

引用格式:王沛寒,邹波,何鑫海,等.水力空化强化亚氯酸钠处理船舶柴油机尾气的研究[J].大连海事大学学报,2026,52(3):13-22.

水力空化强化亚氯酸钠处理船舶柴油机尾气的研究

王沛寒,邹波,何鑫海,杨云迪,杨金剛,宋立国*

(大连海事大学 轮机工程学院,辽宁 大连 116026)

摘要:针对船舶柴油机尾气湿法治理过程中普遍存在的 NO_x 脱除效率偏低、气液传质过程受限的技术瓶颈,本文依托“育鲲”轮柴油发电机的实际尾气条件搭建实船实验平台,开展水力空化强化亚氯酸钠(NaClO_2)溶液脱硫脱硝的系统性研究,分别探究淡水溶剂体系下 NaClO_2 浓度、 Cl^- 浓度,以及海水溶剂体系下空化反应器进出口压差、溶液温度、初始pH对尾气中 NO_x 、 SO_2 脱除性能的影响规律。结果表明:水力空化可显著强化低浓度 NaClO_2 对 NO_x 和 SO_2 的协同脱除效果;以海水作为溶剂时的脱硝性能显著优于淡水体系;空化反应器前后压差、溶液温度及初始pH对脱硝效果的影响均存在适宜区间。本文研究范围内确定的最优运行工况为:浓度0.3 mmol/L的 NaClO_2 海水溶液、空化反应器前后压差500 kPa、溶液温度30℃、初始pH=6。该技术可有效适配船舶柴油机尾气的实际治理需求,具备良好的工程应用潜力。

关键词:船舶柴油机尾气;水力空化;亚氯酸钠(NaClO_2); 脱硫脱硝

中图分类号:X736.2

文献标志码:A

文章编号:1006-7736(2026)03-0013-10

doi:10.16411/j.cnki.issn1006-7736.2026.03.002

Research on hydrodynamic cavitation-enhanced NaClO_2 treatment of marine diesel engine exhaust

Wang Peihan, Zou Bo, He Xinhai, Yang Yundi,

Yang Jingang, Song Liguang*

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

Abstract: To address the technical bottlenecks of low NO_x re-

moval efficiency and gas-liquid mass transfer limitation in wet treatment of marine diesel engine exhaust, an on-board experimental platform was established based on the actual exhaust gas conditions of the diesel generator aboard the training ship “Yukun”, and a systematic investigation was conducted on hydrodynamic cavitation-enhanced desulfurization and denitrification by using NaClO_2 solution. The effects of NaClO_2 concentration and Cl^- concentration in the freshwater system, as well as the pressure difference across the cavitation reactor, solution temperature, and initial pH in the seawater system, on the NO_x and SO_2 removal performance from exhaust gas were investigated, respectively. Results show that hydrodynamic cavitation can significantly enhance the simultaneous removal of NO_x and SO_2 in low-concentration NaClO_2 systems. The denitrification performance in seawater is significantly better than that in freshwater. In addition, the effects of the pressure difference across the cavitation reactor, solution temperature, and initial pH on denitrification performance all exhibit optimal ranges. The optimal operating conditions determined within the scope of this study are as follows: NaClO_2 seawater solution at a concentration of 0.3 mmol/L, a pressure difference of 500 kPa across the cavitation reactor, a solution temperature of 30℃, and an initial pH of 6. This technology can effectively meet the practical treatment requirements of marine diesel engine exhaust and has good application potential.

Key words: marine diesel engine exhaust gas; hydrodynamic cavitation; sodium chlorite (NaClO_2); desulfurization and denitrification

收稿日期:2026-03-04;修回日期:2026-06-18

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52571401;52071046);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(313205224)

作者简介:王沛寒(2000—),男,硕士生;宋立国*(1983—),男,博士,教授,博士生导师,无限航区一等轮机长, E-mail: songliguo@dlmu.edu.cn

0 引言

据联合国贸易和发展会议《海运述评 2025》统计,2024 年全球海运贸易量达 127.20 亿 t,同比增长 2.2%;截至 2025 年初,全球商船船队规模达 11.25 万艘(统计口径为 100 总吨及以上),其中,1000 总吨及以上约 6.03 万艘^[1]。船舶排放的尾气含有高浓度的氮氧化物(NO_x)、硫氧化物(SO_x)及颗粒物(PM)等,是港口及近海区域大气污染的主要来源^[2-4]。随着低硫燃油及各类新型替代燃料的推广,船舶 SO_x 排放已得到有效控制^[5]。然而, NO_x 因溶解度低导致湿法脱除困难;采用选择性催化还原(SCR)或废气再循环(EGR)脱硝,则面临需增设额外装置以及 SO_x 对脱硝催化剂产生毒化作用等问题^[6]。因此,开发适用于船舶的 NO_x/SO_x 同时治理技术已成为船舶污染控制领域的重要研究方向^[7-8]。

水力空化作为一种过程强化技术,可在局部压力骤降与恢复过程中诱导空化泡形成、发展和溃灭,并在气泡溃灭瞬间产生微射流、冲击波及活性自由基,从而强化气液传质与氧化反应过程^[9-10]。本文课题组前期开展了水力空化协同纳米铁酸钴催化 PMS 脱硝研究,系统考察了空化强化条件下 PMS 浓度、温度、压力差、催化剂浓度及海水碱活化等因素对 NO_x 脱除率的影响,并取得了较好的脱硝效果^[11]。然而,该方法在药品用量、能量消耗和反应条件方面仍存在不足。亚氯酸钠(NaClO_2)在酸性条件下可生成二氧化氯(ClO_2)等活性物种,可将难溶的一氧化氮(NO)氧化为更易吸收的高价含氮产物,并可与二氧化硫(SO_2)吸收过程耦合,实现脱硫脱硝协同脱除^[12-14]。文献^[15-17]表明,采用 NaClO_2 脱硝时的药剂浓度一般为 10.0~200.0 mmol/L,但由于反应过程中生成 NO_2 ,即使 NaClO_2 浓度高达 200.0 mmol/L, NO_x 脱除率也不超过 81%^[17]。 NaClO_2 具有较好的氧化脱硝活性,但现有研究多集中于模拟烟气或工业废气的处理^[18-21]。相比之下,其在真实船舶尾气条件下的应用研究较少,尤其是将 NaClO_2 与水力空化耦合,并以海水为溶剂体系开展的研究鲜有报道。为实现低浓度单一药品的高效脱硝,本文结合真实船舶尾气条件和船上工作

环境,开展水力空化强化 NaClO_2 溶液处理船舶柴油机尾气的实验研究。

本文以“育鲲”轮柴油发电机尾气为研究对象构建实验平台,系统考察淡水条件下 NaClO_2 浓度、 Cl^- 浓度,以及海水条件下空化反应器前后压差、溶液温度及初始 pH 对尾气中 NO_x 、 SO_2 脱除性能的影响。在 NaClO_2 浓度为 0.3 mmol/L 的海水溶液、空化反应器前后压差 500 kPa、溶液温度 30 ℃、初始 pH = 6 的条件下,柴油机尾气中 NO_x 与 SO_2 的脱除率均达到 100%。本研究为船舶柴油机尾气同步脱硫脱硝提供了理论和实验依据。

1 实验设计与测试方法

1.1 试验材料与设备

试验所用试剂: NaClO_2 、氯化钠(NaCl)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H_2SO_4),均为分析纯级。试验用纯水(18.2 MΩ cm, 25.0 ℃)由 Milli-Q Plus 水净化系统(Millipore)制备。标准气体 N_2 (纯度 ≥ 99.999%)购自大连科瑞气体有限公司。

试验主要设备包括:成都新为诚科技有限公司生产的 HSP11070T-24V 型水泵, Mazzei Injector Company, LLC 生产的 287 型文丘里射流器,湖北锐意自控系统有限公司生产的 Gasboard-3000UV 烟气分析仪及瑞典 SenseAir 生产的 AirNow 二氧化碳检测仪。溶液 pH 采用 Mettler-Toledo S210 型 pH 计测定。试验场地设于大连海事大学“育鲲”轮上。尾气取自船舶 Wärtsilä 520W4L2 型柴油发电机的排烟管。

1.2 试验系统与流程

本文构建的船舶柴油机尾气处理试验系统如图 1 所示。该系统主要由水箱、温控单元、水力空化反应器、烟气引入系统、气液分离系统及尾气分析系统组成。试验过程中, NaClO_2 溶液加入水箱后在系统内循环使用,不连续排放。

高压水泵将吸收液自水箱输送至文丘里射流器(空化反应器),通过调节射流器前后阀门控制压差。溶液高速通过喉部时形成局部低压区,从而将柴油机尾气从废气管路中吸入。烟气与吸收液在空化反应器中充分接触并发生传质与氧化反应,随后进入气液分离器实现分离。处理后的气体进入烟气分析仪进行在线检测,液体则返回水箱继续循环。该系统构成闭路循环回路,可在较

稳定的工况下研究实船尾气条件下的脱硫脱硝过程。

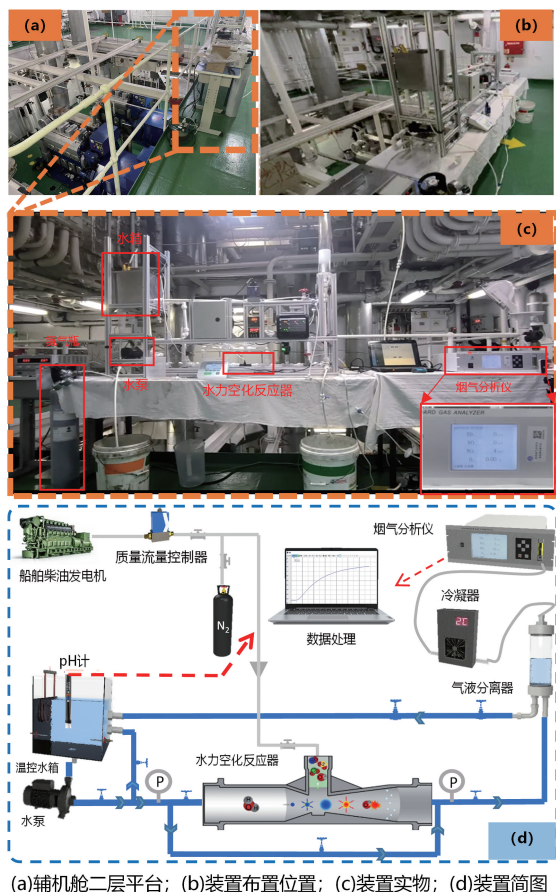


图1 船舶柴油机尾气处理试验系统

Fig.1 Marine diesel engine exhaust gas treatment experimental system

1.3 测试方法与评价指标

采用在线烟气分析仪实时测定尾气中的 NO 、 NO_2 、 NO_x (NO_x 为 NO 与 NO_2 之和)、 SO_2 及 CO_2 体积分数,并通过 pH 计监测循环液酸碱度变化。为评价系统脱硫脱硝性能,本文选取 NO_x 脱除率、 SO_2 脱除率、 CO_2 吸收率及 NO_x 脱除率达到 100% 的持续时间 (Duration of NO_x 100% removal, DNR) 作为主要评价指标,其计算式如下:

$$\varphi_{\text{NO}_x, \text{out}} = \varphi_{\text{NO}, \text{out}} + \varphi_{\text{NO}_2, \text{out}} \quad (1)$$

$$\eta_{\text{NO}_x} = \frac{\varphi_{\text{NO}_x, \text{in}} - \varphi_{\text{NO}_x, \text{out}}}{\varphi_{\text{NO}_x, \text{in}}} \quad (2)$$

$$\eta_{\text{SO}_2} = \frac{\varphi_{\text{SO}_2, \text{in}} - \varphi_{\text{SO}_2, \text{out}}}{\varphi_{\text{SO}_2, \text{in}}} \quad (3)$$

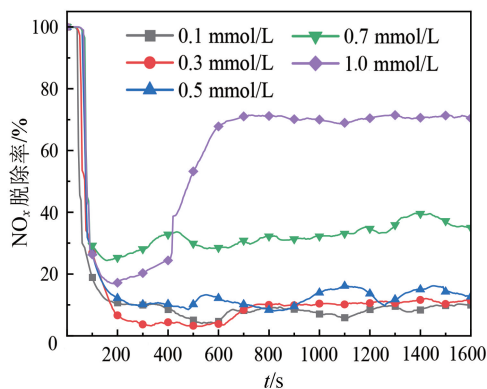
$$\eta_{\text{CO}_2} = \frac{\varphi_{\text{CO}_2, \text{in}} - \varphi_{\text{CO}_2, \text{out}}}{\varphi_{\text{CO}_2, \text{in}}} \quad (4)$$

式中: $\varphi_{\text{NO}_x, \text{in}}$ 、 $\varphi_{\text{SO}_2, \text{in}}$ 、 $\varphi_{\text{CO}_2, \text{in}}$ 分别为 NO_x 、 SO_2 、 CO_2 的初始体积分数; $\varphi_{\text{NO}_x, \text{out}}$ 、 $\varphi_{\text{SO}_2, \text{out}}$ 、 $\varphi_{\text{CO}_2, \text{out}}$ 为尾气经脱除处理后对应的体积分数。

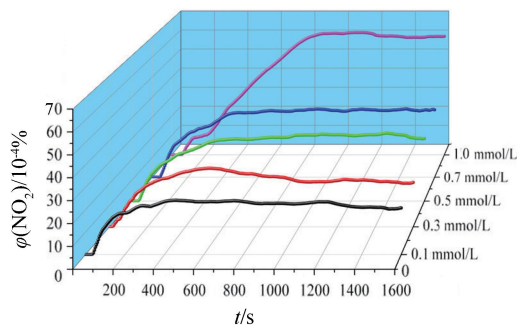
2 实验结果及分析

2.1 NaClO_2 淡水溶液浓度对船舶尾气处理的影响

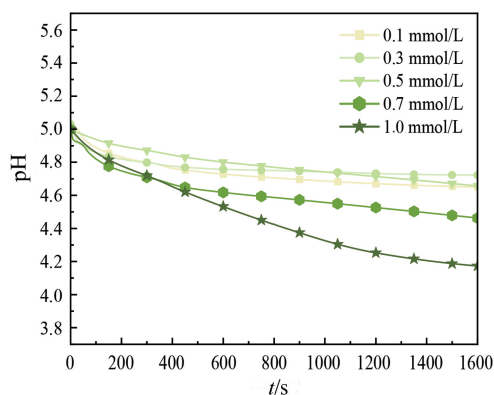
为探究 NaClO_2 浓度对水力空化强化 NaClO_2 淡水溶液处理船舶柴油机尾气的影响,在 0.1 ~ 1.0 mmol/L 的浓度范围内开展系列实验。实验采用“育鲲”轮柴油发电机的实际排放尾气作为处理对象。实验条件设置如下:淡水 4.0 L,溶液温度 35 °C 且实验全程保持恒定,空化反应器入口压力 410 kPa、出口压力 10 kPa,初始 pH 为 5.0,烟气采样流量 1.0 L/min。实测初始 NO 体积分数为 $(800 \sim 900) \times 10^{-4} \%$, SO_2 体积分数为 $(15 \sim 20) \times 10^{-4} \%$, CO_2 体积分数为 4% ~ 6%, O_2 体积分数为 14% ~ 15%。实验结果如图 2 所示。



(a) 不同 NaClO_2 浓度下 NO_x 脱除率随时间的变化



(b) 不同 NaClO_2 浓度下 NO_2 体积分随时间的变化



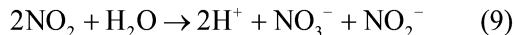
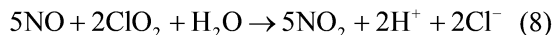
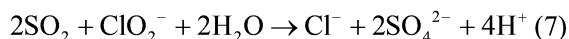
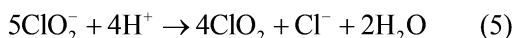
(c) 不同 NaClO_2 浓度下 pH 随时间的变化

图 2 淡水工况下 NaClO_2 浓度对实验结果的影响

Fig.2 The influence of NaClO_2 concentration on the experimental results under freshwater conditions

由图 2(a) 可知, NO_x 脱除率随 NaClO_2 浓度增大而提高。当 NaClO_2 浓度由 0.1 mmol/L 升至 1.0 mmol/L 时, NO_x 脱除率由 6.91% 升至 75.17%。Flagiello 等^[18] 在湿式洗涤塔中采用浓度为 27.6~110.6 mmol/L 的 NaClO_2 溶液处理模拟烟气时, 得到的 NO_x 最高脱除率约为 65%。相比之下, 本文在更低 NaClO_2 浓度条件下实现了 75.17% 的 NO_x 脱除率, 表明水力空化强化可在较低氧化剂投加量下保持较好的脱硝性能。需要指出的是, 尽管提高 NaClO_2 浓度有利于提升 NO_x 脱除率, 但并不能同步消除中间产物 NO_2 的积累现象。图 2(a) 中, 在 0~100 s 时, NO_x 脱除率快速下降, 这是由于实验开始前通入 N_2 吹扫, 致使实验初始 NO 体积分数为 0。通入尾气后, 系统内留存的 N_2 会被待处理烟气逐步置换。经过反应处理后的尾气中既存在未脱除的 NO , 同时伴有 NO_2 生成, 故而在 0~100 s 内, NO_x 体积分数会快速上升至脱除处理后对应的 NO_x 体积分。如图 2(b) 所示, 随着 NaClO_2 浓度升高, 出口 NO_2 体积分数呈先升高后波动变化的趋势, 在 NaClO_2 浓度为 1.0 mmol/L 时, 出口 NO_2 体积分数最高达 $60 \times 10^{-4}\%$ 。该现象表明, 水力空化强化 NaClO_2 脱硝时, NO 的去除并非一步完成, 而是先被氧化为中间产物 NO_2 , 再进一步转化为更高价态含氮物种并被液相吸收。

NaClO_2 浓度影响实验的相关化学反应式如下:

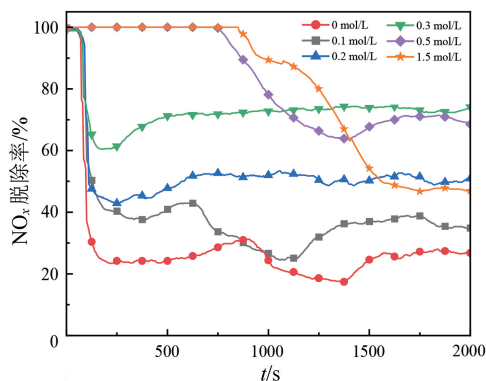
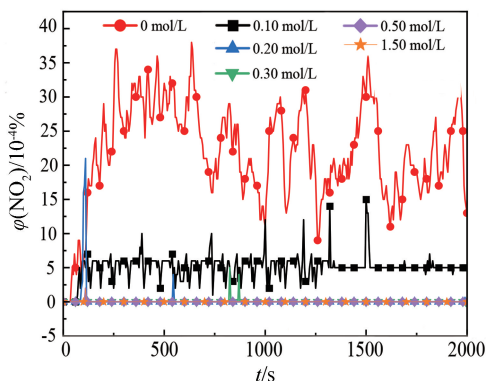
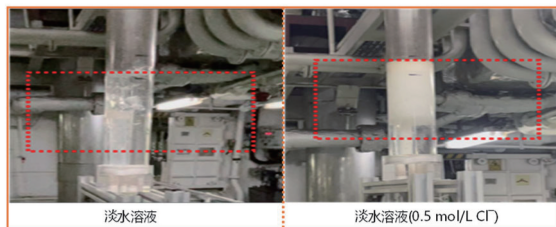


在酸性条件下, NaClO_2 会水解产生 ClO_2 (式(5)), 但因为 NaClO_2 水解速度较慢, 产生的 ClO_2 并不多, 因此, 实验初期 NO 的氧化主要由亚氯酸根 (ClO_2^-) 完成 (式(6))。 SO_2 在水中的溶解性与反应活性均高于 NO , 其优先被吸收、氧化会消耗部分氧化剂, 同时生成酸性产物, 进而造成溶液 pH 下降 (式(7))。酸性增强又会进一步促进反应正向进行, 使体系中 ClO_2 生成量增加, NO_x 脱除率随之上升 (式(8))。随着溶液空化过程的持续进行, NO 的脱除反应途径增多, NO 氧化的初步产物 NO_2 大量产生。当后续液相吸收与深度转化过程 (式(9)) 未能与前段氧化速率匹配时, NO_2 便可能作为中间产物在出口侧发生累积, 不仅降低总脱硝过程的匹配性, 还可能带来二次污染风险。在该过程中, 体系反应产生的酸量大于消耗的酸量, 这与图 2(c) 中 pH 持续缓慢下降的变化趋势一致。因此, 高浓度 NaClO_2 虽然提高了 NO 的初步氧化能力, 但若后续转化过程无法同步强化, 则容易出现图 2(b) 所示的 NO_2 逸出现象。

2.2 NaClO_2 淡水溶液中添加 Cl^- 对脱硝率的影响

为探究不同 Cl^- 浓度对水力空化强化 NaClO_2 淡水溶液处理船舶柴油机尾气效果的影响, 在 Cl^- 浓度为 0~1.5 mol/L 的范围内 (使用 NaCl 调配) 开展系列实验, 结果如图 3 所示。实验条件设置如下: 淡水体积 4.0 L, NaClO_2 浓度 0.3 mmol/L, 溶液温度、空化反应器前后压差、初始 pH、烟气流量及烟气中各气体初始体积分均与前文实验一致。

由图 3(a)、(b) 可知, 随着 Cl^- 浓度升高, 体系整体脱硝性能增强, NO_2 逸出量逐步降低。在纯淡水条件下, NO_x 平均脱除率为 23.5%, 出口处 NO_2 最大体积分数为 $37 \times 10^{-4}\%$ 。 Cl^- 浓度为 0~0.3 mol/L 时, NO_x 脱除率在 0~100 s 内逐渐下降; 随着 Cl^- 浓度增大, 脱硝效果增强, 当 Cl^- 浓度为 0.5 mol/L 与 1.5 mol/L 时, 脱硝效果明显提升。 Cl^- 浓度为 0.5 mol/L 时, NO_x 脱除率在前 800 s 内稳定保持在 100%, 且全程未检测到明显的 NO_2 逸

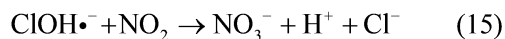
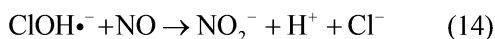
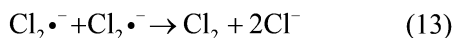
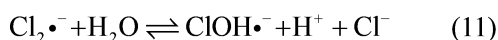
(a) 不同 Cl^- 浓度下 NO_x 脱除率随时间的变化(b) 不同 Cl^- 浓度下 NO_2 体积分数随时间的变化

(c) 气液分离器处气泡情况

图3 淡水工况下 Cl^- 浓度对实验结果的影响Fig.3 The influence of Cl^- concentration on the experimental results under freshwater conditions

出现现象,说明在该实验条件下, Cl^- 的引入不仅提高了 NO 的整体去除能力,也有利于抑制 NO 在气相中的累积。

Cl^- 浓度影响实验的相关化学反应式如下:



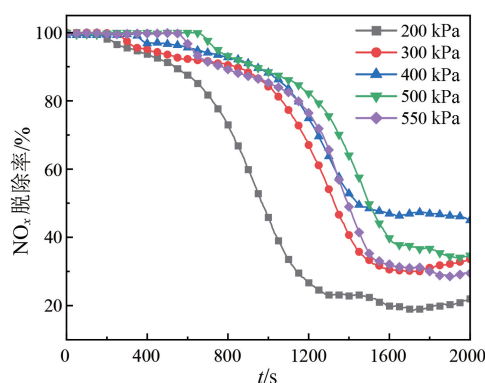
从机理上看, Cl^- 在该体系中的作用主要体现在活性氯物种生成与空化传质强化两个方面。首先, Cl^- 并非单纯的惰性电解质,而是可参与空化诱导的自由基链式反应,进而生成氯自由基($\text{Cl}\cdot$)、二氯阴离子自由基($\text{Cl}_2\cdot^-$)和次氯酸自由基阴离子($\text{ClOH}\cdot^-$)等活性物种^[22](相关反应见式(10)~(15))。这些活性氯物种可促进 NO 的氧化及 NO_2 的进一步转化,从而降低 NO_2 在气相中的累积。因此, Cl^- 浓度升高后,图 3(b) 中 NO_2 逸出受到明显抑制。其次, Cl^- 浓度升高还会改变液相物性及空化行为,从而强化传质过程。由图 3(c) 可知,相比淡水体系,高盐体系在气液分离器处表现出更高的气泡密度与更小的气泡尺寸,说明盐度升高后,体系中形成了更加致密的气泡群,且更小更密集的空化泡有利于提高气液接触面积,增强气泡溃灭时局部扰动与界面更新速率,从而促进 NO_x 与氧化剂之间的接触和反应。相关研究表明,盐度变化会影响空化泡的成核、增长和溃灭行为,并进一步改变水力空化过程中的传质和高级氧化效果^[9-10,23]。因此,在接近天然海水浓度的 Cl^- 条件下,体系可实现更高的 NO_x 脱除率和更低的 NO_2 逸出率,说明 Cl^- 对氧化反应与空化强化具有协同促进作用。

综上, Cl^- 的引入可显著提高水力空化强化 NaClO_2 淡水溶液的脱硝性能。图 3 结果表明,在本文考察范围内, Cl^- 浓度由 0 提高至 0.5 mol/L 时, NO_x 脱除效果改善明显,且 NO_2 逸出现象得到有效抑制; Cl^- 浓度继续升高时,体系平均脱硝性能未有明显提升。因此,在本文实验条件下,0.5 mol/L 的 Cl^- 浓度更有利于体系获得较优脱硝效果。

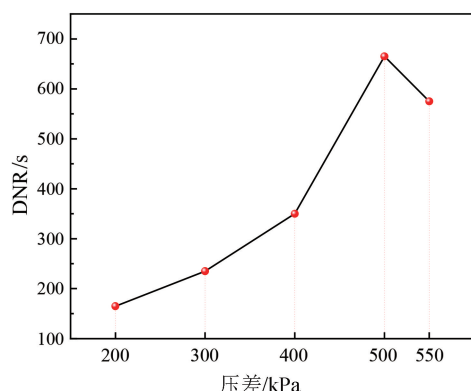
2.3 海水工况下压差对脱硝性能的影响

上述研究表明,在 NaClO_2 淡水溶液中加入 Cl^- 能够显著提升脱硝效果。海水富含 Cl^- ,其作为反应介质可能更有利于发挥 Cl^- 对体系脱硝性能的促进作用。因此,本文进一步采用海水作为溶剂开展水力空化反应器前后压差对柴油机尾气脱硝性能影响的实验研究。实验条件设置如下:水力空化反应器前后压差范围为 200~550 kPa,海水体积 4.0 L, NaClO_2 浓度、溶液温度、初始 pH、

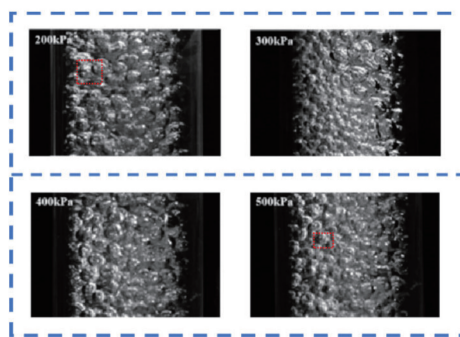
烟气流量及烟气中各气体初始体积分数均与前文实验一致。实验结果如图 4 所示。



(a) 不同压差下 NO_x 脱除率随时间的变化



(b) 不同压差下 DNR 持续时间的变化



(c) 不同压差下空化反应器出口的气泡状态

图 4 海水工况下压差对实验结果的影响

Fig.4 The influence of pressure difference on the experimental results under seawater conditions

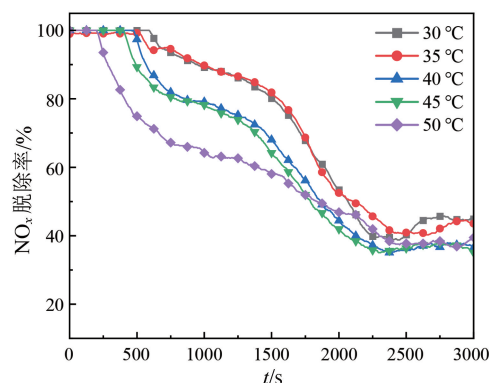
由图 4(a) 可知,在 $t=2000$ s,空化反应器前后压差分别为 200、300、400、500 和 550 kPa 时, NO_x 脱除率分别为 20%、31%、46%、35% 和 30%。这表明 500 kPa 虽不是实验末期 NO_x 脱除率最高的条件,但其 DNR 持续时间最长,综合脱硝效果最佳。由图 4(b) 可知,随着空化反应器前后压差

由 200 kPa 提高至 500 kPa, DNR 由 160 s 依次增至 240 s、350 s 和 670 s, NO_x 脱除曲线整体上移,表明适当增大压差有利于增强脱硝能力;当压差继续升至 550 kPa 时, DNR 回落至 580 s。由图 4(c) 可知,压差升高后空化反应器出口气泡数量增多、尺寸减少,表明更高压差有利于增强空化泡生成与溃灭,从而强化气液传质与氧化反应过程。

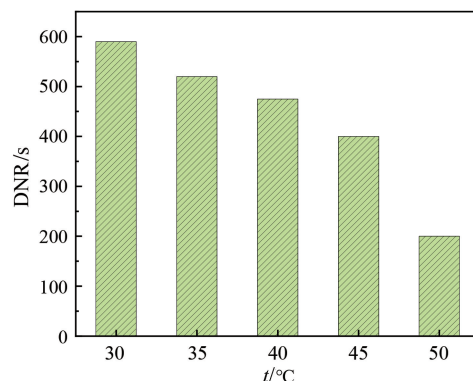
综上,在本文实验范围内,提高空化反应器前后压差有利于提升 NaClO_2 海水溶液体系的脱硝性能。压差为 500 kPa 时,综合脱硝效果最佳。

2.4 海水工况下温度对脱硝性能的影响

温度变化会同时对气液传质、液相反应速率及活性物种生成产生影响。为探究溶液温度对水力空化 NaClO_2 海水溶液处理船舶柴油机尾气效果的影响,在 $30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内开展系列实验。实验条件设置如下:海水 4.0 L, NaClO_2 浓度、空化反应器压差、初始 pH、烟气流量及烟气中各气体初始体积分数均与前文实验一致。实验结果如图 5 所示。



(a) 不同温度下 NO_x 脱除率随时间的变化



(b) 不同温度下 DNR 持续时间的变化

图 5 海水工况下温度对实验结果的影响

Fig.5 The influence of temperature on the experimental results under seawater conditions

由图 5(a)可知,不同温度条件下, NO_x 脱除率曲线在整个反应过程中存在明显差异。在反应前期,30℃和35℃条件下, NO_x 脱除率均可较长时间保持在95%以上,而40、45和50℃条件下,脱硝率开始下降。 $t=1000\text{ s}$ 时,30、35、40、45和50℃条件下, NO_x 脱除率分别为90%、88%、78%、79%和65%; $t=2000\text{ s}$ 时,上述温度条件下的 NO_x 脱除率分别降至52%、50%、45%、42%和47%; $t=3000\text{ s}$ 时, NO_x 脱除率进一步降至45%、43%、36%、35%和40%。总之,30℃条件下, NO_x 脱除率整体最高,高脱硝平台维持时间最长;50℃条件下,脱硝率前期下降最快,高效持续时间最短,后期与其余高温组脱除率差距缩小。

由图 5(b)可知,30、35、40、45和50℃条件下的DNR分别为590 s、520 s、470 s、400 s和200 s。与30℃相比,35、40、45和50℃条件下的DNR分别减少70 s、120 s、190 s和390 s,对应降幅分别为11.9%、20.3%、32.2%和66.1%;其中,50℃条件下的DNR仅为30℃条件下的33.9%。这说明随着温度升高,体系维持100%脱硝状态的能力在明显减弱。

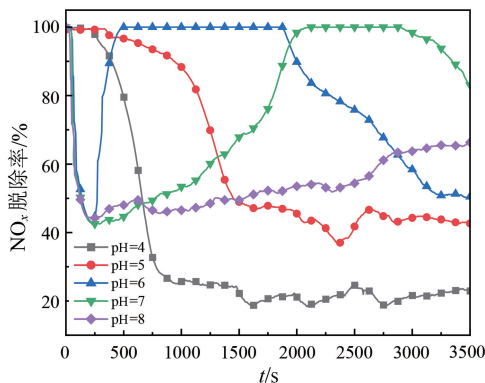
上述结果说明,在本文实验范围内,30℃时体系综合脱硝效果最佳,而温度继续升高会同时削弱脱硝效率与稳定性。究其原因:其一,温度升高会降低NO等气体在液相中的溶解度,从而削弱气液传质驱动力;其二,高温条件下 ClO_2 等活性氧化物种更易发生逸散或分解,导致体系中可用于持续氧化NO的有效氧化剂浓度下降;其三,温度升高还会提升液体饱和蒸气压,使空化泡内蒸汽含量增加,削弱气泡溃灭时的有效压缩强度,最终导致空化强化传质与促反应能力下降^[24-25]。在上述因素共同作用下,图 5(a)中高温组 NO_x 脱除曲线整体下移,图 5(b)中DNR也由590 s逐步缩短至200 s。

2.5 海水工况下初始 pH 对船舶尾气处理的影响

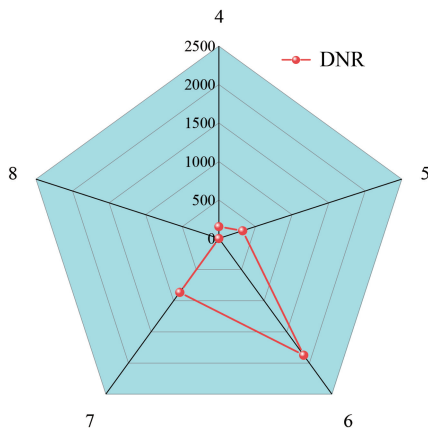
初始 pH 直接影响 NaClO_2 的活化及活性氧化物种生成,是决定体系脱硝性能的重要参数^[26]。为探究不同初始 pH 对水力空化强化 NaClO_2 海水溶液处理船舶柴油机尾气效果的影响,在初始 $\text{pH}=4\sim 8$ 范围内开展系列实验。实验条件设置如下:海水体积4.0 L, NaClO_2 浓度、溶液温度、空化反应器压差、烟气流量及烟气中各气体初始体积

分数均与前文实验一致。实验结果如图 6 所示。

由图 6(a)、(b)可知,初始 pH 对体系实现100%脱硝所需时长、DNR 持续时间及全过程稳定性均有显著影响。初始 pH 由4提高至5时,DNR 由258 s增至490 s,表明适度提高初始 pH 有利于延长体系的高效脱硝持续时间。进一步分析图 6(a)可知,初始 $\text{pH}=4$ 时,体系在反应初期虽可迅速达到较高脱硝率,但约600 s后, NO_x 脱除率快速下降至30%以下;初始 $\text{pH}=5$ 时,体系脱硝稳定性有所改善,但在约1500 s后仍下降至50%左右;相比之下,初始 $\text{pH}=6$ 时,体系综合表现最佳,不仅前期可较快实现100%脱硝,而且高效运行持续时间明显延长,约1900 s后,脱硝率才开始明显下降;初始 $\text{pH}=7$ 时,体系前期脱硝率仅为40%~50%,约2000 s后达到100%;初始 $\text{pH}=8$ 时, NO_x 脱除率全程仅由45%升至65%,始终未完全脱硝。上述结果表明,过低初始 pH 虽有利于体系快速建立强氧化环境,但持续性不足;过高初始 pH 则会明显延缓高效脱硝状态建立。



(a) 不同初始 pH 下 NO_x 脱除率随时间的变化



(b) 不同初始 pH 下 DNR 持续时间的变化

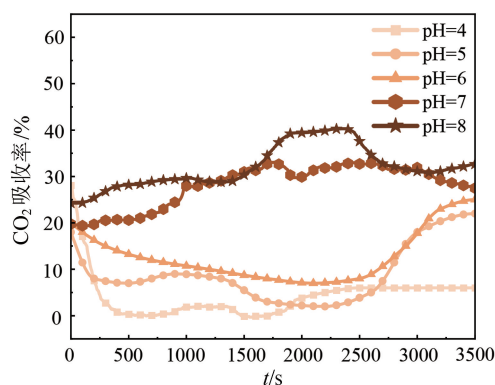
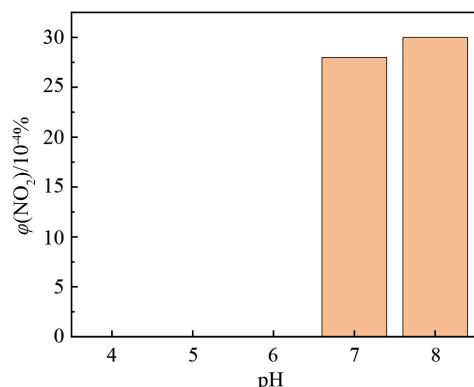
(c) 不同初始 pH 下 CO_2 吸收率随时间的变化(d) 不同初始 pH 下产生的 NO_2 体积分数

图 6 海水工况下初始 pH 对实验结果的影响

Fig.6 The influence of the initial pH on the experimental results under seawater conditions

造成上述差异的原因在于初始 pH 会直接影响 NaClO_2 的活化方式及活性氧化物种的生成速率。酸性条件下, ClO_2^- 更易活化生成 ClO_2 , 进而促进 NO 的快速氧化, 因此, 较低初始 pH 下, 脱硝体系更易在反应初期获得较高脱硝率。然而, 当初始 pH 过低时, 活性氧化剂生成与消耗过程均较快, 不利于高效脱硝状态的持续, 这与 pH = 4 时 DNR 仅为 258 s 的结果相一致。随着初始 pH 升高, 体系中 H^+ 浓度下降, NaClO_2 活化速率减慢, 导致高效氧化环境建立滞后, 因此, 图 6(a) 中 pH = 7、8 条件下, 100% 脱硝出现时间明显后移, 甚至在 pH = 8 条件下, 始终未实现完全脱硝。

由图 6(c) 可知, 随着初始 pH 升高, 体系对 CO_2 的吸收能力逐渐增强。在 $t = 3500$ s, 初始 pH = 4、5、6、7 和 8 条件下, CO_2 吸收率分别为 5%、22%、25%、27% 和 32%。这说明在较高初始 pH 条件下, 海水体系中的碳酸盐/碳酸氢盐缓冲作用更显著。已有研究表明, 碳酸氢根 (HCO_3^-)

和碳酸根 (CO_3^{2-}) 可作为 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂, 将其转化为氧化能力相对较弱的碳酸根自由基 ($\text{CO}_3\cdot^-$)^[27], 从而削弱体系中强氧化自由基对 NO_x 的去除作用。因此, 较高初始 pH 条件下 CO_2 吸收增强, 也从侧面说明自由基有效利用率下降, 这不利于体系快速建立并维持高效脱硝状态。

由图 6(d) 可知, 较高初始 pH 会促进 NO_2 中间产物在出口气中的累积。初始 pH = 4、5 和 6 时, 出口 NO_2 体积分数为 0; 而当初始 pH 提高至 7、8 时, 出口 NO_2 体积分数分别增加至 $28 \times 10^{-4}\%$ 和 $30 \times 10^{-4}\%$ 。该结果说明, 在较高初始 pH 条件下, NO 虽可发生一定程度的氧化, 但 NO_2 的进一步氧化与液相吸收过程未能有效匹配, 导致 NO_2 在气相中累积; 过高初始 pH 不仅削弱了体系前期脱硝能力, 也不利于中间产物的深度去除。

综上, 初始 pH 对水力空化强化 NaClO_2 海水溶液脱硝性能的影响并非单调变化, 而是存在明显适宜区间。初始 pH = 4 时, 体系较早达到高脱硝率, 但稳定性不足, DNR 仅为 258 s; 初始 pH = 5 时, DNR 提高至 490 s; 初始 pH = 6 时, 体系兼具高效脱硝启动快、持续时间长、 NO_2 逸出低的特点, 综合性能最优; 初始 pH = 7、8 时, 体系则表现出高效脱硝滞后、 CO_2 吸收增强及 NO_2 积累加剧等特征。对比可见, 在本文研究范围内, 初始 pH = 6 更有利于体系获得较优的综合脱硝效果。

3 结 论

本文基于“育鲲”轮柴油发电机尾气构建实船实验平台, 探究水力空化强化 NaClO_2 体系处理船舶柴油机尾气的规律。主要结论如下:

(1) 水力空化可显著强化低浓度 NaClO_2 对船舶柴油发电机尾气中 NO_x 和 SO_2 的协同脱除。在本文实验条件下, 提高 NaClO_2 浓度能够增强体系对 NO 的氧化能力, 但过高浓度的 NaClO_2 也会导致前段氧化速度过快, 引起 NO_2 累积。脱硝过程受“前段氧化—后续吸收/深度转化”匹配关系的直接主导。

(2) 相较于纯淡水条件, 海水或高 Cl^- 条件下体系脱硝性能更优, 且更有利于抑制 NO_2 逸出。实验结果表明, Cl^- 的引入能够改善水力空化强化 NaClO_2 溶液的整体脱硝性能; 在本文研究范围内, 0.5 mol/L Cl^- 条件下, 体系可获得较优脱硝效果。

(3)空化反应器前后压差、溶液温度及初始pH对体系脱除性能均存在适宜区间;适当提高前后压差有利于增强空化效应与气液传质;适度升温有利于促进反应进行,但温度过高会减弱污染物吸收;初始pH过低或过高均不利于体系维持高效稳定运行。在本文研究范围内,最优运行条件为:0.3 mmol/L NaClO₂海水溶液、空化反应器前后压差 500 kPa、溶液温度 30 ℃、初始 pH = 6。

参考文献(References):

- [1] United Nations Conference on Trade and Development. Review of maritime transport 2025: staying the course in turbulent waters: UNCTAD/RMT/2025 [R]. Geneva: United Nations, 2025:5.
- [2] Endresen Ø, Sørgård E, Sundet J K, et al. Emission from international sea transportation and environmental impact [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003, 108 (D17):4560.
- [3] Sun Ling, Zhang Jingyi, Ducruet C, et al. The impact of shipping activities on air quality and residents' health in China's port cities [J]. Journal of Transport Geography, 2025, 123:104099.
- [4] Luo Zhenyu, Lv Zhaofeng, Zhao Junchao, et al. Shipping-related pollution decreased but mortality increased in Chinese port cities [J]. Nature Cities, 2024, 1(4):295-304.
- [5] Bauer M, Czech H, Anders L, et al. Impact of fuel sulfur regulations on carbonaceous particle emission from a marine engine [J]. npj Climate and Atmospheric Science, 2024, 7(1):288.
- [6] Feng Shuo, Li Zhaoming, Shen Bin, et al. An overview of the deactivation mechanism and modification methods of the SCR catalysts for denitration from marine engine exhaust [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 317:115457.
- [7] Van Roy W, Van Roozendaal B, Vigin L, et al. International maritime regulation decreases sulfur dioxide but increases nitrogen oxide emissions in the North and Baltic Sea [J]. Communications Earth & Environment, 2023, 4(1):391.
- [8] Maritime Safety Administration of the People's Republic of China. Implementation Scheme of the Global Marine Fuel Oil Sulphur Limit by 2020 [Z]. Beijing: Maritime Safety Administration of the People's Republic of China, 2019.
- [9] Fedorov K, Dinesh K, Sun Xun, et al. Synergistic effects of hybrid advanced oxidation processes (AOPs) based on hydrodynamic cavitation phenomenon: a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 432:134191.
- [10] Gawande G, Mali P, Dhavane P, et al. Hydrodynamic cavitation: a promising technology for water treatment [J]. Materials Today: Proceedings, 2024, 124:129-139.
- [11] 尉世平,赵兴达,王沛寒,等. 水力空化协同纳米铁酸钴催化PMS脱硝研究 [J]. 大连海事大学学报, 2025, 51(3):123-130.
- Wei Shiping, Zhao Xingda, Wang Peihan, et al. De-NO_x of PMS catalyzed by hydrodynamic cavitation coordinated with nano cobalt ferrite [J]. Journal of Dalian Maritime University, 2025, 51(3):123-130. (in Chinese)
- [12] 赵毅,刘凤,赵音. 亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝的热力学研究 [J]. 化学学报, 2008, 66(15):18-27.
- Zhao Yi, Liu Feng, Zhao Yin. Thermodynamic study on simultaneous desulfurization and denitrification by sodium chlorite solution [J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(15):18-27. (in Chinese)
- [13] Byun Y C, Kim K B. Reaction pathways of NO oxidation by sodium chlorite powder [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(13):5054-5059.
- [14] Deshwal B R, Jo H D, Lee H K. Reaction kinetics of decomposition of acidic sodium chlorite [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2004, 82(3):619-623.
- [15] Han Zhitao, Yang Shaolong, Zheng Dekang, et al. An investigation on NO removal by wet scrubbing using NaClO₂ seawater solution [J]. SpringerPlus, 2016, 5:751.
- [16] Han Zhitao, Zhao Dongsheng, Zheng Dekang, et al. NO removal from simulated flue gas with a NaClO₂ mist generated using the ultrasonic atomization method [J]. Energies, 2018, 11(5):1043.
- [17] Pourmohammadbagher A, Jamshidi E, Ale-Ebrahim H, et al. Study on simultaneous removal of NO_x and SO₂ with NaClO₂ in a novel swirl wet system [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(13):8278-8284.
- [18] Flagiello D, Erto A, Lancia A, et al. Advanced flue-gas cleaning by wet oxidative scrubbing (WOS) using NaClO₂ aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 447:137585.
- [19] Flagiello D, Erto A, Lancia A, et al. Advanced marine

- scrubbing for simultaneous de- SO_x/NO_x using a wet oxidative process coupled with wash water treatment [C]//The 12th International Conference on Distillation & Absorption, DA 2022. Toulouse: [s.n.], 2022:1-6.
- [20] 王谦. NaClO_2 湿法氧化脱硝的研究与工业应用 [D]. 上海:上海交通大学, 2017:20-24.
- Wang Qian. Study and industrial application of wet oxidation denitrification by NaClO_2 [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2017:20-24. (in Chinese)
- [21] 冯玮, 王祖武, 王宁, 等. 亚氯酸钠/纯碱溶液处理硝基甲烷工艺废气的脱硝研究 [J]. 环境保护科学, 2016, 42(5):102-106.
- Feng Wei, Wang Zuwu, Wang Ning, et al. Study on denitrification of nitromethane process waste gas by sodium chlorite/soda ash solution [J]. Environmental Protection Science, 2016, 42(5):102-106. (in Chinese)
- [22] Yu Xiaoying, Bao Zhenchuan, Barker J R. Free radical reactions involving $\text{Cl}\cdot$, $\text{Cl}_2\cdot^-$, and $\text{SO}_4\cdot^-$ in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and Cl^- [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(2):295-308.
- [23] 隋昊. 水力空化强化亚氯酸钠海水溶液脱硝的研究 [D]. 大连:大连海事大学, 2023:39-42.
- Sui Hao. Study on hydrodynamic cavitation enhancement of denitrification by sodium chlorite seawater solution [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2023:39-42. (in Chinese)
- [24] Yamaguchi Y, Iga Y. Thermodynamic effect on cavitation in high temperature water [C]//Proceedings of the ASME 2014 4th Joint US-European Fluids Engineering Division Summer Meeting. Chicago: ASME, 2014: V002T06A004.
- [25] Ge Mingming, Petkovšek M, Zhang Guangjian, et al. Cavitation dynamics and thermodynamic effects at elevated temperatures in a small Venturi channel [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 170: 120970.
- [26] Zhang Peng, Sun Minglu, Liang Juan, et al. pH-modulated oxidation of organic pollutants for water decontamination: a deep insight into reactivity and oxidation pathway [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 471: 134393.
- [27] Yang Jingxin, Dong Zijun, Jiang Chengchun, et al. Quantitatively assessing the role played by carbonate radicals in bromate formation by ozonation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 363:428-438.