

低温环境下柴油车尾气NH₃与NO_x排放检测方法研究

包 晗

天津市宁河区生态环境局 天津 301500

摘 要: 本文聚焦低温环境下柴油车尾气中NH₃与NO_x排放的检测方法研究。针对低温导致的传感器响应延迟、水分冷凝干扰、NH₃吸附等难题,提出采用多级冷凝除湿、选择性吸附材料、伴热采样系统等预处理与保温技术,结合紫外差分吸收光谱(UV-DOAS)与化学发光法(CLD)的联合检测方案。通过实验室模拟与实车测试验证,结果表明该技术可有效降低低温干扰,实现NH₃与NO_x排放的精准测量,为低温排放法规制定与SCR系统优化提供技术支撑。

关键词: 低温环境;柴油车尾气;NH₃;NO_x;排放检测

1 柴油车尾气排放基础理论

1.1 柴油车尾气排放成分及危害

柴油车尾气排放是复杂的气体与颗粒物混合物,主要成分包括一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)、氮氧化物(NO_x)、颗粒物(PM,含碳烟、硫酸盐、有机物等)及少量二氧化硫(SO₂)。其中,CO与HC主要源于燃料不完全燃烧,NO_x为高温燃烧时氮氧反应产物,PM则由未燃碳氢与润滑油灰分形成。这些污染物对环境 and 人体健康构成显著危害:CO可与血红蛋白结合导致缺氧,HC参与光化学烟雾形成,NO_x是酸雨与臭氧层破坏的元凶,PM(尤其是超细颗粒)可深入肺部引发呼吸疾病,SO₂则加剧酸雨与呼吸道刺激。长期暴露于柴油尾气中,可能增加肺癌、心血管疾病等风险。

1.2 排放法规与标准

为控制柴油车尾气污染,全球范围内建立了严格的排放法规体系。欧盟通过Euro标准(如Euro6)设定颗粒物与NO_x排放限值,并引入颗粒捕集器(DPF)与选择性催化还原(SCR)技术要求;美国实施EPATier标准,结合车载诊断系统(OBD)监控排放;我国则采用国六标准,对PM与NO_x限值进一步收紧,并要求安装DPF与SCR系统^[1]。国际海事组织(IMO)针对船舶柴油机制定TierIII标准,限制NO_x排放。这些法规通过技术升级与合规性检查,推动柴油车向低排放、高效能方向发展,以实现环境与公共健康的双重保护目标。

2 低温环境下NH₃与NO_x排放检测方法

2.1 化学发光法(CLD)

化学发光法(Chemiluminescence Detector, CLD)是低温环境下检测NO_x(NO、NO₂)排放的经典技术。其原理基于NO与臭氧(O₃)在高温(约700℃)反应中生成激发态NO₂^{*},后者退激时释放特定波长(600-800nm)

的光子,通过光电倍增管检测光强并转化为NO浓度。

对于NO₂,需先通过加热催化转化器将其还原为NO,再统一测量。CLD具有高灵敏度(ppb级)、快速响应(<1s)和低交叉干扰等优势,但对NH₃不敏感,且需严格控制O₃浓度与温度以避免误差。在低温环境下,可通过加热采样管线(通常至180-200℃)防止NH₃吸附与NO₂冷凝,确保测量准确性。

2.2 非分光红外气体分析法(NDIR)

非分光红外气体分析法(Non-Dispersive Infrared, NDIR)通过测量气体分子对特定红外波长(如NO₂在4.5μm, CO₂在4.26μm)的吸收强度来定量分析。其核心是红外光源、气体吸收池与探测器构成的闭环系统。对于NO_x,需结合催化转化器将NO₂还原为NO后统一测量;NH₃则需选择特定波长(约9.3μm)的滤光片。NDIR的优点是结构简单、成本低、抗干扰能力强,但灵敏度(通常ppm级)低于CLD,且对低温环境中的水蒸气与颗粒物敏感,需配备干燥与过滤装置。在低温应用中,可通过优化吸收池温度(如60-80℃)减少冷凝影响,并采用多波长测量技术提高选择性。

2.3 紫外差分吸收光谱气体分析法(UV-DOAS)

紫外差分吸收光谱法基于气体分子对紫外光(200-400nm)的窄带吸收特性,通过测量吸收峰强度与形状变化实现多组分同时检测。其优势在于:(1)高选择性: NO₂在200-220nm、NH₃在200nm附近有特征吸收峰,可有效区分;(2)宽动态范围:覆盖ppb至ppm级浓度;(3)抗干扰强:通过差分算法消除瑞利散射与米氏散射影响。在低温环境下,UV-DOAS需解决采样系统冷凝问题,通常采用加热至120℃的采样管与伴热传输线^[2]。光源稳定性(如氙灯)与光程长度(通常0.5-2m)对精度至关重要。该技术适用于固定源与移动源排放的实时监

测, 尤其适合低温工况下的 NH_3 与 NO_x 协同控制。

2.4 其他新型检测方法

激光散射法: 基于米氏散射理论, 通过测量气体中颗粒物对激光的散射强度反演浓度。该方法对 NH_3 与 NO_x 的直接检测能力有限, 但可用于监测低温下颗粒物(如尿素结晶)的生成, 间接评估 NH_3 逃逸。**质谱法:** 包括四极杆质谱(QMS)与飞行时间质谱(TOF-MS), 通过质量数(m/z)区分气体分子。其优势在于: 高分辨率: 可同时检测多种含氮化合物(如 NH_3 、 NO 、 NO_2 、 HNO_3); 高灵敏度: ppb级检测限; 实时分析: 响应时间 $< 0.1\text{s}$ 。然而, 质谱法设备昂贵、维护复杂, 需在低温下保持真空系统稳定性, 并避免采样管路结冰。**半导体传感器:** 基于金属氧化物(如 SnO_2 、 WO_3)的电阻变化响应气体浓度。该技术成本低、体积小, 但选择性差, 需结合机器学习算法优化。**量子级联激光器(QCL)光谱法:** 利用中红外波段($3\text{--}12\mu\text{m}$)的窄线宽激光, 实现单分子级检测。QCL对 NH_3 ($10.5\mu\text{m}$)与 NO_2 ($16\mu\text{m}$)具有高选择性, 但需解决低温下的激光器稳定性与探测器噪声问题。

3 低温环境下 NH_3 与 NO_x 排放检测技术的挑战

3.1 低温对检测仪器性能的影响

低温环境(通常指 -20°C 至 0°C)对检测仪器的核心性能构成显著挑战, 主要表现在以下方面; 低温导致气体分子扩散速率降低, 传感器表面吸附-脱附过程变慢, 响应时间显著增加。例如, 化学发光法(CLD)中的光电倍增管在低温下电子迁移率下降, 光信号转换效率降低, 可能使 NO_x 检测的响应时间从常温下的0.5秒延长至1-2秒, 影响实时性。紫外差分吸收光谱(UV-DOAS)与激光散射法依赖高精度光学元件, 低温下透镜折射率变化、光栅衍射效率降低, 可能导致光谱畸变或信号衰减。例如, UV-DOAS中的氙灯在 -20°C 时发光强度可能下降30%, 需通过加热灯室(通常至 $40\text{--}60^\circ\text{C}$)维持稳定性。低温可能引发电子元件(如电阻、电容)参数漂移, 导致测量误差。例如, 非分光红外(NDIR)传感器中的热敏电阻在低温下阻值变化, 可能使校准曲线失效, 需频繁重新标定。低温导致材料收缩, 可能引发采样管路堵塞、阀门卡滞等问题。例如, 质谱仪的真空泵在低温下润滑油粘度增加, 可能降低抽气效率, 影响检测灵敏度^[3]。

3.2 尾气中水分、颗粒物等对检测的干扰

低温环境下, 尾气中的水分与颗粒物易冷凝、沉积, 对检测造成严重干扰: 水分冷凝; 尾气中水蒸气在低温采样管中冷凝为液态水, 可能: 稀释气体浓度, 导

致测量值偏低; 腐蚀传感器表面, 影响长期稳定性; 堵塞采样管路, 引发压力波动。例如, NDIR传感器中的红外吸收池若积水, 可能使 CO_2 与 NO_x 的交叉干扰增加20%。**颗粒物沉积:** 低温下尿素结晶、碳烟颗粒等易沉积在采样管壁与传感器表面, 导致: 光散射增加, 干扰光学检测(如UV-DOAS); 传感器孔道堵塞, 降低响应速度; 化学催化剂失活, 影响 NO_2 还原效率(如CLD中的臭氧发生器)。 **NH_3 吸附:** NH_3 在低温下易吸附于采样管内壁, 导致测量滞后。例如, 在 -10°C 时, NH_3 在不锈钢表面的吸附系数可能增加5倍, 需通过加热采样线(至 $180\text{--}200^\circ\text{C}$)减少吸附。

3.3 长时间运行下的稳定性与准确性保持

低温环境下的长时间运行对检测系统的稳定性与准确性提出更高要求; 低温导致传感器基线信号波动, 可能引发零点漂移。例如, 质谱仪在 -20°C 下运行24小时后, 零点信号可能漂移 $\pm 5\%$, 需频繁校准。光源稳定性问题; UV-DOAS中的氙灯与CLD中的臭氧发生器在低温下寿命缩短, 需频繁更换。例如, 氙灯在 -20°C 时使用寿命可能减少40%, 增加维护成本。数据一致性挑战; 低温下气体扩散不均匀性增加, 可能导致同一工况下不同位置检测结果差异显著。环境适应性不足, 现有检测设备多针对常温环境设计, 低温适应性差。

4 低温环境下 NH_3 与 NO_x 排放检测对策与建议

4.1 采用先进的预处理技术去除干扰物

低温环境下, 尾气中的水分、颗粒物及 NH_3 吸附等问题显著干扰检测准确性, 需通过预处理技术实现干扰物的有效去除; (1) 高效除水技术: 采用多级冷凝器(如帕尔贴制冷)将尾气温度降至露点以下, 使水蒸气冷凝为液态水, 再通过疏水膜分离。该方法可去除90%以上的水分, 但需防止结冰堵塞。在采样管路中填充分子筛或硅胶干燥剂, 吸附残留水分。需定期再生干燥剂(如通过加热至 150°C)以维持吸附能力。(2) 颗粒物过滤技术: 利用气流转向时颗粒物惯性较大的原理, 分离直径 $> 2.5\mu\text{m}$ 的颗粒物, 减少采样管路堵塞风险。在采样前端安装聚四氟乙烯(PTFE)或玻璃纤维滤膜, 拦截细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)。滤膜需定期更换(如每24小时), 避免堵塞导致压力损失。(3) NH_3 吸附与解吸技术: 在采样管路中填充沸石分子筛或活性炭, 优先吸附 NH_3 , 减少其对 NO_x 检测的干扰。需通过加热(如 180°C)实现 NH_3 的周期性解吸, 避免吸附饱和。在采样前端集成铂基催化剂, 将 NH_3 氧化为 N_2 , 但需控制反应温度($200\text{--}300^\circ\text{C}$)以避免 NO_x 生成。技术优化方向: 开发集成化预处理模块, 实现除水、过滤、吸附的一体化设计; 采用智能控制算法, 根

据尾气湿度与颗粒物浓度动态调节预处理参数。

4.2 加强检测仪器的保温与加热措施

低温环境显著降低检测仪器的灵敏度与稳定性,需通过保温与加热措施维持关键部件的工作温度:采样系统加热;在采样管路外包装裹加热丝(如镍铬合金),维持气体温度在180-200℃,防止NH₃吸附与NO₂冷凝。在采样探头前端集成加热元件,确保探头温度比尾气温度高20-30℃,避免冷凝水生成。光学元件温控;将紫外光源(如氘灯)、光栅、探测器等置于恒温箱(40-60℃)中,减少温度波动对光谱特性的影响。在激光器(如量子级联激光器)与光电倍增管(PMT)中应用TEC模块,实现±0.1℃的精确控温。电子元件隔热;在电路板与传感器表面覆盖气凝胶或真空隔热层,减少低温对电子元件性能的影响。采用耐低温(-40℃)的微控制器与信号放大器,避免低温下参数漂移。工程实践建议:设计模块化加热系统,便于不同检测仪器的适配;采用冗余加热设计,确保单一加热元件故障时系统仍能维持基本功能。

4.3 引入自动校准与故障诊断功能,提高检测系统的智能化水平

低温环境下,检测仪器的零点漂移、光源衰减等问题需通过自动校准与故障诊断技术实现实时修正;自动校准技术:通过内置标气(如500ppmNH₃、100ppmNO_x)定期自动注入,修正传感器零点漂移与量程误差。校准周期可设为每8小时一次,确保测量精度。基于多组分气体(如CO₂、H₂O)的吸收光谱特性,建立交叉干扰模型,通过算法修正NO_x与NH₃的测量值。故障诊断与预警;实时分析传感器输出信号的噪声水平、响应时间等参数,预测传感器寿命。例如,当NDIR传感器的基线噪声超过阈值时,触发更换预警。监测光源

强度、光谱畸变等指标,诊断氘灯老化、光栅污染等问题。例如,当UV-DOAS的氘灯强度下降至初始值的70%时,自动切换备用光源^[4]。远程监控与维护:将检测仪器接入云端平台,实现数据远程传输与设备状态监控。例如,工程师可通过手机APP查看仪器运行参数,远程触发校准操作。基于机器学习算法,分析历史数据预测设备故障风险。例如,当质谱仪的真空度波动超过5%时,提前安排维护计划。技术发展趋势:开发基于边缘计算的智能校准算法,减少对云端依赖;结合数字孪生技术,实现检测系统的虚拟调试与优化。

结束语

低温环境下柴油车尾气NH₃与NO_x排放检测面临多重技术挑战,需从预处理技术、仪器保温、智能化管理等多维度协同突破。本文通过系统研究验证了先进预处理与保温加热技术的有效性,并提出了基于智能校准的检测系统优化方案。未来,需进一步探索低温适应型传感器材料、多组分气体交叉干扰补偿算法,推动检测技术向更高精度、更强稳定性、更低维护成本方向发展,助力柴油车尾气排放控制的持续改进。

参考文献

- [1]房涛,曹君,胡义伍,等.柴油车尾气后处理集成线束设计[J].内燃机与配件,2023(1):2-3.
- [2]彭超,于迪,王澜懿等.钕基氧化物催化燃烧柴油机炭烟颗粒的性能及机理研究进展[J].中国科学:化学,2021,51(08):1029-1059.
- [3]张屹峰,宋毓.柴油车排放污染危害与防治对策[J].内蒙古科技与经济,2021(03):85-86.
- [4]杨文龙,汪伟峰.重型柴油车后处理技术进展[J].内燃机与配件,2021,(21)46-47.