

研究简报

二水硫酸钙溶解动力学

王子宁, 周加贝, 朱家骅, 武琤, 陈昌国, 刘仕忠

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 采用电导率法测量匀速旋转的石膏块试样 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 质量分数为 98%) 在纯水中的溶解速率, 数据采集时间间隔 1 s, 测试期间试样表观形状 ($7\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 2\text{ cm}$) 和面积 (100 cm^2) 基本不变。在溶解过程为表面反应控制条件下, 依据溶解反应动力学模型, 拟合得到 25、45、65、85℃ 下二水硫酸钙溶解反应速率常数分别为 1.91×10^{-8} 、 3.46×10^{-8} 、 4.92×10^{-8} 、 $7.07 \times 10^{-8}\text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 反应级数为 1.27。经 Arrhenius 公式回归得到溶解反应表观活化能为 $19.07\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。本实验方法排除了溶解过程试样面积不确定因素, 拟合得到的模型参数使动力学方程计算值与实验值更为吻合, 更接近溶解速率理论预测文献值。

关键词: 二水硫酸钙; 溶解; 动力学; 速率常数; 活化能

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20141069

中图分类号: TQ 09; X 7

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 03—1001—06

Dissolution kinetics of calcium sulfate dihydrate

WANG Zining, ZHOU Jiabei, ZHU Jiahua, WU Hui, CHEN Changguo, LIU Shizhong

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: Dissolution rate of a gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sample rotating in pure water was measured by automatically detecting electric conductivity of the solution, in one-second time interval of data acquisition. Superficial shape ($7\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 2\text{ cm}$) and surface area (100 cm^2) of the sample were maintained constant basically during measurement. Under surface reaction-controlled dissolution experiment condition, the kinetics model was used for regression of dissolution rate constant (k_s) and reaction order (n). The values of k_s were 1.91×10^{-8} , 3.46×10^{-8} , 4.92×10^{-8} , $7.07 \times 10^{-8}\text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ respectively for temperatures 25, 45, 65, 85℃, accommodated by a value of 1.27 for reaction order n . Consequently activation energy of dissolution reaction was correlated $19.07\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ through the Arrhenius equation. Because of eliminating uncertainty of sample's surface area in dissolution experiment, the results calculated from the kinetics equation with the model parameters regressed in this paper were more consistent with experimental value and closer to theoretical expectation of dissolution rates in literature.

Key words: calcium sulfate dihydrate; dissolution; kinetics; rate constants; activation energy

引 言

二水硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 是工业固废磷石膏的主要成分。我国磷化工新增磷石膏堆存量约 5000 万吨/年, 其利用价值随资源环境现状日益严峻而越来越受重视^[1-2]。特别是利用其钙离子碳酸化

2014-07-16 收到初稿, 2014-12-09 收到修改稿。

联系人: 朱家骅。第一作者: 王子宁 (1985—), 男, 博士研究生。

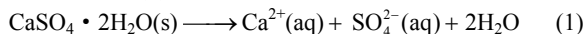
基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2013BAC12B01)。

Received date: 2014-07-16.

Corresponding author: Prof. ZHU Jiahua, jhzhz@scu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Key Technology R&D Program of China (2013BAC12B01).

反应,使之有可能大规模用于烟气 CO_2 减排,如氨介质辅助磷石膏-烟气 CO_2 矿化反应生成硫酸铵(化肥)与碳酸钙(建材原料),实现以废治废、循环利用^[3]。已经初步探明该矿化反应的控制步骤是磷石膏溶解,如式(1)所示



通常将固体溶解控速步骤分为表面反应控制与扩散控制两种^[4]。Raines 等^[4-5]的研究显示,在流动条件下扩散控制是次要的,通过增加搅拌强度即可消除扩散的影响,使二水硫酸钙溶解过程仅由表面反应控制。对这种情况,Kuechler 等^[6]的研究表明对溶解速率影响较大的是溶质饱和度 C'_s (实际浓度与饱和浓度之比)。Jeschke 等^[7]和 Christoffersen 等^[8]的研究进一步发现,不但溶解速率 r_s 随饱和度 C'_s 上升而下降,控速步骤也随 C'_s 上升而从表面反应控制逐渐变为扩散控制。Lasaga^[9]在表面反应控制条件下建立了溶解动力学方程。

$$r_s = k_s \left(1 - \frac{c_{\text{Ca}^{2+}}}{c_{\text{Ca}^{2+}(\text{eq})}} \right)^n = k_s (1 - C'_s)^n \quad (2)$$

式中, k_s 为溶解速率常数, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; n 为溶解反应级数。对式(2)进行数学变换可得到实验数据回归常用的 $\lg r_s$ 与 $\lg(1 - C'_s)$ 的线性函数关系

$$\lg r_s = n \lg(1 - C'_s) + \lg k_s \quad (3)$$

在一定的溶解实验条件下测定溶液中 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 浓度随时间变化的曲线,可以获得溶解速率实验数据

$$r_s = \frac{V}{S} \frac{\text{d}c_{\text{Ca}^{2+}}}{\text{d}t} \quad (4)$$

式中, V 为溶液体积; S 为参与溶解反应的固体表面积, cm^2 。用一定温度 T 的溶解速率实验数据通过式(3)拟合,可求得反应级数 n 及溶解速率常数 k_s 。进一步通过 Arrhenius 方程

$$k_s = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \\ \ln k_s = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (5)$$

对 k_s 和 $1/T$ 进行线性回归,可以获得表观活化能 E_a 和指前因子 A 。

影响溶解速率实验数据准确性的因素较多,包括杂质的影响^[10-12],同一晶体不同晶面溶解速率的差异等^[13-14]。但与这些影响因素相比,由式(4)可知,溶解试样表面积 S 更为直接地影响溶解速率实验数据 r_s 的正确性^[15],从而影响溶解速率常数 k_s 以及表观活化能 E_a 的拟合结果。尽管溶液体积 V 和溶解温度 T 也具有同等程度的影响^[16],但其测量准确度容

易保证。而试样表面积 S 在溶解过程中若呈不规则变化,则会直接影响溶解速率实验数据的表达,这是二水硫酸钙溶解动力学研究文献数据分散的一大原因。如 Liu 等^[17]的实验使用二水硫酸钙晶体初始大小为 $80 \sim 120 \mu\text{m}$,溶解过程中颗粒体积减小约 80%,以溶解前的晶体尺寸为基准并视为球形进行表面积修正以处理溶解速率实验数据,回归得到 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 温区内溶解活化能为 $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与理论预测值 $18.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 存在较大差异。Petrou 等^[18-19]也指出颗粒群试样的外形不规则、粒径宽分布等因素均使试样表面积难于准确估算,且颗粒粒径不等其溶解扩散性质受搅拌影响的程度也不同,诸多因素给实验数据处理带来不确定性。

上述研究文献主要集中于地学领域,用以解释二水硫酸钙溶解动力学对地貌特征变迁及预测钙离子随水体迁移的影响,其时间与空间尺度大,上述实验数据分散度在容许范围内。本研究的应用对象是工业反应系统,磷石膏溶解是转化率的控制性步骤,溶解动力学方程是反应器设计的理论依据,因此溶解动力学实验必须排除不确定性因素影响,并把溶解速率测试限制在表面反应控制的单因素条件下进行。为此,本研究选用块状天然二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 质量分数大于 98%),将其加工为统一大小($7 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$)的块状试样,表面积为 100 cm^2 ,且溶解实验前后其表面积改变 ΔS 低于 1.4%,可以认为所测溶解动力学数据排除了面积不确定性因素。通过条件实验对块状试样在纯水水中的旋转速度进行筛选,确定转数 $\geq 150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 即可排除扩散对溶解过程的影响,使溶解速率实验在表面反应控制的条件下进行。测试温区范围与工业应用相对应,为 $25 \sim 85^\circ\text{C}$ 。

1 实验部分

1.1 实验试剂

主要试剂:钙指示剂(AR), EDTA-2Na (AR), HCl (AR)。天然纯石膏由湖北荆门石膏粉厂提供, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量大于 98%, 块状。

1.2 标准石膏块试样制备

将天然石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 质量分数为 98%)通过切割得到一批接近标准尺寸的毛坯,再打磨至标准尺寸,最后用超声波水浴清洗 5 min 除去表面残留物。其标准形状:尺寸 $7 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$, 表面积约为 100 cm^2 , 质量为 $(128 \pm 1) \text{ g}$, 在溶解反应中质量损失小于 2%, 表面积变化小于 1.4%。试

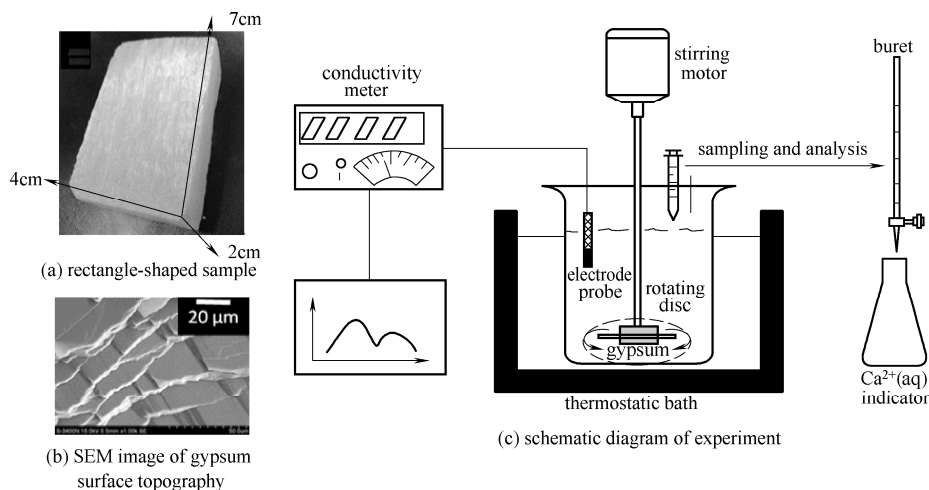


图1 实验系统

Fig.1 Experiment system

样尺寸和表面形貌如图1(a)、(b)所示。

1.3 实验装置

如图1(c)所示,将加工好的块状试样固定在搅拌器桨叶上,置于1000 ml去离子水溶液中,由精密定时电动搅拌器(JJ-1,金坛市荣华仪器制造有限公司)控制其转数。通过恒温水浴锅(HH-501,江苏金坛市新瑞仪器厂)控制溶解温度分别为25、45、65、85℃。实验过程滴加去离子水以补偿蒸发水分散失。用电导率仪(ESC810-F96-B,成都博克斯科技有限公司)测量溶液电导率,由无纸记录仪(DM202-MR,成都博克斯科技有限公司)记录电导率随时间变化曲线,数据采样时间间隔为1 s。

1.4 溶液中钙离子浓度的测定

本研究通过电导率法实时测定溶液中钙离子的浓度 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 。Hamann等^[20]指出强电解质稀溶液的离子浓度与电导率存在线性关系。二水硫酸钙饱和溶液浓度不超过 $16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,且溶液中 $c_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{SO}_4^{2-}}$,所以一定温度下、一定浓度范围内,二水硫酸钙稀溶液的电导率 κ 与溶液中的钙离子浓度 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 呈正比,比例系数通过实验标定。

在25、45、65、85℃下,配制二水硫酸钙的饱和溶液,并用EDTA法(MT/T 202—1995)检测其饱和钙离子浓度 $c_{\text{Ca}^{2+}(\text{eq})}$ 分别为15.28、15.99、15.50、13.81 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,温度影响甚微,与手册所载二水硫酸钙溶解度数据一致。将上述每一温度下的饱和溶液等温稀释一定比例,得到若干份不同 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 浓度的标定溶液,测定其电导率 κ ,得到一系列 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 与 κ 的对应值,如图2所示,其斜率即为该温度下溶液电导率 κ 与钙离子浓度 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 的比例系数,与文献

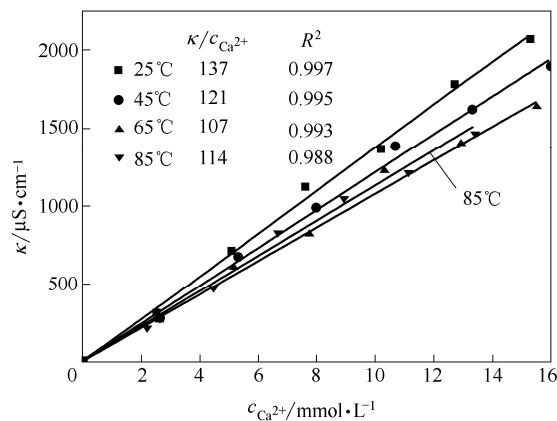


图2 不同温度下钙离子浓度与二水硫酸钙溶液电导率关系
Fig.2 Relationships between $c_{\text{Ca}^{2+}}$ and conductivity κ under different temperature

[21-22]表达相一致。不同温度下的标定线斜率不一样,但相关系数均在0.988~0.997,线性度很好,表明电导率法测定溶液中钙离子浓度 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 具有可靠的基础。

溶解速率测试实验中电导率仪检测时间间隔为1 s,浓度响应精度为 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据上述各温度下标定的溶液电导率 κ 与 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 的比例系数,可以实时检测记录溶液中随时间变化的 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 浓度数据。在此基础上按式(4)将 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 浓度数据对时间 t 微分,并除以试样表面积 $S = 100 \text{ cm}^2$ 即可得到对应时刻二水硫酸钙的溶解速率 r_s 。

1.5 条件实验

在45℃与85℃条件下,控制样品旋转的转数 n_r 分别为130、150、200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,检测不同搅拌强度下钙离子溶出浓度 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 随时间 t 的变化曲线,如

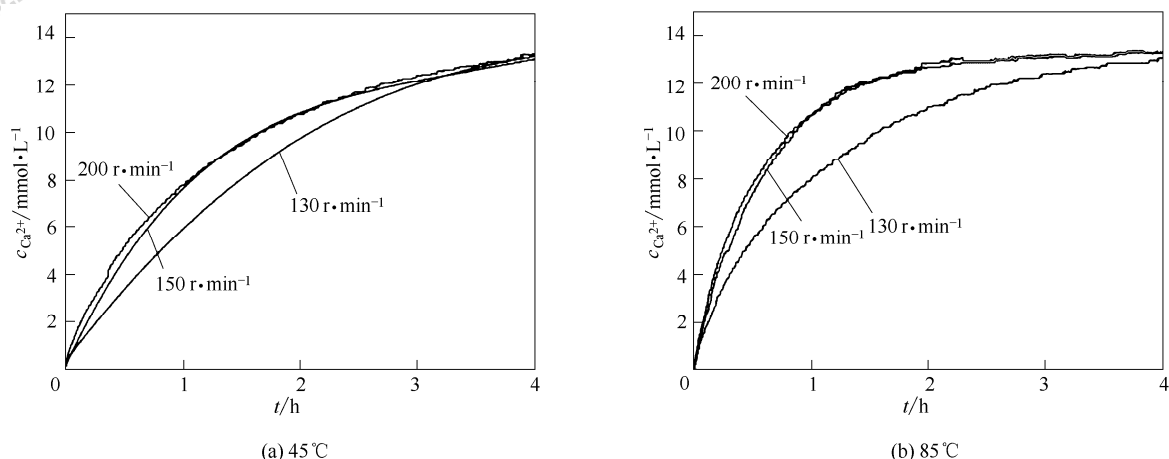


图 3 搅拌转数对钙离子溶出浓度的影响

Fig.3 Effect of agitation speed on concentration of Ca^{2+} during dissolution process

图 3 所示。观察图 3 (a)、(b)所示 45℃ 与 85℃ 下溶出浓度曲线的走势, 溶解达饱和之前, $n_r = 150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $n_r = 200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 两条曲线基本重合, 且明显高于 $n_r = 130 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的曲线, 表明当 $n_r = 130 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时溶解过程仍存在扩散阻力, $n_r \geq 150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 后扩散阻力基本消除即溶解过程只受表面反应控制。因此后续实验中, 将搅拌强度一律设置为 $n_r = 150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 溶解速率测试结果

控制样品旋转转数 $n_r = 150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 测量 25、45、65、85℃ 下二水硫酸钙溶解过程中 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 浓度随时间变化曲线, 并按式(4)计算对应时刻的溶解速率 r_s 曲线。观察图 4, 25、45、65 和 85℃ 下溶液 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 浓度随时间增加曲线分别在 10.8、5.2、5.3、3.2 h 达到饱和; 与之对应的溶解速率随时间下降曲线分别在上述时刻趋于零。左侧纵坐标显示试样在纯水中的初始溶解速率 r_s^0 随温度升高而增大的趋势很显著, 溶解温度越高, 则溶液中 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 浓度增加越快、 r_s 随时间下降曲线越陡、达到饱和和所需时间也越短。还可观察到, 25、45、65 和 85℃ 下 r_s 曲线单调平滑下降的时段分别为 5.2、2.4、2.1、1.8 h, 转折点对应的饱和度 $C'_s = c_{\text{Ca}^{2+}} / c_{\text{Ca}^{2+}(\text{eq})}$ 分别为 0.84、0.81、0.81 和 0.89, 显示了该浓度区间溶解速率 r_s 随溶液浓度而变的规律符合动力学方程式(2)。

2.2 溶解速率常数

利用上述实验数据, 根据式(2)以 r_s 对 C'_s 作图, 各温度下饱和度 $C'_s = 0 \sim 0.8$ 区间内 r_s 随 C'_s 变化的

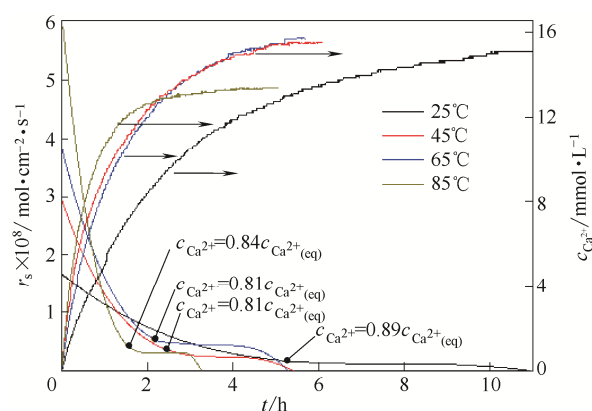


图 4 不同温度下钙离子浓度与溶解速率随溶解时间的变化

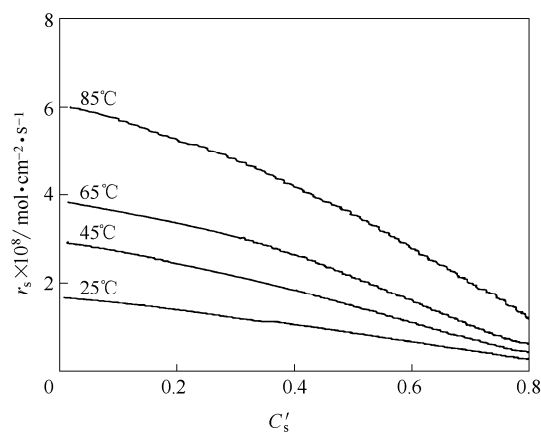
Fig.4 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ and r_s versus dissolution times under different temperature

图 5 不同温度下溶出速率与饱和度对应关系

Fig.5 Plots of r_s versus C'_s under different temperature

曲线如图 5 所示。根据数学变换式(3)以 $\lg(1 - C'_s)$ 为横坐标, $\lg r_s$ 为纵坐标作图, 将图 5 的曲线转化为图 6 对数坐标中的直线, 通过线性拟合求得直线的斜率即为动力学方程的反应级数 n , 截距为 $\lg k_s$, 如

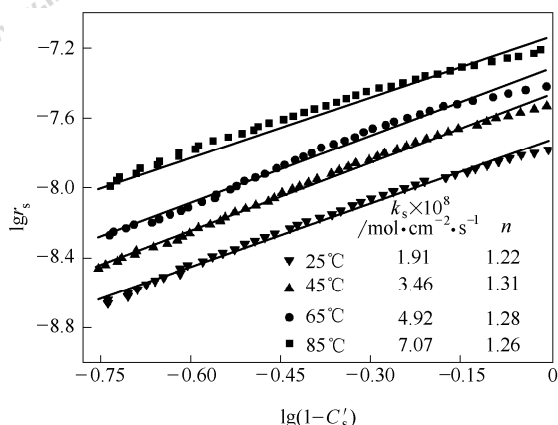


图6 不同温度下 $\lg r_s$ 与 $\lg(1-C'_s)$ 对应关系及拟合直线
Fig.6 Plots of $\lg r_s$ versus $\lg(1-C'_s)$ and related fitting curves under different temperature

图6所示, 各条拟合线的线性相关系数均大于0.988。由此得到25、45、65、85℃下二水硫酸钙溶解反应速率常数 k_s 分别为 1.91×10^{-8} 、 3.46×10^{-8} 、 4.92×10^{-8} 、 7.07×10^{-8} mol·cm⁻²·s⁻¹, 反应级数 n 的变化不大, 其均值为1.27。

2.3 溶解活化能

二水硫酸钙溶解反应活化能可由不同温度下的溶解反应速率常数 k_s 通过 Arrhenius 方程拟合得到。

根据式(5)的数学变换, 以 T^{-1} 为横坐标, $\ln k_s$ 为纵坐标作图, 得到如图7所示的直线, 相关系数为0.989。该直线方程的斜率为 $-E_a/R$, 截距为 $\ln A$ 。由此求得25~85℃温区二水硫酸钙溶解活化能为19.07 kJ·mol⁻¹, 指前因子 $A = 4.38 \times 10^{-5}$ mol·cm⁻²·s⁻¹。该活化能的值与文献[17]的拟合值42 kJ·mol⁻¹相比, 更接近二水硫酸钙溶解活化能的理论预测值18.8 kJ·mol⁻¹。

将 E_a 和 A 值代入式(5)可得25~85℃温区、

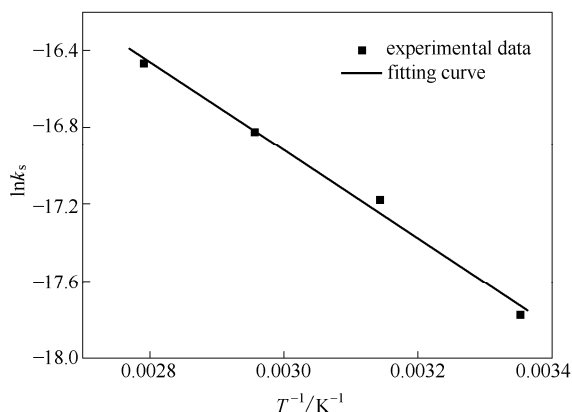


图7 不同温度下 $\ln k_s$ 与 T^{-1} 的对应关系及拟合直线
Fig.7 Plots and fitting curve of $\ln k_s$ versus T^{-1}

饱和度0~0.8区间内二水硫酸钙溶解反应速率常数 k_s 与温度 T 的关系式

$$k_s = 4.38 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{19070}{RT}\right) \quad (6)$$

为验证拟合结果的表达精度, 将式(6)代入式(2)计算25~85℃下 C'_s 与 r_s 对应的关系曲线, 并与实验值对比如图8所示, 可见其吻合度较好, 平均相对偏差<8.72%。

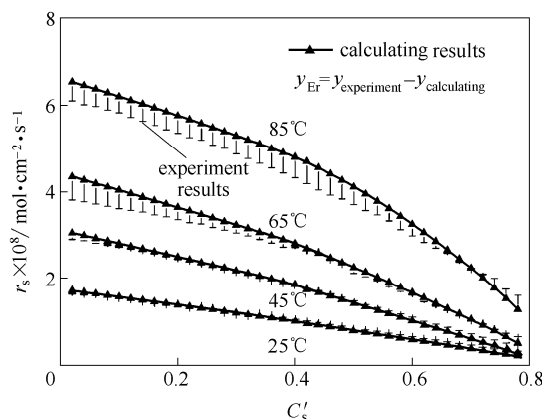


图8 r_s 实验值与拟合方程计算值的对比

Fig.8 Comparisons of r_s between experimental values and calculating results at 25—85℃

3 结 论

本文采用标准块状石膏试样, 通过电导率仪实时监测溶液中 $c_{Ca^{2+}}$ 溶出浓度变化并计算溶解速率 r_s , 数据采集时间间隔1 s, 由实验数据获得了溶解速率 r_s 与饱和度 C'_s 的对应关系曲线, 其数据量大、相对误差小。在 $C'_s = 0 \sim 0.8$ 范围内, 由实验数据拟合得到了二水硫酸钙溶解反应动力学方程在25、45、65、85℃下的溶解速率常数 k_s 分别为 1.91×10^{-8} 、 3.46×10^{-8} 、 4.92×10^{-8} 、 7.07×10^{-8} mol·cm⁻²·s⁻¹, 反应级数1.27。通过 Arrhenius 方程拟合得到溶解活化能为19.07 kJ·mol⁻¹。由于排除了溶解试样表面积不确定因素和扩散影响, 本文实验数据回归得到的动力学参数更加准确、可靠。实验温区25~85℃, 覆盖了磷石膏转化工业应用范围。

符 号 说 明

A ——指前因子, mol·cm⁻²·s⁻¹

C'_s ——溶液饱和度, 实际钙离子浓度与平衡浓度之比

$c_{Ca^{2+}}$ ——溶液中的钙离子浓度, mol·L⁻¹

$c_{Ca^{2+}(eq)}$ ——溶液平衡时的钙离子浓度, mol·L⁻¹

$c_{\text{SO}_4^{2-}}$ ——溶液中的硫酸根离子浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

E_a ——活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

n ——反应级数

n_r ——搅拌桨转数, $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$

r_s ——溶解速率, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

r_s^0 —— $t=0$ 时, 二水硫酸钙在溶液中的初始溶解速率, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

T ——温度, K

V ——二水硫酸钙溶液总体积, 本实验中 $V=1 \text{ L}$

κ ——电导率, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

References

- [1] Tayibi H, Choura M, López F A, Alguacil F J, López-Delgado A. Environmental impact and management of phosphogypsum [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90** (8): 2377-2386
- [2] Battistoni P, Carniani E, Fratesi V, Balboni P, Tornabuoni P. Chemical-physical pretreatment of phosphogypsum leachate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45** (9): 3237-3242
- [3] Zhu Jiahua (朱家骅), Xie Heping (谢和平), Xia Sulan (夏素兰), Liang Bin (梁斌), Huang Weixing (黄卫星). One step conversion technology of carbon dioxide and phosphogypsum [P]: CN, 201210223218.4. 2012-10-22
- [4] Raines M A, Dewers T A. Mixed transport reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solutions and initiation of gypsum karst [J]. *Chemical Geology*, 1997, **140** (1/2): 29-48
- [5] Raines M, Dewers T. Reply to comment on: mixed transport/reaction control of gypsum dissolution kinetics [J]. *Chemical Geology*, 2000, **168** (3/4): 275-278
- [6] Kuechler R, Noack K, Zorn T. Investigation of gypsum dissolution under saturated and unsaturated water conditions [J]. *Ecological Modeling*, 2004, **176** (1/2): 1-14
- [7] Jeschke A A, Vosbeck K, Dreybrodt W. Surface controlled dissolution rates of gypsum in aqueous solutions exhibit nonlinear dissolution kinetics [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, **65** (1): 27-34
- [8] Christoffersen J, Christoffersen M R. The kinetics of dissolution of calcium sulphate dihydrate in water [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1976, **35** (1): 79-88
- [9] Lasaga A C. Kinetic Theory in the Earth Sciences [M]. Princeton: Princeton University Press, 1998: 2-15
- [10] Bosbach D, Junta-Rosso J L, Becker U, Hochella-Jr M F. Gypsum growth in the presence of background electrolytes studied by scanning force microscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, **60** (17): 3295-3304
- [11] Fisher R D, Mbogoro M M, Snowden M E, Joseph M B, Covington J A, Unwin P R, Walton R I. Dissolution kinetics of polycrystalline calcium sulfate-based materials: influence of chemical modification [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3** (9): 3528-3537
- [12] Ni Liping (倪丽萍), Li Huping (李沪萍), Luo Kangbi (罗康碧), Xie Weiping (谢卫苹), Su Yi (苏毅). Research of the dissolution and phase behavior change on the phosphogypsum in the low concentration of sulfuric acid [J]. *Chemical Industry and Engineering Process (化工进展)*, 2014, **33** (3): 769-772
- [13] Bosbach D, Jordan G, Rammensee W. Crystal-growth and dissolution kinetics of gypsum and fluorite—an *in-situ* scanning force microscope study [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1995, **7** (2): 267-276
- [14] Mbogoro M M, Snowden M E, Edwards M A, Peruffo M, Unwin P R. Intrinsic kinetics of gypsum and calcium sulfate anhydrite dissolution: surface selective studies under hydrodynamic control and the effect of additives [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115** (20): 10147-10154
- [15] Zhou Lu (周鲁). A Textbook of Physical Chemistry (物理化学教程) [M]. Beijing: Science Press, 2012: 87-89
- [16] He Yu'e (何玉萼), Yuan Yongming (袁永明), Dong Dongmei (董冬梅). Physicalchemistry (物理化学) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 34-37
- [17] Liu S T, Nancollas G H. The kinetics of dissolution of calcium sulfate dihydrate [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1971, **33** (8): 2311-2316
- [18] Petrou A L, Terzidaki A. Calcium carbonate and calcium sulfate precipitation, crystallization and dissolution: evidence for the activated steps and the mechanisms from the enthalpy and entropy of activation values [J]. *Chemical Geology*, 2014, **381**: 144-153
- [19] Truesdale V W. Generic issues of batch dissolution exemplified by gypsum rock [J]. *Aquat Geochem*, 2011, **17** (1): 21-50
- [20] Hamann C H, Wolf Vielstich A H. Electrochemistry (电化学) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 16
- [21] Truesdale V W. Unifying batch-dissolution kinetics for salts: probing the back reaction for gypsum and calcite by means of the common-ion effect [J]. *Aquat Geochem*, 2012, **18** (3): 217-241
- [22] Frenkel H, Gerstl Z, Alperovitch N. Exchange-induced dissolution of gypsum and the reclamation of sodic soils [J]. *Journal of Soil Science*, 1989, **40** (3): 599-611