

温颖, 马腾, 杨川, 等. 基于感官体验提升的地下水硬度调控技术[J]. 净水技术, 2025, 44(12): 67-74.

WEN Y, MA T, YANG C, et al. Groundwater hardness control technology based on promotion of sensory experiences [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(12): 67-74.

## 基于感官体验提升的地下水硬度调控技术

温颖, 马腾, 杨川, 齐天天, 张静\*, 蔡佳男, 崔健

(北京市自来水集团有限责任公司, 北京 100012)

**摘要** 【目的】 本文针对地下水供水区自来水煮沸后水垢多且有悬浮水垢的问题, 开展地下水硬度调控技术研究。【方法】 通过对北方某市 S 水厂原水进行研究, 发现其出厂水虽然经地表水勾兑, 但仍有较多水垢, 影响水质观感与用户信任度。因此, 采用离子色谱、X 射线衍射、扫描电子显微镜等多种分析方法, 对水垢成分、晶型结构进行分析, 并开展兑水法、调节 pH 法、曝气吹脱法等控制水垢生成的试验。【结果】 悬浮水垢与沉淀水垢组成成分基本一致, 主要均为文石型碳酸钙, 悬浮水垢粒径略小于沉淀水垢且形状较细小。通过探究控制水垢的方法表明, 水垢减少的规律为先减少沉淀水垢, 后减少悬浮水垢。兑水至总硬度低于 179.6 mg/L 时, 煮沸后沉淀水垢较少, 悬浮水垢较少, 兑水至总硬度低于 70.8 mg/L 时, 无明显水垢生成; 同时, 可通过调节 pH 改变碳酸存在形式, 减少水垢生成。【结论】 对于可兑水的水厂而言, 可将硬度作为出厂水控制指标来调整兑水方案。对于可调节 pH 的水厂而言, 酸性环境下碳酸以二氧化碳形式存在, 不易产生碳酸钙, 联用曝气吹脱并控制 pH 能有效减少水垢。水厂也可通过二氧化碳曝气结合调节 pH 至碱性可促进钙离子、镁离子析出, 达到降低用户端硬度目的。本文为地下水厂硬度调控技术提供了理论依据与实践参考。

**关键词** 地下水 沉淀水垢 悬浮水垢 碳酸钙 二氧化碳曝气 pH 调节

中图分类号: TU991 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)12-0067-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.12.008

## Groundwater Hardness Control Technology Based on Promotion of Sensory Experiences

WEN Ying, MA Teng, YANG Chuan, QI Tiantian, ZHANG Jing\*, CAI Jianan, CUI Jian

(Beijing Waterworks Group Co., Ltd., Beijing 100012, China)

**Abstract** [Objective] This paper investigates groundwater hardness control technologies to address excessive scale and suspended scale formation after boiling tap water in groundwater supply areas. [Methods] Through the research on the raw water of S water treatment plant(WTP) in a northern city, it was found that although the groundwater was blended with surface water, there was still a large amount of scale, which affected the visual perception of water quality and the trust of users. Therefore, a variety of analysis method such as ion chromatography, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy were adopted to analyze the composition and structure of the scale, and experiments on controlling the generation of scale, such as the water mixing method, pH adjustment method, and aeration stripping method were carried out. [Results] Compositions of the suspended scales and the precipitated scales were essentially identical, predominantly consisting of aragonite-type calcium carbonate. The particle size of the suspended scale was slightly smaller than that of the precipitated scale, and its shape was finer. The result of exploring the method for controlling scale indicate that the law of scale reduction was that the precipitated scale was reduced first, followed by the suspended scale. When water was added to make the total hardness lower than 179.6 mg/L, there was less precipitated scale and less suspended scale after boiling. When the water was diluted to make the total hardness lower than 70.8 mg/L, no obvious scale was generated. Meanwhile, adjusting the pH could change the existence form of carbonate to reduce scale formation. [Conclusion] For WTPs capable of water blending, the blending scheme can be adjusted according to the hardness of the treated water as a water quality index. For WTPs capable of pH adjustment, carbonic acid exists in the form of carbon dioxide in an acidic environment, and it is not easy for calcium carbonate to be

[收稿日期] 2025-03-27

[作者简介] 温颖(1992—), 工程师, 主要从事水处理技术研等工作, E-mail: 1025788504@qq.com。

[通信作者] 张静(1990—), 高级工程师, 主要从事水处理技术研究等工作, E-mail: zj\_zoey@163.com。

produced. The combined use of aeration stripping and pH control can effectively reduce scale. WTPs can also promote the precipitation of calcium and magnesium ions by carbon dioxide aeration and adjusting the pH to alkaline, to achieve the purpose of reducing hardness at the user end. This paper provides a theoretical basis and practical reference for hardness control technologies in groundwater plants.

**Keywords** groundwater precipitated scale suspended scale calcium carbonate aeration with carbon dioxide pH adjusting

以地下水为主要水源的供水区域的龙头水中煮沸后会形成白色块状或粉末状物质,被称为水垢,俗称“水碱”。这是因为地下水水源中含有丰富的钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )、镁离子( $\text{Mg}^{2+}$ ),煮沸或受热后易与水中碱度离子[氢氧根( $\text{OH}^-$ )、碳酸氢根( $\text{HCO}_3^-$ )、碳酸根( $\text{CO}_3^{2-}$ )]共同作用,由于不断加热破坏原有的碳酸平衡,生成碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )和碳酸镁( $\text{MgCO}_3$ )沉淀,且氢氧化镁[ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ]的溶度积常数小于 $\text{MgCO}_3$ 的溶度积常数<sup>[1]</sup>, $\text{MgCO}_3$ 性质不稳定,容易与 $\text{OH}^-$ 结合转换成形状稳定的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。因此,通常 $\text{CaCO}_3$ 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是水垢的主要成分<sup>[2]</sup>。

《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中关于硬度的限值为450 mg/L<sup>[3]</sup>。目前北方某市S水厂出厂水硬度仅为259.0 mg/L,硬度远低于国标限值。然而,用户在使用自来水时发现,煮沸后的水不仅会出现沉淀水垢,还伴有少量悬浮水垢,这极大地影响了用户的感官体验,导致用户对自来水水质安全质疑。尽管现状已远优于水质标准要求,但为进一步提升自来水供水品质,优化用户感官体验,提高用户满意度,本研究针对S水厂原水展开了深入研究并进行探索性试验。首先分析其水垢成分及其生成规律,随后采用勾兑地表水降低硬度、调节pH改变水中碳酸存在形式、去除水中 $\text{HCO}_3^-$ 等方法,以期减少水垢的生成,保障供水水质。

## 1 试验内容与方法

### 1.1 分析方法

总硬度<sup>[4]</sup>:离子色谱(Thermo Scientific Dionex As-DV)测定 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度,对水样及煮沸后冷却的水样经0.45  $\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤后,直接注入离子色谱进行检测,其中柱箱温度为30  $^{\circ}\text{C}$ ,流动相流量为1.0 mL/min,记录时间为18 min,自动进样器进样,进样体积为20  $\mu\text{L}$ 。将检测出的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度代入式(1),计算可得水样总硬度。

$$C_{\text{总}} = (C_{\text{Mg}}/24.3 + C_{\text{Ca}}/40.1) \times 100.1 \quad (1)$$

其中: $C_{\text{总}}$ ——以 $\text{CaCO}_3$ 计的总硬度,mg/L;

$C_{\text{Mg}}$ —— $\text{Mg}^{2+}$ 质量浓度,mg/L;

$C_{\text{Ca}}$ —— $\text{Ca}^{2+}$ 质量浓度,mg/L。

水垢元素分析:有机元素分析(Elementar,有机元素分析仪 vario EL Cube、天津港东;傅里叶变换红外光谱仪 FTIR-650,测试条件:波数值为4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率4  $\text{cm}^{-1}$ )和无机元素分析(Thermo Fisher 电感耦合等离子体发射光谱仪 iCAP7200 DUO)。

水垢晶型和形貌判别:X射线衍射(XRD,布鲁克,X射线衍射仪 D8 Advance,测试扫描值为 $3^{\circ} \sim 70^{\circ}$ ,步长为 $0.02^{\circ}$ )和扫描电子显微镜(SEM, ZEISS,场发射扫描电镜 Merlin Compact)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 悬浮水垢、沉淀水垢收集

本试验选取S水厂中硬度较高的基岩井原水。将原水煮沸,静置冷却,分别收集水中的悬浮水垢和沉淀水垢,用于检测其成分及形态。

#### 1.2.2 控制水垢生成试验

兑水法:将纯水与某基岩井地下水原水(硬度为500.9 mg/L)进行混合为500 mL水样,使用不锈钢杯和电磁炉将水样煮沸,待完全煮沸形成大气泡停止加热,倒入500 mL烧杯静置至室温,观察水垢析出情况,混合比例为0.6:1.0、1:1、1.6:1.0、2.2:1.0、2.8:1.0、5:1。将地表水厂炭出水(硬度为189.2 mg/L)与地下水原水进行混合为500 mL水样,使用上述方法进行煮沸静置,观察水垢析出情况,地表水厂炭出水硬度高于纯水,因此,加大混合比例,混合比例为7:1。

调节pH法:使用稀盐酸和NaOH溶液调节原水pH值至6~9,改变水中碳酸的存在形式,使用上述方法进行煮沸静置,观察水垢析出情况。

调节pH+曝气吹脱法:使用稀盐酸调节原水pH值至6,通过洗气瓶,向水样中连续曝气吹脱空气,并控制pH,使用上述方法进行煮沸静置,观察水垢析出情况。

调节pH去除 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 试验:对比原水在通 $\text{CO}_2$ 和不通 $\text{CO}_2$ 的两种情况下,使用NaOH溶液均调pH值约至11,静置16 h,观察水垢析出情况。

## 2 结果与讨论

目前 S 厂的主要水源为地下水,其中该地下水各基岩井水总硬度为 294~564 mg/L,与地表水厂出厂水进行勾兑后供给管网。当前的勾兑比例为  $C_{\text{地表水}} : C_{\text{地下水}} = 0.6 : 1$ ,地下水占比较大,这使得出厂水硬度质量浓度仍达到 259.0 mg/L。用户在使用过程中发现,出厂水煮沸后产生的沉淀水垢和悬浮水垢数量较多,严重影响了观感。由图 1 可知,煮沸后水面存在明显的悬浮水垢,水底的沉淀水垢也较为突出。其原因是在水样加热过程中,随着温度升高,破坏原有的碳酸平衡,水中的  $\text{HCO}_3^-$  发生转化,由于  $\text{CO}_2$  不断逸出,反应式(2)不断向右进行,  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度升高,与  $\text{Ca}^{2+}$  发生化学反应,生成  $\text{CaCO}_3$ ,如式(3)所示。此外,水中的  $\text{Mg}^{2+}$  也与  $\text{CO}_3^{2-}$  结合生成  $\text{MgCO}_3$  结晶,但由于  $\text{MgCO}_3$  性质不稳定,易与  $\text{OH}^-$  结合转化为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,如反应式(4)~式(5)所示<sup>[2]</sup>。

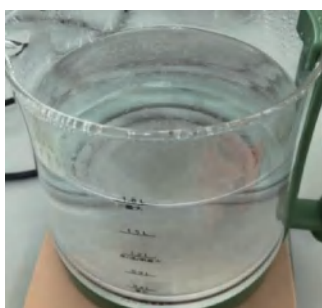
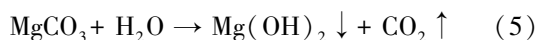
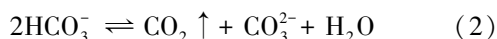


图 1 S 厂出厂水煮沸后水垢析出  
Fig. 1 Scale Formation after Finished Water Boiling from WTP S

表 1 悬浮水垢与沉淀水垢的元素分析检测结果

Tab. 1 Elemental Analysis Results of Suspended and Precipitated Scales

项目	Si/(mg·kg <sup>-1</sup> )	Ca/(mg·kg <sup>-1</sup> )	Mg/(mg·kg <sup>-1</sup> )	N	C	H	S
沉淀水垢	4.46×10 <sup>1</sup>	3.68×10 <sup>5</sup>	1.03×10 <sup>3</sup>	0.06%	11.91%	0.16%	0.16%
悬浮水垢	1.58×10 <sup>2</sup>	3.58×10 <sup>5</sup>	7.23×10 <sup>2</sup>	0.08%	12.12%	0.15%	0.12%

径存在一定差异。悬浮物中文石粒径为 30~50 μm,且颗粒较细小,沉淀物中文石粒径为 40~80 μm,颗粒相对较大。此外,悬浮物中文石上伴生

### 2.1 水垢元素及结构分析

#### 2.1.1 元素分析

将原水进行多次煮沸,观察水垢析出情况,如图 2 所示,随着煮沸次数的增加,原水中的沉淀物和悬浮物数量均逐渐减少,在第 3 次煮沸后,几乎看不到水垢析出。同时,对原水中残余  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度进行检测,结果表明:每次煮沸后  $\text{Ca}^{2+}$  浓度显著减少,3 次煮沸后  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度由 126.1 mg/L 下降至 33.7 mg/L,减少 73.3%; $\text{Mg}^{2+}$  浓度无明显下降。



图 2 地下水原水 3 次煮沸后水垢析出  
Fig. 2 Scale Formation of Raw Groundwater after Boiled Three Times

为进一步探究悬浮水垢与沉淀物水垢的无机元素、有机元素的差异,对二者进行元素分析。如表 1 所示,沉淀物和悬浮物的主要成分是 Ca,并含有微量 Mg、Si,其中沉淀水垢  $\text{Ca}^{2+}$  占比为 99.7%,悬浮水垢  $\text{Ca}^{2+}$  占比为 99.8%。N、C、H、S 等元素含量比例近似。如图 3 所示,二者的红外光谱波特征峰一致,表现为碳酸盐特征峰,分别为 1 488 cm<sup>-1</sup> 反对称伸缩振动吸收峰,1 084 cm<sup>-1</sup> 对称伸缩振动吸收峰,852 cm<sup>-1</sup> 面外弯曲振动吸收峰,713 cm<sup>-1</sup> 面内弯曲振动吸收峰<sup>[5]</sup>。综上所述,悬浮水垢和沉淀水垢主要组成为  $\text{CaCO}_3$ 。

#### 2.1.2 结构分析

通过 SEM 与 XRD 对悬浮水垢与沉淀水垢进行分析,SEM 结果如图 4 所示,悬浮水垢与沉淀水垢组成成分一致,主要为文石,少量方解石,但二者粒

方解石的情况较少,且方解石粒径较小,而沉淀物文石伴生方解石情况较多,粒径普遍较大,约为 10 μm。XRD 结果如图 5 所示,悬浮物与沉淀物晶



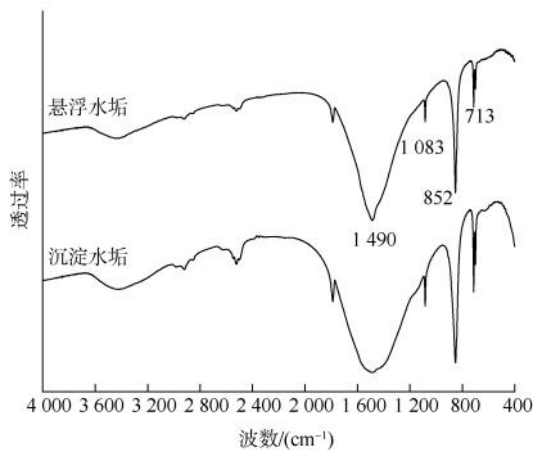


图3 悬浮水垢与沉淀水垢傅里叶变换红外光谱仪扫描图  
Fig. 3 Fourier Transform Infrared Spectrometer Scanning  
Images of Suspended and Precipitated Scales

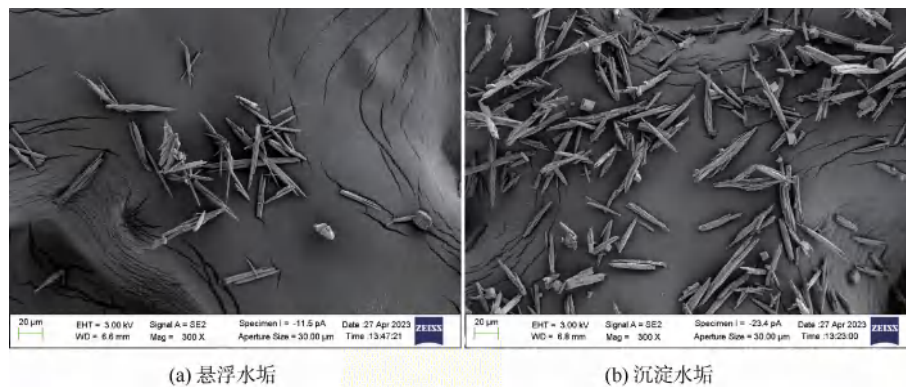


图4 悬浮水垢和沉淀水垢 SEM 图  
Fig. 4 SEM Images of Suspended and Precipitated Scales

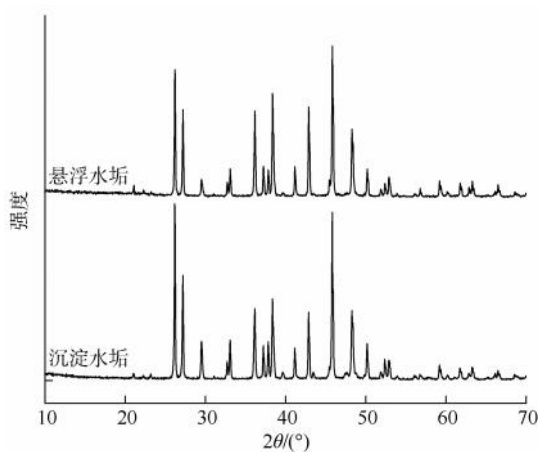


图5 水垢 XRD 图谱

Fig. 5 XRD Images of the Scales

文石颗粒随着热水流和微小气泡上升,最终接触到水面,由于文石表面裂隙较多,晶型松散<sup>[9]</sup>,一

型结构一致,对照标准卡片可知为样品中为文石与方解石,其中悬浮水垢样品文石占比为 95%,方解石占比为 5%,沉淀水垢样品文石占比为 93%,方解石占比为 7%,此结论与 SEM 结论一致。

研究<sup>[6-7]</sup>表明,文石晶核的形成温度高于方解石,饱和  $\text{CaCO}_3$  溶液在温度高于  $50\text{ }^\circ\text{C}$  时,会生成文石的单相。溶液温度越高且升温速度越慢时,文石平均长度越长。此外, $\text{Mg}^{2+}$ 可能会抑制方解石生长,并通过改变方解石的成核与生长过程而促使  $\text{CaCO}_3$  向文石晶型发展<sup>[8]</sup>。综合考虑,日常家庭烧水过程符合高温、升温快的条件,S 水厂地下水含有少量  $\text{Mg}^{2+}$ ,这些因素共同作用导致生成较多晶体细小的文石。由图 5 可知,文石形体纤长,比表面积较大,且表明裂隙较多,推测悬浮水垢的产生,是由于细小

些气体由于毛细作用存留于其粗糙结构中的凹槽中,从而使文石颗粒悬浮在水面。而伴生较大方解石、晶体形态更粗的文石受自身质量的影响沉淀下来。悬浮水垢会在水面上聚集,并黏附在容器壁上,这是由于两浮体的润湿性相同,浮体微粒间一般会产生相互吸引力<sup>[10]</sup>,进而受毛细作用影响聚集起来。当聚集过多时,会因重量增加下沉,这也解释了高硬度水与低硬度水在煮沸后,悬浮水垢量的差异并不显著,二者的差异主要体现在沉淀水垢量上。

## 2.2 水垢控制措施

地下水硬度较高,以地下水为水源的水厂供水区用户反映自来水煮沸后产生较多浮渣和沉淀水垢,本文以硬度较高某基岩井地下水作为研究对象,地下水原水水质如表 2 所示。

表 2 地下水原水水质

Tab. 2 Water Quality of Raw Groundwater

水源类型	pH 值	总硬度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{Ca}^{2+}$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{Mg}^{2+}$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
地下水原水	7.4	500.9	126.1	45.2

## 2.2.1 兑水法

为解决用户感官问题,依据水厂运行兑水比例,通过探究纯水与地下水不同兑水比例条件及地表水炭出水与地下水高比例兑水条件下,煮沸后悬浮水垢和沉淀水垢析出情况,依据感官感受,为水厂兑水比例提出合理化建议。本文为探究不生成水垢的兑水比,结合地下水与炭出水勾兑结果与地下水与纯

水勾兑结果进行比较,结果如下。

采用纯水与地下水勾兑,兑水比例  $C_{\text{纯水}} : C_{\text{地下水}}$  分别为 0.6 : 1.0、1 : 1、1.6 : 1.0、2.2 : 1.0、2.8 : 1.0、5 : 1,兑水后检测水样  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度,计算其总硬度,分别为 296.6、224.8、179.6、145.3、122.6、70.8  $\text{mg/L}$ 。对比图 6(a)、图 6(b)与图 6(c)中水垢情况,图 6(c)中从水质感官上较图 6(a)、图 6(b)更易被用户接受,因此当水样总硬度低于 179.6  $\text{mg/L}$  时,煮沸后肉眼可见水垢较少。由图 6(f)可知,当水样总硬度低于 70.8  $\text{mg/L}$  时,无明显水垢生成。对比图 6(a)~图 6(f)发现,当增大纯水比例,降低水样硬度后,沉淀水垢先减少,悬浮水垢后减少。

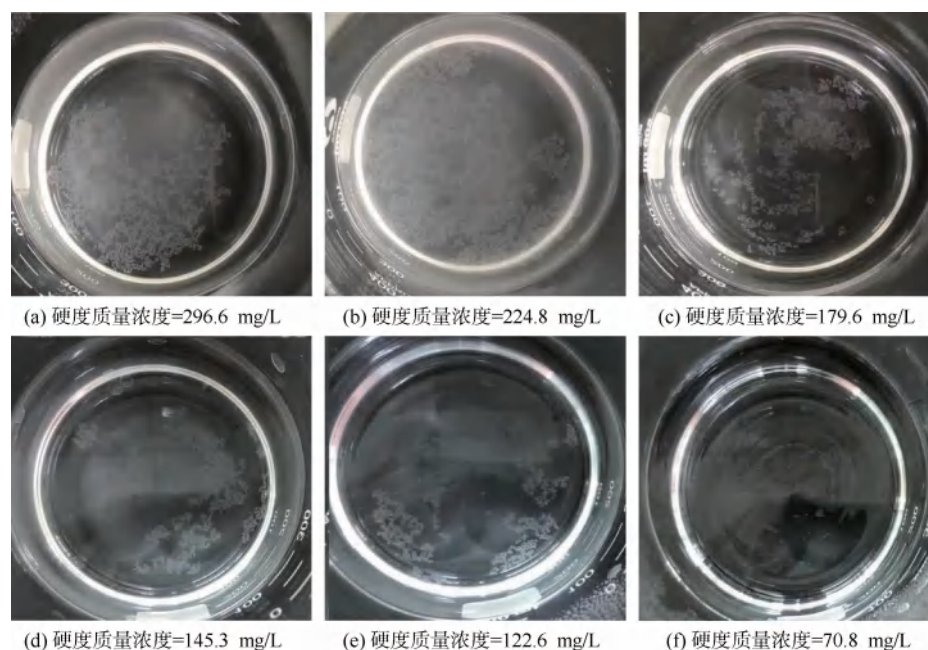


图 6 纯水与地下水兑水后煮沸水垢

Fig. 6 Scale after Boiling the Mixture of Pure Water and Groundwater

实际生产中,地下水水厂通常采用与地表水厂炭出水进行勾兑的方法来降低出厂水硬度,进一步优化现有地表水炭出水与地下水勾兑比例,提高地表水比例,如图 7 所示。当  $C_{\text{地表水炭出水}} : C_{\text{地下水}}$  为 7 : 1 时,水样总硬度为 195.0  $\text{mg/L}$  时,底部沉淀水垢无明显发现,表面悬浮水垢较少。该地表水炭出水总硬度为 189.2  $\text{mg/L}$ ,进一步提高兑水比例并不能充分降低其总硬度,且地表水厂炭出水本身煮沸也会出现少量悬浮物,因此对于 S 水厂而言,单纯依靠兑水降低硬度的方法难以彻底去除悬浮水垢。但对比图 7(a)与图 7(c),明显看出增加地表水厂炭出水比例后,水垢明显减少。结果表明,以地下水为

水源的水厂为解决煮沸后水垢多,用户感官体验不好的问题,可以适当增加地表水兑水比例,但无法彻底解决悬浮水垢的问题。

## 2.2.2 调节 pH 试验

水垢生成的主要原因为水中  $\text{HCO}_3^-$  在加热后转化为  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$ ,这些离子与水中的  $\text{Ca}^{2+}$  结合生成  $\text{CaCO}_3$  沉淀,本文以地下水为样本,通过调节其 pH,改变水样中碳酸的存在形式,进而观察煮沸后的水垢生成情况。

地下水水样 pH 值为 7.4,如图 8 所示,煮沸后沉淀水垢与悬浮水垢较多,当调节 pH 至酸性条件下,煮沸后水垢生成量明显减少,在 pH 值为 6.0

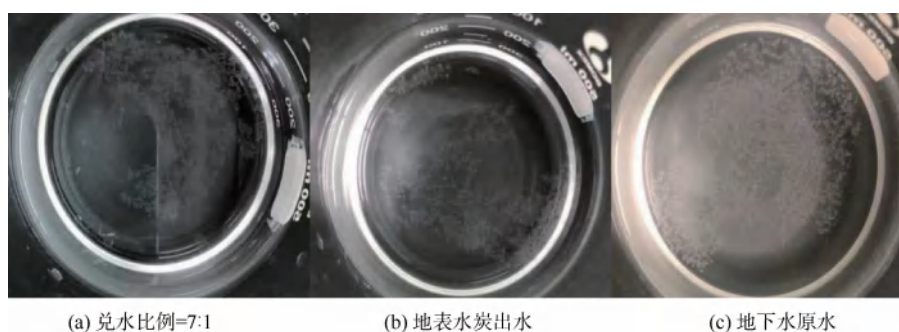


图7 地表水与地下水兑水后煮沸水垢

Fig. 7 Scale after Boiling the Mixture of Surface Water and Groundwater

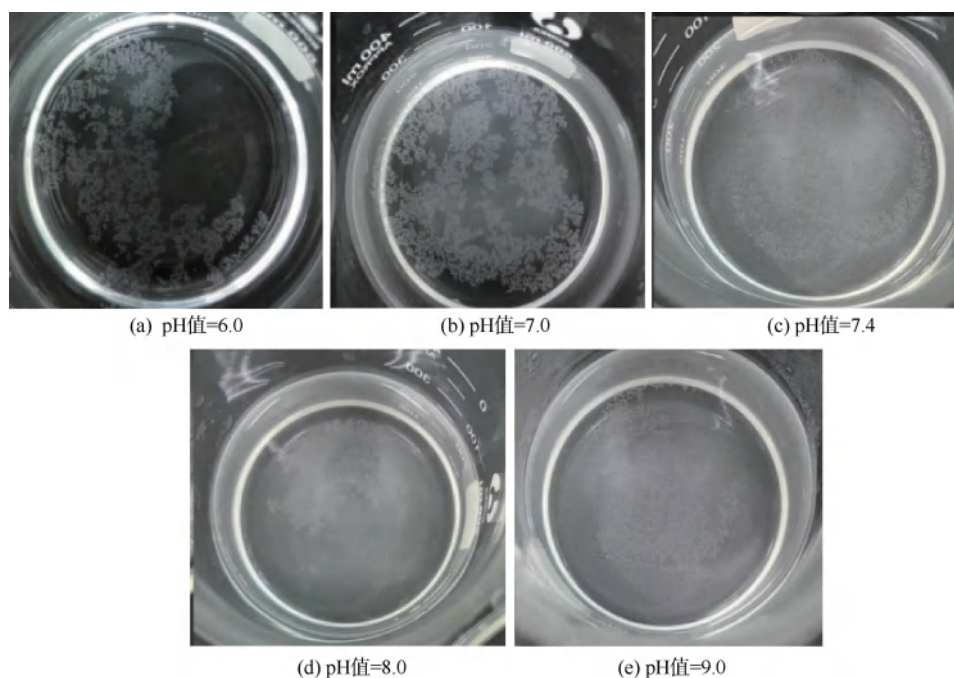


图8 调节地下水 pH 后煮沸的水垢生成

Fig. 8 Formation of Scale after Boiling the Groundwater after pH Adjusted

时,水样煮沸后不再产生沉淀,仅有少量悬浮物。这是由于酸性条件下,水中碳酸主要以  $\text{CO}_2$  形式存在,不易与  $\text{Ca}^{2+}$  产生  $\text{CaCO}_3$ 。当调节 pH 至碱性条件,pH 升高后水中碳酸主要以  $\text{CO}_3^{2-}$  形式存在,导致水样更易生成水垢。检测煮沸后水样中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度,酸性环境下水样煮沸后  $\text{CaCO}_3$  析出很少,Ca 仍以离子形式存在于水中,而碱性环境一定程度促进了  $\text{Ca}^{2+}$  的析出,但当水中  $\text{CO}_2$  转换为  $\text{HCO}_3^-$  后,仍有生成较多水垢可能。因此,本研究进一步开展了曝气去除  $\text{HCO}_3^-$  试验研究。

### 2.2.3 曝气去除 $\text{HCO}_3^-$ 试验

水中  $\text{HCO}_3^-$  是水垢生成的主要影响因素之一。

本文依据化学平衡原理,联用曝气法,使用稀盐酸调 pH 至酸性条件,使水中的  $\text{HCO}_3^-$  转化为  $\text{CO}_2$ ,然后使用洗气瓶,向水样中连续通入空气曝气吹脱水中  $\text{CO}_2$ ,并控制 pH,对水样进行煮沸静置,观察水垢析出情况。如图 9 所示,水样 a、b、c、d 的 pH 值均调至 6.0 左右,水样 a 未进行曝气处理,调节 pH 值由 6.0 至 7.5,水样 b 进行充分曝气,将 pH 值曝气至 8.0,煮沸后水垢生成量明显减少,然而,如果曝气时间过长,此时水样会融入空气中的  $\text{CO}_2$  并以  $\text{CO}_3^{2-}$  形式存在,因此,仍会产生水垢。水样 c 经 NaOH 洗气溶解空气中  $\text{CO}_2$  后通入水样充分曝气,将 pH 值曝气至 8.0,水样煮沸后无沉淀,仅有



悬浮水垢,说明彻底去除  $\text{HCO}_3^-$  后,即使水样处于碱性环境煮沸也能抑制水垢生成。水样 d 控制曝气量将其 pH 值曝气至 7.5,煮沸后水垢最少,仅有少量悬浮水垢,说明去除水中的  $\text{HCO}_3^-$  的同时控制 pH 至中性,可以有效减少水垢的生成。检测煮沸后各水样煮沸后  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度如表 3 所示,计算总硬度,煮沸前总硬度为 525.1 mg/L,煮沸后,

水样 d 总硬度最大,煮沸后水样 a 总硬度为 422.2 mg/L,水样 b 总硬度为 421.4 mg/L,水样 c 总硬度为 443.2 mg/L,水样 d 总硬度为 510.0 mg/L,其中煮沸后  $\text{Ca}^{2+}$  减少,  $\text{Mg}^{2+}$  浓度无明显降低。因此酸性环境曝气至中性的方法,可以有效去除水中  $\text{CO}_3^{2-}$  及  $\text{HCO}_3^-$ ,减少其与  $\text{Ca}^{2+}$  形成  $\text{CaCO}_3$  沉淀,减少水垢的析出。

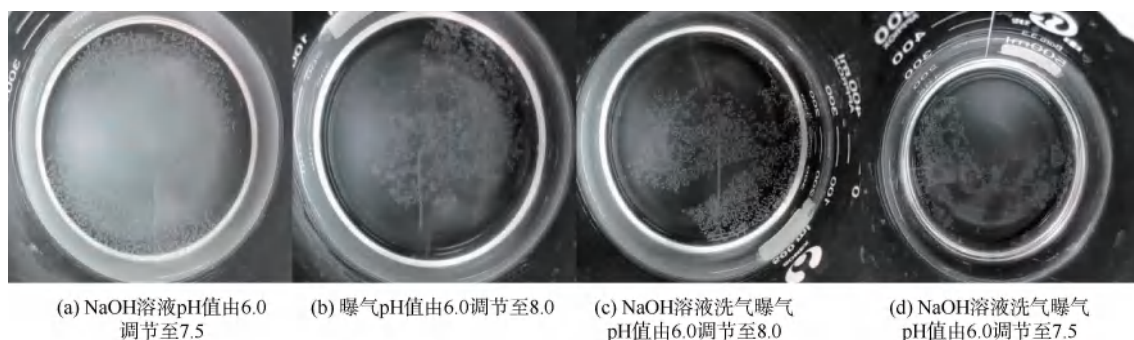


图 9 调节地下水 pH + 曝气后煮沸的水垢

Fig. 9 Scales after Groundwater Boiled with pH Adjusted and Aerated

表 3 调节 pH + 曝气方法的水样硬度和  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度

Tab. 3 Hardness and Calcium and Magnesium Ion Concentration in Water Samples Treated by pH Adjustment and Aeration

水样	总硬度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{Ca}^{2+}$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{Mg}^{2+}$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
原水	525.1	137.0	44.6
水样 a(煮沸后)	422.2	83.5	52
水样 b(煮沸后)	421.4	83.4	51.9
水样 c(煮沸后)	443.2	101.7	46.1
水样 d(煮沸后)	510.0	123.0	49.4

#### 2.2.4 $\text{CO}_2$ 曝气+调节 pH 去除 $\text{Ca}^{2+}$

虽然吹脱  $\text{HCO}_3^-$  的方法可以减少水垢生成,但  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  仍留存在水中,当静置时间较长,空气中的  $\text{CO}_2$  融入水体后,仍存在煮沸后生成水垢可能,上述方法在实践过程中不能从根本上解决水体硬度高的问题。因此,考虑去除水样中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  来降低硬度,通过向水体充入  $\text{CO}_2$  并使用 NaOH 溶液调节 pH 至碱性促进  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  析出,以达到软化水体的目的。如图 10 所示,向水样中通入  $\text{CO}_2$  后调节水样 pH 值至 11 后静置,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  以  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的形式析出,相较于单纯使用 NaOH 溶液上调 pH 的析出量更大,充入  $\text{CO}_2$  后调节 pH 的水样的  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度由 137.0 mg/L 降至 5.1 mg/L 去除硬度的效果显著优于单纯上调 pH 值至 11 的水样,

$\text{Ca}^{2+}$  质量浓度由 137.0 mg/L 降至 21.3 mg/L。因此,可通过通入  $\text{CO}_2$  吹脱  $\text{HCO}_3^-$  的方式去除水中  $\text{Ca}^{2+}$  的方式减少用户端水垢生成。

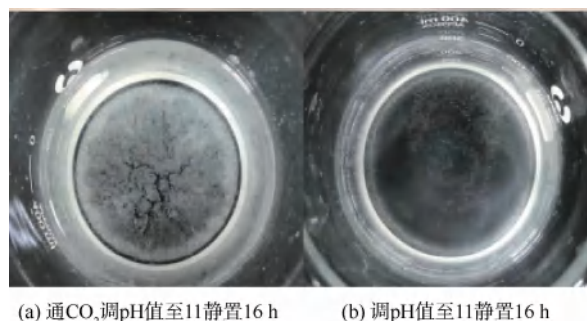


图 10 通入  $\text{CO}_2$ /未通入  $\text{CO}_2$  后使用 NaOH 溶液上调 pH 值至 11 后的水垢析出

Fig. 10 Scale Formation after Adjusting the pH Value to 11 with or without Carbon Dioxide

### 3 结论

本文针对地下水供水区自来水煮沸后水垢多且有悬浮水垢的问题,开展地下水水厂控制水垢方法的研究。通过对水垢进行傅里叶变换红外光谱分析和 XRD 分析发现,悬浮水垢和沉淀水垢主要成分均为  $\text{CaCO}_3$ ,主要晶型为文石,悬浮水垢粒径略小于沉淀水垢且形状较细小。通过兑水试验发现当总硬度低于 179.6 mg/L 时,煮沸后沉淀水垢明显减少,且仅有少量悬浮水垢;当总硬度低于 70.8 mg/L 时,无

明显水垢生成。水厂可根据实际情况,可将硬度作为出厂水控制指标,适当增加地表水比例,调整兑水方案,提高用户感官体验。

另外,通过改变水中碳酸的存在形式将直接影响水垢生成量,酸性条件下碳酸主要以  $\text{CO}_2$  形式存在于水中,水垢生成较少。水厂也可通过进行  $\text{CO}_2$  曝气同时调节 pH 至碱性促进水垢生成,以达到去除水中  $\text{Ca}^{2+}$  的目的,从而减少用户端水垢生成。

### 参考文献

- [1] 王志强. 酸碱平衡曝气除垢工艺的酸量模型及新型酸阻垢剂的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.  
WANG Z Q. Acid-alkali balanced aeration scale removal process acid amount model and new acid scale inhibitor[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.
- [2] 李静芸. 终端烧水联合砂滤对水垢的截留效能与机制研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2024.  
LI J Y. Study on the efficacy and mechanism of scale retention by combined sand filtration of end-fired water[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2024.
- [3] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.  
State Administration for Market Regulation, National Standardization Administration. Standards for drinking water quality: GB 5749—2022[S]. Beijing: Standard Press of China, 2022.
- [4] 徐丹. 离子色谱法测定水中总硬度[J]. 现代农业科技, 2019(14): 170–171.  
XU D. Determination of total hardness in water by ion chromatography [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2019(14): 170–171.
- [5] 杨念, 况守英, 岳蕴辉. 几种常见无水碳酸盐矿物的红外吸收光谱特征分析[J]. 矿物岩石, 2015, 35(4): 37–42.  
YANG N, KUANG S Y, YUE Y H. Infrared spectra analysis of several common anhydrous carbonate minerals [J]. Mineralogy and Petrology, 2015, 35(4): 37–42.
- [6] 张琨, 张昭, 郭红丹, 等. 碳化法制备均一文石晶须的研究及机理探讨[J]. 中国粉体技术, 2002(2): 46–48.  
ZHANG L, ZHANG Z, GUO H D, et al. Studies on preparation of uniform aragonite whisker by carbonation process and mechanism [J]. China Powder Science and Technology, 2002(2): 46–48.
- [7] KOJIMA Y, SADOTOMO A, YASUE T, et al. Control of crystal shape and modification of calcium carbonate prepared by precipitation from calcium hydrogen carbonate solution [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1992, 100(1165): 1145–1153.
- [8] 邵明浩, 傅敏, 魏晓平, 等. 文石碳酸钙晶须的制备与应用进展[J]. 材料导报, 2007(9): 33–35, 47.  
SHAO M H, FU M, WEI X P, et al. Preparation and application progress of aragonite calcium carbonate whisker [J]. Materials Review, 2007(9): 33–35, 47.
- [9] 张旭. 电厂循环冷却水垢晶体分析及阻垢机理研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2013.  
ZHANG X. Study on crystal analysis of scale of power plant circulating cooling water and mechanism of scale inhibition [D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2013.
- [10] 张飞. 漂浮与奇特毛细系统的平衡与稳定性分析[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.  
ZHANG F. Equilibrium and stability of floating and exotic capillary systems [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020.

(上接第 54 页)

- [12] DU X, HONG M, YANG Y, et al. Removal mechanisms of aqueous  $\text{Cr(VI)}$  by anaerobic fermentation sludge [J]. Environmental Technology, 2023, 44(26): 3975–3987.
- [13] WANG L, LIU C, FAN X, et al. Methane promotion of waste sludge anaerobic digestion: Effect of typical metal meshes on community evolution and electron transfer [J]. Water, 2022, 14(19): 3129–3129.
- [14] 黄卓. 城市净水厂生产废水回用安全性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011.  
HUANG Z. Research on safety of wastewater reuse in municipal water treatment plants [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011.
- [15] 童祯恭, 吴哲帅, 钟赐龙. 赣江南昌段净水厂排泥水回用混凝增效实验研究[J]. 应用化工, 2019, 48(10): 2300–2303, 2307.  
TONG Z G, WU Z S, ZHONG C L. Experimental study on coagulation and synergistic effect of sludge water reuse in Nanchang water treatment plant of Ganjiang River [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(10): 2300–2303, 2307.
- [16] 吴哲帅. 净水厂排泥水回流参数及安全性试验研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2019.  
WU Z S. Experimental study on parameters and safety of sludge water reflow in water treatment plant [D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2019.