



INPI
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0820109-9

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0820109-9

(22) Data do Depósito: 03/12/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 11/06/2009

(51) Classificação Internacional: C25B 13/04; C25B 1/46.

(30) Prioridade Unionista: IT MI 2007 A 002271 de 04/12/2007.

(54) Título: SEPARADOR PARA CÉLULAS ELETROLÍTICAS CLORO-ALCALINAS, PROCESSO PARA SUA FABRICAÇÃO E EQUIPAMENTO DE CONDICIONAMENTO PARA UM SEPARADOR DE CÉLULA CLORO-ALCALINA

(73) Titular: INDUSTRIE DE NORA S.P.A., Sociedade Italiana. Endereço: Via Bistolfi 35, 20134 (MI), ITÁLIA(IT)

(72) Inventor: GIOVANNI MENEGHINI.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 18/12/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 18/12/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "SEPARADOR PARA CÉLULAS ELETROLÍTICAS CLORO-ALCALINAS, PROCESSO PARA SUA FABRICAÇÃO E EQUIPAMENTO DE CONDICIONAMENTO PARA UM SEPARADOR DE CÉLULA CLORO-ALCALINA".

Campo da Invenção

[001] A presente invenção refere-se a um separador para células eletrolíticas cloro-alcálinas, em particular, a um diafragma do tipo isento de amianto.

Antecedentes da Invenção

[002] Células eletrolíticas a diafragma são empregadas há longos anos na eletrólise de salmouras cloro-alcálinas, tais como na eletrólise de cloreto de sódio para a produção de cloro e soda cáustica. Esta tecnologia tipicamente prevê a deposição de um diafragma semipermeável fibroso sobre uma multiplicidade de estruturas de catodo foraminosas tais como malhas ou folhas perfuradas e a sua instalação no interior de uma célula de eletrólise, intercalada com correspondentes estruturas anódicas consistindo em membros de metal de válvula revestidos com uma composição catalítica para desprendimento de cloro. As fibras de diafragma eram originalmente baseadas sobre amianto, um material ideal do ponto de vista de permeabilidade e resistência química nas condições de processo usuais, porém cuja utilização incorre em riscos à saúde notáveis bem conhecidos. No decurso dos últimos anos, várias tentativas foram assim feitas em substituir o amianto por fibras sintéticas dotadas de características substancialmente equivalentes. Na verdade, a seleção de materiais de possível aplicação é limitada pelo ambiente de reação altamente agressivo, de maneira a obter uma resistência suficiente, particularmente a cloro nascente, polímeros pelo menos parcialmente fluorados foram desenvolvidos, que por outro lado apresenta um caráter hidrófobo de certo modo elevado. A última é uma característica prejudicial que apresenta algumas preocupações com a segurança, uma vez que impede o diafragma de ser adequadamente impregnado com o eletrólito de processo e de efetivamente separar os produtos gasoso formados nos dois compartimentos de cé-

lula (hidrogênio no compartimento catódico e cloro no compartimento anódico). Fibras de polímeros, por conseguinte, têm de ser modificadas com aditivos apropriados de maneira a conferir a molhabilidade requerida ao diafragma; um exemplo de aditivo comumente empregado é o óxido de zircônio, que já foi usado no passado para diafragmas de amianto. No documento US nº 4.253.935 é exposto um revestimento baseado em óxido de magnésio e zircônio para hidrofilar um diafragma baseado em PTFE (politetrafluoroetileno) que ainda constitui uma solução insatisfatória, resultando em uma impregnação de diafragma de cerca de 25% daquela que poderia ser obtida com fibras de amianto, um resultado muito superior pode ser alcançado pelo produzir diretamente uma fibra compósita, embutindo ou incrustando partículas de óxido de zircônio no interior de fibras de polímero orgânico de preferência fluoradas, como exposto no documento US nº 4.853.101, aqui incorporado na sua totalidade. O diafragma do documento US nº 4.853.101 é fabricado a partir de uma suspensão aquosa de fibras anisotrópicas compostas consistindo de um polímero de preferência fluorado (por exemplo, PVDF ou PTFE) tendo uma proporção consistente de partículas de cerâmica baseadas em óxido de zircônio mecanicamente impactadas sobre sua superfície; a suspensão é posteriormente depositada sobre uma superfície catódica consistindo em um corpo metálico foraminoso (por exemplo, uma malha) atuando como um filtro para a suspensão. Para acelerar o processo, a deposição é normalmente efetuada pelo aplicar uma pressão negativa sobre o lado oposto do corpo de catodo por intermédio de uma bomba de vácuo. De maneira a estabilizar as fibras compostas sobre a superfície do catodo, um tratamento de sinterização é conduzido a uma temperatura tal que o fluxo de partículas de polímero é iniciado, sem atingir a fusão ou ponto de decomposição: polímeros fluorados, por exemplo, são tipicamente tratados a temperaturas entre 320°C e 380°C por um período não superior a três horas. Sob condições de regime operacional plenas, o diafragma do documento US nº 4.853.101 apresenta características de funcionamento ligeiramente inferiores às do diafragma de amianto, não obstante a realização de desempenhos ideais é muito lenta, delicada e trabalhosa. Especialmente durante a extensa fase inicial, porém até certo

ponto também o funcionamento regular, a separação de gás inadequada devido à presença residual de trajetos hidrófobos preferenciais dentro da estrutura de diafragma ou de poros capilares que o eletrólito do processo é incapaz de preencher, causa algum vazamento de hidrogênio para o compartimento anódico, com possível formação de misturas explosivas nas situações mais extremas. Em alguns casos, altas concentrações de tensoativo são usadas na fase inicial de maneira a acelerar a hidrofilização do diafragma, tipicamente, o eletrólito é adicionado com uma proporção de até 5% de *Zonyl*® (um tensoativo fluorado produzido pela Dupont, USA), que favorece a penetração do eletrólito no interior dos poros do diafragma decrescendo a condição hidrófoba das fibras de polímero, porém que é lixiviada em um curto tempo sem oferecer uma solução definitiva para o problema.

[003] Seria, por conseguinte, desejável proporcionar um separador sintético para células cloro-alcálicas de diafragma superando os problemas acima, com referência específica ao aperfeiçoamento da separação de produtos gasosos.

Sumário da Invenção

[004] Vários aspectos da presente invenção são expostos nas reivindicações apensas.

[005] Sob um aspecto, um separador para células eletrolíticas cloro-alcálicas consiste em um diafragma semipermeável compreendendo uma rede de fibras de polímero orgânico opcionalmente fluorado incorporando partículas mecanicamente ligadas de um material cerâmico, no qual o material cerâmico compreende zircônio quimicamente ligado com grupos hidroxila. O material cerâmico tendo a finalidade de assegurar a molhabilidade do diafragma e permitir uma evacuação ideal de gás pelos poros do diafragma é passível de obtenção partindo de óxido de zircônio submetido a um processo de hidratação opcionalmente sucedido por um tratamento de lavagem ácida ou alcalina.

[006] Sob outro aspecto, um processo para a fabricação de um catodo de célula de diafragma revestido com um separador compreende a formação de uma suspensão de fibras de polímero orgânico opcionalmente fluoradas

incorporando óxido de zircônio mecanicamente ligado, sucedido pela deposição da dita suspensão sobre um substrato metálico foraminoso, um tratamento térmico para sinterizar as fibras em uma estrutura reticulada porosa, um tratamento de hidratação sob pressão negativa e um tratamento de lavagem ácida ou alcalina opcional. Em uma modalidade, a deposição de fibras e a sinterização são realizadas após instalar o catodo revestido de diafragma em uma célula de eletrólise a diafragma.

[007] Sob outro aspecto, um equipamento para a execução de um tratamento de hidratação e opcionalmente um tratamento de lavagem ácida ou alcalina sobre um separador para células de eletrólise compreende um tanque para alojar uma solução, opcionalmente munido de um controle de nível visual, uma bomba de vácuo opcionalmente equipada com um manômetro para aplicar uma pressão negativa ao tanque, uma bomba de reciclo, um dispositivo para conectar hidraulicamente o tanque com a célula contendo o separador a ser condicionado.

[008] Sob ainda outro aspecto, um processo para lavar e remover as impurezas de um catodo revestido de diafragma previamente operado, compreende impregnar o diafragma com uma solução a um pH inferior a 2 ou superior a 12 a uma temperatura compreendida entre 40° e 100°C sob pressão negativa.

Descrição Detalhada da Invenção

[009] O separador da invenção consiste em um diafragma semipermeável compreendendo uma rede de fibras de polímero orgânico, as fibras incorporando partículas mecanicamente ligadas de material cerâmico; o material cerâmico em causa compreendendo zircônio mecanicamente ligado com grupos hidroxila, o separador pode ser obtido por submeter um diafragma compreendendo fibras modificadas com partículas de óxido de zircônio a um tratamento de hidratação permanente. A requerente verificou que os defeitos de funcionamento do diafragma podem ser atribuídos à escassa natureza hidrófila de partículas de óxido de zircônio após o tratamento de sinterização requerido para mecanicamente estabilizar a estrutura polimérica, de acordo com os ensinamentos da técnica anterior, o diafragma é impregnado durante a fase

inicial com uma proporção acentuada de tensoativos, de maneira a deprimir a condição hidrófoba total da estrutura polimérica, desse modo forçando a penetração de eletrólito de processo no interior dos poros. Após a impregnação forçada com o eletrólito após algumas centenas de horas de operação também as características hidrófobas de óxido de zircônio são mitigadas, porém não a um grau suficiente, uma vez que o tensoativo esteja completamente lixiviado e excluído dos poros do diafragma, um acúmulo de gás mais uma vez ocorre, diminuindo as características elétricas e favorecendo a difusão de hidrogênio catodicamente gerado para o compartimento anódico, com os riscos de segurança associados. O separador de acordo com a invenção inversamente compreende partículas de zircônio formando ligações quimicamente estáveis com grupos hidroxila, dessa forma adquirindo um caráter hidrófobo permanente notável. A requerente na realidade observou que a formação de ligações Zr-O-H estáveis (facilmente detectáveis por espectrofotometria, por exemplo, por técnica infravermelha, como será evidente àqueles versados na técnica) a desempenhos eletroquímicos – em termos de tensão operativa, eficiência farádica e pureza do cloro produto – pelo menos equivalente àquelas que podem ser obtidas com diafragmas de amianto. O separador de acordo com a invenção compreende fibras de polímero orgânico que podem ser mais uma vez do tipo perfluorado (por exemplo: PVDF ou PTFE), apresentando todas as vantagens dos polímeros em termos de estabilidade química sem ser afetado pela natureza altamente hidrófoba dos ditos polímeros.

[010] Em uma modalidade, o separador de acordo com a invenção é produzido a partir de uma suspensão de fibras de polímero orgânico opcionalmente fluoradas incorporando óxido de zircônio mecanicamente ligado, depositado sobre um substrato de metal foraminoso, com a execução de um subsequente tratamento de sinterização térmica das fibras depositadas para formar uma superfície reticulada porosa, o diafragma sinterizado assim obtido é então adicionalmente submetido a um tratamento de impregnação e hidratação sob pressão negativa em uma solução de hidratação à temperatura acima da ambiente (40-100°C) durante pelo menos uma hora. A solução de hidrata-

ção pode opcionalmente consistir em água. Pelo tratamento sob pressão negativa de um diafragma catodicamente depositado é proposto, através da totalidade do presente relatório descritivo, que uma pressão negativa seja aplicada a partir do lado do substrato catódico foraminoso oposto àquele revestido com o diafragma, como em uma espécie de filtração a vácuo.

[011] O processo acima apresenta diafragmas com desempenhos ideais mesmo partindo de polímeros fluorados, que reconhecidamente requerem tratamentos de sinterização à temperatura muito elevada (320-380°C) e assim dão origem à formação de um óxido de zircônio escassamente hidrófilo. A solução de hidratação usada para a formação das ligações Zr-O-H pode ser uma solução fracamente alcalina, com um pH compreendido entre 9 e 12. De maneira a facilitar a etapa inicial do tratamento de hidratação, é possível adicionar uma quantidade modesta de tensoativo à solução de hidratação, por exemplo, 0,1 a 5% em peso, dependendo do tipo de tensoativo, por exemplo, é ainda possível empregar um tensoativo fluorado tal como *Zonyl*®, produzido pela Dupont, em uma quantidade normalmente não superior a 1% (0,1-0,2% em peso sendo normalmente suficiente). A aplicação do tratamento sob condições de pressão negativa (de preferência abaixo de 60 kPa de pressão absoluta) pode ter a vantagem de efetivamente extrair o ar dos poros do diafragma, acelerando a sua impregnação com a solução de hidratação.

[012] Em uma modalidade, a etapa de impregnação do diafragma na solução de hidratação é realizada em duas etapas: uma primeira etapa de duração compreendida entre 30 e 180 minutos é realizada à temperatura moderada (50-70°C) aplicando uma pressão negativa (por exemplo, uma pressão absoluta de 5 a 50 kPa) até completar a retirada de ar dos poros e impregnação do diafragma, nesta fase que a adição opcional de um tensoativo pode ajudar a acelerar o processo. Em uma etapa subsequente, a qual tem uma duração de pelo menos 8 horas (por exemplo, 12 a 16 horas), em uma modalidade, a temperatura é aumentada a pelo menos 80°C, opcionalmente sob uma pressão negativa inferior ou sob uma pressão positiva fraca (por exemplo, entre 35 e 120 kPa). Esta etapa do processo conduz à conversão da espécie ZrO_2 e à formação dessas ligações Zr-O-H transmitindo características

de molhabilidade ótimas ao diafragma.

[013] Em uma modalidade, a hidratação de diafragma é sucedida por uma etapa de lavagem, por exemplo, com água. Em uma modalidade, a solução de lavagem é fortemente ácida (com um pH não superior a 2) ou é fortemente alcalina (com um pH não inferior a 12), a etapa de lavagem pode auxiliar a remover dos poros do diafragma os traços de tensoativo assim como também impurezas que podem se depositar após o tratamento de hidratação, e pode assim também realizada antes da primeira iniciação. O tratamento de hidratação poderia na realidade acarretar uma obstrução da porosidade do diafragma, por exemplo, devido a traços de íons tais como de cálcio, magnésio, ferro ou alumínio formando hidróxidos ou sais escassamente solúveis a um pH ligeiramente básico. Dependendo da natureza das presentes impurezas, pode ser mais conveniente realizar uma lavagem sob condições fortemente ácidas ou fortemente alcalinas; em alguns casos, a lavagem pode ser efetuada com a salmoura de processo a ser posteriormente eletrolisada. Também a etapa de lavagem é comumente conduzida a uma temperatura superior a ambiente (40-100°C), opcionalmente sob pressão negativa (5-60 kPa). Este tratamento de lavagem comprova ser eficaz também para diafragmas da técnica anterior com impurezas, quer acidentais quer devido à operação prolongada, e pode por conseguinte ser periodicamente repetida. Uma vez que durante a operação, o diafragma é normalmente submetido a um ambiente fracamente ácido no lado anódico a um ambiente altamente alcalino no lado catódico, as impurezas precipitadas no seu interior podem ser da natureza mais diversa (por exemplo, precipitados contendo Ca, Mg, Fe, Ni, Al, SiO₂; por esta razão, a opção de realizar uma lavagem com uma solução ácida, a um pH não inferior a 12, pode ser avaliada caso a caso como será evidente aqueles versados na técnica. Ambas as etapas de condicionamento acima, isto é, a etapa de hidratação e a etapa de lavagem condicional, podem ser efetuadas quer em uma unidade apropriada quer diretamente na célula de eletrólise equipada com o diafragma, A realização da etapa de lavagem diretamente na célula de eletrólise, por exemplo, pode ser mais prática do que em uma unidade externa.

[014] Em uma modalidade, a unidade onde o diafragma a ser submetido a uma hidratação ou lavagem é montado, consiste em uma unidade externa ou na célula de eletrólise propriamente dita, é conectada com um equipamento de condicionamento apropriado compreendendo um tanque para alojar uma solução opcionalmente munida de uma verificação visual de nível, uma bomba de vácuo apropriada para aplicar uma pressão negativa ao tanque, a dita bomba sendo opcionalmente equipada com um manômetro, uma bomba de reciclagem para a solução e dispositivos apropriados para a conexão hidráulica do tanque com a unidade contendo o separador a ser condicionado. O tanque tem de ser fabricado com um material resistente às condições do processo (especialmente em termos de pH e temperatura) e pode ser equipado com recursos para alcançar e manter a temperatura requerida.

[015] Em uma modalidade, o equipamento de condicionamento é montado sobre dispositivos de manejo, por exemplo, sobre um carrinho: isto pode ter a vantagem de facilitar o uso sequencial sobre diferentes células de eletrólise de uma planta de produção cloro-alkalina, após a instalação de novos diafragmas ou quando uma lavagem periódica ou uma lavagem ocasional de diafragmas usados se faz necessária. Em outra modalidade, o equipamento de condicionamento é fixo e o tratamento para as células individuais é possibilitado por uma caixa de distribuição apropriada.

[016] A invenção passa a ser mais bem compreendida reportando-se ao desenho apenso apresentado como uma ilustração não-limitativa de uma modalidade da mesma.

Breve Descrição do Desenho

[017] O desenho ilustra uma modalidade de um equipamento condicionador conectado a uma célula de eletrólise cloro-alkalina.

Descrição Detalhada do Desenho

[018] O desenho mostra uma modalidade de um equipamento de condicionamento conectado com um diafragma de célula de eletrólise cloro-alkalina, na qual a hidratação e opcionalmente o tratamento de lavagem de um separador são realizados, será evidente àqueles versados na técnica como o mesmo tipo de equipamento pode ser interconectado com uma unidade de

condicionamento externa, no qual o mesmo separador pode ser provisoriamente instalado antes da montagem de célula final.

[019] O equipamento ilustrado no desenho compreende um tanque 100, que pode ser carregado com a solução a ser usada no tratamento como previamente descrito, o nível de enchimento pode ser verificado por intermédio de controle visual 200. O tanque 100 é hidraulicamente conectado com o tubo de saída móvel 620 da célula de diafragma cloro-alkalina 600 através da linha 150. O tanque 100 é também equipado com uma bomba de vácuo 300 munida de manômetro 310, com bomba de reciclagem 400 conectada através da linha 450 com o compartimento anódico de célula de diafragma 600 e com uma sonda de pH 500; o tanque 100 é adicionalmente equipado com um dispositivo (não mostrado) para aquecer a solução.

[020] A célula cloro-alkalina 600, em cujo interior é tipicamente instalada uma multiplicidade de catodos revestidos com os diafragmas a serem condicionados, intercalados com uma multiplicidade de anodos, pode ser alimentada no compartimento anódico com a solução armazenada no tanque 100 por intermédio da bomba 400 através da linha 450, ou com salmoura cloro-alkalina – por exemplo, cloreto de sódio com grau de pureza apropriado 700 através da linha 750, a linha 751 é opcionalmente usada para alimentar o tanque 100 durante as etapas de condicionamento realizadas com eletrólito de processo, o tanque é também equipado com recursos para abastecer diferentes soluções, não mostradas, por exemplo, de uma solução de hidratação para realizar a etapa de impregnação de diafragma em causa ou de ácido clorídrico para ajuste do pH. O nível de enchimento do compartimento catódico de célula 600 com salmoura cloro-alkalina 700 é ajustado por controle visual 610; os níveis 611 e 612 representam esquematicamente os níveis de enchimento máximo e mínimo. A conexão ou desconexão da célula 600 com a energia elétrica 800 é obtida por intermédio do comutador de ligação em ponte 810.

[021] A importância dos elementos remanescentes indicados no desenho será óbvia àqueles versados na técnica, particularmente, 390 indica uma válvula para variar o nível de vácuo aplicado ao tanque 100 pela bomba 300,

e 391 indica a válvula permitindo colocar a célula em comunicação com o ambiente externo ou efetuar seu isolamento do mesmo, 392 indica a válvula para descarregar a solução contida no tanque 100, 490 e 491 indicam as válvulas de interceptação na linha 450 conectando o tanque 100 com a célula de diafragma 600 e na reciclagem da linha 451 da bomba 400 com o tanque 100; 190 indica a válvula de interceptação na linha 150 conectando o tanque 100 com o tubo de saída móvel 620 e 191 indica a válvula permitindo conectar o compartimento anódico da célula 600 com o ambiente externo.

Exemplo

[022] Duas células de diafragma de uma planta cloro-alcálica foram equipadas com catodos munidos de um separador baseado sobre fibra de PTFE com óxido de zircônio sinterizado a 360°C de acordo com US nº 4.853.101 e intercalado com um número igual de anodos de titânio munidos de um revestimento catalítico a base de rutênio e óxido de titânio. Uma primeira célula, designada de célula de referência, foi equipada com diafragmas previamente embebidos em uma salmoura de cloro-alcálica a um pH 10 contendo 4% em peso de tensoativo fluorado *Zonyl*® de acordo com a técnica anterior. Também a ativação da célula de referência foi realizada de acordo com a técnica anterior.

[023] Uma segunda célula, designada como célula de acordo com a invenção foi equipada com diafragmas não complementarmente tratados após o ciclo de sinterização e interconectado com um equipamento condicionador como mostrado no desenho, montado sobre um carrinho. Durante a primeira etapa de tratamento, a célula foi colocada no exterior da linha de produção; em uma modalidade diferente, a célula pode ser instalada na linha de produção, com o comutador de ligação em ponte 810 na posição desligada de modo a assegurar o total by-pass de corrente elétrica. O tanque foi carregado com uma solução de hidratação a pH 11, contendo uma proporção de 0,1% de *Zonyl*®. O compartimento anódico da célula 600 foi carregado com solução de hidratação do tanque 100 ao nível máximo 612 e o aquecimento da solução de hidratação foi iniciado. Uma etapa de impregnação de diafragma sob condições de pressão negativa foi então realizada, articulado em duas etapas:

em uma primeira etapa, durando cerca de 90 minutos, a bomba 300 foi ativada, levando o tanque 100 a uma pressão de 85 kPa por atuar sobre a válvula 390, a seguir a válvula 191 e lentamente a válvula 190 foram abertas, até atingir uma pressão de 45 kPa no compartimento catódico da célula 600, a solução desse modo retornada do compartimento anódico para o compartimento catódico efetuou a impregnação de diafragmas, sendo posteriormente transmitida para o tanque 100 através do conduto móvel 620, entretanto, as condições de pressão negativa no compartimento catódico favorecem a extração de ar dos poros do diafragma. Durante o procedimento, o tempo requerido para o anólito passar do nível máximo 612 para o nível mínimo 611, que é uma função direta de permeabilidade e assim do grau de impregnação do diafragma, foi medido; o procedimento acima foi repetido três vezes, cada vez enchendo a célula ao nível máximo 600 por intermédio da bomba 400 até o nível máximo 612, até atingir um tempo de queda aproximadamente constante do nível máximo 612 para o nível mínimo 611 e uma pressão absoluta de 25 kPa. Durante a totalidade desta primeira etapa, a temperatura manteve-se lentamente em ascensão, até atingir 70°C. Em uma segunda etapa, da duração total de doze horas, a temperatura da solução de hidratação circulante foi levada a 90°C e a pressão absoluta foi estabelecida a 60 kPa; a conexão do compartimento anódico com o ambiente externo foi então fechada, com a consequente interrupção da circulação, pelo fechamento da válvula 191 e transferência da mesma pressão de 60 kPa para o compartimento anódico.

[024] Em uma modalidade diferente, a segunda etapa acima descrita pode ser conduzida à pressão ambiente, mantendo a válvula 191 aberta e ajustando a taxa de vazão de solução de hidratação transmitida através da linha 450 por intermédio de válvulas 490 e 491 de manter o nível máximo constante. Neste caso, a taxa de vazão de solução de hidratação na saída do conduto móvel 620 corresponderia àquela da mesma solução na linha 450. No decorrer deste ciclo, a conversão de ZrO_2 insatisfatoriamente hidrófila é efetuada com a formação de ligações químicas de Zr-O-H estáveis e a realização de um caráter altamente hidrófilo.

[025] A solução foi permitida resfriar a 50°C e outra breve etapa de impregnação foi conduzida a esta temperatura, praticamente da mesma maneira previamente descrita, impondo uma pressão absoluta de 60 kPa ao tanque 100 por intermédio da bomba 300, abrindo a válvula 390 e mantendo as válvulas 190, 391, 490 e 491 fechadas. Subsequentemente, a válvula 191 e lentamente, a válvula 190 foram abertas de maneira a transferir a pressão negativa de 60 kPa para o compartimento catódico. A solução foi permitida fluir através do diafragma para o compartimento catódico, então do conduto móvel 620 para o tanque 100 ao longo da linha 150, até atingir o nível mínimo 611 no compartimento anódico. O processo foi repetido mais três vezes após levar a solução no tanque 100 ao pH 2 pela adição de ácido clorídrico sob controle da sonda 500 (solução de lavagem). Nesta maneira, a purificação do diafragma hidratada contra o tensoativo e de possíveis impurezas precipitadas como hidróxidos ou sais insatisfatoriamente solúveis em um ambiente fracamente alcalino foi obtida; a célula foi então destacada do equipamento condicionado por desconectar as linhas 150 e 450 e a válvula 190, carregada com a salmoura de processo foi ativada.

[026] Após 90 dias de operação, a célula, de acordo com a invenção, e a célula de referência entraram em funcionamento com os seguintes parâmetros.

[027] Célula de acordo com a invenção

Tensão a 2,5 kA/m²: 3,35 V

Eficiência da corrente: 96%

Consumo de Energia: 2638 kW/h por tonelada métrica de cloro

H₂ no produto Cl₂: 0,06%

[028] Célula de Referência

Tensão a 2,5 kA/m²: 3,40 V

Eficiência de corrente: 93%

Consumo de energia: 2810 kWh por tonelada métrica de cloro

H₂ no produto Cl₂: 0,1%

[029] Após noventa dias de operação, a salmoura de entrada foi contaminada com 5 ppm de íons de cálcio e 1 ppm de íons de magnésio, de maneira

a simular um mau funcionamento nas linhas de purificação da planta, o experimento também pode ser contemplado como um teste de duração acelerado, uma vez que o efeito é o mesmo que seria obtido após uma operação prolongada de vários meses com salmoura dentro das especificações. Ambas as células apresentaram uma queda significativa na eficiência corrente, que atingiu aproximadamente 90%, e um aumento em tensão em torno de 0,1 V com consequente aumento de consumo de energia. Um novo tratamento de lavagem foi então efetuado: a célula 600 foi desativada de acordo com procedimentos-padrão, descontinuando a fonte de alimentação de energia pelo atuar sobre o comutador volante 810 e drenando o eletrólito através do conduto móvel 620, baixado para o nível mínimo, as conexões com o equipamento condicionador (válvulas 190 e 490 e linhas 150 e 450) foram então restauradas. Uma solução de lavagem foi preparada consistindo em uma salmoura de cloreto de sódio a pH 1 no tanque 100 adicionando ácido clorídrico à salmoura do processo baseado sobre a leitura de sonda de pH 500, efetuando sua recirculação através da bomba 400, com a válvula 491 aberta. Após atingir o pH 1, a válvula 491 voltou a ser fechada e as válvulas 490 e 191 foram abertas, enchendo a célula 600 com a salmoura ácida do tanque 100 por intermédio da bomba 400. Por operar a bomba 300, a pressão foi levada para 85 kPa, então a válvula 190 foi aberta até estabelecer uma pressão negativa de 50 kPa. A salmoura ácida foi permitida fluir através do diafragma para o compartimento catódico, a seguir do conduto móvel 620 para o tanque 100 ao longo da linha 150, até atingir o nível mínimo no compartimento anódico. A operação foi repetida mais duas vezes, verificando o tempo de queda de nível máximo para nível mínimo 611 e analisando impurezas na saída. A salmoura de lavagem foi então descarregada do tanque 100 através da válvula 392 e a célula voltou a ser cheia e ativada.

[030] Os mesmos processos de lavagem foram repetidos na mesma sequência sobre a célula de referência, após mover o equipamento de condicionamento para a proximidade por intermédio do respectivo carrinho.

[031] 90 dias após a lavagem, as duas células entraram em funcionamento de acordo com os seguintes parâmetros.

[032] Célula de acordo com a invenção

Tensão a 2,5 kA/m²: 3,37 V

Eficiência de corrente: 96%

Consumo de Energia: 2653 kW/h por tonelada métrica de cloro

H₂ no produto Cl₂: n.d.

[033] Célula de Referência

Tensão a 2,5 kA/m²: 3,45 V

Eficiência de corrente: 94%

Consumo de energia: 2770 kWh por tonelada métrica de cloro

H₂ no produto Cl₂: 0,1%

[034] O procedimento de lavagem sobre um diafragma usado é assim suscetível de levar o diafragma da invenção de retorno às condições operacionais de partida, porém também comprova ser vantajoso para um diafragma da técnica anterior, levando os seus desempenhos a níveis ainda mais altos que anterior à contaminação.

[035] A descrição prévia não é proposta para limitar a invenção que pode ser usada de acordo com diferentes modalidades sem se afastar de seu escopo, e cuja extensão é claramente definida pelas reivindicações apenas.

[036] Através da totalidade da descrição e reivindicações, o termo 'compreende' e suas variações tais como 'compreendendo' não são propostas para excluir a presença de outros elementos ou aditivos.

[037] A exposição de documentos, atos, materiais, dispositivos e similares são incluídos no presente relatório descritivo exclusivamente para a finalidade de proporcionar um contexto para a presente invenção. Não é sugerido nem representado que qualquer uma ou todas estas matérias constituam parte da base da técnica anterior ou sejam de conhecimento genérico comum no campo pertinente à presente invenção anterior à data de prioridade de cada reivindicação do presente pedido.

REIVINDICAÇÕES

1. Separador para células de eletrólise cloro-alcálinas caracterizado pelo fato de compreender partículas de material cerâmico de óxido de zircônio mecanicamente ligadas a uma rede de fibras de polímero orgânico embebendo ditas partículas em uma rede sinterizada de ditas fibras, as ditas partículas de material cerâmico compreendendo zircônio quimicamente ligado a grupos hidroxila.

2. Separador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito polímero orgânico é um polímero fluorado.

3. Processo para fabricação de um catodo para uma célula de eletrólise revestida com um separador como definido na reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas em sequência:

- formação de uma suspensão de fibras de polímero orgânico incorporando óxido de zircônio mecanicamente ligado;
- deposição das ditas fibras em suspensão sobre um substrato de metal foraminoso;
- execução de um tratamento térmico a uma temperatura suficiente para sinterizar as fibras de polímero em uma estrutura reticular porosa;
- impregnação do diafragma em uma solução de hidratação a uma temperatura compreendida entre 0 e 100°C sob uma pressão negativa por um período de pelo menos 30 minutos.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o dito polímero orgânico é um polímero fluorado e o dito tratamento térmico é conduzido a uma temperatura compreendida entre 320 e 380°C.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que a dita solução de hidratação tem um pH de 9 a 12 e compreende 0,1 a 5% em peso de um tensoativo, dito tensoativo sendo preferencialmente fluorado.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 5, caracterizado pelo fato de que a dita etapa de impregnação do diafragma na solução de hidratação por um período de pelo menos 30 minutos é reali-

zada a uma pressão absoluta abaixo de 60 kPa, em que a dita etapa de impregnação de diafragma na dita solução de hidratação é realizada em uma primeira etapa de duração compreendida entre 30 e 180 minutos, a uma temperatura de 50 a 70°C e sob uma pressão de 5 a 50 kPa e em uma segunda etapa, de duração de pelo menos 8 horas, a uma temperatura acima de 80°C e sob uma pressão de 35 a 120 kPa.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 6, caracterizado pelo fato de compreender uma etapa subsequente de lavagem com uma solução a um pH inferior a 2 ou superior a 12 a uma temperatura de 40 a 100°C sob pressão negativa, dita etapa de lavagem sendo preferencialmente realizada sob uma pressão de 5 a 60 kPa, dita solução a um pH inferior a 2 ou superior a 12 consistindo preferencialmente em salmoura de processo.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 7, caracterizado pelo fato de que a dita etapa de impregnação de diafragma em uma solução de hidratação é realizada diretamente na célula de eletrólise conectada a um equipamento condicionador apropriado.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que a dita etapa de lavagem é realizada diretamente na célula de eletrólise conectada a um equipamento condicionador apropriado.

10. Equipamento de condicionamento para um separador de célula cloro-alkalina para realizar a etapa de impregnação e opcionalmente a etapa de lavagem do processo conforme uma das reivindicações 3 a 9, caracterizado pelo fato de compreender uma célula externa contendo o separador conforme reivindicações 1 ou 2 a ser condicionado, pelo menos um tanque para alojar uma solução, uma primeira bomba para aplicar uma pressão negativa ao dito pelo menos um tanque, uma segunda bomba para reciclar a dita solução, e dispositivos para conectar hidráulicamente o dito pelo menos um tanque com uma célula externa.

11. Equipamento de acordo com a reivindicação 10, caracterizado

pelo fato de compreender pelo menos um dispositivo para controlar a temperatura da dita solução, preferivelmente compreendendo adicionalmente pelo menos uma sonda para monitorar o pH no interior do dito pelo menos um tanque.

12. Equipamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que a dita célula externa é a célula de eletrólise cloro-alcálica, na qual o separador deve ser operado após o condicionamento.

13. Equipamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 12, caracterizado pelo fato de que a dita solução é uma solução de hidratação a um pH de 9 a 12 e compreendendo 0,1 a 5% em peso de um tensoativo fluorado, ou em que a dita solução é uma solução de lavagem a um pH não superior a 2 ou não inferior a 12 opcionalmente consistindo em uma salmoura cloro-alcálica.

14. Equipamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 13, caracterizado pelo fato de compreender um dispositivo para manejo.

15. Equipamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 14, caracterizado pelo fato de dito pelo menos um tanque é munido de um controle de nível visual, e/ou em que dita primeira bomba é equipada com um manômetro.

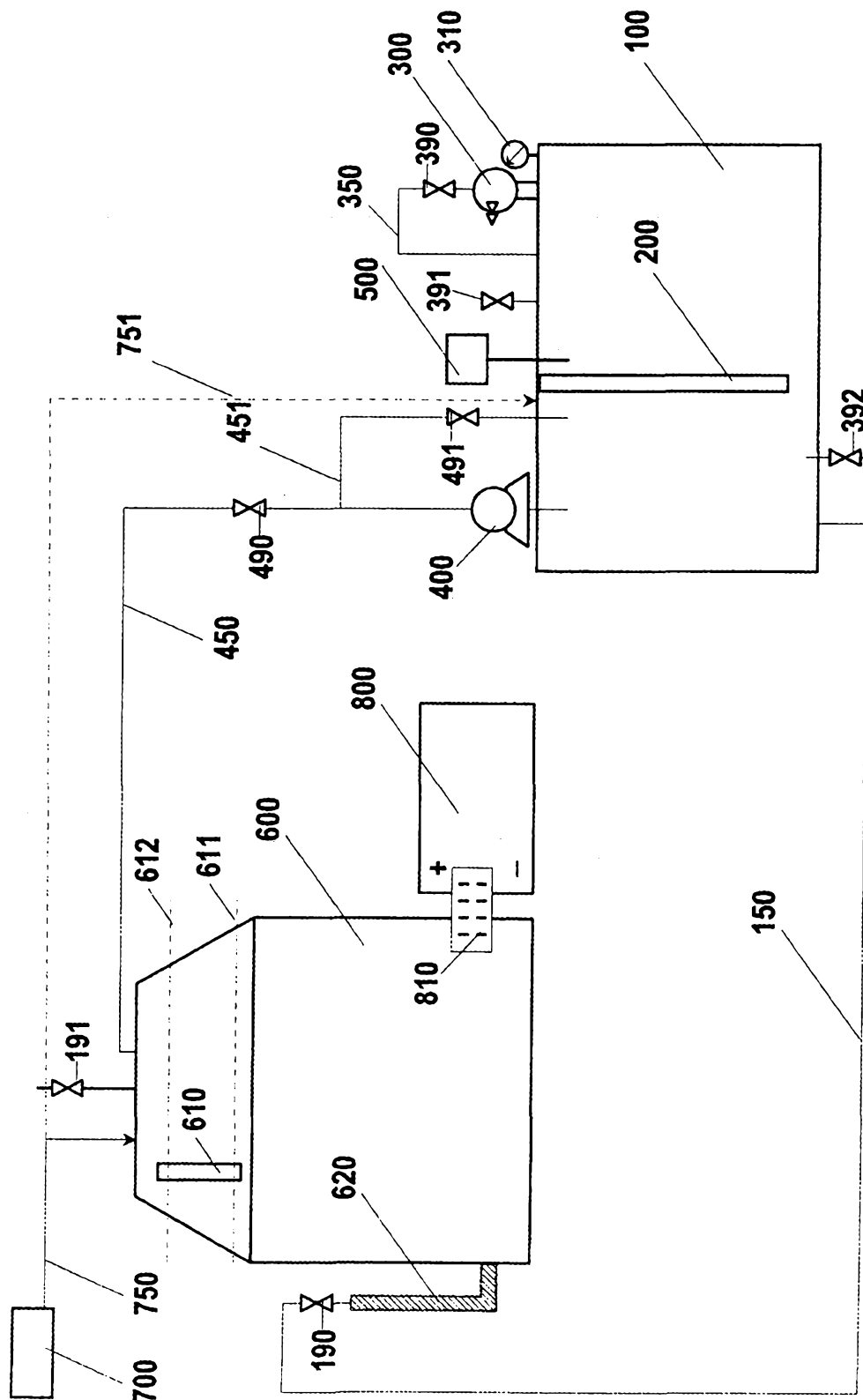


Fig. 1