

985544

# 汽车尾气污染

覃有钧 陈鲁言 编著



中山大学出版社

# 汽车尾气污染

覃有钧 编著  
陈鲁言

中山大学出版社

· 广州 ·

出版

92

, 13

: 中

rier

~4

(粤) 新登字11号

版权所有 翻印必究

图书在版编目(CIP)数据

汽车尾气污染 / 覃有钧, 陈鲁言. 编著 — 广州: 中山大学出版社, 1995. 5  
ISBN 7-306-01023

I. 汽… II. ①覃…②陈… III. 汽车排气—污染防治 IV. X 511

中山大学出版社出版发行  
(广州市新港西路135号)

康和彩印厂印刷

850×1168毫米 16开本 10.2印张 24.3万字

1995年5月第1版 1995年5月第1次印刷

印数: 1~500册 定价: 15.00元

242 (210)

## 前 言

汽车是现代文明的标志，汽车的出现和大量使用极大地推动了人类社会的向前发展。与此同时，汽车排放的大量废气也正在污染我们的环境，汽车尾气已成为现代城市最主要的大气污染源之一。由于汽车尾气集中在道路和街道上排放，其对特定区域的大气环境质量要比其它污染源大得多。80年代以来，随着经济的高速发展，我国的汽车数量急剧增多，在南方一些大城市（如广州、深圳等），空气污染已变成煤烟污染与汽车尾气污染并重型或汽车尾气污染型。1988年，广州市汽车尾气排放对街道内CO和NO<sub>x</sub>浓度的平均分担率达87%和67%。汽车尾气污染已成为城市居民关注的主要环境问题之一。

本书详细地描述了汽车尾气污染物的产生、排放和控制方法，汽车尾气在道路、街道峡谷等特定微气象条件下的运输、扩散及转化过程。全书共分七章：第一、二章阐述了汽车尾气污染物的产生、排放和控制，汽车尾气污染物的危害和转化，汽车尾气排放的测量和道路汽车尾气污染源源强的监测和估算方法。第三、四章阐述大气的基本扩散理论，各种线源排放的大气扩散数学模式，道路、城市街道峡谷内的大气扩散条件及汽车运动对其的影响，如何利用数学模式模拟汽车尾气的扩散过程及确定模式参数，介绍一些在国外应用较广的道路汽车尾气扩散计算机软件模式。第五章阐述城市汽车尾气污染物排放总量的估算，汽车污染源的识别及其对城市大气污染分担率的估算方法，汽车尾气污染对人的影响。第六、七章阐述了城市汽车尾气污染的综合防治方法，着重讨论汽车尾气污染物排放标准的制定，汽车尾气排放的控制，道路大气环境容量和用网络理论和交通分配方法控制城市道路的汽车尾气污染。本书可供各级政府的环境保护管理部门、汽车和交通管理部门、城市规划与交通规划部门的管理人员，大气环境保护研究人员，高等院校的环境科学、环境工程等专业的师生参考。

# 目 录

|                        |      |
|------------------------|------|
| 1 汽车尾气污染物的产生、控制及其光化学反应 | (1)  |
| 1.1 汽车尾气污染物的产生         | (1)  |
| 1.1.1 汽车尾气排放的主要污染物     | (1)  |
| 1.1.2 汽车尾气排放源          | (5)  |
| 1.2 汽车尾气污染物排放控制        | (10) |
| 1.2.1 内燃机废气排放控制        | (10) |
| 1.2.2 曲轴箱泄漏控制          | (15) |
| 1.2.3 燃料系统蒸发排放控制       | (15) |
| 1.3 汽车尾气污染物的光化学反应      | (17) |
| 参考文献                   | (19) |
| 2 汽车尾气排放源的监测和估算        | (20) |
| 2.1 汽车尾气污染物排放的试验室监测方法  | (20) |
| 2.1.1 内燃机废气排放的监测       | (21) |
| 2.1.2 燃料系统蒸发排放的监测      | (22) |
| 2.1.3 曲轴箱泄漏排放的监测       | (23) |
| 2.2 道路汽车尾气排放的遥感监测方法    | (24) |
| 2.2.1 红外线遥感监测的原理与方法    | (24) |
| 2.2.2 红外线遥感的监测结果       | (26) |
| 2.2.3 影响红外线遥感监测精度的因素   | (26) |
| 2.3 道路汽车尾气排放的公路隧道监测方法  | (28) |
| 2.4 道路汽车尾气排放的质量平衡监测方法  | (30) |
| 2.4.1 质量平衡方法           | (30) |
| 2.4.2 几个大型的道路汽车尾气扩散试验  | (30) |
| 2.4.3 质量平衡方法的估算结果      | (32) |
| 2.5 汽车尾气污染物排放的数学模式     | (34) |
| 2.5.1 MOBILE 系列模式      | (34) |
| 2.5.2 EMFAC 系列模式       | (38) |
| 2.5.3 汽车尾气排放数学模式的精确度评价 | (39) |
| 2.5.4 汽车尾气排放数学模式的发展趋势  | (41) |
| 2.6 道路车流量的估算           | (42) |
| 2.6.1 车流量、车流密度与行车速度    | (42) |
| 2.6.2 道路的通行能力          | (44) |
| 参考文献                   | (49) |

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| 3 道路汽车尾气扩散与数学模式               | (51)  |
| 3.1 湍流扩散基本理论                  | (51)  |
| 3.1.1 湍流扩散                    | (51)  |
| 3.1.2 污染物浓度分布标准差              | (52)  |
| 3.1.3 湍流扩散的K理论 (梯度-输送理论)      | (53)  |
| 3.1.4 湍流扩散的统计理论               | (55)  |
| 3.1.5 大气扩散的高斯模式               | (58)  |
| 3.2 线源扩散的数学模式                 | (61)  |
| 3.2.1 线源扩散的高斯模式               | (61)  |
| 3.2.2 线源扩散的K理论模式              | (65)  |
| 3.3 汽车运动对大气扩散的影响              | (66)  |
| 3.3.1 汽车尾迹理论 (EH理论)           | (66)  |
| 3.3.2 汽车尾迹理论的验证与修订            | (69)  |
| 3.3.3 汽车尾迹对大气扩散的影响            | (71)  |
| 3.4 道路汽车尾气扩散模式                | (74)  |
| 3.4.1 CALINE系列道路汽车尾气扩散模式      | (74)  |
| 3.4.2 HIWAY系列道路汽车尾气扩散模式       | (80)  |
| 3.4.3 ROADWAY道路汽车尾气扩散模式       | (80)  |
| 3.4.4 道路汽车尾气扩散模式的验证           | (81)  |
| 参考文献                          | (84)  |
| 4 城市街道峡谷汽车尾气扩散与数学模式           | (86)  |
| 4.1 街道峡谷内的微气象条件               | (86)  |
| 4.1.1 早期的街道峡谷微气象条件试验与模式       | (86)  |
| 4.1.2 芝加哥市街道峡谷风场示踪气球试验        | (88)  |
| 4.1.3 科隆市街道峡谷流场与湍流场模式         | (90)  |
| 4.1.4 京都市街道峡谷风、温场观测           | (92)  |
| 4.1.5 广州市街道峡谷微气象条件监测          | (93)  |
| 4.1.6 塔式建筑对街道流场的影响            | (95)  |
| 4.2 街道峡谷的汽车尾气扩散               | (97)  |
| 4.2.1 城市街道峡谷汽车尾气扩散试验          | (97)  |
| 4.2.2 街道峡谷轮廓对汽车尾气扩散影响的风洞试验    | (98)  |
| 4.2.3 广州市街道峡谷汽车尾气扩散试验         | (102) |
| 4.3 简单实用的街道峡谷汽车尾气扩散模式         | (108) |
| 4.3.1 San Jose市街道峡谷汽车尾气扩散经验模式 | (108) |
| 4.3.2 芝加哥市街道峡谷汽车尾气扩散模式        | (109) |
| 4.3.3 科隆市街道峡谷汽车尾气扩散烟羽箱模式      | (110) |
| 4.3.4 广州市街道峡谷汽车尾气扩散模式         | (112) |
| 4.4 街道峡谷汽车尾气扩散模式评价            | (114) |

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| 参考文献                        | (117) |
| 5 城市汽车尾气污染                  | (119) |
| 5.1 城市汽车尾气污染源               | (119) |
| 5.2 汽车尾气污染的识别及其对大气污染的分担率    | (122) |
| 5.2.1 汽车尾气污染源的示踪元素          | (122) |
| 5.2.2 估算汽车尾气污染源分担率的多元线性回归方法 | (125) |
| 5.2.3 估算汽车尾气污染源分担率的化学质量平衡方法 | (126) |
| 5.3 汽车尾气污染对城市居民的影响          | (127) |
| 5.3.1 汽车尾气污染对驾驶员的影响         | (128) |
| 5.3.2 汽车尾气污染对上班一族的影响        | (129) |
| 5.3.3 汽车尾气污染对广州市自行车上班一族的影响  | (130) |
| 参考文献                        | (132) |
| 6 汽车尾气污染物排放标准               | (134) |
| 6.1 排放标准制定的原则与方法            | (134) |
| 6.2 美国汽车尾气污染物排放标准           | (135) |
| 6.3 日本汽车尾气污染物排放标准           | (137) |
| 6.4 我国的汽车尾气污染物排放标准          | (139) |
| 参考文献                        | (141) |
| 7 城市汽车尾气污染的综合防治             | (142) |
| 7.1 城市汽车尾气排放的控制与管理          | (142) |
| 7.1.1 汽车尾气排放的控制             | (142) |
| 7.1.2 城市汽车尾气排放的监控管理         | (145) |
| 7.2 道路大气环境容量与城市路网的交通调节      | (147) |
| 7.2.1 道路大气环境容量与容许最大车流量      | (147) |
| 7.2.2 城市道路网络及交通分配理论与方法      | (149) |
| 参考文献                        | (157) |

# 1 汽车尾气污染物的产生、控制 及其光化学反应

## 1.1 汽车尾气污染物的产生

汽车尾气排放由三部分组成：通过排气管排出的内燃机废气、曲轴箱泄漏的气体以及油箱和汽化器等燃料系统的蒸发气体。汽车尾气排放的污染物主要有一氧化碳、氮氧化物、碳氢化合物、醛及含铅颗粒物。

### 1.1.1 汽车尾气排放的主要污染物

#### 1.1.1.1 一氧化碳 (CO)

一氧化碳是烃燃料燃烧的中间产物，主要是在局部缺氧或低温条件下，由于烃不能完全燃烧而产生，混在内燃机废气排出。当汽车负重过大、慢速行驶时或空档运转时，燃料不能充分燃烧，废气中一氧化碳含量会明显增加。一氧化碳是一种化学反应能力低的无色无味的窒息性有毒气体，对空气的相对密度为0.9670，它的溶解度很小。一氧化碳由呼吸道进入人体的血液后，会和血液里的红血蛋白 (Himoglobin, Hb) 结合，形成碳氧血红蛋白 (Carboxy-hemoglobin, COHb)，导致携氧能力下降，使人体出现反应，如听力会因为耳内的耳蜗神经细胞缺氧而受损害等。吸入过量的一氧化碳会使人发生气急、嘴唇发紫、呼吸困难甚至死亡。研究表明，人对一氧化碳的承受能力相当高，一个健康的人能短时间承受的血液中COHb含量为20%~40%。虽然对人体无副作用的一氧化碳浓度阈值尚未确定，但长期吸收一氧化碳对城市居民身体健康是一个潜在威胁。

我国公布的大气环境质量标准中，一氧化碳一次浓度值三级标准为  $20.0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，日平均浓度值三级标准为  $6.0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。据1991年7月在广州市解放中路（昼夜车流量约29 000辆）的调查，监测到一氧化碳一次浓度超标率（超三级标准）为26.6%，最高一次浓度达  $54.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，是国家大气环境质量三级标准值的2.7倍。日平均浓度超标率为100%，最高日均浓度达  $21.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，是三级标准值的3.5倍。

#### 1.1.1.2 氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ )

氮氧化物是在内燃机气缸内大部分气体中生成，氮氧化物的排放量取决于燃烧温度、时间和空燃比等因素。从燃烧过程排放的氮氧化物95%以上可能是NO，其余的是 $\text{NO}_2$ 。人受NO毒害的事例尚未发现，但 $\text{NO}_2$ 是一种红棕色呼吸道刺激性有毒气体，气味阈值为  $0.25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，约为空气质量的1.5倍，对人体影响甚大。由于其在水中溶解度低，不易为上呼吸道吸收而深入下呼吸道和肺部，引发支气管炎、肺水肿等疾病。世界卫生组织环境健



康评价组曾做出这样的结论： $\text{NO}_2$ 浓度 $0.94 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 是短期暴露引起有害影响的最低水平， $0.19 \sim 0.32 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 最长1h，一个月不能出现多于两次才能确保公共健康。

我国公布的大气环境质量标准中，氮氧化物一次浓度值三级标准为 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，日平均浓度值三级标准为 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。1991年7月在广州市解放中路监测到的氮氧化物一次浓度超标率（超三级标准）为55.1%，最高一次浓度达 $1.09 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，是国家大气环境三级标准的3.6倍。在11:00~15:00，约有60%的氮氧化物是 $\text{NO}_2$ ，其余的时间 $\text{NO}_2$ 约占氮氧化物的20%。说明中午时分，广州市解放中路 $\text{NO}_2$ 的最高浓度可达到 $0.65 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，已远超过了保护公共健康的要求。氮氧化物日平均浓度超标率为100%，最高日平均浓度为 $0.46 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，是三级标准值的3.1倍。

### 1.1.1.3 碳氢化合物 (HC)

汽车尾气的碳氢化合物来自三种排放源，对一般汽油发动机的汽车来说，约60%的碳氢化合物来自内燃机废气排放，20%~25%来自曲轴箱的泄漏，其余的15%~20%来自燃料系统的蒸发。Slgsby J. E. 等曾监测了46辆在1975~1982年期间生产的不同型号的客车排放的碳氢化合物成分，其中内燃机排放的碳氢化合物组成的监测结果见表1.1，燃料系统汽化器热吸 (Hot soak) 过程排放的碳氢化合物的组成见表1.2。

甲烷是窒息性气体，其嗅觉阈值为 $142.8 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $200 \cdot 10^{-6}$ )，只有高浓度时才对人体健康造成危害。乙烯、丙烯和乙炔则主要是对植物造成伤害，使路边的树木不能正常生长。苯是无色类似汽油味的气体，可引起食欲不振、体重减轻、易倦、头晕、头痛、呕吐、失眠、粘膜出血等症状，也可引起血液变化，红血球减少，出现贫血，还可导致白血病。其嗅觉阈值 $16.29 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $4.68 \cdot 10^{-6}$ )，对人体健康有影响的阈值 $34.8 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $10 \cdot 10^{-6}$ )。汽车尾气中还含有多环芳烃，虽然含量很低，但由于多环芳烃含有多钟致癌物质 [如苯并(a)芘]，引起人们的关注。

表1.1 汽车尾气排放的碳氢化合物 (采用FTP测试程序)

%

| 碳氢化合物       | 1975 | 1976 | 1977 | 1978 | 1979 | 1980 | 1981 | 1982 | 平 均             |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------------|
| 烷烃          |      |      |      |      |      |      |      |      |                 |
| 甲 烷         | 7.2  | 9.3  | 8.8  | 8.1  | 7.2  | 13.5 | 19.7 | 23.8 | $13.9 \pm 8.0$  |
| 异丁烷         | 0.5  | 0.7  | 0.6  | 0.7  | 0.5  | 0.6  | 0.9  | 0.7  | $0.7 \pm 0.3$   |
| n-丁烷        | 4.9  | 4.6  | 4.5  | 3.8  | 3.7  | 4.7  | 5.7  | 5.1  | $4.8 \pm 1.6$   |
| 异戊烷         | 3.6  | 4.0  | 3.0  | 3.3  | 3.3  | 3.4  | 4.4  | 3.4  | $3.7 \pm 1.2$   |
| n-戊烷        | 1.7  | 1.8  | 1.5  | 1.7  | 1.4  | 1.6  | 1.8  | 1.9  | $1.7 \pm 0.5$   |
| 3-甲基戊烷      | 1.0  | 1.1  | 0.8  | 1.0  | 0.9  | 0.9  | 1.1  | 1.4  | $1.0 \pm 0.4$   |
| 2,2,4-三甲基戊烷 | 2.3  | 2.4  | 2.4  | 1.9  | 2.0  | 2.1  | 2.4  | 2.4  | $2.2 \pm 0.7$   |
| 总烷烃         | 45.8 | 48.7 | 47.5 | 43.8 | 46.5 | 53.7 | 63.1 | 69.4 | $54.8 \pm 11.3$ |
| 烯烃          |      |      |      |      |      |      |      |      |                 |
| 乙 烯         | 9.2  | 10.2 | 7.7  | 10.1 | 8.1  | 9.8  | 5.9  | 3.6  | $7.6 \pm 3.9$   |
| 丙烯/丙烷       | 3.4  | 3.6  | 2.9  | 4.2  | 3.1  | 3.0  | 1.8  | 1.2  | $2.6 \pm 1.7$   |
| 丁 烯         | 2.1  | 2.7  | 2.1  | 4.0  | 2.4  | 2.4  | 1.4  | 1.0  | $2.1 \pm 1.1$   |

续表 1.1

| 碳氢化合物                                  | 1975 | 1976 | 1977 | 1978 | 1979 | 1980 | 1981 | 1982 | 平 均      |
|----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------|
| 戊 烯                                    | 1.7  | 1.7  | 2.2  | 1.6  | 1.5  | 1.6  | 1.1  | 1.0  | 1.5±0.6  |
| 己 烯                                    | 1.0  | 0.8  | 0.8  | 0.9  | 0.9  | 0.8  | 0.5  | 0.6  | 0.7±0.3  |
| 总烯烃                                    | 21.0 | 22.2 | 19.4 | 24.4 | 19.6 | 21.2 | 14.6 | 11.6 | 18.3±6.4 |
| 乙炔                                     | 5.2  | 2.1  | 6.6  | 2.7  | 2.1  | 2.0  | 1.3  | 0.5  | 2.3±2.5  |
| 芳香烃                                    |      |      |      |      |      |      |      |      |          |
| 苯/环己烷                                  | 2.7  | 3.6  | 2.6  | 3.4  | 3.8  | 3.0  | 3.2  | 3.2  | 3.2±1.3  |
| 甲苯/2,3-二甲基己烷                           | 5.5  | 7.6  | 5.2  | 9.1  | 9.2  | 4.7  | 4.3  | 3.3  | 5.8±3.7  |
| 乙 苯                                    | 1.0  | 0.9  | 1.0  | 1.0  | 1.1  | 0.8  | 0.7  | 0.7  | 0.9±0.3  |
| <i>p</i> -和 <i>m</i> -二甲苯              | 3.6  | 2.8  | 3.5  | 2.6  | 3.5  | 2.9  | 2.2  | 1.8  | 2.7±0.9  |
| <i>o</i> -二甲苯/ <i>C<sub>9</sub></i> 烷烃 | 2.2  | 1.5  | 2.2  | 1.6  | 2.1  | 1.8  | 1.8  | 1.4  | 1.8±0.6  |
| 1,3,5-三乙苯                              | 2.7  | 2.2  | 2.2  | 2.4  | 2.5  | 2.0  | 1.9  | 1.3  | 2.1±0.7  |
| 总芳香烃                                   | 27.7 | 26.7 | 26.2 | 28.8 | 31.6 | 23.0 | 21.0 | 18.5 | 24.5±6.2 |

引自Slgsby J. E. (1987)

表 1.2 燃料系统蒸发排放(hot soak)的碳氢化合物

%

| 碳氢化合物                                  | 1975 | 1976 | 1977 | 1978 | 1979 | 1980 | 1981 | 1982 | 平 均       |
|----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------|
| 烷烃                                     |      |      |      |      |      |      |      |      |           |
| 异丁烷                                    | 4.3  | 6.8  | 4.9  | 2.3  | 3.7  | 6.8  | 5.3  | 2.6  | 4.8±4.5   |
| <i>n</i> -丁烷                           | 29.2 | 33.5 | 34.1 | 15.8 | 17.5 | 16.9 | 19.3 | 19.2 | 23.2±14.9 |
| 异戊烷                                    | 16.5 | 15.3 | 16.4 | 13.6 | 10.7 | 9.7  | 6.4  | 10.9 | 10.9±5.2  |
| <i>n</i> -戊烷                           | 7.1  | 5.2  | 6.4  | 5.0  | 4.0  | 3.9  | 3.2  | 4.7  | 4.4±1.9   |
| 3-甲基戊烷                                 | 2.1  | 1.0  | 1.6  | 2.2  | 1.6  | 1.3  | 1.0  | 1.2  | 1.4±0.7   |
| 2,2,4-三甲基戊烷                            | 1.9  | 1.8  | 1.4  | 1.5  | 1.8  | 1.3  | 1.7  | 2.0  | 1.7±0.8   |
| 总烷烃                                    | 73.6 | 73.1 | 72.7 | 59.2 | 59.3 | 63.9 | 56.1 | 61.8 | 62.8±10.0 |
| 烯烃                                     |      |      |      |      |      |      |      |      |           |
| 丙烯/丙烷                                  | 0.6  | 1.0  | 0.8  | 0.6  | 4.0  | 1.2  | 1.9  | 0.5  | 1.6±2.5   |
| 丁 烯                                    | 2.8  | 3.1  | 3.4  | 2.1  | 2.0  | 4.3  | 1.7  | 1.8  | 2.6±2.3   |
| 戊 烯                                    | 6.4  | 4.9  | 5.7  | 5.4  | 4.1  | 3.4  | 3.3  | 4.6  | 4.3±1.6   |
| 己 烯                                    | 2.1  | 1.8  | 1.5  | 2.4  | 1.6  | 2.9  | 2.7  | 2.0  | 1.8±0.7   |
| 总烯烃                                    | 19.6 | 19.2 | 20.2 | 15.6 | 17.8 | 18.5 | 15.2 | 15.4 | 17.2±3.9  |
| 芳香烃                                    |      |      |      |      |      |      |      |      |           |
| 苯/环己烷                                  | 1.3  | 1.1  | 1.0  | 1.6  | 1.1  | 1.2  | 2.1  | 1.8  | 1.5±0.9   |
| 甲苯/2,3-二甲基己烷                           | 2.2  | 3.0  | 2.2  | 9.9  | 6.9  | 5.3  | 8.6  | 6.6  | 6.3±5.0   |
| 乙 苯                                    | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.7  | 0.8  | 0.6  | 1.0  | 0.9  | 0.7±0.5   |
| <i>p</i> -和 <i>m</i> -二甲苯              | 0.8  | 0.7  | 0.9  | 2.3  | 2.7  | 2.3  | 3.8  | 3.4  | 2.5±1.7   |
| <i>o</i> -二甲苯/ <i>C<sub>9</sub></i> 烷烃 | 0.5  | 0.4  | 0.5  | 1.2  | 1.4  | 1.2  | 1.8  | 1.9  | 1.3±0.9   |
| 1,3,5-三乙苯                              | 0.4  | 0.5  | 0.5  | 2.2  | 1.7  | 1.3  | 2.0  | 1.9  | 1.5±1.2   |
| 总芳香烃                                   | 6.8  | 7.7  | 7.1  | 25.2 | 22.8 | 17.6 | 28.3 | 22.7 | 20.0±12.9 |

引自Slgsby J.E.(1987)

目前,我国尚未有制定碳氢化合物的大气环境质量标准,在一些国家制定的作业环境

空气中有毒物质的允许浓度中，碳氢化合物的允许浓度较高，如苯、甲苯、二甲苯，日本制定的允许浓度分别为  $80 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $375 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $435 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，而美国制定的允许最高浓度分别为  $30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $750 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $435 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。1988 年广州市的调查表明，街道里碳氢化合物浓度在  $1.0 \sim 4.0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  之间，可见汽车尾气排放的碳氢化合物对大气环境的影响比一氧化碳和氮氧化合物低。

#### 1.1.1.4 醛 (RHCO)

醛是烃类燃烧不完全产生，主要由内燃机废气排放，汽车尾气排放的醛类成分见表 1.3。

汽车尾气排放的醛类以甲醛为主，占  $60\% \sim 73\%$ ，甲醛是有刺激性气体，对眼睛有刺激作用，也会刺激呼吸道，嗅觉阈值为  $0.06 \sim 1.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，高浓度时会引起咳嗽、胸痛、恶心和呕吐。乙醛属低毒性物质，高浓度时有麻醉作用。丙烯醛是一种辛辣刺激性气体，对眼睛和呼吸道有强烈刺激，可引起支气管细胞损害，嗅觉阈值为  $0.48 \sim 4.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

我国卫生部公布的《TJ36—79 工业企业设计卫生标准》中，居住区大气中甲醛的最高容许浓度为  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，日本和美国制定的作业环境空气中甲醛的允许浓度分别是 6 和  $3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。据广州市 1988 年的调查，街道内甲醛的浓度在  $0 \sim 0.27 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  之间，可见汽车尾气排放的醛类对大气环境的影响不容忽视。

表 1.3 汽车尾气排放的醛 %

| 名 称 | 组 分     | 名 称 | 组 分     | 名 称 | 组 分  |
|-----|---------|-----|---------|-----|------|
| 甲 醛 | 60~73   | 丁 醛 | 1~4     | 甲苯醛 | 2~7  |
| 乙 醛 | 7~14    | 丁烯醛 | 0.4~1.4 | 其 它 | 0~10 |
| 丙 醛 | 0.4~16  | 戊 醛 | 0.4     |     |      |
| 丙烯醛 | 2.6~9.8 | 苯甲醛 | 3.2~8.5 |     |      |

• 含有丙酮 引自王肇润(1986)

#### 1.1.1.5 含铅颗粒物

汽车尾气排放的含铅颗粒大部分来自内燃机的废气排放。四乙铅  $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$  是作为抗爆剂加进汽油中，一般汽油的含铅量在  $0.08\% \sim 0.13\%$  之间，四乙铅燃烧后生成氧化铅排出。铅主要作用于神经系统、造血系统、消化系统和肝、肾等器官，铅能抑制血红蛋白的合成代谢过程，还能直接作用于成熟的红细胞。经由呼吸系统进入人体的铅粒，颗粒较大者能吸附于呼吸道的粘液上，混于痰中而吐出；颗粒较小者，便沉积于肺的深部组织，它们几乎全被吸收。铅在人体内各器官中积累到一定程度，会对人的心脏、肺等造成损害，使人贫血，行为呆傻，智力下降，注意力不集中。根据进入身体的方式，可以有高达  $60\%$  的摄入总铅量永久留在人体内，成年人血液中混入  $0.8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  以上铅的人称为铅中毒。

在我国卫生部公布《TJ36—79 工业企业设计卫生标准》中，居住区大气有害物质中铅

的最高容许浓度为 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，日本和美国制定的作业环境空气中铅的允许浓度分别为 $100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $75 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。广州市街道内监测到的铅的浓度在 $0.27 \sim 0.82 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间。

铅氧化物不仅对人体有害，它还会吸附在汽车尾气催化净化器的催化剂表面上，对催化剂产生“毒害”，明显地缩短尾气催化净化装置的寿命，是汽车尾气催化净化装置要解决的难题之一。

### 1.1.2 汽车尾气排放源

#### 1.1.2.1 内燃机废气排放

汽车通用的内燃机有两种：最普遍的是火花点火发动机，一般称作汽油机，主要用于轿车与轻型卡车；其次是压缩点火发动机，又称柴油机，主要用于公共汽车与大型卡车。汽油机与柴油机不同，汽油机是在基本上均质燃料——空气混合气情况下运转，而柴油机则是在非均质混合气情况下运转。下面分别讨论这两种发动机的废气污染物排放。

##### 1.1.2.1.1 火花点火发动机（汽油机）

常用的汽油机的空气与燃料在进入汽缸之前，先在汽化器中混合，混合物以空气重量与燃料重量之比——空燃比来表示。理论上 $1 \text{ kg}$ 汽油完全燃烧需要 $14.8 \text{ kg}$ 空气，故理论空燃比的值为 $14.8$ ，小于此值的混合物称为富燃混合物，大于此值的混合物叫贫燃混合物。空燃比小于 $9$ 或大于 $20$ 的混合物一般不能燃烧。烃类燃料理想地完全氧化时，其燃烧产物只有二氧化碳和水，但内燃机汽缸燃烧的条件下，也产生了其它产物，包括 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 及部分氧化了的烃类，如醛类。另外有一部分汽油没有被燃烧，有一部分裂解为较小的碳氢化合物分子。在用空气作为氧气源时，一部分空气中的 $\text{N}_2$ 与 $\text{O}_2$ 化合成 $\text{NO}$ 。一些颗粒物，特别是含铅化合物，也随废气排放。内燃机废气污染物的排放依赖于下面一些因素：

- 1) 空燃比；
- 2) 发动机热状态；
- 3) 发动机转速；
- 4) 发动机负荷；
- 5) 点火时间；
- 6) 压缩比；
- 7) 燃烧室几何形状；
- 8) 燃料类型。

其中空燃比是最重要的因素。内燃机废气排放的 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ 和 $\text{NO}$ 与空燃比的关系见图1.1。由于混合气的空燃比不同，使燃烧速度产生很大差异，排气成分也发生变化。富燃混合气导致内燃机废气排放的 $\text{NO}_x$ 减少，而 $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$ 增加；稍贫混合物导致 $\text{CO}$ 和 $\text{HC}$ 排放减少，而 $\text{NO}_x$ 排放增加。

发动机的热状态对废气排放成分的变化影响也很大。在冷发动机起动时，化油器的燃油雾化不良，再加上吸入的混合气和冷的进气管及汽缸壁接触时，一部分汽油会发生凝聚而成为液态。因而冷发动机起动时，化油器提供富燃混合气，燃烧温度低而导至 $\text{CO}$ 和 $\text{HC}$ 排

放增加,而 $\text{NO}_x$ 的排放减少。当发动机冷却水温度达到 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 时,燃料汽化良好,使发动机可在经济比较好的状态下运转。但当发动机温度过高时,会引起发动机爆燃、早燃等故障,使燃烧温度异常升高,从而使 $\text{NO}_x$ 排放量增加。

发动机转速对排气成分也有影响,在发动机高速运转时,由于混合气燃烧时间短,容易产生未燃的HC;低速运转时,如气门重叠角度大,HC会直接向机外排出。当发动机加速运转时,由于需求大的输出功率,须将气缸内的温度提高,其结果既会产生大量的 $\text{NO}_x$ ,而且由于在短时间内化油器加速泵供应过量的燃料,引起不完全燃烧,导致CO和HC排放量的增加。当发动机减速运转时,驾驶员迅速松开油门踏板,关闭节气门,这时在进气管内会产生瞬时的真空,吸入过量的燃料,其结果是一方面因节气门关小而使进气量减少,另一方面燃料却相应增多,形成过富混合气。与此同时,气缸内压缩压力降低,燃烧温度也降低,由不完全燃烧而产生的CO和HC排放量也就增加。汽车在大城市中行驶,超过50%的时间是处于加速或减速情况下行驶,这就会增加汽车尾气CO和HC的排放量。

发动机负荷变化对排气成分也有相当大影响。当发动机在怠速、减速等小负荷条件下运转时,化油器提供偏富燃混合物,燃烧速度变慢。当发动机在大负荷工作时,化油器节流阀接近全开或全开位置,化油器真空孔口真空度减弱,真空提前装置不起作用。此时燃烧速度变快,燃烧后的气体压力和温度同时升高,燃烧效率提高。因而CO和HC排放量下降, $\text{NO}_x$ 排放量增加。

CO是由于燃料不完全燃烧产生,富燃混合气的燃烧导致生成CO,以致在尾气中出现未经燃烧或部分燃烧的残留燃料。相反,贫燃混合物产生的CO和未燃烧的碳氢化合物则相当少。空燃比是行驶工况的函数,在怠速时,多数发动机需要富燃混合物,以补偿气缸中的残余燃烧物,因而CO排放量较高。减速时,气缸中有残留燃料,导致未燃烧的碳氢化合物水平较高,CO的浓度随空燃比的减少而增加。所以在怠速和减速时,尾气排放的CO浓度达到最大。在需要高功率(比如在最大加速)时,尾气排放的CO浓度比中等稳速时高,中等功率稳速运行时CO排放水平最低。

HC排放主要是一些燃料在气缸中留下来而不燃烧,这是因为气缸中火焰的传播不能碰到气缸壁,这一现象被称作壁淬灭(Wall Quenching),用放大照相的方法发现火焰不能传播到靠近燃烧室壁 $0.05\sim 0.30\text{ mm}$ 厚的混合物中,见图1.2。

HC排放的重要过程见图1.3。在膨胀冲程中当活塞向下运动时,缝隙中的气体沿着气缸壁铺开;在排气冲程中随着活塞上升,气缸壁这一层被刮离,并且卷成一个旋涡,被排出气缸外。空燃比对淬灭层的厚度、淬灭层中燃料浓度均有影响。空燃比增加,燃烧室中不反应的淬灭气体及缝隙气体减少,排放的HC浓度减少。

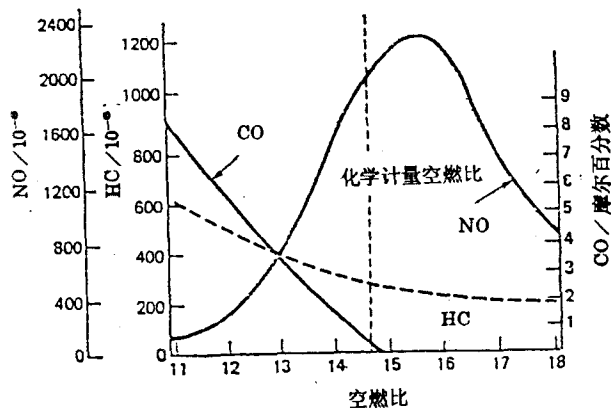


图1.1 内燃机废气排放CO、HC和NO  
与空燃比的关系

在火焰温度下，空气中的氮和氧化合成NO，燃烧废气温度越高，燃烧后残留的氧气浓度越大，高温持续时间越长，NO的生成量就越多。当燃烧气体冷却时，在高温下形成的NO在热力学上不稳定，在较低温度下，少量的NO可能被燃烧气体中过量的O<sub>2</sub>氧化成NO<sub>2</sub>。在空燃比较低时，可利用的O<sub>2</sub>量和火焰温度都低，以致生成的NO浓度低。当空燃比增加时，可利用的O<sub>2</sub>、火焰温度和NO浓度增加。当空燃比超过16时，因燃烧混合物被过量空气稀释，火焰温度下降，NO浓度也跟着下降。

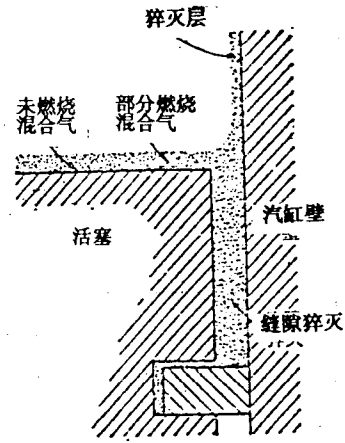


图1.2 内燃机气缸壁的淬灭层

由以上分析可见，汽车发动机尾气污染物的排放过程十分复杂，其排放量的变化取决于各种内部和外部条件。典型无控制车辆发动机尾气排放污染物的组成与行驶工况的关系见表1.4。据1987年广州市对35 193辆汽油车和16 526辆摩托车进行检测的结果，汽油车怠速工况下尾气排放的CO和HC浓度平均值分别为3.64%和 $1.456 \cdot 10^{-6}$ 。摩托车怠速工况下尾气排放的CO和HC浓度平均值分别为2.89%和 $3.172 \cdot 10^{-6}$ 。

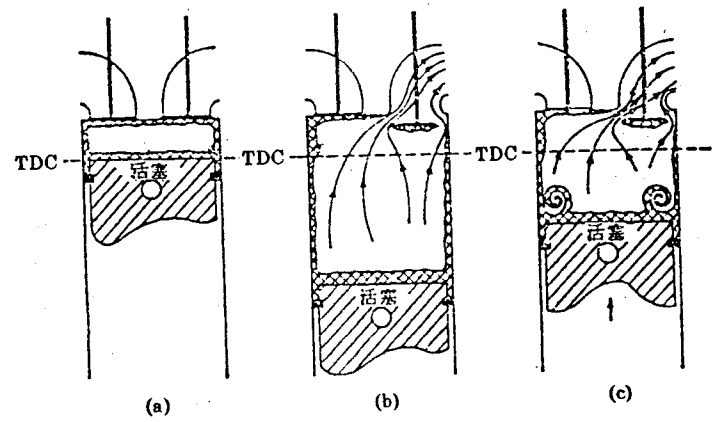


图1.3 内燃机残留HC重要排放过程

表1.4 典型车辆尾气组成与行驶工况关系

| 工况<br>污染物                          | 怠速        | 加速<br>0~40/km·h <sup>-1</sup> | 稳速<br>40/km·h <sup>-1</sup> | 减速<br>40~20/km·h <sup>-1</sup> |
|------------------------------------|-----------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| CO / %                             | 4.0~10.0  | 0.7~5.0                       | 0.5~4.0                     | 1.5~4.5                        |
| HC / 10 <sup>-6</sup>              | 300~2 000 | 300~600                       | 200~400                     | 1 000~3 000                    |
| NO <sub>x</sub> / 10 <sup>-6</sup> | 50~1 000  | 1 000~4 000                   | 1 000~3 000                 | 5~50                           |

引自Black F. M.(1980)

#### 1.1.2.1.2 压缩点火发动机（柴油机）

柴油机是在燃料与空气非均质混合情况下运行，可分为直喷式与非直喷式两种类型，其排放的主要污染物与汽油机相同，另外还包含黑烟。柴油机排放的黑烟是由形状不规则的烟粒子组成，这些烟粒子的主要成分为碳，其次尚含有一定数量的氢、灰分及氧。烟粒子中的碳、氢和部分灰分来自燃油，而氧和另一部分灰分则来自空气。当排气中烟粒子浓度达到  $0.15 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  以上时，就可以形成人眼可见的黑烟。

由于柴油机的燃料喷射是在燃烧开始前瞬时进行，不利于燃料的汽化和混合气的形成，在燃烧开始后，燃烧室内还存在大量的油滴群，这些油滴群处于氧气不足状态之中，在燃烧的高温焙烤之下碳化成烟粒子。但在一般情况下，烟粒子都能在随后的燃烧中找到空气而完全燃烧，使排气无黑烟。但是，如果气缸内空气不足，混合过程缓慢，当因膨胀冲程开始而使温度下降，或者是烟粒碰到了冷的气缸壁而温度降低，则烟粒子不能完全燃烧，并凝聚变大生成碳烟。故柴油机排放黑烟的条件有：燃料与空气混合不均匀，形成局部缺氧；燃烧的高温；燃烧中气体触到低温室壁被急剧冷却。改善以上这三个条件，柴油机排气烟度即可降低。

##### 1.1.2.1.2.1 直喷式柴油机

在直喷式柴油机内，燃料在高压下喷入气缸内的压缩空气中，被破碎成油滴，旋转气流使这些油滴扩散，整个喷注中的空燃比变化很大，可以分成四个区：稀火焰区、稀火焰外区、喷注核心区和喷注尾部，见图1.4。

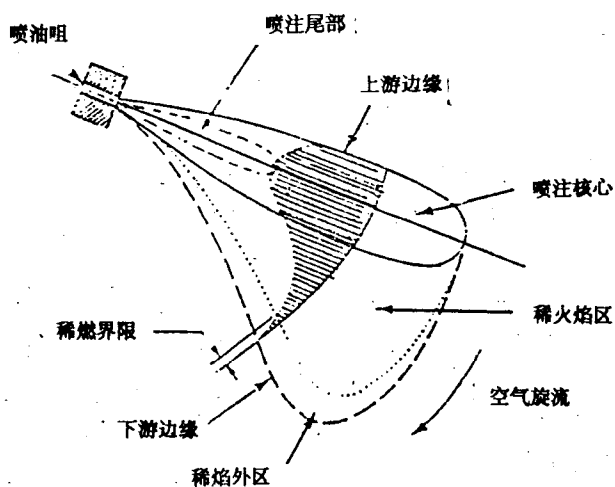


图1.4 喷入旋转气流的燃油喷注原理图(阴影区的线长度与空燃比成反比)

在稀火焰区，空燃比较高，燃料燃烧充分，CO和HC的排放可以忽略，由于高温和丰富的氧，大量的 $\text{NO}_x$ 在这里生成。在位于喷注下游边缘的稀焰外区，由于空燃比过高而无法维持完全燃烧，该区废气会包括CO、残留HC及醛类等一些中间氧化产物。喷注核心内含有的油滴比稀焰外区大，该区的空燃比受喷注核心与缸内进气涡流之间的相互作用影响，在发动机部分负荷时，喷注核心区空燃比较高，因而是一个 $\text{NO}_x$ 产生源，接近满负荷或在满

负荷运行时, 该区的空燃比较低而导致不完全燃烧, 成为CO, 残留的HC, NO<sub>x</sub>和碳粒的排放源。喷注尾部是最后喷出的燃油, 由于喷油压力下降和气缸压力增加, 通常形成大油滴, 与空气混合很差, 是HC, CO, 醛类和黑烟的排放源。

#### 1.1.2.1.2.2 非直喷式柴油机

非直喷式柴油机也称为分隔燃烧室柴油机, 该机的燃烧室分为预燃室与主燃室, 预燃室位于缸盖之中, 容积占总燃烧室容积的25%~40%。预燃室与主燃室连接通道较小, 并不与预燃室相切。在压缩冲程中, 空气经通道进入预燃室, 产生可使喷入燃油与空气混合的强烈紊流, 位于预燃室中心线附近的喷油器将燃油喷入, 空气促使部分燃料雾化混合, 燃烧从预燃室开始, 预燃室内的压力、温度迅速升高, 并迫使室内的混合气体通过窄通道进入主燃室并在那里进一步混合和燃烧。直喷式柴油机污染物生成的机理大部分也适用于非直喷式柴油机, 由于非直喷式柴油机主燃室内燃烧更高度有效, 故其排放的污染物比直喷式少。

#### 1.1.2.2 曲轴箱的泄漏

在发动机的压缩和作功冲程中, 压缩气体从活塞环与气缸壁之间漏入曲轴箱中并在其中积累, 这就是所谓曲轴箱的泄漏(blowby), 这种泄漏随着发动机的磨损, 活塞与气缸之间的密封变得不太有效而增加。从曲轴箱泄漏的气体有约85%为未燃烧的初始气化的燃料和空气混合物, 余下的15%为废气。这些混合气体与曲轴箱润滑油的蒸汽必须排走, 以免在曲轴箱内产生过高的压强。泄漏气体的污染物以HC为主, 浓度在 $6\,000 \cdot 10^{-6} \sim 15\,000 \cdot 10^{-6}$ 之间。在无控制的车辆上, 曲轴箱泄漏的气体由通风管排到大气中, 约占汽车尾气HC总排放的20%~25%。由于柴油挥发性低和能漏进曲轴箱壁面或附近的燃油极少, 柴油机由曲轴箱泄漏所导致的HC排放量较低, 仅约占总排放量的5%。

#### 1.1.2.3 燃料系统的蒸发

汽车蒸发排放主要来自燃料系统的油箱和汽化器, 主要原因是汽油的挥发性。油箱的蒸发量取决于燃料的组成和环境温度。当燃料加入油箱时, 排出的蒸汽量等于加入燃料的体积。汽化器中的蒸发主要发生在发动机刚刚停车的时刻, 这时, 气流中断, 汽化器筒从热的发动机吸热, 使汽化器中的燃料温度上升到比环境温度高30~40℃, 蒸发的汽油从汽化器跑到大气中, 这种情况称为热吸入(hot soak)。蒸发量和组成取决于汽化筒的容积和发动机关闭之前的温度。对于无排放控制的车辆, 燃料系统蒸发约占汽车尾气HC总排放量的15%~20%并随着环境温度和燃料挥发性的增加而增加。Stump F. D.等监测了各种温度条件下, 美国Chevrolet公司1986年生产的Caprice型汽车的蒸发排放, 监测结果见表1.5。蒸发排放的另一个可能来源是油箱所加入的燃料过满, 当环境温度发生变化或车辆停在倾斜路面时发生燃料外溢。与汽油发动机不同, 由于柴油挥发性低, 可以防止在常温下油箱中燃油的大量挥发, 加上燃料喷射系统本身是密封的, 柴油发动机燃料系统的蒸发排放可以忽略。



表 1.5 燃料系统蒸发过程的碳氢化合物排放量

| 环境温度 / °C                               | 24   | 32   | 40    |
|-----------------------------------------|------|------|-------|
| 昼夜蒸发排放 / $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ | 0.71 | 3.05 | 16.64 |
| 热吸入过程 / g                               | 1.78 | 2.52 | 0.51  |

引自 Stump F.D. 等 (1992)

## 1.2 汽车尾气污染物排放控制

随着对汽车尾气污染危害性认识的逐步深入，发达国家制定了越来越严格的汽车尾气污染物排放标准或排放限制法规。在过去的 30 年里，研究人员在汽车尾气污染物排放控制方面做了大量的研究，不少研究成果已被应用于汽车尾气排放控制上。概括起来，这些控制措施分为两大类：一类是控制燃气排出排气门前的燃烧过程中和燃烧过程后污染物的生成数量，通常称为“排气前控制技术”；另一类是减少废气排出排气门后进入大气中的污染物数量，通常称为“排气后处理技术”。

### 1.2.1 内燃机废气排放控制

减少内燃机废气污染物排放的方法基本上可分为四类：

- 1) 改进发动机的操作；
- 2) 改进发动机的设计；
- 3) 废气处理；
- 4) 改良燃料。

前两类属排气前控制技术，它们是从发动机废气污染物产生机理及影响因素出发，通过对发动机的调整或改进，达到控制燃烧，减少和抑制废气污染物生成的技术。第三类是排气后处理技术，是在排气前控制废气污染物产生量的基础上，在废气排出排气门后而未排入大气之前，在排气系统中采取进一步的净化措施和方法。下面将分别讨论内燃机废气排放控制的四类方法。

#### 1.2.1.1 改进发动机的操作

改进普通发动机操作是指那些不需要重新设计发动机就能实行的那些改革，如改变空燃比，改变燃烧时间等。如图 1.1 所示，发动机废气排放的  $\text{CO}$ 、 $\text{HC}$  和  $\text{NO}_x$  是空燃比的函数，空燃比增大，混合燃烧十分完全，燃烧温度升高，这时发动机产生的  $\text{CO}$  和  $\text{HC}$  水平较低，但却导致较高水平的  $\text{NO}_x$ 。当空燃比稍大于理论空燃比时， $\text{NO}_x$  的产生量最大。当空燃比继续增大，混合气体过贫时， $\text{NO}_x$  的排放量会因为燃烧温度低而下降。