



MD 4330 B1 2015.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4330** (13) **B1**
(51) Int.Cl: *C23F 11/08* (2006.01)
C23F 11/10 (2006.01)
C23F 11/12 (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)
C07F 3/06 (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	
<p>(21) Nr. depozit: a 2014 0046 (22) Data depozit: 2014.04.30</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2015.02.28, BOPI nr. 2/2015</p>
<p>(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p> <p>(72) Inventatori: COROPCEANU Eduard, MD; PARȘUTIN Vladimir, MD; ȘOLTOIAN Nicolae, MD; CERNÎȘEVA Natalia, MD; COVALI Alexandr, MD; CROITOR Lilia, MD; BULHAC Ion, MD; BOLOGA Olga, MD; FONARI Marina, MD</p> <p>(73) Titulari: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p>	

(54) Inhibitor de coroziune a oțelului în apă

(57) Rezumat:

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

Conform invenției, se revendică aplicarea compusului tetraacetat-di-(1,2-ciclohexandiondioximă)-di-aqua-(μ₂-4,4'-dipiridil)-di-zinc(II) cu formula

$[Zn_2(CH_3COO)_4(NioxH_2)_2(dpy)(H_2O)_2]$, unde NioxH₂ – 1,2- ciclohexandiondioximă, dpy – 4,4-dipiridil, in calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,05...1,0 g/l.

Revendicări: 1

MD 4330 B1 2015.02.28

(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 corrosion inhibition in closed steel pipeline systems.

According to the invention, use of tetraacetate-di-(1,2-cyclohexanedionedioxime)-di-aqua-(μ_2 -4,4'-dipyridyl)-di-zinc(II) compound of formula

2
[Zn₂(CH₃COO)₄(NioxH₂)₂(dpy)(H₂O)₂] is claimed, where NioxH₂ – 1,2-cyclohexanedionedioxime, dpy – 4,4-dipyridyl, as an inhibitor of steel corrosion in water, in a concentration of 0.05...1.0 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 соединения тетраацетат-ди-(1,2-циклогександиондиоксим)-ди-аква-(μ_2 -

2
4,4'-дипиридил)-ди-цинк(II), с формулой [Zn₂(CH₃COO)₄(NioxH₂)₂(dpy)(H₂O)₂], где NioxH₂ – 1,2-циклогександиондиоксим, dpy – 4,4-дипиридил, в качестве ингибитора коррозии стали в воде при концентрации 0,05...1,0 г/л.

П. формулы: 1

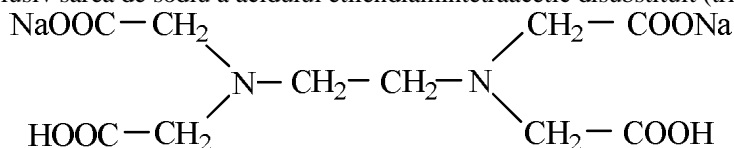
Descriere:

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

- 5 Este cunoscut faptul că apa naturală sau cea tehnică conține ioni de Cl^- și 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): Ca^{2+} - 72,5, Mg^{2+} - 19,5, HCO_3^- - 97,6, SO_4^{2-} - 203,7, 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 $\text{g/m}^2 \cdot 24$ ore. La mărirea timpului de expunere viteza de coroziune se micșorează (de exemplu până la 12 $\text{g/m}^2 \cdot 24$ ore la expunerea timp de 24 ore, 6,6 $\text{g/m}^2 \cdot 24$ ore la expunerea timp de 72 ore, 4 $\text{g/m}^2 \cdot 24$ 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 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).

- 15 Ioni de SO_4^{2-} cauzează o coroziune totală destul de uniformă, dar în prezența ionilor de Cl^- (ca agent de activare) provoacă pe suprafața internă a țevilor pittinguri adânci, care în cazul dezvoltării pe transversală pot duce la situații accidentale. În plus, fierul ionizat se acumulează în apă, diminuând calitatea acesteia.

Este cunoscută utilizarea în calitate de inhibitori ai coroziunii oțelului a diferitor acetați, inclusiv sarea de sodiu a acidului etilendiamintetraacetic disubstituit (trilonul B):



- 25 Sunt cunoscuți inhibitori ai coroziunii oțelului, metalelor feroase în apă, oțelurilor moi, a fontei, aliajelor cuprului și aluminului în sistemele de răcire a motoarelor, care conțin sare de sodiu a acidului etilendiamintetraacetic disubstituit, care previne depunerea crustelor pe pereții țevilor cu apă circulantă pentru răcire.

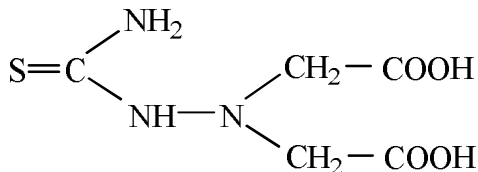
- 30 Este cunoscut inhibitorul coroziunii metalelor feroase în apa circulantă care conține sare de sodiu a acidului etilendiamintetraacetic disubstituit (0,125%), ortofosfat de sodiu (potasiu) diizoamil $[\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{PO}_4]$ (0,225%) și alcool alifatic (inferior) [1].

- 35 Dezavantajele acestor inhibitori constau în faptul că au o compoziție complicată (este greu de urmărit consumul unor componente în parte în procesul coroziunii și restabilirea lor), doar previn depunerea sărurilor pe suprafața corodată, concentrația componentelor este destul de înaltă, iar capacitatea de inhibare este insuficientă.

Este cunoscut inhibitorul coroziunii metalelor feroase în apă și soluții apoase, care conține tetraborat de sodiu (10...100 u.m.), seleniat (telurat) de sodiu (1...25 u.m.), sare de sodiu a acidului etilendiamintetraacetic disubstituit (0,5...20 u.m.), acid carboxilic (10...100 u.m.). În calitate de acid carboxilic se utilizează acizii $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ sau acizii carboxilici aromatici [2].

- 40 Dezavantajele acestui inhibitor constau în aceea că are o compoziție complicată și o toxicitate ridicată pe contul prezenței sărurilor de seleniu și telur.

În calitate de cea mai apropiată soluție servește aplicarea acidului tiosemicarbaziddiacetic cu formula:



- 45 în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,1...0,5 g/l [3].

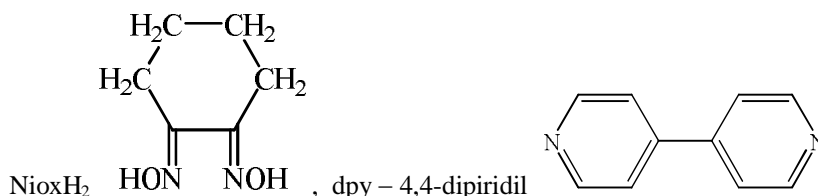
Dezavantajul acestui inhibitor constă în aceea că reducerea maximală a pierderilor în procesul coroziunii este de 6,7 ori la concentrația de 0,25 g/l și durata experimentului de 72 ore, în restul cazurilor ea este mai mică. Totodată a fost observată o micșorare semnificativă a valorii coeficientului de franare în timpul experimentului.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în mărirea rezistenței la coroziune a sistemelor închise din conducte de oțel, prin care se pompează apă.

Problema se soluționează prin aceea că se propune aplicarea compusului tetraacetat-di-(1,2-ciclohexandiondioximă)-di-aqua-(μ_2 -4,4'-dipiridil)-di-zinc(II) cu formula
 5 $[Zn_2(CH_3COO)_4(NioxH_2)_2(dpy)(H_2O)_2]$, unde NioxH₂ – 1,2- ciclohexandiondioximă, dpy – 4,4-dipiridil, în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,05...1,0 g/l.

Rezultatul tehnic al soluției propuse este reducerea semnificativă a pierderilor cauzate de coroziune și sporirea termenului de exploatare a conductelor din oțel.

10 Sinteza compusului coordinativ $[Zn_2(CH_3COO)_4(NioxH_2)_2(dpy)(H_2O)_2]$, unde



15 La $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (71 mg, 0,5 mmol) dizolvat în 10 ml de apă se adaugă NioxH₂ (288 mg, 1 mmol) dizolvată în 20 ml de metanol, apoi dpy (40 mg, 0,25 mmol) în 10 ml de CH₃OH. Pentru a menține pH-ul reacției neutru, se adaugă CH₃COONa (40 mg, 0,5 mmol). Amestecul obținut se fierbe timp de 5 min. Din soluția de culoare bej se precipită cristale aciforme. Pentru C₃₀H₄₄Zn₂N₆O₁₄ calculat, %: C – 42,72; H – 5,25; N – 9,96; găsit: C – 42,26;
 20 H – 5,12; N – 9,52. Randamentul: ~82% (Croitor L., Coropceanu E., Jeanneau E., Dementiev I., Goglidze T., Chumakov Yu., Fonari M. Anion-induced generation of binuclear and polymeric Cd(II) and Zn(II) coordination compounds with 4,4-bipyridine and dioxime ligands. Crystal Growth & Design, 2009, vol. 9, p. 5233-5243).

25 Compusul coordinativ a fost testat în calitate de stimulator al proceselor biosintetice la fungi. În rezultatul studiului s-a stabilit că noul mediu nutritiv contribuie la sporirea biosintezei proteazelor neutre cu 48,1...107,4% față de prototip și a proteazelor acide cu 52,0...201,2%, respectiv (Clapco S., Bivol C., Ciloci A., Stratan M., Coropceanu E., Tiurin J., Rija A., Labliuc S., Bulhac I. The effect of some metal complexes of oxime ligands on proteolytic activity of *Fusarium gibossum* strain. Analele Universității din Oradea, Fascicula Biologie, Tom XX, 1,
 30 2013, pp. 53-58).

Exemplu de realizare a invenției

Testarea la coroziune a mostrelor cu dimensiunile de 50x25x3 mm se efectuează prin imersie completă în soluție, la aceeași adâncime, cu accesul aerului. Rugozitatea mostrelor se înlătură prin șlefuire. Pierderile cauzate de coroziune se înregistrează gravimetric. Efectul
 35 acțiunii inhibitorului se evaluează cantitativ după viteza k_1 , g/m²·24 ore și după valoarea coeficientului de franare $\gamma = k/k_1$, unde k_1 , k – viteza de coroziune a metalului cu utilizarea inhibitorului și, respectiv, în absența acestuia. Acest coeficient arată de câte ori se micșorează viteza coroziunii în rezultatul acțiunii inhibitorului.

Indicii cu privire la influența concentrației inhibitorului și a timpului testării asupra parametrilor procesului de coroziune a oțelului în apă sunt prezentați în tabel.

40 Din datele prezentate în tabel reiese că cel mai mare efect este obținut la utilizarea inhibitorului revendicat la concentrația de 0,05...1,0 g/l. Astfel, la concentrația inhibitorului de 0,25 g/l și durata experimentului de 72 ore pierderile cauzate de coroziune se micșorează de 7,1 ori. La concentrația inhibitorului de 0,5 g/l și aceeași durată a experimentului pierderile
 45 provocate de coroziune se micșorează de 9,4 ori.

Cantitatea inhibitorului introdus în mediul coroziv are o importanță determinantă. Limita minimă a acesteia reprezintă concentrația de 0,05 g/l, deoarece la un conținut mai mic de inhibitor în mediul coroziv reducerea pierderilor este neînsemnată. Limita maximă a concentrației inhibitorului se consideră 1,0 g/l, deoarece la mărirea concentrației pierderile
 50 corozive se modifică puțin, însă cresc cheltuielile.

Influența concentrației inhibitorului asupra parametrilor procesului de coroziune a oțelului “Ст. 3” în apă

Concentrația inhibitorului, g/l	Timpul de expunere, τ , ore	Viteza de coroziune, $k, k_1, \text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ ore}$	Coefficientul de franare, $\gamma = k/k_1$
0	8	21,0	-
	24	12,0	-
	72	6,6	-
	240	4,0	-
0,05	8	6,35	3,3
	24	2,65	4,5
	72	1,73	3,8
	240	1,15	3,5
0,1	8	6,28	3,3
	24	2,22	5,4
	72	1,66	4,0
	240	1,07	3,8
0,25	8	4,25	4,9
	24	2,55	4,7
	72	0,93	7,1
	240	0,57	7,1
0,5	8	5,48	3,8
	24	2,52	4,8
	72	0,7	9,4
	240	0,58	6,9
0,75	8	5,65	3,7
	24	2,64	4,6
	72	0,73	8,5
	240	0,62	6,5
1,0	8	5,75	3,7
	24	2,73	4,4
	72	0,82	8,1
	240	0,72	5,6

- 5 Așadar, 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. Алцыбеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. Ленинград, Химия, 1968, p. 104
2. Алцыбеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. Ленинград, Химия, 1968, p. 114
3. MD 3348 F1 2007.06.30

(57) Revendicări:

Aplicare a compusului tetraacetat-di-(1,2-ciclohexandiondioximă)-di-aqua-(μ_2 -4,4'-dipiridil)-di-zinc(II) cu formula $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NioxH}_2)_2(\text{dpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$, unde NioxH_2 – 1,2-ciclohexandiondioximă, dpy – 4,4-dipiridil, în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,05...1,0 g/l.

Șef Secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana

Redactor:

LOZOVANU Maria