

# 核电循环冷却水一氯胺反应动力学规律

赫俊国<sup>1</sup>, 刘 剑<sup>1</sup>, 王胜龙<sup>1</sup>, Joseph DE LAAT<sup>2</sup>, Florence BERNE<sup>2</sup>, 崔崇威<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨, junguohe@263.net; 2. 法国普瓦捷高级工程师学院, 法国普瓦捷, 86022, Laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau - UMR CNRS 6008)

**摘 要:** 核电站循环冷却水系统的消毒是核电水系统的研究重点. 以法国丹皮尔核电站冷却塔模型为研究对象, 进行一氯胺消毒剂的消耗动力学研究, 确定以天然原水为循环水介质的一氯胺消耗动力学符合一级反应的动力学模型, 其反应速率常数为  $0.002 \text{ min}^{-1}$ ; 以人工模拟投加  $\text{Fe}^{3+}$  进行一氯胺消耗分析表明,  $\text{Fe}^{3+}$  对一氯胺的消耗无显著影响.

**关键词:** 核电站; 循环冷却水; 一氯胺; 反应动力学; 铁离子

**中图分类号:** X705      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0367-6234(2011)10-0053-03

## Research on kinetic of monochloramine in circulating cooling water system of nuclear power plant

HE Jun-guo<sup>1</sup>, LIU Jian<sup>1</sup>, WANG Sheng-long<sup>1</sup>, Joseph DE LAAT<sup>2</sup>, Florence BERNE<sup>2</sup>, CUI Chong-wei<sup>1</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, junguohe@263.net;  
2. Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitiers France, 86022, Laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau - UMR CNRS 6008)

**Abstract:** Desinfection of cooling water system of nuclear plant is the research focus for nuclear power systems. With the circulating cooling water module from Dampierre nuclear plant in France, we study the kinetic of consumption of monochloramine as a disinfect and determine that the consumption of monochloramine with raw water is the first-order kinetic reaction, and the rate constant is  $0.002 \text{ min}^{-1}$ . The analysis of consumption of monochloramine with  $\text{Fe}^{3+}$  added in shows that, the  $\text{Fe}^{3+}$  has no significant effect on the consumption of monochloramine. The results can provide technical support and guidance for the design and management of nuclear power plants in China.

**Key words:** nuclear power plant; circulating cooling water; monochloramine; kinetic reaction; iron ion

核能大力发展<sup>[1-2]</sup>的同时,核电站(CNPE)的循环冷却水系统(CRF)面临的微生物滋长、金属元素影响的问题越来越突出,其中,有些病菌对人体有害,如耐格里属阿米巴变形虫和军团菌<sup>[3]</sup>,可以导致脑膜脑炎、角膜炎、口腔感染、皮肤损伤、肺炎等疾病.核能生产中一般采用的杀菌处理方式有:物理控制法(温度控制法、盐量控制、旁流过滤、纳滤、物理场控制法、超声波、涂层控制);生物控制法(生物酶处理法、噬菌体法);化学控制法(氧化型杀生剂、非氧化型杀生剂、杀生涂

料)<sup>[4]</sup>.

在循环冷却水系统处理中,一氯胺是一种新兴的消毒剂,可以用来控制致病菌的增长.一氯胺具有广谱杀菌能力,在水中的停留时间很长,可以很有效地抑制微生物再生的特点,尽管在冷却水循环系统中消耗量大,实际应用效果显著<sup>[5]</sup>.

在法国普瓦捷高级工程师学院的资助下,依托于法国丹皮尔核电站,以实际冷却塔的仿真模型为研究对象,对一氯胺在核电站循环水中的消耗进行研究,确定其自身消耗的反应动力学类型及参数,同时,研究铁金属对冷却水循环系统中一氯胺消耗的影响,研究成果对核电水系统的设计

与运行管理有指导意义,在我国未来核电发展中为循环水系统提供技术支持.

## 1 实验

### 1.1 实验装置

法国丹皮尔核电站是由 3 个独立的循环系统组成,即第一系统(核裂变产生热)、第二系统(水蒸汽推动叶轮发电)和冷却循环系统(利用原水维持系统温度,保证系统安全).冷却水循环系统采用的是半封闭式,利用湿式冷却塔,内部的载热流体(水)均直接与空气接触(见图 1).这些冷却塔的高度在 28 ~ 178 m 不等,直径大小在 80 ~ 88 m 之间.从冷凝器流出的热水(平均温度在 35 ℃ 左右,停留时间为 1 ~ 6 s)从塔的中间部分喷射进来,然后在重力作用下流过散热填料(塑料),填料提供了塔体内所有接触面积.空气自下而上穿过填料,和水流方向相反,带走热量.在塔

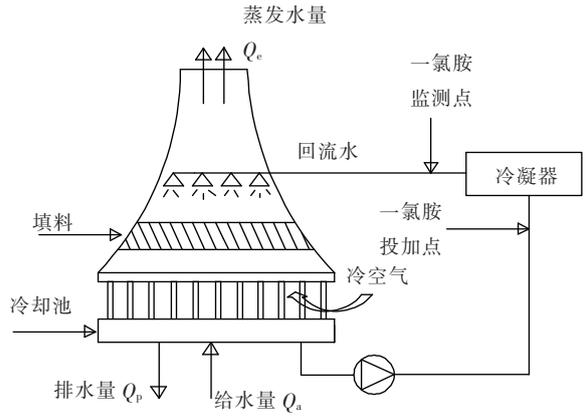


图 1 半封闭式冷却循环系统的主要功能示意图

底的蓄水池(冷水池)中得到冷却水(平均温度在 21 ℃ 左右,之后向冷凝器方向开始新的循环.本实验利用的模拟装置是丹皮尔核电站冷却塔按比例缩小的模型,由冷却槽、加热器(模拟系统进水温度 35 ℃)、蠕动泵、喷淋系统、填料组成,具体参数如表 1 所示.

表 1 核电站冷却塔模型参数

尺寸参数	填料表面积/m <sup>2</sup>	总体积/L	循环流量/(L·min <sup>-1</sup> )	冷却池体积/L	循环水体积/L	平均循环时间/min	循环停留时间/h
丹皮尔核电站	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.6 × 10 <sup>7</sup>	2.0 × 10 <sup>6</sup>	2.7 × 10 <sup>7</sup>	9 × 10 <sup>6</sup>	17	10(有补充和排出)
模拟装置	1	10	0.6	7.8	2.6	17	24(无补充和排出)

试验模型按照 1:3 600 000 的比例来模拟冷却塔,其实际设备如图 2 所示.

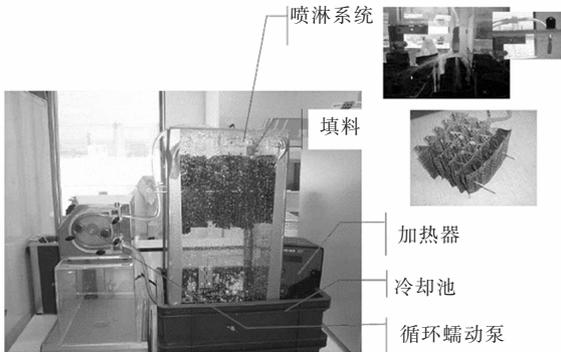


图 2 核电站冷却塔模型示意图

### 1.2 实验材料

#### 1.2.1 实验用水

与核电站实际应用的冷却水相同,实验所用的冷却水是罗尔河的原水,从同一取水点获得.罗尔河所取原水参数见表 2.

#### 1.2.2 实验分析检测方法

试验中主要测定一氯胺剩余质量浓度指标,采用 DPD 显色法,一氯胺在过量碘化钾作用下完全转化生成自由氯,并于 DPD 反应呈红色,吸光率与质量浓度成正比,在 510 nm 条件下利用分光光度计可测定一氯胺质量浓度,  $\epsilon = 15\ 215.3$ .

表 2 罗尔河原水水质参数

钙/(mg·L <sup>-1</sup> )	镁/(mg·L <sup>-1</sup> )	钠/(mg·L <sup>-1</sup> )	钾/(mg·L <sup>-1</sup> )	TOC/(mg·L <sup>-1</sup> )	UV <sub>254nm</sub> /cm <sup>-1</sup>
39	7	16	9	2.6	0.378
硬度(CaCO <sub>3</sub> )/(mg·L <sup>-1</sup> )	氯化物/(mg·L <sup>-1</sup> )	硝酸根/(mg·L <sup>-1</sup> )	硫酸根/(mg·L <sup>-1</sup> )	电导率/(μS·cm <sup>-1</sup> )	pH
10.9	24	9	24	275	8.3

试验所用试剂主要有一氯胺溶液、NaHCO<sub>3</sub> 溶液和氯化铁溶液,其中,一氯胺溶液由氯化铵和次氯酸钠按摩尔比 1.05:1 制备,确保避免生成二氯胺甚至三氯胺,对实验产生影响,每次实验投加 1 mg/L;NaHCO<sub>3</sub> 溶液作为 NH<sub>2</sub>Cl 缓冲溶液,防止 pH 不稳定,形成其他形态的氯,每次实验加入 3 mmol/L.氯化铁溶液是采用 FeCl<sub>3</sub> 粉末配制母溶

液,另外加入少量 HCl 防止生成 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀.

## 2 结果及分析

### 2.1 一氯胺消耗动力学

实验用一氯胺投加量为 1 mg/L. 试验中,以时间为横坐标,以一氯胺的剩余质量浓度为纵坐标作图(见图 3),分析一氯胺的消耗特点,推求出动

力学级数  $n$ , 并计算反应速率常数  $k$ 。

如图 3、4 所示, 一氯胺质量浓度在循环冷却水系统中随时间呈下降趋势, 并且呈现规律性。

一氯胺在循环水系统中自身消耗符合一级反应曲线, 相关性达 0.992, 因此, 确定采用一氯胺消毒的核电循环水系统中是一级动力学反应。

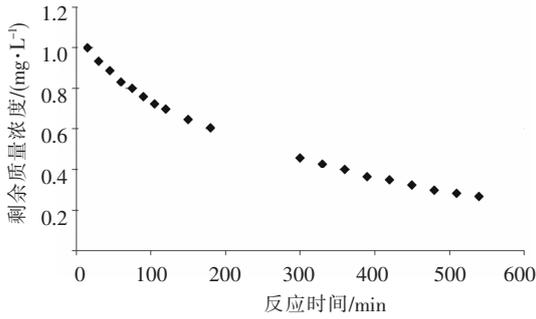


图 3 一氯胺消耗曲线

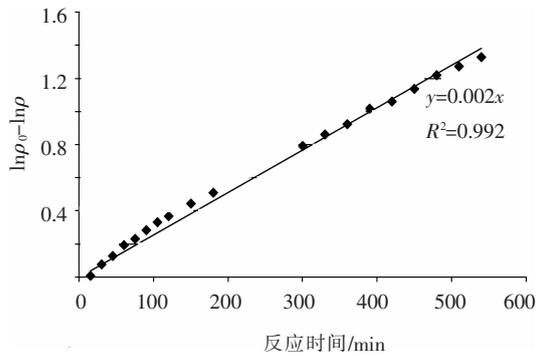


图 4 一氯胺一级动力学消耗曲线

一氯胺自身消耗近似为一级动力学反应, 可得

$$-d[\text{NH}_2\text{Cl}]/dt = k[\text{NH}_2\text{Cl}]。$$

式中:  $k$  为一级反应动力学常数 ( $\text{min}^{-1}$ );  $t$  为反应时间 ( $\text{min}$ )。

即

$$\ln[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 - \ln[\text{NH}_2\text{Cl}] = kt,$$

因此,  $\ln\rho_0 - \ln\rho$  是  $t$  的一次函数, 斜率为  $k$ 。

经过线性回归处理可得反应速率常数  $k = 0.002 \text{ min}^{-1}$ , 一氯胺质量浓度在循环冷却水系统中的变化为

$$[\text{NH}_2\text{Cl}] = [\text{NH}_2\text{Cl}]_0 e^{-0.002t}。$$

上式表明,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  剩余质量浓度与初始质量浓度成正比, 与时间成指数函数, 为了保持水系统中的  $\text{NH}_2\text{Cl}$  剩余质量浓度能够维持 6 h 并保持在  $0.2 \text{ mg/L}$  以上, 投加量需要在  $0.411 \text{ mg/L}$  以上。

## 2.2 铁元素对一氯胺消耗的影响

为了研究铁元素对一氯胺消毒剂的影响, 在

投加一氯胺的同时 (条件相同), 投加  $\text{FeCl}_3$  模拟液相中的铁元素, 其质量浓度分别为:  $0、100、200、500、1\ 000 \mu\text{g/L}$ , 试验结果如图 5 所示。

结果表明, 当铁离子质量浓度在  $0 \sim 1\ 000 \mu\text{g/L}$  时, 随着反应时间的延长, 剩余质量浓度与未加铁离子时无显著变化。在实验进行到  $120 \text{ min}$  时, 一氯胺剩余质量浓度分别为:  $0.798、0.779、0.789、0.765、0.765 \text{ mg/L}$ , 在  $1\ 440 \text{ min}$  时, 一氯胺剩余质量浓度分别为:  $0.201、0.201、0.261、0.182、0.238 \text{ mg/L}$ , 各结果相差无几, 因此, 在循环水系统液相中 3 价铁对一氯胺的消耗几乎没有影响。

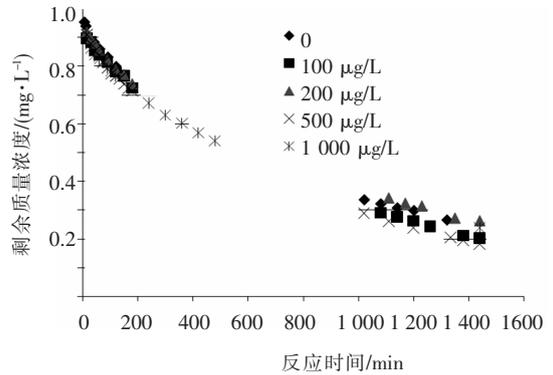


图 5 一氯胺在不同铁离子质量浓度下的消耗曲线

## 3 结 论

1) 一氯胺作为核电站循环冷却水的消毒剂, 在系统中消耗呈一级动力学反应, 反应速率常数为  $0.002 \text{ min}^{-1}$ 。

2) 核电站循环冷却水液相系统中铁的质量浓度对一氯胺的消耗没有影响。

## 参考文献:

- [1] 黄树香, 蒋学林. 机遇与挑战并存: 揭秘中国核电发展现状[M]. 北京: 能源研究所, 2009.
- [2] HUANG Yuanjing. Future expectation for China's nuclear power[J]. Electricity, 2009, 20(1): 1-7.
- [3] RODRIGUEZ - ZARAGOZA S. Ecology of free - living amoebae[J]. Critical Reviews in Microbiology, 1994, 20(3): 225-241.
- [4] 米晓, 邵青. 循环冷却水系统中生物粘泥的控制[D]. 武汉: 武汉大学土建学院, 2004.
- [5] 曹承进, 邱树毅. 杀生剂在工业循环水处理方面的研究与应用[D]. 贵州: 贵州大学化学工程学院, 2005.

(编辑 刘 彤)