

述评与讨论

我国部分地区高硬度地下水的水质特征及其处理需求分析

郑育林¹, 刘 成¹, 雷声杨¹, 孙韶华², 宋武昌², 潘章斌², 陈 卫¹

(1. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098; 2. 山东省城市供排水水质监测中心, 山东 济南 250021)

摘 要: 利用现场调研和文献检索等手段调研了我国典型高硬度地下水分布区域的地下水中硬度含量及主要组成情况,并在此基础上分析了我国高硬度地下水处理的基本技术需求。结果表明,我国高硬度地下水分布广泛,总硬度普遍超过 300 mg/L(以 CaCO_3 计),且存在与氟化物、硫酸盐、砷、卤代烃等复合污染的可能;就硬度组分而言,我国地下水中的总硬度主体为碳酸盐硬度,比例约为 60%~80%,而钙硬度含量又明显高于镁硬度,约占总硬度的 70% 以上。结合高硬度地下水水质特征和水厂对处理成本的需求,药剂软化法是针对我国大部分高硬度地下水进行处理的较适用技术,但需要进一步的改进和优化。

关键词: 饮用水; 地下水; 总硬度; 水质特征; 处理需求

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2018)18-0012-06

Water Quality Characteristics of Groundwater with High Hardness in China and Its Treatment Requirement

ZHENG Yu-lin¹, LIU Cheng¹, LEI Sheng-yang¹, SUN Shao-hua², SONG Wu-chang², PAN Zhang-bin², CHEN Wei¹

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Shandong Province City Water Supply and Drainage Water Quality Monitoring Center, Jinan 250021, China)

Abstract: Field investigation and literature consulting were conducted to the contents and main components of groundwater in typical high hardness groundwater distribution areas in China, and the basic technical treatment requirement was analyzed. The results showed that the high hardness groundwater was widely distributed and most water's total hardness were higher than 300 mg/L(CaCO_3), part of which may be multiple polluted by the fluoride, sulfate, arsenic, halohydrocarbon and hardness. The main composition of the total hardness in water was carbonate hardness (60%~80%). The content of calcium hardness ($\geq 70\%$) is over that of magnesium hardness evidently. According to the results of the water quality characteristic, hardness composition and operational cost, pharmacy soften method was considered as the most suitable method to remove the hardness, but it needs further improvement and optimization.

Key words: drinking water; groundwater; total hardness; water quality characteristic;

treatment requirement

高硬度地下水在我国分布广泛,大部分地区的地下水均存在总硬度偏高的问题^[1]。然而,地下水水质受到地质环境、人为活动以及社会发展程度的影响而呈现一定的地域性特点,并会影响到处理工艺的选择和处理技术的应用效能。因此,需要针对高硬度地下水进行相应的调研,分析并确定其主要水质问题及特征,以便为新型硬度去除技术的开发和应用提供依据。拟通过资料查阅和实地调研相结合的方式,以山东Z市水厂水源水及新疆H市二水厂水源水、K市东城区水厂水源水为典型对象,同时分析了国内其他地区地下水的水质状况,初步确定我国部分高硬度地下水的主要分类及其典型水质特征,并进一步分析各类高硬度地下水的基本处理需求。

1 水质调研方法

针对山东Z市水厂水源水,采用现场取样、分析测试的方法来确定其基本水质;针对新疆K市、H市水厂水源水,主要通过新疆环境检测总站的月检记录获得其水质;其余部分除标注出处外,均为笔者课题组前期研究过程中的实测结果。

总溶解固体(矿化度,TDS)、pH值、总硬度(以 CaCO_3 计)、钠、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等指标,采用《生活饮用水标准检验法》(GB/T 5750—2006)中规定的标准方法检测,而 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、钙、镁等离子指标则利用离子色谱和ICP进行测定。

2 典型地区高硬度地下水水质特征

2.1 山东Z市水厂原水水质特征

对Z市水厂原水定期取样、检测,结果见图1。

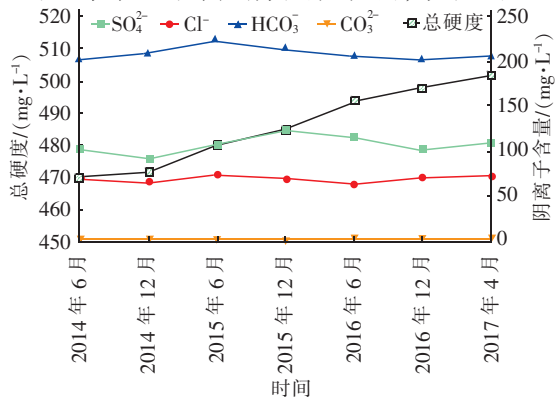


图1 Z市水厂水源水水质变化情况

Fig. 1 Change of waterworks source water quality in Z City

由图1可以看出,Z市地下水源水的总硬度含量整体较高,总硬度含量均在470 mg/L(以 CaCO_3 计)以上,且呈现出逐年增大的趋势,至2016年已经增加至500 mg/L以上,超过我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中关于总硬度的限值要求(450 mg/L),这与我国地下水中总硬度的变化趋势一致。地下水水位的持续下降、降雨水质是导致总硬度持续升高的主要原因。由图1还可看出,地下水中常见阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-})的含量基本稳定。其中,硫酸盐、氯离子、 HCO_3^- 含量分别介于100~150、60~80、200~250 mg/L之间,而 CO_3^{2-} 含量近乎为零。原水中含量较高的 HCO_3^- 导致总硬度主体为碳酸盐硬度,从而在日常加热使用过程中会形成白色沉淀物和漂浮物,需要在后续处置过程中重点去除。针对地下水中阳离子的测定结果则表明,水中常见阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 的含量基本稳定在130~150、30~40、30~35 mg/L之间。据此可以推算出总硬度的主体成分为钙硬度。

2.2 新疆H市水源水质特征

H市地下水源水中的总硬度变化情况见图2。

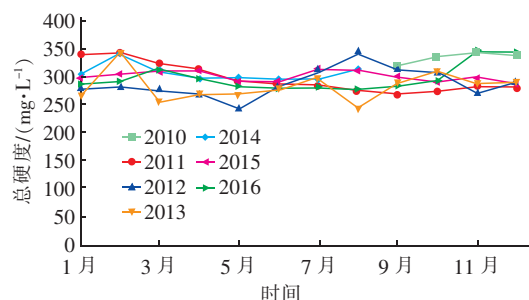


图2 H市水厂水源水总硬度变化情况

Fig. 2 Change of total hardness of waterworks source water in H City

图2结果表明,H市地下水中的硬度含量相对较高,一般为300~350 mg/L(以 CaCO_3 计),满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中关于硬度的限值要求(450 mg/L)。但针对阴离子、阳离子的检测结果则表明,碳酸盐硬度占总硬度的50%,而钙硬度也占到总硬度的绝大多数,比例达到80%以上。水中钠离子含量基本介于80~100 mg/L之间,处于正常含量范围。此外,H市地下水中的氟化物含量略高,因此需要考虑总硬度和氟化物的同步

去除,并需考虑钙、镁离子对氟化物去除的影响。

2.3 新疆 K 市地下水水源水质特征分析

K 市地下水水源水中的总硬度变化情况见图 3。

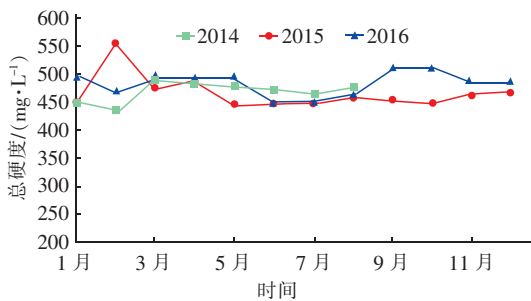


图 3 K 市水厂水源水总硬度变化情况
Fig.3 Change of total hardness of waterworks source water in K City

由图 3 可以看出,K 市地下水中的总硬度含量

基本处于 450 ~ 550 mg/L 之间,超过了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中关于硬度的限值要求(450 mg/L)。其中,钙硬度含量占到 60% 左右,镁硬度的含量也较一般水源水中的比例略高。针对阴离子的测定结果表明,氯离子含量相对较低,而硫酸盐含量严重超标,含量均在 350 mg/L 以上,超过了《地下水环境质量标准》(GB/T 14848—93)Ⅲ类水中的限值要求(250 mg/L),并导致了总硬度以永久硬度为主,为其后续去除增加了一定的难度。此类水在居民使用过程中除了“水垢”问题外,硫酸盐、镁离子以及总溶解固体含量过高所导致的“苦咸味”是影响其使用的另一个重要因素。

2.4 其他部分地区地下水水质特征

根据已有报道,对国内其他地区典型地下水的 基本水质情况进行了收集、整理,结果见表 1。

表 1 典型地下水的水质特征分布情况

Tab.1 Distribution of water quality characteristics of typical groundwater

项 目	总硬度 (以 CaCO ₃ 计)/(mg · L ⁻¹)	pH 值	碱度(以 CaCO ₃ 计)/ (mg · L ⁻¹)	碳酸氢 根/(mg · L ⁻¹)	硫酸根/ (mg · L ⁻¹)	氯离子/ (mg · L ⁻¹)	钙离子/ (mg · L ⁻¹)	镁离子/ (mg · L ⁻¹)	特殊污染 物/(μg · L ⁻¹)	钠离子/ (mg · L ⁻¹)	总溶解固 体/(mg · L ⁻¹)
北京某水厂	557	—	409	—	—	—	123.6	57	—	—	—
徐州七里沟水厂	330 ~ 440	7.3 ~ 7.5	200 ~ 240	280	44 ~ 48	48 ~ 54	—	—	300 ~ 350 (CCl ₄)	35	399 ~ 487
内蒙古自治区 巴林右旗 ^[2]	732	—	—	355	221.5	244	226.8	40.1	—	89	1 210
聊城地区 ^[3]	400 ~ 713	—	—	—	—	247	—	—	1.26	—	1 527
山西晋城沁县 ^[4]	570.3	—	—	—	83	13.44	—	—	—	—	929
天津静海县 ^[5]	470 ~ 560	—	—	—	8.1 ~ 12.7	260 ~ 280	—	—	2.2 ~ 2.24	—	—
焦作市一水厂 ^[6]	482	—	—	—	—	227	—	—	—	—	698
山东青州	288	—	225	—	—	—	88	16	—	—	—
山东曲阜	280	7.1 ~ 7.4	190	—	—	—	89	13	—	—	—
长春市齐家 水源池 ^[7]	361	7.1 ~ 7.5	—	—	7.3	104.17	—	—	—	—	626
甘肃定西内 官盆地 ^[8]	330 ~ 732	—	—	305 ~ 368.6	73 ~ 221	24 ~ 244	94.5 ~ 135	14.5 ~ 76	—	37.5 ~ 88.1	650 ~ 1 210
内蒙古临河水厂	300 ~ 380	7.0 ~ 7.4	180 ~ 210	100 ~ 130	50 ~ 60	30 ~ 40	80 ~ 90	15 ~ 19	30 ~ 35	20 ~ 35	500 ~ 600
河南沈丘周营 水厂	100 ~ 150	7.2 ~ 7.5	80 ~ 120	30 ~ 50	150 ~ 190	110 ~ 120	—	—	2.5 ~ 2.8	120 ~ 130	600 ~ 800
山东德州 武城水厂 ^[9]	60 ~ 80	7.5 ~ 8.5	—	—	—	—	—	—	—	4.5 ~ 5.5	600 ~ 700
山东禹城 ^[10]	494 ~ 582	7.3 ~ 7.6	477 ~ 508	—	—	—	—	—	—	—	—
黑龙江双城市 ^[11]	525 ~ 715	6.5	3.2 ~ 3.8	—	—	—	—	—	—	—	700 ~ 870

由表 1 可以看出,我国地下水中总硬度含量普遍较高,部分已经超过了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)限值要求(450 mg/L,以 CaCO₃ 计),最高达到了 700 mg/L 以上(以 CaCO₃ 计);而

部分未超过水质标准限值的地下水总硬度也较高,基本都在 300 mg/L(以 CaCO_3 计)以上。由于水中碳酸氢根含量较高,60% 以上的总硬度为碳酸盐硬度,正常加热煮沸使用过程中会形成明显的“水垢”;而就硬度的具体组分而言,钙硬度在总硬度中所占比例较大,一般高于 80%,最高可达 90% 以上。

2.5 我国高硬度地下水分类及处理需求分析

2.5.1 高硬度地下水的类型

综合所收集到的地下水硬度分布情况,基于水中典型污染物的种类及含量可将高硬度地下水分为单纯总硬度较高、总硬度与其他典型污染物共存两种情况。

① 单纯总硬度较高。此类地下水在我国分布较广泛,是高硬度地下水的主要组成部分。其存在的主要水质问题为钙、镁离子含量过高所导致的总硬度含量高(一般为 300 ~ 600 mg/L),且以碳酸盐系钙硬度为主;而其他水质指标则基本满足现行生活饮用水卫生标准限值要求。

② 总硬度与其他典型污染物共存的情况。部分地下水中除了总硬度较高之外,还会含有地下水入渗过程中溶解的其他污染物质,形成复合污染的类型。就目前掌握的水质资料情况,主要的复合污染类型有以下 5 种:

a. 总硬度与氟复合污染。主体特征为氟化物、总硬度含量较高。此类水主要分布在高氟水分布区域,大部分高氟水中的总硬度基本处于 200 ~ 350 mg/L,只有极少数情况会出现高氟低硬度。此类水的总溶解固体含量一般不会太高,均处于 1 000 mg/L 的限值范围之内。

b. 总硬度与硫酸盐复合污染。此类水在我国有一定范围的分布,主体表现为总硬度和硫酸盐含量均较高,且总硬度中非碳酸盐硬度所占比例较大,镁硬度的比例也较一般高硬度地下水的比例略高。此外,该类地下水的总溶解固体一般会高于或在 1 000 mg/L 的限值左右,水的整体口感为发苦、发咸,总溶解固体含量继续增加就会变成典型的苦咸水。

c. 总硬度与卤代烃复合污染。部分高硬度地下水含有一定浓度的卤代烃类化合物,但卤代烃和总硬度之间并不存在显著的相关关系,原因在于两类污染物的来源存在较大差异。该类地下水中总硬度含量一般低于 400 mg/L,总溶解固体低于 1 000 mg/L,而卤代烃类污染物含量则根据污染程度存在

超标数倍乃至数十倍的可能。

d. 总硬度与砷复合污染。部分高砷地下水中会含有一定量的钙镁离子,导致总硬度含量较高,一般在 400 mg/L 以内,而总溶解固体也相对较低,一般低于 800 mg/L,而砷的含量则介于几十到上百 mg/L。

e. 总硬度与铁锰复合污染。主要表现为铁锰与总硬度的复合污染,总硬度可能会超过 500 mg/L,去除时需考虑铁锰与总硬度之间的相互影响。

2.5.2 高硬度地下水处理需求分析

结合高硬度地下水的基本水质特征,可以初步认为存在以下 4 个方面的处理需求:

① 降低地下水总硬度的基本需求。主要针对地下水中整体含量较高的总硬度,进行降硬度处理,消除日常加热使用过程中出现的明显“水垢”。针对此问题的解决方案有两种基本形式:充分降低水中总硬度的含量(实验结果表明总硬度降至 200 mg/L 以内时,日常加热过程中基本不会出现明显的“水垢”);同步降低水中碳酸氢根、总硬度含量,从而降低“水垢”形成的基本条件(碳酸氢根含量降至 50 mg/L 以内时,总硬度即便达到 300 mg/L,日常煮沸过程中也无明显“水垢”生成)。就满足居民日常使用要求而言,应该在达到现行生活饮用水卫生标准限值基础上,进一步降低水中总硬度和碳酸氢根的含量。

② 改善整体处理出水水质的基本需求。主要针对部分高硬度地下水存在与其他污染物共存的情况,需要考虑针对总硬度、共存污染指标的同步去除;总硬度去除过程中所产生的一些影响水质指标的物质也需要考虑予以有效控制。

③ 健康、安全的饮用水。就目前卫生健康领域的研究表明,适宜人们使用的饮用水并不是完全纯净,不含任何离子的“纯净水”或“纯水”,而是去除影响人体健康的负面因素或指标之后富含营养离子成分的“自来水”。

④ 地下水硬度处理过程中的绿色、环保,不产生二次污染。在目前水环境治理大力推进的背景下,高硬度地下水的处理应在确保硬度高效去除的同时,不产生对环境具有明显影响的废水、废渣问题,避免造成“二次污染”。

2.5.3 针对各类高硬度地下水的适用处理技术

高硬度地下水的适应技术分析应结合其基本水

质特征进行考虑,因此应结合不同种类高硬度地下水的主要水质问题进行针对性的考虑。

① 针对单纯高硬度地下水

结合水中总硬度的超标程度以及水中总硬度主体为碳酸盐硬度的水质特点,可以认为能够有效去除碳酸盐硬度的处理技术即可满足要求。针对地下水高硬度去除的技术均可实现对碳酸盐硬度的有效去除,其中药剂软化法应用最成熟且成本最低。传统药剂软化法在实际应用中存在着析出沉淀物的沉淀速度慢、占地面积大、废渣处理难度大等问题,限制了其在实际工程中的推广应用,需要通过工艺优化和技术改进来予以解决。在饮用水除硬度方面,近期针对软化药剂优化、沉淀物强化析出以及造粒流化床反应器(诱晶软化法或结晶软化法)优化的研究,可以在一定程度上降低反应器容积及占地面积、减少析出沉淀物的后续处置,从而推动其在实际工程中的应用^[12,13]。

② 针对高硬度与其他污染物复合污染地下水

在这类水中,硫酸盐与高硬度复合污染地下水是最难处理的类型。由于水中含有较高浓度的硫酸盐以及总溶解固体,一般需要采用除盐技术,涉及到的工艺有离子交换或者反渗透、纳滤工艺;针对高硬度与其他污染物复合污染的类型,则可以通过除硬度技术与相应污染物去除技术之间的结合来达到改善水质的目的,且钙、镁离子的存在对于部分典型污染物的去除具有积极的作用。诸如氟化物与高硬度复合污染地下水,可以采用羟基磷灰石除氟与药剂软化法相结合的方式达到氟、总硬度共同去除要求^[14]。考虑到这几类复合污染地下水中的总硬度处于相对较低水平(一般低于400 mg/L,以CaCO₃计),通过药剂软化即可满足处理出水要求,因此可采用典型污染物去除技术与药剂软化法进行复合处理的方法。

综上所述可以看出,针对高硬度地下水的处理,除硫酸盐与高硬度复合污染的地下水外,其余高硬度地下水均可采用药剂软化法进行除硬度处理,并根据其他可能共存的离子种类复合其他典型的水处理技术。然而传统的药剂软化法在实际应用中存在的基本问题制约了其在除硬度工程中的推广,需要基于药剂软化作用原理,改善技术形式和工艺模式。

3 结语

① 我国高硬度地下水分布广泛,且水质情况

复杂。除了大部分为单纯的总硬度含量较高的情况外,还存在总硬度与氟化物、硫酸盐、砷、卤代烃等复合污染的地下水。

② 我国地下水中总硬度主体为碳酸盐硬度,比例约为60%~80%;而钙硬度含量又明显高于镁硬度,约占总硬度的70%以上。

③ 结合高硬度地下水水质特征和水厂对处理成本的需求,药剂软化法是适用于我国大部分高硬度地下水的处理技术,但需要结合传统药剂软化法在应用中存在的基本问题进行新型药剂软化技术的开发。

参考文献:

- [1] 刘红盼,朱俊,范东,等. 中国农村饮用水水质现状分析[J]. 环境科技,2011,24(S2):88-91.
Liu Hongpan, Zhu Jun, Fan Dong, et al. Analysis of current quality of Chinese rural drinking water[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 24(S2):88-91 (in Chinese).
- [2] 王兰云,齐笑晨. 内蒙古自治区巴林右旗地下水水质分析与评价[J]. 西部资源,2015,(5):16-18.
Wang Lanyun, Qi Xiaochen. Analysis and evaluation of groundwater quality in Balin Youqi, Inner Mongolia Autonomous Region[J]. Western Resources, 2015, (5):16-18 (in Chinese).
- [3] 李扬,吉龙江,窦炳臣,等. 聊城市地下水水质特征及评价方法选择研究[J]. 水资源与水工程学报,2015,26(5):29-34.
Li Yang, Ji Longjiang, Dou Bingchen, et al. Research on characteristics of groundwater quality and selection of assessment method in Liaocheng[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2015, 26(5):29-34 (in Chinese).
- [4] 郭宁. 山西晋城市地下水水质现状分析[J]. 科技与创新,2014,(18):152-153.
Guo Ning. Analysis on the current situation of groundwater quality in Jincheng City, Shanxi Province[J]. Science and Technology & Innovation, 2014, (18):152-153 (in Chinese).
- [5] 刘嘉珏,朱凤娟,王立娟. 天津市静海县城浅层地下水初步评价[J]. 天津科技,2008,(6):29-30.
Liu Jiajue, Zhu Fengjuan, Wang Lijuan. Preliminary evaluation of shallow groundwater in Jinghai County, Tianjin City[J]. Tianjin Science and Technology, 2008, (6):29-30 (in Chinese).

- [6] 袁霄梅. 某市岩溶地下水水质现状评价及趋势分析[J]. 洛阳理工学院学报:自然科学版,2015,25(4):13-18.
Yuan Xiaomei. The present situation and trend analysis of karst groundwater quality in a city[J]. Journal of Luoyang Institute of Science and Technology: Natural Science Edition,2015,25(4):13-18(in Chinese).
- [7] 任光,赵春华,孙欣. 长春市齐家后备水源地地下水水质分析评价[J]. 吉林地质,2014,33(4):98-102.
Ren Guang,Zhao Chunhua,Sun Xin. Analysis and evaluation of groundwater quality of Qijia reserve water source of Changchun City,Jilin Province[J]. Jilin Geology,2014,33(4):98-102(in Chinese).
- [8] 于登高. 定西市官水源地地下水水质变化分析及评价[J]. 地下水,2017,39(1):27-29.
Yu Denggao. Analysis and evaluation of groundwater quality change in the water source area of Neiguan Town, Dingxi City[J]. Groundwater,2017,39(1):27-29(in Chinese).
- [9] 谭冈训,李满,武道吉,等. 武城县除氟水厂的设计与运行[J]. 给水排水,2008,34(3):25-27.
Tan Gangxun,Li Man,Wu Daoji,et al. Design and operation of fluoride removal plant in Wucheng County[J]. Water & Wastewater Engineering,2008,34(3):25-27(in Chinese).
- [10] 铁中用. 地下水硬度去除技术研究[D]. 济南:山东建筑大学,2013.
Tie Zhongyong. Research on the Removal of Hardness from Groundwater[D]. Jinan:Shandong Jianzhu University,2013(in Chinese).
- [11] 王晓丹,王志军,尚庆海,等. 高硬度含铁含锰地下水的处理[J]. 给水排水,2015,41(4):17-19.
Wang Xiaodan,Wang Zhijun,Shang Qinghai,et al. Treatment of high-hardness groundwater containing iron and manganese[J]. Water & Wastewater Engineering,2015,41(4):17-19(in Chinese).
- [12] 张程,刘成,胡伟. 复配药剂软化法对地下水中硬度的去除效能研究[J]. 中国给水排水,2014,30(7):43

-46.

- Zhang Cheng,Liu Cheng,Hu Wei. Performance of combined chemicals in decreasing hardness of groundwater[J]. China Water & Wastewater,2014,30(7):43-46(in Chinese).
- [13] 胡瑞柱,黄廷林,文刚,等. 造粒流化床反应器去除地下水中硬度试验研究[J]. 中国给水排水,2016,32(21):39-44.
Hu Ruizhu,Huang Tinglin,Wen Gang,et al. Hardness removal of underground water in fluidized pellet bed reactor[J]. China Water & Wastewater,2016,32(21):39-44(in Chinese).
- [14] 胡伟,刘成,康宏,等. 一体式除氟装置对高氟地下水的处理效能分析[J]. 中国给水排水,2014,30(23):139-143.
Hu Wei,Liu Cheng,Kang Hong,et al. Performance analysis of integrated fluoride removal equipment for treatment of high fluoride groundwater[J]. China Water & Wastewater,2014,30(23):139-143(in Chinese).



作者简介:郑育林(1997-),男,山西临汾人,本科在读,主要研究方向为水处理理论及技术。

E-mail:1786933611@qq.com

收稿日期:2018-02-26