(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 391 192 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.06.95**

(51) Int. Cl.[6]: **C25B 1/28**, C25B 1/22

(21) Anmeldenummer: **90105661.4**

(22) Anmeldetag: **24.03.90**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

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

(30) Priorität: **06.04.89 DE 3911065**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
**10.10.90 Patentblatt 90/41**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
**21.06.95 Patentblatt 95/25**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**DE ES FR GB IT**

(56) Entgegenhaltungen:
**GB-A- 2 051 868**
**GB-A- 2 051 869**
**US-A- 3 305 463**

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**

**D-51368 Leverkusen (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: **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)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 391 192 B1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure.

Es ist bereits bekannt, Chromsäure auf elektrolytischem Weg ausgehend von einer Alkalidichromatlösung herzustellen. Gemäß GB 2 051 868-A und GB 2 051 869-A erfolgt die Herstellung der Chromsäure in einer 3-Kammerzelle. Dabei wird die in die mittlere Zelle eingebrachte Alkalidichromatlösung über eine Diaphragmamembran vom Anodenraum und über eine Kationenaustauschermembran vom Kathodenraum abgetrennt, wobei eine chromsäurehaltige Anolytlösung und NaOH als Katholyt entstehen.

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 Austauschergruppen eingesetzt. Diese Membranen können sowohl einen einschichtigen als auch zweischichtigen Aufbau aufweisen, wobei die zweischichtigen 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. Jörissen 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 zweischichtigen 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 gleichzeitigen Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure bereitzustellen, das die beschriebenen Nachteile nicht aufweist.

Es wurde nun gefunden, daß die gleichzeitige Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure durch Elektrolyse besonders vorteilhaft durchgeführt werden kann, wenn als Kationaustauschermembranen einschichtige Membranen mit Sulfonsäuregruppen eingesetzt werden und im Kathodenraum der Elektrolysezellen eine wäßrige Alkaliionen enthaltende Lösung gemäß Anspruch 1 mit einem pH-Wert von 4 bis 14 erzeugt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Alkalidichromat und Chromsäure gemäß Anspruch 1.

Die wäßrige Lösung die im Kathodenraum erzeugt wird besteht aus einer Alkalimonochromat- haltigen Lösung, die auch Alkalidichromatanteile enthalten kann, bevorzugt aus einer Natriummonochromat-haltigen Lösung die auch Natriumdichromatanteile enthalten kann. Solche Lösungen werden erhalten, indem dem Kathodenraum der Zellen eine Alkalidichromat Lösung oder Alkalimonochromat-enthaltende Alkalidichromatlösung zugeführt wird. 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.

In einer besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Kathodenraum eine wäßrige Natriummonochromat-haltige Lösung, die auch Natriumdichromat enthalten kann mit einem pH-Wert von 6 bis 7,5 erzeugt.

Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Stromausbeuten erhalten, die mit denen beim Einsatz von zweischichtigen 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 $Na_2CrO_4$ eingeengt (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 Erdalkaliionen 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 Erdalkaliionen, 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 Natriummonochromats 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 Austauschergruppen 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 Aufrauhung 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 weiteren 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 in den Kathodenabteilen 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.

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 in einen im wesentlichen aus kristalliner Chromsäure bestehenden Feststoff und in eine flüssige Phase, im folgenden Mutterlauge genannt, aufgetrennt (9).

Die erhaltene Mutterlauge wird, gegebenenfalls nach Verdünnung mit Wasser, in ein Anodenabteil der 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 entnommen worden ist, in den Natriumdichromat-Prozeß an eine Stelle vor der Natriumchromatlösung-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 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.

Die nach der Restansäuerung (10) erhaltene Lösung wird anschließend zur Erzeugung von Natriumdichromatlösung auf ca. 60 bis 70 Gew.-% $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\,H_2O$ eingeengt. Zur Herstellung von Natriumdichromatkristallen wird die Lösung auf ca. 1650 g/l $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\,H_2O$ eingeengt (11) und anschließend auf 30 bis 40 °C abgekühlt (12), wobei Natriumdichromat in Form von $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\,H_2O$-Kristallen ausfällt. Die Kristalle werden anschließend in Schleudern von der Mutterlauge getrennt und bei Temperaturen von ca. 70 bis 85 °C getrocknet.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden.

## Beispiele

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.

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 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\,H_2O$ 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.

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.

### 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 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 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\,H_2O$ 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 % an.

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

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 wurde die zweischichtige Membran Nafion® 324 und bei den Beispielen 4 und 5 die einschichtige Membran Nafion® 430 eingeetzt.

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 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\ H_2O$. |
| Beispiel 5: | Chromathaltige Lösung mit einem mittleren pH-Wert von 13,4 durch Zufuhr von Natriumdichromatlösung mit 600 g/l $Na_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$. |

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 mono chromathaltigen Katholyten eine deutlich geringere Zellspannung bei hoher Stromausbeute erreicht.

Tabelle 1

| Beispiel | Membran | Katholyt | Mittlere Zell-spannung | Mittlere Strom-ausbeute | Versuchs-zeit |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | Nafion® 324 | 20 %ige Natron-lauge | 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 |

## Patentansprüche

1. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Alkalidichromat und Chromsäure durch Elektrolyse einer Alkalidichromatlösung oder Alkalimonochromat enthaltenden Alkalidichromatlösung in beiden Kammern

von Zweikammer-Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationenaustauschermembranen einschichtige Membranen auf Basis von perfluorierten Polymeren mit Sulfonsäuregruppen als Kationenaustauschergruppen sind und im Kathodenraum der Zellen eine Alkalimonochromat-haltige Lösung, die auch Alkalidichromatanteile enthalten kann, mit einem pH-Wert von 4 bis 14 erzeugt wird, die einer erneuten Ansäuerung zugeführt wird und im Anodenraum eine Chromsäure und Alkalidichromat enthaltende Lösung erzeugt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Chromsäure und Alkalidichromat enthaltenden Lösung Chromsäure auskristallisiert wird und die verbleibende Mutterlauge einer Alkalimonochromat-enthaltenden-Alkalidichromatlösung zur Restansäuerung eines weiteren nicht elektrolysierten Teils teilweise oder vollständig zur Umwandlung in Alkalidichromat eingesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalimonochromat enthaltende Alkalidichromatlösung bevorzugt Natriummonochromat enthaltendes Natriumdichromat eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Kathodenraum eine wäßrige Natriummonochromat-haltige Lösung, die auch Natriumdichromat enthalten kann, mit einem pH-Wert von 6 bis 7.5 erzeugt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Natriummonochromat enthaltende Natriumdichromatlösung zu 70 bis 95 % aus Dichromationen und zu 5 bis 30 % aus Monochromationen besteht.

## Claims

1. A process for the simultaneous production of alkali metal dichromate and chromic acid by electrolysis of an alkali metal dichromate solution or an alkali metal dichromate solution containing alkali metal monochromate in both compartments of two-compartment electrolysis cells of which the anode and cathode compartments are separated by cation exchanger membranes, characterized in that the cation exchanger membranes are one-layer membranes based on perfluorinated polymers containing sulfonic acid groups as cation exchanger groups and a solution containing alkali metal monochromate, in which alkali metal dichromate may also be present and which has a pH value of 4 to 14, is produced in the cathode compartment of the cells and is subjected to re-acidification while a solution containing chromic acid and alkali metal dichromate is produced in the anode compartment.

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that chromic acid is crystallized out from the solution containing chromic acid and alkali metal dichromate and the remaining mother liquor of an alkali metal dichromate solution containing alkali metal monochromate - for residual acidification of another non-electrolyzed portion - is partly or completely used for conversion into alkali metal dichromate.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that sodium dichromate containing sodium monochromate is used as the alkali metal dichromate solution containing alkali metal monochromate.

4. A process as claimed in claim 3, characterized in that an aqueous solution containing sodium monochromate, in which sodium dichromate may also be present and which has a pH value of 6 to 7.5, is produced in the cathode compartment.

5. A process as claimed in claim 3, characterized in that 70 to 95% of the of the sodium dichromate solution containing sodium monochromate consists of dichromate ions and 5 to 30% of monochromate ions.

## Revendications

1. Procédé pour la préparation simultanée de bichromate alcalin et d'acide chromique par électrolyse d'une solution de bichromate alcalin ou d'une solution de bichromate alcalin contenant du monochromate alcalin dans les deux compartiments de cellules d'électrolyse à deux compartiments, dont les

espaces anodiques et cathodiques sont séparés par des membranes échangeuses de cations, caractérisé en ce que les membranes échangeuses de cations sont des membranes monocouches à base de polymères perfluorés présentant des groupes d'acide sulfonique en tant que groupes échangeurs de cations et qu'est produit dans l'espace cathodique des cellules une solution contenant du monochromate alcalin, qui peut aussi contenir des parts de bichromate alcalin, avec une valeur de pH comprise entre 4 et 14, qui est amenée à une acidification renouvelée et qu'est produit dans l'espace anodique une solution contenant de l'acide chromique et du bichromate alcalin.

**2.** Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on sépare par cristallisation à partir de la solution contenant de l'acide chromique et du bichromate alcalin de l'acide chromique et on utilise la liqueur mère restante d'une solution de bichromate alcalin contenant du monochromate alcalin pour l'acidification restante d'une autre partie non électrolysée partiellement ou complètement pour la transformation en bichromate alcalin.

**3.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme solution de bichromate alcalin contenant du monochromate alcalin de préférence du bichromate de sodium contenant du monochromate de sodium.

**4.** Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'est produit dans l'espace cathodique une solution aqueuse contenant du monochromate de sodium, qui peut aussi contenir du bichromate de sodium, avec une valeur de pH comprise entre 6 et 7,5.

**5.** Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la solution de bichromate de sodium contenant du monochromate de sodium est constituée de 70 à 95 % d'ions bichromates et de 5 à 30 % d'ions monochromates.

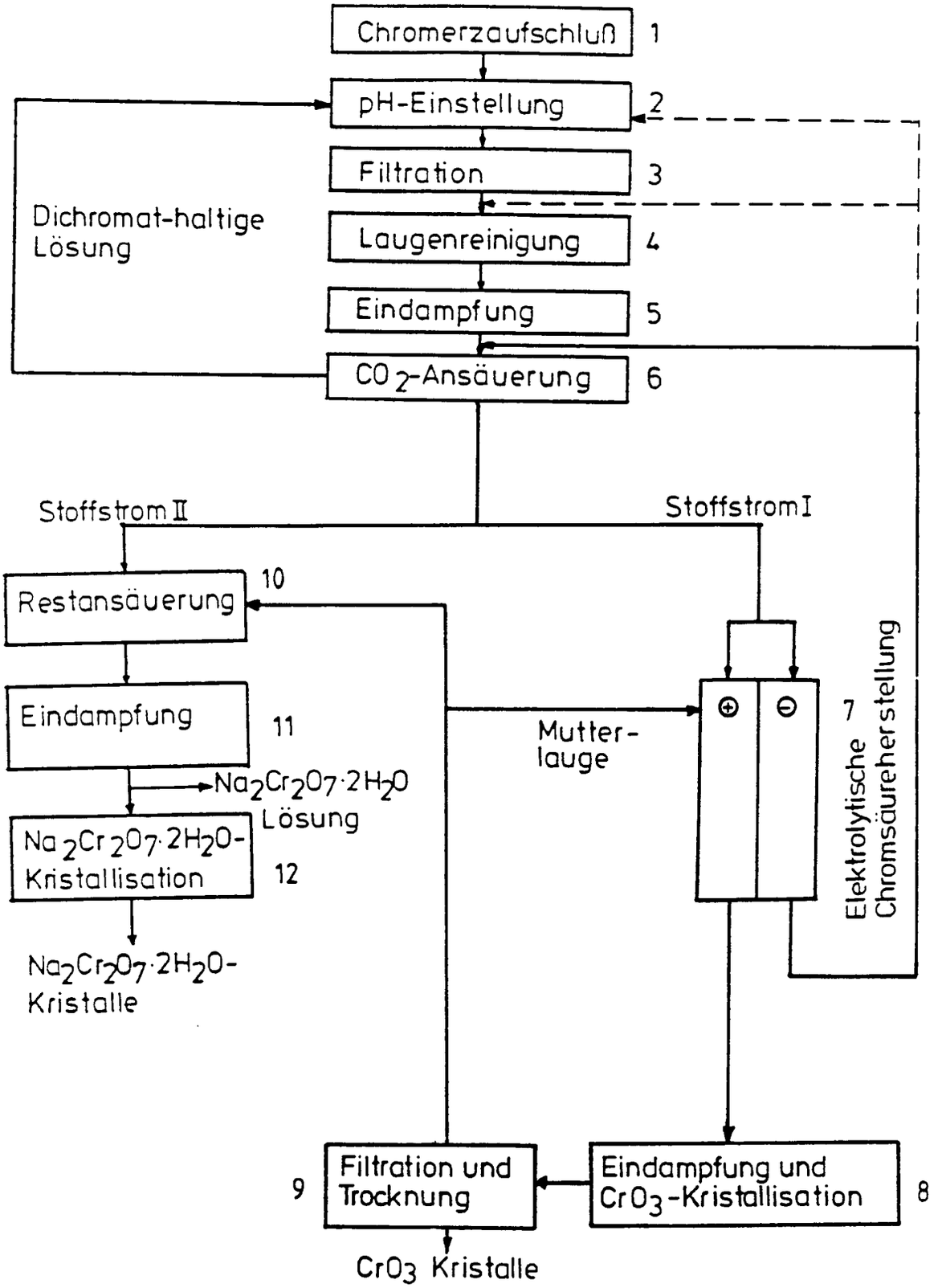

Chromerzaufschluß
1
pH-Einstellung
2
Filtration
3
Dichromat-haltige Lösung
Laugenreinigung
4
Eindampfung
5
CO 2-Ansäuerung
6
Stoffstrom II
Stoffstrom I
Restansäuerung
10
Eindampfung
11
Na2Cr2O7·2H2O Lösung
Na 2Cr 2O7·2H2O-Kristallisation
12
Na2Cr2O7·2H2O-Kristalle
Mutter-lauge
7
Elektrolytische Chromsäureherstellung
9
Filtration und Trocknung
Eindampfung und CrO3-Kristallisation
8
CrO3 Kristalle

FIG.1