



MD 4313 B1 2014.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4313** (13) **B1**  
(51) Int.Cl: *C23F 11/08* (2006.01)  
*C23F 11/10* (2006.01)  
*C07F 15/04* (2006.01)  
*C07C 281/06* (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

| In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului                                                                                                                                                                     |                                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Nr. depozit: a 2013 0091<br>(22) Data depozit: 2013.11.29                                                                                                                                                                                                                                                                             | (45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:<br>2014.12.31, BOPI nr. 12/2014 |
| (71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD<br>(72) Inventatori: PARȘUTIN Vladimir, MD; ȘOLTOIAN Nicolae, MD; COVALI Alexandr, MD; CERNÎȘEVA Natalia, MD; BOLOGA Olga, MD; VEREJAN Ana, MD; BULHAC Ion, MD<br>(73) Titular: 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 de conducte din oțel.

Conform invenției, se revendică aplicarea clorurii de (dihidrazida acidului

2  
semicarbaziddiacetic) nichel(II) trihidrat în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,05...0,75 g/l.

Revendicări: 1

MD 4313 B1 2014.12.31

**(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 inhibiting corrosion in closed systems of steel pipelines.

According to the invention, use of (semicarbazidediacetic acid dihydrazide)

2

nickel(II) trihydrate chloride is claimed as an inhibitor of steel corrosion in water, in a concentration of 0.05...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.

Согласно изобретению, заявляется применение хлорида (дигидразид семи-

2

карбазиддиуксусной кислоты) никель(II) тригидрата в качестве ингибитора коррозии стали в воде при концентрации 0,05...0,75 г/л.

П. формулы: 1

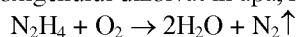
**Descriere:**

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

- 5 Este cunoscut faptul că apa naturală sau cea tehnică conține ioni de  $\text{Cl}^-$  și  $\text{SO}_4^{2-}$  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):  $\text{Ca}^{2+}$  - 72,5,  $\text{Mg}^{2+}$  - 19,5,  $\text{HCO}_3^-$  - 97,6,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 203,7,  $\text{Cl}^-$  - 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 apă timp de 8 ore este mare, atingând valoarea de 21,0 g/m<sup>2</sup>·24 ore. La mărirea timpului de expunere viteza de coroziune se micșorează (de exemplu până la 12 g/m<sup>2</sup>·24 ore la expunerea timp de 24 ore, 6,6 g/m<sup>2</sup>·24 ore la expunerea timp de 72 ore, 4 g/m<sup>2</sup>·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  $\text{CaCO}_3$  (Паршутин В. В., Шолтоян Н. С., Сидельникова С. П., Володина Г. Ф. Ингибирование бороглюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст. 3 в воде. Коррозия в условиях естественной аэрации и принудительной конвекции. Электронная обработка материалов, 1999, № 5, p. 42-56).

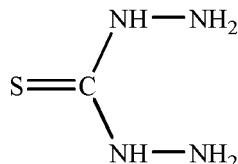
Ionii de  $\text{SO}_4^{2-}$  cauzează o coroziune totală, destul de uniformă, dar în prezența ionilor de  $\text{Cl}^-$  (ca agent de activare) provoacă pe suprafața internă a țevelor pittinguri adânci, care în cazul dezvoltării pe transversală poate duce la situații accidentale. În plus, fierul ionizat se acumulează în apă, diminuând calitatea acesteia.

- 20 În calitate de inhibitor de coroziune este cunoscută hidrazina ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ), acțiunea 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 afară de aceasta inhibitorul este toxic, necesitând în timpul lucrului o precauție deosebită, ceea ce complică mult exploatarea lui în sistemele închise de conducte.

În calitate de cea mai apropiată soluție servește aplicarea tiocarbohidrazidei, un derivat al hidrazinei, cu formula:



- 30 în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă în concentrație de 0,1...1,0 g/l [2], care nu este toxică, de aceea este mai comodă în exploatare decât hidrazina. La utilizarea tiocarbohidrazidei se atinge o inhibare a coroziunii mai semnificativă decât în cazul hidrazinei.

- Dezavantajele acestui inhibitor constau în faptul că reduceri semnificative ale pierderilor cauzate de coroziune se observă doar la concentrația inhibitorului de 0,25 g/l și mai mare, dar a relevat o scădere mare a valorilor coeficientului de franare  $\gamma$  în dependență de durata timpului de testare.

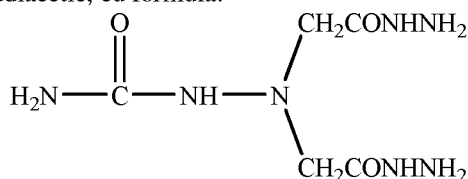
- 35 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în mărirea rezistenței la coroziune a sistemelor închise de conducte din oțel, prin care se pompează apă, și atingerea unui proces de reprimare a coroziunii mai durabil.

- Problema se soluționează prin aceea că se propune aplicarea clorurii de (dihidrazida acidului semicarbaziddiacetic) nichel(II) trihidrat în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,05...0,75 g/l.

Rezultatul tehnic al soluției propuse este reducerea semnificativă a pierderilor cauzate de coroziune și creșterea duratei de utilizare a conductelor din oțel.

- 45 Clorura de (dihidrazida acidului semicarbaziddiacetic) nichel(II) trihidrat ( $\text{NiCl}_2 \cdot \text{Dig} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , unde Dig – dihidrazida acidului semicarbaziddiacetic) se prepară în modul următor.

Se amestecă soluțiile calde de etanol care conțin 0,6 g (2,5 mmol)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și 0,55 g (2,51 mmol) dihidrazida acidului semicarbaziddiacetic, cu formula:



Imediat se formează un precipitat de culoare verde pal, care este spălat pe un filtru de cateva ori cu etanol și eter. Complexul se dizolvă la încălzire în apă, este puțin solubil în alcoolii și eter.

Studierea proprietăților biologice ale unor metale tranzitive – cobaltului(II), cuprului(II), nichelului(II), oxovanadiului(IV), manganului(II), zincului, fierului(II) cu dihidrazida acidului semicarbaziddiacetic  $H_2N-C(O)-NH-N(CH_2CONHNH_2)_2$ , au demonstrat că sărurile sintetizate pot servi drept stimulatori ai biosintezei

fermenților amilolitici extracelulari și pot spori randamentul obținerii biomasei.

A fost cercetată activitatea lor biologică asupra biosintezei hidrolazelor intracelulare ale diferitor specii de micromicete: *Penicillium viride*, *Aspergillus niger* 33, *Rhizopus arrhizus* (Verejan A, Deseatnic A., Bologa O. 3D-metal coordination compounds - biostimulators growth. Proceedings of the International Conference “Modern technologies, in the food industry-2012”, vol. 2. Technical University of Moldova, november, 2012, p. 342-343).

Exemplu de realizare a invenției

Testul de coroziune se efectuează pe mostre de mărimea  $50 \times 25 \times 3$  mm prin imersie completă în soluție, la aceeași adâncime cu acces de aer. Rugozitatea lor inițială se înlătură prin lustruire. Pierderile corozive se înregistrează gravimetric. Efectul acțiunii inhibitorului se evaluează cantitativ după viteza de coroziune  $k_1$ ,  $g/m^2 \cdot 24$  ore și după valoarea coeficientului de frânare  $\gamma = k/k_1$ , unde  $k_1$ ,  $k$  – viteza 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.

Influența concentrației inhibitorului și a timpului de testare asupra vitezei de coroziune  $k_1$ ,  $g/m^2 \cdot 24$  ore și coeficientului de frânare  $\gamma$  sunt prezentate în tabel.

Din datele prezentate în tabel se observă că cel mai mare efect se atinge în cazul utilizării inhibitorului revendicat (clorura de (dihidrazida acidului semicarbaziddiacetic) nichel(II) trihidrat) în concentrație de 0,05...0,75 g/l.

Tabel

Influența concentrației clorurii de (dihidrazida acidului semicarbaziddiacetic) nichel(II) trihidrat asupra parametrilor procesului de coroziune a oțelului “Ст. 3” în apă

| Concentrația inhibitorului, g/l | Timpul de expunere, $\tau$ , ore | Viteza de coroziune, $k_1$ , $k$ , $g/m^2 \cdot 24$ ore | Coeficientul de frânare, $\gamma$ |
|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 0,05                            | 8                                | 8,0                                                     | 2,6                               |
|                                 | 24                               | 3,5                                                     | 3,4                               |
|                                 | 72                               | 1,6                                                     | 4,1                               |
|                                 | 240                              | 1,3                                                     | 3,1                               |
| 0,1                             | 8                                | 7,6                                                     | 2,8                               |
|                                 | 24                               | 3,0                                                     | 4,0                               |
|                                 | 72                               | 1,4                                                     | 4,6                               |
|                                 | 240                              | 1,1                                                     | 3,6                               |
| 0,25                            | 8                                | 7,8                                                     | 2,7                               |
|                                 | 24                               | 2,9                                                     | 4,2                               |
|                                 | 72                               | 1,2                                                     | 5,7                               |
|                                 | 240                              | 1,1                                                     | 3,8                               |
| 0,5                             | 8                                | 7,7                                                     | 2,7                               |
|                                 | 24                               | 2,5                                                     | 4,8                               |
|                                 | 72                               | 1,6                                                     | 4,1                               |
|                                 | 240                              | 1,0                                                     | 3,9                               |
| 0,75                            | 8                                | 7,0                                                     | 3,0                               |
|                                 | 24                               | 2,4                                                     | 5,0                               |
|                                 | 72                               | 1,5                                                     | 4,4                               |
|                                 | 240                              | 0,95                                                    | 4,2                               |
| 0                               | 8                                | 21,0                                                    | -                                 |
|                                 | 24                               | 12,0                                                    | -                                 |
|                                 | 72                               | 6,6                                                     | -                                 |
|                                 | 240                              | 4,0                                                     | -                                 |

La concentrația inhibitorului de 0,1 g/l pierderile cauzate de coroziune se micșorează timp de 72 ore de până la 4,6 ori, la concentrația de 0,25 g/l – de până la 5,7 ori (la una și aceeași durată de expunere).

Cantitatea inhibitorului, introdusă în mediul de coroziune, joacă un rol hotărâtor. Limita inferioară este concentrația de 0,05 g/l, deoarece la un conținut mai mic de inhibitor pierderile cauzate de coroziune sunt neesențiale.

Limita superioară a concentrației inhibitorului se consideră concentrația de 0,75 g/l, deoarece la mărirea concentrației peste 0,75 g/l pierderile corozive se schimbă puțin, însă cresc cheltuielile.

Astfel, este propusă aplicarea unui inhibitor de coroziune a oțelului în apă eficient și ecologic, care permite de a reduce în mod semnificativ pierderile corozive.

## (56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. Москва, Химия, 1977, p. 249-252
2. MD 3258 F1 2007.02.28

## (57) Revendicări:

Aplicare a clorurii de (dihidrazida acidului semicarbaziddiacetic) nichel(II) trihidrat în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,05...0,75 g/l.

Șef secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana

Redactor:

LOZOVANU Maria

**RAPORT DE DOCUMENTARE**

**I. Datele de identificare a cererii**

(21) Nr. depozit: a 2013 0091 (32) Data de prioritate recunoscută:  
 (22) Data depozit: 2013.11.29 Raport de documentare internațională: ☐ da  
 (71) Solicitant: **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 11/10** (2006.01)  
**C07F 15/04** (2006.01)  
**C07C 281/06** (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 11/10 C07F 15/04 C07C 281/06**

b) termeni caracteristici în limba română: "inhibitor coroziune", oțel, "clorură nichel", dihidrazidă, semicarbaziddiacetic

**"Worldwide" (Espacenet):**

a) **C23F 11/08 C23F 11/10 C07F 15/04 C07C 281/06**

b) termeni caracteristici în limba engleză: "corrosion inhibitor", "steel corrosion", "nickel chloride", dihydrazide, "semicarbazide diacetic"

**EA, CIS (Eapatis), FIPS(RU), SU:**

a) **C23F 11/08 C23F 11/10 C07F 15/04 C07C 281/06**

b) termeni caracteristici în limba rusă: «ингибитор коррозии», сталь, никель, дигидразид, «семикарбазиддиуксусная кислота»

**IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate**

1. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. Москва, Химия, 1977, p. 249-252

**V. Documente considerate a fi relevante**

| Categoria* | Date de identificare ale documentelor citate si, unde este | Numărul revendicării |
|------------|------------------------------------------------------------|----------------------|
|------------|------------------------------------------------------------|----------------------|

|                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                  |                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
|                                                                                                                                                                                                              | cazul, indicarea pasajelor pertinente                                                                                                                                                                                            | vizate            |
| A, D                                                                                                                                                                                                         | Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. Москва, Химия, 1977, p. 249-252                                                                                                                                                            | 1                 |
| A, D, C                                                                                                                                                                                                      | MD 3258 F1 2007.02.28                                                                                                                                                                                                            | 1                 |
| A                                                                                                                                                                                                            | MD 359 Y 2011.04.30                                                                                                                                                                                                              | 1                 |
| A                                                                                                                                                                                                            | MD 243 Y 2010.07.31                                                                                                                                                                                                              | 1                 |
| A                                                                                                                                                                                                            | MD 3348 F1 2007.06.30                                                                                                                                                                                                            | 1                 |
| A                                                                                                                                                                                                            | SU 1613508 A1 1990.12.15                                                                                                                                                                                                         | 1                 |
| A                                                                                                                                                                                                            | ZA 9803107 A 1998.12.01                                                                                                                                                                                                          | 1                 |
| A                                                                                                                                                                                                            | US 4399098 A 1983.08.16                                                                                                                                                                                                          | 1                 |
| A                                                                                                                                                                                                            | US 4079018 A 1978.03.14                                                                                                                                                                                                          | 1                 |
|                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                  |                   |
| <b>* categoriile speciale ale documentelor citate:</b>                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                  |                   |
| <b>A</b> – document care definește stadiul anterior general                                                                                                                                                  | <b>T</b> – 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 |                   |
| <b>X</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur                    | <b>E</b> – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată                                                                                                                             |                   |
| <b>Y</b> – 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 | <b>D</b> – document menționat în descrierea cererii de brevet                                                                                                                                                                    |                   |
| <b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare                                                                               | <b>C</b> – document considerat ca cea mai apropiată soluție                                                                                                                                                                      |                   |
|                                                                                                                                                                                                              | <b>&amp;</b> – document, care face parte din aceeași familie de brevete                                                                                                                                                          |                   |
| <b>P</b> - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate                                                                                                                  | <b>L</b> – document citat cu alte scopuri                                                                                                                                                                                        |                   |
| Data finalizării documentării 2014.10.20                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                  |                   |
| Examinator                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                  | LEVITCHI Svetlana |