

柴油机排气稀释过程中挥发性纳米颗粒形成和变化特性

李新令, 黄震

上海交通大学动力机械与工程教育部重点实验室, 上海 200240

E-mail: lx1@sjtu.edu.cn

2011-09-01 收稿, 2011-11-03 接受

国家自然科学基金(51006067)和高等学校博士学科点专项科研基金(20070248024)资助

摘要 建立了描述柴油机排气稀释过程中挥发性纳米颗粒形成和变化的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 二元均相成核和气溶胶动力学耦合模型. 利用该模型模拟计算 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 二元均相成核作用下分子团簇的生成率和团簇粒径等参数, 以及分子团簇向挥发性纳米颗粒转化过程的气溶胶动力学作用; 并考察了燃料硫含量和实验室内稀释采样条件变化对柴油机排气中挥发性纳米颗粒数浓度粒径分布的影响. 研究表明: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 二元均相成核作用产生大量分子团簇, 燃料硫、温度、湿度对分子团簇的生成率和团簇粒径产生显著影响. 凝并作用使成核作用产生的分子团簇由单分散系向多分散系转化, 形成挥发性纳米颗粒; 凝结作用进一步促进颗粒向大粒子方向迁移, 排气中碳烟粒子会抑制挥发性纳米颗粒的形成; 燃料硫含量和稀释参数(初级通道内混合气稀释比、温/湿度和停留时间)等均显著影响挥发性纳米颗粒的数浓度粒径分布.

关键词

柴油机尾气
挥发性纳米颗粒
 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 二元
均相成核
气溶胶动力学
变化

研究表明, 环境空气中的纳米颗粒会诱发肺癌等疾病, 对人体健康会产生严重危害, 因此环境空气中纳米颗粒污染开始受到广泛关注^[1]. 随着城市机动车保有量的迅速增加, 机动车排放已经成为城市大气环境中纳米颗粒的主要来源^[2]. 机动车尤其是柴油车排气中含有大量的硫酸、水蒸气和碳氢等组分, 在环境空气的稀释和冷却作用下, 会发生一系列物理化学变化, 从而形成挥发性纳米粒子^[3]. 国际上几个研究小组开展了柴油机排气稀释过程中挥发性纳米颗粒形成和变化特性的实验研究^[4-6], 这些研究表明, 稀释空气的温、湿度, 排气稀释混合时间等对排气中挥发性纳米颗粒的数浓度和粒径分布产生显著影响. 最近有学者开展了排气中挥发性纳米颗粒模拟方面的研究^[7,8], 主要是针对排气中纳米颗粒在环境空气中的演化过程开展的, 并未对挥发性纳米粒子形成和变化机理进行系统认识, 因此需要进一步深入研究.

本文通过建立 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 二元均相成核和气溶

胶动力学耦合模型, 模拟计算实验室稀释条件下柴油机尾气中挥发性纳米颗粒的形成和变化特性. 主要内容包括: (1) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 二元均相成核作用下分子团簇的生成率及团簇粒径; (2) 分子团簇向挥发性纳米颗粒转化过程中的气溶胶动力学作用; (3) 燃料硫含量以及实验室内稀释采样条件变化对挥发性纳米颗粒数浓度粒径分布的影响, 最后将模拟结果和试验结果进行了比较.

1 数学模型

成核、凝并和凝结/挥发作用导致颗粒粒径分布变化可由颗粒离散动力学方程进行描述^[9]:

$$\frac{dN_k}{dt} = \underbrace{J(t)\delta_k}_{\text{成核}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} \beta_{k-j,j} N_{k-j,j} N_j}_{\text{凝并}} - \underbrace{N_k \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{k,j} N_j}_{\text{凝并}} + \underbrace{\beta_{1,k-1} N_1 N_{k-1} - \beta_{1,k} N_1 N_k}_{\text{凝结/挥发}}, \quad (1)$$

式中, N_k 为粒径为 $D_{p,k}$ 的颗粒的数浓度, β_{kj} 表示 k 和 j 粒子的凝并系数, N_1 为半挥发性组分分子数浓度, δ_k 为粒径分配因子.

研究表明柴油机排气尾流中, 只有硫酸组分能够达到过饱和而发生均相成核作用. 这是由于在 H_2SO_4 - H_2O 混合蒸气系统中, 当温度 $T=298$ K, 相对湿度为 50% 时, 只要 H_2SO_4 的分压超过 1.3×10^{-8} Pa, 成核作用会迅速发生. 这表明极低 H_2SO_4 蒸气含量仍可以在相对湿度低到 50% 的大气中触发核化机制, 而柴油机燃用传统柴油(较高的硫含量), 燃料中的硫能够转化成 SO_3 , 遇水会发生均相成核作用. 因此认为 H_2SO_4 - H_2O 二元均相成核作用会对柴油机挥发性纳米颗粒排放产生较大的影响^[10].

H_2SO_4 - H_2O 二元成核率为^[11]

$$J = C \exp(-\Delta G^*/k_b T), \quad (2)$$

式中, C 为频率因子, k_b 为 Boltzman 常数; ΔG^* 为形成分子团簇所需的临界自由能.

蒸气中形成团簇前后系统吉布斯自由能变化为^[12]

$$\Delta G = -n_a kT \ln \frac{A_{ag}}{A_{al}} - n_w kT \ln \frac{A_{wg}}{A_{wl}} + 4\pi r^2 \sigma, \quad (3)$$

式中:

$$A_{ag} = \frac{p_a}{p_{as}} = \frac{RT[H_2SO_4]}{p_{as}}, \quad (4)$$

$$A_{al} = \frac{p_{a,sol}}{p_{as}}, \quad (5)$$

$$A_{wg} = \frac{p_w}{p_{ws}} = \frac{RT[H_2O]}{p_{ws}}, \quad (6)$$

$$A_{wl} = \frac{p_{w,sol}}{p_{ws}}, \quad (7)$$

其中 A_{ag} 和 A_{al} 分别为气相和液相中硫酸的活性, A_{wg} 和 A_{wl} 分别为气相和液相中水的活性, p_a 和 p_w 分别为硫酸和水的分压; p_{as} 和 p_{ws} 分别为平纯液面上硫酸和水的饱和蒸气压; $p_{a,sol}$ 和 $p_{w,sol}$ 分别为平的溶液液面上硫酸和水的饱和蒸气压; r 为团簇半径, σ 为表面张力.

分子团簇半径和临界自由能可由下式获得:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_a} \right)_n = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_w} \right)_n = 0, \quad (8)$$

求解得到团簇半径 r^* 为

$$r^* = \frac{2\sigma V}{kT \left(x_a \ln \frac{A_{ag}}{A_{al}} + x_w \ln \frac{A_{wg}}{A_{wl}} \right)}, \quad (9)$$

临界吉布斯自由能为

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \sigma, \quad (10)$$

其中 x_a 和 x_w 分别为团簇中硫酸和水分子的摩尔分数.

2 试验装置和参数设定

试验发动机为一台中型柴油机, 柴油机在 2200 r/min, 60% 负荷工况下恒定运行. 试验基准燃料为市售 0 号柴油, 燃料硫含量(FSC)为 0.04%, 通过燃用天然气合成油与基准燃料排放结果相比较, 研究燃料硫含量对排气中挥发性纳米颗粒的影响. 假设燃料中的硫生成 SO_3 的转化率为 4%^[13,14], 则根据质量守恒, 得到原排气中硫酸的分子数浓度. 为简化计算过程, 假定排气中半挥发性碳氢组分均为 C16 组分, C16 的浓度根据文献[14]中的方法进行确定.

本文采用的两级稀释取样测试系统在文献[15, 16]中有详细介绍. 测试过程简要描述为: 将部分发动机排气和经过高效空气过滤器(HEPA)的稀释空气同时引入初级稀释通道中, 通过调节导气管上阀门的开度, 调节引入初级稀释通道内的废气量, 从而控制初级稀释通道的稀释比例. 采用硅胶去除稀释空气中的水汽, 使空气湿度低于 10%, 通过向通道内加入水蒸气调节通道内的湿度; 通过向通道内引入热空气调节通道内的温度. 将经过初级通道稀释混合后的部分混合气引入二级稀释通道内进一步进行稀释, 将经过两级稀释后的部分稀释混合气引入颗粒分析仪器(3034 型扫描电迁移颗粒粒径分析仪, 美国 TSI 公司)进行数浓度和粒径分布测试.

在保持其他条件不变情况下, 分别改变初级通道内混合气温度(PDT)、相对湿度(PRH)、停留时间(RT)和稀释比(PDR)等稀释参数, 基准值和参数变化范围如表 1 所示. 各项测试中每调节 1 次参数, 进行 10 min 测试, 完成 3 组 SMPS 采样.

3 计算结果

3.1 H_2SO_4 - H_2O 二元均相成核作用下分子团簇的生成率和团簇粒径

H_2SO_4 - H_2O 二元均相成核理论认为: 气相硫酸

表1 基准值和参数变化范围

参数	基准值	模拟参数变化范围	试验参数值
燃料硫含量 FSC (%)	0.04	0.001~0.1	0, 0.04
初级通道混合气温度 PDT ()	32	25~55	32, 43, 56
初级通道混合气湿度 PRH (%)	60	10~100	18, 60, 84, 92
初级通道内混合气停留时间 RT (s)	0.5	0.01~2.0	0.5, 2.2
初级通道稀释比 PDR	15	4~35	6, 15, 38

分子与水蒸气发生均相成核作用形成分子团簇，分子团簇不断增长而形成挥发性纳米颗粒，因此成核作用在挥发性纳米粒子的形成过程中起关键作用。成核作用的两个关键参数分别为分子团簇的生成率和团簇粒径，硫酸蒸气和水蒸气达到一定的饱和度时，发生相变，形成分子团簇，单位时间内形成分子团簇的数浓度称为成核率，成核率也表示单位时间内分子团簇数浓度的增加量。

图 1(a)给出了 FSC、温度和湿度变化对团簇粒径的影响。模拟结果表明， $H_2SO_4-H_2O$ 二元均相成核作用生成 1~2 nm 的分子团簇，团簇粒径随 FSC 增加呈指数规律减小，FSC 由 0.001% 增加到 0.01% 时，团簇粒径减小幅度较大，继续增加 FSC，团簇粒径减小趋缓，团簇粒径随湿度增加而减小，高温时湿度增加对团簇粒径的影响更显著，团簇粒径随温度增加有所增大。

图 1(b)给出了 FSC、温度和湿度变化对团簇成核率的影响。成核率随含 FSC 增加显著增大，成核率随湿度增加而增大，高温时湿度增加对成核率的影响更显著，如 FSC 为 0.05% 时，55℃ 和 25℃ 时湿度由 10% 增加到 100% 时，成核率分别增大 11 和 1 个数量级。成核率随温度降低显著增大，如 FSC 为 0.05%，相同湿度条件下，25℃ 时成核率比 55℃ 时增大 2~12 数量级。

3.2 分子团簇向挥发性纳米颗粒转化过程中的气溶胶动力学作用

图 2 给出了分子团簇向挥发性纳米颗粒转化过程中的气溶胶动力学作用。表 2 为 $D_p > 3$ nm 颗粒数浓度、几何平均粒径以及几何标准差随停留时间的变化。图 2(a) 得到作用时间由 0.01 s 增加到 2 s 时， $D_p > 3$ nm 颗粒几何平均粒径由 3.2 nm 增大到 7.4 nm，几何标准差由 1.01 增大到 1.58，表明随作用时间增加，受凝并作用影响，颗粒由单分散状态向多分散状态逐渐

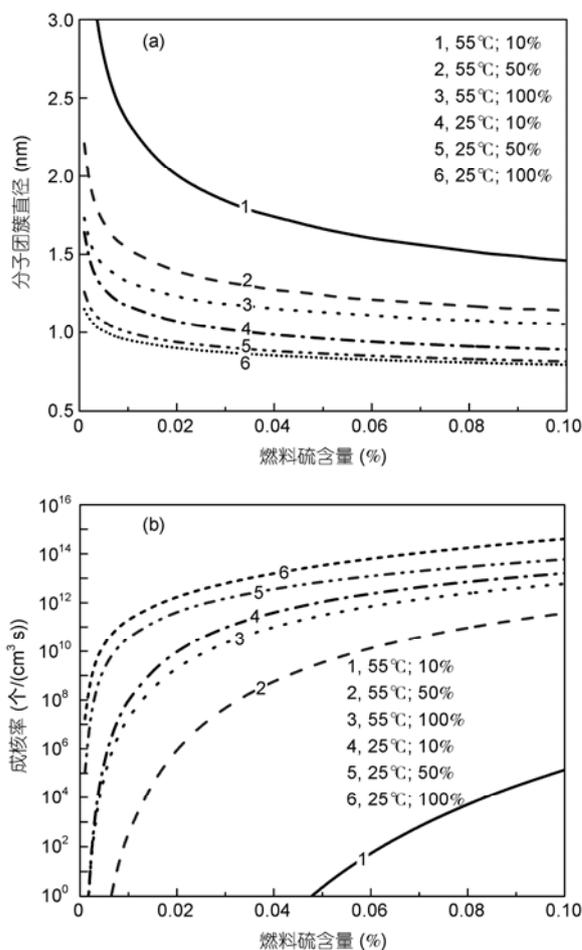


图1 $H_2SO_4-H_2O$ 二元均相成核作用下分子团簇 (a) 粒径; (b) 生成率

转变，并向大粒子方向发展。尾气中含有 C16 组分 (浓度为 10^{14} 个/cm³) 时 (见图 2(b))，受 HC 凝结作用的影响，微粒向大粒子方向迁移的程度明显增加，即作用时间由 0.01 s 增加到 2 s 时， $D_p > 3$ nm 颗粒几何平均粒径由 3.7 nm 增大到 21.5 nm；当尾气中同时含有 C16 (浓度为 10^{14} 个/cm³) 和碳烟粒子 (浓度为 10^7 个/cm³，几何平均粒径为 130 nm，几何标准差为 1.8) 时 (图 2(c))，

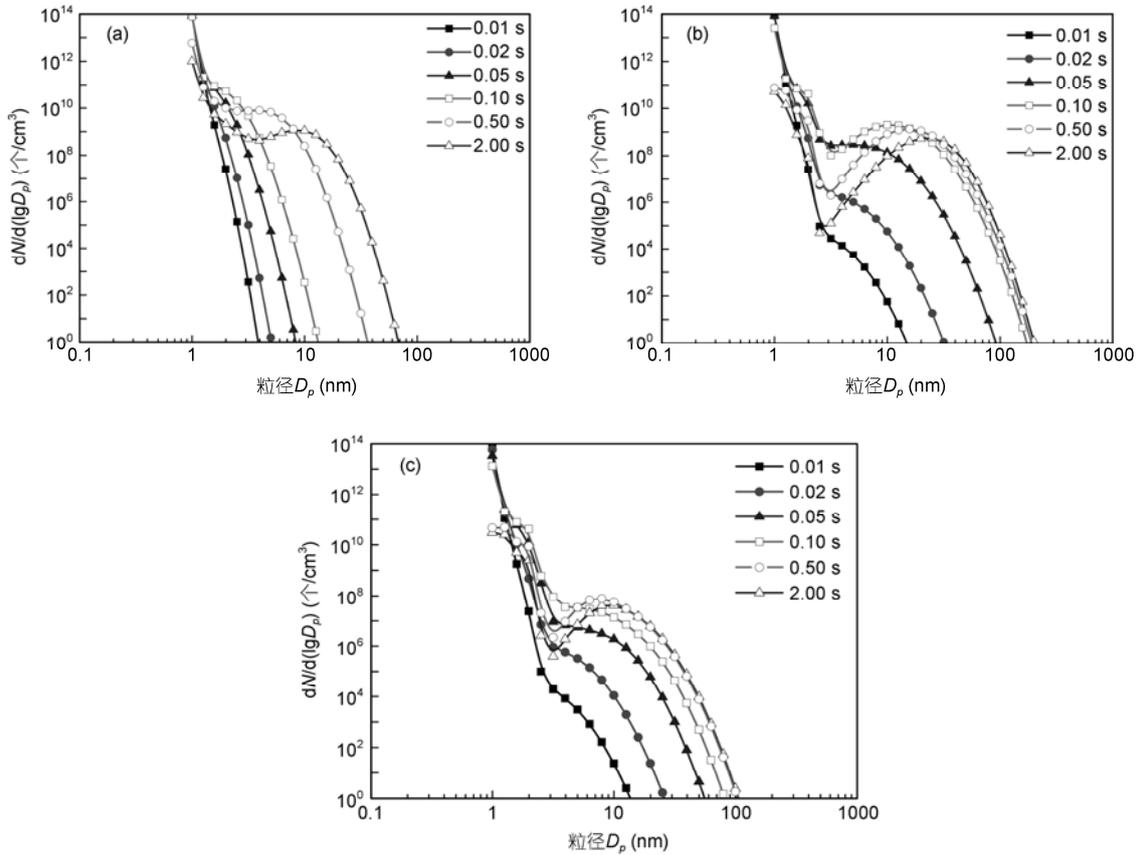


图 2 不同气溶胶动力学作用下(a) 成核+凝并、(b) 成核+凝并+凝结、(c) 成核+凝并+凝结(尾气中含碳烟颗粒)挥发性纳米数浓度粒径分布随作用时间的变化(与表 2 对应)

作用时间由 0.01 s 增加到 2 s 时, $D_p > 3$ nm 颗粒几何平均粒径由 3.6 nm 增大到 9.6 nm, 与不含碳烟粒子时相比, 相同停留时间内 $D_p > 3$ nm 颗粒几何平均粒径明显减小, 且颗粒数浓度明显降低, 这是由于受尾气中碳烟组分的影响, 半挥发性组分凝结和吸附于碳烟表面, 导致微粒凝结增大作用受到抑制, 因此新颗粒的形成, 以及颗粒向大粒子方向迁移作用受到抑制, 这与文献[14]的测试结果相一致。

3.3 FSC 和实验室内稀释采样条件变化对挥发性纳米颗粒数浓度粒径分布的影响

图 3~7 分别给出了 FSC 和实验室内稀释采样条件变化对挥发性纳米颗粒数浓度粒径分布影响的模拟和试验结果。由图 3~7 知模拟结果与测试结果具有相同的变化趋势, 表明利用上述模型对柴油机尾气中挥发性纳米粒子形成和变化特性进行分析是可行的。由于实际柴油机排气颗粒组分十分复杂, 除包含

硫酸和碳氢组分外, 还含有硫酸盐、硝酸盐、金属以及大量的半挥发性组分, 表明挥发性纳米颗粒的形成过程十分复杂, 因此模拟结果与测试结果存在一定偏差。

FSC 显著影响挥发性纳米颗粒的粒径分布, 随燃料硫含量增加, 颗粒数浓度显著增加(见图 3), 这与测试结果相一致, 也同文献[17]的测试结果相一致。FSC 由 0.06% 增大到 0.2% 时, 颗粒的峰值粒径向大粒子方向迁移, 这是由于 FSC 增加, 排气中 H_2SO_4 浓度增加, 从而产生较多的分子团簇, 较多的分子团簇在凝并和凝结作用下容易形成大的粒子。

当 $PDT > 50^\circ C$ 时, $H_2SO_4-H_2O$ 二元均相成核作用较弱(见图 4), 仅有少量颗粒产生。 $PDT < 45^\circ C$ 时, 颗粒数浓度随 PDT 降低显著增加, 这是由于降低温度会增加混合气中硫酸、水和半挥发性 HC 等的蒸气压, 成核和凝结作用增强(见图 2), 从而产生较多的颗粒组分。

表2 不同气溶胶动力学作用下 $D_p > 3 \text{ nm}$ 挥发性纳米颗粒数浓度粒径分布参数随作用时间的变化

停留时间(s)		0.01	0.02	0.05	0.1	0.5	2.0
成核+凝并	数浓度($D_p > 3 \text{ nm}$)(个/ cm^3)	3.5×10^2	1.0×10^5	1.1×10^8	5.2×10^9	2.8×10^{10}	5.8×10^9
	几何平均粒径(nm)	3.2	3.2	3.2	3.3	4.4	7.4
	几何标准差	1.01	1.02	1.04	1.08	1.32	1.58
成核+凝并+凝结	数浓度($D_p > 3 \text{ nm}$)(个/ cm^3)	5.0×10^4	6.0×10^6	1.6×10^9	1.0×10^{10}	6.2×10^{10}	2.5×10^9
	几何平均粒径(nm)	3.7	4.1	5.6	10.7	15.2	21.5
	几何标准差	1.22	1.32	1.54	1.57	1.51	1.50
成核+凝并+凝结 (含碳烟)	数浓度($D_p > 3 \text{ nm}$)(个/ cm^3)	3.1×10^4	2.0×10^6	3.2×10^7	2.4×10^8	3.0×10^8	1.7×10^8
	几何平均粒径(nm)	3.6	3.9	4.4	5.6	8.1	9.6
	几何标准差	1.21	1.29	1.50	1.55	1.45	1.44

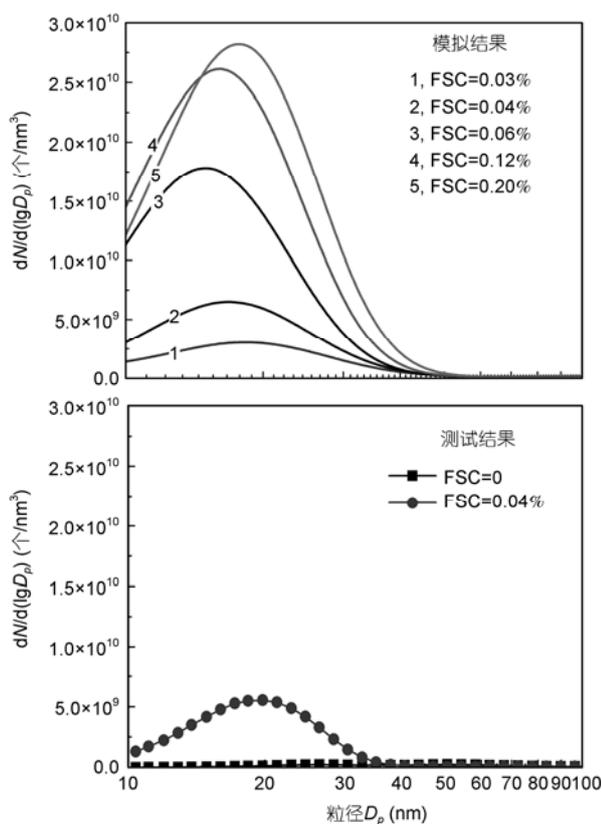


图3 FSC对挥发性纳米颗粒数浓度粒径分布的影响

PRH由20%增加到100%时,颗粒数浓度显著增加,这与测试结果相一致,也同文献[18]的测试结果相一致.显然,PRH增加,混合气中水分子的蒸气压显著增加,成核作用增强,产生较多的分子团簇,较多的分子团簇容易形成较多的挥发性纳米颗粒,由于增加水分子的蒸气压有效降低了团簇粒径,因此随湿度增加颗粒向小粒子方向迁移(见图5).

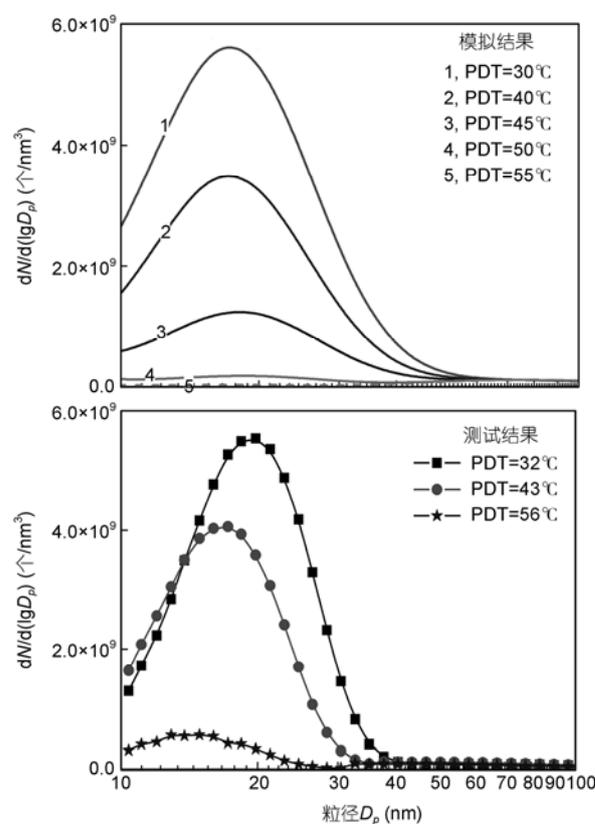


图4 PDT对挥发性纳米颗粒数浓度粒径分布的影响

RT对颗粒粒径分布的影响可分为两个阶段:当 $RT < 0.15 \text{ s}$ 时,RT增加,颗粒粒径向大粒子方向偏移,颗粒数浓度显著增加;当 $RT > 0.15 \text{ s}$ 时,RT增加,颗粒粒径继续向大粒子方向偏移,而颗粒数浓度显著降低.这是由于随RT增加,成核作用不断产生分子团簇,团簇粒径在凝并和凝结作用下不断增大,而颗粒的凝并作用则会抑制颗粒数浓度的增加(如图2(b),(c))

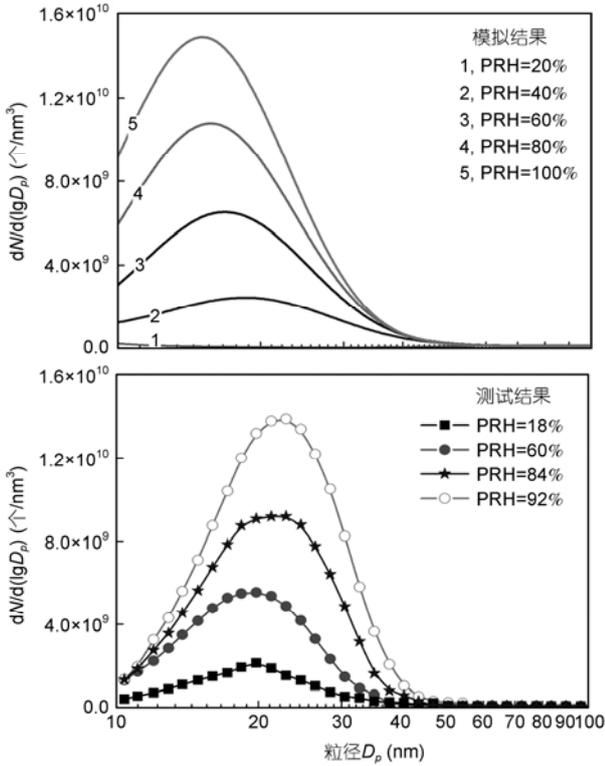


图5 PRH对挥发性纳米颗粒数浓度粒径分布的影响

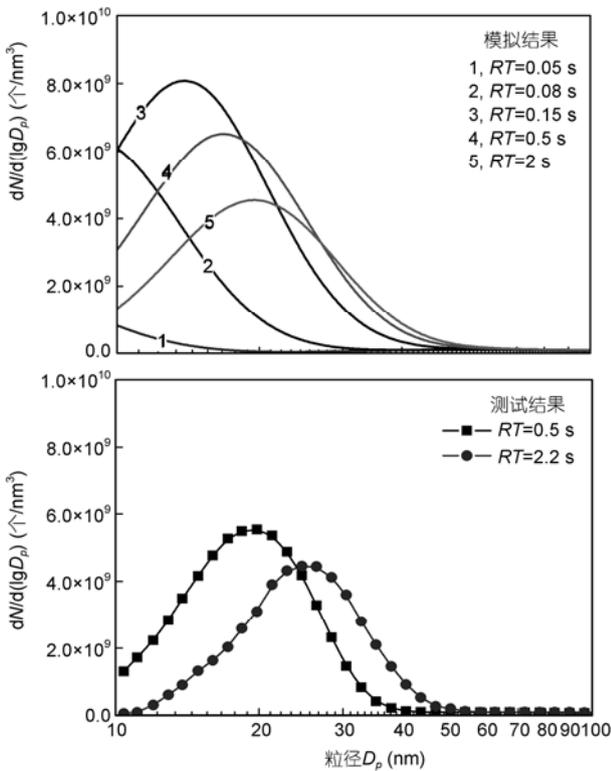


图6 RT对挥发性纳米颗粒数浓度粒径分布的影响

所示). 在较短的停留时间内, 如 RT 由 0.05 s 增加到 0.15 s 时, 成核作用对颗粒数浓度粒径分布的影响作用较显著, 颗粒数浓度增加, 继续增加 RT 至 2 s 时, 凝并作用对颗粒数浓度粒径分布的影响作用较显著, 颗粒数浓度降低, 这与测试结果相一致.

图 7 表明 PDR 对颗粒形成和变化作用会产生显著的影响. 颗粒在 PDR 为 12~15 时达到最大, 而继续增加或减小 PDR 均会降低颗粒数浓度, 这与测试结果相一致, 也同 Mathis 等人^[18]的实验结果相一致. PDR 由 12 降低到 4 时, 颗粒数浓度明显降低, 这可能是由于 PDR 较低时, 混合气中含有较多的碳烟组分, 从而抑制了挥发性纳米颗粒的形成; 与 PDR=12 时相比, PDR=4 时颗粒的峰值粒径明显向大粒子方向迁移, 这可能由于 PDR 由 12 降低到 4 时, 混合气中影响颗粒形成和生长的前驱组分分压增加, 前驱组分的凝结作用导致颗粒向大粒子方向偏移; PDR 由 12 增加到 15 时, 颗粒数浓度显著增加, 颗粒峰值粒径向大粒子方向迁移, 这可能由于 PDR 增加, 混合气温度降低导致成核和凝结作用增强, 颗粒数浓度增加, 高

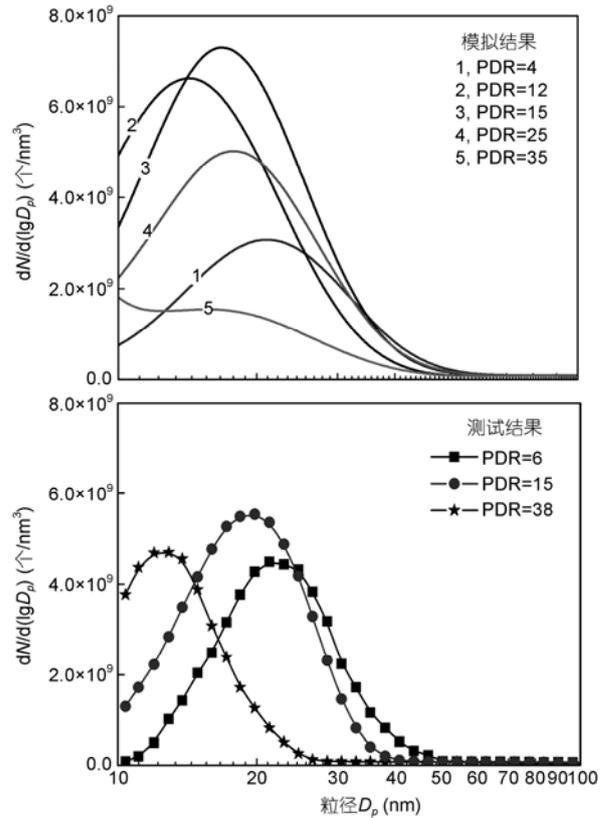


图7 PDR对挥发性纳米颗粒数浓度粒径分布的影响

浓度的颗粒之间的凝并作用导致颗粒向大粒子方向偏移;继续增大PDR,如PDR由15增加到35时,由于影响颗粒形成和生长的前驱组分分压降低,动力学作用减弱,颗粒数浓度下降.

4 结论

$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 二元均相成核作用生成 1~2 nm 左右的分子团簇,团簇粒径随 FSC 增加呈指数规律减小,FSC由0.001%增大到0.01%时,团簇粒径减小幅度较大,含硫量继续增大,团簇粒径减小趋缓,团簇粒径随湿度增加而减小,高温时湿度对团簇粒径的影响更显著,团簇粒径随温度增加有所增大.成核率随FSC和湿度增加而增大,高温时湿度变化对成核率的影响更显著.

$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 二元均相成核作用产生的分子团簇,在凝并作用下由单分散系向多分散系转化,并向大

粒子方向迁移,凝结作用进一步促进颗粒向大粒子方向迁移,排气中碳烟粒子由于吸附了尾气中的 H_2SO_4 和HC等挥发性组分,从而会抑制纳米粒子的形成和增长.

FSC 和实验室内稀释采样条件变化显著影响挥发性纳米颗粒的数浓度粒径分布:FSC和PRH增加以及PDT降低均显著增加尾气中的挥发性纳米粒子数浓度;随RT增加,成核作用不断产生 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 分子团簇,团簇在凝并和凝结作用下粒径不断增大,同时颗粒的凝并作用会导致其数浓度下降,在动力学作用相互竞争下,颗粒数浓度随RT增加呈先增加后减小趋势;PDR增加,一方面能够降低稀释混合气的温度,促进成核作用,另一方面降低了混合气中 H_2SO_4 和HC等组分的蒸气压,抑制了成核、凝并和凝结作用,因此颗粒数浓度在PDR=12~15时达到最大值.

参考文献

- Liao C M, Chio C P, Chen W Y, et al. Lung cancer risk in relation to traffic-related nano/ultrafine particle-bound PAHs exposure: A preliminary probabilistic assessment. *J Hazard Mater*, 2011, 190: 150-158
- Charron A, Harrison R M. Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere. *Atmos Environ*, 2003, 37: 4109-4119
- Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 1998. 520-524
- Mathis U, Mohr M, Zenobi R. Effect of organic compounds on nanoparticle formation in diluted diesel exhaust. *Atmos Chem Phys*, 2004, 4: 609-620
- Wong C P, Chan T L, Leung C W. Characterisation of diesel exhaust particle number and size distributions using mini-dilution tunnel and ejector-diluter measurement techniques. *Atmos Environ*, 2003, 37: 4435-4446
- 成晓北, 黄荣华, 陈德良. 测量条件对柴油机排放PM粒径分布的影响. *车用发动机*, 2006, 1: 53-57
- Zhang K M, Wexler A S. Evolution of particle number distribution near roadways: Part I. Analysis of aerosol dynamics and its implications for engine emission measurement. *Atmos Environ*, 2004, 38: 6643-6653
- 付娟, 宁智, 卢小珍. 汽车排气颗粒的形成及其演变分析. *环境科学与管理*, 2006, 31: 56-58
- Fuchs N A. *Mechanics of Aerosols*. New York: Pergamon Press, 1964. 21
- Doyle G J. Self-nucleation in the sulfuric acid-water system. *J Chem Phys*, 1961, 35: 795-799
- Reiss J. The kinetics of phase transition in binary system. *J Chem Phys*, 1950, 18: 840-848
- Roedel W. Measurement of sulfuric acid saturation vapor pressure: Implications for aerosol formation by heteromolecular nucleation. *J Aerosol Sci*, 1979, 10: 375-386
- Shi J P, Harrison R M. Investigation of ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 3730-3736
- Vouitsis E, Ntziachristos L, Samaras Z. Modelling of diesel exhaust aerosol during laboratory sampling. *Atmos Environ*, 2005, 39: 1335-1345
- 李新令, 黄震, 王嘉松, 等. 二甲醚发动机超细颗粒排放属性实验研究. *科学通报*, 2007, 52: 1707-1713
- 李新令. 发动机超细颗粒排放特性及其在排气稀释过程中变化研究. 博士学位论文. 上海: 上海交通大学, 2007
- 刘伟, 张武高, 李新令, 等. 低硫柴油直喷燃烧超细颗粒排放特性研究. *科学通报*, 2009, 54: 1773-1778
- Mathis U, Ristimaki J, Mohr M. Sampling conditions for the measurement of nucleation mode particles in the exhaust of a diesel vehicle. *Aerosol Sci Technol*, 2004, 38: 1149-1160