

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C02F 5/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01818419.7

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1280213C

[22] 申请日 2001.11.2 [21] 申请号 01818419.7

[30] 优先权

[32] 2000.11.3 [33] KR [31] 2000/65163

[86] 国际申请 PCT/KR2001/001860 2001.11.2

[87] 国际公布 WO2002/036503 英 2002.5.10

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.6

[71] 专利权人 SK 化学株式会社

地址 韩国京畿道水原市

[72] 发明人 韩淳宗 金真万 崔东镇 崔起昇

审查员 曲 燕

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 5 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

多功能水处理组合物及使用该组合物的水处
理方法

[57] 摘要

为了提供一种水处理组合物，所述的组合物在
贮存或使用中有优异的稳定性，同时在冷却水中可
防止腐蚀、结垢和微生物生长，本发明提供多功能
水处理组合物，包括至少一种选自(i)含吡咯化合物
和羧酸盐的混合物，(ii)一碱价正磷酸盐、二碱价
正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物和
(iii)锌盐的组份；有机微生物生长抑制剂；结垢抑
制剂；有机膦酸盐和硝酸盐。

1. 一种多功能水处理组合物，由如下组分组成：

至少一种选自如下物质的组分：

5 (i) 含选自苯并三唑、甲苯基三唑和巯基苯并噻唑的化合物和羧酸盐的混合物；

(ii) 一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物；和

(iii) 锌盐；

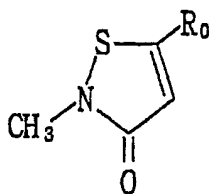
10 其中当使用选自苯并三唑、甲苯基三唑和巯基苯并噻唑的化合物和羧酸盐的混合物时，选自苯并三唑、甲苯基三唑和巯基苯并噻唑的化合物的量为 0.01~10 wt%，羧酸盐的量为 0.2~40 wt%；当使用一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物和/或锌盐时，一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物和/或锌盐的量为 0.1~30 wt%，其中所述量是正磷酸根离子和锌离子的总量；

和

如下化学式 1 所示的微生物生长抑制剂，

[化学式 1]

20



25

其中 R_0 代表氢原子或氯原子；

结垢抑制剂，其为丙烯酸酯聚合物；

有机膦酸盐；和

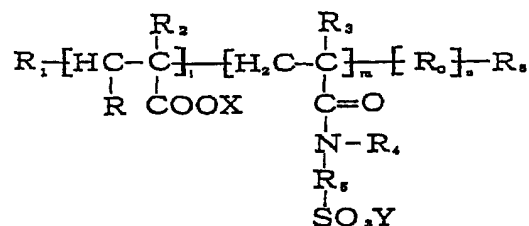
硝酸盐，

25 其中微生物生长抑制剂的量为 0.05~15 wt%，结垢抑制剂的量为 0.5~50 wt%，有机膦酸盐的量为 0.2~30 wt%，其中该量是有机膦酸离

子的量，硝酸盐的量为 0.02~20 wt%，其中该量是硝酸离子的量。

2. 如权利要求 1 的多功能水处理组合物，其中丙烯酸酯聚合物是由如下化学式 2 表示的聚合物，

5 [化学式 2]



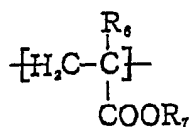
10

在化学式 2 中 l, m, n 相同或不同，是 0~1000 的整数，R 代表氢原子、甲基或羧基，当 R 是羧基时，它与邻近羰基结合形成酞环，R₁和 R₆ 相同或不同，各代表氢原子、烷基、羟基或膦酰基，R₂ 和 R₃ 相同或不同，各代表氢原子或 C1-C2 烷基，R₄ 代表氢原子或 C1-C5 烷基，和 R₅ 代表 C1-C8 烷基或 C8-C10 芳烷基，X 和 Y 相同或不同，各代表氢原子或 C1-C5 烷基或 C1-C5 羟烷基，R₀ 包括一个或多个选自如下化学式 3、4 和 5 的基团，

15

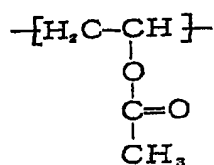
[化学式 3]

20



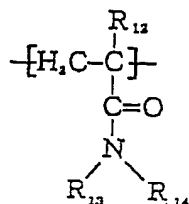
[化学式 4]

25



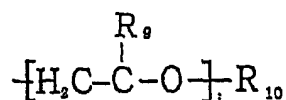
[化学式 5]

30



在以上化学式 3 和 5 中， R_6 和 R_{12} 相同或不同，各代表氢原子或 C1-C2 烷基， R_{13} 和 R_{14} 相同或不同，各代表氢原子、C1-C8 烷基、C6-C8 环烷基、苄基或如下化学式 6 的基团， R_7 代表 C1-C6 烷基、C6-C10 芳烷基或如下化学式 6 的基团，

[化学式 6]



在化学式 6 中， i 是 1、2 或 3， R_9 代表氢原子或 C1-C2 烷基，及 R_{10} 代表氢原子或 C1-C6 烷基。

3. 如权利要求 1 的多功能水处理组合物，其中所述的微生物生长抑制剂是 2-甲基-4-异噻唑酮-3-酮和 5-氯-2-甲基-4-异噻唑酮-3-酮以重量混合比 1:20~20:1 的混合物。

4. 如权利要求 1 的多功能水处理组合物，其中羧酸盐是至少一种选自具有 3~12 碳的羧酸盐的化合物。

5. 如权利要求 1 的多功能水处理组合物，其中锌盐是至少一种选自氯化锌、硫酸锌和硝酸锌的化合物。

6. 如权利要求 1 的多功能水处理组合物，其中有机膦酸盐是至少一种选自羟基亚乙基二膦酸、羟基膦酰基羧酸、氨基三亚甲基膦酸、膦酰基丁烷三羧酸和乙二胺四亚甲基膦酸。

7. 如权利要求 1 的多功能水处理组合物，其中硝酸盐是至少一种选自硝酸镁和硝酸铜的化合物。

8. 一种水处理方法，包括将多功能水处理组合物引入冷却水系统

的步骤，所述组合物由如下组分组成：

至少一种选自如下物质的组分：

(i) 含选自苯并三唑、甲苯基三唑和巯基苯并噻唑的化合物和羧酸盐的混合物；

5 (ii) 一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物；和

(iii) 锌盐；

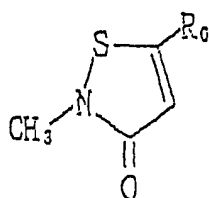
其中当使用选自苯并三唑、甲苯基三唑和巯基苯并噻唑的化合物和羧酸盐的混合物时，选自苯并三唑、甲苯基三唑和巯基苯并噻唑的化合物的量为 0.01~10 wt%，羧酸盐的量为 0.2~40 wt%；当使用一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物和/或
10 锌盐时，一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物和/或锌盐的量 0.1~30 wt%，其中所述量是正磷酸根离子和锌离子的总量；

15 和

如下化学式 1 所示的微生物生长抑制剂，

[化学式 1]

20



其中 R_0 代表氢原子或氯原子；

结垢抑制剂，其为丙烯酸酯聚合物；

25 有机膦酸盐；和

硝酸盐，

其中微生物生长抑制剂的量为 0.05~15 wt%，结垢抑制剂的量为 0.5~50 wt%，有机膦酸盐的量为 0.2~30 wt%，其中该量是有机膦酸离子的量，硝酸盐的量为 0.02~20 wt%，其中该量是硝酸离子的量。

30

9. 如权利要求 8 的水处理方法，其中引入冷却水系统的水处理组合物浓度为 1ppm~500,000ppm。

多功能水处理组合物及使用该组合物的水处理方法

5 技术领域

本发明涉及多功能水处理组合物及使用该组合物的水处理方法。更具体地讲，本发明涉及水处理组合物，该组合物在贮存和使用中具有优异的稳定性，并同时能够抑制在开放循环冷却水系统中发生的腐蚀、结垢和微生物生长。

10

技术背景

15

在开放循环冷却水系统中，用冷却塔设备控制冷却水的温度。因为空气总是流入具有冷却塔的水温控制系统，那么该系统就称为开放循环冷却水系统。在冷却水的再循环中，由于水的蒸发，水中含有的各种矿物质被浓缩。根据废水处理方法，有各种影响冷却操作的现象。这些现象大体上可归类于腐蚀、结垢和微生物问题。

20

简单地说，腐蚀是指在金属材料上形成锈。通常由精炼氧化物得到金属，因此，它有很强的返回热力学稳态的氧化态的性能。所以，很自然在开放循环冷却水系统中会发生腐蚀。

25

由金属腐蚀导致的沉积物，或水中各种二价金属离子与负离子化合物结合而结垢。随着冷却水的温度升高，金属盐的溶解度降低。因此，由于加热例如开放循环冷却水系统的制冷器或热交换器，在相对高温状态的地方容易结垢。如果过量结垢，则可能堵塞管道并降低传热效率，这将导致过度的能耗。

30

微生物如细菌、真菌、苔藓等根据环境条件可以生长得很好或不好。不幸地，冷却塔的环境包括水温、pH、溶解氧含量、矿物质含量和日光为微生物的生长提供了非常合适的条件。如果在这种合适环境

中生长的微生物彼此凝结和附着到冷却塔的填料上，它们干扰水和空气的流动，这导致冷却效率的降低。在冷却塔中附着到填料上的微生物淤泥称为矿泥。如果这种矿泥附着在金属管道的表面，由于微生物而可能发生局部的腐蚀。

5

容易发现，腐蚀、结垢和矿泥存在于各种具有流动水管道的工业设备中，包括冷却装置的热交换器。在这种情况下，可能有严重的问题，包括冷却系统设计寿命的缩短、传热效率的降低、细菌感染、环境污染等，由此导致巨大的经济损失。

10

为了克服上述问题，照例开发了各种水处理组合物。然而，对于水处理，常规水处理法分别使用腐蚀抑制剂、结垢抑制剂和微生物抑制剂。如此，仅用化学组合物同时解决腐蚀、结垢和微生物生长的问题是不可能的。例如，常规水处理法通过引入结垢抑制剂抑制结垢，然后通过引入微生物抑制剂抑制微生物生长。作为具有这种单一效应的水处理组合物的例子，包括吡咯化合物和磷酸盐的水处理组合物公开于美国专利 4,134,959。另美国专利 5,227,133 公开使用包括锌盐、钼盐和磷酸盐组合物的冷却水处理方法，以及美国专利 5,156,665 公开防止微生物生长的方法。

15

20

然而，为防止腐蚀和结垢的水处理组合物在防止微生物生长方面不太有效果，以及对于防止微生物生长的水处理组合物在防止腐蚀和结垢方面不太有效果。因此，常规水处理组合物的使用受到了限制，而且使用者必须按照水质条件注入合适的水处理组合物。分别开发腐蚀抑制剂、结垢抑制剂和微生物抑制剂的理由是，因为如果全部它们混合形成组合物，那么产品的稳定性就被变差，而且由于缺乏各组分之间的相容性形成沉淀。另外，不能充分发挥各组分可能的效应。

25

发明概述

30

为了解决上述问题，作为几年研究的结果，本发明发明人研发了

一种水处理组合物，其在贮存和使用期间有很好的稳定性，并在开放循环冷却水系统中，能够同时解决有关腐蚀、结垢和微生物生长的问题。

5 因此，本发明目的是为冷却塔提供水处理组合物，和使用该组合物进行水处理的方法，与常规水处理组合物相比，该组合物能够同时抑制腐蚀、结垢和微生物生长，以及使用简便。

10 本发明另一个目的是提供水处理组合物，和利用该组合物水处理的方法，该组合物的各组分之间有优异的相溶性，在贮存或使用期间该组合物产品具有优异的稳定性。

15 为了达到上述目的，提供均一的多功能水处理组合物，其至少包括一种选自(i)含吡咯化合物和羧酸盐的混合物，(ii)一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物和(iii)锌盐的组份；微生物生长抑制剂；结垢抑制剂；有机膦酸盐和硝酸盐。优选地，用3-异噻唑啉酮作为微生物生长抑制剂，用丙烯酸酯聚合物作为结垢抑制剂。在水处理组合物中，也优选，微生物生长抑制剂的量在0.05到15 wt%之间，结垢抑制剂的量在0.5到50 wt%之间，上述20 有机膦酸盐的量在0.2到30 wt%之间，其中该量是有机膦酸盐离子的量，和硝酸盐的量在0.02到20 wt%之间，其中该量是硝酸离子的量。

25 如果使用一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物和/或锌盐，那么一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物和/或锌盐优选的量为0.1~30 wt%，其中该量是正磷酸根离子和/或锌盐离子的总量。如果使用包含吡咯化合物和羧酸盐的混合物，那么优选的吡咯化合物的量为0.01~10 wt%，及羧酸盐的量为0.2~40 wt%，其中该量是羧酸盐化合物的量。

30 另外，本发明也提供一种用于防止腐蚀、结垢和微生物生长的水

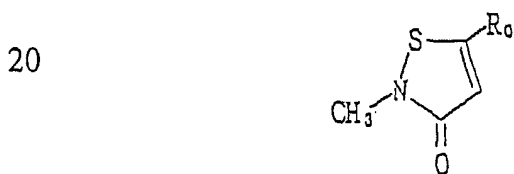
处理方法，该方法包括引入多功能水处理组合物进入冷却水系统的步骤，所述的组合物至少包含一种选自(i)含吡咯化合物和羧酸盐的混合物，(ii)一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物和(iii)锌盐的组份；微生物生长抑制剂；结垢抑制剂；
5 有机膦酸盐和硝酸盐。

发明详述

以下更详细地描述本发明。

10 根据本发明，作为在水处理组合物中使用的微生物生长抑制剂，可以使用常规的微生物生长抑制剂。然而，下列化学式 1 的 3-异噻唑啉酮优选作为微生物生长抑制剂，这是由于它与另外化合物优良的相容性，例如结垢抑制剂、有机膦酸盐、吡咯化合物、羧酸盐、一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物和
15 锌盐，它对各种微生物具有优异的生长抑制效应，及长期持续的抑制性质。

[化学式 1]



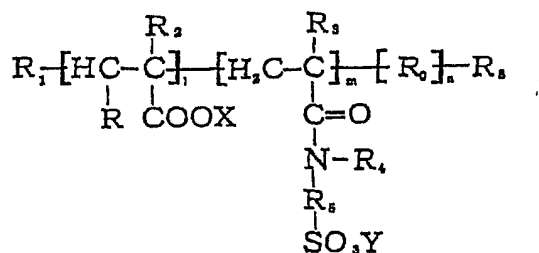
在化学式 1 中， R_0 代表氢原子或氯原子。

25 具体地讲，更优选使用 2-甲基-4-异噻唑啉酮-3-酮，其中在化学式 1 中 R_0 是氢原子，或 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉酮-3-酮，其中在化学式 1 中 R_0 是氯原子。最优选使用 2-甲基-4-异噻唑啉酮-3-酮和 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉酮-3-酮的重量混合比为 1:20~20:1 的混合物。在本发明的水处理组合物中，化学式 1 的 3-异噻唑啉酮的量在水处理组合物总量中，
30 优选为 0.05~15 wt%。如果 3-异噻唑啉酮的量低于 0.05 wt%，杀菌效果

降低, 如果 3-异噻唑啉酮的量高于 15 wt%, 杀菌效果提高, 但其组合
物是不经济的。

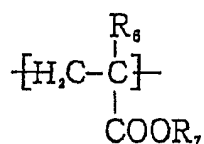
按照本发明, 作为在水处理组合物中使用的结垢抑制剂, 可以使
用常规的结垢抑制剂。然而, 下列化学式 2 的丙烯酸酯聚合物优选为
结垢抑制剂, 这是由于其与另外化合物优异的相溶性, 例如微生物
生长抑制剂、有机膦酸盐、吡咯化合物、羧酸盐、一碱价正磷酸盐、
二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物和锌盐, 以及由
于二价金属盐优异的防止结垢效应。

[化学式 2]

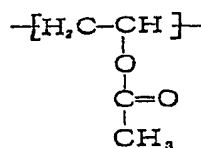


在以上的化学式 2 中, l, m, n 可以相同或不同, 为 0~1000 的整
数。R 代表氢原子、甲基或羧基, 而且当 R 是羧基时, 它可以和邻近
的羰基结合形成酞环。R₁ 和 R₆ 可以相同或不同, 各代表氢原子、烷基、
羟基或膦酰基。R₂ 和 R₃ 可以相同或不同, 各代表氢原子或 C1-C2 的
烷基。R₄ 代表氢原子、C1-C5 烷基, 及 R₅ 代表 C1-C8 烷基或 C8-C10
芳烷基。X 和 Y 可以相同或不同, 各代表氢原子、C1-C5 烷基或 C1-C5
羟烷基。此外, R₀ 包含一个或多个选自如下化学式 3、4 和 5 的基团。

[化学式 3]

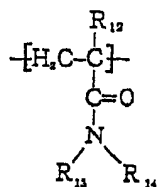


[化学式 4]



5

[化学式 5]

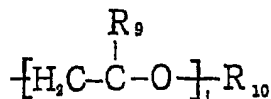


10

在以上化学式中， R_6 和 R_{12} 可以相同或不同，各自代表氢原子、C1-C2 烷基， R_{13} 和 R_{14} 可以相同或不同，各自代表氢原子、C1-C8 烷基、C6-C8 环烷基、苄基或如下化学式 6 的基团。 R_7 代表 C1-C6 烷基、C6-C10 芳烷基或如下化学式 6 的基团。

15

[化学式 6]



20

在化学式 6 中， i 是 1、2 或 3， R_9 代表氢原子或 C1-C2 烷基， R_{10} 代表氢原子或 C1-C6 烷基。

25

本发明水处理组合物中，优选的丙烯酸酯聚合物的量为 0.5~50 wt%。如果丙烯酸酯聚合物的量低于 0.5 wt%，抑制结垢的能力降低，如果丙烯酸酯聚合物的量高于 50 wt%，以致结垢的能力提高，但其组合物是不经济的。

30

为提高组分之间的相容性和防止腐蚀的性能，本发明的水处理组合物进一步包括至少一种选自 (i) 含吡咯化合物和羧酸盐的混合物；(ii) 一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物和 (iii) 锌盐的组份。

对于吡咯化合物,优选使用苯并三唑、甲苯基三唑、巯基苯并噻唑或其混合物,更优选使用苯并三唑。对于羧酸盐,优选使用具有 3 到 12 碳原子的羧酸盐或其混合物,更优选使用柠檬酸盐。优选,在水处理组合物中吡咯化合物的量为 0.01~10 wt%,更优选为 0.05~8 wt%。如果吡咯化合物的量低于 0.01 wt%,不可能有效地进行防腐,如果吡咯化合物的量高于 10 wt%,经济上是不合算。优选,羧酸盐的量为 0.2~40 wt%,其中该量为羧酸盐化合物的量,更优选的量为 0.5~30 wt%。如果羧酸盐化合物的量小于 0.2 wt%,不可能有效地进行防腐,如果羧酸盐化合物的量高于 40 wt%,经济上不合算。

在本发明中,对于一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物,更优选使用磷酸。对于锌盐,优选使用氯化锌、硫酸锌、硝酸锌或其混合物。在水处理组合物中,优选一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物和/或锌盐的量为 0.1~30 wt%,其中该量是各自离子的总量,即正磷酸根离子和锌离子的总量。更优选,锌离子的量为 0.1~20 wt%,正磷酸根离子的量为 0.5~30 wt%。如果锌离子的量低于 0.1 wt%,不可能有效地进行防腐,如果锌离子的量高于 20 wt%,当作为污水排放时,对鱼和贝类将产生有害影响。如果正磷酸根离子的量低于 0.5 wt%,不可能有效地进行防腐,而且如果正磷酸根离子的量高于 30 wt%,将引起磷酸钙结垢。

对于本发明的有机膦酸盐,优选使用羟基亚乙基二膦酸、羟基膦酰基羧酸、氨基三亚甲基膦酸、膦酰基丁烷三羧酸、乙二胺四亚甲基膦酸或其混合物。优选,在水处理组合物中有机膦酸盐的量为 0.2~30 wt%,其中该量是有机膦酸离子的量。如果有机膦酸离子的量低于 0.2 wt%,不可能有效地进行防蚀和阻垢,而且如果有机膦酸离子的量高于 30 wt%,经济上不合算。

本发明使用的硝酸盐改进了微生物生长抑制剂、结垢抑制剂、有机膦酸盐、吡咯化合物和羧酸盐之间的相溶性,也改进了贮存稳定性。对于硝酸盐,可以使用硝酸镁、硝酸铜等。优选,在本发明的水处理组合物中,硝酸盐的量为 0.02~20 wt%, 其中该量是硝酸离子的量。

5 如果硝酸离子的量小于 0.02 wt%, 产品的抗腐蚀能力和贮存稳定性变差, 如果硝酸离子的量高于 20 wt%, 经济上不合算。

优选,将本发明水处理组合物引入冷却水中, 以致该组合物的浓度为 1ppm~500,000ppm。本发明水处理组合物有效地用于抑制发生在各种工业流动水管道中, 如冷却塔和热交换器中的结垢和腐蚀。因此,

10 本发明水处理组合物优选用于开放循环冷却水系统或各种流动水冷却系统。其中, 本发明水处理组合物更优选用于腐蚀和微生物生长引起更严重问题的开放循环冷却水系统。

15 为更好地说明本发明提供如下实施例, 但是并不能认为与对本发明的任何限制。

[实施例 1-3 和对比实施例 1-3]

在水中溶解水处理组合物, 所述组合物包括吡咯化合物、羧酸盐、一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物、锌盐、丙烯酸酯共聚物、有机膦酸盐、异噻唑啉酮或硝酸盐, 从而在测试水样中有效组分的量列于表 1 和 2(实施例 1-9)和表 3 和 4(对比实施例 1-6)所示。 进行防腐、阻垢, 抑制微生物生长的测试。

20

[表 1] 在水处理过程中，本发明组合物溶解的各组分量 (实施例 1-3)

组分	量(ppm)		
	实验 1	实验 2	实验 3
吡咯化合物	0.5	1	2
羧酸盐	5	7.5	10
丙烯酸酯共聚物	5	7.5	10
有机膦酸盐，	4	7	10
异噻唑啉酮，	1.5	2.0	2.5
硝酸根离子	2.5	4	6.5

5 [表 2] 在水处理过程中，本发明组合物溶解的各组分量(实施例 4-9)

组分	量 (ppm)					
	实验 4	实验 5	实验 6	实验 7	实验 8	实验 9
正磷酸根离子	8	6	4	0	0	0
锌离子	0	0	0	2	2.5	3
丙烯酸酯聚合物	5	7.5	10	5	7.5	10
有机膦酸盐	4	6	8	4	6	8
异噻唑啉酮，	1.5	2.0	2.5	1.5	2.0	2.5
硝酸离子	2.5	4	6.5	2.5	4	6.5

[表 3] 在水处理过程中，常规组合物溶解的各组分量 (对比实施例 1-3)

组分	量(ppm)		
	对比实验 1	对比实验 2	对比实验 3
吡咯化合物	0	0	1
羧酸盐	0	2.5	0
丙烯酸酯聚合物	0	0	0
有机膦酸盐	0	0	2
异噻唑啉酮	0	0.8	0
硝酸离子	0	6.5	6.5

[表 4] 在水处理过程中，常规组合物溶解的各组分量(对比实施例 4-6)

组分	量(ppm)		
	对比实验 4	对比实验 5	对比实验 6
正磷酸根离子	8	0	0
锌离子	0	0	2
丙烯酸酯聚合物,	0	0	0
有机膦酸盐	0	2	0
异噻唑啉酮,	0.8	0	0.8
硝酸离子	6.5	6.5	6.5

5 在表 1~4 中，有机膦酸盐代表羟基亚乙基二膦酸[LONZA 有限公司产品 HEDP]，和丙烯酸酯聚合物为 Belclenece 400 (FMC 有限公司产品)，和异噻唑啉酮为 SKYBIO WG (SK 化工有限公司产品)。使用的吡咯化合物是苯并三唑，使用的羧酸盐是柠檬酸。分别使用产生正磷酸根、锌离子、硝酸离子、磷酸、氯化锌和硝酸镁的盐。

10 腐蚀测试

用转动腐蚀试验仪进行腐蚀测试。为测试碳钢腐蚀速率，在转速 170 转/分钟、10 毫升/分钟的空气注入及 30°C 的条件下，旋转碳钢测试样品。具有下表 5 所示性质的水样品中，保持表 1 和 2 中所示的本发明水处理组合物的组分浓度，和表 3 和 4 中所示常规的水处理组合物的组分浓度。浸渍碳钢 5 天。根据碳钢的失重测定腐蚀速率[mdd, mg/(dm²·day)]，结果列于表 6 中。

[表 5] 腐蚀测试中使用的水样品

性质	水		
	#1	#2	#3
PH	7.5~8.0		
钙硬度(ppm)	100	200	300
M-碱度(ppm)	80	100	120
总硬度(ppm)	120	240	360
氯离子(ppm)	80	160	240

用 0.1N 氢氧化钠水溶液和 0.05N 硫酸水溶液调节水样 pH 值。分别用氯化钙、碳酸氢钠、硫酸镁和氯化钠调节钙硬度、M-碱度、镁硬度和氯离子量。总硬度代表钙硬度和镁硬度的和。

5 [表 6] 实施例 1-9 和对比实施例 1-6 的腐蚀测试结果

组分	腐蚀速率(mdd)		
	水#1	水#2	水#3
实施例 1	7.68	8.25	9.43
实施例 2	5.35	6.10	7.89
实施例 3	3.73	4.82	5.43
实施例 4	4.86	6.35	7.53
实施例 5	4.98	6.21	6.08
实施例 6	5.96	7.52	7.43
实施例 7	4.56	4.72	4.64
实施例 8	3.86	4.08	4.21
实施例 9	3.08	2.86	3.27
对比实施例 1	312.39	212.29	167.06
对比实施例 2	287.12	198.34	161.18
对比实施例 3	33.28	42.37	58.06
对比实施例 4	20.08	27.48	18.86
对比实施例 5	35.36	45.03	67.94
对比实施例 6	20.08	27.48	18.86

*mdd=mg/(dm²·day)

10 如表 6 所示, 实施例 1~3 组合物的防腐能力极大地优于对比实施例 1~3 的能力。以及实施例 4~9 组合物的防腐能力极大地优于分别包含一碱价正磷酸盐、二碱价正磷酸盐、三碱价正磷酸盐、磷酸或其混合物、 锌盐或有机膦酸盐的对比实施例 4~6 的能力。如此, 在混合状态下本发明均一的多功能水处理组合物是稳定的, 并具有优良的防腐性质。

15 阻垢测试

牢固地密封测试溶液, 并在 75°C 放置 24 小时。用 0.45μm 过滤器过滤测试溶液, 然后通过测量总硬度测定结垢抑制剂效率。 在下表 7 所示性质的水样品中, 保持表 1 和 2 所示本发明的水处理组合

物的组分浓度，和表 3 和 4 所示的常规水处理组合物的组分浓度。用如下数学式 1 计算结垢抑制剂效率，结果列于表 8。

[数学式 1]

$$5 \quad \text{结垢抑制剂效率(\%)} = \text{Ce/Ct} \times 100$$

在数学式 7 中，Ct 代表测试前水样品总硬度，Ce 代表测试后水样品总硬度。

10 [表 7] 在阻垢测试中使用的水样

性质	水		
	#1	#2	#3
钙硬度(ppm)	100	200	300
M-碱度(ppm)	100	200	300
氯离子(ppm)	80	160	240

在表 7 的水样品，用氯化钙调节钙硬度，分别用碳酸氢钠和氯化钠调节 M-碱度和氯离子。

15 [表 8] 实施例 1-9 和对比实施例 1-6 的阻垢测试结果

组分	阻垢效率 (%)		
	水#1	水#2	水#3
实施例 1	100	98	95
实施例 2	100	100	100
实施例 3	100	100	100
实施例 4	98	98	95
实施例 5	100	100	98
实施例 6	100	100	100
实施例 7	100	100	98
实施例 8	100	100	100
实施例 9	100	100	100
对比实施例 1	90	63	33
对比实施例 2	88	68	45
对比实施例 3	93	78	67
对比实施例 4	86	58	29
对比实施例 5	93	78	67
对比实施例 6	86	58	29

如在表 8 所示，按照本发明实施例 1-9 的阻垢效率优于对比实施例 1-6 的效率。

5 微生物抑制测试

在 30°C、170 转/分钟及 10 毫升/分钟的空气注入条件下，将包含 8 种微生物的溶液引入样品中（8 种微生物是：生气肠杆菌 ATCC 13048，大肠杆菌 ATCC 11229，黄色微球菌 ATCC 9341，绿脓假单胞菌 ATCC 15442，克雷伯氏肺炎杆菌 ATCC 1560，edidermis 葡萄球菌 ATCC，金黄色葡萄球菌 ATCC 6538，枯草杆菌 ATCC 6984）。两天后，测量微生物的浓度降低。这时，得到的 10^6 CFU/ml 浓度的微生物溶液，并引入具有表 9 所示性质的水样中，这样微生物浓度为 10^5 CFU/ml。另外在水样品中，保持表 1 和 2 所示本发明的水处理组合物的组分浓度，和表 3 和 4 所示常规水处理组合物的组分浓度。下表 10 列出测量的微生物浓度降低。

[表 9] 在微生物生长抑制测试中使用的水样

性质	水		
	#1	#2	#3
pH	7.5~8.0		
钙硬度(ppm)	100	200	300
M-碱度(ppm)	80	100	120
总硬度(ppm)	120	240	360
氯离子(ppm)	80	160	240
起始微生物数目 (CFU/ml)	10^5	10^5	10^5

[表 10] 实施例 1-9 和对比实施例 1-6 的微生物生长抑制测试结果

组分	微生物数量 (CFU/ml)		
	水#1	水#2	水#3
实施例 1		10^1	10^2
实施例 2	0	0	10^1
实施例 3	0	0	0
实施例 4	10^1	10^2	10^2
实施例 5	0	10^1	10^1
实施例 6	0	0	0
实施例 7	10^1	10^2	10^2
实施例 8	0	10^1	10^1
实施例 9	0	0	0
对比实施例 1	10^7	10^8	10^8
对比实施例 2	10^3	10^4	10^4
对比实施例 3	10^7	10^8	10^8
对比实施例 4	10^3	10^4	10^4
对比实施例 5	10^7	10^8	10^8
对比实施例 6	10^3	10^4	10^4

*CFU/ml=群体形成单位/毫升

5 如表 10 所示, 相对于分别使用微生物生长抑制剂, 或使含有其它材料的微生物生长抑制剂的情况, 如果使用本发明的水处理组合物, 微生物抑制率很高。因此很明显在混合状态下, 本发明水处理组合物是稳定的, 并有更好的微生物生长抑制效应。

10 总之, 对开放循环冷却水系统, 本发明的水处理组合物可同时改进金属防腐、结垢和微生物生长的功能, 而且在贮存或使用期间具有优异的稳定性。

15 本发明的水处理组合物有长期持续的杀菌效力, 及在开放循环的冷却水系统中, 其对所有微生物的杀菌效果是非常有效的。另外, 该组合物能够防止腐蚀反应的阳极反应和阴极反应。因此, 该组合物能有效地降低在金属表面发生的腐蚀。另外, 丙烯酸酯共聚物和有机膦酸盐可改性二价金属盐结垢的晶体结构, 因此可有效地阻垢。所以, 本发明水处理组合物同时改进金属防腐、结垢和微生物生长的性能。