

## Problems in operation of Urea-SCR system

*Abstract: New European standard Euro 5 for exhaust emission is putting new challenges on car manufacturers. To achieve new goals in NO<sub>x</sub> emission new technologies were developed, eg. EGR – Exhaust Gas Recirculation; SCR – Selective Catalytic Reduction. Those technologies apart from very effective NO<sub>x</sub> emission reduction aren't free from operation problems.*

*The paper discusses problem of condensation of unidentified chemicals inside Urea-SCR instalation as it self. Basing on collected infrmations, curent state of knowledge and chemical alanalysis results group of inorganic and organic compounds which may be found in deposit was identified. Achieved results may be found usefull in further SCR-process optimalisation.*

Key words: Urea-SCR, operation roblems, deposit

## Problemy eksploatacyjne systemu Urea-SCR

*Streszczenie: Europejskie normy dotyczące emisji spalin stawiają trudne do spełnienia wymagania przed producentami silników napędowych dla pojazdów. Od dnia 1 października 2009 r. obowiązuje norma Euro 5. Nowe technologie konstrukcji silników, pozwalające na osiągnięcie wymogów norm europejskich, to między innymi układ recyrkulacji spalin (EGR - Exhaust Gas Recirculation) i selektywna redukcja katalityczna (SCR - Selective Catalytic Reduction). Niosące ze sobą wiele zalet technologie oczyszczania spalin nie są jednak pozbawione niedogodności związanych z ich eksploatacją. Jednym z odnotowywanych problemów jest wydzielanie się niezidentyfikowanych osadów.*

*Badany materiał (osad) pochodzi z systemu Urea-SCR (Urea Selective Catalytic Reduction) służącego do usuwania tlenków azotu ze spalin, w którym jako reduktor używany jest wodny roztwór mocznika, handlowa nazwa produktu AdBlue -  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . Informacje zebrane z dostępnej literatury, obecny stan wiedzy oraz wyniki uzyskane z przeprowadzonych badań laboratoryjnych pozwalają wskazać na szereg związków nieorganicznych jak i organicznych, jako składników badanego osadu. Uzyskane wyniki mogą posłużyć do usprawnienia już wypracowanych rozwiązań technologicznych.*

Słowa kluczowe: Urea-SCR, problemy eksploatacyjne

### 1. Wstęp

Eksploatacja pojazdów w warunkach naturalnych wyposażonych w układ Urea-SCR zaczęła z czasem ujawniać problemy, które nie występowały podczas badań laboratoryjnych, czy też prób drogowych. Po krótkim czasie można było wyodrębnić trzy podstawowe grupy przyczyn powstawania problemów eksploatacyjnych:

- czynnik ludzki
- awarie podzespołów
- funkcjonalność oprogramowania i niekontrolowane procesy fizykochemiczne.

O ile dwie pierwsze grupy problemów są stosunkowo łatwe do wykrycia i naprawy, o tyle trzecia jest trudna do usunięcia i zwykle działania naprawcze sprowadzają się do zapobiegania jej skutków. Przykładem jest utrata parametrów trakcyj-

nych zespołu napędowego spowodowana zmniejszeniem czynnego przekroju reaktora katalitycznego SCR poprzez narastanie nierozpuszczalnego osadu na wlocie – fotografiach F\_1a oraz F\_2b. Problem jest bardzo uciążliwy dla użytkowników, a naprawa często polega na wymianie całego systemu Urea-SCR w samochodzie.



F\_1a. Osad na wlocie do reaktora katalitycznego SCR



F\_1b. Osad na wlocie do reaktora katalitycznego SCR

Przyczyny powstawania osadów nie są dotychczas wyjaśnione. Z doświadczenia wiadomo, że problem można ograniczyć zmieniając ilość i sposób dawkowania AdBlue do układu. Jednak zmiany te powodują, że pojazd przestaje spełniać wymogi normy EURO 5. Poznanie składu chemicznego i warunków sprzyjających gromadzeniu się osadów pozwoli na dokonanie zmian konstrukcyjnych i sytemu w celu przedłużenia okresu niezawodnej eksploatacji.

## 2. Badania osadu

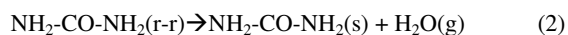
Badany materiał pochodzi z systemu Urea-SCR (Selective Catalytic Reduction) służącej do usuwania tlenków azotu ze spalin – schemat S\_1 w którym jako reduktor używany jest wodny roztwór mocznika, handlowa nazwa produktu AdBlue  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . AdBlue to roztwór otrzymywany z technicznie czystego mocznika i wody demineralizowanej zawierający 32,5 %  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  o parametrach jakościowych przedstawionych w tabeli T\_1 [1] i właściwościach fizykochemicznych umieszczonych w tabeli T\_2.

W bardzo ogólnym opisie systemu Urea-SCR można wyróżnić pięć grupy zachodzących procesów chemicznych:

1 wstępne utlenianie tlenku azotu(II)



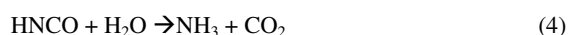
2 dozowanie mocznika



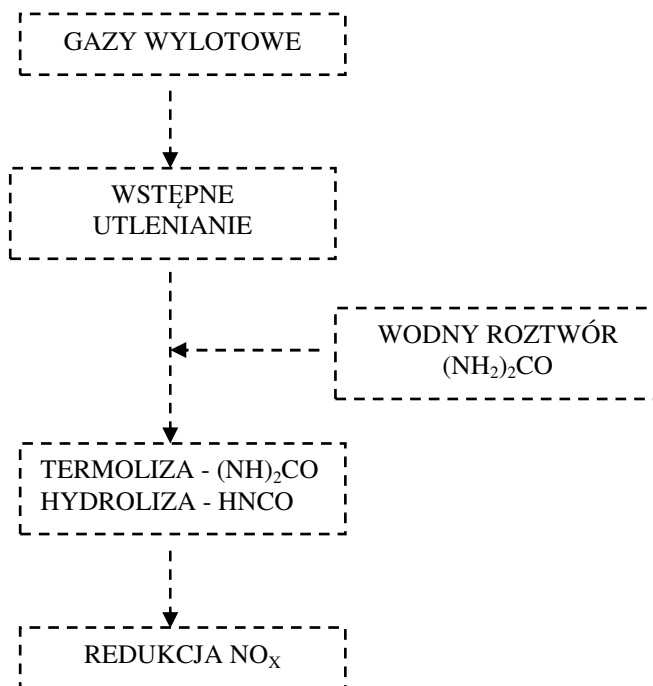
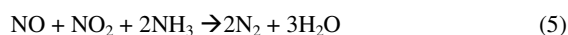
3 termolizę dozowanego roztworu mocznika  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$



4 hydrolizę powstałego kwasu izocyjanowego



5 redukcję  $\text{NO}_x$



S\_1. Blokowy schemat systemu Urea-SCR do redukcji tlenków azotu

Dokładny opis procesów zachodzących w systemie Urea-SCR można odnaleźć w pracy O. Kröchera i M.Elsner [2].

T\_1. Parametry jakościowe produktu handlowego AdBlue [1]

Lp.	Parametr	Wartość
1	Mocznik	31,8 – 33,3 %
2	Gęstość w 20 °C	1,0870 - 1,0930 g/cm <sup>3</sup>
3	Współczynnik załamania światła	1,3814 – 1,3843
4	Alkaliczność, jako $\text{NH}_3$	max. 0,2 %
5	Biuret	max. 0,3 %
6	Aldehydy	max. 5,0 mg/kg
7	Cząstki nierozpuszczalne	max. 20 mg/kg
8	Fosforany	max. 0,5 mg/kg
9	Wapń	max. 0,5 mg/kg
10	Żelazo	max. 0,5 mg/kg
11	Miedź	max. 0,2 mg/kg
12	Cynk	max. 0,2 mg/kg
13	Chrom	max. 0,2 mg/kg
14	Nikiel	max. 0,2 mg/kg
15	Glin	max. 0,5 mg/kg
16	Magnez	max. 0,5 mg/kg
17	Sód	max. 0,5 mg/kg
18	Potas	max. 0,5 mg/kg

T\_ 2. Właściwości fizyko-chemiczne roztworu mocznika 32,5 %, za [3]

Właściwości fizyczne i chemiczne	
Postać	przezroczysta lub lekko żółtawa ciecz
Zapach	słabo wyczuwalny zapach amoniaku
Masa cząsteczkowa [g/mol]	60,06
Gęstość względna [g/cm <sup>3</sup> ]	1,087 - 1093
Prężność par [Pa]	0,0016 w 25 °C
Temperatura zapłonu [°C]	nie dotyczy
Temperatura topnienia [°C]	133
Temperatura rozkładu [°C]	133
Temperatura wrzenia [°C]	110
Rozpuszczalność	w H <sub>2</sub> O całkowita
pH	max. 10

## 2.2 Charakterystyka badanego materiału

Jeżeli przeanalizuje się chemiczne aspekty poszczególnych etapów systemu Urea-SCR można spróbować odnaleźć przyczynę odkładania się osadu jak i ustalić jego skład.

Osad otrzymany do badania jest ciałem stałym podobnym do kamienia kotłowego. W badanej próbie przeważa materiał o zabarwieniu białym z wtrąceniami o kolorach od jasno szarego do grafitowego – F\_ 2.

Na powierzchniach, które miały kontakt z reaktorem systemu Urea-SCR osad jest gładki, miejscami można zaobserwować skupiska krystaliczne, natomiast pozostałe jego fragmenty są chropowate - F\_ 3.



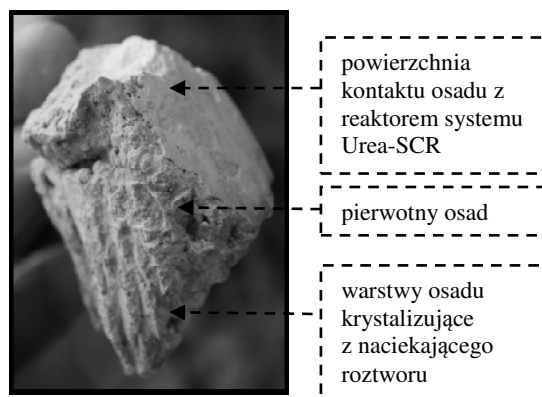
F\_ 2. Badany materiał – zabarwienie



F\_ 3. Badany materiał - struktura

### 2.2.1 Teoretyczne przesłanki powstawania badanego materiału

Zaobserwowane, charakterystyczne struktury pozwalają wnioskować, że otrzymany do badania materiał powstał na skutek krystalizacji substancji chemicznych z roztworu. Na pierwotnie powstałym osadzie, na powierzchni wlotu do reaktora katalicznego systemu Urea-SCR nabudowywały się kolejne warstwy osadu krystalizującego prawdopodobnie z naciekającego roztworu – fotografiach F\_ 4 oraz F\_ 5.



F\_ 4. Badany materiał z teoretycznym opisem powstawania osadu

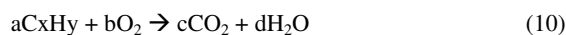
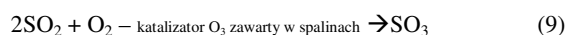


F\_ 5. Badany materiał

AdBlue w warunkach normalnych jest substancją niepalną i nietworzącą mieszanin wybuchowych z powietrzem jednak, aby uniknąć krystalizacji lub hydrolizy w roztworze mocznika producenci zalecają składowanie roztworu w temperaturze 25°C. Przecho-

wywanie AdBlue poniżej - 11°C powoduje jego krystalizację (np. temperatura krystalizacji roztworu 32,5 % (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO to - 11,5°C), natomiast powyżej 30°C ulega on powolnemu rozkładowi na amoniak. W zakresie temperatur od 133 do 160 °C produktami rozkładu jest biuret (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) i amoniak (NH<sub>3</sub>), a w temperaturach od 160 do 190 °C kwas cyjanurowy (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>), amoniak (NH<sub>3</sub>) i dwutlenek węgla (CO<sub>2</sub>).

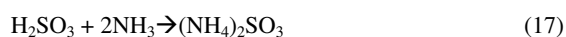
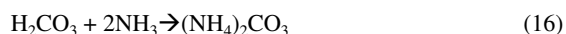
Spaliny składają się z całego szeregu związków organicznych (aldehydy, węglowodory) oraz nieorganicznych (tlenek węgla, tlenki azotu, tlenki siarki, ozon, metale). Jeżeli tak szeroka gama związków występujących w spalinach powoduje, że w pierwszym etapie procesu Urea-SCR oprócz reakcji utleniania tlenku azotu(II) (1) mogą zachodzić następujące reakcje:



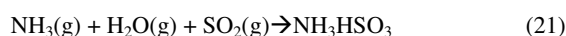
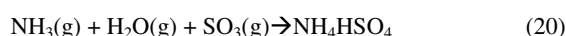
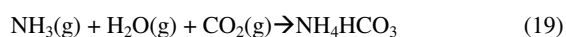
W wyniku reakcji (6) – (10) powstają tlenki kwasowe (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>), które mogą tworzyć osady lub roztwory z parą wodną (H<sub>2</sub>O(g)) powstającą gdy do spalin dozowany jest wodny roztwór mocznika (2). Reakcje zachodzące z udziałem pary wodnej przedstawiają równania zamieszczone poniżej:



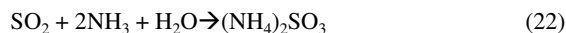
Powstające kwasy nieorganiczne (11 – 14) mogą ulegać zobojętnieniu przez amoniak powstający w procesie termolizy (3) oraz hydrolizy (4) dając sole amonowe (15 – 18), które teoretycznie (w określonych warunkach fizyko-chemicznych) mogą odkładać się we wnętrzu układu SCR-urea.



Jednocześnie wyżej wymienione substancje mogą przekształcić się w następujące związki chemiczne (19 – 21):

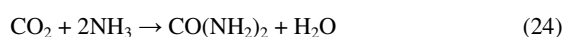


Układ jest dynamiczny, dlatego też produkty wyżej wymienionych reakcji mogą reagować ze sobą w wyniku czego uzyskamy następujące sole:



Podczas wychładzania układu Urea-SCR może nastąpić również oziębienie wodnych roztworów amoniaku, co prowadzi do wydzielenia się w zależności od składu hydratów: o temperaturze topnienia 194,0 K lub 2NH<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O o temperaturze topnienia 194,1 K. W hydratách tych cząsteczki amoniaku wiążą się z cząsteczkami wody za pośrednictwem niezbyt mocnych wiązań wodorowych [4].

Wewnątrz układu Urea-SCR może osadzać się również stały mocznik, który nie uległ całkowitemu rozkładowi w procesie termolizy (3). Diamid kwasu węglowego może wydzielać się do układu Urea-SCR na drodze bezpośredniej reakcji dwutlenku węgla z amoniakiem:



Ponadto jak wynika z pracy [3], potencjalnym składnikiem osadu mogą być produkty reakcji kwasu izocyjanowego powstającego w reakcji (3) z mocznikiem lub z inną cząsteczką kwasu izocyjanowego, są to między innymi biuret (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), melamina (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>) oraz kwas cyjanurowy (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>).

### 3. Badania laboratoryjne

Wszystkie próby laboratoryjne przeprowadzone na badanym materiale miały charakter wstępny, a ich wyniki posłużą za podstawę dalszych badań.

#### 3.1 Wyznaczenie właściwości fizykochemicznych badanego materiału

Pierwszym etapem prac laboratoryjnych było wyznaczenie podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych badanego materiału – tabela T\_3. Badania polegały na wyznaczeniu jakościowych cech osadu, które umożliwiłyby dalszą identyfikację.

#### 3.2 Analiza chemiczna jakościowa badanego materiału

Chemiczna analiza jakościowa badanego materiału polegała na przeprowadzeniu reakcji charakterystycznych dla wyżej wymienionych związków.

##### 3.2.1 Wykrywanie mocznika

###### *Odczyn biuretowy*

Około 100 mg badanego materiału ogrzano w suchej probówce tak długo, aż zaczął wydzielać się amoniak. Po ostudzeniu rozpuszczono powstały biuret w roztworze NaOH i dodano 3-4 krople rozcieńczonego roztworu CuSO<sub>4</sub>. W wyniku zachodzącej reakcji roztwór zabarwił się na fioletowo, co potwierdza z dużym prawdopodobieństwem, że badanym materiałem jest mocznik.

---

### 3.2.2 Wykrywanie anionów

sciowa, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001

Próby wstępne pozwoliły na stosunkowo szybką i łatwą eliminację możliwości obecności w badanej próbce większości anionów [5].

*Reakcje ze stężonym kwasem siarkowym(VI)*

Kolejno przeprowadzane wstępne reakcje z stężonym kwasem siarkowym ( $H_2SO_4$ ), wskazywały na obecność lub brak obecności grup anionów.

Analizę jakościową na obecność poszczególnych grup anionów ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ) wykonano na 50 miligramowych próbkach materiałów umieszczonych w probówkach, do których dodawano stężony kwas siarko-wy(VI) w ilości 0,5-1,0 ml.

W tabeli T\_4 przedstawiono przebieg i wyniki prób reakcji ze stężonym kwasem azotowym(VI) i suchą badaną substancją.

*Reakcja z rozcieńczonym kwasem siarkowym(VI)*

Reakcję charakterystyczną na obecność jonów węglanowych, ( $CO_3^{2-}$ ) przeprowadzono z rozcieńczonym kwasem siarkowym(VI).

Do badanego materiału (50 miligramów) umieszczonego w probówce dodawano 0,5-1 M kwasu siarkowego(VI), aż do wyraźnie kwasowego odczynu roztworu.

Brak wydzielania się pęcherzyków dwutlenku węgla ( $CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2(\uparrow) + H_2O$ ) świadczy, że nie jest to osad węglanowy.

## 4 Wnioski końcowe

Na podstawie uzyskanych wyników, obserwacji można wnioskować, że badany materiał jest mieszaniną związków nieorganicznych i organicznych. Istotnymi składnikami osadu, rozpoznanymi w trakcie badań są związki organiczne o niezidentyfikowanym do tej pory charakterze, siarczany, siarczyny, chlorki oraz mocznik. Równocześnie złożoność badanego osadu pod względem składu chemicznego powoduje, że konieczne jest wykonanie dalszych szczegółowych badań jakościowych oraz ilościowych w celu ustalenia dokładnego składu osadu.

## 5 Literatura

[1] [www.zapulawy.pl](http://www.zapulawy.pl),2010.11.08

[2] [www.zapulawy.pl](http://www.zapulawy.pl),  
Karta charakterystyki rotwór mocznika 32,5 %, 2010.11.08

[3] Kröcher O., Elsener M., Materials for thermo-hydrolysis of urea in fluidized bed, Chemical Engineering Journal, 152, 2009, 167-176

[4] Bielański A., Podstawy Chemii Nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010

[5] Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczna, tom 1, Podstawy teoretyczne i analiza jako-

T\_3. Wyznaczone właściwości fizyczne i chemiczne badanego materiału

Wyznaczone właściwości fizyczne i chemiczne badanego materiału	
Postać	masa przypominająca kamień kotłowy
Barwa	biały z wtrąceniami o kolorach od jasnoszarego do grafitowego
Zapach	słabo wyczuwalny amoniak
Temperatura topnienia [°C]	> 150 (z wydzieleniem amoniaku)
Rozpuszczalność w H <sub>2</sub> O - zimna - gorąca	nie rozpuszcza się rozpuszcza się nie całkowicie (pozostaje niewielka ilość białego osadu)
pH (50 mg/ml, 20°C)	4,89
Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach - nieorganicznych - organicznych	nie rozpuszcza się w amoniaku- NH <sub>3</sub> , stężonym kwasie azotowym(VI) - HNO <sub>3</sub> , nie rozpuszcza się w alkoholach (CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OH), acetonie (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O), dwusiarczku (CS <sub>2</sub> )

T\_4. Przebieg i wyniki prób reakcji ze stężonym kwasem i suchą badaną substancją, za pracą [4]

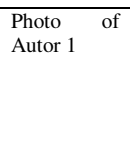
Anion	Teoretyczny przebieg reakcji	Wynik [+/-]*
F <sup>-</sup>	Wydziela się gazowy fluorowodór o ostrym zapachu: $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HF}(\uparrow) + \text{CaSO}_4$	-
Cl <sup>-</sup>	Wydziela się gazowy chlorowodór o ostrym zapachu: $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HCl}(\uparrow) + \text{CaSO}_4$ Dodatkowo kropla roztworu azotanu srebra, trzymana na pręciku szklanym nad probówką mętnieję od powstania chlorku srebra: $\text{HCl} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}(\downarrow) + \text{H}^+$	+
Br <sup>-</sup>	Powstaje gazowy bromowodór HBr i brunatny brom o ostrym charakterystycznym zapachu	-
I <sup>-</sup>	Na zimno stężony kwas siarkowy(VI) utlenia jodki do jodu; podczas ogrzewania wydzielają się fioletowe pary wolnego jodu	-
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Wydziela się dwutlenek siarki, gaz o charakterystycznym zapachu	+
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Na zimno obserwuje się wydzielenie brunatnego dwutlenku azotu (NO <sub>2</sub> )	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Po ogrzaniu roztworu wydzielają się pary kwasu azotowego z brunatnym NO <sub>2</sub>	-

\* + pozytywny wynik reakcji charakterystycznej

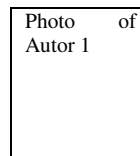
- negatywny wynik reakcji charakterystycznej

---

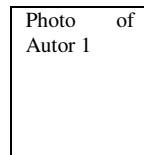
*Dr inż. Czesław Kolanek – adiunkt na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej.*



*Dr inż. Agnieszka Sobianowska-Turek – samodzielny analityk na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej.*



*Dr inż. Wojciech Walkowiak – adiunkt na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej.*



*Mgr inż. Adam Nowak – inżynier serwisu Volvo Truck Corporation*

