



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113502425 B

(45) 授权公告日 2022. 06. 24

(21) 申请号 202110723985.0

G22C 1/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.06.29

G03C 10/00 (2006.01)

G03C 6/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113502425 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2021.10.15

CN 107653381 A, 2018.02.02

CN 109020231 A, 2018.12.18

(73) 专利权人 北京工业大学

WO 2018014470 A1, 2018.01.25

地址 100124 北京市朝阳区平乐园100号

CN 108754143 A, 2018.11.06

(72) 发明人 刘晓敏 李彬 徐百明 潘德安

CN 103553337 A, 2014.02.05

CN 107699701 A, 2018.02.16

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理

CN 105441683 A, 2016.03.30

有限公司 11203

CN 108059351 A, 2018.05.22

专利代理师 刘萍

审查员 陈小红

(51) Int. Cl.

G03B 32/02 (2006.01)

G22C 28/00 (2006.01)

G22C 35/00 (2006.01)

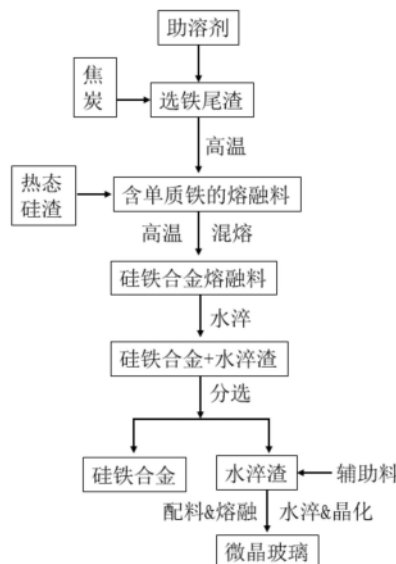
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

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

(57) 摘要

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,属于多种冶炼渣区域协同资源化利用的技术领域。本发明将锌回转窑渣与还原调质剂配料、混料、高温熔融后形成还原态含铁料。将含铁料进一步与硅渣进行混熔、水淬、分选后得到硅铁合金和剩余废渣。剩余废渣再经调质、熔融、成型、退火、热处理后即可得到微晶玻璃。本发明利用硅渣和锌回转窑渣制备了硅铁合金和微晶玻璃,实现了区域冶炼渣的协同资源化利用目标。通过锌回转窑渣的高温还原及其与富硅渣的化合获得硅铁合金。因不涉及硅石的高温分解,该工艺大大降低了能耗,节省了成本,适合工业化推广使用。



1. 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,其特征在于,原料包括锌回转窑渣混合料和硅渣,其质量百分比分别为45-60:40-55,所述锌回转窑渣混合料和硅渣的质量百分比之和为100%;

所述锌回转窑渣混合料包括锌回转窑渣、还原调质剂;

所述硅渣的组份为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 和 $\text{ZnO}$ ,其中硅渣中的硅以单质硅、碳化硅和钙黄长石的形式存在;

所述锌回转窑渣的组份为: $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{MgO}$ ;

包括如下步骤:

(1) 制备还原态含铁料,按配方称取回转窑渣、焦炭、钠长石和硼砂,形成回转窑渣配合料,所述配合料经熔化后形成还原态含铁料;

(2) 再制备硅铁合金和微晶玻璃,将步骤(1)形成的还原态含铁料与硅渣混熔、澄清后形成基础玻璃液,所得基础玻璃液经水淬、分选后获得硅铁合金;剩余残渣进一步经调质、熔融、水淬和晶化后获得所述微晶玻璃;

回转窑渣配合料的熔化温度为1450-1500 °C,保温2-3 h,获得还原态含铁料;还原态含铁料与硅渣的混熔温度为1450-1550 °C,混熔时间为1-2.5 h,形成均匀的基础玻璃液;

将熔融基础玻璃液转移或倒入预先准备好的低于等于30 °C的水中,形成硅铁合金和水淬残渣;将合金渣料从水中过滤出来,分选后得到硅铁合金,并在120~150 °C下烘干。

2. 根据权利要求1所述的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,其特征在于,所述锌回转窑渣中各组份 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{MgO}$ 的重量比是18-22:10-20:20-40:5-10:0.02-8:0.05-6:0.01-2:0.2-2:0.03-3;

所述硅渣中各组份 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 和 $\text{ZnO}$ 之间的重量比是65-72:12-18:8-12:0.6-2:0.4-1:0.2-1:0.1-1;其中硅渣中的硅元素以单质硅、碳化硅和钙黄长石形式存在,其重量比为15-30:30-60:5-10。

3. 根据权利要求1所述的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,其特征在于,锌回转窑渣和还原调质剂的质量比为25-35:20-25;

所述还原调质剂包括焦炭、钠长石、硼砂,其质量比为10-15:5-7:3-5。

4. 根据权利要求1所述的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,其特征在于,利用上述水淬残渣为主料制备微晶玻璃;所述微晶玻璃的制备原料由水淬残渣、石英和助熔澄清剂组成,其分别占原材料总重量百分比为55-75:15-35:8-15;所述助熔澄清剂包括钾长石、萤石、氧化铈和硝酸钠,其质量比为5-8:2-4:1-2:1-2;

首先将水淬残渣、石英和助熔澄清剂按配方比例混合、球磨、筛分后获得尺寸均匀的基础玻璃配方料,配方料经熔融、水淬后获得基础玻璃,所得基础玻璃再经热处理制度后形成微晶玻璃;

所述熔融温度为1380-1460 °C,保温2-3 h以形成均质熔融态玻璃液;将均质玻璃液倒入预先准备好的低于等于30 °C水中,形成玻璃颗粒;将玻璃颗粒从水中过滤出来,并在150~200 °C下烘干;

将水淬后的基础玻璃料在破碎机中破碎25~40 min,过150-200目筛后得到基础玻璃粉;将上述基础玻璃粉装入坩埚中并转移至晶化炉中,以5~15 °C/min的升温速率升温至600~780 °C进行预热1-3 h,之后以5~10 °C/min的升温速率升温至970~1100 °C进行保温烧

结1~3 h;以5~10 °C/min的降温速率降至720~850 °C,保温0.5~2 h后自然冷却至室温,得到微晶玻璃产品。

## 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

### 技术领域

[0001] 本发明属于多种冶炼渣区域协同资源化利用的技术领域,具体地,涉及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。

### 背景技术

[0002] 硅铁合金是钢铁冶炼和铸造的重要原料(例如炼钢脱氧剂、铁合金生产所需的还原剂、高端钢材生产所需的合金添加剂等),可有效提高钢铁及铸件的机械和理化性能。现有硅铁合金生产工艺不再局限于传统方案(表1所示),包括以钢屑、石英或硅石为原料,以焦炭作为还原剂,在1900℃下用电炉冶炼获得高温硅铁熔体,再通过精炼抬包与氯气和氮气进行混合精炼提纯获得高纯硅铁合金。部分研究用太阳能电池切割硅粉直接、废钢片、熔化剂在1580-1620℃下进行化合得到硅铁合金。或者以硅石和冶金硅渣的混合料为炉心料,与钢屑、铁球团等铁料和兰炭、焦炭等炭质还原剂在高温下反应后获得推铁合金。以上硅铁合金的生产工艺部分涉及有害气体产生,部分熔化温度较高导致工艺成本高等问题,可对原料种类和熔化温度进行进一步优化。

[0003] 表1部分硅铁合金制备方法

文献	主要原料	辅助试剂	反应温度	反应机理	
方案1	硅石、铁屑	碳(还原剂)	电弧高温 (1900℃)	(1) $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO} \uparrow$ (2) $\text{Si} + \text{Fe} = \text{FeSi}$ ( $\text{Cl}_2, \text{N}_2$ 精炼提纯)	$\Delta G = 167400 - 86.40T$
[0004] 方案2	太阳能电池切割粉、砂钢片	精炼剂: 硅砂、石灰石、萤石、铁鳞; 熔化剂: 石灰	1580~1620℃	(1) $\text{Si} + \text{Fe} = \text{FeSi}$	$\Delta G = -28500 - 0.64T$
方案3	硅石、冶金硅渣、铁料(钢屑或铁球团)	炭质还原剂(兰炭或焦炭)	1600~1750℃	(1) $\text{Si} + \text{Fe} = \text{FeSi}$	/

[0005] 废渣资源化利用是近年来备受关注的热点之一。作为一类冶炼废渣,锌回转窑渣是锌冶炼过程产生的锌浸渣经传输皮带进入回转窑后,在1100-1300℃高温下,渣中的锌铅镉等被还原成金属蒸汽挥发并在烟气中进一步被氧化回收后的剩余渣料。这些渣料中含有丰富的铁元素,其元素重量含量百分比约为30-42%。硅渣是在工业硅冶炼过程中硅石中的钙、铝等杂质元素被压缩空气氧化形成的高粘度氧化渣,以及由这些氧化渣包裹的部分单质硅等共同形成的混合渣料。大量的硅渣和锌回转窑渣因分别富含铁和单质硅难以制备高值产品,例如微晶玻璃。探索一类降低两种冶炼渣中的硅/铁组份的方法对于实现废渣的资源化利用目标具有重要意义。

### 发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题在于减少或消除硅渣中单质硅对微晶玻璃结构和性能产生的负面影响,以及锌回转窑渣中高铁含量导致的溢液现象。此外,克服现有硅铁合金制备工艺存在的能耗高、环保不足等缺陷,提供了一种利用硅渣和回转窑渣制备硅铁合金和

微晶玻璃的方法。

[0007] 1.为了解决上述技术问题,本发明提供一种同时降低硅渣中单质硅含量和铅渣中铁组分含量以制备硅铁合金和微晶玻璃的方法,所述方法为将锌回转窑渣与还原调制料预先转化为还原态含铁料,含铁料再与硅渣进行熔炼化合制备硅铁合金,剩余水淬残渣用做微晶玻璃的制备原料。具体技术方案如下(表2所示):

[0008] 表2本工作硅铁合金的制备方法

	主要原料	辅助试剂	反应温度	反应机理
[0009]	本方案 冶炼硅渣、 回转窑渣	还原剂: 焦炭 助溶剂: 钠长石、 硼砂	1450~1550 °C	(1) $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO} \uparrow$ (2) $\text{Si} + \text{Fe} = \text{FeSi}$ (水淬分选)

[0010] 所述硅铁合金的制备原料包括锌回转窑渣混合料和硅渣,其质量百分比分别为(45-60)和(40-55),所述锌回转窑渣混合料和硅渣的质量百分比之和为100%。所述锌回转窑渣混合料包括锌回转窑渣、还原调质剂,其中还原调质料包括焦炭、钠长石、硼砂。

[0011] 所述硅渣的化学组份为: $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 和 $\text{ZnO}$ ,其中硅渣中的硅以单质硅、碳化硅和钙黄长石的形式存在。所述回转窑渣的化学组份为: $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{MgO}$ 。

[0012] 2.本发明先将锌回转窑渣与还原调质剂按比例混合、破碎后得到混料,混料再经高温熔融后形成还原态含铁料。该还原态熔融液再与硅渣进行混熔、保温和水淬后形成含硅铁合金的水淬渣料。合金水淬渣经过滤、分选后得到硅铁合金,水淬残渣可进行其他增值利用。

[0013] 3.所述的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,其特征在于所述还原态含铁料的制备方法,主要步骤如下:。

[0014] 1)将锌回转窑渣、焦炭、钠长石和硼砂四种原料以(25-35):(10-15):(5-7):(3-5)的重量百分比进行球磨均匀。

[0015] 2)进一步地,所述锌回转窑渣中各组份 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{MgO}$ 的重量比是18-22:10-20:20-40:5-10:0.02-8:0.05-6:0.01-2:0.2-2:0.03-3。

[0016] 3)按配方称量后的还原态含铁料原料经混匀后在1450-1500°C条件下熔融并保温2-3h,获得还原调质料熔体。

[0017] 4.所述的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,其特征在于所述硅渣中各组份 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 和 $\text{ZnO}$ 之间的重量比是65-72:12-18:8-12:0.6-2:0.4-1:0.2-1:0.1-1;其中硅渣中的硅元素以单质硅、碳化硅和钙黄长石形式存在,其重量比为15-30:30-60:5-10;

[0018] 5.所述的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,其特征在于回转窑渣混合料与硅渣混熔的条件为:在1450-1550°C条件下混熔1-2.5h,形成组分均匀的玻璃液。

[0019] 6.进一步地,所述的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,其特征在于将高温玻璃液转移或倒入预先准备好的低于等于30°C的水中,形成含硅铁合金的渣料。将合金渣料从水中过滤出来,分选得到硅铁合金,并在120~150°C下烘干。

[0020] 7.更进一步地,所述的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,其特征在于,利用上述水淬残渣为主料制备微晶玻璃。所述微晶玻璃的制备原料由水淬残渣、石英和助熔澄清剂组成,其分别占原材料总重量百分比为(55-75):(15-35):(8-15)。所述助熔澄清剂包括钾长石、萤石、氧化铈和硝酸钠,其质量比为(5-8):(2-4):(1-2):(1-2)。

[0021] 8.更进一步地,所述的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,其特征在于,将水淬残渣、石英和助熔澄清剂按配方比例混合、球磨、筛分后获得尺寸均匀的基础玻璃配方料,配方料经高温熔融、水淬后获得基础玻璃。所述熔融温度为1380-1460℃,保温2-3h以形成均质熔融态玻璃液。将均质玻璃液倒入预先准备好的低于等于30℃水中,形成玻璃颗粒。将玻璃颗粒从水中过滤出来,并在150~200℃下烘干。

[0022] 9.更进一步地,将水淬后的基础玻璃料在破碎机中破碎25~40min,过150-200目筛后得到基础玻璃粉。将上述基础玻璃粉装入坩埚中并转移至晶化炉中,以5~15℃/min的升温速率升温至600~780℃进行预热1-3h,之后以5~10℃/min的升温速率升温至970~1100℃进行保温烧结1~3h;以5~10℃/min的降温速率降至720~850℃,保温0.5~2h后自然冷却至室温,得到微晶玻璃产品,可广泛用于建筑、冶金、机械和化工领域。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0024] (1)本发明针对硅渣中单质硅引发的结构异质造成微晶玻璃性能降低问题,以及锌回转窑渣中高铁含量造成溢液问题,开发了硅渣与锌回转窑渣制备高值硅铁合金产品。硅铁合金的制备不仅实现了废渣向高值产品的转换,还降低了废渣中的单质硅和铁含量,有利于残渣中的剩余组分充当微晶玻璃的制备原料。

[0025] (2)本工艺直接利用硅渣中的硅与熔融态还原铁料进行化合形成硅铁合金,无需经历硅石的高温分解还原过程(分解温度高达1900℃),仅需在较低温度下(1450~1550℃)即可获得硅铁合金产品。该工艺极大降低了熔炼温度,节省了生产成本。

[0026] (3)利用合金与废渣密度差异,当硅渣中的硅与高温下还原态的含铁料化合后,所得硅铁合金位于下层,还原态废渣位于上层,分层式样品水淬后利于得到高纯硅铁合金。

[0027] (4)根据废渣品位,实施了梯次利用冶炼废硅渣和废铅渣,成功制备了硅铁合金和微晶玻璃产品。此外,所用原料无需添加氯气等有害气体,原料绿色环保,符合国家变废为宝、节能降耗政策。

## 附图说明

[0028] 图1为利用硅渣和锌回转窑渣制备硅铁合金和微晶玻璃的工艺流程。

## 具体实施方式

[0029] 为了更好地解释本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明不仅仅限于以下实施例。

[0030] 以下实施例中,所述锌回转窑渣的成分由 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{MgO}$ 组成,它们之间的重量比是18-22:10-20:20-40:5-10:0.02-8:0.05-6:0.01-2:0.2-2:0.03-3。硅渣的组份为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 和 $\text{ZnO}$ ,它们的重量百分比为65-72:12-18:8-12:0.6-2:0.4-1:0.2-1:0.1-1。其中硅渣中的硅以单质硅、碳化硅和钙黄长石的形式存在,其重量百分比为15-30:30-60:5-10。所述微晶玻璃的制备原料水淬残渣、石英

和助熔澄清剂分别占原材料总重量百分比为55-75:15-35:8-15,其中助熔澄清剂钾长石、萤石、氧化铈和硝酸钠的质量比为5-8:2-4:1-2:1-2。

[0031] 实施例1,65#硅铁合金:

[0032] 本发明提供了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,其工艺流程(图1所示)和详细操作步骤如下:

[0033] 锌回转窑渣混合料,其组成按质量分数计包括:回转窑渣35份,焦炭10份,钠长石7份和硼砂3份。

[0034] 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,采用上述回转窑渣混合料与硅渣进行化合制备硅铁合金的过程如下:

[0035] (1) 按照质量分数计,称取硅渣55份;并称取锌回转窑渣混合料包括:回转窑渣25份,焦炭10份,钠长石7份和硼砂3份。

[0036] (2) 按步骤(1)配方称量后的锌回转窑渣混合料在破碎机中磨碎混匀后过200目筛并放入坩锅中,在高温箱式炉中1450℃条件下熔融并保温2h,获得还原态含铁料熔体。

[0037] (3) 将步骤(2)还原态含铁料熔体与硅渣进行混熔,混熔条件为:在1450℃条件下混熔2h,形成组分均匀的玻璃熔体。将高温玻璃液转移或倒入预先准备好的低于等于30℃的水中,形成含硅铁合金的渣料。将合金渣料从水中过滤出来,分选得到硅铁合金,并在120℃下烘干。

[0038] (4) 对步骤(3)硅铁合金进行成分分析,结果如表3所示。

[0039] 表3实施例1所得65#硅铁合金的元素含量(wt%)

/	元素含量/wt%					
	≤					
元素	Si	Al	Ca	Mn	C	S
结果	66.5	0.01	0.03	0.05	0.06	0.002

[0041] 由此可知,所得硅铁合金符合国际GB/T2272-2009。

[0042] (5) 利用步骤(3)中的水淬残渣为主料制备微晶玻璃。按质量分数计,称取水淬残渣55wt%,石英35wt%,钾长石5wt%,萤石2wt%,氧化铈1wt%,硝酸钠2wt%。

[0043] (6) 将步骤(5)称取的原料放入球磨机中混合破碎并过150目筛后得到均匀原料粉。将原料粉末转移至坩锅中并放入箱式炉中,在1380℃条件下熔融并保温2h,形成均质熔融态玻璃液。将均质玻璃液倒入预先准备好的低于等于30℃水中,形成玻璃颗粒。将玻璃颗粒从水中过滤出来,并在150℃下烘干。

[0044] (7) 将步骤(6)所得的基础玻璃颗粒在破碎机中破碎25min,过150目筛后得到基础玻璃粉。将上述基础玻璃粉装入坩锅中并转移至晶化炉中,以5℃/min的升温速率升温至600℃进行预热1h,随后以5℃/min的升温速率升温至970℃进行保温烧结1h;并以5℃/min的降温速率降至720℃,保温0.5h后自然冷却至室温,得到微晶玻璃产品。该产品的莫氏硬度为5级,抗弯强度为54.18MPa。

[0045] 实施例2,72#硅铁合金:

[0046] 本发明提供了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,制备方

法的工艺流程图如图1,详细操作步骤如下:

[0047] 锌回转窑渣混合料,其组成按质量分数计包括:回转窑渣30份,焦炭12份,钠长石5份和硼砂5份。

[0048] 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,采用上述回转窑渣混合料与硅渣进行化合制备硅铁合金的过程如下:

[0049] (1) 按照质量分数计,称取硅渣48份;并称取锌回转窑渣混合料包括:锌回转窑渣30份,焦炭12份,钠长石5份和硼砂5份。

[0050] (2) 按步骤(1)配方称量后的锌回转窑渣混合料在破碎机中磨碎混匀后过200目筛并放入坩埚中,在高温箱式炉中1480℃条件下熔融并保温3h,获得还原态含铁料熔体。

[0051] (3) 将步骤(2)还原态含铁料熔体与硅渣进行混熔,混熔条件为:在1500℃条件下混熔2h,形成组分均匀的玻璃熔体。将高温玻璃液转移或倒入预先准备好的低于等于30℃的水中,形成含硅铁合金的渣料。将合金渣料从水中过滤出来,分选得到硅铁合金,并在150℃下烘干。

[0052] (4) 对步骤(3)硅铁合金进行成分分析,结果如表4所示。

[0053] 表4实施例2所得72#硅铁合金的元素含量(wt%)

/	元素含量/wt%					
	≤					
[0054] 元素	Si	Al	Ca	Mn	C	S
结果	73.3	0.02	0.01	0.02	0.05	0.00
						3

[0055] 由此可知,所得硅铁合金符合国际GB/T2272-2009。

[0056] (5) 利用步骤(3)中的水淬残渣为主料制备微晶玻璃。按质量分数计,称取水淬残渣65wt%,石英20wt%,钾长石8wt%,萤石3wt%,氧化铈2wt%,硝酸钠2wt%。

[0057] (6) 将步骤(5)称取的原料放入球磨机中混合破碎并过180目筛后得到均匀原料粉。将原料粉末转移至坩埚中并放入箱式炉中,在1400℃条件下熔融并保温3h,形成均质熔融态玻璃液。将均质玻璃液倒入预先准备好的低于等于30℃水中,形成玻璃颗粒。将玻璃颗粒从水中过滤出来,并在180℃下烘干。

[0058] (7) 将步骤(6)所得的基础玻璃颗粒在破碎机中破碎30min,过180目筛后得到基础玻璃粉。将上述基础玻璃粉装入坩埚中并转移至晶化炉中,以10℃/min的升温速率升温至700℃进行预热2h,随后以8℃/min的升温速率升温至1000℃进行保温烧结2h;并以8℃/min的降温速率降至800℃,保温1h后自然冷却至室温,得到微晶玻璃产品。该产品的莫氏硬度为6级,抗弯强度为94.35MPa。

[0059] 实施例3,75#硅铁合金和微晶玻璃:

[0060] 本发明提供了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,制备方法的工艺流程图如图1,详细操作步骤如下:

[0061] 锌回转窑渣混合料,其组成按质量分数计包括:锌回转窑渣35份,焦炭15份,钠长石6份和硼砂4份。

[0062] 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,采用上述回转窑渣混合料与硅渣进行化合制备硅铁合金的过程如下:

[0063] (1) 按照质量分数计,称取硅渣40份;并称取锌回转窑渣混合料包括:回转窑渣35份,焦炭15份,钠长石6份和硼砂4份。

[0064] (2) 按步骤(1)配方称量后的锌回转窑渣混合料在破碎机中磨碎混匀后过200目筛并放入坩埚中,在高温箱式炉中1500℃条件下熔融并保温3h,获得还原态含铁料熔体。

[0065] (3) 将步骤(2)还原态含铁料熔体与硅渣进行混熔,混熔条件为:在1550℃条件下混熔2h,形成组分均匀的玻璃熔体。将高温玻璃液转移或倒入预先准备好的低于等于30℃的水中,形成含硅铁合金的渣料。将合金渣料从水中过滤出来,分选得到硅铁合金,并在150℃下烘干。

[0066] (4) 对步骤(3)硅铁合金进行成分分析,结果如表5所示。

[0067] 表5实施例3所得75#硅铁合金的元素含量(wt%)

/	元素含量/wt%					
	≤					
[0068] 元素	Si	Al	Ca	Mn	C	S
结果	76.8	0.04	0.05	0.02	0.03	0.00
						2

[0069] 由此可知,所得硅铁合金符合国际GB/T2272-2009。

[0070] (5) 利用步骤(3)中的水淬残渣为主料制备微晶玻璃。按质量分数计,称取水淬残渣75wt%,石英15wt%,钾长石6wt%,萤石2wt%,氧化铈1wt%,硝酸钠1wt%。

[0071] (6) 将步骤(5)称取的原料放入球磨机中混合破碎并过200目筛后得到均匀原料粉。将原料粉末转移至坩埚中并放入箱式炉中,在1460℃条件下熔融并保温3h,形成均质熔融态玻璃液。将均质玻璃液倒入预先准备好的低于等于30℃水中,形成玻璃颗粒。将玻璃颗粒从水中过滤出来,并在200℃下烘干。

[0072] (7) 将步骤(6)所得的基础玻璃颗粒在破碎机中破碎40min,过200目筛后得到基础玻璃粉。将上述基础玻璃粉装入坩埚中并转移至晶化炉中,以15℃/min的升温速率升温至780℃进行预热3h,随后以10℃/min的升温速率升温至1100℃进行保温烧结3h;并以10℃/min的降温速率降至850℃,保温2h后自然冷却至室温,得到微晶玻璃产品。该产品的莫氏硬度为5级,抗弯强度为73.19MPa。

[0073] 对比例1

[0074] 本对比例提供了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,其步骤同本发明实施例1,不同之处在于还原调质剂的原料中未加焦炭,其余均与实施例2相同。

[0075] 由于对比例1中未添焦炭,锌回转窑渣中单质铁含量较低,在混熔步骤难以与硅渣中的单质硅化合,导致无法得到硅铁合金。

[0076] 综上,本发明针对硅渣中单质硅引发的结构异质造成微晶玻璃性能降低问题,以及锌回转窑渣中高铁含量造成溢液问题,开发了硅渣与回转窑渣制备硅铁合金和微晶玻璃的方法。通过锌回转窑渣中的铁和硅渣中的硅的化合作用获得高值硅铁合金产品,剩余水

淬残渣经进一步调质、熔融、成型、退火和热处理化后获得微晶玻璃,实现了不同区域固废协同利用目标。本工艺直接利用硅渣中的硅与熔融态还原铁料进行化合形成硅铁合金,无需经历硅石的高温分解还原过程(分解温度高达1900℃),仅需在较低温度下(1450~1550℃)即可获得硅铁合金产品。该工艺极大降低了熔炼温度,节省了生产成本。此外,利用合金与废渣密度差异,当硅渣中的硅与高温下还原态的含铁料化合后形成的硅铁合金位于熔融液下层,还原态废渣位于上层,该样品经水淬和分选后便可形成高纯硅铁合金。所用原料渣和工艺不涉及氯气等有害气体,符合国家变废为宝、节能降耗政策。

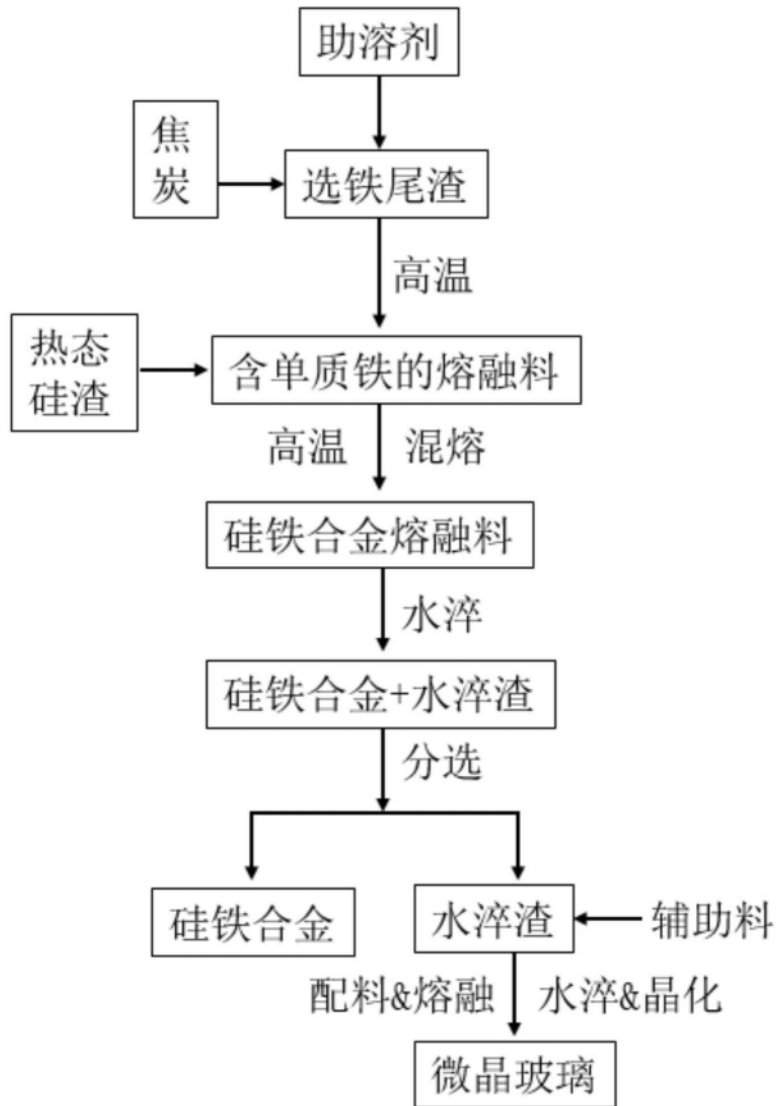


图1