

滴状冷凝过程壁面反射光谱的分子团聚模型分析*

兰 忠 徐 威 朱 霞 马学虎†

(大连理工大学化学工程研究所, 大连 116012)

(2010年12月28日收到; 2011年7月1日收到修改稿)

根据反射光谱可用于分析固体表面介质凝聚状态的原理, 理论分析了不锈钢表面上不同厚度薄膜对表面反射率的影响, 确定了在冷凝过程中该表面上冷凝液形成和更新过程导致相应反射率变化的范围. 通过分析滴状冷凝实验过程反射光谱的文献数据, 研究了滴状冷凝过程壁上蒸气分子凝聚特征, 发现在实际的滴状冷凝传热过程中, 液滴脱落后形成的裸露表面上存在反射特征介于液膜与体相蒸气分子之间的介质. 结合蒸气冷凝过程的分子团聚模型, 得到了在滴状冷凝过程中近壁面附近的蒸气分子形成分子团聚分布的合理性. 此外, 分析发现表面微观结构将改变团聚体分布密度, 从而影响冷凝核化过程的现象. 这为冷凝传热强化方法的研究提出了新的思路.

关键词: 分子团聚, 反射光谱, 滴状冷凝

PACS: 05. 70. Fh, 64. 60. Q - , 07. 60. Rd

1. 引言

关于滴状冷凝初始液滴的形成机制, 一般有薄膜破裂假说^[1]和固定成核中心假说^[2]. Utaka 等^[3]则针对乙醇-水混合蒸气的冷凝过程提出了冷凝表面存在固定厚度液膜, 液滴在液膜上形成的理论, 并通过光学手段证实即使在液滴脱落所冲刷的壁上仍有约 1 μm 厚的液膜存在. 这是由于混合蒸气冷凝过程中部分易冷凝组分发生预沉积所致. 但对于纯水蒸气的冷凝过程, Liu 等^[4]利用镁与水反应后表面化学成分发生变化的特点, 以金属镁作为冷凝表面进行冷凝实验并利用电子探针技术分析冷凝前后壁面化学成分的变化, 从而推断蒸气的初始冷凝状态, 实验结果进一步支持了成核中心假说. 以成核中心假说为基础, 对于冷凝发生前蒸气分子的运动状态, Song 等^[5]将分子团聚理论引入到初始液滴的形成过程中, 认为蒸气分子首先发生团聚, 团聚体与壁面接触并在小范围内徙动, 在徙动过程中团聚体之间发生合并并最终长大为初始液核. 文献^[6]利用分子团聚模型分析了微量不凝性气体影响冷凝传热性能的特性, 一方面分析了不凝

性气体影响传热性能的微观机理, 另一方面也阐明了分子团聚模型的合理性. 团聚理论为揭示蒸气冷凝过程的微细化机理提供了一条新的思路. 但对于冷凝现象, 传统的研究主要采用高速摄像配合高倍显微镜进行直接观测, 实际观测到的液滴尺寸大致在微米量级, 而临界液核尺寸为纳米量级, 因此无法得到初始液滴以及冷凝前蒸气分子运动的真实图像. 以单层薄膜反射率为基础的反射光谱则有可能突破微米量级的限制, 从而用于判定固体表面是否存在液膜以及测量液膜厚度. Manas 等^[7]利用反射光谱测定了液滴厚度随中心距离的变化, 从而进一步获得了液滴接触角方面的信息; Song 等^[8]也尝试利用反射光谱对滴状冷凝过程中的液滴形成和脱落进行研究.

本文利用反射光谱基本原理进行理论分析并与文献数据加以对比, 得到实际发生的滴状冷凝过程中, 在液滴脱落瞬间形成的“空白”表面上存在分子团聚体以及初始液核的证据, 从而进一步证实了分子团聚成核的初始液滴形成机理.

2. 反射光谱测量原理

如图 1 所示, 对于单层介质薄膜, 当光线从入射

* 国家自然科学基金 (批准号: 50906006) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xuehuma@dlut.edu.cn

媒质中进入膜层时,入射光首先在界面 A 发生部分反射,其余部分进入膜层,进入膜层的这部分光又相继在界面 A 及界面 B 发生反射,且每次反射都有一部分光波透射过相应的界面,如此反复. 对所有经过界面 A 向入射方向返回的光波进行求和,就可以计算得到相应的能量反射率 $R^{[9]}$,其表达式如下:

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos\left(\frac{4\pi n_1 \delta}{\lambda}\right)}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1r_2 \cos\left(\frac{4\pi n_1 \delta}{\lambda}\right)}, \quad (1)$$

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad (2)$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad (3)$$

其中 n_0, n_1 和 n_2 分别是入射媒质、膜层和基片的折射率; δ 是膜层厚度; r_1 和 r_2 是垂直入射时的菲涅耳系数; λ 为入射光波长.

当基片和薄膜材料确定后,反射率仅为波长和薄膜厚度的函数,这就为通过反射率的变化判断固体表面是否存在液膜提供了理论基础. 并且,如果薄膜确实存在,通过分析不同波长条件下的反射光谱还可以得到薄膜厚度. 这种利用反射光谱分析固

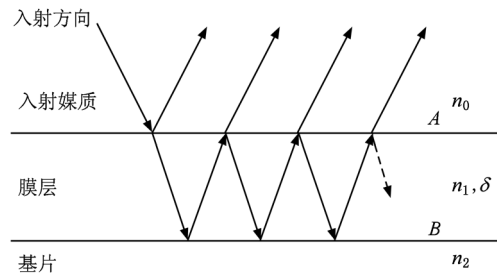


图1 单层介质膜的多次反射

体表面液膜厚度的方法具有非接触、非破坏性的优点,适用于冷凝实验中固体表面蒸气分子凝聚特征的分析.

3. 固体表面蒸气分子凝聚特征与反射率的关系

利用单层薄膜能量反射率计算公式,可以得到纯净固体表面以及固体表面存在不同厚度薄膜时的反射率. 对于不锈钢表面,代入水的折射率后就可以计算出不同波长下的反射率. 计算结果如图 2 所示.

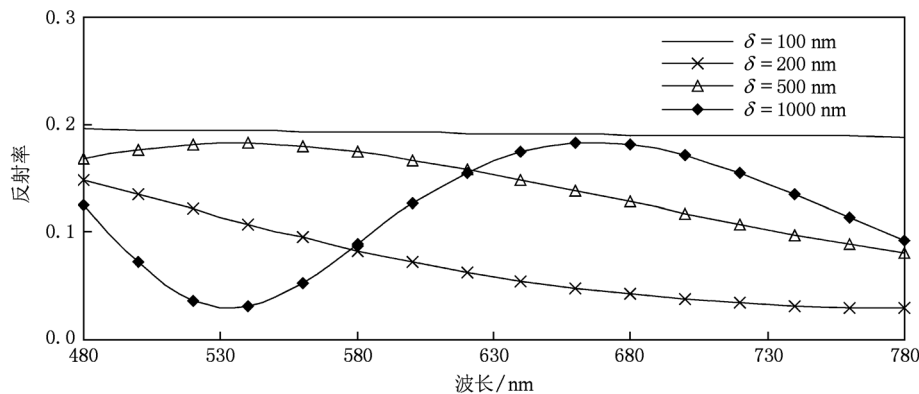


图2 不锈钢表面存在不同厚度液膜时的反射率计算结果

图 2 表明了反射率与波长、膜厚函数关系的复杂性. 这是由于反射率是波长和膜厚的二元函数,并且反射率 R 并非膜厚 δ 或者波长 λ 的线性函数. 特别是在薄膜厚度大于 500 nm 之后,反射率随着波长的变化发生波动,出现极大值和极小值,这给薄膜厚度的定量分析带来了一定困难. 但是,上述结果依旧可以提供非常有用的信息,即无论液膜厚度为多少,只要液膜存在,反射率总是小于 0.2. 而纯净不锈钢表面反射率的理论计算值则在 0.55

左右^[8]. 那么通过反射率的显著差异就可以判断固体表面是否存在液膜,并且当测量的表面上部分被液滴所覆盖时,表现出的反射率应为空白表面反射率与液滴覆盖区域反射率的加权平均值,对于不锈钢表面即应介于 0.2 与 0.55 之间. 同时,单位测量区域上被液滴覆盖面积所占比率越大,测量得到的反射率越小. 因此将实验测量得到特定时刻的反射率与上述区域进行对比,就可以获得该时刻测量区域表面蒸气分子凝聚特征方面的信息.

4. 滴状冷凝过程表面上介质凝聚特征的反射光谱分析

采用反射光谱进行滴状冷凝过程的研究已有文献报道. 文献[8]采用反射光谱配合计算机拟合的小区域薄膜测量系统,进行了滴状冷凝过程液滴形成和脱落机理的研究,测量了不锈钢表面上蒸气冷凝过程中的壁面反射光谱. 实验系统简要介绍如下:测量光源透过玻璃视窗垂直入射到不锈钢冷凝表面,光斑直径为 100 μm ,反射后的光线进入单色仪,经过光电倍增管处理后的信号再由计算机系统采集. 实验测量特定波长下的反射光强度,并与入射光强度进行对比,从而获得该波长下的反射率;实验通过改变单色仪的出射波长,就可

以测量壁面对于不同波长光线的反射率,进而得到一定波长范围内的反射光谱. 实验中,在未通蒸气前测出纯净不锈钢表面的反射率并作为基准(图3曲线 *d*). 然后通入蒸气进行滴状冷凝传热过程的实验,在不同工艺条件下测定反射率并与基准反射率作对比,从而分析表面冷凝状态变化的信息. 实验中采用的光源波长的控制是按一定速率波长连续变化,因此波长的不断增加实际上也反映了测量过程(即冷凝过程)的依时特性. 换言之,反射率随着波长的变化实际上也体现了表面上蒸气分子凝聚特征随着时间的变化. 实验获得典型的反射光谱如图3^[8]所示. 图3反映了刚开始通蒸气时表面反射率的变化情况(图3曲线 *a*)以及冷凝过程稳定后冷凝壁面上两个不同位置的反射率变化趋势(图3曲线 *b*、曲线 *c*).

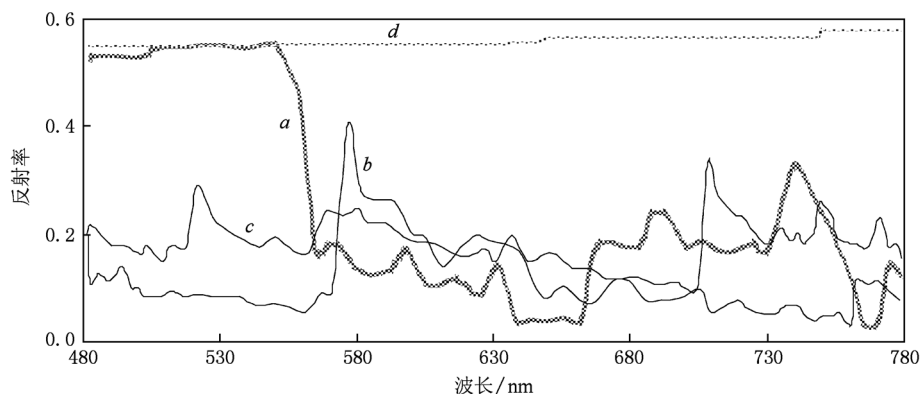


图3 从文献[8]中获取的实验反射光谱数据

图3曲线 *a* 对应着刚开始通蒸气时表面反射率的变化,由此可以看出,在通蒸气的瞬间反射率迅速下降,显示表面上蒸气分子凝聚特征开始发生变化. 同时还可以看到,在反射率刚开始变化的一小段区间内反射率大于 0.2,这就意味着此时还没有形成完整的液膜或者足以覆盖整个测量区域的大液滴. 因此,反射率的降低只能是由其他因素导致. 事实上,除了完整并具有一定厚度的液膜将使反射率下降以外,当固体表面上存在大量细小蒸气分子凝聚微粒时,由于它们对于光线的散射作用,同样会导致反射率的降低. 因而可以认为,在初始冷凝过程中,由纯净的壁面到冷凝成核点形成之前,壁面上有使反射率降低的凝聚形态的存在,并且不是一层液膜.

5. 滴状冷凝过程表面反射率特征的分团聚模型分析

通过以上对滴状冷凝过程表面反射率特征实验数据的分析,可以判断蒸气冷凝形成最小液滴前的凝聚状态具有介于薄液膜与蒸气分子之间的状态特征,且符合冷凝前的分子团聚及成核模型^[5]. 该模型^[5]认为:蒸气发生冷凝前,由于表面过冷度的存在,靠近冷凝壁面的蒸气分子将发生团聚并首先在冷凝表面上形成一定尺寸分布的团聚体,这些团聚体彼此独立并具有特定的尺寸分布,如图4所示. 夹杂大量团聚体的蒸气与冷凝壁面接触并发生沉积,沉积在壁面的团聚体仍然具有能量并在冷凝壁面的一定范围内发生徙动,徙动过程中与其他团

聚体接触合并形成更大尺寸的团聚体并最终长大成为初始液滴. 据此可以判断, 图 3 中曲线 *a* 所反映的初始冷凝时壁面反射率特征是由于团聚体以及尺寸非常小的初始液滴存在而导致, 这也从另一个侧面证实了滴状冷凝过程的成核特性. 图 3 中的曲线 *b*、曲线 *c* 同样支持上述判断. 曲线 *b* 反映了液滴脱落前后反射率的变化情况, 在 570 nm 波长之前, 反射率维持在 0.1 左右, 显示此时有大液滴存在并覆盖了整个测量区域, 即测量区域上覆盖完整液膜. 而 570 nm 波长处反射率的迅速增加则显示液滴在此时脱离了测量区域. 但液滴脱落后表面反射率并没有回复到 0.55 的基准值, 说明近壁面并非完全空白, 而是存在介质的某种凝聚形态. 由于此时表面反射率明显高于 0.2, 因而可以确定表面上并不存在完整的液膜而只能是一定分布的团聚体.

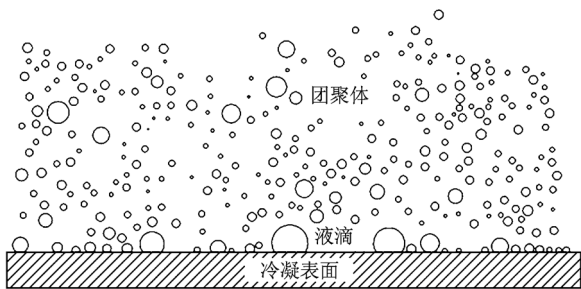


图 4 分子团聚模型及团聚体分布示意图

对于上述分析, 还需要指出以下两点: 第一, 文献[8]的反射率测量实验系统中, 每个数据点间隔为 1.6 ms, 若最小成核液滴形成快于这一时间, 则突变的反射率也可能只反映了壁面上最小液滴的形成, 但至少可以确定滴状冷凝过程中壁面上并非存在液膜, 而是以成核的方式发生冷凝. 第二, 针对滴状冷凝过程中液滴形成和脱落的动态过程分析, 可以得到当反射率回升达到最大值时液滴完全脱离测量区域. 通过固体表面蒸气分子凝聚特征与反射率的关系分析可知, 若液滴脱离后的表面被团聚体分布所覆盖, 则反射率介于 0.2 与 0.55 之间. 从图 3 曲线 *b* 可以看出, 反射率回升达到的最大值为 0.45, 随着成核以及小液滴的形成, 反射率开始降低, 在曲线 *b* 上反射率经历了 2 个测量时间间隔后由较高值迅速回落至 0.3 左右, 所经历的时间仅为 20 ms. 根据文献[10, 11]中的经典核化速率理论, 可以计算得到蒸气温度为 100 °C、过冷度为 10 °C 条件下的核化速率约为 $10^8 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. 实验中冷凝表面

与视窗之间的冷凝空间为 10 cm 厚, 如果在 20 ms 内该冷凝空间中的所有蒸气均发生核化且核化液滴均沉积在冷凝表面, 则表面的液滴数密度为 $2 \times 10^5 \text{ m}^{-2}$. 初始液核的大小可以根据液滴分布模型^[12]计算得到, 该实验条件下对应的值为 $2 \times 10^{-9} \text{ m}$. 初始液核在形成之后继续长大, 其增长速率可按 Mousa 模型^[13]计算, 求出 20 ms 内液滴半径最大可以增长 $1.93 \times 10^{-5} \text{ m}$. 因此, 20 ms 内测量表面上由于液滴核化以及长大而形成的液滴所占面积分率通过单个液滴所占面积与液滴数密度的乘积确定, 该条件下的液滴所占面积分率仅为 1.18×10^{-4} . 由此可知, 文献[8]实验中观测到的反射率迅速下降现象只能是由其他凝聚形态的介质——一定分布的团聚体淀积所引起.

图 3 曲线 *b* 和曲线 *c* 是同一实验条件下针对固体表面不同位置获得的反射光谱. 经对比可以发现, 在同样的时间区间内, 图 3 曲线 *c* 出现了 3 次反射率迅速升高, 而曲线 *b* 仅有 1 次. 反射率的迅速升高意味着液滴的脱落, 因此图 3 曲线 *c* 所测位置的液滴脱落速率明显高于曲线 *b*. 这种差异可能是由固体表面微观物理化学结构的不同, 导致该壁面附近团聚体形成速率以及成核速率不同造成. 另一方面, 图 3 曲线 *c* 所显示的液滴脱离瞬间反射率回升到的最大值明显小于曲线 *b*. 由于此时反射率主要由分子团聚体淀积所占表面分率决定, 反射率最大值的差异只能解释为曲线 *c* 所测位置的团聚体淀积速率大于曲线 *b*, 因此显示了表面微观结构对于团聚淀积速率的影响. 曲线 *c* 所测位置的团聚淀积速率和液滴脱落速率均高于曲线 *b*, 这就意味着在曲线 *c* 所测位置上液滴可以更快地形成和脱落, 从而具有更短的液滴生长周期, 这将会提高该区域表面滴状冷凝的传热性能. 改变表面微观结构以加快团聚体的淀积速率, 很可能从本质上实现滴状冷凝传热的强化.

6. 结 论

本文通过壁面反射率理论计算和分析, 研究了文献中滴状冷凝过程反射光谱数据, 并分析了同一冷凝条件下表面上不同位置的反射率特征. 研究表明: 对于实际发生的纯蒸气连续冷凝过程, 液滴脱落后形成的空白表面上存在某种形式的蒸气分子凝聚状态, 该状态介于液膜与体相蒸气分子之间.

根据分子团聚模型,可以推断这种形式以团聚态分布最为可能. 冷凝过程中,在冷凝液滴脱落后,靠近壁面的分子团聚体迅速淀积在原液滴脱落后形成的空白表面上并逐渐长大成为液核,最终形成初始

液滴. 冷凝表面不同位置具有不同的团聚淀积速率和液滴脱落速率,这种现象由表面上微观物理化学结构的差异引起. 以加快团聚淀积速率为目的的表面对改性很可能成为强化滴状冷凝传热的有效途径.

- [1] Jakob M 1936 *Mech. Eng.* **58** 729
 [2] Tammann G, Boehme W 1935 *Ann. Phys.* **5** 77
 [3] Utaoka Y, Terachi N 1995 *Heat Trans. Jpn. Res.* **24** 57
 [4] Liu T Q, Mu C F, Sun X Y, Xia S B 2007 *Am. Inst. Chem. Eng.* **53** 1050
 [5] Song T Y, Lan Z, Ma X H, Bai T 2009 *Int. J. Therm. Sci.* **48** 2228
 [6] Lan Z, Wang A L, Ma X H, Peng B L, Song T Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6014 (in Chinese) [兰 忠、王爱丽、马学虎、彭本利、宋天一 2010 物理学报 **59** 6014]
 [7] Manas O, Arya C, Frank M, Schubert E F, Peter C W Jr, Joel L P 2010 *Int. J. Heat Mass Trans.* **53** 910
 [8] Song Y J, Xu D Q, Lin J F, Qian S X 1991 *Int. J. Heat Mass Trans.* **34** 2827
 [9] Tang J F, Zheng Q 1984 *Thin Film Optics Application* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Press) pp57—59 (in Chinese) [唐晋发、郑 权 1984 应用薄膜光学(上海:上海科学技术出版社)第57—59页]
 [10] Varanasi K K, Hsu M, Bhate N, Yang W, Deng T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 094101
 [11] Talanquer V, Oxtoby D W 1995 *Physica A* **220** 74
 [12] Graham C, Griffith P 1973 *Int. J. Heat Mass Trans.* **16** 337
 [13] Mousa A O 1998 *Int. J. Heat Mass Trans.* **41** 81

Reflection spectrum analysis of dropwise condensation with the clustering model^{*}

Lan Zhong Xu Wei Zhu Xia Ma Xue-Hu[†]

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

(Received 28 December 2010; revised manuscript received 1 July 2011)

Abstract

The clustering phenomenon on the solid wall during dropwise condensation is analyzed with reflection spectrum. By the theoretical prediction of reflectivity of thin liquid films with different thicknesses on the stainless steel surface, it is ascertained that the reflectivity value is corresponding to the coacervate character of the steam molecular. Furthermore, by analyzing the experimental data of the reflection spectrum during dropwise condensation, presented in the literature, it is obtained that the reflection character and so the coacervate character lies between liquid and steam after the droplet has fallen off during an actual continuous condensation process. And the clustering model is used to analyze the results, which point out that clusters are formed on the blank surface. And it is found that the different microstructures of the solid wall can lead to different deposition rates of the clusters, which presents an effective way to enhance the heat transfer process of condensation by quickening the deposition rate of clusters with the surface modification.

Keywords: molecular cluster, reflection spectrum, dropwise condensation

PACS: 05. 70. Fh, 64. 60. Q - , 07. 60. Rd

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50906006).

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