

利用形状因子对应态原理构建 卤化盐的黏度预测模型

魏彦文，赵小明

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室，710049，西安)

摘要：针对已有的熔融盐形状因子对应态原理黏度模型预测精度较低的问题，改进了形状因子的计算方法，其中熔融盐临界温度通过文献获得，临界压力通过估算式计算得到，参数 a 、 b 通过参考流体的黏度与对应熔融盐的黏度求解得到。在忽略了熔融盐密度对黏度影响的基础上，建立了熔融盐黏度预测模型。以 NaCl 熔融盐为参考流体，对 16 种卤化盐的黏度进行预测，并将预测结果与文献报道的 158 个黏度数据进行对比，结果表明本文模型计算的预测值的最大平均偏差小于 0.70%，最大偏差小于 1.64%。本文建立的熔融盐黏度预测模型具有所需输入参数少、预测精度高和使用便利的优点，能够有效扩展现有熔融盐黏度数据的温度范围，可供科研和工程设计参考。

关键词：对应态原理；熔融盐；黏度模型

中图分类号：TK121 **文献标志码：**A

DOI: 10.7652/xjtuxb202012015 **文章编号：**0253-987X(2020)12-0125-06



Using the Corresponding States Principle to Build the Viscosity Model of Molten Alkali Halide Salts

WEI Yanwen, ZHAO Xiaoming

(MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: An improved approach for calculating the empirical shape factors is proposed to solve the problem that the prediction accuracy of existing extended corresponding states model for predicting viscosity of molten salts is low. The value of the critical temperature is obtained from the data reported in literature, the value of critical pressure is calculated by an estimation formula, and the values of parameters a and b are obtained via two groups of viscosity data of the reference fluid and the specific molten salt. On the basis of ignoring the influence of molten salt density on the viscosity, a prediction model of molten salt viscosity is established. The performance of the model to predict the viscosity of 16 kinds of alkali halide salts is examined with molten sodium chloride as the reference fluid. Results show that the maximum absolute average deviation and the maximum relative deviation between the calculated viscosity value and literature viscosity value are less than 0.70% and 1.64%, respectively. The model has the advantages of less input parameters, high prediction accuracy and convenient use. It can effectively expand the temperature range of existing viscosity data of molten salts by prediction, and can serve as reference for scientific research and engineering design.

Keywords: corresponding states principle; molten salts; viscosity model

近年来,熔融盐作为太阳能热发电的传热、储热工质,受到了广泛的关注。为了提高太阳能热发电的运行效率,降低成本,需要提高系统的运行温度^[1]。由于传统的硝酸盐及其混合物传热储热工质不能在高温下稳定运行,因此在高温条件下作为传热储热工质的卤化盐等受到了广泛关注^[2]。熔融盐的热导率、扩散系数、黏度等传递性质会对其传热性能产生重要影响,其中黏度的影响最为明显^[3]。尽管已经有较多黏度的实验数据,但是已有的数据涵盖的温度范围有限,且通过实验测量获取黏度数据难度较大,不能满足应用需要。同时,考虑到熔融盐相关物性参数较少,建立一个输入参数少、估算较为精确的预测模型对工程应用来说很有必要。

针对流体的黏度理论模型,学者们提出了多种方法,如硬球模型^[4]、自由体积理论^[5]、摩擦理论^[6]和剩余熵标度方法^[7]等。这些方法在使用过程中均需要特定参数,如密度、状态方程等。考虑到熔融盐熔点温度高,很多参数较难获取,且没有可靠的状态方程,因此其黏度预测模型所需参数应尽可能地少。相比于其他理论模型,形状因子对应态原理(CSP)只需要物质的临界参数和参考流体的黏度,即可预测待测流体的黏度。该方法具有所需参数少的优点,且应用方便,很适合熔融盐黏度的预测。

使用形状因子 CSP 预测熔融盐黏度的关键在于准确获得熔融盐临界参数。Galamba 等利用蒸气压和饱和液体密度代替临界参数,但预测结果准确度不高^[8-9]。杨进学、王长宝等使用经验式估算熔融盐的临界参数,但临界温度的估算误差较大且可预测的物质种类较少^[10-11]。本文在此基础上改变临界温度数据的获取方式,并忽略熔融盐密度对黏度的影响,建立了卤化盐黏度的预测模型。

1 黏度理论模型的建立

形状因子 CSP 是对两参数 CSP 的改进,在保持两参数 CSP 的基本形式下,引入形状因子,将参考流体与待测流体联系起来。该方法首先由 Leach 等提出^[12],随后以 Rowlinson 和 Watson 为代表的学者进行了完善推广^[13]。形状因子 CSP 将参考流体 o 与待测流体 a 的压力-体积-温度(p - V - T)关系表示如下^[14]

$$p_a(T, V) = \frac{f_{a,o}}{h_{a,o}} p_o(T/f_{a,o}, V/h_{a,o}) \quad (1)$$

式中: $f_{a,o}$ 、 $h_{a,o}$ 为保形参数。黏度的对应关系^[14]为

$$\eta_a(\rho, T) =$$

$$\eta_o(\rho_{a,o}, T/f_{a,o})(M_a/M_o)^{1/2} h_{a,o}^{-2/3} f_{a,o}^{1/2} \quad (2)$$

式中: η 为黏度; ρ 为密度; M 为摩尔质量。当流体 o 和 a 为保形流体,即其分子间相互作用位能函数形式一致时,保形参数可由下式计算得到

$$\left. \begin{aligned} f_{a,o} &= T_a^c/T_o^c \\ h_{a,o} &= \rho_o^c/\rho_a^c \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

在通常情况下,符合保形条件的流体很少,故 Leach 等引入形状因子,对保形参数进行修正,其表达式^[12]如下

$$\left. \begin{aligned} f_{aa,o} &= \frac{T_a^c}{T_o^c} \theta_{a,o} \\ h_{aa,o} &= \frac{\rho_o^c}{\rho_a^c} \varphi_{a,o} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中: $\theta_{a,o}$ 、 $\varphi_{a,o}$ 为形状因子,可由以下经验公式计算得到^[15]

$$\left. \begin{aligned} \theta_{a,o} &= 1 + (\omega_a - \omega_o)(a + b \ln T_r) \\ \varphi_{a,o} &= [1 + (\omega_a - \omega_o)(c + d \ln T_r)] \frac{Z_{c,o}}{Z_{c,a}} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

其中, Z 为压缩因子, T_r 为对比温度。

在预测熔融盐黏度时,考虑到熔融盐一般在常压下使用,密度变化不大;同时熔融盐临界密度数据很难获取,为了增强模型使用的便利性,本文忽略熔融盐密度对黏度的影响,则待测流体黏度模型可表示为

$$\eta_a(T) = \eta_o(T_o)(M_a/M_o)^{1/2} f_{a,o}^{1/2} \quad (6)$$

$$T_o = T/f_{a,o} \quad (7)$$

$$f_{a,o} = \frac{T_a^c}{T_o^c} \theta_{a,o} \quad (8)$$

$$\theta_{a,o} = 1 + (\omega_a - \omega_o)(a + b \ln T_r) \quad (9)$$

式中: ω 为偏心因子。参数 a 、 b 由流体 o 与 a 对应的黏度数据求解得到,临界温度和沸点温度采用 Kirshenbaum 等提出的估算数据^[16],临界压力估算与王长宝的提出方法^[11]一致,通过式(10)估算

$$p_c = \frac{19(100/M)^{0.84}}{0.373 + 0.009M + 0.019n_A} \quad (10)$$

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\lg(9.869p_c)}{T_c/T_b - 1} - 1 \quad (11)$$

式中: n_A 为待测物质的原子个数; T_b 为沸点温度; T_c 为临界温度; p_c 为临界压力。

2 计算结果与分析

本文首先对已发表文献中的卤化盐黏度实验数据进行筛选,为避免因实验数据测量方法和不确定度不同导致的预测精度降低问题,选取了毛细管法与振动法测量得到且不确定度不大于 2% 的黏度数

据,共获得 16 种卤化盐 205 个黏度数据。其温度范围、测量方法、不确定度和文献来源见表 1。由于预测模型中缺乏沸点温度 T_b 和临界温度 T_c 的实验数据,故均取自 Kirshenbaum 的估算数据^[16]。

表 1 16 种卤化盐黏度的相关数据

熔融盐	黏度数据点的数量	温度范围/K	测量方法	不确定度/%	黏度值来源	T_b /K	T_c /K
LiCl	10	982~1 169	毛细管法	0.7	文献[17]	1 653	3 080
KCl	15	1 050~1 190	毛细管法	0.7	文献[17]	1 680	3 200
RbCl	16	1 000~1 182	毛细管法	0.7	文献[17]	1 654	3 140
CsCl	15	969~1 183	毛细管法	0.7	文献[17]	1 573	3 040
LiBr	9	957~1 081	毛细管法	0.7	文献[17]	1 583	3 020
NaBr	14	1 022~1 192	毛细管法	0.7	文献[17]	1 665	3 200
KBr	19	1 010~1 194	毛细管法	0.7	文献[17]	1 656	3 170
RbBr	11	1 012~1 197	毛细管法	0.7	文献[17]	1 625	3 130
CsBr	12	975~1 192	毛细管法	0.7	文献[17]	1 573	3 045
NaI	13	1 003~1 117	毛细管法	0.7	文献[17]	1 577	3 160
KI	15	965~1 177	毛细管法	0.7	文献[17]	1 597	2 980
RbI	12	977~1 194	毛细管法	0.7	文献[17]	1 577	3 035
CsI	13	954~1 198	毛细管法	0.7	文献[17]	1 553	3 020
KF	11	1 141~1 328	振动法	2.0	文献[18]	1 775	3 460
RbF	9	1 078~1 274	振动法	2.0	文献[18]	1 681	3 280
CsF	11	981~1 281	振动法	2.0	文献[18]	1 524	2 915

形状因子 CSP 模型计算中需要选择一种物质作为参考流体,一般遵循“相似有利”的原则。本文选择 NaCl 为参考流体,主要考虑到 NaCl 有以下两方面优势:①现有黏度数据点多,涵盖温度范围广,有利于扩展待测流体黏度数据的温度范围;②NaCl 与多数碱金属卤化盐结构相似,可降低计算过程中因非保形因素引起的误差。在已有的 NaCl 熔融盐黏度文献中,Abe 等所得数据涵盖温度范围最广,适合作为参考物质的黏度值^[19]。Abe 等利用振动杯法对温度范围为 1 083~1 474 K 的 NaCl 熔融盐黏度进行了测试,并将测试结果拟合成以下形式^[19]

$$\eta = 0.033\,616\,58 - 266\,113T^{-1} + 1\,525\,731T^{-2}$$

(12)

以上拟合方程式与实验测试值最大偏差不超过 0.6%,本文中参考流体 NaCl 熔融盐流体的黏度数据由式(12)计算得到。

为了计算形状因子 CSP 模型中参数 a 、 b 的值,需要选择 2 个适当的黏度数据点,求得参考流体 NaCl 对应的黏度值,然后将参考流体的黏度与待测流体的黏度代入计算模型,从而求解得到 a 、 b 值。表 2 给出了 16 种卤化盐所选用的数据点和最终求解得到的参数 a 、 b 值。确定 a 、 b 的值后,可用式

(12)将参考流体 NaCl 的黏度与待测熔融盐的黏度联系起来,从而进行预测计算。

将 16 种卤化盐黏度的预测值与文献值进行比较,并将结果与杨进学和 Galamba 等的模型^[9-10]进行比较,结果如表 3 所示。其中 δ_{AAD} 为绝对平均偏差, δ_{MAD} 为绝对最大偏差,表达式为

$$\delta_{AAD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\eta_{cal,i} - \eta_{lit,i}}{\eta_{lit,i}} \right| \times 100\%$$

(13)

$$\delta_{MAD} = \max \left(\left| \frac{\eta_{cal,i} - \eta_{lit,i}}{\eta_{lit,i}} \right| \right) \times 100\%$$

(14)

由表 3 可知,本文模型在预测氯化盐和溴化盐黏度中,与文献值相比,绝对平均偏差不大于 0.59%,最大偏差为 1.11%,而杨进学模型^[10]的预测结果绝对平均偏差达到 1.59%,最大偏差达到 5.57%,可见本文预测模型的精度明显高于杨进学模型。Galamba 模型^[9]对于多种卤化盐预测黏度的绝对平均偏差都超过 10%,而本文预测模型平均偏差最大为 0.70%,明显优于 Galamba 模型。

为了更加方便直观地评估本文预测模型对不同种类熔融盐黏度的预测效果,将本文模型卤化盐黏度预测值与文献值进行对比,结果见图 1~图 4,图中线段为本文计算值,点代表文献值。由图中可以看出,代表文献值的点均匀地分布在代表对应熔融

表 2 形状因子 CSP 模型中参数 a 、 b 取值

熔融盐	文献值		本文计算值		熔融盐	文献值		本文计算值	
	T/K	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	a	b		T/K	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	a	b
LiCl	1 025.6	1.055 0	0.030	0.100	CsBr	1 013.1	1.286 1	−0.515	0.602
	1 128.8	0.861 0				1 153.3	0.924 3		
KCl	1 069.4	1.043 0	10.838	19.439	NaI	1 024.2	0.935 3	−0.488	0.014
	1 179.7	0.812 0				1 093.6	0.811 7		
RbCl	1 015.0	1.329 0	0.138	1.699	KI	997.9	1.211 3	−1.158	0.383
	1 158.1	0.932 0				1 162.9	0.850 5		
CsCl	1 002.3	1.211 0	0.069	1.093	RbI	1 014.7	1.182 5	−0.391	0.647
	1 147.8	0.830 0				1 153.3	0.849 3		
LiBr	989.8	1.141 5	3.205	0.823	CsI	997.0	1.197 1	−0.432	0.516
	1 045.5	1.021 4				1 158.1	0.816 2		
NaBr	1 048.1	1.087 0	−0.784	0.365	KF	1 169.6	1.228 0	4.716	−4.396
	1 163.9	0.857 5				1 286.5	0.989 0		
KBr	1 032.8	1.144 5	0.083	1.178	RbF	1 119.6	1.323 0	−0.816	1.035
	1 174.7	0.820 8				1 226.7	1.056 0		
RbBr	1 043.2	1.216 9	−0.359	0.765	CsF	1 022.5	1.378 0	−1.347	0.528
	1 149.7	0.948 0				1 211.2	0.922 0		

注：KF、RbF、CsF 的温度和黏度值来源于文献[18]，其他熔融盐的值来自文献[17]。

表 3 16 种卤化盐黏度预测值与实验值的对比结果

熔融盐	预测数据点数量	$\delta_{\text{AAD}}/\%$			$\delta_{\text{MAD}}/\%$	
		本文	文献[10]	文献[9]	本文	文献[10]
LiCl	8	0.33	0.55	8.8	0.78	1.80
KCl	13	0.27	0.19	12.2	0.44	0.94
RbCl	14	0.59		4.0	1.11	
CsCl	15	0.37		13.2	0.56	
LiBr	7	0.13	0.37	3.4	0.25	0.46
NaBr	12	0.29	0.32	5.0	0.60	2.33
KBr	17	0.40	1.59	6.9	0.67	5.57
RbBr	9	0.35		15.0	0.64	
CsBr	9	0.54		20.4	0.88	
NaI	10	0.18		8.8	0.31	
KI	13	0.27		17.8	1.34	
RbI	10	0.70		15.7	1.29	
CsI	11	0.68		1.6	1.13	
KF	9	0.55		0.8	1.12	
RbF	7	0.51		2.2	1.05	
CsF	9	0.64		7.9	1.64	

盐预测值的线段上,且偏离程度很小。由此可以看出,预测值与文献值吻合程度很好。

图 5 是 16 种熔融盐黏度预测值与文献值偏差的汇总图,可以看出,本文建立的预测模型对碱金属

卤化盐黏度预测的精度很好,黏度预测值与实验值的最大偏差在 1.64% 以内,平均偏差在 0.70% 以内。其中,氯化盐和溴化盐黏度预测精度最高,最大偏差低于 1.11%。与 NaCl 结构差异较大的盐,如

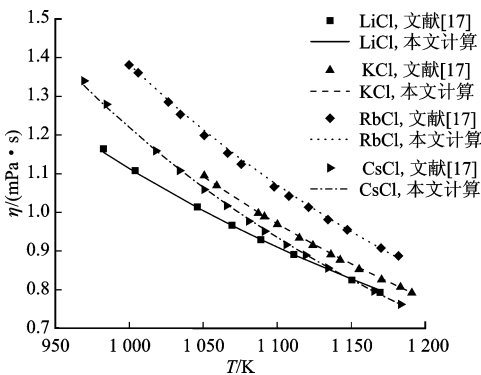


图 1 氯化盐黏度计算值与文献值的对比

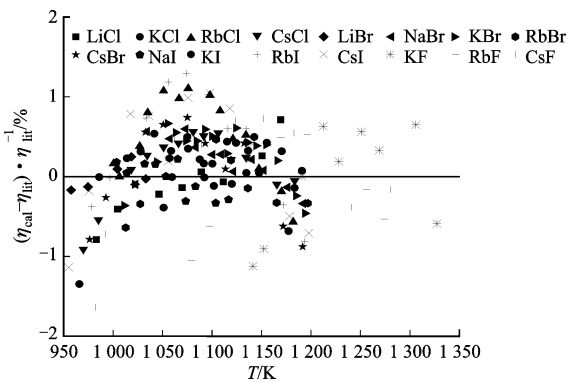


图 5 16 种卤化盐黏度计算偏差分布

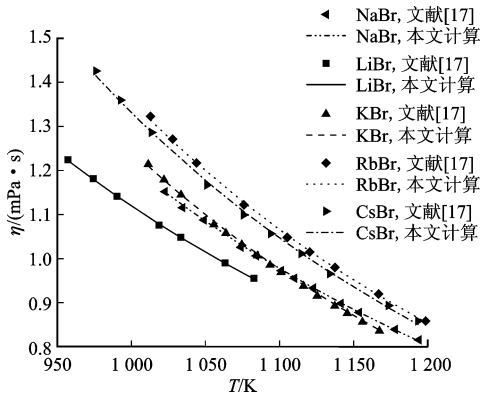


图 2 溴化盐黏度计算值与文献值的对比

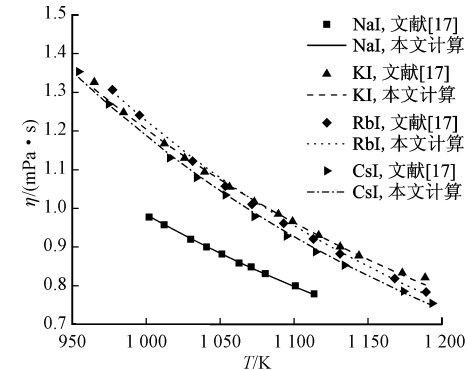


图 3 碘化盐黏度计算值与文献值的对比

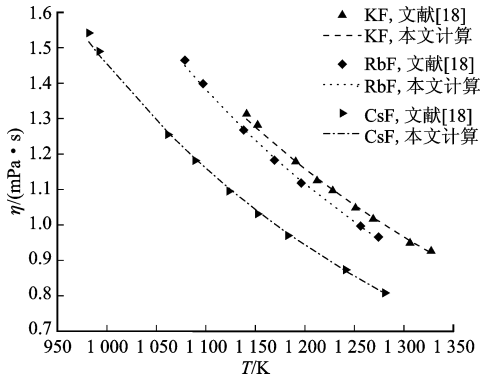


图 4 氟化盐黏度计算值与文献值的对比

碘化盐和氟化盐预测精度相对较差,最大偏差在 1%~2%,考虑到参考流体 NaCl 的分子结构与氯化盐和溴化盐更加接近,这种现象是符合预期的。总体来说,本文模型预测精度高,所需参数容易获取,通过指定参考物质,就可以预测多种熔融盐的黏度数据,可以有效地扩展现有的熔融盐黏度数据的温度范围,在工程应用中有一定的优势。

3 结 论

本文改进了形状因子对应态原理预测熔融盐黏度模型,对 16 种碱金属卤化盐的 158 个黏度数据点进行预测,并将预测结果与文献值进行比较,结果表明绝对平均偏差不超过 0.70%,绝对最大偏差不超过 1.64%,与杨进学和 Galamba 等提出的模型相比,本文模型可以通过参考流体的黏度预测除参考流体外的多种熔融盐的黏度,预测精度更高,且所需参数少,易获取。本文模型简单、方便,为熔融盐黏度研究和工程应用提供了可靠的计算方法。

参考文献:

[1] ACHKARI O, EL FADAR A. Latest developments on TES and CSP technologies: energy and environmental issues, applications and research trends [J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 167: 114806.

[2] MOHAN G, VENKATARAMAN M B, COVENTRY J. Sensible energy storage options for concentrating solar power plants operating above 600 °C [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 107: 319-337.

[3] 郭航, 杨进学, 叶芳, 等. 热物性数据精度对熔融盐传热性能计算的影响 [J]. 北京工业大学学报, 2013, 39(4): 619-623.

GUO Hang, YANG Jinxue, YE Fang, et al. Influence of precision of thermophysical properties data on calcu-

- lation of the heat transfer performance of molten salts [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2013, 39(4): 619-623.
- [4] WANG Xiaopo, TEJA A S. A modified rough hard-sphere model for the viscosity of molten salts [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 425: 47-50.
- [5] 杨富鑫, 王晓坡, 马茜, 等. 基于自由体积理论的离子液体黏度模型 [J]. *工程热物理学报*, 2018, 39(2): 233-236.
- YANG Fuxin, WANG Xiaopo, MA Qian, et al. Viscosity model for ionic liquid based on the free-volume theory [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2018, 39(2): 233-236.
- [6] QUINONES-CISNEROS S E, DEITERS U K. Generalization of the friction theory for viscosity modeling [J]. *Journal of Physical Chemistry: B*, 2006, 110(25): 12820-12834.
- [7] LIU Hantao, YANG Fufang, YANG Zhen, et al. Modeling the viscosity of hydrofluorocarbons, hydrofluoroolefins and their binary mixtures using residual entropy scaling and cubic-plus-association equation of state [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 308: 113027.
- [8] GALAMBA N, CASTRO C A N D, MARRUCHO I, et al. A corresponding states approach for the prediction of surface tension of molten alkali halides [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 183: 239-245.
- [9] GALAMBA N, NIETO DE CASTRO C A, MARRUCHO I, et al. A corresponding-states approach for the calculation of the transport properties of uni-univalent molten salts [J]. *High Temperatures-High Pressures*, 2001, 33(4): 397-404.
- [10] 杨进学. 熔融盐物性精度对传热特性影响分析及粘度推算 [D]. 北京: 北京工业大学, 2012: 41-45.
- [11] 王长宝. 硝酸盐高温蓄热热物性的计算方法研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2013: 23-25.
- [12] LEACH J W, CHAPPELEAR P S, LELAND T W. Use of molecular shape factors in vapor-liquid equilibrium calculations with corresponding states principle [J]. *AIChE Journal*, 1968, 14(4): 568-576.
- [13] ROWLINSON J S, WATSON I D. Prediction of thermodynamic properties of fluids and fluid mixtures; I The principle of corresponding states and its extensions [J]. *Chemical Engineering Science*, 1969, 24(10): 1565-1754.
- [14] HANLEY H J M. Prediction of viscosity and thermal-conductivity coefficients of mixtures [J]. *Cryogenics*, 1976, 16(11): 643-651.
- [15] ELY J F. Application of the extended corresponding states model to hydrocarbon mixtures [C] // *Proceedings of the Sixty Third Annual Convention*. San Antonio, Texas, USA: GPA Midstream Association, 1984: 9-22.
- [16] KIRSHENBAUM A D, CAHILL J A, MCGONIGAL P J, et al. The density of liquid NaCl and KCl and an estimate of their critical constants together with those of the other alkali halides [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1962, 24(10): 1287-1296.
- [17] EJIMA T, SHIMAKAGE K, SATO Y, et al. Viscosity measurement of alkali chlorides with capillary viscometer [J]. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1982, 6: 961-968.
- [18] SATO Y, FUKASAWA M, YAMAMURA T. Viscosities of molten alkali-metal bromides and iodides [J]. *International Journal of Thermophysics*, 1997, 18(5): 1123-1142.
- [19] ABE Y, KOSUGIYAMA O, NAGASHIMA A. Viscosity measurements on NaCl in the temperature range 1 083-1 473 K [J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1980, 84(11): 1178-1184.

(编辑 亢列梅)