

(11) *Número de Publicação*: **PT 835341 E**

(51) *Classificação Internacional*: (Ed. 6)
D21C011/00 A C01B017/34 B
C25B001/00 B

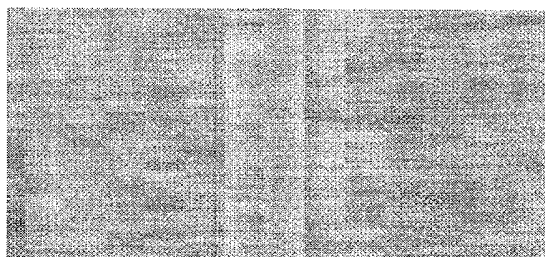
(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) <i>Data de depósito</i> : 1997.04.25	(73) <i>Titular(es)</i> : ASAHI GLASS COMPANY LTD. 12-1, YURAKUCHO 1-CHOME, CHIYODA-KU TOKYO 100-8405 JP
(30) <i>Prioridade</i> : 1996.04.26 JP 10733596	KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD. 8-2, NIHONBASHI 3-CHOME, CHUO-KU TOKYO 103-0027 JP
(43) <i>Data de publicação do pedido</i> : 1998.04.15	(72) <i>Inventor(es)</i> : TATSUYA ANDOH JP TETSUJI SHIMOHIRA JP EIJI ENDOH JP
(45) <i>Data e BPI da concessão</i> : 2001.07.25	(74) <i>Mandatário(s)</i> : PEDRO DA SILVA ALVES MOREIRA RUA DO PATROCÍNIO, 94 1350 LISBOA PT

(54) *Epígrafe*: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE POLISSULFURETOS POR OXIDAÇÃO ELECTROLÍTICA

(57) *Resumo*:

MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE POLISSULFURETOS POR OXIDAÇÃO ELECTROLÍTICA



DESCRIÇÃO

"MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE POLISSULFURETOS POR OXIDAÇÃO ELECTROLÍTICA"

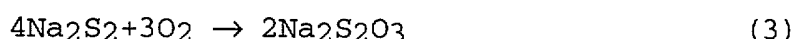
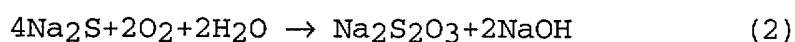
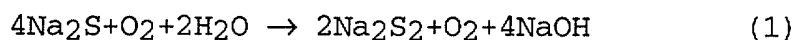
A presente invenção relaciona-se com um método para a produção de polissulfuretos por oxidação electrolítica. Particularmente, relaciona-se com um método para produção de lixívia a polissulfuretos por oxidação electrolítica de lixívia branca num processo de produção de pasta.

É importante aumentar o rendimento de pasta química para a utilização eficaz de reservas de madeira. Um processo de cozimento a polissulfuretos é uma das técnicas para aumentar o rendimento de pasta kraft como o tipo mais comum de pasta química.

A lixívia para o processo de cozimento a polissulfuretos é produzida pela oxidação de uma solução aquosa alcalina contendo sulfureto de sódio, isto é, a chamada lixívia branca, por oxigénio molecular tal como ar na presença de um catalisador tal como carvão activado (por exemplo, fórmula de reacção 1) (JP-A-61-259754 e JP-A-53-92981). Por este método, pode obter-se uma lixívia a polissulfureto com uma concentração de enxofre como polissulfureto de cerca de 5 g/L com uma selectividade de cerca de 60% e uma conversão de 60% com base nos iões sulfureto. Aqui, o enxofre do polissulfureto que também pode ser designado como PS-S, tem o significado de enxofre de valência 0 em e.g. polissulfureto de sódio Na_2S_x , isto é, enxofre de um átomo ($x-1$). Além disso, o ião sulfureto que constitui o ião polissulfureto que também pode ser designado como Na_2S como S, significa o enxofre que corresponde a enxofre com um número de oxidação de -2 nos iões polissulfureto, ou enxofre de um átomo por S_x^{2-} . Além disso, nesta especificação, a unidade litro para

f L A

o volume será representada por L. Contudo, por este método de oxidação pelo ar, é provável que se formem iões tiosulfato que não são úteis para o cozimento, através de reacções secundárias (e.g. reacções de fórmulas 2 e 3) pelo que era muito difícil produzir uma lixívia a sulfureto a uma concentração elevada de PS-S com uma selectividade elevada.



Por outro lado, a Publicação Internacional PCT WO95/00701 descreve um método para a produção electrolítica de uma lixívia a sulfureto. Neste método, utiliza-se como ânodo, um substrato de eléctrodos com a superfície revestida por um ou mais óxidos de ruténio, irídio, platina e paládio. Especificamente, é descrito como ânodo um eléctrodo de malha tridimensional constituído por uma pluralidade de camadas de metal expandido.

O Pedido de Patente US-A3 409 520 relaciona-se com a electrólise de sulfureto de hidrogénio para formar hidrogénio livre e certos produtos de enxofre valiosos e particularmente com a remoção de sulfureto de hidrogénio de uma mistura gasosa de sulfureto de hidrogénio-hidrocarbonetos por electrólise com a formação de hidrogénio livre e desses produtos de enxofre.

É um objecto da presente invenção obter polissulfuretos altamente concentrados por um método electrolítico a partir de iões sulfureto numa solução, particularmente para produzir lixívia com enxofre como polissulfureto altamente concentrado a partir de lixívia branca num processo de produção de pasta de selectividade elevada com potência eléctrica baixa ao mesmo tempo que minimiza a produção secundária de iões tiosulfato.

A presente invenção proporciona um método para a produção de polissulfuretos que compreende a introdução de uma solução

contendo iões sulfureto que é uma lixívia branca num processo de produção de pasta num compartimento anódico de uma célula electrolítica compreendendo um compartimento anódico dotado de um ânodo poroso, do qual pelo menos a superfície é feita de carbono, sendo o referido ânodo compactado no compartimento anódico até que o ânodo ficasse em contacto com o diafragma e a referida solução contendo iões sulfureto que passa através do ânodo, um compartimento catódico dotado de um cátodo, e um diafragma que divide o compartimento anódico e o compartimento catódico, e realização da oxidação eletrolítica para se obter iões polissulfureto.

Na presente invenção, o material de carbono é utilizado para pelo menos a parte superficial do ânodo, com o que o ânodo tem durabilidade prática adequada para a produção de polissulfuretos. o carbono apresenta condutividade eléctrica adequada como um ânodo, com o que a queda de IR no ânodo pode ser reduzida. Além disso, o ânodo utilizado na presente invenção tem boa condutividade eléctrica e tem estrutura porosa com uma grande superfície, com o que a reacção electrolítica desejada ocorre em toda a superfície do eléctrodo eliminando assim a formação de produtos secundários.

É necessário que o ânodo seja feito de carbono pelo menos na sua superfície. Nomeadamente, todo o ânodo pode ser feito de carbono, ou o carbono pode ser revestido sobre a superfície de um substracto feito de outro material que não o carbono. É particularmente preferido usar como ânodo um corpo poroso feito de fibras de carbono integradas, com o que pode ser obtida uma superfície suficiente, e pode obter-se um ânodo com uma porosidade elevada que facilita a passagem de líquido. Especificamente, são preferidas fibras de carbono integradas numa forma de feltro, um tecido não-trançado de fibras de carbono ou um tecido de fibras de carbono. Um ânodo poroso pode ser formado pelo empacotamento de partículas de carbono, dentro do compartimento anódico. Além disso, pode ser utilizado como

ânodo um material de carbono com estrutura de rede tridimensional, por exemplo, carbono vítreo reticulado.

A área da superfície do ânodo é preferencialmente de 10 a 5000 m^2/m^2 da área efectiva do diafragma que separa o compartimento anódico e o compartimento catódico (a partir daqui referida simplesmente como a área do diafragma).

Se a área da superfície for inferior a 10 m^2/m^2 da área do diafragma, a densidade da corrente à superfície do ânodo tende a ser elevada, com o que é provável a formação de produtos secundários tais como iões tiosulfato, o que é indesejável. Se se tentar aumentar a área da superfície do ânodo para lá de 5000 m^2/m^2 da área do diafragma, será necessário empacotar uma quantidade maior do ânodo dentro do compartimento anódico, pelo que haverá um problema na operação electrolítica de tal forma que a perda de pressão do líquido tende a ser elevada. Mais preferencialmente, a área da superfície do ânodo é desde 30 até 1000 m^2/m^2 da área do diafragma. Mesmo quando estão presentes poros no interior do ânodo, é praticamente insignificante que a solução se difunda no interior dos poros de modo que ocorra uma reacção de oxidação no eléctrodo. Em conformidade, só a superfície aparente pode ser considerada como contribuindo para a reacção. Por exemplo, num caso em que o ânodo é um corpo integrado de fibras de carbono, a área da superfície é a que pode ser obtida pelo cálculo a partir do diâmetro e do comprimento total das fibras pressupondo-se que as fibras de carbono têm uma superfície uniforme. Num caso em que o ânodo está na forma de partículas tais como partículas de carvão activado, a área da superfície pode ser obtida a partir do diâmetro de uma partícula com um tamanho médio de partícula e do número de partículas empacotadas.

Num caso em que é utilizado como ânodo um corpo integrado de fibras de carbono, o diâmetro das fibras de carbono é preferencialmente desde 1 até 300 μm . As fibras de carbono que

f L A

têm um diâmetro inferior a $1\text{ }\mu\text{m}$ são difíceis de produzir e são caras e não são fáceis de manusear. Se o diâmetro exceder $300\text{ }\mu\text{m}$, tende a ser difícil obter um ânodo que tenha uma área de superfície elevada, e a densidade da corrente à superfície do ânodo tende a ser elevada, com o que é provável a formação de produtos secundários tais como iões tiosulfato, o que é indesejável. O diâmetro das fibras de carbono é mais preferencialmente desde 5 até $50\text{ }\mu\text{m}$.

As fibras de carbono são preferencialmente integradas para utilização como ânodo na forma de um feltro de modo que a área da superfície por área do diafragma estará dentro da gama acima referida. A quantidade de fibras de carbono por unidade de área do diafragma é preferencialmente desde 50 até 3000 g/m^2 . Se a quantidade de fibras de carbono aumenta, a perda de pressão do líquido no compartimento anódico tende a ser elevada, o que é indesejável. Se a quantidade for pequena, tende a ser difícil obter uma grande área de superfície do ânodo.

O método para a produção de fibras de carbono não é particularmente limitado, e podem ser utilizadas fibras convencionais do tipo PAN, do tipo resinoso ou do tipo celulósico. Para obter condutividade eléctrica elevada, o teor de carbono é preferencialmente de pelo menos 90% em peso.

Na presente invenção, o ânodo é totalmente compactado no compartimento anódico até que fique em contacto com o diafragma. É necessário que a solução contendo iões sulfureto passe através do ânodo. Em conformidade, o ânodo formado pelo acondicionamento tem preferencialmente estruturas porosas e tem uma porosidade suficiente. A porosidade da estrutura do ânodo é preferencialmente desde 70 até 98% num estado em que está completamente acondicionada no compartimento anódico. Se a porosidade for inferior a 70% , a perda de pressão no ânodo tende a ser elevada, o que é indesejável. Se a porosidade exceder

f L A

98%, tende a ser difícil ter uma área da superfície do ânodo elevada. A porosidade é mais preferencialmente desde 80 até 95%.

É fornecida uma corrente eléctrica ao ânodo através de um colector de corrente do ânodo, sendo o material para o colector de corrente preferencialmente um material excelente quanto a resistência a álcalis. Por exemplo, pode utilizar-se níquel, titânio, carbono, ouro, platina ou aço inoxidável. A superfície do colector de corrente pode ser plana. Este pode ser concebido para fornecer uma corrente eléctrica simplesmente por contacto mecânico com o ânodo.

O material para o cátodo é preferencialmente um material com resistência a álcalis e pode utilizar-se, por exemplo, níquel, níquel de Raney, sulfureto de níquel, aço ou aço inoxidável. Como cátodo, pode utilizar-se uma ou mais placas ou folhas de malha numa estrutura simples ou de multicamadas. Ou então, também pode ser utilizado um eléctrodo tridimensional composto por eléctrodos lineares.

Como célula electrolítica, pode ser utilizada uma célula electrolítica do tipo com dois compartimentos compreendendo um compartimento anódico e um compartimento catódico. Também pode ser utilizada uma célula electrolítica com três ou mais compartimentos combinados. Uma pluralidade de células electrolíticas pode ser disposta numa estrutura monopolar ou numa estrutura bipolar.

Como diafragma para separação do compartimento anódico e do compartimento catódico, é preferido utilizar uma membrana de permuta catiónica. A membrana de permuta catiónica transportará catiões do compartimento anódico para o compartimento catódico e evitará a transferência de iões sulfureto e de iões polissulfureto. Como membrana de permuta catiónica, é preferida uma membrana de polímero com grupos de permuta catiónica tais como grupos ácido sulfónico ou grupos ácido carboxílico

f L A

introduzidos num polímero do tipo hidrocarboneto ou do tipo fluorado. Se não houver problema relativamente à resistência a álcalis, também se pode utilizar uma membrana bipolar ou uma membrana de permuta aniónica.

O potencial anódico é preferencialmente mantido dentro de uma gama que forme iões polissulfureto (S_x^{2-}) tais como S_2^{2-} , S_3^{2-} , S_4^{2-} e S_5^{2-} como produtos de oxidação de iões sulfureto, e não sejam produzidos iões tiosulfato como produto secundário. A operação é preferencialmente realizada de modo a que o potencial anódico esteja dentro de uma gama desde -0,75 até +0,25 V. Se o potencial anódico for inferior a -0,75 V, não ocorrerá formação substancial de iões polissulfureto, o que é indesejável. Se o potencial anódico for superior a +0,25 V, é provável a formação de produtos secundários tais como iões tiosulfato, o que é indesejável. Na presente especificação, o potencial do eléctrodo é representado por um potencial medido em relação a um eléctrodo de referência de Hg/Hg₂Cl numa solução saturada de KCl a 25°C.

O ânodo a ser utilizado na presente invenção tem uma estrutura tridimensional. Em conformidade, não é fácil medir com exactidão o potencial anódico. Assim, em vez de controlar as condições de produção regulando o potencial, industrialmente é preferido controlar as condições de produção regulando a tensão da célula ou a densidade de corrente na área do diafragma. Este método electrolítico é adequado para electrólise a corrente constante. No entanto, é possível alterar a densidade de corrente.

É preferido que a operação seja realizada a uma densidade de corrente desde 0,5 até 20 kA/m² da área do diafragma i.e. a área efectiva através da qual uma corrente eléctrica realmente flui. Se a densidade de corrente na área do diafragma for inferior a 0,5 kA/m², será necessária uma instalação desnecessariamente grande para electrólise, o que é indesejável. Se a densidade de corrente na área do diafragma exceder 20

f l A

kA/m², a deterioração do ânodo será acelerada, e podem aumentar produtos secundários tais como iões tiosulfato, iões sulfato e oxigénio, o que é indesejável. Mais preferencialmente, a densidade de corrente na área do diafragma é desde 2 até 15 kA/m².

Na presente invenção é utilizado um ânodo com uma área de superfície elevada em relação à área do diafragma, pelo que a operação pode ser realizada dentro de uma gama em que a densidade de corrente da superfície do ânodo seja pequena. Pressupondo que a densidade de corrente é uniforme na totalidade da superfície do ânodo, se a densidade de corrente na superfície do ânodo for calculada a partir da área de superfície do ânodo, a densidade de corrente calculada é preferencialmente desde 0,1 até 600 A/m², mais preferencialmente desde 10 até 300 A/m². Se a densidade de corrente na superfície do ânodo for inferior a 0,1 A/m², será necessária uma instalação desnecessariamente grande, o que é indesejável. Se a densidade de corrente na superfície do ânodo exceder 600 A/m², será acelerada a deterioração do ânodo, e podem aumentar produtos secundários tais como iões tiosulfato, o que é indesejável.

Na presente invenção, os contra-catiões para iões sulfureto e polissulfureto são preferencialmente iões de metais alcalinos. O metal alcalino é preferencialmente sódio ou potássio.

O método da presente invenção é utilizado como um método para obter uma lixívia a polissulfureto de sódio por oxidação electrolítica de lixívia branca num processo de produção de pasta. Quando um processo de produção a polissulfureto da presente invenção é combinado no processo de produção de pasta, pelo menos uma parte da lixívia branca é retirada e tratada pelo processo de produção a polissulfureto da presente invenção, e a lixívia tratada é alimentada a um processo de cozimento.

f. L. A

A composição da lixívia branca geralmente inclui desde 2 até 6 mol/L de iões de metal alcalino no caso de lixívia branca utilizada para cozimento de pasta kraft corrente, e de que pelo menos 90% são iões sódio, sendo o restante substancialmente iões potássio. Os aniões são principalmente iões hidroxilo, iões sulfureto e iões carbonato e incluem adicionalmente iões sulfato, iões tiosulfato e iões cloreto. Além disso, contêm quantidades muito pequenas de componentes tais como silício, alumínio, fósforo, magnésio, cobre, manganês e ferro. Quando essa lixívia branca é alimentada ao compartimento anódico da presente invenção e submetida a oxidação electrolítica, os iões sulfureto são oxidados para formar iões polissulfureto. Ao mesmo tempo, os iões de metais alcalinos serão transportados através do diafragma para o compartimento catódico.

Para ser útil para o processo de cozimento de pasta, a concentração de enxofre do polissulfureto na solução (a lixívia a polissulfureto) obtida por electrólise da lixívia branca é preferencialmente desde 5 até 15 g/L, embora dependa também da concentração de iões sulfureto na lixívia branca. Se a concentração de enxofre do polissulfureto for inferior a 5 g/L, por vezes não se obtém um efeito adequado para aumentar o rendimento de pasta por cozimento. Se a concentração de PS-S for superior 15 g/L, Na_2S como S tende a ser pequeno, pelo que o rendimento de pasta não aumentará, e tendem a ser produzidos iões tiosulfato como produtos secundários durante a electrólise. Além disso, se o valor médio de x dos iões polissulfureto (S_x^{2-}) exceder 4, da mesma forma tendem a formar-se iões tiosulfato como produtos secundários durante a electrólise. Em conformidade, é preferido realizar a operação de electrólise de modo a que o valor médio de x dos iões polissulfureto na lixívia seja no máximo de 4, preferencialmente no máximo de 3,5.

A lixívia branca introduzida no compartimento anódico é geralmente tratada por uma passagem ou por reciclagem. No

f. L. A.

entanto, é preferida a produção de uma lixívia de polissulfureto com PS-S de concentração elevada por tratamento de uma passagem. No caso de tratamento de reciclagem, não só a capacidade da bomba tende a ser desnecessariamente grande, como também aumenta o historial de aquecimento da lixívia a sulfureto, e o PS-S tende a sofrer decomposição térmica. A conversão dos iões sulfureto em iões polissulfureto é preferencialmente desde 15 até 75%.

A reacção no cátodo no compartimento catódico pode ser seleccionada. Contudo, é preferível utilizar uma reacção para formar hidrogénio gasoso a partir de água. A partir do ião hidroxilo formado como resultado e do ião de metal alcalino transportado do compartimento anódico, formar-se-á um hidróxido de metal alcalino. A solução introduzida no compartimento catódico é preferencialmente uma que consiste essencialmente em água e um hidróxido de metal alcalino, particularmente hidróxido de sódio ou de potássio. A concentração do hidróxido de metal alcalino não é particularmente limitada, mas é geralmente desde 1 até 15 mol/L, preferencialmente desde 2 até 5 mol/L. É possível evitar a deposição de precipitados dentro do diafragma se se utilizar uma solução contendo uma intensidade iónica mais baixa do que a intensidade iónica da lixívia branca que passa através do compartimento anódico como a solução catódica embora isso possa depender do caso particular.

A temperatura do compartimento anódico é preferencialmente desde 60 até 110°C. Se a temperatura do compartimento anódico for inferior a 60°C, a tensão da célula tende a ser elevada, e a concentração de produtos secundários tende a ser elevada. O limite superior da temperatura é na prática limitado pelo material do diafragma ou da célula electrolítica.

Na presente invenção, a velocidade superficial média da solução no compartimento anódico é preferencialmente desde 0,1 até 30 cm/s a fim de minimizar a perda de pressão. O caudal da

f. L. A.

solução catódica não é particularmente limitado e é determinado dependendo do grau de força hidrostática do gás produzido.

Agora, a presente invenção será descrita em mais pormenor com referência aos Exemplos. No entanto, deve entender-se que a presente invenção não está de forma alguma restrita a esses Exemplos específicos.

EXEMPLO 1

Montou-se uma célula electrolítica com dois compartimentos utilizando uma placa de níquel como colector de corrente do ânodo, um feltro de carbono como ânodo, um eléctrodo de níquel de Raney como cátodo, e uma membrana de permuta catiónica do tipo fluorado (Fremion, nome comercial, fabricado por Asahi Glass Company Ltd.) como diafragma. O compartimento anódico e o compartimento catódico tinham a forma de um paralelepípedo rectangular do mesmo tamanho (cada um com uma altura de 100 mm, uma largura de 20 mm e uma espessura de 5 mm), e a área do diafragma era de 20 cm². O feltro de carbono utilizado como ânodo tinha o tamanho de 100 mm x 20 mm e uma espessura inicial de 8 mm. Esse feltro de carbono foi compactado dentro do compartimento anódico, e o cátodo foi comprimido contra o diafragma do lado do compartimento catódico, de tal modo que a espessura do feltro de carbono passou a ser de 5 mm.

As propriedades físicas do ânodo compactado no compartimento anódico eram como se segue:

Diâmetro das fibras de carbono: 12 μ m

Área da superfície para área do diafragma: 140 m²/m²

Peso para área do diafragma: 620 g/m²

Porosidade: 92%

Como solução anódica, preparou-se 1 L de lixívia branca modelo (Na₂S:16 g/L calculado como átomos de enxofre, NaOH: 90

f. L. A.

g/L, Na_2CO_3 : 34 g/L) num recipiente de vidro, e esta lixívia branca modelo foi circulada a um caudal de 80 mL/min durante a operação electrolítica. A solução anódica foi introduzida no compartimento anódico pelo lado inferior e retirado pelo lado superior do compartimento anódico. Utilizou-se 2 L de uma solução aquosa de NaOH 3 N como solução catódica, e foi circulada a um caudal de 80 mL/min da mesma maneira que no lado do ânodo.

Realizou-se a electrólise com corrente contínua a uma corrente de 8 A (densidade de corrente por área do diafragma: 4 kA/m^2) a uma temperatura de líquido de 90°C para preparar uma solução de polissulfureto. O líquido circulado (a solução anódica no recipiente) foi amostrado a cada intervalo pré-determinado, o polissulfureto de enxofre, o Na_2S como S e os iões tiosulfato na solução foram analisados quantitativamente, e as concentrações calculadas como átomos de S estão apresentadas na Tabela 1. Na Tabela 1, estão apresentados os correspondentes valores nas colunas para PS-S, Na_2S e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. As análises foram realizadas de acordo com os métodos descritos em JP-A-7-92148. A diferença na concentração de Na_2S da lixívia branca modelo entre a solução preparada e uma solução analisada ao tempo de electrólise 0 é considerada como atribuível a alguma água misturada no momento da introdução da lixívia branca na célula electrolítica e a um erro analítico. Ao longo da operação electrolítica de cada um dos Exemplos de 1 a 8, não se observou qualquer formação de iões sulfato nem produção de oxigénio. O potencial do colector de corrente do ânodo e a tensão da célula foram medidos e estão apresentados na Tabela 1. Após duas horas de operação, obteve-se a solução de polissulfureto contendo a concentração de PS-S de 9,4 g/L, e a selectividade naquele momento era de 95%, a eficiência eléctrica era de 91%, e o valor médio de x dos iões polussulfureto (S_x^{2-}) era de 3,8.

A selectividade e a eficiência eléctrica são definidas pelas seguintes fórmulas, em que A é a concentração de PS-S

f L A

(g/L), e B é a concentração de incremento de iões tiossulfato, calculadas como átomos de enxofre (g/L).

$$\text{Selectividade} = (A/(A+B)) \times 100\%$$

$$\text{Eficiência eléctrica} = (A/(A+2B)) \times 100\%$$

Tabela 1

Tempo de electrólise (min)	Concentração calculada como enxofre (g/L)			Potencial do colector de corrente do ânodo (V)	Tensão da célula (V)
	PS-S	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃		
0	0,0	13,3	0,22	-0,59	1,03
15	1,0	12,2	0,24	-0,59	1,03
30	2,2	10,8	0,26	-0,61	1,01
45	3,5	9,8	0,33	-0,63	1,00
60	4,2	8,2	0,39	-0,63	1,00
75	5,9	7,1	0,46	-0,64	1,00
90	7,2	5,7	0,52	-0,64	1,01
105	8,5	4,5	0,49	-0,62	1,04
120	9,4	3,4	0,69	-0,53	1,12

EXEMPLO 2

Realizou-se a electrólise com corrente contínua da mesma maneira que no Exemplo 1 excepto que a corrente foi alterada para 12 A (densidade de corrente por área do diafragma: 6 kA/m²), e o caudal do anólito foi alterado para 120 mL/min. Tal como ilustrado na Tabela 2, após 90 minutos de operação, obteve-se uma solução de polissulfureto contendo uma concentração de PS-S de 10,5 g/L, e a selectividade nessa altura era de 94%, a eficiência eléctrica era de 88%, e o valor médio de x dos iões polissulfureto (S_x²⁻) era de 2,9.

f. L. A.

Tabela 2

Tempo de electrólise (min)	Concentração calculada como enxofre (g/L)			Potencial do colector de corrente do ânodo (V)	Tensão da célula (V)
	PS-S	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃		
0	0,0	16,7	0,22	-0,56	1,32
10	1,0	15,7	0,28	-0,58	1,27
20	2,1	14,4	0,33	-0,60	1,26
30	3,2	12,8	0,43	-0,61	1,26
40	4,4	11,4	0,51	-0,61	1,27
50	5,6	10,3	0,60	-0,62	1,29
60	6,9	9,1	0,69	-0,62	1,29
70	8,1	7,9	0,76	-0,62	1,32
80	9,4	6,7	0,84	-0,61	1,35
90	10,5	5,5	0,92	-0,59	1,40

EXEMPLO 3

Realizou-se a electrólise com corrente contínua da mesma maneira que no Exemplo 1 excepto que a corrente foi alterada para 16 A (densidade de corrente por área do diafragma: 8 kA/m²), e o caudal do anólito foi alterado para 170 mL/min. Como resultado, tal como ilustrado na Tabela 3, após 75 minutos de operação, obteve-se a solução de polissulfureto contendo a concentração de PS-S de 11 g/L, e a selectividade naquela altura era de 91%, a eficiência eléctrica era de 84%, e o valor médio de x dos iões polissulfureto (S_x²⁻) era de 3,3.

f. L. A.

Tabela 3

Tempo de electrólise (min)	Concentração calculada como enxofre (g/L)			Potencial do colector de corrente do ânodo (V)	Tensão da célula (V)
	PS-S	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃		
0	0,0	15,3	0,22	-0,53	1,54
7,5	1,0	14,0	0,32	-0,56	1,51
15	2,1	13,0	0,42	-0,57	1,50
22,5	3,2	11,9	0,52	-0,58	1,51
30	4,4	10,6	0,53	-0,59	1,52
37,5	5,7	9,7	0,64	-0,59	1,55
45	7,0	8,5	0,70	-0,59	1,57
52,5	8,0	7,4	0,74	-0,58	1,60
60	9,5	6,5	0,84	-0,57	1,64
67,5	10,3	5,4	0,99	-0,55	1,68
75	11,0	4,7	1,27	-0,47	1,77

EXEMPLO 4

A espessura do compartimento anódico da célula electrolítica usada no Exemplo 1 foi ajustada para 4 mm, e um ânodo (feltro de carbono) com uma espessura de 9 mm foi compactado e comprimido dentro do compartimento anódico para se obter uma célula electrolítica. As propriedades físicas do ânodo compactado no compartimento anódico eram como se segue.

Diâmetro das fibras de carbono: 12 μm

Área da superfície para área do diafragma: 158 m^2/m^2

Peso para área do diafragma: 698 g/m^2

Porosidade: 89%

Utilizou-se a mesma lixívia branca modelo que a utilizada no Exemplo 1 como solução de ânodo, e realizou-se a electrólise

f L A

com corrente contínua da mesma maneira que no Exemplo 1 a uma corrente de 12 A (densidade de corrente por área do diafragma: 6 kA/m²), e a um caudal da solução do anólito de 170 mL/min (velocidade superficial da solução anódica: 1,0 cm/s).

Após uma hora e trinta minutos de operação, a composição da solução de polissulfureto era tal que a concentração de PS-S era de 12,6 g/L, a concentração de Na₂S como S era de 4,1 g/L, e os iões tiosulfato aumentados eram de 0,37 g/L calculadas como átomos de enxofre. A eficiência eléctrica naquela altura era de 94%, a selectividade era de 97%, e o valor médio de x dos iões polissulfureto (S_x²⁻) era de 4,1. Durante a electrólise, a tensão da célula era estável a cerca de 1,3 V. Quando se prosseguiu a electrólise, a tensão da célula tendeu a aumentar, a concentração de PS-S tendeu a diminuir, e a concentração de ião tiosulfato tendeu a aumentar.

EXEMPLO 5

A espessura do compartimento anódico da célula electrolítica utilizada no Exemplo 1 foi ajustada para 1 mm, e um ânodo (feltro de carbono) com uma espessura de 2 mm foi compactado e comprimido dentro do compartimento anódico para se obter uma célula electrolítica. As propriedades físicas do ânodo compactado no compartimento do ânodo eram como se segue.

Diâmetro das fibras de carbono: 12 µm

Área da superfície para área do diafragma: 35 m²/m²

Peso para área do diafragma: 155 g/m²

Porosidade: 90%

Utilizou-se a mesma lixívia branca modelo que a utilizada no Exemplo 1 como solução de ânodo, e realizou-se a electrólise com corrente contínua da mesma maneira que no Exemplo 1 a uma corrente de 12 A (densidade de corrente por área do diafragma: 6

f. L. A.

kA/m²), e a um caudal da solução anódica de 24 mL/min (velocidade superficial da solução anódica: 2,0 cm/s).

Após cinquenta minutos de operação, a composição da solução de polissulfureto à saída da célula foi amostrada e analisada quantitativamente, com o que a composição da solução de polissulfureto era tal que a concentração de PS-S era de 10,5 g/L, e os iões tiosulfato aumentados eram de 0,74 g/L como átomos de enxofre. A eficiência eléctrica era de 88%, a selectividade era de 93%, e o valor médio de x dos iões polissulfureto (S_x²⁻) era de 3,1. Durante a electrólise, a tensão da célula era estável a um nível de cerca de 1,4 V.

EXEMPLO 6

Acondicionou-se dentro do compartimento anódico da célula electrolítica utilizada no Exemplo 4, carvão activado esférico com um tamanho médio de partícula de 0,71 mm (Kureha Beads Active Carbon G-BAC70R, nome comercial, fabricado por Kureha Chemical Industries Co., Ltd.) para preparar uma célula electrolítica dotada com um ânodo de carvão activado com as seguintes propriedades físicas. A área da superfície do carvão activado foi calculada a partir do tamanho médio de partícula médio das pérolas.

Área da superfície para área do diafragma: 25 m²/m²

Peso para área do diafragma: 2300 g/m²

Porosidade: 33%

Utilizou-se a mesma lixívia branca modelo que a utilizada no Exemplo 1 como solução de ânodo, e realizou-se a electrólise com corrente contínua da mesma maneira que no Exemplo 1 a uma corrente de 12 A (densidade de corrente por área do diafragma: 6 kA/m²), e a um caudal da solução anódica de 120 mL/min (velocidade superficial da solução anódica: 2,5 cm/s).

f L A

Após 90 minutos de operação, a composição da solução de polissulfureto era tal que a concentração de PS-S era de 8,8 g/L, a concentração de Na₂S como S era de 6,3 g/L, e os iões tiosulfato aumentados eram de 1,1 g/L calculados como átomos de enxofre. A eficiência eléctrica era de 80%, a selectividade era de 89%, e o valor médio de x dos iões polissulfureto (S_x²⁻) era de 2,4. Durante a electrólise, a tensão da célula era estável a um nível de cerca de 1,6 V.

EXEMPLO 7

Realizou-se a electrólise com corrente contínua da mesma maneira que no Exemplo 1. Utilizou-se 1 L de lixívia branca utilizada na prática numa fábrica de pasta como solução anódica (Na₂S: 15,5 g/L calculado como átomos de enxofre, NaOH: 93,6 g/L, Na₂S₂O₃: 2,25 g/L calculado como átomos de enxofre, Na₂S₂O₃: 0,1 g/L calculado como átomos de enxofre).

A espessura do compartimento anódico era de 4 mm, o ânodo (feltro de carbono) com uma espessura de 6 mm foi compactado dentro do compartimento anódico, e o caudal da solução anódica era de 24 mL/min (velocidade superficial da solução anódica: 0,5 cm/s).

As propriedades físicas do ânodo como compactado no compartimento do ânodo eram como a seguir.

Diâmetro das fibras de carbono: 12 µm

Área da superfície para área do diafragma: 105 m²/m²

Peso para área do diafragma: 465 g/m²

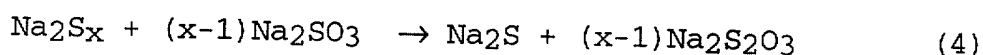
Porosidade: 92,5%

Após 50 minutos de operação, a solução de polissulfureto à saída da célula foi amostrada e analisada quantitativamente, sendo a composição da solução de polissulfureto tal que a concentração de PS-S era de 11,0 g/L, a concentração de Na₂S

f L A

como S era de 4,9 g/L, os iões tiosulfato eram de 3,01 g/L como átomos de enxofre e o valor médio de x dos iões polissulfureto (S_x^{2-}) era de 3,2. Durante a electrólise, a tensão da célula era estável a um nível de cerca de 1,4 V.

Esta lixívia branca continha iões sulfureto, tal como a lixívia branca utilizada na prática numa fábrica de pasta. Os iões sulfureto reagem com os iões polissulfureto como ilustrado na fórmula de reacção 4 a seguir para formar iões tiosulfato.



Em conformidade, a eficiência eléctrica real e a selectividade eram de 91% e 95%, respectivamente, como calculado através das fórmulas seguintes.

0,1: concentração de PS-S reduzida por iões sulfito

0,2: concentração de iões tiosulfato, calculada como átomos de enxofre, formada pela reacção dos iões sulfito com PS-S.

Eficiência eléctrica: $(11,0+0,1) \div ((11,0+0,1) + (3,01-2,25-0,2) \times 2) = 0,91$

Selectividade: $(11,0+0,1) \div ((11,0+0,1) + (3,01-2,25-0,2)) = 0,95$

EXEMPLO 8

Na célula electrolítica utilizada no Exemplo 7, utilizou-se sulfureto de níquel como cátodo para preparar uma célula electrolítica. As propriedades físicas do ânodo compactado no compartimento anódico eram como se segue.

Diâmetro das fibras de carbono: 12 μm

Área da superfície para área do diafragma: 105 m^2/m^2

Peso para área do diafragma: 465 g/m^2

Porosidade: 92,5%

f L A

Preparou-se um tanque de circulação de 1 L para a solução anódica (a solução de polissulfureto) e a solução catódica (uma solução aquosa de NaOH). A solução anódica foi circulada e submetida a electrólise, simultaneamente uma quantidade pré-determinada de lixívia branca foi alimentada ao tanque de circulação do ânodo, fez-se transbordar a solução do tanque de circulação a fim de manter constante a quantidade do líquido de circulação e a concentração de PS-S. Analogamente, a solução catódica foi circulada e submetida a electrólise. Simultaneamente, uma quantidade pré-determinada de água foi alimentada ao tanque de circulação do cátodo, fez-se transbordar a solução aquosa de NaOH do tanque de circulação a fim de manter constante a quantidade de líquido de circulação e a concentração de NaOH. O NaOH na solução catódica foi formado a partir de Na^+ , transportado através da solução anódica e OH^- produzido pela decomposição da água do cátodo. Consequentemente, as composições líquidas no tanque de circulação do ânodo e no tanque de circulação do cátodo, foram mantidas constantes, e a condição da electrólise foi mantida em estado estacionário, de modo que foi evitada uma alteração na tensão da célula, etc. devido a uma alteração nas composições das soluções electrolíticas, é possível observar uma alteração na tensão da célula devido a uma alteração do desempenho dos eléctrodos e da membrana.

Uma vez que o tempo de residência da solução anódica no tanque de circulação é longo, para evitar a degradação dos iões polissulfureto por aquecimento, ligou-se permutadores de calor às linhas de entrada e de saída da célula electrolítica, e a solução anódica no tanque de circulação foi mantida à temperatura ambiente, e só a solução anódica que flui através da célula electrolítica foi mantida a 90°C . Também se ligou permutadores de calor semelhantes no lado do cátodo.

Como solução anódica, utilizou-se lixívia branca utilizada na prática numa fábrica de pasta (Na_2S : 17,9 g/L calculado como átomos de enxofre, NaOH: 93,6 g/L, Na_2CO_3 : 36,9 g/L, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

f L A

1,5 g/L calculado como átomos de enxofre, Na_2SO_3 : 0,3 g/L calculado como átomos de enxofre), realizou-se a electrólise a corrente contínua constante durante cerca de um mês a uma corrente de 12 A (densidade da corrente no diafragma: 6 kA/m²). O caudal da solução anódica era de 48 mL/min (velocidade superficial da solução anódica: 1,0 cm/s), o caudal da solução catódica era de 80 mL/min, o caudal de alimentação de lixívia branca era de 15 mL/min, e o caudal de alimentação de água era de 2,0 mL/min.

Como resultado, a tensão da célula era desde 1,3 até 1,4 V e o potencial do colector de corrente do ânodo era de cerca de -0,6 V, e o potencial catódico era constante a um nível de -1,8 V.

Após um mês de operação, a composição da solução anódica era como se segue: concentração de PS-S: 7,9 g/L, Na_2S como concentração de S: 9,6 g/L e iões tiosulfato como átomos de enxofre: 2,4 g/L. Tal como descrito no Exemplo 7, a eficiência eléctrica e a selectividade foram calculadas considerando a concentração dos iões sulfureto. Assim, pelas fórmulas seguintes, a eficiência eléctrica era de 93%, e a selectividade era de 96%. Deste modo, manteve-se eficiência eléctrica e selectividade excelentes durante um mês.

Eficiência eléctrica: $(7,9+0,3) \div ((7,9+0,3) + (2,4-1,5-0,6) \times 2) = 0,93$

Selectividade: $(7,9+0,3) \div ((7,9+0,3) + (2,4-1,5-0,6)) = 0,96$

Além disso, a composição da solução de polissulfureto à saída da célula era como se segue: concentração de PS-S: 10,2 g/L, Na_2S como concentração de S: 7,2 g/L e iões tiosulfato como átomos de enxofre: 2,5 g/L.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

Na célula electrolítica tal como utilizada no Exemplo 1, um eléctrodo dimensionalmente estável (DSA) de malha tridimensional foi utilizado como ânodo, e a espessura do compartimento do ânodo foi ajustada para 2 mm. Preparou-se 1 L da mesma lixívia branca modelo utilizada no Exemplo 1 como solução anódica, e a electrólise a corrente constante foi realizada da mesma maneira que no Exemplo 1 a uma corrente de 12 A (densidade de corrente no diafragma: 6 kA/m^2) e a caudal da solução anódica de 480 mL/min (velocidade superficial da solução anódica: 20 cm/s).

A tensão da célula aumentou continuamente durante a operação de electrólise e excedeu um nível de 2,5 V. Além disso, foi produzido oxigénio, a partir do lado do ânodo, e após 30 minutos de operação, confirmou-se um aumento de iões sulfato. Após uma hora e trinta minutos de operação, a composição da solução de polissulfureto era tal que a concentração de PS-S era de 5,8 g/L, a concentração de Na_2S como S era de 8,0 g/L, os iões tiosulfato aumentados eram de 0,47 g/L calculados como átomos de enxofre, e a eficiência eléctrica naquele momento era de 53%, a selectividade era de 73%, e o valor médio de x dos iões polissulfureto (S_x^{2-}) era de 1,7.

Após o termo da electrólise, observou-se um precipitado negro fino na solução de polissulfureto, e este precipitado foi submetido a análise elementar por EDX (EDAX 9100, fabricado por Japan Phillips K.K.), através da qual foram detectados titânio e ruténio, e confirmou-se que a superfície do ânodo foi dissolvida por electrólise. Nos Exemplos Comparativos a seguir, em cada caso ocorre o mesmo fenómeno.

Nos Exemplos Comparativos, formaram-se iões sulfato diferentes dos Exemplos. A selectividade e a eficiência eléctrica foram definidas pelas fórmulas seguintes, em que A é a

f. L. A.

concentração de PS-S (g/L), B é a concentração (g/L) de iões tiosulfato aumentados calculada como átomos de enxofre, e C são os iões sulfato aumentados (g/L) calculados como átomos de enxofre (no entanto não é tomada em consideração a produção de oxigénio para a eficiência eléctrica).

Selectividade: $(A/(A+B+C)) \times 100\%$

Eficiência eléctrica: $(A/(A+2B+4C)) \times 100\%$

EXEMPLO COMPARATIVO 2

Utilizou-se a mesma célula electrolítica que a utilizada no Exemplo Comparativo 1, a electrólise a corrente constante foi realizada da mesma maneira que no Exemplo 1 a uma corrente de 12 A (densidade da corrente no diafragma: 6 kA/m²) e a caudal de lixívia branca de 3000 mL/min (velocidade superficial da solução anódica: 125 cm/s).

Desde o início da electrólise, a tensão da célula aumentou continuamente e excedeu um nível de 2 V. Além disso, confirmou-se a produção de um pouco de oxigénio do lado do ânodo. Após uma hora e trinta minutos de operação, a composição da solução de polissulfureto era tal que a concentração de PS-S era de 7,8 g/L, a concentração de Na₂S como S era de 6,2 g/L, os iões tiosulfato aumentados eram de 1,39 g/L calculados como átomos de enxofre, e a eficiência eléctrica naquela altura era de 70%, a selectividade era de 84%, e o valor médio de x dos iões polissulfureto (S_x²⁻) era de 2,3.

A partir dos Exemplos e Exemplos Comparativos anteriores, entender-se-á que a presente invenção é excelente quanto aos seguintes aspectos.

1. De acordo com a presente invenção, mesmo se a velocidade superficial da solução anódica for muito pequena, pode ser produzida uma lixívia a sulfureto de PS-S altamente

concentrado a uma voltagem baixa e eficiência de corrente alta. Nos Exemplos Comparativos, mesmo quando a velocidade superficial da solução anódica foi fixada em muito maior do que na presente invenção, a tensão da célula era mais alta, a eficiência eléctrica era mais baixa, e era impossível obter uma solução contendo uma concentração de PS-S igual à da presente invenção.

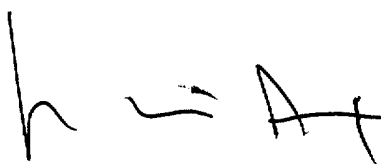
2. De acordo com a presente invenção, a velocidade superficial da solução anódica pode ser fixada a um nível mais baixo, o caudal da solução anódica pode ser reduzido, e mesmo com um comprimento pequeno da célula electrolítica, pode ser produzida uma solução de polissulfureto de PS-S altamente concentrada por uma passagem sem utilizar um sistema de circulação.

3. De acordo com a presente invenção, a produção da solução de polissulfureto pode ser levada a cabo para manter uma voltagem baixa e eficiência de corrente alta durante um longo período de tempo.

Tal como descrito anteriormente, de acordo com a presente invenção, a produção de iões tiosulfato como produtos secundários é muito reduzida, e é possível produzir uma lixívia a sulfureto altamente concentrada ao mesmo tempo que se mantém uma selectividade elevada. Por utilização da lixívia a sulfureto assim obtida, para cozimento, é possível aumentar efectivamente o rendimento de pasta. Além disso, pode ser reduzida a tensão da célula para a electrólise, pelo que o custo da operação pode ser mantido a um nível baixo.

Lisboa, 21 de Agosto de 2001

O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'h' followed by a tilde-like symbol and the letters 'At'.

f. L. A.

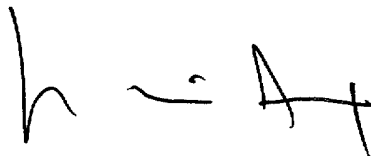
REIVINDICAÇÕES

1. Método para a produção de polissulfuretos que compreende a introdução de uma solução contendo iões sulfureto que é uma lixívia branca num processo de produção de pasta num compartimento anódico de uma célula electrolítica compreendendo um compartimento anódico dotado com um ânodo poroso, em que pelo menos a superfície é feita de carbono, sendo o referido ânodo compactado no compartimento anódico até o ânodo estar em contacto com o diafragma e a referida solução contendo iões sulfureto passar através do ânodo, um compartimento catódico dotado com um cátodo, e um diafragma dividindo o compartimento anódico e o compartimento catódico, e a realização de oxidação electrolítica para obter iões de polissulfureto.
2. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a área da superfície do ânodo é desde 10 até 5000 m²/m² da área efectiva do diafragma.
3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o ânodo é compactado no compartimento anódico de modo a que a porosidade seja desde 70 até 98%.
4. Método de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, em que o ânodo é um corpo integrado de fibras de carbono com um diâmetro desde 1 até 300 µm.
5. Método de acordo com a reivindicação 4, em que o corpo integrado de fibras de carbono é um tecido trançado, um tecido-não-trançado ou um feltro feito de fibras de carbono.

6. Método de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, em que o diafragma é uma membrana de permuta catiónica fluorada.
7. Método de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 6, em que a densidade de corrente na oxidação electrolítica é desde 0,5 até 20 kA/m² da área efectiva do diafragma.
8. Método de acordo uma ou mais das reivindicações 1 a 7, em que a solução contendo iões sulfureto é passada através do compartimento anódico a uma velocidade superficial média da solução desde 0,1 até 30 cm/s.
9. Método de acordo com a reivindicação 8, em que a solução contendo iões sulfureto é passada através do compartimento anódico por uma passagem.

Lisboa, 21 de Agosto de 2001

O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'h' followed by a tilde-like flourish and the letter 'A'.