

文章编号:1006-7736(2005)02-0068-04

船舶压载水电解处理时余氯衰减的动力学模型*

党 坤¹, 宋永欣¹, 朱晓峰²

(1. 大连海事大学 轮机工程学院, 辽宁 大连 116026;

2. 大连海事大学 环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116026)

摘要:用原生海水模拟船舶压载水进行电解处理的试验研究,从实测的数据经非线性分析对比,证明电解处理原生海水、含卤虫或不同藻类的海水时,余氯的衰减动力学模型可用二级反应模型表示,即 $y = a/(1 + bt)$,而且二级模型中 a 的取值通常比一级大。

关键词:海洋污染及其防治;船舶压载水;电解处理;动力学模型;非线性拟合

中图分类号:X55

文献标识码:A

0 引言

外来水生物和病原体随船舶压载水的传播造成的对海洋环境的侵害,已被世界环保基金组织(GEF)确认为危害海洋的四大威胁之一。为此世界环保基金组织、联合国计划开发署及世界海事组织(GEF/UNDP/IMO)联合实施了全球压载水管理项目(GloBallast Programme)。笔者承担了全球压载水管理项目中中国项目中的1.B.4(c)项:电解加热联合法处理船舶压载水的研究(Study on Ballast Water Treatment by Heating and Electrolyzing)。本文介绍用原生海水或加入受试生物

模拟船舶压载水进行电解处理时,余氯衰减的动力学模型。

1 实验方法及结果

原生海水、含卤虫试样或含单种藻类的海水直接由潜水泵从海水柜泵入电解槽,流经电解槽时直接电解。处理后的试样直接从电解槽出口的软管(或取样阀)采取。所有处理试样均在电解的过程中间取样。含单种藻类的海水,常温下加热煮沸,杀菌灭毒,自然冷却到室温。余氯的检测采用比色法,试验结果见表1。

表1 试样余氯

试样余氯 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	接触时间/h								
	0.083	0.5	2	4	8	12	24	36	48
O1	4.00	4.00	3.50	3.25	3.00	2.00	2.00	1.00	0.75
A1	3.50	3.00	1.75	1.25	0.90	0.50	0.20	0.15	0.10
A2	3.00	2.50	2.00	1.50	1.00	0.75	0.45	0.15	0.10
B1	4.0	3.5	2.5	1.8	1.6	0.6	0.05	0	0
B2	8	7.5	7.3	7.2	6.5	5	3	2.5	1.5
B3	15	13	13	13	12.5	7.5	7.5	6	5.5

表中:O1为原生海水;A1和A2含卤虫浓度分别为6 056个/L和2704个/L;B1、B2和B3含卤

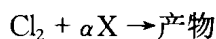
虫浓度为1919个/L。

* 收稿日期:2005-01-21.

作者简介:党 坤(1965-),男,山东成武人,副教授。

2 余氯衰减的动力学模型

电解海水后,产生多种强氧化剂,其中主要是氯.另外海水中除添加的试验物种外,自身含有多种有机物,反应十分复杂,很难确定这些反应是一级、二级或者是三级以上.实际上,电解海水与余氯反应的物质组成和相应的反应机理难以掌握,因此,一个可行的方法是引入等价化合物概念,建立一个综合的化学反应式^[1]



其中: X 是电解海水中与氯和多种氧化剂反应的有机物; α 不是常量,随有机物的组成等变化,但由于反应速率常数是建立在一个综合反应的基础上,因此 α 可假设为常量,前人已经作过这一假设^[2].则一级反应的动力学方程^[3]为

$$y = ae^{-bt}$$

其中: y 为余氯浓度; a 和 b 是需要经实验确定的参数.

如果是二级反应,则动力学方程^[3]为

$$y = a/(1 + bt)$$

在实际的电解处理过程中,有效氯和反应物浓度都在随时间发生变化.反应机理也不尽相同.本文只是想通过实测数据的拟合,找出余氯衰减规律,而对反应机理不作过多探讨.

为了从试验获得的数据中找出电解处理船舶压载水过程中余氯衰减的动力学模型,本文使用美国 Microcal 公司出品的专用数据分析和绘图软件 Origin,版本为 6.0.

经非线性拟合,所得一二级数学模型见表 2.试样余氯衰减的一、二级模型主要参数对比见表 3.

表 2 试样余氯衰减的一、二级模型

试样	一级模型	二级模型	优选	参数 1a/2a	初始余氯/(mg·L ⁻¹)
O1	$y = 3.89e^{-0.036t}$	$y = 4.07/(1 + 0.065t)$	2	3.89/4.07	4.0
A1	$y = 3.36e^{-0.022t}$	$y = 3.67/(1 + 0.49t)$	2	3.36/3.67	3.5
A2	$y = 2.75e^{-0.123t}$	$y = 2.98/(1 + 0.026t)$	2	2.75/2.98	3.0
B1	$y = 3.79e^{-0.15t}$	$y = 4.12/(1 + 0.33t)$	1	3.79/4.12	4.0
B2	$y = 7.96e^{-0.035t}$	$y = 8.20/(1 + 0.057t)$	1	7.96/8.20	8.0
B3	$y = 13.79e^{-0.024t}$	$y = 14.29/(1 + 0.039t)$	2	13.79/14.29	15.0

表 3 试样余氯衰减的一、二级模型主要参数对比

模型参数	O1		A1		A2	
	一级	二级	一级	二级	一级	二级
ChiSquare	0.070 69	0.067 85	0.066 81	0.007 32	0.038 83	0.009 37
SSR	0.494 85	0.474 92	0.467 66	0.051 24	0.271 79	0.06 56
Correlation	0.979 19	0.980 04	0.981 41	0.997 98	0.984 31	0.996 24
COD(R2)	0.959	0.96047	0.963	0.995 96	0.968 87	0.992 49
模型参数	B1		B2		B3	
	一级	二级	一级	二级	一级	二级
ChiSquare	0.075 55	0.091 1	0.105 31	0.289 77	1.840 45	1.421 27
SSR	0.453 28	0.546 62	0.737 16	2.028 37	12.883 14	9.948 89
Correlation	0.985 72	0.982 76	0.992 41	0.978 98	0.937 26	0.951 92
COD(R2)	0.971 65	0.965 81	0.984 88	0.958 41	0.878 46	0.906 14

由表 2 和表 3 不难看出,二级模型多数情况下优于一级模型.无论是一级反应模型还是二级反应模型,常数 a 与初始余氯浓度十分接近,这与理论推导完全相符.但是,二级反应模型中 a 的取值总是比一级大.另外,采用一级模型时,常数 a 总是比理论值小,而采用二级模型时,参数 a

往往比理论值大.

3 模型的再验证

为了验证上述结论是否准确,用含不同浓度的小新月菱形藻和叉鞭金藻重新做实验,余氯测试结果如表 4 和表 5 所示.

表 4 电解灭除小新月菱形藻余氯检测结果

时间/h	0.0	0.25	0.5	1.0	2.5	5.5	7.5	9.5	11.5	13	22
余氯/(mg·L ⁻¹)	3.75	2.75	1.5	1.25	0.85	0.40	0.25	0.20	0.18	0.13	0.08

表 5 电解灭除叉鞭金藻余氯检测结果

时间/h	0.0	0.5	2	4	6	8	10	12
余氯/(mg·L ⁻¹)	4.5	3.35	3.0	3.0	2.8	2.6	2.2	1.7

采用相同的方法,经拟合得出一二级反应模型见表 6.

表 6 电解除藻时余氯衰减的动力学模型

试样	一级模型	二级模型	优选	参数 1a/2a	初始余氯/(mg·L ⁻¹)
灭除小新月菱形藻	$y = 3.63e^{-2.15t}$	$y = 3.66/(1 + 3.89t)$	2	3.63/3.66	3.75
灭除叉鞭金藻	$y = 3.72e^{-0.045t}$	$y = 3.87/(1 + 0.68t)$	2	3.72/3.87	4.5

图 1~4 示出了拟合曲线图及主要模型参数.

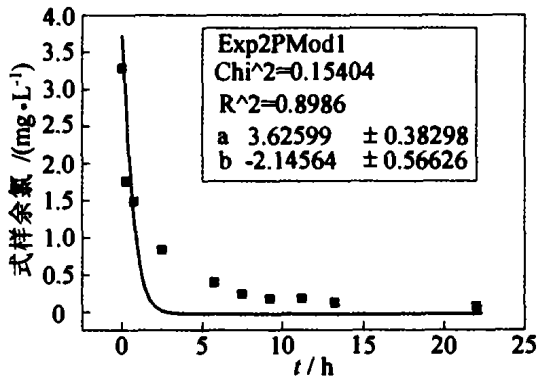


图 1 灭除小新月菱形藻余氯衰减一级模型拟合曲线图

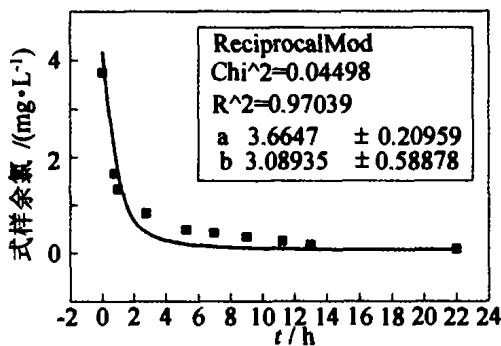


图 2 灭除小新月菱形藻余氯衰减二级模型拟合曲线图

由上述图形可见,二级反应模型比一级反应模型更好,二级反应模型的误差比一级反应模型更小,而二级反应模型的相关度比一级反应更高.二级反应模型中参数的初始参数 a 的选取都比一级反应模型大.这进一步证实了前述结论.

4 结 论

海水及含不同藻类及卤虫密度的海水电解处

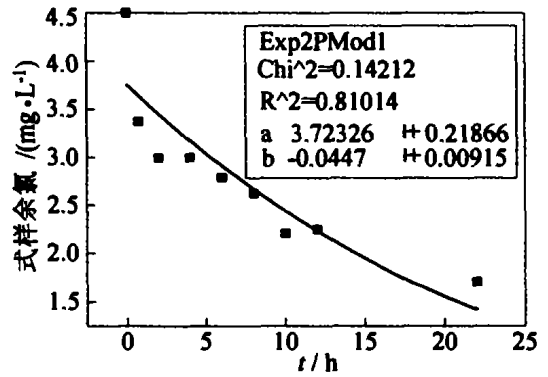


图 3 灭除叉鞭金藻余氯衰减一级模型拟合曲线图

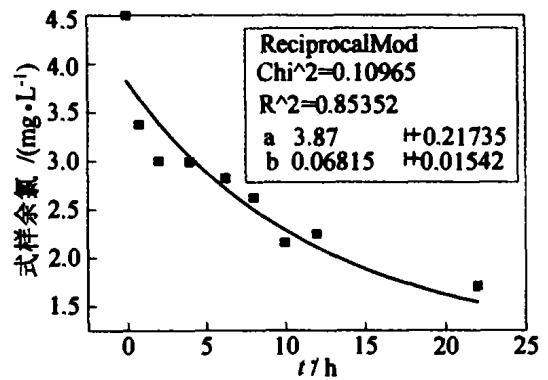


图 4 灭除叉鞭金藻余氯衰减二级模型拟合曲线图

理后,无论是采用一级反应模型还是采用二级反应都能较好地反应余氯的衰减规律,两者结果相差无几.采用二级反应模型比采用一级反应模型更精确,二级反应模型为 $y = a/(1 + bt)$,其中 a 的赋值比一级反应模型大.

参 考 文 献:

- [1] FANG Hua, WEST J R, BARKER R A. Modeling of chlorine decay in municipal water supplies[J]. *Wat Res*, 1999, 33 : 2735 - 2746.
- [2] DOSSIER B F, PANAIIS B, MERLET N. Automation of long term chlorine demand measurement of treated waters[J]. *Wat Res*, 1997, 31 : 375 - 384.
- [3] 朱传征,许还涵. 物理化学[M]. 北京:科学技术出版社, 2000. 303 - 305.

A kinetic model of chlorine decay in electrolyzed ship's ballast water

DANG Kun¹, SONG Yong-xin¹, ZHU Xiao-feng²

(1. *Marine Eng. College*, Dalian Maritime Univ., Dalian 116026, China;

2. *Environmental Science & Eng. College*, Dalian Maritime Univ., Dalian 116026, China)

Abstract: Experimental studies have been carried out. Based on the experimental data, the kinetic model of chlorine decay in electrolysed ships' ballast water was found by means of Non-linear fitting. The model is a second order reaction model and can be expressed as $y = a/(1 + bt)$, where the parameter a is slightly greater than the one in the first order reaction model.

Key words: ocean pollution and treatment; ships' ballast water; electrolytic treatment; kinetic model; non-linear fitting

(上接第 58 页)

A preliminary study on the design of ESAS

ZHAO Xiang-min¹, WANG Zhan-li²

(1. *China Maritime Service Centre*, Beijing 100029, China

2. *Foreign Language Dept.*, Qingdao Ocean Shipping Mariners College, Qingdao 266071, China)

Abstract: Generalizability Theory was applied to explore the accuracy and reliability of English Speaking Assessment for Seafarers (ESAS). The G-study and D-study results indicate that the assessment, with a two-facet crossed design ($p \times i \times r$), has high reliability and accuracy. The raters are highly consistent in scoring.

Key words: seafarer; English speaking assessment; generalizability theory; test design