

汽车排放污染物的 生态环境降解技术初探

白海莹¹ 关强²

1. 黑龙江省交通厅, 哈尔滨 150040

2. 东北林业大学, 交通运输工程学院, 哈尔滨 150040

摘要: 汽车保有量的持续增加, 使得汽车排放污染物对大气的污染日益严重, 汽车尾气的控制和治理越发引起人们的关注。汽车排放污染物的控制和降解方式很多, 无论机内控制技术还是机外净化都发挥着一定的作用。而光催化降解技术以其安全、长效、可再生等诸多特点逐渐引起人们的重视, 而其独具的优势和特点也使其在汽车排放污染物的生态环境降解方面发挥着越来越重要的作用。

关键词: 汽车排放; 废气降解; 生态环境

中图分类号: U473.9

文献标识码: A

文章编号: 1672-4747(2004)03-0061-07

Initial Study on the Ecological Environment Degradation Technology of Automobile Emission

BAI Hai-ying¹ GUAN Qi ang²

1. Department of Communications of Heilongjiang Province,
Harbin 150040, China

2. College of Traffic and Transportation Engineering,
Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

Abstract: With the increase of the automobile amount, the atmosphere pollution for the automobile emission become very serious day by day. So, the control and administration of the exhaust gas arouse much more attention from people. There is a lot of ways for the control and degradation on automobile emission, and they all play a certain role no

收稿日期: 2004-06-29.

作者简介: 白海莹(1955-), 女, 吉林省德惠市人, 黑龙江省交通厅科教处, 东北林业大学交通运输工程学院博士研究生。

matter adopting the control technology inside machine or purifying the gas outside machine. The technology of photocatalytic degradation with lots of good characteristics, such as, safety, long-lasting effect, and being renewable, gradually gain people's attention, and its unique advantages and characteristics make it play an more and more important role in ecological environment degradation on automobile emission.

Key words: Automobile emission, exhaust degradation, ecological environment

0 引言

近年来,我国汽车保有量年平均增长率达 10% 以上。截至 2003 年底,我国机动车保有量总数已达 96 499 597 辆。其中,汽车保有量为 24 211 615 辆,所造成环境污染的情况也日趋严重,汽车排放已成为造成城市大气质量恶化的主要污染源之一。

据统计测算,一辆满载货物的卡车,每分钟最大排气量可达 7 m^3 以上,平均每 1 000 辆汽车每天排出的 NO_x 为 50 ~ 150 kg, HC 为 200 ~ 400 kg。由此可见,汽车尾气排放对大气的污染已相当严重。目前,汽车尾气的控制和治理已成为众所关注的焦点。

1 汽车排放污染物降解技术

通常,解决汽车尾气对大气的污染多从两方面入手。

一是改进发动机的燃烧方法,利用所谓的稀薄燃烧方式来接近理想燃烧方式,在较好的条件下使混合气体燃烧,减少污染物的发生量,称作机内净化。目前,国内外采用的机内净化治理技术主要有以下几种:

- 电子燃油喷射系统;
- 废气再循环系统;
- 多气门技术和稀释技术;
- 延迟点火时间;
- 分层燃烧系统^[1]。

随着机内外净化的深入及其所面临的问题,净化本身过程的无污染性已被兼顾且重视。

二是对已产生的有害物在其进入大气之前进行处理,使之尽可能地转化为无害物质,称作机外净

化^[1]。三效催化法法是机外净化尾气污染最常用的有效方法,在汽车排气管上安装类似于消声器大小的转化器,内装催化剂,使尾气中的有害成分迅速转化为无害物质。车用三效催化剂已发展到第 4 代,目前,车用三效催化剂的研究主要集中在开发稀燃型三效催化剂和耦合三效催化剂及发展三效催化剂低温冷起燃技术。

国外发达国家由于汽车总体技术较为先进,汽车尾气的控制技术也取得了重要的进展。20 世纪 70 年代以来,美、日等发达国家都对汽车尾气的治理采取了一系列的措施^[1]。1970 年,美国国会通过净化空气行动提案,要求强化汽车尾气排放指标,为达到标准就必须要在车上安装催化器,为使三元催化剂在氧化与还原污染物时能保持良好的状态,又在汽车上安装电子控制系统来控制空燃比。1983 年,美国的所有轿车尾气排污已达标。1995 年 7 月中旬,美国联邦政府宣布了一项实施计划,对总质量超过 3 859 kg 的客车和货车等机动车辆,2004 年后执行新的尾气排放标准。该标准比现行标准大大提高,其中 NO_x 限值下降了 50%, HC 下降了 33%。

国外对汽车尾气净化催化剂和金属载体的研究与应用已有几十年的历史,许多发达国家要求所有的汽车要求安装汽车尾气净化器,同时,还必须具有较高的净化率。我国这方面起步比较晚,从 2001 年起才规定国内新生产的轿车必须采用电子喷射装置,并安装尾气排放净化装置。但是,由于贵金属的资源储备量有限、价格昂贵、成本高,易发生 Pb、S 中毒,并对燃烧又有一定的要求,所以,对我国而言,该技术的应用还存在一定的问题。随着我国汽车工业的迅速发展,环保法规的日趋严格,对汽车尾气净化催化

剂的性能提出了很高的要求,因此,研究并采用性能优异的金属载体和可行的载体成型方法,以及提高催化剂的性能,并降低其成本、提高其使用寿命,将是发展汽车尾气净化器的发展方向^[2]。

无论是哪种形式的“三效催化剂”都只能是一种锦上添花的重要技术措施,而不是包治百病的灵丹妙药。

2 光催化降解技术

光催化降解技术是一种利用光触媒进行催化降解反应的应用技术。通常所说的光触媒是一类以 TiO_2 为代表的具有光催化功能的光半导体材料的总称。这种材料在紫外线的照射下可产生游离电子及空穴,因而具有很强的光氧化还原能力^[3],可氧化分解各种有机化合物和部分无机物。同时, TiO_2 受光后生成的氢氧自由基能对有机物质和有害气体进行氧化还原反应,将其转化为无害的水、二氧化碳和盐等,其反应原理如图1所示。又因为 TiO_2 作为催化剂本身并不直接参与氧化还原的反应,而只是扮演发生反应所需要的媒介,本身的能力并不随时间而消耗衰减,且即使在室内荧光灯等微弱光源下也能发挥其功能,所以,它在理论上具有永久性,可以随时随地处理和净化各种有害气体,使周围空气保持清新健康的状态^[4]。

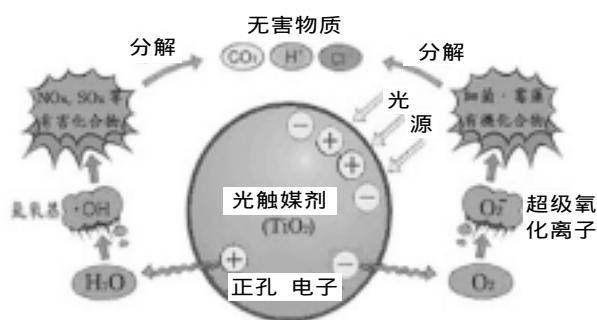


图1 光催化剂反应原理

Fig.1 The principle of photocatalyst action

通常的 TiO_2 粉末只在紫外光的照射下才有活

性,而通过一定的处理后,可以使基于 TiO_2 的光催化剂对可见光中的大部分成分产生反应。图2为通过等离子体处理的能在可见光下反应的 TiO_2 光催化剂。

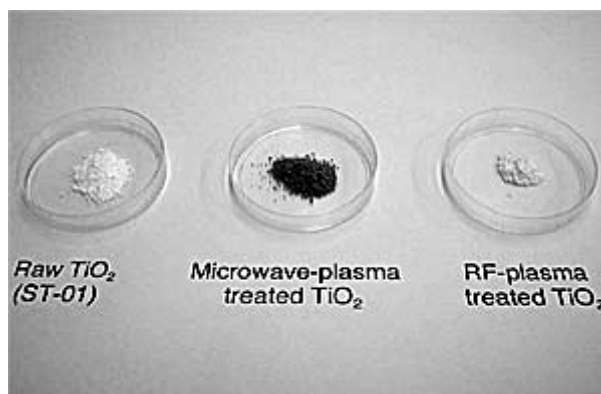


图2 通过等离子体处理的

能在可见光下反应的 TiO_2 光催化剂

Fig.2 TiO_2 -based visible-light-active photocatalyst by plasma treatment

目前,只要在室内或车内经专业人员使用的专用设备上喷涂“光触媒”,在阳光的照射下,便能对区域内的空气或物体表面起到杀菌、脱臭、防霉、净化空气的作用^[4]。

如今, TiO_2 在我国的环保、环境净化方面的应用已得到专家、学者的关注。由于功效显著,“光触媒”得到了我国用户的充分认可。北京市劳动保护科学研究所在对室内使用“光触媒”净化空气效果的实验发现,“光触媒”对氨气、甲醇、苯等去除效率达到91%以上。图3列出了 TiO_2 的主要功能。另外, TiO_2 经特殊处理后溅镀到玻璃等表面可以形成一层薄膜,具有防雾功能,更可以耐受400的高温。当灰尘落到物体表面时,只需要以清水清洗, TiO_2 的亲水性与地心引力相配合,使灰尘随清水一起脱落,达到防污自净性能^[5]。而且“光触媒”原液虽能溶于水,施工后却能速干变成非水溶性,而且不会轻易脱落,因此,经“光触媒”施工的物体,会长期保持功效。日本是“光触媒”技术领先的国家,近年已在防污、抗菌、除臭、空气净化、亲水材料、可降解塑料

及环保等许多方面达到了实用化水平,并形成相当规模的产业。

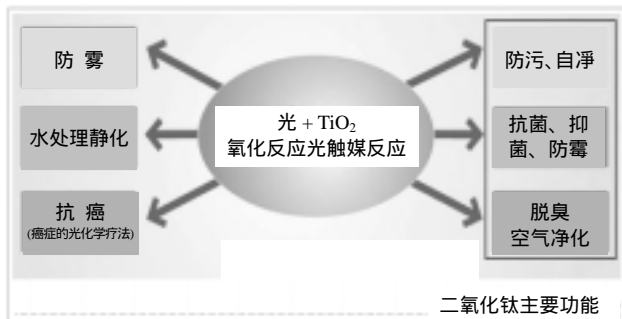


图3 TiO₂主要功能

Fig.3 The main functions of TiO₂

据三菱综合研究所和日本经济新闻社等机构预测,2005年日本国内的“光触媒”及相关制品的市场规模将达到120亿美元,未来的市场潜力将达到1000亿美元,形成一个全新的新型材料产业(如图4为日本Okitsumo公司生产的已经产业化的光催化油漆)。



图4 光催化油漆

Fig.4 Photocatalytic paint(Okitsumo Corp.)

随着人们越来越重视健康消费,汽车及交通设施的空气净化行业将大量使用“光触媒”技术,其应用领域及市场前景十分广阔。由于中国市场还没有达到大规模投入阶段和大批量生产阶段,“光触媒”在我国的发展还有待进一步开发。

3 汽车排放污染物的光催化降解

道路用光催化降解环保材料的研究是一种机外治理汽车尾气的新方法,通过路面材料、道路设施材料的改性研究,使他们兼具降解空气中的有害物质、治理汽车尾气的功能,其可在有害物质扩散之前的短时间内进行治理,将大大减少尾气对大气的污染,同时也可吸附大气中的有害物质,将其降解成无害物质,起到净化空气的作用。此领域也是近年来国际最活跃的研究领域之一。图5为一普通的光催化反应系

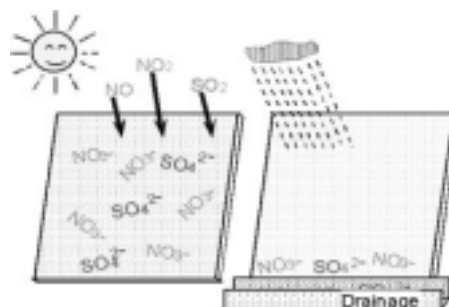


图5 光催化反应系统

Fig.5 Photocatalytic Systems

统。二氧化钛作为消除NO_x污染物和抗菌、消臭用的高功能涂料的开发受到普遍重视。在日本的建筑业和高速公路建设中,已经正式采用了这种光触媒涂料。涂有这种光触媒的照明器具已投放市场,可保持不易附着污垢的良好照明度的灯具已在高速公路隧道照明中实用化^[6]。另外,NO_x的除去机能依存于太阳光,在夜晚没有作用。但对于不能利用太阳光的隧道、地下停车场等空间,可以通过设置紫外荧光灯来解决。(如图6,要求空气流速高,尽可能作为空调设备的一部分考虑进去等)^[7]。

在汽车、办公场所等各个领域广泛应用“光触媒”的“杀菌”、“脱臭”、“净化废气”、“自净”、“防霉”等功效早30多年前就被日本科学家发现,经过长时间的技术攻关,日本已成为在此领域世界领先的国家。“光触媒”技术在日本被成功应用于汽车本体的抗菌净化处理上,成为最新的车辆净化工具。同时,“光触媒”可以主动的净化废气。这对长时间驾车的

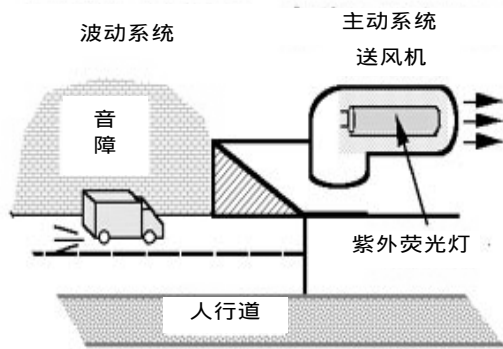


图 6 光催化剂工作原理：

- (1) 白天通过氧化作用降解；(2) 通过降雨再生
 Fig.6 Work principle of the photo catalyst：
 (1) removal by oxidation during daytime；
 (2) regeneration by rainfall

现代人来说是一种福音。使用“光触媒”处理的车辆，车内的空气往往比车外的要更洁净、更安全。因此，备受汽车行业关注。例如，在日本，营业用车辆每月都要进行一次消毒工作，凡是使用“光触媒”处理后的车辆，在 5 年内不必再做任何消毒工作^[4]。

如图 7、8 所示，把含有二氧化钛光催化剂的喷涂材料，喷涂在公路表面，汽车排出的氮氧化物沾在路面，便被分解为硝酸离子，下雨时会被雨水冲洗掉。将非晶质状的纳米 TiO_2 光催化剂事先混入氯乙烯等树脂材料中，结果，燃烧时它就会吸附氮等到有害物质，落在地面，遇到阳光，氧化物就会自动分解。这赋予材料自身以减轻环境负荷的能力。

光催化剂具有很好的光催化活性、稳定性高、可通过过滤重复使用，对有毒有机污染物矿化率（生成 CO_2 和 H_2O 等无机物）高，光催化剂属于半导体材料，通常 ZnO 、 CdS 、 SrTiO_3 等其他的氧化物都具有光催化性能，以 TiO_2 作为光催化剂，启始于二十世纪 70 年代日本东京大学的 AkiraFujishima 教授所发表的光催化剂电极分解水，以产生氢气与氧气作为净化能源。从此，开启了光催化剂技术的大门。目前，美国、日本、法国、加拿大等发达国家均已投入大量的资金和研究力量来展开光催化技术的研究与开发，试图研究一种新型、有效的环保材料。20 世纪 90 年



图 7 喷涂的具有光催化效能的“光路”

Fig.7 “Photoroad” cement-based spray coating to asphalt paved road (Fujita Corp.)



图 8 具有光催化降解能力的混凝土路面板
 (三菱材料公司)

Fig.8 Concrete paving blocks
 (Mitsubishi Materials Corp.)

代以来研究最多和最有应用前景的 TiO_2 纳米光催化材料，它的特点是无毒，对人体和环境无害、高效、多功能，且具有较强的氧化还原能力、化学安定性、环境友善性，利用它可将环境中的有害物质分解成为无害物质，是最具有前途的绿色环保催化剂。

目前,日本等国已研制出 TiO₂ 光催化净化大气环保涂料,并应用在汽车尾气的治理上。TiO₂ 光催化净化大气环保涂料用于大气中的 NO_x 的脱除有着独特的优点:

(1) 可涂敷在高速公路、桥梁、建筑物、广告牌的表面上,或在需要的地方专门设置净化面板等,使用方便^[8]。

(2) 由于自然风力的作用,大气中的污染物与涂料表面接触充分,光催化效率高。

(3) 在天然雨水或人工喷水的冲洗下,涂料(光催化剂)可迅速再生而恢复催化活性。

(4) 可同时降解大气中的其它污染物,如卤代烃、硫化物、醛类、多环芳烃等。

利用 TiO₂ 光催化氧化技术制成的环境净化涂料对空气中 NO_x 净化效果良好,降解率很高,在太阳光下,达到 97%。反应产物为硝酸,随反应气流放出的硝酸很少,大部分吸附在催化剂表面,导致催化剂失活,用水冲洗可使催化剂活性恢复如初。对于该涂料,以太阳光为光源,估计每天降解大气中 NO_x 的量为 75 mg/m²,并可连续 7 天除去 NO_x。研究结果显示,TiO₂ 光催化大气净化涂料在消除室内外大气、工厂中 NO_x 和汽车尾气等污染物方面有着潜在的应用前景。

20 世纪 90 年代以来,我国在纳米科技领域已经取得了丰富的研究成果,并取得了一系列举世瞩目的成就。在纳米 TiO₂ 光催化剂的制备、应用方面也作了大量的基础研究工作。西北工业大学胡鹏等人分别以钛酸丁酯和工业 TiO₂ 为前驱物,用溶胶-凝胶法和水热合成法制备了粒度均匀的纳米级 TiO₂ 粉体,考察探究了各个制备参数对纳米级粒径及团聚情况的影响。北京大学王艳芹等研究了掺杂过度金属离子的 TiO₂ 复合纳米粒子光催化剂。清华大学黎维彬等对汽车尾气催化剂的应用进行了研究。天津理工学院的苏慈生等对以光催化型制备的涂料来消除空气中的污染物进行了研究。河南师范大学牛新书等人对 TiO₂ 纳米材料的合成、表面改性、光催化机理及在环保领域的应用进行了研究。广州广漆化工实业有限

公司与中山大学共同研究了纳米级 TiO₂ 光催化剂净化大气环保涂料,并将其应用于建筑物中,起到了理想的效果。

4 结 论

可以看出,纳米 TiO₂ 光催化剂是一种非常有前途的功能材料,在环境领域有着巨大的开发潜能和广阔的应用前景。但是,在实际应用方面尚存在三方面的问题:

一是纳米 TiO₂ 光催化剂的固定化技术需要完善;TiO₂ 光催化剂是通过光催化反应使吸附在表面的有害物质发生分解。如果直接使用 TiO₂ 粉末,虽然效果较好,但不利于催化剂的回收,容易造成流失浪费,因而,难以满足实际应用的要求。在实际应用中通常是将纳米 TiO₂ 粉体固定在某载体上,让其表面暴露在外以便与被分解的物质分子相接触。固定时若处理不当会影响 TiO₂ 的光催化效率,甚至失活。所以说 TiO₂ 光催化剂的应用开发在某种意义上说也是固化技术的开发。

未来将主要研究 TiO₂ 光催化剂在水溶性环保涂料和水泥混凝土材料上的固定技术,解决其在基体中的分散问题,并通过模拟环境试验定量地分析光催化材料涂覆面积、时间、光强度与降解物之间的关系,为进一步研究光降解材料在道路环境中的应用奠定基础,以使其成为未来汽车尾气处理的又一理想新技术。

二是 TiO₂ 光催化剂的催化效率需要进一步提高;三是如何拓宽激活 TiO₂ 的光谱范围。

这三方面的问题也正是纳米 TiO₂ 光催化剂需要深入研究的 3 个方向。

综合国内外所取得的成果来看,找到一种有效的、环保的净化材料是至关重要的。由于路面材料和道路设施是汽车尾气的直接承受者,若能将纳米光催化材料复合在水泥混凝土基体或表层中,制成环保水泥混凝土路面材料(或将纳米光催化材料制成环保涂料涂刷在道路设施上),这种材料在汽车尾气刚刚排

出时就开始对其降解,由于其吸收面积大,无需能源(除太阳能外),其降解效果可想而知。那么,这种

环保材料将成解决汽车尾气污染的最有力武器,也将成为今后的研究重点。

参考文献

- [1] 陶金忠. 汽车的排放污染及其控制技术[J]. 城市车辆, 2002;(4): 24-25.
- [2] 高娃. 汽车尾气净化催化剂及其金属载体的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2000;(4): 69-70.
- [3] 国信. 自动杀菌防污除臭的光触媒材料[J]. 环境工程, 2001;(4): 64.
- [4] 李鸿鹏. 车内污染的克星: 光触媒[J]. 汽车实用技术, 2003;(8): 55-56.
- [5] 王承遇, 张国武等. 光催化降解生态环境玻璃和搪瓷[J], 2000;(1): 42-43.
- [6] 启明. 光触媒材料及其应用[J]. 金属功能材料, 2000;(3): 40-41.
- [7] 侯祺棕, 廖洁, 田劲松. 大气环境的光触媒净化技术[J]. 工业安全与环保, 2003;(6): 31.
- [8] 陈炜等. 纳米涂料在交通建筑表面涂装中的应用分析[J]. 交通科技, 2003;(4): 62-64.

上接第 52 页

降进行观测。图 3 是该桥第 15 号墩的实际观测工后沉降以及工后沉降的计算曲线。可以看出,二者的沉降趋势是基本一致的,说明本文提出的计算方法是可行的。

3 结论

群桩基础的工后沉降是工程实践中工程师们十分关注的课题之一。工后沉降计算又是一个非常复杂的理论课题。本文以弹性理论为基础,从理论上分析了群桩基础的工后沉降随时间的变化关系曲线的计算方法,推导了相应的计算公式,通过与秦沈客运专线跨 305 国道 15 号墩的沉降观测资料的对比分析,证明本文提出的工后沉降计算方法可行。

参考文献

- [1] 胡德贵. 轴向荷载作用下群桩基础的沉降研究[D]. 西南交通大学博士学位论文, 2001.
- [2] 胡德贵, 罗书学, 赵善锐. 竖向荷载作用下群桩沉降的一种实用计算方法[J]. 四川建筑科学研究, 2001;(2).
- [3] 桩基工程手册编写委员会. 桩基工程手册[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1995.
- [4] Poulos H. G., Davis E.H. Piles foundation analysis and design [M]. John Wiley and Sons, Inc. 1980.

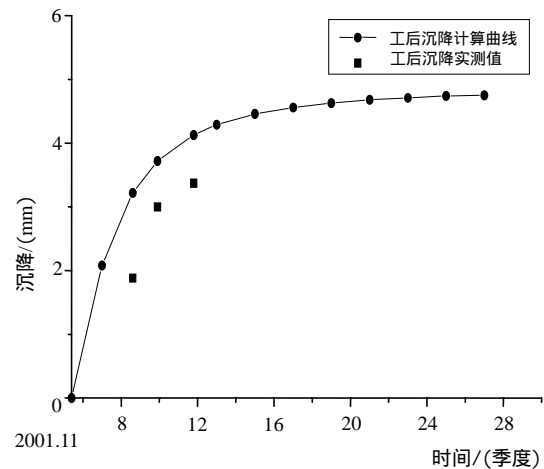


图 3 跨 305 国道大桥 15 号墩沉降计算曲线
Fig. 3 Settlement curve of No. 15 pier of the big bridge over 305 National Highway