

《水处理剂阻垢性能的测定 电化学石英晶体微天平法》化工行业标准编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

1 基本信息

根据工业和信息化部工信厅科〔2024〕18号文《工业和信息化部办公厅关于印发2024年第一批行业标准制修订计划的通知》的要求，制定《水处理剂阻垢性能的测定 电化学石英晶体微天平法》化工行业标准，计划编号为：2024-0363T-HG，完成时限2026年3月15日。

本标准由中海油（天津）油田化学有限公司、西南石油大学、中海油天津化工研究设计院有限公司、等共同起草。本标准由全国化学标准化技术委员会水处理剂分会（SAC/TC63/SC5）归口。

2 目的意义及必要性

工业水体结垢对工业生产的稳定运行带来诸多隐患和危害。如工业循环水管道中，由于碳酸钙、碳酸镁等离子化合物在循环水系统中的沉淀形成水垢，不仅对水管的流通性产生的影响而造成管道堵塞，还会降低传热效率，增加能耗；如工业污水处理过程中，由于浓盐废水中含有大量的杂质盐，不断蒸发浓缩后形成的晶核附着结垢，导致蒸发器传热阻力增大，大大降低蒸发器的蒸发能力，严重时会影响蒸发结晶装置的正常运行，甚至会造成停产。如锅炉给水中含有钙镁或铁离子，硅含量过高，同时又由于锅炉的高温高压特殊条件，运行一段时间后，锅炉水侧受热面上就会牢固地附着一些固体沉积物，导致热导率降低，浪费燃料；如油田集输与水处理过程中，水中含有 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等易结垢的离子，常见的垢为碳酸盐垢、硫酸盐垢，当水温、水压、pH值发生变化， CO_2 气体失去平衡时，很容易产生碳酸盐垢；当 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 离子与 SO_4^{2-} 离子相结合时，会立即产生硫酸盐垢。集输与水处理管线的结垢可造成堵管、泵卡、集输处理压力升高、输送量和处理量减小等故障，从而导致集输及水处理效率下降、原油产量大大减少，输送压力上升，地面设备损坏甚至使油田停产、报废。

因此，为了保障工业水体的安全生产和稳定运行，通过投加以防止系统结垢为目的水处理剂，可以起到抑制结垢的良好效果，此方法经济、方便，是常用的阻垢方法。由此，针对待处理工业水来选择匹配的阻垢剂就显得至关重要了。例如循环冷却水系统添加的HEDP、ATMP、PBTC等有机膦水处理剂，油田集输与水处理中添加的PESA、AA/AMPS共聚物、PAAS、HPMA等聚合物和PBTC等有机膦酸盐复配的水处理剂。

为了针对现场水质精准筛选匹配的水处理剂产品，应对水处理剂产品的阻垢性能进行测定，由此指导后续技术服务的发展和研发。现有的阻垢性能测定标准主要是采用模拟水质进行阻垢测定，与实际水质和工况情况相距甚远。同时其测定方法大多采用滴定法或比色法，而对于组分复杂，有色度或浊度的水质存在局限性，严重影响分析测定结果，评价效果与实际运行效果存在较大偏差，不利于阻垢剂的配方筛选以及产品研发和应用。因此，开发出测定结果准确、操作简便的可应用于油田采出水的水处理剂阻垢性能测定方法，对于指导油田采出水的阻垢，具有重要的指导意义和实践价值。

本标准给出的电化学石英晶体微天平（EQCM）评价法基于加速结垢的评价技术，适用于投加各种工业水体特别是复杂水体中投加水处理剂产品的阻垢性能的测定，可以快速、高效、精确地定量评定投加药剂对水体的阻垢性能，有利于准确筛选复杂体系的阻垢剂，具有非常好的应用前景。本标准的制定将填补了应用于复杂水体的水处理剂阻垢性能测定的空白，在实际应用中具有重要的指导作用。另外，本标准的制定亦可以引领该领域的技术发展，解决复杂工业环境下，水体结垢以及随之而来的垢下腐蚀、垢下细菌滋生等工程问题，指导高效的防腐、防垢治理。目前尚无相关技术的标准，因此急需制定本标准，以完善水处理剂性能评价标准体系，为工业水体处理和使用提供处方筛选依据和技术支撑。

本标准的使用者包括水处理剂产品生产单位、销售单位以及有阻垢需求的化工、石油、石化领域等各种工业水的使用单位和处理单位，也包括相关科研单位和大专院校。

(二) 主要工作过程

1 起草阶段（2024 年 4 月～2025 年 4 月）

1.1 起草工作组的成立及分工情况

为了能按计划完成标准的修订工作，使标准的技术内容先进、合理，制定行业标准任务下达后，归口单位积极联系标准相关方成立起草工作组。

① 起草工作组

起草工作组由中海油（天津）油田化学有限公司、西南石油大学、中海油天津化工研究设计院有限公司、等组成。

② 分工情况

各主要参加单位及工作组成员的分工情况见表1。

表 1 主要参加单位及工作组成员所做工作

主要参加单位	成员	主要工作
中海油（天津）油田化学有限公司		负责标准修订工作相关资料收集和标准方案的制定，参加标准工作会议、提出试验方案、开展试验验证、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。
西南石油大学		负责标准修订工作相关资料收集、参加标准工作会议、提出试验方案、开展试验验证、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。
中海油天津化工研究设计院有限公司	白莹	负责标准修订工作总体协调及资料收集、组织召开标准工作会议、提出试验方案、征集试验样品、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。
		参与标准方案的制定，标准草案和编制说明的修改、审阅、研讨；参与试验方案的讨论、开展试验方法验证、参加工作会议讨论等。
		参与标准方案的制定，标准草案和编制说明的修改、审阅、研讨；参与试验方案的讨论、参加工作会议讨论等。

1.2 调查研究过程

任务下达后，起草单位查阅了国内外标准及有关技术资料，并向生产、使用单位发出方法标准调查表，广泛征求对标准制定工作的意见。经查，目前尚无对应的国际或国外先进标准。石英晶体微天平（QCM）及 EQCM 技术在传感器领域应用较为广泛，研究也较为成熟。应用于水体结垢、防垢剂评价领域研究较为前沿，处于近年的学术热点。本标准的牵头单位中海油（天津）油田化学有限公司从事该领域研究近十年，该技术相对成熟，且操作简单、结果准确、设备要求低，相对于传统的阻垢性能测定方法具有非常明显的优势。

2024年10月30日～11月1日，全国化学标准化技术委员会水处理剂分会在山东省枣庄市召开标准工作方案会，出席会议的有分会秘书处、标准起草单位、科研院所、大专院校及生产厂家等共计84家单位的109名代表。会上，与会代表结合标准编制的目标要求，详细讨论了标准主要技术和框架，提出了工作方案，并对工作进度及各项工作任务做了详细的安排。

1.3 验证过程

由起草工作组成员中海油（天津）油田化学有限公司、西南石油大学等单位开展了条件试验，确定了试验方法，并对试验方法进行了验证试验。验证试验的结果详见“三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益”。

1.4 工作组讨论稿

根据前期方案讨论及试验验证等起草阶段工作情况，起草工作组于2025年3月形成了《水处理剂阻垢性能的测定 电化学石英晶体微天平法》工作组讨论稿及编制说明。

2025年3月21日～22日，全国化学标准化技术委员会水处理剂分会在福建省漳州市召开标准工作方案会，出席会议的有分会秘书处、标准起草单位、科研院所、大专院校及生产厂家等共计45家单位的63名代表。会上，与会代表结合标准编制的目标要求，对标准的技术内容进行了认真细致的讨论，提出了下一步工作安排及建议。

2 标准征求意见阶段（2025 年 9 月～2025 年 11 月）

2.1 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上，经多次组织修改讨论，根据汇总的试验数据，标准起草单位不断修改完善标准草案的技术内容，并补充验证试验，提出标准草案征求意见稿及编制说明，经归口单位修改后，于2025 年 8 月向水处理剂分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了征求意见稿及编制说明，并在网上公开征求意见。

2.2 意见的反馈与处理

发送征求意见稿的单位数 XX 个，收到征求意见稿后回函单位数 XX 个，收到征求意见稿后回函有建议或意见的单位数 XX 个，没有回函的单位数 XX 个。

3 标准预审阶段

4 标准审查阶段（2025 年 XX 月）

5 标准报批阶段（2026 年 3 月）

2026年3月，起草单位根据审查会议提出的修改意见，将送审稿草案及附件修改完善后，提出了《水处理剂阻垢性能的测定 电化学石英晶体微天平法》报批稿及其附件进行上报。

二、标准编制原则、标准体系和确定标准主要修订内容的论据

（一）标准编制原则

本标准在制定过程中，起草单位遵循规范性、科学性、适用性原则，旨在提供更为科学准确的试验方法，以实现引导行业高质量发展、解决实际问题的目的。

1）规范性原则：根据 GB/T 1.1-2020、GB/T 20000、GB/T 20001 等相关规定进行编写。

2）科学性原则：任务下达后，归口单位联合起草单位查阅了相关的国内外资料。由此确定了科学准确的测定方法，并进行了相关验证实验，确保标准试验方法的可行性和可靠性，保障了标准的科学性要求。

3）适用性原则：本标准制定过程中，归口单位、起草单位以及相关检测单位多次相互交换意见及建议，探讨标准内容的可行性，确保标准要求可以有效适用于我国水处理剂产品阻垢性能的测定的需要。

（二）标准体系

《水处理剂阻垢性能的测定 电化学石英晶体微天平法》在水处理剂标准体系中的位置：

体系类目名称：水处理剂-方法-水处理剂测定方法-性能评价方法

体系类目编号：01-063-05-03-01-02

（三）确定标准制定主要内容的论据

标准中测定方法搭建思路是向含有一定量钙离子和碳酸氢根离子的配制水或现场水中加入待测水处理剂，在加热的条件下，使用化学石英晶体微天平阻垢性能测定装置，通过在工作电极（石英晶体微天平晶片）上施加相对于开路电位-1.40V 的阴极极化电位，使钙镁离子和碳酸根离子在工作电极表面加速反应结垢。根据结垢质量随结垢时间变化的趋势，以此考察水处理剂的阻垢性能。结垢质量随结垢时间变化越小，则阻垢性能越好。因此，需要对包括试剂加入量、温度选择、实验时间等实验条件进行确定。由于涉及电化学装置，同时应对电位选择、电极距离等进行确定。

3.1 关于水处理剂加入量

由于混凝性能的评价对象可以是单剂也可以是复配药剂，而复配药剂由于是包含多组分产品，很难在标准中对水处理剂的加入量进行统一。考虑标准的使用过程中需要参考评价药剂的实际加入量才能更清晰准确的评价或比较水处理剂间阻垢性能的差别，故增加“试验报告”的章节，要求报告里体现药剂加入量，为阻垢性能的评价提供支撑依据。

3.2 关于试验温度

对试验设置一定加热温度一方面模拟循环冷却水的换热系统，另一方面起到加速结垢反应，缩短评价时间的作用。在温度逐步升高的情况下，各成垢无机离子运动速率加大，阴、阳成垢离子接触几率加大；另外一个因素在于增加温度会影响碳酸钙的溶解度，随着温度的升高，碳酸钙的溶解度降低，因此结垢速率在较低温度下增大， CaCO_3 垢层在金电极上吸附量增加。通过温度试验，综合考虑数据稳定性、试验可操作性以及能耗等因素，选择 50℃作为试验的评价温度。试验结果见“三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果”。

3.3 关于试验时间

由第三章的图 2 可以看出，试验时间在 3600s 内，结垢量随时间呈线性规律增加。兼顾试验结果的有效性和试验操作的高效性，确定试验时间为 1800s。

3.4 关于电位选择

采用 EQCM 加速结垢技术在不同阴极极化电位下（相对于饱和甘汞电极（SCE），溶液温度 50℃， Ca^{2+} 浓度为 240mg/L）测定石英金电极上碳酸钙结垢量随结垢时间的变化规律。结果发现，电位越高，即极化程度越大时，对碳酸钙的结垢是越有利的，结垢量是最多的。但在高的阴极极化电位下，可能出现过度电离和析氢情况，因此选择-1.4V 作为测定电位。试验结果见“三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果”。

3.5 关于电极距离

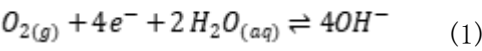
3.6 关于钙离子浓度的选择

采用 EQCM 加速结垢技术在不同 Ca^{2+} 浓度下（施加阴极极化电位 $E=-1.4\text{V}$ ，体系温度为 50℃）得到石英金电极上碳酸钙结垢量随结垢时间的变化规律。结果发现，在加速结垢过程中，当其它条件恒定时， CaCO_3 结垢量随溶液中 Ca^{2+} 浓度的升高而增大，在同一时间下，当加入的钙离子浓度为 500mg/L 时，

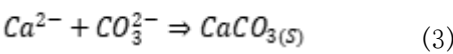
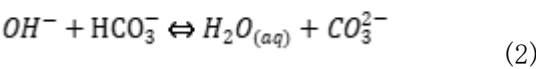
所产生的碳酸钙垢量是最多，但很快过载。当加入的钙离子浓度为 240mg/L 时，所产生的碳酸钙垢量较多，但并不过载。在 Ca^{2+} 浓度低于 100 mg/L 时，三种条件下初始结垢速率相当，在中后期出现了较大的偏差，表明成核和初始生长阶段，钙离子浓度对加速结垢过程影响较低，金电极表面状态影响较大。直至钙离子浓度达到 240 mg/L 后，成核和初始生长阶段由钙离子浓度控制。因此，确定钙离子浓度 240 mg/L 作为标准方法的浓度。与 GB/T 16632-2019《水处理剂阻垢剂性能的—碳酸钙沉积法.》一致。试验结果见“三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果”。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

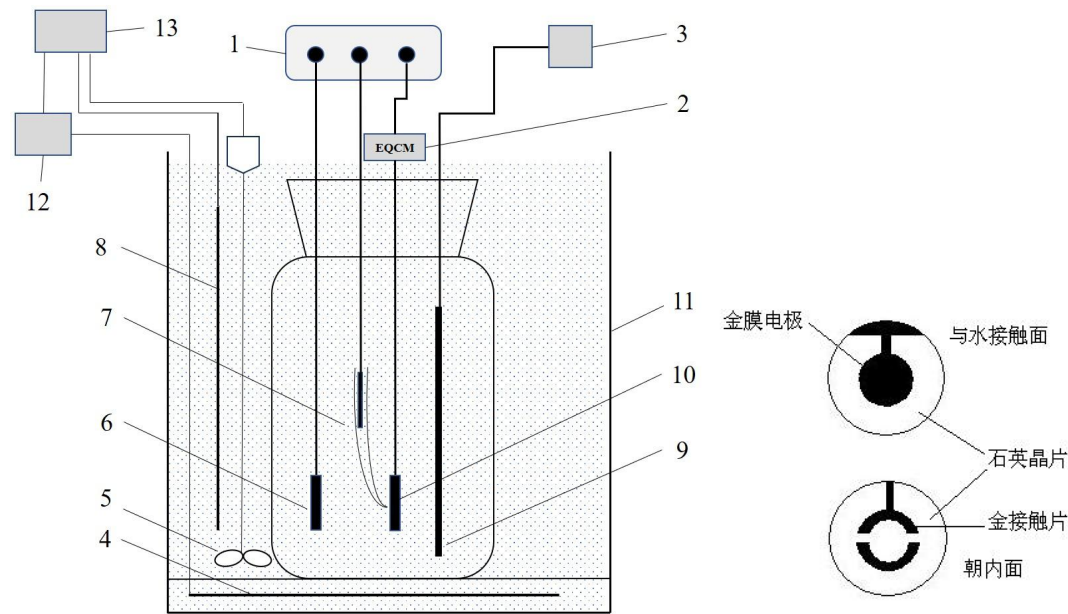
EQCM 的加速结垢技术是通过电化学的阴极极化实现的。在实验过程中，通过电化学工作站，使用三电极体系，将带有金电极的石英晶片与振荡器相连，接入恒电位并以其作为工作电极，参比电极为饱和甘汞电极（SCE），辅助电极为铂电极，实验装置如图 1 所示。在加速结垢时，向工作电极即带有金电极的石英晶片施加使溶解氧还原的阴极恒电位：



反应造成电极表面的局部 pH 值上升，促使化学平衡（式 2， 3）朝着生成碳酸钙的方向快速进行：



碳酸钙盐沉淀逐渐覆盖金电极，加速结垢。结垢的定量监测通过 QCM 实现。



标引序号说明：
 1——电化学工作站；2——电化学石英晶体微天平；3——控温系统；4——加热管； 5——搅拌器；
 6——辅助电极；7——参比电极；8——热敏电极； 9——温度探头；10——工作电极（石英晶片）；
 11——水浴缸；12——控温仪；13——电源。

图1 电化学石英晶体微天平法测量结垢的装置和石英晶片结构

（一）条件试验

1. 温度试验

在施加阴极极化电位 $E=-1.4V$ 的条件下，对 Ca^{2+} 浓度为 $240mg/L$ ， HCO_3^- 浓度为 $732 mg/L$ 的溶液，采用 EQCM 加速结垢技术在不同温度下得到的石英晶片金电极上碳酸钙结垢量随结垢时间的变化规律见图 2。

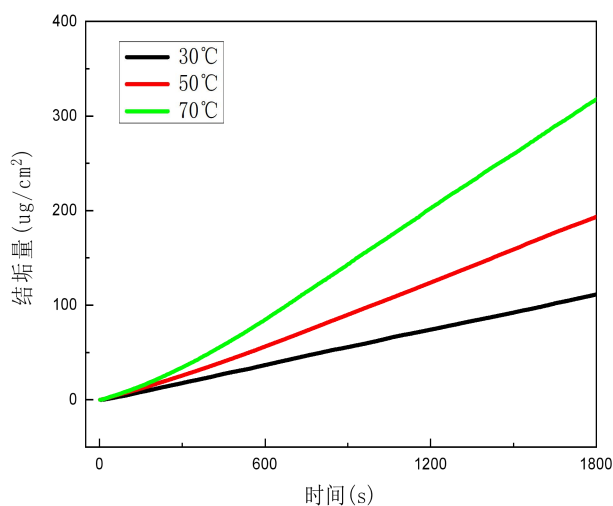


图2 不同温度下金电极表面结垢量随时间的变化

根据图 2 结垢量趋势可以看出，温度 $70^{\circ}C$ 下结垢量较大，看似比较契合制定标准的要求。但 $Ca^{2+}=240mg/L$ ， $NaHCO_3=732 mg/L$ 时（《水处理剂阻垢剂性能—碳酸钙沉积法.GB/T 16632-2019》试验条件）， $70^{\circ}C$ 空白样品将形成显著的结垢，会影响阻垢剂评价的空白曲线。而 $30^{\circ}C$ 、 $50^{\circ}C$ 测试条件下空白样品无明显结垢现象。因此，从数据稳定性、试验可操作性以及能耗等因素综合考虑，选择 $50^{\circ}C$ 作为试验的评价温度。使用 SEM 在 200 倍下观察金电极表面结垢后碳酸钙分布的图片，见图 3。从中可以较为明显地看出 $CaCO_3$ 晶体在 $50^{\circ}C$ 下分布广而密集，与 QCM 测试质量结果相符。

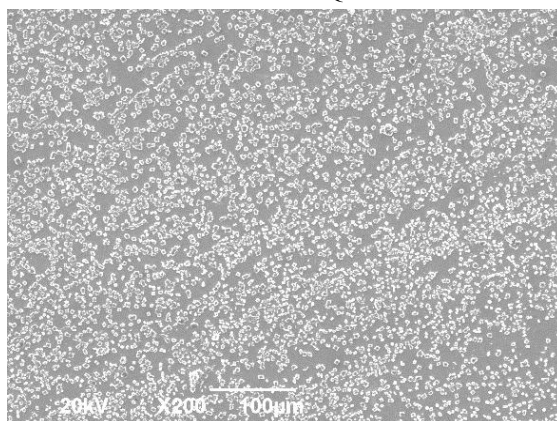


图3 $50^{\circ}C$ 下金电极表面结垢后碳酸钙分布的SEM图片

2. 电位选择试验

对 Ca^{2+} 浓度为 $240mg/L$ ， HCO_3^- 浓度为 $732 mg/L$ 的溶液，采用 EQCM 加速结垢技术在 $50^{\circ}C$ 条件下，施加不同的电位，在石英晶片金电极上获得的碳酸钙结垢量随结垢时间的变化规律见图 4。

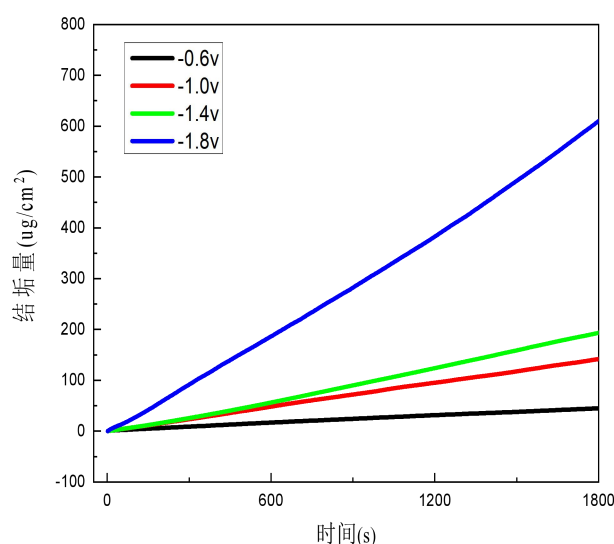


图 4 不同阴极电位下电极表面结垢量随时间的变化

由图 4 可以看出，在加速结垢过程中，当其它条件恒定时，随电位的增大，结垢量在不断增大。在同一时间下，电位为-1.8V 时，结垢量是最多的。电位的改变会影响通过工作电极横截面积的电子数，促使(式 1) 热力学平衡改变，使阴极极化产生的 pH 值升高或降低，即电位的改变最终是以电流改变的形式体现出来的。而测试到的电阻值，由于 CaCO_3 垢层的不断吸附，在各电位下都是随时间增大的状态。从图 1 可以发现电位为-1.8V，即极化程度越大时，对碳酸钙的结垢是越有利的，结垢量是最多的。但在高的阴极极化电位下，可能出现过度电离和析氢情况，因此-1.4V 相对较为合适。

3. 钙离子浓度选择试验

采用 EQCM 加速结垢技术在不同 Ca^{2+} 浓度下（施加阴极极化电位 $E=-1.4\text{V}$ ，体系温度为 50°C ）得到的石英金电极上碳酸钙结垢量随结垢时间的变化规律见图 5。

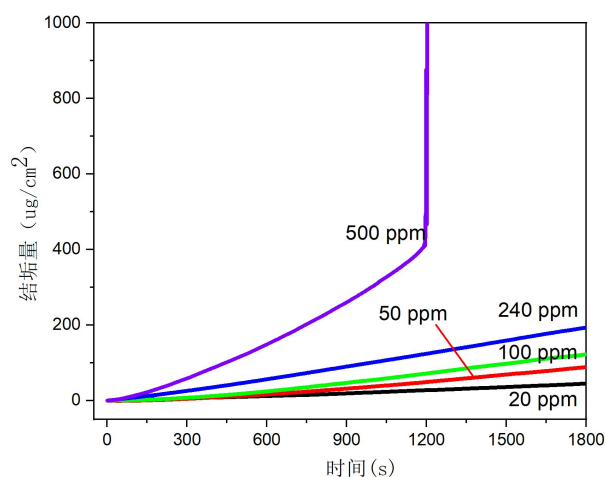


图 5 不同 Ca^{2+} 浓度下金电极表面结垢量随时间的变化

(二) 验证试验

选取了三种应用广泛阻垢剂，包括有机膦系列阻垢剂羟基乙叉二膦酸（HEDP）、聚羧酸类阻垢分散剂膦酰基羧酸共聚物（POCA）和无机磷系阻垢剂六偏磷酸钠（ $\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$ ，SHMP）作为测定对象。

如图 6 所示，不同阻垢剂加入到 Ca^{2+} 浓度为 240 mg/L 、 HCO_3^- 浓度为 732 mg/L 、温度为 50°C 的溶液

体系中，加速结垢电位为 $E=-1.4V$ ，静态溶液体系下（此条件为空白组），得到不同加药量对结垢量的影响。

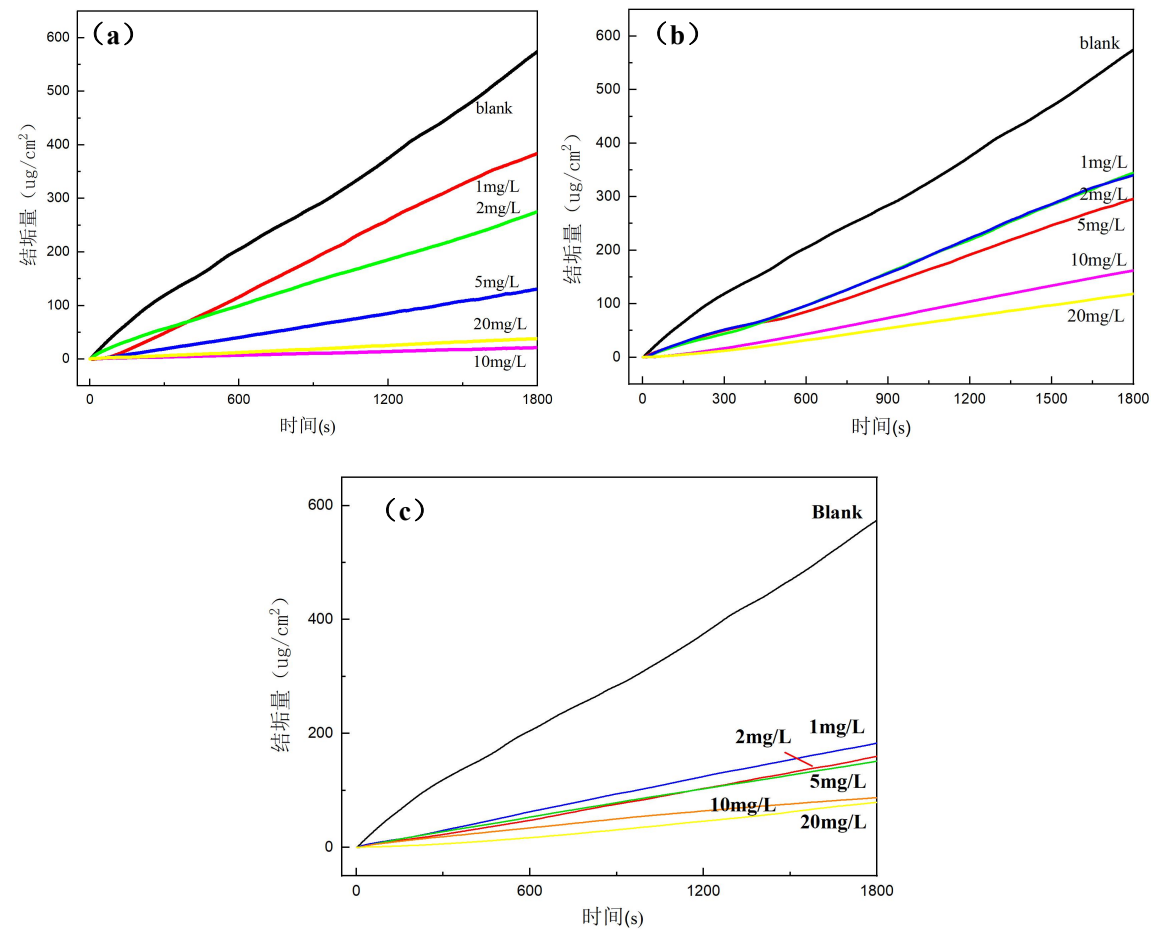


图 6 不同类型阻垢剂不同浓度下对碳酸钙垢结垢量

(a) 羟基乙叉二膦酸 HEDP；(b) 膦酰基羧酸共聚物（POCA）；(c) 无机磷系阻垢剂 SHMP

（三）与碳酸钙对比试验

以碳酸钙沉积法，对比 EQCM 方法的可靠性。以两种方法获得的 50℃防垢效率变化规律见表 2 和图 7，结果显示二者表现出趋势的一致性。

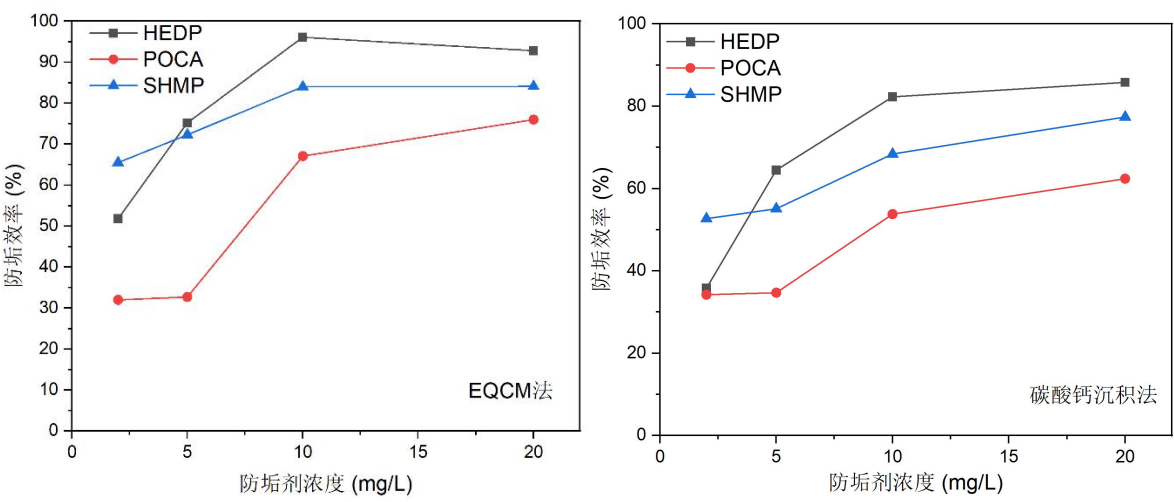


图 7 两种方法获取的防垢效率数据对比

表 2 两种方法获取的数据对比

防垢剂 类型	防垢剂浓度 (mg/L)	EQCM 法		碳酸钙沉积法		
		结垢量斜 率	防垢效率 /%	滴定 参数	钙离子浓 度/(mg/L)	防垢效率 /%
	Blank(空白)	0.2988	-			-
HEDP				ρ	234.2	
				ρ_3	105.0	
	2	0.1441	51.8		151.3	35.8
	5	0.0742	75.2		188.4	64.5
	10	0.0116	96.1		211.4	82.3
	20	0.0214	92.8		215.9	85.8
POCA				ρ	238.4	
				ρ_3	106.2	
	2	0.2031	32.0		151.4	34.2
	5	0.2010	32.7		152.0	34.7
	10	0.0983	67.1		177.3	53.8
	20	0.0716	76.0		188.7	62.4
SHMP				ρ	241.1	-
				ρ_3	108.4	-
	2	0.1031	65.5		178.1	52.7
	5	0.0827	72.3		181.3	55.1
	10	0.0477	84.0		199.0	68.4
	20	0.0474	84.1		211.1	77.4

(三) 预期达到的经济效果

本标准通过对水处理剂阻垢性能的测定中的评价条件、评价介质、评价方法进行统一规范，为水处理剂阻垢能的评定提供了科学、统一、可操作性强的评价方法，以此助力筛选出合适的复配方案来指导生产，维护系统正常运行。为水处理剂配方的选择和水处理技术服务的现场提供了有效的技术支撑。同时可以减少水处理药剂使用不当造成的损失，提高水处理剂产品使用效率，本标准的实施可带来显著的社会经济效益。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

本标准无相关国际标准和国外先进标准。本标准分析方法科学准确，测定简便、易于操作、便于推广，可以满足用户的要求，其综合水平为国内先进水平。

五、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准协调无冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

七、贯彻标准的要求和措施建议

建议尽快发布本标准并自发布之日起六个月实施。建议标准实施后组织标准宣贯，使标准应用单位了解标准内容，促进标准实施应用。本标准反映了目前国内实际生产技术水平，可积极向国内生产单位、用户、质检机构等相关单位推荐使用本标准。建议尽快发布实施本标准。

八、废止现行有关标准的建议

无。

九、其他应予说明的事项

无。

《水处理剂阻垢性能的测定 电化学石英晶体微天平法》标准起草工作组

2025 年 9 月 15 日