



MD 1764 Y 2024.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1764** (13) **Y**
(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 275/00 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2023 0057 (22) Data depozit: 2023.07.25	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2024.07.31, BOPI nr. 7/2024
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: LOZAN Vasile, MD; PARȘUTIN Vladimir, MD; PARAMONOV Anatolii, MD; COVALI Alexandr, 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 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

2
este în contact cu suprafețele de oțel, a ureei și a furacilinei, respectiv în concentrații de 5...25 g/L și 0,05...0,2 g/L.

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

Revendicări: 1

MD 1764 Y 2024.07.31

(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 the combined or sequential introduction into the aqueous environment, which is in contact with the

2
surfaces of steel, of urea and furaciline, respectively in concentrations of 5...25 g/L and 0.05...0.2 g/L.

The technical result consists in a significant reduction in corrosion losses and uniform suppression of corrosion over time.

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 в совместном или последовательном введении в водную среду, контактирующую с поверхностями

2
стали, мочевины и фурацилина, соответственно в концентрациях 5...25 г/л и 0,05...0,2 г/л.

Технический результат состоит в значительном снижении коррозионных потерь и равномерном подавлении коррозии во времени.

П. формулы: 1

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 [1]. 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, atingând 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 бороглуконатом 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).

Este cunoscută utilizarea ureei $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ în calitate de inhibitor al coroziunii acide a oțelului în mediu de acid clorhidric [1]. De exemplu, la o concentrație de 0,3% de uree, în mediu de 10% HCl (25°C), gradul de protecție constituie 20%, ce reprezintă un indicator insuficient. Alt dezavantaj al acestui inhibitor este că nu protejează deloc oțelul în apă.

Este cunoscută utilizarea unui inhibitor care conține 2-mercaptobenzotiazolat de sodiu, benzotriazol, uree, nitrit de sodiu, nitrat de sodiu, silicat de sodiu Na_2SiO_3 și cianură de sodiu NaCN pentru a proteja oțelul, fonta, cuprul, lipirea, aluminiul și aliajele sale în sistemele de răcire cu apă [2]. Dezavantajele sale sunt o compoziție multicompozițională destul de complexă și neprietenoasă cu mediul.

Este cunoscut un inhibitor de coroziune a metalelor pe bază de hexametilendiamină, obținut prin reacția hexametilendiaminei cu acid fosforic și uree, la încălzire în prezența glicerolului [3].

Dezavantajul acestui inhibitor constă în aceea că procedeul de obținere este complicat, în special când se utilizează componenta toxică de hexametilendiamină-acid fosforic.

Astfel, se poate concluziona că ureea singură nu este capabilă să prevină coroziunea oțelurilor în soluții apoase neutre, deși este foarte convenabil de utilizat datorită faptului că este un produs prietenos cu mediul.

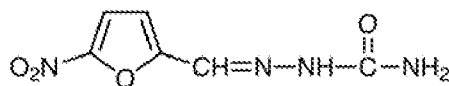
Cea mai apropiată soluție este folosirea unui amestec de nitrit de sodiu și uree în raport de (0,05...20):1 ca inhibitor al coroziunii atmosferice a metalelor feroase [4].

Dezavantajul acestui inhibitor este utilizarea nitritului de sodiu care nu este un reagent ecologic.

Problema soluționată de invenție constă în elaborarea unui procedeu efectiv de protecție contra coroziunii în sistemele închise de conducte prin care circulă apa, bazat pe utilizarea ureei într-o combinație ecologică alcătuită din reagenți ieftini și accesibili.

Problema enunțată se soluționează prin aplicarea unui procedeu de protecție contra coroziunii în apă a sistemelor închise de conducte din oțel, care prevede introducerea în combinație sau succesivă a doi inhibitori în mediul apos ce contactează cu suprafețele de oțel, și anume a ureei în concentrație de 5...25 g/L și a furacilinei în concentrație de 0,05...0,2 g/L. Inhibitorii pot fi introduși în mediul apos în amestec pregătit prealabil (combinație) sau succesiv, fiecare separat indiferent de ordinea introducerii.

Furacilina sau nitrofuralul $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ 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 și o suprimare uniformă a coroziunii în timp, datorită efectului sinergic al interacțiunii componentelor incluse în amestecul inhibitor format din uree 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 și ieftini, care acționează sinergic și uniform.

Exemple de realizare a invenției

Testarea coroziunii mostrelor de oțel St.3 cu dimensiunea de 50×25×3 mm a fost efectuată prin imersarea lor completă, la aceeași adâncime, în prezența aerului. În prealabil, suprafața mostrelor a fost supusă șlefuirii. Pierderile de masă în urma coroziunii au fost determinate gravimetric. Efectul acționării inhibitorului a fost apreciat prin rata de coroziune k , ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ ore})$) și prin 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 componenților inhibitorului, utilizați separat și împreună, și a timpului de testare asupra parametrilor procesului de coroziune a oțelului (St.3) în apă sunt prezentate în tabelele 1-3 de mai jos.

Tabelul 1

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

Concentrația de uree, g/L	Timpul de testare, ore	Viteza 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	-
5	8	29,03	0,72
	24	17,71	0,68
	72	11,0	0,6
	240	8,33	0,48
10	8	16,15	1,3
	24	7,5	1,6
	72	3,14	2,1
	240	1,48	2,7
20	8	11,67	1,8
	24	5,0	2,4
	72	2,13	3,1
	240	1,05	3,8
25	8	11,67	1,8
	24	4,8	2,5
	72	2,2	3,0
	240	1,08	3,7

Din tabelul 1 reiese că ureea, la concentrația de 5 g/L, nu doar că nu protejează oțelul în apă, dar chiar amplifică coroziunea, în special cu creșterea duratei de testare. Însă, odată cu creșterea concentrației de uree până la 20...25 g/L, coroziunea oțelului se diminuează, valoarea maximă de 3,8 ori fiind atinsă la concentrația de 20 g/L și durata de testare de 240 ore. Mai mult, valorile coeficientului de frânare cresc odată cu durata de testare.

Utilizarea ureei în concentrații mai mari de 25 g/L nu are sens, deoarece influența ei asupra coroziunii se micșorează.

Tabelul 2

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

Concentrația de furacilină, g/L	Timpul de testare, ore	Viteza 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	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	4,8
	240	0,77	5,2

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 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

Influența adăugării furacilinei la soluția care conține uree asupra procesului de coroziune a oțelului St. 3 în apă

Concentrația de uree, g/L	Concentrația de furacilină, g/L	Timpul de testare, ore	Rata de coroziune, g/m ² ·24 ore	Coeficientul de frânare, γ
0	0	8	21,0	-
		24	12,0	-
		72	6,6	-
		240	4,0	-
5	0,05	8	4,47	4,7
		24	2,31	5,2
		72	1,2	5,5
		240	0,67	6,0
	0,1	8	2,84	7,4
		24	1,56	7,7
		72	0,8	8,3
		240	0,47	8,5
	0,2	8	2,59	8,1
		24	1,45	8,3
		72	0,76	8,7
		240	0,45	8,9
10	0,05	8	3,04	6,9
		24	1,48	8,1
		72	0,7	9,4
		240	0,396	10,1
	0,1	8	2,31	9,1
		24	1,21	9,9
		72	0,62	10,6
		240	0,33	12,1
	0,2	8	2,02	10,4
		24	0,95	12,6
		72	0,47	14,04
		240	0,25	16,0
20	0,05	8	2,56	8,2
		24	1,17	10,3
		72	0,53	12,4
		240	0,31	12,9
	0,1	8	2,1	10,0
		24	0,99	12,1
		72	0,4	16,5
		240	0,22	18,2
	0,2	8	1,49	14,1
		24	0,66	18,2
		72	0,34	19,4
		240	0,21	19,04
25	0,05	8	2,69	7,8
		24	1,4	8,6

		72	0,65	10,1
		240	0,35	11,4
	0,1	8	2,5	8,4
		24	1,21	9,9
		72	0,53	12,4
		240	0,27	14,8
	0,2	8	1,74	12,1
		24	0,83	14,4
		72	0,41	16,1
		240	0,23	17,4

Datele din tabelul 3 demonstrează că utilizarea unui amestec din uree și furacilină influențează pozitiv asupra procesului de suprimare a coroziunii. Pe de o parte, crește coeficientul de frânare, pe de altă parte, se observă în toate cazurile un efect sinergetic la utilizarea combinată a ureei și furacilinei în funcție de durata de testare (contact cu apa) a mostrelor de oțel. Probabil că acest rezultat este legat de formarea unor straturi de protecție mai dense pe suprafața de contact a oțelului cu mediul apos. Valoarea maximă atinsă a coeficientului de frânare γ este de 19,4 la o concentrație a ureei de 20 g/L, a furacilinei de 0,2 g/L și o durată de testare de 72 ore.

Astfel, a fost elaborat un procedeu efectiv de combatere a coroziunii oțelului în apă, care permite reducerea semnificativă și uniformă 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. 35
2. Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия, 1968, p. 107
3. RU 2108408 C1 1998.04.10
4. Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия, 1968, p. 159

(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 ureei și a furacilinei, respectiv în concentrații de 5...25 g/L și 0,05...0,2 g/L.

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: s 2023 0057

(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) *C07C 281/10* (2006.01)

C23F 11/10 (2006.01) *C07D 307/48* (2006.01)

C23F 11/12 (2006.01) *C07C 275/00* (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 stânga/dreapta):

C23F, C07C 281/10, C07D 307/48, C07C 275/00

uree, furacilina, nitrofural

EA (Eapatis):

C23F, C07C281/10, C07D307/48, C07C275/00

мочевина, карбамид, фурацилин, нитрофура

IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

www.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. 35	1
A, D	Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия, 1968, p. 107	1
A, D	RU 2108408 C1 1998.04.10	1
A, D, C	Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия, 1968, p. 159	1
A	MD 87 Y 2009.09.30	1
A	EA 20000864 A2 2001.12.24	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, 24.01.2024	
Specialistă principală, GUȘAN Ala	Document semnat digital