

多尺度视角下剪切力对碳酸钙污垢生长的影响综述

黄第玮, 马嘉彤, 魏海龙

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年10月19日; 录用日期: 2025年11月18日; 发布日期: 2025年11月28日

摘要

工业系统中, 碳酸钙结垢会显著削弱传热与流体输送性能, 加速设备磨损并抬高维护费用。作为流动场的核心参数, 剪切力在成垢的成核、生长及界面黏附各阶段均表现出跨尺度调控效应。本文整合分子动力学模拟与实验结果, 梳理从分子、介观到宏观层面剪切力对碳酸钙-壁面相互作用的影响, 重点通过批判性分析揭示文献矛盾本质, 并构建抗垢添加剂多尺度作用逻辑线: 分子层面, 剪切力通过改变离子吸附构型、晶核稳定性及界面水网络左右初始成核, 添加剂可通过位点竞争或键合调控干预该过程; 介观层面, 剪切力主导聚集体“生成-破碎-再团聚”动态平衡及颗粒与壁面的碰撞附着, 添加剂能通过空间位阻或选择性吸附重塑聚集体行为; 宏观层面, 剪切力通过“沉积-剥离”竞争决定垢层最终形貌与结合强度, 添加剂可通过结构调控或界面改性优化宏观抗垢效果。尽管分子模拟在揭示微观机理方面优势明显, 但其仍受限于模拟尺度、流场真实性及添加剂-界面作用描述的不足。本文期望为工业抗垢材料选型与运行工况优化提供理论支撑, 并指出分子动力学方法的改进路径。

关键词

碳酸钙污垢, 剪切力, 界面相互作用, 多尺度机制, 分子动力学模拟

Review of the Influence of Shear Force on Calcium Carbonate Fouling Growth from a Multi-Scale Perspective

Diwei Huang, Jiatong Ma, Hailong Wei

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

Received: October 19, 2025; accepted: November 18, 2025; published: November 28, 2025

文章引用: 黄第玮, 马嘉彤, 魏海龙. 多尺度视角下剪切力对碳酸钙污垢生长的影响综述[J]. 物理化学进展, 2025, 14(4): 626-637. DOI: 10.12677/japc.2025.144060

Abstract

In industrial systems, calcium carbonate scaling can significantly impair heat transfer and fluid conveyance capabilities, accelerate equipment wear and tear, and increase maintenance costs. As a core parameter of flow fields, shear stress has regulatory effects at all stages of scale nucleation, growth and interfacial adhesion. This paper uses a combination of molecular dynamics simulations and experimental findings to analyse the influence of shear stress on calcium carbonate-wall interactions across molecular, mesoscopic, and macroscopic scales. Contradictions in the literature are critically analysed and resolved, establishing a multiscale logic for anti-scaling additives. At the molecular level, shear stress governs initial nucleation by altering ionic adsorption configurations, crystal nucleus stability and interfacial water networks. Additives can intervene through site competition or bonding regulation. At the mesoscopic level, shear force governs the dynamic equilibrium of the “formation - disruption - reagglomeration” process of aggregates and their adhesion to walls. Additives can influence aggregate behaviour through steric hindrance or selective adsorption. At the macroscopic level, shear force determines the final morphology of the scale and the strength of the bonding via “deposition - detachment” competition. Additives can optimise macroscopic anti-scaling efficacy through structural regulation or interfacial modification. While molecular simulations offer distinct advantages in elucidating micro-mechanisms, they are limited by constraints in simulation scale, flow field fidelity and inadequate characterisation of additive-interface interactions. This paper aims to provide the theoretical basis for selecting antifouling materials on an industrial scale and optimising operational conditions, while identifying ways to enhance molecular dynamics methodologies.

Keywords

Calcium Carbonate Scale, Shear Stress, Interfacial Interactions, Multiscale Mechanisms, Molecular Dynamics Simulations

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

碳酸钙结垢是换热设备、膜分离装置和农业滴灌系统普遍面临的难题，其会削弱传热效率、增大流动阻力，并加速设备磨损，推高维护费用[1][2]。剪切力作为流动体系的核心物理场，贯穿碳酸钙污垢从离子吸附、晶核生成、聚集体长大到垢层演化的全过程；在分子、介观和宏观层面同时影响结垢倾向、生长速率及垢层与壁面的结合强以往研究多聚焦单一尺度，如仅通过分子模拟分析离子吸附，或仅依赖实验测量宏观污垢量，难以建立“分子行为 - 介观结构 - 宏观性能”的关联机制，导致抗垢策略缺乏系统理论依据[3][4]。同时，现有文献对部分关键问题的结论存在矛盾，例如相同剪切力下不同材料表面的晶核稳定性差异、抗垢添加剂在不同尺度的作用优先级等，且对添加剂作用的描述多分散于各章节，未形成连贯逻辑[5]。

多尺度方法可将界面反应机理、颗粒动力学行为与垢层宏观演化规律整合，为揭示剪切力与材料表面的交互提供可行途径。本文从分子、介观、宏观三个层次梳理剪切力对碳酸钙 - 材料界面作用的影响机制，解析研究分歧，将抗垢添加剂作用深度融入各尺度框架，同时强化尺度间衔接，最终通过示意图直观呈现多尺度耦合关系，为工业抗垢设计及运行优化提供理论参考。

2. 分子尺度：剪切力对界面吸附与成核的调控机制

污垢的初始生成在分子层面展开，此时剪切力通过扰动离子吸附、削弱晶核稳定性并改变界面水层性质，为后续垢层奠定微观骨架。对这一尺度的理解，主要来自分子动力学模拟与原位界面表征的协同，而抗垢添加剂在此阶段可通过分子级干预阻断成垢源头。

2.1. 离子吸附行为的剪切响应

Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 在材料界面的吸附是结垢的起点，而剪切力通过扰动离子扩散路径并打破吸附平衡，直接介入这一过程。肖毅等人用分子动力学模拟观察到，在羟基化的金属铜表面，剪切力把 Ca^{2+} 的首选吸附位点从晶格凹陷推向台阶边缘； Ca-O 配位数随剪切速率呈非单调变化，在约0.42 Pa时达到峰值5.8，与宏观实验中同一剪切力下沉积量最高的结果一致[6]。这一现象可归因于中等剪切力下离子扩散速率与表面吸附位点利用率的协同优化——过低剪切导致离子接触频率不足，过高剪切则破坏已形成的吸附键。

疏水聚丙烯表面呈现另一幅图景：低剪切(<0.24 Pa)时，表面水化层对离子的阻碍有限；高剪切将水化层厚度由0.8 nm压至0.3 nm，虽短暂增加离子与固壁的碰撞几率，却因缺少稳定的水合桥接，最终附着量反而下降。张唯一等的微流控实验证实，在高剪切条件下，疏水表面离子吸附持续时间比低剪切缩短逾六成[7]。值得注意的是，抗垢添加剂(如部分水解聚丙烯酰胺，HPAM)可通过分子链上的羧基与 Ca^{2+} 形成更强络合，抵消高剪切的脱附效应——袁瑞指出，羧基化聚合物涂层在剪切作用下，HPAM与 Ca^{2+} 的吸附能从-3.2 eV升至-4.5 eV；低盐度环境因HPAM链舒展、可供离子接触的位点增多，该增强效应尤为明显[8]。这种“吸附强化”机制为分子级抗垢提供了靶点，即通过设计高配位能力的添加剂分子，在不依赖高剪切的前提下稳定捕获游离离子，减少界面吸附量[9][10]。

基底材料的化学组成和晶体结构决定了离子在剪切作用下的吸附行为。肖毅将分子动力学与密度泛函理论并用，发现Fe(111)、Ni(111)、Cu(111)对 $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ 的吸附能依次增大，结垢倾向则按Fe(111)>Ni(111)>Cu(111)递减[1]。这一规律与金属表面羟基密度相关：Fe(111)表面羟基活性最高，易与 CO_3^{2-} 形成氢键，而Cu(111)表面电子云密度低，吸附作用较弱。赵中华的实验进一步指出，铝表面点蚀严重， Ca^{2+} 吸附量比不锈钢高出40%；然而一旦剪切力超过0.6 Pa，腐蚀产物(如氧化铝)与离子之间的结合键即被削弱，脱附率随之上升35%[11]。此处需注意，铝表面的高吸附量并非单纯由材料本征性质决定，而是腐蚀产生的多孔结构增加了吸附位点，这也解释了为何相同剪切力下“腐蚀-结垢”耦合体系的离子吸附行为与无腐蚀体系存在显著差异。

方解石不同晶面电荷特性会改变剪切力调控方向。尤丹妮模拟证实，方解石(1~10)晶面带正电，剪切力升高促进 CO_3^{2-} 扩散却抑制 Ca^{2+} 靠近；电中性(104)晶面无此选择性，剪切力仅导致结合能非线性变化，低剪切(<0.3 Pa)促进吸附，高剪切(>0.5 Pa)抑制吸附[12]。这一晶面特异性为抗垢添加剂的定向设计提供了依据——若添加剂分子(如塔拉胶)能优先与(104)晶面结合，即可阻断该晶面的离子吸附通道，且无需对抗剪切力的选择性调控效应，降低抗垢成本。

2.2. 晶核形成与稳定性的界面调控

剪切力会改变异相成核的自由能垒，并调整晶核的择优取向，从而左右碳酸钙的初始成核路径。王景涛等研究发现，剪切力处于0.10.3 Pa时， Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 倾向通过预成核团簇机制聚集，锚定于 MgO 颗粒表面，高钙硅比表面可使晶核形成速率提升33%[13]；剪切力超过0.5 Pa后，团簇稳定附着困难，成核方式转向均相成核，与张唯一等观测到的“高剪切区域污垢多以悬浮结晶形式存在”一致[7]。抗垢添加剂在此阶段的作用体现为“晶核分散”——如 MgO 颗粒虽本身不直接抑制成核，但可通过吸附 Ca^{2+}

将预成核团簇分散于溶液中，避免其在壁面聚集，且这种分散效应在低剪切下更显著，恰好弥补了低剪切易导致团簇团聚的缺陷[13]。

经典成核理论与无定形碳酸钙(ACC)转化路径研究丰富了晶核稳定性认知。Freeman 等通过分子动力学模拟计算界面能发现，方解石与 ACC 的界面能(最高达 0.4 J/m^2)显著高于方解石与水的界面能($<0.03 \text{ J/m}^2$)，使 ACC 向方解石转化更倾向溶解-再沉淀路径[14]。Wang 等通过追踪文石单元胞的沉积动态，将过程拆分为碰撞反弹与吸附两步：碰撞先让基底表层原子失序，随后生成的 ACC 因延展性提高，可部分弥补基底因此损失的强度[15]。这一发现与部分文献中“ACC 可增强垢层韧性”的结论一致，但需注意，ACC 的稳定性高度依赖剪切力——高剪切下 ACC 易被破碎，无法完成向方解石的转化，因此仅在低剪切体系中，ACC 的韧性优势才会体现于宏观垢层。

晶核的多型取向由剪切力与界面特性协同决定。肖毅的模拟表明，铜基底上低于 0.3 Pa 的剪切力促使方解石晶核优先出现，Ca-O 配位数稳定在 6.0 左右；当剪切力升高，体系更易析出亚稳文石，配位数随之在 4.5~5.8 之间波动[6]。张宏宇进一步指出，表面粗糙度可缓冲高剪切带来的扰动，带有微凸的界面使方解石晶核的生成比例比光滑表面高出约 20% [15]。抗垢添加剂可通过“晶型调控”强化这一效应——如塔拉胶分子中的羟基可与方解石(104)晶面的 Ca^{2+} 形成配位键，即使在高剪切下，也能维持方解石晶核的稳定性，减少亚稳文石的生成，而文石因结构疏松易团聚，其减少可直接降低后续介观聚集体的形成速率[16]。

环境参数与溶液组成同样左右晶核的稳定性。王彪证实，温度从 300 K 升至 1000 K 会放大方解石晶核的热膨胀各向异性，韧性下降；而压力在 $0.1\sim 400 \text{ MPa}$ 范围内升高则通过晶格收缩增强稳定性，在 360 K 下形成的晶核，其宏观污垢层的剥离力比 300 K 时提高 15% [17]。谢望发现，静止条件下 $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ 浓度处于 $55.56\sim 66.67 \text{ mg/L}$ 区间，晶核生长速率降低 40%；若保持浓度恒定， 33.33 mg/L 为最佳值，此时晶核的聚集能力最强[18]。这一浓度效应与离子活度积相关：过高浓度导致离子过度拥挤，反而阻碍晶核有序生长，而抗垢添加剂(如 HPAM)可通过调节离子活度积，将最佳浓度区间拓宽至 $40\sim 50 \text{ mg/L}$ ，提升工业应用中的浓度容错率[19]。

2.3. 界面水层的动态演化

界面水层将离子与材料表面隔开，其结构及动态由剪切力直接塑造。尤丹妮结合准弹性中子散射和分子动力学模拟发现，剪切作用显著缩短了水分子在钙位点与碳酸盐位点的滞留时间；溶剂交换加快，使吸附-脱附平衡向脱附一侧移动[12]。这一过程的本质是剪切力对水合层的“压缩-扰动”双重作用：低剪切仅压缩水层厚度，高剪切则破坏水分子的有序排列，而抗垢添加剂可通过“水层重构”削弱这一效应——如 HPAM 分子链上的亲水基团可与水分子形成氢键，维持水层有序性，即使在高剪切下，水分子滞留时间也仅缩短 20%，远低于无添加剂体系的 40% [14]。

Wang 等的模拟表明，碳酸钙晶胞要在水相中沉积，必须先挤过 1~2 层水分子；这层水可吸收冲击，使基底表层原子无序度下降约 30%。沉积速率越高，穿透时间越短，最终沉积势能也越低，由此阐明了高剪切条件下疏水表面仍保持低污垢残留的微观原因[15]。亲水与疏水界面对水层的响应并不相同。赵中华的实验发现，当亲水氧化铝表面的剪切速率超过 10 s^{-1} 时，水化层厚度缩减 40%， Ca^{2+} 与表面羟基的结合能从 -2.8 eV 升至 -3.6 eV [11]。在疏水侧，低剪切($<0.2 \text{ Pa}$)让纳米气泡得以稳定，阻挡离子靠近；高剪切($>0.5 \text{ Pa}$)虽驱散气泡，却也无法形成牢固附着，谢望证实聚丙烯在 0.7 Pa 剪切下的污垢残留仅为铜表面的三分之一[9]。抗垢添加剂可通过“表面润湿性调控”放大这一差异——如氟碳类添加剂可降低亲水表面的羟基活性，使水化层厚度在高剪切下仅缩减 20%，结合能提升幅度降至 0.5 eV 以下，减少离子吸附稳定性[11]。

2.4. 分子尺度矛盾分析

现有分子尺度研究存在两处主要矛盾：一是“剪切力对晶核稳定性的影响方向”，肖毅提出铜基底上高剪切(>0.3 Pa)抑制方解石晶核生成[13],而王景涛在 MgO 混合体系中发现,高剪切($0.4\sim 0.5$ Pa)下 MgO 颗粒可稳定方解石晶核[6];二是“添加剂作用优先级”,Xue 认为塔拉胶优先与方解石晶面结合[16],袁瑞则提出 HPAM 优先与游离 Ca^{2+} 络合[8]。

矛盾一的核心原因是“体系组分差异”：肖毅的研究为纯碳酸钙体系，高剪切直接破坏晶核-基底结合键；而王景涛的体系含 MgO 颗粒，其与 Ca^{2+} 的强吸附(吸附能 -5.2 eV)可抵消剪切力的破坏作用，形成“颗粒锚定-晶核稳定”的协同效应[13]。矛盾二的本质是“添加剂分子结构差异”：塔拉胶分子含多个羟基，易与晶面 Ca^{2+} 形成多点配位，适合晶面阻断；HPAM 分子链长且羧基密度高，更易与游离 Ca^{2+} 形成单齿络合，适合离子捕获。两者并非对立关系，而是可根据成垢阶段选择——成核初期(离子吸附阶段)用 HPAM，成核后期(晶面生长阶段)用塔拉胶，形成“分段抗垢”策略。

3. 介观尺度：剪切力对聚集体行为与界面碰撞的影响

在分子尺度机制的基础上，介观尺度的聚集体行为进一步受到剪切力的调控。具体而言，分子层面的离子吸附量、晶核稳定性及界面水层特性，共同构成了介观聚集体形成与演化的初始条件：其一，离子吸附量决定了介观聚集体的“原料供给”——若分子层面 $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ 在壁面吸附量高(如 Fe (111) 表面低剪切条件)，介观聚集体将优先在壁面附近形成；其二，晶核稳定性决定了聚集体的“生长基础”——方解石晶核因结构稳定，易形成致密聚集体，而文石晶核易团聚成疏松聚集体；其三，界面水层特性决定了聚集体与壁面的“初始接触模式”——亲水表面水层薄[19]，聚集体易直接附着，疏水表面水层厚，聚集体需先突破水层屏障。抗垢添加剂在分子层面的作用(如离子络合、晶面阻断)，则通过减少有效吸附离子量、降低晶核稳定性，从源头削弱介观聚集体的形成动力，为介观尺度的抗垢效应奠定基础。

介观尺度($10\sim 1000$ nm)衔接了分子层面的成核与宏观污垢层。在这一区间，剪切力通过调控碳酸钙聚集体的生成、破碎、再团聚及其与界面的碰撞动力学，决定了污垢的生长路径和微观形貌，而抗垢添加剂可通过重塑聚集体结构或碰撞行为，阻断其向宏观垢层的转化[20]。

3.1. 聚集体的动态演化规律

剪切力驱动的“形成-破碎-再团聚”循环决定了污垢颗粒的最终尺寸分布[20]。李红霞等人在 Couette-Taylor 反应器中的实验显示，当剪切力由 0 升至 0.42 Pa 时，聚集体平均粒径从 200 nm 增至 550 nm，团聚占主导；一旦剪切力超过 0.42 Pa，流体剪切便大于聚集体内聚力，粒径随剪切线性下降，至 0.7 Pa 时已减至 120 nm [11]。这一临界剪切力(0.42 Pa)的本质是聚集体内聚力与流体剪切力的平衡值——低于该值，范德华力主导团聚，高于该值，剪切力主导破碎。不锈钢管内的临界破碎剪切力约为 0.45 Pa，略高于铜管的 0.42 Pa，原因在于不锈钢表面对聚集体的吸附较弱，聚集体更易被剪切力剥离后破碎[21]。

抗垢添加剂可通过“内聚力调控”改变临界剪切力——如塔拉胶分子可吸附于聚集体表面，形成空间位阻层，使聚集体内聚力从 1.2 N/m 降至 0.8 N/m，临界破碎剪切力随之降至 0.35 Pa [16]。这意味着在更低的剪切力下，聚集体即可被破碎，减少其在壁面的沉积机会。材料表面性质对该平衡影响显著。王景涛的模拟结果表明，聚丙烯表面聚集体的临界破碎剪切力约 0.58 Pa，低于铜表面的 0.72 Pa，差异源于聚丙烯与聚集体间范德华作用较弱，结合能分别为 -3.2 eV 与 -5.8 eV [22]。

张唯一则指出，在造纸 Hydrocol 体系中，细小纤维-碳酸钙共絮凝团存在剪切临界值(1000 r/min，

约 0.45 Pa), 低于此转速絮凝团保持完整, 高于此值则破碎并重构[7]。这一体系的特殊性在于纤维的“桥接作用”——纤维可通过氢键连接碳酸钙颗粒, 提高聚集体内聚力, 因此其临界剪切力高于纯碳酸钙体系(0.42 Pa)。抗垢添加剂(如聚羧酸类)可通过破坏纤维-碳酸钙间的氢键, 将临界剪切力降至 800 r/min, 减少絮凝团形成[23], 这也提示在多组分体系中, 添加剂需针对“特殊作用键”(如氢键、配位键)设计, 才能有效调控聚集体动态。

3.2. 聚集体-界面的碰撞动力学

聚集体与材料表面的碰撞效率和附着概率在介观尺度上起决定作用。张唯一用微流控实验发现, 碰撞频率随剪切速率线性升高; 当剪切力升至 0.42 Pa 时, 附着效率攀至峰值 27%, 继续增大剪切力, 碰撞能量突破附着能垒, 效率骤降至 8% [7]。峰值出现与聚集体形貌同步: 0.42 Pa 下颗粒收缩成致密球体, 接触面最大; 更高剪切力使其压扁, 接触面减小且易滑脱。抗垢添加剂可通过“形貌调控”优化这一过程——如 HPAM 分子可吸附于聚集体表面, 使其保持类球形结构, 即使在 0.5 Pa 剪切下, 附着效率仍能维持在 15%以上, 远高于无添加剂体系的 8% [8], 其原理是 HPAM 的长分子链可缓冲剪切力对聚集体的挤压, 维持球形形貌[24]。

王景涛把分子动力学模拟与实验对照, 指出碰撞角度由剪切力与表面粗糙度共同决定: 纳米级粗糙表面在 <0.3 Pa 低剪切下, 颗粒落入凹坑形成稳固锚点, 附着效率比光滑面高 30%; >0.5 Pa 高剪切则转为切向滑移为主[12]。张宏宇进一步证实, 宏观划痕处的剪切速率梯度促使聚集体局部富集, 污垢厚度可达光滑区的 2.5 倍[15]。抗垢添加剂可通过“粗糙度适配”削弱这一效应——如纳米 SiO₂ 添加剂可填充表面凹坑, 使粗糙表面的有效吸附位点减少 40%, 即使在低剪切下, 附着效率也仅比光滑表面高 10%, 避免局部垢层过度生长。

Xue 等用塔拉胶(TG)作为方解石的选择性抑制剂, 发现 TG 的羟基与方解石表面的 Ca²⁺形成化学吸附, 迅速铺展成致密层, 亲水性随之骤增; 同一分子在萤石表面仅靠微弱范德华力附着, 脱附率超过 85%。分子动力学模拟进一步显示, TG 与方解石(104)面的相互作用能低至-2995.67 kJ·mol⁻¹, 而与萤石(111)面仅-539.82 kJ·mol⁻¹, 差距悬殊[16]。这种“选择性吸附”使 TG 能定向降低方解石聚集体的附着效率, 而不影响其他矿物, 为多组分体系的精准抗垢提供了可能[25] [26]。

王景涛把粗糙度量化: 当壁面粗糙系数 r 升至 1.68 时, Ca²⁺/CO₃²⁻ 吸附量达到光滑面的 2.3 倍, 沉积时间被压缩到 6 ns; 若 r 降至 1.38, 凸起间距过大, CaCO₃ 团簇链在 10 ns 内断裂, MgO 颗粒因此保持悬浮[22]。肖毅的实验表明, 铜壁台阶边缘的吸附位点密集, 聚集体碰撞附着效率比光滑面高 27%, 低剪切条件下优势更为突出[6]。此处需注意, 抗垢添加剂的作用效果与粗糙度相关——在高粗糙度表面($r > 1.5$), 添加剂需具备高扩散性(如低分子质量的有机酸), 才能快速覆盖凹坑位点; 在低粗糙度表面($r < 1.2$), 添加剂需具备高吸附性(如高分子质量的聚合物), 才能形成连续抗垢膜, 这一“粗糙度-添加剂匹配原则”可指导工业场景中的添加剂选型。

3.3. 介观尺度矛盾分析

介观尺度的主要矛盾集中于“聚集体临界破碎剪切力的数值差异”: 李红霞提出纯碳酸钙体系在铜管内的临界值为 0.42 Pa [21], 王景涛则发现聚丙烯表面聚集体的临界值为 0.58 Pa [22], 张唯一在纤维-碳酸钙体系中测得临界值为 0.45 Pa [15]。

矛盾的核心原因是“体系约束条件不同”: 首先是“表面吸附强度差异”——铜表面与聚集体的结合能(-5.8 eV)高于聚丙烯表面(-3.2 eV), 聚集体在铜表面更易被锚定, 难以破碎, 因此临界剪切力更低; 其次是“体系组分差异”——纤维-碳酸钙体系中纤维的桥接作用提高了聚集体内聚力, 使临界剪切力

高于纯碳酸钙体系；最后是“实验装置差异”——李红霞使用 Couette-Taylor 反应器(均匀剪切场)，王景涛采用微流控芯片(梯度剪切场)，剪切场分布不同导致临界值测量结果偏差。解决这一矛盾的关键是建立“临界剪切力-体系参数”关联模型，将表面结合能、内聚力、剪切场类型等参数纳入，实现不同体系间的结果换算，而非直接对比数值。

4. 宏观尺度：剪切力对污垢层演化与界面结合的调控

宏观尺度的聚集体尺寸、形貌及碰撞附着行为，直接决定宏观污垢层的形成基础：其一，聚集体尺寸分布影响宏观垢层的致密性——介观聚集体粒径均匀(如 100 nm~200 nm)，宏观垢层易形成疏松结构，而粒径差异大(如 20~500 nm)则易填充孔隙，形成致密垢层；其二，聚集体碰撞附着效率影响宏观垢层的生长速率——介观附着效率高(如>20%)，宏观污垢量增长快，反之则慢；其三，聚集体与表面的结合强度影响宏观垢层的剥离难度——介观聚集体通过化学键附着(如铜表面)，宏观垢层剥离力高，通过范德华力附着(如聚丙烯表面)则剥离力低。抗垢添加剂在介观尺度的作用(如聚集体破碎、碰撞效率降低)，通过减少有效沉积的聚集体数量、削弱聚集体-表面结合强度，为宏观尺度的低污垢量、易剥离垢层奠定结构基础。

在宏观尺度上，设备运行性能直接受剪切力左右：它通过改变污垢层的生长速率、致密程度及其与壁面的黏附强度，进而决定设备的效率与服役寿命，而抗垢添加剂可通过优化宏观垢层结构或界面作用，降低其对设备性能的负面影响。

4.1. 污垢层生长的动态平衡

碳酸钙污垢的宏观增厚是“沉积”与“剥离”持续竞争的结果，剪切力通过调节两者的相对快慢，最终决定净沉积量[27]。张唯一滴灌系统模拟实验表明，剪切力从 0 增至 0.42 Pa 时，污垢总量增至 1.2 mg/cm²；超过 0.42 Pa 后，剥离速率超越沉积速率，0.7 Pa 时降至 0.3 mg/cm²。这一规律的本质是“沉积速率-剪切力”与“剥离速率-剪切力”的曲线交点——低于交点(0.42 Pa)，沉积速率增长快于剥离速率；高于交点，剥离速率增长占优。谢望发现温度会加剧该差异，40℃时 0.42 Pa 与 0.6 Pa 下的污垢量比值达 3.2 倍，25℃时仅为 1.8 倍[18]，原因是高温加速离子扩散，使沉积速率对剪切力的变化更敏感，而剥离速率受温度影响较小，导致差值放大[28]。

抗垢添加剂可通过“平衡偏移”优化这一过程——如塔拉胶可使沉积速率-剪切力曲线斜率降低 30%，即使在 0.42 Pa 下，污垢总量也仅为 0.8 mg/cm²，同时提高剥离速率的临界剪切力至 0.5 Pa，扩大“低污垢量”区间[16]。材料表面性质显著影响临界剪切力(净沉积量为零时的剪切力)。赵中华实验显示，铜表面污垢净零生长的临界剪切力约 5.8 Pa，聚丙烯表面仅 1.2 Pa，低表面能氟碳涂层进一步降至 0.8 Pa。这一差异与表面能直接相关：表面能越低(如氟碳涂层，表面能<20 mN/m)，污垢与表面的结合越弱，所需剥离剪切力越小。袁瑞补充，含 HPAM 工质会降低材料临界剪切力，紫铜表面从 5.8 Pa 降至 4.5 Pa，因 HPAM 在铜表面形成吸附膜，削弱污垢-表面结合力，使剥离更易发生[29]。

表面微观结构也会调制临界剪切力与污垢量。张宏宇研究指出，矩形通道中三角形粗糙元抑垢效果最优，渐近污垢热阻较光滑通道降低 26%，最优参数为相对间距 0.11~0.15、相对高度 0.35~0.45、相对宽度 0.0125~0.0175，此时临界剪切力可降至 0.8~1.2 Pa。其原理是三角形粗糙元可增强近壁面湍流强度，提高局部剥离速率，同时减少聚集体的凹坑锚定机会。李红霞发现，强化管临界剪切力较光管高 15%~20%，因强化管内流场更紊乱，剪切力分布更均匀，避免局部低剪切区的污垢富集。

工业场景中，张唯一强调 PE 材质灌水器近壁面剪切力调控关键：0~0.7 Pa 范围内污垢总量呈高斯分布，峰值出现在(0.42 ± 0.02) Pa；控制剪切力在 0~0.24 Pa 或 0.65~0.70 Pa 时，污垢增长速率(ID < 1)，可

减缓堵塞。抗垢添加剂可通过“高斯峰偏移”扩展安全区间——如 HPAM 可使峰值剪切力从 0.42 Pa 升至 0.5 Pa，同时降低峰值污垢量至 0.9 mg/cm²，使 0~0.3 Pa 区间均满足 ID < 1，提升工业运行的操作容错率。谢望循环冷却水研究显示，Ca²⁺/CO₃²⁻ 浓度 33.33 mg/L 时污垢生长速率达 0.13 mg/(cm²·h)，是 55.56 mg/L 时的 1.8 倍，且温度分阶段调控该规律[18]，而添加剂可通过浓度适配，将最佳浓度区间拓宽至 30~45 mg/L，减少工业水质波动的影响[30]。

4.2. 污垢层的界面结合强度

剪切力通过改变污垢层微观结构调控其与基底的结合强度。王景涛混合污垢实验发现，剥离力与剪切力呈非单调关系：0.42 Pa 时剥离力达最大值(铜表面约 12.6 N/m，聚丙烯表面约 4.8 N/m)，此时污垢层最致密；高剪切力(>0.6 Pa)下，污垢层内部晶体破碎产生缺陷，剥离力显著降低[13]。这一非单调变化的本质是“结构致密性 - 缺陷数量”的权衡——低剪切下垢层疏松但缺陷少，剥离力由结合面积决定；中等剪切下垢层致密且缺陷少，剥离力达峰值；高剪切下垢层致密但缺陷多，剥离力由缺陷处的应力集中决定。抗垢添加剂可通过“缺陷调控”优化剥离力——如 MgO 颗粒可在垢层中形成分散相，即使在 0.42 Pa 下，也能引入微小缺陷，使铜表面剥离力降至 10 N/m 以下，同时不显著降低垢层致密度，实现“低剥离力 - 高致密度”的平衡[31]。

Wang 等量化了沉积速度的影响：沉积速度低于 30 Å/fs 时，剥离力随沉积速度升高而增加；超过 30 Å/fs 后，单元胞冲击导致污垢层内部产生微裂纹，剥离力反而下降[14]。抗垢添加剂可通过“沉积速度适配”扩展安全区间——如塔拉胶可降低单元胞沉积速度的临界值至 25 Å/fs，即使在 25~35 Å/fs 范围内，剥离力也仅下降 10%，远低于无添加剂体系的 30% [16]。界面结合机制差异放大材料间表现。赵中华指出，铜表面通过化学键合(如 Cu-O-Ca 键)形成强界面，剥离多发生在界面处，残留污垢量约 15%；聚丙烯表面依赖弱范德华力，剥离多发生于污垢层内部，残留量 < 5%。抗垢添加剂可通过“结合机制转换”优化残留量——如有机磷酸酯添加剂可在铜表面形成物理吸附层，使结合机制从化学键合转为范德华力，残留污垢量降至 8% 以下[11]，减少后续清洗难度。

张宁模拟显示，100 次剪切 - 静置循环后，铜表面污垢残留量为聚丙烯表面的 4 倍。这一循环效应的本质是“疲劳损伤”——铜表面的化学键合在循环中不易断裂，疲劳损伤累积慢；聚丙烯表面的范德华力易在循环中破坏，疲劳损伤累积快。抗垢添加剂可通过“疲劳抗性调控”缩小差异——如 HPAM 可在铜表面形成弹性吸附膜，吸收循环剪切力的能量，使 100 次循环后的残留量降至聚丙烯表面的 2 倍，延长设备清洗周期。

尤丹妮的研究指出，基底与 CaCO₃ 的结合强度随垢层厚度变化：Fe (111) 在 4 层 CaCO₃ 时界面分离功最高，为 6.516 J/m²；Cu (111) 和 Ni (100) 则在 3 层时达到峰值[10]。一旦层数超过这一阈值，层内相互作用削弱基底与垢层的联系，宏观剥离力随之下降。抗垢添加剂可通过“厚度调控”优化结合强度——如塔拉胶可抑制垢层纵向生长，使 Fe (111) 表面的最佳结合厚度从 4 层增至 6 层，且 6 层时的分离功仍保持在 6.0 J/m² 以上[16]，既保证垢层稳定性，又避免过厚导致的传热效率下降。张宁的实验显示，当剪切速率高于 24 s⁻¹，方解石(104)晶面 4 层垢层的结合能比静态条件低 28%，且厚度越大，降幅越显著[30]，而添加剂可通过能量缓冲，使结合能降幅控制在 15% 以内，提升高剪切下的垢层稳定性。

赵中华测得铝表面污垢剥离力为 160 mN，是不锈钢表面 80 mN 的两倍；氧化铝晶格与方解石相近(晶格常数均约 0.5 nm)，易形成化学吸附，而黄铜和不锈钢以物理吸附为主，残留量更低。王景涛发现，MgO 与 CaCO₃ 混合污垢在铜表面的剥离力比纯 CaCO₃ 垢高 30%，温度升高会进一步放大这一差异[13]。此处需注意，抗垢添加剂的作用需结合材料特性——对铝等易化学吸附的材料，添加剂需具备“晶格匹配阻断”能力(如含磷酸基团的分子，可与氧化铝形成更稳定的键合，阻断方解石吸附)；对不锈钢等物理

吸附材料, 添加剂需具备“表面能降低”能力(如硅烷类分子, 可降低表面能, 削弱范德华力), 实现“材料-添加剂”的精准匹配。

4.3. 宏观尺度矛盾分析

宏观尺度的主要矛盾是“剪切力对污垢层致密性的影响”: 张唯一提出高剪切(>0.42 Pa)使垢层疏松, 而王景涛发现高剪切($0.5\sim 0.6$ Pa)下混合污垢层仍保持较高致密性。

矛盾的核心原因是“污垢类型差异”: 张唯一研究的是纯碳酸钙污垢, 高剪切下聚集体破碎严重, 垢层易形成孔隙; 王景涛研究的是 MgO-碳酸钙混合污垢, MgO 颗粒可作为“骨架”支撑垢层结构, 即使聚集体破碎, 也能通过 MgO 颗粒的连接维持致密性。此外, “致密性评价指标差异”也导致结论分歧——张唯一用污垢量间接反映致密性, 而王景涛用剥离力直接表征, 高剪切下混合污垢层虽污垢量低, 但剥离力高, 表明其致密性仍较高。解决这一矛盾的关键是采用“多指标评价体系”(如污垢量、剥离力、孔隙率), 而非单一指标, 才能全面反映剪切力对垢层致密性的影响。

5. 多尺度耦合机制与分子动力学研究的不足

5.1. 尺度间的耦合逻辑

多尺度现象呈现一条连贯的因果链: 在分子尺度, 剪切力调控离子吸附与晶核取向, 直接决定介观尺度“活性位点”的密度与稳定性——如 Fe(111)表面低剪切下离子吸附量高, 介观活性位点密度达 10^3 个/ μm^2 ; 这些位点长大成聚集体后, 被剪切力带动迁移、碰撞并重组, 逐渐拼出污垢层的雏形——介观聚集体粒径均匀($100\sim 200$ nm)时, 宏观垢层孔隙率达 30%; 到了宏观尺度, 该雏形在“沉积-剥离”动态平衡中继续演化, 最终形成足以影响设备性能的污垢层——宏观污垢热阻随介观聚集体附着效率的升高而线性增加[32]。

宏观流场的非均匀性会反过来改变微观的成核速率。王彪的跨尺度实验表明, MD 模拟在高温高压下捕捉到碳酸钙相变, 剪切模量随之下降 45%, 这一结果与岩石圈尺度的剪切波速异常直接对应[17]。在污垢体系里, 分子层面的界面结合能提高约 1 eV, 宏观剥离力便增加约 3 N/m; 当介观聚集体粒径扩大 100 nm, 污垢层的热阻随之上升约 0.05 $\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ [10] [11]。这种“微观-宏观”的定量关联, 为多尺度预测模型的建立提供了基础。

材料表面特性与添加剂在多尺度耦合中扮演关键调节角色。铝表面点蚀在分子尺度上新增吸附位点(密度达 10^4 个/ μm^2), 促使介观聚集体优先沉积于腐蚀坑(局部附着效率达 40%), 最终在宏观尺度表现为污垢层局部增厚(厚度达光滑区的 3 倍) [11]。Xue 等进一步发现, 塔拉胶的选择性吸附可改变介观聚集体的碰撞行为(方解石聚集体脱附率从 10% 升至 85%), 使萤石与方解石的宏观分离效率提升至 85% 以上[16]。Freeman 等通过界面能计算证实, ACC 的溶解-再沉淀路径能够优化分子到介观尺度晶核的形成效率(成核速率提升 33%), 从而降低宏观污垢层的致密程度(孔隙率提升 15%) [33]。

抗垢添加剂的多尺度作用逻辑线可概括为: 分子层面“源头阻断”(离子络合、晶面阻断)→介观层面“过程调控”(聚集体破碎、碰撞效率降低)→宏观层面“结果优化”(污垢量减少、剥离力降低)。例如, HPAM 在分子层面与 Ca^{2+} 络合(吸附能 -4.5 eV), 减少介观聚集体的原料供给(粒径从 550 nm 降至 300 nm), 最终使宏观污垢量从 1.2 mg/cm^2 降至 0.8 mg/cm^2 [8]; 塔拉胶在分子层面与方解石晶面结合, 改变介观聚集体的碰撞附着效率(从 27% 降至 15%), 最终使宏观剥离力从 12.6 N/m 降至 10 N/m [16]。这种“多尺度协同”作用, 是添加剂高效抗垢的核心原因。如下图 1 直观展示剪切力在不同尺度的作用路径及各尺度间的耦合关系。

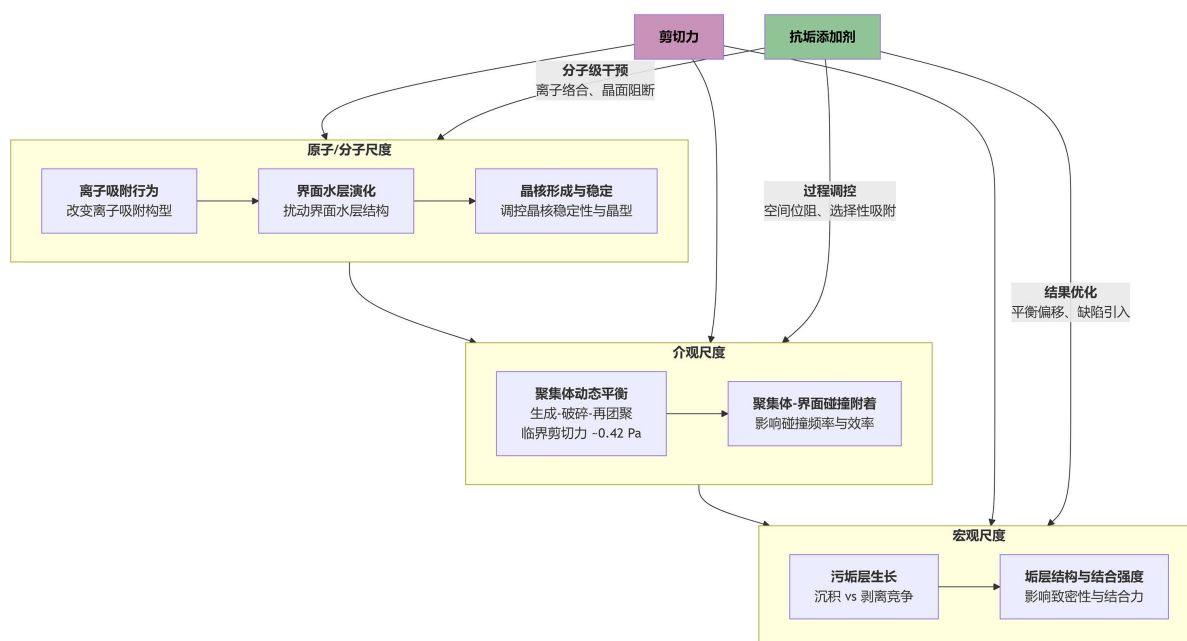


Figure 1. Schematic diagram of the multi-scale coupled mechanism governing calcium carbonate fouling growth influenced by shear stress and anti-fouling additives

图 1. 剪切力与抗垢添加剂影响碳酸钙污垢生长的多尺度耦合机制示意图

5.2. 分子动力学研究的核心不足

分子动力学模拟虽在微观机制揭示中表现突出，但仍存在局限性。

(1) 模拟尺度与实际体系脱节：现有工作多聚焦数百到数千原子的小体系，模拟时长仅纳秒级，难以还原工业场景中“多晶聚集体-复杂流场”的耦合。肖毅指出，滴灌系统中微米级污垢聚集体的完整形成过程尚无法被全程复现[6]。机器学习加速技术虽被寄予厚望，谢望仍提醒，其在多组分复杂体系中的适用性依旧受限——如含 Mg^{2+} 与 HPAM 的混合体系，机器学习力场的预测误差仍超过 25% [18]。这一局限导致模拟结果难以直接量化到宏观体系，需依赖大量实验数据进行校正，增加了理论应用的成本。

(2) 剪切场设置理想化：模拟通常采用均匀剪切场或简化 Couette 流场，这与实际设备近壁区陡峭的剪切梯度和湍流涡旋并不一致。张宏宇指出，换热器折流板附近的局部剪切速率梯度可达 $10^3 \text{ s}^{-1}/\text{m}$ ，而现有模拟未能捕捉这一效应[7]。张宁进一步发现，模拟中使用的剪切速率常被高估至 10^9 s^{-1} ，远高于工业现场的 $10\sim 10^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 范围，致使 Ca^{2+} 吸附能的计算结果系统性偏高 30% 以上[30]。理想化的剪切场无法反映实际流场的“梯度效应”和“涡旋效应”，导致模拟预测的临界剪切力、聚集体破碎阈值等关键参数与实验偏差较大。

(3) 添加剂-界面作用描述不足：当前力场对功能性添加剂与材料表面的特异性相互作用刻画仍显粗糙。Xue 等人在研究塔拉胶与方解石界面时，必须借助 COMPASS II 力场并配合径向分布函数，才能准确捕捉短程相互作用；若使用传统 COMPASS 力场，预测误差高达 40% [16]。这一问题的根源在于现有力场多基于单一组分(如纯碳酸钙、纯金属)开发，缺乏对添加剂分子中复杂官能团(如羟基、羧基)与材料表面的特异性作用(如配位键、氢键)的参数化描述，导致无法准确预测添加剂的抗垢效率。

(4) 多尺度耦合不足：混合体系中介观-宏观的定量桥梁尚未建立，例如 MgO 掺量如何换算为宏观热阻仍无明确系数[13]；材料表面腐蚀与结垢的耦合模拟不足，铝表面点蚀深度与污垢沉积量的对应关系仍属空白[11]；PE 材质的动态磨损对剪切-污垢耦合的影响在模型中亦被忽略[7]。多尺度耦合的缺失，

使模拟无法形成“分子参数 - 介观结构 - 宏观性能”的完整预测链条, 限制了其对工业抗垢设计的直接指导作用。

6. 结论

本文从多尺度角度梳理了剪切力对碳酸钙 - 材料界面相互作用的调控机制, 通过批判性分析揭示文献矛盾本质, 并构建了抗垢添加剂的多尺度作用逻辑线, 主要结论如下:

(1) 多尺度调控规律: 分子层面, 剪切力通过改变离子吸附构型(如 Ca^{2+} 吸附位点转移)、晶核稳定性(如方解石/文石晶型转换)及界面水层结构(如水分子滞留时间缩短), 奠定成垢微观基础; 介观层面, 剪切力主导聚集体“形成 - 破碎 - 再团聚”平衡(临界剪切力约 0.42 Pa)及碰撞附着行为(峰值附着效率 27%), 决定污垢生长路径; 宏观层面, 剪切力通过“沉积 - 剥离”竞争(临界剪切力随材料表面能降低而减小)决定垢层厚度与结合强度(剥离力呈非单调变化), 直接影响设备性能。

(2) 文献矛盾解析: 分子尺度的“晶核稳定性调控方向”矛盾, 源于体系是否含颗粒锚定物(如 MgO); 介观尺度的“聚集体临界破碎剪切力”差异, 由表面吸附强度、体系组分及实验装置共同决定; 宏观尺度的“垢层致密性影响”分歧, 本质是污垢类型(纯碳酸钙/混合污垢)与评价指标(污垢量/剥离力)的不同。解决矛盾需建立“参数关联模型”与“多指标评价体系”, 实现跨体系结果换算与全面表征。

(3) 抗垢添加剂多尺度作用: 分子层面通过离子络合(如 HPAM 与 Ca^{2+})、晶面阻断(如塔拉胶与方解石(104)面)阻断成垢源头; 介观层面通过空间位阻(如塔拉胶调控聚集体形貌)、选择性吸附(如 TG 定向降低方解石附着)重塑聚集体行为; 宏观层面通过平衡偏移(如降低沉积速率斜率)、缺陷调控(如 MgO 引入微小缺陷)优化垢层结构, 形成“源头 - 过程 - 结果”的全链条抗垢。

(4) 分子动力学局限: 模拟尺度(小体系、短时间)、流场设置(理想化均匀剪切)、添加剂 - 界面作用(力场描述不足)及多尺度耦合(缺乏定量桥梁)的不足, 限制了其工业应用。未来需发展机器学习加速技术、复杂流场边界条件、专属力场及多尺度预测模型, 推动理论向实践转化。

参考文献

- [1] Awais, M. and Bhuiyan, A.A. (2019) Recent Advancements in Impedance of Fouling Resistance and Particulate Depositions in Heat Exchangers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **141**, 580-603. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.07.011>
- [2] Unnikrishnan, A. and Mulky, L. (2023) Overview of Fouling—An Industrial Jeopardy. *ChemBioEng Reviews*, **10**, 597-610. <https://doi.org/10.1002/cben.202200012>
- [3] Blaak, R., Auer, S., Frenkel, D. and Löwen, H. (2004) Crystal Nucleation of Colloidal Suspensions under Shear. *Physical Review Letters*, **93**, Article ID: 068303. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.93.068303>
- [4] Mura, F. and Zaccone, A. (2016) Effects of Shear Flow on Phase Nucleation and Crystallization. *Physical Review E*, **93**, Article ID: 042803. <https://doi.org/10.1103/physreve.93.042803>
- [5] Richard, D. and Speck, T. (2015) The Role of Shear in Crystallization Kinetics: From Suppression to Enhancement. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 14610. <https://doi.org/10.1038/srep14610>
- [6] 肖毅. 液相与金属壁面碳酸钙成核行为分子动力学研究[D]: [硕士学位论文]. 吉林: 东北电力大学, 2021.
- [7] 张唯一, 肖洋, 马长健, 等. 水流近壁面水力剪切力对滴灌系统碳酸钙污垢的影响[J]. *农业工程学报*, 2023, 39(7): 137-144.
- [8] 袁瑞. 换热设备中含聚污水结垢特性研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2022.
- [9] You, D., Wang, H., Sun, W., Wang, L., Zhang, H., Chen, X., *et al.* (2022) Understanding the Effect of Temperature, Concentration, and Substrate Material on CaCO_3 Scaling: Molecular Dynamics Simulations and Density Functional Theory. *Computational Materials Science*, **209**, Article ID: 111352. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111352>
- [10] Wang, Z., Yang, Y., Jiang, Q., Hu, D., Li, J., Su, Y., *et al.* (2022) The Effect of Crystal Seeds on Calcium Carbonate Ion Pair Formation in Aqueous Solution: A Reaxff Molecular Dynamics Study. *Crystals*, **12**, Article 1547. <https://doi.org/10.3390/cryst12111547>

- [11] 赵中华. 碳酸钙于三种材料表面上初始结垢特性研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018.
- [12] 尤丹妮. 基于分子模拟技术的碳酸钙结垢机理研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2022.
- [13] 王景涛. 氧化镁与碳酸钙混合污垢特性的分子动力学模拟[J]. 工程热物理学报, 2024, 45(8): 2415-2422.
- [14] Wang, P. and Yang, X. (2024) Elucidating Deposition Process of Calcium Carbonate and Mechanical Properties of Precipitation via Molecular Dynamics Simulation. *Surfaces and Interfaces*, **49**, Article ID: 104460. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104460>
- [15] 张宏宇. 粗糙壁面上 CaCO₃污垢局部生长特性研究[D]: [硕士学位论文]. 吉林: 东北电力大学, 2024.
- [16] Xue, N., Zhang, Y., Li, Z., Zhu, Y., Liu, X., Wang, H., *et al.* (2025) Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study on the Flotation Separation of Fluorite from Calcite with Tara Gum as Depressant. *Journal of Molecular Liquids*, **437**, Article ID: 128532. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.128532>
- [17] 王彪. 不同环境因素对方解石力学性质影响的分子动力学研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆三峡学院, 2023.
- [18] 谢望. 溶液中 CaCO₃在其污垢面上生长特性的分子动力学模拟[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2023.
- [19] Wang, Y., Shen, C., Tang, Z., Yao, Y., Wang, X. and Park, B. (2019) Interaction between Particulate Fouling and Precipitation Fouling: Sticking Probability and Deposit Bond Strength. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **144**, Article ID: 118700. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118700>
- [20] Kadota, K., Furukawa, R., Shirakawa, Y., *et al.* (2013) Effect of Surface Properties of Calcium Carbonate on Aggregation Process Investigated by Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Materials Science*, **49**, 1724-1733.
- [21] 李红霞, 李冠球, 李蔚. 管内颗粒污垢特性分析[J]. 浙江大学学报(工学版), 2012, 46(9): 1671-1677.
- [22] 王景涛, 杨佳霖, 孙鸿剑, 等. 混合污垢在粗糙壁面沉积特性的分子动力学模拟[J]. 工程热物理学报, 2024, 45(9): 2714-2723.
- [23] Tribello, G.A., Bruneval, F., Liew, C. and Parrinello, M. (2009) A Molecular Dynamics Study of the Early Stages of Calcium Carbonate Growth. *The Journal of Physical Chemistry B*, **113**, 11680-11687. <https://doi.org/10.1021/jp902606x>
- [24] Jin, H., Athreya, H., Wang, S. and Nawaz, K. (2022) Experimental Study of Crystallization Fouling by Calcium Carbonate: Effects of Surface Structure and Material. *Desalination*, **532**, Article ID: 115754. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115754>
- [25] Keysar, S., Semiat, R., Hasson, D. and Yahalom, J. (1994) Effect of Surface Roughness on the Morphology of Calcite Crystallizing on Mild Steel. *Journal of Colloid and Interface Science*, **162**, 311-319. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1044>
- [26] Han, Z., Zhou, X., Zhang, H. and Xu, Z. (2025) Characteristics of Local Deposition of CaCO₃ Fouling on Rough Wall Surfaces of Heat Exchanger Channels. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **163**, Article ID: 108718. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2025.108718>
- [27] Han, Z., Zhang, H., Wang, C. and Zhou, X. (2024) Local Deposition Characteristics of Calcium Carbonate Fouling in Different Enhanced Tubes. *Case Studies in Thermal Engineering*, **54**, Article ID: 104048. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2024.104048>
- [28] Rahimi, S., Peyghambarzadeh, S.M., Kazemi Esfeh, H., Azizi, S. and Malayeri, M.R. (2023) Experimental Investigation of Temperature and Hydrodynamics on CaCO₃ 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>
- [29] Wang, J., Yang, M., Jia, Y., Yang, J. and Chang, H. (2025) Effect of Temperature on Composite Fouling Deposition Characteristics of Silica Particle and Calcium Carbonate: A Molecular Dynamics Study. *Applied Thermal Engineering*, **270**, Article ID: 126286. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2025.126286>
- [30] Wang, B., Shen, S., Niu, Y. and Yuan, D. (2024) Calcium Carbonate Crystallization Process Analysis on a Heat Transfer Surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **232**, Article ID: 125980. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2024.125980>
- [31] 张宁. 剪切力对 CaCO₃污垢生长的影响[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2024.
- [32] Wang, Y., Zhang, Y., Cao, S., Wang, G. and Li, C. (2022) Scale Inhibition Performance of an Electric Field on a Heat Transfer Surface: Experiments and Molecular Dynamics Simulation. *International Journal of Thermal Sciences*, **176**, Article ID: 107492. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2022.107492>
- [33] Freeman, C.L. and Harding, J.H. (2023) The Transformation of Amorphous Calcium Carbonate to Calcite and Classical Nucleation Theory. *Journal of Crystal Growth*, **603**, Article ID: 126978. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126978>