



MD 1690 C2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **1690** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷: C 23 F 11/00

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: 98-0158 (22) Data depozit: 1998.06.15 (41) Data publicării cererii: 2000.01.31, BOPI nr. 1/2000	(44) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului cu examinarea în fond: 2001.06.30, BOPI nr. 6/2001
(71) Solicitant: Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Republicii Moldova, MD (72) Inventatori: PARȘUTIN Vladimir, MD; ȘOLTOIAN Nicolae, MD (73) Titular: Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Republicii Moldova, MD	

(54) Soluție pentru conservarea suprafeței interioare a cazanelor de abur

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la protecția anticorosivă a suprafețelor metalice cu ajutorul soluțiilor inhibitoare și poate fi folosită pentru protecția suprafețelor interioare ale cazanelor de abur în timpul staționării.

Soluția pentru conservarea suprafeței interioare a cazanelor de abur, conform invenției, conține

2
azotit de sodiu - 1...20 g/L, urotropină - 1...20 g/L, benzotriazol - 0,5...1,0 g/L și apă.

5 Rezultatul invenției constă în sporirea până la 100% a gradului de protecție anticorosivă a oțelului, cuprului și alamei.

Revendicări: 1

MD 1690 C2

3

Descriere:

Invenția se referă la protecția anticorozivă a suprafețelor metalice cu ajutorul soluțiilor inhibitoare și poate fi folosită pentru protecția suprafețelor interioare ale cazanelor de abur în timpul staționării.

5 Este deja cunoscut amestecul anticorosiv pentru protecția metalului cazanelor de abur, care este folosit la conservare [1]. El conține o soluție de 15...20% de NaNO_2 . Acest amestec se introduce în interiorul aparatului sau cazanului, anterior fiind curățit de piatra depusă prin fierbere. Aparatul supus conservării se umple cu apă la temperatura nu mai joasă de 35°C . Amestecul anticorosiv și apa se păstrează în aparat și în cazan 30...40 min, după care soluția este evacuată, iar gurile de canal ale aparatului și ale cazanului se închid.

10 Dezavantajul soluției este prezența unei cantități mari de produse chimice toxice - NaNO_2 , care înrăutățesc considerabil condițiile de lucru la conservare. În afară de aceasta, nu este asigurată protecția eficientă a detaliilor confecționate din metale colorate, de exemplu, din cupru sau alamă. Pelicula formată pe suprafața oțelului nu este destul de rezistentă.

15 Cea mai apropiată soluție este amestecul anticorosiv, care constă din 20% de NaNO_2 , 3% de NaOH , 10...12% de leșie sulfică și 3...5% de clei, și asigură o rezistență considerabilă a peliculei datorită îngroșării amestecului și îmbunătățirii adeziunii pe suprafața metalului [2].

Dezavantajul acestei soluții este varietatea componentelor, utilizarea este destul de dificilă și cere un volum mare de lucru. În afară de aceasta, prezența a 3% de bază mărește pH-ul soluției, fapt care înrăutățește condițiile de muncă; după terminarea conservării este destul de complicat de a înlătura chimicalele de pe suprafața prelucrată, fără ca prezența lor să nu influențeze asupra stării agregatului în procesul de exploatare.

20 Problema invenției constă în asigurarea eficientă a protecției concomitente a metalelor negre și a celor colorate în timpul conservării, precum și facilitarea exploatării ulterioare a cazanelor de abur și de a îmbunătăți condițiile de lucru.

Problema dată se rezolvă prin adăugarea în soluția apoasă pasivizată ce conține NaNO_2 a amestecului de urotropină și benzotriazol în următoarea proporție, g/L:

azotit de sodiu	1...20
urotropină	1...20
benzotriazol	0,5...1,0

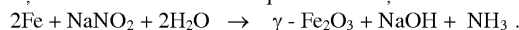
25 Cu soluția indicată se completează tot volumul aparatului sau cazanului. Soluția rămâne în tot timpul staționării. La punerea în exploatare a cazanului, soluția conservantă se varsă, și agregatul sau cazanul de abur sunt gata pentru lucru. Cercetările s-au efectuat prin cufundarea completă a detaliilor metalice în soluția conservantă de diferite compoziții. Aprecierea datelor cercetărilor coroziunii s-au efectuat după suprafața distrugerii corosive (%), timpul apariției primelor focare ale coroziiei și viteza coroziunii ($\text{g/m}^2 \cdot \text{zi}$). Durata cercetării coroziunii constituie de la 120 h până la 30 504 h.

Exemple de folosire a metodei de conservare și influența concentrației componentelor conservante în soluție asupra parametrilor indicați sunt prezentate în tab. 1 și 2.

35 Limitele inferioare ale concentrației componentelor sunt selectate din considerentele micșorării pierderilor corosive la niveluri similare, dar cele superioare - din considerentele stabilității protecției anticorozive, atunci când mărirea concentrației componentelor nu mai influențează caracterul proceselor desfășurate pe suprafața cercetată.

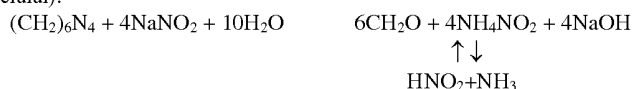
Analizând datele din tabele se vede că influența în comun a componentelor asupra suprafeței protejate este cu mult mai vădită decât aparte sau în perechi. În plus, frontiera de sus a introducerii benzotriazolului este limitată de solubilitatea lui.

40 Capacitatea de protector a azotitului de sodiu la oțeluri este bazată pe capacitatea de oxidare a ionului NO_2^- și formării unei pelicule subțiri în sectorul anodic corespunzător reacției:



45 Fiind substanță activă de suprafață, urotropina în mediile neutre îmbunătățește esențial umezirea suprafeței metalice, contribuind la căpătarea unei suprafețe drepte și omogene, ceea ce duce la o creștere a rezistenței la coroziune a metalului. De asemenea, urotropina se adsorbe selectiv pe suprafața metalică, contribuind la restabilirea peliculei de oxid, datorită căreia intervine o pasivare mai completă.

Însă se vede că folosirea aparte a urotropinei sau a azotitului de sodiu în calitate de inhibitor al coroziunii în apă nu asigură o protecție eficientă a oțelului, cu atât mai mult a cuprului și a alamei. În mediul apos adăugarea urotropinei la azotitul de sodiu conduce la mărirea influenței de pasivare datorită interacțiunii sinergetice a lor. Ca rezultat apar proprietăți anticorozive specifice amoniacului și oxidantului - acid azotos, care contribuie la o pasivare mai mare a suprafeței metalului (oțelului):



MD 1690 C2

4

Amestecul de urotropină și azotit de sodiu frânează eficient procesul de coroziune, și numai la concentrațiile componentelor de 20 g/L fiecare asigură o protecție de 100%.

Introducerea adăugătoare a benzotriazolului, datorită interacțiunii sinergetice cu alte două componente, asigură o rezistență anticorrosivă înaltă a oțelurilor chiar și la concentrația azotitului de sodiu și urotropinei de 1 g/L. Folosirea compoziției din trei componente permite realizarea protecției anticorrosive eficiente chiar și la micșorarea de 20 de ori a concentrației de azotit de sodiu și urotropină, ceea ce îmbunătățește condițiile de muncă la efectuarea conservării și o determină ca fiind mai nepericuloasă. De asemenea, ca oțelurile pot fi protejate eficient împotriva coroziunii cuprul și alama.

În așa fel compoziția propusă reprezintă o compoziție inhibitoare selectată pe baza experimentelor, care datorită interacțiunii chimice și a influenței reciproce a componentelor (în particularitate efectul sinergetic) permite de a ridica considerabil eficacitatea protecției anticorrosive și micșorarea concentrației componentelor necesare. Numai în prezența tuturor trei componente se va atinge protecția anticorrosivă a metalului de 100% în medii neutre chiar și la concentrații minime ale componentelor.

Tabelul 1

Influența compoziției soluției apoase asupra rezistenței corosive a metalelor și viteza coroziunii

Compoziția soluției, g/L	Materialul probei	Durata experimentării, h	Timpul până la apariția primelor focare ale coroziunii, h	Viteza coroziunii, g/m ² · zi
Apă	oțel 45	120	0,25	1,45
	cupru	120	2,0	0,15
	alamă	120	2,0	0,06
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 200	oțel 45	120	fără focare	0,0
	cupru	120	48,0	1,02
	alamă	120	96,0	0,98
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 200, hidroxid de sodiu - 30, leșie sulfatică și celuloză - 100, clei pentru zugrăveli - 20	oțel 45	120	fără focare	0,0
	cupru	120	1,0	1,41
	alamă	120	1,0	0,53
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 10	oțel 45	120	48,0	0,01
	cupru	120	40,0	0,71
	alamă	120	38,0	0,66
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 20	oțel 45	120	fără focare	0,0
	cupru	120	48,0	0,75
	alamă	120	48,0	0,63
Soluție apoasă de benzotriazol - 0,5	oțel 45	120	1,0	0,75
	cupru	120	fără focare	0,0
	alamă	120	fără focare	0,0
Soluție apoasă de benzotriazol - 0,75	oțel 45	120	2,0	0,68
	cupru	120	fără focare	0,0
	alamă	120	fără focare	0,0
Soluție apoasă de urotropină - 10	oțel 45	120	5,0	1,7
	cupru	120	84,0	0,22
	alamă	120	86,0	0,18
Soluție apoasă de urotropină - 20	oțel 45	120	6,0	1,05
	cupru	120	96,0	0,18
	alamă	120	96,0	0,16
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 20 și urotropină - 20	oțel 45	360	fără focare	0,0
	cupru	504	120,0	0,24
	alamă	360	6,0	0,21

MD 1690 C2

5

5

(Continuare)				
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 20 și benzotriazol - 0,5	oțel 45	120	fără focare	0,0
	cupru	120	fără focare	0,0
	alamă	120	fără focare	0,0
Soluție apoasă de urotropină - 20 și benzotriazol - 0,5	oțel 45	120	fără focare	0,0
	cupru	120	fără focare	0,0
	alamă	120	fără focare	0,0
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 10, urotropină - 10 și benzotriazol - 0,75	oțel 45	192	fără focare	0,0
	cupru	192	fără focare	0,0
	alamă	192	fără focare	0,0
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 20, urotropină - 20 și benzotriazol - 1,0	oțel 45	360	fără focare	0,0
	cupru	360	fără focare	0,0
	alamă	360	fără focare	0,0
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 5, urotropină - 5 și benzotriazol - 0,5	oțel 45	360	260,0	0,01
	cupru	360	fără focare	0,0
	alamă	360	fără focare	0,0

Tabelul 2

Influența concentrației componentelor asupra rezistenței la coroziune a oțelului 45 (timpul experimentului - 120 ore)

10

Compoziția soluției, g/L	Suprafața supusă coroziunii, %	Timpul până la apariția primelor focare ale coroziunii, h	Viteza coroziunii, g/m ² · zi
Apă	98,4	0,25	1,450
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 1	2,5	4,0	0,020
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 2	2,0	15,0	0,014
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 5	0,7	24,0	0,011
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 10	0,4	48,0	0,010
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 20	fără focare	-	0,0
Soluție apoasă de urotropină - 1	95,0	1,0	1,400
Soluție apoasă de urotropină - 2	87,0	1,5	1,300
Soluție apoasă de urotropină - 5	50,0	3,0	1,190
Soluție apoasă de urotropină - 10	38,0	5,0	1,100
Soluție apoasă de urotropină - 20	8,0	6,0	1,050
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 0,5 și urotropină - 0,5	2,0	4,0	0,030
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 1,0 și urotropină - 1,0	0,2	16,0	0,014
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 2,0 și urotropină - 2,0	0,16	42,0	0,010

MD 1690 C2

6

Soluție apoasă de azotit de sodiu - 5,0 și urotropină - 5,0	0,08	56,0	0,008
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 10 și urotropină - 10	0,02	96,0	0,006
Soluție apoasă de azotit de sodiu - 20 și urotropină - 20	fără focare	-	0,0

(57) Revendicare:

5 Soluție pentru conservarea suprafeței interioare a cazanelor de aburi care conține azotit de sodiu și apă, **caracterizată prin aceea** că suplimentar conține urotropină și benzotriazol, iar componentele sunt luate în următoarea proporție, g/L:

	urotropină	1...20
	azotit de sodiu	1...20
10	benzotriazol	0,5...1,0

15

(56) Referințe bibliografice:

1. Химическая энциклопедия. Москва, Советская энциклопедия, 1963, т. 2, с. 228-234
2. SU 245516 A

Șef Direcție

Invenții:

JOVMIR Tudor

Examinator:

CRASNOVA Nadejda

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: 98-0158	(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 1998.06.15	(86) Cerere internațională PCT:
Prioritatea invocată : (31) nr.: (32) data : (33) țara : (51) Int. Cl. (7) : C 23 F 11/06 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Soluție pentru conservarea suprafeței interioare a cazanelor de abur (71) Solicitantul : Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe din Republica Moldova, MD Termeni caracteristici : a) limba română: inhibitori, coroziune metalelor b) limba engleză: inhibition, corrosion metals	
I. Minimul de documente consultate (sistemul clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)	
C 23 F 11/00, 11/06	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
Алцыбеева А.А., Левин С.М. Ингибиторы коррозии металлов. Л: “Химия”, 1968, с. 27, 28, 56, 61, 63 Аскользин П.А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования. М: “Энергоиздат”, 1982 Робинсон Д.С. Ингибиторы коррозии. М: “Металлургия”, 1983 Техника борьбы с коррозией. Л: “Химия”, 1980 Защита металла от коррозии (зарубежный опыт), экспресс-информация	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	
ESPACE-ACCESS, сер. Патенты России на CD-ROM, INFOINVENT MD, USAPat, GLOBALPat, EAPat	

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	RU 2023753	
A	SU 245516	
☐ Documentele următoare sunt indicate in continuare a rubricii IV		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozitului național reglementat dar după data priorității invocate
A - document care definește statutul general al tehnicii		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 care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la data publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data efectuării de documentare		2001.03.27
Examinatorul		Crasnova Nadejda

032 / NX / 05 / A / I

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr. depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4