

# 转炉钒渣综合利用研究进展

董自慧<sup>1</sup> 杨瑞兰<sup>2</sup> 杨瑞臣<sup>1</sup> 郝春蕾<sup>1</sup> 汤文菊<sup>1</sup> 王烁康<sup>1</sup> 张帅<sup>1</sup> 傅子宸<sup>1</sup>

(1. 河北石油职业技术大学, 河北 承德 067000;

2. 承德新新钒钛储能科技有限公司, 河北 承德 067000)

**[摘要]** 转炉钒渣是一种含钒、钛、铬的多金属矿产资源,可利用价值非常高。本文综述了钒渣传统提钒工艺和新工艺的原理、工艺流程和工艺特点,并展望了钒渣综合利用的发展方向。传统钒渣提钒工艺为钠化焙烧-水浸工艺和钙化焙烧-酸浸工艺,后续陆续开发了无盐焙烧-酸浸工艺、镁盐焙烧-酸浸工艺、锰盐焙烧-酸浸工艺等改进工艺。这些传统工艺的特点为:钒渣先经过高温氧化焙烧后,再通过水浸或酸浸提钒。亚熔盐法和硫酸氧压浸出法等新工艺的特点则是钒渣无需氧化焙烧,在一定的氧气压力作用下直接通过酸浸或碱浸提钒。通过构建合理高效的酸浸或碱浸冶金物理化学新体系,采用湿法浸出工艺直接提取钒渣中的钒、钛和铬并综合回收铁、锰等有价值元素,将是钒渣综合利用的发展方向。

**[关键词]** 钒渣; 钠化焙烧; 钙化焙烧; 亚熔盐; 综合利用

**[中图分类号]** TF841.3

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 2097-2423(2024)04-0018-06

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.04.004

## 0 前言

钒是不可或缺的战略金属,广泛应用于航空航天、新能源、冶金、化工等领域。例如,在航空航天领域,Ti-6Al-4V是重要的特种结构材料;在新能源领域,钒液流电池是关键的储能设备;在冶金领域,钒是重要的微合金元素;在化工领域,钒酸铋是新一代无毒环保颜料<sup>[1-2]</sup>。

钒钛磁铁矿是典型的含钒矿产资源,储量丰富,主要分布于河北承德地区和四川攀西地区。钒钛磁铁矿精矿经过高炉冶炼得到铁水,在高炉冶炼过程中,钒、铬和部分钛富集于铁水;铁水再经过转炉吹炼得到钒渣和半钢,钒、钛、铬富集于钒渣中,工艺流

程<sup>[3-4]</sup>如图1所示。相关的资料表明,世界上约16%的钒来自钒钛磁铁矿,约68%的钒来自钒渣,还有约16%的钒来自其他含钒资源<sup>[5]</sup>。

传统的钒渣提钒工艺为钠化焙烧-水浸工艺和钙化焙烧-酸浸工艺。在此基础上,科研人员陆续提出了无盐焙烧-酸浸工艺,镁盐焙烧-酸浸工艺,锰盐焙烧-酸浸工艺<sup>[6-10]</sup>。上述工艺的共同特点是采用氧化焙烧、湿法浸出提钒。此外,科研人员还提出了钒渣提钒新方法,即亚熔盐法和硫酸氧压浸出法<sup>[11-12]</sup>。这些方法的共同特点是无需氧化焙烧,直接浸出钒。本文分析了钒渣的矿物性质,阐述了钒渣提钒工艺和方法的原理、流程和特点,展望了钒渣综合利用的发展方向。

## 1 转炉钒渣的矿物学分析

为了明晰钒渣的提钒原理和钒渣的综合利用方向,有必要先了解钒渣的矿物特点。承德地区钒渣的化学成分见表1,其主要含有 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (44.4%)、 $\text{V}_2\text{O}_5$  (10.6%)、 $\text{TiO}_2$  (8.6%)和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (4.4%)。由此可以看出,钒渣中除了钒的经济价值较高外,其他元素铁、钛、铬也极具开发价值。相关文献表明,钒渣主要由钒铁尖晶石相、铁橄榄

**[收稿日期]** 2024-03-12

**[作者简介]** 董自慧(1990—),男,黑龙江齐齐哈尔人,讲师,博士,主要从事矿物资源中钒钛铬的提取与分离研究工作。

**[引用格式]** 董自慧,杨瑞兰,杨瑞臣,等.转炉钒渣综合利用研究进展[J].绿色矿冶,2024,40(4):18-23,31.

DONG Zihui, YANG Ruilan, YANG Ruichen, et al. Research progress on comprehensive utilization of converter vanadium slag[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(4): 18-23, 31.

石相和辉石相组成<sup>[13-14]</sup>。为了进一步明确钒渣的微观结构及矿相的分布特点,对其进行了SEM分析,结果如图2所示。由图2可知,含钒的钒铁

尖晶石相被铁橄榄石相和辉石相包裹。因此,为了高效提取钒铁尖晶石中的钒,需要先破坏铁橄榄石相和辉石相的结构。

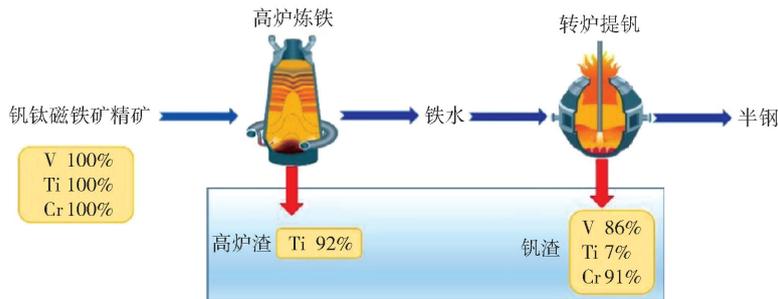


图1 钒钛磁铁矿冶炼钒渣的工艺流程

表1 钒渣的化学成分

成分	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%
质量分数	10.6	8.6	4.4	44.4	14.6	7.9	3.3	3.1	1.6	

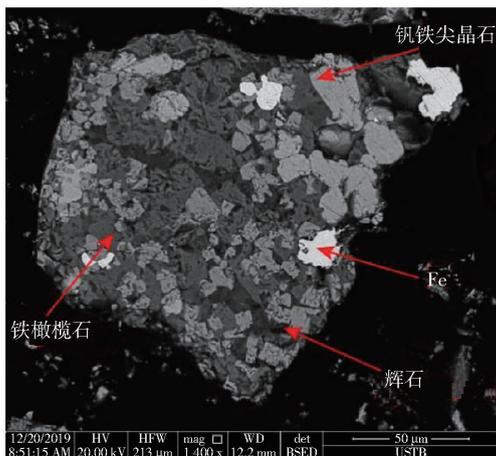


图2 钒渣的SEM图片

## 2 传统钒渣提钒工艺

钒渣提钒传统工艺和改进工艺主要包括钠化焙烧-水浸工艺,钙化焙烧-酸浸工艺,锰盐焙烧-酸浸工艺,镁盐焙烧-酸浸工艺和无盐焙烧-酸浸工艺。其提钒原理是采用高温氧化焙烧破坏硅酸盐相和尖晶石相结构,将三价钒(V<sup>3+</sup>)氧化并使其与添加剂反应生成钒酸盐(V<sup>5+</sup>),再通过湿法浸出得到含钒浸出液。上述工艺的提钒原理如图3所示。

### 2.1 钠化焙烧-水浸工艺

钠化焙烧-水浸工艺是较成熟的钒渣提钒工艺,其工艺流程如图4所示。该工艺的提钒原理可概括为氧化反应和钠化反应。在钠化焙烧过程中,

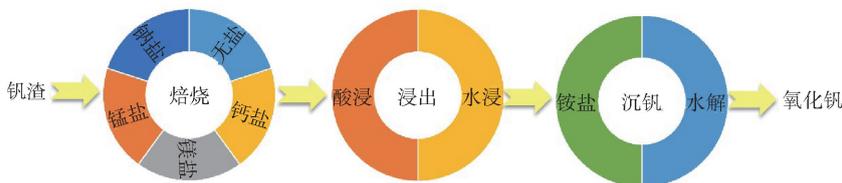
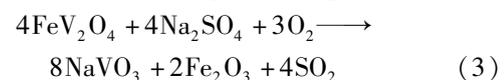
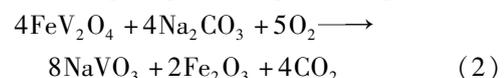
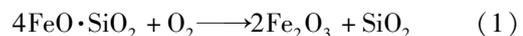
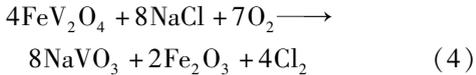


图3 传统的钒渣提钒工艺原理图

包裹钒尖晶石相的硅酸盐相被氧化分解后,钒铁尖晶石相中的三价钒(V<sup>3+</sup>)被氧化为五价钒(V<sup>5+</sup>),并进一步与钠盐反应生成水溶性的钒酸钠,钠盐一般为NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等。硅酸盐相氧化分解的温度为500~600℃,钒铁尖晶石相氧化分解的温度为600~800℃。在水浸过程中,钒酸钠溶于水后得到含钒浸出液,再经过净化、铵盐沉钒和煅烧后得

到产品氧化钒,钒回收率约为85%<sup>[15-16]</sup>。钠化焙烧过程的反应方程式见式(1)~(4)。





钠化焙烧-水浸工艺的优点是工艺成熟稳定,操作简单。然而,在钠化焙烧工序,钠盐添加剂高温分解产生大量的有毒气体,造成环境污染;在水浸工序,尾渣中的钛、铬和少量的钒未被提取,长期堆存将造成环境污染和资源浪费;在沉钒工序,大量氨氮废水的排放造成严重的水体污染<sup>[17-18]</sup>。

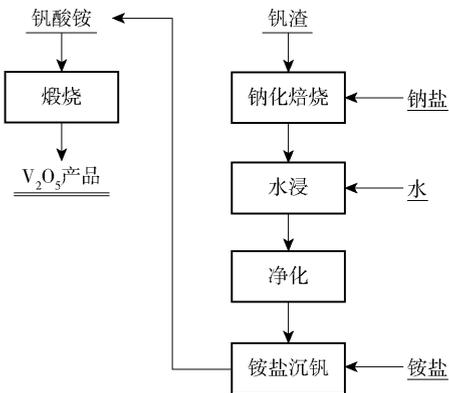
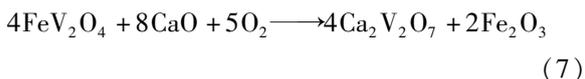
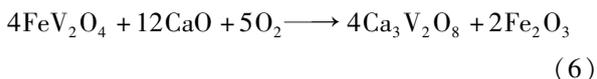
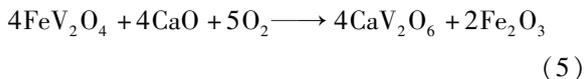


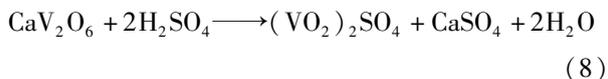
图4 钠化焙烧-水浸提钒工艺的流程图

## 2.2 钙化焙烧-酸浸工艺

钙化焙烧-酸浸工艺是另一种常见的钒渣提钒工艺,其工艺流程如图5所示。该工艺的提钒原理可概括为氧化反应和钙化反应。在钙化焙烧过程中,钒铁尖晶石相中的三价钒( $\text{V}^{3+}$ )被氧化为五价钒( $\text{V}^{5+}$ ),并进一步与添加剂钙盐反应生成酸溶性的钒酸钙,钙盐一般为 $\text{CaO}$ 或 $\text{CaCO}_3$ 等。在酸浸过程中,钒酸钙溶于酸后得到含钒浸出液,再经过净化、铵盐沉钒和煅烧后得到产品氧化钒<sup>[19-20]</sup>。钙化焙烧过程的反应方程式见式(5)~(7)。



以 $\text{CaV}_2\text{O}_6$ 为例,酸浸出过程的反应方程式可表示为(8)。



相较于钠化焙烧-水浸工艺,钙化焙烧-酸浸工艺的焙烧工序没有毒害气产生,沉钒工序无高盐废水产生,尾渣更易于综合利用,然而钙化焙烧过程的

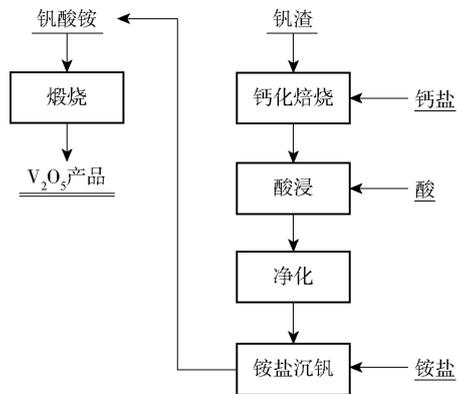


图5 钙化焙烧-酸浸提钒工艺的流程图

传质效率相对较低,导致钒的回收率低于80%,且钛和铬不能共提取<sup>[21]</sup>。

## 2.3 无盐焙烧工艺

钠化焙烧-水浸工艺和钙化焙烧-酸浸工艺的焙烧环节需要引入钠盐和钙盐,导致其难以避免环境污染问题。为了解决该问题,提出了无盐焙烧-酸浸工艺,其工艺流程如图6所示。该工艺的提钒原理是无需添加任何添加剂,在氧化性气氛中高温破坏硅酸盐相和钒铁尖晶石相结构,将三价钒( $\text{V}^{3+}$ )氧化为可溶性的五价钒( $\text{V}^{5+}$ ),再通过酸浸或碱浸提取钒<sup>[22]</sup>。无盐焙烧过程的反应方程式见式(9)。

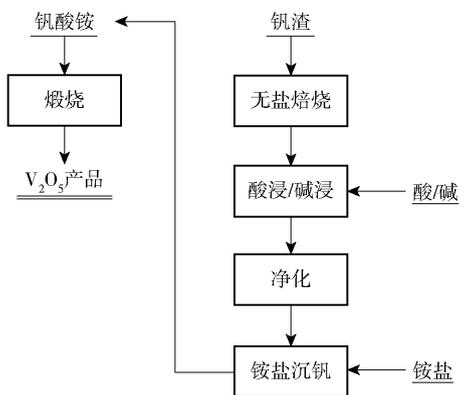


图6 无盐焙烧提钒工艺的流程图

酸浸出或碱浸出过程的反应方程式见式(10)~(11)。



无盐焙烧法的特点是生产成本低,环境污染小,但其对钒渣品位要求较高、焙烧过程能耗高、钒回收率相对较低<sup>[23]</sup>。

## 2.4 其他焙烧提钒工艺

锰盐焙烧-酸浸工艺和镁盐焙烧-酸浸工艺是在焙烧环节引入锰盐或镁盐,通过高温氧化破坏钒渣中硅酸盐相和钒铁尖晶石相结构,将三价钒( $V^{3+}$ )氧化为五价钒( $V^{5+}$ ),生成酸溶性钒酸锰或钒酸镁,再通过净化、铵盐沉钒和煅烧得到产品氧化钒。上述工艺的特点是提钒效率高,环境污染小,但锰盐和镁盐的成本也相对较高。

预焙烧-碳化氯化技术是钒渣经过空白焙烧和碳化氯化工序后得到  $VOCl_3$ 、 $FeCl_3$  和  $CO_2$  混合物,再经过冷凝和精馏法回收  $VOCl_3$ ,并进一步制备高纯  $V_2O_5$ 。该方法的钒回收率约为 87%,产品  $V_2O_5$  纯度高达 99.99%<sup>[24]</sup>。

## 3 钒渣提钒新方法

上述提钒工艺均为采用高温氧化焙烧结合湿法浸出的思路提取钒渣中的钒。然而,高温氧化焙烧工序常伴随难以解决的高能耗和环境污染等问题。针对这些问题,科研人员提出了避免高温氧化环节、直接浸出钒的新思路。代表性的钒渣提钒新方法包括亚熔盐法和硫酸氧压浸出法,相关的提钒原理如图 7 所示。

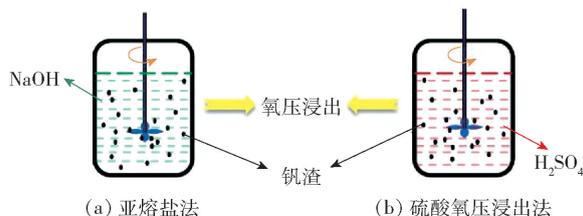
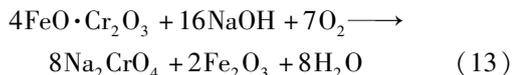
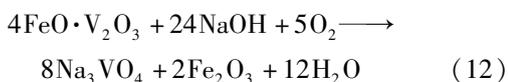


图 7 钒渣提钒新方法的原理图

### 3.1 亚熔盐法

亚熔盐法由中国科学院过程工程研究所张懿院士团队提出,其工艺流程<sup>[25-26]</sup>如图 8 所示。亚熔盐体系是一种具有高碱度、高化学活性、高活度负氧离子等优良特性的反应介质,一般为钠盐体系。在钒渣提钒的过程中,通常以氢氧化钠作为反应介质,在一定的氧压作用下,氢氧化钠高效破坏硅酸盐相和尖晶石相结构,钒和铬被氧化浸出生成钒酸钠和铬酸钠,再进一步利用钒酸钠和铬酸钠的溶解度差异,通过冷却结晶的方法实现钒和铬分离<sup>[25-26]</sup>。碱浸出过程的反应方程式见式(12)~(13)。



郑诗礼等<sup>[27]</sup>采用亚熔盐法进行了钒渣共提取钒铬的研究,在液固比为 4:1,  $NaOH/NaNO_3$  为 1:1,反应温度为 400 °C,氧气流量为 0.5 L/min,反应时间为 6 h 的条件下,钒和铬的浸出率分别为 93.7% 和 88.2%。该方法相对于传统的提钒工艺,反应温度由 800 °C 降到 400 °C,大幅节能减排;钒的转化率由 85% 提高到约 94%,铬由无法提取变为转化率达到约 88%。此外,新方法选用的反应介质可以循环利用,更加绿色环保。

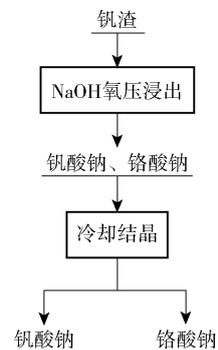
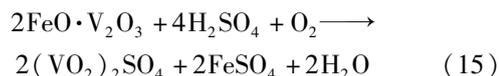
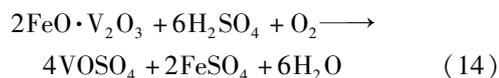


图 8 亚熔盐法提钒的流程图

### 3.2 硫酸氧压浸出法

硫酸氧压浸出法由东北大学张延安团队提出,其工艺流程<sup>[28]</sup>如图 9 所示。对比亚熔盐法,该方法选择硫酸作为反应介质,在一定氧压的作用下,硫酸高效破坏硅酸盐相和尖晶石相结构,钒被氧化浸出生成硫酸氧钒<sup>[28]</sup>,后续通过净化、铵盐沉钒和煅烧得到产品氧化钒。酸浸出过程的反应方程式见式(14)~(15)。



相关研究<sup>[28]</sup>表明,在浸出温度为 140 °C、硫酸浓度为 250 g/L、液固比为 10:1、浸出时间为 90 min、搅拌速度为 500 r/min、氧气压力为 0.2 MPa 的条件下,钒的浸出率能够达到 97%。类似于亚熔盐法,硫酸氧压浸出法工艺流程简单,提钒效率高,无废水和废气产生,反应介质可以循环利用。

通过对传统钒渣提钒工艺和提钒新方法的分析,可将提钒原理概括为两大类:①采用高温氧化焙烧-湿法浸出思路提钒,即通过高温氧化焙烧破坏

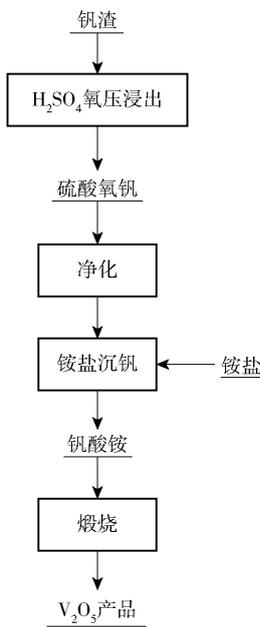


图9 硫酸氧压浸出法提钒的流程图

硅酸盐相和钒尖晶石相的结构,将其中难溶的三价钒( $V^{3+}$ )氧化为可溶的五价钒酸盐( $V^{5+}$ ),再通过浸出、净化和煅烧得到产品氧化钒;②采用氧化浸出思路,即在一定的氧压作用下,通过酸性介质或碱性介质将难溶的三价钒( $V^{3+}$ )氧化溶出得到钒酸盐( $V^{5+}$ )。其中,亚熔盐法还首次实现了钒渣中钒和铬的共同浸出。

基于上述分析可知,氧化反应是传统提钒工艺和提钒新方法的共同特征,如果能够实现无需氧化,直接浸出钒渣中的钒、钛、铬,并回收其他高附加值有价元素,发展一种短流程、低能耗、绿色环保的新方法,将是钒渣综合利用的未来研究方向。

## 4 结论与展望

钒渣是一种重要的含钒二次资源,本文详述了钒渣提钒工艺和提钒新方法的原理、工艺和特点,展望了钒渣综合利用的发展方向。

1)传统的钒渣提钒工艺为钠化焙烧-水浸工艺,通过配入钠盐高温氧化焙烧,再水浸出提钒。该工艺的技术成熟、设备简单,但废气、废水和废渣问题难以解决,且钛、铬和铁不能共提取。环境污染和资源浪费问题是限制该工艺可持续发展的主要瓶颈。

2)钒渣提钒改进工艺包括钙化焙烧-酸浸工艺,无盐焙烧-酸浸工艺,镁盐焙烧-酸浸工艺和锰盐焙烧-酸浸工艺。对比钠化焙烧-水浸工艺,上述

改进工艺采用钙盐、无盐、镁盐和锰盐代替钠盐进行氧化焙烧,再酸浸提钒。改进工艺解决了钠化焙烧-酸浸工艺中存在的环境污染问题,提钒效率更高,但钛、铬、铁仍不能共提取。资源综合利用问题是改进工艺仍需解决的主要问题。

3)钒渣提钒新方法包括亚熔盐法和硫酸氧压浸出法。新方法无需氧化焙烧环节,直接通过氧压酸浸或碱浸提钒。其中,亚熔盐法还首次实现了钒和铬共提取。新方法是一种短流程、低能耗、绿色环保的清洁提钒工艺。

综上所述,抛弃先氧化焙烧破坏硅酸盐相和尖晶石相结构再浸出提钒的思路,通过构建合理高效的酸浸或碱浸冶金物理化学新体系,采用湿法浸出工艺直接提取钒渣中的钒、钛和铬并综合回收铁、锰等有价元素,将是钒渣综合利用的发展趋势。

## [参考文献]

- [1] 杨守志. 钒冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [2] 邓国珠. 钛冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [3] 李兰杰, 张力, 郑诗礼, 等. 钒钛磁铁矿钙化焙烧及其酸浸提钒[J]. 过程工程学报, 2011, 11(4): 573-578.
- [4] Hukkanen E, Walden H. The production of vanadium and steel from titanomagnetites[J]. International Journal of Mineral Processing, 2005, 15(1-2): 89-102.
- [5] Guang Wang, Jiang Diao, Liang Liu, et al. Highly efficient utilization of hazardous vanadium extraction tailings containing high chromium concentrations by carbothermic reduction[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 237(10): 117832.1-117832.
- [6] 李千文, 刘富强, 邓孝伯, 等. 攀钢转炉钒渣钠化焙烧实验室研究[J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(4): 7-11.
- [7] KOZLOV V A, DEMIDOV A E. Chemical principles of a technology for making pure vanadium pentoxide[J]. Metallurgist, 2000, 44(8): 428-433.
- [8] ZHANG J H, ZHANG W, ZHANG L, et al. Mechanism of vanadium slag roasting with calcium oxide[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 138: 20-29.
- [9] 张菊花, 张伟, 张力, 等. 酸浸对钙化焙烧提钒工艺钒浸出率的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(11): 1574-1578.
- [10] 孟利鹏, 王少娜, 杜浩, 等. 钒渣焙烧-碱浸提钒工艺焙烧过程机理[J]. 过程工程学报, 2016, 16(3): 445-451.
- [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(5): 1273–1288.
- [12] ZHANG G Q, ZHANG T A, LV G Z, et al. Extraction of vanadium from vanadium slag by high pressure oxidative acid leaching[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2015, 22(1): 21–26.
- [13] 董自慧. 钒渣中钒钛铬共提取与分离的基础研究[D]. 北京:北京科技大学, 2022.
- [14] 高健. 钒渣空白焙烧过程物相变化特征研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(6): 131–138.
- [15] LI H Y, FANG H X, WANG K, et al. Asynchronous extraction of vanadium and chromium from vanadium slag by stepwise sodium roasting-water leaching[J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 124–135.
- [16] LI X S, XIE B, WANG G E, et al. Oxidation process of low-grade vanadium slag in presence of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1860–1867.
- [17] GAO H Y, JIANG T, XU Y Z. Microwave roasting and acid leaching of vanadium and chromium from high chromium vanadium slag with  $\text{CaCO}_3$ [J]. Hydrometallurgy, 2019, 294: 86–91.
- [18] 刘东, 薛向欣, 杨合. 提钒弃渣回用对钒渣焙烧的影响[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(04): 11–16.
- [19] WEN J, JIANG T, GAO H, et al. Comparison of ultrasound-assisted and regular leaching of vanadium and chromium from roasted high chromium vanadium slag[J]. JOM, 2018, 70(2): 155–160.
- [20] FU N X, ZHANG L, LIU W H, et al. Mechanism analysis of phase transformation process in calcified roasting of vanadium slags[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(2): 377–386.
- [21] ZHANG J, ZHANG W, XUE Z. An Environment-friendly process featuring calcified roasting and precipitation purification to prepare vanadium pentoxide from the converter vanadium slag[J]. Metals, 2018, 9(1): 1–12.
- [22] LI M, DU H, ZHENG S, et al. Extraction of vanadium from vanadium slag via non-salt roasting and ammonium oxalate leaching[J]. JOM, 2017, 69(10): 1970–1975.
- [23] LI X S, XIE B. Extraction of vanadium from high calcium vanadium slag using direct roasting and soda leaching[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2012, 19(7): 595–601.
- [24] DU Guangchao, FAN Chuanlin, YANG Haitao, ZHU Qingshan. Selective extraction of vanadium from pre-oxidized vanadium slag by carbochlorination in fluidized bed reactor[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 237: 117765.
- [25] LIU H B, HAO D U, WANG D W, et al. Kinetics analysis of decomposition of vanadium slag by KOH submolten salt method[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1489–1500.
- [26] LI L J, DU H, YANG N, et al. Solubility in the quaternary  $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$  system at (40 and 80) °C[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011, 56(10): 3920–3924.
- [27] 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.
- [28] 张国权, 张廷安, 吕国志, 等. 转炉钒渣氧压酸浸提钒探索试验[J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(3): 1–4.

## Research Progress on Comprehensive Utilization of Converter Vanadium Slag

DONG Zihui<sup>1</sup>, YANG Ruilan<sup>2</sup>, YANG Ruichen<sup>1</sup>, HAO Chunlei<sup>1</sup>, TANG Wenju<sup>1</sup>, WANG Shuokang<sup>1</sup>,  
ZHANG Shuai<sup>1</sup>, FU Zichen<sup>1</sup>

(1. Hebei Petroleum University of Technology, Chengde 067000, China;

2. Chengde Xinxin Vanadium Titanium Energy Storage Technology Co., Ltd., Chengde 067000, China)

**Abstract:** Converter vanadium slag is a kind of multi-metal mineral resource containing vanadium, titanium and chromium, and its available value is very high. In this paper, the principle, process flow and process characteristics of traditional vanadium extraction process and new process of vanadium slag were reviewed, and the development direction of comprehensive utilization of vanadium slag was prospected.

covery mechanism and process of valuable metals in cathode materials were studied. The results show that lithium metal is preferentially extracted by two carbothermal reduction processes. Under the optimum conditions of calcination temperature 650 °C, carbon content 8%, water immersion time 2 h, pyrolysis temperature 95 °C and pyrolysis time 4 h, the lithium recovery rate can reach 88.7%, and the purity of lithium carbonate is 98.84%. The valuable metals of nickel, cobalt and manganese were recovered by hydrometallurgical leaching process. The valuable metals of nickel, cobalt and manganese were recovered by wet leaching process. The optimum experimental conditions of high acid leaching process were as follows: the amount of hydrogen peroxide was 1.2 times of the theoretical amount, the leaching temperature was 60 °C, the leaching time was 2 h, and the pH value of the solution was 1.5. The optimum experimental conditions for the iron and aluminum removal process are temperature 90 °C, reaction time 2 h, and solution pH value 3.5. Under the optimum conditions, the yields of nickel, cobalt and manganese were 99.4%, 99.5% and 98.9%, respectively.

**Key words:** spent lithium batteries; cathode material; carbothermal reduction; hydrometallurgical leaching; recycling

---

(上接第 23 页)

The traditional vanadium extraction process from vanadium slag are sodium roasting-water leaching process and calcification roasting-acid leaching process. Subsequently, salt-free roasting-acid leaching process, magnesium salt roasting-acid leaching process, manganese salt roasting-acid leaching process and other improved processes were successively developed. The characteristics of these processes are as follows: vanadium slag is first subjected to high temperature oxidation roasting, and then vanadium is extracted by water leaching or acid leaching. The characteristics of new processes such as sub-molten salt method and sulfuric acid oxygen pressure leaching method are that vanadium slag does not need oxidation roasting, and vanadium is directly extracted by acid leaching or alkali leaching under a certain oxygen pressure. By constructing a reasonable and efficient new physical and chemical system of acid leaching or alkali leaching metallurgy, the direct extraction of vanadium, titanium and chromium from vanadium slag by wet leaching process and the comprehensive recovery of valuable elements such as iron and manganese will be the development trend of comprehensive utilization of vanadium slag.

**Key words:** vanadium slag; sodium roasting; calcification roasting; sub-molten salt; comprehensive utilization