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

(11) EP 0 683 247 B1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.08.1997 Patentblatt 1997/33

(51) Int Cl.[6]: **C25B 11/14**, C25B 1/26, C25B 11/03

(21) Anmeldenummer: **95107029.1**

(22) Anmeldetag: **09.05.1995**

(54) **Verfahren zur Herstellung stabiler Graphitkathoden für die Salzsäureelektrolyse**

Process for manufacturing stable graphite cathodes for the electrolysis of chlorhydric acid

Procédé de fabrication de cathodes en graphite stables pour l'électrolyse d'acide chlorhydrique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(30) Priorität: **20.05.1994 DE 4417744**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.11.1995 Patentblatt 1995/47

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
- **Klotz, Helmut, Dr.**
  D-51467 Bergisch Gladbach (DE)
- **Pinter, Hans Dieter**
  D-42929 Wermelskirchen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 021 456
EP-A- 0 040 897
FR-A- 2 140 599

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

EP 0 683 247 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung stabiler Graphitkathoden sowie die Verwendung dieser Kathoden in der Salzsäureelektrolyse.

Der Prozeß der technischen Salzsäure-Elektrolyse ist in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A 6, Seite 459 (1986) beschrieben. Zwischen Elektroden aus Graphit befindet sich in der Elektrolysezelle ein Gewebediaphragma oder eine Kationenaustauschermembran (Minz, Chemie, Anlagen, Verfahren (1992) S. 77). Durch Zugabe bestimmter Salze in den Katholyten, z.B. Salze von Pt, Pd, Cu, Ni, Sb, Ag, Mo, Co kann die Zellenspannung herabgesetzt werden (DE-AS 1 216 852, FR-A 1 208 508, DD 3 725).

In der betrieblichen Praxis werden Edelmetallverbindungen der Platingruppe dem Elektrolyten zugesetzt und damit eine Spannungsabsenkung von 300 bis 500 mV erreicht (Winnacker-Küchler, Chemische Technologie I S. 280 (1969)).

Derart hervorgerufene Spannungsabsenkungen sind allerding nicht dauerhaft, so daß eine Dosierung von Edelmetallsalzen kontinuierlich oder diskontinuierlich aufrechterhalten werden muß (DE-AS 1 216 852).

Nach der üblichen Bauweise der Elektrolyseure für Salzsäure wird der Katholyt gemeinsam mit Wasserstoffgas und der Anolyt gemeinsam mit Chlorgas am Kopf der Zelle in dafür angebrachte Kanäle abgezogen. Danach wird eine Gas/Salzsäuretrennung vorgenommen und die Salzsäure wird wieder mit Chlorwasserstoffgas aufgesättigt und in die Zelle zurückgeführt.

Es wird angenommen, daß mit den Elektrolyt-Gasgemischen auch Edelmetalle oder gelöste Edelmetalle aus der Zelle ausgetragen werden und daß diese sich so auf das gesamte System verteilen. Eine Rückgewinnung der Edelmetalle ist in der Literatur für die Salzsäureelektrolyse nicht beschrieben.. Sie ist auch aus wirtschaftlichen Gründen nicht vertretbar, weil sich die Edelmetalle im gesamten, den Zellen nachgeschalteten Apparatesystem gleichmäßig verteilt ablagern.

In einer Publikation von Gallone und Messner, Electrochemical Technology 3 (1965) 321 bis 326, wird, um den Edelmetallverlust zu vermeiden, eine oberflächliche Behandlung der Graphitelektroden mit einer 80 % Pt / 20 % Ir-Legierung erwähnt, wobei diese Legierung in einer Menge von 12,4 g/m^2 aufgebracht ("deposited") wird. Diese Maßnahme wird von Gallone und Messner selbst als "small advantage" bezeichnet. Die Methode der Beschichtung selbst ist nicht beschrieben, auch ist nicht angegeben, ob die Beschichtung vor Einbau der Elektroden oder - wie in der Praxis üblich - durch in-situ-Zugabe von Edelmetallsalzen während der Elektrolyse erfolgte.

In DD-3725 werden Spritzbeschichtungen und Aufdampfungen von Metallen auf Graphit beschrieben, um die Spannung in der Zelle abzusenken. Die nur sehr begrenzte Haltbarkeit wird darauf zurückgeführt, daß die Haftung der Metallkristalle zu schlecht ist und diese zu leicht von der Oberfläche des Graphits abbrechen.

EP-A 205 631 beschreibt ein Verfahren zur Beschichtung von Graphitkörpern, die als Kathode in der Elektrolyse benutzt werden, indem der Graphitkörper mit einer Lösung eines Platinmetallsalzes und eines weiteren Metallsalzes in Alkohol an der Oberfläche getränkt und anschließend auf 250 bis 600°C erhitzt wird. Als bevorzugte Alkohole werden Ethanol, Propanol und Butanol genannt. Die Temperaturbehandlung erfolgt derart, daß der Graphitkörper insgesamt auf die genannten Temperaturen erhitzt wird. Während der Aufheizphase wird der Alkohol teilweise verdampft, so daß er bei der Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Dem Ofen, in dem der Graphitkörper der Temperaturbehandlung ausgesetzt wird, muß eine Abgasanlage nachgeschaltet werden, um die Oxidationsprodukte des Alkohols abzubauen.

Aufgabe war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Elektroden, insbesondere für die Salzsäureelektrolyse zur Verfügung zu stellen, das es gestattet, stabile, korrosionsfeste, abriebfeste Elektroden mit einer geringen Überspannung herzustellen, und das einfach und kostengünstig ist.

Diese Aufgabe konnte durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Graphitkathoden für elektrolytische Prozesse, insbesondere für die HCl-Elektrolyse, wobei in die Poren des Graphitkörpers vor dessen Einsatz als Kathode eine Lösung von Iridiumsalzen oder Rhodiumsalzen oder von Gemischen aus Iridiumsalzen oder Rhodiumsalzen mit Salzen der übrigen Metalle aus der Platingruppe bestehend aus Platin, Palladium, Osmium und Ruthenium in ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder in Gemischen aus ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen eingebracht wird, anschließend gegebenenfalls mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einem Gemisch aus ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen gespült wird, dann erhitzt wird und anschließend abgekühlt wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der getränkte Graphitkörper mit offenen Gasflammen an der mit der Lösung getränkten Oberfläche in einer Tiefe bis zu etwa 1 mm auf Temperaturen zwischen 200 bis 450°C innerhalb von 2 bis 10 Minuten, vorzugsweise 4 bis 6 Minuten, erhitzt wird, wobei die Gasflammen erst dann von oben senkrecht nach unten auf den getränkten Graphitkörper einwirken, wenn der gesamte getränkte Graphitkörper sich unterhalb der Gasflammen befindet.

Eine bevorzugte Verfahrensvariante ist, daß in die Poren des Graphitkörpers Lösungen der oben genannten Salze oder der oben genannten Salzgemische in 1,2-Ethandiol 1,2-Ethandiol oder in Glyzerin eingebracht werden und gegebenenfalls mit 1,2-Ethandiol oder Glyzerin gespült wird.

Nach dem Erhitzen mit den offenen Gasflammen

und nach der Abkühlung kann der Graphitkörper erneut mit reinen, ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen behandelt werden, danach erneut der Gasflammenbehandlung ausgesetzt werden und dann abgekühlt werden.

Die genannten Edelmetalle bzw. Legierungen liegen bevorzugt in einer Menge von 5 bis 20 g/projezierte Fläche von 1 m^2 vor.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäß hergestellten Graphitkathoden bei der Elektrolyse von Salzsäure in Zellen mit Diaphragma oder Ionenaustauschermembran verwendet.

Besonders bevorzugt wird bei der Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Graphitkathoden in der Elektrolyse von Salzsäure beim Stillstand der Elektrolyse in den Zellen ein Mindeststrom von 0,1 bis 1,5 mA/cm^2, vorzugsweise von 0,5 bis 0,75 mA/cm^2, aufrecht erhalten.

Als Ausgangsmaterial werden auf dem Markt erhältliche Graphitkathoden, die aus speziellem Elektrodengraphit (graphite for technical elektrolytic processes) bestehen, verwendet, wie z.B. von der Firma COVA/CONRADTY, Nürnberg Graphit der Qualität AC oder von der Firma SIGRI, Meitingen Graphit der Qualitäten ES und EH. Derartige Graphitsorten weisen üblicherweise eine arteigene Porosität (acc. pore volume) von 12 bis 18 % auf, der spezifische Widerstand liegt bei 7,5 bis 12,5 $\Omega \cdot mm^2/m$, und die scheinbare Dichte (bulk density) beträgt 1,70 bis 1,77 g/cm^3. Der Elektrodengraphit wird über allgemein bekannte petrochemische, keramische und Veredlungsstufen hergestellt, wobei die artspezifische poröse Oberflächenstruktur entsteht.

Gegenüber dem Stand der Technik weisen die erfindungsgemäß hergestellten Graphitkathoden eine hohe Korrosionsfestigkeit auf sowie eine außergewöhnlich hohe Lebensdauer, wobei die Spannungserniedrigung über die gesamte Lebensdauer bestehen bleibt. Außerdem ist das erfindungsgemäße Verfahren sehr energiegünstig und einfach durchzuführen. Eine nachgeschaltete Abgasaufbereitungsanlage ist nicht erforderlich.

Die in-situ-Beschichtung wie auch die galvanische Vorbeschichtung in neutralem Medium nach dem Stand der Technik führen zu einer Elektrokristallisation der Edelmetalle auf der äußeren Graphitoberfläche, wobei diese Kristallagglomerate weder chemisch noch physikalisch mit dem Graphit verbunden sind, sondern nur locker angelagert sind und daher leicht abbrechen. Zudem erfolgt bei der in-situ-Beschichtung die Edelmetallabscheidung an bevorzugten Stellen der Graphitoberfläche, so daß es nicht zu einer gewünschten gleichmäßigen Verteilung des Edelmetalls kommt. Die Spritzbeschichtung nach dem Stand der Technik, beispielsweise mit Hilfe eines Plasmabrenners, führt zu einer Abdekkung der poren- und spaltenreichen, großen Graphitoberfläche, sodaß eine oberflächenarme Kathode entsteht, und die Metallschicht platzt sehr leicht ab.

Anstelle der oberflächlichen Metallabscheidung auf Graphitkörpern gelang es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, Graphitkathoden herzustellen, in denen die Metalle in den Poren und Spalten des Graphits fest verankert (verplombt) vorliegen.

Die gesamte Erhitzungsdauer beträgt zudem nur 2 bis 10 Minuten, vorzugsweise 4 bis 6 Minuten, und als Abgas entstehen lediglich Kohlendioxid und Wasserdampf. Betrachtet man die Dimensionen technischer Elektrolyseure mit Graphitelektroden von z.B. 1,50x0,35x0,07 m, wobei ein einzelner Elektrolyseur bereits aus über 100 derartiger Elektroden aufgebaut ist, so wird ersichtlich, welches Einsparungspotential durch das erfindungsgemäße Verfahren gegeben ist.

Figur 1 zeigt eine Anordnung, mit der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann. Die getränkte Elektrodenplatte aus Graphit 11 ist mit Längsschlitzen 12 versehen und liegt auf einem Tisch 13 auf. Über der Platte 11 sind Gasbrenner 14 angeordnet, die über Leitungen 15 mit brennbarem Gas (z.B. Propan/Butan-Gemisch) versorgt werden. Im Gehäuse 16 sind Regel- und Sicherheitseinrichtungen untergebracht. Der Gasdruck und der Abstand des Gasbrenner von der Graphitplatte werden so eingestellt, daß die Gasflammen 17 die Graphitoberfläche vollständig abdecken.

Die Figur 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Fig. 1.

Vorteilhaft werden Brenner eingesetzt, die üblicherweise zum Aufbringen von Bitumen-Schweißbahnen im Dachdeckerhandwerk verwendet werden.

Die Graphitplatte wird unter die Gasbrenner gelegt, bevor die Gasbrenner gezündet werden.

Die Erfindung soll anhand des nachfolgenden Beipiels näher erläutert werden.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einer Elektrolysezelle mit Diaphragma nach Fig. 3 mit unbeschichteten Graphitelektroden mit den Maßen (110 x 73) mm^2 und einem internen Umpump von 0,1 l/h in beiden Elektrodenräumen wurde Salzsäure elektrolysiert. 21 stellt das Zellengehäuse aus Polypropylen dar. Die Kathode 22 und die Anode 23 sind mit Stromzuführungsbolzen 24 in das Gehäuse eingedichtet. Beide Zellenhälften sind durch ein Diaphragma (bzw. eine Kationenaustauschermembran) 25 getrennt. Der Elektrolyt kann in beiden Zellenhälften unter Variation des Durchsatzes umgepumpt 27 werden. Diesen Kreisläufen wird frische 30 %ige Salzsäure 28 über Pumpen 29 zugeführt. Durch die Gas/Flüssigkeitsabscheider 26 verlassen die Gase 30, 31 und die verarmten Elektrolyte 32 die Zelle. Mit einem Stromversorgungsgerät wurde eine Stromdichte von 3 kA/m^2 eingestellt. Die sich einstellende Zellenspannung wurde mit 2 Graphitspitzen, in der Zuführung jeweils isoliert in den Vorderkanten der Elektroden abgegriffen.

Nach einer Einfahrperiode von 5 Tagen betrug die Zellenspannung 2,10 Volt. Durch Zudosierung einer wäßrigen Metallsalzlösung mit einem Gehalt von 0,3 mg Pt und 0,6 mg Pd fiel die Spannung sofort um ca. 0,4

Volt ab. Auf diesem Niveau verblieb die Spannung über etwa 100 Tage und stieg dann wieder langsam auf den ursprünglichen Wert vor der Dotierung an. Die Vergrößerung der Elektrolytdurchsätze auf 35 l/h führte zu einem schnelleren Wiederanstieg der Spannung nach der Zudosierung der Lösung auf den Wert vor der Dotierung innerhalb von 1 bis 2 Tagen. Dadurch ergab sich eine mittlere Spannung von ca. 1,90 Volt (Start: 2,10 Volt; Abfall auf 1,70 V; Wiederanstieg auf 2,10 Volt).

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

0,236 g $IrCl_4 \cdot H_2O$ (Gehalt ca. 50,9 % Ir) wurden in 1,0 ml 1,2-Ethandiol gelöst. Mit dem Pinsel wurde diese Lösung auf eine Graphitplatte mit Rillen (Fig. 1) und mit den äußeren Maßen (110 x 73) mm^2 gleichmäßig aufgetragen. Nach einer Zeit von etwa 5 Minuten (Zeit zum Eindringen der Lösung in die Poren des Graphits) wurde die mit der Lösung getränkte Seite (spätere Kathodenseite in der Elektrolyse) mit einer die gesamte Oberfläche überdeckenden Flamme etwa 6 Minuten lang erhitzt, wobei die Starttempertur von 180°C innerhalb von wenigen Sekunden erreicht wurde und eine Temperatur von 450°C nach 6 Minuten erreicht war und wobei die Platte bereits vor Zünden der Flamme unterhalb des Brenners angeordnet worden war. Nach Erkalten wurde die Platte erneut mit 1 ml reinem 1,2-Ethandiol gleichmäßig eingestrichen und die beschriebene Erhitzung wiederholt. Die Graphitplatte wurde in die Elektrolysezelle eingebaut. Bei Elektrolytdurchsätzen von 0,1 bis 35 l/h stellte sich eine über mehrere Monate gleichbleibende Zellenspannung von 1,55 Volt ein. Während der Elektrolyse lag die Korrosionsrate bei 1 µg Ir/l Elektrolyt, im stromlosen Zustand bei 400 µg Ir/l Elektrolyt.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

0,118 g $IrCl_4 \cdot H_2O$ und 0,150 g $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ wurden in 1,0 ml 1,2-Ethandiol gelöst, und diese Lösung wurde auf eine Graphitplatte (110x73) mm^2 gleichmäßig aufgetragen. Die weitere Behandlung entsprach der des Beispiels 2.

Die Graphitplatte wurde als Kathode in eine HCl-Elektrolysezelle mit Diaphragma (Fig. 3) eingebaut. Bei Elektrolytdurchsätzen von 0,1 bis 35 l/h stellte sich eine über mehrere Monate gleichbleibende Zellenspannung von 1,45 Volt ein. Während der Elektrolyse lag die Korrosionsrate bei 1 µg Pt/l und 2 µg Ir/l Elektrolyt, im stromlosen Zustand bei 18.000 µg Pt/l und 20.000 µg Ir/l.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

0,31 g $RhCl_3 \cdot H_2O$ (Gehalt ca. 0,12 g Rh) wurden in 1,0 ml 1,2-Ethandiol gelöst. Nach Pinselauftrag auf eine Graphitplatte erfolgte die Plombierung von Rh-Metall in den Poren des Graphits entsprechend Beispiel 2. Diese Platte als Kathode eingesetzt führte über 10 Tage zu einer gleichbleibenden Zellenspannung von 1,67 Volt.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

0,236 g $IrCl_4 \cdot H_2O$ wurden in 2 ml Glycerin gelöst und die Lösung gleichmäßig auf die Graphitplatte aufgetragen. Die Erhitzung erfolgte entsprechend Beispiel 2. Es stellte sich eine Zellenspannung von 1,60 Volt ein. Die Korrosionsrate entsprach der des Beispiels 2.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Bei 2 Zellen mit je einer Kathode gemäß Beispiel 2 und 3 wurde bei Außerbetriebssetzung ein Reststrom von 0,63 mA/cm^2 Kathodenoberfläche, entsprechend einer Restspannung von 1,1 bis 1,2 Volt belassen. Die Korrosionsrate in der Zelle mit der Ir-beschichteten Kathode betrug 2 µg Ir/l, in der mit der Pt-beschichteten Kathode 6 µg Ir/l und 3 µg Pt/l.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Graphitkathoden für elektrolytische Prozesse, insbesondere für die HCl-Elektrolyse, wobei in die Poren des Graphitkörpers vor dessen Einsatz als Kathode eine Lösung von Iridium- oder Rhodiumsalzen oder Gemischen aus Iridium- oder Rhodiumsalzen mit Salzen der übrigen Metalle aus der Platingruppe bestehend aus Platin, Palladium, Osmium und Ruthenium in ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder in Gemischen aus ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen eingebracht wird, anschließend gegebenenfalls mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einem Gemisch aus ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen gespült wird, dann erhitzt und anschließend abgekühlt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der getränkte Graphitkörper mit offenen Gasflammen an der mit der Lösung getränkten Oberfläche in einer Tiefe von bis zu 1 mm auf Temperaturen zwischen 200 und 450°C innerhalb von 2 bis 10 Minuten erhitzt wird, wobei die Gasflammen erst dann von oben senkrecht nach unten auf den getränkten Graphitkörper einwirken, wenn der gesamte getränkte Graphitkörper sich unterhalb der Gasflammen befindet.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in die Poren des Graphitkörpers eine Lösung von Iridium- oder Rhodiumsalzen oder Gemischen aus Iridium- oder Rhodiumsalzen mit Salzen der übrigen Metalle aus der Platingruppe bestehend aus Platin, Palladium, Osmium und Ruthenium in 1,2-Ethandiol oder in Glycerin eingebracht wird und gegebenenfalls mit 1,2-Ethandiol oder Glycerin gespült wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Erhitzen mit den offenen Gasflammen und der anschließenden Abkühlung die Graphitkörper erneut mit reinen, ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2-4 Kohlenstoffatomen gespült werden und anschließend nochmals mit den Gasflammen erhitzt und danach abgekühlt werden.

4. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 3 hergestellten Kathoden bei der Elektrolyse von Salzsäure in Zellen mit Diaphragma oder Ionenaustauschermembran.

5. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Stillstand der Elektrolyse in den Zellen ein Mindeststrom von 0,1 bis 1,5 mA/cm^2, vorzugsweise von 0,5 bis 0,75 mA/cm^2 aufrecht erhalten wird.

6. Verfahren zur elektrolytischen Zersetzung von Salzsäure, dadurch gekennzeichnet, daß nach den Ansprüchen 1 bis 3 hergestellte Graphitkathoden in der Elektrolysezelle eingesetzt werden.

Claims

1. A method of producing graphite cathodes for electrolytic processes, particularly for the electrolysis of HCl, wherein a solution of iridium or rhodium salts, or of mixtures of iridium or rhodium salts with salts of the remaining metals of the platinum group consisting of platinum, palladium, osmium and ruthenium, in mono- or polyhydric alcohols containing 2 to 4 carbon atoms or in mixtures of mono- or polyhydric alcohols containing 2 to 4 carbon atoms, is deposited in the pores of the graphite body before the use thereof as a cathode, the body is subsequently optionally rinsed with mono- or polyhydric alcohols containing 2 to 4 carbon atoms or with a mixture of mono- or polyhydric alcohols containing 2 to 4 carbon atoms, and is then heated and is subsequently cooled, characterised in that the impregnated graphite body is heated with open gas flames on its surface which is impregnated with the solution, to a depth of up to 1 mm and to temperatures between 200 and 450°C within 2 to 10 minutes, wherein the gas flames do not act vertically downwards from above on the impregnated graphite body until the entire impregnated graphite body is situated underneath the gas flames.

2. A method according to claim 1, characterised in that a solution of iridium or rhodium salts, or of mixtures of iridium or rhodium salts with salts of the remaining metals of the platinum group consisting of platinum, palladium, osmium and ruthenium, in 1,2-ethanediol or in glycerine is deposited in the pores of the graphite body and the body is optionally rinsed with 1,2-ethanediol or glycerine.

3. A method according to claim 1, characterised in that after heating with the open gas flames and subsequent cooling the graphite bodies are rinsed again with pure mono- or polyhydric alcohols containing 2-4 carbon atoms and are subsequently heated again with the gas flames and are thereafter cooled.

4. The use of the cathodes produced according to claims 1 to 3 in the electrolysis of hydrochloric acid in cells with a diaphragm or an ion exchange membrane.

5. A use according to claim 4, characterised in that when the electrolysis in the cells is stopped a minimum current of 0.1 to 1.5 mA/cm^2, preferably of 0.5 to 0.75 mA/cm^2, is maintained.

6. A method for the electrolytic decomposition of hydrochloric acid, characterised in that graphite cathodes produced according to claims 1 to 3 are used in the electrolysis cell.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'électrodes en graphite pour des processus électrolytiques, en particulier pour l'électrolyse de l'HCl, par lequel on introduit dans les pores du corps en graphite, avant son emploi comme cathode, une solution dans des alcools simples ou multiples comportant 2 à 4 atomes de carbone ou dans des mélanges d'alcools simples ou multiples comportant 2 à 4 atomes de carbone de sels d'iridium ou de sels de rhodium ou de mélanges de sels d'iridium ou de sels de rhodium avec des sels d'autres métaux du groupe du platine constitué du platine, du palladium, de l'osmium et du ruthénium, on rince ensuite le cas échéant au moyen d'alcools simples ou multiples comportant 2 à 4 atomes de carbone ou d'un mélange d'alcools simples ou multiples comportant 2 à 4 atomes de carbone, puis on chauffe et refroidit successivement, caractérisé en ce qu'on soumet le corps en graphite imprégné à un chauffage à l'aide de flammes de gaz nues de sa surface imprégnée de la solution à une profondeur atteignant environ 1 mm à une température comprise entre 200 et 450°C pendant 2 à 10 minutes, les flammes de gaz n'agissant verticalement de haut en bas sur le corps en graphite imprégné qu'après que l'ensemble du corps en graphite imprégné se trouve en dessous des flammes de gaz.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit dans les pores du corps en gra-

phite une solution dans du 1,2-éthanediol ou dans la glycérine de sels d'iridium ou de sels de rhodium ou de mélanges de sels d'iridium ou de sels de rhodium avec des sels d'autres métaux du groupe du platine constitué du platine, du palladium, de l'osmium et du ruthénium et qu'on rince le cas échéant avec du 1,2-éthanediol ou de la glycérine.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, après le chauffage sur des flammes de gaz nues et refroidissement subséquent, on rince à nouveau les corps en graphite à l'aide d'alcools purs simples ou multiples comportant 2 à 4 atomes de carbone et qu'on chauffe ensuite une nouvelle fois avec les flammes de gaz avec refroidissement subséquent.

4. Utilisation des cathodes fabriquées conformément aux revendications 1 à 3 pour l'électrolyse d'acide chlorhydrique dans des cellules à diaphragme ou à membrane échangeuse d'ions.

5. Utilisation suivant la revendication 4, caractérisée en ce que, à l'arrêt de l'électrolyse, on maintient dans les cellules un courant minimum de 0,1 à 1,5 mA/cm^2, de préférence de 0,5 à 0,75 mA/cm^2.

6. Procédé de décomposition électrolytique d'acide chlorhydrique, caractérisé en ce qu'on utilise dans la cellule d'électrolyse des cathodes en graphite fabriquées conformément aux revendications 1 à 3.

Fig. 1

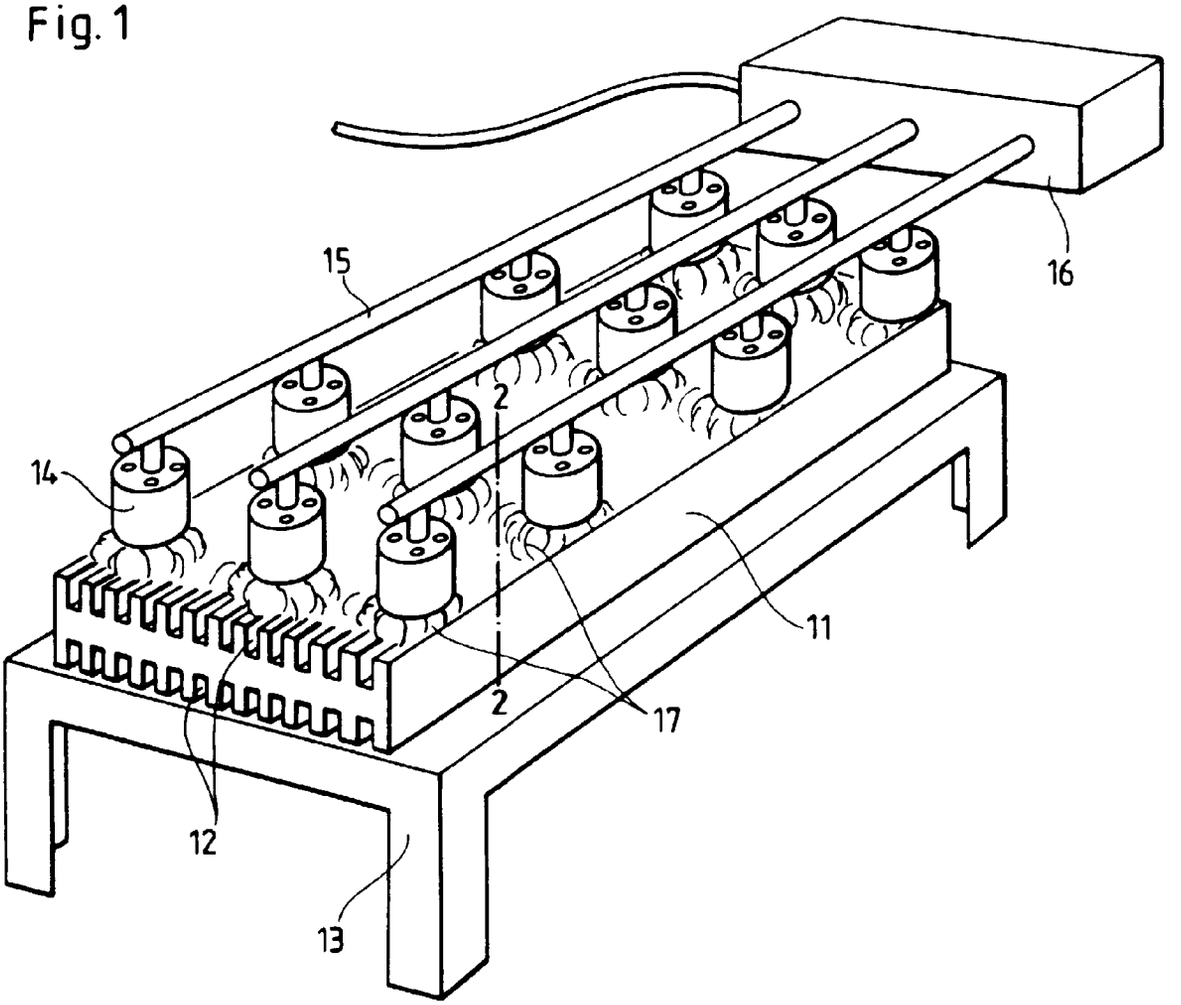


Fig. 2

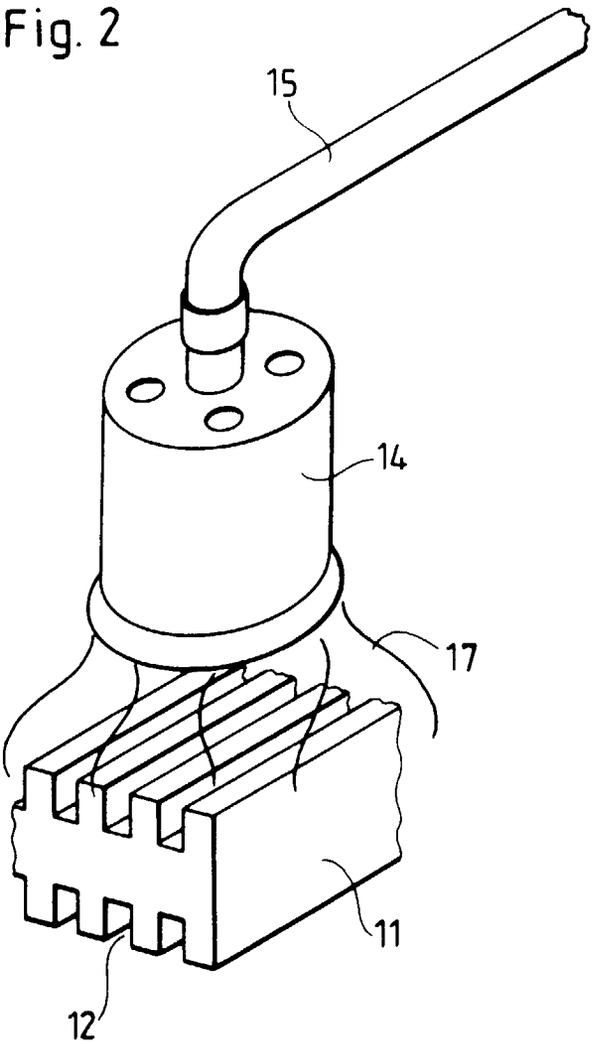


Fig. 3

