



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 717 791 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

29.04.1998 Patentblatt 1998/18

(21) Anmeldenummer: 94925304.1

(22) Anmeldetag: 07.09.1994

(51) Int Cl. 6: C25B 15/00, C25B 9/00

(86) Internationale Anmeldenummer:  
PCT/AT94/00125

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
WO 95/07374 (16.03.1995 Gazette 1995/12)

(54) **ELECTROLYSEZELLE MIT TEILELEKTRODEN UND ZUMINDEST EINER GEGENPOLIGEN GEGENELEKTRODE**

ELECTROLYTIC CELL WITH MULTIPLE PARTIAL ELECTRODES AND AT LEAST ONE ANTIPOLE COUNTER-ELECTRODE

CELLULE D'ELECTROLYSE A PLUSIEURS ELECTRODES PARTIELLES ET COMPRENANT AU MOINS UNE CONTRE-ELECTRODE A OPPOSITION DE POLARITE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT CH DE ES FR GB IT LI SE

(30) Priorität: 08.09.1993 AT 1814/93

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
26.06.1996 Patentblatt 1996/26

(73) Patentinhaber: Verein zur Förderung der Forschung und Entwicklung in der Textilwirtschaft A-6800 Feldkirch (AT)

(72) Erfinder:

- BECHTOLD, Thomas  
A-6850 Dornbirn (AT)
- BURTSCHER, Eduard  
A-6700 Bludenz (AT)

• BOBLETER, Ortwin  
A-6020 Innsbruck (AT)

(74) Vertreter: Torggler, Paul, Dr. et al  
Wilhelm-Greil-Strasse 16  
6020 Innsbruck (AT)

(56) Entgegenhaltungen:  
US-A- 3 600 286 US-A- 4 619 749  
  
• PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 25 (C-1017) 18. Januar 1993 & JP,A,04 247 892 (JAPAN ATOM ENERGY RES INST) 3. September 1992

### Bemerkungen:

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

EP 0 717 791 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 betrifft eine Elektrolysezelle gemäß Oberbegriff des Anspruchs 1.

5 Eine Elektrolysezelle kann als chemischer Reaktor bezeichnet werden, in dem unter Zufuhr von elektrischer Energie an den Elektrodenoberflächen energieverbrauchende chemische Reaktionen stattfinden.

Mit dem Stromfluß durch die Zelle werden die Ladungsträger zu den Elektrodenoberflächen transportiert, wo nach ihrem Durchtritt durch die Doppelschicht mit den Elektrodenreaktionen der eigentliche chemische Umsatz abläuft. Die 10 nach der Gesamtreaktion ("Zellreaktion") umgesetzte Stoffmenge ergibt sich nach dem Gesetz von Faraday und ist damit direkt von Elektrolysedauer und Strom abhängig. Die Stromdichte ist damit ebenfalls ein Maß für die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion.

Die maximale Strombelastung einer Zelle wird durch die Geschwindigkeit der Wanderung der Ionen im elektrischen Feld und die Diffusion der Ionen in der Diffusionsschicht an der Elektrode begrenzt. Erhöht man die Stromdichte einer elektrochemischen Zelle stetig, so erreicht man schließlich einen Punkt, bei dem die Reaktion diffusionskontrolliert abläuft, d. h. die Geschwindigkeit der erwünschten elektrochemischen Reaktion wird durch Transportphänomene an der Elektrode begrenzt und kann durch eine weitere Erhöhung des Elektrodenpotentials / der Zellspannung nicht mehr erhöht werden. Die erreichbare maximale Stromdichte wird Grenzstromdichte genannt. Diese Grenzstromdichte hängt unter anderem ab von: Konzentration der elektroaktiven Spezies im Elektrolyten, Diffusionskoeffizient der elektroaktiven Spezies (Edukte, Produkte), Dicke der Diffusionsgrenzschicht, Elektrolytumwälzung.

Bei direkten technischen Elektrolyseverfahren wird versucht, die umzusetzende Spezies in möglichst großer Konzentration anzubieten, um hohe Stromdichten zu erzielen. Dementsprechend erreichen technische Grundstoffproduktionsverfahren (z. B. Chlor-Alkalielektrolyse, Chloratherstellung, Wasserstoffperoxidherstellung, Permanganatherstellung, Fluorherstellung) Stromdichten von 1 kA/m<sup>2</sup> (100 mA/cm<sup>2</sup>) und höher.

Bei zahlreichen Elektrolyseprozessen (z. B. indirekte elektrolytische Oxidation / Reduktion, Abwasserbehandlung, verschiedene präparative Einsatzgebiete) können die eingesetzten Elektroden nur mit verhältnismäßig geringer Stromdichte betrieben werden (z. B. 0.5-1 mA/cm<sup>2</sup>). Die Ursache dafür liegt in der Begrenzung der Umsatzgeschwindigkeit an der Elektrodenoberfläche durch Transportphänomene (diffusionskontrollierte Umsetzung). Da die umzusetzende Spezies häufig in verhältnismäßig geringer Konzentration vorliegt, eine Erhöhung der Konzentrationen durch die experimentellen Arbeitsbedingungen / Rahmenbedingungen nicht möglich ist und die Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit durch eine Erhöhung des Arbeitspotentials der Arbeitselektroden bei diffusionskontrollierten Prozessen nicht mehr gelingt, kann eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute einer Elektrolysezelle praktisch nur mehr auf konstruktivem Wege erreicht werden. Häufig ist bei indirekten elektrochemischen Verfahren die Einhaltung eines verhältnismäßig schmalen Potentialbereiches erforderlich, da ansonsten unerwünschte Nebeneffekte (Wasserzerersetzung, Nebenreaktionen) eintreten, die in günstigem Falle lediglich zu einer Senkung der Stromausbeute führen.

35 Da bei den meisten Elektrolyseprozessen die Raum-Zeit-Ausbeute nur durch die Reaktion an einer der beiden Elektroden begrenzt wird, sind besondere Maßnahmen zur Steigerung des Elektrodenumsatzes üblicherweise nur an einer der beiden Elektroden erforderlich, grundsätzlich jedoch an beiden Elektroden möglich.

Zahlreiche konstruktive Lösungen zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute und zur Steigerung der wirksamen Elektrodenfläche sind in der Fach- und Patentliteratur vorgeschlagen worden.

40 Ausgehend von Elektrolysezellen mit massiven Platten-Elektroden in verschiedensten geometrischen Anordnungen (parallel, zylindrisch, gerollt; ungerührte, durchströmte Zellen), wurden auch Zellen mit dreidimensionalen Elektroden vorgeschlagen, wobei diese Elektroden ohne Elektrolytumwälzung, angeströmt oder durchströmt betrieben werden können. Dreidimensionale Elektroden können z. B. aus Lochblechen, Sieben, Netzen, Drähten, Sinterplatten aufgebaut werden. Auch der Einsatz von Schütt-Elektroden (Festbett-Elektroden, Wirbelbett-Elektroden) ist beschrieben worden.

45 Der Vorteil der Verwendung dreidimensionaler Elektroden liegt in der wesentlich erhöhten wirksamen Elektrodenfläche, da das (poröse) Material auch bis zu einer bestimmten Elektrodentiefe elektrochemisch wirksam ist. Diese Elektroden zeigen bei hohen Elektrolyseströmen geringe wirksame Bettiefe, da durch den Ohmschen Widerstand im Elektrolyten der Spannungsabfall in Lösung vergrößert wird, sodaß nur von einem geringem Teil der eingesetzten Elektrode die erforderliche Potentialhöhe relativ zum Elektrolyten erreicht wird.

50 Steigert man das Potential (Spannung) der Elektrode zur Hebung der Aktivität der entfernteren Bereiche der Elektrode, so wird gleichzeitig das Potential der vorderen Elektrodenbereiche zu stark angehoben, sodaß dort die bereits erwähnten unerwünschten Nebenreaktionen eintreten.

Erreicht eine dreidimensionale Elektrode daher die für einen Elektrodenprozeß charakteristische maximale wirksame Bettiefe, so ist eine weitere Anhebung der wirksamen Elektrodenfläche durch eine einfache Erhöhung der Elektroddicke nicht mehr möglich. Im Falle des in der Fachliteratur beschriebenen Beispiels der Eisen(III)Triethanolamin-Komplexe soll der Spannungsabfall im Elektrolyten bei Verwendung einer porösen Kathode innerhalb der verwendeten Kathode bei den oben genannten Konzentrationen (6 g/l (1.18.10<sup>-2</sup> mol/l) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 34 g/l (0.22 mol/l) Triethanolamin, 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge) nicht über 150 mV betragen, da ansonsten entweder der vordere (der Anode

zugewandte) Teil der Kathode bereits in den Bereich der Elektrolyt/Mediator-Zersetzung eintritt, oder der hintere (der Anode abgewandte) Teil der porösen Elektrode keine optimale elektrochemische Aktivität mehr besitzt und daher unwirksam wird oder sogar als bipolare Elektrode wirksam wird, was zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann.

Grundsätzlich hängt die mögliche Tiefe einer dreidimensionalen Elektrode von verschiedenen Faktoren ab:

- 5 Breite des zulässigen Arbeitsplateaus der Grenzstromdichte definiert durch das eingesetzte elektrochemische System;
- 10 Leitfähigkeit des Elektrolyten;
- 15 Elektrolytanteil in der porösen Elektrode (ein hoher Anteil an leitfähigem Elektrolyt in der Elektrode erlaubt die Ausnutzung einer höheren Bettiefe der Elektrode, da durch den verringerten Ohmschen Widerstand des Elektrolyten der Elektrolytspannungsabfall innerhalb der Elektrode verringert wird);
- 20 Stromdichte im Elektrolyten (je nach Höhe der Strombelastung im Elektrolyten und dessen Leitfähigkeit ergibt sich ein Spannungsabfall, sodaß die optimale Elektrodenbettiefe auch von der Stromdichte im Elektrolyten abhängt). Im Falle des Eisen(III)-Triethanolamin-Komplexes 6g/l (1.18.10<sup>-2</sup> mol/l) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 34 g/l (0.22 mol/l) Triethanolamin, 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge beträgt der wünschenswerte obere Grenzwert des Spannungsabfalls innerhalb der Elektrode 150 mV, bei Verwendung von 3 g/l (5.09.10<sup>-3</sup> mol/l) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 25 g/l (0.153 mol/l) Bicin (N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycin), 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge kann der Spannungsunterschied innerhalb der porösen Kathode 250 mV betragen;
- 25 Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten durch die Elektrode;
- 30 und schließlich
- 35 Diffusionskoeffizient und Konzentration der umzusetzenden Spezies.

Eine Vergrößerung der Anlagenleistung kann dementsprechend bei festgelegten Verfahrensbedingungen nach dem Stand der Technik lediglich durch eine Vergrößerung der Elektrodenansichtsfläche (Breite, Höhe) erreicht werden.

- 40 Dies hat eine zwangsweise Vergrößerung der je nach Prozeß erforderlichen Diaphragmafläche und der Fläche der Gegenelektrode zur Folge. Der Elektrolytinhalt der Elektrolysezelle und deren Baukosten steigen dadurch in nachteiligem Maße an.

Wie die WO-A-91/14026 zeigt, läßt sich eine Steigerung der wirksamen Elektroden-Bettiefe dadurch erreichen, daß statt einer dreidimensionalen Elektrode zwei oder mehrere hintereinander angeordnete Teilelektroden vorgesehen werden, welche mit unterschiedlicher Zellspannung (Spannung relativ zur Gegenelektrode) betrieben werden. Die Anhebung der Zellspannung für von der Gegenelektrode entferntere Teilelektroden ist nur in dem Maße erforderlich, wie der Spannungsabfall im Elektrolyten zu Differenzen in den Betriebsbedingungen der Teilelektroden führt. Damit läßt sich trotz des Spannungsabfalls im Elektrolyten an jeder Teilelektrode eine - bezogen auf den jeweils angrenzenden Elektrolyten - im wesentlichen gleiche Spannung erzielen, sodaß an jeder Teilelektrode optimale Elektrolysebedingungen herrschen. Es wird also verhindert, daß der Spannungsabfall im Elektrolyten zu Unterschieden zwischen anoden-zugewandter Seite der Kathode und Rückseite der Kathode bezogen auf den Elektrolyten außerhalb eines gunstigen Bereiches gerät, beispielsweise wesentlich höher als 150 mV (Triethanolamin-Komplexe) oder 250 mV (Bicin-Komplexe) wird und die anodenferneren Abschnitte der Kathode ihre Wirksamkeit verlieren oder als bipolare Elektroden wirksam werden bzw. die anodennäheren Teile den Potentialbereich der Elektrolytzersetzung erreichen.

- 45 Die Teilelektroden sind vom Elektrolyten durchströmbar aufgebaut, um auch den anodenferneren Teilelektroden einen elektrolytischen Kontakt zur Anode zu ermöglichen und zu verhindern, daß die anodennahen Teilelektroden in unerwünschter Weise als bipolare Elektroden wirksam werden.

Aufgabe der Erfindung ist, eine Elektrolysezelle der eingangs genannten Gattung bei hoher Raum-Zeit-Ausbeute konstruktiv einfach auszubilden.

- 50 45 Erfindungsgemäß wird dies durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst.

Die Dicke der Teilelektrode kann also in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit des Elektrolyten, der vorhandenen Stromdichte im Elektrolyten und dem zulässigen Spannungsunterschied zwischen Vorderseite und Rückseite der durchstrombaren Teilelektrode Optimal gewählt werden.

- 55 50 Weitere Vorteile und Einzelheiten der Erfindung werden in der nachstehenden Figurenbeschreibung näher erläutert.

Die Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer Elektrolysezelle nach dem Stand der Technik, die Fig. 2 zeigt den Verlauf der Stromdichte in Abhängigkeit von der zwischen der Elektrode und dem angrenzenden Elektrolyt herrschenden Spannung, die Fig. 3 zeigt schematisch den Aufbau eines Ausführungsbeispiels einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle, die Fig. 4 zeigt den Spannungsverlauf in einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle mit zwei Teilelektroden, die Fig. 5 zeigt eine teilweise weggebrochene Vorderansicht auf eine erfindungsgemäße Teilelektrode, die Fig. 6 einen Querschnitt durch diese Teilelektrode, die Fig. 7 bis 10 zeigen Ausführungsbeispiele für Spannungs- bzw. Stromversorgungen der einzelnen Teilelektroden einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle, die Fig. 11 zeigt den Aufbau eines alternativen Ausführungsbeispiels einer Teilelektrode aus gefalteten Siebgeweben, die Fig. 12 zeigt in

5 einem schematische Ausführungsbeispiel für die Dimensionierung von Teilelektroden relevante Größen, die Fig. 13 zeigt ein alternatives Ausführungsbeispiel, bei dem die Teilelektroden unterschiedliche Dicke aufweisen.

Fig. 1 zeigt auch schematisch den Spannungsabfall der angelegten Zellspannung in einer Elektrolysezelle nach dem Stand der Technik, welcher den verschiedenen Teilschritten des elektrochemischen Reaktionsablaufes zugeordnet ist.

Grundsätzlich teilt sich die für einen Elektrolyseprozeß erforderliche Gesamtspannung auf verschiedene Ohmsche Spannungsabfälle sowie auf Spannungsanteile zur Durchführung der Elektrodenreaktion auf. Die anzulegende Spannung ergibt sich als Summe aller Spannungsabfälle beim Betrieb der elektrochemischen Zelle.

10	(1)	$U_{ges}$	Zellenspannung (Elektrode gegenüber der Gegenelektrode)
15	(2)	$U_K$	Ohmscher Spannungsabfall in den Zuleitungen der Kathode einschließlich vorhandener Deckschichten bis zur Grenzschicht Elektrode/Elektrolyt
20	(3)	$U_A$	Ohmscher Spannungsabfall in den Zuleitungen der Anode einschließlich vorhandener Deckschichten bis zur Grenzschicht Elektrode/Elektrolyt
25	(4)	$U_{ZK}$	thermodynamische Zersetzungsspannungen an der Kathode zur Durchführung der elektrochemischen Reaktion
30	(5)	$U_{ZA}$	thermodynamische Zersetzungsspannungen an der Anode zur Durchführung der elektrochemischen Reaktion
35	(6)	$U_{PK}$	Polarisation und Überspannung in der Diffusionsgrenzschicht der Kathode
	(7)	$U_{PA}$	Polarisation und Überspannung in der Diffusionsgrenzschicht der Anode
	(8)	$U_{EK}$	Ohmscher Spannungsabfall des Elektrolyten im Katholyt
	(9)	$U_{EA}$	Ohmscher Spannungsabfall des Elektrolyten im Anolyt
	(10)	$U_D$	Ohmscher Spannungsabfall verursacht durch das Diaphragma

Wie bereits dargelegt, ist bei verschiedenen elektrochemischen Vorgängen eine genaue Einhaltung des Kathodenpotentials (entsprechend  $U_{ZK}$ ) bzw. Anodenpotentials ( $U_{ZA}$ ) jeweils gemessen gegenüber dem angrenzenden Elektrolyten erforderlich, um die Selektivität der Reaktion zu gewährleisten.

Nach dem Stand der Technik lassen sich Eisen(III)-Triethanolamin-Komplexe in wäßriger alkalischer Lösung als durch elektrochemische Reduktion regenerierbare Reduktionsmittel zur Reduktion von Farbstoffen einsetzen.

Fig. 2 zeigt als Beispiel den für die indirekte elektrochemische Reduktion von Eisen(II)-Triethanolamin-Komplexen in wäßriger alkalischer Lösung nutzbaren Potentialbereich (aufgetragen ist die Stromdichte in Abhängigkeit von Potentialdifferenz bzw. Spannung zwischen Elektrode und angrenzendem Elektrolyt). Die Konzentrationen im Elektrolyten betragen: 6 g/l (1.18.10<sup>-2</sup> mol/l)  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ , 34 g/l (0.22 mol/l) Triethanolamin, 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge. Bei Verwendung einer planen Elektrode aus Cu-Blech wird bei einer Flottenumwälzung von 145 ml/min und einem Kathodenrauminhalt von ca. 100 ml (entsprechend 1.45 Umwälzungen/min.) ein Diffusionsgrenzstrom von 0.35-0.40 mA/cm<sup>2</sup> erreicht, wobei der nutzbare Potentialdifferenzbereich in Fig. 2 mit A bezeichnet ist und beispielsweise 150 mV beträgt. Wird der in Fig. 2 eingezeichnete erwünschte Arbeitsbereich A von ca. 150 mV Breite verlassen, so sinkt entweder die Stromdichte unter die Diffusionsgrenzstromdichte oder es treten unerwünschte Nebenreaktionen (Eisenabscheidung, Wasserstoffentwicklung) auf. Die Zellspannung bei diesen Versuchen beträgt je nach Konstruktion der Elektrolysezelle ca. 2.2 V. Wird im Rahmen von Rezepturoptimierungen die Konzentration an  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$  abgesenkt, so tritt eine weitere Erniedrigung der Stromdichte in dem Maße ein, wie die Konzentration an Eisen(III)-Triethanolamin-Komplex abnimmt.

Wie diese Ausführungen zeigen, ist für die Durchführung einer elektrochemischen Reaktion zwar das Anlegen einer Zellenspannung an die elektrochemische Zelle erforderlich, für die eigentliche Umsetzung der Ausgangsprodukte für eine gezielte Synthese ist aber das Potential der Arbeitselektrode gegenüber dem Elektrolyten relevant.

Aufgrund des durch den Stromfluß im Elektrolyten hervorgerufenen Ohmschen Spannungsabfalls ändert sich das

Potentialniveau im Elektrolyten mit dem Abstand von der Gegenelektrode. Würde man nun zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute in Fig. 1 anstelle der einfachen Kupferanode eine vom Elektrolyten durchströmmbare dreidimensionale Elektrode einsetzen, die überall auf demselben Potential gegenüber der Gegenelektrode (Kathode) liegt, so ergäbe sich an der der Gegenelektrode (Anode) zugewandten Vorderseite der Elektrode wegen des Spannungsabfalls im

5 Elektrolyten eine höhere relative Spannung zum Elektrolyten als dies an dem der Gegenelektrode abgewandten hinteren Seite der dreidimensionalen Elektrode der Fall wäre. Da sich der Spannungsabfall im Elektrolyten nicht vermeiden läßt und andererseits die relative Spannung des jeweiligen Elektrodenbereichs relativ zum gerade angrenzenden Elektrolyten für die chemische Umsetzung maßgebend ist, läßt sich mit einer auf einem gemeinsamen Potential befindlichen dreidimensionalen Elektrode immer nur ein Kompromiß erzielen: Wenn die Spannung relativ zum Elektrolyten an der  
10 Vorderseite der Elektrode im gewünschten Arbeitsbereich liegt, dann liegt aufgrund des Spannungsabfalls im Elektrolyten die Hinterseite der Elektrode bereits in einem Bereich mit niedriger Spannung relativ zum Elektrolyten, sodaß dort die Umsetzung nicht mehr optimal bzw. gar nicht auftritt. Will man andererseits, daß die Elektrode an der Hinterseite spannungsmäßig richtig relativ zum Elektrolyten liegt, so ergibt sich automatisch, daß dann die Vorderseite spannungsmäßig zu hoch relativ zum Elektrolyten liegt und damit unerwünschte Nebeneffekte auftreten. Es läßt sich also mit  
15 einer solchen auf einem Potential liegenden dreidimensionalen vom Elektrolyten durchströmmbaren Elektrode im allgemeinen nicht erreichen, daß sowohl die Hinterseite als auch die Vorderseite der Elektrode in einem gewünschten Arbeitsbereich der Spannung relativ zum Elektrolyten (beispielsweise von 150 mV wie in Fig. 2 mit "A" eingezeichnet) liegt. Die Situation ist natürlich umso kritischer, je kleiner dieser zugelassene Arbeitsbereich der Spannung relativ zum angrenzenden Elektrolyten ist.

20 Um dieses Problem zu vermeiden, schlägt die Erfindung nummehr im wesentlichen vor, anstelle einer großen dreidimensionalen Elektrode, die überall mit derselben Zellspannung  $U_{ges}$  betrieben wird, mehrere Teilelektroden vorzusehen, die gegenüber der Gegenelektrode jeweils auf unterschiedlichem Potential liegen und die Dicke der Teilelektroden gemäß Anspruch 1 zu variieren.

25 Die Fig. 3 zeigt ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle mit einer Gegenelektrode 15 (Kathode) und drei zueinander beabstandeten gleichpoligen Teilelektroden (Anoden)  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , die erfindungsgemäß auf unterschiedlichem Potential liegen und durch welche vorzugsweise gleiche Ströme  $I_1$ ,  $I_2$  und  $I_3$  fließen. Die Umwälzung des Elektrolyten erfolgt durch eine externe Pumpe 14. Die Stärke der erforderlichen Elektrolytumwälzung hängt beispielsweise vom Umsatz im Elektrolyten ab (Katholyt 12, Anolyt 13, Diaphragma 11) und hat zum Ziel, daß innerhalb der Elektrolysezelle weitgehend homogene Konzentrationsverhältnisse vorliegen.

30 Die Fig. 4 zeigt den Spannungsverlauf in einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle mit zwei Teilelektroden  $T_1$  und  $T_2$ , die auf unterschiedlicher Zellspannung  $U_{GES.1}$  bzw.  $U_{GES.2}$  gegenüber der Gegenelektrode (Kathode 15) liegen. Ansonsten bezeichnen die Ziffern rechts in Fig. 4 dieselben Spannungsabfallsarten, wie in Fig. 1, mit der Maßgabe, daß die tiefgestellten Indizes sich auf die erste Teilelektrode  $T_1$  bzw.  $T_2$ , die zweite Teilelektrode  $T_2$  beziehen. Mit 21 ist der Ohmsche Spannungsabfall im Elektrolyten innerhalb der durchströmmbaren Elektrode  $T_1$  gekennzeichnet. Der Spannungsabfall im Elektrolyten  $9_2 + 21$  wird durch ein höheres Potential an der Teilelektrode  $T_2$  im Vergleich zur Teilelektrode  $T_1$  (jeweils gemessen gegenüber der Kathode 15) kompensiert. Damit wird erreicht, daß die elektrochemisch relevante Spannungsdifferenz zwischen Elektrodenoberfläche und dem angrenzenden Elektrolyten trotz der unterschiedlichen Potentiallage des Elektrolyten bei der Teilelektrode  $T_1$ ,  $T_2$  an diesen beiden Teilelektroden  $T_1$ ,  $T_2$  im wesentlichen gleich ist.

40 Die Dicke  $d$  (vgl. Fig. 12) der Teilelektroden  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  etc. wird man günstigerweise so wählen, daß die Potentialdifferenz zwischen Teilelektrode und angrenzendem Elektrolyt sowohl an der der Gegenelektrode zugewandten Vorderseite der Teilelektrode als auch an der der Gegenelektrode abgewandten Hinterseite der Teilelektrode im selben vorgebbaren Potentialdifferenzbereich liegt. Der vorgebbare Potentialdifferenzbereich mit der Breite A (vgl. Fig. 2) liegt zwischen zwei Potentialdifferenzwerten  $V_1$ ,  $V_2$ . Der obere Potentialdifferenzwert  $V_2$  ist dadurch bestimmt, daß bei ihm gerade noch keine Nebenreaktionen, insbesondere Wasserstoffentwicklung einsetzt. Für Potentialdifferenzwerte über dem Wert  $V_2$  treten solche Nebenreaktionen auf und ein Betrieb ist in diesem Potentialbereich daher unerwünscht. Der untere Potentialdifferenzwert  $V_1$  ist dadurch bestimmt, daß erst ab diesem die gewünschte Reaktion diffusionskontrolliert (also im wesentlichen unabhängig vom Potential) abläuft. Im Bereich zwischen den beiden Potentialdifferenzwerten  $V_1$ ,  $V_2$  läuft also die Reaktion im sogenannten diffusionskontrollierten Bereich. Für jedes Elektrolysesystem sind die Werte  $V_1$ ,  $V_2$  und damit deren Differenz  $V_2 - V_1$  bekannt bzw. leicht bestimmbar.

45 Wenn man nun die Teilelektroden dünn ausführt, also ihre Dicke  $d$  im Verhältnis zu den lateralen Abmessungen a, b (vgl. Fig. 12) verschwindend klein ist (sogenannte zweidimensionale Elektrode), läßt sich die oben genannte Bedingung, daß nämlich die Potentialdifferenz zwischen der Teilelektrode und dem Elektrolyten sowohl an der Vorderseite als auch der Hinterseite der Elektrode in einem vorgegebenen Bereich liegt, leicht erfüllen, da diese Potentialdifferenz an der Vorder- und Hinterseite bei zweidimensionalen Elektroden praktisch gleich groß ist. Die Erfindung sieht nun aber vor, die endliche Breite A des Potentialdifferenzbereiches auszunutzen, um die Teilelektroden mit einer endlichen Dicke (sogenannte dreidimensionale Elektrode) ausführen zu können und dennoch die Bedingung einzuhalten, daß die Potentialdifferenz an der Vorderseite und an der Hinterseite der Teilelektrode jeweils gemessen zum

angrenzenden Elektrolyt im vorgegebenen Potentialdifferenzbereich liegt. Eine solche endliche Dicke erlaubt unter anderem eine größere effektive Elektrodenfläche (Oberfläche, die mit dem Elektrolyten in Kontakt steht), weil der Elektrolyt auch im Inneren einer beispielsweise porösen oder aus gefalteten Siebgeweben bestehenden Teilelektrode eine Elektrodenoberfläche vorfindet.

5 Die Teilelektroden darf man allerdings nicht beliebig dick machen, da man sonst bei dem ursprünglichen Problem landet, daß entweder an der Vorderseite der Teilelektrode bereits Wasserstoffentwicklung einsetzt, während die Hinterseite normal arbeitet oder die Vorderseite normal arbeitet und die Hinterseite im wesentlichen unwirksam ist. Die Erfindung schlägt daher in einer bevorzugten Ausführungsform vor, daß die Dicke  $d$  der Teilelektroden  $T_1, T_2, T_3$  bemessen ist, daß der Spannungsabfall im Elektrolyten über die Dicke der jeweiligen Teilelektrode zwischen 50 % und 10 100 %, vorzugsweise zwischen 60 % und 90 % der Breite  $A$  des vorgebbaren Potentialdifferenzbereiches  $A$  beträgt.

Die Dimensionierung der Elektrodendicke geht also wie folgt vor sich: Zunächst ermittelt man (beispielsweise aus Tabellen oder sonstiger Literatur) die Werte  $V_1, V_2$  (z. B.  $V_1 = -1150$  mV,  $V_2 = -900$  mV) für die Potentialdifferenzen zwischen Elektrode und angrenzendem Elektrolyt, zwischen denen die gewünschte Reaktion ohne Nebenreaktionen abläuft. Durch Differenzbildung und Betragbildung  $A = IV_2 - V_1I$  erhält man die Breite jenes Potentialdifferenzbereiches, in dem die Reaktion zufriedenstellend abläuft (z. B.  $A = 250$  mV). Andererseits kennt man bei der zu dimensionierenden Elektrolysezelle den Stromfluß (z. B.  $I = 2A$ ) durch den Elektrolyten im Bereich der zu dimensionierenden Teilelektrode. Bei ebenfalls bei bekanntem spezifischem Widerstand (z. B.  $\rho = 8 \Omega\text{cm}$ ) des Elektrolyten kann man nun leicht den Spannungsabfall  $U$  im Elektrolyten pro Längeneinheit  $I$  (gemessen in Richtung der gedachten Verbindungslinie gegen Elektrode-Teilelektrode) ermitteln ( $U/I = R.I/I = \rho.I/F = 40 \text{ mV/cm}$ ), wobei  $F$  (z. B.  $400 \text{ cm}^2$ ) die Ansichtsfläche der Teilelektrode ist. Man kann sich nun leicht ausrechnen, über welche Weglänge  $I$  im Elektrolyten gerade eine Spannung  $U$  abfällt, die der Breite  $A$  des Potentialdifferenzbereiches entspricht (z.B. aus  $U/I = 40 \text{ mV} = A/I$  folgt mit  $A = 250 \text{ mV}$ , daß  $I = 6,25 \text{ cm}$ ). Die erfindungsgemäße Lehre bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel besteht nun darin, von dieser ermittelten Weglänge (z. B.  $I = 6,25 \text{ cm}$ ) 50 bis 100 %, vorzugsweise 60 bis 90 % zu nehmen und mit dem so erhaltenen Wert die Dicke  $d$  der Teilelektroden zu dimensionieren (also bei gewähltem Beispiel vorzugsweise  $d = 3,75 \text{ cm}$  bis  $5,625 \text{ cm}$ ).

30 Damit ist eine hohe Effizienz der Elektroden sichergestellt, andererseits aber auch, daß an der Vorder- und Hinterseite der Elektrode für die Reaktion im wesentlichen gleiche Bedingungen herrschen, daß also nicht an der Vorderseite bereits Nebenreaktionen auftreten, während die Hinterseite normal arbeitet bzw. bei normal arbeitender Vorderseite die Hinterseite nicht mehr arbeitet. In der Praxis werden die Dickenwerte der Teilelektroden günstigerweise häufig größer als 1 cm, vorzugsweise größer als 5 cm liegen.

35 Da bei der erfindungsgemäßen Konstruktion mit mehreren Teilelektroden der Stromfluß um Bereich der einzelnen Elektroden verschieden ist (zunehmender Stromfluß, je näher die Teilelektrode an der Gegenelektrode liegt), ist auch der Spannungsabfall pro Längeneinheit im Elektrolyten im Bereich der einzelnen Elektroden verschieden. Wenn man dies bei der oben genannten Dimensionierungsvorschrift für die Dicke der Elektroden berücksichtigt, kommt man zu einer bevorzugten Ausführungsform, bei der die Dicke der Teilelektroden  $T_1, T_2, T_3$  etc. mit zunehmender Entfernung von der Gegenelektrode 15 steigt. Mit anderen Worten, kann man in ein und derselben Elektrolysezelle Teilelektroden, durch die weniger Strom fließt (also die von der Gegenelektrode weiter entfernt sind) ohne störende Nebeneffekte dicker aufbauen. Dies erlaubt es, die Effizienz, insbesondere die effektiv zur Verfügung stehende Elektrodenoberfläche noch weiter zu erhöhen.

40 Ein Ausführungsbeispiel mit Teilelektroden, deren Dicke  $d_1$  bis  $d_4$  mit dem Abstand von der Gegenelektrode 15 zunimmt, ist in Fig. 13 gezeigt.

Bei einer normalen zweidimensionalen Elektrode, beispielsweise einer Platte, beträgt die effektive mit dem Elektrolyten in Kontakt stehende Teilelektrodenoberfläche im wesentlichen  $2F$ , wobei  $F$  die Ansichtsfläche in Richtung der gedachten Verbindungslinie zwischen Teilelektrode und Gegenelektrode ist (siehe Fig. 12). Bei dreidimensionalen Elektroden besteht die Möglichkeit, daß der Elektrolyt auch im Inneren der Elektrode mit dortigen Elektrodenoberflächen in Kontakt kommt, beispielsweise sind poröse Elektroden möglich. Es ist aber auch möglich, mehrere Lagen aus elektrisch leitendem Material vorzusehen, beispielsweise eignen sich mehrere gefaltete Lagen aus metallischen Siebgeweben, wie sie in Fig. 11 schematisch dargestellt sind. In Wirklichkeit werden die einzelnen gefalteten Lagen der Siebgewebe enger aneinander liegen als in Fig. 11. Eine oder mehrere Lagen können nach oben aus der Teilelektrode  $T_1$  herausgeführt sein, um eine Anschlußfahne 19 zu bilden. Die Lagen des oder der gefalteten Siebgewebe können beispielsweise entlang der Linien  $X_1, X_2$  miteinander verbunden sein, vorzugsweise durch Verkleben oder Verlöten. Eine solche Elektrode läßt sich auf günstigen Ausgangsmaterialien kostengünstig herstellen und weist im Verhältnis zur Ansichtsfläche  $F$  bei verhältnismäßig geringer Dicke  $d$  eine hohe effektive, mit dem Elektrolyten in Kontakt stehende Teilelektrodenoberfläche auf (nämlich die Summe der Oberfläche aller Drähte, aus denen das Siebgewebe gebildet ist). Damit läßt sich der gemäß der Erfindung vorteilhafte Wert von mindestens fünfmal größerer effektiver Oberfläche als Ansichtsfläche  $F$  erzielen.

55 Eine weitere vorteilhafte Dimensionierung der Elektroden besteht darin, daß die effektive Teilelektrodenoberfläche geteilt durch das Volumen  $V$  mindestens  $100 \text{ dm}^{-1}$  beträgt. Mit anderen Worten, hat dann eine Elektrode mit einem

Volumen von 1 l mindestens eine effektive Oberfläche von 1 m<sup>2</sup>.

Insbesondere bei Reduktionsversuchen mit Eisen(III)Triethanolamin-Komplexen 6 g/l (1,18.10<sup>-2</sup> mol/l) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 34 g/l (0.22 mol/l) Triethanolamin, 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge haben sich gewickelte Teilelektroden aus Kupferdraht als besonders geeignet erwiesen. Die Fig. 5 und 6 zeigen den Aufbau einer solchen Teilelektrode im Schnitt

5 sowie in der Frontansicht. Diese Elektroden werden durch Befestigen (Herumwickeln) von Kupferdrahtsträngen jeweils bestehend aus mehreren Einzeldrähten 20 auf einem rechteckigen Metallrahmen 18 hergestellt (je 15 Stränge aus Cu-Draht mit einem Durchmesser von 0.1 mm und einer Stranglänge von 260 m). Die wirksame Fläche (Gesamtoberfläche der Cu-Drähte) einer Teilelektrode beträgt ca. 1m<sup>2</sup>. Die Dicke einer solchen Elektrode beträgt ca. 3-4 mm. Durch ein an der Außenseite der Elektrode angebrachtes Kunststoffdrahtgitter 17 wird eine Veränderung der Elektrodendicke 10 bei Durchströmung verhindert. Anstelle von Cu-Draht können auch andere Werkstoffe eingesetzt werden, Einschränkungen erfolgen vorwiegend durch die Materialbeständigkeit des Elektrodenwerkstoffes. Durch Verlöten der Drahtwicklungen an der Elektrodenoberseite erfolgt eine gleichmäßige Stromzufuhr 19 zur gesamten Elektrodenfläche.

15 Die Elektrodenkonstruktion soll so gestaltet sein, daß ein gleichmäßiger Potentialabfall im Elektrolyten erreicht wird, um eine optimale Ausnutzung der Elektrodenflächen zu gewährleisten. Die dreidimensionalen Elektroden können je nach Anwendungsfall aus verschiedensten Werkstoffen hergestellt werden. Der Aufbau kann aus elektrisch leitenden 20 Siebgeweben, Drähten, Sinterplatten oder anderen porösen Konstruktionen erfolgen. Auch die Verwendung von Festbett-/Wirbelbett-Elektroden ist möglich.

25 Die Gegenelektrode kann als gemeinsame Elektrode für alle Teilelektroden ausgeführt werden. Im Gegensatz zu den üblichen, bekannten Elektrodenanordnungen kann durch diese geteilte Stromversorgung der dreidimensionalen Arbeitselektroden auch eine Elektrode, die hinter einer gleichartigen Arbeitselektrode angeordnet ist, mit gleicher Wirk- 30 samkeit betrieben werden. Der Verlust der Wirksamkeit, welcher durch den Ohmschen Widerstand im Elektrolyten hervorgerufen wird, kann so erfindungsgemäß durch eine geringfügige Anhebung der angelegten Zellspannung der entfernten Elektroden vermieden werden.

35 Die Stromversorgung kann von einer gemeinsamen Stromversorgungseinheit aus betrieben werden, von der aus jede Elektrode durch eine eigene Regeleinrichtung (z.B. Konstantstromregelung) mit der Sollstromstärke versorgt wird. Die Fig. 7 bis 10 zeigen mögliche Aufbauten einer solchen Elektrolysezelle samt elektrischer Schaltkizze. Die Regelung der Zellspannung der Teilelektroden 16 kann entsprechend den Darstellungen über getrennte Stromversorgungseinheiten (Fig. 7), durch Vorschaltwiderstände (Fig. 8), durch eine gemeinsame Stromversorgung mit regelbaren Unter- 40 verteilern (Fig. 9), durch Zusatzspannungsversorgungen (Fig. 10) erfolgen.

45 Umfangreiche Versuche zeigten, daß 10 Elektroden hintereinander mit gleicher elektrochemischer Umsatzleistung (also beispielsweise alle in dem in Fig. 2 eingezeichneten Arbeitsbereich) betrieben werden können. Grundsätzlich ist natürlich auch eine höhere oder niedrigere Anzahl von Teilelektroden möglich.

50 Zur Vergleichmäßigung der Elektrodenreaktionen hat es sich als günstig erwiesen, den Elektrolyten umzuwälzen, was aber nicht unbedingt nötig ist. Der Einbau eines Diaphragmas ist in den Fällen unumgänglich, in denen eine Vermischung von Anolyt und Katholyt nicht eintreten soll. Für die prinzipielle Funktionsfähigkeit der elektrochemischen Zelle stellt dies aber keine notwendige Bedingung dar.

Bei optimierter Bauweise läßt sich somit eine große Elektrodenfläche mit geringem Raumbedarf (ca. 0.5 l Anlagenvolumen / m<sup>2</sup> Elektrodenfläche) realisieren.

55 Grundsätzlich kann als Gegenelektrode eine gemeinsame Elektrode verwendet werden. Bei entsprechenden Einsatzgebieten ist aber auch eine gleichartige Unterteilung der Gegenelektrode in Teilelektroden mit eigener Stromversorgung möglich.

Eine Zelle, die nach den oben beschriebenen Merkmalen arbeitet, ist für verschiedenste Zwecke vorteilhaft einsetzbar, insbesondere

- 45 - indirekte elektrochemische Reduktion/Oxidation (z.B. von Indigodispersionen, Küpenfarbstoffen, Azofarbstoffen) mit Hilfe von Eisenkomplexsalzen
- direkte elektrochemische Reaktion von Azofarbstoffen und anderen Textilfarbstoffen zur Abwasserentfärbung
- direkte Reduktion von löslichen Azofarbstoffen
- Cyanidbeseitigung in Galvanikabwässern
- 50 - Sulfitoxidation in Prozeß- und Abwässern
- Schwermetallabreicherung in Abwässern
- präparative Aufgabenstellungen in der anorganischen/organischen Chemie
- Wasserzersetzung zur Bildung von Wasserstoff/Sauerstoff

Anwendungsbeispiel 1:

**Indirekte elektrochemische Reduktion einer Indigodispersion**

5 Eine Elektrolysezelle zur indirekten elektrochemischen Reduktion von dispergiertem Indigo mit Hilfe von Eisen-Triethanolaminkomplexen in wäßrigem alkalischen Milieu besitzt zwei durch ein Tondiaphragma getrennte Elektrodenräume mit einer quadratischen Ansichtsfläche von 400 cm<sup>2</sup>. Im Anodenraum (Inhalt ca. 2 l) befindet sich eine technisch übliche Anode, wie sie z. B. für die Wasserelektrolyse oder die Chlor-Alkalielektrolyse Verwendung findet. Im Kathodenraum sind 10 Teilkathoden mit getrennter Stromversorgung parallel hintereinander eingebaut. Eine Berührung zwischen den Teilelektroden wird durch konstruktive Merkmale (Elektrodenfixierung, Zwischenlage aus nichtleitendem Material) verhindert. Jede Elektrode ist als Drahtelektrode aufgebaut (je 15 Stränge Cu-Draht mit einem Durchmesser von 0.1 mm und einer Stranglänge von 260 m, die wirksame Fläche einer Teilelektrode beträgt ca. 1 m<sup>2</sup>). Die Teilkathoden sind durch gewickelte Cu-Drähte einfach herzustellen. Durch die Hintereinanderschaltung von 10 Elektroden kann dadurch eine wirksame Gesamtfläche von 10 m<sup>2</sup> erreicht werden, wobei die Ansichtsfläche zum Diaphragma/ Anodenraum lediglich 400 cm<sup>2</sup> beträgt.

10 Mit Hilfe einer Umwälzpumpe erfolgt eine Durchströmung der Teilelektroden und eine Durchmischung des Kathodenraumes, sodaß Konzentrationsunterschiede im Kathodenraum vermieden werden. Die Leistung der Umwälzpumpe beträgt 14-15 l/min, sodaß das im Kathodenraum befindliche Volumen von ca. 10 l in weniger als 1 min umgepumpt wird. Die Stromversorgung der Zelle wird durch eine Hauptversorgungseinheit erreicht, wobei die Regelung der Versorgungsströme der Teilelektroden durch nachgeschaltete Teilstromregler erfolgt (Fig. 9).

15 Bei der Verwendung eines Mediators bestehend aus 2 g/l Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 8 g/l Triethanolamin und 6.5 g/l Ätznatron sowie einer Konzentration von 5 g/l Indigo Pulver sind aufgrund von Untersuchungen mit Plattenelektroden Stromdichten von ca. 0.1 mA/cm<sup>2</sup> erreichbar. Bei der Verwendung dieses Mediators in der Elektrolysezelle mit geteilten Kathoden und einer Gesamtfläche von 10 m<sup>2</sup> können Gesamtströme von 10 A realisiert werden (1 A pro Teilelektrode), was die Wirksamkeit der hintereinander angeordneten Elektroden bestätigt. Die Zellenspannungen gegenüber der Gegenelektrode (Anode) sind dabei je nach Elektrodenposition unterschiedlich und steigen bei einem Gesamtstrom von 9 A von der anodennächsten Elektrode bis zur entferntesten 10. Elektrode folgendermaßen an:

Elektrode Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zellspannung (V)	14,0	16,1	18,0	19,4	20,8	21,7	22,6	23,1	23,6	23,8

30 Die für den Betrieb erforderlichen unterschiedlichen Zellenspannungen sind gut erkennbar. Die Spannungen an den einzelnen Teilelektroden relativ zum jeweils angrenzenden Elektrolyten sind aber wegen des Spannungsabfalls im Elektrolyten im wesentlichen gleich, sodaß an allen Teilelektroden im wesentlichen dieselben elektrochemischen Bedingungen herrschen. Nach einer Elektrolysezeit von 2.5 Stunden ist der Indigofarbstoff im gesamten Ansatzvolumen von 15.85 l vollständig reduziert.

Anwendungsbeispiel 2:

40 **Herstellung eines reduzierten Eisen(III)Triethanolamin-Komplexes**

45 In der in Anwendungsbeispiel 1 beschriebenen Elektrolysezelle befinden sich statt der in Beispiel 1 beschriebenen 10 Kathoden nur zwei Drahtelektroden, die 10 cm voneinander entfernt sind. Die eingesetzte Lösung enthält folgende Chemikalien: 2 g/l Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 8 g/l Triethanolamin und 6.5 g/l Ätznatron. Die bei einer Gesamtstromstärke von 2 A (1 A pro Teilelektrode) vorliegenden Zellspannungen bzw. Spannungsabfälle in der Anlage sind in der bereits beschriebenen Fig. 4 dargestellt. Bei dem eingesetzten Elektrolyten tritt bei einer Strombelastung der entfernteren Kathode von 1 A zwischen der anodennäheren Elektrode und der entfernteren Elektrode ein Ohmscher Spannungsabfall von ca. 1.5 V auf, welcher durch eine Erhöhung der Zellenspannung der entfernteren Elektrode kompensiert wird, sodaß beide Elektroden dieselbe elektrochemische Wirksamkeit zeigen.

50 Die Bildung der Eisen(II)-Komplexe durch elektrochemische Reduktion erfolgt entsprechend dem Faradayschen Gesetz mit einer Stromausbeute von über 50 %.

Anwendungsbeispiel 3:

55 **Schwermetallentfernung aus einer wäßrigen Lösung**

Ca. 9 l einer Lösung von 0.36 g/l CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (0.0015 mol/l, 92.8 ppm Cu) und 9.1 g/l (0.028 mol/l) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O

sowie 3ml/l konzentrierte Essigsäure werden in einer Elektrolysezelle mit drei Elektroden nach der oben beschriebenen Bauart (Fläche je 1 m<sup>2</sup>) bei einer Gesamtstromstärke von anfangs 0.56 A (ca. 0.19 A pro Elektrode) 4 Stunden elektrolysiert, wobei das Cu an den Kathoden abgeschieden wird. Das Arbeitspotential der Kathoden steigt dabei von -31 mV auf -680 mV an (Bezugselektrode Ag/AgCl, 3M KCl). Die Elektrolytumwälzung beträgt 14-15 l/min, die Zellenspannung beträgt je nach Elektrode zwischen 4.99 und 5.51 V. Die Abnahme der Cu-Konzentration nach bestimmten Zeitabständen ist in der folgenden Tabelle beschrieben:

Zeit [min]	0	60	120	180	240
Cu-Konzentration[ppm]	98,3	57,0	24,6	6,7	0,22

Anwendungsbeispiel 4:

#### Entfärbung von Lösungen von Farbstoffen

Eine Lösung von 1 g/l Remazolschwarz B (Hoechst), 2.2 g/l (0.055 mol/l) NaOH und 9.1 g/l (0.028 mol/l) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O werden in einer Elektrolysezelle mit drei Elektroden nach der oben beschriebenen Bauart (Fläche je 1 m<sup>2</sup>) bei einer Gesamtstromstärke von 0.85 A (0.28 A pro Elektrode) elektrolysiert. Die Elektrolytumwälzung beträgt 14-15 l/min, die Zellenspannung beträgt zu Beginn 4.1 bis 4.65 V. Das Arbeitspotential der Kathoden steigt dabei von -563 mV auf -912 mV an (Bezugselektrode Ag/AgCl, 3M KCl). Die Farbstofflösung wird mit Wasser verdünnt und die Zerstörung des Farbstoffs wird durch Messung der Extinktion bei 600 nm bestimmt. Die Abnahme der Farbigkeit der Lösung durch Zerstörung des Farbstoffs nach bestimmten Zeitabständen ist in der folgenden Tabelle beschrieben:

Zeit [min]	0	15	45	60	90
Extinktion (bei 600 nm)	1,938	1,788	1,138	1,015	0,719

Die Erfindung läßt sich allgemein zur Abscheidung von Materialien, insbesondere Schwermetallen aus vorzugsweise wäßrigen Lösungen verwenden, wobei die Teilelektroden, vorzugsweise aus einem anderen Material bestehen als das aus der Lösung abzuscheidende Material. Das Reinigen der Teilelektroden kann dann beispielsweise durch chemisches Ablösen oder einfach durch Umpolen der Teil- und Gegenelektroden erfolgen.

Andererseits eignet sich aber die erfindungsgemäße Elektrolysezelle auch besonders zur Durchführung von Reduktions- und/oder Oxidationsreaktionen, bei denen die Reaktionspartner im gelösten System verbleiben (sogenannte Mediatortechnik). Es erfolgt also bei diesen Reaktionen keine Abscheidung von Material an den Elektroden, womit sich diese auch bei feinporiger oder feinmaschiger Ausführung grundsätzlich nicht zusetzen. Es können dann also Teilelektroden mit großer effektiver Oberfläche und damit hoher Effizienz bei langer Lebensdauer eingesetzt werden.

#### Patentansprüche

1. Elektrolysezelle mit einem Elektrolyten, mit zwei oder mehreren elektrisch leitenden und von Elektrolyten durchströmbar aufgebauten Teilelektroden und zumindest einer dazu gegenpoligen Gegenelektrode, wobei die einzelnen Teilelektroden (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) - jeweils bezüglich der Gegenelektrode (15) - auf unterschiedlichem Potential liegen, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke (d) der Teilelektroden (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) so bemessen ist, daß die Potentialdifferenz zwischen Teilelektrode und angrenzendem Elektrolyt sowohl an der der Gegenelektrode zugewandten Vorderseite der Teilelektrode als auch an der der Gegenelektrode abgewandten Hinterseite der Teilelektrode im selben vorgebbaren Potentialdifferenzbereich (zwischen V<sub>1</sub> und V<sub>2</sub>) liegt, wobei der vorgebbare Potentialdifferenzbereich zwischen einem unteren Potentialdifferenzwert (V<sub>1</sub>) (gemessen zwischen Teilelektrode und angrenzendem Elektrolyt) und einem oberen Potentialdifferenzwert (V<sub>2</sub>) (gemessen zwischen Teilelektrode und angrenzendem Elektrolyt) liegt, der obere Potentialdifferenzwert (V<sub>2</sub>) dadurch bestimmt ist, daß bei diesem gerade noch keine Nebenreaktionen (insbesondere Wasserstoffentwicklung) einsetzen, und der untere Potentialdifferenzwert (V<sub>1</sub>) dadurch bestimmt ist, daß erst ab diesem die gewünschte Reaktion diffusionskontrolliert abläuft, und daß die Dicke (d) der Teilelektroden (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) so bemessen ist, daß der Spannungsabfall im Elektrolyten über die Dicke der jeweiligen Teilelektrode zwischen 50% und 100% der Breite des vorgebbaren Potentialdifferenzbereiches (A) beträgt.
2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von Eisen(III)-Triethanolamin-Komplexen 6 g/l (1.18.10<sup>-2</sup> mol/l) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 34 g/l (0.22 mol/l) Triethanolamin, 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge als Elektrolyt die Breite (A) des vorgebbaren Potentialdifferenzbereiches 150 mV beträgt.

3. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von 3 g/l (5.09.10<sup>-3</sup> mol/l) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 25 g/l (0.153 mol/l) Bicin (N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycin), 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge als Elektrolyt die Breite des vorgebbaren Potentialdifferenzbereiches 250 mV beträgt.
- 5 4. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Anwendung eines Verfahrens zur Reduktion von dispergiertem Indigofarbstoff die Breite des vorgebbaren Potentialdifferenzbereiches innerhalb einer Teilelektrode bei Verwendung von Eisen(III)triethanolaminkomplexen (6 g/l (1.18.10<sup>-2</sup> mol/l) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 34 g/l (0.22 mol/l) Triethanolamin, 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge als Elektrolyt 350 mV beträgt.
- 10 5. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke (d) der Teilelektroden (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) so bemessen ist, daß der Spannungsabfall im Elektrolyten über die Dicke der jeweiligen Teilelektrode zwischen 60 % und 90% der Breite des vorgebbaren Potentialdifferenzbereiches (A) beträgt.
- 15 6. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrolytdurchlässigen Teilelektroden (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) eine in Richtung der Verbindungslinie Teilelektrode-Gegenelektrode gemessene Dicke von mehr als 1 mm, vorzugsweise mehr 5 mm aufweist.
- 20 7. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigkeitsdurchlässig ausgebildeten Teilelektroden (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) zumindest teilweise aus leitenden Siebgeweben, Drähten oder Sinterplatten aufgebaut sind.
- 25 8. Elektrolysezelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Teilelektrode (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) einen metallischen Rahmen, vorzugsweise aus im Rechteck angeordneten Profilrahmen, aufweist, um den Drähte einzeln oder in vorgefertigten Drahtbündeln herumgewickelt sind.
- 30 9. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilelektroden (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) aus zwei oder mehreren elektrisch leitenden Lagen, insbesondere ausgefalteten Siebgeweben aufgebaut ist.
- 35 10. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilelektroden (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) zumindest teilweise aus elektrisch leitendem porösen Material bestehen.
- 40 11. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilelektroden (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) zumindest teilweise aus Schüttellektroden, Festbettellektroden oder Wirbelbettellektroden ausgebildet sind.
- 45 12. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilelektroden (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) an ihrer Oberfläche mit einem Gitter aus elektrisch isolierendem Material, vorzugsweise einem Kunststoffdrahtgitter, versehen sind.
- 50 13. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilelektroden (T<sub>1</sub>- T<sub>4</sub>) einer Elektrolysezelle unterschiedliche Dicke (d<sub>1</sub> bis d<sub>4</sub>) aufweisen.
14. Elektrolysezelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke (d<sub>1</sub>-d<sub>4</sub>) der Teilelektroden (T<sub>1</sub> - T<sub>4</sub>) mit zunehmender Entfernung von der Gegenelektrode steigt.
- 45 15. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die mit dem Elektrolyten in Kontakt stehende, effektive Teilelektrodenoberfläche mindestens fünfmal, vorzugsweise mindestens zehnmal größer ist als die Ansichtsfläche (F) auf die Teilelektrode.
- 50 16. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die effektive Teilelektrodenoberfläche geteilt durch das Volumen mindestens 100 dm<sup>-1</sup> beträgt.
17. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß zur geteilten Stromversorgung der einzelnen Teilelektroden (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) getrennte Stromversorgungseinheiten vorgesehen sind (Fig. 7).
- 55 18. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß für alle Teilelektroden eine gemeinsame Spannungsquelle vorgesehen ist und zwischen dieser und den Teilelektroden verschiedene Zusatzspannungsquellen eingebaut sind (Fig. 10).

19. Verwendung einer Elektrolysezelle mit einem Elektrolyten, mit zwei oder mehreren Teilektroden und zumindest einer dazu gegenpoligen Gegenelektrode, wobei die einzelnen Teilektroden ( $T_1, T_2, T_3$ ) - jeweils bezüglich der Gegenelektrode (15)-auf unterschiedlichem Potential liegen, nach einem der Ansprüche 1 bis 18, zur Herstellung von Eisen(II)-Komplexen.

5 20. Verwendung einer Elektrolysezelle mit einem Elektrolyten, mit zwei oder mehreren Teilektroden und zumindest einer dazu gegenpoligen Gegenelektrode, wobei die einzelnen Teilektroden ( $T_1, T_2, T_3$ ) - jeweils bezüglich der Gegenelektrode (15)-auf unterschiedlichem Potential liegen, nach einem der Ansprüche 1 bis 18, zur indirekten elektrochemischen Reduktion von dispergierten oder gelösten Farbstoffen.

10 21. Verwendung einer Elektrolysezelle mit einem Elektrolyten, mit zwei oder mehreren Teilektroden und zumindest einer dazu gegenpoligen Gegenelektrode, wobei die einzelnen Teilektroden ( $T_1, T_2, T_3$ ) - jeweils bezüglich der Gegenelektrode (15)-auf unterschiedlichem Potential liegen, nach einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Abscheidung von Materialien, Schwermetallen aus vorzugsweise wäßrigen Lösungen, wobei die Teilektroden vorzugsweise aus einem anderen Material bestehen als das aus der Lösung abzuscheidende Material.

15 22. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigen der Teilektroden durch chemisches Ablösen oder durch Umpolen der Teil- und Gegenelektroden erfolgt.

20 23. Verwendung einer Elektrolysezelle mit einem Elektrolyten, mit zwei oder mehreren Teilektroden und zumindest einer dazu gegenpoligen Gegenelektrode, wobei die einzelnen Teilektroden ( $T_1, T_2, T_3$ ) - jeweils bezüglich der Gegenelektrode (15)-auf unterschiedlichem Potential liegen, nach einem der Ansprüche 1 bis 18, zur elektrochemischen Entfärbung von Abwässern.

25 24. Verwendung einer Elektrolysezelle mit einem Elektrolyten, mit zwei oder mehreren Teilektroden und zumindest einer dazu gegenpoligen Gegenelektrode, wobei die einzelnen Teilektroden ( $T_1, T_2, T_3$ ) - jeweils bezüglich der Gegenelektrode (15)-auf unterschiedlichem Potential liegen, nach einem der Ansprüche 1 bis 18, zur Durchführung von Reduktions- und/oder Oxidationsreaktionen, bei denen die Reaktionspartner im gelösten System verbleiben

30 **Claims**

1. Electrolytic cell with an electrolyte, having two or more electrically conductive partial electrodes through which can flow electrolytes, and at least one counterelectrode antipolar with respect thereto, the individual partial electrodes ( $T_1, T_2, T_3$ ), in each case with respect to the counterelectrode (15), are at a different potential, characterized in that the thickness (d) of the partial electrodes ( $T_1, T_2, T_3$ ) is such that the potential difference between the partial electrode and the adjacent electrolyte, both at the front of the partial electrode facing the counterelectrode and at the back of the partial electrode remote from the counterelectrode is in the same predetermined potential difference range (between  $V_1$  and  $V_2$ ), the predetermined potential difference range being between a lower potential difference value ( $V_1$ ) (measured between the partial electrode and the adjacent electrolyte) and an upper potential difference value ( $V_2$ ) (measured between the partial electrode and adjacent electrolyte), the upper potential difference value ( $V_2$ ) being determined in that at the latter no secondary reactions (particularly hydrogen evolution) take place, the lower potential difference value ( $V_1$ ) being determined in that as from the latter value the desired reaction takes place in diffusion-controlled manner, and that the thickness (d) of the partial electrodes ( $T_1, T_2, T_3$ ) is such that the voltage drop in the electrolyte is between 50 and 100% of the width of the predetermined potential difference range (A) over the thickness of the particular partial electrode.

2. Electrolytic cell according to claim 1, characterized in that when using iron (III) triethanolamine complexes 6 g/l ( $1.18 \cdot 10^{-2}$  mole/l)  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ , 34 g/l (0.22 mole/l) triethanolamine, 20 g/l (0.5 mole/l) caustic soda solution as the electrolyte, the width (A) of the predetermined potential difference range is 150 mV.

3. Electrolytic cell according to claim 1, characterized in that when using 3 g/l ( $5.09 \cdot 10^{-3}$  mole/l)  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ , 25 g/l (0.153 mole/l) bicine (N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycine), 20 g/l (0.5 mole/l) caustic soda solution as the electrolyte, the width of the predetermined potential difference range is 250 mV.

4. Electrolytic cell according to claim 1, characterized in that when applying a process for the reduction of dispersed indigo dye, the width of the predetermined potential difference range within a partial electrode when using iron (III) triethanolamine complexes (6 g/l ( $1.18 \cdot 10^{-2}$  mole/l)  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ , 34 g/l (0.22 mole/l) triethanolamine, 20

g/l (0.5 mole/l) caustic soda solution as the electrolyte is 350 mV.

5. Electrolytic cell according to one of the claims 1 to 4, characterized in that the thickness (d) of the partial electrodes (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) is such that the voltage drop in the electrolyte is between 60 and 90% of the width of the predeterminable potential difference range (A) of the thickness of the particular partial electrode.
10. Electrolytic cell according to one of the claims 1 to 5, characterized in that the electrolyte-permeable partial electrodes (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) has a thickness of more than 1 mm, preferably more than 5 mm, measured in the direction of the partial electrode-counterelectrode connecting line.
15. Electrolytic cell according to one of the claims 1 to 6, characterized in that the liquid-permeable partial electrodes (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) are at least partly constructed from conductive gauzes, wires or sintered plates.
20. Electrolytic cell according to claim 7, characterized in that at least one partial electrode (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) has a metal frame, preferably rectangle-positioned profile frames, around which the wires are wound individually or in prefabricated wire bundles.
25. Electrolytic cell according to one of the claims 1 to 8, characterized in that the partial electrodes (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) are formed from two or more electroconductive layers, particularly folded out gauzes.
30. Electrolytic cell according to one of the claims 1 to 9, characterized in that the partial electrodes (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) are at least partly made from electrically conductive, porous material.
35. Electrolytic cell according to one of the claims 1 to 10, characterized in that the partial electrodes (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) are at least partly constructed from bulk material electrodes, fixed bed electrodes or fluidized bed electrodes.
40. Electrolytic cell according to one of the claims 1 to 11, characterized in that the surface of the partial electrodes (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) is provided with a mesh of electrically insulating material, preferably a plastic wire mesh.
45. Electrolytic cell according to one of the claims 1 to 12, characterized in that the partial electrodes (T<sub>1</sub> - T<sub>4</sub>) of an electrolytic cell have different thicknesses (d<sub>1</sub> to d<sub>4</sub>).
50. Electrolytic cell according to claim 13, characterized in that the thickness (d<sub>1</sub> - d<sub>4</sub>) of the partial electrodes (T<sub>1</sub> - T<sub>4</sub>) increases with increasing distance from the counterelectrode.
55. Electrolytic cell according to one of the claims 1 to 14, characterized in that the effective partial electrode surface in contact with the electrolyte is at least 5 times and preferably at least 10 times larger than the viewing surface (F) on the partial electrode.
60. Electrolytic cell according to one of the claims 1 to 15, characterized in that the effective partial electrode surface, divided by the volume, is at least 100 dm<sup>-1</sup>.
65. Electrolytic cell according to one of the claims 1 to 16, characterized in that separate power supply units (fig. 7) are provided for the split power supply of the individual partial electrodes (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>).
70. Electrolytic cell according to one of the claims 1 to 16, characterized in that a common voltage source is provided for all the partial electrodes and between said source and the partial electrodes are incorporated different additional voltage sources (fig. 10).
75. Use of an electrolytic cell with an electrolyte, with two or more partial electrodes and at least one counterelectrode antipolar thereto, wherein the individual partial electrodes (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) in each case with respect to the counterelectrode (15), are at different potential, according to one of the claims 1 to 18, for producing iron (II) complexes.
80. Use of an electrolytic cell with an electrolyte, with two or more partial electrodes and at least one counterelectrode antipolar thereto, wherein the individual partial electrodes (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>) in each case with respect to the counterelectrode (15), are at different potential, according to one of the claims 1 to 18, for the indirect, electrochemical reduction of dispersed or dissolved dyes.

21. Use of an electrolytic cell with an electrolyte, with two or more partial electrodes and at least one counterelectrode antipolar thereto, wherein the individual partial electrodes ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) in each case with respect to the counterelectrode (15), are at different potential, according to one of the claims 1 to 18, for the separation of materials, heavy metals from preferably aqueous solutions, wherein the partial electrodes are preferably made from a different material to that to be separated from the solution.
- 5
22. Use according to claim 21, characterized in that the cleaning of the partial electrodes takes place by chemical dissolving or polarity reversal of the counterelectrode and partial electrodes.
- 10
23. Use of an electrolytic cell with an electrolyte, with two or more partial electrodes and at least one counterelectrode antipolar thereto, wherein the individual partial electrodes ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ), in each case with respect to the counterelectrode (15), are at different potentials, according to one of the claims 1 to 18, for electrochemical decolourizing of waste waters.
- 15
24. Use of an electrolytic cell with an electrolyte, with two or more partial electrodes and at least one counterelectrode antipolar thereto, wherein the individual partial electrodes ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ), in each case with respect to the counterelectrode (15), are at different potentials, according to one of the claims 1 to 18, for performing reduction and/or oxidation reactions, in which the reactants remain in the dissolved system.
- 20

### Revendications

1. Cellule électrolytique avec un électrolyte, avec deux ou plusieurs électrodes partielles électriquement conductrices et constituées de manière à pouvoir être traversées par des électrolytes et au moins une contre-électrode, de pôle contraire à celles-ci, les différentes électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) se situant à un potentiel différent - toujours par rapport à la contre-électrode (15) -, caractérisée en ce que l'épaisseur (d) des électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) est telle que la différence de potentiel entre l'électrode partielle et l'électrolyte adjacent se situe dans la même plage de différences de potentiel (entre  $V_1$  et  $V_2$ ) à imposer, tant sur la face avant de l'électrode partielle, tournée vers la contre-électrode, que sur la face arrière de l'électrode partielle, tournée à l'opposé de la contre-électrode, la plage de différences de potentiel à imposer se situant entre une valeur de différence de potentiel inférieure ( $V_1$ ) (mesurée entre l'électrode partielle et l'électrolyte adjacent) et une valeur de différence de potentiel supérieure ( $V_2$ ) (mesurée entre l'électrode partielle et l'électrolyte adjacent), la valeur de différence de potentiel supérieure ( $V_2$ ) étant déterminée en ce qu'à cette valeur précisément ne s'amorce encore aucune réaction secondaire (en particulier dégagement d'hydrogène), et la valeur inférieure de la différence de potentiel ( $V_1$ ) est déterminée en ce qu'à partir de celle-ci seulement se déroule la réaction voulue, de manière contrôlée en diffusion, et en ce que l'épaisseur (d) des électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) est telle que la chute de tension dans l'électrolyte, sur l'épaisseur de l'électrode partielle respective, est comprise entre 50 % et 100 % de la largeur de la plage de différences de potentiel (A) à imposer.
- 25
2. Cellule électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans le cas de l'utilisation de complexes de fer (III) et de triéthanolamine, de 6 g/l ( $1,18 \cdot 10^{-2}$  mol/l) de  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ , de 34 g/l (0,22 mol/l) de triéthanolamine, de 20 g/l (0,5 mol/l) de lessive de soude en tant qu'électrolyte, la largeur (A) de la plage de différences de potentiel à imposer est de 150 mV.
- 30
3. Cellule électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans le cas de l'utilisation de 3 g/l ( $5,09 \cdot 10^{-3}$  mol/l) de  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ , de 25 g/l (0,153 mol/l) de bicine (N, N-bis (2-hydroxyéthyl) glycine), de 20 g/l (0,5 mol/l) de lessive de soude en tant qu'électrolyte, la largeur de la plage de différences de potentiel à imposer est de 250 mV.
- 35
4. Cellule électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans le cas de l'utilisation d'un procédé de réduction de colorant indigo dispersé, la largeur de la plage de différences de potentiel à imposer à l'intérieur d'une électrode partielle, est de 350 mV, dans le cas de l'utilisation de complexes de fer (III) et de triéthanolamine, (6 g/l ( $1,18 \cdot 10^{-2}$  mol/l) de  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ , de 34 g/l (0,22 mol/l) de triéthanolamine, de 20 g/l (0,5 mol/l) de lessive de soude en tant qu'électrolyte.
- 40
5. Cellule électrolytique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'épaisseur (d) des électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) est telle que la chute de tension dans l'électrolyte, sur l'épaisseur de l'électrode partielle respective, est comprise entre 60 % et 90 % de la largeur de la plage de différences de potentiel (A) à imposer.
- 45
- 50
- 55

6. Cellule électrolytique selon l'une des revendication 1 à 5, caractérisée en ce que les électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ), laissant passer l'électrolyte, présentent une épaisseur de plus de 1 mm, de préférence de plus 5 mm, mesurée dans la direction de la ligne de liaison électrode partielle-contre-électrode.
- 5 7. Cellule électrolytique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ), réalisées de manière à laisser passer le liquide, sont constituées au moins partiellement en gazes métalliques conductrices, fils ou plaques frittées.
- 10 8. Cellule électrolytique selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'au moins une électrode partielle ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) présente un cadre métallique, de préférence fait de cadres profilés disposés en rectangle, autour duquel sont enroulés des fils, individuellement ou en bottes de fils.
- 15 9. Cellule électrolytique selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que des électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) sont constituées de deux couches électriquement conductrices ou plus, en particulier de gazes métalliques dépliées.
- 10 10. Cellule électrolytique selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que les électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) sont constituées au moins partiellement d'un matériau poreux, électriquement conducteur.
- 20 11. Cellule électrolytique selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que les électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) sont formées au moins partiellement à partir d'électrodes en vrac, d'électrodes à lit fixe ou d'électrodes à lit fluidisé.
- 25 12. Cellule électrolytique selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que les électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) sont pourvues, sur leur surface, d'une grille en matériau électriquement isolant, de préférence une grille en fil plastique.
- 30 13. Cellule électrolytique selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que les électrodes partielles ( $T_1$  à  $T_4$ ) d'une cellule électrolytique présentent des épaisseurs différentes ( $d_1$  à  $d_4$ ).
- 35 14. Cellule électrolytique selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'épaisseur ( $d_1$  à  $d_4$ ) des électrodes partielles ( $T_1$  à  $T_4$ ) croît lorsqu'augmente l'éloignement de la contre-électrode.
- 40 15. Cellule électrolytique selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que la surface effective de l'électrode partielle, en contact avec l'électrolyte, est au moins cinq fois, de préférence au moins dix fois supérieure à la surface de projection (F) sur l'électrode partielle.
16. Cellule électrolytique selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que la surface effective de l'électrode partielle, divisée par le volume, est au moins égale à  $100 \text{ dm}^{-1}$ .
- 45 17. Cellule électrolytique selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que pour l'alimentation partagée en courant des différentes électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ), sont prévues des unités séparées d'alimentation en courant (fig. 7).
18. Cellule électrolytique selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que pour toutes les électrodes partielles est prévue une source de tension commune et différentes sources de tension supplémentaires sont montées entre celle-ci et les électrodes partielles (fig. 10).
- 50 19. Utilisation d'une cellule électrolytique avec un électrolyte, avec deux électrodes partielles ou plus et au moins une contre-électrode, de pôle contraire à celles-ci les différentes électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) se situant à un potentiel différent - toujours par rapport à la contre-électrode (15) -, selon l'une des revendications 1 à 18, pour la production de complexes de fer (II).
20. Utilisation d'une cellule électrolytique avec un électrolyte, avec deux électrodes partielles ou plus et au moins une contre-électrode, de pôle contraire à celles-ci, les différentes électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) se situant à un potentiel différent - toujours par rapport à la contre-électrode (15) -, selon l'une des revendications 1 à 18, pour la réduction électrochimique indirecte de colorants en dispersion ou dissous.

21. Utilisation d'une cellule électrolytique avec un électrolyte, avec deux électrodes partielles ou plus et au moins une contre-électrode, de pôle contraire à celles-ci les différentes électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) se situant à un potentiel différent - toujours par rapport à la contre-électrode (15)-, selon l'une des revendications 1 à 18, pour la séparation de matériaux, de métaux lourds à partir de solutions de préférence aqueuse, les électrodes partielles étant constituées de préférence d'un autre matériau que le matériau à séparer de la solution.

5      22. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que le nettoyage des électrodes partielles s'effectue par dissolution chimique ou par inversion des pôles des électrodes partielles et de la contre-électrode.

10     23. Utilisation d'une cellule électrolytique avec un électrolyte, avec deux électrodes partielles ou plus et au moins une contre-électrode, de pôle contraire à celles-ci, les différentes électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) se situant à un potentiel différent - toujours par rapport à la contre-électrode (15)-, selon l'une des revendications 1 à 18, pour la décoloration électrochimique d'eaux usées.

15     24. Utilisation d'une cellule électrolytique avec un électrolyte, avec deux électrodes partielles ou plus et au moins une contre-électrode, de pôle contraire à celles-ci, les différentes électrodes partielles ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) se situant à un potentiel différent - toujours par rapport à la contre-électrode (15)-, selon l'une des revendications 1 à 18, pour la réalisation de réactions de réduction et/ou d'oxydation, dans lesquelles les partenaires de la réaction restent dans le système dissous.

20

25

30

35

40

45

50

55

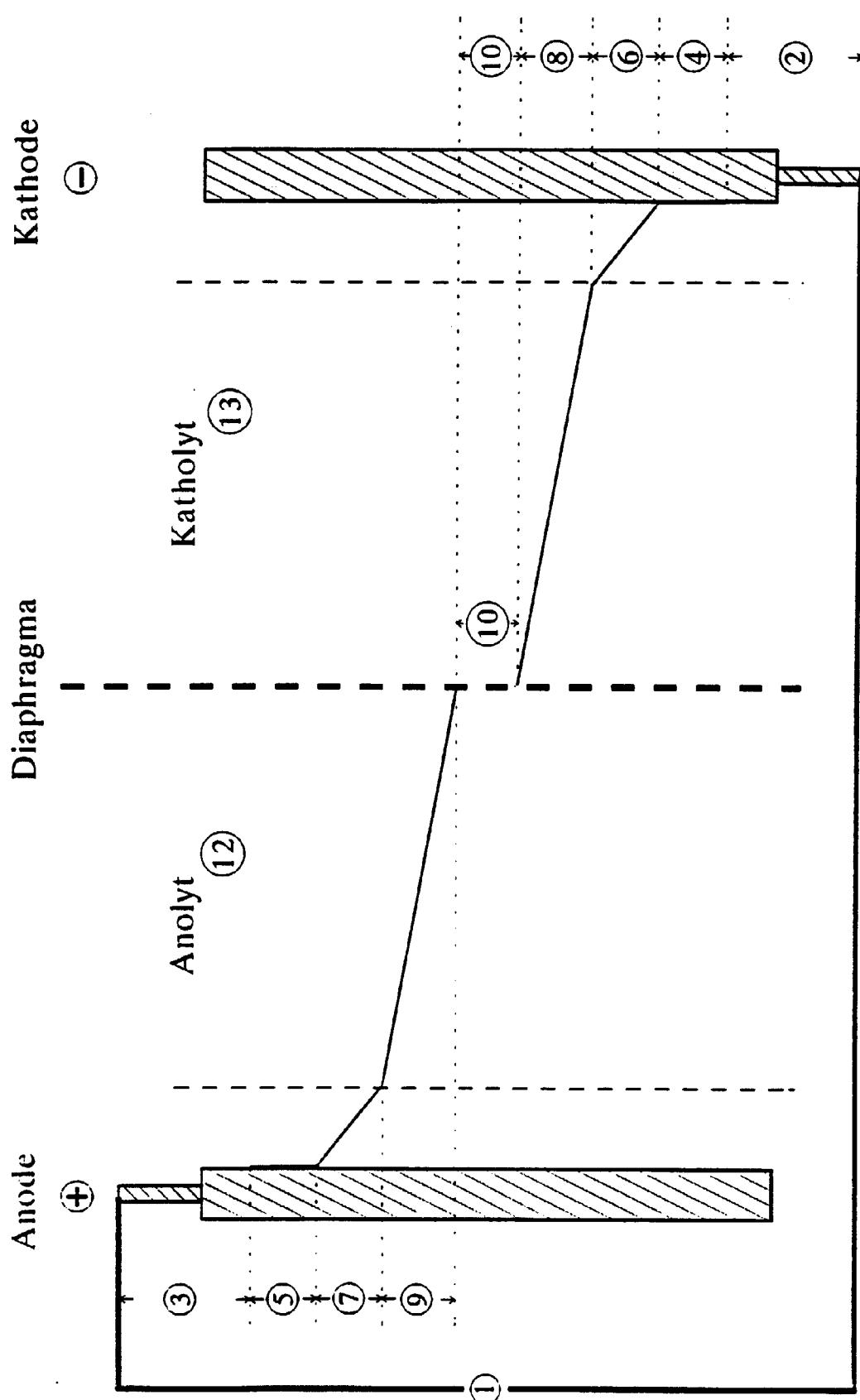


Fig. 1

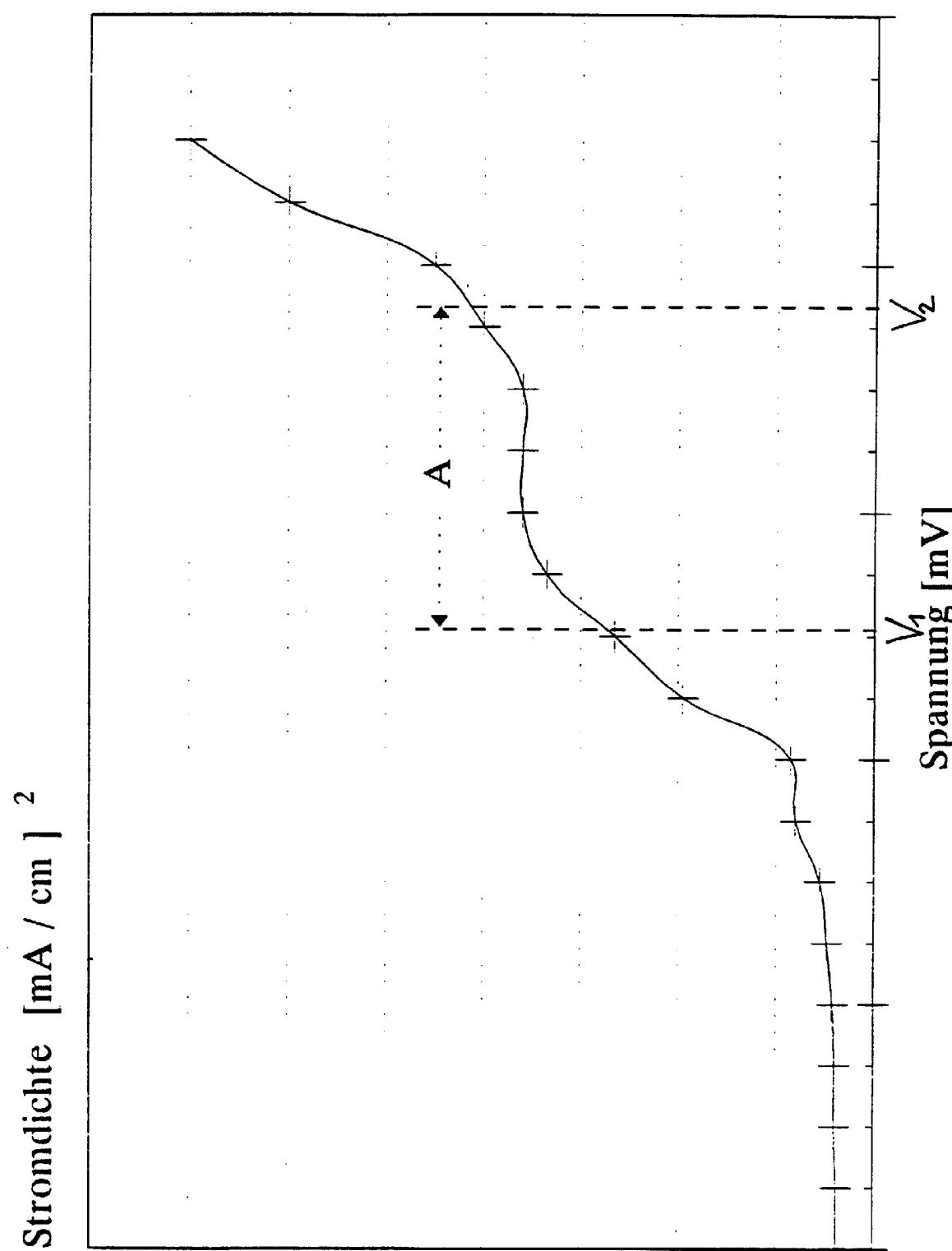


Fig. 2

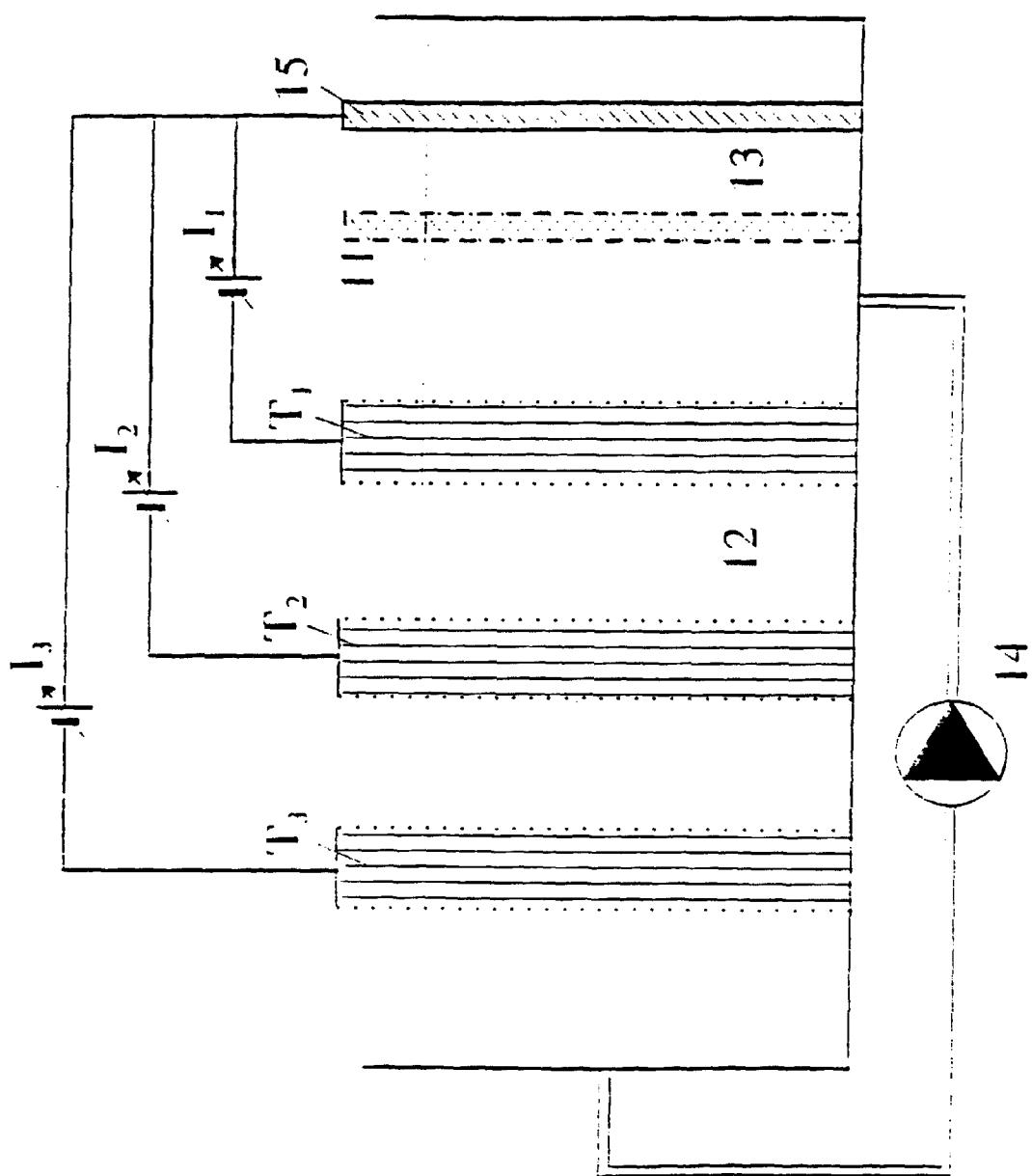
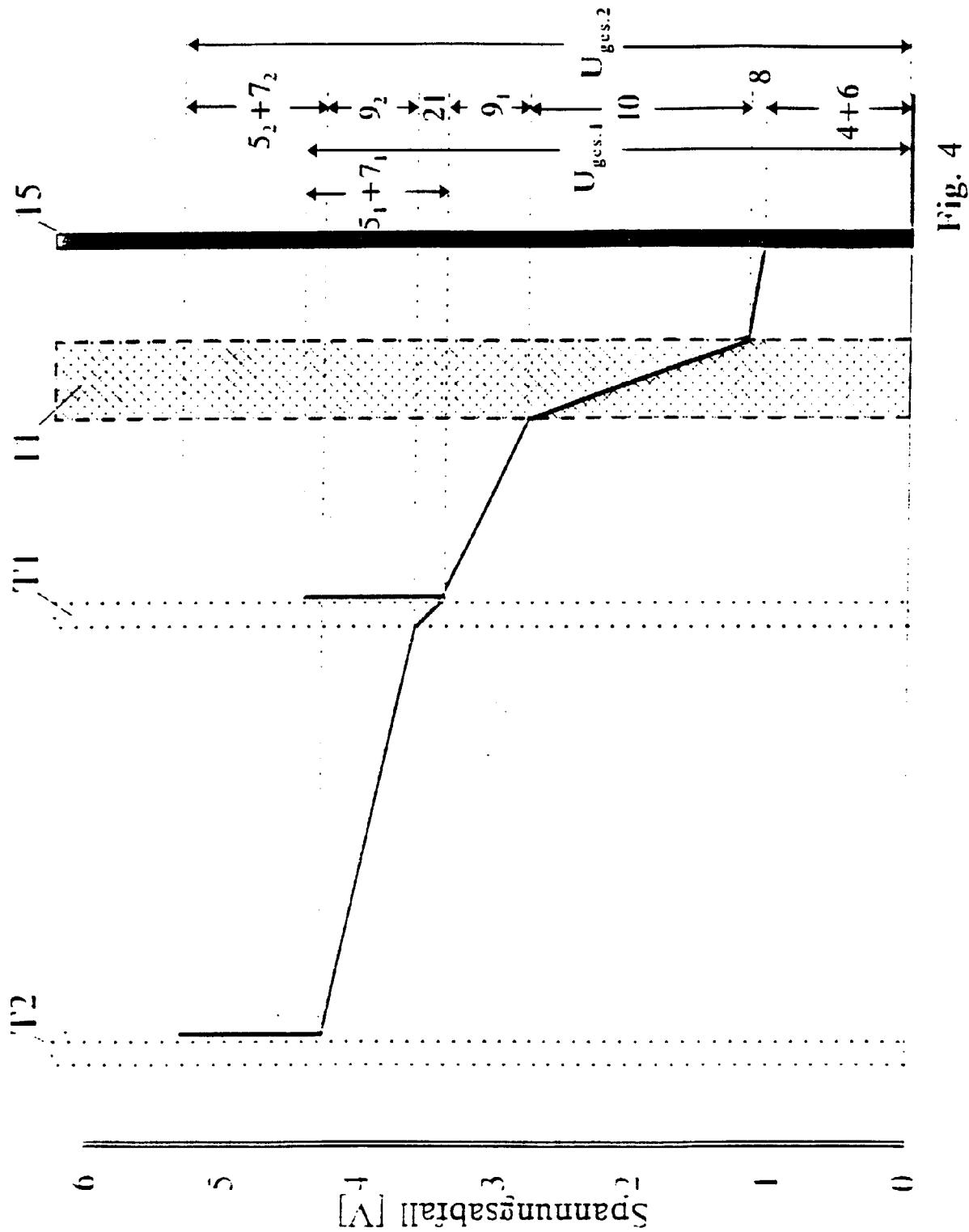


Fig. 3



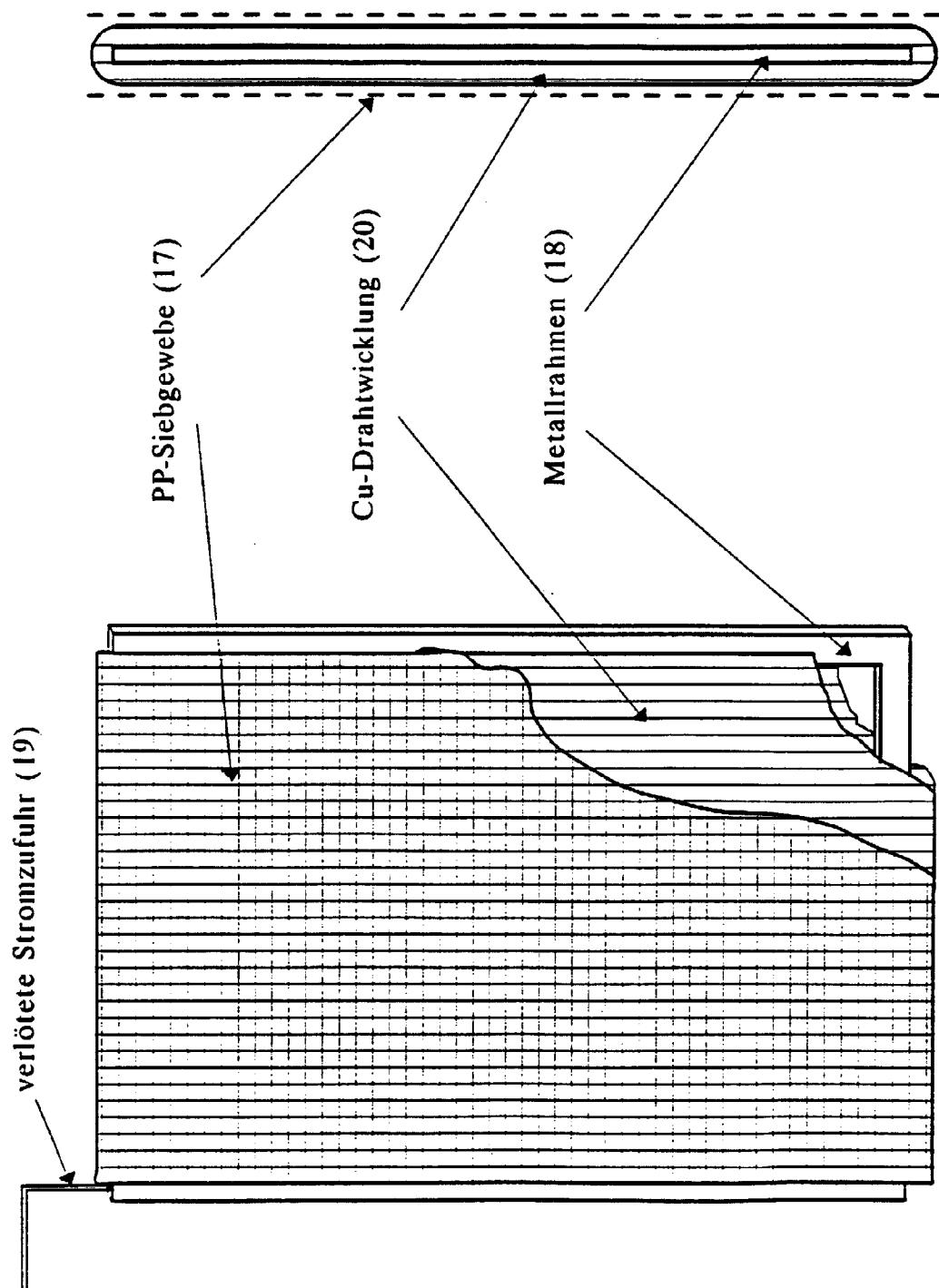


Fig. 6

Fig. 5

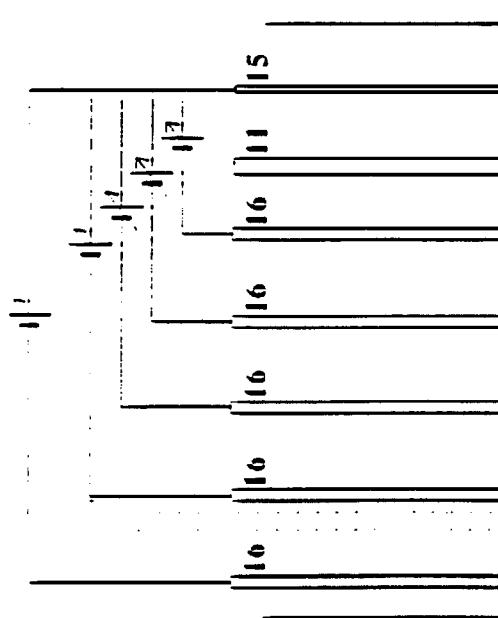


Fig. 7

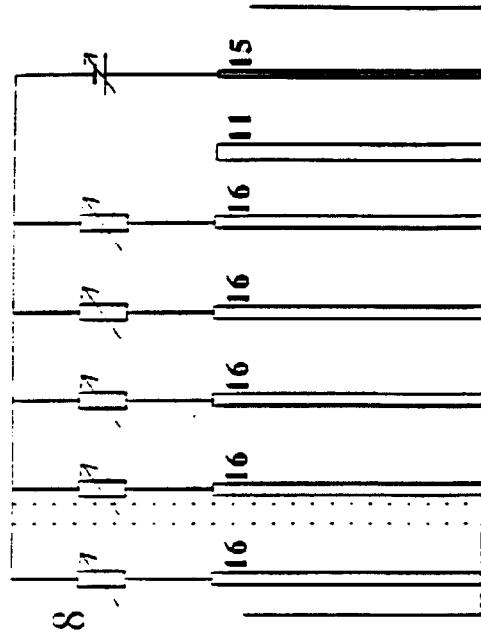


Fig. 8

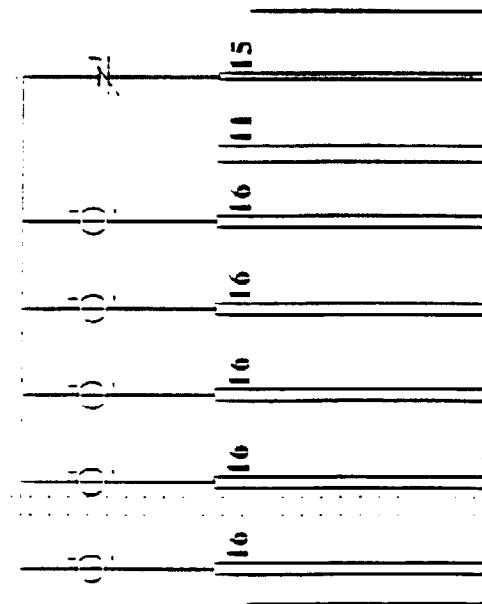


Fig. 9

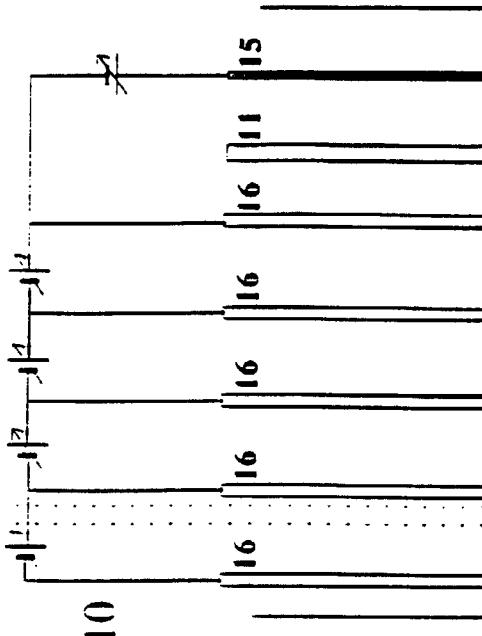


Fig. 10

Fig. 11

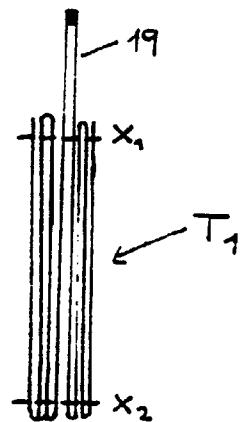


Fig. 12

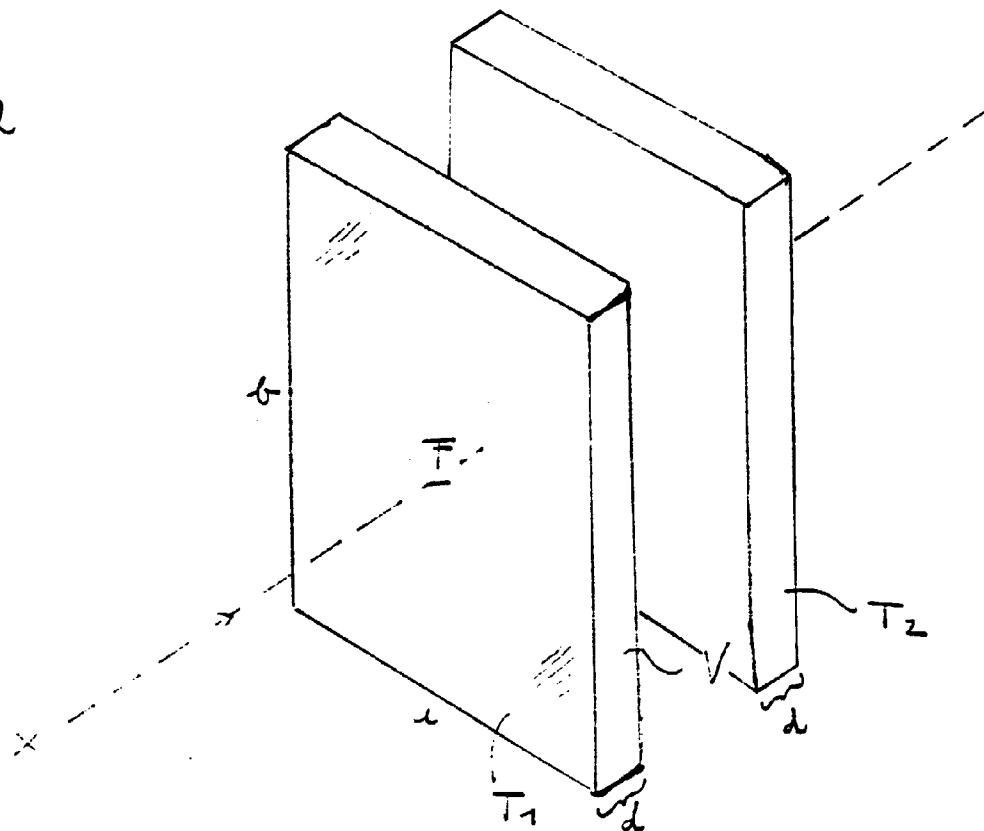


Fig. 13

