

# 中国质量检验协会团体标准

X/XX XX—2019

# 城镇给水二氧化氯消毒技术规程

Disinfection technical specification of chlorine dioxide for urban water supply

(征求意见稿)

2019-00-00 实施

## 目 次

前	'言	[]
1	范围	1
2	规范性引用文件	. 1
3	术语和定义	1
4	基本规定	2
5	设计和安装	2
6	检测评估	3
7	运行和维护	3
8	安全管理	4
附	录 A (资料性附录) 二氧化氯消毒剂发生器检测评估实施细则	. 5

## 前言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由山东省城市供排水水质监测中心提出。

本标准由XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX以口。

本标准主要起草单位:山东省城市供排水水质监测中心、上海水业设计工程有限公司、东北大学、济南水务集团有限公司、山东山大华特科技股份有限公司、青岛巨川环保科技有限公司和四川齐力绿源水处理科技有限公司。

本标准主要起草人: xx xx xx

## 城镇给水二氧化氯消毒技术规程

#### 1 范围

- 1.1 本规程规定了城镇给水系统二氧化氯使用的设计安装,检测评估、运行维护和安全管理等内容。
- 1.2 本规程适用于城镇给水系统应用二氧化氯消毒和预氧化。
- 1.3 城镇给水系统二氧化氯的应用,除应执行本规程外,还应符合国家、行业现行相关标准的规定。
- 1.4 农村给水系统二氧化氯的应用,可参考本规程。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB 190 危险货物包装标志
- GB/T 622 化学试剂 盐酸
- GB/T 625 化学试剂 硫酸
- GB/T 1616 工业过氧化氢
- GB/T 1618 工业氯酸钠
- GB 5749 生活饮用水卫生标准
- GB/T 5750 生活饮用水标准检验方法
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB 15603 常用化学危险品贮存通则
- GB 26366 二氧化氯消毒剂卫生标准
- GB 28931 二氧化氯消毒剂发生器安全与卫生标准
- GB 50013 室外给水设计规范
- GBZ 2.1 工作场所化学有害因素职业接触限值
- CJJ 58 城镇供水厂运行、维护及安全技术规程
- HG/T 3250 工业亚氯酸钠

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

- 3.1 二氧化氯消毒剂发生器(chlorine dioxide disinfectant generator)
  - 使用反应原料发生化学反应生成主要产物为二氧化氯的设备。
- 3.2 二氧化氯纯度(the purity of chlorine dioxide)

发生器在额定工作状态下,出口溶液中二氧化氯浓度与所有氯氧化物浓度总和之百分比。计算式为:

1

#### X/XXXX 00-2019

注: 所有氯氧化物质浓度总和是指: C102、C12、C102 和C103 浓度之和,单位为mg/L。

- 3.3 纯二氧化氯消毒剂发生器 (pure chlorine dioxide disinfectant generator)
  - 二氧化氯纯度不小于90%的二氧化氯消毒剂发生器。
- 3.4 二氧化氯与氯混合消毒剂发生器 (mixed disinfectant generator of chlorine and chlorine dioxide)
  - 二氧化氯纯度小于90%,以二氧化氯和氯气为主要产物的二氧化氯消毒剂发生器。
- 3.5 二氧化氯产量 (the output of chlorine dioxide)
  - 二氧化氯消毒剂发生器在额定工作状态下,单位时间产生二氧化氯的质量,单位为g/h或kg/h。
- 3.6 氯产量(the output of chlorine)
- 二氧化氯与氯混合消毒剂发生器在正常额定工作状态下,单位时间产生的氯的质量,单位为g/h或kg/h。
- 3.7 余二氧化氯 (residual chlorine dioxide)

使用二氧化氯消毒时,经一定时间反应后水中余留的二氧化氯的含量。

3.8 二氧化氯浓度 (concentration of chlorine dioxide)

发生器出口溶液中单位体积所含二氧化氯的质量,单位为mg/L。

- 3.9 氯浓度
  - 二氧化氯与氯混合消毒剂发生器出口溶液中单位体积所含氯的质量,单位mg/L。
- 3.10 二氧化氯收率 (the percent yield of chlorine dioxide)
  - 一定时间内经测定的二氧化氯产量与按主反应方程式计算的理论值的百分比。

#### 4 基本规定

- 4.1 使用二氧化氯消毒的给水系统,应采用现场制备投加。
- 4.2 二氧化氯消毒剂发生器应符合现行国家标准《二氧化氯消毒剂发生器安全与卫生标准》GB 28931 要求,并取得"涉及饮用水卫生安全产品卫生许可批件";应配备原料流量在线监测装置,原料断流报警装置,温度和压力自动控制装置。
- 4.3 二氧化氯消毒剂发生器反应原料,应符合GB 28931有关要求。
- 4.4 二氧化氯消毒系统中原料储罐、发生设备、管材及配件应有良好的密封性和耐腐蚀性。

## 5 设计和安装

- 5.1 二氧化氯消毒剂发生器应根据水厂设计规模、水质条件,处理工艺等选择;设备配置宜按最大投加量确定,并结合实际水量合理配备设备规格;二氧化氯消毒剂发生器水射器进水口应安装流量计;应配置备用设备。
- 5.2 城镇给水系统采用二氧化氯消毒时,二氧化氯投加量不大于 1mg/L 时,可选用单独二氧化氯消毒;二氧化氯投加量大于 1mg/L 时,不宜单独选用纯二氧化氯消毒,可选择二氧化氯和其他消毒剂联合消毒工艺。

- 5.3 二氧化氯消毒系统用房并配备原料间、设备间、控制室和值班室,其中控制室和值班室可合用;应包括原料供应、二氧化氯发生、智能控制、投加的整套设备;原料间和设备间并应配备防火和防腐设施,快速淋浴、洗眼器等安全防护措施。
- 5.4 原料间内不同原料储存设施之间宜设置隔离墙,并符合国家现行标准《常用危险化学品贮存通则》GB 15603 的有关规定。酸与氯酸钠或亚氯酸钠要隔开贮存,酸储罐下方应配备事故池。原料储存量可根据原料消耗量、供应情况和运输条件等因素确定,一般情况下按照 10d 用量计算。
- 5.5 原料间和设备间环境温度宜控制在5℃~40℃,相对湿度≤90%。
- 5.6 原料间和设备间应安装换气频率为8~12次/h的通风设备,保持良好通风。
- 5.7设备间内应配备二氧化氯或氯气泄漏检测仪、报警设施和稀释泄露溶液的快速水冲洗设施。

#### 6 检测评估

- 6.1 二氧化氯消毒剂发生器应具备完整的标志,随机文件应包括:使用说明书、安全操作规程、产品合格证、装箱单、随机备件、附件清单、其他有关技术文件资料。
- 6.2 二氧化氯发生器安装完成后,用户应选择有检测能力的机构对二氧化氯消毒剂发生器技术指标(见表 1)进行测定,检测方法参考附录 A。所有检测指标均符合 GB 28931 规定时,评估结果为合格,检测指标有一项不符合 GB 28931 规定时,评估结果为不合格

(1) 二十八日秋(1) 4万(人工田)(人) 11 (A)					
发生器类型	纯二氧化氯消毒剂发生器	二氧化氯和氯混合消毒剂发生器			
	产量波动范围				
技术指标	二氧化氯纯度	二氧化氯与氯气的质量比值			
	二氧化氯收率				

表1 二氧化氯消毒剂发生器技术指标

## 7 运行维护

- 7.1 二氧化氯应避光投加,宜采用水射器投加,投加量宜通过需二氧化氯量试验确定。
- 7.2 二氧化氯用于消毒时,接触时间不应少于 30min,一般纯二氧化氯的投加量  $0.1mg/L\sim1.0mg/L$ ,不 宜超过 1.0mg/L; 二氧化氯与氯联合使用时,应控制氯的投加量。
- 7.3 二氧化氯用于水厂预处理时,应在混凝前投加,反应时间宜大于 3min,一般纯二氧化氯的投加量为  $0.5mg/L \sim 1.0mg/L$ ,不宜超过 1.0mg/L。
- 7.4 城镇给水系统使用发生器现场制备二氧化氯时,应合理控制反应器运行条件,达到所需产量和纯度要求。
- 7.5 应定期测定二氧化氯消毒剂发生器出口溶液中二氧化氯和氯的浓度等指标,具体检测方法参考附录 A。
- 7.6 城镇给水系统应用二氧化氯消毒剂发生器时,宜配置智能化控制系统,通过进水管路流量和出水中消毒剂余量在线监测,实时调整消毒剂投加量,二氧化氯应符合 GB 5749 上、下限值要求。
- 7.7 应定期检测评价出厂水和管网水微生物、二氧化氯、余氯、氯酸盐、亚氯酸盐测定方法应按国家现行标准《生活饮用水卫生标准检验方法》GB/T 5750 执行。
- 7.8 应定期校核二氧化氯消毒剂发生器原料计量泵准确度,定期清洗反应釜,按时更换易损部件,同时应做好检查和设备维护记录。
- 7.9 应建立健全进出水水质、处理水量、加药量、原料使用量、投加设施运行情况等在内的运行档案。

## X/XXXX 00—2019

7.10 二氧化氯消毒剂发生器产生的残液应妥善处置,可通过委托有处理资质的公司集中回收处理,也可通过中和处理,满足《污水综合排放标准》GB 8978 要求排放。

## 8 安全管理

- 8.1 设备间内二氧化氯、氯气、氯化氢等有害气体的允许浓度应符合国家现行标准《工作场所化学有害因素职业接触限值》GBZ 2.1 要求。
- 8.2 原料间应安装两把锁,严格执行"双人双锁管理制度",应有原料储罐上应有明显标志,标志应符合 GB 190;用化学的或物理的方法处理废弃原料,不得任意抛弃,污染环境。
- 8.3 用户应建立二氧化氯消毒剂发生器原料、设备的安全管理制度和应急预案。
- 8.4 二氧化氯设备操作人员应进行专门培训,熟悉贮存原料的特性和事故处理程序及方法,需经专门培训,合格后持证上岗,应佩戴防护手套和穿防护服等个人安全防护用品。
- 8.5 若不慎吸入二氧化氯并有不适感,应立即转移到空气新鲜、通风处,情况严重者应及时就医。

## 附录 A (资料性附录)

## 二氧化氯消毒剂发生器检测评估实施细则

#### A. 1 范围

本细则适用于以亚氯酸盐、氯酸盐为主要原料的二氧化氯消毒剂发生器技术性能指标的检测。

#### A. 2 方法原理

- 2.1 原料中氯酸钠和亚氯酸钠的测定依据按照 GB/T 1618 和 HG/T 3250 试验方法测定。
- **2.2** 二氧化氯溶液中  $C10_2$ 、 $C10_2$ 、 $C10_2$ 、 $C10_3$ 测定依据 GB 28931 附录 A(规范性附录)五步碘量法。该法是利用不同 pH 值条件下  $C10_2$ 、 $C10_2$ 、 $C10_2$ 、 $C10_3$ 与 I<sup>-</sup>的反应来测定各相应物质的含量。反应方程式如下:

 $C1_2 + 2I^- = I_2 + 2 C1^-$  (pH=7 , pH $\leq$ 2, pH<0. 1)  $2C10_2 + 2I^- = I_2 + 2 C10_2^-$  (pH=7)  $2C10_2 + 10I^- + 8H^+ = 5I_2 + 2 C1^- + 4H_20$  (pH $\leq$ 2, pH<0. 1)  $C10_2^- + 4I^- + 4H^+ = 2I_2 + C1^- + 2H_20$  (pH $\leq$ 2, pH<0. 1)  $C10_3^- + 6I^- + 6H^+ = 3I_2 + C1^- + 3H_20$  (pH<0. 1) 然后用硫代硫酸钠作滴定剂,分步滴定反应产生的  $I_2$ 。

## A. 3 设备和试剂

- A. 3. 1 秒表:
- A. 3. 2 量筒: 不同量程的量筒;
- A. 3. 3 PE 罐: 具有刻度;
- A. 3. 4 高纯氮钢瓶;
- A. 3.5 酸式滴定管: 25mL;
- A. 3. 6 碘量瓶: 250mL、500mL;
- A. 3. 7 纯水: 符合 GB/T 6682:
- A. 3. 8 碘化钾: 分析纯;
- A. 3. 9 盐酸: 分析纯;
- A. 3. 10 盐酸溶液: 盐酸 (3.9) 和纯水 (3.7) 按体积比 1:1 配制;
- A. 3. 11 溴化钾;
- A. 3. 12 溴化钾溶液(50g/L):溶解 5g 溴化钾于 100mL 水中,储存于棕色瓶中,每周配一次。
- A. 3. 13 十二水磷酸氢二钠:分析纯;
- A. 3. 14 饱和磷酸氢二钠溶液: 用十二水磷酸氢二钠和纯水配制;
- A. 3. 15 无水磷酸二氢钾:分析纯;
- **A.** 3. 16 磷酸缓冲溶液 (pH=7): 称取 25. 4g 无水磷酸二氢钾和 86. 0g 十二水磷酸氢二钠,先溶于 800mL 纯水中,后定溶于 1000mL 容量瓶中。
- A. 3. 17 五水硫代硫酸钠: 分析纯;
- A. 3. 18 无水碳酸钠: 分析纯;
- A. 3. 19 硫代硫酸钠标准溶液 (0.1 mol/L): 称取 26g 五水硫代硫酸钠用纯水溶解,加入 0.2g 无水碳酸钠,定溶于 1000 mL 容量瓶中,放于暗处,30d 后经过滤后用重铬酸钾标定。

## A.4 原料检测

## A. 4. 1 氯酸钠的测定

按照 GB/T 1618 试验方法测定反应原料氯酸钠。

## A. 4. 2 亚氯酸钠的测定

按照 HG/T 3250 试验方法测定反应原料亚氯酸钠。

#### A. 4. 3 硫酸的测定

按照 GB/T 625 试验方法检测反应原料硫酸。

## A. 4. 4 盐酸的测定

按照 GB/T 622 试验方法检测反应原料盐酸。

## A. 4. 5 过氧化氢的测定

按照 GB/T 1616 试验方法测定反应原料氯酸钠。

## A. 5. 原料溶液中氯酸钠和亚氯酸钠的测定

## A. 5. 1 氯酸钠测定

按照 GB/T 1618 试验方法测定原料中氯酸钠含量,记作  $c_1$ 。

#### A. 5. 2 亚氯酸钠测定

按照 HG/T 3250 试验方法测定原料中亚氯酸钠含量,记作  $c_2$ 。

## A. 6. 二氧化氯溶液中二氧化氯、氯气、亚氯酸根和氯酸根的测定

二氧化氯消毒剂发生器(设置为额定产量)运行 3 小时后,开始取样检测。按照 GB 28931 附录 A(规范性附录)五步碘量法测定二氧化氯、氯气、亚氯酸根和氯酸根的浓度,分别记作  $c_3$ ,  $c_4$ ,  $c_5$ 和  $c_6$ 。

## A. 7. 流量的测定

## A. 7. 1 原料进口流量的测定

## A. 7. 1. 1 操作步骤

将计量泵原料加入管从背压阀后取下,启动计量泵后,用一定体积的量筒对流出原料进行一定时间的收集,记录收集时间( $t_1$ )和收集体积( $V_1$ )。收集时间应在 600s 以上,平均测定 3 次。计算流量。

注: 原料为亚氯酸钠或氯酸钠,或氯酸钠和还原剂(双氧水、蔗糖、尿素等)的混合物。

## A. 7. 1. 2 结果计算

原料进口流量  $L_i$ , 按公式(1)计算:

$$L_1 = \frac{V_1}{t_1} \times 3600 \tag{1}$$

式中:

 $L_i$ ——氯酸钠或亚氯酸钠原料进样口流量,单位为升/小时(L/h);

V<sub>1</sub>——测量时收集的原料体积,单位为升(L):

t=--测量所用时间,单位为秒(s)。

## A. 7. 2 二氧化氯溶液出口流量的测定

#### A. 7. 2. 1 操作步骤

将二氧化氯消毒剂发生器设置到额定值的出口流量,用一定体积的具刻度容器(如: PE 罐等)对流出溶液进行一定时间的收集,记录收集时间( $t_2$ )和收集体积( $V_2$ )。收集时间应在 300s 以上,平均测定 3 次,相对标准偏差不大于 1%。

## A. 7. 2. 2 结果计算

原料进口流量  $L_2$ , 按公式 (2) 计算:

$$L_2 = \frac{v_2}{t_2} \times 3600 \tag{2}$$

式中:

L2——二氧化氯出口溶液流量,单位为升/小时(L/h);

V₂——测量时收集的二氧化氯出口溶液体积,单位为升(L);

 $t_z$ ——测量所用时间,单位为秒(s)。

## A.8 产量计算

## A. 8. 1 二氢化氯产量

二氧化氯产量  $Q_0$ , 按照公式 (3) 计算:

$$Q_1 = \frac{L_2 \times c_3}{1000} \tag{3}$$

 $Q_l$ ——二氧化氯产量,单位为克每小时(g/h);

L2——采样同周期二氧化氯出口溶液流量,单位为升/小时(L/h);

 $c_3$ ——采样同周期内二氧化氯出口溶液中二氧化氯的浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

## A. 8. 2 氯产量

氯产量  $Q_2$ , 按照公式 (4) 计算:

$$Q_2 = \frac{L_2 \times c_4}{1000} \tag{4}$$

L<sub>2</sub>——采样同周期二氧化氯出口溶液流量,单位为升/小时(L/h);

 $c_{\ell}$  ——采样同周期内二氧化氯出口溶液中氯的浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

注: 氯产量的测定针对二氧化氯与氯混合消毒剂发生器

## A. 8. 3 二氧化氯与氯质量比值计算

二氧化氯与氯质量比值(R)计算按照公式(5)计算:

$$R = \frac{c_3}{c_4} \tag{5}$$

式中:

R——二氧化氯与氯质量比值:

 $c_3$ ——采样同周期内二氧化氯出口溶液中二氧化氯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

 $c_4$ ——采样同周期内二氧化氯出口溶液中氯的浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

## A. 9 二氧化氯纯度计算

二氧化氯纯度 P 按照公式 (6) 计算:

$$P = \frac{c_3}{c_3 + c_4 + c_5 + c_6} \times 100\% \tag{5}$$

P--二氧化氯纯度;

 $c_3$ ——采样同周期内二氧化氯出口溶液中二氧化氯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

 $c_{\ell}$  ——采样同周期内二氧化氯出口溶液中氯的浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

 $c_5$ ——采样同周期内二氧化氯出口溶液中亚氯酸根的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

 $c_6$ ——采样同周期内二氧化氯出口溶液中氯酸根的浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

## A. 10 二氧化氯收率

A. 10.1 以氯酸钠和盐酸为原料的二氧化氯和氯混合发生器二氧化氯收率 r 按公式(6)计算:

$$r = \frac{M_1 \times Q_1 \times 1000}{M_2 \times L_1 \times C_1} \times 100\% \tag{6}$$

注: 反应方程式: NaC103+2HC1=C102+1/2C12+NaC1+H2O

r——二氧化氯收率;

L——采样同周期内原料氯酸钠进样口流量,单位为升/小时(L/h):

Qi——采样同周期内二氧化氯产量,单位为克每小时(g/h);

 $c_l$ ——采样同周期内原料中氯酸钠的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

*M*<sub>1</sub>──氯酸钠的摩尔质量, 106.44g/mol;

M₂——二氧化氯的摩尔质量, 67.46g/mol。

A. 10. 2 以亚氯酸钠和盐酸为原料的纯二氧化氯消毒剂发生器二氧化氯收率 r 按公式 (7) 计算:

$$r = \frac{5 \times M_1 \times Q_1 \times 1000}{4 \times M_2 \times L_1 \times c_2} \times 100\% \tag{7}$$

注: 反应方程式: 5NaC102+4HC1=4C102+5NaC1+2H20

r——二氧化氯收率:

L——采样同周期内亚氯酸钠原料进样口流量,单位为升/小时(L/h):

Q——采样同周期内二氧化氯产量,单位为克每小时(g/h);

 $c_2$ ——采样同周期内原料中亚氯酸钠的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

 $M_i$ ——亚氯酸钠的摩尔质量, 90.44g/mol;

*M*₂——二氧化氯的摩尔质量, 67.46g/mol。

A. 10. 3 以氯酸钠、还原剂(双氧水、蔗糖或尿素等)和硫酸为主要原料的纯二氧化氯消毒剂发生器二氧化氯收率 r 按公式 (8) 计算:

$$r = \frac{M_1 \times Q_1 \times 1000}{M_2 \times L_1 \times C_1} \times 100\%$$
 (8)

注: 反应方程式:

- (1)  $2NaC1O_3+H_2SO_4+H_2O_2=2C1O_2+2H_2O+Na_2SO_4+O_2$
- (2) 2NaC10<sub>3</sub>+2H<sub>2</sub>S0<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 2C10<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O +2NaHSO<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>
- $(3) \ 48 NaC10_3 + C_{12}H_{22}O_{11} + 24H_2SO_4 = 48C1O_2 + 12CO_2 + 24Na_2SO_4 + 35H_2O_2 +$
- (4) 6NaClO<sub>3</sub>+ (NH<sub>2</sub>) <sub>2</sub>CO+6H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=6ClO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>+6NaHSO<sub>4</sub>+5H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>
- r——二氧化氯收率;
- L<sub>1</sub>——采样同周期内氯酸钠原料进样口流量,单位为升/小时(L/h);
- Q<sub>1</sub>——采样同周期内二氧化氯产量,单位为克每小时(g/h);
- $c_1$ ——采样同周期内原料中氯酸钠的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- $M_1$ ——氯酸钠的摩尔质量, 106.44g/mol;
- $M_2$ ——二氧化氯的摩尔质量, 67.46g/mol。

## A. 11 评估

评估指标及规则见 6.2