

煤气化熔渣结构的多尺度研究进展

高龙飞^{1,2}, 白进^{1,2}, 刘星辰^{1,2}, 孔令学^{1,2}, 李怀柱¹, 白宗庆^{1,2}, 李文^{1,2}

(¹中国科学院山西煤炭化学研究所煤炭高效低碳利用全国重点实验室, 山西 太原 030001;

²中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 煤炭清洁高效利用是我国能源转型的关键路径, 气流床气化作为现代煤化工的核心工艺, 熔渣的流动性决定着气化炉运行稳定性。气化熔渣的结构特征决定了其黏度、熔点等关键物化性质, 系统综述了熔渣从宏观、介观到微观的多尺度结构研究进展, 论述了其多维结构特征, 总结了各尺度结构参数的计算原理及分析方法, 回顾了硅酸盐熔体领域的理论发展概况。论述了实验表征、分子模拟技术以及人工智能等方法在熔渣研究中的关键进展, 以及各类方法的优势与局限。通过对聚合度理论、电荷补偿理论到氧键结构、环分布以及动态演化理论的梳理, 论述了熔渣体系从静态统计描述到动态演化机制认知的范式转变。研究发现熔渣结构的动态演化主导流变行为, 未来需发展原位表征技术耦合机器学习和多尺度模拟, 构建高质量、标准化的物性与结构数据库, 并发展融合物理机理的可解释机器学习模型, 为熔渣性质的精准调控与气化工艺的优化提供坚实的理论基础。

关键词: 煤气化; 熔渣结构; 灰化学; 多尺度; 分子模拟; 显微结构

中图分类号: TQ 541; TQ 171.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 02-0537-24

Advances in multiscale study of coal gasification slag structure

GAO Longfei^{1,2}, BAI Jin^{1,2}, LIU Xingchen^{1,2}, KONG Lingxue^{1,2}, LI Huaizhu¹, BAI Zongqing^{1,2}, LI Wen^{1,2}

(¹ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001,

Shanxi, China; ² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Coal clean and efficient utilization of coal is a key path for China's energy transition. As a core process in modern coal chemical engineering, fluidized bed gasification relies heavily on the fluidity of the slag to determine the operational stability of the gasifier. The structural characteristics of gasification slag fundamentally govern its key physicochemical properties. This paper systematically reviews research progress on the multi-scale structure of molten slag, and summarizes the computational principles and analytical methods for structural parameters at each scale. An overview of theoretical developments in silicate melts is also provided. The key progress in experimental characterization, molecular simulation, and artificial intelligence applied to slag research is examined, along with the advantages and limitations of each approach. By tracing the theoretical evolution from polymerization and charge compensation to oxygen bond structure, ring statistics, and dynamic behavior, this article highlights a paradigm shift in understanding slag systems—from static statistical description to dynamic evolution mechanisms. The study

收稿日期: 2025-08-04 修回日期: 2025-11-10

通信作者: 白进(1981—),男,博士,研究员,stone@sxicc.ac.cn

第一作者: 高龙飞(1995—),男,博士,助理研究员,gaolongfei@sxicc.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(22508401,U23A20129);榆林学院中国科学院洁净能源创新研究院联合基金(YLU-DNLFund2025005);山西省基础研究计划(202403011241007)

引用本文: 高龙飞,白进,刘星辰,孔令学,李怀柱,白宗庆,李文. 煤气化熔渣结构的多尺度研究进展[J]. 化工学报, 2026, 77(2): 537–560

Citation: GAO Longfei, BAI Jin, LIU Xingchen, KONG Lingxue, LI Huaizhu, BAI Zongqing, LI Wen. Advances in multiscale study of coal gasification slag structure[J]. CIESC Journal, 2026, 77(2): 537–560

reveals that the dynamic evolution of slag structure governs its rheological behavior. Moving forward, it is imperative to develop *in situ* characterization techniques coupled with machine learning and multi-scale simulations, establish high-quality and standardized databases of physicochemical properties and structures, and create interpretable machine learning models integrated with physical mechanisms. These efforts will provide a solid theoretical foundation for the precise regulation of slag properties and the optimization of gasification processes.

Keywords: coal gasification; slag structure; coal ash chemistry; multiscale; molecular simulation; microstructure

引 言

二十一世纪全球能源结构正经历革命性变革,在“碳达峰·碳中和”目标驱动下,传统能源体系已从单一产能指标向“能源-碳排放”双控体系转型^[1]。煤炭作为我国能源版图中的主体,以煤为主的能源消费结构短期内不会改变,因此推进煤炭的清洁利用与有序减量替代对我国能源安全及环境治理均有重要意义^[2-4]。煤气化是实现煤炭高效利用的主流技术,而气流床气化作为煤炭从燃料向原料能质升级的核心技术,因其操作温度高(约1600℃)、碳转化率高(>98%)、煤种适应性广等优势,是现代煤化工的首选技术^[5-6]。在煤热转化过程中,煤中无机矿物经历高温熔融形成以硅铝酸盐为主的液态熔渣,并附着于气化炉内壁向下流动形成动态渣层^[7-8]。在此过程中,熔渣的流动存在严格的操作窗口,需控制其高温黏度至适宜区间(2.5~25 Pa·s)^[9-11]。液态熔渣的流动性直接决定着气化炉能否稳定运行。因此,深入研究熔渣结构-物化特性-流变行为的关联机制对保障气化炉稳定运行至关重要,也是理解熔渣热演化行为原子尺度机制的根本。熔渣的流动行为本质上是其微观结构在温度场-重力场耦合作用下的宏观表现,从结构角度理解熔渣流动的微观机理是解释其在煤气化工业应用中发挥决定性作用的基础^[8,12]。

气化熔渣作为煤气化过程的必要副产物,是气化炉内热质传递的关键载体^[7]。不同产地的煤种熔渣虽在宏观物性方面具有相似性,但成煤地质环境导致的煤灰组分差异,加之气化过程中差异化的热化学环境,不同煤种熔渣呈现显著的结构与流动性差异。煤种地质成因的多样性导致无机矿物组成呈现地域性特征,深入解析液态熔渣流动时的结构演变对气化炉工况预测、工艺参数优化及原料煤适配性评估具有重要工程指导价值。当前研究多聚焦于构建熔渣化学组成-黏度关联模型以规避排渣问题,然而熔渣的热转化过程涉及多种物相的协同

转化与多反应路径耦合,导致组分相近的灰渣可能呈现出截然不同的流动特征。基于此,突破传统的“组分-性质”关联范式,构建原子尺度结构参数与流动特性的本征关联才是有效预测熔渣流变行为的关键路径。现有实验技术局限于通过淬冷渣获取熔渣结构的静态时均信息,使得目前对高温流动中熔渣的微观结构与流动机制仍存在认知盲区。

近年来,随着计算模拟方法与实验技术的革新,对气化熔渣结构的研究已从二维转向三维,从宏观转向微观。X射线衍射(XRD)、同步辐射、高温拉曼以及原子探针层析等技术的联用揭示了熔渣近程有序的结构特征。分子模拟方法的进步,尤其是基于第一性原理分子动力学方法的高精度计算,为解析熔体原子尺度的动态结构演化提供了新途径^[13]。特别值得关注的是,以人工智能和机器学习为代表的驱动科研范式,在煤化工领域展现出强大的潜力^[14]。机器学习势函数成功结合了第一性原理计算精度与经典分子动力学模拟效率的优势,使得在接近第一性原理的精度下进行大尺度、长时间的分子动力学模拟成为可能^[15];同时,机器学习算法能够从海量的实验或模拟数据中,智能挖掘关键的结构描述符,并建立其与宏观物性(如黏度、熔点)之间复杂的高度非线性映射关系,为突破传统经验模型的局限性带来了革命性机遇^[16-21]。

尽管如此,以网状结构为核心的概念基础至今仍是研究熔渣结构的起点,根据聚合度理论,熔渣黏度与聚合度呈正相关;然而,在理论预测完全聚合的体系中,黏度却并没有达到极值。现有研究通常将熔渣黏度的异常变化归因于碱性组分的电荷补偿效应。目前对熔渣不同尺度的结构研究存在认知割裂。一方面,实验表征技术的时空分辨率瓶颈导致动态过程观测严重失真:淬冷法获取的固态渣样因快速冷却引发的结构弛豫,其局部原子排列已偏离高温液态的真实状态;而高温原位观测受限于熔体热辐射与光学不透明,难以在气化炉实际工况条件下实现长时间连续监测。另一方面,理论模

型与实验数据的协同性尚未建立,经典分子动力学的方法过度依赖力场参数,模拟结果缺乏普适性;第一性原理计算精度较高但时间成本较大,不适用于复杂体系模拟。更关键的是,当前研究多聚焦于单一尺度或静态结构的解析,缺乏对熔渣在流动过程中“原子尺度解聚-介观网络重构-宏观黏度响应”动态关联机制的系统研究。例如,在临界黏度温度(T_c)附近,熔体黏度会因晶相析出或网络拓扑突变发生数量级变化,但现有模型仍难以从结构演变角度解释这种非线性行为的物理本质。当煤灰组分因产地差异导致碱性组分含量波动时,基于经验关联的黏度预测模型往往失效,其根本原因在于未能建立组分变化与多尺度结构响应的本征关联。

针对上述挑战,本文旨在系统总结与回顾煤气化熔渣物理化学性质的研究成果与现状,重点综述煤气化熔渣多尺度结构及其高温结构的动态演化研究进展。文中将对领域内关键及典型理论的重要更新进行介绍,并结合人工智能、机器学习等前沿技术发展趋势,对该领域未来的研究方向作出展望。

1 煤气化熔渣的基础组成与结构

1.1 基础组成

煤气化熔渣的化学组成是决定其性质和结构特征的直接原因。熔渣组分的界定有多种方式,其中以氧化物为基础的定义是应用广泛且方便实验的一种方法^[5,22]。常见的气化熔渣中一般包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 等多种主要和次要组分^[5,13]。根据氧化物在熔渣中的作用特点可以将它们分为以下几类:根据酸碱性理论,可以将其分为酸性组分(SiO_2 、 Al_2O_3)和碱性组分(Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 等),分别具有升高熔点和降低熔点的作用^[23-24];根据网络结构理论,可将上述分类称为造网组分和修饰组分,分别具有增强网络聚合度和破坏熔渣网络结构的作用^[25]。除此之外,熔渣中还有一些微量的稀土元素,它们对熔渣自身的性质和结构影响不大,在相关研究中通常被简化处理。

1.2 基础化学键型

1912年,XRD实验的成功,为深入理解熔渣物化性质与其微观结构的本征关联奠定了方法论基础。通过对不同温度条件下熔体内部原子排列模式的系统研究,研究者发现无论是天然熔岩还是工

业熔渣,其结构特征均可依据原子排列的有序程度划分为结晶态与无定形态两大类^[11]。液态熔渣温度通常在1600 K左右,其内部通常呈无定形态特征,但随着温度降低至相变临界点,部分原子会重新排列形成晶态结构,这种相变过程将引发熔体宏观物化性质的显著改变^[26]。熔体结构转变的本质驱动力源于其内部复杂的键合机制。根据当前研究共识,硅酸盐熔体内主要存在以下几种化学键^[27]。

(1)离子键:这类化学键广泛存在于熔渣中的金属与非金属原子之间,其形成机制源于电子的完全转移,以静电作用为主导。在离子键合体系中,金属阳离子(如 Na^+ 、 K^+ 等碱金属离子及 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等碱土金属离子)与非金属阴离子(如 O^{2-})通过库仑引力形成三维网状结构^[27]。这种键合模式具有非方向性与非饱和性的特征,使得碱性阳离子在熔体中通常呈现较高配位数的结构特点。在低温环境下,离子键化学性质稳定且键能较大(数百 kJ/mol 量级)。但在高温熔融状态下,离子键比较容易发生解离。高温能够向离子提供足够的热能来克服静电吸引,促使金属离子解离成为能自由扩散的离子。这种解离现象不仅显著提升熔体电导率,更为离子迁移提供了动力学基础。

(2)共价键:共价键主导着硅酸盐熔体网络骨架的形成,尤其是 Si-O 与 Al-O 键。这类键的形成依赖原子间电子的轨道重叠与共享,共价键具有方向性和饱和性^[27],这也是高温熔体中 Si^{4+} 和 Al^{3+} 的配位结构能够稳定维持四配位的原因。

(3)氢键:氢键是通过氢原子与氮、氟或氧等电负性较高的原子之间的弱相互作用形成的。当熔体中含有羟基或吸附水分子时,氢原子与邻近氧原子间的相互作用可形成具有方向选择性的弱键合^[27]。尽管氢键的键能(通常为 $5\sim 30\text{ kJ/mol}$)显著低于前两类主价键,但其协同作用可显著影响熔体的表面张力与相分离行为。例如,在含硼硅酸盐熔体中,氢键网络的形成已被证实能够抑制微晶相的析出。

(4)范德华力:范德华力作为最弱的相互作用类型(键能通常小于 5 kJ/mol),在熔体结构调控中往往被忽视。它主要是由于分子片段之间电荷分布不均匀而产生的吸引力,这种相互作用十分微弱,并不涉及电子的共享或转移^[27]。范德华力不具有方向性和饱和性,但它可以和其他作用力一起影响熔体的结构和性质。最新研究表明,在纳米尺度

相分离或界面效应显著的区域,这种作用可以影响熔渣的润湿性。

值得注意的是,在硅酸盐熔体中往往同时存在上述多种作用方式,但主要存在的是离子键和共价键。硅酸盐熔体中的键具有复杂性,可以解释为化学键既有共价性又有离子性,例如:熔体中的 Si—O 和 Al—O 键可以同时具有共价性和离子性(Si—O 键中共价性占 50%,离子性占 50%;Al—O 键中共价性占 37%,离子键占 63%)^[27]。这种混合特性使得 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 在熔体中既能保持结构完整性,又可通过桥氧原子的断裂与重组实现网络结构调整^[28]。熔体中这种复杂的键合性质决定了硅酸盐熔体结构和物化性质的复杂性,并且随着温度和压力的变化,不同键合作用所占的比例还会有所调整。例如, Majumdar 等^[29]用第一性原理分子动力学的方法研究了一种玄武岩熔体($\text{Ca}_{11}\text{Mg}_7\text{Al}_8\text{Si}_{22}\text{O}_{74}$)在 2200 K (0~82 GPa)和 3000 K (40~70 GPa)条件下的结构和黏度变化,发现随着压力增加,熔体密度以及 Si^{4+} 和 Al^{3+} 的配位数均会上升,但 Si—O 和 Al—O 键的离子性增强、键合强度减弱。在高压环境下,原子间相互作用呈现流变性和脆弱性,导致原子迁移性增加,从而在压力接近 50 GPa 时逆转了黏度随压力升高的变化趋势。压力是影响硅酸盐熔体化学键性质的关键因素,但在气化炉内压力很难达到 GPa 级别,所以气化熔渣中的化学键性质变化极其微弱。

1.3 基础离子参数

气化熔渣的无序三维网状结构是开展其结构与性质研究的基础。这种结构以 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体为基本单元,通过顶点或棱边连接形成空间拓扑。由于键合方式多样及键角分布范围较宽,该网络体系在长程尺度上呈现显著无序特征。 Si^{4+} 和 Al^{3+} 之间的氧键是形成熔体网状结构的基础也是熔体中最稳定的键^[30]。因此 SiO_2 和 Al_2O_3 含量与熔渣稳定性与流动性呈正相关。当一种或多种碱金属或碱土金属氧化物添加至熔体中时,金属阳离子在熔体中的扩散和迁移能够破坏骨架氧键,使网状结构解聚,导致熔体流动性增强^[5]。

不同氧化物对熔体结构的差异化影响可通过离子势理论进行解释^[25]。该理论将阳离子极化能力量化为电荷半径比(z/r),其中高离子势阳离子(如 Si^{4+} 、 Al^{3+})倾向于形成稳定的配位结构,而低离子势阳离子(如 Ca^{2+} 、 Na^+)则易引发结构畸变。具体而言, Si^{4+} ($z/r \approx 9.76$)和 Al^{3+} ($z/r \approx 6.0$)的高极化能力使

其在熔体中优先占据四面体位点,并通过桥氧键构建网络骨架;而 Ca^{2+} 、 Na^+ 等低离子势的离子主要作为网络修饰组分破坏结构的连续性(见表 1)。尽管该模型在解释单一组分效应时具有理论优势,但其局限性在于难以量化多组分体系的协同作用,特别是当熔体中含有过渡金属或稀土元素时,离子间的电子云重叠与轨道杂化效应会导致理论预测偏差。这种局限性凸显了发展多尺度结构表征技术对复杂熔渣体系研究的重要性。

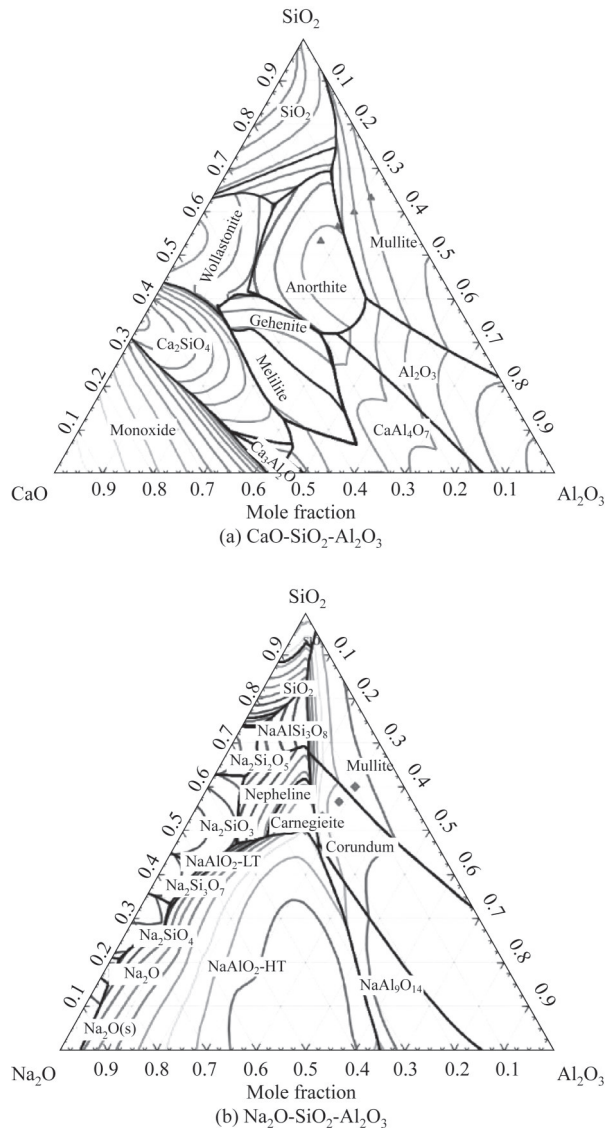
表 1 硅酸盐熔体中常见离子的主要参数^[31-34]

离子	半径/Å	离子势	电负性	主配位数	类型
Si^{4+}	0.41	9.76	1.90	4	造网组分
Al^{3+}	0.50	6.00	1.50	4	
Ti^{4+}	0.68	5.88	1.54	4	
P^{5+}	0.34	14.71	2.15	4	
Ca^{2+}	1.06	1.89	1.00	6	修饰组分
Na^+	0.95	1.05	0.90	6	
K^+	1.39	0.72	0.80	6	
Mn^{2+}	0.91	2.20	1.50	6	
Fe^{2+}	0.75	2.67	1.80	6	
Mg^{2+}	0.65	3.08	1.20	6	

注:1 Å=0.1 nm。

1.4 基础矿物相与结构

熔渣的熔融本质上源于矿物相变与多元共熔的动态过程^[23]。在熔渣完全熔融之前,原有矿物质会随温度升高生成新的矿物质,矿物质之间的相互转化会直接影响熔体的宏观性质。煤气化熔渣中常见的矿物主要有石英、赤铁矿、黏土类矿物、碳酸盐和硫酸盐等^[35-36]。图 1 展示了 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CAS)和 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NAS)两种最基础的渣型相图。在 CAS 体系中,随着 CaO 含量和温度变化,体系中的晶相由莫来石先转化为钙长石,再转变为钙铝黄长石;而在 NAS 体系中,相图显示熔体中晶相会由莫来石转变为刚玉^[30]。当温度超过体系的完全液相温度时,熔渣才呈现完全无序的网状结构。由此可见,当熔渣中有固相析出时,矿物质的物相转变是影响其流动性和熔融性的主要原因,此时熔体结构多以晶相为主[图 2(a)]^[37]。针对这样的体系可以进行有效的高温原位分析(例如高温原位 X 射线衍射和高温原位红外等实验)以及分子模拟计算。Qiu 等^[38]利用实验方法研究了煤灰熔渣中的矿物质转变过程,方解石会随温度升高分解为石灰石,石英和赤铁矿会反应生成正硅酸铁,最终完全熔融转

图1 硅酸盐熔体相图^[30]Fig.1 Phase diagram of silicate melts^[30]

变为无定形态。Wu等^[39]利用量子化学计算解释了随着CaO含量增加引起的矿物质种类转变的现象,当向体系添加CaO超过15%(质量分数)时,熔渣晶相由莫来石转变为钙长石,莫来石的最高占据分子轨道的反应活性强于最低空轨道,Ca²⁺作为电子受体很容易进入莫来石晶格使之转变为钙长石,同时造成体系黏度的下降。

完全熔融的熔渣是无定形态的,如图2(b)所示。常压高温条件下,熔渣中[SiO₄]多以四配位的形式存在,并存在少量的五配位结构^[40-41];Al—O键要比Si—O键更长,且Al³⁺的静电势低于Si⁴⁺,所以[AlO₄]多面体的配位形式更加灵活,常见配位有四、五、六配位,其中四配位依然占据主导地位^[29,31]。多种配位结构通过共享氧原子彼此相连,形成了“近程有序,

长程无序”的网状结构。由于熔渣中配位结构多样且连接方式复杂,O²⁻在共享过程中表现出了不同的状态,如图2(c)所示,根据氧键结构的连接形式可将它们分为三类:作为桥梁直接连接两个[SiO₄]或[AlO₄]多面体的氧被称为桥氧(bridging-oxygen, BO),主要有Si—O—Si、Si—O—Al和Al—O—Al三种形式,这是熔渣中最稳定的氧键结构;当一个氧同时被三个结构单元共享时,这样的氧键结构被称为团簇氧(tricluster-oxygen, TO),熔渣中理论存在的团簇氧主要有SiOAl₂、OAl₃、Si₂OAl和OSi₃四种(SiOAl₂代表一个[SiO₄]和两个[AlO₄]多面体通过一个氧连接,以此类推),团簇氧的存在有利于降低熔渣的构型熵^[42];连接一个结构单元和一个碱金属或碱土金属阳离子的氧被称为非桥氧(non-bridging oxygen, NBO),这样的结构不利于熔渣网状结构的聚合。熔渣的微观结构是持续的动态变化,内部的结构单元会在不同配位之间相互转化,同时金属离子的扩散也会影响各类氧键结构的转化过程。

2 熔渣结构特征及解析方法

煤气化熔渣缺乏长程周期性,其原子结构的原位测定极具挑战性。熔渣的网络结构在多个空间尺度上呈现层次化特征:短程尺度上,四面体配位单元展现出明确的几何约束,形成结构基元的局部有序性;中程尺度上,四面体基元通过氧键构建了拓扑网络,其结构特征表现为Qⁿ单元分布、环状构型,此类有序性受温度/压力显著影响,高温高压可诱发四面体连接角展宽与配位转变,导致网络动态重构;长程尺度则呈现完全无序态,原子位置丧失周期性排列,结构涨落主导体系动力学行为。这种“短-中程有序,长程无序”的结构特点,既是熔渣流动的结构根源,也是其结构表征的难点所在。随着实验及分子模拟技术的快速发展,其各个尺度的结构信息均已得到不同程度的解析,如图3。

2.1 熔渣宏观结构特征

气化过程中熔渣的宏观形貌演化是影响气化炉的运行稳定性与排渣效率的重要因素,也是最直观、最易获取的结构信息。目前,围绕熔渣熔融与流动过程中的宏观形貌研究已形成较为系统的认识。熔渣在冷却过程中通常形成多相共存的复合结构,主要包括玻璃基质、晶体相和孔隙等。元素面分布显示,Si、Ca、Fe、Al、Mg等元素在空间中呈现

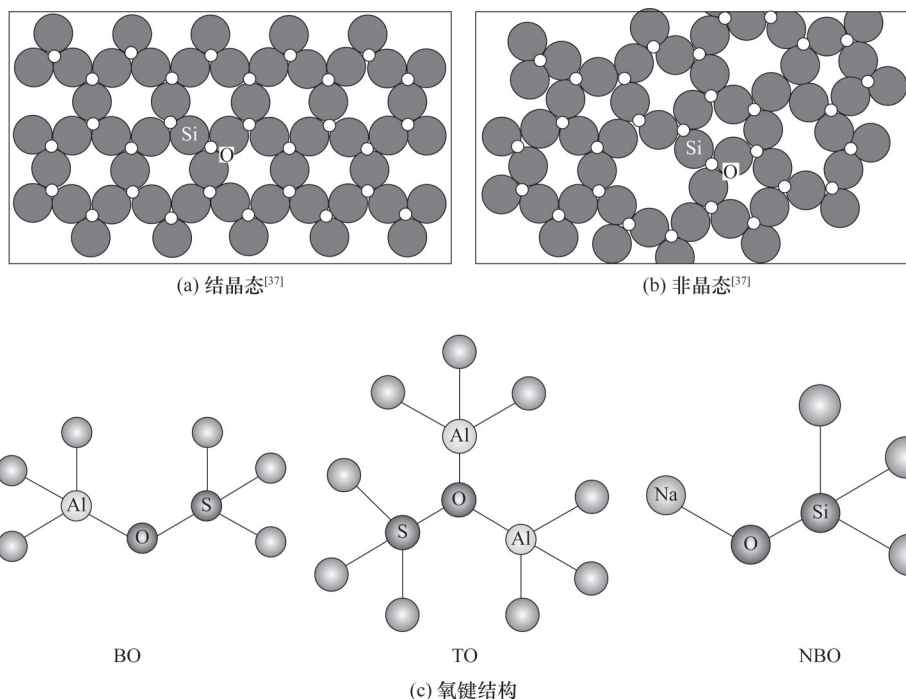


图 2 硅酸盐熔体结构示意图

Fig.2 Schematic structure of silicate melts

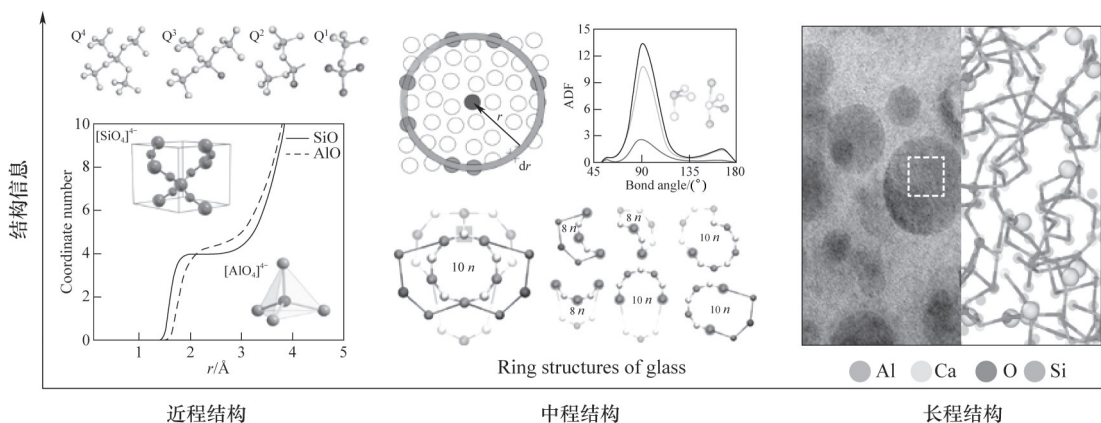


图 3 熔渣各尺度结构示意图

Fig.3 Multiscale structural schematic of molten slag

明显异质性分布^[43],这种不均匀性主要源于高温熔体在冷却过程中发生的相分离与结晶行为。不同化学组成的熔渣表现出显著的形貌差异:如高钙体系易形成以Ca₂SiO₄为主的轴晶结构^[26],而含钛体系则倾向于生成板条状或树枝状晶体,这些结构特征直接影响熔渣的熔融与黏温特性。

熔渣的熔融是矿物相分解、重组固化的动态过程,其宏观形貌随温度升高呈现“软化黏结—熔融流动”的阶段性的转变^[44]。灰熔融特征温度(变形温度DT、软化温度ST、半球温度HT、流动温度FT)系统描述了该过程中的形态变化:从DT点棱角变形,到ST点边缘软化,HT点形成半球状,最终在FT点完全

铺展为薄层^[5]。借助热机械分析仪,可将该过程进一步划分为三个阶段:初始烧结阶段的颗粒颈部连接、塑性变形阶段的骨架软化,以及液态流动阶段的连续熔体形成^[45]。同时,熔渣的黏温特性与其宏观形貌密切相关,在气流床气化炉中,通常需将熔渣黏度控制在2~25 Pa·s以确保顺利排渣。在排渣工况下,熔渣以液态形式聚集,经水激冷后可形成粒径均匀(2~3 mm)、呈翠绿色的玻璃态渣粒,反映出良好的流动性及组成稳定性^[46]。然而,在异常工况下,熔渣形貌会发生明显变化:渣温偏低时,激冷后形成粗大且不均匀的渣粒;渣温过高则导致渣粒过细,呈细末状;若石灰石添加过量,渣粒颜色偏

灰、粒径增大,流动性下降^[46]。这些宏观形貌的变化不仅是熔渣物理化学状态的直接反映,也为判断气化炉运行状态提供了重要依据。

气化反应不充分时,熔渣中常残留一定量的未反应有机质,残碳通过物理骨架作用与碳热反应显著影响熔渣形貌^[47]。研究表明,残碳形态主要包括未反应碳颗粒、碳质页岩及表面覆灰的炭黑等^[48]。当残碳质量分数超过5%时,其在熔渣中形成难熔骨架结构,抑制熔融过程,导致灰熔融温度升高;同时,残碳与矿物相发生碳热反应,生成SiC、Fe₃C、FeSi等高熔点化合物,进一步影响熔渣结构演化^[49]。随着残碳含量增加,熔渣从均匀结晶相逐渐转变为含大量白色SiC颗粒的异质结构。此外,残碳的石墨化程度对熔渣黏温特性也具有显著影响:在相同质量分数下,煤灰熔融温度随石墨化程度升高而递增,顺序为:石墨>脱灰煤焦>活性炭^[48]。

尽管当前研究借助先进表征手段,在揭示熔渣形貌与流动行为关系方面取得一定进展,但目前仍缺乏适用于实际气化环境的高温原位观测技术,对复杂体系的结构转化过程认知仍不完善。未来需要结合多尺度结构表征,建立工艺-多尺度结构-性质的关联图谱,为优化气化炉排渣提供科学基础。

2.2 熔渣介观结构特征

熔渣在降温过程中结晶的析出是导致其黏度断崖式劣化的关键因素,严重影响气化炉的排渣稳定性。这一现象的本质源于熔渣介观尺度结构的形成与演化,该结构层次涵盖纳米至微米级别的短程有序团簇、晶核、晶体形貌及晶体-熔体界面^[50]。这些介观结构单元通过特定的空间组装与动态相互作用,调控结晶路径、晶体生长模式及相间传质过程,从而主导熔渣的宏观流变行为^[51]。

近年来,对熔渣晶体结构的形成机理及其动态演化规律的研究取得了重要进展。研究表明,熔渣的结晶特性主要受其中典型矿物的支配,以钙长石、黄长石和尖晶石最为常见^[26,52]。钙长石的结晶行为依赖于熔体中Si—O—Al结构的形成与稳定,该结构需要Ca²⁺的电荷补偿作用,因此CaO含量与Si/Al是关键调控参数。其结晶动力学过程受熔体组成影响:当硅铝总和低于70%(质量分数)时,结晶受扩散控制;达到70%(质量分数)时转为界面反应控制,结晶活化能显著升高。提高Si/Al或降低CaO含量可有效减少Si—O—Al结构单元数量,抑制钙长石成核与生长^[26]。黄长石的结晶则与[AlO₄]⁵⁻结构

密切相关。提高Si/Al可显著降低熔渣中[AlO₄]⁵⁻的比例并增加结晶阻力^[26]。尖晶石常见于高Fe₂O₃含量熔渣,其结晶趋势强烈,通过常规化学组成调控难以有效抑制。其结晶依赖于[AlO₆]³⁻结构单元^[26]。除化学组成外,操作条件对熔渣介观结构的塑造同样关键。降温速率直接调控晶体成核与生长动力学,对尖晶石的影响尤为显著。缓慢冷却可促进[AlO₆]³⁻向[AlO₄]⁵⁻结构转变,抑制尖晶石析出;快速冷却则保留更多[AlO₆]³⁻结构,促进结晶^[52]。近期研究发现,熔渣结晶过程中存在特殊的预序微区化学环境,熔渣中的结构单元会优先形成局部排列有序的微区结构,这些具有类晶特征的区域为晶核形成提供了低能垒路径。碱性组分通过电荷补偿、配位重构等作用,在熔体中形成特定预序微区结构,从而重构成核路径^[50-51]。这一发现为理解多组分熔渣体系的结晶行为提供了新视角。

宏观黏度的突变不仅取决于晶体含量,也与晶体介观形貌密切相关。钙长石常形成长径比较大的棒状晶体,其产生的斯托克斯流动阻力远高于近球形的尖晶石晶体^[26]。此外,不同矿物结晶对液相组成的影响也存在显著差异:尖晶石析出消耗网络修饰性离子,导致残余液相聚合度升高、黏度增大;而钙长石析出对液相组成的影响较小,其黏度升高主要源于晶体本身的流动阻力^[26]。同时熔渣流动过程中的扰动会引发独特的“流动诱导结晶”现象。剪切扰动不仅改变了熔体的局部原子配位环境,产生剪切稀化效应,还能促进影响结晶的关键结构单元的形成,导致结晶温度波动。这使得实际流场条件下的临界黏度温度远高于静态实验值,对准确预测排渣行为构成挑战。

尽管气化熔渣介观结构研究已取得重要进展,但当前认识仍存在明显局限。多数研究基于简化模型体系,而实际工业熔渣中含有的多种微量元素对关键介观结构单元形成、稳定性及矿物结晶序列的复杂影响尚未系统揭示。需要发展适用于高温、强剪切环境的原位表征技术,结合相场模拟等计算方法,直接揭示流场中晶核的形成与生长路径。应系统探究复杂多组分体系中微量元素对介观结构的协同或拮抗效应,构建更贴近工业实际的熔渣结构模型。重点阐明预序微区的形成机制与调控规律,建立基于介观结构特征的结晶动力学模型。

2.3 熔渣微观结构特征

2.3.1 光谱实验在熔渣微观结构研究中的应用

对煤气化熔渣微观结构的实验研究主要是以谱学理论为基础的各类光谱实验分析,主要包括但不限于XRD、核磁共振(NMR)、红外光谱(IR)、中子散射(neutron scattering)和拉曼光谱(Raman)等^[53]。其中XRD是一项相对成熟的技术,利用XRD主要能够分析熔融硅酸盐的近程结构,结构信息主要来自熔体的径向分布函数。组成简单的配灰熔渣的XRD实验显示Si—O键长为1.6 Å,配位数为4,证明 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 是熔渣中稳定的结构单元^[22]。在一些复杂的多组分熔渣中XRD实验也有相似的结果,并且发现Al—O键长约为1.7 Å,主要配位数也是4^[35]。此外,XRD技术也常用于分析熔渣中的矿物质组成,液相温度较高的熔渣中通常存在多种矿物相的衍射峰,而完全熔融液化的熔渣中通常呈现出明显的馒头峰。这些结果表明XRD能够有效分析熔体的物相组成及近程有序结构,但这些结构参数信息量太过于局限以至于无法用于构建一个完整的熔渣结构蓝图^[22]。

NMR技术可以提供熔渣中分子的构象和排布信息,并且可以根据同位素的化合价与配位状态测出熔渣中不同构型四面体的相对含量[图4(a)]。通过分析指定元素的特征峰的位置和强度,即可确定分子的空间排布和相对位置,所以该方法十分适合分析无定形物质的结构。葛泽峰等^[54]研究了不同CaO/Na₂O和CaO/Fe₂O₃对高温熔渣结构的影响,并通过核磁共振结果量化了熔渣中Qⁿ结构单元的分布,Q³和Q⁴结构分布随CaO/Na₂O和CaO/Fe₂O₃分别呈现出先降低后升高和单调降低的趋势,这一变化与黏度趋势一致^[54]。他们还在²⁷Al固态核磁结果中发现碱性氧化物的添加会促进四配位的 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 向六配位转化,从而导致了网状结构的解聚和熔体黏度的降低^[55][图4(b)]。

除了关于Si和Al的Qⁿ单元解析之外,还有学者针对Si和Al的其他配位结构进行了研究。早在1991年Stebbins^[41]就通过NMR在常压条件下的熔体中发现了五配位Si的存在,但由于这种结构含量较低,很难分析其动态演化过程。在过去几十年中,研究者的注意力主要集中在Si和Al的配位结构上,然而近年来,氧原子周围的局部结构引起了学者们的广泛兴趣,因为氧元素是铝硅酸盐熔体中最丰富的元素,并影响着熔体的各种宏观性质。在铝硅酸盐熔体和相关玻璃材料中,可以发现一种独特的团簇氧(tricluster oxygen, TO),长期以来一直被认为是解释熔体流动的关键。Stebbins及其合作者在

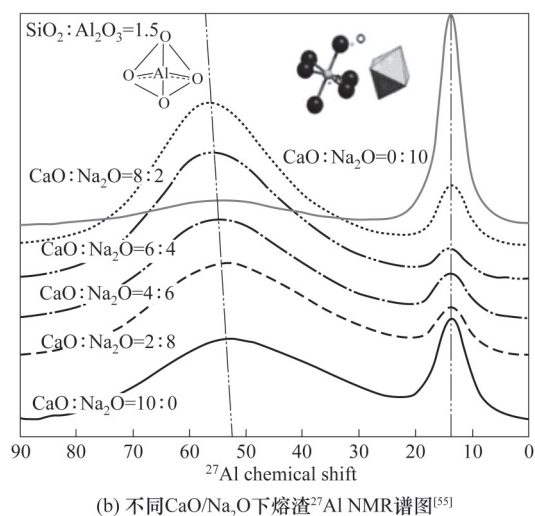
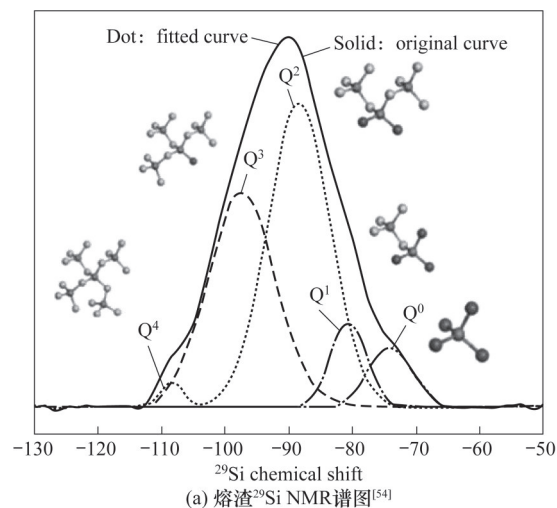


图4 核磁分析结果示意图

Fig.4 Schematic of NMR analysis results

团簇氧的研究上做出了极其突出的贡献。他们于1997年报道了高SiO₂含量的CaO—Al₂O₃—SiO₂体系中非桥氧(NBO)的生成机制(图5),并开创了第一个从微观机制上动态解释熔体中原子扩散的理论^[56]。他们提出,非桥氧是在两个桥氧(BO)与碱土金属阳离子相互作用过程中产生的,其中 $[\text{AlO}_3]^{3-}$ 作为中间体与桥氧作用,导致团簇氧(TO)的形成^[56]。这一机制尚有待证明和补充,并没有直接证据能够证明NBO和TO的出现与碱性组分有必然联系,但这项工作为熔体的流动机制提供了一种可能的解释,也为建立黏度与微观结构之间的联系奠定了基础。虽然核磁共振技术能有效量化结构单元在熔体中的分布,但其在实际应用时不够灵敏,例如在硅酸盐熔体的¹⁷O谱中,BO和TO的化学位移接近,无法进行有效区分^[57]。同理对Si—O—Al、Si—O—Si、Al—O—Al等近似结构也无法进行精确区分^[58]。

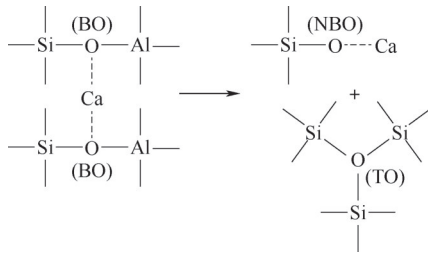


图5 非桥氧与团簇氧的生成机制^[56]

Fig.5 Formation mechanism of non-bridging oxygen and cluster oxygen^[56]

Liao 等^[59]利用配备电子能量损失谱(EELS)的扫描透射电子显微镜(STEM)记录了相分离铝硅酸盐玻璃中富铝区和富硅区的振动光谱,观察到两相之间在Si—O伸缩模式上存在约7 meV的能量转移。他们认为这是由于玻璃中BO和TO的转变所致,并通过第一性原理计算证实了这一点。尽管团簇氧非常重要,但通过NMR和其他光谱学获得的关于TO的实验证据却非常稀少,以至于TO影响熔体流动过程的行为机制仍不清楚,其形成和消失的条件也尚未明晰。这很可能是因为其寿命太短,无法达到当前实验设备的检测极限。

在熔渣的结构和性质研究中,拉曼光谱是最常用的方法之一。拉曼光谱可以提供关于熔渣结构和化学键的信息。例如,在高温下,熔渣中的硅氧四面体结构会发生重排,导致拉曼散射的频率和强度发生变化^[53]。在间接液化残渣(ICLR)和煤共气化熔渣体系中,ICLR的加入使熔渣黏度持续降低,拉曼结果表明FeO作为修饰组分,在高温下引起氧键结构转化,将更多三配位氧和桥氧转化为非桥氧,从而导致其黏度降低^[6]。在地质学研究方面,拉曼光谱可以用来分析岩石、冷却熔岩和矿物的微区结构,确定矿物的成分和结晶度等。通过测量矿物的拉曼散射光谱,可以确定矿物中的硅酸盐种类和含量,进而推断岩石的形成环境和演化历史^[13]。

中子散射技术也是一种分析非晶态物质结构有序性的有效手段,它可以分析熔体中原子的配位结构和原子间的键长。Zhou 等^[60]通过对两种典型硅酸盐玻璃开展中子衍射实验研究,发现不同尺寸的环结构对结构因子中的第一衍射峰(FSDP)具有独特贡献,并且量化了环结构(成环节点原子数不超过7)数量对FSDP的影响(图6)。他们提出不同尺寸环对FSDP的贡献可分解为三个固定峰位的高斯分布,其位置由环直径决定,与玻璃成分(如硅铝氧化物)无关。并且通过石英玻璃(SiO₂)和工业铝硅

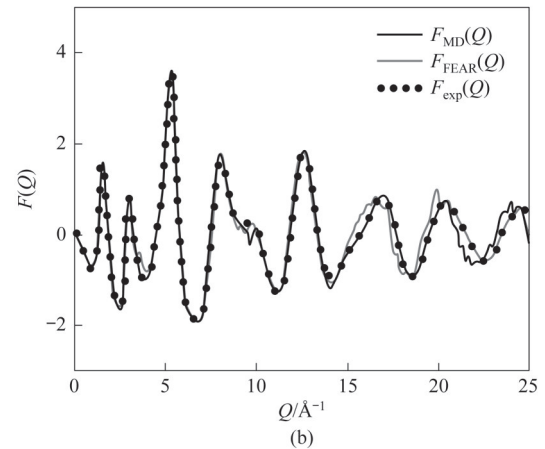
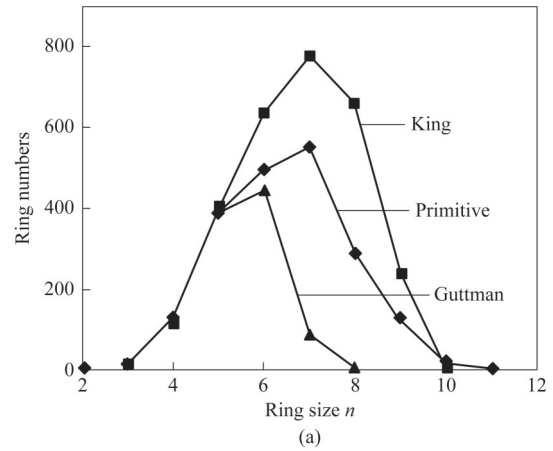


图6 环结构及中子衍射实验谱线^[60]

Fig.6 Ring structures and neutron diffraction patterns^[60]

酸钙镁玻璃(Jade)的中子衍射实验与FEAR模拟对比,证实FSDP峰位随环尺寸减小向高Q值偏移,且分组环结构因子与实验数据高度吻合。以上发现为解析气化熔渣的中程尺度环结构提供了可行的实验方法。

在利用各类谱学仪器对熔渣进行分析时,基本都是同组成的淬冷渣作为替代物,无法实现真正意义上的原位分析,淬冷渣代表的是熔体在降温过程中的时均结构,其与真实的高温熔渣必然存在不可忽视的差异^[61]。并且现有实验方法主要从熔渣的近程有序结构获取有限的信息和参数,一定程度上忽视了真正体现熔体结构特性的中程结构信息,这使得对熔体的高温结构认识极其受限。分子模拟技术的发展与应用在一定程度上弥补了这一问题。

2.3.2 分子模拟在熔渣微观结构研究中的应用
分子模拟是利用计算机模拟设定体系中分子和原子的行为,以此来研究体系的结构和性质。这种方法能够对高温高压等极端条件下的体系进行实时

原位监测,研究反应物间的化学反应、分子在结构表面的吸附和脱附行为、原子在体系中的扩散等^[30]。该方法在地质、材料、化学化工等领域已经成为最重要的研究方法之一。分子模拟的核心是对原子在模拟体系中运动轨迹的求解,根据原子间作用力的定义方式该方法可主要分为:经典分子动力学和第一性原理计算。

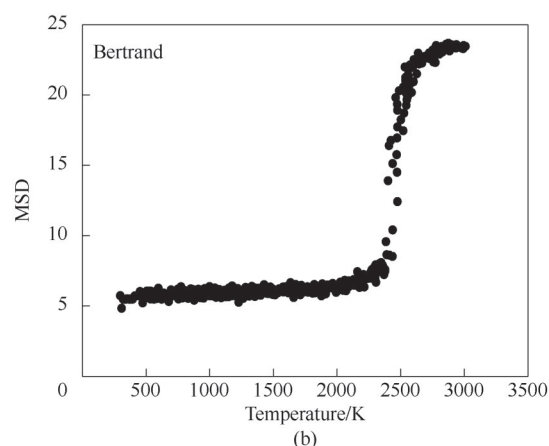
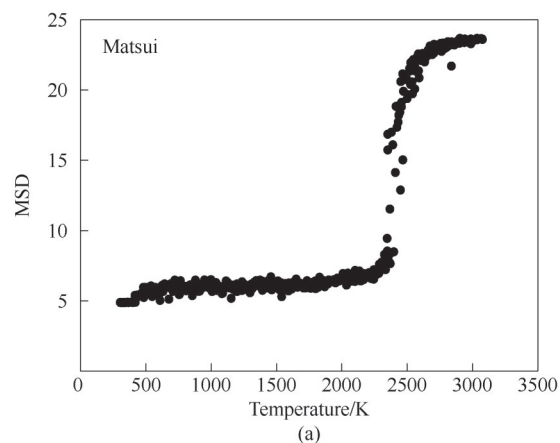
经典分子动力学计算的核心在于 Newton 方程的求解,通过设定粒子间的受力,模拟其在势场中的运动轨迹,从而获得体系的构型积分,进一步计算热力学量及其他性质。势函数是以数学形式描述原子受力,其精度直接影响模拟结果的准确性,因此势函数的选择是模拟的关键^[11]。熔渣体系常用的势函数有 Lennard-Jones (L-J) 势^[62]、Buckingham 势^[63]、Morse 势^[64]、嵌入势(embedded atom method, EAM)^[65]以及 Born-Mayer-Huggins (BMH) 势^[30]等。目前 BMH 势已经被广泛应用于熔岩、玻璃、熔渣等体系,已被众多学者证实了它的准确性和适用性^[10, 66-67],它主要考虑了体系中的库仑力、排斥力和范德华力。

Matsui^[68]结合量化计算及经验总结获得了 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 体系参数,并证明了该组参数的合理性,后经研究改进,Dai 等^[10]提出了适用于硅酸盐熔渣的势参数(表 2)。Dai 等^[69]用经典分子动力学的方法模拟了煤灰熔渣的熔融过程。升温过程中,原子热运动加剧并挣脱晶格束缚,导致体系由晶相转变为非晶态,原子扩散能力随之增强。熔融过程表现为熔渣体积膨胀及原子热运动增强。当温度达到熔点时,体系完成晶相至非晶态的转变,均方根位移(MSD)曲线出现突跃(图 7)^[69]。以上研究验证了表 2 中势参数的适用性与准确性。

第一性原理计算通过求解 Schrödinger 方程精确描述原子的行为。该方法不依赖实验数据或经验参数,考虑电子相互作用与量子效应,可高精度预测材料性质。然而,其计算成本高昂,目前仅适用于数百个原子规模的体系,模拟时长通常限于皮秒(ps)量级,但其结果精度显著优于经典分子动力学^[70]。为突破此限制,第二代分子动力学方法结合了第一性原理的精度与经典方法的计算效率,被称为第一性原理分子动力学(AIMD)。AIMD 已具备模拟更大体系的能力,并可在更长时域上捕捉体系的动态演化。目前,AIMD 计算已成功应用于地幔熔岩性质及玻璃结构参数的研究。Solomatova 等^[71]

表 2 熔渣体系原子势参数^[68]Table 2 Parameter of potential function^[68]

Atom	z/e	$B/(\text{kJ/mol})$	$\rho/\text{\AA}$	$C/((\text{\AA}^6 \cdot \text{kJ})/\text{mol})$
O	-0.945 (-1.20)	870570.0 (889916.0)	0.265 (0.265)	8210.17 (8210.17)
Si	1.89 (2.40)	4853815.5 (5900530.0)	0.161 (0.161)	4467.07 (4467.07)
Ti	1.89	4836495	0.178	4467.07
Al	1.4175	2753544.3	0.172	3336.26
Fe ³⁺	1.4175	773840	0.19	0
Fe ²⁺	0.945 (1.20)	1257488.6 (1450950.0)	0.190 (0.190)	0.0 (0.0)
Mg	0.945	3150507.4	0.178	2632.22
Ca	0.945	15019679.1	0.178	4077.45
Na	0.4725	11607587.5	0.17	0
K	0.4725	220447.4	0.29	0
Mg	0.945	870570.0 (889916.0)	0.178	2632.22

图 7 不同势函数下 Si-Al-O 体系 MSD 随温度的变化规律^[69]Fig. 7 Temperature-dependent MSD evolution in Si-Al-O systems with different interatomic potentials^[69]

采用 AIMD 系统研究了地幔熔岩中主要阳离子的局部配位结构。研究发现,压力增加导致各类阳离子的平均配位数升高,且不同配位结构的寿命差异显

著。在 2000 K 和环境压力下, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体结构寿命最长(约 3 ps), 而 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体平均寿命不足 1 ps。金属阳离子(如 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+)的配位结构寿命则仅维持在飞秒(fs)量级。温度升高会进一步缩短这些结构的寿命, 这归因于原子热运动加剧引发的化学键断裂与重组^[12,71]。地幔条件下, 熔岩中主要阳离子的配位数随压力显著增加, 伴随熔岩黏度由增转降。在高压熔体中, 五配位和六配位的 Si^{4+} 、 Al^{3+} 结构单元在流动过程中起主导作用。Majumdar^[29,72]的 AIMD 研究观察到玄武岩熔体黏度随地壳压力增加而降低的现象^[29,72]。其发现加压过程中, Si^{4+} 和 Al^{3+} 的配位结构由四配位主导逐渐转变为六配位及更高配位主导, 并利用第一性原理计算确定了该配位结构转变的精确条件(图 8)。以上研究为煤气化熔渣的结构与流动机理研究提供了重要启示。

2.4 熔渣基础结构参数及计算方法

2.4.1 径向分布函数与静态结构因子 在工业熔渣、熔岩、玻璃等硅酸盐熔体的研究中, 径向分布函数(radial distribution function, RDF)与静态结构因子都是应用广泛且有效的结构分析手段。静态结构因子可以通过 XRD 或中子衍射测得, 同时其可与 RDF 之间进行数值转换, 因此这两种方法是直接沟通实验与模拟结果的桥梁^[73]。RDF 可以计算出给定某原子的空间位置时, 其他原子在给定粒子的周围空间的分布概率, 进而推导出熔渣中各原子的排列

情况和系统的结构有序度^[11, 30, 73]。如图 9 所示, 以给定 Si^{4+} 和 Al^{3+} 为中心, 沿着半径方向统计原子数密度, 当函数出现第一个峰值, 此时横坐标即代表原子对之间最强相互作用距离, 也就是二者之间化学键的键长。熔渣中主要原子对平均键距为 $\text{Si}-\text{O}$ (1.65 Å)、 $\text{Al}-\text{O}$ (1.75 Å)、 $\text{O}-\text{O}$ (2.73 Å), 这一结果与实验数据一致。第一峰的峰谷值意味着指定原子第一配位层内发现原子的最大半径, 通常在计算配位数时用来确定原子对之间的截断半径。在玻璃研究中, Kim 等^[74]根据第一峰值和第一谷值的比值来确定玻璃化转变温度, 这是一种经验性方法。

RDF 第一峰可以反映近邻原子对间的结合强度, 若其外形尖锐而狭长表明原子间的相互作用强度较大。Dai 等^[69]通过分析 RDF 揭示了煤灰熔融过程中微观结构的演化机制, 解释了硅铝比对煤灰熔点和黏度的影响。他们发现熔渣熔融时, $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{O}$ 的 RDF 第一峰值显著降低, 其中 $\text{O}-\text{O}$ 键第一峰值降低约 30%, 表明晶体结构向无序液态转变, 熵增导致密度下降。RDF 峰值的变化可以反映熔融过程中化学键的断裂和原子排列的无序化, 可以作为煤灰从结晶态向非晶态转变的微观证据^[75]。RDF 的函数形式如下所示^[76]:

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i N_j} \sum_k^{N_j} \frac{n_{kj} \left(r - \frac{\Delta r}{2}, r + \frac{\Delta r}{2} \right)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (1)$$

式中, $g_{ij}(r)$ 代表径向分布函数值; N_i 代表指定原

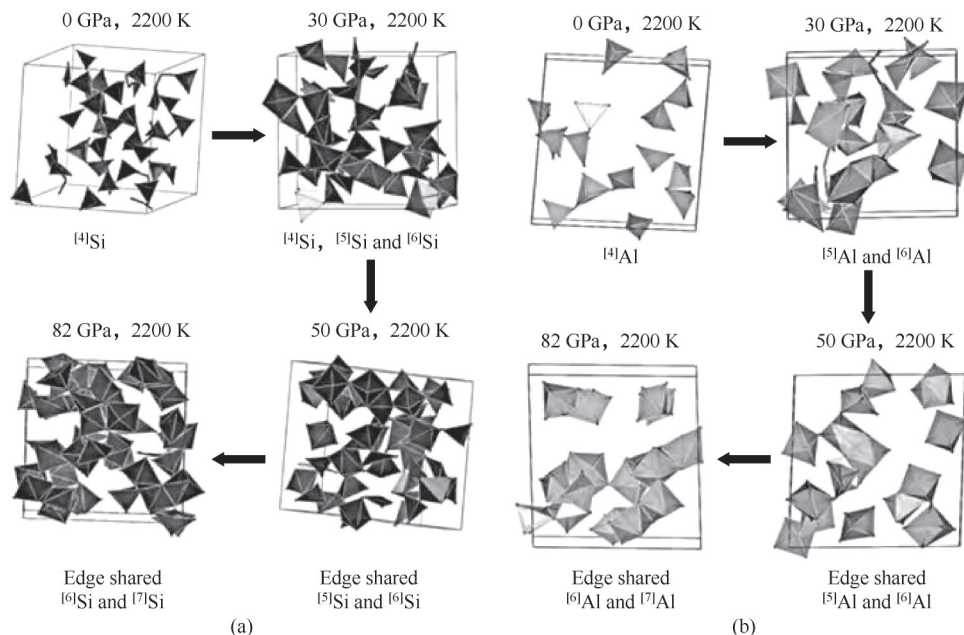


图 8 Si—O 和 Al—O 多面体在不同压力下的配位结构^[29]

Fig.8 Pressure-dependent coordination of silicate/aluminate polyhedral^[29]

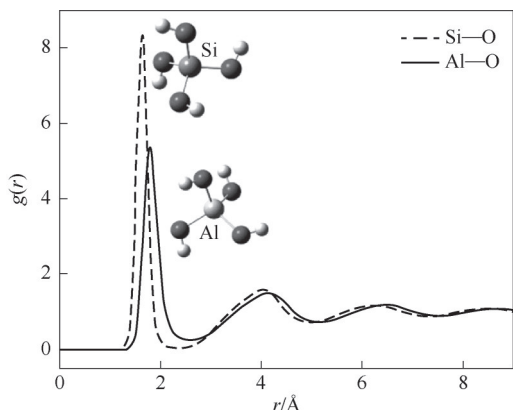


图 9 Si 和 Al 的径向分布函数

Fig.9 Radial distribution function of Si and Al

子 i 的个数; N_j 代表其他原子 j 的个数; V 是模拟体系的体积; Δr 代表距离指定原子 r 处球壳的厚度; n_{ij} 代表在此球壳内 j 原子的个数。

静态结构因子作为衔接模拟与实验的关键参数,其物理本质是材料对射线散射能力的量化表征。在实际分析中,可通过峰位置、峰形状等特征获取材料结构信息。依据第二峰与第一峰位的比值能对液态金属类型进行分类。第一峰前若出现预峰,则表明体系存在中程结构特征。液态结构因子第一峰高度在熔点附近趋近于 2.8,即 Hansen-Verlet 凝固判据,可作为材料熔化与凝固过程的重要判据。

2.4.2 配位数 配位数 (coordination number, CN) 指目标原子第一配位层内包含的原子数。配位数计算也是一种常见的硅酸盐熔渣结构分析手段,对于无定形结构的材料而言,配位数可以作为其结构发生转变的指示参数。例如,在地下幔环境中压力增加会导致 Si—O 和 Al—O 的配位数变化^[13,29]。根据 RDF 的物理含义可知,对 RDF 曲线进行积分即可获得原子配位数。中心原子若存在稳定的配位结构,其配位数曲线则存在一平缓区间,根据此平台曲线的纵坐标则可得到指定原子的配位数(图 10)。在煤气化熔渣中 Si⁴⁺ 的配位数约为 4,而 Al³⁺ 的配位数会随组成变化,通常约为 4.2^[76]。碱金属与碱土金属原子的配位结构并不稳定,其配位数曲线不存在平台区间。配位数反映了中心原子与其他原子的连接情况,根据原子排列情况可以进一步计算键角分布,能够更深入地分析体系结构。CN 的计算公式如下所示:

$$CN_{ij} = \frac{4\pi N_j}{V} \int_0^r r^2 g_{ij}(r) dr \quad (2)$$

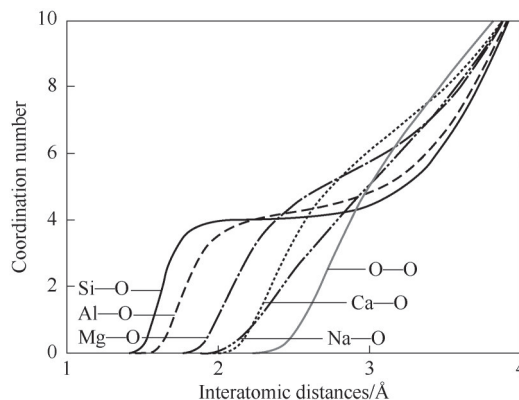


图 10 熔渣中各原子的配位曲线^[76]

Fig.10 Coordination profiles of atomic species in molten slag^[76]

2.4.3 键角分布 键角分布 (bond angle distribution, BAD) 能够反映熔体中 Si—O 和 Al—O 配位结构的几何形状,键角范围也能一定程度上体现出熔体网状结构的稳定性^[73]。从熔体的键角分布变化中可以得到体系中多面体的扭曲和破坏情况。例如,正四面体的键角为 109.5°,当它的键角发生变化时意味着四面体结构发生变化。在硅酸盐熔渣中,O—Si—O 和 O—Al—O 的键角分布范围一般在 109.5°±20°,这表明熔渣中并不是所有的 [SiO₄]⁴⁻ 和 [AlO₄]³⁻ 都是正四面体,熔渣的微观结构存在不同程度的扭曲。化学组成、温度、压力以及模拟选取的势函数等均会对熔渣中结构单元间的键角分布产生影响。Lodesani 等^[77] 对比了 5 种势函数分别对三种玻璃体系中 Si—O—Si、Si—O—Al 和 Al—O—Al 键角的影响(图 11)。

2.4.4 均方根位移与扩散系数 体系在升温过程中原子的热运动逐渐加剧,与周围原子能量交换频繁,原子会突破初始的位置束缚发生扩散,根据原子扩散的难易程度可以判断体系的熔点高低和流动性强弱^[30]。均方根位移 (MSD) 反映了体系中原子在不同时刻偏离了初始位置的程度,MSD 越大表明原子偏移距离初始距离程度越大,通过监测 MSD 值可以反映出体系的熔融难易程度^[78]。MSD 的计算公式如下:

$$MSD = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (3)$$

式中,⟨⟩ 表示对体系所有原子位移求平均; $\mathbf{r}(0)$ 表示体系原子的初始位置; $\mathbf{r}(t)$ 代表 t 时刻体系中原子的位置。根据 Einstein 方程和均方根位移计算结果,可以进一步计算出体系中各类原子的扩散系数,扩散系数的计算形式如下:

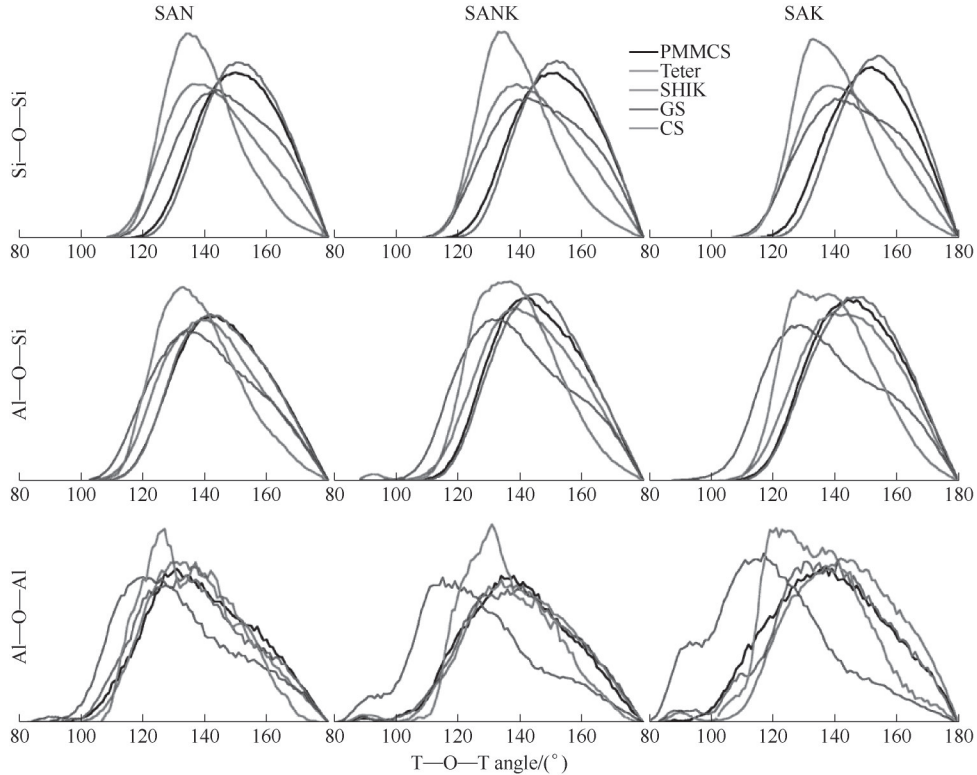


图 11 采用不同原子间势函数研究的三种玻璃中不同T—O—T键角的键角分布^[77]

Fig.11 T—O—T angular distributions in glasses: potential dependence^[77]

$$D = \frac{1}{2N} \frac{d}{dt} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (4)$$

由上式可知均方根位移的斜率即为扩散系数，式中各项意义与式(3)相同。

扩散系数能够从原子尺度描述熔体中各类原子的迁移行为。熔渣组成变化会显著改变各类原子的扩散系数，直观反映外界条件对扩散性的影响，并间接表征原子扩散能力对流动性质的影响。实验测定熔渣原子扩散系数需对待测元素进行标记并追踪其位置变化，常用方法包括同位素示踪法、晶体溶解法、自扩散测定法和薄膜法^[13]。计算模拟亦可获取扩散系数，并能完整呈现原子迁移轨迹。不同原子的扩散系数差异可达数个数量级，其中构成熔渣网络骨架的原子扩散性最弱，而碱金属及碱土金属原子的扩散性最强。在煤气化熔渣中常见原子的扩散性顺序如下： $D_{Na} > D_K > D_{Ca} > D_{Al} \approx D_O > D_S$ ^[12-13,29]。

2.4.5 环分析法 在微观视角下，熔渣结构展示出了原子排列的无序性，与晶体材料相比缺乏长程周期性排列^[79]。环分析法最初应用于玻璃结构的研究，Si⁴⁺和Al³⁺作为节点，与分布在周围的O²⁻相连，相邻的[SiO₄]⁴⁻和[AlO₄]⁵⁻通过共享O²⁻连接成链，这些四面体相互聚集形成闭合路径，这些闭合路径被称为

包含n个原子的n元环^[80]。这些环状和链状结构相互聚集交联形成更大的环，一系列尺寸形状不同的环再彼此交联形成复杂无序的三维网状结构^[11]，如图12所示。造网组分能够增强熔渣中不同尺寸环结构的连接性；碱性阳离子则能够将环状结构解聚成较小的碎片，影响熔渣中环结构的稳定性及数量分布。基于煤气化熔渣的结构特点，利用环统计的方法能够准确地描述结构变化引起的性质变化^[11]。

环分析法是解析无定形材料中程结构的有效方法，最初应用于玻璃结构研究。Gao等^[11]将此方法扩展至煤气化熔渣体系，通过不同的环定义准则

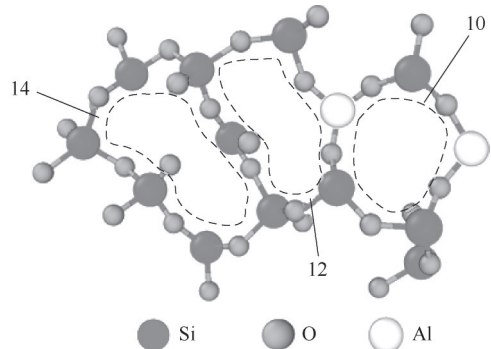


图 12 硅酸盐熔体的环状结构示意图^[11]

Fig.12 Schematic diagram of the ring structure of silicate melts^[11]

来描述熔渣结构的中程特点。I.S.A.A.C.S. 软件^[63]提供了几种环计数方法,其统计结果因环定义准则不同而显著不同。因此,进行环统计前需要明确所用统计准则。King's shortest-path 准则^[79]和 Primitive rings 准则^[81-82]是非晶体系中常用的两个准则,两种准则的区别总结如下:

(1) King's shortest-path 准则:环定义为给定节点 (At) 的两个最近邻点 (N1 和 N2) 之间的最短路径,如图 13(a)所示^[83]。换句话说,环的组成原子必须包含指定的三个原子(2个最近的相邻原子和1个给定的节点原子)。以 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体为例,该结构有四个 Si—O 边,不同的边可能形成不同尺寸的环。在图 13(b)中,红圈中的 O^{2-} 作为一个给定的节点,拥有三个近邻原子(1、2、3),它有三条边(1-0-3、1-0-2、2-0-3)来寻找最短路径。根据边 1-0-3 和 2-0-3 可以形成 6 元环,而边 1-0-2 则形成一个 8 元环。

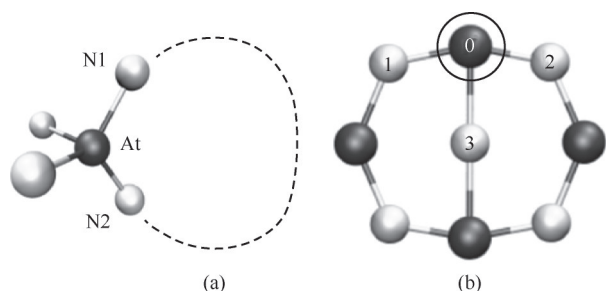


图 13 King's shortest-path 准则定义^[83]

Fig.13 King's shortest-path criterion^[83]

(2) Primitive rings 准则:如果一个环不能被分解为两个更小的环,则该环被称为原始环或不可约环。根据图 14^[83]进行原始环分析,三条路径的长短差异可能会导致三种不同的结果,具体取决于路径 A、B 和 C 之间的关系:如果路径 A、B 和 C 长度相同 ($A = B = C$),则环“AB”“AC”“BC”为原始环。如果路径之间的关系是 $A = B < C$,则存在 1 个较小的环“AB”和 2 个较大的环“AC”和“BC”。这些环中不存在更短的成环路径,因此这三个环都是原始环。如果路径之间的关系是 $A < B = C$ 或 $A < B < C$,则存在最短路径 A,可以将环“BC”分解为两个更小的环“AB”和“AC”,因此“BC”环不是原始环^[83]。

图 15 直观显示了简单体系中环统计中 King's shortest-path 准则和 Primitive rings 准则之间的差异。根据 King's shortest-path 准则能够找到一个 8 元环和两个 6 元环,而 Primitive rings 准则只能找到两个 6 元原始环。由此可见,在类似硅酸盐的体系中,King's shortest-path 准则能更好地反映熔体结

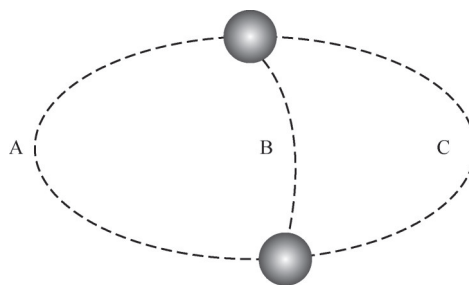


图 14 Primitive rings 准则定义^[63]

Fig.14 Primitive rings criterion^[63]

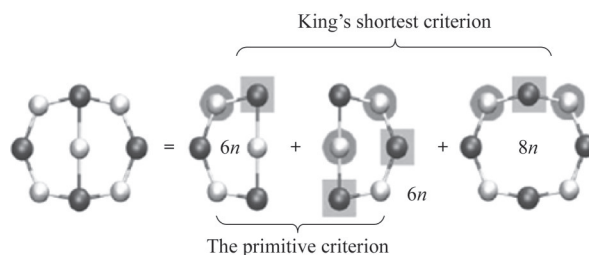


图 15 环统计对比结果^[83]

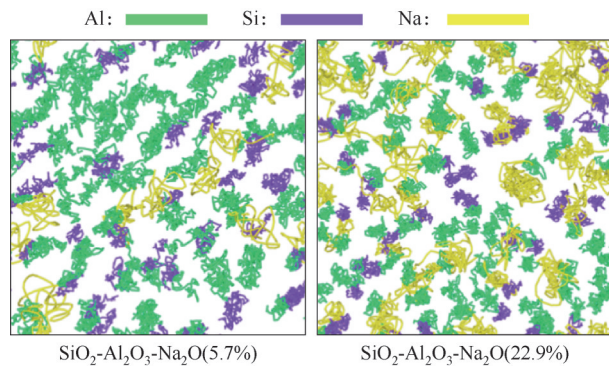
Fig.15 Results comparison of the ring statistic^[83]

构的连接性。

上述径向分布函数、配位数、键角分布以及环结构等结构参数主要从静态或统计平均的角度描述熔渣的微观结构,而均方根位移和扩散系数则从原子迁移的宏观统计行为反映了熔体的动态特性。这些方法均无法从原子尺度上直接揭示熔体结构的瞬时动态演化过程,例如原子配位环境的瞬时变化、结构片段之间的原子交换、化学键的断裂与形成等过程。为了深入理解熔体性质的动态结构起源,需要发展能够跟踪单个原子瞬时结构变化的新分析方法。下面将介绍几种关于熔渣动态结构分析的方法,包括迹线示踪法和瞬态配位分析法,这些方法能够从不同角度揭示熔体结构的动态演化。

2.4.6 迹线示踪法 在分子模拟方法中,对模拟原子进行实时追踪是传统实验方法无法达到的效果。通过对研究体系中的关键原子进行轨迹追踪,可以了解它们在不同状态下的运动特征和规律,还可以分析不同原子对间的相互作用方式和强度。在硅酸盐熔体研究中,通过迹线分析可以从原子尺度完整再现原子在熔体中扩散时的动态轨迹,有助于从微观结构理解熔体的流动过程。Gao 等^[84]利用迹线示踪法(图 16)分析了富铝熔渣中 Na_2O 含量对骨架原子扩散性的影响,迹线结果表明 Na_2O 含量的增加导致 Si^{4+} 和 Al^{3+} 的扩散性降低,这是由于 Na^+ 的电荷补偿效应。

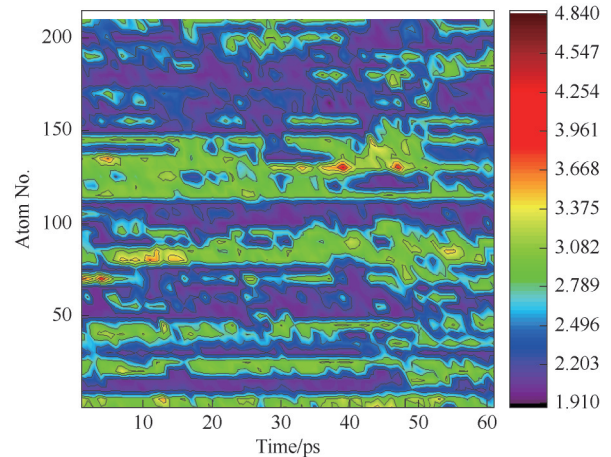
2.4.7 瞬态配位分析法 常规的配位数计算几乎

图 16 Si^{4+} , Al^{3+} 和 Na^{+} 在熔体中的扩散迹线^[84]Fig.16 Diffusion trajectories of Si^{4+} , Al^{3+} , and Na^{+} ions in melt^[84]

都是基于一段轨迹对某种元素求得的平均配位数,其描述的结构信息极其有限,只能反映熔渣的静态时均结构,无法反映熔体结构的动态演化过程。现有分析方法中,无论是实验还是分子模拟的方法都无法从动态视角解释引起熔体性质变化的结构起源。熔融硅酸盐是液态的,其微观的无序结构时刻都在变化,如果直接对整个体系进行配位分析,得到的结构并不具有连续性。基于高温熔体的结构特点,瞬态配位分析能对高温熔体结构进行连续分析。对熔体中每一个原子进行标记,以 fs 为单位跟踪记录每一个原子的配位结构随时间的变化,再将这段随时间变化的结构整合在一起,就得到了熔体结构完整的热演化过程^[12]。图 17 的纵坐标表示每个序列号对应的原子,横坐标代表时间,颜色代表特定原子的瞬时配位数,越接近红色表示配位数越大,越接近紫色表示配位数越小。例如,在图中任意一点,坐标(X, Y, Color)表示在 X 时刻, Y 原子的瞬时配位数等于颜色对应的值。瞬态配位分析法实现了对高温无定形结构飞秒级动态轨迹的分析,并且能够适用于不同温度下的其他材料体系。

3 熔渣结构理论与发展

自 20 世纪 80 年代初起,硅酸盐领域将玻璃与淬冷渣视为高温熔体的等效替代物。研究者通过对淬冷渣获得的各类实验光谱数据进行拟合,测算出高温熔体的多项结构参数^[57,83,85-87]。基于这些参数,推导出众多预测熔体物化性质的数值与理论模型。这些模型的建立极大地推动了硅酸盐学科发展,深化了对熔体高温结构、热力学及动力学性质的理解。其中,聚合度理论和电荷补偿理论因其广泛适用性成为该领域的核心理论基础,至今仍被广

图 17 瞬态配位分析示意图^[12](X轴为时间轴, Y轴数字代表分子原子序号,颜色代表原子配位数)Fig.17 Schematic diagram of transient coordination analysis^[12]
(X-axis: time; Y-axis: atomic number; Color: atomic coordination number)

泛应用^[5,88]。这两种理论成功构建了熔体微观结构与宏观性质间的跨尺度联系。随着实验技术与计算方法的飞速进步,其历史局限性日益显现。后续研究者们提出了环结构与氧键结构等新理论以适应学科发展需求。

3.1 聚合度理论

由于硅酸盐熔体组成复杂,结构无序,在熔融硅酸盐的研究中,很少有概念能像熔体是由 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 多面体单元组成的三维网状结构这一概念那样被普遍接受。长期以来,对硅酸盐熔体结构的定量描述一直是该领域的难点问题。直到 1932 年, Zachariasen^[89]对硅酸盐玻璃的 XRD 实验发现熔体其实是随机的网状结构,结构单元之间通过氧彼此相连,在后续一系列实验的基础上,逐渐建立了熔体结构的聚合物理论。在 SiO_2 的晶体和玻璃材料研究中发现,随着温度变化, Si^{4+} 和 O^{2-} 之间形成了尺寸不等的硅氧负离子团, $\text{Si}-\text{O}$ 键出现了各种排列,进而导致熔体表现出不同的性质^[27]。这样的硅氧负离子团又被称为熔体中的聚合物,聚合物概念的提出使无定形结构的量化研究成为可能。

在 SiO_2 晶体与玻璃的研究中发现,温度变化导致 Si^{4+} 与 O^{2-} 形成尺寸各异的硅氧阴离子团簇,伴随 $\text{Si}-\text{O}$ 键合的多样化排列,从而引起熔体理化性质的变化^[27]。此类硅氧阴离子团簇即熔体中的“聚合物”,其概念的提出为无定形结构的量化研究开辟了途径。NMR 技术的发展推动了聚合物概念在硅酸盐体系中的应用^[27]。NMR 结果显示,熔体结构单

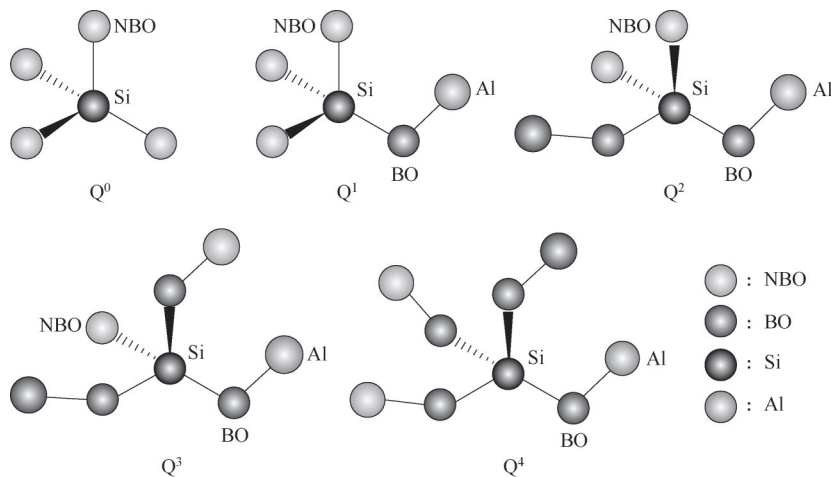


图 18 Qⁿ结构单元示意图

Fig.18 Schematic diagram of Qⁿ structural unit

元中的氧主要为桥氧(BO)和非桥氧(NBO)。根据熔体中结构单元中BO的数量就可以反映出网状结构的完整程度,进一步完善了聚合度的概念。根据四面体单元所含BO数量(*n*),可将其分类为Qⁿ结构单元^[54](图18)。显然,*n*值越高表明结构单元聚合度越高,熔体网络连接越完整。高比例的Q³和Q⁴单元对应高聚合度与低流动性;反之,Q⁰、Q¹、Q²单元含量较高则表明体系解聚,熔体流动性增强。聚合度理论指出:造网组分(如SiO₂、Al₂O₃)有利于Q³和Q⁴结构形成,其含量增加将同步提升熔体聚合度与黏度;而碱性氧化物(如CaO、Na₂O、MgO)作为修饰组分,通过破坏桥氧网络抑制大尺寸结构,其增加导致解聚,使低*n*值单元(Q⁰、Q¹、Q²)结构分布占据主导,从而增强流动性^[54]。该理论定性解释了氧化物组成及温度等因素对黏度的影响,初步构建了硅酸盐体系的基础理论框架。

为规范熔体结构的量化标准,需明确定义聚合度。Senior等^[90]和Machin等^[91]曾尝试以NBO和BO的比值定义聚合度,但此方法难以准确表征网络结构的完整性。Mills^[92]对此进行优化,引入NBO/*T*概念[*T*为熔体中桥氧(BO)与非桥氧(NBO)之和]。NBO/*T*表征熔体的解聚程度:其值越大,表明非桥氧比例越高,网络解聚越显著。该定义直观关联了非桥氧含量与解聚程度。Mongalo^[93]进一步结合核磁共振测定的Qⁿ结构单元定义与Mills的概念,将聚合度(*Q*)定义为:

$$Q = 4 - \frac{NBO}{T} \quad (5)$$

式中,4代表所有氧原子均为桥氧时的理论极值。该定义规范了熔体网络结构的量化标准:聚合

度*Q*越高,网络结构越完整,流动时需克服的黏滞活化能越大,体系黏度亦越高^[54]。

3.2 电荷补偿理论

随着聚合度理论在硅酸盐领域的广泛应用,其局限性逐渐显现:该理论无法解释某些熔渣体系中出现的黏度异常现象。根据聚合度理论,碱性氧化物作为修饰组分应通过降低聚合度而导致熔渣黏度减小^[5]。然而,在富铝或过铝体系中,添加碱性氧化物反而导致黏度异常升高,此现象被称为碱性氧化物的电荷补偿效应^[88,94-97]。该效应的存在使熔渣流动性预测面临挑战。例如,高炉炼渣与煤气化排渣工艺中,为降低熔体黏度常需添加碱性氧化物^[98];但若忽视电荷补偿效应,不当添加可能引起熔渣黏度意外上升,甚至导致非计划停机^[55,99-100]。此外,在含有碱性氧化物的硅酸盐熔体中,以往的大量研究通常将无法解释的异常黏度增加或结构变化皆归因于碱性成分的电荷补偿效应^[88]。电荷补偿效应已成为硅酸盐相关工业及基础研究的重要障碍。

为解释碱性组分的特殊作用,电荷补偿理论应运而生。该理论指出:在硅酸盐熔体中,Si⁴⁺带有4个正电荷,在其与近邻的4个O²⁻进行配位时,每个O²⁻都能提供1个电子与其配位,正好满足电荷平衡,故[SiO₄]⁴⁻为最稳定结构[图19(a)]。而在[AlO₄]⁵⁻四面体中,Al³⁺带有3个正电荷,在与其近邻的4个O²⁻进行配位时会多出1个电子,无法达到局部结构的电荷平衡,此时结构中心带有负电,导致Al³⁺无法参与形成网状结构,如图19(b)所示。若碱金属或碱土金属阳离子(X⁺²⁺)补偿此电荷,形成[XAlO₄]³⁻缔合体并恢复局部电荷平衡,则Al³⁺可融入网络,从而提高熔

体聚合度与黏度[图 19(c)]。近几十年来,碱性组分引发的多数黏度异常升高及结构变化均归因于该效应,这使碱性组分兼具电荷补偿与网络修饰的双重角色^[23]。然而,该理论未明确界定这两种作用的界限范围,导致其在应用过程中可能掩盖熔体性质变化的真实成因。虽然电荷补偿理论作为聚合度理论的补充和完善,定性解释了碱性组分引起的黏度异常问题,可它未能阐明其化学本质。

此外,现有理论认为熔渣黏度与结构聚合度呈正相关^[101],但即使理论上熔渣中所有 Al^{3+} 均由碱金属离子补偿,黏度亦未达理论最大值^[28,96,102]。Gao 等^[84]基于第一性原理分子动力学(AIMD)计算,对富铝熔渣体系的结构动态演化进行了原位可视化研究。该研究从动态视角展示了碱金属离子在熔体中的运动轨迹,并通过 DFT 计算解释了电荷补偿效应对熔体流动性影响的化学本质。他们提出电荷补偿效应的化学本质并不是 Na^+ 促进了更多的 $[NaAlO_4]^{1-}$ 结构单元来增强网络结构的完整性。相反,在 TO 向 BO 的转化过程中, Na^+ 通过与 BO 配位增强了氧键结构的稳定性,减弱了熔体的流动性(图 20)。熔体中由于 Na^+ 的配位数大于 Al^{3+} 的配位数^[103-105],表明即使熔体中所有 Al^{3+} 都被补偿,也不需

要等量的 Na^+ 。这也解释了为什么熔体黏度的最大值总是出现在理论预测的组成之前。这是对传统电荷补偿理论的一次更新。

3.3 氧键结构理论

物质结构直接决定其理化性质,传统实验主要在微米尺度研究熔渣,借助分子动力学模拟可以从原子尺度揭示结构特征,有助于建立多尺度结构-性质关联。为此,代鑫等^[30,54]基于氧原子连接方式对熔渣结构进行了解析:团簇氧(TO)和桥氧(BO)均能提高熔体聚合度,但它们在熔体流动时发挥的作用并不相同,不同类型氧键的含量变化能够反映出熔渣的流动性变化趋势(图 21)。温度升高促使团簇氧向桥氧转化,伴随聚合度下降,宏观表现为熔渣流动性增强。基于此,近年研究广泛采用分子动力学模拟探究 CaO 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 及 K_2O 等碱性组分对熔渣氧键结构及流动性的影响^[106-108]。计算表明,碱性氧化物的引入促进非桥氧的形成,导致桥氧与团簇氧共同解聚,熔体网状结构被破坏。这一规律与熔渣黏度变化高度相关^[9]。氧键结构理论成功阐释了微观结构与熔渣流动性的内在关联,并初步建立了二者的定量关系。鉴于团簇氧与桥氧对提升体系聚合度及稳定性的贡献,定义稳定性系数(Sc)

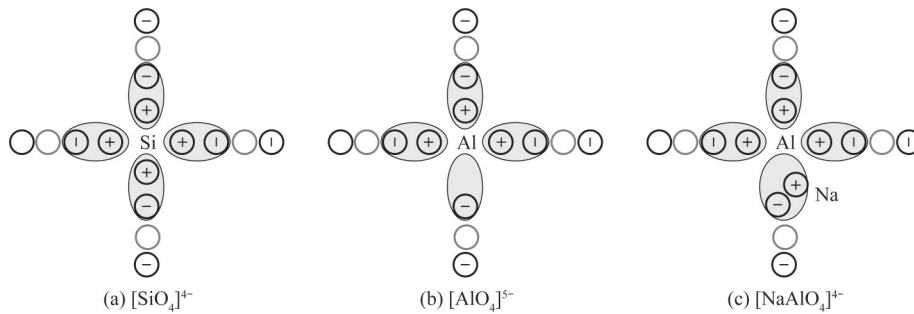


图 19 电荷分布示意图

Fig.19 Schematic diagram of charge distribution

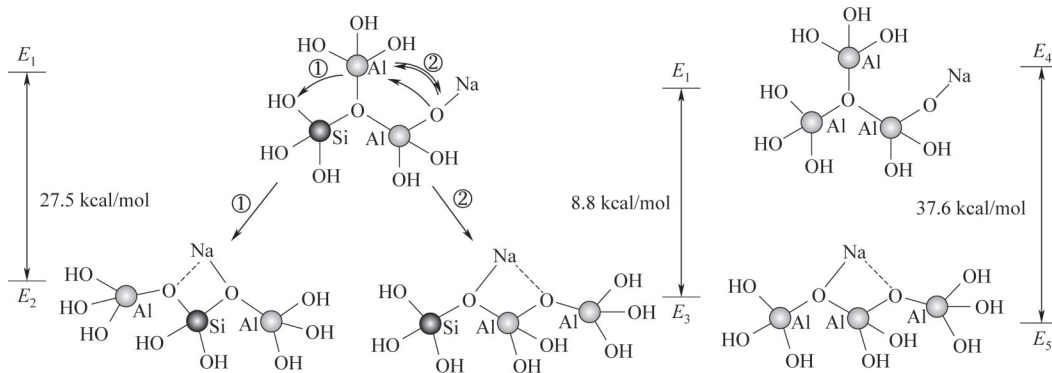


图 20 反应机理示意图(1 cal=4.184 J)^[84]

Fig.20 Schematic diagram of the reaction mechanism^[84]

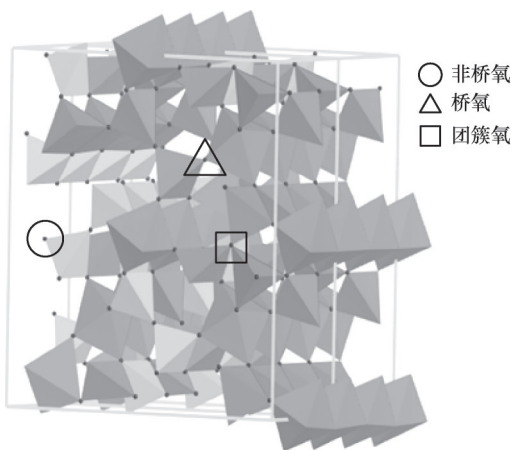


图 21 氧键结构示意图^[69]

Fig.21 Oxygen bonding structural scheme^[69]

如下:

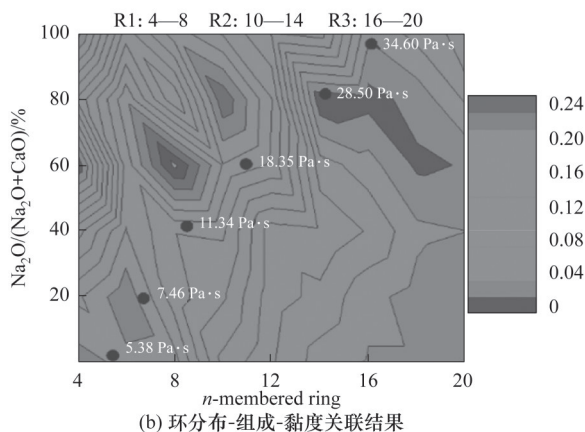
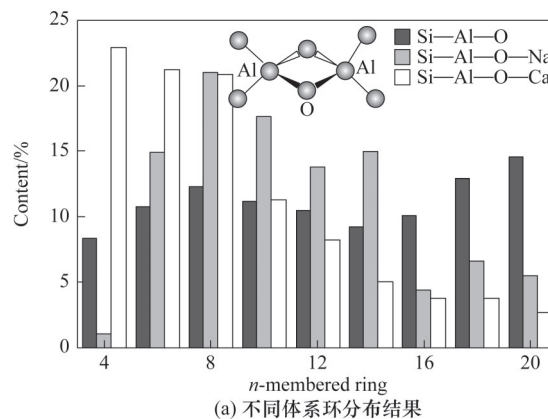
$$Sc=BO+\mu TO \quad (6)$$

$$\mu=(BO+TO)/(NBO+TO) \quad (7)$$

式中, μ 代表聚合程度系数。稳定性系数越大表明体系聚合度越高, 熔体流动性越差; 反之, 流动性越强。Dai 等^[10] 在 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ 和 $Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 等体系中验证了稳定性系数的适用性和准确性。氧键结构理论本质上属于聚合度理论的一种衍生理论, 该理论基于熔渣微观结构中更精细的数量特征来阐述流动性的强弱机制。

3.4 环分布理论

当前熔渣结构研究中, 实验与理论计算等方法仅能通过统计 Si^{4+} 、 Al^{3+} 周围原子排列来获取近程结构信息, 并据此推断整体性质, 而中程与长程结构信息则难以获取。环分析作为一种被广泛接受的中程结构表征手段, 突破了局部原子连接的限制, 可在更大尺度上研究熔渣的结构特征。该方法已广泛应用于玻璃态二氧化硅、硅酸盐熔体等无定形物质的结构与性质研究。例如, Bamer 等^[109] 通过分子模拟结合环分析, 揭示了玻璃态二氧化硅在拉伸过程中黏塑性应力变化与中程有序性演变的关联, 进而将环分布变化趋势与材料塑性行为相联系。环分布直观反映了结构变化及其诱发的宏观物化性质演变, 这些变化常难以通过常规方法测量, 凸显了环分析在建立无定形材料微观结构与宏观性质关联中的关键作用。Gao 等^[11] 通过环分析方法对熔渣结构进行了解耦, 并且通过关联熔渣化学组成、环结构分布与黏度数据, 构建了“组成-结构-黏度”的三维关联模型(图 22)。他们简略地将环结构



(b) 环分布-组成-黏度关联结果

图 22 熔渣环结构分布^[11]

Fig.22 Ring structure distribution in slag^[11]

分为 R1(4~8 元)、R2(10~14 元)、R3(16~20 元) 三类, 定义环分布系数 $a_{dc}=(a_{R2}+a_{R3})/a_{R1}$, 作为表征熔渣网状结构聚合程度的新指标。结果显示, a_{dc} 与黏度呈单调正相关。环结构理论从中程尺度建立了熔渣结构与性质的关联, 在一定意义上是对聚合度理论的补充和修正。

3.5 熔渣结构动态演化理论

煤气化熔渣结构研究的核心是为了解释及预测熔渣的黏度与熔点等性质变化。高温熔渣的结构处于一种持续的动态变化中, 而常用的各类实验及模拟方法描述的是熔渣的一种时均结构特征, 导致目前对真实熔渣结构演化存在认知局限。以熔渣中各类原子的平均配位数为例, 其轻微变化与黏度及原子扩散行为存在潜在关联。然而, 统计的平均配位结构无法揭示性质变化的内在机制, 基于此衍生出一种以动态视角解释熔渣流动性的动态理论。Gao 等^[12] 通过动态配位分析发现, 在 2000 K 常压条件下, 熔渣中 Si^{4+} 主要维持四配位, 部分原子会短暂转变为五配位 ($[SiO_5]^-$), 并在皮秒尺度内恢复。这种持续的结构动态转化是熔渣流动与原子扩散

的微观基础。碱性氧化物 CaO 的添加并未增加五配位硅的比例,反而通过缩短 $[\text{SiO}_3]^{2-}$ 寿命(约 0.2 ps)加速其向四配位转化。 Al^{3+} 配位结构同样表现出四、五、六配位间的快速转化($[\text{AlO}_4]^{5-}$ 、 $[\text{AlO}_5]^{7-}$ 、 $[\text{AlO}_6]^{9-}$ 寿命分别为 0.6、0.2 和 0.4 ps)。动态理论认为, Si/Al 配位的快速转化虽可能引发多面体错配,但并非熔体流动性的主导因素。近年来随着理论的不完善,熔渣中氧的配位结构演化引起了科研人员的广泛关注。

氧结构的动态演化对熔体流动性具有决定性意义。在玻璃体系中, BO 与 NBO 的相互转化过程可以完成近邻结构间的原子交换与扩散,如图 23 所示。同样, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的瞬态配位分析显示, 团簇氧(TO)寿命较长(>60 ps), 而 CaO 的加入显著促进了 TO 与 BO 间的转换, 并伴随 NBO 的出现。统计分析进一步揭示, BO 数量与黏度变化无显著相关性, 这与传统聚合度理论相悖; 相反, TO 总量及其中 SiOAl_2 基元的数量与黏度呈明显负相关^[12]。如图 24 所示, 机理研究表明, SiOAl_2 通过断裂 Si—O/Al—O 键转化为 BO 时, 会生成寿命短暂的 XO_3 中间体($\text{X}=\text{Si}/\text{Al}$), 促进结构片段扩散。 XO_3 作为熔体流动的中间体, 能够与近邻结构单元中的氧相互作用并迅速配位, 重新转化为四配位结构。在结构转化过程中形成的 BO 能够进入 Ca^{2+} 的第一配位层并参与其配位, 进而通过断裂较弱的 O—Ca 键(平均键能为 464 kJ/mol)产生结构错位, 这无疑会增强熔体的流动性^[12]。这种机制在能量上是有利的, 因为它不需要破坏高能的 Si—O—Si 键。相比之下, OAl_2 转化仅导

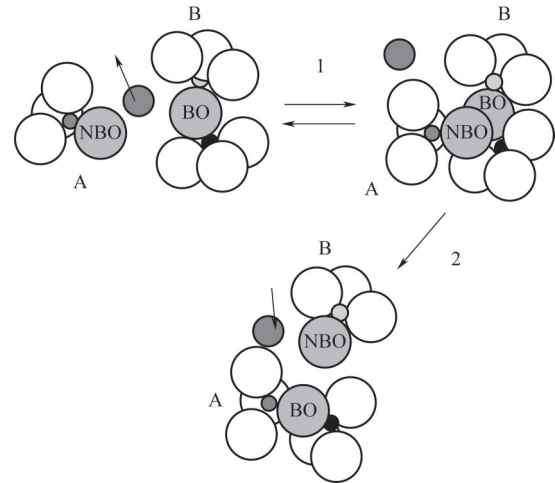


图 23 BO 与 NBO 的相互转化^[37]
Fig.23 BO-NBO interconversion^[37]

致结构重排而无净原子扩散, 对流动性贡献有限。这种差异源于 $[\text{Al}_2\text{O}_2]$ 四元环的稳定性(键角畸变能较低)阻碍了游离中间体的形成, 而 $[\text{SiAlO}_2]$ 四元环因 O—Si—O 键强共价性导致的显著畸变能(较 $[\text{Al}_2\text{O}_2]$ 高 5.4 kcal/mol)使其难以稳定存在, 使 SiOAl_2 更易解聚^[12]。

综上, 熔体流动性本质由局部结构的动态转化控制: CaO 通过促进 TO (尤其是 SiOAl_2) 向 BO 的转化并引发 Ca^{2+} 配位层重构, 加速原子交换与结构位错形成。黏度可视作结构动态转化过程中能量耗散的特征, 传统基于 BO 数量的聚合度理论需结合瞬态结构分析进行修正。这一动态视角为理解熔体流变行为提供了新范式。分子模拟的发展深化了对硅酸盐熔体近程及中程结构的认知。以氧键

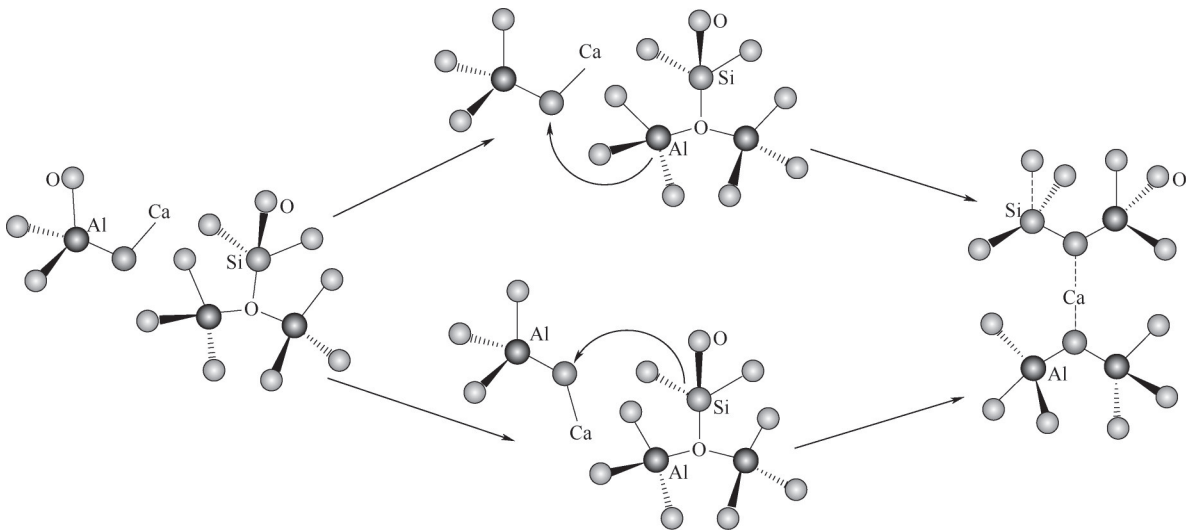


图 24 SiOAl_2 向 BO 转化的机理^[12]
Fig.24 Conversion mechanism of SiOAl_2 units to BO^[12]

结构和环结构为桥梁,该模拟方法已能从定性或定量角度阐释熔体流动过程中的内部结构演变,显著提升了研究者对熔体微观结构的理解深度。

3.6 煤气化熔渣研究新范式

近年来,以数据驱动为核心的研究方式正在深刻重塑传统化工行业的研究范式。在组成复杂且结构无序的煤气化熔渣体系中,人工智能和机器学习等技术表现出从宏观物性预测、微观机制解析到工业优化的多层级潜力。目前,气化熔渣的非线性高温物性演变及其结构与性质之间关联机制的认识局限,使传统经验模型和基于第一性原理计算的模拟研究面临重大挑战。人工智能和机器学习方法凭借其数据解析与特征挖掘的优势,为解决现有研究局限提供了全新思路。例如,在宏观物性预测方面,机器学习已被用于构建从化学组成到熔渣黏度、熔融温度等关键物性的精准预测模型^[14,16-18]。基于理想体系简化前提的传统黏度模型或FactSage使用的热力学模型,难以准确描述含十几种氧化物的真实熔渣中组分间复杂的相互作用机制。以人工神经网络、支持向量机、随机森林及梯度提升决策树等为代表的机器学习算法,通过多源数据训练并主动提取高维特征,显著提升了模型的预测精度与泛化能力。例如,Chen等^[18]使用机器学习方法,以光学碱度为关键特征,针对多种熔渣类型开发数据驱动模型,其黏度预测精度显著优于传统经验模型,同时为熔渣性能优化提供了新的思路。类似地,Liu等^[10]开发了一种基于人工神经网络的模型,用于精准预测熔渣黏度。该模型以收集到的近4000组实验数据作为训练集与验证集,并以实测值作为交叉验证。所建模型不仅在预测精度上超越传统回归方法,还能有效捕捉个别体系中黏度的非线性演变,展现出在复杂工况下的良好适应性。

随着人工智能技术的迭代升级,机器学习模型已由大数据中的规律挖掘转向微观机制的深入阐释,致力于在数据训练中融入物理意义。其中最具突破性的进展当属机器学习力场的发展。传统分子动力学模拟在精度与效率之间存在固有矛盾:基于第一性原理的从头算分子动力学虽精度高,但受计算资源限制,仅适用于数百个原子规模、皮秒时长的体系;经典分子动力学计算效率高,却难以准确描述熔体中化学键的动态演化过程。机器势场通过从大量第一性原理计算数据中学习原子间相

相互作用势,构建出兼具量化计算精度与经典力场计算速度的势场,将模拟尺度拓展至数万原子、纳秒以上,从而实现在原子尺度研究熔渣玻璃化转变、晶相析出及结构演化等关键过程^[15]。在实验表征与数据处理方面,人工智能同样带来了范式变革。传统光谱分析手段,如拉曼、红外与核磁等光谱解析,依赖经验进行分峰拟合,过程主观性强。以卷积神经网络为代表的深度学习模型,通过对大量已知结构的光谱数据的学习训练,可实现对结构单元分布等关键结构参数的快速与定量提取,提升了数据解析的客观性。

尽管人工智能在煤气化熔渣研究中取得显著进展,其进一步发展仍面临若干关键挑战。首要问题在于对高质量数据源的强依赖,目前缺乏大规模、标准化的专业数据库,制约了模型的泛化能力与可靠性。其次,机器学习模型的决策逻辑与物理意义的可解释性目前稍显不足,因此未来将更加注重新高质量专业数据库的构建,并趋向物理机理与数据驱动深度融合。

4 结语与展望

基于对煤气化熔渣多尺度结构研究的系统回顾,系统综述了从原子尺度的化学键合、离子参数,到介观尺度的相分离与晶相析出,再到宏观尺度的形貌与流动行为的研究进展。通过对经典的聚合度理论、电荷补偿理论到氧键结构、环分布乃至结构动态演化理论的梳理,当前对该体系的研究已从静态的、时均的统计描述,逐步迈向对动态、瞬态过程的机理揭示。熔渣的宏观形貌及其介观尺度的晶核生长对流动性具有直接影响,但其流变特性的本质源于其网络结构的动态演化,其核心在于局部结构的瞬态转化过程中促进了原子交换与结构位错产生,同时碱性组分的配位层重构显著降低了骨架原子的扩散能垒。分子模拟与光谱技术的发展,已实现从飞秒尺度捕捉Si/Al配位及中程环结构分布,为熔渣结构解析提供了新方法。人工智能的应用在精准预测熔渣黏度与熔点方面展现出极大潜力,深度学习势的开发为高精度大规模计算模拟提供了新的思路。然而,当前研究仍存在显著局限:其一,实验表征受制于高温熔体的不透明性与淬冷过程的结构弛豫,难以原位获取流动状态下的真实原子构型,对气化炉实际工况(高温、高压、多组分

耦合)的动态监测仍面临挑战。其二,理论模型尚未完全打通多尺度关联链条,例如临界黏度温度(T_{∞})附近因晶相析出或网络拓扑突变引发的黏度阶跃现象,其原子尺度诱因与介观尺度相分离的化学机制仍不明确。

未来研究需深化多尺度研究方法的融合,构建一条融合物理化学与数据驱动的多尺度、量化技术路径。其核心在于系统整合不同尺度的研究方法:结合光谱实验与第一性原理,精确描述化学键断裂与形成等基元反应的能垒路径;进而结合基于深度势能等机器学习方法,将计算能力拓展至大规模体系,实现对氧键寿命、环结构分布及瞬态中间体浓度等关键结构描述符的统计提取;最终借助相场理论或粗粒化方法,将这些描述符作为内变量嵌入介观或宏观本构方程,通过机器学习建立起对黏度非线性变化行为具有明确物理意义的预测模型。在此基础上,进一步发展面向工业应用的动态预测与优化系统,通过高通量分子动力学模拟和工业数据采集构建覆盖广泛煤灰成分与工艺条件的“专业熔渣数据库”,并利用人工智能算法训练完成“煤灰成分-工艺参数-结构特征-宏观物性”的智能模型,为实际生产中的配煤策略与操作窗口优化提供实时决策指导。与此同时,深化数据驱动方法与物理机理的融合,通过将质量守恒、能量守恒及热力学定律等物理约束嵌入机器学习模型,优化其在遵循数据预测规律的同时满足物理规律的能力,从而增强模型的外推能力与工业场景中的普适性。

参考文献

- [1] 谢克昌. 新型能源体系发展思考与建议[J]. 中国工程科学, 2024, **26**(4): 1-8.
Xie K C. Strategic thinking and suggestions on new energy system [J]. Strategic Study of Chinese Academy of Engineering, 2024, **26**(4): 1-8.
- [2] 谢克昌. 新型能源体系发展背景下煤炭清洁高效转化的挑战及途径[J]. 煤炭学报, 2024, **49**(1): 47-56.
Xie K C. Develop new energy system and promote clean and efficient conversion of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2024, **49**(1): 47-56.
- [3] 王辅臣. 煤气化技术在中国: 回顾与展望[J]. 洁净煤技术, 2021, **27**(1): 1-33.
Wang F C. Coal gasification technologies in China: review and prospect[J]. Clean Coal Technology, 2021, **27**(1): 1-33.
- [4] 吕清刚, 柴祯. “双碳”目标下的化石能源高效清洁利用[J]. 中国科学院院刊, 2022, **37**(4): 541-548.
Lyu Q G, Chai Z. Highly efficient and clean utilization of fossil energy under carbon peak and neutrality targets[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022, **37**(4): 541-548.
- [5] 李文, 白进. 煤的灰化学[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
Li W, Bai J. Coal Ash Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [6] Zhang L M, Song X D, Wei J T, et al. Effect of iron on crystallization and flow properties of coal ash slag: a combined computational-experimental study[J]. Fuel, 2023, **334**: 126751.
- [7] 王鑫, 李晓东, 李臣威, 等. 煤气化渣资源化利用现状及碳-灰分离技术研究进展[J]. 煤炭学报, 2025. DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2024.1445.
Wang X, Li X D, Li C W, et al. Advances in the resource utilization of coal gasification slag and carbon-ash separation technology[J]. Journal of China Coal Society, 2025. DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2024.1445.
- [8] 袁刚, 孙宇, 苏梓慧, 等. 煤气化渣资源化利用研究进展、挑战与创新[J]. 化工进展, 2025. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0563.
Yuan G, Sun Y, Su Z H, et al. Advances, challenges and innovations in resource utilization of coal gasification slag[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0563.
- [9] Dai X, Bai J, Huang Q, et al. Coal ash fusion properties from molecular dynamics simulation: the role of calcium oxide[J]. Fuel, 2018, **216**: 760-767.
- [10] Dai X, Bai J, Huang Q, et al. Viscosity temperature properties from molecular dynamics simulation: the role of calcium oxide, sodium oxide and ferrous oxide[J]. Fuel, 2019, **237**: 163-169.
- [11] Gao L F, Liu X C, Bai J, et al. Structure and flow properties of coal ash slag using ring statistics and molecular dynamics simulation: role of CaO/Na₂O in SiO₂-Al₂O₃-CaO-Na₂O[J]. Chemical Engineering Science, 2021, **231**: 116285.
- [12] Gao L F, Liu X C, Bai J, et al. The crucial role of transient tri-coordinated oxygen in the flow of silicate melts[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2024, **26**(9): 7920-7930.
- [13] Ni H W. Advances and application in physicochemical properties of silicate melts[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, **58**(10): 865-890.
- [14] An H Q, Liu Z, Tian F C. A machine learning framework for coal gasification process simulation and operation optimization[J]. Fuel, 2025, **401**: 135934.
- [15] 刘东飞, 张帆, 刘铮, 等. 机器学习势及其在分子模拟中的应用综述[J]. 化工学报, 2024, **75**(4): 1241-1255.
Liu D F, Zhang F, Liu Z, et al. A review of machine learning potentials and their applications to molecular simulation[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(4): 1241-1255.
- [16] Sun Y Z, Sun K D, Liu Z, et al. Ash fusion temperature prediction based on a Bayesian-optimized ensemble learning algorithm[J]. Clean Energy, 2025, **9**(5): 104-113.
- [17] Abdelrahim A I M, Yücel Ö. A machine learning based regression methods to predicting syngas composition for plasma gasification system[J]. Fuel, 2025, **381**: 133575.
- [18] Chen J H, Feng Y F, Zhang Y X, et al. Viscosity prediction of refining slag based on machine learning with domain knowledge [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2025. DOI:10.1007/s12613-025-3189-4.
- [19] 廖昌建, 王晶, 金平, 等. 煤气化渣理化特性及其所含重金属迁移规律综述[J]. 煤炭科学技术, 2025, **53**(2): 426-443.

- Liao C J, Wang J, Jin P, et al. Review of physical and chemical characteristics and heavy metal migration rules of coal gasification slag[J]. *Coal Science and Technology*, 2025, **53**(2): 426–443.
- [20] 钟巍, 鲍光达, 王海川, 等. 基于机器学习算法的熔渣液相线温度预测[J]. *炼钢*, 2022, **38**(3): 12–19.
- Zhong W, Bao G D, Wang H C, et al. Prediction of slag liquidus temperature based on machine learning algorithm[J]. *Steelmaking*, 2022, **38**(3): 12–19.
- [21] Wang R Q, Rong B, Ma S, et al. Prediction of ash fusion temperatures of municipal solid waste incinerator ash based on support vector regression[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, **111**: 101438.
- [22] 吴永全. 硅酸盐熔体微观结构及其与宏观性质关系的理论研究[D]. 上海: 上海大学, 2004.
- Wu Y Q. Theoretical studies on the micro-structure of molten silicates and its relation with the macro-properties[D]. Shanghai: Shanghai University, 2004.
- [23] 陈晓东. 煤中碱金属钠对煤灰高温流动性的影响及机理[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- Chen X D. Effect and mechanism of alkali metal sodium in coal on high temperature fluidity of coal ash[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [24] 曲江山, 张建波, 孙志刚, 等. 煤气化渣综合利用研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2020, **26**(1): 184–193.
- Qu J S, Zhang J B, Sun Z G, et al. Research progress on comprehensive utilization of coal gasification slag[J]. *Clean Coal Technology*, 2020, **26**(1): 184–193.
- [25] Vorres K S. Prediction of ash melting behavior from coal ash composition[M]// *Analytical Methods for Coal and Coal Products*. Amsterdam: Elsevier, 1979: 481–487.
- [26] 鲁浩, 白进, 孔令学, 等. 气流床气化炉中煤气化熔渣的结晶行为研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2024, **30**(6): 47–67.
- Lu H, Bai J, Kong L X, et al. Research progress on the crystallization behavior of coal slag in entrained-flow gasifiers[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, **30**(6): 47–67.
- [27] 李丽霞, 贾茹. 硅酸盐物理化学[M]. 天津: 天津大学出版社, 2010.
- Li L X, Jia R. *Physical Chemistry of Silicate*[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2010.
- [28] Toplis M J, Dingwell D B, Hess K U, et al. Viscosity, fragility, and configurational entropy of melts along the join $\text{SiO}_2\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8$ [J]. *American Mineralogist*, 1997, **82**(9/10): 979–990.
- [29] Majumdar A, Wu M, Pan Y M, et al. Structural dynamics of basaltic melt at mantle conditions with implications for magma oceans and superplumes[J]. *Nature Communications*, 2020, **11**(1): 4815.
- [30] 代鑫. 煤灰结构及流动性关系的实验和理论研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- Dai X. Experimental and theoretical study on the relationship between coal ash structure and fluidity[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [31] Stebbins J F, Kroeker S, Lee S K, et al. Quantification of five- and six-coordinated aluminum ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high-field, high-resolution ^{27}Al NMR[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, **275**(1/2): 1–6.
- [32] Neuville D R, Henderson G S, Cormier L, et al. The structure of crystals, glasses, and melts along the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ join: results from Raman, Al L- and K-edge X-ray absorption, and ^{27}Al NMR spectroscopy[J]. *American Mineralogist*, 2010, **95**(10): 1580–1589.
- [33] Fang J L, Pang Z G, Xing X D, et al. Thermodynamic properties, viscosity, and structure of $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ -based slag[J]. *Materials*, 2020, **14**(1): 124.
- [34] McMillan P, Piriou B, Navrotsky A. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, **46**(11): 2021–2037.
- [35] 严志明. 铝硅酸盐基高炉渣结构和性能基础研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- Yan Z M. Fundamental research on the structure and physicochemical properties of aluminosilicate based blast furnace slag[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.
- [36] 刘吉辉. 高炉渣冶金性能与微观结构演变规律分析[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2022.
- Liu J H. Analysis on metallurgical properties and microstructure evolution behavior of blast furnace slag[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2022.
- [37] Stebbins J F. Glass structure, melt structure, and dynamics: some concepts for petrology[J]. *American Mineralogist*, 2016, **101**(4): 753–768.
- [38] Qiu J R, Li F, Zheng C G. Mineral transformation during combustion of coal blends[J]. *International Journal of Energy Research*, 1999, **23**(5): 453–463.
- [39] Wu X J, Zhang Z X, Chen Y S, et al. Main mineral melting behavior and mineral reaction mechanism at molecular level of blended coal ash under gasification condition[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**(11): 1591–1600.
- [40] Stebbins J F, Farnan I. Effects of high temperature on silicate liquid structure: a multinuclear NMR study[J]. *Science*, 1992, **255**(5044): 586–589.
- [41] Stebbins J F. NMR evidence for five-coordinated silicon in a silicate glass at atmospheric pressure[J]. *Nature*, 1991, **351**(6328): 638–639.
- [42] Liu S B, Stebbins J F, Schneider E, et al. Diffusive motion in alkali silicate melts: an NMR study at high temperature[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, **52**(2): 527–538.
- [43] 常鹏飞, 丁兴. 热扩散驱动的元素分异和同位素分馏: 一种不容忽视的硅酸盐成分分异机制[J]. *岩石学报*, 2020, **36**(1): 99–112.
- Chang A F, Ding X. Thermodiffusion driven element and isotope fractionations: a remarkable differentiation mechanism in silicate systems[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2020, **36**(1): 99–112.
- [44] Feng Z X, Bai J, Vassilev S V, et al. The insight into the fusion process and sintering behaviour of blended ash from co-gasification of coal and biomass feedstock[J]. *Fuel*, 2025, **388**: 134462.
- [45] Shi W J, Laabs M, Reinmüller M, et al. *In-situ* analysis of the effect of $\text{CaO/Fe}_2\text{O}_3$ addition on ash melting and sintering behavior for slagging-type applications[J]. *Fuel*, 2021, **285**: 119090.
- [46] 陈江明, 王学云, 张波涛. 固定床液态熔渣气化炉渣池液位控制方法探究[J]. *煤质技术*, 2023, **35**(8): 43–50.
- Chen J M, Wang X Y, Zhang B T. Discussion of liquid level control method of slag pool in fixed-bed liquid slagging gasifier[J]. *Coal Quality Technology*, 2023, **35**(8): 43–50.
- [47] 曹欢欢, 赵思远, 张钢强. 煤气化粗渣中残碳对结晶固化特性

- 的影响研究[J]. 化工设计通讯, 2025, **51**(7): 1-3.
- Cao H H, Zhao S Y, Zhang G Q. Research on the impact of residual carbon in coal gasification slag on crystallization and solidification characteristics[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2025, **51**(7): 1-3.
- [48] 张林民, 宋旭东, 卫俊涛, 等. 气化渣中残炭形成机理及其对灰渣流动性影响[J]. 洁净煤技术, 2025, **31**(7): 11-23.
- Zhang L M, Song X D, Wei J T, et al. Formation mechanism of residual carbon in gasification slag and its effect on ash slag fluidity[J]. Clean Coal Technology, 2025, **31**(7): 11-23.
- [49] Wang J, Yuan Z S, Kong L X, et al. The critical condition and kinetics of interaction between residual char and slag in the coal slagging gasifier[J]. Fuel, 2023, **341**: 127644.
- [50] Han Y L. Seeing crystal formation one particle at a time[J]. Nature Materials, 2020, **19**(4): 377-378.
- [51] Hu Y C, Tanaka H. Revealing the role of liquid preordering in crystallisation of supercooled liquids[J]. Nature Communications, 2022, **13**(1): 4519.
- [52] Lu H, Bai J, Wu G X, et al. The dissolution behavior of anorthite in partly crystallized slag of solid fuel at increasing temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **505**: 159668.
- [53] 吴永全, 蒋国昌, 尤静林, 等. 非晶态硅酸盐微观结构的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2004, **32**(1): 57-62.
- Wu Y Q, Jiang G C, You J L, et al. Progress of research on microstructure of amorphous silicate[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, **32**(1): 57-62.
- [54] 葛泽峰. 二元复合助剂对煤灰黏温特性和结晶的影响及机理研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.
- Ge Z F. Influence and mechanism of binary fluxes on viscosity and crystallization of coal ash slag[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [55] Ge Z F, Kong L X, Bai J, et al. Effect of CaO/Na₂O on slag viscosity behavior under entrained flow gasification conditions[J]. Fuel Processing Technology, 2018, **181**: 352-360.
- [56] Stebbins J F, Xu Z. NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass[J]. Nature, 1997, **390**: 60-62.
- [57] Stebbins J F, Dubinsky E V, Kaneshashi K, et al. Temperature effects on non-bridging oxygen and aluminum coordination number in calcium aluminosilicate glasses and melts[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, **72**(3): 910-925.
- [58] Stebbins J F, Oglesby J V, Kroeker S, et al. Oxygen triclusters, non-bridging oxygens, and the properties of silicate melts: the view from ¹⁷O NMR[C]// Eleventh Annual V M Goldschmidt Conference. 2001, **5**: 3205.
- [59] Liao K, Haruta M, Masuno A, et al. Real-space mapping of oxygen coordination in phase-separated aluminosilicate glass: implication for glass stability[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, **3**(6): 5053-5060.
- [60] Zhou Q, Shi Y, Deng B H, et al. Experimental method to quantify the ring size distribution in silicate glasses and simulation validation thereof[J]. Science Advances, 2021, **7**(28): eabh1761.
- [61] Mysen B O. The structure of silicate melts[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1983, **11**: 75-97.
- [62] Jones J E. On the determination of molecular fields(I): From the variation for molecular simulation[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1924, **738**(106): 441-462.
- [63] Buckingham R A. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1938, **168** (933): 264-283.
- [64] Morse P M. Diatomic molecules according to the wave mechanics (II): Vibrational levels[J]. Physical Review, 1929, **34**(1): 57-64.
- [65] Royce B S H. The creation of point defects in alkali halides[J]. Progress in Solid State Chemistry, 1967, **4**: 213-243.
- [66] Zhang X B, Liu C J, Jiang M F. Molecular dynamics simulations of melt structure properties of CaO-Al₂O₃-Na₂O slag[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2021, **52**(4): 2604-2611.
- [67] Jiang C H, Li K J, Zhang J L, et al. The effect of CaO and MgO on the structure and properties of coal ash in the blast furnace: a molecular dynamics simulation and thermodynamic calculation[J]. Chemical Engineering Science, 2019, **210**: 115226.
- [68] Matsui M. Computational modeling of crystals and liquids in the system Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂[M]//Manghni M H, Yagi T. Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature. United States of America: AGU Publications, 1998.
- [69] Dai X, He J, Bai J, et al. Ash fusion properties from molecular dynamics simulation: role of the ratio of silicon and aluminum[J]. Energy & Fuels, 2016, **30**(3): 2407-2413.
- [70] 李欣欣. Fe基合金液态中程有序结构演变及结构-磁性相关性的第一性原理研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- Li X X. Liquid structural evolution on medium-range scale and the correlation between structure and magnetic properties in Fe-based alloys by first principles simulations[D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [71] Solomatova N V, Caracas R. Pressure-induced coordination changes in a pyrolytic silicate melt from *ab initio* molecular dynamics simulations[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2019, **124**(11): 11232-11250.
- [72] Bajgain S K, Ashley A W, Mookherjee M, et al. Insights into magma ocean dynamics from the transport properties of basaltic melt[J]. Nature Communications, 2022, **13**(1): 7590.
- [73] 张世良, 威力, 高伟, 等. 分子模拟中常用的结构分析与表征方法综述[J]. 燕山大学学报, 2015, **39**(3): 213-220.
- Zhang S L, Qi L, Gao W, et al. Summary of methods for structural analysis and characterization in molecular modeling[J]. Journal of Yanshan University, 2015, **39**(3): 213-220.
- [74] Kim T H, Kelton K F. Structural study of supercooled liquid transition metals[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, **126** (5): 054513.
- [75] Xuan W W, Wang H N, Xia D H. Deep structure analysis on coal slags with increasing silicon content and correlation with melt viscosity[J]. Fuel, 2019, **242**: 362-367.
- [76] Jiang C H, Zhang H X, Xiong Z X, et al. Molecular dynamics investigations on the effect of Na₂O on the structure and properties of blast furnace slag under different basicity conditions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, **299**: 112195.
- [77] Lodesani F, Menziani M C, Hijiya H, et al. Structural origins of the mixed alkali effect in alkali aluminosilicate glasses: molecular dynamics study and its assessment[J]. Scientific Reports, 2020, **10** (1): 2906.
- [78] 王辅臣, 代正华. 煤气化-煤炭高效清洁利用的核心技术[J]. 化

- 学世界, 2015, **56**(1): 51–55.
- Wang F C, Dai Z H. Coal gasification–core technology of the efficient and clean utilization of coal[J]. *Chemical World*, 2015, **56**(1): 51–55.
- [79] King S V. Ring configurations in a random network model of vitreous silica[J]. *Nature*, 1967, **213**: 1112–1113.
- [80] Ebrahim F, Bamer F, Markert B. The influence of the network topology on the deformation and fracture behaviour of silica glass: a molecular dynamics study[J]. *Computational Materials Science*, 2018, **149**: 162–169.
- [81] Goetzke K, Klein H J. Properties and efficient algorithmic determination of different classes of rings in finite and infinite polyhedral networks[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991, **127**(2): 215–220.
- [82] Yuan X L, Cormack A N. Efficient algorithm for primitive ring statistics in topological networks[J]. *Computational Materials Science*, 2002, **24**(3): 343–360.
- [83] Le Roux S, Jund P. Ring statistics analysis of topological networks: new approach and application to amorphous GeS₂ and SiO₂ systems[J]. *Computational Materials Science*, 2010, **49**(1): 70–83.
- [84] Gao L F, Liu X C, Bai J, et al. Unveiling charge compensation effects in Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ melts: atomic-scale mechanisms and implications for fluidity from AIMD simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2024, **128**(41): 17756–17766.
- [85] 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**(3): 237–429.
- [86] Ni H W, Keppler H, Behrens H. Electrical conductivity of hydrous basaltic melts: implications for partial melting in the upper mantle [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2011, **162**(3): 637–650.
- [87] Lee S K, Stebbins J F. Nature of cation mixing and ordering in Na–Ca silicate glasses and melts[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(14): 3141–3148.
- [88] Bi Z S, Li K J, Jiang C H, et al. New insights into the traditional charge compensation theory: amphoteric behavior of TiO₂ under the guidance of supply–demand relationship[J]. *ACS Omega*, 2022, **7**(24): 21225–21232.
- [89] Zachariasen W H. The atomic arrangement in glass[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1932, **54**(10): 3841–3851.
- [90] Senior C L, Srinivasachar S. Viscosity of ash particles in combustion systems for prediction of particle sticking[J]. *Energy & Fuels*, 1995, **9**(2): 277–283.
- [91] Machin J S, Hanna D L. Viscosity studies of system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂: 1, 40% SiO₂[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1945, **28**(11): 310–316.
- [92] Mills K. The structure and properties of silicate slags[M]//Treatise on Process Metallurgy. Elsevier, 2014: 223–263.
- [93] Mongalo L. Molecular dynamics simulations of the electrical conductivities of high temperature metallurgical slags[D]. Cape Town: University of Cape Town, 2018.
- [94] Wu G X, Yazhenskikh E, Hack K, et al. Viscosity model for oxide melts relevant to fuel slags(part 2): The system SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO–Na₂O–K₂O[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, **138**: 520–533.
- [95] Wu G X, Yazhenskikh E, Hack K, et al. Viscosity model for oxide melts relevant to fuel slags(part 1): Pure oxides and binary systems in the system SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO–Na₂O–K₂O[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, **137**: 93–103.
- [96] Toplis M J, Dingwell D B, Lenci T. Peraluminous viscosity maxima in Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ liquids: the role of triclusters in tectosilicate melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, **61**(13): 2605–2612.
- [97] Chartrand P, Pelton A D. Modeling the charge compensation effect in silica-rich Na₂O–K₂O–Al₂O₃–SiO₂ melts[J]. *Calphad*, 1999, **23**(2): 219–230.
- [98] Sreenivasan H, Kinnunen P, Adesanya E, et al. Field strength of network-modifying cation dictates the structure of (Na–Mg) aluminosilicate glasses[J]. *Frontiers in Materials*, 2020, **7**: 267.
- [99] Bødker M S, Sørensen S S, Mauro J C, et al. Predicting composition–structure relations in alkali borosilicate glasses using statistical mechanics[J]. *Frontiers in Materials*, 2019, **6**: 175.
- [100] Ge Z F, Kong L X, Bai J, et al. Effect of CaO/Fe₂O₃ ratio on slag viscosity behavior under entrained flow gasification conditions[J]. *Fuel*, 2019, **258**: 116129.
- [101] Masson C R, Smith I B, Whiteway S G. Activities and ionic distributions in liquid silicates: application of polymer theory[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1970, **48**(9): 1456–1464.
- [102] Lee S K, Ryu S. Probing of triply coordinated oxygen in amorphous Al₂O₃[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, **9**(1): 150–156.
- [103] Welch R S, Lee K H, Wilkinson C J, et al. Topological hardening through oxygen triclusters in calcium aluminosilicate glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104**(12): 6183–6193.
- [104] Bucher D, Guidoni L, Carloni P, et al. Coordination numbers of K⁺ and Na⁺ ions inside the selectivity filter of the KcsA potassium channel: insights from first principles molecular dynamics[J]. *Biophysical Journal*, 2010, **98**(10): L47–L49.
- [105] Maekawa H, Nakao T, Shimokawa S, et al. Coordination of sodium ions in NaAlO₂–SiO₂ melts: a high temperature ²³Na NMR study [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1997, **24**(1): 53–65.
- [106] Wang Z, Yu L, Wen G H, et al. A combined computational–experimental study on the effect of Na₂O on the fluoride volatilization in molten slags[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **342**: 117499.
- [107] Li K J, Khanna R, Zhang J L, et al. Determination of the accuracy and reliability of molecular dynamics simulations in estimating the melting point of iron: roles of interaction potentials and initial system configurations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **290**: 111204.
- [108] Xuan W W, Wang H N, Xia D H. Depolymerization mechanism of CaO on network structure of synthetic coal slags[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, **187**: 21–27.
- [109] Bamer F, Ebrahim F, Markert B. Plasticity in vitreous silica induced by cyclic tension considering rate-dependence: role of the network topology[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, **503**: 176–181.
- [110] Liu Q S, Wu J J, Shao Y C, et al. ANN-based model to predict the viscosity of molten blast furnace slag at high temperatures of > 1600 K[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023, **9**(3): 1020–1032.