
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8301654**

Nederland

⑲ **NL**

- ⑤4 **Werkwijze en inrichting voor de continue electrolytische afzetting bij hoge stroomdichtheid van een laag uit een legering op basis van zink.**
- ⑤1 Int.Cl³: C25D 3/22, C25D 3/56, C25D 7/06.
- ⑦1 Aanvrager: 'Cockerill-Sambre' naamloze vennootschap te Seraing, België.
- ⑦4 Gem.: Ir. N.A. Stigter c.s.
Octroobureau Los en Stigter B.V.
Weteringschans 96
1017 XS Amsterdam.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8301654.
- ②2 Ingediend 10 mei 1983.
- ③2 Voorrang vanaf 10 mei 1982, 29 juni 1982.
- ③3 Land van voorrang: Luxemburg (LU).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 84138 , 84236 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 december 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze en inrichting voor de continue electrolytische afzetting bij hoge stroomdichtheid van een laag uit een legering op basis van zink.

Als uitvinders worden genoemd: Winand, René, te Rixensart, België,
Weymeersch, Alain, te Evere, België, en
Renard, Lucien, te Seraing, België.

De uitvinding heeft betrekking op de continue electrolytische afzetting bij hoge stroomdichtheid van een laag uit een legering op basis van zink op een element in de vorm van een band, een draad, een buis, een staaf of dergelij-
5 ke, volgens welke men dit element verplaatst in een electro-lysecel tegenover een anode door een zinksulfaat bevattend electrolyt heen.

Bij de tot nu toe uit de literatuur bekende werkwijzen voor bekleding van een dergelijk element met een
10 metaallaag kan men in wezen twee zeer verschillende technieken onderscheiden.

Een eerste techniek bestaat eenvoudig uit het laten passeren van het element dwars door één of meerdere baden welke de bekledingsmetalen in gesmolten toestand bevat-
15 ten, zoals bijv. beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.858.333 ten name van Thompson, terwijl volgens een tweede techniek men de bekleding van het element verkrijgt door op-
eenvolgende electrolytische afzettingen van de bekledings-
metalen op het element, zoals bijv. beschreven in de Duitse
20 octrooiaanvraag 2.106.226 ten name van Michelin et Cie, of in de Japanse octrooiaanvraag 81.00.297 ten name van Showa Electric Wire and Cable Cy.

Dergelijke werkwijzen zijn in het algemeen zeer gecompliceerd en kostbaar, o.a. vanwege het feit dat zij een
25 nogal aanzienlijk aantal trappen vereisen, waarvoor telkens een zeer strikte controle van de werkomstandigheden vereist is.

Meer in het bijzonder maakt men bij de uit de literatuur bekende werkwijzen voor de bekleding van elementen in de vorm van banden, in het bijzonder staalplaten, gebruik

van een electrolyt met betrekkelijk ingewikkelde samenstelling waardoor een zeer strikte controle van de operationele omstandigheden nodig is om legeringen te verkrijgen met een voldoende zuiverheid in industriëel aanvaardbare opbrengsten. Hier-
5 door bestaat de kans dat zich nogal ernstige technische problemen zullen voordoen bij de toepassing van dergelijke werkwijzen op industriële schaal.

Zo wordt vermeld in het Duitse octrooischrift 3.005.159 dat betrekking heeft op een werkwijze voor de berei-
10 ding van een zink/nikkellegering, dat een sulfaatbad wordt gebruikt, dat een betrekkelijk aanzienlijke hoeveelheid Na_2SO_4 als dragerelectrolyt bevat. De toepassing van een dergelijk dragerelectrolyt is onontbeerlijk om het electrolytische bad in de electrolysecel voldoende geleidend te doen zijn bij een
15 pH van tenminste 2, waarbij het bad in praktijk gehouden moet worden, zoals aangegeven in de in deze publikatie beschreven voorbeelden.

Anderzijds betreft de Duitse octrooiaanvraag 3.011.911, die eveneens betrekking heeft op een werkwijze voor
20 de bereiding van een zink/nikkellegering, de toepassing van SrSO_4 als een dragerelectrolyt in een electrolytisch bad, waarvan de pH altijd groter is dan 2, zoals eveneens toegelicht door de feitelijke voorbeelden van de daarin beschreven toepassing.

25 Bij de bekende werkwijzen in de industriële praktijk kan de stroomdichtheid in het algemeen niet 20 A/dm^2 overschrijden, zoals bovendien eens te meer volgt uit genoemde toelichtende voorbeelden.

Een van de doelen van de onderhavige uitvinding
30 is de genoemde nadelen te overwinnen en een buitengewoon eenvoudige en betrouwbare werkwijze voor te stellen voor een toepassing op industriële schaal op continue wijze en bij hoge stroomdichtheid en zonder uitstoot van toxische afvalstromen.

Dienovereenkomstig handhaaft men volgens de uit-
35 vinding in het electrolyt van de electrolysecel een pH beneden 2, een temperatuur van $40-70^\circ\text{C}$ en een zinksulfaatconcentratie van $0,2-2 \text{ mol/l}$ en een ijzer-, nikkel- en/of kobaltsulfaatconcentratie van $0,3-2 \text{ mol/l}$, afhankelijk van de aard van de te

bereiden legering.

Met voordeel handhaaft men in het electrolyt een pH beneden 1,2 en bij voorkeur beneden 0,4.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm handhaaft men in het electrolyt een atoomverhouding M^{++}/Zn^{++} , die beneden 1,5 ligt en wel voor een pH beneden of min of meer gelijk aan 1,2, wanneer M Ni, Fe of Co is, welke verhouding evenwel bij voorkeur tussen 2 en 3 voor de bereiding van een Zn/Fe-legering ligt.

10 De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor de continue regenerering van het electrolyt van een electrolysecel voor de electrolytische afzetting bij hoge stroomdichtheid van een laag uit een legering op basis van zink op een element onder vorming van een band, een draad, een
15 buis, een staaf of dergelijke, in het bijzonder van een electrolyt als boven beschreven.

Volgens de uitvinding handhaaft men in het electrolyt een pH beneden 2 en extraheert men op continue wijze tenminste een gedeelte van dit electrolyt van de cel ter regenerering van de electrolyt door in dit gedeelte in de met de
20 gewenste legering overeenkomende verhoudingen zink enerzijds en nikkel, ijzer en/of kobalt anderzijds, volgens de aard van de gewenste legering, op te lossen, waarna het zo geregenereerde electrolyt eveneens continu weer teruggevoerd wordt in
25 de electrolysecel.

Volgens een bijzondere uitvoeringsvorm van de uitvinding brengt men het zink in de metallische vorm in het te regenereren electrolyt.

Volgens een bijzonder gunstige uitvoeringsvorm van de uitvinding worden het zink en het andere metaal van de
30 te bereiden legering, welke dienen voor de regenerering van het electrolyt, in aparte porties van het electrolyt gebracht, welke porties vervolgens worden samengevoegd voordat deze opnieuw in de electrolysecel worden gebracht en waarbij de ver-
35 houding tussen deze porties geregeld wordt als functie van de gewenste verhouding van de metalen in de in de cel te bereiden legering.

Tenslotte heeft de uitvinding nog betrekking op

een installatie voor de uitvoering van de electrolysewerkwijze en de regenereringswerkwijze als boven beschreven.

Deze installatie heeft het kenmerk, dat deze voor de continue regenerering van het electrolyt is uitgerust met
5 een inrichting welke een buffervat omvat, dat direct verbonden is via in- en afvoerbuizen met de electrolysecel.

Andere details en bijzonderheden van de uitvinding komen naar voren uit de onderstaand bij wijze van voorbeeld gegeven niet-beperkende beschrijving van enkele specifieke uitvoeringsvormen van de werkwijze en van de installatie
10 volgens de uitvinding onder verwijzing naar de bijgaande tekening.

Figuur 1 toont een blokschema van een eerste uitvoeringsvorm van de installatie volgens de uitvinding.

15 Figuur 2 toont een blokschema van een tweede uitvoeringsvorm van de installatie volgens de uitvinding.

In deze figuren hebben dezelfde verwijzingscijfers betrekking op identieke of analoge elementen.

De uitvinding heeft meer in het bijzonder be-
20 trekking op een werkwijze voor de continue electrolytische afzetting bij hoge stroomdichtheid, in het bijzonder van 20-300 A/dm² en bij voorkeur van 30-200 A/dm², van een laag uit een legering op basis van zink, met een dikte die bij voorkeur
25 varieert tussen 1 en 12 μ m op een element in de vorm van een band, een draad, een staaf, een buis of dergelijke, welke bijv. bestaat uit staal of week ijzer.

Het gaat om een werkwijze volgens welke men dit element verplaatst in één of meerdere electrolysecellen tegenover een anode, dwars door een zinksulfaat bevattend electro-
30 lyt.

De cel kan van een klassiek type zijn of overeenkomen met de cel volgens het Britse octrooischrift 1.038.671, welke is verbeterd door een circulatiesysteem van het electrolyt, vooral wanneer het gaat om elementen in de
35 vorm van een draad, buis of staaf.

Anderzijds kan men voor de bekleding van banden zoals staalplaten, in het bijzonder gebruikmaken van een cel volgens het Amerikaanse octrooischrift 4.304.653.

8301654

Volgens de onderhavige werkwijze handhaaft men in het electrolyt van de electrolysecel een pH beneden 2, een temperatuur van 40-70°C en een zinksulfaatconcentratie van 0,2-2 mol/l en een ijzer-, nikkel- en/of kobaltsulfaatconcentratie van 0,3-2 mol/l, afhankelijk van de aard van de te bereiden legering.

De legering kan dus een zink/nikkel-, zink/ijzer-, zink/kobaltlegering of verder een zink/nikkel/ijzer-, zink/nikkel/kobalt-, zink/ijzer/kobaltlegering of zelfs een zink/ijzer/kobalt/nikkellegering zijn.

Meer in het bijzonder handhaaft men in het electrolyt van de electrolysecel een pH beneden 1,2 en bij voorkeur beneden 0,8, bijv. een pH tussen 0 en 0,5.

Men kan bijv. bij hoge stroomdichtheid een electrolyt gebruiken met een zuurconcentratie boven 1 mol/l, in bijzonder in de orde van 1,5 mol/l.

De zuurconcentratie in het electrolyt kan worden geregeld door toevoeging van zwavelzuur.

Met voordeel regelt men de relatieve concentratie van de metaalionen in het electrolyt op zodanige wijze dat een zink/nikkellegering die 2-14 % nikkel bevat, een zink/ijzerlegering die 2-15 % ijzer bevat of een zink/kobaltlegering die 2-12 % kobalt bevat wordt verkregen.

In tegenstelling tot bepaalde bekende werkwijzen gebruikt men een electrolytisch bad waarin geen metaalchloriden en eveneens geen drager electrolyten aanwezig zijn, om zo een zo zuiver mogelijk bad te verkrijgen waarmee dus de vorming van een electrolytische afzetting op het element uit een zinklegering met zeer uitgesproken homogeniteit en zuiverheid kan worden verzekerd, zonder dat het noodzakelijk is wat dat betreft bijzondere voorzorgmaatregelen te nemen.

Gegeven het feit dat in het electrolyt geen chloriden aanwezig zijn, kan men wanneer men een onoplosbare anode gebruikt, gebruikmaken van een uit een lood/zilverlegering gevormde anode met een zilveragehalte dat bij voorkeur tussen 0,6 en 1,2 % ligt.

Als men daarentegen een oplosbare anode gebruikt is deze op basis van zink of bestaat deze uit een legering die

overeenkomt met de legering van de te produceren bekledingslaag.

Wanneer de anode bestaat uit zuiver zink voegt men dan aan het electrolyt ionen van het andere metaal of van 5 de andere metalen van de te vormen legering toe.

Anderzijds kan, wanneer de oplosbare anode bestaat uit een legering, de samenstelling van de laatste dezelfde zijn als of anders zijn dan die van de te bereiden bekledingslaag.

10 Wanneer de anode bestaat uit een legering met een van die van de te bereiden bekledingslaag afwijkende samenstelling kan de samenstelling van het electrolytische bad dan aangepast worden door de toevoeging van ionen van het metaal of van de metalen.

15 Een oplosbare anode is in het bijzonder geschikt voor de vorming van een bekledingslaag uit een Zn/Fe-legering.

Dankzij de zeer lage pH van het electrolyt kan men bovendien in het electrolyt een atoomverhouding M^{++}/Zn^{++} handhaven, welke beneden 1,5 ligt wanneer M nikkel of kobalt 20 is en welke tussen 2 en 3 ligt, wanneer M ijzer is, hetgeen dus toelaat de relatieve hoeveelheid van het gebruikte metaal M voor de vorming van een zinklegering te verlagen.

Dit kan een belangrijke eigenschap van het electrolyt betekenen.

25 Om te kunnen werken met betrekkelijke hoge stroomdichtheden, in het bijzonder tot aan 300 A/dm^2 , zoals boven reeds aangegeven, houdt men met voordeel de relatieve snelheid van het electrolyt ten opzichte van het te bekleden element op een waarde boven 1 m/s en zelfs boven 2 m/s, welke 30 snelheid in bepaalde bijzondere gevallen boven 4 m/s kan liggen bij stroomdichtheden in de orde van $200-300 \text{ A/dm}^2$, afhankelijk van de aard en de vorm van het te bekleden element.

Teneinde te kunnen werken met een electrolyse in een zeer zuur bad, bij een pH tot aan 0 of nog lager, koppelt 35 men aan de electrolyse een continue regenerering van het electrolyt, welke dient ter stabilisatie van de pH in de cellen, waarbij de regenerering deze hoge zuurconcentratie bewerkstelligt voor het oplossen in het te regenereren electro-

lyt van de metalen die op de kathoden zijn afgezet.

Om deze regenerering van het electrolyt te verzekeren handhaaft men in het electrolyt een pH beneden 2 en bij voorkeur beneden 1,2 en ontrekt men op continue wijze het
5 electrolyt uit de cel om daarin in de met de gewenste legering overeenkomende verhoudingen zink enerzijds en ijzer, nikkel of kobalt anderzijds op te lossen, waarna het zo geregeneerde electrolyt eveneens continu weer in de electrolysecel wordt teruggevoerd.

10 Teneinde te vermijden dat in het electrolytische bad van de cel zelf niet-opgeloste deeltjes, die van de regenerering afkomstig zijn, worden meegevoerd en zo een verontreiniging van de electrolytische afzetting op het te bekleden
15 element te vermijden en evenzeer een soepele regeling van het regenereringsproces als functie van de operationele omstandigheden van de cel mogelijk te maken, heeft de toevoeging van deze metalen plaats in gescheiden porties van het te regenereren electrolyt buiten de electrolysecel, welke porties daarop
20 opnieuw gemengd worden voordat deze in de cel worden teruggevoerd op het moment dat alle metalen volledig zijn opgelost en eventueel na decantering van onoplosbare van de regenerering afkomstige verontreinigingen.

Het feit dat men regelbare hoeveelheden van het electrolyt apart neemt, waaraan men dan gescheiden de op te
25 lossen metalen voor de regenerering toevoegt, maakt het mogelijk de oplossingsomstandigheden van deze metalen te regelen onafhankelijk van de circulering van het electrolyt in de electrolysecel zelf, waarbij men een electrolyse en een regenerering continu en volledig aangepast aan die electrolyse
30 uitvoert.

Met voordeel voegt men het zink aan het te regenereren electrolyt toe in de metallische vorm, hetgeen de verontreiniging van het electrolytische bad uitsluit of tot een minimum beperkt.

35 Het nikkel en het kobalt worden met voordeel in het electrolyt gebracht in de vorm van de carbonaten, terwijl het ijzer met voordeel in metallische vorm of in de vorm van ijzeroxide of een combinatie van beide wordt toegevoegd.

Voor de vorming van Zn/Fe-legeringen als functie

8301654

operationele omstandigheden is het nuttig en dikwijls noodzakelijk bepaalde voorzorgen te nemen om een aanzienlijke vermindering van het totale rendement van de electrolyse als gevolg van de vorming aan de anode van Fe^{3+} -ionen uit Fe^{2+} -ionen te vermijden.

Zo voegt men volgens de uitvinding ammoniumsulfaat toe aan het electrolyt ter stabilisatie van Fe^{++} -ionen in de vorm van complexen.

Bovendien onderwerpt men met voordeel tenminste een gedeelte van het electrolyt aan een reductiebewerking om de Fe^{+++} -ionen in Fe^{++} -ionen om te zetten.

Wat dit betreft is waargenomen dat SO_2 bijzonder geschikt is als reductiemiddel. Hiermee worden Fe^{++} -ionen en SO_4^{--} -ionen gevormd. Het kan door middel van een ionenwisselingshars geregenereerd worden.

Figuur 1 toont een blokschema van een eerste uitvoeringsvorm van een installatie voor de continue electrolytische afzetting bij hoge stroomdichtheid van een laag uit een legering op basis van zink op een element in de vorm van een band, draad, staaf, buis of dergelijke.

Deze installatie omvat een electrolysecel 1, welke door één of meerdere van deze elementen tegelijkertijd doorlopen wordt tegenover een onoplosbare anode door een zinksulfaat bevattend electrolyt heen. Dit element of deze elementen, alsmede de anode en de kathode, zijn niet weergegeven in de figuur, aangezien het kan gaan om een electrolysecel van elk willekeurig bekend type voor dit soort werkzaamheden.

Het element doet dus in feite dienst als kathode terwijl, als een onoplosbare anode wordt gebruikt, deze bij voorkeur bestaat uit een legering van lood en zilver, waarvan het zilveragehalte tussen 0,6 en 1,2 % ligt.

Deze installatie heeft het kenmerk dat deze is uitgerust met een inrichting voor continue regenerering van het electrolyt, welke is aangesloten op de electrolysecel 1.

Deze regenereringsinrichting omvat een buffervat 2, dat direct is aangesloten via een invoerbuis 3 en een afvoerbuis 4 op de cel en twee oplossingsvaten 5 en 6, die parallel met het reservoir 2 zijn geschakeld, waarbij middelen

8301654

aanwezig zijn voor regeling van de relatieve hoeveelheid electrolyt die door deze vaten stroomt als functie van de verhouding van de metalen in de in de cel 1 te bereiden legering.

Deze middelen worden bijv. gevormd door schuiven 5 7 en 8, die resp. stroomopwaarts zijn aangebracht van de vaten 5 en 6 en die onderling verbonden zijn door een toevoerbuis 9 en een terugvoerbuis 10 naar het reservoir 2.

Het reservoir 2 kan evt. dienen als decanteerinrichting in het geval dat onoplosbare materialen, die af- 10 komstig zijn van het oplossen van de metalen in de vaten 5 en 6, in dit reservoir via de terugvoerleiding 10 terecht zouden komen.

De circulatie tussen de cel 1 en het reservoir 2 wordt verzekerd door een pomp 12, die bijv. is aangebracht in 15 de leiding 4, terwijl de circulering tussen het reservoir 2 en de vaten 5 en 6 wordt bewerkstelligd door een pomp 13, die bijv. is aangebracht in de leiding 9.

Voor de bereiding van een Zn/Fe-legering kan deze installatie verder een reductievat 18 omvatten, dat door 20 middel van de leidingen 19 en 20 en een pomp 21, met bijv. regelbare doorvoersnelheid, is gekoppeld aan het buffervat 2.

Een reductiemiddel, zoals SO_2 , wordt dan in dit laatste vat gebracht voor omzetting van Fe^{+++} -ionen in Fe^{++} -ionen.

25 Een ionenwisselhars welke bijv. in de vorm van een rooster in het vat 18 aanwezig is, maakt het mogelijk het reductiemiddel te regenereren.

De functionering van de onderhavige installatie kan als volgt uiteen worden gezet:

30 Als gevolg van de electrolysereactie in de cel 1 van zink en één of meer van de andere metalen, die bestemd zijn met het zink een legering te vormen, zetten deze zich af op het of de element(en), dat of die zich in de cel verplaatst (verplaatsen). Als gevolg hiervan wordt het electrolyt wat 35 betreft metaalionen uitgeput en wordt de zuurconcentratie van het bad verhoogd. Als regel beoogt men in het bad een pH beneden 2 en bij voorkeur beneden 1,2, als boven reeds aangegeven, in stand te houden.

8301654

Het electrolyt circuleert in het algemeen in de cel met relatieve snelheden van 1-4 m/s of eventueel hoger ten opzichte van het element, afhankelijk van de gewenste stroomdichtheid en wordt aan de cel onttrokken door de invoerbuis 3
5 naar het buffervat 2, waarin een relatief stabiele pH, welke nauwkeurig overeenkomt met de gewenste pH in de cel, in stand wordt gehouden.

Een gedeelte van het electrolyt in het reservoir 2 wordt via de aanvoerleiding 9 naar de twee oplossingsvaten
10 5 en 6, ook wel regeneratoren genoemd, gestuurd. In een van de vaten, bijv. het vat 5, brengt men het zink dat noodzakelijk is om de uitputting betreffende zink in het electrolytische bad van cel 1 te compenseren, terwijl men in het andere vat het andere metaal, dat bestemd is een legering met het zink in
15 de cel 1 te vormen, brengt.

De relatieve doorstroomsnelheid van het electrolyt door deze vaten 5 en 6 wordt geregeld door de schuiven 7 en 8 op zodanige wijze dat de verhouding van de hoeveelheden van de opgeloste metalen die door de terugvoerleiding 10 naar
20 het reservoir worden teruggevoerd, overeenkomt met de verhouding van de concentratie van deze metalen die noodzakelijk is voor het verkrijgen van de gewenste legering. De pijp 11 geeft een toevoeging van water aan in het reservoir 2 voor compensatie van het waterverbruik gedurende de electrolysereactie.

25 Zoals boven reeds aangegeven kan het zink worden toegevoegd in een metallische vorm, bijv. in de vorm van staven of van gietstukken in het vat 5.

Bij de vorming van een Zn-Fe-legering wordt een gedeelte van het electrolyt dat in het buffervat 2 aankomt,
30 naar het vat gestuurd met een stroomsnelheid die een functie is van de concentratie Fe^{+++} -ionen in het electrolyt.

Onderstaand worden nader de electrochemische reacties aan de elektroden beschreven, waarop de electrolyse en de regenerering van het electrolyt berusten, alsmede de
35 operationele omstandigheden welke de voorkeur verdienen en die voor de electrolytische afzetting van een zink/nikkellegering, zink/ijzerlegering en zink/kobaltlegering.

1ste Zink/nikkel

a) Samenstelling van het electrolytische bad in
de cel 1:

5 ZnSO₄: 0,5-2 mol/l
NiSO₄: 0,2-2 mol/l
pH : 0-1,2 (door toevoeging van H₂SO₄)

b) Operationele parameters van de electrolysecel:
10 temperatuur: 40-70°C
stroomdichtheid: 20-300 A/dm²
relatieve circulatiesnelheid van het electrolyt:
1-8 m/s

c) Regenereringsprodukten die in de vaten 5 en 6
worden gebracht:
Zn en NiCO₃·2Ni(OH)₂

15 d) Samenstelling van de verkregen legering:
2-14 % Ni

e) electrochemische reacties:
20 - aan de kathode: Zn⁺⁺ + 2e → Zn
Ni⁺⁺ + 2e → Ni
2H⁺ + 2e → H₂
- aan de anode: 2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e

2de Zink/ijzer

a) Samenstelling van het electrolytische bad in
de cel 1:

25 ZnSO₄: 0,3-2 mol/l
FeSO₄: 0,6-2 mol/l
pH : 0-1,2 (door toevoeging van H₂SO₄)
Eventueel (NH₄)₂SO₄: 0,5-1 mol/l.

b) Operationele parameters van de electrolysecel:
30 temperatuur: 40-70°C
stroomdichtheid: 20-300 A/dm²
relatieve circulatiesnelheid van de electrolyt:
1-8 m/s

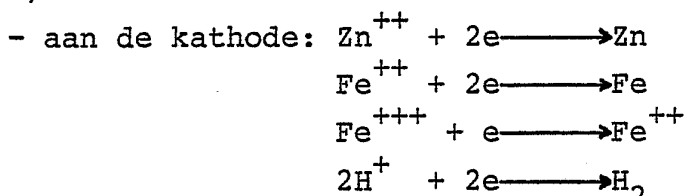
8301654

c) Samenstelling van de verkregen legering:
2-15 % Fe;

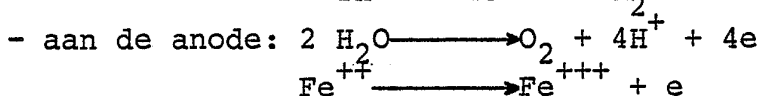
A. Bij onoplosbare anode (bijv. Pb/Ag 0,6 %)

1) Regenereringsprodukten die in de vaten 5 en 6
5 worden gebracht: Zn en Fe (evt. Fe + Fe(OH)₃)

2) Electrochemische reacties:

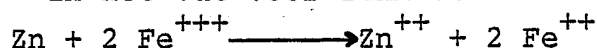


10



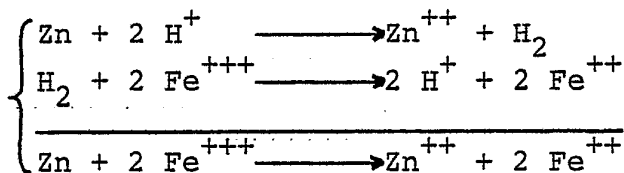
3) Reductie van de ionen Fe⁺⁺⁺ tot ionen Fe⁺⁺:
De aan de anode gevormde Fe⁺⁺⁺-ionen worden tot
15 Fe⁺⁺-ionen gereduceerd bij het verlaten van de
electrolysecel 1, dankzij drie mechanismen:

a. - In het vat voor zink 5:



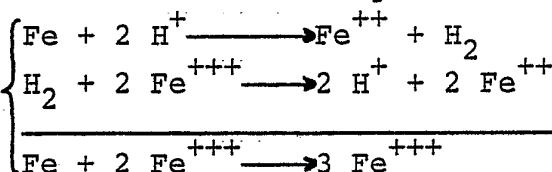
of

20

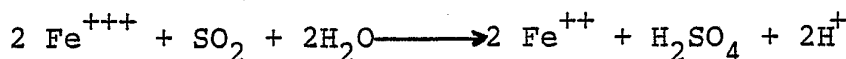


b. - In het vat voor ijzer 6:

25



c. - In het reductievat 17:



Als functie van de operationele omstandigheden
30 worden de afmetingen van de drie reactievaten bepaald ter
handhaving van een constante samenstelling betreffende Fe⁺⁺,
Zn⁺⁺ en een gering gehalte aan Fe⁺⁺⁺-ionen.

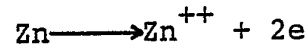
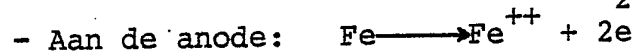
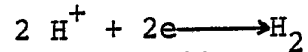
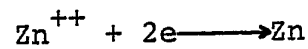
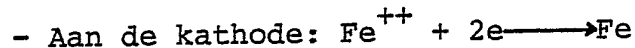
B. Bij oplosbare anode

1) Anode: Zn/Fe-legering met de samenstelling van
35 de gewenste bekledingslaag; of zuiver zink met regenerering

8301654

betreffende ijzer in een toegevoegd vat.

2) Electrochemische reacties:



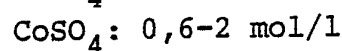
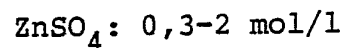
3) Reductie van de Fe^{+++} -ionen tot Fe^{++} -ionen:

Dankzij het gebruik van een oplosbare anode vindt daaraan geen vorming van Fe^{+++} plaats en zijn deze dus in principe uitsluitend het gevolg van een oxidatie door de lucht van de Fe^{++} -ionen.

Daarom is de in het electrolyt gevormde hoeveelheid Fe^{+++} betrekkelijk gering en vereist deze in het algemeen niet de toevoeging van een reductiemiddel van bijv. het type SO_2 .

3de Zink/kobalt.

a) Samenstelling van het electrolytische bad in de cel 1:



b) Operationele parameters van de electrolysecel:

temperatuur: 40-70°C

stroomdichtheid: 20-300 A/dm²

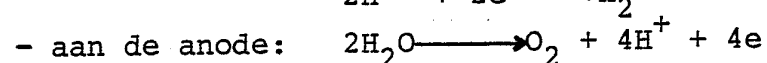
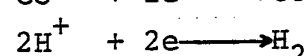
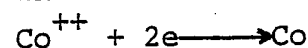
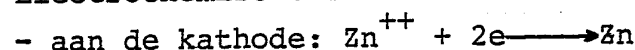
relatieve circulatiesnelheid van het electrolyt: 1-8 m/s.

c) Regenereringsprodukten die in de vaten 5 en 6 worden gebracht: Zn en $\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{Co}(\text{OH})_2$

d) Samenstelling van de verkregen legering:

2-12 % Co

e) Electrochemische reactie:



Samenvattend constateert men dus dat voor de drie types legeringen er wat betreft de electrolyse afgezien

van het verbruik van metaalionen voor de te vormen legering, gebruik van water, produktie van H^+ -ionen en ontwikkeling van zuurstof plaatsvindt.

Verder is, in het bijzonder in het geval van een
5 zink/nikkellegering, de atoomverhouding $Ni^{++}/Zn^{++} = \alpha$ beneden 1,5 en ligt deze in het algemeen tussen 0,5 en 1,2 in het electrolytische bad.

De vorming van H^+ -ionen, waarvan boven sprake is, leidt dus tot een verzuring van het electrolytische bad in
10 de cel.

Zoals boven reeds aangegeven is een wezenlijk aspect van de uitvinding de benutting van deze gevormde H^+ -ionen voor regenerering van het electrolyt.

Zo kan men de pH in het electrolytische bad van
15 de cel beneden een minimumwaarde houden en tegelijkertijd daarin de metaalionen vervangen die aan dit bad onttrokken zijn als gevolg van de electrolytische afzetting, zonder dat het noodzakelijk is een beroep te doen op bijzondere hulpmiddelen om deze ionen te vormen.

20 De metalen of metaalverbindingen die in de vaten 5 en 6 voor de regenerering worden gebruikt, moeten bij voorkeur gemakkelijk oplosbaar zijn in de zure baden, zonder onoplosbare sporen achter te laten, die het risico van verontreiniging van het electrolytische bad met zich mee brengen. Zo
25 zijn metalen in de metallische toestand, zoals zink en ijzer en carbonaten of hydroxiden van nikkel, kobalt en ijzer in het bijzonder geschikt. Een voorkeur wordt bijv. gegeven aan basische carbonaten van nikkel en kobalt en aan het eventueel met metallische ijzerdeeltjes gemengde ferrihydroxide.

30 In het geval van het gebruik van carbonaten roert de ontwikkeling van CO_2 de oplossing en maakt zo het mogelijk de homogeniteit van het electrolyt in de vaten 5 en 6 te verhogen.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt onder-
35 staand aan de hand van enige praktische uitvoeringsvoorbeelden nader toegelicht.

VOORBEELD I

Voor de produktie van een electrolytische afzet-

8301654

ting van een zink/nikkellegering op een staalplaat werd een electrolyse uitgevoerd met een electrolytisch bad dat 1,2 mol/l NiSO_4 en 1 mol/l ZnSO_4 bevatte, dat op een pH van de orde van 1 en een temperatuur van de orde van 50°C werd gehouden.

5 De stroomdichtheid van de electrolyse was 100 A/dm^2 , terwijl de relatieve circulatiesnelheid van het electrolyt ten opzichte van de plaat 1 m/s bedroeg. De gebruikte anodes bestonden uit lood/zilver met een zilveragehalte van 1,2 %. De dikte van de verkregen afzetting bedroeg $5 \mu\text{m}$. De pH van het electrolyt

10 bedroeg bij het verlaten van de cel en bij doorgang door de leiding 3 naar het bufferreservoir 2 ongeveer 0,8, terwijl de pH van het electrolyt dat had gediend ter oplossing, bij doorgang door de terugvoerleiding 10 een pH van de orde van 1,5 vertoonde. De verkregen legering bevatte ongeveer 8 % nikkel.

15 VOORBEELD II

Men paste in een electrolysecel een bad toe van $0,5 \text{ mol/l ZnSO}_4$ en $0,6 \text{ mol/l NiSO}_4$, dat op een temperatuur van 50°C en door toevoeging van H_2SO_4 bij een pH van 1,2 werd gehouden, voor bekleding van een staalplaat door electrolytische

20 afzetting van een Ni/Zn-legering. De kathodische stroomdichtheid van extractie was van de orde van 30 A/dm^2 , terwijl de circulatiesnelheid van het electrolyt van de orde van 1 m/s was. Voor de regenerering in de vaten 5 en 6 gebruikte men metallisch zink en basisch nikkelfcarbonaat. De verkregen

25 electrolytische afzetting bestond uit een nikkel/zinklegering welke 11 % nikkel bevatte en een dikte van de orde van $5 \mu\text{m}$ had. Het uiterlijk van de afzetting was een gelijkmatig helder grijs.

VOORBEELD III

30 Het gebruikte electrolytische bad bevatte 2 mol/l ZnSO_4 en 2 mol/l NiSO_4 en werd op een temperatuur van de orde van 50°C en door toevoeging van H_2SO_4 op een pH van 0 gehouden voor bekleding van een staalplaat door een electrolytische afzetting van een Ni/Zn-legering. De kathodische

35 stroomdichtheid bedroeg 300 A/dm^2 , terwijl de relatieve snelheid van het electrolyt ten opzichte van de door de legering te beschermen plaat 4 m/s bedroeg. De regenerering vond plaats door toevoeging aan het electrolyt van metallisch zink

en van basisch nikkelcarbonaat. De legering bevatte 8 % nikkel en had een stralend gelijkmatig grijs uiterlijk.

VOORBEELD IV

Het gebruikte electrolytische bad bevatte 0,5
5 mol/l NiSO_4 , 0,5 mol/l ZnSO_4 en 1,5 mol/l H_2SO_4 en werd op een
temperatuur van 50°C gehouden voor bekleding van een staal-
plaat door electrolytische afzetting van een Zn/Ni-legering.
De kathodische stroomdichtheid bedroeg 200 A/dm^2 , terwijl de
relatieve snelheid van het electrolyt ten opzichte van de met
10 de legering beklede plaat 4 m/s bedroeg.

De regenerering vond plaats door toevoeging aan het electrolyt
van metallisch zink en van basisch nikkelcarbonaat. De lege-
ring bevatte 8 % nikkel en had een grijs metallisch uiterlijk.

VOORBEELD V

15 Voor produktie van een electrolytische afzetting
uit een zink/nikkellegering op een staaldraad met een diameter
van 1 mm voerde men een electrolyse uit met een electrolytisch
bad, dat 0,5 mol/l NiSO_4 en 0,7 mol/l ZnSO_4 bevatte en door
toevoeging van zwavelzuur op een pH van de orde van 0,3 en bij
20 een temperatuur van de orde van 50°C werd gehouden. De stroom-
dichtheid van de electrolyse bedroeg 30 A/cm^2 . De klemspanning
van de cel bedroeg 4 V en het kathodische rendement bedroeg
74 %. De circulatiesnelheid van het electrolyt was 3 m/s,
terwijl de snelheid van de draad in ten opzichte van de circu-
25 latie tegengestelde richting 1 m/s bedroeg. De gebruikte ano-
des bestonden uit lood/zilver, met een zilveragehalte van 0,6 %.
Voor de regenerering in de vaten 5 en 6 gebruikte men metal-
lisch zink en basisch nikkelcarbonaat. De dikte van de verkren-
gen afzetting bedroeg $4 \mu\text{m}$. De verkregen legering bevatte on-
30 geveer 13 % nikkel. Het uiterlijk van de afzetting had een
heldere, gelijkmatige en stralende grijze kleur.

VOORBEELD VI

Een staaldraad met een diameter van 3 mm werd
bekleed met een zink/nikkellegering.

35 Hiertoe gebruikte men in de electrolysecel een
bad van 1 mol/l ZnSO_4 en 0,8 mol/l NiSO_4 , dat door toevoeging
van H_2SO_4 op een pH van 0,5 werd gehouden en bij een tempera-
tuur van 50°C . De kathodische stroomdichtheid van de electro-

lyse was van de orde van 50 A/dm^2 . De klemspanning van de cel was 5,3 V en het kathodische stroomrendement bedroeg 74 %. De circulatiesnelheid van het electrolyt was van de orde van 3 m/s, terwijl de verplaatsingssnelheid van de draad in aan het electrolyt tegengestelde richting van de orde van 6 m/s was. Voor de regenerering in de vaten 5 en 6 gebruikte men metallisch zink en basisch nikkelcarbonaat. De verkregen electrolytische afzetting bestond uit een nikkel/zinklegering, welke 11 % nikkel bevatte en een dikte van de orde van $1 \mu\text{m}$ had.

10 Het uiterlijk van de afzetting was een helder gelijkmatig grijs.

VOORBEELD VII

Een staaldraad met een diameter van 3,5 mm werd bekleed met een zink/nikkellegering.

15 Het gebruikte electrolytische bad bevatte 2 mol/1 ZnSO_4 en 2 mol/1 NiSO_4 en werd door toevoeging van H_2SO_4 op een pH van 0,2 gehouden en op een temperatuur van de orde van 50°C . De kathodische stroomdichtheid bedroeg 150 A/dm^2 . De klemspanning van de cel was 12 V en het kathodische stroomrendement bedroeg 74 %. De snelheid van het electrolyt was 4 m/s, terwijl die van de draad in tegengestelde richting 3,3 m/s bedroeg. De gebruikte anodes waren van lood-zilver met een zilvergehalte van 0,6 %. De regeneratie vond plaats door toevoeging aan het electrolyt van metallisch zink en basisch

25 nikkelcarbonaat. De legering bevatte 13 % nikkel en had een stralend grijs uiterlijk.

VOORBEELD VIII

Een staalbuis met een buitendiameter van 5/8 duim en een binnendiameter van 14,5 mm werd aan de binnen- en

30 buitenkant bekleed met een zink/nikkellegering.

Het gebruikte electrolytische bad bevatte 1 mol/1 NiSO_4 , 1 mol/1 ZnSO_4 en werd op een pH van 0,8 en bij een temperatuur van de orde van 50°C gehouden. De kathodische stroomdichtheid was 50 A/dm^2 . De klemspanning van de cel bedroeg 5,3 V en het kathodische stroomrendement was 76 %. De

35 circulatiesnelheid van het electrolyt was 2 m/s, terwijl die van de buis in tegengestelde richting 1,2 m bedroeg. De gebruikte anodes waren van lood/zilver, met een zilvergehalte

van 0,6 %. De regenerering vond plaats door toevoeging aan het electrolyt van metallisch zink en van basisch nikkelfcarbonaat. De legering bevatte 10 % nikkel en had een helder gelijkmatig grijs uiterlijk. De dikte van de afzetting was van de orde van 5 5 μm .

VOORBEELD IX

Een staalplaat werd bekleed met een afzetting uit een Zn/Fe-legering in een electrolytisch bad, waarvan de samenstelling als volgt was:

10	Zn ⁺⁺	: 25	g/l
	Fe ⁺⁺	: 65,3	g/l
	Fe ⁺⁺⁺	: 3	g/l
	H ₂ SO ₄	: 46	g/l
	(NH ₄) ₂ SO ₄	: 80	g/l

15 De gebruikte anode was van lood/zilver, met een zilveragehalte van 0,6 %. De stroomdichtheid was 60 A/dm². De relatieve snelheid van het electrolyt in de electrolysecel was 1 m/s, terwijl de snelheid van verplaatsing van de staalplaat 8 m/min bedroeg. Het rendement van de stroom was 88 % en de anode-
20 kathodespanning bedroeg 9,7 V. De verkregen electrolytische afzetting bestond uit een zink/ijzerlegering, welke 92 % zink en 8 % ijzer bevatte. Deze afzetting was helder, buigzaam, gelijkmatig en zeer sterk dekkend en vertoonde een fijne kristallisatie.

25 VOORBEELD X

Een staalplaat werd bekleed met een afzetting uit een Zn/Fe-legering in een electrolytisch bad, waarvan de samenstelling als volgt werd gehandhaafd:

	Zn ⁺⁺	: 23	g/l
30	Fe ⁺⁺	: 68	g/l
	Fe ⁺⁺⁺	: 0,2	g/l
	H ₂ SO ₄	: 50	g/l
	(NH ₄) ₂ SO ₄	: 120	g/l

De gebruikte anode was een oplosbare anode uit zuiver zink. De
35 stroomdichtheid bedroeg 70 A/dm². De relatieve snelheid van het electrolyt in de cel was 1 m/s, terwijl de verplaatsings-snelheid van de plaat 8 m/min bedroeg. Het kathodische stroomrendement bedroeg 90 % en de anode-kathodespanning was 8,2 V.

8301654

De electrolytische afzetting bestond uit een zink/ijzerlegering welke 91 % zink en 9 % ijzer bevatte. Deze afzetting was helder, buigzaam, zeer dekkend en had een fijne kristallisatie.

5 De voorbeelden I-VIII werden herhaald door eenvoudig het NiSO_4 te vervangen door FeSO_4 , resp. CoSO_4 voor bereiding van zink/ijzer- en zink/kobaltlegeringen. Voorbeeld X werd herhaald door de Fe^{++} -ionen te vervangen door Ni^{++} - resp. Co^{++} -ionen en door het $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en de Fe^{+++} -ionen weg
10 te laten, ter bereiding van Zn/Ni- en Zn/Co-legeringen.

Voor de regenerering in het geval van de bereiding van een zink/ijzerlegering maakte men gebruik van metallisch zink en van een mengsel van ijzer en van goethiet en evenzeer van uitsluitend ijzer.

15 In het geval van de bereiding van een zink/kobaltlegering vond de regenerering plaats met behulp van metallisch zink en van basisch kobaltcarbonaat.

De overige parameters en operationele omstandigheden werden in wezen hetzelfde gehouden als die van de acht
20 voorbeelden voor de bereiding van een zink/nikkellegering.

Figuur 2 toont een blokschema van een tweede uitvoeringsvorm van een installatie voor de continue electrolytische afzetting bij hoge stroomdichtheid van een laag uit een legering op basis van zink op een element in de vorm van
25 een band, draad, staaf, buis of dergelijke.

Bij deze uitvoeringsvorm laat men continu de totale hoeveelheid electrolyt dwars door een gesloten circuit
15 circuleren, waarin een circulatiepomp 16 is aangebracht, om de benodigde circulatiesnelheid in de electrolysecel 1 te
30 bewerkstelligen en zo een voldoende hoge kathodische stroomdichtheid te verkrijgen. Slechts een fractie van het electrolyt wordt onderworpen aan de reeds beschreven regenerering in een inrichting die bestaat uit een bufferreservoir 2, welke laatste evenzo dienst doet als oplossingsvat op dezelfde wijze
35 als de vaten 5 en 6 van de eerste uitvoeringsvorm, die in figuur 1 werd getoond. Dit reservoir 2 is direct verbonden met de cel 1 door een invoerleiding 3 en een afvoerleiding 4, een circulatiepomp 12 en een schuif 17 voor regeling van de door-

voersnelheid die door de buis 4 wordt beoogd.

Dit maakt het mogelijk de circulatie in dit afgescheiden circuit onafhankelijk te doen verlopen van de circulatie door de electrolysecel zelf, hetgeen als voordeel heeft dat bijv. in het reservoir 2, dat dus dienst doet als oplossingsvat, de omstandigheden teweeg worden gebracht die noodzakelijk zijn voor de regenerering van de in het electrolytische bad bedoelde metalen op te lossen.

Uit de beschrijving en in het bijzonder uit de 10 boven gegeven praktische voorbeelden volgt dat de werkwijze volgens de uitvinding het voordeel biedt dat men een bekleding van een element in de vorm van een band, draad, staaf, buis of dergelijke met een legering verkrijgt in een enkele bewerking, in tegenstelling tot hetgeen bijv. het geval is bij de bekende 15 werkwijzen, volgens welke het bijv. noodzakelijk is een aantal volgende baden van bekledingsmetalen te doorlopen, die gescheiden zijn door wasbaden en gevolgd door een thermische eindbehandeling.

Volgens deze bekende techniek verkrijgt men een 20 gevormde bekleding van tenminste twee opeenvolgende lagen, tussen welke zich een potentiaal verschil kan vormen. Dit kan dan aanleiding geven tot een zekere migratie van materie en zo tot de vorming in de bekleding van corrosiecentra.

Het zal duidelijk zijn dat de uitvinding niet 25 beperkt is tot de bovenstaand beschreven uitvoeringsvormen van de werkwijze en installatie volgens de uitvinding. Zo kan men bijv. in bepaalde gevallen zich beperken voor de regenerering van het electrolyt tot de toevoeging in het bufferreservoir 2 van de metalen die noodzakelijk zijn voor compensatie van uit- 30 putting van het bad in de electrolysecel zonder gebruik te maken van het gesloten circuit 15 van figuur 2 op een manier waarbij al het electrolyt van de cel door dit reservoir loopt. Evenwel bestaat de mogelijkheid dat in een dergelijke uitvoeringsvorm bijzondere voorzorgsmaatregelen genomen moeten worden 35 om te verhinderen dat vaste deeltjes die afkomstig zijn van de regenerering door de leiding 4 in de electrolysecel worden meegenomen.

Bovendien kan men afhankelijk van de aard van de

gewenste legering of van de operationele omstandigheden hetzij een enkel vat, hetzij twee of meer dan twee vaten, parallel geschakeld met het bufferreservoir 2, aanbrengen, die gecombineerd zijn of niet gecombineerd zijn met een gesloten circuit 5 van hetzelfde type als het circuit 15 van figuur 2, ter verzekering van de circulatie in de cel en in het voorliggende geval een reductievat 18.

Tenslotte zijn de werkwijze en de installatie volgens de uitvinding toepasbaar voor de bekleding van iedere 10 soort band, draad, buis, staaf of dergelijke die gevormd is uit een electriciteit geleidend materiaal, in het bijzonder uit staal.

15

830 1654

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de continue electrolytische afzetting bij hoge stroomdichtheid van een laag uit een legering op basis van zink op een element in de vorm van een band, draad, staaf, buis of dergelijke, volgens welke werkwijze men dit element verplaatst in een electrolysecel tegenover een anode door een zinksulfaat bevattend electrolyt, met het kenmerk, dat men in het electrolyt van de electrolysecel een pH beneden 2, een temperatuur van 40-70°C en een zinksulfaatconcentratie van 0,2-2 mol/l en een ijzer-, nikkel- en/of kobaltconcentratie van 0,3-2 mol/l, afhankelijk van de aard van de te bereiden bekledingslaag, handhaaft.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men in het electrolyt een pH beneden 1,2 en bij voorkeur beneden 0,4, handhaaft.

3. Werkwijze volgens een der conclusies 1 en 2, met het kenmerk, dat men de pH in het electrolyt door toevoeging van zwavelzuur regelt.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat men in het electrolyt van de electrolysecel een zwavelzuurconcentratie boven 1 mol/l handhaaft.

5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat men de metaalionenconcentratie in het electrolyt op zodanige wijze handhaaft, dat een zink/nikkellegering met 2-14 % nikkel, een zink/ijzerlegering met 2-15 % ijzer of een zink/kobaltlegering met 2-12 % kobalt wordt verkregen.

6. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men een electrolytisch bad gebruikt, waarin vrijwel geen chloriden aanwezig zijn.

7. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men in het electrolyt van de electrolysecel een atoomverhouding M^{++}/Zn^{++} beneden 1,5 handhaaft wanneer M gelijk is aan Ni of Co.

8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat men voor de bereiding van een Zn/Fe-legering in het electrolyt een atoomverhouding Fe^{++}/Zn^{++} tussen 2 en 3 in stand houdt.

8301654

9. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men in de electrolysecel een onoplosbare anode gebruikt die is gevormd uit een lood/zilverlegering, waarvan het zilveragehalte bij voorkeur 5 0,6-1,2 % bedraagt.

10. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat men een oplosbare anode op basis van zink gebruikt en dat men naar het zich voordoende geval aan het electrolyt ionen van het andere metaal of van 10 de andere metalen van de te bereiden legering toevoegt.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat men een oplosbare anode gebruikt die bestaat uit een legering met vrijwel dezelfde samenstelling als die van de te bereiden bekledingslaag.

15 12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de anode bestaat uit een Zn/Fe-legering.

13. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6 en 8-12, met het kenmerk, dat in het geval van 20 de vorming van een bekledingslaag uit een Zn/Fe-legering men tenminste een gedeelte van het electrolyt aan een reductie onderwerpt, teneinde de Fe^{+++} -ionen in Fe^{++} -ionen om te zetten.

14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat men een SO_2 bevattend reductie- 25 middel gebruikt voor de vorming van Fe^{++} -ionen en SO_4^{--} -ionen en dat men dit reductiemiddel in het bijzonder met behulp van een ionenwisselhars regenerereert.

15. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6 en 8-14, met het kenmerk, dat in het geval van 30 de vorming van een bekledingslaag uit een Zn/Fe-legering men ammoniumsulfaat aan het electrolyt toevoegt ter stabilisatie van de Fe^{++} -ionen.

16. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat men in het electrolyt een ammo- 35 niumsulfaatconcentratie tussen 0,5 en 1 mol/l in stand houdt.

17. Werkwijze voor de continue electrolytische afzetting bij hoge stroomdichtheid van een laag uit een legering op basis van zink op een element in de vorm van een band,

draad, staaf, buis of dergelijke, volgens welke werkwijze men dit element verplaatst in tenminste een electrolysecel tegenover een anode en door een zinksulfaat bevattend electrolytisch bad, in het bijzonder een werkwijze volgens een der voorgaande 5 conclusies, met het kenmerk, dat men in het electrolyt een pH beneden 2 handhaaft en dat men op continue wijze electrolyt onttrekt aan de cel voor regenerering ervan door in de met de gewenste legering overeenkomende verhoudingen zink enerzijds en nikkel, ijzer en/of kobalt anderzijds, af- 10 hankelijk van de aard van de bekledingssamenstelling, erin op te lossen, waarna het zo geregenereerde electrolyt eveneens continu weer wordt teruggevoerd in de electrolysecel.

18. Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat men het zink in metallische vorm 15 in het te regenereren electrolyt brengt.

19. Werkwijze volgens een der conclusies 17 en 18, met het kenmerk, dat het nikkel en het kobalt in het te regenereren electrolyt worden gebracht in de vorm van de carbonaten, terwijl het ijzer in het te regenereren 20 electrolyt wordt gebracht in de metallische vorm en/of als ferrihydroxide.

20. Werkwijze volgens een der conclusies 17-19, met het kenmerk, dat het zink en het andere materiaal van de te bereiding legering welke dienen voor regenerering van het electrolyt, worden gebracht in gescheiden 25 porties van het electrolyt, welke porties vervolgens worden samengevoegd voordat deze weer worden teruggevoerd in de electrolysecel, waarbij de verhouding van deze porties geregeld wordt als functie van de gewenste verhouding van de metalen in 30 de in de cel te bereiden legering.

21. Installatie voor de continue electrolytische afzetting bij hoge stroomdichtheid van een laag uit een legering op basis van zink, op een element in de vorm van een band, draad, staaf, buis of dergelijke, omvattende een cel, waarin 35 zich tenminste één dergelijk element continue kan verplaatsen tegenover een anode en door een zinksulfaat bevattend electrolyt, welke installatie het kenmerk heeft, dat deze voor de continue regenerering van het electrolyt is

8301654

voorzien van een inrichting welke een bufferreservoir omvat, dat direct verbonden is via in- en afvoerleidingen met de electrolysecel.

22. Installatie volgens conclusie 21, met
5 h e t k e n m e r k , dat deze tenminste een oplossingsvat omvat, dat apart is gekoppeld aan het bufferreservoir en waardoor uit het bufferreservoir afkomstig electrolyt kan circuleren.

23. Installatie volgens conclusie 22, met
10 h e t k e n m e r k , dat deze tenminste twee oplossingsvaten omvat, die parallel geschakeld zijn aan dit reservoir en door welke electrolyt afkomstig uit het bufferreservoir kan circuleren, terwijl middelen aanwezig zijn voor regeling van
15 stromen als functie van de verhouding van de metalen in de in de cel te bereiden legering.

24. Installatie volgens een der conclusies 21-
23, met h e t k e n m e r k , dat deze een circulatiecircuit voor het electrolyt omvat, dat is aangesloten op de
20 cel en dat onafhankelijk is van de genoemde regenereringsrichting.

25. Installatie volgens een der conclusies 21-
24, met h e t k e n m e r k , dat voor de vorming van een Zn/Fe-legering deze een reductievat omvat voor de omzetting in het electrolyt van Fe^{+++} -ionen in Fe^{++} -ionen.
25

26. Element in de vorm van een band, draad, staaf, buis of dergelijke bekleed met een legering op basis van zink volgens de werkwijze of door middel van de installatie als voorgaand beschreven.

30 27. Werkwijze voor de continue electrolytische afzetting bij hoge stroomdichtheid van een laag uit een legering op basis van zink op een element in de vorm van een band, draad, staaf, buis of dergelijke, overwegend als bovenstaand beschreven of getoond in de bijgaande tekeningen.

35 28. Installatie voor de continue electrolytische afzetting bij hoge stroomdichtheid als boven beschreven of schematisch in de bijgaande tekeningen getoond.

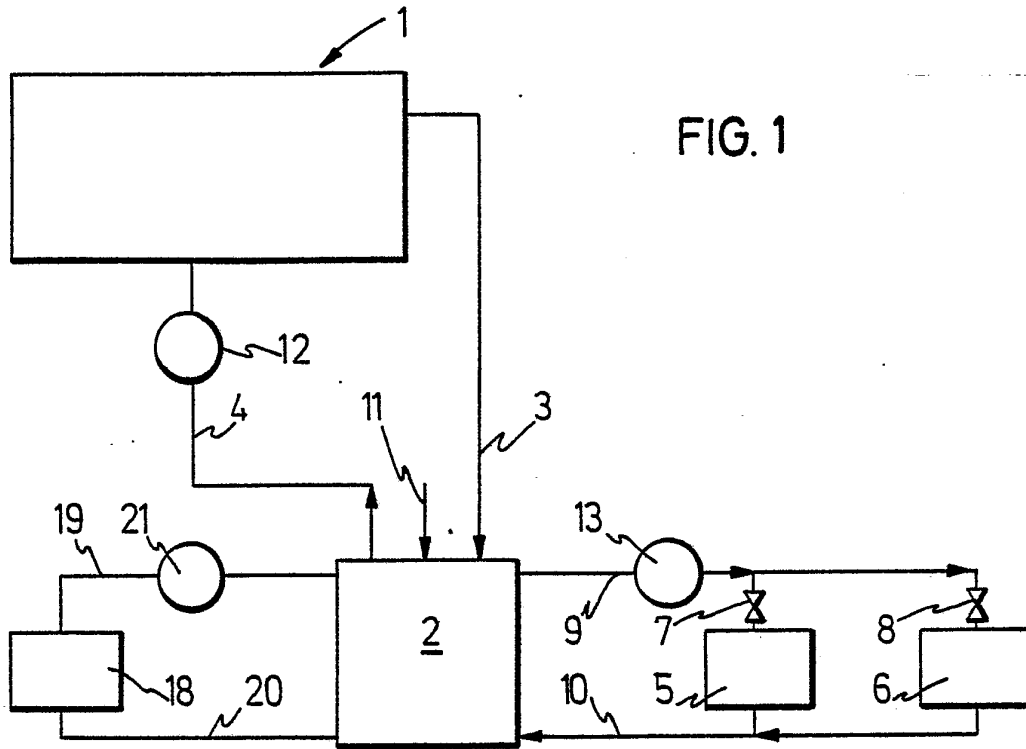


FIG. 1

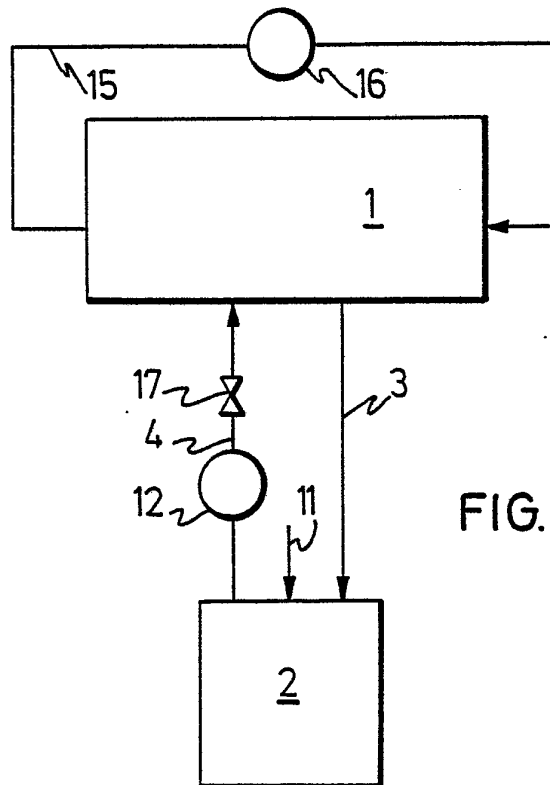


FIG. 2