

文章编号: 0559-9350 (2004) 06-0098-06

电厂余氯排放对水域环境影响评价方法研究

刘兰芬, 谭红武, 张士杰

(中国水利水电科学研究院 水环境研究所, 北京 100038)

摘要: 为了探讨火(核)电厂冷却系统余氯排放对受纳水域环境影响的范围和程度, 本文在以往电厂环境影响研究和评价工作实践的基础上, 总结前人的研究成果, 针对工程建设的不同阶段和电厂采用的不同加氯方式, 提出具体的获得余氯影响范围和程度的方法。对已生产运行的电厂, 采用现场直接采样观测方法; 对于采用间歇加氯工艺的电厂, 采用现场快捷比色实验方法; 对已建和拟建电厂, 均可采用一级动力学反应数学模型计算方法; 对于拟建电厂在资料不充分的情况下, 采用二维对流扩散数学模型预测方法。并对这些方法的适用范围进行了分析, 列举了相应的应用实例。为研究电厂排放余氯对水环境的影响和这类建设项目环境影响评价及后评估提供了可供选择的工具。

关键词: 余氯; 水环境; 现场采样观测; 现场实验; 一级动力学反应数学模型; 对流扩散数学模型

中图分类号: X824

文献标识码: A

电厂运行需用大量冷却水来消除废热。采用海水或淡水作冷却水均可导致冷却系统的生物阻塞, 这种阻塞使热传导效率下降、水流不畅, 因此防止阻塞对电厂的有效运行十分重要。生物阻塞主要是由黏液细菌类和贝类引起, 前者附着于冷凝器, 后者常附存于水管管路, 特别是在海水冷却系统中。为防止生物阻塞, 开发了许多抗阻塞方法, 其中加氯处理方法由于其简便易行, 在许多国家得到广泛的应用, 也是我国火(核)电厂应用于冷却系统抗生物阻塞的最为普遍的一种方法。通常加氯处理方法可分为: (1) 连续加氯法 使冷却系统中一直保持低浓度的氯, 其浓度在冷凝器入口处应不低于 0.1~0.5mg/L, 此法首先用于滨海电厂, 防生物阻塞效果良好; (2) 不连续加氯法 等间隔时段定时加氯, 加入氯量与连续法相同, 可节省投氯量 50%, 但其效果不如连续加氯法; (3) 间歇加氯法 短时高剂量 (5~10mg/L) 加氯, 接着较长时段不加, 可有效地防止黏液细菌附着, 主要用于淡水系统。对于采用直流冷却方式的电厂, 加氯抗阻塞处理方法都会有余氯随温排水排出, 影响受纳水域的水质。余氯对水生生物构成的影响, 以及余氯与受纳水体中有机物组成的有机氯化物的问题引起了关注, 这基于两个方面的原因: 第一是氯对水生生物的影响, 已经在试验室的生物测试和实验结果中显示出来^[1]; 第二是在水中氯与有机物形成一些有毒的有机氯化物具有长期的毒性, 可能进入食物链和饮用水系统而对人体健康造成危害。因此, 如何获得余氯排放的影响范围和程度, 是火(核)电厂水环境影响评价一直在探讨的问题。本文试图在以往环境影响研究和评价工作的基础上, 根据工程项目的不同阶段, 提出不同的方法, 获得余氯影响范围。

1 余氯排放对水域环境影响的现场监测方法

余氯影响的现场监测方法, 适用于已生产运行的电厂, 是在电厂正常运行工况下, 直接到现场水域采集水样, 分析化验, 获得余氯排放口附近水域定量的余氯浓度分布结果。采用这一方法, 应当注

收稿日期: 2003-02-13

作者简介: 刘兰芬 (1949-), 女, 河北人, 高级工程师, 主要从事水利电力工程的前期研究、项目的环境影响评价和环境问题的研究。

意的问题是：(1) 采样点布设要合理，过于稀疏获得的结果不一定满足要求，过于密集又会增加工作量和费用，应根据排放出流和受纳水域状况具体布置采样点位；(2) 分析化验要及时、快捷，因为余氯浓度在水中的变化比较快。这种方法是最直接，也是相对精度最高的方法，但需要的人力、物力和费用较高。

应用实例：广东大亚湾核电站余氯排放对附近水域环境影响现场监测^[2]。大亚湾核电站位于广东省深圳市境内，在大亚湾大狮澳湾的北岸，见图1。电站装机容量为 $2 \times 1000\text{MW}$ ，采用海水直流冷却，冷却水量为 $108\text{m}^3/\text{s}$ ，采用连续加氯方式来防止冷却系统中的生物污损。主要工艺，取用海水进行电解之后生成次氯酸钠，连续加入到取水口的冷却水中，冬季和夏季的加氯量不同，平均浓度为 1.0mg/L ，经循环后温排水中的余氯浓度为 $0.1 \sim 0.15\text{mg/L}$ 。

1.1 监测布点及采样频次 电站温排水由一明渠排出进入海域，根据大狮澳湾的潮流流向，以及余氯可能的影响范围，布置采样点。在排水渠进入海域之前布置3个采样点，间距为50m；排水口外30m处开始沿出流方向布置4个采样点，间距为50m。排水口前后共布设7个采样点，编号分别为A、B、C、D、E、F、G，观测余氯出口附近的稀释、分解和衰减情况。在海域沿涨落潮方向布设2个断面，10个点，并在湾口附近布设1个点，共11个采样点，编号为1~11。

按照4个季节各进行一次采样，每个测点分别采表层和底层水样。

1.2 分析方法 水样分析采用DPD分光光度法，测定总余氯和不同形态余氯的浓度。水体中余氯包括游离态余氯和化合态余氯，化合态余氯为氯与海水中的氨或有机氮化合生成的氯氨，加入碘离子起催化作用，使氯氨与DPD试剂反应显色，控制碘离子加入量及次序分别测定三种化合态的含量。游离态余氯直接与DPD试剂反应显色。

1.3 结果与讨论 现场调查的结果，采样海域水体中余氯浓度，四季平均水平为 $0.01 \sim 0.02\text{mg/L}$ ，季节分布均匀，冬季相对较高，夏季较低，主要是由于水温对余氯衰减的影响，夏季温度高，可促进余氯的衰减。余氯浓度的平面分布，高值区在排水渠道内，A、B、C三个点的浓度分别为 0.20 、 0.17 和 0.13mg/L ，D、E、F、G点，分别为 0.08 、 0.06 、 0.04 和 0.03mg/L ，距排放口600m的4号点，浓度为 $0.03 \sim 0.04\text{mg/L}$ ，水域中靠近大狮澳湾北岸的采样点，浓度为 $0.02 \sim 0.03\text{mg/L}$ ，远离岸边的采样点浓度都较低，平均小于 0.01mg/L 。余氯浓度的垂直分布较一致，表、底层浓度无明显差别。

2 余氯衰减的现场实验方法

余氯衰减现场实验方法，是在现场采集含有余氯的温排水水样，进行现场实验，获得余氯的衰减情况。这种方法适用于采用间歇加氯工艺的电厂，在加氯运行时采样，实验其衰减到对水环境安全的浓度所用的时间，与不加氯运行的时间比较，衰减时间短于不加氯运行时间，就是说在下次加氯前，余氯已衰减到对水生物无害的浓度，通过实验结果可评价间歇加氯对水域的影响。此方法考虑了光照、水温、水质和部分稀释作用对余氯衰减的影响，没有考虑在受纳水域中的稀释、扩散作用，因此其结果是偏于安全的。该方法简便、易行，现场实验精度较高。

应用实例：华能上海石洞口第二电厂温排水中余氯衰减的现场实验^[3]。

该电厂为燃煤电厂，装机 $2 \times 600\text{MW}$ ，取用长江感潮河段的水直流冷却，冷却水流量为 $38.24\text{m}^3/\text{s}$ ，加氯方式为每天加一次，每次加1h，加液态氯量约286kg，排放口余氯浓度为 0.25mg/L 。

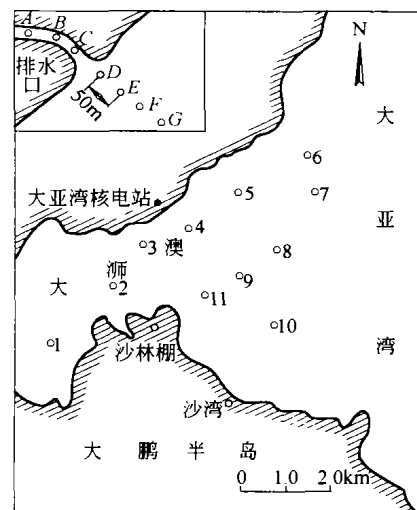


图1 大狮澳湾余氯采样点分布

2.1 实验方法及仪器 电厂加氯运行排水现场采样实验,按时间测定排水中的余氯浓度、水温、pH值,获得各因素综合作用下余氯浓度变化和衰减速率。

余氯在水中很不稳定,尤其在含有有机物或还原性无机物的水中更容易被分解,因此,现场测定要采取简单、快捷的方法,故选择邻联甲苯胺比色法。该方法适用于测定水中的总余氯及游离余氯,最低检测限为0.01mg/L余氯。由于余氯在pH值小于1.8的酸液中与邻联甲苯胺反应,生成黄色的醌式化合物,用重铬酸钾—铬酸钾溶液配制的永久性余氯标准溶液进行比色。所用试剂及仪器为磷酸盐缓冲贮备液、磷酸盐缓冲溶液(pH值为6.45)、重铬酸钾—铬酸钾溶液、永久性余氯标准比色管、邻联甲苯胺溶液、50ml具塞刻度比色管。

2.2 实验结果及分析 现场实验余氯浓度随时间衰减的测定值见表1,余氯衰减过程线见图2。

现场实验结果表明,类似华能上海石洞口二厂的加氯运行工艺情况下,如不考虑环境水的稀释作用,经过9个小时的衰减,余氯浓度便可降到对水生生物无害的标准(浓度0.016mg/L,余氯^[4])以下。

表1 电厂排水口余氯及其衰减测定值

实验时间 /min	总余氯浓度 / (mg/L)	实验时间 /min	总余氯浓度 / (mg/L)
0	0.25	90	0.03
10	0.20	100	0.03
20	0.15	110	0.02
30	0.10	120	0.02
40	0.09	180	0.02
50	0.07	240	0.02
60	0.06	540	0.015
70	0.05	1200	0.010
80	0.04		

注:排水口水温为22.4℃,pH值为7.6。

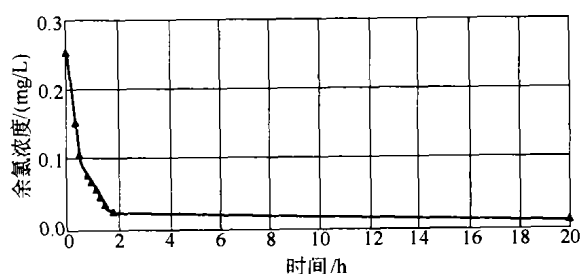


图2 现场实验余氯浓度衰减过程线

3 余氯一级动力学反应数学模型计算方法

该方法既适用于已运行电厂余氯计算评价,也适用于未建电厂的预测评价。

3.1 次氯酸的衰减动力学特性分析 余氯随温排水排入受纳水体后,其浓度的分布受水体对流、扩散和稀释影响,以及余氯自身衰减作用的影响,因此上述几个因素成为进行余氯浓度分布计算的主要内容。

Kim等人对一氯氨的衰减速率进行研究^[5],得出其降解速率是一氯氨浓度、pH值和温度的函数,并推出表达式。一氯氨的衰减速率与浓度呈一级反应

$$\gamma = -K_1 C [H^+]^n \quad (1)$$

式中: γ 为单位时间和体积下 NH_2Cl 的生存速率; C 为 NH_2Cl 浓度; K_1 为速率常数; n 为反应级数。

对于一封闭体系,当pH值恒定时有

$$dC/dt = -KC \quad (2)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -Kt \quad (3)$$

式中: $K = k_1 [H^+]^n = \text{常数}$; C_0 为 NH_2Cl 的初始浓度。

用去离子水对一氯氨在不同浓度、不同温度、不同pH和光照条件下分别进行衰减测试,取得如下规律。

1) 在pH=7.4时,固定温度和紫外线照射下,求得 NH_2Cl 在不同浓度和 $Cl:NH_3-N$ 比值范围内均服从一级动力学反应。有相同的速率常数,见图3。

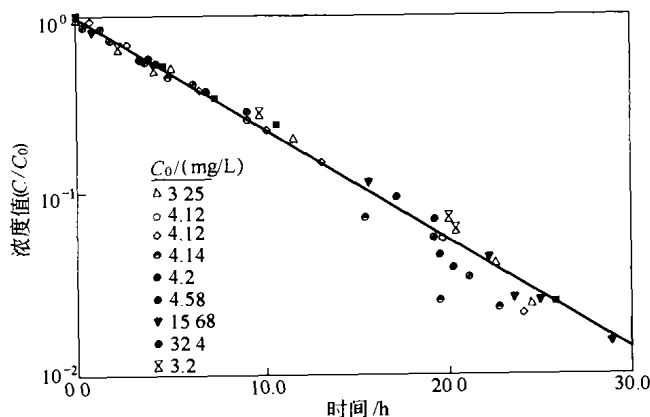


图3 在紫外线照射下 NH_2Cl 浓度的衰减

(2) 在 pH=7.4 时, 温度变动 3~39.5℃ 时, 衰减速率常数 K_{d1} 为

$$K_{d1} = 2428 \exp[-5622/RT] \quad (4)$$

式中: R 为气体常数; T 为温度。

(3) 在 pH 为 7.4~10.0、其它条件不变时, 衰减速率常数 K_{d2} 为

$$K_{d2} = 0.42 [H^+]^{0.0636} \quad (5)$$

联合式 (4) 及式 (5), 以 pH 和 T 为函数的衰减速率常数 K_{d2} 的表达式为

$$K_{d2}(T, \text{pH}) = 7180 \exp(-5622/RT) [H^+]^{0.0636} \quad (6)$$

此式计算结果与实测值比较, 误差小于 10%。

关于河水中的 NH_2Cl 的衰减速度常数, 采用去离子水中测试的方法, 得出不同光照条件下的结果, 基本上为一级反应。为了反映光照的影响, 表达式中引入修正因子 ϕ , 即:

$$K_y = \phi 7180 \exp(-5622/RT) [H^+]^{0.0636} \quad (7)$$

K_y 为河水中一级速率常数, 修正因子 ϕ 在黑暗条件下为 0.03, 在光照条件下为 0.491。

以上分析可见, 在影响衰减速率的诸因子中, 最重要的因素为光照条件。

3.2 余氯浓度分布计算模型 一氯胺二维输移方程

$$-u \frac{dC}{dt} + E_x \frac{d^2 C}{dx^2} + E_y \frac{d^2 C}{dy^2} - KC = 0 \quad (8)$$

式中: x 为自排水口沿纵向的距离; y 为自排水口沿横向距离; E_x , E_y 分别为沿纵向和横向的扩散系数。在 $x=0$ 处, y 方向不同位置污染物的分布为

$$C = \frac{G}{\pi \sqrt{E_x E_y}} \sum \left\{ \left(\frac{\pi}{2B} \right)^{1/2} \exp \left[-B + \frac{ux}{2E_x} \right] \right\}$$

其中: w 为河宽; G 为单位长度物质释放速率;

$$B = [\sqrt{ux^2 + (y - 2nw)^2 E_x/E_y} \cdot \sqrt{1 + 4KE_x/u^2}] / 2E_x。$$

3.3 应用实例 受纳河流为美国田纳西河, 电厂所在河段的河宽为 137m, 水深 7.6m, 河道平均流量 113.5m³/s, 冷却水流量 25.5m³/s。用式 (6) 及 (8) 预测黑暗和光照条件下 NH_2Cl 衰减速率, 计算 E_x 、 E_y 在 pH=7.4, $T=20^\circ\text{C}$, NH_2Cl 浓度 C/C_0 在河中的分布, 结果见图 4。

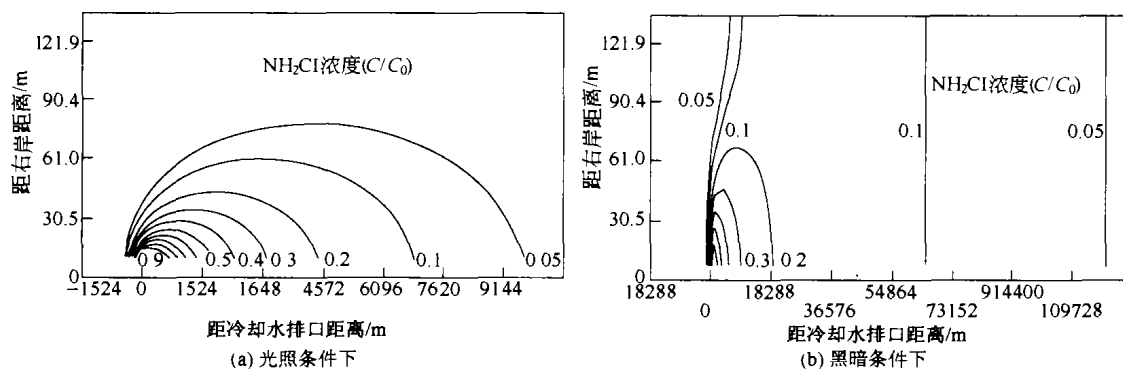


图 4 河流光照条件和黑暗条件下的等浓度线

计算忽略了受纳水体本身需氯量的背景条件, 未考虑水深的垂向差异及表底层温度差异。计算结果表明: (1) NH_2Cl 衰减服从一级动力学反应, 它受光照、温度及 pH 值影响, 将衰减速度常数与河流污染物输移方程结合, 可对河流中 NH_2Cl 浓度分布进行预测; (2) 影响浓度分布的诸因子中, 衰减和对流是主要因子, 扩散迁移作用不大; (3) 在光照条件下, 河中 NH_2Cl 浓度衰减 95% 后的等浓度线的影响最大范围仅为河宽的 56%; 而在无光照条件下, 衰减 90% 后的等浓度线可以影响到对岸, 可见光照条件作用明显, 这一结果与参考文献 [3] 中的实验结果是一致的。

4 二维对流扩散数学模型预测方法

二维对流扩散数学模型，主要用于电厂建设前期环境影响评价阶段。由于在项目前期阶段，限于设计方案未最后确定，有关资料的精度有限等条件，采用该模型，主要考虑余氯排入受纳水域后，水体对流、扩散和稀释作用对余氯浓度的影响，对其衰减的模拟比较粗略。预测结果精度虽然不高，但与工程的可行性研究阶段是和谐的。

4.1 二维对流扩散模型基本方程组 连续性方程

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{\partial(Hu)}{\partial x} + \frac{\partial(Hv)}{\partial y} = 0$$

动量方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} &= -g \frac{\partial \zeta}{\partial x} + fv - \frac{g}{C_f^2} \sqrt{\frac{u^2 + v^2}{H}} u + \frac{\tau_{xx}}{\rho H} + \epsilon \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \\ \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} &= -g \frac{\partial \zeta}{\partial y} - fu - \frac{g}{C_f^2} \sqrt{\frac{u^2 + v^2}{H}} v + \frac{\tau_{yy}}{\rho H} + \epsilon \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \end{aligned}$$

余氯浓度方程

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x} \left(HE_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial y} \left(HE_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) - Kc$$

其中： t 为时间； c 为余氯浓度； ζ 为潮位； H 为实际水深； u 为 x 方向垂向平均流速； v 为 y 方向垂向平均流速； f 为柯氏力系数； g 为重力加速度； C_f 为谢才系数； ρ 为环境水的密度； τ_{xx} 、 τ_{yy} 分别为 x 、 y 方向的水面风应力； ϵ 为涡动黏性系数； E_x 、 E_y 分别为 x 、 y 方向余氯浓度扩散系数； K 为余氯的衰减系数。

4.2 应用实例 华能大连电厂二期扩建工程余氯排放对海域环境影响预测。电厂位于辽东半岛大连湾北部和尚岛，一期工程装机容量为 $2 \times 350\text{MW}$ ，二期工程后装机容量为 $4 \times 350\text{MW}$ 。冷却水取自大连湾，二期工程后冷却水流量为 $42.5\text{m}^3/\text{s}$ 。采用连续加氯辅助冲击加氯工艺，加氯浓度为 1.0mg/L ，余氯排放浓度为 0.15mg/L ，冲击加氯排放浓度为 0.45mg/L 。

(1) 参数取值。涡动黏性系数 $\epsilon = 10.0\text{m}^2/\text{s}$ ；糙率系数 $n = 0.025$ ；浓度扩散系数 $E_x = E_y = 20.0\text{m}^2/\text{s}$ 。余氯衰减系数 K 的选取，假定余氯浓度衰减符合 $C = C_0 e^{-Kt}$ 规律，其中 C_0 为初始浓度， $K = \ln 2 / t_{1/2}$ ，其中 $t_{1/2}$ 为浓度衰减 50% 所用的时间，根据有关的实验室分析结果，确定在该水域 $t_{1/2} = 3600\text{s}$ 。

表 2 华能大连电厂二期工程余氯浓度影响面积 (km)

潮汐条件	余氯浓度 / (mg/L)			
	0.05	0.02	0.01	0.001
涨息	0.058	0.193	0.349	0.489
落息	0.033	0.194	0.388	0.764
全潮平均	0.039	0.194	0.374	0.616

(2) 预测结果。计算出的各余氯浓度等值线影响范围见表 2，浓度分布预测结果见图 5。

5 结束语

火(核)电厂余氯排放，对水域环境造成影响，如何获得电厂余氯对水环境影响的范围和程度，对其影响进行定量评价，是长期以来一直在探讨的问题。在电厂建设环境影响评价实践中和在电厂余氯对水环境影响的研究中，不断地尝试一些不同的描述余氯影响范围和衰减过程的方法，包括现场观测和实验、数学模型计算以及实验与数值计算相结合等方法。将国内、外的这些方法进行总结，提出了适应项目的不同建设阶段所采用的方法，并辅以较成功的应用实例，为项目的环境影响评价和环境影响后评估提供有利的工具，为电厂采取相应的环保措施提供定量的依据。

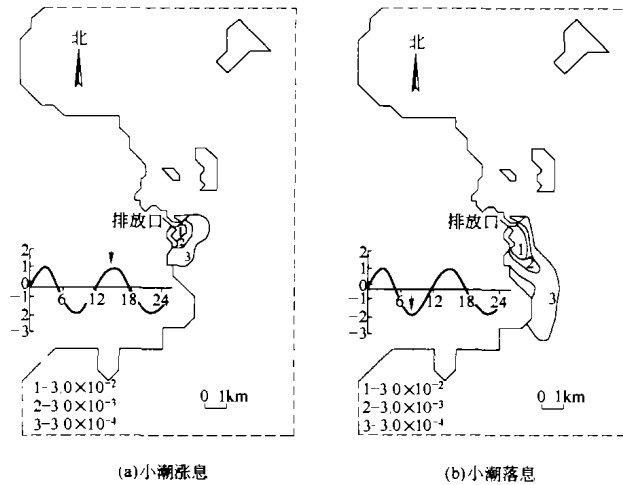


图5 小潮涨潮、落潮电厂余氯浓度分布预测结果

参 考 文 献:

- [1] Gras R A. Impact of thermal power plants on aquatic ecosystems: the French experience [J]. WSAT 1983, 15 (10).
- [2] 张穗, 等. 大亚湾核电站余氯排放对邻近海域环境的影响 [J]. 海洋环境科学, 2002, 19 (2): 14 - 18.
- [3] 刘兰芬, 鲁光四, 郝红. 电厂温排水中余氯衰减规律及其影响因素的实验研究 [J]. 水利学报, 2003, (5): 94 - 98.
- [4] 欧洲内陆渔业咨询委员会. 淡水鱼类的水质标准 [S].
- [5] Lin Y S, Kim B R et al. Decomposition and Transport of monochloramine in fresh water [J]. WSAT, 1983, 15 (10): 215 - 226.

Method for assessing the impact of residual chlorine in cooling water on environment of thermal power plants

LIU Lan-fen, TAN Hong-wu, ZHANG Shi-jie

(China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100044, China)

Abstract: Chlorine is always added into cooling water of thermal power plants to prevent the cooler from blocking. However, the residual chlorine may bring about adverse influence on water environment. Based on the accumulated experiences on environmental impact assessment, methods for obtaining the affected extent and affected level of residual chlorine in cooling water effluent for power plants in different stage are suggested. In case the power plant is working, the method of direct sampling is the best way. In case the plant is in the stage of planning, the first-order dynamic reaction mathematical model is useful for making prediction. The 2-D convection-diffusion mathematical model can be used for forecasting even if the data of the power plant is insufficient. Examples are given for demonstration.

Key words: residual chlorine; water environment; direct sampling; first-order dynamic reaction mathematical model; convection-diffusion mathematical model