



MD 1754 Z 2024.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1754** (13) **Z**
(51) Int.Cl.: C23F 11/08 (2006.01)
C23F 11/10 (2006.01)
C23F 11/12 (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)
C07C 281/10 (2006.01)
C07D 307/48 (2006.01)
C07C 65/10 (2006.01)
C07F 15/02 (2006.01)
C07F 3/00 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ

(21) Nr. depozit: s 2023 0058 (22) Data depozit: 2023.07.25	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2024.05.31, BOPI nr. 5/2024
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: LOZAN Vasile, MD; PARȘUTIN Vladimir, MD; COVALI Alexandr, MD; GORINCIOI Viorina, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de protecție a oțelului de coroziune în apă

(57) Rezumat:

Invenția se referă la domeniul protecției metalelor contra coroziunii în apă și poate fi utilizată pentru a inhiba coroziunea în sistemele închise de conducte din oțel.

Procedeu de protecție a oțelului de coroziune în apă constă în introducerea combinată sau succesivă în mediul apos, care este în contact cu suprafețele de oțel, a unui compus cu formula $[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]$, unde SalH^- este monoanionul de salicilat, Sal^{2-} - dianionul de salicilat, iar DMA - dimetilacetamida, și a furacilinei, respectiv în concentrații de 0,05...0,75 și 0,05...0,2 g/L.

Rezultatul tehnic constă în reducerea semnificativă a pierderilor de coroziune de până la 17 ori și suprimarea uniformă a coroziunii în timp.

Revendicări: 1

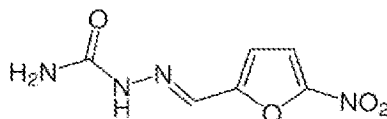
MD 1754 Z 2024.12.31

Descriere:

- Invenția se referă la domeniul protecției metalelor contra coroziunii în apă și poate fi utilizată pentru a inhiba coroziunea în sistemele închise de conducte din oțel.
- Este cunoscut faptul, că apa naturală sau cea tratată, care conține ioni activi de clorură și sulfat, este un mediu destul de agresiv, în care coroziunea oțelului are loc într-un ritm sporit. Astfel, în apa din apeductul orașului Chișinău, care conține, mg/L: Ca^{2+} - 42,5, Mg^{2+} - 19,5, HCO_3^- - 97,6, SO_4^{2-} - 203,7, Cl^- - 56,7, cu un conținut total de săruri de 0,457 g/L, viteza de coroziune a oțelului cu carbon la 8 ore de testare este ridicată, ajungând la 21 g/m²·zi. Odată cu creșterea timpului de expunere, rata de coroziune scade (de exemplu, la 12 g/m²·zi la 24 de ore, 6,6 g/m²·zi la 72 de ore și 4,0 g/m²·zi la 240 de ore de testare) datorită formării pe suprafața de corodare a peliculei de oxid-hidroxid a produselor de coroziune, precum și a calcitului CaCO_3 . Deși ionii de SO_4^{2-} provoacă o coroziune generală, destul de uniformă, pe suprafața interioară a conductelor se pot forma adâncituri din cauza prezenței ionilor activi de clor în apă. În unele cazuri acestea pot fi străpunse, ceea ce poate cauza avarii în sistemele de conducte. Mai mult decât atât, fierul ionizat, trecând în apă și acumulându-se acolo, înrăutățește calitatea apei (Паршутин В. В., Шолтоян Н. С., Сидельникова С. П., Володина Г. Ф. Ингибирование бороглоконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст. 3 в воде. I. Коррозия в условиях естественной аэрации и принудительной конвекции. Электронная обработка материалов, 1999, №5, p. 42-56).
- Se cunoaște utilizarea acidului salicilic (o-hidroxibenzoic) în calitate de inhibitor al coroziunii fierului și oțelului-carbon în acidul sulfuric [1]. Astfel, la coroziunea fierului în acidul sulfuric de 2,2 H la 20°C și la concentrația inhibitorului de 1,6% (16 g/L) gradul de protecție constituie 19%, iar la coroziunea oțelului-carbon în acid de 15% și concentrația inhibitorului de 5% (50 g/L) gradul de protecție constituie 66,5%.
- Totuși, concentrațiile inhibitorilor sunt destul de mari, iar gradul de protecție al metalului corodat nu este suficient.
- Este cunoscut că acidul acetilsalicilic la o concentrație de 60 mg/L reduce viteza de coroziune a oțelului de 2 ori [2]. Cu toate acestea, această reducere nu este suficientă pentru micșorarea coroziunii.
- O alegere mai bună în calitate de inhibitor al coroziunii oțelului în apă este utilizarea salicilatului de sodiu [3]. El servește ca un inhibitor al coroziunii destul de efectiv, deși puțin mai slab decât benzoatul de sodiu utilizat pe scară largă, care asigură o protecție pe o gamă mai largă de temperaturi și valori ale pH-ului.
- Dezavantajul acestui inhibitor constă în aceea că sunt necesare concentrații suficient de mari. Astfel, concentrația minimă de protecție a salicilatului de sodiu pentru oțel-10 în apă distilată este aproape 0,13 g/L, iar în apa de robinet - de 8 g/L. Mai mult decât atât, cu cât e mai mare conținutul de carbon în oțel, cu atât e mai mare concentrația minimă de protecție. Astfel, pentru protecția oțelului instrumental Y8 în apă distilată, concentrația necesară este de aproape 1,3 g/L, iar în apa de robinet - 128 g/L.
- Cea mai apropiată soluție este procedeul cu utilizarea complexului heterotrinuclear, $[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]_n$ în baza acidului salicilic în calitate de inhibitor al coroziunii oțelului în apă, la concentrații de 0,05...0,75 g/L, unde SalH^- reprezintă monoanionul de salicilat, Sal^{2-} - dianionul de salicilat, iar DMA - dimetilacetamida [4].
- Dezavantajele acestui procedeu sunt valorile relativ scăzute ale coeficientului de frânare γ , precum și neuniformitatea gradului de suprimare a coroziunii în timp. O scădere deosebit de accentuată a valorilor γ se observă odată cu creșterea timpului de testare până la 240 de ore.
- Problema pe care o soluționează invenția constă în elaborarea unui procedeu care ar asigura o reducere semnificativă a pierderilor la coroziune a oțelului în sistemele închise de conducte prin care circulă apa cu utilizarea în calitate de inhibitor al coroziunii a unui amestec în baza unui compus salicilat heterotrinuclear de FeSr_2 .
- Problema se soluționează prin procedeul de protecție contra coroziunii în apă al sistemelor închise de conducte din oțel, care prevede introducerea combinată sau succesivă a doi inhibitori în mediul apos ce contactează cu suprafețele de oțel, totodată în calitate de inhibitori se utilizează salicilatul heterotrinuclear de FeSr_2 la concentrații de 0,05...0,75 g/L și furacilina $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ în concentrații de 0,05...0,2 g/L.
- Salicilatul heterotrinuclear are formula $[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]$, unde SalH^- este monoanionul de salicilat, Sal^{2-} - dianionul de salicilat, iar DMA - dimetilacetamida, fiind cunoscută obținerea lui (Горинчой В. В., Туртэ К. И., Симонов Ю. А., Шова С. Г., Линковский Я.,

Шофранский В. Н. Гетероядерные {Fe-Ba, Fe-Sr} салицилатные комплексы. Синтез, строение и физико-химические свойства. Координационная химия, 2009, v. 35, № 4, p. 283-290).

Furacilina sau nitrofuralul este un produs comercial utilizat în calitate de remediu antimicrobian și reprezintă semicarbazona 5-nitrofurfuralului:



Rezultatul tehnic al invenției prezintă o reducere semnificativă a pierderilor de coroziune de până la 17 ori și suprimarea uniformă a coroziunii în timp, datorită efectului sinergic al interacțiunii componentelor incluse în amestecul inhibitor format din salicilat heterotrineruclear de FeSr₂ și furacilină.

Avantajele invenției constau în faptul că în procedeul propus de protecție a oțelurilor de coroziune în apă se utilizează o combinație a doi compuși accesibili, care acționează sinergic.

Exemplu de realizare a invenției

Testarea coroziunii probelor de oțel St. 3 cu dimensiunea de 50×25×3 mm a fost efectuată prin scufundarea lor completă, la aceeași adâncime, în prezența aerului. În prealabil, suprafața probelor a fost supusă șlefuirii. Pierderile de masă în urma coroziunii au fost înregistrate gravimetric. Efectul acționării inhibitorului a fost apreciat prin rata de coroziune k , ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ ore})$) și valoarea coeficientului de frânare $\gamma = k/k_1$, unde k , k_1 - ratele de coroziune a metalului, respectiv fără/cu utilizarea inhibitorului. Acest coeficient indică cu cât se micșorează rata de coroziune în rezultatul acționării inhibitorului.

Influența concentrației componentelor inhibitorului și timpul testării asupra parametrilor procesului de coroziune a oțelului (St. 3) în apă sunt prezentate în tabelele de mai jos.

Tabelul 1

Influența complexului salicilat heteronuclear asupra parametrilor procesului de coroziune a oțelului St. 3 în apă

Concentrația de inhibitor, g/L	Timpul de testare, τ , ore	Rata de coroziune, k , $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ ore}$	Coeficientul de frânare, γ
0	8	21,0	-
	24	12,0	-
	72	6,6	-
	240	4,0	-
0,05	8	3,8	5,5
	24	2,1	5,7
	72	1,4	4,7
	240	0,85	4,7
0,1	8	3,0	7,0
	24	1,67	7,2
	72	0,89	7,4
	240	0,65	6,15
0,25	8	2,85	7,4
	24	1,5	8,0
	72	0,86	7,7
	240	0,78	5,13
0,5	8	2,1	10,0
	24	1,08	11,1
	72	0,62	10,65
	240	0,7	5,7
0,75	8	2,05	10,24
	24	1,0	12,0
	72	0,6	11,0
	240	0,68	5,9

Din datele tabelului 1 reiese că valorile γ nu depășesc valoarea 12 la o concentrație de 0,75 g/L și 24 de ore de testare. În același timp, la toate concentrațiile (în special 0,25...0,75 g/L), se observă o scădere bruscă a valorilor coeficientului de frânare după 240 de ore de testare, ceea ce indică o epuizare rapidă a inhibitorului și o scădere ulterioară a protecției anticorozive.

Tabelul 2

Influența furacilinei asupra procesului de coroziune a oțelului St. 3 în apă

Concentrația de furacilină, g/L	Timpul de testare, τ , ore	Rata de coroziune, k, g/m ² · 24 ore	Coefficientul de frânare, γ
0	8	21,0	-
	24	12,0	-
	72	6,6	-
	240	4,0	-
0,05	8	7,24	2,9
	24	3,43	3,5
	72	1,74	3,8
	240	1,0	4,0
0,1	8	5,68	3,7
	24	2,5	4,8
	72	1,4	4,7
	240	0,8	5,0
0,2	8	4,67	4,5
	24	2,35	5,1
	72	1,37	4,82
	240	0,77	5,2

- 5 Din datele din tabelul 2 reiese că valorile maxime ale coeficientului de frânare se ating la concentrația furacilinei de 0,2 g/L și nu depășesc valoarea de 5,2 la 240 de ore de testare. Totodată, în majoritatea cazurilor se observă o amplificare a acțiunii furacilinei asupra procesului de coroziune odată cu creșterea duratei de testare. Valoarea dată este maximală și este condiționată de limita de solubilitate a furacilinei în apă.

Tabelul 3

- 10 Influența acțiunii combinate a salicilatului heterotrinuclear de FeSr₂ și a furacilinei asupra procesului de coroziune a oțelului St. 3 în apă

Concentrația salicilatului heterotrinuclear, g/L	Concentrația furacilinei, g/L	Timpul de testare, ore	Rata de coroziune, k, g/m ² · 24 ore	Coefficientul de frânare, γ
0	0	8	21,0	-
		24	12,0	-
		72	6,6	-
		240	4,0	-
0,05	0,05	8	3,23	6,5
		24	1,76	6,8
		72	0,971	6,8
		240	0,563	7,1
	0,1	8	3,0	7,0
		24	1,62	7,4
		72	0,868	7,6
		240	0,5	8,0
	0,2	8	2,88	7,3
		24	1,54	7,8
		72	0,805	8,2
		240	0,455	8,8
0,1	0,05	8	2,69	7,8
		24	1,43	8,4
		72	0,725	9,1
		240	0,421	9,5
	0,1	8	2,47	8,5
		24	1,29	9,3
		72	0,68	9,7
		240	0,385	10,4
	0,2	8	2,36	8,9
		24	1,26	9,5

		72 240	0,653 0,367	10,1 10,9
0,25	0,05	8 24 72 240	2,19 1,101 0,574 0,331	9,6 10,9 11,5 12,1
		8 24 72 240	2,02 1,0 0,52 0,308	10,4 12,0 12,7 13,0
	0,1	8 24 72 240	1,963 0,992 0,512 0,303	10,7 12,1 12,9 13,2
		8 24 72 240	1,641 0,968 0,482 0,286	12,8 12,4 13,7 14,0
	0,2	8 24 72 240	1,556 0,851 0,443 0,268	13,5 14,1 14,9 14,9
		8 24 72 240	1,429 0,755 0,407 0,244	14,7 15,9 16,2 16,4
	0,5	8 24 72 240	1,603 0,857 0,455 0,272	13,1 14,0 14,5 14,7
		8 24 72 240	1,5 0,822 0,44 0,263	14,0 14,6 15,0 15,2
	0,75	8 24 72 240	1,364 0,715 0,388 0,239	15,4 16,8 17,0 16,74

Datele din tabelul 3 demonstrează faptul că utilizarea unui amestec din acești compuși, pe de o parte, crește valorile coeficientului de frânare în comparație cu analogul proxim și, pe de altă parte, permite creșterea gradului de protecție a oțelului cu creșterea duratei de testare. Mai mult, acest efect se observă la toate concentrațiile de furacilină. Limita sa superioară este de 0,2 g/L, condiționată de limita de solubilitate în apă a furacilinei.

Astfel, a fost elaborat un procedeu efectiv de combatere a coroziunii oțelului în apă, care permite reducerea semnificativă a pierderilor de coroziune în conductele închise din oțel.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия, 1968, p. 55
2. Прокофьева Г.Н., Путильский В.В., Винарчик Я. Об увеличении срока службы оборудования в замкнутых системах водоснабжения. Вестник Киевского Политехнического Института, 1981, №18, p. 52-53
3. Богатырева Е.В., Балекин С.А. Салицилат натрия как замедлитель коррозии стали в нейтральных средах. Журнал прикладной химии, 1959, №5 (32), p. 1071-1076
4. MD 4321 B1 2015.01.31

(57) Revendicări:

Procedeu de protecție a oțelului de coroziune în apă, care constă în introducerea combinată sau succesivă în mediul apos, care este în contact cu suprafețele de oțel, a unui compus cu formula $[\text{FeSr}_2(\text{SalH})(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]$, unde SalH^- este monoanionul de salicilat, Sal^{2-} - dianionul de salicilat, iar DMA - dimetilacetamida, și a furacilinei, respectiv în concentrații de 0,05...0,75 și 0,05...0,2 g/L.

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: s 2023 0058

(22) Data depozit: 2023.07.25

(71) Solicitant: **INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD**

(54) Titlu: **Procedeu de protecție a oțelului de coroziune în apă**

II. Clasificarea obiectului invenției:

(51) **Int.Cl:** *C23F 11/08* (2006.01) *C07D 307/48* (2006.01)

C23F 11/10 (2006.01) *C07C 65/10* (2006.01)

C23F 11/12 (2006.01) *C07F 15/02* (2006.01)

C23F 11/14 (2006.01) *C07F 3/00* (2006.01)

C07C 281/10 (2006.01)

III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)

MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stânga/dreapta):

C23F, C07C 281/10, C07D 307/48, C07C 65/10, C07F 15/02, C07F 3/00

salicilat heteronuclear FeSr₂, furacilina, nitrofural

EA (Еаратис):

гетероядерный салицилат FeSr₂, фурацилин, нитрофура

IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

google.com

V. Documente considerate a fi relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия, 1968, p. 55	1
A, D	Прокофьева Г.Н., Путильский В.В., Винарчик Я. Об увеличении срока службы оборудования в замкнутых системах водоснабжения. Вестник Киевского Политехнического Института, 1981, №18, p. 52-53	1
A, D	Богатырева Е.В., Балезин С.А. Салицилат натрия как замедлитель коррозии стали в нейтральных средах. Журнал прикладной химии, 1959, №5 (32), p. 1071-1076	1
A, D, C	MD 4321 B1 2015.01.31	1

A	Gorinchoy V., Lozan V., Parshutin V., Sholtoyan N., Kovali A., Chernysheva N. Inhibition of steel corrosion by iron-strontium salicylate complex in water. Conferința "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chișinău, Moldova, 8-9 octombrie 2015, p. 75, găsit în Internet la 01.02.2024, URL: https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/101747	1
* categoriile speciale ale documentelor citate:		
A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția	
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată	
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet	
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție	
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete	
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri	
Data finalizării documentării: 01.02.2024		
Specialistă principală, GUȘAN Ala		Document semnat digital