钒渣浸出液 Mg-Si-V-H_2O 体系的热力学分析及硅的选择性分离研究

韦林森[1],潘少彦[1],李　煊[2],向小艳[2]

(1.攀钢集团钒钛资源股份有限公司,四川 攀枝花　617000;
2.重庆科技大学 冶金与动力工程学院,重庆　401331)

摘要:采用钠化焙烧—水浸工艺从钒渣中提钒时,浸出液中的硅会与碱反应形成硅酸钠并进入溶液,影响产品回收率和质量。针对这一问题,研究了采用镁盐法选择性沉淀钒浸出液中的硅,通过绘制 Mg-Si-V-H_2O 体系的热力学平衡图,分析了 pH 在 7～14 范围内,体系中各游离离子的分布特性。同时,建立了 pH 与沉淀饱和指数的关系曲线,探讨了 $MgSiO_3$ 和 $Mg(VO_3)_2$ 在不同 pH 条件下的沉淀行为。计算结果表明,$MgSiO_3$ 溶解度较低,而 $Mg(VO_3)_2$ 溶解度相对较高,可实现钒浸出液中硅的选择性沉淀。验证试验结果表明,溶液 pH 对钒浸出液中硅的沉淀率有较大影响,当 pH＝10 时,硅沉淀率达 86.3%,钒损失率仅为 3.2%,效果较好。

关键词:钒渣;硅;氯化镁;沉淀;热力学分析

中图分类号:TF803.21;TF841.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)05-0592-05

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.05.002

钒有“工业维生素”之称,广泛应用与冶金、化工、航空航天等领域[1-3]。目前,国内提取钒的主要原料来源于伴生钒的钒钛磁铁矿,该矿石经过高炉还原—转炉吹炼工艺处理后所得钒渣中含有氧化钒,可作为钒的二次资源进行回收。钠化焙烧—水浸—酸性铵盐沉钒—高温煅烧工艺是当前大多数企业从钒渣中提取钒的主流工艺。但该钒渣成分较复杂,除氧化钒外,还含有大量硅、铬和铁等金属氧化物。采用上述工艺回收钒时,硅杂质会在钠化焙烧—水浸工序,以硅酸盐形式与钒一同溶解进入浸出液[4],之后还会在酸性铵盐沉钒工序与钒结合形成硅-钒杂多酸,导致钒回收率较低,影响五氧化二钒产品质量。

针对含钒浸出液,目前工业上常采用添加氯化钙的方法除杂。该法可有效去除磷杂质,但净化液中硅含量仍较高,除杂过程中形成的硅酸钙溶解度也相对较大,此外,钒易与钙离子结合形成沉淀,造成钒明显损失[5-6]。相比之下,以氯化镁为沉淀剂时,镁离子可与硅酸根离子反应生成难溶的硅酸镁沉淀,且生产的钒酸镁($Mg(VO_3)_2$)溶解度相对也较高。因此,为减少钒损失,有效提高硅沉淀率,通过构建 Mg-Si-V-H_2O 体系的热力学平衡图,系统研究分析了不同 pH 条件下体系中各游离离子的分布特性,并计算了 pH 与沉淀饱和指数之间的关系,以探讨 $MgSiO_3$ 和 $Mg(VO_3)_2$ 在不同 pH 范围内的沉淀行为,为钒渣浸出液中硅的选择性分离提供理论依据。

1　试验部分

1.1　试验原料、试剂及分析方法

原料:某冶炼企业的钒渣,经钠化焙烧—水浸工艺处理后所得钒浸出液,pH＝9.40,其主要化学成分见表 1。

收稿日期:2025-02-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52174331)。

第一作者简介:韦林森(1980—),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为钒提取冶金与合金冶炼。

通信作者简介:向小艳(1982—),男,博士,副教授,主要研究方向为钒钛资源综合利用及相似金属分离。E-mail:xxycsu@163.com。

表 1 钒渣浸出液的主要化学成分

Table 1 Main chemical components of vanadium leaching solution mg/L

VO_3^-	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}
73 400	273	1 286

试验试剂:六水氯化镁、氢氧化钠、硫酸亚铁铵、磷酸、硫酸、高锰酸钾、尿素、亚硝酸钠、钒指示剂、亚硫酸钠、钼酸铵、草酸及抗坏血酸等,均为分析纯;试验用水均为去离子水。

溶液中硅含量用紫外分光光度计(硅钼蓝法)测定;溶液中五氧化二钒含量用锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法测定。

1.2 热力学计算方法

根据钒渣浸出液 Mg-Si-V-H_2O 体系中存在的离子、化学反应及其平衡常数表达式,描述离子浓度之间的关系;根据平衡常数表达式联立方程组,采用 Microsoft Excel 和 Matlab 软件,通过"牛顿-拉普森"迭代法进行求解,绘制各游离离子的浓度对数;采用 Visual MINTEQ 化学平衡软件计算 Mg-Si-V-H_2O 体系的沉淀饱和指数。

1.3 验证试验方法

首先,取 100 mL 钒渣浸出液放入在锥形瓶中,用氢氧化钠调节溶液 pH 至设定值后,将锥形瓶放置在磁力搅拌器中;再按 $n(Mg^{2+}):n(SiO_3^{2-})=1.5$ 将氯化镁溶液加入锥形瓶中,在室温下搅拌反应 120 min;之后取出,过滤,量取滤液体积并测定其中硅和钒含量,计算硅沉淀率和钒损失率:

$$r_1=\left(1-\frac{\rho_1'\times V'}{\rho_1\times V}\right)\times 100\%;$$

$$r_2=\left(1-\frac{\rho_2'\times V'}{\rho_2\times V}\right)\times 100\%。$$

式中:r_1—硅沉淀率,%;ρ_1—钒浸出液中硅质量浓度,mg/L;ρ_1'—滤液中硅质量浓度,mg/L;r_2—钒损失率,%;ρ_2—钒浸出液中钒质量浓度,mg/L;ρ_2'—滤液中钒质量浓度,mg/L;V—钒浸出液体积,L;V'—滤液体积,L。

将所得沉淀物在 1 000 ℃下煅烧 3 h。煅烧后的样品经 X 射线衍射仪(Rigaku SmartLab-9)进行物相分析,并用扫描电子显微镜(Jeol JSM-7800F)进行表面形貌分析,以进一步了解沉淀物的晶体结构和形貌特征。

2 热力学分析

浓度对数图通常可呈现出不同离子随 pH 变化的特征,用于分析不同离子在特定 pH 范围内的稳定性和转化趋势,进而为分离、沉淀等工艺提供理论依据。通过绘制 Mg-Si-V-H_2O 体系的浓度对数图,可以深入分析不同 pH 下游离离子的分布情况。该理论模型的建立有助于为选择性分离钒浸出液中硅的操作条件和优化提供理论指导。由于溶液中各离子浓度较低且缺乏相应离子的活度系数数据,因此试验采用浓度代替活度进行热力学计算。

2.1 相关热力学数据

在 Mg-Si-V-H_2O 体系中,游离的离子和分子包括 H^+、OH^-、Mg^{2+}、$MgOH^+$、$H_2SiO_4^{2-}$、$H_3SiO_4^-$、$H_4SiO_{4(aq)}$、VO_4^{3-}、HVO_4^{2-}、$H_2VO_4^-$、$V_2O_7^{4-}$、$HV_2O_7^{3-}$、$H_2V_2O_7^{2-}$、$V_4O_{12}^{4-}$、$V_5O_{15}^{5-}$,固相组成包括 $Mg(OH)_2$、$MgSiO_3$、$Mg(VO_3)_2$。体系中涉及的主要化学反应方程式及在 298 K 下的平衡常数的对数[7-9]见表 2。

表 2 主要化学反应方程式及在 298 K 下的平衡常数的对数

Table 2 Main chemical equations and logarithm of equilibrium constants at 298 K

序号	反应方程式	lg K	数据来源
1	$H_2O\longrightarrow H^++OH^-$	−14.00	[7]
2	$MgOH^+\longrightarrow Mg^{2+}+OH^-$	−2.57	[7]
3	$H_3SiO_4^-\longrightarrow H_2SiO_4^{2-}+H^+$	−11.70	HSC*
4	$H_4SiO_{4(aq)}\longrightarrow H_3SiO_4^-+H^+$	−11.00	HSC*
5	$HVO_4^{2-}\longrightarrow VO_4^{3-}+H^+$	−15.79	HSC*
6	$H_2VO_4^-\longrightarrow HVO_4^{2-}+2H^+$	−7.92	[8]
7	$2H_2VO_4^-\longrightarrow V_2O_7^{4-}+2H^++H_2O$	−15.17	[8]
8	$2H_2VO_4^-\longrightarrow HV_2O_7^{3-}+H^++H_2O$	−5.25	[8]
9	$2H_2VO_4^-\longrightarrow H_2V_2O_7^{2-}+H_2O$	2.77	[8]
10	$4H_2VO_4^-\longrightarrow V_4O_{12}^{4-}+4H_2O$	10.00	[8]
11	$5H_2VO_4^-\longrightarrow V_5O_{15}^{5-}+5H_2O$	12.38	[8]
12	$Mg(OH)_{2(s)}\longrightarrow Mg^{2+}+2OH^-$	−11.16	[9]
13	$MgSiO_{3(s)}+2H_2O\longrightarrow Mg^{2+}+H_3SiO_4^-+OH^-$	−12.17	HSC*
14	$Mg(VO_3)_{2(s)}+2H_2O\longrightarrow Mg^{2+}+2H_2VO_4^-$	−2.92	HSC*

*.数据来源于 HSC 热力学软件数据库。

2.2 离子平衡浓度的关系

根据质量守恒定律可得到 Mg-Si-V-H_2O 体系离子平衡浓度的关系式,见表 3。

表 3 Mg-Si-V-H_2O 体系离子平衡浓度的关系式

Table 3 Relationship formula of ions equilibrium concentrations in Mg-Si-V-H_2O system

序号	关系式
1	$[H^+][OH^-]=10^{-14}$
2	$[Mg^{2+}][OH^-]/[MgOH^+]=10^{-2.57}$
3	$[H_2SiO_4^{2-}][H^+]/[H_3SiO_4^-]=10^{-11.66}$
4	$[H_3SiO_4^-][H^+]/[H_4SiO_{4(aq)}]=10^{-11}$
5	$[VO_4^{3-}][H^+]/[HVO_4^{2-}]=10^{-15.79}$
6	$[VO_4^{3-}][H^+]^2/[HVO_4^{2-}]=10^{-7.92}$
7	$[V_2O_7^{4-}][H^+]^2/[H_2VO_4^-]^2=10^{-15.17}$
8	$[HV_2O_7^{3-}][H^+]/[H_2VO_4^-]^2=10^{-5.25}$
9	$[H_2V_2O_7^{2-}]/[H_2VO_4^-]^2=10^{2.77}$
10	$[V_4O_{12}^{4-}]/[H_2VO_4^-]^4=10^{10}$
11	$[V_5O_{15}^{5-}]/[H_2VO_4^-]^5=10^{12.38}$
12	$[Mg^{2+}][OH^-]^2=10^{-11.16}$
13	$[Mg^{2+}][H_3SiO_4^-][OH^-]=10^{-12.17}$
14	$[Mg^{2+}][H_2VO_4^-]=10^{-2.92}$
15	$[Mg]_T=[Mg^{2+}]+[MgOH^+]$
16	$[Si]_T=[H_4SiO_{4(aq)}]+[H_3SiO_4^-]+[H_2SiO_4^{2-}]$
17	$[V]_T=[VO_4^{3-}]+[HVO_4^{2-}]+[H_2VO_4^-]+[V_2O_7^{4-}]+[HV_2O_7^{3-}]+[H_2V_2O_7^{2-}]+[V_4O_{12}^{4-}]+[V_5O_{15}^{5-}]$

2.3 热力学平衡图的绘制及分析

根据上述关系式联立方程组，并通过 Microsoft Excel 进行求解，绘制各游离离子的浓度对数图。图 1(a)是钒离子的浓度对数图，反映了钒在不同 pH 条件下的主要存在形式及其变化趋势。可知：当 pH＜10 时，钒主要以 $H_2VO_4^-$、$H_2V_2O_7^{2-}$、$V_4O_{12}^{4-}$、$V_5O_{15}^{5-}$ 形式存在，这表明在弱碱性条件下，钒酸根离子之间易发生聚合作用，形成多钒酸根离子，体系中的化学平衡较为复杂；当 pH＞10 时，钒主要以 HVO_4^{2-} 形式存在；当 pH 升高至 13 时，则主要以 VO_4^{3-} 形式存在。

图 1(b)是硅、镁离子的浓度对数图，反映了硅、镁浓度对数在不同 pH 条件下的主要存在形式及其变化趋势。可知：水合硅酸的存在形式与溶液 pH 密切相关。当 pH＜9.5 时，主要以 $H_4SiO_{4(aq)}$ 形式存在；随 pH 升高，$H_4SiO_{4(aq)}$ 逐渐解离为带负电的 $H_3SiO_4^-$ 和 $H_2SiO_4^{2-}$。此外，Mg^{2+} 在高 pH 条件下，会与 OH^- 结合形成 $MgOH^+$ 和 $Mg(OH)_2$。$Mg(OH)_2$ 的生成会降低溶液中游离 Mg^{2+} 离子浓度，致使硅去除率降低。因此，合理控制 pH 范围对于实现硅的选择性分离至关重要。

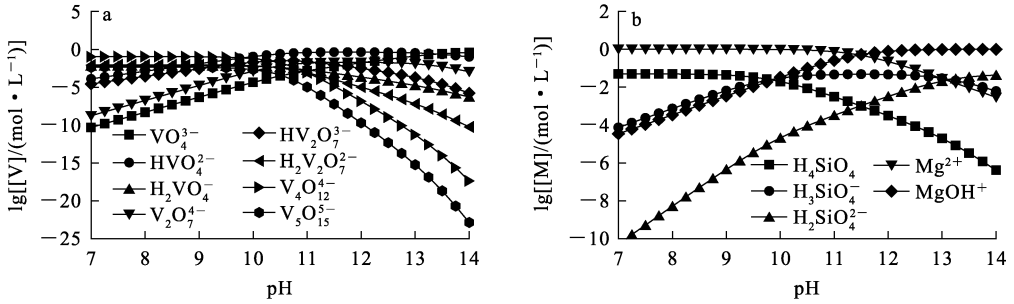


图 1 钒(a)、硅及镁(b)离子的浓度对数随 pH 的变化趋势

Fig. 1 Variation trends of logarithm concentrations of vanadium (a), silicon and magnesium (b) ions with pH

沉淀饱和指数是指在沉淀溶解平衡中，当溶质浓度达到溶解度极限时，溶液中开始形成沉淀所对应的质量分数[10]，是评估溶液是否已达到饱和状态或过饱和状态的重要指标。当沉淀饱和指数达到临界值时，系统将转变为过饱和状态，此时沉淀开始析出。因此，沉淀饱和指数不仅能定量衡量溶液的饱和与过饱和程度，还能为进一步理解和预测沉淀行为提供重要参考。

利用 Visual MINTEQ 化学平衡软件进行计算，结果如图 2 所示。

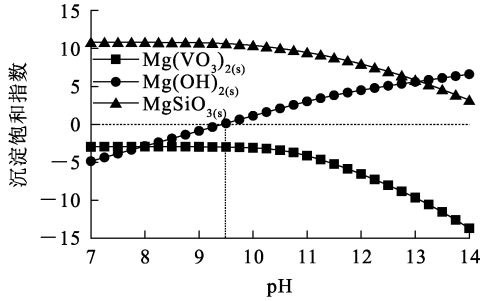


图 2 沉淀饱和指数与 pH 的关系曲线

Fig. 2 Relationship curves between precipitation saturation index and pH

由图 2 可知:在 pH 考察范围内,$Mg(VO_3)_2$ 的沉淀饱和指数为负值,说明溶液中溶质浓度低于其饱和浓度,没有沉淀析出;当 pH>9.5 时,溶液中氢氧根离子浓度达到一定阈值,$Mg(OH)_2$ 沉淀饱和指数变为正值,表明溶质浓度超出了其在当前条件下的溶解度极限,体系处于饱和或过饱和状态,沉淀开始析出,这是因为随 pH 升高,氢氧根离子浓度显著提升,促进了其与镁离子结合形成 $Mg(OH)_2$ 沉淀;随 $Mg(OH)_2$ 沉淀的析出,溶液中镁离子浓度降低,进而导致 $MgSiO_3$ 沉淀饱和指数逐渐降低,即析出量减少,这是因为 $Mg(OH)_2$ 的形成消耗了溶液中的镁离子,导致可用的镁离子浓度降低,从而使得与 $MgSiO_3$ 相关的化学平衡也受到影响。

上述结果表明,在碱性条件下,Mg^{2+} 与不同阴离子的结合能力存在显著差异,硅酸根离子因与 Mg^{2+} 生成低溶解度的 $MgSiO_3$ 而优先沉淀,而因 $Mg(VO_3)_2$ 具有高溶解度,钒酸根离子仍被留在溶液中。这一热力学分析结果为试验中选择性沉淀硅提供了理论依据,表明采用镁盐法时,可通过调控 pH 实现钒渣浸出液中硅的高效分离。

3 验证试验

取一定量钒渣浸出液,以氯化镁溶液为硅沉淀剂,在 1.3 的试验条件($n(Mg^{2+}):n(SiO_3^{2-})=1.5$,室温,反应时间 120 min)下,考察 pH 对溶液硅沉淀率和钒损失率的影响,并与理论计算结果对比,验证试验结果的准确性。试验结果见表 4。

表 4 溶液 pH 对硅沉淀率和钒损失率的影响

Table 4 Effects of pH on sedimentation rate of silicon and loss ratio of vanadium

溶液 pH	滤液中硅质量浓度/(mg·L^{-1})	硅沉淀率/%	钒损失率/%
8	423	10.9	2.4
9	212	55.4	1.8
10	65	86.3	3.2
11	78	83.6	5.8
12	132	72.2	6.2

由表 4 可知,溶液 pH 对钒渣浸出液中硅的沉淀影响很大:pH 由 8 升至 10 时,硅质量浓度由 423 mg/L 迅速降至 65 mg/L,硅沉淀率由 10.9%升至 86.3%;继续升高 pH,硅质量浓度反而升高,硅沉淀率降低。这主要是由于以硅酸镁沉淀硅时,需保证溶液中有足量的 Mg^{2+},并使其中的硅尽可能以 SiO_3^{2-} 形式存在。当溶液 pH 较低时(pH<9.5),溶液中虽有足量的 Mg^{2+},但硅主要以 $H_4SiO_{4(aq)}$ 形式存在,难以实现硅的有效沉淀;而当溶液 pH 较高时(pH>11),硅虽主要以 SiO_3^{2-}、$H_3SiO_4^-$ 和 $H_2SiO_4^{2-}$ 形式存在,但 Mg^{2+} 会与 OH^- 结合形成 $Mg(OH)_2$,导致溶液中 Mg^{2+} 离子浓度下降,从而降低硅沉淀率。因此,在试验过程中,当 pH 为 10 时,既可以保证溶液中 Mg^{2+} 浓度较高,同时硅也能以阴离子形式存在,从而获得最大的硅沉淀率,这与前面 Mg-Si-V-H_2O 体系热力学分析结果一致。

由表 4 还可知,随溶液 pH 升高,钒损失率逐渐升高。这是由于在碱性条件下,镁离子与氢氧根离子反应生成 $Mg(OH)_2$ 胶体,pH 越高,生成的 $Mg(OH)_2$ 胶体量越大。而 $Mg(OH)_2$ 胶体具有较大的比表面积,在沉淀过程中,部分钒会被吸附或夹带进入沉淀,从而造成一定程度的钒损失。

将沉淀物在 1 000 ℃下焙烧,所得产物进行 XRD 分析,结果如图 3 所示。可以看出,其主要衍射峰与标准硅酸镁的衍射数据(PDF#11-0273)的晶体特征峰高度吻合,表明该沉淀物的主要物相为硅酸镁。这些特征峰的出现表明,镁离子与硅酸根离子发生反应并形成了硅酸镁沉淀。综合分析结果表明,在反应条件下,硅酸镁的形成是主要的反应结果,证实了反应体系中镁离子与硅酸根离子的相互作用是主导因素。

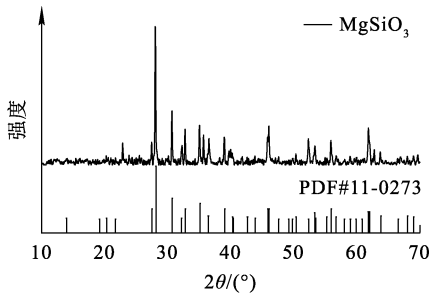
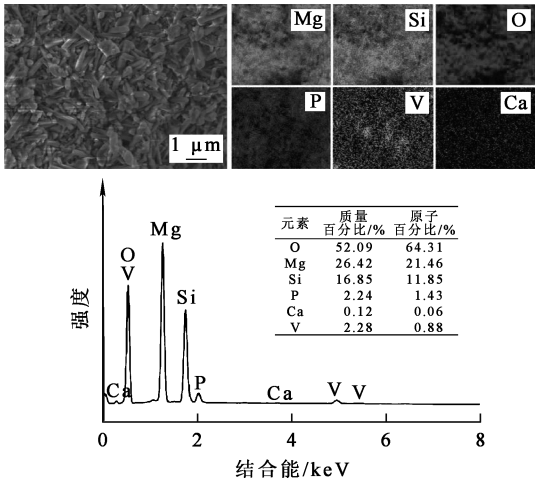


图 3 沉淀物在 1 000 ℃下焙烧后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of precipitate after calcination at 1 000 ℃

沉淀物的 SEM-EDS 分析结果如图 4 所示。可知:所得硅酸镁沉淀呈条状结构,这种条状形态可能与硅酸镁的结晶特性及反应过程中溶液条件密切相关;此外,在沉淀物中还检测到磷、钒和钙

等元素存在。磷的存在可能是由于镁离子与磷酸根离子发生反应，形成了少量难溶的磷酸镁沉淀，磷酸镁溶解度较低，导致磷元素的部分残留在沉淀物中；此外，钒元素的存在可能是由于氢氧化镁在碱性条件下易形成胶体，而氢氧化镁胶体对钒离子有吸附和夹带作用，使得钒离子可能被这些胶体捕捉并随沉淀物一起析出。



元素	质量百分比/%	原子百分比/%
O	52.09	64.31
Mg	26.42	21.46
Si	16.85	11.85
P	2.24	1.43
Ca	0.12	0.06
V	2.28	0.88

图 4 沉淀物的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 4 EM-EDS analysis results of precipitate

综上所述，试验所得沉淀的主要成分为硅酸镁，表明在反应过程中镁盐能有效去除钒渣浸出液中的硅元素；此外，镁盐在反应中还可同时去除磷酸根离子。但值得注意的是，硅去除效果虽较为理想，但钒的损失仍然存在。因此，后续还需要优化反应条件，特别是控制镁盐浓度、反应温度和 pH 等关键因素，以减少钒的损失，提高钒回收率。

4 结论

钒钛磁铁矿石经高炉还原—转炉吹炼所得钒渣，再经钠化焙烧—水浸后得到的浸出液中含有硅杂质。针对该浸出液 Mg-Si-V-H_2O 体系的热力学分析结果表明，以氯化镁为沉淀剂可实现钒渣浸出液中硅的选择性沉淀。溶液 pH 对硅的沉淀率有较大影响，当溶液 pH 为 10 时，硅沉淀率可达 86.3%，钒损失率为 3.2%，且沉淀主要成分为硅酸镁。

采用氯化镁沉淀法除硅工艺简单，设备易操作，具有一定应用潜力。下一步还需研究沉淀剂用量、反应温度和时间等参数对钒渣浸出液中硅沉淀率的影响，以优化工艺条件，提高除硅效率，从而为工业应用提供可靠的技术支撑。

参考文献：

[1] PENG H, GUO J, LI B, et al. Vanadium properties, toxicity, mineral sources and extraction methods: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2022, 20(2): 1249-1263.

[2] 高健，吴伟，沙雨燕，等. 钒渣焙烧过程钒元素价态变化特征探讨[J]. 湿法冶金，2024，43(2)：147-152.
GAO Jian, WU Wei, SHA Yuyan, et al. Discussion on variation characteristics of vanadium element valence state during roasting process of vanadium slag[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(2): 147-152.

[3] WEN J, JIANG T, SUN H Y, et al. Novel understanding of simultaneous extraction of vanadium and manganese from vanadium slag and low-grade pyrolusite based on selective oxidation-reduction roasting[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(15): 5927-5936.

[4] 滕晓慧，孙丽月，庄立军. 沉钒废水除硅制备冶金级氢氧化铬研究[J]. 无机盐工业，2020，52(9)：88-90.
TENG Xiaohui, SUN Liyue, ZHUANG Lijun. Study on preparation of metallurgical grade chromium hydroxide byremoving silicon from vanadium wastewater[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(9): 88-90.

[5] 刘波. 碱性含钒浸出液除硅研究及高纯五氧化二钒制备[J]. 钢铁钒钛，2019，40(5)：8-15.
LIU Bo. Desilication from alkali leaching solution containing vanadium and preparation of high purity vanadium pentoxide[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(5): 8-15.

[6] 阳亚玲，颜文斌，华骏，等. 含钒浸出液除硅试验研究[J]. 非金属矿，2015，38(2)：8-10.
YANG Yaling, YAN Wenbin, HUA Jun, et al. Silicon removal from vanadium leaching solution[J]. Non-Metallic Mines, 2015, 38(2): 8-10.

[7] HE L H, XU W H, SONG Y F, et al. Selective removal of magnesium from a lithium-concentrated anolyte by magnesium ammonium phosphate precipitation[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 187: 214-220.

[8] ZHANG W G, ZHANG T G, SUN Y, et al. Thermodynamic analysis of phosphorus-sulfur-vanadium-water acidic system for the extraction of vanadium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(12): 4265-4271.

[9] LATOUR I, MIRANDA R, BLANCO A. Optimization of silica removal with magnesium chloride in papermaking effluents: mechanistic and kinetic studies[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23: 3707-3717.

[10] 彭鹏，宋汉周，吴志伟. 基于化学热力学的饱和指数模型求解方法的改进[J]. 水文地质工程地质，2009，36(5)：76-79.
PENG Peng, SONG Hanzhou, WU Zhiwei. Modification of solution method of the saturation index model based on the chemical thermodynamics[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2009, 36(5): 76-79.

（下转第 612 页）

are difficult to achieve economically effective recovery for a certain low-grade and refractory molybdenum oxide ore, based on its process mineralogical characteristics, the application of superconducting magnetic separation for pre-enrichment of the low-grade and refractory molybdenum oxide ore was studied. The effects of magnetic separation conditions such as background magnetic field strength, slurry flow velocity, separation slurry concentration, slurry feeding method and other magnetic separation conditions on the pre-enrichment concentrate indicators were investigated. The results show that by adopting the upper feeding method and under the suitable conditions of background magnetic field strength of 4 T, slurry flow velocity of 0.025 m/s, and separation slurry concentration of 10%, the pre-enrichment concentrate has Mo grade of 0.75% and recovery rate of 64%. Through theoretical calculation and recovery mechanism analysis of the magnetic separation recovery process, a high-efficiency separation scheme is optimized and designed, which includes coarse (−0.5 mm+0.025 mm) and fine (−0.025 mm) particle size classification and separation processes, as well as the coordinated matching of high magnetic field strength (5 T) and high flow rate (0.04 m/s). The final process indicators are: Mo grade in the concentrate of 0.88%, recovery rate of 63.79%, and enrichment ratio of 3.95. The method can achieve the goal of efficient pre-enrichment of low-grade and refractory molybdenum oxide ores, meet the feed grade requirements of subsequent leaching processes, and has certain application potential.

Key words: molybdenum oxide ore; process mineralogy; superconducting magnetic separation; high-efficiency beneficiation

(上接第 596 页)

Thermodynamic Analysis of Mg-Si-V-H_2O System and Selective Separation of Silicon from Vanadium Slag Leaching Solution

WEI Linsen[1], PAN Shaoyan[1], LI Xuan[2], XIANG Xiaoyan[2]

(1. *Pangang Group Vanadium and Titanium Resources Co., Ltd., Panzhihua* 617000, *China*;
2. *School of Metallurgical and Power Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing* 401331, *China*)

Abstract: During the process of extracting vanadium from vanadium slag by sodium roasting-water leaching method, silicon in the leaching solution will react with alkali to form sodium silicate and enter the solution, affecting the recovery rate and quality of the product. To address this issue, the selective precipitation of silicon in vanadium leachate by the magnesium salt method was studied. Thermodynamic equilibrium diagrams of the Mg-Si-V-H_2O system were constructed to investigate the distribution characteristics of free ions within the pH range of 7～14. Additionally, the relationship between pH and precipitation saturation indices was established to evaluate the precipitation behaviors of $MgSiO_3$ and $Mg(VO_3)_2$ under different pH conditions. The calculation results reveal that the solubility of $MgSiO_3$ is relatively low, while that of $Mg(VO_3)_2$ is relatively high, which can achieve the selective precipitation of silicon in the vanadium leaching solution. The verification test results demonstrate that the pH of the solution has a significant influence on the precipitation rate of silicon in the vanadium leaching solution. When pH=10, the silicon precipitation rate can reache 86.3%, and the vanadium loss rate is only 3.2%, with a good effect.

Key words: vanadium slag; silicon; magnesium chloride; precipitation; thermodynamic analysis