

内 燃 机 废 气 净 化

胡逸民 李飞鹏 编著

● 中 国 铁 道 出 版 社

1 1 1 1 1 1 2

内 燃 机 废 气 净 化

胡逸民 李飞鹏 编著

中 国 铁 道 出 版 社

1 9 9 4 年 · 北 京

(京)新登字063号

内 容 简 介

本书介绍了内燃机的排放情况,重点论述了内燃机废气净化技术,尤其是催化净化技术。全书共分八章:大气污染与内燃机排放、内燃机排放物生成机理、汽油机的废气净化、柴油机的废气净化、催化净化技术、微粒排放控制技术、地下作业用柴油机废气的综合治理、内燃机排放污染物的检测。

内 燃 机 废 气 净 化

胡逸民 李飞鹏 编著

*

中国铁道出版社出版发行

(北京市东单三条14号)

责任编辑 江新锡 封面设计 王毓平

各地新华书店经销

北京顺义燕华印刷厂印

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 13.75 字数: 358千

1994年8月 第1版 第1次印刷

印数: 1—2000册

ISBN7-113-01703-7/TU·364 定价: 16.85元

前 言

随着我国现代化建设的迅速发展，环境问题也日益严峻。内燃机排放废气对大气的污染已成为各国政府和人民普遍关注的一大公害。随着工业的发展，城市交通运输车辆急剧增加，加之隧道工程、地下矿井等地下作业场合广泛采用内燃动力设备，内燃机排气的污染就更加严重。为此，世界各国都相继制订了有关的排放法规，对内燃机排放污染物加以限制。因此，国内外许多科技工作者致力于控制内燃机的排气污染的研究。有关高等院校已相继开设了《内燃机废气净化》课程。考虑到社会的需要，尤其是铁路、公路、煤矿、水电、地质及冶金矿山等部门，更需要系统介绍有关这方面知识的书籍。于是我们编写了本书，以期能对我国内燃机废气净化工作的深入和有关人员的培养有所裨益。

我们在编写过程中，广泛进行了调查研究，并参考了国内外有关的科研成果和大量资料，同时也总结了我们在内燃机废气净化方面科研和教学工作的心得体会。书中对催化净化技术和地下作业用柴油机的废气净化问题作了较详细的介绍。

本书由原地矿部探矿工程研究所教授级高级工程师胡逸民和长沙铁道学院副教授李飞鹏编著。全书共八章，第二、四、七、八章及第一章第二至五节、第三章第一至八节、第六章第二、三节由李飞鹏撰写；第五章及第一章第一节、第三章第九节、第六章第一、四节由胡逸民撰写。

长沙铁道学院张荣华老师帮助整理了一些资料，张兰珍、卢宁以及胡聪、谢开宇描绘了本书的插图，在此一并致谢。

由于我们水平所限，书中不足之处在所难免，恳请读者不吝指正。

·
作 者

1993年10月

目 录

第一章 大气污染与内燃机排放	1
第一节 概 述	1
第二节 内燃机排放物及其危害性	7
第三节 排放物计量单位和排放指标	13
第四节 大气质量标准	16
第五节 内燃机排放标准	21
第二章 内燃机排放物生成机理	33
第一节 气态排放物生成机理	33
第二节 光化学烟雾的形成	42
第三节 微粒排放物生成机理	44
第四节 影响汽油机排放的基本因素	49
第五节 影响柴油机气态排放物的基本因素	60
第六节 影响柴油机碳烟和微粒排放的因素	71
第三章 汽油机的废气净化	80
第一节 汽油机的排放特性	81
第二节 化油器的改进和调整	83
第三节 点火系统的改进和调整	93
第四节 进气系统的改进和气门间隙的调整	97
第五节 燃烧系统的改进	102
第六节 汽油喷射	109
第七节 汽油机电子控制技术	113
第八节 前处理技术	122
第九节 排气后处理技术	130
第四章 柴油机的废气净化	141
第一节 概 述	141

第二节	柴油机的排放特性	148
第三节	选择和研制低污染的燃烧系统	153
第四节	机内净化的其它措施	162
第五节	柴油机电子控制技术	172
第六节	前处理技术	176
第七节	排气后处理技术	184
第五章	催化净化技术	190
第一节	汽车排气催化净化技术的产生与发展	190
第二节	催化反应机理	196
第三节	催化剂类型与化学组成	207
第四节	催化剂的晶格结构	210
第五节	催化剂的主要特性	212
第六节	催化剂的物理性状及其对催化剂性能 的影响	216
第七节	催化剂物理性状的表征与测试	218
第八节	催化剂活性评定	224
第九节	催化剂的表征	228
第十节	载 体	231
第十一节	催化剂的制备	245
第十二节	非贵金属催化剂	251
第十三节	含稀土催化剂	262
第十四节	三元催化剂	284
第十五节	催化转化器	294
第十六节	柴油机废气催化净化技术	312
第六章	微粒排放控制技术	340
第一节	概 述	340
第二节	降低碳烟的措施	343
第三节	废气的洗涤	347
第四节	柴油机微粒净化方法	365

第七章 地下作业用柴油机废气的综合治理377

 第一节 地下作业用柴油机的排放要求及废气
 净化措施377

 第二节 通风与管理382

 第三节 废气净化系统的维护保养387

第八章 内燃机排放污染物的检测395

 第一节 排气成分测定的试验工况395

 第二节 排气取样系统407

 第三节 排气分析仪器411

参考文献423

第一章 大气污染与内燃机排放

第一节 概 述

存在于地球表面至高空数百公里范围内的大气层由许多种气体组成。通常认为大气是由干燥清洁的空气、水蒸气和悬浮微粒三部分组成，地面上干燥清洁的空气基本组成是不变的，其主要成分是氮、氧、氩、二氧化碳如图1—2所示。其余成分只占0.004%左右。大气中水蒸气的含量是变化的，与这些气体有关的水蒸气的容积约占全部空气的1~3%。空气随大气层高度的增加而变得稀薄，其总量的95%集中在距地面十几公里范围内的薄层即对流层中^[2]。如图1—1所示。

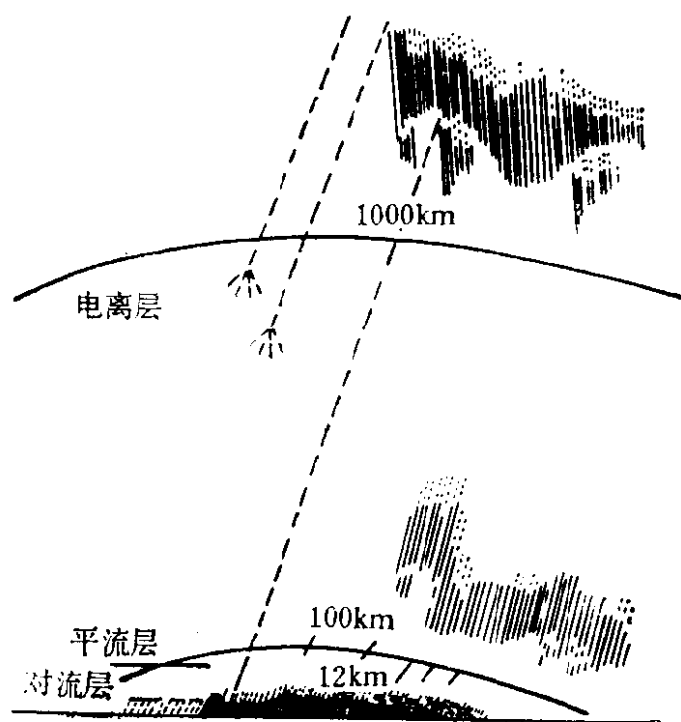
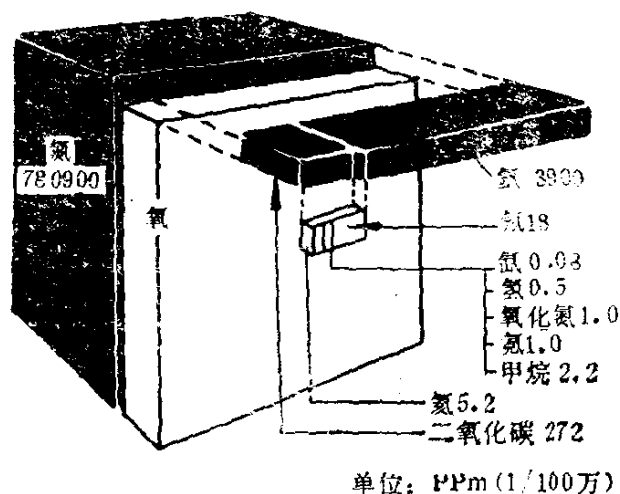


图1—1 大气的展示⁽³⁾



单位: PPM (1/100万)

图1-2 大气的成分^[3]

大气是人类和一切生物赖以生活和生存的不可缺少的物质。人体每天吸入空气量约1万升,无论做饭、取暖、烧煤以至汽车行驶均离不了空气^[3]。有人计算,满载行驶的汽车若耗用汽油40L就约需空气1t,若按每吨空气700m³容积计算,美国每年使用2271亿升的燃料则需空

气量为26622km³。另外,烧1t煤约消耗空气12t,1t燃油约需空气10.8kg,1kg天然气燃料耗用空气约18kg。如果把这些燃料的耗用量总加起来,仅美国一年所需空气量就有180亿吨左右。

仅占大气中0.027%的CO₂,也是一种很重要的物质,它的含量影响动植物的生长过程和大气温度。植物利用阳光生成碳水化合物并放出氧气。相反,人类和动物则吸入氧气而放出CO₂,根据10年前的报告,大气中的CO₂已从1890年的290ppm增加到315ppm,平均每年增加0.7ppm,这将引起地球气候的变化。全球气候变暖已对动植物产生不利的影响,世界野生生物基金会发表的一份报告说,由于地球气温不断上升,珊瑚礁和红松已经受到损害而这种损害还将影响数万种其它植物和动物;报告说,动物最容易受温度升高的影响,随着它们的死亡,以它们作为食物来源的物种将不能迅速迁徙以拯救自己。现已发现2.2万多种的植物和动物面临灭绝的危险,一些候鸟也受到全球变暖的威胁。电脑模型表明,美国西部大盆地如果温度升高3℃,那么44%的哺乳类动物和23%的蝴蝶将会消失。

人类和一切生物沐浴在空气的海洋中,空气似乎是取之不尽,用之不竭的源泉,但重要的问题不在这么大量的空气总量,而是在某个地区所使用的局部空气总量。空气同其它煤、石油和水资源一样是有限度的。人类和一切生物为了生存与活动,需要从环

境中吸取营养，新陈代谢。人类生活与环境息息相关，因此必须保护空气质量，保护与人和一切生物息息相关的大气环境的清洁。

大气污染是指大气中固有正常成分中增加了新的有害成分而造成对人类活动动植物以及对环境的危害。

国际标准组织（ISO）作出定义：“空气污染通常系指由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，达到了足够的时间，并因此而危害人体的舒适、健康福利或危害了环境”。人类通过生产活动，从环境中获得物质能量，创造财富；与此同时也造成对环境的污染和破坏。环境的污染和破坏将对气候、生物以及生态造成不良的影响，进而影响人类本身的发展和生存。因此，人类应努力求得与环境 and 共存生物的协调与平衡发展。

目前，大气污染已成为社会和世界公害，尤其在工业发达的国家成为严重的问题，促使人们对环境保护的重视。

大气污染与人类对能源的利用密切相关，各工业发达的国家的大气污染有其产生、发展和演变的过程。许多学者对大气污染的类型和特征进行了研究和分类，虽然大气污染受多种因素的影响，其状况也有变化，然而作为能源使用的物质确是具有决定作用，随着能源的变化，大气污染的种类也有变化，现阶段一般分为：

一、煤烟型 18世纪到本世纪，煤炭消耗量急剧增加，英国用煤早，消耗量大，在煤炭文明之花盛开的英国，很早就为煤烟所苦恼^[3]早在爱德华一、二世（1272~1327）时期就有对煤炭“有害的气味”进行抗议的记载。在理查三世（1377~1399）及以后的亨利五世（1413~1422）时期，鉴于煤炭燃烧产生的煤烟气味，曾对煤炭的使用进行限制。根据查理二世的命令，1661年约翰·伊凡林曾写了一本关于伦敦烟气的有名著作——《驱逐烟气》。1668年有个叫斯特洛的人发表了“消烟机械”的论文，19世纪伦敦煤烟问题越来越严重，1952年12月，伦敦出现大雾并发生气温

逆转，连续四天烟雾笼罩，对这一异常情况首先反应的是一群准备在交易会上展出的牛，他们呼吸困难，舌头吐露，一头当即死去，十二头奄奄待毙，同时几千市民胸部憋闷、咳嗽、呕吐，仅四天就死亡4000人，尤以老人、儿童及患心血管、呼吸系统疾病的人死亡率高，这就是震惊一时、有代表性的伦敦烟雾事件。经过对以往资料分析，才清楚了解到1873年伦敦已发生过与1952年相类似的烟雾事件。

这个时期的所谓烟污染主要是烟尘和二氧化硫所形成的大气污染。

二、石油型 石油联合企业的出现，对大气污染提出了新课题，形成了不同形式的大气污染，以石油之城而知名的1961年的“四日市哮喘病”和石油产地科威特发生的“科威特哮喘病”闻名于世。

三、混合型 其污染物为：（1）来自煤炭与石油的污染物，（2）从工业区排出的各种化学物质的混合物（城市工业型）。前者它们具有伦敦型和洛杉矶型，两者正逐步向排气型转移。60年代汽车数量剧增，大气污染日趋严重，这一时期的大气污染为“石油型”的广域污染，其主要污染物为飘尘，尤其是重金属、 SO_x 、 N-O_x 、 CO 及 C_mH_n 等已普遍存在的多种污染复合污染。

四、排气型 它是采用石油为燃料的结果。其主要废气来源是汽车排气，由于地形及海洋气象条件（气温逆转）等的影响，在光化学作用下形成烟雾。60年代以来，世界汽车保有量剧增，汽车排出有害废气成了大气污染的主要来源之一，进入了所谓“光化学烟雾”时期，最有代表性的是美国洛杉矶光化学烟雾事件。经反复调查研究，直至1958年才发现是由于洛杉矶拥有二百五十万辆汽车造成的。这些汽车每天消耗1600t汽油，向大气排放1000多吨 HC ，400多吨 NO_x ，这些气体受阳光作用生成光化学烟雾。光化学烟雾是汽车排气中的碳氢化合物和氮氧化物经阳光紫外线照射而生成的一种浅兰色的烟雾。光化学烟雾污染主要是随着汽车数量增加而引起的^[4]。美国1940年行驶的汽车只有三千多万辆

而到1968年猛增至1亿多辆，汽车排气总量逐年增长，已占全国大气污染物总量的60%左右。洛杉矶从1940~1968年人口从280万增至800万，而汽车数量从120万辆增至400万辆，每天有1000吨HC、433吨NO_x和4200吨CO排入大气中。汽车、飞机等流动污染源排放的污染物约为大气污染物总量的90%，这就是光化学烟雾污染物必然出现于洛杉矶和其它城市的原因。日本东京光化学烟雾污染也是相当严重的。

随着世界各国汽车保有量的剧增，汽车作为大气流动污染源，在人口稠密、交通发达的城市及工矿区排出大量有害气体，严重地危害人体健康，破坏生态平衡，已构成社会公害，因此，世界各国很重视汽车排气公害的防治。

工业发达的国家为解决汽车排气污染除了制订严格的排放标准外，对汽车排气净化技术也十分重视。以美国为例：美国加州于1959年颁布了大气质量和汽车排放标准。到了1964年，汽车管理委员会就明确认可使用三种排气催化剂和净化装置。但当时大部分汽车制造厂家只是采取改进发动机来达到排放标准。1970年美国颁布了新的排气标准，这样一来仅采取机内净化措施就不容易达到标准，这就有力地促进了汽车排气净化技术的发展。据美国杂志报道，1983年美国仅用于污染控制的催化剂消耗费用，一次就占三亿美元，约为整个催化剂消耗费用的四分之一，近几年来美国用于汽车排气净化催化剂的贵金属逐年增加，据统计，1985年达36.39t。其中铂25.22t，钯9.17t，铑0.01t，铈1.96t，钨0.03t。由此可见，要彻底根治汽车、内燃机的排气污染，必须在设法降低排气污染的同时制订严格的排放标准。美国对汽车排放污染物的控制实施概况见表1—1。

美国对汽车排放污染物的控制实施概况

表1—1

年 份	事 例
40年代	一种新的空气污染为人们所认识：即洛杉矶光化学烟雾被发现。40年代后期，加州理工学院哈根·斯密特等人开创性地发现光化学烟雾的形成、来源，并弄清了其产生机理
1959年	加州颁布健康与安全法典并制订空气质量标准及汽车污染物排放标准
1961年	加州安装曲轴箱强制通风系统
1963年	美联邦安装曲轴箱强制通风系统。加州要求出售的新车必须安装排气净化装置
1964年	加州对四种净化装置进行鉴定
1965年	美国国会通过著名的“大气清洁法修正案”并命令健康教育福利部及环境保护局制订严格的CO、HC排放标准；又分别制订HC蒸发和重型货车排放标准
1968年	第一个汽车排放污染物标准生效。在机内净化技术方面：改进发动机，采用稀混合气及点火延迟。采用二次空气喷射与催化转化器后处理系统
1970年	美国国会提出“大气清洁法提案”；要求1975年汽车排放达到HC:0.41g/mil, CO:3.4g/mil, NOx:0.4g/mil；要求在1970年的控制水平上再降低90%，实现这个标准必须在车辆上安装催化转化器；另一方面又要求汽油无铅化
1971年	美国环保局制订1971~1974年实施的汽车排放标准。1971年加州要求注册的新车起动时NOx不得超过允许含量
1972年	开始实施La—A工况法。该法分为La—4C（冷起动）和La—4HC（热起动）两种
1973年	美联邦政府又强制规定所有新车NOx排放标准。废气再循环（EGR）技术开始进入广泛使用领域
1975~1976年	提出过渡性汽车排放标准，共限值为HC:1.5g/mil, CO:15g/mil, NOx:2g/mil。1975年对汽油中含铅量提出限制并规定安装催化转化器的车辆必须使用无铅汽油
1979年	美联邦政府规定排放限值为HC:1.5g/mil, CO:15g/mil, NOx:2g/mil。已采用闭路循环、电子控制汽油喷射系统和三元催化转化器
80年代	在所有美联邦内的轿车排放均已达到HC:0.4g/mil, CO:3.4g/mil, NOx:1g/mil的限值标准，柴油机微粒已降至0.3g/mil。空气质量得到很大的改善

续上表

年 份	事 例
90年代	制订更严格的排放限值，以达到汽车排放无害化。解决 臭氧、CO及酸雨对环境的污染一直是美国环境保护的重要课题，为此，美国从1988年开始执行大气清洁法中规定的重型汽油车和轻型载货汽车的NO _x 和微粒限值强化标准，而对重型柴油车的NO _x 和微粒限值分别进行强化的微粒排放限值1990、1991、1994年分别为0.82、0.34、0.14[g/(kW·h)]。NO _x 排放限值1990、1991、1994年分别为8.16、6.80、6.80[g/kW·h]

第二节 内燃机排放物及其危害性

一、排放物分类

内燃机排放物的种类极其复杂，依其对人类的危害性，可分为有害排放物 and 无害排放物两大类。无害排放物包括氮(N₂)、氧(O₂)、二氧化碳(CO₂)和水蒸汽等，其中CO₂对人类无直接危害，故一般作为无害排放物看待，但它对地球气候产生的温室效应会给人类带来较大危害，在隧道、坑道等地下作业场合，内燃机排出的CO₂也会对人体健康产生潜在的影响，因而有时也把CO₂视作有害排放物。

有害排放物又称污染物，它包括一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)、氮氧化物(NO_x)、二氧化硫(SO₂)及微粒等。凡从发动机中直接排出的污染物称一次污染物，上面所列出的污染物都属于一次污染物。一次污染物排入大气后经光化学反应等化学变化后所生成的新污染物称二次污染物，如光化学烟雾中的臭氧(O₃)、过氧酰基硝酸盐(PAN)等。有些污染物，如二氧化氮(NO₂)和醛，既可在内燃机排气中直接找到，也可由光化学反应产生。因此，它们既可归入一次污染物，也可作为二次污染物看待。

内燃机的排放物按其物理形态划分，可分为气态排放物(如

CO、HC、NO_x及SO₂)和微粒排放物两大类。其中“微粒”一词被定义为除纯水以外,泛指其单个颗粒直径大于0.002μm的任何固态或液态微颗粒或亚微颗粒。内燃机排气中所含微粒物质主要由碳、碳氢化合物、硫化物、铅化物和含金属元素的灰分等组成。含金属元素的微粒主要来自燃油和润滑油的添加剂以及运动件摩擦所产生的磨屑等。那些以未燃燃油和润滑油为主的液态颗粒,常在冷起动时在排气管内凝聚,当直径较大时表现为白烟,而当直径较小时表现为蓝烟。内燃机排出的固态微粒其主要成分为碳,故常称碳烟或碳粒^[5]。

二、各种污染物的危害性

内燃机的排放污染物对人类、动物、植物、制成品等都有不同程度的危害,任何一种污染物的危害程度取决于这些有害物质的毒性、它们在空气中的浓度、吸入沾污空气的时间以及每1min吸入的体积。下面分别介绍各种污染物对人类健康造成的危害。

(一) 一氧化碳

一氧化碳是无色、无臭的有毒气体。它虽然对人的呼吸道无直接作用,但被吸入人体后,能与比氧强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,使人发生恶心、头晕、疲劳等症状,严重时窒息死亡。一氧化碳也会使人慢性中毒,主要表现为中枢神经受损、记忆力衰退等。为保护人类不受一氧化碳毒害,应将24h内吸气中的CO浓度限制在5ppm以内,在1h短期暴露情况下,CO的允许浓度为55ppm。大气中不同浓度的CO的毒性如表1—2所列。

(二) 碳氢化合物

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,如多环芳烃、醛、酮、酸等在内的200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。

不同浓度CO对人体的危害

表 1—2

中毒程度	CO(ppm)	对 人 体 的 危 害
慢性中毒	100	长期接触（每天数小时）使人头痛、乏力、记忆减退、失眠。
	160	数小时后感觉轻度喘息、心跳
轻度中毒	400	1h后出现头晕、头痛、心跳、疲倦、恶心、理解力迟钝
重度中毒	600	发生心悸亢进并伴随有虚脱的危险
	800	0.5~1h后，呼吸困难、知觉迟钝、丧失劳力、昏迷、严重时精神损伤
死亡危险	1000	出现昏睡、痉挛而造成死亡
	4000	很快失去知觉、抽筋，不及时抢救会发生死亡
	10000	短时间就失去知觉，几分钟可造成死亡

碳氢化合物由于成分复杂，故其对人类的危害不能简单地以总浓度来衡量，而必须确定其中有毒成分的毒性及其安全浓度。例如，在碳氢化合物中，甲烷气是无毒的，而甲醛、乙醛、丙烯醛等则是有毒的。醛类对眼、鼻、呼吸道、皮肤等有强烈刺激作用，一般当浓度为0.4ppm时，人眼即可感到刺激。醛类也是内燃机排气臭味的来源之一。尤其值得注意的是多环芳烃中的苯并(a)芘及硝基烃，它们已被确认为致癌物质。碳氢化合物的另一大危害是它与氮氧化物在阳光紫外线的作用下，经过光化学反应产生一种毒性很大的浅蓝色刺激性烟雾——光化学烟雾。光化学烟雾含有臭氧、过氧酰基硝酸盐及各种醛、酮等物质。臭氧具有极强的氧化力，能使植物变黑、橡胶发裂，在0.1ppm浓度时就具有特殊的臭味。动物在1ppm臭氧浓度下4h就会出现轻度肺气肿。过氧酰基硝酸盐的毒性介于NO和NO₂之间。

（三）氮氧化物

氮氧化物是燃烧过程中氮的各种氧化物总称，它包括NO、NO₂、N₂O₄、N₂O、N₂O₃和N₂O₅等。内燃机排气中的氮氧化物绝大多数为NO，而NO₂次之，其余的含量很少。

NO是无色并具有轻度刺激性的气体，它在低浓度时对人体健

康无明显影响，高浓度时能造成人与动物中枢神经系统障碍。尽管NO的直接危害性不大，但NO在大气中可以被臭氧氧化成具有剧毒的NO₂。NO₂是一种赤褐色的带刺激性的气体，吸入人体后与血液中的血红蛋白作用，成为变性血红蛋白，使血液的输氧能力下降。它对心、肝、肾等也有影响。据报道，人只要在NO₂含量为100~150ppm的环境中停留0.5~1h，就会因肺气肿而死亡。大气中各种浓度NO₂对人体的影响见表1—3。

各种浓度的NO₂对人体的影响 表 1—3

中毒程度	NO ₂ (ppm)	影 响
轻度中毒	5~10	闻到强烈的刺激臭味
	15~25	眼、鼻呼吸道受到刺激，人只能短时间忍受
重度中毒	50	刺激强烈，1min内呼吸异常
	80	3~5min引起胸痛，恶心，咳嗽反复发作，引起肺气肿
死亡危险	100~150	短时间内有生命危险，1h内会因肺气肿死亡
	250	很短时间即可造成死亡

氮氧化物也是形成光化学烟雾的起因物质之一，而光化学烟雾曾导致1943年和1954年两次严重的美国洛杉矶烟雾，使许多人发病。

（四）二氧化硫

燃料中的硫燃烧时主要生成SO₂，只有1~5%氧化成SO₃。SO₂是无色有强烈气味的的气体，在浓度低时，主要是刺激上呼吸道粘膜；浓度高时，对呼吸道深部也有刺激作用。当人体吸入较高浓度的SO₂时，会发生急性支气管炎、哮喘、发绀和意识障碍等症状，有时还会引起喉头痉挛而窒息。低浓度SO₂长期暴露会发生慢性中毒，使嗅觉和味觉减退，产生萎缩性鼻炎、慢性支气管炎、结膜炎和胃炎。此外，如大气中含SO₂过多时，SO₂则会溶于水蒸汽而形成酸雨，还会使大片农作物及森林叶子变黄，造成对动、植物的危害，还会加速许多物质的腐蚀，从而影响自然界