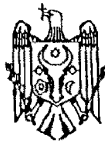




MD 1615 Y 2022.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1615** (13) **Y**
(51) Int.Cl: *C23F 11/12* (2006.01)
C23F 11/08 (2006.01)
C23F 11/10 (2006.01)
C07C 55/14 (2006.01)
C07C 59/347 (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 2021 0092 (22) Data depozit: 2021.11.05	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2022.04.30, BOPI nr. 4/2022
(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE CHIMIE AL MEC, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL MEC, MD	
(72) Inventatori: LOZAN Vasile, MD; PARȘUTIN Vladimir, MD; COVALI Alexandr, MD; JOVMIR Tudor, MD	
(73) Titulari: INSTITUTUL DE CHIMIE AL MEC, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL MEC, MD	
(74) Mandatar autorizat: JOVMIR Tudor	

(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 sisteme închise de conducte din oțel.

Conform invenției, procedeul de protecție a oțelului de coroziune în apă constă în introducerea separată sau combinată în mediul apos, care este în contact cu suprafețele

2
de oțel, a acidului adipic și a acidului α -cetoglutaric, respectiv în concentrații de 0,025...0,75 g/L și 0,05...0,75 g/L.

Rezultatul tehnic al invenției constă în reducerea vitezei de coroziune de până la 40 ori.

Revendicări: 1

MD 1615 Y 2022.04.30

(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 to inhibit corrosion in closed steel pipeline systems.

According to the invention, the process for corrosion protection of steel in water consists in separate or joint introduction of adipic acid and α -ketoglutaric acid into the

2

aqueous medium in contact with steel surfaces, respectively, in concentrations of 0.025...0.75 g/L and 0.05...0.75 g/L.

The technical result of the invention consists in reducing the corrosion rate up to 40 times.

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.

Согласно изобретению, способ защиты стали от коррозии в воде состоит в раздельном или совместном введении в водную среду, контактирующую со

2

стальными поверхностями, адипиновой кислоты и α -кетоглутаровой кислоты, соответственно в концентрациях 0,025...0,75 г/л и 0,05...0,75 г/л.

Технический результат изобретения состоит в снижении скорости коррозии до 40 раз.

П. формулы: 1

Descriere:**(Descrierea se publică în varianta redactată de solicitant)**

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

Apa naturală sau tehnologică, care conține ionii activi de clor și sulfat, este un mediu relativ agresiv, în care coroziunea oțelului are loc la viteze mari. Astfel, în apele de apeduct din mun. Chișinău, care conțin, mg/l: Ca^{2+} - 42,5; Mg^{2+} - 19,5; HCO_3^- - 97,6; SO_4^{2-} - 203,7; Cl^- - 56,7 și un conținut total de săruri de 0,457 g/L, viteza de coroziune a oțelului după 8 ore de testare este mare, ajungând la 21 g/m²·zi. Cu creșterea timpului de expunere, viteza de coroziune se micșorează, de exemplu, până la 12 g/m²·zi la 24 ore, 6,6 g/m²·zile la 72 de ore și 4,0 g/m²·zi la 240 ore de testare, în urma formării pe suprafața supusă coroziunii a peliculei de oxid - hidroxid a produselor de coroziune, precum și a calcitului CaCO_3 . Ionii de SO_4^{2-} provoacă o coroziune generală, destul de uniformă. Cu toate acestea, pe suprafața interioară a țevilor ca urmare a prezenței în apă a ionilor activi de clor, se pot forma fisuri, care în unele cazuri pot fi străpunse, ceea ce poate provoca situații de avarii. În plus, fierul la ionizare, migrând în apă, se acumulează în ea și înrăutățește calitatea apei [1].

10 Este cunoscută utilizarea hidrazinei $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ în calitate de inhibitor de coroziune [2], acțiunea căreia se bazează pe legarea oxigenului dizolvat în apă și, prin urmare reducerea activității corozive a apei: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$.

20 Cu toate acestea, cunoscutul inhibitor are dezavantaje semnificative. În primul rând, acțiunea hidrazinei se manifestă fie la temperaturi suficient de ridicate (80...100°C), fie la administrarea suplimentară a unor anumiți catalizatori, de exemplu, cobalt, cupru sau mangan.

25 În al doilea rând, hidrazina este toxică, lucrul cu ea cere multă precauție, protecție. Toate acestea complică mult exploatarea sistemelor de apă închise.

Pe lângă hidrazină sunt cunoscuți în calitate de inhibitori și derivații ei, în special hidrazidele și hidrazonele. De exemplu, este cunoscută utilizarea dihidrazidei acidului adipic în calitate de inhibitor al coroziunii oțelului în apă, introdusă în mediul apos în concentrații de 0,05...1,0 g/L [3]. La concentrația inhibitorului de 0,25 g/L și durata contactului suprafeței de oțel cu mediul apos de 24 ore coeficientul de frânare este egal cu 31,6.

30 Dezavantajul utilizării acestui inhibitor constă în costul lui relativ înalt și în plus, se observă o variație semnificativă a acțiunii inhibitorului în funcție de durata contactului cu suprafața oțelului. De exemplu, la o concentrație de 0,5 g/L coeficientul de frânare variază în intervalul 6,2...4,6, trecând prin maximul susmenționat.

35 Este cunoscută utilizarea în calitate de inhibitor de coroziune a unui derivat al acidului α -cetoglutamic, și anume aminoguanazona acidului α -cetoglutamic, la o concentrație de la 0,05...1,0 g/L [4]. Procedeu de protecție cu utilizarea acestui inhibitor asigură o diminuare a coroziunii oțelurilor în apă de 3,6...8,8 ori, în funcție de concentrația inhibitorului și durata de contact a mediului apos cu suprafețele de oțel.

40 Dezavantajul utilizării acestui inhibitor constă în costul lui înalt comparativ cu acidul α -cetoglutamic și în plus, se observă o variație semnificativă a acțiunii inhibitorului în funcție de durata contactului cu suprafața oțelului. De exemplu, la o concentrație de 0,5 g/L și durata contactului de 8, 24, 72 și 240 ore coeficientul de frânare este egal respectiv cu 5,0, 6,9, 8,3 și 4,4.

45 Este dezvoltată de asemenea utilizarea în calitate de inhibitori pentru mediile apoase a acizilor alifatici dicarboxilici. De exemplu, acidul adipic, pimelic, suberic etc., luați în amestec cu poliamidoamine, au fost propuși în calitate de inhibitori [5]. Dezavantajul acestor inhibitori constă în aceea că al doilea component – poliamidoaminele reprezintă preparate mai puțin accesibile, care se obțin la condensarea acizilor polimerici grași cu alchilpoliamine.

50 În calitate de cea mai apropiată soluție (analogul proxim) pentru invenția revendicată poate fi indicată lucrarea [6], în care în calitate de inhibitor de coroziune introdus în mediul apos este utilizat de unul singur acidul adipic în intervalul de concentrații de 0,025...0,75 g/L. Procedeu de protecție cu utilizarea acestui inhibitor în concentrație de 0,05 g/L asigură o diminuare a coroziunii oțelurilor în apă de 7,8 și 6 ori, respectiv la 8 și 24 ore de contact cu suprafața de oțel. La concentrația acidului adipic de 0,1 g/L și durata de contact de 24 ore, se observă o diminuare a coroziunii oțelului de 5,5 ori.

55 Dezavantajul acestui procedeu cu utilizarea acidului adipic în calitate de inhibitor constă în faptul că reducerea pierderilor de coroziune nu este semnificativă.

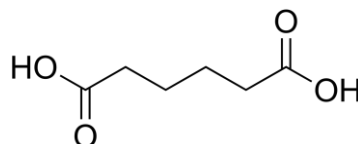
Problema soluționată de invenție constă în elaborarea unui procedeu care asigură reducerea semnificativă a pierderilor la coroziune a sistemelor închise de conducte de oțel prin care circulă apa, în care se utilizează, fără alte substanțe auxiliare, acidul adipic în combinație cu un alt acid dicarboxilic.

Problema se soluționează prin procedeul 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 acidului adipic și a acidului α -cetoglutaric, respectiv în concentrații de 0,025...0,75 g/L și 0,05...0,75 g/L.

Rezultatul tehnic al invenției revendicate prezintă o reducere semnificativă a pierderilor de coroziune până la 40 ori în urma acțiunii sinergice a doi acizi dicarboxilici la o utilizare combinată.

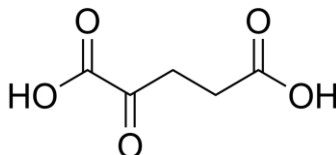
Avantajele invenției constau în faptul că în procedeul propus de protecție a oțelului de coroziune în apă se utilizează o combinație a doi componenți ieftini și accesibili, care acționează sinergic. Ca urmare, pierderile de coroziune se reduc semnificativ comparativ cu cele când se utilizează fiecare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

Acidul adipic este un reprezentant din clasa acizilor dicarboxilici saturați, utilizat la obținerea polimerilor:



Acidul adipic este obținut în cantități mari în calitate de produs inițial sau semiprodus pentru sinteza rășinilor și fibrelor poliamidice (https://en.wikipedia.org/wiki/Adipic_acid).

Acidul α -cetoglutaric este un derivat important al acidului glutaric ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$), totodată el reprezintă un intermediat-cheie în ciclul Krebs, se utilizează în medicină, farmaceutică. Spre deosebire de acidul glutaric, el conține o grupare cetonică în poziția 2 a catenei:



Alte denumiri pentru acidul α -cetoglutaric: acidul 2-oxopentandioic sau acidul 2-oxocetoglutaric (https://en.wikipedia.org/wiki/Alpha-Ketoglutaric_acid). Preparatul are masa moleculară 146,098 g/mol și este solubil în apă (10g/100 mL la 25°C).

Exemplul de realizare a invenției

Testările de coroziune a mostrelor de oțel (Ct. 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, ale componenților săi separat, al timpului de testare asupra vitezei de coroziune K , precum și al coeficientului de frânare γ , sunt prezentate în tabelele 1-3.

Tabelul 1

Influența concentrației acidului adipic asupra parametrilor procesului de coroziune în apă a oțelului Ct. 3

Concentrația inhibitor, g/L	de	Timpul de testare, τ , ore	Viteza de coroziune, k , $\text{g/m}^2 \cdot \text{zi}$	Coeficientul de frânare, γ
0,025		8	3,4	6,2
		24	2,3	5,2
		72	1,6	4,1
		240	1,0	4,0
0,05		8	2,7	7,8
		24	2,0	6,0
		72	1,4	4,7
		240	0,9	4,4
0,1		8	4,0	5,2
		24	2,2	5,5
		72	1,5	4,4
		240	1,0	4,0
0,25		8	4,1	5,1

MD 1615 Y 2022.04.30

5

	24	2,3	5,3
	72	1,2	5,5
	240	0,6	6,7
0,5	8	5,6	3,7
	24	3,3	3,6
	72	2,1	3,1
	240	1,2	3,4
0,75	8	5,8	3,6
	24	3,5	3,2
	72	2,3	2,9
	240	1,4	2,9

Din datele din tabelul 1 se observă că efectul de protecție contra coroziunii se atinge la o utilizare a acidului adipic în concentrații de 0,025...0,5 g/L. Astfel, atunci când concentrația inhibitorului este de 0,05 g/L și durata de testare de 8 și 24 ore, pierderile de coroziune, exprimate prin coeficientul de frânare, se reduc respectiv de 7,8 și 6,0 ori. La o concentrație de inhibitor de 0,1 g/L și o durată de testare de 24 ore, pierderile de coroziune se reduc de 5,5 ori, iar la concentrația de 0,25 g/L și durată testării de 72 ore, pierderile de coroziune se reduc de 5,3 ori.

Este necesar de remarcat că decalajul valorilor coeficientului de frânare nu este mare, în funcție de durata testărilor. Acest fapt indică asupra omogenității de inhibare a coroziunii în timp.

Cantitatea de inhibitor introdusă în mediul coroziv joacă un rol crucial. Limita inferioară este de 0,025 g/L, deoarece la concentrații mai mici de inhibitor în mediul coroziv pierderile de coroziune se reduc nesemnificativ.

Limita superioară a concentrației inhibitorului constituie 0,75 g/L, deoarece la o majorare ulterioară a concentrației inhibitorului pierderile de la coroziune cresc neînsemnat, dar în schimb cresc costurile legate de inhibitor.

Activitatea de inhibitor al coroziunii a acidului α -cetoglutamic, în cazul când este utilizat de unul singur, este indicată în tabelul 2.

Tabelul 2

Influența concentrației acidului α -cetoglutamic asupra parametrilor procesului de coroziune în apă a oțelului Ct. 3

Concentrația inhibitor, g/L	de	Timpul de testare, τ , ore	Viteza de coroziune, k, g/m ² ·zi	Coeficientul de frânare, γ
0,0		8	21,0	-
		24	12,0	-
		72	6,6	-
		240	4,0	-
0,05		8	5,5	3,8
		24	2,5	4,8
		72	1,3	5,0
		240	0,9	4,3
0,1		8	3,0	5,8
		24	1,9	6,2
		72	0,9	7,4
		240	0,93	4,3
0,25		8	3,9	5,4
		24	1,9	6,4
		72	0,94	7,0
		240	0,8	5,2
0,5		8	2,8	7,4
		24	2,8	4,3
		72	1,8	3,6
		240	1,9	2,6
0,75		8	4,5	4,7
		24	3,0	4,0
		72	1,1	6,0
		240	0,8	5,0

Din datele prezentate reiese că efectul maximal al diminuării coroziunii se atinge la o concentrație de 0,0...0,75 g/L de acid α -cetoglutaric. De exemplu, la concentrația inhibitorului de 0,1 g/L și durata testării de 24 și 72 ore, pierderile de coroziune se micșorează respectiv de 6,2 și 7,4 ori. La concentrația inhibitorului de 0,25 g/L și în aceleași intervale temporale pierderile de coroziune se micșorează respectiv

5

Concentrația utilizată de inhibitor în mediul de coroziune joacă un rol decisiv. Limita de jos a concentrației este de 0,05 g/L, la care valorile coeficientului de frânare nu trec de 5,0 deoarece la un conținut mai mic de inhibitor pierderile de coroziune se micșorează nesemnificativ. Limita superioară de concentrație a inhibitorului poate fi considerată 0,75 g/L, la o mărire în continuare a concentrației de

10

inhibitor pierderile de la coroziune se micșorează foarte puțin, totodată cresc costurile pentru inhibitor. S-a depistat că la utilizarea combinată de inhibitori în procedeu se manifestă un efect sinergetic, fapt ce permite de a reduce semnificativ pierderile de coroziune și la un decalaj mic de valori în timp comparativ cu analogul proxim (vezi tabelul 3).

15

Tabelul 3

Influența adăugării acidului α -cetoglutaric la soluția apoasă cu acid adipic, asupra parametrilor procesului de coroziune în apă a oțelului Ct. 3

Concentrația acidului adipic, g/L	Concentrația acidului α -cetoglutaric, g/L	Timpul de testare, τ , ore	Viteza de coroziune, k, g/m ² ·zi	Coeficientul de frânare, γ
0	0	8	21,0	-
		24	12,0	-
		72	6,6	-
		240	4,0	-
0,025	0,05	8	3,23	6,5
		24	2,0	6,0
		72	1,22	5,4
		240	0,89	4,5
	0,1	8	2,96	7,1
		24	1,76	6,82
		72	1,14	5,8
		240	0,784	5,1
	0,25	8	2,84	7,4
		24	1,69	7,1
		72	0,78	8,46
		240	0,63	6,35
0,5	8	2,69	7,8	
	24	1,62	7,4	
	72	0,74	8,92	
	240	0,59	6,78	
0,75	8	2,59	8,1	
	24	1,40	8,57	
	72	0,88	7,5	
	240	0,556	7,2	
0,05	0,05	8	2,02	10,4
		24	1,08	11,1
		72	0,56	11,8
		240	0,308	13,0
	0,1	8	1,71	12,3
		24	0,94	12,76
		72	0,47	14,04
		240	0,263	15,2
	0,25	8	1,37	15,33
		24	0,70	17,14
		72	0,35	18,86
		240	0,206	19,42
	0,5	8	1,08	19,44
		24	0,4	30,0
		72	0,2	33,0

MD 1615 Y 2022.04.30

7

		240	0,105	38,1
	0,75	8	1,38	15,2
		24	0,4	30,0
		72	0,21	31,43
		240	0,107	37,4
0,1	0,05	8	1,78	11,8
		24	0,99	12,12
		72	0,51	12,94
		240	0,30	13,33
	0,1	8	1,49	14,1
		24	0,78	15,38
		72	0,41	16,1
		240	0,238	16,8
	0,25	8	1,35	15,55
		24	0,75	16,0
		72	0,39	16,92
		240	0,223	17,94
0,5	8	1,03	20,39	
	24	0,57	21,05	
	72	0,27	24,44	
	240	0,153	26,14	
0,75	8	1,05	20,0	
	24	0,58	20,69	
	72	0,28	23,57	
	240	0,159	25,15	
0,25	0,05	8	1,69	12,42
		24	0,9	13,33
		72	0,42	15,71
		240	0,25	16,0
	0,1	8	1,27	16,54
		24	0,69	17,4
		72	0,36	18,33
		240	0,2	20,0
	0,25	8	1,21	17,36
		24	0,66	18,2
		72	0,35	18,86
		240	0,186	21,5
0,5	8	0,97	21,65	
	24	0,51	23,53	
	72	0,25	26,4	
	240	0,147	27,21	
0,75	8	0,98	21,43	
	24	0,53	22,64	
	72	0,26	25,4	
	240	0,151	26,5	
0,5	0,05	8	1,59	13,2
		24	0,83	14,45
		72	0,4	16,5
		240	0,225	17,78
	0,1	8	1,16	18,1
		24	0,62	19,35
		72	0,33	20,0
		240	0,18	22,22
	0,25	8	0,864	24,3
		24	0,43	25,0
		72	0,244	27,05
		240	0,145	27,6
0,5	8	0,61	34,43	

		24	0,33	36,36
		72	0,18	36,67
		240	0,10	40,0
	0,75	8	0,63	33,33
		24	0,34	35,3
		72	0,183	36,07
		240	0,102	39,22
0,75	0,05	8	1,62	12,96
		24	0,84	14,3
		72	0,42	15,71
		240	0,23	17,4
	0,1	8	1,17	17,95
		24	0,63	19,05
		72	0,333	19,82
		240	0,185	21,62
	0,25	8	0,87	24,14
		24	0,48	25,0
		72	0,247	26,72
		240	0,148	27,03
	0,5	8	0,614	34,2
		24	0,335	35,82
		72	0,179	36,87
		240	0,10	40,0
	0,75	8	0,636	33,0
		24	0,342	35,1
		72	0,184	35,87
		240	0,104	38,46

Din datele obținute reiese că procedeul revendicat este cu mult mai eficient decât analogul proxim sau decât utilizarea fiecărui component separat, datorită manifestării unui efect sinergetic la interacțiunea componentelor în combinație. De exemplu, la o concentrație a ambelor componente de 0,5 g/L și a duratei de testare de 240 ore, pierderile de coroziune se reduc de 40 ori. Trebuie de menționat și faptul, că la utilizarea procedeului revendicat, coeficientul de frânare γ crește cu durata de testare, pe când în procedeul proxim se observă o tendință opusă, care diminuează eficacitatea ultimului la utilizarea în sistemele extinse de conducte de oțel.

Acidul adipic și acidul α -cetoglutaric pot fi introduși în mediul apos, care contactează cu suprafețele de oțel supuse eventual coroziunii, fie combinat (sub formă de amestec cu un raport masic anumit), fie separat, adică succesiv și în orice ordine. Acizii menționați pot fi introduși și la pregătirea prealabilă a unei soluții apoase, care ulterior va fi utilizată în calitate de mediu apos, de exemplu, pentru sistemele închise cu suprafețe de oțel, cantitățile acizilor menționați fiind luate reieșind din volumul mediului apos și concentrațiile lor efective din acest mediu, respectiv de 0,025...0,75 g/L și 0,05...0,75 g/L.

În concluzie, se propune un procedeu eficient, accesibil și destul de ecologic, de protecție a oțelurilor de coroziune în apă, fapt ce permite de a micșora pierderile de coroziune până la 40 ori.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Паршутин В. В., Шолтоян Н. С., Сидельникова С. П., Володина Г. Ф. Ингибирование бороглюконатом 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
2. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. М., 1977, p. 249-252
3. MD 359 Y 2011.04.30
4. MD 4310 B1 2014.11.30
5. JPS 5779180 A 1982.05.18
6. V. Lozan, V. Parshutin, N. Sholtoyan, A. Kovali, N. Chernysheva. Adipic acid - carbon steel corrosion inhibitor in natural water. Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry, Chișinău, Moldova, 8-9 octombrie 2015, p. 117

(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 acidului adipic și a acidului α -cetoglutaric, respectiv în concentrații de 0,025...0,75 g/L și 0,05...0,75 g/L.