文章编号: 0258-8013 (2008) 05-0039-05

中图分类号: TQ 546

文献标识码: A 学科分类号: 470·20

完全熔融状态下 SiO_2 - AI_2O_3 -CaO体系的 黏度分析与预测

张志文,王增莹,梁钦锋,郭庆华,于广锁,于遵宏 (煤气化教育部重点实验室(华东理工大学),上海市徐汇区 200237)

Analysis and Prediction of the Viscosity of the SiO₂-Al₂O₃-CaO Ternary System in Completely Molten State

ZHANG Zhi-wen, WANG Zeng-ying, LIANG Qin-feng, GUO Qing-hua, YU Guang-suo, YU Zun-hong (Key Laboratory of Coal Gasification (East China University of Science and Technology), Ministry of Education, Xuhui District, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: Based on the theory of random network model, the effects on the structure role in the SiO₂-Al₂O₃-CaO ternary system for each component was analysed. The theory of random network model considers the amphoteric role of Al₂O₃ in the silicate system, and its strong preference for tetrahedral coordination with its charge deficit being compensated by alkaline earth metal cations, Mn⁺ etc. For studying the varied viscosity with the ratio of $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ in the SiO₂-Al₂O₃-CaO ternary system, the relationship between viscosity and component with the ratio of that typically in the range of 0.4~0.6 was investigated. The results show that, with the ratio of $n(\text{CaO})/[n(\text{CaO})+n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ increasing from 0.4~0.6, the viscosity of the silicate melts increases slowly at first, and then decreases fiercely, but when that was at 0.5, the viscosity of silicate melts never reaches the maximum. Ground on the properties of fluid, the mathematical model for SiO₂-Al₂O₃-CaO ternary system in completely molten state was established, which was better than the conventional Urbain model, and good agreement between experimental value and prediction one was obtained.

KEY WORDS: viscosity; silicate melts; coal gasification

摘要:基于网状结构模型概念,简要分析了 SiO_2 - Al_2O_3 -CaO体系各组分在网状结构中的作用。网状结构模型理论认为 Al_2O_3 为两性物, Al^{3+} 易形成四配位,部分电荷由具有较低场强的碱金属或碱土金属离子补偿。为考察 SiO_2 - Al_2O_3 -CaO体系随 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ 比值变化的黏度特性,研

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(973项目)(2004CB217703);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0416);上海市曙光计划(06SG34)。

Project Supported by Special Funds for Major State Basic Research Project of China(973 Program)(2004CB217703).

究了 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ 比值在 0.4~0.6 附近的黏温 曲线变化规律。结果表明,硅熔体黏度随 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ 比值的增大呈现先缓慢升高后降低的趋势,但当 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ 比值为 0.5 时,其黏度并非为最大值。基于流体流动特性,提出了 $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ 体系在完全熔融状态下的黏度预测模型,并同传统的Urbain模型进行比较。结果表明,本模型预测效果好于Urbain模型,预测值同实验值更为接近。

关键词: 黏度; 硅熔融体; 煤气化

0 引言

利用煤气化技术生产洁净气体,用于合成氨、甲醇以及发电等,业已成为我国能源战略的重要组成部分。而气流床气化因操作压力高、处理负荷大、碳转化率高,成为发展前景最好的煤气化技术之一。其中的水煤浆和粉煤气化技术在世界范围内的商业化市场占有量大,技术成熟,它因计量、输送、控制简单,安全可靠,操作压力高(可达 6.5 MPa)和投资省等技术特点得到广泛应用[1]。

气化技术采用 1200~1500 ℃的气化温度,液态排渣,灰渣黏度期望值为 15~25 Pa·s。灰渣的流体状态、黏温特性、晶相结构决定着气化炉的操作温度,影响耐火砖的寿命,关系着气化炉的正常运行^[2]。为了解决气化和燃烧中的结渣问题,研究灰渣的黏度同温度、组分间的关系显得尤为必要。灰渣中成分复杂多样,主要包括SiO₂、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、MgO,另外还含有微量Ti⁴⁺、K⁺、Na⁺等离子。但SiO₂、Al₂O₃、CaO对煤灰黏度影响最大,本文针对SiO₂-Al₂O₃-CaO体系,对其黏度与温度以及黏度与

组分间的关系特性进行分析,并提出了黏度预测模型。 型。

1 硅熔融体的结构特征

1.1 网状结构模型概念

目前普遍认为硅熔融体的主要成分为SiO₂,其结构单元为正四面体结构,由Si原子连有 4 个O原子形成。完全熔融状态下,具有四面体结构的硅熔体又形成按照一定顺序相衔接,类似六圆环的网状结构,如图 1 所示^[3]。图 1(a)中黑色球体为Si原子,白色球体为O原子;图 1(b)中,球体均为Si原子,不同颜色代表不同的立体层面。

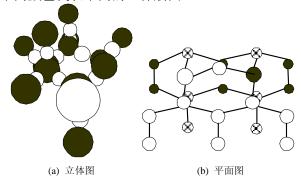


图 1 SiO₂原子空间排布 Fig. 1 Spatial arrangement of SiO₂-network

由四面体构成的网状结构形成硅熔融体的主体,其它金属离子的引入将对硅熔融体结构产生影响,形成复杂的配位和空间结构^[4-5]。

1.2 SiO₂-Al₂O₃-CaO体系各组分对黏度的影响

 SiO_2 为主要组分,构架了硅熔融体内部的主体结构,其含量的增大能够明显提高黏度。

碱土金属氧化物 CaO 为网状结构的修正者,通常,其含量的增大会降低熔融体黏度,由下面机制完成:

$$\equiv$$
Si $-$ O $-$ Si \equiv +MO \square \equiv Si $-$ O $-$ M $-$ O $-$ Si \equiv \equiv Si $-$ O $-$ Si \equiv +MO \square \equiv 2(Si $-$ O $^-$)+M $^{2+}$

Al₂O₃为两性物,对于SiO₂-Al₂O₃-CaO体系, Taylor和Brown^[6-7]通过光谱分析认为,Al³⁺易形成 四配位,起着网状支架作用,部分电荷由具有较低 场强的碱金属或碱土金属离子补偿,见图 2。

 Al_2O_3 加入到含碱或碱土金属氧化物的 SiO_2 熔融体中时,当 $n(Al_2O_3)< n(M_2O)+n(MO)$ 时,对结构稳定起促进作用,由于铝为两性物质,易展现网状物形成者性质,使得非桥氧键^[8]消失,电荷由碱性阳离子协调;当 $n(Al_2O_3)> n(M_2O)+n(MO)$ 时, Al_2O_3 缺乏用于电荷平衡的阳离子,多余的铝离子将形成高配位,开始网状结构修正作用,降低了结构的稳定性。

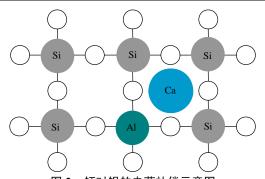


图 2 钙对铝的电荷补偿示意图

Fig. 2 Schematic of the aluminum charge compensated by calcium

2 SiO₂-Al₂O₃-CaO体系流体特性分析

依上所述,现考察当 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ 比值为 0.5 附近时,硅熔融体是否具有更好的稳定性,进而具有更大的黏度。选取文献[9]中 3 种不同硅含量, SiO_2 摩尔分数 $x(SiO_2)$ 分别为 75%、67%和50%下, $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ 比值在 0.4~0.6 附变动时的黏温数据,绘制各自曲线,见图 3。

图 3 表明,对于 SiO_2 - Al_2O_3 -CaO体系,相对 Al_2O_3 和CaO, SiO_2 摩尔含量的变化更能够显著改变 硅熔融体黏度。硅含量一定,当 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ 比值在 0.4~0.65 附近时,并不能显著提高 其黏度,硅含量仍为最主要的影响因素。

硅含量一定,分析 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ 比值对熔融体黏度的影响分布情况。选取文献[9]中1~600~C下, SiO_2 摩尔分数分别为75%和50%的相关实验数据,绘制曲线,见图4。图4表明,硅熔融体的黏度随着 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ 比值的增加,呈现先升高后降低的趋势,最大值出现在比值0.5~附近,当 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ <0.5~时,黏度随比值的增加增大得相对缓慢;当 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$

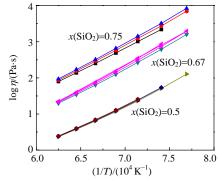


图 3 n(CaO)/[n(CaO)+n(Al₂O₃)]比值为 0.5 附近 不同硅含量的黏温曲线

Fig. 3 Viscosity as a function of inverse temperature for different value of $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ at different SiO₂ percentage

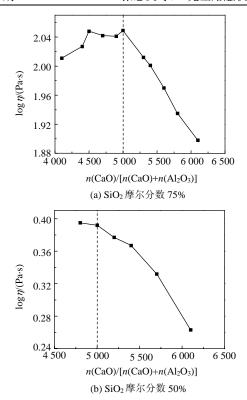


图 4 n(CaO)/[n(CaO)+n(Al₂O₃)]比值对黏度的影响 Fig. 4 Relationship between viscosities and values of n(CaO)/[n(CaO)+n(Al₂O₃)]

只是在此附近黏度变化趋势不明显,这与 Al^{3+} 在结构中的作用特性复杂有关; 当 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]>0.5$ 时,黏度随比值的增加而显著降低。

3 SiO₂-Al₂O₃-CaO体系的黏度预测

3.1 模型的提出

国外学者提出很多关于预测硅熔融体的黏度模型,大部分模型^[10-12]中伴有经验参数,均未将硅熔融体黏度同组分、温度完全相关联,并只能在一定的测试范围内有效,具有局限性。本文从流体的流动性特点分析,结合相关实验数据,研究SiO₂-Al₂O₃-CaO体系的黏度预测模型。

流体流动的必备条件:①具有足够的能量; ②具有足够的空间。于是流体流动性

$$F=1/\eta \propto P_{a}P_{v} \tag{1}$$

式中: F为流体流动性; η 为流体黏度; P_e 为结构模型单元跃迁能; P_v 为结构模型中存有空间的可能性。

Weymann^[13]提出黏度同温度间的联系可用下式表示:

 $\eta = (kT/e)^{1/2} (2mkT)^{1/2} (1/v)^{2/3} (1/P_v) \exp(e/kT)$ (2) 式中: m和v为网状模型中结构单元的质量和体积; e为此结构单元被解脱束缚(流体流动)所需的能量; k为麦克斯韦常数; T为温度。当熔融体在温度T下平

衡, P_v 正比于熔融体内自由空间的数量。自由空间平衡可用下式表示:

$$G_{v}(T) = H - TS \tag{3}$$

式中: G_v 、H、S分别为摩尔吉布斯能、摩尔吉布斯 焓、摩尔吉布斯熵。

自由空间的数量表示如下:

$$N_{v} = \exp(S/R) \exp(-H/(RT)) \tag{4}$$

将式(2)、(3)并入式(4),并将 P_v 改为 N_v 可得

$$\eta = (RT/E)^{1/2} (2MRT)^{1/2} (1/N)^{1/3} (1/V)^{2/3}$$
.

$$\exp(-S/R)\exp[(E+H)/RT] \tag{5}$$

式中: $E \cdot M \cdot V$ 均为 $e \cdot m \cdot v$ 的摩尔值; $N=6.0225 \times 10^{23}$, $R=8.3143 \text{ J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。方程(5)可表示为

$$\eta = AT \exp(1\ 000B/T) \tag{6}$$

比较式(5)、(6)可得

$$A = R(2M/E)^{1/2} (1/N)^{1/3} (1/V)^{2/3} \exp(-S/R)$$
 (7)

$$1\ 000B = (E+H)/R \tag{8}$$

当硅熔融体在稳定态下,自由空间达到平衡,认为 G_v =0,根据方程(3)得

$$S = H/T \tag{9}$$

由式(7)、(8)、(9)可得

 $\ln A = \ln A_0 - 0.5 \ln E + E/(RT) - 1000B/T$ (10) 以 B 为自变量,A 为应变量,式(10)可表示为

$$-\ln A = pB + q \tag{11}$$

式中: p、q分别为直线的斜率和截距。

因此,不同的硅熔融体在完全熔融状态下,不同组分各自的黏温曲线经方程(6)拟合后的参数 *A*、*B* 当应符合方程(11)的线性关系,并认为具体的直线斜率和截距同硅熔融体结构单元中的键型有关。

众多黏度模型^[14]通过硅熔融体热动力学性质,即硅熔融体内部结构中的桥氧、非桥氧以及自由氧的状态分布来建立,需要热力学软件完成。Urbain^[15]模型由于它的简单性以及同实验值的较好吻合度而被广泛使用。因此,本文参数B将按照Urbain理论计算,它为网状结构模型中的形成者 X_{GF} (如 Si^{4+} 、 Ge^{4+}),修正者 X_{Mod} (如 Ca^{2+} 、 Fe^{2+})以及两性离子 X_{Amph} (如 Al^{3+} 、 Fe^{3+})摩尔含量的函数,分别见式(12)、(13)、(14):

$$B = B_0 + B_1 X_{GF} + B_2 X_{GF}^2 + B_3 X_{GF}^3$$
 (12)

$$B_{i} = b_{i}^{0} + b_{i}^{1}\alpha + b_{i}^{2}\alpha^{2} \quad (i = 1, 2, 3)$$
 (13)

$$\alpha = X_{\text{Mod}} / (X_{\text{Mod}} + X_{\text{Amph}}) \tag{14}$$

其中 b_i^j (i=0,1,2,3,j=0,1,2)为经验参数。

 $p \times q$ 值关系着模型的优良,参数 $A \times B$ 在 $p \times q$ 值的约束下波动,选取文献[16]数据,在一定组分

下,绘制各自的黏温曲线,并进行拟合,最终得到各自组分下的参数 A、B,如上所述,参数 A、B 合 方程(11)的线性关系,绘制曲线见图 5。

图 5 表明,经拟合的参数A、B存在非常好的线性关系,表明SiO₂-Al₂O₃-CaO体系在完全熔融状态下,其内部结构的键型一定,直线斜率为 0.544 5,截距为 9.099 2,分别对应模型中的参数p、q。模型中具体各参数见表 1。

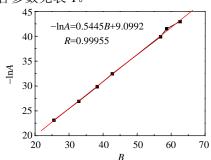


图 5 -lnA 同 B 的关系曲线 Fig. 5 Relationship between -lnA and B

表 1 黏度模型参数 Tab. 1 Viscosity model parameters

模型参数	j					
医	0	1	2			
b_0^{j}	13.8	39.935 5	-44.049			
b_1^{j}	30.481	-117.150 5	129.997 8			
b_2^j	-40.942 9	234.048 6	-300.04			
b_3^j	60.761 9	-153.927 6	211.161 6			
p	_	0.544 5	_			
q		9.099 2				

3.2 黏度的预测

选取文献[9,17]中SiO₂-Al₂O₃-CaO体系的黏温数据,其中组分含量为摩尔含量。应用上述模型预测硅熔融体的黏度,并将预测值同Urbain模型预测值进行比较,其结果见表 2 和图 6。图 6 表明,对于SiO₂-Al₂O₃-CaO体系,Ubain模型预测值误差较大,此模型预测值同实验值更接近,有着较好的预测效果。具体的误差分析见表 3。其中相关计算公式如下:

表 2 预测样本及预测值

Tab. 2 Samples and predicted values

	$\log \eta/(ext{Pa·s})$								
序号	$x(SiO_2)$	$x(Al_2O_3)$	x(CaO)	T/°C	实验值	本模型 计算值	本模型值同实验值 绝对误差	Urbain 模型 计算值	Urbain 模型值同实 验值绝对误差
1	0.665 4	0.060 3	0.274 2	1 473	2.619	2.432 6	-0.320 4	7.985 4	-4.624 9
2	0.665 4	0.0603	0.274 2	1 423	3.045	3.150 1	-0.301 7	8.702 9	-4.753 4
3	0.627 4	0.0924	0.280 1	1 473	2.572	2.386 4	0.094 8	7.851 5	-6.020 5
4	0.627 4	0.0924	0.280 1	1 423	3.025	3.095 7	0.124 8	8.560 8	-6.028 3
5	0.587 8	0.126	0.286 3	1 473	2.458	2.303 7	0.075 1	7.612 3	-6.241
6	0.587 8	0.126	0.286 3	1 423	2.9	2.998 3	0.088 6	8.307	-6.208 4
7	0.519	0.0918	0.389 3	1 473	1.671	1.629 2	0.041 8	5.660 3	-3.989 3
8	0.519	0.0918	0.389 3	1 423	2.097	2.204	0.213 7	6.235 2	-3.791 2
9	0.477 3	0.125	0.397 7	1 473	1.829	1.615 3	-0.107	5.620 2	-4.138 2
10	0.748	0.110 653	0.141 347	1 550	2.23	2.415 2	-0.185 2	10.483 2	-8.253 2
11	0.738 9	0.120 263	0.140 837	1 550	2.264	2.375 6	-0.111 6	10.343 6	-8.079 6
12	0.735	0.130 036	0.134 965	1 550	2.304	2.3767	-0.072 7	10.347 3	-8.043 3
13	0.665 8	0.145 11	0.189 09	1 600	1.297	1.202 2	0.154 3	7.317 5	-5.154 3
14	0.660 1	0.162 982	0.176 918	1 600	1.34	1.215 2	0.185 6	7.368 3	-5.279 5
15	0.6662	0.175 612	0.158 188	1 600	1.346	1.270 9	0.1864	7.587	-5.366 4
16	0.668 6	0.164 673	0.166 727	1 600	1.353	1.264 4	-0.098 3	7.561 4	-5.407
17	0.499 8	0.193 077	0.307 123	1 600	0.263	0.583 4	-0.070 7	4.887 9	-5.535 8
18	0.5029	0.213 355	0.283 745	1 600	0.332	0.633 7	-0.105 1	5.085 4	-5.657 9

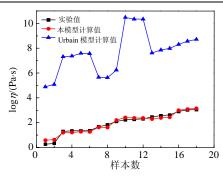


图 6 不同模型预测值与实验值比较 Fig. 6 Comparison of predicted values by different models to experimental values

表 3 误差分析 Tab. 3 Analysis of Errors

方法	误差	标准误差
本模型	-0.011 53	0.160 09
Urbain 模型	-5.698 46	5.843 8

误差

$$E = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} [\eta_i(m) - \eta_i(p)]$$
 (15)

标准误差

差
$$e_{\text{RMSE}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} [\eta_i(m) - \eta_i(p)]^2 / n}$$
 (16)

式中: $\eta_i(m)$ 为实验测量值; $\eta_i(p)$ 为模型计算值。

4 结论

SiO₂-Al₂O₃-CaO体系在完全熔融状态下,SiO₂的摩尔含量同 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ 比值相比,前者对体系黏度的影响更为显著; 当 $x(SiO_2)$ 一定,体系黏度随着 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ 比值的增加,呈现先升高后降低的趋势,黏温特性在 $n(CaO)/[n(CaO)+n(Al_2O_3)]$ 比值为 0.5 附近变得复杂,且最大值未出现在 0.5 处; 基于流体流动特性提出了黏度预测数学模型,并且能够很好地预测完全熔融状态下SiO₂-Al₂O₃-CaO体系的黏度。为水煤浆及粉煤气化工艺中灰渣黏度的预测提供一定的理论帮助。

参考文献

- [1] 于广锁,牛苗,梁钦锋,等. 气流床煤气化的技术现状和发展趋势[J]. 现代化工,2004,24(5): 23-26. Yu Guangsuo, Niu Miaoren, Liang Qinfeng, et al. Application status and development tendency of coal entrained-bed gasification[J]. Coal
- [2] Christopher Higman, Maarten Van der Burgt. Gasification[M]. New York: Gulf Professional Publishing, 2003.

Chemical Industry, 2004, 24(5): 23-26(in Chinese).

- [3] Shartsis L, Spinner S, Capps W. Density, expansivity, and viscosity of molten alkali silicates[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1952, 35(6): 155-160.
- [4] Alex Kondratiev, Evguenijak. A quasi-chemical viscosity model for fully liquid slags in the Al₂O₃-CaO-'FeO'-SiO₂ system[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2005, 36(5): 623-638.
- [5] 任详忠,张培新,梁讯,等. MgO-Al₂O₃-SiO₂系统微晶玻璃的红外光谱研究[J]. 材料科学与工程学报,2007,25(2): 197-200. Ren Xiangzhong, Zhang Peixin, et al. Infrared spectra of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system glass-ceramic[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2007, 25(2): 197-200(in Chinese).
- [6] Taylor M, Brown G E. Structure of mineral glasses—I The feldspar glasses NaAlSi₃O₈, KAlSi₃O₈, CaAl₂Si₂O₈[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, b(43): 61-77.
- [7] Taylor M, Brown G E. Structure of mineral glasses—II the SiO₂-NaAlSiO₄ join[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, a(43): 1467–1475.
- [8] Dingwell D B. The effect of fluorine on the viscosity of diopside liquid[J]. American Mineralogist, 1989, 74: 333-338.

- [9] Michael J, Donald B. Shear viscosities of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids: Implications for the structural role of aluminium and the degree of polymerisation of synthetic and natural aluminosilicate melts[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(24): 5169-5188.
- [10] Shaw H R. Viscosities of magmatic silicate liquids: an empirical method of prediction[J]. American Journal of Science, 1972, 272(9): 870-893.
- [11] Bottinga Y, Weill D F. The viscosity of magmafie silicate liquids: A model for calculation[J]. American Journal of Science, 1972, 272(5): 438-475
- [12] Watt J D, Fereday F. The flow properties of slags formed from the ashes of British coals[J]. Journal of the Institute of Fuel, 1969, 42(131): 99-103.
- [13] Weymann H D. Temperature dependence of viscosity[J]. Kolloid Z. Polymer, 1962, 181: 131-137.
- [14] Alex K, Evgueni J. Modeling of viscosities of the partly crystallized slags in the Al_2O_3 -CaO-"FeO"-SiO₂ System[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, 32(6): 1027-1032.
- [15] Urbain G, Boiret M. Viscosities of liquid silicates[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1990, 17(4): 255-260.
- [16] Vargas S, Frandsen F J, Dam-Johansen K. Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2001, (27): 237-429.
- [17] Nickel E H. Viscosity measurement of CaO-Al₂O₃-SiO₂ [J]. American Mineralogist, 1954, 39(6): 486-493.

收稿日期: 2007-08-25。

作者简介:

张志文(1983—), 男, 江苏扬州人, 硕士研究生, 从事气流床气化 炉灰渣黏度研究, comingtozzw@163.com;

王增莹(1981一),男,河北保定人,硕士研究生,从事气流床气化 炉数值模拟研究;

梁钦锋(1978—), 男, 广西柳州人, 博士研究生, 从事气化燃烧反应研究;

郭庆华(1981—), 男,河北邢台人,博士研究生,从事气化燃烧反应研究:

于广锁(1970—),男,安徽肥西人,教授,博士生导师,研究以含碳化合物(水煤浆、干煤粉、油及天然气等)为原料的气流床气化技术;

于遵宏(1944—),男,山东青岛人,教授,博士生导师,从事气流 床渣油、天然气、煤气化过程研究。

(编辑 车德竞)