

文章编号: 0559-9350 (2004) 05-0094-05

电厂温排水中余氯衰减规律及其影响因素的实验研究

刘兰芬, 郝 红, 鲁光四

(中国水利水电科学研究院 水环境研究所, 北京 100044)

摘要: 本文针对火(核)电厂冷却水中余氯排放后的衰减规律和主要影响其衰减的因素进行了现场研究。在余氯排放对水环境影响分析的基础上, 在现场用邻联甲苯胺比色法观测温排水中余氯浓度衰减变化规律, 并在实验室内进行对照实验, 对影响其衰减的主要因素进行定量研究。实验研究表明, 余氯在最初的一段时间内衰减迅速, 随着时间的延长, 浓度衰减速率变缓, 影响其衰减的主要因素有光照、水体性质、水温 and 水的 pH 值等, 其影响因素中光照和水体性质的影响大于其他因素, 特别是在余氯最初的衰减阶段更为明显。

关键词: 余氯; 浓度阈值; 衰减速率; 现场实验; 室内实验

中图分类号: X143

文献标识码: A

火(核)电厂的运行需要以冷却水为载体, 将废热释放到环境中, 无论采用海水或淡水作冷却水, 都可能导致冷却系统的生物阻塞, 使冷却设备的热传导效率下降、冷却水流通不畅, 影响机组的出力。

生物阻塞主要由黏液细菌类和贝类引起, 前者常常附着于冷凝器, 后者则附着于输水管路中, 特别是利用海水冷却的系统中, 更容易发生生物阻塞。为防止生物阻塞, 主要采用的方法有: 机械清洗法、加氯处理法、增大流速法、抗阻塞涂料法及加热处理法等。由于一些方法操作困难或对环境造成较大的影响, 采用的较少。而加氯处理法是将液态氯连续或间歇加入冷却水系统杀灭生物的方法, 由于其简便易行, 在许多国家被广泛地应用, 在我国电厂冷却系统中也普遍应用。

在冷却塔循环冷却系统中加氯, 由于系统外排废水很少, 并可在电厂内回收利用, 因此对环境的影响很小。本项研究是针对采取直流冷却方式的电厂, 余氯随温排水外排, 对水环境造成影响。采取直流冷却方式的电厂加氯方法主要分为连续加氯、定时不连续加氯和间歇短时加氯。表 1 中列出了欧洲和我国的一些电厂加氯工艺和余氯的排放浓度。

表 1 一些电厂冷却系统加氯的工况简介

国家/电厂	加氯方法	冷凝器前浓度/(mg/L)	余氯排放浓度/(mg/L)
英国	连续加几周停加几周	1.0	
西班牙	每 8h 加 1h	2.0	1.5
意大利	每 8h 加 1h	2.0	0.1 - 0.2
法国	每 8h 加 1h	2.0	0.1 - 0.2
丹麦	每 8h 加 4h	1.0	0.05
荷兰	每 8h 加 4h	0.1 - 0.5	
瑞典	4 周加 4 周停, 紧急情况连续	0.2 - 0.5	
中国大亚湾核电站	周期性连续加氯	1.0	0.17
中国大连电厂	周期性连续加氯	1.0	0.15
中国上海石洞口二厂	每天加 1h	1.0	0.25

本项研究的现场实验测试, 在上海华能石洞口二厂进行。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, 加氯方式为每天加一次, 每次加 1h, 加液态氯量约 286kg。

收稿日期: 2003-01-27

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、建设项目的环评和环境问题研究。

在国内、外有一些研究是针对电厂排放余氯对水环境影响的，但多是在氯的毒性对水生生物的影响方面，而对水中氯的衰减规律方面的研究比较少，在电厂温排水现场进行余氯衰减测试的研究就更少，本项研究采用现场实验的方法，获得温排水中余氯浓度衰减变化规律，并进行了实验室内的对照实验，对影响其衰减的主要因素进行定量研究，获得了初步的成果。

1 电厂余氯对水环境影响的分析

氯作为一种强氧化剂和杀菌剂，被应用于我国火（核）电厂的冷却系统，防止水生物附着的效果很好，排入受纳水体后，对水环境的影响主要有两个方面：第一是余氯对水生生物的影响；第二是余氯与水中有机物形成有机氯化物，具有长期的毒性。对于后者的研究很少，没有系统、定量的研究结果。而关于前者的研究已有一些，既有实验室研究，也有现场研究，分析如下。

法国一项研究^[1]总结了多个火电厂对水生生态影响的现场研究成果，得出的结论是电厂氯化作用影响与热影响和机械影响比较是最大的影响因素。氯在一定浓度下，使浮游植物，如叶绿素 a 浓度减少 30% ~ 90%，当余氯稀释到 0.03mg/L 以下，其初级生产力才可完全得到恢复。Harmilton 等人在 Chalk Point 电厂的观察研究发现，在冷却水加氯期间，初级生产力下降 90%，使受影响的下游河段的初级生产力损失最大为 6.6%。Fox 等人的研究结果，冷却水不加氯使 Oystal 河水体初级生产力下降 13%，加氯后使其下降 57%，并发现了下游水体中悬垂藻生物量的下降。

意大利的 R. Gasparini 的研究^[2]表明，采用直流冷却方式的电厂排放口附近，仍有渔场存在，主要是由于余氯被稀释后对鱼类的影响减弱，加上鱼类的回避性，可回避和游离排放口的羽流区域，因此，余氯的影响只是在有限的水域内。也有一些关于鱼类对氯毒性回避性的研究，从另一个角度说明了氯对鱼类有影响，但影响也是有限的和可回避的。美国弗吉尼亚州环境研究中心和生态研究所 J. Cairns 的研究报告，对温排水和加氯协同影响下 10 种鱼类回避响应浓度进行了对比研究，得出对氯的回避响应浓度范围为 0.04 ~ 0.41mg/L；Medrin 等人发现，一种海鱼对余氯浓度产生的习惯性回避响应值为 0.03mg/L；Chemry 的研究确定了两种淡水鱼回避响应值，实验室为 0.03mg/L，现场为 0.1mg/L。

以上的研究，不论是从何种角度分析，电厂余氯排放对水环境的影响是存在的。

2 关于余氯的浓度阈值的分析

关于氯的浓度阈值，针对不同的环境保护目标有不同的阈值。目前大量的研究是以不使水环境中的鱼类致死作为目标，来确定氯的限制浓度值。但有了目标，尚不能确定出统一的阈值，因为氯的浓度值与环境水体的水温、水质、盐度和光照等条件有直接关系。

已有的关于使鱼类致死的余氯浓度阈值的实验研究比较多^[3]，综合起来暂定 HOCL 的浓度上阈值为 0.004mg/L，总余氯浓度按 HOCL 浓度折合。Basch 等人（1971 年）的研究表明，含氯废水对笼养虹鳟鱼的致死影响为 60%；另一条河流中余氯浓度为 0.07mg/L 时，鱼的死亡率 90% ~ 100%，浓度为 0.014mg/L 时，鱼的死亡率 55%，平均浓度为 0.002mg/L 时，鱼类全部存活；Basch 和 Truchan（1975 年）的研究，使褐鳟鱼的致死浓度为 0.05mg/L，美国环境保护局（1976 年）的研究，对虹鳟鱼 4d 致死浓度为 0.014 ~ 0.029mg/L。我国余氯对水生生物影响的研究，鲍鱼 12d 的致死浓度为 0.01mg/L，河鳟 4d 67% 的致死浓度为 0.01mg/L，狗鱼活动能力下降浓度为 0.005mg/L，甲壳类水虱的致死浓度为 0.03mg/L。中科院南海海洋研究所对大亚湾核电站余氯排放影响的研究表明^[4]，排放口附近海域余氯浓度平均为 0.01 ~ 0.02mg/L，尚未对现存鱼类产生明显的影响。

总结多项研究的成果，得到淡水中不同 pH 值和温度下总余氯浓度的阈值，见表 2。从表中可以看出，水体 pH 值对总余氯浓度的影响比水温的影响大得多。Mottice 等人通过对氯毒性的零死亡率的统计，得到海水中的阈值为 0.02mg/L。

表2 不同 pH 和温度条件下对应 HOCL 浓度阈值的总余氯浓度阈值^[3] (单位: mg/L)

水温/℃	pH 值			
	6	7	8	9
5	0.004	0.005	0.011	0.075
25	0.004	0.005	0.016	0.121

本项现场实验研究选择的上海华能石洞口第二电厂, 冷却水取水水域水质, pH 值平均为 8.0, 夏季平均水温为 25℃, 根据表 2, 选取余氯浓度阈值为 0.016mg/L。

3 余氯衰减的实验研究

3.1 实验方案

(1) 实验设计。余氯的衰减与诸多因素有关, 但主要因素为水温、日照、现场水质等。实验采用现场实验与实验室实验相结合的方法, 重点研究余氯衰减速率及各因素对其衰减的影响程度。主要设计为三项实验: 实验 1: 电厂加氯运行排水现场实验, 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; 实验 2: 实验室内实验, 按时间测定新鲜自来水中余氯的浓度变化, 得到较纯净水的衰减速率, 与现场实验结果比较, 可分析水质和光照对余氯衰减的影响。实验 3: 实验室外光照下的实验, 按时间测定新鲜自来水中余氯的浓度变化, 与室内实验结果比较, 可分析光照、水温对余氯衰减的影响, 与现场实验结果比较, 可分析水质对余氯衰减的影响。

(2) 实验方法及仪器。余氯在水中很不稳定, 尤其在含有有机物或还原性无机物水中更容易被分解, 因此, 现场测定要求采取便携、简捷的方法, 故选择邻联甲苯胺比色法^[5]。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。用这种方法配制成系列比色管, 溶液颜色稳定, 可保持两年不变色。用这种方法进行现场实验, 具有方便、简单、快捷的特点, 可以适应现场水样中余氯浓度变化快的情况。

3.2 实验结果 水样与邻联甲苯胺溶液接触后, 立即比色, 所得结果为游离余氯; 放置 10min 后, 使产生最高色度再进行比色, 则所得结果为总余氯, 总余氯减去游离余氯等于化合余氯。

3 项实验余氯浓度随时间衰减的测定值见表 3 和表 4; 一定时间内浓度变化过程线见图 1, 其中的浓度值均为总余氯。

表3 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)	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	50	0.07	100	0.03	540	0.015
10	0.20	60	0.06	110	0.02	1200	0.010
20	0.15	70	0.05	120	0.02		
30	0.10	80	0.04	180	0.02		
40	0.09	90	0.03	240	0.02		

注: 排水口水温为 22.4℃, pH 值为 7.6。

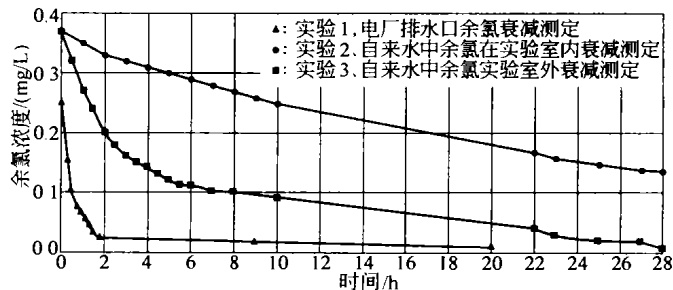


图1 实验余氯浓度随时间衰减过程线

表4 实验室内、外自来水中余氯衰减测定值

实验时间/h	总余氯浓度/(mg/L)		实验时间/h	总余氯浓度/(mg/L)	
	室内	室外阳光下		室内	室外阳光下
0.0	0.37	0.37	6.0	0.29	0.11
0.5		0.30	7.0	0.28	0.10
1.0	0.35	0.29	8.0	0.27	0.10
1.5		0.24	9.0	0.26	0.09
2.0	0.33	0.20	10.0	0.25	0.09
2.5		0.18	22.0	0.17	0.04
3.0	0.32	0.16	23.0	0.16	0.03
3.5		0.15	25.0	0.15	0.02
4.0	0.31	0.14	27.0	0.14	0.02
4.5		0.13	29.0	0.13	0.01
5.0	0.30	0.12	48.0	0.08	
5.5		0.11	56.0	0.05	

注：室内实验水温为 20℃，室外实验水温为 25℃，pH 值为 7.6。

3.3 实验结果分析 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浓度值以下；即使是自来水室外实验，经过 29 个小时，余氯浓度也可降到阈值以下。

将实验结果余氯浓度衰减到 50% 和 90% 所用的时间进行比较，列入表 5 中。

表5 有自然光照和没有自然光照作用下余氯衰减实验结果 (单位: h)

光照条件	自然光照作用下		无自然光照
实验水体	现场温排水	自来水	自来水
余氯衰减 50% 所用时间	0.5	2.0	18.0
余氯衰减 90% 所用时间	1.8	22.0	> 56.0

从室内、外的实验结果比较，两项实验的水质相同，光照和温度条件不同，余氯衰减的速度差别很大。说明在阳光下，余氯的衰减速率加快，衰减到同一浓度时，无光照条件下所用的时间是有光照条件下的 6~7 倍。因为自来水中余氯的衰减主要是次氯酸及其盐的自身分解，次氯酸在光照、水温升高等条件下，易分解为 HCl 和 O。

比较现场实验和实验室外实验结果，两个实验的光照和水温条件很接近，主要是水体的差别，现场实验为取自长江的冷却水，实验室外实验是相对纯净的自来水，两者的余氯的衰减速率差别很大。这反映出，天然江水中含有大量的悬浮水生物，一些还原性物质及有机物等，易消耗次氯酸分解出的原子氯，加上水温的影响、冷却水排放过程中的剧烈掺混和压力减小等条件，都会加速余氯的衰减。

从图中三项实验的余氯浓度衰减过程线和表 5 中各实验余氯衰减时间可看出，余氯在最初的 3 个小时内衰减迅速，影响因素中光照和水体性质的影响大于其他因素。随着时间的延长，浓度衰减速率变缓，在较长的过程中光照的作用大于其他影响因素。

关于光照对余氯浓度衰减的影响，美国的一项研究^[6]，采用一级动力学反应模型，对余氯在受纳水域田纳西河中的衰减、输移扩散进行数值计算。田纳西河该段的河宽为 137m，水深 7.6m，河道平均流量 113.5m³/s，冷却水流量 25.5m³/s。计算结果表明，在光照条件下，余氯衰减 95% 后的等浓度线的影响最大范围仅为河宽的 57%，衰减 90% 后的等浓度线的影响最大范围仅为河宽的 44%；而在无光照条件下，余氯衰减 90% 后的等浓度线可以影响到对岸。

4 结论

通过以上实验分析和研究，可得出以下结论。(1) 国内、外的研究表明，火(核)电厂温排水中余氯对受纳水域造成影响，但由于在各种因素作用下，余氯在水中衰减较快，因此，对水环境的影响是有限的。(2) 国外已有一些研究关于水温 and pH 值对余氯衰减的影响^[3]，次氯酸浓度随水温的升高

略有下降，而随 pH 值的升高明显下降，即 pH 值的影响大于水温的影响。本项实验研究重点进行了光照和水质条件对余氯衰减的影响，得出的结果是，在余氯衰减的初期光照和水质影响作用较大，在较长时间的衰减过程中，光照条件的影响大于其他影响因素，这一结论与国外的一些研究是一致的。(3) 根据余氯衰减受光照条件的影响较大这一研究结果，采用间歇性加氯工艺的电厂，最好将加氯作业时段安排在昼间，而尽量避免夜间加氯，使排放余氯在光照条件好的情况下快速衰减，减少其对水环境的影响。(4) 本项实验研究所采用的方法简便、快捷，对于现场测试很有效。在有条件的情况下，对其他加氯运行方式的电厂，进一步进行现场测试，以期得到不同运行工况下，温排水中余氯衰减和余氯在受纳水体中衰减的研究成果。

参 考 文 献：

- [1] 法国火电厂对水生生态影响的研究. 电力环境保护 [J], 1993, 9 (4): 34 - 37.
- [2] Gasparini R. Water quality and discharge of cooling water into rivers, lakes and coastal waters [J]. Water Science and Technology. 1983, 15 (10): 15 - 30.
- [3] 欧洲内陆渔业咨询委员会. 淡水鱼类的水质标准 [S]. 1980.
- [4] 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, 2000, 19 (2): 14 - 18.
- [5] 中国医学科学院卫生研究所编写. 水质分析法 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1972.
- [6] Yia-S Lin, Byung R Kim, Tracey L Bell, Ruane R J. Decomposition and Transport of Monochloramine in Fresh Water [J]. Water Science and Technology. 1983, 15 (10): 215 - 226.
- [7] Gras A. Impact of Thermal Power Plants on Aquatic Ecosystems: The French Experience [J]. Water Scienc and Technology. 1983, 15 (10): 59 - 66.

Experiment study on attenuation law of residual chlorine in cooling water discharged from thermal power plants

LIU Lan-fen, HAO Hong, LU Guang-si

(China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract: The residual chlorine variation in cooling water discharged from the Shidongkou Thermal Power Plant was measured by means of o-tolidine colorimetry. The attenuation law of residual chlorine and the factors affecting its reduction are analyzed according to the observed data. Verification test was carried out in laboratory. It is found that the residual chlorine reduces rapidly at first and attenuate slowly as the duration increases. The primary factors affecting the attenuation are illumination, characteristics of water body, temperature and PH value of water. Among them the first two factors are most important.

Key words: residual chlorine; threshold concentration; attenuation law; field experiment; laboratory verification