

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G01N 27/42

G01N 27/00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03809047.3

[43] 公开日 2005 年 7 月 27 日

[11] 公开号 CN 1646902A

[22] 申请日 2003.4.18 [21] 申请号 03809047.3

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 22 [33] US [31] 10/127,380

[86] 国际申请 PCT/US2003/012100 2003.4.18

[87] 国际公布 WO2003/089920 英 2003.10.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.22

[71] 申请人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯州

[72] 发明人 S·M·舍甫琴柯

D·L·库兹内彻夫

P·Y·达基腊拉

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

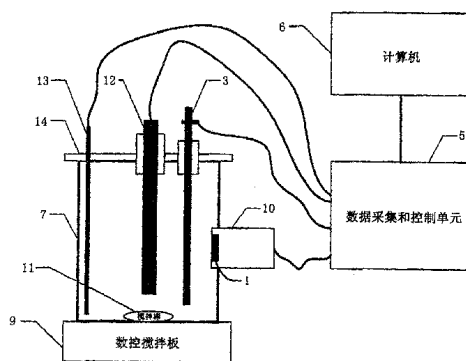
代理人 沙捷 彭益群

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 4 页

[54] 发明名称 利用微量天平测量沉积物形成能力

[57] 摘要

一种测量连续流动流体中沉积物形成倾向的方法，其中该连续流动流体的主体 pH 值在大约 1 到大约 12 范围内，包括测量在顶端带有与流体接触的工作电极(16)而底部与流体隔绝的石英晶体微量天平(1)上的沉积物形成速率，其中所述的微量天平附近的流体 pH 值通过对工作电极(16)施加大约 -0.001 到大约 -100mA/cm<sup>2</sup> 的阴极电流或者大约 0.001 到大约 100mA/cm<sup>2</sup> 的阳极电流进行电化学控制在大约 1 到大约 14 的范围内，其中所述的工作电极(16)由导电性材料包覆或制成，该导电性材料表面的氢气发生速率至少低于酸性条件下的金制阴极表面的 1/10。



ISSN 1008-4274

1. 一种测量流体主体 pH 值在大约 1 到大约 12 的连续流动流体的沉淀形成趋势的方法，包括测量顶端带有与流体接触的工作电极而  
5 另一侧与流体相隔绝的石英晶体微量天平上的沉淀形成速率，其中通过对工作电极施加大约  $-0.001$  到大约  $-100 \text{ mA/cm}^2$  的阴极电流或者大约  $0.001$  到大约  $100 \text{ mA/cm}^2$  的阳极电流来电化学控制微量天平附近流体的 pH 值，使之保持在大约 1 到大约 14 的范围内，其中工作电极由导电性材料包覆或制成，该导电性材料表面的氢气发生速率至少低  
10 于酸性条件下金表面的  $1/10$ 。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的工作电极由一种或多种导电性材料包覆或制成，所述导电性材料选自金，钛，银；铅；镉；带有或不带有植入离子的类金刚石薄膜电极；硅，钛、铌、钽的硅化物；铅-硒合金；和汞合金。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的沉淀选自草酸钙，碳酸钙，氢氧化钙，碳酸镁，磷酸镁，糖醛酸钙，磷酸钙，碳酸镉，氢氧化镉，氢氧化钴，氢氧化镍，氢氧化铜，辛酸钠和油酸钠。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的微量天平表面附近的流体的 pH 值使用表面 pH 测量模块测量，所述 pH 测量模块包括置于  
20 pH 电极上的筛网电极，其中所述的筛网用与工作电极相同的材料制成。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的微量天平表面附近流体的 pH 值使用 pH 测量设备测量，其中所述的 pH 测量设备选自微尖端 pH 电极和安装在石英晶体微量天平表面上的 pH 电极。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的沉积物是碳酸钙。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其中所述的工作电极由金制成。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中所述的流体的主体 pH 值在大约 7 到大约 8 之间，其中所述的微量天平附近流体的 pH 值通过对工作电极施加大约  $-4.5$  到大约  $-6 \text{ mA/cm}^2$  的阴极电流而电化学控制在大约 10.5 到大约 12 之间。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的沉积盐是草酸钙。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述的工作电极由银，钛，

类金刚石薄膜，硅，钛、铌和钽的硅化物制成。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述的流体的主体 pH 值在大约 1.5 到大约 2 之间，其中所述的微量天平附近流体的 pH 值通过对工作电极施加大约  $-5$  到大约  $-30 \text{ mA/cm}^2$  的阴极电流而电化学控制在大约 2 到大约 5 之间。

12. 一种测量无机沉淀抑制剂效力的方法，包括

a) 测量主体 pH 值在大约 1 到大约 12 的连续流动溶液中的无机沉淀形成趋势，包括测量顶端带有与溶液接触的工作电极而底部与溶液相隔绝的石英晶体微量天平上的沉积物形成速率，其中通过对工作电极施加大约  $-0.001$  到大约  $-100 \text{ mA/cm}^2$  的阴极电流或者大约  $0.001$  到大约  $100 \text{ mA/cm}^2$  的阳极电流来电化学控制微量天平附近溶液的 pH 值保持在大约 1 到大约 14 的范围内，其中工作电极由导电性材料包覆或制成，该导电性材料表面的氢气发生速率至少低于酸性条件下金制阴极表面的  $1/10$ 。

b) 在溶液中加入一种沉淀抑制剂；和

c) 重新测量石英晶体微量天平上的沉积速率。

13. 一种测量池，用于测量 pH 值在大约 1 到大约 12 之间的连续流动流体的沉积物形成速率，包括

a) 一个顶端带有暴露于流体在工作电极而底部与流体隔绝的石英晶体微量天平装置；

b) 一个与流体接触为微量天平提供均匀电场的对电极；以及

c) 流体搅拌装置

其中所述的微量天平附近流体的 pH 值通过对工作电极施加大约  $-0.001$  到大约  $-100 \text{ mA/cm}^2$  的阴极电流或者大约  $0.001$  到大约  $100 \text{ mA/cm}^2$  的阳极电流，从而电化学控制在大约 1 到大约 14 的范围内，其中所述的工作电极由导电性材料包覆或制成，该导电性材料表面的氢气发生速率至少低于酸性条件下的金制阴极表面的  $1/10$ 。

14. 如权利要求 13 所述的测量池，还包括检测和控制流体温度的装置。

15. 如权利要求 14 所述的测量池，其中所述的检测和控制流体温度的装置浸没在流体中。

16. 如权利要求 13 所述的测量池，其中所述的石英晶体微量天平装置水平置于测量池中而所述的对电极从石英晶体垂直向下放置。

17. 如权利要求 13 所述的测量池，还包括一个暴露在流体中的表面 pH 测量模块，所述的 pH 测量模块包括一个放置在 pH 电极上的筛网电极，其中所述的筛网是用与所述的微量天平工作电极相同的材料制成的。

18. 如权利要求 13 所述的测量池，其中所述的石英晶体微量天平装置的工作电极附近的 pH 值是通过用包括放置于 pH 电极之上的筛网电极的表面 pH 测量模块替换石英晶体微天平装置来测量的，其中所述的筛网是用与所述的微量天平工作电极相同的材料制成的。

19. 如权利要求 13 所述的设备，其中所述的石英晶体微量天平装置的工作电极由一种或多种导电性材料包覆或制成，该导电性材料选自金，钛，银；铅；镉；带有或不带有植入离子的类金刚石薄膜电极；硅，钛、铌和钽的硅化物；铅-硒合金；和汞合金。

## 利用微量天平测量沉积物形成能力

### 5 技术领域

本发明涉及一种测量流体中沉淀形成倾向和沉淀抑制剂的效力的方法和设备。更明确的说，本发明涉及一种测量浸没于流体中的压电微量天平表面上的沉积速率的方法，其中所述沉积由该微量天平附近电化学控制的 pH 值改变所控制。

10

### 发明背景

沉淀形成是多种包含流体的工业过程中的一个持久的难题，例如纸浆漂白，制糖和过滤。沉淀能够持续悬浮于流体之中或者在任何接触到流体的材料的表面积聚。这种积聚作用阻止有效的热传递，干扰流体流动，促进腐蚀过程以及滋生细菌。

15

与所述沉淀相关的一个基本的危害效果是用来储存和运输流体的容器和管道的容量和内径的减少。例如，在管道用来运输被沉淀污染的水的情况下，由于沉积所造成的流动阻抗是一个非常明显的后果。

然而，使用被沉淀污染的流体产生许多相仿的后果难题。例如，工业用水的储存容器和运输管线表面上的沉淀会变得松散，被水冲下，并被工业用水输送而损害和堵塞工业用水流经的设备，例如管路、阀门、过滤器和筛子。另外，这些沉淀可能出现在或者减损此工艺过程的最终产品里，例如纸浆中的含水悬浮物形成纸。

20

此外，当被沉淀污染的流体处在一个热交换过程中时，无论是作为“热媒”还是“冷媒”，沉淀都会在接触流体的热交换表面形成。这种沉淀结构形成了一种绝缘的或者热乳浊的壁垒，削弱热传递效率以及阻止系统内的流动。因此，沉淀结构在很多工业流体系统中是一个花费巨大的难题，会引起由于停工以清理和去除沉淀所导致的生产延迟和昂贵花费。

25

因此，迫切需要一种预防或抑制流体中沉淀形成的新型药剂以及测量这些抑制剂效力的简便方法。另外，由于天然抑制剂可能已经存

30

在于所关心的流体中，因此需要一种有效的方法来表现工业和生物流体中同样形成沉淀的趋势的特性。

例如，沉淀抑制剂的效力可以用堵塞结晶潜在中心的活性部位和预防成长中的结晶结块以抑制结晶生长的能力来证明。

5 以上过程的共同之处在于它们都发生在固-液界面。因此，沉淀抑制剂存在下固-液界面的沉淀速率的原位测量方法受到特别的关注。传统的测量方法通常都与沉淀形成后试验流体主体的性质改变有关，例如溶解度、传导性，浊度等等。存在相当多方法测量沉淀生长速率，然而，几乎不存在方法在固-液界面进行原位测量。

10 美国专利第 5,201,215 号，美国专利申请 09/338,699，以及欧洲专利申请第 676,637 A1 号公开了利用压电微量天平测量固-液界面沉淀生长速率的方法。压电质量测量的原理是基于石英共振器的机械共振频率  $f_0$  与沉淀物质的质量和黏弹性成比例改变的性质。频率改变由以下公式表达：

$$15 \quad \Delta f \approx -\frac{2f_0^2}{N(\mu_\mu \rho_q)^{1/2}} \left[ \rho_s + \left( \frac{\rho \eta}{4\pi f_0} \right)^{1/2} \right]$$

这里  $f_0$  是无干扰下的石英晶体共振频率； $N$  是谐波级次； $\mu_\mu$  是石英的抗剪刚度； $\rho_q$  是石英的密度； $\rho_s$  是沉淀的表面物质密度（质量/面积）； $\rho$  是与共振器接触的媒质密度而  $\eta$  是与共振器接触的媒质粘度。

20 通过测量，这里系统的粘度性质可以忽略不计或者视为常数，表面物质密度在引起共振频率改变不大于 5 %（大约  $4.5 \text{ mg/cm}^2$ ）时可以用一个简化的表达式计算：

$$\rho_s = -C \Delta f_0$$

25 这里  $C$  已被校准确定，对 5 兆赫的石英晶体通常其数值等于  $1.77 \times 10^{-5} \text{ mg}/(\text{sec cm}^2 \text{ Hz})$ 。

Gabrielli 等人在“Quartz Crystal Microbalance Investigation of Electrochemical Calcium Carbonate Scaling (电化学碳酸钙沉积的石英晶体微量天平研究)”，*J. Electrochem. Soc.*, 145, 2386-2396(1998)中公开了碳酸钙沉淀于装有碰撞喷射单元的工作电极以稳压器极化的石英晶体微量天平的工作电极上的方法。然而，这种方法只限于碳酸钙沉淀并

且在试验流体由贮池经碰撞射流单元恒定循环流动的特定环境下使用是不切实际的。因此，需要一种更加灵活的方法来测量流体的沉积物形成能力。

## 5 发明概述

具体地说，通过对微量天平表面安装的工作电极施加适当电流来控制微量天平表面附近的 pH 值，多种物质能够在石英晶体微量天平表面形成沉淀。这种方法能够用来测量随着溶液 pH 值升高或降低而沉淀溶解度降低的任何流体的沉淀形成趋势。

10 因此，本发明的主要方面涉及一种测量流体主体 pH 值在大约 1 到大约 12 的连续流动流体的沉淀形成趋势的方法，包括测量一侧带有与流体接触的工作电极而另一侧与流体相隔绝的石英晶体微量天平上的沉淀形成速率，其中通过对工作电极施加大约  $-0.001$  到大约  $-100$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  的阴极电流或者大约  $0.001$  到大约  $100$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  的阳极电流来电化学控制微量天平附近流体的 pH 值，使之保持在大约 1 到大约 14 的  
15 范围内，其中工作电极由导电性材料包覆或制成，该导电性材料表面的氢气发生速率至少低于酸性条件下金表面的  $1/10$ 。

另一方面，本发明涉及一种测量沉淀抑制剂效力的方法，包括

a) 测量主体 pH 值在大约 1 到大约 12 的连续流动流体中的沉淀形  
20 成趋势，包括测量一侧带有与流体接触的工作电极而另一侧与流体相隔绝的石英晶体微量天平上的沉积物形成速率，其中通过对工作电极施加大约  $-0.001$  到大约  $-100$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  的阴极电流或者大约  $0.001$  到大约  $100$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  的阳极电流来电化学控制微量天平附近流体的 pH 值保持在大约 1 到大约 14 的范围内，其中工作电极由导电性材料包覆或制  
25 成，该导电性材料表面的氢气发生速率至少低于酸性条件下金制阴极表面的  $1/10$ 。

b) 在流体中加入一种沉淀抑制剂；和

c) 重新测量石英晶体微量天平上的沉积速率。

另一方面，本发明涉及一种测量 pH 值范围在大约 1 到大约 12 的  
30 连续流动流体的沉积物形成倾向的测量池，包括

a) 一侧带有暴露在流体中的工作电极而另一侧与流体隔绝的石英

晶体微量天平装置；

- b) 为微量天平提供均匀电场的与流体接触的对电极；以及
- c) 搅拌流体的装置，

其中通过对工作电极施加大约 $-0.001$  到大约 $-100 \text{ mA/cm}^2$  的阴极电流或者大约 $0.001$  到大约 $100 \text{ mA/cm}^2$  的阳极电流来电化学控制微量天平附近溶液的 pH 值保持在大约 1 到大约 14 的范围内，其中工作电极由导电性材料包覆或制成，该导电性材料表面的氢气发生速率至少低于酸性条件下金制阴极表面的 1/10。

本发明所述的方法和设备可用于实验室台上工作，或者现场工程控制的便携式操作。该方法能够迅速可靠地检测模拟流体和真实流体中可能的沉积物抑制剂。与工业流体中饱受多余组分干扰的已知技术相比，该方法可再生、灵敏而且应用广泛。特别是，该方法可以表征沉积物抑制剂预防沉积物生长能力的特性，并且与常规化学测试一起应用时可得到沉积物抑制剂的综合性质。

除了测试工业流体之外，该方法也可用于表征生物流体形成沉积物趋势的特性。其在医学应用上具有巨大的潜力，例如肾结石的灵敏尿检和可能的药物治疗法的监测和控制。

### 附图简要说明

- 图 1 是本发明所述设备结构框图。
- 图 2 是本发明所述设备的一个优选构造的示意图。
- 图 3 是所述的石英晶体微量天平 1 的石英传感器的俯视图。
- 图 4 是所述的石英晶体微量天平 1 的石英传感器的仰视图。
- 图 5 是所述的石英晶体微量天平装置 15 的截面图。
- 图 6 是表面 pH 测量模块 2 的俯视图。
- 图 7 是表面 pH 测量模块 2 的截面图。

### 本发明的详细说明

该方法利用了当升高或降低流体的 pH 值而流体中沉积物溶解度随之降低时，流体中沉积物的沉淀作用。本文“沉积物”指的是在这里所描述的 pH 值条件下从流体中沉淀出来的任何有机的或无机的物



质。该方法适用于有机和无机沉积物，包括金属离子的盐。代表性的金属离子包括碱土金属例如钠，钙，镁和类似物以及过渡金属离子包括镉，钴，镍，铜及类似物。典型沉积物包括草酸钙，碳酸钙，氢氧化钙，碳酸镁，磷酸镁，糖醛酸钙，磷酸钙，碳酸镉，氢氧化镉，氢5 氧化钴，氢氧化镍，氢氧化铜，辛酸钠，油酸钠及类似物。

沉积物的形成速率由一个灵敏的石英晶体微量天平测量，石英晶体微量天平附近的流体的 pH 值变化由电化学产生和控制。该方法利用了一个包含测量单元的电化学结构，测量单元中在石英晶体微量天平（QCM）表面建立一种试验流体的连续（在给定的实验条件下恒定）10 流动。试验流体的 pH 值的选择使得形成沉积物的盐在开始的时候溶于试验流体而在实施电化学极化改变流体 pH 值时能够产生沉淀。

通过对 QCM 的工作电极施加阳极或阴极电流来控制电化学极化。与电压控制相比电流控制有一个显著的优势在于它不需要使用参比电极和流体电阻补偿。

15 所述的 QCM 是一种连接有测量和驱动电路的压电共振器。所述的共振器是一个侧面带有用于连接的电极的石英晶体片。共振器带有电极（工作电极）的一侧（流体侧）浸没于试验流体之中而另一侧（接触侧）与流体隔绝以避免通过流体时分流共振器。

工作电极的材料选择非常严格，并非所有的导电性材料在所有的20 测试条件下都适合。例如，在这里描述的草酸钙测试所需的酸性条件下，金制工作电极上稳定产生的氢气气泡有效的阻止了草酸钙的沉淀，由于气泡部分阻塞工作电极和扰动电极附近的流体，从而阻止必要的 pH 值升高。导电性材料包覆的 QCM 表面根据表面 pH 值的目标变化能够充当阳极或者阴极。

25 对于给定实验合适的电极材料可以通过在测试流体中析出沉积物所需电化学极化下测量产生的氢气体积或者观察电极表面脱离的气泡的大小和数量根据经验确定。

对本发明来说，工作电极可由在酸性溶液中所需的电化学极化和溶液 pH 值条件下其表面的氢气发生速率至少低于金制阴极表面的30 1/10 的化学稳定的导电性材料制成或覆盖。选择电极材料的另一方面考虑包括加工的容易程度，成本以及在实验中的不溶解性。关于氢发

生反应中的交换电流密度和电极反应中形成的金属-氢键的强度的相关性的详细描述见 D. Pletcher 和 F. Walsh, "Industrial Electrochemistry" Blackie Academic and Professional, London, 1993。

5 优选的导电性材料包括金, 钛, 银; 铅; 镉; 带有或不带有植入离子的类金刚石薄膜电极; 硅, 钛、铌和钽的硅化物; 铅-硒合金; 和汞合金, 及类似物。

在测试条件下对电极施加阳极电流, 所述的导电性材料必须能够经受由此引起的氧化性条件。对于此种情况优选的电极材料包括钛, 类金刚石薄膜电极, 硅, 钛、铌和钽的硅化物, 及类似物。

10 在本发明的一个实施方案中, 使用包括放置于平顶(flat-tip)组合式 pH 电极 26 之上的筛网电极 27 的表面 pH 测量模块 2 进行 pH 测量, 如图 6 和图 7 所示。此筛网应当尽可能的薄和密, 并用与微量天平工作电极相同的材料制成。一旦在相同的测试条件下, 筛网电极能够接近微量天平表面附近的表面 pH 条件。

15 在另一个实施方案中, 使用一个微尖端(microtip)组合式电极, 例如可从 Microelectrodes, Inc., Bedford, NH 获得的那些进行 pH 测量。微尖端组合式电极是一种基于透过氢离子敏感性玻璃的质子的选择性扩散以及内部电解液和银/氯化银参比电极之间电势测定的小型化常规 pH 电极。

20 在另一个实施方案中, 使用一个安装在石英晶体微量天平 1 流体侧的 pH 电极进行表面 pH 测量。微量天平 1 的工作电极 16 具有确定的尺寸。根据靠近电极边缘的电化学扩散层的几何学认为 pH 值的电化学诱导改变不仅发生在电极上部附近, 也发生在同一平面的侧面方向的电极边缘附近。因此, 如果一个小尺寸的 pH 传感器放置在微量天平  
25 工作电极的旁边且位于同一平面, 电极附近的 pH 值测量是可行的。

对于这种 pH 测量, 优选薄膜金属氧化物电极。通过在氩-氧气氛中反应喷镀选自钨, 铂, 钯, 钌和铱的目标金属, 直接在石英晶体基片 17 上制造几微米厚的薄膜, 从而制备这些材料。

30 如上所述, 沉积物的沉淀速率通过在其附近流体 pH 值改变由电化学产生和控制的 QCM 上沉淀沉积物来测量。pH 值的控制使用一个表面 pH 测量模块实现。此模块用来建立给定测试条件下电极附近 pH 与

施加的电化学极化的相关性。

从接近零电流到一个足够大的电流密度（典型地大约  $30\text{mA}/\text{cm}^2$ ）的慢速扫描用来决定产生期望的 pH 值升降的电流范围。从而将沉淀物沉积过程中的电流控制在这个范围中。一旦确定某种流体的最适电流，  
5 这个值将在所有的其它实验中使用而不用进行额外的 pH 扫描。例如在主体 pH 值为 2.5 时，草酸钙在  $1\text{mM}$  的模拟溶液中需要  $4.5\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度而在纸浆厂漂白废水中需要  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度；在主体 pH 值为 7.8 时碳酸钙在纸浆厂漂白废水中需要  $4.5\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度。

各种形成沉淀的盐的测试条件及代表性的电极材料汇总于表 1。表  
10 1 中，“主体 pH 值”指测试溶液的 pH 值，“邻近 pH 值”指 QCM 工作电极附近的 pH 值，而“电流密度”指为产生邻近 pH 值而施加于工作电极的电流密度。

表 1

无机盐	主体 pH 值	邻近 pH 值	电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	电极材料
草酸钙	2.4-2.7	5-9	-4.5 至 -6	银
草酸钙	1.8	2.5	-25	银
碳酸钙	7-8	10.5-12	-4 至 -6	金
氢氧化钙 (来自于碳酸氢盐)	9-10	13-14	-5 至 -6	金, 钛
碳酸镁	7-8	10.5-12	-4 至 -6	金
磷酸镁	2-3	7-10	-6 至 -7.5	银
糖醛酸钙	2.4-2.7	5-9	-4.5 至 -6	银, 钛
磷酸钙	2-3	7-10	-6 至 -7.5	银离子
碳酸镉	7-8	11-12	-5 至 -6.5	金
氢氧化镉 (来自于碳酸氢盐)	9-10	13-14	-5 至 -7.5	钛
氢氧化钴 (来自于氯化物)	6-7	12-13	-7.5 至 -11	钛
氢氧化镍 (来自于氯化物)	6-7	12-13	-7.5 至 -11	钛
氢氧化铜 (来自于氯化物)	6-7	12-13	-7.5 至 -11	钛
辛酸钠 (自由酸 (free acid) 沉积物)	10-11	5-6	+4 至 +7.5	钛, 类金刚石 薄膜
油酸钠	10-11	5-6	+4 至 +7.5	钛, 类金刚石 薄膜

本发明的一个优选方面，沉积物为碳酸钙。

测量碳酸钙在溶液中的沉积能力的优选工作电极材料是金。

另一个优选方面，碳酸钙溶液的主体 pH 值在大约 7 到大约 8 之间，  
5 对工作电极施加以大约 -4.5 到大约 -6 mA/cm<sup>2</sup> 的阴极电流，从而将微量天平邻近溶液的 pH 值电化学控制在大约 10.5 到大约 12 的范围内。

另一个优选方面，沉积物是草酸钙。

测量草酸钙在溶液中的沉积能力的优选工作电极材料是银或钛。  
更优选的电极材料是钛。

10 用钛比用银作为工作电极能够富集更多的草酸钙沉积物而产生更少的氢气。此外，钛涂层在化学上和电化学上具有更强的抗性，并且允许通过使 QCM 成为阳极的反相电流。对于银涂层的 QCM 不推荐使用这种反相电流，因为会引起金属层的立刻腐蚀。反相电流可以用来进行沉积实验后 QCM 工作电极的电化学清洗。反相电流使 QCM 成为  
15 阳极，这导致沉积在 QCM 表面上的草酸钙迅速溶解，因而使得两次实验间系统不经拆除即可清洗。这种选择对该方法的在线应用具有特殊的重要性。

另一个优选方面，草酸钙溶液的主体 pH 值在大约 1.5 到大约 2 之间，对工作电极施加以大约 -5 到 -30 mA/cm<sup>2</sup> 的阴极电流，从而将微量  
20 天平邻近溶液的 pH 值电化学控制在大约 2 到大约 5 的范围内。

本发明所述的设备的实施方案如图 1 和 2 所示。该设备由石英晶体微量天平 1，表面 pH 测量模块 2，对电极 3，测量和控制主体流体温度、流体流速和 pH 的装置 4，以及连接在外部计算机 6 上的数据采集和控制单元 5 组成。

25 数据采集和控制单元 5 执行实验程序并将实验数据传递到外部计算机 6。计算机软件控制实验设置和数据采集，处理并绘制数据。程序化的参数有：施加电流，温度，搅拌速率，实验时间以及每分钟读数。其它参数则通过操作仪器的计算机软件编程得到。外部计算机处理和储存实验数据并实时列出测试参数和沉积曲线图（沉积质量和速率）。  
30 该计算机也监测系统内实际电流和微量天平的频率。收集到的数据也可以使用市售的数据分析软件直接进行编译和分析。温度和搅拌速度

分别通过单独的设备编程（温度控制器和数控搅拌装置）。

测量单元 7 采用石英晶体微量天平 1 的工作电极 16 和对电极 3 构成的双电极配置。该测量单元由具有化学抗性的塑料制成，透明塑料更适宜（例如，PVC 或者/和丙烯酸类）。

5 对电极 3 电解连接到主体流体并且能够为微量天平 1 的工作电极提供一个均匀电场。该对电极 3 由石墨或本领域普通技术人员公知的其它抗性材料比如铂，不锈钢及类似物制成。

原则上，本发明的设备可以利用任何一种能够为工作电极提供具有合适量级、极性和稳定性的极化作用的电源。电路中确定的电条件  
10 可以用那些本领域普通技术人员通常使用的设备进行控制和测量。

经过石英晶体微量天平 1 的主体流体的稳定流动通过使用一个合适的搅拌设备（例如叶轮，机械搅拌桨或者磁性搅拌棒）来实现。在一个优选的实施方案中，使用磁性搅拌棒 11 和数控搅拌板 9。“稳定”是指相对恒定的流动。模拟流体中的实验能够容易的确定最佳流速。

15 图 2 中显示的单元的优选速度是 400 转/分。

流体温度的控制使用任何放置于主体流体内的合适的热调节设备，包括但不限于，冷冻装置或加热装置 12。主体液体的温度由一个连在控制器上的热电偶 13 测量。热电偶测量的主体液体的温度可以保持恒定或者有所变化，尽量模拟期望的系统。

20 本发明所述的设备由图 2 所示的间歇式系统操作。在图 2 中，数字 10 代表测量单元 7 的一个位置，表面 pH 测量模块 2 或者石英晶体微量天平装置 15 可以连接于测量单元 7 的这个位置。测量单元的可移动式顶盖 14 含有冷却装置或加热装置 12 的孔，温度传感器 13 和对电极 3。

25 最初，最佳 pH 条件由安装的表面 pH 测量模块 2 测量。然后移开表面 pH 测量模块，并安装石英晶体微量天平装置 15 以测量沉淀形成能力。开始，表面 pH 测量模块 2 的筛网电极 32 连接于同一个电化学系统并且采用与微量天平 1 的工作电极 16 相同实验条件。系统表面和主体的 pH 值均由连接在数据采集和控制单元 5 中 pH 读数电路的表面  
30 pH 测量模块 2 测量。

图 3-5 显示了石英晶体微量天平 1 和石英晶体微量天平装置 15

的优选构造。在此实施方案中，压电微量天平的质量传感元件是一个带有蒸发(evaporated)电极 16, 18, 和 19 的 AT 切割石英晶体 17。电极 16 是测量中浸入测试流体中的工作电极。

工作电极 16 包裹晶体 17 的顶端或流体侧的边缘直到底端以形成  
5 接触面 18, 如图 4 所示。石英晶体 17 的底端包括接触面 18 和第二接触面 19。接触面 18 和 19 通过电线电连接到数据采集和控制单元 5 中的微量天平操作电路。

图 5 显示了石英晶体微量天平装置 15。该石英晶体 17 被密封在一个塑料圆筒 25 的孔内。一个固定环 20 和至少一个 O 形环确保仅有石  
10 英晶体 17 的顶端暴露在试验流体之中而晶体的底部与流体隔绝。弹簧加压触头 22 有效地将连接导线 23 和 24 分别连接到工作电极 16 和接触面 19。然后将导线连接到数据采集和控制单元 5 上的微量天平操作电路。

图 6 和 7 显示了本发明的优选表面 pH 测量模块 2 的顶端或者流体  
15 侧。在该实施方案中，将平底倒置的可固定组合式电极 26 同轴固定于塑料圆筒 27 中，使得电极平面传感表面与用微量天平电极 16 同样材料制成的筛网 27 直接接触，并且与塑料圆筒的顶部连接。

每英寸筛网 27 上孔数的最大化导致对微量天平工作电极更好的模拟。这个参数的变化可以通过使用实际可以达到的尽量薄和密的筛网  
20 达到。

如图 7 所示，使用穿过塑料圆筒 27 中偏离筒心的通道 29 的导线  
28 将平面筛网 27 与数据采集和控制单元 5 中的电化学电路相连接。导线 28 和 pH 电极 26 都紧紧的密封在圆筒 27 中对应的通道里。pH 电极 26 连接于数据采集和控制单元中的 pH 读数电路。当筛网 27 的厚度小  
25 于电化学扩散层时该设备能够测量极化的电极表面附近的 pH 值，从而模拟工作石英微量天平表面附近的环境。相同的极化作用施加在表面 pH 测量模块 2 的筛网电极 27 上和石英微量天平 1 的工作电极上。

前述部分可以通过参考下列实施例更好的理解，这些实施例用于说明的目的，但本发明的范围不限于此。

30

## 实施例

本发明的方法和设备在测量牛皮纸浆漂白生产中草酸钙和碳酸钙沉淀抑制剂的效力中的应用如下所述。应当理解，以下是说明本发明的应用并且不限于此。

牛皮纸浆的生产过程中通常经过一个多级程序的漂白以获得期望的亮度和强度。纸浆漂白的主要目的在于提升纸浆的亮度并且通过去除或改性未经漂白的纸浆中的木质素和其降解产物而使其适合用于制造打印纸和薄纸。化学纸浆漂白是通过一连串的处理完成的，包括二氧化氯，苛性物质，过氧化氢，以及其它的漂白剂。化学纸浆漂白通常是以二氧化氯开始的。纸浆的漂白是在不同的温度，时间，浓度和 pH 值条件下，纸浆中的木质素和有色物质与漂白剂发生化学反应来完成的。

草酸钙和碳酸钙沉积物存在一个需要控制的困难问题，它能够损害贮存管道，洗滤器，滤液储罐，精磨器板以及热交换器的性能。这些沉积物的形成是由于 pH 范围 2—8 下草酸钙在生产设备操作中和 pH 范围 9—11 下碳酸钙在生产设备操作中的高浓度。去除这些物质非常困难并且会导致增加成本的停工期。

纸浆漂白操作中草酸钙的来源应最终归于木材。纸浆厂中钙的引入主要是来自木材，尽管工序中也有部分钙是在工厂用水和蒸煮液中引入（氢氧化钠和硫化钠）。草酸是在打浆和漂白的过程中形成的但是天然木材中也存在有草酸。空气中的二氧化碳与强碱性工厂溶液反应生成碳酸根和碳酸氢根离子，引起生成碳酸钙沉淀的潜在可能。草酸钙和碳酸钙的沉淀强烈依赖温度和 pH 的变化。

在该间歇式系统中，微量天平和对电极安放的非常接近（大约 1 到大约 3 厘米）。对电极的长度使得它穿过该测量池的顶端直到底端，但是仍然容许搅拌棒旋转。使用一个高密度的石墨对电极（Perkin-Elmer, Oak Ridge, TN）。该设备的设计使得可使用 1 升样品。测量单元用 Plexiglas 制成。使用的石英微量天平是银包覆或钛包覆的 5 兆赫抛光石英晶体（Maxtek, Inc., Torrance, CA）。在碳酸钙测试中，也可以使用金包覆的晶体。使用数控 400S 搅拌器和聚四氟乙烯包覆的 62 毫米 Spinstar 搅拌棒（VWR, Chicago, IL）。系统连接于数据采集和控制单元。

数据采集和控制单元是一个合并电路操作石英晶体微量天平和电

化学恒流器的微处理器控制的电子设备。此单元与外部计算机连接。计算机软件控制实验设置以及数据采集和处理。程序化参数有：施加电流，温度，以及溶液的搅拌速度。溶液的主体 pH 值对于每一类型实验具体调节到适合。计算机软件处理和储存实验数据并且实时列出实验参数和沉积曲线（沉积数量和速率）。在优选设备中，将 Omega CN76000 型采用微处理器的温度控制器整合到该设备中以保持期望的溶液温度。

草酸钙的测量在 25°C，主体 pH 值 2.5—2.7 下进行。碳酸钙的测量在 25°C 或者 70°C，主体 pH 值 7.8—8.0 下进行。搅拌棒旋转速度保持 400 转/分钟。

溶液的沉淀形成能力由预置时间间隔中的沉淀速率以及实验结束时聚集的总沉淀质量计算。抑制百分比由下式计算：

抑制百分比 = 100% × (无抑制剂时总沉积物量 - 有抑制剂时总沉积物量) / 无抑制剂时总沉积物量。

表 1—2 中，样品 A 及 A1 是聚合程度不同的三聚有机酸。样品 B 是含有少量含硫无机盐的丙烯酸聚合物的碱性溶液。样品 C 是丙烯酸聚合物和一种无机磷酸盐的混合物。组合物 D 是基于碳水化合物的抑制剂。样品 E 是磷酸盐聚合物。组合物 A—D 来自 Ondeo Nalco Chemical Company, Naperville, IL。

## 实施例 1

### 模拟溶液中草酸钙沉淀抑制剂的筛选

如下所述制备 1mM (128ppm) 的测试用草酸钙溶液。草酸钠(0.268 g) 和二水合氯化钙 (0.294 g) 分别溶解于 35 ml 0.1N 的盐酸中。溶液分别以去离子水稀释到大约 100 ml，剧烈搅拌下混和，稀释后溶液用去离子水稀释到 2L，如需要，加入 0.1N 盐酸将溶液的 pH 值调节到 2.6。此溶液被用作对照。溶液的剩下部分加入一种可能的抑制剂。其结果在表 2 给出。



表 2 模拟溶液中抑制剂筛选结果 (1mM 草酸钙)

测试溶液	参考时间段内沉淀速率, mg/cm <sup>2</sup> /小时			总沉淀质量 mg/cm <sup>2</sup>	抑制百分 比
	10min	20min	30min	30min	
对照, 1mM 草酸钙	0.38	0.45	0.43	0.15	
A, 10ppm 活性物	0.10	0.14	0.18	0.03	80.8
A, 40ppm 活性物	0.08	0.08	0.10	0.002	98.6
B, 10ppm 活性物	0.22	0.36	0.44	0.11	28.1
C, 10ppm 活性物	0.13	0.17	0.18	0.04	76.7

### 实施例 2

草酸钙沉淀的质量积累与钛包覆 QCM 上施加的电流密度的相关性

- 5 表 3 给出了结果。测试中使用主体 pH 为 2.4 的 1mM (128ppm) 的草酸钙测试溶液。草酸钙沉淀到 QCM 的表面上后, 施加反相电流(施加电流密度+2.0mA/cm<sup>2</sup>)。观察到由于草酸钙溶解, 其质量迅速减少, 而 QCM 没有受损。

10

表 3

模拟溶液中草酸钙质量积累到钛包覆 QCM 上的结果 (1mM 草酸钙)

施加电流密度 mA/cm <sup>2</sup>	参考时间段内沉淀质量, mcg/cm <sup>2</sup>		
	5min	10min	15min
5	0.6	1.5	21.4
7.5	1.4	4.1	60.6
11	2.5	8.1	100.8
22		25.8	207.2

### 实施例 3

模拟流体中酸性条件下草酸钙沉淀抑制剂的筛选

- 15 测试中使用主体 pH 为 1.8 的 4mM (128ppm) 的过饱和草酸钙溶液。在等摩尔混和氯化钙和草酸钙溶液前先加入抑制剂 (浓度 20ppm, 以干重计)。使用表面 pH 探针连续探测估算显示, 施加 22mA/cm<sup>2</sup> 的电流使 pH 上升到 2.5—3.0。结果在表 4 中给出。

20

表 4 模拟溶液（4mM 草酸钙）的抑制剂筛选结果

测试溶液	参考时间段内沉淀质量,mcg/cm <sup>2</sup>		
	10min	15min	20min
对照, 4mM 草酸钙	105	310	
A, 20ppm 活性物	65	265	
C, 20ppm 活性物	10	20	75
D, 20ppm 活性物	13	35	100

#### 实施例 4

##### 工厂用水中草酸钙沉淀抑制剂的筛选

- 5 测试溶液中含有在工厂用水中加入的 1mM (128ppm) 草酸钙。草酸钠 (0.107g) 和二水合氯化钙 (0.118g) 分别溶解在 400ml 的工厂用水中。样品中加入 0.1N 的盐酸使 pH 值保持大约 2.5。混和溶液并作为不含有抑制剂的对照液, 或者有抑制剂的筛选用溶液。

- 10 系统在分析后立即以去离子水冲洗。在每一组模拟溶液或者工厂用水的分析后, 晶体表面用 0.1N 的盐酸清洁沉淀 5—10 分钟并且用去离子水冲洗。结果在表 5 中给出。

表 5 工厂用水中抑制剂的筛选结果 (加入 1mM 草酸钙)

测试溶液	参考时间段内沉积速率, mg/cm <sup>2</sup> /小时				总沉积物质量, mg/cm <sup>2</sup>	抑制百分比
	10min	20min	30min	40min		
对照, 工厂用水 +1mM 草酸钙	0.49	0.58	0.5	0.39	0.261	
A, 10ppm 活性物	0.10	0.10	0.11	0.10	0.010	96.2
D, 10ppm 活性物	0.12	0.13	0.14	0.13	0.035	86.6

- 15 表 2, 4 和 5 中汇总的数据清楚的辨别了效力较高和较低的抑制剂组合物。因而, 组合物 A 在工业用水和模拟溶液中都能极大的降低沉积速率, 是最有效的。

#### 实施例 5

- 20 由不同的硬木 D0 处理阶段取得的工厂用水中草酸钙沉积能力的筛选

表 6 给出了该设备用来对取自不同 D0 生产阶段的实际工厂用水中草酸盐沉淀能力进行筛选的结果。分析了生产的操作程序取自变化之

前和之后的两套工厂用水的数据。测试在初始溶液和掺有 1mM 草酸钙的同种溶液中进行。

表 6 工厂用水的沉淀能力

测试溶液	参考时间段内沉积速率, mg/cm <sup>2</sup> /小时				参考时间段 内沉淀质量, mcg/cm <sup>2</sup>
	10min	20min	30min	40min	40min
工厂用水 1, pH 值 2.46(程序改变前), 无草酸钙	0.08	0.11	0.10	0.10	0.026
工厂用水 2, pH 值 2.46(程序改变前) +1mM 草酸钙	0.51	0.75	0.90	1.00	0.425
工厂用水 2, pH 值 2.25(程序改变后)	0.09	0.09	0.10	0.12	0.011
工厂用水 2, pH 值 2.25(程序改变后) +1mM 草酸钙	0.48	0.65	0.67	0.70	0.332

5

### 实施例 6

由不同的硬木 D0 生产阶段取得的工厂用水中碳酸钙沉积能力的筛选  
(金包覆 QCM)

表 7 给出了 D0 过滤中碳酸钙沉积能力的测试结果。样品的 pH 值  
10 调节到 8.0 并加入 100ppm 的碳酸钠, 施加 5.0 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度。样  
品中含有不同浓度的沉淀抑制剂 A 和 E。测试证明了抑制剂浓度对于  
溶液沉积能力的效果。

表 7 工厂用水的沉淀能力

样品	参考时间段内沉淀质量, mcg/cm <sup>2</sup>		
	5min	10min	15min
无添加物	56	107	162
抑制剂 E, 1 lb./t	47	89	136
抑制剂 E, 2 lb./t	38	73	110
抑制剂 E, 3 lb./t	29	55	83
抑制剂 A, 3 lb./t	21	40	60

15

**实施例 7**

使用金包覆的 QCM 进行碳酸钙/碳酸镁沉淀抑制剂的筛选

样品的 pH 值(氧化镁料浆 1:400 稀释)调节到 8.0, 施加  $4.5\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流。表 8 给出了结果。

5

表 8 含有 40ppm 抑制剂的氧化镁淤浆中草酸钙/碳酸镁  
质量积累结果

抑制剂	参考时间段内沉淀质量, $\text{mcg}/\text{cm}^2$	
	5min	10min
无	33	75
A	5	10
B	13	30

10 虽然本发明为说明目的进行了具体地描述, 可以理解所提供的细节只用于上述目的以及说明本领域普通技术人员可以在不脱离本发明精神和范围作出各种修改、替换和变化, 只要其被本发明权利要求所限制。落在权利要求等同物的范围和含义内的所有变化都涵盖在本发明范围内。

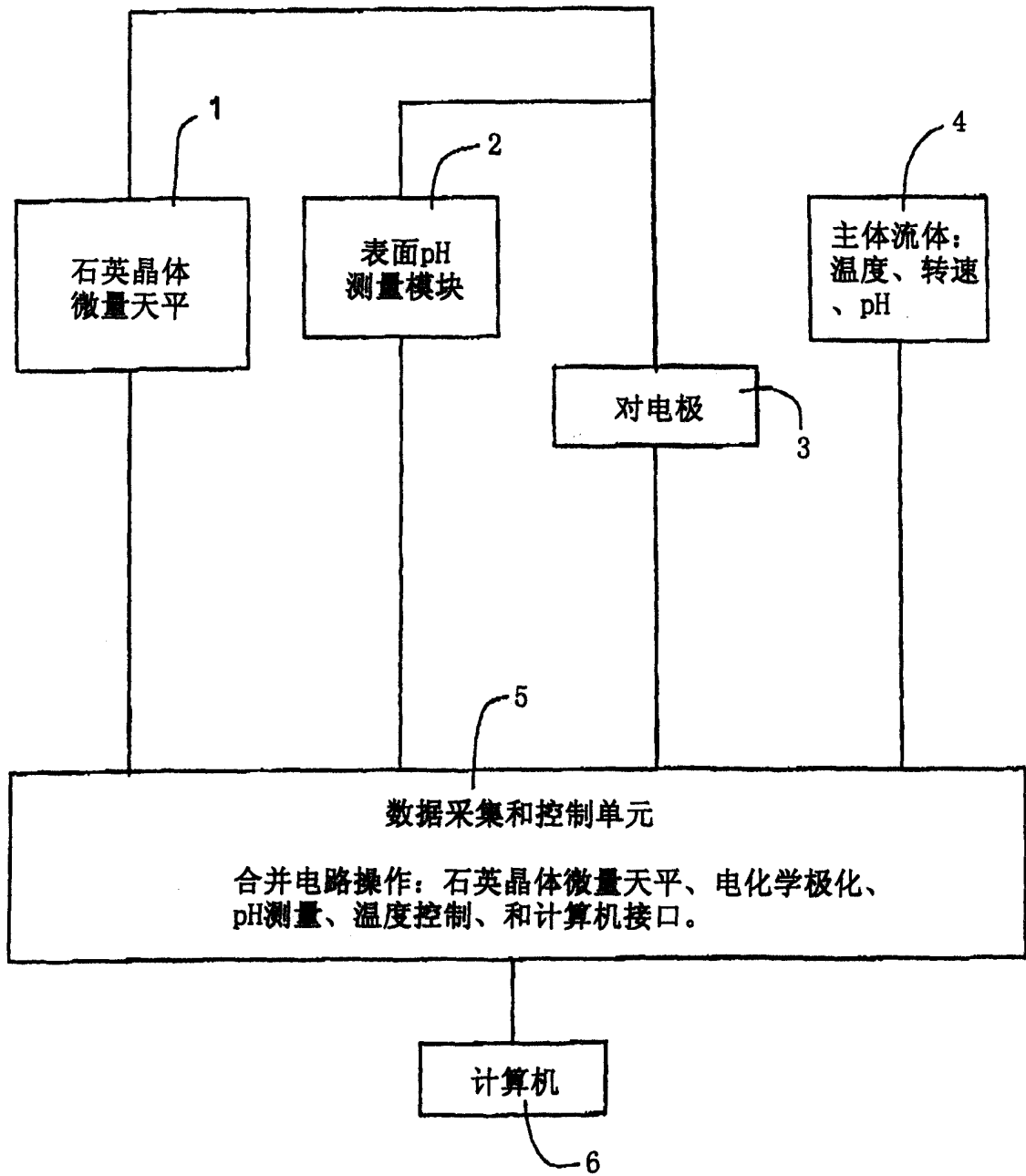


图1

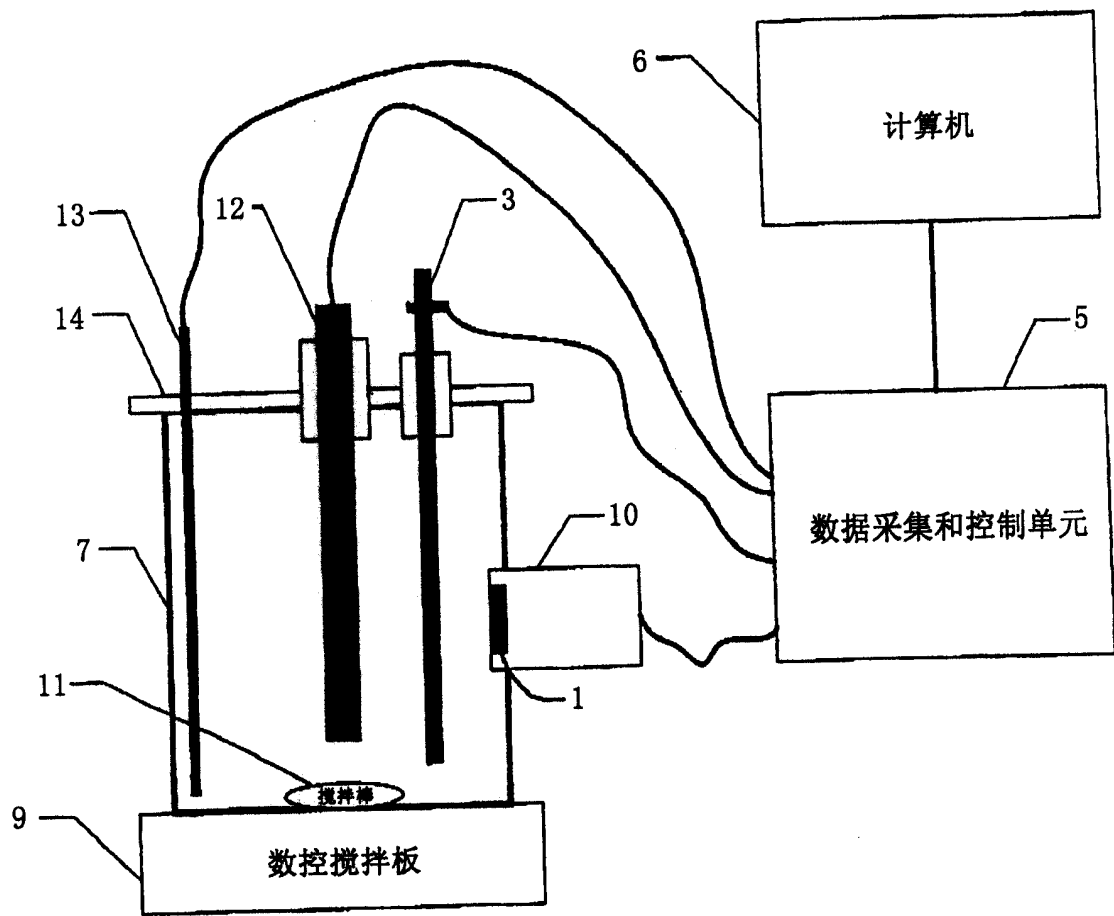


图2

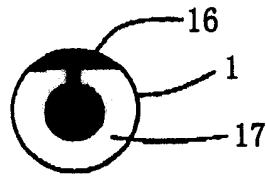


图3

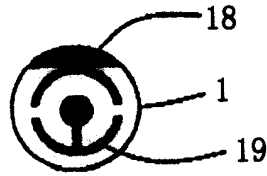


图4

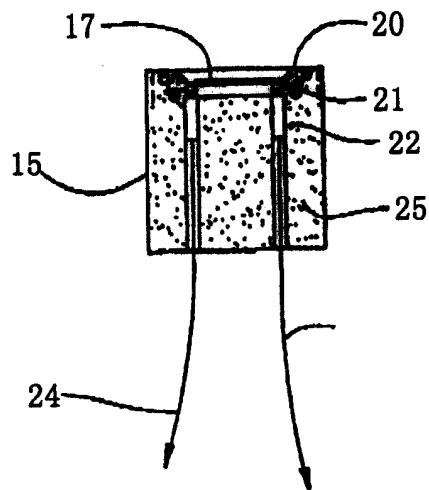


图5

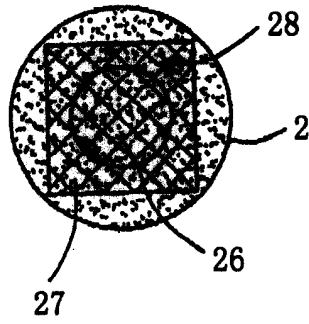


图6

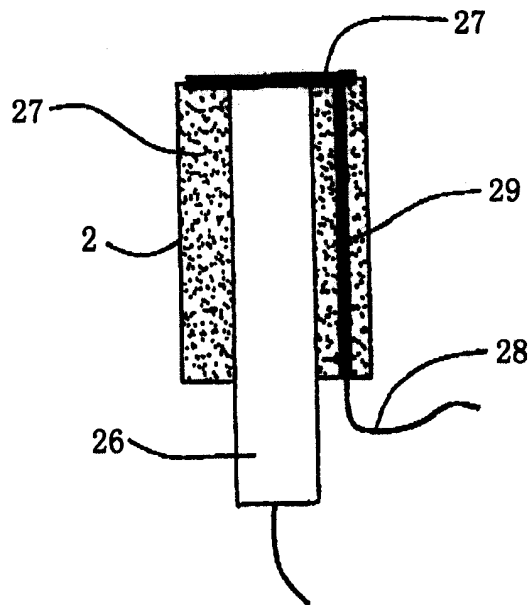


图7