

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 436 146 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **20.04.94**

(51) Int. Cl.⁵: **C25D 21/18, C25B 1/00**

(21) Anmeldenummer: **90123633.1**

(22) Anmeldetag: **08.12.90**

(54) **Verfahren zur elektrochemischen Regenerierung von Chromschwefelsäure.**

(30) Priorität: **12.12.89 DE 3940978**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.07.91 Patentblatt 91/28

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
20.04.94 Patentblatt 94/16

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB GR IT LU NL

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 189 535
WO-A-86/05215
FR-A- 2 219 806
FR-A- 2 354 399
US-A- 4 006 067

(73) Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESSELL-
SCHAFT**

D-65926 Frankfurt(DE)

(72) Erfinder: **Herbst, Hans, Dr.**
Stettiner Ring 11
W-8901 Meitingen(DE)
Erfinder: **Stenzel, Jürgen, Dr.**
Adolf-von-Baeyerstrasse 30
W-8906 Gersthofen(DE)
Erfinder: **Benninger, Siegfried, Dr.**
Kantstrasse 11
W-8269 Burgkirchen(DE)

EP 0 436 146 B1

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).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur elektrochemischen Regenerierung von Chromschwefelsäure, bei welchem eine neuartige Elektrolysezelle verwendet wird.

Bei der elektrochemischen Regenerierung von Chromschwefelsäure, welche bei Oxidationsprozessen eingesetzt war, werden üblicherweise Elektroden aus Blei oder Bleilegierungen und Elektrolysezellen mit Bleiwänden, beispielsweise mit Blei ausgekleidete Stahltröge verwendet.

Der Nachteil der Verwendung von Blei oder Bleilegierungen besteht darin, daß die Anoden relativ schnell ihre Aktivität verlieren und nur beschränkt wiederverwertbar sind und daß an Kathoden aus Blei und Bleilegierung eine hohe Wasserstoffüberspannung auftritt (ca. 1,1 Volt). Es ist auch noch nicht gelungen, die Elektrolyse in geschlossenen Zellen durchzuführen und neben dem Cr^{6+} auch den auf Kathodenseite entwickelten Wasserstoff zu gewinnen. Vielmehr muß der entstandene Wasserstoff von den mit Folien abgedeckten Zellen abgesaugt und mit Luft auf ein Verhältnis von etwa 50:1 verdünnt werden, um gefahrlos unterhalb der Explosionsgrenze von etwa 4% H_2 in Luft arbeiten zu können. Diese Verfahrensweise ist unökonomisch und aus Gründen der Arbeitshygiene und des Umweltschutzes zu beanstanden.

Bekannt ist eine Membranzelle für die Chloralkalielektrolyse, welche aus zwei Halbschalen besteht, wobei die eine Halbschale aus Titanblech und die andere aus Edelstahl oder Nickelblech gepreßt ist (vgl. Bergner und Hannesen, GDCH-Jahrestagung Angew. Elektrochemie, Oktober 1984). Die Elektroden bestehen aus je einem Jalousieblech, welches aktiviert und in die Halbschale eingeschweißt ist. In regelmäßigen Abständen werden die Elektroden mit den Rückwänden der Halbschalen durch Wellbänder verbunden. Die beiden Halbschalen einer Zelle sind durch eine durchlässige Membrane und Dichtungen voneinander getrennt.

Weiterhin ist ein Verfahren zur elektrochemischen Oxidation von Cr^{3+} zu Cr^{6+} bekannt, bei welchem eine Elektrolysezelle verwendet wird, die aus einer Anodenkammer und einer Kathodenkammer besteht, wobei die beiden Kammern durch eine semipermeable Wand voneinander getrennt sind und die semipermeable Wand für Cr^{3+} -Ionen undurchlässig ist (vgl. US-PS 4, 006, 067). Während der Elektrolyse füllt der Anolyt die poröse Anode.

Die Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zu finden, bei welchem die Chromschwefelsäure in einem geschlossenen Zellsystem regeneriert wird und der entstehende Wasserstoff gewonnen werden kann.

Es wurde gefunden, daß die für die Chloralkalielektrolyse entwickelte Membranzelle grundsätzlich auch für die elektrochemische Regenerierung von Chromschwefelsäure geeignet ist.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur elektrochemischen Regenerierung von Chromschwefelsäure durch anodische Oxidation von Cr^{3+} -Ionen zu Cr^{6+} -Ionen, wobei der Anolyt 20 bis 200 g/dm³ Gesamt- CrO_3 und 100 bis 600 g/dm³ H_2SO_4 und der Katholyt 50 bis 500 g/dm³ H_2SO_4 enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Regenerierung in einer Elektrolysezelle durchgeführt wird, welche aus zwei wannenartigen Metallhalbschalen besteht, deren offene Seiten einander zugewandt sind, wobei sich in der Anodenwanne eine mit Löchern oder Schlitzern versehene Platte aus einem Streckmetall aus Titan, Zirkon, Vanadin oder Tantal, welche durch eine Beschichtung, die eine hohe Überspannung gegen Sauerstoff besitzt, aktiviert ist und die mit der Anodenwanne durch Wellbänder verbunden ist, als Anode befindet, sich in der Kathodenwanne ein Jalousieblech aus Nickel oder einer Nickellegierung, welches mit der Kathodenwanne durch Wellbänder verbunden ist, als Kathode befindet, Anodenwanne und Kathodenwanne durch eine stromdurchlässige, hydraulisch abdichtende Trennwand und Dichtungen voneinander getrennt sind und durch eine Klemmvorrichtung zusammengehalten werden, die Temperatur 40 bis 110°C und die Stromdichte 100 bis 2500 A/m² beträgt.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Elektrolysezelle wird anhand der Figuren 1 bis 4 erläutert. Es zeigt Figur 1 eine perspektivische Gesamtansicht einer Elektrolysezelle, Figur 2 einen Schnitt entlang der Linie II-II in Figur 1, 3 und 4, Figur 3 einen Schnitt entlang der Linie III-III in Figur 1, 2 und 4 und Figur 4 eine Aufsicht in Richtung des Pfeiles IV in Figur 1, 2 und 3.

Gemäß Figur 1 besteht die Zelle aus zwei wannenartigen Metallhalbschalen (1) und (2). In der Anodenwanne (1) befindet sich eine gelochte oder geschlitzte Platte (3) (Lochblech, Streckmetall, oder ähnliches), welches mittels Wellbändern (4) mit der Anodenwanne (1) verbunden ist. Die Platte (3) dient als Anode. In der Kathodenwanne (2) befindet sich ein Blech (5) als Kathode, welches über Wellbänder (6) mit der Wanne (2) verbunden ist. Die Kathode besteht aus einem Jalousieblech.

Anodenwanne (1) und Kathodenwanne (2) sind durch eine stromdurchlässige, hydraulisch abdichtende Trennwand (7) und Dichtungen (8) und (9) voneinander getrennt. Sie werden durch zwei miteinander isoliert verschraubte Stahlrahmen (10) und (11) zu einer Einheit zusammengehalten. Die Isolierung der Schrauben (16) erfolgt mittels Kunststoffbuchsen (17) und Kunststoffscheiben (18). An der Unterseite der Anodenwanne (1) befindet sich ein Zulaufrohr (12) für den Anolyten, an der Kathodenwanne (2) ein Zulaufrohr (14) für den

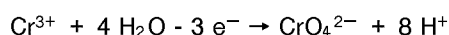
Katholyten. An der Oberseite der Wannen (1) und (2) befinden sich die Abzugsrohre (13) und (15).

Figur 2 zeigt darüber hinaus die Lage der Wellbänder (4) und (6) sowie die versetzte Anbringung der Zulaufrohre (12) und (14).

Aus den Figuren 3 und 4 ist schließlich der umlaufende Stahlrahmen (11) zu erkennen.

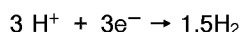
Die Anodenwanne (1) und die Wellbänder (4) bestehen aus Titan, während die Kathodenwanne (2) und die Wellbänder (6) aus Nickel oder einer Nickellegierung, beispielsweise Hastelloy, bestehen.

Es wurde nun gefunden, daß die bereits in der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzten sog. "Ventilmetalle" Titan, Tantal, Vanadin und Zirkonium auch unter den aggressiven Bedingungen der Chromsäure-Elektrolyse als Werkstoffe für die Anode (3) geeignet sind. Diese Metalle bilden unter anodischer Strombelastung einen kohärenten Oxidfilm auf ihrer Oberfläche aus, der das Basismaterial schützt. Wird die Oberfläche der Anoden nicht aktiviert, verhindert die gebildete Oxidschicht den weiteren Stromfluß. Als geeignete Aktivierungsschichten für diese Metalle kommen für die Chromsäure-Elektrolyse nur elektronenleitende Oxide in Frage, die gegenüber Sauerstoff eine hohe Überspannung zeigen, beispielsweise Bleidioxid, Mangandioxid, Zinndioxid, Tantaldioxid oder Iridiumoxide. Eine der höchsten Überspannungen für Sauerstoff zeichnet Bleidioxid aus, welches bevorzugt wird. So ergibt die anodisch ablaufende elektrochemische Reaktion



an einer mit PbO_2 beschichteten Titananode bei Stromdichten von 200 A/m² bis 2500 A/m² Stromausbeuten zwischen 96% bis 88%.

Als Werkstoffe für die Kathode (5) sind Nickel und Nickellegierungen, beispielsweise Hastelloy, geeignet. Bei Verwendung von Schwefelsäure als Katholyt werden nach der Reaktionsgleichung



an der Kathode Protonen entladen und Wasserstoff entwickelt, der den Kathodenraum gasförmig verläßt. Nickel ist gegen 10 bis 35%ige Schwefelsäure jedoch nur beständig, wenn es kathodisch polarisiert ist. Es muß also verhindert werden, daß die Nickel-Kathoden stromlos der Schwefelsäure ausgesetzt sind.

Die Wasserstoffüberspannung an Nickel ist bei einer Stromdichte von 100 A/m² mit 0,42 V relativ niedrig, im Vergleich dazu an Blei unter den gleichen Bedingungen mit 1,09 V recht hoch. Dies hat zur Folge, daß bei Verwendung von Nickel als Kathode eine entsprechend niedrigere Zellenspannung resultiert.

Als stromdurchlässige, hydraulisch abdichtende Trennwand (7) zwischen Anoden- und Kathodenraum haben sich kationenaktive Ionenaustauschermembranen aus perfluorierten Polymeren mit Sulfonyl-Gruppen bestens bewährt. Sie zeigen in den verwendeten Elektrolyten bis zu Temperaturen von 110 °C eine hervorragende Beständigkeit und Selektivität. Die Verwendung derartiger Membranen ermöglicht es, den kathodisch entwickelten Wasserstoff separat aufzufangen und einer weiteren Nutzung zuzuführen.

Die erfindungsgemäß zu verwendende und montierte Elektrolysezelle kann nach Einfüllen von Katholyt in den Kathodenraum und Anolyt in den Anodenraum und nach Anpressen von Stromzuführungen eines Gleichrichters auf die Anodenwannen- und Kathodenwannenrückwand betrieben werden. Die kontinuierliche Einspeisung von Katholyt und Anolyt aus Vorratsbehältern erfolgt jeweils über Pumpen am unteren Ende des Elektrodenraumes. Am oberen Ende verläßt der Elektrolyt die Zelle. Der Anolyt mit der gewünschten Zusammensetzung wird der weiteren Verwendung zugeführt, der Katholyt wird ständig über einen Pufferbehälter im Kreislauf geführt und von Zeit zu Zeit wieder aufkonzentriert.

Die an sich unerwünschte, in geringem Umfang ablaufende Sauerstoffentwicklung (durch Wasserzersetzung) an der Anode sorgt für eine ausreichende Durchmischung des Anolyten und unterstützt die Diffusion von Cr^{3+} an die Anodenoberfläche. Dieser Effekt kann durch zusätzliches Einblasen von Inertgas in den Anodenraum verstärkt werden.

Vorzugsweise wird diese Elektrolysezelle nicht einzeln betrieben. Vielmehr werden in einem Zellengestell mehrere Zellen mittels einer Anpreßvorrichtung Rückwand an Rückwand zusammengepreßt. Damit kann der am Anfang des Zellpakets mit Kupferschienen eingeleitete Strom durch alle Zellen fließen und wird am Ende des Pakets von Kupferschienen abgeleitet. Spezielle Kontaktstreifen sorgen für einen guten Stromübergang zwischen den Zellen. Werden die Zellen derartig betrieben, liegt eine Bipolarzelle vor. Alle Einzelelemente sind in Serie geschaltet.

Die Konzentration im Anolyten beträgt 20 bis 200, vorzugsweise 100 bis 200, insbesondere 130 bis 170 g/dm³ Gesamt-CrO₃ und 100 bis 600, vorzugsweise 300 bis 600, insbesondere 450 bis 550 g/dm³ H₂SO₄. Der Katholyt enthält 50 bis 500, vorzugsweise 300 bis 350 g/dm³ H₂SO₄.

Die Elektrolyse wird bei einer Temperatur von 40 bis 110, vorzugsweise 80 bis 110 °C, und einer Stromdichte von 100 bis 2500, vorzugsweise 500 bis 2500 A/m² durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll an den folgenden Vorversuchen und an dem Beispiel erläutert werden.

Vorversuch 1

Die Elektrolyse wurde in einer runden Labormembranzelle, die aus 2 Glasschalen zusammengesetzt war und über zwei O-Ringe aus PTFE abdichtend zusammengeflanscht war, durchgeführt. Die beiden Glasschalen bilden den Kathoden- und Anodenraum. Sie waren durch einen Polymermembran aus einem perfluorierten Polymeren getrennt, die zwischen die beiden O-Ringe eingespannt war.

Die beiden kreisrunden Elektroden waren exzentrisch gehalten, über diese Halterungen erfolgte die Gleichstromzufuhr. Anode und Kathode konnten über Distanzstreifen in ihrem Abstand zueinander und zur Membran verändert werden. Anolyt und Katholyt wurden in den beiden Zellhälften mit Heizstäben auf 90 °C aufgeheizt und während der Elektrolyse konstant bei dieser Temperatur gehalten.

Anodenraum-Volumen:	95 cm ³
Kathodenraum-Volumen:	90 cm ³
Aktive Anodenfläche:	36 cm ²
Kathodenfläche:	36 cm ²

Die Kathode bestand aus nichtaktiviertem Nickel-Streckmetall, die Anode aus Titan-Streckmetall, das mit galvanisch abgeschiedenem PbO₂ allseitig beschichtet war. Der Abstand Kathode - Anode betrug 8 mm.

Anolyt:	550 - 560 g/l H ₂ SO ₄ 200 g/l Gesamt CrO ₃ $\hat{=}$ 104 g/l Cr
Katholyt:	440 - 445 g/l H ₂ SO ₄ (35%)

Der Katholyt wurde dabei im Kreislauf durch den Kathodenraum gepumpt mit einem bei allen Stromdichten konstanten Durchsatz von 9 cm³/h. Die erhaltenen Elektrolysedaten zeigt Tabelle 1.

Stromdichte (A/m ²)	500	1 500	2 500
Durchsatz (cm ³ /h)	21	60	94
Oxidationsgrad (%)	50	52	52
Zellenspannung (V)	2,25	2,56	2,90
Stromausbeute bezogen auf Cr ⁶⁺ -Bildung (%)	96,0	91,5	88,5
Energiebedarf (kWh/kg CrO ₃)	1,95	2,40	2,90

Laufzeit gesamt:	249 Tage
Stromaufnahme ges.:	26000 Ah $\hat{=}$ 7 429 kWh/m ²
Produktion an CrO ₃ :	28,97 kg $\hat{=}$ 8 277 kg/m ²

Vorversuch 2

In einer zweiten Glaszelle, die in ihrem Aufbau der oben beschriebenen Zelle vollständig entsprach, wurde eine mit Tantalexid/Iridiumoxid-Mischung aktivierte Titan-Streckmetallanode auf ihre Eignung getestet.

Kathode:	Nickel-Streckmetall
Anode:	Titan-Streckmetall aktiviert mit Ta ₂ O ₅ /IrO ₂
Membran:	Perfluoropolymer
Temperatur:	90 ° C
Abstand Anode-Kathode:	8 mm
Elektrolytzusammensetzung wie bei Vorversuch 1	

Bemerkenswert war die niedrige Zellenspannung von 1,92 V bei einer Strombelastung von 500 A/m² im Vergleich zu Vorversuch 1. Allerdings war die Stromausbeute bezüglich CrO₃-Bildung von durchschnittlich nur 61% bei einem vergleichsweise niedrigem Oxidationsgrad von 44% geringer. Daraus resultierte ein relativ hoher Energiebedarf von 2,65 kWh/kg CrO₃ bei 500 A/m². Anodenseitig war eine stärkere Gasentwicklung (analysiert als O₂) festzustellen, die auf die niedrigere Sauerstoffüberspannung dieser Aktivierungsbeschichtung im Vergleich zu PbO₂ zurückzuführen ist. Mit steigender Strombelastung ging die Stromausbeute noch weiter zurück und erreichte z.B. bei 1 500 A/m² nur noch etwa 49%.

Beispiel

Die elektrolytische Regenerierung von Chromschwefelsäure wurde in einer Membranzelle wie in Figur 1 bis 4 beschrieben durchgeführt.

Anodenraum-Volumen:	1 150 cm ³
Kathodenraum-Volumen:	870 cm ³
Anodenfläche:	285 cm ²
Kathodenfläche:	285 cm ²
Anodenwerkstoff:	Titan-Streckmetall aktiviert mit PbO ₂
Kathodenwerkstoff:	Nickel-Lamellenblech jalousieartig
Abstand Kathode-Anode:	9 mm

Anolyt:	470 g/l H ₁ SO ₄ 160 g/l Gesamt CrO ₃ $\hat{=}$ 83,2 g/l Cr
Katholyt:	440 - 445 g/l H ₂ SO ₄
Temperatur:	85 - 95 ° C
Stromdichte:	500 A/m ²
Durchsatz:	140 cm ³ /h
Oxidationsgrad:	65%
Zellenspannung:	2,65 V
Stromausbeute:	91% bez. auf Cr ⁶⁺ -Bildung
Energiebedarf:	2,25 kWh/kg CrO ₃

Patentansprüche

- Verfahren zur elektrochemischen Regenerierung von Chromschwefelsäure durch anodische Oxidation von Cr³⁺-Ionen zu Cr⁶⁺-Ionen, wobei der Anolyt 20 bis 200 g/dm³ Gesamt-CrO₃ und 100 bis 600 g/dm³ H₂SO₄ und der Katholyt 50 bis 500 g/dm³ H₂SO₄ enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Regenerierung in einer Elektrolysezelle durchgeführt wird, welche aus zwei wannenartigen Metallhalbschalen besteht, deren offene Seiten einander zugewandt sind, wobei sich in der Anodenwanne eine mit Löchern oder Schlitzen versehene Platte aus einem Streckmetall aus Titan, Zirkon, Vanadin oder Tantal, welche durch eine Beschichtung, die eine hohe Überspannung gegen Sauerstoff besitzt, aktiviert ist und die mit der Anodenwanne durch Wellbänder verbunden ist, als Anode befindet, sich in der Kathodenwanne ein Jalousieblech aus Nickel oder einer Nickellegierung, welches mit der Kathodenwanne durch Wellbänder verbunden ist, als Kathode befindet, Anodenwanne und Kathodenwanne durch eine stromdurchlässige, hydraulisch abdichtende Trennwand und Dichtungen voneinander getrennt sind

und durch eine Klemmvorrichtung zusammengehalten werden, die Temperatur 40 bis 110 °C und die Stromdichte 100 bis 2500 A/m² beträgt.

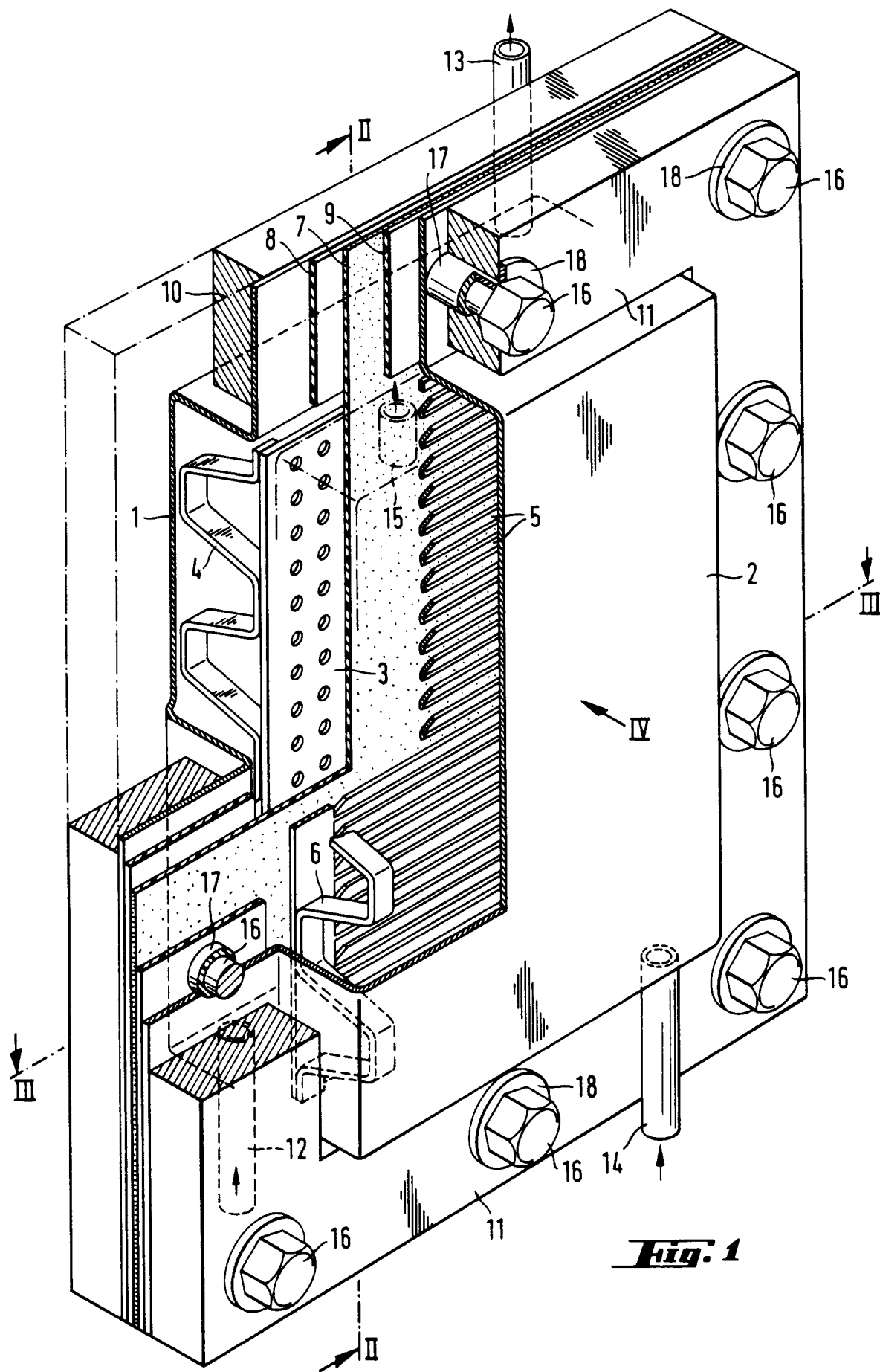
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als stromdurchlässige, hydraulisch abdichtende Trennwand eine Ionenaustauschermembran verwendet, die aus einem perfluorierten Polymeren besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse in einer Bipolarzelle durchgeführt wird.

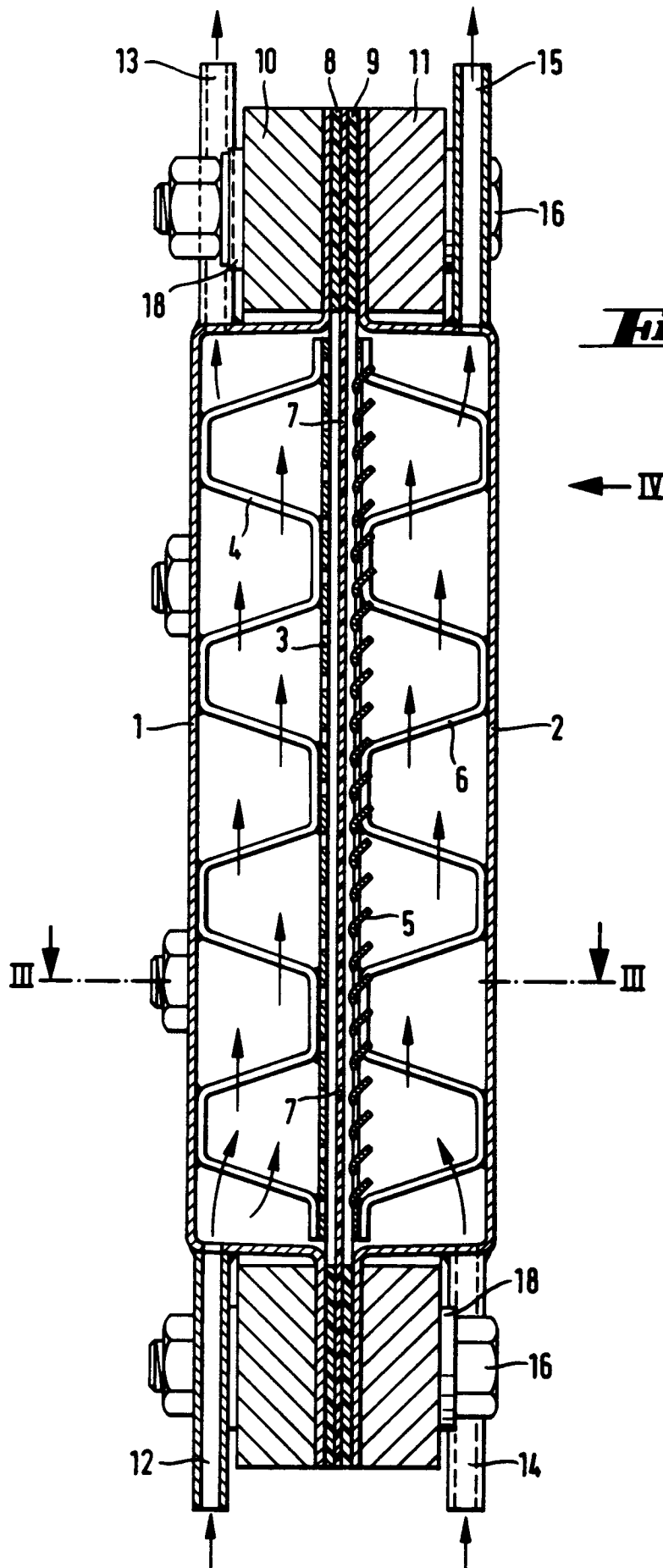
Claims

1. A process for electrochemically regenerating chromosulfuric acid by anodic oxidation of Cr³⁺ ions to Cr⁶⁺ ions, in which the anolyte contains 20 to 200 g/dm³ total CrO₃ and 100 to 600 g/dm³ H₂SO₄ and the catholyte contains 50 to 500 g/dm³ H₂SO₄, which process comprises carrying out the regeneration in an electrolysis cell which comprises two tub-like metal half-shells whose open sides face one another, a plate which is made of a titanium, zirconium, vanadium or tantalum expanded metal, is provided with holes or slots, is activated by a coating which has a high overvoltage with respect to oxygen, and is joined to the anode tub by corrugated fasteners being present in the anode tub as anode, a slatted metal sheet made of nickel or a nickel alloy which is joined to the cathode tub by corrugated fasteners being present in the cathode tub as cathode, anode tub and cathode tub being separated from one another by a current-permeable, hydraulically sealing partition and seals and being held together by a clamping device, the temperature being 40 to 110 °C and the current density 100 to 2500 A/m².
2. The process as claimed in claim 1, wherein an ion exchanger membrane which is composed of a perfluorinated polymer is used as current-permeable, hydraulically sealing partition.
3. The process as claimed in claim 1, wherein the electrolysis is carried out in a bipolar cell.

Revendications

1. Procédé pour la régénération électrochimique du mélange sulfo-chromique par oxydation anodique d'ions Cr³⁺ en ions Cr⁶⁺, où la teneur en CrO₃ total dans l'anolyte est de 20 à 200 g/dm³ et en H₂SO₄ de 100 à 600g/dm³, et la teneur en H₂SO₄ dans le catholyte est de 50 à 500 g/dm³, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre la régénération dans une cellule d'électrolyse qui se compose de deux récipients métalliques en forme de demi-cuves, tournées l'une vers l'autre par leur côté ouvert, où, dans la cuve de l'anode se trouve, en tant qu'anode, une plaque en métal déployé de titane, de zirconium, de vanadium ou de tantale, perforée ou fendue, activée par un revêtement ayant une surtension élevée contre l'oxygène, et reliée à la cuve de l'anode au moyen de bandes en tôle ondulée, dans la cuve de la cathode, en tant que cathode, se trouve une tôle à lames de persienne de nickel ou d'alliage de nickel, reliée à la cuve de la cathode au moyen de bandes en tôle ondulée, la cuve de l'anode et la cuve de la cathode sont séparées l'une de l'autre par une paroi de séparation à étanchéité hydraulique, perméable au passage du courant, et par des joints d'étanchéité et sont maintenues ensemble au moyen d'un dispositif de serrage, la température étant comprise entre 40 et 110 °C et la densité de courant de 100 à 2500 A/m².
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on utilise en tant que paroi de séparation à étanchéité hydraulique, perméable au passage du courant, une membrane échangeuse d'ions en polymère perfluoré.
3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on met en oeuvre l'électrolyse dans une cellule bipolaire.





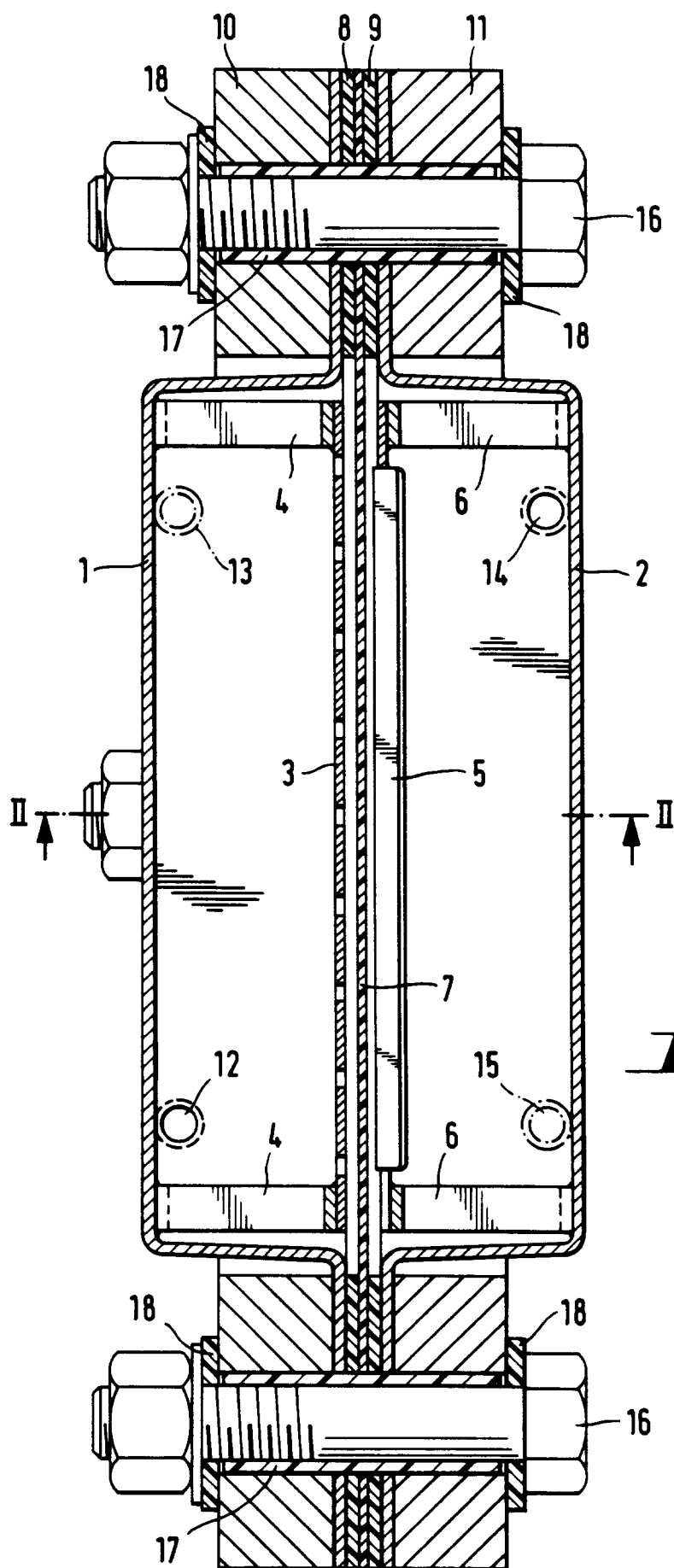


Fig. 3

