

利用二元钠盐体系处理钒渣的清洁焙烧工艺

滕艾均¹, 徐红红², 薛向欣¹
(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 计算机科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110169)

摘 要: 试验研究了利用二元钠盐($\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$)对钒渣进行焙烧,并分析了相关动力学参数对焙烧效果的影响.结果表明:在二元钠盐焙烧过程中,焙烧温度、焙烧时间及 NaOH 与 Na_2CO_3 质量比对渣中钒、铬的浸出率影响重大;焙烧过程中, Fe_3O_4 被氧化为 Fe_2O_3 , V_2O_5 和 Cr_2O_3 分别被氧化为 β 钒酸钠型结构的 Na_3VO_4 与正交晶系结构的 Na_2CrO_4 ;最佳焙烧条件下, NaOH 与 Na_2CO_3 质量比为1.5:1,焙烧温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$,焙烧时间为60 min,此时钒与铬的浸出率分别为98.66%与83.57%;浸出尾渣的主要金属元素为Fe.

关 键 词: 钒渣; $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 二元焙烧;相变;浸出率;尾渣

中图分类号: X 756 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2019)09-1291-07

Clean Roasting Process for Treating Vanadium Slag by Using Binary Sodium Salts System

TENG Ai-jun¹, XU Hong-hong², XUE Xiang-xin¹
(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Computer Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110169, China. Corresponding author: XUE Xiang-xin, E-mail: xuexx@mail.neu.edu.cn)

Abstract: The vanadium slag was treated by $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ binary sodium salts in the roasting process and the influence of related kinetic parameters on roasting effect was investigated. The results showed that during the $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ binary roasting process, the roasting temperature, roasting time and NaOH to Na_2CO_3 mass ratio play significant roles in the extraction rate of vanadium and chromium. The ferriferous oxide(Fe_3O_4) is oxidized to ferric oxide(Fe_2O_3) while V_2O_5 and Cr_2O_3 are converted to the β -natrium-vanadate type structure of Na_3VO_4 and orthorhombic-type crystal structure of Na_2CrO_4 , respectively. Under the optimum roasting conditions(roasting temperature of $600\text{ }^\circ\text{C}$, roasting time of 60 min, and NaOH to Na_2CO_3 mass ratio of 1.5:1), the extraction rate of vanadium and chromium is 98.66% and 83.57%, respectively. The major metal element in the leaching residue is Fe.

Key words: vanadium slag; $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ binary roasting; phase transformation; extraction rate; residue

钒是现代工业发展不可缺少的材料,在化工、冶金、医疗和军事等领域有着广泛的应用^[1-3].在中国,用于生产钒的主要资源是钒钛磁铁矿.炼铁过程中,在高炉内冶炼钒钛磁铁矿得到含钒铁水,然后在炼钢过程中从含钒铁水中产生钒渣.钒渣是生产钒的直接原料.为了有效地提取钒,最常用的技术是用 NaCl 、 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 等钠盐焙烧钒渣.但是,用 NaCl 和 Na_2SO_4 焙烧会产生腐蚀性气体(HCl 、 Cl_2 和 SO_2),这些气体对设备和环境有害^[4-6].而用 Na_2CO_3 焙烧则会消耗大量的能量,从而增加了生产成本.此外,单钠盐焙烧具有较低的钒提取率.因此,如何减少腐蚀气体的污染,同时提高钒的浸出率是一个重要的研究方向.

为了减少焙烧过程中有害气体的产生,一些

研究者将钙化焙烧作为钠化焙烧的替代方法,并且已经做了相关的研究^[7-9]. Li 等提出了利用 CaO 焙烧钒渣并在 (NH₄)₂CO₃ 溶液中进行浸出的工艺,其中钒的总浸出率达到 96%^[7]; Zhang 等提出了用钙化物从硅钒矿中提取钒的工艺,发现这是一种能提高钒转化率且相对环保的方法^[8]; Yang 等提出了利用 CaO 焙烧钒渣并在稀硫酸中进行浸出的工艺,同时对其浸出动力学机理进行了分析,发现酸浸过程中主要受酸在产物层扩散和化学反应限制^[9]. 这些研究表明,钙化焙烧是一种可行的方法. 然而,钙化焙烧比钠化焙烧消耗更多的能量,而且钒的浸出率也相对较低,并且由于六价铬残渣的形成而造成的环境污染仍未得到解决. 此外,由于设备和成本的原因,这种钙化焙烧技术目前不能广泛应用. 还有另一种思路是采用多种添加剂与钒渣混合,以控制焙烧过程中腐蚀性气体的产生. Liu 等提出了 NaOH - NaNO₃ 二元焙烧法处理钒渣,并研究了其氧化机理,发现 NaOH 和 NaNO₃ 为钒渣的分解提供了良好的化学环境^[10]. Wang 等进一步研究了 NaOH - NaNO₃ 二元焙烧处理钒渣的效果,得出此焙烧工艺能实现较高的钒、铬的浸出率^[11]. 然而,二元焙烧体系方面的研究依然相对不足,值得进一步深入研究.

本文旨在探索一种清洁高效的无气体污染的钒渣焙烧处理工艺. 焙烧过程中采用二元钠盐 (NaOH - Na₂CO₃) 处理钒渣,详细研究了焙烧过程中各参数对钒提取率的影响. 研究结果为钒渣提钒的清洁、高效生产提供了理论和技术依据.

1 试验材料和试验方法

试验中所用钒渣经过破碎和磁选预处理,并采用 8300DW 型电感耦合等离子体发射光谱仪进行成分检测,其化学成分为(质量分数,%): FeO, 34.47; V₂O₅, 14.24; Cr₂O₃, 6.25; SiO₂, 14.30; TiO₂, 10.66; MnO, 6.98; MgO, 1.16; Al₂O₃, 1.29; CaO, 1.21. 利用 MPDDY2094 型 X 射线衍射仪对渣的矿物组成进行分析,如图 1 所示.

从图 1 中可以看出渣的主要晶相为尖晶石相 ((Fe, Mn, Mg) (Fe, V, Cr)₂O₄), (Fe, Mg)₂TiO₄)、橄榄石相 ((Fe, Mn)₂SiO₄) 以及少量

Fe₂O₃ 和 Ca(Fe, Al)₂SiO₆. 试验中采用 Ultra Plus 型扫描电镜能谱仪对焙烧样品和浸出渣的表面特征及元素分布进行分析. 同时,试验中所有化学制剂均为国药标准,所用水均为去离子蒸馏水.

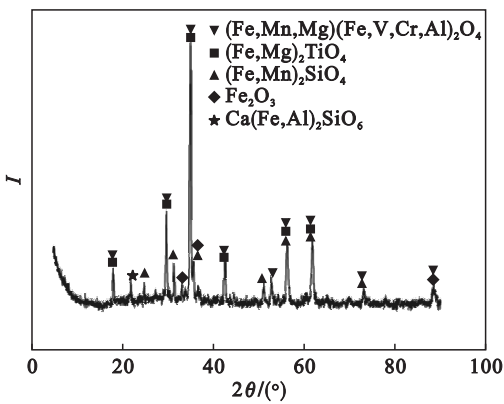


图 1 钒渣的 XRD 分析图
Fig. 1 XRD pattern of vanadium slag

图 2 为此新型钒渣提钒技术的流程图. 焙烧试验中,将钒渣筛分至 74 μm,将筛选后的钒渣与 NaOH, Na₂CO₃ 混合,其中 (NaOH + Na₂CO₃) 与钒渣的质量比固定为 1:1. 取一定量的混合试样放入瓷舟中,将瓷舟放入设置温度下的马弗炉中进行加热焙烧;达到焙烧时间后,将瓷舟取出并冷却至室温. 将焙烧后的样品研磨至 74 μm 以下用于水浸. 浸出试验在一个恒温水浴搅拌发生器中

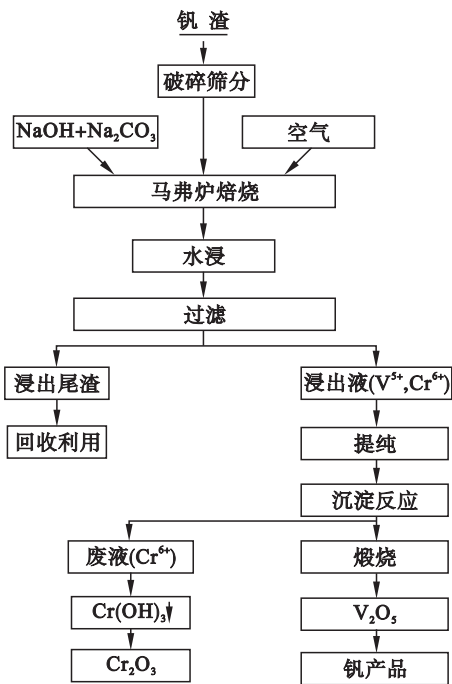


图 2 NaOH - Na₂CO₃ 二元钠盐焙烧钒渣流程图
Fig. 2 Flow chart of the NaOH-Na₂CO₃ binary sodium salts roasting for treating vanadium slag

进行,将一定量的焙烧样品放入装有定量蒸馏水的烧杯中,将烧杯放入水浴中进行浸出,其中蒸馏水与焙烧样品比例为 5 mL:1 g,水浴温度设定为 60 ℃,水浸时间为 60 min,搅拌速度为 100 r/min. 浸出完成后进行过滤,得到含钒、铬的溶液与浸出尾渣. 对所用焙烧样品及浸出尾渣中的钒、铬含量进行检测,计算得出钒渣中钒、铬的浸出率,计算式如下:

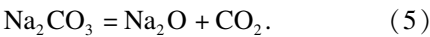
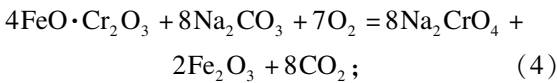
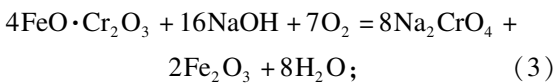
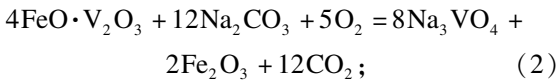
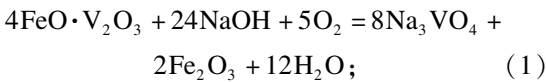
$$X\% = \frac{m_e}{m_0} \times 100\% .$$

其中:X% 表示钒或铬的浸出率; m_e 表示尾渣中钒或铬的总质量; m_0 表示焙烧样品中钒或铬的总质量.

2 结果与讨论

2.1 焙烧过程中化学反应

在整个 NaOH - Na₂CO₃ 二元焙烧过程中,所发生的主要化学反应如下^[12]:



从上面所示的化学反应方程式可以看出,整个焙烧过程中所产生的气体只有 CO₂ 和 H₂O(g). 这两种气体均为无毒无害气体,对设备和环境没有危害. 所以,利用 NaOH 和 Na₂CO₃ 进行钒渣钠化焙烧,可以提供一个清洁无有害气体污染的焙烧环境,这是一种无气体污染的绿色焙烧工艺.

2.2 NaOH 与 Na₂CO₃ 质量比对浸出率的影响

图 3 所示为 NaOH 与 Na₂CO₃ 质量比对钒渣中钒、铬提取率的影响,其中焙烧温度固定为 600 ℃,焙烧时间固定为 60 min,NaOH 与 Na₂CO₃ 质量比为 0 ~ 5.0. 从图 3 中可以看出,当 NaOH 与 Na₂CO₃ 质量比相对较低时(≤ 1),其对钒、铬的浸出率影响很大,且随着比值的增大钒、铬浸出率同时快速升高;随着 NaOH 与 Na₂CO₃ 质量比继

续增加(1.0 ~ 1.5),钒、铬的浸出率仅有小幅增长;当 NaOH 与 Na₂CO₃ 质量比为 1.5 时,钒、铬的浸出率均达到最大值,分别为 98.66% 和 83.57%. 当 NaOH 与 Na₂CO₃ 质量比在 1.5 到 3 之间时,钒、铬浸出率无明显变化;当 NaOH 与 Na₂CO₃ 质量比大于 3 时,钒、铬浸出率反而略有降低. 所以,最佳 NaOH 与 Na₂CO₃ 质量比为 1.5.

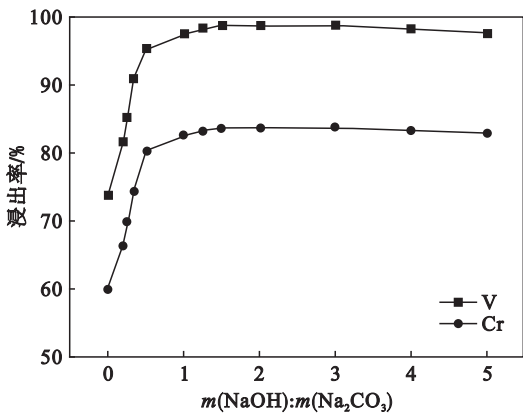


图 3 NaOH 与 Na₂CO₃ 质量比对钒、铬浸出率的影响
Fig. 3 Effect of NaOH to Na₂CO₃ mass ratio on the extraction rate of vanadium and chromium

2.3 焙烧温度对浸出率的影响

图 4 所示为焙烧温度对钒渣中钒、铬提取率的影响,其中 NaOH 与 Na₂CO₃ 质量比固定为 1.5,焙烧时间固定为 60 min,焙烧温度范围为 300 ~ 900 ℃. 从图 4 中可以看出,当焙烧温度相对较低时(300 ~ 500 ℃),其对钒、铬的浸出率影响很大,且随着温度的升高钒、铬浸出率同时快速升高;随着焙烧温度继续升高,钒、铬的浸出率继续增长,当焙烧温度为 600 ℃时,钒、铬的浸出率均达到最大值,分别为 98.66% 和 83.57%. 当焙烧温度升高到 700 ℃时,钒、铬浸出率无明显变化;随着焙烧温度继续增加(800 ~ 900 ℃),钒、铬浸出率反而略有降低. 所以,最佳焙烧温度为 600 ℃.

2.4 焙烧时间对浸出率的影响

图 5 所示为焙烧时间对钒渣中钒、铬浸出率的影响,其中 NaOH 与 Na₂CO₃ 的质量比固定为 1.5,焙烧温度固定为 600 ℃,焙烧时间范围为 0 ~ 180 min. 从图 5 中可以看出,当焙烧时间相对较短时(0 ~ 30 min),其对钒、铬的浸出率影响很大,且随着时间的增加钒、铬浸出率同时快速升高;随着焙烧时间继续增加(30 ~ 60 min),钒、铬

的浸出率也继续增长,但增长率减小,当焙烧时间为 60 min 时,钒、铬的浸出率均达到最大值. 随着焙烧时间的继续增加(60 ~ 120 min),钒、铬浸出率保持一个相对稳定值. 所以,最佳焙烧时间为 60 min.

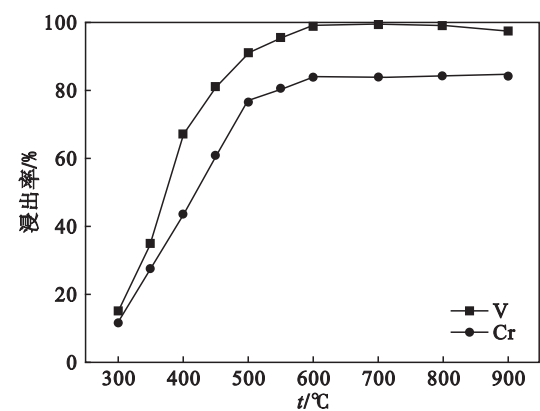


图 4 焙烧温度对钒铬浸出率的影响

Fig. 4 Effect of roasting temperature on the extraction rate of vanadium and chromium

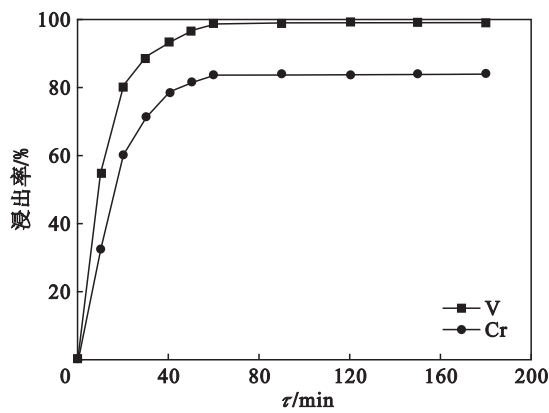


图 5 焙烧时间对钒铬浸出率的影响

Fig. 5 Effect of roasting time on the extraction rate of vanadium and chromium

2.5 焙烧过程中相的变化

利用 XRD 分析了焙烧温度为 600 ℃ 时不同焙烧时间下焙烧样品的物相构成,结果如图 6 所示. 从图 6 中可以看出,随着焙烧时间的增加,不同晶体结构的衍射峰逐渐变强或变弱,表明尖晶石相和橄榄石相被不断地破坏分解. 与原渣的物相构成(图 1)进行对比,发现焙烧时间为 10 min 时,开始出现 Na_3VO_4 和 Na_2CrO_4 的衍射峰,并观察到少量的 Na_2SiO_3 和 Na_2TiO_3 . 当焙烧时间增加到 30 min 时, Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的特征衍射峰共存,且 Fe_2O_3 的衍射峰强度明显增强. 当焙烧时间增加到 60 min 时, Fe_3O_4 的衍射峰消失,而 Fe_2O_3

的衍射峰强度进一步增强. 这表明 Fe_3O_4 中的 Fe^{2+} 已经完全氧化为 Fe^{3+} . 随着焙烧时间增加到 120 min, Na_2SiO_3 的衍射峰变多,表明随着焙烧时间的增加,生成 Na_2SiO_3 的量增加. 随着焙烧时间的增加,一些尖晶石相的特征衍射峰逐渐消失, Na_3VO_4 和 Na_2CrO_4 的衍射峰则越来越强,且 Na_2TiO_3 和 Na_2SiO_3 等晶相数量增加.

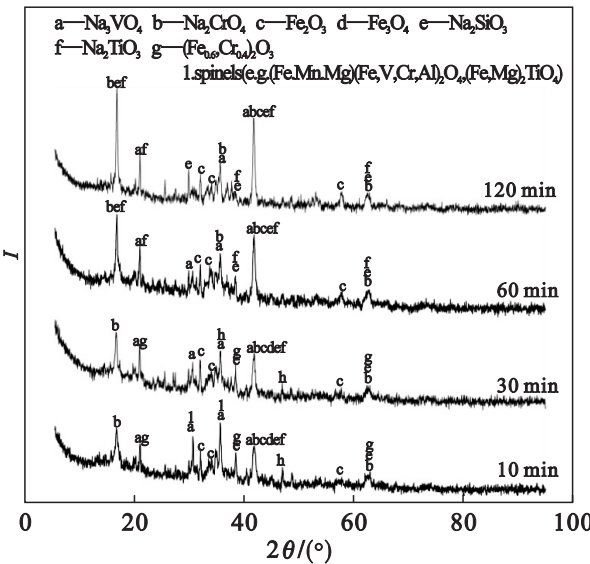


图 6 不同时间焙烧样品的 XRD 分析图

Fig. 6 XRD patterns of the roasted samples at different time

从焙烧过程中所发生的化学反应(式(1) ~ 式(4))可知,焙烧反应是一个氧化钠化的反应过程. 渣中的低价钒和低价铬先被氧化为高价的钒(V^{5+})和高价的铬(Cr^{6+}),形成的 V_2O_5 和 Cr_2O_3 再与 NaOH 和 Na_2CO_3 进行钠化反应,最终生成 Na_3VO_4 和 Na_2CrO_4 . 渣中的 V_2O_5 和 Cr_2O_3 被转化为所需的 Na_3VO_4 和 Na_2CrO_4 在整个焙烧过程中是一个非常 重要的晶体结构转变过程. 图 7 所示为 V_2O_5 和 Na_3VO_4 的晶体转变关系. V_2O_5 的晶体结构(图 7a):空间群 $\text{Pmmn}(59)$,晶胞参数 $a = 1.151\,0(8)\,\text{nm}$, $b = 0.973\,6\,\text{nm}$, $c = 0.998\,0\,\text{nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,具有正交型晶体结构^[13]. 转化过程中, V_2O_5 的 $\text{V}-\text{O}$ 键被 NaOH 和 Na_2CO_3 破坏,形成八面体结构的 Na_3VO_4 . Na_3VO_4 的晶体结构(图 7b):空间群 $\text{Pnma}(62)$,晶胞参数 $a = 1.414\,7(2)\,\text{nm}$, $b = 0.364\,96(6)\,\text{nm}$, $c = 0.536\,4(1)\,\text{nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,具有 β 型钒酸钠晶体结构^[14]. 氧离子形成交叉型阵列,围绕着 Na^+ 或 V^{5+} ; Na^+ 和 V^{5+} 在单位晶胞中占据相同位置,且

具有不同的占有率. 图 8 所示为 Cr_2O_3 和 Na_2CrO_4 的晶体转变关系. Cr_2O_3 的晶体结构(图 8a): 空间群 $R-3c(167)$, 晶胞参数 $a = b = 0.49570(3) \text{ nm}$, $c = 1.35923(2) \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 具有六角形晶体结构^[15]. 转化过程中, Cr_2O_3 的 $\text{Cr}-\text{O}$ 键被 NaOH 和 Na_2CO_3 破坏, 形成八面体结构的 Na_2CrO_4 . Na_2CrO_4 的晶体结构(图 8b) 为: 空间群 $\text{Cmcm}(63)$, 晶胞参数 $a = 0.5862(2) \text{ nm}$, $b = 0.9251(5) \text{ nm}$, $c = 0.7145(3) \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 具有正交型晶体结构^[16]. Na^+ 和 Cr^{6+} 的氧化物在晶胞中形成空间链结构. 形成的 Na_3VO_4 和 Na_2CrO_4 均易溶于水, 利于焙烧样品进行水浸.

2.6 浸出尾渣的特性

为进一步验证此新型焙烧方法的有效性, 利用 SEM-EDS 和 XRD 将焙烧样品与其浸出后的尾渣进行对比分析. 所用焙烧样品为最佳焙烧条件下获得的, 其中焙烧条件为 NaOH 与 Na_2CO_3 质量比为 1.5:1, 焙烧温度为 600°C , 焙烧时间为 60 min. 图 9 描述了焙烧样品与浸出尾渣的表面

特征和元素分布. 从图 9a 可以看出, 焙烧样品具有粗糙的表面和较大的粒度. 然而, 图 9b 中所示出的浸出尾渣具有相对光滑的表面和较小的粒度. 对比图 9a 与图 9b, 可以发现浸出前后的 Fe, V 和 Cr 在分布上发生了很大的变化, 在浸出尾渣中 Fe 比例很大, 而 V 和 Cr 的比例很低. 此结果表明, 大部分 V 和 Cr 被提取出来, 且浸出尾渣中含有丰富的铁元素. 表 1 所示为通过 EDS 分析检测的浸出尾渣的元素组成. 结果表明, 浸出渣中仅残留少量 V 和 Cr, 且主要金属元素为 Fe. 图 10 为钒渣焙烧前后及其浸出后的 XRD 对比分析图, 从图中可以看出: 原渣经过焙烧得到的焙烧样品中生成了可溶于水的 Na_3VO_4 和 Na_2CrO_4 ; 而焙烧样品经过水浸后得到的尾渣中 Na_3VO_4 和 Na_2CrO_4 消失了, 且尾渣中无法检测到 V, 表明尾渣中存在极少数 V 以至于无法被检测出来, 且 Cr 的残留很低; 同时可知, 尾渣的主要矿物相是 Fe_2O_3 , Na_2TiO_3 和少量的类石榴石聚合物($(\text{Mn}, \text{Ca})_x(\text{Fe}, \text{Cr})_y\text{O}_z \cdot \text{SiO}_2$). 因此, 可知 $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 二元焙烧工艺是一种有效的钒渣焙烧技术.

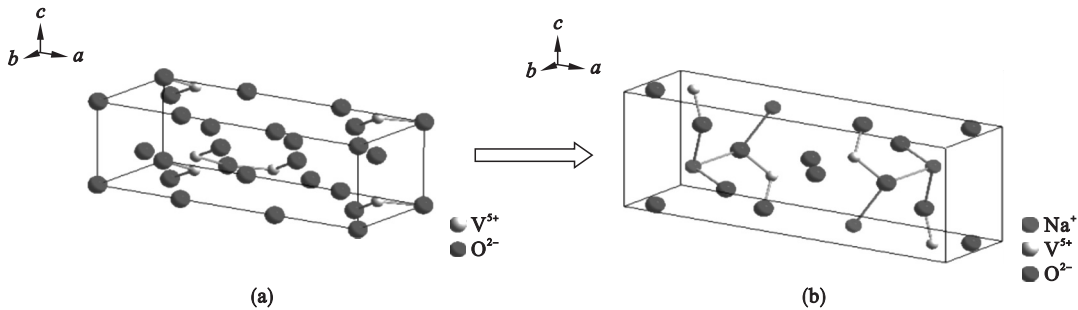


图 7 焙烧过程中 V_2O_5 与 Na_3VO_4 转化关系
Fig. 7 Transformation relationship of V_2O_5 and Na_3VO_4 in the roasting process
(a)— V_2O_5 ; (b)— Na_3VO_4 .

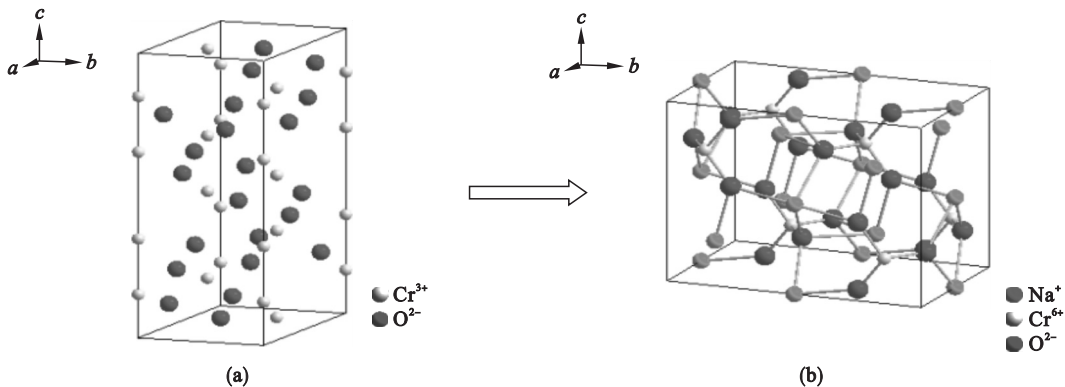


图 8 焙烧过程中 Cr_2O_3 与 Na_2CrO_4 转化关系
Fig. 8 Transformation relationship of Cr_2O_3 and Na_2CrO_4 in the roasting process
(a)— Cr_2O_3 ; (b)— Na_2CrO_4 .

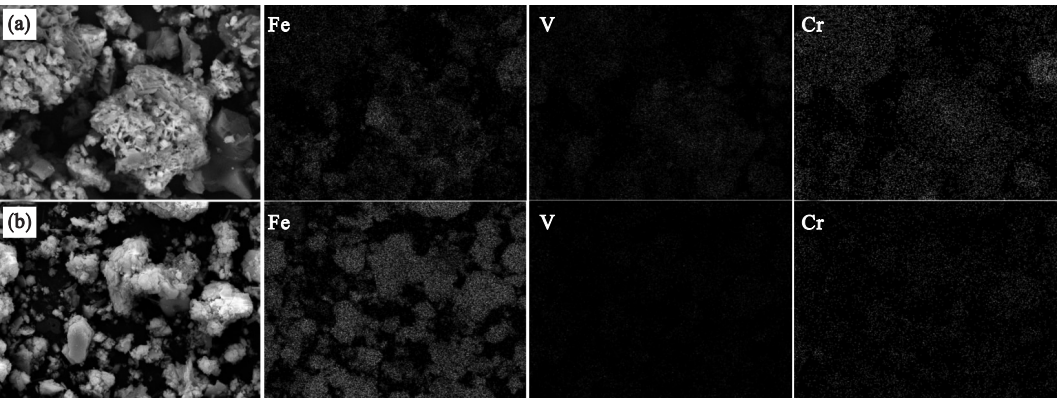


图 9 SEM 图与 EDS 元素面分布图
Fig. 9 SEM images and EDS element mappings
(a)—焙烧样品；(b)—浸出尾渣.

表 1 浸出尾渣的 EDS 分析
Table 1 EDS analysis of leaching residue

元素	O	Fe	V	Cr	Ti	Ca	Si	Mg	Al	Mn	Na
w	26. 82	53. 22	0. 12	0. 35	6. 50	0. 51	2. 46	0. 46	0. 69	4. 97	3. 91

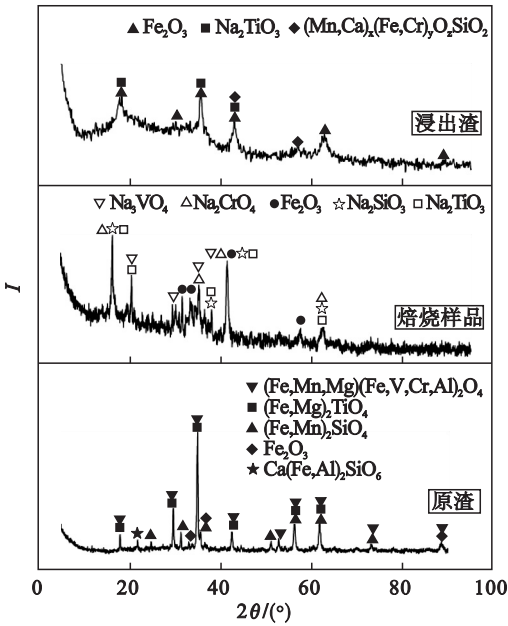


图 10 浸出尾渣的 XRD 分析图
Fig. 10 XRD patterns of the leaching residue

3 结 论

- 1) 焙烧温度、焙烧时间及 NaOH 与 Na₂CO₃ 质量比对钒渣中钒、铬的浸出率具有重要的影响.
- 2) 最佳的焙烧条件为焙烧温度 600 ℃、焙烧时间 60 min 及 NaOH 与 Na₂CO₃ 质量比 1.5, 此时钒、铬的浸出率分别为 98.66% 和 83.57% .
- 3) 焙烧过程中, V₂O₅ 转化为 β 型钒酸钠晶

体结构的 Na₃VO₄、Cr₂O₃ 转化为正交型晶体结构的 Na₂CrO₄ .
4) 浸出尾渣的主要金属元素为 Fe.

参考文献：

[1] 邓君,薛逊,刘功国. 攀钢钒钛磁铁矿资源综合利用现状与发展[J]. 材料与冶金学报,2007,2(6):84-93.
(Deng Jun, Xue Xun, Liu Gong-guo. Current situation and development of comprehensive utilization of vanadium-bearing titanomagnetite at Pangang[J]. *Journal of Materials & Metallurgy*,2007,2(6):84-93.)

[2] Moskalyk R R, Alfantazi A M. Processing of vanadium; a review[J]. *Minerals Engineering*,2003,16:793-805.

[3] Ye G Z. Recovery of vanadium from LD slag, a state of the art report. part 1: facts and metallurgy of vanadium [R]. Stockholm:Jernkontoret,2006.

[4] 滕艾均,胡宾生,贵永亮,等. 无尘与含尘条件下煤气成分对 HCl 脱除的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版),2017,38(12):1721-1725.
(Teng Ai-jun, Hu Bin-sheng, Gui Yong-liang, et al. Influence of gas composition on HCl removal under none-dust and with-dust conditions[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*,2017,38(12):1721-1725.)

[5] Teng A J, Hu B S, Gui Y L, et al. Influence of blast furnace top gas composition and dust on HCl removal with low temperature Ca-based dechlorination agent [J]. *Journal of Central South University*,2018,25(8):1920-1927.

[6] Chen D S, Zhao L S, Liu Y H, et al. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2013,244:

- 588 – 595.
- [7] Li H Y, Wang K, Hua W H, et al. Selective leaching of vanadium in calcification-roasted vanadium slag by ammonium carbonate [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 160: 18 – 25.
- [8] Zhang Z H, Wang Y H. A new process of vanadium extraction from silica based vanadium ore by oxidation roasting with calcium compounds [J]. *Chemistry World*, 2000 (6) : 290 – 292.
- [9] Yang Z, Li H Y, Yin X C, et al. Leaching kinetics of calcification roasted vanadium slag with high CaO content by sulfuric acid [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 133: 105 – 111.
- [10] Liu B, Du H, Wang S N, et al. A novel method to extract vanadium and chromium from vanadium slag using molten NaOH – NaNO₃ binary system [J]. *AIChE Journal*, 2012, 59: 541 – 552.
- [11] Wang Z H, Zheng S L, Wang S N, et al. Research and prospect on extraction of vanadium from vanadium slag by liquid oxidation technologies [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24: 1273 – 1288.
- [12] 陈家镛. 湿法冶金手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005. (Chen Jia-yong. Handbook of hydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.)
- [13] Pal T, Pradhan M, Roy A, et al. Solid-state transformation of single precursor vanadium complex nanostructures to V₂O₅ and VO₂: catalytic activity of V₂O₅ for oxidative coupling of 2-Naphthol [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 44: 1889 – 1899.
- [14] Loa I, Schwarz U, Hanfland M, et al. Crystal structure and optical spectroscopy of NaV₂O₅ under pressure [J]. *Physica Status Solidi*, 2015, 215: 709 – 714.
- [15] Li X, Henrich V E. Observation of unusual surface defect behavior on single crystal Cr₂O₃ (10 $\overline{1}2$) under ion bombardment [J]. *Solid State Communications*, 1996, 98: 711 – 715.
- [16] Philipp J, Eysel W. Na₂CrO₄ (I) solid solutions: crystal chemistry, defects and ionic conductivity [J]. *Thermochimica Acta*, 1985, 92: 619 – 622.