

# Study on Thermal Conductivity of Materials of ATDM Process\*

Daxue Fu, Wei Zhang, Yaowu Wang, Jianping Peng, Yuezhong Di, Shaohu Tao, Naixiang Feng

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang  
Email: Fengnaixiang@163.com, lllow@126.com

Received: Jul. 26<sup>th</sup>, 2012; revised: Aug. 23<sup>rd</sup>, 2012; accepted: Sep. 8<sup>th</sup>, 2012

**Abstract:** The thermal conductivity of ATDM process' materials was investigated by steady-state-flat method. The results show that thermal conductivity increased with the increase of temperature or the added amount of Al or the added amount of CaF<sub>2</sub>. There is an important effect of melt of Al on the thermal conductivity of raw materials. The thermal conductivity of reduction slag decreased with the proceeding reduction reaction and it will be decreased further when CaF<sub>2</sub> was added. It indicated a good linear relation between thermal conductivity and temperature.

**Keywords:** Thermal Conductivity; Steady-State-Flat Method; Reduction; ATDM Process

## ATDM 炼镁工艺的物料的导热系数测定\*

傅大学, 张伟, 王耀武, 彭建平, 狄越忠, 陶绍虎, 冯乃祥

东北大学材料与冶金学院, 沈阳  
Email: Fengnaixiang@163.com, lllow@126.com

收稿日期: 2012年7月26日; 修回日期: 2012年8月23日; 录用日期: 2012年9月8日

**摘要:** 采用稳态平板法研究了 ATDM 工艺过程物料的导热系数。实验结果表明: 温度升高, 原料中铝粉添加量增加, CaF<sub>2</sub> 添加量增加都能提高物料的导热系数。原料中铝的熔化对物料的导热系数影响较大。随着还原反应进行, 物料的导热系数降低。添加 CaF<sub>2</sub> 将降低还原渣的导热系数。导热系数随温度的变化满足线性关系。

**关键词:** 导热系数; 平板法; 还原; ATDM 工艺

### 1. 引言

金属镁是常用的最轻的结构金属, 世界需求量大, 它被广泛的应用在冶金, 化工和机械等领域<sup>[1,2]</sup>。其生产方法主要有两种: 电解法和金属热还原法。电解法生产金属镁的比例正逐年减小, 主要是因为电解法生产金属镁过程能耗高, 环境污染严重, 成本较高<sup>[3,4]</sup>。热还原法中, 皮江法应用广泛, 是目前唯一一种经济的炼镁方法<sup>[5]</sup>。虽然在能耗等方面皮江法优于电解法, 但其仍然是高能耗高污染的炼镁方法<sup>[6]</sup>。铝热还原法与皮江法相比有很多优点, 如可以在相对较低

的温度下进行等, 但由于铝价格昂贵而没有得到发展<sup>[5]</sup>。东北大学冯乃祥<sup>[7,8]</sup>提出了一种炼镁方法(以下简称 ATDM 工艺), 即以煅烧白云石和煅烧菱镁石的混合物为原料真空铝热还原炼镁工艺。与皮江法对比, 此法能够大量降低能耗, 减少 CO<sub>2</sub> 排放<sup>[9]</sup>, 同时通过渣的再利用能够实现经济效益。胡文鑫<sup>[10]</sup>, 王耀武<sup>[11]</sup>, 傅大学<sup>[12]</sup>等对此法的最优工艺参数进行了探讨。文献<sup>[12]</sup>认为与皮江法相比, 铝热还原反应速度较快, 还原周期较短。众所周知, 物料的传热能力是影响还原反应的因素之一。因此本文测量了 ATDM 工艺的原料及不同还原阶段还原渣的导热系数, 从物料导热系数的变化分析对还原过程的影响。

\*基金项目: 辽宁省镁质材料行业高新技术研发项目(MYF2011-34) 辽宁省工业攻关项目(2011221002)中央高校基本科研业务费资助项目(N100302009)。

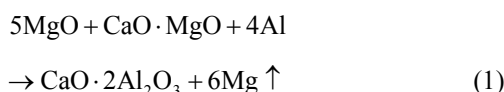
## 2. 实验部分

### 2.1. 实验原料

原材料取自辽宁省大石桥市,化学成分如表 1 所示。

### 2.2. 物料准备

菱镁石和白云石分别在 850℃ 和 1100℃ 煅烧 90 min。煅烧后粉料按下列反应式配料,即煅烧菱镁石、煅烧白云石和铝粉按分子比 5:1:4 混合。



为考查还原剂过量系数、CaF<sub>2</sub> 添加量对导热系数的影响,基于上述配料比,将铝过量系数为 0.95, 1.0 (理论配比), 1.03, 1.06 和 CaF<sub>2</sub> 添加量为 3%, 6%, 10% 的还原原料用于导热系数的测定。

为进一步研究不同还原阶段还原渣的导热系数,将按理论配比的原料分别在 1000℃ 还原 30 min、1050℃ 还原 60 min 和 1200℃ 还原 60 min。同时将理论配比的原料中加入 3% 的 CaF<sub>2</sub>, 在 1200℃ 还原 60 min。由上述的还原条件得到还原率分别为 28%、62%、80% 和 85% 的还原渣,用于导热系数测定。

### 2.3. 导热系数测量

本实验导热系数的测量采用稳态平板法。根据文献<sup>[13]</sup>报道,平板法样品的规格应为  $\Phi(160\sim 180)\text{mm} \times (10\sim 25)\text{mm}$  的扁圆柱形。为此实验取 350 g 待测物料,置于直径为 160 mm 的模具中,在 100 MPa 的压力下压团,得到的扁圆柱形高度为 10~11 mm。利用 PBD-12-4P 型平板导热系数仪测量物料热面温度分别为 300℃、400℃、500℃、900℃、1000℃ 和 1100℃ 下的导热系数。

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 铝粉添加系数对原料导热系数的影响

众所周知,金属的导热系数一般高于氧化物的导热系数,因此还原原料中铝粉的添加量将直接影响原料的导热系数。因此本文测量了铝粉添加系数分别为 0.95、1.0、1.03 和 1.06 时还原原料的导热系数,结果如图 1 所示,图中横坐标为试样冷面和热面的平均温度(下同)。由图可见,随着铝粉配入量增加,还原原

Table 1. The major chemical composition of raw materials (wt%)  
表 1. 原料化学组成(wt%)

成分	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ignition Loss
白云石	21.73	30.62	0.39	0.09	0.08	46.88
菱镁石	47.28	0.56	0.24	0.23	0.08	51.27

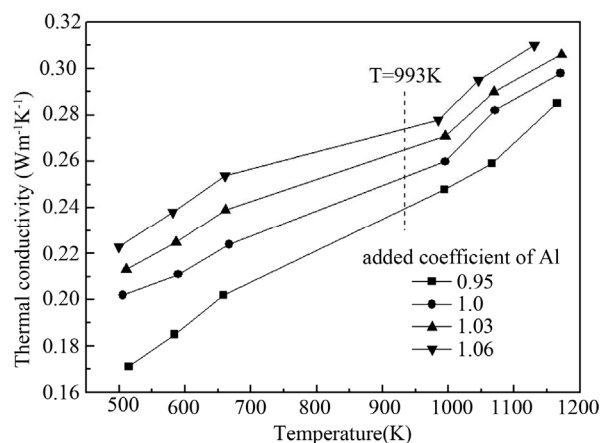


Figure 1. Effect of the added coefficient of Al on the thermal conductivity of raw materials

图 1. 铝粉添加系数对原料导热系数的影响

料导热系数增加。这主要是因为铝粉的导热系数较大(330℃为  $232\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ <sup>[14]</sup>),其配入量对导热系数影响明显。

另一方面,导热系数随着试样平均温度的提高而提高。同时可见,同一个试样第三个温度点到第四个温度点,导热系数增加明显减缓,且这种减缓的趋势随着铝粉含量增加而越发明显,这说明铝粉的存在是导致这一现象的主要原因。根据文献<sup>[15]</sup>报道的结果,铝在熔点附近时液、固相的导热系数分别为  $92.5$  和  $256\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,表明铝熔化时导热系数降低。这正是导致导热系数增加减缓的原因(铝的熔点为 933 K)。

### 3.2. CaF<sub>2</sub> 的添加量对原料导热系数的影响

根据文献<sup>[10]</sup>,添加 CaF<sub>2</sub> 可有效促进还原反应发生,提高还原率。因此本文研究了 CaF<sub>2</sub> 的添加量对原料导热系数的影响。结果如图 2 所示。可见随着 CaF<sub>2</sub> 含量增加,导热系数增大。与无 CaF<sub>2</sub> 先比,添加 3%CaF<sub>2</sub> 可使得导热系数平均约提高 4%。这一实验结果与梁连科等人<sup>[16]</sup>报道的结果一致。另一方面,根据文献<sup>[17]</sup>,CaF<sub>2</sub> 的导热系数为  $9.7\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,高于本实验所测量样品的导热系数,因此配入 CaF<sub>2</sub> 有助于提高还原原料的导热系数。与无 CaF<sub>2</sub> 的还原原料相比,加

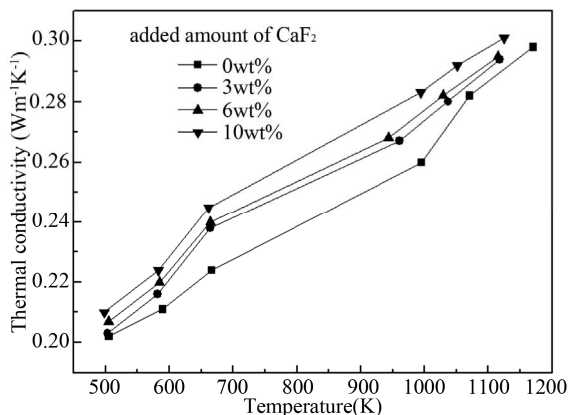


Figure 2. Effect of the added amount of CaF<sub>2</sub> on the thermal conductivity of raw materials  
图 2. CaF<sub>2</sub> 的添加量对原料导热系数的影响

入 CaF<sub>2</sub> 的原料导热系数较大, 有利于热量传递, 因此在相同条件下更容易获得反应所需要的热量, 有利于反应的进行, 这或许也是添加 CaF<sub>2</sub> 可有效促进还原反应发生的原因之一。

### 3.3. 不同还原阶段还原渣的导热系数

图 3 为不同还原阶段还原渣的导热系数。由图可见随着还原率提高, 导热系数逐渐下降。同时可见随着还原率提高, 同一个试样第三个温度点到第四个温度点, 导热系数增加变缓的趋势逐渐减弱, 这主要是因为随着还原反应进行铝粉被不断消耗所致。还原率为 80% 和 85% 两个样品是在相同还原条件下获得的, 可见添加 CaF<sub>2</sub> 虽然可以提高还原率, 但将降低还原渣的导热系数。

图 4 为不同还原阶段还原渣的 XRD 分析。由图可见原料中 Al 和 MgO 的衍射峰逐渐降低, 而铝酸钙的衍射峰逐渐提高。众所周知, 金属铝的导热系数高于铝酸钙的导热系数。因此, 正是由于导热系数较好的金属铝随着还原反应进行被不断消耗, 且生成导热系数较低的铝酸盐化合物, 导致了还原渣的导热系数不断降低。

### 3.4. 不同还原阶段还原渣的导热系数

根据文献<sup>[18]</sup>, 一般材料导热系数随温度的变化规律满足线性关系, 因此本文选择还原原料(理论配比)和还原渣(还原率 80%)两个样品的导热系数进行直线拟合。由于样品中铝的存在, 使得铝熔化前后导热系数变化较大, 因此本文将  $T < 923\text{ K}$  和  $T > 923\text{ K}$  的试

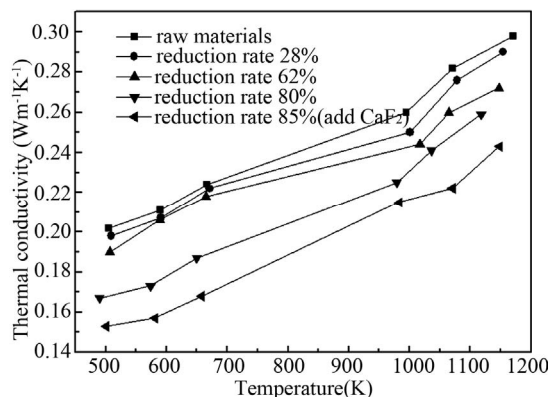


Figure 3. Thermal conductivity of the reduction slag on the different stage  
图 3. 不同还原阶段还原渣的导热系数

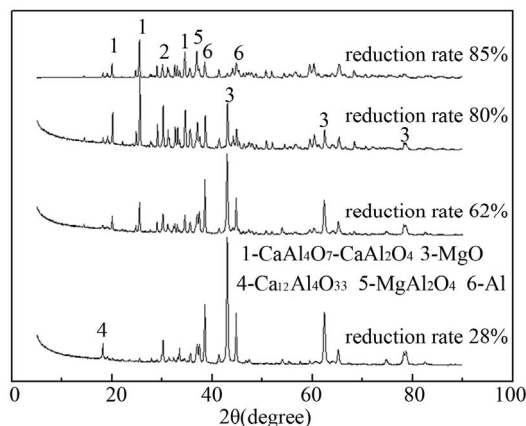
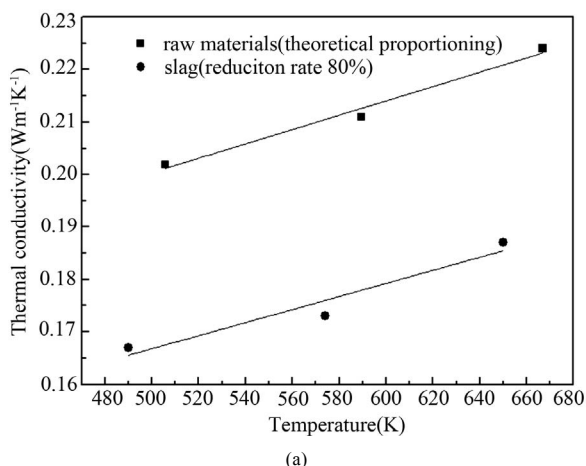


Figure 4. XRD of the reduction slag on the different stage  
图 4. 不同还原阶段还原渣的物相分析

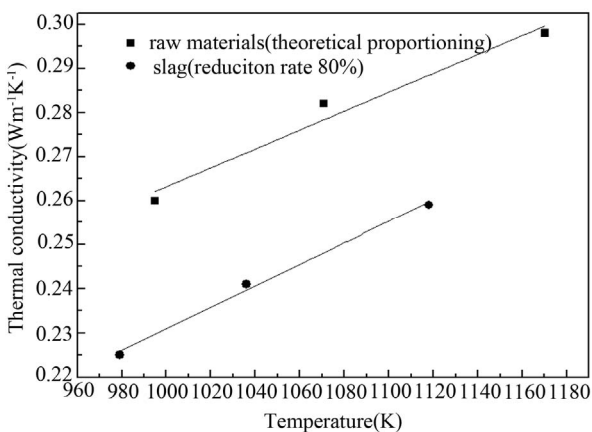
验点分别拟合, 结果如图 5 和表 2 所示。由表 2 可见, 线性相关系数均大于 0.9, 说明两种物料导热系数随温度的变化规律满足线性关系。

## 4. 结论

- 1) 原料的导热系数随着温度升高和铝粉添加量的增加而增加。铝熔化前后导热系数的变化对原料导热系数的影响较大。
- 2) 原料的导热系数随着 CaF<sub>2</sub> 添加量的增加而增加。添加 3%CaF<sub>2</sub> 可使得导热系数平均提高约 4%。
- 3) 随着还原反应进行, 物料的导热系数降低。添加 CaF<sub>2</sub> 虽然可以提高还原率, 但会降低还原渣的导热系数。
- 4) 导热系数随温度的变化满足线性关系。  
对于理论配比的原料:  
 $T < 933\text{ K}$  时,  $\lambda = 0.000136T + 0.13$ ;



(a)



(b)

Figure 5. The plots of fitting straight-line between thermal conductivity and average temperature. (a)  $T < 923\text{ K}$ ; (b)  $T > 923\text{ K}$

图 5. 还原原料和还原渣导热系数对平均温度拟合直线。(a)  $T < 923\text{ K}$ ; (b)  $T > 923\text{ K}$

Table 2. The results of fitting straight-line between thermal conductivity and average temperature

表 2. 导热系数对平均温度拟合直线结果

拟合直线	原料(理论配比)		还原渣(还原率 80%)	
	$T < 933\text{ K}$	$T > 933\text{ K}$	$T < 933\text{ K}$	$T > 933\text{ K}$
斜率	$1.36 \times 10^{-4}$	$2.14 \times 10^{-4}$	$1.24 \times 10^{-4}$	$2.43 \times 10^{-4}$
截距	0.13	0.05	0.1	0.01
$R^2$	0.96749	0.94441	0.91194	0.99035

$T > 933\text{ K}$  时,  $\lambda = 0.000214T + 0.05$ .

还原率 80%的还原渣:

$T < 933\text{ K}$  时,  $\lambda = 0.000124T + 0.1$ ;

$T > 933\text{ K}$  时,  $\lambda = 0.000243T + 0.01$ .

## 5. 致谢

本研究得到辽宁省镁质材料行业高新技术研发

项目: 高效节能减排新法炼镁技术研究(MYF2011-34), 辽宁省工业攻关项目: 先进炼镁工艺与技术开发(2011221002), 中央高校基本科研业务费资助项目(N100302009)等科研经费的资助。

## 参考文献 (References)

- [1] D. Eliezer, E. Aghion and F. H. Froes. Magnesium science, technology and applications. *Advanced Performance Materials*, 2002, 5: 201-212.
- [2] G. Hanko, H. Antrekowitsch and P. Ebner. Recycling automotive magnesium scrap. *Journal of Management*, 2002, 54(2): 51-54.
- [3] Z. Sun, H. Zhang, P. Li, B. Li and G. M. Lu. Modeling and simulation of the flow field in the electrolysis of magnesium. *Journal of Management*, 2009, 61(5): 29-33.
- [4] O. A. Lebedev, Y. Brusakov and N. P. Shkuryakov. Express monitoring of  $MgCl_2$  concentration in the electrolyte of magnesium electrolyzers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2005, 78(8): 1276-1279.
- [5] H. E. Friedrich, B. L. Mordike. *Magnesium technology*. Berlin: Springer, 2006: 52.
- [6] F. Gao, Z. R. Nie, Z. H. Wang, X. Z. Gong and T. Y. Zuo. Assessing environmental impact of magnesium production using Pidgeon process in China. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(3): 749-754.
- [7] 冯乃祥, 王耀武, 胡文鑫. 以  $MgO/CaO$  摩尔比大于 1 的物料为原料真空还原制取金属镁的方法[P]. 中国专利: 101942572A, 2011-01-12.
- [8] 冯乃祥, 王耀武, 胡文鑫. 从以铝或铝合金为还原剂制取金属镁的副产物中提取氢氧化铝和氧化铝的方法[P]. 中国专利: 101845550A, 2010-09-29.
- [9] 冯乃祥, 王耀武. 一种以菱镁石和白云石混合矿物为原料的真空热还原法炼镁技术[J]. *中国有色学报*, 2011, 21(10): 2678-2686.
- [10] W. X. Hu, N. X. Feng and Y. W. Wang. Magnesium production by vacuum aluminothermic reduction of a mixture of calcined dolomite and calcined magnesite. 2011 *Magnesium Technology*. San Diego: The Minerals, Metals & Materials Society, 2011: 43-47.
- [11] Y. W. Wang, N. X. Feng, J. You, et al. Study on extracting aluminum hydroxide from reduction slag of magnesium smelting by vacuum aluminothermic reduction. 2011 *Magnesium Technology*. San Diego: The Minerals, Metals & Materials Society, 2011: 205-209.
- [12] D. X. Fu, N. X. Feng, Y. W. Wang, et al. Comparison of extracting magnesium by aluminothermic reduction and Pidgeon process. 2012 *Advanced Materials Research*. Guangzhou: ICCEAM, 2012: 1779-1783.
- [13] 梅鸣华, 李治, 黄文革. 耐火材料导热系数的几种测试方法[J]. *工业炉*, 2010, 30(5): 35-38.
- [14] 任泽霖, 蔡睿贤. *热工手册*[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 2-60.
- [15] 蒋绍坚, 周子民, 杨怀东等.  $Pn$ ,  $Zn$  和  $Al$  在熔点附近的导热系数测试[J]. *金属学报*, 2000, 36(3): 334-336.
- [16] 梁连科, 杨怀, 郭仲文. 炉渣物理性质对电渣重熔过程耗电的影响[J]. *东北工学院学报*, 1993, 14: 171-175.
- [17] S. Musikant. *Optical materials*. New York: Marcel Dekker Inc., 1985: 86.
- [18] 李洪磊, 强康, 岑国平. 机场道面材料导热系数测定[J]. *路基工程*, 2010, 5: 83-85.