第49卷第6期
2009年11月

大连理工大学学报
Journal of Dalian University of Technology

Vol. 49, No. 6
Nov. 2009

文章编号：1000-8608(2009)06-0806-06

蒸汽冷凝初始液滴形成机理研究

夏松柏[1]， 穆春丰[1]， 刘天庆*[1]， 张庆瑜[2]， 陆巧羽[1]， 孙相彧[1]

（1.大连理工大学 化工学院，辽宁 大连 116012；
2.大连理工大学 材料科学与工程学院，辽宁 大连 116024）

摘要： 蒸汽在过冷表面进行滴状冷凝时的初始液滴形成机理一直是悬而未决的问题.应用电子探针和扫描电镜两种方法对水蒸气冷凝前后镁表面上化学成分的变化进行了检测，发现冷凝后镁表面上氧含量明显增加，而且随着过冷度和冷凝时间的增加而增加.为了深入分析氧含量的增加是整个表面都反应造成的还是仅局部反应导致的，建立了镁与凝液反应的动力学关系，并推算出初始液滴所占面积分率远小于1的结果.同时电子探针的扫描检测结果证明氧元素在镁表面上的分布是不均匀的，凝液所占面积分率的图像处理结果与动力学计算结果相吻合.因此，初始形成的冷凝液仅在表面的局部区域产生，不是以薄液膜的形式覆盖表面，即滴状冷凝初始液滴的形成机理在纳米尺度下符合固定成核中心假说.

关键词： 滴状冷凝；初始液滴；反应动力学；电子探针；扫描电镜；机理

中图分类号： TQ021.3 **文献标志码：** A

0 引 言

自20世纪30年代Schmidt等[1]发现滴状冷凝现象以来，滴状冷凝一直是传热领域研究者广泛关注的重要课题. Tanasawa[2]、Rose[3~5]、Westwater[6]、Umer等[7]对滴状冷凝理论及实验均做出了重要贡献.但是滴状冷凝初始液核的形成机理一直未能从理论或实验上得到证实，仍存在两种不同的假说，即液膜破裂假说和固定成核中心假说. Jakob[8]于1936年首先提出液膜破裂假说：蒸汽在过冷表面上首先形成一层初始冷凝液膜，并且该液膜不断增厚至临界厚度，此时液膜破裂，且在表面张力的作用下，冷凝液膜碎片收缩成小液滴.该假说曾得到Ruckenstein等[9]、Haraguchi[10]的支持.固定成核中心假说是由Tammann等[11]提出的，他们认为在冷凝表面上存在着随机分布的凝结中心，为滴状冷凝液滴形成的初始核心，即滴状冷凝是一种成核现象.文献[7、12～14]对该假说提供了实验支持，并通过显微实验观察及理论分析确定了液滴的分布和大小.

前人为证明上述两种假说而采用的实验方法主要是显微镜和高速摄影技术，但是这些在线观测方法只能在微米尺度上进行研究[7、10、15、16]，即前人所观测的初始液滴大小或临界液膜厚度都是微米尺度.然而热力学成核计算的结果表明，初始液核的尺度是在纳米数量级，并且如果最初形成的是液膜，则其厚度也应该是从纳米发展到微米尺度.因此，滴状冷凝的最初形态尚缺乏纳米尺度的研究.由于目前已有的纳米尺度的测量设备难以对冷凝过程进行在线观测，从纳米到微米尺度的冷凝过程没有实验结果，必须采用新方法才能检测到纳米尺度的初始液核状态.

文献[17]依据镁可与凝液反应并在冷凝表面留下凝液状态痕迹的原理，通过电子探针检测冷凝前后镁表面氧元素的变化和分布来确定初始液核的形成机理.本文采用扫描电镜和电子探针两种方法检测冷凝前后镁表面氧元素的变化，并通过称重法测定镁与热水的反应速率，利用所获得的反应动力学方程估算冷凝表面冷凝液滴所占的分率，然后与电子探针检测结果进行比较，从而推断初始液核的形成机理.

收稿日期： 2007-04-13； **修回日期：** 2009-10-12.
基金项目： 国家自然科学基金资助项目(50376006).
作者简介： 夏松柏(1981-)，男，博士；刘天庆*(1959-)，男，博士，教授，博士生导师，E-mail：liutq@dlut.edu.cn.

1　实验设备及方法

1.1　镁与热水反应速率的测定

1.1.1　实验设备　电子天平(FA2004,上海精科天平公司),pH 计(Eutech Instruments,Singapore).

1.1.2　实验步骤　将用 2000 号金相砂纸打磨好的镁片称重,放入预定温度的热水中进行反应,待达到设定的时间后,转入无水乙醇中冷却,然后再称重.最后测定反应后水溶液的 pH.由于镁很活泼,整个过程都在氮气的保护下操作.

1.1.3　分析方法　设定反应前镁块的质量为 m,反应后镁块的质量为 m',溶解在水中的氢氧化镁的质量为 x,镁块表面残留的氢氧化镁的质量为 y,整个实验中反应的镁的质量为 Δm,则 $m' = m - \Delta m + y$.根据化学反应方程式 $Mg + 2H_2O$(热水)$= Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$,可以得出 $24/58 = \Delta m/(x+y)$.其中 m 和 m' 采用电子天平测定,x 通过测定的 pH 得出.于是通过以上两个关系式,可得出反应的镁的质量,从而可以计算出镁的反应速率.

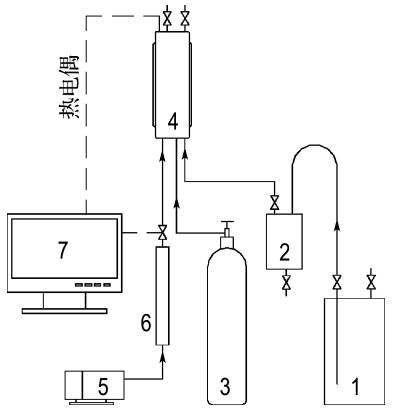
1.2　冷凝实验

1.2.1　实验原理　根据镁与热水的反应:$Mg + 2H_2O$(热水)$= Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$,本文设计以金属镁为冷凝表面,则水蒸气冷凝后所形成的热的冷凝液将与镁反应,这样冷凝液生成处表面的化学成分就发生了变化.此外,通过控制水蒸气与镁表面的接触时间和镁表面与水蒸气之间的过冷度,就可以实现镁表面上的初始滴状冷凝状态.如果初始液滴形态为核状,则镁表面上只有形成初始液核和液滴的地方才会发生反应并使此处的化学成分发生改变,而在没有液滴形成的地方化学成分将不会改变,这样,冷凝后的镁表面上的氧元素分布将是不均匀的.而如果初始冷凝液为薄液膜状态,则表面上将均匀地发生化学反应,从而使氧元素均匀分布.于是,可以在冷凝后通过测定镁表面上氧元素的分布状态来推断初始液滴形成的机理.

1.2.2　实验装置　实验所用装置如图 1 所示,由冷凝室、空气加热、蒸汽产生、氮气保护及数据采集和控制等几个系统组成.

(1)冷凝室

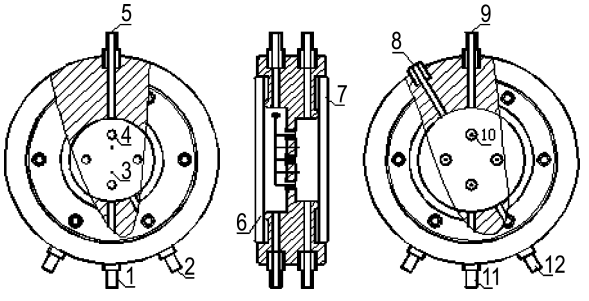
冷凝室的结构如图 2 所示,主要由一个聚四氟乙烯隔板和前后两个聚碳酸酯盖板组成.冷凝室外部直径为 15 cm,整体厚度为 5 cm.在其隔板上加工了 4 个直径 1 cm 的孔,用于镶嵌 3 mm 厚的镁冷凝试件.在每个镁试件的背面钻有直径0.3 mm 的孔,用于插入热电偶并使其紧贴冷凝表面以测量冷凝表面的温度.冷凝室前部和后部分别设有空气、蒸汽和氮气的进出口.被加热的空气从冷凝室后部流过,而水蒸气或氮气则从冷凝室前部流过.冷凝室内水蒸气的冷凝情况可透过前部的透明盖板进行观察.



1 蒸汽发生器;2 气液分离器;3 氮气瓶;4 冷凝器;5 空气泵;6 空气加热器;7 微机

图 1　实验装置图

Fig. 1　The schematic diagram of experiment



1 冷凝液排放槽;2 蒸汽进口;3 冷凝室的热电偶;4 试件;5 氮气或蒸汽排放口;6 后盖;7 前盖;8 热电偶插孔;9 空气出口;10 试件热电偶;11 空气进口;12 氮气进口

图 2　冷凝室结构图

Fig. 2　The structural diagram of condensation chamber

(2)空气加热

室温空气经气体泵驱动和转子流量计计量后由电加热器加热,通过改变电加热器的输入功率可控制空气的出口温度.被加热的空气进入冷凝室后部,用以加热安装于冷凝室内的镁冷凝试件,使其表面温度升高到设定温度.控制试件的表面温度低于水蒸气的温度,从而得到所需的过冷度.热空气离开冷凝室后排入大气.

(3)蒸汽产生

在 1 L 的三口烧瓶内加入 80%水,放入电加热套内,通过控制电加热套的加热功率可产生一定量的水蒸气.蒸汽经汽液分离器后进入冷凝室前部,在冷凝试件上一部分蒸汽发生冷凝,剩余水蒸气经排气阀流出冷凝室.

(4)氮气保护

在通入水蒸气进入冷凝室之前,需要控制氮气瓶中的氮气低流量流经冷凝室,以保护镶嵌在冷凝室内的镁试件在与蒸汽接触之前不被空气氧化.

(5)数据采集和控制

通过数据采集控制板将安装于冷凝试件上的热电偶及相关电磁阀连接到计算机内,由 Visual Basic 语言编写的程序控制电磁阀的开启及温度的采集.

1.2.3 *初始冷凝实验方法及有关参数* 将镁冷凝试件安装到冷凝室内之后,立即开始向冷凝室前部通入氮气,然后开启空气泵及空气加热器,并使加热空气流经冷凝室后部.当镁试件的表面温度达到实验前所设定的温度且系统参数稳定后,关闭氮气阀,依照事先设定的冷凝时间向冷凝室通入水蒸气,然后再切换成氮气,从而完成镁冷凝试件上不同冷凝温差及不同冷凝时间的初始冷凝过程.本研究所进行的冷凝实验有关参数如表 1 所示.

表 1 初始冷凝前后镁表面的氧含量及实验参数

Tab. 1 Experimental parameters and oxygen contents on magnesium surfaces before and after initial condensation

试件编号	平均过冷度/℃	冷凝时间/s	氧元素含量/%		试件表面氧元素面积分率
			EPMA	SEM	
1#	—	—	0	0	0
2#	2.1	5	2.21	3.12	0.283
3#	0.8	10	3.45	4.03	0.173
4#	1.9	10	3.56	4.89	0.196
5#	2.7	10	5.27	6.79	0.302
6#	4.6	10	9.04	8.86	0.585
7#	4.9	10	11.17	9.58	0.640
8#	4.6	20	11.56	10.54	0.395
9#	6.1	60	16.11	13.37	0.631
10#	9.3	30	20.57	15.71	0.484

1.2.4 *镁表面的制备* 本实验采取磁控溅射法制备冷凝试件镁表面.所用设备为中科院沈阳仪器厂的超高真空多功能磁控溅射系统,可以在单晶硅衬底上制备镁膜.金属镁靶的纯度为 99.999%,工作气压为 0.5 Pa,基片温度为室温,溅射功率为 100 W,镀膜溅射时间为 1.5 h.通过原子力显微镜检测,所制备的镁膜均匀致密,平均粗糙度为 23 nm.

1.2.5 *冷凝试件表面化学成分的检测* 采用日本岛津公司制造的 EPMA-1600 型电子探针和日本 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 型扫描电镜,在镁试件表面随机选择分析微区,定量分析检测冷凝前后镁表面上镁和氧等元素含量的变化.

2 实验结果与分析

2.1 冷凝前后镁表面氧元素含量的变化

在不同过冷度和冷凝时间条件下,磁控溅射法制备的镁表面冷凝前后表面氧元素含量的变化如表 1 所示.可见应用电子探针和扫描电镜两种方法检测的结果比较相近,如表 1 中第 4 和第 5 列所示,说明了检测结果的可靠性.

此外,从表 1 第 4 列可以看出冷凝后镁表面上氧含量明显增加,而且随着过冷度和冷凝时间的增加而增加.但是,氧含量的增加是整个表面都反应造成的还是仅局部反应导致的,尚需要进一步分析和研究,这直接关系到初始液滴的形成机理是呈核状还是按膜状.因此,本文对冷凝液与镁表面的反应情况进行了下述研究.

2.2 冷凝液与镁表面反应量及反应面积的定量研究

2.2.1 *镁与热水的反应动力学关系式* 由于没有在文献中发现镁与热水反应的动力学参数,本实验采用称重法测定了该反应的动力学关系.在反应时间相同的情况下,测出不同温度下镁与热水的反应速率,然后通过阿伦尼乌斯方程,得出反应的活化能 $E_a=75.24\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,指前因子 $A=$

3.05×10^{7} mg·cm^{-2}. 于是获得镁与热水的反应速率方程为

$$K(\mathrm{Mg}) = 3.05\times10^{7}\ \mathrm{e}^{-75\,240/RT} \tag{1}$$

根据式(1)可以计算出镁与 90 ℃以上热水反应 5 s 后表面上的氧含量在 5.46×10^{-2} mg·cm^{-2} 左右,而该水平的数值完全可以在扫描电镜和电子探针设备上检测出来. 因此在镁表面上进行几秒钟的冷凝实验后,表面上形成的初始凝液的位置由于留下反应产物氧而可以被检测出来.

此外,由于镁与热水反应生成的氢氧化镁不断积累在表面上,形成一个氢氧化镁层,该反应产物层的厚度(即反应渗透深度)的确定对于通过反应动力学计算表面冷凝液所占的面积分率等参数至关重要.

2.2.2　*反应渗透深度的确定*　设反应生成氢氧化镁层的厚度为 δ,则

$$K(\mathrm{Mg}) = \frac{\rho(\mathrm{Mg})}{M(\mathrm{Mg(OH)_2})}\frac{\mathrm{d}\delta}{\mathrm{d}t} \tag{2}$$

将式(1)代入式(2)中可以得到

$$\delta = 1.017\times10^{10}\,\mathrm{e}^{\frac{-75\,240}{RT}}\frac{M(\mathrm{Mg(OH)_2})}{\rho(\mathrm{Mg})}(1-\mathrm{e}^{-0.003t}) \tag{3}$$

因此,反应渗透深度随时间和过冷度的增加将有所增加.

2.2.3　*冷凝液与镁表面反应所占面积分率的分析*　如图 3 所示,设冷凝表面的总面积为 A,凝液所占面积(表面上发生反应的面积) 为 A_r,δ 为反应生成氢氧化镁的厚度,δ_2 为电子探针检测时电子束穿透表面的深度(即实际有效探测深度),$\delta_1=\delta_2-\delta$. 其中电子探针电子束穿透表层的深度经核准为 0.68 μm. 于是,电子探针所测表面氧含量的质量分数为

$$w = \left\{A_r\delta\rho(\mathrm{Mg(OH)_2})\frac{32}{58}\right\}\Big/\left\{A\delta_1\rho(\mathrm{Mg}) + A_r\delta\rho(\mathrm{Mg(OH)_2}) + (A-A_r)\rho(\mathrm{Mg})\delta\right\}\times 100\% \tag{4}$$

将上式改写成凝液所占面积分率为

$$\frac{A_r}{A} = \frac{1.73w(\delta+\delta_1)}{\delta(1.2-0.63w)} \tag{5}$$

根据电子探针所检测的表面氧含量 w 以及反应渗透深度计算式(3),由式(5)就可以估算出冷凝表面上冷凝液所占的面积分率. 计算结果如表 1 最后 1 列所示,可见凝液所占面积分率的计算值均远小于 1. 因此初始凝液没有占满整个表面,而只在冷凝表面的部分区域形成,即滴状冷凝最初始液滴的形成不是来源于一层薄的液膜,否则以上面积分率就应该等于 1.

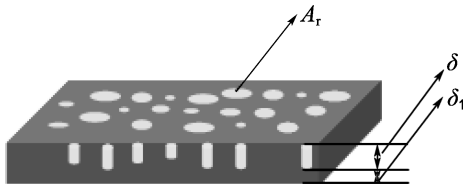


图 3　冷凝后镁膜表面氧元素分布示意图

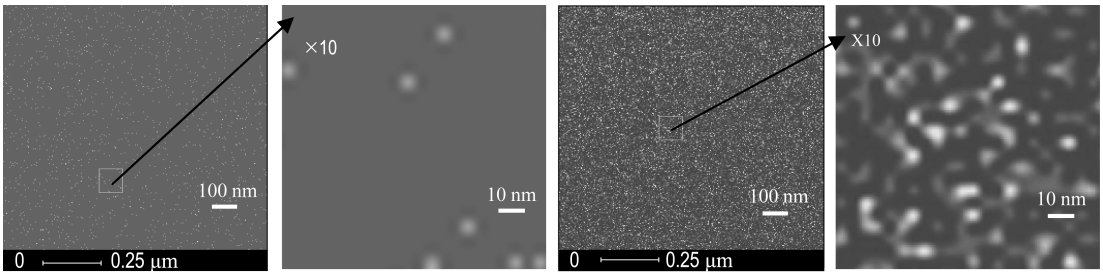
Fig. 3　Distribution of oxygen on the magnesium surface after condensation

2.3　凝液在表面上形成位置及所占面积的实测结果

本研究还通过电子探针面扫描方式对镁表面上形成的初始凝液状态进行了检测. 在冷凝表面上任意选取 1 μm×1 μm 的区域进行面扫描,然后用 Photoshop 软件在此 1 μm×1 μm 尺度的图片上任意选取 10^{-2} μm^2 区域再放大 10 倍. 典型的结果如图 4 所示(图中浅颜色表示氧,深颜色表示镁). 从图中可以看出,初始形成的冷凝液的确仅在表面的局部区域产生,呈滴状,而非连续的膜状. 液核的大小为纳米级,并且与异均相成核的热力学计算结果相吻合[17].

本研究之所以能够在冷凝表面上保留住初始液核的痕迹,是因为采用了可以与冷凝液反应的镁表面. 热力学理论表明,表面上所形成的初始液核只有大于目前条件下的临界尺度才能够长大和稳定保持下去,否则就会消失. 而在镁表面上形成的处于临界值的初始液核,由于会立即与镁反应而使其尺度减小,根据热力学理论它们是不可能长大的,于是才保留了这些临界尺度大小的初始液核的状态.

进一步,本文用 Image-Pro Plus 软件分析了电子探针面扫描图像上初始凝液(氧元素)所占的面积分率,并与反应动力学计算结果进行了比较,如图 5 所示. 图中纵坐标 R_i 表示 Image-Pro Plus 软件分析电子探针面扫描图像上初始凝液(氧元素)所占的面积分率,横坐标 R_k 表示通过反应动力学计算表面初始凝液(氧元素)所占的面积分率,由此可见两者符合较好,表明由不同方法所得定量结果相互一致,充分说明了本文方法和结果的可靠性,即纳米尺度下滴状冷凝初始凝液的形成是按照核状进行的.



(a) 1#表面 (b) 1#表面局部放大 (c) 9#表面 (d) 9#表面局部放大

图 4 磁控溅射镁表面上形成的初始凝液(含氧元素)的分布

Fig. 4 Distributions of oxygen and magnesium on MCS surfaces

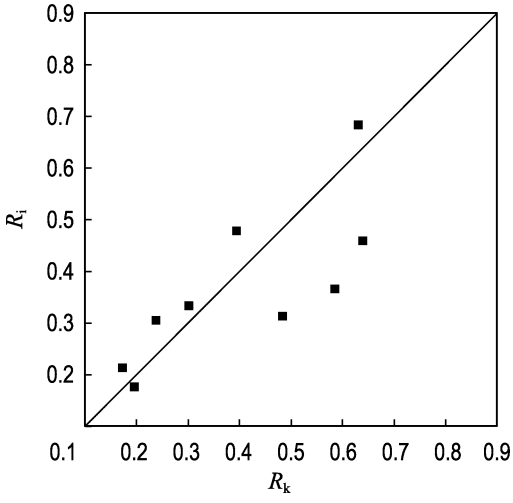


图 5 冷凝后镁表面图像分析所得氧元素面积分率与反应动力学计算结果对比

Fig. 5 Comparison of area ratio of oxygen on condensation surface with image analysis and kinetic calculation

最后探讨本实验所得到的表面上初始凝液的状态呈核状而非膜状是否是冷凝时间较短导致不充分冷凝所造成的. 根据前人对膜破裂假说的研究结果,假如滴状冷凝初始液滴来自液膜,此液膜的临界厚度为 0.1～0.3 μm[10]. 按照本文冷凝表面的面积 10 cm^2 计算,形成此液膜所需蒸汽量为 3×10^{-7} kg 左右,而本文的冷凝实验时间最短为 5 s,在此时间内,按最保守的冷凝传热系数及 1 ℃温差计算,可以冷凝的蒸汽量为 1.1×10^{-5} kg. 因此,本实验足以提供膜破裂假说所需要的蒸汽量,从而可以排除冷凝实验条件不足(冷凝时间不充分,蒸汽量不足)的可能性.

3 结 论

本文通过称重法测定镁与热水的反应速率,应用阿伦尼乌斯方程求出镁与水反应的活化能和指前因子分别为 75.24 kJ·mol^{-1} 和 3.05×10^7 mg·cm^{-2}.

电子探针和扫描电镜检测均表明冷凝后镁表面上氧元素的含量随着过冷度和冷凝时间的增加而增加,并且氧元素在表面上的分布是不均匀的. 通过反应动力学方程计算出表面上凝液所占的面积分率与采用图像分析所得的氧元素所占面积分率基本相吻合. 因此,初始凝液只在部分区域、而不是在整个冷凝表面形成,即滴状冷凝初始液滴的形成机理在纳米尺度下符合固定成核假说.

参考文献:

[1] SCHMIDT E, SCHURING W, SELLSCHOP W. Versuche uber die kondensation von wasserdampf in film-and tropemform [J]. **Technical Mechanical Thermodynanics**, 1930, **1**(2):53-63

[2] TANASAWA I. Recent advances in condensation heat transfer [C] // **Proceedings of the 10th International Heat Transfer Conference**. England: [s n], 1994

[3] ROSE J W. Dropwise condensation theory and experiment:a review [J]. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A:Journal of Power and Energy**, 2002, **216**(2):115-128

[4] ROSE J W. Interphase matter transfer, the condensation coefficient and dropwise condensation [C] // **Proceedings of the 11th International Heat Transfer Conference**. Korea:[s n], 1998

[5] ROSE J W. Dropwise condensation theory [J]. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 1981, **24**(21):191-194

[6] WESTWATER J W. Condensation [C] // **Heat Transfer in Energy Problems**. Washington D C: Hemisphere Publication Corporation, 1983

[7] UMER A, GRIFFITH P. Mechanism of dropwise condensation [J]. **Journal of Heat Transfer**, 1965,

87(11):275-282

[8] JAKOB M. Heat transfer in evaporation and condensation [J]. **Mechanical Engineering**, 1936, **58**(2):729-739

[9] RUCKENSTEIN E, METIU H. On dropwise condensation on the solid surface [J]. **Chemical Engineering Science**, 1965, **20**(9):173-179

[10] HARAGUCHI T. Microscope observations of the initial droplet formation mechanism in dropwise condensation [J]. **Heat Transfer Japanese Research**, 1992, **21**(6):573-585

[11] TAMMANN G, BOEHME W. Die Zahl der wassertrcpfchen bei der kondensation auf verschiedenen festen stiffen [J]. **Annalen der Physik**, 1935, **5**(16):77-80

[12] MCCORMICK J L, WESTWATER J W. Nucleation sites for dropwise condensation [J]. **Chemical Engineering Science**, 1965, **20**(12): 1021-1031

[13] MCCORMICK J L, WESTWATER J W. Drop dynamics and heat transfer during dropwise condensation of water vapor [J]. **Chemical Engineering Progress Symposium Series**, 1966, **62**(64):120-134

[14] PETERSON A C, WESTWATER J W. Dropwise condensation of ethylene glycol [J]. **Chemical Engineering Progress Symposium Series**, 1966, **62**(64):135-142

[15] 宋永吉,徐敦颀,林纪方. 滴状冷凝机制的研究[J]. 高校化学工程学报, 1990, **4**(3):240-246

[16] TANAKA H. Measurements of drop-size distributions during transient dropwise condensation [J]. **Journal of Heat Transfer, Transaction of ASME**, 1975, **97**(7):341-346

[17] LIU Tian-qing, MU Chun-feng, SUN Xiang-yu, *et al*. Mechanism study on formation of initial condensate droplets [J]. **AIChE Journal**, 2007, **53**(4), 1050-1055

Research on mechanism of initial droplet formation for dropwise condensation

XIA Song-bai[1], MU Chun-feng[1], LIU Tian-qing[*1], ZHANG Qing-yu[2], LU Qiao-yu[1], SUN Xiang-yu[1]

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The mechanism of formation of initial droplets for dropwise condensation is still in suspense. An electron probe microanalyzer (EPMA) and scanning electron microscope (SEM) were used to scan the variation of the chemical compositions on the magnesium surfaces before and after the initial condensation. The results show that the oxygen content on the test surfaces increases with subcooling and condensation time obviously after the initial dropwise condensation. In order to further analyze the variation of oxygen content occurring on the whole surface or only at the partial locations, the reaction dynamic relationship of magnesium and condensate was founded. And the calculated result indicates that the area ratio occupied by condensate is less than 1. At the same time, the detected results of EMPA and SEM show that oxygen on the test surface distributes non-uniformly, the area ratios occupied by initial condensate calculated with the reaction dynamic equation agree well with those from the image analysis. Therefore, the initial condensate forms only in partial positions and doesn't cover the whole surface in the form of film. As a result, the mechanism of formation of initial droplets for dropwise condensation accords with the hypothesis of nucleation sites in nano-meter scale.

Key words: dropwise condensation; initial droplet; reaction dynamics; electron probe microanalyzer; scanning electron microscope (SEM); mechanism