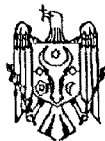




MD 4493 B1 2017.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4493** (13) **B1**
(51) Int.Cl: *C23F 11/08* (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)
C23F 11/16 (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	
(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 B1 2017.06.30

(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.

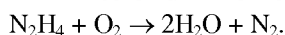
П. формулы: 1

Descriere:

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.

5 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.

10 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 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.

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

25 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.

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.

40 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.

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

50

55

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 numitor – 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.

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 propus.

25 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].

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.

30

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П. и Володина Г.В. Ингибирование боровитом калция 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.

Șef Secție Examinare:

LEVIȚCHI Svetlana

Examinator:

JOVMIR Tudor

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: a 2016 0114 (32) Data de prioritate recunoscută: n/a
 (22) Data depozit: 2016.10.19 Raport de documentare internațională: Nu
 (71) Solicitant: **INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD**
 (54) **Titlul: Utilizarea clorurii de tris(tiosemicarbazid)cobalt(III) in calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă**

II. Clasificarea obiectului invenției:

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

III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)

MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta):

Titlu= corози ; IPC=C23F 11 ; IPC=C09K 15 ;

"Worldwide" (Espacenet): CPC=C23F11/148 ; thiosemicarbaz* AND IPC= C23F11 ;
 thiosemicarbaz* AND IPC= C09K15 ; corros* AND steel AND IPC= C23F11/16 ;
 corros* AND steel AND IPC= C09K15/16 ; corros* AND steel AND cobalt AND IPC= C23F11 ;

RUPATABRU: IPC=C23F11 AND тно* ; IPC=C09K15 AND тно* ;
 Alte BD –

IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

Google Scholar

V. Documente considerate a fi relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD3258 F1 2007.02.28	1
A, C	MD 307 Y 2010.07.31	1
A	MD 243 Y 2007.06.30	1
A	JPH 11269674 A 1999.10.05	1
A	US 5258125 A 1993.11.02 Claims 14	1

*** categoriile speciale ale documentelor citate:**

A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri
Data finalizării documentării 2017.04.19	
Examinator JOVMIR Tudor	