检修期间核电安全壳内挥发性

有机化学品挥发特性研究

翁文庆1， 杨鸿辉2， 李剑波1， 石博方2， 姬亚军2， 胡程镇1，延卫2

（1. 中广核研究院有限公司，518000，深圳；2. 西安交通大学环境科学与工程系，710049，西安）

摘要**：**针对核电安全壳内检修期间挥发性有机化学品挥发量及挥发特性不明确，由此可能带来火灾隐患的问题，使用一种密闭空间内有机化学品挥发动力学在线检测系统，对其中具有较高挥发性的有机化学品的挥发组分进行了定性和定量测定。测试了6种挥发性有机化学品，获得了化学品的挥发动力学曲线及拟合的方程，并通过计算获得了其挥发速率方程。以检修期间化学品施用厚度为0.5 mm为例，以*t* = 1 h和*t* = 2 h时的挥发速率对该6种化学品完全挥发时间进行了计算，结果表明，用量最大的威第尔清洗剂的挥发时间分别达到23.46 h (40 ℃，*t* = 1 h速率)及33.31 h (40 ℃，*t* = 2 h速率)，其实测挥发时间为27.40 h。螺栓清洗剂的挥发时间则分别达到49.59 h（*t* = 1 h）和69.43 h（*t* = 2 h），而其实测的挥发时间为60.00 h。以最大挥发时间计，有望显著缩短打压前的通风时间。研究结果对于缩短检修时间，提高机组运行效率具有重要指导意义。

关键词： 核电安全壳；火灾风险；挥发性有机化学品；定性定量测定；挥发时间

中图分类号：O643.32 文献标志码：A

**DOI:** 10.7652/xjtuxb202008000 文章编号：0253-987X(2020)08-0000-00

**Determination and Evaluation of Volatilization Rate and Time Period of Organic Compounds in Nuclear Power Containment during Maintainance**

WENG Wenqing1， YANG Honghui2， LI Jianbo1， SHI Bofang2 ，JI Yajun2， HU Chengzhen1， YAN Wei2

(1. China Nuclear Power Technology Research Institute Co., Ltd, Shenzhen 518000, China;

 2. Department of Environmental Science and Engineering, Xi’an Jiaotong University, Xi’an 710049, China)

**Abstract**: It is difficult to dynamically determine the concentrations of volatile organic compounds (VOCs) in atmosphere of nuclear power containment, leading to a difficulty for evaluating the consequent fire disaster risk during pressure test. Six VOCs were tested qualitatively and quantitatively using an online system to obtain their dynamical volatilization curves and fitted equations, and the volatilization rate equations were further numerically obtained. Setting 0.5 mm liquid membrane of each chemical during test, the volatilization periods of each chemical were calculated according to the volatilization rates determined in the volatilization rate equations at time 1 h and 2 h. The results suggested that as the most abundant chemical, Weidil cleaner takes 23.46 h (*r*t (*t* = 1 h), 40 ℃) and 33.31 h (*r*t (*t* = 2 h), 40 ℃) for volatilization according to the calculated results, and the tested volatilization period reaches 27.40 h; for screw cleaner, the calculated volatilization periods are 49.59 h (*r*t (*t* = 1 h), 40 ℃) and 69.43 h (*r*t (*t* = 1 h), 40 ℃), respectively, and the tested volatilization period reaches 60.00 h. According to the longest calculated and tested volatilization period, the time for pressure test of nuclear power containment can be obviously shortened. This approach is expected to optimize the pressure test time, and promote power plant efficiency.

**Keywords**: nuclear power containment; fire disaster risk; volatile organic chemical; qualitative and quantitative test; volatilization period

挥发性有机物（VOCs）是主要的空气污染要素之一[[1-4](#_ENREF_1)]，其在一定的空间内持续积累还可能造成爆炸和火灾风险[[5](#_ENREF_5)-[6](#_ENREF_6)]。

核电厂为了保障核电安全壳这一重要安全屏障的可靠性，需定期对安全壳内的设备进行大修，以及对安全壳的密封性能进行打压检测[[7](#_ENREF_7)]。在密封打压测试之前，安全壳内的设备检修需用到大量的挥发性有机化学品[[8](#_ENREF_8)]。通常，在开始打压测试时间点的10天以前需停用挥发性化学品，并在此时间段内进行换气操作，以尽可能排出挥发性有机化合物，降低其在安全壳气相中的浓度[[9](#_ENREF_9)]，以降低打压期间其在安全壳内聚集可能造成的火灾安全隐患。然而，业内并不确定是否能缩短通风时间，以提高核电机组的运行时效。为此，需要对相关化学品在安全壳内的挥发特性及挥发动力学进行研究，以获得化学品的挥发速率方程，为计算密闭空间内的有机化学品浓度提供基础数据，指导优化打压之前的通风时间，提升核电厂经济效益[[10](#_ENREF_10)]。

本文在统计核电厂大修所用挥发性有机化学品种类和用量的基础上，筛选获得挥发性较强，用量较大的6种化学品，这6种化学品的挥发对气相中VOCs的浓度有显著的影响；而其余的难挥发性有机化学品，如泵油、机油等，对气相中的VOCs浓度的影响小，不会造成火灾安全隐患的组分未作进一步测试。使用自行设计搭建的一套有机化学品挥发性能在线测试系统[[11](#_ENREF_11)]，对此6种化学品的挥发组分进行了定性和定量测定，获得了各组分的挥发动力学曲线，并模拟通风条件，以施用液膜厚度为0.50 mm为例，测试了用量较大的威第尔清洗剂（达赛特）、螺栓清洗剂和NEOLUBE No.2润滑剂的实际挥发时间。根据测试结果，可进一步优化缩短现有打压之前的通风时间，明显提升核电厂的运行时效。

1 实验部分

1.1 测试系统

有机物挥发特性与动力学测试系统示意图见课题组前期发表的文章[[11](#_ENREF_11)]。它主要由体积为8.93 L的样品挥发腔、在线气相色谱质谱联用仪、气体质量流量计、气体循环泵、空气瓶、密封腔和测试系统通过不锈钢气路管连接而成。

1.2 样品测试方法

采用气相色谱质谱联用仪（5977-7890B）对气态有机物成分进行定性测试；采用气相色谱（Agilent 7890B）对气态有机物进行定量测定，使用HP-5ms毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）[[12](#_ENREF_12)]及FID检测器。进样方式为自动六通气体阀进样，定量环体积为250 µL。在定性分析时，使用EI离子源，总离子谱质量数(m/z)扫描范围为20-500，使用NIST2017质谱谱图库进行解析；色谱条件与前期发表文章一致[[11](#_ENREF_11)]。威第尔清洗剂（达赛特）中水分含量通过赛多利斯快速水分测试仪测定。

1.3 有机化学品挥发动力学测试

挥发动力学测试：将温控系统设定到测试温度40 ℃；使用直径为65 mm，表面积为3.317×10-3 m2的样品皿作为挥发皿，并在其中加入约30 g挥发性化学品并放置于密封腔内；开启气体泵并设定流速为500 mL·min-1，每隔 30 min - 60 min通过气相色谱的气动六通阀自动进样分析。

实际样品挥发时间测试：选取用量大的螺栓清洗剂、威第尔清洗剂(达赛特)及挥发速率较高的NEOLUBE No.2润滑剂为测试对象，在密闭系统中，设定系统温度为40 ℃，在挥发皿中加入待测样品使其厚度为0.5 mm，开动气体循环泵流速为500 mL·min-1，从密封腔体一端进气，另一端排出系统并进行吸附处理；每隔一定时间使用天平称量挥发皿，获取其失重值即为样品的挥发量。通过数据拟合获得其挥发方程，并将挥发率为100%对应所需的时间作为实际挥发所需的时间。

1.4 数据分析

根据挥发性化学品成分定性测试结果，选取化学品中含量大于1%的组分进行定量分析。使用色谱纯乙酸乙酯配制不同浓度的各组分标准液。通过测试，可得各组分质量浓度与峰面积的关系[[11](#_ENREF_11)]，并据此对各挥发组分含量进行定量计算。

1.5 挥发动力学模型

挥发组分的挥发动力学曲线拟合采用Cm-History模型[[13-17](#_ENREF_13)]，方程如下

 (1)

式中：*C(t)*为时间*t*时密闭腔内有机物的浓度, mol/m3。通过测定挥发腔内挥发性有机组分浓度随时间变化的曲线，可拟合出系数*a*、*b*值，进而获得挥发动力学方程；对挥发动力学方程求导，再将挥发速率的量纲换算为单位面积（m2）挥发的物质的量，可获得挥发速率方程

 (2)

式中：*r(t)*为挥发速率，mol/(m2·h)；*V*为密闭体系的体积，m3；*S*为挥发面积，m2。

2 结果与讨论

2.1 主要挥发性化学品及其挥发成分

通过对安全壳打压检修期间所用化学品的统计及定性和定量分析，获得的6种主要挥发性化学品及其主要组分含量如表1所示。

表1 挥发性化学品及其挥发成分

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 化学品 | 用量/L | 组分/% |
| 威第尔清洗剂（达赛特） | 229.86 | 壬烷及其同分异构体、癸烷及其同分异构体/100 |
| 螺栓清洗剂 | 200.00  | 异构链烷烃，初馏温度180 ℃/97.64 |
| NEOLUBE No.2润滑剂 | 10.70 | 异丙醇/75.36 |
| 船牌显像剂 | 8.89 | 乙醇/30.24，丙酮/2.83 |
| 油漆固化剂 | 6.00 | 正丁醇/5.74, 乙苯/4.00, 间/对二甲苯/13.48, 邻二甲苯/5.29 |
| 乌硅油底漆 | 4.00 | 正丁醇/5.64, 丙二醇单甲醚/12.73, 邻二甲苯/12.80 |

从表中数据可知，威第尔清洗剂(达赛特)用量最大，达到229.86 L，且其组分为壬烷和癸烷的同分异构体。螺栓清洗剂为异构链烷烃，其中含水量为2.36%，其余97.64%组分为异构烷烃，包含3-甲基庚烷，3-甲基壬烷，以及含碳数11以上的高碳烷烃。其余挥发性化学品中所含的挥发性有机成分较少，主要挥发性成分有乙醇、异丙醇、丙酮、正丁醇、丙二醇单甲醚、乙苯、二甲苯等。由于威第尔清洗剂、螺栓清洗剂及通用防锈润滑剂组分复杂，无法逐一定量测定其组分浓度，且考虑到定量分析

时所用色谱检测器为FID，该检测器又被称为碳计数器，对于同分异构体其响应系数相近，因此，分别将威第尔清洗剂折算为壬烷和癸烷，螺栓清洗剂折算为十一烷进行计算。

2.2 主要化学品挥发动力学拟合曲线

本文对表1中所列化学品在40 ℃时的气相浓度随时间的变化关系进行了测定，并拟合了其动力学曲线。受限于篇幅，图1仅列出了油漆固化剂的挥发曲线，并以此为例，展示了有机化学品的挥发特性及根据所测得的数据拟合的挥发动力学曲线及方程。由于整个测试系统为密闭体系，气相中的有机物与液相中的有机物存在动态平衡。随着气相中有机物浓度的升高，其挥发速率逐渐下降，最终达到平衡状态。因此，气相中有机物浓度曲线符合Cm-history模型，其拟合方程表达式形式上与式（1）一致。通过对表1中6种核电安全壳内的主要化学品的挥发动力学特性进行测试，拟合获得了各组分的挥发动力学方程，并通过对挥发动力学方程进行求导，可获得挥发速率方程，如表2所示。

由挥发浓度方程及由其求导获得的挥发速率方程，进而对所使用的有机化学品的挥发时间进行计算。为了验证获得的数据对于实际打压过程的指导意义，我们选择用量较大及挥发速率较低的威第尔清洗剂（达赛特）、螺栓清洗剂和挥发速率较高的NEOLUBE No.2润滑剂进行了挥发时间计算值及实际挥发时间测试值之间的比较，其中实际测试的挥发曲线如图2所示。由于*t* = 0时所得挥发速率为环境中有机物浓度为0时的速率，而其与实际情况并不相符，因此，选择*t* = 1 h和2 h时的挥发速率计算挥发时间；假定需要挥发的液膜厚度为化学品使用过程中可能用到的最大液膜厚度，0.5 mm，其计算值及测试值如表3所示。从表3数据可知，按照*t* = 2 h的挥发速率计算所得挥发时间大于按照*t* = 1 h的挥发速率所计算的挥发时间；根据测定获得的挥发时间数据可知，其值略小于按照*t* = 2 h的挥发速率所计算的数值。根据保守性原则，为了确保打压密封前化学品尽可能挥发完全，按照*t* = 2 h的挥发速率所计算的数值具有更高的保守性。威第尔清洗剂（达赛特）由于是壬烷和癸烷异构体组成的混合物，其中壬烷挥发速度高，其所需挥发时间较短，而威第尔清洗剂完全挥发的决定因素在于癸烷的挥发时间，其值与实际挥发时间较为接近。

在现行的核电安全壳打压测试操作规程里，为确保打压过程的安全，使用挥发性化学品检修后需通风和闲置10天后才能进行打压测试。本文研究结果表明，通过测试获得各挥发性有机化学品的组分挥发曲线数据，可望优化缩短打压后的通风闲置时间，缩短检修时间，进而提高机组运行时效。



(a) 30 ℃



(b) 35 ℃



(c) 40 ℃

图1温度对固化剂挥发性动力学特性的影响

表2 40 ℃时各化学品挥发动力学方程及其速率方程和挥发速率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化学品 | 组分 | 挥发动力学方程/mol/m3 | 挥发速率方程\* /mol/(m2·h) | 挥发速率mol/(m2·h)*t* = 1 h | 挥发速率mol/(m2·h)*t* = 2 h |
| 威第尔清洗剂（达赛特） | C9 (壬烷, 折算) | c=0.100(1-exp(-0.31t)) | r=0.083exp(-0.31t) | 0.060 9 | 0.044 6 |
| C10 (折算) | *c*=0.150(1-exp(-0.35*t*)) | *r*=0.141exp(-0.35*t*) | 0.099 4 | 0.070 0 |
| 螺栓清洗剂 | C11（折算） | *c*=0.077(1-exp(-0.34*t*)) | *r=*0.070exp(-0.34*t*) | 0.049 8 | 0.035 5 |
| NEOLUBE No.2润滑剂 | 异丙醇 | *c*=6.570(1-exp(-0.34*t*)) | *r*=6.013exp(-0.34*t*) | 4.279 9 | 3.046 3 |
| 船牌显像剂 | 乙醇 | *c*=4.040(1-exp(-0.45*t*)) | *r*=4.894exp(-0.45*t*) | 3.120 6 | 1.989 8 |
| 丙酮 | *c*=11.990(1-exp(-0.46*t)*) | *r*=14.847exp(-0.46*t*) | 9.372 7 | 5.916 8 |
| 油漆固化剂 | 正丁醇 | *c*=0.310(1-exp(-0.33*t*)) | *r*=0.275exp(-0.33*t*) | 0.197 7 | 0.142 1 |
| 乙苯 | *c*=0.150(1-exp(-0.38*t*)) | *r*=0.153exp(-0.38*t*) | 0.104 6 | 0.071 6 |
| 间/对二甲苯 | *c*=0.510(1-exp(-0.40*t*)) | *r*=0.549exp(-0.40*t*) | 0.368 0 | 0.246 7 |
| 邻二甲苯 | *c*=0.200(1-exp(-0.41*t*)) | *r*=0.221exp(-0.41*t*) | 0.146 7 | 0.097 3 |
| 乌硅油底漆 | 正丁醇 | *c*=0.22(1-exp(-0.33*t*)) | *r*=0.195exp(-0.33*t*) | 0.140 2 | 0.100 8 |
| 丙二醇单甲醚 | *c*=0.37(1-exp(-0.33*t*)) | *r*=0.329exp(-0.33*t*) | 0.236 5 | 0.170 0 |
| 邻二甲苯 | *c*=0.33(1-exp(-0.36*t*)) | *r*=0.320exp(-0.36*t*) | 0.223 3 | 0.155 8 |

表3 40 ℃时威第尔清洗剂、螺栓清洗剂和NEOLUBE No.2润滑剂挥发时间计算值及测试值

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 化学品 | 组分 | 挥发时间计算值*t*1/h *t*2/h | 挥发时间测试值/ h |
| 威第尔清洗剂（达赛特） | *C9* (壬烷, 折算) | 8.86 12.05 | 27.40 |
| C10 (癸烷，折算) | 23.46 33.31 |
| 螺栓清洗剂 | C11（折算） | 49.59 69.43 | 60.00 |
| NEOLUBE No.2润滑剂 | 异丙醇 | 1.47 2.06 | 2.00 |



图2 3种化学品的实测挥发曲线

3 结论与展望

本文使用前期自主构建的化学品挥发动力学在线测试系统对核电安全壳打压检修期间常用的具有较高挥发性的6种有机化合物的挥发组分进行了定性和定量测定，通过拟合测试数据，获得了挥发动力学方程。利用测试获得的曲线方程，通过取*t* = 1 h和*t* = 2 h处的挥发速率，计算获得的化学品挥发时间与实测的挥发时间相近，其中，由*t* = 2 h的挥发速率计算的挥发时间略高于实际挥发时间，用其作为挥发时间的计算依据具有一定的保守性。使用挥发动力学数据可进一步优化检修时间流程，提高核电机组的运行时效。

参考文献：

[1] KONOVALOV I B, BEEKMANN M, BEREZIN E V, et al. The role of semi-volatile organic compounds in the mesoscale evolution of biomass burning aerosol: a modeling case study of the 2010 mega-fire event in Russia [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15(23): 13269-13297.

[2] 陆靖洲. 人造板及木质地板甲醛和总挥发性有机物释放规律 [J]. 木材工业, 2016, 30(6): 27-30.
LU Jingzhou. Emission release courses of formaldehyde and total volatile organic compounds from wood-based panels and wooden flooring [J]. China Wood Industry, 2016, 30(6): 27-30.

[3] 陈晓珊. 挥发性污染物气液两相挥发规律及对应关系研究 [D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2016.

[4] 尚文寅, 张瑞新, 田川, 等. 建筑装修室内空气挥发性有机物污染规律研究 [J]. 工程建设与设计, 2015(4): 105-108.
SHANG Wenyin, ZHANG Ruixin, TIAN Chuan, et al. Research on volatile organic compounds pollution in indoor air in decorated buildings [J]. Construction & Design for Engineering, 2015(4): 105-108.

[5] OSMONT A, CHETEHOUNA K, CHAUMEIX N, et al. Thermodynamic data of known volatile organic compounds (VOCs) in Rosmarinus officinalis: implications for forest fire modeling [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2015, 1073: 27-33.

[6] RENANE R, CHETEHOUNA K, SÉRO-GUILLAUME O, et al. Numerical simulations of laminar burning velocities of a major volatile organic compound involved in accelerating forest fires [J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 51(1/2): 670-676.

[7] 赵健, 李少纯, 张波. 安全壳火灾监测系统研究与应用 [J]. 核标准计量与质量, 2017(1): 47-50.

[7] 赵健, 李少纯, 张波. 安全壳火灾监测系统研究与应用 [J]. 核标准计量与质量, 2017(1): 47-50.
ZHAO Jian, LI Shaochun, ZHANG Bo. ■■■■■■■■ [J]. ■■■■■, 2017(1): 47-50.[[知网]](http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=HBZJ201701012&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ)

[8] 翁文庆, 张可, 王定义, 等. 核电站安全壳打压试验中可燃物爆炸下限的实验研究 [J]. 西安交通大学学报, 2019, 53(9): 176-182.
WENG Wenqing, ZHANG Ke, WANG Dingyi, et al. Experimental research on lower flammability limits of the combustible vapors in containment test [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2019, 53(9): 176-182.

 [9] HEYMES F, APRIN L, BONY A, et al. An experimental investigation of evaporation rates for different volatile organic compounds [J]. Process Safety Progress, 2013, 32(2): 193-198.

[10] 韩正, 王雷, 梁斌. 浅谈缩短核电站安全壳打压试验时间的可行性 [J]. 科技视界, 2016(10): 254-255.

[11] 费瑞银, 翁文庆, 喻奇, 等. 密闭空间内有机化学品挥发动力学在线检测系统 [J]. 西安交通大学学报, 2019, 53(12): 177-182.
FEI Ruiyin, WENG Wenqing, YU Qi, et al. An online system for determining the volatilization kinetics of organic compounds in an airtight chamber [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2019, 53(12): 177-182.

 [12] 乔阳, 杜丽平, 肖冬光. 不同极性色谱柱在滇红香气成分分析中的对比研究 [J]. 茶叶科学, 2016, 36(1): 38-44.
QIAO Yang, DU Liping, XIAO Dongguang. A comparative study of different polarity chromatographic column in analysis of aroma components in black tea [J]. Journal of Tea Science, 2016, 36(1): 38-44.

 [13] CAO J P, WESCHLER C J, LUO J J, et al. Cm-history method, a novel approach to simultaneously measure source and sink parameters important for estimating indoor exposures to phthalates [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(2): 825-834.

 [14] XIONG J Y, CAO J P, ZHANG Y P. Early stage C-history method: rapid and accurate determination of the key SVOC emission or sorption parameters of indoor materials [J]. Building and Environment, 2016, 95: 314-321.

 [15] ZHANG X, CAO J P, WEI J Y, et al. Improved C-history method for rapidly and accurately measuring the characteristic parameters of formaldehyde/VOCs emitted from building materials [J]. Building and Environment, 2018, 143: 570-578.

 [16] 沈隽, 曹连英, 黄占华. 密闭小室测定建材有机挥发物散发特性的研究 [J]. 北京林业大学学报, 2011, 33(3): 111-114.
SHEN Jun, CAO Lianying, HUANG Zhanhua. Emission characteristics of volatile organic compounds of building materials in small airtight chamber [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2011, 33(3): 111-114.

 [17] 曾海东, 张寅平, 王庆苑, 等. 用密闭小室测定建材VOC散发特性 [J]. 清华大学学报(自然科学版), 2004, 44(6): 778-781.
ZENG Haidong, ZHANG Yinping, WANG Qingyuan, et al. Measuring VOC emission characteristics of building materials in an airtight chamber [J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2004, 44(6): 778-781.

（编辑 杜秀杰）