

HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

高等学校教材



内燃机排气净化

NEI RAN JI PAIQI JINGHUA

崔心存 金国栋

华中理工大学出版社



内 容 简 介

本书较全面地阐述了：内燃机有害排放物的生成机理，净化原理，机内及机外的净化措施，排放物的测试技术以及净化的评价方法等。对排放浓度的预测、臭味排放以及使用代用燃料时的排放问题，也作了较深入的讨论。此外，还介绍了我国及国外主要国家的排放试验方法和限制标准。

本书可供内燃机、汽车、交通运输等有关专业的大专院校师生和工程技术人员使用，也可供大气污染监测、环境保护及交通管理等有关工作人员参考。

内燃机排气净化

崔心存 金国栋

责任编辑 叶见欣

*

华中理工大学出版社出版发行

(武昌喻家山)

新华书店湖北发行所经销

华中理工大学出版社印刷厂印刷

*

开本：787×1092 1/16 印张：12.75 字数：303 000

1991年4月 第1版 1991年4月 第1次印刷

印数：1—1 000

ISBN 7-5609-0589-7/TK·23

定价：3.38元

前 言

内燃机排气污染是各国政府和人民普遍关注的一大公害，国内外都相继制定了有关排气污染物的标准和试验法规。内燃机排气污染物控制的优劣，既影响人类健康、生态平衡及生活环境，也影响到内燃机、汽车等产品在国内外的销售及竞争能力。目前，我国的内燃机、汽车排放标准及试验法规正在进一步充实和完善，各制造厂家、研究所及高等院校正为产品在排放指标上达标创优而努力。有关高等院校纷纷开设了“内燃机排气净化”的课程。考虑到社会需要，我们编写了本书，以期能对我国内燃机排气净化工作的深入和有关人员的培养有所裨益。

作者在编写过程中，广泛研究、参考了国内外科研成果及最新资料，同时也总结了作者在内燃机燃烧和排放领域内的科研成果和体会。全书分十章，第一、四、六、九、十章由崔心存同志编写，第三、七、八章和第二章的部分内容由金国栋同志编写，第五章由程德豪同志编写，第二章的部分内容由吴殿信同志编写。机械电子工业部上海内燃机研究所李疏松高级工程师仔细地审阅了全书，华中理工大学戚赛茂教授、清华大学蔡祖安教授、中国科学院纪家驹教授、中国汽车工业联合会陈敬明高级工程师以及北京理工大学魏春源教授对本书提出了许多宝贵意见，华中理工大学徐惠英副教授为本书提供了不少资料，夏冬明同志描绘了书中的插图，在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，书中不足之处在所难免，敬请读者不吝指教。

作者

于华中理工大学

1990年元月

目 录

第一章 内燃机的排放物与大气污染	(1)
第一节 大气的品质及其污染	(1)
第二节 内燃机排气中的有害成分及其危害	(2)
第三节 内燃机的排放指标	(5)
第四节 大气质量标准	(6)
第五节 大气中主要有害物的物理化学变化	(7)
第六节 内燃机排气净化技术的进展	(10)
第二章 内燃机排气中气相污染物生成机理	(13)
第一节 氮氧化物生成机理	(13)
第二节 未燃烃生成机理	(20)
第三节 一氧化碳生成机理	(24)
第三章 内燃机排气中微粒生成机理	(27)
第一节 微粒与碳烟	(27)
第二节 碳烟粒子的产生与增长	(29)
第三节 碳烟粒子的氧化	(33)
第四节 添加物对碳烟排放的影响	(35)
第五节 影响内燃机微粒排放的主要因素	(38)
第四章 汽油机的排气净化	(43)
第一节 汽油机的排放特性	(43)
第二节 影响汽油机排放的主要因素	(46)
第三节 改进混合气的净化措施	(52)
第四节 低污染高效率燃烧系统	(57)
第五节 点火系统的排气净化措施	(64)
第六节 可调配气相位的净化措施	(67)
第七节 蒸发排放及其控制	(69)
第八节 综合排气净化措施及电子控制	(71)
第五章 柴油机的排气净化	(76)
第一节 柴油机的排放特性	(76)
第二节 柴油机燃油喷束的燃烧及排放物	(81)
第三节 影响柴油机排放的主要因素	(84)
第四节 高效低污染柴油机的燃烧系统	(90)
第五节 柴油机的排气净化措施	(93)
第六节 内燃机排气的臭味	(99)
第六章 内燃机机外净化措施	(104)
第一节 燃料及进入气缸气体的预处理	(104)
第二节 排气再循环	(107)
第三节 排气后处理	(109)

第四节	排气微粒的后处理	(114)
第七章	内燃机排放的预测模型	(121)
第一节	模型分类、构成和前景	(121)
第二节	C/H/O/N 系统热力学状态的确定	(124)
第三节	实用模型中的化学反应动力学计算	(127)
第四节	预测模型的应用示例	(131)
第八章	排气的有害成分检测	(139)
第一节	排气分析的取样技术	(139)
第二节	气相排放物的测定方法	(144)
第三节	碳烟及微粒排放物的测定方法	(149)
第九章	内燃机使用代用燃料时的排放物	(154)
第一节	醇燃料的理化特性和燃烧特性	(154)
第二节	汽油机燃用醇燃料的排放	(156)
第三节	柴油机燃用醇燃料的排放	(160)
第四节	甲醇的氧化机理和甲醛、未燃醇的排放	(165)
第五节	氢及其它气体燃料的排放	(167)
第十章	汽车排放标准及试验规范	(175)
第一节	我国内燃机排放标准	(175)
第二节	世界各主要国家汽车排放法规	(177)
第三节	国内外内燃机排放试验规范	(183)
第四节	排放物的测量系统	(193)
参考文献		(195)

第一章 内燃机的排放物与大气污染

第一节 大气的品质及其污染

地球表面以上的气体称为大气。如同水和土壤一样，大气是人类和一切生物必不可少的环境要素之一。它由清洁干燥的空气、水蒸气和悬浮微粒组成。清洁干燥空气的主要成分是氮(N_2)、氧(O_2)和氩(Ar)气体；其余成分是二氧化碳(CO_2)、氖(Ne)、氦(He)及甲烷(CH_4)等气体，它们的含量极少，总和还不到大气的千分之一(见表1-1)。在不同区域，大气中的水蒸气含量不同，而且随时随地都在变化，这主要是受到该区域的河流、湖泊、大气温度、风力、高空气流、气压等变化的影响。大气中的悬浮微粒是由诸如森林火灾、岩石风化等自然因素造成的，其成分及数量的变化具有随机性。

表 1-1 海平面上干燥清洁空气的组成

成 分	相对分子质量	体积分数(%)	成 分	相对分子质量	体积分数(ppm)
氮	28.01	78.09	氖	20.18	18
氧	32.00	20.94	氦	4.003	5.2
氩	39.94	0.934	甲烷	16.04	1.5
二氧化碳	44.01	0.032	氫	83.80	1
			一氧化二氮	44.01	0.5
			氢	2.016	0.5
			氙	131.30	0.08
			臭氧	48.00	0.01~0.04

人类活动及自然过程都会使大气增加许多新的成分。有些有害物达到一定浓度后，对人类造成危害，这就是人们常说的大气污染。根据国际标准化组织(ISO)作出的定义认为：“空气污染通常系指人类活动和自然过程引起某些物质介入大气中，呈现出足够的浓度，在大气中保留了足够的时间，并因此而危害了人体的舒适、健康和福利或危害了环境”。所谓自然过程是指森林火灾、岩石风化、火山活动及大气圈的空气运动等，而福利则是指自然资源、生物、建筑物等。自然过程所造成的大气污染，往往是在特殊条件下，在一定的时间内发生的，通过自然环境本身物理、化学和生物机能的自净作用，经过一定时间后会自动消除，出现新的生态平衡。而人类的活动如工业生产、交通运输车辆等排放出来的污染物则是不断地产生的，在一定时间内往往难以消除。因此，本书的主要研究对象是后者。

大气污染物的来源随各个国家能源利用、工业生产及交通运输等情况的差异而有所不同，一个国家各个区域的主要污染来源也各不相同。根据我国对烟尘、二氧化硫(SO_2)、氮氧化物(NO_x)和一氧化碳(CO)四种量大面广的污染物来源所作的统计表明，燃料燃烧、工业生产和机动车辆所产生的污染物分别占总污染物的70%、20%和10%。目前我国能源消费以煤炭为主，煤炭直接燃烧是当前大气污染的主要根源之一。

美国大气污染物的主要根源是运输工具的排放物，特别是汽车内燃机的排气。根据1970年的统计，运输动力排出的污染物占大气污染物总量的55%。日本东京对空气污染监测分析表明，汽车排气是大气污染的主要根源。我国汽车保有量正日益增加，内燃机排气对大气的污染也必然日趋严重，这在大城市更为明显。

大气污染物的种类很多，可概括为气溶胶状态污染物和气体状态污染物两大类。所谓气溶胶是指沉降速度可以忽略不计的固体粒子、液体粒子或固体和液体粒子在气体介质中的悬浮体。内燃机排气中的烟、微粒以及油雾等均属于气溶胶。

气体状态污染物可分为五大类，见表1-2。在内燃机排气中，除第五类较少外，其余四类含量较多。

表 1-2 气体状态大气污染物(M-金属离子)

污染物分类	一次污染物	二次污染物
第一类硫化物	SO ₂ 、H ₂ S	SO ₃ 、H ₂ SO ₄ 、MSO ₄
第二类氧化物	CO、CO ₂	O ₃
第三类氮化物	NO、NH ₃	NO ₂ 、HNO ₃ 、MNO ₃
第四类碳氢化合物	未燃烃、醛	醛、酮、过氧酰基硝酸酯(PAN)
第五类卤化物	HF、HCl	无

大气污染物若按其生成方式分类，可分为一次污染物和二次污染物两大类。一次污染物是直接从污染源排出的；而二次污染物则是指一次污染物与大气中原有成分或其它一次污染物经过化学反应后生成的新污染物。从表 1-2 可以看到，CO、CO₂、NO_x 及 SO₂ 等是一次污染物；O₃、PAN（过氧酰基硝酸酯）等是二次污染物；而 NO₂、醛等既可在内燃机排气中找到，也会在光化学反应中生成，因此，可以同时归入这两类中。

第二节 内燃机排气中的有害成分及其危害

内燃机通常以液体石油产品为燃料，工作时排出的废气成分极其复杂，据称已发现其成分有 280 种之多。总的来说，排气成分可分为无害物质和有害物质两大类。无害物质包括氮、氧、二氧化碳及水蒸气等。需要指出，CO₂ 对人类没有直接危害，一般不把它作为污染物，但其温室效应会给人类带来较大危害，这在后面将加以说明。

排气中的有害物质，其主要成分有一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)、未燃烃(C_nH_m)、醛类(R·CHO)、多环芳香烃(PAH)以及碳烟微粒等。当使用含硫燃料时，排气中还会有二氧化硫(SO₂)及硫化氢(H₂S)等。

所用的燃料及燃烧方式的不同，上述各种有害成分在汽油机和柴油机的排气中的含量及其相对重要性也有所差异。表 1-3 中给出了两种内燃机未被冷却的排气中的组成及其浓度范围。可以看出，由于汽油机采用近似的均质混合气的预混燃烧，且空燃比常接近于理论空燃比，因而排放的有害成分中CO、HC 和 NO_x 最为突出，微粒排放量及氧化硫则不多，如汽油中添加四乙铅，则铅化合物的排放量应予重视。对柴油机来说，较大的过量空气系数和较高的压缩比，使 CO 及 HC 排放量居次要地位，而 NO_x 排放量与汽油机的相近似。以扩散为主的喷雾燃烧方式，使柴油机的碳烟微粒排放相当突出。因此，可以概括地认为，汽油机排气中突出的有害成分为CO、HC 和 NO_x，而柴油机排气中突出的有害成分是 NO_x 及 碳

表 1-3 汽油机及柴油机排气组分及其浓度范围

机型	汽油机	柴油机	成分	汽油机	柴油机
成分	体积的分数(%)		机型	浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
氮	74~77	76~78	氧化硫	0~0.003	0~0.015
氧	0.2~ 8.0	2~18	碳烟微粒	0~100	0~2000
水蒸气	3.0~13.5	0.5 ~10.0	苯并(a)芘	0~25	0~10
CO ₂	5.0~12.0	1.0 ~12.0	铅化物	0~60	—
C(总量)	0.2~ 3.0	0.01~ 0.5			
CO	0.1~10.0	0.01~ 0.3			
NO _x	0.0~ 0.6	0.005~0.2			
醛类	0.0~ 0.2	0.0 ~ 0.05			

现就内燃机排气中有害成分对人类健康的危害分述如下。

1. 一氧化碳

一氧化碳是无色、无臭的有毒气体，虽然它对人的呼吸道无直接作用，但被吸入人体后，就能以比氧强 210 倍的亲和力同血液中的血红蛋白结合，形成碳氧血红蛋白，阻碍血液向心、脑等器官输送氧气，这时人会发生恶心、头晕、疲劳等缺氧症状，严重时窒息死亡。患有心血管病及冠心病的人对一氧化碳尤其敏感，长时间处在一氧化碳浓度较高的环境中，会促使动脉硬化发展，加重心肌梗塞症状。一氧化碳与血红蛋白的结合是可逆的，因此一旦碳氧血红蛋白消失，急性症状也随之消失，但仍存在慢性中毒的问题。慢性中毒主要表现在中枢神经受损，出现记忆力衰退等症状。

2. 二氧化碳

由于地球上森林资源日益减少，而燃料燃烧后排入大气层中的二氧化碳不断增多，温室效应愈来愈显著。二氧化碳能吸收由地球表面反射的红外线，使大气层和海洋越来越暖。据科学家们预测，到2030年大气中二氧化碳的含量会大大增加，预计其温室效应将使全球气温上升 1.5~4.5℃。其后果是：积冰融解，海水膨胀，海平面上升 20~140cm，海水倒灌，有些地区气候异常，干旱、水灾及风灾将频繁发生。然而微粒的冷化效应却与二氧化碳的“温室效应”相反，大气中微粒浓度的增加，会使太阳光散射，导致到达地球的光能减少。因此未来二氧化碳的温室效应对气候等的影响还有待于研究。

3. 氮氧化物

NO_x 是氮氧化物的总称，包括 NO、NO₂、N₂O₃、N₂O₄、N₂O₅ 等。内燃机排气中的 NO_x 主要是 NO 及 NO₂，其中 NO 占其总量的 90~95%。NO 在排入大气时与氧作用，会转变成 NO₂。NO 的毒性比 NO₂ 的小，经动物实验，其毒性仅为 NO₂ 的 1/5。NO 是无色、无刺激、不活泼的气体，只有在高浓度情况下吸入较多的 NO，才会造成人中枢神经系统的障碍。NO₂ 是一种赤褐色带刺激性的气体，在其浓度为 5ppm 时便可被人所感知，在 10~20ppm 时有强烈的刺鼻味，在 50~300ppm 时，会头痛出汗，在 300~500ppm 时，气管会发炎，在大于 500ppm 时，几分钟内就会出现肺浮肿而死亡。NO₂ 被人体吸收后会变为硝酸，硝酸与血红蛋白结合变成变性血红蛋白，因而降低了血液的输氧能力，这对心、肝、肾等都有不良影响。

氮氧化物的另一大危害是它参与光化学反应会形成臭氧、醛和 PAN。臭氧有一种独特的臭味，其嗅觉阈值在 0.02ppm 以下。臭氧的氧化力极强，会使植物变黑，橡胶发裂。动物在臭氧 1ppm 浓度环境中呆 4 小时，就会出现轻微肺肿现象。PAN 的危害程度低于臭氧，但大于 NO_2 。

4. 未燃碳氢化合物

未燃碳氢化合物包括未燃和未完全燃烧的燃油、润滑油及其裂解产物和部分氧化产物，如多环芳香族、醛、酮、酸等在內的二百多种成分，有时简称为未燃烃。人体内吸入较多的未燃烃，会破坏造血机能，造成贫血，神经衰弱，并会降低肺对传染病的抵抗力。

未燃烃对人类的危害，往往不取决于其总量的浓度，而取决于其中有毒成分的浓度及毒性。例如甲烷对人体是无害的，而甲醛则对人的眼睛、上呼吸道及中枢神经都有危害。尤其是多环芳香烃中的 3·4 苯并芘及若干硝基烃等是致癌物质。对南京市及郊区大气中的苯并芘测定表明，苯并芘浓度与肺癌发生率有密切关系。市区大气中苯并芘的含量比空气较清洁的中山陵地区高出五倍，结果造成市区的肺癌发病率比中山陵地区高出三倍。

5. 碳烟微粒

内燃机排出的烟有白烟、蓝烟与黑烟。白烟、蓝烟主要是液相颗粒，由高沸点的未燃烃和水组成。黑烟主要是由碳烟粒子形成。燃烧不同燃料、燃料添加剂、滑油添加剂，排出的固体微粒会有所不同，如燃烧重油，会排出含金属元素的灰分；燃烧含铅汽油则会排出含铅氧化物的微粒等。

微粒的危害性与微粒粒径大小及其组成有关，粒径小的危害性大，小于 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的微粒，会深入呼吸道及肺叶组织，并在其中沉积，不易排出，引起肺组织等病变。柴油机排出的碳烟粒子常吸附有致癌性很强的芳香烃等物质。微粒粒径愈小，比表面积愈大，愈容易吸附有毒物质。

6. 醛类

醛类是燃料未完全氧化的产物，以通式 RCHO 表示，它包括甲醛(HCHO)、乙醛(CH_3CHO)、丙醛($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$)、丙烯醛($\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$)、丁醛($\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$)等。其中主要是甲醛及丙烯醛，会使排气产生臭味和具有较强的刺激性。长时间受浓度较大的甲醛的作用，会使眼睛、上呼吸系统及中枢神经受到危害。

7. 二氧化硫

二氧化硫(SO_2)是一种无色的气体，对人的呼吸系统具有刺激性。当 SO_2 的浓度达到 8ppm 时，人开始感到难受。它使呼吸道的腔缩小，阻力增加，呼吸量减少，并刺激鼻喉，引起咳嗽。如浓度进一步增大，则会引起呼吸困难、呼吸道红肿、胸闷，形成支气管炎、哮喘病甚至肺气肿，直至死亡。

一般排出的二氧化硫在大气中只停留一周左右时间，但当它遇到水汽，变成硫酸烟雾后，就能长时期停留在大气中，这对人和环境有极大危害。硫酸烟雾的毒性比二氧化硫的大 10 倍。

8. 大气污染对其它方面的危害

大气中浓度较高的二氧化氮、二氧化硫、氟化氢、臭氧以及酸雨等对植物生长有较大的危害。这种危害可分为无形及有形两种。无形的是指从植物的外表看不出被伤害的现象，如大气中的烟尘浓度大，影响太阳光的照射及植物的光合作用； NO_2 及 SO_2 进入植物组织，干扰酶的作用及代谢机能；酸雨使土壤酸化等。这些都会导致植物抵抗力降低，果实质量变

差,产量下降。有形的是指在植物的叶表面、果实及枝梢上出现伤斑,叶片枯萎脱落,植物枯死。在大气污染严重的地区,它已超过天气及虫害对农业所造成的损失。

大气污染还会损害建筑物、生活用品及油画、雕塑等艺术品。大气中的硫酸、硝酸等,能使建筑物的金属结构及生活用品受到腐蚀。臭氧使橡胶、塑料制品迅速老化、脆裂。

第三节 内燃机的排放指标

内燃机排放特性是用下列指标评定的。

1. 排放物的浓度 C

在一定排气容积中,有害排放物所占的容积(或质量)比例,称为排放物的浓度。通常表示浓度的方法有:ppm、%、mg/l或mg/m³,浓度较大时用%,而浓度较小时用ppm或mg/l。在标准状态(压力为0.1MPa、温度为20℃)下,它们之间有如下关系:1ppm = 0.0001% = 0.001 m_r /22.4mg/l = m_r /22.4(mg/m³),其中 m_r 为有害排放物的相对分子质量。

规定的有害排放物的限制浓度,称为有害排放物的容许浓度[C]。各国对作业场所空气中有害排放物的容许浓度都作了规定。

2. 排放物的质量排放量 G

只用排气中有害排放物的浓度,还不能表示其对空气污染的严重程度,例如内燃机空转时排出的CO浓度大,但因排气总量不大,所以有害排放物的总量也不大,因此还需要用单位时间内有害排放物的质量排放量 G (g/h)来衡量:

$$G = CQ_r \quad (1-1)$$

式中, C 为排气中排放物的浓度,g/m³; Q_r 为内燃机排出的废气量,m³/h。

3. 排放物的比排放量 g 及排放率 g_T

每单位功率小时(kW·h)排放出的污染物的质量(g)称为比排放量,即

$$g = \frac{G}{N_e} = \frac{CQ_r}{N_e} \quad (1-2)$$

循环比排放量(如十三工况循环)

$$g = \frac{\sum_{i=1}^n (G_i \times K_{Ni})}{\sum_{i=1}^n (N_i \times K_{Ni})} \quad (1-3)$$

式中, i 为工况顺序号; N 为内燃机某工况的功率; K_N 为负荷系数(或称负荷加权系数)。

燃烧1kg燃料排放出的污染物的质量(g),称为该污染物的排放率,即

$$g_T = \frac{G}{G_T} = \frac{CQ_r}{G_T} \quad (1-4)$$

式中, G_T 为每小时燃料消耗量,kg/h。

g_T 是从排放方面评价燃烧过程的完善程度的指标。

4. 浓度指数 K ,

排气中排放物的浓度 C 与排放物的容许浓度[C]的比值,称为浓度指数(或稀释倍数)。

对于某一种排放物,其浓度指数

$$K_r = C/[C] \quad (1-5)$$

如果排气中有 n 种排放物时, 则总浓度指数:

$$(K_p)_z = \sum_{i=1}^n (K_p)_i \quad (1-6)$$

5. 定额容积 Q_N

在单位时间内, 排气的有害排放物用纯空气稀释到容许浓度时, 稀释的空气和排气的总容积称为定额容积, 它是有害排放量 G 与有害排放物容许浓度 $[C]$ 的比值, 即

$$Q_N = \frac{G}{[C]} = \frac{C Q_r}{[C]} \text{ m}^3/\text{h} \quad (1-7)$$

或 $Q_N = K_p Q_r$
当浓度指数足够大时, 可以认为, 定额容积就等于稀释该有害排放物的纯空气容积。如果排气含有 n 种有害排放物, 则定额容积

$$[Q_N]_z = \sum_{i=1}^n (Q_N)_i \text{ m}^3/\text{h} \quad (1-8)$$

6. 比定额容积 q_N

比定额容积表示内燃机在单位时间、每单位功率排出的有害物, 稀释至容许浓度所要求的纯空气容积, 即

$$q_N = \frac{Q_N}{N_e} = \frac{C Q_r}{[C] N_e} = \frac{g}{[C]} \text{ m}^3/(\text{kW} \cdot \text{h}) \quad (1-9)$$

当排气中含有 n 种有害排放物时,

$$(q_N)_z = \sum_{i=1}^n (q_N)_i \quad (1-10)$$

7. 行驶里程排放量 Q_v

行驶里程排放量 Q_v 是表示汽车行驶每公里排出的有害排放物量, 即

$$Q_v = \frac{G}{v_o} \text{ g/km} \quad (1-11)$$

式中, v_o 为汽车行驶速度, km/h 。

上述排放指标有它们各自适用的范围。例如, 在按最少的有害排放物排放条件选择内燃机时, 可用比排放量 g ; 在评定排气净化措施的效果时, 可采用有害排放物浓度 C 或有害排放物排放量 G ; 在进行作业区通风计算时, 可采用比定额容积 q_N 等。

第四节 大气质量标准

从广义来讲, 大气污染是一个全球性问题, 因为污染物最终要扩散到大气层, 但习惯上, 把它看作是大城市和工业发达地区的特有现象, 在某些地方, 污染物的浓度比周围的浓度高出一个甚至几个数量级。

通常大气质量标准是指城市大气中有害物质的最高允许浓度极限。世界卫生组织 WHO 在60年代建议将空气分为四个等级。第一级, 大气中有害物质的浓度和暴露时间, 对人、动植物和物品没有直接或间接的影响, 观察不到其危害; 第二级, 大气中有害物质的浓度和暴露时间, 对人的感觉器官有刺激, 对植物有害, 并对外界环境造成一定的不良影响; 第三级, 大气中有害物质的浓度和暴露时间, 使人的主要生理机能发生障碍和引起慢性病, 甚至影响人的寿命; 第四级, 大气中有害物质的浓度和暴露时间, 使对污染敏感的人, 发生急性疾病乃至死亡。

很多国家都制定了相应的大气质量标准，例如，苏联制定了有害物质的三级允许浓度极限：(1) 居民区日平均有害物质浓度极限，它在长时间日夜呼吸条件下对人体没有直接危害；(2) 居民区空气中有害物一次性最大的允许浓度极限，该浓度对人体不产生反射性的反应；(3) 工作区域、车间内有害物的允许浓度极限，在 8 小时工作日内不引起疾病或失去健康的浓度。

这三种浓度极限的具体数值见表 1-4。

表 1-4 苏联对大气中有害物质提出的三种浓度极限

大 气 中 的 物 质	允许的浓度极限(mg/m ³)		
	工作区的大气 中浓度极限	居民点大气中 平均日含量	最大的一 次性浓度
CO	20.0	3.0	5.0
NO _x (换算成NO)	2.0	0.04	0.085
CH(换算成C)	—	1.5	5.0
汽油(换算成C)	100	—	—
醛类、丙烯醛	0.7	0.03	0.03
甲醛	0.5	0.035	0.035
SO ₂	10.0	0.05	0.5
铅	0.01	0.0003	—
苯并(a)芘	1.5 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁶	—

我国环保部门也采用三级大气质量标准，该标准包括的有害物质的种类很广，现仅将与内燃机排放有关的主要有害物质浓度的大气质量标准列于表1-5中。

表 1-5 我国大气中有害物质的最高容许浓度(摘要)

物 质 名 称	居住区大气中最高 容许浓度(mg/m ³)		车间空气中最高 容许浓度(mg/m ³)
	一 次	日平均	
一氧化碳	3.00	1.00	30
二氧化硫	0.50	0.15	15
甲 醇	3.00	1.00	50
甲 醛	0.05	—	3
乙 醛	0.01	—	—
铅及其无机化合物 (换算成Pb)	—	0.0007	—
硫 酸	0.30	0.10	2
氧化氮(换算成NO ₂)	0.15	—	5
飘 尘	0.50	0.15	—

注：详细规定见《大气环境质量标准》GB3095~82及《工业企业设计卫生标准》TJ36~79。

第五节 大气中主要有害物的物理化学变化

内燃机排放物质进入大气后，将继续经历若干物理、化学变化。物理变化有气相排放物的扩散，高沸点成分的冷凝，可溶物质在雨雪及水中的溶解，气相成分被固相物吸附，微粒物质的飘散、集聚及沉降等。而化学变化可使一些污染物变成无害的，也可使另一些一次污

染物转变成二次污染物。下面介绍内燃机的排放物在大气中的化学变化。

1. CO 的化学变化

当燃料不完全燃烧时,内燃机排气会含有大量的CO,由于CO的碳氧键是三键(C≡O),因此CO在大气中再氧化变成CO₂的过程是非常缓慢的:



除上述过程外,CO在自然界中的消散还有两条途径:

(1) 土壤吸收,CO在土壤中一些细菌的作用下,转化为CO₂及甲烷(CH₄):



(2) 在与氢氧根反应下,转变为二氧化碳,其反应速率取决于大气中OH的浓度,即



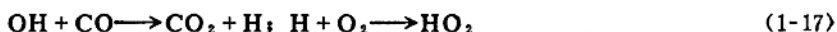
2. NO_x 的化学变化

虽然内燃机排气的氮氧化物中主要是NO,而NO₂的含量很少,然而NO在一定条件下,能转变为NO₂,并且可以进一步转变为硝酸。

(1) NO转变为NO₂,臭氧能将NO氧化为NO₂,其反应较迅速:



一些自由基如OH、HO₂等也能使NO转变为NO₂:



(2) NO₂转变为硝酸,大气中NO₂转变为硝酸的途径有:

(a) NO₂和自由基OH相作用:



(b) NO₂被臭氧氧化后,经过若干反应:



大气中的硝酸与氨作用又生成硝酸铵,



硝酸和硝酸铵也会对环境造成一定的危害,硝酸等经过一段时间后会由土壤、植物、水流吸收。

3. SO₂ 的化学变化

内燃机排气中的SO₂在太阳光照射下,吸收波长为290~400nm的紫外线的能量h_ν,发生光氧化作用而生成SO₃,然后与水蒸气化合形成硫酸,即



空气中的水滴及某些固体微粒表面含有微量金属盐或NH₃,它们对SO₂的氧化能起催化作用。使SO₂氧化后形成SO₃或遇水生成H₂SO₄,吸附于微粒表面,被吸入人体后,构成粉尘与SO₂对人体的协同作用,这具有更大的危害性。

4. 光化学烟雾的生成

大气中的 NO_x 及 HC 在太阳光的作用下, 经过一系列的化学反应, 产生浅蓝色的刺激性烟雾, 即所谓光化学烟雾, 它含有臭氧、过氧酰基硝酸酯 PAN 以及各种自由基、醛、酮等物质。科学试验表明, 太阳光、 HC 、 NO_x 是形成光化学烟雾的必要条件。光化学反应是很复杂的过程, 图 1-1 所示为 J·卡博兰提出的光化学烟雾反应路线。

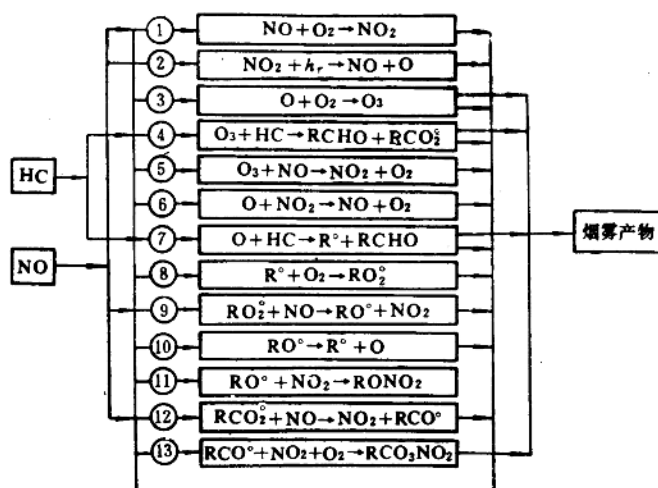


图1-1 光化学烟雾生成路线

$\text{R}^\cdot$ —烷基根; $\text{RO}_2^\cdot$ —过氧烷基根; $\text{RCO}^\cdot$ —酰基根; $\text{RCO}_2^\cdot$ —氧酰基根; RONO_2 —烷基硝酸酯;

RCO_3NO_2 —复合过氧酰基硝酸酯; RCHO —醛

下面对图 1-1 作简要的说明。

(1) 臭氧 O_3 的生成

整个光化学链反应是从反应 1 开始的, 因此大气中含 NO 是光化学反应的必要条件之一。反应 1 生成的 NO_2 , 在太阳光紫外线作用下, 分解出活性强的原子氧 (反应 2), 然后进行反应 3 生成 O_3 。如没有太阳光作用, 反应 1 就进行得很缓慢。与此相反, 在太阳光能作用下, NO 与大气中的氧能较迅速地形成 NO_2 , 然后吸收光能, 又生成氧原子及 O_3 , 从而大气中 O_3 的浓度迅速增加。值得注意的是在光化学反应过程中, 只有烃 HC 参与反应, 才能维持较高浓度的 O_3 。如果没有烃 HC 参与, 反应 2、3 及 5 将趋于平衡, 由于反应 5 是消耗臭氧的, 这就使臭氧浓度很低。当有 HC 时, 反应 7、8 及 9 促使 NO 氧化成 NO_2 , 这些反应比反应 5 快, 这就降低了大气中 NO 的浓度, 从而抑制了反应 5, 使反应 3 产生的 O_3 不会被反应 5 消耗掉, 于是 O_3 的浓度增加。

(2) 醛类的生成

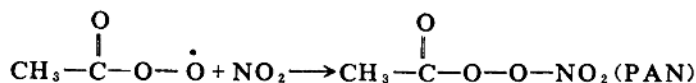
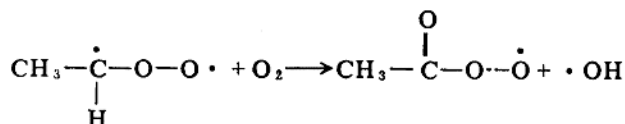
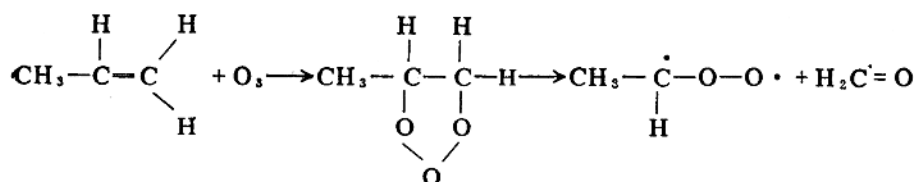
在图 1-1 中, 反应 4 及反应 7 皆生成醛, 即



显然醛是在极强的氧化气氛中生成的, HC 及 O_3 或 O 的存在是在大气常温条件下形成醛的必要条件。

(3) 过氧酰基硝酸酯 PAN 的生成

在图 1-1 中, 反应 4、12 及 13 生成过氧酰基硝酸酯。现以丙烯为例说明这个过程:



通过上述光化学反应过程可以看出， NO_2 具有促使反应生成及终止反应的双重性；它在反应2中吸收日光能生成原子氧，使下面的一系列反应得以发生；而在反应11中则与烷基根反应，形成稳定的烷基硝酸盐，而使反应中止。

光化学烟雾生成的基本原理，得到烟雾室试验结果的证实。烟雾室在可控条件下，模拟大气状况及烟雾生成条件，得到在大气中难以得到的数据资料。典型的烟雾室试验结果如图1-2所示，在开始试验时，烟雾室充入1ppm丙烯和0.4ppm NO ，在没有日光或灯光照射的条件下， NO 变成 NO_2 的速度非常缓慢，经24小时后其转变率只有2%，这时要使97%的 NO 变成 NO_2 ，则需要1600小时。在有灯光照射的条件下， NO 迅速消耗，而 NO_2 的浓度很快上升。当 NO_2 达到一定浓度后，丙烯的浓度就开始下降，同时开始生成 O_3 。于是氧化气氛增强，生成醛与PAN，同时 NO_2 浓度降低，最后达到平衡值。上述整个过程的反应大约需要3小时。

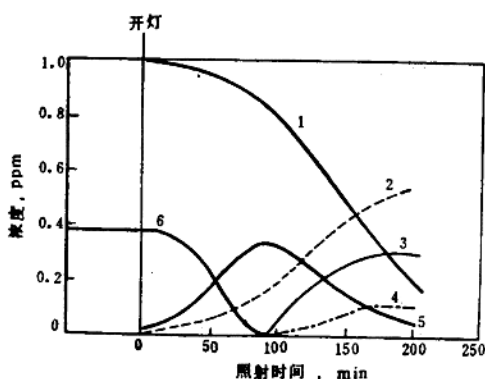


图1-2 典型的光化学烟雾反应中各种成分的浓度变化

1—丙烯；2—醛；3—臭氧；4—过氧烷基硝酸盐；

5—二氧化氮；6—一氧化氮

第六节 内燃机排气净化技术的进展

20世纪30年代以来的研究表明，内燃机排放是空气污染的重要根源之一，因此人们广泛地对排气净化进行了研究。60年代以来排气净化技术的研究，取得了很大进展，其具体表现有以下几个方面。

1. 从研究污染物的现象规律到研究其生成机理

为了控制内燃机排放物，首先需要弄清楚设计、运行参数等对污染物排放的影响。这类研究以变参数实验（包括对试验结果进行相关分析，参数拟合等）为主，也涉及内燃机各有关系统，如进气系统、冷却系统、燃料供给系统、汽油机的点火系统以及燃料、润滑油、各

种添加剂、不同运行条件等。

现象规律的研究为分析污染物在内燃机中生成特征提供了大量基础数据，并指明了影响污染物排放浓度的敏感因素，如空燃比、点火及供油提前角、混合气的形成以及内燃机工况等，从而为制定净化措施提供了依据。

但是，现象性规律的研究，只能从表面上了解影响排放物生成的局部因素，因此所采取的措施往往带有片面性，有时效果也不明显。为了治本必须研究排放物的生成机理。随着测试技术的发展以及化学反应动力学研究的深入，污染物生成机理的研究，已显得很活跃。例如 NO_x 热反应生成机理已研究得较深入，现在则进行研究燃料含氮时的 NO_x 生成机理；未燃烃 HC 生成机理的深入研究，否定了过去以激冷效应是生成未燃烃主要原因的提法。碳烟微粒生成机理的研究比较困难，目前典型的方法是将碳烟的生成，分成若干子过程单独研究，通过对内燃机变参数情况下的取样分析，与按子过程研究结果建立的模型预测结果相对照，检验子过程研究方法的正确性以及探索内部各因素相互作用的影响。目前对尚未用排放法规限制的醛及气味的生成机理也正在进行研究。

2. 从调整部分参数到内燃机性能的全面优化

内燃机排气净化的研究是从现象性规律开始的，因此，在排气净化研究的前期，研究重点放在对原有内燃机的参数调整或单一的净化措施上，在当时有一定的成效。随着内燃机保有量的不断增加以及排放法规越来越严格，靠调整部分参数或单一的净化措施，已不能满足要求。加之有些净化措施虽降低了污染物，却增加了燃油消耗率；或者降低了某一种排放物的浓度，却增加了另一种污染物的浓度。为了全面降低排放物及提高燃油经济性，需要采取综合措施，进行净化优化。

近几年来，对内燃机工作过程进行全面组织和调整，克服了过去只重视排气净化，而忽略经济性的做法，使内燃机的性能得到全面优化。低排放、低能耗及高性能的新型燃烧系统的研究进展很快。例如汽油机的汽油喷射，稀混合气快速燃烧，车用内燃机的废气涡轮增压中冷等，都是降低排放、提高性能的有效措施。有时要兼顾排放及燃油经济性，并要符合严格的排放法规，只靠机内净化措施是不够的，还要对燃料及进气采取预处理，开发低流阻、高效率、廉价质高的排气后处理器。例如三元催化反应器及陶瓷微粒过滤器等，是当前排气净化综合治理、全面优化研究成果之一。

3. 从稳态常用工况控制到全工况范围的微机控制

研究表明，内燃机从一个工况到另一个工况过渡时，其排放问题比稳定工况时的更严重。例如，当汽油机突然加速时，混合气会由于进气道中燃料油膜蒸发滞后，而变得过稀，造成未燃 HC 排放增多。在突然减速时，混合气则会过浓，造成 CO 及 HC 增加。对增压柴油机来说，增压系统响应慢，是内燃机在瞬态工况下排放指标差的主要原因。此外，由于车用内燃机工况变动范围很大，因此单靠控制常用工况的排放是不够的。从 70 年代中期开始，进行了包括瞬态工况在内的全工况排放控制。为了满足这一要求，必须应用计算机闭环控制。近年来出现的微机控制系统具有自适应或自学习功能，能实现最佳排气净化的要求。汽油机微机控制系统的研究进展相当快，已有商品机问世，预计将来在柴油机上也会得到推广和应用。

4. 从常规燃料的排放研究到燃用代用燃料的排放研究

燃料不同，燃烧后排气成分也将不同，过去对常规燃料的改质处理以及加入添加剂方面，进行过许多研究。这些研究目前仍具有较大的吸引力。随着石油资源的减少，世界各国

日益重视使用代用燃料及其排放的研究,包括含氧燃料、油页岩燃料的砷污染,重油、渣油及水煤浆燃料的微粒排放,重油等燃料中微量金属元素如钒的污染等。

有些代用燃料比汽油和柴油更为“清洁”,其燃烧产物的有害排放物含量相当低或者没有,如氢气及醇燃料等。在内燃机中掺烧氢气或醇燃料,或者在燃油中掺水形成乳化油,都对内燃机排放有不同的影响。若内燃机全部使用醇或者氢气作燃料,那么常规的有害排放物将会明显地减少,但是也会产生一些新的排放问题。如在燃用醇的排气中,未燃醇及醛类将明显增加。

5. 从预测排放的简单模型到更为全面准确的预测模型的研究

内燃机排放预测模型属于燃烧模型范畴。最早出现的热力学模型,在一定程度上能预测按热反应机理生成的 NO_x 和 CO 的浓度,但若要进一步正确地预测上述污染物的浓度,还需要燃烧模型能提供局部当量比、温度随时间的变化。准维多区模型的发展,大大地提高了预测的精度,它不仅能比较好地预测 NO_x 和 CO 的浓度,而且通过碳烟生成率和氧化率的经验关系式,可以粗略预测碳烟排放量。然而准维多区模型还不能详细描述燃烧室内流场的分布和变化,因而不能精确地反映这一重要因素对燃烧和排放的影响。

70年代中期开始研究的多维模型,可以从根本上改变上述情况。不过多维模型要达到实用化,还有很多工作要做。因此,目前许多国家在致力于研究多维模型的同时,应用随机模型来改善准维多区模型,试图发展一种介于准维与多维之间的实用模型。由于微粒与未燃烃浓度的预测对模型的细节更为敏感,更何况这些排放物的生成机理还有待于深入探索,因此迄今为止所提出的模型,对微粒和未燃烃的预测都不能令人满意。

6. 我国在排气净化方面的进展

对我国若干大、中城市空气监测的结果表明,有害物质的浓度已超过大气质量标准的限值。近几年来某些省还出现降落酸雨的现象。另外我国城市人口密度较大,交通运输车辆在大幅度增加,因此,加快内燃机排气净化研究的步伐,已得到有关方面的重视。70年代对红旗牌轿车汽油机的排气净化进行了研究,在采取了八种净化措施后,排气的 HC 、 CO 及 NO_x 浓度降低了90%以上,取得了显著的效果。对一汽、二汽及南汽的三种载重车汽油机进行了排放普查,这为研究及制订排放标准,提供了依据。

我国摩托车工业虽然起步较晚,但正在蓬勃发展,它们大部分采用二冲程汽油机,排气的 HC 及 CO 含量都较高,尤其 HC 超过国家限值较多,目前正在组织有关工厂、研究所及高等院校研究解决。

我国在燃油掺水乳化、排气再循环、稀混合气燃烧、消烟添加剂、汽油喷射、微机控制、碳烟微粒排气处理、催化转化器、燃烧室表面涂催化剂、掺烧代用燃料、污染物生成机理、预测程序以及排放污染物测量技术等方面开展了很多研究工作。