

金属阳离子的阻垢效果研究

刘稳军¹, 严中亮^{2*}

(1.上海市宝山区环境监测站,上海201901; 2.上海市环境科学研究院,上海200233)

摘要:使用快速控制沉淀法(RCP)研究铜、锌、锰和镁4种金属阳离子的阻垢效果。结果表明,锌离子和铜离子的阻垢效果远好于镁离子和锰离子,0.3 mg/L 锌离子和0.7 mg/L 铜离子对碳酸钙沉淀的抑制时间长达90 min,0.3 mg/L 镁离子和0.5 mg/L 锰离子对碳酸钙沉淀的抑制时间分别为5 min和10 min。分析金属阳离子的阻垢机理是晶格畸变作用,即金属阳离子参与碳酸钙晶胚的组成使晶格发生畸变,延迟晶核的形成时间,减缓晶体的生长,使形成的颗粒非常细小,这些颗粒不能相互聚集在一起,因而达到阻垢的效果。

关键词:锌离子;铜离子;快速控制沉淀法(RCP);阻垢剂;水垢

中图分类号:O65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0171-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.032

Research on scale inhibition effect of metal cations

LIU Wen-jun¹, YAN Zhong-liang^{2*}

(1.Shanghai Baoshan District Environmental Monitoring Station, Shanghai 201901, China;

2.Shanghai Academy of Environmental Science, Shanghai 200233, China)

Abstract:To develop a new type of scale inhibitor,a rapid controlled precipitation method (RCP) is used to study the scale inhibition effect of four metal cations,including copper,zinc,manganese,and magnesium ions.Results show that the scale inhibition effect of both zinc ion and copper ion is much better than that of magnesium ion and manganese ion.Both 0.3 mg·L⁻¹ zinc ions and 0.7 mg·L⁻¹ copper ions can inhibit calcium carbonate precipitation for 90 min,while 0.3 mg·L⁻¹ magnesium ions and 0.5 mg·L⁻¹ manganese ions can inhibit calcium carbonate precipitation for only 5 min and 10 min,respectively.It is indicated through analysis that the scale inhibition mechanism of metal cations is due to lattice distortion,where metal cations participate in the formation of calcium carbonate crystal embryos to cause lattice distortion,which delays the formation time of crystal nuclei,slows down the growth of crystal,and makes calcium carbonate form into very small particles that are unable to aggregate together.Therefore,the scale inhibition effect is achieved.

Key words:zinc ion; copper ion; RCP method; scale inhibitor; scaling

水垢是工业生产以及城市生活管道系统所面临的严重问题,它会引引起传热效率降低、管道堵塞等,造成资源浪费、成本增加。这不仅给人们的日常生活带来不便和负担,而且更重要的是众多工业系统因水垢的产生而蒙受巨大的经济损失^[1-2]。如一个中型核电站,为减缓循环冷却系统的水垢产生,每天需消耗20 t浓硫酸,即使这样,各核电站每年还需斥巨资清除几千吨的沉积老垢,甚至必须定时更换相应的热交换设备。在英国和法国,每年因水垢给工业造成的直接经济损失分别为10亿英镑和20亿欧元^[3-4]。除此之外,水垢还会给人们带来严重的健康问题,如牙周炎和军团病等。

目前常用阻垢剂在实际应用中往往用量偏大,动力设施运行费用高,易造成污染和浪费,阻垢机理比较模糊。而近年来欧美有研究报道^[5]指出,冷却

设备浸入水中的镀锌金属部分表面不容易出现水垢。Ferreux等^[6]的研究表明,加入1 mg/L铜离子和5 mg/L锌离子后,处理水中碳酸钙的沉淀率仅为参照水的25.4%。Zhang等^[7]研究镁离子对方解石沉淀动力学的影响时指出,镁离子减小了方解石的生长速度。Dromgoole等^[8]指出,在维持恒定的碳酸钙过饱和度和恒定的锰/钙比率的氯化钙溶液中,锰离子对碳酸钙沉淀是一种强的抑制剂。Wada等^[9]肯定了一些二价阳离子对碳酸钙晶核形成和生长的影响。Gutjahr等^[10]的研究表明了Fe²⁺、Fe³⁺、Mg²⁺、Zn²⁺对方解石结构的影响。从上述研究中可以得到,当溶液中增加少量某种金属阳离子有可能对碳酸钙沉淀产生重要的影响,如改变沉淀的性质、晶体的种类、晶核形成速度或生长速度。

本研究采用的快速控制沉淀法(RCP,来源于法

收稿日期:2024-05-31;修回日期:2024-11-25

基金项目:国家留学基金委项目(01124183)

作者简介:刘稳军(1977-),男,博士,高工,研究方向为化学阻垢剂的研究及应用,wuyuan6661@126.com;严中亮(1994-),男,本科,工程师,研究方向为环境管理与咨询,通讯联系人,57431739@qq.com。

国 LIM 实验室)^[11],比现有的方法更接近真实生活中水结垢的过程,该方法有利于探讨金属阳离子的阻垢机理,同时具有时间短、重复性好、实验过程具有可观性等特点。金属离子不仅用量少、使用方便、高效、快速,某些金属离子还具有杀菌缓蚀的作用,能起到多重功效。

1 实验

1.1 实验原理

RCP 法实验曲线见图 1。从图 1 中可以看出, pH 曲线平滑,3 个阶段性(AB、BC、CD)明显,关键点(B 点,临界晶核点)突出。在 RCP 方法中,pH 曲线的关键点 B 点表明溶液中碳酸钙沉淀的开始。

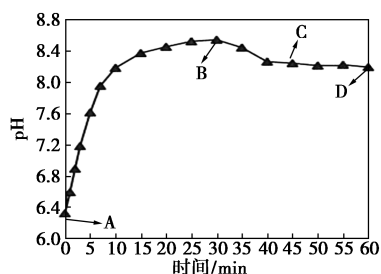
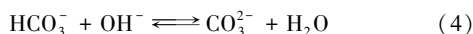
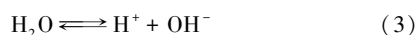
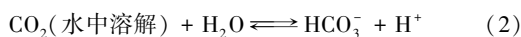
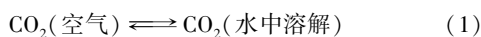


图 1 RCP 法的实验曲线

RCP 方法中,溶液处于一种动态平衡状态,当二氧化碳浓度改变时,溶液的 pH 也随之改变,其发生的系列反应如下:



根据图 1, RCP 方法原理解释如下:通过搅拌,使水中溶解的二氧化碳气体逸出,氢氧根离子的浓度逐步增加,pH 变大,在图 1 中表现为 pH 曲线的上升(AB),B 点为最高点;由于水中氢氧根离子的浓度增加,与碳酸氢根离子发生反应生成碳酸根离子,当钙离子与碳酸根离子的活度积达到并超过溶度积时,便会产生沉淀,一旦有碳酸钙沉淀生成,氢氧根离子浓度急剧下降,于是 pH 也随之下落,在图 1 中表现为 pH 曲线的下降(BC),C 点为下降转折点;最后二氧化碳的逸出和碳酸钙的沉淀保持动态平衡,pH 处于相对稳定的阶段,在图 1 中 pH 曲线表现为一条水平直线(CD)。

1.2 实验仪器和试剂

1.2.1 实验仪器

500 mL 三口圆底烧瓶;红外吸收光谱分析

(IR);扫描式电子显微镜(SEM);微量电子天平;pH 计;计时器;磁力搅拌器(磁力搅拌棒)等。

1.2.2 实验试剂

分析纯的试剂为: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;矿泉水的物理化学性质见表 1。

表 1 矿泉水的物理化学性质

参数	数值
温度/℃	18.8
pH	6.5
碱度/($\times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	13.4
钙离子/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	253
钠离子/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	7
镁离子/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	11
钾离子/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	3
总阳离子电荷数/($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)	13.95
过饱和度(α)	1.15
碳酸钙饱和时 pH	6.28
电导率/($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	1.159
硬度(以 CaCO_3 计)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	678
二氧化硅/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	72
碳酸氢根离子/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	820
硫酸根离子/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	25
氯离子/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	4
硝酸根离子/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	<1
总阴离子电荷数/($\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)	14.09
180℃干燥残渣/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	850
I_L (Langelier 指数)	0.22

水质稳定判断标准^[12]用 Langelier 饱和指数判断,表明水中碳酸钙处于过饱和状态,易结垢。根据物理化学手册^[13]给出的各种参数,进行溶度积和过饱和度计算,水垢主要成分是碳酸钙。

1.2.3 实验装置

本实验在 LIM 进行,RCP 实验装置示意图见图 2。

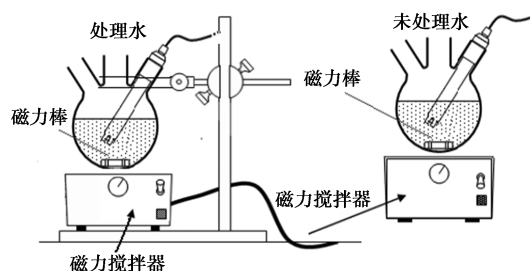


图 2 RCP 实验装置

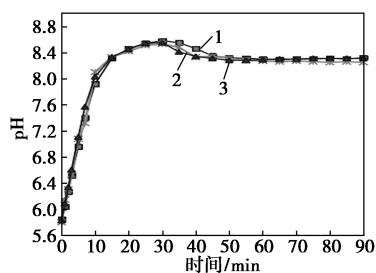
1.2.4 实验步骤

测量设备在使用前都需要进行校正。玻璃容器要先用稀盐酸浸泡,后用自来水冲洗,再用去离子水清洗,然后自然风干。实验操作在室温下进行,磁力搅拌器的搅拌速度为 600 r/min。取部分有代表性的金属离子(质量浓度都低于 1 mg/L)进行实验,以便于更直观显现金属离子的阻垢能力。处理水是加入金属离子的 300 mL 矿泉水(150 mL 矿泉水与 150 mL 的去离子水混合),未处理水是 300 mL 矿泉水(150 mL 矿泉水与 150 mL 的去离子水混合)。在 300 mL 矿泉水中的镁离子质量浓度分别为 0.1 mg/L 和 0.3 mg/L;锰离子质量浓度分别为 0.2 mg/L 和 0.5 mg/L;锌离子质量浓度分别为 0.1、0.2 mg/L 和 0.3 mg/L;铜离子质量浓度分别为 0.1、0.4 mg/L 和 0.7 mg/L。处理水与未处理水同时搅拌,按时间(第 0、5、10、15、…、70 min)对溶液的 pH 进行测量,每次间隔 5 min,实验持续时间根据实验现象进行控制。每次测量结束后,都及时用去离子水对 pH 计进行清洗,最后作出 pH-f(t) 曲线。

2 结果与讨论

2.1 镁离子

镁离子阻垢效果见图 3。矿泉水的沉淀开始时间为第 30 min,0.1 mg/L 镁离子处理水的 pH 曲线基本与矿泉水的 pH 曲线重合,沉淀时间没有变化,0.3 mg/L 镁离子处理水的沉淀开始时间延后 5 min。实验结果表明,镁离子对碳酸钙沉淀有微弱的抑制作用。

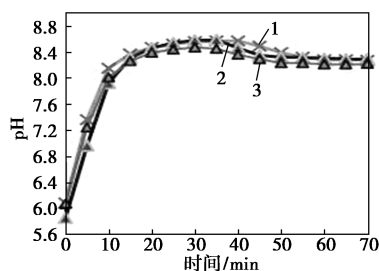


1—0.3 mg/L 镁离子;2—0.1 mg/L 镁离子;3—矿泉水

图 3 镁离子的阻垢效果

2.2 锰离子

锰离子的阻垢效果见图 4。矿泉水的沉淀开始时间为第 30 min,0.2 mg/L 锰离子处理水沉淀开始的时间延后 5 min,0.5 mg/L 锰离子处理水沉淀开始的时间延后 10 min。实验结果表明,锰离子的阻垢效果很微弱。

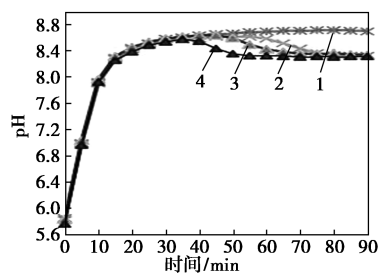


1—0.5 mg/L 锰离子;2—0.2 mg/L 锰离子;3—矿泉水

图 4 锰离子的阻垢效果

2.3 锌离子

锌离子阻垢效果见图 5,矿泉水的沉淀开始时间为第 35 min,当加入不同质量浓度的锌离子后,处理水开始沉淀的时间逐步延后,从 0.1 mg/L 处理水沉淀开始时间为第 45 min 到 0.3 mg/L 处理水沉淀开始时间为第 90 min。这表明随着锌离子质量浓度的增加,阻垢效果显著增强。当达到 0.3 mg/L 时,第 90 min 已经完全抑制矿泉水的结垢。



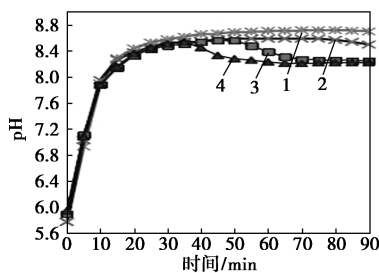
1—0.3 mg/L 锌离子;2—0.2 mg/L 锌离子;

3—0.1 mg/L 锌离子;4—矿泉水

图 5 锌离子的阻垢效果

2.4 铜离子

从图 6 中可以看出,当铜离子质量浓度达到 0.4 mg/L 时,基本上已经完全抑制了矿泉水的结垢,当铜离子质量浓度达到 0.7 mg/L 时,阻垢效果更加显著,第 90 min 已经完全抑制了矿泉水的结垢。



1—0.7 mg/L 铜离子;2—0.4 mg/L 铜离子;

3—0.1 mg/L 铜离子;4—矿泉水

图 6 铜离子的阻垢效果

2.5 4 种金属阳离子阻垢作用的讨论

在金属离子处理水溶液过程中,溶液都是先澄清一段时间,然后才慢慢变浑浊。如在锌离子溶液中,当质量浓度达到 0.3 mg/L 时溶液比较清澈,没有出现浑浊现象,实验结果的 pH 曲线分段明显,易于实验研究。在本实验条件下,锰和镁在低质量浓度下 (<1 mg/L) 对碳酸钙沉淀的抑制作用比较微弱,而锌和铜在低质量浓度下对碳酸钙沉淀的抑制作用明显,在 90 min 内达到完全阻垢效果时锌离子质量浓度为 0.3 mg/L、铜离子质量浓度为 0.7 mg/L。比较铜离子和锌离子的阻垢效果,可以发现它们对碳酸钙沉淀的抑制强度不同。不同质量浓度的锌离子阻垢效果差距明显,当锌离子的质量浓度达到 0.3 mg/L 时,已经对溶液中的碳酸钙达到完全的抑制;而铜离子质量浓度增加,阻垢能力的增加微弱。

相关学者对此进行了一系列研究。Chen 等^[14]研究镁离子对金属表面水垢的影响时指出,镁离子吸附到六方方解石表面造成表面粗糙度的增加和晶体的扭曲,导致对碳酸钙水垢的抑制作用。Dromgoole 等^[8]指出,锰离子对方解石生长动力学的抑制作用暗示着锰离子进入到方解石晶格。Cheng 等^[15]通过 X 射线装置对碳酸钙晶体结构详细研究后指出,锌离子的抑制作用表现为锌离子对晶格中钙离子的取代,这导致晶体结构的扭曲。Schosseler 等^[16]用电子顺磁共振装置研究铜离子与碳酸钙文石和方解石的相互作用指出,在文石向方解石转变和方解石重结晶的过程中能观测到各种碳酸盐的铜离子化合物,铜离子的参与导致碳酸钙晶格扭曲,使碳酸钙结晶体的几何形状发生改变。

根据 RCP 方法的原理可知,pH 曲线表明碳酸钙的结晶过程,在关键点(临界晶核点)之前,pH 曲线表明细小晶胚的形成,铜离子或锌离子的引入抑制了晶胚的形成,阻止晶核的生长,溶液中产生很多细小的颗粒,这些颗粒不能聚集,而是分散在溶液中,因此溶液没有变浑浊,所以处理水的 pH 曲线都会存在一段水平直线。在一段时间后,由于金属离子质量浓度下降,不能阻止晶核的生长,细小的晶核开始聚集,生长成结晶体,但其生长速度缓慢,pH 曲线开始下降。直至最后,金属离子完全失去抑制作用,处理水与矿泉水的 pH 曲线重合。

上述有关溶液中形成细小颗粒的结论可以从图 7 和图 8^[17]得到验证,且铜离子溶液中颗粒的粒

度大于锌离子溶液中颗粒的粒度。

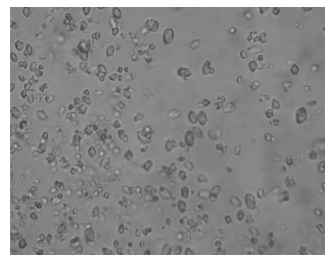


图 7 锌离子溶液中的晶粒

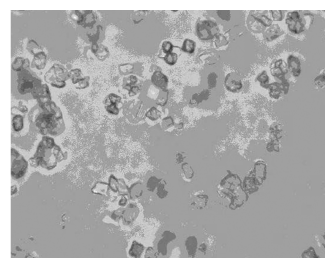


图 8 铜离子溶液中的晶粒

实验中,用显微镜观察溶液和滤纸,也同样发现有细小颗粒的存在。为证实这些细小颗粒确实由碳酸钙组成,进行了红外分析,结果见图 9 和图 10。从图中可以看出,细小颗粒主要由碳酸钙组成,铜离子或锌离子含量在 1% 以下,可以认为,铜离子或锌离子是分散在细小颗粒上的。

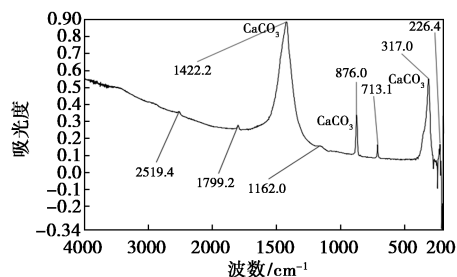


图 9 铜离子溶液中细小颗粒的红外光谱图

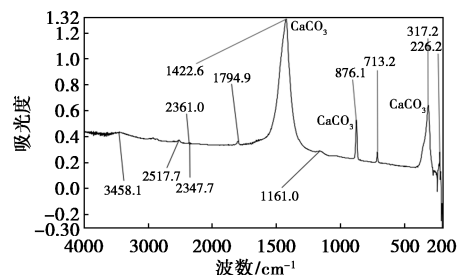


图 10 锌离子溶液中细小颗粒的红外光谱图

实验结束后,过滤铜离子溶液或锌离子溶液,将所得的固体颗粒烘干,进行扫描电镜分析,见图 11、图 12 和图 13。

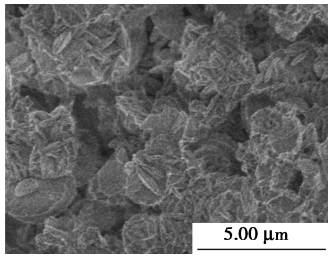


图 11 矿泉水中颗粒的扫描图

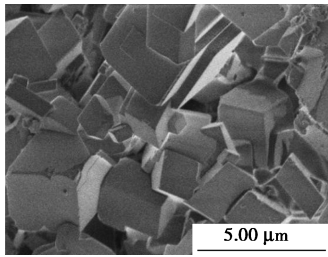


图 12 铜离子溶液颗粒的扫描图

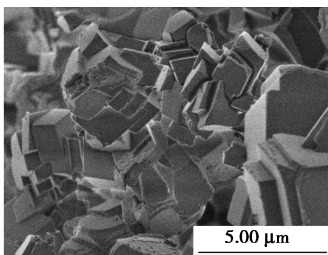


图 13 锌离子溶液颗粒的扫描图

从上述的 3 图对比可以看出,结晶体的外形已经发生改变。对铜离子或锌离子的抑制机理进行分析可知,钙离子半径为 0.99 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)、锌离子半径为 0.74 \AA 、铜离子半径为 0.73 \AA ,这表明当溶液中存在上述离子时,铜离子或锌离子(两种离子半径很接近)更易与碳酸根离子发生反应或部分取代钙离子与碳酸根离子发生反应,这样锌离子或铜离子参与晶胚的形成,使晶核发生改变,进而使晶格发生畸变,结果导致结晶体外形的改变。文献[15-16]也提出由于锌离子或铜离子参与碳酸钙晶核形成使晶格发生畸变,从而达到阻垢效果。同时从图 12 和图 13 中也能观察到有一些小的形状不规则的结晶体,这表明溶液中存在一些细小颗粒。

水垢阻垢机理的研究还处于探索阶段,关于阻垢机理主要有以下 3 种观点:螯合作用、分散作用和晶格畸变作用。结合上述相关研究者的研究结论,并结合本实验的结果,可以推测,金属离子的阻垢机理是晶格畸变作用。

3 结论

(1) 根据溶液中的 pH 来反映碳酸钙的结晶过程。实验曲线光滑,pH 曲线 3 个阶段(上升阶段、平衡阶段和下降阶段)明显,临界点突出。这表明 RCP 法是可靠和稳定的,能简单、快速、清晰地评估金属离子的阻垢性能。

(2) 在实验条件下,镁离子和锰离子的阻垢能力微弱;锌离子和铜离子在低质量浓度条件下 ($<1 \text{ mg/L}$) 阻垢能力较强。90 min 内对碳酸钙沉淀达到完全抑制作用时,锌离子的质量浓度为 0.3 mg/L ,铜离子质量浓度为 0.7 mg/L 。

(3) 铜离子和锌离子的阻垢机理为:锌离子或铜离子参与碳酸钙晶胚的组成使晶格发生畸变,形成细小颗粒,这些颗粒不易聚集,延迟了晶核的形成时间,减缓了晶体的生长速度,因此达到阻垢的效果。

(4) 锌离子和铜离子有较强的阻垢性能,在循环冷却水系统等工业用水中有很好的应用前景,在这方面,LIM 实验室与法国核电企业一直保持良好的合作。

参考文献

- [1] 郝景泰,于萍,周英.工业锅炉水处理技术[M].北京:气象出版社,1997.
- [2] 纪芳田,包义华.循环冷却水处理基础知识[M].北京:化学工业出版社,1986.
- [3] Gabrielli C, Keddani M, Khalil A, *et al.* Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42(8): 1207-1218.
- [4] Rosset R. Les procédés physiques antitartre: Mythe ou réalité [J]. *Actualité Chimique*, 1992, 1/2: 125-148.
- [5] Urien E, Lejeune G. Le rôle du zinc dans l'inhibition de l'entartrage [J]. *Terahertz Spintronic Magnetometer*, 1950, 37(2): 23-28.
- [6] Ferreux M, Remy F, Vidonne A. Le test de potentialité à l'entartrage: Présentation et application [J]. *Tribune de l'Eau*, 1994, 567(7): 17-21.
- [7] Zhang Y P, Dawe R A. Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology [J]. *Chemical Geology*, 2000, 163(1/4): 129-138.
- [8] Dromgoole E L, Walter L M. Inhibition of calcite growth rates by Mn^{2+} in CaCl_2 solutions at 10, 25 and 50°C [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1990, 54(11): 2991-3000.
- [9] Wada N, Yamashita K, Umegaki T. Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1995, 148(3): 297-304.

(下转第 180 页)

表征。

(2)用静态失重法考察在盐酸中 TON100 成环率对 Q235 钢片缓蚀性能的影响,在 90℃、4% 盐酸溶液体系中,质量浓度增大至 25 mg/L,未成环 TON100 对 Q235 碳钢片最大缓蚀率为 86.7%,TON100-90%对 Q235 碳钢片缓蚀率为 94.8%。

(3)同等浓度下,成环率越高,缓蚀效果越好,TON100 在温度为 70℃ 下有较好的缓蚀效果。TON100 在 Q235 碳钢表面吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式,主要为单分子层吸附。用 SEM 对 Q235 碳钢在质量分数 4% 盐酸溶液中腐蚀微观形貌进行观察,未添加 TON100 的 Q235 碳钢表面凹凸不平,腐蚀严重,添加了 TON100 的 Q235 碳钢表面较平整。

(4)对 TON100 主要成分进行了量子化学计算,成环咪唑啉比未成环咪唑啉分子轨道间能量更低,更易与金属发生交互行为,亚油酸胺乙基咪唑啉比油酸胺乙基咪唑啉更易作为较好的电子接受体。

参考文献

- [1] Wahdan M H, Hermas A A, Morad M S. Corrosion inhibition of carbon-steels by propargyltriphenylphosphonium bromide in H₂SO₄ solution[J]. Mater Chem Phys, 2002, 76: 111-118.
- [2] Bentiss F, Lebrini M, Vezin H, et al. Experimental and theoretical study of 3-pyridyl-substituted 1, 2, 4-thiadiazole and 1, 3, 4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acidic media[J]. Mater Chem Phys, 2004, 87: 18-23.
- [3] Liu X, Okafor P C, Zheng Y G. The inhibition of CO₂ corrosion of N80 mild steel in single liquid phase and liquid/particle two-phase flow by aminoethylimidazoline derivatives[J]. Corros Sci, 2009, 51: 744-751.
- [4] Badr G E. The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media[J]. Corros Sci, 2009, 51: 2529-2536.
- [5] Okafor P C, Zheng Y G. Synergistic inhibition behavior of methylbenzylquaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions[J]. Corros Sci, 2009, 51: 850-859.
- [6] Küstü C, Emregül K C, Atakol O. Schiff bases of increasing complexity as mild steel corrosion inhibitors in 2 M HCl[J]. Corros Sci, 2007, 49: 2800-2814.
- [7] Ostovari A, Hoseini S M, Peikari M, et al. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid α -D-Glucose, and Tannic acid) [J]. Corros Sci, 2009, 51: 1935-1949.
- [8] Bahrami M J, Hosseini S M A, Pilvar P. Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium[J]. Corros Sci, 2010, 52: 2793-2803.
- [9] Solomon M M, Umoren S A, Udosoro I I, et al. Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution[J]. Corros Sci, 2010, 52: 1317-1325.
- [10] Rigeer M M, 周卯星. 咪唑啉衍生物的两性表面活性剂的结构[J]. 日用化学品科学, 1985, (1): 4-9.
- [11] 张高飞, 张威, 王丰收. 妥尔油基羟乙基咪唑啉的合成及缓蚀性能研究[J]. 现代化工, 2020, 40(6): 151-154.
- [12] 廖强强, 陈亚琼, 闫爱军, 等. 2-十一烷基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑啉在柠檬酸溶液中对碳钢的缓蚀作用[J]. 应用化学, 2011, 28(3): 314-319.
- [13] Villamil R F V, Corio P, Rubim J C, et al. Sodium dodecylsulfate-benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper|chloridric acid interfaces [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, (2): 1-9.
- [14] Xiong L P, He Z Y, Han S, et al. Tribological properties study of N-containing heterocyclic imidazoline derivatives as lubricant additives in water-glycol [J]. Tribology International, 2016, 104: 98-108. ■
- [14] Chen T, Neville A, Yuan M D. Influence of Mg²⁺ on CaCO₃ formation bulk precipitation and surface deposition [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(16): 5318-5327.
- [15] Cheng L, Sturchio N C, Woicik J C, et al. High-resolution structural study of zinc ion incorporation at the calcite cleavage surface [J]. Surface Science, 1998, 415(1/2): L976-L982.
- [16] Schosseler P M, Wehrli B, Schweiger A. Uptake of Cu²⁺ by the calcium carbonates vaterite and calcite as studied by continuous wave (CW) and pulse electron paramagnetic resonance [J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 1999, 63(13/14): 1955-1967.
- [17] Ladell J, Leroy P. Highlighting of the inhibitor effect of planktonic algae metabolites on calcium carbonate precipitation in natural surface waters [J]. Journal Européen d'Hydrologie, 1997, 28(1): 69-86. ■
- (上接第 175 页)
- [10] Gutjahr A, Dabringhaus H, Lacmann R. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates [J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 158(3): 310-315.
- [11] Lédion J, François B, Vienne J. Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par précipitation contrôlée rapide [J]. Journal Européen d'Hydrologie, 1997, 28(1): 15-35.
- [12] Eaton A D, Clesceri L S, Rice E W, et al. Standard methods for examination of water and wastewater [M]. 21st Edition. Washington D. C.: APHA/AWWA/WPCF, 2005: 188-195.
- [13] 姚允斌, 解涛, 高英敏编. 物理化学手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.