

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.19.003

高碱高硬地表原水的浊垢同除技术探索

陈鲲宇^{1,2,3}, 骆 香^{1,2}, 张志强^{1,2}, 杨 静^{1,2}, 庞鹤亮^{1,2}, 卢金锁^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安 710055; 3. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250101)

摘 要: 部分地表水存在高碱度高硬度的特点,容易产生水垢问题。为了在水处理过程中同时控制水垢,以降低碱度为出发点,采用在混凝时引入氢离子,消耗水中的碱度,测定浊度、沸后浊度、碱度、硬度、暂时硬度来分析对浊质和水垢的控制效果,结合测定Zeta电位和煮沸后水中钙、镁离子的浓度,探究引入的氢离子对混凝过程的影响以及对烧水过程钙、镁离子流失情况的影响。结果表明,引入氢离子可以有效降低饮用水的碱度,当碱度降低至107.9 mg/L以下时,沸后浊度仅为0.38 NTU,暂时硬度为12 mg/L,水体澄清,水面无肉眼可见漂浮物,同时钙、镁离子保留率分别提高了46%和17%。

关键词: 水垢; 碱度; 硬度; 氢离子; 钙离子; 镁离子

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)19-0016-06

Investigation into Simultaneous Removal of Turbidity and Scale in High-alkalinity and High-hardness Surface Raw Water

CHEN Kun-yu^{1,2,3}, LUO Xiang^{1,2}, ZHANG Zhi-qiang^{1,2}, YANG Jing^{1,2},
PANG He-liang^{1,2}, LU Jin-suo^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an 710055, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract: Surface water exhibiting high alkalinity and hardness is particularly susceptible to scaling issues. This study introduced hydrogen ions during coagulation to reduce alkalinity, evaluated the effects of this approach on turbidity and scale control by measuring turbidity, post-boiling turbidity, alkalinity, hardness, and temporary hardness, and investigated the impact of the introduced hydrogen ions on the coagulation process and on the loss of calcium and magnesium ions during boiling by analyzing Zeta potential and the concentrations of calcium and magnesium ions after boiling, so as to simultaneously control scale formation during the water treatment process. The introduction of hydrogen ions effectively reduced the alkalinity of drinking water. When alkalinity fell below 107.9 mg/L, the turbidity after boiling was reduced to only 0.38 NTU, and the temporary hardness reached 12 mg/L. The water remained clear

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD1100104-01); 国家自然科学基金资助项目(51978558); 陕西水利科技计划项目(2022slkj-18)

通信作者: 卢金锁 E-mail: lujinsuo@xauat.edu.cn

with no visible floating matter on the surface. Concurrently, the retention rates of calcium and magnesium ions increased by 46% and 17%, respectively.

Key words: scale; alkalinity; hardness; hydrogen ion; calcium ion; magnesium ion

地表水是我国重要的饮用水源之一。由于地质地貌特征和水源结构的不同,一部分地表水经过水厂常规工艺处理后仍然会产生水垢问题,给居民生活带来不便^[1-2]。水垢的产生与水中的钙、镁等离子密切相关。研究表明,饮用水中的钙、镁等矿物质元素呈溶解性离子状态,其生物利用度远高于固体食物,因此水钙是人类膳食中非常容易获取的营养元素^[3-5]。而国内居民习惯于饮用开水,在烧水过程中不仅会产生水垢,同时流失了水中的钙、镁离子。为解决水垢问题,一部分用户选择安装家用净水器,使得水中的原生钙、镁进一步流失。对陕西省A地和B地用户饮用水的调研结果显示,经水厂常规工艺处理后的水在加热过程中钙、镁的流失率分别为62%和38%,进一步通过家用净水器处理后的水烧开后钙、镁的流失率分别为98%和75%。

常规的净水工艺对原水的浊质有良好的去除效果,但无法解决水垢问题。目前对水垢的传统控制方法是通过去除水中以钙、镁为主的硬度来抑制水垢生成,主要有石灰软化法、离子交换法、膜软化法等,这些工艺能够全部或部分去除钙、镁离子,减少钙、镁离子与碳酸根离子形成沉淀,从而控制水垢的产生,但该方法在实际应用中不仅存在运行费用高、系统管理复杂等问题,而且会大大减少水中钙、镁等矿物质元素的含量^[6-9]。

水垢的生成不仅与水中钙、镁离子浓度相关,而且与水中碳酸氢根、碳酸根、氢氧根等碱度因素相关^[10]。在混凝过程中,投加混凝剂能够消耗水的碱度,这在一定程度上可以缓解水垢问题^[11]。因此,为了保留水中的原生钙、镁,可以采取降低碱度的方式来解决水垢问题。笔者通过在混凝过程中引入氢离子来控制碳酸氢根离子,从而改善结垢现象,在去除浊质的同时控制水垢的产生,并能使饮用水中的原生钙、镁得到有效保留。

1 材料与方法

1.1 原水水质

试验用水模拟了陕西省某地的地表水源水质,总硬度为230~250 mg/L、碱度为200~230 mg/L、pH

为7.5~8.2、浊度为8~13 NTU、暂时硬度为90~110 mg/L。其组分如下:NaHCO₃为300 mg/L、无水CaCl₂为116 mg/L、MgSO₄·7H₂O为116 mg/L、高岭土为20 mg/L。该水质的总硬度及碱度满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022),但烧开后水垢较多,表层有明显的漂浮物。

1.2 试验方法

试验采用六联搅拌机,在原水中投加盐酸(或硫酸等)来引入氢离子,以150 r/min的速度均匀混合30 s,然后投加混凝剂聚合氯化铝(PAC),以300 r/min的速度快速混合1 min,快搅结束时取样检测Zeta电位,继续以50 r/min慢速搅拌15 s。搅拌停止后,静置沉降30 min,用注射器吸取液面以下2 cm处水样并测定浊度、碱度、硬度、pH以及钙、镁离子浓度。对混凝后的水采用0.22 μm的滤膜过滤,然后煮沸,自然冷却至40~45 °C,检测硬度以计算暂时硬度,在烧杯中部取样测定其沸后浊度以确定水样的结垢程度。氢离子与水中的碳酸氢根离子反应生成二氧化碳,为减小盐酸对水样pH和氯化物的影响,利用曝气技术进行二氧化碳吹脱以提升pH,并测定水中的氯化物含量^[10]。

1.3 分析项目及方法

浊度采用浊度仪测定,取待测水样约20 mL至测量瓶中,擦干瓶身表面水分,将其放置于浊度仪中,瓶身刻度线与浊度仪刻度线对齐,合上遮光盖以测定其浊度。对混凝后的水样进行过滤,煮沸并冷却至40~50 °C,采用浊度仪测定沸后浊度。pH采用便携式pH分析仪测定,对电极采用标准溶液进行校准,然后用蒸馏水仔细冲洗电极,擦干表面水分,将电极完全浸入水样中,待示数稳定后读取pH。硬度用EDTA滴定法测定,取待测水样50 mL于锥形瓶中,加入4 mL缓冲试剂及约0.015 g铬黑T粉末,用10 mmol/L的EDTA标准溶液进行滴定,溶液由紫色变为蓝色时达到滴定终点,记录消耗的EDTA溶液体积以计算总硬度。通过测定煮沸前后水样的硬度差来表示暂时硬度。由于水样中的碳酸盐碱度基本为0,因此在试验中仅分析重碳酸盐

碱度,采用酸碱滴定法测定,取待测水样 100 mL 于锥形瓶中,加入 4 滴甲基橙指示剂并摇匀,用 0.025 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液由桔黄色变为桔红色为止,记录盐酸用量以计算碱度。钙、镁离子浓度采用原子吸收光谱仪测定,对水样采用 0.22 μm 滤膜过滤,加入 1% 硝酸溶液,然后进行测定。氯化物采用莫尔法测定,量取 100 mL 待测水样于锥形瓶中,加入 1 mL 50 g/L 铬酸钾指示剂,用 0.1 mol/L 硝酸银溶液进行滴定,当溶液变为砖红色时,记录所消耗的硝酸银溶液体积以计算氯化物浓度。Zeta 电位采用 Zeta 电位仪测定。

2 结果与分析

2.1 氢离子投加量对混凝效果的影响

在混凝过程中,先向原水投加氢离子,快速混合,然后加入 PAC 继续混凝,考察氢离子投加量对不同 PAC 投加量下混凝效果的影响,结果如图 1 所示。

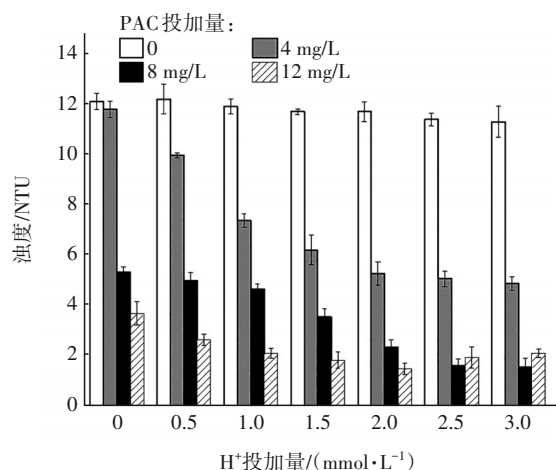


图1 氢离子投加量对混凝出水浊度的影响

Fig.1 Influence of hydrogen ion dosage on turbidity of effluent

由图1可知,浊度随着混凝剂投加量的增加而降低,当PAC投加量为0时,氢离子投加量对出水浊度基本没有影响。而当PAC投加量为4~12 mg/L时,出水浊度随着氢离子投加量的增加呈现明显降低的趋势。其中,当PAC投加量为8 mg/L、氢离子投加量大于2.5 mmol/L时,对浊度的去除效果增加趋势缓慢,出水浊度保持在1.6 NTU左右。提高PAC投加量至12 mg/L,出水浊度随氢离子投加量的增加呈现先下降后缓慢升高的趋势,当氢离子投加量为2.0 mmol/L时,出水浊度最低,为1.51 NTU。

由此可见,当氢离子投加量为0~3.0 mmol/L时并不会对混凝效果产生负面影响,反而可以提高浊度去除率。当PAC为8 mg/L且氢离子投加量增加至1.5 mmol/L时,其出水浊度接近PAC为12 mg/L的出水浊度,说明在该种水质条件下,可以通过投加氢离子减少混凝剂投加量来达到相近的混凝效果。

2.2 氢离子投加量对水垢控制效果的影响

暂时硬度是检验结垢程度的重要指标,在烧水过程中,碳酸盐沉淀越多,水垢越严重,暂时硬度越大。为了考察氢离子投加量对水垢控制效果的影响,设置混凝剂投加量为8 mg/L、氢离子投加量为0~3.0 mmol/L,对水的暂时硬度和沸后浊度进行检测,结果如图2所示。

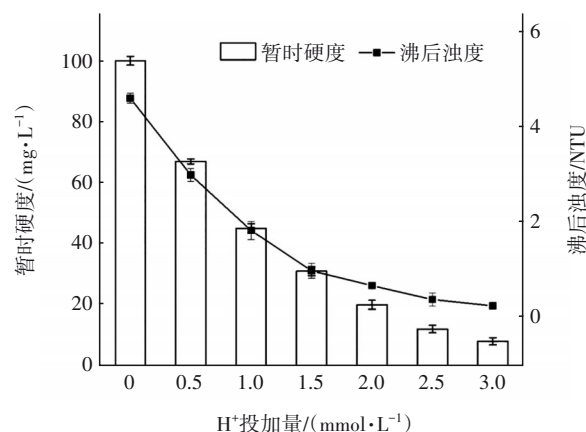


图2 氢离子投加量对暂时硬度和沸后浊度的影响

Fig.2 Effect of hydrogen ion dosage on temporary hardness and turbidity after boiling

由图2可知,随着氢离子投加量的增加,滤后水的沸后浊度显著降低。未投加氢离子时的沸后浊度为4.58 NTU,烧开后水面有明显漂浮物,该浊度远高于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)所规定的1 NTU。当氢离子投加量增加至1.5 mmol/L时,沸后浊度小于1 NTU。继续增加氢离子投加量,沸后浊度持续降低,增加至2.5 mmol/L时,降低幅度减缓,此时水体澄清,水面无肉眼可见漂浮物。同样,暂时硬度也随着氢离子投加量的增加而减小。当未投加氢离子时,暂时硬度高达100 mg/L;当投加2.5 mmol/L的氢离子时,暂时硬度为12 mg/L;当投加量增加至3.0 mmol/L时,暂时硬度仅为8 mg/L,此时水样烧开后明亮清澈,无明显水垢生成。

2.3 氢离子投加量对钙离子和镁离子流失的影响

根据上述分析,在混凝过程中引入氢离子可以

有效解决水垢问题。为了探究其对水中钙、镁离子浓度的影响,测定混凝后水样的硬度及钙、镁离子浓度,并模拟烧水过程,检测沸后水的钙、镁离子浓度。结果表明,增加氢离子浓度对水的硬度并未产生明显影响,基本与原水一致,保持在240~243 mg/L之间。图3为氢离子投加量对煮沸前后钙、镁离子浓度的影响。

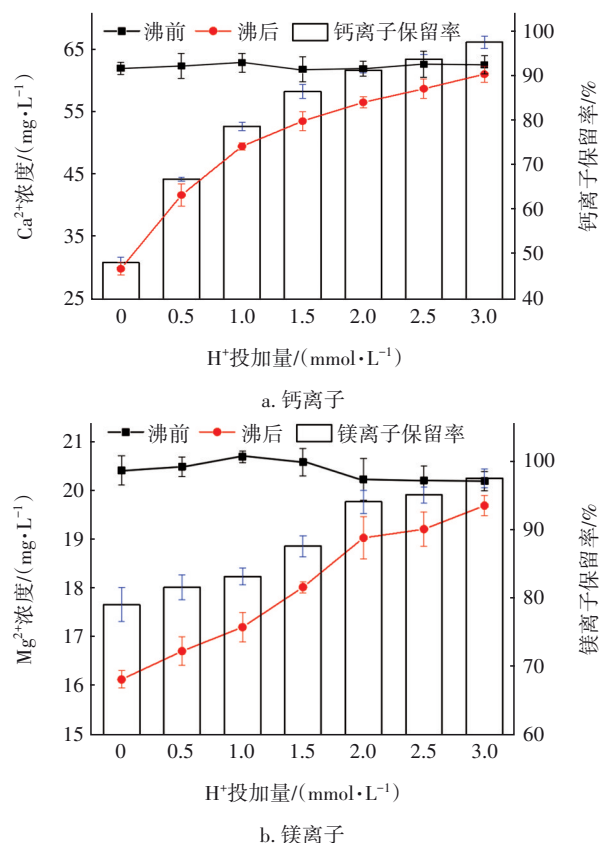


图3 氢离子投加量对煮沸前后钙、镁离子浓度的影响

Fig.3 Effect of hydrogen ion dosage on concentration of calcium and magnesium ions before and after boiling

从图3可以看出,沸前钙离子浓度为61.8~62.9 mg/L,镁离子浓度为20.2~20.7 mg/L,氢离子的增加对水中钙、镁离子浓度基本没有影响。煮沸后,不同加酸量下的水产生了不同程度的水垢,消耗了水中的钙、镁离子。当未投加氢离子时,烧水过程中钙离子和镁离子的保留率仅分别为48%和79%,随着氢离子投加量的增加,沸后水中的钙、镁离子浓度逐渐增加。当氢离子投加量达到2.5 mmol/L时,钙离子和镁离子的保留率分别增加至94%和95%;当氢离子投加量为3.0 mmol/L时,二者保留率均在97%以上。前述提到对陕西省A地和B地的常规工艺处理及安装家用净水器后的饮用水

进行了沸后水中钙、镁离子浓度的检测,调研结果与本研究相比,当氢离子浓度在2.5 mmol/L以上时,其钙、镁离子保留率与A、B两地常规工艺出水相比分别提高了56%和32%,与家用净水器出水相比分别提高了92%和69%。

2.4 机制分析

2.4.1 氢离子投加量对Zeta电位的影响

为了进一步探究氢离子投加量对混凝效果的影响,对氢离子投加量为0~3.0 mmol/L和PAC投加量为0~12 mg/L溶液的Zeta电位进行测定,结果如图4所示。可知,原水的Zeta电位为-26.3 mV,并随着PAC投加量的增加而增大。当PAC投加量大于4 mg/L时,增加氢离子投加量可以显著提高溶液的Zeta电位。当PAC投加量为8 mg/L、氢离子投加量大于2.5 mmol/L时,溶液的Zeta电位接近0,此时的浊度去除率最高,这与图1的结果一致。当PAC为12 mg/L时,Zeta电位随着氢离子投加量的增加不断接近0,当氢离子投加量为2.0 mmol/L时,Zeta电位最接近0,此时浊度去除率最高^[12];而当氢离子投加量增加至2.5和3.0 mmol/L时,Zeta电位变为正值,浊度的去除效果反而变差。可以看出,在合适的混凝剂和氢离子投加量范围内,氢离子的增加会提高溶液的Zeta电位,使其更易接近等电点,从而提高浊度去除效果。

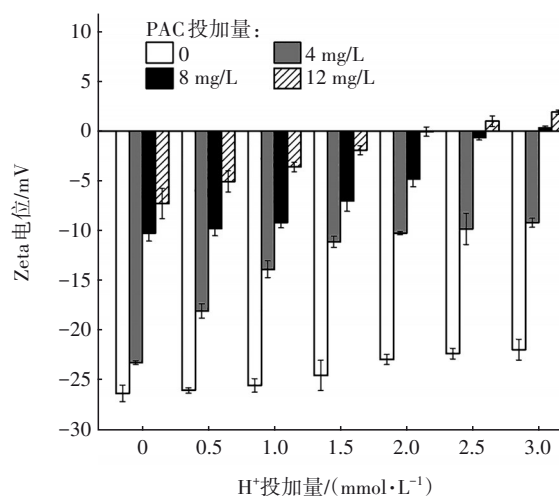


图4 氢离子投加量对Zeta电位的影响

Fig.4 Effect of hydrogen ion dosage on Zeta potential

2.4.2 氢离子投加量对碱度的影响

原水中碱度过高是诱发水垢产生的重要原因,在加入氢离子后,水的碱度发生了明显变化。氢离子投加量对碱度的影响如图5所示。

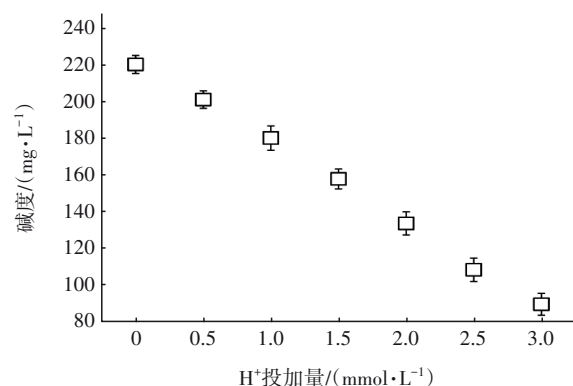
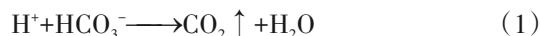


图5 氢离子投加量对碱度的影响

Fig.5 Effect of hydrogen ion dosage on alkalinity

由图5可知,当氢离子投加量为0时,碱度为220 mg/L,随着氢离子投加量的增加,碱度呈下降趋势。这是由于氢离子和以碳酸氢根离子为主的碱度发生式(1)所示反应。因此氢离子的增加会加速消耗水中的碱度,从而抑制水垢的生成^[13],同时由于未改变水的硬度,所以钙、镁离子得到保留。前述提到,当氢离子投加量大于2.5 mmol/L时可以有效控制烧水水垢,此时碱度为107 mg/L,且经曝气吹脱pH回升后,碱度不会改变。因此在处理其他类似水质时,可以通过投加氢离子来降低碱度,解决水垢问题。



2.5 对饮用水安全的影响

2.5.1 氢离子对饮用水pH的影响及解决措施

向水中投加氢离子虽然能够降低水的碱度,控制烧水水垢,但是增加的氢离子会引起水样pH下降。不同条件下pH的变化如图6所示。

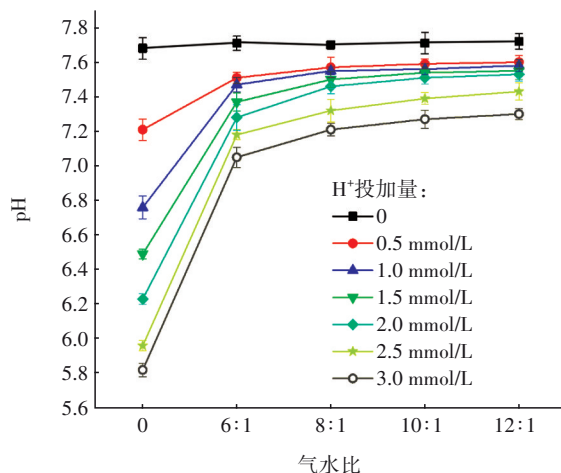


图6 不同条件下pH的变化

Fig.6 Change in pH under different conditions

由图6可知,当氢离子投加量为0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mmol/L时,水样pH分别为7.68、7.21、6.76、6.49、6.23、5.96、5.82。氢离子和水中以碳酸氢根离子为主的碱度发生反应,生成二氧化碳,通过曝气进行二氧化碳吹脱能够有效提升水样pH^[13]。对混凝后的水样进行了曝气吹脱,设置气水比为6:1、8:1、10:1、12:1,可以看出,在不同气水比条件下,pH均出现了一定程度的回升。当气水比大于8:1时,pH回升趋势减缓,不同氢离子投加量下的水样pH均提高至7.2以上。

2.5.2 氢离子投加量对水中氯化物的影响

氢离子投加量对水中氯化物的影响见图7。可知,原水的氯化物浓度为9.89 mg/L,投加盐酸后氯化物浓度显著上升,且随着加酸量的增加而增大。当氢离子投加量增加至3.0 mmol/L时,氯化物浓度最高,为118.18 mg/L,但仍低于250 mg/L,符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)要求。

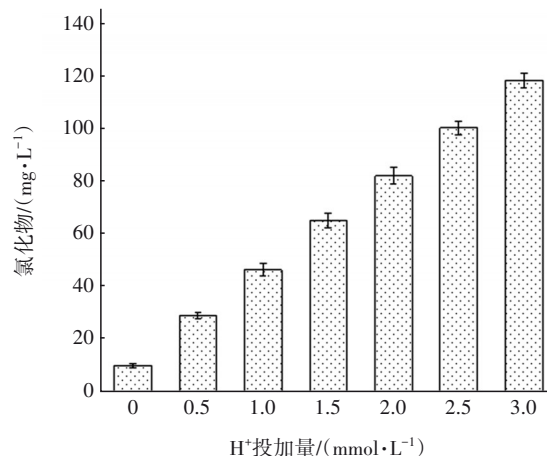


图7 氢离子投加量对水中氯化物含量的影响

Fig.7 Effect of hydrogen ion dosage on chloride content

3 结论

① 针对高碱度高硬度地表原水的处理,在混凝时引入氢离子能促进溶液的Zeta电位接近0,提高对浊度的去除效果,因此为达到相近的混凝效果,可通过投加氢离子来减少混凝剂用量。

② 向水中投加氢离子能消耗水的碱度,减少烧水过程中碱度与硬度的反应,从而有效控制水垢,减少钙、镁离子流失。当氢离子投加量大于2.5 mmol/L时,水体澄清,水面无肉眼可见漂浮物,沸后水的钙离子和镁离子保留率均大于94%,与陕西省A地和B地水厂常规工艺出水相比分别提高56%和32%,与家用净水器出水相比分别提高92%和69%。

③ 氢离子的增加会引起水中pH的下降,通过曝气技术进行二氧化碳吹脱,能够有效提升pH。当气水比大于8:1时,不同氢离子投加量下水样的pH均大于7.2。

参考文献:

- [1] XIAO J, WANG L Q, DENG L, *et al.* Characteristics, sources, water quality and health risk assessment of trace elements in river water and well water in the Chinese Loess Plateau [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650:2004–2012.
- [2] 陈涛. 用石灰软化-絮凝法处理地下水水源硬度试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
CHEN Tao. Study on Treatment of Hardness of Underground Water Source Using Lime Softening-Flocculation Process [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012(in Chinese).
- [3] 舒为群, 黄玉晶, 曾惠, 等. 中国居民饮用水中钙镁及其相关指标适宜保留水平的探讨[J]. *给水排水*, 2017, 43(10):13–18.
SHU Weiqun, HUANG Yujing, ZENG Hui, *et al.* Discussion on calcium and magnesium in drinking water for Chinese household and suitable level of the related parameters [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 43(10):13–18(in Chinese).
- [4] 刘文君, 王小伟, 舒为群, 等. 人体所需必要元素与饮水健康[J]. *给水排水*, 2017, 43(10):9–12.
LIU Wenjun, WANG Xiaomao, SHU Weiqun, *et al.* Essential elements for human body, human healthy and drinking water [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 43(10):9–12(in Chinese).
- [5] 卢金锁, 陈诚, 李雄, 等. 饮用水水垢问题辨析[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(8):15–19.
LU Jinsuo, CHEN Cheng, LI Xiong, *et al.* Analysis of scale problem in drinking water [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(8):15–19(in Chinese).
- [6] 莫文婷, 陈涛, 唐友尧. 石灰软化-絮凝法处理地下水硬度动态中试试验研究[J]. *工业用水与废水*, 2013, 44(4):9–12.
MO Wenting, CHEN Tao, TANG Youyao. A dynamic pilot-scale test on treatment of hardness of groundwater by lime softening-flocculation process [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2013, 44(4):9–12(in Chinese).
- [7] WU D J, TIE Z Y, WANG L, *et al.* Process design of water treatment plant on groundwater with high hardness in Yucheng [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51(19/21):3715–3720.
- [8] ANIM-MENSAH A R, KRANTZ W B, GOVIND R. Studies on polymeric nanofiltration-based water softening and the effect of anion properties on the softening process [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44 (7) : 2244–2252.
- [9] GHIZELLAOUI S, CHIBANI A, GHIZELLAOUI S. Use of nanofiltration for partial softening of very hard water[J]. *Desalination*, 2005, 179(1/3):315–322.
- [10] 华家, 卢金锁, 闫涛. 酸碱平衡法对地下水暂时硬度的去除试验研究[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(17):39–42.
HUA Jia, LU Jinsuo, YAN Tao. Removal of temporary hardness of groundwater using acid-alkali balance method[J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(17):39–42(in Chinese).
- [11] 黄传昊, 卢金锁, 王峰慧, 等. 基于酸碱平衡曝气法的除垢设备开发及效果评价[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(5):43–47.
HUANG Chuanhao, LU Jinsuo, WANG Fenghui, *et al.* Development and evaluation of limescale removal equipment based on acid-base balance method [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35 (5) : 43–47 (in Chinese).
- [12] 王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 等. 微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染的减缓特性[J]. *环境科学*, 2018, 39(9):4249–4256.
WANG Xudong, SHI Caixia, LIAO Zhengwei, *et al.* Reducing membrane fouling from micro-flocculation in a humic acid ultrafiltration process [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(9):4249–4256(in Chinese).
- [13] 薛福举. 饮用水水垢自动化去除技术及曝气特性研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2019.
XUE Fujun. Research of Automatic Scale Removal Technology and Aeration Characteristics of Drinking Water [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019(in Chinese).

作者简介:陈鲲宇(1994–),男,山东临沂人,博士,主要研究方向为饮用水安全保障与品质提升。

E-mail:chenkunyusd@sdjzu.edu.cn

收稿日期:2024-08-31

修回日期:2024-09-28

(编辑:任莹莹)