

车用尿素溶液（AUS 32）
深圳经济特区技术规范编制说明

二〇〇九年六月

车用尿素溶液（AUS 32）深圳经济特区技术规范 编制说明

一、任务来源和起草单位

2009年2月23日，我市《政府工作报告》中明确提出要争取在2009年全市机动车和车用燃油全面实施国IV标准。2009年3月10日，市政府出台[2009]35号文件《2009年深圳市实施治污保洁工程主要目标及任务分解方案》，明确要求市质监局今年6月底要制定车用尿素溶液（AUS 32）深圳经济特区技术规范。2009年4月3日，市质监局下发《关于印发〈深圳市质量技术监督局2009年实施治污保洁工程主要目标及任务分解方案〉的通知》（深质监[2009]79号），要求深圳市计量质量检测研究院（以下简称市质检院）承担车用尿素溶液（AUS 32）地方标准编制工作，并随后向市质检院下达了标准编制任务。

车用尿素溶液(AUS 32)深圳特区技术规范由深圳市计量质量检测研究院负责起草。

二、编制背景、目的和意义

（一）柴油机发展的需要

柴油机以其高压缩比而具有比汽油机更高的燃油效率，由于它具有良好的燃油经济性、动力性、耐久性而广泛应用于客货车上。柴油车的HC、CO、CO₂排放量比汽油车低，并能够作为生物柴油等新能源的最佳使用平台，因此柴油车应用前景非常好。但是柴油车排放的NO_x（氮氧化物）和PM（颗粒物）远高于汽油车，且无法像汽油车那样使用三效催化剂而达到国IV排放，图1为2008年我市三项空气污染物负荷系数，可知这两种排放物占了80%以上，严重污染空气质量，制约着柴油机的发展。

NO_x可形成有毒的光化学烟雾和具有腐蚀作用的酸雨，硫氧化物和氮氧化物正是导致酸雨的主要物质，由上述我市三项空气污染物负荷系数可知：氮氧化物占形成酸雨物质的比例已接近70%。据市环境保护局近日刚发布的《2008年环境状况公报》显示，2008年酸雨频率为64.4%，比上年上升7.9个百分点。2009年第一季度深圳降水pH值为4.89，酸雨频率为64.1%，虽然比2008年略有好转，但酸雨的防控形势仍然比较严峻，而氮氧化物是这一阶段的防控重点。

PM（颗粒物）对人体呼吸系统有极大的危害，可引起慢性肺病或致癌^[1]。PM 组分主要由固态碳烟、可溶性有机物、硫酸盐三部分组成。其排放颗粒中的可溶性有机物具有诱变作用，90%以上是致癌物质。除此之外，PM 还可导致人体患慢性肺病。由于柴油机排放颗粒的粒径较小，统计资料表明 90%(质量百分数)以上的颗粒小于 $1\mu\text{m}$ ，这些颗粒悬浮于空气中停留时间很长，这样就增加了接触人体的机会，也增加了颗粒在大气中参与其它化学反应的机会。此外，我市较多霾日（见图 2 和图 3）也与颗粒物有关。据环境保护部副部长张力军介绍，细颗粒是造成灰霾天气的主要原因，由于机动车保有量迅速增长，导致机动车排放迅速增加，空气中 PM2.5 这种细颗粒的累积就越来越多，由此造成灰霾天气比较频繁。

因此柴油机 NOx 和颗粒排放对人类健康及大气环境具有不容低估的危害作用，限制着柴油发动机的发展，世界各国都致力于减少这两项排放物的研究。

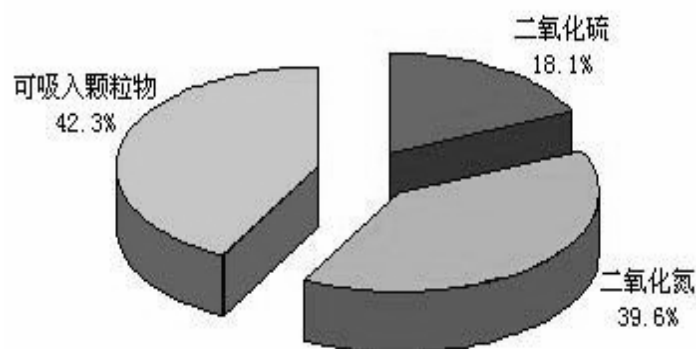


图 1 2008 年深圳市三项空气污染物负荷系数

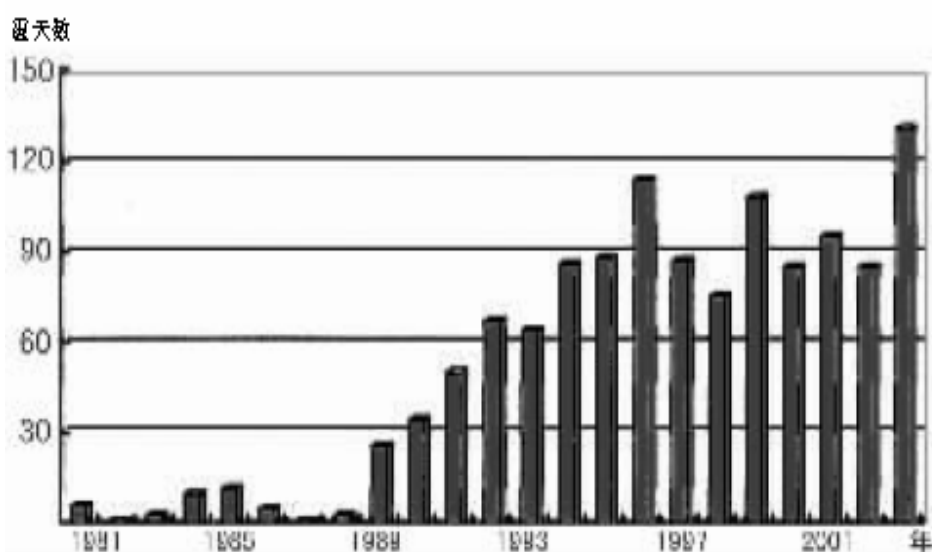


图 2 深圳市 1981—2003 年霾日（资料来源：2004 年 5 月 2 日 深圳晚报）

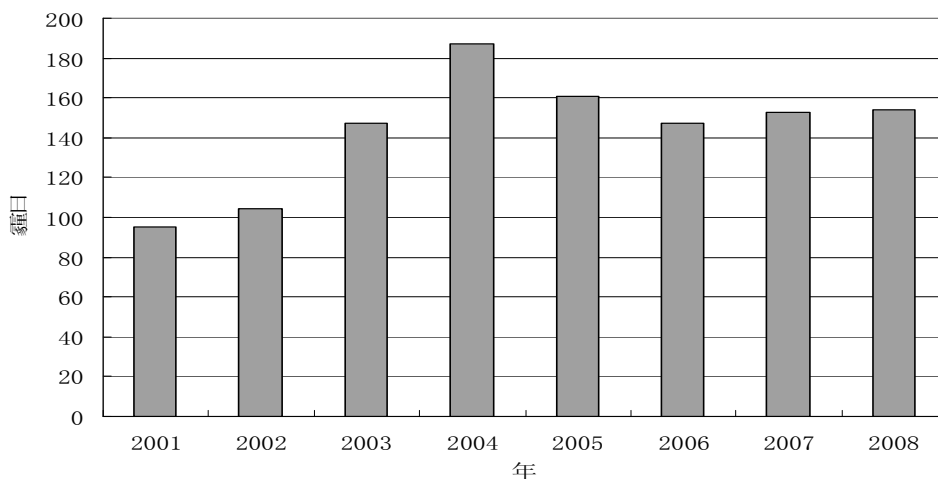


图3 深圳市2001—2008年霾日（根据《2008年深圳市气候公报》作图）

（二）举办绿色大运会的需求

2011年，第26届世界大学生夏季运动会将在我市举行。届时，世界各国的大学生运动员、教练、旅游观光者等都会云集深圳。为给运动员营造一个清洁、舒适的环境，确保大运会顺利举行，以及向国际社会展示我市生态友好的城市环境，需加强环境保护，改善城市环境。为此，深圳市政府提出了绿色大运的理念，并特别制定了迎接第26届世界大学生夏季运动会《行动纲领》，纲领中提出，通过加强环境污染防治、推进生态市建设等措施，实现城市环境质量和生态状况的显著改善，各项环境指标达到世界卫生组织的要求，满足举办世界大运会的需要。以治污保洁工程作为改善全市环境质量的平台，有计划组织和安排环境基础设施和污染防治工程项目。

（三）国外研究状况及我国的情况

世界各国都致力于减少柴油机 NO_x 和PM排放的研究，其途径有提高燃油品质、实行机内净化技术和尾气后处理技术。但是大量的试验研究^[2]证明仅依靠机内净化技术同时降低 NO_x 和PM的排放量到符合排放法规的要求已经变得越来越困难，而且导致生产和使用成本明显升高。因此柴油机内净化处理的同时辅助以尾气后处理技术来控制柴油机有害物质的排放成为柴油机未来的发展方向。

根据汽车工业发达国家的发展经验，当前主要有两条尾气后处理技术路线：其一是EGR+DPF/DOC(废气再循环系统+颗粒捕集器/氧化型催化转化器)路线，即先通过废气再循环降低燃烧过程中 NO_x 的生成量，再通过颗粒捕集器捕集因采用EGR技术而略有增加的颗粒物，同时使用氧化型催化转化器定期再生颗粒捕集器；其二是优化燃烧+SCR

路线，即是先通过优化燃烧降低颗粒物排放，同时允许 NO_x 生成量有所增加，然后通过选择性催化还原技术来降低因优化燃烧而产生的 NO_x 排放量，从而达到同时降低 NO_x 和 PM 的效果。两种技术路线的比较如下表^[3]：

表 1 两种尾气后处理技术路线的比较

技术路线	优化燃烧 + SCR	EGR + DPF/DOC
油耗	减少5~7%，考虑到尿素节约2~3%	增加
新增系统	尿素喷射系统+车载诊断系统(OBD)	冷却 EGR+ 车载诊断系统(OBD)
新增系统成本	整车的3~5%	较低
增加使用成本	尿素消耗	捕集器再生能量
燃油含硫量控制	要求低，含硫量0.03%以下	要求高，含硫量0.005%以内
配套设施	需建设尿素加注站等基础设施	炼油工业降低硫含量的设备改造
其它问题	尿素低温结冰，可能需加尿素加热系统	冷启动困难，各工况不均衡
有害物转化率	NO _x 转化率>65%，要求最低排温250℃	颗粒物捕集效率>90%

目前，我国重型柴油车在物流及客运中所占比例逐年上升，其使用经济性比欧洲高5%~10%。SCR 技术比 EGR 技术节油 5%-7%，因此从经济节能角度看，SCR 技术是适合我国国情的重型柴油机节能减排技术路线。

(四) SCR 简介及其还原剂的选择

从当前国内外发动机技术来看，公交、环卫、邮政等部门使用的重型压燃式柴油机动车辆要达到国IV排放，改造发动机已经比较困难，全球各大汽车生产公司纷纷把目光投向具有巨大开发潜力的选择性催化还原技术（SCR，Selective Catalytic Reduction）进行烟气脱硝后处理来满足第IV阶段排放的要求，所用的还原剂主要为尿素溶液。因此，世界各国在推行柴油机车第“IV”阶段排放的同时，一般同时配套制定了尿素溶液标准，如欧洲、日本等。我市要推行重型压燃式柴油机动车辆国IV排放，也需要根据我市特点制定达到国际先进水平且满足我市排放要求的车用尿素溶液标准，为车用尿素溶液（AUS 32）的质量保障提供技术依据。

选择性催化还原技术 SCR 的原理为：车用尿素溶液存放于容量为 100L 的专门储存罐，用压缩空气将尿素溶液喷洒向热的发动机尾气（约 300℃-500℃，满足了还原反应条件），该溶液气化后产生还原效率高的氨气，氨气与尾气的 NO_x 在 SCR 催化器中反应，转化为无害的水蒸汽和 N₂，同时吸收了有害的烟气颗粒。

目前 SCR 还原剂主要有烃类及其衍生物、氨气和尿素溶液三类，根据陶建忠^[3]对此

三种还原剂的比较得出以下优缺点：烃类及其衍生物价廉易得但所使用催化剂为比较昂贵的金属催化剂，且易受硫含量影响引起催化剂中毒，活性温度范围窄，还原效率不高，易造成二次污染；相比之下，氨气及尿素不但还原效率高，活性温度宽，而且对硫含量没有特别严格的要求，但氨气和尿素相比，尿素具有无毒便于运输的优点，因此，尿素更适合作为重型柴油机 SCR 技术中治理 NO_x 的还原剂。

综上所述，制定车用尿素溶液（AUS 32）特区技术规范将有助于减少重型压燃式柴油机动车的尾气排放污染，改善我市城市空气质量。

三、主要起草过程

本规范的编制经历了以下阶段：

（一）资料收集和预研准备阶段（2009 年 3 月前）

市质检院自 2003 年深圳市实施“净、畅、宁”工程开始，一直改为密切关注机动车排放相关的发展动态。自 2007 年深圳市推行深国III后，市质检院就已开始国IV相关资料的搜集整理工作，了解到从国内外发动机技术来看，重型压燃式柴油机动车辆要达到国IV排放，改造发动机已经比较困难，全球各大汽车生产公司一般采取选择性催化还原技术改善柴油机的尾气排放。目前使用较多的还原剂是尿素溶液，因此进行了相应的技术咨询和资料的收集整理工作。如：收集德国、欧洲、日本的执行标准；收集北京地方标准；并对各标准的指标进行对比分析；对收集的资料进行分析归纳总结等工作。同时，针对尿素溶液的检测作了相应的技术储备。

（二）调研（2009 年 4 月~6 月）

自 2009 年 3 月 10 日深府办[2009]35 号发布以来，市质监局联合市环保局组织了包括质监、环保、检测和企业（中石化）的相关人员赴北京调研，与北京市质监局有关负责人进行座谈，对北京的增加车用尿素溶液标准制定以及实施推广工作进行了深入调研，并于 6 月再次赴北京与北京车用尿素溶液生产单位和标准主要起草单位——北京化学试剂研究所（就车用尿素溶液的生产、销售和标准制定相关问题进行深入探讨。

（三）立项（2009 年 4 月）

车用尿素溶液（AUS 32）特区技术规范正式申报立项，并随即成立编制组，进行资

料整理、工作分工以及规范起草工作，并多次召开组内讨论会，拟定相应的技术方案。

（四） 试验、数据分析和整理（2009年4月~6月）

编制组分析整理了 ISO 标准、德国标准、日本标准及北京地标等先进标准，经过反复研讨，以及进行针对性试验，初步确定标准的各项技术指标。

（五） 形成规范的征求意见稿

编制组于 5 月 14 日召开会议，对《车用尿素溶液》的草案稿进行讨论，并根据会议的意见和试验情况，进行了修改形成了讨论稿。5 月 22 日再次召开会议对讨论稿进行研讨。随后编制组根据讨论意见和调研情况对讨论稿进行修改，于 2009 年 6 月 17 日形成征求意见稿，并撰写了技术规范的编制说明。

四、标准制定的原则和依据

（一） 编制原则

积极采用国际先进标准，在充分考虑我国车用尿素溶液实际生产水平的基础上，既要突出体现车用尿素溶液深圳经济特区技术规范的“科学性”、“前瞻性”和“适用性”，也要考虑到车用尿素溶液相关供应问题以及质量监督、企业检测的可行性。

（二） 技术依据

1、本标准按 GB/T 1.1-2000 《标准化工作导则 第 1 部分 标准的结构和编写规则》和 GB/T 20001.4-2001 《标准编写规则 第 4 部分 化学分析方法》的相关规定，进行文字编写。

2、本次标准制定主要参考 ISO 22241-1: 2006、ISO 22241-2:2006、DIN 70070: 2005 及 JIS K 2247-1: 2005。

3、依据《中华人民共和国大气污染防治法》第三条、第七条、第三十三条的要求；

4、依据《广东省珠江三角洲大气污染防治办法》第三条、第八条、第九条、第十条、第十六条（三）、第十七条、第十九条的要求；

5、依据《车用压燃式、气体燃料点燃式发动机与汽车排气污染物排放限值及测量方法（中国Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ阶段）》（GB17691-2005）的要求；

6、依据深圳市政府出台的[2009]35号文件《2009年深圳市实施治污保洁工程主要目标及任务分解方案》关于推广使用国IV油和制定车用尿素溶液标准的要求；

依据上述法律、法规和标准，我市为控制机动车排放污染，迎接大运会的召开，计划于2010年执行国家第IV阶段机动车排放标准，各项工作正在进行中。为满足重型柴油机SCR技术的要求，编制了配套的车用尿素溶液标准。

五、国内外标准概况

(一) 国内外标准及拟定标准对比

表2 国内外标准对比表

项目	ISO 22241-1: 2006	DIN 70070: 2005	JIS K 2247-1: 2005	DB11/552-2008	拟定标准
含量, %	31.8~33.2	31.8~33.2	31.8~33.3	31.8~33.3	31.8~33.2
密度,(20℃)kg/m ³	1087.0~1093.0	1087.0~1093.0	1087.0~1092.0	1087.0~1092.0	1087.0~1093.0
折光率,(20℃)	1.3814~1.3843	1.3814~1.3843	1.3817~1.3840	1.3817~1.3840	1.3814~1.3843
缩二脲, %	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3
不溶物, mg/Kg	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20
磷酸盐,mg/Kg	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
铝,mg/Kg	≤0.5	≤0.5	—	≤0.5	≤0.5
钙, mg/Kg	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
铁,mg/Kg	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
铬,mg/Kg	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2
钾,mg/Kg	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
镁,mg/Kg	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
钠,mg/Kg	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
镍,mg/Kg	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2
锌,mg/Kg	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2
铜,mg/Kg	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2

醛,mg/Kg	≤5	≤5	≤10	≤9	≤9
碳酸盐(以CO ₂ 计), %	—	—	≤0.2	≤0.2	—
碱度(以NH ₃ 计), %	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2
氯化物,mg/Kg	—	—	—	≤0.2	—

(二) 拟定标准测试方法与 ISO 22241-2:2006 的对比

表 3 标准方法对比

项目	ISO 2224-2: 2006	拟定方法
尿素含量	采用燃烧技术通过用氮素测定仪测定氮含量后, 转换成尿素含量。通过折射率与浓度的关系, 通过测定标准尿素溶液和样品溶液的折射率计算尿素溶液的浓度。	样品加硫酸后反应产生硫酸铵, 赶尽二氧化碳, 加入中性甲醛, 形成六次甲基四胺盐和氢离子, 用酚酞做指示剂, 氢氧化钠标液滴定。
碱度	0.05g 样品, 加 100mL 蒸馏水, 用盐酸标液滴定至 PH=5.7, 计算氨含量。	取 25g 样品溶液, 加水及甲基红指示液, 用盐酸标液滴定, 计算氨含量。
缩二脲	取 0.8mg/mL 的标液 (2,5,10,15,20,25) mL, 分别加入 10ml 酒石酸钾钠及 10ml 硫酸铜, 保温 15 分钟, 用分光光度计在 550nm 测定, 做工作曲线, 然后测定样品含量。	与 ISO22241-2 方法一致
醛类	取 5 μg/ml 的甲醛标准液 (0.2,0.5,1,2.5,10) mL, 加水, 在搅拌下, 加 1mL 变色酸溶液和 20ml 硫酸, 在 565nm 下, 用分光光度计测定, 做工作曲线, 样品操作同工作曲线的制作。	化学试剂 分子吸收分光光度法通则 GB/T 9721
不溶物	称量 150g 样品, 加入到预先烘干并称重的过滤器中, 真空抽滤, 105℃ 烘干, 冷却后, 称重, 计算含量。	化学试剂 水不溶物测定通用方法 GB/T9738
密度	ISO3675 液体比重计法和 ISO12185U 形管法	化学试剂 密度测定通用方法。GB/T611 数字密度计测定密度和液体相对密度的试验方法 ASTM D 4052
折光率	折射计	化学试剂 折光率测定通用方法。GB/T614
磷酸盐	取含有 2, 4, 10, 20 μg 的磷酸盐标液, 稀释至 40 mL, 加入 1 mL 抗坏血酸和 2 mL 钼酸铵, 放置 20 分钟后, 在 800 纳米处, 用分光光度计测定。作校正函数。样品经 700℃ 灼烧后, 赶尽二氧化碳, 操作同上。计算磷酸盐含量。	取 10g 样品, 灰化, 以饱和 2, 4-二硝基苯酚为指示剂, 滴加硝酸溶液 (13%) 至溶液黄色刚刚消失, 用 GB/T 9727 方法进行测定。
钙、铁、铜、锌、铬、镁、钠、钾、镍、铝	采用 ICP 光谱法测定。	采用 ICP 光谱法测定钙、铁、铜、锌、铬、镁、钠、钾、镍、铝; 火焰原子吸收光谱法测定钙、铁、铜、锌、铬、镁、钠、钾、镍; 化学分析法测定铝。

六、技术指标的确定和试验验证

本规范中车用尿素溶液的检验项目主要参考国际标准化组织 ISO 22241-1:2006、日本标准 JIS K 2247-1: 2005 及德国标准 DIN 70070 :2005，并结合我市实际情况而确定。

ISO 22241-1 和 DIN 70070 标准中要求检测尿素含量、密度、折光率、碱度、缩二脲、甲醛、不溶物、磷酸盐、钙、铬、铜、铁、钾、镁、钠、镍、锌、铝、红外定性共计 19 项指标。

JIS K 2247-1 中要求检测尿素含量、碱度、碳酸盐、缩二脲、不溶物、甲醛、磷酸盐、钙、铁、铜、锌、铬、镍、镁、钠、钾、密度、折射率共计 18 项指标。

本规范主要参考 ISO 22241-1 和 DIN 70070，并结合我国车用尿素溶液生产企业状况，初步确定了车用尿素溶液的检验项目为尿素含量、密度、折光率、碱度、缩二脲等项目

各检验项目的意义、限值、检验方法和相关验证如下。

（一）尿素含量

尿素含量直接影响 NO_x 的催化效率和尿素溶液的凝固点。在 SCR 还原系统中，尿素溶液的浓度是关键因素之一，过高或过低的浓度不仅不能提高 NO_x 的转化效率，反而会造成氨气的滑失（由于过高的 NH₃/NO_x 比造成的氨气漏失^[4]），形成二次污染物氨气。欧洲大部分柴油车生产商倾向于使用尿素浓度为 32.5% 的尿素水溶液（AUS32）作为还原剂，还因为此浓度的车用尿素溶液结晶点最低（初始结晶点-11℃），图 4 为文献上查到的尿素溶液浓度与结晶点的对应关系图^[5]，经过试验验证（见表 4）表明尿素溶液的浓度越接近 32.5% 时，其结晶点越低（见图 5）。若车用尿素溶液在低于-11℃作业时，需采取保温措施。

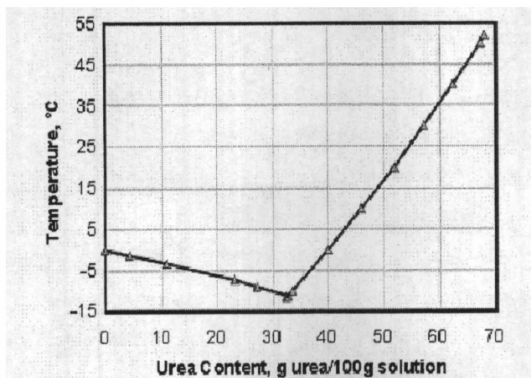


图 4 国外文献浓度与冰点的对应关系

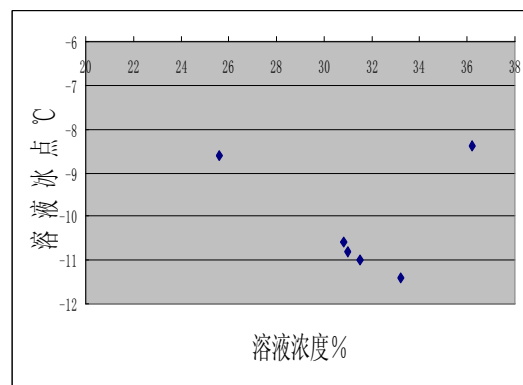


图 5 浓度与冰点的关系验证试验

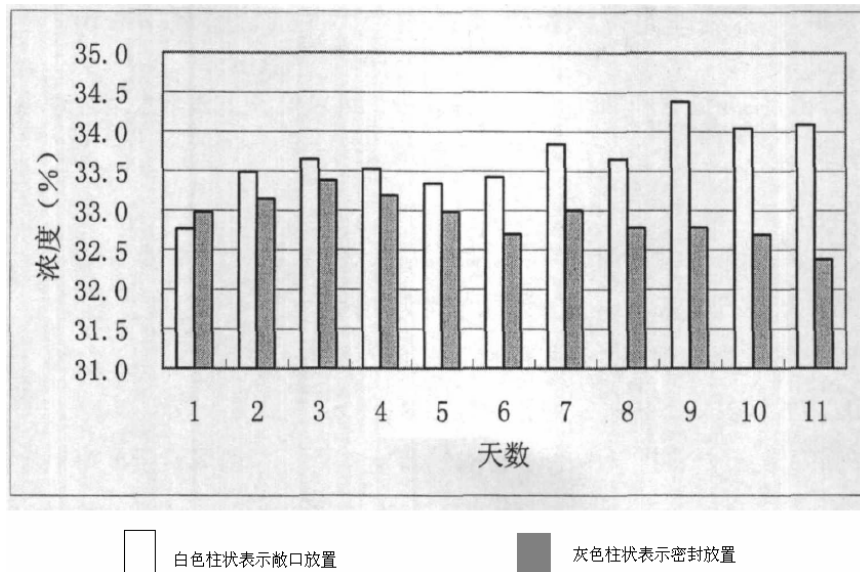


图 6 试样浓度变化趋势

已有对 AUS 32 的储存稳定性的研究表明：与敞开放置相比，密封放置的 AUS 32 经过一段时间，其浓度能够稳定在 32.5% 左右（见图 6）。

综上所述，选用 32.5% 作为车用尿素溶液的浓度，且应密闭保存。

拟订方法参照采用 GB/T696 化学试剂尿素中尿素含量的测定方法，该方法是样品经处理后，转换成六次甲基四胺盐和氢离子后用碱滴定。ISO 22241-2 方法中需要氮素测定仪，该仪器在国内尿素生产企业中很少使用，而较多用化学分析方法测定尿素含量。正如前文所述，车用尿素的浓度直接关系 SCR 的还原效率，而且与结晶点密切相关，因此控制车用尿素溶液的浓度是关键。按照 32.5% 的车用尿素溶液 $\pm 0.7\%$ 的幅度，本标准规定尿素浓度范围为 31.8%-33.2%，与 ISO22241-1: 2006 和 DIN 70070: 2005 一致。

（二）碱度

尿素在酸、碱、酶作用下（酸、碱需加热）能水解产生氨，碱度太高说明部分尿素不纯或已经分解，该项指标控制的是尿素中氨的含量。

ISO 22241-2 中的名称为碱度以氨计，用酸度计指示终点，用盐酸标准液滴定至 $\text{pH} = 5.7$ ；本规范中项目名称也定为碱度以氨计，方法采用化学试剂国家标准中氨的测定方法，用甲基红做指示剂指示终点。甲基红变色域为 4.2~6.2。经实验验证（见表 4），拟定方法操作简单，结果理想。参考 ISO 和德国标准，拟定标准要求碱度（ NH_3 ）不大于 0.2%。

（三）缩二脲

尿素的生产过程中会产生副产物缩二脲，其次，若存储不当，尿素溶液易缩合为缩二脲。缩二脲做为尿素溶液中的杂质，应该严格控制。

ISO 22241-2 标准采用分光法预先建立一条缩二脲含量和吸光度的工作曲线，然后测定样品的吸光度，在工作曲线上确定样品中缩二脲含量。采用化学试剂国家标准中尿素中缩二脲的测定方法进行试验，用比色法比较，效果不明显，且目测无法获得准确结果；课题组采用 ISO22241-2: 2006 中描述的方法，获得了比较好的测量结果，因此，本标准确定采用 ISO22241-2: 2006 的方法为缩二脲的检测方法，并将方法转化在本标准里。拟定标准要求缩二脲含量不大于 0.3%。

（四）不溶物

不溶物是尿素溶液中的不溶于水的杂质，其存在对尿素溶液的输液管道和喷嘴具有堵塞的危害。

不溶物测定方法与 ISO 22241-2 方法一致。采用过滤样品后称量不溶物质量的方法。本规范要求不溶物含量不大于 20mg/kg。

（五）醛类（以 HCHO 计）

甲醛作为车用尿素溶液的杂质，也应当加以严格控制。

本规范规定醛类的检测方法与 ISO 22241-2: 2006 标准中的测定原理相同。即采用分光光度法预先建立一条工作曲线，然后测定样品的吸光度，在工作曲线上确定样品中甲醛含量。但本规范采用的是单点（规格值）吸光度比较法确定样品中甲醛含量。拟定标准要求醛类（以 HCHO 计）不大于 9mg/kg。

（六）密度

车用尿素溶液密度与浓度密切相关，见参考文献 5^[5]和试验验证（见表 3）表明，在一定温度下尿素溶液的浓度与密度具有一一对应的关系，且随浓度增大而增大（见图 7）。检测密度有助于辅助验证车用尿素溶液的浓度和质量。

车用尿素溶液密度可按 GB/T611《化学试剂 密度测定通用方法》测定，为提高工作效率，本规范拟增加 ASTM 4052《数字密度计测定液体密度和相对密度的标准试验方法》标准中的 U 形振动管法测定密度，该方法快速便捷，但有争议时以 GB/T611 为准。参考 ISO22241-1 标准，本规范规定密度（20℃）范围为 1.0870 kg/m³-1.0930 kg/m³。

（七）折光率

车用尿素溶液密度与折光率也密切相关，经过试验验证（见表3），与密度类似，在一定温度下尿素溶液的折光率与浓度也有着——对应的关系，且随浓度增大而增大（见图8）。测量折光率有助于进一步辅助验证车用尿素溶液的浓度和质量。ISO22241-2中就有利用标准尿素溶液及样品的折光率计算尿素溶液浓度的方法。

拟定标准采用折光率仪，按 GB/T 614 《化学试剂 折光率测定通用方法》测定。参考 ISO22241-1 标准，拟定标准折光率（20℃）范围为 1.3814-1.3843。

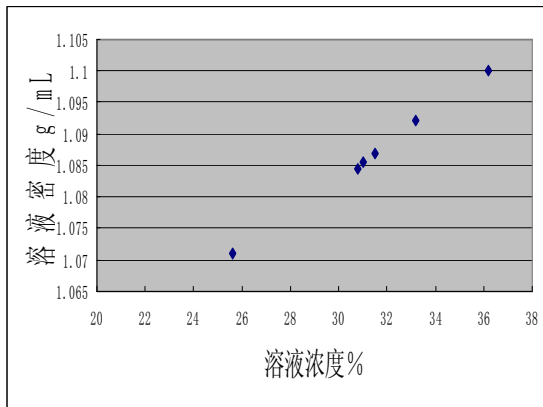


图7 浓度与密度的关系

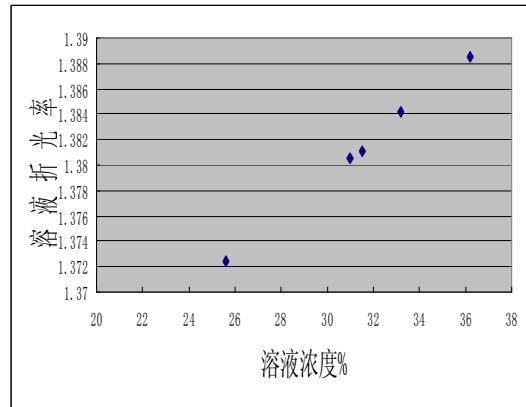


图8 浓度与折光率的关系

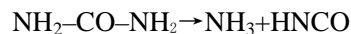
（八）磷酸盐

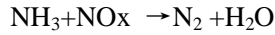
磷及磷酸盐由于能使 Urea-SCR 系统的催化剂中毒失活^[6]，所以也是本标准控制的项目。本标准采用 GB/T 9727 化学试剂 磷酸盐测定通用方法测定。参考 ISO22241-1 标准，拟定标准要求磷酸盐含量不大于 0.2%。

（九）金属离子（钙、铁、铜、锌、铬、镍、镁、钠、钾、铝）

金属离子（钙、铁、铜、锌、铬、镍、镁、钠、钾、铝）作为车用尿素中的杂质，对 SCR 系统的催化剂具有毒害作用，影响 SCR 还原的转化效率，应该严格控制这些指标。

SCR 催化器是 SCR 还原技术的核心，而 SCR 催化剂又是 SCR 催化器的核心之一，尿素溶液喷入排气装置后，发生以下化学反应^[4]：





可见发生选择性催化还原的直接还原剂是 NH_3 而不是尿素。Urea-SCR 的中间产物 HNCO （异氰酸）比较稳定，只有高温（ 300°C - 500°C ）下在催化剂的作用下才能够进一步水解产生 NH_3 ，因此催化剂的活性对提高整个 SCR 系统的转化效率至关重要。而金

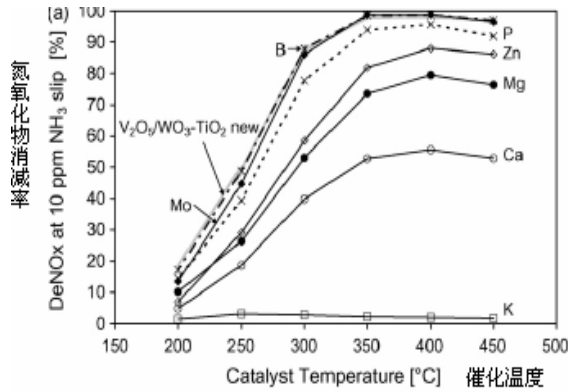


图9 各种元素对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂的失活作用

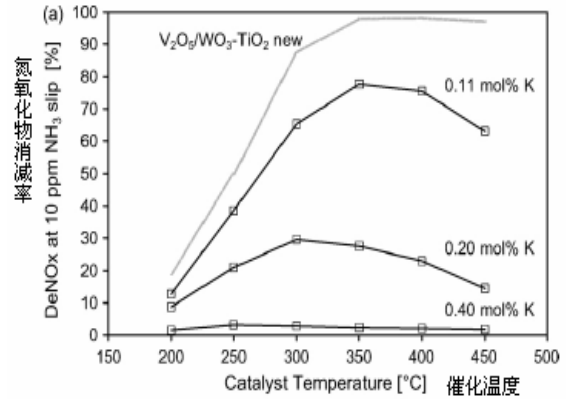


图10 不同浓度的 K 对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂的使或作用

属离子(钙、铁、铜、锌、铬、镍、镁、钠、钾、铝)可以使 Urea-SCR 系统的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂中毒失活，降低了 NO_x 的转化率。图 9 为各种元素对催化剂的失活作用，从图上可知，钾元素的影响最为突出，其存在使催化剂失活，导致 DeNO_x （氮氧化物消减率）下降至 10% 以下；图 10 为不同浓度的 K 元素的存在对催化剂的失活作用，可见，随着 K 元素浓度的增加， DeNO_x 下降明显^[6-7]。所以为保护 Urea-SCR 系统的催化剂，提高氮氧化物消减率，应该严格控制以上金属元素含量。

ISO 22241-2 标准采用 ICP 法（电感耦合等离子体原子发射光谱法），实际上使用 ICP 检测以上元素的确最为准确和快捷，但是考虑到 ICP 仪器价格比较高，一般生产企业不一定有能力购买，因此，拟定标准元素检测增加了火焰原子吸收光谱法（AAS）测定钙、铁、铜、锌、铬、镍、镁、钠、钾元素和化学分析比色法测定铝元素，将 ICP 光谱法作为仲裁法。与 ISO22241-1 一致，拟定标准要求铝、钙、铁、镁、钠、钾金属含量均为不高于 0.5 mg/Kg，铜、锌、铬、镍金属含量均为不高于 0.2 mg/Kg。

表 4 不同浓度尿素溶液的验证试验结果

检验项目	AUS 32 规格要求	不同浓度尿素溶液及编号					
		A1	A2	A3	A4	A5	A6

含量, %	31.8~33.2	25.6	31.0	30.8	31.5	33.2	36.2
密度(20℃), kg/m ³	1087.0~1093.0	1070.9	1085.5	1094.5	1086.9	1092.0	1100.0
折光率, 20℃	1.3814~1.3843	1.3725	1.3805	1.3802	1.3811	1.3842	1.3885
碱度(NH ₃), %	≤0.2	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002
缩二脲, %	≤0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
不溶物, mg/Kg	≤20	10	12	11	12	13	<12
磷酸盐,mg/Kg	≤0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
甲醛,mg/Kg	≤5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
冰点, °C	-----	-8.5	-10.7	-10.5	-10.9	-11.3	-8.3

表 5 ICP、火焰原子吸收方法及化学分析方法实验结果对比

检验项目	标准要求	ICP				火焰原子吸收				化学分析			
		A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4
铝,mg/Kg	≤0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	—	—	—	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
铁,mg/Kg	≤0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	—	—	—
钙, mg/Kg	≤0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	—	—	—
铬,mg/Kg	≤0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	—	—	—
钾,mg/Kg	≤0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	—	—	—	—
镁,mg/Kg	≤0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	—	—	—
钠,mg/Kg	≤0.5	0.17	0.23	0.20	0.27	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	—	—	—	—

镍,mg/Kg	≤0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	—	—	—	—
锌,mg/Kg	≤0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	—	—	—
铜,mg/Kg	≤0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	—	—	—

(十) 贮存

为了防止包装材料污染车用尿素溶液而对 SCR 造成不利影响，本标准根据 ISO22241-3 的要求并结合深圳的实际情况，作出以下要求。

贮存容器所使用的材料与车用尿素溶液应具有良好的兼容性，不发生化学反应，不产生杂质迁移，建议使用符合 ISO22241-3 中推荐的材料，如奥氏合金、不含添加剂的聚四氟乙烯、不含添加剂的聚乙烯和不含添加剂的聚丙烯等。由于阳光直射造成局部过热，或温度长期高于 25℃ 会使尿素分解或使水分蒸发，引起车用尿素溶液变质，因此要求不高于 25℃ 避光保存。AUS32 凝固时体积比液态时增加了 7%，因此要求低温使用时包装物应该留有足够的空间。ISO22241-3 中要求贮存温度不低于 -5℃（避免凝固）且不高于 25℃（避免分解或水分蒸发），结合深圳的实际情况可不对低温使用做出要求保温的措施，但是由表 6 的统计数据可知，深圳夏季平均气温高于 25℃，且夏季持续时间长，应采取必要的保温或冷却措施，使车用尿素溶液温度保持在不高于 25℃；为防止空气中的污染物对车用尿素溶液造成污染，建议贮存于密闭容器或带有滤网的开孔容器。

表 6：深圳市各季的入季时间及各季平均天数、气温统计表

（资料来源：深圳市气象局）

项 季		春 季	夏 季	秋 季	冬 季
入季时间	最 早	12 月 21 日	3 月 27 日	9 月 28 日	11 月 19 日
	最 迟	3 月 6 日	5 月 23 日	11 月 17 日	2 月 28 日
	平 均	2 月 6 日	4 月 23 日	10 月 25 日	1 月 13 日
平均季长		76 天	185 天	80 天	24 天
平均气温		19.0 ℃	26.7 ℃	17.7 ℃	14.4 ℃

六、意见处理和结果

(一) 氯化物和碳酸盐

2009 年 5 月 14 日在编制组召开的车用尿素溶液特区技术规范（草案稿）研讨会时，

有人提出，与国际标准相比，北京地方标准《车用尿素溶液》增加了氯化物和碳酸盐两项，还需进一步论证是否有必要增加此两个项目，建议尽快查找有关文献，并尽快开展研究试验。

鉴于 ISO（国际标准化组织）、DIN（德国标准）均未对氯化物和碳酸盐这两个项目作出规定，北京地方标准也并未详细论证氯化物和碳酸盐的危害，因此，征求意见稿拟与国际标准保持一致，暂时不将氯化物和碳酸盐作为标准的控制指标。不过会留意这两项指标，待今后积累了一定的数据后再研究是否需要增加此两个项目。

（二）包装与贮存

2009年5月22日在编制组召开的特区技术规范（讨论稿）研讨会上，有关专家认为，车用尿素溶液标准中包装、储存与标志一章中可删除包装和标志两个条款，根据深圳全年的实际气温，保存温度改为室温即可。

编制组参考 ISO 22241-3，结合我市实际情况，将包装和储存条件修改为：在-5℃~25℃的环境下避光存储，最好在10℃以下存储包装容器应注意留有适当的空间。应选择合适的包装容器，如：不含添加剂的聚乙烯、不含添加剂的聚丙烯、不含添加剂的聚四氟乙烯等材质的容器。

七、采标程度及国内外同类标准水平的对比情况

本标准修改采用 ISO 22241-1:2006，参考 JIS K 2247-1: 2005 及 DIN 70070 :2005。

八、作为强制性标准或推荐性标准的建议

采用尿素溶液催化还原是控制柴油车尾气排放行之有效的技术手段。只有对尿素溶液规格和试验方法标准加以严格规定，才能保证对柴油车尾气的净化效果，防止不合格的尿素溶液带来新的污染，给城市大气环境造成不利影响。因此，建议标准的第4章和第5章为强制性内容。

九、贯彻标准的要求和措施建议

1、本规范作为指导生产、供货及市场监督的检验依据，一旦实施就具有一定的法律效力，因此应加强对该标准执行情况的检查与监督，并加强标准的宣贯与推广工作，定期展开对该标准执行情况的调研，跟踪国内外同类标准的动向，必要时及时提出修订

建议。

2、政府应结合实际国情对 SCR 车辆的管理，否则如果装有 SCR 的国 IV 排放的汽车在没有添加尿素的情况下继续行驶，SCR 装置起不到应有的减排作用，其真实的尾气排放将会更加有害于大气环境。

3、在车用尿素加注管理上也可以参考香港的做法。香港政府要求重型车辆使用合格的车用尿素并及时加注，在车内安装智能监控系统，如果车主未及时加注车用尿素溶液，或者加注了不合格的车用尿素溶液，则系统会提醒车主及时更正，否则系统自动限制发动机启动。添加车用尿素应该注意的问题有：尿素的存储量、尿素的质量和尿素的使用量。一般尿素的存储量有 30L-100L 不等，尿素的使用量一般为车用燃油的 5%^[13]，也就是 50L 的尿素溶液可以行驶 3000 公里而不用加注。此时车主往往需要随车携带 5L-20L 不等的轻便装尿素溶液，以备紧急加注。

十、致谢

本规范在编制过程中得到了市质监局、市环保局、相关科研单位及生产厂家各方的大力支持，市质检院领导、部门同事的大力支持也是本规范得以顺利完成的基本保障，在此一并致谢。

车用尿素溶液（AUS 32）深圳特区技术规范编制组

二〇〇九年六月十八日

参考文献:

- [1] 梁荣亮.国IV重型柴油车辆排放控制技术研究[D].武汉理工大学,2008-12.
- [2] Andrew P. Walker,Ronny Allansson,Pilip G.Blaakeman and Mats Lavenius. The development and performance of the compact SCR-Trap system:A 4-way diesel emission control system[C]. SAE paper,2003-01-0778.
- [3] 陶建忠.利用选择性催化还原反应（SCR）降低车用柴油机氮氧化物的技术研究[D].2008-4.
- [4] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann.Urea-SCR: a promising technique to reduce NOx emissions from automotive diesel engines [J].Catalysis Today 59 (2000) 335–34.
- [5] 覃军.降低柴油机 NOx 排放的 SCR 系统控制策略研究[D].武汉理工大学,2007-6.
- [6] Oliver Krocher , Martin Elsener. Chemical deactivation of V2O5/WO3–TiO2 SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution part I. Catalytic studies [J] .Applied Catalysis B: Environmental 75 (2008) 215–227.
- [7] D. Nicosia, I. Czekaj, O. Krocher. Chemical deactivation of V2O5/WO3–TiO2 SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils and urea solution Part II. Characterization study of the effect of alkali and alkaline earth metals. [J] Applied Catalysis B: Environmental 77 (2008)228–236.
- [8] ISO 22241-1: 2006 Diesel engines NOx reduction agent AUS 32 Part 1: Quality requirements.
- [9] ISO 22241-2: 2006 Diesel engines NOx reduction agent AUS 32 Part 2: Test methods.
- [10]ISO 22241-3: 2006 Diesel engines NOx reduction agent AUS 32 Part 3: Handling, transportation and storage.
- [11]DIN 70070: 2005 Diesel engines - NOx-reduction agent AUS 32 - Quality requirements.
- [12]JIS K 2247-1: 2005. Diesel engines -- NOx reduction additive AUS 32 -- Part 1: Properties JIS2247.
- [13]香港特别行政区环境保护署.<http://www.epd.gov.hk/>空气指引参考资料《欧盟IV型号重型车辆》.