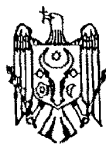




MD 1534 Z 2021.12.31

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1534** (13) **Z**  
(51) Int.Cl: *C23F 11/14* (2006.01)  
*C23F 11/12* (2006.01)  
*C23F 11/08* (2006.01)  
*C02F 1/20* (2006.01)  
*C07C 243/24* (2006.01)  
*C07C 55/08* (2006.01)

### (12) BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

(21) Nr. depozit: s 2020 0141 (22) Data depozit: 2020.11.03	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2021.05.31, BOPI nr. 5/2021
(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE CHIMIE AL MECC, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL MECC, MD	
(72) Inventatori: LOZAN Vasile, MD; JOVMIR Tudor, MD; PARȘUTIN Vladimir, MD; COVALI Alexandr, 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 combinată în mediul coroziv a dihidrazidei acidului malonic și a

2  
carbohidrazidei, respectiv în concentrație de 0,05...0,75 g/L și 0,05...1,0 g/L.

Rezultatul tehnic al invenției constă în reducerea vitezei de coroziune de până la 38 ori.

Revendicări: 1

MD 1534 Z 2021.12.31

**(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 to inhibit corrosion in closed systems of steel pipelines.

According to the invention, the process for corrosion protection of steel in water consists in the combined introduction into the corrosive medium of malonic acid dihydrazide

2  
and carbohydrazide, respectively, in a concentration of 0.05...0.75 g/L and 0.05...1.0 g/L.

The technical result of the invention consists in reducing the corrosion rate up to 38 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 совместном введении в коррозионную

2  
среду дигидразида малоновой кислоты и карбогидразида, соответственно в концентрации 0,05...0,75 г/л и 0,05...1,0 г/л.

Технический результат изобретения состоит в снижении скорости коррозии до 38 раз.

П. формулы: 1

**Descriere:**

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 ioni activi de clor și sulfat, este un mediu relativ agresiv, în care coroziunea oțelului are loc la viteze mari (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, nr. 5, p. 42-56). Astfel, în apele de apeduct din mun. Chișinău, care conțin, mg/l:  $\text{Ca}^{2+}$ -42,5;  $\text{Mg}^{2+}$ -19,5;  $\text{HCO}_3^-$ -97,6;  $\text{SO}_4^{2-}$ -203,7;  $\text{Cl}^-$ -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/m<sup>2</sup>·zi. Cu creșterea timpului de expunere, viteza de coroziune se micșorează, de exemplu, până la 12 g/m<sup>2</sup>·zi la 24 ore, 6,6 g/m<sup>2</sup>·zi la 72 ore și 4,0 g/m<sup>2</sup>·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  $\text{CaCO}_3$ . Ioni de  $\text{SO}_4^{2-}$  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 străpuse, ceea ce poate provoca situații de avarii. În plus, fierul la ionizare, migrând în apă, se acumulează în ea și înrăutățește calitatea apei.

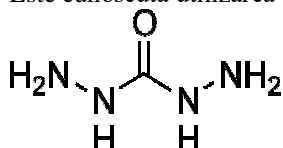
Este cunoscută utilizarea hidrazinei  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$  în calitate de inhibitor de coroziune [1], acțiunea căreia se bazează pe legarea oxigenului dizolvat în apă și, prin urmare reducerea activității corozive a apei:  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$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

25 Cu toate acestea, acest 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 multă precauție, protecție. Toate acestea complică mult exploatarea sistemelor de apă închise.

Este cunoscută utilizarea malonatului de sodiu  $\text{NaOOCCH}_2\text{COONa}$  în calitate de inhibitor al coroziunii oțelului în apă, de asemenea ca inhibitor al coroziunii atmosferice a oțelurilor [2].

Dezavantajele acestui inhibitor constau în eficacitatea lui redusă și în necesitatea de a fi utilizat în concentrații sporite. De exemplu, concentrația minimă de acțiune în apă distilată constituie pentru oțel (Ст. 20) 0,05 mol/L, adică 7,4 g/L.

Este cunoscută utilizarea carbohidrazidei (carbazidei)

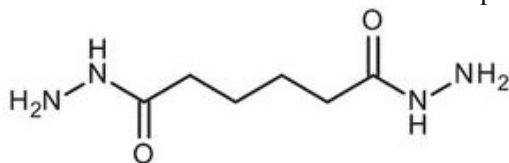


35 în calitate de inhibitor al coroziunii oțelului în apă cu un conținut de oxigen dizolvat de la 1 mL/L [3].

Dezavantajele acestui inhibitor constau în aceea că procesul de coroziune este inhibat neuniform în timp și în consumul destul de rapid al inhibitorului în timpul exploatării. Totodată, pentru a mări eficacitatea lui este preferabil de utilizat carbohidrazida împreună cu catalizatori redox, de exemplu, cu hidrochinonă sau compuși de cobalt.

Este cunoscută utilizarea carbohidrazidei în amestec cu sarea de amoniu a imidazolinei în calitate de inhibitor al coroziunii metalelor în apă [4]. Dezavantajul acestui inhibitor constă în utilizarea sării de imidazolină, un reagent relativ scump.

45 În calitate de cea mai apropiată soluție de invenția revendicată poate fi utilizarea în calitate de inhibitor de coroziune a dihidrazidei acidului adipic:



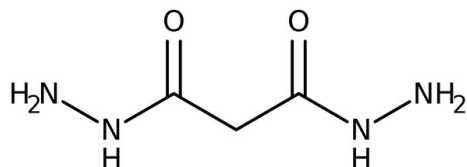
la o concentrație de 0,05...1,0 g/L [5].

50 Dihidrazida acidului adipic este mai convenabil de utilizat decât hidrazina, deoarece nu este toxică. La aplicarea dihidrazidei acidului adipic se realizează o inhibare a coroziunii mai mare decât în cazul hidrazinei.

Un dezavantaj al acestui inhibitor constă în aceea că diminuarea semnificativă a pierderilor de la coroziune se observă doar la o utilizare în concentrații mai mari de 0,25 g/L. Totodată se observă un decalaj mare a valorilor coeficientului de franare  $\gamma$ , în funcție de durata testării.

5 Problema soluționată de invenție constă în reducerea semnificativă a vitezei de coroziune a sistemelor închise de conducte de oțel prin care circulă apa, prin utilizarea unor hidrazide ieftine și accesibile în calitate de inhibitori ai coroziunii.

Problema se soluționează prin procedeul de protecție a oțelului de coroziune în apă, care constă în introducerea combinată în mediul coroziv a dihidrazidei acidului malonic:



10 și a carbohidrazidei, în concentrație respectiv de 0,05...0,75 g/L și 0,05...1,0 g/L.

Rezultatul tehnic al invenției constă în reducerea vitezei de coroziune de până la 38 ori în urma acțiunii sinergetice a componentilor hidrazidici la o utilizare combinată, totodată se asigură o omogenitate în timp a diminuării coroziunii și o majorare a termenului de exploatare a conductelor de oțel prin care circulă apa.

15 Avantajele invenției constau în faptul că inhibitorul de coroziune propus este constituit dintr-o combinație a doi componenți hidrazidici ieftini și accesibili, care acționează sinergetic. Ca urmare, pierderile de coroziune se reduc semnificativ comparativ cu cele când se utilizează fiecare component separat.

Exemplul de realizare a invenției.

20 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

25 indică de câte ori este redusă viteza de coroziune în rezultatul acțiunii inhibitorului. Influența concentrației inhibitorului, a componenților săi separat, a timpului de testare asupra vitezei de coroziune  $k$ , precum și a coeficientului de frânare  $\gamma$ , sunt prezentate în tabelele 1-3.

30 Din datele din tabelul 1 se observă că cel mai mare efect se atinge la o utilizare a dihidrazidei acidului malonic în concentrații de 0,25...0,75 g/L. Astfel, atunci când concentrația inhibitorului este de 0,05 g/L și durata de testare de 8 și 240 ore, vitezele de coroziune se reduc respectiv de 3,3 și 4,2 ori. La o concentrație de inhibitor de 0,25 g/L și o durată de testare de 8 și 240 ore, coeficientul de frânare constituie 4,6 și 4,1 respectiv, iar la concentrația de 0,5 g/L și durata testărilor de 24 și 72 ore, viteza de coroziune scade respectiv de 5,7 și 5,32 ori.

35 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 egală cu concentrația de 0,05 g/L, deoarece la concentrații mai mici de inhibitor în mediul coroziv pierderile de coroziune se reduc nesemnificativ.

40 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 crește costul legat de inhibitor.

Tabelul 1

45 Influența concentrației dihidrazidei acidului malonic asupra parametrilor procesului de coroziune în apă a oțelului Ct. 3

Concentrația de inhibitor, g/L	Timpul de testare $\tau$ , ore	Viteza de coroziune $k$ , $\text{g/m}^2 \cdot \text{zi}$	Coeficientul de franare, $\gamma$
0	8	21,0	-
	24	12,0	-
	72	6,6	-
	240	4,0	-

# MD 1534 Z 2021.12.31

0,05	8	6,36	3,3
	24	2,93	4,1
	72	1,65	4,0
	240	0,95	4,2
0,1	8	6,07	3,5
	24	2,76	4,4
	72	1,58	4,2
	240	0,93	4,3
0,25	8	4,62	4,6
	24	2,46	4,9
	72	1,45	4,6
	240	0,97	4,1
0,5	8	4,67	4,5
	24	2,11	5,7
	72	1,24	5,32
	240	0,8	5,0
0,75	8	4,88	4,3
	24	2,22	5,4
	72	1,29	5,12
	240	0,78	5,1

Este necesar de menționat că, deși se manifestă o omogenitate mai mare de diminuare a coroziunii în timp comparativ cu analogul proximal, coeficientul de franare nu atinge valori mari.

Activitatea de inhibitor al coroziunii a carbohidrazidei este indicată în tabelul 2.

- 5 Din datele prezentate reiese că efectul maxim al diminuării coroziunii se atinge la utilizarea concentrației carbohidrazidei de 0,1...1,0 g/L. De exemplu, la concentrația inhibitorului de 0,5 g/L la durată testării de 24 și 72 ore, vitezele de coroziune se micșorează respectiv de 13 și 6,8 ori, iar la concentrația de 0,25 g/L – respectiv de 10,6 și 7,7 ori. La o concentrație a inhibitorului de 0,75 g/L pentru aceleași perioade de timp vitezele de coroziune se micșorează respectiv de 10,1 și 6,4 ori, iar la concentrația de 1,0 g/L – respectiv de 9,5 și 6,2 ori.

- 10 Concentrația utilizată de inhibitor în mediul de coroziune joacă un rol decisiv. Limita de jos a concentrației este de 0,05 g/L, deoarece la un conținut mai mic de inhibitor pierderile de la coroziune se micșorează nesemnificativ. Limita superioară de concentrație a inhibitorului poate fi considerată 1,0 g/L – la o mărire în continuare a concentrației de inhibitor pierderile de la coroziune se micșorează foarte puțin, totodată crește costul pentru inhibitor.

15

Tabelul 2

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

Concentrația de inhibitor, g/L	Timpul de testare $\tau$ , ore,	Viteza de coroziune $k$ , g/m <sup>2</sup> ·zi	Coeficientul de franare, $\gamma$
0,05	8	4,2	5,0
	24	2,0	6,0
	72	1,3	5,1
	240	0,9	4,44
0,1	8	4,0	5,25
	24	1,8	6,7
	72	1,2	5,5
	240	0,9	4,44
0,25	8	2,0	10,5
	24	1,6	7,5
	72	2,0	3,3
	240	0,8	5,0
0,5	8	1,6	13,1
	24	1,8	6,7
	72	1,4	4,7
	240	0,91	4,4
0,75	8	2,1	10,0
	24	1,9	6,3

# MD 1534 Z 2021.12.31

	72	1,47	4,5
	240	0,95	4,2
1,0	8	2,2	9,55
	24	1,94	6,2
	72	1,5	4,4
	240	1,0	4,0

În plus, din tabel rezultă că, deși nu s-a atins o valoare maximală a efectului analogului proxim de  $\gamma=31,6$  (0,25 g/L, 24 ore de testare), carbohidrazida suprimă în general coroziunea într-o măsură mai mare și mai omogen în timp, comparativ cu analogul proxim.

5 S-a depistat că utilizarea combinată de inhibitori permite de a reduce semnificativ pierderile de la coroziune și la un decalaj mic de valori în timp comparativ cu analogul proxim (vezi tabelul 3).

10 Din datele obținute reiese că inhibitorul revendicat este cu mult mai efectiv decât analogul proxim sau fiecare component hidrazidic utilizat separat, datorită manifestării unui efect sinergetic la interacțiunea componentelor hidrazidice în combinație. De exemplu, la o concentrație a dihidrazidei acidului malonic de 0,5 g/L și a carbazidei de 0,75 g/L și duratei de testare de 240 ore, viteza de coroziune se reduce de 38,1 ori. Trebuie de menționat și faptul că la utilizarea inhibitorului revendicat, coeficientul de franare  $\gamma$  crește cu durata de testare, pe cand la analogul proxim se observă o tendință opusă, care diminuează eficacitatea ultimului la utilizarea în sistemele  
15 extinse de conducte de oțel.

Tabelul 3

Influența utilizării combinate a carbohidrazidei și a dihidrazidei acidului malonic, asupra parametrilor procesului de coroziune în apă a oțelului Ст. 3

Concentrația dihidrazidei acidului malonic, g/L	Concentrația de carbohidrazidă, g/L	Timpul de testare $\tau$ , ore,	Viteza de coroziune k, g/m <sup>2</sup> ·zi	Coeficientul de franare, $\gamma$
0	0	8	21,0	-
		24	12,0	-
		72	6,6	-
		240	4,0	-
0,05	0,05	8	3,5	6,0
		24	1,71	7,0
		72	0,92	7,2
		240	0,53	7,55
	0,1	8	2,96	7,1
		24	1,62	7,4
		72	0,83	7,95
		240	0,47	8,5
	0,25	8	1,75	12,0
		24	0,92	13,05
		72	0,475	13,9
		240	0,265	15,1
	0,5	8	1,31	16,0
		24	0,71	16,9
		72	0,38	17,4
		240	0,22	18,2
	0,75	8	1,49	14,1
		24	0,8	15,0
		72	0,43	15,35
		240	0,25	16,0
	1,0	8	1,54	13,6
		24	0,83	14,46
		72	0,45	14,7
		240	0,26	15,4
0,1	0,05	8	3,18	6,6
		24	1,62	7,4

# MD 1534 Z 2021.12.31

7

	0,1	72	0,81	8,15	
		240	0,42	9,52	
		8	2,53	8,3	
		24	1,32	9,1	
	0,25	72	0,63	10,48	
		240	0,36	11,1	
		8	1,48	14,2	
		24	0,8	15,0	
	0,5	72	0,364	18,13	
		240	0,211	19,0	
		8	1,23	17,1	
		24	0,57	21,05	
	0,75	72	0,35	18,86	
		240	0,208	19,23	
		8	1,14	18,4	
		24	0,632	19,0	
	1,0	72	0,333	19,8	
		240	0,187	21,4	
		8	1,16	18,1	
		24	0,642	18,7	
	0,25	0,05	72	0,35	18,86
			240	0,20	20,0
			8	2,96	7,1
			24	1,52	7,9
0,1		72	0,78	8,46	
		240	0,41	9,76	
		8	2,41	8,7	
		24	1,26	9,5	
0,25		72	0,63	10,5	
		240	0,34	11,76	
		8	1,10	19,1	
		24	0,59	20,34	
0,5		72	0,314	21,0	
		240	0,181	22,1	
		8	1,08	19,44	
		24	0,58	20,7	
0,75		72	0,31	21,3	
		240	0,178	22,5	
		8	0,995	21,1	
		24	0,55	21,8	
1,0		72	0,292	22,6	
		240	0,173	23,1	
		8	1,01	20,8	
		24	0,563	21,3	
0,5	0,05	72	0,3	22,0	
		240	0,179	22,34	
		8	2,63	8,0	
		24	1,41	8,5	
	0,1	72	0,73	9,05	
		240	0,385	10,4	
		8	2,143	9,8	
		24	1,154	10,4	
	0,25	72	0,595	11,1	
		240	0,317	12,6	
		8	1,0	21,0	
		24	0,538	22,3	
		72	0,274	24,1	
		240	0,153	26,14	

# MD 1534 Z 2021.12.31

8

	0,5	8	0,747	28,1
		24	0,382	31,4
		72	0,188	35,1
		240	0,109	36,7
	0,75	8	0,724	29,0
		24	0,374	32,1
		72	0,182	36,26
		240	0,105	38,1
	1,0	8	0,739	28,4
		24	0,385	31,17
		72	0,185	35,68
		240	0,109	36,7
0,75	0,05	8	2,5	8,4
		24	1,38	8,7
		72	0,71	9,3
		240	0,367	10,9
	0,1	8	2,08	10,1
		24	1,165	10,3
		72	0,61	10,8
		240	0,364	11,0
	0,25	8	1,005	20,9
		24	0,55	21,8
		72	0,277	23,83
		240	0,156	25,64
	0,5	8	0,742	28,3
		24	0,388	30,93
		72	0,185	35,7
		240	0,108	37,0
	0,75	8	0,732	28,7
		24	0,376	31,9
		72	0,184	35,87
		240	0,107	37,4
	1,0	8	0,753	27,9
		24	0,383	31,33
		72	0,19	34,74
		240	0,111	36,04

In concluzie, se propune un procedeu eficient și accesibil de protecție a oțelurilor de coroziune în apă, fapt ce permite de a micșora viteza de coroziune de până la 38 ori.

**(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. М., 1977, p. 249-252
2. Алшыбева А. А., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. Л., Химия, 1968, p. 152
3. US 4269717 A 1981.05.26
4. CN 104073808 A 2014.10.01
5. MD 359 Y 2011.04.30

**(57) Revendicări:**

Procedeu de protecție a oțelului de coroziune în apă, care constă în introducerea combinată în mediul coroziv a dihidrazidei acidului malonic și a carbohidrazidei, respectiv în concentrație de 0,05...0,75 g/L și 0,05...1,0 g/L.