



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.07.75 (P. 182052)

Pierwszeństwo: 15.07.74 Szwecja

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 15.07.1981

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² H01M 8/06
H01M 8/22

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: AB S.T. Powercell, Helsingborg (Szwecja)

Sposób prowadzenia procesu galwanicznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia procesu galwanicznego a bardziej szczegółowo usprawnienie pracy elementarnego ogniwa galwanicznego drogą eliminowania międzyfazowych powierzchni granicznych, które powodują hamowanie reakcji na elektrodach lub pasywują elektrody.

Z ogniwami galwanicznymi zawierającymi elektrodę z metalu często wiążą się problemy polegające na tym, że produkty reakcji powstające wskutek zachodzącego na elektrodzie procesu są strącane lub pozostają na elektrodzie, na przykład tlenki lub wodorotlenki metali, na skutek czego elektroda staje się bierna i efektywność ogniwa zostaje zmniejszona.

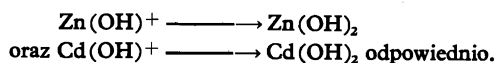
Często poważnym problemem, w ogniwach metal/powietrze lub metal/tlen, w których anoda jest wykonana z żelaza, a elektrolit jest roztworem zasadowym takim jak roztwór NaOH lub KOH jest fakt, że jony żelaza wytworzone na anodzie są strącane lub pozostają na anodzie w formie pokrycia, które zmniejsza lub zupełnie wstrzymuje ciągłość pracy anody.

Dlatego kwestią o dużym znaczeniu jest zapobieganie w odpowiedni sposób wytwarzaniu się powyższego pokrycia na elektrodzie, aby tą drogą zapewnić trwałe i skuteczne działanie elektrody.

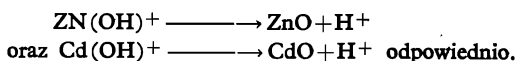
Odnosnie mechanizmu tworzenia się na elektrodzie powłoki pasywującej wiadomo, w niektórych prostych przypadkach, takich jak anody cynkowe czy kadmowe w elektrolicie zasadowym, że metal podczas reakcji na elektrodzie zostaje rozpuszczony zanim zostanie wytrącony w formie pokrycia inhibitującego reakcję. Pośred-

2

nie formy powstające na anodzie w postaci $Zn(OH)^+$ i $Cd(OH)^+$ mogą kontynuować reakcję z OH^- jak następuje:



Wstrzymanie reakcji zachodzi jedynie wówczas, gdy zostanie przekroczona zdolność rozpuszczania produktu, to jest odpowiedniego wodorotlenku metalu. Pośrednie formy mogą także dawać pasywującą elektrodę tlenek zgodnie z równaniem:



Jeśli zdolność rozpuszczania jest umiarkowanie przekroczona, to znaczy przy małym przesyleniu, prędkość strącania wzrasta ze wzrostem tego przesylenia. Przy dużych przesyleniach prędkość powstawania zarodków krystalizacji jest porównywalna z prędkością ich wzrostu i strącanie zostaje wstrzymane. Jest to normalne dla wodorotlenków posiadających niską zdolność rozpuszczalności.

Każda metoda, która przy małym przesyleniu prowadzi do spadku stężenia takich pośredniczących, wodorotlenkowych form, pociąga za sobą mniejsze niebezpieczeństwo strącania na powierzchni elektrody. Jednakże przy wysokich przesyleniach spadek stężenia pociąga za sobą wzrost prędkości strącania. W przypadku cynku i kadmu formowanie się pokrycia wstrzymującego reakcję na anodzie przez strącanie likwidowane jest przez

energiczne mieszanie, a przez ciągle podawanie przepływającego świeżego elektrolitu zapobiega się całkowicie inhibitowaniu pracy elektrody.

Dla większości innych metali, łącznie z żelazem, ten prosty sposób jest nie wystarczający do wyeliminowania czynników hamujących reakcję z uwagi na tworzenie się wspomnianych powłok. Oprócz tego pasywacja występuje już, zanim ogniwo galwaniczne zostanie uruchomione. Różnica może być powodowana dużo niższą rozpuszczalnością produktu lub faktem, iż mechanizmy reakcji rozpuszczania i pasywacji omawianych metali są odmienne niż dla cynku i kadmu. W istocie pasywujące powłoki na elektrodach żelaznych lub z innych metali, które uzyskują pasywujące powłoki podobne do takiego jak żelazo, nie mogą być wyeliminowane w ten sam prosty sposób jak to opisano powyżej dla cynku i kadmu. Dotychczas, o ile wiadomo, żadne proste i skuteczne rozwiązanie nie zostało znalezione dla przezwyciężenia tych trudności.

Innym problemem związanym z ogniwami metal/powietrze lub metal/tlen, jest trudność dostarczania powietrza lub tlenu do katody. W konwencjonalnych elektrodach tego typu powietrze jest zwykle dostarczane do katody pod ciśnieniem tak, aby tlen był redukowany w obecności katalizatora przy tworzeniu się jonów wodorotlenkowych, w elektrolicie. Efektywność redukcji tlenu na katodzie, to znaczy reakcji katodowej, była ograniczona przy wysokich gęstościach prądu przez szybkość z którą tlen był zdolny dyfundować do czynnej powierzchni katody, to jest szybkość przenoszenia tlenu. Przenoszenie tlenu i reakcja katodowa były hamowane w skutek tego, iż tlen obecny był w fazie gazowej, podczas gdy elektrolit stanowił fazę ciekłą, a elektroda ciałem stałym. Dla poprawienia reakcji katodowej pożądane jest bardziej efektywne przenoszenie tlenu poprzez zwiększony przepływ tlenu, na przykład zwiększoną prędkość dopływu tlenu lub zwiększone stężenie dostarczanego tlenu.

Dalszym istotnym problemem nieodłącznie związanym z elektrodami tlenowymi dla ogniw metal/powietrze jest ich skomplikowana budowa, która w zasadniczym stopniu jest powodowana faktem, że redukcja tlenu w reakcji katodowej jest reakcją trzyczłonową (tlen gazowy, elektrolit ciekły i elektroda ciałem stałym) i ta trzyczłonowa powierzchnia graniczna musi być trwale utrzymywana.

Na ogół konwencjonalne tlenowe katody są porowate, przy czym pory posiadają dokładnie dobrane wymiary i ponadto powierzchnie elektrod są wykonane jako hydrofobowe przynajmniej po stronie gazowej i/lub na stronę gazową jest przyłożone przeciwcisnienie. Takie katody tlenowe są trudne i drogie w produkcji. Mogłyby one być znacznie prostsze i sprawniejszej, jeśli tlen mógłby być podawany w postaci rozpuszczonej w cieczy, w którym to przypadku nie byłoby konieczności utrzymywania powierzchni granicznej między trzema fazami. Ponadto zostałyby wyeliminowane inne problemy, takie jak obecność azotu z powietrza, który oddziałuje negatywnie na katalizator w konwencjonalnych katodach tlenowych.

Jak z powyższego wynika istnieją zasadnicze problemy związane zarówno z pasywującymi powłokami elektrod żelaznych jak i z doprowadzeniem tlenu do elektrod tlenowych. Obydwa te problemy wynikają z istnienia międzyfazowych powierzchni granicznych pasywujących elektrody lub inhibitujących reakcje na elektrodach.

Celem wynalazku było wyeliminowanie takich międzyfazowych powierzchni granicznych. Cel ten zrealizowa-

no przez kompleksowanie za pomocą domieszki czynników kompleksujących, substancji która zwiększa pasywujące międzyfazowe powierzchnie graniczne i przez rozpuszczenie tej substancji.

Bardziej szczegółowo wynalazek dotyczy sposobu prowadzenia procesu galwanicznego przy użyciu ogniwa galwanicznego składającego się z elektrolitu i dwóch elektrod stanowiących anodę i katodę połączonych ze sobą zewnętrznym obwodem do odprowadzania energii elektrycznej przy czym międzyfazowe powierzchnie graniczne pojawiające się na przynajmniej jednej z elektrod, wstrzymują pracę elektrody. Według wynalazku kontaktuje się elektrodę z pierwszym środkiem kompleksującym, który podczas pracy zdolny jest przynajmniej częściowo rozpuścić powłokę zawierającą produkt reakcji hamujący pracę elektrody oraz kontaktuje się elektrodę z drugim środkiem kompleksującym, posiadającym właściwości do odwracalnego rozpuszczenia materiału czynnego podczas pracy ogniwa, gdy się tworzą międzyfazowe powierzchnie graniczne w skutek niejednorodnych dawek materiału czynnego na elektrodzie.

W sposobie według wynalazku używa się odpowiednie anody do prowadzenia procesu galwanicznego. Anoda taka mająca postać porowatej elektrody z przewodnika prądu elektrycznego, składa się z części przedniej i tylnej, przy czym przednią część kontaktuje się z elektrolitem w komorze elektrolitu, podczas gdy tylna część jest wyposażona w materiał czynny, zużywany na anodzie w ciągu procesu, a utrzymywany w stanie przylegania do elektrody przez siły magnetyczne. Pomijając korzyści płynące z takiego zamocowania materiału czynnego anody do elektrody jest jeszcze jedna szczególna korzyść wynikająca z umieszczenia materiału czynnego anody na części tylnej elektrody — wyeliminowanie niebezpieczeństwa powstania zwarc, które stanowią istotny problem, gdy materiał czynny jest umieszczony po stronie przedniej, zwłaszcza gdy anoda i katoda są oddalone od siebie na małą odległość.

W korzystnym wykonaniu, materiał czynny anody stanowi żelazo, a pory ciała mają takie wymiary, by nie pozwalały na przejście materiału czynnego anody, lecz pozwalały na przejście elektrolitu i jonów kompleksowych materiału czynnego anody.

Pierwszy środek kompleksujący dostarczany jest do anody celem utworzenia związku kompleksowego z produktem reakcji utworzonego w procesie elektrodowym pasywującym anodę. Podobnie drugi środek kompleksujący materiał czynny katody (tlen) jest podawany na katodę, na przykład w ogniwie metal/powietrze lub metal/tlen. Według wynalazku tlen jest wiązany chemicznie i doprowadzany do formy rozpuszczalnej za pomocą odpowiedniego środka kompleksującego, który selektywnie rozpuszcza tlen z powietrza, tak że tlen jest dostarczany do katody w fazie ciekłej rozpuszczony w środku kompleksującym lub w ciekłej mieszaninie zawierającej środek kompleksujący. Na katodzie tlen jest ponownie uwalniany ze środka kompleksującego i podlega zwykłym reakcjom elektrodowym. Przez spowodowanie stanu aby ciecz zawierająca rozpuszczony tlen przepływała wokół lub korzystniej przez katodę, dyfuzja lub przenoszenie tlenu do czynnej powierzchni katody są znacznie usprawnione w porównaniu z konwencjonalnymi katodami tlenowymi, gdzie przenoszenie tlenu odbywa się jedynie drogą dyfuzji i nie występuje przepływ tlenu.

Przepływ cieczy w procesie według wynalazku ułatwia również transport jonów OH^- od katody.

Ponadto wynalazek pozwala na stosowanie katody o prostszej konstrukcji niż stosowane dotychczas, ponieważ na katodzie nie wystąpią trzy różne fazy lecz tylko dwie fazy (faza ciekła i stała). Przejście od fazy (powietrze) posiadającej materiał czynny (tlen) do czynnej powierzchni elektrody będzie łatwiejsze do uzyskania. Wreszcie, wynalazek daje także tę korzyść, że szkodliwe substancje jak azot, mogą być odseparowane przez środek kompleksujący rozpuszczający jedynie tlen.

Sz szczególnie korzystnymi materiałami czynnymi są żelazo i tlen, ale rozwiązanie nie jest ograniczone do tych materiałów, ponieważ również odpowiednio są inne materiały czynne. Środek kompleksujący musi być oczywiście dobrany do materiału czynnego użytego w każdym poszczególnym przypadku, przy czym takie odpowiednie środki kompleksujące są znane specjalistom bez konieczności podania jakiejś obszernej listy tych środków.

Korzystnie żelazo jako materiał czynny może w całości lub częściowo tworzyć anodę. Termin materiał czynny należy rozumieć w ten sposób, że żelazo oznacza materiał zużywany w procesie. Dlatego też anoda może być dla przykładu z innego przewodzącego prąd materiału np. z innego metalu i pokryta materiałem czynnym. Korpus elektrody nie bierze właściwie udziału w reakcji, lecz jedynie służy do podtrzymania materiału czynnego, to jest żelaza, i do odprowadzenia dzięki swej elektrycznej przewodności elektronów uwalnianych podczas reakcji elektrodowej. W odbywającym się procesie żelazo przechodzi w stan zjonizowany.

Jony żelaza według wynalazku tworzą związek kompleksowy ze środkiem kompleksującym odpowiednim dla żelaza, korzystnie takim jak kwas etylenodwuamino-czterooctowy (EDTA).

Jako przykłady innych nadających się do zastosowania środków kompleksujących można wymienić: cyjanek (CN^-), tiocyjanek (SCN^-), cytrynian, nitrylotrójoctan, amoniak, kwas etyleno-dwuamino-czteropropionowy lub kwas dwuetyleno-trójamino-pięciooctowy.

W szczególnie korzystnym wykonaniu anoda stanowi część ogniwa metal (powietrze lub metal) tlen, które obok anody posiada komorę elektrolitu zawierającą elektrolit, a katoda lub elektroda tlenowa posiadająca dobrą przewodność elektryczną i porowatość ciała zaopatrzone jest w powietrze lub tlen po stronie przeciwnej do komory elektrolitu.

Jako przykłady odpowiednich środków kompleksujących materiał czynny na katodzie mogą być stosowane jedno- lub wielopierścieniowe związki aromatyczne z dwoma lub większą ilością atomów donorów elektronów w pierścieniach lub w grupach funkcyjnych związanych z pierścieniami, takie jak hydroksychinoliny, wielowartościowe fenole, aminofenole lub produkty ich utleniania. Wśród wielowartościowych fenoli należy wymienić zwłaszcza hydrochinon, pirokatechinę, pirogalol lub produkty ich utleniania. Także odpowiednie są związki niearomatyczne, które tworzą odwracalne połączenia z tlenem.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniiony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schematycznie ogniwo metal/powietrze, fig. 2 — napięcie w funkcji gęstości prądu, fig. 3 — gęstość prądu jako funkcję stężenia roztworu przy różnych zawartościach środka kompleksującego.

Pokazane ogniwo metal/powietrze zawiera anodę 1 i katodę 2, które są wzajemnie połączone przez przewód elektryczny 3 posiadający opornik 4, który pobiera energię elektryczną wytwarzaną w ogniwie. Elektrody są wzajemnie oddalone od siebie na wielkość komory 5 elektrolitu. Po podaniu środka kompleksującego tylko na anodę, elektroda tlenowa stanowiła konwencjonalną elektrodę tlenową utworzoną w postaci porowatej płyty ze spieku niklu i srebra. Anoda składa się z masy elektrodowej uformowanej z porowatej płyty srebrnej 6, która na powierzchni swojej strony odległej od komory elektrolitu, zawierała proszek żelaza 7, który stanowił materiał czynny elektrody. Proszek żelazny był utrzymywany na elektrodzie magnetycznie przez elektromagnes (nie pokazany), umieszczony na tylnej stronie elektrody tlenowej. Odpowiedni wymiar porów w płycie srebrnej jest tu trudny do uzyskania, aby nie był on zbyt duży i nie pozwolił na swobodne przemieszczanie się proszku żelaza. Jako elektrolit zastosowano 4 molowy roztwór wodorotlenku potasu.

W przedstawionym urządzeniu wykonano próbę, początkowo bez stosowania środka kompleksującego, a więc nie według wynalazku. Elektrolityczna komora 5 została wypełniona roztworem elektrolitu, a świeży roztwór elektrolitu w postaci 4 molowego roztworu wodorotlenku potasu był nieprzerwanie podawany do komory elektrolitu na tę bardziej oddaloną stronę anody od komory elektrolitu, jak to zaznaczono strzałką 8 (fig. 1). Jednocześnie odpowiednia ilość roztworu elektrolitu była wycofywana z komory elektrolitu. Świeży roztwór elektrolitu najpierw przechodził przez warstwę proszku żelaza, a następnie przez porowatą anodę, po czym był on wprowadzany do komory elektrolitu. W tym samym czasie elektroda tlenowa połączona z anodą była zasilana powietrzem, jak to zaznaczono strzałką 9. W ten sposób na elektrodzie tlenowej tworzyły się jony wodorotlenkowe. Z powodu zasadowego środowiska jony żelaza wytwarzały wodorotlenek na anodzie i ogniwo nie pracowało zadawalająco.

Następnie próbę powtórzono zgodnie z wynalazkiem, jak opisano powyżej, lecz z tą różnicą iż świeży roztwór elektrolitu podawany do komory elektrolitu był wcześniej mieszany z 50 g EDTA na litr roztworu. Roztwór elektrolitu przejmował jony żelaza utworzone podczas reakcji elektrodowej w formie związków kompleksowych z EDTA, tak że nie występowało wytrącanie na metalowej anodzie. Kompleksowe związki z jonami żelaza przechodziły bez przeszkód przez porowatą anodę i były wprowadzane do komory elektrolitu i jedynie w tej komorze żelazo wytrącało się w formie hydratów tlenku żelaza. Ponieważ wytrącanie odbywało się w całej objętości roztworu, nie było wytrąceń na anodzie, a wytrącony produkt był łatwo usuwany wraz z elektrolitem z komory elektrolitu. Stwierdzono także, że wytrącony hydrat tlenku żelaza był ferromagnetykiem, dlatego też mógł on być łatwo usuwany z roztworem elektrolitu magnetycznie. Wyniki uzyskane podczas eksperymentu podano w tablicy.

Tablica

temperatura (°C)	gęstość prądu (mA/cm ²)	napięcie ogniwa (mV)
70	300	0
70	100	500

W alternatywnym rozwiązaniu powyższa anoda może być zastąpiona przez inne typy, w których korpus elektrody stanowi np. perforowaną lub porowatą płytę z innego materiału, przykładowo spiekaną płytę z magnetycznego tlenku żelaza i tlenku baru, wyposażoną w warstwę przewodzącą prąd elektryczny. Pozwala to na wyeliminowanie wyżej wspomnianego oddzielnego elektromagnesu, zaś proszek żelazny jest utrzymywany na elektrodzie na skutek samonamagnesowania.

W rozwiązaniu opisanym powyżej czynny materiał anody jest proszkiem żelaza umieszczonym na powierzchni elektrody, która to powierzchnia jest po przeciwnej stronie niż komora elektrolitu. Nie jest to jednak koniecznym, ponieważ proszek żelaza może być umieszczony na powierzchni elektrody, zwróconej do komory elektrolitu.

Ponadto powyżej opisano urządzenie, które składa się z pojedynczego ogniwa, lecz dla celów praktycznych urządzenie korzystnie wyposażone jest w elektrody podwójnego działania, to znaczy anoda ma korpus elektrody także po drugiej stronie proszku żelaznego, przy czym elektroda ta skierowana jest do następnej komory elektrolitu.

W podobny sposób elektroda tlenowa jest wyposażona w dalszą porowatą płytę ze spieku niklu i srebra, która skierowana jest do trzeciej komory elektrolitu. Tym prostym sposobem może być wykonana bateria ogniw. W takiej baterii powietrze jest dostarczane do elektrod tlenowych w przestrzeń pomiędzy porowatymi spiekаныmi płytami z niklu i srebra, podczas gdy roztwór elektrolitu i środek kompleksujący są podawane na proszek żelaza w przestrzeń pomiędzy porowatymi ciałami elektrod.

Jeśli materiał czynny, to znaczy proszek żelaza, zostanie zużyty, to nowy proszek żelaza może być dostarczony do korpusu elektrod i magnetycznie na nich przytrzymany. Szczegółowy układ tak pracujący, jest wyczerpująco opisany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr. 3,811,952. Ponieważ ogniwo może być również w postaci baterii, w której metalowa elektroda została wypełniona wcześniej proszkiem żelaza i wystarczającą ilością środka kompleksującego do związania jonów żelaza tworzonych z proszku żelaza, nie występuje konieczność ciągłego dostarczania do ogniwa roztworu elektrolitu, środka kompleksującego i/lub materiału czynnego.

W następnej próbie badano wpływ stężenia roztworu i stężenia środka kompleksującego na ogniwo metal/powietrze. Ogniwo składało się z anody w postaci porowatej, spiekanej płyty srebrnej z perforowanym magnesem z tlenku żelaza i tlenku baru, przy czym proszek żelazny był utrzymywany siłami magnetycznymi na powierzchni anody po stronie przeciwnej od komory elektrolitu. Katoda była wykonana ze spiekanej płyty z niklu i srebra. Na powierzchni katody bardziej odległą od komory elektrolitu było podawane powietrze pod ciśnieniem 0,1 do 0,5 atm. Zarówno anoda jak i katoda miały powierzchnie po 2 cm². Elektrolitem był KOH ze zmienną domieszką EDTA jako środka kompleksującego. Elektrolit miał możliwość przenikać przez ogniwo z szybkością przepływu 20 ml na minutę. Ogniwo było umieszczone w podgrzewanym pojemniku dla utrzymywania stałej temperatury równej 50°C. Krzywą napięcia prądu anody mierzono w porównaniu do elektrody odniesienia (elektroda kalomelowa).

Fig. 2 przedstawia krzywą napięcia prądu przy różnych stężeniach środka kompleksującego EDTA. Z fig. 2 wynika, że krzywa napięcia prądu przy zwiększonym stężeniu EDTA najpierw podnosiła się do osiągnięcia wartości optymalnej przy około 5 g EDTA na 100 ml elektrolitu (5 moli KOH). Później gęstość prądu ogniwa zmniejszała się przy określonym napięciu po dalszym zwiększaniu domieszki EDTA, tak że przy 50 g EDTA na 100 ml elektrolitu wartość gęstości prądu przy określonym napięciu jest mniejsza niż przy domieszce 2 g EDTA na 100 ml elektrolitu. Jest oczywistym, że w tych warunkach jest pewne optimum stężenia EDTA w zakresie 5+10 g EDTA na 100 ml elektrolitu.

Fig. 3 przedstawia gęstość prądu w funkcji stężenia elektrolitu przy różnych stężeniach środka kompleksującego (EDTA). Najniższa krzywa przedstawia parametry bez jakiegokolwiek domieszki środka kompleksującego. Następne krzywe pokazują, że wzrost stężenia EDTA daje wzrost gęstości prądu aż do stężenia około 5+10 g EDTA na 100 ml elektrolitu. Przy dalszym wzroście stężenia EDTA gęstość prądu znowu opada, tak że przy stężeniu 50 g EDTA na 100 ml elektrolitu uzyskuje się względnie niskie gęstości prądu. Są one mimo wszystko wyższe niż wartości uzyskane bez jakiegokolwiek domieszki środka kompleksującego.

Ponadto z fig. 3 wynika, że gęstość prądu wykazuje stosunkowo silną zależność od stężenia elektrolitu. Zależności tej nie zauważa się przy braku środka kompleksującego. Natomiast gęstość prądu przy optymalnej domieszce środka kompleksującego, to jest około 5+10 g na 100 ml, zmienia się znacznie o około 125 mA/cm² przy zmieniających się stężeniach elektrolitu. Z krzywych wynika, że optymalna wartość stężenia elektrolitu leży w granicach 5 moli KOH na 1 litr roztworu.

Wreszcie wykonano próbę dla zbadania rezultatu dostarczania środka kompleksującego do elektrody tlenowej. W próbie tej zastosowano powyższe urządzenie i elektrolit w postaci roztworu 5 molowego KOH, do którego było dodane 5 g EDTA na 100 ml elektrolitu. Zamiast dostarczać powietrze pod ciśnieniem do elektrody tlenowej na jej powierzchnię bardziej odległą od komory elektrolitu, był na nią podawany wyżej wymieniony elektrolit. Elektrolit ten był zmieszany z pirogalem zwanym z tlenem. Zatem podawany tlen był związany w fazę ciekłą, a nie był w fazie gazowej. W tych warunkach została uzyskana zadawalająca praca ogniwa. Najlepszy rezultat uzyskano przy zastosowaniu porowatej katody, gdzie utleniony elektrolit ma możliwość przedostawać się przez elektrodę.

Jako czynnik wiążący tlen przy zastosowaniu grafitowej katody była także badana pirokatechina, która dała wyższe wartości prądu zwarciovego niż pirogalol. Hydrochinon i kwas askorbinowy zajęły pośrednie miejsce.

W wyżej przytoczonym przykładzie wykonania wynalazku, gdzie żelazo było użyte jako materiał czynny na anodzie, związane w związek kompleksowy w procesie elektrodowym żelazo było strącane do elektrolitu w formie magnetycznych hydratów tlenku żelaza, które następnie mogą być oddzielone od elektrolitu i usunięte w sposób opisany poniżej.

Jak pokazano na fig. 1, elektrolit zawierający magnetyczne hydraty tlenków żelaza, strącone podczas procesu, jest odciągany z ogniwa do pojemnika 10. Gdy roztwór elektrolitu osiągnie pojemnik 10, wówczas magnetyczny hydrat tlenku żelaza jest oddzielany za pomocą magnesów

11. Jeśli strącanie hydratu byłoby niecałkowite, to roztwór w pojemniku zostałby dla uniknięcia tego wzbogacony kryształami magnetycznego tlenku żelaza, korzystnie przy wstrząsaniu roztworem. Gdy wszystkie tlenki żelaza zostaną oddzielony z roztworu, wówczas oczyszczony roztwór jest usuwany z pojemnika i może, jeśli się tego wymaga, być zawrócony do ogniwa metal/powietrze, jak na fig. 1.

Należy ponadto wspomnieć, że podczas oddzielania w pojemniku 10 stopniowo wzrastający poziom hydratu tlenku żelaza będzie działał następnie jako filtr dla zanieczyszczonego elektrolitu napływającego do pojemnika, dzięki czemu oczyszczanie elektrolitu będzie bardziej efektywne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia procesu galwanicznego przy użyciu ogniwa galwanicznego składającego się z elektrolitu i dwóch elektrod stanowiących anodę i katodę, które są połączone ze sobą za pomocą obwodu zewnętrznego do odprowadzania energii elektrycznej i w którym na co najmniej jednej z elektrod tworzy się międzyfazowa powierzchnia graniczna, która inhibituje działanie elektrody, **znamienny tym**, że elektrodę, na której tworzy się międzyfazowa powierzchnia graniczna przez pokrycie jej inhibitującym działaniem elektrody produktem elektrodowym powstałym w trakcie jej pracy, kontaktuje się z pierwszym środkiem kompleksującym, który w trakcie pracy, zdolny jest rozpuścić pokrycie inhibitujące działanie elektrody i kontaktuje się elektrodę, na której powstają międzyfazowe powierzchnie graniczne podczas heterogenicznego wprowadzania zużywanego na elektrodzie materiału aktywnego, z drugim środkiem kompleksującym, zdolnym w trakcie pracy do odwracalnego rozpuszczania materiału aktywnego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że anodę kontaktuje się z pierwszym środkiem kompleksującym zdolnym do zwiększania rozpuszczalności produktu powstającego z reakcji na anodzie.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako pierwszy środek kompleksujący stosuje się środek, który wiąże jony metalu zawarte w pokryciu inhibitującym pracę anody.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako pierwszy środek kompleksujący stosuje się związek z grupy cyjanów, tiocyjanów, cytrynianów, nitylotrójoctanu, amoniaku, kwasu etylenu — dwuamino-czterooctowego, kwasu etylenu-dwuamino-czteropropionowego i kwasu dwuetyleno-trójamino-pięciooctowego.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako pierwszy środek kompleksujący stosuje się kwas etylenu-dwuamino-czterooctowy.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się anodę, w której materiał aktywny stanowi żelazo, zwłaszcza pod postacią proszku żelaza, który przetwarzają się podczas procesu anodowego w jony żelaza związane chemicznie w związek kompleksowy.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że związane jony żelaza strąca się w postaci magnetycznego hydratu tlenku żelaza i oddziela magnetycznie od elektrolitu.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że stosuje się elektrolit, który zawiera hydrat tlenku żelaza wskutek strącania się tego ostatniego.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że hydrat tlenku żelaza oddziela się za pomocą filtrowania elektrolitu przez złożę zawierające magnetyczny hydrat tlenku żelaza.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że materiał czynny anody utrzymuje się na anodzie magnetycznie.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się anodę z porowatego materiału magnetycznego będącego przewodnikiem prądu elektrycznego, która posiada część przednią i tylną, przy czym część przednią kontaktuje się z elektrolitem w komorze elektrolitu, podczas gdy na części tylnej umieszcza się materiał czynny anody, przy czym pierwszy środek kompleksujący dostarcza się do materiału czynnego na tylną część anody.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że jako katodę stosuje się porowatą, przewodzącą prąd elektryczny elektrodę z częścią przednią i tylną, przy czym część przednią umieszcza się w kontakcie z elektrolitem w komorze elektrolitu, podczas gdy elektrolit w tym samym czasie odciąga się z komory elektrolitu.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że katodę wprowadza się w kontakt z drugim środkiem kompleksującym.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że jako drugi środek kompleksujący stosuje się związek z grupy związków chemicznych posiadających zdolność odwracalnego wiązania tlenu.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że jako drugi środek kompleksujący stosuje się związek z grupy mono- lub wielopierścieniowych związków aromatycznych posiadających dwa lub więcej atomów donorów elektronów w pierścieniach lub w grupach funkcyjnych związanych z pierścieniami.

16. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że drugi środek kompleksujący dobiera się z grupy hydroksychinolini, wielowartościowych fenoli, aminofenoli lub produktów ich utleniania.

17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że jako wielowartościowe fenole stosuje się hydrochinon, pirokatechinę, pirogalol lub produkty ich utleniania.

FIG 1

