

中国有色金属学报 The Chinese Journal of Nonferrous Metals ISSN 1004-0609,CN 43-1238/TG

《中国有色金属学报》网络首发论文

题目: 光伏固废硅泥用作硅热法炼镁还原剂的可行性研究
作者: 冯雪楠,方华靖,邓浩,王悦存,杜超,单智伟
网络首发日期: 2023-11-13
引用格式: 冯雪楠,方华靖,邓浩,王悦存,杜超,单智伟.光伏固废硅泥用作硅热法 炼镁还原剂的可行性研究[J/OL].中国有色金属学报.
https://link.cnki.net/urlid/43.1238.TG.20231109.1637.007



www.cnki.net

网络首发:在编辑部工作流程中,稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定,且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件,可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定;学术研究成果具有创新性、科学性和先进性,符合编辑部对刊文的录用要求,不存在学术不端行为及其他侵权行为;稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准,正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性,录用定稿一经发布,不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容,只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认:纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约,在《中国 学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版,以单篇或整期出版形式,在印刷 出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出 版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z),所以签约期刊的网络版上网络首 发论文视为正式出版。 DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2023-44293

光伏固废硅泥用作硅热法炼镁还原剂的可行性研究

冯雪楠^{1, 2, 3}, 方华靖^{1, 2, 3}, 邓 浩⁴, 王悦存^{1, 2, 3}, 杜 超⁴, 单智伟^{1, 2, 3}

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710000;

2. 西安交通大学 陕西省镁基新材料工程研究中心, 西安 710000;

3. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710000;

4. 隆基绿能科技股份有限公司制造事业群硅片事业部,西安 710000)

摘 要:目前硅热法炼镁工艺所用的还原剂为硅铁,生产硅铁的能耗占硅热法炼镁工艺总能耗的 近四分之一、其成本占总原料成本的 60%以上,因此亟需寻求新的低能耗、低成本还原剂助力炼 镁工艺向绿色高效的方向发展。本工作提出利用光伏固废硅泥替代硅铁作还原剂的设想,通过 实验验证与成本核算证明了其可行性。将干燥后的硅泥与 75^{*}硅铁分别作为硅热法炼镁工艺的还 原剂进行测试,结果表明: 硅泥中单质硅含量更高且粒径远小于 75^{*}硅铁,使得硅泥做还原剂的 硅热反应还原率提升超过 5%,所制备的粗镁杂质仅为 75^{*}硅铁的 40%-80%。用硅泥替代 75^{*}硅铁 生产金属镁,每吨粗镁的还原剂成本可降低 1000 余元,同时伴随其他原料吨镁消耗量的下降和 镁品质的提升,为生产企业带来显著经济效益。

关键词: 硅热法; 能耗; 光伏; 硅泥; 还原率 中图分类号: TF822 文献标志码: A

目前,我国的原镁产量占据世界总产量 80%以上^[1-2],大部分原镁由硅热法炼镁工艺生产,化学反应 如式(1)所示^[3]。该工艺以硅作为还原剂(目前工业中使用硅铁作为含硅原料),与煅烧后的白云石 (CaO·MgO)和作为催化剂的萤石粉(CaF₂)按一定比例混合制球,原料在 0~10 Pa 真空条件和 1200℃~1250℃下反应,产生的镁蒸气在结晶器中冷却得到固态粗镁,粗镁经过精炼、铸锭和酸洗处理得 到成品原镁。

通信作者:单智伟,教授,博士; E-mail: zwshan@xjtu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金(52031011)

$2\text{CaO·MgO}(s)+\text{Si}(s)=2\text{Mg}(g)+\text{Ca}_2\text{SiO}_4(s)$ (1)

硅热法炼镁工艺经过三十多年的发展已得到了大幅度的优化,但其能耗依然居高不下,目前生产吨镁 所需总能耗大约为5.77 tce(其中硅铁生产能耗为1.27 tce,占总能耗的20%以上)^[4-5],是电解铝的3.75 倍^[6]。早在2011年,国家发展和改革委员会发布的《产业结构调整目录》中,已将镁冶炼列为"限制类" 项目。2022年11月,工业和信息化部、国家发展和改革委员会、生态环境部三部门联合印发的《有色金 属行业碳达峰实施方案》中也提出大力推动先进节能工艺技术改造。因此,降低原镁冶炼工艺的能耗是原 镁行业朝着绿色低碳方向发展的必经之路。此外,据原镁冶炼企业实际生产情况调研获知吨镁中硅铁成本 占总原料成本的60%以上。硅热反应还原剂中主要参与反应的是单质硅,而硅铁中铁元素与部分硅元素形 成硅铁相(以75[#]硅铁为例,单质硅和硅铁相各占约50%),降低了还原剂中单质硅的含量,导致其参与硅 热反应的反应性降低^[3]。硅铁中硅含量的增加,即单质硅含量的增加有利于提高硅热反应的还原率^[7-8],但 相应的硅铁生产能耗和价格也随之提高。据测算,硅热法炼镁工艺中若使用品位更高的硅铁,硅热反应还 原率提高带来的额外收益不足以弥补由于硅铁价格增加导致的成本增涨。因此,目前原镁生产企业从经济 性出发选择硅含量约为75 wt.%的75[#]硅铁作为硅热法炼镁工艺的还原剂。鉴于硅铁自身的局限性,已无法 满足硅热法炼镁工艺向低碳、低成本且高效的方向发展。寻找新的还原剂替代75[#]硅铁,已然成为原镁冶 炼行业绿色发展的关键问题之一。

光伏行业为原镁冶炼行业寻找新的还原剂提供了契机。硅片是光伏电池的重要组成部分,它是由晶体 硅锭或者硅棒切割而成。硅片在切割过程中不可避免地会产生 20%~30%的切削损耗^[9],这些损耗的硅屑存 在于废切割浆液中,通过压滤制备成为硅泥。硅泥的物相为单质硅,颗粒表面含有非晶二氧化硅层^[10-11],

Table 1 Content of silicon and impurity elements in silicon sludge from different sources									
Comment	Mass fraction/%								
Component	Si	0	С	В	Р	Metallic impurities			
1 ^[12]	89.14	9.74	-	-	-	1.12			
2 ^[13]	88.01	11.15	12	0.0057	0.0035	0.8296			
3 ^[14]	93.3	6	6 -		0.0025	0.6964			
4 ^[15]	90.29	7.2	-	0.00002	0.0004	1.6412			

表1 不同来源硅泥中硅及杂质元素含量

不同来源的硅泥成分如表 1 所示,其中硅的含量约占 90 wt.%,是理想的硅热法炼镁工艺的还原剂。2021 年至 2022 年,国内多晶硅产量由 50.5 万吨增至约 82.7 万吨,预计 2023 年,多晶硅产量将增至 124 万吨^[16], 与此同时,硅片切割过程中产生的切屑将由 2021 年的平均 11.7 万吨增至 2023 年的 28.6 万吨。

目前,硅泥的回收再利用主要集中于:高纯硅^[17-18]、硅合金^[19-20]、纳米碳化硅^[21]、陶瓷^[22-23]、锂离子 电池^[24-25]、氢气^[26]等的制备方面,然而其回收利用仍存在诸如高纯硅纯度不达标、硅合金均匀性较差和电 池循环容量稳定性差等问题^[27]。此外,硅泥的湿法除杂过程中使用到大量有毒有害液体,危害人身健康、 污染环境,火法除杂时高温冶炼消耗大量能源,增加能耗压力,上述问题均限制了硅泥的回收再利用。而 利用光伏行业中的固废硅泥替代硅铁作为还原剂,无需复杂且危险的处理工艺即可将硅泥制备成硅热法炼 镁工艺的原料,这有望缓解光伏行业固废处理压力的同时解决原镁冶炼高能耗、高成本问题。

本工作验证了硅泥作还原剂生产金属镁的可行性。首先对比分析了硅泥和 75[#]硅铁的成分、形貌以及 物相。随后在不同温度下对硅泥进行干燥处理,将其与 75[#]硅铁分别和硅热法炼镁工艺的其他原料混合后 进行硅热反应,系统分析了硅热反应还原率的影响因素。此外,对比分析了不同还原剂生产的粗镁纯度。 本工作旨在为硅泥作还原剂生产金属镁打下基础,助力其工业化应用和推广。

1 实验

1.1 实验材料

实验采用的原料有: 硅泥 (由隆基绿能科技股份有限公司提供)、75[#]硅铁、煅白和萤石粉。硅泥、75[#] 硅铁和煅白的化学成分如表 2 所示。

Component -	Mass fraction/%											
	Si	0	Ca	Mg	Al	Mn	Zn	K	Na	Ni	Fe	Ti
Silicon sludge	93.88	6.03	-	-	-	-	0.0009	-	-	0.0056	0.0742	0.0113
75 [#] ferrosilicon	75.7	-	0.445	-	1.452	0.083	0.0034	-	-	-	22.32	-
Dolime	0.36	33.12	41.69	23.44	0.2	0.02	0.01	0.58	0.21	-	0.35	0.04

表2 硅泥、75#硅铁和煅白的化学成分

 Table 2
 Chemical components of silicon sludge, 75[#] ferrosilicon and dolime

1.2 实验设置

分别采用真空干燥和加热干燥对硅泥进行处理,真空干燥是将硅泥放入真空干燥箱内,在室温(25℃) 下持续抽真空 24 小时。加热干燥是将硅泥放入坩埚置于箱式加热炉内,在大气氛围分别于 100 ℃-600 ℃ 温度下加热至恒重。将干燥后的硅泥、75[#]硅铁、煅白分别破碎后用 100 目(150 µm)筛网过筛。硅热法 原料配硅比设定为 MgO: Si=2:1,根据表 2 成分数据,原料配比为:煅白: 硅泥: 萤石粉=100: 13.6: 3,煅 白: 75[#]硅铁: 萤石粉=100: 17.9: 3。原料混合后在不同的成型压力下压制成直径 30 mm 的圆柱状料球。将料 球放入实验装置内(图 1),在 1250 ℃、<10 Pa 以下进行硅热反应,反应时间为 2 小时。硅热反应的还原 率使用失重法计算,如式(2)所示。



Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for silicothermic process

采用激光粒度仪、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对硅泥和 75[#]硅铁的粒度、形貌、物相进行表征;采用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)、无机氧氮氢分析仪对硅泥的氧含量进行表征。除无机氧氮氢分析外,上述其他检测均选择真空干燥后的硅泥作原料。采用电感耦合等离子体质谱(Inductively coupled plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS)对粗镁纯度进行检测。

2 结果与分析

2.1 硅泥和 75#硅铁的微观形貌

硅泥和 75[#]硅铁的粒径分布如图 2-a 和图 2-b 所示, 硅泥颗粒尺寸主要集中分布在 1 μm 左右, 粒径最 小值为 0.159 μm, 最大为 20 μm, 粒径分布为 D10=0.336 μm, D50=0.788 μm, D90=1.833 μm。75[#]硅铁颗 粒尺寸主要集中分布在 100 μm 左右, 粒径最小值为 1.589 μm, 最大为 399.052 μm, 粒径分布为 D10=30.318 μm, D50=106.243 μm, D90=220.204 μm, 硅泥颗粒尺寸远小于 75[#]硅铁。硅泥颗粒大部分为细长条状的薄 片和亚微米级颗粒,此外亚微米级颗粒呈团聚状分布, 而 75[#]硅铁颗粒大部分为相对规整的块状(图 2-c 和图 2-d); 硅泥中的物相为 Si, 而 75[#]硅铁中的物相为 Si 和 FeSi₂(图 2-e)。从 TEM 结果可以看出(图 2-f), 在硅泥颗粒的表面存在约 5 nm 左右的非晶氧化层。



图 2 硅泥和 75[#]硅铁的微观形貌及物相: 硅泥的(a)粒径分布和(c)微观形貌; 75[#]硅铁的(b)粒径分布和(d)微观形貌; (e)XRD

图; (f)硅泥的 TEM 微观结构

Fig. 2 Characteristics of silicon sludge and 75[#]ferrosilicon: (a)Particle size distribution and (c)SEM image of silicon sludge;
(b)Particle size distribution and (d)SEM image of 75[#]ferrosilicon; (e) XRD pattern; (f) TEM image of silicon sludge.

2.2 干燥工艺对硅泥的影响

光伏行业生产的硅泥含水量较高,且由于硅泥的粒径小,比表面积大,在潮湿的氛围中极易发生氧化,导致作为还原剂的单质硅含量降低。此外,将硅泥用作硅热反应的原料时,硅泥中的水分易与煅白反应降 低煅白的活性,从而影响硅热反应的还原率,同时水分的存在将会影响粗镁的品质。因此为了减轻硅泥的 氧化及水分对后续工艺的影响,在制备硅热法炼镁工艺的原料前需及时对硅泥进行干燥脱水处理。

硅泥经真空干燥(室温,24小时干燥)后,失重率(即含水率)为55%。硅泥在100 ℃~600 ℃下完 全干燥时间如图3-a所示,在100 ℃下,硅泥的干燥时间最长,脱水效率最差,需630 min才能达到极限 失重。随着温度的提高,所需干燥时间不断缩减,600 ℃条件下,经过30 min即可达到极限失重。在 200 ℃-450 ℃和500 ℃-600 ℃区间内,干燥初期失重速率相近,不同之处在于加热温度越高干燥后期失重 速率仍保持较高水平。除加热温度外,硅泥的堆积状态同样影响硅泥的失重速率,本工作中是将硅泥堆积 在圆柱形敞口坩埚内进行加热,硅泥堆积态上表面和靠近坩埚壁的部分优先受热升温,内部的硅泥升温速 率较慢且水分向外逸出时受阻,降低了干燥过程中的失重速率。若干燥过程中增大硅泥的受热面积,提高 传热效率,将有利于缩短干燥工艺的时间,提高硅泥脱水效率。



图3 不同加热温度下硅泥的(a)干燥时间和(b)氧含量

Fig. 3 (a) Drying time and (b) oxygen conten of silicon sludge at different heating temperature

不同温度下烘干后硅泥的氧含量如图 3-b 所示,硅泥的初始氧含量为 6.03%,当加热温度低于 200 ℃ 时,氧含量基本保持不变,处于较低水平,随着温度的升高,氧含量逐渐增加,在 600 ℃时硅泥氧含量达 到 14.67%。硅泥的氧化主要发生在 Si-H₂O 和 Si-O₂ 体系或两者混合体系中。硅泥中的硅难以稳定存在,在 Si-H₂O 体系中,Si 元素与 H₂O 反应生成 SiO₂^[28],化学方程式如(3)所示。在 Si-O₂ 体系中,Si 元素与 O₂ 反应生成 SiO₂,化学方程式如(4)所示。干燥温度较低时,硅泥的氧化以 Si-H₂O 体系为主。而当干燥

温度增加,硅泥的脱水速率提高,随着水分的去除,Si 与 H₂O 的反应减弱,Si-O₂体系逐渐占主导地位。 当干燥温度超过 500 ℃时,Si 与 O₂ 的反应加剧,硅泥中的氧含量大幅提高。

 $Si(s)+2H_2O(l)=SiO_2(s)+2H_2(g)$ (3)

 $Si(s)+O_2(g)=SiO_2(s)$

(4)

2.3 硅热反应还原率的影响因素

采用不同类型以及不同成型压力的料球进行硅热反应,反应后测算硅热反应的还原率。如图 4-a 所示, 随着干燥温度的升高,硅泥参与硅热反应的还原率整体呈下降趋势。经过室温真空干燥后的硅泥参与硅热 反应的还原率最高,达到 89.6%,在 200 ℃以下和 300 ℃-500 ℃之间还原率变化相对缓慢。当干燥温度超 过 500 ℃时,还原率下降速率增大,温度升高至 600 ℃时,还原率下降至 70.3%。不同原料成型压力对还 原率的影响如图 4-b 所示,从图中可以明显看出,相同的成型压力下,采用真空干燥后的硅泥还原率高于 200 ℃烘干后的硅泥,且随着成型压力的增加,硅泥的还原率呈现出先增加后降低的趋势,而 75[#]硅铁在达 到最大值后则保持相对稳定的状态,不同的是硅泥在 71 MPa 时,还原率达到最大值,真空干燥和 200 ℃ 烘干后硅泥的还原率分别为 91.9%和 90.8%,而 75[#]硅铁的还原率在 99 MPa 时达到最大值,为 85.8%。



图 + (a) | 床工乙伸(0) 冰杆成至压力对硅态及应足尿平的影响

Fig. 4 Effect of (a) drying processes and (b) pelletizing pressure on conversion of silicothermic process

硅热反应中,影响硅泥参与硅热反应还原率的一个重要因素是氧含量,硅泥的氧化降低了其单质硅的 含量,由于硅热反应是固-固反应,依靠硅元素的扩散实现反应物与还原剂反应,硅颗粒表面氧化层的存在 抑制了高温下硅原子的扩散,同时二氧化硅会与煅白中的 CaO 反应生成难熔硅酸盐^[3],导致煅白中 CaO 含量的降低进一步阻碍硅原子的扩散,从而引起硅热反应还原率的降低。由于 Si 的反应性大于 FeSi₂, Si 参与硅热反应的起始温度要低于 FeSi₂^[29],因此硅泥因其高的 Si 含量,参与硅热反应的还原率高于 75[#]硅 铁。此外,料球中的颗粒尺寸同样影响了硅热反应的还原率,由于硅泥的颗粒远小于 75[#]硅铁,能够更加 均匀的分布在煅白颗粒周围(图 5),增加其与煅白颗粒的接触面积,提高硅向煅白中的扩散效率,在较小 的成型压力下,有助于提高硅热反应的还原率,而当成型压力增加,含有硅泥的料球中的孔隙尺寸小于含 有 75[#]硅铁的料球,将不利于镁蒸气向外扩散,反而导致硅热反应还原率的下降。





2.4 硅泥作还原剂生产粗镁的纯度

以硅泥和 75[#]硅铁作还原剂生产的粗镁如图 6-a 所示,均呈典型的银白色,形貌致密。原料中的杂质含量是影响硅热法制备的粗镁纯度的主要因素,由表 2 中可以看出,硅泥中除硅元素外的杂质含量均少于 75[#] 硅铁,因此,在其他原料保持一致的情况下,硅泥作为还原剂制备的粗镁纯度应该更高:实验结果证实, 由硅泥生产的粗镁中主要杂质元素含量均小于 75[#]硅铁生产的粗镁(图 6-b),约为 75[#]硅铁的 40%-80%, 尤其是镁中难以去除的杂质 Zn 元素,含量仅为 75[#]硅铁生产的粗镁中 Zn 含量的 45.9%,这为工业中生产 低 Zn 含量的镁提供了新的契机。



图 6 不同还原剂生产的粗镁(a)形貌和(b)杂质含量

Fig. 6 (a) Morphology and (b) impurity content of crown magnesium produced by different reductants

2.5 潜在的经济效益分析

根据前述的实验数据对硅泥和 75[#]硅铁生产吨镁所需的原料成本进行了初步的核算,硅泥和 75[#]硅铁作 还原剂的硅热反应还原率分别取 90.8%(据实际生产调研,工厂在 200 ℃左右空气氛围中干燥硅泥,故选 此条件下的硅热反应还原率)和 85.8%,硅泥(不含水)价格 7300 元/吨(其中干燥费用 900 元/吨)、75[#] 硅铁取 2023 年 9 月 4 日市场平均价 7250 元/吨。平均每生产 1 吨粗镁,硅泥(不含水)消耗量为 643.1 kg, 而 75[#]硅铁消耗量为 898.1 kg,还原剂的成本分别为 4695 元/吨镁和 6511.4 元/吨镁。与 75[#]硅铁相比,采用 硅泥生产粗镁的还原剂成本可降低 1816.4 元/吨镁。使用硅泥替代 75[#]硅铁生产粗镁,对于年产 3 万吨的镁 厂而言,仅还原剂一项成本每年可节约 5449.2 万元。此外,硅热反应还原剂改用硅泥后,由于硅热反应还 原率的提高,使得其他原料吨镁消耗量的减少,同时镁纯度提高,镁的售价随之提高,这均有望为原镁企 业带来可观的额外经济效益。

3 结论与展望

本工作使用光伏行业生产硅片时产生的固废硅泥,将其干燥处理后替代目前工业上常用的 75[#]硅铁作 为硅热法炼镁工艺的还原剂生产粗镁,得出以下结论:

1) 硅泥的主要成分为单质硅,氧含量为 6.03%。粒径分布在纳米与微米之间,远小于 75[#]硅铁颗粒。
 硅泥干燥所需的时间随着加热温度的升高而减少,氧化程度随加热温度的升高而增加。

2) 硅泥作还原剂时,影响硅热反应还原率的主要因素为硅泥的氧含量和原料成型压力。硅热反应还原率随着硅泥中氧含量的增加而下降,随着成型压力的增加先升高后下降。硅泥作还原剂的最佳原料成型压力为 71 MPa。

3)使用硅泥作还原剂,可以生产出金属镁,硅热反应还原率高于 75[#]硅铁。硅泥和 75[#]硅铁生产的粗 镁形貌一致,但硅泥生产的粗镁杂质元素含量更低,纯度得到显著提升。

4)使用硅泥替代 75[#]硅铁生产粗镁,每吨粗镁的还原剂成本可降低 1816.4 元,同时伴随其他原料吨镁 消耗量的减少和镁品质提升,有望为生产企业带来显著经济效益。

致谢:感谢国家自然科学基金项目(52031011)的支撑、感谢隆基绿能科技股份有限公司、府谷泰达煤化有限责任公司等对研究团队在实验和数据采集等方面的大力支持。

REFERENCES

- [1] 郑 芮,杨 博,王 安,等. 硅热法炼镁增产提质的原理探索与应用[J]. 中国有色金属学报.
 http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20221128.1219.001.html
 ZHENG Rui, YANG Bo, WANG An, et al. Achieving simultaneous improvement of production and quality of magnesium in silicothermic reduction process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals.
 http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20221128.1219.001.html
- [2] 郑 芮, 马昱旻, 杨 博, 等. 硅热法热态镁渣干法固碳的可行性研究[J]. 中国有色金属学报.
 https://kns.cnki.net/kcms2/detail/43.1238.TG.20230602.1007.002.html
 ZHENG Rui, MA Yu-min, YANG Bo, et al. Research on the reaction feasibility of magnesium slag and CO₂ at dry and high-temperature environment in silicothermic reduction process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals.

https://kns.cnki.net/kcms2/detail/43.1238.TG.20230602.1007.002.html

[3] 徐日瑶. 硅热法炼镁生产工艺学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003: 32-33, 42-45, 47-48.
 XU Ri-yao. Silicon thermal process of magnesium production technology[M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 32-33, 42-45, 47-48.

[4] 车玉思,李玉哲,宋建勋,等.皮江法炼镁工艺在我国的创新进步与发展[J].世界有色金属,2021(16):5-9.

CHE Yu-si, LI Yu-zhe, SONG Jian-xun, et al. Innovation progress and development of magnesium production by Pidgeon process in China[J]. World Nonferrous Metals, 2021(16): 5-9.

[5] 刘红湘,田阳,杨斌,等.皮江法炼镁与真空碳热还原法炼镁生命周期评价比较研究[J].有色金属 (冶炼部分), 2021(11): 37-45.

LIU Hong-xiang, TIAN Yang, Yang Bin, et al. Comparison on life cycle assessment of magnesium smelting by Pidgeon process and vacuum carbothermal reduction method[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(11): 37-45.

- [6] 王祝堂.中国原铝提取能耗已达世界最低记录之一[J].轻金属, 2015, 444(10): 45.
 WANG Zhu-tang. The energy consumption of raw aluminum extraction in China has reached one of the lowest records in the world[J]. Light Metals, 2015, 444(10): 45.
- [7] TOGURI J M, PIDGEON L M. High-temperature studies of metallurgical processes: part II. The thermal reduction of calcined dolomite with silicon[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1962, 40(9): 1769-1776.
- [8] BUGDAYCI M, TURAN A, ALKAN M, et al. Effect of reductant type on the metallothermic magnesium production process[J]. High Temperature Materials and Processes, 2018, 37(1): 1-8.
- [9] 樊 晶,刘华鹏,梁 波. 光伏废硅材料的高价值转化现状[J]. 广州化工, 2022, 50(01): 13-14+24.
 FAN Jing, LIU Hua-peng, LIANG Bo. High value conversion status of photovoltaic waste silicon materials[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(01): 13-14+24.
- [10] YANG S C, WAN X H, WEI K X, et al. A new sustainable concept for silicon recovery from diamond wire saw silicon powder waste: Source control and comprehensive conservation[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 358: 131961.
- [11] YANG F, YU W Z, RAO Z T, et al. A new strategy for de-oxidation of diamond-wire sawing silicon waste via the synergistic effect of magnesium thermal reduction and hydrochloric acid leaching[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 317: 115424.
- [12] 肖 庭, 吕国强, 王均鹏, 等. 多晶硅金刚线切割废料制备 Al-Si 合金过程中的热力学和动力学分析[J].
 过程工程学报, 2020, 20(10): 1190-1197.

XIAO Ting, LV Guo-qiang, WANG Jun-Peng, et al. Thermodynamic and kinetic analysis of the process of

preparing Al-Si alloy from polysilicon cutting waste by diamond-wire[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2020, 20(10): 1190-1197.

- [13] LI X, WU J 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.
- [14] HUANG L Q, DANAEI A, FANG M, et al. A metallurgical route to upgrade silicon kerf derived from diamond-wire slicing process[J]. Vacuum, 2019, 163: 164-171.
- [15] KONG J, XING P F, LIU Y, et al. An economical approach for the recycling of high-purity silicon from diamond-wire saw kerf slurry waste[J]. Silicon, 2019, 11(1): 367-376.
- [16] 李振宁, 张前喜. 国内多晶硅的生产与市场分析[J]. 四川化工, 2023, 26(4): 9-11+15.
 LI Zhen-ning, ZHANG Qian-xi. Analysis on domestic production and maket of polysilicon. Sichuan Chemical Industry, 2023, 26(4): 9-11+15.
- [17] YANG H L, LIU I T, LIU C E, et al. Recycling and reuse of kerf-loss silicon from diamond wire sawing for photovoltaic industry[J]. Waste Management, 2019, 84: 204-210.
- [18] YANG S C, WAN X H, WEI K X, et al. Novel reaction media of Na₂CO₃-CaO for silicon extraction and aluminum removal from diamond wire saw silicon powder by roasting-smelting process[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(10): 4146-4157.
- [19] WEI D H, KONG J, GAO S B, et al. Preparation of Al–Si alloys with silicon cutting waste from diamond wire sawing process[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 290: 112548.
- [20] KUZ'MIN M P, CHU P K, QASIM A M, et al. Obtaining of Al–Si foundry alloys using amorphous microsilica Crystalline silicon production waste[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 806: 806-813.
- [21] JIANG S N, GAO S B, KONG J, et al. Study on the synthesis of β-SiC nanoparticles from diamond-wire silicon cutting waste[J]. RSC Advances, 2019, 9(41): 23785-23790.
- [22] JIN X, KONG J, ZHOU X T, et al. Recycling of silicon kerf loss derived from diamond-wire saw cutting process to prepare silicon nitride[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 247: 119163.
- [23] LAN A, LIU C E, YANG H L, et al. Silicon ingot casting using reusable silicon nitride crucibles made from diamond wire sawing kerf-loss silicon[J]. Journal of Crystal Growth, 2019, 525: 125184.

- [24] WANG S E, JANG I S, KANG Y C, et al. Residual silica removal and nanopore generation on industrial waste silicon using ammonium fluoride and its application to lithium-ion battery anodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129389.
- [25] WU H, ZHENG L H, ZHAN J, et al. Recycling silicon-based industrial waste as sustainable sources of Si/SiO₂ composites for high-performance Li-ion battery anodes[J]. Journal of Power Sources, 2020, 449: 227513.
- [26] KAO T L, HUANG W H, TUAN H Y. Kerf loss silicon as a cost-effective, high-efficiency, and convenient energy carrier: additive-mediated rapid hydrogen production and integrated systems for electricity generation and hydrogen storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(33): 12921-12928.
- [27] LI X F, LV G Q, MA W H, et al. Review of resource and recycling of silicon powder from diamond-wire sawing silicon waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127389.
- [28] YANG S C, WAN X H, WEI K X, et al. Dissolution and mineralization behavior of metallic impurity content in diamond wire saw silicon powder during acid leaching[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 248: 119256.
- [29] 尤 晶, 王耀武. 皮江法炼镁还原机理[J]. 过程工程学报, 2019, 19(3): 560-566.
 YOU Jing, WANG Yao-wu. Reduction mechanism of Pidgeon process of magnesium metal[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(3): 560-566.

Feasibility study of photovoltaic solid waste silicon sludge as a reductant for magnesium production by silicothermic process

FENG Xue-nan^{1,2,3}, FANG Hua-jing^{1,2,3}, DENG Hao⁴, WANG Yue-cun^{1,2,3}, DU Chao⁴, SHAN Zhi-wei^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an

710000, China;

2. Engineering Research Center for Magnesium-based New Materials, Xi'an Jiaotong University,

Xi'an 710000, China;

- 3. Department of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710000, China;
 - 4. Manufacturing Business Group Wafer Business Unit, Longi Green Energy Technology Co., Ltd,

Xi'an 710000, China)

Abstract: Currently, the reductant used in silicothermic process of magnesium production is ferrosilicon, its production energy consumption account for nearly a quarter of the total energy consumption of the entire process, and its cost accounts for more than 60% of the total raw material cost. So it is urgent to seek new low-energy and low-cost reductant to help the magnesium production process develop in a green and efficient direction. In this work, the idea of replacing ferrosilicon with photovoltaic solid waste silicon sludge as a reductant is proposed, and its feasibility is proved through experimental verification and cost accounting. The dried silicon sludge and $75^{#}$ ferrosilicon were respectively tested as reductant in the silicothermic process of magnesium production. The results show that the silicon sludge has a higher elemental silicon content and particle size much smaller than $75^{#}$ ferrosilicon, which makes the conversion of silicon sludge as a reductant increase by more than 5%, and the crown magnesium impurities prepared are only 40%-80% of $75^{#}$ ferrosilicon. Using silicon sludge instead of $75^{#}$ ferrosilicon to produce magnesium, the cost of reductant per ton of crown magnesium can be reduced by more than 1000 yuan, and with the decline of magnesium consumption per ton of other raw materials and the improvement of magnesium quality, it brings significant economic benefits to production enterprises.

Key words: silicothermic process; energy consumption; photovoltaic; silicon sludge; conversion

Foundation item: Project (52031011) supported by the National Natural Science Foundation of China.

Corresponding author: SHAN Zhi-wei; E-mail: zwshan@xjtu.edu.cn