

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.11.013

方解石诱导结晶生长动力学影响因素研究

刘泽男^{1,2,3}, 胡瑞柱^{1,2,3}, 黄廷林^{1,2,3}

(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. 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘 要: 利用 pH-stat 法研究了过饱和度、pH 值、离子强度和 C_{Mg} 对方解石诱导结晶生长速率的影响。结果表明:方解石线性生长速率与过饱和度、pH 值呈正相关关系,相关系数分别为 0.979 和 0.828,方解石线性生长速率为 $(0.1 \sim 3) \times 10^{-10}$ m/s。离子强度为 0.01 ~ 0.15 mol/L 时,增加离子强度可以促进方解石生长,当离子强度超过 0.15 mol/L 时,增加离子强度对方解石线性生长速率不再产生影响。过饱和度有可能是通过影响溶液中碳酸钙分子 $CaCO_{3(aq)}$ 的浓度间接影响方解石线性生长速率,而 pH 值则是通过影响游离钙离子 $[Ca^{2+}]_o$ 的方式来影响。 Mg^{2+} 对方解石生长有明显的抑制作用,通过 SEM 图发现, $C_{Mg}:C_{Ca}=1.5$ 时,对方解石表面结构产生影响,XRD 图谱表明,方解石晶型中出现了霏石。

关键词: 方解石; 异相结晶; 结晶生长速率; pH-stat; 动力学

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)11-0076-08

Factors Influencing the Growth Kinetics of Calcite Induced Crystallization

LIU Ze-nan^{1,2,3}, HU Rui-zhu^{1,2,3}, HUANG Ting-lin^{1,2,3}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an 710055, China; 3. Northwest China Key Laboratory of Water Resources and Environment Ecology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Effects of supersaturation, pH, ionic strength and C_{Mg} on calcite induced crystallization growth rate were investigated by using pH-stat method. The linear growth rate of calcite was positively correlated with supersaturation and pH, which was $(0.1 \sim 3) \times 10^{-10}$ m/s, and the correlation coefficients were 0.979 and 0.828, respectively. When the ionic strength was 0.01 ~ 0.15 mol/L, increasing ionic strength could promote the growth of calcite, while it had no influence on the linear growth rate of calcite with ionic strength over 0.15 mol/L. Supersaturation might indirectly affect the linear growth rate of calcite by affecting the concentration of $CaCO_{3(aq)}$ in the solution, while pH affected the linear growth rate of calcite by affecting the free calcium ion $[Ca^{2+}]_o$. Mg^{2+} had an obvious inhibitory effect on calcite growth. SEM figures showed that the surface structure of calcite would be affected when the ratio of C_{Mg} and C_{Ca} was 1.5. XRD images showed that aragonite appeared in the calcite crystal.

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0400706)

通信作者: 黄廷林 E-mail: huangtinglin@xauat.edu.cn

Key words: calcite; heterogeneous crystallization; crystallization growth rate; pH-stat; kinetics

1 研究背景

方解石作为一种难溶性矿物质在自然界广泛存在,其在水环境中由于沉淀溶解平衡会使 Ca^{2+} 溶解到水中产生硬度。水中的硬度会对工业生产造成影响,锅炉内壁结垢会降低传热效率,管路内壁结垢会阻塞管道;饮用水硬度过高会导致肠胃功能紊乱而引起腹泻^[1]。

目前降低水中硬度的方法主要有混凝沉淀、膜软化法、离子交换法等^[2-3],这些方法普遍存在加药量大、成本高的缺点。结晶流化床法^[4-6]利用碳酸钙异相结晶的原理去除水中硬度,具有效率高、成本低、无污废产生、绿色环保的优点。通过对方解石结晶生长动力学影响因素的研究为结晶流化床法除硬度提供理论依据,进一步提高结晶效率,减小加药量,降低运行成本。

为研究不溶性盐类结晶动力学,人们相继开发了用于开放系统的 Free-drift 法^[7-8],经改进后用于密闭系统的 pH-free-drift 法^[7],进一步优化后的 pH-stat 法^[9-10]和 Constant-composition 法^[11-13]。pH-stat 法通过加入等量滴定液保持工作溶液的 pH 值恒定,从而维持其成分相对恒定,适用于工作体积较小的烧杯试验。Zhang 等^[14]用 pH-free-drift 法对高盐度水中方解石结晶生长速率进行研究,用 Davies and Jones 生长速率模型对数据进行拟合,给出生长速率常数 $R=0.74 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kg})$ 。研究中所用的系统为非恒定系统,随着反应进行,溶液组分持续发生变化,很难对单因素进行深入研究。Tai 等^[15]推导出方解石结晶生长速率模型,并用间歇流化床反应器验证了该模型的准确性,模型如下:

$$G = \frac{LMV}{3W} \left(-\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} \right) \quad (1)$$

式中: L 为晶种粒径; M 为 CaCO_3 相对分子质量; V 为工作溶液体积; $-\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt}$ 为 Ca^{2+} 消耗速率。

截至目前,对方解石结晶动力学影响因素的研究相对较少,笔者选用 pH-stat 恒定组分系统,用控制变量的方法对过饱和度(Ω)、离子强度(IS)和 pH 值进行定量研究,用 Clifford Y. Tai 生长速率模

型计算方解石线性生长速率(G),探究以上影响因素与 G 之间的关系。同时研究了 Mg^{2+} 对方解石结晶生长的抑制行为,以期通过此研究为结晶流化床除硬度奠定理论基础。

2 材料与方法

2.1 试验材料

试验用水为超纯水,电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega$,由同一台 Millipore 超纯水机制备。试验用试剂为分析纯,过饱和溶液用 CaCl_2 、 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 配制,工作溶液体积为 500 mL 。

试验晶种为试剂级碳酸钙,它具有纯度高、粒径分布均匀、晶型稳定等优点。用麦奇克激光粒度仪分析晶种粒径,平均粒径为 $2.793 \mu\text{m}$ 。晶种投加量为 0.2 g/L ,试验前后用 SEM(Quanta FEG 250)对晶种进行表征,用 XRD(理学 smartlab 9k)对晶种物相进行分析。

2.2 试验装置

试验系统由电脑、瑞士万通 907 型自动电位滴定仪和 DC-0506 低温恒温槽组成(见图 1)。电脑上装有 tiamoTM 2.5 操作软件,可实现多种滴定功能、电位测量和校正功能。该试验主要应用 STAT-pH、测量 pH 值和 pH 值校正功能。自动电位滴定仪由 907 主机、10 mL 配液器、搅拌器和 pH 玻璃电极组成,其中配液器精度为 0.0001 mL ,pH 电极精度为 0.001 。低温恒温槽温度波动度为 $\pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

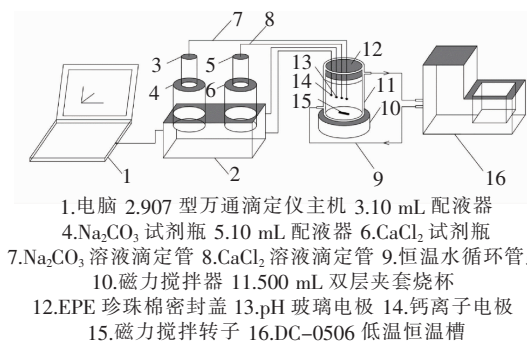


图1 试验系统示意

Fig. 1 Schematic diagram of test system

2.3 试验过程

用 Visual MINTEQ 3.1 软件计算过饱和溶液各组分浓度。配制 0.1 mol/L 的 CaCl_2 、 Na_2CO_3 、

NaHCO_3 、 MgCl_2 储备液,用原子吸收光谱仪校准浓度。按照计算溶液配制表加入相应剂量的储备液配制工作溶液。用 NaCl 调节 IS,用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节 pH 值。每份溶液配制 1 L ,于 25°C 条件下密封存放不小于 12 h ,确保其稳定性。试验时量取 500 mL 配制好的工作溶液于双层夹套烧杯中,称取 0.1 g 试剂级碳酸钙备用。将低温恒温槽温度设置为 25°C ,为双层夹套烧杯提供恒温水浴保证试验过程温度恒定。试验开始前用 pH 值为 4.01 、 6.86 、 9.18 的校准液对玻璃电极进行校准。设置转速为 8 r/s ,设定相应 pH 值,向烧杯中加入晶种后,盖好密封盖,尽量减少工作溶液上方空气体积,开始试验。试验结束后将反应后溶液过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜,滤后沉淀物置于 110°C 条件下烘干 2 h ,存放于干燥皿中。所有试验在方解石溶液的亚稳态区^[15]进行,防止发生均相结晶对试验造成影响。

2.4 线性生长速率计算方法

电脑实时记录滴定液消耗体积随时间的变化情况(见图2)。体积随时间变化曲线呈阶梯状,方解石结晶生长速率根据曲线斜率计算。在假设试验结束后晶体的大小和总质量与晶种相同的条件下,建立晶体线性生长速率模型[见式(1)]。该模型已在多项研究中应用^[15-16],数据拟合效果良好。

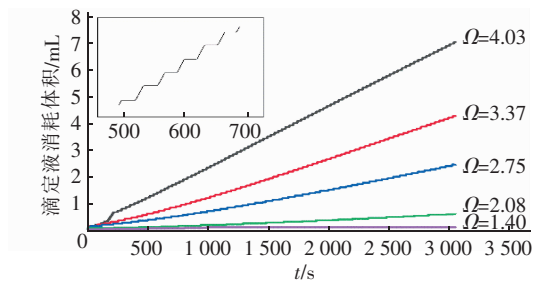


图2 滴定液消耗体积随时间的变化

Fig.2 Variation of consumption volume of titrant with time

3 结果与讨论

3.1 过饱和度

过饱和度为溶液结晶提供动力,在结晶动力学中有很重要的作用^[17]。在溶液 $\text{pH} = 8.5$ 的条件下,选取 5 个 Ω 值进行试验,分别计算 G 值。 Ω 与 G 之间的相关性见图3。可见, Ω 与 G 呈正相关关系,增大溶液 Ω 有利于增加 G 。由 R^2 可知,两者具有较强的相关性,所以在结晶流化床中可以通过增加碱度等方式适当提高溶液过饱和度来提高对钙硬度的去除效果。

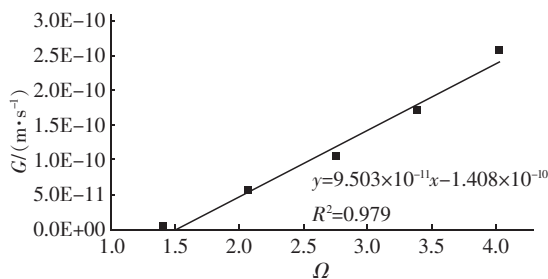
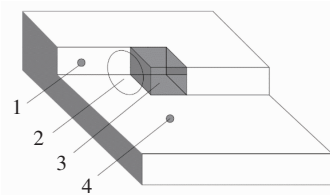


图3 Ω 和 G 之间的相关性

Fig.3 Correlation between Ω and G

从分子层面解释 Ω 对 G 的影响,首先要了解方解石的表面结构。方解石的表面结构示意图见图4。晶体表面包括生长台阶和梯平面^[17],生长台阶上结合有生长单元(晶格、晶格离子),生长单元和生长台阶之间形成扭结点。由图4可知,不同位置提供的键位的数量不同,梯平面可以提供一个键位,生长台阶可以提供两个键位,扭结点可以提供三个键位。由此可知,生长单元在不同位置的结合强弱程度依次为:扭结点 > 生长台阶 > 梯平面。所以生长单元和扭结点结合速率以及扭结点的密度对方解石生长有重要影响^[17]。当 pH 值在 8.5 及以下时,溶液中碳酸钙分子 $[\text{CaCO}_{3(\text{aq})}]$ 比游离态钙离子 $([\text{Ca}^{2+}])$ 更容易与生长位点(扭结点)结合^[18]。通过 Visual MINTEQ 3.1 对各组溶液中的钙元素存在形态进行计算, Ω 和 $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ 与 Ca_T 比值之间的关系见图5。



1.生长台阶 2.扭结点 3.生长单元 4.梯平面

图4 方解石表面结构示意图

Fig.4 Schematic diagram of calcite surface structure

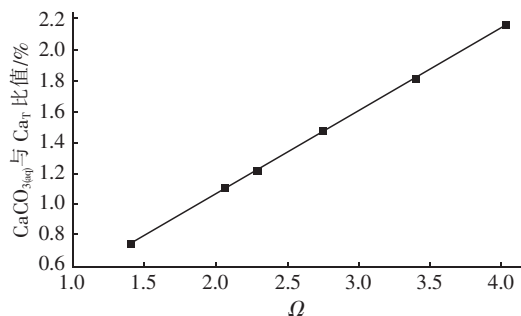


图5 Ω 和 $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ 与 Ca_T 比值之间的关系

Fig.5 Relationship between Ω and the ratio of $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ to Ca_T

可见,增大 Ω 可以提高溶液中 $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ 的占比,即提高 $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ 在溶液中的浓度。由此可见, Ω 有可能是通过增加溶液中 $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ 的浓度,加快其

与生长位点结合而促进方解石生长。 Ω 对 G 影响试验的设计计算溶液组分浓度如表 1 所示。

表 1 Ω 对 G 影响试验的设计计算溶液组分浓度

Tab. 1 Design calculation concentration of solution components in the experiment of effect of Ω on G

pH 值	Ω	$\text{Ca}^{2+}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{Mg}^{2+}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{CO}_3^{2-}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{HCO}_3^{-}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NaCl}/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C_{\text{Mg}}:C_{\text{Ca}}$	IS/ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
8.5	1.400	1.000	0.250	0.070	1.230	0.097	0.25	0.099
	2.065	1.000	0.250	0.100	1.820	0.095		0.098
	2.748	1.000	0.250	0.130	2.450	0.095		0.099
	3.381	1.000	0.250	0.160	3.040	0.096		0.100
	4.027	1.000	0.250	0.190	3.650	0.095		0.100

3.2 pH 值

为研究 pH 值对 G 的影响,保证溶液的 Ω 和 IS 不变,调整溶液 pH 值。pH 值与 G 之间的相关性见图 6,可见 G 与 pH 值呈正相关关系, G 值为 $(0.5 \sim 3) \times 10^{-10} \text{ m/s}$ 。相同 Ω 不同 pH 值时 $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ 的变化规律见图 7,可见溶液中 $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ 与 Ca_{T} 比值随 pH 值增加而增加,但 $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ 的绝对浓度没有发生变化。由此可知,当 Ω 一定时,pH 值不会对溶液中的 $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ 浓度产生影响。

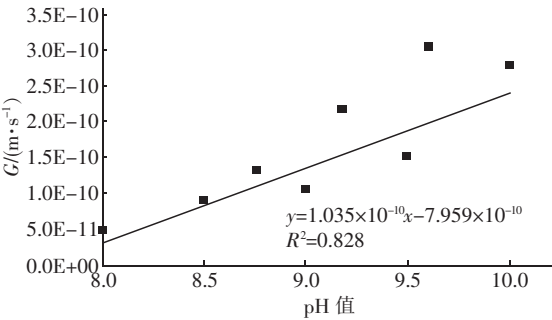


图 6 pH 值和 G 之间的相关性
Fig. 6 Correlation between pH and G

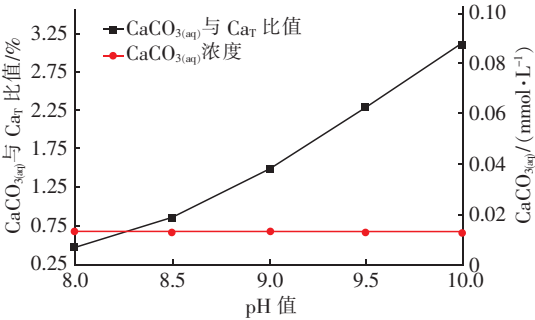


图 7 相同 Ω 不同 pH 值时 $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ 的变化规律
Fig. 7 Change rule of $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ with the same Ω and different pH

试验过程中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 随时间的变化情况见图 8,

可见随着反应的进行,各组溶液中的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 都存在不同程度的衰减,衰减速率随 pH 值的增大而增大。由于 Ca^{2+} 表面水化层中存在很强的水合 OH^- , 它会加快水化层内水分子的交换频率,所以在高 pH 值时, Ca^{2+} 也可以与生长位点结合促进方解石的生长^[18]。 Ω 一定时,增大溶液的 pH 值可以促进 $[\text{Ca}^{2+}]$ 与生长位点结合,从而增大 G 值。pH 值对 G 影响试验的设计计算溶液组分浓度见表 2。

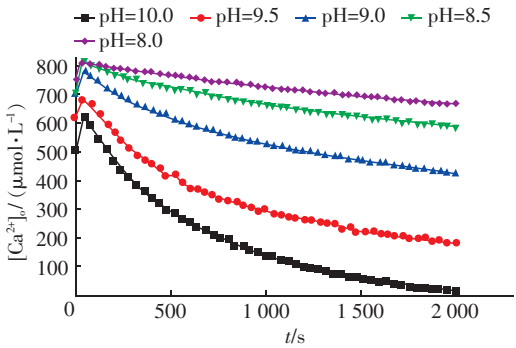


图 8 $[\text{Ca}^{2+}]$ 随时间的变化情况
Fig. 8 Variation of $[\text{Ca}^{2+}]$ with time

表 2 pH 值对 G 影响试验的设计计算溶液组分浓度

Tab. 2 Design calculation concentration of solution components in the experiment of effect of pH on G

pH 值	Ω	$\text{Ca}^{2+}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{CO}_3^{2-}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{HCO}_3^{-}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NaCl}/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	IS/ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
8.0	2.5	2.692	0.012	2.680	0.092	0.999
8.5	2.5	1.532	0.083	1.449	0.097	0.100
9.0	2.5	0.907	0.149	0.758	0.099	0.998
9.5	2.5	0.586	0.250	0.336	0.100	0.100
10.0	2.5	0.436	0.411	0.025	0.101	0.101

3.3 离子强度

IS 对 G 的影响见图 9。

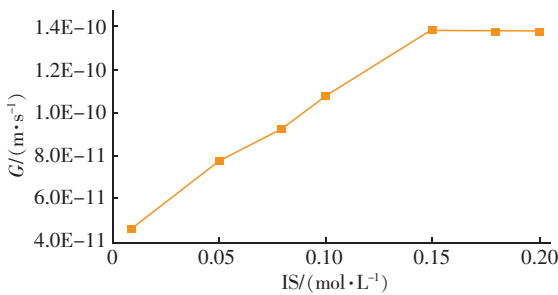


图9 IS对G的影响

Fig.9 Effect of IS on G

可见IS对G的影响有一定限度,当IS在0.01~0.15 mol/L时,G随IS增加;当IS>0.15 mol/L时,G值趋于稳定,基本不受IS影响。反应过程中 $[Ca^{2+}]$ 基本趋于稳定。结晶反应属于固-液两相反应,晶体颗粒和晶格表面都存在双电层,双电层的厚度会影响固-液相界面扩散传质过程。离子强度定义式如下:

$$IS = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot Z_i^2 \quad (2)$$

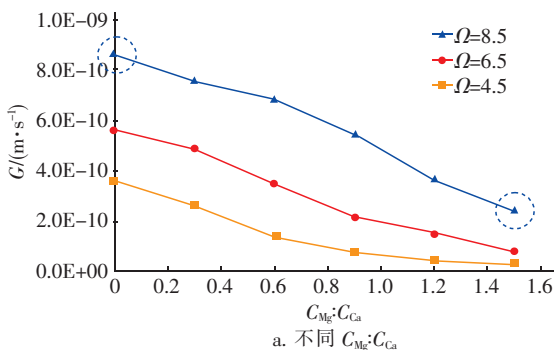
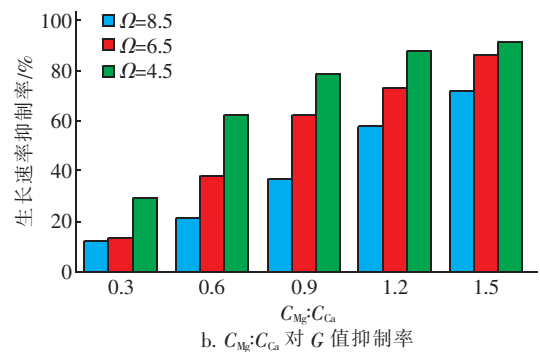
表3 IS对G影响试验的设计计算溶液组分浓度

Tab.3 Design calculation concentration of solution components in the experiment of effect of IS on G

IS/ (mol · L ⁻¹)	pH 值	Ω	Ca ²⁺ / (mmol · L ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ / (mmol · L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ / (mmol · L ⁻¹)	Mg ²⁺ / (mmol · L ⁻¹)	NaCl / (g · L ⁻¹)
0.01	9.5	6.5	0.597	0.191	0.406	0.597	0.006
0.05			0.802	0.297	0.505	0.802	0.045
0.08			0.906	0.363	0.543	0.906	0.076
0.10			0.965	0.403	0.562	0.965	0.096
0.15			1.089	0.496	0.593	1.089	0.149
0.18			1.152	0.546	0.606	1.152	0.181
0.20			1.190	0.578	0.612	1.190	0.202

3.4 C_{Mg}

Mg^{2+} 作为碳酸钙结晶生长过程中最常见的共存离子,对方解石结晶产生的影响无论在矿物学领域还是生物学领域都有重要意义。 C_{Mg} 对G的影响见图10。

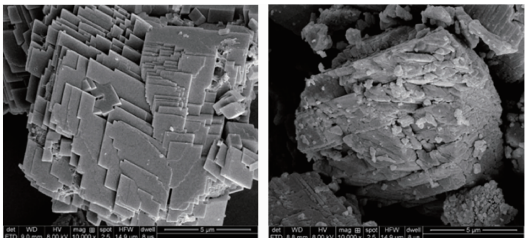
a. 不同 $C_{Mg}:C_{Ca}$ b. $C_{Mg}:C_{Ca}$ 对G值抑制率图10 C_{Mg} 对G的影响Fig.10 Effect of C_{Mg} on G

由图10(a)可知, C_{Mg} 对方解石的生长有抑制作用,当 Ω 相同时,G随 $C_{Mg}:C_{Ca}$ 的增大而减小,即 Mg^{2+} 相对浓度越高抑制作用越强。在 $C_{Mg}:C_{Ca}$ 一定

的条件下, Mg^{2+} 的抑制作用随着过饱和度的增加而减小,所以为减弱 Mg^{2+} 的抑制作用可以适当提高溶液的过饱和度。

晶种表面形貌见图 11。 $\text{pH} = 8.5$ 、 $\Omega = 8.5$ 、 $C_{\text{Mg}}: C_{\text{Ca}} = 0$ 对照组晶种 SEM 和 $\text{pH} = 8.5$ 、 $\Omega = 8.5$ 、 $C_{\text{Mg}}: C_{\text{Ca}} = 1.5$ 试验组晶种 SEM 分别见图 11(a)、(b)[对应图 10(a)中虚线框试验组]。从图 11 可以看出,空白组晶种表面相对光滑平整,生长台阶清晰可见,层次分明;试验组晶种表面杂乱,生长台阶不明显,形状不规则。这可能是因为 Ca、Mg 元素位于同一主族,两者具有相似的化学性质, Mg^{2+} 的离子半径比 Ca^{2+} 小,而且 Mg^{2+} 的水化能力较强,它比 Ca^{2+} 更容易吸附到方解石表面。离子半径较小的 Mg^{2+} 或者离子对不仅会占据方解石表面的活性生长

位点,而且会增加不规则扭结点数量,使生长面发生偏离,对晶体形貌造成影响,从而阻碍方解石的正常生长^[20]。



a. 对照组晶种 SEM b. 试验组晶种 SEM

图 11 晶种表面形貌

Fig. 11 Surface morphology of crystal seed

C_{Mg} 对 G 影响试验的设计计算溶液组分浓度见表 4。

表 4 C_{Mg} 对 G 影响试验的设计计算溶液组分浓度

Tab. 4 Design calculation concentration of solution components in the experiment of effect of C_{Mg} on G

pH 值	IS/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{Ca}^{2+}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{CO}_3^{2-}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{HCO}_3^-/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{Mg}^{2+}/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	NaCl/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C_{\text{Mg}}: C_{\text{Ca}}$
8.0	0.099	2.000	0.000	2.000	0.000	0.090	0.00
	0.099			3.000		0.090	
	0.100			4.000		0.090	
	0.103			5.000		0.100	
	0.104			6.000		0.100	
8.0	0.098	2.000	0.000	2.000	0.500	0.090	0.25
	0.100			3.000		0.090	
	0.100			4.000		0.090	
	0.102			5.000		0.090	
8.5	0.10	2.064	0.114	1.950	0.000	0.095	0.00
		2.065	0.117	1.948	0.620	0.093	0.30
		2.068	0.120	1.948	1.241	0.091	0.60
		2.070	0.123	1.947	1.863	0.090	0.90
		2.073	0.126	1.947	2.488	0.088	1.20
		2.075	0.129	1.946	3.113	0.086	1.50
8.5	0.10	2.490	0.142	2.348	0.000	0.093	0.00
		2.493	0.146	2.347	0.748	0.091	0.30
		2.495	0.150	2.345	1.497	0.089	0.60
		2.499	0.155	2.344	2.249	0.087	0.90
		2.503	0.159	2.344	3.004	0.085	1.20
		2.508	0.164	2.344	3.755	0.082	1.50
8.5	0.10	2.853	0.167	2.686	0.000	0.092	0.00
		2.856	0.172	2.684	0.857	0.089	0.30
		2.863	0.178	2.685	1.718	0.087	0.60
		2.865	0.183	2.682	2.578	0.084	0.90
		2.870	0.189	2.681	3.444	0.082	1.20
		2.875	0.195	2.680	4.310	0.079	1.50

Mg^{2+} 浓度较高时还会对方解石晶型产生影响。 Mg^{2+} 浓度较低时会阻碍方解石生长,生成镁-方解

石, Mg^{2+} 浓度较高时会自发地形成稳定的霏石^[21]。晶种晶型表征见图 12。由图 12(a) 可见, 溶液中没有 Mg^{2+} 的对照组碳酸钙晶种的晶型只有方解石一种, 由图 12(b) 可见, $C_{\text{Mg}} : C_{\text{Ca}} = 1.5$ 的试验组碳酸钙晶种晶型包括方解石和霏石两种, 这可能是因为 Mg^{2+} 对碳酸钙的晶型产生了影响。

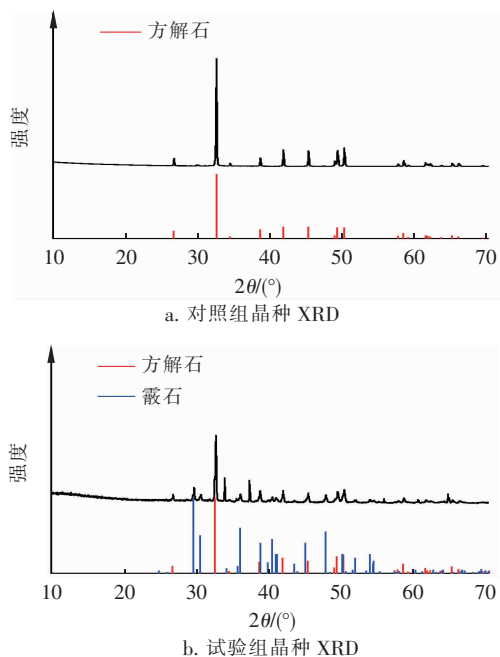


图 12 晶种晶型表征

Fig. 12 Characterization of seed crystal

4 结论

① 方解石线性生长速率与过饱和度呈正相关关系, 过饱和度会影响溶液中的 $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ 浓度, 增大过饱和度会增加溶液中的 $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ 浓度, 加快其与生长位点结合, 进而促进方解石生长。

② 方解石线性生长速率与 pH 值呈正相关关系, 相关性较过饱和度要弱。当过饱和度一定时, $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$ 的浓度基本不变化, pH 值升高有利于促进游离 Ca^{2+} 与生长位点结合, 促进方解石生长。

③ 离子强度对方解石生长的影响有一定限度, 当离子强度在 0.01 ~ 0.15 mol/L 时, 会促进方解石生长; 当离子强度超过 0.15 mol/L 时, 对方解石生长基本不产生影响。

④ Mg^{2+} 对方解石生长有抑制作用, 提高过饱和度可以削弱 Mg^{2+} 的抑制作用。通过 SEM 和 XRD 表征发现, $C_{\text{Mg}} : C_{\text{Ca}} = 1.5$ 时会对晶体形貌和晶型产生影响, 晶体表面形状不规则杂乱无章, 晶型中出现了霏石。

参考文献:

- [1] 王玉. 水的硬度与健康[J]. 金属世界, 1995(5):25. WANG Yu. Hardness and health of water[J]. Metal World, 1995(5):25(in Chinese).
- [2] 智奥帆. 化学结晶循环造粒法去除水中硬度的试验研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2018. ZHI Aofan. Experimental Study on the Removal of Hardness in Water by Chemical Crystallization Cycle Granulation[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018(in Chinese).
- [3] MALAKOOTIAN M, MANSOORIAN H J, MOOSAZADEH M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water[J]. Desalination, 2010, 255(1/3):67-71.
- [4] 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).
- [5] 唐章程, 黄廷林, 胡瑞柱, 等. 结晶造粒流化床同步去除水中铁、锰及硬度的中试实验[J]. 环境工程学报, 2018, 12(11):3090-3098. TANG Zhangcheng, HUANG Tinglin, HU Ruizhu, et al. Simultaneous removal of iron, manganese and hardness by pellet fluidized bed reactor in pilot-scale experiment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(11):3090-3098(in Chinese).
- [6] HU R Z, HUANG T L, WEN G, et al. Modelling particle growth of calcium carbonate in a pilot-scale pellet fluidized bed reactor[J]. Water Science & Technology: Water Supply, 2017, 17(3):643-651.
- [7] TAKESHI A, ALFONSO M. A continuous and mechanistic representation of calcite reaction-controlled kinetics in dilute solutions at 25 °C and 1 atm total pressure[J]. Aquatic Geochemistry, 1995, 1:105-130.
- [8] REEDER R J, FAGIOLI R O, MEYERS W J. Oscillatory zoning of Mn in solution-grown calcite crystals[J]. Earth - Science Reviews, 1990, 29(1/4):39-46.
- [9] HOCH A R, REDDY M M, AIKEN G R. Calcite crystal growth inhibition by humic substances with emphasis on hydrophobic acids from the Florida Everglades[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(1):61-72.
- [10] REDDY M M, HOCH A R. Calcite crystal growth rate

- inhibition by polycarboxylic acids[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 235(2): 365–370.
- [11] TOMSON M B, NANCOLLAS G H. Mineralization kinetics: a constant composition approach[J]. *Science*, 1978, 200(4345): 1059–1060.
- [12] CLIFFORD Y T, CHANG M C, SHIEH R J, *et al.* Magnetic effects on crystal growth rate of calcite in a constant-composition environment[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(15): 3690–3697.
- [13] TAI C Y, LU J H, WU J K. Crystal growth rate of calcite in a constant-composition environment[J]. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 2005, 36(5): 443–450.
- [14] ZHANG Y P, DAWE R. The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water[J]. *Applied Geochemistry*, 1998, 13(2): 177–184.
- [15] TAI C Y, CHIEN W C, CHEN C Y. Crystal growth kinetics of calcite in a dense fluidized-bed crystallizer[J]. *AIChE Journal*, 1999, 45(8): 1605–1614.
- [16] TAI C Y, HON M J, CHEN P C. A comparison of growth behavior between CaCO_3 and CaF_2 crystals in a constant-composition environment[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, 42(3): 435–440.
- [17] DE YOREO J J, VEKILOV P G. Principles of crystal nucleation and growth[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 54(1): 57–93.
- [18] RUIZ-AGUDO E, PUTNIS C V, RODRIGUEZ-NAVARRO C, *et al.* Effect of pH on calcite growth at constant $a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{CO}_3^{2-}}$ ratio and supersaturation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(1): 284–296.
- [19] KATZ J L, REICK M R, HERZOG R E, *et al.* Calcite growth inhibition by iron[J]. *Langmuir*, 1993, 9(5): 1423–1430.
- [20] LIN Y P, SINGER P C. Effect of Mg^{2+} on the kinetics of calcite crystal growth[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 312(1): 136–140.
- [21] ZIEBA A, NANCOLLAS G H. Constant composition kinetics studies of the simultaneous crystal growth of alkaline earth carbonates; the calcium/strontium system[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1994, 144(3/4): 311–319.

作者简介: 刘泽男(1993–), 男, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要研究方向为造粒流化床去除水中硬度和氟。

E-mail: 932622047@qq.com

收稿日期: 2020–07–21

修回日期: 2020–08–04

(编辑: 孔红春)

(上接第75页)

- electrochemical regeneration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 323(1): 28–36.
- [15] 陈桂娥, 阎剑, 张海滨, 等. 聚合物强化超滤法分离镧和铈离子稀土废水[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2007, 33(2): 167–171.
- CHEN Guie, YAN Jian, ZHANG Haibin, *et al.* Separation of rare earth wastewater containing La^{3+} and Eu^{3+} by polymer enhanced ultrafiltration method[J]. *Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2007, 33(2): 167–171 (in Chinese).
- [16] ZENG G M, LI X, HUANG J H, *et al.* Micellar-enhanced ultrafiltration of cadmium and methylene blue in synthetic wastewater using SDS[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 185(2/3): 1304–1310.
- [17] DU P, LI X, YANG Y L, *et al.* Optimized coagulation pretreatment alleviates ultrafiltration membrane fouling: the role of floc properties and slow-mixing speed on mechanisms of chitosan-assisted coagulation[J]. *Journal of Environmental Science*, 2019, 82(8): 82–92.
- [18] GAO J, QIU Y R, HOU B, *et al.* Treatment of wastewater containing nickel by complexation-ultrafiltration using sodium polyacrylate and the stability of PAA-Ni complex in the shear field[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017. DOI:10.1016/j.cej.2017.11.087.

作者简介: 李雪(1984–), 女, 湖南长沙人, 博士, 副教授, 主要从事超滤膜法在废水处理中的应用以及新型膜材料的制备等研究工作。

E-mail: gina0131@163.com

收稿日期: 2020–08–19

修回日期: 2021–01–13

(编辑: 任莹莹)