



MD 1726 Z 2024.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1726** (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 243/24 (2006.01)
C07C 243/28 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

(21) Nr. depozit: s 2022 0093 (22) Data depozit: 2022.11.08	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2023.11.30, BOPI nr. 11/2023
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: LOZAN Vasile, MD; PARȘUTIN Vladimir, MD; COVALI Alexandr, MD; JOVMIR Tudor, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

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

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la domeniul protecției metalelor împotriva coroziunii în apă și poate fi utilizată pentru inhibarea coroziunii în sistemele închise de conducte din oțel.

Procedeul de protecție a oțelului de coroziune în apă constă în introducerea în mediul apos ce contactează cu suprafețele de oțel a dihidrazidei acidului succinic în cantitate de 0,1...0,75 g/L și a unui extract apos de

2
frunze de nuc în cantitate de 10...30 mL/L. Inhibitorii pot fi introduși în mediul apos concomitent sau succesiv. Extractul apos de frunze de nuc se obține la încălzirea materiei prime în apă în raport de masă de (2...4):10, pe baie de apă la temperatura de 70...100°C timp de 1...3 ore, și separarea soluției obținute.

Revendicări: 1

MD 1726 Z 2024.06.30

(54) Process for corrosion protection of steel in water

(57) Abstract:

1

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

The process for corrosion protection of steel in water consists in introducing succinic acid dihydrazide in an amount of 0.1...0.75 g/L and an aqueous extract of walnut leaves in an amount of 10...30 mL/L into the aqueous medium in contact with steel

2

surfaces. Inhibitors can be introduced into the aqueous medium simultaneously or sequentially. The aqueous extract of walnut leaves is obtained by heating the raw material in water in a mass ratio of (2...4):10, in a water bath at a temperature of 70...100°C for 1...3 hours, and separating the resulting solution.

Claims: 1

(54) Способ защиты стали от коррозии 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.

Способ защиты стали от коррозии в воде состоит во введении в водную среду, контактирующую со стальными поверхностями, дигидразида янтарной кислоты в количестве 0,1...0,75 г/л и водного экстракта листьев грецкого ореха в

2

количестве 10...30 мл/л. Ингибиторы могут быть введены в водную среду одновременно или последовательно. Водный экстракт листьев грецкого ореха получают при нагревании сырья в воде в массовом соотношении (2...4):10, на водяной бане при температуре 70...100°C в течение 1...3 ч, и отделении полученного раствора.

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la domeniul protecției metalelor împotriva 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 de procesare, 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 Chișinău în apa din apeduct, 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, atingând 21 g/m²·zi. Cu creșterea timpului de expunere, rata de coroziune scade (de exemplu, 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 бороглоуконатом 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).

Pentru a diminua coroziunea din conducte în apă se introduc diferiți inhibitori care frânează procesul de coroziune. De exemplu, succinatul de sodiu $\text{NaOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ este utilizat în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă și soluții apoase de sare în concentrație minimă de 2 mmol/L [1]. Dezavantajul acestui inhibitor constă în faptul că procesul de inhibiție nu este suficient de stabil.

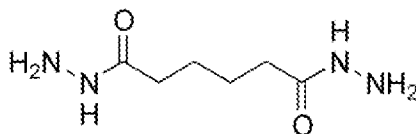
Este cunoscut un inhibitor de coroziune pentru lichidele de răcire și antigel, care conține în % mas.: 3...4 acid sebacic, 8...9 acid adipic, 6,5...7,5 hidroxid de sodiu, 3,5...4,0 acid benzoic, 30...40 apă, 0,25...0,5 benzotriazol, 1...2 bicarbonat de sodiu, restul este etilenglicol. Rezultatul aplicării sale este o creștere a rezistenței la coroziune a tuturor materialelor constructive ale sistemului de răcire al motoarelor cu ardere internă, prevenind pericolul depunerilor de minerale pe suprafața acestuia și o scădere a toxicității lichidelor de răcire [2].

Mai este cunoscut un inhibitor de coroziune pentru lichidele de răcire și antigel, care conține 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, restul este glicerina. Rezultatul aplicării sale este o creștere a rezistenței la coroziune a tuturor materialelor constructive ale sistemelor de alimentare cu căldură, prevenirea depunerilor minerale pe suprafețele elementelor sale și o scădere a toxicității lichidului de răcire din purtătorul de căldură [3].

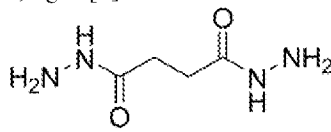
Este cunoscut un inhibitor de coroziune pentru lichidele de răcire și antigel, care conține, în % mas.: 5,5...6,5 acid sebacic, 3...4 acid adipic, 6...7 hidroxid de sodiu, 2...3 acid benzoic, 2,5...3,5 acid succinic, 35...40 apă, 0,25...0,5 benzotriazol, 0,02...0,04 N-fenil-2-naftilamină, restul este etilenglicol. Ca urmare a utilizării acestui inhibitor se observă o creștere a rezistenței la coroziune a tuturor materialelor constructive ale sistemului de răcire, precum și prevenirea coroziunii pe suprafața oțelului și a fontei [4].

Cu toate acestea, inhibitorii cunoscuți au o compoziție multicomponentă foarte complexă și conțin componente în concentrații mari. În același timp, acești inhibitori doar reduc toxicitatea lichidelor de răcire fără a o elimina.

Sunt cunoscuți inhibitori de coroziune al oțelului în apă în baza dihidrazidelor, de exemplu, a acidului adipic:



utilizată în concentrații de 0,05...1,0 g/L [5] sau a acidului succinic:



utilizată în concentrații de 0,025...0,75 g/L [6]. În pofida faptului că ele pot reduce semnificativ rata de coroziune, acești inhibitori posedă un dezavantaj semnificativ - suprimarea coroziunii este extrem de neuniformă. Inhibitorii sunt eficienți doar până la 72 de ore, iar cu o expunere mai lungă (240 de ore sau mai mult), eficacitatea scade brusc. Acest lucru se vede din valorile coeficienților de frânare, care

scad semnificativ. Acest fapt face imposibilă utilizarea acestor inhibitori în sistemele de conducte de oțel extinse din cauza costului ridicat și dificultății de menținere a concentrațiilor efective ale inhibitorilor.

Sunt cunoscute procedee de protecție contra coroziunii în apă cu utilizarea diferitor inhibitori de coroziune, care reprezintă extracte din materii prime vegetale, de exemplu, din semințe de schinduf, lupin, fructe uscate de palmier, vinete sau sfeclă [7]. Dezavantajele acestor extracte constau în aceea că ele pot fi folosite doar pentru a inhiba coroziunea metalelor în soluții acide. În apă, care este un mediu neutru, efectul lor asupra reducerii pierderilor de coroziune este nesemnificativ. În același timp, metodele de extracție utilizate nu asigură o extragere a tuturor substanțelor care suprimă coroziunea în soluție.

Este cunoscut un procedeu de protecție a oțelului de coroziune în apă, care constă în introducerea într-un mediu coroziv a 0,5...1,5 g/L de permanganat de potasiu KMnO_4 și 10...30 mL/L extract apos din nuci, obținut prin extragerea din frunzele uscate în apă la un raport de masă de (2...4):10 la o temperatură de 70...100 °C timp de 1...3 ore, urmată de filtrare [8].

Dezavantajele acestei metode sunt concentrațiile mari ale componentelor inhibitorului prin care se realizează suprimarea maximă a coroziunii, ceea ce crește costul inhibitorului și valoarea scăzută, de până la 10,8 ori, a coeficientului de inhibare a coroziunii. În plus, permanganatul de potasiu este instabil la temperaturi ridicate, ceea ce înseamnă că în sistemele cu o temperatură ridicată a purtătorului de căldură se va produce consumarea rapidă a acestuia.

Problema soluționată de invenție constă în elaborarea unui procedeu ecologic inofensiv, cu utilizarea unor inhibitori ieftini și accesibili, pe baza extractului apos de frunze de nuc, care să asigure reducerea semnificativă a pierderilor la coroziune a sistemelor închise de conducte de oțel prin care circulă apa.

Problema se soluționează prin aplicarea unui procedeu de protecție contra coroziunii, 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 dihidrazida acidului succinic în cantitate de 0,1...0,75 g/L și un extract apos, obținut din frunze de nuc, în cantitate de 10...30 mL/L.

Materia primă vegetală pentru realizarea invenției este una foarte accesibilă în arealul de creștere a nucului. Extractul apos de frunze de nuc se obține din frunze uscate la încălzirea materiei prime cu apa pe baie de apă, la temperatura de 70...100°C timp de 1...3 ore la un raport de masă de (2...4):10, urmată de separarea soluției rezultate.

Rezultatul tehnic al invenției prezintă o reducere semnificativă a pierderilor de coroziune până la 25,4 ori în urma acțiunii sinergetice la o utilizare combinată a doi inhibitori: a dihidrazidei acidului succinic și a unui extract apos de frunze de nuc.

Avantajele invenției constau în faptul că în procedeul propus de protecție a oțelului de coroziune în apă se utilizează o combinație a doi componenți ieftini și accesibili, care acționează sinergetic. Ca urmare, pierderile de coroziune se reduc semnificativ comparativ cu cele când se utilizează fiecare component separat.

Exemplu de realizare a invenției

Extractul apos de frunze de nuc s-a obținut din frunze uscate la încălzirea lor pe o baie de apă, la temperatura de 70...100°C timp de 1...3 ore la un raport de masă solidă:lichid de (2...4):10, urmată de separarea soluției rezultate prin filtrare sau decantare.

Testările de coroziune a mostrelor de oțel St. 3 cu mărimea de 50×25×3 mm au fost efectuate la o imersiune completă în soluție la aceeași adâncime și cu asigurarea accesului de aer. Rugozitatea inițială a mostrelor a fost efectuată prin șlefuire. Pierderile de coroziune au fost înregistrate gravimetric. Efectul acțiunii inhibitorului a fost determinat cantitativ prin viteza de coroziune k , $\text{g/m}^2\cdot\text{zi}$, și prin valoarea coeficientului de frânare $\gamma = k/k_1$, unde k_1 și k - viteza de coroziune a metalului, în prezența inhibitorului și respectiv în absența ultimului. Coeficientul dat indică de câte ori este redusă viteza de coroziune în rezultatul acțiunii inhibitorului.

Influența concentrației inhibitorului, al componenților săi separat, al timpului de testare asupra vitezei de coroziune k , precum și a coeficientului de frânare γ , sunt prezentate în tabelele 1-3.

Tabelul 1

Influența adăugării dihidrazidei acidului succinic asupra parametrilor procesului de coroziune a oțelului St. 3 în apă

Concentrația inhibitorului, g/L	Timpul de testare, τ , ore	Viteza de coroziune, k , $\text{g/m}^2\cdot\text{zi}$	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

Tabelul 2

Influența concentrației extractului apos din frunze de nuc
asupra procesului de coroziune a oțelului St. 3 în apă

Concentrația extractului, mL/L	Timpul de testare, τ , ore	Viteza de coroziune, k , g/m ² ·zi	Coeficientul de frânare, γ
0	8	21,0	-
	24	12,0	-
	48	8,8	-
	72	6,6	-
	168	4,2	-
10	8	5,0	4,2
	24	2,29	5,25
	48	1,96	4,5
	72	1,53	4,3
	168	1,0	4,2
20	8	4,9	4,3
	24	2,24	5,35
	48	1,91	4,6
	72	1,47	4,5
	168	0,88	4,8
30	8	3,96	5,3
	24	2,33	5,15
	48	1,6	5,5
	72	1,22	5,4
	168	0,75	5,6

5 Din Tabelul 1 se vede că cel mai mare efect este obținut atunci când se utilizează inhibitorul care
conține 0,025...0,75 g/L de dihidrazidă a acidului succinic. Deja la o concentrație de inhibitor de 0,05 g/L
și cu durata de testare de 8 și 72 de ore, pierderile de coroziune sunt reduse de 7,1 și, respectiv, de 6,8 ori.
La o concentrație de 0,5 g/L și o durată de testare de 24 și 72 de ore, viteza de coroziune scade de 19,6 și
20,1 ori, respectiv, însă în timpul menținerii ulterioare de până la 240 de ore, inhibitorul se uzează
10 (consumă) rapid și coeficientul de frânare scade la 4,0.

Din datele din tabelul 2 se poate observa că atunci când în mediul coroziv este introdus doar extractul de frunze de nuc, pierderile de coroziune scad, suprimarea nivelurilor de coroziune scade în funcție de timp, dar valorile coeficientului de frânare nu depășesc 5,6 (la 30 mL/L și 168 ore de testare).

În continuare a fost testat efectul de inhibare a coroziunii la utilizarea ambilor inhibitori introduși împreună. Inhibitorii utilizați în invenție pot fi introduși în mediul de apă fie separat sau sub formă de amestec dozat în prealabil. După cum se vede din tabelul 3, utilizarea unui amestec dintr-un extract apos de frunze de nuc și dihidrazida acidului succinic permite, ca urmare a efectului sinergetic al interacțiunii componentelor inhibitoare, reducerea semnificativă a pierderilor de coroziune. În acest caz, este important că este asigurată o protecție uniformă a oțelului împotriva coroziunii la diferite intervale de testare, iar coeficientul de frânare nu scade odată cu creșterea duratei testului. Valoarea maximă atinsă a coeficientului de frânare γ este de 25,4 la o concentrație a dihidrazidei acidului succinic de 0,5 g/L și a extractului vegetal de 30 mL/L pentru un interval de expunere de 48 de ore.

Tabelul 3

Influența acțiunii combinate a extractului apos de frunze de nuc și a dihidrazidei acidului succinic asupra procesului de coroziune a oțelului St. 3 în apă

Concentrația extractului apos din frunze de nuc, mL/L	Concentrația dihidrazidei acidului succinic, g/L	Timp de testare, ore	Viteza de coroziune, g/m ² -zi	Coeficient de frânare, γ
0	0	8	21,0	-
		24	12,0	-
		48	8,8	-
		72	6,6	-
		240	4,0	-
10	0,1	8	1,75	12,0
		24	0,839	14,3
		48	0,629	14,0
		72	0,471	14,0
		240	0,299	13,4
	0,25	8	1,117	18,8
		24	0,69	17,4
		48	0,518	17,0
		72	0,434	15,2
		240	0,278	14,4
	0,5	8	1,329	15,8
		24	0,569	21,1
		48	0,376	23,4
		72	0,314	21,0
		240	0,196	20,4
	0,75	8	1,16	18,1
		24	0,822	14,6
		48	0,579	15,2
		72	0,478	13,8
		240	0,296	13,5
20	0,1	8	1,68	12,5
		24	0,811	14,8
		48	0,579	15,2
		72	0,429	15,4
		240	0,267	15,0
	0,25	8	1,099	19,1
		24	0,642	18,7
		48	0,48	18,3
		72	0,402	16,4
		240	0,265	15,1
	0,5	8	1,135	18,5
		24	0,519	23,1
		48	0,364	24,2
		72	0,296	22,3
		240	0,186	21,5

	0,75	8 24 48 72 240	1,044 0,741 0,533 0,428 0,265	20,1 16,2 16,5 15,4 15,1
30	0,1	8	1,489	14,1
		24	0,789	15,2
		48	0,533	15,9
		72	0,402	16,4
		240	0,242	16,5
	0,25	8	1,04	20,2
		24	0,619	19,4
		48	0,447	19,7
		72	0,365	18,1
		240	0,238	16,8
	0,5	8	1,029	20,4
		24	0,48	25,0
		48	0,346	25,4
		72	0,266	24,8
		240	0,174	23,0
	0,75	8	0,977	21,5
		24	0,628	19,1
		48	0,447	19,7
		72	0,343	19,2
		240	0,210	19,0

În concluzie, se propune un procedeu efectiv, accesibil și destul de ecologic, de protecție a oțelurilor de coroziune în apă, fapt ce permite de a micșora pierderile de coroziune de cca 25 de ori, totodată scăderea pierderilor în funcție de timp se desfășoară destul de uniform.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л., 1968, p. 152
2. RU 2302479 C1 10.07.2007
3. RU 2303083 C1 20.07.2007
4. RU 2393271 C1 27.06.2010
5. MD 359 Y 2011.04.30
6. MD 1025 Y 2016.04.30
7. Saleh R. M., Ismail A. A., Hosary A. A. Ингибирование коррозии экстрактами соединений. Экспресс-информация. Коррозия и защита от коррозии. М., 1985, № 1, p. 22-25
8. MD 1494 Y 2021.01.31

(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 0,1...0,75 g/L de dihidrazidă a acidului succinic și 10...30 mL/L de extract apos de frunze de nuc, obținut prin încălzirea frunzelor uscate de nuc în apă în raport de masă de (2...4):10, pe baie de apă la temperatura de 70...100°C, timp de 1...3 ore, și separarea soluției obținute.

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: s 2022 0093 (22) Data depozit: 2022.11.08 (71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE, MEC, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MEC, MD (54) Titlu: Procedeu de protecție a oțelului de coroziune în apă		
II. Clasificarea obiectului invenției:		
(51) Int.Cl: <i>C23F 11/08</i> (2006.01) <i>C23F 11/14</i> (2006.01) <i>C23F 11/10</i> (2006.01) <i>C07C 243/24</i> (2006.01) <i>C23F 11/12</i> (2006.01) <i>C07C 243/28</i> (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 11 dihidrazida, succinic, nuc, extract EA (Eapatis): C23F11 дигидразид, янтарн*, орех, экстракт		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
www.google.com		
V. Documente considerate a fi relevante		
Categorია*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
X	MD 1534 Y 2021.05.31	1
X	MD 1615 Y 2022.04.30	1
Y, D	MD 1025 Y 2016.04.30	1
Y, D	MD 1494 Y 2021.01.31	1
Y	MD 1633 Y 2022.07.31	1
A, D	Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л., 1968, р. 152	1
A, D	RU 2302479 C1 10.07.2007	1
A, D	RU 2303083 C1 20.07.2007	1
A, D	RU 2393271 C1 27.06.2010	1
A, D	MD 359 Y 2011.04.30	1
A, D	Saleh R. M., Ismail A. A., Hosary A. A. Ингибирование коррозии экстрактами соединений. Экспресс-информация. Коррозия и защита от коррозии. М., 1985, № 1, р. 22-25	1

A	MD 243 Y 2010.07.31	1
A	MD 307 Y 2010.12.31	1
A	MD 441 Y 2011.11.30	1
A	MD 1257 Y 2018.05.31	1
A	MD 1329 Y 2019.03.31	1
A	MD 1496 Y 2021.01.31	1
A	MD 1507 Y 2021.02.28	1
A	MD 1371 Y 2019.09.30	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, 18.04.2023

Examinatoare,

GUȘAN Ala

Document semnat
digital