

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 356 802
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89115030.2

51

Int. Cl.5: **C25B 1/22**

22

Anmeldetag: 15.08.89

30

Priorität: 27.08.88 DE 3829121

71

Anmelder: **BAYER AG**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.90 Patentblatt 90/10

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

64

Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

72

Erfinder: **Block, Hans-Dieter, Dr.
Biesenbach 49**

D-5090 Leverkusen 3(DE)

Erfinder: **Lönhoff, Norbert, Dr.**

Paul-Klee-Strasse 60

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Makowka, Bernd, Dr.**

Leuchter Gemark 1

D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

Erfinder: **Klotz, Helmut, Dr.**

Pappelweg 1

D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

Erfinder: **Weber, Rainer, Dr.**

Heymannstrasse 36

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Spreckelmeyer, Bernhard, Dr.**

In der Hartmannswiese 9

D-5090 Leverkusen 1(DE)

54

Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Chromsäure.

57

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chromsäure CrO₃ hoher Reinheit nach dem elektrochemischen Prinzip, wobei die zu ergreifenden Maßnahmen die Verfahrensstufen

1. Vorbereitung und Reinigung einer wäßrigen Natriumchromat/Natriumdichromat-Lösung,
2. Umwandlung besagter Natriumchromat/Natriumchromat-Lösung in einer Natriumdichromat/Chromsäure-Lösung,
3. Kristallisation von fester Chromsäure aus dieser Natriumchromat/Chromsäure-Lösung durch Eindampfung.
4. Abtrennen der auskristallisierten Chromsäure von der Mutterlauge.
5. Rezirkulation der in der Zentrifuge abgetrennten Mutterlauge umfassen.

EP 0 356 802 A2

Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Chromsäure

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chromsäure CrO_3 hoher Reinheit nach dem elektrochemischen Prinzip, wobei die zu ergreifenden Maßnahmen die Verfahrensstufen

1. Vorbereitung und Reinigung einer wäßrigen Natriumchromat/Natriumdichromat-Lösung
2. Umwandlung besagter Natriumchromat/Natriumdichromat-Lösung in eine Natriumdichromat/Chromsäure-Lösung mit einem molaren Verhältnis von Natriumionen zu Chromsäure von 0,45:0,55 bis 0,30:0,70 mittels einer mehrstufigen Membranelektrolyse
3. Kristallisation von fester Chromsäure aus dieser Natriumdichromat/Chromsäure-Lösung durch Eindampfung auf einen Wassergehalt von ca. 9 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 12 bis 15 Gew.-% H_2O bei Temperaturen zwischen 55°C und 110°C
4. Abtrennen der auskristallisierten Chromsäure von der Mutterlauge durch Zentrifugieren und Auswaschen der anhaftenden Mutterlauge mit einer mindestens 55°C heißen, annähernd gesättigten Chromsäure-Lösung und Abzentrifugieren der Waschlösung
5. Rezirkulation der in der Zentrifuge abgetrennten Mutterlauge in eine mittlere Stufe der unter 2. aufgeführten mehrstufigen Membranelektrolyse bei gleichzeitiger Ausschleusung eines minderen Anteils der Mutterlauge zwecks Entfernung von Verunreinigungen aus dem Elektrolyse-Kristallisations-Kreislauf umfassen.

Chromsäure CrO_3 wird technisch nach drei unterschiedlichen Verfahren hergestellt:

Beim sogenannten Schmelzverfahren werden Natriumdichromat-Kristalle mit konzentrierter Schwefelsäure im Molverhältnis von annähernd 1:2 bei Temperaturen von ca. 200°C umgesetzt. Beim sogenannten Naßverfahren werden Schwefelsäure und Natriumdichromat in konzentrierter wäßriger Lösung miteinander zusammengebracht. Beiden Verfahren gemeinsam ist der Zwangsanfall an mit Chrom verunreinigtem Natriumbisulfat als Schmelze bzw. als wäßrige Lösung.

Diesen Nachteil sowie die damit verbundenen Verluste an Chrom vermeidet das dritte Verfahren, die Membranelektrolyse von Natriumdichromat in wäßriger Lösung. Das elektrochemische Verfahren, wie es z.B. in der kanadischen Patentschrift A-739 447 beschrieben ist, beruht auf dem Prinzip, das den Membranelektrolysen mit kationselektiver Membran gemeinsam ist, nämlich der Wanderung der in einer Anodenkammer befindlichen Kationen durch die die Trennwand zur Kathodenkammer bildende kationenselektive Membran in die Kathodenkammer unter dem Einfluß des elektrischen Feldes.

Ausführungsformen des elektrochemischen Verfahrens zur Herstellung von Chromsäure sind beschrieben in der Patentschrift CA-A-739 447. Aus einer in ein Anodenabteil eingebrachten Natriumdichromat-Lösung wandern die Natriumionen im elektrischen Feld durch die Membran in das mit Wasser oder wäßriger Lösung gefüllte Kathodenabteil und bilden mit den an der Kathode unter Wasserstoff-Entwicklung gebildeten Hydroxidionen eine wäßrige Natriumionen-haltige-Lösung, während in der Anodenkammer die zurückgebliebenen Dichromat-Ionen durch die unter gleichzeitiger Sauerstoff-Entwicklung an der Anode gebildeten Wasserstoff-Kationen elektrisch neutralisiert werden.

Insgesamt läuft dieser Prozeß also auf eine Substitution der Natriumionen im Natriumdichromat durch Wasserstoffionen, also auf die Bildung von Chromsäure, hinaus. Im Lauf der Umwandlung der Natriumdichromat-Lösung in eine steigende Menge an Chromsäure enthaltende Natriumdichromat-Lösung wird die Wanderung der Natriumionen durch die Membran zunehmend begleitet von der Wanderung der im Anodenabteil gebildeten Wasserstoff-Ionen, so daß die Nutzung des elektrischen Stroms für den erwünschten Vorgang der Natrium-Entfernung aus dem Anodenteil, auch Stromausbeute genannt, stetig zurückgeht. Das bedeutet, daß eine vollständige Umwandlung des Natriumdichromats in Chromsäure im Anodenabteil nicht möglich ist und aus wirtschaftlichen Gründen nur ein mittlerer Umwandlungsgrad angesteuert wird. Die Chromsäure muß sodann aus diesen Lösungen durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden. Es verbleibt eine Mutterlauge, welche das elektrochemisch noch nicht umgewandelte Natriumdichromat und Reste nicht auskristallisierter Chromsäure enthält. Diese Lösung wird sinnvollerweise zur weiteren Umwandlung in Chromsäure wieder in den Elektrolyseprozeß eingesetzt. Aus diesen Verfahrensprinzipien resultieren folgende Probleme: Einerseits muß die an den Chromsäure-Kristallen anhaftende, aus nahezu konzentrierter Natriumdichromat-Lösung bestehende Mutterlauge sorgfältig abgewaschen werden, um ein reines Produkt zu erhalten; andererseits werden alle Verunreinigungen, die mit der Natriumdichromat-Lösung eingetragen werden, im System angesammelt und letztendlich mit den und in den Chromsäure-Kristallen ausgetragen, da nur die Elektrolysegase Wasserstoff und Sauerstoff den Prozeß verlassen und die das Anodenabteil abtrennende Membran für Anionen und auch für mehrwertige Kationen weitgehend undurchlässig ist. Es ist demnach nicht möglich, eine sehr reine Chromsäure nach diesem Verfahren zu erhalten. Darüber hinaus führen kationische Verunreinigungen der eingesetzten Natriumdichromat-Lösung, insbesondere mehrwertige

Kationen, zu einer frühzeitigen Erschöpfung und Zerstörung der die Anoden- und Kathodenräume trennenden Membran, wahrscheinlich weil es im Bereich großer pH-Änderungen, die innerhalb der Membran in sehr dünnen Schichten stattfinden, zu Ausfällungen unlöslicher Hydroxide und Salze dieser Kationen kommt.

5 Die DE-A-3 020 261 beschreibt ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Chromsäure aus Dichromat, das sich zum Ziel setzt, die Herstellung der Chromsäure mit hohem Stromwirkungsgrad zu betreiben und die mit dem Dichromat eingebrachten Verunreinigungen zu beseitigen.

Das Verfahren der DE-A-3 020 261 ist im wesentlichen durch die Verwendung einer Dreiraumzelle gekennzeichnet, wobei die Dichromatlösung in den Mittelraum eintritt und aus diesem an Dichromat verarmt
10 wieder austritt und im Verlauf des Durchfließens Natriumionen an den durch eine kationenselektive Membran abgetrennten Kathodenraum und Dichromationen an den durch ein Diaphragma oder eine anionenselektive Membran abgetrennten Anodenraum abgibt. Dadurch wird eine von Verunreinigungen weitgehend freie Chromsäure-Lösung erzeugt; wegen der durch den Mittelraum erzwungenen großen Elektrodenabstände ist aber für den Elektrolyseprozeß eine erhöhte Spannung erforderlich und daher sowie wegen
15 des komplizierten und anfälligen dreiräumigen Aufbaus kann dieses Verfahren nicht befriedigen.

In der DE-A-3 020 260 ist die Reinigung von Natriumchromat-Lösung für die elektrochemische Herstellung von Chromsäure dargelegt, indem die Natriumchromat-Lösung im Anodenraum einer Zweiraumzelle mit kationeselektiver Trennwand einer Elektrolyse unterworfen wird und die kationischen Verunreinigungen sich in der Membran niederschlagen unter gleichzeitiger Bildung von Natriumdichromat im Anodenraum und von einer alkalischen, Natriumionen-haltigen Lösung im Kathodenraum, wie an sich aus US-A-3
20 305 463 bekannt. Die derart gereinigte Natriumchromat/Natriumdichromat-Lösung wird in zuvor genannter Weise elektrochemisch in Chromsäure umgewandelt. Zwei erhebliche Nachteile, nämlich häufiger Ersatz oder Reinigung der mit den verunreinigten Kationen beladenen, sehr teuren Membran sowie die erforderliche Umwandlung des eingesetzten Natriumchromats in Natriumdichromat ausschließlich mit elektrischem
25 Strom statt mit den deutlich billigeren anorganischen Säuren Schwefelsäure oder Kohlendioxid machen das vorgeschlagene Vorgehen wirtschaftlich unattraktiv.

Demzufolge besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, unter Wahrung der Vorteile des elektrochemischen Verfahrens zur Chromsäure-Herstellung ein Verfahren zu schaffen, mit dem eine sehr
30 reine, kristalline Chromsäure unter wirtschaftlichen Bedingungen erzeugt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Chromsäure durch
35 mehrstufige Elektrolyse von Dichromat- und/oder Monochromatlösungen in Zwei-Raum-Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind, bei Temperaturen von 50 bis 90 °C, wobei die Dichromat- und/oder Monochromatlösungen durch Aufschluß von Chromerzen und Auslaugen gewonnen werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach dem Auslaugen erhaltene Monochromatlösung, gegebenenfalls nach der Abtrennung von Aluminium, Vanadium und anderen Verunreinigungen bei 20 bis 110 °C auf einen pH-Wert von 8 bis 12 durch Zugabe und/oder in situ-
40 Herstellung von Carbonat in einer Menge von 0,01 bis 0,18 Mol/l (bei 300 bis 500 g/l Na₂CrO₄) einstellt, die ausgefallenen Carbonate bzw. Hydroxide abtrennt, die Lösung auf einen Gehalt von 750 bis 1000 g/l Na₂CrO₄ einengt, mit CO₂ unter Druck in eine dichromathaltige Lösung umwandelt, die dichromathaltige Lösung in den Anodenraum der Elektrolysezelle einführt, elektrolytisch eine chromsäurehaltige Lösung erzeugt, in der das molare Verhältnis von Na-Ionen zu Chromsäure 0,45:0,55 bis 0,30:0,70 beträgt und die Chromsäure durch Kristallisation, Waschen und Trocknen aufarbeitet.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren wie folgt ausgeführt:

1. Durch Auslagen des unter Verwendung schwefelarmer Brennstoffe hergestellten und den
45 Chromerz-Aufschlußofen verlassenden Ofenklinkers mit Wasser und Einstellen des pH-Wertes auf 7 bis 9,5 mit Dichromat-Lösung und/oder einer anderen mineralischen Säure wird eine Natriumchromat-Lösung mit einem Natriumchromat-Gehalt von ca. 300 bis 500 g/l erzeugt, die gegebenenfalls durch Fällung bei pH 10 bis 13 in bekannter Weise von mitgelöstem Vanadat befreit wird.

2. Diese Lösung wird sodann bei 20 °C bis 110 °C, vorzugsweise 60 bis 90 °C, auf pH-Werte von 8 bis
50 12, vorzugsweise 9 bis 11, durch Zufuhr von Natronlauge und Kohlendioxid oder aber von Natriumcarbonat in einer Menge entsprechend ca. 0,03 bis 0,1 Mol/l Carbonat eingestellt, um die mehrwertigen Kationen als schwerlösliche Carbonate und/oder Hydroxide auszufällen, wobei die Ausfällung auch mehrstufig bei jeweils zunehmenden Gehalten an Natriumchromat durchgeführt werden kann. Dabei wird eine von mehrwertigen Kationen bis auf zusammengekommen weniger als 5 mg/l befreite Natriumchromatlösung erhalten.

3. In der unter 2. erzeugten Lösung wird anschließend gewünschtenfalls durch sogenannten Selektiv-
55 Kationenaustauscher der Gehalt an mehrwertigen Kationen noch weiter herabgesetzt.

4. Die nach Schritt 2. und gegebenenfalls 3. erzeugte Lösung wird danach durch ein- oder mehrstufige Verdampfung auf Gehalte von 750 bis 1000 g/l an Na₂CrO₄ eingengt.

5. In dieser konzentrierten Lösung wird durch einstufige oder mehrstufige Zufuhr von Kohlendioxid bis zu einem Enddruck von 4 bis 15 bar bei einer Endtemperatur nicht über 50 °C ein pH-Wert unter 6,5 eingestellt und auf diese Weise unter Ausfällung von Natriumbicarbonat eine mindestens 80 %ige Umwandlung des Natriumchromats in Natriumdichromat erreicht.

6. Aus dieser Suspension wird entweder unter weiterbestehendem Kohlendioxid-Druck oder aber nach dem Entspannen das Natriumbicarbonat abgetrennt, wobei bei letzterem Verfahren die Abtrennung vor dessen Rückreaktion mit dem Natriumdichromat erfolgt.

7. Die resultierende, vom Natriumbicarbonat abgetrennte Natriumchromat-/Natriumdichromat-Lösung wird nach Entnahme eines Teilstroms für die pH-Einstellung in Schritt 1 und gegebenenfalls Entnahme eines zweiten Teilstroms für die Herstellung von Natriumdichromat und gegebenenfalls Zusatz von Wasser nunmehr dem Anodenraum einer Zweikammerzelle mit kationselektiver Membran als Trennwand zugeführt und bei 50 bis 90 °C einer Elektrolyse derart unterworfen, daß eine im wesentlichen Natriumdichromat enthaltende Lösung entsteht, die zwecks Ausfällung des darin gelöst enthaltenen Natriumsulfats auf tiefe Temperaturen gebracht werden kann.

8. Die im wesentlichen Natriumdichromat enthaltende Lösung aus Schritt 7 wird anschließend einer mehrstufigen, vorzugsweise 6- bis 15-stufigen Elektrolyse bei 50 bis 90 °C in Zweikammer-Elektrolysezellen mit kationselektiver Membran als Trennwand unterworfen, indem die genannte Lösung in die Anodenkammer der ersten Stufe eingeführt wird und nach einer teilweisen Umwandlung des Dichromats in Chromsäure sodann der zweiten Stufe, die eine teilweise weitere Umwandlung in Chromsäure bewirkt, zufließt und so weiter stufenweise bis zur letzten Stufe geführt wird, in welcher ein Umwandlungsgrad des Dichromats in Chromsäure von 55 bis 70 % entsprechend einem molaren Verhältnis von Natriumionen zu Chromsäure von 0,45:0,55 bis 0,30:0,70 erreicht ist, wobei die Zahl der Stufen beliebig groß gewählt werden kann.

9. Diese Chromsäure und einen Rest Natriumdichromat enthaltende Lösung wird durch Eindampfung auf einen Wassergehalt von ca. 12 bis 15 Gew.-% Wasser bei Temperaturen zwischen 55 °C und 110 °C gebracht, wobei der überwiegende Teil der Chromsäure auskristallisiert.

10. Die erhaltene Suspension wird durch Zentrifugieren bei 50 bis 110 °C in einen im wesentlichen aus kristalliner Chromsäure bestehenden Feststoff und in eine flüssige Phase, Mutterlauge genannt, welche das gelöst gebliebene Natriumdichromat und die nicht auskristallisierten Anteile Chromsäure enthält, aufgetrennt.

11. Die erhaltene Mutterlauge wird ständig oder periodisch oder in unregelmäßigen Abständen derart geteilt, daß der weit überwiegende Teil oder zeitweise auch die gesamte Menge, gegebenenfalls nach Verdünnen mit Wasser, in die Elektrolyse an eine geeignete Stelle, d.h. in eine Stufe möglichst ähnlichen Dichromat-Umwandlungsgrades, zurückgeführt und ein kleinerer Anteil der Mutterlauge den in Schritt 7. genannten, nicht der Chromsäure-Erzeugung dienenden, Natriumchromat und Natriumdichromat nebeneinander enthaltenden Lösungen hinzugefügt, um somit einerseits Verunreinigungen aus dem Elektrolyse-Kreislauf auszuschleusen und andererseits in den genannten Natriumchromat/Natriumdichromat-Lösungen die Restabsäuerung zum Natriumdichromat zu bewirken.

12. Der in Schritt 10. erhaltene Feststoff wird durch einmaliges oder mehrmaliges Waschen mit 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Gewicht des Feststoffs, gesättigter oder nahezu gesättigter Chromsäure-Lösung, die extern oder in situ mit Wasser hergestellt wird, bei Temperaturen über 35 °C und durch jeweils an jedem Waschvorgang anschließendes Zentrifugieren von anhaftender Mutterlauge befreit.

13. Die dabei angefallene Waschflüssigkeit wird in die unter 9. aufgeführte Eindampfung zurückgeführt, wobei eine Nutzung der bei mehrmaligem Waschen des Feststoffes fraktionsweise anfallenden Waschflüssigkeiten als Waschlösung im nächsten Zentrifugen-Zyklus in der Weise möglich ist, daß nur jeweils der letzte Waschvorgang/die letzten Waschvorgänge mit reiner Chromsäure-Lösung ausgeführt wird/werden.

14. Die in Schritt 12. erzeugte, reine, kristalline Chromsäure wird danach entweder bei 130 °C bis 190 °C mit indirekter Beheizung oder direkt mit erhitzten, von Reduktionsmitteln freien und an Wasserdampf untersättigten Gasen bei 130 °C bis 190 °C getrocknet oder aber ohne weitere Behandlung ihrer Verwendung zugeführt oder zu Chromsäure-Lösung verarbeitet.

15. Die bei der Elektrolyse anfallenden Gase Sauerstoff und Wasserstoff werden jedes für sich gesammelt und gegebenenfalls gereinigt und einer Verbrennung oder einem anderen Einsatzzweck zugeführt.

16. Die bei der Elektrolyse von Chromat/Dichromat-Lösung in Schritt 7. im Kathodenraum entstehende Natriumionen enthaltende Lösung und die in allen Elektrolysestufen in Schritt 8. im Kathodenraum entstehende Natriumionen enthaltende Lösung werden zusammengeführt und gegebenenfalls unter Nutzung der in Schritt 7. und 8. entwickelten und abzuführenden Elektrolysewärme aufkonzentriert.

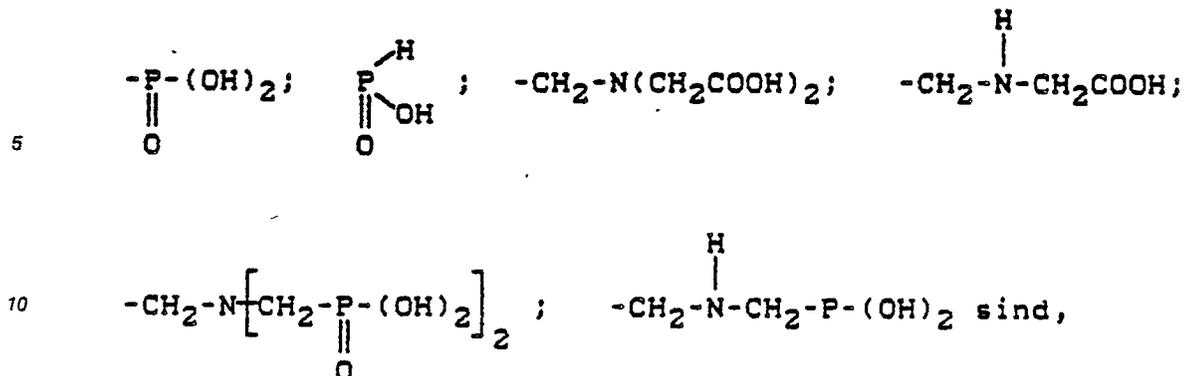
Für die Erzeugung der Alkalimetallchromate, Alkalimetalldichromate und daraus der Chromsäure geht man technisch ausschließlich von Chromeisenstein aus, der in Mischung erstens mit Natriumcarbonat oder Natriumcarbonat/Natronlauge oder Natronlauge, gelegentlich unter Zusatz von Erdalkalimetalloxiden und/oder -carbonaten, insbesondere Calciumoxid und/oder Calciumcarbonat, als alkalisches Schmelzmedium und zweitens in Mischung mit einem Magerungsmittel aus im wesentlichen Eisen(III)oxid bzw. -hydroxid, vorzugsweise sogenanntem Rückerz aus der nachfolgend beschriebenen Laugungsstufe, bei Temperaturen über 1000 °C der Einwirkung Sauerstoff enthaltender Gase, vorzugsweise Luft, ausgesetzt wird.

Das Ofengut wird unter Zerkleinerung mit Wasser zumeist im Gegenstrom über mehrere Stufen ausgelaugt, um Natriumchromat als Lösung mit einem Gehalt an Na_2CrO_4 von ca. 300 bis 500 g/l zu gewinnen. Für einen möglichst geringen Gehalt der Natriumchromat-Lösung an Fremdstoffen ist die Einstellung eines pH-Wertes 7,0 bis 9,5 erforderlich. Diese pH-Einstellung kann bereits bei der Auslaugung erfolgen oder aber in der Lösung nach Abtrennung vom ausgelaugten Feststoff. Um keine neuen Verunreinigungen in das System einzutragen, wird die erforderliche pH-Einstellung mit Dichromat oder mit Chromsäure oder mit Chromsäure/Natriumdichromat-Mischungen oder mit Natriumchromat/Natriumdichromat-Lösungen, vorzugsweise mit jenen, die im Verlaufe des Prozesses an späterer Stelle nach Säuerung mit Kohlendioxid unter Druck anfallen oder mit Mischungen besagter, bevorzugt verwendeter Natriumchromat/Natriumdichromat-Lösungen mit Natriumdichromat-Chromsäure-Lösungen, welche letztere aus den Chromsäure-Elektrolyse-Kristallisationskreislauf zweck Ausschleusung von Verunreinigungen herausgeführt werden, vorgenommen. Nach erfolgter pH-Einstellung müssen die ungelöst gebliebenen, ausgelaugten Anteile des gemahlenden Ofengutes und, falls die pH-Einstellung erst nach der Abtrennung vom Laugungsrückstand erfolgt, die bei der pH-Einstellung ausgefallenen Verunreinigungen von der Natriumchromat-Lösung abfiltriert oder abzentrifugiert oder durch Absitzenlassen der Feststoffe abgetrennt werden. Der ausgelaugte Rückstand des Ofengutes wird teilweise als sogenanntes Rückerz wieder als Mischungsbestandteil in den Aufschluß des Chromeisensteins zurückgeführt.

Die von den bei pH 7,0 bis 9,5 fällbaren Verunreinigungen befreite Natriumchromat-Lösung wird, sofern nicht der Aufschluß des Chromerzes so geführt wurde, daß Vanadium bei Auslaugen nicht in Lösung gehen kann, nunmehr in an sich bekannter Weise mit Calcium in Form von Calciumoxid oder Calciumhydroxid in wäßriger Lösung oder Aufschlämmung versetzt zur Ausfällung des Vanadiums als Calciumvanadat. Das Calcium wird im stöchiometrischen Überschuß unter Berücksichtigung des beim Auslaugen des Ofenklinkers in Lösung gegangenen Calciums eingesetzt.

Nach Abtrennung des Calciumvanadats wird die verbleibende Natriumchromat-Lösung zur Ausfällung der trotz pH-Einstellung noch in Lösung verbliebenen mehrwertigen Ionen, insbesondere der überschüssig eingesetzten Calciumionen auf 50 bis 100 °C, vorzugsweise auf 70 bis 85 °C gebracht und mit Natronlauge und Kohlendioxid und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat auf pH 8 bis 12, vorzugsweise 9,0 bis 11,0, eingestellt. Die Zugabe von Kohlendioxid und/oder Natriumbicarbonat und/oder Natriumcarbonat erfolgt in einer Menge, die eine Konzentration von Carbonationen in Höhe von 0,01 bis 0,18 Mol/l, vorzugsweise 0,03 bis 0,1 Mol/l in der Lösung erzeugt. Die Ausfällung kann auch mehrstufig bei jeweils zunehmenden Gehalten an Natriumchromat durchgeführt werden. Während einer Reife- und Verweilzeit von 5 bis 360 min bei Aufrechterhaltung des pH-Wertes erfolgt die Ausfällung des Calciums, des Strontiums und anderer mehrwertiger Ionen und überraschenderweise auch des Fluorids, so daß nach Abtrennung des Niederschlags eine Natriumchromat-Lösung mit äußerst niedrigen Restgehalten an Verunreinigungen resultiert. In der so erzeugten Natriumchromat-Lösung liegen Restgehalte an Calcium und Strontium von zusammengenommen weniger als 5 mg/l vor, während andere mehrwertige Kationen wie Barium, Magnesium, Eisen, Zink u.a. sowie auch Fluoridionen nicht mehr vorhanden sind oder aber nur in einer Menge unter der jeweiligen Erfassungsgrenze vorliegen, wobei die Erfassungsgrenzen zwischen 0,5 und 1 mg/l liegen. Das abfiltrierte Präzipitat enthält überraschenderweise die ausgefällten Kationen praktisch ausschließlich als Carbonate und als Hydroxide, nur in ganz untergeordnetem Maße als Fluoride und Chromate, obwohl letztere doch in Lösung gegenüber Carbonat- und Hydroxidionen deutlich in der Überzahl sind.

Es hat sich nun gezeigt, daß es für den später, d.h. stromabwärts erfolgenden Schritt der Elektrolyse von Natriumdichromat/Natriumchromat-Lösung zu Natriumdichromat und weiter zu Chromsäure enthaltender Lösung vorteilhaft ist, den Gehalt an mehrwertigen Kationen noch weiter abzusenken auf Werte von unter 1 mg/l für jedes noch in Lösung vertretene mehrwertige Kation. Dieses Ziel wird erfindungsgemäß in der Weise erreicht, daß die nach den vorangegangenen Schritten erhaltene Natriumchromat-Lösung über einen sogenannten Selektiv-Kationen austauscher gegeben wird, der aus makroporösen Perlpolymeren auf Basis von vernetztem Polystyrol mit chelatisierenden Gruppen besteht, wobei die chelatisierenden Gruppen Substituenten aus der Reihe



15 wengleich die Pulverform oder die Gelform für das Einrührverfahren ebenfalls wirksam ist. Es ist vorteilhaft, solche Perlpolymeren einzusetzen, bei denen die H-Ionen der Säuregruppen in den Substituenten durch Natriumionen ersetzt sind.

20 Der Austauscher ist zu regenerieren durch Behandeln mit Säure und ist durch Auswaschen mit reinem Wasser von den Resten der mit der Regeneriersäure eingebrachten fremden Anionen zu befreien und sodann mit Natronlauge in die Natriumform zu überführen, so daß der Selektiv-Kationenaustauscher danach wieder gebrauchsfertig ist. Die verschiedenen Techniken, Kationenaustauscher mit den aus Lösungen zu entfernenden Kationen zu beladen, verschiedene Austauschaggregate hintereinander oder parallel zu schalten und zu betreiben und vorzugsweise im Wechsel zu regenerieren, sind literaturbekannt. Die Arbeitstemperatur für die Entfernung der mehrwertigen Kationen aus der Natriumchromat-Lösung beträgt 25 bis 90 °C, vorzugsweise 60 °C bis 85 °C, die Kontaktzeit von Lösung und Austauscher beträgt mindestens 2 min, vorzugsweise 6 min und mehr.

Vor weiterer Behandlung der Natriumchromat-Lösung wird diese vorteilhafterweise weiter eingedampft bis auf Gehalte von 750 g/l bis 1000 g/l Na₂CrO₄.

30 Die Umwandlung von Natriumchromat in Natriumdichromat erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren mit Kohlendioxid. Diese sogenannte Absäuerung des Natriumchromats kann einstufig oder mehrstufig erfolgen, dabei kann in der ersten Stufe/den ersten Stufen drucklos gearbeitet werden; für das erwünschte Endresultat einer mindestens 80 %igen Umwandlung des Natriumchromats in Natriumdichromat ist aber erforderlich, in der letzten Stufe oder auch in den letzten Stufen einen Kohlendioxid-Druck von 4 bis 15 bar, vorzugsweise 8 bis 15 bar bei einer Endtemperatur unter 50 °C, vorzugsweise unter 30 °C, einzustellen. 35 Bevorzugt ist eine mindestens 90 %ige Umwandlung des Natriumchromats bei über 8 bar Druck. Bei mehrstufiger Arbeitsweise ist es vorteilhaft, den Kohlendioxid-Druck von Stufe zu Stufe zu erhöhen und die Stoffführung der flüssigen Phase mit einer Abtrennung des ausgefallenen Natriumbicarbonats nach jeder Stufe z.B. durch Zentrifugieren unter Druck zu verbinden. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, das ausgefallene Natriumbicarbonat nach Druckentlastung rasch abzutrennen durch Filtrieren, Zentrifugieren 40 oder Dekantieren, dabei ist wegen der möglichen Rückreaktion von Natriumdichromat und Natriumbicarbonat eine enge zeitliche Aufeinanderfolge von Entspannung und Phasentrennung entscheidend wichtig. Zugleich mit der teilweisen Überführung des Natriumchromats in Natriumdichromat findet eine Umwandlung des in der Natriumchromat-Lösung vorhanden gewesenen Gemisches von Natronlauge und Natriumcarbonat aus den vorangegangenen Stufen in Natriumbicarbonat statt.

45 Das hier gewonnene Natriumbicarbonat kann durch thermische Behandlung und/oder Umsetzung mit Natronlauge in Natriumcarbonat, das für den Chromerzaufschluß brauchbar ist, umgewandelt werden.

Aus der nunmehr vorliegenden Lösung, welche das Chrom(VI) zu mindestens 80 %, vorzugsweise zu mindestens 90 % als Dichromat enthält und mehrwertige Kationen in nachweisbaren Mengen praktisch nicht mehr enthält, wird ein Teilstrom zur elektrochemischen Erzeugung von Chromsäure entnommen. Ein 50 weiterer Teilstrom wird benutzt zur zuvor beschriebenen pH-Einstellung bei/nach der Laugung des Ofengutes. Je nach Wunsch werden weitere Teile der Lösung der Herstellung von Natriumdichromat durch Zusatz von Schwefelsäure oder durch Zusatz von Chromsäure oder durch Zusatz von Chromsäure-Natriumdichromat oder durch elektrochemische Absäuerung, wie z.B. in der US-A-3 305 463 beschrieben oder aber wie nachstehend für den der Chromsäure-Herstellung dienenden Teilstrom beschrieben, zugeführt, wobei diese 55 Maßnahmen auch gleichzeitig ergriffen werden können. Beispielsweise ist die Kombination von elektrochemischer Absäuerung mit einer gleichzeitigen Zufuhr von Dichromat-Chromsäure-Lösung schubweise oder kontinuierlich ein geeignetes Verfahren zur vollständigen Umwandlung des restlichen Natriumchromats in Natriumdichromat in dem nicht der Chromsäure-Herstellung dienenden Teilstrom.

Zur Erzeugung von Chromsäure wird der dafür vorgesehene Teilstrom in die Anodenkammer einer Zweikammer-Elektrolysezelle, deren Trennwand zwischen Anoden- und Kathodenraum eine kationenselektive Membran ist, eingeführt und darin in eine Lösung, die im wesentlichen Natriumdichromat und nur untergeordnete Mengen Natriumchromat und/oder Chromsäure enthält, elektrolytisch umgewandelt. Im Regelfall wird eine größere Anzahl derartiger Elektrolysezellen, die z.B. nach Art von Filterpressen zusammengefaßt sein können, parallel betrieben. Die zur Erzielung einer Stromdichte von 1 bis 5 kA/m², vorzugsweise 2,5 bis 3,0 kA/m² erforderliche Spannung kann entweder einzeln an jede elektrisch von den anderen isolierte Zelle herangeführt werden oder aber, wenn die Zellen leitend miteinander verbunden sind, in sogenannter bipolarer Schaltung an die Enden einer solchen, elektrisch verbundenen Anordnung angelegt werden. Die anzulegende Spannung ist eine Funktion der Elektrodenabstände und der Elektrodenkonstruktion, der Lösungstemperatur, der Lösungskonzentration und der Stromstärke und beträgt 3,8 bis 6,0 V pro Elektrolysezelle.

Jede Elektrolysezelle besitzt im Anodenabteil eine Zuleitung für die einzusetzende Natriumchromat/Natriumdichromat-Lösung und einen Abfluß für die im wesentlichen Natriumdichromat enthaltende, elektrolysierte Lösung. Zuleitung und Abfluß sitzen üblicherweise an entgegengesetzten Enden der jeweiligen Elektrolysezelle, wobei sich die Zufuhr vorteilhafterweise im unteren Teil der Elektrolysezelle, der Abfluß im oberen Teil der Elektrolysezelle befinden. In gleicher Weise sind die Kathodenkammern mit Zulauf und Ablauf ausgestattet. Über eigene Öffnungen im Rahmen der Zelle oder aber, wie bevorzugt, über die gleichen Öffnungen wie für Zulauf und Ablauf wird zwecks Wärmeabfuhr Flüssigkeit sowohl aus Anodenkammer wie aus Kathodenkammer über außenliegenden Wärmetauscher umgepumpt. Die umzupumpenden Ströme aus der Gesamtheit der Anodenkammern und der Kathodenkammern werden vorteilhafterweise zu einem Anolytstrom und zu einem Katholytstrom zusammengefaßt und über je einen Anolytkühler und einen Katholytkühler geführt. Aus diesen Kühlern werden die abgekühlten Anolyt- und Katholytflüssigkeiten wieder auf die einzelnen Anoden- und Kathodenkammern verteilt. Vermittels dieser Kühlung wird die Temperatur im Anodenraum und Kathodenraum auf 50 °C bis 90 °C, vorzugsweise 70 bis 80 °C, gehalten.

Über eigene Öffnungen im Rahmen im oberen Teil der Zelle und zugleich oder aber ausschließlich über die gleiche Öffnung wie die Abläufe werden die Elektrolyseprodukte Sauerstoff und Wasserstoff aus Anodenräumen bzw. Kathodenräumen herausgeführt. Die Gasströme werden vorteilhafterweise jeweils getrennt nach den Gasen zusammengeführt und gegebenenfalls von mitgerissenen Lösungen befreit und dann einer Verwendung z.B. als Heiz- und Brennmaterial im Chromerzaufschlußofen zugeführt.

In die Kathodenräume wird Wasser eingegeben entweder direkt über die Zuleitungsstutzen oder aber durch Zumischung zu der Katholytflüssigkeit im Kühlkreislauf z.B. nach Katholytkühler.

Aus den Anodenräumen wird, z.B. geregelt durch einen Überlauf, stets so viel Lösung entnommen, daß die in einem Zeitabschnitt entnommene molare Menge Chrom(VI) als die Summe aus Natriumchromat, Natriumdichromat und Chromsäure gleich ist der im gleichen Zeitabschnitt zugeführten Menge Chrom(VI) als die Summe aus Natriumchromat und Natriumdichromat. Aus den Kathodenräumen wird, z.B. geregelt durch einen Überlauf und gesteuert durch die in die Kathodenräume eingegebene Menge Wasser, Kathodenraumflüssigkeit der gewünschten Konzentration entnommen. Die Kathodenflüssigkeit besteht im Regelfall aus 8 bis 30 %iger, vorzugsweise etwa 12 bis 20 %iger Natronlauge; durch Zufuhr von Mitteln, die das erzeugte Alkali abstopfen, z.B. Kohlendioxid und/oder Natriumdichromat-Lösung und/oder Natriumdichromat/Natriumchromat-Lösung aus der vorgenannten Absäuerung mit Kohlendioxid, kann die Kathodenraumflüssigkeit gewünschtenfalls modifiziert werden. Im laufenden Betrieb der Zellen wird pro Zeiteinheit so viel Alkali entnommen, wie in eben diesem Zeitabschnitt durch den Transport des Natriums aus den Anodenräumen über die Membranen in die Kathodenräume in den Kathodenräumen erzeugt wird. Die Konzentration der Kathodenraumflüssigkeit kann über die Wasserzufuhr eingestellt werden, sie wird vorzugsweise so hoch wie möglich gewählt, Beschränkungen ergeben sich hauptsächlich aus dem eingesetzten Membranmaterial.

Kationenselektive Membranen, welche als Trennwände zwischen Anoden- und Kathodenraum in den Zweiraum-Elektrolysezellen im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind bereits mehrfach beschrieben und seit längerer Zeit im Handel. Bevorzugt werden durch Einbau von Fasern und Gewebe verstärkte Membranen erhöhter Haltbarkeit. Sowohl einschichtige Membranen wie auch Bimembranen, bestehend aus zwei aufeinander befindlichen, unterschiedlichen Membrantypen, sind einsetzbar, wobei die zweischichtigen Membranen der möglichen Diffusion von Hydroxidionen durch die Membran einen höheren Widerstand entgegensetzen, also den Vorteil einer höheren Stromausbeute bieten. Die geeigneten Membranen weisen ein Perfluorkohlenstoff-Polymergerüst mit Sulfonat-Austauschgruppen auf, geeignete Verstärkungsmaterialien sind ebenfalls Fluorkohlenstoff-Polymere, vorzugsweise Polytetrafluorethylen, im Handel sind sie beispielsweise unter den Namen [®]Nafion 324, Nafion 435, Nafion 430 und Nafion 423, der Firma

DuPont, USA.

Die auf der Kathodenseite einzusetzenden Elektroden sind jene, die sich auch schon in der Chloralkali-Elektrolyse bei der Herstellung von Natronlauge verschiedener Konzentration bewährt haben, sie bestehen zumeist aus Stahl, Edelstahl oder Nickel und können zur Verringerung der Überspannung des Wasserstoffs
5 aktiviert sein.

Die auf der Anodenseite einzusetzenden Elektroden müssen gegen den Angriff des sauren und oxidierenden Mediums und gegen den elektrolytisch erzeugten Sauerstoff beständig sein. Sie bestehen aus einem Titan-Grundgerüst und sind gegebenenfalls nach Aufbringung einer Oxidzwischen-schicht aus Titanoxid oder Tantaloxid oder Zinnoxid entweder naßgalvanisch oder schmelzgalvanisch oder nach dem Einbrennverfahren mit Platin oder mit Platin/Iridium mit überwiegendem Iridium-Anteil beschichtet. Als Bauformen der Anoden kommen jene in Betracht, die sich bei anderen, Gas entwickelnden Prozessen bewährt haben, z.B. Anoden in Lochblechformen, Streckmetallanoden, Messeranoden, Spaghetti-Anoden und Jalousie-Anoden. Der Abstand der Elektroden wird möglichst klein gewählt, vorzugsweise beträgt er unter
10 10 mm.

Als Konstruktionsmaterial für die Elektrolysezellen sind gegen Natriumdichromat beständige Werkstoffe, insbesondere Titan und nachchloriertes PVC geeignet.

Die auf diese Weise erzeugte, sehr reine, im wesentlichen Natriumdichromat enthaltende Lösung, nur untergeordnete Mengen Natriumchromat oder Chromsäure enthaltend, wird nun ganz oder teilweise einer mehrstufigen Elektrolyse zugeführt, indem die genannte Lösung in die Anodenkammern der ersten Stufe eingeführt wird und dort teilweise in Chromsäure umgewandelt wird und sodann in die Anodenkammern der zweiten Stufe eingeführt wird, dort um einen weiteren Anteil in Chromsäure umgewandelt wird und dann weiter über die dritte, vierte und weitere Stufen bis zur letzten Stufe geführt wird. Die Umwandlungsgrade des Natriumdichromats in Chromsäure in den einzelnen Stufen sind so bemessen, daß in der letzten Stufe eine zu 55 bis 70 %, vorzugsweise zu 59 bis 65 % abgelaufene Umwandlung erfolgt ist, so daß sich ein Natriumionen:Chromsäure-Verhältnis von 0,45:0,55 bis 0,30:0,70, vorzugsweise von 0,41:0,59 bis 0,35:0,65 ergibt.
20
25

Die verwendeten Elektrolysezellen, die für diese Umwandlung in allen Stufen benutzt werden, sind gleichartig denen, die im letzten Abschnitt für die Umwandlung der Natriumchromat/Natriumdichromat-Lösung in eine im wesentlichen Natriumdichromat enthaltende Lösung beschrieben wurden und sie werden vorzugsweise zusammen mit jenen aufgestellt und betrieben, so daß ihre Strom- und Spannungsversorgung sowie ihre Wasserstoff- und Sauerstoff-Reinigung und -Entsorgung sowie auch ihre Kathodenraumflüssigkeits-Behandlung, deren Kühlung und Konzentrierung und Entsorgung zusammengefaßt werden kann. Insbesondere wird die gleiche monopolare oder bipolare Strom- und Spannungsversorgung gewählt, die Stromdichte beträgt auch hier 1 bis 5 kA/m², vorzugsweise 2,5 bis 3,0 kA/m² und die pro Elektrolysezelle anzulegende Spannung beträgt 3,8 bis 6,0 Volt; höhere Spannungen sind möglich, werden aber aus wirtschaftlichen wie auch aus technischen Gründen vermieden. Über die Zuleitung der Anodenkammern wird den Elektrolysezellen das Produkt der jeweils vorangehenden Stufe zugeführt, über den Ablauf wird das Produkt der jeweils nächsten Stufe zugeführt. Je Stufe werden die Anolyten gesammelt und zwecks Wärmeabfuhr über einen Wärmeaustauscher geführt und auf der entgegengesetzten Seite der Anodenkammer im unteren Teil abgekühlt wieder zugeführt. Die Gesamtzahl der Wärmeaustauscher für Anolyten ist demnach gleich der Zahl der Elektrolysestufen. Die Katholyten können für alle Stufen zusammengefaßt werden und werden dann gemeinsam, vorzugsweise vereinigt mit der Kathodenflüssigkeit aus dem vorstehend beschriebenen Schritt der Umwandlung von Natriumchromat/Natriumdichromat in Natriumdichromat-Lösung, gekühlt und sodann wieder auf die einzelnen Kathodenräume verteilt. Entsprechend der Zufuhr von Wasser in die Kathodenräume bzw. in die auf die Kathodenräume zu verteilende gekühlte Kathodenraumflüssigkeit wird Kathodenraumflüssigkeit aus dem Kreislauf entnommen und einer Weiterverarbeitung, z.B. durch Aufkonzentrieren, zugeführt. Eine bevorzugte Form der Weiterverarbeitung ist die Eindampfung im Vakuum in ein bis drei Verdampferstufen unter Nutzung der bei der Elektrolyse freigesetzten Wärme, so daß mindestens ein Teil der Wärmeaustauscher, mit denen die Elektrolysewärme aus der Katholytflüssigkeit abgeführt wird, identisch ist mit einem Teil der Wärmeaustauscher für die Eindampfung der entnommenen Kathodenraum-Flüssigkeit. Die Zusammensetzung der Kathodenraum-Flüssigkeit ist dieselbe wie diejenige der vorangegangenen Stufe der Umwandlung von Natriumchromat/Natriumdichromat-Lösung in Natriumdichromat-Lösung. Die Temperaturen der Lösungen in den Elektrolysezellen betragen in allen Stufen 50 bis 90 °C, vorzugsweise 70 bis 80 °C. Einzusetzende Membranen, Anoden, Kathoden und
30
35
40
45
50
55 Konstruktionsmaterialien sind dieselben wie voranstehend beschrieben.

Um eine gleichmäßige Belastung aller am Prozeß beteiligten Elektrolysezellen und ihrer Bestandteile wie Membranen, Elektroden und Rahmen durch die darin behandelten Medien zu erreichen, können die Zellen in gewissen zeitlichen Abständen in ihrer Funktion dahingehend geändert werden, daß sie durch

Veränderung der Fließrichtung der Anodenkammer-Flüssigkeiten eine andere Natriumdichromat-Chromsäure-Umwandlungsstufe realisieren. So kann durch totale Umkehr der Fließrichtung des Anolyten die Elektrolysestufe mit dem bisher höchsten Umwandlungsgrad in Chromsäure die Funktion der Stufe mit dem niedrigsten Umwandlungsgrad übernehmen und umgekehrt.

5 Durch partielle Änderung der Fließrichtung der Anodenkammer-Flüssigkeiten anstelle der totalen Umkehr der Fließrichtung kann somit jedes Zellenarrangement in zeitlicher Abfolge die Funktion jeder Elektrolysestufe übernehmen.

Die aus der letzten Stufe der vielstufigen Elektrolyse entnommene Anodenkammer-Flüssigkeit wird einer ein- bis dreistufigen Eindampfung zugeführt, wobei die letzte Eindampfstufe als Eindampfkristallisator ausgebildet ist. Es wird soweit eingedampft, daß durch das Überschreiten der Löslichkeitsgrenze eine Kristallisation von Chromsäure erfolgt. Vorzugsweise wird auf einen Wassergehalt in der Mischung von 9 bis 20 Gew.-% eingedampft, besonders bevorzugt auf einen Wassergehalt von 12 bis 15 Gew.-%. Die im Kristallisator einzustellende Temperatur beträgt 50 bis 110 °C, vorzugsweise 55 bis 80 °C, besonders bevorzugt ca. 60 °C. Für die bevorzugt kontinuierlich vorzunehmende Kristallisation sind verschiedene Typen von Kristallisatoren oder Kristallisationsverdampfer mit innenliegender Heizkammer oder mit äußerem Heizkreislauf geeignet. Sie sind in jedem Fall bei vermindertem Druck zu betreiben, so daß die Eindampfung bei den oben angegebenen Temperaturen ausgeführt werden kann. Bevorzugt werden Kristallisatoren aus Titan eingesetzt, die es ermöglichen, ein von Feinkorn freies Kristallisat zu erzeugen, also solche, bei deren Betrieb eine Sichtung der Kristallsuspension nach der Kristallgröße wenigstens teilweise erfolgt; das sind sogenannte FC (forced circulation)-Kristallisatoren und auch Leitrohr-Kristallisatoren z.B. in Kombination mit Hydrocyclonen oder Absetzbehältern/-tanks; noch besser geeignet sind Leitrohrkristallisatoren mit Klärungszone, z.B. Doppelpropeller (DP)-Kristallisatoren sowie Fließbett-Kristallisatoren (s. W.Wöhlk, G.Hofmann, International Chem. Engineering 27, 197 (1987); R.C.Bennett, Chemical Engineering 1988, p. 119 ff).

25 Der dem Kristallisator entnommene Kristallbrei kann über einen Flüssigkeits-Zyklon (Hydrocyclon) oder Absitzbehälter weiter eingedickt werden und wird entweder direkt oder nach Eindickung auf eine Zentrifuge gegeben, die in ihren Flüssigkeiten berührten Teilen aus Titan gefertigt ist. Die Flüssigkeit wird soweit wie möglich vom Kristallkuchen abgeschleudert und sodann wird der Kristallkuchen ein- oder mehrmals, vorzugsweise ein- bis dreimal mit gesättigter oder nahezu gesättigter Chromsäure-Lösung gewaschen. Die gesättigte oder nahezu gesättigte Chromsäure-Lösung kann außerhalb der Zentrifuge durch Auflösen von Chromsäure, vorzugsweise durch Auflösen eines Teils der gereinigten Chromsäure in Form des feuchten ausgewaschenen Filterkuchens und/oder durch Auflösen eines abgesehenen Feinkornanteils aus der in der letzten Verfahrensstufe getrockneten, kristallinen Chromsäure hergestellt werden, kann aber andererseits auch in der Zentrifuge selbst durch Aufspritzen oder Aufdüsen von Wasser oder verdünnter Chromsäure-Lösung auf den Filterkuchen erzeugt werden. Die insgesamt einzusetzende Menge Wasser für den Waschvorgang beträgt zwischen 3 und 25 Gew.-%, bezogen auf den feuchten Zentrifugenkuchen (Filterkuchen), vorzugsweise zwischen 4 und 10 Gew.-%, diese Wassermenge wird als solche oder in Form einer Chromsäurelösung entweder auf einmal oder in Portionen dem auszuwaschenden Filterkuchen zugefügt. Bei Zugabe von Waschlösung in mehreren Portionen können die resultierenden, aus dem Filterkuchen ablaufenden Lösungen zusammengeführt oder auch getrennt gesammelt werden; im Fall des getrennten Aufnehmens ist es möglich, die unterschiedlich und von Waschschrift zu Waschschrift abnehmend verunreinigten Abläufe wieder im nächsten Zentrifugierzyklus als Waschlösung für die jeweils vorangehenden Waschstufen einzusetzen. Der Ablauf aus dem ersten Waschschrift nach Abschleudern der Mutterlauge oder bei einstufiger Kuchenwäsche die gesamte ablaufende Waschlösung wird dem 45 Eindampfkristallisator zugeführt, dabei wird auf dem Wege die Temperatur der Lösung aufrechterhalten oder erhöht.

Die aus der Zentrifuge abfließende Mutterlauge der Chromsäure-Kristallisation, die an Chromsäure gesättigt oder leicht übersättigt ist, wird ohne weitere Kühlung mehrheitlich der Anodenseite der mehrstufigen Elektrolyse von Natriumdichromat zu Chromsäure zugeführt. Dabei wird für die Zufuhr der Mutterlauge, deren Zusammensetzung aus Natriumdichromat und Chromsäure einem Umwandlungsgrad des Natriumdichromats in Chromsäure von ca. 50 % entspricht, jene Stufe unter den Elektrolysestufen gewählt, welche dem Umwandlungsgrad nach der zufließenden Mutterlauge am ehesten entspricht. Die zutreffende Elektrolysestufe kann rechnerisch und/oder experimentell ermittelt werden. Unter der Voraussetzung, daß alle Elektrolysestufen gleiche oder annähernd gleiche Elektroden- und Membranflächen aufweisen und mit gleicher Stromdichte betrieben werden - wie es vorzugsweise geschieht - ist beispielsweise in einer 55 achtstufigen Anlage die vierte Elektrolysestufe für die Aufnahme der Mutterlauge geeignet, in einer elfstufigen Elektrolyseanlage hingegen die fünfte Elektrolysestufe. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit kann der Mutterlauge vor Eintritt in die Elektrolyse Wasser hinzugefügt werden oder aber die entsprechende

Wassermenge wird direkt in die Anodenkammern oder den zugehörigen Kühlkreislauf der Anodenflüssigkeit eingegeben. Eine gegebenenfalls zugesetzte Wassermenge wird so begrenzt, daß der Wassergehalt der resultierenden Lösung 50 Gew.-% nicht übersteigt, also zwischen 25 und 50 Gew.-% beträgt.

Ein kleinerer Teil der aus der Zentrifuge abfließenden Mutterlauge wird zwecks Ausschleusung von Verunreinigungen, die in den Elektrolysekreislauf eingetragen worden sind, in die stromaufwärts gelegenen Säuerungsstufen geführt, also entweder in den in Verfahrensschritt 7 entnommenen Teilstrom für die pH-Einstellung in Schritt 1 oder aber, wie bevorzugt, in den in Schritt 7 entnommenen Teilstrom zur Herstellung von Natriumdichromat. Im erstgenannten Fall durchläuft die ausgeschleuste Lösung erneut alle aufgeführten Reinigungsstufen zur Entfernung angesammelter Verunreinigungen, im zweiten Fall verläßt die ausgeschleuste Lösung den Chromsäure-Herstellungszweig gänzlich. Wenn vom kleineren Teil der aus der Zentrifuge abfließenden Mutterlauge gesprochen wird, so ist damit der im langfristigen zeitlichen Mittel kleinere Anteil bezeichnet. Kurzfristig kann auf eine Ausschleusung von Verunreinigungen auf diesem Wege verzichtet werden, da ja nur sehr geringe, praktisch kaum meßbare Mengen an Verunreinigungen mit der Natriumchromat-/Natriumdichromat-Lösung in Schritt 7 in das Elektrolysesystem eingebracht werden. Ebenso kann, wenn es aus wirtschaftlichen Gründen erforderlich ist, ein sehr hoher Anteil der Mutterlauge für einen begrenzten Zeitraum ausgeschleust werden, um an anderer Stelle aufgrund seines hohen Säuregehaltes als Mittel zur pH-Regulierung und zur Chromat-Dichromat-Umwandlung zu dienen. Als kurzfristig gilt in diesem Zusammenhang ein Zeitraum, der das annähernd Dreißigfache jenes Zeitraumes nicht übersteigt, in welchem das mittlere, aus Schritt 7 der mehrstufigen Elektrolyse zufließende Volumen Natriumdichromat-Lösung das Gesamt-Anoden-Flüssigkeitsvolumen der mehrstufigen Elektrolyse einschließlich Kühlkreisläufe und des Kristallisators und der eventuell in diesen Anodenflüssigkeitsstrom eingebauten Stapelbehälter erreicht. Bevorzugt gegenüber der zeitlich ungleichmäßigen Entnahme von Mutterlauge ist allerdings die zeitlich gleichmäßige Entnahme eines geringen Teils der Mutterlauge in die aus Schritt 7 herausgeführten Ströme an Natriumdichromat-Lösung, welche zur Natriumdichromat-Herstellung oder zur pH-Einstellung in Schritt 1 dienen.

Unter einem geringen Teil der Mutterlauge ist ein solcher Teil zu verstehen, der zwischen 2 % und 20 %, vorzugsweise zwischen 5 % und 10 % derjenigen molaren Menge Chrom(VI) enthält, die aus Schritt 7 in die mehrstufige Elektrolyse eingebracht wird.

Die in Schritt 12 erzeugte, reine, kristalline, mit Feuchtigkeit behaftete Chromsäure kann nach Entnahme oder Auswurf aus der Zentrifuge in unterschiedlicher Weise in absatzfähige Ware umgewandelt werden. Sofern in Schritt 12 zum Waschen der Chromsäure-Kristalle eine außerhalb der Zentrifuge erzeugte Chromsäure-Lösung herangezogen wird, ist dieser feuchte Chromsäure-Kristallkuchen dafür gut geeignet und ein entsprechender Anteil wird entnommen. Ohne weitere Behandlung kann aus dem feuchten Kristallkuchen auch eine handelsfähige, sehr reine Chromsäure-Lösung hergestellt werden. Um trockene, kristalline Ware zu erhalten, muß eine Entfernung des Wassers unterhalb der Chromsäure-Zersetzungstemperatur, also im Temperaturbereich unterhalb 195 °C, vorzugsweise von 165 bis 185 °C bewerkstelligt werden. Dazu ist einerseits die indirekte Beheizung mit Dampf oder mit einer umlaufenden Flüssigkeit, wobei das zu trocknende Gut gewünschtenfalls bei vermindertem Druck gehalten werden kann, oder auch die direkte Beheizung mit heißem Gas, das keine unterhalb 195 °C reduzierend wirkenden Anteile enthält und an Wasser deutlich untersättigt ist, geeignet. Apparate, in denen nach den genannten Prinzipien der Kontakt Trocknung oder der Konventionstrocknung Chromsäure getrocknet werden kann, sind u.a. beschrieben in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, S. 698 ff, (insbesondere S. 707 bis 717), Weinheim 1972. Bevorzugt kommen Apparate zum Einsatz, die den mechanischen Abrieb der Kristalle vermeiden oder sehr gering halten, also solche, in denen die Chromsäure-Kristalle gar nicht oder nur langsam und wenig bewegt werden, dazu gehören auch langsam rotierende, außen beheizte Drehrohre.

Der Trocknung kann sich zwecks Entfernung staubförmiger oder feinkristalliner Anteile eine Entstaubung durch Sichten oder Klassieren anschließen, wobei das abgeseigte Feinmaterial der Bereitung von Chromsäure-Lösung für das Waschen der abgeschleuderten Chromsäure-Kristalle in der Zentrifuge in Schritt 12 dienen kann.

Die bei der Elektrolyse anfallenden Gase, Sauerstoff in der Anodenkammer und Wasserstoff in der Kathodenkammer, werden jedes für sich aus den Elektrolysekammern abgezogen, normalerweise aus dem oberen Teil der Elektrolysezelle und gemeinsam mit der jeweiligen Anodenkammerflüssigkeit bzw. Kathodenkammerflüssigkeit. Zur Entfernung mitgerissener feiner Tröpfchen von Anodenkammer- bzw. Kathodenkammer-Flüssigkeit können die Gasströme z.B. mit Wasser gewaschen werden oder über sogenannte Tropfenabscheider oder Nebelabscheider geführt werden. Insbesondere um Spuren Chlor, die aus einem geringen Gehalt der eingesetzten Natriumchromat- und Natriumdichromat-Lösungen an Chlorid resultieren können, sicher zu entfernen, ist eine Kontaktierung des Sauerstoffstromes mit einem gegenüber Chlor reaktivem Absorptionsmittel, z.B. wäßriger Natronlauge und feuchter Aktivkohle, empfehlenswert.

Sofern nicht eine andere Nutzung vorgezogen wird, werden sowohl der Sauerstoff wie der Wasserstoff in getrennten Leitungen als Oxidationsmittel bzw. als Brennstoff in den Chromerz-Aufschlußöfen geführt. Möglich ist aber auch die Verbrennung des Wasserstoffs und die Ableitung des Sauerstoffs in die Atmosphäre.

5 Bei der Elektrolyse von Natriumchromat-/Natriumdichromat-Lösung zu Natriumdichromat-Lösung und bei der weitergehenden mehrstufigen Elektrolyse derselben zu einer Chromsäure/Natriumdichromat-Lösung entsteht in den Kathodenräumen neben Wasserstoff noch ein Natriumalkali-Produkt aus den an der Kathode erzeugten Hydroxidionen und den aus den Anodenräumen über die kationenselektiven Membranen eingewanderten Natriumionen, wie bereits oben beschrieben.

10 Zur Entfernung von gelöstem oder fein verteiltem Wasserstoff aus der dem Kathodenflüssigkeits-Kühlkreislauf entnommenen Lösung kann dieselbe vor der Weiterverarbeitung, vorzugsweise der Eindampfung im Vakuum, behandelt werden, beispielsweise durch Erhitzen bei Normaldruck. Vorzugsweise wird das Natriumalkali-Produkt aus den Kathodenräumen verwendet zur Herstellung von festem Natriumcarbonat für den Chromerzaufschluß und als Konditioniermittel für den Chromerz-Rückstand und für Natriumchromat-
15 Lösung. Zwischenstufen auf dem Weg zum festen Natriumcarbonat können sein: verdünnte und konzentrierte Natronlauge, Natriumcarbonat-Lösung, Natriumbicarbonat.

Ansprüche

- 20
1. Verfahren zur Herstellung von Chromsäure durch mehrstufige Elektrolyse von Dichromat- und/oder Monochromatlösungen in Zwei-Raum-Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind, bei Temperaturen von 50 bis 90 °C, wobei die Dichromat- und/oder Monochromatlösungen durch Aufschluß von Chromerzen und Auslaugen gewonnen werden,
25 dadurch gekennzeichnet, daß man die nach dem Auslaugen erhaltene Monochromatlösung, gegebenenfalls nach der Abtrennung von Aluminium, Vanadium und anderen Verunreinigungen bei 20 bis 110 °C auf einen pH-Wert von 8 bis 12 durch Zugabe und/oder in situ Herstellung von Carbonat in einer Menge von 0,01 bis 0,18 Mol/l (bei 300 bis 500 g/l Na₂CrO₄) einstellt, die ausgefallenen Carbonate bzw. Hydroxide abtrennt,
30 ge Lösung umwandelt, die dichromathaltige Lösung in den Anodenraum der Elektrolysezelle einführt, elektrolytisch eine chromsäurehaltige Lösung erzeugt, in der das molare Verhältnis von Na-Ionen zu Chromsäure 0,45:0,55 bis 0,30:0,70 beträgt und die Chromsäure durch Kristallisation, Waschen und Trocknen aufarbeitet.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolysetemperatur 70 bis 80 °C
35 beträgt.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse in 6 bis 15 Stufen durchgeführt wird.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verhältnis Natriumionen zu Chromsäure auf 0,4:0,6 einstellt.
 - 40 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausgangslösung (Monochromatlösung) mit einem Kationenaustauscher behandelt.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einer Stromdichte von 1 bis 5 kA/m² Anodenfläche durchgeführt wird.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Aufarbeitung
45 der Chromsäure erhaltene Mutterlauge in den Elektrolyse-Prozeß ganz oder teilweise zurückgeführt wird.
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisation durch Verdampfen von Wasser bei Temperaturen von 60 bis 80 °C durchgeführt wird.
 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der bei der Kristallisation der Chromsäure anfallenden Mutterlauge aus dem Elektrolysekreislauf ausgeschleust wird.
- 50