(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 553 792**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **84 15250**

(51) Int Cl⁴ : C 25 B 9/00, 1/46, 11/10.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 4 octobre 1984.

(30) **Priorité :** IT, 3 août 1979, n° 24919 A/79, et 28 janvier 1980, n° 19502 A/79.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 17 du 26 avril 1985.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :** Division demandée le 3 octobre 1984 bénéficiant de la date de dépôt du 31 juillet 1980 de la demande initiale n° 80 16963 (art. 14 de la loi du 2 janvier 1968 modifiée).

(71) **Demandeur(s) :** *ORONZIO DE NORA IMPIANTI ELETTROCHIMICI S.p.A.* — IT.

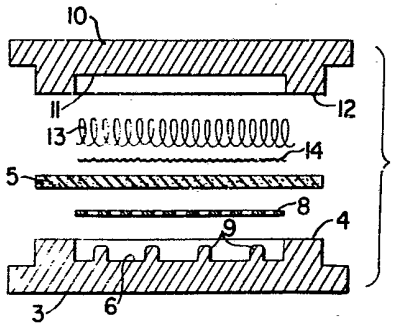
(72) **Inventeur(s) :** Oronzio de Nora.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** Cabinet Harlé et Phélip.

(54) Nouvelle cellule d'électrolyse et procédé pour l'électrolyse des halogénures.

(57) La cellule d'électrolyse à diaphragme munie d'au moins un groupe d'anode et de cathode séparé par un diaphragme, est caractérisée en ce qu'au moins l'une des anode et cathode est sous forme d'une structure d'électrode comprenant une grille-écran grossière plane et une grille à mailles fines ayant une surface électrocatalytique et au moins dix fils ou mailles par 2,54 cm disposés sur la grille-écran grossière et en contact électrique avec elle, ladite grille à mailles fines faisant face au diaphragme.



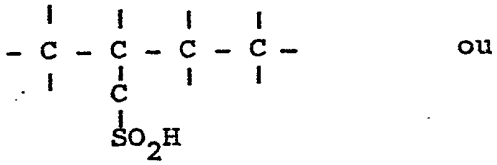
FR 2 553 792 - A1

La présente invention concerne un nouveau procédé de production de chlore ou d'autres halogènes par électrolyse d'une solution aqueuse contenant un ion halogénure tel que l'acide chlorhydrique et/ou un chlorure ou autre halogénure électrolysable correspondant de métal alcalin. Le chlore a été produit depuis longtemps par une telle électrolyse dans une cellule où l'anode et la cathode sont séparées par une membrane ou un diaphragme perméable aux ions et dans des cellules comportant un diaphragme perméable aux liquides, le chlorure ou tout autre halogénure de métal alcalin circulant à travers une chambre à anolyte et une partie de celui-ci s'écoulant à travers le diaphragme en direction du catholyte.

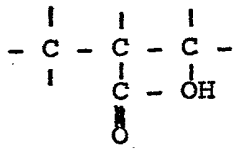
Lorsqu'une solution de chlorure de métal alcalin est électrolysée, du chlore se dégage à l'anode et un alcali qui peut être un carbonate ou un bicarbonate de métal alcalin, mais plus communément une solution d'hydroxyde de métal alcalin, se forme à la cathode. Cette solution alcaline contient également du chlorure de métal alcalin qui doit être séparé de l'alcali au cours d'une opération ultérieure, et ladite solution est relativement diluée, contenant rarement au-dessus de 12 à 15 % d'alcali en poids. Comme la concentration commerciale de l'hydroxyde de sodium est normalement d'environ 50 % en poids ou plus, l'eau de la solution diluée doit être évaporée pour obtenir cette concentration.

Plus récemment, des études considérables ont été entreprises concernant l'utilisation de résines ou de polymères échangeurs d'ions en tant que diaphragmes perméables aux ions, lesdits polymères étant sous forme de feuilles minces ou de membranes. En général, ils ne sont pas perforés et ne permettent pas un écoulement de l'anolyte dans le compartiment cathodique ; il a également été suggéré que de telles membranes peuvent être pourvues de quelques petites perforations pour permettre un faible écoulement d'anolyte à travers elles, mais l'essentiel des travaux apparaît bien comme ayant été réalisé avec des membranes non perforées.

Des polymères typiques pouvant être utilisés à cette fin comprennentles polymères fluorocarbonés tels que les polymères d'un fluorocarbure insaturé. Par exemple, des polymères de trifluoroéthylène, de tétrafluoroéthylène ou leurs copolymères contenant des groupes échangeurs d'ions sont utilisés à cet effet. Les groupes échangeurs d'ions sont normalement des groupes cationiques comprenant de l'acide sulfonique, un sulfonamide, un acide carboxylique, de l'acide phosphorique et autres analogues qui sont fixés à la chaîne de polymère fluorocarbonée par l'intermédiaire du carbone et sont aptes à échanger des cations. Ils peuvent cependant contenir également des groupes échangeurs d'anions. C'est ainsi qu'ils répondent à la formule générale :



ou



De telles membranes sont typiquement celles fabriquées par la Société Du Pont Company sous la marque "Nafion" et par la Société japonaise Asahi Glass Co sous la marque "Flemion", les brevets décrivant de telles membranes sont le brevet G.B. 1.184.321 et les brevets U.S. 3.282.875 et 4.075.405.

Comme ces diaphragmes sont perméables aux ions mais ne permettent pas l'écoulement du flux d'anolyte à travers eux, il n'y a que peu ou pas du tout d'ions halogénures qui migrent à travers le diaphragme d'une telle matière dans une cellule de chlorure alcalin, ce pourquoi l'alcali ainsi produit contient peu ou pas d'ion chlorure. D'autre part, il est possible de produire un hydroxyde de métal alcalin plus concentré dans lequel le catholyte obtenu peut contenir 15 à 45 % ou davantage de NaOH en poids.

Les brevets décrivant un tel procédé sont les brevets U.S. 4.111.779 et 4.100.050 et beaucoup d'autres. L'application d'une membrane échangeuse d'ions comme diaphragme perméable aux ions a été proposée pour d'autres usages, par exemple dans l'électrolyse de l'eau.

Il a également été proposé de conduire une telle électrolyse entre une anode et une cathode séparées par un diaphragme, en particulier une membrane échangeuse d'ions dans laquelle l'anode et/ou la cathode se présentent sous forme d'une mince couche poreuse d'une substance électro-conductrice résistant à l'attaque électro-chimique et liée ou autrement incorporée à la surface du diaphragme. Des ensembles similaires électrode-membrane ont été proposés depuis longtemps pour des cellules à combustible, qui ont été dénommées cellules "à électrolyte solide à base de polymère". De telles cellules ont été utilisées depuis longtemps comme cellules à combustible gazeux et ce n'est que récemment qu'elles ont été adaptées avec succès à la production électrolytique de chlore à partir d'acide chlorhydrique ou de saumures de chlorure de métal alcalin.

Pour la production de chlore dans une cellule à électrolyte solide à base de polymère, les électrodes consistent habituellement en une mince couche poreuse de matière électroconductrice et électrocatalytique liée de façon permanente à la surface d'une membrane échangeuse d'ions au moyen d'un liant habituellement composé d'un polymère fluoré tel que par exemple le polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Selon l'une des techniques préférées de confection des électrodes perméables aux gaz telles que décrites dans le brevet U.S. 3.297.484, une poudre de matière électroconductrice et électrocatalytique est mélangée avec une dispersion aqueuse de particules de polytétrafluorocarbure en vue de l'obtention d'un mélange pâteux renfermant 2 à 20 g de poudre par gramme de polytétrafluoroéthylène. Le mélange, qui peut être au besoin dilué, est ensuite étalé sur un support en feuille métallique et séché, après quoi la couche de

poudre est recouverte d'une feuille d'aluminium et pressée à une température suffisante pour réaliser un frittage des particules de polytétrafluoroéthylène en vue de l'obtention d'un mince film cohérent. Après enlèvement de la feuille d'aluminium par lessivage caustique, l'électrode préformée est appliquée à la surface de la membrane et pressée à une température suffisante pour provoquer le frittage de la matrice de polytétrafluoroéthylène sur la membrane. Après une trempe rapide, la feuille métallique support est retirée et l'électrode demeure liée sur la membrane.

Comme les électrodes de la cellule sont intimement liées aux surfaces opposées de la membrane séparant les compartiments anodiques et cathodiques et ne sont donc pas supportées par des structures métalliques, on a découvert que le moyen le plus efficace pour amener et distribuer le courant vers les électrodes consiste à faire appel à des contacts multiples uniformément répartis sur toute la surface de l'électrode au moyen de structures de transport de courant munies d'une série de projections ou de nervures, qui, au cours de l'assemblage de la cellule, entrent en contact avec la surface d'électrode en de multiples points uniformément répartis. La membrane portant sur ses surfaces opposées des électrodes liées doit être ensuite pressée entre deux structures de transport de courant ou collecteurs, respectivement anodiques et cathodiques.

Contrairement à ce qui se passe dans les cellules à combustible où les réactifs sont gazeux et les densités de courant faibles, et où il ne peut pratiquement pas se produire de réactions secondaires aux électrodes, les cellules à électrolyte solide, utilisées pour l'électrolyse de solutions, comme dans l'exemple particulier de saumures de chlorure de sodium, soulèvent des questions difficiles à résoudre. Dans une cellule pour l'électrolyse de saumure de chlorure de sodium, les réactions suivantes ont lieu en divers endroits de la cellule :

- réaction anodique principale : $2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$
- transport à travers la membrane : $2\ Na^+ + H_2O$

- réaction à la cathode : $2\ H_2O + 2e^- \rightarrow 2\ OH^- + H_2$
- réaction secondaire à l'anode: $2\ OH^- \rightarrow {}^{1}/_{2}\ O_2 + 2H_2O + 4e^-$
- réaction globale principale: $2\ NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2$

Il se produit par conséquent à l'anode, outre la réaction principale de décharge du chlore désirée, une certaine oxydation de l'eau avec en conséquence un dégagement d'oxygène bien qu'à un degré maintenu aussi faible que possible. Cette tendance au dégagement d'oxygène est particulièrement accentuée par un environnement alcalin aux sites actifs de l'anode consistant en particules de catalyseur en contact avec la membrane. De fait, les membranes échangeuses de cations convenant à l'électrolyse des halogénures de métal alcalin possèdent un nombre de transfert différent de l'unité et, dans les conditions d'alcalinité élevée existant dans le catholyte, quelques unes de ces membranes permettent une certaine migration des anions hydroxyle à partir du catholyte vers l'anolyte à travers la membrane. De plus, les conditions nécessaires à un transfert efficace des électrolytes liquides vers les surfaces actives des électrodes et à un dégagement de gaz nécessitent des compartiments anodiques et cathodiques caractérisés par des sections d'écoulement pour les électrolytes et les gaz beaucoup plus grandes relativement que celles adoptées dans les cellules à combustible.

Réciproquement, les électrodes doivent avoir une épaisseur minimale, habituellement de l'ordre de 40 à 150µm, pour permettre un échange de masse efficace avec le volume de l'électrolyte liquide. A cause de cette exigence, ainsi que du fait que les matières électrocatalytiques et électroconductrices constituant les électrodes, en particulier l'anode, sont fréquemment un oxyde mixte composé d'un oxyde métallique du groupe du platine ou d'un métal pulvérulent fixé par un liant ayant peu ou pas de conductivité électrique, les électrodes sont à peine conductrices dans le sens de leur grande dimension. C'est pourquoi une forte densité de contacts avec le collecteur est nécessaire ainsi qu'une pression de contact uniforme pour limiter la chute ohmique à travers la cellule et fournir une densité de courant

uniforme sur la surface active de la cellule.

Ces conditions ont été jusqu'à présent extrêmement difficiles à remplir, en particulier dans des cellules caractérisées par de grandes surfaces telles que celles utilisées industriellement dans des installations pour la production de chlore d'une capacité généralement supérieure à 100 tonnes de chlore par jour. Pour des raisons économiques, les cellules d'électrolyse industrielles nécessitent des surfaces d'électrode de l'ordre d'au moins 0,5, de préférence de 1 à 3 m^2 ou plus, et sont souvent reliées électriquement en série pour former des électrolyseurs comportant jusqu'à plusieurs dizaines de cellules bipolaires assemblées au moyen de tirants, de vérins hydrauliques ou pneumatiques dans un montage du type filtro-presse.

Des cellules de cette taille posent de gros problèmes technologiques quant aux structures de transport de courant, à savoir les collecteurs de courant, avec des tolérances extrêmement faibles pour la planéité des contacts et la pression de contact uniforme sur la surface d'électrode après assemblage de la cellule. De plus, la membrane utilisée dans de telles cellules doit être très mince pour limiter la chute ohmique à travers l'électrolyte solide dans la cellule, ladite épaisseur étant souvent inférieure à 0,2 mm et rarement supérieure à 2 mm, et la membrane pouvant être facilement rompue ou amincie à l'extrême aux endroits où une pression trop élevée est appliquée au cours de la fermeture de la cellule. C'est pourquoi les collecteurs anodiques et cathodiques, outre qu'ils sont presque parfaitement plans, doivent également être exactement parallèles.

Dans des cellules de petite dimension, on peut maintenir un degré élevé de planeité et de parallèlisme tout en assurant une certaine flexibilité des collecteurs pour compenser les faibles écarts à partir d'une planéité et d'un parallèlisme précis. La demande de brevet FR 79. 19.346 déposée le 26 juillet 1979, décrit une cellule à électrolyte solide de type monopolaire pour l'électrolyse de chlorure de sodium dans laquelle les collecteurs de

courant anodiques et cathodiques consistent en des écrans-grilles ou des feuilles déployées soudées sur des séries respectives de nervures métalliques verticales décalées entre elles, ce qui permet une certaine flexion des écrans-grilles au cours de l'assemblage de la cellule de manière à exercer une pression plus uniforme sur les surfaces de membrane.

Dans la demande de brevet EP 79,102310.4 publiée le 6 février 1980 sous le n° 0007078 on a décrit une cellule à électrolyte solide de type bipolaire pour l'électrolyse de chlorure de sodium dans laquelle les séparateurs bipolaires sont munis sur leurs deux faces et dans la zone correspondant aux électrodes, d'une série de nervures ou de saillies. Pour compenser les faibles écarts de planéité et de parallélisme, on prévoit l'insertion de moyens élastiques consistant en deux ou plus d'écrans-grilles ou de feuilles déployées en métal d'arrêt revêtues d'une matière ne pouvant être rendue passive lesdits moyens élastiques étant comprimés entre les nervures du côté anode, et l'anode fixée sur la face anodique de la membrane.

On a cependant observé que les deux solutions proposées dans les deux demandes de brevets précitées entrainent des limitations sérieuses et des inconvénients dans des cellules caractérisées par de grandes surfaces d'électrode. Dans le premier cas, l'uniformité de la pression de contact souhaitée tend à faire défaut ce qui donne naissance à de concentrations de courant aux endroits de plus grande pression de contact, s'accompagnant de phénomènes de polarisation, et il se produit souvant au cours de l'assemblage de la cellule une désactivation de la membrane et des électrodes catalytiques ainsi que des ruptures localisées de la membrane et des pertes mécaniques localisées de la matière catalytique.Dans le deuxième cas, une planéité et un parallèlisme très poussés des surfaces du séparateur bipolaire doivent être assurés, mais ceci exige un usinage précis et coûteux des nervures et de la surface de joint du séparateur bipolaire. De plus, la rigidité élevée des élements entraine des concentrations de

pression qui tendent à s'accumuler le long de la série, limitant ainsi le nombre d'éléments assemblables dans un seul dispositif du type filtre-presse.

Par suite de ces difficultés , le tamis ou grille distributeur de courant peut même, lorsqu'il est pressé contre l'électrode, laisser certaines zones de l'électrode sans contact ou en un contact si léger qu'elles sont pratiquement inéfficaces. Des essais comparatifs effectués par pressage d'écran-grille du distributeur sur du papier sensible à la pression capable de révéler une impression visible correspondant au tamis, ont montré qu'une zone importante s'étendant d'environ 10 % jusqu'à 30 à 40 % de la surface de l'écran-grille ne produit pas de marque sur le papier, ce qui indique que ces zones trop grandes demeurent intactes. En appliquant cette observation aux électrodes, il apparaît que des surfaces importantes de l'électrode sont inopérantes ou presque.

L'invention concerne une nouvelle cellule d'électrolyse, caractérisée en ce qu'elle comprend un carter ou boîtier de cellule contenant au moins un jeu d'électrodes formé d'une anode et d'une cathode séparées par un diaphragme ou une membrane perméable aux ions, des moyens pour l'introduction d'un électrolyte devant être électrolysé, des moyens pour évacuer les produits de l'électrolyse et des moyens pour y appliquer un courant d'électrolyse, l'une au moins des électrodes étant pressée contre le diaphragme ou la membrane par une couche élastiquement compressible et pouvant prendre une extension égale à la surface d'électrode, ladite couche pouvant être pressée contre le diaphragme tout en exerçant une réaction élastique sur l'électrode en contact avec le diaphragme ou la membrane en un certain nombre de points de contact uniformément répartis et étant capable de transmettre l'excès de pression appliquée sur des points de contacts individuels à des points moins chargés latéralement adjacents sur un axe situé dans le plan de la couche élastique, ladite couche élastique répartissant ainsi la pression

sur la surface totale de l'électrode et possédant une structure ouverte pour permettre l'écoulement du gaz et de l'électrolyte à travers elle.

Le nouveau procédé selon l'invention, d'électrolyse avec production d'halogène, est caractérisé en ce que l'on électrolyse un électrolyte contenant un halogénure aqueux à une anode séparée d'une cathode en contact avec un électrolyte aqueux par un diaphragme ou une membrane perméable aux ions et un électrolyte aqueux à la cathode, l'une au moins desdites anode et cathode comportant une surface perméable aux gaz et à l'électrolyte maintenue en contact direct, en un certain nombre de points, avec le diaphragme ou la membrane par une couche électroconductrice compressible élastiquement ouverte vers l'électrolyte et le flux gazeux et capable d'appliquer une pression sur la totalité de ladite surface et de répartir latéralement la pression, la pression à la surface du diaphragme ou de la membrane étant uniforme.

Selon l'invention, un contact électrique efficace entre la surface d'électrode poreuse et la membrane ou le diaphragme est réalisé et une polarité y est communiquée aisément et sans créer de pression excessive dans des aires locales par pressage de la surface de distribution du courant ou de charge électrique contre la couche d'électrode au moyen d'une feuille, d'un matelas(designé ci-après par"mate") ou d'une couche élastique facilement compressible qui s'étend le long de la majeure partie et pratiquement sur la quasi-totalité de la surface de la couche d'électrode poreuse en contact direct avec la membrane.

Cette couche compressible possède l'élasticité d'un ressort, et, tout en étant apte à être comprimée jusqu'à 60 % ou plus de son épaisseur à l'état non comprimé contre la membrane supportant la couche d'électrode par application d'une pression provenant d'une contre-paroi ou d'un élément de pression, elle est également capable de revenir sensiblement à son épaisseur initiale après relâchement de la pression de serrage. C'est ainsi que par

sa "mémoire élastique", elle applique une pression sensiblement uniforme contre la membrane supportant la couche d'électrode puisqu'elle est capable de répartir l'effort dû à la pression et de compenser les irrégularités de surfaces avec lesquelles elle se trouve en contact. La feuille compressible doit également permettre un accès facile de l'électrolyte à l'électrode et de dégagement aisé des produits d'électrolyse gazeux ou liquides à partir de l'électrode.

La feuille est de structure ouverte et enferme un grand volume libre et la feuille élastique compressible est électriquement conductrice, étant généralement faite d'un métal résistant à l'attaque électrochimique de l'électrolyte en contact avec elle qui distribue ainsi la polarité et le courant sur l'ensemble de la couche d'électrode. Elle peut être engagée directement avec les couches d'électrode, mais, à titre de variante, cette feuille conductrice, élastique, compressible, peut comporter un écran ou grille électroconducteur, flexible, en nickel, titane, niobium, ou autre métal résistant intercalé entre la feuille ou un mateet la membrane.

La grille ou écran est une mince feuille perforée qui se plie aisément et s'adapte à toutes les irrégularités de surface de la surface d'électrode. Cela peut être une grille écran à réseau fin ou un film perforé. Elle a habituellement une maille ou une dimension de pore plus fine que la couche compressible et elle est moins compressible ou sensiblement non compressible. Dans un cas comme dans l'autre, une couche à mailles ouvertes s'appuie contre elle et est pressée contre la membrane avec l'électrode opposée ou contre-électrode, ou bien au moins une de ses surfaces, perméable au gaz et à l'électrolyte, pressée contre la face opposée du diaphragme. Etant donné que la couche compressible et la grille plus fine, lorsqu'elle est présente, ne sont pas liées à la membrane, elle est mobile (coulissable) le long de la surface de la membrane, et peut par conséquent épouser facilement les contours de la membrane et de la contre-électrode.

La présente invention a donc pour l'un de ses objets de conduire l'électrolyse d'un chlorure de métal alcalin avec une cellule d'électrolyse comportant une électrode en contact direct avec une membrane ou un diaphragme, ladite électrode ou une partie de celle-ci étant facilement comprimée, possédant une élasticité élevée et étant capable de répartir efficacement une pression de serrage exercée sur la cellule d'une manière pratiquement uniforme sur toute la surface de l'électrode.

Une réalisation préférée du collecteur du courant élastique ou de l'électrode selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle consiste en un article en fil métallique électroconducteur, plan, à mailles sensiblement ouvertes ou en une grille à réseau ouvert et composé d'un tissu en fil métallique résistant à l'électrolyte et aux produits d'électrolyse, et que quelques, ou la totalité des fils, forment des spires, des ondulations, des plis ou tout autre contour ondulé dont le diamètre ou l'amplitude est supérieur à l'épaisseur du fil et correspond de préférence à l'épaisseur de l'article le long d'au moins une direction parallèle au plan de l'article. Bien entendu, ces plis ou ondulations sont disposés en direction au travers de l'épaisseur de la grille.

Ces ondulations en forme de plis, de spires, de vagues ou similaires, comportent des parties latérales qui sont biseautées ou incurvées par rapport à l'axe normal à l'épaisseur du tissu plissé de manière telle que, lorsque le collecteur est comprimé, le déplacement et la pression sont transmis latéralement de manière à répartir plus uniformément la pression sur la surface de l'électrode. Certaines spires ou boucles en fil qui, à cause des irrégularités de planéité ou de parallèlisme des surfaces comprimant le tissu, peuvent être soumises à une force de compression supérieure à celle agissant sur des zones voisines, sont capables de se plier davantage et de décharger l'excédent de force en la transmettant aux spires ou boucles.

Par conséquent, le tissu est efficace par son action comme égalisateur de pression dans une mesure importante et en empêchant la force de réaction élastique agissant sur un seul point de contact de dépasser la limite, la membrane étant pincée à l'extrême ou percée. Il est bien évident qu'une telle aptitude du collecteur élastique à l'auto-régulation contribue à assurer une bonne répartition uniforme de contact sur la totalité de la surface de l'électrode.

Un mode de réalisation très efficace consiste avantageusement en une série de spirales cylindriques hélicoïdales en fil métallique dont les spires sont enroulées mutuellement avec celles de la spirale adjacente en une liaison entrelacée. Les spirales ont une longueur correspondant sensiblement à la hauteur ou à la largeur de la chambre à électrode ou au moins une longueur de 10 cm ou davantage et le nombre de spirales entrelacées est suffisant pour couvrir toute sa largeur, et le diamètre des spirales est de cinq à dix fois ou plus celui du fil des spirales. Selon cette disposition préférée, l'hélice en fil proprement dite représente une très faible partie de la section de la chambre à électrode entourée de la spirale et c'est pourquoi la spirale est ouverte sur tous les côtés, fournissant ainsi un canal intérieur pour permettre la circulation de l'électrolyte et l'ascension des bulles de gaz le long de la chambre.

Il n'est cependant pas nécessaire pour les spirales cylindriques hélicoïdales qu'elles soient enroulées d'une manière entrelacée avec les spirales adjacentes, comme indiqué ci-dessus ; elles peuvent également être constituées de simples spirales adjacentes en fil métallique. Dans ce cas, les spirales sont juxtaposées les unes à côté des autres, les spirales respectives étant simplement engagées en une séquence alternée. De cette manière, on peut obtenir une densité de points de contact plus élevée avec les plans agissant en commun représentés par la contre-électrode ou d'extrémité le contre-collecteur de courant et la plaque terminale ou / de la cellule.

Selon un autre mode de réalisation, le collecteur ou le distributeur de courant consiste en une maille tissée gaufrée ou en tissu de fil métallique, chaque fil unique formant une série d'ondulations d'une amplitude correspondant à la hauteur maximale du pli de la maille tissée ou du tissu. Chaque fil métallique entre ainsi en contact, en une séquence alternative, avec la plaque d'extrémité de la cellule qui sert de plaque pour appliquer la pression, et la couche d'électrode poreuse liée à la surface de la membrane, ou la grille flexible intermédiaire intercalée entre la couche d'électrode, ou la membrane et la couche compressible. Une partie au moins de la maille s'étend à travers l'épaisseur du tissu et est ouverte obliquement au courant d'électrolyte.

Dans une variante, deux ou plusieurs mailles tissées ou tissus, après avoir été gaufrés individuellement par façonnage, peuvent être superposés les uns sur les autres pour l'obtention d'un collecteur ayant l'épaisseur souhaitée.

Le gaufrage de la maille métallique ou du tissu confère au collecteur une grande compressibilité et une élasticité remarquable à la compression sous une charge qui peut être d'au moins 50 à 2.000 g/cm2 environ de surface d'application de la charge, à savoir la plaque arrière ou plaque d'extrémité.

Après assemblage de la cellule, l'électrode de l'invention possède une épaisseur correspondant de préférence à la profondeur de la chambre à électrode mais la profondeur de la chambre peut être avantageusement rendue plus grande. Dans ce cas, un écran ou une grille percée et sensiblement rigide ou une plaque espacée de la surface de la paroi arrière de la chambre peut jouer le rôle de surface de compression contre le mate élastique et compressible du collecteur. Dans ce cas, l'espace derrière la grille au moins relativement rigide est ouvert et procure pour l'électrolyte un canal à travers lequel peuvent s'écouler le gaz dégagé et l'électrolyte. Le mate est

susceptible d'être comprimé jusqu'à une épaisseur et un volume beaucoup plus faibles. Il peut par exemple être comprimé jusqu'à environ 50 à 90 % ou même jusqu'à un pourcentage plus faible par rapport à son volume et à son épaisseur initiaux et il est par conséquent pressé ou comprimé entre la membrane et la plaque de fond conductrice de la cellule par serrage de ces élements. La feuille compressible est mobile, c'est-à-dire qu'elle n'est pas soudée ou fixée à la plaque d'extrêmité de la cellule ou à la grille intercalée et transmet essentiellement le courant par contact mécanique avec celle-ci, connectée de manière appropriée à la source électrique et avec l'électrode.

Le mate est mobile ou coulissable par rapport aux surfaces adjacentes de ces éléments avec lesquels il se trouve en contact. Lorsqu'on applique la pression de serrage, les boucles ou spires en fil constituant le mate élastique peuvent se déformer et glisser latéralement tout en répartissant uniformément la pression sur la surface entière avec laquelle elles se trouvent en contact. De cette manière, le mate agit mieux que des ressorts individuels répartis sur la surface de l'électrode puisque les ressorts sont fixes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les points de pression pour compenser les irrégularités de surface des surfaces portantes.

Une grande partie de la pression de serrage de la cellule est mémorisée élastiquement par chacune des spires ou ondulations des fils métalliques formant le collecteur de courant. Comme aucune contrainte mécanique sérieuse n'est pratiquement créée par la déformation élastique différentielle d'une ou plusieurs spires ou ondulations individuelles de l'article par rapport aux spires adjacentes, le collecteur élastique de l'invention peut efficacement empêcher ou éviter le perçage ou l'amincissement excessif de la membrane aux endroits ou dans les zones soumis davantage aux contraintes au cours de l'assemblage des cellules. Des écarts plutôt élevés de planéité de la structure transporteuse de courant de l'électrode opposée peuvent être ainsi

tolérés ainsi que des écarts de parallèlisme entre ladite structure et la plaque de fond ou d'extrémité de la cellule ou la plaque de pression arrière.

L'électrode élastique de l'invention est avantageusement la cathode et est associée ou opposée à une anode qui peut être d'un type plus rigide, ce qui signifie que l'électrode peut, du côté anode, être supportée d'une manière plus ou moins rigide. Dans les cellules pour l'électrolyse des saumures de chlorure de sodium, le mate, ou la feuille compressible cathodique,est de préférence constitué en un fil en nickel ou en alliage de nickel ou en acier inoxydable en raison de la résistance élevée de ces matériaux aux substances caustiques et à la fragilisation par l'hydrogène. Le mate peut être revêtu d'un métal ou d'oxyde métallique du groupe du platine, de cobalt ou de leurs oxydes ou de tout autre électrocatalyseur en vue de réduire la surtension d'hydrogène.

On peut utiliser tout autre métal capable de conserver son élasticité en cours d'utilisation, notamment le titane, éventuellement revêtu d'une couche non passivante telle que par exemple d'un métal du groupe du platine ou de son oxyde. Ceci est particulièrement utile lorsqu'il y a utilisation au contact d'anolytes acides.

Ainsi qu'il a été mentionné, une couche d'électrode faite de particules d'un métal du groupe du platine ou de son oxyde ou d'une autre matière résistante pour électrode,peut être liée à la membrane. Cette couche a en général une épaisseur d'au moins 40 à 150 microns environ et peut être essentiellement produite comme décrit dans le brevet U.S. 3.297.484 ; la couche peut être au besoin appliquée sur les deux faces du diaphragme ou de la membrane. Etant donné que la couche est sensiblement continue, bien que perméable au gaz et à l'électrolyte, elle protège le mate compressible et, par conséquent, la majeure partie sinon la totalité de l'électrolyse se produit sur la couche, une faible électrolyse, par exemple un dégagement de gaz, ayant lieu sur le mate comprimé en contact avec la face arrière de la couche.

Cela est vrai, en particulier lorsque les particules de la couche possèdent une surtension d'hydrogène (ou de chlore) inférieure à celle de la surface du mate. Dans ce cas, le mate sert en grande partie de distributeur ou de collecteur de courant, répartissant le courant sur la couche moins électroconductrice.

A l'opposé, lorsque le mate compressible se trouve en contact direct avec le diaphragme ou la membrane et même s'il existe une grille-écran électroconductrice perforée ou tout autre conducteur perforé entre le mate et le diaphragme, la structure à mailles ouvertes assure l'existence de passages non obstrués pour l'électrolyte vers les zones arrières qui sont espacées de la membrane, y compris les zones pouvant se trouver sur le devant, à l'intérieur et à la partie arrière du tissu compressible. C'est ainsi que le mate comprimé, ouvert et non entièrement protégé, peut fournir lui-même une surface d'électrode active qui peut représenter deux ou quatre fois ou davantage la surface totale saillante en contact direct avec le diaphragme.

La constatation d'une augmentation de l'aire d'une électrode multicouches a été suggérée dans le brevet G.B. 1.268.182 qui décrit une cathode multicouches comprenant des couches externes en métal expansé et des couches internes en une maille plus petite et plus mince qui peut être de la maille tissée, la cathode touchant une membrane échangeuse de cations avec l'électrode s'étendant sous un certain angle à travers la cathode.

Conformément à la présente invention, on a constaté que l'on obtient une tension plus faible en ayant recours à un mate compressible qui, en raison d'un gaufrage, plissement, ondulation ou de tout autre dessin, possède une grande partie des fils ou des conducteurs qui traversent l'épaisseur du mate sur une distance représentant au moins une partie de cette épaisseur. En général, ces fils sont courbés de sorte que lorsque le mate est comprimé, ils fléchissent élastiquement pour répartir la pression et ces fils croisés communiquent sensiblement le même potentiel

aux fils dans la partie arrière que celui existant sur les fils en contact avec la membrane.

Lorsqu'un tel mate est comprimé contre le diaphragme incluant ou excluant tout écran-grille intercalé, on peut obtenir une tension qui est inférieure de 5 à 150 millivolts avec le même débit de courant que celui obtenu lorsque le mate et son écran-grille intercalé touchent simplement le diaphragme. Cela représente une réduction substantielle de la consommation en kilowatts-heure par tonne de chlore dégagé. Lorsque le mate est comprimé, les parties qui sont espacées de la membrane se rapprochent mais restent espacées de la membrane, et la possibilité ou probabilité ainsi que le degré d'électrolyse augmentent, cet accroissement de la surface permettant une quantité d'électrolyse plus forte sans augmentation excessive de tension.

En outre, un avantage supplémentaire est atteint, même s'il se produit une faible électrolyse sur les parties arrières du mate, parce que celui-ci est mieux polarisé contre la corrosion. Par exemple, lorsqu'un mate en nickel compressible est serré contre une couche continue de particules d'électrode fortement conductrices liées au diaphragme, la protection électrique peut être si forte qu'il ne se produit qu'une faible ou même pas du tout d'électrolyse sur le mate. Dans ce cas, on a constaté que le mate de nickel avait tendance à se corroder, en particulier lorsque l'hydroxyde de métal alcalin dépassait 15 % en poids et que des chlorures étaient présents. Avec une structure perforée ouverte, directement en contact avec le diaphragme, un parcours suffisamment ouvert est assuré vers les parties espacées et même vers l'arrière du mate pour que ses surfaces exposées se polarisent au moins négativement ou soient protégées cathodiquement contre la corrosion. Ceci s'applique même à des surfaces où il ne se produit aucun dégagement de gaz, ni d'autre électrolyse. Ces avantages sont particulièrement notables pour des densités de courant supérieures à 1.000 ampères par mètre carré de surface d'électrode, mesurée par la surface totale entourée par les extrémités d'électrode.

Le mate élastique est de préférence comprimé jusqu'à environ 80 à 30 % de son épaisseur initiale à l'état non comprimé sous une pression de compression entre 50 et 200 g par centimètre carré de surface saillante. Même dans cet état comprimé, le mate élastique doit être fortement poreux, car le rapport entre le volume des vides et le volume apparent du mate comprimé exprimé en pourcentage est avantageusement d'au moins 75 % (rarement au-dessous de 50 %) et de préférence compris entre 85 % et 96 %. Ceci peut être calculé par mesure du volume occupé par le mate à l'état comprimé au degré désiré et par pesée du mate. Connaissant la densité du métal du mate, son volume solide peut être calculé en divisant le volume par la densité qui donne le volume de la structure de mate solide, et le volume des vides est ensuite obtenu en soustrayant cette valeur du volume total.

On a constaté que lorsque ce rapport devient excessivement faible, par exemple par compression beaucoup trop élevée du mate élastique au-dessous de 30 % de son épaisseur à l'état non comprimé, le voltage de la cellule commence à augmenter, probablement en raison d'une diminution du taux de transport de masse vers les surfaces actives de l' électrode et /ou à l' aptitude du système d'électrode à permettre un dégagement adéquat du gaz libéré. Une caractéristique des tensions de cellule typique, comme fonction des degrés de compression et du rapport de vide du mate compressible, est indiquée plus loin dans les exemples.

Le diamètre du fil utilisé peut varier dans une large gamme dépendant du type de façonnage ou de texturisation mais il est suffisamment faible pour qu'on obtienne les caractéristiques d'élasticité et de déformation souhaitées sous la pression d'assemblage de la cellule. Une pression d'assemblage correspondant à une charge de 50 à 500 g/cm^2 de surface d'électrode est normalement nécessaire pour l'obtention d'un bon contact électrique entre les électrodes liées à la membrane et les structures transporteuses de

courant ou collecteurs respectifs, bien que l'on puisse habituellement utiliser des pressions supérieures allant jusqu'à 2.000 g/cm2.

On a constaté qu'en provoquant une déformation de l'électrode élastique de l'invention d'environ 1,5 à 3 mm, qui correspond à une compression non supérieure à 60 % de l'épaisseur de l'article à l'état non comprimé sous une pression d'environ 40 g/m^2 de surface saillante, on peut obtenir également une pression de contact avec les électrodes comprise dans les limites citées plus haut dans des cellules ayant une surface développée élevée et des écarts de planéité allant jusqu'à 2 mm/m.

Le diamètre du fil métallique se situe de préférence entre 0,1 mm ou moins de 0,7 mm alors que l'épaisseur de l'article à l'état non comprimé, c'est-à-dire le diamètre de la spire ou l'amplitude de l'ondulation, représente 5 fois ou plus le diamètre du fil, de préférence dans la gamme de 4 à 20 mm. Il est donc clair que la section compressible entoure un grand volume libre, à savoir la proportion de volume occupé qui est libre et ouverte au flux d'électrolyte et de gaz. Dans les tissus gaufrés décrits ci-dessus qui incluent ces hélices en fil de compression, ce pourcentage de volume libre est supérieur à 75 % du volume total occupé par le tissu. Ce pourcentage de volume libre est rarement inférieur à 25 %, et ne devra de préférence pas être inférieur à 50 %, car la perte de charge lors de l'écoulement du gaz et de l'électrolyte à travers un tel tissu est négligeable.

Lorsque l'utilisation d'électrodes en particules ou d'autres couches d'électrodes poreuses directement liées à la surface de la membrane n'est pas envisagée, le mate ou le tissu élastique est en contact direct avec la membrane et agit comme électrode. Le fait surprenant a été constaté que l'on n'enregistre qu'une perte de tension de cellule sensiblement négligeable par rapport à ce qui se passe lors de l'utilisation de couches d'électrodes poreuses liées en fournissant une densité suffisante de points de contact élastiques entre la surface de l'électrode et la membrane.

La densité des points de contact doit être d'au moins 30 points par centimètre carré de surface de membrane, et de préférence d'environ 50 points ou plus par centimètre carré. Réciproquement, la surface de contact des points de contact individuels doit être aussi faible que possible et le rapport de la surface de contact totale à la surface de membrane correspondante doit être inférieur à 0,6 et de préférence à 0,4.

Dans la pratique, il a été jugé commode d'utiliser un écran-grille métallique pliable avec un nombre de mailles au moins égal à 10, de préférence supérieur à 20 et habituellement compris entre 20 et 200, ou une maille fine de métal expansé de caractéristiques similaires, intercalée entre le mate comprimé élastiquement et la membrane. Le nombre de mailles est donné comme une indication du nombre de fils pour 2,54 cm.

Il a été prouvé que dans ces conditions, de contact minime et dense établi élastiquement entre la grille-écran d'électrode et la surface de la membrane, la majeure partie de la réaction à l'électrode a lieu à l'interface de contact entre l'électrode et les groupes échangeurs d'ions contenus dans le matériau de la membrane, l'essentiel de la conduction ionique ayant lieu dans ou à travers la membrane et peu ou aucune conduction n'ayant lieu dans l'électrolyte liquide en contact avec l'électrode. Par exemple, l'électrolyse d'eau pure bi-distillée d'une résistivité supérieure à 2.000.000 ohms.cm a été conduite avec succès dans une cellule de ce type équipée d'une membrane échangeuse de cations à une tension de cellule étonnamment faible.

Du reste, lorsque l'électrolyse d'une saumure de métal alcalin est effectuée dans la même cellule, on ne note aucun changement appréciable de tension de cellule en faisant varier l'orientation de la cellule de l'horizontale à la verticale, ce qui indique que la contribution à la chute de tension de la cellule, attribuable à l'effet dit de "bulles", est négigeable. Ce comportement est en bon accord avec une cellule à électrolyte solide comportant des électrodes

particulaires liées à la membrane qui contraste avec celui de cellules à membrane traditionnelles équipées d'électrodes à perforations grossières soit en contact, soit légèrement espacées de la membrane, dans lesquelles l'effet de bulles contribue fortement à la tension de la cellule qui est normalement inférieure lorsque l'électrode perforée dégageant du gaz est maintenue horizontale au-dessous d'un certain niveau d'électrolyte et est maximale lorsque l'électrode est verticale en raison d'une diminution du taux de dégagement de gaz et de la population de bulles de gaz croissante le long de l'électrode, due à l'accumulation.

Une explication de ce comportement inattendu est à voir en partie dans le fait que la cellule se comporte presque comme une cellule à électrolyte solide puisque la majeure partie de la conduction ionique a lieu dans la membrane et également dans le fait que les contacts des zones de contact individuelles extrêmement petites établis élastiquement entre la couche d'électrode en forme de grille-écran à mailles fines et la membrane sont capables de libérer aisément la quantité infinitésimale de gaz qui se forme à l'interface de contact et de rétablir immédiatement le contact une fois que la pression de gaz s'est dissipée. Le mate d'électrode comprimé élastiquement assure une pression de contact sensiblement uniforme et un recouvrement uniforme et quasi-total de petits points de contact à densité élevée entre la surface de l'électrode et la membrane et il agit efficacement comme un ressort de libération du gaz pour maintenir un contact quasi constant entre la surface de l'électrode et les groupes échangeurs d'ions fonctionnels sur la surface de la membrane qui jouent le rôle d'électrolyte de la cellule.

Les deux électrodes de la cellule peuvent comporter un mate compressible de façon élastique et une grille-écran à mailles fines assurant un nombre de contacts supérieur à au moins 30 points de contact par centimètre carré, réalisés en des matériaux résistant à l'anolyte et au catholyte. Plus favorablement, une électrode seulement de la

cellule comprend le mate compressible élastiquement selon l'invention associé à la grille-écran d'électrode à mailles fines, alors que l'autre électrode de la cellule est une structure perforée, sensiblement rigide, comportant de préférence une grille à mailles fines intercalée entre la structure grossière rigide et la membrane.

On a décrit ci-après divers modes de réalisation de l'invention, en se référant aux dessins annexés dans lesquels :

Fig. 1 est une reproduction photographique d'un mode de réalisation d'un mate compressible élastiquement typique utilisé pour la mise en oeuvre de cette invention.

Fig.2 et 3 représentent des reproductions photographiques de deux modes de réalisation du mate compressible utilisable selon l'invention.

Fig. 4 est une vue en coupe horizontale éclatée d'une cellule à électrolyte solide selon l'invention, comportant un système d'électrode compressible dans lequel la partie compressible est constituée par des fils en spirale hélicoïdaux.

Fig. 5 est une vue en coupe horizontale de la cellule assemblée de fig. 4.

Fig. 6 est une vue en perspective éclatée d'un autre mode de réalisation préféré du collecteur de courant de la cellule de fig. 4.

Fig. 7 est une vue en perspective éclatée d'un autre mode de réalisation préféré du collecteur de courant de la cellule de fig. 4.

Fig. 8 est une vue en coupe éclatée d'un autre mode de réalisation préféré de la cellule à électrolyte de l'invention.

Fig. 9 est une vue en coupe horizontale de la cellule assemblée de fig. 8.

Fig. 10 est une vue en coupe horizontale d'un autre mode de réalisation préféré de la cellule de l'invention.

Fig. 11 est une coupe verticale fragmentaire

schématique de la cellule de fig. 10.

Fig. 12 est un diagramme schématique illustrant le système de circulation de l'électrolyte utilisé en liaison avec la cellule envisagée.

Fig. 13 est un graphique illustrant la diminution de tension obtenue en fonction de l'augmentation de la pression sur l'électrode et le diaphragme.

L'électrode compressible ou sa section représentée en fig. 1 est constituée par une série de spirales cylindriques hélicoïdales entrelacées faites en un fil de nickel d'un diamètre de 0,6 mm (ou moins), leurs spires étant enroulées mutuellement les unes à l'intérieur des spires adjacentes et possédant un diamètre de 15 mm.

L'exemple de la structure de la fig. 2 comprend des spirales 2 sensiblement hélicoïdales, d'une section elliptique ou aplatie, réalisées en un fil de nickel d'un diamètre de 0,5 mm, leurs spires s'enroulant mutuellement les unes à l'intérieur des spires adjacentes et le petit axe de l'hélice étant de 8 mm.

Dans l'exemple de structure de la figure 3, on voit une maille tissée en fil de nickel d'un diamètre de 0,15 mm, crêpée par façonnage, l'amplitude, la hauteur ou la profondeur de l'ondulation du crêpage étant de 5 mm avec un pic entre les ondulations de 5 mm. Le crêpage peut se présenter sous la forme de groupes de plis parallèles s'entrecoupant suivant un motif en chevrons comme représenté à la fig. 3.

Dans l'exemple de figure 4, la cellule à électrolyte solide, qui convient particulièrement à l'électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium, et comprend un des collecteurs de courant de l'invention, est essentiellement constituée par une plaque terminale ou d'extrémité anodique verticale 3 comportant une surface de joint 4 tout le long de son périmètre de manière à assurer un contact étanche avec les bords périphériques de la membrane 5 avec éventuellement interposition d'un joint isolant imperméable aux

liquides (non représenté). La plaque terminale anodique 3 est également pourvue d'une zone centrale 6 en retrait par rapport à ladite surface de joint étanche 4 avec une surface correspondant à l'aire de l'anode 7 liée à la surface de la membrane. La plaque terminale peut être réalisée en acier, sa face en contact avec l'anolyte étant plaquée de titane ou d'un autre métal passivable pour soupape, elle peut aussi être faite en graphite ou en des mélanges moulables de graphite et d'un liant résineux, résistant chimiquement.

Le collecteur anodique consiste de préférence en une grille-écran ou en une feuille expansée 8 en titane, niobium ou en un autre métal pour soupape, revêtue d'un matériau non passivable et résistant à l'électrolyse tel que des métaux nobles et/ou des oxydes et des oxydes mixtes de métaux du groupe du platine. La grille-écran ou la feuille expansée 8 est soudée ou plus simplement repose sur la série de nervures ou de saillies 9 en titane ou en un autre métal pour soupape soudées sur la zone centrale en retrait 6 de la plaque terminale de la cellule de façon que le plan de la grille soit parallèle et de préférence co-planaire avec le plan de la surface de joint étanche 4 de la plaque terminale.

La plaque terminale cathodique verticale 10 comporte sur sa face interne une zone centrale en retrait 11 par rapport à la surface de joint étanche périphérique 12 et ladite zone en retrait 11 est sensiblement plane, c'est-à-dire sans nervures, et parallèle aux plans des surfaces d'étancheité. A l'intérieur de la zone en retrait de la plaque terminale cathodique se trouve placé un collecteur de courant compressible élastique 13 selon l'invention, de préférence en un alliage de nickel.

L'épaisseur du collecteur élastique non comprimé est de préférence de 10 à 60 % supérieure à la profondeur de la zone centrale en retrait 11 par rapport au plan des surfaces d'étanchéité et, au cours de l'assemblage de la cellule, le collecteur est comprimé de 10 à 60 % de son épaisseur initiale, exerçant ainsi une réaction élastique, de préférence de l'ordre de 80 à 600 g/cm2 de surface saillante

La plaque terminale cathodique 10 peut être réalisée en acier ou en n'importe quel autre matériau résistant à la soude caustique et à l'hydrogène.

La membrane 5 est de préférence une membrane échangeuse d'ions permsélective aux cations et imperméable au fluide, telle, par exemple, qu'une membrane composée d'un film polymère d'une épaisseur de 0,3 mm d'un copolymère de tétrafluoroéthylène et d'éther perfluorosulfonyléthoxy-vinylique comportant des groupes échangeurs d'ions tels que des groupes sulfoniques, carboxyliques ou sulfonamides. A cause de sa minceur, la membrane est relativement flexible et a tendance à s'affaisser, à fluer ou à fléchir à moins d'être supportée. De telles membranes sont produites par la firme E.I. du Pont de Nemours sous la dénomination Nafion.

Sur la face anodique de la membrane est fixée ou liée l'anode 7 consistant en une couche poreuse d'une épaisseur de 20 à 150 microns de particules de matière électroconductrice et électrocatalytique composée de préférence d'oxydes et d'oxydes mixtes d'au moins un des métaux du groupe du platine. A la face cathodique de la membrane est fixée ou liée la cathode 14 consistant en une couche poreuse de particules d'une matière conductrice d'une épaisseur de 20 à 150 µm avec une faible surtension d'hydrogène, constituée de préférence par du graphite et du noir de platine, dans un rapport pondéral de 1:1 à 5:1.

Le liant servant à lier les particules à la surface de la membrane est de préférence du polytétrafluoroéthylène (PTFE) et les électrodes sont obtenues par frittage d'un mélange de PTFE et des particules de matière catalytique conductrice pour transformer le mélange en un film poreux, et par pressage du film sur la membrane à une température suffisamment élevée pour réaliser la liaison. On effectue cette liaison en assemblant un sandwich de feuilles d'électrode avec la membrane entre celles-ci et en pressant l'assemblage pour incorporer les particules d'électrode dans la membrane.

En général, la membrane a été hydratée par

chauffage à ébullition dans un électrolyte aqueux tel qu'une solution saline, une solution acide ou d'hydroxyde de métal alcalin et c'est pourquoi elle est fortement hydratée et renferme une quantité considérable, 10 à 20 % en poids ou plus d'eau, soit combinée sous forme d'hydrate, soit simplement absorbée. Dans ce cas, il faut veiller à éviter une perte d'eau excessive au cours de l'opération de stratification.

Etant donné que cette stratification est réalisée par application de chaleur ainsi que d'une pression sur le stratifié, l'eau peut avoir tendance à s'évaporer et ceci peut être maintenu à un minimum par une ou plusieurs des procédures suivantes :

1) inclusion du stratifié dans une enveloppe imperméable, c'est-à-dire entre des feuilles métalliques pressées ou scellées sur leurs bords pour maintenir une atmosphère saturée d'eau autour du stratifié ;

2) dessin approprié du moule pour renvoyer rapidement de l'eau vers le stratifié et

3) moulage dans une atmosphère de vapeur. Les électrodes liées aux surfaces de la membrane présentent une zone saillante correspondant pratiquement aux zones centrales en retrait 6 et 11 des deux plaques terminales.

A la figure 5, on voit la cellule de fig. 4 à l'état assemblé, les parties correspondantes de ces deux figures portant les mêmes références. Comme on le voit au dessin, les plaques terminales 3 et 10 ont été serrées ensemble, comprimant ainsi la feuille à spires hélicoïdales ou mate 13 contre l'électrode 14. Pendant le fonctionnement de la cellule, on fait circuler l'anolyte, consistant par exemple en une saumure de chlorure de sodium saturé, à travers la chambre anodique, plus avantageusement en envoyant de l'anolyte frais à travers une tubulure d'admission (non représentée) dans le voisinage du fond de la chambre et en évacuant l'anolyte usé à travers une tubulure de sortie (non représentée) à proximité de la partie supérieure de ladite chambre, en même temps que le chlore dégagé.

La chambre cathodique est alimentée par de l'eau ou de la soude caustique diluée à travers une tubulure d'admission (non représentée) se trouvant dans le bas de la chambre tandis que la soude caustique produite est récupérée sous forme d'une solution concentrée à travers une tubulure de sortie (non représentée) à l'extrémité supérieure de ladite chambre cathodique. L'hydrogène dégagé à la cathode peut être récupéré à partir de la chambre cathodique en même temps que la solution caustique concentrée, ou à travers une autre tubulure de sortie à la partie supérieure de la chambre.

Etant donné que la maille du collecteur élastique est ouverte, il y a peu ou pas de résistance à l'écoulement du gaz ou de l'électrolyte à travers le collecteur comprimé. Les plaques terminales anodiques et cathodiques sont toutes les deux convenablement reliées à une source de courant extérieure et le courant passe à travers la série de nervures 9 en direction du collecteur de courant anodique 8, à partir duquel il est ensuite réparti en direction de l'anode 7 à travers la multiplicité de points de contact entre la feuille expansée 8 et l'anode 7. La conduction ionique a essentiellement lieu à travers la membrane échangeuse d'ions 5, le courant étant en grande partie transporté par les ions sodium migrant à travers la membrane cationique 5 à partir de l'anode 7 vers la cathode 14 de la cellule. Le collecteur de courant 13 recueille le courant à partir de la cathode 14 à travers la multiplicité de points de contact entre le fil en nickel et la cathode, et le transmet ensuite vers la plaque terminale cathodique 10, à travers une pluralité de points de contact.

Après l'assemblage de la cellule, le collecteur de courant 13 à l'état comprimé qui entraîne une déformation, de préférence entre 10 et 60 % de l'épaisseur initiale de l'article, c'est-à-dire de ses spires ou ondulations individuelles, exerce une force de réaction élastique contre la surface de la cathode 14 et par conséquent contre la surface de retenue représentée par le collecteur de courant anodique

8 sensiblement non déformable. Une telle force de réaction maintient la pression souhaitée sur les points de contact entre le collecteur cathodique et le collecteur anodique avec respectivement la cathode 14 et l'anode 7.

L'absence d'entraves mécaniques à la déformation élastique différentielle entre les spirales adjacentes ou les ondulations adjacentes du collecteur de courant élastique permet à celui-ci de s'adapter à de légers écarts inévitables de planéité ou de parallèlisme entre les plans coopérants représentés par le collecteur anodique 8 et la surface 11 du compartiment cathodique. Ces écarts légers qui se produisent normalement dans des processus de fabrication standardisée peuvent par conséquent se compenser dans une mesure importante.

Aux figs 6 et 7, on a représenté schématiquement des vues en perspective partielles éclatées de deux modes de réalisation préférés du mate de collecteur de courant compressible et élastique 13 de la cellule des figs 4 et 5. Par souci de simplification, seules les parties utiles sont décrites et désignées par les mêmes chiffres que dans les figures 4 et 5. Le mate élastiquement compressible de fig. 6 est constitué par une série de spirales cylindriques hélicoïdales en fil de nickel 13 d'un diamètre de 0,6 mm dont les spires sont de préférence enroulées mutuellement les unes à l'intérieur des autres (comme on le voit plus nettement sur la reproduction photographique de fig. 1) et le diamètre des spires est de 10 mm. Entre le tissu ou la feuille élastique 13 a et la membrane 5 comportant sur sa surface la couche cathodique 14, est disposée une mince feuille perforée 13 b qui peut être avantageusement une feuille expansée en nickel d'une épaisseur de 0,3 mm. La feuille perforée 13 est flexible et offre une résistance négligeable à la pliure et à la flexion sous l'effet des forces de réaction élastiques exercées par les boucles de la feuille 13 a lors de la compression contre la membrane 5. A la figure 7, on voit un mode de réalisation identique à celui de fig. 6, mais dans lequel le tissu ou la couche

élastiquement compressible 13 a est une matière tissée ondulée en fil de nickel d'un diamètre de 0,15 mm telle que celle de la reproduction photographique de fig. 3.

Dans un autre exemple de réalisation de l'invention représenté à la figure 8, la cellule qui est particulièrement utile pour l'électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium comprend une électrode compressible ou un collecteur de courant selon l'invention associé à une plaque terminale anodique 3 pourvue d'une surface de joint 4 tout le long de son périmètre, de manière à établir un contact étanche avec les bords périphériques du diaphragme ou de la membrane 5, avec possibilité d'interposer éventuellement un joint périphérique isolant imperméable au liquide (non représenté). La plaque terminale anodique 3 est également pourvue d'une zone centrale en retrait 6 par rapport à la surface d'étanchéité, avec une surface s'étendant à partir d'une zone inférieure où est introduite la saumure jusqu'à une zone supérieure où la saumure épuisée, ou partiellement épuisée, et le chlore dégagé sont évacués, lesdites zones étant généralement en communication par le sommet et le bas. La plaque terminale peut être réalisée en acier, sa face en contact avec l'anolyte étant revêtue de titane ou d'un autre métal passivable pour soupape ; elle peut aussi être en graphite ou en un mélange moulable de graphite et d'un liant résineux résistant chimiquement, ou en un autre matériau anodiquement résistant.

L'anode est de préférence constituée par une grille-écran ou une feuille expansée 8 en titane, niobium ou autre métal pour soupape perméable au gaz et à l'électrolyte, revêtue d'une matière non passivable et résistant à l'électrolyse, telle que des métaux nobles et/ou des oxydes et des oxydes mixtes de métaux du groupe du platine ou d'une autre couche électrocatalytique qui sert de surface anodique lorsqu'elle est disposée sur un support électroconducteur. L'anode est pratiquement rigide et la grille-écran est suffisamment épaisse pour transporter le courant d'électrolyse à partir des nervures 9 sans pertes

ohmiques excessives. Il est encore plus favorable d'utiliser une grille-écran flexible pliable, à mailles fines qui peut être de la même matière que la grille-écran grossière 8 et disposée à la surface de cette grille 8 pour assurer avec la membrane des contacts fins avec une densité de 30 ou plus, de préférence de 60 à 100 points de contact par centimètre carré de surface de membrane. La grille à mailles fines peut être soudée par points sur la grille grossière ou peut être simplement enserrée entre la grille 8 et la membrane. La grille à mailles fines est revêtue de métaux nobles ou d'oxydes conducteurs résistant à l'anolyte.

La plaque terminale cathodique verticale 10 comporte sur sa face interne une zone centrale en retrait 11 par rapport à la surface d'étanchéité périphérique 12 ; ladite zone en retrait 11 est sensiblement plane, c'est-à-dire exempte de nervures et est parallèle au plan de la surface d'étancheité. L'élément d'électrode compressible élastiquement 13 envisagé par l'invention, avantageusement réalisé en un alliage de nickel, est placé à l'intérieur de la zone en retrait de la plaque terminale cathodique. Dans le mode de réalisation représenté à cette figure, l'électrode est une hélice en fil ou une pluralité d'hélices entrelacées et ces hélices peuvent entrer en contact direct avec la membrane. Toutefois, une grille-écran 15 est de préférence intercalée, comme on le voit au dessin, entre l'hélice en fil et la membrane, si bien que l'hélice et la grille se trouvent en prise coulissante, entre elles ainsi qu'avec la membrane.

Les espaces entre les spires adjacentes de l'hélice doivent être suffisamment grands pour permettre un écoulement ou un mouvement aisé du gaz et de l'électrolyte entre les spirales, par exemple vers l'intérieur ou en dehors des zones centrales entourées par l'hélice. En général, ces espacements sont sensibles, souvent trois à cinq fois plus grands que le diamètre du fil. L'épaisseur de la spire hélicoïdale non comprimée est de préférence de 10 % à 60 % plus grande que la profondeur de la zone centrale en retrait 11 par rapport au plan des surfaces d'étanchéité. Au cours de

l'assemblage de la cellule, la spire est comprimée de 10 à 60 % de son épaisseur initiale, exerçant ainsi une force de réaction élastique, de préférence comprise entre 80 et 100 g/cm^2 de surface saillante.

La plaque terminale cathodique 10 peut être réalisée en acier ou en tout autre matériau électroconducteur résistant à la soude caustique et à l'hydrogène. La membrane 5 est de préférence une membrane échangeuse d'ions permselective aux cations et imperméable au fluide, comme déjà indiqué. L'écran-grille 15 est avantageusement réalisé en fil de nickel ou en tout autre matériau capable de résister à la corrosion dans des conditions cathodiques. Bien que ledit écran-grille présente de la rigidité, il doit de préférence être flexible et pratiquement non rigide de manière qu'il puisse facilement se plier pour s'adapter aux irrégularités de la surface cathodique de la membrane. Ces irrigularités peuvent se trouver dans la surface de la membrane elle-même, mais elles sont plus couramment dues à des irrégularités dans l'anode plus rigide sur laquelle est portée la membrane. D'une manière générale, la grille-écran est plus flexible que l'hélice.

Pour bien des usages, la dimension de maille de la grille-écran doit être plus petite que la dimension des ouvertures entre les spirales de l'hélice et les grilles : des ouvertures de 0,5 à 3 mm en largeur et en longueur conviennent bien que des grilles-écrans à mailles plus fines soient des modes de réalisation particulièrement préférés de l'invention. La grille-écran intercalée peut remplir plusieurs fonctions. Tout d'abord, elle possède une surface d'électrode active en raison de son électroconductivité. Deuxièmement, elle sert à empêcher l'hélice ou tout autre élément d'électrode compressible de s'user localement, de pénétrer dans, ou amincir la membrane, et comme l'électrode comprimée appuie sur la grille-écran dans une zone locale, cette grille aide à répartir la pression tout au long de la surface de la membrane entre les points de pression adjacents et empeche également une section de spirale déformée de pénéter dans, ou d'user la membrane.

Au cours de l'électrolyse, de l'hydrogène et un hydroxyde de métal alcalin sont libérés sur la grille-écran et généralement sur une partie ou même la totalité de l'hélice. Lorsque les spirales hélicoïdales sont comprimées, leurs surfaces arrière, c'est-à-dire celles éloignées ou espacées de la surface de la membrane, se rapprochent de la grille-écran et de la membrane et plus le degré de compression est élevé, plus l'espace moyen entre les spirales et la membrane est faible et plus forte sera l'électrolyse ou au moins la polarisation cathodique de la surface de spirale. Ainsi, la compression a pour effet d'augmenter la surface efficace globale de la cathode.

La compression de l'électrode s'est révélée efficace pour la réduction de la tension globale nécessaire pour entretenir un courant de 1.000 ampères par mètre carré de surface de membrane active ou plus. En même temps, la compression doit être limitée de manière que l'électrode compressible demeure accessible au courant d'électrolyte et de gaz. Comme on le voit à la figure 9, les spirales demeurent ouvertes pour fournir des canaux centraux verticaux à travers lesquels peuvent s'élever l'électrolyte et le gaz. Par ailleurs, les écartements entre les spirales demeurent espacés pour permettre un accès de catholyte à la membrane, et aux côtés des spirales. Le fil des spirales est généralement mince, avec un diamètre de 0,05 à 0,5 mm. On peut admettre des fils plus gros mais ils ont tendance à être plus rigides et moins compressibles ; c'est pourquoi, il est rare que le fil dépasse 1,5 mm.

En fig. 9, on a représenté la cellule de fig. 4 à l'état assemblé, les parties correspondant aux deux figures étant affectée des mêmes références. Comme on le voit au dessin, les plaques terminales 3 et 10 ont été assemblées par serrage, pressant ainsi contre l'électrode 15 la feuille ou mate à spires hélicoïdales 13. Pendant le fonctionnement de la cellule, l'anolyte, consistant par exemple en une saumure de chlorure de sodium saturée, circule à travers la chambre anodique, amenant très avantageusement de l'anolyte frais à

travers une tubulure d'admission (non représentée) dans le voisinage du bas de la chambre et évacuant l'anolyte usé à travers une tubulure de sortie (non représentée) dans le voisinage du sommet de ladite chambre, en même temps que le chlore dégagé.

La chambre cathodique est alimentée en eau ou en alcali aqueux dilué à travers une tubulure d'admission (non représentée) au bas de la chambre, l'alcali produit étant récupéré sous forme d'une solution concentrée à travers une tubulure de sortie (non représentée) à l'extrémité supérieure de ladite chambre cathodique. L'hydrogène dégagé à la cathode peut être récupéré à partir de la chambre cathodique, soit avec la solution caustique concentrée, soit à travers une autre tubulure de sortie au sommet de la chambre.

Les plaques terminales anodique et cathodique sont toutes les deux convenablement reliées à une source de courant extérieure et le courant passe à travers la série de nervures 9 vers l'anode 8. La conduction ionique a lieu essentiellement à travers la membrane échangeuse d'ions 5, le courant étant en grande partie transporté par les ions sodium migrant à travers la membrane cationique 5 à partir de l'anode 8 vers la cathode 14 de la cellule. Les électrodes assurent une pluralité de points de contact sur la membrane, le courant circulant en fin de compte vers la plaque terminale de la cathode 10 à travers une pluralité de points de contact.

Après assemblage de la cellule, le collecteur de courant 13, dans son état comprimé qui entraîne une déformation, de préférence entre 10 et 60 % de l'épaisseur initiale de l'article, c'est-à-dire des spires ou des plis individuels, exerce une force de réaction élastique contre la surface de la cathode 14 et par conséquent contre la surface de retenue représentée par l'anode ou le collecteur de courant anodique 8 relativement plus rigide et sensiblement non déformable. Une telle force de réaction maintient la pression souhaitée sur les points de contact entre la

cathode et la membrane ainsi que sur la partie de grille-écran et la partie hélicoïdale de la cathode 14.

Etant donné que les spirales en hélice et la grille-écran sont coulissables les unes par rapport aux autres et par rapport à la membrane ainsi que par rapport à la paroi arrière, l'absence d'entraves mécaniques à la déformation élastique différentielle entre les spirales adjacentes ou les plis adjacents de l'électrode élastique permet à celles-ci de compenser latéralement les légers écarts inévitables de planéité ou de parallèlisme entre les plans coopérant représentés par l'anode 8 et la surface portante 11 du compartiment cathodique. De tels écarts légers qui se produisent normalement dans des processus de fabrication courants sont donc corrigés dans une large mesure.

Les avantages de l'électrode élastique de l'invention sont pleinement réalisés et appréciés dans les électrolyseurs industriels du type filtre-presse qui comportent un grand nombre de cellules élémentaires assemblées par serrage dans une disposition en série de manière à former des modules d'une capacité de production élevée. Dans ce cas, les plaques terminales des cellules intermédiaires sont représentées par les surfaces des séparateurs bipolaires portant le collecteur de courant anodique et cathodique sur chaque face respective. Par conséquent, les séparateurs bipolaires, outre qu'ils agissent comme parois, de délimitation pour les chambres à électrode respectives, relient électriquement l'anode d'une cellule à la cathode de la cellule adjacente dans la série.

En raison de leur aptitude élevée à la déformation, les électrodes élastiques compressibles de l'invention assurent une répartition plus uniforme de la pression de serrage du module de filtre-presse sur chaque cellule individuelle, ceci est vrai en particulier lorsque la face opposée de chaque membrane est supportée de façon rigide par une anode relativement rigide 8. Dans de telles cellules en série, il est recommandé d'utiliser des joints élastiques sur les surfaces d'étancheité des cellules individuelles

pour éviter de limiter l'élasticité du module de filtre-presse comprimé à l'élasticité des membranes. On peut ainsi tirer un avantage plus grand des propriétés de déformation élastique des collecteurs élastiques à l'intérieur de chaque cellule de la série.

Dans la variante représentée schématiquement à la fig. 10, un tissu crêpé de fils entrelacés est utilisé comme élément compressible de l'électrode à la place des spirales hélicoïdales, et un canal pour électrolyte supplémentaire est prévu pour la circulation de l'électrolyte. Comme on le voit, la cellule comprend une plaque terminale anodique 103 et une plaque terminale cathodique 110, toutes deux montées dans un plan vertical, chaque plaque terminale en forme de canal comportant des parois latérales qui délimitent un espace anodique 106 et un espace cathodique 111. Chaque plaque terminale comporte également une surface d'étanchéité ou joint périphérique sur une paroi latérale faisant saillie à partir du plan de la plaque terminale respective, 104 étant la surface d'étanchéité de l'anode et 112 la surface d'étancheité de la cathode. Ces surfaces s'appuient sur une membrane ou diaphragme 105 qui s'étend à travers l'espace enfermé entre les parois latérales.

L'anode 108 comprend une feuille incompressible relativement rigide de titane métallique expansé ou tout autre substrat perforé résistant anodiquement avec de préférence un revêtement non passivable tel qu'un métal, un oxyde ou un oxyde mixte d'un métal du groupe du platine. Cette feuille est calibrée de manière à s'adapter aux parois latérales de la plaque anodique et est supportée de façon plutôt rigide par des nervures espacées en métal électroconducteur ou en graphite 109 qui sont fixées au et font saillie à partir du tissu ou base de la plaque terminale anodique 103. Les espaces entre les nervures assurent un écoulement facile de l'anolyte qui est amené par le bas et est évacué à la partie supérieure de ces espaces. La plaque terminale entière et les nervures peuvent être en graphite et, en variante, elles peuvent être en acier

plaqué de titane ou en un autre matériau approprié. Les extrémités des nervures portant sur la feuille anodique 108 peuvent être ou ne pas être revêtues, par exemple de platine, pour améliorer le contact électrique et la feuille anodique 108 peut également être soudée sur les nervures 109. La feuille d'anode perforée rigide 108 est maintenue solidement en position verticale. Cette feuille peut être en métal expansé comportant des orifices inclinés vers le haut s'éloignant de la membrane (voir fig. 11) pour dévier vers l'espace 105 les bulles de gaz ascendantes.

Il est encore davantage préférable de disposer, entre la feuille perforée rigide 108 et la membrane 105, une grille-écran flexible à mailles fines 108 a, en titane ou en un autre métal pour soupape, revêtue d'une couche non passivable qui est avantageusement un métal noble ou des oxydes conducteurs possèdant une faible surtension pour la réaction anodique (par exemple dégagement de chlore). La grille-écran à mailles fines 108 a fournit avec la membrane une densité de contacts de surface extrêmement faible, supérieure à au moins 30 contacts par centimètre carré. Elle peut être ou ne pas être soudée par points à la grille-écran grossière 108.

Du côté cathode, des nervures 120 s'étendent vers l'extérieur à partir de la base de la plaque terminale cathodique 110 à une distance qui est une fraction de la profondeur totale de l'espace cathodique 111. Ces nervures sont espacées le long de la cellule pour fournir des espaces parallèles pour l'écoulement de l'électrolyte. Comme dans les modes de réalisation précités, la plaque terminale cathodique et les nervures peuvent être en acier, en un alliage nickel-fer ou en tout autre matériau résistant cathodiquement. Sur les nervures conductrices 120 est soudée une plaque de pression relativement rigide 122 qui est perforée et qui permet une circulation facile de l'électrolyte d'une face vers l'autre. D'une manière générale, ces orifices ou volets sont inclinés vers le haut en s'écartant de la membrane ou de l'électrode compressible en direction de l'espace 111. (voir également fig. 11). La plaque de pression est électroconductrice, sert à communi-

quer de la polarité à l'électrode et à y appliquer une pression ; elle peut être réalisée en un métal expansé ou être constituée par une grille-écran épaisse en acier, nickel, cuivre ou en leurs alliages.

Une grille-écran flexible relativement fine 114 s'appuie la face cathodique de la surface active du diaphragme 105, en raison de sa flexibilité et de son épaisseur relative, elle épouse les contours du diaphragme et par conséquent ceux de l'anode 108. Cette grille-écran sert en grande partie de cathode ; elle est par conséquent électroconductrice, par exemple une grille-écran en fil de nickel ou un autre fil résistant cathodiquement, et peut avoir une surface à faible surtension d'hydrogène. La grille-écran fournit de préférence une densité de contacts de surface extrêmement faible avec la membrane, et supérieure à au moins 30 contacts par centimètre carré. Un mate compressible 113 est disposé entre la grille-écran cathodique 114 et la plaque de pression cathodique 122.

Comme représenté à la fig. 10, le mate est un tissu à mailles crêpé ou plissé, est avantageusement en fil tissé à mailles ouvertes du type représenté à la fig. 3 où les brins de fil sont tissés en un tissu relativement plat avec des boucles entrelacées. Ce tissu est ensuite crêpé ou plissé en une forme ondulée, les ondulations étant proches les unes des autres, par exemple espacées de 0,3 à 2 cm et l'épaisseur totale du tissu compressible étant de 5 à 10 mm. Les plis peuvent être en zigzag ou en un motif à chevrons comme représenté en fig. 3 et la maille du tissu est plus grossière, c'est-à-dire qu'elle possède une dimension de pore plus grande que celle des grilles-écrans 114.

On voit à la fig. 10, que ce tissu ondulé 113 est disposé dans l'espace compris entre la grille-écran à mailles plus fines 114 et la plaque de pression plus rigide en métal expansé 122. Les ondulations s'étendent à travers cet espace et le rapport de vide du tissu comprimé est de préférence supérieur à 75 %, de préférence compris entre

85 et 96 % du volume apparent occupé par le tissu. Comme représenté, les ondes ou vagues s'étendent dans une direction verticale ou inclinée de manière à fournir des canaux pour l'écoulement libre ascendant du gaz et de l'électrolyte, lesdits canaux n'étant pas obstrués par le fil du tissu. Ceci est vrai même lorsque les ondulations s'étendent à travers la cellule d'une face à l'autre, étant donné que les ouvertures des mailles dans les parois des ondulations permettent un libre écoulement des fluides.

Comme décrit au sujet d'autres modes de réalisation, les plaques terminales 110 et 103 sont serrées ensemble et s'appuient sur la membrane 105 ou sur un joint protégeant la membrane de l'atmosphère extérieure et disposé entre les parois extrêmes. La pression de serrage comprime le tissu ondulé 113 contre la grille-écran plus fine 114 qui, à son tour, presse la membrane contre l'anode opposée 108 a et cette compression apparaît comme permettant une tension totale plus faible. On a effectué un essai où le tissu non comprimé 113 avait une épaisseur totale de 6 mm et on a constaté qu'une densité de courant de 3.000 ampères par mètre carré de surface d'électrode saillante et une réduction de tension d'environ 150 millivolts étaient obtenus par compression de la feuille compressible jusqu'à une épaisseur de 4 mm et également jusqu'à 2 mm par rapport à celle observée pour la même densité de courant à compression zéro.

Entre une compression zéro et une compression jusqu'à 4 mm, on a observé une chute de tension comparable de 5 à 150 millivolts. La tension de la cellule est restée pratiquement constante jusqu'à une compression d'environ 2 mm et a commencé ensuite à augmenter légèrement lorsque la compression arrivait au-dessous de 2 mm, c'est-à-dire environ 30 % de l'épaisseur initiale du tissu. Cela représente une économie d'énergie substantielle qui peut être de 5 % ou plus pour un procédé d'électrolyse de saumure.

Dans la mise en oeuvre de ce mode de réalisation, une solution aqueuse de chlorure de sodium sensiblement

saturée est envoyée dans le bas ou fond de la cellule et s'écoule vers le haut à travers des canaux ou des espaces 105 entre les nervures 109, et la saumure appauvrie et le chlorure dégagé s'échappent par le haut de la cellule. De l'eau ou de l'hydroxyde de sodium dilué est envoyé dans le bas des chambres cathodiques et s'élève à travers les canaux 111 ainsi qu'à travers les vides de la feuille à mailles comprimée 113, l'hydrogène dégagé et l'alcali étant soutirés en tête de cellule. On provoque l'électrolyse en appliquant un potentiel électrique en courant continu entre les plaques terminales anodiques et cathodiques.

A la figure 11, on a représenté une vue partielle en coupe verticale montrant les schémas d'écoulement de cette cellule dans lesquels au moins les orifices supérieurs de la plaque de pression 122 sont biseautés de manière à fournir une sortie inclinée orientée vers le haut en s'écartant du tissu comprimé 113, une partie de l'hydrogène dégagé et/ou de l'électrolyte s'échappant ainsi vers la chambre à électrolyte arrière 111 (fig. 10). C'est pourquoi, les espaces verticaux à l'arrière de la plaque de pression 122 et l'espace occupé par la maille comprimée 113 sont prévus pour l'écoulement ascendant du catholyte et du gaz.

En ayant recours à deux telles chambres, il est possible de réduire l'intervalle entre la plaque de pression 122 et la membrane et d'augmenter la compression de la feuille 113, tout en laissant encore la feuille ouverte au courant de fluide, ce qui sert à accroître la surface efficace totale des parties actives de la cathode.

A la figure 12, on a représenté schématiquement le mode de fonctionnemnt de la cellule considérée ici. Comme on le voit, une cellule verticale 20 du type représenté en coupe aux figures 5, 9 ou 10, est munie d'une canalisation d'entrée d'anolyte 22 qui pénètre dans le bas de la chambre à anolyte (aire anodique) de la cellule, et d'une canalisation de sortie de l'anolyte 24 qui sort à la partie supérieure de la zone anodique. De même, la canalisation d'entrée de catholyte 26 débouche dans le bas de la chambre

à catholyte de la cellule 20 et la zone cathodique comporte une tubulure de sortie 28 située au sommet de la zone cathodique. La zone anodique est séparée de la zone cathodique par une membrane 5 qui comporte une anode 8 pressée sur la face anodique et une cathode 14 pressée contre la face cathodique. La membrane-électrode est en position verticale et sa hauteur est généralement comprise entre 0,4 et 1 mètre ou plus.

La chambre ou zone anodique est liée à la membrane avec l'anode sur une face et la paroi terminale de l'anode (voir fig. 5, 9 ou 10) sur l'autre face, tandis que la surface cathodique est liée à la membrane, la cathode se trouvant sur une face et la paroi terminale de la cathode verticale sur l'autre face. Lors du fonctionnement du système, l'alimentation en saumure aqueuse se fait à partir d'un réservoir d'alimentation 30 dans la canalisation 22 à travers une canalisation, munie d'une vanne 32, qui va du réservoir 30 vers la canalisation 22 ; un réservoir de recyclage ou recirculation 34 est prévu pour déverser de la saumure à partir de la partie basse à travers la canalisation 5. La concentration en saumure de la solution pénétrant dans le bas de la zone anodique est réglée de manière à être au moins proche de la saturation, en proportionnant les débits relatifs à travers la canalisation 32, et la saumure pénétrant dans le bas de la zone anodique s'écoule vers le haut et en contact avec l'anode. Par conséquent, du chlore se dégage et s'élève avec l'anolyte et les deux sont évacués à travers la canalisation 24 vers le réservoir 34. Le chlore est ensuite séparé et s'échappe comme représenté à travers un orifice de sortie 36 et la saumure est recueillie dans le réservoir 34 et recyclée. Une partie de cette saumure est retirée sous forme de saumure usée ou appauvrie à travers la canalisation de trop plein 40 et est envoyée vers une source d'halogénure de métal alcalin solide pour resaturation et purification. Le métal alcalino-terreux sous forme d'halogénure ou d'autres composés est maintenu à un niveau bas, bien au-dessous d'une partie par million de parties d'halogénure de métal

alcalin et fréquemment aussi bas que 50 à 100 partie de métal alcalino-terreux par billion de parties en poids d'halogénure alcalin.

Sur la face de la cathode, de l'eau est amenée à la canalisation 26 à partir d'un réservoir ou d'une autre source 42 à travers la canalisation 44 qui se déverse dans la canalisation de recyclage 26 où elle est mélangée à l'hydroxyde de métal alcalin recyclé (NaOH) provenant de la canalisation 26 issue du réservoir de recyclage. Le mélange eau-hydroxyde de métal alcalin pénètre dans le bas de la zone cathodique et remonte vers le sommet à travers le mate 13 comprimé, perméable aux gaz (fig. 5,9 ou 10) ou collecteur de courant. Au cours de son trajet, il entre en contact avec la cathode et il se forme de l'hydrogène gazeux ainsi que l'hydroxyde de métal alcalin. La liqueur de catholyte se déverse par la canalisation 28 dans le réservoir T/46 où l'hydrogène est séparé à travers l'orifice 48. La solution d'hydroxyde de métal alcalin est soutirée par la canalisation 50 et on règle l'eau amenée par la canalisation 44 de manière à maintenir la concentration de NaOH ou tout autre alcali au niveau désiré. Cette concentration peut être aussi faible que 5 ou 10 % en poids d'hydroxyde de métal alcalin, mais cette concentration est habituellement supérieure à environ 15 %, de préférence comprise entre 15 et 40 % en poids.

Etant donné que du gaz se dégage aux deux électrodes, il est possible et en fait avantageux de tirer profit des propriétés d'ascension des gaz dégagés, ce qui s'obtient en faisant fonctionner la cellule à l'état immergé et en maintenant les chambres à électrolyte anodique et cathodique relativement étroites, par exemple à une largeur de 0,5 à 8 cm. Dans ces conditions, le gaz dégagé remonte rapidement en entrainant de l'électrolyte et les boues d'électrolyte ainsi que le gaz sont évacués à travers les tuyauteries d'évacuation dans les réservoirs de recyclage, et cette circulation peut au besoin être complétée par des pompes.

La matière en métal tissé convenant comme collec-

teur de courant selon l'invention est fabriquée par KNITMESH Limited, une société anglaise ayant un bureau à South Croydon Surrey, et la matière tissée peut avoir une dimension et un degré de finesse variables. Un fil couramment utilisé se situe entre 0,1 et 0,7 mm bien que l'on puisse faire appel à des fils plus gros ou plus fins, et ces fils sont tissés de manière à fournir environ 2,5 à 20 points pour 2,54 cm (1 à 4 points par cm), de préférence environ 8 à 20 points d'ouverture pour 2,54 cm (2 à 4 ouvertures par cm). Il est bien évident que de larges variations sont possibles : c'est ainsi que l'on peut utiliser une grille-écran ondulée ayant une finesse d'environ 5 à 100 mailles.

Les feuilles métalliques entremêlées, entrelacées ou tissées, sont crêpées pour fournir un contour répétitif en forme de vagues, ou bien sont tissées de façon lâche ou disposées d'une autre manière, de manière à donner au tissu une épaisseur qui représente 5 à 100 fois ou plus le diamètre du fil si bien que la feuille est compressible. Etant donné toutefois que la structure est entrelacée et que le mouvement est limité par la structure, l'élasticité du tissu est conservée. Ceci est vrai en particulier lorsqu'il est crêpé ou ondulé suivant une disposition en vagues espacées comme dans un motif à chevrons. Plusieurs couches de cette matière tissée peuvent être superposées au besoin.

Lorsqu'on fait appel à la structure en hélice de fig. 3, les hélices en fil seront élastiquement compressibles. Le diamètre du fil et le diamètre des hélices sont tels qu'ils assurent la compressibilité et l'élasticité nécessaires. Le diamètre de l'hélice est généralement 10 fois ou plus le diamètre du fil dans son état non comprimé. Par exemple, un fil en nickel d'un diamètre de 0,6 mm enroulé en des hélices d'environ 10 mm, de diamètre a été utilisé de façon satisfaisante.

Le fil de nickel est approprié lorsque le fil est cathodique comme il est décrit et comme représenté aux dessins. On peut cependant utiliser tout autre métal capa-

ble de résister à l'attaque cathodique ou à la corrosion par l'électrolyte ou à la fragilisation par l'hydrogène et parmi ceux-ci figurent l'acier inoxydable, le cuivre, le cuivre revêtu d'argent et similaires.

Bien que dans les modes de réalisation décrits ci-dessus le collecteur compressible soit représenté comme étant cathodique, il est bien évident que la polarité des cellules peut être inversée de manière que le collecteur compressible soit anodique. Il va de soi que dans ce cas, le fil d'électrode doit résister au chlore et à l'attaque anodique et, que les fils peuvent être en un métal pour soupape tel que le titane ou le niobium, de préférence revêtu d'une couche électro-conductrice non passivante résistant à l'attaque anodique, telle qu'un métal ou un oxyde du groupe du platine, un spinelle bi-métallique, la perovskite, etc...

Dans certains cas, l'application de l'élément compressible sur la face ou côté anodique peut poser un problème parce que l'arrivée d'électrolyte à base d'halogénure sur l'interface électrode-membrane peut être limitée. Lorsque les zones anodiques ne sont pas suffisamment accessibles à l'anolyte s'écoulant à travers la cellule, la concentration d'halogénure peut devenir réduite dans des zones locales en raison de l'électrolyse et, lorsqu'elle est par trop réduite, il y a tendance à dégagement de l'oxygène plutôt que d'un halogène par suite de l'électrolyse de l'eau. On évite cela en maintenant les surfaces des points de contact électrode-membrane à une faible valeur, c'est-à-dire rarement à une largeur supérieure à 1 mm et souvent inférieure à 1/2 mm et on peut aussi l'éviter efficacement en maintenant une grille-écran d'une maille relativement fine, (dix mailles ou plus) entre le mate compressible et la surface de la membrane.

Bien que ces problèmes soient également importants sur la cathode, on rencontre moins de difficultés puisque la réaction cathodique consiste en un dégagement d'hydrogène et il n'y a pas de réaction secondaire car les

produits se forment même si les points de contact sont de dimensions relativement importantes parce que l'eau et l'ion de métal alcalin migrent à travers la membrane si bien que, même si la cathode présente quelque restriction, il y a moins de probabilité de formation de produit secondaire. Par conséquent, il est avantageux d'appliquer le mate compressible sur la face cathodique.

Dans les exemples suivants, on a décrit plusieurs modes de réalisation préférés non limitatifs de la mise en oeuvre de l'invention.

EXEMPLE 1

Une première cellule d'essai (A) a été construite selon la représentation schématique des figures 10 et 11. Les dimensions des électrodes étaient de 500 mm pour la largeur et de 500 mm pour la hauteur et la plaque terminale cathodique 110, les nervures cathodiques 120 et la plaque de pression perforée cathodique 122 ont été réalisées en acier revêtu galvaniquement d'une couche de nickel. On a obtenu la plaque de pression perforée en incisant une plaque d'acier de 1,5 mm d'épaisseur de manière à former des ouvertures en forme de losange dont les dimensions principales sont de 12 et 6 mm. La plaque terminale anodique 103 a été réalisée en acier plaqué titane et les nervures anodiques 109 ont été exécutées en titane.

L'anode était constituée par une grille-écran expansée en titane grossière et sensiblement rigide 108 obtenue par incision d'une plaque en titane de 1,5 mm d'épaisseur en formant des orifices en losange avec les dimensions principales de 10 et 5 mm et par une grille-écran à mailles fines 108 a en titane obtenue par incision d'une feuille en titane de 0,20 mm d'épaisseur en formant des orifices en losange dont les dimensions principales étaient de 1,75 et 3 mm, soudée par points sur la surface interne de la grille grossière. Les deux grilles étaient revêtues d'une couche d'oxydes mixtes de ruthénium et de titane correspondant à une charge de 12 g de ruthénium (sous forme de métal) par mètre carré de surface saillante.

La cathode était constituée par trois couches de tissu en nickel et crêpé formant le mate élastique 113 et la matière a été tissée avec du fil de nickel d'un diamètre de 0,15 mm. Le crêpage présentait un motif en chevrons dont l'amplitude était de 4,5 mm et la distance entre des crêtes voisines de 5 mm. Après un tassement préalable des trois couches de tissu crêpé réalisé par superposition des couches et application d'une pression modérée de l'ordre de 100 à 200 g/cm^2, le mate présentait une épaisseur non comprimée d'environ 5,6 mm. Autrement dit, le mate recouvrait élastiquement, après relâchement de la pression, une épaisseur d'environ 5,6 mm. La cathode contenait également une grille-écran en nickel 114 à 20 mailles formée d'un fil en nickel d'un diamètre de 0,15 mm, la grille assurait environ 74 points de contact par centimètre carré avec la surface de la membrane 105. ce qui a été vérifié par des impressions sur une feuille de papier sensible à la pression. La membrane était un film hydraté de 0,6 mm d'épaisseur, d'une membrane échangeuse de cations en Nafion 315 fabriquée par Du Pont de Nemours, à savoir un type de membrane à base d'acide perfluorocarbone sulfonique.

Une cellule d'essai témoin (B) de la même dimension a été construite et les électrodes ont été formées selon la pratique normale industrielle, les deux grilles-écrans grossières et rigides 108 et 122 décrites ci-dessus s'appuyant directement sur les surfaces opposées de la membrane 105 sans l'intervention des grilles à mailles fines 108 a et 114 et sans être comprimées uniformément et de façon élastique contre la membrane (savoir le mate compressible 113). Les circuits d'essai étaient identiques à ceux de la figure 8.

Les conditions de fonctionnement étaient les suivantes :

- concentration de saumure à l'entrée : 300 g/l de NaCl
- concentration de saumure à la sortie : 180 g/l de NaCl

- température de l'anolyte 80°C
- pH de l'anolyte 4
- concentration de soude caustique dans le catholyte 18 % en poids de NaOH
- densité de courant 3.000 A/m^2

La cellule d'essai A a été mise en service et le mate élastique a été comprimé de manière croissante pour mettre les caractéristiques de fonctionnement de la cellule, à savoir la tension de la cellule, l'efficacité de courant, en concordance avec le degré de compression. En fig. 13, la courbe 1 montre la relation entre la tension de la cellule et le degré de compression ou la pression correspondante appliquée. On observe que la tension de la cellule a diminué avec une compression croissante du mate élastique jusqu'à une épaisseur correspondant à environ 30 % de l'épaisseur initiale non comprimée du mate. Au-delà de ce degré de compression, la tension de la cellule avait tendance à monter légèrement.

En réduisant le degré de compression jusqu'à une épaisseur du mate de 3 mm, le fonctionnement de la cellule A, comparativement à celui de la cellule témoin B opérant en parallèle a donné les résultats suivants :

	Tension de cellule V	Rendement de courant cathodique %	O_2 dans Cl_2 % en volume
Cellule d'essai A	3,3	85	4,5
Cellule d'essai B	3,7	85	4,5

Pour évaluer la contribution de l'effet de bulles sur la tension de la cellule, on a fait tourner les cellules d'abord de 45° et finalement de 90° à partir de la verticale, l'anode restant horizontale à la partie supérieure de la membrane. Les caractéristiques de fonctionnement des cellules ont été les suivantes :

	Inclinaison (°)	Tension de cellule V	Rendement de courant cathodique %	O_2 dans Cl_2 % en volume
Cellule d'essai A	45	3,3	85	4,4
Cellule témoin B	45	3,65	85	4,4
Cellule d'essai A	horizontale	3,3 (x)	86	4,3
Cellule témoin B	horizontale	3,6 (xx)	85	4,5

(x) La tension de cellule a commencé à monter légèrement et s'est stabilisée à environ 3,6 V.

(xx) La tension de la cellule s'est élevée brusquement bien au-dessus de 12 V et l'électrolyse était donc interrompue.

Ces résultats sont interprétés comme suit :

a) en faisant tourner les cellules à partir de la verticale vers l'horizontale, la contribution de l'effet de bulles à la tension de la cellule décroît dans la cellule B, alors que l'insensibilité relative de la cellule A est apparemment due à un effet de bulles sensiblement négligeable qui expliquerait en partie la tension de cellule beaucoup plus faible de la cellule A par rapport à la cellule B.

b) Une fois la position horizontale atteinte, l'hydrogène gazeux commence à former une poche sous la membrane et tend à isoler de plus en plus la surface active de la grille-écran cathodique de la conduction de courant ionique à travers le catholyte de la cellule témoin B alors que le même effet est nettement plus faible dans la cellule d'essai. A. Cela ne s'explique que par le fait que la fraction principale de la conduction ionique est limitée à l'intérieur de l'épaisseur de la membrane et que la cathode fournit suffi-

samment de points de contact avec les groupes échangeurs d'ions à la surface de la membrane pour entretenir efficacement le courant d'électrolyse.

Il a été constaté qu'en réduisant de façon croissante la densité et la finesse des points de contact entre les électrodes et la membrane par remplacement des grilles à mailles fines 108 a et 114 par des grilles de plus en plus grossières, le comportement de la cellule d'essai A se rapproche de plus en plus de celui de la cellule témoin B. D'ailleurs, la couche de cathode 113 compressible élastiquement assure un recouvrement de la surface de la membrane par les fins points de contact répartis de façon dense à plus de 90 % et plus souvent à plus de 98 % de la surface totale, même en présence d'écarts importants de planéité et de parallélisme des plaques de compression 108 et 122.

Exemple 2

A titre de comparaison, la cellule d'essai A a été ouverte et la membrane 105 remplacée par une membrane identique comportant une anode liée et une cathode liée. L'anode était une couche poreuse d'une épaisseur de 80 µm de particules d'oxydes mixtes de ruthénium et de titane avec un rapport Ru/Ti de 45/55, liée à la surface de la membrane au moyen de polytétrafluoroéthylène. La cathode était une couche poreuse de 50 µm d'épaisseur de particules de noir de platine et de graphite dans un rapport pondéral de 1/1 liée par du polytétrafluoroéthylène à la surface opposée de la membrane.

On a fait fonctionner la cellule dans des conditions exactement identiques à celles de l'exemple 1 et on a représenté par la courbe 2 du diagramme de fig. 13, la relation entre la tension de la cellule et le degré de compression de la couche de collecteur de courant cathodique élastique 113 . Il est significatif que la tension de cellule de cette cellule à électrolyte réellement solide ne soit que d'environ 100 à 200 mV inférieure à celle de la cellule d'essai A dans les mêmes conditions de fonctionnement.

Exemple 3

Pour vérifier les résultats inattendus, la cellule d'essai A a été modifiée par remplacement de toutes les structures anodiques en titane par des structures comparables en acier revêtu de nickel (plaque terminale anodique 103 et nervures anodiques 109) et en nickel pur (grille grossière 108 et grille à mailles fines 108 a). La membrane utilisée était une membrane échangeuse de cations en Nafion 120 de 0,3 mm d'épaisseur fabriquée par Du Pont de Nemours.

Dans les deux compartiments anodique et cathodique, on a fait circuler de l'eau pure bi-distillée ayant une résistivité de plus de 200.000 ohms.cm. Une différence de potentiel croissante a été appliquée aux deux plaques terminales de la cellule et un courant d'électrolyse a commencé à passer, de l'oxygène se dégageant à l'anode à grille de nickel 108 a, et de l'hydrogène se dégageant à la cathode à grille de nickel 114. Après quelques heures de fonctionnement, les caractéristiques tension-courant suivantes ont été observées :

Densité de courant A/m^2	Tension de cellule V	Température de fonctionnement °C
3.000	2,7	65
5.000	3,5	65
10.000	5,1	65

La conductivité des électrolytes étant insignifiante, la cellule s'est révélée fonctionner comme un système à électrolyte solide vrai.

En remplaçant les grilles d'électrode à mailles fines 108 a et 114 par des grilles plus grossières, réduisant ainsi la densité des contacts entre les électrodes et la surface de la membrane de 100 points/cm^2 à 16 points/cm^2, on a observé une montée considérable de la tension de cellule comme indiqué ci-après :

Densité de courant A/m^2	Tension de cellule V	Température de fonctionnement °C
3.000	8,8	65
5.000	12,2	65
10.000	-	-

Ainsi qu'il sera évident pour l'homme de l'art, il est possible d'augmenter la densité des points de contact entre les électrodes et la membrane par divers expédients. Par exemple, on peut pulvériser sur la grille d'électrode à mailles fines des particules métalliques par dépôt au jet de plasma ou bien le fil métallique formant la surface en contact avec la membrane peut être rendu plus grossier par une attaque chimique contrôlée pour augmenter la densité des points de contact. Néanmoins, la structure doit être suffisamment élastique pour assurer une répartition uniforme des contacts sur la surface totale de la membrane après que la pression de réaction élastique exercée par le mate souple sur les électrodes soit uniformément répartie sur tous les points de contact.

On peut améliorer le contact électrique à l'interface entre les électrodes et la membrane par augmentation de la densité des groupes fonctionnels échangeurs d'ions ou en réduisant le poids équivalent du copolymère à la surface de la membrane en contact avec le mate élastique, la grille intercalée ou l'électrode particulaire. De cette façon, les propriétés échangeuses de la matrice du diaphragme demeurent inchangées et il est possible d'augmenter la densité des points de contact des électrodes avec les sites de transport d'ions vers la membrane. Par exemple, la membrane peut être formée en laminant ou stratifiant une ou deux pellicules minces, ayant une épaisseur de 0,05 à 0,15 mm, de copolymère présentant

un faible poids équivalent sur la ou les surfaces d'un film plus mince, de l'ordre de 0,15 à 0,6 mm, d'un copolymère ayant un poids équivalent plus élevé ou un poids susceptible d'optimiser la chute ohmique et la sélectivité de la membrane.

Diverses autres modifications du procédé et de l'appareil de l'invention peuvent être apportées sans s'écarter pour autant de son esprit.

REVENDICATIONS

1.Cellule d'électrolyse à diaphragme munie d'au moins un groupe d'anode et de cathode séparé par un diaphragme, caractérisée en ce qu'au moins l'une des anode et cathode est sous forme d'une structure d'électrode comprenant une grille-écran grossière plane et une grille à mailles fines ayant une surface électrocatalytique et au moins dix fils ou mailles par 2,54 cm disposés sur la grille-écran grossière et en contact électrique avec elle,ladite grille à mailles fines faisant face au diaphragme.

2.Cellule selon la revendication 1,caractérisée en ce que la grille-écran grossière plane est plus épaisse et plus rigide que la grille à mailles fines.

3.Cellule selon la revendication 1,caractérisée en ce que la grille à mailles fines est un réseau de fils ou du métal déployé.

4.Cellule selon la revendication 1,caractérisée en ce que les grilles sont en matériau choisi parmi titane, niobium, tantale, fer, alliages ferreux,acier inoxydable, cuivre ou nickel.

5.Cellule selon la revendication 1,caractérisée en ce que la grille-écran grossière est reliée à un support qui fournit du courant électrique à la structure d'électrode.

6.Cellule selon la revendication 1,caractérisée en ce que la structure d'électrode est l'anode de la cellule et les grilles sont en titane.

7. Cellule selon la revendication 6,caractérisée en ce que la grille en titane à mailles fines est revêtue de métaux nobles ou d 'oxydes catalytiques conducteurs résistant à l'anolyte et ayant une faible surtension pour la réaction anodique.

8.Cellule selon la revendication 6,caractérisée en ce que la grille en titane à mailles fines est revêtue d'oxydes mixtes d'au moins de titane et de ruthénium.

9.Cellule selon la revendication 7,caractérisée en ce que la grille en titane revêtue à mailles fines est soudée par points à la grille-écran grossière en titane.

10.Structure d'électrode pour cellule d'électrolyse caractérisée en ce qu'elle consiste essentiellement en une mince grille ayant un nombre de mailles ou de fils par longueur unitaire d'au moins 10 fils ou mailles par 2,54 cm,laquelle grille est revêtue d'un matériau électrochimiquement catalytique et ladite grille mince revêtue est supportée par une grille plus grossière perforée reliée électriquement et plus rigide que ladite grille mince revêtue.

11.Structure d'électrode selon la revendication 10, caractérisée en ce que la grille mince revêtue est soudée par point électriquement sur la grille perforée plus grossière.

12.Structure d'électrode selon la revendication 10, caractérisée en ce que la grille perforée plus grossière est une toile de fils ou un métal déployé.

13.Structure d'électrode selon la revendication 10, caractérisée en ce que tant la grille mince revêtue que la grille perforée plus grossière sont en titane.

14.Structure d'électrode selon la revendication 10, caractérisée en ce que la grille mince est revêtue d'un métal noble ou d'oxydes conducteurs résistant à l'anolyte.

15. Procédé d'obtention d'halogène caractérisé en ce qu'il consiste à électrolyser une solution aqueuse d'halogénure dans une cellule électrolytique ayant un compartiment d'anode séparé d'un compartiment de cathode par une membrane d'échange de cations imperméable à l'écoulement de l'électrolyte,une anode perforée et une cathode perforée qui sont à proximité des surfaces opposées de la membrane,au moins une des anode ou cathode comprenant une grille- écran grossière distributrice de courant plane et une grille mince à mailles fines revêtue d'un matériau électrocatalytique à faible surtension disposée à la surface de la grille-écran grossière distributrice de courant en face de la membrane et en contact électrique avec elle, à alimenter une solution aqueuse d'halogénure de métal alcalin dans le compartiment d'anode et en contact avec l'anode, à maintenir l'eau en contact avec la cathode et à maintenir un potentiel d'électrolyse entre ladite anode et ladite cathode.

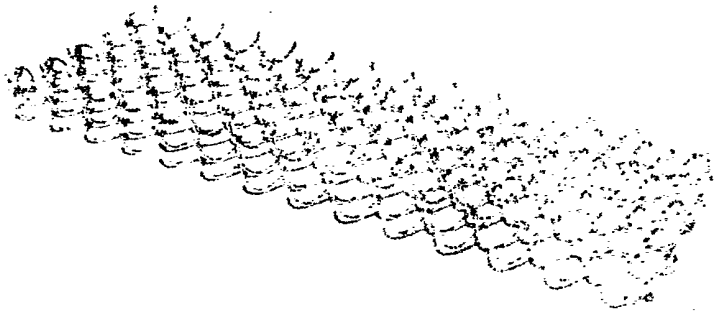


FIG. 1

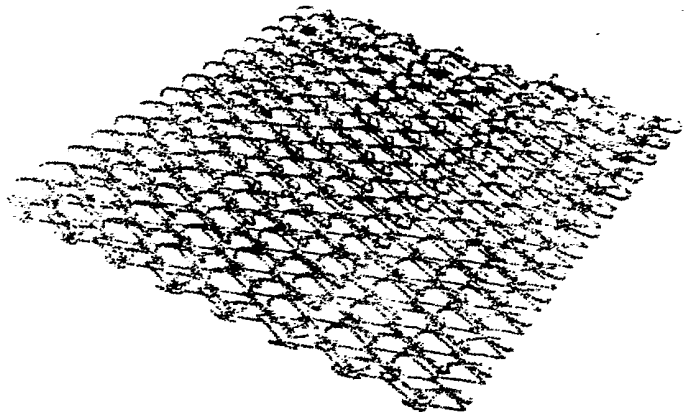


FIG. 2

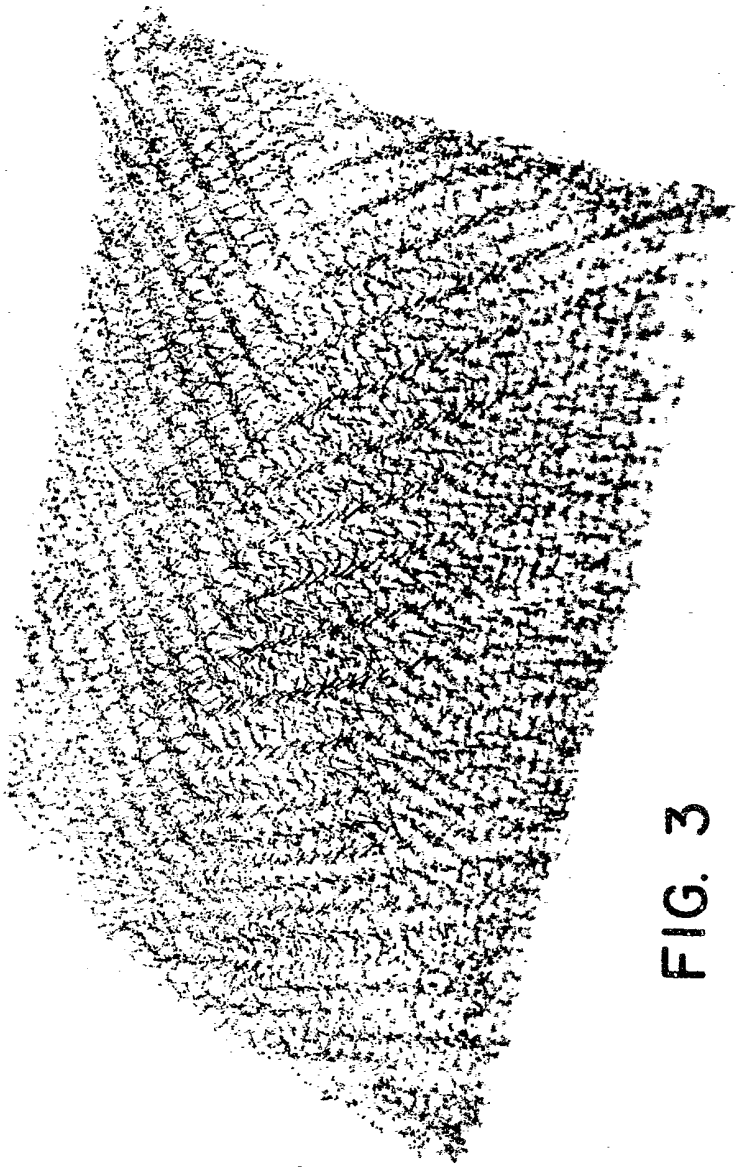


FIG. 3

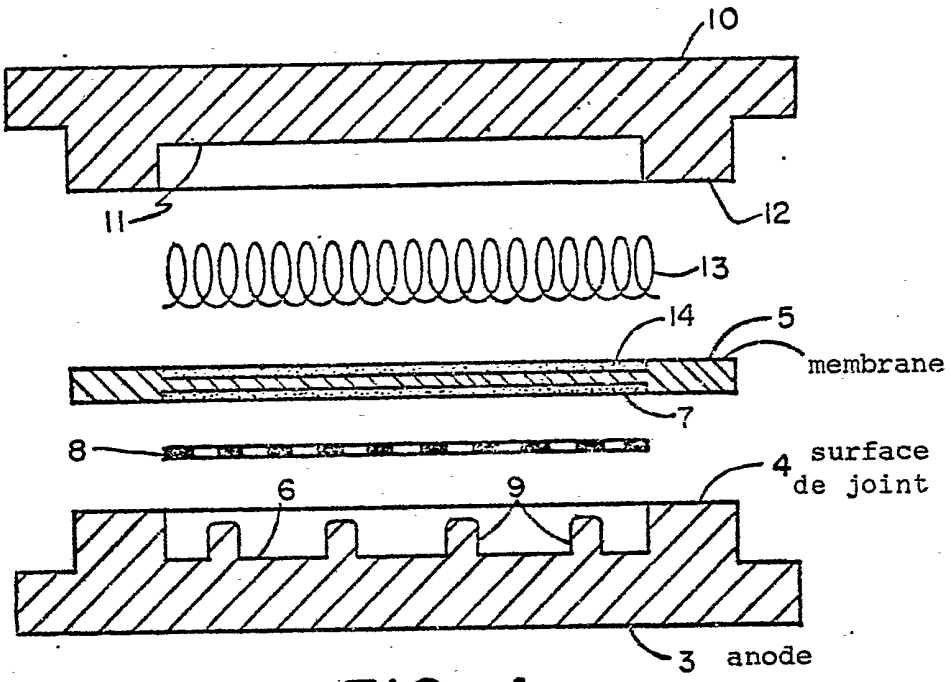

10
11
12
13
14
5
membrane
7
8
4
surface
de joint
6
9
3
anode

FIG. 4

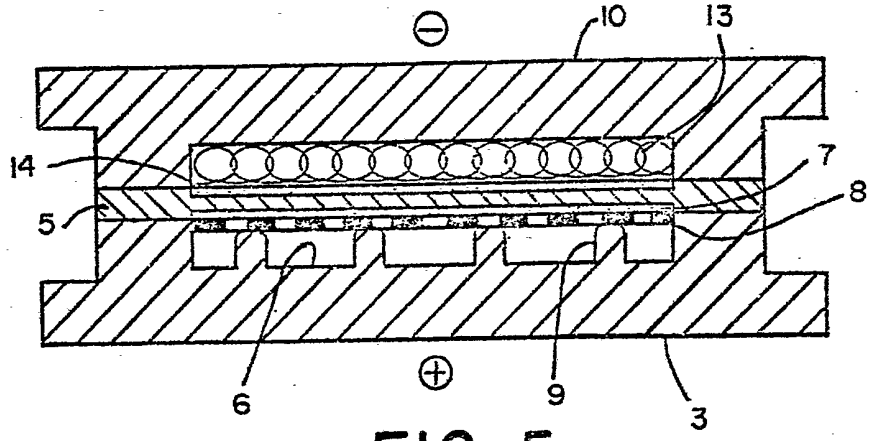

⊖
10
13
14
7
8
5
6
9
⊕
3

FIG. 5

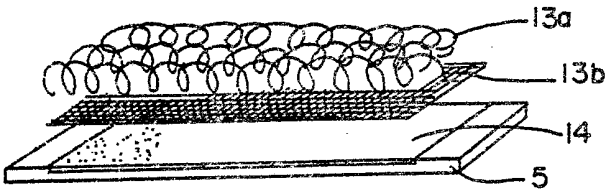


FIG. 6

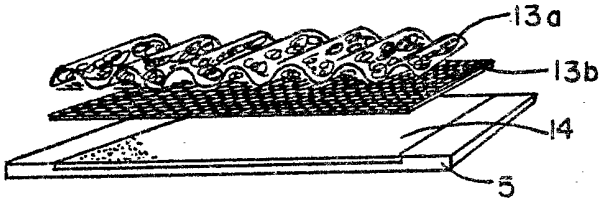


FIG. 7

FIG. 8

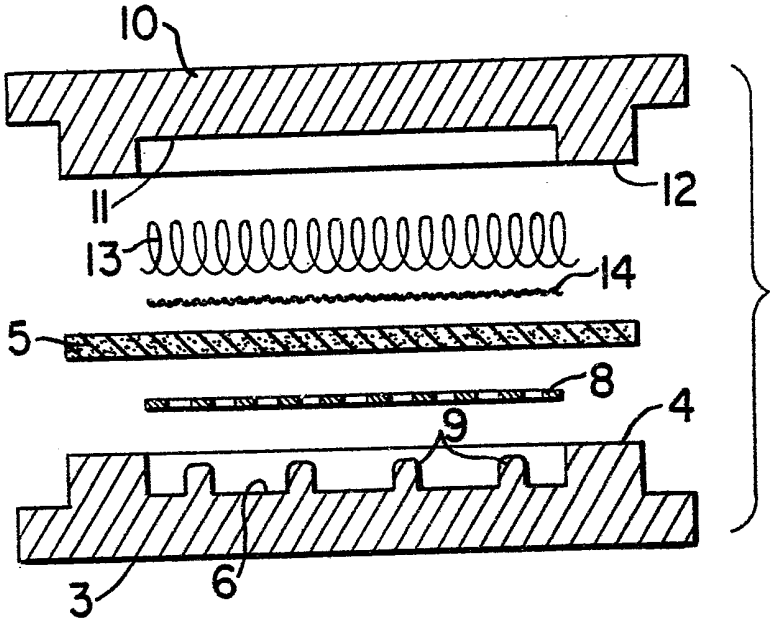


FIG. 9

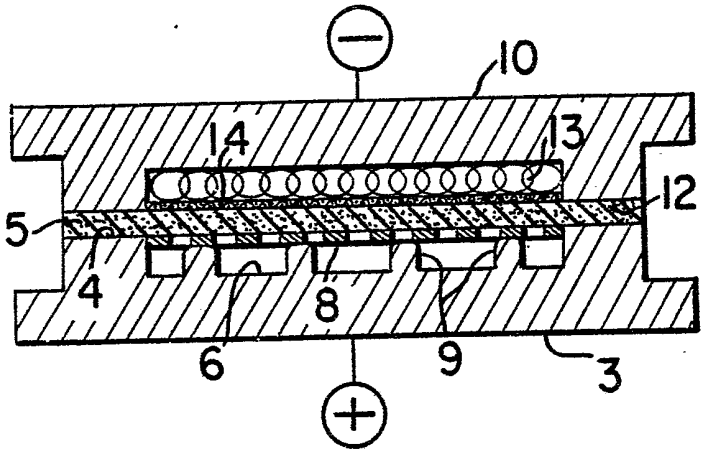
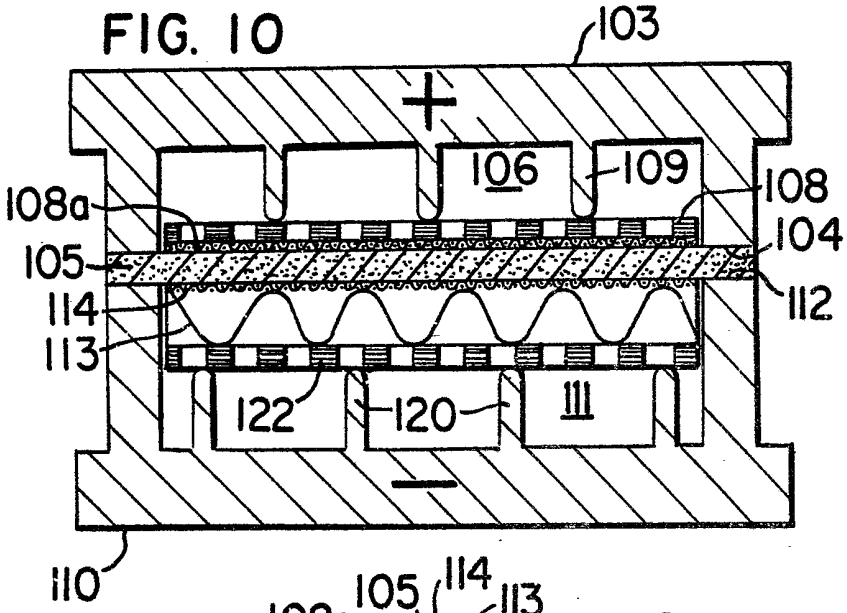


FIG. 10


103
+
106
109
108
108a
104
105
112
114
113
122
120
111
−
110

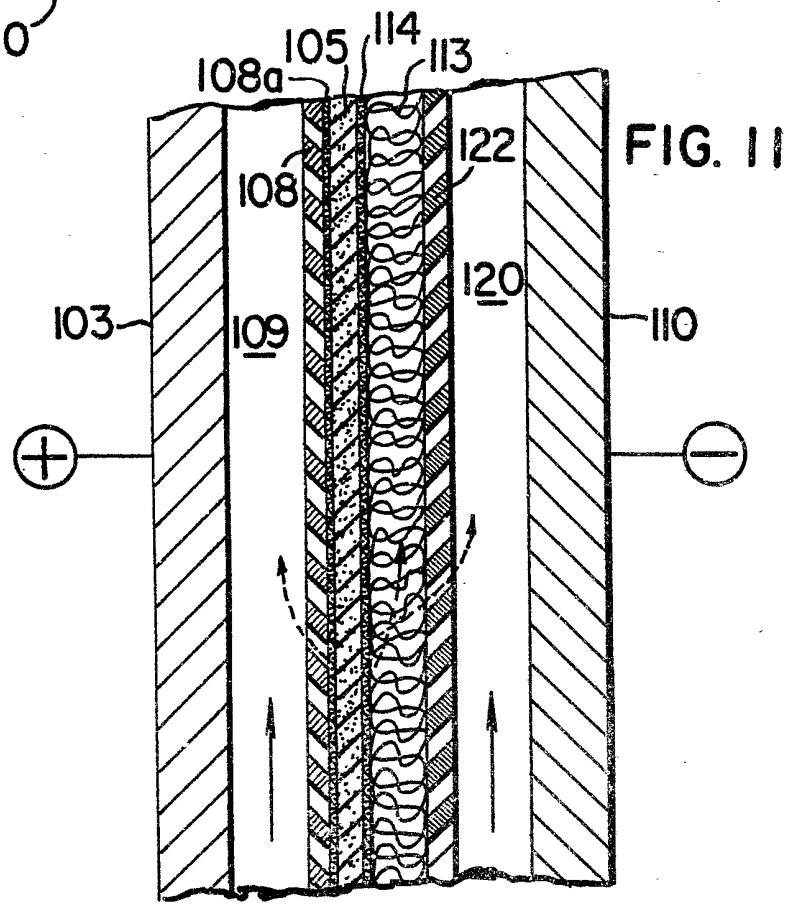

105
114
113
108a
122
108
120
103
109
110
+
−

FIG. 11

Alimentation
en
saumure

FIG. 12

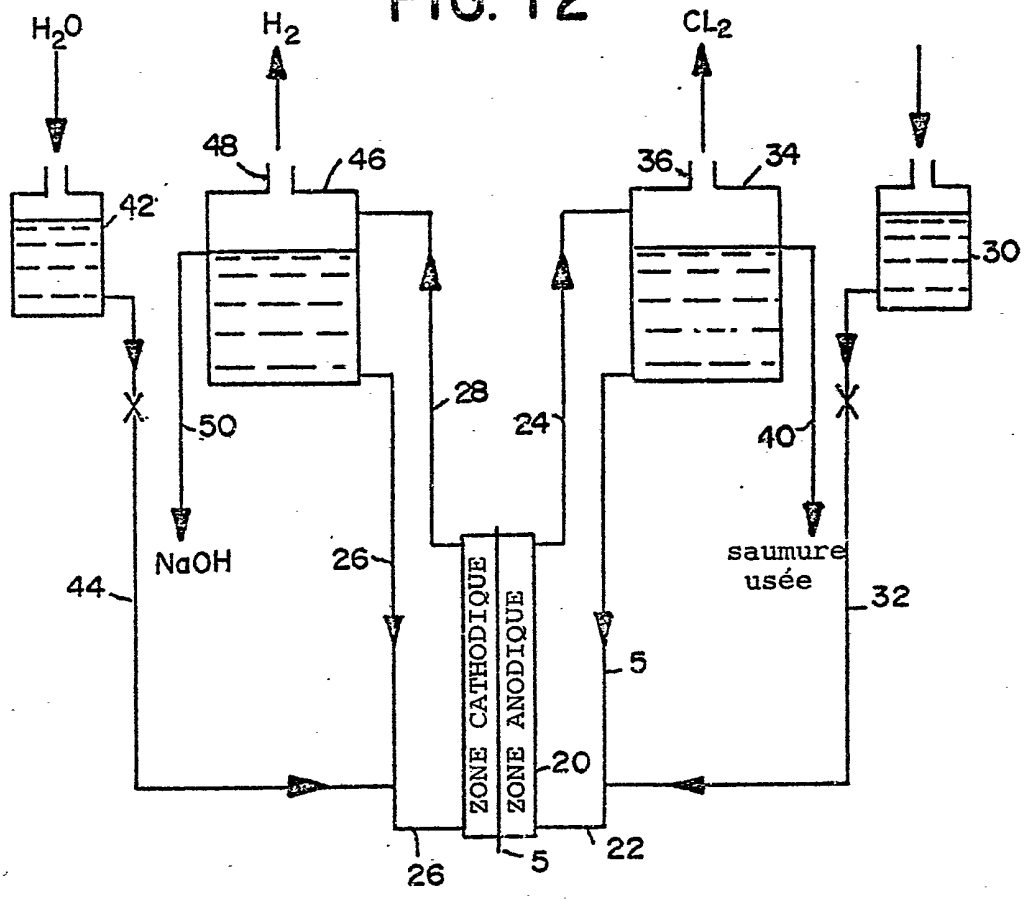
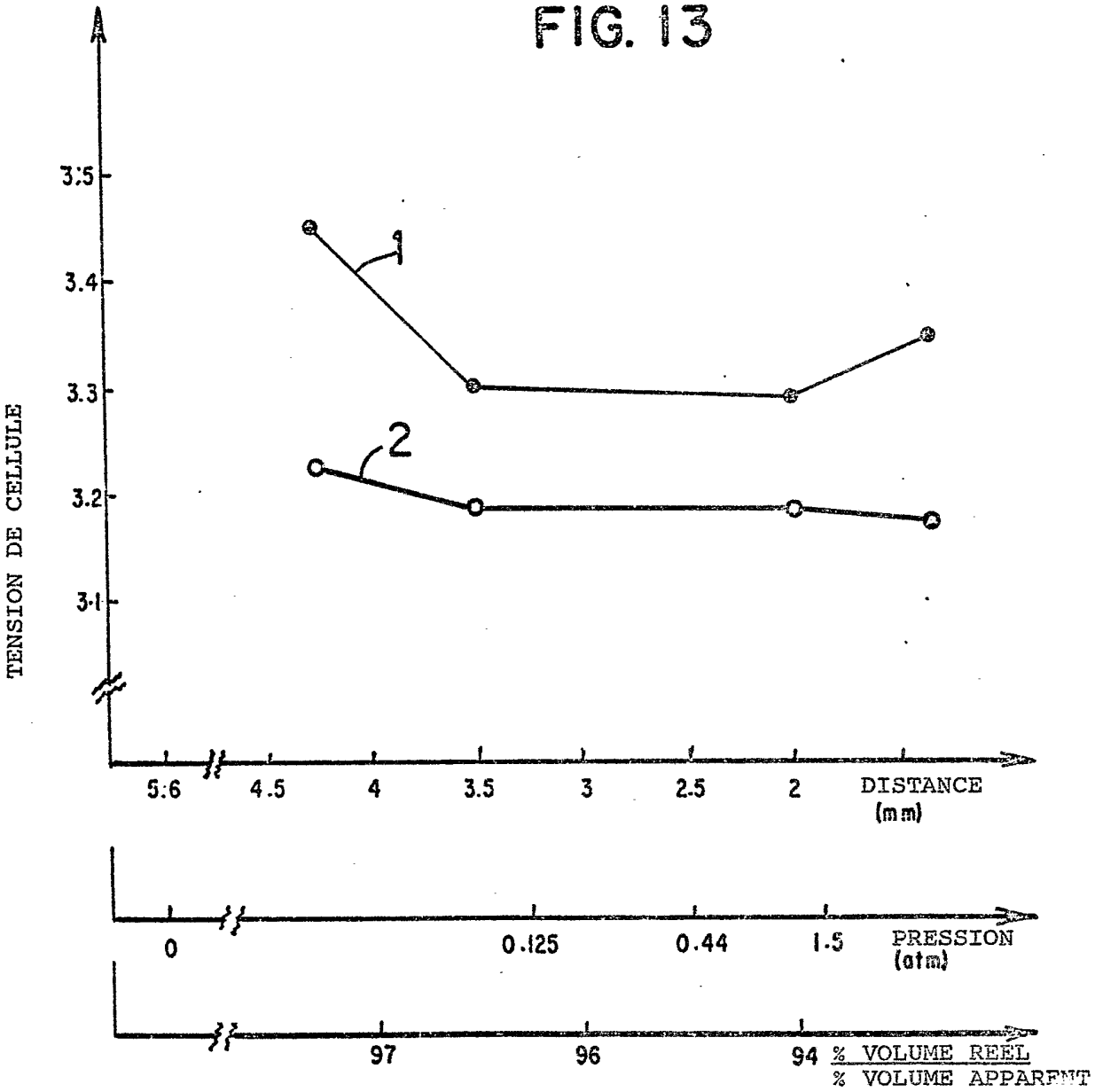


FIG. 13


TENSION DE CELLULE
3.5
3.4
3.3
3.2
3.1
1
2
5.6
4.5
4
3.5
3
2.5
2
DISTANCE
(mm)
0
0.125
0.44
1.5
PRESSION
(atm)
97
96
94
% VOLUME REEL
% VOLUME APPARENT