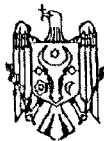




MD 1025 Z 2016.11.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1025** (13) **Z**
(51) Int.Cl: *C23F 11/08* (2006.01)
C23F 11/12 (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

(21) Nr. depozit: s 2015 0136 (22) Data depozit: 2015.09.30	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2016.04.30, BOPI nr. 4/2016
(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: LOZAN Vasile, MD; PARȘUTIN Vladimir, MD; ȘOLTOIAN Nicolae, MD; CERNÎȘEVA Natalia, MD; COVALI Alexandr, MD (73) Titulari: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) **Inhibitor de coroziune a oțelului în apă**

(57) **Rezumat:**

1

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

Conform invenției, se revendică aplicarea dihidrazidei acidului succinic în calitate de

2

inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,025...0,75 g/L.

Revendicări: 1

MD 1025 Z 2016.11.30

(54) Inhibitor of steel corrosion in water**(57) Abstract:**

1

The invention relates to the field of metal protection against corrosion in water and can be used for inhibition of corrosion in closed steel pipeline systems.

According to the invention, the use of succinic acid dihydrazide is claimed as an

2

inhibitor of steel corrosion in water, at a concentration of 0.025...0.75 g/L.

Claims: 1

(54) Ингибитор коррозии стали в воде**(57) Реферат:**

1

Изобретение относится к области защиты металлов от коррозии в воде и может быть использовано для ингибирования коррозии в замкнутых системах стальных трубопроводов.

2

Согласно изобретению, заявляется применение дигидразида янтарной кислоты, в качестве ингибитора коррозии стали в воде при концентрации 0,025...0,75 г/л.

П. формулы: 1

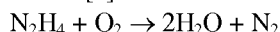
Descriere:

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

5 Este cunoscut faptul că apa naturală sau cea tehnică conține ioni de Cl^- și SO_4^{2-} și este un mediu destul de agresiv, în care coroziunea oțelului decurge cu o viteză relativ mare. De exemplu, apa din conductele de apă din mun. Chișinău conține (mg/L): Ca^{2+} - 72,5, Mg^{2+} - 19,5, HCO_3^- - 97,6, SO_4^{2-} - 203,7, Cl^- - 56,7, conținutul total al sărurilor fiind de 0,457 g/L. Viteza de coroziune a oțelului „Ст. 3” la expunerea lui în astfel de
10 apă timp de 8 ore este mare, atingând valoarea de 21,0 g/m²·24 ore. La mărirea timpului de expunere viteza de coroziune se micșorează (de exemplu până la 12 g/m²·24 ore la expunerea timp de 24 ore, 6,6 g/m²·24 ore la expunerea timp de 72 ore, 4 g/m²·24 ore la expunerea timp de 240 ore), datorită formării pe suprafața supusă coroziunii a unei pelicule oxido-hidroxidice din produsele coroziunii, precum și depunerii calcitului CaCO_3 (Паршутин В. В., Шолтоян Н. С., Сидельникова С. П., Володина Г. Ф. Ингибирование бороглоконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст. 3 в воде. Коррозия в условиях естественной аэрации и принудительной конвекции. Электронная обработка материалов, 1999, nr. 5, p. 42-56).

15 Ionii SO_4^{2-} cauzează o coroziune totală, destul de uniformă, dar în prezența ionilor de Cl^- (ca un agent de activare), la suprafața internă a țevelor se pot forma pittinguri adânci, care în unele cazuri pot fi transversale, ceea ce poate duce la situații accidentale. În plus, fierul ionizat se acumulează în apă, diminuând calitatea acesteia.

În calitate de inhibitor de coroziune este cunoscută hidrazina ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$), acțiunea
25 căreia se bazează pe legarea oxigenului dizolvat în apă, reducând astfel viteza de coroziune [1]:



Dezavantajele acestui inhibitor constau în faptul că influența lui se manifestă la temperaturi relativ înalte (60...100°C) sau la adăugarea unor catalizatori determinați, în
30 afară de aceasta inhibitorul este toxic, necesitând în timpul lucrului o precauție deosebită. Aceasta complică mult exploatarea lui în sistemele închise de conducte.

Mai preferențială este aplicarea derivaților dihidrazidei ai acizilor carboxilici în calitate de inhibitori de coroziune.

35 Este cunoscut că hidrazidele, derivați ai acizilor carboxilici – di(hidrazida ciclohexadienică) a acizilor malonic, succinic, adipic, precum și di(hidrazida ciclopentadienică) a acidului adipic sunt excelenți inhibitori ai coroziunii metalelor, în special, ai cuprului. Plus la aceasta, unele din ele manifestă activitate antioxidantă, în special, în componența lubrifianților esterici sintetici [2].

40 Prin aplicarea metodei de polarizare electrochimică și calculelor cuantochimice s-a investigat procesul de inhibiție a coroziunii nichelului în soluții molare de acid sulfuric ale unor derivați ai dihidrazidelor, și anume dihidrazidele acizilor malonic, succinic și adipic, care au evidențiat cea mai mare eficiență protectoare a dihidrazidei acidului adipic [3].

45 Este bine cunoscută folosirea în compozițiile de inhibare a coroziunii a acidului succinic și a sărurilor acestuia. De exemplu, succinatul de sodiu $\text{NaOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ se utilizează ca inhibitor de coroziune atmosferică în formă de materiale inhibitoare (carton, impregnat cu o soluție de sare de 5%), precum și ca inhibitor de coroziune a oțelului în apă și soluții apoase pentru o concentrație minimă de 2 mmol/L de sare [4]. Cu toate acestea, în primul caz, la o concentrație mare de inhibitor gradul de protecție Z nu depășește 74%, iar în al doilea caz, procesul de
50 inhibare este instabil.

Este cunoscută o compoziție de degivrare care conține succinat de potasiu și poliaspartat de sodiu. Compoziția conține 1...10% mas. sare a acidului succinic și clorură de sodiu sau de calciu. Compoziția mai poate conține adăugător săruri de polimalimidă. În calitate de săruri ale acidului succinic pot fi luate succinatul de
55 potasiu, succinatul de magneziu și amestecurile acestora. Rezultatul tehnic se exprimă prin reducerea acțiunii corozive a clorurii de sodiu cu mai mult de 50% în cazul inhibiției coroziunii oțelului și aluminiului, precum și a aliajelor din magneziu [5].

Este cunoscut un alt inhibitor de coroziune pentru lichide de răcire cu temperatură joasă de congelare, care conține, în % mas.: 3...4 acid sebaceic, 8...9 acid adipic,

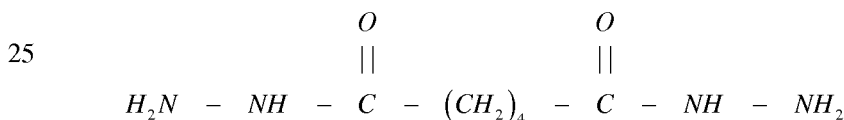
6,5...7,5 hidroxid de sodiu, 3,5...4,0 acid benzoic, 30...40 apă, 0,25...0,5 benzotriazol, 1...2 bicarbonat de sodiu, în rest - etilenglicol. Rezultatul aplicării acestuia este majorarea rezistenței la coroziune a tuturor materialelor de construcție a sistemului de răcire al motoarelor cu ardere internă, prevenirea pericolului depunerilor minerale pe suprafață și micșorarea toxicității agenților de răcire [6].

5 Este cunoscut un alt inhibitor de coroziune pentru lichide cu temperaturi joase de congelare, care cuprinde, în % mas.: 3,5...4,5 acid succinic, 7...8 acid adipic, 7,5...8,5 hidroxid de sodiu, 2,5...3,5 acid benzoic, 30...40 apă, 0,25...0,5 benzotriazol, 1,5...2,5 bicarbonat de sodiu, în rest – glicerol. Rezultatul aplicării acestuia este majorarea rezistenței la coroziune a tuturor materialelor de construcție a sistemului de alimentare cu căldură, precum și prevenirea depunerilor de minerale pe suprafețele acestor elemente și reducerea toxicității agentului de încălzire [7].

10 Un alt inhibitor al coroziunii cunoscut, pentru fluide de răcire cu temperatură joasă de congelare cuprinde, în % mas.: 5,5...6,5 acid sebaceic, 3...4 acid adipic, 6...7 hidroxid de sodiu, 2...3 acid benzoic, 2,5...3,5 acid succinic, 35...40 apă, 0,25...0,5 benzotriazol, 0,02...0,04 N - fenil - 2-naftilamină, în rest - etilenglicol. Ca urmare a utilizării acestui inhibitor se observă o creștere a rezistenței la coroziune a tuturor materialelor de construcție a sistemului de răcire, prevenirea coroziunii cu pittinguri pe suprafața oțelului și fontei [8].

20 Dezavantajele acestor inhibitori cunoscuți constau în aceea că au compoziții multicomponente foarte complicate și conțin ingrediente în concentrații mari. În același timp, acești inhibitori reduc toxicitatea agenților de răcire, dar nu o elimină.

În calitate de cea mai apropiată soluție servește aplicarea dihidrazidei acidului adipic cu formula:

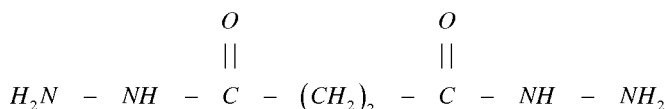


în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă în concentrație de 0,05...1,0 g/L [9]. Este mai convenabil de a fi utilizată dihidrazida acidului adipic decât hidrazina, deoarece nu este toxică. La aplicarea dihidrazidei acidului adipic se realizează o inhibare a coroziunii mai mare decât la adăugarea hidrazinei.

30 Dezavantajele inhibitorului menționat constau în gradul insuficient de protecție a metalului corodat, acesta este mai scump decât însuși acidul adipic și pentru sinteza lui este necesar de a efectua o sinteză suplimentară, care este costisitoare.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în mărirea rezistenței la coroziune a sistemelor închise de conducte din oțel, prin care se pompează apă, și obținerea unui proces de reprimare a coroziunii mai durabil.

Problema se soluționează prin faptul că se propune aplicarea dihidrazidei acidului succinic cu formula:



în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă în concentrație de 0,025...0,75 g/L.

40 Rezultatul tehnic al soluției propuse constă în reducerea semnificativă a pierderilor corozive și majorarea termenului de exploatare a conductelor, în care în calitate de agent este apa.

Exemplu de realizare a invenției

45 Testările de coroziune se efectuează pe mostre de mărimea 50×25×3 mm prin imersiune completă în soluție, la aceeași adâncime cu acces de aer. Rugozitatea lor inițială se înlătură prin lustruire (șlefuire). Pierderile corozive se înregistrează gravimetric. Efectul acțiunii inhibitorului se evaluează cantitativ după viteza de coroziune k_1 , g/m²·24 ore și după valoarea coeficientului de franare $\gamma = k/k_1$, unde k_1 , k – vitezele de coroziune a metalului cu inhibitor și, respectiv, în absența acestuia. Acest raport arată de câte ori scade viteza de coroziune în urma acțiunii inhibitorului.

Datele privind influența concentrației inhibitorului și a timpului de expunere asupra vitezei de coroziune k_1 , $\text{g/m}^2 \cdot 24$ ore și coeficientului de frânare γ sunt prezentate în tabel.

- 5 Din aceste date este evident că cel mai mare efect se atinge la folosirea inhibitorului (dihidrazida acidului succinic) în concentrație de 0,025...0,75 g/L. Astfel, la concentrația inhibitorului de 0,05 g/L și durata de testare (expunere) de 8 și 72 ore, pierderile de coroziune se reduc de 7,1 și, respectiv, 6,8 ori. La concentrația inhibitorului de 0,25 g/L și durata de testare de 8 și 24 ore coeficientul de frânare constituie 17,7 și, respectiv, 14,9, iar la concentrația de 0,5 g/L și durata de testare de 24 și 72 ore, respectiv, viteza de coroziune scade corespunzător de 19,6 și 20,1 ori.

10 Cantitatea de inhibitor adăugată în mediul coroziv joacă un rol important. Limita inferioară este concentrația de 0,025 g/L, deoarece la concentrații mai mici de inhibitor se reduc neînsemnat pierderile corozive.

- 15 Limita superioară a concentrației inhibitorului trebuie considerată concentrația de 0,75 g/L, deoarece la mărirea concentrației peste 0,75 g/L, pierderile corozive se schimbă puțin, însă creșterea concentrației inhibitorului sporește cheltuielile.

Tabel

Influența concentrației dihidrazidei acidului succinic asupra parametrilor procesului de coroziune a oțelului "Cr. 3" în apă

Concentrația inhibitorului, g/L	Timpul de expunere, τ , ore	Viteza de coroziune, k_1 , $\text{g/m}^2 \cdot 24$ ore	Coeficientul de frânare, γ
0,0	8	21,0	-
	24	12,0	-
	72	6,6	-
	240	4,0	-
0,025	8	4,82	4,36
	24	3,6	3,3
	72	1,8	3,6
	240	1,09	3,66
0,05	8	2,95	7,1
	24	1,89	6,35
	72	0,97	6,8
	240	0,695	5,76
0,1	8	1,83	11,5
	24	0,87	13,8
	72	0,635	10,4
	240	0,586	6,8
0,25	8	1,188	17,7
	24	0,804	14,9
	72	0,842	7,85
	240	0,789	5,1
0,5	8	1,579	13,3
	24	0,612	19,6
	72	0,328	20,1
	240	0,997	4,01
0,75	8	1,98	16,6
	24	0,96	12,5
	72	0,81	8,15
	240	1,01	3,96

20

Astfel, este propusă aplicarea unui inhibitor de coroziune a oțelului în apă eficient, ecologic și ieftin, care permite de a reduce pierderile corozive până la 20,1 ori.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. Москва, Химия, 1977, p. 249-252
2. US 3886211 A 1975.05.27
3. Shokry H., Mabrouk E.M. Computational and electrochemical investigation for corrosion inhibition of nickel in molar sulfuric acid by dihydrazide derivatives. Part II. Arabian Journal of Chemistry, 2014
4. Алцыбеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. Ленинград, Химия, 1968, p. 152
5. RU 2222564 C1 2004.01.27
6. RU 2302479 C1 2007.07.10
7. RU 2303083 C1 2007.07.20
8. RU 2393271 C1 2010.06.27
9. MD 359 Y 2011.04.30

(57) Revendicări:

Aplicare a dihidrazidei acidului succinic în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,025...0,75 g/L.

Șef adjunct Direcție Brevete:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: s 2015 0136 (32) Data de prioritate recunoscută:
 (22) Data depozit: 2015.09.30 Raport de documentare internațională: ☐ da
 (71) Solicitanți: **INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD**
 (54) **Titlul: Inhibitor de coroziune a oțelului în apă**

II. Clasificarea obiectului invenției:

(51) **Int.Cl:** *C23F 11/08* (2006.01)
C23F 11/12 (2006.01)
C23F 11/14 (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 stanga/dreapta):

a) *C23F 11/08 C23F 11/12 C23F 11/14*
 b) termeni caracteristici în limba română: „inhibitor coroziune”, „coroziune oțel”, „dihidrazida succinic”

EA, CIS (Eapatis), SU:

a) *C23F 11/08 C23F 11/12 C23F 11/14*
 b) termeni caracteristici în limba rusă: «ингибитор коррозии», «коррозия стали», «дигидразид янтарной кислоты»

IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

1. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. Москва, Химия, 1977, p. 249-252
2. Shokry H., Mabrouk E.M. Computational and electrochemical investigation for corrosion inhibition of nickel in molar sulfuric acid by dihydrazide derivatives. Part II. Arabian Journal of Chemistry, 2014
3. Алцыбеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. Ленинград, Химия, 1968, p. 152

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	Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. Москва, Химия, 1977, p. 249-252	1
A, D	US 3886211 A 1975.05.27	1
A, D	Shokry H., Mabrouk E.M. Computational and	1

	electrochemical investigation for corrosion inhibition of nickel in molar sulfuric acid by dihydrazide derivatives. Part II. Arabian Journal of Chemistry, 2014	
A, D	Алцыбеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. Ленинград, Химия, 1968, p. 152	1
A, D	RU 2222564 C1 2004.01.27	1
A, D	RU 2302479 C1 2007.07.10	1
A, D	RU 2303083 C1 2007.07.20	1
A, D	RU 2393271 C1 2010.06.27	1
A, D, C	MD 359 Y 2011.04.30	1
A	MD 243 Y 2010.07.31	1
A	MD 441 Y 2011.11.30	1
A	MD 3258 F1 2007.02.28	1
A	MD 3348 F1 2007.06.30	1
A	MD 4313 B1 2014.12.31	1
A	MD 4310 B1 2014.11.30	1
A	RU 2110613 C1 1998.05.10	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 2016.02.03

Examinator LEVIȚCHI Svetlana