

船舶压载水沉积物灭活技术综述

刘彩霞, 田玉军, 段君雅, 李涛, 王红艳

(交通运输部水运科学研究院, 北京 100088)

摘要: 船舶压载水沉积物含有大量病原体及浮游藻类, 易造成有害生物入侵, 因而压载水沉积物不能随意排放和处置, 需进行灭活处理后才能处置, 但国内外对压载水沉积物处理技术研究较少, 技术相对空缺。本文针对国内外到港船舶压载水沉积物的理化性质、组成成分和生态危害性, 阐述了国内外压载水沉积物的研究进展, 并借鉴了国内外压载水、土壤、污泥的灭活方法, 提出了几种压载水沉积物灭活技术, 并从成本、安全性、可操作性等方面论证了技术的可行性。研究成果为压载水沉积物处置提供参考, 有助于加强压载水沉积物防污染管理, 加快今后压载水沉积物灭活技术的发展和

关键词: 压载水沉积物; 灭活处理; 加热; 微波; 高压脉冲放电

中图分类号: U698.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006—7973 (2022) 10—0082—04

1 压载水沉积物来源及组成

当船舶空载时, 在起航时要将一定量的海水抽进舱底以控制船舶纵倾、吃水、横倾、稳定和抗风浪能力, 到载货时再将海水放出, 这部分水称为船舶压载水^[1]。压载水中的有机物生物碎片、生物及孢囊、及部分海沙成分如粘土等悬浮物, 随着压载水的排入排出, 部分悬浮物会沉降到舱底, 形成船舶压载水沉积物, 简称沉积物。

沉积物其组成在很大程度上取决所用的压载水组分和船舱状况^[2]。大部分的沉积物是颗粒直径小于20 μm 的细泥。主要包含八种主要成分^{[2][3][4]}: 小于等于

2 μm 的粘土颗粒、2–63 μm 淤泥颗粒、63–2mm砂颗粒、大于2mm较大沉积物、压载舱和管道腐蚀物、部分保护层、非生物有机物、生物。

生活在沉积物中的物种多样性很高, 大多为海洋生物, 具有耐盐和耐一定压强的特性, 部分生物在沉积物中可存活数月。沉积物中最丰富的类群包括细菌和病毒、微藻和无脊椎动物^[5]。有害物种主要包括浮游植物、浮游动物, 鱼类及微生物病原体及其卵、囊和幼虫^[6], 其中, 多棘海盘车、斑马纹贻贝、裙带菜、岸蟹、黑口虾虎鱼、链状裸甲藻、链状亚历山大藻、中华绒螯蟹、Cercopagis pengoi 和栉水母是最主要的入侵物种^[7], 病

存放的重箱, 可作为地方政府的应急保供资源。

(2) 供气服务协议。地方政府或城燃公司与试点企业签署固定价格供气协议, 并将完成应急调峰储备任务所占用的设备设施投资, 通过企业合理收益折算到方气价格中。

(3) 储气设施运营服务协议。地方政府或城燃公司从其他方购买 LNG, 试点企业为其提供储气服务, 包括罐箱租赁、堆场堆存、配送服务, 根据所占用的基础设施投资折算储气服务费。

5 结论与建议

LNG 罐箱调峰储备项目符合国家产供储销体系政策要求。本文探索了 LNG 罐箱储气能力指标核算方法和商务模式, 为试点企业建设调峰储备项目提供了指导和建议。LNG 罐箱调峰储备项目比新建 LNG 储罐投资

低, 比新建管输设施输送成本更低。

参考文献:

- [1] 汪思, 常心洁, 李秋英等. LNG 罐式集装箱规模化海陆联运需突破环节分析 [J]. 冶金管理. 2019,(23):119–120.
- [2] 牛月. 我国天然气储气调峰体系发展现状及展望 [J]. 当代化工. 2021,50(07): 1654–1657.
- [3] 李欣欣, 罗婷婷, 常心洁. LNG 罐式集装箱内陆堆场的设计方案研究 [J]. 化工管理. 2021,(01):167–168.
- [4] 常心洁. 液化天然气罐式集装箱安全阀起跳预防和应急措施 [J]. 集装箱化. 2021,32(11): 11–14.
- [5] 单彤文, 高振, 刘森儿等. 液化天然气罐箱铁路运输经济性分析 [J]. 国际石油经济. 2020,28(08): 100–105.
- [6] 孙哲. 浅论我国天然气调峰储备法律制度的完善 [J]. 法制与社会. 2021,(09) 135–136.

原微生物主要为霍乱弧菌、大肠杆菌、肠球菌和病毒等致病菌种^[8]。

2 压载水沉积物的危害及灭活技术研究的必要性

据估计,每年在世界范围内转移的压载水约有 120 亿吨^[9],每天约有 7000 种生物在船舶压载水及沉积物中随船转移^{[3][10]}。截止 2005 年,已有 500 多种海洋生物已经确认由船舶压载水及沉积物传播。沉积物的外来生物可引起生态环境污染,破坏了当地水域的生态平衡,对渔业、沿海工业和旅游业等造成经济损害,影响公众健康。

我国对沉积物的研究基础非常薄弱,目前,沉积物处置技术主要停留在试验摸索阶段。本文选取生物指标藻类、孢囊、病原菌作为沉积物管理重点,通过对国内外已报道灭活方法进行比较,借鉴压载水、土壤及污泥的生物防控、灭活和处置方法,讨论了各灭活技术应用于船舶压载水沉积物的可行性。

3 压载水沉积物灭活技术

灭活处理是沉积物处置中的重要过程,以下对几种灭活技术进行了比较,讨论技术的优缺点,着重评价不同灭活技术对沉积物 IAS 和 HAOP 及其休眠体的消杀效果,为沉积物灭活技术研发提供理论支撑。

3.1 物理方法

3.1.1 加热焚烧

一般 80℃ 以上热处理方法均可消灭污泥中的各类病原体。加热灭活是通过热条件下的蛋白变性失活所致。利用船舶废热来对压载水及沉积物进行加热处理可对船舶热能综合利用,但该加热灭活法在使用过程可能会对金属壁起破坏作用,而且废热温度较低,对休眠孢子的杀灭效果差^[11]。上海船舶工艺研究所于 2020 年发布一种实用新型专利:一种船舶压载水沉积物的灭活系统,利用燃烧和气化热解相结合的方式,对沉积物生物进行灭活^[12]。加热焚烧法可以快速彻底的灭活沉积物中的生物,但是,沉积物本身有机物含量低,焚烧需要的外源热量较多,因而,该方法能耗较高,而且燃烧易产生大量有害气体造成二次污染^[13]。

3.1.2 好氧发酵法

好氧发酵法是无害化处理有机固废的有效方法。该方法能在实现最大限度地杀灭病原菌、幼虫、孢囊和卵的同时去除部分有机污染物。刘瑀等^[13]用好氧发酵的方法进行船舶沉积物处理的可行性。相对于普通堆肥物料,沉积物盐度较高;碳、氮及有机质含量低;粒度小,

渗透性差,发酵过程易厌氧状态。以上因素均不利于好氧发酵过程,因而推测好氧发酵不适合沉积物的处理。

针对沉积物有机质含量不稳定的问题,可考虑在发酵过程适当增加碳源,例如有机固废秸秆进行协同发酵,不仅增加沉积物的有机质含量,还可以增加基质透气性。针对沉积物盐分含量高的问题,可尝试使用耐盐碱堆肥菌种。因而,好氧发酵在外源添加有机质的前提下处理沉积物才具可行性。

3.1.3 微波

微波技术的作用机制是通过 300mhz-300ghz 高频电磁波瞬间穿透物体将能量传递到物体内部,物体内部分子间产生剧烈振动和碰撞而起到加热作用。微波通过热效应和非热效应(亦称生物效应)来灭活生物体。刘洪波^[14]使用微波处理沉积物,杨洋^[15]使用微波-硫酸自由基高级氧化联合技术处理沉积物,降低孢囊的萌发率,破坏藻类及孢囊的形态结构,从而灭活沉积物中的藻类和孢囊。

微波技术优点在于不造成二次污染、占地面积小,与传统加热法相比,微波加热的热效率高,对环境友好。微波用于压载水处理已有专利及小部分应用研究,微波加热用于污泥前处理也已有尝试,但是对污泥或沉积物最终处理的研究上总体较少,在技术上具有可行性,但微波穿透力相对较弱,能耗较大,不易操作,操作成本相对较高。

3.1.4 超声波

超声波(20kHz~10MHz)的作用机制可分为热机制、机械机制和空化机制。超声波的杀菌机制主要是空化作用产生。当高强度的超声波在液体介质内传播时,介质中形成微小气泡核,微小气泡核在绝热收缩及崩溃的瞬间,其内部呈现 50000kPa 的压力和 5000℃ 以上的高温,从而杀死液体中细菌。但基本所有的致病菌对超声波都有一定的抗性,因而超声波单独杀菌,作用范围和效果有限,但超声波是一种有效的辅助灭菌方法。为解决超声波单独作用时的灭菌局限性,一般会将其与其它灭菌技术联合使用。协同灭菌:超声波与热,压力,激光:Ordonez 等^{[16][17][18]}协同灭菌,发现协同灭菌处理时间短,耗能少,灭菌效果优于单独灭菌。

3.1.5 辐射

辐射消毒是主要是利用波长极短的电离射线对食品进行杀菌的方法,其作用机制主要是对细胞内 DNA 分子的损害达到灭菌效果。辐射类型主要包括电离辐射(60Co, 铯 137)和电子辐射(电子加速器)。其特点是波长短、频率高、能量高。电离辐射特别适用于不均

匀、高密度物品。

电子辐射（电子加速器）与电离辐射相比优点在于操作使用方便，不需要定期加放射性物料，较安全。电子加速器对污泥灭菌寄生虫卵杀灭效果显著^[19]。陆上安装电子加速器对沉积物进行辐射处理，可以处理沉积物中的 IAS 和 HAOP 及其休眠期孢囊^[20]。辐射消毒灭菌不产生消毒副产物，方法简便，易操作，但控制不好剂量时，容易对人体产生伤害，设备成本和使用费用较昂贵。

3.1.6 高压脉冲放电技术

高压脉冲放电技术是通过在两个电极之间施加脉冲高压，形成强电场，电极之间会产生高能电子。一般杀菌用的高压脉冲电场强度为 15 ~ 100kV/cm，脉冲频率为 1 ~ 100kHz，放电频率为 1 ~ 20kHz。其作用机制在于高能电子与放电介质发生高速碰撞，通过电离、激发、和离解等反应形成非平衡低温等离子体。该过程还产生高温热解、紫外光解以及液电空化效应和超临界水氧化等一系列反应，破坏微生物的细胞膜，达到生物灭活效果。该技术对细菌、真菌、线虫及蛆虫等生物的灭活效果显著。建议灭活过程中沉积物含水量保持在 35% ~ 70%，消毒时间至少维持 5 min。朱丽楠等^[21]发明一种在船舶压载水沉积物排放过程中对于沉积物进行处理的装置。利用高压电极和地电极施加 10~100 千伏特的脉冲高压处理排放过程中船舶压载舱中的沉积物的有害外来水生生物、休眠孢子、病原体、细菌和有机物等。高压脉冲放电技术简单，清洁，杀菌时间短，效率高，且杀菌效果明显，但高频功率源昂贵，应用该技术时不锈钢焊条中的镍等重金属通常会进入沉积物。

3.2 化学方法

化学药剂消毒技术相对成熟，操作简单，易于操作，效果好，不需要大型设备。因而，利用压载水处理过程中被证明对压载水灭活效果表现优异的氯气，二氧化氯、臭氧等都可以在沉积物处理中进行尝试。

3.2.1 高级氧化技术

高级氧化作用原理是通过光、电、催化剂或者氧化剂等的作用下，在反应体系中产生活性极强的羟基自由基（·OH），自由基可以与有机物之间发生加合、取代、电子转移等反应，或使污染物化学键断裂，使难降解污染物分解成低毒或无毒的小分子物质。高级氧化技术氧化能力强、选择性小、反应速率快，反应条件温和，既可作为单独处理技术，又可与其它处理过程协同，处理成本低，操作简单，操作条件易于控制，易于设备化管理。

基于硫酸自由基的高级氧化技术可以产生以 SO₄·

为主的活性物质。硫酸自由基高级氧化技术可破坏藻类的生物膜、色素、蛋白质及胞内物质，而达到杀灭藻类的目的。王海霞和杨洋用超声波-硫酸自由基高级氧化和微波-硫酸自由基技术协同技术对船舶沉积物进行处理，可通过破坏藻类及孢囊结构达到灭活目的^{[15][22]}。鉴于以上特点，基于硫酸自由基的高级氧化技术处理沉积物中的 IAS 和 HAPO 或具较好的可行性。

3.2.2 氯化法

氯化法对于经水体传播的细菌、病原体消杀效果显著，对一切病原微生物均有很好的效果。可被利用的氯化物有二氧化氯、次氯酸钠、次氯酸钙等。氯的灭菌通过氧化作用抑制和破坏细菌酶活性，引起菌体蛋白变性而导致细菌死亡。二氧化氯具有强氧化性，浓度为 0.5~1 mg/l，作用时间 1min 即可杀灭水中 99% 的细菌。二氧化氯杀菌的优点在于可以不受水硬度和盐份的影响，杀菌作用维持时间和效果较好。氯化方法缺点在于腐蚀性较强，若在压载舱进行消毒会造成舱壁加快腐蚀。另外，氯化消毒过程中还会生成有毒有害的二次污染物，需进行进一步达标处理。

3.3 联合技术

为了提高微生物的灭活效率，一般采取 2~3 种技术进行协同联合处理沉积物。联合系统可以降低操作成本，并对环境和人类健康构成更小的危险。

微波和超声波协同处理技术，超声波和硫酸自由基高级氧化协同技术均可提高单一技术的灭活效果。两种联合技术均可通过破坏细胞的细胞结构，如细胞壁，细胞器，达到灭活藻类和孢囊的目的。微波和电子辐射协同使用对污泥的消毒效果大于两种技术单独使用，降低能量消耗^[23]。

4 小结

通常电处理法和化学药法具有更高的消毒效率，但化学加药有消毒副产物，药剂本身有毒或者腐蚀性。物理技术的优点是无毒，无腐蚀危险，但是多数物理处理方法效率偏低。加热焚烧是传统灭菌方法，简单，快速，彻底，无毒，无腐蚀危险，可行性较高。好氧发酵成本低，但需要外源添加耐盐发酵菌种和有机质，可行性稍低。微波和超声波设备简单，便于控制，但穿透力相对较弱，易作辅助灭菌与其他灭菌方法联合。电离辐射特别适用于不均匀、高密度物品，但成本昂贵，不易控制，容易对人体产生伤害。电子加速器简便，易操作，但设施昂贵，可行性稍低。高压脉冲放电简单，清洁，杀菌时间短，且杀菌效果明显，高频功率源昂贵，可行性稍

低。高级氧化选择性小、反应速率快，成本低，操作简单，可行性较高，可与其他技术如微波，超声波等技术联合。综上所述，以上灭活技术各有优缺点，可积极探索各种灭活技术的叠加、复合、联合方式，趋利避害，在最大程度灭活的前提下，节能环保，不造成二次污染。表1为不同沉积物灭活方法的优缺点比较。

表1 不同灭活技术比较

	处理方法	优点	缺点
物理方法	加热焚烧	快速，彻底，无毒，无腐蚀危险	能耗高，燃烧产生气体可能造成二次污染
	好氧发酵	成本低，无污染	沉积物有机质含量低，盐分高，不利于发酵过程，需要外源添加菌种和有机质
	微波	作用时间短，设备简单，节约能源，消毒杀菌彻底，便于控制，工艺先进，占地面积小	微波加热不均匀，微波的辐射也会对人体产生一定的危害
	超声波	速度快，设备较成熟，操作，对人体无伤害，对物品无损伤	消毒不彻底，单独使用时，对致病菌消杀效果弱，只能作辅助灭活方法
	辐射	该方法简便，易操作	剂量不好控制，容易对人体产生伤害，设备成本和使用费用昂贵，对环境有破坏作用
	高压脉冲放电	简单，清洁，杀菌时间短，效率高，能耗低，低成本，且杀菌效果明显	可能会有重金属进入沉积物，功率源昂贵
化学方法	高级氧化	氧化性强，选择性小，反应速率快，成本低，操作简单，易于操作和设备化管理	处理过程中的沉积物的固体颗粒可能对反应有干扰
	化学药剂	操作简单，消毒效率高	消毒副产物，有毒，腐蚀性，爆炸性等
	联合技术	微生物的失活效率和处理效率高，成本低，环境和人类健康威胁更小	各技术的缺陷叠加问题，及处理过程的复杂性

参考文献：

[1] 吴春杰, 杨玉峰, 俞健康. 浅析船舶压载水的污染及对策[J]. 中国水运, 2007, 7, (4): 27-28

[2] Waite T., Sweat H. (2017) Guidance on best management practices for sediment reception facilities under the ballast water management convention. GloBallast Monograph Series No.23, 2017, London, UK.

[3] 王珊. 船舶压载水及其沉积物中浮游生物种类组成和丰度变化的研究[D]. 大连海事大学, 2011.

[4] Magli Ć L., Zec D., Fran Ć i Ć . V. (2016) Ballast water sediment elemental analysis Mar. Pollut. Bull., 103 (1 - 2), pp. 93-100.

[5] 刘洪波. 微波技术处理船舶压载水沉积物的研究[D]. 大连海事大学, 2009.

[6] GEF-UNDP-IMO GloBallast Partnerships Programme. The GloBallast story: reflections from a global family Issue GloBallast Monograph 25 (2017), p. 92

[7] Gollasch, S., MacDonald, E., Belson, S., et al. (2002). Life in ballast tanks. In: Invasive aquatic species of Europe: distribution, impacts and management, Leppäkoski, E., Gollasch, S. & Olenin, S. (Eds.). pp. 217-231. Springer Science and Business Media: Dordrecht.

[8] Gonçalves A.A., Gagnon. G.A. (2012) Recent Technologies for Ballast Water Treatment[J]. Ozone: Science &

Engineering, 34(3).

[9] Valkovic V. and Obhodas J. (2020). Sediments in the ship's ballast water tank: a problem to be solved. Journal of Soils and Sediments 20(6): 2717-2723.

[10] Gregory M. R. (1985) Global spread of microorganisms by ships[J]. Nature, 2000, 408: 49-50.

[11] Carlton T.J. Transoceanic and interoceanic dispersal of coastal marine organisms: the biology of ballast. Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev., 23, pp. 313-371.

[12] 徐航. 膜法处理船舶压载水的应用研究[D]. 大连理工大学硕士论文, 2007, 6.

[13] 于航. 上海船舶工艺研究所, 2020, 一种船舶压载舱沉积物的灭活系统.

[14] 刘瑀, 靳亚, 宋成文, 王海霞, 王琢, 杨洋. 船舶压载水沉积物的无害化处理与资源化利用[J]. 大连海事大学学报, 2007(S2): 167-168.

[15] 杨洋. 船舶压载水沉积物的微波-硫酸自由基处理技术研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2008.

[16] Ordonez J. A, Sanz B., Hernandez P. E. (1984) A note on the effect of combined ultrasonic and heat treatments on the survival of thermophilic streptococci[J]. Journal of Applied Bacteriology, 54: 175-177.

[17] Raso J., Palo A., Pagan R., Condon S. (1998) Inactivation of Bacillus subtilis spores by combining ultrasonic waves under pressure and mild heat treatment[J]. Journal of Applied Microbiology, 85: 849-854.

[18] 李儒荀, 袁锡昌. 超声波-激光联合杀菌的研究[J]. 包装与食品机械, 1998, 16(3): 6-12.

[19] Chmielewski A.G., Zimek Z., Bryl-Sandelewska T., Kosmal W. (1995) Disinfection of municipal sewage sludges in installation equipped with electron accelerator[J]. Radiation Physics and Chemistry, 46(4-6).

[20] Valkovic V. and Kutle A. (2005) Ionizing radiation - new knowledge and technological applications (in Croatian). Published by NGO Lijepa Naša & A.C.T. d.o.o., Zagreb.

[21] 朱丽楠, 王永军, 任芝军, 刘桂芳, 哈尔滨工程大学, 2010, 在排放过程中对于船舶压载水沉积物处理的装置.

[22] 王海霞. 压载水沉积物中的生物多样性及处理技术研究[D]. 大连海事大学, 2009.

[23] Martin D.I., Margaritescu I., Cirstea E., et al. (2005) Application of accelerated electron beam and microwave irradiation to biological waste treatment[J]. Vacuum, 77(4).