

Brevet N° **84138** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
 du 10 mai 1982
 Titre délivré : **[7 MARS 1984]**



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

OER

W. J. Carad

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

~~La société anonyme dite: Cockerill-Sambre, Seraing en Belgique~~⁽¹⁾
~~représentée par Monsieur Charles Munchen, conseil en brevets~~
~~à Luxembourg, 11a, boulevard Prince-Henri, agissant en~~ (2)
~~qualité de mandataire,~~

~~dépose(nt) ce~~ dix mai 1982 ~~quatre vingt-deux~~ (3)
~~à~~ 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

~~"Procédé et dispositif pour le dépôt électrolytique, en~~ (4)
~~continu et à haute densité de courant, d'une couche d'un~~
~~alliage à base de zinc sur une tôle"~~

2. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles, Belg. le 6 mai 1982
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. une planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 10 mai 1982
~~déclare(nt)~~ en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

Monsieur Lucien RENARD, 82, rue Forrière, 4100 Seraing, Belgi- (5)
~~que;~~

Monsieur Alain WEYMERSCH, 6, rue du 17 avril, 1140 Evere,
~~Belgique~~

~~revendique(nt)~~ pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) -/- déposée(s) en (7) -/-
 le -/- (8)

au nom de -/- (9)

~~élit(élisent)~~ pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
11a, boulevard Prince-Henri (10)

~~solicite(nt)~~ la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (11)

Le Mandataire
Charles Munchen

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

10 mai 1982

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. de

Demande de brevet

de 10 mai 1982

Désignation de l'Inventeur

(1) Le soussigné Monsieur Charles Munchen, conseil en brevets à
Luxembourg, 11a, boulevard Prince-Henri

agissant en qualité de déposant — de mandataire du déposant —

(2) la société anonyme dite: Cockerill-Sambre, Seraing en Belgique

(3) de l'invention concernant :

"Procédé et dispositif pour le dépôt électrolytique, en continu
et à haute densité de courant, d'une couche d'un alliage à base
de zinc sur tôle"

désigne comme inventeur(s) :

1. Nom et prénoms Monsieur René WINAND

Adresse 24, avenue Jean XXIII, Rixensart, Belgique

2. Nom et prénoms

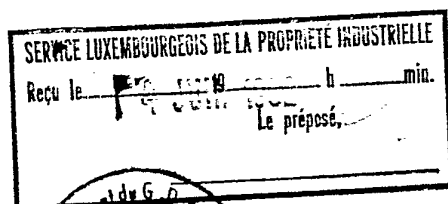
Adresse

3. Nom et prénoms

Adresse

Il affirme la sincérité des indications susmentionnées et déclare en assumer l'entière responsabilité.

Luxembourg, le 4 juin 1982.



Charles Munchen

(signature)

A 68026

(1) Nom, prénoms, firme, adresse.

(2) Nom, prénoms et adresse du déposant.

(3) Titre de l'invention comme dans la demande de brevet.

T. S. V. P.

2.4587

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par

la société anonyme dite :

"Cockerill-Sambre"

pour :

"Procédé et dispositif pour le dépôt électrolytique,
en continu et à haute densité de courant, d'une couche
d'un alliage à base de zinc sur une tôle".

Inventeurs : Lucien RENARD.

Alain WEYMEERSCH.



La présente invention a pour objet un procédé pour le dépôt électrolytique, en continu et à haute densité de courant, d'une couche d'un alliage à base de zinc sur une tôle, notamment une tôle d'acier, suivant lequel on déplace cette tôle dans une cellule d'électrolyse, en contact avec une cathode et en regard d'une anode insoluble, à travers un électrolyte contenant du sulfate de zinc.

Dans les procédés connus de ce genre jusqu'à présent par littérature, on fait usage d'un électrolyte de composition relativement complexe nécessitant un contrôle très rigoureux des conditions opératoires pour obtenir des alliages d'une pureté suffisante, avec des rendements industriellement valables.

Ceci risque donc de présenter des problèmes techniques assez sérieux pour l'application de ces procédés à l'échelle industrielle.

Ainsi, le DE-PS 30 05 159, qui se rapporte à un procédé de préparation d'un alliage zinc-nickel, fait mention d'un bain de sulfate contenant une quantité relativement importante de Na_2SO_4 , comme électrolyte de support. L'utilisation d'un tel électrolyte de support est indispensable pour que le bain électrolytique dans la cellule d'électrolyse soit suffisamment conducteur à un pH d'au moins 2, auquel le bain doit être maintenu en pratique, comme indiqué dans les exemples décrits dans cette publication.

Par ailleurs, le DE-OS 30 11 911, qui se rapporte également à un procédé de préparation d'un alliage zinc-nickel concerne l'utilisation de SrSO_4 .

comme électrolyte de support dans un bain électrolytique, dont le pH est toujours supérieur à 2, comme également illustré par les exemples concrets d'application décrits dans celui-ci.


5 Dans ces deux procédés antérieurs, en pratique industrielle, la densité de courant ne peut généralement pas dépasser 20 A/dm^2 , comme il ressort d'ailleurs une fois de plus desdits exemples illustratifs.

10 Un des buts de la présente invention consiste à remédier aux inconvénients précités et à proposer un procédé extrêmement simple et fiable pour une application à échelle industrielle en continu et à haute densité de courant et sans rejet d'effluents toxiques.

15 A cet effet, suivant l'invention, on maintient dans l'électrolyte de la cellule d'électrolyse un pH inférieur à 2, une température de 40 à 70°C et une concentration de 0,2 à 2 moles/litre en sulfate de zinc et de 0,3 à 2 moles/litre en sulfate de fer, de nickel et/ou de cobalt, suivant la nature de l'alliage
20 à produire.

Avantageusement, on maintient dans l'électrolyte un pH inférieur à 1,2 et de préférence inférieur à 0,4.

25 Suivant une forme de réalisation préférentielle, on maintient, dans l'électrolyte, un rapport molaire M^{++}/Zn^{++} qui est inférieur à un 1,5 et ceci pour un pH inférieur ou tout au plus égal à 1,2, M étant Ni, Fe ou Co.




L'invention concerne également un procédé pour la régénération en continu de l'électrolyte d'une cellule d'électrolyse pour le dépôt électrolytique, à haute densité de courant, d'une couche d'un alliage à base de zinc sur une tôle, notamment de l'électrolyte tel que décrit ci-dessus.

Suivant l'invention, on maintient dans l'électrolyte un pH inférieur à 2 et on extrait au moins une partie de cet électrolyte, d'une manière continue, de la cellule pour régénérer cet électrolyte en dissolvant dans cette partie, dans des rapports correspondant à l'alliage désiré, du zinc, d'une part, et du nickel, fer et/ou cobalt, d'autre part, suivant la nature de l'alliage désiré, de l'électrolyte ainsi régénéré étant alors réintroduit, également en continu, dans la cellule d'électrolyse.

Suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, on introduit le zinc dans l'électrolyte à régénérer sous la forme métallique.

Suivant une forme de réalisation particulièrement avantageuse de l'invention, le zinc et l'autre métal de l'alliage à produire et servant à la régénération de l'électrolyte sont introduits dans des quantités séparées d'électrolyte, ces quantités étant ensuite réunies avant d'être réintroduites dans la cellule d'électrolyse, le rapport de ces quantités étant réglé en fonction du rapport désiré des métaux dans l'alliage à produire dans la cellule.

Enfin, l'invention concerne encore une installation pour la mise en oeuvre du procédé d'électrolyse et de régénération tel que décrit ci-dessus.



cette installation est caractérisée par le fait qu'elle est équipée, pour la régénération en continu de l'électrolyte, d'un dispositif branché sur la dite cellule d'électrolyse comprenant un réservoir tampon connecté
5 directement sur la cellule par des tuyauteries d'arrivée et de sortie, et au moins deux réacteurs de dissolution montés en parallèles sur ce réservoir et à travers chacun desquels peut circuler de l'électrolyte en provenance du réservoir tampon, des moyens étant prévus
10 pour régler le débit relatif de l'électrolyte à travers de ces réacteurs en fonction du rapport des métaux dans l'alliage à produire dans la cellule.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après,
15 à titre d'exemples non limitatifs de quelques formes de réalisation particulières du procédé de l'invention avec référence aux dessins annexés.

La figure 1 montre un schéma bloc d'une première forme de réalisation de l'installation suivant
20 l'invention.

La figure 2 montre un schéma bloc d'une deuxième forme de réalisation de l'installation suivant l'invention.

Dans ces deux figures les mêmes chiffres de référence se rapportent à des éléments identiques ou analogues.

25 L'invention vise surtout l'optimisation de l'exploitation d'un électrolyte sulfate, en électrolyse d'extraction.

Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé pour le dépôt électrolytique, en continu et à
30 haute densité de courant, notamment de 20 à 300 A/dm², d'une couche d'un alliage à base de zinc d'une épaisseur variant de préférence entre 2 et 12 μ sur une tôle, par exemple une tôle d'acier.

Il s'agit d'un procédé suivant lequel on déplace cette tôle dans une cellule d'électrolyse, en contact avec une cathode et en regard d'une anode insoluble, à travers un électrolyte contenant du sulfate de zinc. La cellule peut être d'un type classique ou correspondre à celle faisant l'objet du brevet aux Etats-Unis d'Amérique N° 4.304.653 .

Suivant ce procédé, on maintient dans l'électrolyte de la cellule d'électrolyse un pH inférieur à 2, une température à 40 à 70 °C et une concentration de 0,2 à 2 moles/litre en sulfate de zinc et de 0,3 à 2 moles/litre d'un sulfate de fer, de nickel et/ou de cobalt suivant la nature de l'alliage à produire.

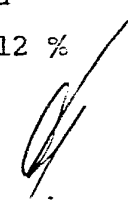
L'alliage peut donc être un alliage zinc-nickel, zinc-fer, zinc-cobalt ou encore un alliage de zinc-nickel-fer, zinc-nickel-cobalt, zinc-fer-cobalt ou même un alliage de zinc-fer-cobalt-nickel.

Plus particulièrement, on maintient dans l'électrolyte de la cellule d'électrolyse un pH inférieur à 1,2 et de préférence inférieur à 0,4, p.e. entre un pH de 0 et de 0,3.

On peut, par exemple, utiliser un électrolyte avec une acidité supérieure à 1 mole/litre , notamment de l'ordre de 1,5 moles/litre.

L'acidité dans l'électrolyte peut être réglée par l'addition d'acide sulfurique.

Avantageusement, on règle la concentration relative en ions métalliques dans l'électrolyte de manière à obtenir un alliage zinc-nickel contenant de 2 à 12 % de nickel, un alliage zinc-fer contenant 2 à 15 % de fer ou un alliage zinc-cobalt contenant 2 à 12 % de cobalt.



Contrairement à certains procédés connus, on utilise un bain électrolytique exempt de chlorures métalliques et également exempt d'électrolytes de support, de manière à obtenir un bain aussi pur que possible permettant, par conséquent, d'assurer la formation d'un dépôt électrolytique sur la tôle d'un alliage de zinc d'une homogénéité et pureté très poussées, sans qu'il soit nécessaire de prendre des précautions spéciales à cet égard.

Etant donné que l'électrolyte est exempt de chlorures, on peut faire usage d'une anode formée d'un alliage plomb-argent, avec une teneur en argent qui est de préférence de 0,6 à 1,2 %.

Par ailleurs, grâce au fait que l'électrolyte présente un pH très bas, on peut maintenir dans l'électrolyte un rapport molaire M^{++}/Zn^{++} inférieur à 1,5, M étant Ni, Fe ou Co, ce qui permet donc de réduire la quantité relative du métal M mise en oeuvre pour la formation d'un alliage de zinc.


Ceci peut constituer une caractéristique importante de l'électrolyte.

Afin de permettre d'opérer avec des densités de courant relativement élevées, notamment de 20 à 300 A/dm², comme déjà indiqué ci-dessus, on maintient avantageusement la vitesse relative de l'électrolyte par rapport à la bande d'acier à une valeur supérieure à 1 m/sec, cette vitesse étant de préférence supérieure à 4 m/sec pour des densités de courant de l'ordre de 300 A/dm².

Dans le but de pouvoir procéder à une électrolyse dans un bain très acide, à un pH jusque 0 ou plus bas encore, on associe à l'électrolyse une régénération continue de l'électrolyte qui est telle à stabiliser le pH dans les cellules, la régénération mettant en oeuvre cette forte acidité pour la dissolution dans l'électrolyte à régénérer des métaux qui se sont déposés à la cathode.

Pour assurer cette régénération de l'électrolyte, on maintient dans celui-ci un pH inférieur à 2, et de préférence inférieur à 1,2, et on extrait, d'une manière continue, de l'électrolyte de la cellule pour y dissoudre, dans des rapports correspondants à l'alliage désiré, du zinc, d'une part, et du nickel, fer et/ou cobalt, d'autre part, suivant la nature de l'alliage désiré, l'électrolyte ainsi régénéré étant alors réintroduit, également en continu, dans la cellule d'électrolyse.

Pour éviter l'entraînement, dans le bain électrolytique de la cellule même, de particules non dissoutes provenant de cette régénération et ainsi prévenir une contamination du dépôt électrolytique sur la tôle à recouvrir et également pour permettre un réglage souple du processus de régénération en fonction des conditions opératoires de la cellule, l'addition de ces métaux a lieu dans des quantités séparées d'électrolyte à régénérer, en dehors de la cellule d'électrolyse, ces quantités étant alors mélangées à nouveau, avant d'être réintroduites dans la cellule, au moment où tous les métaux sont entièrement dissous et éventuellement après décantation d'impuretés insolubles provenant de cette régénération.



Le fait d'isoler des quantités réglables d'électrolyte, auxquelles on ajoute alors, séparément, des métaux à dissoudre pour la régénération, permet de régler les conditions de dissolution de ces métaux, indépendamment de la circulation de l'électrolyte dans la cellule d'électrolyse même, et ceci tout en procédant à une électrolyse et une régénération en continu parfaitement adaptée à cette électrolyse.

Avantageusement, on introduit le zinc dans l'électrolyte à régénérer sous forme métallique, ce qui exclut ou réduit au minimum la contamination du bain d'électrolyte.

Le nickel et le cobalt sont avantageusement introduits dans l'électrolyte sous forme de carbonates, tandis que le fer est avantageusement introduit sous forme métallique ou sous forme d'hydroxyde ferrique ou combinaison des deux.

La figure 1 montre un schéma bloc d'une première forme de réalisation d'une installation pour le dépôt électrolytique, en continu et à haute densité de courant, d'une couche d'un alliage à base de zinc sur une tôle.

Cette installation comprend une cellule d'électrolyse 1, dans laquelle défile une tôle en contact avec une cathode et en regard d'une anode insoluble à travers un électrolyte contenant du sulfate de zinc. Cette tôle, ainsi que l'anode et la cathode, n'ont pas été représentées à la figure, étant donné qu'il peut s'agir d'une cellule d'électrolyse connue en soi pour ce type d'opération.

La tôle fait donc en fait fonction de cathode, tandis que l'anode insoluble est de préférence réalisée en un alliage de plomb-argent, dont la teneur en argent est comprise entre 0,6 et 1,2 %.

Cette installation est caractérisée en ce qu'elle est équipée d'un dispositif de régénération continu de l'électrolyte, branchée sur la cellule d'électrolyse 1.

Ce dispositif de régénération comprend un réservoir tampon 2 connecté directement, par un tuyau d'arrivée 3 et un tuyau de sortie 4, sur la cellule, et deux réacteurs de dissolution 5 et 6, montés en parallèles sur le réservoir 2, des moyens étant prévus pour régler le débit relatif de l'électrolyte à travers ces réacteurs en fonction du rapport des métaux dans l'alliage à produire dans la cellule 1.

Ces moyens sont par exemple constitués par des vannes 7 et 8 prévues respectivement en amont des réacteurs 5 et 6, qui sont reliés par un tuyau d'amenée 9 et un tuyau de retour 10 au réservoir 2.

Le réservoir 2 peut éventuellement faire fonction de décanteur au cas où des matières insolubles, provenant de la dissolution des métaux dans les réacteurs 5 et 6, seraient introduites dans ce réservoir par le tuyau de retour 10.

La circulation entre la cellule 1 et le réservoir 2 est assurée par une pompe 12, prévue p.e. sur le conduit 4, tandis que la circulation entre le réservoir 2 et les réacteurs 5 et 6 est obtenue par une pompe 13 prévue p.e. sur le conduit 9.

Le fonctionnement de cette installation peut être décrit comme suit :

Par suite de la réaction d'électrolyse dans la cellule 1, du zinc et un ou plusieurs autres métaux, destinés à former un alliage avec le zinc, se déposent sur la tole se déplaçant dans la cellule.

5 Ceci a comme conséquence un épuisement de l'électrolyte en ions métalliques et un accroissement de l'acidité du bain. En régime, on vise à maintenir dans le bain un pH inférieur à 2 et de préférence inférieur à 1,2, comme déjà signalé ci-dessus.

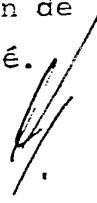
10 L'électrolyte circule généralement dans la cellule à des vitesses relatives de 1 à 4 m/sec ou éventuellement plus par rapport à la tôle, suivant la densité de courant désiré, et est extrait de la cellule par le tuyau d'arrivée 3 pour être introduit dans le réservoir tampon 2, dans lequel un pH relativement stable, correspondant sensiblement à celui désiré dans la cellule, est maintenu.

20 Une partie de l'électrolyte du réservoir 2 est dirigée, par la conduite d'amenée 8, vers les deux réacteurs de dissolution 5 et 6, encore appelés régénérateurs. Dans un des réacteurs, par exemple le réacteur 5, on introduit le zinc nécessaire pour compenser l'épuisement en zinc dans le bain électrolytique de la cellule 1, tandis que dans l'autre réacteur, on intro-

25 duit l'autre métal destiné à former un alliage avec le zinc dans la cellule 1.

Le débit relatif de l'électrolyte à travers ces réacteurs 5 et 6 est réglé par les vannes 7 et 8, de manière à ce que le rapport des quantités des métaux dissous, ramenées par le tuyau de retour 9 vers le

30 réservoir, correspondent au rapport de concentration de ces métaux nécessaire pour obtenir l'alliage désiré.



La flèche 11 indique une introduction d'eau dans le réservoir 2 pour compenser la consommation en eau lors de la réaction d'électrolyse.

Comme déjà signalé ci-dessus, le zinc peut être introduit sous une forme métallique, par exemple sous forme de barreaux ou de lingots, dans le réacteur 5.

Ci-après seront décrites d'une manière plus détaillée les réactions électro-chimiques sur lesquelles sont basées l'électrolyse et la régénération de l'électrolyte, dont question ci-dessus, ainsi que les conditions opératoires préférentielles et ceci pour le dépôt électrolytique d'un alliage zinc-nickel, zinc-fer et zinc-cobalt.

1° Zinc-nickel.

15

a) composition du bain électrolytique dans la cellule 1 :

ZnSO_4 : 0,5 à 2 moles/litre

NiSO_4 : 0,2 à 2 moles/litre

pH : 0 à 1,2 (par addition d' H_2SO_4)

20

b) paramètres opératoires de la cellule d'électrolyse :

température : 40 à 70 °C

densité de courant : 20 à 300 A/dm²

vitesse de circulation relative de l'électrolyte :

25

1 à 4 m/sec

c) produits de régénération introduits dans les réacteurs

5 et 6 :

Zn et $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$

30

d) composition de l'alliage obtenu :

2 à 12 % de Ni

e) réactions électrochimiques :

5 - à la cathode : $Zn^{++} + 2e \longrightarrow Zn$

$Ni^{++} + 2e \longrightarrow Ni$

- à l'anode : $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$

f) bilan global de l'électrolyse :

10 $\alpha Ni^{++} + (1 - \alpha) Zn^{++} + 2e \longrightarrow \alpha Ni + (1 - \alpha) Zn$

$H_2O \longrightarrow 1/2 O_2 + 2H^+ + 2e$

$\alpha Ni^{++} + (1 - \alpha) Zn^{++} + H_2O \longrightarrow \alpha Ni + (1 - \alpha) Zn + 1/2 O_2 + 2H^+$

15 α représente le pourcentage molaire en nickel dans le dépôt (en fraction d'unité)

g) régénération :

-pour le zinc :

20 $(1 - \alpha) Zn + (1 - \alpha) 2H^+ \longrightarrow (1 - \alpha) Zn^{++} + (1 - \alpha) H_2$

-pour le nickel :

carbonate basique de nickel

$NiCO_3 \cdot 2 Ni(OH)_2$.


25 Dans une solution aqueuse à pH 1, la dissolution de ce produit correspond à la dissolution de NiO, après dégagement de CO_2 et libération de H_2O :

$\alpha NiO + \alpha 2H^+ \longrightarrow \alpha Ni^{++} + \alpha H_2O$

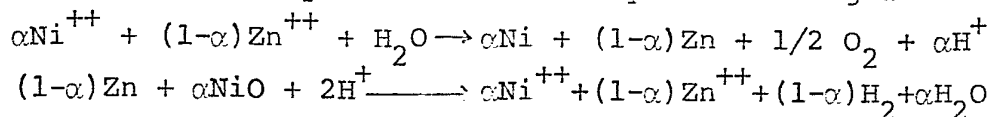
-globalement :

30 $(1 - \alpha) Zn + \alpha NiO + 2H^+ \longrightarrow \alpha Ni^{++} + (1 - \alpha) Zn^{++} +$

$(1 - \alpha) H_2 + \alpha H_2O$



h) bilan global du procédé d'électrolyse et de régénération:



2° Zinc-fer.

a) composition du bain électrolytique dans la cellule 1 :

- 10 ZnSO_4 : 0,5 à 2 moles/litre
 FeSO_4 : 0,6 à 2 moles/litre
 pH : 0 à 1,2 (par addition d' H_2SO_4)

b) paramètres opératoires de la cellule d'électrolyse :

- 15 température : 40 à 70 °C
 densité de courant : 20 à 300 A/dm²
 vitesse de circulation relative de l'électrolyte :
 1 à 4 m/sec

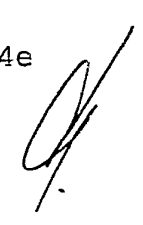
20 c) produits de régénération introduits dans les réacteurs

- 5 et 6 :
 Zn et
 Fe ou Fe + Fe(OH)₃

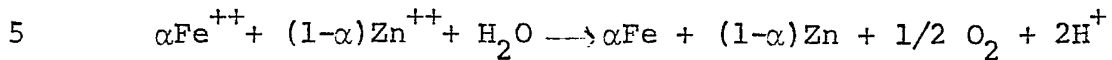
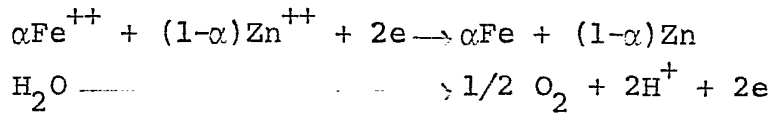
25 d) composition de l'alliage obtenu :

- 2 à 15 % de Fe

e) réactions électrochimiques :

- à la cathode : $\text{Zn}^{++} + 2e \rightarrow \text{Zn}$
 $\text{Fe}^{++} + 2e \rightarrow \text{Fe}$
 30 - à l'anode : $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad\quad\quad} \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$
- 

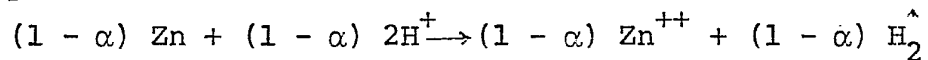
f) bilan global de l'électrolyse :



α représente le pourcentage en fer dans le dépôt (en fraction d'unité).

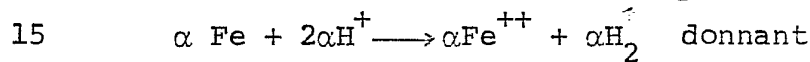
10 g) régénération :

-pour le zinc :

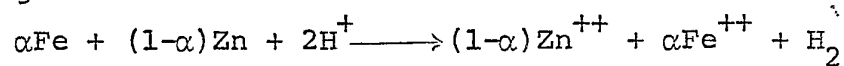


-pour le fer (deux possibilités) :

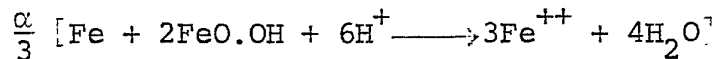
a. fer en poudre



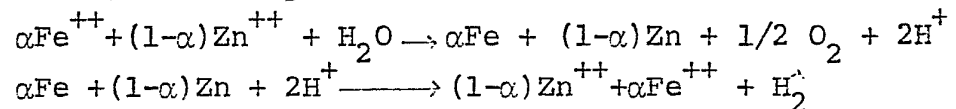
globalement le schéma suivant :



b. fer et goethite



h) bilan global du procédé d'électrolyse et de régénération :




3° Zinc-cobalt.

a) composition du bain électrolytique dans la cellule 1 :

30 ZnSO_4 : 0,3 à 2 moles/litre

CoSO_4 : 0,6 à 2 moles/litre

pH : 0 à 2 (par addition d' H_2SO_4)



b) paramètres opératoires de la cellule d'électrolyse :
 température : 40 à 70 °C
 densité de courant : 20 à 300 A/dm²
 vitesse de circulation relative de l'électrolyte :
 1 à 4 m/sec

5

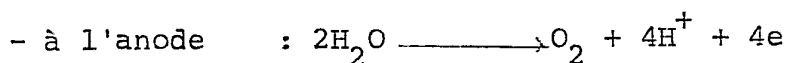
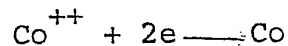
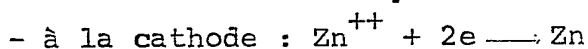
c) produits de régénération introduits dans les réacteurs
 5 et 6 :
 Zn et $\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{Co(OH)}_2$

10

d) composition de l'alliage obtenu :
 2 à 12 % de Co

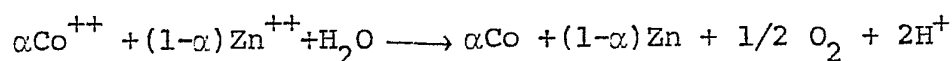
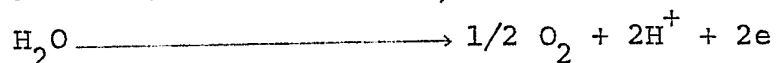
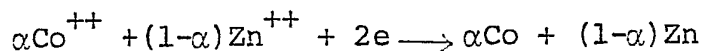
e) réaction électrochimique :

15



f) bilan global de l'électrolyse :

20



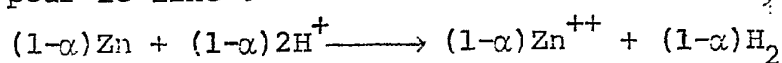
25

α représente le pourcentage molaire en cobalt dans
 le dépôt (en fraction d'unité)

g) régénération :

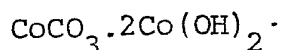
-pour le zinc :

30

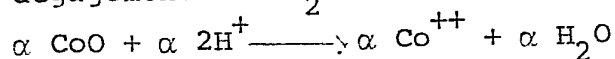


-pour le cobalt :

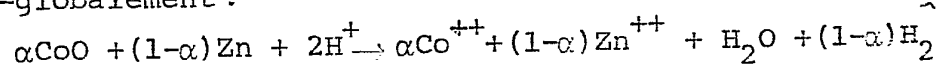
carbonate basique de cobalt



5 Dans une solution aqueuse à pH 1, la dissolution de ce produit correspond à la dissolution de CoO après dégagement de CO_2 et libération d' H_2O :

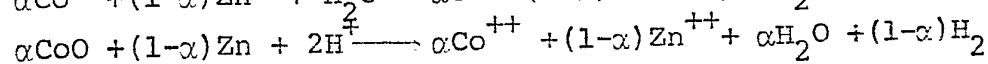
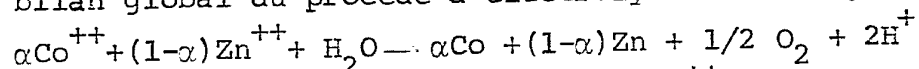


-globalement :

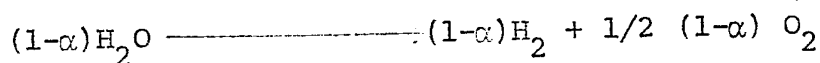


10

h) bilan global du procédé d'électrolyse et de régénération:



15



20 En conclusion, on constate donc que, pour ces trois types d'alliages, il y a, au niveau de l'électrolyse, en plus d'une consommation d'ions métalliques pour l'alliage à produire, une consommation en H_2O , une production d'ions H^+ et un dégagement d'oxygène.

25 De plus, notamment dans le cas d'un alliage zinc-nickel, le rapport molaire $\text{Ni}^{++}/\text{Zn}^{++} = \alpha$ est inférieur à 1,5 et généralement compris entre 0,8 et 1,2 dans le bain électrolytique.

La production d'ions H^+ , dont question ci-dessus, mène donc à une acidification du bain électrolytique dans la cellule.

30

Comme déjà signalé ci-dessus, une caractéristique essentielle de l'invention consiste à utiliser ces ions H^+ produits pour régénérer l'électrolyte.

5 Ainsi, on peut maintenir le pH dans le bain électrolytique de la cellule au dessus d'une valeur minimum et, en même temps, remplacer dans celui-ci, les ions métalliques, qui ont été extraits de ce bain par suite du dépôt électrolytique, sans qu'il soit nécessaire de faire appel à des moyens particuliers pour
10 former ces ions.

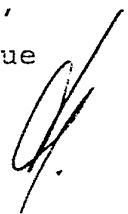
Les métaux ou composés de métaux utilisés pour la régénération dans les réacteurs 5 et 6 doivent, de préférence, être facilement solubles dans des bains acides sans laisser de traces insolubles, qui risquent
15 de poluer le bain électrolytique. Ainsi, des métaux à l'état métallique, comme du zinc et du fer, et des carbonates ou hydroxydes de nickel, de cobalt et de fer conviennent particulièrement bien. Une préférence est par exemple donnée aux carbonates basiques de nickel
20 et de cobalt et à l'hydroxyde ferrique mélangé éventuellement avec des particules de fer métallique.

Dans le cas de l'utilisation de carbonates, le dégagement de CO_2 , brasse la solution et permet d'augmenter ainsi l'homogénéité de l'électrolyte dans
25 les réacteurs 5 et 6.

Le procédé de l'invention est illustré ci-après par quelques exemples pratiques de réalisation.

Exemple 1.

30 Dans le but de produire un dépôt électrolytique d'un alliage zinc-nickel sur une tôle d'acier, on a réalisé une électrolyse d'un bain électrolytique contenant 1,2 moles/litre de $NiSO_4$ et 1 mole/litre



de ZnSO_4 , maintenu à un pH de l'ordre de 1 et à une température de l'ordre de 50 °C. La densité de courant d'extraction était de 100 A/dm^2 , tandis que la vitesse de circulation relative de l'électrolyte, par rapport à la tôle, était de 1 m/sec.

Les anodes utilisées étaient en plomb-argent, avec une teneur en argent de 1,2 %.

L'épaisseur du dépôt obtenu était de 5 μ .

Le pH de l'électrolyte à la sortie de la cellule et passant par le conduit 3 vers le réservoir tampon 2 était de l'ordre de 0,8, tandis que le pH de l'électrolyte, ayant servi à la dissolution, passant par la conduite de retour 10 présentait un pH de l'ordre de 1,5. L'alliage obtenu contenait environ 8 % de nickel.

15 Exemple 2.

On a utilisé, dans la cellule d'électrolyse, un bain de 0,5 moles/litre de ZnSO_4 et de 0,6 moles/litre de NiSO_4 , maintenu à un pH de 1,2, par l'addition de H_2SO_4 , et à une température de 50 °C.

20 Le densité du courant cathodique d'extraction était de l'ordre de 30 A/dm^2 , tandis que la vitesse de circulation de l'électrolyte était de l'ordre de 1 m/sec. Pour la régénération dans les réacteurs 5 et 6, on a utilisé du zinc métallique et du carbonate basique de nickel.

25 Le dépôt électrolytique obtenu était formé par un alliage nickel-zinc contenant 11 % de nickel et présentant une épaisseur de l'ordre de 5 μ .

L'aspect du dépôt était d'un gris clair uniforme.

30



Exemple 3.

Le bain électrolytique utilisé contenait 2 moles/litre de $ZnSO_4$ et 2 moles/litre de $NiSO_4$ et était maintenu à un pH de 0, par l'addition de H_2SO_4 ,
5 et à une température de l'ordre de $50^\circ C$.

La densité du courant cathodique était de $300 A/dm^2$, tandis que la vitesse relative de l'électrolyte par rapport à la tôle à protéger par l'alliage était de 4 m/sec.

10 La régénération a eu lieu par l'addition à l'électrolyte, de zinc métallique et de carbonate basique de nickel.

L'alliage contenait 8 % de nickel et présentait un aspect gris brillant, uniforme.

15 Exemple 4.

Le bain électrolytique utilisé contenait 0,5 moles/litre de $NiSO_4$, 0,5 moles/litre de $ZnSO_4$ et 1,5 moles/litre de H_2SO_4 et a été maintenu à une température de l'ordre de $50^\circ C$.

20 La densité du courant cathodique était de $200 A/dm^2$, tandis que la vitesse relative de l'électrolyte par rapport à la tôle à couvrir par l'alliage était de 4 m/sec.

La régénération a eu lieu par l'addition à l'électrolyte de zinc métallique et de carbonate basique de nickel.
25 L'alliage contenait 8 % de nickel et présentait un aspect gris métallique.

Ces quatre essais ont été reproduits en remplaçant simplement le $NiSO_4$ respectivement par du $FeSO_4$ et du $CoSO_4$ pour produire des alliages zinc-fer et zinc-cobalt.
30


Pour la régénération, dans le cas de la production d'un alliage zinc-fer, on faisait usage de zinc métallique et d'un mélange de fer et de goethite et également de fer uniquement.

5 Dans le cas de la production d'un alliage zinc-cobalt, la régénération avait lieu au moyen de zinc métallique et de carbonate basique de cobalt.

Les autres paramètres et conditions opératoires ont été maintenus semblables à ceux de ces quatre
10 exemples pour la préparation d'un alliage zinc-nickel.

La figure 2 montre un schéma bloc d'une deuxième forme de réalisation d'une installation pour le dépôt électrolytique, en continu et à haute densité du courant, d'une couche d'un alliage à base de zinc
15 sur une tôle.

Dans cette forme de réalisation, on fait circuler en continu la totalité de l'électrolyte à travers le circuit fermé 15, dans lequel est prévue une pompe de circulation 16, pour réaliser la vitesse de circulation
20 nécessaire dans la cellule d'électrolyse 1 et ainsi permettre d'obtenir une densité de courant cathodique suffisamment élevée. Une fraction seulement de l'électrolyte est soumise à la régénération précitée dans un dispositif qui comprend un réservoir tampon 2 qui fait
25 également office de réacteur de dissolution, au même degré que les réacteurs 5 et 6 de la première forme de réalisation montrée à la figure 1. Ce réservoir 2 est connecté directement sur la cellule 1 par un tuyau d'arrivée 3 et un tuyau de sortie 4, une pompe de
30 circulation 12 et une vanne 17 pour le réglage du débit étant prévues sur ce tuyau 4.




Ceci permet de rendre la circulation dans ce circuit séparé indépendante de la circulation à travers la cellule d'électrolyse même, ce qui aurait donc comme avantage de pouvoir créer, par exemple, dans le réservoir 2, faisant donc fonction de réacteur de dissolution, les conditions nécessaires de dissolution des métaux destinés à la régénération du bain électrolytique.

Il est bien entendu que l'invention n'est pas limitée aux formes de réalisations décrites ci-dessus du procédé et installation suivant l'invention.

C'est ainsi, par exemple, que, dans certains cas, on pourrait se limiter, pour la régénération de l'électrolyte, à l'addition dans le réservoir tampon 2 des métaux nécessaires pour compenser l'épuisement du bain dans la cellule d'électrolyse sans faire usage du circuit fermé 15 de la figure 2, de manière à ce que tout l'électrolyte de la cellule passe à travers ce réservoir.

Toutefois, la possibilité existe que, dans une telle forme de réalisation, des précautions particulières devront être prises pour empêcher l'entraînement des particules solides, provenant de la régénération, dans la cellule d'électrolyse par le conduit 4.

Enfin, suivant la nature de l'alliage désiré ou les conditions opératoires, on pourrait prévoir soit un seul réacteur soit deux ou plus de deux réacteurs en parallèles avec le réservoir tampon 2, combiné ou non avec un circuit fermé du même type que le circuit 15 de la figure 2 pour assurer la circulation dans la cellule.



REVENDEICATIONS

1. Procédé pour le dépôt électrolytique, en continu et à haute densité de courant, d'une couche d'un alliage à base de zinc sur une tôle, suivant lequel on déplace cette tôle dans une cellule d'électrolyse, en contact avec une cathode et en regard d'une anode insoluble, à travers un électrolyte contenant du sulfate de zinc, caractérisé en ce qu'on maintient dans l'électrolyte de la cellule d'électrolyse un pH inférieur à 2, une température de 40 à 70 °C et une concentration de 0,2 à 2 moles/litre en sulfate de zinc et de 0,3 à 2 moles/litre d'un sulfate de fer, de nickel et/ou de cobalt suivant la nature de l'alliage à produire.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on maintient dans l'électrolyte un pH inférieur à 1,2 et de préférence inférieur à 0,4.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on règle le pH dans l'électrolyte par addition d'acide sulfurique.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'on maintient dans l'électrolyte de la cellule d'électrolyse une concentration d'acide sulfurique supérieure à 1 mole/litre.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on règle la concentration en ions métalliques dans l'électrolyte de manière à obtenir un alliage zinc-nickel contenant 2 à 12 % de nickel, un alliage zinc-fer contenant 2 à 15 % de fer ou un alliage zinc-cobalt contenant 2 à 12 % de cobalt.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise un bain électrolytique sensiblement exempt de chlorures.

5 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise, dans la cellule d'électrolyse, une anode formée d'un alliage plomb-argent, dont la teneur en argent est de préférence de 0,6 à 1,2%.

10 8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on maintient, dans l'électrolyte de la cellule d'électrolyse, un rapport molaire M^{++}/Zn^{++} inférieur à 1,5, M étant Ni, Fe ou Co.

15 9. Procédé pour le dépôt électrolytique, en continu et à haute densité de courant, d'une couche d'un alliage à base de zinc sur une tôle, suivant lequel on déplace cette tôle dans une cellule d'électrolyse, en contact avec une cathode et en regard d'une anode insoluble, à travers un bain d'électrolyte contenant du sulfate de zinc, notamment procédé suivant l'une
20 quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on maintient dans l'électrolyte un pH inférieur à 2 et à ce qu'on extrait de l'électrolyte d'une manière continue de la cellule pour le régénérer en y dissolvant,
25 dans des rapports correspondants à l'alliage désiré, du zinc, d'une part, et du nickel, fer et/ou cobalt, d'autre part, suivant la nature de l'alliage désiré, de l'électrolyte ainsi régénéré étant alors réintroduit, également en continu, dans la cellule d'électrolyse.

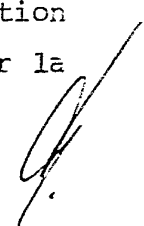
10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'on introduit le zinc dans l'électrolyte à régénérer sous forme métallique.

5 11. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que le nickel et le cobalt sont introduits dans l'électrolyte à régénérer sous forme de carbonates, tandis que le fer est introduit dans l'électrolyte à régénérer sous forme métallique et/ou d'hydroxyde ferrique.

10 12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le zinc et l'autre métal de l'alliage à produire et servant à la régénération de l'électrolyte sont introduits dans des quantités séparées d'électrolyte, ces quantités étant
15 ensuite réunies avant d'être réintroduites dans la cellule d'électrolyse, le rapport de ces quantités étant réglé en fonction du rapport désiré des métaux dans l'alliage à produire dans la cellule.

20 13. Procédé pour le dépôt électrolytique, en continu et à haute densité de courant, d'une couche d'un alliage à base de zinc sur une tôle, tel que décrit ci-dessus ou montré aux dessins annexés.

25 14. Installation pour le dépôt électrolytique, en continu et à haute densité de courant, d'une couche d'un alliage à base de zinc sur une tôle, comprenant une cellule d'électrolyse dans laquelle peut se déplacer une tôle en continu, en contact avec une cathode et en regard d'une anode insoluble, à travers un électrolyte contenant du sulfate de zinc, cette installation
30 étant caractérisée en ce qu'elle est équipée, pour la



5 régénération, en continu, de l'électrolyte, d'un dispositif branché sur ladite cellule d'électrolyse et comprenant un réservoir tampon connecté directement, par des tuyauteries d'arrivée et de sortie, sur la cellule.

10 15. Installation suivant la revendication 14, caractérisé en ce qu'elle comprend au moins un réacteur de dissolution séparé branché sur le réservoir tampon et à travers lequel peut circuler de l'électrolyte en provenance du réservoir tampon.

15 16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce qu'elle comprend au moins deux réacteurs de dissolution montés en parallèles sur ce réservoir et à travers chacun desquels peut circuler de l'électrolyte en provenance du réservoir tampon, des moyens étant prévus pour régler le débit relatif de l'électrolyte à travers ces réacteurs en fonction du rapport des métaux dans l'alliage à produire dans la cellule.

20 17. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend un circuit de circulation pour l'électrolyte fermé sur la cellule qui soit indépendant du dispositif de régénération précité.

25 18. Installation pour le dépôt électrolytique, en continu et à haute densité de courant, tel que décrite ci-dessus ou montrée schématiquement dans les dessins annexés.

30 Dessins : 1 planches
 26 pages dont 1 page de garde
 21 pages de description
 4 pages de revendications
 1 abrégé descriptif

Luxembourg, le 10 MAI 1982

Le mandataire :

Charles Munchen.
 Charles Munchen

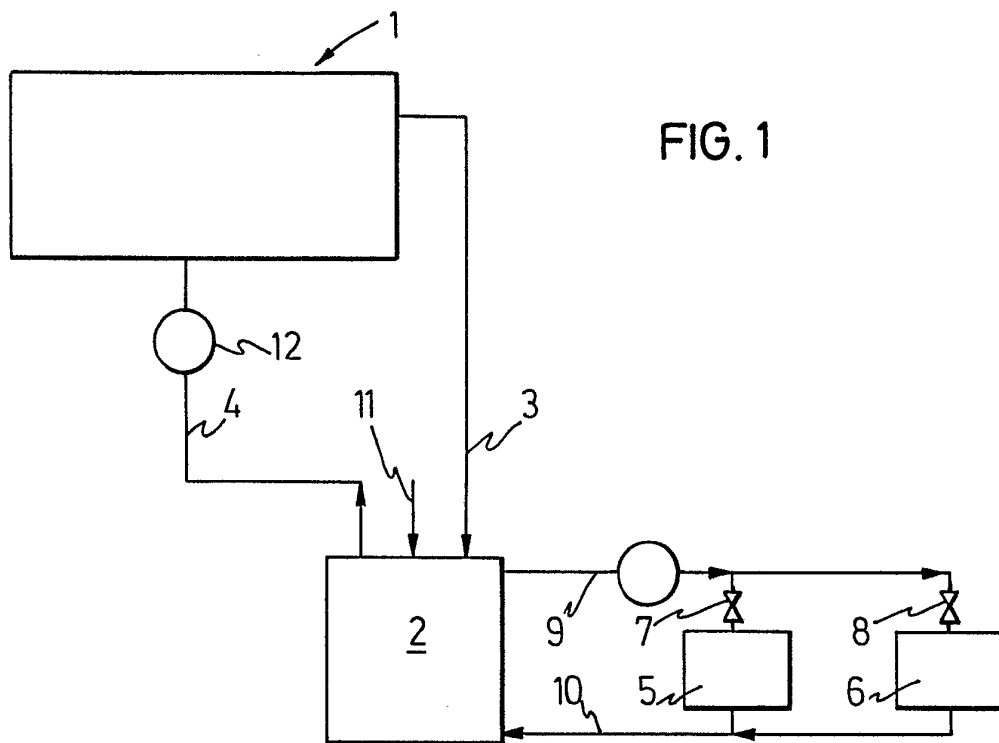


FIG. 1

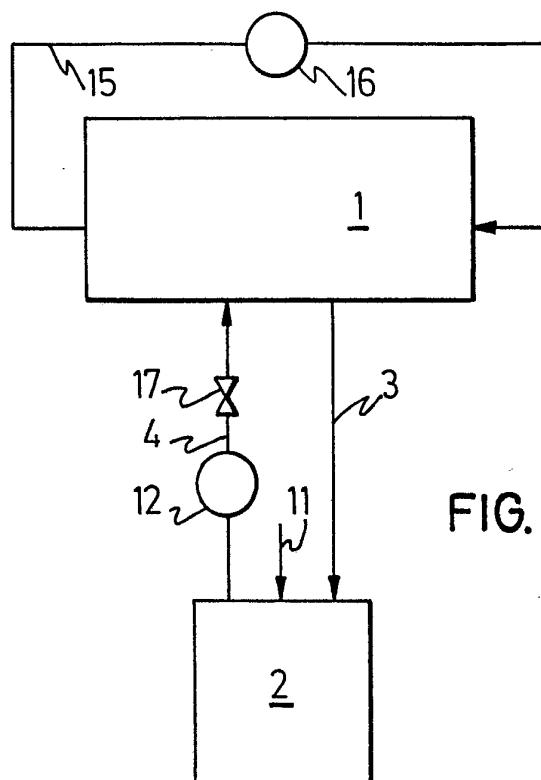


FIG. 2

Charles Kunchen.