

引文格式:郭军委,王肇嘉,王林俊,等. 基于硅渣和铅渣制备硅铁合金的热力学分析及验证[J]. 中国有色冶金,2024,53(4): 149-160.
GUO Junwei, WANG Zhaojia, WANG Linjun, et al. Thermodynamic analysis and verification of ferrosilicon alloy prepared based on silica slag and lead slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(4):149-160.

基于硅渣和铅渣制备硅铁合金的热力学分析及验证

郭军委^{1,2}, 王肇嘉^{1,2}, 王林俊^{1,2}, 刘磊^{1,2}

(1. 北京建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100041; 2. 固废资源化利用与节能建材国家重点实验室, 北京 100041)

[摘要] 硅渣和铅渣资源化利用存在回收工艺复杂、有价资源利用率低等问题,但目前硅铁合金市场需求量大,且利用铅渣制备硅铁合金的研究尚未见报道。本文在分析硅渣和铅渣的成分和物相基础上,采用吉布斯自由能函数法和 HSC Chemistry 软件对可能发生的反应进行了热力学分析,并根据分析结果进行了硅铁合金的制备,得到以下主要结论:硅与铁的氧化物反应生成铁,硅与铁反应生成 FeSi、FeSi₂、Fe₃Si、Fe₅Si₃ 以及碳化硅与铁生成 FeSi 的反应,在 298~2400 K 内均能自发进行,但随着温度的升高反应限度降低;硅铁生成的容易程度为 Fe₃Si > Fe₅Si₃ > FeSi > FeSi₂;当反应温度低于 1900 K 时,C 与 SiO₂ 的反应以及 SiC 与 SiO₂ 的反应均不能正向进行;通过混料-熔融-水淬-球磨-筛分工艺可制备得到含 Fe₃Si、Fe₅Si₃ 等物相的硅铁,证明硅渣和铅渣协同制备硅铁完全可行,这为两种废渣的资源化利用提供了新思路。

[关键词] 硅渣; 铅渣; 硅铁制备; 热力学分析; 固废消纳; 资源综合利用

[中图分类号] TF125.2; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)04-0149-12

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.04.017

0 引言

现代工业的发展导致废渣大量堆积^[1],据统计,2020年,我国各类生产活动产生的一般工业固体废弃物近37亿t,除了部分得到处置和综合利用外,仍有8亿t废渣贮存^[2]。硅渣和铅渣是两种典型的工业废渣,分别为工业硅炉外精炼产生的废渣和铅火法冶炼产生的烟化炉渣。硅渣的成分纯净且含有单质硅,回收价值高;铅渣的成分复杂,易对环境和人类健康产生威胁。据估算,目前硅渣和铅渣分别以每年30万t和450万t在增长^[3-4],大量此类废渣的堆存造成资源浪费和环境污染。目前,硅渣和铅渣资源化利用方式有回收有价金属和制备建筑材料、多孔陶瓷、微晶玻璃等^[5-14]。硅渣中因含

有15%左右的工业硅,回收价值高,因此以回收硅为主,主要采用重选、浮选、电磁分离等分选技术和高温熔炼或焙烧相结合的工艺,再搭配造渣、酸洗、碱浸等复合手段,硅的回收率达到96%^[15-20]。目前,上述硅渣的回收工艺存在除杂困难、Si和SiC分离困难等问题。铅渣中有价元素主要是铁和少量铅、锌、铜等,可用重选、磁选、浮选等选矿技术和火法冶炼、湿法冶炼技术等回收铁、铜等金属,但回收效率低,易产生二次污染,因此铅渣主要用以制备路基材料、水泥、混凝土、微晶玻璃等材料^[21-31]。这种综合利用方式的不足在于未能实现铅渣中铁等有价元素的回收。因此,诸如硅渣和铅渣等典型废渣的高值化利用仍需深入研究。

硅铁合金是利用焦炭、钢屑、石英高温冶炼而成的一种铁合金,在炼钢、铸造、有色金属及其他工业生产中被广泛应用。硅铁合金的生产和多领域的应用消耗着大量昂贵的矿物原料和金属原料,寻求廉价原料或废料进行替代成为趋势,因此利用工业废渣如粉煤灰、镍渣、铜渣等获取硅铁合金的研究成为

[收稿日期] 2023-12-16

[第一作者] 郭军委(1995—),男,河南周口人,硕士,助理研发工程师,主要研究方向为废物资源化利用。

[通信作者] 王林俊(1966—),男,河南新乡人,博士,教授级高级工程师,主要研究方向为无机非金属材料烧结。

热点^[32-34]。利用硅渣制备硅铁的研究较少,部分以冶金硅渣、硅石、还原剂和铁料与冶炼炉料混合作为炉心料,经冶炼、扒渣、浇铸得到硅铁合金^[35];或以硅渣和锌回转窑渣为原料,添加还原剂,经高温熔融反应、水淬分选得到硅铁合金^[36]。而利用铅渣回收硅铁的研究则未见报道。此类制备硅铁的传统工艺,熔融温度高、消耗大量碳质还原剂、成本高,亟待开发短流程、低成本的新工艺。综上可知,基于硅渣和铅渣协同制备硅铁合金具有很大的研究空间和研究价值。

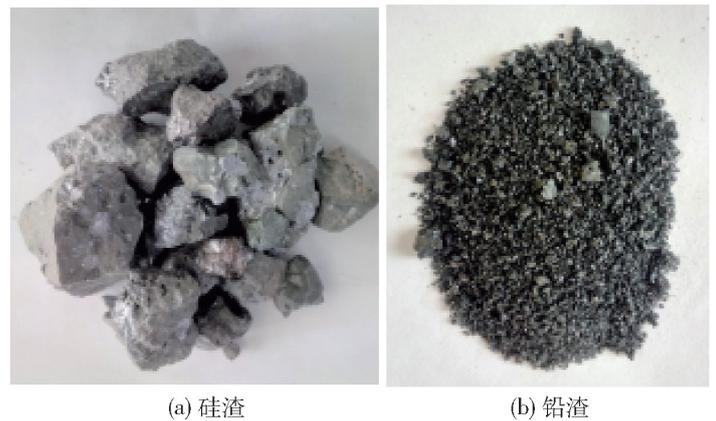
本文通过解析硅渣和铅渣的成分和物相,结合文献调研总结出两种废渣中的价组分合成硅铁时可能发生的化学反应,采用吉布斯自由能函数法对这些可能的反应进行了热力学计算,从热力学角度分析制备硅铁的可行性。最后通过混料-熔融-水淬-球磨-筛分的实验工艺,制备得到硅铁,证明硅渣和铅渣协同制备硅铁完全可行,这为两种废渣的资源化提供了新路径。本文的创新性在于:①采用热力学计算为废渣资源化利用提供理论依据;②利用硅渣和铅渣中的价元素制备易于分离的硅铁产品,工艺简单易行。

1 试验介绍

1.1 原料分析

硅渣和铅渣的外观如图 1 所示,硅渣呈灰白色,块状,平均尺寸为 1 ~ 15 cm 不等,质地坚硬。铅渣为黑色颗粒,平均粒径在 5 mm 左右,比较松软、易磨。球磨、过 80 目(0.198 mm)标准筛后的硅渣和

铅渣如图 2 所示。

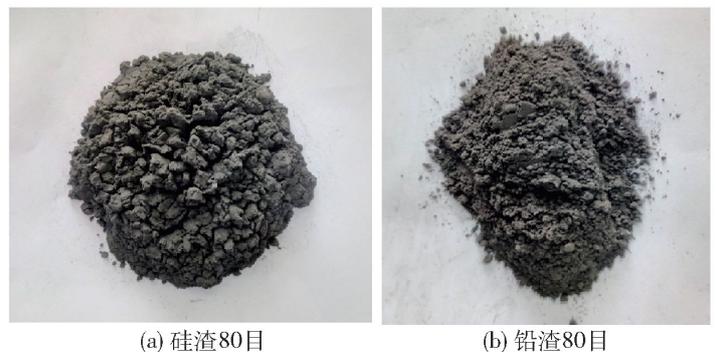


(a) 硅渣

(b) 铅渣

图 1 硅渣和铅渣的外观形貌

Fig. 1 Appearance of silicon slag and lead slag



(a) 硅渣80目

(b) 铅渣80目

图 2 硅渣 80 目和铅渣 80 目的外观形貌

Fig. 2 Appearance of 80 mesh silicon slag and 80 mesh lead slag

硅渣和铅渣的化学成分由 XRF 分析得出,见表 1。硅渣主要成分为 SiO₂、CaO、Al₂O₃。铅渣主要成分为 SiO₂、FeO_x、CaO,和少量 Al₂O₃、K₂O、Na₂O、MgO 等。

表 1 硅渣和铅渣的化学组成

Table 1 Chemical composition of silicon slag and lead slag

| 分析项 | SiO ₂ | FeO _x | CaO | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | MgO | ZnO | 其他 |
|-----|------------------|------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------------------|------|------|-------|
| 硅渣 | 72.53 | — | 16.00 | 11.02 | — | — | — | — | <0.20 |
| 铅渣 | 33.06 | 33.54 | 15.71 | 5.02 | 2.96 | 2.42 | 2.13 | 1.47 | <1.00 |

图 3 为硅渣和铅渣的 XRD 图,硅渣的主要物相为 Si、SiC 和钙铝黄长石 Ca₂Al[(AlSi)O₇]。铅渣主要由玻璃相和少部分晶相组成,渣中 Fe 主要存在形式为 Fe₃O₄和 FeO。

180 目(0.083 mm)硅渣的扫描电镜图像如图 4 所示,球磨后的硅渣颗粒大小不均,较大的颗粒粒径介于 0.5 ~ 5 μm 之间,小颗粒粒径整体处于 200 nm 以下,且大多附着于大颗粒之上,粉末整体呈现均匀

分布的状态。

硅渣 EDS 能谱分析结果见图 5 和表 2。Si、O、Al 三种元素在硅渣中均匀分布,Si 含量最高,O 其次。结合 XRD 分析和表 2EDS 分析结果可知,硅渣中主要含 Si、SiO₂、Al₂O₃。Ca 元素分布不均匀且较为集中,其主要存在于黄长石矿物相中,游离的 CaO 含量较少。

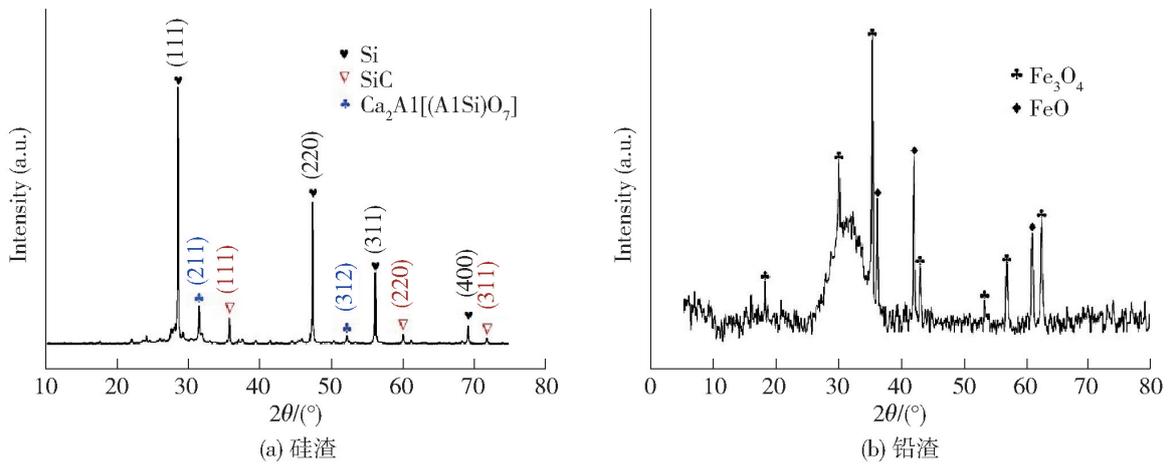


图 3 硅渣和铅渣的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of silicon slag and lead slag

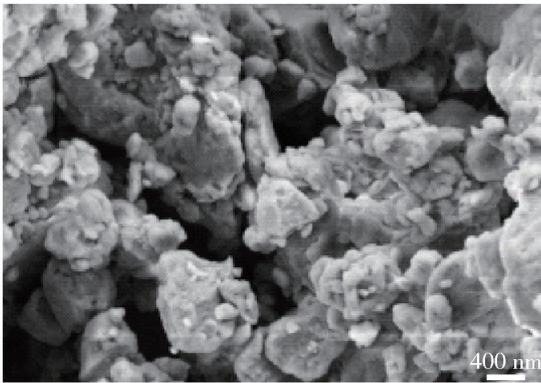


图 4 硅渣 SEM 图

Fig. 4 SEM micrographs of the silicon slag

表 2 硅渣 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of silicon slag

| 元素 | 表观浓度/% | 质量比/% | 标准样品 |
|----|--------|-------|--------------------------------|
| O | 0.51 | 25.98 | SiO ₂ |
| Al | 0.09 | 10.33 | Al ₂ O ₃ |
| Si | 0.52 | 63.69 | SiO ₂ |

1.2 生成硅铁可能的反应

报道显示^[37-38], 在 1 200 °C 的温度下, 具有还原性的 Si 能与铁的氧化物 (FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄) 反应生成 Fe 和 SiO₂, 即 Si 能将 Fe 从其氧化物中还原出

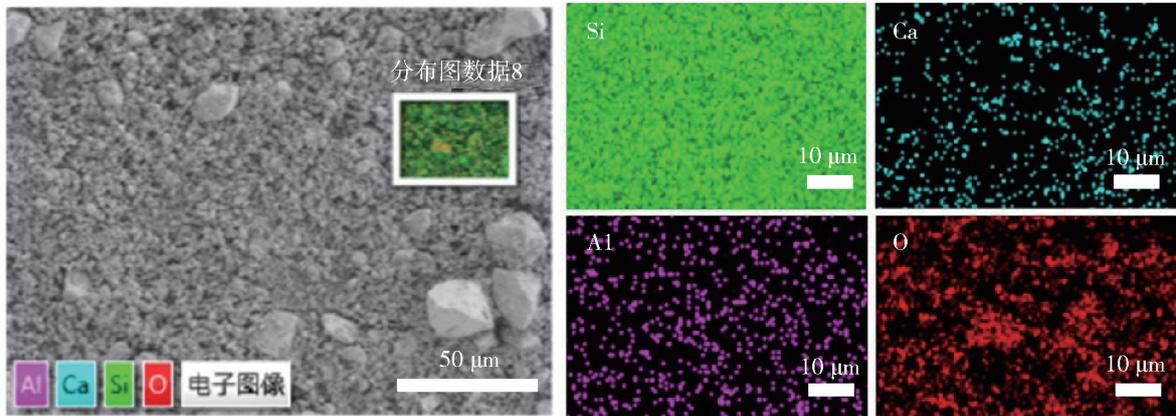
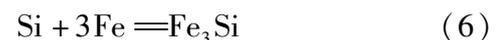
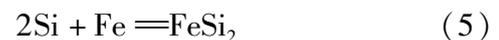
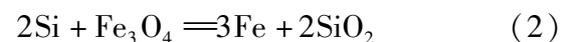
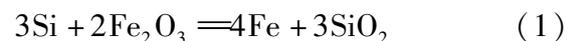


图 5 硅渣 EDS 分层图像

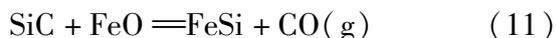
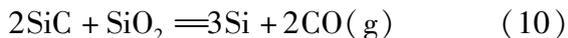
Fig. 5 EDS layered image of silicon slag

来, 之后 Si 再与 Fe 反应生成化合物 FeSi、FeSi₂、Fe₃Si、Fe₅Si₃, 反应方程见式 (1) ~ (7)。在 Fe-Si 二元系统中, FeSi、FeSi₂、Fe₃Si 是三个在室温下稳定存在的相, 其中 FeSi 是 Fe-Si 体系中在热力学上最稳定的相, 是被报道的第一个没有 f 电子的近藤绝缘体^[39-40]。Fe₅Si₃ 具有六方晶系的晶体结构, 在常温高压下具有稳定性^[41]。Fe₃Si 和 Fe₅Si₃ 都具有优异的磁性能, Fe₅Si₃ 还有着巨大磁阻效应^[42-47]。



硅渣含有少量的 SiC, 如果其参与反应, 则可能

发生的反应方程见式(8)~(11)。



2 热力学计算

根据热力学计算可以得知反应初始温度、反应难易程度或生成物难易程度、某温度下的 ΔG , 判断反应的自发性以及自发进行的温度条件。本研究采用吉布斯自由能函数法和 HSC Chemistry 软件对以上反应进行热力学计算。

2.1 吉布斯自由能和化学平衡常数

根据热力学第二定律, 吉布斯自由能 ΔG 与物质的熵变 ΔS 、焓变 ΔH 之间满足关系式(12)^[48]。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

反应系统总是自然地趋向于吉布斯自由能最小的状态, 即化学反应都是向着自由能降低的方向进行。最小自由能原理即是: $\Delta G < 0$, 反应正向自发进行; $\Delta G = 0$, 反应达到平衡状态; $\Delta G > 0$, 反应逆方向自发进行。一般, 自由能的负值越小, 反应正向进行的趋势越大, 反应优先级越高, 越是能得到稳定产物。

先按照热力学的方法计算出 298 K 时反应的标准焓变 ΔH 、标准熵变 ΔS 、标准吉布斯自由能变化 ΔG 以及反应的标准摩尔热容变化 ΔC_p 与温度的关系, 进而求得 ΔG 与温度的关系式。计算方法见式(13)~(14)。

$$\Delta_r G_T^\theta = \Delta_r H_{298}^\theta + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\theta dT - T\Delta_r S_{298}^\theta - T \int_{298}^T (\Delta_r C_p^\theta / T) dT \quad (13)$$

$$\Delta_r G_T^\theta = \Delta_r G_{298}^\theta - (T - 298)\Delta_r S_{298}^\theta + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\theta dT - T \int_{298}^T (\Delta_r C_p^\theta / T) dT \quad (14)$$

另外, 对于化学反应进行的程度, 还可以用化学平衡常数 K 来衡量。根据已求得的 ΔG , 采用关系式(15)计算化学反应的标准平衡常数。

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\theta + RT \ln K_T^\theta \quad (15)$$

当 $\Delta_r G_T = 0$ 时, 化学反应达到平衡状态, 得到式(16), 也可表达为式(17)。

$$\Delta_r G_T^\theta = -RT \ln K_T^\theta \quad (16)$$

$$K_T^\theta = e^{-\Delta_r G_T^\theta / RT} \quad (17)$$

由此即可求得化学反应的标准平衡常数 K_T^θ , K_T^θ 是温度的函数, 只与温度有关, 在给定的温度下, K_T^θ 越大, 表示反应物含量越低, 生成物含量越高, 反应正向进行越彻底。

2.2 热力学计算

查阅《实用无机物热力学数据手册》^[49], 可得 Si、SiC、FeO 等反应各物质的热力学参数, 即其热力学函数(标准恒压摩尔热容 C_p 、标准摩尔焓 H 、标准摩尔熵 S 、标准摩尔自由能 G) 在不同温度下的数值, 如表 3 显示为 Si 的热力学参数。由这些热力学数据和前文的计算方法, 借助 HSC Chemistry 软件对反应(1)~(10)进行热力学计算, 易得各反应的吉布斯自由能变 ΔG 和平衡常数 K 在各温度点的值。

表 3 Si 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of Si

| T/K | $C_p/$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) | $H/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | $S/$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$) | $G/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) |
|--------------|--|---|--|---|
| 298.00 | 19.99 | 0.00 | 18.82 | -5.61 |
| 400.00 | 22.15 | 2.16 | 25.03 | -7.85 |
| 600.00 | 24.16 | 6.81 | 34.45 | -13.85 |
| 800.00 | 25.36 | 11.77 | 41.57 | -21.48 |
| 1 000.00 | 26.33 | 16.94 | 47.33 | -30.39 |
| 1 200.00 | 27.21 | 22.30 | 52.21 | -40.36 |
| 1 400.00 | 28.04 | 27.82 | 56.47 | -51.23 |
| 1 600.00 | 28.86 | 33.51 | 60.27 | -62.91 |
| 1 685.00 | 27.20 | 86.19 | 91.57 | -68.10 |
| 1 800.00 | 27.20 | 89.32 | 93.36 | -78.74 |
| 2 000.00 | 27.20 | 94.76 | 96.23 | -97.70 |
| 2 200.00 | 27.20 | 100.19 | 98.82 | -117.21 |
| 2 400.00 | 27.20 | 105.63 | 101.19 | -137.21 |

例如用 HSC 软件对反应(3)进行计算, 打开软件, 点击“Reaction Equations”模块, 输入化学反应方程式, 点击“Balance Equation”自动配平方程。再设置参数, 输入温度范围和间隔, 如本研究设置的温度范围为 298~2 400 K, 温度间隔为 100 K。依次设置温度单位、能量单位和结果输出格式等。最后点击“Calculate”即得计算结果。所有反应的计算结果导出, 统一反应物比如 Si 为单位物质的量并将结果归一化, 汇总后见表 4 和表 5。由于计算结果是每增加 100 K 的温度所对应吉布斯自由能变和平衡常

数,因此宜将结果绘制成点线图,可明晰地显示 ΔG 和 K 随温度的变化关系。

表4 反应(1)~(11)在不同温度下的吉布斯自由能变(ΔG)

Table 4 Gibbs free energy change (ΔG) of reaction (1)~(11) at different temperatures

| T/K | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) | (10) | (11) |
|----------|---------|---------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|--------|---------|
| 298.00 | -361.23 | -350.27 | -368.11 | -78.43 | -39.2 | -94.6 | -83.11 | -8.93 | 582.14 | 240.38 | 98.08 |
| 398.00 | -361.12 | -349.09 | -363.53 | -78.28 | -38.72 | -95.06 | -83.73 | -9.61 | 545.83 | 227.73 | 81.55 |
| 498.00 | -360.68 | -347.47 | -358.47 | -78.08 | -38.19 | -95.83 | -84.41 | -10.23 | 509.41 | 215.04 | 65.24 |
| 598.00 | -360 | -345.55 | -353.16 | -77.82 | -37.59 | -96.56 | -85.1 | -10.78 | 473.08 | 202.38 | 49.18 |
| 698.00 | -359.15 | -343.36 | -347.74 | -77.47 | -36.93 | -97.13 | -85.76 | -11.26 | 436.95 | 189.79 | 33.35 |
| 798.00 | -358.19 | -340.89 | -342.35 | -77.03 | -36.2 | -97.81 | -86.36 | -11.64 | 401.08 | 177.29 | 17.72 |
| 898.00 | -357.21 | -338.16 | -337.14 | -76.48 | -35.39 | -99.04 | -86.85 | -11.92 | 365.55 | 164.89 | 2.28 |
| 998.00 | -356.18 | -335.41 | -332.15 | -75.79 | -34.5 | -100.34 | -87.16 | -12.06 | 330.27 | 152.58 | -13 |
| 1 098.00 | -355.29 | -332.87 | -327.48 | -74.91 | -33.5 | -101.15 | -87.22 | -12.02 | 295.22 | 140.34 | -28.15 |
| 1 198.00 | -354.67 | -330.62 | -323.14 | -73.92 | -32.43 | -101.79 | -87.12 | -11.87 | 260.52 | 128.21 | -43.18 |
| 1 298.00 | -354.16 | -328.51 | -318.92 | -72.85 | -31.32 | -102.52 | -86.93 | -11.64 | 225.99 | 116.13 | -58.11 |
| 1 398.00 | -353.61 | -326.38 | -314.63 | -71.81 | -30.21 | -103.62 | -86.83 | -11.45 | 191.62 | 104.11 | -72.96 |
| 1 498.00 | -353.05 | -324.26 | -310.28 | -70.81 | -29.13 | -104.7 | -86.82 | -11.31 | 157.42 | 92.14 | -87.74 |
| 1 598.00 | -352.46 | -322.14 | -305.86 | -69.85 | -28.06 | -105.06 | -86.9 | -11.21 | 123.36 | 80.21 | -102.46 |
| 1 698.00 | -351.46 | -319.63 | -299.56 | -69.19 | -26.63 | -103.31 | -86.69 | -11.81 | 89.04 | 67.93 | -117.07 |
| 1 798.00 | -347.97 | -314.64 | -289.23 | -69.5 | -22.6 | -95.64 | -83.88 | -15.98 | 52.27 | 53.11 | -134.46 |
| 1 898.00 | -342.61 | -309.65 | -280.2 | -69.23 | -18.28 | -81.16 | -80.04 | -19.57 | 15.64 | 38.32 | -151.85 |
| 1 998.00 | -336.95 | -302.18 | -271.4 | -68.92 | -13.93 | -59.62 | -76.09 | -23.11 | -20.85 | 23.59 | -169.24 |
| 2 098.00 | -331.76 | -295.22 | -263.1 | -68.66 | -9.61 | -29.17 | -72.22 | -26.7 | -56.74 | 9.06 | -186.62 |
| 2 198.00 | -326.62 | -288.3 | -254.86 | -68.45 | -5.33 | 12.51 | -68.42 | -30.34 | -92.46 | -5.41 | -204 |
| 2 298.00 | -321.5 | -281.42 | -246.67 | -68.29 | -1.1 | 67.99 | -64.71 | -34.02 | -128.03 | -19.83 | -221.37 |
| 2 398.00 | -316.43 | -274.59 | -238.54 | -68.18 | 3.09 | 139.97 | -61.1 | -37.75 | -163.44 | -34.2 | -238.74 |

图6为反应(1)~(3)的 $\Delta G-T$ 图和 $\lg K-T$ 图,由图可知,其 ΔG 均小于0,说明在298~2 400 K之间反应均能自发进行。这与文献报道的热力学计算结果以及自发反应的判定结论相一致^[50-51]。升高温度,反应 ΔG 负值减小,说明升温不利于铁还原。由 $\lg K-T$ 图知,反应(1)~(3)平衡常数 K 随温度升高呈下降趋势,且在800 K之前下降较快,800 K之后下降缓慢,升温至2 400 K时逐渐持平,说明温度越高,反应进行的程度越小,生成的Fe和 SiO_2 含量越低。

图7为反应(4)~(8) $\Delta G-T$ 图和 $\lg K-T$ 图。反应(4)~(8)对应硅与铁反应生成FeSi、 FeSi_2 、 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 ,以及碳化硅与铁反应生成FeSi。由图7(a)可知,在温度小于2 200 K时,反应(4)~(8) ΔG 均

小于0,表示反应均具有自发性,且反应(6)、(7) ΔG 小于另外三种反应,表示反应(6)、(7)自发进行的程度更高,即 Fe_3Si 和 Fe_5Si_3 的生成概率更高。在温度高于2 200 K时,反应(6) ΔG 开始大于0,说明此时反应具有逆方向自发进行趋势,不利于 Fe_3Si 的生成。温度高于1 700 K时,反应(4) ΔG 几乎保持不变,说明温度的变化对FeSi生成反应的自发程度影响较小;反应(5)~(7) ΔG 均呈现随温度升高而增大的趋势,表示低于1 700 K的温度对 FeSi_2 、 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 的生成更有利。报道^[52]显示在硅铁体系中,1 700 K时Si呈现完全熔融状态(熔点为1 687 K),Si在此温度后的吉布斯自由能变减小,故使得反应(5)~(7) ΔG 增大。反应(8) ΔG 在1 700 K以后呈现更负的趋势,表示温度高于1 700 K更有利于

表5 反应(1)~(11)在不同温度下的平衡常数(lgK)

Table 5 Chemical equilibrium constant (lgK) of reaction (1)~(11) at different temperatures

| T/K | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) | (10) | (11) |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|---------|--------|--------|
| 298.00 | 63.32 | 61.4 | 64.53 | 13.75 | 6.87 | 16.58 | 14.57 | 1.57 | -102.05 | -42.14 | -17.19 |
| 398.00 | 47.4 | 45.82 | 47.71 | 10.27 | 5.08 | 12.48 | 10.99 | 1.26 | -71.64 | -29.89 | -10.7 |
| 498.00 | 37.83 | 36.45 | 37.6 | 8.19 | 4.01 | 10.05 | 8.85 | 1.07 | -53.44 | -22.56 | -6.84 |
| 598.00 | 31.45 | 30.19 | 30.85 | 6.8 | 3.28 | 8.43 | 7.43 | 0.94 | -41.33 | -17.68 | -4.3 |
| 698.00 | 26.88 | 25.7 | 26.03 | 5.8 | 2.76 | 7.27 | 6.42 | 0.84 | -32.7 | -14.2 | -2.5 |
| 798.00 | 23.45 | 22.32 | 22.41 | 5.04 | 2.37 | 6.4 | 5.65 | 0.76 | -26.26 | -11.61 | -1.16 |
| 898.00 | 20.78 | 19.67 | 19.61 | 4.45 | 2.06 | 5.76 | 5.05 | 0.69 | -21.27 | -9.59 | -0.13 |
| 998.00 | 18.64 | 17.56 | 17.39 | 3.97 | 1.81 | 5.25 | 4.56 | 0.63 | -17.29 | -7.99 | 0.68 |
| 1 098.00 | 16.9 | 15.84 | 15.58 | 3.56 | 1.59 | 4.81 | 4.15 | 0.57 | -14.05 | -6.68 | 1.34 |
| 1 198.00 | 15.47 | 14.42 | 14.09 | 3.22 | 1.41 | 4.44 | 3.8 | 0.52 | -11.36 | -5.59 | 1.88 |
| 1 298.00 | 14.25 | 13.22 | 12.84 | 2.93 | 1.26 | 4.13 | 3.5 | 0.47 | -9.1 | -4.67 | 2.34 |
| 1 398.00 | 13.21 | 12.2 | 11.76 | 2.68 | 1.13 | 3.87 | 3.24 | 0.43 | -7.16 | -3.89 | 2.73 |
| 1 498.00 | 12.31 | 11.31 | 10.82 | 2.47 | 1.02 | 3.65 | 3.03 | 0.39 | -5.49 | -3.21 | 3.06 |
| 1 598.00 | 11.52 | 10.53 | 10 | 2.28 | 0.92 | 3.43 | 2.84 | 0.37 | -4.03 | -2.62 | 3.35 |
| 1 698.00 | 10.81 | 9.83 | 9.22 | 2.13 | 0.82 | 3.18 | 2.67 | 0.36 | -2.74 | -2.09 | 3.6 |
| 1 798.00 | 10.11 | 9.14 | 8.4 | 2.02 | 0.66 | 2.78 | 2.44 | 0.46 | -1.52 | -1.54 | 3.91 |
| 1 898.00 | 9.43 | 8.52 | 7.71 | 1.91 | 0.5 | 2.23 | 2.2 | 0.54 | -0.43 | -1.05 | 4.18 |
| 1 998.00 | 8.81 | 7.9 | 7.1 | 1.8 | 0.36 | 1.56 | 1.99 | 0.6 | 0.55 | -0.62 | 4.42 |
| 2 098.00 | 8.26 | 7.35 | 6.55 | 1.71 | 0.24 | 0.73 | 1.8 | 0.66 | 1.41 | -0.23 | 4.65 |
| 2 198.00 | 7.76 | 6.85 | 6.06 | 1.63 | 0.13 | -0.3 | 1.63 | 0.72 | 2.2 | 0.13 | 4.85 |
| 2 298.00 | 7.31 | 6.4 | 5.61 | 1.55 | 0.02 | -1.55 | 1.47 | 0.77 | 2.91 | 0.45 | 5.03 |
| 2 398.00 | 6.89 | 5.98 | 5.2 | 1.49 | -0.07 | -3.05 | 1.33 | 0.82 | 3.56 | 0.74 | 5.2 |

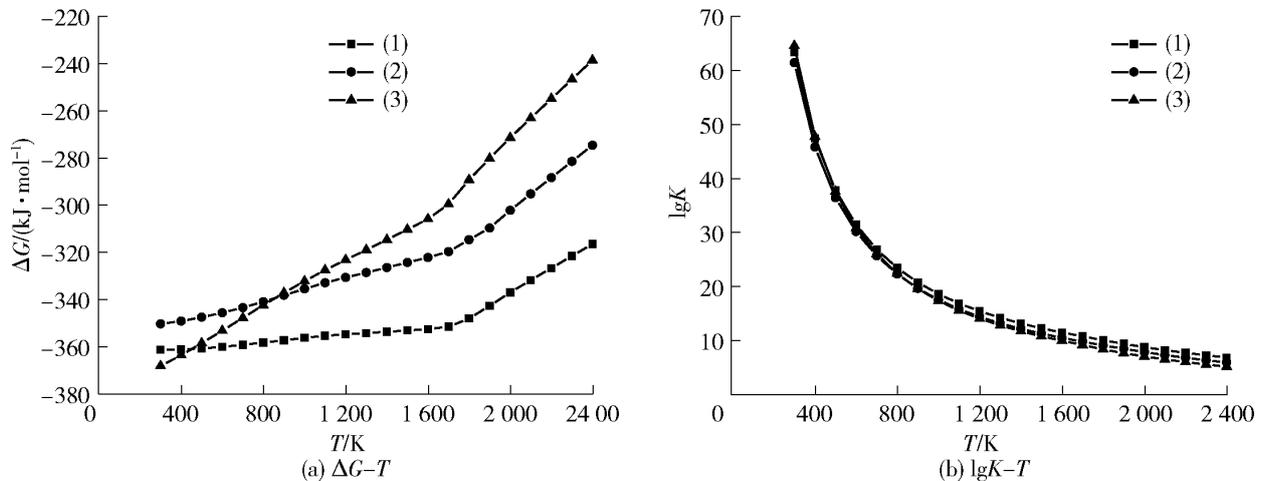


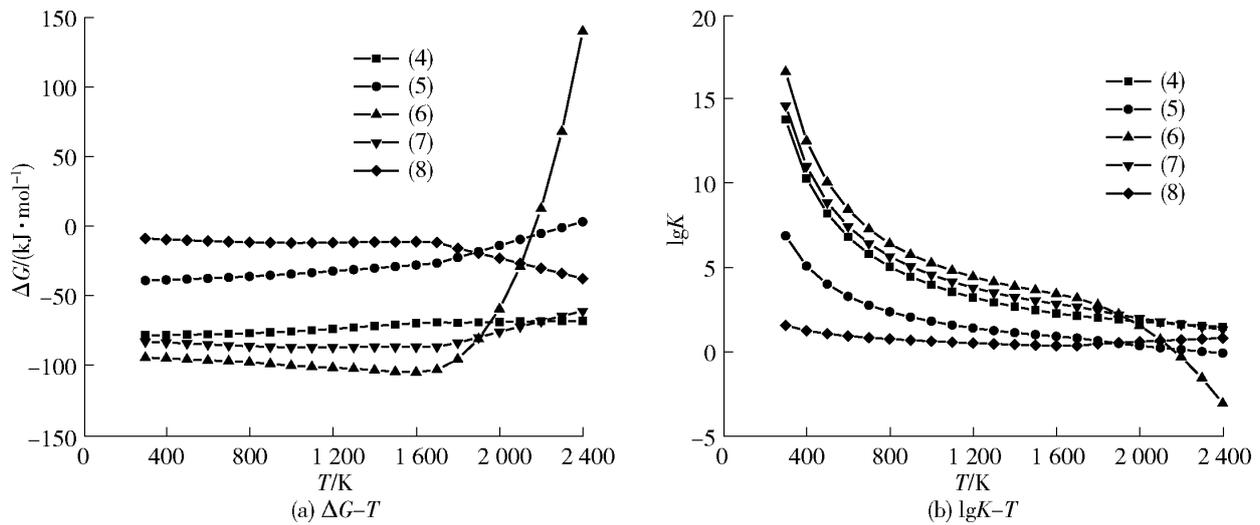
图6 反应(1)~(3)的ΔG-T图和lgK-T图

Fig.6 ΔG-T and lgK-T plots of reactions (1) - (3)

碳化硅与铁的反应。

由图7(b)可知,反应(4)~(8)平衡常数K随温度升高呈下降趋势,说明温度升高不利于反应正

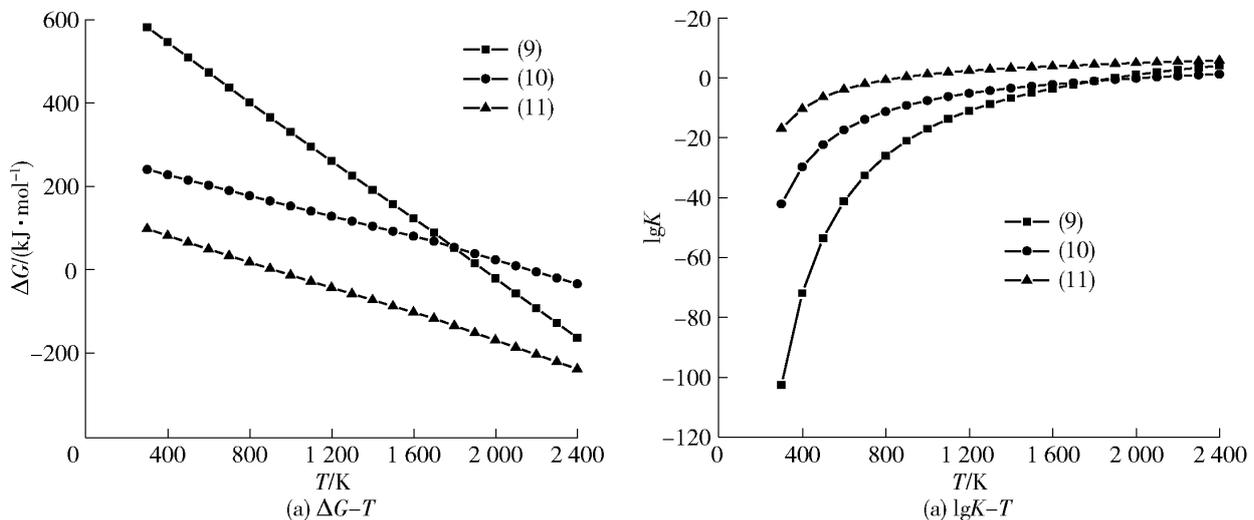
向自发进行。对比反应(4)、(5)、(8),反应(6)、(7)平衡常数更高,说明(6)、(7)反应正向进行程度更大,生成物Fe₃Si和Fe₅Si₃含量更高,这与上文中

图7 反应(4)~(8)的 $\Delta G-T$ 图和 $\lg K-T$ 图Fig.7 $\Delta G-T$ and $\lg K-T$ plots of reactions (4) - (8)

$\Delta G-T$ 图分析结果相一致。还可以看出,反应(8)平衡常数几乎不随温度升高而改变,且值很小,说明碳化硅与铁的反应虽然能够自发进行,但反应限度很低,即生成物FeSi很少。

图8为反应(9)~(11)的 $\Delta G-T$ 图和 $\lg K-T$ 图。反应(9)、(10)即C、SiC和SiO₂的反应,由图可知,其 ΔG 在298~1900K范围内均大于0,1900~2400K时, $\Delta G < 0$,说明这两种反应低于1900K时均不能正向自发进行。温度介于1000~2400K时,反应(11) $\Delta G < 0$,说明该温度范围内SiC和FeO生成FeSi的反应能够自发进行。由 $\lg K-T$ 图显示出两反应的 K 随温度升高而不断增大,但在低于1900K时均小于0,同样说明了低于1900K时C、SiC和SiO₂反应均无法正向进行。

结果表明,硅与铁的氧化物还原反应在298~

图8 反应(9)~(11)的 $\Delta G-T$ 图和 $\lg K-T$ 图Fig.8 $\Delta G-T$ and $\lg K-T$ plots of reactions (9) (10) (11)

2400K内均能自发进行,但随着温度升高反应限度降低;硅与铁生成FeSi、FeSi₂、Fe₃Si、Fe₅Si₃以及碳化硅与铁生成FeSi的反应均能自发进行,且生成容易程度为Fe₃Si > Fe₅Si₃ > FeSi > FeSi₂;当反应温度低于1900K时,C与SiO₂的反应以及SiC与SiO₂的反应均不能正向进行。

3 硅铁合金的制备

热力学计算结果表明两种废渣中硅、铁组分具备生成硅铁的可行性,在此基础上进行了试验探究,对计算结果进行验证。经前期试验探索,当硅渣或铅渣含量过高时,渣中有硅熔出,硅铁不纯净,或熔融效果差,产出率不高。优选出的两组试验配方如表6所示。根据热力学计算结果,确定1700K为最佳熔融反应温度,图9为热处理制度。

表 6 硅渣、铅渣混合料的配方

Table 6 Formulation of silicon slag and lead slag mixtures %

| 编号 | 硅渣 质量比 | 铅渣 质量比 | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Al ₂ O ₃ | 其他 |
|----|-----------|-----------|------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|
| S1 | 60.00 | 40.00 | 57.01 | 12.99 | 16.02 | 8.72 | <5.50 |
| S2 | 50.00 | 50.00 | 53.13 | 16.24 | 16.04 | 8.14 | <6.50 |

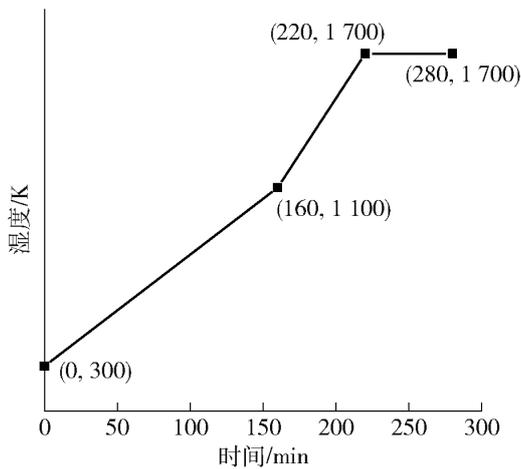


图 9 热处理制度

Fig. 9 Heat treatment system

硅铁制备工艺流程图如图 10 所示。首先按照配方称取一定量的硅渣和铅渣,再将原料投入球磨机中运行 20 min,使之充分混合。而后将混合料装入高温炉的坩埚中,按照图 9 所示热处理制度进行高温熔融。保温 60 min 后,将熔融液倒入冷水中水淬,得到水淬渣。最后,将水淬渣充分烘干后,进行球磨、筛分,可得到颗粒状的硅铁合金和粉末状的水淬残渣。

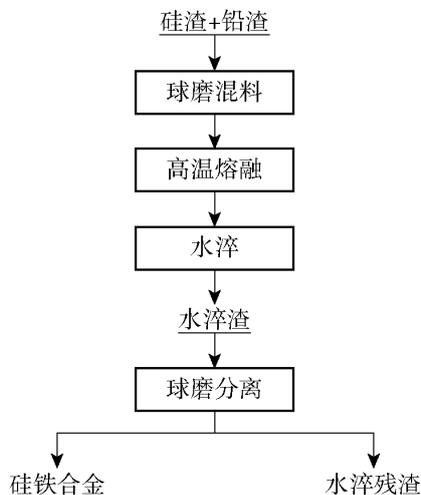


图 10 工艺流程图

Fig. 10 Process flow chart of pretreatment

基于上述工艺,获得了如图 11 所示的硅铁合金,它是一种外表光滑且硬度较高的球状颗粒。在熔融液水淬的过程中,它们以球状颗粒的形式从混合的熔渣中析出,形成单独的高纯度物相。由于球磨机对其无法产生破碎效果,这些硬颗粒易从水淬渣中被分选出来。



图 11 硅铁合金外观

Fig. 11 Appearance of ferrosilicon alloy

硅铁合金的 XRF 分析结果如表 7 所示,其主要含 Fe 和 Si 两种元素,两者的质量分数分别为 80.84% 和 14.56%。由图 12 所示的 XRD 检测结果可知,主要物相是 Fe₅Si₃ 和 Fe₃Si。

表 7 硅铁合金的元素组成

Table 7 Element composition of ferrosilicon alloy %

| 成分 | Si | Fe | 其他 |
|----|-------|-------|-------|
| 含量 | 14.56 | 80.84 | <5.00 |

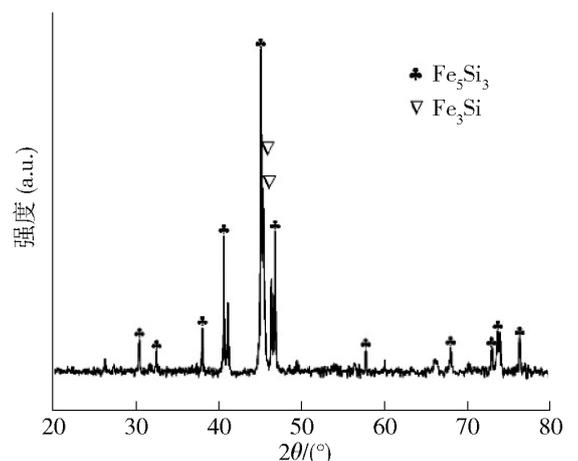


图 12 硅铁合金 XRD 图

Fig. 12 XRD pattern of ferrosilicon alloy

试验结果表明,硅渣和铅渣配比为6:4和5:5的S1和S2配方,在1700 K的熔融温度和60 min保温的条件下,能够制备得到含有 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 等物相的硅铁。试验结果充分验证了热力学计算结果的准确性,证实了利用两种废渣制备硅铁是可行的。

4 结论

针对硅渣和铅渣回收工艺复杂、有价资源利用率低,且硅铁市场需求大的现状,本文在对硅渣和铅渣进行成分及物相分析的基础上,采用吉布斯自由能函数法和HSC Chemistry软件进行了热力学分析,并进行了硅铁合金制备,得到以下主要结论。

1) 硅与铁的氧化物的还原反应在298~2400 K内均能自发进行,但随着温度的升高反应限度降低;硅与铁生成 FeSi 、 FeSi_2 、 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 以及碳化硅与铁生成 FeSi 的反应均能自发进行,且生成的容易程度为 $\text{Fe}_3\text{Si} > \text{Fe}_5\text{Si}_3 > \text{FeSi} > \text{FeSi}_2$;当反应温度低于1900 K时,C与 SiO_2 的反应以及 SiC 与 SiO_2 的反应均不能正向进行。

2) 硅渣和铅渣按照混料-熔融-水淬-球磨-筛分的工艺,能够制备出含有 FeSi 、 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 等物相的硅铁合金。在熔融液水淬的过程中,其以球状颗粒的形式从混合的熔渣中析出,形成单独的高纯度物相,且易于分离。

3) 热力学计算和试验结果相互印证,共同表明从硅渣和铅渣中获取硅铁是可行的。这不仅实现了两种废渣有价元素的回收,具有良好的经济效益,而且为两种废渣的资源回收和高值化处理提供了新思路。分离硅铁后的水淬残渣经熔融调质后可制备出高强微晶玻璃,可进一步实现废渣的减量化处理。

[参考文献]

[1] 国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2022.
China Statistical Yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2022.

[2] 徐淑民, 陈瑛, 滕婧杰, 等. 中国一般工业固体废物产生、处理及监管对策与建议[J]. 环境工程, 2019, 37(1): 138-141.
XU Shumin, CHEN Ying, TENG Jingjie, et al. Countermeasures and Suggestions for the Generation, Treatment and Supervision of General Industrial Solid Waste in China [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(1): 138-141.

[3] HAN S, TAN N, WEI K, et al. Electromagnetic separation of silicon from metallurgical-grade silicon refined slag during the remelting process [J]. Separation and Purification Technology,

2022, 280:119815.

[4] 陈玲玲, 韩俊伟, 覃文庆, 等. 铅锌冶炼渣综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 49-55.
CHEN Lingling, HAN Junwei, QIN Wenqing, et al. Research progress on comprehensive utilization of lead and zinc smelting slag [J]. Mineral Protection and Utilization, 2021, 41(3): 49-55.

[5] 李峰, 罗翔祥, 崔孝炜, 等. 冶金硅渣制备多孔陶瓷的研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(1): 87-89.
LI Feng, LUO Xiangxiang, CUI Xiaowei, et al. Research on the preparation of porous ceramics from metallurgical silica slag [J]. Journal of Nonmetallic Minerals, 2022, 45(1): 87-89.

[6] 罗文波, 李恒, 吕钧, 等. 从工业硅渣中回收硅和铝的研究[J]. 无机盐工业, 2023, 55(9): 94-99.
LUO Wenbo, LI Heng, LV Jun, et al. Recovery of silicon and aluminum from industrial silica slag [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(9): 94-99.

[7] 江龙祥, 卢金山. 硅渣和玻璃粉直接烧结制备多孔材料的气孔结构与力学性能[J]. 机械工程材料, 2020, 44(3): 42-46.
Jiang Longxiang, Lu Jinshan. Pore structure and mechanical properties of porous materials prepared by direct sintering of silica slag and glass powder [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2020, 44(3): 42-46.

[8] 江龙祥. 冶金硅渣氧化行为及其多孔材料的制备和性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2015.
JIANG Longxiang. Oxidation behavior of metallurgical silica slag and preparation and properties of porous materials [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2015.

[9] 曹建尉, 王志, 赵庆朝. 一种冶硅废渣泡沫微晶玻璃及其制备方法: CN103539360A [P]. 2014-01-29.
CAO Jianwei, WANG Zhi, ZHAO Qingchao. A kind of foam glass-ceramic for silicon-smelting waste slag and preparation method thereof: CN103539360A [P]. 2014-01-29.

[10] 江龙祥, 卢金山, 曹建尉, 等. 冶金硅渣烧结多孔微晶玻璃的结构及性能[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(10): 1-6.
JIANG Longxiang, LU Jinshan, CAO Jianwei, et al. Structure and properties of sintered porous glass-ceramic with metallurgical silicon slag [J]. Journal of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(10): 1-6.

[11] 曹建尉, 王志, 赵庆朝. 一种硅渣微晶玻璃及其制备方法: 中国, 103539357A [P]. 2014-01-29.
CAO Jianwei, WANG Zhi, ZHAO Qingchao. A silica slag glass-ceramic and preparation method thereof: China, 103539357A [P]. 2014-01-29.

[12] 赵庆朝, 陈华辉, 曹建尉, 等. 冷却速率对硅渣微晶玻璃析晶动力学的影响[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2015, 25(3): 55-58.
ZHAO Qingchao, CHEN Huahui, CAO Jianwei, et al. Effect of cooling rate on crystallization kinetics of silica slag glass-ceramic [J]. Journal of China Environmental Management Cadre College, 2015, 25(3): 55-58.

- [13] 李航, 刘立强, 井敏, 等. 晶化时间对硅渣微晶玻璃析晶和性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2015, 51(5): 75-79.
LI Hang, LIU Liqiang, JING Min, et al. Effect of crystallization time on crystallization and properties of silica slag glass-ceramic [J]. China Ceramics, 2015, 51(5): 75-79.
- [14] 李航, 刘立强, 井敏, 等. 晶化温度对硅渣微晶玻璃形成机理和性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(2): 246-250.
LI Hang, LIU Liqiang, JING Min, et al. Effect of crystallization temperature on the formation mechanism and properties of silica slag glass-ceramic[J]. Chinese Journal of Materials Science and Engineering, 2015, 33(2): 246-250.
- [15] LI X, WU J, XU M, et al. Separation and purification of silicon from cutting kerf-loss slurry waste by electromagnetic and slag treatment technology[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 211: 695-703.
- [16] 钱双凤, 陈敏. 从工业硅渣中分离金属硅的实验研究[J]. 有色金属设计, 2017, 44(3): 18-22.
QIAN Shuangfeng, CHEN Min. Experimental study on separation of silicon metal from industrial silicon slag [J]. Design of Nonferrous Metals, 2017, 44(3): 18-22.
- [17] 瞿仁静, 包稚群. 从硅渣中提取工业硅的工艺[J]. 云南冶金, 2012, 41(03): 83-85.
QU Renjing, BAO Zhiqun. Process for extracting industrial silicon from silica slag[J]. Yunnan Metallurgy, 2012, 41(3): 83-85.
- [18] 张藜, 毕红兴, 赵兴凡, 等. 工业硅渣重选试验研究[J]. 云南冶金, 2019, 48(1): 30-34.
ZHANG Q, BI Hongxing, ZHAO Xingfan, et al. Experimental study on gravity separation of industrial silicon slag[J]. Yunnan Metallurgy, 2019, 48(1): 30-34.
- [19] 周强. 利用熔剂与熔渣精炼提纯工业硅及回收硅渣中硅的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
ZHOU Qiang. Research on the purification of industrial silicon by flux and slag refining and recovery of silicon in silica slag[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [20] TAN N, HAN S F, WU D D, et al. Recovery of silicon from metallurgical-grade silicon-refined slag by flotation with sodium silicate as depressant [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023, 33(5): 1619-1628.
- [21] LI Y C, YUAN Y Z, LIU H, et al. Iron extraction from lead slag by bath smelting[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(8): 1862-1869.
- [22] 李洪伟, 安俊菁, 袁红欣, 等. 历史遗留铅锌冶炼废渣的综合利用技术研究[J]. 环境工程, 2016, (S1): 661-665.
LI Hongwei, AN Junjing, YUAN Hongxin, et al. Research on Comprehensive Utilization Technology of Lead-Zinc Smelting Waste Slag Left over from History [J]. Environmental Engineering, 2016, (S1): 661-665.
- [23] BUZATU T, TALPOS E, PETRESCU M I, et al. Utilization of granulated lead slag as a structural material in roads constructions [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2015, 17(4): 707-717.
- [24] BARNA R, MOSZKOWICZ P, GERVAIS C. Leaching assessment of road materials containing primary lead and zinc slags[J]. Waste Management, 2004, 24(9): 945-955.
- [25] 林博. 利用铅锌渣配料生产普通水泥[J]. 水泥工程, 2000(5): 30-31.
LIN Bo. Production of ordinary cement from lead-zinc slag batching[J]. Cement Engineering, 2000(5): 30-31.
- [26] 李文亮, 王晓康, 孙章立. 用冶炼铅锌废渣作铁质原料生产水泥[J]. 河南建材, 2004(1): 15-16.
LI Wenliang, WANG Xiaokang, SUN Zhangli. Production of cement from waste slag from smelting lead and zinc as iron raw materials[J]. Henan Building Materials, 2004(1): 15-16.
- [27] ALWAEI M. Application of granulated lead-zinc slag in concrete as an opportunity to save natural resources [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 83: 54-60.
- [28] CIOFFI R, LAVORGNA M, SANTORO L. Waste Management Series[M]. Netherlands: Elsevier, 2000.
- [29] FRANCIS A A. Conversion of blast furnace slag into new glass-ceramic material[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(9): 2819-2824.
- [30] 潘德安, 张深根, 保海彬, 等. 一种铅渣制备钙铁辉石微晶玻璃的方法: CN104773958A[P]. 2015-07-15.
PAN De'an, ZHANG Shengen, BAO Haibin, et al. A method for preparing calcium-iron pyroxene glass-ceramic from lead slag: China, 104773958A[P]. 2015-07-15.
- [31] 张深根, 杨健, 刘波, 等. 一种危险固废制备微晶玻璃的方法: 中国: 104445944A[P]. 2015-03-25.
ZHANG Shengen, YANG Jian, LIU Bo, et al. A method for preparing glass-ceramic from hazardous solid waste: China: 104445944A[P]. 2015-03-25.
- [32] 张照阳, 雷敏军, 黄凯, 等. 粉煤灰碳热还原法制备硅铁合金工艺研究[J]. 铁合金, 2021, 52(5): 21-24.
ZHANG Zhaoyang, LEI Minjun, HUANG Kai, et al. Research on the preparation of ferrosilicon alloys by fly ash carbon thermal reduction method[J]. Ferroalloys, 2021, 52(5): 21-24.
- [33] 卢学峰, 南雪丽, 郭鑫. 利用废渣冶炼回收硅铁的研究[J]. 铁合金, 2009, 40(5): 42-44.
LU Xuefeng, NAN Xueli, GUO Xin. Research on the recovery of ferrosilicon by smelting and recycling of waste residue [J]. Ferroalloys, 2009, 40(5): 42-44.
- [34] 李晓龙, 周顺成, 李胜利. 使用铜尾渣生产硅铁的实践[J]. 铁合金, 2020, 51(2): 7-9.
LI Xiaolong, ZHOU Shuncheng, LI Shengli. Practice of using copper tailings to produce ferrosilicon[J]. Ferroalloys, 2020, 51(2): 7-9.
- [35] 闫培荣, 李钢, 马建军, 等. 一种利用冶金硅渣生产硅铁合金的方法: CN201810608298.2[P]. 2018-11-06.

- YAN Peirong, LI Gang, MA Jianjun, et al. A method for producing ferrosilicon alloy by metallurgical silicon slag: CN201810608298.2[P]. 2018-11-06.
- [36] 刘晓敏, 李彬, 徐百明, 等. 一种用硅渣和锌回转窑渣制备硅铁合金和微晶玻璃的方法: CN202110723985.0[P]. 2021-10-15.
- LIU Xiaomin, LI Bin, XU Baiming, et al. A method for preparing ferrosilicon alloy and glass-ceramic from silica slag and zinc rotary kiln slag: CN202110723985.0[P]. 2021-10-15.
- [37] WANG L J, QI Q, YANG X, et al. Mechanical properties optimization of Si_3N_4 ceramics by in-situ introduction of core-shell structural W-Fe₅Si₃[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 196: 108134.
- [38] HOJAMBERDIEV M, PRASAD R M, FASEL C, et al. Single-source-precursor synthesis of soft magnetic Fe₃Si- and Fe₅Si₃-containing SiOC ceramic nanocomposites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(13-14): 2465-2472.
- [39] SCHMITT A L, BIERMAN M J, SCHMEISSER D, et al. Synthesis and properties of single-crystal FeSi nanowires [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(8): 1617.
- [40] FU C, KRIJN M, DONIACH, S. Electronic structure and optical properties of FeSi, a strongly correlated insulator [J]. *Physical Review B*, 1994, 49(3): 2219-2222.
- [41] MCGUIRE C, SANTAMARIA-PÉREZ D, MAKHLUF A, et al. Isothermal equation of state and phase stability of Fe₅Si₃ up to 96 GPa and 3 000 K [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2017, 122(6): 4328-4335.
- [42] SAWATZKY E. Magnetic and magneto-optical properties of sputtered Fe₅Si₃ films [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2003, 7(3): 374-376.
- [43] SRIVASTAVA P C, TRIPATHI J K. Giant magnetoresistance (GMR) in swift heavy ion irradiated Fe films on c-silicon (Fe/c-Si) [J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2006, 39(8): 1465.
- [44] SEO K, BAGKAR N, KIM S I, et al. Diffusion-driven crystal structure transformation: synthesis of heusler alloy Fe₃Si nanowires [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(9): 3643-3647.
- [45] MANTOVAN R, GEORGIEVA M, FANCIULLI M, et al. Synthesis and characterization of Fe₃Si/SiO₂ structures for spintronics [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2008, 205(8): 1753-1757.
- [46] KOLEL-VEETIL M K, QADRI S B, OSOFSKY M, et al. Carbon nanocapsule-mediated formation of ferromagnetic Fe₅Si₃ nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(33): 14663-14671.
- [47] SHINJO T, NAKAMURA Y, SHIKAZONO N. Magnetic study of Fe₃Si and Fe₅Si₃ by mössbauer effect [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1963, 18: 797-801.
- [48] 曾斌. 多金属复杂金精矿综合回收金银铜工艺研究 [D]. 江西: 江西理工大学, 2014.
- ZENG Bin. Research on comprehensive recovery of gold, silver and copper from polymetallic complex gold concentrate [D]. Jiangxi: Jiangxi University of Science and Technology, 2014.
- [49] 叶大伦, 胡建华. 《实用无机物热力学数据手册》[J]. 有色金属, 1980(3): 45.
- YE Dalun, HU Jianhua. *Practical Inorganic Thermodynamic Data Manual* [J]. *Nonferrous Metals*, 1980(3): 45.
- [50] 赵景怡, 许飞燕, 程恩庆, 等. 太阳能晶体硅切割废料制备硅铁合金的研究 [J]. *铁合金*, 2022, 53(3): 16-20.
- ZHAO Jingyi, XU Feiyan, CHENG Enqing, et al. Research on the preparation of ferrosilicon alloys from solar crystalline silicon cutting waste [J]. *Ferroalloys*, 2022, 53(3): 16-20.
- [51] 邢延慧. 晶体硅切割废料制备 Si-Fe 合金的研究 [D]. 辽宁: 东北大学, 2018.
- XING Yanhui. Study on the preparation of Si-Fe alloys from crystalline silicon cutting waste [D]. Liaoning: Northeastern University, 2018.
- [52] KIMURA Y, YAMADA M, CHAI Y. Thermoelectric properties of nearly single-phase β -FeSi₂ alloys fabricated by gas-atomized powder sintering [J]. *Materials Transactions*, 2019, 60: 652-661.

Thermodynamic analysis and verification of ferrosilicon alloy prepared based on silica slag and lead slag

GUO Junwei^{1,2}, WANG Zhaojia^{1,2}, WANG Linjun^{1,2}, LIU Lei^{1,2}

(1. Beijing Building Materials Academy of Sciences Research, Beijing 100041, China;

2. State Key Laboratory of Solid Waste Resource Utilization and Energy Saving Building Materials, Beijing 100041, China)

Abstract: The resource utilization of silica slag and lead slag has problems such as complex recovery process and low utilization rate of valuable resources. However, the market demand for ferrosilicon alloy is large, and the research on the preparation of ferrosilicon alloy by lead slag has not been reported. In this paper, based on the analysis of the composition and phase of silica slag and lead slag, the thermodynamic analysis of the possible reactions was carried out by Gibbs free energy function method and HSC Chemistry software, and the preparation of ferrosilicon alloy was carried out according to the analysis results, and the following main conclusions were

obtained;. The reaction of silicon with iron oxide to produce iron, the reaction of silicon with iron to produce FeSi, FeSi₂, Fe₃Si, Fe₅Si₃, and the reaction of silicon carbide with iron to produce FeSi could be carried out spontaneously within 298 ~ 2 400 K, but the reaction limit decreased with the increase of temperature. The ease of ferrosilicon generation is Fe₃Si > Fe₅Si₃ > FeSi > FeSi₂. The reaction between C and SiO₂ and the reaction between SiC and SiO₂ could not be carried out in the forward direction when the temperature was lower than 1 900 K. Through the experimental process of mixing-melting-water crushing-ball milling-screening, ferrosilicon containing Fe₃Si, Fe₅Si₃ and other phases can be prepared, which proved that the synergistic preparation of ferrosilicon by silica slag and lead slag was completely feasible, which provided a new idea for the resource utilization of the two waste slags.

Key words: silica slag; lead slag; ferrosilicon preparation; thermodynamic analysis; solid waste consumption; comprehensive utilization of resources

国务院印发《2024—2025 年节能降碳行动方案》推进有色金属行业节能降碳

日前,国务院印发《2024—2025 年节能降碳行动方案》(以下简称《行动方案》)。

《行动方案》提出,2024 年,单位国内生产总值能源消耗和二氧化碳排放分别降低 2.5% 左右、3.9% 左右,规模以上工业单位增加值能源消耗降低 3.5% 左右,非化石能源消费占比达到 18.9% 左右,重点领域和行业节能降碳改造形成节能量约 5 000 万吨标准煤、减排二氧化碳约 1.3 亿吨。2025 年,非化石能源消费占比达到 20% 左右,重点领域和行业节能降碳改造形成节能量约 5 000 万吨标准煤、减排二氧化碳约 1.3 亿吨。

《行动方案》在重点任务方面,部署了化石能源消费减量替代行动,非化石能源消费提升行动,钢铁行业、石化化工行业、有色金属行业、建材行业、建筑、交通运输、公共机构、用能产品设备节能降碳行动等 10 个方面。

《行动方案》在有色金属行业节能降碳行动方面提出三项重要任务。一是优化有色金属产能布局。严格落实电解铝产能置换,从严控制铜、氧化铝等冶炼新增产能,合理布局硅、锂、镁等行业新增产能。大力发展再生金属产业。到 2025 年底,再生金属供应占比达到 24% 以上,铝水直接合金化比例提高到 90% 以上。二是严格新增有色金属项目准入。新建和改扩建电解铝项目须达到能效标杆水平和环保绩效 A 级水平,新建和改扩建氧化铝项目能效须达到强制性能耗限额标准先进值。新建多晶硅、锂电池正负极项目能效须达到行业先进水平。三是推进有色金属行业节能降碳改造。推广高效稳定铝电解、铜钼连续吹炼、竖式还原炼镁、大型矿热炉制硅等先进技术,加快有色金属行业节能降碳改造。到 2025 年底,电解铝行业能效标杆水平以上产能占比达到 30%,可再生能源使用比例达到 25% 以上;铜、铅、锌冶炼能效标杆水平以上产能占比达到 50%;有色金属行业能效基准水平以下产能完成技术改造或淘汰退出。2024—2025 年,有色金属行业节能降碳改造形成节能量约 500 万吨标准煤、减排二氧化碳约 1 300 万吨。

(资料来源:中国有色金属报社)