

5231

2535

653354

水 硬

朱济成 编著

地质出版社

231

535

5231
2535

5231
2535

3533

3533

硬 水

朱 济 成 编著

地 质 出 版 社

内 容 简 介

本书从地下水源环境保护方面介绍了有关硬水的基本知识。其中包括什么是硬水；它是如何形成的；它有什么危害；根据用水性质的不同，有哪些软化硬水的方法。并介绍了以地下水作为主要供水来源的我国广大北方地区，地下水硬度逐年增高的原因及其防治的措施。

本书可供具有中等文化程度的广大工农兵与青年学生，工矿企业基层干部阅读，也可供从事水文地质及环境保护工作的人员参考。

硬 水

朱济成 编著

地质部书刊编辑室编辑

责任编辑 荣灵璧

地质出版社出版
(北京西四)

沧州地区印刷厂印刷
(沧州市河西南街26号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本：787×1092¹/₃₂ 印张：2³/₄ 字数：58,000

1981年12月沧州第一版·1981年12月沧州第一次印刷

印数：1—4,880册·定价：0.35元

统一书号：15038·新774

前 言

水是工农业生产、科学实验以及人们生活中不可缺少的一种非常重要的自然矿产资源。无论是工农业生产、科学实验，还是人们生活饮用都离不开水，不但需要的量很大而且还要是合乎一定质量的淡水。但是近年来，在我国华北平原、东北平原和西北地区一些地方的主要供水水源——优良的地下淡水的水质已经发生了变化，水逐渐变“硬”了。人们发觉烧水用的水壶里结垢的速度越来越快了，大约只要两个月左右，结垢的厚度就有1厘米。平时，要从刚刚烧开的水壶里倒出一杯水来，如果用的是玻璃杯，你就会看到水里飘浮着无数的白色颗粒。假如暖水瓶里剩水不多时，倒出来的水，颜色白白的简直象是牛奶似的，根本就没法子喝。这就是“硬水”给我们的初步的、也是表面的印象。

顾名思义，“硬水”就是硬度较高的水，也就是含有较多矿物质或各种盐类的水。大家都知道，如果长期使用含有大量各种盐类的水灌溉农田，就会使耕地土壤盐渍化，使大量的盐类积留在土壤中，轻则农作物大面积减产，重则农作物不能生长。硬水对于工业生产更加不利，它能影响产品质量，增加能源和原材料的消耗，提高产品成本。饮用硬度过低或过高的水对人体都有一定的不良作用。因而我们介绍一些有关硬水的问题是很有必要的。在我国北方干旱、半干旱地区，由于年降雨量偏低，地表径流小，河水流量不大，所以地下水成为城市的主要供水来源，可是近年来，普遍出现了地下水硬度逐年增高

33.0/13

的现象。有的城市二十多年来，地下水硬度平均每年以 $0.5\sim 1$ 度的速度在不断地增长着，并且硬度超过饮用水标准（25德国度）的地下水的面积还在不断扩大，有的城市已达200平方公里。硬水给人们的生活带来了很大的不便，给国家造成了数十亿人民币的经济损失。据报导，北方某市由于地下水量的减少和水质的衰退，造成的经济损失每年至少有1亿元。可见，地下水的₁质量与“四化”建设的₂关系是很密切的，所以查清地下水硬度增高的原因，研究其防治途径是一项很重要的工作。

人们最早认识的硬水，是由于它生成了水垢，并且味苦难饮。在我国有文字记载至少已有四、五个世纪。如果说机器大生产是从瓦特发明蒸汽机开始，那么在工业生产上人们感觉到硬水的危害，也已经有三个多世纪了。人们在发展生产的过程中，也破坏了自然界的天然状况，使水质遭到污染。人类在与硬水作斗争中，正为获取符合工农业生产与科学实验的优良水质、为获取可供人们饮用的良好水质、为研究出各种更加行之有效的防治硬水的措施而努力！

由于编者水平有限，了解情况还不全面，错误在所难免，敬希读者批评指正。

编者

1981年1月

目 录

一、硬水的形成与危害	(1)
(一) 水	(1)
(二) 硬水是什么?	(6)
(三) 硬水的形成	(11)
(四) 硬水对工农业生产造成的危害	(25)
(五) 硬水对日常生活与人体健康的影响	(33)
二、硬水的处理	(37)
(一) 概述与原理	(37)
(二) 简易处理法	(39)
(三) 一般处理法	(47)
(四) 特殊水处理	(51)
(五) 硬水处理废液对环境污染的影响	(59)
三、硬水的防治	(64)
(一) 开水壶水垢的去除法	(64)
(二) 地下水硬度增高的防治措施	(65)
四、结语	(79)

一 硬水的形成与危害

(一) 水①

水的化学分子式是 H_2O ，即水分子是由两个氢原子和一个氧原子所组成的。水是地球上分布最广的液态矿产资源，除了在占地球表面面积三分之二的海洋里，以及大陆上的湖泊、河流和冰川里含有很多的水外，在地下岩层中也积存着大量的水，和在大气中的水蒸汽（图1）。整个地球上大约有14.5亿立方公里的水，据计算如果把这些水平均分布在地球表面积上，那么地球表面每平方厘米面积上的水量为274升。

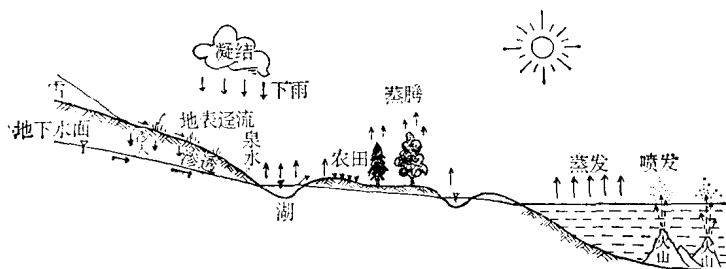


图1 水在自然界的循环

水是无色无味无嗅的，也是一种优良的溶剂，它能溶解各种固态的、液态的和气态的物质。有些物质（如酒精）能以不同的比例溶于水。完全不溶于水的物质几乎没有，只不过由于其溶解的数量太小，可以忽略不计吧了。溶解在水中的各

① 本节中的“水”是指的纯水。

种物质的多少，用溶解度来表示，即在一定的温度下，100克水中所能溶解某种物质的最大数量，称为该物质的溶解度。如在温度为40℃时，100克水最多只能溶解64克硝酸钾。一切物质的溶解度都和温度有关。一般说来，大多数固体物质的溶解度都是随着水温的增高而增大（如氯化钙和食糖等）；但是也有些物质的溶解度与水温关系不大（如食盐）；还有些物质的溶解度随着水温的升高而减小，如碳酸钙等。碳酸钙是石灰岩（石灰石、灰石）的化学成分；它在松散砂砾石、粘土层地区常以块石、姜结石、姜石、钙质结核等形态出现，矿物学上叫方解石、白云石；但白云石又含有碳酸镁成分。方解石的化学式是 CaCO_3 ，白云石的化学式是 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 。关于物质的溶解度再举实例如下：在温度为0℃时，100克水能溶解37.4克的氯化钙，或26.3克的食盐，或0.002克的碳酸钙。在温度为100℃时，100克水能溶解61.2克的氯化钙、或28.2克的食盐、或0.0013克的碳酸钙。在温度为200℃时，100克水能溶解75.7克的氯化钙、或31.6克的食盐、或小于0.0005克的碳酸钙。水中还溶有气体，如氧气和二氧化碳等都能溶解在水中。水中含有气体能够增加某种物质的溶解量，如含二氧化碳则可增加碳酸钙的溶解量。水的溶解作用还与水的循环途径有关，水流经的路途愈长，溶解的物质种类和数量也愈多。水还能与许多金属氧化物作用生成碱（即金属的氢氧化物，碱的分子式是 $\text{R}(\text{OH})_n$ ，式中R代表金属原子，n是金属的电价），如水与氧化钙作用生成氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。在氧气条件下，水与非金属氧化物作用生成酸，如水与氧气、二氧化氮作用生成硝酸 HNO_3 。酸与碱在水溶液中发生中和作用生成盐，如上述硝酸与氢氧化钙作用后，可生成硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 。

自然界存在着大量的天然水。按照天然水存在范围的不

同，可以分为大气水、地表水和地下水三大类型。自然界是不存在纯水的，因为天然水和外界环境密切接触，水是一种很好的溶剂，当天然水在其运动过程中和大气、土壤与岩石等物质接触，许多物质就会进入水中。

天然水里通常含有三大类物质，第一类是溶解性物质：包括钙、镁、钠、铁、锰、硅、铝和磷等的盐类或化合物，还有溶解的氧和二氧化碳等气体。第二类是胶体物质：包括硅胶、腐植质胶体等。第三类是大量的悬浮物质，即非溶解性物质：包括粘土、砂、细菌、藻类以及其它漂浮物质。而硬水仅与第一类物质，即溶解性物质有关，是本书讨论的重点。

大气水是指大气中所含的水分，包括雨水和雪水。在大气降水即降雨或降雪的过程中，大气中的一些物质就会进入雨、雪水中，其中除了溶有一部分化学物质外，大气中的其它气体、尘埃、煤烟等杂质也被夹带进来。在地表的各个地区，因所处环境不同，大气中的化学成分也不一样，所以降水中所含的物质成分也不尽相同。如沿海地区降水中的氯化钠含量较高，而内陆的某些地区降水中的硫酸盐含量较高。但总的来说，雨水或雪水中溶解的物质总量是很少的。

地表水包括河水、湖泊水和海水。当降水与地面接触以后，就溶解了土壤和岩石中的各种物质。如降水流经的路途愈长，因沿途的土壤和岩石的化学成分不相同，则地表水和地下水的化学成分就不一样了，所以河水、湖泊水和地下水的化学成分变化较大。陆地上所有的水都流入海洋中，这些水含有大量的化学物质，并逐年不断地累积在海水中，所以海水的化学成分最复杂，化学物质含量也最高。

由于河水、湖水分布在地球的不同地带，因而具有某些地区性的特点和规律。如靠近赤道的热带和亚热带河水的成分富

含有机质、二氧化硅胶体和重碳酸盐。在干旱的荒漠地区，河水中富含氯化钠和硫酸钠。表1列出了地球上河水和湖水的大致平均化学成分：

地球上河水和湖水的大致平均化学成分含量表 表 1

化学成分	水的类型	
	含量：毫克/升	
	河 水	湖 水
重碳酸根离子 HCO_3^-	112.4	96.4
硫酸根离子 SO_4^{2-}	31.6	166.5
氯离子 Cl^-	26.4	
钙离子 Ca^{2+}	35.2	28
镁离子 Mg^{2+}	7.6	35
钾、钠离子 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$	21	127.9
矿物质总量	233.7	589.6
氯、溴离子 $\text{Cl}^- + \text{Br}^-$		134.3
备 注	为世界各地和亚马逊河等20条大河的平均化学成分含量	
	为世界各地和贝加尔湖等20个大湖泊的平均化学成分含量	

因为湖泊水的流速比较迟缓，而且不少湖泊只能进水不能泄水，湖泊水经过长期蒸发浓缩后，化学成分的含量一般都比河水高，变化幅度也比较大。例如，有的湖水含盐量高达1,000~5,000毫克/升，味道是苦咸的。另外，湖泊水的化学成分也具有与河水类似的地区性分带的特点和规律。

地球上全部水量的97%是海水，地球上几乎所有的降水、

河水、湖泊水、地下水以及人类活动产生的废水和污水都流入海洋，使大量的化学物质进入大海，即所谓的“万物归大海”。据分析海水中含有的化学元素已达60种以上。此外还有岩石的风化物和火山喷发物也都进入了海洋，溶解在现代海洋中的各种物质已高达36,000万吨。平均1公斤海洋水中含有：

Cl^-	19,353 毫克;	Mg^{2+}	1,297 毫克;
HCO_3^-	142.7 毫克;	Na^+	10,764 毫克;
SO_4^{2-}	2,700 毫克;	K^+	387 毫克;
Ca^{2+}	408 毫克;		

矿物质总量为35,229毫克。

由于雨水、雪水融化后渗入地下，河水、渠道水、湖水和农田灌溉水等地表水渗入地下后，并贮藏在土壤、砂砾石层的孔隙和坚硬岩石的裂隙、孔洞与破碎带中，这就形成了地下水。当雨水或地表水渗入地下时，沿途就溶解了各种物质，所以地下水中的化学成分的浓度一般要高于河水，因而水的硬度也比较高了。表2是1973年我国北方某大城市的雨水、河水和地下水中溶解的化学物质含量。但是，雨水或地表水通过土壤渗入地下时，滤去了水中原有的尘埃、细菌等杂质，所以地下水在物理感官性状方面比较良好，清澈透明，很少含有悬浮物质。

总之，无论是降水、地表水和地下水都不是纯净的，看起来是清澈透明的水，但都溶有多种化学物质，而且有的物质的含量还相当高（表2）。

我国北方某大城市1973年雨水、河水和
地下水的化学物质含量表

表 2

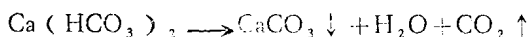
化学 物质	水的种类	雨 水	河 水	地 下 水
	含量毫克/升			
HCO_3^-		13.4	200.2	378.3
Cl^-		3.6	39	58.1
SO_4^{2-}		23.5	120.6	106.2
Ca^{2+}		3.6	57.3	94.2
Mg^{2+}		无	30.9	43.5
$\text{K}^+ + \text{Na}^+$		14.5	60	40.7
pH		6.3	8.7	7.8
游离 CO_2		无	3.1	13.2
矿化度		51.9	441.5	531.9
硬 度 (德国度)		0.5	15.1	23.1

(二) 硬水是什么?

通常把含有一定数量的钙、镁、铁、铝和锰的碳酸盐、重碳酸盐、氯化物、硫酸盐及硝酸盐杂质的水叫硬水。水的软硬程度是用“硬度”来衡量的，而水的硬度是指除了钾、钠之

外，水中溶解的全部金属离子浓度的总和。由于钙、镁等盐类在自然界分布较广，因而钙、镁盐是硬度的主要组成部分。所以，一般说来水的总硬度，就是指水里含钙、镁离子浓度的总和。当雨水降到地面或渗入地下后，溶解了广泛存在于自然界的钙、镁盐类，这就形成了水的硬度，因而自然界中的水都有硬度。

因为钙、镁盐类有不同的种类，其性质也各不相同，所以在“硬度”的名称划分上也不相同。一般地说，钙、镁的碳酸盐在水中的溶解量较小，而且不稳定，随着水温的增高而沉淀出来。重碳酸钙、镁遇热则可生成碳酸钙、镁沉淀，并放出二氧化碳，即：



所以把钙、镁的碳酸盐与重碳酸盐构成的硬度，称为暂时硬度，简称“暂硬”。水中暂硬可用煮沸的方法来消除。而钙、镁与氯化物、硝酸根及硫酸根所构成的非碳酸盐硬度，不能用煮沸法消除者，称为永久硬度，简称“永硬”。但是在高温高压下可以沉淀，形成锅垢。另外，也有把钙盐构成的硬度称为“钙硬度”，把镁盐构成的硬度称为“镁硬度”，分别简称为“钙硬”与“镁硬”。并且把暂硬与永硬之和，或钙硬与镁硬之和称为总硬度，也可简称为“硬度”。含有钾及钠的氢氧根（ OH^- ）、碳酸根（ CO_3^{2-} ）或重碳酸根（ HCO_3^- ）的盐称为负硬度，其性质与硬度相反，可以抵消某些硬度，如水中含有负硬度时，一般就不存在永硬。上述各种硬度及其化学成分可概括在表3里。

另外，金属与氢氧根（ OH^- ）的化合物是碱，某些弱酸盐也呈碱性。因而形成碱度的物质，主要是含氢氧根、碳酸根和重碳酸根等的，这些离子总和的数量就是碱度。如果一般水中不含

各种硬度及其化学成分示意图

表 3

总 硬 度	暂时 硬度	永久 硬度	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Cl^-	Mg^{2+}	NO_3^-	钙 硬	镁 度
			HCO_3^-	CO_3^{2-}	OH^-			负 硬 度	
				K^+		Na^+			

氢氧根和碳酸根，则重碳酸根的含量往往就是总碱度。有时总碱度大于总硬度，即出现负硬度，就表明了水中含有氢氧根、碳酸根，或有大量的重碳酸根存在。

硬度的表示方法大致有以下五种：

(1) 德国度 (H°)：相当于 1 升水中含有 10 毫克的氧化钙，即称为 1 德国度，简称为 1 德度或 1 度。这是我国目前使用最普遍的一种计算硬度的方式。

(2) 毫克/升：相当于每升水中含有 1 毫克的碳酸钙，即称为 1 毫克/升硬度。也就是以碳酸钙计的“p.p.m”值，又称为美国度。这种计算方式也较普遍。

(3) 毫克当量/升：即计算每升水中含有钙及镁的毫克当量数，这种计算方法在含意上比较确切，并在水质处理和计算上比较方便。每升水中含有相当于 50 毫克的碳酸钙，称为 1 毫克当量/升的硬度。

(4) 法国度：相当于每升水中含有 10 毫克的碳酸钙，称为 1 法国度。

(5) 英国度：相当于每升水中有 14.28 毫克的碳酸钙，称

为1英国度。

其中后两种计算方法在我国极少使用。上述五种硬度单位换算列表4如下：

各种硬度单位相互换算表

表 4

硬 度 单 位 分 算 值	度(德国度) 10毫克/升 氧化钙	毫克/升 (美国度) p.p.m 1毫克/升 碳酸钙	毫克当 量/升 50毫克/升 碳酸钙	法国度 10毫克/升 碳酸钙	英 国 度 14.28毫克/升 碳酸钙
度(德国度)	1	17.85	0.357	1.784	1.2521
p.p.m; 毫克/升	0.056	1	0.02	0.1	0.0702
毫克当量/升	2.804	50.04	1	5	3.511
法 国 度	0.56	10	0.2	1	0.7015
英 国 度	0.7987	14.28	0.2848	1.428	1

上表数值推导举例如下：1德国度为10毫克氧化钙，1毫克当量的氧化钙为28毫克，故每1升水中含有1毫克当量氧化钙时为： $28/10=2.8$ 度，所以毫克当量/升与德国度的关系就是差2.8倍。1ppm相当于1升水中有1毫克的碳酸钙，1德国度是1升水中有10毫克氧化钙，氧化钙的当量为28，而碳酸钙的当量为50，故1德国度 $=10 \times 50/28=17.85$ ppm。

也可用表5的硬度单位换算系数表进行换算，表中N为当量数。并举例说明之。

各种硬度单位换算系数表

表 5

已 知 浓 度	所 求 浓 度			
	毫克/升	度 (德国度)	毫克当量/升	p.p.m
毫克/升	1	$\frac{2.8}{N}$	$\frac{1}{N}$	$\frac{50.1}{N}$
度 (德国度)	$\frac{N}{2.8}$	1	$\frac{1}{2.8}$	17.85
毫克当量/升	N	2.8	1	50.1
p.p.m	0.02N	0.056	0.02	1

例：水中含钙离子46毫克/升，镁离子18毫克/升，试换算为度（德国度）、毫克当量/升、p.p.m。

解：钙的当量 $N = 40/2 = 20$ ；

镁的当量 $N = 24.32/2 = 12.2$ 。

换算为度：

$$\text{钙：} \frac{2.8}{N} \times 46 = \frac{2.8}{20} \times 46 = 6.44 \text{度；}$$

$$\text{镁：} \frac{2.8}{N} \times 18 = \frac{2.8}{12.2} \times 18 = 4.14 \text{度。}$$

变换为毫克当量/升：

$$\text{钙：} \frac{1}{N} \times 46 = \frac{1}{20} \times 46 = 2.3 \text{毫克当量/升；}$$

$$\text{镁：} \frac{1}{N} \times 18 = \frac{1}{12.2} \times 18 = 1.48 \text{毫克当量/升。}$$

变换为ppm:

钙: $17.9 \times 6.44 = 115.2 \text{ ppm}$;

镁: $17.9 \times 4.14 = 74.2 \text{ ppm}$ 。

我国的地下水按硬度分类, 如表 6 所示:

我国按硬度分类的地下水类型

表 6

水的 类型	钙、镁 含量 单 位	硬 度	
		毫克当量/升	德国度 (H°)
极 软 水		小于1.5	小于4.2
软 水		1.5~3.0	4.2~8.4
微 硬 水		3.0~6.0	8.4~16.8
硬 水		6.0~9.0	16.8~25.2
高 硬 水		>9.0	25.2~40
超 高 硬 水			40~60
特 硬 水			大于60

我国卫生部门把饮用水的硬度标准规定为25度(指德国度, 下同)。

(三) 硬水的形成

由于海水和湖泊水(尤其是盐湖水)的特殊环境, 这类水

注: 如系用碳酸镁计算的硬度, 称“镁硬度”, 以示和“硬度”之别。