

基于电解海水的模拟船舶柴油机废气脱硝

于景奇, 杨少龙, 韩志涛*, 夏鹏飞, 郑德康, 宋永惠, 潘新祥

大连海事大学轮机工程学院, 大连 116026

摘要 实验研究了电极间距、电解时间和电流密度等不同电解条件对电解液余氯浓度和 pH 值的影响, 进而以电解液中的余氯为氧化剂, 结合模拟烟气和自行设计制作的小型湿法喷淋反应器, 进一步研究了电解液余氯浓度和 pH 值对烟气脱硝效果的影响, 并分析探讨了相关脱硝反应机理。结果表明, 在电解时间一定时, 电极间距由 5 mm 增加至 25 mm 过程中, 电解液中余氯浓度变化不明显。随着电解时间和电流密度的增加, 余氯浓度基本呈线性增加。随电解时间的增加, 电解液的 pH 值先下降后增加, 且电流密度越大, pH 值变化越不明显。NO 和 NO_x 的脱除率均随余氯浓度的增加而显著提高, 但逐渐趋于稳定。在电解时间为 5 min、电流密度为 100 mA · cm⁻² 时, NO 和 NO_x 的脱除率分别达到 69.7% 和 53.7%。在电解液 pH 值由 5.5 增加至 9 的过程中, NO 和 NO_x 的脱除率均先增加后降低, 在 pH 值等于 7 时, NO 和 NO_x 的脱除率最大, 分别为 81% 和 58%。

关键词 电解; 海水; 余氯; 废气; 脱硝

中图分类号 X736.3 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)06-3685-6 DOI 10.12030/j.cjee.201604054

Simulated gas denitrification of marine diesel engine by seawater electrolysis

YU Jingqi, YANG Shaolong, HAN Zhitao*, XIA Pengfei, ZHENG Dekang, SONG Yonghui, PAN Xinxiang

Marine Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China

Abstract Experiments were conducted to investigate the effects of various electrolytic conditions (electrode space, electrolysis time, and current density) on the active chlorine concentrations and the pH values of an electrolytic solution. As a strong oxidant, active chlorine in electrolyzed seawater was used to remove NO from simulated flue gas. The effects of the active chlorine concentration and pH value on NO removal were studied in a scrubbing reactor. The experimental results indicate that the active chlorine concentration changes little with increasing the electrode space from 5 to 25 mm. However, the active chlorine concentration increases linearly with increases in electrolysis time and current density. With an increase of electrolysis time, the pH value decreases slightly at the beginning and then increases. The larger the current density became, the smaller the changes in pH became. With an increase in active chlorine concentration, the removal efficiencies of both NO and NO_x clearly increased. When the current density was 100 mA · cm⁻² for an electrolysis time of 5 min, the removal efficiencies of NO and NO_x were 69.7% and 53.7%, respectively. When the pH value of the electrolyzed seawater increased from 5.5 to 9, the removal efficiencies of NO and NO_x increased slowly, but decreased upon further increasing the pH value. When the pH value was 7, the removal efficiencies of NO and NO_x were 81% and 58%, respectively.

Key words electrolysis; sea water; residual chlorine; exhaust gas; denitrification

船舶运输承载了全球 90% 的货运总量^[1], 它为全球经济发展做出了巨大贡献。但船舶柴油机排放废气中含有硫氧化物(SO_x)、氮氧化物(NO_x)、颗粒物(PM)等多种污染物, 对大气环境造成了一定程度的污染, 也引起了人们的高度重视。2008 年, 国际海事组织海洋环境保护委员会第 58 次会议一致通过了 MARPOL73/78 公约附则 VI 关于减少船舶废气排放的修正案^[2], 该修正案对船舶废气排放提出了更高的

基金项目:交通部建设科技项目(2015328225150); 辽宁省教育厅一般科学研究项目(L2014198); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(3132016018)

收稿日期:2016-04-08; **录用日期:**2016-06-27

第一作者:于景奇(1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向:船舶柴油机废气处理技术。E-mail: yujq105551@dlmu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: hanzt@dlmu.edu.cn

要求,其中针对船舶 NO_x 排放限值问题,附则 VI 修正案制定了 Tier I、Tier II 和 Tier III 三级标准^[3]。为了减少船舶柴油机废气中 NO_x 排放,人们提出多种技术方法,如选择性催化还原(SCR)^[4]、废气再循环(EGR)^[5]、湿法洗涤脱硝等。但 SCR 存在工作温度高、催化剂易失效和初投资费用高等问题^[6]。EGR 装置复杂,且不适合现有船舶柴油机的改造^[7]。由于湿法洗涤脱硝可以同时脱除烟气中的 SO_x、PM 等其他污染物,吸引了国内外研究人员浓厚的兴趣。湿法脱硝技术主要是在溶液中添加一定量的氧化剂,如 KMnO₄^[8]、H₂O₂^[9]、NaClO₂^[10] 以及 ClO₂^[11],来促进 NO 氧化吸收。虽然湿法脱硝技术具有良好的脱硝效果,但需随船存储大量的氧化剂,且会对船舶的安全性造成不利影响,因此,亟需开发一种适合于船舶特点的湿法氧化脱硝方法。

NaClO 是常用消毒杀菌剂、漂白剂,被广泛的用于生活用水的消毒以及纺织物的氧化加工。NaClO 作为一种高效的氧化剂,可以通过电解海水或氯化钠溶液获得,制备成本低^[12]。在 NaClO 氧化脱硝方面,李颖等^[13]通过配制 NaClO/Ca(OH)₂ 溶液,研究了溶液 pH 值、模拟烟气温度、NaClO 浓度等对同时脱硫脱硝的影响。MONDAL 等^[14]研究了 NaClO 浓度、溶液 pH 值、吸收液温度对船舶柴油机废气同时脱硫脱硝的影响。鉴于船舶以营运为目的,不适宜携带大量的 NaClO 溶液,本文提出了一种基于无隔膜电解海水的船舶柴油机废气脱硝方法。通过实验研究了电极间距、电解时间、电流密度等不同电解条件对电解液中余氯浓度和 pH 值的影响,并结合喷淋反应器进一步研究了余氯浓度和电解液 pH 值对模拟烟气脱硝效果的影响。

1 实验原理与装置

1.1 无隔膜电解原理

无隔膜电解海水是以表面为稀有金属涂层的钛板为阳极,以纯钛板为阴极,对海水直接进行电解。溶液中反应方程式如下^[15]:

主反应:

阳极:



阴极:

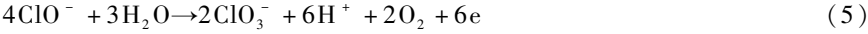


溶液:



副反应:

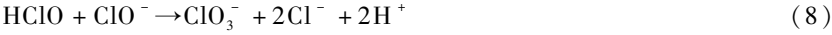
阳极:



阴极:



溶液:



其他反应:



其中反应(1)、(2)是无隔膜电解海水的主反应。反应(3)是阳极生成的 Cl₂ 通过扩散层向溶液中扩

散并水解生成次氯酸的反应,该反应的反应速率非常高。由于电解液 pH 值为碱性,所以水解生成的产物大部分是 ClO^- ^[16]。反应(5)、(7)、(8)和(9)是副反应,其中反应(5)是 ClO^- 在阳极继续被氧化的反应,反应(7)是 ClO^- 在阴极被还原的反应,这两个反应主要受到传质影响^[17]。在溶液温度低于 30 ℃ 以及电解液的 pH 值在 4~6 之外时,反应(8)可以忽略不计^[18]。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示,主要由无隔膜电解海水装置、模拟烟气实验台、喷淋反应器和烟气测量装置组成。其中电解槽内装有 2.2 L 模拟海水,其成分如表 1 所示,初始 pH 值为 8.2。采用表面为钎、铈氧化物涂层的钛平板电极作为阳极,纯钛板作为阴极,电极板尺寸均为 10 mm × 10 mm × 1.5 mm,采用恒电流模式进行电解。电解结束时,测量电解液的 pH 值和 NaClO 浓度(以余氯计算)^[19],其中 pH 值用 pH 计(S210, Mettler-Toledo)测量,余氯用碘量法进行测量^[20]。电解液通过蠕动泵泵入顶部内置一个不锈钢喷嘴的喷淋反应器。 N_2 纯气(纯度为 99.99%)与 NO 标准气体(浓度为 10%,其余 90% 为 N_2)经过减压阀和质量流量控制器后进入混合器进行充分混合,待 NO 浓度稳定后进入喷淋反应器,与喷嘴雾化后的液体进行气液反应。反应后的气体,一部分进入烟气分析仪(MGA5, 德国 MRU)进行气体成分和浓度的测量,其余直接排入大气。

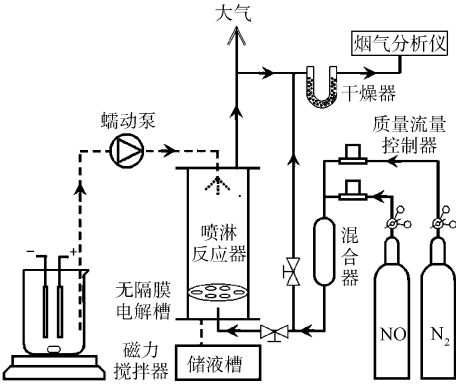


图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

表 1 模拟海水成分

Table 1 Simulated seawater composition

成分	浓度/(g · L ⁻¹)
MgCl ₂ · 6H ₂ O	11.11
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201
NaCl	24.53
Na ₂ SO ₄	4.09

本文中定义 NO 和 NO_x 的脱除率分别为:

$$\eta_{\text{NO}} = \frac{C_{\text{NO},\text{in}} - C_{\text{NO},\text{out}}}{C_{\text{NO},\text{in}}} \times 100\%$$
$$\eta_{\text{NO}_x} = \frac{C_{\text{NO}_x,\text{in}} - C_{\text{NO}_x,\text{out}}}{C_{\text{NO}_x,\text{in}}} \times 100\%$$

2 实验结果与讨论

2.1 电极间距对槽电压和余氯的影响

在电流密度为 100 mA · cm⁻²时,进行电解实验。分别研究电极间距对电解液中余氯浓度和槽电压的影响。其结果分别为图 2 和图 3 所示。

由图 2 可知,当电解时间一定时,在电极间距由 5 mm 增加到 25 mm 的过程中,电解液中余氯浓度相差不大。由图 3 可见,随着电极间距的增大,槽电压逐渐增大。电极间距对槽电压的影响主要集中在两个方面:一是电极间距的增大会导致溶液电阻的增加,当电流密度一定时,槽电压将会增加^[21];二是由于阳极与阴极都是析出气体的反应,当电流密度一定时,其阳极与阴极的产气量一定,电极间距越小,气体对溶液的搅拌能力越强,传质就会越好,降低浓差极化,使阳极和阴极的过电位降低,从而使槽电压降低。从降低能耗的角度考虑,实验中的电极间距选 5 mm 为宜。

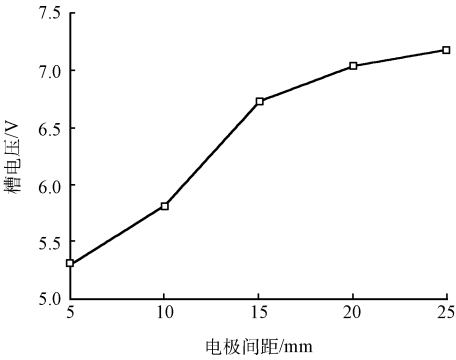
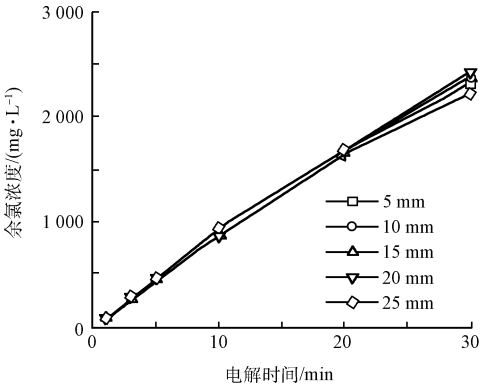


图 2 不同电极间距下电解时间对余氯浓度的影响

图 3 电极间距对槽电压的影响

Fig. 2 Effect of electrolysis time on residual chlorine concentration under different electrode space

Fig. 3 Effect of electrode space on cell voltage

2.2 电流密度对余氯浓度和 pH 值的影响

在电极间距为 5 mm 时,进行电解实验。分别研究电流密度对电解液中余氯浓度以及 pH 值的影响,其结果分别如图 4 和图 5 所示。

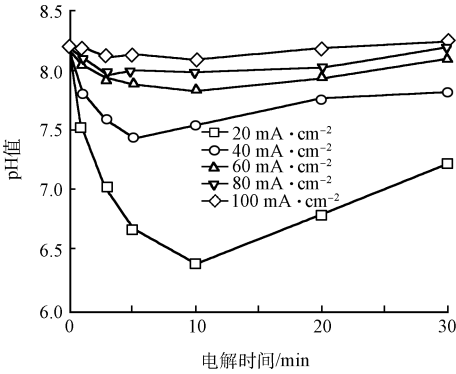
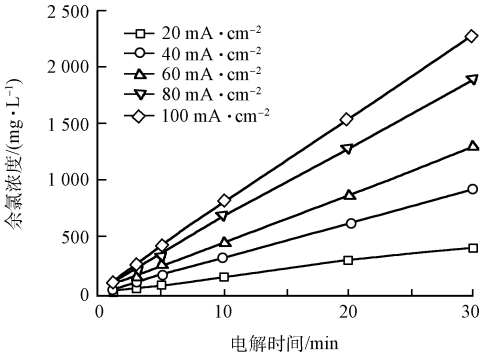


图 4 电流密度对余氯浓度的影响

图 5 电解时间和电流密度对 pH 值影响

Fig. 4 Effect of current density on chlorine residue concentration

Fig. 5 Effects of electrolysis time and current density on pH value

由图 4 可知,电流密度和电解时间均直接影响电解液中余氯浓度。当电流密度一定时,随着电解时间的增加,余氯浓度基本呈线性增加。当电解时间一定时,随着电流密度的增加,余氯浓度也几乎呈线性增加。由法拉第第一定律可知,相同时间内,电流越大,转移电荷量越多,产生的余氯就越多。当电流密度小于 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,阳极的析氯反应主要受电化学控制;而当电流密度大于 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,析氯反应主要受传质控制^[22],电解消耗的氯离子数大于从溶液中扩散到电极表面的氯离子数。所以电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 更为适宜。

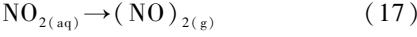
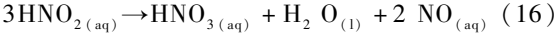
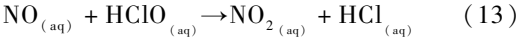
由图 5 可知,当电流密度一定时,随着电解时间的增加,电解液的 pH 值先降低后增加;当电解时间一定时,随着电流密度的增加,电解液 pH 值增加。当电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,随着电解时间的增加,电解液 pH 值维持在 8.2 左右。

2.3 电解时间对脱硝率的影响

在电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、电极间距为 5 mm 时,研究电解时间对脱硝率的影响。其结果如图 6 所示。

由图 6 可知,当电解时间小于 5 min 时, NO 和 NO_x 的脱除率都随着电解时间的增加而迅速增大,而当

电解时间大于 5 min 时,NO 和 NO_x 的脱除率增加缓慢。NO 的溶解度很低,其氧化吸收过程是 NO 被氧化为 NO₂,部分 NO₂ 被继续氧化生成硝酸和亚硝酸盐;未被氧化的 NO₂ 将会以气体的形式释放出来。其反应方程如下^[23]:



当电解时间小于 5 min 时,随着电解时间的增加,电解液中余氯浓度将线性增加,NO 更易被氧化为其他易溶的氮氧化物,达到提高脱硝效率的目的。当电解时间大于 5 min 时,NO 和 NO_x 的脱除率增长缓慢,原因是 NO 的溶解度有限,余氯浓度控制因素逐渐降低,其液相传质阻力成为反应的主要阻力。从适合船舶运行和电解电耗的角度考虑,电解时间为 5 min 更为合适。

2.4 电解液 pH 值对脱硝率的影响

在电流密度为 100 mA·cm⁻²、电极间距为 5 mm、电解时间为 5 min 时,研究电解液 pH 值对 NO 和 NO_x 的脱除率的影响。其结果如图 7 所示。

由图 7 可知,当电解液 pH 值在 4~5.5 时,NO 和 NO_x 的脱除率都随着 pH 值的增加而降低。出现该现象的原因是,电解液中余氯主要以 Cl₂、HClO 和 ClO⁻ 的形式存在,在酸性条件下主要是 HClO,且 pH 值越低溶液中的 Cl₂ 含量就越高。Cl₂ 与 NO 的反应是气相反应,传质效果好,NO 脱除率高,但 Cl₂ 是有毒气体且腐蚀性强,不适合船舶柴油机废气脱硝。当电解液 pH 值在 5.5~7 时,NO 和 NO_x 的脱除率都逐渐增加并趋于稳定,原因是电解液 pH 值在该范围内时,溶液中存在副反应(8),溶液中的一部分 ClO⁻ 发生氧化还原反应生成 ClO₃⁻ 和 Cl⁻,ClO₃⁻ 氧化能力比 ClO⁻ 差。当电解液 pH 值大于 7.5 时,随着 pH 值的增加,NO 和 NO_x 的脱除率都逐渐降低,出现该现象的原因是,碱性条件下电解液主要成分是 ClO⁻,其氧化还原电位是 0.90 V^[24],氧化能力差。综上所述,pH 值的最佳值为 7~7.5。

3 结论

- 1) 电解液中余氯的浓度随着电流密度和电解时间的增加近乎呈线性递增;槽电压随电极间距的增大而升高。出于降低能耗和实船应用的角度考虑,电流密度为 100 mA·cm⁻²,电极间距为 5 mm 较为合适。
- 2) 电解液中余氯浓度是影响模拟船舶柴油机废气 NO 和 NO_x 的脱除率的重要因素。当电流密度为 100 mA·cm⁻²、电极间距为 5 mm、电解时间为 5 min 时,NO 和 NO_x 的脱除率分别为 70% 和 54%。
- 3) 电解液中余氯的存在形式及其氧化性的强弱受电解液 pH 值影响。当 pH 值为 7 时,NO 和 NO_x 的脱除率分别为 81% 和 58%。

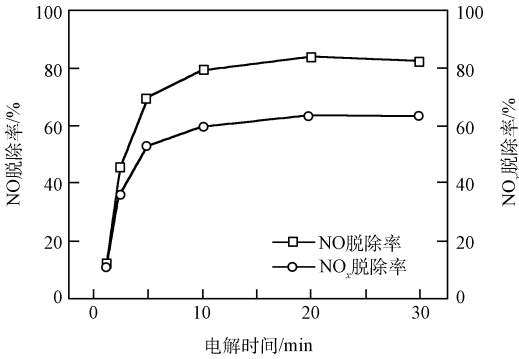


图 6 电解时间对 NO 和 NO_x 的脱除率的影响

Fig.6 Effect of electrolysis time on removal efficiencies of NO and NO_x

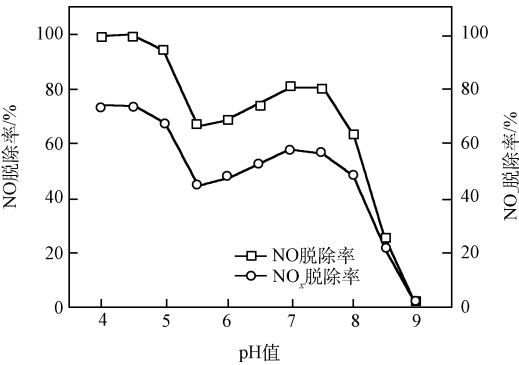


图 7 电解液 pH 值对 NO 和 NO_x 的脱除率的影响

Fig.7 Effect of pH value on the removal efficiencies of NO and NO_x

参 考 文 献

- [1] HELFRE J F, BOOT P A C. Emission Reduction in the Shipping Industry: Regulations, Exposure and Solutions [R]. Jul. 2013
- [2] VI I M O M A. NTC 2008 with guidelines for implementation 2013 ed [R]. International Maritime Organization: London, UK, 2013
- [3] ALEJANDFO H M. Study of Exhaust Gas Cleaning Systems for Vessels to Fulfill IMO III in 2016 [R]. Fachhochschule Kiel University of Applied Sciences, 2011
- [4] ROY S, HEGDE M S, MADRA S. Catalysis for NO_x abatement [J]. Applied Energy, 2009, 86(11):2283-2297
- [5] MAN Diesel Turbo. Emission Project Guide-MAN B W Two-stroke Marine Engines [R]. Tech rep, 2013
- [6] KWON D W, PARK K H, HONG S C. Enhancement of SCR activity and SO_2 resistance on VO_x/TiO_2 catalyst by addition of molybdenum [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284:15-324
- [7] YANG S, HAN Z, DONG J, et al. UV-Enhanced NaClO oxidation of nitric oxide from simulated flue gas [J]. Journal of Chemistry, 2016, 2016:1-8
- [8] CHU H, CHIEN T W, LI S Y. Simultaneous absorption of SO_2 and NO from flue gas with $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ solutions [J]. Science of the Total Environment, 2001, 275(1):127-135
- [9] THOMAS D, VANDERSCHUREN J. The absorption-oxidation of NO_x with hydrogen peroxide for the treatment of tail gas [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(11):2649-2654
- [10] SADA E, KUMAZAWA H, KUDO I, et al. Absorption of lean NO_x in aqueous solutions of NaClO_2 and NaOH [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1979, 18(2):275-278
- [11] JIN D S, DESHWAL B R, Park Y S, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO by wet scrubbing using aqueous chlorine dioxide solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135(1):412-417
- [12] ZHAO Y, HAO R, QI M. Integrative process of preoxidation and absorption for simultaneous removal of SO_2 , NO and Hg^0 [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269:159-167
- [13] 李颖, 钟文琪, 居静, 等. $\text{NaClO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 旋转喷雾脱硫脱硝的实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2015, 36(3):555-558
- [14] MONDAL M K, CHELLUBOYANA V R. New experimental results of combined SO_2 and NO removal from simulated gas stream by NaClO as low-cost absorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 217:48-53
- [15] YANAGASE K, YOSHINAGA T. The production of hypochlorite by direct electrolysis of sea water-influence of electrode gap [J]. Denki Kagaku, 1981, 49(5):274-280
- [16] SPASOJEVIĆ M, KRSTAJIĆ N, JAKŠIĆ M. Electrocatalytic optimization of faradaic yields in the chlorate cell process [J]. Surface Technology, 1984, 21(1):19-26
- [17] SPASOJEVIĆ M, RIBIĆ-ZELENOVIĆ L, SPASOJEVIĆ P, et al. Microstructure of new composite electrocatalyst and its anodic behavior for chlorine and oxygen evolution [J]. Ceramics International, 2012, 38(7):5827-5833
- [18] SPASOJEVIĆ M, KRSTAJIĆ N, SPASOJEVIĆ P, et al. Modelling current efficiency in an electrochemical hypochlorite reactor [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 93:591-601
- [19] JEONG H J, KIM H R, KIM K I, et al. NaOCl produced by electrolysis of natural seawater as a potential method to control marine red-tide dinoflagellates [J]. Phycologia, 2002, 41(6):643-656
- [20] GB 19106-2013. 次氯酸钠 [S]. 北京:中国标准出版社, 2013
- [21] 黄运涛, 彭乔. 极距和流速对海水电解用阳极的影响 [J]. 辽宁化工, 2005, 34(11):14-16
- [22] 黄运涛, 彭乔. 海水组成的变化对海水直接电解的影响 [J]. 辽宁化工, 2005, 34(6):237-240
- [23] CHEN L, HSU C H, YANG C L. Oxidation and absorption of nitric oxide in a packed tower with sodium hypochlorite aqueous solutions [J]. Environmental Progress, 2005, 24(3):279-288
- [24] 肖灵, 程斌, 莫建松, 等. 次氯酸钠湿法烟气脱硝及同时脱硫脱硝技术研究 [J]. 环境科学学报, 2011, 31(6):1175-1180