



李兴虎 著

# 柴油车排气后处理技术

Exhaust Aftertreatment Technologies  
for Diesel Vehicles



国防工业出版社  
National Defense Industry Press

国家科学技术学术著作出版基金资助

# 柴油车排气后处理技术

Exhaust Aftertreatment Technologies for Diesel Vehicles

李兴虎 著

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

本书从柴油车污染物排放的特点与控制难点出发,系统分析了柴油车的发展现状及趋势;重点对已成为现代先进柴油车标准配置的柴油机后处理装置氧化催化净化装置(DOC)、NO<sub>x</sub>的尿素选择催化还原净化装置(USCR)、NO<sub>x</sub>的吸附催化还原净化装置(NSR)及柴油机排气颗粒物过滤器(DPF)等的应用现状、结构与原理、设计要求与方法等进行了详细分析;回顾与展望了现代柴油机排气后处理装置的发展历程与未来动向,深入剖析了典型柴油机排气后处理系统的组成、工作原理与设计理念。

本书由柴油车的排气污染及其控制技术、柴油机排气污染物的氧化催化净化技术、NO<sub>x</sub>的催化还原净化技术、NO<sub>x</sub>的尿素选择催化还原净化技术、柴油机排气颗粒物的净化技术、柴油机排气颗粒过滤器的再生与匹配和现代柴油机的排气后处理系统7章构成。本书弥补了我国相关专业技术人员和高等院校教学相关专业师生系统了解、学习以及研究开发“柴油车排气后处理系统”资料的不足。

本书可作为高等院校柴油车及柴油机相关专业的教材或补充材料,也可作为从事“柴油车排气后处理装置”研发、教学、生产以及使用和维修技术等人员的参考资料。

### 图书在版编目(CIP)数据

柴油车排气后处理技术 / 李兴虎著. —北京: 国防工业出版社, 2016. 7

ISBN 978-7-118-11069-2

I. ①柴… II. ①李… III. ①柴油机—汽车排气—废气治理 IV. ①X701

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 211840 号

※

国 防 工 业 出 版 社 出 版 发 行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

三河市众誉天成印务有限公司印刷

新华书店经售

\*

开本 710×1000 1/16 印张 22 1/2 字数 402 千字

2016 年 7 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 98.00 元

---

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777

发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755

发行业务: (010) 88540717

## 前　　言

环境保护部发布的《2012 年中国机动车污染防治年报》显示,2011 年全国机动车排放污染物 4607.9 万 t, 比 2010 年增加 3.5%, 其中氮氧化物( $\text{NO}_x$ ) 637.5 万 t, 颗粒物(PM) 62.1 万 t, 碳氢化合物(HC) 441.2 万 t, 一氧化碳(CO) 3467.1 万 t。汽车是机动车中污染物总量的主要贡献者, 其排放的  $\text{NO}_x$  和 PM 超过 90%, HC 和 CO 超过 70%。因此, 机动车特别是汽车污染已被认为是我国空气污染的重要来源和造成灰霾、光化学烟雾污染的重要原因。

《2014 年中国机动车污染防治年报》显示, 在我国 2013 年年末的 12572.4 万辆汽车保有量中, 汽油车、柴油车和燃气车的保有量依次为 10498.0 万辆、1911.0 万辆和 164.3 万辆, 其占汽车保有量的百分比依次为 83.5%、15.2% 和 1.3%。由于多种原因, 致使我国清洁柴油车发展缓慢, 柴油车在我国汽车保有量中的比例也呈现逐年减少的趋势, 从 2010 年的 17.4% 下降到 2013 年的 15.2%。尽管如此, 多方面的数据表明柴油车的排气污染物仍然是汽车排气污染物的主要来源。2013 年全国柴油车 CO、HC、 $\text{NO}_x$  和 PM 的排放量依次为 421.8 万 t、93.0 万 t、404.8 万 t 和 56.7 万 t, 占汽车 CO、HC、 $\text{NO}_x$  和 PM 排放总量的比例依次为 14.5%、26.6%、68.8% 和 99% 以上。若按汽油车、柴油车和燃气车的保有量比例和 CO、HC、 $\text{NO}_x$  和 PM 排放量比例估算, 则柴油车的车均 CO、HC、 $\text{NO}_x$  和 PM 排放量依次为其他燃料汽车(汽油车和天然气汽车)车均排放量的 0.95 倍、2.02 倍、12.30 倍和 552.32 倍。可见, 除车均 CO 排放量柴油车低于汽油车和天然气汽车约 5% 外, 柴油车车均 HC、 $\text{NO}_x$  和 PM 排放量均远高于汽油车和天然气汽车。

2014 年 6 月中华人民共和国环境保护部发布的《2013 年中国环境状况公报》显示, 2013 年京津冀、长三角、珠三角等重点区域及直辖市、省会城市和计划单列市共 74 个城市按照 GB 3095—2012《环境空气质量标准》开展了空气污染物监测。在这 74 个城市中, 空气中  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  的年均值, CO

日均值和 O<sub>3</sub> 日最大 8 h 均值达标的的城市仅有海口、舟山和拉萨 3 个城市, 空气质量达标城市的比例为 4.1%, 超标城市比例达 95.9%。6 种污染物的达标率由低到高的次序为 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO 和 SO<sub>2</sub>, 其对应的达标率依次为 4.1%、14.9%、39.2%、77.0%、85.1% 和 86.5%。《2014 年中国环境状况公报》则表明, 我国 2014 年实施 GB 3095—2012《环境空气质量标准》城市数由 2013 年的 74 个增加到 161 个。161 个城市中的舟山、福州、深圳、珠海、惠州、海口、昆明、拉萨、泉州、湛江、汕尾、云浮、北海、三亚、曲靖和玉溪 16 个城市 2014 年的空气质量年均值达标(好于国家二级标准), 占监测城市的比例为 9.9%, 占监测城市的比例 90.1% 的其余 145 个城市空气质量超标。6 种污染物的达标率由低到高的次序为 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub> 和 CO, 其对应的达标率依次为 11.2%、21.7%、62.7%、78.2%、88.2% 和 96.9%, 其中达标率最低的污染物 PM<sub>2.5</sub> 的年均浓度范围为 19~130 μg/m<sup>3</sup>, 平均浓度为 62 μg/m<sup>3</sup>。

从 2013 年和 2014 年的中国环境状况公报来看, 城市空气污染面临空前的挑战。6 种污染物的达标率最低的 3 种污染物依次为 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub> 和 NO<sub>2</sub>。2013 年和 2014 年城市空气质量达标率低至 4.1% 和 9.9% 的主要原因是 PM<sub>2.5</sub> 的达标率低, 如果不考虑 PM<sub>2.5</sub>, 则城市空气质量达标率可以成倍提高。因此, 提高城市空气质量达标率的首要方法应该是减少或切断各种向空气中排放 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub> 和 NO<sub>2</sub> 等的源头, 以及减少大气中二次 PM<sub>2.5</sub> 的生成等。结合上述的柴油车车均 NO<sub>x</sub> 和 PM 排放量分别为其他燃料车辆(汽油车和天然气汽车)车均 12.30 倍和 552.32 倍的推论, 不难得出控制柴油车排气污染对提高城市空气质量达标率具有很重要的意义。

随着柴油车排放标准日益严格和提高城市空气质量达标率的呼声日益高涨, 从污染物的产生源头——燃烧过程——控制污染物的各种措施已无法满足汽车相关行业的需求。因此, 各种柴油机排气后处理装置(系统)不断问世, 大幅度降低了柴油车的污染物排放, 改变了传统柴油车高污染的形象, 现代柴油车已成为低碳环保清洁车辆的象征。

柴油机排气后处理系统指安装在柴油机排气系统中的氧化催化净化装置(DOC)、颗粒物过滤器(DPF)、NO<sub>x</sub> 净化装置(deNO<sub>x</sub>)、组合式排气净化装置(由 DOC、DPF、deNO<sub>x</sub> 中的两个或多个组合而成的装置)以及其他任何能降低排气污染物的装置。由于本书涉及的主要内容为车用柴油机的排气后处理

技术,几乎未介绍其他用途柴油机的后处理系统,故书名定为《柴油车排气后处理技术》。

柴油车排气后处理装置在 20 世纪 90 年代中期就被应用于欧洲国家和美国、日本等国家的柴油车。随着汽车排放标准的逐步加严,如果不加装后处理装置,即使采用各种先进技术的柴油机,其排气污染物排放水平也无法直接满足排放法规的要求,因此柴油车排气后处理装置的应用逐步扩大,目前已成为欧洲国家和美国、日本等国家柴油车的标准配置。由于我国排放标准相对滞后,致使我国柴油车排气后处理装置的开发及研究工作开展较晚,技术水平也落后于发达国家。在国 4 阶段标准实施后,已有少数车辆使用了 DOC 等柴油车排气后处理装置,但随着国 5 及国 6 等标准的逐步推出,装备柴油机排气后处理装置已成为柴油车发展的必然趋势,柴油车排气后处理装置成为“汽车标准配置”的时代即将到来。有鉴于此,作者撰写了本书,其目的就是为了满足相关专业技术人员和高等院校相关专业师生了解、学习和研究开发柴油车排气后处理的需要,提高我国该方面的研发和教学水平以及生产、使用和维修技术水平。

本书是作者结合多年教学和研究工作撰写而成,撰写该书的最初想法来源于作者编著《汽车环境污染与控制》(国防工业出版社,2011)一书时,当时在整理、归纳书中“柴油机排放污染物的控制技术”等章节的过程中,发现相关材料数量巨大,难以完全囊括,于是便萌生了撰写本书的想法。但由于教学科研工作等事务繁杂,加上自身的惰性,一直到 2013 年才开始筹划该书的写作问题,写作过程常常又被其他事务打断,往往是写一段放一放,既有痛苦也有快乐,时间像在海绵中挤水一般,经历了 3 年左右时间,书稿终于完成。

在本书撰写过程中,作者总结了多年从事汽车排放与控制技术研究及教学工作的心得体会,对基本概念的介绍力求严谨、深入浅出,采用了由简单到复杂,逐步深入的结构体系,力图使本书内容易读、易懂,全书结构体系力求新颖独特、章节安排循序渐进。在撰写过程中,还特别注重运用一分为二的辩证观点,在介绍柴油机排气后处理装置优点的同时,又指出其不足,既对产品改进及研究指明了努力方向,又能使读者在潜移默化中掌握辩证分析方法。本书对国内及多种文字的国外大量最新文献资料进行了分析与提炼,注重内容的全面和新颖,力求对柴油机排气后处理装置最新发展水平和未来的发展趋

势进行详细、全面、系统和深入分析，并通过大量实例分析了柴油机排气后处理装置的基本结构、原理和设计方法。

本书的撰写结合作者担任的“汽车排放与检测技术”等课程进行，书稿的主要内容曾作为在北京航空航天大学2013—2015年秋季研究生课程的主要教学内容试用，本书体系的形成、改进及内容取舍也结合使用过程同时进行。本书得到了“2015年度国家科学技术学术著作出版基金”资助，为本书的顺利出版起到了重要作用，特此致谢。但由于作者水平所限，疏漏仍然在所难免，敬请各位专家、读者多提宝贵意见（联系邮箱：lxh@buaa.edu.cn）。

作 者  
2016年9月

# 目 录

<b>第一章 柴油车的排气污染及其控制技术</b> .....	1
<b>第一节 汽车的空气污染物排放现状</b> .....	1
一、空气污染物及其污染源的排放量 .....	1
二、汽车污染物的排放量及其分担率 .....	6
<b>第二节 柴油车的排放特点</b> .....	6
一、柴油车的排气污染物 .....	6
二、柴油车 PM 和 NO <sub>x</sub> 的排放特点 .....	12
三、柴油车 HC 的排放特点 .....	15
<b>第三节 柴油车排气污染物控制面临的困难</b> .....	19
一、柴油车 NO <sub>x</sub> 和 PM 的排放标准不断提高 .....	19
二、同时降低柴油车 NO <sub>x</sub> 和 PM 的有效方法缺乏 .....	26
三、柴油车后处理系统成本高 .....	28
四、柴油机后处理装置使用要求高 .....	30
<b>第四节 柴油车排气污染物的主要控制技术</b> .....	32
一、柴油机燃烧污染物控制技术的发展历程 .....	32
二、减少柴油机 PM 和 NO <sub>x</sub> 排放的主要措施 .....	33
三、柴油机污染控制装置的净化效果 .....	36
<b>第五节 柴油车的发展现状及趋势</b> .....	37
一、柴油机及柴油车的发展历程回顾 .....	37
二、清洁柴油车的主要优势 .....	38
三、清洁柴油车的应用现状及发展趋势 .....	42
<b>参考文献</b> .....	49
<b>第二章 柴油机排气污染物的氧化催化净化技术</b> .....	55
<b>第一节 柴油机(车)氧化催化器(DOC)的功用及应用情况</b> .....	55
一、DOC 的应用情况 .....	55
二、DOC 的净化机理 .....	56

三、DOC 的功用 .....	59
第二节 DOC 的结构、催化剂及工作原理 .....	61
一、DOC 的结构及工作原理 .....	61
二、消声式 DOC 的结构及工作原理 .....	66
三、DOC 的催化剂 .....	67
四、DOC 催化剂的中毒机理 .....	69
第三节 DOC 的主要技术指标 .....	71
一、DOC 的主要性能指标及其检测方法 .....	71
二、DOC 产品的净化率及其影响因素 .....	73
第四节 DOC 的结构设计 .....	76
一、DOC 的主要设计要求 .....	76
二、DOC 催化剂载体的结构设计 .....	77
三、DOC 总体设计 .....	80
参考文献 .....	82
<b>第三章 NO<sub>x</sub> 的催化还原净化技术 .....</b>	<b>86</b>
第一节 NO <sub>x</sub> 催化还原方法的种类 .....	86
一、NO <sub>x</sub> 的净化方法 .....	86
二、NO <sub>x</sub> 催化还原方法的种类 .....	86
三、柴油车 NO <sub>x</sub> 的催化还原方法及效果 .....	87
第二节 NO <sub>x</sub> 吸附催化还原净化技术 .....	88
一、NO <sub>x</sub> 吸附催化还原净化技术 .....	88
二、NSR 与其他催化器的组合净化技术 .....	95
三、冷启动工况用 NO <sub>x</sub> 吸附净化器 .....	96
四、车用 LNT 的成本估算 .....	97
第三节 非选择性催化还原(NSCR)技术 .....	98
一、NSCR 的主要优势及不足 .....	98
二、NSCR 催化器的 NO <sub>x</sub> 净化机理 .....	99
第四节 NO <sub>x</sub> 的选择催化还原技术 .....	99
一、SCR 的原理、特点及种类 .....	99
二、SCR 还原剂的种类 .....	100
三、HC-SCR 技术 .....	105
四、等离子体辅助催化的 HC-SCR 净化器 .....	109
五、DME-SCR .....	110
六、NH <sub>3</sub> -SCR .....	111

七、固体 SCR 系统(SSCR) .....	112
八、CO-SCR 及 H <sub>2</sub> -SCR .....	116
九、SCR 与 NSR 的组合式净化技术 .....	116
参考文献 .....	117
<b>第四章 NO<sub>x</sub>的尿素选择催化还原净化技术 .....</b>	<b>120</b>
第一节 柴油机 USCR 系统的组成 .....	120
一、USCR 系统的组成及其功用 .....	120
二、USCR 的尿素水溶液供给系统 .....	123
三、USCR 的控制系统 .....	127
四、SCR 催化器的结构及设计流程 .....	131
第二节 USCR 中的吸附净化机理与主要化学反应 .....	136
一、USCR 中的吸附与净化机理 .....	136
二、USCR 中的主要化学反应 .....	139
第三节 USCR 的催化剂 .....	141
一、USCR 催化剂的种类 .....	141
二、USCR 催化剂及其系统的主要评价指标 .....	143
三、USCR 催化剂的 NO <sub>x</sub> 净化效率 .....	144
四、USCR 催化剂的失活 .....	147
第四节 USCR 系统性能指标的检测方法与影响因素 .....	150
一、USCR 系统主要评价指标的检测方法 .....	150
二、USCR 系统 NO <sub>x</sub> 转换率的影响因素 .....	152
第五节 USCR 的应用中存在的主要问题 .....	159
一、概述 .....	159
二、USCR 系统的 N <sub>2</sub> O 及 NH <sub>3</sub> 排放问题 .....	160
三、实际行驶中柴油车 SCR 的 NO <sub>x</sub> 净化效果 .....	164
四、SCR 系统中的沉积物及催化剂载体堵塞问题 .....	166
五、低温下 SCR 系统启动延迟及 NO <sub>x</sub> 排放问题 .....	169
六、SCR 系统的制造成本高 .....	170
参考文献 .....	172
<b>第五章 柴油机排气颗粒物的净化技术 .....</b>	<b>177</b>
第一节 颗粒物的物理化学性质 .....	177
一、柴油机排气颗粒物的组成元素、结构及化学成分 .....	177
二、PM 的粒径及其分布 .....	181

三、PM 的着火燃烧及其影响因素 .....	183
四、炭烟颗粒的氧化燃烧 .....	186
第二节 排气颗粒物的净化方法.....	194
一、排气颗粒物净化技术的历史回顾 .....	194
二、颗粒物净化装置的种类 .....	196
三、PM 的捕集机理 .....	198
第三节 PM 捕集净化器 .....	202
一、纤维填充式 PM 捕集净化器 .....	202
二、直流式颗粒捕集净化器 .....	204
三、壁流式颗粒过滤器 .....	208
四、催化再生型壁流式过滤器 .....	209
五、过滤器滤芯的材料及其特性 .....	211
第四节 DPF 的设计要求及其评价指标 .....	216
一、DPF 的设计要求 .....	216
二、DPF 的主要性能指标 .....	217
三、DPF 主要性能指标的检测方法 .....	218
第五节 壁流式 DPF 滤芯的几何结构及其特性参数 .....	223
一、DPF 滤芯的几何结构及其特性参数 .....	223
二、DPF 滤芯的几何特性参数举例 .....	224
三、DPF 滤芯几何特性参数的影响因素 .....	226
第六节 DPF 的过滤效率及其主要影响因素 .....	227
一、DPF 过滤效率的主要影响因素 .....	227
二、颗粒物沉积量对 DPF 过滤效率的影响 .....	227
三、DPF 种类对过滤效率的影响 .....	228
四、颗粒物粒径对 DPF 过滤效率的影响 .....	228
五、孔隙率对 DPF 过滤效率的影响 .....	230
六、平均微孔直径对 DPF 过滤效率的影响 .....	231
七、DPF 的过滤效率随循环工况运行时间的变化 .....	233
第七节 DPF 流动阻力的计算 .....	233
一、DPF 滤芯的压降模型及压降的计算 .....	233
二、DPF 滤芯压降的影响因素分析 .....	239
三、DPF 总压降及其降低的主要途径 .....	246
参考文献.....	253
<b>第六章 柴油机排气颗粒过滤器的再生与匹配 .....</b>	<b>261</b>
第一节 DPF 柴油车存在的主要问题及其对策 .....	261

一、DPF 柴油车存在的主要问题 .....	261
二、DPF 柴油车存在主要问题的对策 .....	266
第二节 颗粒过滤器的再生方法 .....	267
一、颗粒过滤器再生的原理及其影响因素分析 .....	267
二、DPF 再生的开始时间及再生间隔的确定 .....	271
三、颗粒过滤器再生方法的种类 .....	272
第三节 DPF 的再生与灰分清除 .....	274
一、燃料喷射式再生系统 .....	274
二、电加热式再生系统 .....	277
三、燃料添加剂辅助式再生系统 .....	283
四、催化剂涂覆式再生系统 .....	285
五、主动-被动复合式再生系统 .....	291
六、DPF 的其他再生方式 .....	293
七、DPF 再生方式比较 .....	294
八、DPF 的灰分清除 .....	295
第四节 柴油机 DPF 的匹配 .....	296
一、DPF 滤芯的颗粒过滤质量极限 .....	296
二、在用车辆柴油机的 DPF 匹配 .....	299
三、新开发车辆柴油机的 DPF 匹配 .....	300
参考文献 .....	305
<b>第七章 现代柴油机的排气后处理系统 .....</b>	<b>310</b>
第一节 柴油机排气后处理技术的发展历程与动向 .....	310
一、柴油机排气后处理技术的发展历程 .....	310
二、柴油机排气后处理技术的发展动向 .....	312
第二节 四效催化净化系统 .....	319
一、四效催化净化器的概念 .....	319
二、DPF 与 NAC/SCR 组合式柴油机四效净化系统 .....	321
三、丰田公司的 DPNR 系统 .....	322
第三节 现代柴油机后处理系统 .....	328
一、标致雪铁龙公司柴油车 Blue HDi 排气后处理系统 .....	328
二、MZR-CD2.2 低排放柴油机的后处理系统 .....	330
三、三菱 4M41 型柴油机的主要排放对策 .....	334
四、Bosch 公司的现代柴油机后处理系统 .....	336
五、梅赛德斯·奔驰柴油车的 BlueTEC 后处理系统 .....	337

六、福特柴油车的后处理系统 .....	339
七、2015 款 VW Jetta TDI 柴油车的后处理系统 .....	340
八、BMW 柴油车的后处理系统 .....	340
参考文献 .....	344

# 第一章 柴油车的排气污染及其控制技术

## 第一节 汽车的空气污染物排放现状

### 一、空气污染物及其污染源的排放量

按照国际标准化组织(ISO)的定义,大气污染通常是指由于人类活动或自然过程引起某些物质进入大气中,呈现出足够的浓度,达到足够长的时间,并因此危害了人体的舒适、健康和福利或环境污染的现象<sup>[1]</sup>。大气污染也称环境空气污染或空气污染,通常把能够使环境空气质量变差、造成环境空气污染的物质称为空气污染物,空气污染物种类很多,已知的约有100多种,各个国家或地区对环境空气中污染物的种类及容许浓度(限值)不同。目前,我国对环境空气中污染物的种类及限值是以GB 3095—2012《环境空气质量标准》为依据的,GB 3095—2012于2012年2月正式发布,在全国范围内分期实施<sup>[2]</sup>。2012年起在京津冀、长三角、珠三角等重点区域以及直辖市和省会城市实施;2013年起在113个环境保护重点城市和国家环保模范城市实施;2015年起在所有地级以上城市实施;2016年1月1日起在全国实施。

根据GB 3095—2012规定,环境空气污染物分为采用基本项目浓度限值的污染物和采用其他项目浓度限值的污染物两类。要求监测并实时发布的基本项目污染物有SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、CO、O<sub>3</sub>、PM<sub>10</sub>(粒径≤10μm)和PM<sub>2.5</sub>(粒径≤2.5μm)。要求监测并实时发布的其他项目污染物有总悬浮颗粒物(TSPM),(粒径≤100μm)、NO<sub>x</sub>、Pb和BaP。除颗粒污染物PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>和TSPM外,其余污染物化学组成非常明确。大气中颗粒污染物的粒径为0.001~100μm,其组成十分复杂,颗粒物的数量或粒径还会随着气候的变化而变化。基本项目6个污染物的限值自2016年1月1日起在全国实施,其他项目4个污染物的限值由国务院环境主管部门或省级人民政府根据实际情况确定实施方式。表1-1列出了这些污染物的一级及二级标准浓度限值及其所对应的平均时间。

GB 3095—2012中还给出了环境空气中镉、汞、砷和氟化物的参考浓度限值,为省级人民政府针对当地环境污染特点制定和实施地方《环境空气质量

标准》提供了参考<sup>[2]</sup>。该标准中的空气污染物种类与美国、日本目前的限值较为接近,如PM<sub>2.5</sub>的限值与美国和日本相同,略严于欧盟2012年执行的20μg/m<sup>3</sup>的PM<sub>2.5</sub>限值<sup>[3]</sup>。由于GB 3095—2012中无PM<sub>2.5</sub>的限值,因此我国城市环境空气中PM<sub>2.5</sub>的浓度一直偏高。如在2006—2010年间,北京、上海、广州、西安和沈阳5个城市PM<sub>2.5</sub>的年平均浓度为55~182μg/m<sup>3</sup>,是WHO《全球空气质量指南》年平均浓度指导值10μg/m<sup>3</sup>的5.5~18.2倍,也是GB 3095—2012中PM<sub>2.5</sub>年平均一级标准限值的3.67~12.13倍。

表1-1 GB 3095—2012《环境空气质量标准》中的环境空气污染物基本项目及其他项目浓度限值<sup>[2]</sup>

项目分类	污染物名称	平均时间	浓度限值(标准状态)/(μg/m <sup>3</sup> )	
			一级标准	二级标准
基本项目	二氧化硫(SO <sub>2</sub> )	年平均	20	60
		24h 平均	50	150
		1h 平均	150	500
	二氧化氮(NO <sub>2</sub> )	年平均	40	40
		24h 平均	80	80
		1h 平均	200	200
	一氧化碳(CO)	24h 平均	4000	4000
		1h 平均	10000	10000
	臭氧(O <sub>3</sub> )	日最大 8h 平均	100	160
		1h 平均	160	200
	可吸入颗粒物(PM <sub>10</sub> )	年平均	40	70
		24h 平均	50	150
	细颗粒物(PM <sub>2.5</sub> )	年平均	15	35
		24h 平均	35	75
其他项目	总悬浮颗粒物(TSPM)	年平均	80	200
		24h 平均	120	300
	氮氧化物(NO <sub>x</sub> )	年平均	50	50
		24h 平均	100	100
		1h 平均	250	250
	铅(Pb)	年平均	0.5	0.5
		季平均	1	1
	苯并[a]芘(BaP)	年平均	0.001	0.001
		24h 平均	0.0025	0.0025

在  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{O}_3$  六个限值的污染物中,  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{O}_3$  为单一物质, 而  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  多为由单一物质和化合物组成的极为复杂的混合物。图 1-1 为 2013 年 1 月 9 日—23 日在北京市朝阳区地面上 10m 处六个时间段(48~72h 不等)采集的空气中 PM 样品的水溶性无机离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )和水溶性有机碳(WSOC)组成的分析结果。可见, PM 中 WSOC、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度较大, 不同样品中 WSOC 差别很大, 样品①、②和⑤中 WSOC 浓度较高, 而③、④和⑥中 WSOC 浓度较低。

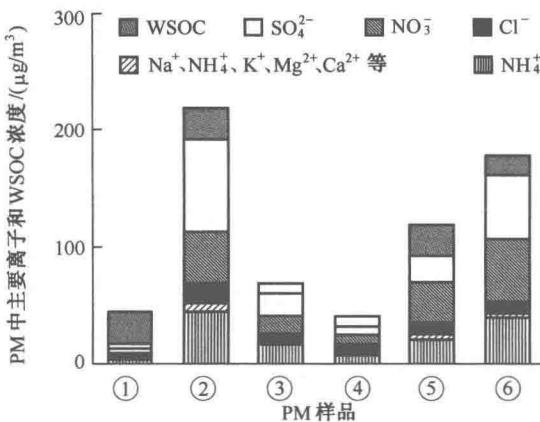


图 1-1 PM 样品中主要离子和 WSOC 浓度<sup>[4]</sup>

上述空气中 PM 样品的粒径大小和金属元素成分分析结果表明, 全部样品中,  $\text{PM}_1/\text{PM}_{2.5}$  均超过 0.95 以上,  $\text{PM}_{2.5}$  中含金属元素 57 种, 平均浓度超过  $0.10 \text{ ng}/\text{m}^3$  的元素 45 种(详见表 1-2),  $\text{PM}_{2.5}$  中平均浓度超过  $100 \text{ ng}/\text{m}^3$  的有  $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Zn}$  和  $\text{Pb}$  八种金属元素。

表 1-2  $\text{PM}_{2.5}$  样品中金属元素浓度<sup>[4]</sup>

元素	平均浓度 $(\text{ng}/\text{m}^3)$	最大浓度 $(\text{ng}/\text{m}^3)$	元素	平均浓度 $(\text{ng}/\text{m}^3)$	最大浓度 $(\text{ng}/\text{m}^3)$
Li	2.8	4.7	Sr	14	20
Be	0.19	0.24	Y	0.46	0.73
Na	1500	2100	Zr	9.1	23
Mg	430	620	Nb	0.25	0.43
Al	880	1500	Mo	3.3	6.4
P	67	100	Ag	0.56	1.1
K	2400	5000	Cd	6.5	15
Ca	700	1200	Sn	14	27

(续)

元素	平均浓度 /(ng/m <sup>3</sup> )	最大浓度 /(ng/m <sup>3</sup> )	元素	平均浓度 /(ng/m <sup>3</sup> )	最大浓度 /(ng/m <sup>3</sup> )
Sc	0.83	5.6	Sb	23	38
Ti	66	93	Te	0.64	1.5
V	4.7	8	Cs	2.1	5.7
Cr	10	17	Ba	26	37
Mn	97	170	La	0.75	1.2
Fe	130	2200	Ce	1.4	2.2
Co	1.4	1.9	Pr	0.12	0.18
Ni	11	19	Nd	0.44	0.69
Cu	65	120	W	1.6	2.2
Zn	570	1300	Tl	3.5	7
Ga	9.6	15	Pb	390	970
Ge	5.5	8.4	Bi	7.4	20
As	33	78	Th	0.25	0.58
Se	8.7	20	U	0.16	0.25
Rb	12	31			

《2014 年中国环境状况公报》表明<sup>[5]</sup>，我国 2014 年实施 GB 3095—2012 城市数为 161 个，161 个城市中 2014 年的空气质量年均值达标(好于国家二级标准)仅有 16 个城市，占监测城市的比例为 9.9%。6 种污染物 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub> 和 CO 的达标率依次为 11.2%、21.7%、62.7%、78.2%、88.2% 和 96.9%。北京市环境保护局 2013 年的监测结果则表明，在北京市 2013 年轻度污染以上超标污染日中，首要污染物主要是 PM<sub>2.5</sub>，占 77.8%，PM<sub>2.5</sub> 年均浓度为 89.5 μg/m<sup>3</sup>，与二级标准年均浓度限值 35 μg/m<sup>3</sup> 的国家标准还存在较大差距。其次为 O<sub>3</sub>，占 20.1%，主要发生在 5—9 月；其他污染物 (PM<sub>10</sub>、NO<sub>2</sub> 等) 成为首要污染物的比例仅占 2.1%<sup>[6]</sup>。因此，可以说 GB 3095—2012 的实施对城市空气污染问题的解决提出了极为严峻的挑战。

空气污染物中一部分是来源广泛、污染范围大的污染物，如 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、HC、PM<sub>10</sub>、O<sub>3</sub>、CO、PM<sub>2.5</sub> 等，其中 HC 成分复杂，一些国家或地区仅对 HC 中的部分有害成分进行监测，如挥发性有机化合物 (VOC)，非甲烷碳氢化合物 (NMHC) 和非甲烷挥发性有机化合物 (NMVOC) 等。另一部分污染物为多产生于局部或偶发事件，且难以长距离迁移、影响范围较小的污染物，如 Pb、B[a]P、氟化物和 F 等。对于起因于自然因素和人为因素的两类空气污染源