

船舶柴油机氮氧化物减排技术分析

王强

(青岛远洋船员职业学院, 山东 青岛 266071)

摘要: 目前国际海事组织 (IMO) 提出, 制定和修订了 MARPOL73/78 公约附则 VI, 开始实施更加严格的 Tier III 阶段法规, 法规要求 NO_x 排放量相比 Tier I 阶段减少 80%, 通过分析柴油机氮氧化物排放控制技术, 初步得出船舶柴油机尾气处理技术主要采用 SCR 处理技术, 对国内外 SCR 排放控制技术现状进行研究分析, 探究 SCR 系统工作机理, 得出 SCR 排放控制技术的影响因素, 为优化 SCR 系统结构设计提供参考。

关键词: 柴油机; 氮氧化物; SCR; 影响因素

中图分类号: U664.121 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006—7973 (2022) 01—0127—04

为了降低船舶废气氮氧化物的排放, 国际海事组织修订了 MARPOL73/78 公约附则 VI。新建造的船舶低速柴油机氮氧化物排放限值低至 3.4g/kW·h^[1], 如图 1 所示, 柴油机氮氧化物排放控制技术面临着相当严峻的考验, 对我国航运业影响也较大^[2-3]。

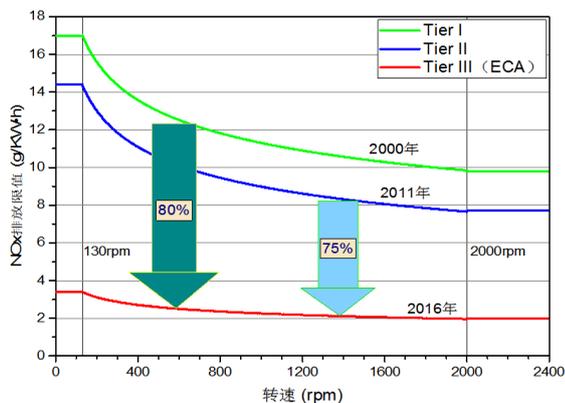


图 1 不同时期船舶柴油机氮氧化物排放限值

2018 年 12 月 20 日, 交通运输部发布了《船舶大气污染物排放控制区实施方案》, 方案规定 2022 年 1 月 1 日以后在内河控制区、海南水域和沿海控制区内航行的中国籍船舶, 以及建造的新船或改装的船舶, 所使用的船舶柴油机单缸排量等于或大于 30 升时, 应满足《国际防止船舶造成污染公约》Tier III 所规定的氮氧化物排放限值^[3]。因此, 船舶废气氮氧化物的排放控制, 亟待解决。

1 船舶柴油机氮氧化物排放控制技术

船舶柴油机排放氮氧化物的处理方式主要有三种: 机前净化技术、机内净化技术、机后净化技术。

1.1 机前净化技术

机前净化技术主要采用机前处理, 采用绿色清洁能源, 比如乳化燃油、液化天然气 (LNG)、代用燃料等, 从源头上解决氮氧化物排放, 船舶需要改造, 成本较高。

1.2 机内净化技术

机内净化技术主要是通过优化燃烧状况, 改善柴油机结构参数, 使氮氧化物的生成量、排放量都降低; 对柴油机添加附加设备或介质, 从源头减少氮氧化物的生成, 可以通过机内净化技术来满足 Tier I 阶段和 Tier II 阶段排放要求^[4], 这样会增加柴油机的造价成本。

1.3 机后净化技术

通常, 通过柴油机前处理技术来满足 Tier I 阶段和 Tier II 阶段排放要求, 这样会降低柴油机热效率, 增加柴油机的造价成本, 增加柴油机维护保养工作量; Tier III 阶段氮氧化物的排放标准比 Tier II 阶段氮氧化物的排放标准要求要高, 单靠柴油机前处理技术和柴油机内处理技术已无法满足 Tier III 阶段对氮氧化物的排放要求, 因此, 柴油机后处理技术是现阶段达到 Tier III 阶段对氮氧化物排放要求的首选措施^[5]。柴油机机后净化技术措施有很多种, 比较常用的氮氧化物排放控制技术主要有以下几种:

1.3.1 EGR 技术

废气再循环技术 (EGR) 是将柴油机排出的废气一部分引回到扫气箱与扫气箱内部新鲜空气混合以后, 再进入到柴油机气缸用于燃烧, 由于柴油机尾气中含有较多的 CO₂、N₂、H₂O 等惰性气体, 这类气体比热容高, 从而使船舶柴油机气缸的温度降低, 使氮氧化物的生成量降低, 柴油机尾气还会使新鲜空气中的氧气量稀释, 从而减少氮氧化物的生成。引回的柴油机尾气会使滞燃

期延长, 燃烧速率降低, 燃烧状态向膨胀行程偏移, 会使后燃加重、燃烧恶化, 耗油量增加, 从而降低燃烧的经济性^[5]。

1.3.2 FWE 技术

油水乳化技术是将一定量的水喷入柴油机的气缸, 一方面可以使气缸燃烧的温度降低, 另一方面可以提高工质的比热容, 从而使氮氧化物的生成量、排放量减少。在向柴油机气缸内喷水时, 不能将水喷到气缸的润滑油膜上, 若喷上会导致油膜损坏, 增加气缸的磨损。此外, 柴油机的零部件会被乳化后的燃油腐蚀, 燃油储存的时候, 油水分离现象会出现, 这样就会大大增加船舶设备的维护成本, 经济性差^[5]。

1.3.3 扫气喷水加湿技术

氮氧化物的生成受空气湿度影响较大, 当空气中水蒸气量变少时, 会增加氮氧化物浓度。减少氮氧化物排放加水方法主要有 3 种: 直接使用加水的燃油; 向柴油机气缸内喷水; 向柴油机扫气箱进气口喷水。实施这几种方法需要优化柴油机燃油系统和部件。柴油机扫气箱进气口喷水加湿技术是在柴油机的扫气箱进气口加装一套喷水系统, 不用改变柴油机结构和其它系统, 操作性好, 实用性强, 降低运营成本, 缺点是酸腐蚀容易发生^[5]。

1.3.4 SCR 技术

选择性催化还原技术 SCR (Selective Catalytic Reduction) 技术机理是船舶柴油机尾气中的氮氧化物和尿素水挥发出来的氨气 (NH₃) 在催化剂的作用下, 有选择性地发生化学还原反应, 将柴油机尾气中的氮氧化物还原为清洁无污染的水和氮气。由于 SCR 技术在化学反应过程中, 具有结构简单、无二次污染物、运行安全可靠、维护保养方便、脱销效率高 (高达 95% 以上) 等优点, 所以被广泛应用, 同时满足国际海事组织 (IMO) Tier III 排放标准的要求^[5]。

2 SCR 减排技术工作机理

如图 2 所示, SCR 系统基本工作原理。系统工作时, 含有氮氧化物的高温柴油机尾气与从喷嘴喷出的尿素水溶液, 在高温条件下混合, 尿素水溶液会经过蒸发、热解产生氨气, 接着氨气在 V₂O₅、TiO₂ 等催化剂作用下, 和废气中的氮氧化物发生化学反应, 使柴油机的尾气变成干净的氮气和水^[7]。

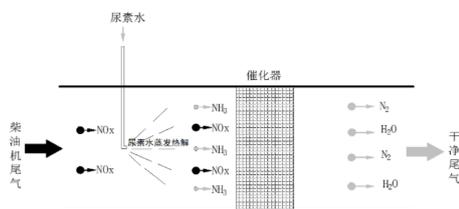


图 2 SCR 基本原理图

2.1 氨气的生成

氮氧化物与尿素不能直接发生氧化还原反应, 真正的还原剂是尿素水分解产生的氨气。在 SCR 系统喷射作用下, 某浓度的尿素水溶液以喷雾的形式喷入到废气管道, 在高温的环境下, 尿素液在柴油机尾气管道中出现雾化现象, 并与柴油机尾气混合。尿素液在雾化、扩散过程中, 水分会蒸发, 得到尿素晶体。在高温作用下, 尿素晶体会被热解生成异氰酸和氨气, 接着进行水解, 生成氨气和二氧化碳。反应过程一般有以下三步^[7]:

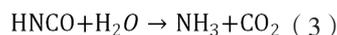
(1) 尿素水在柴油机排气高温作用下进行分解, 获得尿素晶体:



(2) 尿素颗粒热解生成氨气及异氰酸:



(3) 异氰酸水解产生氨气和二氧化碳:



2.2 催化还原过程

在选择性催化还原技术系统中, 内表面积非常大的多孔结构是所使用催化剂载体的材料, 这样催化剂就能够附着在上面。在载体外表面发生催化还原反应占比例较小, 主要发生在催化剂载体的内表面, 催化还原反应是从外表面进入到内表面, 然后扩散到催化剂的外表面^[6]。通过催化还原反应得到的水和氮气将会附在内表面, 然后扩散到主流体。氨气和一氧化氮在催化剂的催化下具有催化作用:

(1) 主流体中的氨气和一氧化氮通过催化剂表面的气膜扩散至外表面, 然后借助毛细孔向内表面扩散;

(2) 氨气在催化剂表面完成吸附过程并发生化学反应;

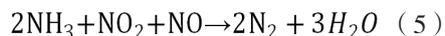
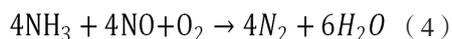
(3) 离开催化剂表面得到化学反应的产物;

(4) 生成的水和氮气扩散至催化剂外表面, 然后扩散至主流体^[7]。

2.3 氮氧化物的催化还原

船舶柴油机尾气和尿素水热解后产生氨气, 混合后

进入催化反应器，然后在催化剂催化作用下发生以下两个反应^[7]：



公式(4)称为标准的选择催化还原反应，公式(5)称为快速选择催化还原反应。在柴油机尾气中一氧化氮约占氮氧化物的90%，所以在SCR系统的催化还原反应公式(4)是主要反应过程，公式(4)的反应优先级低于公式(5)^[7]。由公式(4)反应和公式(5)反应可以得出柴油机尾气中氮氧化物被还原成无污染的水和氮气^[10-11]。

3 SCR 技术影响因素

3.1 催化剂的类别

影响氮氧化物的转化效率主要因素是催化剂类别、结构、活性物质含量、表面积。催化剂能够在推动化学反应的发生不减少自身，在柴油机排气温度不同时，选择不同类型的催化剂。不同的尾气温度对应不同的催化剂。选择性催化剂应有如下特点：温度范围广、热稳定性好、催化活性高、成本低、寿命长等。钒钨钛基 SCR 催化剂一般是船用 SCR 首选，主要包括 V_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 等复合物^[7]。

3.2 氨的过量系数

氨的过量系数是用实际氨氮摩尔比除以理论化学计量比所得的比值^[7]。在 SCR 催化还原反应过程中，其理论化学比值是 1。在氨气不过量和有充分的反应时间前提下，化学计量比越小，氮氧化物转化率就越低^[7]。

3.3 空间速度

反应时间是催化剂中反应物通过所需的时间，空间速度（简称空速）与反应时间成倒数关系。空速直接反映了催化剂表面接触柴油机尾气及还原剂的时间。空速是设计 SCR 系统的关键参数之一，空速在某种程度上决定反应物是否反应完全^[7]。

3.4 反应温度

在 SCR 系统中，影响反应物反应速度快慢和催化剂反应活性的是反应温度，一般而言，反应温度越高反应速度越快，催化剂活性也会越高，需要的反应空间在转化效率相同时也会越小。大部分船用催化剂是以 V_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 的复合物为主，最佳反应温度为 $250^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ ，船舶柴油机尾气排气温度一般在 200°C

以上^[7-9]。

3.5 混合均匀程度

氮氧化物的理想转化率能否实现还受催化器扩张管入口前排气和还原剂混合均匀度影响。还原剂和氮氧化物的混合程度在催化器前不高，氨的过量系数会出现较高或较低现象，以致催化器转化效率降低，增加氨气漏泄量^[7-9]。对 SCR 系统混合器来讲，喷嘴喷孔数量和喷孔孔径、喷嘴和管壁距离、喷嘴和扩张管入口距离、混合器等是影响混合均匀程度的主要参数。

3.5.1 喷嘴的孔径和喷孔的数量

尿素液滴分散程度在尿素喷射量一定时，会随着喷孔数量的改变而变化，液滴越聚集，在壁面上越容易形成较厚的液膜，氨气的分布就会越均匀。喷孔数量影响着分散的液滴的多少，液滴密度越小，液滴相互聚集碰撞的概率就越低，尿素液滴总体残留量均值就会变小，尿素水溶液的蒸发热解会升高，对氨气的分布产生影响。喷射出的尿素液滴直径的大小由喷嘴喷孔孔径的大小决定。液滴直径的大小影响尿素水溶液的热解、蒸发，并影响氨气的生成量^[7-10]。

3.5.2 喷嘴距离与管壁

尿素水溶液撞击壁面时，形成液膜的多少主要受混合管管壁与喷射点距离影响。喷射点与管壁距离越大，喷射出的尿素水溶液越不容易与壁面碰撞，从而很难形成液膜；形成的液膜越少则氨气生成量越多。反之，形成的液膜越多则 NH_3 生成量越少^[7]。

3.5.3 喷嘴与扩张管入口距离

在尿素的喷射雾化过程中，氨气的生成速率受液滴的滞留时间、排气温度、雾化情况等多种因素影响。氨气的生成速率，在排气速率稳定、雾化情况不改变和柴油机排气温度恒定的情况下，受液滴滞留时间影响^[7]。喷嘴与扩张管入口距离决定液滴滞留时间，喷嘴与扩张管入口距离对混合程度影响较大。

3.5.4 混合器

当柴油机排气经过混合器时会受到混合器的扰流，在喷射混合段加装混合器时，柴油机尾气会出现湍流和涡流，此时尿素水溶液与柴油机尾气的混合程度会提高，促使尿素水溶液的热解和蒸发^[10]。合理结构的混合器，使尿素水溶液与废气混合均匀性提高，同时可以降低安装空间和 SCR 系统的压力损失的影响。

长江航道疏浚倾倒区水环境分布特征

罗宏伟^{1,2}, 孙晓锋³, 戴越聪³, 李杨^{1,2}, 黄昊³, 杨顺益^{1,2}, 潘文杰^{1,2}

(1. 交通运输部长江航务管理局环境监测中心站, 湖北 武汉 430019; 2. 湖北江晓环保科技有限公司, 湖北 武汉 430019; 3. 长江南京航道工程局, 江苏 南京 210011)

摘要: 为研究长江航道疏浚倾倒区水环境的分布特征, 基于长江下游 12.5 m 深水航道疏浚倾倒区的监测数据, 本文利用差异显著性检验、聚类分析以及相关性检验等方法对水环境参数(总磷、氨氮、高锰酸盐和悬浮物)和流量数据进行了分析。研究表明:(1) 倾倒区营养盐指标(总磷、氨氮和高锰酸盐)能基本稳定满足所在地地表水环境质量的要求;(2) 营养盐指标和悬浮物在倾倒区临近水域一致性较高, 空间分布无显著差异;(3) 聚类分析显示流量、悬浮物和氨氮驱动监测结果分化为两组, 一组以流量、悬浮物和氨氮较高为特征, 一组以流量、悬浮物和氨氮较低为特征。综上所述, 倾倒区水环境参数并未受倾倒活动出现显著变化, 倾倒区水环境空间分布一致性高, 流量、悬浮物和氨氮共同驱动水环境监测结果的分化, 这表明水文情势是主导三倾倒区时空分布特征的关键因素。

关键词: 疏浚; 倾倒区; 水质; 流量

中图分类号: X82 文献标识码: A 文章编号: 1006—7973 (2022) 01—0130—03

1 前言

长江航道疏浚倾倒的生态环境影响评估少见报道, 大量研究集中在海洋倾倒对区域生态环境的影响^[1-3]。丁金钊总结相关研究, 认为疏浚倾倒对区域生态环境的影响可分为两类: 一类是短期影响, 包括倾倒区及周边水体悬浮物和浑浊度的增加及水质下降; 一类是长期影响, 包括倾倒区的水下地形和底部沉积物特性变化, 浮游生物、底栖生物和鱼类生存环境的改变导致生物种类和密度减少等^[4]。后续有研究指出, 在内源污染较严重

的区域进行疏浚作业时还需关注疏浚土污染物的溶出对水质的影响^[1-5]。

长江南京以下 12.5 米深水航道(以下称“深水航道”)下起太仓市浏河口, 上至南京市新生圩, 全长约 306km。深水航道经一期整治工程、二期整治工程后, 于 2019 年交长江航道局维护。为保障航道长期稳定满足尺度, 需进行疏浚工作。为科学评价疏浚对倾倒区水环境影响, 我们在深水航道维护疏浚的两个倾倒区开展了逐月的水环境监测。本文通过数据分析, 研究了倾倒

参考文献:

[1] IMO MEPC Committee. Report of The Marine Environment Production Committee On Its Fifty-Seventh Session[R]. MEPC58/21/Add.1. [EB]2008-10-10:45 ~ 80.

[2] 王海潮. 船舶减排 助力绿色航运发展[J]. 中国海事, 2017(09):6-9.

[3] Baik J H, Yim S D, Nam I. Control of NO_x Emissions from Diesel Engine by Selective Catalytic Reduction (SCR) with Urea[J]. Topics in Catalysis, 2014, (1).

[4] 付振强. 船机 SCR 催化器内流场 CFD 分析与结构优化[D]. 大连: 大连海事大学, 2019.

[5] 巩文科. 船舶 SCR 反吹系统气流均匀性研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2018.

[6] 帅石金, 张文娟, 董红义, 王建昕, 王志. 柴油机尿素

SCR 催化器优化设计[J]. 车用发动机, 2007(01):44-47.

[7] 张奇. 船用 SCR 系统尿素喷射及混合均匀性仿真研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2018.

[8] 许涛. 高压共轨柴油机高压油泵控制策略研究:(硕士学位论文). 吉林: 吉林大学, 2017.

[9] 曹勤. 计量泵发展和应用[J]. 石油化工设备, 2001(05):44-47.

[10] 付洪发. 船舶 SCR 系统陶瓷催化—过滤器设计与仿真[D]. 大连: 大连海事大学, 2016.

基金项目: 青岛远洋船员职业学院课题 (NO. 2019-R-013) 资助。