键, 余唐霞, 姜 涛*

(东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要:为探究钒铬渣钙化焙烧过程钒、铬组元与钙反应能力的差异,在热力学分析基础上,以 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、CaO 纯物质为原料,采用恒温焙烧法分别制备出 V_2O_5 -CaO 与 Cr_2O_3 -CaO 扩散偶。利用扫描电镜与能谱仪观测不同恒温时间后扩散界面的微观形貌以及产物层元素分布,分析恒温时间对固相界面反应的影响,并利用 wagner 方程对体系互扩散系数进行计算。结果表明:在空气气氛中 873 K 恒温焙烧 9 h 后, V_2O_5 -CaO 扩散偶界面产物层清晰,厚度与时间的平方根存在线性关系,说明该固相反应由扩散控速,产物以 CaV_2O_6 为主。而相同焙烧条件下, Cr_2O_3 -CaO 间未见明显的界面产物层,说明 V_2O_5 -CaO 固固-固界面反应能力更强,其互扩散系数数量级为 $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关键词:提钒; 钒铬渣; 钙化焙烧; 扩散行为; 扩散偶; 固相反应

中图分类号:TF841.3

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2021)03-0017-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Solid phase reaction and diffusion behavior of V_2O_5/Cr_2O_3 -CaO system based on calcification roasting of chromium-containing vanadium slag

Sun Hongyan, Wen Jing, Chen Bojian, Yu Tangxia, Jiang Tao*

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: The difference in combining ability with calcium between vanadium and chromium in the calcification roasting process of chromium-containing vanadium slag was investigated by V_2O_5 -CaO and Cr_2O_3 -CaO diffusion couples which were prepared by roasting at constant temperature with V_2O_5 , Cr_2O_3 and CaO as raw materials. The microstructure of the diffusion interface and the element distribution of the product layer were observed and detected by SEM-EDS. The effect of roasting time on solid phase interface reaction were analyzed, and the diffusion coefficient was calculated by Wagner equation. The results show that a recognizable product layer at the interface of the V_2O_5 -CaO diffusion couple can be found by roasting at 873 K for 9 h in air atmosphere. The thickness of the product layer is linearly related to the square root of roasting time, indicating a diffusion-controlled process for the solid phase reaction, with the product layer mainly composed of CaV_2O_6 . Under the same roasting condition, no obvious product layer is formed in Cr_2O_3 -CaO diffusion couple. It suggests that the solid-solid interface reaction ability between vanadium and calcium is stronger than that of chromium and calcium. The

收稿日期:2021-03-12

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51574082); 钒钛资源综合利用国家重点实验室资助项目。

作者简介:孙红艳(1996—),女,黑龙江大庆人,硕士研究生; *通讯作者:姜涛(1973—),男,辽宁本溪人,教授,博士生导师,长期从事钒钛资源综合利用方面研究工作, E-mail: jiangt@smm.neu.edu.cn。

order of magnitude of diffusion coefficient of V_2O_5 -CaO diffusion couple is $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Key words: vanadium extraction, chromium-containing vanadium, calcification roasting, diffusion behavior, diffusion couple, solid phase

0 引言

高铬型钒钛磁铁矿集铁、钒、钛、铬等有价元素于一体,综合利用价值较高^[1-2]。随着普通型钒钛磁铁矿的日益消耗,高铬型钒钛磁铁矿综合利用亟待开发^[3-4]。高铬型钒钛磁铁矿经高炉炼铁—转炉氧化吹钒后可得到一种比普通钒渣铬含量更高的钒铬渣^[5-7],该渣主要由尖晶石、橄榄石、辉石等矿物组成,其中钒、铬元素主要赋存于尖晶石相中^[8],含量分别为 V_2O_5 10%~13%, Cr_2O_3 9%~14%。

长期以来,国内外学者对普通钒渣的钙化焙烧过程进行了大量研究^[9-11],但关于钒铬渣钙化焙烧的报道相对较少。研究表明,钒渣钙化焙烧过程酸溶性目标产物钒酸钙的形成对钒的提取具有重要影响。钒酸钙的生成主要受焙烧温度、恒温时间、钙钒摩尔比等因素影响。在适宜钙化焙烧温度下,随氧化钙与五氧化二钒摩尔比逐渐增高,其焙烧产物依次为偏钒酸钙(CaV_2O_6),焦钒酸钙($Ca_2V_2O_7$)和正钒酸钙($Ca_3V_2O_8$)^[12-14]。相比于普通钒渣,钒铬渣矿物组成及赋存关系更复杂,且钒、铬元素化学性质相似,分离提取难度更大。现有研究证实,钒铬渣钙化焙烧过程中钒元素与钙元素通常结合形成钒酸钙^[14],而大部分铬与铁元素结合形成铁铬固溶体,少量生成铬酸钙,在后续浸出过程中,钒元素绝大部分进入浸出液,铬主要残留在提钒尾渣中,从而实现钒、铬分离。然而,由于钒铬渣中铬含量较高,其钙化焙烧过程中,钒、铬元素的赋存状态和迁移走向对焙烧

产物和浸出分离效果均具有重要影响。因此,研究钒铬渣钙化焙烧过程中钒、铬组元与钙组元的相互作用规律、互扩散行为与反应能力的差异显得尤为重要。

扩散偶方法是研究金属之间、氧化物之间以及金属与氧化物之间固相反应过程的常用手段,主要用于揭示体系的互扩散行为和产物层的形成机理^[15-16]。笔者分别针对 V_2O_5 -CaO 与 Cr_2O_3 -CaO 二元扩散偶体系(简称为 V_2O_5/Cr_2O_3 -CaO 扩散偶),研究不同恒温时间条件下固相反应界面产物层物相组成和元素分布规律,探究焙烧时间对钒、铬、钙组元迁移行为的影响,阐明固相反应体系钒、铬与钙组元间的互扩散行为和反应能力的差异,加深对钒铬渣钙化焙烧本质规律的认识和理解。

1 试验材料及方法

本研究以 V_2O_5 、 Cr_2O_3 和 CaO 分析纯试剂(纯度 $\geq 98\%$)为原料,采用固相焙烧法分别制备 V_2O_5 -CaO、 Cr_2O_3 -CaO 扩散偶。试验前先将 CaO 置于马弗炉中于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h,同时将其余试剂置于 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱中烘干处理 24 h,脱水后密封保存。首先,称取 0.2 g V_2O_5 或 Cr_2O_3 置于模具内,采用粉末压片机将其表面压制平整,然后加入 0.2 g CaO,再次置于粉末压片机下施加 2 MPa 压力并持续 15 s,最终获得直径 8 mm 的圆柱状 V_2O_5 -CaO、 Cr_2O_3 -CaO 扩散偶,具体制备流程如图 1 所示。

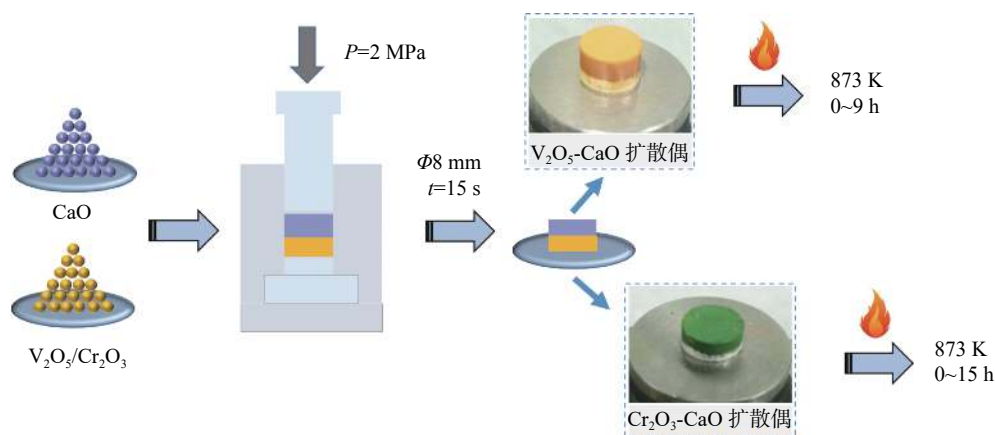


图 1 扩散偶制备流程

Fig. 1 Preparation process of V_2O_5/Cr_2O_3 -CaO diffusion couple

将上述过程制备的 V_2O_5/Cr_2O_3-CaO 扩散偶置于马弗炉中在 873 K 下进行焙烧, 具体扩散反应试验条件见表 1。焙烧结束后将试样取出于保温套筒中冷却至室温。采用环氧树脂对冷却后的样品进行镶嵌, 利用自动磨样机沿扩散偶垂直方向进行打磨, 得到平整的反应界面。利用扫描电镜 (SEM, 德国蔡司 ZEISS EVO18) 观测固相反应扩散界面的微观形貌和产物层厚度, 同时利用能谱分析仪 (EDS) 检测基体—产物层元素浓度变化曲线以及基体和产物层的元素面分布。

表 1 扩散试验条件

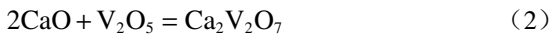
Table 1 Conditions of diffusion experiment

扩散偶	温度/K	气氛	恒温扩散时间/h
V_2O_5-CaO	873	空气	0, 3, 6, 9
Cr_2O_3-CaO	873	空气	0, 3, 6, 9, 12, 15

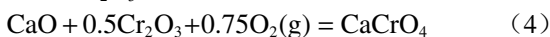
2 试验结果及讨论

2.1 V_2O_5/Cr_2O_3-CaO 体系的热力学分析

对于 V_2O_5-CaO 体系, 依据 CaO 与 V_2O_5 摩尔比的不同, 其固相反应产物分别为 CaV_2O_6 、 CaV_2O_7 、 CaV_2O_8 , 具体反应为:



对于 Cr_2O_3-CaO 体系的反应为:



利用热力学软件 HSC 6.0 对上述反应 (1)~(4) 进行计算, 所得标准吉布斯自由能变随温度变化的曲线如图 2 所示。873 K 条件下, 上述各反应的 ΔG^θ 分别为 -142.529、-271.414、-243.550 kJ 和 -55.954 kJ, 表明在该温度下钒酸钙 (CaV_2O_6 、 $Ca_2V_2O_7$ 和 $Ca_3V_2O_8$) 与铬酸钙 ($CaCrO_4$) 的形成在热力学上是可行的。考虑到 943 K 以上 V_2O_5 发生熔化, 超出固相反应范畴, 因此本研究扩散偶焙烧温度最终选择为 873 K。

2.2 V_2O_5/Cr_2O_3-CaO 体系扩散界面形貌特征

图 3 为 873 K 条件下 V_2O_5-CaO 扩散偶于空气气氛恒温焙烧不同时间 (0 h/3 h/6 h/9 h) 扩散界面的微观形貌和线扫描结果。由微观形貌图可见, 扩散界面整体呈“三明治”结构, 其中左侧区域为 V_2O_5 , 右侧区域为 CaO , 中间区域为反应产物层。恒温焙

烧 0 h 时, V_2O_5 与 CaO 两相界面处未有明显产物层出现; 当恒温时间延长至 3 h 时, V_2O_5 与 CaO 之间有明显的产物层出现且连续分布, 界面处呈现不规则的波浪状; 随焙烧时间延长至 6 h 以上, 钙与钒发生扩散的范围随之增大, 二者扩散进入对方氧化物层的程度逐渐加深, 产物层越发清晰且厚度逐渐增加, 基体氧化物与产物层间的过渡层界面愈加不规则, 且表面孔洞逐渐增加, CaO 侧尤为明显, 推测上述孔洞是 Ca^{2+} 与 V^{5+} 向对方区域扩散后形成的空位聚集而成, 且扩散迁移过程中 Ca^{2+} 供应不足导致, 即 Ca^{2+} 扩散迁移的趋势不如 V^{5+} 明显。

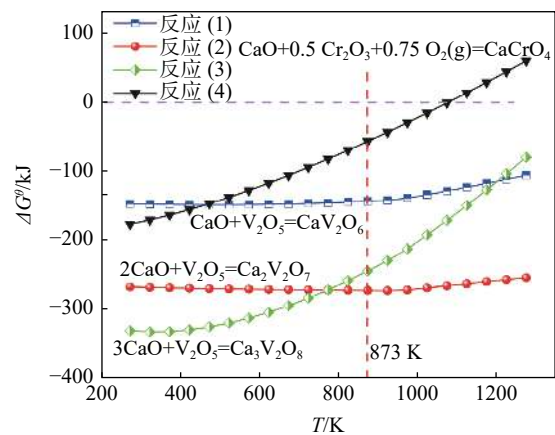


图 2 V_2O_5/Cr_2O_3-CaO 体系反应的热力学关系图
Fig. 2 $\Delta G^\theta-T$ graph of the formation reaction of V_2O_5/Cr_2O_3-CaO system

依据不同焙烧时间 V_2O_5-CaO 扩散偶反应产物的线扫描结果, 在 V_2O_5 和 CaO 基体内部分别检测到少量的钙与钒, 钙、钒离子向对方反应物层方向扩散。如图 3, 在产物层与反应物层间有过渡层 a 与过渡层 c 存在。过渡层 a 介于 V_2O_5 反应物层与产物层之间, 过渡层 c 介于 CaO 反应物层与产物层之间, 在过渡层中钙、钒离子的含量沿着远离各自氧化物层的方向逐渐降低。在产物层 b 中, 钙、钒离子含量均处于较稳定水平。焙烧温度一定时, CaO 与 V_2O_5 在界面处充分接触, 随恒温时间的延长, 钙、钒离子的运动趋势越来越明显, 进而发生互扩散。氧离子整体处于较稳定状态, 焙烧过程中受焙烧温度与恒温时间的影响不大。

图 4 为 873 K 恒温焙烧 9 h 后 V_2O_5-CaO 扩散偶的界面背散射电子像 (BSE) 与元素分布。界面被划分为三个不同的区域: 左侧 V_2O_5 基体、中间产物层和右侧 CaO 基体。钒主要分布于视野的左侧及中部区域, 整体分布较为均匀, 而钙主要分布于视野

的中部与右侧区域,且中部区域的钙含量明显低于右侧区域,氧均匀地分布于整个视野,推测在 V_2O_5 -CaO 扩散偶焙烧过程中产物层的形成主要依赖 V^{5+} 向 Ca^{2+} 内部扩散,这也验证了图 3 的分析结果。钙、钒重合区域清晰可见,产物层特征明显。对上述扩散偶产物层的特征晶粒 p 点进行能谱分析,由图 4

可见,钒与钙的原子分数分别为 28.3%、13.6%,即 V/Ca 原子比约为 2,推测此时固相界面反应产物主要以 CaV_2O_6 形式存在,说明受 Ca^{2+} 向反应层扩散速率的影响, V_2O_5 与 CaO 间的固相反应因 Ca^{2+} 的缺乏导致反应进行不充分,尚无法满足 CaV_2O_7 和 CaV_2O_8 生成的组元浓度条件。

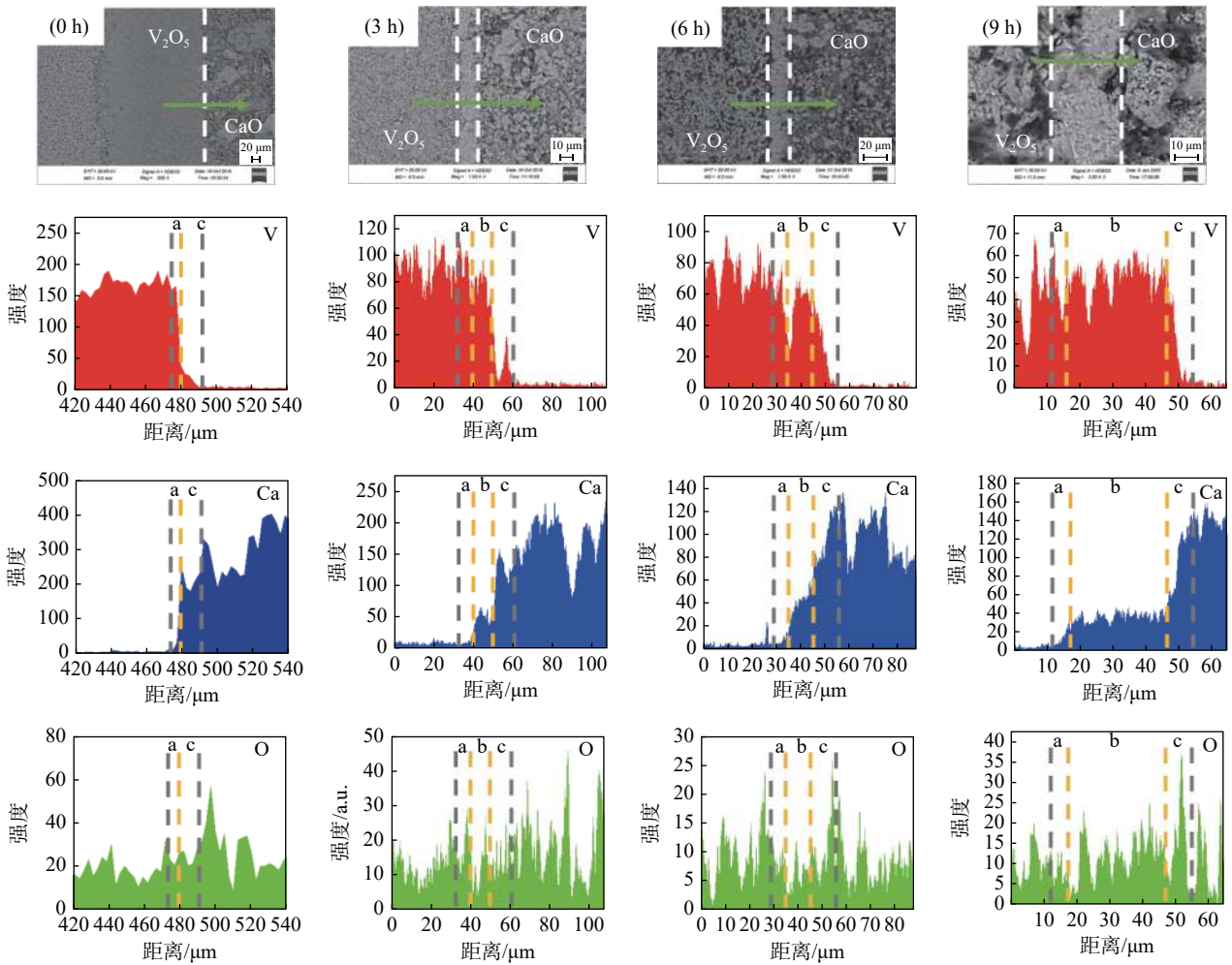


图 3 V_2O_5 -CaO 扩散偶 873 K 恒温焙烧 0~9 h 线扫描分析
Fig. 3 Line scanning of V_2O_5 -CaO diffusion couples roasted at 873 K for 0~9 h

在 873 K 条件下恒温焙烧不同时间后 Cr_2O_3 -CaO 扩散偶界面微观形貌如图 5 所示。由图 5 可见,随恒温时间的延长, Cr_2O_3 和 CaO 基体均没有明显的变化,也未见明显的产物层生成,与 V_2O_5 -CaO 扩散偶界面微观形貌对比差异明显,说明 Cr_2O_3 和 CaO 间的固相反应进行的非常缓慢。图 6 为 873 K 恒温焙烧 15 h 时 Cr_2O_3 -CaO 扩散偶线扫描分析结果。由图 6 可见,在 Cr^{3+} 与 Ca^{2+} 各自的基体中具有很高的含量,在 Cr_2O_3 和 CaO 两相界面处存在明显的分界。图 7 为恒温焙烧 15 h 后 Cr_2O_3 -CaO 扩散

偶的背散射电子像(BSE)与元素分布。由图 7 可见, Cr^{3+} 与 Ca^{2+} 的分布界面清晰, Cr_2O_3 侧的 O^{2-} 含量明显高于 CaO 侧,进一步证实 Cr_2O_3 与 CaO 彼此间互扩散反应不显著。

由上述分析可知,在相同焙烧条件下 V_2O_5 -CaO 扩散偶与 Cr_2O_3 -CaO 扩散偶的扩散结果差别明显, V_2O_5 -CaO 比 Cr_2O_3 -CaO 扩散反应更易发生。热力学分析表明,在标准状态下 873 K 时, V_2O_5 -CaO 与 Cr_2O_3 -CaO 间均可以发生反应,而实际过程中 Cr_2O_3 -CaO 相界面的扩散反应较为迟缓,分析原

因主要是由于钙、铬、钒离子半径分别由大到小依次为 0.963、0.722、0.549 nm^[17],受离子半径影响钙、钒离子间更倾向于发生间隙扩散,而钙、铬离子间

更易发生置换扩散。因此,在相同焙烧条件下钒、钙离子间扩散反应更易发生,进而加快了钒、钙离子间化学反应速率。

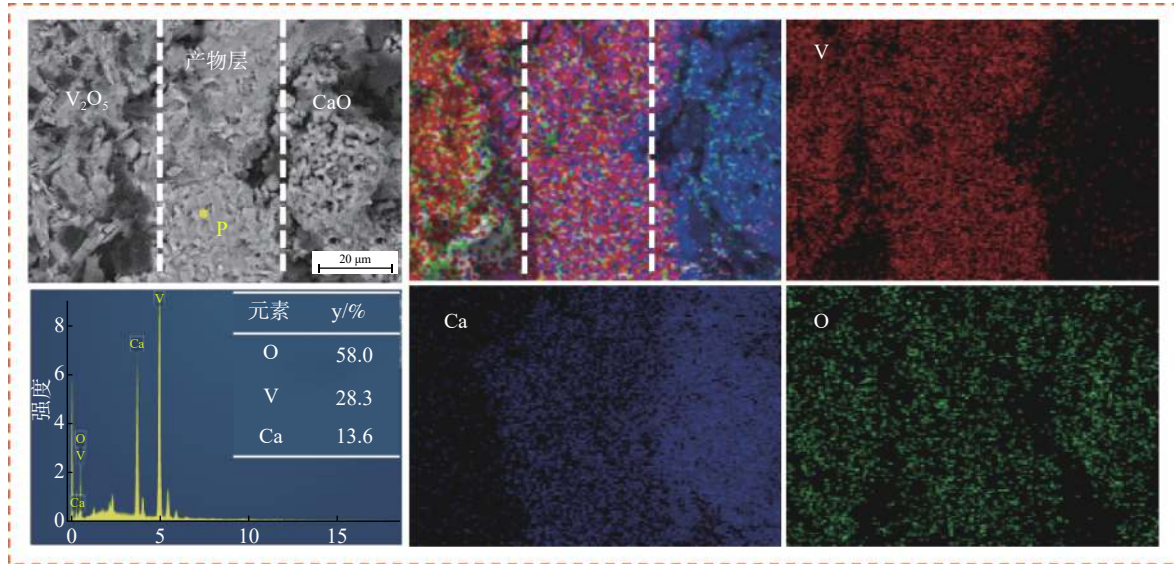


图 4 V_2O_5-CaO 扩散偶 873 K 恒温焙烧 9 h 的背散射电子像与元素分布
Fig. 4 BSE and elements distribution of V_2O_5-CaO diffusion couple roasted at 873 K for 9 h

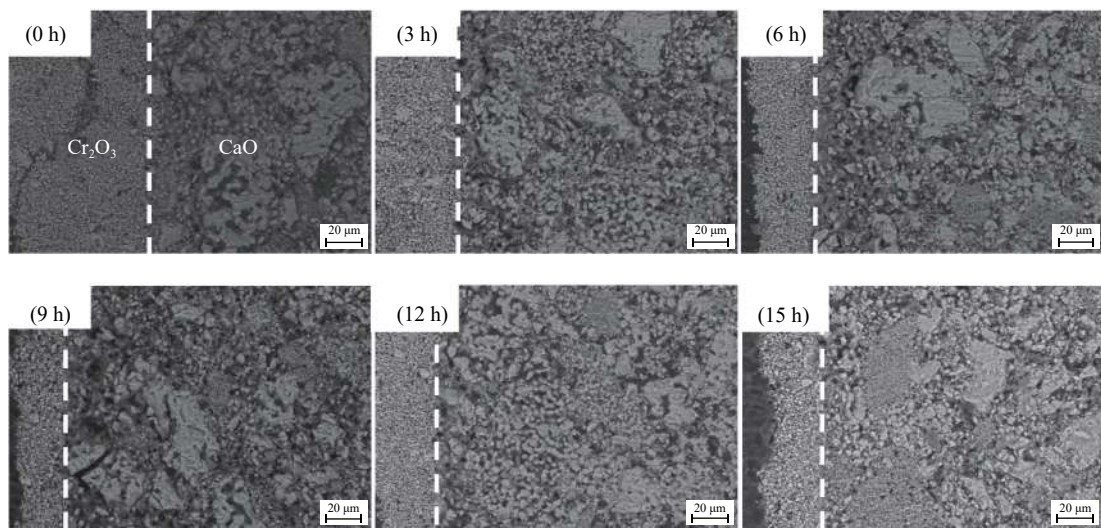


图 5 Cr_2O_3-CaO 扩散偶界面微观形貌
Fig. 5 The morphology of Cr_2O_3-CaO diffusion couples

2.3 恒温时间对产物层厚度的影响

焙烧温度一定时,随恒温时间的延长,离子的扩散迁移程度增加,其产物层厚度随之增大,即产物层厚度具有时间依赖性。根据 V_2O_5-CaO 体系 873 K 恒温焙烧不同时间的微观形貌和线扫描结果,在样品横截面沿垂直方向将图像进行等距离(ΔH)分割为 25 个区域,并沿扩散方向测定扩散层厚度 $L_1, L_2, L_3, \dots, L_{24}, L_{25}$,扩散层厚度取其平均值 L ,具体计算公

式如式(5)所示^[18-19]:

$$L = \frac{L_1 + L_2 + \dots + L_{25}}{25} \quad (5)$$

各时间节点产物层厚度的拟合关系如图 8 所示。由图可见,产物层厚度与时间的平方根间存在线性关系,且随时间的延长而增加,即该体系的产物层生长符合抛物线规律,说明该体系固相反应由扩散控速。

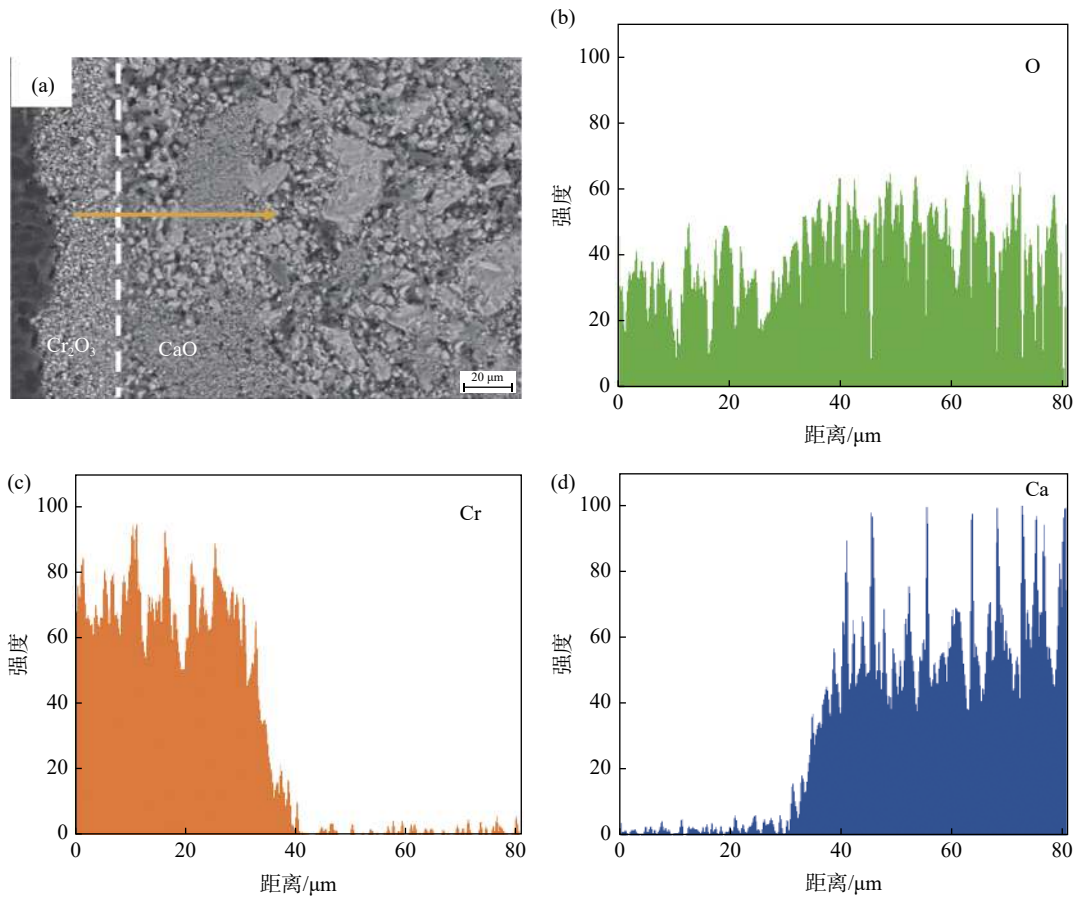


图6 Cr₂O₃-CaO 扩散偶 873 K 恒温焙烧 15 h 线扫描分析
Fig. 6 Line scanning of Cr₂O₃-CaO diffusion couple roasted at 873 K for 15 h

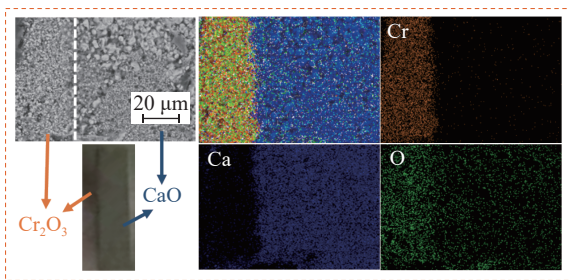


图7 Cr₂O₃-CaO 扩散偶 873 K 恒温焙烧 15 h 的背散射电子像与元素分布
Fig. 7 BSE and elements distribution of Cr₂O₃-CaO diffusion couple roasted at 873 K for 15 h

2.4 V₂O₅-CaO 体系互扩散系数的计算

在 873 K 恒温焙烧 9 h 后 V₂O₅-CaO 扩散偶对应的扩散界面处的扩散浓度分布曲线如图 9 所示。通过 X 射线能谱仪测定扩散偶界面处的原子质量百分数, 利用各原子的摩尔质量计算相应的原子百分比, 获得各原子的摩尔分数曲线, 公式如下:

$$N_i = \frac{w_{ii} \% / A_i}{\sum_{i=1}^n (w_{ii} \% / A_i)} \quad (6)$$

其中, i 分别指代 V₂O₅-CaO 扩散偶中的钙、钒和氧三个组元, N_i 为 i 组元的摩尔分数, $w_{ii} \%$ 为 i 组元的原子质量百分数, A_i 为各组元的相对原子质量。

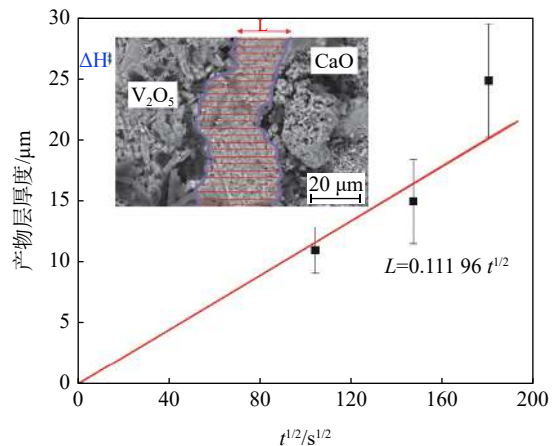


图8 873 K 条件下 V₂O₅-CaO 扩散偶产物层厚度与时间关系
Fig. 8 Relationship of the product layers of V₂O₅-CaO diffusion couple with time at 873 K

基于上述方法获得的摩尔分数, 利用式(7) Wagner 方程^[20]对 V₂O₅-CaO 扩散体系的互扩散系

数进行计算, 所得结果列于表 2。其中, $N_{Ca}=0.02$ 表示钙离子在 V₂O₅ 中的摩尔分数, $N_{Ca}=0.05$ 表示钙离子在过渡层中的摩尔分数, $N_{Ca}=0.12$ 表示钙离子在产物层中的摩尔分数, $N_{Ca}=0.48$ 表示钙离子在 CaO 中的摩尔分数。

$$D(N_{Ca}^*) = \frac{1}{2t(\partial N_{Ca}/\partial x)_{x=x^*}} \times \left(\left(1 - \frac{N_{Ca}^*}{N_{Ca}^+} \right) \int_{-\infty}^{x^*} N_{Ca} dx + \frac{N_{Ca}^*}{N_{Ca}^+} \int_{x^*}^{+\infty} (N_{Ca}^+ - N_{Ca}) dx \right) \quad (7)$$

式中, N_{Ca}^* 为钙离子在任意位置上的摩尔分数; x^* 为钙离子摩尔分数为 N_{Ca}^* 时的距离; N_{Ca}^+ 为钙离子在扩散相钙中的初始摩尔分数; N_{Ca} — 钙离子在扩散相钒中的初始摩尔分数, $N_{Ca}=0$ 。

由表 2 可知, 在空气气氛中 873 K 恒温 9 h 的焙烧条件下, V₂O₅-CaO 体系的互扩散系数量级为 $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 且当 $N_{Ca}=0.12$ 时的互扩散系数最大, 说

明在产物层中钙、钒离子的扩散更频繁, 其原因应该是产物层处的物相空位缺陷较两侧钙、钒氧化物的空位缺陷更多, 互扩散系数更大。

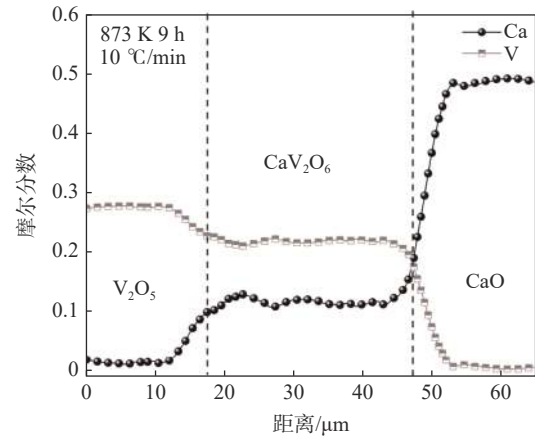


图 9 V₂O₅-CaO 扩散偶 873 K 恒温焙烧 9 h 的浓度分布曲线
Fig. 9 Concentration distribution curve of V₂O₅-CaO diffusion couple for 9 h at 873 K

表 2 873 K 恒温焙烧 9 h 的 V₂O₅-CaO 扩散偶互扩散系数
Table 2 Diffusion coefficient of V₂O₅-CaO diffusion couple at 873 K for 9 h

恒温时间/ h	$D \times 10^{10} (N_{Ca}=0.02 \pm 0.002) /$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D \times 10^{10} (N_{Ca}=0.05 \pm 0.002) /$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D \times 10^{10} (N_{Ca}=0.12 \pm 0.01) /$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D \times 10^{10} (N_{Ca}=0.48 \pm 0.01) /$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
9	0.196	0.141	1.137	0.017

3 结论

1) 在 873 K 空气气氛中, V₂O₅-CaO 扩散偶恒温焙烧时可发生固相反应, 受钙离子扩散能力限制, 恒温 9 h 时产物以 CaV₂O₆ 为主, 而 Cr₂O₃-CaO 扩散偶恒温焙烧至 15 h 未观测到明显产物层, 钙与钒之间具有更强的固-固界面反应能力。

2) 随恒温时间的延长, V₂O₅-CaO 扩散偶产物层厚度逐渐增加, 体系的固相反应由扩散控速, 得到产物层厚度与恒温时间的关系为 $L = 0.11196 \cdot t^{1/2}$ 。

3) 在空气气氛中 873 K 恒温焙烧 9 h 时, V₂O₅-CaO 扩散偶的互扩散系数量级为 $10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s}$, 产物层处的互扩散系数最大。

参考文献

[1] Chu Mansheng, Tang Jue, Liu Zhenggen, *et al.* The extraction of vanadium from fired titanovanadium-bearing magnetite pellets with sodium sulphate addition[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2017, 29(5): 335-344.
(储满生, 唐珏, 柳政根, 等. 高铬型钒钛磁铁矿综合利用现状及进展[J]. *钢铁研究学报*, 2017, 29(5): 335-344.)

[2] Tang Jue, Zhang Yong, Chu Mansheng, *et al.* Preparation of oxidized pellets with high chromium vanadium-titanium magnetite[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2013, 34(4): 545-550.
(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.)

[3] Gao Shimin. Discussion on smelting technology of a high chromium vanadium titanium magnetite[J]. *Iron Steel vanadium Titanium*, 2020, 41(5): 27-36.
(高师敏. 一种高铬型钒钛磁铁矿冶炼工艺探讨[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(5): 27-36.)

[4] Gao Guanjin. Study on comprehensive utilization of high-chromium vanadium slag[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
(高官金. 高铬钒渣的综合利用[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.)

[5] Jiang Tao, Wen Jing, Zhou Mi, *et al.* Phase evolutions, microstructure and reaction mechanism during calcification roasting of

- high chromium vanadium slag[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2018, 742: 402–412.
- [6] Wen Jing, Jiang Tao, Xv Yingzhe, *et al.* Efficient separation and extraction of vanadium and chromium in high chromium vanadium slag by selective two-stage roasting-leaching[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2018, 49(3) : 1471–1481.
- [7] Wang Mingyu, Zhou Shengfan, Wang Xuewen, *et al.* Recovery of iron from chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrate by direct reduction[J]. *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 2016, 68(10): 2698–2703.
- [8] Li Xiaojun. Research on spinels growth law and calcification roasting mechanism of vanadium slag[D]. Chongqing: Chongqing University, 2011.
(李晓军. 钒渣中尖晶石生长规律及钒渣钙化焙烧机理的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.)
- [9] Yang Yang, Mao Huahai, Selleby Malin, *et al.* An assessment of the Ca-V-O system[J]. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2017, 56: 29–40.
- [10] Wang Zhenghao, Chen Liang, Aldahrib Tahani, *et al.* Direct recovery of low valence vanadium from vanadium slag—Effect of roasting on vanadium leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2020: 191.
- [11] Wen Jing, Jiang Tao, Wang Junpeng, *et al.* An efficient utilization of high chromium vanadium slag: Extraction of vanadium based on manganese carbonate roasting and detoxification processing of chromium-containing tailings[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019: 378.
- [12] Cao Peng. Research on vanadium slag roasted with calcium salt[J]. *Iron Steel vanadium Titanium*, 2012, 33(1): 30–34.
(曹鹏. 钒渣钒渣钙化焙烧试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2012, 33(1): 30–34.)
- [13] Zhang Juhua, Zhang Wei, Yang Yongxia, *et al.* Influencing factors of vanadium slag roasting with calcium and oxidation kinetics for roasting process[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2014, 35(6): 831–835.
(张菊花, 张伟, 杨勇霞, 等. 钒渣钙化焙烧的影响因素及焙烧氧化动力学[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(6): 831–835.)
- [14] Fu Nianxin, Zhang Lin, Liu Wuhan, *et al.* Behavior of phase transformations in oxidation of vanadium slags with participation of limestone[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17(2): 285–291.
(付念新, 张林, 刘武汉, 等. 钒渣添加石灰石氧化焙烧过程物相转化行为[J]. *过程工程学报*, 2017, 17(2): 285–291.)
- [15] Akira Shimizu, Saitou Junji, Hao Yujun, *et al.* Effect of contact points between particles on the reaction rate in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ system[J]. *Solid State Ionics*, 1990, 38(3–4): 261–269.
- [16] Chen Bojian, Zhou Mi, Jiang Tao, *et al.* Observation of diffusion behavior between Cr_2O_3 and calcium ferrite based on diffusion couple method for 1373K[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2019, 802: 103–111.
- [17] Wu Dousi, Lu Shuqin, Lu Jinsuo. The hydrogenoid calculation formula of cation radius[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1987, (3): 195–199.
(吴斗思, 卢淑琴, 卢锦梭. 阳离子半径的类氢化计算公式[J]. *科学通报*, 1987, (3): 195–199.)
- [18] Ren Zhongshan, Hu Xiaojun, Xue Xiangxin, *et al.* Solid state reaction studies in $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ system by diffusion couple method[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 580: 182–186.
- [19] Jin Mingfang, Li Guangsen, Chu Mansheng, *et al.* Diffusion between MgO and hematite during sintering[J]. *Iron and Steel*, 2008, 43(3): 10–14.
(金明芳, 李光森, 储满生, 等. 烧结过程中MgO在赤铁矿中的扩散行为的研究[J]. *钢铁*, 2008, 43(3): 10–14.)
- [20] Wagner C. The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems[J]. *Acta Metallurgica*, 1969, 17(2): 99–107.