

DOI:10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20200181

炉渣黏度测量与计算模型的研究进展

白晨光^{1,2}, 严志明^{1,3}, 庞正德^{1,2}, 蒋宇阳^{1,2}, 凌家伟^{1,2}, 吕学伟^{1,2}

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆市钒钛冶金和先进材料重点实验室, 重庆 400044;
3. 华威大学制造工程学院 (WMG), 英国 考文垂 CV4 7AL)

摘 要: 炉渣黏度作为冶金工作者非常关心的一个物性参数,如何获得不同渣系的黏度对控制冶炼过程十分重要。从炉渣黏度的影响因素出发,阐述了炉渣黏度与化学组成、结构和温度的关系;总结了常用熔渣黏度测试方法以及在高温条件下黏度测量方面的进展,分析总结了各自的优缺点。由于黏度测量是一项非常耗时的工作,开发黏度计算模型对提升冶金流程效率具有重要意义。根据建模原理对常用的黏度模型分别进行了分类,探讨了各模型的适用性和局限性,并展望了建模和计算方法未来的发展趋势。
关键词: 炉渣; 黏度; 结构; 测量方法; 预测模型
文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2020)08-0027-11

Advances of measurement and calculation model of slag viscosity

BAI Chen-guang^{1,2}, YAN Zhi-ming^{1,3}, PANG Zheng-de^{1,2}, JIANG Yu-yang^{1,2},
LING Jia-wei^{1,2}, LÜ Xue-wei^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
2. Chongqing Key Laboratory of Vanadium-Titanium Metallurgy and Advanced Materials, Chongqing 400044, China;
3. College of Manufacturing Engineering, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, The United Kingdom)

Abstract: As a physical property concerned by metallurgical workers, it is very important for controlling the metallurgical processes that how to obtain the viscosity of different slag systems. The relationship between slag viscosity and chemical composition, structure and temperature were expounded in present work from the points of view of viscosity effect factors. The commonly used test methods and their developments were summarized, and the advantages and disadvantages of them were discussed. Considering that viscosity measurement is a very time-consuming work, the development of viscosity models is of great significance to improve the efficiency of metallurgical processes. The classical viscosity models were classified based on their modeling principles, the applicability and limitations of each model and the future trends in modeling and calculation methods were discussed.
Key words: slag; viscosity; structure; measurements; prediction model

黏度是流体在运动过程中内部相邻各层间发生相对运动时内摩擦力大小的度量,也称为黏滞系数或内摩擦因数,为流体承受剪切应力时剪切应力与流体剪切速率的比值。在火法冶炼过程中,熔渣黏度不仅关系到冶炼过程的顺利进行,而且影响过程中热量和质量的传输,进而影响反应速率以及熔池中杂质排出、渣-金分离、炉衬寿命等。因此,合适的熔渣黏度作为冶金工作者关心的一个物性指标,对冶炼过程的重要性不言而喻。获取炉渣黏度最直接的方法是试验测量,但高温条件下的黏度测量耗时费力,且对所有炉渣进行黏度测量也不现实,因此采用黏度计算模型成为获取炉渣黏度的有效手段。本文从炉渣黏度的影响因素出发,对炉渣黏度、组成、

结构和温度间的关系进行了阐述;对熔渣黏度测试方法及其优缺点进行了总结;对常用的黏度计算模型进行了分析,并探讨了各模型的适用性和局限性,以及建模和计算方法未来的发展趋势。

1 炉渣黏度的影响因素

炉渣黏度与其结构密切相关,而结构又与成分存在千丝万缕的关系。目前炉渣结构研究在很大程度上借鉴了硅酸盐玻璃和地质熔岩的相关研究成果^[1-3]。炉渣中的常见氧化物根据无规则网络结构理论被分为网络形成子(如 SiO₂、B₂O₃、P₂O₅ 等)、网络修饰子(如 Na₂O、CaO、MgO、FeO 等)和中间体(如 Al₂O₃、TiO₂ 等)。例如,硅酸盐渣系中 SiO₂

作为网络形成子形成硅氧复合阴离子($\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$),基本结构单元是正四面体结构的 SiO_4^{4-} 。这些四面体通过顶角的氧离子与其他四面体连接,聚合的 SiO_4^{4-} 越多,则其共用 O^{2-} 数越多,硅氧络离子的结构越复杂。改变炉渣成分,加入网络修饰子(MO)会离解出 O^{2-} ,可使炉渣中复杂硅氧络离子网络结构解离出较简单的硅氧络离子,如图 1 所示,这称为络离子的解聚。黏度的大小取决于流体层间移动质点的活化能,硅氧络离子尺寸远比阳离子尺寸大,因此移动所需活化能也大。当炉渣组成改变引起 $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ 解体或聚合时,结构随之也变得简单或复杂,炉渣黏度相应降低或升高。中间体也称为两性氧化

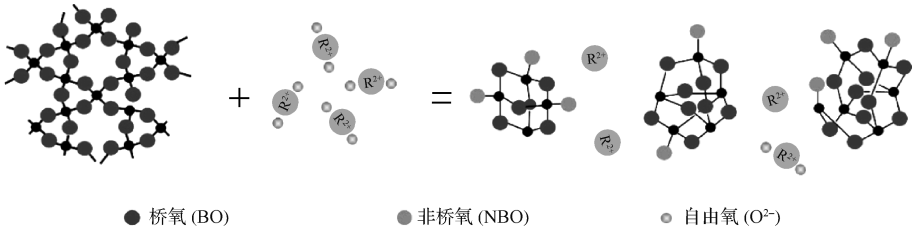


图 1 硅氧复合阴离子解聚示意图

Fig. 1 Schematic diagram of depolymerization of silicon-oxygen composite anions

此外,温度对炉渣黏度也有较大影响。温度虽不能改变黏滞活化能,但温度升高使具有黏滞的质点数增多,且由于质点热振动加强或质点间化学键断裂,络离子可能解体,成为尺寸较小的流动单元,从而降低炉渣黏度。根据剪切速率和黏度之间的关系,流体分为牛顿流体和非牛顿流体。对均匀性炉渣,其黏度不随剪切应力的改变而改变,服从牛顿黏滞定律,属于牛顿流体。当炉渣内出现固相质点时,炉渣变为不均匀性多相渣,不再服从牛顿黏滞定律,属于非牛顿流体,此时的黏度称为“表观黏度”。例如在钒钛磁铁矿冶炼过程中,大量高熔点组分 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 的生成使得炉渣从牛顿流体转变为非牛顿流体,此时炉渣表观黏度与 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 析出量、尺寸、形貌以及纯液相的组成都有密切关系^[7]。

2 炉渣黏度的测量

在试验或者工业实践中,用来测量高温下炉渣黏度的方法不少,高温熔体黏度常用的测量办法及其黏度测量范围见表 1。

2.1 毛细管法

熔体从坩埚内经毛细管流入下方另一坩埚内,测量熔体流过 t 时间后下方坩埚里的熔体体积,再结合毛细管参数,由 Hagen-Poiseuille 修正方程计

物,随炉渣的成分既能作为网络形成子增加炉渣聚合度,也能作为网络修饰子降低炉渣聚合度。例如,当 Al_2O_3 加入到硅酸盐熔渣中,硅酸盐中 SiO_4^{4-} 四面体的 Si^{4+} 可以被 Al^{3+} 部分取代形成 AlO_4^{5-} 四面体参与网络结构。但由于 Al^{3+} 价态与 Si^{4+} 价态不同,需要金属阳离子来进行电荷补偿以保持 AlO_4^{5-} 四面体电荷平衡,且作为电荷补偿离子将不能再作为网络修饰子。继续添加 Al_2O_3 ,部分 Al^{3+} 表现出更高氧配位数,作为网络修饰子存在。试验结果显示,铝硅酸熔渣中 Al_2O_3 物质的量与碱性氧化物 MO 物质的量分数之比约为 1.0 时,炉渣结构聚合度最大,熔渣黏度和电阻率存在峰值^[4-6]。

表 1 熔渣黏度常用的测量办法及其黏度测量范围

Table 1 Measurement methods of viscosity and measuring range for slag viscosities

测量方法	测定方式	测定范围/(Pa·s)
毛细管法	毛细管流动	$<1\times10^2$
落球法	重力沉降	$0.1\sim1\times10^5$
旋转柱体法	内柱体旋转	$1\times10^{-2}\sim1\times10^7$
	外柱体旋转	
振荡法	扭摆振动(阻尼振动)	$<1\times10^{-1}$
	振动片振动	$0.1\sim1\times10^3$

算得到熔体的黏度,见式(1)和式(2)。

$$\eta = \frac{\pi R^4 \rho \Delta p}{8Vt} - H \tag{1}$$

$$H = \frac{V\rho}{8\pi t} \tag{2}$$

式中: η 为熔体黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; R 为毛细管半径, cm ; ρ 为毛细管两端恒定的压强梯度, 10^{-1} Pa ; V 为熔体流出体积, cm^3 ; t 为时间, s ; H 为校正系数; ρ 为熔体密度, g/cm^3 。

毛细管法可以测量熔体的绝对黏度而不需要标准物质进行标定。但高温条件下毛细管壁可能会遭受侵蚀或待测熔体发生反应,因此这种测量方法通常只能测量较低温度下的熔体黏度(低于 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$)。

此外,由于毛细管较细,高黏度熔体或含固体颗粒熔体可能会堵塞毛细管而导致无法测量其黏度。

2.2 落球法

将一刚性小球放入待测熔体中让其自由下落,假设熔体是无限扩展的,并且小球下落是由于重力作用的结果,那么根据 Stokes 定律,熔体的黏度与下落速度的关系见式(3)。

$$\eta = \frac{2}{9}gr^2 \cdot \frac{\rho_a - \rho_r}{v} \tag{3}$$

式中: g 为重力加速度, cm/s^2 ; r 为小球半径, cm ; ρ_a 为小球的密度, g/cm^3 ; ρ_r 为熔体的密度, g/cm^3 ; v 为小球的下落速度, cm/s 。

由于熔体并非无限扩展,且小球在高温下会有热膨胀,需要对这个黏度计算公式进行修正,见式(4)。

$$\eta = \frac{2}{9}gr^2 \cdot \frac{\rho_a - \rho_r}{\left(1 + \frac{2.1d}{D}\right)v} \tag{4}$$

式中: d 为小球直径, cm ; D 为坩埚直径, cm 。

落球法适用于小球与坩埚直径之比不高于 0.1 的条件下测量黏度,要求已知球和熔体的密度,需要用已知黏度的液体进行校准,且对试验恒温区长度也有一定要求。落球法测量熔体黏度时误差较大,主要原因是较难精确测定小球的下落时间。因此,依靠传感器提高下落时间的测量精度有助于此方法的扩展应用。

2.3 旋转柱体法

旋转法测黏度因操作简单、测量精度较高且重复性好而被广泛应用于熔体黏度的测量过程中。待测熔体与测头(一般为圆柱体)之间发生相对旋转运动,在熔体黏性力的作用下剪切应力与剪切速率存在一定的关系,黏度计算见式(5)

$$\eta = \frac{M}{8 \cdot \pi^2 \cdot n \cdot L} \cdot \left(\frac{1}{r_n^2} - \frac{1}{r_w^2}\right) \tag{5}$$

式中: M 为扭矩, $10^{-5} \text{ N} \cdot \text{cm}$; n 为剪切速率, s^{-1} ; L 为考察长度, cm ; r_n 为内柱体的半径, cm ; r_w 为外柱体的半径, cm 。

仅当内外圆柱体无限长时,式(5)考察其中长度为 h 的一段有效。而实际情况下试验中只能采用有限长度的内外圆柱体,所以需要采用已知黏度的标准液对仪器进行标定,获得仪器常数来消除端面效应的影响。常用的旋转法有内柱体旋转和外柱体旋转两种方式,要求内外柱体同心。只要柱体材料满足要求,即使测量温度很高,仍可采用这种方法进行黏度测量。

内柱体旋转法即旋转测头法。这种旋转法转动惯量大,适于测定高黏度熔体黏度。外柱体旋转法中的外柱体是指盛熔体的坩埚,也称为坩埚旋转法。外柱体旋转法最大的技术困难在于内外柱体的同轴性不易保证。一旦两柱体轴线重合不好,则内柱体在离心作用下逐渐远离外柱体轴线,导致最终接触坩埚内壁,使测量产生巨大误差。为了解决这个问题,要求内外柱体加工严格,特别是坩埚旋转系统所用耐火材料热膨胀应十分均匀,以保证坩埚在高温下旋转的稳定性。

2.4 振荡法

固体在熔体中做周期性运动时因熔体黏性力存在会受到阻尼作用,阻尼作用大小与熔体黏度存在一定关系,熔体黏度可以通过振幅和衰减周期来确定。振动法测量黏度的方式很多,包括扭转振动式(简称扭摆法)、振动片式等。常用的振动法测黏度的方式为扭转振动式,它又包括衰减振动式和强制振动式。其中,衰减振动式是依据熔体内做扭转振动的固体在受到黏性力的作用下,扭转振幅逐渐衰减,通过测量振幅衰减率来计算熔体黏度,衰减率和黏度分别由式(6)和式(7)计算。

$$\lambda = 2.303 \frac{\lg A_n - \lg A_{n+m}}{m} \tag{6}$$

$$\eta = \frac{(DI)^{1/2}}{K} \lambda \tag{7}$$

式中: λ 为衰减率,等于两次振幅 A_n 与 A_{n+m} 的对数差与振动次数 m 之比; I 为系统的转动惯量, $\text{g} \cdot \text{cm}^2$; D 为单位扭转的转矩, $\text{N} \cdot \text{cm}$; K 为常数。

对确定的黏度测量系统, D 、 I 、 K 均为定值。

强制振动式基于额外对振动固体进行能量补偿,使振动维持设定的振幅和周期运动,用补偿能量的大小来计算熔体的黏度值,见式(8)。

$$\eta = \frac{2}{\pi \rho \tau} \cdot \left[\frac{2 \cdot J \cdot \left(\frac{\lambda}{\pi}\right) + \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2 + \dots}{R^4 + R^3 \delta} \right]^2 \tag{8}$$

式中: τ 为空载时扭摆周期, s ; J 为扭摆系统的转动惯量, $\text{g} \cdot \text{cm}$; R 为圆盘半径, cm ; δ 为圆盘厚度, cm 。

振动法测量熔体黏度对设备精度要求较高,适用于低黏度($0.0001 \sim 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)熔体(如高温金属液或合金熔体)的黏度测量。振动法具有振动周期和衰减测量方式简易、样品量较少等优点,通常需要用已知黏度的熔体对仪器常数进行精确校准。

2.5 非接触测量法

为了避免被测液体(熔体)与容器或测量元件接

触, Mason W^[8] 最早将超声波技术引入到液体黏度的测量试验中, 但早期的研究一直局限于常温。之后 Balasubramaniam K 等^[9] 利用固-熔体界面处超声波横向反射比发明了一种超声波传感器, 实现了高温下熔体温度和黏度的测量。Won-Kyu Rhim 等^[10] 采用高温静电悬浮装置, 在未与待测样品接触的情况下, 通过测量悬浮液滴振动衰减周期, 计算得到熔体的黏度。Haumesser P H 等^[11] 通过观察气膜悬浮中熔体的扰动-动力响应来获得黏度值。这些方法测量范围宽, 精度高, 适合高温下熔体熔渣的黏度测量, 但对设备要求高。

3 炉渣黏度的计算

由于炉渣黏度测量极度耗时费力, 且测量装置结构复杂易坏、高温测量不确定性高, 因此冶金工作者致力于炉渣黏度计算模型的开发。温度对黏度的影响显而易见, 早期的研究者给出了黏度与温度的依赖方程, 之后的研究工作在黏度-温度关系的基础上将炉渣成分、结构参数和热力学参数引入关系式中, 开发了多种黏度计算模型。由于冶金工程中的炉渣并不都是均匀性炉渣, 固相的出现使得纯液相黏度模型计算结果存在较大偏差, 一些适用于固液共存体系黏度计算的模型也应运而生。

3.1 黏度-温度依赖性方程

黏度与温度的常见关系模型有 Arrhenius 模型^[12]、Vogel-Fulcher-Tammann 模型^[13-15]、Adam-Gibbs 模型^[16-17]、Eyring 模型^[18]、Weymann-Frenkel 模型^[19] 和 Avramov-Milchev 模型^[20-21]。

3.1.1 Arrhenius 模型

19 世纪末, Arrhenius S^[12] 发现溶液黏度与温度, 见式(9)。

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad (9)$$

式中: A 和 B 为常数; T 为热力学温度, K。

Richet P^[17] 指出常数 B 仅与温度有关, 但部分试验结果中, $\ln \eta$ 与 $1/T$ 的关系并非线性, 因此 Porter D A 等^[22] 认为 B 是一个与体系成分和温度都有关的参数。熔体的流动在分子层面上描述为结构单元的相对运动, 而结构单元位移的前提是拥有一定黏滞活化能以克服能垒, 见式(10)。

$$\ln \eta = A + \frac{E_{\eta}}{RT} \quad (10)$$

式中: E_{η} 为黏滞活化能, J/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol · K)。

3.1.2 Vogel-Fulcher-Tammann 模型

Vogel-Fulcher-Tammann 模型在 Arrhenius 公式的温度项中引入另一参数 C , 表达式见式(11)。

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - C} \quad (11)$$

式中: C 为常数。

Urbain G^[23] 发现这个模型适用于描述硅酸盐熔体、过冷液体和玻璃的黏度与温度的关系。然而, Mauro J C 等^[24] 指出该模型外推到低温时误差较大。

3.1.3 Adam-Gibbs 模型

熔体黏度是熔体中不同物质(原子、离子和分子)协同排布的宏观表现, 结构重排的平均概率与结构弛豫时间呈反比, 可认为结构弛豫时间由微观体积中的构型变化控制。基于此, Richet P 等^[16-17] 提出用结构弛豫时间来表示熔体的剪切应变并给出了 Adam-Gibbs 黏度模型的一般表达式, 见式(12)。

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T S_c(T)} \quad (12)$$

式中: $S_c(T)$ 为 T 温度下的构型熵。

$$S_c = S_c(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{\Delta c_p}{T} dt \quad (13)$$

式中: T_{ref} 为参考温度, K; Δc_p 为等压条件下液体与玻璃相的比热容差, J/(mol · K)。

该模型给出了一个用于计算熔融硅酸盐黏度的半理论公式, 且能很好地描述黏度范围在 $1 \sim 1 \times 10^{10}$ Pa · s 的硅酸盐熔体黏度。

3.1.4 Eyring 模型

基于绝对反应速率理论, Eyring H 等^[18] 在分子尺度上建立了绝对反应速率理论与黏度的关系。化学反应直到参与的原子或分子聚集在一起形成活化络合物才会发生, 这意味着在化学反应发生之前必须克服能垒。除了活化能外, 化学反应总是涉及原子或分子之间平衡距离的变化。据此, Eyring 模型给出了液体黏度与温度的关系, 见式(14)。

$$\eta = \frac{hN}{V_m} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = \frac{hN\rho}{M} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (14)$$

式中: h 为 Planck 常量; N 为 Avogadro 常数; V_m 为摩尔体积, L/mol; ΔG^* 为黏滞活化的吉布斯自由能, J; M 为摩尔质量, g/mol。

Eyring 模型在形式上与 Arrhenius 模型类似, 但它们在理论上是不同的。

3.1.5 Weymann-Frenkel 模型

空穴理论认为液体性质由空穴的运动决定, 当

分子有足够能量克服势垒时,它可以从一个平衡位置移动到下一个平衡的空穴位置。Weymann H D^[19]利用力学和统计学的概念推导出了黏度与温度间的关系,见式(15)。

$$\eta = \left(\frac{RT}{E_w}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{(2mkT)^{\frac{1}{2}}}{V^{\frac{2}{3}} P_v} \cdot \exp\left(\frac{E_w}{kT}\right) \quad (15)$$

式中: E_w 为活化能,J/mol; m 为结构单元的质量,g; V 为结构单元的体积, cm^3 ; k 为 Boltzmann 常数,J/K; P_v 为空穴概率。

简化形式见式(16)。

$$\ln \eta = \ln A + \ln T + \frac{B}{T} \quad (16)$$

与 Arrhenius 模型相比,Weymann-Frenkel 模型引入了一个额外的绝对温度项,适用于描述硅酸盐熔体黏度与温度的关系。

3.1.6 Avramov-Milchev 模型

Milchev A 和 Porter D A 等^[21-22]通过将黏度与熔体热激活跃迁机制联系起来,假设黏度与系统结构单元平均跃迁频率呈反比,其中跃迁只有克服在相应活化能后才发生,引入能量势垒出现的概率来计算平均跃迁频率,见式(17)。

$$\langle v \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} V_i \cdot P_i(E_i) \quad (17)$$

式中: $\langle v \rangle$ 为平均跳跃频率,Hz; V_i 为分子跳跃频率,Hz; $P_i(E_i)$ 为概率分布函数(这里使用的 Poisson 概率分布)。

利用活化能的分散性和最大概率下的活化能值,得到式(17)的解,然后将分散性与熵联系起来,导出 Avramov-Milchev 的黏度模型,见式(18)。

$$\eta = \eta_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{T}\right)^{\alpha} \quad (18)$$

式中: η_{∞} 为常数; θ 为开尔文参数; α 为无量纲量。

上述几个模型给出了黏度与温度的关系式,并在分子尺度上对黏度机理进行了讨论,能计算简单熔体体系的黏度,虽然不能直接应用于复杂的冶金炉渣体系,但为多组元渣系黏度模型的进一步发展提供了理论基础。

3.2 成分拟合模型

黏度-成分模型是通过炉渣成分与黏度-温度模型中参数的关系构建起来,见表 2。最简单的方式是将熔渣成分直接拟合到参数中去,如 Lakatos 模型^[25]和 Kim 模型^[26]。这类模型在其拟合所有数据范围内拥有较好的预测效果,且形式简单。Urbain 模型^[5,27]基于 Weymann-Frenkel 公式,将炉渣成分

分为网络形成子、网络修饰子和两性氧化物 3 类,而 Riboud P^[28]在 Urbain 模型的基础上将 CaF_2 和碱金属氧化物单独分出,一定程度上提高了模型的预测精度。Kondratiev A 等^[29]将 Urbain 模型修正后应用到 Al_2O_3 - CaO - FeO - SiO_2 体系,该模型使用一组模型参数能准确预测整个成分(一元、二元、三元和四元)在一定温度范围内的黏度。 CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO 是冶金过程的重要基础渣系,得益于大量的黏度试验数据,Gan L 等^[30]基于 Vogel-Fulcher-Tammann 公式建立了一个质量分数适用范围更广的炉渣黏度计算模型。这些模型在开发时只针对特定渣系,基于黏度-温度关系通过已有的试验数据进行拟合,为了得到较高的模型预测精度而引入大量模型参数,拟合过程缺乏理论基础,虽保证了计算结果的合理性但也决定了模型不能广泛适应其他渣系。

3.3 结构模型

炉渣性能与其微观结构密切相关,为了通过结构对性能进行预测,采用合适的参数表征熔渣的结构,并建立结构与性能之间的关系就显得尤为重要。常用于熔渣性能预测的结构表征参数有碱度(B)、光学碱度(A)、桥氧(BO 、 O^{θ})、非桥氧(NBO 、 O^{-})和自由氧(FO 、 O^{2-})质量分数以及聚合度 NBO/T 和 Q^n 。基于结构参数的黏度预测模型见表 3。

根据 Lewis 炉渣酸碱理论^[31],熔渣中的碱性氧化物能离解出自由氧离子 O^{2-} ,作为网络修饰子;酸性氧化物能吸收自由氧离子 O^{2-} 转变为络离子,作为网络形成子。另外,少数氧化物在酸性炉渣中能离解出显示碱性的 O^{2-} ,在碱性炉渣中能吸收 O^{2-} 转变为显示酸性的络离子,称为两性氧化物。炉渣碱度则是炉渣中碱性氧化物质量分数与酸性氧化物质量分数之比。Iida T 等^[32]发现 Urbain 和 Ribound 模型虽然将氧化物按酸碱性进行了分类,但同一类中不同氧化物对黏度的影响未能描述,因此基于 Arrhenius 公式,通过引入不同氧化物修正参数及炉渣碱度构建了炉渣黏度与成分的关系模型。模型中指前因子与黏滞活化能为温度的函数,综合碱度 B_i 反映炉渣成分对结构的影响。该模型拟合参数较多,适用的成分和温度范围有限。

光学碱度是由 Duffy J 等^[33-34]在研究硅酸盐时提出,通过光学方法测定氧化物“释放电子”的能力,炉渣光学碱度由渣中各氧化物释放电子能力总和表示,光学碱度值越大说明渣中自由氧离子 O^{2-} 越多,炉渣聚合程度越低,炉渣结构越简单。Mills K 等^[35]基于 Arrhenius 公式考虑 AlO_4^{5-} 四面体的电荷

补偿作用,通过修正光学碱度表征熔渣结构,建立光
学碱度模型(NPL)。该模型能较好地运用于钢渣、
含氟保护渣黏度的预测,但对高 Al₂O₃ 煤灰渣系,

电荷补偿消耗碱性氧化物阳离子导致修正光学碱度
过低,不能很好地表达炉渣结构信息,预测效果
不佳。

表 2 典型黏度-成分模型
Table 2 Classic viscosity-composition models

参考文献	η - T 关系	模型内容	适用渣系
Lakatos T, et al. ^[25] 1972 年	Vogel- Fulcher-Tam- mann	$A=1.518\ 3x_{\text{Al}_2\text{O}_3}-1.603\ 0x_{\text{CaO}}-5.493\ 6x_{\text{MgO}}+1.478\ 8x_{\text{Na}_2\text{O}}-0.835\ 0x_{\text{K}_2\text{O}}-2.455\ 0$	玻璃熔体
		$B=2\ 253.4x_{\text{Al}_2\text{O}_3}-3\ 919.3x_{\text{CaO}}+6\ 285.3x_{\text{MgO}}-6\ 039.7x_{\text{Na}_2\text{O}}-1\ 439.6x_{\text{K}_2\text{O}}+5\ 736.4$	
		$C=294.4x_{\text{Al}_2\text{O}_3}+544.3x_{\text{CaO}}-384.0x_{\text{MgO}}-25.07x_{\text{Na}_2\text{O}}-321.0x_{\text{K}_2\text{O}}+471.3$	
Kim J W, et al. ^[26] 1992 年	Arrhenius	$\ln A=-2.307-0.046x_{\text{SiO}_2}-0.07x_{\text{CaO}}-0.041x_{\text{MgO}}-0.185x_{\text{Al}_2\text{O}_3}+0.035x_{\text{CaF}_2}-0.095x_{\text{B}_2\text{O}_3}$	保护渣
		$B=6\ 807+70.7x_{\text{SiO}_2}+32.58x_{\text{CaO}}+312.7x_{\text{Al}_2\text{O}_3}-34.8x_{\text{Na}_2\text{O}}-176.1x_{\text{CaF}_2}-167.4x_{\text{Li}_2\text{O}}+59.7x_{\text{B}_2\text{O}_3}$	
		网络形成子: SiO ₂ , P ₂ O ₅ 等; 网络修饰子: CaO, MgO, FeO, Na ₂ O, K ₂ O 等; 两性氧化物: Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ 等	
Urbain G, et al. ^[5,27] 1981 年	Weymann-Fren- kel	$\ln A=-(0.293B+11.571)$	高炉渣 保护渣 煤灰
		$B=B_0+B_1x_G^{\text{a}}+B_2(x_G^{\text{a}})^2+B_3(x_G^{\text{a}})^3$	
		$B_i=a_i+b_i+c_ia^2$ 式中: a_i , b_i , c_i 为常数	
Riboud P, et al. ^[28] 1981 年	Weymann-Fren- kel	'SiO ₂ ': SiO ₂ , P ₂ O ₅ , B ₂ O ₃ 等; 'CaO': CaO, MgO, FeO, MnO 等; 'Al ₂ O ₃ ': Al ₂ O ₃ , TiO ₂ 等;	高炉渣 保护渣 煤灰
		'CaF ₂ ': CaF ₂ ; 'Na ₂ O': Na ₂ O, K ₂ O 等	
		$\ln A=-19.81+1.73x_{\text{CaO}}+3.58x_{\text{CaF}_2}+7.02x_{\text{Na}_2\text{O}}-35.76x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ $B=31.140-23.896x_{\text{CaO}}-46.356x_{\text{CaF}_2}-39.159x_{\text{Na}_2\text{O}}-68.833x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	
Kondratiev A, et al. ^[63] 2001 年	Weymann-Fren- kel	$\ln A=-(mB+n)$	Al ₂ O ₃ - CaO-FeO- SiO ₂
		$m=\sum m_i \cdot x_i$	
		$B=\sum_{i=0}^3 b_i^0 \cdot x_s^i + \sum_{i=0}^3 \sum_{j=1}^2 \left(b_i^{\text{C}\cdot j} \cdot \frac{x_{\text{C}}}{x_{\text{C}}+x_{\text{F}}} + b_i^{\text{F}\cdot j} \cdot \frac{x_{\text{C}}}{x_{\text{C}}+x_{\text{F}}} \right) \cdot \alpha^j \cdot x_s^i$	
Gan L, et al. ^[30] 2014 年	Vogel- Fulcher-Tam- mann	$B=\sum b_ix_i$; $C=\sum c_ix_i$	高炉渣 Al ₂ O ₃ - CaO-MgO- SiO ₂
		$\sum_{j=1}^n \left[\lg \eta_{\text{mean}} - \left(A + \frac{B}{T-C} \right) \right]^2$	

一般情况下,炉渣中氧离子有 3 种类型:作为 2 个成网四面体共有顶角的氧离子,即起“桥梁”作用的氧离子为桥氧(BO),用 O⁰ 表示;仅与 1 个成网四面体相连的氧离子为非桥氧(NBO),用 O⁻ 表示;以自由氧离子形式存在的称为自由氧,即 O²⁻。Reddy R G 等^[36-37]将 Weymann-Frenkel 公式中黏滞活化能与桥氧浓度联系起来,有效地预测了二元硅酸盐体系的黏度;之后 Yan Z 等^[38-39]在 Reddy 模型基础上考虑不同金属阳离子对氧离子类型的影响和 Al₂O₃ 的电荷补偿效应,将其扩展到 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO 体系,计算结果与试验结果吻合度较高;Zhang L 等^[40-41]基于简化后的 Weymann-

Frenkel 公式,黏滞活化能是桥氧和自由氧的函数,适用于 CaO-MgO-MnO-FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 体系;Tanaka 模型^[42]基于 Arrhenius 公式,针对 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 渣系仅将 SiO₂ 作为网络形成子计算非桥氧和自由氧浓度,构建黏滞活化能函数;Suzuki M 等^[43-44]的准化学模型的基础是 Frenkel 动力学理论,考虑 3 种氧离子及其连接形成的结构单元和电荷补偿效应,在 Al₂O₃-CaO-FeO-MgO-SiO₂ 体系中试验数据与计算结果有较好的吻合度,但在高质量分数 SiO₂ 条件下偏差很大。Zhang G H 等^[45]将不同氧离子类型根据相连阳离子种类进行细分,考虑 Al₂O₃ 的电荷补偿效应,并将 P₂O₅、Fe₂O₃ 和

表 3 黏度-结构模型
Table 3 Structure based models

结构参数	参考文献	η - T 关系	模型内容	适用渣系
碱度(B)	Iida T, et al. [32] 2000 年	Arrhenius	$A=1.745-1.962\times10^3T+7.00\times10^{-7}T^2$ $E=11.11-3.65\times10^{-3}T$ $\eta_0=\sum\eta_{0i}\cdot X_i$ $B_i^*=\frac{\sum(\alpha_iW_i)_B+\alpha_{Fe_2O_3}^*W_{Fe_2O_3}}{\sum(\alpha_iW_i)_A+\alpha_{Al_2O_3}^*W_{Al_2O_3}+\alpha_{TiO_2}^*W_{TiO_2}}$ 式中: A 和 B 分别为酸性氧化物和碱性氧化物	高炉渣 保护渣
光学碱度(Λ)	Mills K, et al. [35] 1999 等	Arrhenius	$\ln A=-232.2\Lambda_{\text{corr}}^2-357.3\Lambda_{\text{corr}}-144.2$ $\ln(B/100)=-1.77+2.88/\Lambda_{\text{corr}}$	保护渣
	Reddy R G, et al. [36,64] 1991 年, 2005 年	Weymann- Frenkel	$\eta=(2/3)N_hR_h(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}\exp[E/(RT)]$ $E=E^*/[A(1-N_O^0)+1]^{1/(n-1)}$	二元硅酸盐
桥氧浓度、 非桥氧浓度、 自由氧浓度	Zhang L, et al. [40-41] 1998 年	Weymann- Frenkel	$E_\eta=a+b(N_O^0)^3+c(N_O^0)^2+d(N_O^{2-})$ $\ln A=a+bE_\eta$	CaO-MgO-MnO- FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂
	Nakamoto M, et al. [42] 2005 年	Arrhenius	$E_v=\frac{E}{1+(\alpha_m)^{1/2}}$ $\alpha_m=\sum_{i=1}^{m-1}M_iO\cdot(N_O^-+N_O^{2-})+\sum_{i=1}^{m-1}\sum_{j=i+1}^m\frac{\alpha_{M_i}+\alpha_{M_j}}{2}\cdot N_O^{2-}$	SiO ₂ -MO; CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ; CaO-SiO ₂ -FeO
	Suzuki M, et al. [43-44] 2013 年	Eyring	$\eta=\frac{2RT}{\Delta E_{\text{vap}}}\cdot\frac{(2\pi m_{\text{SU}}kT)^{\frac{1}{2}}}{v_{\text{SU}}^{\frac{2}{3}}}\cdot\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ $m_{\text{SU}}=m_{\text{O}^0}x_{\text{O}^0}+m_{\text{O}^-}x_{\text{O}^-}+m_{\text{O}^{2-}}x_{\text{O}^{2-}}$ $v_{\text{SU}}=v_{\text{O}^0}x_{\text{O}^0}+v_{\text{O}^-}x_{\text{O}^-}+v_{\text{O}^{2-}}x_{\text{O}^{2-}}$ $E_a=E_{a,\text{O}^0}x_{\text{O}^0}+E_{a,\text{O}^-}x_{\text{O}^-}+E_{a,\text{O}^{2-}}x_{\text{O}^{2-}}+E_a^{\text{ch/c}}$ $\Delta E_{\text{vap}}=\exp(E_{v,\text{O}^0}x_{\text{O}^0}+E_{v,\text{O}^-}x_{\text{O}^-}+E_{v,\text{O}^{2-}}x_{\text{O}^{2-}})$	Al ₂ O ₃ -CaO- MgO-SiO ₂
	Zhang G H, et al. [45] 2014 年	Arrhenius	$\ln A=k(E-572\,516)-17.47$ $k=\sum_{i,j\neq\text{SiO}_2}(x_i k_i)/\sum_{i,j\neq\text{SiO}_2}x_i$ $E=\frac{572\,516\times2}{n_{\text{O}_{\text{Si}}}+\alpha_{\text{Al}}n_{\text{O}_{\text{Al}}}+\sum\alpha_i\cdot n_{\text{O}_i}+\sum\alpha_{\text{Al},i}\cdot n_{\text{O}_{\text{Al},i}}+\sum\alpha_{\text{Si}}^i\cdot n_{\text{O}_{\text{Si}}^i}+\sum\alpha_{\text{Al}}^i\cdot n_{\text{O}_{\text{Al}}^i}}$	大多数渣系适用
NBO/ T Q^n	Yan Z, et al. [38-39] 2018 年	Weymann- Frenkel	$\eta=(2/3)N_hR_h(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}\exp[E/(RT)]$ $E=a+\sum_{n=1}^3(b_{i,n}(N_{\text{O}_i^0})^n+c_{j,n}(N_{\text{O}_j^-})^n+d_{k,n}(N_{\text{O}^*})^n);$ ($i=\text{Si}^{4+},\text{Al}^{3+};j=\text{Ca}^{2+},\text{Mg}^{2+},\text{Fe}^{2+}$)	Al ₂ O ₃ -CaO-MgO- FeO-SiO ₂ ; Al ₂ O ₃ -CaO- MgO-TiO ₂ -SiO ₂
	Senior C, et al. [46] 1995 年	Weymann- Frenkel	$A=a_0+a_1B+a_2\cdot\text{NBO}/T$ $B=b_0+b_1\alpha+b_2\alpha^2+b_3x_{\text{SiO}_2}+b_4x_{\text{SiO}_2}\alpha+b_5x_{\text{SiO}_2}\alpha^2+b_6x_{\text{SiO}_2}^2+$ $b_7x_{\text{SiO}_2}^2\alpha+b_8x_{\text{SiO}_2}^2\alpha^2+b_9NX_{\text{SiO}_2}^3+b_{10}x_{\text{SiO}_2}^3\alpha+b_{11}x_{\text{SiO}_2}^3\alpha^2$	煤灰
	Avramov I, et al. [20] 2003 年	Avramov- Milchev	$\langle v\rangle=v_{\infty}\sum_{n=0}^4Q^n\cdot\exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right)$ $Y(Q^{4,n})=P^n$	二元硅酸盐
	Grundy A N, et al. [50-51] 2008 年	Arrhenius	$A=A_{\text{MeO}_x}x(\text{MeO}_x)+A_{\text{SiO}_2}^*x(\text{SiO}_2)+A_{\text{SiO}_2}^E x(\text{SiO}_2)P^{40}+$ $A_{\text{Me-Si}}x(\text{MeO}_x)x(\text{SiO}_2)+A_{\text{Me-Si}}^R x(\text{SiO}_2)(P^4-P^{40})$ $E=E_{\text{MeO}_x}x(\text{MeO}_x)+E_{\text{SiO}_2}^*x(\text{SiO}_2)+E_{\text{SiO}_2}^E x(\text{SiO}_2)P^{40}+$ $E_{\text{Me-Si}}x(\text{MeO}_x)x(\text{SiO}_2)+E_{\text{Me-Si}}^R x(\text{SiO}_2)(P^4-P^{40})$	大多数渣系适用
ΔG^*	Sichen D, et al. [52] 1994 年	Eyring	$\eta=\frac{hN}{V_m}\cdot\exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right)=\frac{hN\rho}{M}\cdot\exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$ $\Delta G^*=\sum\sum X_{ij}\cdot\Delta G_{ij}^*+G_{\text{ideal}}+\Delta E_G^*$	Al ₂ O ₃ -CaO- MgO-SiO ₂

TiO₂引入的氧离子单独分类,应用的渣系成分范围涉及 Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO、FeO、MnO、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、Fe₂O₃ 和 P₂O₅,且拥有较

好的预测效果。

NBO/T(T 为 Si⁴⁺、Ti⁴⁺ 和 Al³⁺)表征熔渣网络结构的解聚程度,即非桥氧数与网络形成子质量

分数之间的比值。NBO/T 数值越大表明非桥氧数越多,熔渣解聚程度越高。结构单元 Q^n 的 n 代表了每一个网络形成子连接的桥氧的个数,表示炉渣的聚合程度。Senior C 等^[46]将 NBO/T 参数引入 Weymann-Frenkel 公式参数 A 中,而参数 B 为 SiO_2 质量分数的函数,该模型能很好地运用于硅酸盐高黏度 ($1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 范围的预测。Avramov I^[20]引入了结构单元 Q^n 以揭示活化能对炉渣成分的依赖性。该模型可以描述低浓度改性氧化物导致黏度急剧下降的“润滑作用”,但不能描述 Al_2O_3 的两性或电荷补偿作用。近 30 年来,一系列熔渣吉布斯自由能模型得到发展,其中 Pelton A D 等^[47-49]提出的准晶格模型已建立熔渣体系大型数据库,应用于热力学软件 FactSage 中,可计算多元熔渣的相图及热力学性能,同时基于吉布斯自由能可计算不同温度及组分下多元熔渣中结构单元 Q^n 的浓度。假设熔体中离子随机分布,桥氧 T—O—T 的概率定为与每一个网络形成子 T 相连氧,用 p 表示。基于 p 及 Q_i 可分析熔体结构的复杂程度,进而建立起与熔体黏度的联系^[50-51]。

Sichen D 等^[52]在 Eyring 模型基础上,通过将黏流活化吉布斯能与炉渣成分联系起来,开发了用于估算离子熔体黏度的 KTH 模型。该模型能很好地预测一元到四元金属和熔渣体系的黏度,然而目前黏度不能完全与吉布斯能联系起来,无法覆盖整个炉渣区域。

3.4 固液共存多相黏度模型

部分冶金过程在多相炉渣体系中进行,例如形成的高熔点组分会悬浮在熔渣中,或者结晶颗粒由于液相低于完全熔化温度也会存在。固相的存在导致基于完全熔融状态下开发的黏度模型产生较大偏差。偏差取决于固相体积分数以及固相颗粒形状和大小。为了描述多相炉渣体系的黏性流动行为,前人进行了持续不断的努力,这里给出一些可接受的黏度机理,如 Einstein 模型^[53]和 Roscoe 模型^[54]。

在 20 世纪初,Einstein 发现并推导出固液混合物黏度与固相颗粒体积分数的关系,见式(19)。

$$\eta_e = \eta_l \cdot (1 + 2.5\theta) \quad (19)$$

式中: η_e 为表观黏度; η_l 为纯液相黏度; θ 为熔渣中固相的体积分数。

该模型仅适用于含固相体积分数非常低(体积分数低于 5%)且固相为球形颗粒的多相体系,且未考虑颗粒-颗粒间相互作用(例如碰撞)^[55]。Ward S 和 Whitmore R 指出该模型中系数 2.5 只对刚性小

球适用,且会根据最大颗粒与最小颗粒粒径之比 ($3:1 \sim 1:1$) 在 1.9~4.0 变化^[56]。

在 Einstein 模型基础上,Roscoe R^[54]通过研究含有截然不同尺寸球体颗粒悬浮液的黏度,得到黏度对固相颗粒尺寸分布的依赖性,基于固液混合物黏度与体积分数之间的关系,得出表达式见式(20)。

$$\eta_e = \eta \cdot (1 - \theta)^{-2.5} \quad (20)$$

该模型可以处理各种尺寸的固相颗粒,并且理论上对液体中固相颗粒的所有体积分数均有效。

将上述两个模型概括为 Einstein-Roscoe 模型,见式(21)。

$$\eta_e = \eta \cdot (1 - R \cdot \theta)^{-n} \quad (21)$$

式中: R 和 n 为通过试验数据优化的经验参数。

Kondratiev A 和 Jak E 在研究 Al_2O_3 -CaO-“FeO”- SiO_2 体系时表示,该模型可以很好地适用多相炉渣体系, $R=2.04$ 和 $n=-1.29$, 固相颗粒的体积分数可以达到 30%^[57]。Wright S 等在研究含结晶相炉渣黏度时,发现 2 个参数与颗粒粒径有关,但却并未给出具体的关系^[58-59]。Einstein-Roscoe 模型由于形式简单而被广泛应用,但 R 和 n 随所研究的体系而改变,在 R 和 n 参数合并诸如固相粒度和形状的函数后,能大大扩展该模型的应用范围^[60-62]。对渣相中含有气泡和固相颗粒的复杂多相高温体系的黏度计算模型的深入研究,尤其是含钛炉渣(含钛高炉渣和电炉高钛渣)的研究,具有很好的理论和现实意义。

3.5 黏度模型进展

黏度模型从构建原理上可分为理论模型、经验模型和半理论半经验模型。理论模型从物质结构出发,根据量子力学和统计热力学原理推导熔体的黏度解析表达式,例如早期的黏度与温度的关系模型。这类模型物理意义清晰,但应用范围窄,外延性小。经验模型则是通过试验数据的直接拟合得到黏度的表达式,例如黏度-成分关系模型。这类模型物理意义不明确,但计算结果在一定范围内较为精确。半理论半经验模型以理论模型为基础,结合试验数据对其加以修正,由此使得计算结果更加精确,应用范围更加广泛,例如大多数的结构模型和 Einstein-Roscoe 模型。上述的理论模型是基于简单熔体结构推导出来的,由于目前对熔渣结构认识依旧不足,故此类模型暂未直接应用于炉渣。上述的经验或半经验黏度计算模型都需要通过试验数据进行拟合,含有较多的经验参数,因而适用范围都有一定限制。因此加深对炉渣结构的了解,从更深层次理论来描

述炉渣黏度与结构间关系的方法,构建适合炉渣体系的理论模型将是今后研究的方向。另外,就炼铁炉渣而言,目前的黏度模型都集中在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ 体系^[63-64]。随着优质铁矿资源的消耗,炼铁炉料成分将更加复杂(高质量分数的 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 等),开发适用范围广、通用性强的黏度模型对优化复杂铁矿资源利用流程具有重要意义。

近年来,随着计算机技术的发展,基于计算机模拟计算方法(密度泛函从头算法、第一性原理或分子动力学等原理)计算熔体的物理化学性质也引起了研究者的注意,已有研究者对分子动力学模拟的黏度计算进行了有效尝试。分子动力学是一种依据统计力学的方法借助计算机来研究物质结构和性能的手段。通过分子动力学模拟计算可以得到熔体基本结构信息和一些动力学性质。通过分子动力学模拟对渣中粒子的运动轨迹进行统计分析,可以得到均方位移(mean square displacement,简写 MSD)与时间的关系式^[65],见式(22)。

$$MSD = \langle \Delta \bar{r}(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum |r_{i(t)} - r_{i(0)}|^2 \rangle \quad (22)$$

式中: $r_{i(t)}$ 为粒子*i*在*t*时刻的位置,尖括号表示多时刻统计平均值。

通过 Einstein 关系式,将粒子均方位移函数取长时间的渐进极限可建立起其与熔体中该类粒子自扩散系数*D*的关系式,见式(23)^[66]。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \cdot \frac{d[\Delta \bar{r}(t)^2]}{dt} \quad (23)$$

基于某类特征粒子(原子、分子、团簇结构或具有一定尺寸的络合物)的自扩散系数可以计算熔体的剪切黏度,常用的关系式为 Stokes-Einstein 和 Eyring 公式^[67-68]。其中,Stokes-Einstein 公式将具有一定黏度熔体中扩散粒子的流动性与其穿过周围介质所受到的摩擦力建立起联系。在 Eyring 模型中,熔体中粒子的扩散是通过粒子从近邻粒子形成的结构单元跃迁到另一结构单元而发生的。基于 Stokes-Einstein 和 Eyring 公式,均可推导得出熔体中粒子自扩散系数和剪切黏度的关系式,见式(24)。

$$\eta = \frac{K_B T}{D \lambda} \quad (24)$$

式中: K_B 为玻耳兹曼常量;*T*为体系的温度; λ 为粒子跃迁步长。

WU T 等^[69]运用此方法对 CaO-SiO_2 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 体系进行了尝试,计算结果与试验数据吻合

度较高。但就目前炉渣的分子动力学研究而言,体系还是相对比较简单,且模拟过程中势函数是整个模拟的关键。所以找到一个适用于多组分复杂体系熔渣模拟的精确又不复杂的势函数将是炉渣模拟研究工作者一个重要的研究方向,这也将促进分子动力学在黏度计算上的进一步发展。

4 结语

均相炉渣的黏度主要与组成、结构和温度有关,而非均相炉渣的黏度则与固相体积分数、颗粒尺寸和颗粒形貌密切相关。常用的熔渣黏度测试方法有毛细管法、落球法、旋转柱体法和振荡法,一些非接触式的测量方法也被开发用于高温熔体的黏度测量。考虑到黏度测量是一项非常耗时的工作,开发黏度计算模型对提升冶金流程效率具有重要意义。早期的黏度模型从分子尺度上对黏度机理进行了讨论,为后续黏度模型的发展提供了理论基础。黏度-成分模型属于经验模型,计算结果只在拟合数据范围内合理。随着对炉渣结构认识的深入,通过炉渣组成获得结构表征参数,基于黏度与温度的关系构建起半经验模型,参数依旧来自于试验数据拟合,应用范围和准确度较黏度-成分模型有所提高。对于非均匀性多相炉渣的黏度计算,Einstein-Roscoe 模型因形式简单而应用广泛,引入固相粒度和形状的函数后能扩展该模型的应用范围和精度。已有的炉渣黏度计算模型属于经验和半经验模型,因此加深对炉渣结构的了解,从更深层次理论来描述炉渣黏度与结构间关系的方法,构建适合炉渣体系的理论模型,扩展黏度模型的适用性将是今后的研究方向。另外,基于计算机模拟计算方法(密度泛函从头算法、第一性原理或分子动力学等原理)计算熔体的物理化学性质也将是炉渣黏度模型研究工作者的另一个重要研究方向。

参考文献:

- [1] Sohn I, Min D J. A review of the relationship between viscosity and the structure of calcium-silicate-based slags in iron-making[J]. Steel Research International, 2012, 83(7):611.
- [2] Mills K C. The estimation of slag properties [EB/OL]. Southern African Pyrometallurgy 2011 International Conference, 2011. <http://pyrometallurgy.co.za/KenMills/KenMills.pdf>.
- [3] Mills Kenneth C. The influence of structure on the physico-chemical properties of slags[J]. ISIJ International, 1993, 33(1):148.
- [4] Kozakevitch P. Viscosity of lime-aluminasilica melts between

- 1 600 °C and 2 100 °C[J]. Proceedings Metallurgical Society Conferences, 1961(7): 97.
- [5] Urbain G, Bottinga Y, Richet P. Viscosity of liquid silica, silicates, and aluminosilicates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(6):1061.
- [6] 徐永通, 丁毅, 蔡漳平, 等. 高炉熔渣干式显热回收技术研究进展[J]. *中国冶金*, 2007, 17(9):1. (XU Yong-tong, DING Yi, CAI Zhang-ping, et al. Development of heat recovery from blast furnace slag using dry granulation methods[J]. *China Metallurgy*, 2007, 17(9):1.)
- [7] 白晨光. 含钛高炉渣的若干物理化学问题研究[D]. 重庆:重庆大学, 2003. (BAI Chen-guang. Study on Some Physical Chemistry Problems of Blast Furnace Slag-bearing Titania [D]. Chongqing: Chongqing University, 2003.)
- [8] Mason W, Baker W, McSkimin H, et al. Measurement of shear elasticity and viscosity of liquids at ultrasonic frequencies[J]. *Physical Review*, 1949, 75(6): 936.
- [9] Balasubramaniam K, Shah V V, Costley R D, et al. High temperature ultrasonic sensor for the simultaneous measurement of viscosity and temperature of melts[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1999, 70(12):4618.
- [10] Won-Kyu Rhim, Kenichi Ohsaka. Thermophysical properties measurement of molten silicon by high-temperature electrostatic levitator: Density, volume expansion, specific heat capacity, emissivity, surface tension and viscosity[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 208(1):313.
- [11] Haumesser P H, Bancillon J, Daniel M, et al. High-temperature contactless viscosity measurements by the gas-film levitation technique: Application to oxide and metallic glasses [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2002, 73(9):3275.
- [12] Arrhenius S. Über die innere Reibung verdünnter wässriger Lösungen[J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 1887, 1(1):285.
- [13] Fulcher G S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1925, 8(6): 339.
- [14] Tammann G, Hesse W. Die abhängigkeit der viscosität von der temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten[J]. *Zeitschrift Für Anorganische Chemie*, 1926, 156(1): 245.
- [15] Vogel H. Das temperatur abhängigkeitgesetz der viskosität von flüssigkeiten[J]. *Physik Z*, 1921, 22: 645.
- [16] Richet P, Robie R A, Hemingway B S. Low-temperature heat capacity of diopside glass ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$): A calorimetric test of the configurational-entropy theory applied to the viscosity of liquid silicates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(7):1521.
- [17] Richet P. Viscosity and configurational entropy of silicate melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 48(3): 471.
- [18] Eyring H, Urry D W. The theory of absolute reaction rates [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1938, 34(1):41.
- [19] Weymann H D. On the hole theory of viscosity, compressibility, and expansivity of liquids[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1962, 181(2):131.
- [20] Avramov I, Rüssel C, Keding R. Effect of chemical composition on viscosity of oxide glasses[J]. *Journal of Non Crystalline Solids*, 2003, 324(1):29.
- [21] Milchev A, Avramov I. On the influence of amorphization on atomic diffusion in condensed systems[J]. *Physica Status Solidi*, 1983, 120(1):123.
- [22] Porter D A, Easterling K E, Sherif M. Phase Transformations in Metals and Alloys(Revised Reprint) [M]. FL USA: CRC Press, 2009.
- [23] Urbain G. Viscosity of silicate melts: Measure and estimation [J]. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 1985, 80(9):139.
- [24] Mauro J C, Yue Y, Ellison A J, et al. Viscosity of glass-forming liquids[J]. *PNAS*, 2009, 106(47):19780.
- [25] Lakatos T, Johansson L G, Simmingskold B. Viscosity temperature relations in the glass system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO}$ in the composition range of technical glasses[J]. *Glass Technology*, 1972, 13(3):88.
- [26] Kim J W, Choi J, Kwon O D, et al. Viscous characteristics of synthetic mold powder for high speed continuous casting[J]. *Forth International Conference on Molten Slags and Fluxes*. Sendai: ISIJ, 1992:468.
- [27] Urbain G, Cambier F, Deletter M, et al. Viscosity of silicate melts[J]. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 1981, 80(9): 139.
- [28] Riboud P, Roux Y, Lucas L, et al. Improvement of continuous casting powders[J]. *Fachberichte Huttenpraxis Metallweiterverarbeit*, 1981, 19(8):859.
- [29] Kondratiev A, Jak E. Review of experimental data and modeling of the viscosities of fully liquid slags in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-SiO}_2$ system[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2001, 32(6):1015.
- [30] Gan L, Lai C. A general viscosity model for molten blast furnace slag [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2014, 45(3):875.
- [31] Lewis G N. Acids and bases[J]. *Journal of the Franklin Institute*, 1938, 226(3):293.
- [32] Iida T, Sakai H, Kita Y, et al. Equation for estimating viscosities of industrial mold fluxes[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2000, 19(3/4):153.
- [33] Duffy J, Ingram M. Optical basicity—V a correlation between the lewis (optical) basicity of oxyanions and the strengths of brønsted acids in aqueous solution[J]. *Inorg Nucl Chem*, 1976, 38(10):1831.
- [34] Duffy J, Ingram M. Optical basicity—IV: Influence of electronegativity on the lewis basicity and solvent properties of molten oxyanion salts and glasses[J]. *Inorg Nucl Chem*, 1975, 37(5):1203.
- [35] Mills K, Sridhar S. Viscosities of ironmaking and steelmaking slags[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 1999, 26(4):262.
- [36] Reddy R G. Prediction of viscosities of binary silicate melts [J]. *EPD Congress*, 1991, 91: 523.
- [37] Hu H, Reddy R G. Modeling of viscosities of binary alkaline earth metal oxide and silicate melts[J]. *High Temperature*

- Science, 1988, 28: 195.
- [38] Yan Z, Reddy R G, Lü X, et al. Viscosity of iron oxide aluminosilicate melts[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2019, 50(1):251.
- [39] Yan Z, Reddy R G, Lü X. Structure based viscosity model for aluminosilicate slag[J]. ISIJ International, 2019, 59(6): 1018.
- [40] Zhang L, Jahanshahi S. Review and modeling of viscosity of silicate melts: Part I. Viscosity of binary and ternary silicates containing CaO, MgO, and MnO[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 1998 29(1):177.
- [41] Zhang L, Jahanshahi S. Review and modeling of viscosity of silicate melts: Part II. Viscosity of melts containing iron oxide in the CaO-MgO-MnO-FeO-Fe₂O₃-SiO₂ system[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 1998, 29(1): 187.
- [42] Nakamoto M, Lee J, Tanaka T. A model for estimation of viscosity of molten silicateslag[J]. ISIJ International, 2005, 45(5):651.
- [43] Suzuki M, Jak E. Quasi-chemical viscosity model for fully liquid slag in the Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ system—Part I: Revision of the model[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2013, 44(6):1435.
- [44] Suzuki M, Jak E. Quasi-chemical viscosity model for fully liquid slag in the Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ system. Part II: Evaluation of slag viscosities[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2013, 44(6):1451.
- [45] Zhang G H, Chou K C, Mills K. A structurally based viscosity model for oxide melts[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2014, 45(2): 698.
- [46] Senior C, Srinivasachar S. Viscosity of ash particles in combustion systems for prediction of particle sticking[J]. Energ Fuel, 1995, 9(2): 277.
- [47] Pelton A D, Chartrand P. The modified quasi-chemical model; Part II. Multicomponent solutions[J]. Metallurgical and Materials Transaction A, 2001, 32(6):1355.
- [48] Pelton A D, Degterov S, Eriksson G, et al. The modified quasichemical model I—Binary solutions[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2000, 31(4):651.
- [49] Pelton A D, Blander M. Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasichemical approach-application to silicate slags[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 1986, 17(4):805.
- [50] Grundy A N, Liu H, Jung I H, et al. A model to calculate the viscosity of silicate melts Part I: Viscosity of binary SiO₂-MeO_x systems (Me = Na, K, Ca, Mg, Al)[J]. Int J Mater Res, 2008, 99(11):1185.
- [51] Grundy A N, Jung I H, Pelton A D, et al. A model to calculate the viscosity of silicate melts Part II: The NaO_{0.5}-MgO-CaO-AlO_{1.5}-SiO₂ system [J]. Int J Mater Res, 2008, 99 (11):1195.
- [52] Sichen D, Bygdén J, Seetharaman S. A Model for estimation of viscosities of complex metallic and ionic melts[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 1994, 25(4): 519.
- [53] Einstein A. A new determination of molecular dimensions [J]. Annals of Physics, 1906, 19:289.
- [54] Roscoe R. The viscosity of suspensions of rigid spheres[J]. British Journal of Applied Physics, 1952, 3(8):267.
- [55] Vand V. Viscosity of solutions and suspensions. I. Theory [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1948, 52(2):277.
- [56] Ward S, Whitmore R. Studies of the viscosity and sedimentation of suspensions Part 1. — The viscosity of suspension of spherical particles [J]. British Journal of Applied Physics, 1950, 1(11):286.
- [57] Kondratiev A, Jak E. Modeling of viscosities of the partly crystallized slags in the Al₂O₃-CaO-FeO-SiO₂ system[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, 32(6): 1027.
- [58] Wright S, Zhang L, Sun S, et al. Viscosities of calcium ferrite slags and calcium aluminosilicate slags containing spinel particles[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2001, 282 (1):15.
- [59] Wright S, Zhang L, Sun S, et al. Viscosity of a CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ melt containing spinel particles at 1 646 K[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2000, 31(1):97.
- [60] Chong J, Christiansen E, Baer A. Rheology of concentrated suspensions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1971, 15(8):2007.
- [61] Hirai M, Takebayashi K, Yoshikawa Y, et al. Apparent viscosity of semi-solid metals [J]. Tetsu-to-Hagane, 1992, 78 (6):902.
- [62] Mendoza C I, Santamaria-Holek I. The rheology of hard sphere suspensions at arbitrary volume fractions; An improved differential viscosity model[J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 130(4):044904.
- [63] Kondratiev A, Jak E. Review of experimental data and modeling of the viscosities of fully liquid slags in the Al₂O₃-CaO-FeO-SiO₂ system[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, 32(6):1015.
- [64] Zhang Z, Reddy R G. Structure model and properties of alkali borate melts[J]. Miner Process Extr Metall Rev, 2005, 114 (3):192.
- [65] Schlick T. Molecular modeling and simulation; An interdisciplinary guide[J]. Springer Science and Business Media, 2010, 10(2):41.
- [66] Kubo R. The fluctuation-dissipation theorem[J]. Reports on Progress in Physics, 1966, 29(1):255.
- [67] Shimizu N, Kushiro I. Diffusivity of oxygen in jadeite and diopside melts at high pressures[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(6):1295.
- [68] Tinker D, Leshner C E, Baxter G M, et al. High-pressure viscometry of polymerized silicate melts and limitations of the Eyring equation[J]. American Mineralogist, 2004, 89 (11/12):1701.
- [69] WU T, HE S, LIANG Y, et al. Molecular dynamics simulation of the structure and properties for the CaO-SiO₂ and CaO-Al₂O₃ systems[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2015, 411: 145.