

自发冷凝现象 ——理论、实验与应用

计光华 编著



科学出版社

自发冷凝现象 ——理论、实验与应用

计光华 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以低温工质作为分析和实验对象,从理论和实验两个方面,深入阐述了自发冷凝现象的基本理论、单组分和双组分工质的成核理论、有自发冷凝的气-液两相流动理论及其计算,提供了氮和氧-氮混合物自发冷凝的大量实验结果,提出了一些新的观点,介绍了自发冷凝理论的应用。

本书可供工程热物理及多相流、环境科学、航空航天工程、化工与核能工程等领域的科研人员及研究生、高年级本科生使用。

图书在版编目(CIP)数据

自发冷凝现象:理论、实验与应用 / 计光华编著. —北京:科学出版社, 2018.1
ISBN 978-7-03-055325-6

I. ①自… II. ①计… III. ①冷凝—现象 IV. ①TQ025

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 280533 号

责任编辑: 亢列梅 徐世钊 / 责任校对: 桂伟利

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 1 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2018 年 1 月第一次印刷 印张: 16 1/2

字数: 333 000

定价: 108.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

自发冷凝现象在热力学学科中是一个既古老又崭新的研究课题。1895 年 Wilson 首次研制成功云雾室, 观察到水蒸气过饱和现象后, 他的同期校友 Rutherford 把自发冷凝理论应用到核物理的研究中, 完成了著名的 Rutherford 粒子示迹实验, 使微观的粒子运动轨迹可视化。同时, 自发冷凝的存在, 首次用实验证实了在 van der Waals (范德瓦耳斯) 实际气体状态方程中, 对亚稳态下存在过饱和现象的理论预见。随后, 在大气物理学对云雾及酸雨的形成研究中, 自发冷凝得到了重要的应用。在工程技术领域, 蒸汽动力透平内水蒸气的膨胀冷凝成液滴, 造成动力透平叶片的侵蚀和热效率的降低, 而自发冷凝成核是研究液滴形成和增长的重要手段。在天然气和油田伴生气液化与分离装置的能量回收装置中, 膨胀过程出现液体同样会对膨胀透平带来类似的问题, 需要通过自发冷凝的研究来解决流道型线的设计。

本书是以自发冷凝为中心, 以低温工质作为分析和实验对象而展开的, 全书共 7 章。第 1 章为绪论。在第 2、3 章中, 首先从宏观热力学和微观统计力学两个方面, 深入论述自发冷凝成核的理论基础, 对现有成核理论进行了分析, 指出了表面张力概念的局限性; 然后利用配分函数, 提出了从微观理论得出的成核率计算方法。第 4 章则把第 2、3 章的结果推广到双组分工质中。第 5 章结合两相流动过程介绍了在绝热膨胀喷管内, 自发冷凝成核时各种物性参数和几何参数的变化, 如温度、压强、过冷度或过饱和度、成核率、临界冷凝核心大小及其数量、液滴的增长等, 从而定量地确定自发冷凝发生时的位置、液滴大小、数目及带液量。第 6 章根据课题组建立的实验装置, 介绍了自发冷凝成核的实验设备, 以及低温工质氮和氧-氮混合物的大量自发冷凝实验研究。同时补充了国内外学者用不同方法和工质所做的另一些自发冷凝成核的研究成果, 如激波管法、自由喷注法、云雾室法等。第 7 章重点介绍了自发冷凝成核理论在科学技术上, 特别是与低温环境有关领域中的应用。

本书的创新之处在于: ①建立了分子团中分子数与自发冷凝的关系, 提出了过饱和和极限线的概念, 认为这是相当于分子数为 1 时自发冷凝的理论极限, 而且平衡的饱和蒸汽曲线相当于分子数趋向于无限多时的自发冷凝状态, 从而建立了介于这两者之间的亚稳态过饱和区。自发冷凝研究中重要的 Wilson 点和 Wilson 线就落在这一区间内, 它们和分子数的最概然分布相对应。②从微观成核理论出发建立了相互作用模型, 并把处于理论研究领域的自发冷凝理论简化为便于工程

计算的实用方法,得到了实验结果的有力支持。③在高于大气压的条件下,对纯氮气的自发冷凝做了实验,获得了较好的试验数据。④对不同组成的氧-氮双组分混合物的自发冷凝进行了理论和实验研究,获得了实用的计算方法和珍贵的试验数据。这些理论和实验成果已成功地得到应用,本书利用这些成果成功设计了低温带液透平膨胀机。

西安交通大学低温技术研究室在 20 世纪八九十年代先后对低温工质氮气和氧-氮混合物的自发冷凝现象进行了理论和实验研究。本书作者作为课题负责人,20 世纪 80 年代初对德国多所有关高等学校进行过两相流方面的专题考察访问,特别访问了出过多位在热力学方面有重要贡献学者的卡尔斯鲁厄科技大学(现卡尔斯鲁厄理工学院),更加认识到这一课题的重要性。课题组通过多位研究生的毕业课题,有计划地以接力棒的方式,在氮和氧-氮混合物的自发冷凝方面取得了可喜的成果。获取的实验成果得到了当时来访的 Wegener 教授的重视,被他多次引用在论文中。他认为,课题组对氮自发冷凝所做的试验结果是国际上最接近实际、最有效的数据。至今,这些对氮和氧-氮混合物自发冷凝研究所得到的成果,仍在国际上处于领先地位。

课题的研究曾获得原国家机械工业部 1986 年发展基金的部分支持,在此表示感谢。参加过课题研究的有郭有仪教授,林明峰高级工程师,博士研究生宋垚臻,硕士研究生王群、陈志勤、康志坚。本书是科研团队所做的理论理论与实验工作的总结和提高。借此机会对建立实验台和参加实验的低温实验室全体工人师傅表示感谢。同时也要向被本书引用的有关资料的作者表示谢意。最后,感谢西安交通大学制冷与低温工程研究所陈双涛副教授为本书出版所提供的热忱帮助,感谢科学出版社亢列梅编辑的大力支持。

限于作者水平,书中难免存在不当之处,敬请读者批评指正。

计光华

2017 年 4 月于西安交通大学

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 自发冷凝研究的历史	1
1.2 自发冷凝的理论研究	6
1.3 自发冷凝的实验研究	9
1.4 自发冷凝研究的现实意义及其应用	13
第 2 章 自发冷凝的基本理论	16
2.1 气体自发冷凝成核的经典热力学分析	17
2.1.1 van der Waals 方程的亚稳态区	17
2.1.2 过饱和度、过冷度与凝前 Mach 数	22
2.1.3 液滴的临界半径	30
2.1.4 湿空气的自发冷凝	36
2.1.5 液滴增长的宏观分析	39
2.2 气体自发冷凝成核的统计热力学分析	42
2.2.1 描述宏观物质系统的微观粒子状态	42
2.2.2 Boltzmann 粒子系统的经典描述与量子描述	43
2.2.3 Boltzmann 粒子系统在自发冷凝成核中的应用	46
2.2.4 Gibbs 自由焓与自发冷凝成核	49
2.2.5 Boltzmann 粒子系统的一级近似——理想气体状态方程	50
2.2.6 Maxwell 速度分布律与粒子碰撞率	52
2.2.7 气体分子的速度分布	55
2.2.8 液滴增长的微观分析	56
第 3 章 自发冷凝的成核理论	62
3.1 概述	62
3.2 对 Gibbs 自由焓作贡献的各个配分函数	63
3.2.1 配分函数的分析	63
3.2.2 平动配分函数 Z_T	64

3.2.3	振动配分函数 Z_V	65
3.2.4	转动配分函数 Z_R	66
3.2.5	多个不同分子组成的体系的正则配分函数	67
3.2.6	对 Gibbs 自由焓作贡献的其他因素	68
3.3	自发冷凝的经典成核理论	69
3.4	Lothe-Pound 的自发冷凝成核理论	72
3.4.1	L-P 理论成核率	72
3.4.2	Feder 修正的 L-P 理论成核率	75
3.4.3	经典理论、L-P 理论与 F-L-P 理论的比较	76
3.4.4	有关表面张力的讨论	77
3.5	自发冷凝的微观成核理论	83
3.5.1	微观成核时 Gibbs 自由焓的计算模型	83
3.5.2	自由核模型	83
3.5.3	Boltzmann 粒子系统的二级近似——相互作用模型	85
第 4 章	双组分工质自发冷凝的成核理论	109
4.1	双组分工质成核率的计算	110
4.2	双组分系统的相变动力学	110
4.3	双组分工质的自发冷凝成核理论	118
4.3.1	双组分工质的经典成核理论	119
4.3.2	双组分工质的 Lothe-Pound 成核理论	125
4.4	系数 C 的影响因素	130
4.4.1	非等温成核的影响	130
4.4.2	双组分工质碰撞率的影响	131
4.4.3	表面张力的影响	135
第 5 章	有自发冷凝的两相流动理论及其计算	137
5.1	单组分工质有自发冷凝的两相流动方程	137
5.1.1	连续方程	137
5.1.2	动量方程	138
5.1.3	能量方程	138
5.1.4	状态方程	138
5.1.5	液滴增长方程	139
5.2	两相流动方程的求解	139
5.2.1	速度分布与喷管截面积的关系	139

5.2.2	临界速度和临界截面	140
5.2.3	冷凝激波	141
5.3	在 Laval 喷管中流动的微分方程组	142
5.3.1	有自发冷凝的流动微分方程的简化	142
5.3.2	湿度梯度	143
5.3.3	喷管截面的变化	144
5.3.4	等膨胀率	144
5.3.5	微分方程组的数值解结果及其分析	145
5.3.6	膨胀率与温度梯度和 Mach 数梯度	150
5.3.7	冷凝激波与超声速激波	151
5.3.8	在 Laval 喷管中有自发冷凝时的二维效应	152
5.3.9	考虑流动损失的有自发冷凝的两相流动	157
5.4	双组分工质有自发冷凝的两相流动	158
5.4.1	露点温度的确定	159
5.4.2	化学势的变化	159
5.4.3	表面张力的计算	160
5.4.4	双组分过饱和度的概念	160
5.4.5	双组分工质有自发冷凝两相流动的计算结果及其分析	161
第 6 章	自发冷凝的实验研究及数据分析	166
6.1	Laval 喷管方法	166
6.1.1	自发冷凝一维流动的实验研究方法及测试	166
6.1.2	用 Laval 喷管一维流动方法测试氮和氧-氮自发冷凝的优缺点	171
6.1.3	自发冷凝二维流动的实验研究方法简介	172
6.2	激波管方法	172
6.2.1	激波管的基本原理	173
6.2.2	激波管的基本理论及其计算	174
6.2.3	激波管的实验设备及测试结果	180
6.3	自由喷注方法	182
6.3.1	自由喷注的基本理论	182
6.3.2	自由喷注的实验设备	184
6.4	云雾室方法	185
6.5	单组分氮自发冷凝的实验结果及其分析	187
6.5.1	氮的物理性质	187
6.5.2	典型的测试结果	188

6.5.3	试验结果分析	189
6.5.4	试验数据的比较	191
6.6	双组分氧-氮自发冷凝的实验结果及其分析	193
6.6.1	典型的测试结果	193
6.6.2	试验数据的比较及其分析	194
6.7	低压水蒸气自发冷凝的实验结果及其分析	200
6.7.1	水蒸气的物性参数	200
6.7.2	水蒸气自发冷凝成核的试验数据	202
6.7.3	湿空气中水蒸气的自发冷凝	204
6.8	氟利昂-22 自发冷凝的实验结果及其分析	207
6.9	乙醇自发冷凝的实验数据及其分析	209
6.9.1	纯乙醇的试验结果	209
6.9.2	乙醇+水混合物的试验结果	211
6.10	锌自发冷凝的实验数据及其分析	211
6.11	氨自发冷凝的实验结果及其分析	213
6.12	氩自发冷凝的实验结果及其分析	214
6.13	其他工质自发冷凝实验概述	215
第 7 章	自发冷凝理论的应用	218
7.1	在跨声速低温风洞设计中的应用	218
7.1.1	低温风洞的特点	219
7.1.2	低温风洞温度等级的选择	222
7.1.3	现有低温风洞简介	224
7.2	在低温膨胀透平设计中的应用	225
7.2.1	带液膨胀	225
7.2.2	自发冷凝在设计低温透平膨胀机时的应用	227
7.2.3	典型的带液低温透平膨胀机	229
7.3	在研究大气云雾的形成及大气污染防治中的应用	230
7.3.1	大气层的结构	231
7.3.2	空气的组成及压强、温度与密度的垂直分布	232
7.3.3	污染物的臭氧损耗潜势、滞留时间与温室气体	235
7.3.4	自发冷凝在防治大气污染中的应用	237
7.4	在其他科学技术研究中的应用	242
	参考文献	245

第 1 章 绪 论

自发冷凝 (spontaneous condensation) 现象是指气体在没有外界杂质作为凝结核心的情况下, 依靠气体分子本身随机相互碰撞聚合而形成某一尺寸分子团时的凝结现象, 因此也称自身冷凝或同质冷凝 (homogeneous condensation)。这种冷凝必须要在分子碰撞聚合达到足够大小的分子团之后, 才能有稳定的凝结核心, 从而得到增长。可见, 自发冷凝是一个实现自身冷凝形成凝结核心的过程, 故又称自身成核或同质成核 (homogeneous nucleation)。

1.1 自发冷凝研究的历史

自发冷凝现象在热力学学科中是一个既古老又崭新的研究课题。在低压、高温区, 可以用理想气体状态方程来描述气体各个热力状态参数之间的关系, 但是当热力参数接近饱和状态时, 理想气体状态方程发生了很大的偏差。1869 年英国物理学家 Andrews 发表了他经过十年努力而得出的对二氧化碳实验的结果^[1]——发现了气体液化与压强和温度的关系, 以及临界点的存在。如何解释这些现象, 引起了当时各国物理学家的关注。1873 年一个勤奋的荷兰学生 van der Waals (范德瓦耳斯) 在他的博士论文中给出了答案^[2], 并因此而获得 1910 年的诺贝尔物理学奖。

van der Waals 考虑了实际气体分子本身所占有的容积以及分子之间的相互作用力之后, 于 1873 年提出了对理想气体状态方程的修正, 后人称为 van der Waals 实际气体状态方程。但是在两相区内, 该方程和实际状态又有很大差别。图 1.1 给出了理想气体、van der Waals 气体和实际气体在热力参数压强与容积图上等温度线的变化趋势。在温度不变的情况下, 随着压强的升高, 理想气体的容积成双曲线关系逐渐变小 (曲线①)。而实际气体在容积小到一定程度后, 出现了相的转变, 气体开始液化, 形成两相共存的状态, 这就是气液两相区。这时压强和温度保持不变, 而容积却随着热量的排出和液体的增加不断减少, 形成一条水平线。当气体全部转换为液体后, 压强要增加很大, 才能使液体容积继续减少 (曲线③)。但是 van der Waals 方程在两相区内显示的却是一条连续的、存在波浪形的曲线②, 而不像实际气体那样是一条折线。1874 年, 著名的物理学家 Maxwell 不仅在 *Nature* 杂志上高度评价 van der Waals 的工作, 而且对这一特殊现象的区域

加以改进^[3]。他利用等面积的计算原理，把两相区的波浪形曲线用一条水平线 abc 分割，使水平线的上、下两部分面积相等。而这条水平线就是图中代替曲线②上 $adbec$ 段的水平线 abc 。这样形成的一条折线就十分接近实验结果了。

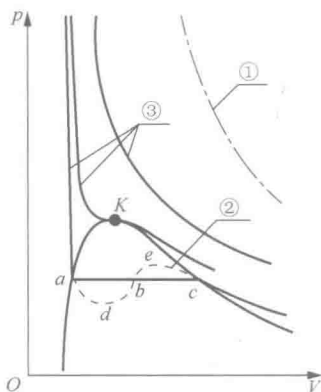


图 1.1 在压强-容积图上不同的气体状态方程

①-理想气体方程；②-van der Waals 方程；③-实际气体方程；K-临界点

van der Waals 方程的提出，首先证实了用分子行为修正的合理性，间接证实了当时还在争议的分子的存在；其次为气体的液化提供了理论依据；最后为流体物性的计算和溶液理论奠定了基础。但是，Maxwell 的修正也掩盖了 van der Waals 方程所包含的另一个更深层的意义。

分析比较图 1.1 中曲线②和③可以看出，van der Waals 方程在两相区附近反映了一种特殊状态，它预示了某种未知的热力过程的存在。后来的研究发现，靠近气相的等温线在达到 c 点后，不像实际气体那样立即发生转折，而是有一段延迟过程 ce 。这段延迟过程被称为亚稳态的过饱和状态，也就是过冷状态。同样，在靠近液态区也有一段延迟过程 ad ，相应地被称为亚稳态的过热状态，而中间的 ebd 过程在理论上则是不存在的。

上述理论的预见，在 1895 年被 Wilson 用实验方法得到了证实^[4]。1895 年 Wilson 首次研制成功云雾室，观察到空气中水蒸气过饱和现象的存在。这是一种非常洁净的实验装置，是在热力状态缓慢变化的条件下完成的。在这样的条件下，水蒸气在达到饱和温度时还没有冷凝，而是形成一种过冷状态，或者说是过饱和状态。只有过冷度或过饱和度达到一定值时，气体才开始形成液体，这就是所谓的自发冷凝。因此首次用实验证实了在 van der Waals 实际气体状态方程中，对亚稳态下存在过饱和现象的理论预见的正确性。随后，他的同期校友 Rutherford 把自发冷凝理论应用到核物理的研究中，完成了著名的 Rutherford 粒子示迹实验，使微观的粒子运动轨迹可视化，证明了放射性是原子的自然衰变，从而获得 1908

年诺贝尔化学奖,随后借此提出了原子的行星式结构模型^[5]。这是自发冷凝理论首次获得的重要应用。

自此,自发冷凝的研究朝着理论和实验两个方向发展。但是,无论是理论研究还是实验研究,重点都放在如何确定过饱和气体在什么时候或是什么位置冷凝成为液体。由于这一位置的重要性,人们给予专门的名词——Wilson 点。此外,定量确定冷凝液体的数量也是十分重要的,成核率也就成为理论研究的另一个重点。

理论研究最初是从宏观分析开始的。1870 年, Thomson 提出的描述液滴表面张力与液滴内外压强之间关系的 Thomson 公式,为宏观研究过饱和现象与液滴的形成奠定了基础^[6]。从此,宏观研究自发冷凝现象就离不开表面张力这个概念。1926 年, Volmer 等根据涨落理论指出,形成一个临界尺寸的冷凝核心的概率是正比于自然指数 e 的 $(-\Delta G^*/kT)$ 次方的^[7]。1927 年, Farkas 给出了稳态成核率的动力学理论,认为形成一个液滴的 Gibbs 自由焓 ΔG^* 是由热力势—— $nkT \ln(p/p_s)$ 和表面能 $\sigma A(n)$ 组成的^[8]。这一思路,形成了至今仍被广泛采用的经典成核理论。此后,许多学者开始关注成核动力学,发表了大量论文^[9-12],也有一些学者专门对微小液滴的表面张力做了很多研究^[13-15]。

在这些研究中,值得一提的是 Lothe 和 Pound 的工作以及 Feder 的修正。1962 年, Lothe 和 Pound 把分子团的平动能和转动能以及分子团及其组成的分子之间熵的不同,考虑到 Gibbs (吉布斯) 自由焓中。由于它不同于经典成核理论,被称为 L-P 成核理论^[16]。在此基础上, Feder 等^[17]于 1966 年对它做了修正,使其计算结果更接近于实际。1981~1984 年,西安交通大学低温技术课题组硕士研究生王群把这一理论用于非极性双原子分子气体氮的成核研究中,取得了可喜的结果^[18]。与实验数据比较表明, L-P 成核理论更适用于非极性气体自发冷凝现象的研究。

不过这些研究基本上仍然遵循前面经典成核理论的思路,没有绕过表面张力这一概念。但是对于成核前由几十个分子组成的分子团来说,表面张力这一宏观概念已经失去了它的物理意义。因此一些学者开始转向从分子团的微观结构入手,利用统计热力学的方法确定它的 Gibbs 自由焓,从而形成微观成核理论。电子计算机的出现,使微观成核理论有可能实现定量的计算。1952 年, Reed 首次计算了由几个分子组成的分子团的热力学特性^[19]。20 世纪 70 年代以后,随着大型计算机的出现,很多学者开始研究由十几个乃至几十个分子组成的分子团的热力特性^[20,21],并把这种研究应用于单原子分子非极性气体氩的成核率计算中^[22]。1987 年 Pal 等首次把对氩的研究成果推广到非极性双原子分子氮的成核理论中^[23]。不过在求取 Gibbs 自由焓时,只考虑孤立的分子团、简谐振动、刚性转动模型,没有考虑各种尺寸的分子团之间的相互作用,本书称它为自由核模型。1984~1988 年, Kobraei 首次考虑了单分子之间以及单分子与多分子分子团之间的相互作用,得出

了所谓单分子与分子团相互作用模型^[24]。1990年,课题组博士研究生宋垚臻考虑了各种尺寸的分子团之间的相互作用,提出了真正意义上的微观相互作用模型,并把它用于非极性双原子分子中。宋垚臻还把一直集中于理论物理界研究的微观成核理论加以简化,使其更适宜于工程界使用^[25]。

在自发冷凝现象的研究中,相对于稳态成核理论,还出现了非稳态成核理论。Courtney^[26]、Дейч等学者提出了非稳态的成核物理模型(引自文献[27]),得出了新的成核率计算公式。

以上的研究都是针对单组分工质而言的,也就是所谓一元成核。事实上,由于实际工质组分的复杂性而存在单组分、双组分乃至多组分工质的自发冷凝,或者说多元成核。早在1934年,Flood就发表了双组分系统中气体自发冷凝二元成核的理论和实验结果。但是直到1950年Reiss把单组分自发冷凝成核理论推广到双组分系统中,才有了比较完整的双组分系统自发冷凝二元成核理论^[28]。1960年,Doyle利用该理论研究硫酸+水混合物成核现象,在50%相对湿度下,对不同酸分压下的成核率进行了预测^[29]。研究表明,即使在过热大气中,蒸汽压极低的硫酸也会导致同水的二元成核。后来,Miraber等^[30]以及Stauffer^[31]于1974年和1976年又对硝酸+水及硫酸+水二元系统进行了预测,这些计算都证实了Doyle的预测结果,即微量的硫酸就可以使水蒸气凝结。1976年Reiss等又利用活塞式云雾室对硫酸+水系统做了试验,证实如果有分压大于 10^{-10} Torr*的硫酸存在,那么有一定过饱和度的水蒸气就会产生成核现象^[32]。1976年,Wegener等在激波管中对三种不同浓度的水+乙醇系统进行了试验^[33]。至今,进行过理论和实验研究的二元系统有:硫酸+水、硝酸+水、甲醇+水^[34]、乙醇+水^[35,36]、正丙醇+水^[34]、甲醇+乙醇、甲醇+正丙醇、乙醇+正丙醇和邻二甲苯+间二甲苯^[36,37]。除乙醇+水在活塞式云雾室、热扩散室和激波管中进行过试验,其他二元系统的试验都是在热扩散云雾室中进行的。试验结果表明,除三种醇类+水系统之外,其他六种二元系统的试验临界过饱和度是与经典成核理论相符的。1983年,Flagecollet-Daniel针对醇+水系统的误差,指出了微小的分子团表面缺乏像宏观液滴那样的浓缩现象,因而不能用宏观的表面张力值来计算成核率^[38]。1986年和1988年,课题组硕士研究生陈志勤^[39]和康志坚^[40]对非极性氧-氮二元系统进行了理论和实验研究,把用于单组分的L-P成核理论推广到二元系统中,发现L-P成核理论对非极性工质自发冷凝现象的预测是令人满意的。

为了避开表面张力这个概念,不少学者开展了微观成核理论的研究^[41-44]。这些研究几乎都集中在物理、化学的理论范畴内。课题组的博士研究生宋垚臻从统计力学出发,建立了不同分子数的分子团相互作用模型,求得了最小势能的核结构,并进而拟合为只与分子数有关的单值关系,以便于工程计算^[25]。

* Torr 为非法定计量单位, 1Torr=1mmHg=133.3Pa。

现代科学技术中,自发冷凝往往与气体高速流动相结合,形成凝结流理论。这一理论不仅考虑到流动过程中液滴的形成,而且还研究了液滴的增长与运动规律。1942年,Oswatish 首次得出了在逻辑上比较完整的凝结流理论^[45],但是他在对经典成核理论和液滴增长的处理上尚有缺陷。1969年,Jaeger 等多种工质作了实验和分析,认为极性流体适合采用经典成核理论,而非极性流体适合采用 L-P 成核理论^[46]。1972年,Barschdorff 等指出了经典成核理论中存在的一些参数的随意性,如表面张力、质量调节系数、摩擦因子等^[47]。1973年,Moore 等认为只有经典成核理论才能成功预言液滴尺寸及其压强分布^[48]。1976年由 Moore 和 Sieverding 主编的 *Two-Phase Steam Flow in Turbines and Separators* 一书,比较完整地分析和介绍了在水蒸气透平和分离器中的凝结流理论和实验研究结果^[49]。同年 Wegener 指出,已有五十年历史的经典成核理论,已经成为在自发冷凝研究中备受争议的对象^[50]。过去把重点放在水蒸气的研究上,而经典成核理论能较好符合水蒸气的试验结果,因此长期掩盖了经典成核理论的不足。随着研究对象的多样化,这一问题就暴露出来了。1982年,Gyarmathy^[51]对现有的核增长理论做了卓越的评论和归纳,指出了它们的不足。课题组对氮和氧-氮混合物的自发冷凝研究,就是结合凝结流进行的。理论和实验结果表明,像这种非极性气体,无论是一元的还是二元的,采用 L-P 成核理论更符合实际^[19,39,40]。课题组因此改进了一元系统的 L-P 成核理论,并把它推广到二元系统中^[19,39,40]。

20 世纪 80 年代,自发冷凝方面研究达到了高峰。为此,美国化学学会刊物 *Journal of Physical Chemistry* 在 1987 年第 91 卷第 10 期,专门出了一期专辑,纪念流体力学专家、自发冷凝研究的前辈 Stein (1936~1985 年),由美国耶鲁大学流体力学专家 Wegener 作序,不同工作岗位上的 Stein 的研究生们写了多个有关自发冷凝的专题^[52-55]。

同时期,德国卡尔斯鲁厄科技大学的 Schnerr 利用喷管做试验,开创了对二维自发冷凝的实验与理论研究,从直观的图像上清晰地反映出冷凝激波的产生及其与气动激波的相互干扰^[56-59]。

在专著方面,Mason 所著的 *The Physics of Clouds* 一书于 1957 年出版第 1 版,1971 年出版第 2 版,2010 年再出电子版,成为论述大气中云雾形成的经典著作^[60]。丛书 *Gasdynamics Series* 中第 1 卷 Wegener 的 *Non-equilibrium Flows* 于 1969 年出版第 1 版,1986 年出版第 2 版,是近代自发冷凝研究的主要著作^[61]。1969 年 Zettlemoyer 的 *Nucleation*^[62]、1974 年 Abraham 的 *Homogeneous Nucleation Theory: the Pre-transition Theory of Vapor Condensation*^[63]是探讨具体成核理论的著作。1996 年荷兰爱因霍文科技大学的 *Homogeneous Condensation in a Vapour/gas Mixture at High Pressures in an Expansion Cloud Chamber* 是一本比较系统分析自发冷凝现象的著作,但是它的重点是在高压天然气上^[64]。2004 年 Kashchiev 出了一本 *Nucleation: Basic Theory With Applications*, 比较详细地介绍了成核理论的基本

原理、发展及其应用^[65]。2005 年 Schmelzer 主编的 *Nucleation Theory and Applications* 是成核理论及其应用的著作, 其重点放在固体成核上^[66]。1974 年 Moore 和 Sieverding 主编的 *Two-phase Flow in Turbines and Separators*^[49]和 2005 年 Legzerorich 的 *Wet Steam Turbines for Nuclear Power Plants*^[67]是两本重点放在应用上的有关自发冷凝现象的著作。国内, 由西安交通大学涡轮机教研室蔡颐年教授和上海汽轮机研究所王乃宁高级工程师合著的《湿蒸汽两相流》, 是国内少有的介绍在汽轮机中自发冷凝现象的著作^[68]。

1.2 自发冷凝的理论研究

如上所述, Farkas 给出了稳态成核率的动力学理论^[8], 指出一个稳定核的形成是单个分子随机撞击核表面后被吸收冷凝或是脱离表面逸出蒸发的过程, 得出含有 n 个分子的核的平衡浓度 $N(n)$ 的计算公式 (参见第 3 章) 为

$$N(n) = N(1) \exp(-\Delta G_n / kT) \quad (1.1)$$

式中, $N(1)$ 为单个分子核的浓度; ΔG_n 为 n 个分子的核相对于某一标准状态的 Gibbs 自由焓; k 为 Boltzmann (玻尔兹曼) 常量; T 为热力学温度。由此给出了成核率 I 的计算公式

$$I = C \exp(-\Delta G_n^* / kT) \quad (1.2)$$

式中包含两个重要的参数: 系数 C 和成核 Gibbs 自由焓。系数 C 和 Gibbs 自由焓的确定内容不同, 就会出现各种不同的成核理论。

按系数 C 的不同确定方法, 成核理论可分稳态成核理论^[9,16]和非稳态成核理论^[26,27]。此外, 又有等温模型和非等温^[17]模型之分。

按成核 Gibbs 自由焓所包含的内容不同, 又有经典成核理论^[9]和非经典成核理论, 在非经典成核理论中, L-P 成核理论具有重要地位^[16,17]。根据对 Gibbs 自由焓分析的方法不同, 又有宏观成核理论^[9,16]和微观成核理论^[24,25,69,70]。

作为经典成核理论, Gibbs 自由焓只包含两种贡献: 热力势和表面能, 即

$$\Delta G_n = -im_m RT \ln S_s + \sigma A_i \quad (1.3)$$

式中, i 为分子数; m_m 为分子质量; R 为气体常量; S_s 为过饱和度; σ 为表面张力; A_i 为含有 i 个分子的核表面积。

在宏观成核理论中, 即使是非经典成核理论, 也只是在 Gibbs 自由焓中再增加几项其他的贡献, 因此非经典成核理论实际上只是对经典成核理论的某种修正。这样, 宏观成核理论的成核率 I_s 都可用统一的公式表达:

$$I_s = \Gamma_0 I_s^{\text{class}} \quad (1.4)$$

式中, I_s^{class} 为经典理论成核率; Γ_0 是针对不同宏观非经典成核理论的一种修正系数。课题组详细地推导了一元系统的 L-P 成核率的表达式, 并进一步把它推广到

二元系统中。与试验结果的比较表明,对于非极性气体,不论是一元系统还是二元系统, L-P 成核理论的表现是比较好的,而经典成核理论更适用于水蒸气等这类极性气体。

原则上,宏观成核理论都离不开表面张力这一概念。而冷凝核心尺寸 r_{cr} 与表面张力之间又存在下述关系,即 Thomson (Kelvin) 公式^[6]:

$$r_{cr} = 2\sigma/(\rho_L RT \ln S_s) \quad (1.5)$$

式中, ρ_L 为液滴密度。表面张力是液滴表面分子层行为的表现。不同的分子层排列方式就有不同的表面能。当液滴所包含的分子数目小到一定程度时,表面分子层的行为就无法独立呈现出来。而自发冷凝成核时,临界冷凝核心的尺寸是很小的,它所包含的分子数一般小于 100 个。在这种情况下,表面张力这个概念就无法充分反映液滴表面层分子的行为,也就无法准确确定微小液滴的表面张力,因此在自发冷凝成核时表面张力的物理意义就变得模糊了。为了避免表面张力这一模糊的概念,就出现了微观成核理论。

微观成核理论是先从统计力学出发,建立分子相互作用的微观模型。再求出形成一定尺寸分子团时的最小势能核结构,这种核结构就是成核时的临界核结构。为此,我们建立了具有不同分子数的核的相互作用模型。显然,微观成核理论是和所采用的分子作用力模型有关的。利用 Lennard-Jones 分子作用力模型,可以得到具有 n 个分子的核中,整个核的相互作用势能 $\bar{U}$ 为

$$\bar{U}(\bar{r}^n) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \bar{U}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (1.6)$$

式中, i, j 代表不同的分子; $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ 为第 i, j 个分子的坐标矢量。在三维坐标系中,式 (1.6) 也可写成

$$\begin{aligned} & \bar{U}(x_2; x_3, y_3; x_4, y_4, z_4; \cdots x_n, y_n, z_n) \\ &= \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \{[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{-6} \\ & \quad - 2[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{-3}\} \end{aligned} \quad (1.7)$$

一般地,临界核所包含的分子数有 50~100 个,就有 144~294 个自变量,再加上要在各种不同的核结构中求取一个势能最小的核结构,其计算工作量是可想而知的。为此,课题组宋垚臻进一步把最小势能简化为单纯和分子数有关的拟合公式。这样就大大方便了它在工程上的应用。

自发冷凝现象的研究,不仅要知道成核率,而且要知道成核的位置或时间、液滴的大小、液滴的增长,对自发冷凝还必须研究它与时间和位置关系的动态过程。利用凝结流理论可以比较清晰地反映这一过程。凝结流理论通常是建立在 Laval 喷管中流动的基础上的^[45, 49]。这一流动可以用下述方程组表达(参见第 5 章):

$$\frac{dC}{C} = \frac{1-Y}{(\text{Ma}^2-1)+Y[(\kappa-1)\text{Ma}^2+1]} \left[\frac{dA}{A} + \left(\frac{1}{1-Y} - \frac{L}{c_{pv}T_v} \right) dY \right] \quad (1.8)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{-\kappa\text{Ma}^2}{(\text{Ma}^2-1)+Y[(\kappa-1)\text{Ma}^2+1]} \left[\frac{dA}{A} + \left(\frac{1}{1-Y} - \frac{L}{c_{pv}T_v} \right) dY \right] \quad (1.9)$$

$$\frac{dT_v}{T_v} = \frac{1-Y-\kappa\text{Ma}^2}{(\text{Ma}^2-1)+Y[(\kappa-1)\text{Ma}^2+1]} \left[\frac{dA}{A} + \left(\frac{1}{1-Y} - \frac{L}{c_{pv}T_v} \right) dY \right] + \left(\frac{dA}{A} + \frac{dY}{1-Y} \right) \quad (1.10)$$

$$\frac{d\rho_v}{\rho_v} = \frac{1-Y}{(\text{Ma}^2-1)+Y[(\kappa-1)\text{Ma}^2+1]} \left[\frac{dA}{A} + \left(\frac{1}{1-Y} - \frac{L}{c_{pv}T_v} \right) dY \right] + \left(\frac{dA}{A} + \frac{dY}{1-Y} \right) \quad (1.11)$$

式中, C 为气流速度; Ma 为当地 Mach 数; Y 为含液量; κ 为比热容比; A 为通道截面积; c_{pv} 为气体比定压热容; T_v 为气体热力学温度; p 为压强; ρ_v 为气体密度。

气体在 Laval 喷管中, 沿着流动方向 x , 气流压强 $p(x)$ 的变化可用下式确定:

$$\ln \frac{1 + \left\{ 1 - \left[\frac{p(x)}{p_0} \right]^{(\kappa-1)/\kappa} \right\}^{1/2}}{1 + \left(\frac{\kappa-1}{\kappa+1} \right)^{1/2}} - \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{\left[\frac{p(x)}{p_0} \right]^{(\kappa-1)/\kappa}}{2} \right\} - \left\{ 1 - \left[\frac{p(x)}{p_0} \right]^{(\kappa-1)/\kappa} \right\}^{1/2} + \left(\frac{\kappa-1}{\kappa+1} \right)^{1/2} = \frac{\kappa-1}{2\kappa} \frac{\dot{P}}{(2c_p T_0)^{1/2}} (x - x^*) \quad (1.12)$$

式中, p_0 为初始压强; T_0 为初始温度; $\dot{P}$ 为等膨胀率; x^* 为最小截面处的位置。

在求解上述微分方程组时, 需要知道通道面积的变化 $dA(x)/dx$ 和含液量的变化 dY/dx 。通道面积的变化是与喷管的形式有关的, 如果按等膨胀率设计, 就有

$$\begin{aligned} \frac{dA(x)}{dx} = & -A^* \left(\frac{2}{\kappa+1} \right)^{1/(\kappa+1)} \left(\frac{\kappa-1}{\kappa+1} \right)^{1/2} \frac{1}{\kappa p_0} \left(\frac{p(x)}{p_0} \right)^{-(\kappa+1)/\kappa} \left[1 - \left(\frac{p(x)}{p_0} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} \right]^{-1/2} \\ & \times \left\{ 1 - \frac{\kappa-1}{2} \left[1 - \left(\frac{p(x)}{p_0} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} \right]^{-1} \left(\frac{p(x)}{p_0} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} \right\} \frac{dp(x)}{dx} \end{aligned} \quad (1.13)$$

含液量的变化可用下式表示

$$\begin{aligned} \frac{dY}{dx} = & \frac{4\pi}{3} \rho_L r_{cr}^3(x) v(x) + \frac{4\pi \rho_L}{C(x)} \int_{x_s}^x r_{cr}(\xi) \\ & + \int_{\xi}^x \frac{\dot{r}(x', \xi)}{C(x')} dx' \Big]^2 \dot{r}(x, \xi) v(\xi) d\xi \end{aligned} \quad (1.14)$$

式中, ρ_L 为液体密度; A^* 为最小截面积; r_{cr} 为液滴临界半径; $v(x)$ 为在 x 位置上产生的液滴数; $\dot{r}$ 为液滴半径增长率。其中液滴的增长梯度为