

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 356 804
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89115032.8

(51)

Int. Cl.⁵: **C25B 1/22 , C25B 1/28 ,
C01G 37/14**

(22)

Anmeldetag: 15.08.89

(30)

Priorität: 27.08.88 DE 3829119

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.90 Patentblatt 90/10

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

(71)

Anmelder: **BAYER AG**

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72)

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

Pappelweg 1

D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

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

Heymannstrasse 36

D-5090 Leverkusen 1(DE)

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)

(54)

Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure.

(57)

Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure durch Elektrolyse von Alkalimonochromat- oder Alkalidichromatlösungen, wobei formstabile Anoden aus Ventilmetallen verwendet werden, die durch galvanische Abscheidung von Edelmetallen und/oder Edelmetallverbindungen aus Edelmetallsalz-haltigen Schmelzen aktiviert sind.

EP 0 356 804 A2

Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure durch Elektrolyse von Alkalimonochromat- oder Alkalidichromat-Lösungen.

Gemäß US-A-3 305 und CA-A-739 447 erfolgt die elektrolytische Herstellung von Dichromaten und Chromsäure in Elektrolysezellen, deren Elektrodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind. Bei der Erzeugung von Alkalidichromaten werden Alkalimonochromatlösungen oder Suspensionen in den Anodenraum der Zelle eingeleitet und in eine Alkalidichromatlösung umgewandelt, indem Alkaliionen selektiv durch die Membran in den Kathodenraum überführt werden. Zur Herstellung von Chromsäure werden Alkalidichromat- oder Alkalimonochromatlösungen oder eine Mischung von Alkalidichromat- und Alkalimonochromatlösungen in den Anodenraum eingeleitet und in Chromsäure-haltige Lösungen überführt. In der Regel kommen für diese Prozesse Natriummonochromat und/oder Natriumdichromat zum Einsatz. Im Kathodenraum wird bei beiden Prozessen eine alkalische Alkaliionenhaltige Lösung erhalten, die beispielsweise aus einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung oder, wie in der CA-A-739 447 beschrieben, aus einer wäßrigen Natriumcarbonathaltigen Lösung bestehen kann.

Zur Erzeugung von Alkalidichromat- oder Chromsäurekristallen werden die in den Anodenräumen der Zellen gebildeten Lösungen eingeeengt, wobei die Kristallisation von Natriumdichromat beispielsweise bei 80 °C und die von Chromsäure bei 60-100 °C erfolgen kann. Die auskristallisierten Produkte werden abgetrennt, gegebenenfalls gewaschen und getrocknet.

Als Anodenmaterialien sind nach der DE-A 3 020 260 Anoden aus Blei und Bleilegierungen geeignet. Diese haben den Nachteil, daß infolge von Korrosion Bleiionen in die Lösung im Anodenraum übergehen, was zu Verunreinigungen in den hergestellten Alkalidichromaten und Chromsäure führt. Weitere geeignete Anoden sind nach der DE-A 3 020 260 sogenannte dimensionsstabile Anoden, die aus einem Ventilmaterial wie Titan oder Tantal mit einer elektrokatalytisch aktiven Schicht aus Edelmetall oder einem Edelmetalloxid bestehen. Solche Anoden haben insbesondere bei Elektrolysetemperaturen oberhalb 60 °C und anodischen Stromdichten von 2-5 kA/m² jedoch nur eine zeitlich begrenzte Lebensdauer unter 100 Tagen. Diese Lebensdauer ist für ein wirtschaftliches Betreiben einer elektrolytischen Alkalidichromat- und Chromsäureherstellung nicht ausreichend.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, wirtschaftliche Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure bereitzustellen. Es wurde nun gefunden, daß Anoden aus Ventilmaterialien, die durch galvanische Abscheidung von Edelmetallen und/oder Edelmetallverbindungen aus Edelmetallsalz-haltigen Schmelzen aktiviert sind, in hervorragender Weise zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure durch Elektrolyse von Alkalimonochromat- oder Alkalidichromatlösungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß formstabile Anoden aus Ventilmaterialien verwendet werden, die durch galvanische Abscheidung von Edelmetallen und/oder Edelmetallverbindungen aus Edelmetallsalz-haltigen Schmelzen aktiviert sind.

Besonders bevorzugt sind solche Anoden, die mit Platin, Iridium, mit Platin- und Iridiumverbindungen oder Legierungen der genannten Elemente, hergestellt durch Elektrolyse von Salzschnmelzen der entsprechenden Elemente, beschichtet sind. Die Legierungen können auch Anteile an Platin- und Iridiumverbindungen, insbesondere Oxide, enthalten.

Geeignete Anoden, die die genannten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise in der Zeitschrift METALL, 34, Jahrgang, Heft 11, November 1980, Seiten 1016 bis 1018 und in der Zeitschrift Galvanotechnik, Jahrgang 70, 1979, Seite 420 bis 428 beschrieben. Anoden dieser Art zeichnen sich insbesondere bei Elektrolysetemperaturen von 70 bis 90 °C und bei Stromdichten von 2 bis 5 kA/m² durch eine Lebensdauer von weit über 100 Tagen ohne nennenswerte Änderung der anfänglichen Zellenspannung aus. Der Einsatz dieser Anoden erlaubt ein besonders wirtschaftliches Betreiben einer Alkalidichromat- und Chromsäureproduktion. So entfällt beispielsweise ein häufiger Wechsel von Anoden, verbunden mit einem Ausfall der Produktion. Darüber hinaus ist auf Grund der sehr guten Beständigkeit dieser Anoden bei Temperaturen über 70 °C der spezifische Energieverbrauch der Elektrolyse gleichbleibend günstig.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele noch näher erläutert.

Die in den Beispielen verwendeten Elektrolysezellen bestanden aus Anodenräumen aus Rein-Titan und Kathodenräumen aus Edelstahl. Als Membran wurden Kationenaustauschermembranen der Firma Du Pont mit der Bezeichnung Nafion® 324 verwendet. Die Kathoden bestanden aus Edelstahl und die Anoden aus Titan mit den in den einzelnen Beispielen beschriebenen elektrokatalytisch aktiven Beschichtungen. Der Abstand der Elektroden zur Membran betrug in allen Fällen 1,5 mm. In die Anodenräume wurden

Natriumdichromatlösungen unterschiedlicher Konzentration eingeleitet. Den Kathodenräumen wurde Wasser mit einer solchen Geschwindigkeit zugeführt, so daß 20 %ige Natronlauge die Zellen verließ. Die Elektrolysetemperatur betrug in allen Fällen 80 °C und die Stromdichte betrug 3 kA/m² projizierte vordere Fläche der Anoden und Kathoden.

5

Beispiel 1

Die in diesem Beispiel verwendete Titananode mit einer naßgalvanisch erzeugten Platinschicht wurde wie folgt hergestellt: Eine Titanstreckmetallanode mit einer vorderen, der Membran zugewandten projizierten Fläche von 10 cm * 3,6 cm wurde nach Entfernung der Oxidschicht und Ätzen mit Oxalsäure elektrolytisch mit 1,065 g Platin beschichtet, was einer Schichtdicke von 2,59 µm bezogen auf die projizierte Fläche der Anode entspricht. Der dabei eingesetzte Elektrolyt bestand aus 5 g/l PtCl₄, 45 g/l (NH₄)₂ HPO₄ und 240 g/l Na₂HPO₄ * 12 H₂O. Die elektrolytische Abscheidung wurde bei folgenden Parametern durchgeführt:

15

Kathodische Stromdichte:	1,5 A/dm ²
Temperatur :	80 °C
Abscheidedauer:	2 Stunden
pH-Wert:	7,8
Anode:	Platinnetz
Elektrodenabstand:	70 bis 75 mm

20

Mit dieser Anode wurde in der beschriebenen Elektrolysezelle eine Natriumdichromatlösung mit 900 g/l Na₂Cr₂O₇ * 2 H₂O in eine chromsäurehaltige Lösung elektrolytisch umgewandelt. Die Geschwindigkeit des Einleitens der Natriumdichromatlösung wurde so gewählt, daß sich in dem die Zelle verlassenden Anolyten ein molares Verhältnis von Natriumionen zu Chrom(VI) von 0,32 einstellte.

Während des Versuchs stieg die Zellspannung von anfänglich 5 V innerhalb von 5 Tagen auf 8,5 V an. Ursache dieses Spannungsanstieges war eine nahezu vollständige Zerstörung der elektrokatalytisch aktiven Platinschicht der Titananode.

Beispiel 2

35

In diesem Beispiel wurde eine Titanstreckmetallanode mit einer Platin/Iridium-Schicht eingesetzt, die nach dem sogenannten Einbrennverfahren wie folgt hergestellt wurde: Eine Titanstreckmetallanode mit einer vorderen projizierten Fläche von 10 cm * 3,6 cm wurde nach Entfernung der Oxidschicht und Ätzen mit Oxalsäure mit einer HCl-haltigen Lösung von Platintetrachlorid und Iridiumtetrachlorid in 1-Butanol mit einem Haarpinsel benetzt. Das Gewichtsverhältnis von Platin zu Iridium dieser Lösung betrug 3,6 zu 1. Die benetzte Anode wurde 15 Minuten bei 250 °C getrocknet und anschließend in einem Ofen bei 450 °C 20 bis 30 Minuten getempert. Diese Maßnahme wurde sechsmal wiederholt, wobei die Temperung nur nach jedem zweiten Schritt nach erfolgter Benetzung und Trocknung durchgeführt wurde. Die fertiggestellte Anode wies eine Schicht mit ca. 18 mg Platin und 5 mg Iridium auf.

Mit Hilfe dieser Anode wurde eine Natriumdichromatlösung mit 900 g/l Na₂Cr₂O₇ * 2 H₂O elektrolytisch in eine chromsäurehaltige Lösung umgewandelt. Die Geschwindigkeit des Einleitens der Natriumdichromatlösung wurde so gewählt, daß sich in dem die Zelle verlassenden Anolyten molare Verhältnisse von Natriumionen zu Chrom(VI) von 0,30 bis 0,73 einstellten, wobei die molaren Verhältnisse stufenweise geändert wurden. Während des Versuchs stieg die Zellenspannung innerhalb von 18 Tagen von 4,7 V auf 7,8 V an. Ursache dieses Spannungsanstiegs war wie im Beispiel 1 eine nahezu vollständige Zerstörung der elektrokatalytisch aktiven Schicht.

Beispiel 3

55

In diesem erfindungsgemäßen Beispiel wurde eine Titanstreckmetallanode mit einer vorderen projizierten Fläche von 11,4 cm * 6,7 cm mit einer schmelzgalvanisch erzeugten Platinschicht verwendet, wie sie in der Zeitschrift METALL, 34, Jahrgang, Heft 11, November 1980, Seite 1016 bis 1018 beschrieben ist. Die

Platinschichtdicke dieser Anode betrug 2,5 μm . Mit dieser Anode wurde eine Lösung mit 800 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in eine chromsäurehaltige Lösung umgewandelt. Die Geschwindigkeit des Einleitens der Natriumdichromatlösung wurde so gewählt, daß sich in dem die Zelle verlassenden Anolyten ein molares Verhältnis von Natriumionen zu Chrom(VI) von 0.61 einstellte.

5 Während der Versuchsdauer von 150 Tagen trat nur eine unwesentliche Erhöhung der Zellspannung von anfänglich 4,9 V auf 5,0 V ein, was zeigt, daß die elektrokatalytisch aktive Schicht im wesentlichen erhalten geblieben ist.

10 Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure durch Elektrolyse von Alkalimonochromat-oder Alkalidichromatlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß formstabile Anoden aus Ventilmetallen verwendet werden, die durch galvanische Abscheidung von Edelmetallen und/oder Edelmetallverbindungen aus Edelmetallsalz-haltigen Schmelzen aktiviert sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anoden mit Platin, Iridium, mit Platin- und Iridiumverbindungen oder Legierungen der genannten Elemente und Verbindungen aktiviert sind.

20

25

30

35

40

45

50

55