

Principles of Exhaust Emission Control for Internal Combustion Engines

内燃机排放控制原理

何邦全 编著



科学出版社

内燃机排放控制原理

Principles of Exhaust Emission Control for Internal Combustion Engines

何邦全 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

内燃机和排气后处理器的优化匹配是满足严格的汽车和内燃机排放标准的前提。内燃机技术的发展也会对排气后处理器的匹配方案提出新的要求。针对当前国内外内燃机和排气后处理器的发展趋势,本书选取了部分能反映当前国际内燃机和排气后处理器技术发展方向的代表性成果和前沿技术进行编著。

全书共5章。第1章简要介绍内燃机污染物的生成原理和不同汽车排放测试循环下发动机的运行工况特征,为后续章节的讨论提供必要的基础知识。第2章重点介绍燃烧系统设计和控制参数对汽油机排放的影响规律,为从源头上降低汽油机排放提供理论指导。第3章着重介绍汽油机排气后处理器的工作原理和相关匹配技术。第4章主要介绍燃烧系统设计和控制参数对直喷柴油机排放的影响规律,为降低柴油机排放提供理论和技术支持。第5章系统地介绍柴油机排气后处理器的工作原理和相关匹配技术。

本书可作为动力机械及工程专业研究生教材,也可供相关的内燃机研发人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

内燃机排放控制原理= Principles of Exhaust Emission Control for Internal Combustion Engines/何邦全编著.—北京:科学出版社,2018.6

ISBN 978-7-03-056740-6

I. ①内… II. ①何… III. ① 内燃机-排气污染物-空气污染控制
IV. ① TK401-

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第045665号

责任编辑:范运年 王楠楠/责任校对:彭 涛

责任印制:师艳茹/封面设计:茗轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

保定市中国画美凯印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年6月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2018年6月第一次印刷 印张:20 3/4

字数:405 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

内燃机作为重要的动力装置已在汽车、工程机械和船舶等领域得到了广泛应用。但是，内燃机主要消耗化石燃料，并排出各种有害排放物，对大气环境产生不利的影 响。为了满足越来越严格的汽车燃油消耗目标，各种新技术也开始在内燃机上应用，使内燃机的排气温度降低，有害排放物出现新的特点。与此同时，汽车排放测试所覆盖的内燃机转速和负荷范围更大。实际驾驶排放使汽车内燃机排放控制面临更加严峻的挑战。因此，内燃机与排气后处理器协同配合难度更大。

内燃机的热效率和有害排放物受到燃烧室形状、压缩比、行程/缸径比、火花塞/喷油器安装位置、喷油压力和喷油方式、混合气浓度、着火方式、气流运动、气门定时、燃油品质、转速、负荷、进气状态、废气再循环方式等的共同影响，而气缸内排放物生成与燃烧室内当地的温度、混合气浓度和高温持续时间等密切相关。因此，在进行内燃机特定运行工况点的参数标定时，需要兼顾内燃机热效率与排放物之间的折中。汽车在冷启动、加速和减速过程中，内燃机气缸内可燃混合气的质量以及燃油与空气的混合质量难以精确控制，使减少内燃机在负荷和转速变动过程中的排放物变得更加困难。因此，为了满足越来越严格的汽车和内燃机排放标准，减少燃油消耗，各类排气后处理器在汽车和内燃机上得到了广泛的应用，以解决内燃机技术本身无法同时满足排放和燃油消耗目标这一难题。催化剂配方和涂敷方式、涂敷层材料、催化剂的耐久性、载体结构和材料、不同催化器的匹配关系以及催化器的安装位置均影响汽车和内燃机排气后处理器在实际使用过程中的催化转化效率，而在后处理器中产生的排气阻力、还原剂的添加量和方式、脱硫以及颗粒过滤器的再生方式也会影响内燃机的燃油经济性。因此，排气后处理器的配置要与内燃机的用途相适应，以满足汽车和内燃机排放及燃油经济性控制目标，同时降低用户的使用成本。

全书共 5 章，重点论述内燃机排放控制的基本原理和技术，包括内燃机和排气后处理器匹配技术。

本书适合具有一定内燃机或排气后处理专业基础知识的人员阅读，特别适合于动力机械及工程专业的研究生和相关工程技术人员。通过对本书的学习，读者可以对内燃机与排气后处理器技术及它们的相互匹配关系有更深入的认识，并借鉴国外的先进研究成果，指导相关产品的开发。

本书引用了大量的文献，这些文献所取得的研究成果丰富了本书的内容，在此向相关作者表示感谢。本书中涉及作者本人的研究工作得到了国家自然科学基金

金“生物丁醇汽油燃料发动机低温燃烧特性的基础研究(编号: 51076113)”的资助。本书还得到了国家重点基础研究发展计划(973 计划)“基于新型热力循环汽油机强化预混合低温燃烧理论及燃烧控制的研究(编号: 2013CB228403)”的资助。

在本书出版过程中,得到了科学出版社编辑的大力帮助,在此表示衷心的感谢。

本书涉及的知识面广,由于作者水平有限,不足之处在所难免,谨请广大读者,特别是内燃机和排气后处理研究方面的同行和专家予以评价指导。

何邦全

2017年9月于天津大学

目 录

前言

第 1 章 内燃机污染物	1
1.1 内燃机污染物的生成	1
1.1.1 CO	1
1.1.2 HC	2
1.1.3 NO _x	5
1.1.4 颗粒物	7
1.2 汽车和内燃机排放标准简介	18
1.2.1 轻型汽车排放测试方法及排放限值	19
1.2.2 重型车发动机排放测试方法及排放限值	21
参考文献	24
第 2 章 设计和控制参数对汽油机排放的影响	29
2.1 汽油机混合气的形成	29
2.1.1 进气道喷油汽油机混合气的形成	30
2.1.2 直喷汽油机混合气的形成	32
2.2 不同控制参数对汽油机排放的影响	37
2.2.1 混合气浓度和点火时刻	37
2.2.2 喷油时刻	44
2.2.3 气门定时	45
2.3 结构参数对汽油机排放的影响	49
2.3.1 燃烧室形状	49
2.3.2 压缩比	50
2.3.3 火花塞位置	50
2.3.4 行程/缸径比	51
2.3.5 喷油器安装角度	52
2.4 汽油机在整个运行工况范围内的排放	52
2.5 EGR	55
2.6 稀燃技术	65
2.7 高能点火系统	68
2.8 汽油机低温燃烧技术	70

2.9	汽油机颗粒物排放	73
2.9.1	混合气浓度和点火时刻对汽油机颗粒物排放的影响	77
2.9.2	喷油时刻对汽油机颗粒物排放的影响	81
2.9.3	EGR 对汽油机颗粒物排放的影响	84
2.9.4	喷油压力对直喷汽油机颗粒物排放的影响	86
2.9.5	降低直喷汽油机颗粒物生成的措施	90
2.10	燃料特性对汽油机排放的影响	93
2.11	汽油机冷起动时的排放控制	94
2.11.1	HC 排放控制	95
2.11.2	颗粒物排放控制	98
	参考文献	101
第 3 章	汽油机排气后处理	109
3.1	催化器的组成	110
3.2	汽油机 TWC	115
3.2.1	TWC 的工作原理	118
3.2.2	TWC 失活	124
3.3	稀燃 NO _x 催化器	130
3.4	汽油机颗粒物排放控制	138
3.4.1	GPF 的特点	139
3.4.2	影响 GPF 性能的因素	141
3.4.3	GPF 的再生	145
3.5	汽油机催化器的布置	146
3.6	降低汽油机冷起动排放的后处理技术	149
3.6.1	汽油机排气热流量控制	150
3.6.2	排气后处理器匹配技术	152
3.6.3	排气系统的热管理	157
	参考文献	157
第 4 章	设计和控制参数对直喷柴油机排放的影响	168
4.1	影响柴油机排放的关键因素	168
4.2	直喷柴油机燃烧系统	171
4.3	柴油机燃油系统	178
4.3.1	高压共轨燃油系统简介	179
4.3.2	喷油器	181
4.3.3	喷油控制	184
4.3.4	喷油压力	195

4.4 进气系统	197
4.4.1 气流运动组织	197
4.4.2 增压中冷技术	202
4.5 EGR	207
4.6 柴油特性	215
4.7 柴油机冷起动	216
4.8 柴油机新型燃烧方式	219
参考文献	223
第5章 柴油机排气后处理	232
5.1 氧化催化器	234
5.2 柴油机 NO _x 后处理器	240
5.2.1 柴油机 NO _x SCR 催化器	240
5.2.2 稀燃 NO _x 捕集催化器	256
5.3 柴油机颗粒过滤器	268
5.3.1 DPF 材料	269
5.3.2 DPF 过滤机理	272
5.3.3 DPF 中的排气压力损失	274
5.3.4 DPF 再生	277
5.3.5 DPF 再生控制	285
5.3.6 DPF 中灰分的危害	291
5.4 柴油机排气后处理系统的集成	292
参考文献	303

第 1 章 内燃机污染物

内燃机主要以化石能源为燃料，通过燃料的燃烧放热，最终把燃料中存储的化学能转化为机械能。但是，受到混合气的形成方式、可燃混合气极限和气缸边界层热力状态的影响，在每个工作循环有限的燃烧时间内，燃料实际上难以在内燃机中完全燃烧，会形成一氧化碳(carbon monoxide, CO)、碳氢化合物(hydrocarbon, HC)和颗粒物(particulate matter, PM)等有害物。此外，在高温条件下，气缸内空气中的氮气也会参与化学反应，生成氮氧化物(NO_x，包括 NO 和 NO₂)。目前，与汽车排放标准相关的内燃机污染物主要有 CO、HC、NO_x 和颗粒物等。

1.1 内燃机污染物的生成

影响内燃机污染物生成的因素有很多，如内燃机的类型(冲程数、火花点燃或压缩着火)、进气温度、燃料的种类和品质、后处理器的配置、驾驶条件(市区或城郊、车速、加速/减速以及混合气浓度)等。尽管如此，内燃机各种污染物的生成都遵循一定的规律。

1.1.1 CO

CO 是烃类燃料在氧化成 CO₂ 和 H₂O 的过程中生成的中间产物。在内燃机中生成的 CO 的后续氧化程度取决于氧化反应动力学过程和冷却方式^[1]。在浓混合气中，由于没有充足的 O₂ 来实现燃料的完全燃烧，所以内燃机的 CO 水平高。只有在充足的 O₂ 和足够高的温度下，CO 才能被完全氧化。但是，不完善的混合使 CO 从稀混合气中逃脱，甚至在均质预混混合气燃烧条件下也是如此。此外，在火焰中，CO 的平衡浓度高，也会产生相对高的 CO 排放。

在烃类燃料燃烧时，CO 氧化的主要反应是 $\text{CO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^{\text{[1]}}$ 。这是一个化学反应动力学控制的过程。在低温下，CO+OH 的反应常数对温度的依赖性不强，它对温度的依赖性主要来自于温度对 OH 平衡浓度的影响。因此，影响 CO 氧化的主要因素是温度。在内燃机的膨胀和排气过程中，当气缸内气体温度低于 1450K 时，CO 浓度偏离局部平衡值，在 1000~1100K 时，CO 完全冻结^[1]，即实际 CO 浓度高于气缸内温度所对应的 CO 平衡浓度，最终以 CO 形式排出气缸。在冻结时，CO 浓度强烈地依赖于偏离化学反应中间产物的平衡浓度。

CO 冻结时的浓度与 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 平衡时的浓度相当。因此，可以用式 (1-1) 计算：

$$\frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} \approx 3.7 \quad (1-1)$$

由于火花点火发动机与柴油机在缸内混合气的形成特点上存在较大的差异，影响 CO 生成的因素也有所不同。对于火花点火发动机来说，CO 主要在富油燃烧区和高温已燃区中生成。其中混合气燃空当量比是影响 CO 生成的重要因素。随着混合气燃空当量化增加，CO 生成量急剧增加，即混合气越浓，排气中 CO 的浓度越高。对于柴油机，在燃烧开始时，CO 最早在喷雾的边缘处形成，因为那里的温度不够高，不能把 CO 进一步氧化成 CO_2 。通常，CO 是在柴油机预混浓混合气燃烧时产生的。但柴油机气缸内的混合气更稀，不利于 CO 的生成。只有当混合气浓度接近于冒烟极限时，柴油机的 CO 排放才会大幅增加。所以柴油机的 CO 排放比汽油机低得多。而在理论燃空当量比和稀燃条件下，CO 主要是由 CO_2 分解生成的。因此，随着燃烧温度的降低，柴油机的 CO 浓度也降低^[2]。

与内燃机相关的其他参数如点火和/或喷油时刻、压缩比和转速对 CO 排放的影响较小。因为在膨胀过程中，CO 复合反应主要依赖于压力，而上述参数对膨胀阶段气缸压力的影响较小^[3]。

1.1.2 HC

HC 是内燃机排气中各种未完全燃烧或部分燃烧的燃料和少量润滑油的总和。其中，润滑油是高分子 HC 排放的主要贡献者。排气中 HC 的成分和量级依赖于燃料和限制氧化的因素。

影响内燃机 HC 排放的原因如下。

- (1) 当火焰接近冷的壁面时，火焰前锋熄灭。
- (2) 火焰前锋过度冷却，在缝隙处熄灭。
- (3) 在膨胀阶段，气缸内温度快速下降，火焰传播速度不够而引起熄灭。

由于混合气形成方式的不同，不同类型的内燃机 HC 排放源的贡献有所不同。

1. 汽油机 HC 排放

汽油机，尤其是进气道喷油 (port fuel injection, PFI) 汽油机的 HC 排放主要来源如下。

1) 不完全燃烧

(1) 在怠速及高负荷时，过量空气系数 $\lambda < 1$ ，造成燃料的不完全燃烧。此外，在怠速时，气缸内的残余废气系数大，又会加重燃料的不完全燃烧。

(2) 在冷起动和小负荷时, 气缸内混合气的温度低, 火焰不能在整個气缸中传播, 造成失火 (misfire)。

(3) 加速或减速造成短时间内混合气瞬时变稀或变浓。

(4) 在 $\lambda > 1$ 时, 缸内混合气分布不均匀, 造成不完全燃烧。

2) 壁面淬熄效应以及缝隙效应

汽油机气缸内的淬熄层 (quenching layer) 厚度随着工况、混合气湍流程度和壁面温度的不同而不同。在冷起动和怠速时, 淬熄层很厚, 在小负荷时淬熄层较厚, 此时, 淬熄层对汽油机 HC 排放的贡献率加大。

影响 HC 排放的气缸内缝隙包括活塞环隙、气门座圈缝隙、火花塞螺纹、中心电极缝隙以及气缸垫缝隙等。但燃烧室缝隙对汽油机 HC 排放的敏感性强烈地依赖于气缸内的流场和燃烧。火焰在缝隙中的淬熄距离 (d_q) 与壁面温度 (T_w) 和最大气缸压力 (P_{\max}) 有关。在没有废气稀释的理论燃空当量比混合气燃烧条件下, d_q 的计算分式为^[4]

$$d_q = 14.8 \times P_{\max}^{-0.9} \times T_w^{-0.5} \quad (1-2)$$

式中, d_q 的单位是 mm; P_{\max} 的单位是 MPa; T_w 的单位是 K。

混合气的稀释率增加会急剧地增大熄灭距离, 因为层流火焰速度减小。因此, 在有废气再循环 (exhaust gas recirculation, EGR) 和怠速条件下, 火焰的淬熄距离增加。

在汽油机暖机后的稳态工况下, 活塞上部的环隙是原始 HC 排放的主要贡献者^[5,6]。活塞环隙大约贡献 50% 的原始总 HC 排放^[7]。对活塞头部进行倒角或减少第一道活塞环上的环岸高度, 可以减少汽油机原始 HC 排放。其中, 倒角是减少汽油机原始 HC 排放的最有效手段之一, 有两个原因^[6]: 一是倒角允许火焰平滑地进入缝隙区; 二是缝隙中未燃燃油避开气缸壁, 流入燃烧室内大量的热气体中, 促进了它与缸内热气体混合和后续的氧化。

3) 壁面油膜和积碳吸附

在进气和压缩过程中, 气缸壁面上的润滑油膜以及沉积在活塞顶部、燃烧室壁面以及进气门和排气门上的多孔性积碳, 会吸附气缸中未燃的燃油蒸气, 在膨胀和排气过程中逐步释放出来。

在汽油机稳态工况下, HC 存储在气缸中, 并逃过燃烧, 成为 HC 排放的重要来源。图 1-1 给出了冷起动时, 进气道喷油汽油机 HC 存储机理。它主要包括^[8]: ①燃油存储在燃烧室缝隙中; ②燃油吸附到沉积物和润滑油层中; ③气缸中液体燃油太浓而不能燃烧; ④火焰在燃烧室表面淬灭; ⑤燃油部分燃烧。

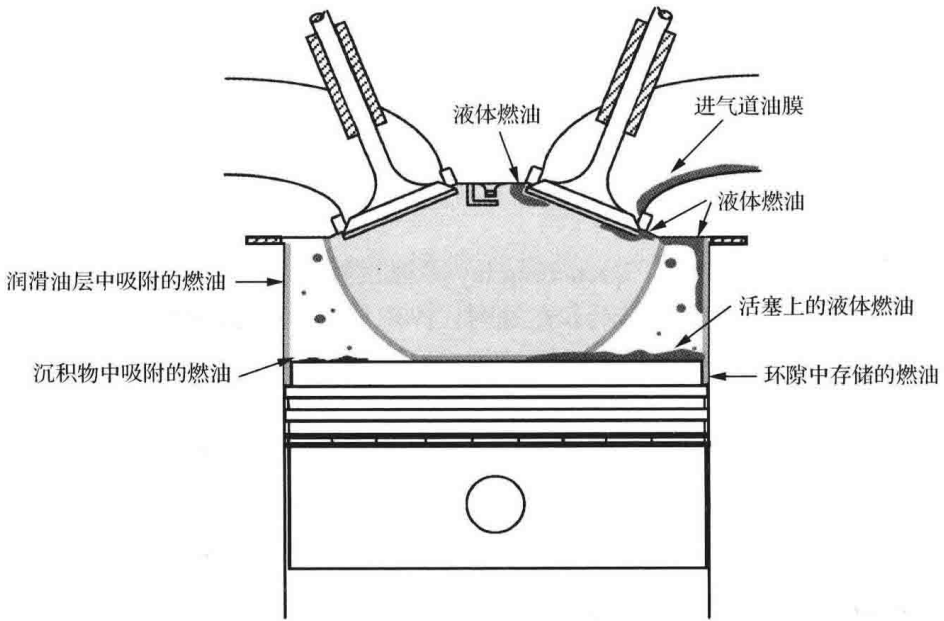


图 1-1 冷启动时汽油机 HC 存储机理^[8]

汽油机 HC 排放主要来自于火焰淬熄层、缝隙和润滑油膜。其中，润滑油吸附对汽油机 HC 排放的贡献率为 5%~10%^[9]；活塞环缝隙对 HC 排放的贡献从 30%^[5]到高达 70%~90%^[6,10]。活塞环缝隙是均质混合气汽油机 HC 排放的主要来源。现代商用发动机缝隙容积占余隙容积的 1%~2%^[11]。此外，淬熄层的外侧也是 CO 和醛类排放的来源^[2]。尽管排气门泄漏也是 HC 排放的来源之一，但这是内燃机保养问题，而不是 HC 排放的根本来源。

汽油机的大多数 HC 排放是在冷启动和暖机阶段排出的。在汽油机充分暖机后，有相当一部分 HC 在火焰过后被氧化。试验^[10]和模拟^[11]表明，火焰过后 50%~90%的未燃 HC 在排气门打开前被消耗，而且在气缸中火焰过后的 HC 消耗要在高于 1500K 的温度下进行，在低于这个温度时，主要的反应是将大分子 HC 转化成小分子 HC。在高于 1500K 的温度下，从边界层到高温已燃气体中的 HC 扩散决定了火焰过后 HC 消耗的速率。

火焰过后 HC 氧化必须要满足以下三个条件^[8,12]：①在已燃气体中要有足够的 O₂ (>4000×10⁻⁶)；②必须要达到 1500K 的温度，以保证在发动机可用的时间尺度里发生反应；③在 1500K 以上的温度中滞留足够长的时间 (>10ms)，以便让燃油与燃烧产物混合。

汽油机 HC 排放随着 λ 的增加而减小。但当混合气的燃烧能力下降后，λ 增加又会引起汽油机 HC 排放的增加。

2. 柴油机 HC 排放

与汽油机有所不同,柴油机气缸内的空燃混合气分布是不均匀的。但总体上,柴油机的 HC 排放比汽油机低^[3]。柴油机 HC 排放的主要来源有以下四个。

(1)富油区:不能充分地空气混合,阻碍了柴油的氧化过程。富油区主要出现在喷油产生的油束中心区。

(2)过稀区:由于混合气浓度低,柴油不能被完全氧化。这些区域主要在喷雾的外侧稀熄火区。

(3)靠近壁面的冷区:火焰不能传播,形成火焰淬熄。

(4)喷油器压力室中的燃油:在膨胀阶段,气缸内的温度低于燃料能氧化的温度后,从压力室内蒸发或喷出来的燃油以 HC 形式排出。

柴油机的 HC 排放主要来自于没有燃烧的燃料。这是因为:①柴油与空气过度混合,出现 λ 极高区。 λ 越大,当地的温度越低,化学反应越缓慢或不能进行,形成不能燃烧的过稀混合气;②柴油没有与足够的空气混合,过浓而不能燃烧。

1.1.3 NO_x

汽车是城市大气中 NO_x 排放的重要来源之一。在汽车排出的 NO_x 中,柴油机大约占 85%^[13,14]。内燃机 NO_x 排放主要是 NO, NO₂ 含量较少,其中,汽油机的 NO₂/NO_x 体积比为 1%~10%,而柴油机的 NO₂/NO_x 体积比为 5%~15%。高 NO₂ 浓度出现在低排气温度的小负荷工况^[15]。除了在内燃机气缸内生成 NO₂,在排气后处理器中也会生成少量的 NO₂。

在内燃机燃烧过程中,NO 有以下三种生成机理。

1) 高温 NO 机理

在 1946 年, Zeldovich 首先提出了高温 NO (thermal NO) 机理^[16]。高温 NO 生成路径可以用扩展的 Zeldovich 化学反应动力学机理来描述,其反应如下:



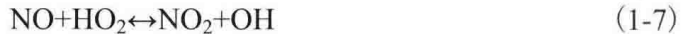
式(1-4)和式(1-5)是 Zeldovich 机理。

式(1-3)对温度很敏感。在高于 2200K 温度的已燃区, O_2 才能分解成 $O^{[15]}$ 。式(1-4)要打破键能高的 N_2 三键, 因此, 需要高的活化能, 这使它成为限制 Zeldovich 机理反应速率的关键一步。在接近理论燃空当量比混合气区或浓混合气区, 式(1-6)对 NO 的生成也起着重要的作用^[17]。因此, NO 生成的第一个条件是当地高温, 第二个条件是当地要有充足的 O_2 , 第三个条件是高温持续的时间。

在 $\lambda \geq 1$ 的条件下, 式(1-4)和式(1-5)向正向进行^[18]。在燃油浓的区域, 式(1-3)的重要性比在稀混合气条件下小。

在内燃机膨胀过程中, 燃烧室内的温度降低, 引起式(1-4)和式(1-5)“冻结”。当温度低于 2000K 时, NO 不会显著地生成。因此, 内燃机排气中的 NO 排放浓度要低于其平衡浓度^[15]。

在 NO 与过量空气混合的过程中, 通过式(1-7)和式(1-8)反应生成 NO_2 :



2) 快速 NO 机理

在 1971 年, Fenimore 第一个发现了这个快速 NO (prompt NO) 机理^[19]。由这个机理生成 NO 早(在火焰里, 而不是火焰过后的气体中), 因此, 常把它叫做快速 NO^[20]。快速 NO 机理在低温、浓混合气和短的停留时间条件下发生^[1]。快速 NO 的生成时间是毫秒级^[21]的。

快速 NO 机理反应如下^[19,22,23]:



氰基化合物随后生成胺类产物(NH , NH_2 , NH_3)^[24]。由式(1-9)和式(1-10)生成的 N, 再通过式(1-6)生成 NO。

在低温燃烧条件下, N_2O 的生成也会影响 NO 的生成。 N_2O 通过 $N_2 + O + M \rightarrow N_2O + M$ 生成^[2], 接着 N_2O 分解为 NO。

3) 燃料 NO

NO 是由燃料中所含的 N 原子氧化而生成的。在进入燃烧区前, 燃料中的 N 以 CN 原子团的形式转化成活化基, 并在火焰区氧化成 NO。然而, 汽车燃料中的 N 含量极低, 可以忽略通过燃料 NO 方式生成的 NO 排放。

虽然 NO 可以通过上述三种方式生成, 但研究发现, NO 主要是通过高温 NO 机理生成的。高温有利于 NO 的生成, 因此, NO 是在内燃机燃烧过程中的已燃区域生成的, 而在膨胀过程中, 由于已燃气体温度的快速降低, NO 的生成反应

被“冻结”，即气缸中的NO浓度大大高于对应排气温度下的平衡浓度。

内燃机NO的生成量与气缸中当地温度、O₂浓度以及高温持续时间密切相关。因此，NO在比理论燃空当量比混合气略稀的条件下达到最大值。汽油机在 $\lambda=1.05\sim 1.1$ 时，高温NO的生成量最大，因为有高燃烧温度和O₂浓度^[3]。而在柴油机中，出现最大NO_x排放时的 λ 要大一些。随着 λ 的下降，柴油机的NO_x浓度持续增加，这是气缸内废气温度增加的结果。当 $\lambda < 2$ 后，虽然废气的温度继续增加，但由于自由氧原子不够，所以随着 λ 的减小，NO_x的增加速度降低，最后达到一个最大值^[15]。

同样，内燃机NO_x的生成也受火焰传播速度的影响。在稀混合气中低火焰传播速度提供了更长的NO_x生成时间。因此，随着内燃机转速的降低，NO_x排放增大^[2]。

Zeldovich的NO生成机理对温度的强烈依赖性为控制内燃机燃烧过程中NO生成指明了方向，任何能降低火焰中最高温度的方法都能减少内燃机NO_x排放。

内燃机排气中的气体排放物与内燃机的类型有很大的关系。表1-1给出了不同类型内燃机的典型原始气体排放范围^[25]。

表 1-1 不同类型内燃机的典型原始气体排放范围^[25]

参数	柴油机	四冲程火花点火发动机	四冲程稀燃火花点火发动机	二冲程火花点火发动机
NO _x /10 ⁻⁶	350~1000	100~4000	约 1200	100~200
HC/10 ⁻⁶	50~330	500~5000	约 1300	20000~30000
CO/%	0.03~0.12	0.1~6	约 0.13	1~3
O ₂ %	10~15	0.2~2	4~12	0.2~2
H ₂ O/%	1.4~7	10~12	12	10~12
CO ₂ %	7	10~13.5	11	10~13
SO _x ^a /10 ⁻⁶	10~100 ^b	15~60	20	约 20
温度(试验循环)	室温约 650℃(室温约 420℃)	室温约 1100℃ ^c	室温约 850℃	室温约 1000℃
λ (A/F) ^d	约 1.8(26)	约 1(14.7)	约 1.16(17)	约 1(14.7) ^e

注：a. 由SO₂和SO₃组成。

b. 含硫 500×10^{-6} 的柴油生成大约 20×10^{-6} SO₂。

c. 紧凑耦合催化剂。

d. $\lambda = 1$ 时，空/燃比(A/F)=14.7。

e. 部分燃油扫入排气中，不能给出精确的A/F定义。

1.1.4 颗粒物

在大气环境中，颗粒物数量大小呈理想的多对数正态分布特性。按照颗粒物直径(D_p)大小，可以把颗粒物分为四个模态，即核模态($D_p < 30\text{nm}$)、Aitken模态($30\text{nm} < D_p < 100\text{nm}$)、积聚模态($0.1\mu\text{m} < D_p < 1\mu\text{m}$)和粗模态($D_p > 1\mu\text{m}$)^[26-29]。在

城市大气中,按颗粒物数量来分,大多数颗粒物呈核模态和 Aitken 模态。但颗粒物的表面和体积或质量主要处于积聚模态和粗模态^[30]。

根据颗粒物直径大小,还可以把它分为纳米颗粒物($D_p < 50\text{nm}$)、超细颗粒物($D_p = 50 \sim 100\text{nm}$)^[31]和可吸入颗粒物($D_p = 2.5 \sim 10\mu\text{m}$)^[32]。PM2.5 是指 $D_p \leq 2.5\mu\text{m}$ 的颗粒物,它是可能包括硫酸盐、硝酸盐、有机物、碳和金属化合物的复杂混合物。PM10 是指 $D_p \leq 10\mu\text{m}$ 的颗粒物。这些颗粒物可以在大气中悬浮几天到几个星期,漂移几百到上千千米。细小的颗粒物主要是通过燃烧过程和在大气中的气体排放物如 SO_x (由 SO_2 和 SO_3 组成)、 NO_x 与可挥发性有机物(volatile organic compound, VOC)转变形成的。

在很大范围内,颗粒物会影响人体健康,改变环境、生态效应和能见度等。其中,颗粒物的化学成分起着至关重要的作用。大气中的颗粒物是与城市死亡率和发病率相关的一个重要因素。大颗粒物通过呼吸清除方式如咳嗽从人体排出,但人体对 PM10 就没有了这种功能^[33],小颗粒物则会沉积到人的肺部深处。许多毒理学和流行病学研究已经发现了 PM2.5 和 PM10 对人体健康的不利影响。PM2.5 是引起世界范围内人类死亡比预期早和疾病的原因。有越来越多的证据表明^[34],影响人体健康的几个因素与直径在 100nm 以下的超细颗粒物有关。这些颗粒物能穿透人的细胞膜,进入血液,甚至大脑^[35],诱发可遗传的突变^[36]。大气中的硫酸盐气溶胶反射太阳光,但碳颗粒吸收光线,对气候变化产生不利的影响^[37,38]。

汽车排放是城市大气中颗粒物的主要来源之一。汽车排出的颗粒物可以是燃料在内燃机中燃烧时直接产生的,也可以是热的排气在稀释和冷却期间在空气中通过成核与凝结形成的。燃料燃烧产生的颗粒物主要是由含有少量金属灰分、HC 和硫化物的固体石墨碳组成的。这些颗粒物主要是直径大小为 30~500nm 的 Aitken 和积聚态碳^[39]。柴油机广泛地应用于固定源和移动源,尤其是需要高功率的地方,一个原因是它能改善燃油经济性,并减少温室气体排放,另一个原因是柴油机能在低速时输出高扭矩。但是,柴油机也是大气中颗粒物的重要来源之一^[40]。尽管柴油机排气中的颗粒物浓度是汽油机的 6~10 倍,但在城市中心,汽油车总数量大大超过了柴油车,所以汽油车是城市大气中车辆排出颗粒物质量和数量的主要贡献者^[41]。

1. 内燃机颗粒物特征

内燃机气缸内颗粒物的形成过程依赖于混合气的浓度、燃油品质(芳香烃含量、硫含量和灰分等)、燃烧方式、润滑油质量及其消耗量、燃烧温度和排气冷却程度等。碳烟是在足够高的温度和 O_2 不足条件下生成的。因此,影响气缸内碳烟形成的主要因素有燃油的雾化质量、混合气的运动、燃油组分、扩散速度、燃烧温度和反应时间^[3]。此外,气缸内液体燃料燃烧时生成的颗粒物还与它的燃烧形式(油滴燃烧和在气缸壁面上的油池燃烧)以及后续的当地燃油扩散燃烧有关^[42]。

内燃机排气中的颗粒物可分为核模态、积聚模态和粗模态三种。图 1-2 给出了内燃机排气中的典型颗粒物示意图^[43]。图中，粗模态颗粒物只给出了一部分。大部分研究认为核模态颗粒物是由挥发性物质组成的，这也是在图 1-2 中用球形表示核模态颗粒物的原因。但有些研究认为，一些核模态颗粒物是固体的或至少具有小固体核。积聚模态颗粒物是迄今为止最受关注的。积聚模态颗粒物最直接明显的特征是由许多在 20~50nm 的一次球形颗粒物组成。由于它或多或少由球形颗粒物组成，所以积聚模态颗粒物的大小是变化的。积聚体的表面覆盖着液体或液体层，并渗入孔隙和内部的空隙中。粗模态颗粒物具有不同的性质，因为它包含了来自排气系统中非典型的铁锈和鳞屑。这些铁锈和鳞屑停留在排气系统中的某一个地方，以更大的颗粒物进入排气流中。这种存储-释放过程使粗模态颗粒物成为一种组分不一致的排放物，具有随机性和不可预测性。因此，粗模态颗粒物很少被研究。

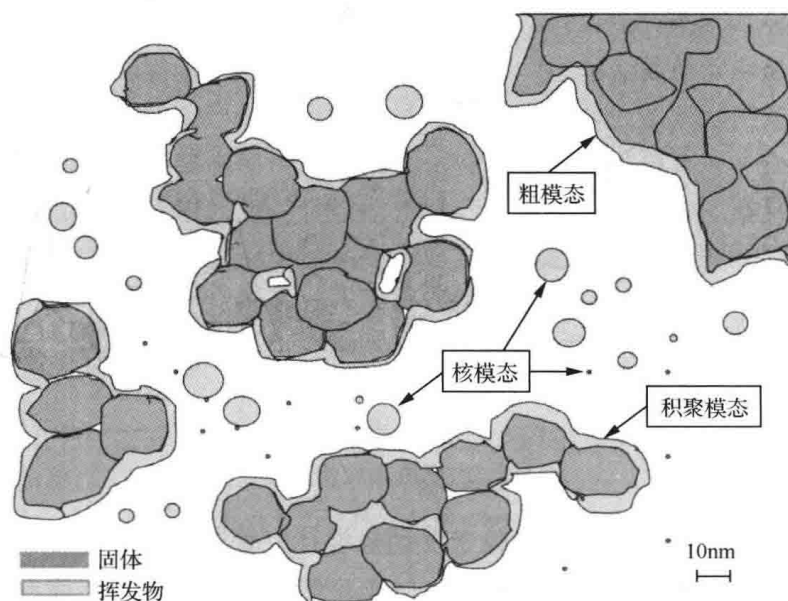


图 1-2 内燃机排气中的典型颗粒物示意图^[43]

通常，核模态颗粒物是可挥发有机成分在冷的和稀释条件下通过气态—颗粒物的转变而产生的。核模态颗粒物的出现与燃料中的硫含量有很强的关系。形成核模态颗粒物的第一步是通过 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 二元成核或 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 三元成核，接下来低挥发和半挥发有机成分浓缩上去，进行颗粒物的成长^[30,44-47]。因此，核模态颗粒物强烈地依赖于排气稀释条件、燃料中的硫含量和负荷等。其中，低硫燃料能抑制核模态颗粒物的生成^[48]。积聚模态颗粒物是在当地富油区燃烧时，由热解的元素碳和有机碳组成的，它主要由脂肪烃、多环芳香烃 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) 和来自润滑油的灰分组成^[30,31]。