

**ВОЛЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ  
ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ.  
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЕСТКОСТИ**

**РД 34.37.523.8-88**

1. РАЗРАБОТАН

Всесоюзным дважды ордена Трудового Красного Знамени теплоэнергетическим научно-исследовательским институтом им. Ф.Э.Дзержинского (ВТИ им. Ф.Э.Дзержинского)

2. ИСПОЛНИТЕЛИ

Ю.М.Кострикин, докт.техн.наук; Н.М.Калинина; О.М.Штери; С.Д.Петрова; В.В.Шадова; Г.К.Корицкий; Л.И.Федешева

3. УТВЕРЖДЕН

Главным научно-техническим управлением энергетики и электрификации Минэнерго СССР  
05.10.88

Заместитель начальника

А.П.Барснев

4. Срок первой проверки - 1994 г.; периодичность проверки - 5 лет

5. ВЗАМЕН

Инструкции по эксплуатационному анализу воды и пара на тепловых электростанциях (М.: СПО Союзстанэнерго, 1979) в части определения жесткости (раздел 4)

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: энергетика, тепловые электростанции, воды производственные, анализ, жесткость



ВТИ им. Ф.Э.Дзержинского, 1989

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ  
УДК 621.3II.25+543.3

ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ  
ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ.  
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ЖЕСТКОСТИ.

РД 34.37.523.8-88

Срок действия с 01.10.89  
до 01.10.99

Настоящий стандарт распространяется на производственные воды тепловых электростанций и устанавливает методы определения жесткости вод: исходной, коагулированной и известково-коагулированной, умягченной, обессоленной, питательной, котловой, охлаждающей, теплофикационной, а также турбинных и возвратных конденсаторов.

Методы могут быть использованы для определения жесткости производственных вод атомных станций.

Жесткость воды называют сумму содержаний в ней соединений кальция и магния, выраженных в миллиграммах или микрограмм-эквивалентах в 1 дм<sup>3</sup>.

Методы определения жесткости основаны на связывании ионов кальция и магния в прочные этилендиаминотетраацетатные (ЭДТА) комплексы. Минимальной величиной жесткости, определимой этим методом, является 0,2 мкг-экв/дм<sup>3</sup>. Для анализа вод, жесткость которых превышает 5 мкг-экв/дм<sup>3</sup> применим способ титрования раствором динатриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты; для анализа вод, имеющих меньшую жесткость используется визуально-колориметрический способ сравнения со шкалой имитаторов, после превращения всей жесткости в магниевую обработкой раствором *Мg* ЭДТА.

## 1. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб по ОСТ 34-70-953.1-88.

## 2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Весы лабораторные общего назначения I и 2 классов точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г погрешностью не более 0,2 мг или другие весы аналогичной точности;

бюретки для титрования вместимостью 25 см<sup>3</sup> со стеклянными кранами и без кранов по ГОСТ 1770-74;

микробюретки для титрования вместимостью 1, 2 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74;

колбы конические вместимостью 200, 250, 300 и 350 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82;

колбы мерные вместимостью 50, 100, 200, 250, 500 и 1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74;

пипетки измерительные на 2, 5, 10, 25, 50 и 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74;

цилиндры измерительные вместимостью 10, 50, 100, 250 и 500 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74;

ворошки делительные вместимостью 0,5; 1,0; 2,0 дм<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82;

ворошки стеклянные - по ГОСТ 23932-72;

капельницы для однократной дозировки (по Стройенку) - по ГОСТ 25336-82;

кислота соляная х.ч. - по ГОСТ 3118-77;

динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) х.ч. - по ГОСТ 10652-73; и фиксанал - по ТУ-6-09-2540-72;

индикатор эриохром черный Т ч.д.а. - по ТУ-6-09-1760-72;

индикатор кислотный хром темно-синий ч.д.а. - по ТУ-6-09-3870-75;

индикатор хром синий К кислотный;

краситель активный ярко-голубой "КХ" - по ТУ-6-14-370-79;

краситель красный легкосмываемый - по ТУ-6-14-370-79;

магний серно-кислый семиводный - по ГОСТ 4523-77;

магний окись - по ГОСТ 4526-75;

натрий диэтилдитиокарбаминат ч.д.а. - по ГОСТ 8864-71;

натрий сернистый ч.д.а. - по ГОСТ 2053-77;

аммоний хлористый х.ч. - по ГОСТ 26600-85;

аммиак водный ч.д.а. - по ГОСТ 3760-79;

аммиак водный о.с.ч. I7-4 - по ГОСТ 24147-80;

бутиловый спирт (норм.) - по ГОСТ 6006-78;

фильтры беззольные "белая лента" по ТУ-6-09-1678-77;

*Na*-катионитовый фильтр - по ОСТ 34-70-953.2-88;

спирт этиловый ректификат технический - по ГОСТ 18300-72;

вода дистиллированная - по ГОСТ 6709-72 или конденсат отборного пара, или конденсат турбин;

вода очищенная - по ОСТ 34-70-953.2-88.

### 3. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ

В чистую коническую колбу вместимостью 300-350 см<sup>3</sup> отбирают мерным цилиндром или пипеткой определенный объем анализируемой воды, доливают до 100 см<sup>3</sup> очищенной водой, приливают 5 см<sup>3</sup> аммиачной смеси и 5 см<sup>3</sup> раствора сернистого натрия или диэтилдитиокарбамината натрия. Если анализируемая вода содержит ионы меди, цинка или железа, то раствор окрашивается в темный цвет и появляется муть или осадок. В этом случае пробу фильтруют че-

раз бязольный фильтр "белая лента", собирая фильтрат в чистую коническую колбу такой же вместимости ( $300\text{--}350 \text{ см}^3$ ). Фильтр, после пропуска всего объема жидкости, один раз промывают очищенной водой, собирая промывные воды в ту же колбу.

В фильтрат или в жидкость до фильтрования, если добавление сернистого натрия или диэтилдигтиокарбамиата натрия не вызвало помутнения и образования окраски, вводят несколько капель раствора индикатора.

#### 4. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ

(метод пригоден для вод, жесткость которых выше  $5 \text{ мкг-екв/дм}^3$ )

4.1. Сущность метода состоит в связывании ионов кальция и магния в прочные этилендиаминотетрацетатные комплексы, при этом окраска, образованная свободными ионами кальция и магния с индикатором, претерпевает резкое изменение (от винно-красной к сине-фиолетовой). Метод применим для вод, имеющих жесткость не ниже  $5 \text{ мкг-екв/дм}^3$ .

#### 4.2. Приготовление рабочих растворов

4.2.1. Раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилова Б) готовят из фиксанала или растворяют 18,613 г этой соли в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1  $\text{дм}^3$ . После полного растворения объем жидкости доводят дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают. Приготовленный раствор вполне устойчив, его хранят в склянке, соединенной с бюреткой. Если раствор приготовлен из навески, то необходимо уста-

ровить его титр по раствору хлористого магния, приготовленного по п.4.2.5. Для определения титра трилона отбирают пипеткой несколько порций приготовленного раствора магния; 5,0; 10,0 см<sup>3</sup> в конические колбы в каждую порцию доливают дистиллиированную воду примерно до 100 см<sup>3</sup>, приливают по 3,0 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора аммиака, вводят индикатор (3-5 капель) и титруют приготовленным раствором трилона, молярность которого вычисляют по формуле

$$M_{Tr} = 0,1 \cdot A_M : 2 \cdot A_{Tr}$$

где  $M_{Tr}$  - молярность приготовленного раствора трилона;

$A_{Tr}$  - расход раствора трилона на титрование, см<sup>3</sup>;

$A_M$  - объем магнезиального раствора, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;

2 - пересчет нормальности в молярность.

Из полученных величин составляют среднее арифметическое, если максимальное расхождение между параллельными пробами не превышает 1%. Для приготовления разбавленного, 0,005 м раствора, отбирают 5: $M_{Tr}$  см<sup>3</sup> 0,05 м раствора в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доливают до метки дистиллиированной водой, раствор перемешивают. Раствор устойчив, его хранят в сильяне, соединенной обычным способом с бюреткой или микробюреткой.

4.2.2. Аммиачная смесь. Смешивают 100 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора аммиака со 100 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора хлористого аммония, после чего объем смеси доводят до 1 дм<sup>3</sup> дистиллиированной водой, раствор перемешивают. Аммиачную смесь следует хранить в хорошо закупоривающейся полиэтиленовой посуде; смесь устойчива. Приготовленная из реактивов квалификации "химически чистые", аммиачная смесь не должна иметь жесткость выше 40 мкг-экв/л. Следовательно, при

вводе в титруемую жидкость 5 см<sup>3</sup> аммиачной смеси жесткость анализируемой воды (при ее объеме 100 см<sup>3</sup>) увеличивается на 2 мкг-экв/л. При анализе вод, обладающих весьма малыми величинами жесткости целесообразно введение поправки "на аммиачную смесь". Для определения величины этой поправки составляют две пробы, содержащие по 100 см<sup>3</sup> очищенной воды и различные количества аммиачной смеси, например, 5 и 10 см<sup>3</sup>. Тщательно протитровав обе пробы 0,005 м раствором трилонов из микроборетки, вычисляют величину поправки.

#### 4.2.3. Растворы индикаторов:

1) растворяют 0,5 г эриохром черного Т в 20 см<sup>3</sup> аммиачной смеси и доводят до 100 см<sup>3</sup> этиловым спиртом. Индикатор пригоден в течение недели;

2) растворяют 0,5 г кислотного хрома синего К или такое же количество кислотного хрома темно-синего в 20 см<sup>3</sup> аммиачной смеси и доливают до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Индикаторы пригодны в течение месяца.

Хранить растворы всех индикаторов следует в хорошо закрывающихся сосудах, а для текущего пользования применять капельницы с резиновыми колпачками.

4.2.4. Раствор сульфида натрия или диэтилдитиокарбоната натрия 2%-ной концентрации. Растворяют 2 г одной из солей в 98 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Растворы пригодны в течение месяца, хранить их следует в сосудах с хорошо пригнанными пробками.

4.2.5. Раствор хлористого магния 0,1 н концентрации. Химически чистую окись магния прокаливают при 750–800°C в течение 1–1,5 часов, охлаждают в экскаторе над прокаленной окисью кальция и берут навеску 2,016 г, помешая ее в мерную колбу ёмкостью 1 лм<sup>3</sup>. Затем вливают в колбу 20 см<sup>3</sup> концентрированной соля-

ной кислоты, в которой окись магния полностью растворяется. Объем в колбе доливают до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают раствор. Полученный 0,1 н раствор хлористого магния устойчив, его хранят в склянке с хорошо закрывающейся пробкой.

#### 4.2.6. Раствор аммиака 10%-ной концентрации.

Разбавляют 450 см<sup>3</sup> 25%-ного раствора аммиака очищенной водой до 1 л дм<sup>3</sup>. Если 25%-ный раствор, хранившийся в стеклянном сосуде, имеет осадок, то перед разбавлением его следует профильтровать через быстрофильтрующий бумажный беззольный фильтр "белая лента". Раствор хранят в плотно закрытом полизтиленовом сосуде. Срок хранения не ограничен.

### 4.3. Проведение анализа

Подготовленную по п.3 пробу титруют 0,05 м или 0,005 м раствором трилона Б до изменения цвета жидкости из винно-красного в сине-фиолетовый. Титрование ведут медленно при перемешивании жидкости. Измеряя объем израсходованного раствора трилона Б, вычисляют значение жесткости анализируемой воды.

#### 4.4. Обработка результатов анализа

Значение жесткости воды (Н) в миллиграмм-эквивалентах на дециметр кубический вычисляют по формуле

$$H = \frac{a \cdot M \cdot 2}{V} 1000,$$

где а - расход титранта, см<sup>3</sup>;

М - молярность раствора титранта; г-моль/дм<sup>3</sup>;

В - объем воды, взятый для анализа, см<sup>3</sup>;

1000 - пересчет к 1 л дм<sup>3</sup>;

2 - пересчет к эквивалентной концентрации.

Допустимые погрешности результатов определения жесткости с доверительной вероятностью  $P = 0,95$  указаны в табл. I.

Таблица I

При титровании 0,05 м раствором трилона Б		При титровании 0,005 м раствором трилона Б	
жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>	погрешность, %	жесткость, мкг-экв/дм <sup>3</sup>	погрешность, %
I-2	10-15	5	40-45
2-5	10-5	10	20-25
5-10	5-2	20	10-15
10-15	2-1	50	5-7
15-20	I	100	3-5

## 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВИЗУАЛЬНО-КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Метод пригоден для вод с жесткостью от 0,2 до 5 мкг-экв/дм<sup>3</sup>)

5.1. Сущность метода состоит в переводе всей жесткости в магниевую, введением магниевого комплекса этилендиаминотетрауксусной кислоты и образовании окрашенного комплекса магния с индикатором. Интенсивность полученной окраски сравнивается со шкалой окрашенных имитаторов. Метод пригоден для определения жесткости меньшей 5 мкг-экв/дм<sup>3</sup>. Минимально определяемая этим методом жесткость 0,2 мкг-экв/дм<sup>3</sup>.

## 5.2. Приготовление рабочих растворов

5.2.1. Раствор трилова Б 0,0005 м концентрации готовят точным разбавлением в 10 раз 0,005 м раствора, приготовленным по п.4.2.1. Для этого 100 см<sup>3</sup> 0,005 м раствора помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, очищенной водой доливают до метки и хорошо перемешивают. Раствор хранят в чистом полиэтиленовом сосуде с хорошо закрывающейся пробкой. Реактив пригоден в течение месяца.

5.2.2. Раствор серно-кислого магния 0,0005 м концентрации готовят разбавлением в 100 раз очищенной водой 0,05 м раствора, приготовленного из фиксавала или из навески окиси магния (по п.4.2.5). Раствор пригоден в течение месяца, его хранят в чистом полиэтиленовом сосуде с хорошо закрывающейся пробкой.

5.2.3. Раствор магниевого комплекса ЭДТА. Смешивают 525 см<sup>3</sup> 0,0005 м раствора трилова Б (п.5.2.1) с 500 см<sup>3</sup> раствора серно-кислого магния 0,0005 м концентрации (п.5.2.2). Смесь хорошо перемешивают и хранят в полиэтиленовом сосуде с хорошо пригнанной пробкой. Реактив пригоден в течение месяца.

5.2.4. Аммиачная смесь. Вливают 80 см<sup>3</sup> 25%-ного водного раствора аммиака о.с.ч. I7-4 в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и всыпают 20 г хлористого аммония. Очищенной водой доливают жидкость до метки и перемешивают до полного растворения соли. Аммиачную смесь хранят в полиэтиленовом сосуде с хорошо пригнанной пробкой. Смесь устойчива.

Для освобождения от возможных незначительных примесей ионов кальция и магния аммиачную смесь фильтруют через катионит, переведенный в аммоний форму. Для этого лабораторный катионитный

фильтр сначала промывают горячим раствором соляной кислоты, затем отмывают дистиллированной и очищенной водой, после чего зачищают ионами аммония, продуская через катионит 10%-ный раствор аммиака до полного насыщения катионита ионами аммония. Затем, промыв готовый фильтр очищенной водой, фильтруют через него аммиачную смесь.

**5.2.5. Раствор индикатора.** Растворяют 0,2 г хром темно-синего кислотного в 1 дм<sup>3</sup> очищенной воды. Раствор пропускают через лабораторный *Ми*-катионитный фильтр со скоростью 5 м/ч. Лабораторный натрий-катионитный фильтр предварительно промывают 10%-ным раствором хлористого натрия, приготовленного на очищенной воде из соли квалификации "х.ч."

### 5.3. Приготовление основных и стандартных растворов для шкалы имитаторов

**5.3.1. Основной раствор красителя активного ярко-голубого "КХ".** Растворяют 0,3 г красителя в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> в дистиллированной воде, доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Раствор устойчив, его следует хранить в темном месте.

**5.3.2. Основной раствор красителя красного легкосмыываемого.** Растворяют 0,3 г красителя в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> в дистиллированной воде, добавляют 5 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор хранят в темном месте. Он устойчив.

**5.3.3. Стандартный раствор красителя активного ярко-голубого "КХ"** готовят разбавлением основного раствора, приготовленного

по п.5.3.1. Для этого отбирают пипеткой 50 см<sup>3</sup> основного раствора в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор хранят в темном месте. Он устойчив в течение 2-3 месяцев.

5.3.4. Стандартный раствор красителя красного легкосмывающего готовят разбавлением основного раствора, приготовленного по п.5.3.2. Для этого отбирают пипеткой 25 см<sup>3</sup> основного раствора в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор хранят в темном месте. Он устойчив в течение 2-3 месяцев.

#### 5.4. Приготовление шкалы окрашенных имитаторов

В семь цилиндрических сосудов светлого стекла, снабженных пришлифованными пробками (см. чертж), вводят по 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и указанные в табл.2 количества приготовленных (стандартных) растворов красителей. Сосуды закрывают, содержимое перемешивают. Шкалу необходимо хранить в защищенном от света месте, она пригодна в течение 2-3 месяцев.

Может быть построена "жесткостная" шкала. Для этого в ряд сосудов для колориметрирования вводят по 100 см<sup>3</sup> очищенной воды и различные объемы магнезиального раствора концентрацией 0,0005 м (см.п.5.2.2). Вводят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10,0 см<sup>3</sup>, получая растворы жесткостью соответственно 0,206; 0,411; 0,822; 1,23; 2,06; 4,11 мкг-экв/дм<sup>3</sup>. Один сосуд содержит только очищенную воду в количестве 100 см<sup>3</sup>. Затем в каждый сосуд добавляют по 2 см<sup>3</sup> аммиачной смеси и по 1 см<sup>3</sup> индикатора хром темно-синего. Сосуды закрывают, хорошо перемешивают и шкала готова. При

хранением в защищенном от прямого света месте она пригодна в течение 15-20 суток.

Сосуд с пришлифованной пробкой для определения  
цветности визуально-колориметрическим методом

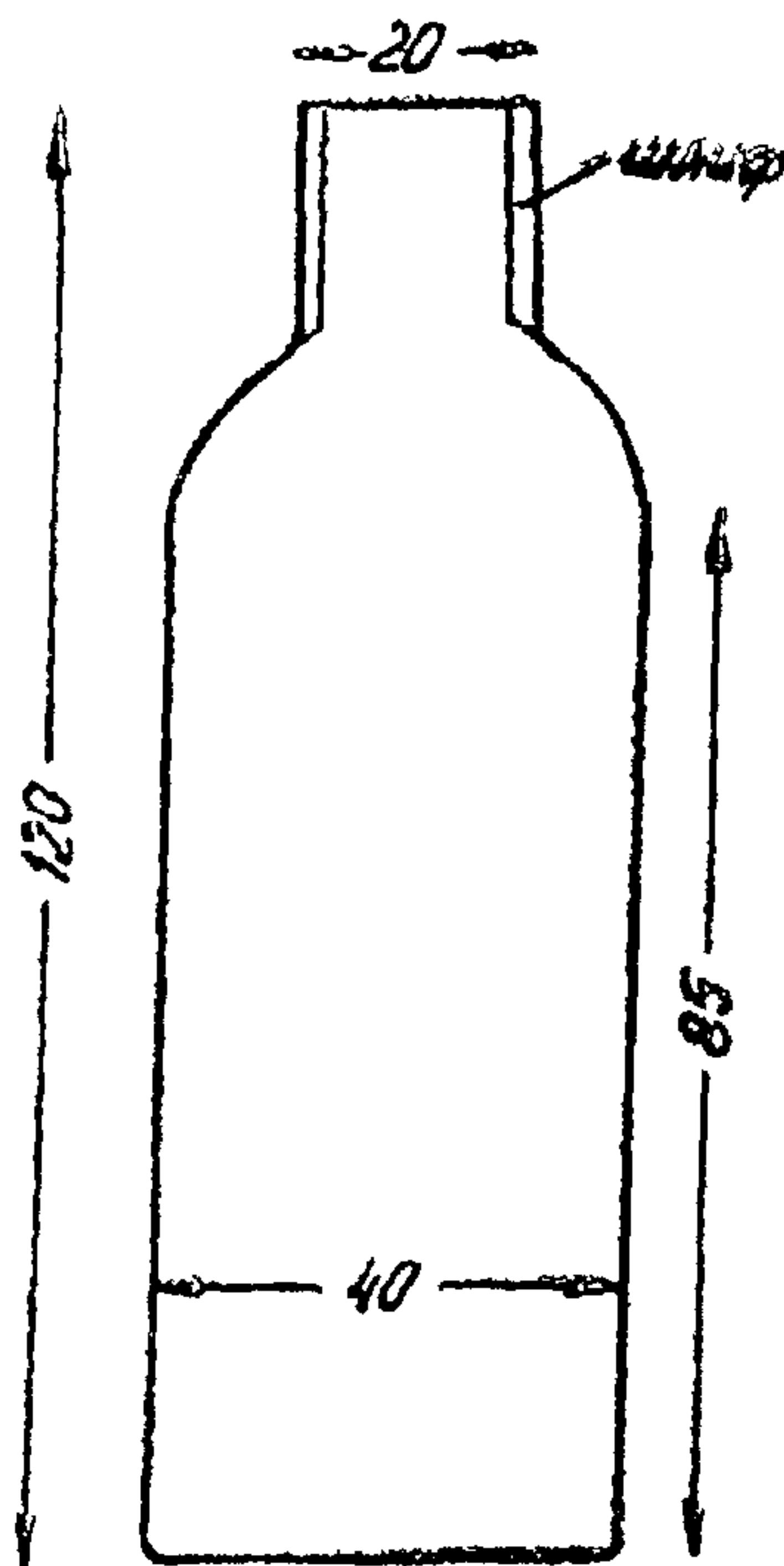


Таблица 2

Объемы стандартных растворов красителей, см <sup>3</sup>		Жесткость, которой отвечает эталон, мкг-экв/дм <sup>3</sup>
Активного ярко-голубого "ХХ"	Красного легко-смыываемого	
9,5	0,5	0,0
9,3	0,7	0,2
9,0	1,0	0,5
8,6	1,4	1,0
8,1	1,9	2,0
7,6	2,4	3,0
6,7	3,3	5,0

## 5.5. Проведение анализа

В цилиндрический сосуд светлого стекла с прилифованной пробкой вводят 100 см<sup>3</sup> анализируемой воды, приливают 2 см<sup>3</sup> аммиачной смеси и 2 см<sup>3</sup> раствора ЭДТА - комплекса магния. Сосуд закрывают пробкой, содержимое хорошо перемешивают и через 3 мин вводят 1 см<sup>3</sup> раствора индикатора кислотного хром темно-синего. Сосуд закрывают, содержимое перемешивают и через 1 мин сравнивают окраску анализируемой воды со шкалой имитаторов при дневном или электрическом свете, но не люминесцентном (п.5.4). Для проведения анализа отбирают 100 см<sup>3</sup> воды, вводят 0,15 см<sup>3</sup> (пять капель) раствора диэтилдигидрокарбамиата натрия, 2 см<sup>3</sup> аммиачной смеси и перемешивают, если жидкость помутнала, то это свидетельствует о присутствии в воде железа, меди или цинка в количествах,ящих определению. В этом случае жидкость переливают в делительную воронку, куда вводят 10-15 см<sup>3</sup> бутилового спирта.

Жидкость в воронке интенсивно взбалтывают, дают рассойтися, водный слой сливают в упомянутый цилиндрический сосуд. Добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора ЭДТА-комплекса магния, перемешивают, через 3 мин изводят 1 см<sup>3</sup> раствора индикатора кислотного хром тимно-синего, перемешивают и через 1 мин сравнивают окраску анализируемой воды со шкалой имитаторов (п.5.4).

### 5.6. Обработка результатов

Значение жесткости в мкг-экв/дм<sup>3</sup> определяют путем сопоставления окрашенной анализируемой пробы со шкалой имитаторов. Допустимые погрешности результата определения жесткости с доверительной вероятностью Р = 0,95 указаны в табл.3.

Таблица 3

Жесткость, мкг-экв/дм <sup>3</sup>	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
Погрешность, %	100	50	25	20	15	15

## ПРИЛОЖЕНИЕ

## Справочное

## ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначения НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения
ГОСТ 1770-74	2
ГОСТ 2053-77	2
ГОСТ 3118-77	2
ГОСТ 3760-79	2
ГОСТ 4523-77	2
ГОСТ 4526-80	2
ГОСТ 6006-78	2
ГОСТ 6709-72	2
ГОСТ 8864-71	2
ГОСТ 10652-73	2
ГОСТ 18300-72	2
ГОСТ 23932-79	2
ГОСТ 24147-80	2
ГОСТ 25336-82	2
ГОСТ 26600-85	2
ОСТ 34-70-953.1-88	1
ОСТ 34-70-953.2-88	2
ТУ 6-09-1678-77	2
ТУ 6-09-1760-72	2
ТУ 6-09-2540-72	2
ТУ 6-09-3870-75	2
ТУ 6-14-370-79	2