(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104355391 B
(45)授权公告日 2017.07.11

(21)申请号 201410478210.1
(22)申请日 2005.12.15
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104355391 A
(43)申请公布日 2015.02.18
(30)优先权数据
11/039,819 2005.01.24 US
11/226,358 2005.09.15 US
11/226,359 2005.09.15 US
11/230,571 2005.09.21 US
11/246,235 2005.10.11 US
(62)分案原申请数据
200580009923.2 2005.12.15
(73)专利权人 纽泰科03公司
地址 美国新泽西州
(72)发明人 约翰内斯·范·莱文
迈克尔·D·詹宁森
理查德·A·米勒
杰克·H·罗宾逊
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 沈同全 车文
(51)Int.Cl.
C02F 1/78(2006.01)
C02F 1/50(2006.01)
B63B 13/00(2006.01)
审查员 何智媚

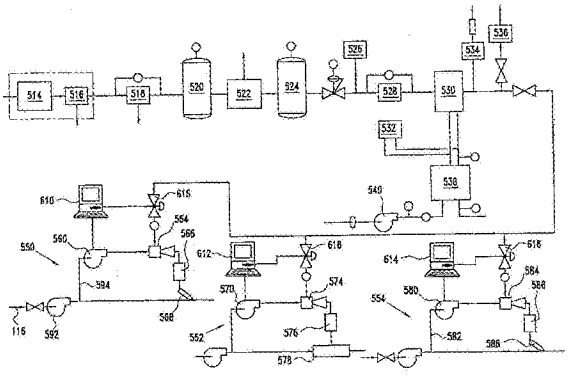
权利要求书3页 说明书15页 附图11页

(54)发明名称

臭氧喷射方法和系统

(57)摘要

一种臭氧处理方法和一种水处理系统。方法包括:使水的一部分从管道中的水流中转向进入旁通管;将含臭氧的气体喷射入该部分的水中以便提供经臭氧处理的部分;使经臭氧处理的部分与管道中的水流重新汇合;和调节转向的部分,以便根据管道中的流量和喷射的气体中的臭氧比率来提供最小转向部分的流量。



CN 104355391 B

1.一种臭氧处理方法,包括:

使海水的一部分从管道中的海水流中转向进入旁通管;

将含臭氧的气体注入所述一部分中,以便提供经臭氧处理的部分;

使该经臭氧处理的部分与所述管道中的海水流重新汇合;和

调节转向部分,以便根据所述管道中的流量和喷射的气体中的臭氧比率来提供最小的转向部分的流量,

其特征在于,从将臭氧注入该一部分内至使该经臭氧处理的部分与所述管道中的海水流重新汇合的注入臭氧的水的保留时段被限制为小于5秒。

2.一种水处理系统,包括:

用于将海水从第一吸入位置输送至排放位置的管道;

从所述管道的第一点至返回点的旁通管,其中,所述旁通管使海水的一部分从所述管道处转向,以便在所述旁通管中循环并在返回点处返回所述管道;

喷射器,其位于旁通管内以将臭氧注入水的转向部分内;

臭氧发生器,其产生用于通过所述喷射器喷射的臭氧;和

调节器,其用于调节所述转向部分以根据所述管道中的流量和注入气体中的臭氧比率来提供最小的转向部分流量,

其特征在于,从将臭氧注入该部分内至使该经臭氧处理的部分与所述管道中的海水流重新汇合的注入臭氧的水的保留时段被限制为小于5秒。

3.根据权利要求2的水处理系统,其特征在于,所述水处理系统包括:位于所述喷射器下游的旁通管内的静态混合器。

4.根据权利要求2的水处理系统,其特征在于,所述水处理系统包括:

位于所述喷射器下游的旁通管内的混合器;和

再喷射器,其用于将含有臭氧的转向部分水在所述返回点处重新注入所述管道中。

5.根据权利要求2的水处理系统,其特征在于,所述水处理系统包括:多个喷射器,它们用于在将每一部分水注入多个压载舱的对应压载舱之前,将臭氧注入水流的相应的多个水的转向部分内。

6.一种臭氧处理方法,包括:

将海水通过管道上载至海上运输船只的压载舱;

在将水注入压载舱之前,调节上载水以使水的一部分转向,从而水的转向部分转向通过旁通管;

调整水的转向部分的流量和将臭氧注入该部分内的速率,以根据所述管道中的流量和臭氧在注入气体中的比率提供最小的转向部分流量,

其特征在于,从将臭氧注入该部分内至使经臭氧处理的部分与所述管道中的水流重新汇合的注入臭氧的水的保留时段被限制为小于5秒。

7.一种压舱水处理系统,包括:

船只,其包括至少一个压载舱和至少一根向所述压载舱的入口/出口或从所述压载舱的入口/出口输送水的管道;

旁通管,所述旁通管用于使水从所述管道的第一点输送到所述管道的返回点;

调节器,所述调节器用于使水的一部分从所述管道转向进入所述旁通管;

喷射器，所述喷射器将臭氧以一定速率注入所述水的一部分内；和

控制器，其操作地与调节器和所述喷射器相连以调节水的转向部分，以便根据所述管道中的流量和臭氧在注入气体中的比率来提供最小的转向部分流量，

其特征在于，从将臭氧注入该部分内至使经臭氧处理的部分与所述管道中的水流重新汇合的注入臭氧的水的保留时段被限制为小于5秒。

8.根据权利要求7的压舱水处理系统，其特征在于，所述压舱水处理系统还包括：计算机可用介质，其包括操作该控制器的一组指令，以调节水的所述转向部分的流量以及将臭氧注入该部分内的速率，以便在该部分与所述水重新汇合时实现目标生物灭杀。

9.根据权利要求7的压舱水处理系统，其特征在于，所述压舱水处理系统包括：

位于所述喷射器下游的旁通管内的混合器；和

再喷射器，其用于在所述返回点处，将含有臭氧的所述转向部分重新喷回入所述管道内，

其中，所述船只是海上运输船只。

10.一种臭氧处理方法，包括：

为注入船只中压载舱内的水确定物种的目标生物灭杀；

使水的一部分从通过管道注入压载舱的水流中转向进入旁通管；

在使所述部分与用于注入压载舱内的水重新汇合时，以被确定为能够实现所述目标生物灭杀的速率，将臭氧注入转向部分内；和

根据所述管道中的流量和臭氧在注入气体中的比率，将水的所述转向部分调节至最小的转向部分流量，

其特征在于，从将臭氧注入该部分内至使经臭氧处理的部分与所述管道中的水流重新汇合的注入臭氧的水的保留时段被限制为小于5秒。

11.根据权利要求1、6或10的方法，其特征在于：对于注入旁通管的每mg/L的臭氧来说，所述转向部分被调节为所述管道的流量的至少0.25％。

12.根据权利要求1、6或10的方法，其特征在于：对于注入旁通管的每mg/L的臭氧来说，所述转向部分被调节为所述管道的流量的至少0.3％。

13.根据权利要求1、6或10的方法，其特征在于：对于注入旁通管的每mg/L的臭氧来说，所述转向部分被调节为所述管道的流量的至少0.35％。

14.根据权利要求1、6或10的方法，其特征在于，所述方法还包括：将注入臭氧的水填充至一个压载舱中。

15.根据权利要求1、6或10的方法，其特征在于，所述方法还包括：将注入臭氧的水填充至多个压载舱中。

16.一种压舱水处理系统，包括：

包括至少一个压载舱的海上运输船只；

用于产生臭氧的臭氧发生器；

压舱水管道，其用于从所述压载舱中排出水，并将水导引至所述海上运输船只的上载口；

用于使水的一部分从所述管道转向进入旁通管的调节器；

将臭氧以一定速率注入所述水的一部分内的喷射器；

其中，所述调节器调节转向部分，以便根据所述管道中的流量和臭氧在注入气体中的比率来提供最小的转向部分流量，

其特征在于，从将臭氧注入该部分内至使经臭氧处理的部分与所述管道中的水流重新汇合的注入臭氧的水的保留时段被限制为小于5秒。

17.根据权利要求2、7或16的水处理系统，其特征在于：对于注入旁通管内的每mg/L的臭氧来说，所述调节器调节所述转向部分以便提供所述管道的流量的至少0.25％的转向部分流量。

18.根据权利要求2、7或16的水处理系统，其特征在于：对于注入旁通管内的每mg/L的臭氧来说，所述调节器调节所述转向部分以便提供所述管道的流量的至少0.3％的转向部分流量。

19.根据权利要求2、7或16的水处理系统，其特征在于：对于注入旁通管内的每mg/L的臭氧来说，所述调节器调节所述转向部分以便提供所述管道的流量的至少0.35％的转向部分流量。

臭氧喷射方法和系统

[0001] 本申请是申请日为2005年12月15日、进入中国国家阶段日为2006年9月27日、国家申请号为200580009923.2且发明名称为“臭氧喷射方法和系统”的PCT发明专利申请的分案申请。

[0002] 政府利益的声明

[0003] 本发明是在商务部，国家海洋和大气管理局授予的No.NA04OAR合同下，由政府资助做出的。政府具有本发明的一些权利。

技术领域

[0004] 本发明涉及压舱水臭氧注射方法和系统。更特别的是，本发明涉及一种注射臭氧的系统，其用于在向海上运输容器或船只的压载舱加装或排放压舱水时，对压舱水进行处理。

背景技术

[0005] 压舱水用于海上船只以补偿货物重量的不足，以便在船只的货舱是空载或部分空载时维持稳定性。例如在典型的运输操作中，海洋船只停靠在第一港口的码头以便装载货物，随后该船只航行至第二港口并在那里进行卸货。船只随后返回到第一港口并在那里装载其它货物。通常，船只以空载形式从第二港口返回至第一港口以便装运其它货物。船只配备有压载舱，其可充满水以便在船只进行空载航行时维持船只的吃水平稳，并且该压载舱在装载货物时可被排空。

[0006] 压舱水含有压载舱填充位置处固有的物种。这些物种与水一起装入压载舱内。随后，船只将压舱水运输至货物装载港口，在那里，将物种与压舱水一起排放到水环境中。对于排放水环境所而言，所排放的物种可能不是当地土生土长的物种并且可能会对该水环境有害。非当地的物种可能对环境造成损害并取代海底生物，并消灭为上层水中的所希望的本土物种提供食物和幼虫的浮游生物群。

[0007] 在1996年，美国国会通过了国家水生入侵物种法案(P.L.104-332)(“NAIS”)，以遏制非本土生物通过压舱水的排放而传播。该法案重新批准了五大湖区压舱水管理计划和阐述了具有压载舱的船只的适应范围。该法案要求运输部研究用以防止生物传播以及通过商船的压舱水进入美国水体的国家方针。NAIS，压舱水管理法案以及悬而未决或即将成为法律的法规管理规定了咸或淡压舱水在它们排放之前的处理，并且要求将所有的压舱水排放至被处理的美国领海以内(即，离海岸200海里以内或五大湖区中)，以便杀死或消除所有的水生公害生物(即，细菌，病毒，幼虫，浮游植物和浮游动物)。

[0008] 装入压载舱内以稳定海上运输船只的水是物理、化学和生物成分复杂的合成物。另外，水的成分会随港口的不同而显著变化，特别是生物成分。海水的复杂性和变化性会使消毒处理不可预知。由于生命体的抗药性的或预想不到的化学成分，用于处理水的各种已知方法和系统在处理压舱水时可能无法工作，或者，所建议的处理本身可使被排放的局部生态系统退化。

[0009] 已经发现，对于处理排放到指定水环境的压舱水，臭氧化是一种安全而有效的消毒方法和系统。美国专利No.6,125,778(Rodden)首先提出了对压舱水的臭氧化处理，其包括向压载水舱中喷洒臭氧。

[0010] 但是，直接向舱内喷洒可使臭氧消毒昂贵，并且由于不能到达压载舱内的所有空间，因此，效率较低。美国专利No.6,869,540(Robinson)提出了一种装卸压舱水的在线处理。Robinson方法可包括在将水填充入压载舱之前将臭氧注入用于装入海上运输船只内的水管中；将注入臭氧的水填充至压载舱的水内；并且，调节将臭氧注入水中的速率并且调节水装入船只内的水的速率，以便在水中提供目标物种生物灭杀量。

[0011] Robinson的臭氧处理通过一种相继组合的两机理效应－臭氧处理和溴处理来实现消毒。臭氧通过氧化作用直接杀死物种。此外，臭氧和天然存在的海水溴化物之间的反应通过形成次溴离子和次溴酸来实现溴化消毒。已经发现，臭氧处理和溴化消毒过程的效应是叠加效应，即是一种超出了单独消毒过程的改进式联合效应。

[0012] 虽然与舱内处理相比，在泵入或排放海水期间对海水进行的在线臭氧处理更为有效和经济，但在某些情况下，在直接臭氧处理上会存在一些严重的成本限制。例如，载重吨位(DWT)为100,000至150,000的船只上的压舱水吸入/排放管的直径为18”。用于对这种尺寸的管线进行直接注入的设备的成本较为昂贵。

[0013] 因此，对于吸入/排放压舱水的直接臭氧处理，需要简单和节约成本的系统和方法。

发明内容

[0014] 因此，本发明的第一方面涉及一种臭氧处理方法，其包括：为注入海上运输船只压载舱内的水确定物种的目标生物灭杀；在将水注入压载舱之前调节水的转向部分；调整水的转向部分的调节和将臭氧注入该部分内的注入速率，以便获得目标生物灭杀；将臭氧以确定的速率注入经调节的转向部分内，以便在使该部分水与用于注入压载舱内的水重新混合时实现目标生物灭杀。

[0015] 本发明的第二方面涉及一种臭氧处理方法，其包括：使注入海上运输船只的压载舱内的一部分水转向；确定臭氧产量Q，足以将臭氧注入该部分水中，以便在该部分水与用于注入压载舱内的水重新汇合时获得目标臭氧浓度；通过具有确定臭氧产量的发生器，将臭氧注入该部分水中；使该部分水与注入压载舱内的水重新汇合。

[0016] 本发明的第三方面涉及一种臭氧处理方法，其包括：为注入海上运输船只的压载舱内的水确定物种的目标生物灭杀；在将水填充至压载舱内之前，使一部分水转向；确定臭氧产量，足以将臭氧注入该部分水内，以便在使该部分水与注入压载舱内的水重新汇合时获得目标臭氧浓度；调节所述转向部分并且调节通过具有确定臭氧产量的发生器将臭氧注入该部分水内的速率，以便在使该部分水与注入压载舱的水重新汇合时，能够获得目标生物灭杀；使所述部分的水与注入压载舱内的水重新汇合。

[0017] 本发明的第四方面涉及一种压舱水处理系统，其包括：海上运输船只，其包括至少一个压载舱和至少一根向压载舱的入口/出口或从压载舱的入口/出口输送水的管道；用于使一部分水从管道转向的调节器；喷射器，其用于将臭氧以一定速率喷入所述部分的水内；控制器，其可操作地与调节器和喷射器相连，以调节水的转向部分和臭氧喷入该部分内的

速率，以便在该部分与水重新汇合时实现所述目标生物灭杀。

[0018] 本发明的第五方面涉及一种臭氧处理方法，其包括：为从海上运输船只排放至海水的压舱水确定物种的目标生物灭杀；在排放之前调节压舱水的转向部分；调整水的转向部分的调节和将臭氧注入该部分内的速率，以便获得目标生物灭杀；以确定的速率将臭氧注入所调整的转向部分内，以便在使该部分与用于将注入臭氧的水排放至海水的水汇合时，实现目标生物灭杀。

[0019] 本发明的第六方面涉及一种压舱水处理系统，其包括：至少一个压载舱的海上运输船只；用于产生臭氧的臭氧发生器；压舱水管道，其用于从压载舱中排出水，并将水导引至海上运输船只的上载口；用于使一部分水从管道转向的调节器；使臭氧以一定量注入所述部分水内的喷射器；控制器，其操作地与调节器和喷射器相连，以调节水的转向部分和臭氧喷入该部分内的速率，以便使该部分与管道中的水重新汇合时实现目标生物灭杀。

[0020] 本发明的第七方面涉及一种臭氧处理方法，其包括：将海水上载至海上运输船只的压载舱；在将水注入压载舱内之前调节上载水的转向部分；调整水的转向部分的调节和将臭氧注入该部分内的速率，以实现目标生物灭杀；以确定的速率将臭氧注入调整后的转向部分内，以便在该部分与注入压载舱的上载水重新汇合时实现目标生物灭杀。

[0021] 本发明的第八方面涉及一种臭氧处理方法，其包括：使一部分水从管道中的水流转向；将含臭氧的气体注入该部分水中，以便提供经臭氧处理的部分；使经臭氧处理的部分与管道中的水流重新汇合；调节所述转向部分，以便根据管道中的流量和喷射气体中的臭氧比率来提供最小的转向部分流量。

[0022] 本发明的第九方面涉及一种水处理系统，其包括：用于将水从第一吸入位置输送至排放位置的水管道；从水管的第一点至第二返回点的旁通管线，其中，旁通管线使一部分水从管道处转向，以便在旁通管线中循环并在返回点处返回水管道；喷射器，其位于旁通管线内以将臭氧注入水的转向部分内；臭氧发生器，其用于产生通过喷射器喷射的臭氧；调节器，其用于调节转向部分以根据管道中的流量和注入气体中的臭氧比率来提供最小的转向部分流量。

[0023] 本发明的第十方面涉及一种臭氧处理方法，其包括：将海水上载至海上运输船只的压载舱；在将水注入压载舱之前调节上载水的转向部分；调整水的转向部分的调节和将臭氧注入该部分内的速率，以根据管道中的流量和臭氧在注入气体中的比率提供最小的转向部分流量。

[0024] 本发明的第十一方面涉及一种臭氧处理方法，其包括：识别臭氧与水成分的反应生成的物种破坏反应产物；确定反应产物的寿命；使臭氧与含有物种的水接触根据反应产物的确定寿命确定的一段时间。

[0025] 本发明的第十二方面涉及一种臭氧处理方法，其包括：使注入船只的压载舱内的一部分水转向；将臭氧注入该部分水中以提供臭氧处理部分；使臭氧处理部分与注入压载舱内的水重新汇合；其中，将臭氧注入所述部分内与使注入臭氧的部分与注入压载舱内的水重新汇合之间的保留期被控制在规定时间极限之内。

[0026] 本发明的第十三方面涉及一种压舱水处理系统，其包括：包括至少一个压载舱的船只；用于产生臭氧的臭氧发生器；压舱水管道，其用于将水从船只的第一吸入位置输送至排放位置；从水管的第一点至第二返回点的旁通管线，其用于使一部分水从管道处转向以

便在旁通管中循环，并且在返回点处返回至水管；和用于将臭氧注入水的转向部分内的喷射器，在用于在臭氧注入点与使注入臭氧的部分与注入压载舱的水重新汇合的点之间提供确定保留时段的位置处，将该喷射器插入旁通管线内。

[0027] 本发明的第十四方面涉及一种压舱水处理系统，其包括：船只，其包括至少一个压载舱和至少一根向压载舱的入口/出口或从压载舱的入口/出口输送水的管道；用于使一部分水从管道转向的调节器；将臭氧以一定速率注入水的所述部分内的喷射器；控制器，其操作地与调节器和喷射器相连，以调节转向部分的水，以便根据管道中的流量和臭氧在注入气体中的比率来提供最小的转向部分流量。

[0028] 本发明的第十五方面涉及一种臭氧处理方法，其包括：为注入船只中压载舱内的水确定物种的目标生物灭杀；使一部分水从注入压载舱的水流中转向；在使所述部分与用于注入压载舱内的水重新汇合时，以被确定为能够实现目标生物灭杀的速率，将臭氧注入所述转向部分内；根据管道中的流量和臭氧在注入气体中的比率，将水的所述转向部分调节至最小的转向部分流量。

[0029] 本发明的第十六方面涉及一种压舱水处理系统，其包括：包括至少一个压载舱的海上运输船只；用于产生臭氧的臭氧发生器；压舱水管道，其用于从压载舱中排出水，并将水导引至海上运输船只的上载口；用于使一部分水从管道转向的调节器；将臭氧以一定速率注入所述部分水内的喷射器；以及控制器，其可操作地与调节器和喷射器相连以调节转向部分，以便根据管道中的流量和臭氧在喷入气体中的比率来提供最小的转向部分流量。

[0030] 本发明的第十七方面涉及一种不具有废气消除装置的压舱水处理系统，其包括：盐水或淡水海上运输船只，其包括至少一个压载舱和一根向压载舱的入口/出口或从压载舱的入口/出口输送水的管道；用于使一部分水从管道转向的调节器；用于将使一定注入量的臭氧注入所述部分水内的喷射器；控制器，其操作地与调节器和喷射器相连，以调节水的转向部分和将臭氧注入所述部分内的速率以获得目标生物灭杀，同时，无需废气消除装置就可避免有害气体释放到大气中。

[0031] 本发明的第十八方面涉及一种臭氧处理方法，其包括：为注入海上运输船只的压载舱内的水确定物种的目标生物灭杀；确定注入水中的臭氧喷射，以便在不将对环境有毒的废气释放到大气的情况下，实现目标的生物灭杀；在将水注入压载舱内之前，调节该水的转向部分；调整水的转向部分的调节和将臭氧注入该部分内的速率，以便在不释放对环境有毒的废气的情况下，实现目标生物灭杀；和以确定的流速，将臭氧注入经调节的转向部分内，以便在使该部分水与注入压载舱内的水重新汇合时并且在不将对环境有毒的废气释放到大气的情况下，实现目标生物灭杀。

[0032] 本发明优选地提供正确剂量的臭氧道压舱水中，以确保在不排出有害气体的切情况下对压舱水彻底消毒处理。

附图说明

[0033] 图1是双壳体船只及处理系统的示意性透视图；

[0034] 图2是船只和处理系统的示意性顶视图；

[0035] 图3是船只和处理系统的示意性侧视图；

[0036] 图4A和4B示意性地显示了压舱水的臭氧注入方法和系统的一个实施例；

[0037] 图5A,5B和5C是用于实现压舱水的臭氧注入的方法和系统的可选择实施例的流程图;

[0038] 图6是旁通管线系统的示意性侧视图;

[0039] 图7包括:显示短期臭氧处理对存活的影响的表1;显示时间值测试结果的表2;以及表示Americamysis bahia的LC50值的表3;

[0040] 图8示出了从三种物种得到的LT50(半数死亡时间)值;

[0041] 图9是在臭氧填充速率下的死亡率的图表;

[0042] 图10是显示整个时间内残余氧化剂的毒性的图表。

具体实施方式

[0043] 臭氧以高于大气压约10-12psi的压力产生。该压力的偏差可对臭氧的输出产生负面影响。压舱水在可变的压力下泵入船上,该压力在水舱充水时可能很高。相对较低压力的臭氧/氧气或臭氧/空气混合物可通过非常特殊和昂贵的设备加压至较高的压力(由于臭氧的腐蚀性以及更重要的是臭氧可在压缩热下分解这一实际情况)。

[0044] 在一个实施例中,本发明涉及臭氧压舱水处理。建议的NAIS修改将“压舱水”限定为“任何用来维持船只平衡度和稳定性的水(以及它的悬浮物)”。在另一种定义中,“压舱水”是A)在船只甲板上容纳水,其用于控制包含在这些水中悬浮的物质的船只的吃水差、倾斜、吃水深度、稳定性或应力;和B)任何在清洗、维护或其它操作过程中置于压载舱中的水。将这些定义作为可处理水的实施例引入本说明书中。

[0045] 在本发明的一个实施例中,插入如文氏管这样的直列式气体喷射器,以通过增加在管道中的水流速来暂时降低压舱水流的压力。插入的直列式喷射器可通过增加液体的速度来形成更低的压力。文氏管在直列式喷射压舱水处理中是一种优选的喷射器。

[0046] 在一个实施例中,本发明涉及用于船只的压舱水处理系统。该系统可包括插入水管中的喷射器,其具有适于接收水的入口,适于接收处理气体的喷嘴,以及适于排出水的出口。但是,用于将水注入压载舱或从压载舱排出水的压舱水管较大,其直径通常大约为18英寸。供这种尺寸的管道使用的喷射器(如文氏管)成本相当高。另外,将这种喷射器安装到主管内将会影响船只的作业参数。插入的喷射器将增加流动反向压力,并且需要增大压舱水泵流量。申请人的计算表明插入的文氏管将使充满一些船只的压载舱所需的泵送时间增加一个或两个小时(约10%)。而且,压舱水管可能要起到填充压舱水和排放压舱水的作用。插入的喷射器可能会干扰逆向水流,例如排放压舱水。通过本发明的优选实施例能够克服这些缺点,其中,臭氧被注入绕过一部分主水管的一部分压舱水管内。

[0047] 旁通管臭氧喷入的另一优选实施例是基于压舱水中臭氧的物理和化学性质(其包括臭氧在海水中的溶解度以及臭氧的化学反应与溶解度的关系)作出的。

[0048] 臭氧(O_3)是氧的同素异形体。它是不稳定的蓝色气体,并具有刺激性臭气,其分子量为48g/mol,在0°和1atm(大气压)下气体密度为2.154g/l。其在水中的溶解度是氧气的大约13倍。臭氧是非常不稳定且是强氧化剂。它是非持久性的并且具有非常短的半衰期。

[0049] 通常,通过使一定浓度的氧通过高度放电的电晕场,即已知的“电晕放电”技术,由此制造臭氧。电晕可通过在两个由绝缘介电层和较小空隙隔开的导体之间施加非常高的电位(高达20kV)产生。在这些条件下,穿过导体之间间隙的分子氧(O_2)受到足够的离解能的

作用而部分离解。一部分氧自由基将根据下述平衡反应方程式与氧分子结合以形成O_3：

[0050] $$3\ O_2 + 69\ kcal \leftrightarrow 2\ O_3 \quad (I)$$

[0051] 由方程式(I)表示的臭氧的产生是一种平衡反应。该反应作为吸热反应时，需要能量的来生成O_3，而作为放热反应时需放出热量的来生成O_2。由于其平衡特性，向臭氧的实际转变比较低，其范围根据进气的氧浓度、反应的温度和臭氧发生器的特性为2-14％。

[0052] 提供有效的臭氧处理方法和系统的其它考虑事项涉及压舱水的气体处理机构。美国专利No.6,840,983(McNulty)公开了一种压舱水处理系统，其包括插入主水管中的喷射器，该主水管具有适于接收水的入口，适于接收氧解吸气体的喷嘴和适于排水的出口。McNulty喷射氧解吸气体，该气体能够从压舱水中清除氧气，其意在使依赖氧气的物种窒息。另一方面，臭氧是一种具有不同和至少双倍消毒机理的氧化气体。这些机理包括使天然存在于压舱水中的化学成分迅速转化为对生物具有毒的产物以及臭氧对生物的直接破坏性氧化。

[0053] 下面的四个方程式(Von Gunten & Hoigné,1994)描述了臭氧在海水中的利用，其假设仅在臭氧和溶解的溴化物之间需要臭氧。

[0054] (1) $O_3+Br^-\rightarrow OBr^-+O_2$ $160M^{-1}s^{-1}$

[0055] (2) $OBr^-+O_3\rightarrow 2O_2+Br^-$ $330M^{-1}s^{-1}$

[0056] (3) $OBr^-+O_3\rightarrow BrO_2^-+O_2$ $100M^{-1}s^{-1}$

[0057] (4) $BrO_2^-+O_3\rightarrow BrO_3^-$ $>10^5M^{-1}s^{-1}$

[0058] 次溴酸离子(OBr^-)在反应(1)中产生。随后，通过添加来自于水的氢离子，使多数反应(1)离子转换成次溴酸(HOBr)。将所形成的次溴酸离子和次溴酸称为总残留氧化剂(TRO)。只有反应(1)能形成TRO。进一步的反应(2)至(4)不希望地从消毒过程中除去了臭氧和溴化物。海水氧化的首要目的是将臭氧尽可能多地转换成HOBr或OBr^-。因此，使反应(1)最大化并使反应(2)至(4)最小化将使OBr^-达到最大。

[0059] 所示的反应是二级反应。所给出的反应速率常数表示了反应作为臭氧浓度函数发生的速率。为了确定反应(1)和(2)之间的相对速率，可将(2)的速率常数除以(1)的速率常数。在相同的反应物浓度下，反应(2)的速率比反应(1)的速率快约2倍。

[0060] 上述反应速率应确保：如果Br^-与OBr^-的摩尔浓度比降至2.7以下，则因反应(2)和(3)中消耗的臭氧将超过反应(1)，因此，臭氧的剂量将不会产生更多的OBr^-。当将臭氧引入过量的溴化物时，次溴离子形成反应会占优势。通常在海水中存在约70mg/L的溴化物。其提供了足够的溴余量以使以常规臭氧处理水平(1-5mg/L臭氧)进入加装或排出压舱水的管道内的臭氧损失达到最小。但是，在反应(2)至(4)中消耗的臭氧和OBr^-占优势之前，旁通管将容纳较少量的水和可耗尽的相应较少量的溴化物。

[0061] 当确定用于旁通臭氧化的流量或保留期时，必须考虑溴化物在旁通海水中的有效量。保留期是将臭氧和水从臭氧的注入点输送至将旁路水和臭氧再次注入主管的时段。在一个实施例中，提供了一种将臭氧消耗和OBr^-反应降至最小同时保持由臭氧化和溴化实现的协同消毒作用的方法和系统。根据本发明的一个实施例，提供了一种用以使保留期达到最小的方法和系统。在本说明书中，保留期是从将臭氧注入旁路中的水内至将旁通管中的海水再注入主管或存储容器中的海水内的时间周期。本发明的一个实施例能够确保将臭氧处理后的旁路水部分再次回注入“富含溴化物”的主管道海水内，以避免在每一反应(2)至

(4)的BrO_2^-和BrO_3^-的形成和氧还原中消耗大量臭氧和OBr^-。“保留期”被降至最小。

[0062] 在一个实施例中,0.21秒的保留期会导致可接受的4.3%的臭氧损耗。根据本发明的一个实施例,提供了一种方法和系统,其中:保留期被控制在小于5秒,优选小于0.25秒,最好小于0.21秒,以便使反应(2)至(4)达到最小。

[0063] 通过以非限制性举例方式描述了本发明的优选实施例的附图和下面的详细说明,将能更清楚地理解本发明的特征。

[0064] 图1-3示意性显示了船只10,其包括船尾12,船头14和由外船体16和内船体18形成的双体船。船只10表示本发明中的船只类型,并且它是常规比例的双壳体油槽船,其在内船体18中具有货舱。但是,本发明可适用于任何具有压载舱或舱底水的海上运输船或船只。船只10通常用于运输部分或完全精炼的或残留的原油或其它散装液体产品,如植物油。

[0065] 所示的臭氧发生器30位于船只10的后甲板102上,其具有作为本发明臭氧喷入系统一部分的主臭氧供给管130。发生器30可根据已知的臭氧发生器(如Rodden U.S.Pats.;;和,Tabata U.S.DN20040223893;Eidem U.S.DN20030015481;Lee et al.U.S.Pat6,730,277;Borgstrom6,726,885;Golota et al.U.S.Pat.6,544,486;Conrad U.S.Pat.6,491,879;Cannon U.S.Pat6,516,738;Smith6,468,400;以及Pean et al.U.S.6,231,769所描述的臭氧发生器)构成并产生臭氧。这些专利文献公开内容的全部可在本申请中参考使用。PCI-WEDECO(PCI-WEDECO Environmental Technologies,1Fairfield Crescent,West Caldwell,NJ07006)型SMO/SMA系列发生器和WEDECOEffizon®工艺高浓度臭氧发生器是合适的臭氧发生器的其它例子。

[0066] 根据本发明中图1至3和4A及4B的实施例,经发生器30并随后通过管130P泵送臭氧气体以便经相应的连接管线110,112和114将其注入相应的压舱水输入/排出管116,118和120内。输入/排出管116将水从船尾输入/输出海水箱132输送至前方的压载舱组124。输入/排出管118将水从右舷输入/输出海水箱134输送到右舷的压载舱组126。输入/排出管120将水从左舷输入/输出海水箱136输送到左舷的压载舱组128。

[0067] 压舱水经海水箱132,134,136注入船只10内,并且随后通过所示的管道系统116,118和120被泵入各自的压载舱组124,126,128。在目标位置处,该过程反向,并且,通过各自的管道116,118,120从压载舱组124,126,128泵出水,以便经各自的海水箱132,134,136排至海中。或者,可通过其它独立的管道和海水箱系统(未示出),从压载舱组124,126,128实现排放。在注入臭氧后,通过主管道116,118,120中的一根管道将水输送至相应的压载舱组124,126,128。由于每一根主管道116,118,120均穿过每一压载舱组124,126或128,因此,可岔开较小的一段管道(未示出)来提供吸入/排放管。用于这一小段管道的阀门可保持在通道或隔离舱区中,或者如果空间存在问题,则实际上可位于所述舱的本身内。

[0068] 在图4A中,管道118将经臭氧处理的水输送到右舷压载舱组126的每一压载舱,管道120将经臭氧处理后的水输送至左舷压载舱组128的每一个压载舱。水经过各自的海水箱134和136进入且被处理,并被注入右舷载舱组126或左舷载舱组128,直到使每一个相应的压载舱充分注满且达到平衡以补偿卸载的货物。以类似方式,如图4A和4B所示,进入船尾海水箱132的水由经管线110输送的臭氧处理,并且被注入前方压载舱组124中的一个压载舱内,直到注满每一个压载舱,从而使船只10达到平衡。

[0069] 尽管附图描绘了处理来自海水箱134和136的水,但是本发明还适用于被注入压载

舱的水或处理从压载舱排放的水以及淡水或盐水，例如海水。臭氧的量(根据与加装或排放的压舱水的计量比例)对于压舱水处理系统的适当操作而言是重要的。通常，以约10-12％臭氧/氧气的浓度比产生臭氧。其意味着对于每磅臭氧需给出约9磅氧气。如果每升水加入3.5mg臭氧，则需要伴随地加入约32mg/L的氧。已经发现，如果根据本发明进行适当地控制，则臭氧和氧气将完全溶解到进入或排放的全部压舱水中，在不会释放到大气中。

[0070] 尽管下面内容是不约束性的，但避免对大气的有害释放可作如下解释：用于氧气的亨利定律常数表明纯氧在一个大气压下，在15℃的纯水中的溶解度为49mg/L。氧气在海水中的溶解度为约40mg/L。纯臭氧的溶解度是氧气溶解度的8倍。

[0071] 当压载舱充满时，压载舱内的压力通常在1至3个大气压之间变化。气体在3个大气下的溶解度高出1个大气压下的溶解度3倍。通常，在大约15℃时海水中的氧气是达到饱和的。因此，在被注入之前，海水已含有大约8mg/L的氧气。本发明的注入控制可提供额外的32mg/L的氧气，并且可在1大气压下溶解全部臭氧。在3大气压下，本发明提供了溶解氧气和臭氧的超额能力。

[0072] 此外，与臭氧一起溶解所有的氧气可防止平衡情况。通过海水中的化学反应来消耗臭氧可防止在随后暴露于大气中时臭氧从溶液中释放出来。因此，防止平衡允许几乎所有的臭氧转移到水或海水中。

[0073] 图5A，5B和5C是用于压舱水臭氧喷射的方法和系统的实施例的流程图，该系统可以与图1-3和4A及4B所示的船只10的系统一起使用。在图5A，5B和5C中，臭氧发生系统502包括空气压缩机514，冷气干燥机516，聚集过滤器518，气体贮存器520，O_2富集器522，O_2贮存器524，露点监测器526，过滤器528，臭氧发生器530，电源532，臭氧监测器534，臭氧自毁单元536以及具有循环泵540的冷却器538。在操作中，经进气口512将口气抽入系统502内。空气在514中被压缩，在516处被干燥和冷却，在518处被过滤并且暂时存储在520中。随后，根据发生器的需要，将空气抽至富集器524，在该处，气体中的氧气含量通过氮气的吸附而差动增加。将富含氧气的气体输送到贮存器524，在526处对其进行监测并且在528处对其进行过滤，直到将其注入通过电源532运转的臭氧发生器530。通过534监测从发生器530排出的废气，并通过536将其消除以防止排放到环境中。将所产生的臭氧存储在冷却器538处，直至旁路注入系统550，552，554需要为止，如后文所述。

[0074] 图5A，5B和5C中的每一附图均显示了三个独立的旁路注入系统550，552，554，如图2，3和4A所示，它们可分别经110进入船尾吸入管道116，经112进入右舷吸入管道118，经114进入左舷吸入管道120。

[0075] 在图5A中，注入系统550包括臭氧喷入泵560，流量调节器562，臭氧喷射器564，预扩散器(或静态混合器)566和主管接触器568。类似地，注入系统512包括臭氧喷入泵570，流量调节器572，臭氧喷射器574，预扩散器576和主管接触器578，注入系统554包括臭氧喷入泵580，流量调节器582，臭氧喷射器584，预扩散器586和主管接触器588。

[0076] 在图5B和5C中，注入系统550包括臭氧喷入泵560，它可以是一种用于调节旁通管594中的流量的泵。另外，注入系统550还包括臭氧调节器564，静态混合器566和再喷射器568。类似地，注入系统552包括调节器570，臭氧喷射器574，静态混合器576和再喷射器578，注入系统554包括调节器580，臭氧喷射器584，静态混合器586和再喷射器588。

[0077] 如图5A和5B所示，注入系统550，552和554分别由控制器610，612和614控制。如后

文所述，控制器610，612和614可以是用于控制注入臭氧的处理器，计算机，微处理器等等。

[0078] 图6示意性地显示了将臭氧旁通注入加装至压载舱中或从压载舱排出的水的转向部分内的详细内容。旁通注射允许臭氧喷入，并提供了臭氧气体在压舱水内的适当混合和溶解，以及被臭氧处理的转向部分与主水流的适当再次混合。图6给出了船尾加装/排放旁通注射系统550的例子。该系统550包括旁通管594，其在上游点622处从主管116转向并在下游点624处与主管116重新会聚。旁通管620包括泵560，文氏管564，混合器566和主管再喷射器568。

[0079] 将图5A的系统550作为示例性的系统，其操作如下：来自海水箱132(图2-3)的海水经主压舱水泵592在管道116中被输送并至注入系统550。通过循环泵560，从管道116中将一部分海水通过循环泵560分入旁通管594内。转向部分的水流量由流量控制器562控制。喷射器564将来自发生器530的臭氧注入转向的海水部分内。臭氧喷射器564可以是文氏管喷射器或类似装置。注入的臭氧通过预扩散器(或静态混合器)566被进一步分散至海水部分内，并且在主管接触器568处再次与管道116中的主海水合并。

[0080] 在图5A的船尾管道喷射器系统550，右舷管道喷射器系统552和左舷管道喷射器系统554中的每一个系统中，通向每一相应的臭氧喷射器564，574，584的每一流量调节器562，572，582和每一阀616，618，620均由相应的控制器610，612，614控制。控制器610，612和614可以是计算机、微处理器或类似装置。

[0081] 根据排放权限要求，例如根据NAIS或类似法规，在通常情况下，可规定从海洋运输船只上排放的压舱水的被生物灭杀的目标物种。随后，可根据经验以及与臭氧有关的物理和化学因素确定用于获得目标生物灭杀的水中的臭氧浓度。控制器可包括一组指令，这些指令用于对水的转向部分的控制和将臭氧注入该部分水的速率进行控制，以便实现目标生物灭杀。根据计算机存储器中的一组指令，可以控制转向部分并且可调节臭氧喷入速率，以确保在调配的水中以最低的临界臭氧浓度进行目标生物灭杀。

[0082] 在操作过程中，例如，控制器610控制流量调节器562以调节水的流量以使其与喷射器564的臭氧喷入相一致，从而在水加装至压载舱124内之前能够有效地实现生物灭杀，并且在将压载舱124中的压舱水排放至海水之前有效地实现生物灭杀。例如，可对该系统加以控制以实现对国家入侵物种法案所禁止的物种进行95％的目标生物灭杀。因此，控制器610可使流量调节器562与喷射器564相协调，从而在海水中提供2.5mg/L的臭氧浓度，以便有效地提供目标生物灭杀。

[0083] 喷射器564可以是能使任何气体进入流体的喷射器，如射流泵，但是优选地是能够满足将混合气体引入大量液体内以实现高溶解度的要求的文氏管。此外，由于能耗低，没有移动部分以及具有最小的系统反压力，因此，文氏管是理想的。文氏管通过迫使流体通过在入口和出口之间触发文氏管中的压力差的锥形收缩部来工作。文氏管内部的压力差通过相交的侧管的孔引发(imitate)对另一种流体(当前情况下的含有臭氧的气体)的抽吸。文氏管喷射器可包括文氏管，其包括位于两个锥形部之间的短而直的管道部分或喉管。该锥形部分形成在流体流过管道时能够使压力下降的收缩部。压力下降将臭氧从相交的侧管处抽吸入流体内。

[0084] 在从文氏管喷射器排出后，可通过预扩散器566处理臭氧气体/水混合物。预扩散器566优选为静态混合器，其能够使臭氧进一步溶解至水中，并可确保夹带的臭氧气泡均匀

分散在旁通管的水中。预扩散器566可采用任意适当的混合器，但优选静态混合器。通常，静态混合器包括一组翼片、阻碍物或安装或固定在管道装置内的通道。翼片、阻碍物或通道被设计成能够促进臭氧气体和压舱水液体的进一步混合。静态混合器可使用某些方法，即首先分开流体，随后转动、导引或使其转向。静态混合器增强了臭氧溶解的物理和化学过程。增强的混合延长了由气泡覆盖的距离并使这些气泡破裂成更小的气泡，从而增加了将臭氧从气体混合物转移至水中的能力。该系统的混和器可提供额外的5-10％的溶解作用。

[0085] 通过考虑待处理的材料和对其处理必须的速率选择静态混合器566。可使用具有至少12个元件的静态混合器或等效的组合混合器，以便当从喷射器排出时准备相同直径的管道。此外，必须估算容许的压降，以便确保旁通循环泵具有排水能力以及加压能力，从而在静态混合器中确保适当的混合。而且，水的流速应足够高以确保非常少的接触时间，从而将因在海水中反应消耗而造成的臭氧损失降至最小。

[0086] 根据本发明的一个方面，当再次使旁通管进入主管时，需要最小的旁路流速来提供压舱水的充分臭氧化。在一个实施例中，对于注入旁通管内的每mg/L的臭氧而言，必须将最小的旁路流速保持主管流量的至少0.25％。理想的情况是，将旁路流速保持在大于主管流量的0.30％，最好将该流量保持在主管流量的0.35％。例如，在下文描述的0.33％中，旁路流量和主管流量之间的流量比为大约66gal/min至10,000gal/min。例如，在操作中，控制器610控制泵560以便与喷射器564的臭氧喷入相配合来调节水的流量，从而能够根据管道中的流量和臭氧在注入气体中的比例有效地提供最小的转向部分的流速。因此，控制器610可通过泵560与喷射器564一起来协调流量，以便对于注入旁通管内的每mg/L的臭氧来说，可提供达到主管流量至少0.25％的转向部分的流量。

[0087] 下面的例子仅用作说明，它们并不意味着是对权利要求中限定的本发明的限制。

[0088] 例子1

[0089] 图5A-5C的臭氧发生器530可根据下列内容选择。第一，建立目标生物种的灭杀。在该例子中，以99％的生物灭杀为目标；其意味着该过程的处理目标是杀死在装入压载舱内的海水中所含的99％的物种。以另一种方式表述，该目标生物灭杀可导致经处理的每立方米海水中具有1个或更少的微生物。对加装的海水进行的经验TRO测试表明：为实现99％的目标生物灭杀，海水中的臭氧浓度应在1.0mg/L和3.0mg/L之间。根据方程式(I)，Q_τ是在所有海水箱(τ)处，船只10的压舱水吸入泵的容积之和：

[0090] (I) $Q_\tau = Q_1 + Q_2 + \cdots Q_n$

[0091] 其中：Q_τ是n个吸入泵的各个泵产量的容积和。在该例子中，对于船尾海水箱132处的船尾吸入泵；右舷海水箱134处的右舷吸入泵；以及左舷海水箱136处的左舷吸入泵来说，n是3。在该例子中，各自的泵出流量是17,000加仑每分钟(gpm)，500gpm和2,000gpm，并且Q_τ等于19,600gpm。

[0092] 对于所要求的99％的生物灭杀来说，用以获得3.0mg/L(T_R)的高目标臭氧处理率的臭氧额定产量Q_T为：

[0093] (II) $Q_T = Q_\tau T_R C_1 C_2 C_3$

[0094] 其中：C_1是磅向千克的转换常数；C_2是加仑向升的转换常数；C_3是分钟向天的转换常数。

[0095] 转换常数将臭氧额定产量转换为英国度量衡单位，以便与泵的生产厂商和供应商

的标准额定产量相比较。在上面的公式(II)中，Q_r等于$Q_T T_R$(2.206lbs/kg/10^6mg/Kg)(3.79liters/gallon)(60x24)，因此Q_r等于707.60磅臭氧/天。所可利用的臭氧发生器与所需的Q_r707.60磅臭氧/天相比较，以便选择发生器530来实现所要求的生物灭杀。

[0096] 相应的喷射器564可根据下列方式选择：将选定的发生器的产量转换成标准立方英尺的每分钟(SCFM)气体注入。该值为Qa，其是考虑选定的发生器产生12％含臭氧气体，被转换为SCFM的每天707.60磅的发生器产量。在该例子中，SCFM是56。

[0097] 随后，根据以下具有代表性的所需的输出比例，制定每一个喷射器的尺寸：

[0098] (III) $Q_{a1}=(Q_1/Q_r)Q_a$

[0099] 例如，对于第一喷射器而言，所需的产量Q_{a1}为(17,000/19,6000)X56，即等于48.7SCFM。将可利用的喷射器与各个Q_{a1}，Q_{a2}和Q_{a3}要求进行比较，从而选择相应的喷射器来实现需要的生物灭杀。

[0100] 该例子的构成为每一喷射器提供了精确的发生器尺寸和气体流量，以便实现目标生物灭杀。

[0101] 例子2

[0102] 在该例子中，从海水箱和载重吨位(DWT)为100,000～150,000的压载舱组之间的吸入/排放管供给压舱水。以10,000gpm的流量注入供给水。海水含有70mg/L的溴化物。

[0103] 以恒定流量，使水的分流从吸入/排放管转移至图6所示的旁通管系统内。臭氧气体在低压下(12-15psi)，从其产生源、经316L的不锈钢管注入文氏管喷射器内。注入臭氧以使氧气混合物中含10-12％的臭氧。设定旁路流速以允许通过文氏管实现有效的喷射。在该例子中，将旁路流速被设定为66gpm，并且其压力大约为90psi。对于将注入的每mg/L的臭氧(在该例子中为2.0mg/L)来说，该流速是主流量的0.3％。流量和压力由容积式泵维持。

[0104] 选定的流速和压力按下方式确认：主流量和旁通管中流量之间的流量比为大约10,000gal/min～66gal/min。用以在主液流实现2mg/L的旁通管中的特定臭氧剂量为303mg/L，以便海水中仅具有70mg/L的溴化物，OBr^-将大大超过Br^-，从而会促进有助于不理想反应。一旦使旁路液流与主液流再次混合，产生OBr^-的有益反应便占据优势。因此，使旁路保留期降至最小，以便尽可能地避免臭氧的损失并且满足2.0mg/L的主剂量需要。

[0105] 旁通注入文氏管将反压力降至最小，并且确保了臭氧气体在海水中90-95％的溶解性。

[0106] 例子3

[0107] 在该例子中，限制用于旁通管594的旁通灌县长度并且保持高于常规泵送率的泵送率，以便按以下所述将保留期降低至接近0.2秒：

[0108] 66gpm的旁路流量通常需要2”的管径。在该例子中，选择较小的管径以便提高流速。由于文氏管上的反压力也有一定限度，因此，选择的管径仅降低一个尺寸增量，即降至$1^1/_2$”。$1^1/_2$”规格80管的横截面积为0.01227平方英尺。流速为(66/(7.48x60))＝0.1471ft^3/sec，因此，管道内的速度增加至0.1471/0.01227＝12ft/sec。

[0109] 如下所述，将旁通系统设计成从文氏管至主管再注入点提供最小长度(保留长度)。将保留长度限定至用以容纳静态混合器的首要的15标称直径长度和用以容纳具有角度的再喷射器的额外的30英寸。用于这些需要的保留长度为2.5英尺。以12ft/sec行进2.5ft所得的保留期为0.21s。

[0110] 例子4

[0111] 该例子确定了臭氧的浓度以便从压载水舱中消除可接收百分比的生物并且避免产生废气。臭氧气体对五种水生生物的毒性通过使臭氧在短时间内(即,<5h)分批注入模拟海水(ASW)中来确定。

[0112] 对成年的糠虾、幼体北美银汉鱼、幼体sheepshead鲤科、和成年的端足类甲壳动物进行测试。由Aquatic Biosystems(ABS,Fort Collins,CO,USA)获得成年的Americamysis bahia,幼年的Atherinops affinis,幼年的C.variegatus,和幼年的L.plumulosus和,同时,在Anacortes,WA附近的区域中收集成年的R.Abronius,并且连夜运输到试验室。也可由ABS获得幼年的Americamysis bahia(10d),以用于关于臭氧作用处理和臭氧副产品持久性的测试。所有生物在开始测试之前均状况良好。

[0113] 所有毒性测试均在含有28-30ppt.的模拟海水(ASW;四十英寻结晶海水和去离子水)的水族箱(10或20L)中进行。在测试之前,水族箱充满ASW,置于水浴中,并在前一天晚上平衡得达到测试温度。在水族箱中放置小块尼龙网,以作利用L.plumulosus and R.abronius进行毒性测试的水族箱中的基底。

[0114] 利用SC-10型臭氧发射器(Nutech 03Inc.,McLean,VA)来分配臭氧。通过系统的总流量为2500mL/min。流向每一个室的流量通过具有玻璃浮子的N012-10流量计(Gilmont Instruments,Barrington,IL)来控制。利用Kynar管和臭氧容许扩散器(水域生生态系统)将臭氧气体分配到腔室中。

[0115] 利用N,N-二乙基-1,4次苯基二胺/碘化钾(DPD/KI)指示剂和袖珍色度计(Hach,Loveland,CO)获得TRO测量。该程序等效于用于废水的USEPA方法330.5和用于饮用水的标准方法4500-Cl G。计算TRO浓度(mg/L)测量并将其表示为溴化物的等效浓度(Br2,1mol Cl2＝0.44mol Br2)。

[0116] 以61.6ml/min的流速,利用臭氧对以28-30ppt.的浓度含有ASW的三个20-L水族箱处理24h。20L控制水族箱以相同的流速接收压缩空气。与由Cooper等(2002)在Tonsina上使用的方法相似。以0.5h的间隔,从0-6h,由所有腔室获得TRO测量。

[0117] 对Atherinops affinis幼虫,初生的C.variegatus,和成年R.abronius进行的臭氧毒性实验在20L水族箱中进行,同时利用成年Americamysis bahia和成年L.plumulosus在10L水族箱中进行实验。所有实验总共使用五组108个腔室,其中,每一个腔室均包括十种生物,每个腔室测试每一项处理。含有除R.abronius(15±2℃)之外的所有生物的腔室被保持在23±2℃。

[0118] 20L腔室的总气体流速为97.5,63.2,38.6,和20.0mL/min。这些气体流速量与额定臭氧供应速度0.43,0.28,0.17,和0.09mgO_3/L/min相对应。控制以97.5mL/min(即,最大流速)接收压缩的环境空气。10-L腔室的总气体流速为38.6,28.3,20.0,和13.1mL/min(0.34,0.25,0.17,114和0.11mg O_3/L/min;控制空气流量＝38.6mL/min)。实验最长进行五个小时。试验开始后,以0.5-,1-,2-,3-,4-,和5-h,通过生物观察记录TRO测量(死亡率和残存着的活性)。如果所有生物在处理中死亡,则在5-h的处理期间内终止实验。

[0119] 为了确定短期臭氧作用对长期存活率的影响,将幼体Americamysis bahia(10d)置于五个20-L水族箱中(19±2℃,每个腔室十种生物)。20-L腔室的总气体流速为97.5,63.2,38.6,和20.0mL/min(0.43,0.28,0.17,和0.09mg O_3/L/min;控制空气流量＝97.5ml/

min)。在起动臭氧处理之前和进行75min处理后均进行TRO测量。在处理90min后，移出每一腔室中存活的生物并将它们置于以19±2℃保持在水浴中的清洁海水量杯中，并供给Artemia franciscana(每量杯0.1mL)。在停止处理24h后，检验小虾的死亡率，并且除去死亡的生物。再次对存活的生物供给Artemia franciscana，并且在处理48h后再次检验死亡率。

[0120] 为了确定在整段时间内残留氧化剂的毒性，利用臭氧，以97.5ml/min(0.43mg O_3/L/min)处理在19℃含有ASW的20-L水族箱，直至达到目标TRO值(>4.0mg/L)为止(1.5h；参见结果)。获得一部分经处理的水(2.5L)以便立即使用，同时，将残留的水从水族箱中转移到20-L的低密度聚乙烯方容器(Hedwin Corporation,Laporte,IN)中，并且在没有预留空间的情况下以12℃存储于黑暗环境中。在这段处理时间之后，利用臭氧处理水以0,24,和48h着手进行毒性实验。通过使经臭氧处理的水与新鲜ASW混合来获得TRO的浓度范围。用于毒性测试的经臭氧处理的水的浓度为100％(只有经臭氧处理的水)，75％，50％，25％，和0％(只有ASW)。对于每一测试而言，均在500ml量杯中使用3种每一浓度下的300ml同样样品，并且将它们保持在19±2℃的水浴中。对于每一处理浓度均测量TRO。在每一同样样品中，均使用十个幼体Americamysis bahia(8d)，并且在测试起动时，对它们供给0.2ml的Artemia franciscana。在24h时检查小虾的死亡率，并且除去死去的生物。再次对存活的生物供给A.franciscana，并且在测试开始后的48h时再次测定其死亡率。

[0121] 毒性端点可表示为范围在1-48h的特定处理时间内的半数致死浓度(LC50)，或者表示作为臭氧填充速率函数的半数致死时间(LT50)。此外，计算95％致死浓度(LC95)以估计与几乎全部死亡相关的特定时间TRO浓度。利用Trimmed Spearman-Karber法(例如，Hamilton et al.1977)，或者，如果超过了可接受的平衡度，则可通过线性插入法计算所有的端点。利用综合环境毒性信息系统(Comprehensive Environmental Toxicity Information System)(CETIS V1.0,Tidepool Scientific Software,McKinleyville,CA)进行所有端点的计算。从测得的TRO浓度以及试验开始后在每一时刻观察到的总死亡数获得用于分批臭氧毒性试验的LC50和LC95值。用于在整个时间段内实验测定残留氧化剂的毒性的LC50和LC95值被表示为测试开始后立刻测得的TRO浓度的函数。

[0122] 在急性分批毒性测试期间对水族箱中的ASW进行5h的臭氧处理表明TRO在饱和之前随时间逐渐增加。在图8中显示了对于L.plumulosus试验而言，每一臭氧流速下的TRO浓度作为时间的函数的示例性曲线。在较低的流速(0.11-0.17mg O_3/L/min)下，TRO浓度达到1.9-3.6mg/L，而在较高的流量下，则浓度达到4.6-5.6mg TRO/L。因此，在任何给定的处理期间，增加的臭氧气体输送率在ASW中会产生增大的瞬时TRO浓度。

[0123] 短期臭氧处理对存活率的影响：对于所有生物的LC50值的范围在0.31至>5.63mg/L，除L.plumulosus之外，每一物种的100％死亡率在5h内发生(图6的表1)。幼体北美银汉鱼(Atherinops affinis)是进行测试的物种中最敏感的生物，仅在臭氧处理1h和2h后，其LC50值就分别达到0.38和0.31mgTRO/L。幼体红鲈(C.variegatus)是近乎敏感的，但是其要花费4h才能达到类似的最终LC50(0.35mg TRO/L)。与此相反，进行测试的所有三种无脊椎动物非常能承受臭氧处理，其中幼体Americamysis bahia在3h时得到0.62mg TRO/L的最低LC50，而成年R.abronius在4h时得到0.94mg TRO/L的最低LC50。在2h时(即，最长处理时间，并且所有物种均具有小于100％的死亡率)，也会明显发现相关物种灵敏度中的这种相同趋

势，同时，两种幼体鱼具有最低的LC50s(0.31和0.44mg TRO/L)，并且无脊椎动物Americamysis bahia和R.abronius表现出非常高的LC50s(分别为1.37和1.72mg TRO/L,图6的表1)。95％的致死效应浓度(LC95)大约比所有物种的LC50值和时间值测试高2至3倍(图6的表2)。在分批臭氧处理5h后测试达5.63mg TRO/L的任何TRO浓度下，在短足类动物L.Plumulosus中均未发现明显死亡率(图6的表1和2)。

[0124] 为了表明必需通过分批臭氧处理引发显著死亡率的时间，得出用于三种最敏感的物种(图7)的LT50值。与LC50的结果类似，幼体北美银汉鱼(Atherinops affinis)对ASW中的臭氧处理最敏感，其半数死亡时间范围为分别在最低至最高臭氧填充速率下的84-38min。糠虾(Americamysis bahia)和红鲈鱼(C.variegatus)均表现出较长的半数死亡时间，其在最低臭氧填充速率下的半数死亡时间范围为139-184min，在最高臭氧填充速率下的半数死亡时间范围为86-60min。LT50数据不能从不敏感的短足类动物R.abronius或L.plumulosus得出。

[0125] 短期臭氧处理对长期存活的影响：当在1.5h后从ASW移出幼体糠虾(Americamysis bahia)时，在两个最高臭氧填充速率下，仅发生30-60％的死亡率(图8)。但是，即使是在将生物转移到清洁的ASW后，死亡率仍然继续。在24h之后，范围在20-100％之间的生物死亡率在先受到最高的三种臭氧填充速率的影响；在48h之后，范围在60-100％之间的生物死亡在先受到整个四种臭氧填充速率的影响。

[0126] 在整段时间中残留氧化剂的毒性：在以0.43mg O_3/L/min进行臭氧处理1.5h后，TRO达到2.24mg/L，其在利用清洁的ASW稀释时，稀释系(dilution series)在25％的臭氧处理ASW处，范围降至0.59mgTRO/L(图9)。在ASW以最大浓度2.13mg TRO/L存储24h后以及以1.66mg TRO/L存储48h后，TRO的损失相对较小。结果，当在测试起动的时进行测量时，为了获得Americamysis bahia的半数死亡效应水平，稀释系形成可接受的TRO浓度范围(图9)。

[0127] 在臭氧处理后即测试的海水中的Americamysis bahia的LC50值在24h和48h时分别为0.70和0.47mg TRO/L(图6的表3)。对于24-h和48-h的死亡率数据而言，LC50值往往会随存储时间的增加而略微降低，但是这些差异在统计上并不明显(即，95％的置信度限制了整个重叠)。95％的影响浓度表现出类似的趋势，同时，24-h的LC95s的范围为1.06-0.75mg TRO/L，而48-h的LC95s范围为1.03-0.74mg TRO/L(图6的表3)。

[0128] 幼体北美银汉鱼和红鲈(Atherinops affinis and Cyprinodon variegatus)对氧化剂处理最为敏感，而糖虾Americamysis bahia是最敏感的无脊椎动物。与此相反，海底短足类动物(Rhepoxinius abronius,and Leptochirus6plumulosus)在所有测试物种中是最不敏感的。对于最敏感的生物来说，臭氧处理引起的死亡迅速发生的半数死亡时间为1-3h，但是，额外的死亡可能在臭氧处理后1-2d发生。作为所示的supra，在本发明的处理条件下，臭氧不会在海水中持久。因此，毒性最有可能产生于溴化物向溴的同位素10(HOBr，OBr^-)的氧化，其中，这些所述溴的同位素即使在1-2d的存储后仍能持续并继续产生毒性。因此，由于Br_2可有效地消除水生NIS中相当大部分的群体，因此，短期分批处理的臭氧化海水可产生范围为0.3-1.7mg/L的TRO浓度。

[0129] 结果表明：作为溴化物，在以小于1mg/L的TRO浓度进行短期臭氧处理后，可有效消除水生无脊椎动物和鱼类(即，5h以内即可实现100％的死亡率)，并且臭氧产生的氧化剂可聚集并且在封闭的容器内保持毒性至少2天。海底无脊椎动物(如蓝蟹)可比较能容忍臭氧

产生的氧化剂，因此，需要其它控制方法来避免从压载水排放引入。

[0130] 该例子显示了由于Br_2能有效地消除水生NIS群落中的相当大部分，因此，海水短期内分批的臭氧处理能够产生浓度范围0.3-1.7mg/L的TRO。对该范围的分析表明：利用臭氧能够溶解所有的氧以防止平衡情况。由在海水中的化学反应中消耗的臭氧可在随后对其处理时防止臭氧从溶液中释放。该系统可防止平衡以允许几乎所有的臭氧均转移到水或海水中。

[0131] 尽管已对本发明的优选实施例进行了说明，但是，本发明是可以改变和改进的，因此，本发明不应局限于这些例子的细节。本发明包括落入权利要求保护范围内的改变和变换。

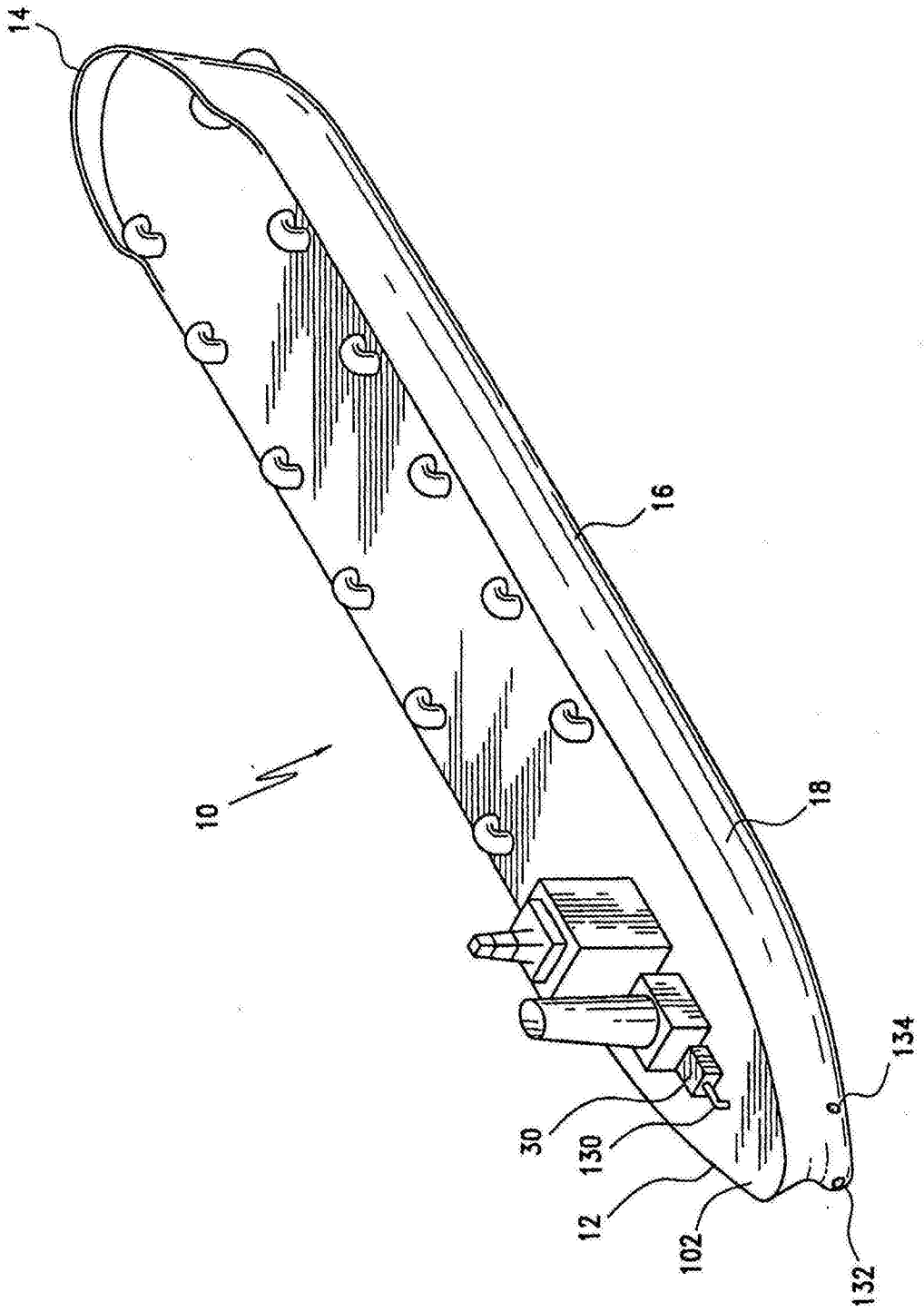


图1

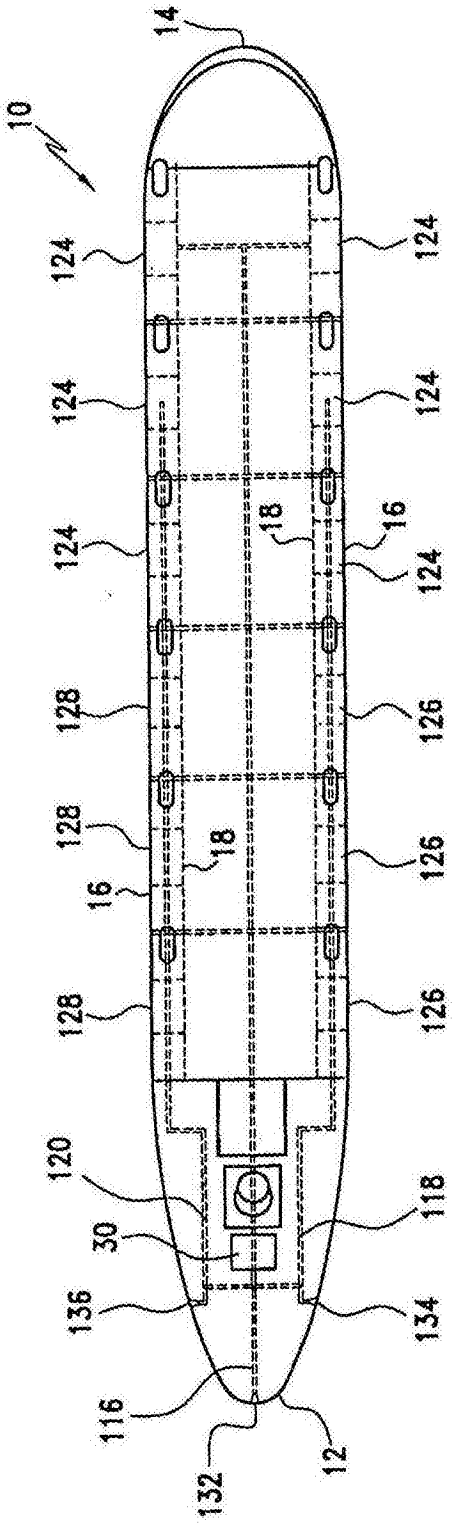

14
10
124
124
124
124
124
124
18
16
124
128
126
128
18
126
16
128
126
120
118
30
136
134
116
132
12

图2

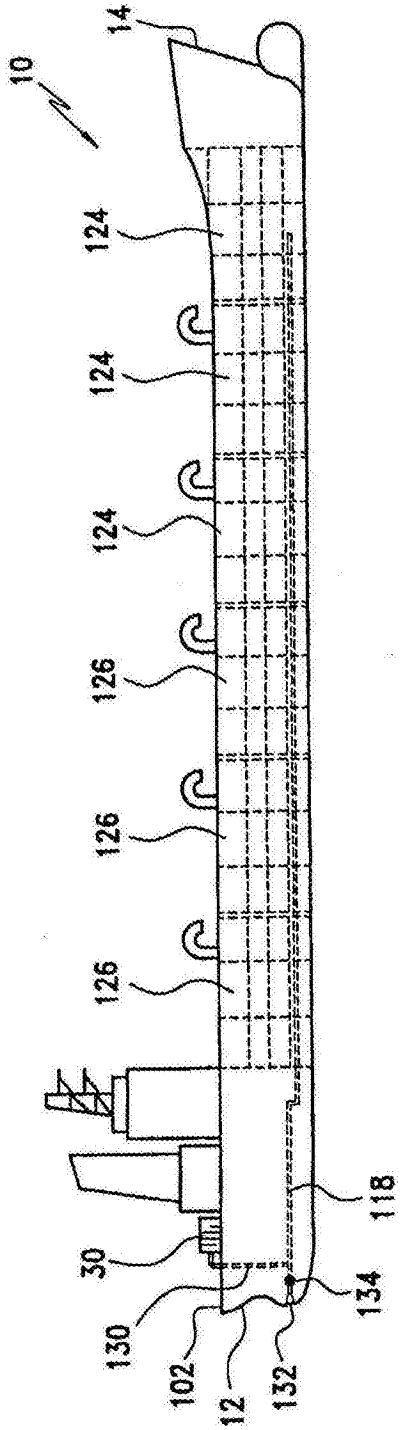

14
10
124
124
124
126
126
126
126
118
30
134
130
102
12
132

图3

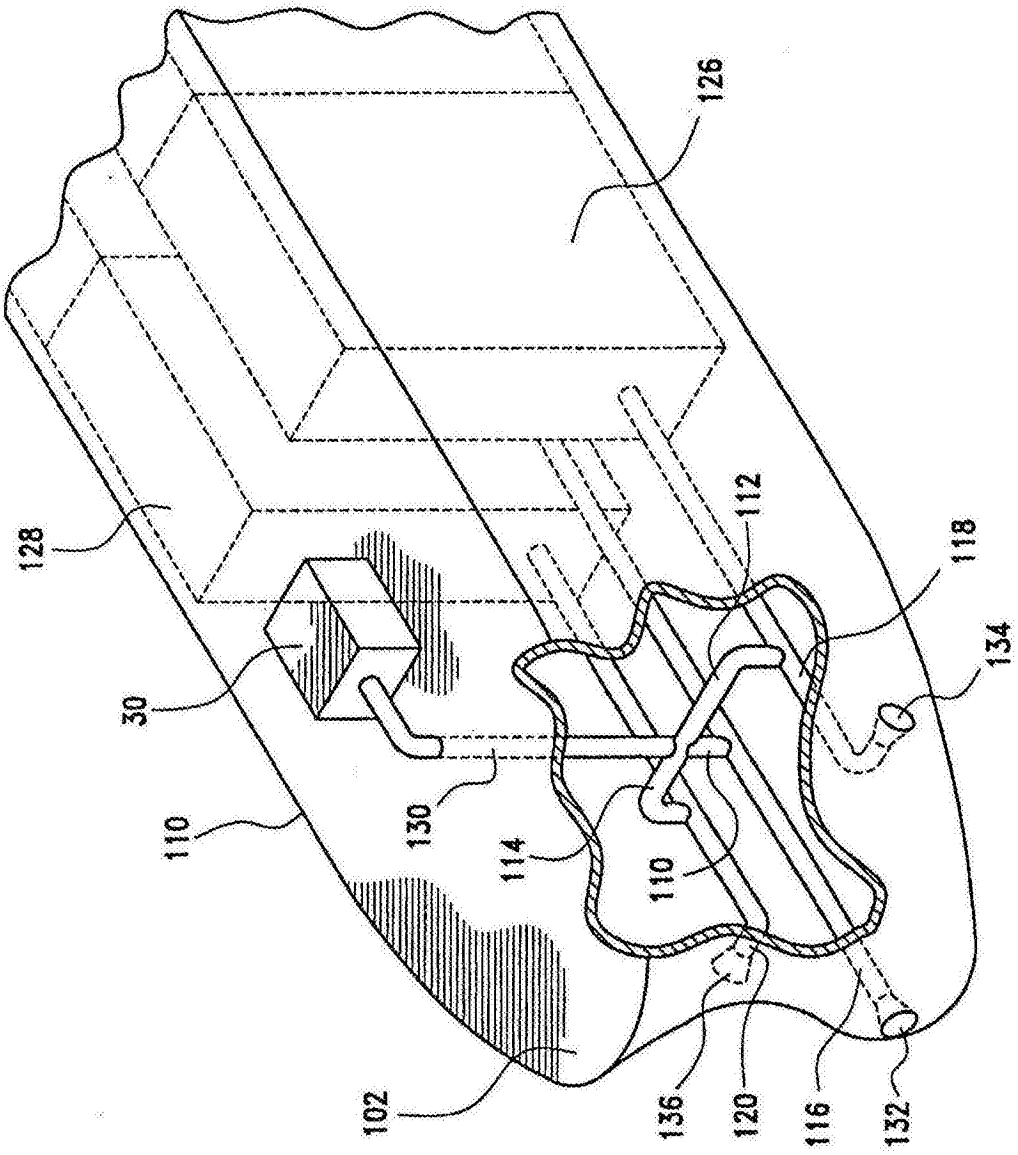


图4A

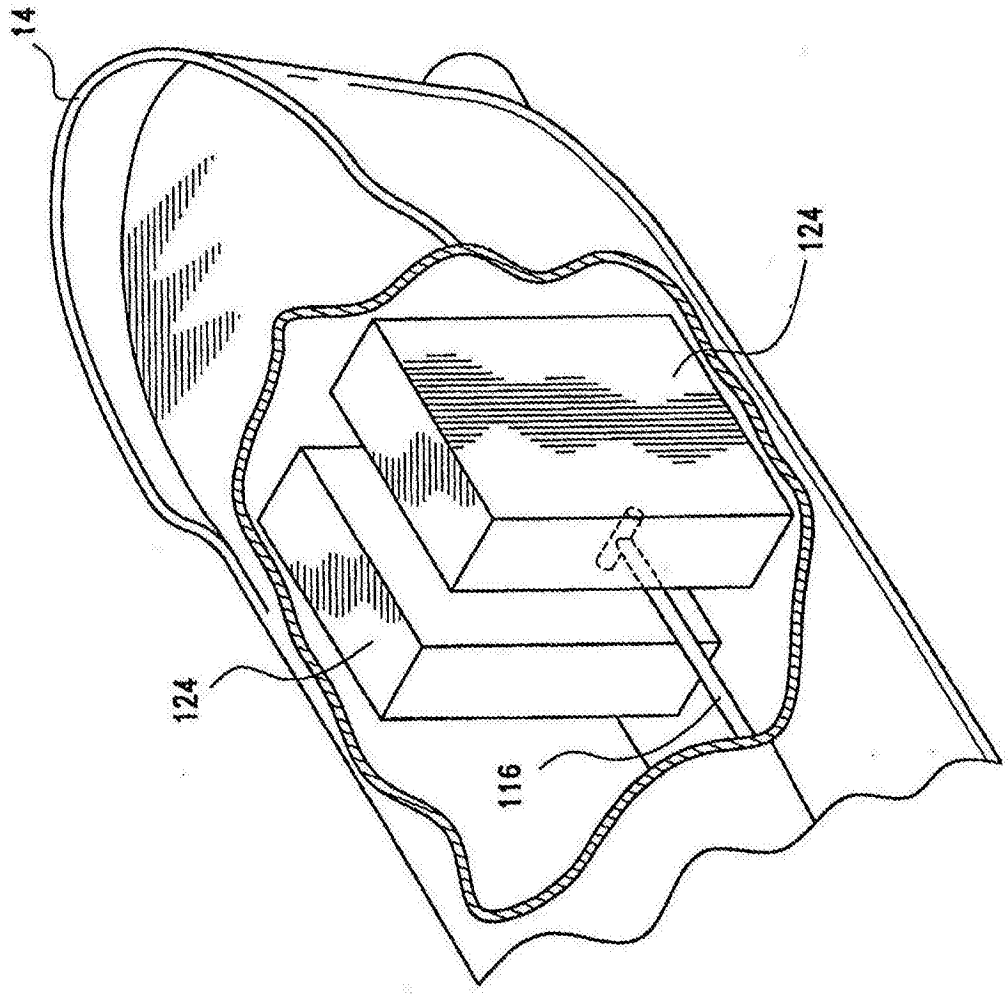


图4B

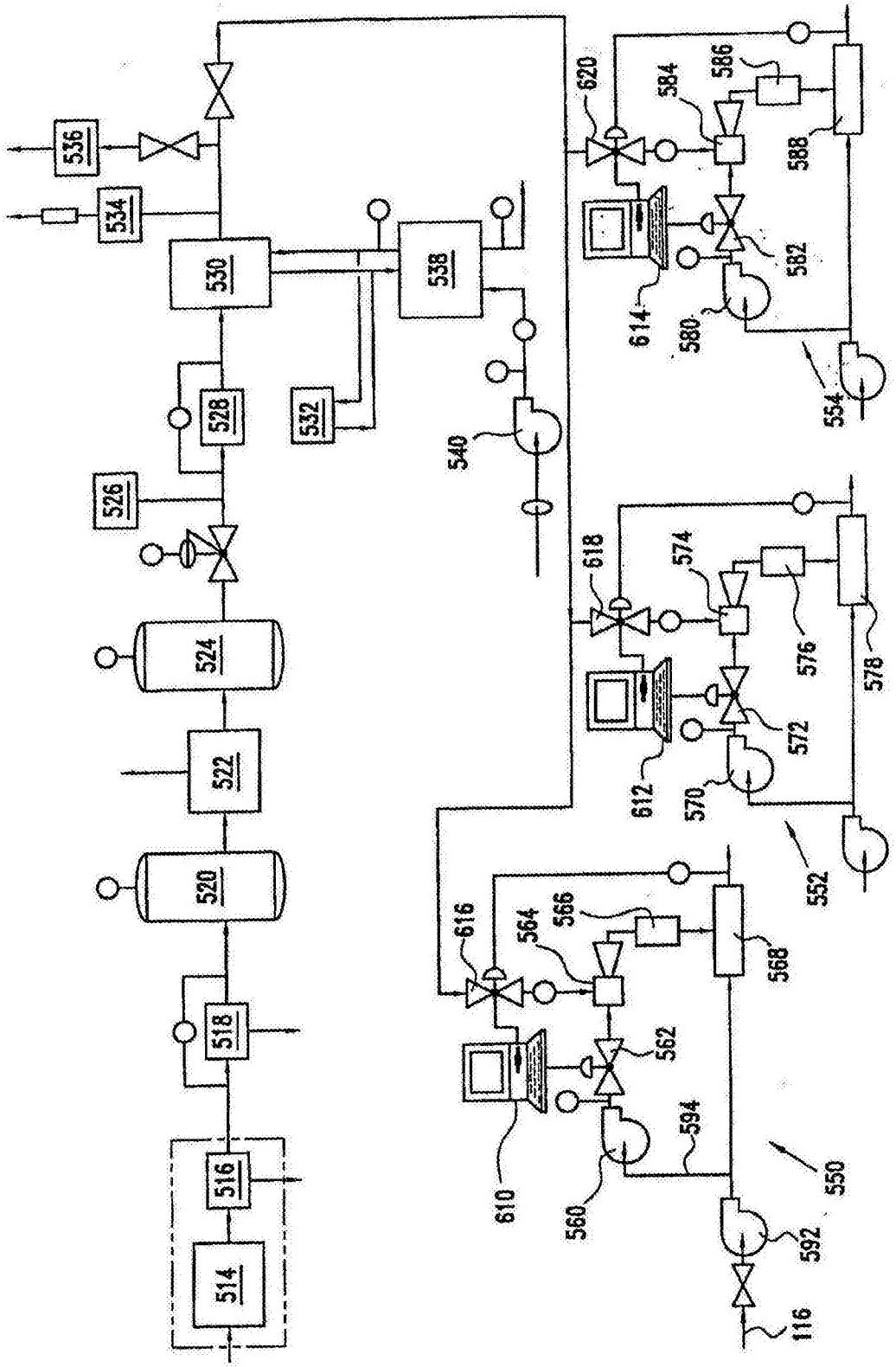

536
534
530
538
528
532
526
524
522
520
518
516
514
540
620
584
586
588
582
614
580
554
618
574
576
578
572
612
570
552
616
564
566
568
562
610
594
560
550
592
116

图5A

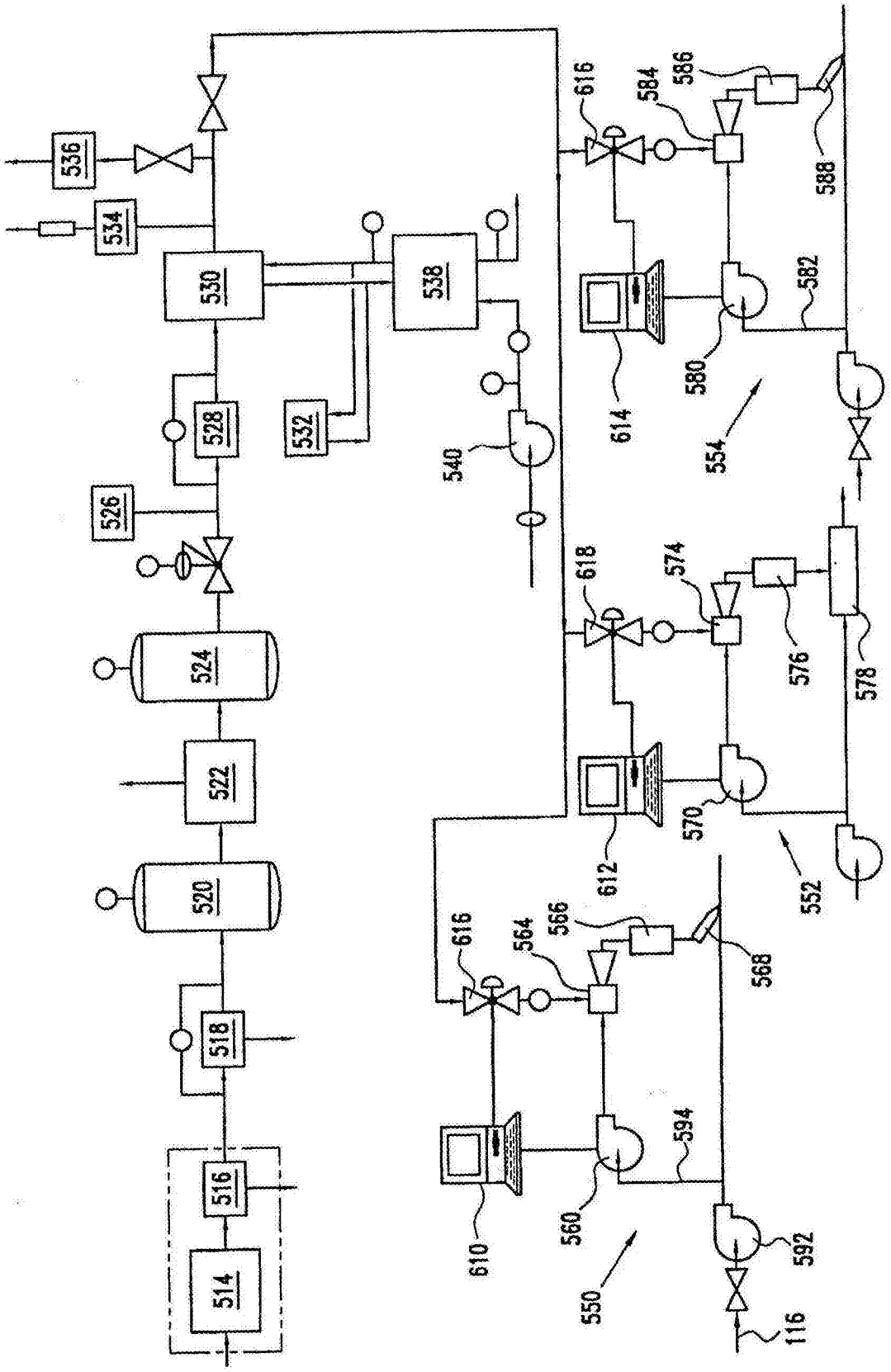

536
534
530
538
528
532
526
524
522
520
518
516
514
540
616
584
586
588
582
580
614
554
618
574
576
578
570
612
552
616
564
566
568
594
560
610
550
592
116

图5B

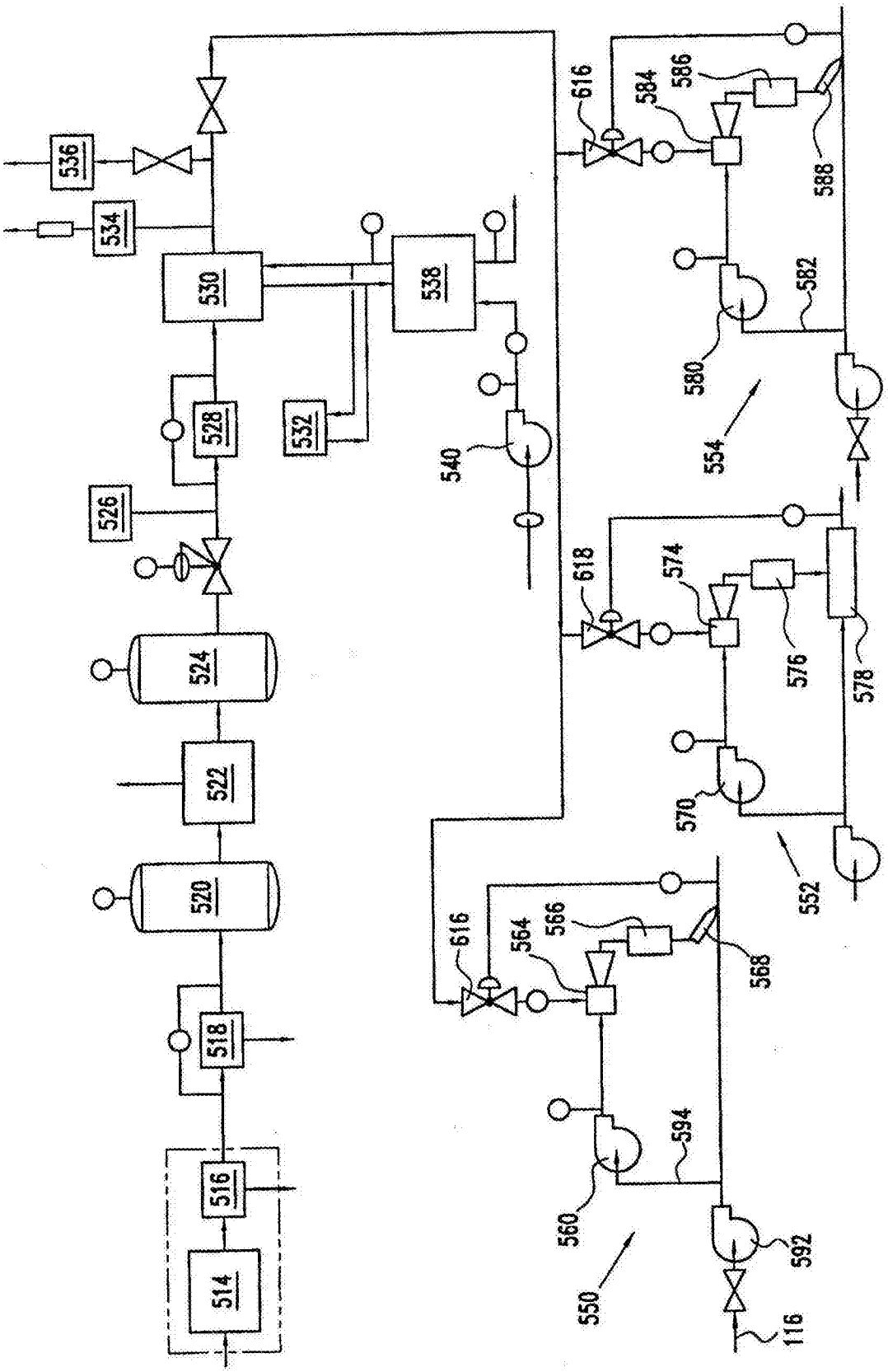

536
534
530
538
528
532
526
524
522
520
518
516
514
540
616
584
586
588
582
580
554
618
574
576
578
570
552
616
564
566
568
594
560
550
592
116

图5C

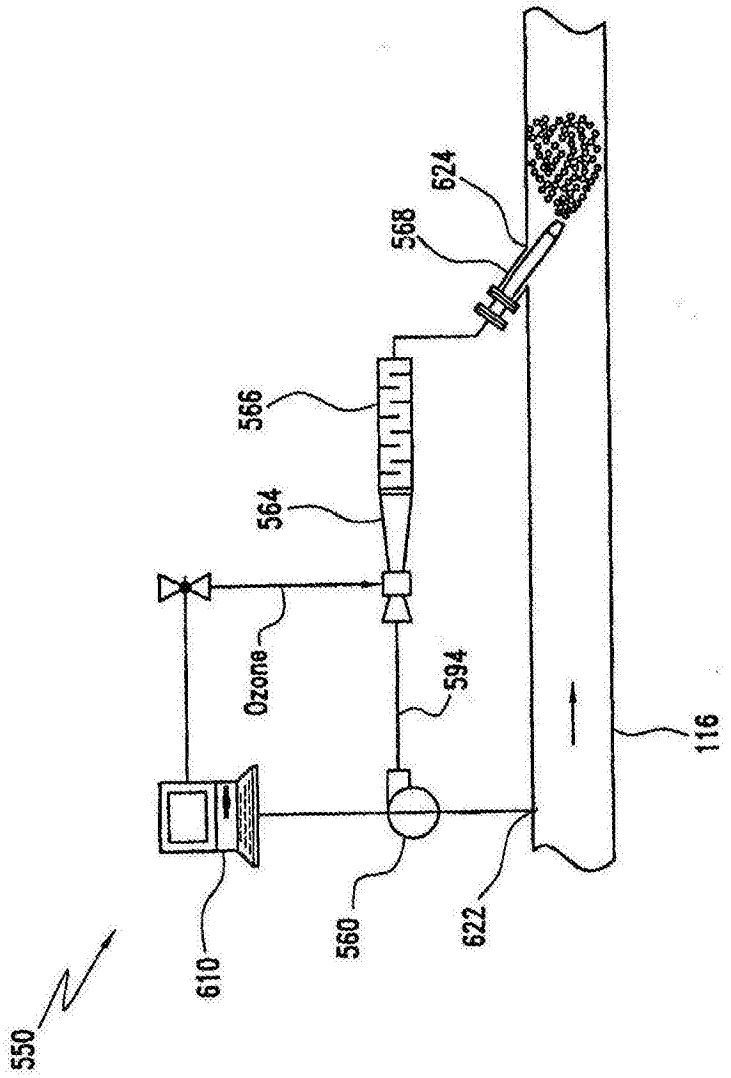


图6

表1

物种	LC50(95%C.I.)mg TRO/L as Br_2					
	0.5h	1h	2h	3h	4h	5h
糠虾(*Americamysis bahia*)	>0.9	>1.22	1.37 (1.29,1.45)	0.62		
北美银汉鱼(*Atherinops affinis*)	>0.9	0.38 (0.31,0.47)	0.31			
红鲈鱼(*Cyprinodon variegatus*)	>0.42	1.13 (1.13,1.13)	0.44 (0.39,0.50)	0.44 (0.24,0.85)	0.35	
Rhepoxinius abronius	>0.48	>1.51	1.72 (0.76,3.89)	1.37 (1.27,1.49)	0.94	
Leptocheirus plumulosus	>0.65	>1.24	>2.93	>3.63	>4.21	>5.63

表2

物种	LC95(95%C.I.)mg TRO/L as Br_2					
	0.5h	1h	2h	3h	4h	5h
糠虾(*Americamysis bahia*)	>0.9	>1.22	1.67	1.14		
北美银汉鱼(*Atherinops affinis*)	>0.9	1.15	0.59			
红鲈鱼(*Cyprinodon variegatus*)	>0.42	>1.13	0.82	1.46	0.63	
Rhepoxinius abronius	>0.48	>1.51	>2.46	2.66	2.9	
Leptocheirus plumulosus	>0.65	>1.24	>2.93	>3.63	>4.21	>5.63

表3

存储时间 (h)	24-h LC50	48-h LC50	24-h LC95	48-h LC95
0	0.70 (0.63,0.78)	0.47 (0.27,0.90)	1.06 (1.06,1.06)	1.03 (0.91,1.09)
24	0.50 (0.47,0.54)	0.43 (0.36,0.51)	0.83 (0.83,0.83)	0.82 (0.81,0.82)
48	0.43 (0.38,0.48)	0.32 (0.23,0.43)	0.75 (0.74,0.76)	0.74 (0.70,0.77)

图7

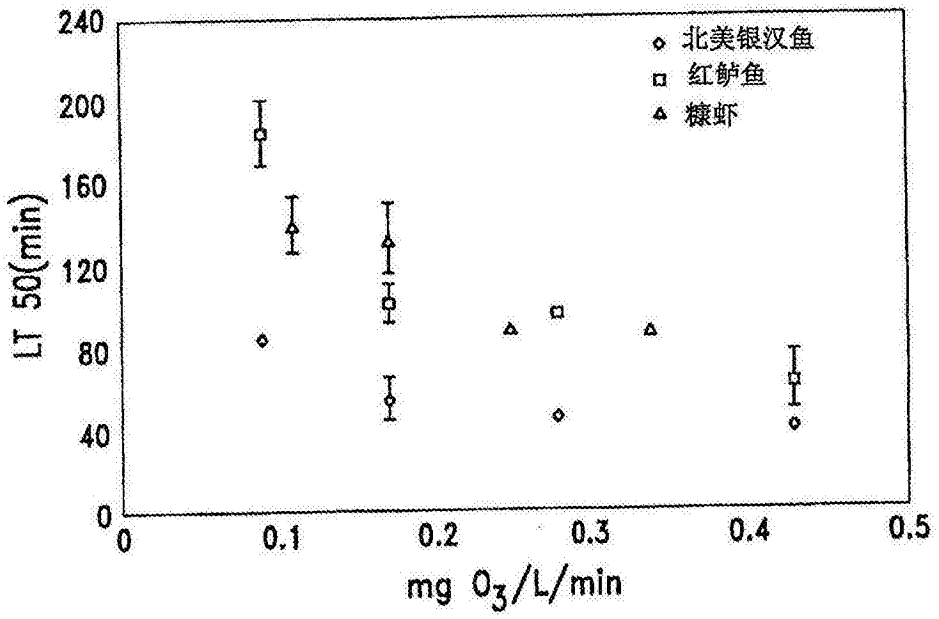

北美银汉鱼
红鲈鱼
糠虾
LT 50(min)
240
200
160
120
80
40
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
mg O3/L/min

图8

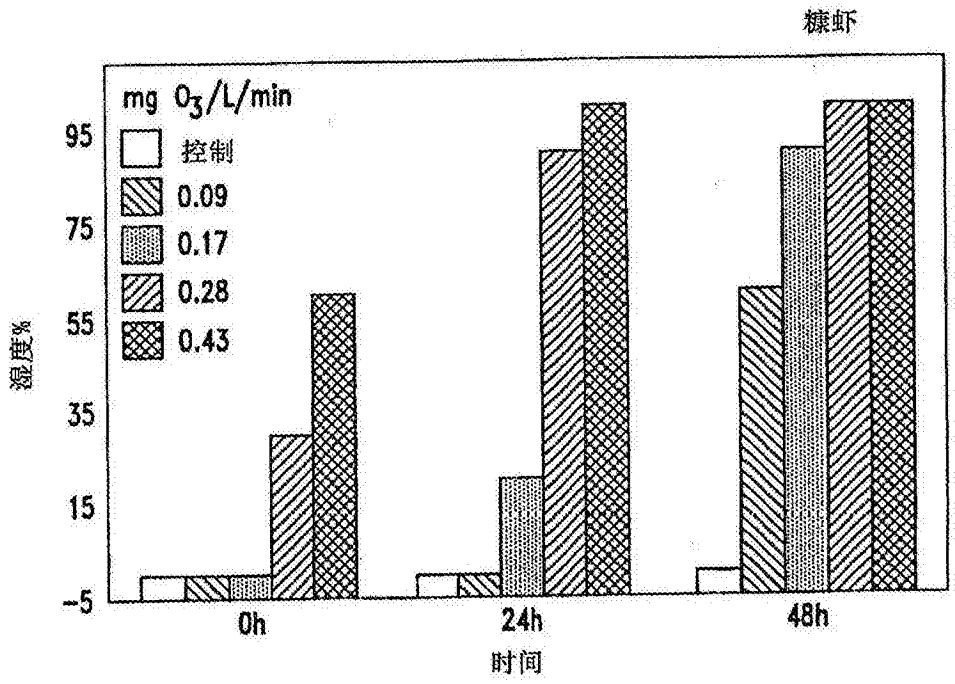

糠虾
mg O3/L/min
控制
0.09
0.17
0.28
0.43
湿度%
95
75
55
35
15
-5
0h
24h
48h
时间

图9

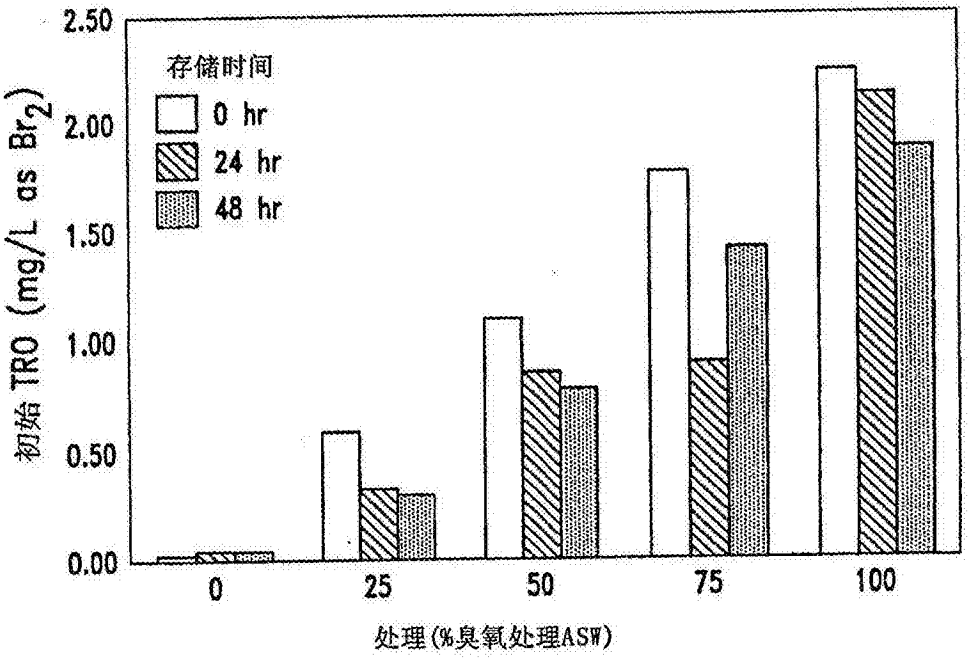

2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
初始 TRO (mg/L as Br_2)
存储时间
0 hr
24 hr
48 hr
0
25
50
75
100
处理(%臭氧处理ASW)

图10