



MD 3659 G2 2008.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3659** ⁽¹³⁾ **G2**

(51) Int. Cl.: C23C 22/08 (2006.01)

C23G 1/02 (2006.01)

C01C 3/12 (2006.01)

C23G 1/08 (2006.01)

C23C 22/22 (2006.01)

C23C 22/13 (2006.01)

C23C 22/12 (2006.01)

C23C 22/06 (2006.01)

C09C 1/26 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2007 0189 (22) Data depozit: 2007.07.06	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.07.31, BOPI nr. 7/2008
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, 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, oxid de zinc, acid oxalic, hexacianoferat(II) de sodiu-fier(III), obținut prin prelucrarea alcalină a precipitatului de hexacianoferat(II) de fier(III), nitrit de sodiu și apă, având pH 2,7...3,1, componentele fiind luate în următorul raport, în g/L:

acid ortofosforic	80...85
oxid de zinc	15...17
acid oxalic	3...5

15

2
hexacianoferat(II) de sodiu-fier(III) 10...30
nitrit de sodiu 5...10
apă restul.

5
In soluție se utilizează precipitatul de hexacianoferat(II) de fier(III), obținut la separarea prin flotație din deșeurile cianice cleioase vinicole.

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

Revendicări: 2

MD 3659 G2 2008.07.31

3

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 acid ortofosforic și oxalat de zinc [1].

Cea mai apropiată soluție conține acid ortofosforic, compuși ai zincului și ai acizilor nitric și azotos, unde în calitate de săruri de zinc se utilizează monofosfură de zinc și nitrat de zinc, iar în calitate de acid azotos – azotat de natriu. Însă procesul de prelucrare în astfel de soluție are loc la temperaturi înalte, deoarece se efectuează la temperaturi de 92...98°C, și este destinat numai pentru depunerea peliculelor fosfate pe o suprafață pregătită special prin corodarea produselor coroziunii, drept rezultat această soluție nu este eficientă pentru prelucrarea suprafețelor de oțel cu straturi groase de produse ale coroziunii [2].

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în diminuarea temperaturilor în timpul desfășurării procesului de transformare a produselor coroziunii, majorarea eficacității procesului și ameliorarea proprietăților anticorozive ale stratului protector cu utilizarea concomitentă a reziduurilor.

15 Esența invenției constă în aceea că soluția conține acid ortofosforic, oxid de zinc, acid oxalic, hexacianoferat(II) de sodiu-fier(III), obținut prin prelucrarea alcalină a precipitatului de hexacianoferat(II) de fier(III), nitrit de sodiu și apă, având pH 2,7...3,1, componentele fiind luate în următorul raport, în g/L:

acid ortofosforic	80...85
oxid de zinc	15...17
acid oxalic	3...5
hexacianoferat(II) de sodiu-fier(III)	10...30
nitrit de sodiu	5...10
apă	restul.

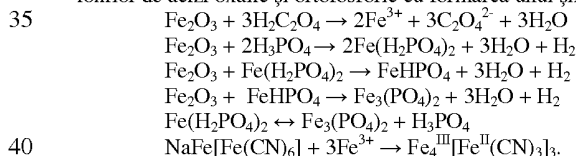
În soluție se utilizează precipitatul de hexacianoferat(II) de fier(III), obținut la separarea prin flotatie din deșeurile cianice cleioase vinicole.

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

Soluția de sare complexă de hexacianoferat(II) de sodiu-fier(III) cu formula generală este pregătită prin extragerea selectivă a hexacianoferat(II) de sodiu-fier(III) (albastru de Berlin) din sedimente cleioase de la vinificație la separarea prin flotare a componentelor, la care particulele de bentonită, drojdiile și alte componente organice sunt scoase ca un concentrat flotant în formă de spumă, iar sedimentul de albastru de Berlin este supus prelucrării ulterioare cu o cantitate stoechiometrică de hidroxid de sodiu în scopul transformării albastrului de Berlin în formă solubilă, cu filtrarea și separarea ulterioară a lui de precipitatul de hidroxid de metal format: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_3]_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow 3\text{NaFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$.

O altă parte a soluției este pregătită prin dizolvarea acizilor ortofosforic și oxalic cu dizolvarea ulterioară în ele a oxidului de zinc, după care în soluție se introduce nitrit de sodiu și soluția de sare complexă de hexacianoferat(II) de sodiu-fier(III) de concentrație fixată. Apoi soluția este adusă la volumul fixat și se efectuează procesul de pregătire a suprafeței oțelului pentru transformarea produselor coroziunii, obținând ca rezultat acoperiri anticorozive.

Totodată, decurg un șir de reacții chimice, în care oxizii de fier se dizolvă în mediu acid în prezența ionilor de acizi oxalic și ortofosforic cu formarea unui șir de compuși intermediari:



Acidul oxalic din soluție înlătură rugina în procesul de formare a acoperirii. Fosfații de fier monosubstituiți, la fel ca și oxalații de fier, sunt solubili în apă, în timp ce cei dublusubstituiți se dizolvă mai greu, iar fosfatul de fier(III), ca și hexacianoferat(II) de fier(III) (albastru de Berlin) sunt practic insolubili și cu legături stabile în formă de acoperiri cu nuanță albastruie, care se formează la suprafața confecțiilor din oțel.

Un proces analogic are loc la disocierea fosfaților de fier monosubstituiți, în care ionii de Fe(III) se leagă ușor cu ionii de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ formând hexacianoferat(II) de fier(III) insolubil și împreună cu trifosfatul de fier formează o acoperire puternic aderentă la suprafața oțelului. Acidul ortofosforic liber, format în urma disocierii $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, menține aciditatea soluției la nivelul stabilit, necesar pentru decurgerea proceselor de depunere a acoperirilor.

50 În acest proces rolul ionilor de nitriți, formați la disocierea azotatului de natriu, este legat de proprietățile de oxidare a lor, care asigură formarea ionilor de fier în stare trivalentă, precum și menținerea acidității soluției, care favorizează formarea rapidă a acoperirii și majorarea grosimii ei pentru conferirea

MD 3659 G2 2008.07.31

4

unor proprietăți anticorozive superioare. Totodată, ei au rolul de depolarizator, care diminuează cota-parte a proceselor, ce decurg cu degajarea hidrogenului.

Prezența ionilor de zinc în soluția de lucru pentru transformarea produselor coroziunii favorizează accelerarea procesului și dă posibilitate de formare a acoperirii cu proprietăți anticorozive mai înalte. Totodată, se formează și o peliculă cu cristale mici. Datorită adeziunii bune astfel de acoperiri pot fi utilizate pentru grunduirea acoperirilor sub vopsea în industria constructoare de mașini și în alte domenii ale tehnicii. Acestea nu se omogenizează cu metalele topite, posedă proprietăți electroizolante. În același timp, datorită porozității, la impregnare cu uleiuri minerale acestea se șlefuesc bine la frecare și posedă proprietăți de antifricțiune înalte.

Pentru majorarea stabilității confecțiilor din oțel împotriva coroziunii, suprafețele pot fi prelucrate suplimentar în soluție de bicromat de sodiu sau pot fi hidrofobizate prin prelucrarea în soluție organică de siliciu de tipul ГЖЖ-94.

Astfel, utilizarea soluției propuse asigură diminuarea temperaturilor de lucru la desfășurarea procesului de transformare a produselor coroziunii, ca rezultat se majorează eficacitatea procesului de depunere și se ameliorează proprietățile anticorozive ale stratului protector. Desfășurarea procesului nu este legată de utilizarea unor materiale scumpe, nu necesită utilaj complicat și antrenarea forței de muncă calificate. Important în acest proces este utilizarea eficientă a deșeurilor de producție – a sedimentelor ce conțin cianuri, care până nu demult nu puteau fi utilizate și care la aruncarea necontrolată devin o sursă de impurificare a mediului.

Exemplu de realizare a invenției

Soluția a fost pregătită prin metoda electroflotării prin extragerea selectivă a albastrului de Berlin din deșeurile cleioase de la vinificație. Sedimentul de hexacianoferrat(II) de fier(III) de culoare albastră a fost dizolvat într-o cantitate stoechiometrică de hidroxid de sodiu cu formarea sării complexe solubile de hexacianoferrat(II) de sodiu-fier(III) și a fost filtrat de precipitatul de hidroxid de Fe(III), apoi a fost supus analizei chimice privind conținutul de ioni ferocianici prin metoda standard.

Paralel cu aceasta s-a efectuat dizolvarea unei cantități date de oxid de zinc în soluție de acizi ortofosforici și oxalic, a fost adăugat azotatul de natriu, soluția a fost amestecată cu soluție de sare complexă de hexacianoferrat(II) de sodiu-fier(III) și apă, obținându-se soluția de lucru cu pH 2,7...3,1, componentele fiind luate în următorul raport, în g/L:

acid ortofosforic	80
oxid de zinc	15
acid oxalic	3
hexacianoferrat(II) de sodiu-fier(III)	10
nitrat de sodiu (sau azotat de natriu)	15
apă	restul,

apoi s-a efectuat procesul de transformare a produselor coroziunii pe suprafața oțelului la temperatura de 20...40°C prin cufundare cu menținere timp de 10...20 min cu spălarea și uscarea ulterioară a stratului protector. În calitate de probe pentru realizarea procesului au servit plăcile din oțel de mărime 20x30 mm, supuse coroziunii pe toată suprafața. Apoi au fost apreciate proprietățile anticorozive ale acoperirilor prin două metode. Conform metodei standard de determinare a stabilității la coroziune a fost utilizată soluția, care conține bicromat de kalium ($K_2Cr_2O_7$) 3 g, acid clorhidric 1,19...25 ml, apă 75 ml, care a fost aplicată cu pipeta pe sectoarele suprafeței prelucrate în 3 locuri. Cu ajutorul unui cronometru se determină momentul înverzirii marginilor și de trecere a ionilor de Cr^{6+} de culoare oranj în Cr^{3+} de culoare verde; cu cât este mai mare intervalul de timp, cu atât este mai mare grosimea și mai fină porozitatea acoperirilor, ceea ce caracterizează comparativ stabilitatea la coroziune și proprietățile de protecție. Conform celei de-a doua metode probele au fost cufundate parțial în apă și s-a determinat începutul coroziunii.

Concomitent au fost determinate caracteristicile tehnologice ale procesului și stabilitatea la coroziune a acoperirilor, obținute conform condițiilor celei mai apropiate soluții. Rezultatele experimentelor sunt prezentate în tabel.

MD 3659 G2 2008.07.31

5

Tabelul

Nr. d/o	Condițiile	Temperatura, °C	Durata desfășurării experimentelor	Proprietăți comparative de protecție ale acoperirilor	
				Conform primei metode, secunde	Conform celei de-a doua metode, ore
1	În soluția propusă	20	30	71	96
2		40	15	75	106
3	În soluția conform celei mai apropiate soluții	95	40	55	72

- 5 Cum denotă rezultatele experimentelor, procesele de depunere a acoperirilor, realizate prin transformarea produselor coroziunii pe oțel conform condițiilor propuse, efectuate la temperatura de 20...40°C, decurg 15...30 min, în timp ce conform condițiilor celei mai apropiate soluții procesele decurg la o temperatură mai înaltă, cu cheltuieli de energie mai mari și într-o perioadă de timp mai mare, iar proprietățile anticorozive ale peliculelor formate sunt mai joase decât cele obținute în condițiile invenției. Acestea sunt avantajele invenției propuse în comparație cu soluțiile cunoscute.
- 10 Concomitent, în cadrul prezentei invenții sunt utilizate eficient deșeurile de la vinificație – albastru de Berlin, separat prin metoda flotării din sedimentele cleioase de la vinificație, acestea fiind toxice la aruncarea necontrolată în mediul ambiant.

15 (57) Revendicări:

1. Soluție pentru transformarea produselor de coroziune care conține acid ortofosforic, oxid de zinc, acid oxalic, hexacianoferat(II) de sodiu-fier(III), obținut prin prelucrarea alcalină a precipitatului de hexacianoferat(II) de fier(III), nitrit de sodiu și apă, având pH 2,7...3,1, componentele fiind luate în următorul raport, în g/L:
- | | |
|---------------------------------------|---------|
| acid ortofosforic | 80...85 |
| oxid de zinc | 15...17 |
| acid oxalic | 3...5 |
| hexacianoferat(II) de sodiu-fier(III) | 10...30 |
| nitrit de sodiu | 5...10 |
| apă | restul. |
- 20 2. Soluție, conform revendicării 1, în care se utilizează precipitat de hexacianoferat(II) de fier(III), obținut la separarea prin flotatie din deșeurile cianice cleioase vinicole.

25

(56) Referințe bibliografice:

1. Гальванотехника. Справочник. Москва, Металлургия, 1987, с. 479
2. Макарова Н.А., Лебедева М.А., Набокова В.Н. Металлопокрытия в автомобилестроении. Москва, Машиностроение, 1977, с. 79

Șef Secție: COLESNIC Inesa

Examinator: GORDIENCO Maria

Redactor: CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2007 0189		(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 2007.07.06		(86) Cerere internațională PCT:
Prioritatea invocată : (31) nr.: 32) data : 33) țara : (51) : Int.Cl: C23C 22/08 (2006.01) C23G 1/02 (2006.01) C01C 3/12 (2006.01) C23G 1/08 (2006.01) C23C 22/22 (2006.01) C23C 22/13 (2006.01) C23C 22/12 (2006.01) C23C 22/06 (2006.01) C09C 1/26 (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul : Compoziție pentru transformarea produselor de coroziune (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : coroziune, deșeuri cianice cleioase de la vinificație, fosfatarea suprafețelor		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.		
(MD, EA, SU, inclusiv și colecția „nepublică”) MD Perioada: 1993-2007.07.06 EA Perioada: 1996-2007.07.06 SU Perioada: 1972-1993 ESP@CENET - WORLDWIDE (WO, EP, CH, DE, GB, FR, US, JP...)		
II. Documente considerate ca relevante: Макарова Н.А., Лебедева М.А., Набокова В.Н. Металлопокрытия в машиностроении. Москва, Машиностроение, 1977, с. 79		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. Справочник. Гальванотехника. Москва, Металлургия, 1987, с. 479	1
A	2. Макарова Н.А., Лебедева М.А., Набокова В.Н. Металлопокрытия в машиностроении. Москва, Машиностроение, 1977, с. 79	1
A	3. RU 2 103 414 C1 1998.01.27	1
A	4. RU 2301286 C1 2007.06.20	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, 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 cand 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		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării 2008.05.12		
xaminatorul		GORDIENCO Maria

