



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106680057 B

(45)授权公告日 2019.08.09

(21)申请号 201611229980.8

G01N 15/06(2006.01)

(22)申请日 2016.12.27

B82Y 30/00(2011.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106680057 A

(56)对比文件

US 6330060 B1,2001.12.11,

US 2014033915 A1,2014.02.06,

WO 2016011447 A1,2016.01.21,

CN 104297118 A,2015.01.21,

US 2014029154 A1,2014.01.30,

CN 105334146 A,2016.02.17,

US 2003082825 A1,2003.05.01,

WO 0229382 A1,2002.04.11,

CN 1900681 A,2007.01.24,

CN 102803925 A,2012.11.28,

CN 104297118 B,2016.08.24,

WO 2016180906 A1,2016.11.17,

审查员 胡正耀

(43)申请公布日 2017.05.17

(73)专利权人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市蜀山区蜀山路350号

(72)发明人 张礁石 刘建国 桂华侨 余同柱

杨义新 杜朋 王文誉 赵欣

王杰 程寅 陆亦怀 刘文清

(74)专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通

合伙) 34115

代理人 梁美珠 奚华保

(51)Int.Cl.

G01N 1/30(2006.01)

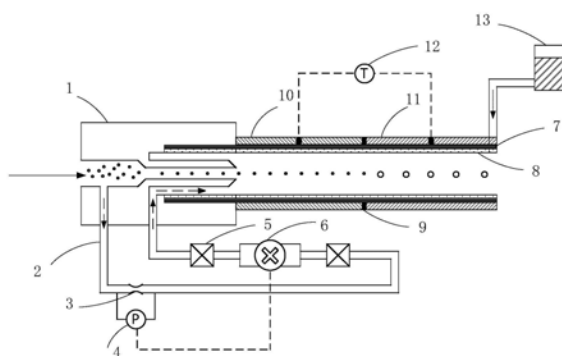
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种纳米级颗粒物过饱和增长装置及控制方法

(57)摘要

本发明涉及一种纳米级颗粒物过饱和增长装置及控制方法。该装置包括颗粒物样气通道、鞘气通道、饱和水蒸气通道、去离子水通道、气流比例控制装置和温度梯度控制装置。本发明是基于水蒸气凝结原理,将洁净鞘气包裹的带有大气颗粒物的样气通过饱和水蒸气通道,利用半导体制冷器和柔性加热器控制两级饱和水蒸气通道的温度,产生温度梯度,利用水蒸气扩散速率高于气体传热速率的特性使颗粒物周围的水蒸气过饱和,使得水蒸气凝结在颗粒物表面,促进颗粒物粒径增长。通过控制样气和鞘气的流量比例,或控制两级饱和水蒸气通道的温度差,来调节水蒸气过饱和度,实现对过饱和增长后的颗粒物粒径大小的动态控制。



1. 一种纳米级颗粒物过饱和增长装置的控制方法,其特征在于:所述纳米级颗粒物过饱和增长装置,包括颗粒物样气通道、鞘气通道、饱和水蒸气通道、去离子水通道、气流比例控制装置和温度梯度控制装置;

所述颗粒物样气通道包括样气管道以及分别安装在样气管道上的样气流量计与样气真空泵;所述鞘气通道包括鞘气管道以及分别安装在鞘气管道上的过滤器、鞘气流量计与鞘气真空泵;所述饱和水蒸气通道包括从内向外依次同轴设置的微孔内衬管和不锈钢套管;所述去离子水通道包括去离子水储存装置以及与去离子水储存装置相连的可调速水泵;所述气流比例控制装置包括压差测量系统、信号放大电路和真空泵驱动电路;所述压差测量系统包括开设在鞘气管道上的限流小孔以及用于测量限流小孔两端的压差的压差式传感器;所述温度梯度控制装置包括依次包裹在不锈钢套管外壁上的半导体制冷器与柔性加热器、分别设置在柔性加热器与不锈钢套管之间以及半导体制冷器与不锈钢套管之间的两个温度传感器、与温度传感器相连的数据采集系统、以及与半导体制冷器和柔性加热器相连的电流控制电路;

该纳米级颗粒物过饱和增长装置的控制方法包括以下步骤:

(1) 带有大气颗粒物的样气进入颗粒物样气通道后分为两路,一路沿颗粒物样气通道继续流动,另一路经鞘气通道过滤后形成洁净的鞘气后再次进入大气颗粒物样气通道,鞘气包裹着带有大气颗粒物的样气共同进入饱和水蒸气通道;

(2) 可调速水泵以恒定流量将去离子水储存装置中的去离子水输送到饱和水蒸气通道的微孔内衬管内,使去离子水在微孔内衬管和不锈钢管套之间流动,从而使微孔内衬管的内壁湿润,形成水蒸气饱和环境;

(3) 半导体制冷器和柔性加热器将饱和水蒸气通道分为两级,中间用绝热块连接,半导体制冷器工作在制冷模式,柔性加热器工作在加热模式,形成温度梯度;

鞘气包裹着带有大气颗粒物的样气形成的混合气流进入半导体制冷器控制的第一级饱和水蒸气通道,混合气流的流动方向和去离子水的流动方向相反;不锈钢管套与微孔内衬管之间的水蒸气通过微孔内衬管上的通孔向混合气流扩散,形成水蒸气饱和的混合气流,同时使混合气流的温度降低,再进入柔性加热器控制的第二级饱和水蒸气通道,热量和水蒸气同时由微孔内衬管壁向混合气流中心扩散,使得混合气流温度逐渐升高;由于水蒸气扩散速率高于热扩散速率,因此,在第二级饱和水蒸气通道内,混合气流中任意一点处的水蒸气分压大于该点温度下的水蒸气饱和分压,使得混合气流中的大气颗粒物始终处于水蒸气过饱和环境,促进了颗粒物的过饱和增长;

(4) 采用以下两种方式中的任意一种对颗粒物过饱和增长后的粒径大小进行控制:

保持样气和鞘气的流量比例恒定,鞘气包裹着带有大气颗粒物的样气进入饱和水蒸气通道,鞘气将带有大气颗粒物的样气约束在饱和水蒸气通道的中心位置,通过控制半导体制冷器和柔性加热器的工作温度,调节两级饱和水蒸气通道的外壁温度差,改变饱和水蒸气通道中心的水蒸气过饱和度,对颗粒物过饱和增长后的粒径大小进行控制;

或者,保持两级饱和水蒸气通道外壁的温度差恒定,使得饱和水蒸气通道内水蒸气过饱和度分布恒定,改变混合气流中鞘气和样气的气流比例,使带有大气颗粒物的样气通过不同的过饱和度区域,改变颗粒物过饱和增长条件,对颗粒物过饱和增长后的平均粒径大小进行控制。

2. 根据权利要求1所述的一种纳米级颗粒物过饱和增长装置的控制方法,其特征在于:所述半导体制冷器和柔性加热器之间设有绝热块。

3. 根据权利要求1所述的一种纳米级颗粒物过饱和增长装置的控制方法,其特征在于:所述不锈钢套管的内径不小于12mm,且不锈钢套管采用316L不锈钢材质。

4. 根据权利要求1所述的一种纳米级颗粒物过饱和增长装置的控制方法,其特征在于:所述微孔内衬管的内径不小于9mm;所述微孔内衬管采用e-PTFE膨体聚四氟乙烯材料;所述微孔内衬管的管壁上开设有若干通孔,且通孔的孔隙尺寸小于 $0.5\mu\text{m}$ ,孔隙率大于80%。

## 一种纳米级颗粒物过饱和和增长装置及控制方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及气溶胶监测技术领域,具体涉及一种利用水蒸气凝结促进纳米级颗粒物过饱和和增长装置及控制方法。

### 背景技术

[0002] 颗粒物在过饱和环境下凝结增长达到光学方法可测量的粒径范围是大气超细颗粒物(粒径小于100nm)测量的主要手段。水蒸气分子在颗粒物表面的凝结可以促进颗粒物粒径的增长,颗粒物过饱和和增长后的粒径大小与所处的水蒸气过饱和度有直接关系,获取不同水蒸气过饱和度条件下的颗粒物增长后的粒径大小信息有助于分析大气颗粒物的化学组分和凝结增长特征。中国专利CN104297118A中提到了一种利用正丁醇蒸气过饱和和促进颗粒物凝结增长测量3nm~5 $\mu$ m颗粒物数浓度的装置,其利用了正丁醇蒸气分子扩散系数小于热扩散系数的原理,固定了饱和溶液装置和冷凝装置的壁面温度(39 $^{\circ}$ C和10 $^{\circ}$ C),颗粒物周围的正丁醇蒸气过饱和度保持不变,不能满足对颗粒物凝结增长后的粒径大小的控制需求。因此,需要设计一种能够动态控制颗粒物凝结增长后粒径大小的颗粒物测量装置。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种利用水蒸气凝结促进纳米级颗粒物过饱和和增长的装置及控制方法,该装置及控制方法能够解决现有技术中存在的不足,对对1nm~100nm之间的纳米颗粒物过饱和和增长过程进行动态控制,使纳米颗粒物过饱和和增长后的粒径在0.1 $\mu$ m~10 $\mu$ m范围内动态变化。

[0004] 为实现上述目的,本发明采用了以下技术方案:

[0005] 一种纳米级颗粒物过饱和和增长装置,包括颗粒物样气通道、鞘气通道、饱和水蒸气通道、去离子水通道、气流比例控制装置和温度梯度控制装置。

[0006] 具体地说,所述颗粒物样气通道包括样气管道以及分别安装在样气管道上的样气流量计与样气真空泵。所述鞘气通道包括鞘气管道以及分别安装在鞘气管道上的过滤器、鞘气流量计与鞘气真空泵。所述饱和水蒸气通道包括从内向外依次同轴设置的微孔内衬管和不锈钢套管。所述去离子水通道包括去离子水储存装置以及与去离子水储存装置相连的可调速水泵。所述气流比例控制装置包括压差测量系统、信号放大电路和真空泵驱动电路。所述压差测量系统包括开设在鞘气管道上的限流小孔以及用于测量限流小孔两端的压差的压差式传感器。鞘气经过限流小孔产生压差,利用压差式传感器测量限流小孔两端的压差,信号放大电路将采集到的压差信号放大,反馈到鞘气真空泵的电压控制端,控制真空泵的抽速;通过设定不同的压差值,调节鞘气流量的变化,以控制鞘气和样气气流的比例。所述温度梯度控制装置包括依次包裹在不锈钢套管外壁上的半导体制冷器与柔性加热器、分别设置在柔性加热器与不锈钢套管之间以及半导体制冷器与不锈钢套管之间的两个温度传感器、与温度传感器相连的数据采集系统、以及与半导体制冷器和柔性加热器相连的电流控制电路。

[0007] 进一步的,所述半导体制冷器和柔性加热器之间设有绝热块。所述的半导体制冷器和柔性加热器分别工作在制冷和加热模式,工作温度可通过上位机软件设定,柔性加热器外壳材料为硅橡胶,由放置在柔性加热器和不锈钢套管之间的温度传感器以及放置在半导体制冷器和不锈钢套管之间的温度传感器来测量饱和水蒸气通道外壁的温度,通过数据采集系统将温度信号反馈到上位机,上位机通过软件命令控制电流控制电路输出信号,调节半导体制冷器和柔性加热器的工作电流,以控制两级饱和水蒸气通道的温度差。

[0008] 进一步的,所述不锈钢套管的内径不小于12mm,且不锈钢套管采用316L不锈钢材质,该材质能够减少水对不锈钢套管内壁的腐蚀。

[0009] 进一步的,所述微孔内衬管的内径不小于9mm;所述微孔内衬管采用e-PTFE膨体聚四氟乙烯材料;所述微孔内衬管的管壁上开设有若干通孔,且通孔的孔隙尺寸小于 $0.5\mu\text{m}$ ,孔隙率大于80%。可调速水泵控制去离子水在微孔内衬管和不锈钢管套之间流动,与微孔内衬管内的混合气流的流向相反,能够促进水蒸气透过微孔内衬管上的通孔渗透到颗粒物气流中。

[0010] 本发明还涉及一种上述纳米级颗粒物过饱和增长装置的控制方法,该方法包括以下步骤:

[0011] (1) 带有大气颗粒物的样气进入颗粒物样气通道后分为两路,一路沿颗粒物样气通道继续流动,另一路经鞘气通道过滤后形成洁净的鞘气后再次进入大气颗粒物样气通道,鞘气包裹着带有大气颗粒物的样气共同进入饱和水蒸气通道。

[0012] (2) 可调速水泵以恒定流量将去离子水储存装置中的去离子水输送到饱和水蒸气通道的微孔内衬管内,使去离子水在微孔内衬管和不锈钢管套之间流动,从而使微孔内衬管的内壁湿润,形成水蒸气饱和环境。

[0013] (3) 半导体制冷器和柔性加热器将饱和水蒸气通道分为两级,中间用绝热块连接,半导体制冷器工作在制冷模式,柔性加热器工作在加热模式,形成温度梯度。

[0014] 鞘气包裹着带有大气颗粒物的样气形成的混合气流进入半导体制冷器控制的第一级饱和水蒸气通道,且混合气流的流动方向和去离子水的流动方向相反。不锈钢管套与微孔内衬管之间的水蒸气通过微孔内衬管上的通孔向混合气流扩散,形成水蒸气饱和的混合气流,同时使混合气流的温度降低,再进入柔性加热器控制的第二级饱和水蒸气通道,热量和水蒸气同时由微孔内衬管壁向混合气流中心扩散,使得混合气流温度逐渐升高;由于水蒸气扩散速率高于热扩散速率,因此,在第二级饱和水蒸气通道内,混合气流中任意一点处的水蒸气分压大于该点温度下的水蒸气饱和分压,使得混合气流中的大气颗粒物始终处于水蒸气过饱和环境,促进了颗粒物的过饱和增长。

[0015] (4) 采用以下两种方式中的任意一种对颗粒物过饱和增长后的粒径大小进行控制:

[0016] 保持样气和鞘气流量的比例恒定,鞘气包裹着带有大气颗粒物的样气进入饱和水蒸气通道,鞘气将带有大气颗粒物的样气约束在饱和水蒸气通道的中心位置,通过控制半导体制冷器和柔性加热器的工作温度,调节两级饱和水蒸气通道的外壁温度差,改变饱和水蒸气通道中心的水蒸气过饱和度,对颗粒物过饱和增长后的粒径大小进行控制;

[0017] 或者,保持两级饱和水蒸气通道的外壁温度差恒定,使得饱和水蒸气通道内水蒸气过饱和度分布恒定,改变混合气流中鞘气和样气的气流比例,使带有大气颗粒物的样气

通过不同的过饱和度区域,改变颗粒物过饱和和增长条件,对颗粒物过饱和和增长后的平均粒径大小进行控制。

[0018] 和现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0019] (1) 本发明所述的纳米级颗粒物过饱和和增长装置是基于水蒸气凝结原理,将洁净的鞘气包裹的大气颗粒物的样气通过饱和水蒸气通道,利用半导体制冷器和柔性加热器控制两级饱和水蒸气通道的温度,产生温度梯度,利用水蒸气扩散速率高于气体传热速率的特性使颗粒物周围的水蒸气过饱和,使得水蒸气凝结在颗粒物表面,促进颗粒物粒径增长。

[0020] (2) 本发明采用膨体聚四氟乙烯材质的微孔管作为防水透气膜,具有耐高温、抗腐蚀、表面张力小等特点,有效促进了水蒸气透过微孔渗透到颗粒物气流中。

[0021] (3) 本发明使用去离子水作为饱和蒸气工作液,替代了传统技术使用的正丁醇等低毒类有机溶液,提高了使用安全性。

[0022] (4) 本发明所述的控制方法,通过控制样气和鞘气的流量比例,或控制两级饱和水蒸气通道的温度差,调节水蒸气过饱和度,实现对过饱和和增长后的颗粒物粒径大小的动态控制。

[0023] (5) 本发明所述的过饱和度控制方法可以有效提高颗粒物过饱和和增长效率,适用于控制粒径范围在1nm~100nm之间的颗粒物过饱和和增长,颗粒物过饱和和增长后的粒径范围为0.1 $\mu$ m~10 $\mu$ m。

## 附图说明

[0024] 图1是纳米级颗粒物过饱和和增长装置的结构示意图;

[0025] 图2是气流比例控制装置的结构示意图。

[0026] 其中:

[0027] 1、颗粒物样气通道,2、鞘气通道,3、限流小孔,4、压差式传感器,5、过滤器,6、鞘气真空泵,7、不锈钢套管,8、微孔内衬管,9、绝热块,10、半导体制冷器,11、柔性加热器,12、温度传感器,13、去离子水储存装置。

## 具体实施方式

[0028] 下面结合附图对本发明做进一步说明:

[0029] 如图1所示,一种利用水蒸气凝结促进纳米颗粒物过饱和和增长的装置,包括颗粒物样气通道1、鞘气通道2、饱和水蒸气通道、去离子水通道、气流比例控制装置、温度梯度控制装置。

[0030] 具体地说,所述颗粒物样气通道包括样气管道以及分别安装在样气管道上的样气流量计与样气真空泵。所述鞘气通道包括鞘气管道以及分别安装在鞘气管道上的过滤器5、鞘气流量计与鞘气真空泵6。所述饱和水蒸气通道包括从内向外依次同轴设置的微孔内衬管8和不锈钢套管7。所述去离子水通道包括去离子水储存装置13以及与去离子水储存装置13相连的可调速水泵。所述气流比例控制装置包括压差测量系统、信号放大电路和真空泵驱动电路。所述压差测量系统包括开设在鞘气管道上的限流小孔3以及用于测量限流小孔两端的压差的压差式传感器4。所述温度梯度控制装置包括依次包裹在不锈钢套管7外壁上的半导体制冷器10与柔性加热器11、分别设置在柔性加热器11与不锈钢套管7之间以及半

导体制冷器10与不锈钢套管7之间的两个温度传感器12、与温度传感器12相连的数据采集系统、以及与半导体制冷器10和柔性加热器11相连的电流控制电路。

[0031] 进一步的,所述半导体制冷器10和柔性加热器11之间设有绝热块9。

[0032] 进一步的,所述不锈钢套管7的内径不小于12mm,且不锈钢套管7采用316L不锈钢材质。

[0033] 进一步的,所述微孔内衬管8的内径不小于9mm;所述微孔内衬管8采用e-PTFE膨体聚四氟乙烯材料;所述微孔内衬管8的管壁上开设有若干通孔,且通孔的孔隙尺寸小于0.5 $\mu$ m,孔隙率大于80%。

[0034] 图1中实线表示颗粒物样气气路,虚线表示鞘气气路,点线表示去离子水水路。可调速水泵将去离子水从去离子水存储装置13中抽出,流经不锈钢套管7和微孔内衬管8之间的通道后被收集作为废液排出。由于微孔内衬管8的防水透气特性,水蒸气透过微孔内衬管8向管内渗透,使微孔内衬管8内壁湿润,形成水蒸气饱和环境。将大气颗粒物或实验室发生的标准颗粒物引入样气通道内,带有颗粒物的样气气流进入颗粒物样气通道后分为两路,一路沿颗粒物样气通道继续流动,一路经鞘气通道过滤后形成洁净鞘气后再次进入样气通道,包裹着样气共同进入不锈钢套管7和微孔内衬管8组成的饱和水蒸气通道。饱和水蒸气通道的不锈钢套管7外壁由半导体制冷器10和柔性加热器11包裹,将饱和水蒸气通道分为两级,中间用绝热块9连接,半导体制冷器10工作在制冷模式,柔性加热器11工作在加热模式,混合气流进入半导体制冷器控制的第一级饱和水蒸气通道,水蒸气通过微孔内衬管8壁向混合气流扩散,形成水蒸气饱和的混合气流,同时使混合气流温度降低,再进入柔性加热器11控制的第二级饱和水蒸气通道时,热量和水蒸气同时由微孔内衬管8壁向混合气流中心扩散,使得混合气流温度逐渐升高,由于水蒸气扩散速率高于热扩散速率,因此在第二级饱和水蒸气通道内,混合气流中任意一点处的水蒸气分压大于该点温度下的水蒸气饱和分压,使得混合气流中的颗粒物始终处于水蒸气过饱和环境,促进了颗粒物的过饱和增长。

[0035] 混合气流在饱和水蒸气通道内的传热传质过程可以通过牛顿流体的能量方程来描述:

$$[0036] \quad v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right]$$

$$[0037] \quad v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \frac{\partial p_v}{\partial z} = D_v \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial p_v}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 p_v}{\partial z^2} \right]$$

[0038] 其中, $r$ 和 $z$ 表示饱和水蒸气通道内径向和轴向坐标, $v_0$ 是气流平均速度, $\alpha$ 是流体的热扩散系数(对于空气而言,该系数为0.215cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>), $D_v$ 是水蒸气扩散系数(在本发明中, $D_v=0.265$ cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)。求解能量方程可获取饱和水蒸气通道内任意一点处的温度 $T$ 和蒸汽分压 $p_v$ ,进一步求得饱和水蒸气通道内任意一点处的水蒸气饱和度。

$$[0039] \quad S = p_v / p_{\text{sat},T}$$

[0040] 其中, $S$ 为水蒸气饱和度, $p_v$ 和 $p_{\text{sat},T}$ 分别为水蒸气分压与温度 $T$ 下的水蒸气饱和分压。颗粒物过饱和增长后的粒径大小与所处的水蒸气过饱和度有直接关系,为了获取不同水蒸气过饱和度条件下的颗粒物增长后的粒径大小信息,需要对饱和水蒸气通道内颗粒物气流中的水蒸气过饱和度进行动态调节。一方面,通过控制半导体制冷器和柔性加热器的工作温度,调节两级饱和水蒸气通道外壁温度差,可以改变饱和水蒸气通道中心的水蒸气

过饱和度,以达到控制颗粒物过饱和和增长后的粒径大小。半导体制冷器的工作温度调节范围为8~15℃,柔性加热器的工作温度调节范围为60~85℃,两级饱和水蒸气通道外壁温度差变化范围为44~77℃,过饱和度变化范围为0.1%~5%。在改变两级饱和水蒸气通道外壁温度差的同时,保持样气和鞘气流量比例恒定,通常为1:10,保持颗粒物气流在饱和水蒸气通道内的径向位置不变。另一方面,由于传热过程与气流运动过程相互影响,饱和水蒸气通道内混合气流的过饱和度空间分布不均,呈中心高、边缘低特征,因此,还可通过保持饱和水蒸气通道内水蒸气过饱和度分布,调节混合气流中鞘气和样气的气流比例,改变颗粒物气流在饱和水蒸气通道内的径向位置,使颗粒物通过不同的过饱和度区域,改变颗粒物过饱和和增长条件,以达到控制颗粒物过饱和和增长和的平均粒径大小。样气和鞘气流量比例变化范围为1:1~1:10。在混合气流中鞘气和样气的气流比例的同时,保持两级饱和水蒸气通道外壁温度差,通常为65℃,保持饱和水蒸气通道内水蒸气过饱和度分布稳定不变。

[0041] 如图2所示,气流比例控制装置包括限流小孔3、压差式传感器4、信号放大及偏置电路、气泵驱动电路、鞘气真空泵。鞘气经过限流小孔3产生压差,利用压差式传感器4测量限流小孔3两端的压差,通过信号放大电路将采集到的压差信号放大,反馈到鞘气真空泵的电压控制端,控制真空泵的抽速;通过设定不同的压差值,如下式所述,调节鞘气流量的变化,以控制鞘气和样气气流的比例。

$$[0042] \quad Q = A_0 C_d \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho(1-\beta^4)}}$$

[0043] 其中, $\beta$ 为限流小孔与鞘气管道的直径之比, $A_0 = \pi d^2/4$ 为限流小孔的横截面积, $d$ 是限流小孔直径, $\Delta p$ 为限流小孔两端的压差, $\rho$ 为气体密度, $C_d$ 为修正系数。

[0044] 以上所述的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案作出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。



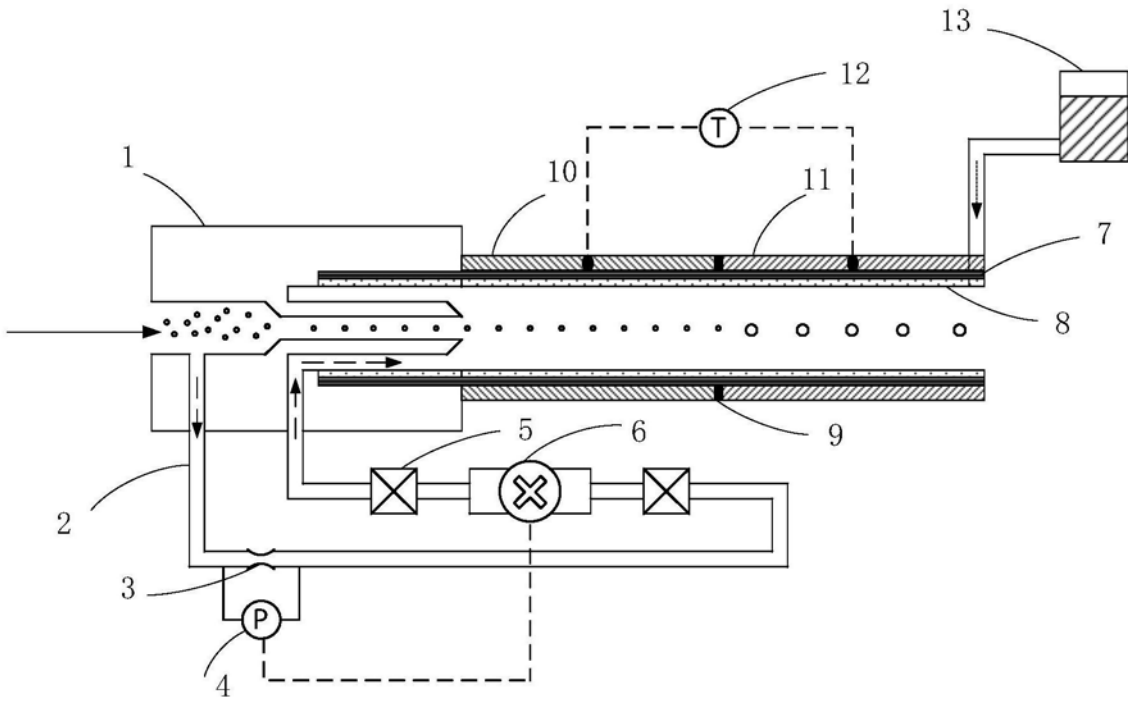


图1

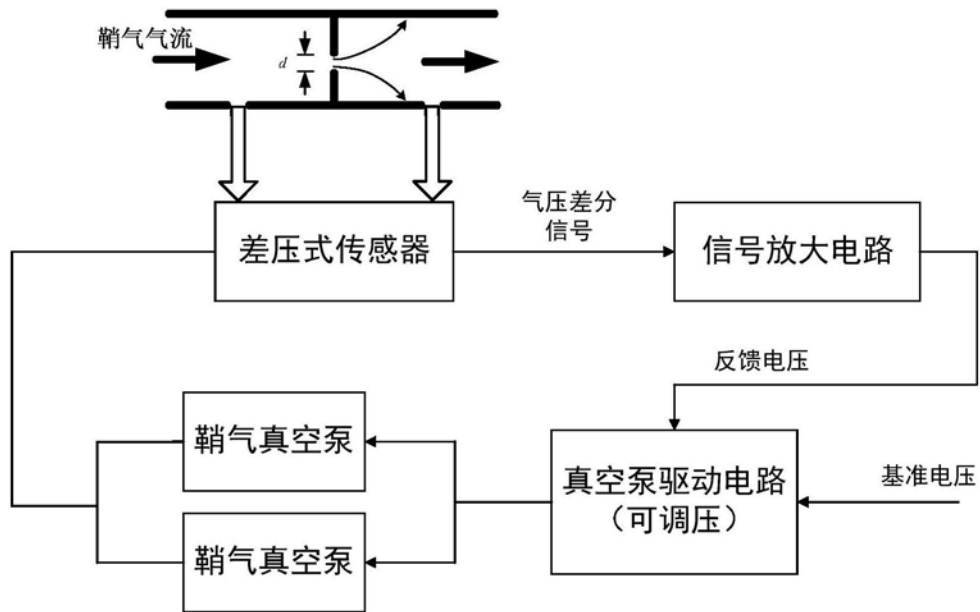


图2