



MD 4493 C1 2018.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4493** (13) **C1**
(51) Int.Cl: *C23F 11/08* (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)
C23F 11/16 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2016 0114 (22) Data depozit: 2016.10.19	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2017.06.30, BOPI nr. 6/2017
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: PARȘUTIN Vladimir, MD; ȘOLTOIAN Nicolae, MD; CERNÎȘEVA Natalia, MD; COVALI Alexandr, MD; BOLOGA Olga, MD; BULHAC Ion, MD; VEREJAN Ana, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) Utilizarea clorurii de tris(tiosemicarbazid)cobalt(III) în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la domeniul protecției oțelurilor de coroziune în apă și poate fi utilizată pentru inhibarea coroziunii în sisteme închise din țevi de oțel.

Se propune utilizarea în calitate de inhibitor al coroziunii oțelurilor în apă a compusului coordinativ de cobalt ce conține un derivat al hidrazinei – clorura de tris-(tiosemicarbazid)cobalt(III) trihidrat cu formula $[\text{Co}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, în care thios

2
semnifică tiosemicarbazida ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-\text{NH}_2$), la o concentrație de 0,05...0,75 g/L.

Rezultatul tehnic al soluției propuse este diminuarea esențială, comparativ cu utilizarea tiosemicarbazidei, a pierderilor cauzate de coroziune și prelungirea termenului de exploatare a țevilor din oțel.

Revendicări: 1

MD 4493 C1 2018.01.31

(54) Use of tris(thiosemicarbazide)cobalt(III) chloride as an inhibitor of steel corrosion in water

(57) Abstract:

1
The invention relates to the field of metal protection from corrosion in water and can be used to inhibit corrosion in closed systems of steel pipelines.

Use of the coordinative compound of cobalt with a hydrazine derivative – tris(thiosemicarbazide)cobalt(III) trihydrate chloride of formula $[\text{Co}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, where thios is thiosemicarbazide ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-\text{NH}_2$) is proposed as an inhibitor of steel

2
corrosion in water, at a concentration of 0.05...0.75 g/L.

The technical result of the proposed solution is a significant reduction, in comparison with the use of thiosemicarbazide, of corrosion losses and an increase in the service life of steel pipelines.

Claims: 1

(54) Применение хлорида трис(тиосемикарбазид)кобальта(III) в качестве ингибитора 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.

Предлагается использование в качестве ингибитора коррозии сталей в воде координационного соединения кобальта с производным гидразина: трис(тиосемикарбазид)кобальт(III) хлорид тригидрат с формулой $[\text{Co}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

2
где thios обозначает тиосемикарбазид ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-\text{NH}_2$), при концентрации 0,05...0,75 г/л.

Техническим результатом предложенного решения является существенное снижение, по сравнению с использованием тиосемикарбазида, коррозионных потерь и увеличение срока службы стальных трубопроводов.

П. формулы: 1

Descriere:
(Descrierea se publică în redacția solicitantului)

5 Invenția se referă la domeniul protecției oțelurilor de coroziune în apă și poate fi utilizată pentru inhibarea coroziunii în sisteme închise din țevi de oțel.

Este cunoscut faptul [1] că apa naturală sau cea tehnologică, care conține ioni activi de clorură, sulfat, reprezintă un mediu destul de agresiv, în care coroziunea oțelului decurge cu viteză mare. Astfel, în apa din conductele Chișinăului, ce conține, g/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 de marca St. 3 la 8 ore de încercări este considerabilă și atinge mărimea de 21 g/m²·zi.

Se cunoaște și faptul că în calitate de inhibitor al coroziunii se utilizează hidrazina [2, 3], acțiunea căreia se bazează pe legarea oxigenului dizolvat în apă, fapt ce duce la diminuarea coroziunii metalelor în apă:

15 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$.

Însă hidrazina are și neajunsuri esențiale.

În primul rând, acțiunea hidrazinei se manifestă sau la o temperatură relativ înaltă (mai mare de 60 °C), sau în cazul introducerii anumitor catalizatori, de exemplu a sărurilor de cobalt.

20 În al doilea rând hidrazina este un reagent toxic și lucrul cu aceasta cere mare precauție.

Toate acestea complică mult exploatarea sistemelor închise din conducte de oțel pentru transportarea apei sau soluțiilor apoase.

25 În calitate de analog proxim de inhibitor a fost luat un derivat al hidrazinei – tiosemicarbazida [4], compusul de bază al compoziției.

Neajunsul analogului proxim – protecția slabă de coroziune la concentrații mici ale inhibitorului. În afară de aceasta, la concentrații mari se observă un decalaj mare în gradul de protecție a oțelului de coroziune în funcție de durata încercării, ceea ce complică realizarea protecției țevilor metalice de coroziune.

30 Scopul acestei invenții constă în ridicarea nivelului de rezistență la coroziune a sistemelor de rețele închise din oțel, în care purtător este apa, și îmbunătățirea condițiilor de exploatare a acestora.

35 Scopul trasat se realizează prin utilizarea în calitate de inhibitor al coroziunii oțelurilor în apă a compusului coordinativ de cobalt, ce conține un derivat al hidrazinei (tiosemicarbazida) – clorură de tris(tiosemicarbazid)-cobalt(III) trihidrat cu formula $[\text{Co}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, în care thios – tiosemicarbazida ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-\text{NH}_2$) are concentrația de 0,05...0,75 g/L.

40 Rezultatul tehnic al soluției propuse este diminuarea esențială, comparativ cu utilizarea tiosemicarbazidei, a pierderilor cauzate de coroziune și prelungirea termenelor de exploatare a sistemelor de țevi din oțel.

45 Încercările au fost efectuate pe mostre cu dimensiunile de 50×25×3 mm prin scufundarea totală a acestora la aceeași adâncime cu accesul aerului. Rugozitățile inițiale ale mostrelor s-au înlăturat prin șlefuire. Pierderile cauzate de coroziune s-au înregistrat gravimetric. Efectul inhibitorului cantitativ a fost apreciat după viteza de coroziune k , g/m²·zi și valorile coeficientului de frânare $\Gamma = k_1/k$, unde k_1 , k – vitezele de coroziune a metalului cu utilizarea inhibitorului și, respectiv, fără utilizarea acestuia. Acest coeficient arată de câte ori se micșorează viteza de coroziune cu utilizarea inhibitorului.

50 Influența concentrației inhibitorului și duratei încercării asupra vitezei de coroziune k , g/m²·zi și a coeficientului de frânare Γ este prezentată în tabel.

MD 4493 C1 2018.01.31

4

Tabel. Influența inhibitorului asupra parametrilor procesului de coroziune a oțelului de marca St. 3 în apă (la numărător – $[\text{Co}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la numărător – tiosemicarbazida)

Concentrația inhibitorului, g/L	Durata încercării (τ), ore	Viteza de coroziune (k), $\text{g/m}^2 \cdot \text{zi}$	Coefficientul de franare (Γ)
0,0	8	21,0	-
	24	12,0	-
	72	6,6	-
	240	4,0	-
0,05	8	9,13/19,27	2,3/1,09
	24	3,87/10,91	3,1/1,1
	72	2,13/5,89	3,1/1,12
	240	1,33/3,51	3,0/1,14
0,1	8	8,4/9,5	2,5/2,21
	24	3,53/2,99	3,4/4,02
	72	1,89/1,56	3,5/4,23
	240	1,14/1,33	3,5/3,0
0,25	8	4,2/6,24	5,0/3,35
	24	2,35/2,65	5,1/4,53
	72	1,27/1,62	5,2/4,08
	240	0,74/1,25	5,4/3,21
0,5	8	4,29/4,45	4,9/4,72
	24	2,31/2,43	5,2/4,93
	72	1,18/1,27	5,6/5,19
	240	0,78/1,33	5,8/3,0
0,75	8	4,12/4,12	5,1/2,2
	24	2,2/3,43	5,4/3,5
	72	1,08/1,62	6,1/4,1
	240	0,65/0,67	6,2/6,0

5

Cantitatea de inhibitor introdusă în mediul coroziv joacă un rol decisiv. Din datele tabelului se vede că micșorarea concentrației inhibitorului până la 0,05 g/L nu este rațională, deoarece rezistența oțelului la coroziune se mărește neesențial (nu mai mult de două ori la o durată a încercării de 240 de ore).

10 Limita de jos a concentrației a fost luată anume această concentrație (0,05 g/L), deoarece în acest caz se observă o diminuare constantă a vitezei de coroziune când coeficientul de franare este egal cu 2,0...3,1 pentru diferite durate ale încercărilor.

15 Limita de sus a concentrației inhibitorului a fost stabilită la 0,75 g/L, deoarece mărirea de mai departe a concentrației influențează foarte puțin asupra îmbunătățirii protecției oțelului de coroziune, însă are loc creșterea cheltuielilor pentru inhibitor.

20 Trebuie de menționat faptul că inhibitorul propus este mai avantajos decât analogul proxim - tiosemicarbazida, deoarece diminuează coroziunea la concentrații mici (de exemplu, la 0,05 g/L viteza de coroziune a oțelului la utilizarea $[\text{Co}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ este aproximativ de două ori mai mică decât la utilizarea tiosemicarbazidei). Este foarte important de menționat faptul că în cazul utilizării $[\text{Co}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ diminuarea vitezei de coroziune în majoritatea cazurilor este mai mare decât la utilizarea tiosemicarbazidei și că procesul de inhibare a coroziunii decurge mult mai uniform la diferite durate de încercare. Acest efect are loc probabil sub influența pozitivă a ionului de cobalt, care intră în componența inhibitorului

25 propus. Este cunoscut faptul că pentru amplificarea acțiunii hidrazinei în sistemul de rețea se introduc în calitate de catalizator săruri de mangan, cupru și cobalt [3].

30 Astfel, a fost elaborat un inhibitor eficient al coroziunii oțelurilor în apă, utilizarea căruia conduce la diminuarea pierderilor cauzate de coroziune de până la 6,2 ori.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П. и Володина Г.В. Ингибирование бороглюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст.3 в воде. I. Коррозия в условиях естественной аэрации и принудительной конвекции. Электронная обработка материалов, 1999, №5, с. 42-56
2. Робинсон Дж. С. Ингибиторы коррозии. Москва, 1983, с. 43-46
3. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. Москва, 1977, с. 249-252
4. MD 307 Y 2010.07.31

(57) Revendicări:

Utilizarea clorurii de tris(tiosemicarbazid)cobalt(III) trihidrat cu formula $[\text{Co}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, în care thios semnifică tiosemicarbazida ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-\text{NH}_2$), în calitate de inhibitor al coroziunii oțelurilor în apă, la o concentrație de 0,50...0,75 g/L.