

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **90105661.4**

51 Int. Cl.⁵: **C25B 1/28, C25B 1/22**

22 Anmeldetag: **24.03.90**

30 Priorität: **06.04.89 DE 3911065**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.10.90 Patentblatt 90/41

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

64 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

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: **Lönhoff, Norbert, Dr.**
Paul-Klee-Strasse 60
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Block, Hans-Dieter, Dr.**
Biesenbach 49
D-5090 Leverkusen 3(DE)
Erfinder: **Pinter, Hans Dieter**
Eisenacher Strasse 14
D-5024 Pulheim 2(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäuren durch Elektrolyse.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und/oder Chromsäure durch Elektrolyse von Alkalimonochromat- und/oder Alkalidichromatlösungen in Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind, wobei die Kationenaustauschermembranen einschichtige Membranen auf Basis von perfluorierten Polymeren mit Sulfonsäuregruppen als Kationenaustauschergruppen sind und im Kathodenraum der Zellen eine wäßrige Lösung mit einem pH-Wert von 4 bis 14 erzeugt wird.

EP 0 391 192 A2

Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäuren durch Elektrolyse

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure durch Elektrolyse von Alkalimonochromat- und/oder Alkalidichromat-Lösungen in Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind.

Gemäß US-A-3 305 463 und CA-A-739 447 erfolgt die elektrolytische Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure in Elektrolysezellen, deren Elektrodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind. Bei der Erzeugung von Natriumdichromat werden Natriummonochromatlösungen oder -suspensionen in den Anodenraum der Zelle eingeleitet und in eine Natriumdichromatlösung umgewandelt, indem Natriumionen selektiv durch die Membran in den Kathodenraum überführt werden. Zur Herstellung von Chromsäure werden Natriumdichromat oder Natriummonochromat oder eine Mischung von Natriumdichromat und -monochromat in den Anodenraum eingeleitet und in eine Chromsäure-haltige Lösung überführt. Im Kathodenraum wird bei beiden Prozessen eine wäßrige Lösung von Natriumhydroxid erhalten.

Als Kationenaustauschermembranen werden bei den genannten Verfahren vorzugsweise chemisch, thermisch und mechanisch ausreichend stabile Membranen auf Basis von perfluorierten Polymeren mit Austauscherguppen eingesetzt. Diese Membranen können sowohl einen einschichtigen als auch zweiseichtigen Aufbau aufweisen, wobei die zweiseichtigen Membranen in der Regel die Diffusion von Hydroxydionen durch die Membran effektiver unterdrücken, was zu einer höheren Stromausbeute der Elektrolyse führt. Diese verbesserte Stromausbeute ist jedoch zumeist mit einer höheren Zellspannung verbunden als sie bei Einsatz von einschichtigen Membranen erreicht wird.

Solche Kationenaustauschermembranen sind beispielsweise in "H Simmrock, E. Griesenbeck, J. Jörisen und R. Rodermund, Chemie-Ing. Techn. 53 (1981), Nr 1, S. 10 bis 25" beschrieben und sind beispielsweise unter dem Namen Nafion® (Hersteller: E.I. DuPont De Nemours & Co., Wilmington, Del./USA) im Handel erhältlich.

Einschichtige Membranen haben neben der erzielbaren niedrigeren Zellspannung den Vorteil, daß sie im Vergleich zu zweiseichtigen Membranen weniger empfindlich gegenüber mehrwertigen Kationen, insbesondere Calcium und Strontiumionen in den Alkalichromat- und/oder Alkalidichromatlösungen sind, die zu Einlagerungen - und in Folge davon - zu einer Verschlechterung der Funktionsfähigkeit der Membran führen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure bereitzustellen, das die beschriebenen Nachteile nicht aufweist.

Es wurde nun gefunden, daß die Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure durch Elektrolyse besonders vorteilhaft durchgeführt werden kann, wenn als Kationenaustauschermembranen einschichtige Membranen mit Sulfonsäuregruppen eingesetzt werden und im Kathodenraum der Elektrolysezellen eine wäßrige Alkaliionen enthaltende Lösung mit einem pH-Wert von 4 bis 14 erzeugt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und/oder Chromsäure durch Elektrolyse von Alkalimonochromat- und/oder Alkalidichromatlösungen in Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Kationenaustauschermembranen einschichtige Membranen auf Basis von perfluorierten Polymeren mit Sulfonsäuregruppen als Kationenaustauscherguppen sind und im Kathodenraum der Zellen eine wäßrige Lösung mit einem pH-Wert von 4 bis 14 erzeugt wird.

Die wäßrige Lösung besteht vorzugsweise aus einer Alkalimonochromat- und/oder Alkalidichromat-haltigen Lösung, besonders bevorzugt aus einer Natriummonochromat- und/oder Natriumdichromat-haltigen Lösung. Solche Lösungen werden erhalten, indem dem Kathodenraum der Zellen eine Alkalidichromat-haltige Lösung zugeführt wird, die auch Alkalimonochromat- oder Chromsäureanteile enthalten kann. Es ist vorteilhaft, dem Kathodenraum eine Alkalichromat-haltige Lösung zuzuführen, in der die Chromationen zu 70 bis 95 % als Dichromationen und zu 5 bis 30 % als Monochromationen vorliegen. Solche Lösungen werden beispielsweise bei der Herstellung von Natriumdichromatlösung aus Natriummonochromatlösung durch Ansäuerung mit Kohlendioxid unter Druck erhalten.

Die wäßrige Lösung kann auch aus einer Natriumcarbonat-haltigen Lösung bestehen, die auch Anteile von Natriumhydroxid oder Natriumbicarbonat enthalten kann. Zu solchen Lösungen gelangt man, indem den Zellen Wasser oder verdünnte, Natriumionen enthaltende Lösung zugeführt wird und die Lösung des Kathodenraumes innerhalb oder außerhalb desselben mit Kohlendioxid versetzt wird. In einer besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Kathodenraum eine wäßrige Natriumdichromat-haltige Lösung mit einem pH-Wert von 6 bis 7,5 erzeugt.

Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Stromausbeuten erhalten, die denen beim Einsatz von zweiseichtigen Membranen vergleichbar sind und unter den bisher vorgeschlagenen

Arbeitsbedingungen nicht erreichbar sind. Die Zellspannungen liegen jedoch deutlich niedriger als bei der Elektrolyse in Zellen, deren Elektrodenräume mit einer zweischichtigen Membran getrennt sind. Einlagerung von Verbindungen mehrwertiger Kationen in der Membran werden vermieden, wodurch die Lebensdauer der Membran erheblich verlängert wird, was einen kontinuierlichen und dauerhaften Betrieb der Elektrolyse gewährleistet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand Fig. 1 näher erläutert. Die in Fig. 1 beschriebene Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt eine besonders vorteilhafte Ausführungsform dar.

Chromerz wird durch alkalisch oxidativen Aufschluß mit Soda und Luftsauerstoff bei 1000 bis 1100 °C in Gegenwart eines Magerungsmittels in einem Drehrohrofen aufgeschlossen (1). Der dabei entstehende Ofenklinker wird anschließend mit Wasser oder verdünnter Chromatlösung gelaugt und mit Natriumdichromat-haltiger Lösung auf einen pH-Wert zwischen 7 und 9,5 eingestellt (2). Dabei werden lösliche Alkaliverbindungen des Eisens, Aluminiums und Siliciums in unlösliche und gut filtrierbare Hydroxide bzw. Oxyhydrate umgewandelt, die gemeinsam mit den unlöslichen Bestandteilen des Ofenklinkers abgetrennt werden (3). Die entstandene Natriummonochromatlösung mit einem Gehalt von 300 bis 500 g/l an Na_2CrO_4 kann dann, wie in der EP-A-47 799 beschrieben, durch Zugabe von Calciumoxid bei pH-Werten von 10 bis 13 von gelöstem Vanadat befreit (4) werden.

Die Natriummonochromatlösung wird anschließend durch ein- oder mehrstufige Verdampfung auf Gehalte von 750 bis 1000 g/l an Na_2CrO_4 eingeeengt (5). Die Natriummonochromatlösung kann gegebenenfalls vor der Eindampfung (5) durch Zusatz bzw. in situ-Erzeugung von Natriumcarbonat durch Fällung als Carbonate von der Hauptmenge an Erdalkalitionen und anderen mehrwertigen Kationen befreit werden. Die Fällung wird dabei vorzugsweise bei Temperaturen von 50 bis 100 °C, bei pH-Werten zwischen 8 und 12 und mit einem ca. 2 bis 10-fachen molaren Carbonatüberschuß, bezogen auf die Menge an Erdalkalitionen, durchgeführt.

In der nunmehr 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 Natriumhydrogencarbonat eine 70 bis 95 %ige Umwandlung des Natriumchromats in Natriumdichromat erreicht (6).

Aus der entstehenden Suspension wird unter weiterbestehendem Kohlendioxid-Druck das Natriumhydrogencarbonat abgetrennt oder aber nach dem Entspannen das Natriumhydrogencarbonat vor seiner Rückreaktion mit dem Natriumdichromat rasch abgetrennt.

Das abgetrennte Natriumhydrogencarbonat wird, gegebenenfalls nach Zusatz von Natronlauge, durch thermische Behandlung in Soda überführt, welches beim Chromerzaufschluß (1) eingesetzt wird.

Die resultierende, vom Natriumhydrogencarbonat abgetrennte Natriummonochromat-/Natriumdichromat-Lösung wird nach Entnahme eines Teilstroms für die pH-Einstellung des gelaugten Ofenklinkers nunmehr in zwei Stoffströme geteilt. Der Stoffstrom I wird der elektrolytischen Herstellung von Chromsäure und der Stoffstrom II wird der Herstellung von Natriumdichromatlösungen und -kristallen zugeführt.

Zur elektrolytischen Herstellung von Chromsäure wird der Stoffstrom I in zwei Teilströme aufgeteilt und den Anoden- und Kathodenräumen von Zweikammer-Elektrolysezellen mit einschichtigen Membranen als Trennwände zugeleitet (7). Geeignete einschichtige Membranen sind beispielsweise Nafion®117, Nafion®417, Nafion®423 und Nafion®430, deren aktive Austauscherguppen Sulfonsäure sind.

Die einschichtigen Membranen können auch Beläge aufweisen, die die Gasblasenhaftung vermindern bzw. die Benetzung der Membran mit Elektrolyten fördern. Solche Membranen sind beispielsweise in "F.Y. Masuda, J. Appl. Electrochem. 16 (1986), S. 317 ff" beschrieben. Membranen mit verminderter Gasblasenhaftung sind auch durch eine physikalische Behandlung, wie beispielsweise mechanische Aufrauung oder Corana-Behandlung, erhältlich. Entsprechende Verfahren sind in der US-A-4 610 762 und der EP-A-72 485 beschrieben.

Die Elektrolyse wird vorzugsweise mehrstufig ausgeführt: Ein Teilstrom des Stoffstroms I wird in die Anodenkammer der ersten Stufe eingeführt und nach einer teilweisen Umwandlung der Monochromationen in Dichromationen und gegebenenfalls Chromsäure bzw. nach einer teilweisen Umwandlung der Dichromationen in Chromsäure sodann weitere Stufen zugeführt, die eine teilweise weitere Umwandlung in Chromsäure bewirken, bis in der letzten Stufe 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. Die Zahl der Stufen kann beliebig groß gewählt werden, wobei eine 6 bis 15-stufige Elektrolyse bevorzugt ist.

Allen Kathodenräumen der Elektrolysezellen wird der andere Teilstrom des Stoffstroms I gegebenenfalls nach Zumischung eines Teilstromes der Natriumchromat-Lösung vor Eindampfung auf 750 bis 1000 g/l mit einer solchen Geschwindigkeit zugeleitet, so daß sich in der die Zellen verlassenden Lösung ein pH-Wert von 6 bis 7,5 einstellt. Diese Natriumdichromat- und Natriummonochromat-haltige Lösung wird

gegebenenfalls nach Aufkonzentrieren der Kohlendioxid-Ansäuerung (6) zugeführt, wobei die gebildeten Monochromationen wieder in Dichromationen umgewandelt werden. Es ist auch möglich, die Lösung der Kathodenräume an eine andere Stelle im Prozeß, wie beispielsweise in die pH-Einstellung (2) oder vor die Laugenreinigung (4) zurückzuführen.

5 Die bei der Elektrolyse gebildete Chromsäure und einen Rest Natriumdichromat enthaltende Lösung wird durch Eindampfen auf einen Wassergehalt von ca. 12 bis 22 Gew.-% Wasser bei Temperaturen zwischen 55 und 110 °C gebracht, wobei der überwiegende Teil der Chromsäure auskristallisiert (8). Die entstandene Suspension wird anschließend durch Zentrifugieren bei 50 bis 110 °C an einen im wesentlichen aus kristalliner Chromsäure bestehenden Feststoff und in eine flüssige Phase, im folgenden Mutterlauge
10 genannt, aufgetrennt (9).

Die erhaltene Mutterlauge wird, gegebenenfalls nach Verdünnung mit Wasser, in die Elektrolyse an eine geeignete Stelle, d.h. in eine Stufe möglichst ähnlichen Dichromat-Umwandlungsgrades, zurückgeführt. Um eine starke Anreicherung von Verunreinigungen im System zu vermeiden, wird ein Teil der Mutterlauge ausgeschleust und bei der Restansäuerung des Stoffstroms II verwendet oder, falls ein Stoffstrom II nicht
15 entnommen worden ist, in den Natriumdichromat-Prozeß an eine Stelle vor der Natriumchromatlösungs-Reinigung, z.B. in die pH-Einstellung (2) zurückgeführt. Die kristalline Chromsäure wird durch einmaliges oder mehrmaliges Waschen mit 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Feststoffs, gesättigter oder nahezu gesättigter Chromsäurelösung und durch jeweils an jeden Waschvorgang anschließendes Zentrifugieren von anhaftender Mutterlauge befreit. Die gewaschenen reinen Chromsäurekristalle können
20 nun direkt oder nach einer Trocknung ihrer Verwendung zugeführt werden.

Zur Herstellung von Natriumdichromatlösungen und -kristallen wird die Lösung des Stoffstroms II der Restansäuerung (10) zugeführt. Diese Restansäuerung wird, wie oben erwähnt, mit Mutterlauge aus der Chromsäurefiltration (9) durchgeführt. Sie kann aber auch teilweise oder gänzlich durch Elektrolyse und/oder durch Versetzen mit Schwefelsäure erfolgen.

25 Die nach der Restansäuerung (10) erhaltene Lösung wird anschließend zur Erzeugung von Natriumdichromatlösung auf ca. 60 bis 70 Gew.-% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eingeengt. Zur Herstellung von Natriumdichromatkristallen wird die Lösung auf ca. 1650 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eingeengt (11) und anschließend auf 30 bis 40 °C abgekühlt (12), wobei Natriumdichromat in Form von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallen ausfällt. Die Kristalle werden anschließend in Schleudern von der Mutterlauge getrennt und bei Temperaturen von ca. 70
30 bis 85 °C getrocknet.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden.

Beispiele

35 Die in den Beispielen verwendeten Elektrolysezellen bestanden aus Anodenräumen aus Rein-Titan und Kathodenräumen aus Edelstahl. Als Membranen wurden Kationenaustauschermembranen der Firma DuPont der Bezeichnung Nafion® 324 und Nafion® 430 eingesetzt, wobei Nafion® 324 eine zweischichtige Membran und Nafion® 430 eine einschichtige Membran ist.

40 Die Kathoden bestanden aus Edelstahl und die Anoden aus Titan mit den in den einzelnen Beispielen erwähnten elektrokatalytisch aktiven Beschichtungen. Der Abstand der Elektroden zur Membran betrug in allen Fällen 1,5 mm. In die Anodenräume wurden Natriumdichromatlösungen mit 800 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eingeleitet. Die Geschwindigkeit des Einleitens wurde so gewählt, daß sich in den die Zellen verlassenden Anolyten ein molares Verhältnis von Natriumionen zu Chrom (VI) von 0,6 einstellte.

45 In den Kathodenräumen der Zellen wurde entweder Natronlauge oder eine Natriumchromat-haltige Lösung erzeugt.

Die Elektrolysetemperatur betrug in allen Fällen 80 °C und die Stromdichte betrug 3 kA/m^2 projizierte vordere Fläche der Anoden und Kathoden, wobei diese Fläche 11,4 cm*6,7 cm betrug.

50

Beispiel 1

In diesem Beispiel wurde die einschichtige Membran Nafion® 430 zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum verwendet. Die Anode war eine Titananode mit einer Iridiumoxid-haltigen elektrokatalytisch
55 aktiven Schicht, wie sie beispielsweise in der US-A 3 878 083 beschrieben ist.

Dem Kathodenraum wurde Wasser mit einer solchen Geschwindigkeit zugeführt, so daß 10 %ige Natronlauge die Zelle verließ.

Während einer Elektrolysezeit von 61 Tagen stellte sich eine mittlere Zellspannung von 4,2 Volt ein. Die

durchschnittliche Stromausbeute lag in diesem Zeitraum bei 38 %.

Nach Beendigung des Versuchs wurde dem Kathodenraum anstelle von Wasser eine Natriumdichromatlösung mit 800 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zugeführt. Die Geschwindigkeit des Einleitens wurde dabei so eingestellt, daß der die Zelle verlassende Katholyt ein pH-Wert von 6,5 bis 7,0 aufwies. Dabei stellte sich während der Versuchsdauer von 9 Tagen eine unveränderte mittlere Zellspannung von 4,2 Volt ein. Die Stromausbeute stieg auf durchschnittlich 63,5 an.

Durch Erzeugung eines chromathaltigen Katholyten anstelle von Natronlauge wurde demnach bei gleichbleibender Zellspannung die Stromausbeute erheblich gesteigert.

10

Beispiele 2, 3, 4, 5:

In diesen Beispielen wurden Titananoden mit einer schmelzgalvanisch erzeugten Platinschicht verwendet, wie sie in "G. Dick, Galvanotechnik 79 (1988), Nr 12, S. 4066 - 4071" beschrieben sind.

Bei den Beispielen 2 und 3 wurden die zweischichtigen Membran Nafion® 324 und bei den Beispielen 3 und 5 die einschichtige Membran Nafion® 430 eingesetzt.

Als Katholyten wurden erzeugt:

Beispiel 2: 20 %ige Natronlauge durch Zufuhr von Wasser zum Kathodenraum

Beispiel 3 und 4: Chromathaltige Lösungen mit einem mittleren pH-Wert von 6,5 durch Zufuhr von Natriumdichromatlösung mit 800 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Beispiel 5: Chromathaltige Lösung mit einem mittleren pH-Wert von 13,4 durch Zufuhr von Natriumdichromatlösung mit 600 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Wie Tabelle 1 zeigt, wird durch Einsatz einer einschichtigen Membran anstelle einer zweischichtigen Membran und Erzeugung von chromathaltigen Katholyten eine deutlich geringere Zellspannung bei hoher Stromausbeute erreicht.

Tabelle 1

Beispiel	Membran	Katholyt	Mittlere Zellspannung	Mittlere Stromausbeute	Versuchszeit
2	Nafion® 324	20 %ige Natronlauge	4,9 Volt	56 %	100 Tage
3	Nafion® 324	chromathaltige Lösung, pH 6,5	5,2 Volt	65 %	100 Tage
4	Nafion® 430	chromathaltige Lösung, pH 6,5	4,7 Volt	64 %	100 Tage
5	Nafion® 430	chromathaltige Lösung, pH 13,4	4,5 Volt	62 %	100 Tage

40

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und/oder Chromsäure durch Elektrolyse von Alkalimonochromat- und/oder Alkalidichromatlösungen in Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationenaustauschermembranen einschichtige Membranen auf Basis von perfluorierten Polymeren mit Sulfonsäuregruppen als Kationenaustauscherguppen sind und im Kathodenraum der Zellen eine wäßrige Lösung mit einem pH-Wert von 4 bis 14 erzeugt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung eine Natriummonochromat- und/oder Natriumdichromat- und/oder Natriumcarbonat-haltige Lösung ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wäßrigen Natriumdichromat-haltigen Lösung 6 bis 7,5 beträgt.

55

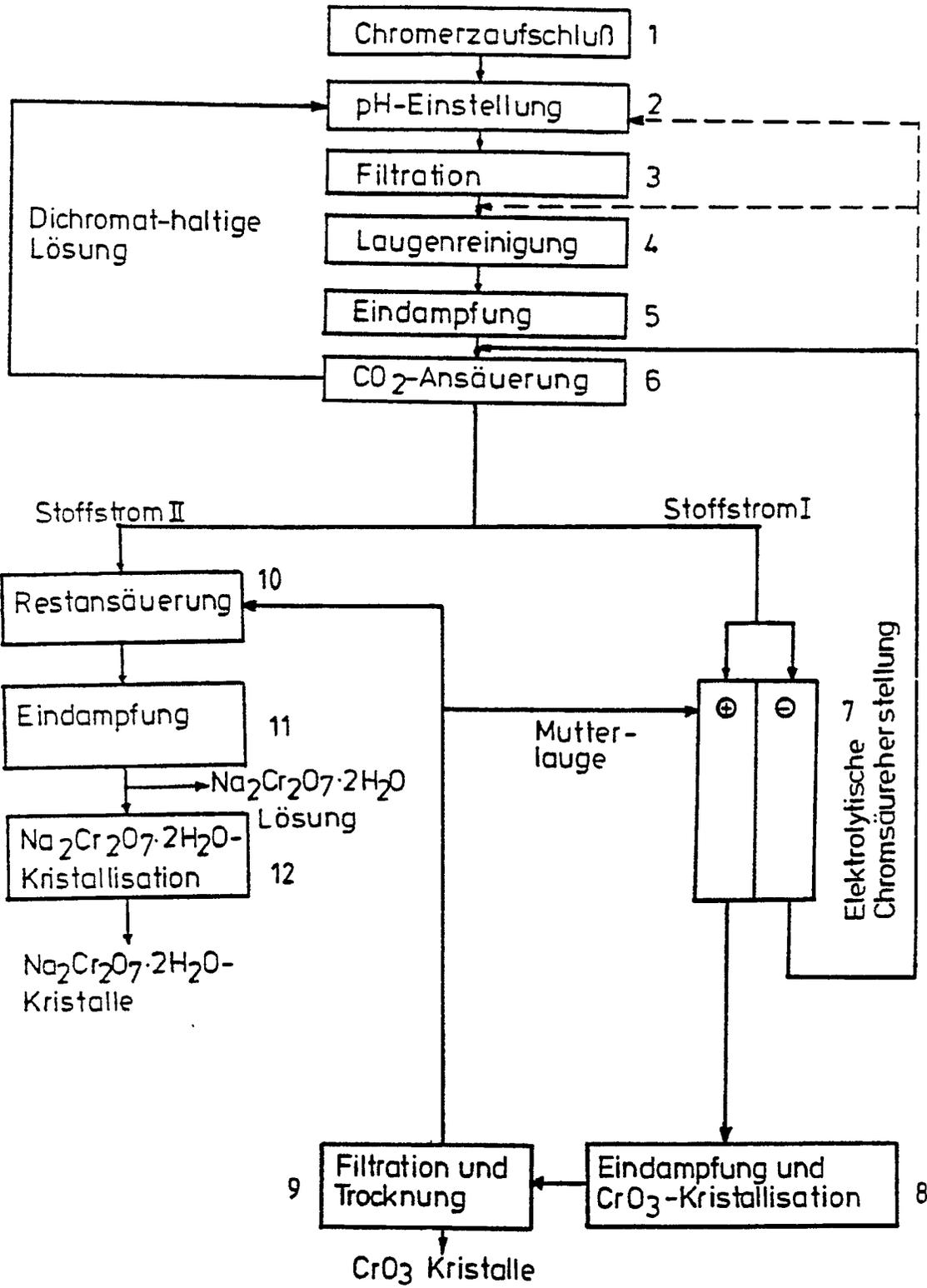


FIG.1