



MD 1746 Z 2024.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1746** (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 281/18 (2006.01)
C07C 59/19 (2006.01)
C07C 281/10 (2006.01)
C07D 307/48 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ

(21) Nr. depozit: s 2023 0056 (22) Data depozit: 2023.07.25	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2024.03.31, BOPI nr. 3/2024
(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:

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 este în contact cu suprafețele de oțel, a aminoguanizonei acidului piruvic și a furacilinei, respectiv în concentrații de 0,05...1,5 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 1746 Z 2024.10.31

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

5 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.

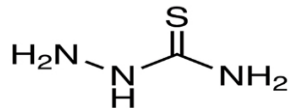
Este cunoscut faptul, că apa naturală sau cea tratată, care conține ioni activi de clorură și sulfat, este un mediu destul de agresiv, în care coroziunea oțelului are loc într-un ritm sporit. Astfel, în apa din apeductul orașului Chișinău, care conține, mg/L: Ca^{2+} - 42,5, Mg^{2+} - 19,5, HCO_3^- - 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).

20 Este cunoscută utilizarea hidrazinei $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ în calitate de inhibitor de coroziune [1], acțiunea căreia se bazează pe legarea oxigenului dizolvat în apă și, prin urmare, reducerea activității corozive a apei: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$.

25 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.

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

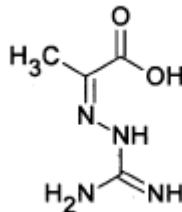
Este cunoscută utilizarea tiosemicarbazidei:



30 în calitate de inhibitor de coroziune, luată în concentrație de 0,1...0,5 g/L [2].

Acest inhibitor este mai facil de utilizat comparativ cu hidrazina, deoarece nu este toxic, totodată se asigură o diminuare mai mare a coroziunii. Un dezavantaj al tiosemicarbazidei constă în aceea că gradul de protecție nu trece de 82,5%. Mai mult, odată cu creșterea timpului de utilizare, pierderile de coroziune scad mai întâi ușor, apoi încep să crească din nou. De exemplu, pierderile de coroziune la o concentrație de inhibitor de 0,5 g/L cresc de aproape 1,5 ori - γ la 8 ore este 4,72, iar la 168 de ore scade la valoarea de 3,0.

35 Cea mai apropiată soluție de invenția revendicată (analogul proxim) poate fi considerată utilizarea în calitate de inhibitor al coroziunii oțelurilor în apă a aminoguanizonei acidului piruvic:



40 în concentrații de 0,05...1,0 g/L [3]. Acest compus este stabil, se obține destul de ușor și este solubil datorită prezenței grupării carboxilice în structură.

Dezavantajele acestui procedeu sunt valorile relativ scăzute ale coeficientului de frânare γ , precum și neuniformitatea gradului de suprimare a coroziunii în timp. O scădere deosebit de accentuată a valorilor lui γ se observă odată cu creșterea timpului de testare până la 240 de ore.

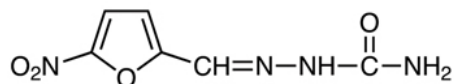
Problema soluționată de invenție constă în elaborarea unui procedeu de combatere a coroziunii oțelului în apă, care să includă utilizarea aminoguanizonei acidului piruvic și să asigure o eficacitate și uniformitate înaltă de protecție.

MD 1746 Z 2024.10.31

3

Problema enunțată se soluționează prin procedeul 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, totodată în calitate de inhibitori se utilizează aminoguanazona acidului piruvic la concentrații de 0,05...1,5 g/L și furacilină în concentrații de 0,05...0,2 g/L. Inhibitorii pot fi introduși în mediul apos în amestec (combinație) sau succesiv.

Furacilina sau nitrofuralul $C_6H_6N_4O_4$ 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 aminoguanazona acidului piruvic 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, 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 , ($g/m^2 \cdot 24$ ore) și prin valoarea coeficientului de frânare $\gamma = k/k_1$, unde k , k_1 - ratele de coroziune ale metalului, respectiv fără/cu utilizarea inhibitorului. Acest coeficient indică cu cât se micșorează rata de coroziune în rezultatul acționării inhibitorului.

Influența concentrației componentelor 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 aminoguanazonii acidului piruvic asupra procesului de coroziune a oțelului St. 3 în apă

Concentrația inhibitorului, g/L	Timpul de testare, ore	Rata de coroziune, k , $g/m^2 \cdot 24$ ore	Coeficientul de frânare, γ
0	8	21,0	-
	24	12,0	-
	72	6,6	-
	240	4,0	-
0,05	8	7,92	2,65
	24	3,74	3,2
	72	1,66	3,98
	240	1,4	2,86
0,1	8	7,51	2,8
	24	3,33	3,6
	72	1,36	4,85
	240	1,1	3,63
0,25	8	7,14	2,94
	24	2,33	5,15
	72	1,35	4,9
	240	0,98	4,1
0,5	8	5,19	4,05
	24	1,51	7,95
	72	1,32	5,0
	240	1,08	3,7
0,75	8	4,95	4,24
	24	1,41	8,5
	72	1,19	5,54
	240	0,97	4,12
1,0	8	4,9	4,3
	24	1,35	8,9

MD 1746 Z 2024.10.31

4

	72	1,12	5,9
	240	0,91	4,4
1,5	8	4,9	4,3
	24	1,38	8,7
	72	1,15	5,74
	240	0,93	4,3

Din tabelul 1 reiese că la introducerea în mediul de coroziune doar a aminoguanizonei acidului piruvic valorile maxime ale coeficientului de frânare nu trec de valoarea de 8,9, la concentrația inhibitorului de 1,0 g/L și o durată de contact de 24 ore. În general se observă o neuniformitate de protecție în timp și o scădere bruscă a valorilor γ la 240 ore de contact (testare), fapt ce indică asupra consumării semnificative a inhibitorului și reducerii ulterioare a protecției anticorozive.

Tabelul 2

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

Concentrația de furacilină, g/L	Timpul de testare, ore	Rata de coroziune, k, g/m ² . 24 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 de ore de testare.

Valoarea dată este la limită și este condiționată de solubilitatea furacilinei în apă.

Tabelul 3

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

Concentrația aminoguanizonei acidului piruvic, g/L	Concentrația furacilinei, g/L	Timpul de testare, ore	Rata de coroziune, k, g/m ² . 24 ore	Coeficientul de frânare, γ	
0	0	8	21,0	-	
		24	12,0	-	
		72	6,6	-	
		240	4,0	-	
0,05	0,05	8	5,12	4,1	
		24	2,67	4,5	
		72	1,4	4,7	
		240	0,83	4,8	
	0,1	0,1	8	4,57	4,6
			24	2,35	5,1
			72	1,22	5,4
			240	0,74	5,4
	0,2	0,2	8	4,29	4,9
			24	2,18	5,5

MD 1746 Z 2024.10.31

5

		72 240	1,16 0,67	5,7 6,0		
0,1	0,05	8 24 72 240	4,67 2,67 1,1 0,66	4,5 4,5 6,0 6,06		
		0,1	8 24 72 240	4,29 2,18 1,14 0,67	4,9 5,5 5,8 6,0	
			0,2	8 24 72 240	3,96 1,97 1,08 0,62	5,3 6,1 6,1 6,45
				0,05	8 24 72 240	4,12 2,22 1,1 0,61
	0,1	8 24 72 240	3,23 1,69 0,904 0,53		6,5 7,1 7,3 7,55	
		0,2	8 24 72 240		3,04 1,6 0,825 0,49	6,9 7,5 8,0 8,16
0,5			0,05	8 24 72 240	3,44 1,88 0,943 0,556	6,1 6,4 7,0 7,2
	0,1			8 24 72 240	2,47 1,143 0,63 0,364	8,5 10,5 10,5 11,0
		0,2		8 24 72 240	1,93 0,92 0,465 0,265	10,9 13,0 14,2 15,1
				0,05	8 24 72 240	3,33 1,67 0,786 0,417
	0,1	8 24 72 240	2,283 1,101 0,58 0,331		9,2 10,9 11,4 12,1	
		0,2	8 24 72 240		2,04 0,968 0,508 0,286	10,3 12,4 13,0 14,0
1,0			0,05	8 24 72 240	3,0 1,48 0,72 0,331	7,0 8,1 9,17 12,1
	0,1			8 24 72 240	1,765 0,916 0,462 0,25	11,9 13,1 14,28 16,0

	0,2	8 24 72 240	1,726 0,789 0,413 0,247	12,16 15,2 16,0 16,2
1,5	0,05	8	2,39	8,8
		24	1,25	9,6
		72	0,635	10,4
		240	0,331	12,1
	0,1	8	1,71	12,3
		24	0,89	13,5
		72	0,45	14,7
		240	0,24	16,67
	0,2	8	1,67	12,6
		24	0,78	15,4
		72	0,4	16,5
		240	0,24	16,67

5 Datele din tabelul 3 demonstrează că în urma utilizării amestecului din acești doi compuși, apare un efect sinergetic de suprimare a procesului de coroziune. Pe de o parte, se observă o creștere semnificativă a valorilor coeficientului de frânare comparativ cu analogul proxim și, pe de altă parte, utilizarea combinată permite creșterea gradului de protecție a oțelului 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. Mai mult, acest efect se observă la toate concentrațiile de furacilină, plafonul superior fiind de 0,2 g/L, condiționat de limita de solubilitate a furacilinei în apă.

10 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. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М., 1977, p. 249-252
2. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Володина Г.Ф., Болога О.А., Шафранский В.Н., Гэрбэлэу Н.В. Влияние тиосемикарбазида на коррозию стали в воде. Электронная обработка материалов, 2005, №5, p. 77-88
3. MD 441 Y 2011.11.30

(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 aminoguanizonei acidului piruvic și a furacilinei, respectiv în concentrații de 0,05...1,5 și 0,05...0,2 g/L.