$NaVO_3$-H_2O 体系碳酸氢铵/碳酸铵沉淀偏钒酸铵试验研究

饶玉忠，付自碧

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

摘　要：针对钒渣钠法提钒得到的 $NaVO_3$-H_2O 溶液体系，利用碳酸氢铵/碳酸铵作为铵盐，考察了沉淀 pH 值、沉淀温度、结晶时间、加铵系数对偏钒酸铵结晶效果的影响。结果表明：在一定范围内提高溶液的 pH 值（9.1 ~ 9.5），可以改善偏钒酸铵的结晶率；在温度 15 ~ 27 ℃、结晶时间>3 h、加铵系数不小于 2.9 条件下，可实现偏钒酸铵结晶率>85%，经煅烧获得的五氧化二钒纯度>99.3%，满足 YB/T 5304—2017 质量标准要求。

关键词：提钒；$NaVO_3$-H_2O 溶液；碳酸铵；碳酸氢铵；偏钒酸铵；沉钒率

中图分类号：TF841.3　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1004−7638(2022)06−0007−07

DOI：10.7513/j.issn.1004-7638.2022.06.002　　**开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID)：**

听语音 聊科研 与作者互动

Experimental study on precipitation of ammonium metavanadate in $NaVO_3$-H_2O system by ammonium bicarbonate and ammonium carbonate

Rao Yuzhong, Fu Zibi

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

Abstract: For the $NaVO_3$-H_2O solution system obtained by extracting vanadium from vanadium slag by sodium method, the effects of precipitation pH value, precipitation temperature, crystallization time, ammonium addition coefficient on the crystallization of ammonium metavanadate were investigated using ammonium bicarbonate and ammonium carbonate as ammonium salt. The results show that the crystallization rate of ammonium metavanadate can be improved by increasing the pH value of the solution (9.1–9.5) in a certain range. Under the conditions of temperature 15–27 ℃, crystallization time >3 h and ammonium addition coefficient no less than 2.9, the crystallization rate of ammonium metavanadate is higher than 85%, and the purity of vanadium pentoxide obtained by calcination ammonium metavanadate is higher than 99.3%, meeting the requirements of YB/T 5304—2017 quality standard.

Key words: extracting vanadium, $NaVO_3$-H_2O solution, ammonium carbonate, ammonium bicarbonate, ammonium metavanadate, vanadium precipitation rate

0　引言

钒是一种经济价值非常高的金属元素，因其少量添加就能显著改善钢材产品的强度和韧性等力学性能，常作为钢铁领域的合金添加剂，消耗量占总量的 85% 以上[1]。又因钒优异的物理化学性能，在化

收稿日期：2022−07−27

作者简介：饶玉忠，1994 年出生，男，四川仪陇人，助理工程师，主要从事钒渣提钒工艺开发、钒产品制备方面的研究工作，E-mail：1058505976@qq.com。

工、储能、催化剂、医药等行业也有着广泛的应用[2]。利用钒渣提钒是目前最主要的提钒技术，产业化钒渣提钒工艺主要有钒渣钠化焙烧—水浸提钒和钙化焙烧—酸浸提钒两种[3−5]。国内除攀钢集团使用钙化焙烧—酸浸提钒外，其余企业多采用钒渣钠化焙烧—水浸提钒，该工艺仍是国内外钒渣提钒应用最广泛、技术最成熟的工艺。钠法提钒目前普遍采用酸性铵盐沉钒，由于硫酸根的引入导致后续水处理产生大量固废硫酸钠，难以二次利用，环保隐患大。钠盐不能循环利用，大量钠盐的使用导致工艺成本高，工艺竞争力相对较差[5]。

在弱碱性沉钒废水的循环利用上有许多研究，王俊[6] 将高钙高磷钒渣碳酸铵沉钒过程中产生的沉钒洗水与浸出过程中产生的残渣洗水收集、混合，经过蒸发，利用稀硫酸吸收蒸发出的氨气，蒸发之后的溶液与沉钒上层液混合直接作为浸出剂循环浸出；以钒渣钙化焙烧熟料为原料，付自碧[7] 以钒渣钙化焙烧熟料为原料，采用碳酸氢钠浸出—碳酸 (氢) 铵沉钒工艺进行了制备 V_2O_5 的试验研究，沉钒废水可直接返浸出循环使用，为钒渣制取氧化钒提供了一条新工艺。上述研究主要针对钒渣钙化焙烧，对于钒渣钠化焙烧碱性偏钒酸铵沉钒得到的废水则较少涉及。为避免固废硫酸钠的产生，实现钠盐介质的循环利用，笔者尝试碳酸铵/碳酸氢铵沉钒技术思路，避免沉淀偏钒酸铵时较低 pH 值使得碳酸氢钠大量结晶沉淀，沉钒废水先通二氧化碳结晶碳酸氢钠并返焙烧工序循环使用；结晶母液加热分离氨并收集后循环用于沉钒；分离氨的溶液循环用于浸出熟料。郭雪梅[8] 在对 NH_4HCO_3-NH_4VO_3-H_2O 溶解度数据进行分析的基础上，采用冷却结晶分离方法分离溶液中偏钒酸铵，偏钒酸铵结晶率可达 94.28%，得到的偏钒酸铵晶体纯度为 99.5%。采用碳酸铵/碳酸氢铵沉淀偏钒酸铵，虽然单次沉钒率不高，但是含钒工艺水的循环使用可实现累积沉钒率 100%[9−10]，并且整个工艺流程可实现钠、铵、工艺水等介质的循环使用。

笔者主要研究以钒渣钠化焙烧—水浸提钒溶液为原料，采用碳酸铵/碳酸氢铵为沉钒铵盐，研究了沉钒 pH 值、沉钒时间、沉钒温度、加铵系数对沉钒率和钒产品质量的影响，获得了最佳沉淀偏钒酸铵的工艺参数，有效降低了钒产品中杂质 P、Si、Na、S 的含量，为整个工艺流程的贯通提供技术支撑。

1 试验条件与方法

1.1 试验原料与设备

试验所用沉钒原液为钒渣钠化焙烧熟料水浸提钒溶液，经净化除杂所得，沉钒原液（除杂后）的 pH 值为 9.29，其主要成分见表 1。

表 1 沉钒原液主要成分

Table 1 Main components of vanadium precipitation solution g/L

V	P	Si	Na
34.07	0.067	0.019	44.40

其它：碳酸氢铵、碳酸铵、碳酸氢钠，均为分析纯。试验用主要设备见表 2。

表 2 主要试验设备

Table 2 Main test equipment

设备	型号	厂家
智能数显恒温水浴锅	HH-5L	郑州长城科工贸有限公司
循环水式真空泵	SBH-3	郑州科泰实验设备有限公司
电动搅拌器	H2010-G	上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司
贝意克马弗炉	MF-1100C	安徽贝意克设备技术有限公司
精密电子秤	MW-2002C	上海沪士电子有限公司
实验室pH计	PHSJ-3F	上海仪电科学仪器股份有限公司

1.2 试验方法

在弱碱性条件下，向沉钒溶液中加入碳酸铵和碳酸氢铵，铵与钒酸根结合形成偏钒酸铵，溶液冷却结晶析出偏钒酸铵沉淀。主要反应如下：

$$NH_4^+ + VO_3^- = NH_4VO_3\downarrow \quad (1)$$

加铵系数（物质的量比）由式（2）确定。

$$K = NH_4^+/TV \quad (2)$$

本次试验沉钒液 pH 值为 9.29，通过改变碳酸氢铵和碳酸铵（提供 NH_4^+）的添加比例来调节溶液 pH 值，可以保证在不改变加铵系数、不向溶液中引入其他杂质的情况下适当调节溶液 pH 值。计算公式如（3）（4）所示，沉钒物为偏钒酸铵。

$$M_1 = K\times cV\times(1-k_1)\times 1.552 \quad (3)$$

$$M_2 = K\times cV\times k_1\times 0.943 \quad (4)$$

式中，M_1 为碳酸氢铵添加的质量，g；K 为加铵系数；c 为沉钒溶液中钒的浓度，g/L；V 为沉钒液体积，L；k_1 为碳酸铵添加系数；M_2 为碳酸铵添加的质量，g。

通过确定上层液 V 浓度计算沉钒率，计算公式如式（5）所示。

$$R=\frac{cV-c_1V_1}{cV}\times 100\% \quad (5)$$

式中, R 为沉钒率, %; V 为初始沉钒液体积, L; V_1 为沉钒后上层液体积, L; c 为初始沉钒液中钒浓度, g/L; c_1 为沉钒后上层液中钒浓度, g/L。

2　试验结果及讨论

2.1　pH 对沉钒效果的影响

钒在溶液中的离子形态受 pH 值、电位和钒的浓度等因素的影响。在钒浓度大于 5×10^{-2} mol/L, pH=7 ~ 10 时, 存在以下平衡[11]:

$$V_2O_7^{4-}+H^+\rightleftharpoons HV_2O_7^{3-} \quad (6)$$

$$2V_2O_7^{4-}+4H^+\rightleftharpoons V_4O_{12}^{4-}+2H_2O \quad (7)$$

$$3V_4O_{12}^{4-}\rightleftharpoons 4V_3O_9^{3-} \quad (8)$$

$$V_3O_9^{3-}\rightleftharpoons 3VO_3^- \quad (9)$$

试验所用溶液钒浓度约为 34 g/L, pH=9.29, 钒在溶液中主要以偏钒酸根和偏钒酸根的聚合物存在。

试验每次取沉钒溶液 150 mL, 加入碳酸氢铵、碳酸铵(加铵系数 K=3), 控制沉钒温度 12 ℃、沉钒时间 5 h、搅拌速率 260 r/min。试验结果见图 1。

从图 1 可以得知, 随着沉钒溶液中碳酸铵占比逐步增大, 上层液 pH 值逐步升高, 沉钒率逐步增大。在 $(NH_4)_2CO_3$ 占比系数为 0.4 ~ 0.6 时, 沉钒率增大较快, 对应的上层液 pH 值为 8.8 ~ 9.06; 当 $(NH_4)_2CO_3$ 占比<0.2 时, 此时上层液 pH 值<8.61, 沉钒率<75%, 不利于沉钒; 当 $(NH_4)_2CO_3$ 占比系数>0.8 时, 沉钒率>88% 且逐渐趋于平稳, 此时上层液 pH 值>9.29, pH 值继续升高容易溢出氨气, 恶化操作环境。

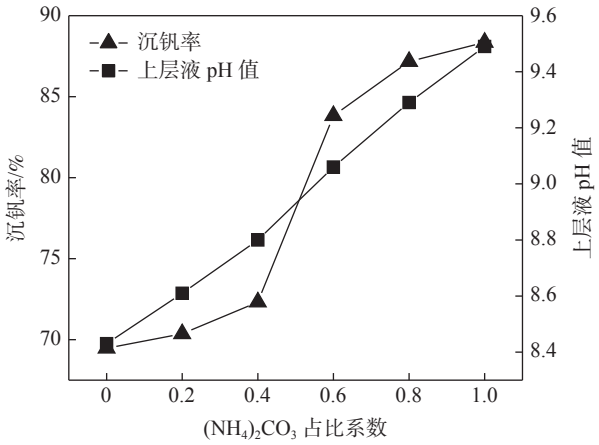

图 1　pH 值对沉钒率的影响

Fig. 1　Effect of pH value on vanadium precipitation rate

由表 3 可知, 试验所得偏钒酸铵纯度均大于 98.5%, P、Si、Na、S 含量都较低, 不同 pH 值下所沉偏钒酸铵品质无明显差异。

表 3　pH 沉钒试验偏钒酸铵主要成分

Table 3　Main components of ammonium metavanadate in pH vanadium precipitation test

样品名称	碳酸铵占比	w/%				
		P	NH_4VO_3	Si	Na	S
偏钒酸铵	0.0	<0.01	98.50	0.017	0.038	0.008
偏钒酸铵	0.2	<0.01	98.92	0.012	0.034	0.007
偏钒酸铵	0.4	<0.01	98.58	0.015	0.025	0.007
偏钒酸铵	0.6	<0.01	99.29	0.012	0.032	0.006
偏钒酸铵	0.8	<0.01	99.29	0.014	0.029	0.008
偏钒酸铵	1.0	<0.01	98.92	0.013	0.035	0.006

综上, 在 $(NH_4)_2CO_3$ 占比系数为 0.6 ~ 0.8 时, 上层液 pH 值为 9.06 ~ 9.29, 沉钒率>84%; pH 值增大有利于偏钒酸铵结晶, 可根据沉钒溶液 pH 值的波动适当调整溶液 pH 值, 以此提高沉钒率。

2.2　沉钒时间对沉钒效果的影响

沉钒时间长, 有利于晶体充分生长, 溶质充分结晶, 但过长的沉钒时长会降低过程效率, 增加成本[12], 沉钒时间对沉钒效果有重要影响。

鉴于不同温度沉钒试验各样组变量难以控制, 上层液波动大, 沉钒率变化规律不显著, 改用一组沉钒试验, 然后在设计沉钒时间位置取样。取 1 000 mL 沉钒溶液, 加入碳酸氢铵和碳酸铵(加铵系数 K=3, 碳酸铵加入系数 k_1=0.73)、控制沉钒温度为 12 ℃、搅拌速率 260 r/min, 按不同反应时间后取样, 每次取样 50 mL, 结果见图 2。

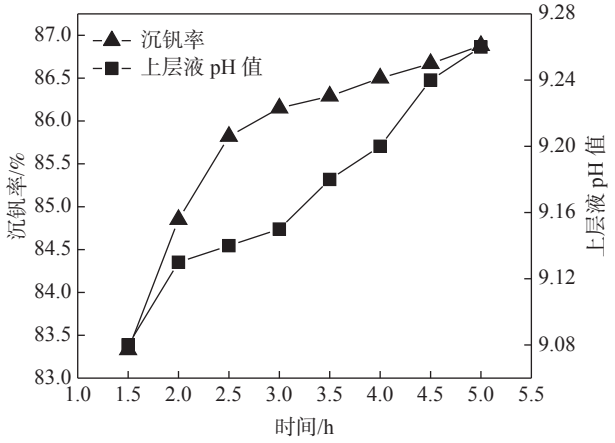

图 2　沉钒时间对沉钒率的影响

Fig. 2　Effect of vanadium precipitation time on vanadium precipitation rate

图 2 中沉钒率同上层液 pH 值呈正相关变化趋势，沉钒率高，则上层液 pH 值较高，分析沉钒溶液主要有下列两个反应：

$$NH_4HCO_3+NaVO_3=NH_4VO_3\downarrow+NaHCO_3 \quad (10)$$

$$(NH_4)_2CO_3+2NaVO_3=2NH_4VO_3\downarrow+Na_2CO_3 \quad (11)$$

$NaHCO_3$ 在溶液中水解能力大于 NH_4HCO_3，Na_2CO_3 水解能力大于 $(NH_4)_2CO_3$，所以随着沉钒液中偏钒酸铵析出，溶液 pH 值会升高，利于反应的进一步进行。

由表 4 可知，不同沉钒时间下所沉偏钒酸铵经马弗炉 500 ℃ 煅烧 2 h 得到粉状五氧化二钒。五氧化二钒纯度均大于 99.3%，P<0.01、Si<0.033、Na<0.072、S<0.014，说明不同沉钒时间下沉钒品质无明显差异。

表 4　沉钒时间试验五氧化二钒主要成分

Table 4　Main components of vanadium pentoxide in vanadium precipitation time test

样品名称	沉钒时间 /h	P /%	Si /%	Na /%	S /%	V_2O_5 /%
五氧化二钒	1.5	<0.01	0.031	0.048	0.011	99.42
五氧化二钒	2.0	<0.01	0.030	0.044	0.012	99.30
五氧化二钒	2.5	<0.01	0.033	0.043	0.014	99.53
五氧化二钒	3.0	<0.01	0.033	0.054	0.010	99.30
五氧化二钒	3.5	<0.01	0.031	0.062	0.011	99.53
五氧化二钒	4.0	<0.01	0.032	0.060	0.011	99.30
五氧化二钒	4.5	<0.01	0.030	0.046	0.013	99.44
五氧化二钒	5.0	<0.01	0.031	0.072	0.012	99.30

综上可知，沉钒时间>3 h，沉钒率趋于稳定，沉钒时间 3 h 沉钒率 86.1%，沉钒时间 5 h 沉钒率 86.9%，沉钒率相差不大，应选择沉钒时间 3 h。且图 2 沉钒率与上层液 pH 值的关系与图 1 一致呈正相关变化。

2.3　温度对沉钒效果的影响

偏钒酸铵微溶于冷水，溶于热水和稀氨水[13]，不同温度下偏钒酸铵溶解度如图 3 所示。由此可见，偏钒酸铵的溶解度在低温区远小于高温区，沉钒温度对沉钒效果有重要影响。

试验每组取沉钒溶液 150 mL，加入碳酸氢铵和碳酸铵（加铵系数 K=3，碳酸铵加入系数 k_1=0.73），控制沉钒温度在 15 ~ 36 ℃、沉钒时间 3 h，搅拌速率 260 r/min 条件下，主要结果见图 4。

由表 5 可知，不同沉钒温度下所沉偏钒酸铵经马弗炉 500 ℃ 煅烧 2 h 得到粉状五氧化二钒。五氧化二钒纯度均大于 99.3%，P<0.01%、Si<0.035%、Na<0.064%、S<0.015%，不同沉钒温度下沉钒品质无明显差异。

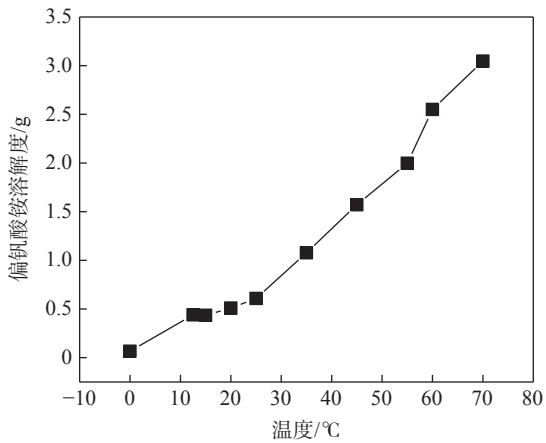

图 3　不同温度偏钒酸铵溶解度

Fig. 3　Solubility of ammonium metavanadate at different temperatures

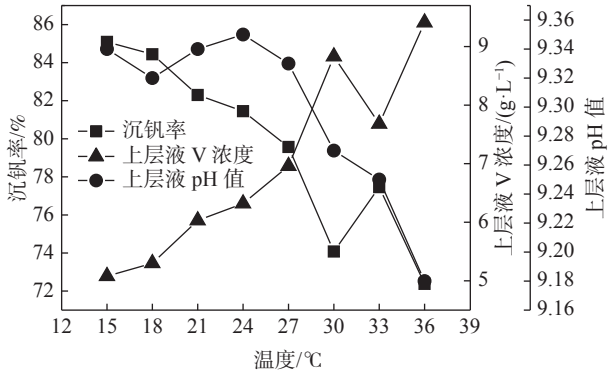

图 4　沉钒温度对沉钒率的影响

Fig. 4　Effect of vanadium precipitation temperature on vanadium precipitation rate

表 5　沉钒温度试验五氧化二钒主要成分

Table 5　Main components of vanadium pentoxide in temperature precipitation test

样品名称	沉钒温度 /℃	P /%	Si /%	Na /%	S /%	V_2O_5 /%
五氧化二钒	15	<0.01	0.033	0.064	0.014	99.42
五氧化二钒	18	<0.01	0.030	0.050	0.011	99.30
五氧化二钒	21	<0.01	0.033	0.039	0.010	99.76
五氧化二钒	24	<0.01	0.031	0.052	0.010	99.76
五氧化二钒	27	<0.01	0.034	0.044	0.015	99.64
五氧化二钒	30	<0.01	0.032	0.034	0.014	99.76
五氧化二钒	33	<0.01	0.031	0.029	0.012	99.53
五氧化二钒	36	<0.01	0.035	0.028	0.010	99.53

综上可知, 沉钒率随沉钒温度升高而减小, 高温区沉钒率较低, 上层液钒浓度变化趋势与偏钒酸铵溶解度曲线趋势大致一致。15 ℃ 时沉钒率为 85.1%, 24 ℃ 时沉钒率为 81.4%, 27 ℃ 时沉钒率为 80%, 36 ℃ 时沉钒率为 72.4%。即 15 ~ 27 ℃ 温度下沉钒率≥80%。

2.4　加铵系数对沉钒效果的影响

当向偏钒酸钠溶液中加入过量的碳酸铵和碳酸氢铵反应生成偏钒酸铵时, 由于同离子盐析作用, 可以实现偏钒酸铵有效结晶。适当过量碳酸氢铵可以提高结晶效率, 但过量的碳酸氢铵和碳酸铵会增加成本。

试验每组取沉钒溶液 150 mL, 按 1.7 ~ 3.2 加铵系数加入碳酸氢铵和碳酸铵以维持各溶液 pH 值大致相同)、沉钒时间 3 h、控制沉钒温度 15 ℃、搅拌速率 260 r/min。加铵系数对沉钒率的影响见图 5。

由表 6 可知, 不同加铵系数下所沉偏钒酸铵经马弗炉 500 ℃ 煅烧 2 h 得到粉状五氧化二钒。五氧化二钒纯度均大于 99.3%, P<0.01%、Si<0.035%、Na<0.053%、S<0.016%, 不同加铵系数下沉钒品质无明显差异。

综上可知, 随着加铵系数的增大, 沉钒率逐渐增大, 加铵系数在 2.0 ~ 2.6 时沉钒率上升最快, 沉钒率从加铵系数 2.0 的 54.3% 增大至加铵系数 2.6 的 84.2%。加铵系数>2.6, 沉钒率变化小, 加铵系数 2.9 与 3.2 的沉钒率相同, 均为 86.4%, 选择加铵系数 2.9 ~ 3.2 为适宜。

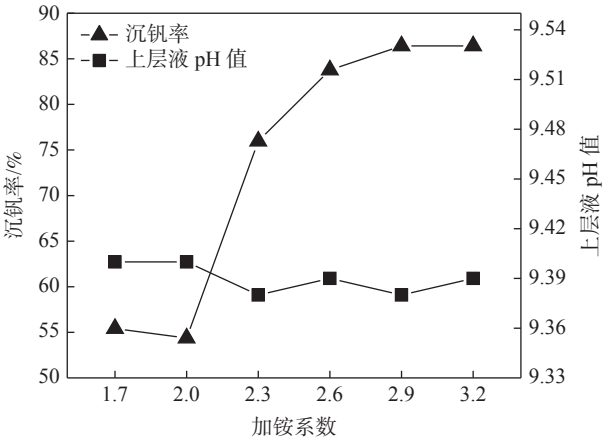

图 5　加铵系数对沉钒率的影响

Fig. 5　Effect of ammonium addition coefficient on vanadium precipitation rate

表 6　沉钒加铵系数试验五氧化二钒主要成分

Table 6　Main components of vanadium pentoxide in vanadium precipitation test with different ammonium addition

样品名称	加铵系数	P /%	Si /%	Na /%	S /%	V_2O_5 /%
五氧化二钒	1.7	<0.01	0.032	0.050	0.013	99.42
五氧化二钒	2.0	<0.01	0.034	0.052	0.016	99.64
五氧化二钒	2.3	<0.01	0.033	0.045	0.010	99.30
五氧化二钒	2.6	<0.01	0.035	0.042	0.012	99.76
五氧化二钒	2.9	<0.01	0.032	0.053	0.013	99.53
五氧化二钒	3.2	<0.01	0.035	0.046	0.011	99.53

2.5　氧化钒产品质量

取沉钒溶液 150 mL, 加入碳酸氢铵和碳酸铵(加铵系数 K=2.9, 碳酸铵加入系数 k_1=0.73), 控制沉钒温度 15 ℃、沉钒时间 3 h、搅拌速率 260 r/min。反应结束后固液分离, 取上层液样分析 TV 为 5.30 g/L, 沉钒率为 85.44%。80 ℃ 烘干得到白色偏钒酸铵粉末, 煅烧后为砖红色五氧化二钒。粉末形态如图 6 所示。五氧化二钒纯度为 99.58%, P<0.01%、Si<0.040%、Na<0.053%、S<0.012%。

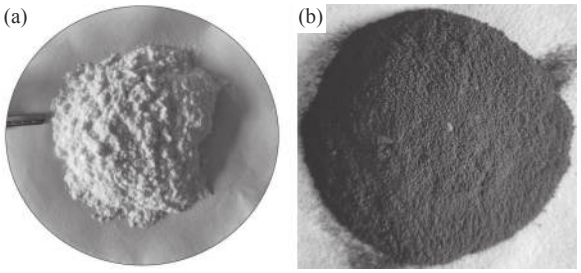

图 6 偏钒酸铵(a)和五氧化二钒 (b)

Fig. 6 Ammonium metavanadate (a) and vanadium pentoxide(b)

2.6 展望

以钒渣钠化焙烧—水浸提钒溶液为原料，采用碳酸铵/碳酸氢铵为沉钒铵盐，生产五氧化二钒的工艺流程可归纳如图 7 所示。

与现有钒渣钠化焙烧—水浸提钒—酸性铵盐沉钒工艺相比较，钠化浸出液酸性铵盐沉钒单次沉钒率可达 99% 以上，本文所述沉钒工艺单次沉钒率约 85%，但沉钒后液中剩余钒元素可通过溶液循环浸出进入下一轮沉钒原液，实现累计沉钒率约 100%；酸性铵盐沉钒多采用硫酸调节 pH 值，导致沉钒物多钒酸铵中 S>0.1%，且在酸性条件下多钒酸生成多钒酸盐时选择顺序为：K^+>NH_4^+>Na^+>H^+>Li^+[9]，多钒酸铵中 Na_2O+K_2O>0.15%[14]。在弱碱性条件下采用碳酸铵和碳酸氢铵作为铵盐沉淀偏钒酸铵，偏钒酸铵煅烧生成五氧化二钒的纯度优于酸性铵盐沉钒所制备的五氧化二钒的纯度。

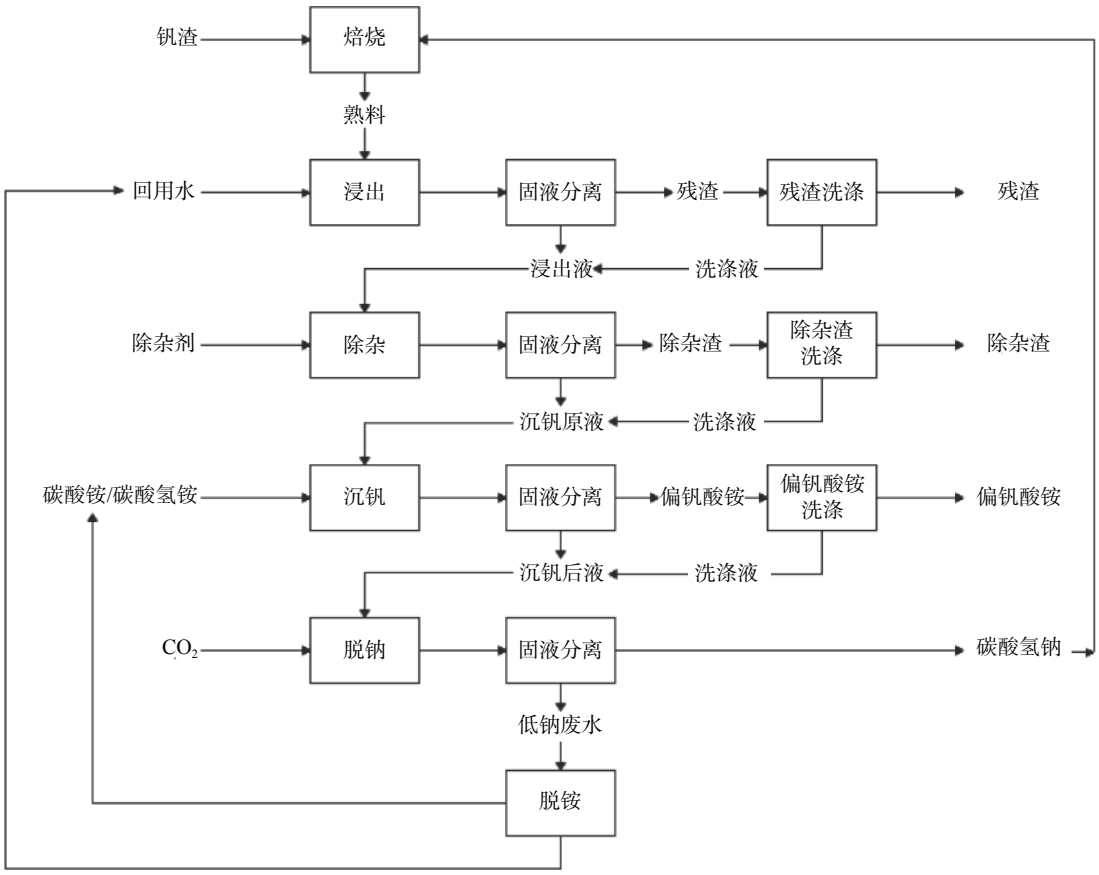

图 7 工艺流程

Fig. 7 Process flow chart

通过本研究获得了最佳沉淀偏钒酸铵的工艺参数，下步研究重点为沉钒后液脱钠以及通过沉钒后液脱钠--利用脱钠液(回用水)熟料浸出--浸出液除杂--沉钒原液沉钒--沉钒后液脱钠多次循环试验后，考察各溶液中杂质元素富集和平衡情况，以及当溶液中各元素平衡后孰料的浸出效果和偏钒酸铵制备氧化钒的质量，以彻底打通该流程。

3 结论

1)对 $NaVO_3$-H_2O 体系，采用碳酸铵/碳酸氢铵为沉钒铵盐，获得了沉淀偏钒酸铵的最佳工艺，具体参数为：加铵系数 K=2.9、碳酸铵加入系数 k_1=0.73、沉钒温度 15 ℃、沉钒时间 3 h，沉钒率达 85.44%；沉淀偏钒酸铵经煅烧得到五氧化二钒，纯度>99.5%。

2)溶液 pH 值 9.06 ~ 9.50 时有利于偏钒酸铵结晶; 沉钒率同上层液 pH 值呈正相关变化趋势, 沉钒率高, 则上层液 pH 值较高。

3)沉钒时间大于 3 h, 沉钒率趋于稳定; 15 ~ 27 ℃温度下沉钒率≥80%; 加铵系数 K>2.9, 沉钒率变化小, 选择加铵系数 K=2.9 ~ 3.2 为宜。

参考文献

[1] Sun Zhaohui. The view on the development of vanadium industry[J]. Panzhihua Science and Information, 2009, 34(2): 24−29.
(孙朝晖. 钒产业发展之我见[J]. 攀枝花科技与信息, 2009, 34(2): 24−29.)

[2] Li Jing, Shi Zhe, Liang Chen, *et al*. Low calcification roasting sodium carbonate leaching vanadium extraction test[J]. Mining and Metallurgy, 2015, 24(5): 52−56.
(李京, 施哲, 梁晨, 等. 低钙化焙烧—碳酸钠浸出提钒试验[J]. 矿冶, 2015, 24(5): 52−56.)

[3] Duan Ran. Preparation of high purity vanadium pentoxide and study on crystallization mechanism of ammonium metavanadate[D]. Changsha: Central South University, 2011.
(段冉. 高纯五氧化二钒的制备及偏钒酸铵结晶机理的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.)

[4] Yin Zhaoqian, Guo Jike, Chen Xiangquan, *et al*. Study on hydrolysis and precipitation of vanadium from sodium vanadate solution[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(3): 16−20.
(殷兆迁, 郭继科, 陈相全, 等. 钠化钒液水解沉钒的研究[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(3): 16−20.)

[5] Wang Jun, Sun Zhaohui, Su Yi, *et al*. Study on roasting and leaching of vanadium slag with high calcium and phosphorus[J]. Rare Metals, 2015, 39(11): 1038−1042.
(王俊, 孙朝晖, 苏毅, 等. 高钙高磷钒渣焙烧浸出的研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(11): 1038−1042.)

[6] Wang Jun, Sun Zhaohui, Liu Jiayuan, *et al*. Experimental study on the recycling of vanadium precipitation wastewater from ammonium carbonate[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(3): 45−48, 61.
(王俊, 孙朝晖, 刘佳媛, 等. 碳酸铵沉钒废水循环利用的试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(3): 45−48, 61.)

[7] Fu Zibi, Zheng Shili, Sun Zhaohui. Experimental study on preparation of V_2O_5 by leaching calcified clinker with sodium bicarbonate[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(1): 1−6.
(付自碧, 郑诗礼, 孙朝晖. 碳酸氢钠浸出钙化熟料制备V_2O_5的试验研究[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(1): 1−6.)

[8] Guo Xuemei, Wang Shaona, Du Hao, *et al*. Cooling crystallization of ammonium metavanadate in ammonium bicarbonate solution[J]. Progress in Chemical Industry, 2018, 37(3): 853−860.
(郭雪梅, 王少娜, 杜浩, 等. 碳酸氢铵溶液中偏钒酸铵的冷却结晶[J]. 化工进展, 2018, 37(3): 853−860.)

[9] Liao Shiming, Bai Tanlun. Vanadium metallurgy abroad[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 32.
(廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 32.)

[10] Zhao Chu, Feng Man, Wang Shaona, *et al*. Determination of NH_4VO_3 solubility in ternary system NH_4HCO_3-NH_4VO_3-H_2O at 40 ℃ and 75 ℃[J]. Progress in Chemical Industry, 2014, 33(6): 1408−1412.
(赵楚, 冯曼, 王少娜, 等. 40 ℃和75 ℃下三元体系NH_4HCO_3-NH_4VO_3-H_2O中NH_4VO_3溶解度的测定[J]. 化工进展, 2014, 33(6): 1408−1412.)

[11] Guo Xuemei. Applied basic research on cooling crystallization separation of ammonium metavanadate[D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
(郭雪梅. 偏钒酸铵冷却结晶分离的应用基础研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.)

[12] Fu Zibi. Discussion on clean vanadium extraction process by blank roasting of vanadium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(4): 17−23.
(付自碧. 钒渣空白焙烧清洁提钒工艺探讨[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(4): 17−23.)

[13] Wang Shaona, Du Hao, Zheng Shili, *et al*. A new clean process for the preparation of vanadium oxide by sodium vanadate calcification ammonium carbide precipitation[J]. Journal of Chemical Engineering, 2017, (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, (7): 2781−2789.)

[14] Guo Jike, Yin Zhaoqian, Jiang Lin, *et al*. Study on separation technology of impurities in acid ammonium salt vanadium precipitation products[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(5): 16−23.
(郭继科, 殷兆迁, 蒋霖, 等. 酸性铵盐沉钒产品中杂质分离技术研究[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(5): 16−23.)

编辑　杨冬梅