

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 580 730 B2

(12)

NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la
décision concernant l'opposition:
09.06.1999 Bulletin 1999/23

(51) Int Cl.⁶: **C25D 7/06**, C25D 5/08,
C25D 17/12

(45) Mention de la délivrance du brevet:
19.07.1995 Bulletin 1995/29

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/BE92/00022

(21) Numéro de dépôt: **92910109.5**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 92/21794 (10.12.1992 Gazette 1992/31)

(22) Date de dépôt: **27.05.1992**

(54) **ELECTRODE POUR CELLULE ELECTROLYTIQUE, SON UTILISATION ET PROCEDE
L'UTILISANT**

ELEKTRODE FÜR EINE ELEKTROLYTISCHE ZELLE, DEREN GEBRAUCH UND VERFAHREN
ELECTRODE FOR AN ELECTROLYTIC CELL, USE THEREOF AND METHOD USING SAME

(84) Etats contractants désignés:
AT BE DE ES FR GB IT LU NL

(74) Mandataire: **De Palmenaer, Roger**
Bureau Vander Haeghen S.A.
Rue Colonel Bourg 108 A
1030 Bruxelles (BE)

(30) Priorité: **30.05.1991 WOPCT/BE91/00033**
08.07.1991 DE 4122543

(56) Documents cités:
EP-A- 0 050 373 EP-A- 0 052 332
EP-A- 0 412 600 DD-A- 144 427
US-A- 4 138 295

(73) Titulaires:
• **SIKEL N.V.**
B-3600 Genk (BE)
• **May, Hans Josef**
D-58638 Iserlohn (DE)
• **Schnettler, Roland**
D-58099 Hagen (DE)

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 11**
(C-205)(1448) 18 Janvier 1984 & JP,A,58 177 487
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 555**
(C-78)10 Décembre 1990 & JP,A,22 36 297
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 191**
(C-182)(1336) 20 Août 1983 & JP,A,58 093 893
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 187**
(C-240)(1624) 28 Août 1984 & JP,A,59 080 791
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 405**
(C-539)(3252) 26 Octobre 1988 & JP,A,63 145 800
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 145**
(C-823) 12 Avril 1991 & JP,A,30 24 299
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 564**
(E-1013) 14 Décembre 1990 & JP,A,22 44 705
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 246**
(C-251)(1683) 10 Novembre 1984 & JP,A,59 126 800

(72) Inventeurs:
• **MAY, Hans, Josef**
D-5860 Iserlohn (DE)
• **SCHNETTLER, Roland**
D-5800 Hagen (DE)
• **PRÜM, Norbert**
B-3600 Genk (BE)

EP 0 580 730 B2

Description

[0001] La présente invention a pour objet une électrode, de préférence une électrode insoluble pour cellule électrolytique, un procédé de revêtement électrolytique, un procédé pour éliminer une couche de métal et une installation électrolytique.

[0002] Des électrodes insolubles sont utilisées de façon courante dans des procédés de revêtement par voies électrochimiques de bandes de métaux, de préférence de bandes d'acier zinguées ou galvanisées, à l'aide de métaux ou d'alliages de métaux, conformément auxquels on recycle un électrolyte chargé de sels des métaux de revêtement entre la bande de métal cathodique à revêtir et l'anode insoluble.

[0003] En fonction de l'électrolyte mis en oeuvre, par exemple des électrolytes à base de sulfate ou de chlorure, la mise en oeuvre de ce procédé engendre des gaz à l'anode, par exemple de l'oxygène ou du chlore, qui subissent partiellement des liaisons indésirables avec les métaux de revêtement, ou qui, en raison de leur agressivité ou de leur toxicité, ont des conséquences nuisibles lors de la mise en oeuvre du procédé de revêtement ou pour l'environnement. Ces gaz qui prennent naissance à l'anode se mélangent à l'électrolyte et peuvent par conséquent provoquer des réactions non souhaitées et parvenir dans l'environnement, étant donné que lors du revêtement électrolytique de bandes de métaux, le circuit d'électrolyte sur la bande ne peut être séparé de l'atmosphère.

[0004] On connaît un procédé de revêtement de bandes d'acier galvanisées à l'aide de composés du fer ou d'alliages de celui-ci. Pour ce faire, on conduit en circuit fermé un électrolyte à base de sulfate chargé de sels de métal de revêtement entre la bande d'acier à revêtir circulant sans fin et les anodes insolubles. En raison des processus électrochimiques connus, du fer précipite sous la forme de composés de fer à la bande de métal cathodique. De l'oxygène bivalent est libéré à l'anode, oxygène qui entre en contact avec les sels de métaux, plus particulièrement en raison du recyclage de l'électrolyte. Cet oxygène oxyde une partie du fer bivalent en fer trivalent, en sorte que d'importantes quantités d'oxyde de fer prennent naissance, qui souillent les électrolytes et qui doivent être séparées du circuit par mise en oeuvre de procédés de filtration coûteux.

[0005] D'autre part, la formation de Fe^{3+} réduit l'efficacité cathodique du courant et détériore l'adhésion de la couche déposée.

[0006] Enfin, l'utilisation de sels du métal de revêtement, ou l'emploi de fer dans des installations de dissolution correspondantes et le remplacement d'autres substances utilisées conjointement entraînées, élèvent très sensiblement le coût d'un tel procédé de revêtement.

[0007] Pour résoudre ces problèmes, les demandeurs font appel à une électrode particulière qui est particulièrement utile dans des procédés de revêtement électrochimique de bandes de métaux, mais qui convient également dans d'autres procédés, tels que des procédés pour éliminer électrochimiquement un revêtement d'une bande telle qu'une bande d'acier.

[0008] Selon l'invention, l'électrode est placée dans une enveloppe définissant une chambre et dont une paroi est formée d'une membrane permettant le passage d'ions à travers celle-ci, ladite enveloppe présentant une première ouverture pour alimenter la chambre d'un électrolyte et une deuxième ouverture pour évacuer de la chambre de l'électrolyte.

[0009] L'enveloppe est munie de lamelles, ailettes ou chicanes destinés à assurer une vitesse de l'électrolyte au voisinage de l'électrode d'au moins 0,01 m/s, et de préférence supérieure à 0,1 m/s, en particulier à 0,5 m/s.

[0010] Les lamelles, chicanes ou ailettes dirigent le flot d'électrolyte dans la chambre ou une partie de celle-ci.

[0011] Dans une forme de réalisation, les chicanes ou ailettes s'étendent depuis le voisinage de la première ouverture de l'enveloppe jusqu'au voisinage de la deuxième ouverture de l'enveloppe, de manière à diviser de façon avantageuse la chambre en plusieurs compartiments distincts s'étendant entre l'électrode et une paroi de la chambre ou enveloppe, en particulier la membrane.

[0012] Dans une autre forme de réalisation, lesdites chicanes ou ailettes créent au voisinage de l'électrode un courant au moins partiellement ascendant de l'électrolyte. Selon une particularité de cette forme de réalisation, les chicanes ou ailettes s'étendent dans une direction sensiblement verticale depuis le voisinage de la partie inférieure de l'enveloppe jusqu'au voisinage de la partie supérieure de l'enveloppe de manière à définir des canaux amenant l'électrolyte dans ladite partie supérieure de l'enveloppe, cette partie présentant une ouverture pour aspirer hors de la chambre des gaz et une ouverture pour l'évacuation de l'électrolyte.

[0013] De façon avantageuse, les chicanes ou ailettes s'étendent au moins depuis un bord de l'électrode jusqu'au bord opposé de celle-ci.

[0014] La membrane est de préférence une membrane anionique ou échangeuse d'anions ou une membrane cationique ou échangeuse de cation. Elle est avantageusement munie du côté extérieur de l'enveloppe d'une couche ou d'un voile de protection, par exemple réalisé en matière synthétique (polymère, polyester,...) avantageusement armée de fibres (verre).

[0015] De préférence, un support poreux s'étend au voisinage de la membrane et sert d'appui à au moins une partie de celle-ci. Un tel support est par exemple, un élément perforé, un voile poreux, un treillis avantageusement réalisé

en Zr, Ti ou en acier inoxydable.

[0016] Dans une forme de réalisation, le support présente sur la face opposée à celle adjacente à la membrane une couche jouant le rôle d'électrode, tandis que selon une autre forme de réalisation la membrane prend appui sur un support jouant le rôle d'électrode, ledit support étant muni d'une couche isolante sur sa face adjacente à la membrane.

[0017] Selon l'invention, la membrane de l'électrode a avantageusement une épaisseur comprise entre 50 et 150 μ . Dans le cas d'une membrane anionique, elle a, de préférence, une structure multicouche, au moins une couche étant obtenue par greffage d'un monomère aminé ou d'un précurseur d'un composé aminé sur un support polymère et par réticulation.

[0018] La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une telle électrode dans une cellule électrolytique.

[0019] Elle a enfin encore pour objet un procédé de revêtement électrochimique de bandes d'acier galvanisées au moyen de métaux ou d'alliage de métaux. Dans ce procédé, on recycle de manière connue un électrolyte chargé de sels des métaux de revêtement entre la bande de métal à revêtir (cathode) et l'anode insoluble. Selon le procédé suivant l'invention on utilise de préférence en tant qu'anode insoluble une électrode suivant l'invention. La membrane est agencée entre l'anode et la bande de métal à revêtir de manière à former une séparation entre un espace cathodique adjacent de la bande et la chambre anodique définie par l'enveloppe de l'anode. Dans le procédé suivant l'invention, on crée un premier circuit d'électrolyte primaire dans la chambre et un deuxième circuit d'électrolyte secondaire dans l'espace cathodique, la membrane empêchant le transfert de gaz engendrés à l'anode dans le deuxième circuit d'électrolyte et le transfert de sels des métaux de revêtement de l'espace cathodique vers le premier circuit d'électrolyte. Dans ce cas, les gaz demeurent dans le circuit d'électrolyte maintenu séparément dans l'espace anodique et peuvent être évacués régulièrement. L'électrolyte du circuit anodique n'est pas chargé des métaux de revêtement. Le gaz qui se forme toujours peut être évacué de ce circuit de manière relativement simple. Les deux circuits sont manifestement séparés l'un de l'autre, si bien que des mélanges ne peuvent se produire.

[0020] Par les revendications 15 à 20, on a proposé des procédés conformes à l'invention de revêtement de bandes de métaux, de préférence des bandes d'acier galvanisées à l'aide de fer, de composés du fer ou d'alliage contenant du fer. Selon la nature de l'électrolyte utilisé dans l'espace ou l'enceinte cathodique, on propose l'emploi, à titre de diaphragmes, de membranes échangeuses de cations, ou de membranes échangeuses d'anions connues en tant que telles. Par une modification ou une adaptation correspondante des électrolytes on peut aussi mettre en oeuvre ce que l'on appelle des membranes bipolaires.

[0021] Si l'on dispose une membrane échangeuse d'anions de nature convenable entre l'anode et la bande de métal à revêtir, on parvient, lors de l'utilisation d'un électrolyte sulfurique, enrichi en sulfate de fer et de zinc, dans l'espace cathodique, à assurer le seul transfert d'ions SO_4 dans la chambre anodique en tant que transport de charge et à empêcher le transfert des sels de métaux de revêtement. L'électrolyte dépourvu de métal et se composant d'eau et d'acide sulfurique dans la chambre anodique s'enrichit ici en acide sulfurique. L'oxygène qui se forme à l'anode insoluble peut être évacué hors de la chambre anodique. Le transfert d'oxygène dans l'espace cathodique est empêché par la membrane échangeuse d'anions correspondante.

[0022] Lors de l'utilisation d'une membrane échangeuse de cations selon les revendications 17, 18 et de l'emploi d'un électrolyte sulfurique dans l'espace cathodique, le transport de charge s'effectue par le transfert d'ions hydrogène de la chambre anodique dans l'espace cathodique. L'oxygène qui se forme ici aussi à l'anode est évacué de l'électrolyte sulfurique dépourvu de fer du circuit anodique. Le transfert d'oxygène dans l'espace cathodique est également empêché par cette membrane échangeuse de cations.

[0023] Lors de l'emploi d'un électrolyte chloruré, enrichi en chlorure de fer ou de zinc, dans l'espace cathodique, il est également possible, conformément à la présente invention, d'employer des membranes échangeuses d'anions appropriées. Lors de la mise en oeuvre de ce procédé, on permet la pénétration d'ions chlore dans la chambre anodique à titre de porteurs de charge. Le transfert de sels de métaux dans l'espace anodique est cependant empêché. L'électrolyte, qui se compose d'eau et d'acide chlorhydrique, dans la chambre anodique est enrichi en ions chlore libérés sous forme de gaz à l'anode et évacué avantageusement de manière réglée avec le circuit d'électrolyte de la chambre anodique. Un transfert du chlore dans l'espace cathodique est empêché par la membrane échangeuse appropriée.

[0024] Lors de l'utilisation d'un électrolyte chloruré dans l'espace cathodique, il est encore également possible d'utiliser des membranes échangeuses de cations de nature convenable. Dans ce cas également, on empêche de nouveau le transfert d'acides et de sels de l'espace cathodique dans l'espace anodique. Le transport de charge s'effectue par le transfert d'ions hydrogène de l'espace ou chambre anodique dans l'espace cathodique. Les gaz séparés à l'anode sont évacués. Un transfert des gaz séparés dans l'espace cathodique est empêché par la membrane échangeuse de cations.

[0025] Grâce à ce procédé conforme à la présente invention de revêtement par du fer de bandes de métaux, on empêche totalement la formation de fer trivalent et d'oxyde de fer, qui, lors de la mise en oeuvre du procédé connu, forment des boues de fer dans l'électrolyte, ces boues résultant d'une oxydation due à l'oxygène libéré à l'anode.

[0026] Etant donné que l'on ne peut pas totalement empêcher l'action de l'oxygène atmosphérique dans le circuit cathodique, lors du revêtement par du fer opéré conformément à la présente invention, il se forme également encore

une certaine quantité de fer trivalent dans le circuit cathodique. Ce fer trivalent souille le circuit cathodique, de sorte que cet électrolyte doit également encore être filtré. Conformément à la présente invention, on propose par conséquent d'alimenter le circuit d'électrolyte cathodique, en vue du remplacement du fer prélevé au cours du revêtement, en une proportion correspondante de fer alimentaire, par exemple dans une station de dissolution intermédiaire. La proportion nécessaire de fer élémentaire ajouté suffit, en raison de l'excès, à réduire le fer trivalent en fer bivalent, si bien qu'il ne se forme plus de boue d'oxyde de fer dans le circuit de l'électrolyte cathodique.

[0027] L'acide sulfurique qui s'enrichit en excès lors de l'utilisation d'un électrolyte sulfurique dans le circuit cathodique et lors de l'emploi d'une membrane échangeuse d'anions dans le circuit anodique, est utilisé dans la station de dissolution et est ainsi renvoyé dans le circuit cathodique, où la vitesse de dissolution du fer et des autres métaux de revêtement, par exemple le zinc, est considérablement accélérée.

[0028] Le chlore gazeux qui se forme à l'anode lors de l'emploi d'un électrolyte chloruré dans le circuit cathodique et d'une membrane d'échange d'anions est évacué par succion du circuit anodique et est brûlé en acide chlorhydrique par l'hydrogène gazeux formé dans la station de dissolution et sert à l'accélération de la dissolution des métaux et est de ce fait renvoyé dans le circuit cathodique par l'intermédiaire de la station de dissolution.

[0029] La présente invention a encore pour objet un procédé pour éliminer une couche de métaux ou d'un métal présente sur une bande de métal telle qu'une bande d'acier. Cette couche de métaux ou de métal est par exemple une couche déposée électrolytiquement telle qu'une couche de protection en Zn ou en alliage en Zn. A titre d'exemple particulier, la couche de Zn ou d'alliage de Zn déposée en tant que couche de protection d'une face ou bande a une épaisseur comprise entre 0,1 et 2 microns (de préférence inférieure à 1 micron). Une telle couche est de préférence obtenue en soumettant la bande à un traitement électrolytique dans un bain contenant de 15 à 100 g/l, avantageusement de 30 à 80 g/l de Zn. La densité de courant dans les cellules est par exemple comprise entre 20 et 200 A/dm² mais est de préférence, comprise entre 40 et 150 A/dm². Pour ce dépôt, on peut avantageusement utiliser l'électrode suivant l'invention.

[0030] Lors de ce dépôt, la bande et éventuellement l'électrolyte desdites cellules sont mis en mouvement dans les cellules. La vitesse relative de la bande par rapport à l'électrolyte est avantageusement comprise entre 1 et 8 m/s, de préférence entre 3 et 5 m/s.

[0031] Dans le procédé suivant l'invention pour éliminer d'une bande une couche d'un métal ou d'alliage de métaux, on recycle entre la bande jouant le rôle d'anode et une cathode insoluble un électrolyte, une membrane avantageusement anionique étant agencée entre la bande et la cathode, de manière à former une séparation entre un espace cathodique et un espace anodique adjacent de la bande.

[0032] Cette membrane permet de remédier que des métaux remis en solution dans l'électrolyte tels que par exemple du Zn et/ou du Ni ne forment un dépôt (noir dans le cas du Zn et du Ni) sur la cathode, ce dépôt diminuant non seulement l'efficacité de la cathode, mais surtout la durée de vie ou d'utilisation de celle-ci.

[0033] Cette membrane peut être un voile poreux (pores de quelques microns, 1 à 50 μ), mais est de préférence une membrane anionique, c'est-à-dire une membrane ne permettant pas ou limitant le passage de cations (tels que Zn⁺⁺, Ni⁺⁺, Fe⁺⁺) à travers celle-ci.

[0034] Dans le cas où un électrolyte acide est utilisé, on a remarqué qu'à la surface de la cathode un dégagement d'hydrogène existait. Pour éviter que des bulles d'hydrogène ne se réunissent pour former des grosses bulles, on a remarqué qu'il était utile d'utiliser la membrane en tant que paroi d'une chambre adjacente à la cathode et de maintenir dans ladite chambre un courant ou flot d'électrolyte dit secondaire.

[0035] La vitesse de l'électrolyte dans la chambre est par exemple supérieure à 0,1 m/s, mais est de préférence inférieure à 1,5 m/s pour assurer que les bulles d'hydrogène ne se réunissent pour former de grosses bulles.

[0036] L'électrolyte circulant dans la chambre adjacente à la cathode, appelé ci-après électrolyte secondaire, a de préférence une composition différente de l'électrolyte primaire, c'est-à-dire de l'électrolyte en contact avec la bande. L'électrolyte secondaire est avantageusement un électrolyte ne contenant pas de Zn et de Ni mais contenant de 50 à 100 g/l de Na₂SO₄ et dont le pH est de préférence ajusté à une valeur de 1,5 à 2.

[0037] On soumet également, de préférence, la partie supérieure de la chambre à une aspiration de gaz. Par exemple, on crée dans la partie supérieure de la chambre un vide tel que la pression dans la chambre est inférieure à 0,75 x la pression atmosphérique.

[0038] L'électrolyte primaire utilisé dans la cellule de déplating peut par exemple être un électrolyte contenant moins de 50 g/l d'acide libre, avantageusement moins de 5 g/l, de préférence, environ 1 g/l d'acide libre (par exemple de SO₄= libre). Le pH de l'électrolyte est avantageusement de 1,5 à 2.

[0039] La densité de courant utilisé dans la cellule de "deplating" (cellule pour ôter une couche métallisée) dans laquelle la cathode est placée dans une chambre est avantageusement inférieure à 60 A/dm², mais est de préférence comprise entre 15 et 30 A/dm² dans le cas d'un électrolyte acide.

[0040] La température de l'électrolyte primaire et secondaire est avantageusement comprise entre 20 et 60°C, de préférence entre 40 et 60°C.

[0041] D'autres particularités et détails de l'invention ressortiront de la description détaillée suivante dans laquelle

il est fait référence aux dessins ci-annexés.

[0042] Dans ces dessins :

- les figures 1 à 5 montrent diverses formes de réalisation d'électrodes appropriées pour les procédés et l'installation suivant l'invention,
- les figures 6 et 7 montrent des électrodes similaires à celle représentée à la figure 2, mais utilisées dans une cellule d'électrodéposition,
- la figure 8 est une vue en élévation avec arrachement partiel d'une forme de réalisation préférée d'une électrode suivant l'invention,
- les figures 9 et 10 sont des vues en coupe selon les lignes IX-IX et X-X de l'électrode représentée à la figure 8,
- la figure 11 montre en perspective et à plus grande échelle une partie des lamelles de l'électrode représentée à la figure 8,
- la figure 12 est une vue schématique d'une installation suivant l'invention,
- les figures 13 et 14 montrent en coupe et à plus grande échelle une bande d'acier qui a été obtenue suivant l'invention, et
- les figures 15 à 18 montrent des formes de réalisation particulières d'installation suivant l'invention.

[0043] La figure 1 montre en perspective une électrode appropriée pour les procédés et l'installation suivant l'invention qui est avantageusement utilisée dans une cellule de "deplating" mais qui peut également être utilisée pour le dépôt de Zn, Zn-Ni, Zn-Fe, ou un autre alliage de Zn.

[0044] Cette électrode comprend un support 75 portant une plaque 76 destinée à former l'anode ou la cathode. Le support 75 forme une enveloppe présentant une fenêtre dans laquelle est placée une membrane 77.

[0045] La membrane 77 forme une paroi de l'enveloppe qui définit une chambre 78,79. Cette membrane permet le passage d'ions tels que des anions ou des cations.

[0046] L'enveloppe présente une première ouverture 100 pour alimenter les chambres 78,79 en électrolyte et une deuxième ouverture 101 pour évacuer des chambres 78,79 de l'électrolyte.

[0047] Pour assurer une vitesse minimale de l'électrolyte au voisinage de l'électrode 76 pour évacuer des gaz (tels qu'oxygène lorsque l'électrode travaille en tant qu'anode dans un procédé selon la revendication 15 ou hydrogène lorsque l'électrode travaille en tant que cathode dans un procédé de déplating "deplating cell") formé au voisinage de l'électrode, l'enveloppe est munie d'une paroi de guidage ou ailette 102 s'étendant entre lesdites première et deuxième ouvertures, de manière à diviser l'enveloppe en deux compartiments 78, 79 adjacents, mais séparés l'un de l'autre. L'aillette 102 s'étend entre l'électrode 76 et la paroi de l'enveloppe munie de la membrane.

[0048] Grâce à cette ailette 102, il a été possible d'assurer dans les compartiments 78,79 au voisinage de tous points de l'électrode ou plaque 76, une vitesse de l'électrolyte d'au moins 0,04 m/s. Dans le cas représenté à la figure 1, l'électrolyte était amené dans les compartiments 78, 79 avec une vitesse de l'ordre de 0,5 m/s. La distance électrode 76-membrane 77 était de 0,5 cm.

[0049] La figure 2 montre en coupe une autre forme de réalisation d'une électrode appropriée pour les procédés et l'installation suivant l'invention.

[0050] L'électrode 80 réalisée en titane mais munie d'une couche active est solidaire d'un support 81 au moyen de bras 82.

[0051] Le support 81 forme avec une membrane 83 une enveloppe entourant l'électrode 80. Cette membrane 83 est fixée sur une grille ou treillis 84 réalisé en titane et est munie sur sa face opposée à celle adjacente à l'électrode d'un film poreux 85 protégeant la membrane. Ce film est résistant aux acides et est armé de fibres. Ce film est par exemple un film polyester.

[0052] Lorsqu'une telle électrode est utilisée dans une cellule de "deplating", la membrane est anionique. Une telle membrane est par exemple à structure multicouche, chacune des couches étant constituée d'une membrane obtenue par le procédé décrit dans FR-8900115 (nr. de demande). Une membrane de ce type est préparée par greffage d'un composé aminé sur un support polymère (film d'éthylène-co-polytétrafluoroéthylène) et par réticulation de celui-ci.

[0053] Lors d'une opération d'élimination de Ni non désiré déposé sur la première couche de Zn, des ions Zn^{++} et Ni^{++} partent de la face de la bande tournée vers la cathode. Ces cations ne savent pas traverser la membrane anionique de sorte qu'on évite d'obtenir un dépôt rapide de Zn, Ni sur la cathode. Ceci permet d'accroître le temps de vie ou d'utilisation de l'électrode.

[0054] Dans l'enveloppe formée par le support et la membrane, de l'hydrogène se dégage au voisinage de la cathode, tandis que des anions SO_4^- traversent la membrane pour sortir de l'enveloppe.

[0055] Pour évacuer le gaz formé dans l'enveloppe (de l'hydrogène dans de l'électrode de la cellule de "deplating" telle que décrite ci-avant), présente une ouverture 103. De façon avantageuse, cette ouverture 103 permet une communication de la chambre 78 avec un conduit 104 sur lequel est monté un système d'aspiration (pompe à vide, ventilateur, etc.) non représenté.

[0056] Pour éviter la formation de grosses bulles de gaz (hydrogène) qui altèrent un fonctionnement correct de l'électrode, l'enveloppe est reliée à un dispositif de circulation d'électrolyte dans l'enveloppe et à un système d'élimination des gaz, en particulier un système créant un vide dans la partie supérieure de la chambre, ce vide étant avantageusement tel que la pression dans la partie supérieure de la chambre est inférieure à $0,75 \times$ la pression atmosphérique.

[0057] La vitesse de l'électrolyte dans la chambre était supérieure à $0,1 \text{ m/s}$, mais est toutefois de préférence inférieure à $1,5 \text{ m/s}$. Une telle vitesse permet d'assurer que les bulles de gaz (hydrogène dans le cas présent) ne se réunissent pour former de grosses bulles perturbant un fonctionnement correct de l'électrode.

[0058] Les figures 6 et 7 représentent une électrode similaire à celle représentée à la figure 2. Elle est utilisée en tant que cathode pour déposer électrolytiquement du Zn et du Fe sur la bande d'acier.

[0059] Dans le cas de la figure 6, la membrane 83 est une membrane cationique de sorte que les anions SO_4^- formés au voisinage de la bande 3 restent dans l'électrolyte primaire, tandis que le fer et le zinc se déposent sur la bande. A la cathode 80, de l'oxygène est libéré (oxygène provenant de la décomposition de l'eau) et est évacué par le conduit 104.

[0060] Dans le cas de la figure 7, la membrane 83 est une membrane anionique permettant le passage des anions SO_4^- formés au voisinage de la bande 3 vers la cathode 80. L'oxygène libéré à la cathode est évacué par le conduit 104.

[0061] Dans la figure 3, l'enveloppe entourant l'électrode 80 est toujours formée par un support 81 et une membrane 83. L'électrode est constituée d'un treillis ou plaque perforée en titane ou zirconium muni sur la face tournée vers la chambre 78 définie par l'enveloppe d'une couche active 87.

[0062] La membrane 83 est portée par le treillis et est revêtue d'une couche poreuse de protection 85.

[0063] L'électrode représentée à la figure 4 est similaire à celle représentée à la figure 5 si ce n'est qu'un voile poreux isolant 88 est placé entre les treillis et la membrane.

[0064] La figure 5 représente en coupe une autre forme de réalisation d'une électrode appropriée pour les procédés et l'installation suivant l'invention.

[0065] Cette électrode 80 est adjacente de la membrane 83 qui obture la fenêtre de l'enveloppe. Cette enveloppe définit une chambre intérieure 78 et présente une ouverture ou passage 100 pour amener dans la chambre 78 de l'électrolyte, une ouverture ou passage 101 pour évacuer de l'électrolyte hors de la chambre 78 et une ouverture 103 pour évacuer des gaz formés dans la chambre, en particulier au voisinage de l'électrode 80. Ces ouvertures sont situées à un niveau supérieur à l'électrode 80 et à la membrane 83.

[0066] Une ailette 105 s'étend entre deux parois opposées de l'enveloppe (paroi avant 106 munie de la membrane 80 et paroi arrière 107) de manière à définir un couloir 108 pour amener l'électrolyte entrant dans la chambre 78 par le passage 100 au voisinage du fond 781 de la chambre. Ce couloir 108 se prolonge par une chambre de distribution 109 adjacente du fond 781. Cette chambre de distribution 109 présente une paroi 110 présentant une série d'orifices 111 pour distribuer l'électrolyte dans une série de canaux 112 définis entre des ailettes verticales 113. Ces ailettes 113 s'étendent depuis le voisinage du fond 781 de la chambre ou plus exactement depuis la paroi 110 jusqu'au voisinage de la partie supérieure ou plus exactement jusqu'à un niveau B supérieur mais adjacent du niveau supérieur A de la membrane 83 et de l'électrode 80. Les ailettes 113 qui s'étendent donc entre au moins deux bords 120-121 opposés de l'électrode assurent un mouvement ascendant de l'électrolyte le long de l'électrode 80, un tel mouvement (depuis le bord inférieur 120 vers le bord supérieur 121) favorisant l'évacuation de particules de gaz hors de l'électrolyte vers la partie supérieure de la chambre avantageusement soumise à une dépression (aspiration de gaz par le passage ou ouverture 103).

[0067] Les ailettes dans le sens de leur largeur s'étendent depuis l'électrode 80 jusqu'à la paroi arrière 107 de l'enveloppe de manière à définir des canaux 112 distincts s'étendant depuis la chambre de distribution ou répartition de l'électrolyte 109 jusqu'à la partie supérieure de l'enveloppe.

[0068] La figure 6 est une vue avant partiellement arrachée d'une forme de réalisation d'une électrode suivant l'invention.

[0069] Cette électrode comprend un support 81 présentant un canal d'électrolyte 130 vers la partie inférieure 131 de l'électrode (flèche E) et un canal d'évacuation d'électrolyte 132 (flèche S) dans la partie supérieure 133 de l'électrode. Les extrémités 135 de ces canaux 130, 132 forment des oreilles servant de moyens de fixation et de placement de l'électrode dans une cellule électrolytique. Le support 81 est réalisé en une matière insoluble dans l'électrolyte ou est recouvert d'une couche de protection insoluble dans l'électrolyte.

[0070] Ce support 81 est par exemple réalisé en titane.

[0071] Un premier cadre présentant deux fenêtres 137, 138 est appliqué contre le support 81. Ce cadre 136 présente des gorges dans lesquelles sont logés des joints en matière synthétique. Ce cadre 136 est réalisé par exemple en une matière synthétique isolante et résistant à l'électrolyte.

[0072] Le cadre présente le long de ses bords inférieur 139 et supérieur 140 une série de canaux 141, 142 s'étendant entre la face du cadre appliquée contre le support 81 et la face opposée à ladite face appliquée contre le support 81, de manière à ce que lesdits canaux 141, 142 communiquent respectivement avec le conduit d'amenée 130 et avec le

conduit d'évacuation 132 via des orifices 153 que présentent lesdits conduits 130, 132.

[0073] Les fenêtres 137, 138 sont séparées l'une de l'autre par une traverse 144 présentant sur la face opposée à celle tournée vers le support 81 une cuvette 145. Des canaux ou passages 146 sont creusés dans ladite traverse 144 de manière à s'étendre entre une ouverture 147 adjacente d'un bord de la traverse 144 et une ouverture 148 adjacente du bord opposé de ladite traverse 144, lesdites ouvertures 147, 148 étant situées sur la face de la traverse opposée à celle tournée vers le support 81.

[0074] Contre ce cadre 136 sont appliquées deux plaques en titane 149 avec interposition de joints d'étanchéité 150 logés dans des gorges que présentent lesdites plaques. Ces plaques sont munies le long de ses bords d'une protubérance 151 formant de la sorte un bassin. Ces plaques 149 sont perforées le long de la protubérance au voisinage des bords inférieur et supérieur 152, 153 de manière à former des canaux 154 situés dans le prolongement des canaux 141 et des ouvertures 147, 148 du cadre 136.

[0075] Chaque plaque 149 présente également deux trous 155 destinés à livrer passage à un élément cylindrique 156 en titane ou en une autre matière conductrice de l'électricité mais résistant à l'électrolyte. Cet élément cylindrique est muni d'une tête 157 dont une paroi est destinée à prendre appui contre la plaque 136 avec interposition de joints circulaires 158 logés dans des gorges de l'élément 156 ou plus exactement de la tête 157 et de la plaque 149 et d'un joint 159 formant un manchon recouvrant partiellement l'élément cylindrique 156 et la face de la tête 157 tournée vers la plaque 149.

[0076] L'élément cylindrique 156 présente au voisinage de son extrémité opposée à celle portant la tête 157 un trou taraudé 160 destiné à travailler avec la tige filetée 161 d'un boulon 162. Pour chaque boulon, le support 81 présente un orifice 163 destiné à livrer passage à la tige 161. Une extrémité de l'orifice 163 débouche dans un évidement 164 destiné à recevoir la tête 165 du boulon 162, tandis que l'autre extrémité de l'orifice débouche dans un creux 166 que présente le support 81, ledit creux servant au placement correct de l'élément cylindrique par rapport au support 81.

[0077] Lors du serrage du boulon 162, l'élément cylindrique 156 est appuyé contre le support 81 de manière à assurer l'étanchéité entre le support 81, le cadre 136, la plaque 149 et la tête 157 de l'élément 156.

[0078] La plaque 149 porte une couche 167 en matière synthétique isolante de l'électricité et dont l'épaisseur est telle que la face 168 de l'extrémité libre de la tête 157 et la face 169 de la couche 167 opposée à celle prenant appui sur la plaque 149 s'étendent sensiblement dans un même plan. Ce dernier correspond au plan le long duquel s'étend l'électrode en titane 170. Grâce à la couche isolante 167 et au manchon isolant 159, il est possible d'assurer l'isolation de la plaque 149 par rapport au courant amené par le boulon 162 et l'élément cylindrique 156 à l'électrode 170.

[0079] Cette électrode 170 est constituée d'une série de lamelles 171 verticales en titane reliées entre elles par des tiges ou autres éléments porteurs (plaque) 173 conducteurs de l'électricité. Ces lamelles sont avantageusement parallèles les unes des autres. Toutefois, ces lamelles auraient pu être légèrement inclinées les unes par rapport à d'autres. Dans ce cas, les bords longitudinaux (172) des lamelles ne doivent avantageusement pas se toucher.

[0080] Ces lamelles 171 et éléments porteurs 173 sont avantageusement munis d'une couche conductrice de l'électricité.

[0081] Les lamelles ont avantageusement une hauteur h de 5 à 10 mm et sont avantageusement séparées l'une de l'autre d'une distance comprise entre 5 et 10 mm.

[0082] Les lamelles forment donc entre elles une série de canaux verticaux 11 destinés à diriger l'électrolyte au voisinage de l'électrode et en particulier à assurer une vitesse minimale ascendante de l'électrolyte par rapport à l'électrode (voir figure 11).

[0083] Les lamelles 171 ou de préférence les éléments porteurs 173 sont soudés sur la tête 157 pour assurer un contact électrique entre l'électrode et le boulon conducteur 162. Il va de soi que d'autres modes de fixation des lamelles par rapport à la tête 157 permettant un contact électrique sont possibles.

[0084] Les lamelles ou ailettes 171 d'une électrode s'étendent dans la direction verticale depuis le niveau N des canaux 154 adjacent du bord inférieur 152 de la plaque 149 jusqu'au niveau M des canaux 154 adjacent du bord supérieur 153 de la plaque 149. La longueur l des lamelles correspond sensiblement à la largeur L de la couche isolante 167.

[0085] Au dessus des bords longitudinaux 172 des lamelles, bords opposés aux bords longitudinaux tournés vers la tête 157 s'étend un voile poreux isolant de protection 88 qui est recouvert d'une membrane 83. Cette membrane 83 est, par exemple, une membrane anionique ou cationique lorsque l'électrode est utilisée pour déposer sur une bande un métal ou un alliage de métaux, mais est de préférence une membrane anionique lorsque l'électrode est utilisée pour éliminer d'une bande un dépôt d'un métal ou d'alliage de métaux.

[0086] Ce voile 88 et cette membrane 83 sont tendus entre les protubérances 151 de manière à former une chambre 78 dans laquelle s'étend l'électrode. Un électrolyte secondaire e_2 peut traverser ladite chambre 78, cet électrolyte e_2 étant avantageusement différent de l'électrolyte primaire e_1 adjacent de la bande 3 à revêtir ou à traiter pour en éliminer une couche de métal ou d'alliage de métaux.

[0087] Les bords libres du voile 88 et de la membrane 83 sont appliqués contre une face 174 de la protubérance 151, face formant avantageusement la face latérale extérieure de la protubérance 151 de la plaque 149.

[0088] Le long de leurs bords, la membrane 83 et le voile sont pressés entre, d'une part, un cadre 175 de section transversale en L et, d'autre part, la protubérance 151 et un joint 176 monté dans une gorge que présente la protubérance 151. Pour maintenir le cadre 175 contre la protubérance 151, des profilés de serrage en U 177 sont utilisés.

[0089] Une aile 178 du profilé prend appui sur la face de la protubérance 151 tournée vers le support 81, tandis que l'autre aile 179 du profilé prend appui contre le cadre 175, de sorte que ce dernier 175, le voile 88 et la membrane 83 sont enserrés entre la protubérance 151 et l'aile 179.

[0090] Quatre profilés 177 sont avantageusement utilisés par plaque 149, de manière à enserrer et fixer le voile 88 et la membrane 83 sensiblement tout le long de la protubérance 151 de la plaque 149. Dans une forme particulière de réalisation, les profilés 177 présentent des extrémités en onglet de manière à ce que les quatre profilés d'une plaque forment sensiblement un cadre continu s'étendant le long de la protubérance 151 de la plaque 149. La cuvette 145 de la traverse 144 du cadre 136 permet, pour les protubérances 151 adjacentes de ladite traverse, la pose des profilés de serrage 177. Pour ces protubérances, l'aile 178 s'étend entre la face de la protubérance tournée vers le support 81 et le fond de la cuvette. Un joint 180 en matière synthétique est inséré entre les profilés de serrage 177, de manière à empêcher de l'électrolyte primaire e1 de rentrer dans la cuvette 145, mais surtout de manière à former un bourrelet 181 s'étendant au-delà du plan vertical dans lequel s'étendent les membranes 83 et du plan vertical dans lequel s'étendent les ailes 179 des profilés 177. Un tel bourrelet permet de réduire, voire d'éviter complètement tout risque de contact de la bande à traiter avec une membrane. Ceci permet d'accroître la durée de vie d'une membrane.

[0091] Le système de fixation de la membrane représenté (profilés 177) permet une pose ou un remplacement rapide de la membrane et permet également, si nécessaire, une maintenance aisée de l'électrode.

[0092] Il va de soi que d'autres systèmes de fixation de la membrane auraient pu être utilisés.

[0093] Le circuit de l'électrolyte secondaire e2 dans l'électrode représentée à la figure 6 sera décrit ci-après :

[0094] L'électrolyte e2 entre par l'ouverture 100 et est amené par le conduit 130 au voisinage du fond de l'électrode (flèche E). L'électrolyte e2 passe ensuite via les canaux 141 et 154 dans la chambre 78 dans laquelle il s'écoule verticalement, de bas vers le haut, entre les lamelles 171 de l'électrode.

[0095] L'électrolyte sort de cette chambre 78 par les canaux 154 et 141 adjacents du bord supérieur 153 de la plaque 149 pour être amené, via le canal 146 percé dans la traverse 144 et les canaux 154 et 141 adjacents du bord inférieur de la plaque 149 obturant la fenêtre 137, dans la chambre 79. L'électrolyte passe ensuite dans les passages formés entre les lamelles 171 de l'électrode pour enfin ressortir de la chambre 79 par les canaux 154 et 142 adjacents du bord supérieur 153 de la plaque 149. Cet électrolyte est enfin évacué de l'électrode par le conduit 132.

[0096] La figure 12 montre schématiquement une installation utilisant des électrodes suivant l'invention.

[0097] Cette installation comprend :

- une série de cellules d'électrolyse 1 pour déposer une couche de Ni-Zn sur la face 2 d'une bande d'acier 3, ces cellules comprennent des anodes suivant l'invention ;
- des moyens 5 pour munir les faces 2, 4 de la bande d'acier d'une première couche de Zn avant d'introduire ou plonger la bande d'acier dans les cellules 1, de manière à pouvoir retirer chimiquement ou électrochimiquement le Ni déposé sur la première couche de Zn de la face 4, et
- une installation 21 pour éliminer du nickel déposé sur la première couche de Zn de la face 4, ainsi que pour éliminer au moins partiellement ladite première couche.

[0098] Les cellules d'électrolyse 1 pour le dépôt d'une couche de Zn-Ni sont par exemple du type décrit dans DE-A-3510592, mais comprenant des anodes suivant l'invention.

[0099] Ces cellules 1 sont reliées à un réservoir 54 au moyen de pompes, d'un conduit d'alimentation 58 et d'un conduit d'évacuation 59 de manière à assurer une concentration en Ni et Zn dans l'électrolyte sensiblement constante. La concentration en Ni et Zn de l'électrolyte est par exemple celle donnée dans BE-A-881635 et BE-A-882525. L'électrolyte peut également contenir des additifs tels que polymères, $ZrSO_4$,...

[0100] Le réservoir 54 est relié à un dispositif d'enrichissement en Zn et/ou en Ni de l'électrolyte, de manière à maintenir la concentration en Zn et Ni de l'électrolyte à une valeur sensiblement constante.

[0101] Les moyens 5 pour munir d'une première couche de Zn les faces 2, 4 de la bande d'acier 3 comprennent, de préférence, des cellules électrolytiques 11 dans lesquelles la bande d'acier 3 est introduite. Ces cellules sont également avantageusement du type décrit dans DE-A-3510592, mais comprenant des anodes suivant l'invention.

[0102] La bande d'acier se déplace dans l'installation en prenant appui sur des rouleaux 13, 14 et sur des rouleaux de renvoi 15.

[0103] Les cellules 11 contiennent un électrolyte (une solution de $ZnSO_4$) et sont reliées à un réservoir 16 au moyen de pompes 17, 18, d'un conduit d'alimentation 19 et d'un conduit d'évacuation 20 pour assurer une concentration en Zn plus ou moins constante de l'électrolyte. Ce réservoir est relié à un réacteur d'enrichissement (non représenté) en Zn de l'électrolyte.

[0104] L'installation 21 pour retirer le Ni éventuellement déposé sur la couche de Zn et pour éliminer au moins

partiellement ladite couche de Zn consiste, dans la forme de réalisation représentée, en une cellule de déplating 50 comprenant avantageusement une cathode suivant l'invention.

[0105] Après cette opération de déplating (élimination d'une couche de métal), la bande 3 est soumise à un rinçage grâce au dispositif de rinçage 51, à un brossage dans une installation de brossage 52 pour assurer que tout le Ni déposé sur la première couche de Zn de la face 4 ait été éliminée et avantageusement à un polissage dans l'unité 91.

[0106] L'installation comprend en outre de façon avantageuse une série de réservoirs 54, 55, 56, 57. Le premier réservoir 54 contient l'électrolyte destiné à être amené aux cellules 1 par des conduits 58 munis de pompes, tandis que le deuxième réservoir 55 est destiné à récolter l'électrolyte sortant des cellules électrolytiques 1 par des conduits 59. Le troisième réservoir 56 contient l'électrolyte destiné à être amené à la cellule de "deplating" 50 par le conduit 60, tandis que le quatrième réservoir 57 est destiné à récolter l'électrolyte sortant de la cellule de "deplating" 50 par le conduit 61. Sur le conduit 63 est monté un filtre 72 pour récupérer du Ni sous forme de poudre qui a été éliminé de la bande d'acier. Cette poudre de Ni doit être retirée de l'électrolyte puisqu'elle se trouve sous une forme difficilement soluble.

[0107] Une partie de l'électrolyte du deuxième réservoir 55 et l'électrolyte du quatrième réservoir 57 sont envoyés par des conduits 62, 63 vers une installation 64 de régénération ou d'enrichissement de l'électrolyte, l'électrolyte enrichi étant ensuite envoyé par un conduit 65 vers le réservoir 54 destiné à l'alimentation des cellules 1.

[0108] Une autre partie de l'électrolyte du deuxième réservoir 55 est envoyée par un conduit 66 vers le réservoir 56 destiné à alimenter la cellule de "deplating" 50.

[0109] L'installation comprend, en outre, une unité de stockage et/ou de préparation 67 d'électrolyte secondaires ; cet électrolyte pauvre en Zn et Ni étant envoyé dans l'enveloppe dans laquelle est placée la cathode 53. Cette unité 67 comprend une cuve de stockage 68 reliée par un conduit 69 destiné à amener de l'électrolyte dans l'enveloppe 53 et par un conduit 70 destiné à l'évacuation d'électrolyte hors de l'enveloppe et pour le renvoyer dans la cuve 68. De l'eau et de l'acide sulfurique sont amenés à cette unité pour compenser les pertes en H_2O et H_2SO_4 ($SO_4^{=}$) dans les chambres des électrodes.

[0110] De l'électrolyte pauvre en Zn et Ni pourrait éventuellement être envoyé dans le réservoir 56 par un conduit.

[0111] Dans cette installation, la bande d'acier a été munie d'une première couche de Zn d'une épaisseur de 1 micron. Pour obtenir une telle couche sur les faces 2,4 de la bande, on a plongé la bande dans une cellule électrolytique 11 dont l'électrolyte contenait 60 g/l de Zn. La densité de courant entre la cathode (la bande d'acier) et l'anode 26 était de 100 A/dm². La vitesse relative de la bande par rapport à l'électrolyte était de 1,5 m/s.

[0112] Une fois que la bande était munie de la couche de Zn, la bande a été amenée dans des cellules électrolytiques 1 pour déposer sur la face 2 de la bande une couche de Zn-Ni.

[0113] Dans une forme d'utilisation particulière de l'installation représentée à la figure 12, on a déposé dans les cellules 11 sur les deux faces de la bande d'acier 3 une fine couche de Zn-Ni. L'épaisseur de ladite couche était de 0,5 μ (grammage : $\pm 3,5$ g/m²), tandis que la teneur en Ni de ladite couche était de l'ordre de 10%. Pour effectuer ce dépôt, l'électrolyte utilisé était l'électrolyte utilisé dans les cellules 1.

[0114] L'électrolyte qui a été utilisé dans les cellules 1 contenait 25 g/l Zn⁺⁺, 50 g/l Ni⁺⁺ et 75 g/l Na₂SO₄. Le pH de cet électrolyte était de 1,65 à 57,5°C. La distance anode-bande d'acier était d'environ 15 mm.

[0115] L'électrolyte primaire utilisé dans la cellule de "deplating" avait dans les essais qui ont été effectués la même composition que l'électrolyte des cellules 1. Toutefois on aurait pu utiliser un électrolyte contenant moins de Zn⁺⁺ et de Ni⁺.

[0116] L'électrolyte secondaire envoyée dans l'enveloppe contenait 75 g/l Na₂SO₄ (pH d'environ 1,7).

[0117] La distance cathode-bande dans la cellule de "deplating" était de 16 mm. La vitesse de l'électrolyte secondaire dans l'enveloppe était de 0,04 m/s, tandis que la vitesse de l'électrolyte primaire était de 1,5 m/s.

[0118] Des tests ont été effectués avec la cellule de "deplating" pour éliminer une couche de Zn ou de Zn-Ni déposée électrolytiquement.

[0119] Dans ces tests, l'enveloppe de la cathode présentait une membrane anionique de 150 μ d'épaisseur vendue par MORGANE (FRANCE), tandis que la densité de courant dans la cellule de "deplating" variait entre 0 et 50 A/dm².

[0120] Lorsque la densité de courant était nulle, aucune élimination de Ni n'était observée. Ensuite, la densité de courant a été accrue et on a observé un enlèvement de plus en plus complet de Ni et du Zn, comme montré dans le tableau suivant.

TABLEAU

Grammage avant passage dans la cellule de "deplating" g/m ²	Densité de courant dans la cellule de "deplating" A/dm ²	Rapport Zn + Ni/Fe ou Zn/Fe de la face après brossage
dépôt Zn + Ni	dépôt Zn flash	
3	0	30-42
3	15	16-17
3	20	0-8
3	25	0-5
3	50	0-4
3	20	0

[0121] Le temps de passage de la bande en face des cathodes était de 4 secondes. Il va de soi qu'en utilisant un temps de passage plus important, il est possible en utilisant une densité de 20-25 A/dm² d'obtenir un rapport Ni + Zn/Fe voisin de 0 ou égal à zéro.

[0122] L'installation représentée qui permet d'éliminer partiellement ou totalement du Ni déposé sur une couche de Zn est une installation qui permet de réduire au maximum les pertes en électrolyte grâce à un système de recirculation. Ceci permet également de réduire la consommation totale en Zn et Ni de l'installation et de réduire les frais de fonctionnement et d'investissement d'installations de purification des rejets.

[0123] Il va de soi que le dispositif de rinçage peut être muni d'une unité (non représentée) de récupération d'électrolyte, de Zn et de Ni.

[0124] De manière à réduire encore les pertes en électrolyte et de simplifier le fonctionnement de l'installation, on dépose avantageusement une fine couche (0,5μ) de Zn-Ni dans les cellules 11. Pour effectuer un tel dépôt on utilise avantageusement le même électrolyte que celui utilisé dans les cellules 1. Dans ce cas, un même électrolyte peut être utilisé dans les cellules 1, 11 et les cellules de "deplating" (cellules pour éliminer du Ni et/ou du Zn et/ou un alliage de Zn).

[0125] De même, pour réduire le nombre d'électrodes de type différent utilisé dans l'installation, on utilise aussi bien dans les cellules de "deplating", que dans les cellules pour déposer une couche de Zn ou d'un alliage de Zn, une électrode à membrane.

[0126] Dans le cas de cellules de "deplating", la densité de courant est avantageusement inférieure à 60 A/dm². Toutefois pour les cellules pour déposer une couche de Zn, Zn-Ni ou autre alliage de Zn, cette densité peut être supérieure à 60 A/dm², par exemple de 100 A/dm².

[0127] Enfin, les figures 13 et 14 montrent en coupe et à plus grande échelle respectivement une bande d'acier qui a été obtenue dans une installation du type représenté à la figure 12 et une bande d'acier dont une face a été soumise à un surdécapage ou un polissage.

[0128] La bande d'acier 200 suivant l'invention est munie d'une couche de Ni-Zn sur une face. Sur l'autre face de la bande, la concentration en Zn restant est inférieure à 50 μg/m² (en particulier à 10 μg/m²). Ce Zn restant sur cette face est réparti de façon régulière et homogène.

[0129] Une telle répartition combinée à la présence d'une très faible quantité de Zn et Ni (moins de 25 μg/m² de façon avantageuse et moins de 10 μg/m² de façon préférée) permet d'obtenir une bonne phosphatation.

[0130] Une bande suivant l'invention est donc une bande présentant une face recouverte d'une couche de Zn-Ni et dont l'autre face est munie de Zn et/ou de Ni répartis de façon régulière et/ou homogène, le grammage en Zn et/ou Ni de ladite autre face étant supérieure à 0,1 μg/m² mais inférieure à 25, de préférence à 10 μg/m². Un grammage de 0,1 μg/m² est un grammage démontrant l'absence d'un surdécapage et donc de l'attaque d'une face de la bande d'acier.

[0131] Une bande qu'il est possible d'obtenir par un procédé suivant l'invention présente une face non recouverte de Zn et Ni, dont la rugosité est sensiblement égale à celle qu'avait la bande d'acier avant son traitement (dépôt d'une couche de Zn-Ni).

[0132] Ainsi, il est possible d'obtenir une bande d'acier 200 présentant une face supérieure 201 et une face supérieure 202 de rugosité sensiblement égale, une (201) desdites faces étant recouverte d'une couche de Zn-Ni 203.

[0133] Lorsque la bande a été soumise à un surdécapage ou à un polissage la face 205 non recouverte de la couche Zn-Ni a subi une attaque modifiant la rugosité de la bande d'acier. De plus, un surdécapage provoquera une diminution de l'épaisseur de la couche de Zn-Ni 204, tandis que lors d'un polissage des griffes seront formés dans la bande d'acier.

[0134] La bande d'acier suivant l'invention peut ensuite être soumise à une phosphatation et être recouverte d'une ou de plusieurs couches de peinture sur la face 105 non recouverte de la couche de Zn-Ni. On a remarqué qu'il était possible d'obtenir une meilleure adhérence des couches de peinture ou au moins une adhérence équivalente à celle

d'une bande d'acier non munie d'une couche de Zn-Ni.

[0135] Pour revêtir électrochimiquement une bande d'une couche d'un métal, on peut utiliser une électrode avec aussi bien une membrane anionique qu'avec une membrane cationique. Toutefois, puisque pour l'élimination d'une couche d'un métal, on utilise de préférence une électrode avec une membrane anionique, il peut être avantageux d'utiliser de mêmes électrodes avec membrane anionique à la fois pour le dépôt électrolytique que pour l'élimination électrolytique d'une couche de métal, de manière à pouvoir utiliser une électrode une fois pour le dépôt électrolytique et une fois pour l'élimination électrolytique d'une couche.

[0136] La figure 15 montre, de façon, schématique, une installation comprenant, d'une part, une cellule 1 pour déposer sur la face 2 d'une bande galvanisée 3 une couche Zn-Ni, et d'autre part, une cellule 50 pour éliminer de la face 4 la couche galvanisée de la bande 3. Dans cette installation, on utilise en tant qu'électrodes, des électrodes suivant l'invention munies de membranes anioniques.

[0137] L'électrolyte qui sort de la chambre de l'électrode 501 de la cellule 50 est appauvri en $\text{SO}_4^{=}$. Cet électrolyte est envoyé par le conduit 502 dans la cuve 503. De l'électrolyte sortant de cette cuve 503 est envoyé par le conduit 504 et la pompe 505 dans la chambre des anodes 401 de la cellule 1. Lors de son passage dans la chambre des anodes, l'électrolyte s'enrichit en H_2SO_4 . Cet électrolyte enrichi est amené par le conduit 506 dans une cuve 507.

[0138] Les cuves 503 et 507 sont avantageusement associées à une unité 530 pour compenser les pertes en eau et/ou $\text{SO}_4^{=}$ du circuit secondaire d'électrolyte dans les électrodes. Une telle unité comprend une cuve de mélange 531 d'électrolyte provenant par le conduit 532 de la cuve 507 et d'eau et/ou H_2SO_4 provenant d'un conduit 510.

[0139] Dans ce cas, cas représenté à la figure 14, l'électrolyte de la cuve 531 est amené dans la chambre de la cathode 501 par le conduit 508 sur lequel est montée la pompe 509.

[0140] L'installation comprend, en outre,

- un réservoir 511 pour récolter l'électrolyte sortant de la cellule 50 ;
- un réservoir 512 pour récolter l'électrolyte sortant de la cellule 1, électrolyte pauvre en Zn-Ni ;
- un réservoir 513 pour alimenter la cellule 50 en un électrolyte pauvre en Zn-Ni, et
- un réservoir 514 pour alimenter la cellule 1 en un électrolyte riche en Zn-Ni.

[0141] Le réservoir 514 reçoit par les conduits 515 et 516 de l'électrolyte des réservoirs 511 et 512 et éventuellement par le conduit 517 de l'électrolyte provenant de la cuve 507. Ce conduit 517 permet éventuellement de purger le circuit secondaire. L'enrichissement de l'électrolyte dans le réservoir 514 est réalisé par ajout de poudres métalliques Zn-Ni et éventuellement d'acide H_2SO_4 .

[0142] L'électrolyte enrichi est envoyé dans la cellule 1 par le conduit 518 et la pompe 519.

[0143] Le réservoir 513 qui alimente la cellule 50 en électrolyte pauvre en Zn-Ni est alimenté par de l'électrolyte provenant du réservoir 512 et avantageusement du réservoir 507 (conduit 520, pompe 522 et conduit 521, pompe 523).

[0144] Une telle installation permet de réduire de façon importante les pertes en Zn-Ni et permet une meilleure utilisation des électrolytes.

[0145] Enfin, les figures 16 à 18 montrent, de façon schématique, des formes de réalisation d'installation similaire à celle représentée à la figure 12.

[0146] Dans la forme représentée à la figure 16, des électrodes munies d'une membrane anionique sont utilisées en tant qu'anode dans les cellules 1 pour le dépôt électrolytique de Zn ou Zn-Ni sur la face 2 de la bande 3 et en tant que cathode dans les cellules 50 pour éliminer une couche de Fe-Zn, Zn ou Zn-Ni éventuellement revêtue de Ni ou Ni-Zn, couche présente sur la face 4 de la bande 3.

[0147] L'électrolyte secondaire envoyé dans les électrodes provient de la cuve 68 d'une unité de préparation d'électrolyte, laquelle est alimentée avec de l'eau pour obtenir un dosage correct de l'électrolyte secondaire.

[0148] De l'électrolyte secondaire peut être envoyé par le conduit 71 vers les réservoirs 55 et 56 destinés à collecter de l'électrolyte primaire provenant respectivement des cellules 1 et 50.

[0149] Une partie de l'électrolyte provenant de la cuve 57, après filtration (filtre 72) est renvoyée dans la cuve 56 alimentant la cellule 50 (conduit 90).

[0150] Les autres éléments, conduits et pièces de l'installation représentée à la figure 16 sont similaires aux éléments, conduits ou pièces de l'installation représentée à la figure 12. Ces mêmes éléments, conduits et pièces sont désignés par les mêmes numéros de référence.

[0151] Dans cette forme de réalisation, il est possible à la fois d'assurer un équilibre du bilan matière des cellules 1 (dépôt électrolytique) et de la cellule 50 (élimination électrolytique) grâce au transfert d'électrolyte de la cuve 57 vers la cuve 56 par le conduit 90, avantageusement après filtration (filtre 72).

[0152] Les installations représentées aux figures 17 et 18 sont relatives à des installations pour le dépôt d'une première couche de Zn, ZnNi ou autres alliages de Fe et d'une deuxième couche de Fe, Zn-Fe ou alliage de fer.

[0153] Ces installations permettent, entre autres, le dépôt de Zn ou Zn-Ni sur une face 2 de la bande 3 et le dépôt de Fe ou Fe-Zn ou autre alliage de Fe sur la face 4 de la bande 3, cette face 4 étant opposée à la face 2. Le dépôt de

Fe ou autre alliage de Fe (Fe-Zn) est destiné à recouvrir le Zn ou Zn-Ni qui se serait déposé sur la face 4. Ce dépôt de Fe ou alliage de Fe permet une phosphatation de la face 4 ainsi qu'une bonne adhérence de couche de peinture.

[0154] L'installation de la figure 17 comprend des cellules 600 et 601 avec des anodes présentant une membrane anionique selon l'invention. Ces anodes sont destinées pour le dépôt sur la face 2 de la bande 3 d'une couche de métal. Il va de soi que les cellules auraient pu comprendre des anodes disposées des deux côtés de la bande de manière à munir les deux faces de la bande d'une couche de métal.

[0155] L'installation comprend :

- un réservoir 602 pour alimenter les cellules 600 par le conduit 603 en électrolyte riche en Zn, Zn-Ni ou autre alliage ;
- un réservoir 604 pour collecter l'électrolyte appauvri sortant des cellules 600 par le conduit 605 ;
- une unité 606 pour enrichir de l'électrolyte provenant par le conduit 607 du réservoir 604, cet électrolyte enrichi étant envoyé par le conduit 608 vers le réservoir 602 ;
- un réservoir 618 pour alimenter la cellule 601 par le conduit 609 en électrolyte riche en Zn Fe, ou autre alliage ;
- un réservoir 610 pour recevoir l'électrolyte appauvri sortant de la cellule 601 par le conduit 611 ;
- une unité 612 pour enrichir de l'électrolyte provenant par le conduit 613 du réservoir 610, cet électrolyte enrichi étant renvoyé par le conduit 614 dans le réservoir 618, et
- une unité de stockage et préparation 67 d'électrolyte destiné à circuler dans les chambres des anodes.

[0156] Cette unité 67 comprend une cuve 68 reliée par des conduits 69 et 70 aux anodes pour amener de l'électrolyte secondaire et pour ramener l'électrolyte secondaire à la cuve 68 après passage dans les anodes.

[0157] Cette unité 67 comprend une amenée d'eau 615 pour compenser les pertes en eau de l'électrolyte ou l'accroissement de sa teneur en H_2SO_4 . Le surplus de H_2SO_4 de l'électrolyte dû au passage de celui-ci dans les anodes est avantageusement envoyé par le conduit 616 dans les réservoirs 604 et 610 pour recevoir les électrolytes primaires appauvris sortant des cellules 600 et 601.

[0158] De façon avantageuse, seule une partie de l'électrolyte des tanks 604 et 610 est envoyée vers les unités d'enrichissement 606 et 612. Dans ce cas, des conduits 630 et 631 permettent d'envoyer directement de l'électrolyte des cuves 604, 610 vers les réservoirs 602 et 618.

[0159] La figure 18 représente une installation similaire à celle représentée à la figure 16 si ce n'est que les cellules 600, 601 comprenaient des anodes munies d'une membrane cationique et que, dès lors, l'électrolyte secondaire après passage dans les chambres des anodes n'est pas envoyé dans les réservoirs 604 et 610.

[0160] Dans les figures 17 et 18, les mêmes signes de référence représentent des éléments identiques.

[0161] Les réservoirs pour alimenter les cellules en électrolyte riche par exemple en Zn, Ni, les réservoirs pour recevoir l'électrolyte appauvri sortant des cellules et les unités d'enrichissement de l'électrolyte sont avantageusement du type décrit dans la demande EP-A-0388386.

[0162] Comme on peut le remarquer des figures 15 à 18, la chambre d'une électrode d'une première cellule (1,600) et la chambre d'une électrode d'une deuxième cellule (50, 601) sont montés dans un même circuit.

[0163] Dans une forme de réalisation, en particulier lorsque les membranes utilisées sont anioniques, le circuit d'électrolyte est tel que de l'électrolyte sortant de la chambre d'une électrode d'une première cellule (1) est envoyé, éventuellement après traitement (addition d'eau, H_2SO_4 ,...) dans la chambre d'une électrode d'une deuxième cellule (50) et que de l'électrolyte sortant de la chambre d'une électrode d'une deuxième cellule est envoyé dans la chambre d'une électrode de la première cellule, éventuellement après traitement (addition d'eau,...).

Revendications

1. Electrode pour cellule électrolytique, ladite électrode étant placée dans une enveloppe définissant une chambre (78) et dont une paroi est formée d'une membrane (83) permettant le passage d'ions à travers celle-ci, ladite enveloppe présentant une première ouverture (100) pour alimenter la chambre d'un électrolyte et une deuxième ouverture (101) pour évacuer de la chambre de l'électrolyte, ladite enveloppe étant munie de moyens définissant des canaux verticaux (112) destinés à diriger le flot ascendant d'électrolyte avec une vitesse d'au moins 0,01 m/s, caractérisée en ce qu'elle comporte une série d'aillettes (111) verticales s'étendant entre une extrémité inférieure et une extrémité supérieure, en ce que l'enveloppe comporte une ouverture pour alimenter la chambre définie par l'enveloppe en électrolyte à l'extrémité inférieure des ailettes (111), et une ouverture pour évacuer de l'électrolyte hors de la chambre de l'électrolyte au voisinage de l'extrémité supérieure des ailettes, en ce que les ailettes agissent en tant qu'électrode et forment entre elles des canaux distincts (112), une paroi desdits canaux étant formée par un treillis ou un voile poreux (84) portant ladite membrane (83) échangeuse d'ions, et en ce que les ailettes (111) ont une hauteur (h) comprise entre 5 et 10 mm, tandis que la distance séparant deux ailettes adjacentes est comprise entre 5 et 10 mm.

2. Electrode suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les ailettes (111) sont parallèles entre elles, la hauteur (h) des ailettes étant supérieure à la distance séparant deux ailettes adjacentes.
- 5 3. Electrode suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comporte un conduit d'amenée d'électrolyte et un conduit d'évacuation, en ce que pour chaque canal (112) défini entre deux ailettes (111) adjacentes, un canal distinct (154, 141) isolé électriquement s'étend depuis le conduit d'amenée (130) jusqu'au canal (112) considéré défini entre lesdites deux ailettes (111), et en ce que pour chaque canal (112) défini entre deux ailettes adjacentes (11), un canal distinct isolé électriquement s'étend depuis le canal considéré défini entre lesdites deux ailettes jusqu'au conduit d'évacuation.
10
4. Electrode suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le treillis ou voile (83) présente sur sa face opposée à celle adjacente à la membrane (84) une couche (87) agissant également comme électrode.
- 15 5. Electrode suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le voile poreux ou treillis (84) est muni sur sa face adjacente à la membrane (83) d'une couche isolante (88).
- 20 6. Electrode suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour le traitement électrolytique d'une bande d'acier en mouvement par rapport à l'électrode, caractérisée en ce la membrane (83) est portée par un treillis et est revêtue d'une couche poreuse de protection (85), le treillis étant tourné vers la chambre définie par l'enveloppe, tandis que la couche poreuse de protection est tournée vers la bande d'acier en mouvement.
- 25 7. Electrode suivant la revendication 3, caractérisée en ce que le canal s'étendant depuis le conduit d'amenée jusqu'à un canal défini entre deux ailettes (111) est agencé pour diriger l'électrolyte vers la membrane (83) avant de passer dans ledit canal (112) défini entre les deux ailettes (111).
- 30 8. Electrode suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte :
 - (a) une première série d'aillettes (111) verticales présentant une extrémité inférieure et une extrémité supérieure, ladite première série d'aillettes étant située dans une enveloppe définissant une première chambre (137), une paroi verticale de ladite enveloppe étant formée par une membrane (83) à travers laquelle des ions passent, ladite enveloppe présentant une ouverture pour alimenter la chambre à l'extrémité inférieure des ailettes (111) et une ouverture pour évacuer de l'électrolyte hors de la chambre à l'extrémité supérieure des ailettes (111), lesdites ailettes (111) agissant en tant qu'électrode et définissant entre elles des canaux distincts (112), une paroi desdits canaux étant formée par un voile poreux ou un treillis (84) portant la membrane, les
35 ailettes (111) ayant une hauteur (h) comprise entre 5 et 10 mm et étant distantes l'une de l'autre d'une distance comprise entre 5 et 10 mm;
 - (b) une deuxième série d'aillettes (111) verticales présentant une extrémité inférieure et une extrémité supérieure, ladite deuxième série d'aillettes étant située dans une enveloppe définissant une deuxième chambre (138), une paroi verticale de ladite enveloppe étant formée par une membrane (83) à travers laquelle des ions passent, ladite enveloppe présentant une ouverture pour alimenter la chambre à l'extrémité inférieure des ailettes et une ouverture pour évacuer de l'électrolyte hors de la chambre à l'extrémité supérieure des ailettes, lesdites ailettes agissant en tant qu'électrode et définissant entre elles des canaux distincts, une paroi des
40 dits canaux étant formée par un voile poreux ou un treillis (84) portant la membrane (83), les ailettes ayant une hauteur (h) comprise entre 5 et 10 mm et étant distantes l'une de l'autre d'une distance comprise entre 5 et 10 mm;
 - (c) une traverse intermédiaire (144) située entre lesdites chambres, ladite traverse présentant des canaux ou passages (146) pour amener l'électrolyte sortant d'un canal défini entre deux ailettes de la première série dans un canal défini entre deux ailettes de la deuxième série; et
45
 - (d) un bourrelet (181) en matière synthétique s'étendant entre lesdites chambres, au-delà du plan vertical dans lequel s'étendent les membranes (83) et verticalement au-delà des enveloppes.
- 50 9. Procédé de revêtement électrolytique de bandes de métaux, de préférence de bandes d'acier galvanisées, à l'aide de métaux ou d'alliages de métaux, conformément auquel on recycle un électrolyte chargé de sels des métaux ou d'alliages de métaux de revêtement entre la bande de métal cathodique à revêtir et l'anode insoluble, dans lequel on utilise en tant qu'anode une électrode suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, de manière à
55

ce que la membrane soit agencée entre l'anode et la bande de métal à revêtir, ladite membrane formant une séparation entre l'espace cathodique de la cellule et la chambre anodique définie par l'enveloppe de l'anode, et dans lequel on crée un premier circuit d'électrolyte dans la chambre et un deuxième circuit d'électrolyte dans l'espace cathodique, la membrane empêchant le transfert de gaz engendrés à l'anode dans le deuxième circuit d'électrolyte et le transfert de sels des métaux de revêtement de l'espace cathodique vers le premier circuit.

10. Procédé de revêtement électrochimique de bandes de métaux, de préférence de bandes d'acier galvanisées, à l'aide de métaux ou d'alliages de métaux, conformément auquel on recycle un électrolyte chargé de sels des métaux ou d'alliages de métaux de revêtement entre la bande de métal cathodique à revêtir et l'anode insoluble, dans lequel on utilise en tant qu'anode une électrode placée dans une enveloppe définissant une chambre et dont une paroi est formée d'une membrane (83) permettant le passage d'ions à travers celle-ci, ladite enveloppe présentant une première ouverture (100) pour alimenter la chambre d'un électrolyte et une deuxième ouverture (101) pour évacuer de la chambre de l'électrolyte de manière à créer un flot ascendant de l'électrolyte, ladite enveloppe étant munie de lamelles ou ailettes ou chicanes (113, 102, 171) dirigeant le flot d'électrolyte dans la chambre (78) de manière à assurer une vitesse d'au moins 0,01 m/s, de préférence 0,1 m/s de l'électrolyte au voisinage de l'électrode, la membrane étant agencée entre l'anode et la bande de métal à revêtir et formant une séparation entre l'espace cathodique de la cellule et la chambre anodique définie par l'enveloppe de l'anode, et dans lequel on crée un premier circuit d'électrolyte dans la chambre et un deuxième circuit d'électrolyte dans l'espace cathodique, la membrane empêchant le transfert de gaz engendrés à l'anode dans le deuxième circuit d'électrolyte et le transfert de sels des métaux de revêtement de l'espace cathodique vers le premier circuit.

11. Procédé de revêtement électrolytique de bandes de métaux selon la revendication 9 ou 10 par du fer, des composés du fer ou des alliages contenant du fer, caractérisé en ce que l'on dispose à chaque fois une membrane échangeuse d'anions entre l'anode et la bande de métal à revêtir, membrane tolérante, lors de l'emploi d'un électrolyte sulfurique, enrichi en sulfate de fer et de zinc dans l'espace cathodique, le transport de charge exclusivement par le transfert d'ions SO_4^{--} dans la chambre anodique et empêchant le transfert de sels de métaux, en sorte que l'électrolyte dépourvu de métal et constitué d'eau et d'acide sulfurique de la chambre anodique est enrichi complémentirement en acide sulfurique, où l'oxygène engendré à l'anode insoluble est évacué de la chambre anodique et le transfert d'oxygène dans l'espace cathodique est empêché par la membrane échangeuse d'anions.

12. Procédé de revêtement électrolytique de bandes de métaux selon la revendication 9 ou 10 par du fer, des composés du fer ou des alliages contenant du fer, caractérisé en ce qu'une membrane échangeuse d'anions est à chaque fois agencée entre l'anode et la bande de métal à revêtir, membrane qui, lors de l'utilisation d'un électrolyte chloruré, enrichi en chlorure de fer ou de zinc dans l'espace cathodique, permet le transfert de chlore dans la chambre anodique mais empêche le transfert de sels de métaux, en sorte que l'électrolyte qui se compose d'eau et d'acide chlorhydrique dans la chambre anodique n'est pas enrichi en sels de métaux, où le chlorure transféré au premier circuit d'électrolyte dépourvu de métal de la chambre anodique est évacué et le transfert du chlore dans l'espace cathodique est empêché par la membrane échangeuse d'anions.

13. Procédé de revêtement électrolytique de bandes de métaux selon la revendication 9 ou 10 par du fer, des composés du fer ou des alliages contenant du fer, caractérisé en ce qu'une membrane échangeuse de cations est à chaque fois agencée entre l'anode et la bande de métal à revêtir, membrane qui, lors de l'emploi d'un électrolyte sulfurique, enrichi en sulfate de fer et de zinc dans l'espace cathodique, empêche le transfert d'acides et de sels de l'espace cathodique dans la chambre anodique et permet le transport de charge par le transfert d'ions hydrogène de la chambre anodique dans l'espace cathodique, où l'oxygène séparé à l'anode est évacué de l'électrolyte sulfurique et dépourvu de fer dans la chambre anodique et le transfert de l'oxygène dans l'espace cathodique est empêché par la membrane échangeuse de cations.

14. Procédé de revêtement électrolytique de bandes de métaux selon la revendication 9 ou 10 par du fer, des composés du fer ou des alliages contenant du fer, caractérisé en ce qu'une membrane échangeuse de cations est à chaque fois agencée entre l'anode et la bande de métal à revêtir, membrane qui, lors de l'utilisation d'un électrolyte chloré, enrichi en chlorure de fer et de zinc, dans l'enceinte cathodique, empêche le transfert d'acides et de sels de l'espace cathodique dans la chambre anodique et permet le transport de charge par le transfert d'ions hydrogène de la chambre anodique dans l'espace cathodique, où les gaz séparés à l'anode sont évacués de la chambre anodique avec l'électrolyte dépourvu de fer et contenant de l'acide chlorhydrique et le transfert des gaz séparés dans l'espace cathodique est empêché par la membrane échangeuse de cations.

15. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'en vue du remplacement du

fer déposé sur la bande de métal, on ajoute du fer élémentaire à l'électrolyte que l'on fait passer à travers l'espace cathodique en une proportion correspondant à la proportion déposée.

5 16. Procédé suivant la revendication 11 ou 13, caractérisé en ce que l'on envoie la partie excédentaire qui se forme de l'électrolyte de nature identique à celui du circuit anodique au circuit d'électrolyte cathodique par l'intermédiaire d'une station de dissolution.

10 17. Installation pour traiter en continu une bande d'acier dans une cellule électrolytique, ladite cellule comprenant au moins une électrode suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour la mise en oeuvre d'un procédé suivant la revendication 9 ou suivant la revendication 9 combinée à l'une des revendications 11 à 16.

15 18. Installation pour traiter en continu une bande d'acier dans une cellule électrolytique, ladite cellule comprenant au moins une électrode placée dans une enveloppe définissant une chambre et dont une paroi est formée d'une membrane (83) permettant le passage d'ions à travers celle-ci, ladite enveloppe présentant une première ouverture (100) pour alimenter la chambre d'un électrolyte et une deuxième ouverture (101) pour évacuer de la chambre de l'électrolyte de manière à créer un flot ascendant de l'électrolyte, ladite enveloppe étant munie de lamelles ou ailettes ou chicanes (113, 102, 171) dirigeant le flot d'électrolyte dans la chambre (78) de manière à assurer une vitesse d'au moins 0,01 m/s, de préférence 0,1 m/s de l'électrolyte au voisinage de l'électrode, pour la mise en oeuvre d'un procédé suivant la revendication 10 ou suivant la revendication 10 combinée à l'une des revendications 11 à 16.

20 19. Procédé pour éliminer électrolytiquement une couche de métal ou d'alliage de métaux présente sur une bande, en particulier une bande d'acier, telle qu'une bande d'acier galvanisé,

25 * dans lequel on recycle entre une cathode insoluble et la bande de métal anodique un électrolyte,

30 * dans lequel on utilise en tant que cathode une électrode suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8 de manière à ce que la membrane, en particulier une membrane anionique, soit agencée entre la cathode et la bande, ladite membrane formant une séparation entre l'espace anodique de la cellule et la chambre cathodique définie par l'enveloppe de la cathode, et

35 * dans lequel on crée un premier circuit d'électrolyte (e2) dans la chambre et un deuxième circuit d'électrolyte (e1) dans l'espace anodique, la membrane empêchant le transfert de gaz engendrés à la cathode dans le deuxième circuit d'électrolyte (e1) et le transfert de sels des métaux de la couche de l'espace anodique vers le premier circuit d'électrolyte (e2).

40 20. Procédé pour éliminer électrolytiquement une couche de métal ou d'alliage de métaux présente sur une bande, en particulier une bande d'acier, telle qu'une bande d'acier galvanisé,

45 * dans lequel on recycle entre une cathode insoluble et la bande de métal anodique un électrolyte,

50 * dans lequel on utilise en tant que cathode une électrode placée dans une enveloppe définissant une chambre et dont une paroi est formée d'une membrane (83) permettant le passage d'ions à travers celle-ci, ladite enveloppe présentant une première ouverture (100) pour alimenter la chambre d'un électrolyte et une deuxième ouverture (101) pour évacuer de la chambre de l'électrolyte de manière à créer un flot ascendant de l'électrolyte, ladite enveloppe étant munie de lamelles ou ailettes ou chicanes (113, 102, 171) dirigeant le flot d'électrolyte dans la chambre (78) de manière à assurer une vitesse d'au moins 0,01 m/s, de préférence 0,1 m/s de l'électrolyte au voisinage de l'électrode, la membrane, en particulier une membrane anionique, étant agencée entre la cathode et la bande, ladite membrane formant une séparation entre l'espace anodique de la cellule et la chambre cathodique définie par l'enveloppe de la cathode, et

55 * dans lequel on crée un premier circuit d'électrolyte (e2) dans la chambre et un deuxième circuit d'électrolyte (e1) dans l'espace anodique, la membrane empêchant le transfert de gaz engendrés à la cathode dans le deuxième circuit d'électrolyte (e1) et le transfert de sels des métaux de la couche de l'espace anodique vers le premier circuit d'électrolyte (e2).

21. Procédé suivant la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce qu'on utilise une membrane anionique, ladite membrane permettant, lors de l'emploi d'un électrolyte sulfurique pour le premier circuit d'électrolyte (e2), le transport

de charge exclusivement par le transfert d'ions SO_4^{--} hors de la chambre et empêchant le transfert de sels de métaux, l'hydrogène engendré à la cathode étant évacué de la chambre, la membrane empêchant le transfert dudit hydrogène vers l'espace anodique de la cellule.

- 5 **22.** Procédé suivant la revendication 21, caractérisé en ce que l'électrolyte du premier circuit (e2), c'est-à-dire l'électrolyte circulant dans la chambre de la cathode, contient de 50 à 100 g/l de Na_2SO_4 et a un pH compris entre 1,5 et 2.
- 10 **23.** Procédé suivant la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce qu'on assure une vitesse d'écoulement de l'électrolyte secondaire d'au moins 0,1 m/s.
- 15 **24.** Procédé suivant l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisé en ce qu'on soumet la partie supérieure de la chambre à une aspiration de gaz.
- 20 **25.** Procédé suivant la revendication 24, caractérisé en ce qu'on crée un vide dans la partie supérieure de la chambre, ce vide étant tel que la pression dans la partie supérieure de la chambre est inférieure à 0.75 x la pression atmosphérique.
- 25 **26.** Installation pour traiter en continu une bande d'acier dans une cellule électrolytique, ladite cellule comprenant au moins une électrode suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour la mise en oeuvre d'un procédé suivant la revendication 19 ou suivant la revendication 19 combinée à l'une des revendications 21 à 25.
- 30 **27.** Installation pour traiter en continu une bande d'acier dans une cellule électrolytique, ladite cellule comprenant au moins une électrode placée dans une enveloppe définissant une chambre et dont une paroi est formée d'une membrane (83) permettant le passage d'ions à travers celle-ci, ladite enveloppe présentant une première ouverture (100) pour alimenter la chambre d'un électrolyte et une deuxième ouverture (101) pour évacuer de la chambre de l'électrolyte de manière à créer un flot ascendant de l'électrolyte, ladite enveloppe étant munie de lamelles ou ailettes ou chicanes (113, 102, 171) dirigeant le flot d'électrolyte dans la chambre (78) de manière à assurer une vitesse d'au moins 0,01 m/s, de préférence 0,1 m/s de l'électrolyte au voisinage de l'électrode, pour la mise en oeuvre d'un procédé suivant la revendication 20 ou suivant la revendication 20 combinée à l'une des revendications 21 à 25.
- 35 **28.** Installation pour traiter en continu une bande d'acier dans une cellule électrolytique, ladite cellule comprenant au moins une électrode suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour la mise en oeuvre d'un procédé suivant la revendication 9 ou suivant la revendication 9 combinée à l'une des revendications 11 à 16 ou suivant la revendication 19 ou suivant la revendication 19 combinée à l'une des revendications 21 à 25, ladite installation comprenant deux cellules électrolytiques (1,50;600,601) munies d'une électrode suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, les chambres desdites électrodes étant montées dans un même circuit pour la circulation de l'électrolyte secondaire.
- 40 **29.** Installation pour traiter en continu une bande d'acier dans une cellule électrolytique pour la mise en oeuvre d'un procédé suivant la revendication 10 ou suivant la revendication 10 combinée à l'une des revendications 11 à 16 ou suivant la revendication 20 ou suivant la revendication 20 combinée à l'une des revendications 21 à 25, ladite installation comprenant deux cellules électrolytiques (1,50;600,601) munies chacune d'une électrode placée dans une enveloppe définissant une chambre et dont une paroi est formée d'une membrane (83) permettant le passage d'ions à travers celle-ci, ladite enveloppe présentant une première ouverture (100) pour alimenter la chambre d'un électrolyte et une deuxième ouverture (101) pour évacuer de la chambre de l'électrolyte de manière à créer un flot ascendant de l'électrolyte, ladite enveloppe étant munie de lamelles ou ailettes ou chicanes (113,102,171) dirigeant le flot d'électrolyte dans la chambre (78) de manière à assurer une vitesse d'au moins 0,01 m/s, de préférence 0,1 m/s de l'électrolyte au voisinage de l'électrode, les chambres desdites électrodes étant montées dans un même circuit pour la circulation de l'électrolyte secondaire.
- 45 **30.** Installation suivant la revendication 28 ou 29, caractérisée en ce que le circuit d'électrolyte est tel que l'électrolyte sortant de la chambre d'une électrode d'une première cellule (1) est envoyé, éventuellement après traitement (531), dans la chambre d'une électrode d'une deuxième cellule (50) et que de l'électrolyte sortant de la chambre d'une électrode de la deuxième cellule (50) est envoyé, éventuellement après traitement, dans la chambre d'une électrode de la première cellule.
- 50 **31.** Installation suivant la revendication 28 ou 29, caractérisée en ce que l'électrode (53) est placée dans une enveloppe

dont la paroi tournée vers la bande (3) est une membrane, ladite enveloppe étant reliée à un dispositif de circulation de l'électrolyte dans l'enveloppe et à un système d'aspiration pour éliminer des gaz produits dans l'enveloppe.

32. Installation suivant la revendication 28 ou 29 pour préparer en continu une bande d'acier munie d'une couche déposée électrolytiquement, cette installation comprenant successivement une première unité, de préférence une cellule électrolytique (11), pour déposer sur les deux faces de la bande d'acier une première couche de Zn ou d'un alliage de Zn, une deuxième cellule électrolytique (1) pour déposer sur une face (2) de la bande d'acier (3) une couche de Zn-Ni et une unité pour éliminer électrolytiquement le Ni éventuellement déposé sur la première couche de Zn ou d'alliage de Zn de l'autre face (4) de la bande (3), selon un procédé suivant l'une quelconque des revendications 19 à 25, dans laquelle l'unité pour éliminer le Ni éventuellement déposé sur la première couche de Zn ou d'alliage de Zn est une cellule d'électrolyse (50) comprenant une électrode (53) placée dans une enveloppe dont une paroi est formée d'une membrane (77).
33. Installation suivant la revendication 32, caractérisée en ce qu'elle comprend un premier réservoir (54) pour l'alimentation en électrolyte de la cellule électrolytique (1) pour le dépôt d'une couche de Zn-Ni, un deuxième réservoir (55) pour récolter l'électrolyte sortant de la cellule électrolytique (1) pour le dépôt d'une couche de Zn-Ni, un troisième réservoir (56) pour l'alimentation en électrolyte de la cellule (50) pour éliminer le Ni éventuellement déposé sur la première couche de Zn ou d'alliage de Zn et un quatrième réservoir (57) pour récupérer l'électrolyte sortant de la cellule (50) pour éliminer le Ni éventuellement déposé sur la première couche de Zn ou d'alliage de Zn, tandis que le quatrième réservoir (57) est relié au premier réservoir (54), de sorte que l'électrolyte enrichi sortant de la cellule (50) pour éliminer le Ni éventuellement déposé sur la première couche de Zn ou d'alliage de Zn, est envoyé dans la cellule d'électrolyse (1).
34. Installation suivant la revendication 33, caractérisée en ce qu'un filtre (72) est monté entre la cellule (50) pour éliminer le Ni éventuellement déposé sur la première couche de Zn ou d'alliage et le quatrième réservoir (57).
35. Installation suivant la revendication 33 ou 34, caractérisée en ce que le deuxième réservoir (55) et/ou le quatrième réservoir (57) est relié à une installation (64) d'enrichissement de l'électrolyte en Zn et Ni, cette installation envoyant l'électrolyte enrichi vers le premier réservoir (54).
36. Installation suivant la revendication 35, caractérisée en ce qu'elle comprend une unité (67) de stockage et/ou de préparation d'électrolyte secondaire pauvre ou sans Zn et Ni, cette unité (67) comprenant un réservoir (68) d'électrolyte secondaire relié à l'enveloppe entourant la cathode (53) par un conduit d'alimentation et par un conduit d'évacuation d'électrolyte, ce réservoir (68) étant également relié par un conduit au troisième réservoir (56) pour alimenter éventuellement celui-ci en électrolyte frais.

Claims

1. Electrode for electrolytic cell, said electrode being located within an enclosure defining a chamber (78), a wall of said enclosure consists of a membrane (83) allowing the passage of ions therethrough, said enclosure having a first opening (100) for feeding the chamber with an electrolyte and a second opening (101) for removing electrolyte from the chamber, said enclosure being provided with means defining vertical channels (112) intended to direct the upward flow of electrolyte with a velocity of at least 0.01 m/s, characterised in that the enclosure is provided with a series of vertical fins (111) extending between a lower end and an upper end, whereby the enclosure comprises an opening for feeding the chamber defined by the enclosure with electrolyte at the lower end of the fins (111), and an opening adjacent the upper end of the fins for removing electrolyte from the chamber, and whereby the fins act as electrodes and form distinct channels (112) between them, one wall of said channels being formed by a treillis or porous web (84) bearing the ion-exchange membrane (83), and whereby the fins (111) have a height (h) between 5 and 10 mm, while the distance separating two adjacent fins is between 5 and 10 mm.
2. Electrode according to claim 1, characterised in that the fins (111) are parallel, the height (h) of said fins being greater than the distance separating two adjacent fins.
3. Electrode according to claim 1 or 2, characterised in that it comprises an electrolyte delivery conduit and an evacuation conduit, whereby for each channel (112) defined between two adjacent fins (111), a distinct electrically insulated channel (154, 141) extends from the delivery conduit (130) up to the said channel (112) defined between the said two fins (111), and whereby for each channel (112) defined between two adjacent fins (111), a distinct,

electrically insulated channel extends from the said channel defined between the said two fins up to the evacuation conduit.

4. Electrode according to anyone of claims 1 to 3, characterised in that the porous web or treillis presents, on its face adjacent to the membrane (84), a layer (87) also acting as an electrode.

5. Electrode according to anyone of claims 1 to 4, characterised in that said porous web or treillis (84) is provided with an insulating layer (88) on its face adjacent to the membrane.

6. Electrode according to anyone of claims 1 to 5 for the electrolytic treatment of a steel strip in movement with respect to the electrode, characterised in that the membrane (83) rests on a treillis and is covered by a porous protective layer (85), the treillis being directed towards the chamber defined by the enclosure, whereas the porous layer is directed towards the steel strip in movement.

7. Electrode according to claim 3, characterised in that the channel which extends from the delivery channel up to a channel defined between two fins (111) is arranged so as to direct the electrolyte towards the membrane (83) before passing into the said channel (112) defined between the two fins (111).

8. Electrode according to claim 1, characterised in that it comprises :

(a) a first series of vertical fins (111) presenting a lower end and an upper end, said first series of fins being situated in an enclosure defining a first chamber (137), a vertical wall of said chamber being formed by a membrane (83) through which ions pass, said enclosure presenting an opening for feeding the chamber at the lower end of the fins (111) and an opening for removing electrolyte from the chamber at the upper end of the fins (111), said fins acting as electrodes and defining between them distinct channels (112), a wall of said channels being formed by a porous web or a treillis (84) bearing the membrane, said fins (111) having a height (h) between 5 and 10 mm and being spaced one from the other by a distance between 5 and 10 mm ;

(b) a second series of vertical fins (111) presenting a lower end and an upper end, said second series of fins being situated in an enclosure defining a second chamber (138), a vertical wall of said chamber being formed by a membrane (83) through which ions pass, said enclosure presenting an opening for feeding the chamber at the lower end of the fins (111) and an opening for removing electrolyte from the chamber at the upper end of the fins (111), said fins acting as electrodes and defining between them distinct channels (112), a wall of said channels being formed by a porous web or a treillis (84) bearing the membrane, said fins (111) having a height (h) between 5 and 10 mm and being spaced one from the other by a distance between 5 and 10 mm ;

(c) an intermediate cross-member (144) situated between said chambers, said cross-member presenting channels or passages (146) for delivering the electrolyte leaving a channel defined between two fins of the first series into a channel defined between two fins of the second series ; and

(d) a beading (181) in synthetic material extending between the said chambers, beyond the vertical plane in which the membranes (83) lie and vertically beyond the enclosures.

9. Process for the electrolytic plating of metal strips, preferably of galvanized steel strips with metals or metal alloys, in which an electrolyte containing salt(s) of plating metal(s) or of plating metal alloys is recycled between the cathodic metal strip to be plated and the insoluble anode, in which an electrode according to anyone of the claims 1 to 8 is used as anode so that the membrane is arranged between the anode and the metal strip to be plated, the said membrane forming separation between the cathodic space of the cell and the anode chamber defined by the enclosure of the anode, and in which a first electrolyte circuit in the chamber and a second circuit of electrolyte in the cathodic space are created, the membrane preventing the passage of gases formed at the anode into the second circuit of electrolyte and the passage of salt(s) of plating metal(s) from the cathodic space into the first circuit.

10. Process for the electrochemical plating of metal strips, preferably of galvanized steel strips with metals or metal alloys, in which an electrolyte containing salt(s) of plating metal(s) or of plating metal alloys is recycled between the cathodic metal strip to be plated and the insoluble anode, in which an electrode is located within an enclosure defining a chamber, a wall of said enclosure consisting of a membrane (83) allowing the passage of ions there-through, said enclosure having a first opening (100) for feeding the chamber with an electrolyte and a second opening (101) for removing electrolyte from the chamber, so as to create an upward current of electrolyte, the enclosure being provided with thin strips or fins or baffles (113, 102, 171) conducting the flow of electrolyte in the chamber (78), so as to ensure a velocity of the electrolyte in the vicinity of the electrode of at least 0.01 m/s, preferably of 0.1 m/s, said electrode being used as anode so that the membrane is arranged between the anode

and the metal strip to be plated, the said membrane forming separation between the cathodic space of the cell and the anode chamber defined by the enclosure of the anode, and in which a first electrolyte circuit in the chamber and a second circuit of electrolyte in the cathodic space are created, the membrane preventing the passage of gases formed at the anode into the second circuit of electrolyte and the passage of salt(s) of plating metal(s) from the cathodic space into the first circuit.

11. Process for the electrolytic plating or metal strips according to claim 9 or 10, with iron, iron compounds or alloys containing iron, characterized in that an anion exchange membrane is arranged between the anode and the metal strip to be plated, membrane allowing, when using a sulfuric electrolyte enriched in iron and zinc sulfate in the cathodic space, the transfer of charge only be the transfer of S_4^{2-} ions into the anode chamber and preventing the passage of the metal salt(s), so that the electrolyte devoid of metal(s) and consisting of water and sulfuric acid or the anode chamber is supplementary enriched in sulfuric acid, while the oxygen formed at the insoluble anode is discharged from the anode chamber and the passage of oxygen into the cathodic space is prevented by means of the anion exchange membrane.
12. Process for the electrolytic plating of metal strips according to claim 9 or 10 with iron, iron compounds or alloys containing iron, characterized in that an anion exchange membrane is each time arranged between the anode and the metal strip to be plated, membrane which, when using a chloride electrolyte enriched in iron or zinc chloride in the cathodic space, allows the passage of chlorine in the anode chamber but prevents the passage of the metal salt(s), so that the electrolyte which consists of water and chlorhydric acid in the anode chamber is not enriched in metal salt(s), while the chloride transformed into the first electrolyte flow devoid of metal of the anode chamber is removed and the passage of chlorine in the cathodic space is prevented by the anion exchange membrane.
13. Process for the electrolytic plating of metal strips according to claim 9 or 10 with iron, iron compounds or alloys containing iron, characterized in that an anion exchange membrane is each time arranged between the anode and the metal strip to be plated, membrane which, when using a sulfuric electrolyte enriched in iron or zinc sulfate in the cathodic space, prevents the transfer of acids from the cathodic space into the anode chamber and allows the transfer of charge by the transfer of hydrogen ions from the anode chamber into the cathodic space, while the oxygen formed at the anode is removed from the sulfuric electrolyte devoid of iron of the anode chamber and the passage of oxygen in the cathodic space is prevented by the cation exchange membrane.
14. Process for the electrolytic plating of metal strips according to claim 9 or 10 with iron, iron compounds or alloys containing iron, characterized in that an anion exchange membrane is each time arranged between the anode and the metal strip to be plated, membrane which, when using a chloride electrolyte enriched in iron or zinc chloride in the cathodic space, prevents the passage of acids and salts from the cathodic space into the anode chamber and allows the transfer of charge by the transfer of hydrogen ions from the anode chamber into the cathodic space, while the gases formed at the anode are removed from the anode chamber with the electrolyte devoid or iron containing chlorhydric acid and the passage of gases formed in the cathodic space is prevented by the cation exchange membrane.
15. Process according to anyone of the claims 11 and 14, characterized in that in order to replace the iron deposited on the metal strip, an amount of elemental iron corresponding to the deposited amount is added to the electrolyte which flows through the cathodic space.
16. Process according to claim 11 or 13, characterised in that the part of electrolyte in excess which is formed, the nature of which is similar to that of the anodic circuit, is conveyed to the cathodic electrolyte circuit through a dissolving station.
17. Plant for treating in continu a steel strip in an electrolytic cell, said cell comprising at least one electrode according to anyone of the claim 1 to 8, for the working of a process according to claim 9 or according to claim 9 in combination with anyone of claims 11 to 16.
18. Plant for treating in continu a steel strip in an electrolytic cell, said cell comprising at least one electrode located within an enclosure defining a chamber, a wall of said enclosure consisting of a membrane (83) allowing the passage of ions therethrough, said enclosure having a first opening (100) for feeding the chamber with an electrolyte and a second opening (101) for removing electrolyte from the chamber, so as to create an upward current of electrolyte, the enclosure being provided with thin strips or fins or baffles (113, 102, 171) conducting the flow of electrolyte in the chamber (78), so as to ensure a velocity of the electrolyte in the vicinity of the electrode of at

least 0.01 m/s, preferably of 0.1 m/s, for the working of a process according to claim 10 or according to claim 10 in combination with anyone of claims 11 to 16.

5 19. Process for the electrolytic removal of a layer of metal or alloy of metals located on a strip, especially on a steel strip, such as a galvanized steel strip,

- in which an electrolyte is recycled between an insoluble cathode and the anodic metal strip,
- in which an electrode according to anyone of the claims 1 to 8 is used as cathode so that the membrane, especially an anionic membrane, is arranged between the cathode and the strip, the said membrane forming a separation between the anodic space of the cell and the cathodic chamber defined by the enclosure of the cathode, and
- in which a first circuit of the electrolyte (22) in the chamber and a second circuit of electrolyte (21) in the anodic space are created, the membrane preventing the passage of gases formed at the cathode into the second circuit of electrolyte (C1) and the passage of salt(s) of metal(s) of the layer from the anodic space toward the first circuit of electrolyte (C2).

20. Process for the electrolytic removal of a layer of metal or alloy of metals located on a strip, especially on a steel strip, such as a galvanized steel strip,

- in which an electrolyte is recycled between an insoluble cathode and the anodic metal strip,
- in which an electrode located within an enclosure defining a chamber, a wall of said enclosure consists of a membrane (83) allowing the passage of ions therethrough, said enclosure having a first opening (100) for feeding the chamber with an electrolyte and a second opening (101) for removing electrolyte from the chamber, so as to create an upward current of electrolyte, the enclosure being provided with thin strips or fins or baffles (113, 102, 171) conducting the flow of electrolyte in the chamber (78), so as to ensure a velocity of the electrolyte in the vicinity of the electrode of at least 0.01 m/s, preferably of 0.1 m/s, said electrode being used as cathode so that the membrane, especially an anionic membrane, is arranged between the cathode and the strip, the said membrane forming a separation between the anodic space of the cell and the cathodic chamber defined by the enclosure of the cathode, and
- in which a first circuit of electrolyte (22) in the chamber and a second circuit of electrolyte (21) in the anodic space are created, the membrane preventing the passage of gases formed at the cathode into the second circuit of electrolyte (C1) and the passage of salt(s) of metal(s) of the layer from the anodic space towards the first circuit of electrolyte (C2)

21. Process according to claim 19 or 20, characterised in that an anionic membrane is used, the said membrane allowing, when using a sulfuric electrolyte for the first circuit of electrolyte (C2), the transfer of charge only by the passage of S_4^{2-} ions out of the chamber, and preventing the passage of metal salt(s), the hydrogen formed at the cathode is removed from the chamber, the membrane preventing the passage of said hydrogen towards the anodic space of the cell.

22. Process according to claim 21, characterised in that the electrolyte of the first circuit (C2), i.e. the electrolyte flowing in the cathodic chamber, contains from 50 to 100 g/l Na_2SO_4 and has a pH comprised between 1.5 and 2.

23. Process according to claim 19 or 20, characterised in that a velocity of the secondary electrolyte of at least 0.1 m/s is ensured.

24. Process according to anyone of the claims 21 to 23, characterised in that the upper part of the chamber is submitted to a gas suction.

25. Process according to claim 24, characterised in that a vacuum is created at the upper part of the chamber, said vacuum being such that the pressure at the upper part of the chamber is lower to 0.75 x the atmosphere pressure.

26. Plant for treating in continu a steel strip in an electrolytic cell, said cell comprising at least one electrode according to anyone of the claims 1 to 8, for the working of a process according to claim 19 or according to claim 19 in combination to anyone of the claims 21 to 25.

27. Plant for treating in continu a steel strip in an electrolytic cell, said cell comprising at least one electrode within an enclosure located within an enclosure defining a chamber, a wall of said enclosure consists of a membrane (83)

allowing the passage of ions therethrough, said enclosure having a first opening (100) for feeding the chamber with an electrolyte and a second opening (101) for removing electrolyte from the chamber, so as to create an upward current of electrolyte, the enclosure being provided with thin strips or fins or baffles (113, 102, 171) conducting the flow of electrolyte in the chamber (78), so as to ensure a velocity of the electrolyte in the vicinity of the electrode of at least 0.01 m/s, preferably of 0.1 m/s, for the working of a process according to claim 20 or according to claim 20 in combination with anyone of claims 21 to 25.

28. Plant for treating in continu a steel strip in an electrolytic cell, said cell comprising at least one electrode according to anyone of the claims 1 to 8, for the working of a process according to claim 9 or according to claim 9 in combination with anyone of claims 11 to 16 or according to claim 19 or according to claim 19 in combination with anyone of claims 21 to 24, the plant comprising two electrolyte cells (1,50;600.601) provided with an electrode according to anyone of the claims 1 to 8, the chambers of said electrodes being mounted in one and same circuit for the flow of secondary electrolyte.

29. Plant for treating in continu a steel strip in an electrolytic cell for the working of a process according to claim 10 or according to claim 10 in combination with anyone of claims 11 to 16 or according to claim 20 or according to claim 20 in combination with anyone of claims 21 to 25, said plant comprising two electrolyte cells (1,50;600.601) each provided with an electrode located within an enclosure defining a chamber, a wall of said enclosure consists of a membrane (83) allowing the passage of ions therethrough, said enclosure having a first opening (100) for feeding the chamber with an electrolyte and a second opening (101) for removing electrolyte from the chamber, so as to create an upward current of electrolyte, the enclosure being provided with thin strips or fins or baffles (113, 102, 171) conducting the flow of electrolyte in the chamber (78), so as to ensure a velocity of the electrolyte in the vicinity of the electrode of at least 0.01 m/s, preferably of 0.1 m/s, the chambers of said electrodes being mounted in one and same circuit for the flow of secondary electrolyte.

30. Plant according to claim 28 or 29, characterised in that the electrolyte flow is such that the electrolyte flowing out of the chamber of an electrode of a first cell (1) is conveyed, possibly after treatment (531), into the chamber of an electrode of a second cell (50) and in that the electrolyte flowing out of an electrode of the second cell (50) is conveyed, possibly after the treatment, in the chamber of an electrode of the first cell.

31. Plant according to anyone of the claims 29 to 30, characterised in that the electrode (53) is placed in an enclosure, the wall of which directed to the strip (3) is a membrane, the said enclosure being connected to a device for conveying electrolyte in the enclosure and to a suction system for removing gases formed in the enclosure.

32. Plant according to claim 29 for the preparation in continu of a steel strip provided with a layer electrodeposited, said plant comprising successively a first unit, preferably an electrolytic cell (11), for depositing on both faces of the steel strip a first layer of Zn or Zn alloy, a second electrolytic cell (1) for deposition on one face (2) of the steel strip (3) a Zn-Ni layer and a unit for the electrolytic removal of Ni possibly deposited on the first layer of Zn or Zn alloy of the other face (4) of the strip (3), in accordance to a process according to anyone of the claims 22 to 27, in which the unit for removing the Ni possibly deposited on the first layer of Zn or Zn alloy is an electrolytic cell (50) comprising an electrode (53) placed in an enclosure, a wall of which is made of the membrane (77).

33. Plant according to claim 32, characterised in that it comprises a first tank (54) for the supply of electrolyte to the electrolytic cell (1) for the deposit of a Zn-Ni layer, a second tank (55) for collecting the electrolyte flowing out of the electrolytic cell (1) for the deposit of a Zn-Ni layer, a third tank (36) for the supply of electrolyte to the cell (50) for removing the Ni possibly deposited on the first layer of Zn or Zn alloy and a fourth tank (57) for collecting the electrolyte flowing out of the cell (50) for the removal of the Ni possibly deposited on the first layer of Zn or Zn alloy, the fourth tank (57) is linked to the first tank (54) so that the enriched electrolyte flowing out of the cell (50) for the removal of Ni possibly deposited on the first layer of Zn or Zn alloy is conveyed to the electrolysis cell (1).

34. Plant according to claim 33, characterised in that a filter (72) is mounted between the cell (50) for the removal of the Ni possible deposited on the first layer of Zn or Zn alloy and the fourth tank (57).

35. Plant according to claim 33 or 34, characterised in that the second tank (55) and/or the fourth tank (57) is linked to a plant (64) for the enrichment of the electrolyte in Zn and Ni, this plant conveying the enriched electrolyte to the first tank (54).

36. Plant according to claim 34, characterised in that it comprises a unit (67) for stocking and/or preparing secondary

electrolyte which is lean or devoid of Zn and Ni, this unit (67) comprising a tank (68) for secondary electrolyte connected to the enclosure surrounding the cathode (53) by means of a supply pipe and a pipe for removing electrolyte, this tank (8) being also connected to the third tank (56) for possibly supplying it with fresh electrolyte.

5

Patentansprüche

1. Elektrode für eine elektrolytische Zelle, wobei sich diese Elektrode in einer Hülle befindet, die eine Kammer (78) beschreibt, und deren eine Wand aus einer Membran (83) gebildet wird, die den Durchgang von Ionen gestattet, wobei diese Hülle eine erste Öffnung (100) zur Versorgung der Kammer mit einem Elektrolyten und eine zweite Öffnung (101) zur Entfernung des Elektrolyten aus der Kammer aufweist, wobei diese Hülle mit Mitteln, die vertikale Kanäle (110) definieren zum Lenken des aufsteigenden Elektrolytstroms bei einer Geschwindigkeit von mindestens 0,01 m/s, versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Reihe von senkrechten Rippen (111) aufweist, die sich zwischen einem unteren Endstück und einem oberen Endstück ausstrecken, wobei diese Hülle eine Öffnung in der Nähe vom unteren Endstück der Rippen (111) eine Öffnung zur Versorgung der Kammer mit Elektrolyt aufweist, und wobei diese Hülle in der Nähe vom oberen Endstück der Rippen eine Öffnung zur Entfernung des Elektrolyten aus der Kammer aufweist, wobei die Rippen als Elektrode fungieren und die miteinander getrennte Kanäle definieren, wobei eine Wand dieser Kanäle durch ein Gitter oder eine poröse Hülle gebildet ist, der die Ionenaustauschmembran stützt, wobei die Rippe (111) von einer Höhe (h) von 5 bis 10 mm sind und wobei zwei benachbarte Rippen durch einen Abstand zwischen 5 und 10 mm voneinander getrennt sind.
2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rippen (111) miteinander parallel sind, wobei die Höhe (h) dieser Rippen größer ist als der Abstand zwischen zwei benachbarten Rippen.
3. Elektrode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Elektrolytzufuhrleitung und eine Elektrolytabfuhrleitung aufweist, und wobei für jeden zwischen zwei benachbarten Rippen (111) definierten Kanal (112), ein getrennter Kanal (159, 141), daß elektrisch isoliert ist, sich von der Zufuhrleitung (130) bis diesem zwischen zwei benachbarten Rippen definierten Kanal (112) ausstreckt, und wobei für jeden zwischen zwei benachbarten Rippen (111) definierte Kanal (112), ein getrennter Kanal, daß elektrisch isoliert ist, sich von dieser zwischen zwei benachbarten Rippen (111) definierten Kanal (112) bis zu der Abfuhrleitung ausstreckt.
4. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Abdeckung oder das Gitter (83) auf seiner der Membran (84) benachbarten Seite eine Schicht (87) aufweist, die auch als Elektrode fungiert.
5. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese poröse Abdeckung oder dieses Gitter (84) auf seiner der Membran benachbarten Seite mit einer Isolierschicht (88) versehen ist.
6. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 5, für die elektrolytische Behandlung einer Stahlstreifen in Bewegung gegenüber die Elektrode, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran durch ein Gitter gestützt wird und durch eine poröse Schutzabdeckung (85) bedeckt ist, wobei das Gitter zu der von der Hülle beschriebenen Kammer gewendet ist, und wobei die poröse Schutzabdeckung zu der sich bewegenden Stahlstreifen gewendet ist.
7. Elektrode nach Anspruch 1, hierdurch gekennzeichnet, daß der Kanal, der sich ausstreckt von der Anfuhrleitung bis zu einem Kanal definiert zwischen zwei Rippen (111), zum Leiten des Elektrolyts zur Membran (83), vor der Elektrolyt in der Kanal geführt wird, ausgestattet ist.
8. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Elektrode umfaßt :
 - (a) eine erste Reihe von senkrechten Rippen (111), die eines unteren Endstück und eines oberen Endstück aufweisen, wobei diese erste Reihe von Rippen sich in einer Hülle befindet, die eine erste Kammer (137) beschreibt, und deren eine Wand aus einer Membran gebildet wird, die den Durchgang von Ionen gestattet, wobei diese Hülle in der Nähe vom unteren Endstück der Rippen (111) eine Öffnung zur Versorgung der Kammer mit einem Elektrolyten und in der Nähe vom oberen Endstück der Rippen (111) eine Öffnung zur Entfernung des Elektrolyten aus der Kammer aufweist, wobei diese Rippen als Elektrode fungieren und miteinander getrennte Kanäle (112) definieren, wobei eine Wand dieser Kanäle durch eine poröse Hülle oder ein Gitter gebildet ist, die die Membran stützt, wobei die Rippen von einer Höhe (h) von 5 bis 10 mm sind und wobei zwei benachbarte Rippen durch einen Abstand zwischen 5 und 10 mm voneinander getrennt sind ;
 - (b) eine zweite Reihe von senkrechten Rippen (111) die eines unteren Endstück und eines oberen Endstück

aufweisen, wobei diese zweite Reihe von Rippen sich in einer Hülle befindet, die eine zweite Kammer (137) beschreibt, und deren eine Wand aus einer Membran gebildet wird, die den Durchgang von Ionen gestattet, wobei diese Hülle in der Nähe vom unteren Endstück der Rippen (111) eine Öffnung zur Versorgung der Kammer mit einem Elektrolyten und in der Nähe vom oberen Endstück der Rippen (111) eine Öffnung zur Entfernung des Elektrolyten aus der Kammer aufweist, wobei diese Rippen als Elektrode fungieren und miteinander getrennte Kanäle (112) definieren, wobei eine Wand dieser Kanäle durch eine poröse Hülle oder ein Gitter gebildet ist, die die Membran stützt, wobei die Rippen von einer Höhe (h) von 5 bis 10 mm sind und wobei zwei benachbarte Rippen durch einen Abstand zwischen 5 und 10 mm von einander getrennt sind ;
 (c) ein Zwischenquerstück (144), daß sich zwischen den Kammern befindet, wobei das Querstück Kanäle oder Durchgänge (146) zum leiten des Elektrolyts, kommende aus einem Kanal definiert zwischen zwei Rippen der ersten Reihe, in einem Kanal definiert zwischen zwei Rippen der zweiten Reihe ; und
 (d) einer Wulst (181) auf Kunststoff, der sich zwischen den Kammern ausstreckt und der aus der senkrechten Ebene, in der sich die die Membranen erstrecken herausragt, und der senkrecht aus der Hülle herausragt.

9. Verfahren zum elektrolytischen Überziehen von Metallstreifen, vorzugsweise galvanisierten Stahlstreifen, mit Hilfe von Metallen oder Metallegierungen, nach dem man zwischen dem zu überziehenden kathodischen Metallstreifen und der unlöslichen Anode einen mit Salzen der Überzugsmetalle oder Metallegierungen beladenen Elektrolyten im Kreislauf führt, wobei man als Anode eine Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 8 so verwendet, daß sich die Membran zwischen der Anode und dem zu überziehenden Metallstreifen befindet, wobei diese Membran eine Trennung zwischen dem Kathodenraum der Zelle und der von der Anodenhülle beschriebenen Anodenkammer darstellt, und wobei man in der Kammer einen ersten Elektrolytkreis und im Kathodenraum einen zweiten Elektrolytkreis herstellt und die Membran den Transport der an der Anode im zweiten Elektrolytkreis entstehenden Gase und den Transport von Salzen der Überzugsmetalle des Kathodenraums in den ersten Kreis verhindert.

10. Verfahren zum elektrochemischen Überziehen von Metallstreifen, vorzugsweise galvanisierten Stahlstreifen, mit Hilfe von Metallen oder der Überzugsmetallegierungen, nach dem man zwischen dem zu überziehenden kathodischen Metallstreifen und der unlöslichen Anode einen mit Salzen der Überzugsmetalle oder Metallegierungen beladenen Elektrolyten im Kreislauf führt, wobei man als Anode eine Elektrode verwendet, die sich in einer Hülle befindet, die eine Kammer beschreibt, und deren eine Wand aus einer Membran (83) gebildet wird, die den Durchgang von Ionen gestattet, wobei diese Hülle eine erste Öffnung (100) zur Versorgung der Kammer mit einem Elektrolyten und eine zweite Öffnung (101) zur Entfernung des Elektrolyten aus der Kammer aufweist, so daß ein aufsteigender Elektrolytstrom entsteht, wobei die Hülle mit Lamellen, Rippen oder Prallflächen (113, 102, 171) versehen ist, die den Elektrolytstrom in die Kammer (78) leiten, um so eine Elektrolytgeschwindigkeit von mindestens 0,01 m/s, vorzugsweise 0,1 m/s, in der Nähe der Elektrode zu gewährleisten, so daß sich die Membran zwischen der Anode und dem zu überziehenden Metallstreifen befindet, wobei diese Membran eine Trennung zwischen dem Kathodenraum der Zelle und der von der Anodenhülle beschriebenen Anodenkammer darstellt, und wobei man in der Kammer einen ersten Elektrolytkreis und im Kathodenraum einen zweiten Elektrolytkreis herstellt und die Membran den Transport der an der Anode im zweiten Elektrolytkreis entstehenden Gase und den Transport von Salzen der Überzugsmetalle des Kathodenraums in den ersten Kreis verhindert.

11. Verfahren zum elektrolytischen Überziehen von Metallstreifen nach Anspruch 9 oder 10 mit Eisen, Eisenverbindungen oder Eisenlegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man je eine Anionenaustauschermembran zwischen die Anode und den zu überziehenden Metallstreifen einfügt, und zwar eine Membran, die bei Verwendung eines Schwefelsäureelektrolyten, der im Kathodenraum mit Eisen- und Zinksulfat angereichert ist, die Übertragung von Ladung ausschließlich durch den Transport von SO_4^- -Ionen in die Anodenkammer gestattet und den Transport von Metallsalzen verhindert, so daß der metallfreie, aus Wasser und Schwefelsäure bestehende Elektrolyt der Anodenkammer entsprechend mit Schwefelsäure angereichert wird, wobei der an der unlöslichen Anode entstehende Sauerstoff aus der Anodenkammer entfernt und der Transport von Sauerstoff in den Kathodenraum durch die Anionenaustauschermembran verhindert wird.

12. Verfahren zum elektrolytischen Überziehen von Metallstreifen nach Anspruch 9 oder 10 mit Eisen, Eisenverbindungen oder Eisenlegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man je eine Anionenaustauschermembran zwischen die Anode und den zu überziehenden Metallstreifen einfügt, und zwar eine Membran, die bei Verwendung eines Chloridelektrolyten, der im Kathodenraum mit Eisen- oder Zinkchlorid angereichert ist, den Transport von Chlor in die Anodenkammer gestattet, jedoch den Transport von Metallsalzen verhindert, so daß der Elektrolyt, der in der Anodenkammer aus Wasser und Salzsäure besteht, nicht mit Metallsalzen angereichert wird, wobei das in den metallfreien ersten Elektrolytkreis der Anodenkammer transportierte Chlor entfernt und der Transport von Chlor in den Kathodenraum durch die Anionenaustauschermembran verhindert wird.

13. Verfahren zum elektrolytischen Überziehen von Metallstreifen nach Anspruch 9 oder 10 mit Eisen, Eisenverbindungen oder Eisenlegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man je eine Kationenaustauschermembran zwischen die Anode und den zu überziehenden Metallstreifen einfügt, und zwar eine Membran, die bei Verwendung eines im Kathodenraum mit Eisen- und Zinksulfat angereicherten Schwefelsäureelektrolyten den Transport von Säuren und Salzen vom Kathodenraum in die Anodenkammer verhindert und die Übertragung von Ladung durch den Transport von Wasserstoffionen aus der Anodenkammer in den Kathodenraum gestattet, wobei der an der Anode abgeschiedene Sauerstoff aus dem eisenfreien Schwefelsäureelektrolyten in der Anodenkammer entfernt und der Transport von Sauerstoff in den Kathodenraum durch die Kationenaustauschermembran verhindert wird.
14. Verfahren zum elektrolytischen Überziehen von Metallstreifen nach Anspruch 9 oder 10 mit Eisen, Eisenverbindungen oder Eisenlegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man je eine Kationenaustauschermembran zwischen die Anode und den zu überziehenden Metallstreifen einfügt, und zwar eine Membran, die bei Verwendung eines mit Eisen- und Zinkchlorid angereicherten Chloridelektrolyten im Kathodenraum den Transport von Säuren und Salzen vom Kathodenraum in die Anodenkammer verhindert und die Übertragung von Ladung durch den Transport von Wasserstoffionen aus der Anodenkammer in den Kathodenraum gestattet, wobei die an der Anode abgeschiedenen Gase aus der Anodenkammer mit dem eisenfreien salzsäurehaltigen Elektrolyten entfernt werden und der Transport von den im Kathodenraum abgeschiedenen Gasen durch die Kationenaustauschermembran verhindert wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Ersatz des auf dem Metallstreifen abgeschiedenen Eisens dem Elektrolyten elementares Eisen zufügt und ihn proportional zum abgeschiedenen Anteil durch den Kathodenraum wandern läßt.
16. Verfahren nach Anspruch 11 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß man den Überschuß, der sich aus dem mit dem des Anodenkreislaufs identischen Elektrolyten bildet, über eine Lösungszwischenstation dem Kathodenelektrolytkreislauf zuführt.
17. Anlage zum kontinuierlichen Behandeln eines Stahlstreifens in einer elektrolytischen Zelle, wobei diese Zelle mindestens eine Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 9 oder nach Anspruch 9 kombiniert mit einem der Ansprüche 11 bis 16 umfaßt.
18. Anlage zum kontinuierlichen Behandeln eines Stahlstreifens in einer elektrolytischen Zelle, wobei diese Zelle mindestens eine Elektrode umfaßt, die sich in einer Hülle befindet, die eine Kammer beschreibt, und deren eine Wand aus einer Membran (83) gebildet wird, die den Durchgang von Ionen gestattet, wobei diese Hülle eine erste Öffnung (100) zur Versorgung der Kammer mit einem Elektrolyten und eine zweite Öffnung (101) zur Entfernung des Elektrolyten aus der Kammer aufweist, so daß ein aufsteigender Elektrolytstrom entsteht, wobei die Hülle mit Lamellen, Rippen oder Prallflächen (113, 102, 171) versehen ist, die den Elektrolytstrom in die Kammer (78) leiten, um so eine Elektrolytgeschwindigkeit von mindestens 0,01 m/s, vorzugsweise 0,1 m/s, in der Nähe der Elektrode zu gewährleisten, zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 10 oder nach Anspruch 10 kombiniert mit einem der Ansprüche 11 bis 16.
19. Verfahren zur elektrolytischen Entfernung einer auf einem Streifen, insbesondere einem Stahlstreifen, wie z.B. einem Streifen aus galvanisiertem Stahl, befindlichen Metall- oder Metallegierungsschicht,
 - bei dem man einen Elektrolyten zwischen einer unlöslichen Kathode und dem Metallstreifen als Anode im Kreislauf führt,
 - bei dem man als Kathode eine Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 8 so verwendet, daß die Membran, insbesondere eine Anionenmembran, zwischen der Kathode und dem Streifen angeordnet wird, wobei diese Membran eine Trennung zwischen dem Anodenraum der Zelle und der durch die Kathodenhülle gebildeten Kathodenkammer bildet, und
 - bei dem man in der Kammer einen ersten Elektrolytkreislauf (c2) und im Kathodenraum einen zweiten Elektrolytkreislauf (c1) herstellt, wobei die Membran den Transport von an der Kathode gebildeten Gasen in den zweiten Elektrolytkreislauf (c1) und den Transport von Metallsalzen der Schicht vom Anodenraum zum ersten Elektrolytkreislauf (c2) verhindert.
20. Verfahren zur elektrolytischen Entfernung einer auf einem Streifen, insbesondere einem Stahlstreifen, wie z.B. einem Streifen aus galvanisiertem Stahl, befindlichen Metall- oder Metallegierungsschicht,

- bei dem man einen Elektrolyten zwischen einer unlöslichen Kathode und dem Metallstreifen als Anode im Kreislauf führt,
- bei dem man als Kathode eine Elektrode verwendet, die sich in einer Hülle befindet, die eine Kammer beschreibt, und deren eine Wand aus einer Membran (83) gebildet wird, die den Durchgang von Ionen gestattet, wobei diese Hülle eine erste Öffnung (100) zur Versorgung der Kammer mit einem Elektrolyten und eine zweite Öffnung (101) zur Entfernung des Elektrolyten aus der Kammer aufweist, so daß ein aufsteigender Elektrolytstrom entsteht, wobei die Hülle mit Lamellen, Rippen oder Prallflächen (113, 102, 171) versehen ist, die den Elektrolytstrom in die Kammer (78) leiten, um so eine Elektrolytgeschwindigkeit von mindestens 0,01 m/s, vorzugsweise 0,1 m/s, in der Nähe der Elektrode zu gewährleisten, so daß die Membran, insbesondere eine Anionenmembran, zwischen der Kathode und dem Streifen angeordnet wird, wobei diese Membran eine Trennung zwischen dem Anodenraum der Zelle und der durch die Kathodenhülle gebildeten Kathodenkammer bildet, und bei dem man in der Kammer einen ersten Elektrolytkreislauf (c2) und im Kathodenraum einen zweiten Elektrolytkreislauf (c1) herstellt, wobei die Membran den Transport von an der Kathode gebildeten Gasen in den zweiten Elektrolytkreislauf (c1) und den Transport von Metallsalzen der Schicht vom Anodenraum zum ersten Elektrolytkreislauf (c2) verhindert.

21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Anionenmembran verwendet, die bei Verwendung eines Schwefelsäureelektrolyten für den ersten Elektrolytkreislauf (c2) die Übertragung von Ladung ausschließlich durch den Transport von SO_4^{2-} -Ionen aus der Kammer gestattet und den Transport von Metallsalzen verhindert, wobei der an der Kathode entstehende Wasserstoff aus der Kammer entfernt wird und wobei die Membran den Transport dieses Wasserstoffs zum Anodenraum der Zelle verhindert.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt des ersten Kreislaufs (c2), d.h. der in der Kathodenkammer umlaufende Elektrolyt, 50 bis 100 g/l Na_2SO_4 enthält und einen pH-Wert zwischen 1,5 und 2 aufweist.

23. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Fließgeschwindigkeit des zweiten Elektrolyts von mindestens 0,1 m/s gewährleistet.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß man den oberen Teil der Kammer begast.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß man im oberen Teil der Kammer einen Unterdruck herstellt, der so bemessen ist, daß der Druck im oberen Teil der Kammer weniger als das 0,75fache des atmosphärischen Drucks beträgt.

26. Anlage zur kontinuierlichen Behandlung eines Stahlstreifens in einer elektrolytischen Zelle, die zumindest eine Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 19 oder nach Anspruch 19 kombiniert mit einem der Ansprüche 21 bis 25 umfaßt.

27. Anlage zur kontinuierlichen Behandlung eines Stahlstreifens in einer elektrolytischen Zelle, die zumindest eine Elektrode umfaßt, die sich in einer Hülle befindet, die eine Kammer beschreibt, und deren eine Wand aus einer Membran (83) gebildet wird, die den Durchgang von Ionen gestattet, wobei diese Hülle eine erste Öffnung (100) zur Versorgung der Kammer mit einem Elektrolyten und eine zweite Öffnung (101) zur Entfernung des Elektrolyten aus der Kammer aufweist, so daß ein aufsteigender Elektrolytstrom entsteht, wobei die Hülle mit Lamellen, Rippen oder Prallflächen (113, 102, 171) versehen ist, die den Elektrolytstrom in die Kammer (78) leiten, um so eine Elektrolytgeschwindigkeit von mindestens 0,01 m/s, vorzugsweise 0,1 m/s, in der Nähe der Elektrode zu gewährleisten, zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 20 oder nach Anspruch 20 kombiniert mit einem der Ansprüche 21 bis 25.

28. Anlage zur kontinuierlichen Behandlung eines Stahlstreifens in einer elektrolytischen Zelle, die mindestens eine Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 9 oder nach Anspruch 9 kombiniert mit einem der Ansprüche 11 bis 16 oder nach Anspruch 19, oder nach Anspruch 19 kombiniert mit einem der Ansprüche 21 bis 25, umfaßt, wobei diese Anlage über zwei mit einer Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 16 ausgestatteten elektrolytischen Zellen (1, 50; 600, 601) verfügt und die Kammern dieser Elektroden in den gleichen Kreislauf zur Umwälzung des sekundären Elektrolyten eingebaut sind.

29. Anlage zur kontinuierlichen Behandlung eines Stahlstreifens in einer elektrolytischen Zelle zur Durchführung eines

Verfahrens nach Anspruch 10 oder nach Anspruch 10 kombiniert mit einem der Ansprüche 11 bis 16 oder nach Anspruch 20 oder nach Anspruch 20 kombiniert mit einem der Ansprüche 21 bis 25, wobei diese Anlagen über zwei mit einer Elektrode ausgestatteten elektrolytischen Zellen (1, 50, 600, 601) verfügt, wobei sich jede dieser Elektroden in einer Hülle befindet, die eine Kammer beschreibt, und deren eine Wand aus einer Membran (83) gebildet wird, die den Durchgang von Ionen gestattet, wobei diese Hülle eine erste Öffnung (100) zur Versorgung der Kammer mit einem Elektrolyten und eine zweite Öffnung (101) zur Entfernung des Elektrolyten aus der Kammer aufweist, so daß ein aufsteigender Elektrolytstrom entsteht, wobei die Hülle mit Lamellen, Rippen oder Prallflächen (113, 102, 171) versehen ist, die den Elektrolytstrom in die Kammer (78) leiten, um so eine Elektrolytgeschwindigkeit von mindestens 0,01 m/s, vorzugsweise 0,1 m/s, in der Nähe der Elektrode zu gewährleisten, und wobei die Kammern dieser Elektroden in den gleichen Kreislauf zur Umwälzung des sekundären Elektrolyten eingebaut sind.

30. Anlage nach Anspruch 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolytkreislauf so angelegt ist, daß der aus der Kammer einer Elektrode einer ersten Zelle (1) aus-tretende Elektrolyt gegebenenfalls nach Behandlung (531) der Kammer einer Elektrode einer zweiten Zelle (50) zugeführt wird und daß der aus der Kammer einer Elektrode der zweiten Zelle (50) austretende Elektrolyt gegebenenfalls nach Behandlung der Kammer einer Elektrode der ersten Zelle zugeführt wird.

31. Anlage nach Anspruch 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Elektrode (53) in einer Hülle befindet, deren dem Streifen (3) zugekehrte Wand eine Membran ist, wobei diese Hülle mit einer Einrichtung zur Umwälzung des Elektrolyten in der Hülle und mit einem Absaugsystem zur Entfernung der in der Hülle gebildeten Gase verbunden ist.

32. Anlage nach Anspruch 28 oder 29 zur kontinuierlichen Herstellung eines mit einer elektrolytisch abgeschiedenen Schicht versehenen Stahlstreifens, wobei diese Anlage der Reihe nach eine erste Einheit, vorzugsweise eine elektrolytische Zelle (11), um auf den beiden Seiten des Stahlstreifens eine erste Schicht aus Zn oder einer Zn-Legierung abzuscheiden, eine zweite elektrolytische Zelle (1), um auf einer Seite (2) des Stahlstreifens (3) eine Schicht aus Zn-Ni abzuscheiden, und eine Einheit umfaßt, um elektrolytisch das Ni, das gegebenenfalls auf der ersten Schicht aus Zn oder einer Zn-Legierung abgeschieden wurde, von der anderen Seite (4) des Streifens (3) nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 25 zu entfernen, wobei es sich bei dieser Anlage bei der Einheit zur Entfernung des Ni, das gegebenenfalls auf der ersten Schicht aus Zn oder einer Zn-Legierung abgeschieden worden ist, um eine Elektrolysezelle (50) handelt, die eine Elektrode (53) enthält, welche sich in einer Hülle, deren eine Wand aus einer Membran (77) gebildet wird, befindet.

33. Anlage nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen ersten Vorratsbehälter (54) zur Versorgung der elektrolytischen Zelle (1) mit Elektrolyt zur Abscheidung einer Schicht aus Zn-Ni, einen zweiten Vorratsbehälter (55) zur Aufnahme des aus der elektrolytischen Zelle (1) austretenden Elektrolyten zur Abscheidung einer Schicht aus Zn-Ni, einen dritten Vorratsbehälter (56) zur Versorgung der Zelle (50) mit Elektrolyt zur Entfernung des Ni, das gegebenenfalls auf der ersten Schicht aus Zn oder einer Zn-Legierung abgeschieden worden ist, und einen vierten Vorratsbehälter (57), um den aus der Zelle (50) austretenden Elektrolyten zur Entfernung des Ni, das gegebenenfalls auf der ersten Schicht aus Zn oder einer Zn-Legierung abgeschieden worden ist, aufzunehmen, umfaßt, während der vierte Vorratsbehälter (57) so mit dem ersten Vorratsbehälter (54) verbunden ist, daß der aus der Zelle (50) austretende angereicherte Elektrolyt zur Entfernung des Ni, das gegebenenfalls auf der ersten Schicht aus Zn oder einer Zn-Legierung abgeschieden worden ist, in die Elektrolysezelle (1) befördert wird.

34. Anlage nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Zelle (50) zur Entfernung des Ni, das gegebenenfalls auf der ersten Schicht aus Zn oder einer Zn-Legierung abgeschieden worden ist, und dem vierten Vorratsbehälter (57) ein Filter (72) eingebaut ist.

35. Anlage nach Anspruch 33 oder 34, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Vorratsbehälter (55) und/oder der vierte Vorratsbehälter (57) mit einer Anlage (64) zur Anreicherung des Elektrolyten mit Zn und Ni verbunden sind/ist, wobei diese Anlage den angereicherten Elektrolyten zum ersten Vorratsbehälter (54) befördert.

36. Anlage nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Einheit (67) zur Aufbewahrung und/oder Vorbereitung von sekundärem Elektrolyten, der wenig oder kein Zn und Ni enthält, umfaßt, wobei diese Einheit (67) einen Vorratsbehälter (68) für sekundären Elektrolyten umfaßt, welcher Vorratsbehälter mit der die Kathode (53) umgebenden Hülle durch eine Zufuhrleitung und eine Entleerungsleitung für den Elektrolyten verbunden ist, wobei dieser Vorratsbehälter (68) ebenfalls durch eine Leitung mit dem dritten Vorratsbehälter (56) verbunden ist, um

EP 0 580 730 B2

diesen gegebenenfalls mit frischem Elektrolyten zu versorgen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG. 1

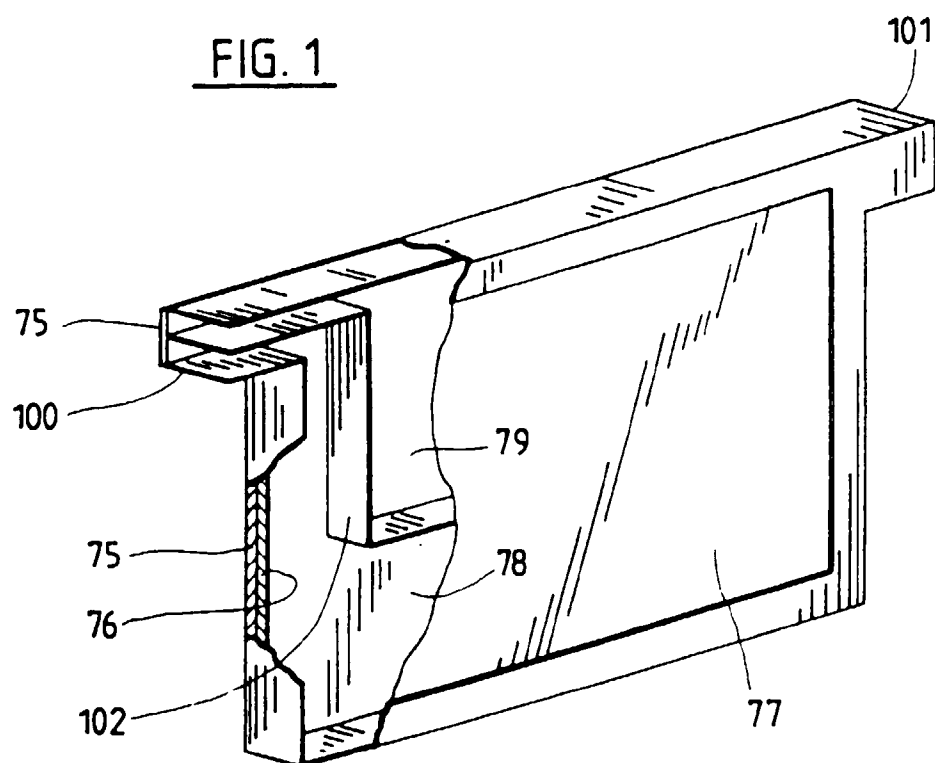


FIG. 2

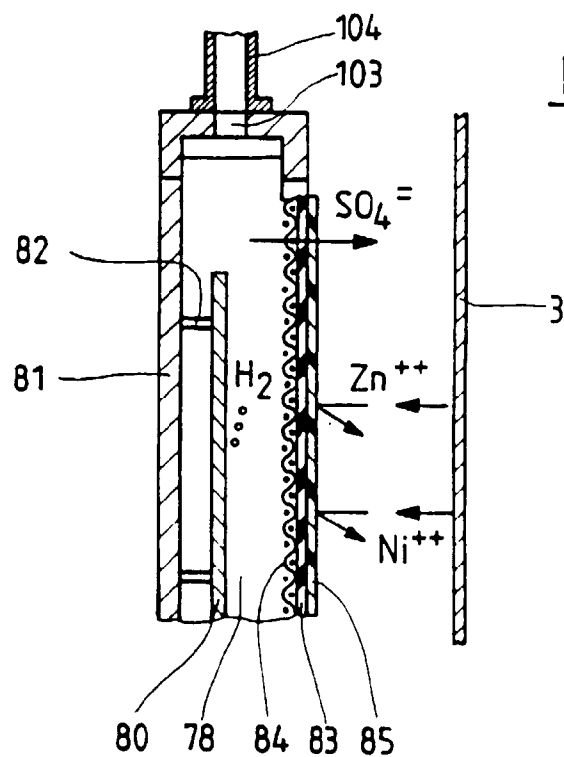


FIG. 3

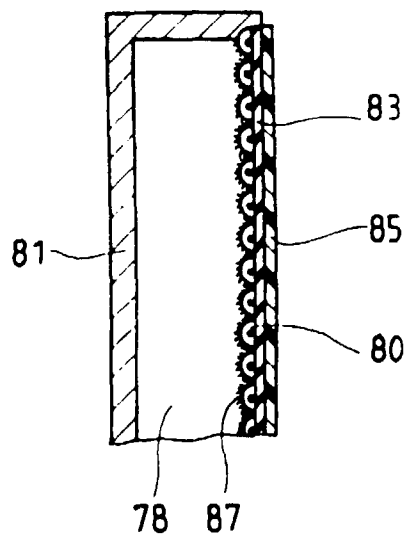


FIG. 4

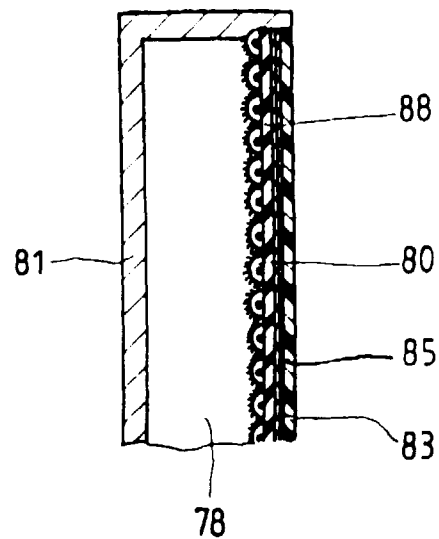


FIG. 13

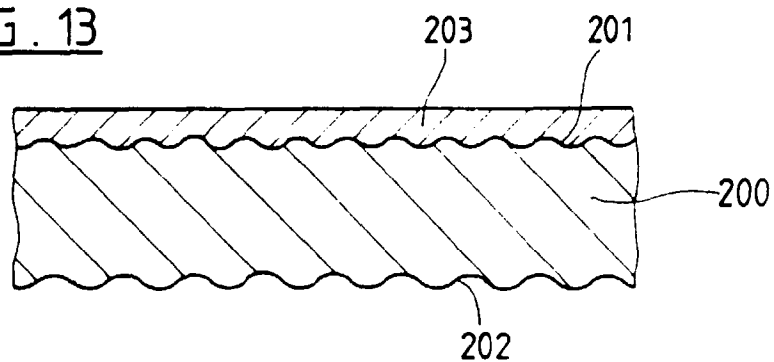
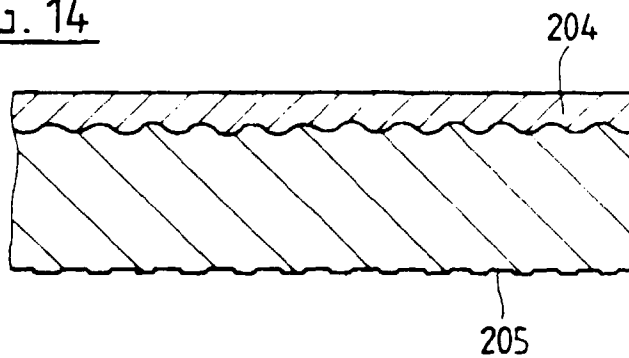


FIG. 14



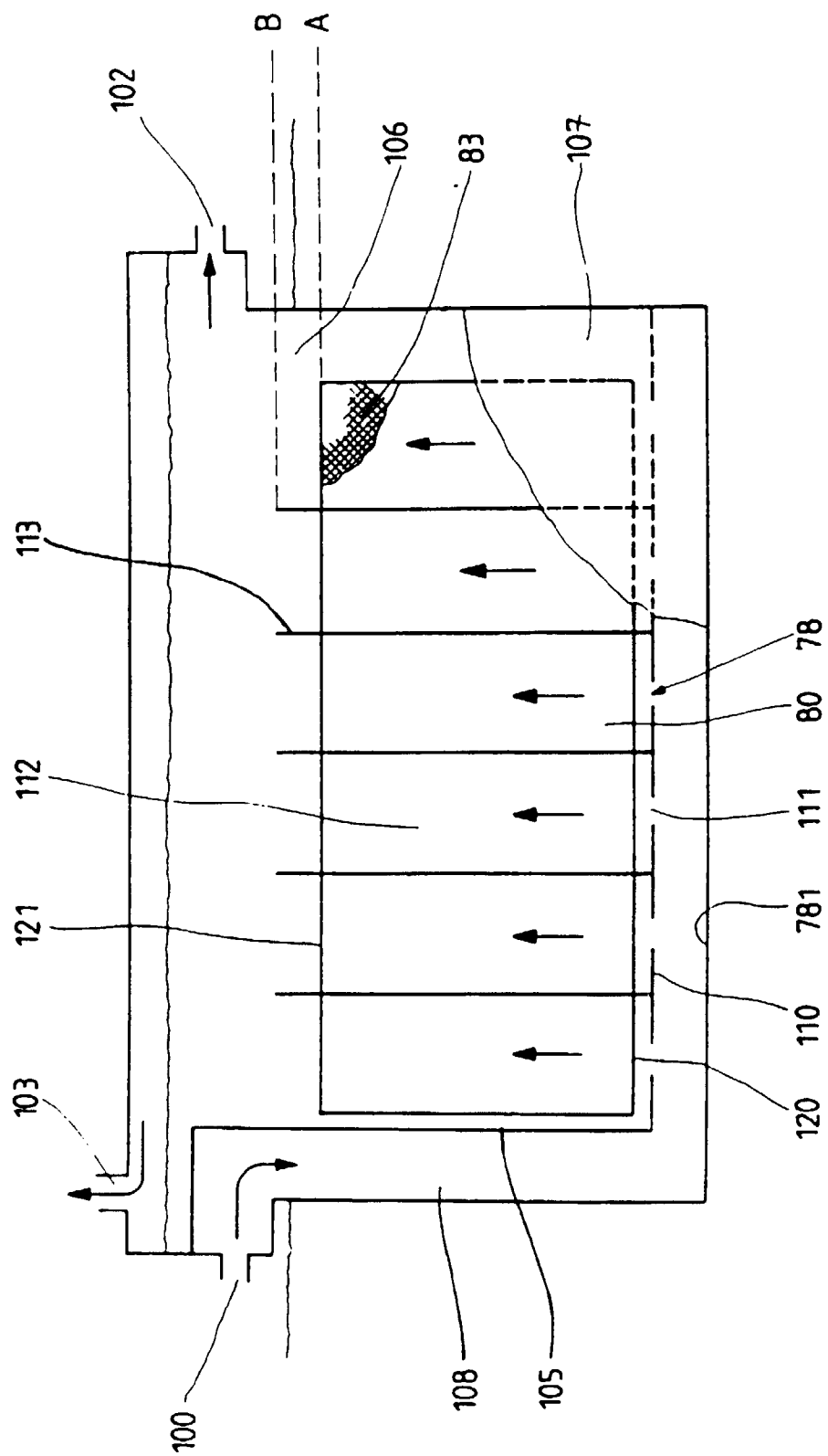


FIG. 5

FIG. 6

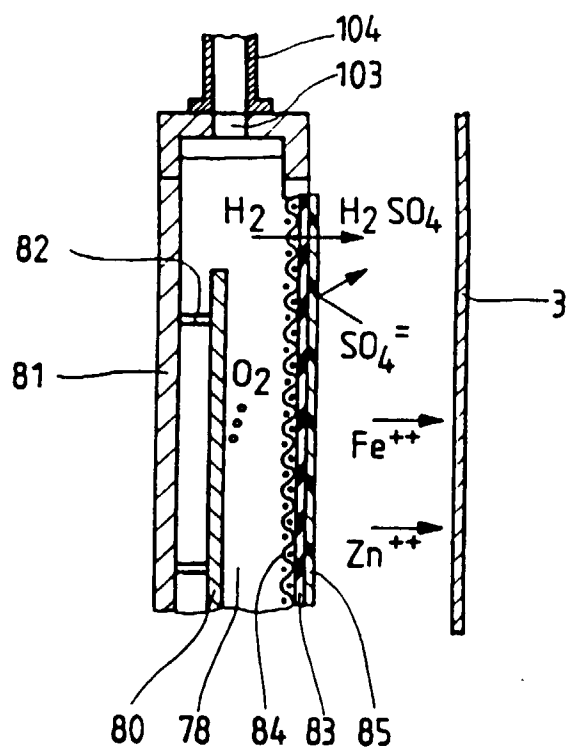
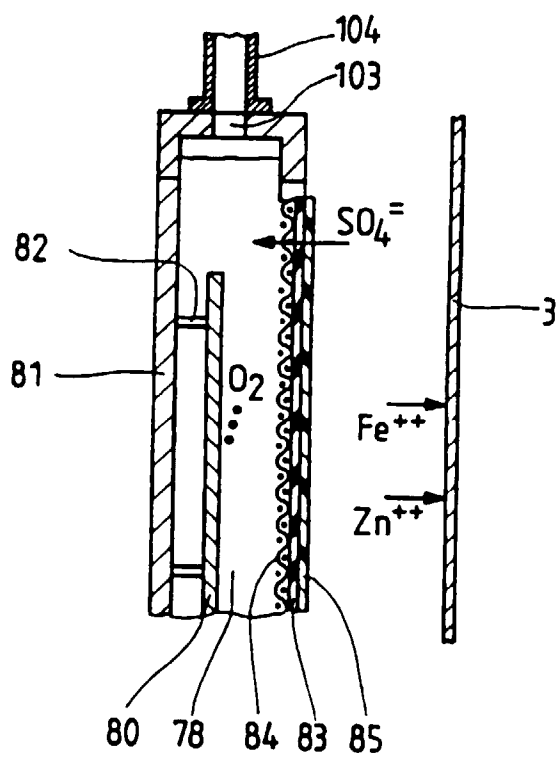


FIG. 7



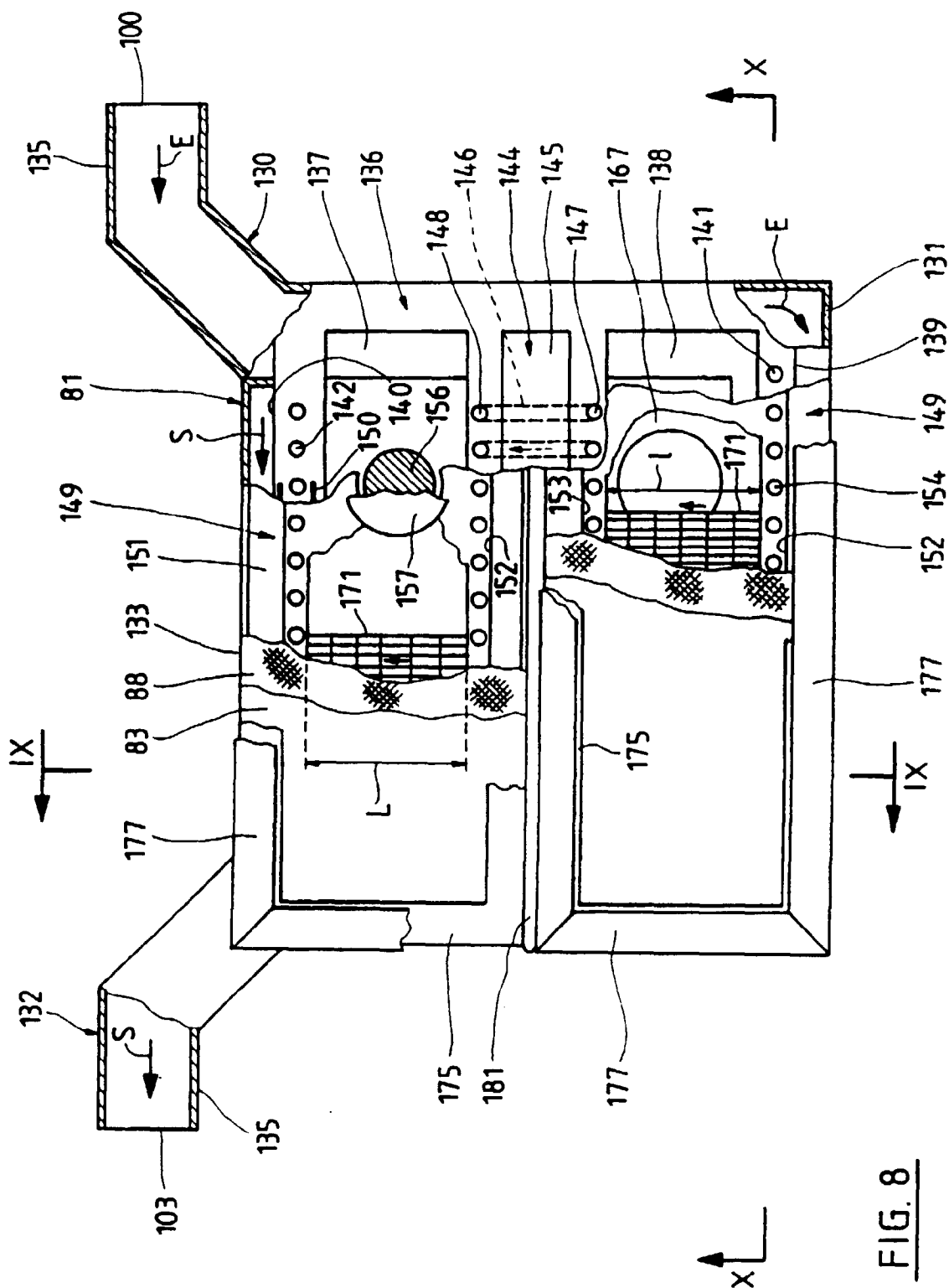


FIG. 8

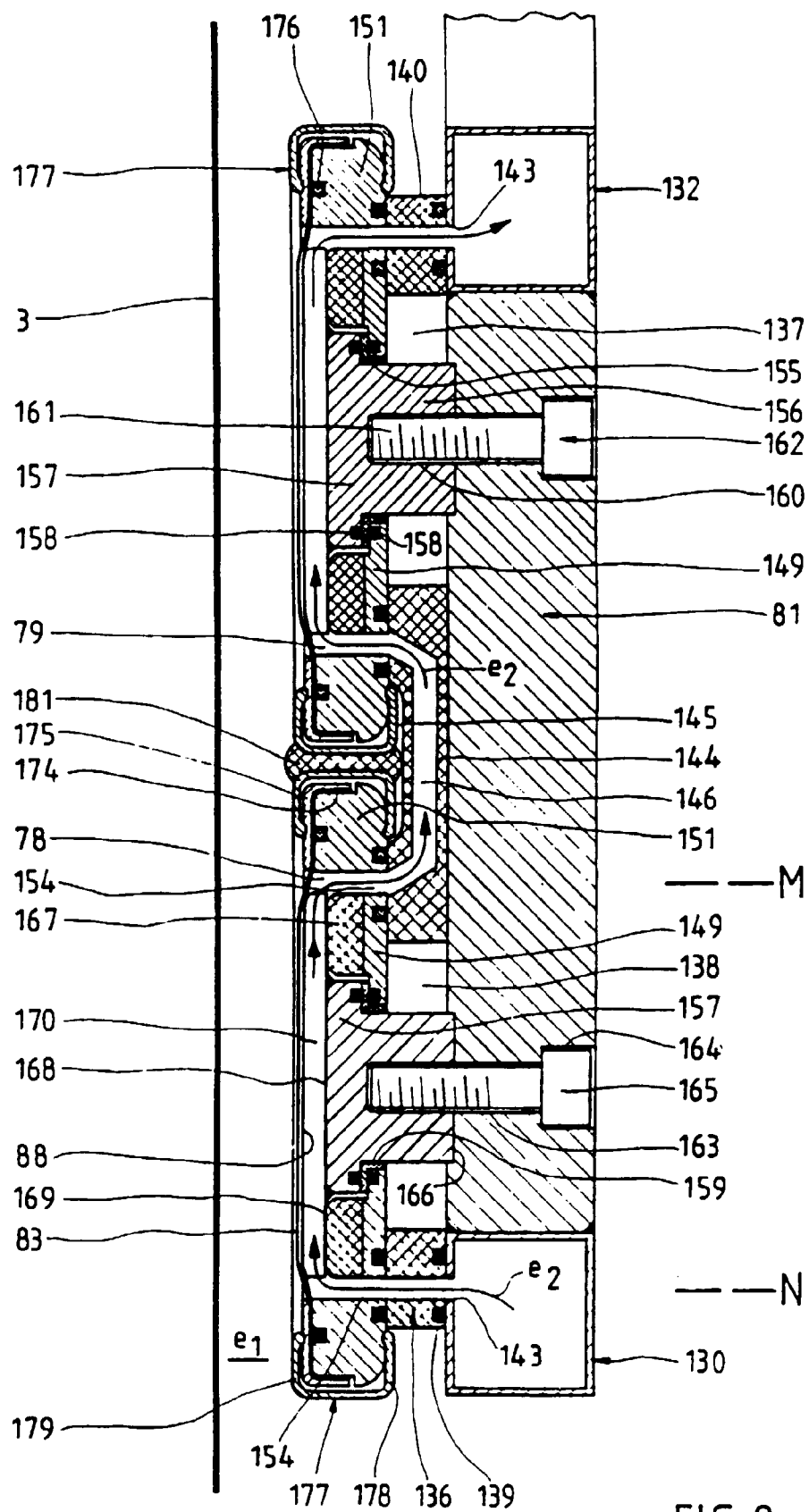


FIG. 9

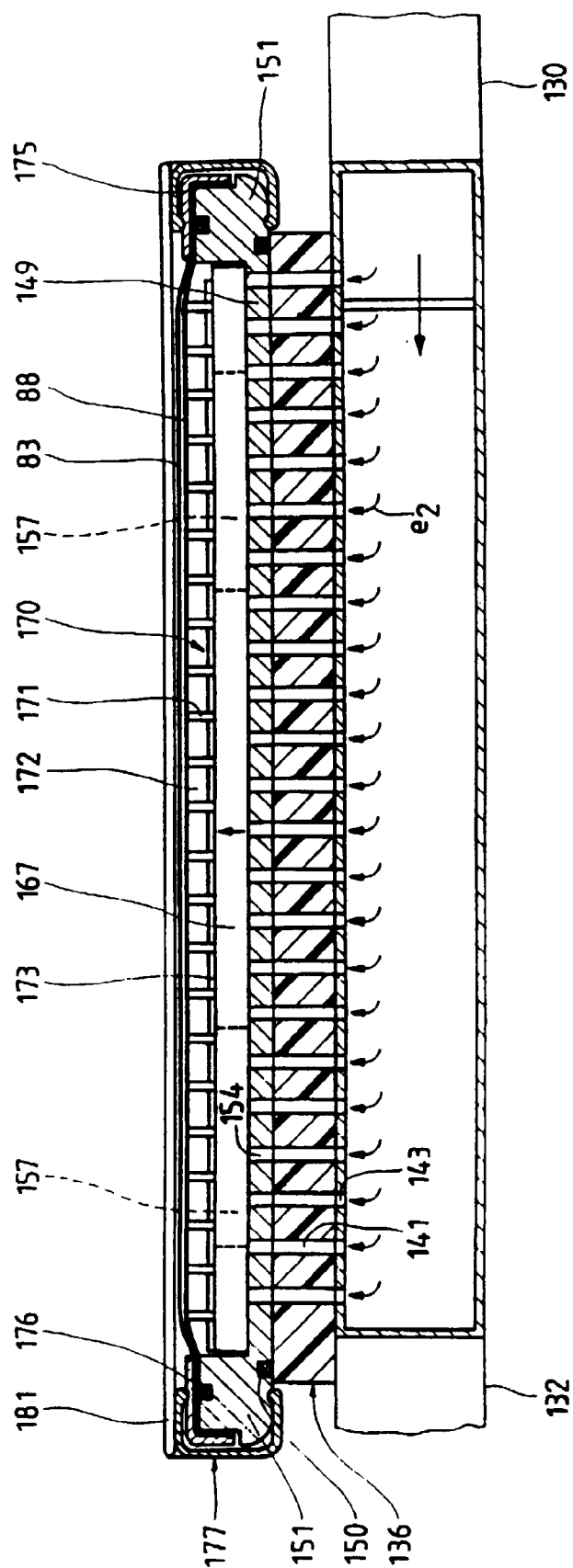


FIG. 10

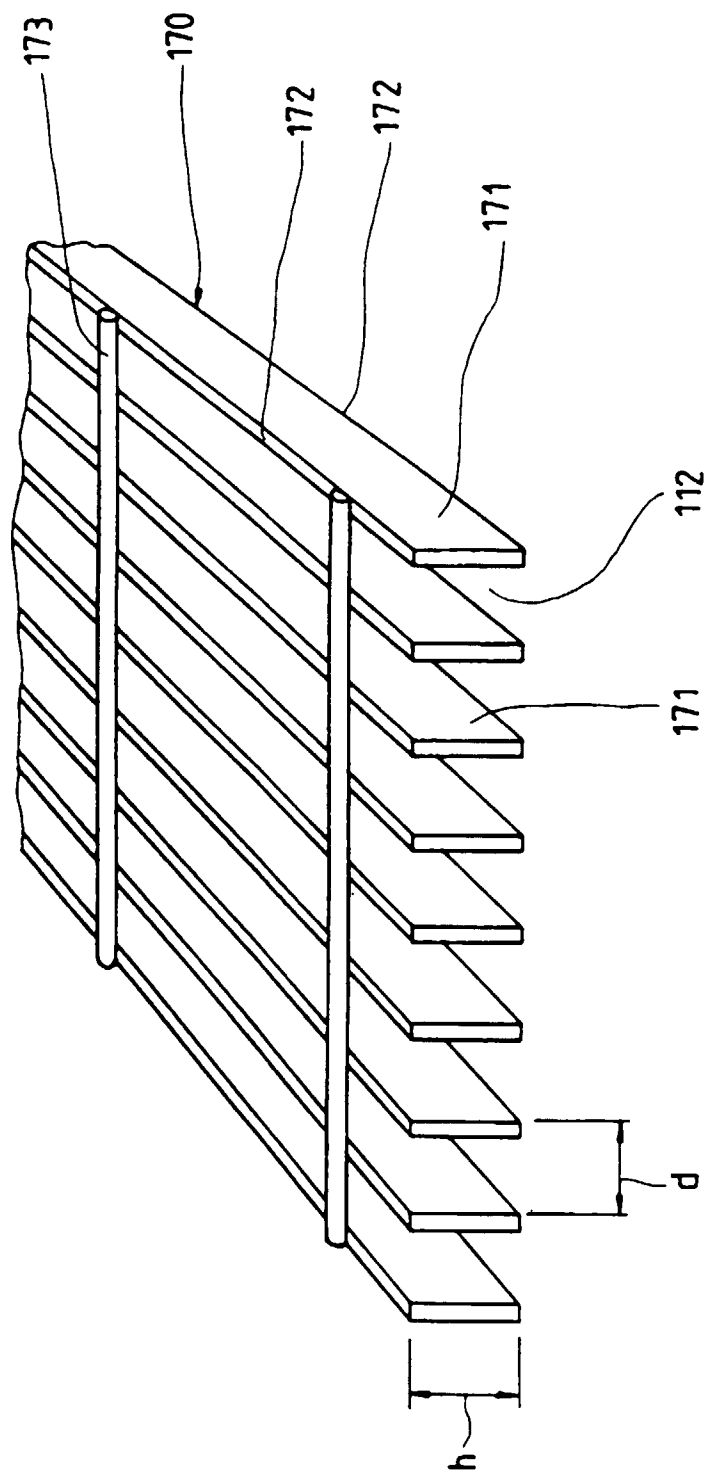
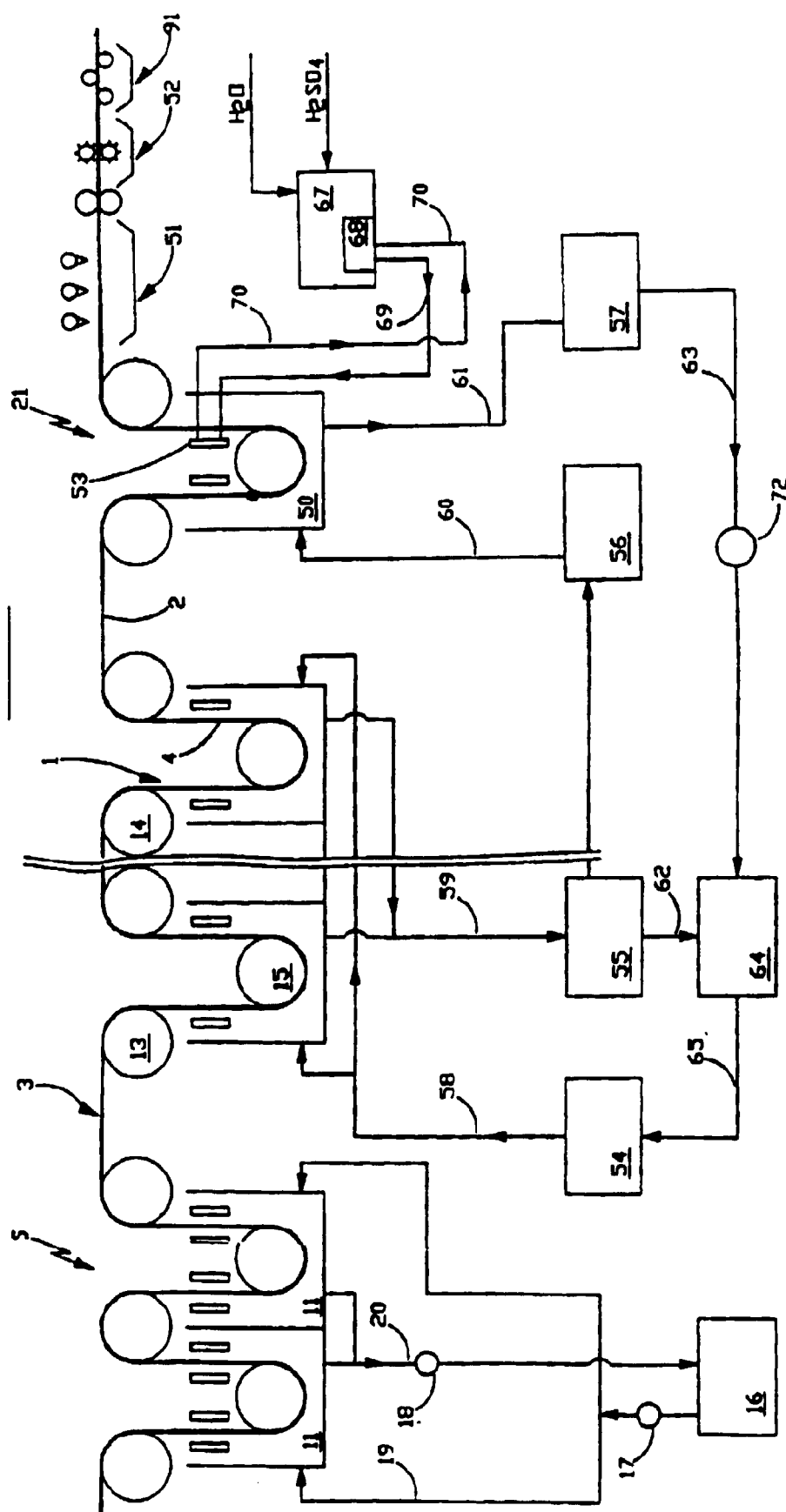
FIG. 11

FIG. 12



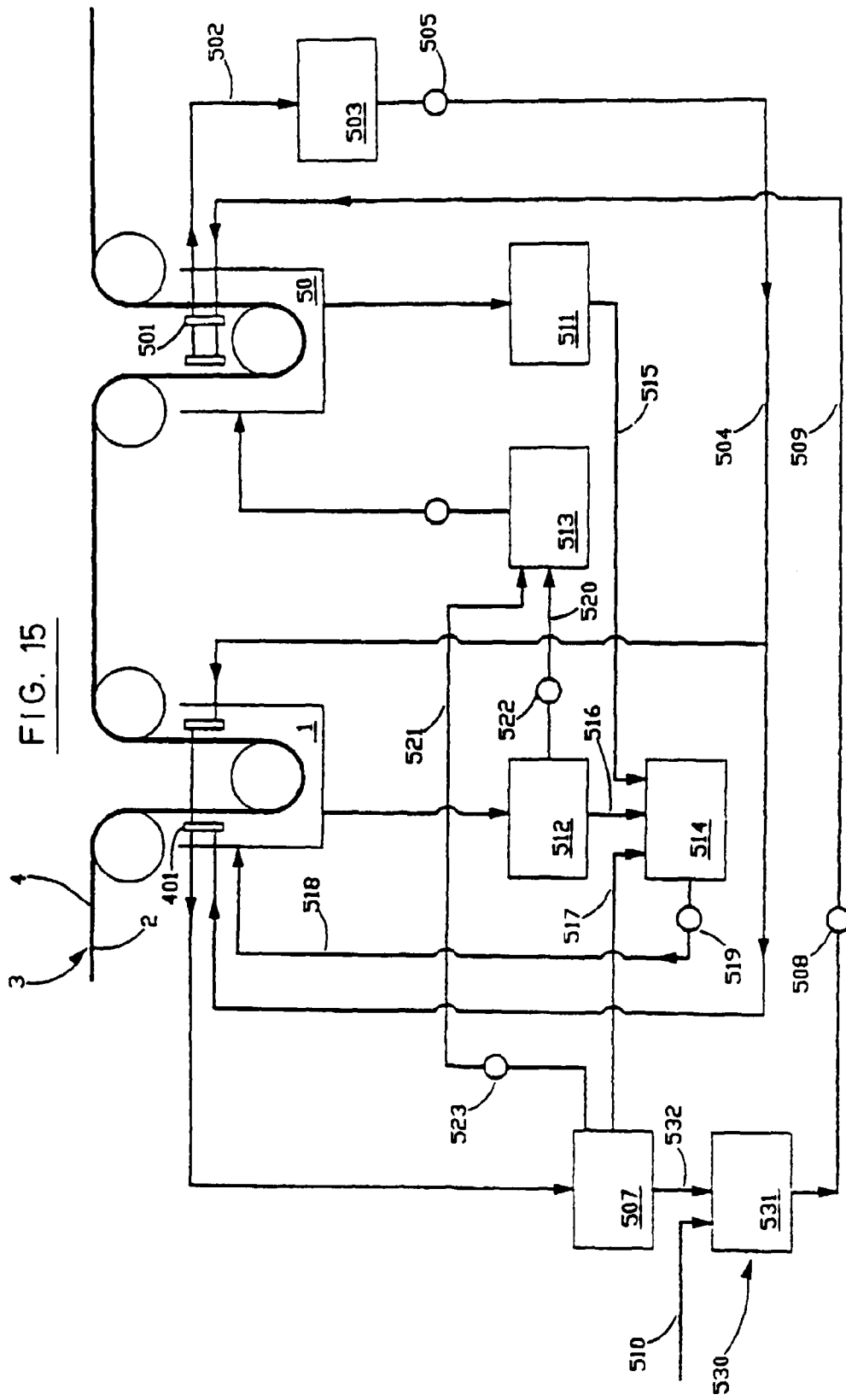
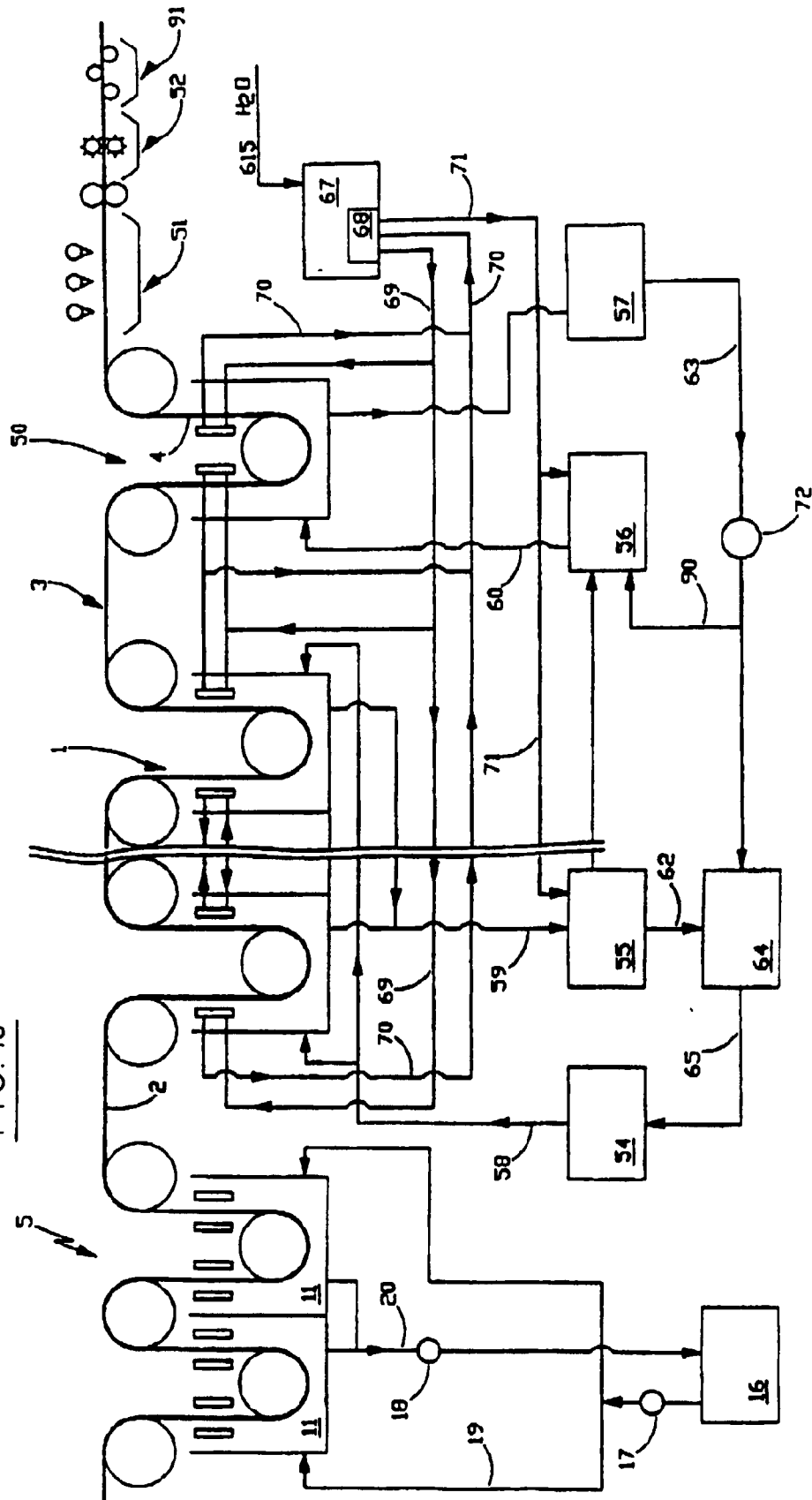


FIG. 16



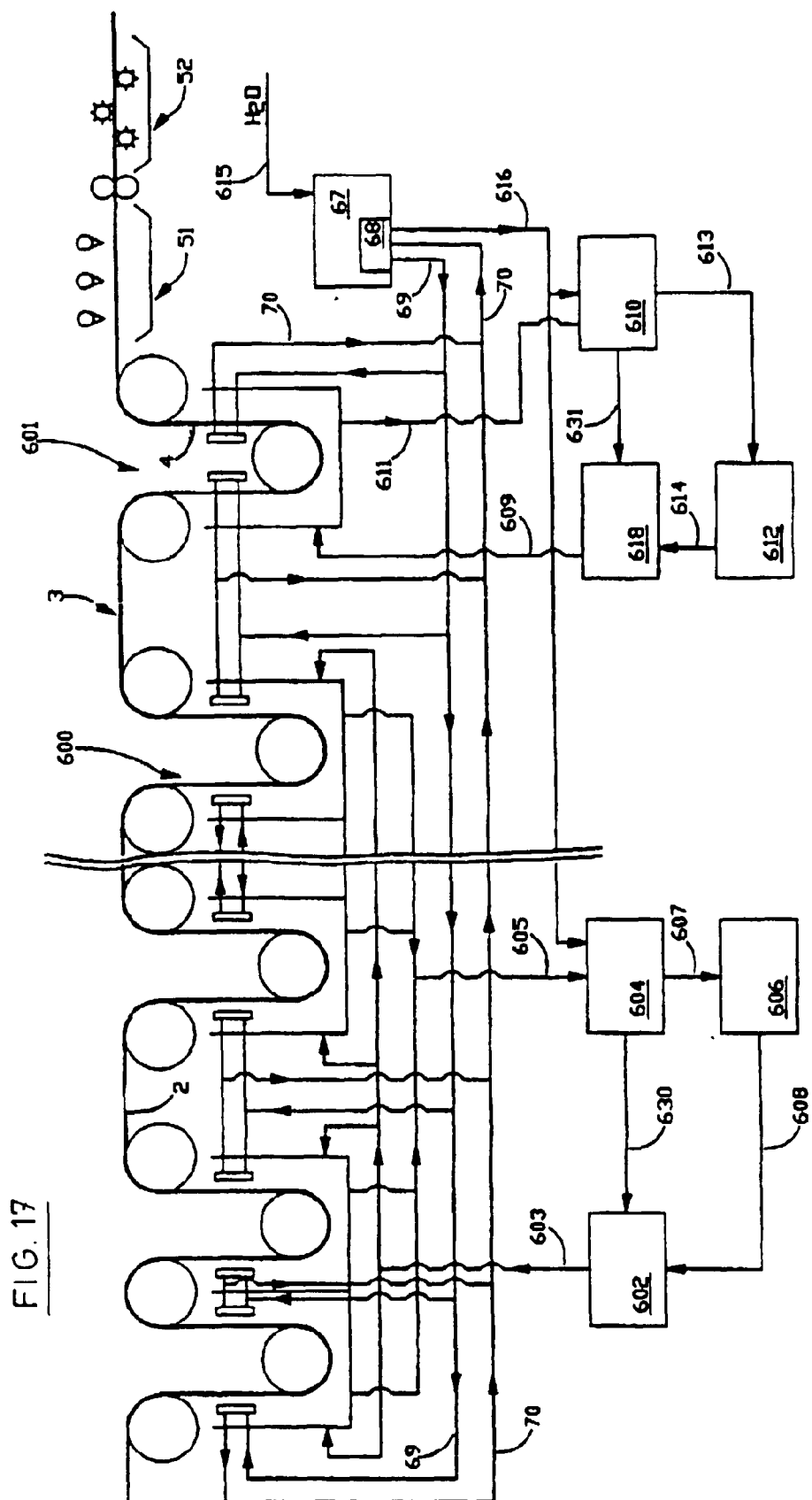


FIG. 18

