



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

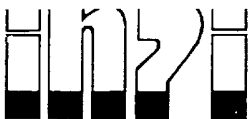
(11) *Número de Publicação:* PT 101862 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
D21C009/10 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.04.01	(73) <i>Titular(es):</i> EKA NOBEL AB - S-445 80 BOHUS SE
(30) <i>Prioridade:</i> 1995.04.06 SE 9501287	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1996.11.29	(72) <i>Inventor(es):</i> JOAN LANDFORS SE BO HAKANSSON SE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 01/98 1998.01.27	
(54) <i>Epígrafe:</i> PROCESSO ELECTRQUÍMICO	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT
(57) <i>Resumo:</i>	

[Fig.]



PAT. INV. <input checked="" type="checkbox"/>	MOD. UTI. <input type="checkbox"/>	MOD. IND. <input type="checkbox"/>	DES. IND. <input type="checkbox"/>	TOP. SEMIC. <input type="checkbox"/>	Classificação Internacional (51)
N.º 101 862 U (11) Data do pedido: 01 / 04 / 96 (22)					

Requerente(s) (71) : (Nome e Morada) Código Postal L L L L L
 EKA NOBEL AB, sueca, S-445 80 Bohus, Suécia

Inventores (72) : Joan Landfors e Bo Hakansson, Suécia

Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	Pais de Origem	N.º de pedido	
06/04/95	Suécia	9501287-8	
Epigrafe: (54) "Processo de produção de pasta de papel compreendendo um passo de tratamento electroquímico"			

Resumo: (máx. 150 palavras) (57)

O invento refere-se a um método de produção de pasta de papel que compreende um passo de formação de licor verde contendo sulfureto de metal alcalino e carbonato de metal alcalino. O método compreende ainda um passo de tratamento electroquímico do licor verde para oxidar pelo menos uma parte do sulfureto nele contido.

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

MEMÓRIA DESCRITIVA

"Processo de produção de pasta de papel compreendendo um passo de tratamento electroquímico"

O presente invento refere-se a um método de produção de pasta de papel compreendendo o tratamento electroquímico de licor verde para oxidar o sulfureto nele contido.

A produção de pasta envolve normalmente a recuperação de produtos químicos do cozimento. No cozimento alcalino, particularmente no processo do sulfato, o licor negro do cozimento é concentrado por evaporação, submetido a combustão numa caldeira de recuperação na qual uma grande parte do enxofre e do sódio são recuperados na forma de licor verde consistindo principalmente em carbonato de sódio e sulfureto de sódio. O licor verde é transformado em licor branco por tratamento com cal apagada (causticação) envolvendo a formação de hidróxido de sódio e precipitação de carbonato de cálcio. O licor branco é então utilizado para o cozimento de madeira no digester.

O licor verde pode também ser obtido por combustão de efluentes do branqueamento.

Foi descrito por E.Venemark, "Some Ideas on Polysulfide Pulping", Svensk Papperstidning N°5, 15 de Março 1964, que o rendimento da madeira do cozimento de pasta alcalina pode ser melhorado se o licor branco contiver polissulfuretos.

A WO 95/00701 descreve o tratamento electroquímico de licor branco envolvendo a oxidação de sulfuretos a polissulfuretos bem como a produção de hidróxido de metal alcalino.

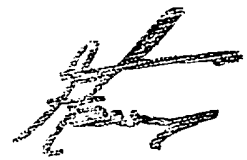
A WO 94/12720 descreve que o hidróxido de sódio pode ser produzido por electrólise de licor verde obtido da combustão de efluentes do branqueamento. No entanto, é dito que qualquer sulfureto presente no licor verde deve ser oxidado com ar antes da electrólise. Assim, o processo não envolve nem oxidação electroquímica do sulfureto nem formação de polissulfuretos.



O objectivo do presente invento é proporcionar um método melhorado para a produção de pasta de celulose envolvendo o tratamento electroquímico de licores de cozimento para oxidar o sulfureto. É outro objectivo proporcionar um processo eficaz para a produção de hidróxido de metal alcalino a partir de matérias primas disponíveis numa fábrica de papel. É ainda outro objectivo proporcionar um método melhorado para a obtenção de licor de cozimento contendo polissulfuretos. É ainda outro objectivo proporcionar um método para a obtenção de licores isentos de sulfuretos para se utilizar numa fábrica de pasta de papel.

O invento refere-se a um método de produção de pasta compreendendo um passo de formação de licor verde contendo sulfureto de metal alcalino e carbonato de metal alcalino. O método compreende ainda um passo de tratamento electroquímico do licor verde para oxidar pelo menos uma parte do sulfureto nele contido, preferivelmente por operação de uma célula electroquímica compreendendo pelo menos dois compartimentos com o licor verde como electrólito do ânodo. Adequadamente, o tratamento electroquímico compreende também a produção de hidróxido de metal alcalino, preferivelmente por operação de uma célula electroquímica compreendendo pelo menos dois compartimentos com água ou hidróxido de metal alcalino aquoso como electrólito do cátodo.

Normalmente, o licor verde é obtido em processos para o cozimento alcalino de pasta de celulose, por exemplo pasta de sulfato ou pasta kraft. O licor verde a tratar pode ser obtido por tratamento térmico de efluentes do cozimento, normalmente numa caldeira de recuperação na qual licor negro concentrado é submetido a combustão sob atmosfera redutora. No entanto, o licor verde pode também ser obtido por tratamento térmico de efluentes do branqueamento, tratamento este que pode envolver a concentração e a combustão descritas na WO 94/12720 já mencionada. Os principais constituintes do licor verde são normalmente carbonato, sulfureto e hidróxido de metais alcalinos, cujas concentrações podem ser de 0 até à saturação.



Tipicamente, o licor verde obtido de efluentes do cozimento contém de cerca de 0,2 a cerca de 3 moles/litro, preferivelmente de cerca de 0,5 a cerca de 1,5 moles/litro, de carbonato de metal alcalino, de cerca de 0 a cerca de 2 moles/litro, preferivelmente de 0 a cerca de 1 mole/litro de sulfureto de metal alcalino, de 0 a cerca de 2 moles/litro, preferivelmente de 0 a cerca de 1 mole/litro de hidróxido de metal alcalino, e de 0 a cerca de 0,3 moles/litro de cloreto de metal alcalino. O licor verde obtido a partir de efluentes do branqueamento possui geralmente uma composição similar, mas o teor em sulfureto está normalmente dentro da área inferior da gama especificada. O metal alcalino é normalmente sódio, potássio ou uma mistura destes. Num sistema típico, de cerca de 90 a cerca de 97% dos iões de metal alcalino são sódio, sendo o restante essencialmente potássio. No entanto, podem haver também sistemas baseados essencialmente em potássio e contendo quantidades de sódio muito pequenas.

Numa concretização preferida o licor verde é tratado numa célula electroquímica compreendendo compartimentos separados do ânodo e do cátodo, separados por uma barreira parcialmente permeável, preferivelmente uma membrana selectiva para cations. O tratamento preferido compreende os passos de introdução do licor verde no compartimento do ânodo, de introdução de água e preferivelmente hidróxido de metal alcalino no compartimento do cátodo, de oxidação electroquímica de sulfureto no compartimento do ânodo, de formação de iões hidróxido no compartimento do cátodo, e de passagem de iões de metal alcalino do compartimento do ânodo para o compartimento do cátodo.

Preferivelmente, o potencial do ânodo é mantido de modo a que o produto da oxidação consista substancialmente em polissulfuretos, i.e, S_2^{2-} , S_3^{2-} , S_4^{2-} e S_5^{2-} , etc. Os limites exactos do potencial do ânodo dependem da magnitude da sobretensão. No entanto, o potencial do ânodo é normalmente mantido, de forma adequada, numa gama de cerca de -0,6V, que é o limite inferior teórico que permite a formação de polissulfuretos, até ao nível em que o oxigénio começa a ser



produzido, normalmente a cerca de +0,6V. Preferivelmente, o potencial do ânodo é mantido numa gama de cerca de -0,6V a cerca de +0,5V, em particular numa gama de cerca de -0,2V a cerca de +0,4V. Mantendo o potencial do ânodo um pouco superior, mas preferencialmente ainda inferior ao potencial para a formação de oxigénio, a oxidação do sulfureto produz essencialmente sulfato e/ou tiosulfato. Mantendo o potencial do ânodo dentro dos limites especificados, é também possível evitar substancialmente a formação de cloro.

O potencial do cátodo é mantido preferivelmente de modo a que, para além de iões hidróxido, se forme principalmente hidrogénio gasoso, o que na prática ocorre normalmente numa gama de cerca de -0,9V a cerca de -1,2V. O hidrogénio gasoso formado pode ser utilizado como uma fonte de energia amiga do ambiente ou como matéria prima em outros processos químicos. Noutro modo de operação, o potencial do cátodo é mantido numa gama de cerca de +0,3V a cerca de -0,9V, enquanto que, ao mesmo tempo, se fornece um gás contendo oxigénio, por exemplo ar, a um cátodo na forma de um eléctrodo de difusão gasosa, resultando na redução de oxigénio e na formação de peróxido de hidrogénio e/ou iões hidróxido. Na presença de oxigénio, é também possível ter a célula a operar como uma célula de combustível, resultando na produção de energia eléctrica.

Todos os números que indicam os potenciais de eléctrodo, potenciais do ânodo bem como potenciais do cátodo, representam os potenciais medidos em relação a um eléctrodo de referência de Hg/HgO em NaOH 1M a 25°C. Os limites não podem ser apresentados como valores exactos, uma vez que o resultado a um certo potencial depende da magnitude da sobretensão em cada caso particular.

O licor verde introduzido no compartimento do ânodo pode ter um grau de reciclagem de 0 até quase 100%. O licor verde reciclado, se o for, pode conter de cerca de 0,2 mol a cerca de 1,5 mol de sulfureto por litro, preferivelmente de cerca de 1 mol a cerca de 1,5 mol de sulfureto por litro. Por exemplo, a



conversão de sulfuretos pode ser de cerca de 0,5% a 100%. Preferivelmente, a solução introduzida no compartimento do cátodo consiste essencialmente em água e hidróxido de metal alcalino, especialmente hidróxido de sódio, de potássio ou suas misturas. A concentração de hidróxido de metal alcalino não é crítica e pode, por exemplo, ser de cerca de 0,1 mol/l a cerca de 15 mol/l, preferivelmente de cerca de 1 mol/l a cerca de 10 mol/l. O limite superior que se considera como adequado é geralmente determinado pelas propriedades da barreira que separa os compartimentos do ânodo e do cátodo, uma vez que uma fuga demasiada de iões hidróxido através da barreira reduz a eficácia da corrente.

De modo a utilizar completamente a célula electrolítica, o processo realiza-se preferivelmente com uma densidade de corrente superior a cerca de $0,5 \text{ kA/m}^2$, em particular superior a cerca de 2 kA/m^2 . Para densidades de corrente excessivas, o ânodo é progressivamente gasto, e o risco de formação de sub-produtos não desejados como o oxigénio, aumenta. Se forem os polissulfuretos o produto principal desejado, é também desejado evitar a formação de sulfato e tiosulfato. Normalmente é preferida uma densidade de corrente que não exceda cerca de 20 kA/m^2 , em particular não excedendo cerca de 15 kA/m^2 . A formação de sub-produtos é também reduzida mantendo a temperatura do compartimento do ânodo suficientemente elevada, adequadamente numa gama de cerca de 60°C até ao ponto de ebulição, que geralmente é de cerca de $110\text{-}120^\circ\text{C}$. Na prática, o limite superior de temperatura depende do material da célula, especialmente quando a barreira é feita de uma membrana baseada num polímero, razão pela qual a temperatura especialmente preferida varia de cerca de 80°C a cerca de 100°C . Por razões práticas, a temperatura do compartimento do cátodo é de preferência substancialmente igual à do compartimento do ânodo. Verificou-se também que a quantidade de sub-produtos é reduzida se o fluxo de electrólito do ânodo for suficientemente elevado. Preferivelmente, o fluxo no compartimento do ânodo é turbulento, e a velocidade linear média é adequadamente superior a cerca de $0,5 \text{ m/s}$. O fluxo de electrólito do cátodo não é crítico e é, na



prática actual, convenientemente determinado pela dimensão da força de impulsão do gás produzido. De outro modo, podem utilizar-se bombas.

Verificou-se que a precipitação de enxofre sobre o ânodo podia ser evitada pela escolha de um material adequado. Sem preferência por qualquer teoria específica, assume-se que a oxidação de sulfureto envolve uma etapa intermédia na qual enxofre atómico se liga à superfície do ânodo. Se esta ligação for demasiado forte, o enxofre não reagirá mais, e algum enxofre permanecerá sobre a superfície do ânodo e formará aí uma camada superficial passivante. De acordo com o invento, faz-se uso, vantajosamente, de um ânodo que seja feito de um material de elevada resistência à corrosão alcalina, tal como titânio, zircónio, háfnio, nióbio e suas ligas, ou carbono, níquel ou ligas de níquel, sendo o material superficialmente revestido com um ou mais óxidos de ruténio, irídio, platina e paládio. Os eléctrodos feitos de material adequado e possuindo um revestimento superficial adequado estão comercialmente disponíveis, tais como os chamados eléctrodos DSA^R (ânodo dimensionalmente estável). Verificou-se que os eléctrodos DSA^R projectados para a produção de oxigénio ou de cloro gasoso são adequados para utilização no invento, tais como os eléctrodos comercializados sob as designações de ON 201, ON 120 e ON 101.

É favorável que o ânodo possua uma grande superfície e que o transporte do sulfureto para a totalidade da superfície funcione bem. Assim, o ânodo empregue é adequadamente um eléctrodo atravessado por fluxo tridimensional, tal como um eléctrodo de malha tridimensional, novelos de arame, camadas de esteiras de arame, leitos de partículas ou espuma metálica. É especialmente preferido utilizar um eléctrodo de malha tridimensional composto por uma pluralidade de camadas de metal expandido, por exemplo interligado por solda por pontos.

O material do cátodo não é crítico, e podem utilizar-se materiais comuns resistentes à corrosão alcalina tais como aço, aço inoxidável, níquel e níquel revestido com ruténio. O cátodo



pode consistir numa placa lisa, numa ou mais camadas de malha, ou num eléctrodo atravessado por fluxo tridimensional similar ao utilizado no ânodo. Se vai ser insuflado gás contendo oxigénio para o compartimento do cátodo, deve utilizar-se um cátodo redutor de oxigénio, caso em que é conveniente um eléctrodo de grafite. Estes eléctrodos estão comercialmente disponíveis e são geralmente utilizados, por exemplo em células de combustível. O cátodo redutor de oxigénio pode ser revestido com um catalisador, tal como platina, de modo a aumentar a quantidade de iões hidróxido formados em relação à quantidade de peróxido de hidrogénio. Pela redução de oxigénio é possível produzir uma solução de peróxido de hidrogénio alcalina que pode ser utilizada como tal para o branqueamento da pasta de celulose. A presença de peróxido de hidrogénio no compartimento do cátodo contribui também para que o produto resultante esteja completamente isento de sulfureto, uma vez que quaisquer sulfuretos que escapem do compartimento do ânodo são por sua vez oxidados pelo peróxido a sulfato.

Preferivelmente utiliza-se uma célula de dois compartimentos com compartimentos do ânodo e do cátodo adjacentes, mas podem utilizar-se também células possuindo três ou mais compartimentos, caso em que o licor verde pode ser introduzido no compartimento do ânodo bem como num ou mais compartimentos localizados entre o compartimento do ânodo e o compartimento do cátodo. A barreira que separa os compartimentos da célula, normalmente encontrada entre o compartimento do ânodo e o compartimento do cátodo, deve deixar que os catiões de metal alcalino do compartimento do ânodo passem para o compartimento do cátodo, mas deve preferivelmente evitar o mais extensamente possível a passagem de sulfuretos e polissulfuretos e preferivelmente também a passagem de outros aniões. Também os iões hidróxido devem preferivelmente ser interceptados pela barreira, mesmo que alguns possam passar. Preferivelmente utiliza-se uma membrana selectiva para catiões permeável a catiões de metais alcalinos mas essencialmente impermeável a sulfuretos e polissulfuretos. Se a célula possui mais do que dois compartimentos, podem utilizar-se diferentes combinações de



membranas selectivas para aniões e selectivas para catiões, para separar os diferentes compartimentos da célula. Adicionalmente, podem utilizar-se um ou mais diafragmas porosos como barreiras, opcionalmente em combinação com uma ou mais membranas selectivas para iões. As membranas adequadas podem, por exemplo, ser feitas de polímeros perfluorados, sulfonados ou baseados em teflon, ou cerâmicas. Podem também utilizar-se membranas baseadas em poliestireno ou diafragmas de polímeros ou cerâmicas. Existem várias membranas comercialmente disponíveis adequadas para esta utilização, tal como a Nafion^R.

Podem montar-se uma pluralidade de células electrolíticas com configuração bipolar, bem como monopolar.

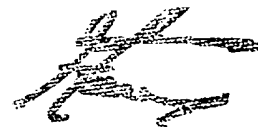
O licor verde electroquimicamente tratado pode ser transferido para um passo de causticação no qual se adiciona cal apagada (hidróxido de cálcio), convertendo o carbonato em hidróxido. Se o licor verde contém polissulfuretos, estes estarão presentes no licor branco resultante que pode então ser utilizado no cozimento. Se o licor verde está substancialmente isento de sulfuretos e polissulfuretos, o licor obtido da causticação pode ser utilizado no branqueamento. O licor verde electroquimicamente tratado pode também ser ainda tratado electroquimicamente para remover carbonato na forma de dióxido de carbono e simultaneamente produzir hidróxido de metal alcalino.

Num modo de operação preferido de um processo de pasta alcalina, o licor verde obtido a partir de efluentes do cozimento é tratado de modo a que o seu teor em polissulfuretos seja aumentado antes de ser fornecido ao processo de causticação. Então, a totalidade do licor verde pode ser tratada com um baixo grau de conversão, por exemplo variando de cerca de 0,5% a cerca de 1%, com base no sulfureto presente no licor verde, ou uma parte do fluxo pode ser tratada com um grau de conversão superior, por exemplo variando de cerca de 10% a 100%, preferivelmente variando de cerca de 60% a cerca de 95%, com base no sulfureto presente no licor verde. O electrólito do

cátodo é convenientemente reciclado num circuito especial, sendo mantido um estado estacionário por recuperação de uma parte do fluxo como um produto, o qual pode ser utilizado, por exemplo, no processo de cozimento ou no processo de branqueamento, ou pode ser completamente removido do sistema da fábrica da pasta de papel.

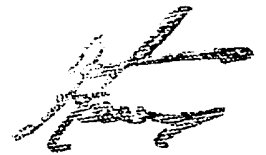
Noutro modo de operação, um fluxo parcial do licor verde é tratado de modo a que uma grande quantidade dos sulfuretos seja convertida em polissulfuretos, preferivelmente cerca de 70-100%, após o que os polissulfuretos são convertidos em enxofre ou nalgum composto de enxofre sólido, por exemplo por cristalização por arrefecimento, e são removidos do sistema. Este modo de operação é adequado para utilização em fábricas onde são fornecidas ao processo quantidades excessivas de compostos de enxofre juntamente com as matérias primas. O electrólito do cátodo pode ser tratado como no modo de operação descrito acima.

Ainda noutro modo de operação, um fluxo parcial do licor verde é tratado de modo a que os sulfuretos sejam oxidados a sulfato e/ou tiosulfato. Neste caso, o electrólito do ânodo tratado pode ser utilizado como um licor substancialmente isento de sulfureto na fábrica da pasta de papel, por exemplo como um regulador de pH no branqueamento. O licor verde substancialmente isento de sulfureto pode também ser causticado com cal apagada para converter o carbonato a hidróxido e então ser utilizado num passo de deslenhificação com oxigénio ou em passos de branqueamento alcalino. Noutra concretização, o licor verde electroquimicamente tratado, e de preferência substancialmente isento de sulfureto, é ainda tratado electroquimicamente para remover carbonato na forma de dióxido de carbono e simultaneamente produzir hidróxido de metal alcalino. Este tratamento realiza-se preferencialmente por mistura de licor verde de preferência substancialmente isento de sulfureto com um electrólito do ânodo aquoso ácido, preferivelmente contendo sulfato, resultando na formação de dióxido de carbono e num electrólito do ânodo ácido contendo menos carbonato do que o licor verde original, por remoção do dióxido de carbono do



electrólito do ânodo ácido, por introdução do electrólito do ânodo ácido no compartimento do ânodo de uma célula electroquímica, por introdução de água e preferivelmente hidróxido de metal alcalino no compartimento do cátodo da referida célula, por formação electroquímica de protões no electrólito do ânodo, por formação electroquímica de iões hidróxido no electrólito do cátodo, por passagem de iões de metal alcalino do electrólito do ânodo para o electrólito do cátodo através de um separador, preferivelmente uma membrana selectiva para catiões, e por mistura de parte do electrólito do ânodo enriquecido com ácido com novo licor verde. Normalmente, formam-se também oxigénio e/ou cloro no electrólito do ânodo, permitindo assim a remoção de cloreto do licor verde.

O presente invento proporciona alcali numa base de matéria prima disponível em fábricas de pasta de papel, sem a formação de quaisquer sub-produtos indesejáveis e sem qualquer necessidade de pré-tratamento do licor verde com oxigénio ou ar. Graças ao potencial comparativamente baixo do ânodo, necessário para a oxidação do sulfureto, a produção de alcali é muito eficaz energeticamente. Se o hidróxido de metal alcalino produzido não é utilizado na parte fechada do processo da pasta, é possível também reduzir o risco do aumento da concentração de potássio, evitando assim os problemas que podem surgir na unidade de recuperação da soda com teores excessivos em potássio. O rendimento da madeira na manufactura da pasta pode ser aumentado pelo aumento do teor em polissulfureto do licor branco obtido por causticação do licor verde tratado. É também possível obter licores substancialmente isentos de sulfureto para utilizar no branqueamento. Assim, através do invento, o licor verde obtido a partir dos efluentes do cozimento pode ser tratado para ser útil no branqueamento e vice versa, dependendo do balanço de materiais para as fábricas de pasta de papel individuais. Como o tratamento electroquímico do licor verde normalmente também envolve a remoção de catiões de metal alcalino e alguma água, a carga na fábrica de causticação será inferior à do tratamento correspondente realizado no licor branco. Outra vantagem do tratamento do licor verde é que o



cálcio adicionado na causticação diminui o tempo de vida das membranas das células.

O invento será descrito em maior detalhe abaixo com referência aos desenhos que o acompanham, nos quais

A Fig. 1 é uma vista esquemática de uma célula electrolítica;

A Fig. 2 é uma vista esquemática de um eléctrodo de malha tridimensional; e

A Fig. 3 é um diagrama de fluxos esquemático que ilustra como o invento pode ser aplicado na manufactura de pasta de celulose.

O invento não está restrito às concretizações mostradas, sendo sim definido pelo âmbito das reivindicações anexas.

A célula electrolítica 1 ilustrada na Fig. 1, compreende um compartimento do ânodo 2 equipado com um eléctrodo atravessado por fluxo tridimensional servindo como ânodo 4. Um compartimento do cátodo 3 equipado com um cátodo preferivelmente tridimensional 5 está separado do compartimento do ânodo 2 por meio de uma membrana selectiva para catiões 6. O ânodo 4 e o cátodo 5 estão ligados a uma fonte de corrente directa (não mostrada). O compartimento do ânodo 2 possui uma entrada 7 e uma saída 8 para o electrólito do ânodo. O compartimento do cátodo 3 possui uma entrada 9 e uma saída 10 para o electrólito do cátodo e para os produtos gasosos, que se prolonga até um separador de gás 13 o qual possui uma saída 12 para o gás e uma saída 11 para o líquido. Quando a célula 1 está em operação, o licor verde é introduzido no compartimento do ânodo 2 através da entrada 7. Assim, os sulfuretos são oxidados a polissulfuretos, e os catiões de metal alcalino são transportados através da membrana 6 para o compartimento do cátodo 3. O licor verde concentrado em polissulfuretos é descarregado através da saída 8. Uma solução aquosa de hidróxido de metal alcalino é introduzida no compartimento do cátodo 3 através da entrada 9, e a água é decomposta em hidrogénio gasoso e iões hidróxido. O hidrogénio gasoso, juntamente com uma solução aquosa concentrada em relação



a hidróxido de metal alcalino, é descarregado através da saída 10. No separador de gás 13, o hidrogénio gasoso 12 é separado do hidróxido de metal alcalino 11.

As Figs. 2a e 2b ilustram um eléctrodo de malha tridimensional por cima e pela frente, respectivamente. O eléctrodo ilustrado é composto por quatro redes de metal expandido 40 as quais estão ligadas, por solda por pontos, a uma fonte de corrente na forma de tiras metálicas 41.

A Fig. 3 ilustra como uma célula electrolítica 1 do tipo mostrado na Fig. 1 pode ser utilizada para a produção alcalina de pasta de celulose, tal como pasta de sulfato. Por razões de clareza, apenas se mostra uma célula 1, mas é óbvio para os peritos na arte que se pode ligar qualquer número de células, por exemplo de duas a várias centenas, em paralelo ou em série. Será agora descrito um modo de operação preferido. Um digestor 20 é abastecido com licor branco 21, bem como com madeira e outros produtos químicos necessários 22, tais como hidróxido de metal alcalino. Do cozimento e da lavagem (não mostrados) resultam a pasta 23 e licor negro 24 que sofrem diferentes etapas de tratamento 25 para obter o licor verde, etapas estas que são bem conhecidas entre os peritos na arte da manufactura de pasta e que normalmente incluem evaporação, adição de químicos de reposição, tais como sulfato de sódio, e combustão em atmosfera redutora. O tratamento do licor negro produz licor verde 26 que normalmente contém de 0 a cerca de 0,4 mol/l de sulfuretos, de cerca de 0,7 a cerca de 1,2 mol/l de iões carbonato, de 0 a cerca de 0,6 moles/l de iões hidróxido, e de cerca de 0,7 a cerca de 2,5 mol/l de catiões de metal alcalino, dos quais cerca de 90% a cerca de 97% são normalmente sódio, sendo o restante essencialmente potássio. Parte do licor verde 27, por exemplo de cerca de 1% a cerca de 30%, é conduzido para um tanque 30 de retenção de licor verde contendo polissulfureto. O licor verde cujo teor em polissulfureto aumenta na electrólise, por exemplo de modo a que cerca de 65% a cerca de 95% do sulfureto seja convertido a polissulfureto, circula entre o tanque 30 e o compartimento do ânodo 2 da célula electrolítica



1. O licor verde rico em polissulfuretos 31 é retirado do tanque 30 para ser misturado com o fluxo principal 26, de modo que seja atingido o teor em polissulfureto pretendido, por exemplo de cerca de 0,5% em peso a cerca de 1,5% em peso, após o que a mistura resultante é fornecida a um causticador 50 ao qual se adiciona cal apagada formando-se licor branco 21. O licor branco 21 é transferido para o digestor 20 para o cozimento. Uma solução de hidróxido de metal alcalino, contendo por exemplo de cerca de 2 mol a cerca de 15 mol de hidróxido de metal alcalino por litro, circula entre o compartimento do cátodo 3 da célula 1 e um tanque 35 por via do separador de gás 13. Parte da solução de hidróxido de metal alcalino 11 do separador de gás 13 é retirada como um produto 36 e pode ser utilizada, por exemplo, na manufatura de pasta, ou em processos completamente diferentes. É abastecida água 37 ao tanque 35, mantendo-se assim o volume e a concentração essencialmente constantes.

Num modo particular de operação, pode ser expelido enxofre do sistema por realização da oxidação de sulfureto a elevados teores em polissulfuretos no tanque 30, preferivelmente com uma conversão que exceda 70%, com base no sulfureto no licor verde. O licor verde do tanque 30 pode então ser tratado de modo que o enxofre precipite, por exemplo através de cristalização por arrefecimento. Isto pode ser realizado por circulação de licor verde rico em polissulfureto entre o tanque 30 e um cristalizador (não mostrado) no qual o enxofre precipitado é removido, sendo as águas mães recicladas para o tanque 30.

Noutro modo de operação, os sulfuretos no licor verde são oxidados numa grande extensão a sulfato e/ou tiosulfato, o que pode ser realizado por enchimento do tanque 30 com licor verde, o qual circula através do compartimento do ânodo 2, não havendo abandono de qualquer parte do licor verde do sistema de circulação até que essencialmente a totalidade dos sulfuretos tenha sido convertida em sulfato ou tiosulfato. O licor verde resultante rico em sulfato e substancialmente isento de sulfureto pode então ser utilizado na fábrica de pasta de papel, particularmente no branqueamento, opcionalmente após a

causticação ou o tratamento electroquímico adicional para se obter hidróxido de metal alcalino.

O invento será agora adicionalmente descrito através do seguinte exemplo.

EXEMPLO: A experiência foi realizada numa célula de micro-fluxos consistindo num compartimento do ânodo e num compartimento do cátodo separados por uma membrana selectiva para catiões Nafion^R324. O ânodo era um eléctrodo de malha DSA^RON201 e o cátodo era um eléctrodo de aço inoxidável liso. A área superficial da membrana e a área projectada dos eléctrodos era de 10 cm². Utilizou-se licor verde sintético consistindo numa solução aquosa de carbonato de sódio 1,4 M, sulfureto de sódio 1,275 M como electrólito do ânodo e hidróxido de sódio 2,633 M como electrólito do cátodo. Colocaram-se 125 ml de electrólito do ânodo e 125 ml de electrólito do cátodo em vasos separados e fizeram-se então circular através da célula com um caudal de 160 ml/min. A tensão na célula era de cerca de 1,3V e a temperatura era de cerca de 90°C. Após 64 minutos a concentração de hidróxido de sódio no electrólito do cátodo era de 2,8 M e a concentração de sulfureto no electrólito do ânodo era de 1,0 M. A eficiência da corrente para a produção de hidróxido foi de 60%.

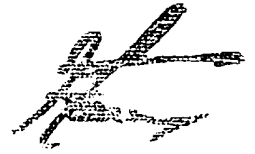
Lisboa, -1 1995

Por EKA NOBEL AB

- O AGENTE OFICIAL -

O ADJUNTO



REIVINDICAÇÕES

1 - Processo de produção de pasta de papel compreendendo um passo de formação de licor verde contendo sulfureto de metal alcalino e carbonato de metal alcalino, caracterizado por o processo compreender ainda um passo de tratamento electroquímico do licor verde para oxidar pelo menos uma parte do sulfureto nele contido.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o licor verde ser tratado por operação de uma célula electroquímica compreendendo pelo menos dois compartimentos, com o licor verde como electrólito do ânodo.

3 - Processo de acordo qualquer uma das reivindicações 1-2, caracterizado por o tratamento electroquímico do licor verde compreender também a produção de hidróxido de metal alcalino.

4 - Processo de acordo qualquer uma das reivindicações 1-3, caracterizado por o licor verde ser tratado numa célula electroquímica compreendendo compartimentos separados do ânodo e do cátodo, separados por uma barreira parcialmente permeável em que o tratamento compreende os passos de introdução de licor verde no compartimento do ânodo, de introdução de hidróxido de metal alcalino aquoso no compartimento do cátodo, de oxidação electroquímica de sulfureto no compartimento do ânodo, de formação de iões hidróxido no compartimento do cátodo, e de passagem de iões de metal alcalino do compartimento do ânodo para o compartimento do cátodo.

5 - Processo de acordo qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizado por o sulfureto ser oxidado para dar essencialmente polissulfuretos.

6 - Processo de acordo qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizado por o sulfureto ser oxidado para dar essencialmente sulfato e/ou tiosulfato.

7 - Processo de acordo qualquer uma das reivindicações 1-6, caracterizado por o licor verde electroquimicamente tratado ser ainda tratado electroquimicamente para remover carbonato na forma de dióxido de carbono e simultaneamente produzir hidróxido de metal alcalino.

8 - Processo de acordo qualquer uma das reivindicações 1-7, caracterizado por o licor verde obtido por tratamento térmico de efluentes de branqueamento ser tratado electroquimicamente para oxidar sulfureto.

9 - Processo de acordo qualquer uma das reivindicações 1-7, caracterizado por o licor verde obtido por tratamento térmico de efluentes de cozimento ser tratado electroquimicamente para oxidar sulfureto.

10 - Processo de acordo qualquer uma das reivindicações 1-9, caracterizado por o licor verde tratado electroquimicamente ser transferido para um passo de causticação.

Lisboa, -1 APR 1996

Por EKA NOBEL AB

- O AGENTE OFICIAL -

O ADJUNTO

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized name, is written over the printed text 'O ADJUNTO'.



Fig. 1

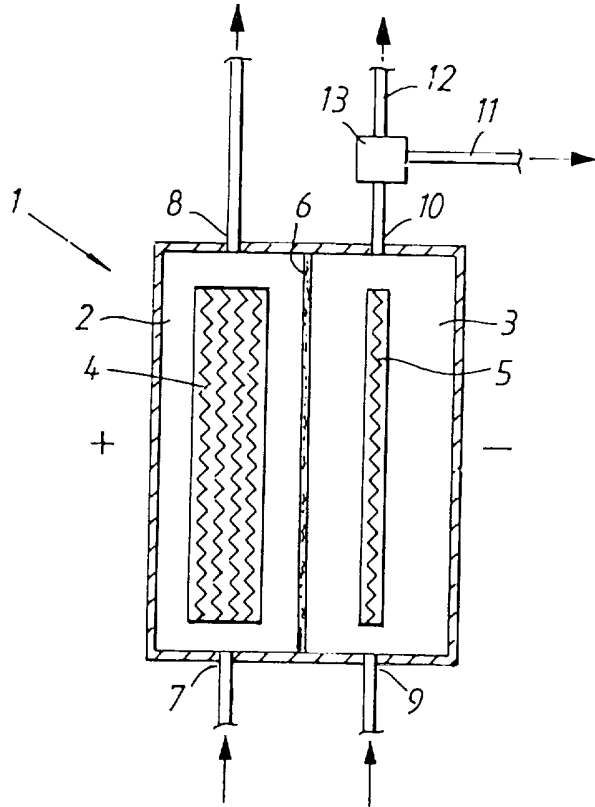


Fig. 2a



Fig. 2b

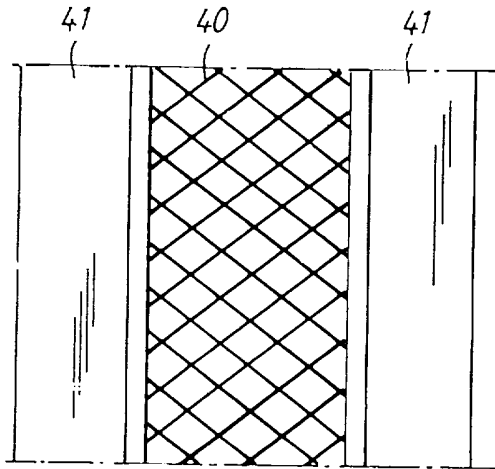




Fig. 3

