蒸汽珠状冷凝传热的研究进展

唐桂华^{1*}, 胡浩威², 牛东¹, 郭琳¹, 盛强³, 石钰⁴

1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049;

2. 安徽建筑大学环境与能源工程学院, 合肥 230601;

3. School of Engineering, University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3FB, UK;

4. 西安科技大学安全科学与工程学院, 西安 710054

* 联系人, E-mail: ghtang@mail.xjtu.edu.cn

2019-09-29 收稿, 2019-11-14 修回, 2019-11-14 接受, 2020-04-08 网络版发表

国家重点研发计划(2018YFB0604303)和国家自然科学基金(51825604, 51806003)资助

摘要 蒸汽在固体表面的冷凝现象普遍存在于自然和生产生活当中. 探究凝结液生成机理和热质输运过程, 对实现凝结过程有机调控具有重要价值. 珠状冷凝由于其高效的换热能力及其在防冰除湿、海水淡化等领域的重要作用, 备受学界关注. 功能界面制备技术的快速发展助力了传热调控的迅速发展, 帮助加深了对相关机理的理解, 同时也催生了许多新的科学问题和研究方向. 本文通过介绍部分代表性工作, 回顾了蒸汽珠状冷凝的研究历史, 讨论了其形成机理, 总结了传热模型的发展历程和功能表面的制备技术, 归纳了存在的问题并探讨了未来的研究方向.

关键词 珠状冷凝, 传热传质, 润湿, 液滴

自然界中风云变幻、雨雪更替无不伴随着水的物态变化, 可谓触手可及, 但特殊条件下水蒸气的凝结却显神奇, 例如沙漠中的某些甲壳虫和仙人掌, 都能靠表面的特殊结构在困难环境下收集水分, 绽放生命的灿烂. 人类对蒸汽凝结过程的应用具有悠久的历史, 特别是随着工业社会的高度发展, 蒸汽冷凝热质传递过程存在于能源利用、海水淡化、化工、节能节水以及核工业等诸多领域中. 然而, 受制于这一现象本身的特点和科学技术发展水平, 对凝结过程的认知还不够深入和全面. 不过, 近10年来, 通过模拟技术、实验方法、理论研究等多种手段的综合运用, 人们对蒸汽凝结这一复杂的动态循环过程及其多因素多尺度特征有了更深入的认识.

从冷凝液的润湿角度, 根据固体表面微观结构及冷凝液在固体表面润湿特性的不同, 蒸汽冷凝形态通

常可以分为膜状冷凝(filmwise condensation, FWC)和珠状冷凝(dropwise condensation, DWC)两种模式. 研究发现, 珠状冷凝具有较高的传热性能^[1,2], 特别是与膜状冷凝相比, 整体传热系数可以增加3倍^[3,4]. 因此, 自1930年Schmidt等人^[5]首次报道以来, 作为一种理想的冷凝方式, 珠状冷凝传热方式受到研究者的广泛关注. 图1给出了常见的一些或包含肋片、或表面改性、或具有混合润湿表面的凝结管外蒸汽凝结的实验照片, 及观察到的“凝结液滴自跳跃现象”. 事实上, 当前的珠状冷凝已涉及多个学科, 产生了多方面的科学问题, 例如气液界面或液固界面的传热问题、液滴生长润湿动力学问题、液滴全生命周期(产生、生长、润湿、融合和脱落)多尺度问题和多因素多物理场耦合问题(表面化学、液滴动力学、传热量、材料学、成像科学), 具有重要的科研价值以及基于多种应用方式(管外/平

引用格式: 唐桂华, 胡浩威, 牛东, 等. 蒸汽珠状冷凝传热的研究进展. 科学通报, 2020, 65: 1653–1676

Tang G H, Hu H W, Niu D, et al. Advances in vapor dropwise condensation heat transfer (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 1653–1676, doi: 10.1360/TB-2019-0577

图1 (网络版彩色)不同水平管外实验获得的冷凝模式. (a) 亲水性表面无肋管; (b) 疏水性表面无肋管; (c) 超疏水性表面无肋管; (d) 亲水性表面有肋管; (e) 疏水性表面有肋管; (f) 超疏水性表面有肋管; (g) 亲水性/疏水性混合表面有肋管; (h) 亲水性/超疏水性混合表面有肋管^[6,7]; (i) 超疏水表面上观察到的“液滴融合自跳跃现象”^[8]

Figure 1 (Color online) Photos of condensation modes on various tested tubes. (a) Hydrophilic plain; (b) hydrophobic plain; (c) superhydrophobic plain; (d) hydrophilic finned; (e) hydrophobic finned; (f) superhydrophobic finned; (g) hydrophilic-hydrophobic hybrid finned; (h) hydrophilic-superhydrophobic hybrid finned tubes^[6,7]; (i) coalescence-induced droplet jumping on superhydrophobic surfaces^[8]

板)和多种工质(水、有机工质、超临界二氧化碳等)的工程价值. 本文将从珠状冷凝中液滴的润湿特性、传热理论建模、数值模拟和实验研究等方面对珠状冷凝研究进行简要而系统的整理.

1 珠状冷凝中液滴的润湿特性

1.1 液滴的润湿

1.1.1 接触角

固液界面之间的润湿性是影响蒸汽珠状冷凝过程的重要因素, 而液体在固体表面的润湿性能通常用接触角来衡量^[9]. 液滴在固体表面上自然铺展, 达到气-液-固三相平衡状态. 在三相交点处做气液界面的切线, 其在液体一侧的部分与固液界面之间的夹角, 称为接触角 θ , 如图2(a)所示. 通常把接触角小于 90° 的表面称为亲水性表面, 而大于 90° 的表面称为疏水性表面. 特

别地, 接触角大于 150° 时则称为超疏水表面. 理想光滑平面上液滴达到平衡状态时的接触角满足杨氏方程:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}, \quad (1)$$

其中, γ_{lv} , γ_{sv} 和 γ_{sl} 分别为气液、气固和固液界面的界面张力(下标s, l和v分别表示固相、液相和气相). 液体与固体表面之间的接触面积越大, 黏附力(与固体表面自由能正相关)越强, 相应的接触角越小; 反之, 黏附力越小, 接触角越大. 因此, 固体表面自由能的大小直接决定了其润湿性. 实际上, 固体表面从微观上讲是粗糙不平的, 且其理化性质具有一定程度的各向异性^[10-12], 这些均影响表面自由能的大小、分布及其润湿性.

接触角作为液滴受力平衡的体现, 可能会受到体积力的影响. 如果凝结面有一定程度的倾斜, 如图2(b)所示, 重力会导致液滴形态偏离球形. 当倾斜程度 α 足够大时, 液滴会滚动(或滑动)并脱离壁面, 满足该条件

图2 (网络版彩色)固体表面润湿性示意图。(a) 水平表面接触角;(b) 倾斜表面接触角滞后;(c) Wenzel状态;(d) Cassie状态

Figure 2 (Color online) Wetting of droplets on solid surface. (a) Contact angle on horizontal surface; (b) contact angle hysteresis on inclined surface; (c) Wenzel state; (d) Cassie state

的最小倾斜程度定义为滚动角。液滴滚动方向前后对应的接触角分别称为前进接触角(θ_a)和后退接触角(θ_r)，两者之差($\theta_a - \theta_r$)称为接触角滞后。接触角滞后越大，说明液滴在固体表面难以发生滚动；反之，其值越小，则容易滚动。显然，珠状冷凝中，接触角滞后较小时，有利于液滴滚动、融合进而脱落，有利于强化传热。

1.1.2 润湿模式

实际上，液滴在固体表面的润湿问题较为复杂，接触角不足以充分描述其状态。对于粗糙表面上液滴的润湿状态，研究者发展了相应的模型，其中应用最广泛的是Wenzel模型^[13]和Cassie模型^[14,15]。值得注意的是，这里“粗糙表面”的定义是相对的。图2(c)和(d)给出了分子动力学模拟的纳米液滴在纳米粗糙结构上的润湿状态(虽然宏观上这样的表面可被视作“光滑表面”)，对应的内嵌图则示意性地给出了宏观液滴在大尺度粗糙结构上的两种润湿状态。本小节对这两种润湿状态的理论模型进行简要介绍，后文会介绍润湿模型对液滴动态行为及传热的影响。

(1) Wenzel模型。1936年，Wenzel^[13]认为，表面微观结构的存在使固液有效接触面积大于表观接触面积。

通过假设液滴在固体表面达到平衡时与粗糙表面完全接触，固液界面上不存在气体，基于所提出的固体表面粗糙度因子 r ，得到了描述完全润湿状态的Wenzel模型：

$$\cos\theta_w = r\cos\theta, \quad (2)$$

其中， θ_w 为Wenzel模型下的表观接触角， θ 为本征接触角。粗糙度因子($r > 1$)等于固液有效接触面积与液滴在壁面投影面积的比值。根据该模型，本征上的亲水表面($\theta < 90^\circ$)，壁面越粗糙(r 越大)，表观接触角越小，有效润湿性越强；本征上的疏水表面($\theta > 90^\circ$)，壁面越粗糙，表观接触角越大，有效润湿性越弱。因此，Wenzel模型对完全润湿状态的描述可以概括为“壁面愈粗糙，亲水愈亲水，疏水愈疏水”。此外，该状态的液滴嵌入粗糙结构的部分，会产生额外的黏滞力，不利于其移动，表现为较大的接触角滞后。

(2) Cassie-Baxter模型。实际上，液滴有时并不处于理想的完全润湿状态，液固间的粗糙结构内可能封有一定量的气体，这样的润湿状态被认为处于亚平衡状态。Cassie和Baxter^[14]称之为复合润湿状态，通过Cassie模型方程描述：

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2, \quad (3)$$

其中, θ_c 是Cassie模型下液滴的表观接触角; θ_1 和 θ_2 分别是液体和气体在固体表面的接触角; f_1 和 f_2 分别是液固界面与气固界面的比例($f_1 + f_2 = 1$). 空气的接触角 $\theta_2 = 180^\circ$, 故

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta_1 + f_1 - 1. \quad (4)$$

当液固接触比例 f_1 逐渐趋于1时, θ_c 趋近于 θ_1 ; 当气固接触比例 f_2 逐渐趋于1时, θ_c 趋近于 $\theta_2 = 180^\circ$. 与Wenzel润湿状态下的液滴不同, 符合Cassie润湿模式的液滴的固液接触面积较小. 较小的黏滞力导致其接触角滞后, 滚动角较小, 更容易脱落, 受到强化传热研究的青睐. 如何促使Wenzel状态的液滴转化为Cassie状态, 成为研究热点之一.

1.2 初始液滴(液核)的形成和润湿

纳米尺度的初始液滴的生成机制尚未明晰, 存在着不同理解, 包括“液膜破裂假说”、“冷凝成核假说”和“珠膜共存假说”, 如图3所示, 本小节将分别进行简述.

1.2.1 液膜破裂假说

1936年, Jakob^[16]提出了“液膜破裂假说”, 如图3(a)所示. 蒸汽首先在固壁表面形成一层极薄的液膜, 随之在液膜表层继续冷凝, 导致液膜厚度逐渐增加, 同时冷凝潜热通过液膜传递至固壁. 液膜在其厚度增长至临界值时发生破裂, 表面张力驱使其聚拢成小液滴. 随后, 蒸汽在液滴的表面继续凝结, 潜热通过液滴传递给

固壁, 同时小液滴长大并融合, 待其尺寸增长至临界尺寸(或满足其他条件)时从壁面脱落. 上述液膜破裂后暴露出来的表面, 其上会形成新的液膜, 破裂, 形成循环. 该假说早期曾得到Ruckenstein和Metiu^[17]的支持, 但未得到现代热力学原理及实验观测结果的支持.

1.2.2 冷凝成核假说

1935年, Tammann和Boehme^[18]首次提出“冷凝成核假说”, 如图3(b)所示. 该假说认为珠状冷凝是一种成核现象(nucleation phenomenon): 蒸汽在冷凝表面大量随机分布的“高能点(凝结核心)”上形成微小液滴. 冷凝潜热主要通过微小液滴传递给固体表面. 初始液滴的尺寸远小于它们之间的距离, 所以它们相互独立, 并随着蒸汽在其表面上的凝聚而不断长大. 对尺寸较大的液滴, 凝结主要发生在液滴边缘区域, 此处将热量传递给固壁. 液滴尺寸的不断长大导致彼此融合, 伴随着位置的变化, 不再局限于冷凝核心处. 1965年, Umur和Griffith^[19]进行的实验观察和理论分析支持了该假说的观点. 2008年, Mu等人^[20]利用电子探针技术研究金属镁表面的蒸汽凝结现象, 分析冷凝前后固体表面化学成分的变化, 得到了冷凝核心的分布规律, 为该假说提供了更多依据. 目前, “冷凝成核假说”被国内外大多数研究者接受和认可, 在此基础上也得到了一系列的理论研究成果.

1.2.3 珠膜共存假说

1991年, Song等人^[21]采用反射光谱技术探究珠状冷凝中初始液滴的生成过程, 提出了“珠膜共存假说”,

图3 (网络版彩色)关于珠状冷凝机理的3种假说的示意图. (a) 液膜破裂假说; (b) 冷凝成核假说; (c) 珠膜共存假说

Figure 3 (Color online) Schematics of three types of hypotheses for dropwise condensation. (a) Hypotheses of liquid film burst; (b) hypotheses of nucleation cites condensation; (c) hypotheses of coexistence of nucleation cites and liquid film

如图3(c)所示. 蒸汽首先在某些表面能较高的区域发生物理吸附, 随后会逐渐占据低能区域, 直至在冷凝表面形成具有多层分子厚度的吸附“液膜”. 该假说认为, 吸附液膜中距离固体表面第3层以后的分子, 其吸附热接近于蒸汽的汽化潜热; 在饱和蒸汽压下, 多分子层的物理吸附将转变成连续的冷凝相变过程. 因此, 冷凝过程可看作是吸附过程的一种极端情况. 换言之, 冷凝过程同时存在若干液滴的成核中心和吸附形成的液膜, 蒸汽同时在两类表面上进行凝聚, 只是宏观上体现出珠状冷凝现象. 1999年, Majumdar和Mezic^[22]采用原子力显微镜观察到了液膜的存在; 其热力学分析推断珠状冷凝过程中可能存在厚度很薄的液膜. 2003年, Haraguchi等人^[23]通过光学方法研究了初始液滴的生成过程, 高倍率干涉显微镜的观测结果显示, 珠状冷凝的成核中心位于极薄的液膜之上, 且该液膜呈现布朗运动的特点. 该假说提出的时间相对较晚, 虽然部分研究者验证了其正确性, 但仍需进一步检验和发展.

1.3 讨论

虽然Wenzel模型和Cassie模型建立在固液耦合的细节之上, 但其仅能定性描述宏观意义上的接触角. 例如, 2007年, Gao和McCarthy^[24]通过实验验证了接触角由三相线处的粗糙结构决定, 而非液滴下方覆盖的结构决定. 1997年, Extrand和Kumagai^[25]对固体表面化学势能各向异性分布的研究也获得了类似结论. 尽管如此, 通过引入这一宏观意义上定义的接触角, 珠状冷凝的经典传热模型得到了有效的优化和拓展(请见第3节).

实际上, 液滴的产生和生长是一个多尺度现象, 润湿机理十分复杂, 也体现出多尺度的特点, 可能伴随有润湿状态的转变, 三相接触线的移动十分复杂, 由于篇幅有限, 本节不再详述. 相关问题对后续液滴的脱落有重要影响, 第5节将对部分代表性工作进行回顾.

考虑到相变问题的复杂性, 珠状冷凝机理仍可视作开放式问题. 单纯的“液膜破裂假说”是不成立的. “冷凝成核假说”得到了大部分研究者的认可, 但同时“珠膜共存假说”也帮助相关理论研究得到了有益的科研成果, 尚无直接证据否认其合理性. 这里仅尝试从一个侧面进行讨论, 以供参考. “珠膜共存假说”是否成立, 可能不应仅仅关注是否有“膜状液体”存在, 因为判断是否有“膜状液体”存在, 有4个“难以明确”的标准:

(1) 厚度标准: 微米、纳米, 甚至几个分子层厚度

的液状分子层, 均可呈现一定厚度, 但不确定是否可以称为“液膜”.

(2) 完整程度标准: 对有破损, 即凝结表面的部分裸露出来, 是否可以称为“膜状液体”的标准无法确定.

(3) 存在时间标准: 分子动力学模拟表明, 数个纳米厚度的液膜, 其破裂时间在纳秒量级. 尚不清楚这样的极小时间尺度是否符合对“膜状液体”的定义.

(4) 密度标准: 吸附能够导致气体分子在固体表面形成1~2个分子层的类液体, 但其密度远小于液体, 是否可以称为“膜状液体”也难以确定.

分子动力学模拟未见支持“液膜破裂假说”或“珠膜共存假说”, 相关模拟结果一定程度上支持了“冷凝成核假说”. 例如, Zhao等人^[26]使用分子动力学研究了悬空的纳米厚度的液膜, 发现其不能在一段时间内保持稳定, 很容易破裂. Sheng等人^[27]对珠状冷凝的分子动力学模拟结果表明, 光滑表面上也无完整液膜形成, 只能形成几个分子厚度的, 局部有破损的“类膜类液”的结构, 且仅存于极短时间内. 该结构在形成有效厚度的液膜之前, 已在表面张力作用下聚拢成液滴. 而且, Niu和Tang^[28]发现, 纳米粗糙结构对初始液滴的生成有重要作用. 考虑到实际表面一定存在纳米粗糙结构, 加上冷凝本身气流的扰动、壁面本身的震动, 很难相信其能够形成液膜. 综合分析分子动力学的模拟结果, 这里支持“冷凝成核假说”作为珠状凝结机理的解释.

同时, 不妨从一个开放的角度思考“珠膜共存假说”是否成立的问题: 凝结液体是否能以膜状形式“有效”存在. 此处的“有效”可理解为: 液膜的存在不必像宏观液膜一样呈现稳定的厚度或结构, 只要其对凝结机理有一定影响, 对传热有一定贡献即可. 若液膜的存在能更好地对传热过程进行建模分析, 便可以承认“珠膜共存假说”的合理性. 后文有考虑相关传热机理, 如凝结液滴内部对流传热效应或界面热阻的理论模型能够更好地预测凝结传热系数. 不妨将此作为一个讨论角度, 待相关研究回答.

2 传热机理及其理论建模

2.1 传热机理

学界对珠状冷凝传热机理的认识和对传热系数的建模是同步进行的, 从1930年发现该现象, 到1966年英国Rose等人开拓性地建立珠状冷凝经典传热理论^[29], 再到其得到广泛接受, 均经历了较长过程. 目前对相关

机理基本形成共识: 蒸汽分子在一定的过冷度下凝结, 直接在壁面形成液滴, 液滴逐渐长大, 相邻液滴之间融合, 当液滴生长至一定条件时, 通过滑动、滚动或者跳跃等方式离开凝结表面, 更新的表面继续发生凝结, 周而复始. 蒸汽所携带的热量通过上述液滴传递给固体表面.

对传热机理的理解促进了经典传热模型的提出. 该模型通过建立单个液滴传热模型和液滴尺寸分布函数, 采用积分方式获得整个冷凝表面的总传热通量^[30,31], 进而给出对流换热系数和凝结过冷度的关系. 在单液滴传热分析中, 综合考虑气液界面传热、液滴曲率热阻、液滴导热热阻等的影响. 随着珠状冷凝数值和实验研究的不断开展, 其理论建模也得到了充分发展. 本节将分别介绍经典传热模型在早期的提出过程、后期的相关优化和近期伴随“液滴融合跳跃现象”等新型液滴脱除方式或“管束外珠状冷凝”等工程场景下的拓展.

2.2 模型研究

2.2.1 珠状冷凝传热模型的特点

珠状冷凝传热模型与其他传热模型或关联式存在本质区别. 由于潜热释放、物态转化和流固界面等因素的耦合作用, 相变传热过程比单向对流换热更为复杂. 尽管如此, 早在1916年, 对于层流蒸汽在竖直平板上膜状凝结问题, 努塞尔基于“八条假设”, 通过简化边界层微分方程组获得了传热系数的分析解. 该模型不包含任何经验参数. 而对于湍流膜状凝结的情况, 其平均表面传热系数可表示为层流段传热系数和湍流段传热系数的综合表达, Nu 数可以表达为多个无量纲数的关联式, 便于工程应用.

这些分析解(或关联式)的提出是为了预测传热系数; 理论和实验数据符合良好也说明构建理论过程中的假设和推导是合理的, 有助于对膜状凝结传热机理的理解. 例如, 根据“八条假设”分别可得到: 凝结过程的温差导致的物性不同可以忽略; 蒸汽流动对传热的贡献有限; 液膜的惯性力可以忽略; 气液界面上的温差可以忽略; 膜内热量转移主要通过导热方式; 液膜的过冷度可以忽略; 蒸汽密度可以忽略; 液膜表面的波动对凝换热影响有限.

这些分析解(或关联式)可理解为一种基于对流传热思路, 以数学工具(控制方程)得到的传热模型. 这一方法可行之处的本质是, 凝结液膜的流动和换热符合

对流传热理论中边界层的相关性质, 两者之间存在理论上的统一性. 然而, 珠状冷凝传热的理论建模却展现出完全不同的思路和方法. 因为分散的液滴传热过程不能再简化为边界层内的导热问题, 更无控制方程或无量纲数可以描述流动、温差和传热之间的复杂关系, 其已超出数学模型的范畴. 传热过程中的诸多细节问题具有特殊性, 包括气液界面的热阻(已经不能忽略)、固液界面润湿和传热、单个液滴内导热和对流传热的耦合作用、液滴的尺寸分布等问题都对传热具有重要影响. 可见, 珠状冷凝传热的建模分析在当时是一个极具挑战性的难题. 回顾可知, Rose等人提出的经典传热模型, 是一个从输运细节出发, 具有清晰物理意义的传热模型^[29], 包含了许多工程科学的研究方法和思想, 可谓传热学发展史上的一块里程碑.

2.2.2 经典模型

自珠状冷凝发现后的数10年内, 学界一直专注于如何获得珠状冷凝和传热系数的准确测量. 通过对形成机理、液滴尺寸分布的系列研究, 最终发现, Rose等人于1966年提出的传热模型^[29]与大部分实验数据符合较好, 并且有清晰的物理意义, 被广泛接受, 奠定了该问题的理论框架, 为后续研究指明了方向. 关于其表达形式, 请见文献^[29]. 其中值得转述的一个细节是, 根据该理论, 不同压力下的饱和蒸汽, 在相同的过冷度下, 具有不同的表面传热系数. 这是由于蒸汽压力不同导致气^[29]液界面上的传热阻力不同^[29], 而这一问题(不同条件下的凝结系数)的建模尚无定论. 珠状冷凝传热的影响因素之多, 作用机理之复杂, 可见一斑. 随后, 该理论得到不断发展. 1975年, Tanaka^[32]将液滴的生长分为两种模式, 即蒸汽直接冷凝和临近液滴合并, 根据液滴两种不同的生长模式修正了液滴的尺寸分布, 并优化了单液滴传热模型. 1976年, Vemuri和Kim^[33]根据液滴平衡理论进一步推导获得小尺寸液滴(直接冷凝生长液滴)的尺寸分布函数, 修正了珠状冷凝传热模型. 在此过程中, 该问题的研究主要涉及以下几个问题: (1) 单液滴的传热模型; (2) 最小成核半径; (3) 临界脱落半径; (4) 液滴尺寸分布规律. 后续工作多围绕以上几个问题进行优化和拓展. 例如, 2011年, Kim和Kim^[34]揭示了液滴尺寸分布特性与接触角的关系, 研究结果表明, 尺寸较小的液滴将承受较大的热流密度. 2015年, Liu和Cheng^[35,36]利用热力学分析获得考虑液滴温度分布的自由能垒表达式, 进一步获得液滴的成核半径及成核密度, 并且将理论获得的液滴成核半径及成核密度

作为经典珠状冷凝传热模型的输入参量,考虑了表面润湿特性、过冷度、疏水涂层厚度以及热导率对冷凝传热的影响规律。

2.2.3 新场景下的拓展

同时,随着不同类型的超疏水表面广泛用于珠状冷凝领域,考虑各种因素的传热模型纷纷被提出。这里,以模型的切入点为线索,从流固作用的准确建模、新型液滴脱除方式和应用场景的综合考虑等几个角度,总结相关工作如下。

(1) 流固作用的准确建模. 2013年, Lee等人^[37]将表面微纳米结构的影响引入冷凝传热模型中,通过理论分析,量化得到表面纳米柱阵列结构对单个液滴的传热热阻及整体冷凝传热性能的影响。2013年, Miljkovic等人^[38]对粗糙单元的尺寸、涂层的厚度、成核密度等典型参数开展了系统研究,揭示了其对珠状冷凝传热的影响规律,发展了预测更为准确的冷凝传热模型。2017年, Niu等人^[39]采用分子动力学模拟得到表面润湿特性与固液界面热阻的定量关系,将其引入Liu和Cheng^[35,36]提出的模型,得到了考虑固液界面热阻的传热模型。该模型通过考虑疏水表面对临界成核半径和成核密度的影响,在低过冷度下珠状冷凝传热系数的准确预测这一难题上取得了有效进展。

(2) 新型液滴脱除方式. 通过施加外部电场实现珠状冷凝强化传热已被实验证明效果显著。2015年, Birbarah等人^[40]发展了一种综合考虑单液滴运动特性、电极几何形状、液滴弹跳频率、电场强度以及蒸汽来流特性的珠状冷凝传热模型,根据冷凝热流密度,可对施加电极进行优化,实现输入量最小化。该模型能够揭示电场强化冷凝传热的物理机制,并为系统优化提供指导。2018年, Xie等人^[41]通过表面接触角预测液滴润湿模式,综合考虑了液滴合并弹跳、滚动和滑动3种脱离方式,通过合理选取液滴脱落半径及液滴成核密度,发展了考虑液滴脱落方式的冷凝传热模型。分析结果表明,表面纳米结构的引入使得液滴成核密度增大,液滴数目增多,有利于珠状冷凝传热,但是表面纳米多孔层所附加的额外热阻也使得冷凝传热受到抑制。同年, Xu等人^[42]通过考虑液滴合并弹跳对液滴动态生长的影响,修正了单液滴传热特性随时间的变化规律,同时考虑其对液滴尺寸分布的影响,得到了新的液滴数目平衡,进而提出了考虑液滴合并弹跳影响的传热模型。

(3) 工程应用场景下的综合考虑. 在优化基本模型的同时,学界也对凝结传热模型在各种工程应用背景

下的发展进行了研究,考虑了包括水平管^[43]和倾斜管^[44,45]、湿空气^[46]、特殊功能表面^[47,48]等因素对传热系数的影响。相关代表性工作小结如下。

2014年, Hu和Tang^[43]基于珠膜共存模型,在综合分析珠状冷凝传热热阻的基础上,引入了液滴内部的对流效应与冷凝液滴在水平管外表面的尺寸分布特征,发展了一种水平管外水蒸气珠状冷凝传热的理论模型,预测了水蒸气珠状冷凝的传热特性,并分析了多种传热热阻及界面效应对珠状冷凝传热特性的影响规律,揭示了表面接触角、吸附冷凝液膜厚度、蒸汽压力、壁面过冷度等典型参数对水蒸气珠状冷凝传热特性的影响机理。2017年,基于平板珠状冷凝理论及实验研究结果, Bahrami和Saffari^[44]发展了微纳结构倾斜圆管表面珠状冷凝传热模型,综合考虑了液滴导热热阻、气液界面热阻、液滴曲率热阻、疏水涂层热阻及表面微纳米结构的影响,液滴润湿状态对单液滴及珠状冷凝整体传热的影响在该模型内得以量化分析。在进一步研究中,细化了粗糙结构的几何形状及尺寸对冷凝传热特性的影响规律^[45]。

2018年, Zheng等人^[46]发展了湿空气条件下单液滴冷凝传热模型,在该模型中,单液滴冷凝过程被分为两部分:由湿空气到液滴表面的传质过程及通过液滴的传热过程。在传质过程分析中,计算区域可分为努森层及连续流区域,分别采用分子动理论及连续介质理论,综合考虑了液滴尺寸及不凝气体含量的影响规律。在传热过程分析中,则采用傅里叶导热定律。通过上述分析,可获得不同条件下液滴生长速率、液滴成核尺寸、液滴表面以及努森层表面温度等重要参数的变化规律。

随着多种新型润湿特性表面的提出,“梯度润湿”表面珠状冷凝传热模型也得到发展。2018年, Singh等人^[47]通过引入“润湿梯度”及液滴合并对脱落半径的影响所提出的模型与实验数据符合良好。仿生亲疏结合表面作为一种高效冷凝传热表面也受到众多研究者关注。同年, Shang等人^[48]通过局部亲水及整体超疏水的布置实现液滴的快速成核和快速脱落,针对仿生亲疏结合表面,发展了该表面冷凝传热模型;通过考虑液滴生长及脱落过程中动态特性,模型可预测膜状冷凝到珠状冷凝的循环转变,能够有效地揭示仿生亲疏结合表面强化冷凝传热的物理本质。

2.2.4 基于分形理论的珠状冷凝传热模型

特别地,考虑到冷凝过程中液滴的生长和分布具

有典型的分形特征,分形理论^[49]在珠状冷凝传热模型的发展中也得到应用.杨春信等人^[50]通过数值计算和实验观测指出,液滴生长是一种典型的分形行为,液滴的尺寸分布特征可由分形理论推导得出.Wu等人^[51]采用随机分形模型预测了液滴的空间及尺寸分布特性,发展的数值方法可获得不同压力条件下铜表面冷凝热流密度,并与实验值符合良好;对比结果表明,该模型预测精度高于Rose模型.兰忠等人^[52]研究了冷凝过程中液滴的分形分布特征及生长规律,量化得到相邻两液滴半径比与接触角滞后的关系;计算结果表明,该关系式与实验结果符合良好.多孔介质分形模型^[53]也被引入冷凝传热模型研究中,该模型将冷凝液滴分布与多孔介质的分形分布相类比;研究指出,液滴分形维数与表面过冷度紧密相关.齐宝金等人^[54]基于液滴在冷凝表面的分形分布特性,引入接触角对分形维数的影响,量化得到接触角与分形维数的关系;计算结果表明,通过适当选取接触角取值范围,能够合理地解释不同文献数据存在的差异.

3 数值模拟

以上实验和理论研究充分体现了蒸汽珠状冷凝是一个多尺度问题,其中气液和液固两个界面上的能质输运起着重要作用.但对于这样一个纳米尺度的非平衡问题,理论建模和实验研究都有很大的局限性,而数值模拟成为了有力的研究方法.本文主要介绍分子动力学和格子玻尔兹曼两种方法在该问题上的应用.

3.1 分子动力学方法

分子动力学(molecular dynamics, MD)方法被应用于研究各种界面问题.虽然MD相变模拟只能在纳米尺度开展,但纳米液滴的生成和润湿对液滴的后续发展具有重要影响.而且,MD能够提供更多物理细节,具有不可替代的作用,已被广泛用于研究初始液滴的形成机理、纳米液滴润湿的调控和探索纳米液滴脱离机理等问题.

3.1.1 初始液滴的形成机理

2002年, Kimura和Maruyama^[55]通过分子动力学模拟得到液滴成核速率、临界成核半径及成核自由能,结果发现,在过冷度较小或者冷凝表面润湿性较差时,分子动力学模拟结果与异相成核理论符合较好.2016年, Sheng等人^[27]采用分子动力学模拟方法研究了不同润湿特性表面冷凝模式,结合模拟结果,首次使用经典

成核理论分析了固体表面润湿性对临界成核半径的影响,解释了不同模式的产生和过渡机理.通过对凝结过程中“类液膜”的演化过程进行分析,对“液滴形成机理”这一问题做出了有益补充.同年, Sun和Wang^[56]研究了液滴形成阶段凝结液中体相热阻和界面热阻的竞争关系,结果表明,对于刚刚生成的纳米液滴,固液界面热阻占据主导地位.这一发现与Niu等人^[39]所提出的理论模型的分析结果相符合.2016年,围绕成核尺度下界面传热特性, Niu和Tang^[28]研究了壁面润湿特性对传热过程的影响.其结果表明,在纳米尺度下,冷凝模式呈现出类似的珠状冷凝及膜状冷凝模式,所不同的是,膜状冷凝模式表现出更高效的传热,如图4(a)和(b)所示.通过分析不同润湿特性近壁面温度分布发现,在固液界面处,疏水表面具有较大的温度跳跃,界面热阻较大,这与宏观尺度下冷凝传热特性呈现出相反的规律.

3.1.2 纳米液滴的润湿调控

前文提到,液滴的润湿模式对其传热和脱除均有重要影响.纳米液滴的润湿更是决定了成核速率和初始液滴的生长模式.因此,分子动力学对该问题的研究具有重要意义.

2007年, Lundgren等人^[57]研究了纳米液滴在粗糙及非均质表面的动力学特性,结果表明,随粗糙结构高度的增加,液滴Wenzel状态与Cassie状态可以发生转变.2009年, Koishi等人^[58]采用“液滴跌落试验”及统计力学方法计算获得了液滴Wenzel状态与Cassie状态间自由能垒,并指出了表面微结构的影响规律,为液滴状态转变提供了量化依据.2009年, Murad和Law^[59]获得了纳米液滴的冲击特性,结果表明,除了液滴合并及破碎之外,液滴周围气体的影响导致了“液滴回弹现象”.2011年, Koishi等人^[60]研究了纳米粗糙结构表面液滴的接触角滞后,发现液滴的初始位置及尺寸也是影响其润湿特性的重要因素.2011年, Yen^[61]研究了具有不同晶格的硅表面上液滴的润湿特性,并分析液滴密度分布及氢键数目,结果表明,固体表面晶格排布及粗糙结构对液滴接触角影响显著.

2011年, Kou等人^[62]研究了光滑表面振动对液滴润湿特性的影响规律,结果表明,通过振动周期及振动幅值的调节,可以实现光滑表面润湿特性的调控.2012年, Jeong等人^[63]系统研究了粗糙结构表面纳米液滴的静态及动态特性,结果表明,根据表面粗糙结构的高度及间距的不同,液滴呈现出Wenzel状态或者Cassie状态,该研究强调了表面结构是调控液滴特性的重要手段.

图4 (网络版彩色)分子动力学对纳米液滴生成润湿的研究. (a) 光滑平面上的珠状冷凝^[28]; (b) 光滑平面上的膜状冷凝^[28]; (c) 不同振动强度下液滴弹跳脱离表面的距离^[64]; (d) 低热流密度时液滴在粗糙结构表面的成核生长特性^[65]; (e) 高热流密度时液滴在粗糙结构表面的成核生长特性^[65]

Figure 4 (Color online) Molecular dynamics simulation of nanodroplets formation and wetting. Dropwise condensation (a) and filmwise condensation (b) on smooth surface^[28]; (c) droplet jumping distance from surface under various vibration intensities^[64]; nucleation of vapor on nano-structured surface^[65] under low heat flux (d) and high heat flux (e)

2014年, Niu和Tang^[64]针对液滴在粗糙表面静态及动态特性开展模拟研究, 获得表面粗糙结构几何尺寸对液滴静态特征的影响规律. 进一步, 通过施加表面振动, 实现粗糙表面液滴由Wenzel状态到Cassie状态的转变, 并研究了实现状态转变的临界条件, 如图4(c)所示. 2018年, 该团队继续深入研究蒸汽冷凝成核生长特性^[65], 如图4(d)和(e)所示, 揭示了热流密度、壁面润湿特性及临近液滴尺寸等因素对蒸汽成核生长的影响规律, 提出将液滴成核半径作为特征参数引入, 以更好地理解纳米液滴的润湿动态过程: 过冷度越大, 其临界成核半径越小, 因此需要更小的纳米粗糙间距以实现从Wenzel状态到Cassie状态的转变, 该工作对珠状冷凝传热强化表面的制备具有重要意义.

3.1.3 探索纳米液滴脱离机理

2009年, Boreyko和Chen^[66]在超疏水表面凝结过程中首次观察到了液滴融合跳跃(coalescence-induced droplet jumping)现象, 这一现象迅速成为研究热点. 考虑到纳米液滴融合过程中严重的黏性耗散, 对于纳米液滴是否能够实现这一现象始终没有定论. 虽然Cha等

人^[67]于2016年通过实验证明了直径约为500 nm的液滴可以实现该现象, 但对更小尺度, 例如数十纳米量级的液滴, 还无法进行实验研究. 由于纳米尺度液滴性质的特殊性, 理论分析也难以展开. 分子动力学方法在这一问题上得到了有效应用. 2015年, Liang和Kebinski^[68]采用分子动力学模拟首次为纳米液滴也可以通过合并实现弹跳提供直接证据(这一研究早于Cha等人^[67]的实验工作), 并指出液滴弹跳速度随液滴尺寸增大而降低, 模拟结果与理论预测结果符合良好. 2017年, Sheng等人^[69]研究了纳米液滴弹跳过程中各种能量的转化过程, 通过理论分析, 证明了纳米液滴气液界面上分子势能的释放和宏观尺度液滴过余表面能的释放之间的统一性. 随后, Gao等人^[70]采用分子动力学模拟方法系统研究了同等尺寸液滴的合并弹跳规律, 模拟结果证明, 合并诱发弹跳的现象对于纳米液滴也是存在的, 并指出固液界面作用力是影响液滴合并弹跳的重要因素. 2018年, Xie等人^[71]采用分子动力学模拟方法研究了不同尺寸纳米液滴合并弹跳现象, 并提出了通用的“惯性力-毛细力标度律”, 结果表明, 在特定范围内, 不同尺寸

液滴合并的无量纲弹跳速度与通用的“惯性力-毛细力标度律”符合良好。此外, Sun和Wang^[72]、Pu等人^[73]研究了外力作用下, 亲疏水结合表面上纳米尺度凝结液滴的可能脱除机理及其对传热的强化作用。

3.2 格子玻尔兹曼方法

格子玻尔兹曼方法(lattice Boltzmann method, LBM)是一种可以有效追踪两相界面的方法, 包含伪势模型、颜色模型和自由能模型, 其中伪势模型在模拟相变问题时应用最为广泛。Cheng和其同事开拓性地使用一种双分布函数热格子玻尔兹曼模型(an improved double distribution function thermal LBM)研究了蒸汽在固壁上的凝结现象^[74,75], 模拟了在不同体积力作用下和不同润湿性疏水表面上的液滴临界脱落半径, 模拟结果与有关分析预测符合较好; 随后又研究了亲疏水复合壁面上珠状冷凝到膜状冷凝的转变^[76], 首次用数值方法计算了平均热流密度随壁面过冷程度的变化曲线, 并解释了珠膜过渡机理。LBM方法适用于复杂边界条件的特点也得到应用。Fu等人^[77]对不同微观结构表面的液滴冷凝进行了数值模拟, 发现结构的几何形状对液滴的成核和生长起着重要作用, 提出通过结构表面的优化设计来控制相变过程。

此外, 该方法被用来研究含有不凝结气体(non-condensable gas, NCG)的蒸汽凝结问题。2017年, Li等人^[78]首次使用两组分S-C模型模拟了含少量NCG的珠状冷凝, 发现NCG的存在显著降低了冷凝速率和热流密度, 而对竖直壁面上的珠状冷凝, NCG的存在减小了液滴的脱落直径, 增加了后续液滴形成到脱落的时间。同年, Zhang等人^[79]模拟了水平表面上强迫对流膜状冷凝, 对冷凝膜厚度、速度、温度和NCG含量在整个流场中的分布以及低温壁面上的冷凝热流量进行了数值计算, 发现界面参数(含入口NCG分数和壁面温度)对膜厚的影响与现有的分析模型符合较好。2019年, Guo和Cheng^[80]开发了新的三维多相多组分LB模型, 模拟了仿生柱台上含NCG的珠状冷凝, 将NCG质量分数的研究范围增大到了14.5%, 研究了柱形几何参数、过冷度、不凝气浓度等因素对液滴向膜状冷凝转变的影响, 发现增加柱宽或柱高、降低壁面过冷程度或NCG浓度, 可以延迟珠状冷凝到膜状冷凝的转变。同年, Shen等人^[81]将Li等人^[82,83]开发的单组分S-C模型扩展为多组分模型, 模拟了NCG质量分数较大下的珠状冷凝, 模拟结果与实验结果符合; 并研究了复合表面上亲疏水

部分所占比例对冷凝热流量的影响, 发现对应不同的NCG质量分数, 获得最大冷凝热流量的亲水比例是不同的。

4 实验研究

实验测量是研究蒸汽珠状冷凝传热问题的重要方法。自1930年首次观测到珠状冷凝, 直到1980年, 对珠状冷凝研究的主要内容是准确测量不同条件下的凝结传热系数, 理解传热机理, 并进行理论建模预测, 解释不同测量结果之间差异的原因。随着Rose提出的经典传热模型得到广泛接受, 传热机理问题和凝结系数的实验测量都在一定程度上得到解决。1980~2000年间的研究主要受制于无法获得稳定的珠状冷凝或有效的传热强化。直到现在, 膜状冷凝依然广泛存在于大多数冷凝器中, 造成凝结传热效率较为有限。但是, 随着微/纳米制造技术的快速发展, 国内外研究者在制备高可靠性、低表面能的冷凝表面方面进行了大量实验测试及性能研究。目前已有不同类型的表面涂层用来增强冷凝传热, 如无机化合物、贵金属、聚合物、表面合金、有机化合物等。以传统表面为基础, 制备低表面能的功能性凝结表面是珠状冷凝的主要研究热点之一, 取得了有效进展。

同时, 如上文所述, 对含不凝结蒸汽的珠状冷凝愈发引起重视。对于纯蒸汽珠状冷凝, 由于蒸汽能够与裸露壁面直接接触, 因此传热阻力主要集中在界面热阻、液滴导热热阻等; 而对NCG存在时的蒸汽冷凝过程, 蒸汽含量较少, 冷凝开始后, NCG在冷凝表面附近迅速聚集并形成气相热阻层, 阻碍冷凝过程的热质传递, NCG的气相热阻占主导地位。而且, NCG增加了临界成核半径, 使初始液滴的形成更加困难, 对设计和优化相关表面改性技术提出了更高要求。因此, 本节首先针对珠状冷凝涉及的超疏水表面制备技术及其优化方法, 从疏水性、热导率、耐用性或稳定性和加工成本等方面进行评述, 然后分别对纯蒸汽和含NCG的珠状冷凝实验研究进行总结。

4.1 表面改性技术

4.1.1 超疏水表面的制备

(1) 贵金属涂层。贵金属具有抗腐蚀和抗氧化的性能, 水在其表面上具有相对较大的接触角。Erb^[84]报道了DWC天然存在于贵金属表面, 后来发现之前实验之所以观察到DWC模式, 是因为贵金属表面容易吸收杂质

和碳氢化合物,有助于在其表面形成微米至毫米尺寸的液滴^[85]。Woodruff和Westwater^[86]通过电沉积的方法在铜表面镀了不同厚度的金涂层。结果显示,涂层厚度为20 nm时,在增强DWC方面没有明显的作用,涂层厚度增加到200 nm时才有效果。但电沉积制备的涂层厚度分布不均匀。Smith^[87]研究提出,金涂层最小厚度为100 nm,才能在铜表面上获得DWC。Westwater^[88]提出,金涂层越亮、越纯净,越易实现DWC。O'Neill和Westwater^[89]采用电镀方法制备的银涂层厚度范围为0~3000 nm,观察到高达1.5 MW/m²的热流量,远大于相同温差下FWC模式时的传热量。但随着涂层厚度增加,涂层热阻影响变大,传热受到影响。除了仅用银涂层进行表面改性的方法,Gore等人^[90]研究了采用银涂层和正庚烷表面活性剂综合增强冷凝传热的方法。文中提到这种涂层可以持续很长时间,但没有报道具体持续时间。贵金属涂层虽然增强了冷凝过程,但耐用性仍然是一个挑战;同时,为维持DWC模式需要加入表面活性剂。

(2) 稀土氧化物涂层。多项研究均证明了镧系稀土氧化物(rare earth oxides, REOs)的疏水性及其对DWC模式的促进作用^[91~93]。REOs的疏水性使其与其他金属氧化物不同,其独特的外壳电子配置可最大限度地减少与水分子的相互作用^[93]。水在稀土氧化物表面的接触角约为102°,REOs的成本不到贵金属涂层的1%^[94],导热系数比含氟聚合物高约50倍^[95]。研究人员开发了一种在微/纳米级上形成氧化镨、氧化铈、氧化钐、氧化钕、氧化镧和氧化铽涂层的方法,可通过激光刻蚀、喷涂或胶体工艺进行纹理涂覆,薄膜在基板上逐层沉积来制造REOs涂层,从而获得超疏水表面^[93]。Khan等人^[94]通过溅射制备了CeO薄膜涂层(~300 nm)并测试了100 h。结果显示,与FWC(<10 kW h m⁻² K⁻¹)的传热系数相比,DWC持续且没有结构的劣化,传热增强了10倍(>100 kW h m⁻² K⁻¹)。Shim等人^[96]通过一步湿法化学工艺在Cu、Al和钢表面上形成厚度小于200 nm的CeO涂层,表面超疏水且接触角滞后小于5°。实验发现,CeO涂层的传热系数比硅烷处理的表面高5倍。但是,关于该涂层的冷凝传热、耐久性和坚固性,还需要进行更深入的研究。

(3) 离子束注入。离子束注入技术是一种把掺杂剂的离子引入固体中,从而形成特殊性质涂层的改性方法。Zhao等人^[97]是最早提出使用离子束注入方法来达到DWC的研究者之一。Zhao和Burnside^[98]将制备的Cr⁺离子束注入聚合物涂层表面,使得传热系数提高了

1.8倍。Zhao等人^[99]使用H⁺, He⁺, Ar⁺和N⁺离子束在铜基底上制造了4种类型的表面合金,发现表面能受注入离子的剂量和类型的影响。采用此种方法制备的涂层耐用性很好,且涂层较薄,附加热阻可忽略不计。文中推断,表面经离子束注入后变为非晶态,弹性模量降低,从而降低了其表面能。为了探究离子束注入表面的哪些特性实现和维持了DWC,Rausch等人^[100]使用离子束注入技术在钛表面上注入了N⁺离子,还将C⁺, O⁺, N⁺和Ar⁺离子束注入铝合金AL6951和不锈钢AISI321中^[101]。结果发现,颗粒沉淀物在表面上产生的结构不均匀,这种纳米级的粗糙度和表面化学不均匀性有助于成核,并且在润湿性增加的情况下维持DWC。Do等人^[102]也证实了表面粗糙度和成分变化是形成DWC的原因。Kananeeh等人^[103]发现,在N⁺离子束注入的不锈钢表面上可形成珠状冷凝,且表面传热系数增加了3.2倍。Leipertz和Fröba^[104]因离子束注入方法机械稳定性好,对其进行了深入研究。Kim等人^[105]在铝表面注入Cr⁺离子束,实验发现,此表面可持续DWC超过6个月,并且其表面传热系数是FWC的两倍。离子束注入方法可显著增强冷凝传热,但其性能随着过冷度的增加而降低。此外,成本效益仍然是需要克服的难题^[106]。

(4) 聚合物涂层。在工业冷凝器应用中,综合考虑成本与性能,聚合物涂层是一种有效促进DWC的方法^[3]。聚对二甲苯、有机硅和聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)的薄涂层可促进DWC。但增大聚合物的耐久性需要较大的厚度,而厚度增加导致导热热阻增大,对传热不利。基底和薄膜之间的黏合力对表面的坚固性和耐用性至关重要,因此可以寻找薄聚合物层和基底之间合适的黏合材料和黏合方法,以降低它们的热阻,并提高它们的传热能力^[106]。研究者评估了有机涂层对增强DWC的能力^[107,108]。Marto等人^[108]总结,有机涂层的表面传热系数比FWC高3~6倍,但长期运行可能导致性能下降。为找到一种能长期维持DWC的聚合物薄膜制备技术,Ma等人^[3]研究了表面处理条件对有机涂层的影响。他们使用离子束混合注入技术,在铜、黄铜、不锈钢和碳钢管上涂覆PTFE薄膜。结果表明,表面处理条件在聚合物膜与基底的黏附性和理化性质的变化中起关键作用,且不同基底材料的最佳处理条件不同。Haraguchi等人^[109]发现,聚偏二氯乙烯涂层可使表面传热系数增加20倍。Holden等人^[107]通过实验实现了超过22000 h的DWC,但由于涂层厚度较大(60 μm),热阻增加,表面传热系数并没有明显改善。

Miljkovic等人^[110]使用等离子体增强物理气相沉积(physical vapour deposition, PVD)方法,制备了含氟聚合物涂层,以用于冷凝传热.含氟聚合物的化学气相沉积(chemical vapour deposition, CVD)也是一种用来制备薄且坚固的涂层的方法^[111,112].也有研究者采用等离子体增强CVD的方法来制备非常薄的聚合物涂层(~40 nm),并实现了DWC^[113],但机械和化学稳定性尚待研究.Orkan^[114]详细总结了在表面制备聚合物涂层从而实现DWC的方法.Zhang等人^[115]比较了聚苯硫醚(polyphenylene sulfide, PPS)和PTFE等聚合物与自组装微/纳米银的DWC.PPS和PTFE由于具有较小的润湿性而显示出更好的DWC.薄聚合物涂层成本较低,其耐久性仍然是一个严峻的挑战.

(5) 自组装膜.自组装膜(self-assembled monolayers, SAMs)利用表面分子自组装技术,在分子与表面间通过非共价键作用力自发链接形成稳定的分子聚集体(单分子层膜).表面分子自组装技术使用的化学物质通常是在一侧具有反应性官能团的聚合物,化学物质的一端通过制造化学键与基底表面反应并保持,另一侧通常是具有低表面能的官能团,能够提高表面疏水性.与其他疏水涂层相比,SAMs的热阻可忽略^[114,116],可显著增强传热性能.Das等人^[117]在铜、铜镍合金和金溅射铝表面上制备了十六烷基硫醇SAMs涂层.结果发现,与各自未处理的表面相比,处理后的表面传热分别增加了5、5和4倍.与其他类型涂层相比,SAMs的耐久性和增强DWC的能力高于聚苯硫醚和聚四氟乙烯等聚合物涂层^[115].Wen等人^[118]在高纯度铜表面制备了SAMs,通过实验观测了低气压环境下SAMs涂层表面的冷凝液滴的生长动态行为.然而,由于SAMs的涂层厚度约为1 nm,随着SAMs涂层的劣化,传热能力急剧下降.因此,对于工业应用,SAMs涂层的稳定性和耐久性仍需增强.硅烷和硫醇是最常用的两种SAMs材料,硅烷比硫醇更稳定^[119].为了克服涂层失效,研究提出了自修复涂层^[120,121],能够增加涂层的有效寿命.近年来,随着对珠状冷凝传热研究的进一步加深,实验室条件下的珠状冷凝传热表面制备及性能测试实验逐步增多.分子自组装方法,由于其附加热阻较小、制备流程简单等,在实验室条件下占有主体地位,但由于其自组装膜厚度极小(纳米量级),并且与固体表面通过非共价键连接,在恶劣条件下(酸腐蚀、颗粒物碰撞磨损等)自组装膜的可靠性需进一步强化.

(6) 石墨烯涂层.石墨烯因其在电子设备、膜脱盐

等领域的广泛应用而受到极大关注^[122].Preston等人^[123]探讨了它在增强DWC中的实用性,发现在99.99%纯铜基板上使用单层石墨烯涂层,冷凝表面传热系数是相应FWC的4倍.使用低压CVD和大气压CVD制备的石墨烯涂层,与未涂覆的样品相比,均有增强传热的效果,且两个涂覆表面在两周内未观察到失效.石墨烯涂层由于其优秀的性能,如化学可加工性、坚固性及高导热,为生产工业规模的DWC涂层提供了潜在的解决方案.CVD方法制备的可扩展石墨烯成本估算为11.98美元/m²^[124].然而,与贵金属、稀土氧化物和聚合物涂层相比,石墨烯的成本非常高,应用受到限制,但随着涂层技术优化及大规模生产,成本问题可能会得到解决.

(7) 多孔涂层.多孔涂层可以增加总表面积以加速冷凝过程,然而将液体捕获在其内部对从气相到基底的整体热传递产生了负面影响.目前,有研究者尝试结合SAMs来制备多孔涂层^[124],研究发现,其传热性能在很大程度上取决于微孔粉末直径.随着直径减小,表面传热系数增加,当粉末直接为4 μm时,与裸露表面相比,表面传热系数增大了23%.然而,与其他涂层技术相比,增强传热的效果并不明显.Hu等人^[125]建立了一套半连续超临界相反应改性实验装置,如图5所示,采用该实验装置对纳米多孔陶瓷膜进行亲水及疏水处理.结果发现,亲水性纳米孔具有较强的毛细力和水蒸气吸附能力,与未改性的纳米多孔陶瓷相比,膜冷凝液输运通量提高17%~69%,传热性能提高26%~34%.Liu等人^[126]在疏水的氧化铝表面上加工了亲水的多孔通道,冷凝的液滴可以从亲水通道中快速输运走,表面传热系数是铜表面的两倍.

(8) 纳米结构涂层.碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)因其特殊的热学、机械和电学特性成为许多应用中的研究热点.CNTs可以制备成多壁或单壁形式.研究发现,多壁CNTs的导热系数在室温下高达3000 W/(m K)^[127].CNTs的高导热性和疏水性也使其在增强冷凝传热的应用中作用显著.然而,目前CNTs在冷凝中的研究有限.Chen等人^[128]报道了使用Cr-Ni层作为催化剂的CNTs涂层,通过沉积碳纳米管形成了类似荷叶的超疏水表面.研究发现,当用于蒸汽冷凝时,十六烷基硫醇涂覆的表面比CNTs涂覆的表面更耐用.Kim等人^[129]研究了钢基材上的多壁CNTs和Fe涂层,结果表明,当CNTs增加时,接触角增加,CNTs复合物为10%时达到最佳,表面传热系数可增强1.6倍.类金刚石碳(diamond-like carbon, DLC)薄膜涂层是一种纳米复合涂层,

图5 (网络版彩色)半连续超临界相反应改性实验装置示意图(a)和实验装置实物图(b)^[125]
Figure 5 (Color online) Schematic (a) and photo (b) of the experiment apparatus for the semicontinuous supercritical reactions^[125]

具有高硬度、高腐蚀速率和低摩擦的独特性能,是在金属表面上开发和测试蒸汽的DWC的方法之一^[130]。DLC涂层具有机械稳定性、疏水性、化学惰性,并且对溶剂、碱和酸具有高度耐受性,但增加了额外的传热阻力,这可以通过离子束注入来克服。碳纤维(carbon fiber, CFs)也表现出有利于增强冷凝传热的性质,例如轻质、高孔隙率和强度。Ko等人^[131]生产了具有CFs的纳米结构,接触角滞后从71°降低到5°,表面传热系数增强。Zhao等人^[99]在铜表面上沉积了单分子层的硬脂酸钡,表面传热系数比未处理的表面高30倍,而且这些单分子层能长时间维持DWC。新兴的表面涂层(如CNTs, CFs, 石墨烯等纳米结构表面)有维持稳定DWC模式的可能性,但这些涂层的开发仍处于初期阶段,需要更成熟的加工技术才能实现其实际应用。

4.1.2 超疏水表面的优化技术

(1) 引入亲水涂层。为了推动相变过程,必须克服气液和固液界面(即表面能)产生的能量成本,产生高度依赖于润湿行为的活化能。在冷凝时,低接触角导致较低的活化能,亲水表面具有比疏水表面更高的成核密度。因此,有研究提出在疏水表面上添加亲水区域来加速成核的方法,进一步提高珠状冷凝传热。沙漠甲虫(其背面具有交替的微米尺寸的亲水凸起和疏水槽)被引用作为灵感^[132]。Choo等人^[133]利用氧化钛疏水而氧化锌亲水的特性制备得到亲疏水结合表面。Hou等人^[134]通过控制硅片不同区域在刻蚀液中的反应时间来得到亲水区域。Davis等人^[135]通过在制备的超疏水铝片上分散聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)液滴来形成亲水点。Ölçeroğlu和McCarthy^[136]采用光刻方法在制备的超疏水硅片上加工亲水点。Orejon等人^[137]在加工好的微米硅柱顶端滴加氢氧化钠溶液形成亲水区

域。Zhu和Guo^[138]利用铜表面可以镀硫醇涂层而氧化锌表面不能的特性,加工得到亲疏水结合的表面。Xie等人^[139]通过铜网与铜基底的焊接点来制造亲水点。Yang等人^[140]通过将部分区域遮挡从而避免被处理成疏水来形成亲水区。Nayshevsky等人^[141]在制备的疏水聚氟乙烯涂层上钻孔形成亲水点。在疏水或超疏水冷凝表面上结合亲水成核位点可引起选择性成核,这可导致有利的Cassie或部分润湿形态。尽管由于结构内的成核和随后的成膜,大多数现有设计在实际过冷度下失去其功效,但是与没有成核位点的超疏水表面相比,混合润湿性的设计已证明其增强传热及延迟成膜的能力。在这样的亲疏水结合表面上,液滴的临界脱离尺寸小于重力驱动下的临界尺寸。可通过优化亲水和疏水区域的比例,使亲疏水结合表面达到最佳冷凝传热性能。

(2) 浸油表面。超疏水表面上的液滴保持在Cassie状态,容易从表面滑落或脱离。然而,这些表面的孔内液滴成核使得它们在冷凝过程中性能变差。为了解决超疏水表面的问题,Wong等人^[142]通过在其上涂覆润滑剂而提出了浸油表面(liquid-infused porous surfaces, LIPS)。与未涂覆的超疏水表面相比,LIPS有助于提高液滴的流动性^[143],且具有自修复、自清洁、防污、疏油性等优点^[142,144]。Quan等人^[145]在铜表面上制备了浸油表面,发现与裸露表面相比,浸油表面可形成持续的DWC,且液滴可从表面高效移除,最终传热系数增加了50%。当温度升高时,水的表面张力和疏水表面的传热系数均降低^[146]。然而,研究发现,LIPS在较高温度下仍维持DWC^[147]。Xiao等人^[113]引入了一种双亲功能层,以减少冷凝液滴和润滑剂之间的界面能。研究发现,双亲功能层增加了成核液滴密度,传热系数与正常的DWC传热系数相比增加了一倍。Preston等人^[148]分别试验了

水和甲苯在LIPS上的冷凝,发现传热系数提高了4.5倍。然而,他们注意到,随着时间的推移,由于润滑剂耗尽,冷凝模式从DWC变为FWC。Guo和Tang^[149]制备了同时具有小接触角和小滚动角的亲滑表面,能增大成核密度并快速输运液滴,氮气含量为9.2%时,表面传热系数比普通超疏水表面增大113.8%~120.3%。Dai等人^[150]制备了由纳米纹理定向微槽组成的亲水浸油表面,该表面具有亲水的表面化学性质、光滑的界面、定向结构和用于液滴成核和运动的大表面积。Das等人^[117]基于LIPS上增强的液滴迁移率,在不凝性气体存在下应用光滑的不对称凸起以促进蒸汽冷凝。实验结果显示在光滑的不对称凸起覆盖的功能化表面上的快速液滴生长和传输。尽管在LIPS上证明了令人兴奋的液滴动力学,例如快速成核和液滴迁移,但是热传递增强的确定性测量仍有限,需进行进一步的实验以阐明冷凝增强。同时,LIPS表面的耐久性也仍然需要改进。此外,在冷凝水质量至关重要的应用中,例如脱盐,由于润滑剂的存在会污染冷凝液,LIPS的实际应用受到限制。

以上各种表面的特点归纳在表1中,方便比较。未来的研究应探讨应用不同技术的组合来研究增强功能型表面珠状冷凝传热的可能性,例如,使用纳米颗粒和结构化多孔涂层的组合,以及多孔结构和亲疏水涂层的组合。

4.2 纯蒸汽珠状冷凝实验研究

通过实验研究蒸汽珠状冷凝的历史,根据进展程度,大致可以分为三个阶段。

4.2.1 第一阶段:凝结机理和传热测量

1930~1990年,期间通过简单的表面改性技术获得珠状冷凝并测量传热系数,探究传热机理。由于表面改性技术尚不成熟,相比于膜状凝结,珠状冷凝的传热系数提高了最多不到10倍。主要的代表性工作如下:1955年,Topper和Baer^[151]首次通过聚四氟乙烯涂层实现了珠状冷凝,但受附加热阻的影响,传热系数提高有限。1965年,Erb和Thelen^[152]采用气相沉积法制备了聚四氟乙烯涂层冷凝表面,证实该表面维持珠状冷凝长达2400 h,并发现其传热系数提高1.5倍。1986年,Marto等人^[108]分别在光滑和粗糙表面上制备了聚四氟乙烯涂层,发现该表面可维持珠状冷凝长达12000 h,传热系数提高了5倍。

4.2.2 第二阶段:表面改性技术兴起

1990~2010年,表面改性技术的发展使研究者得到更薄、热导率更小的涂层,有效地提高了珠状冷凝的换热系数,甚至可以达到膜状凝结的20倍。主要的代表性工作如下:1991年,Haraguchi等人^[109]制备了10 μm厚的偏氟氯乙烯涂层冷凝表面,发现其传热系数提高了20余倍。2000年,杜长海等人^[153]采用等离子体聚合及离子束动态混合注入法对黄铜管进行改性,发现其传热能力最大提高也可以达到20倍,但同时指出,该技术获得的膜在铜基体上的附着效果对表面制备过程的处理条件较为敏感。2000年,Das等人^[154]采用自组装单分子层技术在水平管上实现水蒸气的珠状冷凝,发现其传热性能比膜状冷凝提高3~14倍。2006年,Vemuri等人^[155]通过自组装技术在水平紫铜单管表面进行表面

表1 蒸汽珠状冷凝涉及的(超)疏水表面制备及其改性技术

Table 1 Techniques of (super)-hydrophobic coating and its enhancement for steam dropwise condensation

	表面改性技术	简要描述	主要优点	主要缺点	文献
超疏水表面制备技术	贵金属涂层	电沉积制备的涂层	接触角较大	热阻大	[85~90]
	稀土氧化物涂层	镧系稀土氧化物	导热性能好	耐久性不明确	[91~96]
	离子束注入	掺杂剂的离子引入固体	涂层耐用性好	不宜大过冷度	[97~106]
	聚合物涂层	聚四氟乙烯	成本、性能有机统一	耐久性需较大的厚度	[107~115]
	自组装膜	形成稳定的分子聚集体	自修复涂层	恶劣条件下不适宜	[116~121]
	石墨烯涂层	单层石墨烯涂层	易加工、坚固	成本非常高	[122,123]
	多孔涂层	增加总表面积	水蒸气吸附能力强	强化传热效果不明显	[124~126]
	纳米结构涂层	多壁/单壁碳纳米管	轻质孔多强度高	加工技术不成熟	[127~131]
超疏水优化技术	引入亲水涂层	添加亲水区域来加速成核	部分润湿形态	某些过冷度下失效	[132~141]
	浸油表面	超疏水表面涂覆润滑剂	液滴可从表面移除	耐久性差	[142~150]

改性,发现当水蒸气的压力为33.6 kPa时,与膜状冷凝相比,珠状冷凝传热系数大约是未改性的3倍.2010年,Lan等人^[156]通过实验研究了表面自由能与纳米粗糙结构对分子组装膜紫铜基底的冷凝传热性能的影响.

4.2.3 第三阶段:多种强化方式综合利用

2010年至今,实验测试技术加速发展,包括高速摄像、先进的表面改性技术等方法,更好地揭示了液滴的产生和润湿机理,学界也有更多方式高效地实现珠状冷凝.2013年,Xiao等人^[113]为了增加冷凝表面上的成核密度,对氧化铜表面依次进行了硅烷沉积自组装膜处理和油浸处理,研究发现,该方法制备的超疏水表面的珠状冷凝传热性能大约提高1倍.2013年,Torresin等人^[157]采用湿化学方法在全铜表面制备超疏水表面,在110℃和饱和蒸汽条件下开展了流动冷凝传热实验研究,发现当蒸汽流动速度为18 m/s时,热流密度可达600 kW/m².2017年,Tsuchiya等人^[158]在铜管和铝管表面采用聚四氟乙烯薄膜制备了超疏水表面,其珠状冷凝传热系数提高了60%以上.2019年,Kumar等人^[159]使用皮秒激光加工方形凹槽和浸涂技术沉积碳纳米管涂层制备了超疏水铜表面,发现与未改性处理的铜表面相比,该表面的冷凝传热系数提高约98%.

除了提高成核密度等传统思路以外,调控液滴生成和润湿行为成为新的切入点,得到了广泛关注.其中围绕“液滴融合跳跃现象”和“调控液滴润湿,避免超疏水失效现象”的研究比较有代表性.2009年,液滴融合跳跃现象的发现极大地拓展了学界对珠状冷凝的研究思路,该领域取得了巨大进步,展现了广阔前景.2013年,Miljkovic等人^[8]制备了硅烷沉积自组装的氧化铜超疏水表面,在较小过饱和的条件下,通过高速摄像方法观测到,冷凝液滴在具有纳米粗糙结构的超疏水表面发生合并会诱导发生跳跃现象,这一现象能够显著强化冷凝传热.针对“超疏水失效现象”,2017年,Wen等人^[160]揭示了表面结构与冷凝条件在超疏水失效机制中的耦合作用,针对此问题,应用铜纳米线实现了对液滴初始成核和生长脱落的调控,显著地提高了其传热性能^[161,162].2018年,相关研究进一步拓展至三维铜纳米线表面,实现了稳定且伴有液滴弹跳的冷凝传热^[163].为了优化液滴润湿的调控效果,进一步设计并制备了微纳米复合结构超疏水铜网表面,实现了“滴-膜混合冷凝模式”,可以持续稳定地强化蒸汽冷凝传热^[164].与已有的微纳米结构表面上的蒸汽冷凝相比,所提出的方法具有以下优点:(1)工艺制备方式简单、成本低和

有量产的潜力;(2)提出的“滴-膜混合冷凝模式”同时促进了液滴的生长和移除,拓宽了研究思路;(3)实现了高效稳定的蒸汽冷凝传热.该研究成果有助于将超疏水表面拓展到更广阔的相变领域.

4.3 含不凝性气体的实验研究

含不凝性气体的蒸汽珠状冷凝传热实验研究,根据研究目的不同,也大致经历了三个阶段.

4.3.1 第一阶段:干扰因素

1930~1960年,主要关注纯蒸汽凝结的研究,包括珠状冷凝传热机理和传热系数的测量问题.不凝性气体属于干扰因素.不同实验结果差别的原因之一就是不凝性气体的存在.

4.3.2 第二阶段:少量不凝性气体对传热的影响

1960~2010年,学界的关注点在于少量不凝性气体对珠状冷凝的影响.1965年,Tanner等人^[165]通过实验测试了不凝气体含量为2~500 ppm(1 ppm=10⁻⁶)时褐煤蜡涂层铜表面的珠状冷凝传热性能,发现不凝性气体含量增加、铜表面热通量增加、水蒸气流速减小等都会导致混合蒸汽珠状冷凝传热性能恶化.1979年,Abdul-Hadi^[166]以空气为不凝性气体,研究了水蒸气-空气混合气体在铜、铝和镍3种不同金属表面的珠状冷凝特性.随着不凝性气体含量增加,冷凝热通量和冷凝传热系数均显著降低,且冷凝热通量与过冷度呈线性关系.2002年,Ganzevles等人^[167,168]设计了聚氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)材质的紧凑板式冷凝换热器,并进行了水蒸气与空气的混合蒸汽冷凝实验研究,实验过程中不凝性气体的质量分数为0~25%.由于不凝性气体存在,水蒸气冷凝速率较慢,冷凝传热热阻与冷凝液的质量通量有关,并且冷凝液滴的脱落与合并能够强化不凝性气体存在时水蒸气对流冷凝传热.2005年,杨文娟^[169]采用等离子管束外表面实验研究了混合蒸汽的珠状冷凝传热特性,不凝性气体的相对质量分数为0.1%~0.8%.实验发现,不凝性气体含量对等离子管束的冷凝传热系数的影响较大,且随着不凝性气体含量增加,冷凝传热系数降幅比铜管管束大70%~120%.2004和2007年,周兴东等人^[170,171]通过实验研究了水蒸气与空气的混合气体在有机复合涂层表面上的珠状冷凝传热特性,比较了不同质量分数的不凝性气体对传热的影响.结果表明,对于混合蒸汽冷凝传热,珠膜共存表面与膜状表面的传热性能相近;当不凝性气体的体积分数为0.9%~4.8%时,珠状表面的冷凝传

热系数较其他两种表面的冷凝传热系数提高30%~80%。他们指出, 冷凝液滴的尺寸分布与润湿形态受不凝气含量的影响较小, 而液滴脱落的动态行为对气相传质的影响较大。2010年, 王四芳等人^[172]采用自组装技术制备紫铜基光滑疏水表面和具有纳米粗糙结构的紫铜基超疏水表面, 研究了不同NCG含量下水蒸气在不同表面的润湿特性及冷凝传热特性。结果表明, 不凝性气体浓度较低时, 两种表面的冷凝传热特性相近; 不凝性气体含量较高时, 冷凝液滴在超疏水表面的液固接触面较小, 在水蒸气珠状冷凝液滴合并过程中会出现脉动现象与弹跳行为。此外, 提出了不凝性气体存在时超疏水表面冷凝液滴的润湿模式^[173]。

4.3.3 第三阶段: 大量不凝结气体存在时的传热强化

2010年以来, 对复杂环境下冷凝传热性能要求大幅提高, 含大量不凝性气体的蒸汽珠状冷凝的强化传热研究取得了一定发展。2013年, 葛明慧^[174]制备了TiO₂-FPS复合疏水表面, 并在黄铜冷凝块表面嫁接碳链制备了超疏水表面实现珠状冷凝, 研究了高含量CO₂存在条件下的传热特性, 发现当CO₂质量分数达到87%以上时, 冷凝表面液滴成长、合并、脱落的运动更明显, 平均冷凝传热系数比膜状冷凝提高31%。2018年, Liu等人^[126]在多孔膜两侧制备亲水/疏水结构实现了液滴自清洁, 在过冷度为12°C、不凝性气体存在条件下验证了该表面能有效提高冷凝速率。2015年, Hu等人^[6,7]制备了亲水、疏水、超疏水表面的传热管, 建立了管束冷凝传热实验系统, 如图6所示。基于该实验系统, 能够测试不同润湿性传热管的冷凝传热特性, 在大

量不凝性气体存在条件下测试了单管传热管及管束换热器(水蒸气体积含量小于20%)的冷凝传热性能, 并获得了“亲水-超疏水”仿生传热表面强化珠状冷凝方法。

5 总结与展望

5.1 总结

从上述蒸汽珠状冷凝的最新研究进展可见, 国内外研究者对珠状冷凝强化技术及相关理论机理已得到有效深化, 对特殊表面的传热性能测试及可靠性表征也取得了显著进展。相关工作可总结为以下几个方面:

(1) 随着表面改性技术的快速发展, 超疏水表面有效地促进了冷凝液滴的脱落, 极大地提高了传热效率。

(2) 液滴动态润湿机理的深入研究有效地优化了液滴的脱落方式。特别是超疏水表面上的“液滴融合导致的跳跃现象”, 作为一种典型的液滴自驱动现象, 不但颠覆了依靠重力等外力驱除冷凝液滴的思维模式, 而且促进了珠状冷凝传热的有效强化, 也促进了其他领域的兴起和发展, 比如防冰防雾等自清洁表面的相关研究。

(3) 传热模型的发展有效地提高了对传热系数的预测能力, 同时也促进了对传热机理的深入理解。

(4) 数值模拟技术的迅速发展为开展成核机理和不凝性气体的影响机理等, 尤其是一些实验和理论暂时难以细致研究的关键问题, 提供了有效的探索手段, 也取得了丰富的研究成果。例如, 分子动力学模拟完善了流固作用对成核的影响, 补充和发展了经典成核理

图6 (网络版彩色)管束外蒸汽凝结传热实验系统示意图(a)和实物图(b)^[7]

Figure 6 (Color online) Schematic (a) and photo (b) of the experiment system for condensation heat transfer on a bundle of tubes^[7]

论。多相格子玻尔兹曼方法有效地研究了冷凝过程中液滴的动态润湿行为,特别是促进了不凝性气体对传热影响机理的认识。

5.2 挑战

以上进展为进一步高效灵活调控凝结过程中液滴的动态润湿行为提供了广阔的探索空间,但是功能表面制备的复杂化、工程应用领域的多样化和工程成本的市场化等因素,也对其提出了诸多挑战,现总结为以下几个方面,以供探讨。

5.2.1 研究对象上的三个问题

(1) 深入理解多因素影响下的成核机理并有效建模。成核速率和空间分布对初始液滴的形成、润湿行为的演化具有重要影响。如何表征改性表面特殊的物理化学性质?同时,虽然微纳二级粗糙结构导致的受限空间有利于成核过程,但是也对该过程的深入理解,特别是基于经典成核理论的建模研究,带来了巨大困难。

(2) 强化液滴的脱除效果并定量评估其对传热性能的影响。例如,随着电场强化或“液滴融合自驱动跳跃”等新型驱除方式不断应用,如何建立超疏水表面液滴脱落条件模型,进而得到改进的液滴尺寸分布模型,成为了当前理论建模的难点问题之一。

(3) 调控不凝性气体对珠状冷凝传热的影响。例如,研究发现,在过冷度较小的条件下,不凝性气体对传热过程有较大的抑制作用。虽然“亲疏结合”的混合表面被提出用于强化不凝性气体存在时的传热过程,但是对其强化机理还不完全清楚,为相关混合表面的效能评估和优化设计造成了较大阻力。

5.2.2 研究方法上的两个“结合”

(1) 如何结合不同的数值方法,实现“成核-生长-合并-脱落”的多尺度数值模拟研究。这不局限于开发传统意义上的耦合算子,更是对连接不同领域流体模拟方法的跨尺度研究提出了挑战。例如,液滴表面的冷凝系数是相关建模中的关键问题。但实际上,气液界面附近的气体处于非平衡状态,传统的基于连续流体假设的相关理论不足以描述相关气体分子的非平衡行为,特别是考虑到相变带来的耦合影响。

(2) 如何结合实验、理论和数值3种研究方法,整合已有结果,突破相关瓶颈。例如,经典成核理论自提出以来,在珠状冷凝领域得到了广泛应用,但是仍然有巨大的提升空间。同时,分子动力学等模拟方法的结果

很少被直接应用于改进相关模型的工作中。换言之,尽管各自领域在不断取得进展,但是领域之间的鸿沟也在不断加大,为有效整合相关成果造成了更大的困难。

5.2.3 应用市场上的两个“面对”

(1) 面对通用领域,表面功能性和耐久性的有机统一。虽然各种功能型微纳米结构和涂层实现了液滴多个尺度下的有效调控,实现了前所未有的传热强化。但是,诸多功能性表面的表现仍局限在实验条件下或者一定时间内,距离实际工业应用还有一段距离。同时,考虑到换热设备应用的广泛性和其对维护成本低廉的内在要求,也为低成本的功能性表面制备提出了挑战。

(2) 面对特殊领域中极端工况对传热性能的特殊要求。在某些领域的特殊装备中,换热器的设计中经济性和耐久性具有较大的冗余空间,但对极端工况下的性能提出了极高要求。例如,在较小空间内实现大功率换热,且有效控制冷却造成的温差应力对设备的影响。

5.3 具体问题的建议

基于以上讨论,笔者限于学识,仅就当前珠状冷凝中的几个具体问题提出建议,以冀抛砖引玉。

(1) 当冷凝表面的过冷度增大时,粗糙结构内部成核密度增大,内部液滴的合并生长使得冷凝液滴以Wenzel状态存在,液滴接触角滞后增大,极难脱落,珠状冷凝逐渐转变为膜状冷凝,传热性能恶化。因此,进一步开发间距小、高度大的表面粗糙结构或亲疏结合的布置方式,实现遏制粗糙结构内部液滴成核及生长的目的,寻求大过冷度下维持珠状冷凝模式的方法。

(2) 在液滴成核生长特性的分子动力学模拟研究中,尽管目前已有研究采用粗粒化的水分子模型或借助超级计算资源提高了计算效率,增大了模拟尺度,但是在现有的计算条件下,开展更大尺度的液滴合并生长特性的研究还无法实现。因此,下一步开展“分子动力学-格子玻尔兹曼方法-有限容积方法”的跨尺度模拟,实现液滴全生命周期的动态模拟。

(3) 不凝性气体含量对冷凝传热影响显著,尤其在实际工业生产中无法避免不凝性气体带来的影响。在水蒸气珠状冷凝理论模型研究中,目前研究已考虑了包括润湿性、表面粗糙结构、外加物理场等因素的影响。从实际应用角度出发,目前针对不凝性气体对珠状冷凝传热的影响研究相对较为缺乏,下一步研究需引入不凝性气体传热热阻,发展大量不凝性气体条件下

冷凝传热预测模型。

(4) 针对蒸汽珠状冷凝强化传热的实验研究, 尤其是不凝性气体存在时, 为适应更复杂的冷凝环境及进一步提高冷凝效率, 亟须发展性能优异、可靠性强、成本低廉的低表面能表面制备技术及先进可靠的测试技术。

5.4 展望

可以考虑应用新理论、新技术研究珠状冷凝问题。例如, 2017年, Tang等人^[39]使用分子动力学方法获得了液固界面热阻和液滴表观接触角的关系, 并将其引入珠

状冷凝传热模型。所提出的模型在凝结过冷度较小或者不凝结气体含量较高时, 显著提高了对凝结传热系数的预测精度, 同时也在一定程度上揭示了液固界面热阻对凝结传热, 特别是临界成核半径的重要影响, 促进了对凝结传热机理的认识, 是一个使用新方法促进凝结研究的有益实践。2018年, Yang等人^[175]使用分子动力学方法计算了不同条件下的界面热阻, 所获得的数据帮助作者使用机器学习方法建立了界面热阻的预测模型。不难推测, 机器学习方法等新技术在传热领域拥有很大发展潜力。相信相关基础学科和新兴科技的蓬勃发展将会为蒸汽凝结及界面能质输研究带来持续进步。

参考文献

- 1 Parin R, Martucci A, Sturaro M, et al. Nano-structured aluminum surfaces for dropwise condensation. *Surf Coat Tech*, 2018, 348: 1–12
- 2 Xie J, Xu J, Li X, et al. Dropwise condensation on superhydrophobic nanostructure surface, Part I: Long-term operation and nanostructure failure. *Int J Heat Mass Transf*, 2019, 129: 86–95
- 3 Ma X H, Chen J B, Xu D Q, et al. Influence of processing conditions of polymer film on dropwise condensation heat transfer. *Int J Heat Mass Transf*, 2002, 45: 3405–3411
- 4 Preston D J, Wang E N. Jumping droplets push the boundaries of condensation heat transfer. *Joule*, 2018, 2: 205–207
- 5 Schmidt E, Schurig W, Sellschopp W. Versuche über die kondensation von wasserdampf in film- und tropfenform. *Techn Mech Therm*, 1930, 1: 53–63
- 6 Hu H W, Tang G H, Niu D. Experimental investigation of condensation heat transfer on hybrid wettability finned tube with large amount of noncondensable gas. *Int J Heat Mass Transf*, 2015, 85: 513–523
- 7 Hu H W, Tang G H, Niu D. Experimental investigation of convective condensation heat transfer on tube bundles with different surface wettability at large amount of noncondensable gas. *Appl Therm Eng*, 2016, 100: 699–707
- 8 Miljkovic N, Enright R, Nam Y, et al. Jumping-droplet-enhanced condensation on scalable superhydrophobic nanostructured surfaces. *Nano Lett*, 2013, 13: 179–187
- 9 Gao S Q, Liu H P. *Capillary Mechanics* (in Chinese). Beijing: Science Press, 2010 [高世桥, 刘海鹏. 毛细力学. 北京: 科学出版社, 2010]
- 10 Extrand C W. A thermodynamic model for contact angle hysteresis. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 207: 11–19
- 11 Kim H Y, Lee H J, Kang B H. Sliding of liquid drops down an inclined solid surface. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 247: 372–380
- 12 Nosonovsky M, Bhushan B. *Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces*. New York: Springer Science Business Media, 2008
- 13 Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind Eng Chem*, 1936, 28: 988–994
- 14 Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc*, 1944, 40: 546–551
- 15 Cassie A B D. Contact angles. *Discuss Faraday Soc*, 1948, 3: 11–16
- 16 Jakob M. Heat transfer in evaporation and condensation. *Mech Eng*, 1936, 58: 72–77
- 17 Ruckenstein E, Metiu H. On dropwise condensation on a solid surface. *Chem Eng Sci*, 1965, 20: 173–180
- 18 Tammann G, Boehme W. Die zahl der wassertröpfchen bei der kondensation auf verschiedenen festen stoffen. *Ann Phys*, 1935, 414: 77–80
- 19 Umur A, Griffith P. Mechanism of dropwise condensation. *J Heat Transf-Trans ASME*, 1965, 87: 275–282
- 20 Mu C, Pang J, Lu Q, et al. Effects of surface topography of material on nucleation site density of dropwise condensation. *Chem Eng Sci*, 2008, 63: 874–880
- 21 Song Y J, Xu D Q, Lin J F, et al. A study on the mechanism of dropwise condensation. *Int J Heat Mass Transf*, 1991, 34: 2827–2831
- 22 Majumdar A, Mezic I. Instability of ultra-thin water films and the mechanism of droplet formation on hydrophilic surfaces. *J Heat Transf-Trans ASME*, 1999, 121: 964–971
- 23 Haraguchi T, Yoshimi K, Kato H, et al. Determination of density and vacancy concentration in rapidly solidified feal ribbons. *Intermetallics*, 2003, 11: 707–711
- 24 Gao L, McCarthy T J. How Wenzel and Cassie were wrong. *Langmuir*, 2007, 23: 3762–3765
- 25 Extrand C W, Kumagai Y. An experimental study of contact angle hysteresis. *J Colloid Interface Sci*, 1997, 191: 378–383
- 26 Zhao C, Sprittles J E, Lockerby D A. Revisiting the Rayleigh-Plateau instability for the nanoscale. *J Fluid Mech*, 2019, doi: <https://doi.org/>

[10.1017/jfm.2018.950](https://doi.org/10.1017/jfm.2018.950)

- 27 Sheng Q, Sun J, Wang Q, et al. On the onset of surface condensation: Formation and transition mechanisms of condensation mode. *Sci Rep*, 2016, 6: 30764
- 28 Niu D, Tang G H. The effect of surface wettability on water vapor condensation in nanoscale. *Sci Rep*, 2016, 6: 19192
- 29 Rose J W. Dropwise condensation theory and experiment: A review. *Proc Inst Mech Eng A*, 2002, 216: 115–128
- 30 Rose J W. Dropwise condensation theory. *Int J Heat Mass Transf*, 1981, 24: 191–194
- 31 Orabi M A. Modeling of heat transfer in dropwise condensation. *Int J Heat Mass Transf*, 1998, 41: 81–87
- 32 Tanaka H. A theoretical study of dropwise condensation. *J Heat Transf-Trans ASME*, 1975, 97: 72–78
- 33 Vemuri S, Kim K J. An experimental and theoretical study on the concept of dropwise condensation. *Int J Heat Mass Transf*, 2006, 49: 649–657
- 34 Kim S, Kim K J. Dropwise condensation modeling suitable for superhydrophobic surfaces. *J Heat Transf-Trans ASME*, 2011, 133: 081502
- 35 Liu X, Cheng P. Dropwise condensation theory revisited: Part I. Droplet nucleation radius. *Int J Heat Mass Transf*, 2015, 83: 833–841
- 36 Liu X, Cheng P. Dropwise condensation theory revisited: Part II. Droplet nucleation density and condensation heat flux. *Int J Heat Mass Transf*, 2015, 83: 842–849
- 37 Lee S, Yoon H K, Kim K J, et al. A dropwise condensation model using a nano-scale, pin structured surface. *Int J Heat Mass Transf*, 2013, 60: 664–671
- 38 Miljkovic N, Enright R, Wang E N. Modeling and optimization of superhydrophobic condensation. *J Heat Transf-Trans ASME*, 2013, 135: 111004
- 39 Niu D, Guo L, Hu H W, et al. Dropwise condensation heat transfer model considering the liquid-solid interfacial thermal resistance. *Int J Heat Mass Transf*, 2017, 112: 333–342
- 40 Birbarah P, Li Z, Pauls A, et al. A comprehensive model of electric-field-enhanced jumping-droplet condensation on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2015, 31: 7885–7896
- 41 Xie J, Xu J, Shang W, et al. Dropwise condensation on superhydrophobic nanostructure surface, Part II: Mathematical model. *Int J Heat Mass Transf*, 2018, 127: 1170–1187
- 42 Xu Z, Zhang L, Wilke K L, et al. Modeling of jumping-droplet condensation with dynamic droplet growth. In: *Proceedings of the 16th International Heat Transfer Conference*, 2018. 5073–5080
- 43 Hu H W, Tang G H. Theoretical investigation of stable dropwise condensation heat transfer on a horizontal tube. *Appl Therm Eng*, 2014, 62: 671–679
- 44 Bahrami H R T, Saffari H. Theoretical study of stable dropwise condensation on an inclined micro/nano-structured tube. *Int J Refrig*, 2017, 75: 141–154
- 45 Zarei S, Talesh Bahrami H R, Saffari H. Effects of geometry and dimension of micro/nano-structures on the heat transfer in dropwise condensation: A theoretical study. *Appl Therm Eng*, 2018, 137: 440–450
- 46 Zheng S, Eimann F, Philipp C, et al. Modeling of heat and mass transfer for dropwise condensation of moist air and the experimental validation. *Int J Heat Mass Transf*, 2018, 120: 879–894
- 47 Singh M, Kondaraju S, Bahga S S. Mathematical model for dropwise condensation on a surface with wettability gradient. *J Heat Transf-Tans ASME*, 2018, 140: 071502
- 48 Shang Y, Hou Y, Yu M, et al. Modeling and optimization of condensation heat transfer at biphilic interface. *Int J Heat Mass Transf*, 2018, 122: 117–127
- 49 Mandelbrot B. How long is the coast of Britain? Statistical self-similarity and fractional dimension. *Science*, 1967, 156: 636–638
- 50 Yang C X, Wang L G, Yuan X G, et al. Dropwise condensation as a typical fractal growth process (in Chinese). *J Aerosp Power*, 1998, 13: 272–276 [杨春信, 王立刚, 袁修干, 等. 珠状冷凝是一种典型的分形生长. *航空动力学报*, 1998, 13: 272–276]
- 51 Wu Y T, Yang C X, Yuan X G. Drop distributions and numerical simulation of dropwise condensation heat transfer. *Int J Heat Mass Transf*, 2001, 44: 4455–4464
- 52 Lan Z, Ma X H, Zhou X D, et al. The pulsating feature of the dancing droplets and droplet radius ratio of adjacent generations in the fractal model of dropwise condensation (in Chinese). *J Chem Eng Chin Univ*, 2007, 21: 100–105 [兰忠, 马学虎, 周兴东, 等. 滴状冷凝中液滴的脉动规律及分形分布模型中相邻两代液滴半径比参数. *高校化学工程学报*, 2007, 21: 100–105]
- 53 Mei M, Yu B, Cai J, et al. A fractal analysis of dropwise condensation heat transfer. *Int J Heat Mass Transf*, 2009, 52: 4823–4828
- 54 Qi B J, Zhang L, Xu H, et al. Contact angle affected fractal model of dropwise condensation heat transfer (in Chinese). *J Chem Eng Chin Univ*, 2011, 25: 751–758 [齐宝金, 张莉, 徐宏, 等. 引入接触角的滴状冷凝分形传热功当量模型. *高校化学工程学报*, 2011, 25: 751–758]
- 55 Kimura T, Maruyama S. Molecular dynamics simulation of heterogeneous nucleation of a liquid droplet on a solid surface. *Microscale Thermo Phys Eng*, 2002, 6: 3–13
- 56 Sun J, Wang H S. On the early and developed stages of surface condensation: Competition mechanism between interfacial and condensate bulk

- thermal resistances. *Sci Rep*, 2016, 6: 35003
- 57 Lundgren M, Allan N L, Cosgrove T. Modeling of wetting: A study of nanowetting at rough and heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 2007, 23: 1187–1194
- 58 Koishi T, Yasuoka K, Fujikawa S, et al. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 8435–8440
- 59 Murad S, Law C K. Molecular simulation of droplet collision in the presence of ambient gas. *Mol Phys*, 2009, 96: 81–85
- 60 Koishi T, Yasuoka K, Fujikawa S, et al. Measurement of contact-angle hysteresis for droplets on nanopillared surface and in the Cassie and Wenzel states: A molecular dynamics simulation study. *ACS Nano*, 2011, 5: 6834–6842
- 61 Yen T H. Wetting characteristics of nanoscale water droplet on silicon substrates with effects of surface morphology. *Mol Simul*, 2011, 37: 766–778
- 62 Kou J L, Lu H J, Wu F M, et al. Toward the hydrophobic state transition by the appropriate vibration of substrate. *Europhys Lett*, 2011, 96: 56008
- 63 Jeong W J, Ha M Y, Yoon H S, et al. Dynamic behavior of water droplets on solid surfaces with pillar-type nanostructures. *Langmuir*, 2012, 28: 5360–5371
- 64 Niu D, Tang G H. Static and dynamic behavior of water droplet on solid surfaces with pillar-type nanostructures from molecular dynamics simulation. *Int J Heat Mass Transf*, 2014, 79: 647–654
- 65 Niu D, Tang G H. Molecular dynamics simulation of droplet nucleation and growth on a rough surface: Revealing the microscopic mechanism of the flooding mode. *RSC Adv*, 2018, 8: 24517–24524
- 66 Boreyko J B, Chen C H. Self-propelled dropwise condensate on superhydrophobic surfaces. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 184501
- 67 Cha H, Xu C, Sotelo J, et al. Coalescence-induced nanodroplet jumping. *Phys Rev Fluids*, 2016, 1: 064102
- 68 Liang Z, Kebllinski P. Coalescence-induced jumping of nanoscale droplets on super-hydrophobic surfaces. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 143105
- 69 Sheng Q, Sun J, Wang W, et al. How solid surface free energy determines coalescence-induced nanodroplet jumping: A molecular dynamics investigation. *J Appl Phys*, 2017, 122: 245301
- 70 Gao S, Liao Q, Liu W, et al. Coalescence-induced jumping of nanodroplets on textured surfaces. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 13–18
- 71 Xie F F, Lu G, Wang X D, et al. Coalescence-induced jumping of two unequal-sized nanodroplets. *Langmuir*, 2018, 34: 2734–2740
- 72 Sun J, Wang H S. Self-shedding and sweeping of condensate on composite nano-surface under external force field: Enhancement mechanism for dropwise and filmwise condensation modes. *Sci Rep*, 2017, 7: 8633
- 73 Pu J H, Sheng Q, Sun J, et al. Dependence of nano-confined surface condensation on tangentially external force field. *J Mol Liquids*, 2019, 283: 440–450
- 74 Liu X, Cheng P. Lattice Boltzmann simulation of steady laminar film condensation on a vertical hydrophilic subcooled flat plate. *Int J Heat Mass Transf*, 2013, 62: 507–514
- 75 Liu X, Cheng P. Lattice Boltzmann simulation for dropwise condensation of vapor along vertical hydrophobic flat plates. *Int J Heat Mass Transf*, 2013, 64: 1041–1052
- 76 Li X, Cheng P. Lattice Boltzmann simulations for transition from dropwise to filmwise condensation on hydrophobic surfaces with hydrophilic spots. *Int J Heat Mass Transf*, 2017, 110: 710–722
- 77 Fu X, Yao Z, Hao P. Numerical simulation of condensation on structured surfaces. *Langmuir*, 2014, 30: 14048–14055
- 78 Li M, Huber C, Mu Y, et al. Lattice Boltzmann simulation of condensation in the presence of noncondensable gas. *Int J Heat Mass Transf*, 2017, 109: 1004–1013
- 79 Zhang C, Cheng P, Minkowycz W J. Lattice Boltzmann simulation of forced condensation flow on a horizontal cold surface in the presence of a non-condensable gas. *Int J Heat Mass Transf*, 2017, 115: 500–512
- 80 Guo Q, Cheng P. 3D lattice Boltzmann investigation of nucleation sites and dropwise-to-filmwise transition in the presence of a non-condensable gas on a biomimetic surface. *Int J Heat Mass Transf*, 2019, 128: 185–198
- 81 Shen L Y, Tang G H, Li Q, et al. Hybrid wettability-induced heat transfer enhancement for condensation with noncondensable gas. *Langmuir*, 2019, 35: 9430–9440
- 82 Li Q, Luo K H, Kang Q J, et al. Contact angles in the pseudopotential lattice Boltzmann modeling of wetting. *Phys Rev E*, 2014, 90: 053301
- 83 Li Q, Luo K H, Li X J. Forcing scheme in pseudopotential lattice boltzmann model for multiphase flows. *Phys Rev E*, 2012, 86: 016709
- 84 Erb R A. Dropwise condensation on gold. *Gold Bull*, 1973, 6: 2–6
- 85 Woodruff D W, Westwater J W. Steam condensation on electroplated gold: Effect of plating thickness. *Int J Heat Mass Transf*, 1979, 22: 629–632
- 86 Woodruff D W, Westwater J W. Steam condensation on various gold surfaces. *J Heat Transf-Trans ASME*, 1981, 103: 685–692
- 87 Smith T. The hydrophilic nature of a clean gold surface. *J Colloid Interface Sci*, 1980, 75: 51–55
- 88 Westwater J W. Gold surfaces for condensation heat transfer. *Gold Bull*, 1981, 14: 95–101
- 89 O'Neill G A, Westwater J W. Dropwise condensation of steam on electroplated silver surfaces. *Int J Heat Mass Transf*, 1984, 27: 1539–1549

- 90 Gore G B, Sali N V, Ghodake A B. Of dropwise condensation heat transfer enhancement on silver coated copper surface using *n*-heptane as surfactant additive. *Int Adv Res J Sci Eng Tecnol*, 2016, 3: 291–294
- 91 Azimi G, Kwon H M, Varanasi K K. Superhydrophobic surfaces by laser ablation of rare-earth oxide ceramics. *MRS Commun*, 2014, 4: 95–99
- 92 Zenkin S, Kos S, Musil J. Hydrophobicity of thin films of compounds of low-electronegativity metals. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97: 2713–2717
- 93 Azimi G, Dhiman R, Kwon H M, et al. Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics. *Nat Mater*, 2013, 12: 315–320
- 94 Khan S, Azimi G, Yildiz B, et al. Role of surface oxygen-to-metal ratio on the wettability of rare-earth oxides. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 061601
- 95 Preston D J, Miljkovic N, Sack J, et al. Effect of hydrocarbon adsorption on the wettability of rare earth oxide ceramics. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 011601
- 96 Shim J, Seo D, Oh S, et al. Condensation heat-transfer performance of thermally stable superhydrophobic cerium-oxide surfaces. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 31765–31776
- 97 Zhao Q, Zhang D C, Lin J F. Surface materials with dropwise condensation made by ion implantation technology. *Int J Heat Mass Transf*, 1991, 34: 2833–2835
- 98 Zhao Q, Burnside B M. Dropwise condensation of steam on ion implanted condenser surfaces. *Heat Recovery Syst CHP*, 1994, 14: 525–534
- 99 Zhao Q, Zhang D C, Lin J F, et al. Dropwise condensation on L-B film surface. *Chem Eng Process*, 1996, 35: 473–477
- 100 Rausch M H, Leipertz A, Fröba A P. On the characteristics of ion implanted metallic surfaces inducing dropwise condensation of steam. *Langmuir*, 2010, 26: 5971–5975
- 101 Rausch M H, Leipertz A, Fröba A P. Dropwise condensation of steam on ion implanted titanium surfaces. *Int J Heat Mass Transf*, 2010, 53: 423–430
- 102 Do S C, Kim K W, Jeong J H. The variation of hydrophobicity of aluminum alloy by nitrogen and argon ion implantation. *Int J Heat Mass Transf*, 2015, 51: 487–495
- 103 Kananeh A B, Rausch M H, Fröba A P, et al. Experimental study of dropwise condensation on plasma-ion implanted stainless steel tubes. *Int J Heat Mass Transf*, 2006, 49: 5018–5026
- 104 Leipertz A, Fröba A P. Improvement of condensation heat transfer by surface modifications. *Heat Transf Eng*, 2008, 29: 343–356
- 105 Kim K, Lee Y, Jeong J H. Dropwise condensation induced on chromium ion implanted aluminum surface. *Nucl Eng Tech*, 2019, 51: 84–94
- 106 Enright R, Miljkovic N, Alvarado J L, et al. Dropwise condensation on micro- and nanostructured surfaces. *Nanoscale Microscale ThermoPhys Eng*, 2014, 18: 223–250
- 107 Holden K M, Wanniarachchi A S, Marto P J, et al. The use of organic coatings to promote dropwise condensation of steam. *J Heat Transf-Trans ASME*, 1987, 109: 768–774
- 108 Marto P J, Looney D J, Rose J W, et al. Evaluation of organic coatings for the promotion of dropwise condensation of steam. *Int J Heat Mass Transf*, 1986, 29: 1109–1117
- 109 Haraguchi T, Shimada R, Kumagai S, et al. The effect of polyvinylidene chloride coating thickness on promotion of dropwise steam condensation. *Int J Heat Mass Transf*, 1991, 34: 3047–3054
- 110 Miljkovic N, Preston D J, Enright R, et al. Electrostatic charging of jumping droplets. *Nat Commun*, 2013, 4: 2517
- 111 Gupta M, Kapur V, Pinkerton N M, et al. Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of conformal polymeric nanocoatings for the surface modification of high-aspect-ratio pores. *Chem Mater*, 2008, 20: 1646–1651
- 112 Paxson A T, Yagüe J L, Gleason K K, et al. Stable dropwise condensation for enhancing heat transfer via the initiated chemical vapor deposition (iCVD) of grafted polymer films. *Adv Mater*, 2014, 26: 418–423
- 113 Xiao R, Miljkovic N, Enright R, et al. Immersion condensation on oil-infused heterogeneous surfaces for enhanced heat transfer. *Sci Rep*, 2013, 3: 1988
- 114 Orkan U I. Droplet condensation on polymer surfaces: A review. *Turk J Chem*, 2013, 37: 643–674
- 115 Zhang B J, Kuok C, Kim K J, et al. Dropwise steam condensation on various hydrophobic surfaces: Polyphenylene sulfide (PPS), polytetrafluoroethylene (PTFE), and self-assembled micro/nano silver (SAMS). *Int J Heat Mass Transf*, 2015, 89: 353–358
- 116 Richter D S, Yildiz S, Bartsch G. Effect of porous coating on critical heat flux. *Int Commun Heat Mass Transf*, 1996, 23: 463–471
- 117 Das A K, Kilty H P, Marto P J, et al. The use of an organic self-assembled monolayer coating to promote dropwise condensation of steam on horizontal tubes. *J Heat Transf-Trans ASME*, 2000, 122: 278–286
- 118 Wen R, Lan Z, Peng B, et al. Droplet departure characteristics and dropwise condensation heat transfer at low steam pressure. *J Heat Transf-Trans ASME*, 2016, 138: 071501
- 119 Chandekar A, Sengupta S K, Whitten J E. Thermal stability of thiol and silane monolayers: A comparative study. *Appl Surf Sci*, 2010, 256: 2742–2749
- 120 Xue C H, Ma J Z. Long-lived superhydrophobic surfaces. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 4146–4161
- 121 Li Y, Li L, Sun J. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6129–6133

- 122 Chen X, Akinwande D, Lee K J, et al. Fully integrated graphene and carbon nanotube interconnects for gigahertz high-speed cmos electronics. *IEEE Trans Electron Devices*, 2010, 57: 3137–3143
- 123 Preston D J, Mafra D L, Miljkovic N, et al. Scalable graphene coatings for enhanced condensation heat transfer. *Nano Lett*, 2015, 15: 2902–2909
- 124 Hoenig S H, Bonner Iii R W. Dropwise condensation on superhydrophobic microporous wick structures. *J Heat Transf-Trans ASME*, 2018, 140: 071507
- 125 Hu H W, Tang G H, Niu D. Wettability modified nanoporous ceramic membrane for simultaneous residual heat and condensate recovery. *Sci Rep*, 2016, 6: 27274
- 126 Liu K, Huang Z, Hemmatifar A, et al. Self-cleaning porous surfaces for dry condensation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 26759–26764
- 127 Kim P, Shi L, Majumdar A, et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 215502
- 128 Chen C H, Cai Q, Tsai C, et al. Dropwise condensation on superhydrophobic surfaces with two-tier roughness. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 173108
- 129 Kim M S, Ada K A L, Kwon O K, et al. A comparison of condensation heat transfer performance of MWCNT/Fe composite coatings on steel substrate. *J Mech Sci Technol*, 2014, 28: 1589–1596
- 130 Koch G, Kraft K, Leipertz A. Parameter study on the performance of dropwise condensation. *Revue Générale de Thermique*, 1998, 37: 539–548
- 131 Ko T J, Her E K, Shin B, et al. Water condensation behavior on the surface of a network of superhydrophobic carbon fibers with high-aspect-ratio nanostructures. *Carbon*, 2012, 50: 5085–5092
- 132 Parker A R, Lawrence C R. Water capture by a desert beetle. *Nature*, 2001, 414: 33–34
- 133 Choo S, Choi H J, Lee H. Water-collecting behavior of nanostructured surfaces with special wettability. *Appl Surf Sci*, 2015, 324: 563–568
- 134 Hou Y, Yu M, Chen X, et al. Recurrent filmwise and dropwise condensation on a beetle mimetic surface. *ACS Nano*, 2015, 9: 71–81
- 135 Davis A, Liakos I, Genovese M E, et al. Water collection by sticky microislands on superomniphobic electrospun surfaces. *Adv Mater Interfaces*, 2016, 3: 1600606
- 136 Ölçeroğlu E, McCarthy M. Self-organization of microscale condensate for delayed flooding of nanostructured superhydrophobic surfaces. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 5729–5736
- 137 Orejon D, Shardt O, Waghmare P R, et al. Droplet migration during condensation on chemically patterned micropillars. *RSC Adv*, 2016, 6: 36698–36704
- 138 Zhu H, Guo Z. Hybrid engineered materials with high water-collecting efficiency inspired by namib desert beetles. *Chem Commun*, 2016, 52: 6809–6812
- 139 Xie J, Xu J, Liu Q, et al. Coupling diffusion welding technique and mesh screen creates heterogeneous metal surface for droplets array. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4: 1700684
- 140 Yang K S, Lin K H, Tu C W, et al. Experimental investigation of moist air condensation on hydrophilic, hydrophobic, superhydrophilic, and hybrid hydrophobic-hydrophilic surfaces. *Int J Heat Mass Transf*, 2017, 115: 1032–1041
- 141 Nayshevsky I, Xu Q F, Lyons A M. Hydrophobic-hydrophilic surfaces exhibiting dropwise condensation for anti-soiling applications. *IEEE J Photovolt*, 2019, 9: 302–307
- 142 Wong T S, Kang S H, Tang S K Y, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature*, 2011, 477: 443–447
- 143 Anand S, Paxson A T, Dhiman R, et al. Enhanced condensation on lubricant-impregnated nanotextured surfaces. *ACS Nano*, 2012, 6: 10122–10129
- 144 Hejazi V, Nosonovsky M. Wetting transitions in two-, three-, and four-phase systems. *Langmuir*, 2012, 28: 2173–2180
- 145 Quan X, Chen S, Li J, et al. Enhanced dropwise condensation by oil infused nano-grass coatings on outer surface of a horizontal copper tube. *Int Commun Heat Mass Transf*, 2018, 91: 11–16
- 146 Weisensee P B, Wang Y, Qian H, et al. Condensate droplet size distribution on lubricant-infused surfaces. *Int J Heat Mass Transf*, 2017, 109: 187–199
- 147 Daniel D, Mankin M N, Belisle R A, et al. Lubricant-infused micro/nano-structured surfaces with tunable dynamic omniphobicity at high temperatures. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 231603
- 148 Preston D J, Lu Z, Song Y, et al. Heat transfer enhancement during water and hydrocarbon condensation on lubricant infused surfaces. *Sci Rep*, 2018, 8: 540
- 149 Guo L, Tang G H. Dropwise condensation on bioinspired hydrophilic-slippy surface. *RSC Adv*, 2018, 8: 39341–39351
- 150 Dai X, Sun N, Nielsen S O, et al. Hydrophilic directional slippy rough surfaces for water harvesting. *Sci Adv*, 2018, 4: eaq0919
- 151 Topper L, Baer E. Dropwise condensation of vapors and heat transfer rates. *J Colloid Sci*, 1955, 10: 225–226
- 152 Erb R, Thelen E. Promoting permanent dropwise condensation. *Ind Eng Chem*, 1965, 57: 49–52
- 153 Du C H, Ma X H, Xu D Q. A study of heat transfer performances of dropwise condensation on the ultrathin PTFE surfaces (in Chinese). *Chem Ind Eng*, 2000, 17: 192–197 [杜长海, 马学虎, 徐敦顺. 超薄PTFE表面上滴状冷凝的传热研究. 化学工业与工程, 2000, 17: 192–197]

- 154 Das A, Kilty H P, Marto P J, et al. Dropwise condensation of steam on horizontal corrugated tubes using an organic self-assembled monolayer coating. *J Enh Heat Transf*, 2000, 7: 109–123
- 155 Vemuri S, Kim K J, Wood B D, et al. Long term testing for dropwise condensation using self-assembled monolayer coatings of *n*-octadecyl mercaptan. *Appl Therm Eng*, 2006, 26: 421–429
- 156 Lan Z, Ma X H, Wang S F, et al. Effects of surface free energy and nanostructures on dropwise condensation. *Chem Eng J*, 2010, 156: 546–552
- 157 Torresin D, Tiwari M K, Del Col D, et al. Flow condensation on copper-based nanotextured superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2013, 29: 840–848
- 158 Tsuchiya H, Manabe K, Gaudelet T, et al. Improvement of heat transfer by promoting dropwise condensation using electrospun polytetrafluoroethylene thin films. *New J Chem*, 2017, 41: 982–991
- 159 Kumar G U, Venkata Krishnan D, Suresh S, et al. Investigating the combined effect of square microgrooves and cnt coating on condensation heat transfer. *Appl Surf Sci*, 2019, 469: 50–60
- 160 Wen R, Lan Z, Peng B, et al. Wetting transition of condensed droplets on nanostructured superhydrophobic surfaces: Coordination of surface properties and condensing conditions. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 13770–13777
- 161 Wen R, Li Q, Wu J, et al. Hydrophobic copper nanowires for enhancing condensation heat transfer. *Nano Energy*, 2017, 33: 177–183
- 162 Wen R, Xu S, Zhao D, et al. Hierarchical superhydrophobic surfaces with micropatterned nanowire arrays for high-efficiency jumping droplet condensation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 44911–44921
- 163 Wen R, Xu S, Ma X, et al. Three-dimensional superhydrophobic nanowire networks for enhancing condensation heat transfer. *Joule*, 2018, 2: 269–279
- 164 Wen R, Xu S, Zhao D, et al. Sustaining enhanced condensation on hierarchical mesh-covered surfaces. *Natl Sci Rev*, 2018, 5: 878–887
- 165 Tanner D W, Potter C J, Pope D, et al. Heat transfer in dropwise condensation—Part I The effects of heat flux, steam velocity and non-condensable gas concentration. *Int J Heat Mass Transf*, 1965, 8: 419–426
- 166 Abdul-Hadi M I. Dropwise condensation of different steam-air mixtures on various substrate materials. *Can J Chem Eng*, 1979, 57: 451–458
- 167 Ganzevles F L A, van der Geld C W M. Temperatures and the condensate heat resistance in dropwise condensation of multicomponent mixtures with inert gases. *Int J Heat Mass Transf*, 2002, 45: 3233–3243
- 168 Ganzevles F L A, van der Geld C W M. The effect of the angle of inclination of a condenser on the gas-to-plate heat resistance in dropwise condensation. *Exp Therm Fluid Sci*, 2004, 28: 237–241
- 169 Yang W J. Experimental study of the non-condensable gas effect on tube dropwise condensation (in Chinese). Master Dissertation. Jinan: Shandong University, 2005 [杨文娟. 不凝气体对于珠状冷凝管凝结换热影响的试验研究. 硕士学位论文. 济南: 山东大学, 2005]
- 170 Zhou X D, Ma X H, Zhang Y, et al. Experimental investigation of dropwise condensation in the presence of non-condensable gas (in Chinese). *J Eng Therm*, 2004, 25: 1001–1003 [周兴东, 马学虎, 张宇, 等. 含有不凝气体的蒸汽滴状冷凝传热实验研究. 工程热物理学报, 2004, 25: 1001–1003]
- 171 Zhou X D, Ma X H, Lan Z, et al. Mechanism of dropwise condensation heat transfer enhancement in presence of non-condensable gas (in Chinese). *J Chem Ind Eng (China)*, 2007, 58: 1619–1625 [周兴东, 马学虎, 兰忠, 等. 滴状冷凝强化含不凝气的蒸汽冷凝传热机制. 化工学报, 2007, 58: 1619–1625]
- 172 Wang S F, Lan Z, Wang A L, et al. Dropwise condensation of steam and steam-air mixture on super-hydrophobic surfaces (in Chinese). *J Chem Ind Eng (China)*, 2010, 61: 607–611 [王四芳, 兰忠, 王爱丽, 等. 超疏水表面蒸汽及含不凝气蒸汽滴状冷凝传热实验分析. 化工学报, 2010, 61: 607–611]
- 173 Ma X, Wang S, Lan Z, et al. Wetting mode evolution of steam dropwise condensation on superhydrophobic surface in the presence of noncondensable gas. *J Heat Transf-Trans ASME*, 2012, 134: 021501
- 174 Ge M H. Reserch on heat transfer characteristics and enhanced condensation for steam with high concentration CO₂ (in Chinese). Doctor Dissertation. Tianjin: Tianjin University, 2013 [葛明慧. 含高浓度CO₂的蒸汽凝结换热及其强化传热性能研究. 博士学位论文. 天津: 天津大学, 2013]
- 175 Yang H, Zhang Z, Zhang J, et al. Machine learning and artificial neural network prediction of interfacial thermal resistance between graphene and hexagonal boron nitride. *Nanoscale*, 2018, 10: 19092–19099

Summary for “蒸汽珠状冷凝传热的研究进展”

Advances in vapor dropwise condensation heat transfer

Guihua Tang^{1*}, Haowei Hu², Dong Niu¹, Lin Guo¹, Qiang Sheng³ & Yu Shi⁴¹ MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;² School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China;³ School of Engineering, University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3FB, UK;⁴ School of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China* Corresponding author, E-mail: ghtang@mail.xjtu.edu.cn

Vapor condensation on solid surface is widely observed in nature and employed in industry, among which, dropwise condensation (DWC) has attracted a lot of attentions due to its high performance in heat transfer and wide applications in industries. With remarkable advances in functional surface engineering, more and more progresses have been obtained in this field. Therefore, it is necessary to carry a review for those investigations obtained by different methods and on various aspects of DWC.

An introduction of the wetting of droplets is firstly presented, and then this review article turns to theoretical modelling of heat transfer, followed by numerical and experimental works. No doubt that it is impossible to cover all the efforts since 1930, when DWC was observed for the first time. Thus, the present work is mainly devoted to delivering two issues, by summarizing several representative questions. One is the origin of classical heat transfer model and the other is a framework of DWC research.

The wetting of both macro-droplets and nano-droplets matters significantly in the whole life of a condensed droplet. For the former, contact angle and wetting status are introduced, while for the latter, three hypotheses for nano-droplet formation are responded. “The hypothesis of film break-up” has been abandoned; the widely accepted “hypothesis of specific nucleation cites” is demonstrated here based on solid evidence from molecular dynamics (MD) simulations. To be honest, it is not easy to sufficiently abandon “the hypothesis of coexistence of droplet and film”, which may still be regarded as an open question.

For heat transfer modelling, via a comparison with Nusselt's theory of filmwise condensation, it is shown that heat transfer modelling for DWC, as a challenging topic, is remarkably different from those for convention heat transfer, or even filmwise condensation. The development of this topic presents a long story. The efforts in early stage are devoted to understanding basic mechanisms and improving measurement accuracy. With the advances in superhydrophobic surfaces, the enhancement of DWC is obtained by advanced manipulation of condensed droplets wetting, especially by efficient removal of condensed droplets. These works are divided into three types according to the differences in their motivations: For accurately modelling of solid-liquid interaction, for the effect of coalescence-induced droplet jumping, and for new-facing situations of industry applications.

To optimize DWC, it is necessary to sufficiently understand its mechanism of droplet wetting, which is mainly performed by numerical simulations, especially by MD simulation method and lattice Boltzmann method (LBM). Before a summary of the latter one, the contribution of MD simulations is credited by presenting their exploration on the fundamental behaviours of condensed nano-droplets, especially the formation, wetting, growth, coalescence and self-driven departures.

The efforts and advances above are actually inspired by, and will be applied to as well, experimental investigations. Firstly, a summary is given for the coating techniques for super-hydrophobic surfaces, with some comments. Then, the development of experimental work is presented by dividing its history into three stages: Initial pioneering for mechanism and measurement, coating-inspired DWC, and interdisciplinary-boosted DWC. The advances of DWC with non-condensable gas are introduced as well, which is expected to help DWC be applied extensively.

Finally, a summary of the progresses and possible challenges are given, followed by the advices on several specific questions. Our revisit to “the DWC museum” is concluded by an outlook full of promise, with the application of emerging technologies in this classical field.

dropwise condensation, heat and mass transfer, wetting, dropletdoi: [10.1360/TB-2019-0577](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0577)