

doi:10.3969/j.issn.1003-2029.2019.01.010

电解法处理船舶压载水的杀菌性能及机理研究

刘铭辉^{1,5}, 张 晓^{2,3}, 刘家明^{2,3}, 王 妮¹, 刘 涛^{1,4}, 纪志永^{2,3*}

(1. 中海油能源发展股份有限公司北京安全环保工程技术研究院, 天津 300457; 2. 河北工业大学 化工学院, 海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心, 天津 300130; 3. 河北省现代海洋化工技术协同创新中心, 天津 300130; 4. 中海油节能环保服务有限公司, 天津 300457; 5. 中海石油环保服务(天津)有限公司, 天津 300457)

摘 要:船舶压载水携带的微生物对目的海域的污染问题亟待解决。采用电解法,以渤海湾的海水为处理对象,以碳纤维材料为阴极,分别以碳棒、碳板和碳纤维为阳极,首先考察了施电 2.00 V 下 3 种阳极炭材料对应的杀菌效果,进而重点考查了碳板为阳极材料时施加不同槽压下的杀菌性能,并对其杀菌机理进行初步分析。结果表明,3 种阳极材料对应的杀菌效果先后顺序为碳棒>碳板>碳纤维,各自的杀菌效果均较为明显,施电 18 min 时碳板对应的灭活率可达 100%;以碳板为阳极时,施加槽压越高杀菌效果越显著,本研究范围内以 1.81 V 为佳,施电 18 min 时灭活率在 99% 以上;不同槽压下体系中氯离子浓度和 pH 都随时间整体呈减小趋势,一定程度上可用于解释杀菌作用过程。研究结果可为电解法处理船舶压载水提供参考和借鉴。

关键词:船舶压载水;槽压;灭活率;电解;炭材料

中图分类号:X741 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-2029(2019)01-0061-05

船舶在航运的过程中通过压载水来调整船舶吃水以及重心位置,进而保证船舶的平衡稳定性^[1],加装和排放压载水是为了满足船舶操纵和航行安全的需要,加装的压载水多来自船舶始发地和沿途海域,且加装量主要受船型、载货情况、航线、海况和港口条件影响^[2]。船舶在空载或低载状态时需加装压载水以保障船舶的平衡稳定,待船舶装载货物之前须排出压载水以确保船舶的吃水和重心平衡。排出压载水的同时,压载水中的微生物和病原体也会一同排到目的海域的海水中,并且对海洋生态、社会经济和人类健康造成影响。中国是世界十大海洋运输国之一,国际自然资源保护联合会公布的世界上 100 种最危险的外来生物物种已有 50 种入侵到中国,每年因生物入侵造成的直接经济损失高达 574 亿元,排放压载水导致的海洋生物入侵是造成上述结果的主要原因之一。由此可见,外来生物入

侵会严重破坏当地生态环境甚至威胁人类健康^[1,3]。针对压载水的排放问题,国际海事组织(International Maritime Organization, IMO)出台了《2004 年国际船舶压载水和沉积物控制和管理公约》(BWM 2004),以通过对压载水的管理来减少有害微生物的转移,防止对环境和人体健康的威胁^[4]。

针对海洋船舶压载水的处理,主要有物理处理、化学处理和生物处理 3 类方法^[5]。早期处理船舶压载水的方法有置换法、臭氧法和加热法,但存在能耗高、反应速率慢、处理效果无法达到排放标准等问题^[6-7]。近年来处理压载水的方法有紫外照射法^[8]和消毒剂法^[9],但是紫外照射法受海水浊度的影响,当海水中颗粒、胶体物质过多时,严重影响杀菌效果,无法达到完全灭菌效果^[10];消毒剂法存在消毒剂存储和运输安全的问题,投加量过多甚至造成二次污染^[11-12]。电解法处理是获得国际海事组织资助的

收稿日期:2019-01-09

基金项目:河北省青年拔尖人才计划(冀字[2013]17号,冀组字[2016]9号);天津市留学人员科技活动启动项目择优资助计划(津人才办[2017]23号)

作者简介:刘铭辉(1982-),男,博士,高级工程师,主要研究方向为先进烟气净化技术和设备。E-mail:liumh15@cnooc.com.cn

通讯作者:纪志永(1979-),男,博士,教授,主要研究方向为海洋环境保护技术。E-mail:jizhiyong@hebut.edu.cn

一项非常有前景的去除船舶压载水中生物和病原体的技术,因具有操作方便、成本较低、装置简单等优点,而成为处理压载水最为有效方法之一^[5,13]。党坤等^[2]对电解法处理船舶压载水的机理做了理论分析,明确了电解处理船舶压载水的机理不是单一机理,而是综合作用,不单是多种氧化剂包括 HClO 分子, O[·], OH[·] 等联合作用,还包括电场的作用。但关于电解船舶压载水 HClO 分子产生机理以及该过程中相应的氯离子浓度和 pH 的变化鲜有研究,不同槽压以及常见的不同阳极材料的灭菌效果研究仍是一片空白。

本研究以渤海湾的海水为处理对象,采用电解法,以碳纤维材料为阴极,首先对碳棒、碳板和碳纤维分别作为阳极时对应的杀菌效果进行对比,进而以碳板为阳极,考察了不同槽压的杀菌效果,并通过体系中氯离子浓度和 pH 的变化对其杀菌机理进行了分析,以期为电解法处理压载水提供理论参考和数据支持。

1 实验部分

1.1 实验材料和试剂

船舶压载水取自天津塘沽渤海石油港区六号码头;碳纤维购自北京碧岩特种材料公司;碳棒购自广州昌盛制品厂;碳板购自天津佳龙公司;蛋白胨、琼脂粉、酵母膏购自北京奥博生物技术有限公司;磷酸高铁购自天津威一化工科技有限公司;实验用水为蒸馏水。

1.2 仪器设备

成都英特罗克科技有限公司 IPD-12003LU 可编程直流电源;上海精科公司雷磁 ZD-2 自动电位滴定仪;广东省医疗器械厂珠江 LRH-250-G 恒温培养箱;美国 Zealway GI547W 高压灭菌锅;海门市其林贝尔 VORJE45 涡旋振荡器;江苏通净公司 SW-CJ-2F 无菌操作台;予华仪器厂 DJ-1 磁力搅拌器。

1.3 实验方法

(1) 不同阳极材料对杀菌性能的影响

以碳纤维为阴极,基于氯离子的氧化还原电位和相应水体电解电位,分别以碳棒、碳板和碳纤维为阳极在 2.00 V 电压下处理海水,并于 0 min, 6 min, 12 min, 18 min, 24 min 和 60 min 取样,恒温 25±1 °C 培养 3 d,采用平板计数法计算不同时间对应取样样品中微生物菌落数,进而通过灭活率间接评价杀

菌性能。灭活率计算公式为:

$$\text{灭活率} = (N_0 - N_t) / N_0 \times 100\%$$

式中: N_0 为通电前初始微生物数量; N_t 为通电下不同时间点存活的微生物数量。

(2) 不同槽压对杀菌性能的影响

以碳纤维为阴极,以碳板为阳极,参考氯离子的氧化还原电位以及水体电解电位,分别施加 1.00 V, 1.64 V, 1.81 V 和 2.00 V 电压,并于 0 min, 3 min, 6 min, 9 min, 12 min, 15 min 和 18 min 取样,恒温 25±1 °C 培养 3 d,采用平板计数法计算不同时间样品中的微生物菌落数,反映杀菌性能。

为了明晰杀菌过程及其原理,对分别施加 4 种电压下的体系,于 0 min, 5 min, 10 min, 30 min, 60 min 和 90 min 时取样,分析测试其中的氯离子浓度,并密集测试不同时刻体系的 pH。

1.4 分析方法

(1) 菌落数测定

2216E 培养基制备:蛋白胨 10 g;酵母膏 2.0 g;磷酸高铁 0.2 g;琼脂 40.0 g;海水 2 000 mL。将上述成分加热溶解,调节 pH 为 7.6,分装于锥形瓶中,置高压灭菌锅中 121 °C 下灭菌 20 min,将 2216E 培养基分别倒入经灭菌的各培养皿,每培养皿约 10 mL,待其冷却凝固备用。

菌落计数方法采用平板计数法:吸取 1 mL 水样,注入盛有 9 mL 灭菌陈海水的试管中用涡流振荡器混匀,并依此法进行连续梯度稀释,每种稀释度有 3 个平行样。实验涂布过程中取 0.1 mL 均匀涂布后,于 25±1 °C 恒温培养箱培养 3 d,计数时取 3 个平行样的平均值。

(2) 氯离子浓度及 pH 测定

氯离子浓度的测定采用银量法;pH 使用自动电位滴定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 不同阳极材料对杀菌性能的影响

在所施槽压为 2.00 V 的条件下,碳棒、碳板和碳纤维 3 种阳极材料的杀菌性能如图 1 所示。

由图 1 可知,以碳棒为工作阳极时,12 min 即达到 100% 灭活率;以碳板为工作阳极时,12 min 时灭活率为 96%,18 min 时灭活率达到 100%;以碳纤维为工作阳极时,12 min 时灭活率为 93%,60 min 时灭活率为 96%。对比碳棒、碳板和碳纤维 3 种阳

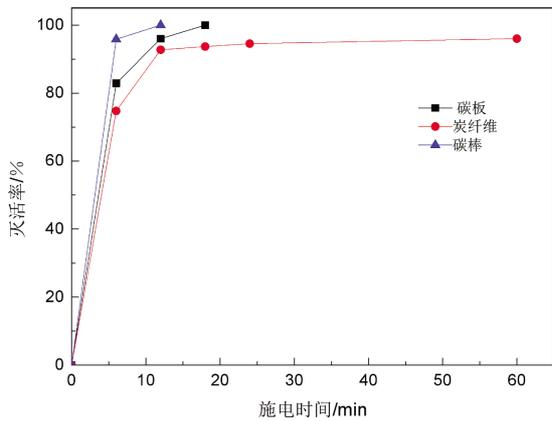


图 1 槽压 2.00 V 下 3 种不同阳极材料杀菌性能随施电时间的变化

Fig.1 The change of bactericidal performance of three different anode materials under 2.00 V cell voltage with charge time

极材料的整体杀菌性能,发现碳棒表现出最优的杀菌性能,其次为碳板。进一步地研究发现,2.00 V 槽压下,碳棒,碳板和碳纤维 3 种阳极材料阳极电位的稳定值为:碳棒>碳板>碳纤维(分别为 1.458 V, 1.417 V 和 1.374 V vs. SHE(相对于标准氢电极)),且都高于氯离子的氧化电位,与三者杀菌性能相一致。

由于碳纤维杀菌性能相比于碳板差,且碳板相比于碳棒具有价格低、相同体积下有效面积大等优势,故综合考量选取碳板作为下一步的研究对象。

2.2 以碳板为阳极不同槽压下的杀菌规律

以碳板为阳极,不同槽压下海水中微生物的去除效果随时间的变化情况如图 2 所示。

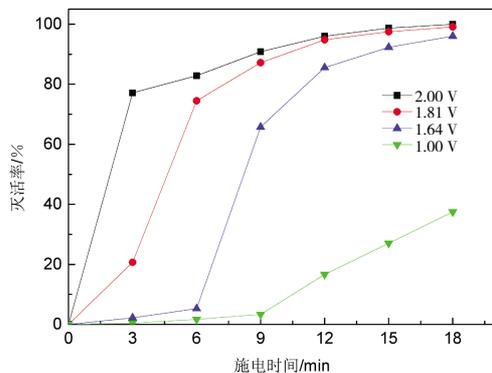


图 2 以碳板为阳极不同槽压下微生物灭活率随施电时间的变化

Fig.2 The change of performance of microbial inactivation rate versus charge time under different cell voltages with carbon plate as the anode

由图 2 可知,4 个槽压下,灭活率整体随施电时间呈上升趋势;槽压越高,灭活率相对越大。2.00 V 槽压下,通电开始阶段灭活率随时间延长迅速增

加,9 min 时灭活率达到 91%,18 min 时灭活率达到 100%;1.81 V 槽压下,通电开始阶段灭活率增速相对有所降低,电解 12 min 时灭活率达到 95%,18 min 时达到 99%;1.61 V 和 1.00 V 槽压下,通电开始阶段灭活率增幅较慢,18 min 时分别为 96%和 38%,分析认为这两个槽压下阳极起始氧化电位低于氯离子的氧化电位,没有氯气产生,因而初始灭活率很低,随着施电的进行,阳极电位逐渐超过氯离子氧化电位,开始有氯气产生,又表现出杀菌效果。

2.3 不同槽压下氯离子浓度与 pH 随电解时间的变化规律

为了探究电解海水的杀菌机理,分别对不同槽压下氯离子浓度与 pH 随施电时间的变化进行了考查,结果如图 3~图 4 所示。

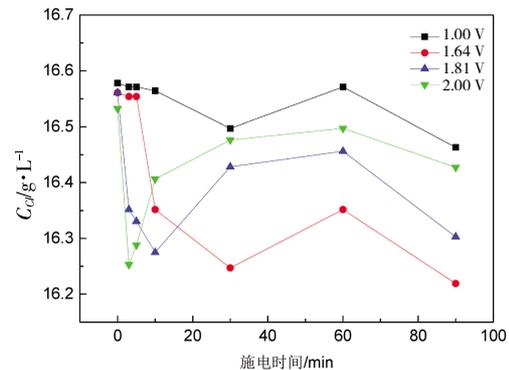
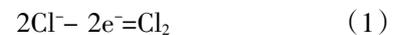


图 3 以碳板为阳极不同槽压下氯离子浓度随施电时间的变化
Fig.3 The change of performance of chloride ion concentration versus charge time under different cell voltage with carbon plate as the anode

不同槽压下氯离子浓度随施电时间均呈先下降后上升、达到某个峰值后再下降的趋势。施电开始阶段,氯离子失电子在阳极室被氧化为氯气,发生式(1)所示反应,海水中氯离子浓度下降;随着氯气浓度的增大,氯气与水作用产生盐酸与次氯酸,发生式(2)所示反应,补充了部分 Cl⁻,因而氯离子浓度又呈上升趋势,达到一峰值后,随着施电的继续进行,氯离子不断被氧化,从而浓度再次降低。



不同施电电压下,氯离子浓度出现上升趋势的时间点随施电电压的提高而提前,分析认为更高的施电电压意味着更高的氯气产生速率,更多氯气的产生加强了氯气与水作用产生相应的 Cl⁻,进而使氯离子浓度出现上升趋势的时间点提前。1.00 V 与 1.64 V 槽压下,阳极初始氧化电位小于或等于氯离

子的氧化电位,无氯气产生,随着通电时间延长,阳极氧化电位高于氯离子氧化电位后,氯离子开始被氧化,其浓度开始出现下降趋势;1.00 V 槽压下阳极氧化电位增幅和增速最小,在阳极氧化电位高于氯离子氧化还原电位(1.358 V vs. SHE)之后开始发生式(1)和式(2)所示反应,相应地其氯离子浓度变化幅度最小。

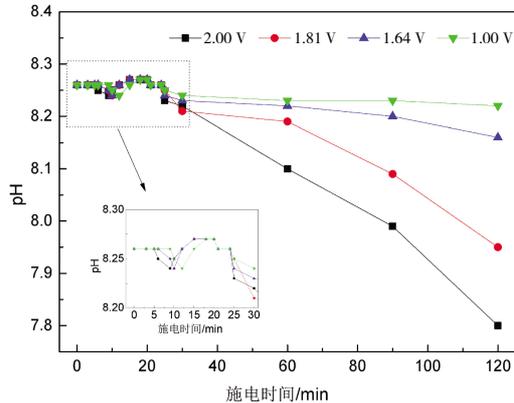


图 4 以碳板为阳极不同槽压下 pH 随通电时间的变化

Fig.4 The change of performance of pH versus charge time under different cell voltages with carbon plate as the anode

与此同时,不同通电电压下 pH 也随通电时间延长呈先减小后增大、达到某一峰值后再减小的趋势。通电开始阶段,电解产生的氯气与水作用产生盐酸与次氯酸,海水 pH 降低;随部分次氯酸与微生物

物或有机物作用被消耗,导致 pH 有所增加;随着电解地不断进行,以及微生物或有机物被主体耗尽,pH 达到一峰值后继续减小。当电解时间达到 120 min 时,2.00 V,1.81 V,1.64 V 和 1.00 V 槽压下 pH 分别减小至 7.80,7.95,8.16 和 8.22。表明通电电压越高,产生的氯气越多,氯气与水作用产生的 H⁺也就越多,pH 减幅也就越大。

3 结论

(1) 以碳纤维为阴极,碳棒、碳板和碳纤维 3 种材料为阳极进行电解海水杀菌,通电 2.00 V 下 3 种阳极材料的杀菌效果先后顺序为:碳棒>碳板>碳纤维;各自的杀菌效果均较为明显,通电 18 min 时碳板对应的灭活率可达 100%。

(2) 以碳纤维为阴极,以碳板为阳极时施加槽压越高杀菌效果越显著,综合考虑以 1.81 V 为佳,通电 18 min 时灭活率在 99% 以上。

(3) 不同槽压下体系中氯离子浓度和 pH 都随电解时间呈现先减小后增大、达到一最大值后再减小的趋势,一定程度上反映了电解海水的杀菌机理。

本文的研究成果不但可以应用于船舶压舱水消毒处理,也可以应用于需要海水消毒处理的项目,例如发电厂海水冷却水,具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 薛明刚. 船舶《压载水管理公约》实施与影响[J]. 天津航海,2018, 1(2):40-43.
Xue M G. Implementation and impact of the convention on ballast water management[J]. Tianjin of Navigation, 2018, 1(2):40-43.
- [2] 党坤. 电解法处理船舶压载水的应用研究[D]. 大连:大连海事大学, 2005.
Dang K. Application study on electrolytic treatment of ships ballast water[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2005.
- [3] 高云岭, 高志成, 王新全等. 实施船舶压载水公约面临的问题[J]. 航海技术,2007, 1(S1):46-47.
Gao Y L, Gao Zh Ch, Wang X Q, et al. Problems in Implementing the Convention on Ship Ballast Water [J]. Marine Technology, 2007, 1(S1):46-47.
- [4] 胡春宝. 船舶压载水立法现状及法制分析[J]. 中国水运,2015, 1(10):44-46.
Hu Ch B. Legislative status and legal analysis of ship ballast water[J]. China Water Transport,2015, 1(10):44-46.
- [5] 官涤, 郑季鑫, 任伊滨, 等. 船舶压载水处理技术的应用与研究进展[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(9):65-68.
Guan D, Zheng J X, Ren Y B, et al. Applications and research progress of ship ballast water treatment technologies [J]. Environmental Science and Management, 2016, 41(9):65-68.
- [6] Briski E, Allinger L E, Balcer M, et al. Multidimensional approach to invasive species prevention [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(3):1216-1221.
- [7] Goncalves A A, Gagnon G A. Recent technologies for ballast water treatment[J]. Ozone: Science & Engineering, 2012, 34(3):174-195.
- [8] 孙永明. 紫外线技术处理船舶压载水的可行性研究[J]. 上海海事大学学报,2002, 23(2):22-25.
Sun Y M. Feasibility of ultraviolet treatment of ships' ballast water[J]. Journal of Shanghai Maritime University, 2002, 23(2):22-25.

- [9] 冯云霄, 杨琴, 方振东, 等. 船舶压载水处理技术及其优缺点[J]. 地质灾害与环境保护, 2010, 21(4):77-81.
Feng Y X, Yang Q, Fang Zh D, et al. Ballast water treatment technology and its advantages and disadvantages[J]. Journal of Geological Hazards and Environment Preservation, 2010, 21(4):77-81.
- [10] 杨晓红, 王少波, 原培胜, 等. 过滤-紫外线消毒技术处理压载水试验[J]. 舰船科学技术, 2011, 33(11):123-125.
Yang X H, Wang Sh B, Yuan P Sh, et al. Practicability of filtration-ultraviolet treatment of ship's ballast water [J]. Ship Science and Technology, 2011, 33(11):123-125.
- [11] 张硕慧, 王倩, 郭皓, 等. 氯化处理船舶压载水对外来生物存活的影响[J]. 交通环保, 1999, 20(4):14-15.
Zhang Sh H, Wang Q, Guo H, et al. Effect of chlorination on the survival of nonindigenous organisms in ballast water [J]. Environment Protection in Transportation[J]. 1999, 20(4):14-15.
- [12] Sun J, Wang J, Pan X, et al. A new treatment strategy for inactivating algae in ballast water based on multi-trial injections of chlorine [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16(1):13158-13171.
- [13] 葛宝玉, 王海涛, 许实, 等. 船舶压载水处理用 Ti/IrO₂-Ta₂O₅-SnO₂-Sb₂O₅ 氧化物阳极的性能[J]. 材料保护, 2016, 49(4):10-13.
Ge B Y, Wang H T, Xu Sh, et al. Property of Ti/IrO₂-Ta₂O₅-SnO₂-Sb₂O₅ Oxide Anodes for Ballast Water Treatment System[J]. Journal of Materials Protection, 2016, 49(4):10-13.

Study on the Bactericidal Performance and Mechanism of Ballast Water Treatment Using the Electrolysis Method

LIU Ming-hui^{1,5}, ZHANG Xiao^{2,3}, LIU Jia-ming^{2,3}, WANG Ni¹, LIU Tao^{1,4}, JI Zhi-yong^{2,3}

1. CNOOC EnerTech Beijing Research Institute of Engineering and Technology for Safety and Environmental Protection, Tianjin 300457, China;
2. Engineering Research Center of Seawater Utilization of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;
3. Hebei Collaborative Innovation Center of Modern Marine Chemical Technology, Tianjin 300130, China;
4. CNOOC Energy Conservation and Environmental Protection Service Co., Ltd., Tianjin 300457, China;
5. China Offshore Environmental Services Ltd., Tianjin 300457, China

Abstract: It is urgent to solve the problem of microorganism pollution in ballast water. Based on the electrolytic process, and taking seawater from the Bohai Bay as the treatment object, the corresponding bactericidal effects of three kinds of anode materials (graphite rod, carbon plate and carbon fiber) are investigated with carbon fiber as cathode at 2.00 V. Then the bactericidal performance of carbon plate as anode material is characterized under different cell voltages, and a preliminary analysis is carried out on the bactericidal mechanism. The results show that the bactericidal effects of the three anode materials are in the order: graphite rod > carbon plate > carbon fiber, and the bactericidal effects of each anode material are obvious. The bactericidal ratio could reach 100% at 18 min with carbon plate as the anode. When the carbon plate was used as the anode, the higher the cell voltage is, the more significant sterilization effects would be produced, and 1.81 V is preferred, with the corresponding bactericidal ratio being above 99% at 18 min in this study. The concentration of chloride ions and pH in the system show a decreasing trend with time under different cell voltages, which could explain the sterilization process to some extent. The results could provide reference for the treatment of seawater by the electrolysis method.

Key words: ballast water; cell voltage; bactericidal ratio; electrolysis; carbon material