

柴油车排气净化技术探讨

明彩兵^{1,2} 叶代启² 周遗品¹

(¹仲恺农业工程学院环境科学与工程系, 广州 510225; ²华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640)

摘要 柴油车的排气污染受到了越来越多的关注。文章分别介绍了柴油机排气中氮氧化物的还原、碳烟颗粒物的氧化以及同时去除氮氧化物和颗粒物的各种催化净化技术及其最新研究进展, 并对该研究方向存在的主要问题和应用前景进行了探讨。

关键词 柴油车排气 NO_x 碳烟颗粒物 净化技术

石油资源的日益匮乏, 节能与环境问题越来越引起人们的关注。柴油机以其较高燃油效率, 以及柴油发动机技术的进步, 使之成为汽车动力的主流。然而由于柴油发动机是在空燃比远大于化学计量比的情况下工作, 基于化学计量比条件下的三效催化剂在富氧情况下, 其对柴油车排放的 NO_x 的净化效率将大大降低, 无法满足越来越严格的汽车排放标准。同时, 消除柴油机排放的黑烟也是一个棘手的问题。当前世界的环保形势对氮氧化物(NO_x)和颗粒物(PM)的排放限值越来越严, 我国柴油车污染物排放2008年达到欧洲第3阶段排放控制水平, 2010年之后争取与国际排放控制水平接轨。面对日益严格的排放标准, 本文介绍了目前国内外在柴油车排气净化方面的技术发展与趋势。

1 NO_x 去除的技术

1.1 NO_x 催化分解

将NO_x直接分解为N₂和O₂是一种最理想的NO_x脱除途径, 目前遇到的主要问题是, 即使是当今最好的Cu-ZSM-5系列催化剂或经过第Ⅱ族金属组份改性的此类催化剂在富氧条件下也很难保持稳定的分解活性; 其二是采用电化学技术, 在金属氧化物涂复的金属电极对上, 施加约5V的直流电压, 促进NO_x在阴极分解为N₂和O₂, 该研究仍处于初期探索阶段, 能达到的分解活性水平还相当低, 无法达到实用。

1.2 NO_x 选择性还原

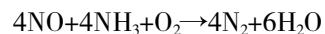
将NO氧化为NO₂, 再加入还原剂进行催化还原。根据还原剂不一样进行分类:

1.2.1 燃料(HC等)为还原剂

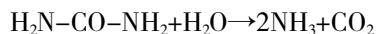
在排气中需要补充以燃料(HC等)为还原剂, 由于存在O₂竞争吸附位, 需要具有高选择性的催化剂。其缺点是控制复杂, 会造成耗油, 对过量的O₂和H₂O敏感, NO_x的转化率也低。由于柴油机排气温度不高, 在使用贵金属作为催化剂时会有较多N₂O产生, 容易造成新的污染。

1.2.2 NH₃或尿素作为还原剂

该反应对O₂并不敏感, NH₃作为还原剂选择性还原NO_x看起来是一种不错的选择。但事实上O₂参与了以下反应:



或者添加尿素水解产生NH₃, 其反应方程式为:



该方法对NO_x催化活性和选择性均较高, 但是该装置除了设备复杂, 还存在安全性问题, 无法投入实际使用。同时存在NH₃泄漏和腐蚀所带来的潜在污染, 目前仅在固定污染源治理上使用, 在柴油车排气处理中未见应用^[1]。

1.3 NO_x 存储-还原技术

对柴油车等稀燃发动机, 由于其氧含量高, 燃料燃烧充分, 残余很少的CO和HC, 主要污染物是NO_x。NO_x存储-还原技术的原理是, 使发动机间隔处于富燃条件, 稀燃时催化剂进行吸附、存储难以

收稿日期: 2008-09-26, 修改稿收到日期: 2009-01-19

还原的 NO_x ;富燃时释放被吸附的 NO_x 和 HC 及 CO 反应,从而达到有效净化 NO_x 的目的。但该装备需要优良的吸附存储催化剂,同时也需要复杂的控制,也会造成浪费燃料^[2]。

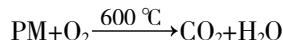
2 PM 的氧化技术

传统的去除 PM 方法是通过颗粒捕获器将颗粒物捕获,用颗粒过滤器收集碳黑颗粒,同时使碳黑颗粒被氧化为 CO_2 ,是减少碳黑颗粒物污染的最直接有效的排放后处理方法。然而,碳黑颗粒的热氧化温度高达 $825\sim875\text{ }^\circ\text{C}$,柴油车的排气温度为 $450\sim675\text{ }^\circ\text{C}$ 。因此,需要一种催化活性高的催化剂来降低碳黑颗粒的氧化温度,使过滤器上的碳黑颗粒被氧化除去而再生,避免碳黑颗粒在过滤器上的过度积累,堵塞过滤器,影响柴油车的性能。

2.1 传统的几种去除 PM 的方法比较

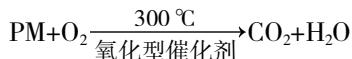
2.1.1 直接燃烧法

直接对捕获的颗粒物进行燃烧,需要温度达到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,才能将颗粒物氧化燃烧去除。由于柴油机排气温度通常远低于这个温度,所以根本无法清除。



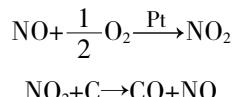
2.1.2 催化燃烧法

通过加入氧化型催化剂,促进颗粒物的燃烧,以达到降低颗粒物的燃烧温度,满足在柴油车排气温度范围下去除颗粒物。但目前所开发的催化剂只能达到在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右起燃,还不能很好地满足排气温度的要求,目前还无法解决 SO_2 的氧化抑制这一问题,离实用化还存在一段距离。



2.1.3 补 NO_2 法

间接地补入 NO_2 是通过补入 NO 活性气体和将排气中的 NO 氧化成 NO_2 ,由 NO_2 促进碳烟的氧化燃烧,而达到降低碳烟的氧化温度,可将碳烟燃烧温度降低到将近 $200\text{ }^\circ\text{C}$,但装置控制复杂,氧化效率较低,且容易造成新的污染。



2.1.4 加入 O_3

通过 O_3 这种高活性的氧化性气体,促进碳烟的燃烧,可以在温度低于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下去除碳烟,

其工艺装置见图 1^[3]。虽然它不产生副产物 NH_3 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 等,不需要 Pt 和其他贵金属等催化剂,且能耗低,不到选择性催化还原(SCR)处理过程所需能源的 $1/4$ 等这些优点,但臭氧在高温情况下容易分解,因此该方法达到实用还会存在很大问题。

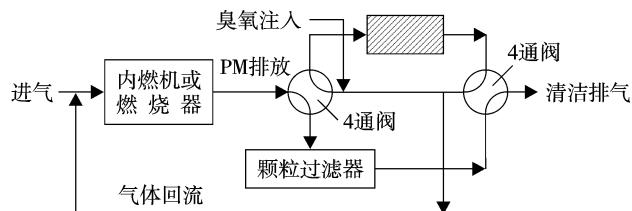
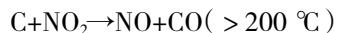
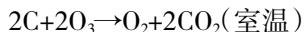
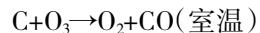


图 1 O_3 氧化碳烟装置示意

臭氧氧化碳烟反应式:



3 NO_x 和 PM 的同时去除技术

3.1 双床催化技术路线

采用脱氮氧化物(DeNO_x)催化剂 Pt-ZSM-5 和氧化催化剂 Pt-DOC(溶解性有机碳)组成的双床催化剂同时净化颗粒物与 NO_x ,发现在总 Pt 一定的情况下脱氮与颗粒物消除效果相互制约,这要求在现有的催化体系中必须对二者的转化效果进行权衡,需要寻找新型催化剂以实现协同催化。但由于柴油机自身的特点,并未出现类似于汽油车三效催化剂的通用高效催化剂,限制了其净化技术的发展。

3.2 连续再生技术

连续再生过滤器,利用氧化催化器产生 NO_2 来不断氧化微粒,但要求脱硫燃油;而且要求有足够的 NO_x , NO_x 与微粒的比例至少是 8:1,而一般只有重型柴油车才有足够的 NO_x 。

3.3 多段处理去除 PM 和 NO

在前段通过氧化型催化剂将 NO 氧化为 NO_2 ,然后利用 NO_2 去除氧化柴油车颗粒过滤器里面捕获的颗粒物,在补充尿素或 NH_3 的条件下,选择性催化还原(SCR)去除多余的 NO_x ,最后再将多余的 NH_3 催化氧化掉,从而达到净化的目的,其工作路线

示意如图2^[4]。但由于该装置工艺多,控制复杂,成本很高,无法得到应用推广。

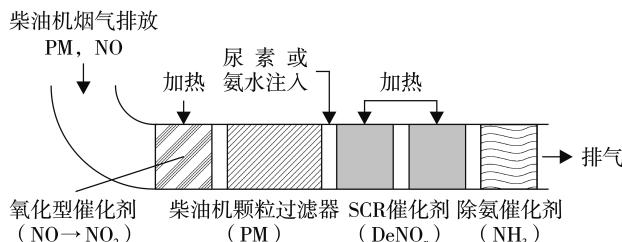


图2 NO_x和PM同时去除路线示意

3.4 PM过滤及NO_x还原技术

丰田GENESIS研究所最近开发了一种柴油发动机PM过滤及NO_x还原处理技术(Diesel Particle and Nitrogenoxides Reduction,DPNR)。此系统将NO_x吸附与PM过滤有机结合在一起,可同时对柴油车排气中所含PM和NO_x进行同期连续净化。多孔陶瓷捕集器载体上涂有用于稀薄燃烧的吸附还原型三效催化剂。在稀燃条件下,PM被捕集,NO被吸附到催化剂上。采用推迟喷油定时产生了更多的碳氢化合物,促使NO还原为N₂,定时解析出的活性O₂也促进了PM的氧化,从而降低了PM的排放。该技术需外加燃油,且控制复杂。

3.5 四效催化技术

四效(4way)催化是利用C,CO和HC作为还原剂在同一块催化剂对NO_x进行催化还原,从而达到同时净化微粒、CO、HC和NO_x的目的。

对于DPNR,虽然它能同时脱除微粒物和氮氧化物的技术,但它与“四效”原理不同,DPNR技术实际上是DeNO_x技术、DOC技术和微粒捕集器(DPF)技术的某种组合技术,其控制较复杂,需要多种技术的完美结合才能达到较好的效果。三菱汽车公司推出的所谓四效催化转化器,它主要由2部分组成,前端设置还原NO_x催化剂,后端设置HC、CO催化剂的四效转化方案。其所谓的四效催化的概念是指催化转化器能比较理想地净化柴油机排气中的NO_x、CO、HC和PM中的有机溶剂可溶成分(Soluble Organic Fraction,SOF)4种成分的柴油机用催化转化器,由于不能真正去除碳黑,算不上真正意义上的四效催化剂。其主要是通过吸附存储NO_x,然后在富HC的情况下进行还原反应。在以碱或碱土类金属

等为吸附材料吸收NO_x以进行还原反应。为使还原反应能顺利进行,必须提供过量的燃料。燃料过多会出现排烟多、PM增加和浪费燃油问题。此外,由于轻柴油中的硫含量比汽油高,吸附的NO_x中还有部分与排气中的SO₂反应,生成稳定性强的硫酸盐,实际上起到了减少吸附NO_x量的作用,也就是降低了吸附。而通过供给过量燃料来提供HC量,也会造成燃料浪费^[5-6]。

总的来说,上述5种同时去除NO_x和PM的技术都是通过将传统的处理技术进行优化组合,从而达到去除NO_x和PM的目的,其结果仍然摆脱不了复杂的设备和精确的控制,同时会造成燃油的浪费或者增加还原剂的添加量等,其稳定性也无法得到保证,而且成本昂贵。

3.6 低温等离子体技术

等离子体的作用是利用等离子体中含有大量的原子氧O,以及由原子氧产生的一系列氧化性极强的氧和氢氧根自由基、臭氧等强氧化物质,迅速将气体中的NO_x、CO、HC、PM转化成无害成分,见图3。但等离子处理效率较低,无法得到应用。将等离子与催化剂结合,也会有一定的发展前景^[7]。

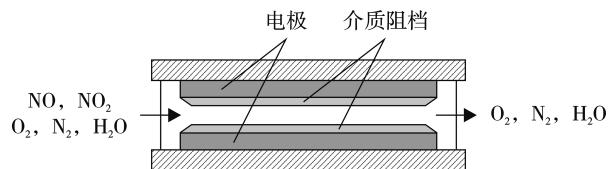


图3 等离子体去除柴油车排气污染物示意

4 小结

柴油车尾气排气净化由于其难度较高,通常单一技术难以解决这一难题。单独的催化反应和添加各种活性氧化剂NO₂、O₃以及等离子体的应用,这些技术要么效率太低,要么结构太复杂和成本太高,还只停留在研究阶段无法实用。而目前进入实用的成果主要有连续再生技术以及丰田公司开发的DPNR技术。将来进一步发展的趋势是利用四效催化净化技术同时去除柴油机尾气的CO、HC、NO_x和碳烟。

5 参考文献

- [1] 姚青,田群,陈宏德,等. 柴油车尾气催化净化技术综述[J]. 中国环保产业,2004,(3):34-36.

- [2] 冯长根,王帅帅,陈建军.贫燃条件下汽车尾气中氮氧化物的催化净化[J].现代化工,2004,24(3):57-59.
- [3] Katsushi Nakada,Takahiro Kitano,Shingo Fuse Taiji Shoyama,et al. Automatic control of NO removal by ozone injection method[C]//辽宁省物理学会静电专业委员会.2006年亚太绿色氧化还原技术国际会议论文集.大连:大连理工大学出版社,2006:101-104.
- [4] T Yamamoto,A Kajimoto,M Okubo,et al. Plasma PM and NO_x Treatment Removal for Diesel Engine Emission[C]//辽宁省物
- 理学会静电专业委员会.2006年亚太绿色氧化还原技术国际会议论文集.大连:大连理工大学出版社,2006:78-81.
- [5] 贺泓,翁端,资新运.柴油车尾气排放污染控制技术综述[J].环境科学,2007,28(6):1169-1177.
- [6] 张桂臻,韩丽艳,赵震,等.柴油车尾气四效催化净化技术研究进展[J].现代化工,2008,28(1):35-40.
- [7] 裴梅香,林赫,上官文峰,等.等离子体在同时去除NO_x和碳烟催化反应中的作用[J].物理化学学报,2005,21(3):255-260.

Discuss on the Purification Technologies of Diesel Exhaust

Ming Caibing Ye Daiqi Zhou Yipin

Abstract The pollution of diesel exhaust gases focus more and more attention. Purification technologies and reduction progress of NO_x, oxidation of soot particulates from diesel exhaust, and simultaneous removal of NO_x and soot particulate were summarized, and some attentive suggestions for the research area and potential application prospect were put forward.

Key words diesel exhaust NO_x soot particulates purification technologies

(上接第5页)

- [39] 张堃.禾本科牧草根际促生菌肥(PGPR菌肥)研制及其促生效应研究[D].兰州:甘肃农业大学,2006.
- [40] 胡江春,薛德林,马成新,等.植物根际促生菌(PGPR)的研究与应用前景[J].应用生态学报,2004,15(10):1963-1966.

Research Progress on Application of Plant Growth-promoting Bacteria

Li Mei Zhang Jinhong Liao Baowen

Abstract Plant growth-promoting bacteria(PGPB)are commonly used to improve crop yields. In addition to their agricultural usefulness, there are potential benefits in environmental applications. In this paper, the researches on PGPB were reviewed on the following aspects including application on agriculture and environment, endophytic PGPB, biocontrol-PGPB, genetic manipulation and PGPB Inoculants. Finally, the main topics that need further research were pointed out.

Key words plant growth-promoting bacteria biocontrol genetic manipulation

苏泽群要求今年全市环保工作抓好“六个统筹”、“六个促进”

3月11日下午,苏泽群常务副市长出席2009年全市环境保护工作会议,对去年我市环保工作取得的成绩给予充分肯定,并向28个责任单位下达今年市政府环保目标任务书。苏泽群指出今年是完成“十一五”主要污染物减排任务的冲刺之年,也是确保亚运会召开前实现全市水和空气环境明显好转的关键一年,要坚决完成化学需氧量和二氧化硫减排两个“硬指标”以及治水、治气两项“铁任务”,具体抓好“六个统筹”“六个促进”:①统筹好环境保护与经济发展的关系,促进主要污染物减排、经济平稳较快发展。②统筹好全面推进与重点突破的关系,促进我市总体环境面貌不断改善。③统筹好城市环境保护与农村生态保护的关系,促进城乡环保一体化发展。④统筹好内部协调与周边联动的关系,促进区域

污染联防联治。⑤统筹好运用行政手段与综合手段的关系,促进环保监管效能不断提升。⑥统筹好政府主导与公众参与的关系,促进环境保护社会基础广泛建立。苏泽群还强调,要加强组织领导,加大经费投入,强化队伍建设,严格督办问责,推动今年各项环保工作任务落到实处。

会上,市水务局、公安局、工商局负责人分别就加强河涌整治、机动车环保管理、饮食服务业污染防治等工作发言;荔湾区和萝岗区负责人就如何落实好环保目标责任制介绍了经验;珠江啤酒股份有限责任公司负责人就如何建设环境友好型企业介绍经验。会议还对获得“广州市环境友好企业”与“广州市绿色社区”的单位进行了表彰。(市环保局办公室)

摘自《广州环保网》2009-03-13