

文章编号: 0253-2697(2016)11-1443-08 DOI:10.7623/syxb201611013

## 单组分气体自发凝结成核率模型修正

杨 文<sup>1,2</sup> 曹学文<sup>1</sup> 陈 鹏<sup>3</sup> 靳学堂<sup>1</sup> 胥 锟<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学储运与建筑工程学院 山东青岛 266580; 2. 中国石化销售有限公司华南分公司 广东广州 510620;  
3. 中国石油西气东输管道公司(西气东输销售公司)郑州管理处 河南郑州 450000)

**摘要:**单组分气体自发凝结成核率预测模型中,内部一致经典成核理论(ICCT)因其较好的准确度得到了较为广泛的关注,但该模型仍存在未考虑真实气体效应及液滴曲率半径对表面张力影响的缺点。鉴于此,从两方面对 ICCT 模型进行了改进与修正,并与水、重水、醇类(正丙醇、正丁醇)、烃类(正庚烷、正辛烷)等成核率实验数据进行对比,以验证模型的准确性。研究表明:同时考虑真实气体效应及液滴曲率半径对表面张力影响时,水及重水修正模型计算结果比 ICCT 模型更好,但醇类、烃类等气体计算结果反而不如 ICCT 模型,预测效果较差,认为产生此现象的原因是 Benson & Shuttleworth(BS)表面张力模型的不准确性;仅考虑真实气体效应的修正模型对各类介质的计算结果均取得了比 ICCT 模型更好的预测结果,推荐在成核率计算时使用此模型。

**关键词:**单组分气体;自发凝结;成核率;真实气体效应;表面张力

**中图分类号:**TE622 **文献标识码:**A

### Model modification of single-component gas spontaneous nucleation rate

Yang Wen<sup>1,2</sup> Cao Xuwen<sup>1</sup> Chen Peng<sup>3</sup> Jin Xuetao<sup>1</sup> Xu Kun<sup>1</sup>

(1. College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum, Shandong Qingdao 266580, China;  
2. Southern China Subsidiary of Sinopec Sales Company Limited, Guangdong Guangzhou 510620, China; 3. Zhengzhou Management Office, PetroChina West East Gas Pipeline Company (PetroChina West East Gas Marketing Company), Henan Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** Among the prediction models of single-component gas spontaneous nucleation rate, internal consistent classical nucleation theory (ICCT) has attracted more attentions because of its higher accuracy. However, the defect also exists in this model, i. e., the real gas effect and the influence of droplet curvature radius on the surface tension have not been considered. Accordingly, the ICCT model was modified from these two aspects and compared with the experimental data of nucleation rate including water, heavy water, alcohols (n-propanol and n-butanol), alkanes (n-heptane and n-octane) and etc., so as to verify the accuracy of modified model. The research results show that when considering both real gas effect and the influence of droplet curvature radius on surface tension, the calculation results of water and heavy water are better than those of ICCT model, while the calculation results of alcohols, alkanes and other gases are worse than those of ICCT model, indicating poor prediction effects. This phenomenon is caused by the inaccuracy of Benson & Shuttleworth (BS) surface tension model. Compared with ICCT model, the modified model only considering real gas effect can provide better calculation results for various media, so that this model is recommended for nucleation rate calculation.

**Key words:** single-component gas; spontaneous condensation; nucleation rate; real gas effect; surface tension

**引用:**杨文,曹学文,陈鹏,靳学堂,胥锟.单组分气体自发凝结成核率模型修正[J].石油学报,2016,37(11):1443-1450.

**Cite:** Yang Wen, Cao Xuwen, Chen Peng, Jin Xuetao, Xu Kun. Model modification of single-component gas spontaneous nucleation rate[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(11): 1443-1450.

超声速旋流分离器最早用于空调空气中水的分离,后推广应用用于天然气处理过程中,包括天然气脱水、脱重烃<sup>[1-13]</sup>,曹学文等更将其推广应用至天然气液化过程中<sup>[14,15]</sup>。气体的凝结过程是超声速旋流分离器能够正常工作的基础,能够准确预测超声速旋流分离器中气体凝结过程对于分离器性能了解、结构优化

及改进等方面都具有重要的意义。气体凝结过程较为复杂,目前研究也主要关注于单组分气体及双组分气体的凝结。其中,单组分气体自发凝结经典成核理论最早由 Volmer 等<sup>[16]</sup>于 1926 年提出,其指出自发凝结成核率是形成自由能的指数函数。在考虑平动能、转动能、过饱和度修正、自由能计算不一致性等因素情况

**基金项目:**国家自然科学基金项目(No. 51274232, No. 51406240)资助。

**第一作者:**杨文,男,1987年10月生,2010年获中国石油大学(华东)学士学位,2016年获中国石油大学(华东)博士学位,现为中国石化销售有限公司华南分公司工程师,主要从事管道完整性管理技术方面的研究。Email: yangwen112006@163.com

**通信作者:**曹学文,男,1966年2月生,1986年获石油大学(华东)学士学位,2004年获西安交通大学博士学位,现为中国石油大学(华东)教授、博士生导师,主要从事多相管流及油气田集输技术方面的研究工作。Email: caoxw@upc.edu.cn

下,较多学者对经典成核理论进行了修正,Girshick等<sup>[17,18]</sup>所提出的内部一致经典成核理论(ICCT)因其相对较高的准确度得到了较为广泛的关注。但 ICCT成核率计算模型的推导过程中仍沿用了经典成核理论(CNT)成核模型中的化学势差的求解方法,未考虑真实气体效应带来的影响;同时,ICCT模型还未考虑液滴曲率半径对液相表面张力的影响。因此,笔者在 ICCT模型的基础上,考虑真实气体效应及液滴曲率半径对表面张力的影响,提出了改进的成核率计算模型,并采用成核率实验数据对各模型计算结果进行了验证。

## 1 ICCT模型存在的问题

经典成核理论计算模型均基于 Volmer 等<sup>[16]</sup>所提出的假设。该假设认为,由多个分子结合在一起的分子基团数目服从 Boltzmann 分布规律,并指出成核过程中的成核率是形成自由能的指数函数。经典成核理论成核率计算模型如下:

$$J_{\text{CNT}} = K \cdot e^{-\Delta G^*/(k_B T)} \quad (1)$$

依据动力学过程,可得到动力前因子表达式如下:

$$K = (\rho_v^2/\rho_l) \sqrt{2\sigma/\pi m^3} \quad (2)$$

单组分形成的自由能可表示为:

$$\Delta G = (p - p_l)V_l + \sigma A + n[\mu_l(p_l, T) - \mu_v(p_v, T)] \quad (3)$$

假设液滴的形成未导致气相压力的改变,则式(3)可表达为:

$$\Delta G = (p_v - p_l)V_l + \sigma A + n[\mu_l(p_l, T) - \mu_v(p_v, T)] \quad (4)$$

$\Delta G$ 的最高点(成核临界点自由能)的表达式为:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0 \quad (5)$$

结合 Gibbs-Duhem 关联式、Gibbs 表面吸附方程及式(5)可得:

$$\Delta \mu = \mu_l(p_l, T) - \mu_l(p_v, T) = 0 \quad (6)$$

结合 Laplace 方程及式(6),推导得到成核临界点自由能障为:

$$\Delta G^* = \frac{1}{3}\sigma A = \frac{4}{3}\pi\sigma r_c^2 \quad (7)$$

考虑到液体不可压缩假设及 Laplace 方程,可得到 Kelvin 方程,用以求解临界半径:

$$\Delta \mu^* + 2\sigma v/r_c = 0 \quad (8)$$

其中:

$$\Delta \mu^* = \mu_l(p_v, T) - \mu_v(p_v, T) \quad (9)$$

对于式(9)中化学势差的求解,经典成核理论中均采用了理想气体假设,即:

$$\Delta \mu^* = -k_B T \ln S \quad (10)$$

联立式(1)~式(10)并整理得到经典成核理论成核率计算模型为:

$$J_{\text{CNT}} = \frac{\rho_v^2}{\rho_l} \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m^3}} \exp\left[-\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{k_B \rho_l^2 R_v^2 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad (11)$$

为解决自由能公式中存在的非一致性,Girshick等<sup>[17,18]</sup>基于 Katz-Wiedersich 动力学成核理论重新修正了自由能计算公式,推导了内部一致经典成核理论:

$$J_{\text{ICCT}} = \frac{1}{S} \frac{\rho_v^2}{\rho_l} \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m^3}} \exp\left[-\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{k_B \rho_l^2 R_v^2 T^3 (\ln S)^2}\right] \exp\theta \quad (12)$$

从上述分析过程可以看出,基于经典成核理论所得到的成核理论计算模型存在需要改进的地方:

(1) 气体凝结时一般已偏离理想气体状态,但模型中均未考虑真实气体对于成核的影响,仍采用了理想气体假设进行化学势差的求解,从而将理想气体假设引入至成核率计算模型中;

(2) 气体发生凝结时,其气液相间界面并非平面,而是高度弯曲的曲面。所凝结的液滴表面自由能取决于表面张力和表面积的大小,抵抗着液滴的生长,故表面张力的大小对凝结特性有较大的影响。在经典成核率表达式中,指数项为主导项,而液滴表面张力却是以三次方的形式出现在指数项上,表面张力对成核率的计算结果影响较大,但模型中未考虑到液滴弯曲面对于成核的影响。

## 2 ICCT模型修正

### 2.1 化学势差计算方法修正

常用化学势差计算方法是依据热力学平衡理论,对化学势差在饱和压力  $p_s$  处进行泰勒展开,可以得到:

$$\Delta \mu^* = v_l(p_v - p_s) - \int_{p_s}^{p_v} v_v dp \quad (13)$$

经典成核理论中,采用了理想气体状态方程,即:

$$pV = k_B TN \Rightarrow v_v = V/N_A = k_B T/p \quad (14)$$

将式(14)代入式(13)中,式(13)右边第2项可简化为:

$$\int_{p_s}^{p_v} v_v dp = \int_{p_s}^{p_v} k_B T/p dp = k_B T \ln(p_v/p_s) = k_B T \ln S \quad (15)$$

同时,认为式(13)右边第1项远远小于第2项,因此将第1项忽略,推导出化学势差表达式为:

$$\Delta \mu^* = -k_B T \ln S \quad (16)$$

刘恒伟等<sup>[19]</sup>也曾考虑过将真实气体效应引入化学势差的计算过程中,其采用了截止到第三维里系数的维里方程进行气体摩尔体积的计算,但同时忽略了

式(13)右边第 1 项;并且没有将改进后方程计算的成核率与实验数据进行对比分析,模型准确性有待进一步分析验证。

为简化计算过程,同时不忽略式(13)右边第 1 项,笔者提出引入逸度的方式进行化学势差的计算方法。具体如下:

对于达到平衡的两相,分别采用逸度来表达两相的化学势:

$$\mu_v - \mu_v^0 = RT \ln(f_v / f_v^0) \quad (17)$$

$$\mu_l - \mu_l^0 = RT \ln(f_l / f_l^0) \quad (18)$$

两个标准态间存在严格的关系:

$$\mu_v^0 - \mu_l^0 = RT \ln(f_v^0 / f_l^0) \quad (19)$$

结合式(17)一式(19)可得到气、液相间化学势差为:

$$\Delta\mu^* = -RT \ln(f_v / f_l) \quad (20)$$

式(20)中气相及液相的逸度可采用真实气体状态方程进行计算。由于维里方程仅适用于气相,多参数状态方程计算复杂但准确度与立方型状态方程相差较小,因此笔者主要采用了立方型状态方程进行计算,主要包括 SRK 方程、PR 方程、PRSV 方程、PRSV2 方程和 PT 方程。其中 SRK 方程采用了 Peneloux 等提出的修正公式对液相比容进行了相应修正:

$$v' = v'_{SRK} - c \quad (21)$$

### 2.2 液滴表面张力修正

计算液滴表面张力的方法通常有 2 种:①采用平面的表面张力代替微小液滴的表面张力,此时表面张力仅是温度的函数;②采用与液滴半径有关的表面张力计算模型,此时表面张力和液滴半径有关。但平面的表面张力来自表面上液体分子所受到的不平衡力,微小液滴弯曲表面与平面上表面分子所受的不平衡力是不相同的。因此,用平面的表面张力代替微小液滴

的表面张力的计算结果并不可靠。Tolman<sup>[20,21]</sup>、Benson 和 Shuttleworth<sup>[22]</sup>曾对这个问题进行过热力学分析,建立了液滴表面张力计算模型。

黄跃<sup>[23]</sup>、Campbell 等<sup>[24,25]</sup>的研究结果表明,Benson & Shuttleworth 模型(简称 BS 模型)比 Tolman 模型更为准确;同时,Tolman 模型中  $\delta$  参数为一范围值,选取存在人为因素。因此,笔者采用 BS 模型,考虑液滴半径对液滴表面张力的影响,将其引入成核率计算模型中。

BS 模型是 1951 年 Benson 和 Shuttleworth 在进行热力学分析得到的,具体表达式为:

$$\sigma = \left(1 - \frac{1}{3N^{1/3}}\right)\sigma_0 \quad (22)$$

其中,

$$N = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_l / m \quad (23)$$

## 3 实验结果验证

### 3.1 考虑真实气体效应及液滴表面张力修正

利用德国科隆大学 Wölk 等<sup>[26]</sup>所测得水、重水实验数据以及美国俄亥俄州立大学 Wyslouzil<sup>[27,28]</sup>课题组所测得醇类、烃类实验数据对修正模型准确性进行验证,计算结果与实验结果对比见图 1—图 4。误差  $k$  为模型计算结果  $J_{cal}$  与实验数据  $J_{exp}$  相差的数量级,具体表达式为:

$$k = \lg(J_{cal} / J_{exp}) \quad (24)$$

从图 1 可以看出,ICCT 模型所计算结果与实验数据偏差在 4.5~5 个数量级范围内。改进模型中利用 PR 和 PRSV 方程进行化学势差计算时,计算结果与 ICCT 模型较为接近;利用 SRK 方程进行化学势差计算时,计算结果均好于 ICCT 模型,误差均小于 5 或

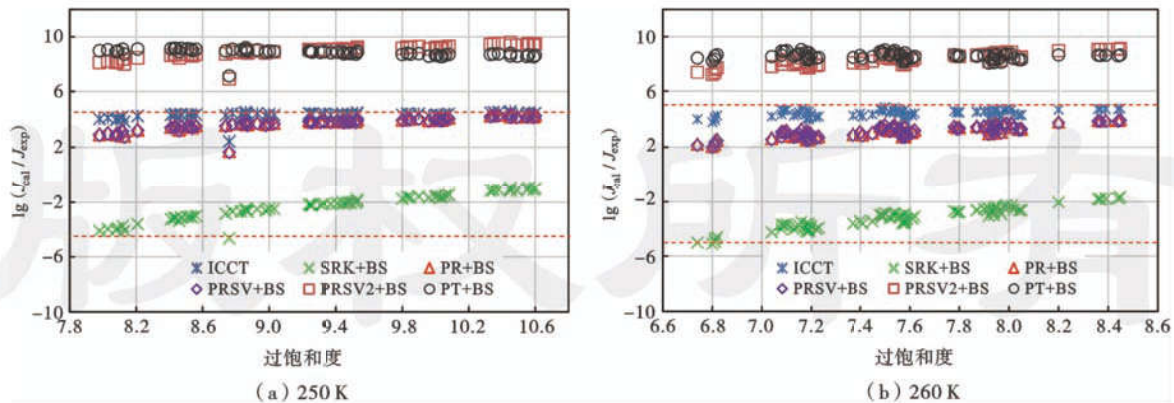


图 1 水蒸汽凝结计算结果与实验结果对比(考虑真实气体效应及液滴表面张力修正)

Fig. 1 Comparison between the calculation results of water vapor condensation and experimental results (the modification considering both real gas effect and the influence of droplet curvature radius on surface tension)

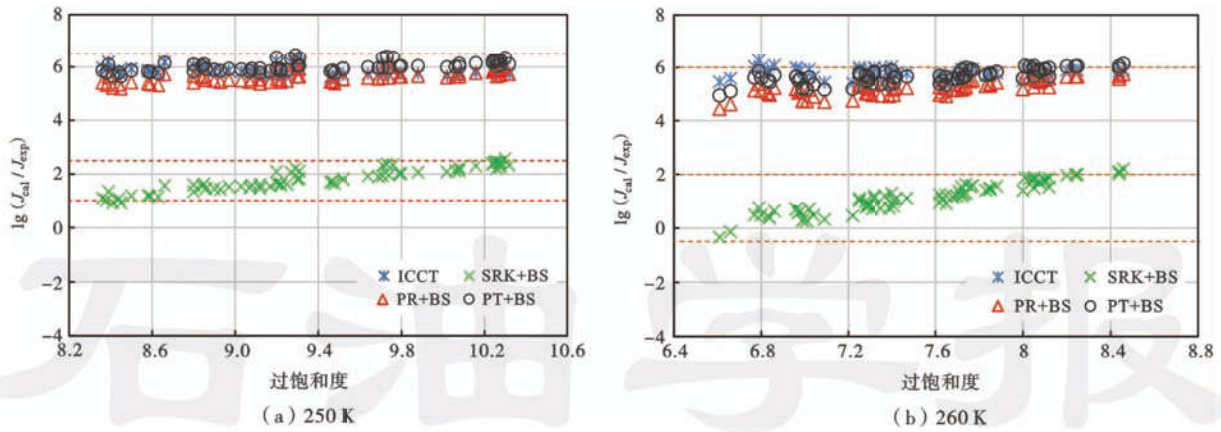


图2 重水蒸汽凝结计算结果与实验结果对比(考虑真实气体效应及液滴表面张力修正)

Fig. 2 Comparison between the calculation results of heavy water vapor condensation and experimental results(the modification considering both real gas effect and the influence of droplet curvature radius on surface tension)

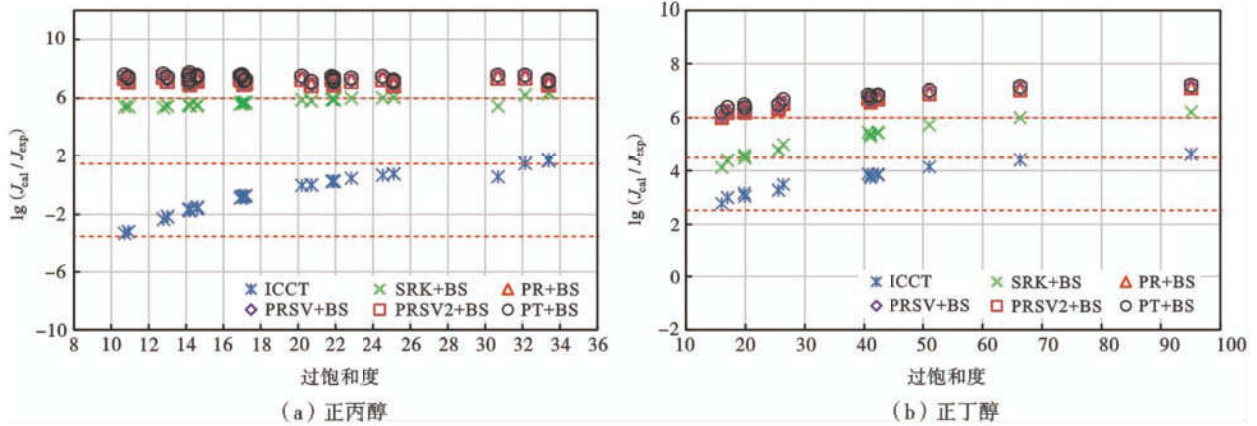


图3 醇类蒸汽凝结计算结果与实验结果对比(考虑真实气体效应及液滴表面张力修正)

Fig. 3 Comparison between the calculation results of alcohol vapor condensation and experimental results(the modification considering both real gas effect and the influence of droplet curvature radius on surface tension)

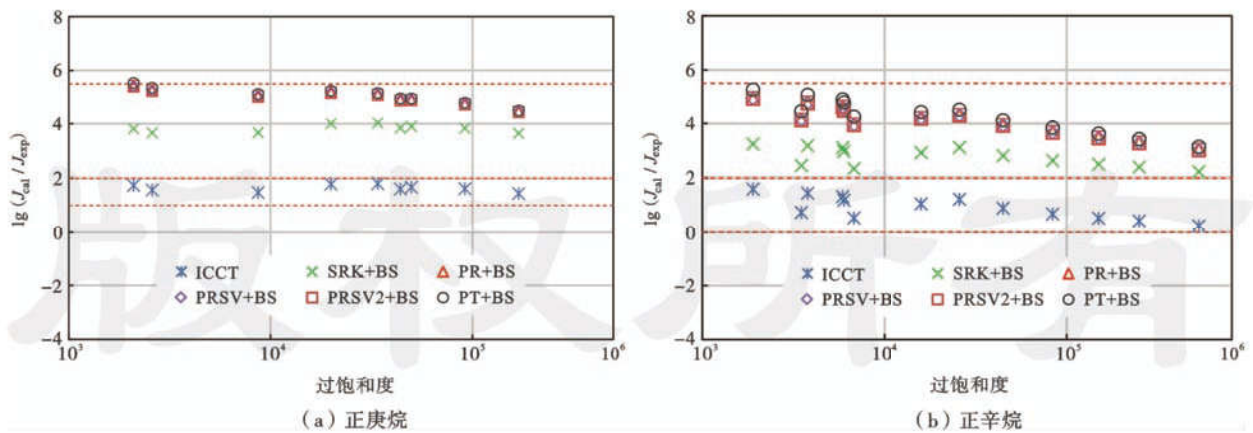


图4 烃类蒸汽凝结计算结果与实验结果对比(考虑真实气体效应及液滴表面张力修正)

Fig. 4 Comparison between the calculation results of alkane vapor condensation and experimental results(the modification considering both real gas effect and the influence of droplet curvature radius on surface tension)

4.5 个数量级;而采用 PRSV2 和 PT 方程计算时,误差均大于 ICCT 模型误差,误差大于 8 个数量级,甚至可达到 9 个数量级。因此,从水蒸汽数据分析,结合 SRK 状态方程和 BS 液滴表面张力模型的成核修正模型能取得比 ICCT 模型更好的预测结果。

图 2 为重水成核率计算与实验误差分析结果。因 PRSV 和 PRSV2 模型参数中没有重水参数,因此,此处未采用 PRSV 和 PRSV2 模型进行计算。从图 2 中可以看出,ICCT 模型所计算结果与实验数据偏差在 6.0~6.5 个数量级范围内。改进模型中利用 PR 和 PT 方程进行化学势差计算时,计算结果与 ICCT 模型较为接近。改进模型中利用 SRK 方程进行化学势差计算时,计算结果均好于 ICCT 模型,误差均小于 4 个数量级,在 260 K 时,误差甚至在 2 个数量级范围内。因此,从重水的数据分析可以看出,结合 SRK 状态方程和 BS 液滴表面张力模型的成核修正模型能取得比 ICCT 模型更好的预测结果。

从醇类成核率计算与实验误差分析结果(图 3)可以看出,ICCT 模型所计算结果与实验数据偏差在 4.5 个数量级范围内。与水、重水结果不同的是,改进模型计算结果与实验数据误差均大于 ICCT 模型误差,偏差最大可达 8 个数量级,这说明笔者所提出的改进模型对于醇类不适用,误差较大。

从烃类成核率计算与实验误差分析结果(图 4)可以看出,ICCT 模型所计算结果与实验数据偏差在 2 个数量级范围内。与醇类结果类似,改进模型计算结果与实验数据误差均大于 ICCT 模型误差,偏差最大可达 5.5 个数量级,这说明笔者所提出的改进模型对于烃类也不适用。

### 3.2 仅考虑真实气体效应修正

从以上分析可以看出,针对水及重水,当采用 SRK

方程进行化学势差修正、BS 模型进行液滴表面张力修正时,修正模型计算结果比 ICCT 模型更好,更为接近实验值。但同时发现,当将修正模型用于醇类、烃类等气体凝结成核预测时,其结果反而不如 ICCT 模型,预测效果较差。

考虑到真实气体效应及液滴表面张力修正是有理论依据的,但修正后反而出现偏差变大的结果,可能的原因是由于在修正过程中引入了不准确的模型。BS 表面张力模型虽应用较广,但其并没有通过多种物质、各温度条件下液滴表面张力实验数据进行验证,可能存在较大误差。因此修正模型偏差很可能是 BS 模型引入的,为进一步验证,只考虑真实气体效应对模型进行了修正,并将计算结果与实验结果进行对比,见图 5—图 8 所示。

从水成核率计算与实验误差分析结果(图 5)可看出,ICCT 模型与实验结果偏差在 4.5~5 个数量级范围内,仅考虑真实气体效应的修正模型计算结果与实验结果偏差均小于 4 个数量级,相对于同时考虑真实气体效应及液滴表面张力修正模型的 2~8 个数量级的误差,取得了更好的预测结果;其中采用 SRK 方程进行化学势差计算时,误差分布较为稳定,均在 2~3 个数量级以内,相对于同时考虑真实气体效应及液滴表面张力修正模型的 2~4.5 个数量级的误差,取得了更好的预测结果。

从重水成核率计算与实验误差分析结果(图 6)中可以看出,ICCT 模型与实验结果偏差在 6.0~6.5 个数量级范围内,本文仅考虑真实气体效应修正模型的计算结果偏差均小于 1~2 个数量级,相对于同时考虑真实气体效应及液滴表面张力修正模型的最大 6.5 个数量级的误差,取得了更好的预测结果;其中采用 SRK 方程进行化学势差计算时,误差分布较为稳定,

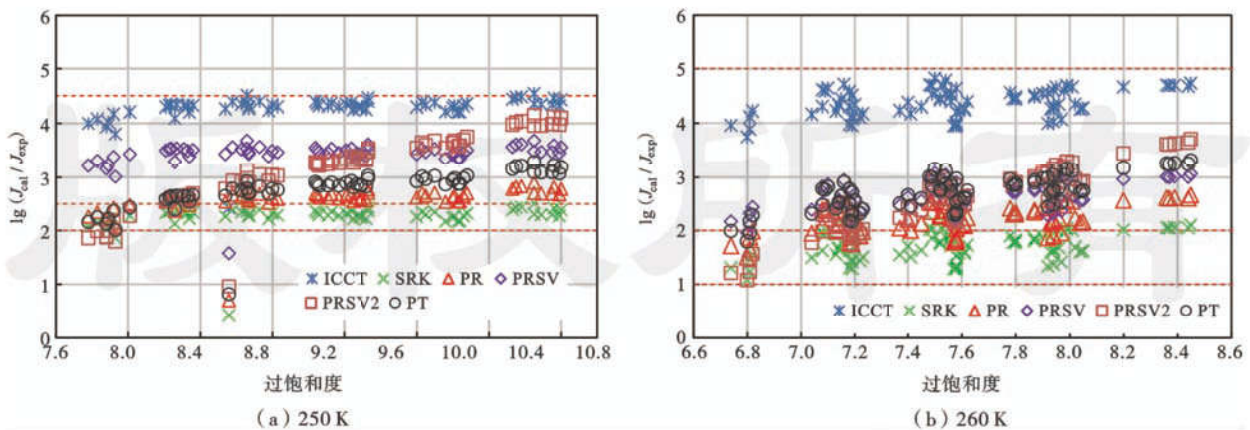


图 5 水蒸汽凝结计算结果与实验结果对比(仅考虑真实气体效应修正)

Fig. 5 Comparison between the calculation results of water vapor condensation and experimental results(the modification only considering real gas effect)

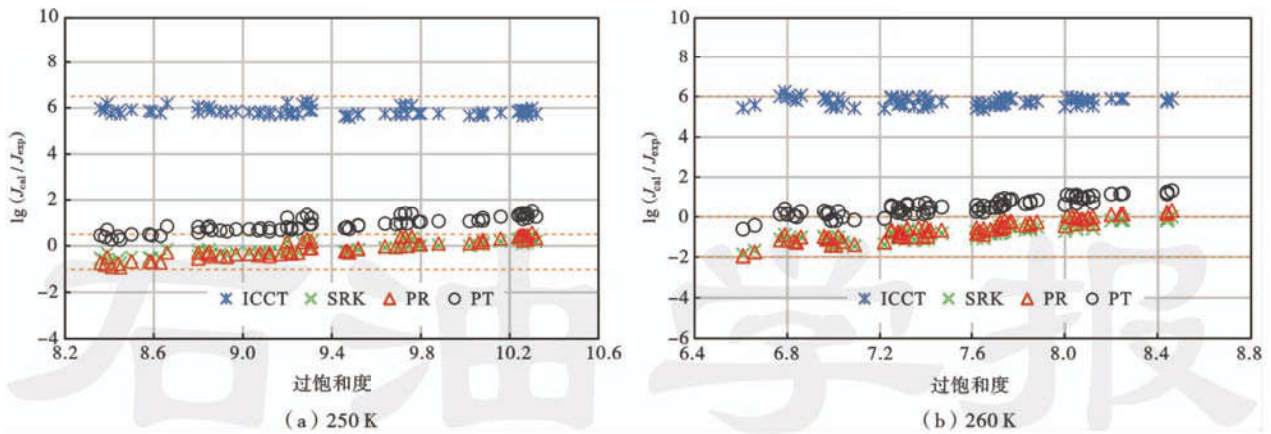


图6 重水蒸汽凝结计算结果与实验结果对比(仅考虑真实气体效应修正)

Fig. 6 Comparison between the calculation results of heavy water vapor condensation and experimental results (the modification only considering real gas effect)

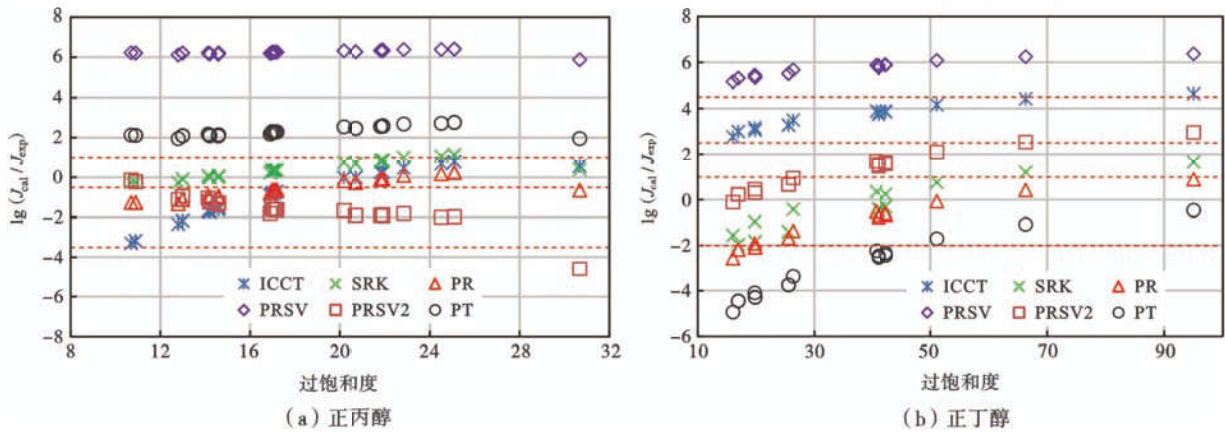


图7 醇类蒸汽凝结计算结果与实验结果对比(仅考虑真实气体效应修正)

Fig. 7 Comparison between the calculation results of alcohol vapor condensation and experimental results (the modification only considering real gas effect)

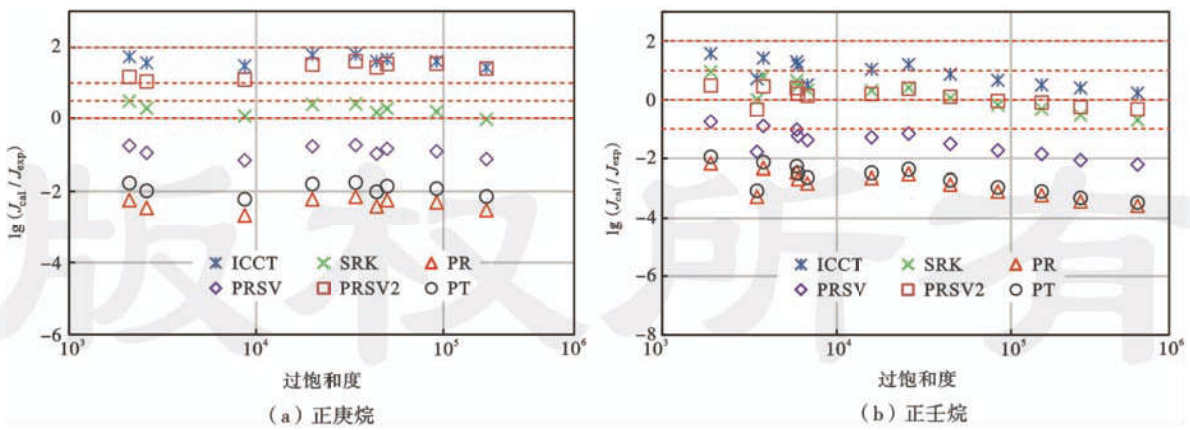


图8 烃类蒸汽凝结计算结果与实验结果对比(仅考虑真实气体效应修正)

Fig. 8 Comparison between the calculation results of alkane vapor condensation and experimental results (the modification only considering real gas effect)

均在 1~2 个数量级以内,相对于同时考虑真实气体效应及液滴表面张力修正模型的 2~4 个数量级的误差,取得了更好的预测结果。

进一步利用醇类数据对修正模型进行验证,醇类成核率计算与实验误差分析结果见图 7 所示。从图 7 可以看出,ICCT 模型与实验结果偏差在 4.5 个数量级范围内,采用 PR、SRK、PRSV2 方程进行化学势差计算时,仅考虑真实气体效应修正模型的计算结果偏差均小于 4.5 个数量级,取得了更好的预测结果;其中采用 SRK 方程进行化学势差计算时,误差分布较为稳定,均在 1~2 个数量级以内,相对于同时考虑真实气体效应及液滴表面张力修正模型的 4.5~8 个数量级的误差,取得了更好的预测结果。

从烃类成核率计算与实验误差分析结果(图 8)可以看出,ICCT 模型与实验结果偏差在 2 个数量级范围内,采用 SRK 方程进行化学势差计算时,误差分布较为稳定,均在 1.5 个数量级以内,相对于同时考虑真实气体效应及液滴表面张力修正模型的 4 个数量级的误差,取得了更好的预测结果。

以上分析结果表明,修正模型较大偏差是由 BS 模型引入的,且同时说明仅考虑真实气体效应(利用 SRK 方程进行化学势差计算)对模型修正时取得了比 ICCT 模型更好的预测结果,推荐使用此模型进行成核率的计算。

## 4 结 论

(1) 针对单组分凝结模型存在未考虑真实气体效应及液滴曲率半径对表面张力影响的缺点,对模型提出了相应修正:引入逸度进行化学势差计算,考虑了真实气体效应;采用 Benson & Shuttleworth 模型进行液滴表面张力计算,考虑了液滴曲率半径对表面张力的影响。

(2) 利用实验数据对修正模型进行验证分析。研究表明,同时考虑真实气体效应及液滴曲率半径对表面张力影响时,水及重水修正模型计算结果比 ICCT 模型更为接近实验值;但同时发现,当将修正模型用于醇类、烃类等气体凝结成核预测时,其结果反而不如 ICCT 模型,预测效果较差。

(3) 仅考虑真实气体效应(利用 SRK 方程进行化学势差计算)对模型修正时,取得了比 ICCT 模型更好的预测结果。

(4) BS 表面张力模型虽应用较广,但其并没有通过多种物质、各温度条件下液滴表面张力实验数据进行过验证,在引入成核计算模型中时带来了较大误差。

符号注释: $R$ —通用气体常数,8.3143 J/(mol·k); $J$ —成核率,1/(m<sup>3</sup>·s); $K$ —成核动力前因子,1/(m<sup>3</sup>·s); $\Delta G$ —形成自由能,J; $k_B$ —玻尔兹曼常数,取为 1.3806×10<sup>-23</sup> J/K; $T$ —温度,K; $\rho$ —密度,kg/m<sup>3</sup>;  $\sigma$ —液滴表面张力,N/m; $m$ —单个分子质量,kg; $p$ —液滴形成前气体总压,Pa; $p_l$ 、 $p_v$ —分别为液相、气相压力,Pa; $V_l$ —液滴体积,m<sup>3</sup>; $A$ —液滴表面积,m<sup>2</sup>; $n$ —液滴分子数目; $\mu$ —化学势,J; $\Delta\mu$ —化学势差,J; $r_c$ —临界半径,m; $r$ —液滴半径,m; $R_v$ —气体常数,J/(kg·K); $\theta$ —无因次表面张力; $p_s$ —饱和压力,Pa; $v$ —分子体积,m<sup>3</sup>; $N_A$ —阿伏伽德罗常数,取为 6.02×10<sup>23</sup>/mol; $S$ —过饱和度; $V$ —气相体积,m<sup>3</sup>; $f$ —逸度,Pa; $v'$ —液相比容,m<sup>3</sup>/mol; $v'_{SRK}$ —采用 SRK 方程求解的液相比容,m<sup>3</sup>/mol; $c$ —修正系数,m<sup>3</sup>/mol; $\sigma_0$ —平面液体的表面张力,N/m; $N$ —单个液滴中的分子数; $k$ —误差; $J_{cal}$ —模型计算成核率结果,1/(m<sup>3</sup>·s); $J_{exp}$ —成核率实验数据结果,1/(m<sup>3</sup>·s)。上标“\*”表示临界成核状态,上标“0”表示化学势计算标准态;下标“v”表示气相,下标“l”表示液相,下标“s”表示气体饱和状态;下标“CNT”表示经典成核理论,下标“ICCT”表示内部一致经典成核理论。

## 参 考 文 献

- [1] Alfyorov V, Bagirov L, Dmitriev L, et al. Supersonic nozzle efficiently separates natural gas components[J]. Oil & Gas Journal, 2005, 103(30): 53-58.
- [2] Bakhtar F, Mohammadi Tochai M T. An investigation of two-dimensional flows of nucleating and wet steam by the time-marching method[J]. International Journal of Heat and Fluid Flow, 1980, 2(1): 5-18.
- [3] Wen Chuang, Cao Xuewen, Yang Yan. Swirling flow of natural gas in supersonic separators[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2011, 50(7): 644-649.
- [4] Wen Chuang, Cao Xuewen, Yang Yan, et al. Swirling effects on the performance of supersonic separators for natural gas separation[J]. Chemical Engineering & Technology, 2011, 34(9): 1575-1580.
- [5] Wen Chuang, Cao Xuewen, Yang Yan, et al. Supersonic swirling characteristics of natural gas in convergent-divergent nozzles[J]. Petroleum Science, 2011, 8(1): 114-119.
- [6] Wen Chuang, Cao Xuewen, Yang Yan, et al. Numerical simulation of natural gas flows in diffusers for supersonic separators[J]. Energy, 2012, 37(1): 195-200.
- [7] Wen Chuang, Cao Xuewen, Yang Yan, et al. Evaluation of natural gas dehydration in supersonic swirling separators applying the Discrete Particle Method[J]. Advanced Powder Technology, 2012, 23(2): 228-233.
- [8] Liu Hengwei, Liu Zhongliang, Feng Yongxun, et al. Characteristics of a supersonic swirling dehydration system of natural gas[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2005, 13(1): 9-12.

- [9] Jiang Wenming, Liu Zhongliang, Liu Hengwei, et al. Influences of friction drag on spontaneous condensation in water vapor supersonic flows[J]. Science in China Series E: Technological Sciences, 2009, 52(9): 2635-2659.
- [10] Ma Qingfen, Hu Dapeng, Jiang Jingzhi, et al. A turbulent Eulerian multi-fluid model for homogeneous nucleation of water vapour in transonic flow[J]. International Journal of Computational Fluid Dynamics, 2009, 23(3): 221-231.
- [11] Ma Qingfen, Hu Dapeng, Jiang Jingzhi, et al. Numerical study of the spontaneous nucleation of self-rotational moist gas in a converging-diverging nozzle[J]. International Journal of Computational Fluid Dynamics, 2010, 24(1/2): 29-36.
- [12] 文闯, 曹学文, 杨燕, 等. 一种先旋流后膨胀型超声速分离器脱水性能实验研究[J]. 石油学报, 2012, 33(2): 310-314.  
Wen Chang, Cao Xuewen, Yang Yan, et al. A dehydration experiment on a new-style supersonic swirling separator[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(2): 310-314.
- [13] 蒋文明, 刘中良, 刘杨. 三组分混合物超音速凝结机理[J]. 石油学报, 2012, 33(4): 711-715.  
Jiang Wenming, Liu Zhongliang, Liu Yang. Condensation mechanism of the ternary mixture in supersonic flows[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(4): 711-715.
- [14] Wen Chuang, Cao Xuewen, Yan Yan, et al. An unconventional supersonic liquefied technology for natural gas[J]. Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research, 2012, 30(1): 651-660.
- [15] 杨文, 曹学文, 李开源, 等. 甲烷气体自发凝结流动过程数值模拟研究[C]//第十三届全国水动力学学术会议暨第二十六届全国水动力学研讨会论文集, 山东青岛: [s. n.], 2014.  
Yang Wen, Cao Xuewen, Li Kaiyuan, et al. Numerical simulation of spontaneous condensation of methane[C]// Proceedings of the 13th National Congress on Hydrodynamics & 26th National Conference on Hydrodynamics. Qingdao, Shandong: [s. n.], 2014.
- [16] Volmer M, Weber A. Nuclei formation in supersaturated states[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1926, 119: 277-301.
- [17] Girshick S L, Chiu C P. Kinetic nucleation theory: a new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor[J]. The Journal of Chemical Physics, 1990, 93(2): 1273-1277.
- [18] Girshick S L. Comment on: "self-consistency correction to homogeneous nucleation theory"[J]. The Journal of Chemical Physics, 1991, 94(1): 826-827.
- [19] 刘恒伟. 超音速分离管的研发及其流动与传热传质特性的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2006.  
Liu Hengwei. Development of supersonic separator and study of its flow and heat and mass transfer characteristics[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2006.
- [20] Tolman R C. Consideration of the Gibbs theory of surface tension[J]. The Journal of Chemical Physics, 1948, 16(8): 758-774.
- [21] Tolman R C. The effect of droplet size on surface tension[J]. The Journal of Chemical Physics, 1949, 17(3): 333-337.
- [22] Benson G C, Shuttleworth R. The surface energy of small nuclei[J]. The Journal of Chemical Physics, 1951, 19(1): 130-131.
- [23] 黄跃. 蒸汽透平中自发凝结及流动特性的理论和试验研究[D]. 西安: 西安交通大学, 1987.  
Huang Yue. Theoretical and experimental research on steam spontaneous condensation and flow characteristics[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 1987.
- [24] Campbell B A, Bakhtar F. Condensation phenomena in high speed flow of steam[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 1970, 185(1): 395-405.
- [25] Campbell B A, Bakhtar F. Condensation phenomena in high speed flow of steam-experimental apparatus[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 1973, 187(1): 199-205.
- [26] Wölk J, Strey R. Homogeneous nucleation of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in comparison; the isotope effect[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(47): 11683-11701.
- [27] Ghosh D, Manka A, Strey R, et al. Using small angle x-ray scattering to measure the homogeneous nucleation rates of n-propanol, n-butanol, and n-pentanol in supersonic nozzle expansions[J]. The Journal of Chemical Physics, 2008, 129(12): 191-195.
- [28] Ghosh D, Bergmann D, Schwering R, et al. Homogeneous nucleation of a homologous series of n-alkanes (C<sub>i</sub>H<sub>2i+2</sub>, i = 7-10) in a supersonic nozzle[J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(2): 024307.

(收稿日期 2015-12-09 改回日期 2016-05-05 编辑 宋宁)

版权所有