

蒸汽冷凝过程的分子团聚模型及其对不凝性 气体影响传热性能的解释*

兰 忠 王爱丽 马学虎[†] 彭本利 宋天一

(大连理工大学化工研究所, 大连 116012)

(2009 年 9 月 22 日收到; 2010 年 1 月 11 日收到修改稿)

根据相变过程的微观物理机理和热力学特性, 提出了冷凝传热过程中, 近壁面蒸汽分子经由团聚阶段进而冷凝成宏观液滴的物理模型. 并将团聚体分布与滴状冷凝传热性能相联系, 从而研究不凝性气体对滴状冷凝传热过程的影响. 在改进的 Dillmann 和 Meier (DM) 模型基础上, 将分子团聚过程中的临界过饱和度与冷凝过程中的过冷度相联系, 以及将团聚体的能量特性与液固界面物理化学特性相联系, 将团聚模型与考虑固液界面效应的滴状冷凝传热模型相联系, 建立了近壁面条件影响的分子团聚模型. 利用模型计算了近壁面蒸汽中团簇体尺寸和分布, 以及不凝性气体存在导致的蒸汽冷凝团聚体分布的变化, 并结合滴状冷凝传热模型, 定量解释了少量不凝性气体的存在, 极大影响了冷凝传热性能的现象. 模型计算结果与实验结果及文献中含不凝气的蒸汽冷凝传热实验数据进行了比较, 两者符合较好, 验证了所提出模型的合理性.

关键词: 滴状冷凝, 团簇, 不凝气

PACC: 0570, 6470

1. 引 言

新相的形成, 一般通过均相或非均相核化产生^[1], 而纯体相内部的核化是由分子间发生团簇而触发的. 相变过程的时间尺度由孕育时间决定, 所谓孕育时间是指相变开始前的等待时间^[2]. 对于蒸汽而言, 当温度低于其压力对应的饱和温度时, 处于过饱和的亚稳态, 亚稳态的过饱和蒸汽宏观上是均匀系统, 微观上由于分子的热运动和相互碰撞, 不仅存在通常的密度起伏, 而且还频繁发生多个分子聚集成“胚团”的现象^[3,4], 从而形成团簇. 团簇不断长大直至临界尺寸, 有学者对团簇冷却与合并过程中结构变化进行了相关研究^[5]. 高国良等^[6]用 Monte Carlo 方法模拟了在非均质基底表面上团簇的生长过程, 研究结果表明沉积在研究基底表面的粒子凝聚成具有分形结构的团簇, 且当 E_{AB} 远大于 E_A, E_B 时, 团簇的数目、团簇的回旋半径、团簇的分形维数均随 E_0/E_{AB} 呈周期性变化.

近年来, 团簇的概念被引入到气液相变理论中. 已有学者将团簇相关理论用于与冷凝具有一定相似性的相变过程——沸腾过程中. Peng 等^[7]在微小空间沸腾现象的研究中引入了分子团簇理论, 用以描述沸腾核心形成之前的物理图景, 解释了微小空间拟沸腾现象的形成原因. 王晓东等^[8]基于分子自聚集理论提出了活化分子临界聚集浓度的概念, 从而描述了气化核心形成之前的物理图景. 田勇^[9]等利用热力学理论对亚稳态体相内部活化分子的聚集状态进行讨论, 推导出临界聚集浓度的表达式, 从而确定体相处于过热(过冷)极限点时的内部分子能量分布特性, 借以从分子聚集的角度来描述气液相变的物理图景.

由于滴状冷凝的传热系数是相应膜状冷凝传热系数的几倍至几十倍, 自 1930 年学者们发现这种高效的换热方式以来, 人们进行了大量的研究工作. Ma 等^[10]提出了蒸气在固体表面冷凝的表面自由能差判据. 曹洽觉等^[11]应用自由能判据证明了冷凝器壁面液滴的力学平衡条件与接触角有关, 求出

* 国家自然科学基金-青年基金(批准号:50906006), 教育部博士点基金-新教师基金(批准号:200801411009), 国家自然科学基金(批准号:50776012)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xuehuma@dlut.edu.cn

了冷凝器壁面液滴的最佳接触角. 闵敬春^[3]用热力学方法证明了壁面上球冠形液滴的内外压差同样遵循经典的 Laplace 方程, 且液滴的临界半径也与接触角无关, 其值可用经典的 Kelvin 公式计算.

一般认为滴状冷凝也是一种核化过程, 那么在冷凝发生过程中, 体相蒸汽是否也经历了分子团聚触发过程, Brechignac 等^[12] 研究指出蒸汽分子在冷表面沉积形成的“岛”的分布与团簇的分布相同. 而 Song 和 Lan 等^[13] 通过实验分析证明蒸汽分子在冷凝之前, 先发生团聚, 形成团簇. 1967 年 Fisher^[14] 引入用于解释临界点附近蒸汽行为的团簇模型. 该模型详细说明了团簇体尺寸分布的解析形式. Ford^[15] 指出 Fisher 模型不能用于所有尺寸的团簇体, 并提出大尺寸的团聚体采用 Fisher 模型, 而小尺寸的团聚体(如单聚体、双聚体)采用 Virial 系数来关联. Dillmann 和 Meier^[16] 基于 Fisher 模型, 将模型中涉及到的自由参数全部用已知的宏观物性来确定, 运用此理论算得的核化速率与实验值取得了很好的一致性.

固体壁面的液滴形成包含两个过程: 核化过程和冷凝过程. 核化过程中的速率决定步骤是临界起点的形成^[17], 临界起点定义为蒸汽分子数 n^* . 当分子团的尺寸小于 n^* 时, 其自由能随着尺寸的增加而增加. 当分子团的尺寸大于 n^* 时, 核心的生长是热力学有利的. 因此, 决定其临界核心的大小成为研究此过程的一个重要内容.

对于蒸汽滴状冷凝过程还有一个重要特点, 就是不凝性气体对冷凝传热特性的影响. 文献[18]指出: 蒸汽中即使有 0.5% 的空气也能够使热量传递减少 50%, 在较低的压力下作用更为明显. Shade 等^[19] 在实验中也发现: 随着不凝性气体含量增加, 传热系数不断下降, 不凝性气体的影响程度由热通量、不凝性气体的浓度、蒸汽压力和速度所决定. Ma 等^[20] 指出: 与流速、压力等操作条件相比, 不凝气含量是影响传热效率的主要因素. 不凝气存在的冷凝过程, 在微观物理上比纯蒸汽的冷凝更加复杂, 其影响机理仍不十分明确. 已有的研究结果定性的分析了不凝气对冷凝传热的影响, 并从实验角度测量了宏观传热性能的变化, 而鲜见对其微观物理机理的理论分析.

鉴于滴状冷凝过程中的这些特点, 本文首先将团聚模型用以分析滴状冷凝传热过程蒸汽分子从体相状态到冷凝液相状态的物理过程, 并分析了不

凝性气体对团聚体分布的影响, 从而定量研究不凝性气体对滴状冷凝传热性能的影响. 并以 Dillmann 和 Meier 模型(DM 模型)为基础, 并分析滴状冷凝过程中近壁面物理化学特性, 以及冷凝传热过程中工艺条件如冷凝压力和过冷度等, 对分子团聚过程和团聚体分布的影响, 建立了近壁面的团簇分布模型. 并以此模型为基础, 并结合考虑固液界面效应的滴状冷凝传热模型, 从分子聚集的角度, 解释了少量不凝气的加入, 大幅度的降低冷凝传热特性的现象. 验证蒸汽分子冷凝前经由团聚过程的合理性.

2. 物理模型

冷凝过程是一种典型的核化过程. 滴状冷凝过程中, 水蒸气与低于其饱和温度的固体壁面相接触而发生冷凝. 由于气体分子的动能与范德华分子间力是在同一数量级上的, 所以蒸汽分子的相互碰撞就会导致分子间暂时的联合, 即形成团簇^[4,16]. 在冷凝壁面附近, 由于壁面过冷度的存在, 部分与壁面碰撞但未被冷凝的蒸汽分子将部分能量传递给壁面, 从而使体相蒸汽分子具有不同能量, 进而形成稳定的团簇体分布^[21](其中由 i 个分子构成的团簇体称为 i 聚体). 当团簇到达临界尺寸时, 即临界团簇 i^* , 若继续增加一个分子, 就会导致团簇的 Gibbs 自由能差下降, 即团簇达到一更低、更稳定的能级. 如此, 若没有阻碍, 团簇很有可能长大到宏观尺寸^[22], 即发生冷凝. 此时不凝气的存在, 就会阻止团簇体长大, 阻止临界团簇长大成为宏观液滴, 即影响液滴的形成, 影响冷凝传热. 即蒸汽分子在冷凝成宏观液滴之前经由团聚过程. 对近壁面区域分子团聚的物理模型作如下几条合理假定:

1) 由于界面张力的作用, 团簇体成球冠状附着于壁面, 并可在壁面上自由徙动, 从而宏观上仍具有气相粒子的运动特征. 同时, 由多个分子聚集而成的团聚体自身具有和液相相似的物性参数, 如密度、表面张力等.

2) 蒸汽相中粒子间距远大于粒子尺寸, 团聚体的存在不影响同样压力条件下体相粒子的个数密度. 这样加入少量不凝气(本文中指空气), 由于团簇体与单个气相分子具有同样的气相粒子特征, 不凝气分子将以相同概率占据体相中的粒子. 则一个不凝气分子可能取代一个团聚体(i 个蒸汽分子)(如图 1 所示), 这样气相的蒸汽分子数将明显减

少,从而显著降低蒸汽的冷凝传热.

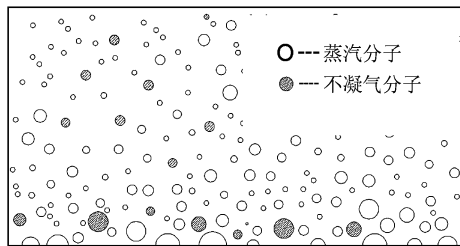
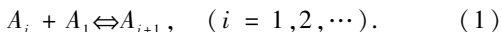


图1 蒸汽中含有少量不凝气示意图

3)在冷凝传热过程中,由于壁面过冷度等条件的存在,蒸汽靠近壁面发生团聚,然后冷凝下来.在同样的热通量下(即有同样的蒸汽分子发生冷凝),由于较低的不凝气含量,可以忽略其对蒸汽整体流动状况和分子运动状态的影响,从而壁面附近具有团簇分布的“团簇气相”的体积流率应当相等.

3. 数学模型

首先考虑 Fisher 团簇模型^[14],假设 i 聚体只可以通过单分子的结合或脱离而长大或缩小,则以下式来描述团簇的平衡态和非平衡态(其中, A_i 表示 i 聚体):



默认对 $i \geq 2$ 的团簇体,忽略团簇之间的相互作用.

由液体及其饱和蒸汽组成的平衡系统是常见的一种巨正则系统^[23]. Band^[24] 给出巨正则系宗蒸汽中 i 聚体的平衡数分布

$$n_{i,eq} = Z_i \exp \frac{i\mu_v}{kT}, \quad (2)$$

其中, Z_i 为 i 聚体的配分函数, μ_v 为蒸汽中单聚体的化学势, k 为波尔兹曼常数, Dillmann 和 Meier^[16] 用下式将配分函数 Z_i 与亥姆霍茨自由能 F_i 联系起来:

$$F_i = -kT \ln Z_i. \quad (3)$$

在汽液共存线上,共存化学势 $\mu_{v,coex}$ 与主体气相中每个分子的亥姆霍茨自由能 f_∞ 相等,即

$$\mu_{v,coex} = f_\infty. \quad (4)$$

将(2)式和(3)式联立,消去 Z_i ,得到 i 聚体的数量

$$n_i = n_s \exp \left(-\frac{\Delta G_i}{kT} \right), \quad (5a)$$

其中

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= (F_i - if_\infty) - i(\mu_v - \mu_{v,coex}) \\ &= \Delta F_i - i\Delta\mu, \end{aligned} \quad (5b)$$

ΔG_i , Gibbs 形成自由能,即主体气相的 i 个分子形成 i 聚体的可逆功.而 ΔF_i 为气液平衡时,形成 i 聚体的可逆功.不论是过热蒸汽的真实气体行为,还是过饱和蒸汽的核化行为,都取决于 Gibbs 形成自由能^[16].

团簇体密度(单位体积的团簇体数)

$$\rho_i = \frac{n_i}{V}, \quad (6)$$

其中, V 为系统体积.从(5),(6)式可以看出,团簇分子的分布问题,归结到求 Gibbs 形成自由能或亥姆霍茨自由能上.

因为蒸汽中大部分团簇都是单聚体,或者说单聚体的数量远远高于多聚体,所以单聚体的分压近似等于总压 p .那么,单聚体的化学势可以用下式来表达^[13]:

$$\mu_v = kT \ln p + h(T), \quad (7)$$

其中, $h(T)$ 是温度的函数,在同一温度下,其值为确定值.我们想求出的物理量是 Gibbs 形成自由能,所以,(5b)式就变成

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= (F_i - if_\infty) - ikT \ln \left(\frac{p}{p_{sat}} \right) \\ &= (F_i - if_\infty) - ikT \ln S, \end{aligned} \quad (8)$$

其中,饱和度 S 定义为同样温度下,系统实际压力 p 与该温度对应的饱和压力 p_{sat} 之比.上式中

$$f_\infty = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{F_i}{i}, \quad (9)$$

即主体液相的单分子自由能 f_∞ 可以通过亥姆霍茨自由能 F_i 得到^[16].唯一需求出的物理量为团簇体的亥姆霍茨自由能 F_i .

Dillmann 和 Meier^[16] 在经典核化理论的基础上,提出一个半现象的液滴模型,即将 i 个分子的团簇体视为一宏观液滴.此模型更多的考虑团簇自由能的影响

$$\begin{aligned} F_i &= if_\infty + \kappa_i \gamma s_1 i^{2/3} \\ &\quad + \tau kT \ln i - kT \ln \tilde{q}_0, \end{aligned} \quad (10)$$

其中, γ, s_1 分别为表面张力,单分子的表面积, $q_0 = \tilde{q}_0/V, \kappa_i, \tau, q_0$ 为模型参数.等号右侧前两项是主体项和表面能项, κ_i 称为表面能校正因子,描述了团簇的表面能与宏观液滴的偏差.因而,它满足下面的限制条件^[24]:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \kappa_i = 1. \quad (11)$$

第三项和第四项则是平动、转动、振动自由度及结构效应对亥姆霍茨自由能 F_i 的影响^[16]. 其中结构效应是指团簇分子结构与主体液相的不同之处.

模型参数 τ 只与物质的临界参数有关, 参数 κ_i , τ 可利用宏观参数包括摩尔质量、温度、压力、表面张力、液体密度、临界压力、临界压缩因子、以及第二维里系数来确定. Ford^[15] 指出 κ_i 是无量纲变量 δ/r_i 的函数, 其中, δ 是比单聚体的半径小很多的特性次分子长, r_i 是团簇的半径, 将 κ_i 在 $\delta/r_i = 0$ 附近以幂级数的形式展开, 即

$$\kappa_i = 1 + \alpha_1 i^{-1/3} + \alpha_2 i^{-2/3}, \quad (12)$$

其中, α_1, α_2 是未知参数, 由维里状态方程

$$\frac{p}{\rho} = kT + Bp + Cp^2 + \dots \quad (13)$$

对 $\frac{p}{\rho}$ 在 T 不变的情况下求一阶和二阶偏导并在 $p \rightarrow 0$ 时取极限, 将其代入(14)式^[16], 得 κ_1, κ_2 , 将其代入(12)式, 算得 α_1, α_2 , 即可求得 κ_i .

得到 κ_i 关于 T 和团簇尺寸的函数

$$\kappa_i = -\frac{1}{\theta_1^{2/3}} \times \ln \left[\frac{p_{\text{sat}}^i}{q_0} i^{\tau-1} \frac{1}{i!} \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p^i} \right)_T \right]. \quad (14)$$

对于模型参数 τ , 据文献[16]及水的临界压缩因子, 得 2.166 将 τ 值代入(15), (16)式即可求得 q_0 :

$$p = q_0 kT \sum_{i=1}^{\infty} \times \exp \left[-\kappa_i \theta i^{2/3} - \tau \ln i + i \frac{\mu_v - \mu_{r,\text{coex}}}{kT} \right], \quad (15)$$

$$\rho_c = q_0 \xi(\tau - 1), \quad \xi(x) := \sum_{i=1}^{\infty} i^{-x}, \quad x > 1, \quad (16)$$

其中, ρ_c 为临界密度. 利用上面的宏观性质求得亥姆霍茨自由能 F_i , 代到(7)式中即可求得 Gibbs 自由能差, 进而得到不同尺寸的团簇体密度及分布.

本文以 DM 模型为基础, 根据滴状冷凝传热过程, 是个有固体壁面存在为条件的过程, 并且蒸汽体相与壁面之间存在过冷度, 首先确定模型中的关键的物理量之一, 即过饱和度. 对于有壁面存在的蒸汽滴状冷凝传热过程, 若给定一定蒸汽温度和过冷度(蒸汽温度与壁面温度之差), 根据本文的物理

模型近壁面范围内, 蒸汽分子与壁面发生能量传递, 平衡时形成团簇附着于壁面上, 并可在壁面上自由徙动, 再根据引入固液界面效应的通过单个液滴传热的滴状冷凝传热模型^[25], 可以由蒸汽温度和团聚体的传热, 计算出团簇体平均温度. 由团聚体温度得到相应饱和蒸汽压. 根据实际压力和团聚体温度对应的饱和蒸汽压, 即可得到过饱和度.

根据滴状冷凝传热模型, 通过小液滴发生的传热, 可将蒸汽温度和壁面温度的差值, 即过冷度, 分解为由几部分热阻所决定的温差, 主要包括: 液滴表面曲率相关热阻; 气液相际传热阻力, 和液滴导热热阻. 如果将贴附于壁面并能自由徙动的团聚体, 看作既具有微小液滴特性, 而且互相之间又具有气相分子自由碰撞的特性, 可以分析得到团聚体上分布的几部分温差表示如下:

首先, 液滴表面曲率相关热阻: 由于对团聚体而言, 仍然具有气相分子的运动特点, 其碰撞和聚集不具有由液滴曲率热阻形成的温差.

其次, 由于传质阻力产生的气液相际传热阻力形成的温差^[26]

$$\Delta T_i = \frac{Q}{2\pi r^2 (1 - \cos\theta) h_i}, \quad (17)$$

其中, Q 为热通量, θ 为接触角, 界面传热系数 h_i 为

$$h_i = \frac{2\alpha_c}{2 - \alpha_c} \left(\frac{M}{2\pi RT_s} \right)^{1/2} \frac{H_{\text{fg}}^2}{T_s v}. \quad (18)$$

气液相际传热阻力主要由传质阻力造成. 从这些温差可以得到液滴本身所占温差, 占过冷度中的份额. 故团簇温度由下式进行计算:

$$T_{\text{cluster}} = T_w + \frac{\Delta T - \Delta T_i}{2}, \quad (19)$$

其中 α_c 为冷凝常数, M 为分子量, T_w 为壁面温度, v 为蒸汽比容, H_{fg} 为气化潜热.

由于蒸汽冷凝传热过程中, 由于壁面条件的存在, 需要修正 DM 模型中的表面张力项, 使其更符合近壁面条件: 团簇体与壁面发生碰撞, 形成球冠型团簇. 团簇体表面由两部分组成; 一部分是固液接触界面, 另一部分是气液接触界面, 因而表面张力按下式由不同界面性质进行加权平均:

$$\gamma = \gamma_{\text{LG}} \frac{2\pi r^2 (1 - \cos\theta)}{2\pi r^2 (1 - \cos\theta) + \pi r^2 \sin^2\theta} + \gamma_{\text{SL}} \frac{\pi r^2 \sin^2\theta}{2\pi r^2 (1 - \cos\theta) + \pi r^2 \sin^2\theta}, \quad (20)$$

其中, $\gamma_{\text{LG}}, \gamma_{\text{SL}}$ 分别为液气、固液界面张力, r, θ 分别为宏观冷凝液滴的最小半径和接触角.

临界团簇尺寸由 DM 模型^[16]中所给公式进行计算:

$$\tau x^3 + \frac{1}{3}\alpha_1 \theta x^2 + \frac{2}{3}\theta x - \ln S = 0, \quad (21)$$

$$x_i = i^{-1/3}.$$

某一热通量下, 蒸汽分子的质量流量

$$\dot{m} = \frac{Q}{H_{fg}}, \quad (22)$$

其中, H_{fg} 指水蒸气的气化潜热.

在蒸汽冷凝过程中, 某一热通量下, 到达冷凝壁面发生冷凝的蒸汽分子的流量一定. 少量不凝气的加入, 不影响蒸汽整体流动状况和分子运动状态, 从而壁面附近体积流率是相同的. 不凝气占据了团聚体的“位置”, 蒸汽分子数减小, 单位空间内的蒸汽密度减小, 要达到同样的热通量, 则需要更长的时间, 更多的蒸汽分子扩散或被抽吸到冷凝壁面附近, 即更大的过冷度, 蒸汽分子冷凝长成宏观的液滴过程才会发生. 同一热通量下, 过冷度之比等于传热系数的反比. 通过计算加入不凝气后所需达到的过冷度, 得到含不凝气的冷凝中传热系数占纯蒸汽冷凝传热系数的比率.

4. 结果与讨论

考察纯蒸汽在常压条件下的冷凝行为. 当过冷度 $\Delta T = 8, 10, 15, 20$ K 时, 对应的过饱和度 S 及临界团簇数 i^* 如表 1 所示. 由表 1 可知, 在同样的蒸汽相温度下, 壁面附近的过冷度越大, 临界团簇分子的尺寸越小, 即越容易生成临界团簇, 蒸汽越容易发生冷凝. 冷凝固体壁面上生成液滴的时间 (即等待时间) 越短.

表 1 公式参数及结果

过冷度/K	8	10	15	20
过饱和度 S	1.1544	1.1976	1.3140	1.4438
临界团簇数 i^*	16540	8386	2450	1031

图 2 给出了在常压上述不同过冷度下不同尺寸的团聚体的 Gibbs 能的变化. 当团簇体的尺寸达到临界尺寸时, 其 Gibbs 形成自由能达到最大值, 若再增加一个分子, 便会使其 Gibbs 形成自由能减少, 即团簇达到一更低、更稳定的能级. 如此, 若没有阻碍, 团簇很有可能长大到宏观尺寸^[22], 即发生冷凝, 生成宏观液滴. 同样可看出壁面附近的过冷度越大, 临界团簇分子的尺寸越小.

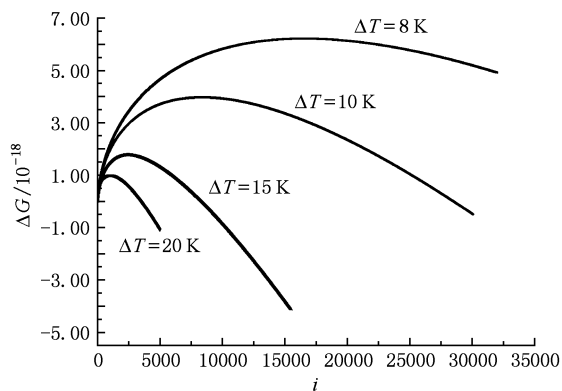


图 2 不同过冷度下, 团簇体 Gibbs 形成自由能随其尺寸的变化

给定某一过冷度对应的热通量, 并由团簇密度可得相应的团簇流量, 加入一定含量的不凝气, 每个不凝气分子取代了原来的团簇体位置, 进而蒸汽分子数明显减少. 由于通常的蒸汽冷凝过程, 体相蒸汽以较快速度掠过冷凝表面. 本文暂不考虑不凝气在壁面附近积累的因素.

图 3 给出了体相温度 $T = 373.15$ K, 过冷度为 10 K 时, 体相和壁面单相聚体至 15 聚体的数量分布图 (所有尺寸的团簇分数总和为 1). 从图中可以看出: 主体相中单聚体占所有团簇数目的绝大多数. 在主体温度为 100°C 的饱和蒸汽中, 由于分子碰撞体相中会形成稳定的团簇分布, 但是由于没有过饱和度, 所以, 即使长大到临界尺寸, 也不易发生冷凝, 更易处于生长速率等于衰退速率的动态平衡状态. 在近壁面的空间内, 对于给定的过冷度, 团簇的温度低于其饱和温度, 即近壁面的团簇处于过冷状态. 这就为团簇分子发生冷凝创造了条件. 由图, 近壁面相的大尺寸的团簇体明显增多, 如近壁面相 8 聚体的数量是体相的 8 聚体的数量的 2 倍, 而近壁面相 15 聚体的数量是体相的 5 倍. 大尺寸的团聚体数量的增加, 就为近壁面的空间内蒸汽分子发生冷

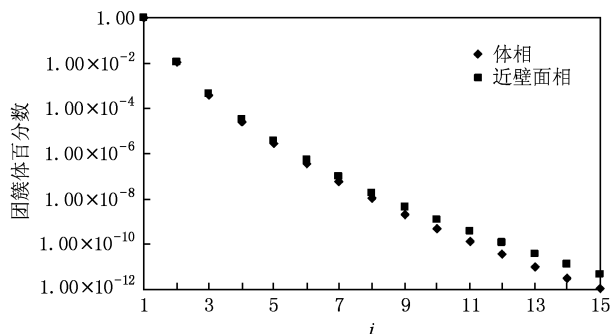


图 3 $T = 373.15$ K 时, 水蒸汽团簇分布图

凝创造了条件.

在总压不变的情况下,加入一定含量不凝气,系统的过饱和度不变,不凝气百分含量 w_∞ 由下式计算:

$$\frac{p_i - p_i}{P_i} = w_\infty, \quad (23)$$

其中, p_i, p_i 分别指总压和混合蒸汽中的蒸汽所占分压.

加入少量不凝气,由于团簇体与气相分子一样,具有气相分子特征,不凝气分子以占据蒸汽分子的“位置”一样的概率,占据团簇体原来的“位置”,一个不凝气分子取代一个团聚体(i 个蒸汽分子),这样近壁面的蒸汽分子数将明显减少.

蒸汽冷凝过程中,在某一热通量下,到达冷凝壁面发生冷凝的蒸汽分子的流量是一定的.少量不凝气的加入,不影响蒸汽整体流动状况和分子运动状态,从而壁面附近体积流率是相同的.不凝气占据了团聚体的“位置”,蒸汽分子数减少,单位空间内的蒸汽密度减少,要达到同样的热通量,则需要更长的时间,更多的蒸汽分子扩散或被抽吸到冷凝壁面附近,即更大的过冷度,冷凝长成宏观的液滴才会发生.模型中,在同样的热通量下,传热系数之比等于过冷度之比的倒数.表2中给出了加入不同含量的不凝气后,由模型计算的传热系数与纯蒸汽传热系数之比与文献中的实验数据进行比较.文献[27]中,加入1.6%和3.2%的不凝气,传热系数降到了纯蒸汽的24.5%和19.55%,究其原因涂层层热阻太大,导致传热系数偏低.

表2 模型计算含不凝气传热系数与纯蒸汽传热系数之比与文献[20]实验数据比较

不凝气含量/%	模型计算 $h_{\text{non}}/h_{\text{pure}}$	文献实验数据 $h_{\text{non}}/h_{\text{pure}}$
0.5	0.5209	0.772
2.0	0.3464	0.427
5.0	0.1326	0.281

图4给出了利用所建的模型,当静态接触角 $\theta = 85.2^\circ$ 时^[20],含不凝气的体系中的传热系数与纯蒸汽的传热系数之比随热通量的变化关系,同时与文献中的实验值进行了比较.由图可以看出,通过模型计算,即使加入0.5%的不凝气分子,传热系数也已降到纯蒸汽时的60%甚至更低.当过冷度 ΔT 为10 K时,纯蒸汽的热通量为 381.4 kW/m^2 ,加入0.5%的不凝气分子,要达到同样的热通量,需要的

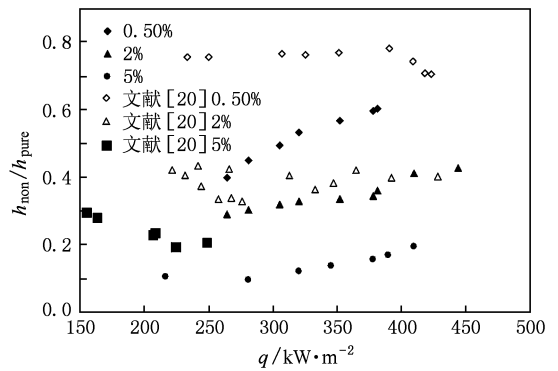


图4 模型计算结果与文献[20]实验数据对比

过冷度 ΔT 为17.22 K.表2中将模型计算出的含不凝气的传热系数与纯蒸汽传热系数之比与文献[20]实验值进行了对比,发现实验数据比模型计算值偏高,原因可能是团簇体的实际温度与模型确定值不符合,另外正如Rose^[28]指出冷凝过程中不凝气的存在及过冷度测量的准确性都会引起较大的误差,文献数据中过冷度可能存在误差,从而影响本文模型对该实验过程中团簇温度的确定.此外在通常的冷凝实验过程中,蒸汽的吹扫和剪切作用较强,也可能导致实验数据中传热性能偏大.综合其他文献^[18,19]的数据,模型计算结果比较合理.

5. 结 论

1. 建立了冷凝传热过程中壁面附近蒸汽分子的团聚物理数学模型,并考虑了过冷度、固液界面效应等条件,得到不同过冷度对应的可能长大发生冷凝的临界团簇的尺寸,以及蒸汽中团簇体的尺寸分布.

2. 以均相核化团簇模型为基础,结合滴状冷凝传热模型,建立了不凝性气体影响分子团聚过程,进而影响冷凝传热特性的模型.定量考察了少量不凝气的加入使团簇数量明显减少,进而使近壁面可冷凝蒸汽分子数明显减少,从而极大的降低了滴状冷凝传热性能的现象.

3. 模型计算结果与不凝性气体影响蒸汽冷凝传热的实验数据基本符合.表明了蒸汽滴状冷凝过程经由分子团聚图景的合理性,以及不考虑壁面附近不凝性气体积累对冷凝传热影响时,滴状冷凝传热性能明显降低现象的主要原因是,不凝性气体存在影响分子团聚过程和分布,进而影响了冷凝传热过程.

- [1] McCoy B J 2000 *J. Colloid Interf. Sci.* **228** 64
- [2] Iwamatsu M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 134703
- [3] Min J C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2730 (in Chinese) [闵敬春 2002 物理学报 **51** 2730]
- [4] Cai Y, Li R X, Liu J Sh, Ni G Q, Wang Ch, Wang W T, Xu Zh Zh, Yang M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 176 (in Chinese) [蔡 懿、李儒新、刘建胜、倪国权、王 成、王文涛、徐至展、杨 明 2008 物理学报 **57** 176]
- [5] Li W, Sun H X, Xu S N, Zhang C B, Zhang L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 58 (in Chinese) [李 蔚、孙海霞、徐送宁、张彩碚、张 林 2009 物理学报 **58** 58]
- [6] Gao G L, Qian C J, Zhong R, Luo M B, Ye G X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4460 (in Chinese) [高国良、钱昌吉、钟 瑞、罗孟波、叶高翔 2006 物理学报 **55** 4460]
- [7] Peng X F, Liu D, Lee D J, Yan Y, Wang B X 2000 *Int. J. Heat Mass Tran.* **43** 4259
- [8] Wang X D, Tian Y, Peng X F 2003 *Prog. Nat. Sci.* **13** 281 (in Chinese) [王晓东、田 勇、彭晓峰 2003 自然科学进展 **13** 281]
- [9] Tian Y, Wang X D, Peng X F 2004 *J. Eng. Thermophys* **25** 100 (in Chinese) [田 勇、王晓东、彭晓峰 2004 工程热物理学报 **25** 100]
- [10] Ma X H, Rose J W, Xu D Q 2000 *Chem. Eng. J.* **78** 87
- [11] Cao Z J, Guo Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1823 (in Chinese) [曹治觉、郭 愚 1999 物理学报 **48** 1823]
- [12] Rechinac C, Cahuzac Ph, Carlier F, Frutos M de, Masson A, Mory C, Colliex C, Yoon B 1998 *Phys. Rev. B* **57** 2084
- [13] Song T Y, Lan Z, Ma X H, Bai T 2009 *Int. J. Therm. Sci.* **48** 2228
- [14] Fisher M E 1967 *Physics* **3** 255
- [15] Ford I J 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 9734
- [16] Dillmann A, Meier G E A 1991 *Chem. Phys.* **94** 3872
- [17] Yang M, Dai H L 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 5106
- [18] Slegers L, Seban R A 1970 *Int. J. Heat Mass Transfer* **13** 1941
- [19] Shade R, Mikic B 1974 *AIChE 67th Annu. Meet.* 676
- [20] Ma X H, Zhou X D, Lan Zh, Li Y M, Zhang Y 2008 *Int. J. Heat Mass Tran* **51** 1728
- [21] Hashimoto H, Kotake S 1995 *Thermal Science Engineering* **3** 37
- [22] David S 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6038
- [23] Ou Yang R B 2007 *Thermodynamics and Statistical Physics* (Beijing: Science Press) p170 (in Chinese) [欧阳容百 2007 热力学与统计物理(北京:科学出版社)第 170 页]
- [24] Band W 1955 *Quantum Statistics* (New York: Van Nostrand) 32
- [25] Lan Z, Ma X H, Zhou X D, Wang M Z 2009 *J. Enhanc. Heat Tran.* **16** 61
- [26] Rose J W, Lefevre E J 1965 *Int. J. Heat Mass Tran.* **8** 1117
- [27] Chung B J, Kim S, Kim M C 2004 *Int. Comm. Heat Mass Transfer* **31** 1067
- [28] Rose J W 2004 *Exp. Therm. Fluid Sci.* **28** 77

A droplet model in steam condensation with gas mixtures^{*}

Lan Zhong Wang Ai-Li Ma Xue-Hu[†] Peng Ben-Li Song Tian-Yi

(*Institute of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China*)

(Received 22 September 2009; revised manuscript received 11 January 2010)

Abstract

A physical and revised mathematical droplet model was proposed for condensation heat transfer process near the cooled solid surface, according to the micro-physical mechanism and thermodynamic characteristics in condensation phase change process. The heat transfer model considering the effect of interfacial effects was used to calculate the temperature of clusters. The mathematical model based on the refined DM homogeneous nucleation model, introducing the wall conditions and making some correlations, was used to calculate the size distribution of clusters, and also describe the effect of the presence of non-condensable gases on the distribution of clusters. The present model explains quantitatively the fact that the presence of small amount of non-condensable gases deteriorate condensation heat transfer performance significantly. The predicted results of the model agree with the experimental results reported in the literature.

Keywords: steam condensation, cluster, non-condensable gases

PACC: 0570, 6470

^{*} Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50906006), the New Teacher Fund of Ministry of Education Doctoral Discipline Fund (Grant No. 200801411009), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50776012).

[†] Corresponding author. E-mail: xuehuma@dlut.edu.cn