(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117980273 A
(43)申请公布日 2024.05.03

(21)申请号 202280061986.6
(22)申请日 2022.09.14
(30)优先权数据
63/243,927 2021.09.14 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.03.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/043468 2022.09.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/043798 EN 2023.03.23
(71)申请人 埃科莱布美国股份有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 张晓 陈炳志 金宁
(74)专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713
专利代理师 王建秀 刘小立
(51)Int.Cl.
C02F 5/12(2006.01)
C02F 1/66(2006.01)
C02F 101/20(2006.01)
C02F 103/02(2006.01)
C02F 103/10(2006.01)
C02F 103/28(2006.01)
C02F 103/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

用于冷却水处理的固体无磷阻垢缓蚀剂组合物

(57)摘要

一种固体无磷水处理组合物可用于冷却水处理应用。该组合物可包含聚羧酸、聚合物分散剂、可溶性缓蚀剂和荧光示踪剂。该组合物可定义不含磷且具有有效pH的固体,使得当该组合物以2重量%的浓度溶解于水中以形成溶液时,该溶液的pH在1至5的范围内。

CN 117980273 A

1.一种用于冷却水处理的固体无磷水处理组合物,所述组合物包含:

(a)聚羧酸,所述聚羧酸占所述组合物的30重量%至60重量%;

(b)聚合物分散剂,所述聚合物分散剂占所述组合物的15重量%至30重量%;

(c)可溶性缓蚀剂,所述可溶性缓蚀剂占所述组合物的2重量%至25重量%;和

(d)荧光示踪剂;

其中所述组合物:

(i)定义固体;

(ii)不含磷;并且

(iii)具有有效的pH,使得当所述组合物以2重量%的浓度溶解于水中以形成溶液时,所述溶液的pH在1至5的范围内。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物表现出在水中约100%的溶解度,并且在50摄氏度的温度和70%的相对湿度下尺寸稳定至少一个月的时间段。

3.根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述聚羧酸、所述聚合物分散剂、所述可溶性缓蚀剂和所述荧光示踪剂各自基本上均匀地分散在所述固体的整个横截面上。

4.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,所述组合物还包含无水pH调节剂。

5.根据权利要求4所述的组合物,其中所述无水pH调节剂占所述组合物的5重量%至30重量%。

6.根据权利要求4或5所述的组合物,其中所述无水pH调节剂包括碱金属盐。

7.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述组合物具有有效的pH,使得当所述组合物以2重量%的浓度溶解于水中以形成所述溶液时,所述溶液的pH在2.5至4的范围内。

8.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述可溶性缓蚀剂包含含锌化合物、含钼酸盐化合物和三唑中的至少一种。

9.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中可溶性缓蚀剂包含占所述组合物的2重量%至15重量%的三唑以及占所述组合物的2重量%至15重量%的含锌化合物和含钼酸盐化合物中的至少一种。

10.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述固体组合物包括压制固体。

11.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述聚羧酸选自聚天冬氨酸(PASP)、马来酸和丙烯酸的共聚物(MA/AA)、丁烷四羧酸、水解的聚马来酸酐(HPMA)、聚丙烯酸(PAA),以及它们的组合。

12.一种用于冷却水处理的固体无磷水处理组合物,所述组合物包含:

(a)聚羧酸,所述聚羧酸占所述组合物的30重量%至60重量%;

(b)聚合物分散剂,所述聚合物分散剂占所述组合物的15重量%至30重量%;

(c)可溶性缓蚀剂,所述可溶性缓蚀剂占所述组合物的2重量%至25重量%;

(d)荧光示踪剂;和

(e)pH调节剂,

其中所述组合物:

(i)定义压制固体;

(ii)不含磷;

(iii)具有有效的pH,使得当所述组合物以2重量%的浓度溶解于水中以形成溶液时,所述溶液的pH在2.5至4的范围内;并且

(iv)具有跨整个所述组合物基本上均匀分布的组成组分。

13.根据权利要求12所述的组合物,其中所述pH调节剂是无水pH调节剂。

14.根据权利要求12或13所述的组合物,其中所述pH调节剂占所述组合物的5重量%至30重量%。

15.根据权利要求12至14中任一项所述的组合物,其中所述组合物表现出在水中约100%的溶解度,并且在50摄氏度的温度和70%的相对湿度下尺寸稳定至少一个月的时间段。

16.根据权利要求12至15中任一项所述的组合物,其中:

所述聚羧酸选自聚天冬氨酸(PASP)、马来酸和丙烯酸的共聚物(MA/AA)、丁烷四羧酸、水解的聚马来酸酐(HPMA)、聚丙烯酸(PAA),以及它们的组合;

所述聚合物分散剂选自丙烯酸和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AA-AMPS)钠盐的共聚物;聚环氧琥珀酸钠;以及马来酸和丙烯酸的共聚物(MA/AA);并且

所述可溶性缓蚀剂包含含锌化合物、含钼酸盐化合物和三唑中的至少一种。

17.一种处理冷却水系统的方法,所述方法包括:

将固体无磷水处理组合物添加到水源中以形成溶液,所述固体无磷水处理组合物包含占所述组合物30重量%至60重量%的聚羧酸、占所述组合物15重量%至30重量%的聚合物分散剂、占所述组合物2重量%至25重量%的可溶性缓蚀剂和荧光示踪剂,其中形成所述溶液包括形成pH在1至5范围内的溶液;以及

在含水系统内施用所述溶液。

18.根据权利要求17所述的方法,其中将所述固体无磷水处理组合物添加到所述水源中以形成所述溶液包括在贮槽中形成所述溶液,并且在所述含水系统中施用所述溶液包括将所述溶液从所述贮槽分配到所述含水系统中。

19.根据权利要求17或18所述的方法,其中所述含水系统包括冷却塔、散热器、一个或多个管道、水夹套、脱盐膜、冷凝器、蒸发器、泵或储存容器中的一者或多者。

20.根据权利要求17至19中任一项所述的方法,其中在所述含水系统中施用所述溶液包括使水在所述含水系统中再循环。

21.根据权利要求17至20中任一项所述的方法,其中所述组合物还包含无水pH调节剂。

22.根据权利要求21所述的方法,其中所述无水pH调节剂占所述组合物的5重量%至30重量%。

23.根据权利要求17至22中任一项所述的方法,其中:

所述聚羧酸选自聚天冬氨酸(PASP)、马来酸和丙烯酸的共聚物(MA/AA)、丁烷四羧酸、水解的聚马来酸酐(HPMA)、聚丙烯酸(PAA),以及它们的组合;

所述聚合物分散剂选自丙烯酸和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AA-AMPS)钠盐的共聚物;

聚环氧琥珀酸钠;以及马来酸和丙烯酸的共聚物(MA/AA);并且

所述可溶性缓蚀剂包含含锌化合物、含钼酸盐化合物和三唑中的至少一种。

用于冷却水处理的固体无磷阻垢缓蚀剂组合物

[0001] 交叉引用

[0002] 本申请要求2021年9月14日提交的美国临时专利申请63/243,927号的权益,其全部内容以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本公开涉及用于水系统的处理组合物,并且更具体地涉及用于冷却水系统的无磷处理组合物。

背景技术

[0004] 在各种工厂中,冷却水系统通常用于冷却通过热交换器或冷凝器的工艺流体。由于水管理不良,热交换器或冷凝器可能被腐蚀或具有水垢或生物膜生长。热交换器上的腐蚀、水垢和生物膜生长可导致热交换器效率和运行寿命的显著降低。由于这些原因及其它原因,冷却水系统的操作者可利用化学处理程序来帮助防止水垢形成、微生物形成、泥状沉积物和/或腐蚀。

[0005] 廉价的无机磷酸盐常用于冷却水处理程序。这包括使用正磷酸盐作为阴离子缓蚀剂以及使用复合磷酸盐作为阴极缓蚀剂。当使用时,正磷酸盐通常以磷酸形式或者其钠盐或钾盐中的一种的形式提供。

[0006] 虽然含磷酸盐的处理可以帮助有效地管理含水系统,但是磷酸盐是微生物(诸如蓝细菌和藻类)的关键营养物质。磷被认为是地表水体(包括湖泊和河流)中藻类的主要生长限制营养物质。由于湖泊和河流中的磷营养物质导致的过量生物质生长可能引起光穿透减少、有机生长退化以及随后水中氧气的耗尽。为了帮助应对这些问题,地区和国家政府已经颁布了越来越严格的磷排放限制措施。

发明内容

[0007] 一般而言,本公开涉及固体无磷水处理组合物以及用于使用此类组合物处理水(例如在再循环水系统中)的相关技术。水处理组合物能够抑制在与处理的水源接触的表面上形成水垢和腐蚀沉积物。水处理组合物由不含磷的组成成分配制,从而允许将水处理组合物添加到源水中而不增加源水中的磷浓度。当经处理的水源随后排放到例如地表水体(诸如河或湖)时,这对于遵守磷排放法规是有益的。

[0008] 本公开的无磷水处理组合物经专门配制以促进固体处理组合物的形成。换句话说,水处理组合物以固相组合物的形式提供。可使用分配器将固体水处理组合物现场引入源水。在将处理组合物引入待处理的源水之前,分配器可以用或可以不用稀释剂减小固体处理组合物的尺寸和/或溶解固体处理组合物。与使用液体制剂相比,将无磷水处理组合物配置为固体可减小组合物的体积,使得固体处理组合物的运输和储存比可比较的液体制剂更容易且更经济。

[0009] 该固体无磷水处理组合物可在一定范围的储存条件(包括相对高的温度和湿度条

件)下,在预期储存时间段期间表现出优异的尺寸稳定性。此外,该固体无磷水处理组合物可以表现出在水中基本上完全的溶解度,从而确保该固体无磷水处理组合物基本上完全溶解在其中加入该组合物的源水中。

[0010] 固体无磷水处理组合物可包含以下一种或多种:阴极缓蚀剂、阳极缓蚀剂、成膜缓蚀剂、阻垢剂、分散剂、控制活性剂浓度的荧光剂、确保所有成分在分配溶液中保持可溶的pH调节剂、防止微生物在分配溶液中生长的防腐剂和/或帮助固体块形成的填料。某些组成成分可行使多种前述功能。

[0011] 例如,固体无磷水处理组合物可被配制为包含聚羧酸、聚合物分散剂、可溶性缓蚀剂和荧光示踪剂。水处理组合物可任选地具有一种或多种另外的组成成分,诸如pH调节剂、填料/粘合剂、和/或杀生物剂。在一些具体实施中,组成成分可以在组合物中行使多种功能,诸如pH调节剂和填料。固体无磷水处理组合物可以是pH受控的,例如,用于在水处理组合物溶解时提供具有阈值pH的所得溶液。固体无磷水处理组合物的pH可通过多种方式进行pH控制,诸如通过在配制的水处理组合物中选择和掺入一种或多种酸化的组成组分和/或通过在组合物中掺入一种或多种pH调节组分,其作用在于改变由固体组合物形成的所得溶液的pH。

[0012] 在一些具体实施中,当固体组合物以2重量%的浓度溶解时,控制固体无磷水处理组合物的pH以产生pH在约1至约5范围内的所得溶液。例如,可控制固体无磷水处理组合物的pH以产生pH在约2至约4范围内的所得溶液。不受任何特定理论的束缚,据信控制无磷水处理组合物的pH至目标酸化范围可有助于提供有效的固体无磷水处理组合物。控制组合物的pH可帮助固体组合物在使用前保持结构和尺寸稳定性,防止固体的过早崩解,并且还促进组合物在使用期间在水中基本上完全溶解。

[0013] 在一些具体实施中,配制固体无磷水处理组合物以提供具有足够低的pH的所得溶液以确保组合物在水中基本上完全溶解。如果所得溶液的pH高于上限阈值,则溶液可能表现出浑浊,表明处理组合物的不完全溶解。未充分溶解在待处理水中的固体水处理组合物部分可能无法用于提供对水的处理功能,导致水处理不足和/或浪费处理组合物。在一些具体实施中,配制固体无磷水处理组合物以提供具有足够高的pH以有助于防止pH相关的沉积物形成(诸如低pH腐蚀形成)的所得溶液,以及/或者为水处理设施中的人员提供足够安全的所得溶液。

[0014] 在一个示例中,描述了适用于冷却水处理的固体无磷水处理组合物。该组合物包含占组合物30重量%至60重量%的聚羧酸、占组合物15重量%至30重量%的聚合物分散剂、占组合物2重量%至25重量%的可溶性缓蚀剂;以及荧光示踪剂。该示例规定组合物定义固体,其不合磷并且具有有效的pH,使得当该组合物以2重量%的浓度溶解于水中以形成溶液时,该溶液的pH在1至5的范围内。

[0015] 在另一个示例中,描述了用于冷却水处理的固体无磷水处理组合物。该组合物包含占组合物30重量%至60重量%的聚羧酸、占组合物15重量%至30重量%的聚合物分散剂、占组合物2重量%至25重量%的可溶性缓蚀剂、荧光示踪剂和pH调节剂。该示例规定组合物定义压制固体,其不含磷,具有有效的pH,使得当该组合物以2重量%的浓度溶解于水中以形成溶液时,该溶液的pH在2.5至4的范围内,并且具有跨整个组合物基本上均匀分布的组成组分。

[0016] 在另一个示例中,描述了一种处理冷却水系统的方法。该方法包括将固体无磷水处理组合物添加到水源中以形成溶液。该固体无磷水处理组合物包含占组合物30重量%至60重量%的聚羧酸、占组合物15重量%至30重量%的聚合物分散剂、占组合物2重量%至25重量%的可溶性缓蚀剂,以及荧光示踪剂。该示例规定形成溶液包括形成pH在1至5范围内的溶液。该示例性方法还涉及在含水系统中施用该溶液。

[0017] 一个或更多个示例的细节阐述于下文描述中。本发明的其它特征、目的和优点将从该描述和权利要求变得显而易见。

具体实施方式

[0018] 如本文所用,根据本发明用于处理的术语"水"包括多种来源,诸如淡水、池塘水、海水、盐水或卤水源、再生水等。术语"水"还被理解为任选地包括新水源和再生水源两者,以及用于根据本公开的组合物进行处理的水的任何组合。在一些实施方案中,再生水是指包含来自先前使用(例如,先前的热交换循环作为传热介质)的再生水和在先前使用(例如,在热交换循环中作为传热介质)中未使用的水两者的水的混合物,诸如淡水、池塘水、海水等。

[0019] 如本文所用,术语"无磷"、"不含磷"及其各种含义是指组合物中存在不超过痕量的磷,具体地小于0.1重量%,诸如小于0.05重量%、小于0.01重量%或小于0.001重量%。

[0020] 如本文所用,术语"重量百分比"、"wt%"、"以重量计的百分比"、"重量%"以及其变化形式是指呈以下形式的物质浓度:物质的重量除以组合物的总重量并乘以100。应当理解,如本文所使用的,"百分比"、"%"等旨在与"重量百分比"、"重量%"等同义。

[0021] 如本文所用,在描述本公开的实施方案时采用的修饰例如组合物中的成分的量、浓度、和类似值以及其范围的术语"约",是指可能由于以下原因而发生的数值量的变化:例如,通过用于制备化合物、组合物、浓缩物或使用制剂的典型测量和处理程序;通过在这些程序中由于疏忽造成的错误;通过起始材料或用于进行所述方法的成分的制造、来源或纯度的差异,以及类似接近的考虑因素。术语"约"还涵盖由于具有特定起始浓度的制剂或混合物的老化而相差的量,以及由于混合或处理具有特定起始浓度的制剂或混合物而相差的量。

[0022] 本公开一般涉及无磷水处理组合物,其以固相提供并用于处理含水系统以抑制含水系统中水垢和腐蚀沉积物的形成。待用处理组合物处理的含水系统通常可为冷却水系统,该系统向一个或多个工艺供应水,在该工艺中,来自相对热的工艺流的热能经由分开的换热表面传递到相对冷的水流。在一些具体实施中,根据本公开的水处理组合物可以用于开放式循环冷却水系统,诸如包括一个或多个经由蒸发冷却来冷却水的冷却塔的开放式循环冷却水系统。

[0023] 固体无磷水处理组合物通常可包含聚羧酸、聚合物分散剂和可溶性缓蚀剂。聚羧酸可用作阻垢剂。可溶性缓蚀剂可以是阴极缓蚀剂、阳极缓蚀剂、组合的阴极和阳极缓蚀剂(例如,双极膜)、和/或成膜抑制剂,其在各种情况下可溶于水。该组合物还可包含用于跟踪和控制待处理水系统中的处理化学品的量的荧光示踪剂。水处理组合物可包含多种另外的组成组分,诸如pH调节剂和/或填料、杀生物剂等。水处理组合物所包含的各种组分可不含磷。因此,整个固体水处理组合物可为无磷的。

[0024] 水处理组合物的组成组分中的每一者可以以固体形式提供并混合在一起。在混合并形成所得固体无磷水处理组合物后,该组合物可在整个固体中是化学均匀的。换句话讲,固体水处理组合物的每个部分可以具有与固体水处理组合物的每个其它部分基本上相同的相对重量百分比的相同构成组分。

[0025] 根据本公开的固体水处理组合物包含至少一种固体无磷多羧酸作为阻垢剂。在不同的具体实施中,水处理组合物可包含单一固体无磷聚羧酸,或者可包含两种或更多种固体无磷聚羧酸的混合物。基于水处理组合物的总重量计,水处理组合物的聚羧酸组分可占水处理组合物的约25重量%至约70重量%,诸如约30重量%至约60重量%、约30重量%至约40重量%、约40重量%至约50重量%或约50重量%至约60重量%。

[0026] 聚羧酸组分可以是羧酸或具有至少两个羧基部分的分子的残基,例如二羧酸、三羧酸、四羧酸。在一些示例中,聚羧酸组分是共聚物。共聚物可以包含两种或更多种单体的聚合残基、基本上由两种或更多种单体的聚合残基组成或由两种或更多种单体的聚合残基组成。两种或更多种单体可以包括第一单体和不同于第一单体的第二单体,该第一单体包含羧酸或其残基、基本上由羧酸或其残基组成或由羧酸或其残基组成。第一单体可以包括羧酸或具有至少一个羧基部分的分子的残基、其盐或其共轭碱。羧酸可以包含单个羧基部分或多个羧基部分(例如,二羧酸,诸如马来酸等)。

[0027] 如本文所用,术语"共聚物"是指由两种、三种或更多种单体形成的聚合物和在它们的聚合物主链中具有两种、三种或更多种不同亚基的聚合物。本发明的组合物可包含(甲基)丙烯酸类聚合物,例如丙烯酸均聚物、甲基丙烯酸均聚物和/或由包含这两种单体的混合物形成的共聚物。

[0028] 适合用作水处理组合物的羧酸组分的羧酸可包括以下酸、基本上由以下酸组成、或由以下酸组成:例如二羧酸诸如马来酸或马来酸酐、富马酸、衣康酸;戊烯二酸、粘康酸、琥珀酸或任何其它不饱和二羧酸或其酸酐;三羧酸或更高级羧酸,诸如柠檬酸、乌头酸或具有三个或更多个羧酸部分的任何其它羧酸;或具有至少两个羧酸部分的任何其它单体。

[0029] 在一些示例中,羧酸组分是可以包含两种或更多种单体的聚合残基、基本上由两种或更多种单体的聚合残基组成或由两种或更多种单体的聚合残基组成的共聚物。两种或更多种单体可以包括至少一种单体和不同于第一单体的第二单体,该至少一种单体包含羧酸或其残基、基本上由羧酸或其残基组成或由羧酸或其残基组成。用作第一单体的合适的羧酸可以包括以下物质、基本上由以下物质组成或由以下物质组成:例如,烷基丙烯酸,诸如甲基丙烯酸、丁烯酸(例如巴豆酸)、戊烯酸、丙烯酸,或能够聚合的任何其它不饱和一元羧酸;二羧酸,诸如马来酸或马来酸酐、富马酸、衣康酸;戊烯二酸、粘康酸、琥珀酸或能够聚合的任何其它不饱和二羧酸或其酸酐;三羧酸或更高级羧酸,诸如柠檬酸、乌头酸或具有三个或更多个羧酸部分的任何其它羧酸;或具有至少一个羧基部分的任何其它单体;前述中的任一种的盐或前述中的任一种的共轭碱。在一些实施方案中,第一单体由前述羧酸、其盐或其共轭碱中的任一者之一形成。例如,第一单体可以包括前述羧酸中的任一者的羧酸盐(例如,二羧酸盐)。

[0030] 可常用作固体水处理组合物的聚羧酸的聚羧酸具体示例包括聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酰胺、丙烯酰胺基甲基丙烷磺酸酯/丙烯酸共聚物(AMPS/AA)、聚马来酸/丙烯酸共聚物(MA/AA)、聚马来酸/丙烯酸/丙烯酰胺基甲基丙烷磺酸酯三元共聚物(PMA/AA/AMPS)、水解

的聚马来酸酐、马来酸-丙烯酸共聚物、丙烯酸-羟丙基丙烯酸酯共聚物、丁烷四羧酸、丙烯酰胺基磺酸(AMPS)、苯乙烯磺酸钠(SSS)、和/或磺基苯基甲代烯丙基醚(SPME)。

[0031] 在一些具体实施中,聚天冬氨酸(PASP)化合物用作固体水处理组合物中的聚羧酸组分。术语"聚天冬氨酸"是指其中天冬氨酸残基的摩尔百分比为聚合物中亚基总数的至少约20%,诸如聚天冬氨酸化合物中亚基总数的至少约60%、至少约70%或至少约80%的共聚物。在一些示例中,至少约80%的聚天冬氨酸亚基是α-天冬氨酸亚基和/或β-天冬氨酸亚基。例如,β-形式的天冬氨酸亚基的比例可以大于约50%,诸如大于70%。

[0032] 除了具有聚天冬氨酸单元之外,聚天冬氨酸还可以包含其它重复单元,例如苹果酸亚基、马来酸亚基和/或富马酸亚基。在一些实施方案中,聚天冬氨酸还可以包含基于一种或多种共聚单体计少量(通常不超过约20%且通常不超过约10%的亚基)的聚合物的亚基,该共聚单体诸如谷氨酸、聚羧酸、脂肪酸、多元羟基羧酸、一元多羟基羧酸和糖羧酸。

[0033] 聚天冬氨酸化合物的其它示例包括通过使马来酸、多元羧酸、氨和多胺反应并用碱金属氢氧化物将所得聚合物水解并转化成盐而制备的聚天冬氨酸的共聚物。用于此类方法的合适的聚羧酸包括己二酸、柠檬酸、富马酸、苹果酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、草酸、庚二酸、衣康酸、壬二酸、十二烷二酸、辛二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和邻苯二甲酸。合适的多胺通常包含至少一个伯氨基团,例如多胺诸如二亚乙基三胺、聚氧亚烷基胺二胺和三胺、三聚氰胺、烷基二胺(例如,乙二胺和己二胺)和烷基三胺。

[0034] 根据本公开的固体水处理组合物包含至少一种固体无磷聚合物分散剂。在一些实施方案中,聚合物分散剂还包含羧酸部分,其中固体水处理组合物的聚合物分散剂组分不同于组合物的单独羧酸组分。基于水处理组合物的总重量计,水处理组合物的聚合物分散剂组分可占水处理组合物的约10重量%至约40重量%,诸如约15重量%至约30重量%、约15重量%至约20重量%或约20重量%至约30重量%。

[0035] 通常,聚合物分散剂是高电荷聚合物,其有助于防止小颗粒附聚成较大的团块,该较大的团块更容易沉积在表面上。分散的机理可以是电荷增强或空间稳定。通过电荷增强的分散增加了溶液中所有颗粒所具有的负电荷。例如,低分子量阴离子聚合物在水中吸附到颗粒表面上,从而增加颗粒的负电荷。增加的表面电荷有助于防止固体的附聚和沉降。颗粒表面上吸附的聚合物还有助于通过对其它颗粒产生物理屏障来防止附聚。这种屏障作用类似于弹性垫,其有助于防止颗粒粘在一起并且是一种空间效应,这取决于所吸附的聚合物的结构和分子量。

[0036] 无磷聚合物分散剂可以通过静电排斥和空间稳定两者来起作用。一些聚合物分散剂可以起到分散剂的作用以防止悬浮物质的沉积而不提供显著的阻垢作用;用作聚合物分散剂的其它聚合物可以提供阻垢和分散剂功能。

[0037] 在一些具体实施中,聚合物分散剂为共聚物,该共聚物为两种或更多种单体的聚合残基,其中之一为羧酸或其残基,且其中的第二单体为磺酸或其残基。第一单体可以包括羧酸或具有至少一个羧基部分的分子的残基、其盐或其共轭碱。羧酸可以包括单个羧基部分或多个羧基部分(例如,二羧酸,诸如马来酸等)。用作第一单体的合适的羧酸可以包括以下物质、基本上由以下物质组成或由以下物质组成:例如,烷基丙烯酸,诸如甲基丙烯酸、丁烯酸(例如巴豆酸)、戊烯酸、丙烯酸,或能够聚合的任何其它不饱和一元羧酸;二羧酸,诸如马来酸或马来酸酐、富马酸、衣康酸;戊烯二酸、粘康酸、琥珀酸或能够聚合的任何其它不饱

和二羧酸或其酸酐;三羧酸或更高级羧酸,诸如柠檬酸、乌头酸或具有三个或更多个羧酸部分的任何其它羧酸;或具有至少一个羧基部分的任何其它单体;前述中的任一种的盐或前述中的任一种的共轭碱。

[0038] 第一单体可构成共聚物的约55mol%或更多,诸如共聚物的约55mol%至约99mol%、约60mol%至约98mol%、约70mol%至约95mol%、约80mol%至约99mol%、约90mol%至约97mol%、约93mol%至约99mol%、约96mol%至约99mol%,约92mol%至约94mol%、约83mol%至约87mol%、约88mol%至约92mol%、约93mol%至约96mol%、约95mol%至约98.5mol%、约60mol%、约70mol%、约80mol%、约85mol%、约90mol%、约92.9mol%、约93.3mol%、约95mol%、约96mol%、约96.4mol%、约98.4mol%,或约98.5mol%或更少。

[0039] 共聚物的第二单体包含磺酸或其残基、基本上由磺酸或其残基组成、或者由磺酸或其残基组成。磺化酸可包括磺化酸部分、其盐,或其共轭碱。适合的磺化酸可包括ATBS、磺基苯乙烯、乙烯基磺酸、甲基烯丙基磺酸、前述的盐(例如甲基烯丙基磺酸钠或ATBS钠盐),或前述的共轭碱(例如甲基烯丙基磺酸盐)。

[0040] 第二单体可构成共聚物的约45mol%或更少,诸如共聚物的约0.01mol%至约45mol%、约1mol%至约40mol%、约20mol%至约30mol%、约0.01mol%至约15mol%、约0.01mol%至约10mol%、约0.01mol%至约5mol%、约2mol%至约4mol%、约1mol%至约5mol%、约5mol%至约15mol%、约10mol%至约15mol%、约5mol%至约10mol%、约18mol%至约22mol%、约13mol%至约17mol%、约8mol%至约12mol%、约3mol%至约7mol%、约2mol%、约3mol%、约3.6mol%、约3.7mol%、约4mol%、约5mol%、约10mol%、约15mol%、约20mol%、约20mol%或更少,或约10mol%或更少。

[0041] 作为一个具体示例,固体无磷聚合物分散剂可以是丙烯酸和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AA-AMPS)的共聚物。可使用的其它示例性固体无磷聚合物分散剂包括聚环氧琥珀酸和/或马来酸与丙烯酸的共聚物(MA/AA)。在各种示例中,固体无磷聚合物分散剂可以包括三元共聚物和/或四元共聚物。

[0042] 根据本公开的固体水处理组合物还可包含至少一种固体无磷水溶性缓蚀剂。一般而言,缓蚀剂通过在金属表面上形成钝化层来保护金属。钝化层润湿金属表面,这又防止金属接触流体的腐蚀作用。通常,缓蚀剂制剂可含有各种脂族有机表面活性剂分子,包括胺、季胺、咪唑啉、酰胺、羧酸或者它们的组合。

[0043] 可用于固体无磷水处理组合物的示例性缓蚀剂包括唑类(例如三唑)、锌盐、钼酸盐,以及它们的组合。唑类的具体示例包括苯并三唑、甲苯基三唑和巯基苯并噻唑。锌盐的具体示例包括氯化锌、硫酸锌和硝酸锌。钼酸盐的具体示例包括碱土金属钼酸盐,诸如钼酸钠。

[0044] 在一些具体实施中,缓蚀剂是或包括取代的和/或氢化的苯并三唑和甲苯基三唑。例如,缓蚀剂可包括烷基苯并三唑、烷基甲苯三唑、烷氧基苯并三唑、烷氧基甲苯三唑、硝基苯并三唑、硝基甲苯三唑、卤代苯并三唑、卤代甲苯三唑、氢化苯并三唑、氢化甲苯三唑、其酸或盐或者它们的组合。缓蚀剂不含磷。

[0045] 烷基或烷氧基苯并三唑可具有附接至唑的氮原子或附接至芳环的碳原子的1至6个烷基取代基,并且烷基取代基可以是C1至C12烷基。例如,烷基苯并三唑可包括丁基苯并

三唑、戊基苯并三唑、己基苯并三唑、庚基苯并三唑、辛基苯并三唑,或者它们的组合。

[0046] 烷基甲苯三唑可有1至5个烷基取代基附接至唑的氮原子或附接至芳环的碳原子,并且烷基取代基可以是C1至C12烷基。例如,烷基甲苯三唑可包括丁基甲苯三唑、戊基甲苯三唑、己基甲苯三唑、庚基甲苯三唑、辛基甲苯三唑,或者它们的组合。

[0047] 固体水处理组合物可利用除上述物质之外或代替上述物质的其它缓蚀剂,诸如咪唑啉化合物、季铵化合物、吡啶鎓化合物,或者它们的组合。咪唑啉可以是例如衍生自二胺的咪唑啉(诸如乙二胺(EDA)、二乙烯三胺(DETA)、三乙烯四胺(TETA)等)和长链脂肪酸(如妥尔油脂肪酸(TOFA))。合适的季铵盐包括但不限于四甲基铵盐、四乙基铵盐、四丙基铵盐、四丁基铵盐、四己基铵盐、四辛基铵盐、苄基三甲基铵盐、苄基三乙基铵盐、苯基三甲基铵盐、苯基三乙基铵盐、鲸蜡基苄基二甲基铵盐、十六烷基三甲基铵盐、二甲基烷基苄基季铵盐、单甲基二烷基苄基季铵盐,或三烷基苄基季铵盐,其中烷基基团具有约6至约24个碳原子,约10至约18个碳原子,或约12至约16个碳原子。季铵盐可以是苄基三烷基季铵盐、苄基三乙醇胺季铵盐,或苄基二甲基氨基乙醇胺季铵盐。

[0048] 基于水处理组合物的总重量计,水处理组合物的缓蚀剂组分可占水处理组合物的约2重量%至约25重量%,诸如约8重量%至约25重量%、约10重量%至约20重量%、约10重量%至约15重量%、约12.5重量%至约17.5重量%、或约15重量%至约20重量%。在一个示例中,固体水处理组合物仅包含选自含锌化合物(例如,锌盐)、含钼酸盐化合物(例如,钼酸盐)和三唑(例如,苯并三唑、甲苯基三唑)的单一缓蚀剂。在其它示例中,固体水处理组合物包含多种缓蚀剂的组合,包含含锌化合物(例如,锌盐)和含钼酸盐化合物(例如,钼酸盐)中的至少一种,以及至少一种三唑(例如,苯并三唑、甲苯基三唑)

[0049] 例如,固体水处理组合物可包含占组合物的2重量%至15重量%,诸如约4重量%至约6重量%、约5重量%至约8重量%、或约10重量%至约12重量%的至少一种三唑,以及占组合物的2重量%至15重量%,例如约4重量%至约6重量%、约5重量%至约8重量%、约8.5重量%至约11.5重量%、或约10重量%至约12重量%的含锌化合物和含钼酸盐化合物中的至少一种。

[0050] 根据本公开的固体水处理组合物还可包含荧光示踪剂。包含荧光示踪剂允许确定和/或监测待处理水中的组合物的量。这可有助于操作者确定在水源中递送的处理组合物的量和/或在使用期间消耗的处理组合物的量。荧光计、UV波谱仪,或其它荧光材料检测仪器可用于确定水源中的荧光示踪剂的量,并且通过扩展确定其中的水处理聚合物的比例。这类设备可用于连续监测系统中的荧光示踪剂的浓度或可用于按需(例如随机地或以选定间隔)监测所述浓度。

[0051] 荧光示踪剂可作为添加到组合物中的单独的固体组分和/或通过将荧光标记剂添加到上述聚合物中的一种而在组合物中提供。当作为单独组分提供时,基于水处理组合物的总重量计,荧光示踪剂可占水处理组合物的小于5重量%,诸如小于1重量%,或小于0.5重量%,例如约0.1重量%至约1重量%,或约0.2重量%至约0.8重量%。当通过标记单独的功能性聚合物组分来提供荧光示踪剂时,荧光示踪剂的重量可作为单独的功能性聚合物组分的重量的一部分包含在组合物中。

[0052] 可使用的示例性固体荧光示踪剂包括1,3,6,8-芘四磺酸四钠盐、荧光素、和萘二磺酸二钠盐。在一个具体示例中,用于固体水处理组合物的荧光示踪剂是1,3,6,8-芘四磺

酸四钠盐。

[0053] 当使用标记剂时,用标记剂标记(例如聚合)聚合化合物。可将标记剂聚合到本文公开的聚合物中的任一种中。适合的标记剂可包括含萘、含蒽、含喹啉、含异喹啉、含吲哚、含芘、含苯并咪唑、含香豆素、含荧光素、含喹喏啉、含占吨翁、含二吡咯亚甲基硼、含白曼、含若丹明,或含萘二甲酰亚胺的一种或多种单体。可用于荧光标记聚合物的特定单体包括但不限于4-甲氧基-N-(3-N′,N′-二甲氨基丙基)萘二甲酰亚胺(季盐)、N-烯丙基-4-(2-N′,N′-二甲氨基乙氧基)萘二甲酰亚胺(甲基硫酸根季盐)、4-甲氧基-N-(3-N′,N′-二甲氨基丙基)萘二甲酰亚胺(烯丙基氯季盐)、5-烯丙氧基-4′-羧基-1,8-萘并基-1′,2′-苯并咪唑、6-乙烯基苄氧基-4′-羧基-1,8-萘并基-1′,2′-苯并咪唑、4-甲氧基-N-(3-N′,N′-二甲氨基丙基)萘二甲酰亚胺(2-羟基-3-烯丙氧基丙基季盐)、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺和2-(氯甲基)喹啉的季铵盐、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺和9-(氯甲基)蒽的季铵盐、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺和2-(氯甲基)苯并咪唑的季铵盐、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺和4-(溴甲基)芘的季铵盐、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺和1-(氯甲基)萘的季铵盐、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺的任何另外的季铵盐和先前列出的荧光发色团的卤代烷基衍生物、或能够与聚合物中的任一种聚合的任何其它荧光分子,标记剂可占聚合物的小于约10mol%,诸如小于约1mol%、小于约0.1mol%、或小于约0.01mol%。

[0054] 根据本公开的固体无磷水处理组合物可以是pH受控的,例如,用于在水处理组合物溶解时提供具有阈值pH的所得溶液。固体无磷水处理组合物的pH可通过多种方式进行pH控制,诸如通过在配制的水处理组合物中选择和掺入一种或多种酸化和/或碱组成组分和/或通过在组合物中掺入一种或多种固体无磷pH调节组分,其作用在于改变由固体组合物形成的所得溶液的pH。当使用时,一种或多种固体无磷pH调节组分还可在组合物中起到填料的作用,例如,增加活性组成组分分散于其中的水处理组合物的体积。

[0055] 在不同的制剂中,包含在固体水处理组合物中的pH调节组分可以是酸、碱和/或中性盐。在组合物中使用的一种或多种pH调节组分的选择和相对量可根据组合物中包含的其它特定组成组分和由那些其它组成组分提供的溶液pH而变化。可以使用的pH调节组分的示例包括但不限于碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱土金属氢氧化物、碱土金属碳酸盐、碱土金属碳酸氢盐、碱金属硫酸盐、碱土金属硫酸盐、碱金属硫酸氢盐、碱土金属硫酸氢盐、碱金属和/或碱土金属硅酸盐、无机酸、氨基磺酸和/或有机酸(例如,乳酸、乙酸、甲酸、柠檬酸、草酸、尿酸、苹果酸、酒石酸)。在一些具体实施中,用于组合物的一种或多种pH调节组分选自碱金属硫酸盐、碱土金属硫酸盐、碱金属硫酸氢盐、碱土金属硫酸氢盐、氨基磺酸、碱土金属碳酸盐、柠檬酸,以及它们的组合。

[0056] 一种或多种pH调节组分可以以固体形式提供,并与固体水处理组合物中包含的其它组成组分结合。一种或多种pH调节组分可以是含水形式或无水形式。使用无水pH调节组分可有助于降低所得固体水处理组合物的吸水性,这可有助于固体水处理组合物的稳定性(例如,在运输和储存期间)。

[0057] 固体无磷水处理组合物的组成组分(添加或不添加一种或多种pH调节组分)可有效地形成达到目标pH阈值和/或在目标pH范围内的所得溶液。例如,当固体组合物以2重量%的浓度溶解时(溶液中固体组合物的重量除以形成溶液的固体组合物和水的组合重量),所得溶液的pH可以为至少0.5,诸如至少1.0、至少1.5、至少2.0、至少2.5、至少3.0、至

少3.5、至少4.0或至少4.5。除此之外或另选地,所得溶液的pH可以为小于6.0,诸如小于5.0、小于4.5、小于4.0、小于3.5、小于3.0或小于2.5。在一些示例中,所得溶液的pH在约1.0至约5.0,诸如约1.5至约4.5、约2.0至约4.0、约2.0至约3.0、或约3.0至约4.0的范围内。虽然在2重量%的具体示例性浓度下讨论前述pH值,但在实践中可在其它浓度水平下使用固体水处理组合物,而不偏离本公开的范围。

[0058] 包含在固体水处理组合物(当使用时)中的一种或多种pH调节组分的量可根据由组合物的其它组成组分产生的pH和目标pH阈值和/或目标pH范围而变化。在一些示例中,基于水处理组合物的总重量计,该组合物的pH调节组分的量占水处理组合物的约5重量%至约30重量%,诸如约5重量%至约15重量%、约8重量%至约12重量%、约12.5重量%至约17.5重量%或约20重量%至约30重量%。

[0059] 固体无磷水处理组合物可包含多种其它任选的添加剂。作为一个示例,组合物可包含杀生物剂。基于水处理组合物的总重量计,水处理组合物可具有小于1重量%的杀生物剂,诸如小于约0.5重量%,或小于约0.2重量%,诸如约0.01重量%至约0.2重量%的水处理组合物。合适的杀生物剂可包含但不限于氧化杀生物剂和非氧化杀生物剂。合适的非氧化杀生物剂包括例如醛(例如,甲醛、戊二醛和丙烯醛)、胺型化合物(例如,季胺化合物和椰油二胺)、卤代化合物(例如,2-溴-2-硝基丙烷-3-二醇(溴硝醇)和22-二溴-3-次氮基丙酰胺(DBNPA))和硫化合物(例如,异噻唑酮、氨基甲酸酯和甲硝哒唑)。合适的氧化杀生物剂包括例如次氯酸钠、三氯异氰尿酸、二氯异氰尿酸、次氯酸钙、次氯酸锂、氯化乙内酰脲、稳定化次溴酸钠、活化溴化钠、溴化乙内酰脲、二氧化氯、臭氧和过氧化物。

[0060] 作为另一个示例,固体无磷水处理组合物可包含表面活性剂。基于组合物的总重量,组合物可包含约0.1重量%至10重量%、约0.5重量%至约5重量%、或约0.5重量%至约4重量%的表面活性剂。合适的表面活性剂包括但不限于阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂包括烷基芳基磺酸盐、烯烃磺酸盐、链烷烃磺酸盐、醇硫酸盐、醇醚硫酸盐、烷基羧酸盐和烷基醚羧酸盐,以及烷基和乙氧基化烷基磷酸酯,以及单烷基和二烷基磺化丁二酸盐和磺化琥珀酰胺酸盐。非离子表面活性剂包括醇烷氧基化物;烷基酚烷氧基化物;乙烯、丙烯和丁烯氧化物的嵌段共聚物;烷基二甲胺氧化物;烷基-双(2-羟乙基)胺氧化物;烷基酰胺丙基二甲胺氧化物;烷基酰胺丙基-双(2-羟乙基)胺氧化物;烷基多葡萄糖苷;聚烷氧基化甘油酯;脱水山梨糖醇酯和聚烷氧基化脱水山梨糖醇酯;以及烷酰基聚乙二醇酯和二酯。在其它示例中,组合物不包含表面活性剂。

[0061] 作为另一个示例,固体无磷水处理组合物可包含填料和/或粘合剂。可以使用的示例性填料和/或粘合剂包括水合螯合剂,诸如水合氨基羧酸盐、水合多元羧酸盐或水合阴离子聚合物、水合柠檬酸盐或水合酒石酸盐等,以及碱金属碳酸盐。例如,可使用的示例性填料包括硫酸钠、氯化钠、硅酸盐、淀粉、糖、C1-C10亚烷基二醇诸如丙二醇等。可以使用的粘合剂的示例包括碳酸盐、有机乙酸盐(诸如氨基羧酸盐)等。在其它示例中,组合物不包含单独的填料和/或粘合剂。

[0062] 下表1提供可用于配制根据本公开的示例性固体无磷水处理组合物的示例性组成组分。该表包括示例性分子,其中一种或多种可用于每种组合物组分,以及组合物中每种组分的示例性重量范围。组合物可包含表中的组分和/或化学品、基本上由表中的组分和/或化学品组成或由表中的组分和/或化学品组成。

[0063] 表1

[0064]

组合物组分	组分的示例性化学品	成分的示例性量(重量%，基于组合物重量)
聚羧酸	聚天冬氨酸(PASP)；马来酸和丙烯酸的共聚物(MA/AA)；丁烷四羧酸；水解聚马来酸酐(HPMA)；聚丙烯酸(PAA)	25重量%-70重量%，诸如30重量%-60重量%、30重量%-40重量%、40重量%-50重量%、或50重量%-60重量%
聚合物分散剂	丙烯酸和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AA-AMPS)钠盐的共聚物，聚环氧琥珀酸钠：马来酸和丙烯酸的共聚物(MA/AA)	10重量%-40重量%，诸如15重量%-30重量%、15重量%-20重量%、或20重量%-30重量%

[0065]

可溶性缓蚀剂	氯化锌；硫酸锌七水合物；钼酸钠；苯并三唑；甲苯基三唑；氨基磺酸；硫酸氢钠	2重量%-25重量%，诸如8重量%-25重量%、10重量%-20重量%、10重量%-15重量%、12.5重量%-17.5重量%、或15重量%-20重量%
pH调节剂	无水柠檬酸；硫酸钠；碳酸钠；氨基磺酸	5重量%-30重量%，诸如5重量%-15重量%、8重量%-12重量%、12.5重量%-17.5重量%、或20重量%-30重量%
荧光示踪剂	1,3,6,8-芘四磺酸四钠盐	0.1重量%-1重量%，诸如0.2重量%-0.8重量%
杀生物剂	甲基异噻唑啉酮；甲基氯异噻唑啉酮；戊二醛	小于0.5重量%，诸如小于0.2重量%，或0.01重量%-0.2重量%

[0066] 根据本公开的固体无磷水处理组合物的各个组成组分可混合并形成固体结构，诸如固体块。固体可通过多种技术形成，诸如压制、浇铸和/或挤出。组成组分可以液体形式获得和/或可以液体形式获得并干燥(例如，经由喷雾干燥、转筒干燥、烘箱干燥或其它干燥方法以将液体组分转化成固体至粉末)。

[0067] 固体无磷水处理组合物可通过按适当比率共混干燥组成成分或在适当聚结系统中聚结材料来制成。粒化材料可通过在适当粒化设备中压缩固体粒状或聚结材料以产生适

当尺寸粒化材料来制造。固体块和浇铸固体块材料可以通过将预先硬化的材料块或在容器内硬化成固体块的可浇铸液体引入容器中来制备。容器示例包括一次性塑料容器或水溶性膜容器。组合物的其它适合的包装包括柔性袋、小包、收缩包装以及诸如聚乙烯醇的水溶性膜。

[0068] 可使用分批或连续混合系统形成固体无磷水处理组合物。在一个示例中,单螺杆或双螺杆挤出机用于在高剪切下组合和混合一种或多种组分以形成均相混合物。在一些实施方案中,加工温度处于或低于组分的熔融温度。所加工的混合物可通过成形、浇铸或其它合适手段,从混合器分配,由此组合物硬化成固体形式。根据所属领域已知的方法,可以根据基质的硬度、熔点、材料分布、晶体结构和其它类似特性来表征基质的结构。一般来说,根据本公开加工的固体组合物在其整个质量中的成分分布方面基本上为均质的且在尺寸上为稳定的。

[0069] 在挤出方法中,将一种或多种液体和/或固体组分引入到最终混合系统中,并且连续混合,直到组分形成其中组分在其整个质量中分布的大体上均质的半固体混合物。然后将混合物从混合系统排出,进入或通过模具或其它成形装置。然后对产物进行包装。

[0070] 在浇铸方法中,将一种或多种液体和/或固体组分引入到最终混合系统中,并且连续混合,直到组分形成其中组分在其整个质量中分布的大体上均质的液体混合物。一旦混合完成,就将产物转移到发生固化的包装容器中。

[0071] 在压制固体方法中,可流动固体(诸如粒状固体或其它颗粒固体)在压力下组合。在压制固体方法中,组合物的可流动固体放到成形件(例如模具或容器)中。该方法可以包括温和地压制在成形件中的可流动固体以产生无磷水处理组合物。可通过砌块机或转盘压力机等施加压力。压力可以在约1psi至约2000psi、约1psi至约300psi、约5psi至约200psi或约10psi至约100psi下施加。在某些实施方案中,该方法可采用低至大于或等于约1psi、大于或等于约2psi、大于或等于约5psi或者大于或等于约10psi的压力。如本文所用,术语"psi"或"磅/平方英寸"是指施加到被压制的可流动固体的实际压力,并且并非指在进行压制的设备中的点处测量的表压或液压压力。该方法可以包括固化步骤以产生固体无磷水处理组合物。如本文中所提到,将包含可流动固体的未固化组合物压缩以提供构成可流动固体的颗粒之间充足的表面接触,使得未固化组合物将固化成稳定的组合物。充足数量的微粒(例如颗粒)彼此接触提供有效制备稳定的固体组合物的颗粒彼此的结合。包括固化步骤可包括允许压制固体固体化一时间段,诸如几小时或约1天(或更久)。在另外的方面,该方法可包括振动模型或模具中的可流动固体。

[0072] 术语"固体"意指硬化组合物不流动并且在中等应力或压力或仅仅重力下将基本上保持其形状。固体可呈多种形式,诸如粉末、薄片、颗粒、丸粒、片剂、菱形片、冰球形圆块、团块、砖块、固体块、单位剂量或本领域的技术人员已知的另一种固体形式。固体浇铸组合物和/或压制的固体组合物的硬度范围可以从相对致密且坚硬的熔融固体产品(例如,像混凝土)的硬度到表征为硬化糊剂的稠度。

[0073] 另外,术语"固体"是指组合物在固体组合物的预期储存和使用的条件下的状态。根据本公开的固体组合物在升高的温度和湿度储存条件下可保持尺寸稳定。例如,固体组合物可在50摄氏度的温度和70%相对湿度下保持尺寸稳定至少一个月的时间段,诸如至少两个月、至少6个月或至少一年(例如一个月至一年的时间段)。术语"尺寸稳定的"是指当暴

露于包装保护之外的注明环境条件下达受试时间段时,固体组合物在任何测量尺寸上的尺寸变化不超过1%。

[0074] 所得固体无磷水处理组合物可采取包括但不限于以下的形式:浇铸固体产品;挤出、模制或成型的固体粒料、块、片剂、粉末、颗粒、薄片;压制固体;或所形成的固体随后可被研磨或形成粉末、颗粒或薄片。在一些示例中,水处理组合物形成重量为至少10克,诸如至少100克、至少1千克或至少10千克的固体。例如,组合物可以形成质量为1千克至100千克,诸如1千克至25千克的固体。

[0075] 固体组合物可提供稳定的功能性材料来源。在一些实施方案中,可以将固体组合物溶解在例如水溶液介质中,以产生浓缩溶液。可以将溶液导引到贮藏容器中以用于稍后使用和/或稀释,或可以将其直接施用到使用点处。例如,在冷却水应用中,可将固体无磷处理组合物溶解以形成浓缩溶液。溶解于水中的固体组合物的量可有效地产生浓缩溶液,该浓缩溶液具有基于水和处理组合物的组合重量计,在0.1重量%至5重量%和约1重量%至约3重量%的范围内的处理组合物的浓度。在许多应用中,贮槽的实际尺寸可在几升(例如,2升至4升)至约20升的范围内,但其它尺寸应用也是可能的。

[0076] 固体无磷水处理组合物可基本上完全溶解在将该组合物加入的水中。该组合物的示例可表现出在将其加入的水中约100%的溶解度。在1小时或更短的时间段内,诸如30分钟或更短、15分钟或更短、10分钟或更短、5分钟或更短、2分钟或更短、1分钟或更短、30秒或更短、20秒或更短、10秒或更短、或5秒或更短,固体组合物可溶解在将其加入的水中。加入固体组合物的水可以任选地混合以帮助和加速溶解。加入组合物的水的温度可以变化,并且在一些示例中,可以在20摄氏度至80摄氏度的范围内,诸如20至30摄氏度、30至40摄氏度、40至50摄氏度、50至60摄氏度、60至70摄氏度、或70至80摄氏度。

[0077] 本文所公开的固体无磷水处理组合物可用于含水系统,诸如脱盐系统、冷却系统(例如冷却塔、散热器、热管等)、管道、钻井设备(例如钻柱、钻探泥浆等)、跟踪和压裂设备、纸或纸浆加工系统、废水处理系统、水纯化系统、餐具洗涤、蒸发器、冷凝器、过滤、采矿、水软化、泵、储存容器或使用水源或接触其中的一个或多个表面的任何其它系统。在使用期间,当水源的结垢和/或形成和/或促进腐蚀的内容物发生浓缩(例如,通过蒸发)和/或发生热冲击时,腐蚀条件增强,腐蚀开始,并且水垢从与之接触的水源沉积在含水系统的表面上。此类表面可包括管道、储存容器、散热器、热管、过滤器、消化器、冷凝器的内部,冷却塔的外部,或接触水源的任何其它表面。含水系统的表面可包括金属、塑料、玻璃、橡胶或乳胶、玻璃纤维、混凝土或石材、或任何其它适于容纳、运输或过滤水的材料。

[0078] 用本文所公开的固体无磷水处理组合物处理的含水系统的表面可包括金属,诸如铁、钢(例如不锈钢、碳钢或镀锌钢)、铜、铅、锌(例如阳极化管)、铝或适用于含水系统的任何其它金属;塑料,诸如聚乙烯(例如PEX)、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯等;玻璃(例如玻璃储存容器)、橡胶或乳胶(橡胶软管或管);玻璃纤维;混凝土或石材;或适于容纳、运输或过滤水的任何其它材料。术语"碳钢"是指其中与铁的主要合金成分是碳的钢,其中碳钢包含约0.1重量%至约2.1重量%的碳。

[0079] 待使用如本文所公开的组合物处理的水源可在其中包括一种或多种腐蚀剂/结垢剂,其中该一种或多种腐蚀剂/结垢剂包括以下物质、基本上由以下物质组成、或由以下物质组成:二氧化碳、硫化氢、有机硫化合物、金属离子、金属络合物诸如含水金属离子、金属

螯合物和/或有机金属络合物、铝离子、铵离子、钡离子、铬离子、钴离子、亚铜离子、铜离子、钙离子、亚铁离子、铁离子、氢离子、铅离子、镁离子、锰离子、钼离子、镍离子、钾离子、钠离子、锶离子、钛离子、铀离子、钒离子、锌离子、溴离子、碳酸根离子、氯酸根离子、氯离子、亚氯酸根离子、连二硫酸根离子、氟离子、次氯酸根离子、碘离子、硝酸根离子、亚硝酸根离子、氧化物离子、高氯酸根离子、过氧化物离子、磷酸根离子、亚磷酸根离子、硫酸根离子、硫化物离子、亚硫酸根离子、碳酸氢根离子、磷酸氢根离子、亚磷酸氢根离子、硫酸氢根离子、亚硫酸氢根离子、碳酸、盐酸、硝酸、硫酸、亚硝酸、亚硫酸、过氧酸、磷酸、氨、溴、二氧化碳、氯气、二氧化氯、氟气、氯化氢、硫化氢、碘、二氧化氮、一氧化氮、氧气、臭氧、二氧化硫、过氧化氢、多糖,或者它们的组合。水源中的每种腐蚀剂/结垢剂或一种或多种腐蚀剂/结垢剂的总量可以至少约10ppm,诸如至少约50ppm、至少约100ppm、至少约300ppm、至少约500ppm、至少约1000ppm、至少约2000ppm、至少约5000ppm、至少约10,000ppm、至少约20,000ppm或小于约100,000ppm的浓度存在。

[0080] 本文所公开的固体无磷水处理组合物可抑制腐蚀,诸如由与包含腐蚀剂的水源接触所引起的腐蚀或可引起腐蚀的腐蚀条件。本文所公开的固体无磷水处理组合物还可抑制水垢的形成,诸如由以下物质形成的水垢:碳酸钙;碳酸镁;硫酸钙;硫酸钡;碳酸钡;氟化钙;钙、镁、铝或铁的硅酸盐;等;或已知在含水体系中形成的任何其它水垢。在这些之前公开的固体无磷水处理组合物在不使用磷或含磷化合物(例如磷酸盐)的情况下发挥作用。

[0081] 在一些应用中,水源的pH为7至14,诸如约7至约10、约10至14、约9至约11、约7至约9、或约7至约8。在一些其它应用中,水源的pH为0至7,诸如约1至约6、约5至6、约4至约5、约3至约4、约2至约3、或约1至约2。

[0082] 在一些具体实施中,其中使用固体无磷水处理组合物的源水是冷却系统,包括水夹套、散热器、管道、热管、泵、冷却塔等中的一种或多种。当水源循环通过含水系统并且在其一个或多个部分上蒸发时,总溶解固体含量随着通过系统的每次循环逐渐浓缩。如果不进行处理,其中的腐蚀/结垢材料可达到它们开始腐蚀和/或结垢与其接触的表面的浓度。可将固体无磷水处理组合物添加到源水中以抑制或防止由水源的构成(例如,pH和/或溶解的固体)引起的腐蚀(例如,点蚀或氧化)和/或结垢。

[0083] 水源和添加到其中的无磷水处理组合物可保持在封闭系统或开放系统中,用来自系统外部的另外的水(例如,补充水)补充,和/或可循环出系统(例如,排放水)并用来自系统外部的另外的水和/或无磷水处理组合物替换。水源和/或水处理组合物的这种维护、补充和去除允许使用者选择性地控制水源中组合物的浓度和/或含水系统中腐蚀或结垢的量或速率。

[0084] 在一个应用中,抑制腐蚀和水垢的方法包括分配固体无磷水处理组合物,诸如本文所公开的那些水处理组合物中的任何一种。该方法可包括提供水源,诸如本文所公开的任何水源。该方法包括将固体无磷水处理组合物分配在水源中。在一些示例中,通过使用研磨机或其它机械装置将固体无磷水处理组合物减小尺寸,以将较大的固体块减小为粉末或小的固体块,从而增加用于溶解的固体的表面积。在任一种情况下,固体组合物可与源水混合,例如通过将固体放置在源水中和/或将源水喷到固体上。组合物和源水的组合可以混合。混合可包括分批、连续或递增(例如补充、按需或根据监测)加料中的一种或多种。

[0085] 固体无磷水处理组合物可在水源中以多种浓度水平使用,诸如以水处理组合物的

约0.05ppm至约1000ppm(例如,0.05ppm至约50ppm)的浓度,例如约0.05ppm至约10ppm、约0.05ppm至约3ppm、约0.05ppm至约5ppm、约1ppm至约5ppm、约2ppm至约10ppm、约5ppm至约20ppm、约15ppm至约30ppm、约20ppm至约40ppm、约30ppm至约50ppm、约50ppm至约100ppm、约1ppm至约30ppm、约10ppm至约100ppm、约50ppm至约500ppm、约100ppm至约1000ppm、小于约1000ppm、小于约500ppm、小于约100ppm、小于约30ppm、小于约10ppm、或小于约5ppm。

[0086] 该方法可包括使处理组合物和水循环通过含水系统,诸如本文所公开的任何含水系统或其组件。例如,混合物可通过水夹套或管道循环。在一个实施方案中,该方法包括将混合物再循环通过含水系统并选择性地将处理组合物内容物和/或水补充到系统中以保持、降低或增加处理组合物的浓度。在使用期间,可通过使用荧光剂和设备(例如,荧光计)来监测处理组合物的浓度,从而确定水源中的浓度。

[0087] 以下实施例可以提供关于根据本公开的组合物和技术的另外的细节。

[0088] 实施例

[0089] 制备一系列固体无磷水处理组合物,其包括N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺(HPMA)、可从艺康集团的Nalco Water公司商购获得的标记高应力聚合物(tHSP2)、苯并三唑和氯化锌。将组合物以3重量%的浓度溶解在水中。将组合物在pH下溶解在水中。将pH从pH 10逐步调节至pH 2。当pH高于约6时,所测试的参数pH的结果显示为浑浊溶液,表明组合物的组分之间的不相容性和/或不完全溶解。从约pH 6和更低的pH开始,溶液澄清,表明组分完全溶解,具有良好的腐蚀/水垢控制性能。