



MD 4019 B1 2010.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4019** ⁽¹³⁾ **B1**
(51) Int. Cl.: *C23C 22/08* (2006.01)
C23C 22/12 (2006.01)
C23C 22/17 (2006.01)
C23G 1/02 (2006.01)
C23G 1/08 (2006.01)
C01C 3/12 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2008 0279 (22) Data depozit: 2008.11.11	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.02.28, BOPI nr. 2/2010
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; NENNO Vladimir, MD; DUCA Gheorghe, MD; MEREUȚĂ Aliona, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Soluție pentru transformarea produselor de coroziune**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la mijloacele de protecție a suprafețelor metalice de coroziune, în particular la soluțiile pentru transformarea produselor de coroziune.

Soluția, conform invenției, conține acid ortofosforic, fero-(III)-hexacianoferat(II) de zinc, acid tartric, acid oxalic, apă, având pH 12,3, componentele fiind luate în următorul raport, în g/L:

acid ortofosforic	5...10
fero-(III)-hexacianoferat(II)	
de zinc	30...40
acid tartric	5...15
acid oxalic	3...5
apă	restul,

totodată se utilizează acid tartric, obținut la dizolvarea tartratului acid de potasiu din vin și/sau

2
sedimente de drojdie, și/sau vinasă, și/sau tescovină dulce cu soluție de acid ortofosforic de 10...20% cu filtrarea ulterioară; precum și fero-(III)- hexacianoferat(II) de zinc, obținut din deșeurile cleioase vinicole prin alcalinizarea albastrului de Berlin cu soluție de hidroxid de sodiu de 2...5%, epurarea prin electroflotare a soluției și introducerea unei cantități stoichiometrice de sulfat de zinc, cu filtrarea sau centrifugarea ulterioară.

10
Rezultatul constă în majorarea eficacității procesului de formare a acoperirii anticorozive.

Revendicări: 3

15

Descriere:

Invenția se referă la mijloacele de protecție a suprafețelor metalice de coroziune, în particular la soluțiile pentru transformarea produselor de coroziune.

5 Este cunoscută soluția pentru transformarea produselor coroziunii, care conține extract tanant, acid oxalic și apă. Însă această soluție nu este eficientă, deoarece nu asigură acoperirii stabilitatea necesară și prelucrarea suprafeței metalului corodat necesită timp mai îndelungat pentru procesul de uscare [1].

Cea mai apropiată soluție este convertizorul ruginii, care conține acid oxalic, fero (III) hexacianoferat (II) de fier și apă [2].

10 Însă stabilitatea anticorrosivă a suprafeței prelucrate cu această compoziție nu este suficient de înaltă, mai ales atunci când grosimea peliculei este mare, totodată prețul compoziției este mare din cauza utilizării produselor costisitoare.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în sporirea eficacității procesului și a proprietăților anticorrosive ale stratului protector, diminuarea prețului compoziției pentru transformarea produselor de coroziune de pe metale datorită utilizării deșeurilor de la producție.

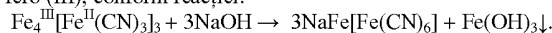
15 Esența invenției constă în aceea că soluția conține acid ortofosforic, fero-(III)-hexacianoferat(II) de zinc, acid tartric, acid oxalic, apă, având pH 12,3, componentele fiind luate în următorul raport, în g/L:

acid ortofosforic	5...10
fero-(III)-hexacianoferat(II) de zinc	30...40
acid tartric	5...15
acid oxalic	3...5
apă	restul,

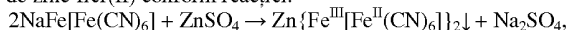
20 totodată se utilizează acid tartric, obținut la dizolvarea tartratului acid de potasiu din vin și/sau sedimente de drojdie, și/sau vinasă, și/sau tescovină dulce cu soluție de acid ortofosforic de 10...20% cu filtrarea ulterioară; precum și fero-(III)-hexacianoferat(II) de zinc, obținut din deșeurile cleioase vinicole prin alcalinizarea albastrului de Berlin cu soluție de hidroxid de sodiu de 2...5%, epurarea prin electroflotare a soluției și introducerea unei cantități stoichiometrice de sulfat de zinc, cu filtrarea sau centrifugarea ulterioară.

Rezultatul constă în majorarea eficacității procesului de formare a acoperirii anticorrosive.

25 Alcalinizarea selectivă a albastrului de Berlin din deșeurile cleioase se efectuează prin transferarea acestuia în formă solubilă cu soluție de hidroxid de sodiu și separarea în formă de compuși solubili de hexacianoferat (II) fero (III), conform reacției:



30 Apoi se efectuează separarea prin electroflotare a fazelor, la care particulele solide de bentonită, drojdiile și alte componente organice, care se conțin în sedimentele cleioase, precum și hidroxidul de Fe(III) se separă în formă de flocon concentrat spumat. Soluția limpezită de albastru de Berlin este supusă prelucrării ulterioare cu o cantitate stoichiometrică de sulfat de zinc pentru transferul lui în hexacianoferat (II) de zinc-fier(II) conform reacției:



iar sedimentul obținut este supus filtrării.

35 În acest proces este importantă utilizarea eficientă a deșeurilor de la vinificație cu conținut de cianură de fier, care până în ultimul timp nu erau utilizate, iar în caz de eliminare necontrolată constituie o sursă potențială de poluare a mediului ambiant.

40 Acidul tartric se obține prin dizolvarea tartratului acid de potasiu din vin și/sau sedimente de drojdie, și/sau vinasă, și/sau tescovină dulce cu soluție de acid ortofosforic de 10...20% cu filtrarea ulterioară.

Tartratul acid de potasiu, mai frecvent sub formă de sare segnetică, se separă sub formă de sediment la fermentarea mustului, la păstrarea și maturarea vinului, precipitându-se la fundul și pe pereții vasului. După extragere și uscare acest sediment conține cel mult 50...60% de acid tartric.

45 Tartratul acid de potasiu, ce se conține în drojdii, se separă la distilarea lor. În aceste condiții el se dizolvă în masa încălzită, iar după răcire se cristalizează la suprafață.

Separarea tartratului acid de potasiu din tescovina dulce sau din produsele de la prelucrarea poamei la producerea sucului de poamă are loc în extractor din sucurile fierbinți difuze. Totodată, tartratul acid de potasiu se sedimentează din suc de poamă la păstrarea îndelungată a lui, în special la temperaturi joase sub formă de cristale aciforme și formațiuni caracteristice sferice cu mărimea de aproximativ 20

50 mm. La prelucrarea tartratului acid de potasiu separat cu soluție de 10...20% de acid ortofosforic încălzită până la temperatura de 75...80°C acesta se transformă în acid tartric liber, care se dizolvă ușor în apă, obținându-se extract fosfat conform reacției $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{surplus}) \rightarrow \text{KNaHPO}_4 + \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Cantitatea de acid ortofosforic se ia în surplus, ținându-se cont de faptul ca ea se conține în cantități libere în compoziția pentru transformarea coroziiei.

55 Prezența ionilor de zinc în soluția de lucru pentru transformarea produselor de coroziune contribuie la accelerarea și crearea posibilității de formare a învelișului cu proprietăți sporite de rezistență la coroziune, în acest caz se formează o peliculă de cristale mici. Datorită adeziunii bune astfel de învelișuri pot fi utilizate pentru grunduire până la aplicarea acoperirilor cu lac în industria constructoare de mașini și alte domenii ale tehnicii. Acestea nu se amestecă cu metalele topite, posedă proprietăți de

MD 4019 B1 2010.02.28

4

izolator electric, în același timp, datorită porozității, la îmbibarea cu uleiuri minerale se șlefuiască bine la frecare prin contact și posedă înalte proprietăți de antifricțiune.

Pentru sporirea rezistenței articolelor din oțel, învelișurile pot fi tratate suplimentar cu bicromat de sodiu sau hidrofobizate prin tratarea în soluție organică cu conținut de siliciu organic de tip ГЖЖ-94.

- 5 Astfel, aplicarea soluției propuse asigură reducerea temperaturilor de lucru în procesul de transformare a produselor coroziunii, concomitent sporește eficiența procesului de aplicare și proprietățile de rezistență la coroziune a învelișului de protecție. Realizarea procesului nu este legată de aplicarea materialelor scumpe, nu necesită utilaj complicat sau personal calificat.

Exemplu

- 10 Soluția pentru transformarea produselor de coroziune a fost pregătită în modul următor: în suspensia cu fero-(III)-hexacianoferat (II) de zinc, obținut din deșeurile cleioase vinicole prin alcalinizarea albastrului de Berlin cu soluție de hidroxid de sodiu de 2...5% și epurarea prin electroflotare a soluției, a fost introdusă o cantitate stoichiometrică de sulfat de zinc până la pH 12,3. Sedimentul obținut a fost filtrat sau centrifugat ulterior. Sedimentul de sare obținut a fost utilizat pentru prepararea
- 15 soluției pentru transformarea produselor de coroziune, fiind introdus în cantitatea necesară în soluția preparată cu următoarea compoziție, în g/l:

- | | |
|--|------|
| fero (III) hexacianoferat (II) de zinc | 35 |
| acid tartric | 10 |
| acid oxalic | 4 |
| 20 acid ortofosforic | 7,5. |

- În calitate de mostre s-au utilizat plăci de oțel slab aliat (Ст.3), cu dimensiunile de 20x30 mm, supuse acțiunii corosive pe toată suprafața. Procesul de transformare a produselor de coroziune a fost realizat astfel: plăcile de oțel acoperite cu produse de coroziune sunt scufundate în soluție la temperatura de 20 și 40°C și menținute în decurs de 30 min. După aceasta s-au apreciat caracteristicile
- 25 învelișului obținut: rezistența la coroziune prin metoda bicromatică, porozitatea învelișului prin metoda cu rodamid. În primul caz s-a utilizat soluția apoasă de bicromat de potasiu în acid clorhidric, care s-a aplicat cu picurătoarea pe mostre cu stabilirea perioadei de schimbare a culorii din oranj în verde. Cu cât mai mult durează reacția, cu atât este mai groasă și mai densă pelicula obținută în rezultatul transformării produselor de coroziune. În al doilea caz, o hârtie de filtru îmbibată cu soluție s-a aplicat
- 30 în strâns contact pe suprafața mostrei, după care s-a calculat numărul punctelor roșii, care caracterizează porozitatea învelișului: cu cât sunt mai puține puncte, cu atât este mai protejată de coroziune suprafața. Datele obținute în urma încercărilor soluției revendicate și soluției conform celei mai apropiate soluții sunt prezentate în tabel.

35

Tabel

Nr. exp.	Timpul de stabilizare, min	Temperatura, °C	Caracteristicile comparative ale acoperirilor protectoare obținute	
			grosimea, μm	porozitatea, nr.por./cm ²
1	Conform soluției revendicate, 30	20	64	3
2		40	78	0
3	Conform celei mai apropiate soluții, 15...30	20...40	62	5

- După cum demonstrează rezultatele încercărilor comparative, învelișul aplicat pe mostrele de oțel slab legat cu utilizarea soluției propuse prezintă o rezistență sporită la coroziune și o porozitate redusă, față de învelișul obținut la utilizarea soluției cunoscute. Aceasta caracterizează avantajele soluției
- 40 revendicate comparativ cu cea mai apropiată soluție și asigură realizarea obiectivelor trasate în invenție.

Totodată, soluția propusă permite de a utiliza eficient deșeurile vinicole cu obținerea a noi produse utile.

MD 4019 B1 2010.02.28

5

(57) Revendicări:

- 5 1. Soluție pentru transformarea produselor de coroziune, care conține acid ortofosforic, fero-(III)-hexacianoferat-(II) de zinc, acid tartric, acid oxalic, apă, având pH 12,3, componentele fiind luate în următorul raport, în g/L:
- | | |
|---------------------------------------|---------|
| acid ortofosforic | 5...10 |
| fero-(III)-hexacianoferat(II) de zinc | 30...40 |
| acid tartric | 5...15 |
| acid oxalic | 3...5 |
| apă | restul. |
2. Soluție, conform revendicării 1, în care se utilizează acid tartric, obținut la dizolvarea tartratului acid de potasiu din vin și/sau sedimente de drojdie, și/sau vinasă, și/sau tescovină dulce cu soluție de acid ortofosforic de 10...20% cu filtrarea ulterioară.
- 10 3. Soluție, conform revendicării 1, în care se utilizează fero-(III)-hexacianoferat (II) de zinc, obținut din deșeurile cleioase vinicole prin alcalinizarea albastrului de Berlin cu soluție de hidroxid de sodiu de 2...5%, epurarea prin electroflotare a soluției și introducerea unei cantități stoichiometrice de sulfat de zinc, cu filtrarea sau centrifugarea ulterioară.

15

20

(56) Referințe bibliografice:

1. UA 61544 A 2003.11.15
2. MD 3659 G2 2008.07.31

Șef Secție:

COLESNIC Inesa

Examinator:

GORDIENCO Maria

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2008 0279	(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 2008.11.11	(86) Cerere internațională PCT:
Prioritatea invocată : (31) nr.: (32) data : (33) țara : (51) : Int. Cl.: C23C 22/08 (2006.01) C23C 22/12 (2006.01) C23C 22/13 (2006.01) C23G 1/02 (2006.01) C23G 1/08 (2006.01) C01C 3/12 (2006.01) Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Soluție pentru transformarea produselor de coroziune (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: coroziune, deșeuri cianice cleioase de la vinificație b) limba engleză: corrosion, wine-making cyanic adhesive waste	
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.)	
Int. Cl. (MD, EA, SU, inclusiv și colecția „nepublică”) ESP@CENET - WORLDWIDE (WO, EP, CH, DE, GB, FR, US, JP...)	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
1. Справочник. Гальванотехника. Москва, Металлургия, 1987, с. 479 2. Макарова Н.А., Лебедева М.А., Набокова В.Н. Металлопокрытия в машиностроении. Москва, Машиностроение, 1977, с. 79	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	
(MD, EA, SU, inclusiv și colecția „nepublică”) MD Perioada: 1993-2008.11.11 EA Perioada: 1996-2008.11.11 SU Perioada: 1972-1993 ESP@CENET - WORLDWIDE (WO, EP, CH, DE, GB, FR, US, JP...)	

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate

A	MD 3814 G2 2009.01.31	1
A	MD 3659 G2 2008.07.31	1
A	RU 2 103 414 C1 1998.01.27	1
A	RU 2301286 C1 2007.06.20	1
A	SU 1142491 A 1985.02.28	1
A	UA 61544 A 2003.11.15	1
A	Справочник. Гальванотехника. Москва, Металлургия, 1987, с. 479 Макарова Н.А., Лебедева М.А., Набокова В.Н. Металлопокрытия в машиностроении. Москва, Машиностроение, 1977, с. 79	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		
☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează		
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
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
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2009.07.29
Examinatorul		GORDIENCO Maria