



MD 1257 Z 2019.01.31

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1257** (13) **Z**  
(51) Int.Cl.: C23F 11/08 (2006.01)  
C23F 11/10 (2006.01)

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

(21) Nr. depozit: s 2017 0085 (22) Data depozit: 2017.07.07	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2018.05.31, BOPI nr. 5/2018
(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: PARȘUTIN Vladimir, MD; ȘOLTOIAN Nicolae, MD; CERNÎȘEVA Natalia, MD; COVALI Alexandr, MD; CÔROPCEANU Eduard, MD; BULHAC Ion, MD (73) Titulari: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

#### (54) Inhibitor de coroziune a oțelului în apă

##### (57) Rezumat:

1  
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 hexafluorotitanat-bis[di(dimetilgloximato)-

2  
di(anilină)cobalt(III)] dihidrat cu formula  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , unde: DH – monoanionul dimetilgloximei, An – anilină, în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,05...0,75 g/l.

Revendicări: 1

MD 1257 Z 2019.01.31

**(54) Inhibitor of steel corrosion in water****(57) Abstract:**

1  
The invention relates to the corrosion protection of metals in water and can be used for corrosion inhibition in closed steel pipeline systems.

According to the invention, claimed is the use of hexafluorotitanate-bis[di(dimethylglyoximate)-

2  
di(aniline)cobalt(III)] dihydrate compound of formula  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , where DH – dimethylglyoxime monoanion, An – aniline, as an inhibitor of steel corrosion in water, in a concentration of 0.05...0.75 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 гексафторотитанат-бис[ди(диметилглиоксимат)-

2  
ди(анилин)кобальт(III)] дигидрат с формулой  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где DH – моноанион диметилглиоксима, An – анилин, в качестве ингибитора коррозии стали в воде, при концентрации 0,05...0,75 г/л.

П. формулы: 1

**Descriere:**

5 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.

Este cunoscut faptul că apa naturală sau cea tehnică conține ioni de  $\text{Cl}^-$  și  $\text{SO}_4^{2-}$  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):  $\text{Ca}^{2+}$  - 72,5,  $\text{Mg}^{2+}$  - 19,5,  $\text{HCO}_3^-$  - 97,6,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 203,7,  $\text{Cl}^-$  - 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 g/m<sup>2</sup>·24 ore. La mărirea timpului de expunere viteza de coroziune se micșorează (de exemplu până la 12 g/m<sup>2</sup>·24 ore la expunerea timp de 24 ore, 6,6 g/m<sup>2</sup>·24 ore la expunerea timp de 72 ore, 4 g/m<sup>2</sup>·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  $\text{CaCO}_3$  (Паршутин В. В., Шолтоян Н. С., Сидельникова С. П., Володина Г. Ф. Ингибирование бороглоуконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст. 3 в воде. Коррозия в условиях естественной аэрации и принудительной конвекции. Электронная обработка материалов, 1999, № 5, p. 42-56).

20 Ionii de  $\text{SO}_4^{2-}$  cauzează o coroziune totală destul de uniformă, iar în prezența ionilor de  $\text{Cl}^-$  (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.

25 Este cunoscut, că anilina separat, precum și produsele interacțiunii ei cu diverși compuși organici se utilizează în fond în calitate de inhibitori ai coroziunii oțelurilor în diferiți acizi anorganici în concentrații de la 1 până la 16,6 g/l. În dependență de natura și concentrația acidului și a anilinei se atinge un grad de protecție Z în limitele de la 16 până la 94,2% [1].

30 Sunt cunoscuți numeroși inhibitori, în compoziția cărora de rând cu anilina sunt prezenți diverși compuși organici. Particularitatea lor constă, de asemenea, în utilizarea anilinei în concentrații mari – până la 36,5 g/l. Coeficientul de frânare într-o serie de cazuri nu depășește 1,3 la gradul de protecție de aproximativ 9%. Dar sunt și exemple ale acțiunii înalte – până la  $\gamma=33$  și  $Z=95,3\dots96,7\%$  [1].

35 Este cunoscută și compoziția pentru prelucrarea acidă a sondelor, care conține, % masă: acid clorhidric –10...34; amestec de anilină, p-fenetidină sau santochină și solvent organic hidrofil – 3,5...19; apă – restul [2].

Dezavantajul principal al acestor inhibitori este conținutul înalt al anilinei, care este toxică. Ea acționează asupra sângelui, provocând transformarea oxihemoglobinei în metemoglobină, fiind resorbită de țesutul epitelial (Анилин. Краткая химическая энциклопедия. Москва, Советская энциклопедия, 1961, т. 1, с. 228-230).

40 În calitate de cea mai apropiată soluție servește aplicarea compusului coordinativ salicilat heteronuclear cu formula  $[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMAA})_4]_n$ , în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,05...0,75 g/l [3].

45 Dezavantajul acestui inhibitor constă în prezența unui decalaj considerabil între valoarea coeficientului de frânare și durata experimentului, ceea ce influențează negativ asupra procesului de suprimare a coroziunii oțelurilor.

50 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în sporirea stabilității la coroziune a sistemelor închise din conducte de oțel, prin care se pompează apă, prin selectarea inhibitorului coroziunii, care ar permite în măsură considerabilă inhibarea uniformă a coroziunii metalelor, totodată conținând o cantitate minimă de anilină, mai bine legată în compuși, fapt care ar permite îmbunătățirea calităților ecologice ale inhibitorului.

Problema se soluționează prin aceea că se propune aplicarea compusului hexafluorotitanat-bis[di(dimetilglioximato)-di(anilină)cobalt(III)] dihidrat cu formula  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , unde: DH – monoanionul dimetilglioximei, An – anilină, în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,05...0,75 g/l.

55 Compusul coordinativ este puțin utilizat. Este cunoscut că includerea acestuia în concentrație de 5...10 mg/l în mediul nutritiv al tulpinii *Aspergillus niger* 33-19 CNMN FD 02A reduce ciclul tehnologic cu 48 ore, păstrând sporirea cantității amilazelor acidstabile cu 27,8% și a amilazelor standard cu 23,69%. În calitate de inhibitor complexul încă nu a fost

utilizat (Coropceanu E., Deseatnic A., Rija A., Bologa O., Tiurin J., Labliuc S., Clapco S., Stratan M., Bulhac I. The synthesis and the study of the biological activity of some cobalt (III) dioximates with fluorine. // Chemistry Journal of Moldova, 2008, v. 3, № 2, p. 70-80).

5 Inhibitorul se obține astfel: 0,33 g (1 mmol)  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  în 20 ml apă s-au adaugat la 0,23 g (2 mmol) dimetilglioximă și 0,22 ml (2,4 mmol) anilină în 30 ml metanol. Soluția obținută a fost încălzită la baia de apă 7...8 min la temperatura de ~70 °C. La evaporare lentă a solventului s-au obținut plăci de culoare cafeniu-întunecată. Randament: 43%. Compusul este solubil în DMF, DMSO, alcoolii și puțin solubil în apă, insolubil în cloroform și eter dietilic (Rija A., Coropceanu E., Bologa O., Privalov V., Ciobănică O. Studiu spectroscopic al dioximaților Co (III) noi sintetizați cu anioni polifluorometalici. Studia Universitatis. Seria Științe ale naturii, 2009, № 1 (21), p. 152-156).

10 Rezultatul tehnic al soluției constă în micșorarea considerabilă a pierderilor de coroziune și sporirea termenului de utilizare a apeductelor.

15 Spre deosebire de compușii utilizați anterior, în concentrațiile testate complexul este inofensiv din punct de vedere ecologic.

Exemplu de realizare a invenției

20 Testările mostrelor 50?25?3 au fost realizate la introducerea completă în soluție la aceeași adâncime cu accesul aerului. Rugozitatea inițială a suprafeței plăcilor a fost înlăturată prin șlefuire. Pierderile de la procesul de coroziune au fost înregistrate gravimetric. Efectul acțiunii inhibitorului a fost evaluat cantitativ după viteza de coroziune  $k$ ,  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{zi}$  și valoarea coeficientului de frânare  $\gamma = k/k_1$ , unde  $k_1, k$  – viteza de coroziune a metalului, cu utilizarea inhibitorului și fără el, respectiv. Acest coeficient indică de câte ori se micșorează viteza de coroziune în rezultatul acțiunii inhibitorului.

25 Influența concentrației inhibitorului și a duratei testărilor asupra vitezei de coroziune  $k$ ,  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{zi}$  și coeficientului de frânare  $\gamma$  este indicată în tabel. Din aceste date este evident că cel mai înalt efect se atinge la utilizarea inhibitorului, care conține complexul în concentrație de 0,05...0,75 g/l. Astfel, la concentrația inhibitorului de 0,25 g/l și a perioadei de testare de 72 ore pierderile din cauza proceselor corozive scad până la 5,9 ori, la concentrația inhibitorului de 0,5 g/l – până la 5,6 ori (pentru aceeași durată a experimentului).

30 La utilizarea inhibitorului propus sunt înregistrate valori mai înalte ale lui  $\gamma$ , comparativ cu cea mai apropiată soluție (vezi tabelul). Este important și faptul, că la utilizarea inhibitorului propus se observă o scădere considerabil mai mică a valorilor coeficientului de frânare în perioada de testare. Aceasta indică faptul, că procesul de suprimare a coroziunii oțelurilor are loc mai calitativ, decât în cazul celei mai apropiate soluții.

Tabel

Influența concentrației inhibitorului asupra parametrilor procesului de coroziune a oțelului “Cr. 3” în apă (numărător – inhibitorul propus, numitor – cea mai apropiată soluție).

Concentrația inhibitorului, g/l	Timpul (durata) de testare, $\tau$ , ore	Viteza de coroziune, $k$ , $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{zi}$	Coeficientul de frânare, $\gamma$
0,0	8	21,0	-
	24	12,0	-
	72	6,6	-
	240	4,0	-
0,05	8	7,0/8,0	3,0/2,6
	24	3,53/3,5	3,4/3,4
	72	1,65/1,6	4,0/4,1
	240	1,1/1,3	3,6/3,1
0,1	8	6,0/7,6	3,5/2,8
	24	2,55/3,0	4,7/4,0
	72	1,32/1,4	5,0/4,6
	240	0,83/1,1	4,8/3,6
0,25	8	5,38/7,8	3,9/2,7
	24	2,45/2,9	4,9/4,2
	72	1,12/1,2	5,9/5,7
	240	0,89/1,1	4,5/3,8

0,5	8	5,12/7,7	4,1/2,7
	24	2,31/2,5	5,2/4,8
	72	1,18/1,6	5,6/4,1
	240	0,78/1,0	5,1/3,9
0,75	8	5,01/7,0	4,2/3,0
	24	2,31/2,4	5,2/5,0
	72	1,2/1,5	5,5/4,4
	240	0,75/0,95	5,3/4,2

5 Cantitatea inhibitorului, introdusă în mediul corosiv, are un rol determinant. Limita de jos este concentrația de 0,05 g/l, deoarece la o concentrație mai mică a inhibitorului efectul anticoroziv este mic. Limita de sus a concentrației inhibitorului poate fi considerată 0,75 g/l, deoarece dizolvarea în concentrații mai mari este dificilă, eficiența efectului anticoroziv crește nesemnificativ, iar cheltuielile pentru inhibitor cresc.

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. 12
2. RU 2100586 C1 1997.12.27
3. MD 4321 B1 2015.01.31

#### (57) Revendicări:

Aplicare a compusului hexafluorotitanat-bis[di(dimetilgloximato)-di(anilină)cobalt(III)] dihidrat cu formula  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , unde: DH – monoanionul dimetilgloximei, An – anilină, în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,05...0,75 g/l.