

# 羟基自由基压载水处理系统实船应用

孟祥盈<sup>1</sup>, 陈操<sup>1</sup>, 白敏冬<sup>1,2</sup>, 张芝涛<sup>1</sup>

(1. 大连海事大学 轮机工程学院, 辽宁大连 116026; 2. 厦门大学 环境与生态学院, 福建厦门 361005)

**摘要:** 构建了250 m<sup>3</sup>/h羟基自由基压载水处理系统并进行了实船试验。整个试验按照国际海事组织(IMO)的要求进行,对水中藻类、细菌和水质参数进行了检测。试验结果显示,经此系统处理后压载水中藻类浓度和细菌浓度达到了IMO规定的压载水排放标准;处理后的压载水水质变好,不会造成二次污染。该系统可实现在压载水的输送过程中杀灭外来水生生物和病原体,并可以改善水质。

**关键词:** 压载水处理系统; 羟基自由基; 入侵生物

**中图分类号:** U664.92<sup>+2</sup> **文献标志码:** A **【DOI】** 10.13788/j.cnki.cbgc.2016.02.051

## Application of Hydroxyl Radicals Ballast Water Treatment System on Ship

MENG Xiang-ying<sup>1</sup>, CHEN Cao<sup>1</sup>, BAI Min-dong<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhi-tao<sup>1</sup>

(1. Marine Engineering College, Dalian Maritime University, Liaoning Dalian 116026, China; 2. College of Environment and Ecology, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A 250 m<sup>3</sup>/h hydroxyl radicals ballast water treatment system is constructed and tested on ship. The whole experiment is conducted in accordance with the requirements of International Maritime Organization (IMO). The concentration of algae and bacteria, as well as some water quality parameters are determined. Experimental results show that the concentration of algae and bacteria in ballast water treated by this system achieved the ballast water discharge standard of IMO regulations. The treated ballast water has higher water quality and will not cause secondary pollution. The system can kill the alien aquatic organisms and pathogens in the process of delivering ballast water and can improve water quality.

**Key words:** ballast water treatment systems; hydroxyl radicals; invasive species

### 0 引言

随着世界贸易和经济全球化的发展,每年有数十亿吨船舶压载水在异地排放。因此,每天会有众多的生物物种通过船舶压载水在世界各地传播。一旦这些生物被引入到新的环境中,在适合它们生存的条件下,它们会疯狂生长并捕食当地物种,造成巨大的生态破坏和经济损失<sup>[1]</sup>。因此,国际海事组织(IMO)制定了《船舶压载水和沉积物控制和管理公约》。为了满足IMO对压载水排放的要求,国内外的科研机构和公司进行了大量的研究工作,希望能从根本上解决压载水对海洋生态环境的威胁<sup>[2-4]</sup>。高级氧化技术可以从源头上阻止污染物的产生,通过化学反应产生无害的最终产物,达到零污染、零废物排放,因此成为船上治理

压载水最有潜力的方法<sup>[5,6]</sup>。本文利用高级氧化技术,即利用强电场放电产生羟基自由基的方法,构建了处理量为250 m<sup>3</sup>/h的船舶压载水处理系统,并进行了实船试验,为今后大规模推广船上安装压载水处理系统提供了依据。

### 1 压载水处理系统搭建

#### 1.1 高浓度羟基自由基溶液制备原理

高浓度羟基自由基溶液制备单元主要由氧活性粒子发生器、空气压缩机、制氧机、低温冷却液循环泵、气液混溶器组成。高浓度羟基自由基溶液的制备流程如图1所示。首先,空压机压缩空气,对空气进行预处理之后(主要包括净化和冷凝)进入储蓄罐中,制

收稿日期: 2015-10-10; 修回日期: 2016-02-26

作者简介: 孟祥盈(1983—),男,博士研究生。研究方向: 船舶污染防控。

通讯作者: 白敏冬(1965—),女,长江学者奖励计划特聘教授。研究方向: 防治船舶压载水中海洋外来生物入侵性传播、海洋赤潮治理。

氧机抽取储蓄罐中空气,在其作用下产生的气体为氧活性粒子设备所需要的原料气;然后,原料气进入氧活性粒子设备,通过等离子体放电产生氧活性粒子;最后,活性粒子在文丘里管的作用下进入管路中,在水中反应,产生羟基自由基溶液<sup>[7,8]</sup>。

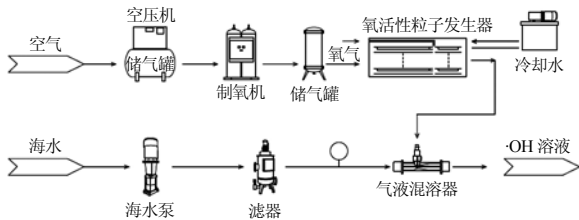


图1 高浓度羟基自由基溶液的制备流程

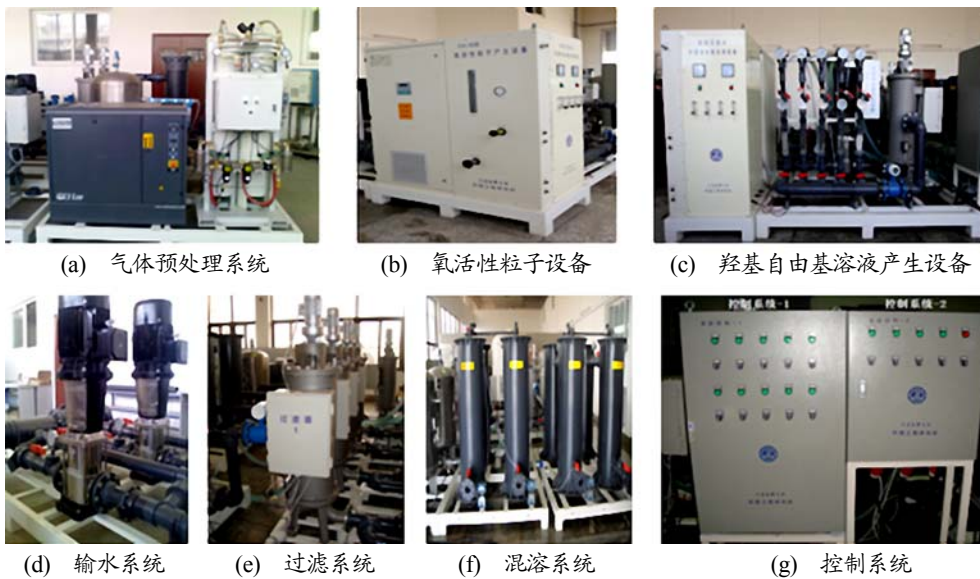


图2 羟基自由基船舶压载水处理系统各部分主要装备

气体预处理系统主要由空气压缩机(空气流量为23.1 L/s,功率为11 kW)、储气罐(排气压力为0.8 MPa;整个壳体 and 所有阀体都采用304钢)、四级过滤器(可除去大于0.01 μm的杂质、水分和油质)、制氧机(氧气产量为5.52 m<sup>3</sup>/h,氧气纯度至少为90%)组成。气路中,空压机抽取原料气体后,通过净化、冷凝等过程对空气进行预处理,制备压力为0.8 MPa的压缩空气注入储气瓶。再经多级滤器,通入制氧机后制取高纯度氧气,并储存在压力容器(0.4 MPa)中备用,为氧活性粒子发生器提供气体原料。

为获得大量的羟基自由基溶液,氧活性粒子设备采用多个等离子体源模块并联叠加阵列式结构,重点解决了不同模块结构参数的均一化及参数调控问题。采用非对称电极实现微流注电场的强化及其均匀分布的可控性和稳定性。同时对不同的模块阵列实施频率为数万赫兹的高频快脉冲分区激励模式,在此基础上进行系统优化设计,构建模块化阵列式非平衡等离子

## 1.2 羟基自由基船舶压载水处理装备结构

羟基自由基船舶压载水处理装备主要由7个单元组成(图2),包括气体预处理设备、氧活性粒子设备、羟基自由基溶液产生设备、输水系统、过滤系统、混溶系统和控制系统。氧活性粒子设备和羟基自由基溶液产生设备是系统的主要核心部件。混合系统是整个系统杀灭微生物的场所,它保证了羟基自由基与生物能够有充分的作用时间,有效杀灭微生物。整个处理系统的管路材质采用抗氧化材料PVC。船舶压载水最大处理量250 m<sup>3</sup>/h,船舶压载水处理装备用电功率小于95 kW,过滤精度50 μm,工作环境最大温度40℃,微生物杀灭率接近100%,占地面积约40 m<sup>2</sup>。

体源。氧活性粒子是原料气在等离子体放电条件下生成,是羟基自由基产生的主要活性粒子。此设备质量0.6 t、电压3×380 V、功率8.5 kW、工作温度5℃~40℃;氧活性粒子产量0.5 kg/h~1 kg/h。

为了扩大气液接触面积、增大羟基自由基等活性粒子液相传质速率,羟基自由基溶液产生设备利用高压射流的方法产生超微细气泡,在超微细气泡的形成、破裂过程中,气相中羟基自由基等活性粒子可以有效地溶解于水中。

压载水输水系统的核心是立式离心泵,通过使用离心泵抽取压载舱中的压载水。立式离心泵的扬程为65 m,流量为50 m<sup>3</sup>/h。压载水输水系统由5条管路组成,以便船舶压载水设备的处理量达到250 m<sup>3</sup>/h。

过滤系统安置于羟基自由基溶液进入管路杀灭生物之前,过滤系统的安装是为了过滤掉较大的生物及其它杂物,提高船舶压载水设备的杀灭效率。过滤系统有反冲洗的功能,当过滤器的污染侧与清洁侧之间

的压差增大时, 反冲洗功能会自动开启。反冲洗功能提高设备使用率的同时, 也解决了可能造成的堵塞问题, 提高了工作效率。

混溶系统是针对压载水的不同处理规模, 根据高浓度羟基溶液在输送管路中与压载水快速高效溶解的流体力学特性设计的。该设备考虑了羟基自由基在压载水中的激励、衰减过程, 减少流动体系对羟基自由基稳定性的影响。最终确定羟基溶液对压载水的最佳混溶模式, 即羟基自由基溶液与压载水的体积比为 1:5。此系统采用抗氧化材料 PVC 制成。

此外, 船舶压载水羟基自由基处理装备有两个控制系统。系统控制 1 主要控制压载水排放, 系统控制 2 主要控制羟基自由基溶液产生设备、氧活性粒子设备和空气预处理设备。整个系统组装好后安装在大连海事大学的“育龙号”上(图 3)。



1、气体预处理设备; 氧活性粒子设备;  
3、羟基自由基溶液产生设备; 4、输水系统;  
5、过滤系统; 6、混溶系统; 7、控制系统

图 3 羟基自由基船舶压载水处理系统实物图

### 1.3 羟基自由基船舶压载水处理系统运行流程

压载水首先通过精度为 50  $\mu\text{m}$  的过滤器, 将体长大于 50  $\mu\text{m}$  的生物过滤掉, 小于 50  $\mu\text{m}$  的生物进入管路中被羟基自由基溶液杀灭。羟基自由基溶液在立式离心泵的作用下, 进入混合系统中对压载水中的生物进行大面积杀灭。经过处理过的压载水, 通过管路送入压载舱。虽然羟基自由基对所有的生物有很强的毒性, 但由于存在时间只有短短数微秒, 所以不会残留在处理过的压舱水中。此外, 过滤器可以消除压载舱中积聚的沉淀物, 每次设备运转结束之后, 过滤器要用海水反冲清洗, 所有清洗过滤器的反冲水都在压载水装载地点直接返回海洋, 所以过滤器中的沉积物不会随船到达下一个港口而造成有害污染。

### 1.4 系统运行注意事项

整个处理系统的总功率为 95 kW, 现有船只都可以满足其用电需求。但在系统运行时, 电站需要合理分配用电量, 避免出现系统用电不足的问题。此系统排出的废气主要是  $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$ , 不含有毒有害、易燃易爆物质, 因此对通风设施没有特殊要求。但是排出的

气体  $\text{O}_2$  含量比较高, 容易引发火灾, 因此所有的电气设备均需要可靠接地。整个设备需要被牢牢固定, 防止其受振动而松脱。

## 2 实船试验

### 2.1 材料方法

由于岸基试验平台搭建尚未进行, 为了尽快验证此系统的性能, 这个系统被安装到大连海事大学的“育龙号”货仓里进行测试。货仓下面有 2 个压载水舱, 每个容积为 273  $\text{m}^3$ 。IMO 要求试验海水中藻类的浓度不得低于 1 000 cells/mL, 因此试验时间选取在 8 月份。由于 8 月份海水温度高, 有利于藻类的繁殖生长, 自然海水中的藻类浓度能够达到 IMO 的要求。处理前水样中的海洋单胞藻主要有中肋骨条藻 (*Skeletonema Costatum*) 和赤潮异弯藻 (*Heterosigma Akashiwo*), 以及一些其它藻种。藻类总浓度为  $1.11 \times 10^4$  cells/mL。在试验时, 将海水抽到其中一个压载舱中作为对照组, 另一个压载舱存放处理后的压载水。取样时, 每次取 5 L 样品, 共取 3 次。在 120 h 后到对照组压载舱中和处理组压载舱中取水样进行检测, 观察藻类即细菌的存活情况。

试验用的藻种和细菌直接来自海水。藻种的检测方法采用活体计数法用显微镜直接观察<sup>[9]</sup>; 藻类的死活用荧光染色法判断, 荧光染色采用荧光素双醋酸酯和碘化丙啶双染色法, 用荧光显微镜(奥利巴斯 CX41)在蓝色激发光下观察染色后的藻类; 异氧细菌的检测采用平板计数法<sup>[9]</sup>; 总大肠菌群的检测采用最近似值 MPN 法<sup>[10]</sup>; 肠球菌的检测采用最近似值 MPN 法<sup>[11]</sup>。

总残余氧化剂 (Total Residual Oxidant, TRO): 在羟基自由基生成过程中, 所有气体基团均转化成活性氧粒子, 除了羟基自由基, 还包括  $\text{HO}_2^-$ 、 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{HO}_3^-$ 、 $\text{O}_2\text{H}_2\text{O}$  等。这些物质也能够快速杀死有害水生物和病原体。但由于不能快速直接检测这些成分的含量, 因此用 TRO 浓度间接表示这些物质的含量。TRO 的浓度采用 N, N-二乙基对苯二胺 (DPD, 美国 EPA-8016) 法, 用紫外分光光度计 (BioQuest CE2501, 英国) 测试吸光度。IMO 规定压载水排放时, TRO 含量要低于 0.2 mg/L。另外 IMO 规定, 采用活性物质处理压载水的系统, 压载水的 TRO 浓度 < 0.20 mg/L 才允许排放, 同时要求监测处理后压载水至少储存 5 d 的浓度衰减情况。因此本文进行了 TRO 在 5 d 内的衰减变化研究。

TOC、DOC 和 POC 的检测根据美国 EPA415.3 标准, 利用 TOC 分析仪 (Liquid TOC II, Elementar Analysensysteme GmbH, 德国) 检测。叶绿素 a 含量采用荧光分光光度法。使用荧光分光光度计 (日立 F-4500) 检测其吸光度。根据叶绿素 a 的标准曲线计算其浓度。TSS 含量按照 GB 17378.4—2007 采用重量

法进行<sup>[12]</sup>。常规水质参数包括盐度、温度、pH 值、氧化还原电位 (ORP)、溶解氧 (DO) 和浊度, 通过多参数水质测定仪 (YSI-6600 V2, 美国) 进行测定。

## 2.2 结果与讨论

压载水中生物的种类是复杂多样的, 通常有多种藻类共存。如表 1 所示, 在压载水处理系统对藻类和细菌进行处理后, 藻类浓度低于 10 cells/mL, 细菌浓度低于 1 cfu/mL, 达到了 IMO 对压载水排放的要求。同时, 120 h 后的处理水样中藻类和细菌没有再生。而对照组中, 藻类处于黑暗、封闭的环境中, 氧气和光线很难获得, 所以导致藻类大量减少。然而在 5 d 后, 对照组中剩余藻类的浓度仍远远高于 IMO 的要求。该结果表明, 本压载水处理系统完全符合 IMO 要求。

表 1 实船试验中压载水处理系统对藻类的处理效果

项目	0 d		5 d	
	对照	处理后	对照	处理后
TRO/mg·L <sup>-1</sup>	—	1.07	—	0.02
赤潮异弯藻/ cells·mL <sup>-1</sup>	5.6×10 <sup>3</sup>	2	320	0
中肋骨条藻/ cells·mL <sup>-1</sup>	3.3×10 <sup>3</sup>	6	30	0
其他/cells·mL <sup>-1</sup>	2.2×10 <sup>3</sup>	0	3	0
藻类总计/ cells·mL <sup>-1</sup>	1.11×10 <sup>4</sup>	8	353	0
异养细菌/ cfu·mL <sup>-1</sup>	2.51×10 <sup>4</sup>	<1	2.44×10 <sup>4</sup>	<1
大肠菌群/ cfu·mL <sup>-1</sup>	0.63×10 <sup>4</sup>	<1	0.58×10 <sup>4</sup>	<1
肠道球菌/ cfu·mL <sup>-1</sup>	0.28×10 <sup>4</sup>	<1	0.27×10 <sup>4</sup>	<1

图 4 是赤潮异弯藻在羟基自由基处理前后的普通光学显微照片。图中, a1、a2 分别为赤潮异弯藻在羟基自由基处理前后的普通光学显微照片; b1、b2 分别为赤潮异弯藻在羟基自由基处理前后的荧光显微照片。处理前赤潮异弯藻细胞饱满完整, 可以看到细胞内部的细胞核。而处理后的赤潮异弯藻细胞内物质已经不存在, 只留下一个细胞骨架, 细胞器也变得模糊不清, 说明羟基自由基已经进入细胞内部并对里面的物质造成了损伤。通过赤潮异弯藻在羟基自由基处理前后的荧光显微照片可以看出, 处理前的赤潮异弯藻细胞发出绿色荧光, 证明其活性很强。在处理后, 赤潮异弯藻细胞发出了红色荧光, 而且细胞形态也不完整, 变成了月牙形, 这说明羟基自由基能破坏赤潮异弯藻细胞, 并对其具有杀灭作用。

从图 5 可以看出, 中肋骨条藻是由单体藻细胞连接而成。图中, a1、a2 分别为中肋骨条藻在羟基自由基处理前后的普通光学显微照片; b1、b2 分别为中肋

骨条藻在羟基自由基处理前后的荧光显微照片。处理前中肋骨条藻细胞有序地连在一起, 细胞内部的物质也清晰可见。在羟基自由基溶液处理以后, 中肋骨条藻的链状结构断裂, 藻细胞被分离成单体细胞, 细胞发生形变, 细胞内部物质溢出, 只留下一个细胞空壳。荧光显微镜下的照片显示, 处理前的中肋骨条藻细胞形成一条细长的绿色荧光带, 在处理后, 绿色条带消失而且藻细胞发出红色荧光, 说明中肋骨条藻链状结构断裂, 并且已经死亡。

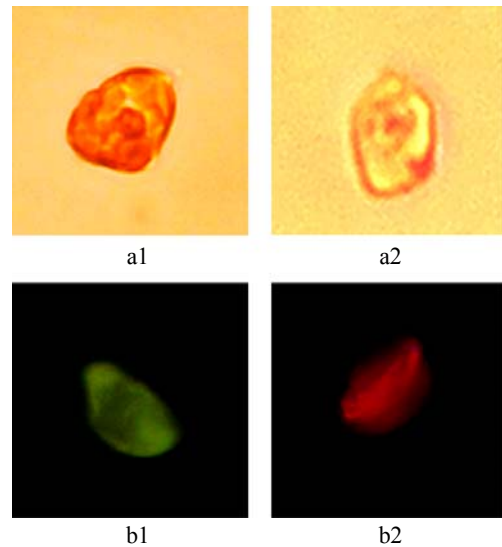


图 4 赤潮异弯藻在羟基自由基处理前后的显微照片

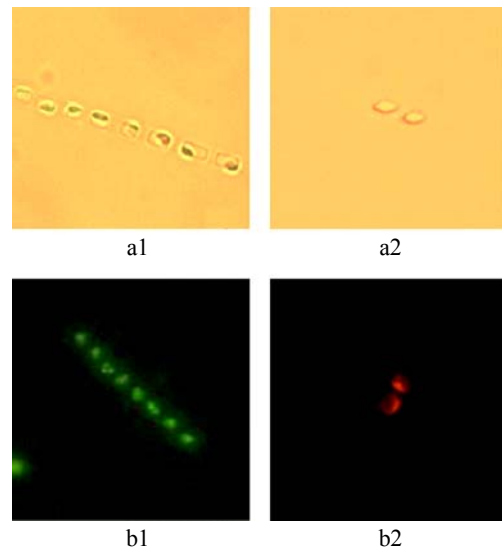


图 5 中肋骨条藻在羟基自由基处理前后的显微照片

为了保证排放时压载水 TRO 含量符合标准, 本次试验对处理后的水样中 TRO 在 5 d 内的衰减进行了测定 (图 6)。从图中可以看出, TRO 含量在最初的 12 h 内下降非常快, 而在 24 h 后, 其衰减速度明显下降。在 72 h 时, 其浓度为 0.18 mg/L, 达到了排放标准。这个结果说明, 通过本系统处理后的压载水在 3 d

后可以直接排放。如果压载水需要在 3 d 内排放, 为了达到排放标准, 压载水在排放时需要在管路中加入中和剂。中和剂采用 1 mol/L 的硫代硫酸钠溶液。

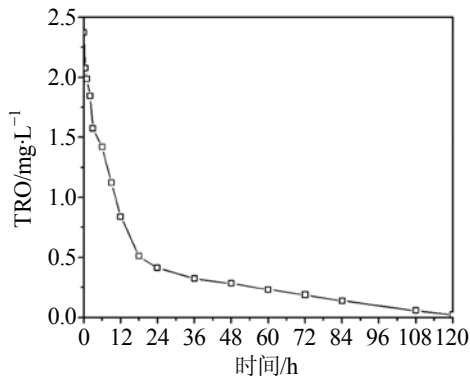


图 6 TRO 在 5 d 内的衰减

本次试验也对水质参数和叶绿素 a 进行了监测, 结果如表 2 所示。处理后水样的各化学指标基本都在第二类海水即养殖用水要求的范围之内。其中, 总溶解固体、pH、浊度、温度、盐度在试验前后没有明显变化; 溶解氧、氧化还原电位、叶绿素有明显变化, 溶解氧和氧化还原电位有明显的上升趋势, 海水中溶解氧在羟基自由基处理后有所上升, 这是由于水样中进入了大量氧气造成的, 叶绿素含量随着藻细胞的死亡而呈明显的下降趋势; 总有机碳有所下降, 表明水体中其它污染物的含量经羟基自由基处理后已经降低; 浊度也有较大幅度的下降, 使海水透明度大大提高。以上结果表明, 羟基自由基在增加水体含氧量、提高水质清洁度等方面作用明显。

表 2 实船试验中压载水的水质参数和叶绿素 a 变化

检测项目	0 d		5 d	
	对照	处理后	对照	处理后
TRO/mg·L <sup>-1</sup>	—	2.37	—	0.02
悬浮物质/ng·L <sup>-1</sup>	20.62	5.85	9.38	4.35
浊度 (NTU)	3.46	0.89	1.74	0.69
盐度 (PSU)	29.89	30.01	30.12	30.44
电导率/ms·cm <sup>-1</sup>	46.14	46.33	46.50	46.99
pH	8.15	8.17	8.13	8.17
温度/°C	23.09	23.21	23.79	23.77
溶解氧/mg·L <sup>-1</sup>	4.66	6.85	4.39	6.32
氧化还原电位/mV	155.4	463.8	142.8	211.2
总有机碳/mg·L <sup>-1</sup>	3.85	1.64	3.81	1.47
溶解有机碳/mg·L <sup>-1</sup>	2.82	1.24	3.20	1.14
颗粒有机碳/mg·L <sup>-1</sup>	1.03	0.40	0.61	0.33
叶绿素 a/μg·L <sup>-1</sup>	15.78	1.03	3.88	0

### 3 结论

250 m<sup>3</sup>/h 羟基自由基压载水处理系统实船试验表

明, 该系统完全达到了 IMO 的要求。它可实现在压载水的输送过程中 (管路中) 杀灭外来水生生物和病原体。本系统可以安装到载重万吨级的货船上。如果能在国际海运产业界推广该项技术及设备, 其应用前景十分巨大, 具有不可估量的经济效益和社会效益。

### 参考文献:

- [1] Donner P. Ballast Water Treatment Ashore-better for the Environment and for Seafarers[J]. Journal of Maritime Affairs, 2010, 9(2): 191-199.
- [2] Bowmer T Linders J. A Summary of Findings from the First 25 Ballast Water Treatment Systems Evaluated by GESAMP [J]. Journal of Maritime Affairs, 2010, 9(2): 223-230.
- [3] Cvetković M, Kompore B, Klemenčič A K. Application of Hydrodynamic Cavitation in Ballast Water Treatment [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22(10): 7422-7438.
- [4] David M, Gollasch S, Hewitt C, et al. Ballast Water Management For European Seas-Is There A Need For A Decision Support System[C]//OCEANS 2007, Europe, 2007.
- [5] Bergmann M E H, Koparal A S Iourtchouk T. Electrochemical Advanced Oxidation Processes, Formation of Halogenate and Perhalogenate Species: A Critical Review[J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2014, 44(4): 348-390.
- [6] Horáková M, Kříž P, Balakrishna S K, et al. The Synergistic Effect of Advanced Oxidation Processes to Eliminate Resistant Chemical Compounds[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 241(2): 154-158.
- [7] Bai M, Zhang Z, Xue X, et al. Killing Effects of Hydroxyl Radical on Algae and Bacteria in Ship's Ballast Water and on Their Cell Morphology[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2010, 30(6): 831-840.
- [8] Bai M, Bai X, Zhang Z, et al. Treatment of Red Tide in Ocean Using Non-Thermal Plasma Based Advanced Oxidation Technology[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2005, 25(5): 539-550.
- [9] GB 17378.7—2007. 海洋监测规范 第 7 部分: 近海污染生态调查和生物监测[S]. 2007.
- [10] GB/T 5750. 生活饮用水标准检验方法[S]. 2006.
- [11] SN/T 1933.1—2007. 食品和水中肠球菌检验方法 第 1 部分: 平板计数法和最近似值测定法[S]. 2007.
- [12] GB 17378.4—2007. 海洋监测规范 第 4 部分: 海水分析[S]. 2007.