

剪切力在碳酸钙污垢形成机制中的分子动力学模拟研究

李刚¹, 陈艺荣¹, 张宁¹, 王良成^{1,2}

¹兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

²铁道车辆热工教育部重点实验室, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年7月14日; 录用日期: 2025年8月4日; 发布日期: 2025年8月19日

摘要

本研究以 CaCO_3 为研究对象, 运用分子动力学方法构建了碳酸钙水溶液与方解石晶面(104和1~10)的体系, 模拟在不同温度(273~353 K)下剪切速率(0、10~32 s^{-1})对该体系的影响, 重点考察了剪切速率对体系的结合能(E_{bind})和扩散系数(MSD)的影响。研究表明: 温度和剪切速率对 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 在方解石两晶面上作用不同, 表现为溶液中的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 更倾向在方解石(104)晶面上有序生长, 离子键在碳酸钙水溶液与方解石体系中起主要作用, 而范德华力作用起辅助作用。

关键词

分子动力学模拟, 剪切速率, 扩散系数, 结合能

Molecular Dynamics Simulation of Shear Force in the Formation Mechanism of Calcium Carbonate Scaling

Gang Li¹, Yirong Chen¹, Ning Zhang¹, Liangcheng Wang^{1,2}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

²Key Laboratory of Railway Vehicle Thermal Engineering, Ministry of Education, Lanzhou Gansu

Received: Jul. 14th, 2025; accepted: Aug. 4th, 2025; published: Aug. 19th, 2025

Abstract

This study focused on CaCO_3 as the research object. Using the molecular dynamics method, a system

文章引用: 李刚, 陈艺荣, 张宁, 王良成. 剪切力在碳酸钙污垢形成机制中的分子动力学模拟研究[J]. 分析化学进展, 2025, 15(3): 320-332. DOI: 10.12677/aac.2025.153031

of calcium carbonate aqueous solution and the crystal faces (104 and 1~10) of calcite was constructed. The influence of shear rate (0, 10 to 32 s⁻¹) at different temperatures (273~353 K) on this system was simulated. The effects of shear rate on the binding energy (E_{bind}) and diffusion coefficient (MSD) of the system were particularly investigated. The research results indicate that temperature and shear rate have different effects on the interaction of Ca²⁺ and CO₃²⁻ on the two crystal faces of calcite, Ca²⁺ and CO₃²⁻ in the solution are more inclined to grow in an ordered manner on the (104) crystal face of calcite. Ionic bonds play a dominant role in the aqueous solution of calcium carbonate and the calcite system, while van der Waals forces play a supporting role.

Keywords

Molecular Dynamics Simulation, Shear Rate, Diffusion Coefficient, Binding Energy

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

循环水冷却器是工业生产中进行工艺介质冷却的重要设备。由于循环水冷却器使用的循环冷却水是含可溶性钙盐[1]的硬水,可溶性钙盐在长时间的运行过程中易生成微晶,微晶逐渐长大或者聚集后析出并逐渐沉积在金属表面形成水垢,水垢的生成很大程度上降低了循环水冷却器的热交换效率[2],严重时可能导致非计划停车。研究表明水垢的生长特性主要取决于水中矿物质的种类和组成[3]、热量传递方式、流动情况和热力学条件等因素,同时也取决于构成传热表面的物质特性。近年来,污垢生长影响因素的研究为阻垢和抑垢提供了可靠的理论依据:如 Al-Otaibi [4]等人根据污垢的不同,发现较高的表面温度将导致反可溶性盐的结垢更严重; Al-Roomi [5]等人发现升高温度,结垢量显著增加,诱导期显著缩短。Zhao [6]等人发现循环水温度升高, CaCO₃污垢的生长速度会加快; Misaghi M. [7]等人发现加速搅拌和升高温度会在更短的时间内得到更多的 CaCO₃沉淀; Rahimi [8]等人发现温度较高时水垢的热阻曲线由线型转变为渐进型,晶体由文石变为向方解石; Madihi [9]等人研究了温度和不同阻垢剂对 CaCO₃沉淀的影响,研究发现当温度从 25℃升高到 55℃时,结垢速率增加,而阻垢剂的存在使钙垢的形态发生了变化; Gao [10]等人发现增加管中流体的流速,水垢的沉积速率减小,剥蚀率变大; Raheem [11]等人对普通和功能化不锈钢基片进行了污垢沉淀试验(流速为 10~30 mL/min),发现流速和表面润湿性对非均相结晶过程有显著影响; Liu [12]等人考察了流速和 Ca²⁺浓度对 CaCO₃结晶的影响,发现提高流速可以促进亚稳态 CaCO₃结晶的生成,且溶液中的晶体类型随 Ca²⁺浓度的增加主要为球霏石; Yang [13]等人发现增强剪切速率可以促进成核,且随剪切速率的增加成核速率会达到一个最大值; Forsyth [14]等人发现搅拌和剪切流会促进二次成核,从而减小晶体的晶粒尺寸; Peng [15]等人发现剪切流始终抑制晶体-液体界面的生长。

诸多研究表明剪切力(对应流动速度)增加,污垢生长缓慢或停止生长(包括无机垢、有机垢、生物垢以及大部分晶体生长),可见深刻认识剪切力对污垢生长的作用及其机理能为设计其它污垢抑制方法提供重要的理论启示。本研究以碳酸钙垢[16]为研究对象,采用分子动力学(MD)方法模拟剪切力对碳酸钙水溶液在方解石(104)晶面与方解石(1~10)晶面上结垢过程的影响。

2. 模型构建与模拟方法

2.1. 模型构建与优化

运用 MS 模拟软件进行分子动力学模拟，首先构建模型最底层建成方解石晶体的(104)晶面与方解石(1~10)晶面。据文献[17]可知方解石属于 R3(-)c 空间群，故本研究方解石(104)晶面超晶胞大小为： $4.8558 \times 2.9926 \times 5.5652 \text{ nm}^3$ ，共 1440 个原子(C: 288; O: 864; Ca: 288)， Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 各 4 层；方解石(1~10)晶面超晶胞大小为： $3.9900 \times 5.1173 \times 6.0161 \text{ nm}^3$ ，共 2400 个原子(C: 480; O: 1440; Ca: 480)， Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 各 4 层。其次构建包含 1100 个水分子、2 个 Ca^{2+} 离子和 2 个 CO_3^{2-} 离子的溶液，其溶液浓度为 0.1 mol/L，模型设置顶层 30 Å 的真空层，底层和中间层相连接的区域设置 2 Å 的真空层，保证体系能量合理，减少几何畸变[18]，连接三层模型即可得到初始模型，静态工况的初始模型如图 1 所示。

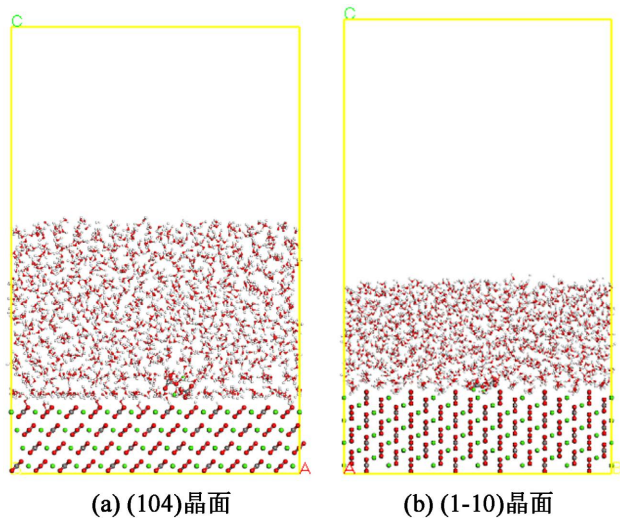


Figure 1. Calcium carbonate aqueous solution model for Calcite (104) and Calcite (1~10) crystal surface
图 1. 方解石(104)和(1~10)晶面的碳酸钙水溶液模型

利用最陡下降法(Steepest descent)、共轭梯度法(Conjugate gradient) [19]和牛顿 - 拉弗森调整优化(Adjusted basis set Newton-Raphson)进行调优设计。

2.2. 分子动力学模拟

系统温度设定为 273~353 K；通过 Lees-Edwards 边界条件使用等效剪切速率法将典型工业场景中湍流剪切速率转换为 MD 模拟中的剪切速率取 $0 \sim 32 \text{ s}^{-1}$ ，每隔 2 s^{-1} 取一次值，分为 13 组取值。利用 COMPASS 力场[20]、正则系综(NVT) [21]、Berendsen 温度控制方法[22]，从这些轨迹文件中找到势能最低的轨迹文件[23]计算结合能，使用周期性边界条件，MD 模拟细节参见表 1。

Table 1. MD parameter settings
表 1. MD 参数设置

Simulation parameter	value	Simulation parameter	value
Ensemble	NVT	Thermostat	Andersen
Time step	1.0 fs	Cutoff distance	1.25 nm
Forcefield	COMPASS	Shear direction	B(BC)

选取 343 K、不同剪切速率下方解石(104)晶面与碳酸钙水溶液 MD 模拟为例, 碳酸钙水溶液与方解石(104)晶面相互作用的动力学模拟如下:

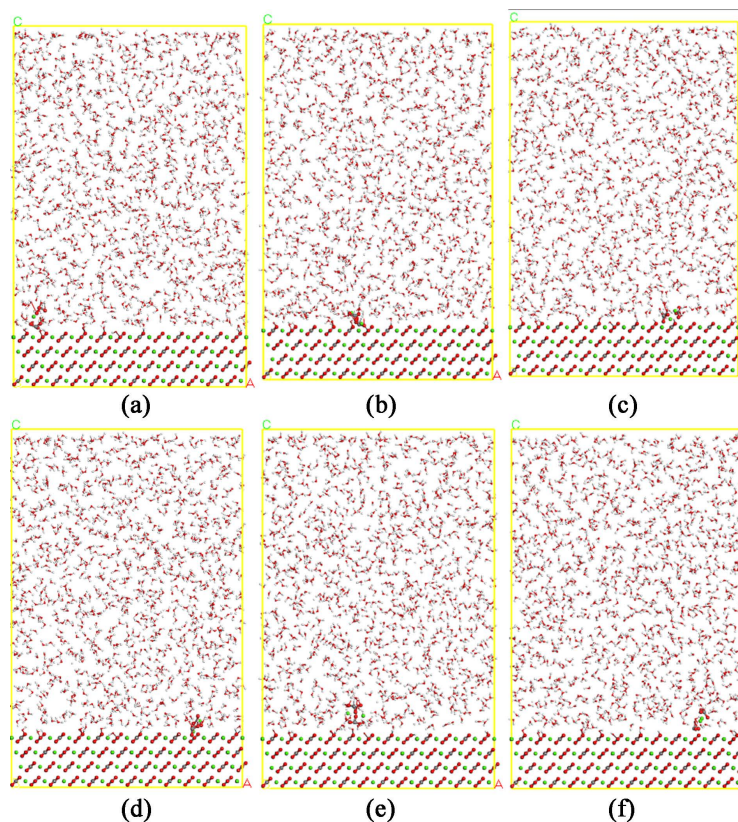


Figure 2. MD simulation of 343 K, calcite (104) crystal surface with aqueous calcium carbonate solution (a) 12 s^{-1} ; (b) 16 s^{-1} ; (c) 20 s^{-1} ; (d) 24 s^{-1} ; (e) 28 s^{-1} ; (f) 32 s^{-1}

图 2. 343 K, 方解石(104)晶面与碳酸钙水溶液的 MD 模拟: (a) 12 s^{-1} ; (b) 16 s^{-1} ; (c) 20 s^{-1} ; (d) 24 s^{-1} ; (e) 28 s^{-1} ; (f) 32 s^{-1}

由图 2 可知, 壁表面的 CaCO_3 以离子对形式存在, 较小尺寸的离子反而有较高的扩散系数, Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 会因热运动相遇并结合构成离子对。由于溶液浓度较低, 不易缔合成较大尺寸的 CaCO_3 团簇, Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 首先会形成离子对, 不同的离子对相互结合促成较大 CaCO_3 团簇产生。因为存在分子间作用力, 壁面附近的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 会优先吸附于壁面上, 溶剂中的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 以做布朗运动为主。表面覆盖率(θ) 定义为吸附离子数与表面最大吸附位点数之比, 当剪切速率从 12 s^{-1} 增至 32 s^{-1} 时, 表面覆盖率从 0.32 ± 0.02 显著下降至 0.18 ± 0.01 。

当离子向壁面附近扩散时, 易于吸附在晶体表面, 溶液中 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 之间互相吸引, 溶液中的离子会形成 CaCO_3 水合团簇结构。若增大浓度, Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 形成水合团簇结构的概率增大、尺寸也更大。而团簇的尺寸越大, 扩散系数越小, 使其在换热器表面的吸附速率减小。

3. 结果与讨论

3.1. 系统平衡的判别

模拟中当系统的宏观物理量变化较小时, 就说明系统达到了平衡[24]。本模拟体系的平衡由温度和能量平衡加以判别[25], 经计算体系弛豫后 300 ps 内温度和能量波动幅度均在 $\pm 5\%$ 以内, 符合平衡准则。此时

方解石(104)晶面、方解石(1~10)晶面与碳酸钙水溶液相互作用的体系已达到平衡, 并可以进行后续的模拟。

3.2. 水分子扩散

扩散系数是表征粒子扩散能力的重要参数, 扩散系数越大, 体系中的粒子发生定向或非定向位移的能力越强[26]。扩散系数 $D(t)$ 用于描述扩散粒子的随机运动, 通过分子动力学模拟分析原子轨迹, 得到均方位移(MSD) [27]。均方位移是用于分析体系的扩散规律[28], 用体系内 t 时刻所有原子位移平方和的均值表示。

利用 Einstein 方程计算扩散系数, 由于原子起始位置不停地移动, 在每一瞬间时各原子处于不同位置, 粒子的均方位移与扩散系数公式由式(1)和(2)表示[29]:

$$\text{MSD} = \left\langle \left[R_i(t) - R_i(0) \right]^2 \right\rangle \quad (1)$$

$$D = \frac{1}{6N_\alpha} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left\langle \left[R_i(t) - R_i(0) \right]^2 \right\rangle \quad (2)$$

式中: $R_i(0)$ 表示粒子在 0 时刻的位置; $R_i(t)$ 表示粒子在 t 时刻的位置; N_α 是体系中粒子的数量。

由统计学可知, 只要模拟粒子数量足够多, 计算时间足够长, 计算所得的平均值应与系统的任何一个瞬间相同, 即系统的任何一个瞬间都可以作为计时零点。由 Einstein 方程得:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left\langle \left[R_i(t) - R_i(0) \right]^2 \right\rangle = 6N_\alpha D \quad (3)$$

式中 D 为粒子的扩散系数, 假设计算时间足够长时, 均方位移曲线的斜率即为 $6N_\alpha D$ 。因此, 扩散系数可由其斜率求出, 通过模拟从而得到 MSD 随 t 的变化曲线。

图 3 为 273~353 K 时, 各温度下水分子的扩散系数随剪切速率的变化曲线, 为了便于对比, 计算每组温度条件下剪切速率为 0 s^{-1} 时水分子的扩散系数。由图可见, 在方解石(104)晶面上: 水分子的扩散系数随着剪切速率的增大而增大。团簇状水分子因氢键结合, 当温度升高时, 水分子动能上升较快, 平衡位置的振幅变大, 导致部分氢键被破坏, 使水分子数量增加, 其扩散系数也随之增大。由于水分子在 CaCO_3 水溶液中的活性增强, Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 相互接触的机率降低, Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 很难形成微小的 CaCO_3 晶胚, 此时增大剪切速率会阻碍碳酸钙晶体的生长。随剪切速率的增大, 水分子的扩散系数呈线性关系。剪切速率上升会使溶液中的水分子更易扩散, 活性增强, 运动更激烈, 更多束缚水脱离束缚以自由水的形式存在[29], 阻碍 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 相互吸引形成团簇。对比剪切速率为 0 s^{-1} 时水分子的扩散系数, 剪切速率增大使得水分子的扩散系数明显增大。

在方解石(1~10)的晶面上, 不同温度条件下水分子扩散系数会随剪切速率的增大而增大。在 32 s^{-1} 时, 不同温度下水分子自扩散系数随温度的升高而增大, 在 70°C 时扩散系数达到最大值 $1.31 \text{ cm}^2/\text{s}$; 在 0°C 为最小值 $1.04 \text{ cm}^2/\text{s}$ 时, CaCO_3 的溶解度较低, 在水分子数量足够多时, 因水分子活性增强, Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 接触反应的机率降低, 因而很难生成微小的 CaCO_3 微晶, 所以在 32 s^{-1} 时高温对 CaCO_3 晶体的生长具有一定阻碍作用。

体系中的最底层为方解石(1~10)晶面, 因强极性的水分子存在, 静电作用导致水分子的扩散系数偏小。

3.3. Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 的扩散性质

设定不同温度和剪切速率, 用 Einstein 方程计算出 MSD 曲线, 得到各曲线的斜率, 得到 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 在水溶液中的扩散系数, 如图 4 和图 5 所示。

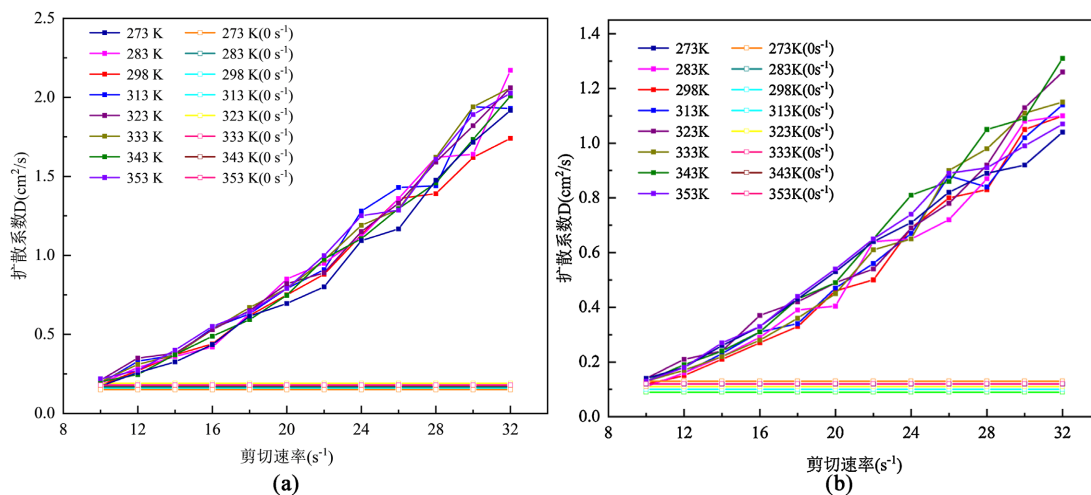


Figure 3. Self-diffusion coefficients of H_2O at different shear rates and temperatures: (a) Calcite (104) crystal plane; (b) Calcite (1~10) crystal plane

图 3. 273~353 K 温度下不同剪切速率 H_2O 的扩散系数: (a)方解石(104)晶面; (b)方解石(1~10)晶面

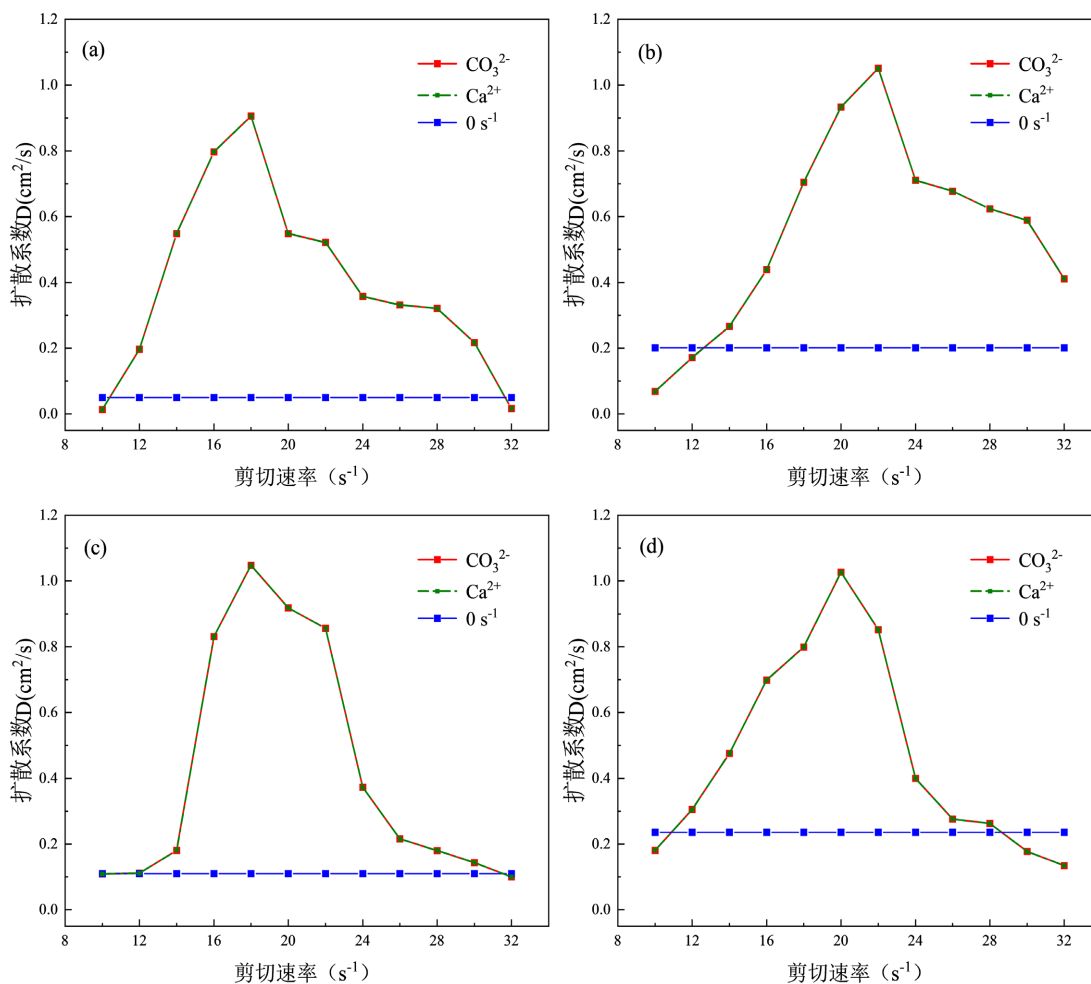


Figure 4. Diffusion coefficients for Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} : (a) 283 K; (b) 298 K; (c) 323 K; (d) 343 K

图 4. 方解石(104)晶面上: Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 的扩散系数: (a) 283 K; (b) 298 K; (c) 323 K; (d) 343 K

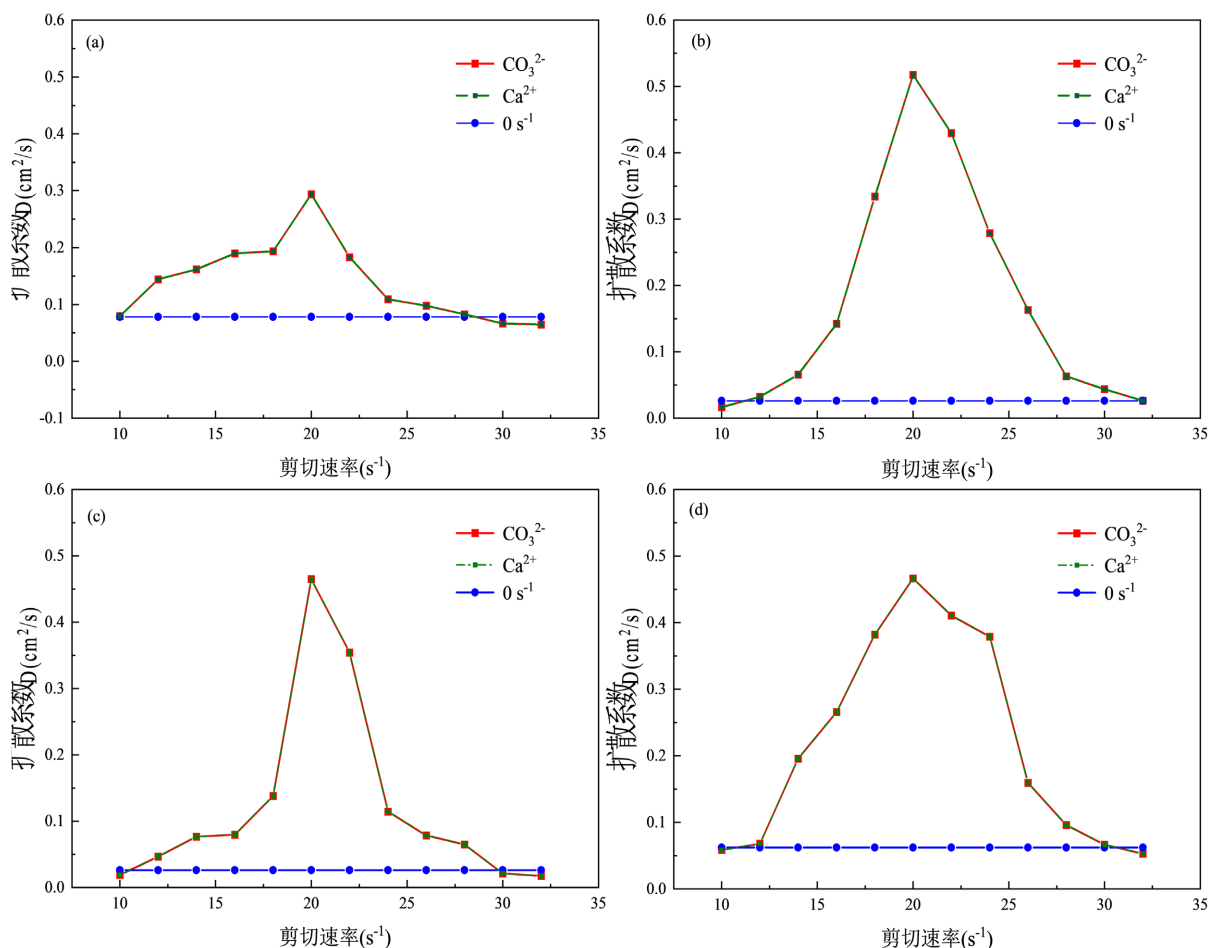


Figure 5. Diffusion coefficients for Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} : (a) 283 K; (b) 298 K; (c) 323 K; (d) 343 K

图 5. 方解石(1~10)晶面上: Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 的扩散系数: (a) 283 K; (b) 298 K; (c) 323 K; (d) 343 K

由图 4 可知, 方解石(104)晶面上: Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 扩散系数的平均值均相同, 这是因为方解石(104)晶面不带电, Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 在晶面附近做扩散运动, 晶面对离子的吸引程度相同。

由图 5 可知, 在方解石(1~10)晶面上, Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 的扩散系数大于剪切速率为零时的扩散系数。剪切速率对 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 在水中的扩散系数影响明显, 最大值出现在 20 s^{-1} 处, 最小值出现于 10 或 32 s^{-1} 处。由于方解石(1~10)晶面带正电, 受引力作用的 CO_3^{2-} 在晶面附近做扩散运动, 而受斥力作用 Ca^{2+} 的则远离晶面。

3.4. Ca^{2+} - CO_3^{2-} 与不同晶面的结合能

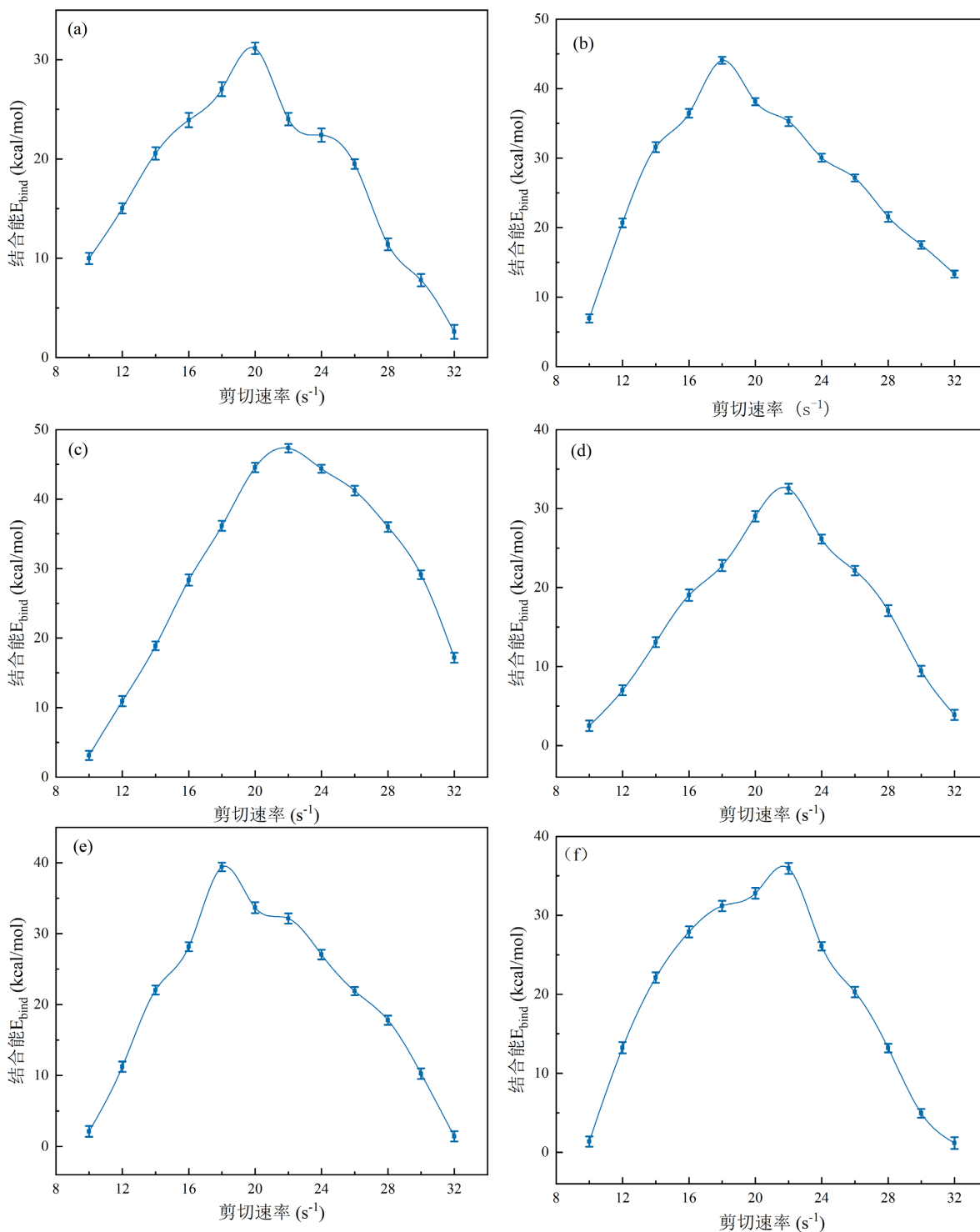
方解石(104)晶面与溶液中的结合程度 Ca^{2+} - CO_3^{2-} 可以通过结合能来判断分析, 结合能则是通过体系的相互作用来获取的, 相互作用能 ΔE 由式(4)表示[30]:

$$\Delta E = E_{\text{tot}} - (E_{\text{surface}} + E_o) \quad (4)$$

式中: E_{tot} 是 Ca^{2+} - CO_3^{2-} 与 $\text{Ca}(104)$ 晶面的总能量, E_{surface} 是方解石晶面的单点能, E_o 是溶液中 Ca^{2+} - CO_3^{2-} 的单点能, 待系统平衡, 去掉全部 H_2O , 目的是消除 H_2O 对计算 ΔE 所产生的影响。定义相互作用能 ΔE 为结合能 E_{bind} 的负值[31][32], 即 $E_{\text{bind}} = -\Delta E$ 。设置温度为 273~353 K, 计算不同剪切速率下 Ca^{2+} - CO_3^{2-}

与方解石(104)晶面的结合能, 结合能越大, $\text{Ca}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$ 与方解石(104)晶面结合越牢固。

由图6可知, 在方解石(104)晶面上: 在 273~353 K 时体系的结合能随剪切速率的增大先逐渐升高, 后缓慢减小。在本文所考察的温度下, 结合能随剪切速率的变化均为非线性关系, 在非零的中间速率下达到最大值, 即在 $\dot{\gamma}_0$ (剪切速率)附近出现拐点。



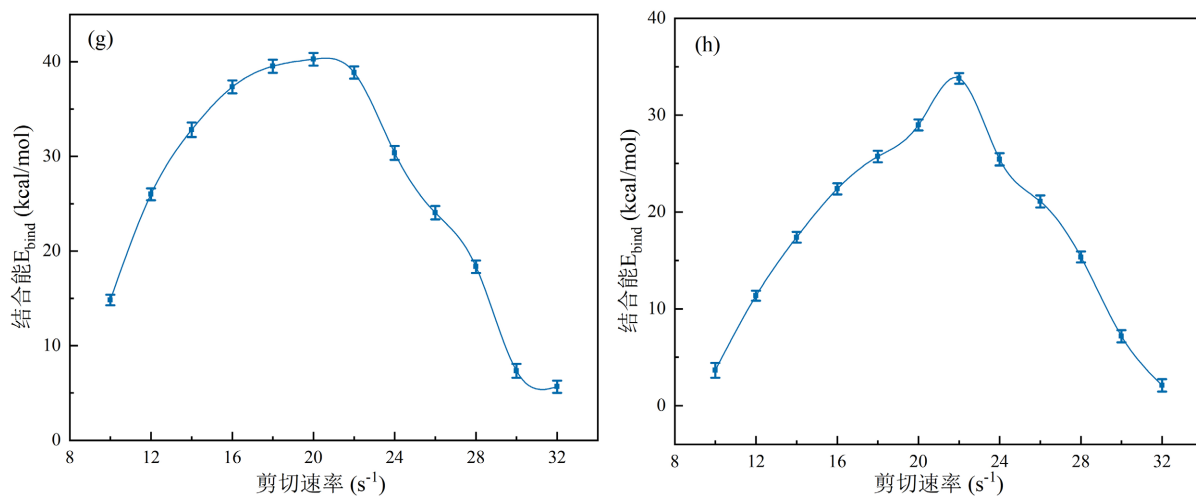
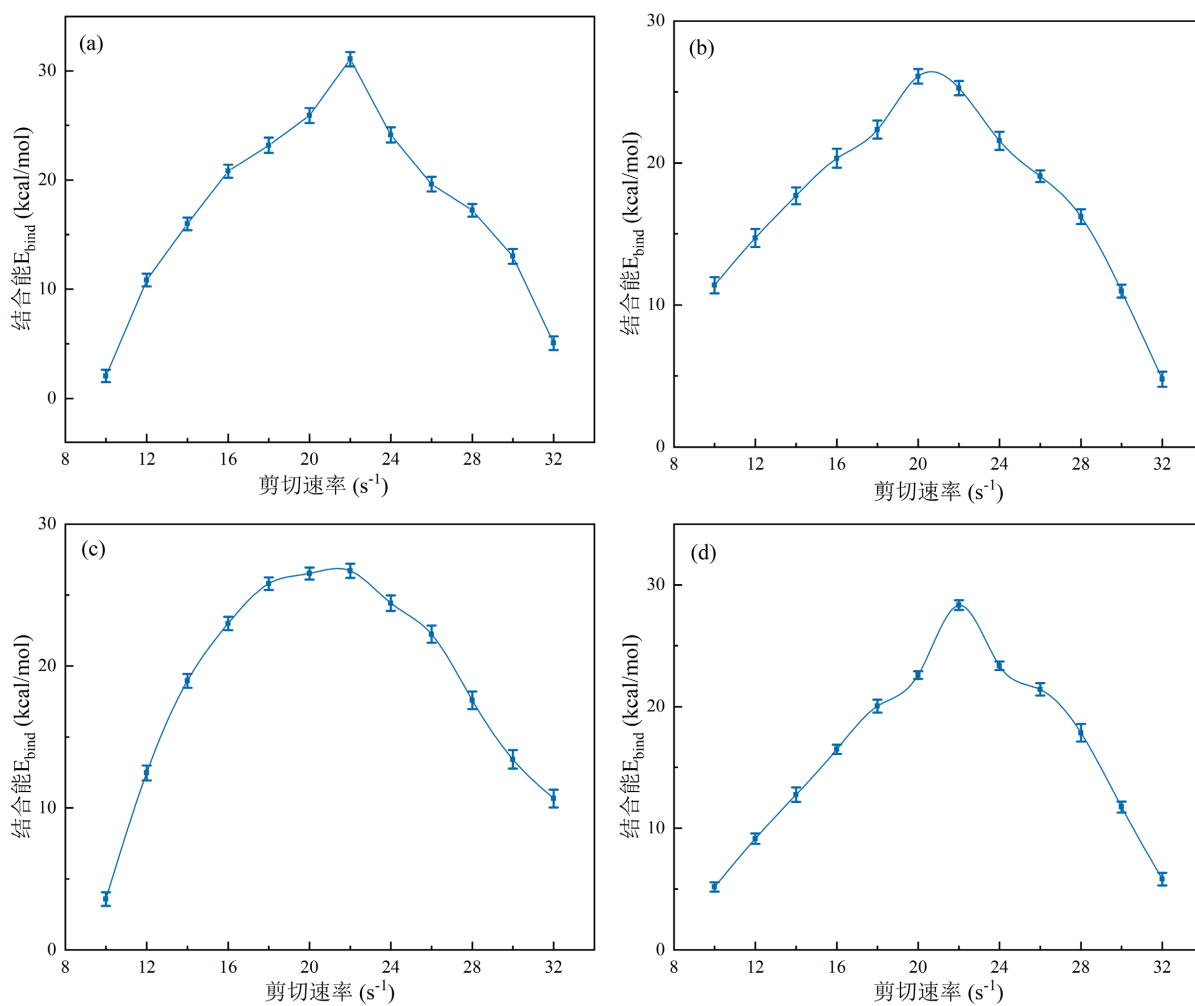


Figure 6. Fluctuation curves of the system binding energy with shear rate: (a) 273 K; (b) 283 K; (c) 298 K; (d) 313 K; (e) 323 K; (f) 333 K; (g) 343 K; (h) 353 K

图 6. 方解石(104)晶面系统结合能随剪切速率变化的波动曲线: (a) 273 K; (b) 283 K; (c) 298 K; (d) 313 K; (e) 323 K; (f) 333 K; (g) 343 K; (h) 353 K



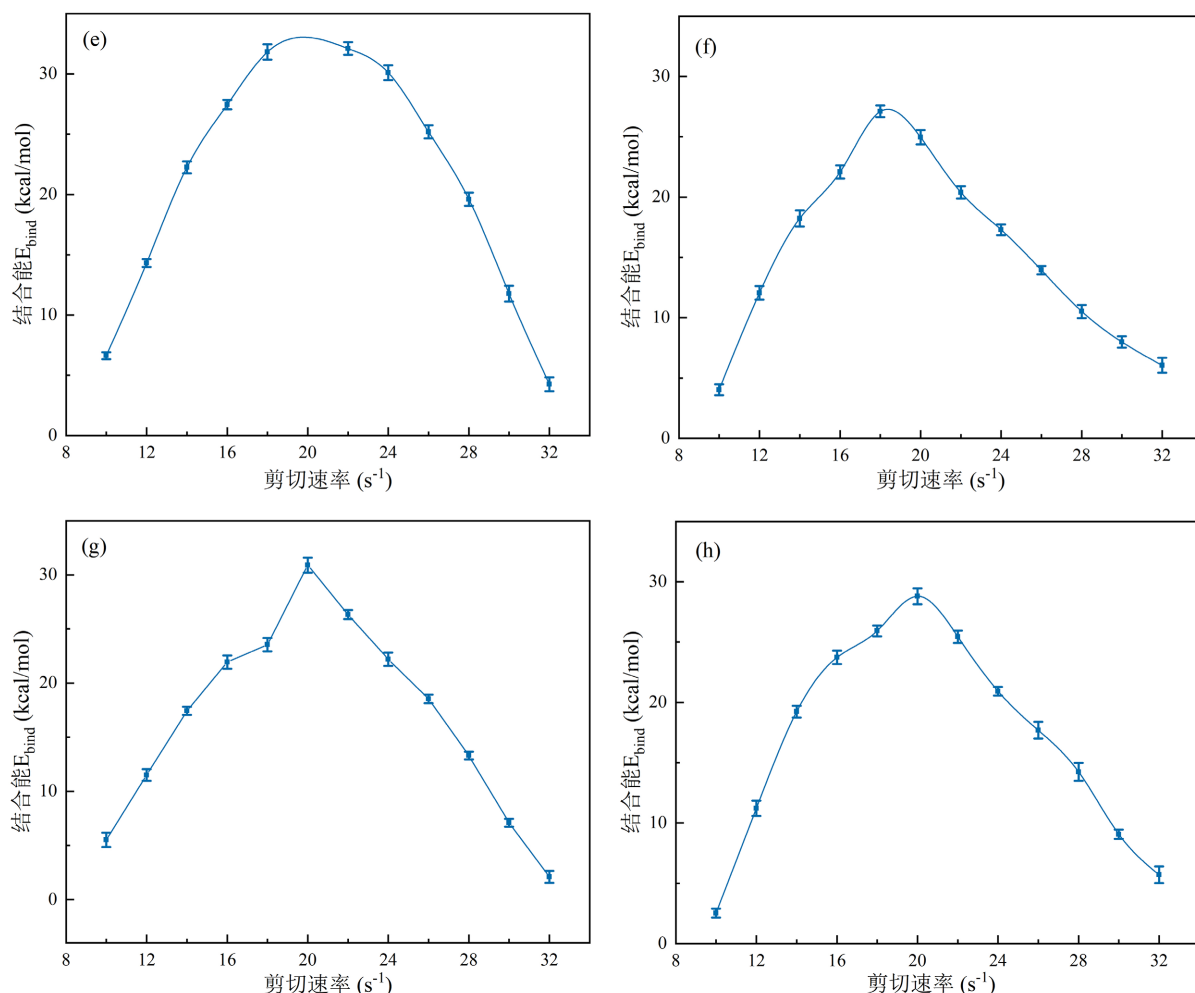


Figure 7. Fluctuation curves of the system binding energy with shear rate: (a) 273 K; (b) 283 K; (c) 298 K; (d) 313 K; (e) 323 K; (f) 333 K; (g) 343 K; (h) 353 K

图 7. 方解石(1~10)晶面系统结合能随剪切速率变化的波动曲线: (a) 273 K; (b) 283 K; (c) 298 K; (d) 313 K; (e) 323 K; (f) 333 K; (g) 343 K; (h) 353 K

由图 7 可知, 在方解石(1~10)晶面上, 结合能与剪切速率之间呈现非线性关系, 剪切速率较低碳酸钙溶液系统结合能随剪切速率增大而增大, 达到峰值后, 系统结合能随剪切速率的增大而减小, 这是由于平流增强与机械应变而导致能量势垒增加。剪切力对污垢生长的影响体现在分子运动和团簇生长的微观层面上。在低剪切速率下, 系统结合能随剪切速率的增加而增大, 这是因为离子的扩散速率增加; 随着剪切速率的进一步增加, 成核能垒也随之增加; 当超过最大值后, 随着剪切速率的进一步增加, 系统结合能开始下降, 晶面与 CO_3^{2-} 之间的相互作用要比 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 之间的相互作用强得多, 这使得 CO_3^{2-} 首先被吸收到晶体表面。

成核率存在一个峰值, 低剪切速率下成核速率加快, 达到峰值后, 成核速率随着剪切速率的进一步增大而减小。对这种效应的机理性解释, 即分子向原子核运输的平流增强与机械应变导致的能量势垒增加之间的竞争[18]。

3.5. 不同工况对两模型中 Ca^{2+} - CO_3^{2-} 与方解石晶面结合能的影响。

将方解石(104)晶面与碳酸钙水溶液相互作用的体系规定为模型一, 方解石(1~10)晶面与碳酸钙水溶

液相互作用的体系规定为模型二, 通过对比模型一与模型二, 研究不同温度与不同剪切速率对两模型中污垢生长的影响。

图 8 为不同温度与不同剪切速率下模型一与模型二中离子与晶面的结合能。可以看出, 两模型的结合能随剪切速率的变化趋势基本一致, 即结合能随剪切速率先增加至最大值, 然后又随剪切速率的增大而减小。在 298 K, 当剪切速率大于 14 s^{-1} 时, 模型一中离子与晶面的结合能高于模型二(14 s^{-1} 时: $E_{\text{bind,I}} = 20.00 \text{ kcal/mol}$, $E_{\text{bind,II}} = 20 \text{ kcal/mol}$), 污垢更容易在方解石(104)晶面上生长。同理, 在 283、333 和 343 K 时, 模型一中离子与晶面的结合能基本均高于模型二, 因此, 污垢更易在方解石(104)晶面上生长。

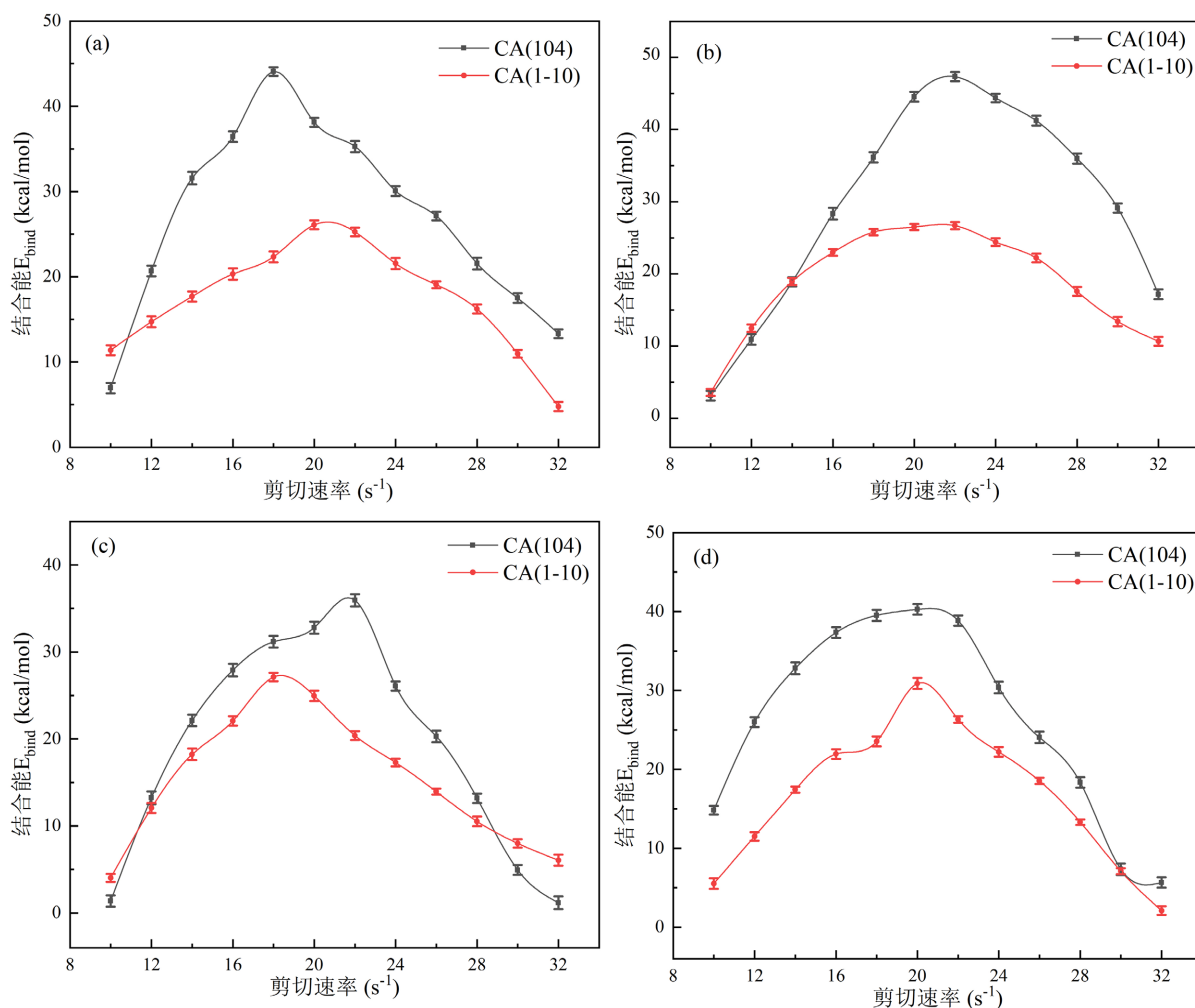


Figure 8. Binding energies of Ca^{2+} , CO_3^{2-} and calcite crystal surface in model I and model II. (a) 283 K; (b) 298 K; (c) 333 K; (d) 343 K

图 8. 模型一与模型二中 Ca^{2+} - CO_3^{2-} 与方解石晶面的结合能: (a) 283 K; (b) 298 K; (c) 333 K; (d) 343 K

4. 结论

本文模拟了不同温度、不同剪切速率下碳酸钙水溶液与方解石(104)晶面与方解石(1~10)晶面的相互作用。结果表明:

- 1) 在方解石(104)晶面上: 温度和剪切速率的增大可促进水分子在溶液中的扩散, 表现为水分子运动

加剧,而高温和高剪切速率能抑制 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 相互吸引形成团簇,不利于结垢的形成;当剪切速率较小时,剪切速率的增大在一定范围内能增加 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 与方解石(104)晶面的牢固性,而超出这个范围,升高剪切速率反而会降低 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 与方解石(104)晶面的结合程度。

2) 在方解石(1~10)晶面上:升高温度与增大剪切速率能促进水分子扩散,导致水的自由扩散系数增大,减小了 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 相互接触反应的概率,使得碳酸钙污垢形成受到阻碍; Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 的扩散系数受剪切速率的影响明显,均在 20 s^{-1} 处取得最大值,在此剪切速率时,离子活性最大,形成离子对的可能性最大; CO_3^{2-} 在带正电方解石(1~10)晶面受到强烈的静电作用扩散运动,而 Ca^{2+} 在方解石(1~10)晶面则受静电作用远离晶面。

3) 当系统的剪切速率较低时,系统结合能会随剪切速率增大而增大,当达到峰值后,系统结合能随剪切速率的增大而减小。

基金项目

本课题得到了国家自然科学基金(项目编号: 52176074)的资助。

参考文献

- [1] Xu, Z., Wang, J., Han, Z. and Zhao, Y. (2018) Experimental Study on the Composite Fouling Characteristics of Calcium Carbonate and Nanometer Magnesia. *Journal of Mechanical Science and Technology*, **32**, 497-504. <https://doi.org/10.1007/s12206-017-1251-5>
- [2] 陆潇潇, 王良璧, 林志敏, 等. 等壁温正方形截面渐缩通道内二次流强度及其对流换热的关系[J]. 兰州交通大学学报, 2012, 31(3): 79-83.
- [3] 武福平. 反渗透技术在高硬度高含盐量地下水中的应用研究[J]. 兰州交通大报, 2006(1): 55-58.
- [4] Al-Otaibi, D.A., Hashmi, M.S.J. and Yilbas, B.S. (2014) Fouling Resistance of Brackish Water: Comparison of Fouling Characteristics of Coated Carbon Steel and Titanium Tubes. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **55**, 158-165. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2014.03.010>
- [5] Al-Roomi, Y.M. and Hussain, K.F. (2016) Potential Kinetic Model for Scaling and Scale Inhibition Mechanism. *Desalination*, **393**, 186-195. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.07.025>
- [6] Zhao, J., Wang, M., Lababidi, H.M.S., Al-Adwani, H. and Gleason, K.K. (2018) A Review of Heterogeneous Nucleation of Calcium Carbonate and Control Strategies for Scale Formation in Multi-Stage Flash (MSF) Desalination Plants. *Desalination*, **442**, 75-88. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.05.008>
- [7] Misaghi, M., Naseri, A. and Khazaei, M. (2021) The Effect of Agitation and Temperature on Crystallization of Calcium Carbonate in Water Injection Process. *Petroleum Science and Technology*, **39**, 1157-1175. <https://doi.org/10.1080/10916466.2021.1984530>
- [8] Rahimi, S., Peyghambarzadeh, S.M., Kazemi Esfeh, H., Azizi, S. and Malayeri, M.R. (2023) Experimental Investigation of Temperature and Hydrodynamics on CaCO_3 Fouling during Convective Heat Transfer and Subcooled Flow Boiling. *Applied Thermal Engineering*, **220**, Article ID: 119698. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.119698>
- [9] Madihi, Z., Arefinia, R., Muhammad, A., Younas, M. and Rezakazemi, M. (2024) Investigation of CaCO_3 Precipitation Kinetics Using Environment-Friendly Inhibitors Based on Amide, Carboxylic and Sulfonic Groups in ASTM D1141 Standard Solution. *Chemical Engineering Research and Design*, **203**, 492-500. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.01.053>
- [10] Gao, R., Shen, C., Wang, X. and Yao, Y. (2021) A Generalized Prediction Model of Waterside Fouling for Internally Enhanced Tubes in Shell and Tube Condensers. *Applied Thermal Engineering*, **195**, Article ID: 117150. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117150>
- [11] Raheem, K., Sanni, O., Charpentier, T. and Neville, A. (2021) Surface Precipitation and Growth Kinetics of Calcium Carbonate (CaCO_3) Scale Using a Novel Capillary Flow Rig. *CORROSION* 2021, 19-30 April 2021, 1-15. <https://doi.org/10.5006/c2021-16560>
- [12] Liu, X., Pan, D., Yuan, Q., Feng, X., Li, M., Song, X., et al. (2024) Anaerobic Granular Sludge Performance in an Expanded Granular Sludge Bed Reactor Treating Calcium-Rich Wastewater by Adjusting CaCO_3 Crystallization: Effect of Up-Flow Velocity and Ca^{2+} Concentration. *Science of The Total Environment*, **912**, Article ID: 169064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169064>

- [13] Yang, H., Yu, X., Raval, V., Makkawi, Y. and Florence, A. (2016) Effect of Oscillatory Flow on Nucleation Kinetics of Butyl Paraben. *Crystal Growth & Design*, **16**, 875-886. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01437>
- [14] Forsyth, C., Burns, I.S., Mulheran, P.A. and Sefcik, J. (2015) Scaling of Glycine Nucleation Kinetics with Shear Rate and Glass-Liquid Interfacial Area. *Crystal Growth & Design*, **16**, 136-144. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01042>
- [15] Peng, H.L., Herlach, D.M. and Voigtmann, T. (2017) Crystal Growth in Fluid Flow: Nonlinear Response Effects. *Physical Review Materials*, **1**, Article ID: 030401. <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.1.030401>
- [16] 徐敏, 葛建团. 超声对 CaCO_3 沉淀过程的影响[J]. 兰州交通大学学报, 2009, 28(1): 115-117.
- [17] Burns, G. and Glazer, A.M. (1990) *Front Matter-Space Groups for Solid State Scientists*. Second Edition, Space Groups for Solid State Scientists, iii.
- [18] 黄华, 黄晖阳, 郭润兰, 等. 基于分子动力学和扩展有限元的金属微胶囊破裂性研究[J]. 复合材料学报, 2023, 40(12): 6934-6944.
- [19] Hestenes, M.R. and Stiefel, E. (1952) Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **49**, 409-435. <https://doi.org/10.6028/jres.049.044>
- [20] Sun, H., Ren, P. and Fried, J.R. (1998) The COMPASS Force Field: Parameterization and Validation for Phosphazenes. *Computational and Theoretical Polymer Science*, **8**, 229-246. [https://doi.org/10.1016/s1089-3156\(98\)00042-7](https://doi.org/10.1016/s1089-3156(98)00042-7)
- [21] Frenkel, D.A.A.N. (2010) *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. World Publishing Corporation.
- [22] Berendsen, H.J.C., Postma, J.P.M., van Gunsteren, W.F., DiNola, A. and Haak, J.R. (1984) Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath. *The Journal of Chemical Physics*, **81**, 3684-3690. <https://doi.org/10.1063/1.448118>
- [23] 吴云朋. 多波束激光雷达系统模拟板卡和显控界面设计[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安电子科技大学, 2017.
- [24] 王大放, 黄柳宾, 魏茂梅. 分子动力学模拟高压静电场对碳酸钙结晶的影响[J]. 工业废水与用水, 2010, 41(1): 76-79.
- [25] Zeng, J., Zhang, S., Gong, X. and Wang, F. (2010) Molecular Dynamics Simulation of Interaction between Calcite Crystal and Phosphonic Acid Molecules. *Chinese Journal of Chemistry*, **28**, 337-343. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201090076>
- [26] 赵曼卿, 张博, 李健飞, 等. 基于分子动力学仿真的混合油中水分子扩散行为及其介电常数研究[J]. 电工技术学报, 2024, 39(3): 798-809.
- [27] 唐巨鹏, 邱于曼, 马圆. 煤中 CH_4 扩散影响因素的分子动力学分析[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(2): 85-92.
- [28] 赵毅, 杨臻, 王佳, 等. 沥青胶结料自愈行为分子动力学模拟研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(2): 803-813.
- [29] Sun, S.W., Yu, S.R., Gao, S., *et al.* (2021) Molecular Dynamics Simulation of Water Molecule Diffusion in Graphene-reinforced Epoxy Resin Anticorrosive Coatings. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, **41**, 411-416.
- [30] 张曙光, 石文艳, 雷武, 等. 水溶性聚合物与方解石晶体相互作用的 MD 模拟[J]. 物理化学学报, 2005(11): 6-12.
- [31] 郑丹丹, 张颖. 环保型阻垢剂对水垢的抑制及其相互作用模拟[J]. 应用化学, 2019, 36(11): 1308-1316.
- [32] 陈静, 许岗, 袁昕, 等. $\alpha\text{-HgI}_2$ 晶体附着能的计算[J]. 西安工业大学学报, 2018, 38(6): 608-613.