

doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.02.001

亚熔盐活性氧理论与钒铬提取研究进展

刘彪¹, 杜浩^{1,2}, 李会泉¹, 刘志强¹, 吕页清¹, 王晨晔¹, 张懿¹

(1. 中国科学院过程工程研究所 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190;
2. 中国科学院大学 国际学院, 北京 100049)

摘要: 中国是全球最大的矿产资源生产国、消费国、进口国, 矿产资源开发产业是我国经济发展的基础, 但高速发展伴随资源消耗和环境负担的增加, 资源需求与环境承载力之间的矛盾日益突出。发展循环经济, 开发清洁生产技术, 实现资源利用最大化和环境影响最小化, 是提升国家竞争力的必由之路。清洁工艺的核心是资源转化的绿色化学创新, 在原子经济性反应温和转化条件下实现有价元素的绿色提取、高效分离, 并最终实现废弃物的最小化排放。本团队面向矿产资源低碳清洁生产的国家重大战略需求, 针对具有化学共性的难处理两性金属矿物, 提出了亚熔盐非常规介质活化矿物资源化转化反应新概念, 替代高能耗、高污染的氧化焙烧等传统生产技术, 以提高资源转化效率, 源头消减有害废弃物的产生。本文以铬铁矿和钒钛磁铁矿两种典型两性金属矿产资源的亚熔盐清洁提取技术为例, 深入阐述亚熔盐活性氧理论, 系统介绍钒铬清洁提取技术进展, 并对亚熔盐铬盐和钒渣钒铬共提两项示范工程的运行情况进行概述, 给出钒铬清洁生产未来发展方向和建议, 为我国钒铬战略金属资源的清洁开发提供参考。

关键词: 亚熔盐; 活性氧; 铬铁矿; 钒钛磁铁矿; 钒渣; 钒铬共提; 清洁生产

中图分类号: TF803; TF841.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2026)02-0195-25

引用格式: 刘彪, 杜浩, 李会泉, 等. 亚熔盐活性氧理论与钒铬提取研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(2): 195-219. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.02.001.

LIU Biao, DU Hao, LI Huiquan, et al. Advances in Sub-Molten Salt Reactive Oxygen Theory and Its Application in Vanadium and Chromium Extraction[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(2): 195-219. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.02.001.

人类社会高速发展与自然生态环境保护间的矛盾是全世界面临的难题。依托于世界制造业大国的地位, 我国在矿产资源领域亦占据绝对主导: 不仅集全球最大生产、消费及进口国于一身, 更贡献了世界近三成的矿产产量。凭借庞大的产业体量, 我国在实物产出量与价值量上均稳居全球榜首。矿产资源开发产业是我国经济发展的重要基石, 但是经济高速增长的同时也付出了沉重的资源环境代价, 资源的需求与环境承载力之间的矛盾尤为突出。发展循环经济, 开发清洁生产技术, 实现资源利用最大化和环境影响最小化, 是提升国家竞争力的必由之路^[1]。

二十大报告深刻阐释了高质量发展的核心要义, 即必须加速经济社会的绿色低碳转型。这一宏观战略论断, 不仅确立了发展的新范式, 更为我国制造业的长远演进提供了根本遵循与行动指南。传统产业是中国制造业的基石, 但也是高耗能、高污染的主要来源。2025年5月, 国务院常务会议审议通过了《制造业绿色低碳发展行动方案(2025—2027年)》^[2]。该《行动方案》着重强调了推动传统产业向深度绿色转型的必要性, 着力推进四大行业的绿色转型, 特别聚焦于钢铁、有色金属、石化化工和建材这四大行业。

收稿日期: 2025-12-21

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA0430304); 国家自然科学基金资助项目(52522412)

作者简介: 刘彪(1986—), 男, 副研究员, 硕士生导师; 通信作者: 张懿(1939—), 女, 中国工程院院士

©Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

清洁工艺的核心是资源转化的绿色化学创新,其研究目标涵盖:构建原子经济性反应体系、采用温和转化条件、开发绿色催化材料与良性溶剂体系、实现毒性原料的替代、推动副产物向目标产物的定向转化,以及最大限度降低废弃物排放量^[3-5]。建立全新的化学反应体系,开发绿色催化、过程强化、物理场和化学场耦合的强化反应技术与设备,加速新技术的产业化进程,从而建立新的方法和理论体系。本文作者团队是我国最早起步从事清洁生产绿色过程工程研究的团队之一,面向矿产资源低碳清洁生产的国家重大战略需求,针对具有化学共性的难处理两性金属矿物(Cr/V/Al/Ti/Nb/Ta/Mn/W/Mo等),提出了亚熔盐非常规介质活化矿物资源化转化反应新概念,创建了矿物资源亚熔盐转化的全新化学体系与实现原子经济性反应的新原理、新方法,研发出替代高能耗、高污染的高温钠氧化焙烧、苛刻化学

分解反应条件等传统工艺的亚熔盐清洁生产集成技术。从源头显著提升资源利用效率,削减能源消耗总量,根除毒性废弃物的生成路径;成功攻克多种难分解两性金属矿物的转化与分离技术难关,构建起以亚熔盐为反应介质的清洁化工冶金创新理论及通用技术体系^[6-8](图1~2)。

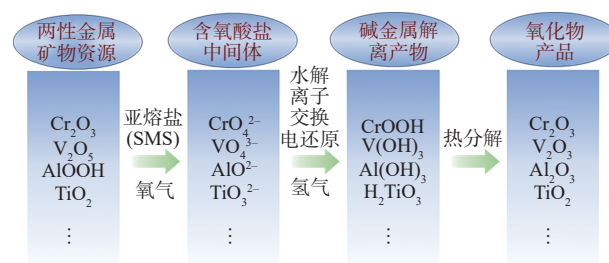


图1 亚熔盐法清洁生产平台框架原理

Fig. 1 Framework and principle of the sub-molten salt-based clean production technology platform

元素周期表																		
																	0	
1	IA																2	
1	1 H 氢																2 He 氦	
	1.008																4.003	
2	IIA															10		
3	3 Li 锂	4 Be 铍															10 Ne 氖	
	6.941	9.012															20.18	
3															18			
11	11 Na 钠	12 Mg 镁											13 Al 铝	14 Si 硅	15 P 磷	16 S 硫	17 Cl 氯	18 Ar 氩
	22.99	24.31											26.98	28.09	30.97	32.07	35.45	39.95
4			IIIB	IVB	VB	VIB		VIIB		VIII		IB	IIB					
19	19 K 钾	20 Ca 钙	21 Sc 钪	22 Ti 钛	23 V 钒	24 Cr 铬	25 Mn 锰	26 Fe 铁	27 Co 钴	28 Ni 镍	29 Cu 铜	30 Zn 锌	31 Ga 镓	32 Ge 锗	33 As 砷	34 Se 硒	35 Br 溴	36 Kr 氪
	39.10	40.08	44.96	47.87	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.55	65.39	69.72	72.61	74.92	78.96	79.90	83.80
5																		
37	37 Rb 铷	38 Sr 锶	39 Y 钇	40 Zr 锆	41 Nb 铌	42 Mo 钼	43 Tc 锝*	44 Ru 钌	45 Rh 铑	46 Pd 钯	47 Ag 银	48 Cd 镉	49 In 铟	50 Sn 锡	51 Sb 锑	52 Te 碲	53 I 碘	54 Xe 氙
	85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	[99]	101.1	102.9	106.4	107.9	112.4	114.8	118.7	121.8	127.6	126.9	131.3
6																		
55	55 Cs 铯	56 Ba 钡	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪	73 Ta 钽	74 W 钨	75 Re 铼	76 Os 锇	77 Ir 铱	78 Pt 铂	79 Au 金	80 Hg 汞	81 Tl 铊	82 Pb 铅	83 Bi 铋	84 Po 钋	85 At 砹	86 Rn 氡
	132.9	137.3		178.5	180.9	183.8	186.2	190.2	192.2	195.1	197.0	200.6	204.4	207.2	209.0	[209]	[210]	[222]

图2 亚熔盐绿色化工冶金共性技术平台

Fig. 2 Sub-molten salt green chemical-metallurgical integrated technology platform

铬铁矿和钒钛磁铁矿是典型的两性金属矿物,也是我国重要的战略金属资源。从资源分布来看,我国铬矿仅零散见于西藏、新疆、甘肃等地,矿床体量有限、矿石品质不高且开采难度大^[9];而在战略层面,铬矿属于我国典型的短缺矿产,资源供给对外依存度极高。根据中国海关总署数据,2024年全国累计进口铬矿2 093.22万t,对外依存度接近100%。我国钒钛磁铁矿储量丰富,位居世界前列。已探明储量约100亿t(不含超贫矿),远景储量在300亿t以上,并且伴生铬、钛、钒等有价值元素,其中攀西地区的红格

南矿的钒钛磁铁矿储量达到32.56亿t,铬资源储量达到900万t,占我国铬铁矿资源总保有储量的80%。传统焙烧方法提取钒、铬、钒、铬回收率低,产生大量的重金属废渣与含毒性废气,不仅危害生态环境,而且严重影响人体健康与社会安定^[10-11]。铬铁矿和钒钛磁铁矿资源的高效清洁开发,可为我国战略性矿产资源保障提供强有力技术支撑。

基于全新的矿物资源亚熔盐转化新体系,将活性氧理论成功应用于钒铬资源化开发,可在150~300 °C的相对低温下实现近于100%的理想转化率,反应温

度降低900 °C,大幅节约生产能耗,反应介质可完全循环利用,反应后的铁渣易于综合利用,在国内外首次实现了铬渣和沉钒废水的零排放^[12-13](图3)。本文将从亚熔盐活性氧理论、活性氧的定性定量检测方

法、亚熔盐钒铬提取的技术及示范线的建设运行情况进行介绍,厘清亚熔盐活性氧理论创建及技术迭代升级过程,给出钒铬清洁生产未来发展方向和建议,为我国钒铬战略金属资源的清洁开发提供参考。

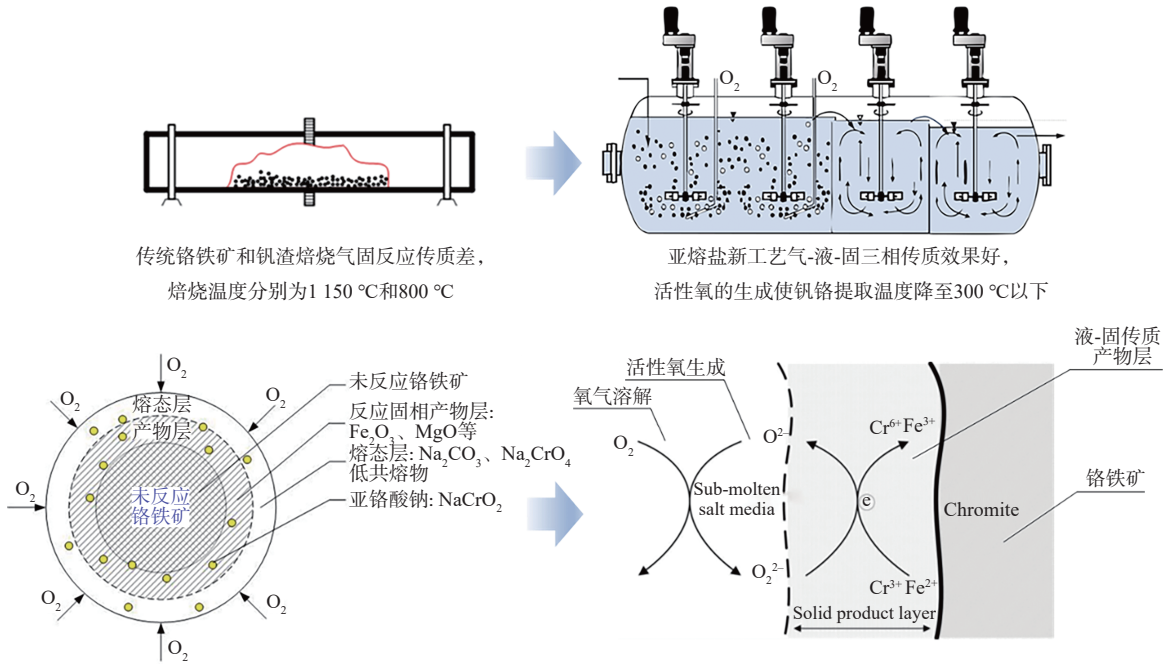


图3 亚熔盐法钒铬提取的反应原理与技术优势^[14]

Fig. 3 Reaction principles and technical advantages of vanadium and chromium extraction by the sub-molten salt method^[14]

1 亚熔盐非常规介质定义与性质

亚熔盐非常规介质,是一类能够提供高化学反应活性,且可释放高离子活度氧负离子的高浓度碱金属盐体系^[6,15-16]。根据体系中含水量的不同,全浓度范围可划分为熔盐、亚熔盐和常规电解质溶液三个区域:

1) 熔盐区,体系内无水分存在,该区域的介质不仅温度和沸点极高,而且黏度较大,造成流动传递性能处于较低水平;

2) 亚熔盐区,拥有高OH⁻活度系数,通过对体系理化性质、反应及传质性能进行量化调控,能够实现介质反应活性的可控调节;

3) 常规电解质溶液区,此区域黏度系数低,传质性能好,但沸点及反应活性低。

与传统工艺反应介质相比,亚熔盐非常规介质具有明显的优越性,主要体现在以下三个方面。

1) 高化学反应活性

亚熔盐反应体系中含有高浓度OH⁻,且赋存大量的氧负离子,可催化活化氧气分子生成大量的活性

氧中间体。大量赋存的活性氧中间体具有高化学反应活性的特点,因此,相较于传统反应过程,亚熔盐介质具有更高的反应活性。

2) 明显的热力学优势

亚熔盐介质具备高沸点特性,可在较高温度下实现常压工况操作;且介质中高反应活性组分能诱发矿物晶格畸变,催化两性金属矿物的氧化转化,从根源上重构反应路径(图4),显著优化反应热力学性能,故相较于传统工艺具有突出的热力学优势。

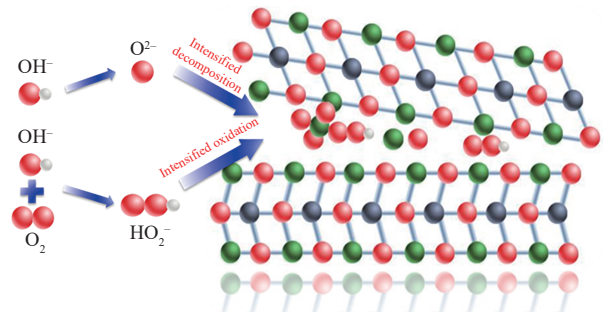


图4 亚熔盐介质强化两性金属矿物转化机理示意图

Fig. 4 Schematic illustration of the sub-molten salt-mediated enhanced transformation mechanism of amphoteric metal minerals

3) 优越的动力学性能

亚熔盐介质为离子化溶剂, 矿物均匀分散在介质中, 所以转化过程为拟均相反应过程, 流动性好, 反应物及产物扩散传递速率快, 易于实现定量调控, 突破了传统气-液-固三相反应的动力学瓶颈, 具有高效转化两性金属矿物的特性(转化率接近100%)。

2 亚熔盐活性氧理论

2.1 亚熔盐介质活性氧生成机理

活性氧是氧气(O_2)获得电子后的产物, 涵盖氧的一电子还原产物氧负离子($O_2^{\cdot-}$)、二电子还原产物过氧化氢(H_2O_2)和三电子还原产物羟基自由基($\cdot OH$)等^[17-18]。与基态氧分子相比, 活性氧具有更高能量, 属于激发态氧物种。图5展示了基态氧向活性氧的转化过程: 氧气先捕获一个电子生成氧负离子, 后续依次获得电子, 先后转化为 H_2O_2 、 $\cdot OH$, 最终捕获第4个电子后转化为稳定的水分子(H_2O)。由于活性氧为高能态离子, 在溶液中极易发生反应而不稳定, 其中 $\cdot OH$ 的寿命极短, 仅为 $10^{-9} s$ ^[19]。

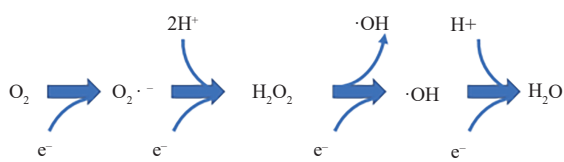


图5 氧分子形成活性氧的示意图

Fig. 5 Schematic illustration of the formation of reactive oxygen species from oxygen molecules

亚熔盐介质中因存在大量 OH^- , 活性氧的生成依赖于 OH^- 的进一步分解, 以及溶解于溶液中的氧气所发生的后续反应:



亚熔盐介质自身解离可产生高活性氧 O^{2-} , 该离子与氧气分子结合生成过氧离子(O_2^{2-})—其得电子能力强, 氧化活性优异。生成的 O_2^{2-} 会与体系中的水分子发生质子转移反应, 易捕获水分子中的一个氢原子, 进而转化为 HO_2^- 。合并上述系列反应式, 可得到如下总反应方程:



亚熔盐介质中 O_2 溶解度较低, 导致生成的 O_2^{2-} 浓度偏低; 而提高碱介质中 O_2 的溶解度, 可有效提升

体系内活性氧的整体浓度。亚熔盐介质中活性氧生成反应的热力学数据如图6所示。由图6可知: 随着碱溶液pH升高, 活性氧组分的氧化还原电位逐渐降低, 这表明活性氧组分在碱溶液中具备良好的稳定性, 即高浓度碱溶液是承载活性氧组分的优良介质。此外, 碱溶液中多种活性氧组分的协同生成, 进一步增大了体系的离子活度。

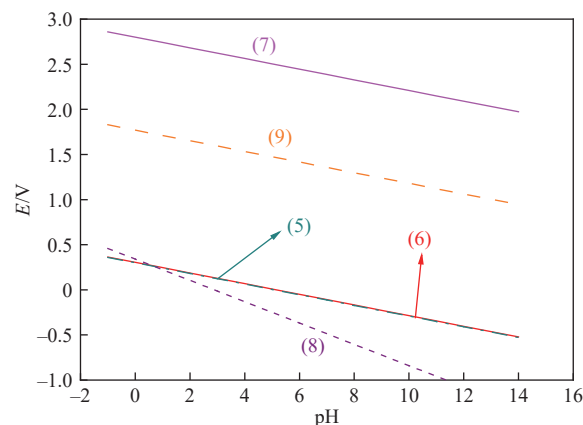
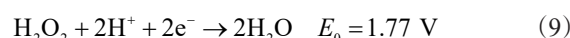
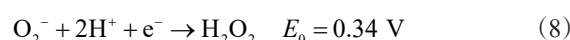
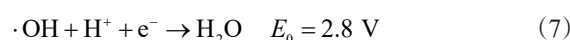
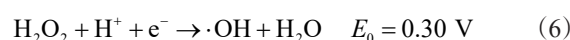
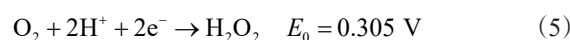


图6 氧分子及活性氧组分间随pH变化的氧化还原电位图

Fig. 6 Redox potential diagram of oxygen molecules and reactive oxygen species as a function of pH

针对碱介质中典型的多相复杂反应体系, 活性氧赋存于强碱性介质和电子给予体基体表面, 且种类多、浓度低、生命周期短、转移快, 导致活性氧的探测和种类鉴别难度大, 尤其是界面活性氧的原位定性检测难度大。常规的活性氧检测手段通常适用于温度较低的介质体系, 而亚熔盐属于高碱性溶液, 介质的腐蚀性强, 活性氧的定量检测难度大。以下介绍现有的亚熔盐介质体系活性氧的定性定量检测方法。

2.2 亚熔盐介质活性氧检测方法

2.2.1 电化学法

电化学法检测活性氧, 是基于活性氧的氧化还原特性, 通过电极将其氧化或还原的电信号(电流、电位等)转化为可定量的分析信号, 具有灵敏度高、响应快、操作简便、可原位实时检测等优势^[20-21]。常用的电化学分析法包括循环伏安法、计时电流法和旋

转圆盘电极法。

研究团队采用电化学分析法探究亚熔盐介质中活性氧的生成机理,取得了一系列重要进展。彭中^[22]利用电化学循环伏安法和旋转圆盘电极法深入研究了氧气在Pt电极表面的氧化还原反应(ORR),相关研究结果显示,活性氧的种类及浓度均与体系碱浓度存

在显著关联性。图7是不同碱浓度下的循环伏安曲线图,对比图7(a)与图7(b)可知,随着NaOH溶液浓度升高,ORR峰电流由1 mol/L体系中的158 μA 急剧降至8 mol/L体系中的4 μA ,峰电势亦从-0.122 V负移至-0.174 V,这一结果充分证明介质浓度对ORR的热力学与动力学特性均存在显著影响。

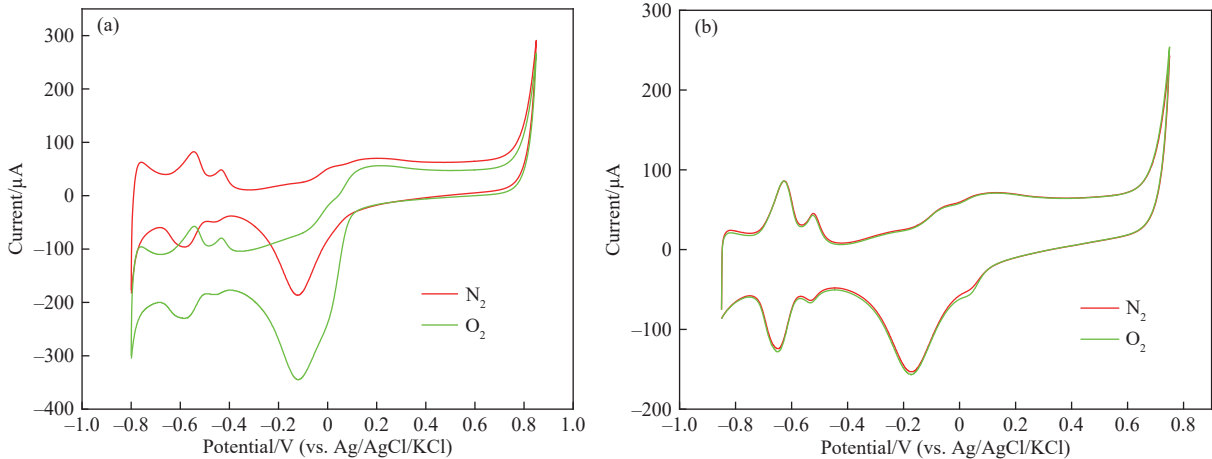
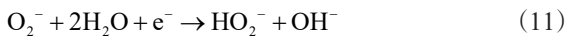
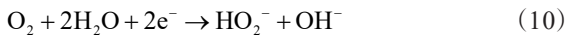


图7 NaOH溶液中Pt电极上ORR的CV图:(a) 1 mol/L;(b) 8 mol/L^[22]

Fig. 7 CV curves of the ORR on a Pt electrode in NaOH solutions: (a) 1 mol/L; (b) 8 mol/L^[22]

采用旋转圆盘电极进一步探究碱性介质中ORR的机理^[23],结果表明:碱浓度低于2 mol/L时,体系中大量水分子的存在使氧气主要发生4电子还原反应,最终生成 OH^- (式10);当碱浓度升高至2~6 mol/L区间时,反应路径转变为以2电子还原为主,产物为 HO_2^- (式11);而在高碱浓度条件下, O_2^- 可稳定存在,促使氧气主要发生1电子还原反应(式12)。此外,介质中活性氧的生成与电极电势密切相关:低过电势下,氧气还原产物以 O_2^- 或 HO_2^- 为主;高过电势下,还原产物则主要为 OH^- 。



金伟^[24]采用电化学分析法证实,亚熔盐介质中的高活性氧组分主要源自 OH^- 的分解反应与氧气的还原反应。针对不同类型的两性金属矿物,活性氧展现出特异性作用机制:对于铝土矿、铌钽矿等非还原性两性金属矿物, OH^- 分解产生的高活性 O_2^- 通过Lewis酸碱反应,有效强化矿物晶格结构的破坏,进而促进矿物高效分解;对于铬铁矿、钒渣等还原性两性金属矿物,氧气还原生成的高氧化性 O_2^- 与 O_2^{2-} ,可显著强化低价两性金属氧化物的氧化过程,推动矿

物氧化溶出。

2.2.2 电子自旋共振法

电子自旋共振(ESR)被用于研究含有一个或多个未成对电子的磁性物质,例如自由基和过渡金属离子^[25-26]。ESR的原理是基于自由基与自旋捕获剂之间反应生成自旋加合物,通过特征峰的性质,可以鉴别自由基的种类。此外,ESR还可以根据曲线积分面积来确定自由基的浓度。自旋捕获剂通常是抗磁性化合物,常见的捕获剂包括有机亚硝基化合物和有机氮氧化合物,其中,5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)和2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)是应用最广泛的捕获剂。

近年来,ESR对活性氧的检测研究主要集中在酸性、中性及弱碱性体系中。随着研究的深入,学者们开始探索在亚熔盐介质中活性氧的检测方法。HU等^[27]以DMPO为自旋捕获剂,研究了氧气微气泡在亚熔盐介质中促进活性氧生成的行为,所用NaOH溶液质量浓度为50%。ESR光谱中出现了强度比为1:2:2:1的特征峰,表明检测到 $\cdot\text{OH}$ 的存在(图8(a))。研究结果显示,在未通入氧气微气泡的条件下,仍能观察到微弱的 $\cdot\text{OH}$ 信号,且峰强度随反应时间的延长逐渐增强,说明亚熔盐介质体系本身可持续生成 $\cdot\text{OH}$,为亚熔盐介质中金属的氧化浸出提供了反

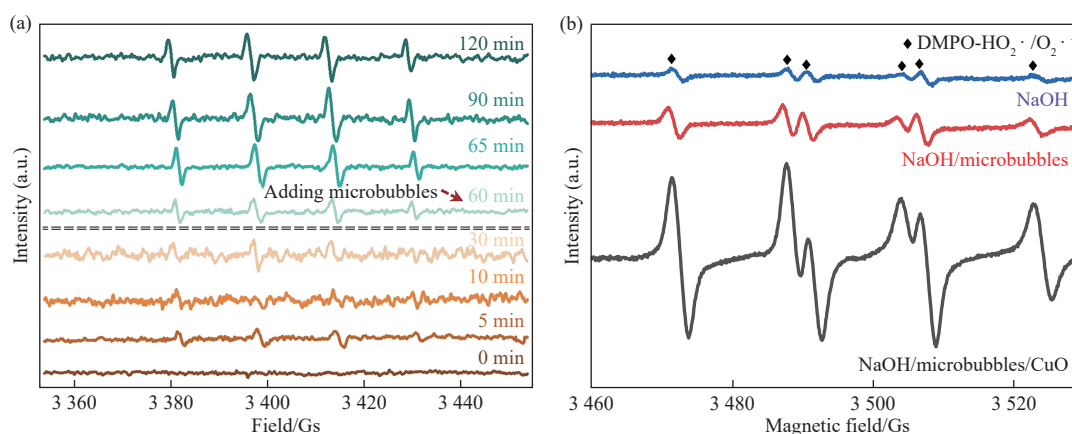


图8 ESR检测亚熔盐介质中活性氧结果: (a) $\cdot\text{OH}$; (b) $\text{O}_2^{\cdot-}$ ^[27-28]

Fig. 8 ESR detection results of reactive oxygen species in the sub-molten salt medium: (a) $\cdot\text{OH}$; (b) $\text{O}_2^{\cdot-}$ ^[27-28]

应基础。当向体系中引入氧气微气泡后, $\cdot\text{OH}$ 信号显著增强, 表明微气泡的存在可有效促进亚熔盐体系中活性氧的生成, 增强体系的氧化能力, 从而进一步提高金属的浸出效率。

除 $\cdot\text{OH}$ 外, LIU 等^[28] 还在亚熔盐介质中检测到了 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成(图 8(b))。当向体系中通入氧气微气泡后, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成量进一步增加。此外, 若在体系中添加 CuO 催化剂, 则可进一步促进亚熔盐介质中活性氧物种的高效生成, 从而进一步强化金属的氧化浸出过程。基于 ESR 技术的分析结果表明, 亚熔盐介质中主要可检测到的自由基物种包括 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。在亚熔盐介质中, 即使未通入氧气微气泡, 体系中亦可持续生成少量 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 为金属氧化浸出提供了基础氧化环境。引入氧气微气泡后, 使 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的 ESR 信号强度明显提高, 表明微气泡能够有效促进亚熔盐体系中氧的活化过程, 促进自由基活性氧的高效生成。此外, 添加 CuO 等过渡金属氧化物催化剂可进一步促进电子转移过程, 加速活性氧物种的循环与再生, 从而实现亚熔盐介质中活性氧的高效生成, 提升了金属在亚熔盐介质中的氧化浸出效率。

2.2.3 和频光谱法

和频光谱(SFG)作为一种具有界面选择性的非线性光学检测技术, 其检测活性氧的核心原理是利用两束不同频率的入射光(可见光 ω_{vis} 与可调谐红外光 ω_{IR}) 聚焦于样品界面, 在满足相位匹配条件时产生频率为两者之和的和频光 $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$, 由于只有界面处非中心对称排布的分子才能产生 SFG 信号, 因此该技术可特异性排除体相物质干扰^[29-30]。检测时通过调节红外光频率使其与目标活性氧分子的特征振动模式(如 H_2O_2 的 O—O 键伸缩振动)共振, 即

可根据特征 SFG 光谱峰的位置定性活性氧种类, 依据峰强度结合校准曲线实现定量分析, 针对 $\cdot\text{OH}$ 等短寿命、振动信号弱的活性氧, 则需采用间接检测法, 将特异性探针分子修饰于界面, 通过监测活性氧与探针反应前后探针分子的 SFG 光谱变化(峰位移、强度改变或新峰出现)间接推断活性氧的存在与浓度^[31-32]。

吕页清^[6] 采用和频光谱技术, 系统研究了 $\text{HO}_2^{\cdot-}$ 特征检测峰强度随介质浓度的变化规律, 并通过数据拟合建立了振动峰强度与离子浓度的关联方程。计算获得了不同通气条件下亚熔盐介质中 $\text{HO}_2^{\cdot-}$ 的浓度, 成功实现了 $\text{HO}_2^{\cdot-}$ 的定量检测。图 9 为不同条件下活性氧的 SFG。依据 SFG 强度与活性氧浓度的对应关系计算可知: 不通入任何气体时, 溶液中活性氧含量为 0.07 mmol/L; 通入氧气后, 介质中活性氧含量显著提升, 浓度增至 1.046 mmol/L, 相较于不通气条件, 活性氧浓度提升约 100 倍。当通入的氧气气泡尺寸减小至 0.5 μm 时, $\text{HO}_2^{\cdot-}$ 浓度较常规条件提升近 50 倍。

2.2.4 紫外-可见分光光度法

紫外-可见分光光度计检测活性氧, 是利用活性氧自身或其特异性显色反应产物的特征紫外-可见吸收光谱, 实现定性分析与定量分析^[33-34]。其中 H_2O_2 可通过直接紫外吸收法(在 240 nm 波长下测定吸光度, 结合标准曲线定量, 适合高浓度样品)或灵敏度更高的酶促显色法(如借助辣根过氧化物酶催化 H_2O_2 氧化邻苯二胺等底物, 在产物特征吸收波长如 450 nm 处检测)进行分析^[35-37]; 对于无特征吸收的 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 采用氮蓝四唑(NBT)还原法, 利用 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 还原淡黄色 NBT 生成蓝紫色甲臞沉淀, 将沉淀溶解于二甲亚砜后,

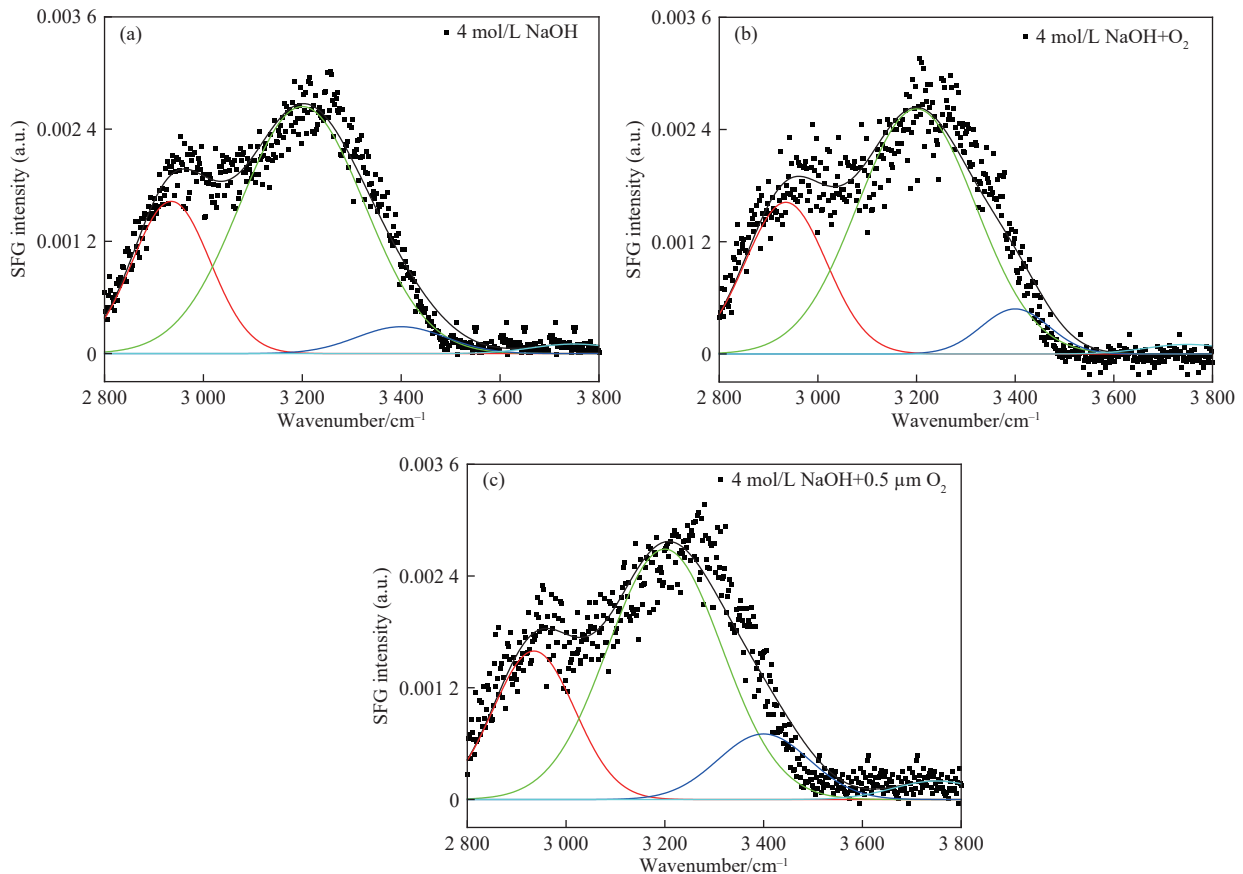


图9 不同通气条件下4 mol/L NaOH溶液/石英界面和频光谱图的非线性拟合结果:(a)不通气体;(b)通氧气;(c)通0.5 μm氧气^[6]

Fig. 9 Nonlinear fitting results of the sum-frequency spectra at the 4 mol/L NaOH solution/quartz interface under different aeration conditions: (a) Without gas bubbling, (b) With O₂ bubbling, and (c) With 0.5 μm O₂ bubbling^[6]

在560 nm处测定吸光度来定量^[38-39]; ·OH则通过水杨酸捕获法,使其与水杨酸反应生成2,5-二羟基苯甲酸,在305 nm处检测产物吸光度间接换算·OH生成量^[40]; ¹O₂需借助咪唑类显色剂捕获,通过检测其氧化产物的特征吸收峰强度实现定量分析^[41]。

亚熔盐介质中的活性氧物质主要为HO₂⁻,而邻苯二胺、铁氰化钾等常用检测底物在该介质中易发生分解,进而丧失与活性氧的反应活性。为实现对亚熔盐介质中活性氧浓度的精准定量检测,提出了Cr(III)氧化法—该方法所用的Cr(III)在亚熔盐体系中具备优异的稳定性,同时相较于传统底物,还能显著提升检测的灵敏度^[16]。该方法的原理是:在碱性溶液中,Cr(III)主要以CrO₂⁻的形式存在,Cr(III)可以被HO₂⁻氧化为Cr(VI)(以CrO₄²⁻的形式存在)。在碱性溶液中,Cr(VI)在紫外-可见分光光度计具有吸收峰,其最高的吸收峰为372 nm,而Cr(III)溶液在此波段无明显吸收峰(图10(a))。故可根据溶液在372 nm波长处吸收峰的强度得到HO₂⁻的含量。采用此方法,得到不同碱浓度和温度下活性氧的变化如图10(b)

所示,可以看出,活性氧生成量随碱浓度的增加先增加后降低,随温度的升高而增加。此外,HU等^[27]采用XTT钠盐作为显色剂采用紫外分光光度计对O₂^{·-}进行检测,O₂^{·-}与XTT钠盐反应后在460 nm处可产生明显的吸收峰,由此可判断O₂^{·-}的生成。根据该方法,计算得到亚熔盐介质中O₂^{·-}的浓度可以达到0.14 μmol/L左右。

2.2.5 荧光光谱法

荧光光谱法检测活性氧,是依靠活性氧与特异性荧光探针的专属反应,促使探针分子结构改变并产生可检测的荧光信号,进而实现活性氧的定性与定量,该方法灵敏度高、选择性强,且可原位实时监测^[20,34]。针对H₂O₂可选用苯硼酸酯类探针(如HPF、APF),这类探针本身荧光较弱,与反应后苯硼酸酯基团氧化断裂,生成强荧光酚类化合物,通过测定产物特征激发/发射波长的荧光强度,结合标准曲线即可定量^[42-43];检测O₂^{·-}常用DCFH-DA探针,其进入细胞后被酯酶水解为无荧光的DCFH,经O₂^{·-}氧化生成强荧光的DCF,检测DCF的特征荧光信号便能实

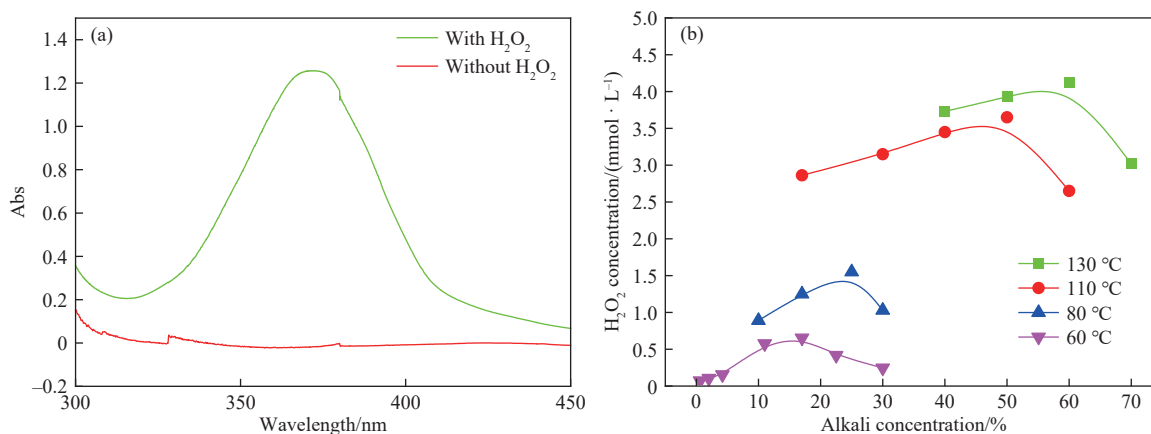


图10 紫外-可见分光光度法检测亚熔盐介质活性氧: (a) Cr(VI)紫外-可见分光光度计光谱图;
(b) 碱浓度和温度对活性氧生成的影响^[16]

Fig. 10 Detection of reactive oxygen species (ROS) in sub-molten salt media by UV-Vis spectrophotometry:
(a) UV-Vis absorption spectra of Cr(VI); (b) Effects of alkali concentration and temperature on ROS generation^[16]

现定量^[44-45]; ·OH则可借助对苯二甲酸等荧光素类衍生物探针,探针与反应生成具有强荧光的羟基化产物,通过产物荧光强度反推·OH生成量^[46-47];对于¹O₂,可采用C11BODIPY等香豆素类探针,探针与反应后荧光发射波长会发生显著红移,依据波长位移和荧光强度变化可完成定性定量^[48]。

在亚熔盐介质中,LIU等^[49]采用对苯二甲酸荧光探针法定量检测了·OH的浓度。该方法的检测原理是:不具有荧光性的对苯二甲酸与·OH反应后生成荧光性很强的2-羟基对苯二甲酸(HTA),从而在荧光分光光度计上显示出荧光峰(图11(a)),据此可定性或定量检测·OH。结果表明,·OH的浓度随着碱浓度的增加而增加,随温度的升高而增加(图11(b)~(c))。

亚熔盐介质中的O₂·⁻可采用二氢乙啶荧光探针法定量检测,原理为:不具有荧光性的二氢乙啶与O₂·⁻反应后生成荧光性很强的乙啶^[50-51]。O₂·⁻随碱浓度的变化表现出与·OH相反的结果—随碱浓度的增加而增加。这是由于OH⁻可对·OH产生猝灭作用(式13),从而降低高碱介质中的·OH浓度;与此同时,OH⁻又能通过相关反应分解生成O₂·⁻(式14~17),从而使高碱体系中的O₂·⁻浓度得以提升。



表1对现有活性氧检测方法进行了总结与比较。

由于亚熔盐介质的影响,捕获剂可能发生分解而导致检测失效,因此在采用电子自旋共振法、紫外-可见分光光度法和荧光光谱法时需重点关注捕获剂的稳定性。相较而言,电化学法和和频光谱法无需捕获剂,可实现活性氧的直接检测,更适合用于亚熔盐介质体系。

3 钒铬提取工艺介绍

亚熔盐技术的核心是活性氧的量化调控,从热力学和动力学两个角度,分别调控活性氧生成种类和活性氧浓度,以实现温和介质环境下难分解尖晶石相的高效氧化解离。具体调控手段包括:改变亚熔盐介质化学组成,调控碱浓度和温度,构建电化学场,以及通过改变氧气分压和搅拌流场,促进高氧势活性氧的生成和活性氧浓度的提高。形成的亚熔盐强化浸出方法包括NaOH-NaNO₃熔盐法、KOH亚熔盐法、电化学场强化法、压力场强化法、类芬顿强化法、微气泡强化法、机械活化辅助强化法。亚熔盐强化浸出原理图如图12所示。

3.1 NaOH-NaNO₃熔盐法

铬铁矿的浸出最初采用NaOH熔盐法,反应温度500 °C,反应时间5 h,铬的转化率可以达到95%以上^[52]。但NaOH熔盐介质黏度大,并且高温对设备腐蚀非常严重^[53]。在NaOH熔盐分解铬铁矿技术的基础上,开发了NaOH-NaNO₃强化分解铬铁矿技术,反应温度降至400 °C以下,比NaOH熔盐法的液相氧化过程低100 °C以上,铬的转化率达到99%以上。同时NaNO₃的存在将会明显稀释NaOH,致使NaOH

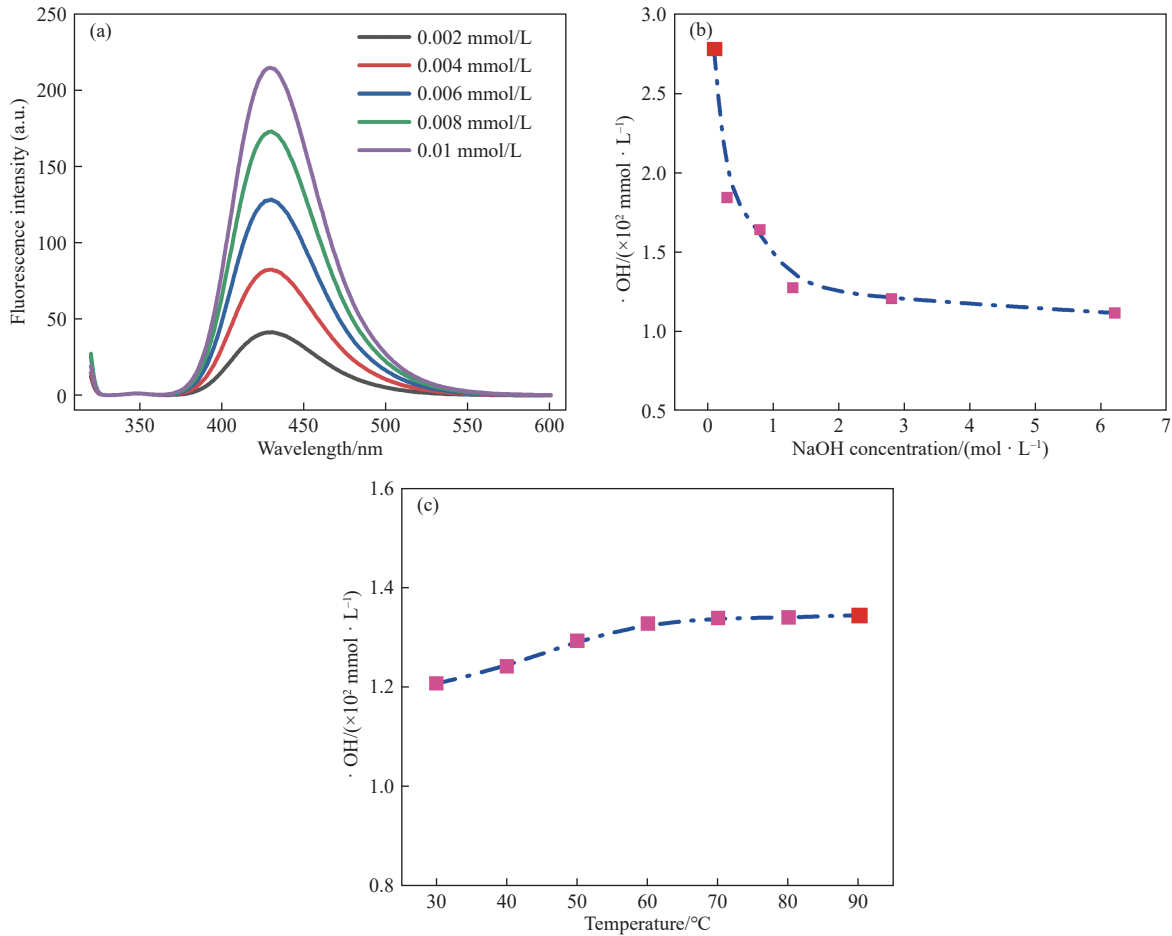


图 11 对苯二甲酸荧光探针法检测亚熔盐介质中的 $\cdot\text{OH}$: (a) 峰位置; (b) 碱浓度对 $\cdot\text{OH}$ 的影响; (c) 温度对 $\cdot\text{OH}$ 的影响^[49]

Fig. 11 Detection of $\cdot\text{OH}$ in sub-molten salt media using terephthalic acid fluorescence probe: (a) Fluorescence peak positions of 2-hydroxyterephthalic acid; (b) Effect of alkali concentration on $\cdot\text{OH}$ generation; (c) Effect of temperature on $\cdot\text{OH}$ generation^[49]

表 1 亚熔盐介质中活性氧检测方法对比

Table 1 Comparison of methods for detecting reactive oxygen species in sub-molten salt media

方法	检测原理	活性氧	优点	缺点	是否适用亚熔盐体系
电化学法	活性氧在电极表面发生氧化/还原反应, 产生电流或电位变化	H_2O_2 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$	灵敏度高; 可实时、原位检测; 定量能力强; 仪器简单、成本低	选择性较差; 易受共存物干扰; 依赖电极材料	是
电子自旋共振法	检测未成对电子或自旋捕获加合物	$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$	选择性高; 可区分不同活性氧; 机理信息丰富	仪器昂贵; 操作复杂; 需自旋捕获剂	需选择耐高碱和高温的捕获剂
和频光谱法	红外与可见光在界面产生和频信号	H_2O_2	界面/表面特异性强; 适合原位	灵敏度低; 难以定量; 设备昂贵	是
紫外-可见分光光度法	活性氧与探针反应引起吸收变化	H_2O_2 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$	操作简单; 成本低; 批量测试	灵敏度有限; 选择性差; 背景干扰大	需选择耐高碱和高温的捕获剂
荧光光谱法	活性氧与荧光探针反应, 产生荧光增强或猝灭	H_2O_2 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$	灵敏度高; 空间分辨率高	选择性依赖探针; 可能干扰生成过程	需选择耐高碱和高温的捕获剂

的黏度降低, 而且可以作为氧气传递介质, 突破了 NaOH 熔盐法中氧气溶解困难的瓶颈, 使得氧气溶解速率加快, 从而促进了铬铁矿的分解。张洋^[54]系统研究了 NaOH-NaNO₃ 分解铬铁矿的热力学和动力学, 并通过工艺参数优化获得了铬铁矿分解的最优条件, 在 75% NaOH+25% NaNO₃ 的介质反应条件下, 反应温度 400 $^{\circ}\text{C}$, 氧气流量 1 L/min, 搅拌转速 700 r/min,

铬铁矿粒度 -0.05 mm, 初始液固比为 4:1, 反应时间 3 h, 铬的浸出率达到 99%。LIU 等^[55]向 NaOH 亚熔盐体系中引入 NaNO₃, 研究表明, 在反应温度 400 $^{\circ}\text{C}$ 、NaOH 和 NaNO₃ 质量比为 1:1 的条件下, 钒渣中钒和铬的浸出率分别达到 93.7% 和 88.2%。在该体系中, NaOH 不仅作为碱性介质促进酸性氧化物的溶解, 还与 NaNO₃ 发生协同作用。NaNO₃ 在高温条件下

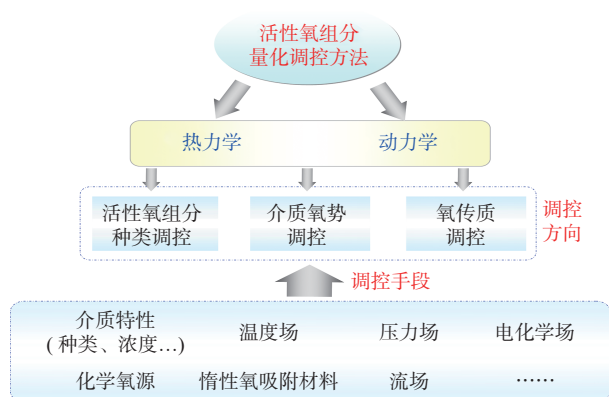
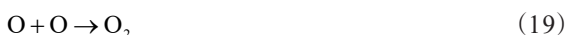
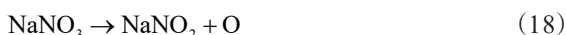


图12 亚熔盐强化浸出原理图

Fig. 12 Schematic diagram of the enhanced leaching mechanism by sub-molten salt

发生分解,可生成大量活性氧物种,如 O 、 O_2^{2-} 和 O^{2-} (式18~23)。另外,NaOH可以加速 $NaNO_3$ 向 $NaNO_2$ 的分解,但抑制 $NaNO_2$ 的进一步分解,从而调控体系中活性氧物种的释放速率。 $NaNO_3$ 解产生的大量活性氧显著促进了钒渣的氧化分解过程,有效强化了钒和铬的氧化浸出反应。

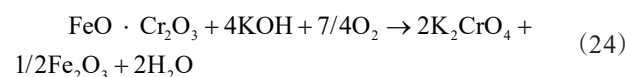


王大卫等^[56]以质量分数为80%的NaOH溶液作为反应介质,在210℃的条件下实现了钒渣中钒的高效提取,浸出率超过95%。在该反应条件下,碱性介质中活性氧的生成显著增强,从而有效提高了钒渣中钒的氧化浸出效率^[7]。在此基础上,该方法被应用于高铬钒渣的钒铬共提研究。在NaOH质量浓度85%和反应温度220℃的条件下,钒、铬的浸出率分别超过95%和90%,实现了高铬钒渣中钒铬的高效协同提取^[57]。采用亚熔盐技术后,钒渣提钒的反应温度由传统工艺的约850℃降低至200~400℃,钒的浸出率由原来的80%提高至90%以上,同时原本难以回收的铬也得以高效回收,回收率超过80%。除钒渣外,该技术亦适用于提钒尾渣中钒的回收,其浸出率同样可以达到90%以上^[58]。NaOH亚熔盐体系在铬铁矿提钒过程中同样表现出优异的应用潜力。由于铬尖晶石结构具有极高的化学稳定性,传

统的铬铁矿提取工艺通常依赖约1200℃的高温氧化焙烧,这不仅能耗巨大,还会对环境造成较大负担。江春立^[59]采用NaOH亚熔盐法强化铬铁矿中铬的提取,浸出率可以提高到60%以上。综上,亚熔盐技术在显著降低反应温度、提高钒铬浸出效率等方面表现出突出的优势。然而,由于对高碱浓度的依赖,该工艺仍存在设备腐蚀性强、介质循环能耗高等问题,制约了其大规模产业化应用。

3.2 KOH亚熔盐法

受NaOH与KOH不同理化性质的影响,如 Na^+ 或 K^+ 的离子半径和离子电荷差异,KOH溶液中氧气的扩散系数更大、黏度更低,从而具有更高的氧气溶解度。这一特性使得在相同条件下,KOH溶液中能够生成更高浓度的活性氧,其产生的 H_2O_2 浓度约为NaOH溶液的1.5~2倍^[60]。因此,以KOH替代NaOH作为亚熔盐反应介质,不仅能够降低所需碱浓度和反应温度,还可显著提高钒铬的浸出效率。以KOH为媒介的钾系亚熔盐比以NaOH为媒介的钠系亚熔盐在铬铁矿浸出反应热力学^[61]、动力学^[62]以及介质分离^[63]方面更具优势。钾系亚熔盐中铬铁矿在空气作用下的氧化反应如式24所示。在反应温度320℃、碱矿比7:1、空气流量0.40 m³/h、搅拌转速1300 r/min的条件下,铬的浸出率达到99%^[61]。



LIU等^[64-65]对KOH亚熔盐体系中钒渣分解的动力学进行了研究,结果显示,在KOH质量浓度为75%、反应温度为170℃条件下,钒和铬的浸出率分别超过95%和90%。为进一步比较NaOH与KOH在反应过程中的差异,高明磊等^[66]以含钒钢渣为对象,系统考察了两种碱介质对钒浸出率的影响,结果表明,在相同反应条件下,KOH体系中钒的浸出率为97%,比NaOH体系高出约12%。为实现铬铁矿中铬的清洁生产,LIU等^[67]将KOH亚熔盐体系引入铬铁矿提取过程中。在60%KOH与铬铁矿质量比为6:1、反应温度为230℃的条件下,铬的浸出率达到60.8%。进一步地,在反应体系中引入CuO催化剂,可将浸出率提升至98%。这是因为CuO的加入促进了体系中活性氧的生成,提升了KOH介质的氧势,从而显著加快了铬铁矿的氧化浸出过程。

相比之下,KOH亚熔盐体系在活性氧生成与金属浸出方面表现出更高的反应活性和浸出效率,能

能够在较低温度下实现更充分的金属氧化溶出。然而, KOH价格显著高于NaOH, 且体系黏度较大、回收过程复杂, 导致整体工艺成本上升, 不利于工业化规模推广。因此, 在实际应用中需在浸出效率与经济可行性之间权衡, 综合考虑体系选择与工艺优化。

3.3 电化场强化法

电化场强化浸出技术, 是利用电积过程的阳极氧化反应来强化矿石, 在阳极区利用不同金属氧化物或者硫化物氧化还原电位差异来实现目标元素的选择氧化, 将电能转化为化学能, 在常温常压条件下实现难分解矿物的高效氧化浸出^[68]。不仅大大简化了流程, 提高金属回收率高, 而且能源得以充分利用。该技术不仅用于铜、铅等单一金属硫化物、复杂多金属硫化物、锰钴氧化矿等传统矿物的氧化浸出, 近年来还在材料制备, 城市矿山二次资源如废旧线路板、电子电器、废锂电池等领域得到广泛应用^[68]。亚熔盐电化场强化法, 是在外加电化场作用下, 通过控制电解电压, 利用阳极的强氧化性实现钒、铬尖晶石的氧化分解。该方法通常通过两条平行的氧化路径实现矿物分解(图13): 1) 阳极直接氧化(电子转移作用); 2) 溶液间接氧化(活性氧作用)。其中, 间接氧化是主导机理, 其基本原理是利用电化场促进碱介质中含氧组分(如 O_2 、 OH^-)发生氧化还原反应, 生成高反应活性的活性氧物种, 这些活性氧再与矿物颗粒反应, 完成矿物的氧化分解。

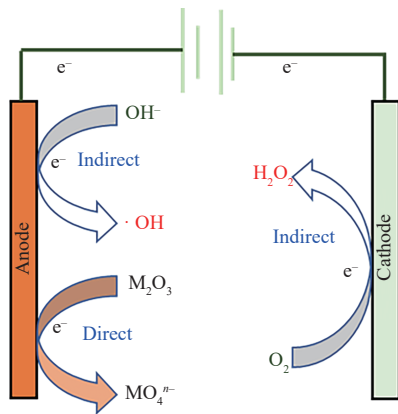


图13 电化场强化机理图^[15]

Fig. 13 Mechanism diagram of electrochemical field enhancement^[15]

WANG等^[69]将电化场引入KOH亚熔盐体系以促进铬铁矿的氧化分解。在KOH质量浓度60%、反应温度150℃的条件下, 铬的提取率可以达到99%。与钒渣相比, 铬铁矿的提取需要更苛刻的条

件, 说明其矿相结构的高度稳定性。 Cr^{3+} 的氧化过程对碱浓度敏感: 在低碱浓度(0.2 mol/L OH^-)下, 发生的是4个电子还原反应, 无法生成用于间接氧化Cr(III)的活性氧物种; 同时, 由于电极活性位点存在竞争, Cr(III)的氧化反应受到抑制。当碱浓度升高至3.0 mol/L时, 超氧阴离子(O_2^-)的质子化过程受到显著抑制, 从而触发1个电子的氧还原反应, 生成 O_2^- 。这一机制转变促进了以超氧为介体的间接Cr(III)氧化, 将Cr(III)氧化为Cr(IV), 而该步骤是Cr(III)进一步氧化为Cr(VI)的速率控制环节。王中行^[15]采用电化场辅助碱浸法实现钒铬高效共提, 在NaOH质量浓度40%、反应温度120℃、反应时间6h、液固比10:1、搅拌速率750 r/min、阳极电流密度750 A/m²、钒渣粒度-0.074 mm的条件下, 钒和铬浸出率分别达到93.7%和87.5%。研究表明, 钒渣中 V_2O_3 、 Cr_2O_3 、FeO等低价金属氧化物既可直接在阳极表面失去电子被氧化, 也可与阳极析出的微细氧气泡反应而发生间接电化学氧化。对钒而言, 直接与间接氧化在总溶出率中的贡献比例约为25%与75%; 对铬而言, 该比例约为30%与70%。

电场增强的电化场方法能够显著降低亚熔盐液相氧化的工艺条件, 但由于操作复杂且电解装置易受腐蚀, 该方法不适合大规模工业化生产。

3.4 压力场强化法

湿法氧化分解钒渣属于典型的气-液-固三相反应, 其中氧气由气相主体向液相碱介质的溶解传递过程常成为氧化浸出反应的关键控制环节。在气-液传递过程中, 主要的传质阻力集中于气相边界层, 而气相与液相主体中的阻力相对较小, 可近似忽略。在气-液搅拌体系中, 氧气传质速率(OTR)主要由传质系数 k_L 、两相接触比表面积 A 以及传质推动力($P_{O_2}/h - C_L$)决定。OTR可由式25计算确定:

$$OTR = k_L A (P_{O_2} / h - C_L) \quad (25)$$

式中, P_{O_2} 为气相中氧气分压; C_L 为氧气在液相主体中的浓度; h 为亨利系数。

由于难以直接确定气-液比表面积, 常将传质系数与比表面积结合为体积传质系数($k_L A$)进行分析。搅拌反应釜中的气-液传质过程较为复杂, $k_L A$ 受多种因素影响, 其中包括搅拌功率、气体表观流速以及液相物性(如离子强度、黏度、表面张力等)。已有研究表明, $k_L A$ 与这些因素之间的关系可通过经验回归方程描述, 其计算精度通常为20%~40%。在试验规模的搅拌釜中, 强离子溶液内氧气传递速率可用

式26表示:

$$k_L A = 1.09 \times 10^{-3} (W/V)^{1.029} v_s^{0.723} \quad (26)$$

式中, W 是搅拌功率; V 是浸取剂体积; v_s 是氧气的表观气速。

由式26可知,增大氧气流速、提高搅拌功率以及提升氧气分压均能显著提高氧气在介质中的传质速率。钒、铬尖晶石的氧化过程同样属于气-液-固三相反应,氧气作为氧化剂参与其中。在恒温条件下,氧气在溶液中的溶解度与氧分压成正比,因此氧分压的提高对于提升介质氧化势和增强反应热力学驱动力具有重要意义。从理论上讲,通过提高氧分压形成的压力场强化,有助于促进钒铁尖晶石和铬铁尖晶石的氧化分解。

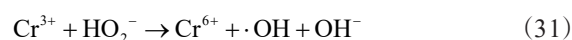
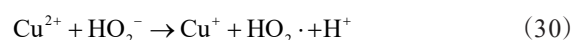
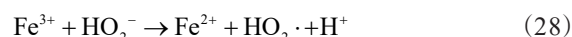
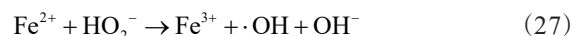
压力场强化亚熔盐法能够克服传统高温焙烧带来的高能耗和污染问题,因而具有较高的应用潜力。江春立^[59]研究了铬铁矿在65%的NaOH碱溶液中的浸出行为,反应温度245℃,氧气压力0.8 MPa,碱矿质量比7:1,反应时间6 h,铬的浸出率达到99%以上。CHEN等^[70]研究了在KOH质量浓度50%、反应温度220℃、氧气压力1.0 MPa条件下,铬铁矿中铬的浸出行为,结果显示,铬的浸出率高达98.0%,且活化能由传统KOH-KNO₃体系的约55 kJ/mol降低至44 kJ/mol,表明该工艺具有良好的工业应用潜力。ZHANG^[71]以60% NaOH为铬铁矿浸取剂,在原始矿粒度40~50 μm、碱矿比4:1、氧气分压3.2 MPa、反应温度250℃的条件下,铬铁矿的浸出率同样达到99%。

伍康华等^[72-73]研究了氧压及其他反应参数对高铬钒渣中钒铬共浸出的影响。结果表明,在NaOH质量浓度50%、反应温度200℃、氧气压力1 MPa的条件下,钒和铬的浸出率分别达到98.3%和93.3%。在相同反应条件下,XIA等^[74]对低铬钒渣进行处理,钒和铬的浸出率分别为95%和90%。此外,JIAN等^[75]结合NaOH-NaNO₃复合介质与压力场相结合,在NaOH质量浓度50%、反应温度240℃和氧气压力2.0 MPa的条件下,实现了铬97%的浸出率。

压力场强化法作为一种高效的矿物氧化分解方法,可以实现钒渣和铬铁矿中钒铬的高效氧化浸出。压力场强化法具有诸多优点,但由于钒铬尖晶石的稳定性,反应通常需要在高压条件下进行,使用高压釜反应器实现钒和铬的转化,导致投资成本和维护成本较高。

3.5 类芬顿强化法

类芬顿反应强化亚熔盐技术通过向反应体系中加入催化剂(如活性炭、氧化铁和氧化铜等),催化碱介质中的HO₂⁻转化为具有强氧化性的活性氧物种(式27~31),从而增强介质的氧化能力;除此之外,还可以通过加入强氧化剂(如H₂O₂),提升介质中活性氧的浓度,加快反应速率,进而强化金属的氧化浸出过程。金属氧化强化活性氧生成的机制^[76-77]如下:



活性炭因其表面富含多种碳官能团,能够高效催化类芬顿反应并促进活性氧的生成^[78]。前期研究表明^[79-80],经NaOH处理后的椰壳活性炭表面O₂⁻含量显著增加,且随着碱浓度升高,这一增加趋势更加明显。椰壳活性炭能够促进NaOH溶液中OH⁻转化为O₂⁻,同时使生成的O₂⁻附着在活性炭表面,从而加速液相中活性炭与钒渣接触时矿物的分解过程。潘自维等^[81]以椰壳活性炭作为添加剂,在80% NaOH碱介质常压体系中,钒铬提取率超过90%。除了催化剂作用外,直接引入氧化剂也能显著强化反应。LIU等^[49]以H₂O₂为氧化剂,在NaOH质量浓度为20%和反应温度为90℃的条件下,利用含钒铬泥中的Cr(III)作为芬顿试剂,与H₂O₂反应生成具有高氧化活性的·OH(式31),实现了含钒铬泥中钒和铬的高效氧化浸出,钒和铬的浸出率分别为99.4%和94.6%。

3.6 微气泡强化法

微气泡强化技术利用微气泡在碱性介质中提高氧气溶解度的特性,促进介质中活性氧的生成,从而加快钒与铬的氧化浸出。微气泡是指直径在1~100 μm范围内的气泡,其尺度远小于普通气泡^[82-83]。根据Young-Laplace方程,在298 K条件下,直径1 μm的气泡内部压力约为390 kPa,约为大气压的4倍。随着气泡尺寸的减小,内部压力急剧升高;在坍塌末期,可形成局部高压区。当坍塌速度超过水中声速时,绝热压缩效应可导致气泡内部温度骤升,进而诱发气-液界面处水分子的热解离,产生大量活性氧物种^[26,84-85]。另外,由于溶液中电解质离子的迁移速率

难以匹配微气泡的快速收缩,在坍塌末期部分离子会在气-液界面富集,导致界面双电层结构发生改变,并引起Zeta电位急剧升高。由此产生的局部高温高压和能量富集,有利于活性氧粒子的激发生成^[86-88],活性氧粒子的生成已被电子自旋共振光谱试验证明^[84]。微气泡强化氧化技术在化学工程、污水处理、湿法冶金和矿物浮选等领域得到了广泛应用^[85,89-92]。

在碱性亚熔盐反应介质中,微气泡的强化作用主要来源于其显著的氧溶解性提升以及活性氧生成能力。伍康华^[72]采用微气泡强化法,在NaOH质量浓度为50%和反应温度为140℃的条件下,采用微气泡强化处理高铬钒渣,钒和铬的浸出率分别达到87.5%和73.0%。刘龙杰^[16]对比了该方法在芬兰钒渣(NaOH 40%, 110℃)、承德钒渣(NaOH 60%, 130℃)及德胜钒渣(NaOH 60%, 140℃)中的应用效果,结果表明,提取难度依次为芬兰钒渣<承德钒渣<德胜钒渣。在各体系的最优条件下,钒的浸出率均可达到96%以上,而铬的浸出率在75%左右。值得注意的是,最佳浸出条件与活性氧生成的最佳区间基本一致,进一步验证了活性氧是亚熔盐技术高效处理两性金属矿物的关键因素。

为了提高氧化能力,研究学者引入了非均相催化剂CuO强化微气泡体系中活性氧的高效生成^[93]。LIU等^[28]将微气泡与CuO催化的类芬顿反应耦合应用于含钒铬泥的氧化浸出,结果表明,单一微气泡氧化可实现钒的高效提取,但铬的浸出率仅约为60%;加入CuO后,铬的浸出率显著提升至98%以上。机理分析表明,CuO和微气泡作用下生成的 $O_2 \cdot^-$ 是强化铬氧化浸出的关键。微气泡的引入促进了碱介质中活性氧的生成,但生成量过少,不足以实现铬特别是以 Cr_2O_3 形式存在铬的完全转化。采用微气泡耦合氧化铜催化类芬顿反应强化氧化方法,显著促进了体系中具有更高氧化活性的 $O_2 \cdot^-$ 生成,实现了含钒铬泥中钒铬的高效提取。

3.7 机械活化辅助强化法

机械活化是一种简便且高效的矿相结构破坏技术,通过机械能引发化学反应或物质转化。机械能经由研磨、摩擦、冲击等物理作用传递至物料,使其发生化学键断裂、分子重组、晶体结构转变以及比表面积增大等一系列变化,从而显著促进化学反应或物理转化的发生^[94-95]。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)已将机械化学列为“化学领域十大新兴技术”之一,以呼应对可持续反应条件与清洁工艺日益

增长的需求^[96]。

针对碱介质浸出大颗粒钒渣过程中氧气/活性氧利用率低、受产物层扩散限制等瓶颈,LIU等^[97-98]提出了一系列机械活化与高级氧化协同调控强化钒渣中钒铬高效提取的方法。机械活化可诱导晶格畸变、晶粒细化与无定形化,减小粒径、增大比表面积,并暴露原先包裹于辉石和铁橄榄石相中的含钒尖晶石相,有效消除产物层的扩散阻力,促进活性氧与尖晶石相的直接反应。在球磨60 min、转速400 r/min、NaOH质量浓度45%、反应温度130℃的条件下,钒浸出率可以达到95.0%,较未活化样品(78.1%)显著提高。然而,该方法对德胜钒渣(高铬钒渣)的提钒效率仍不足80%。为提升德胜钒渣的钒浸出率,LIU等^[98]提出了氧化铁辅助机械活化强化氧化高铬钒渣高效提钒技术,在球磨40 min,转速400 r/min,NaOH质量浓度40%,反应温度120℃的条件下,钒浸出率由单纯机械活化的78%提升至94%以上。该技术利用机械力作用破坏了尖晶石的晶体结构,而 Fe_2O_3 通过构建芬顿反应促进活性氧的生成,加速了钒的氧化过程。氧化铁辅助机械活化强化氧化技术不仅解决了高铬钒渣中钒提取效率低的问题,还通过优化工艺参数降低了能耗和成本,为高铬钒渣资源的高效利用提供了重要的技术支持。

与钒尖晶石相比,铬尖晶石的结构更加稳定,其提取难度显著增加。尽管采用氧化铁辅助机械活化技术能够有效提升钒的浸出率,但铬的浸出率仍低于40%。LIU等^[97]进一步提出了机械活化协同微气泡强化氧化高铬钒渣钒铬共提技术。该技术通过结合微气泡和机械活化的双重优势,实现了钒和铬的高效共提。其中微气泡的作用为:在碱介质中能够高效生成大量活性氧,为钒和铬的氧化提供了充足的氧化剂,同时,微气泡的高比表面积和强传质能力进一步加速了反应进程。机械活化的作用为:破坏尖晶石的矿相结构,使其从包裹相中暴露,显著提高了尖晶石的化学反应活性,同时,细化了钒渣颗粒,减弱了产物层对反应动力学的限制作用。二者协同作用下,显著提高了活性氧的利用效率,促进了金属-氧键(尤其是铬-氧键)的断裂。该技术作用下,铬的浸出率从几乎无法提取提升至90%以上。

3.8 不同方法比较

研究表明,在亚熔盐体系中实现钒、铬的高效氧化浸出,核心在于活性氧的高效生成与利用。通过调控活性氧的种类与产量能够显著提升氧化反应速

率与金属浸出效率。表2系统汇总了不同的亚熔盐强化浸出技术在铬铁矿浸出中的应用,并对工艺条件、反应活化能及速控步骤等关键参数进行了对比分析。

从表2可以看出,铬铁矿的浸出通常需要高碱、高温或高氧压的条件,说明铬铁尖晶石属于极难分解的矿物结构。当氧气分压达到1 MPa时,铬铁矿浸出的KOH质量浓度可从纯碱降至50%。当氧气压力提高至2~3.2 MPa时,反应介质可由成本较高的

KOH改为廉价的NaOH,同时NaOH的质量浓度可降至50%,较最初的KOH熔盐或NaOH-NaNO₃熔盐法浓度显著降低。此外,电化学法是一种有效的强化手段,在60% NaOH, 150 °C的常压条件下可将铬铁矿的浸出率提高至99%,说明电化学法可显著提高介质中活性氧的浓度。铬铁矿的浸出动力学研究表明,除NaOH-NaNO₃熔盐介质体系外,铬铁尖晶石的分解基本受化学反应控制,说明铬铁矿难以分解,浸出反应表观活化能通常比较高。

表2 铬铁矿亚熔盐浸出技术工艺条件和活化能比较

方法	原料	反应条件	浸出率/%	活化能/(kJ·mol ⁻¹)	速控步骤*
NaOH-NaNO ₃ ^[54]	铬铁矿	NaOH-NaNO ₃ 质量浓度100%, 400 °C, 6 h, O ₂ 流速0.5 L/min	Cr: 99	Cr: 164	Cr: a
KOH ^[67]	铬铁矿	碱矿比6:1, 230 °C, 6 h, O ₂ 流速1 L/min	Cr: 98	Cr: 38	Cr: b
KOH压力场 ^[70]	铬铁矿	50% KOH, 220 °C, 1.0 MPa	Cr: 98	Cr: 44	Cr: b
电化学 ^[69]	铬铁矿	60% NaOH, 150 °C, 8 h, O ₂ 流速1 L/min, 电流密度750 A/m ²	Cr: 99	Cr: 18	Cr: b
压力场 ^[71]	铬铁矿	60%NaOH, 碱矿比4:1, 3.2 MPa, 250 °C	Cr: 99	Cr: 54	Cr: a
压力场 ^[75]	铬铁矿	50% NaOH, 240 °C, NaNO ₃ 与铬铁矿质量比0.8, 2 MPa, 4 h	Cr: 97	Cr: 32	Cr: b

注: *a表示内扩散控制; b表示化学反应控制; c表示混合控制,下同。

钒渣亚熔盐浸出的反应条件和动力学比较结果如表3所示。依据钒、铬提取的反应条件(主要为碱浓度和反应温度)差异,表3中的强化方法可分为高碱浓度区域、中碱浓度区域和低碱浓度区域。其中高碱浓度区域NaOH或KOH的质量浓度通常≥75%,或为NaOH-NaNO₃熔盐介质。该区域的反应条件通常较为苛刻,反应温度高,对设备的腐蚀性强。浸出率和反应活化能通常也较高,钒浸出率普遍达到93%

以上,铬浸出率则在88%以上。钒浸出的活化能一般超过40 kJ/mol,最高可以达到93 kJ/mol,提铬活化能最大值达到411 kJ/mol。在该区域内中,高温高碱的介质条件下,OH⁻会分解生成活性氧O²⁻,从而实现活性氧的生成并提升钒、铬浸出率。NaOH-NaNO₃则依靠OH⁻和NO₃²⁻的协同作用,促进NO₃²⁻分解生成活性氧。活性炭体系则依靠其优异的催化性能,加速O₂向活性氧的转化。

表3 钒渣亚熔盐浸出技术工艺条件和活化能比较

方法	反应条件	浸出率/%	活化能/(kJ·mol ⁻¹)	速控步骤*
NaOH-NaNO ₃ ^[55]	NaOH-NaNO ₃ 浓度100%, 400 °C, 6 h, O ₂ 流速0.5 L/min	V: 93; Cr: 88	V: 98; Cr: 102	V: a; Cr: a
80% NaOH ^[56]	80% NaOH, 210 °C, 6 h, O ₂ 流速0.1 L/min	V: 95	V: 63	V: b
80% NaOH+活性炭 ^[57]	80% NaOH, 215 °C, 10 h, O ₂ 流速1 L/min	V: 97; Cr: 90	V: 55; Cr: 411	V: b; Cr: b
KOH ^[64]	75% NaOH, 180 °C, 6 h, O ₂ 流速1 L/min	V: 95; Cr: 90	V: 41; Cr: 50	V: a; Cr: a
电化学 ^[15,99]	40% NaOH, 140 °C, 6 h, O ₂ 流速1 L/min, 电流密度750 A/m ²	V: 94; Cr: 88	V: 30; Cr: 51	V: a; Cr: b
压力场 ^[74]	50% NaOH, 200 °C, 1 MPa, 3 h	V: 97; Cr: 90	V: 28; Cr: 37	V: a; Cr: a
微气泡 ^[72]	50% NaOH, 140 °C, 6 h, O ₂ 流速1 L/min	V: 87; Cr: 73	V: 56; Cr: 64	V: a; Cr: b
微气泡 ^[16]	普通钒渣, 60% NaOH, 130 °C, 6 h, O ₂ 流速1 L/min	V: 97; Cr: 75	V: 36; Cr: 47	V: a; Cr: b
微气泡 ^[16]	高铬钒渣, 60% NaOH, 140 °C, 6 h, O ₂ 流速1 L/min	V: 97; Cr: 75	V: 46; Cr: 75	V: a; Cr: b
机械活化 ^[98]	40% NaOH, 120 °C, 5 h, O ₂ 流速1 L/min	V: 94	V: 29	V: c
机械活化 ^[97]	30% NaOH, 100 °C	V: 98	V: 18	V: c
机械活化 ^[97]	40% NaOH, 120 °C; 5 h, O ₂ 流速1 L/min	Cr: 91	Cr: 45	Cr: a

在中碱浓度区域, NaOH质量浓度通常为50%~60%, 该条件下典型的强化方法包括压力场和微气泡技术。压力场通过提高体系压力, 增加氧气在碱溶液中的溶解度, 从而促进活性氧生成; 微气泡强化活性氧的生成可分为间接和直接两种途径: 间接途径通过微气泡提升溶解氧浓度, 直接途径则依赖微气泡坍塌产生大量活性氧, 直接作用于含钒铬物料。压力场和微气泡通过外场作用, 调控碱介质中 HO_2^- 的高效生成, 使活性氧类型从高温高碱区域的 O^{2-} 转化为中温中碱区域的 HO_2^- , 同时降低活性氧生成所需的碱浓度和反应温度, 从而显著降低钒铬提取过程的苛刻条件, 反应温度最低可降至130℃。这些强化技术使钒的反应活化能降低至28~56 kJ/mol范围内, 铬的活化能则降至37~64 kJ/mol范围内。

在低温低碱浓度区域, NaOH质量浓度通常为30%~50%, 典型强化方法包括电化学(钒渣)、类芬顿(H_2O_2)以及机械活化。电化学方法通过电子转移促进体系中活性氧高效生成, 实现钒铬的直接和间接氧化浸出。类芬顿方法依赖 H_2O_2 与催化剂反应, 提高介质中 $\cdot\text{OH}$ 的生成; 机械活化则通过破坏矿相结构, 提高原料的化学反应活性, 同时暴露含钒铬物相, 促进活性氧与尖晶石相的直接反应, 从而提高金属对活性氧的利用效率。将机械活化与微气泡强化氧化方法相结合, 钒的高效浸出条件可以降至40% NaOH、120℃, 钒的高效浸出条件可稳定在30% NaOH、100℃, 突破了传统方法对高压、高反应温度和高碱浓度的依赖。钒的反应活化能降至40 kJ/mol以下, 最低为18 kJ/mol, 铬的反应活化能亦降至50 kJ/mol以下, 明显优于传统亚熔盐浸出技术。此外, 动力学的研究表明, 钒的浸出过程主要受限于内扩散控制, 而铬的浸出过程则受内扩散或内扩散-化学反应混合控制, 说明钒铁尖晶石较铬铁尖晶石的浸出能量壁垒更低, 相对而言, OH^- 穿过 Fe_2O_3 产物层的扩散过程是整个反应的控制步骤。在机械活化作用下, 钒渣颗粒被显著细化, 产物层厚度减小, 其对反应过程的阻碍效应被有效削弱, 使得钒的浸出反应由内扩散控制逐步转向化学反应与扩散共同控制的混合控制模式。

综上所述, 随着亚熔盐强化方法的升级, 钒铬高效提取的反应区域呈现由高温高碱浓度区域向低温低碱浓度区域转移, 同时活性氧类型也由 O^{2-} 向氧化能力更强的 HO_2^- 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 转变。不同碱浓度的亚熔盐浸出技术特点如图14所示。

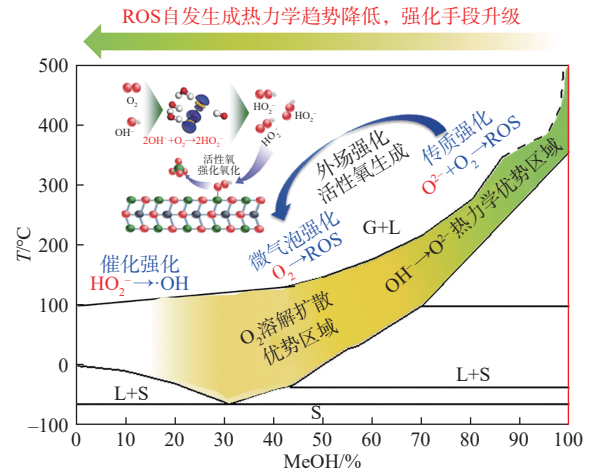


图14 碱浓度对活性氧生成优势区域的影响

Fig. 14 Effect of alkali concentration on the dominant regions of reactive oxygen species generation

4 万吨级示范效果

4.1 铬盐示范工程

中国科学院过程工程研究所开发了钾系亚熔盐液相氧化法铬盐清洁工艺与集成技术, 在河南中蓝义马铬化学公司建成万吨级示范线。2002年示范工程完成一期工程, 一次性试车成功, 生产出了合格的重铬酸钾产品; 2007年完成二期工程, 新建的氢还原生产线和脱硫剂车间投料试车, 生产出合格的氧化铬和脱硫剂产品, 实现了全线连续稳定运转。

4.1.1 工艺流程介绍

图15是钾系亚熔盐液相氧化法铬盐清洁生产工艺流程图。该工艺可分为液相氧化工序、液固分离工序、氢还原工序、重铬酸钾制备工序、脱硫剂工序, 示范工程现场相应划分为液相氧化车间、液固分离车间、氢还原车间、重铬酸钾车间及脱硫剂车间。

1) 液相氧化工序

液相氧化车间采用钾碱液相氧化法清洁生产工艺, 把外购铬铁矿经球磨机粉碎至98%以上过200目筛, 然后与液固分离车间30%碱液和熬碱锅熬出来的70%左右的KOH溶液一起进入配料槽, 均匀混合后进入三相氧化反应器进行反应, 生成铬酸钾, 铬铁矿的转化率由传统工艺70%提高到95%以上。反应器出来的浆料通过稀释送到液固分离车间。图16为液相氧化车间运行装置图。

2) 液固分离工序

液固分离车间首先通过卧螺离心机对液相氧化车间铬酸钾浆料中的铬酸钾晶体、KOH溶液、铁渣进行液固分离, 分离得到的铬酸钾晶体与铁渣先进行溶

5) 铬渣工序

脱硫剂车间把液固分离车间出来的解毒铁渣经晾晒、过磅后,与适量的石灰、锯末进行混合,混合料到粗造粒机进行第一次造粒,再到细造粒机造粒,干燥后得到合格的脱硫剂。

4.1.2 示范工程运行效果

工业运行结果表明,液相氧化车间的铬转化率可以达到99%,液固分离车间的晶体分离效率大于99%,铬的工业回收率超过96%,相比传统工艺提升约20%,并较国际先进的无钙焙烧技术提高约5%~10%。资源利用率由传统工艺的20%提高到90%,富铁渣用于生产铁系脱硫剂综合利用产品,并实现了无含铬工艺废水和粉尘废气的排放。钾系亚熔盐液相氧化法铬盐清洁工艺氧化铬生产流程短,实现了反应介质的再生循环,单位产品能耗较传统工艺下降20%。钾系亚熔盐法铬盐清洁工艺与集成技术在国内外首次实现了铬渣近零排放,从生产源头消除了铬渣、含铬粉尘和废气对人体健康和生态环境的危害,环境效益显著。

4.2 钒渣钒铬共提示范工程

亚熔盐高效提钒清洁生产技术是河钢集团与中国科学院过程工程研究所联合开发的、拥有自主知识产权的新一代全湿法提钒工艺。项目自2009年开始立项研发,从实验室基础研究、千克级试验、千吨级中试工程到项目的落地历经8年,亚熔盐钒铬共提技术不断迭代升级,反应介质由最初的400℃近熔盐NaOH溶液,到最后纳微气泡法氧化浸出,介质条件降至50%NaOH,150℃近常压,亚熔盐钒铬共提反应体系不断突破热力学和动力学的瓶颈制约,实现了技术成果的落地转型。2017年6月12日,世界首条万吨级钒渣亚熔盐法钒铬共提清洁生产线建成投产。

4.2.1 工艺流程介绍

图17为钒渣亚熔盐法钒铬共提工艺流程图,全流程以钒渣、50%NaOH、氧气、石灰等为主要原料,通过液相氧化、液固分离、钒酸钠结晶、铬酸钠结晶等主要工序,获得钒酸钠和四水铬酸钠2种主要产品,以及副产品提钒尾渣。碱液和水通过三效蒸发过程实现介质循环利用,整个工艺过程废水实现零排放。

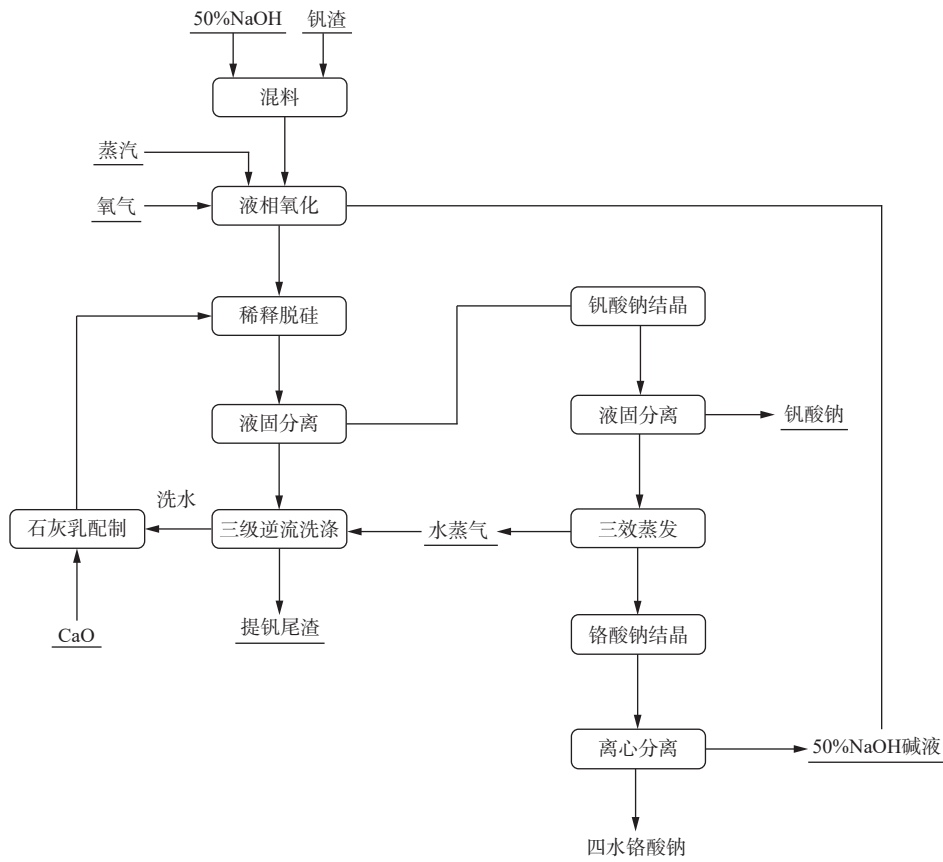


图17 钒渣亚熔盐法钒铬共提工艺流程图

Fig. 17 Flowchart of the co-extraction process for vanadium and chromium from vanadium slag via the sub-molten salt method

1) 液相氧化工序

在钒渣混合罐中,来自铬酸钠结晶工段碱液缓冲罐的50%碱液与钒渣搅拌混合形成钒渣浆料,浆液通入卧式反应输送泵打入卧式反应釜。氧气和蒸汽分别通过氧气缓冲罐和蒸汽缓冲罐向卧式反应釜提供氧化气体和热源,使钒渣中的钒和铬进行氧化浸出,反应温度120~150℃,反应压力小于0.5 MPa,反应时间4~6 h。反应后的浆料通过釜内自身压力排入闪蒸罐,稀释脱硅后进入液固分离工序。图18为反应釜和搅拌浆。



图18 反应釜和搅拌浆

Fig. 18 Reaction kettle and agitator

2) 液固分离工序

亚熔盐浸出后的浆料属于难以过滤的物料,其特点为粒度细、黏度大且硅含量高。针对这些特性,示范工程采用全自动立式压滤机作为液固分离设备。稀释液通过浆料压滤泵打入立式压滤机进行过滤,滤液进入钒酸钠结晶工序,滤渣洗涤后通过皮带输送机输送至尾渣库。滤渣采用三级逆流洗涤方式去除尾渣中夹带的钒和碱,洗水返回到稀释脱硅罐。

3) 钒酸钠结晶工序

过滤后的钒液经过板式换热器预降温后,进入OSLO连续降温结晶器中进行降温,使钒液温度从80℃降温至40℃,并实现结晶过程的连续操作。含有钒酸钠晶体的浆料从结晶器底部打入钒酸钠金属板框压滤机过滤,湿晶进入钒酸钠溶解罐用于后端钒产品的深度转化,钒结晶后液进入铬酸钠结晶工序。

4) 铬酸钠结晶工序

铬酸钠结晶采用三效蒸发器将NaOH质量浓度25%~30%的钒结晶后液蒸发浓缩至NaOH质量浓度40%~50%,然后进入OSLO铬酸钠结晶器降温结晶,铬液温度从150℃降温至80℃,得到铬酸钠晶体,含铬酸钠的晶体浆料通过离心机分离得到铬酸钠,铬结晶后液打入碱液储罐,并补充50%的新鲜碱液循环用于钒渣浸出。

4.2.2 示范工程运行效果

钒渣亚熔盐钒铬共提生产线是世界首条全湿法生产线,自2017年建成投产以来,项目已实现连续稳定运行。通过采用纳微气泡强化氧化技术,实现了低温、近常压条件下钒和铬的高效提取,钒浸出率大于90%,铬浸出率大于80%,生产出的钒酸钠中间产品满足高纯五氧化二钒的生产需求,为储能和航空航天用钒铝合金提供关键原料。整个工艺流程源头避免焙烧有害尾气的生成,水和碱介质循环利用,提钒尾渣返回高炉流程制备烧结矿实现全量化消纳,整个生产过程“三废”近零排放,解决了现有提钒技术“三废”产生量大、末端治理难、成本高的行业共性难题。基于现行清洁生产评价指标体系^[100-101],从资源与能源消耗、生产技术特征、污染物排放、资源综合利用、产品特性以及环境管理六大方面对工艺清洁指数进行综合评估。结果表明,与传统的钠化焙烧提钒工艺相比^[100],钒渣亚熔盐法钒铬共提工艺在新鲜水消耗、钒回收率、工艺设备先进性、单位产品废水与废气排放以及工业用水重复利用率等方面优势明显,清洁生产指数达98.02,属于清洁生产先进水平^[102]。该项目实现了钒渣中伴生铬资源的高效提取与高附加值利用,开辟了钒钛产业绿色发展的新模式,有力的推动了钢铁钒钛产业的绿色低碳发展,有望引领全球提钒技术的绿色升级。

5 结论与展望

本文针对典型两性金属矿物(如铬铁矿、钒钛磁铁矿)清洁提取的行业难题,系统介绍了亚熔盐活性氧基础理论以及亚熔盐钒铬强化提取技术进展,通过活性氧定性和定量检测方法介绍,深入阐述不同碱浓度体系下亚熔盐活性氧种类及量化测定方法,并基于此理论开发了化学场、电化场、压力场、微气泡强化等强化解技术,推动了亚熔盐理论和技术的进步,也为钒铬清洁提取示范产线的建设奠定了坚实的基础。亚熔盐清洁提取技术在钒铬金属清洁提取中展示了良好的应用前景,但该技术的大规模推广应用仍需加强以下几方面的研究。

1) 进一步夯实亚熔盐活性氧基础理论

尽管亚熔盐体系中活性氧的作用已被广泛证实,但其生成、转化及与矿物反应的微观机制仍待进一步完善。未来应深入开展活性氧的原位表征和定量分析研究,建立活性氧的生成动力学模型,明确不同种类活性氧(O_2^- 、 HO_2^- 、 $\cdot OH$ 等)在氧化浸出过程中

的作用规律和转化路径,探明高碱度溶液中活性氧种类与量化浓度测定,为优化亚熔盐介质组成、温度和外场条件提供理论依据。通过揭示活性氧与尖晶石矿物表面反应的本质机制,可进一步提高难处理两性金属矿物的转化效率,并降低能耗与碱消耗。

2) 进一步开发微气泡强化氧化浸出技术

微气泡强化技术已显示出在低温、低碱浓度下促进活性氧生成、提高钒铬浸出效率的潜力,可大幅降低亚熔盐浸出的碱浓度和反应温度,但其工业化应用仍受气泡生成效率、能耗及催化剂耦合效率的制约。未来研究重点是优化微气泡发生器设计、气泡直径和分布均匀性,结合催化剂(如CuO、活性炭)实现活性氧高效利用。同时,应建立微气泡强化氧化过程的传质-反应耦合模型,探讨不同矿物类型与粒度条件下的最优操作参数,形成可在苛刻工业化条件下应用的专属设备和装置系统,以实现低成本、高效率的工业规模应用。

3) 进一步完善其他两性金属矿物亚熔盐强化分解技术体系

亚熔盐活性氧理论已在钒铬资源的高效清洁提取中已获得成功应用,针对Al、Ti、Nb、Ta等其他两性金属矿物已完成技术开发和中试验证,但受限于苛刻的介质条件或生产成本,其工业化应用仍然有很长的路要走。亚熔盐钒铬清洁生产技术的突破为处理其他难处理两性金属矿物提供了可借鉴的理论与方法,未来可进一步拓展其在两性金属原生矿物和二次资源的高效分离与回收中的应用,进一步拓展亚熔盐清洁生产理论和技术平台,形成跨矿种、跨工艺的绿色冶金技术体系,为我国矿产资源高效利用和战略金属保障提供技术支撑。

参考文献

- [1] DEBROY T, PALMER T A, ELMER J W, et al. Metals are key to the global economy—but three challenges threaten supply chains[J]. *Nature*, 2025, 646(8085): 547-549.
- [2] 新华社.《制造业绿色低碳发展行动方案(2025—2027年)》审议通过[J]. *化工生产与技术*, 2025, 31(3): 36.
Xinhua News Agency. The action plan for green and low-carbon development of manufacturing industry (2025—2027) was reviewed and approved[J]. *Chemical Production and Technology*, 2025, 31(3): 36.
- [3] 柴立元, 颜旭, 王云燕, 等. 有色冶金清洁生产技术发展态势[J]. *有色金属工程*, 2024, 14(7): 1-12.
CHAI L Y, YAN X, WANG Y Y, et al. Development trend of cleaner production technology in nonferrous metallurgical industry[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2024, 14(7): 1-12.
- [4] GIANNETTI B F, AGOSTINHO F, CABELLO ERAS J J, et al. Cleaner production for achieving the sustainable development goals[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 271: 122127. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122127.
- [5] SATHISH KUMAR R K, SASIKUMAR R, DHILIPKUMAR T. Exploiting agro-waste for cleaner production: a review focusing on biofuel generation, bio-composite production, and environmental considerations[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 435: 140536. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.140536.
- [6] 吕页清. 亚熔盐介质中活性氧生成机理及赋存规律非线性光谱及分子模拟基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018.
LÜ Y Q. Fundamental research on the formation mechanism and transformation principle of the reactive oxygen species in sub-molten salt media using the second-order nonlinear optical spectroscopy and molecular simulation[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2018.
- [7] 郑诗礼, 杜浩, 王少娜, 等. 亚熔盐法钒渣高效清洁提钒技术[J]. *钢铁钒钛*, 2012, 33(1): 15-19.
ZHENG S L, DU H, WANG S N, et al. Efficient and cleaner technology of vanadium extraction from vanadium slag by sub-molten salt method[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2012, 33(1): 15-19.
- [8] 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(5): 1273-1288.
- [9] 张照志, 潘昭帅, 车东, 等. 中国铬矿资源特征及2021—2035年铬供需形势分析[J]. *中国地质*, 2024, 51(4): 1191-1209.
ZHANG Z Z, PAN Z S, CHE D, et al. Chromite ore resources characteristic and analysis of supply and demand situation from 2021 to 2035 in China[J]. *Geology in China*, 2024, 51(4): 1191-1209.
- [10] LI C Q, JIANG T, WEN J, et al. Review of leaching, separation and recovery of vanadium from roasted products of vanadium slag[J]. *Hydrometallurgy*, 2024, 226: 106313. DOI: 10.1016/j.hydromet.2024.106313.
- [11] AN Y R, MA B Z, LI X, et al. A review on the roasting-assisted leaching and recovery of V from vanadium slag[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 173: 263-276.
- [12] 杨德龙. 亚熔盐分解稀土熔盐电解渣应用研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2024.
YANG D L. Research on the application of sub-molten salt decomposition of rare earth molten salt electrolytic slag[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2024.

- [13] 崔雯雯. 亚熔盐铬盐清洁生产工艺中产品工程应用基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2019.
CUI W W. Applied fundamental research on the product engineering of the cleaner chromate production process by sub-molten salt[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2019.
- [14] 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.
ZHANG Y. Sub-molten salt technology-cleaner production and efficient resource utilization[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [15] 王中行. 电化学场强化亚熔盐法钒渣钒铬同步提取应用基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2017.
WANG Z X. Applied fundamental research on the electrochemical enhanced extraction of vanadium and chromium from the vanadium slag using the sub-molten salt method[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2017.
- [16] 刘龙杰. 微气泡强化亚熔盐液相氧化法基础及应用研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018.
LIU L J. Fundamental and applied study of fine bubble intensified liquid phase oxidation technology in sub-molten salt medium[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2018.
- [17] DONG C C, FANG W Z, YI Q Y, et al. A comprehensive review on reactive oxygen species (ROS) in advanced oxidation processes (AOPs)[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136205. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136205.
- [18] KRUMOVA K, COSA G. Chapter 1. overview of reactive oxygen species[M]//Singlet Oxygen. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016: 1-21.
- [19] ZENG W Q, YAO B, ZHOU Y Y, et al. Combination of electrochemical advanced oxidation and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, 150: 36-53.
- [20] DUANGHATHAIPORNSUK S, FARRELL E J, ALBARUBIO A C, et al. Detection technologies for reactive oxygen species: fluorescence and electrochemical methods and their applications[J]. *Biosensors*, 2021, 11(2): 30. DOI: 10.3390/bios11020030.
- [21] XIE X X, LIU J, LIU Z J, et al. Real-time ROS monitoring-guided tumor electrodynamic therapy using a metal microneedle array system[J]. *Nano Today*, 2025, 63: 102731. DOI: 10.1016/j.nantod.2025.102731.
- [22] 彭中, 阎文艺, 王少娜, 等. NaOH溶液中碱浓度、氧气压力以及温度对Pt电极上氧气还原反应的影响[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(1): 67-74.
PENG Z, YAN W Y, WANG S N, et al. Effect of alkali concentration, oxygen partial pressure and temperature on oxygen reduction reaction on Pt electrode in NaOH solution[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(1): 67-74.
- [23] 彭中. 碱性介质中活性氧生成机理与转化规律基础研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
PENG Z. Fundamental study of the generation mechanisms and transformation principles of reactive oxygen species in sub-molten salt[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [24] 金伟. 亚熔盐反应分离新过程的基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2012.
JIN W. Basic research on the new process of reaction separation of sub-molten salt[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2012.
- [25] WANG J L, WANG S Z. Reactive species in advanced oxidation processes: formation, identification and reaction mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126158. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126158.
- [26] YANG S Y, WANG W, CHEN J J, et al. Probing catalyst-free hydroxyl radical generation at microbubble interfaces[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 8835. DOI: 10.1038/s41467-025-63899-w.
- [27] HU W B, LI H Q, WANG C Y, et al. Accelerated the continuous production of ROS at the concentrated alkaline solution driven by O₂ microbubbles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 510: 161600. DOI: 10.1016/j.cej.2025.161600.
- [28] LIU Z Q, LV Y Q, WANG S N, et al. Co-extraction of vanadium and chromium from vanadium-chromium-bearing reducing slag via oxygen microbubbles intensified copper oxide catalytic oxidation method in alkaline solutions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 111125. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111125.
- [29] LAMBERT A G, DAVIES P B, NEIVANDT D J. Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: a tutorial review[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2005, 40(2): 103-145.
- [30] SHAH S A, BALDELLI S. Chemical imaging of surfaces with sum frequency generation vibrational spectroscopy[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(6): 1139-1150.
- [31] FELLOWS A P, CASFORD M T L, DAVIES P B. In situ investigation of the oxidation of a phospholipid monolayer by reactive oxygen species[J]. *Biophysical Journal*, 2023,

- 122(11): 2007-2022.
- [32] HERMAN J, ZHANG Y N, CASTRANOVA V, et al. Emerging technologies for optical spectral detection of reactive oxygen species[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(24): 6079-6095.
- [33] MA Y, ZHANG B T, ZHAO L X, et al. Study on the generation mechanism of reactive oxygen species on calcium peroxide by chemiluminescence and UV-visible spectra[J]. *Luminescence*, 2007, 22(6): 575-580.
- [34] NOSAKA Y, NOSAKA A Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(17): 11302-11336.
- [35] YANG C K, ZHANG M R, WANG W, et al. UV-Vis detection of hydrogen peroxide using horseradish peroxidase/copper phosphate hybrid nanoflowers[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2020, 140: 109620. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2020.109620.
- [36] KORA A J. Gum tragacanth-mediated synthesis of metal nanoparticles, characterization, and their applications as a bactericide, catalyst, antioxidant, and peroxidase mimic[J]. *Green Processing and Synthesis*, 2023, 12: 20228138. DOI: 10.1515/gps-2022-8138.
- [37] LEYVA E, MOCTEZUMA E, BAINES K M, et al. A review on chemical advanced oxidation processes for pharmaceuticals with paracetamol as a model compound. reaction conditions, intermediates and total mechanism[J]. *Current Organic Chemistry*, 2018, 22(1): 2-17.
- [38] FERNÁNDEZ-CASTRO P, VALLEJO M, SAN ROMÁN M F, et al. Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes: role and review of the determination methods of reactive oxygen species[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(5): 796-820.
- [39] ELIAN C, MÉALLET R, VERSACE D L. Photoactive dye-loaded polymer materials: a new cutting edge for antibacterial photodynamic therapy[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(44): 2407228. DOI: 10.1002/adfm.202407228.
- [40] GOI A, VERESSININA Y, TRAPIDO M. Degradation of salicylic acid by Fenton and modified Fenton treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 143(1/2/3): 1-9.
- [41] LEE H W, KIM H, JUNG H G, et al. Ambilaterality of redox mediators towards $^1\text{O}_2$ in Li-O₂ batteries: trap and quencher[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(40): 2102442. DOI: 10.1002/adfm.202102442.
- [42] FLEMMIG J, REMMLER J, ZSCHALER J, et al. Detection of the halogenating activity of heme peroxidases in leukocytes by aminophenyl fluorescein[J]. *Free Radical Research*, 2015, 49(6): 768-776.
- [43] SOH N. Recent advances in fluorescent probes for the detection of reactive oxygen species[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386(3): 532-543.
- [44] YU D L, ZHA Y Y, ZHONG Z, et al. Improved detection of reactive oxygen species by DCFH-DA: new insight into self-amplification of fluorescence signal by light irradiation[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 339: 129878. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129878.
- [45] ERUSLANOV E, KUSMARTSEV S. Identification of ROS using oxidized DCFDA and flow-cytometry[M]//*Advanced Protocols in Oxidative Stress II*. Totowa, NJ: Humana Press, 2009: 57-72.
- [46] BARRETO J C, SMITH G S, STROBEL N H P, et al. Terephthalic acid: a dosimeter for the detection of hydroxyl radicals in vitro [J]. *Life Sciences*, 1994, 56(4): PL89-PL96.
- [47] CHARBOUILLOT T, BRIGANTE M, MAILHOT G, et al. Performance and selectivity of the terephthalic acid probe for OH as a function of temperature, pH and composition of atmospherically relevant aqueous media[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, 222(1): 70-76.
- [48] DRUMMEN G P C, VAN LIEBERGEN L C M, OP DEN KAMP J A F, et al. C11-BODIPY^{581/591}, an oxidation-sensitive fluorescent lipid peroxidation probe: (micro)spectroscopic characterization and validation of methodology[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2002, 33(4): 473-490.
- [49] LIU Z Q, LV Y Q, WANG Y R, et al. Oxidative leaching of V-Cr-bearing reducing slag via a Cr(III) induced Fenton-like reaction in concentrated alkaline solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129495. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129495.
- [50] PAPAPOSTOLOU I, PATSOUKIS N, GEORGIOU C D. The fluorescence detection of superoxide radical using hydroethidine could be complicated by the presence of heme proteins[J]. *Analytical Biochemistry*, 2004, 332(2): 290-298.
- [51] NAZAREWICZ R R, BIKINEYEVA A, DIKALOV S I. Rapid and specific measurements of superoxide using fluorescence spectroscopy[J]. *SLAS Discovery*, 2013, 18(4): 498-503.
- [52] KASHIWASE K, SATO G I, NARITA E I, et al. The kinetics of oxidation reaction of chromite by NaOH-NaNO₃ molten salts[J]. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1974(1): 54-59.
- [53] 张懿, 李佐虎, 王志宽, 等. 绿色化学与铬盐工业的新一代产业革命[J]. *化学进展*, 1998, 10(2): 172-178.
- ZHANG Y, LI Z H, WANG Z K, et al. Green chemistry and new revolution of chromic salts industry[J]. *Progress in Chemistry*, 1998, 10(2): 172-178.
- [54] 张洋. 钠系铬盐清洁工艺应用基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2010.
- ZHANG Y. Basic research on application of sodium chromium

- salt cleaning process[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2010.
- [55] 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*, 2013, 59(2): 541-552.
- [56] 王大卫, 郑诗礼, 王少娜, 等. 钒渣 NaOH 亚熔盐法提钒工艺研究[C]//2012年全国冶金物理化学学术会议论文集. 昆明, 2012: 180-187.
- WANG D W, ZHENG S L, WANG S N, et al. Study on vanadium extraction from vanadium slag by NaOH sub-molten salt method[C]//Proceedings of the 2012 National Conference on Metallurgical Physical Chemistry. Kunming, 2012: 180-187.
- [57] 潘自维, 郑诗礼, 王中行, 等. 亚熔盐法高铬钒渣钒铬高效同步提取工艺研究[J]. *钢铁钒钛*, 2014, 35(2): 1-8.
- PAN Z W, ZHENG S L, WANG Z X, et al. Research on simultaneous extraction of vanadium and chromium from high chromium vanadium slag by sub-molten salt method [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2014, 35(2): 1-8.
- [58] LI L J, ZHENG S L, CHEN D H, et al. A novel method of leaching vanadium from extracted vanadium residue using sodium sub-molten salt medium[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 402: 253-260.
- [59] 江春立. 铬矿亚熔盐液相氧化工艺—多元体系溶解平衡的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- JIANG C L. Study on the process for chrome ore liquid phase oxidation and the dissolution equilibrium for liquid phase oxidation system of chrome ore[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.
- [60] 于晓彬. 微气泡强化碱介质中活性氧生成的基础研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- YU X B. Fundamental study on reactive oxygen species generation of alkaline medium with microbubbles' intensification[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [61] SUN Z, ZHENG S L, ZHANG Y. Thermodynamics study on the decomposition of chromite with KOH[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2007, 20(3): 187-192.
- [62] XU H B, ZHENG S L, ZHANG Y, et al. Oxidative leaching of a Vietnamese chromite ore in highly concentrated potassium hydroxide aqueous solution at 300 °C and atmospheric pressure[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(5): 527-535.
- [63] CUI J L, ZHANG Y. Study on the KOH+K₂CrO₄+K₂CO₃+H₂O system[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2000, 45(6): 1215-1217.
- [64] LIU H B, DU H, WANG D W, et al. Kinetics analysis of decomposition of vanadium slag by KOH sub-molten salt method[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(5): 1489-1500.
- [65] 刘挥彬, 杜浩, 刘彪, 等. KOH亚熔盐中钒渣的溶出行为[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(4): 1129-1139.
- LIU H B, DU H, LIU B, et al. Dissolution behavior of vanadium slag in KOH sub-molten salt[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(4): 1129-1139.
- [66] 高明磊, 陈东辉, 李兰杰, 等. 含钒钢渣亚熔盐法提钒新工艺[C]//第二届钒产业先进技术交流会论文集. 昆明, 2013: 20-25.
- GAO M L, CHEN D H, LI L J, et al. A new sub-molten salt process for vanadium extraction from vanadium-bearing steel slag[C]//The 2nd Advanced Technology Exchange Conference of the Vanadium Industry. Kunming, 2013: 20-25.
- [67] LIU L J, DU H, ZHANG Y, et al. Leaching of chromite ore in concentrated KOH by catalytic oxidation using CuO as catalyst[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(4): 891-900.
- [68] 张永禄. 复杂高砷铋金精矿矿浆电解工艺及基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2023.
- ZHANG Y L. Study on process and mechanism of slurry electrolysis of high arsenic and gold-containing stibnite concentrates[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023.
- [69] WANG Z H, DU H, WANG S N, et al. Electrochemical enhanced oxidative decomposition of chromite ore in highly concentrated KOH solution[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 57: 16-24.
- [70] CHEN G, WANG J J, WANG X H, et al. An investigation on the kinetics of chromium dissolution from Philippine chromite ore at high oxygen pressure in KOH sub-molten salt solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 139: 46-53.
- [71] ZHANG H, XU H B, ZHANG X F, et al. Pressure oxidative leaching of Indian chromite ore in concentrated NaOH solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 142: 47-55.
- [72] 伍康华. 外场强化亚熔盐法钒铬共提应用基础研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- WU K H. Applied fundamental research on co-extraction of vanadium and chromium by external field-assisted sub-molten salt method[D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [73] WU K H, WANG Y R, WANG X R, et al. Co-extraction of vanadium and chromium from high chromium containing vanadium slag by low-pressure liquid phase oxidation method[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 203: 873-884.
- [74] XIA J P, ZHENG S L, WANG S N, et al. Simultaneous extraction of vanadium and chromium from vanadium slag using low-pressure liquid phase oxidation method[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2018, 54(2): 609-619.
- [75] JIAN C Z, ZHOU Y K, JIANG M Z, et al. Pressure oxidative

- leaching of chromite in the NaOH-NaNO₃-H₂O binary sub-molten reaction medium[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 218: 108971. DOI: 10.1016/j.mineng.2024.108971.
- [76] WANG N N, YANG Y, WANG K, et al. A comprehensive review on heterogeneous Fenton-like catalyst for the oxidation degradation of organics in wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 72: 107444. DOI: 10.1016/j.jwpe.2025.107444.
- [77] HUANG M J, LIU H Z, HUANG Q Q, et al. Self-activated heterogeneous Fenton process for accelerated degradation of aromatic pollutants over copper oxide catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(30): e202508754. DOI: 10.1002/anie.202508754.
- [78] NAVALON S, DHAKSHINAMOORTHY A, ALVARO M, et al. Heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon and related materials[J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(12): 1712-1730.
- [79] 贾美丽, 王亚茹, 李昊男, 等. NaOH介质中活性炭催化氧化性能变化规律[J]. *有色金属工程*, 2021, 11(6): 126-133.
JIA M L, WANG Y R, LI H N, et al. Research on the mechanism of catalytic oxidation performance of active carbon in NaOH solution[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021, 11(6): 126-133.
- [80] 王少娜, 王亚茹, 杜浩, 等. 活性炭强化氧化亚熔盐介质中钒渣分解机理[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(8): 1729-1737.
WANG S N, WANG Y R, DU H, et al. Decomposition mechanism of vanadium slag by sub-molten salt medium with active carbon catalytic oxidation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(8): 1729-1737.
- [81] 潘自维, 王大卫, 杜浩, 等. 活性炭强化钒渣中钒、铬提取技术[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(8): 2171-2180.
PAN Z W, WANG D W, DU H, et al. Extraction technology of vanadium and chromium from vanadium slags in presence of activated carbon[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(8): 2171-2180.
- [82] JOHN A, BROOKES A, CARRA I, et al. Microbubbles and their application to ozonation in water treatment: a critical review exploring their benefit and future application[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(9): 1561-1603.
- [83] SONG X X, WAN Y Y, YANG Q, et al. Electrode fouling by gas bubbles enables catalyst-free hydrogen peroxide synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(26): 22864-22872.
- [84] TAKAHASHI M, CHIBA K, LI P. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(6): 1343-1347.
- [85] AGARWAL A, NG W J, LIU Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(9): 1175-1180.
- [86] LIU Y N, ZHANG H, SUN J H, et al. Degradation of aniline in aqueous solution using non-thermal plasma generated in microbubbles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 679-687.
- [87] ZHOU S N, MARCELINO K R, WONGKIEW S, et al. Untapped potential: applying microbubble and nanobubble technology in water and wastewater treatment and ecological restoration[J]. *ACS ES&T Engineering*, 2022, 2(9): 1558-1573.
- [88] WANG W T, FAN W, HUO M X, et al. Hydroxyl radical generation and contaminant removal from water by the collapse of microbubbles under different hydrochemical conditions[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, 229(3): 86. DOI: 10.1007/s11270-018-3745-x.
- [89] SIRSI S R, BORDEN M A. Microbubble compositions, properties and biomedical applications[J]. *Bubble Science, Engineering & Technology*, 2009, 1(1/2): 3-17.
- [90] JUNG M U, KIM Y C, BOURNIVAL G, et al. Industrial application of microbubble generation methods for recovering fine particles through froth flotation: a review of the state-of-the-art and perspectives[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 322: 103047. DOI: 10.1016/j.cis.2023.103047.
- [91] KHAN P, ZHU W J, HUANG F, et al. Micro-nanobubble technology and water-related application[J]. *Water Supply*, 2020, 20(6): 2021-2035.
- [92] ZHANG Z H, WANG S M, CHENG L N, et al. Micro-nanobubble technology and its applications in food industry: a critical review[J]. *Food Reviews International*, 2023, 39(7): 4213-4235.
- [93] WANG Y R, LIU Z Q, LV Y Q, et al. Oxidation of sulfide with the CuO catalyst assisted oxygen microbubbles in alkaline wastewater: efficiency, sulfur conversion, and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 12: 100408. DOI: 10.1016/j.cej.2022.100408.
- [94] DONG L, LI L F, CHEN H Y, et al. Mechanochemistry: fundamental principles and applications[J]. *Advanced Science*, 2025, 12(24): 2403949. DOI: 10.1002/advs.202403949.
- [95] SHI Y X, ZHANG W X. Mechanochemistry in hazardous wastes treatment: a review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(4): 117223. DOI: 10.1016/j.jece.2025.117223.
- [96] FANTOZZI N, VOLLE J N, PORCHEDDU A, et al. Green metrics in mechanochemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(19): 6680-6714.
- [97] LIU Z Q, LV Y Q, WANG S N, et al. Oxidative leaching of vanadium and chromium from vanadium slag via a

- mechanochemical activation-assisted microbubbles method[J]. ACS Sustainable Resource Management, 2024, 1(7): 1585-1593.
- [98] LIU Z Q, LV Y Q, WANG S N, et al. A facile process for the efficient extraction of vanadium from vanadium slag via iron (III) oxide-assisted mechanochemical activation coupled with alkaline leaching[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 347: 127484. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127484.
- [99] WANG Z H, ZHENG S L, WANG S N, et al. Electrochemical decomposition of vanadium slag in concentrated NaOH solution[J]. Hydrometallurgy, 2015, 151: 51-55.
- [100] 刘思邑. 钒渣资源综合利用行业清洁生产指标体系构建[D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
- LIU S Y. Building a cleaner production index system on the comprehensive utilization of vanadium slag resources industry[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2016.
- [101] 张青梅, 尤翔宇, 刘湛. 湖南省石煤提钒冶炼行业清洁生产评价指标体系[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(5): 67-70.
- ZHANG Q M, YOU X Y, LIU Z. Cleaner production evaluation index system for vanadium extraction from stone coal smelting industry in Hunan Province[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2014, 30(5): 67-70.
- [102] 王少娜, 吕页清, 刘彪, 等. 钒渣亚熔盐法钒铬共提工艺清洁生产评价[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(3): 736-747.
- WANG S N, LÜ Y Q, LIU B, et al. Assessment for cleaner production of vanadium and chromium co-extraction from vanadium slag by sub-molten salt method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(3): 736-747.

Advances in Sub-Molten Salt Reactive Oxygen Theory and Its Application in Vanadium and Chromium Extraction

LIU Biao¹, DU Hao^{1,2}, LI Huiquan¹, LIU Zhiqiang¹, LÜ Yeqing¹, WANG Chenye¹, ZHANG Yi¹

(1. National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. International College, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: China is the world's largest producer, consumer, and importer of mineral resources, with the mining and metallurgical sectors serving as fundamental pillars of its national economic development. The rapid growth of these industries has, however, placed immense pressure on both finite mineral resources and the environment, revealing a pronounced tension between increasing resource demand and the ecological carrying capacity of affected regions. This imbalance has highlighted the urgent need for strategies that not only secure resource supply but also minimize environmental degradation. In this context, the development of a circular economy and the adoption of clean, resource-efficient production technologies have become critical objectives. Such approaches aim to maximize the utilization efficiency of strategic minerals, reduce waste and pollutant emissions, and strengthen China's competitiveness in the global mineral resource sector, particularly for metals such as vanadium and chromium that are essential for high-tech and defense applications. Central to sustainable mineral processing is green chemical innovation in resource transformation. This involves designing processes that enable the selective, atom-economical extraction and separation of valuable elements under relatively mild conditions while minimizing the formation of hazardous by-products. Responding to the national strategic demand for low-carbon, environmentally friendly mineral production, our research team has developed an innovative method for activating and converting chemically refractory amphoteric metal ores using a novel sub-molten-salt (SMS) medium. This method provides a viable alternative to traditional energy-intensive and highly polluting techniques, such as oxidative roasting or conventional pyrometallurgical approaches, by enhancing resource conversion efficiency, reducing energy consumption, and minimizing hazardous waste generation at the source. In this study, chromite and vanadium-titanium magnetite are selected as representative examples to illustrate the capabilities of SMS technology. The paper discusses the theoretical framework of reactive oxygen species in sub-molten salts, reviews recent advances in clean extraction

methodologies for vanadium and chromium, and details the operational outcomes of two pilot-scale demonstration projects: SMS-based chromium salt production and co-extraction of vanadium and chromium from vanadium slag. These projects not only validate the feasibility of SMS-assisted extraction processes but also provide practical insights into their scalability, process control, and potential integration into existing industrial operations. Finally, the paper explores future research directions and offers strategic recommendations for advancing clean vanadium-chromium production. By combining fundamental theory, process innovation, and applied demonstration, this work provides a valuable reference for the sustainable development of China's strategic mineral resources and contributes to the broader promotion of green, low-carbon metallurgical technologies. The results emphasize that adopting SMS-based methods can play a critical role in balancing resource utilization efficiency with environmental protection, thereby supporting long-term sustainability in mineral resource management.

Key words: sub-molten salt; reactive oxygen species; chromite; vanadium-titanium magnetite; vanadium slag; vanadium and chromium co-extraction; cleaner production

Received date: 2025-12-21

Foundation item: Project(XDA0430304) supported by the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences; Project(52522412) supported by the National Natural Science Foundation of China

First author: LIU Biao; Tel: +86-18611242877; E-mail: liubiao@ipe.ac.cn

Corresponding author: ZHANG Yi; Tel: +86-010-82644857; E-mail: yizh@ipe.ac.cn