

低温型车用尿素溶液冰点影响因素研究

王 九¹, 钟明乾², 揭芳芳¹, 张明强², 何 敏²

¹重庆化工职业学院化学工程学院, 重庆 长寿

²重庆建峰化工股份有限公司, 重庆 涪陵

Email: wangjiu888@sohu.com

收稿日期: 2020年12月4日; 录用日期: 2021年1月8日; 发布日期: 2021年1月15日

摘 要

针对低温型车用尿素溶液在使用过程中冰点指标不稳定这一问题, 进行了影响冰点因素的研究。主要考察了低温改进剂种类及浓度、调配水温、加料顺序、储存时间等因素, 结果表明上述因素对冰点都有不同程度的影响。选择合适的低温改进剂, 在较高的水温下(30℃)完全溶解并保温一定时间, 产品的理化性能较为稳定, 冰点这一指标也能稳定地保持在-30℃以下。

关键词

低温, 车用尿素溶液, 冰点, 影响因素

Study on the Factors to Freezing Point of Low Temperature Aqueous Urea Solution for Diesel Engines

Jiu Wang¹, Mingqian Zhong², Fangfang Jie¹, Mingqiang Zhang², Min He²

¹College of Chemical Engineering, Chongqing Chemical Industry Vocational College, Changshou Chongqing

²Chongqing Jianfeng Chemical Industries Co., Ltd., Fuling Chongqing

Email: wangjiu888@sohu.com

Received: Dec. 4th, 2020; accepted: Jan. 8th, 2021; published: Jan. 15th, 2021

Abstract

To solve the problem of unstable freezing point for low temperature aqueous urea solution in the usage, the factors influencing the freezing point were studied in this paper. The factors such as the type and concentration of low-temperature improvers, the temperature of the mixing water, the

order of feeding and storage time were mainly investigated. The results showed that the above factors have different effects on the freezing point. Select a suitable low-temperature improver, dissolve completely at a relatively high water temperature (30°C) and keep it for a certain period of time. The product's physical and chemical properties are relatively stable, and the index of freezing point can be stably maintained below -30°C.

Keywords

Low Temperature, Aqueous Urea Solution for Diesel Engines, Freezing Point, Factors

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前车用尿素溶液一般由 32.5% 高纯尿素和 67.5% 的超纯水组成, 此浓度的尿素溶液结晶点为 -11°C, 低于此温度时会结晶[1]。而中国三北地区的冬季气温通常低于 -11°C 且低温天气持续时间长, 导致汽车选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR)系统的使用不便, 产品存储和加注困难, 甚至导致尾气排放超标[2] [3]。

目前国内外对于在严寒地区保证柴油车 SCR 系统正常工作的解决办法主要是附加防冻液循环加热系统以及保温系统, 这样会增加加热管回路、温度传感器、保温层等附加设备, 不仅增加了柴油车的装置成本, 无疑也加大了 SCR 系统和车内管路的复杂性, 使得车辆故障率增高, 启动时间增长[4]。因此, 低冰点的车用尿素溶液对于解决上述问题有一定的市场需求。

近年来国内众多车用尿素溶液厂家已经研发出低温型车用尿素溶液, 但由于价格较高以及产品性能不太稳定等原因, 销售不理想[5] [6] [7]。据市场反馈消息来看, 主要是低温型车用尿素溶液产品冰点这一指标不稳定, 经常出现大的波动。针对这一现象, 本文对影响低温型车用尿素溶液冰点的因素进行了考察。

2. 试验试剂和方法

2.1. 试验试剂

试验中的原材料车用尿素由重庆建峰化工有限公司提供, 纯水为实验室自制。所用的四种低温改性剂甲酰胺、碳酸铵(胺类)以及乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺(酰胺类)为分析纯。

2.2. 试验方法

试验中所用的理化指标采用 GB 29518-2013 尿素水溶液(AUS 32)标准规定的试验方法、低温性能测定采用发动机冷却液冰点测定法 SH-T 0090-1991(2000)进行测定。

3. 低温型车用尿素溶液冰点影响因素考察

3.1. 改进剂类型的影响

试验分别选取了有机醇、酸等传统冰点改进剂, 水溶液中车用尿素浓度为 32.5%, 实验结果见表 1。

Table 1. Effect of organic alcohols and acids on freezing point**表 1.** 有机醇、酸对冰点的影响

改进剂	质量分数/(wt.%)	现象	冰点/(°C)
丙二醇	10	溶液透明	-11
无水乙醇	10	溶液透明	-13
乙二醇	10	溶液透明	-10
冰醋酸	10	溶液透明解	-15
甲醇	10	溶液透明	-9
异丙醇	10	溶液浑浊	-11

从表 1 可以看出, 在水溶液中车用尿素浓度为 32.5% 的情况下, 加入传统的冰点改进剂效果很差, 基本上不能降低冰点。实验过程中也尝试提高上述物质的浓度以及相互复配来降低冰点, 但实验发现会出现样品浑浊以及冰点反而升高的现象。因此, 传统的降低冰点物质对于降低车用尿素水溶液的冰点不适用。为此, 选用两种胺类物质甲酸铵、碳酸铵以及两种酰胺类乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺继续进行实验, 四种物质的在水溶液中相当于尿素的质量分数均为 7.5%, 结果见表 2。为保证低温型车用尿素溶液中添加物质转化为 NH_3 含量不变, 上述四种物质的含量通过摩尔质量换算可得到低温改性剂添加量与 AUS 32 标准中尿素减少量的重量比关系, 从而保证车用尿素溶液反应时等量的 NH_3 含量。

Table 2. Effect of amines and amides on freezing point**表 2.** 胺、酰胺对冰点的影响

编号	改进剂	相当于尿素的质量分数/(wt.%)	现象	冰点/(°C)
1	甲酸铵	7.5	溶液透明	-24
2	碳酸铵	7.5	溶液透明	-16
3	乙酰胺	7.5	溶液透明	-19
4	N,N-二甲基甲酰胺	7.5	溶液浑浊	-

表 2 的结果可以看出, 在等量的相当于尿素的质量分数情况下, 不同类型的冰点改进剂对降低冰点的效果差别较大。所选的胺类物质甲酸铵相对来说, 在性价比上较高。

3.2. 改进剂浓度的影响

选取甲酸铵、乙酰胺两种胺类和酰胺类物质改进剂, 改变其在水溶液中的浓度, 考察浓度变化对冰点的影响, 结果见表 3。

Table 3. Effect of low temperature improvers concentration on freezing point**表 3.** 低温改进剂浓度对冰点的影响

编号	改进剂	相当于尿素的含量/(wt.%)	冰点/(°C)
5	甲酸铵	2	-13
6		7.5	-24
7		9.5	-32
8	乙酰胺	7.5	-19
9		10.5	-23
10		12.5	-27
11		15.5	-22

从表 3 来数据可以看出,不管是胺类还是酰胺类物质,随着在溶液中浓度的增加,冰点都呈下降趋势。但本实验中,胺类物质甲酸铵降冰点的效率相对来说较高,同时实验结果也表明,冰点并非随着物质浓度的升高而一直降低,当物质浓度升高到一定程度,会有一个拐点,冰点反而会升高。

3.3. 其他因素的影响

在实验中发现,有时一些条件改变,会对车用尿素溶液的冰点带来较大的影响。因此,实验选取甲酸铵物质作为考察对象,选取编号 6 的配方,考察了调配产品时水温、存放时间、加料顺序等因素对冰点的影响,实验结果见表 4。

Table 4. Effect of other factors on freezing point
表 4. 其他因素对冰点的影响

编号	影响因素	冰点/($^{\circ}\text{C}$)
水温/($^{\circ}\text{C}$)		
12	15 (室温)	-24
13	30 (保温 30 min)	-30
14	30 (保温 90 min)	-32
15	35	-32
加料顺序		
16	先溶解尿素,接着加入 A 再溶解	-25
17	尿素和 A 混合,加水同时溶解	-24
18	A 先溶解,接着加入尿素再溶解	-24
存放时间/(d)		
19	1	-24
20	3	-27
21	5	-27
22	10	-25
23	14	-28
24	20	-26

实验结果发现,加料顺序对冰点的影响不大,但调配产品时的水温对冰点的影响较大。本实验中,水温较低(15°C)会导致产品的冰点较高(-24°C),水温越高(35°C)产品的冰点越低(-32°C),实验结果还表明在较高的温度下(30°C)保温时间越长(从 30 min 提高到 90 min),也有利于冰点的进一步降低。此外,对于低温型车用尿素溶液来说,由于加入了低温改进剂,产品在储存过程中,可能存在低温改进剂与尿素之间的某种物理化学作用,导致冰点会在一定范围内波动,但波动的范围不大,本实验为 4°C 。

4. 结论

在冰点测定中,物质结晶过程影响聚结的因素较多,主要包括过饱和度、悬浮液固体浓度、悬浮颗粒大小、搅拌程度及方式、冷却速率等。此外,聚结程度也与晶体的形貌有关[8] [9] [10]。因此,混合物的结晶是一个非常复杂的过程。尿素溶液冰点的测定其实就涉及溶液中尿素、水两种物质的共同结晶问题。低温型车用尿素溶液由于引进了第三种物质低温改进剂,低温改进剂与尿素、水会发生较为复杂的物理化学作用,致使结晶过程更为复杂,从而对冰点高低影响也较大,是导致低温型车用尿素溶液产品

冰点这一指标不稳定的主要原因。但本实验表明,选择合适的低温改进剂,在较高的水温下(30℃)溶解完全并保温一定时间,产品的理化性能较为稳定,冰点这一指标也能稳定地保持在-30℃以下。

基金项目

重庆市技术创新与应用发展专项面上项目(cstc2019jscx-msxmX0023);重庆建峰化工股份有限公司技术开发(合作)合同(JFHG19-148)。

参考文献

- [1] 雷虹. 车用尿素的应用及市场[J]. 川化, 2013(4): 1-6.
- [2] 胡静, 赵彦光, 陈婷, 等. 重型柴油机 SCR 后处理系统尿素喷射电子控制单元开发[J]. 内燃机工程, 2011, 32(1): 8-11.
- [3] 郝春晓, 陈伟程, 谢琼, 等. 车用尿素溶液质量对 SCR 系统的影响[J]. 环境与可持续发展, 2016, 41(1): 46-49.
- [4] 郝勇, 孙建, 王启峰. 重型车用柴油机排放法规及技术路线综述[J]. 内燃机与动力装置, 2009, 26(3): 51-55.
- [5] 赵曙光. 一种低冰点氮氧化物还原剂及其制备方法[P]. 中国专利, 201510015958. 2015-06-03.
- [6] 石俊峰, 等. 一种抗低温尾气催化还原剂及其制备方法[P]. 中国专利, 201210008070. 2015-07-18.
- [7] 邹建波. 一种超低温尿素还原剂组合物[P]. 201110134698. 2011-10-12.
- [8] Tavaré, N.S., Shah, M.B. and Garside, J. (1985) Crystallization and Agglomeration Kinetics of Nickel Ammonium Sulphate in an MSMPR Crystallizer. *Powder Technology*, **44**, 13-18.
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(85\)85015-4](https://doi.org/10.1016/0032-5910(85)85015-4)
- [9] 李兆宁, 赵彦杰, 汤玉鹏. 尿素水溶液凝固结晶附着力特性研究[J]. 化工学报, 2018, 69(S2): 232-239.
- [10] 于秋硕, 李晓锐, 乔小艳, 等. 表面活性剂对丁二酸冷却结晶中聚结的抑制[J]. 化学反应工程与工艺, 2017, 33(2): 187-192.