



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 293**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/30** (2006.01)

**C25D 7/06** (2006.01)

**C25D 17/00** (2006.01)

**C25D 21/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08827122 .6**

96 Fecha de presentación : **09.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2173928**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2010**

54

Título: **Instalación y procedimiento para el estañado electrolítico de bandas de acero usando un ánodo insoluble.**

30

Prioridad: **30.07.2007 US 5563**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.05.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.05.2011**

73

Titular/es:  
**SIEMENS VAI METALS TECHNOLOGIES SAS**  
**51 rue Sibert**  
**42403 Saint Chamond, FR**

72

Inventor/es: **Barbieri, Philippe**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 359 293 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Instalación y procedimiento para el estañado electrolítico de bandas de acero usando un ánodo insoluble

5 La invención se refiere, de manera general, al estañado electrolítico de bandas de acero usando un ánodo insoluble, y más concretamente a un procedimiento de estañado electrolítico usando un ánodo insoluble y la instalación para su aplicación.

10 La ausencia de toxicidad del estaño y la excelente protección contra la corrosión que aporta el acero, condujeron desde hace tiempo a la utilización del acero blando estañado en el ámbito del embalaje alimentario, donde se conoce bajo el nombre de "hojalata". La fabricación de la hojalata se realiza generalmente a partir de bobinas ("coils") de acero blando o ultra blando, que se someten previamente a una operación de laminado en caliente, seguida de una operación de laminado en frío. Al final de estas operaciones de laminado, se obtienen bandas de acero de algunas décimas de milímetros de espesor. Estas bandas son recocidas a continuación, pasadas después del recocido a un laminador en frío ("skin passées"), desengrasadas, decapadas, después estañadas según un procedimiento de estañado electrolítico (o "electro-estañado"). El estañado es seguido típicamente por operaciones de acabado tales como la refusión del revestimiento, la pasivación, y el aceitado.

15 El electroestañado es un procedimiento de electrodeposición de estaño sobre un sustrato metálico, que consiste en establecer la transferencia de iones estañosos  $Sn^{2+}$  hacia la banda que debe de revestirse según el equilibrio:  $Sn^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Sn$  depositado

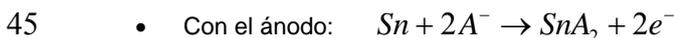
20 Esta reacción implica la disponibilidad de iones estañosos en el baño. Además de estos iones estañosos, el baño contiene un ácido destinado a reducir el pH y a aumentar la conductividad eléctrica. Contiene también aditivos que contribuyen, entre otras cosas, a estabilizar los iones estañosos impidiéndolos oxidarse, y evitar la formación de deposiciones de óxidos de estaño causados por la oxidación de estos iones estañosos.

25 Existen dos grandes categorías de procedimientos de electroestañado: la primera categoría de procedimientos reagrupa los procedimientos que usan un ánodo soluble, o procedimientos denominados "con ánodo soluble", y la segunda categoría de procedimientos reagrupa los procedimientos que usan un ánodo insoluble, o procedimientos denominados "con ánodo insoluble".

Los procedimientos de electroestañado denominados "con ánodo soluble" se usan en instalaciones de estañado electrolítico que recurren mayoritariamente a ánodos de estaño de alta pureza (es decir, a ánodos que comprenden al menos un 99,85% en peso de estaño), que se disuelven durante la electrolisis y llenan el baño de iones estañosos  $Sn^{2+}$ .

30 Un ejemplo de instalación de electroestañado "con ánodo soluble" conocido por los expertos en la materia está representado sobre la figura 1. Se trata de una instalación de electroestañado 1 vertical, en la cual una banda 2 que debe de revestirse se sumerge en una cuba de revestimiento 3 (o una cuba de electrodeposición) enrollándose sobre dos rodillos conductores 41, 42 y un rodillo de fondo 5, formando así un ramal descendiente 21 y un ramal ascendiente 22. Ambos rodillos conductores 41, 42 alimentan la banda 2 en corriente eléctrica. Los  
35 ánodos solubles en estaño 61,62 están dispuestos en una y otra parte de los ramales descendiente 21 y ascendiente 22 de la banda de acero 2 que debe revestirse. Esta banda de acero 2 se conecta al polo negativo (representado por el símbolo "-" sobre la figura 1) de un generador de corriente eléctrica (no representado sobre la figura 1), y los ánodos solubles 61, 62 se conectan al polo positivo (representado por el símbolo "+" sobre la figura 1) de este generador, constituyendo así el ánodo. Los ánodos 61, 62 y los ramales descendientes 21 y  
40 ascendientes 22 de la banda de acero 2 se sumergen parcialmente en una solución electrolítica 7 (o electrolito).

Existen varios procedimientos de electroestañado "con ánodo soluble", que difieren unos de los otros con arreglo al electrolito utilizado. Pero, en todos los procedimientos de electroestañado "con ánodo soluble", el revestimiento electrolítico de estaño de la banda de acero 2 se desarrolla según las reacciones siguientes:



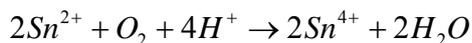
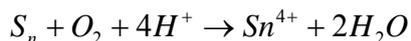
En los procedimientos de electroestañado denominados "con ánodo insoluble", se sustituye el ánodo de estaño por un ánodo no soluble, por ejemplo un ánodo en titanio con un recubrimiento de un metal (por ejemplo un metal de la familia del platino) o de un óxido metálico. En este tipo de procedimiento, los iones de estaño necesarios para el revestimiento son, en este caso, resultado del baño de electrolito mismo bajo la forma de un compuesto  
50 de la fórmula  $SnA_2$ , siendo A un radical ácido. Las reacciones que se desarrollan en el ánodo y con el cátodo son evidentemente diferentes:



- Con el ánodo:  $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$

Los procedimientos de electroestañado denominados "con ánodo insoluble" se distinguen por tanto de los denominados "con ánodo soluble" en que conducen a la formación de ácido en el baño electrolítico correlativamente a su empobrecimiento en estaño. Estas modificaciones continuas requieren por lo tanto una regeneración, el baño también continúa.

El experto en la materia conoce los procedimientos de electroestañado "con ánodo insoluble" en los que una parte del electrolito se pone en recirculación en vista de la regeneración sin interrupción del baño electrolítico. Así, por ejemplo, la patente americana US 4, 181, 580 describe una instalación de electroestañado ilustrada sobre la figura 2, que usa ánodos no solubles 61, 62, un circuito de recirculación 8 del electrolito 7, y un reactor de lecho fluidizado 9, en el que se introduce el electrolito 7, los granulados de estaño 91, y una corriente gaseosa 92 rica en oxígeno. Este procedimiento presenta no obstante el inconveniente de inducir a la formación de iones de estaño tetravalentes según la reacción:



Estos iones  $Sn^{4+}$ , poco solubles, se precipitan en forma de deposiciones que necesitan recuperarse regularmente, lo que disminuye mucho el interés en tal procedimiento.

Por otro lado, la patente US 5,312,539 propone otro procedimiento de estañado "con ánodo insoluble", que utiliza una célula de diálisis con membrana aniónica y una unidad de disolución de estaño separada en la cual el estaño se aporta en forma de óxido directamente disuelto en el ácido, o en forma de ánodo de estaño, que se disuelve electrolíticamente. Tal procedimiento presenta algunos inconvenientes y en particular el coste del óxido de estaño y la necesidad de crear un fuerte gradiente de concentración a través de la membrana, imponen la aplicación de una unidad de concentración. De otra parte, incluso con un fuerte gradiente de concentración, la superficie de membrana necesaria (del orden de varios millares de  $m^2$  para las instalaciones de estañado en continuo de bandas de acero) hace la aplicación industrial muy problemática. Una variante de este procedimiento se propone por la solicitud de patente japonesa JP 51-71499 que reagrupa las funciones de disolución del estaño y de diálisis en una misma cuba equipada de dos membranas aniónicas. La instalación menos compleja que la de la patente US 5,314,539, no resuelve por lo tanto los problemas de superficie de membrana ni de gradiente de concentración.

La presente invención tiene por lo tanto por objeto un procedimiento de electroestañado y una instalación para su aplicación que soluciona los inconvenientes de la técnica anterior, mediante el recurso a una célula de electrodiálisis específica conectada a la cuba de electrodeposición de una parte y al reactor de disolución de otra parte.

Más particularmente, la presente invención tiene como objeto una instalación para el estañado electrolítico de una banda de acero en deslizamiento continuo en al menos una cuba de electrodeposición llena de una solución electrolítica que comprende un ácido AH y los iones estañosos  $Sn^{2+}$  en forma de un compuesto  $SnA_2$  donde A designa un anión ácido, dicha cuba de electrodeposición comprende un ánodo insoluble sumergido en la solución electrolítica de la cuba de electrodeposición y un cátodo constituido por la banda en deslizamiento continuo en la solución electrolítica de la cuba de electrodeposición, dicha instalación comprende por otro lado un reactor de disolución de estaño que comprende un cátodo insoluble y por lo menos un ánodo de estaño soluble, y una célula de electrodiálisis.

caracterizada porque:

- la célula de electrodiálisis es una célula de electrodiálisis que consta de un compartimento catódico que integra un cátodo insoluble, un compartimento anódico que integra un ánodo insoluble, al menos dos compartimentos donadores de ácido y al menos dos compartimentos receptores de ácido, un primer compartimento receptor de ácido es adyacente al compartimento anódico del que se separa por una membrana de electrolisis o de electrodiálisis catiónica de separación, un primer compartimento donante de ácido es adyacente al compartimento catódico del que se separa por otra membrana de electrolisis o de electrodiálisis catiónica de separación, un segundo compartimento donante de ácido es adyacente al primer compartimento receptor de ácido del que se separa por una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis, y un segundo compartimento receptor de ácido es adyacente de una parte al segundo compartimento donante de ácido del que se separa por una membrana catiónica de electrodiálisis o de electrolisis selectiva, y de otra parte un primer o un tercer compartimento donante de ácido del que se separa por una membrana de electrodiálisis o de electrolisis selectiva,

- en el reactor de disolución de estaño, el ánodo de estaño y el cátodo insoluble se separan por una membrana aniónica de electrodiálisis que define una zona catódica que integra el cátodo y una zona anódica que integra el ánodo de estaño,
- 5 - un primer circuito de recirculación de la solución electrolítica conecta la cuba de electrodeposición (30) y la zona anódica del reactor de disolución de estaño,
- un segundo circuito de recirculación de la solución electrolítica conecta los compartimentos donantes de ácido de la célula de electrodiálisis y la cuba de electrodeposición, y
- un tercer circuito de recirculación de la solución electrolítica conecta los compartimentos receptores de ácido de la célula de electrodiálisis y la zona catódica del reactor de disolución de estaño.
- 10 Por membrana catiónica de electrodiálisis, se entiende, en el sentido de la presente invención, una membrana permeable a los cationes y que se utiliza típicamente en un procedimiento de electrodiálisis.
- Por membrana catiónica de electrolisis, se entiende, en el sentido de la presente invención, una membrana permeable a los cationes típicamente utilizada en un procedimiento de electrólisis con membrana, pero que puede ser utilizada ventajosamente en el procedimiento de electrodiálisis según la invención debido a su robustez y a su capacidad para soportar densidades de corriente más elevadas que una membrana catiónica de electrodiálisis.
- 15 Por membrana catiónica de electrodiálisis de electrólisis de separación, se entiende, en el sentido de la presente invención, una membrana que no es permeable a los aniones y que es capaz de soportar densidades de corriente elevadas.
- 20 Por membrana catiónica de electrodiálisis o de electrolisis selectiva, se entiende, en el sentido de la presente invención, una membrana que no es permeable a los aniones y que retiene mayoritariamente los cationes  $Sn^{2+}$ .
- Por membrana aniónica de electrodiálisis de electrólisis, se entiende, en el sentido de la presente invención, una membrana que es permeable a los aniones.
- 25 Comparativamente con una instalación de estañado que integra una célula de diálisis clásica, como la de la patente americana US 5,312,539, la célula de electrodiálisis de la instalación, según la invención, permite reducir considerablemente la superficie de membranas necesaria y liberarse de un gradiente de concentración entre los compartimentos. De otra parte, la cantidad de ácido que debe recuperarse puede más fácil y rápidamente controlada actuando sobre la corriente de electrodiálisis.
- 30 Por otro lado, la presencia de una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis en el reactor de disolución, entre el ánodo soluble de estaño y el cátodo insoluble, permite a los iones  $A^-$  transitar a través de esta membrana de la zona catódica hacia la zona anódica, mientras que los iones  $Sn^{2+}$  producidos en el ánodo se quedan totalmente en la zona anódica del reactor. La solución electrolítica que esta contenida allí entonces se recarga en iones estañosos, y puede entonces ser dirigida de nuevo hacia la cuba de revestimiento.
- 35 Ventajosamente, los primeros y segundos circuitos de recirculación de la solución electrolítica comprenden una cuba común de desgasificación del oxígeno, que está dispuesta más arriba del reactor de disolución en el sentido de circulación del electrolito en este circuito de recirculación.
- Esta cuba de desgasificación permite eliminar el oxígeno gaseoso formado en el ánodo insoluble de la cuba de revestimiento.
- El ácido AH se elige ventajosamente entre los ácidos sulfónicos.
- 40 En calidad de ácidos sulfónicos utilizables según la presente invención, se pueden citar, en particular, el ácido metanosulfónico y el ácido fenol sulfónico.
- El ácido sulfónico preferido es el ácido metanosulfónico.
- 45 Si se utiliza un ácido sulfónico, particularmente un ácido escogido entre el ácido metanosulfónico y el ácido fenol sulfónico, el compuesto  $SnA_2$  será pues ventajosamente un sulfonato de estaño correspondiente a los ácidos sulfónicos preferidos según la invención: fenol sulfonato de estaño o metano sulfonato de estaño.
- La presente invención también tiene como objeto un procedimiento de estañado electrolítico de una banda de acero en desplazamiento continuo por lo menos en una cuba de electrodeposición llena de una solución electrolítica que comprende un ácido AH y los iones estañosos  $Sn^{2+}$  en forma de un compuesto  $SnA_2$  con A designando un anión ácido, dicho procedimiento de estañado utiliza un ánodo no soluble y la banda metálica que constituye un cátodo que se sumergen en la solución electrolítica y entre las que se aplica una diferencia de potencial, el

compuesto  $SnA_2$  que proviene de un reactor de disolución de estaño, que comprende un cátodo insoluble y un, ánodo de estaño entre los que se aplica una diferencia de potencial, caracterizado porque, se mantiene constante la concentración en ácido AH en la solución electrolítica de la cuba realizando las etapas siguientes:

5 a) se dispone en el reactor de disolución de estaño de una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis entre el ánodo de estaño y el cátodo insoluble, definiendo así una zona catódica que integra el cátodo insoluble y una zona anódica, que integra el ánodo soluble de estaño;

10 b) se proporciona una célula de electrodiálisis que comprende un compartimiento catódico que integra un cátodo insoluble, un compartimiento anódico que integra un ánodo insoluble, al menos dos compartimentos donantes de ácido y al menos dos compartimentos receptores de ácido, un primer compartimento receptor de ácido que es adyacente al compartimento anódico del que se separa por una membrana de electrolisis o de electrodiálisis catiónica de separación, un primer compartimento donante de ácido que es adyacente al compartimento catódico del que se separa por una membrana de electrolisis o de electrodiálisis catiónica de separación, un segundo compartimento donante de ácido que es adyacente al primer compartimento receptor de ácido del que se separa por una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis selectiva, y un segundo compartimento receptor de ácido que es adyacente de una parte al segundo compartimento donante de ácido del que se separa por una membrana catiónica de electrodiálisis o de electrolisis selectiva, y de otra parte a un primer o a un tercer compartimento donante de ácido que se separa por una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis selectiva;

20 c) se pone en circulación una parte de la solución electrolítica de la cuba de electrodeposición entre la cuba de electrodeposición y la zona anódica del reactor de disolución de estaño;

d) se pone en circulación otra parte de la solución electrolítica entre la cuba de electrodeposición y los compartimentos donantes de ácido de la célula de electrodiálisis; y

e) se pone en circulación una parte de la solución electrolítica entre los compartimentos receptores de ácido de la célula de electrodiálisis y la zona catódica del reactor de disolución de estaño.

25 Otras características ventajosas de la invención aparecerán en la descripción siguiente de algunos modos de realización otorgados a título de simple ejemplo y representados sobre los dibujos anexos:

- la figura 1 es un esquema de principio en corte de un ejemplo de instalación de electroestañado con ánodo soluble según el estado anterior de la técnica,

30 - la figura 2 es un esquema de principio en corte de un ejemplo de instalación de electroestañado con ánodo insoluble según el estado anterior de la técnica,

- la figura 3 es un esquema de principio en corte de un ejemplo de instalación de electroestañado según la invención,

- la figura 4 representa un esquema de principio en corte de la célula de electrodiálisis de la instalación de electroestañado representada sobre la figura 3,

35 - la figura 5 representa un esquema de principio en corte de un ejemplo de reactor de disolución de una instalación de electroestañado según la invención,

- la figura 6 es una vista superior de otro ejemplo de reactor de disolución de una instalación de electroestañado según la invención.

40 La instalación de electroestañado (o instalación de estañado electrolítico) representada sobre la figura 1 es una instalación de electroestañado 1 con ánodo soluble según el estado de la técnica, que se describió anteriormente en hacer referencia al estado anterior de la técnica.

La instalación de electroestañado (o instalación de estañado electrolítico) representada sobre la figura 2 es una instalación de electroestañado 1 con ánodo insoluble según el estado de la técnica, que se describió anteriormente al hacer referencia al estado anterior de la técnica.

45 Sobre la figura 3, se representa un esquema de principio de un ejemplo de instalación según la invención, en la cual la banda que debe revestirse 20 y un ánodo insoluble 60 son parcialmente sumergidas en una cuba de electrodeposición 30 (o cuba de revestimiento) que contiene una solución electrolítica (o electrolito) que contiene iones estañosos  $Sn^{2+}$  en forma de un compuesto  $SnA_2$  y un ácido AH, siendo A un anión ácido. El compuesto

$SnA_2$  proviene de un reactor de disolución de estaño 10, que comprende un cátodo insoluble 120 y un ánodo soluble de estaño 160, que están sumergido en un depósito 130 que contiene también la misma solución electrolítica que la cuba de revestimiento 30. Una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis 140 está dispuesta entre los electrodos 120,160 del reactor 10, de modo que el depósito 130 del reactor 10 esta dividido en una zona catódica 1200 que contiene el cátodo insoluble 120 y una zona anódica 1600 que contiene el ánodo soluble 160.

En el modo de realización de la instalación de estañado 1 según la invención representado sobre la figura 3, el ánodo 160 del reactor 10 está constituido por los gránulos de estaño 161 contenidos en una cesta 162 (denominada "cesta de disolución de estaño"). Esta cesta 162 llena de gránulos 161 se une al polo positivo (representado por el símbolo "+" sobre la figura 3) de una fuente de corriente eléctrica (no representada sobre la figura 3), los gránulos de estaño 161 desempeñan el papel del ánodo soluble. El cátodo insoluble 120 del reactor de disolución de estaño 10 se conecta a un polo negativo (representado por el símbolo "-" sobre la figura 3) de la misma fuente de corriente eléctrica.

En calidad de ánodo soluble 160, es también posible utilizar, en el reactor de disolución de estaño 10 de la instalación según la invención, un ánodo bajo forma maciza (no representado).

Por otro lado, la instalación de electroestañado representada sobre la figura 3 contiene, además de la cuba de revestimiento 30 y del reactor de disolución de estaño 10, por lo menos una célula de electrodiálisis 40 que consta de:

- un compartimiento catódico 4200 que integra un cátodo insoluble 420,
- un compartimiento anódico 4600 que integra un ánodo insoluble 460,
- una pluralidad de compartimientos donantes de ácido 4400,
- una pluralidad de compartimientos receptores de ácido 450, dos membranas de electrodiálisis catiónicas 470 de separación, una esta dispuesta entre el compartimiento catódico 4200 y el compartimiento donante de ácido 4400 que le es inmediatamente adyacente, y la otra esta dispuesta entre el compartimiento anódico 4600 y el compartimiento receptor de ácido 4500 que le es inmediatamente adyacente,
- una pluralidad de membranas de electrodiálisis o de electrolisis aniónicas 450 y una pluralidad de membranas de electrodiálisis o de electrolisis catiónicas selectivas 440, que están dispuestas de manera alternada para compartir el espacio comprendido entre las dos membranas 470 en una alternancia de compartimientos donantes de ácido 4400 y de compartimientos receptores de ácido 4500.

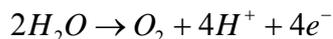
La figura 3 muestra que la cuba de electrodeposición 30 y la zona anódica 1600 del reactor de disolución de estaño 10 están conectadas por un primer circuito 200 de recirculación del electrolito. La cuba de electrodeposición 30 también forma parte de un segundo circuito de recirculación 300 del electrolito, que lo conecta a la pluralidad de compartimientos donantes de ácido 4400 de la célula de electrodiálisis 40, mientras que la pluralidad de compartimientos receptores de ácido 4500 de la célula de electrodiálisis 40 forman parte de un tercer circuito de recirculación 400 del electrolito. Además los compartimientos catódicos 4200 y anódicos 4600 pueden formar parte de un cuarto circuito de circulación en bucle cerrado de una solución ácida, por ejemplo del ácido sulfúrico (no representado sobre la figura 3).

La instalación de electroestañado representado sobre la figura 3 comprende por otro lado una cuba de desgasificación del oxígeno 210 y una cuba de desgasificación del hidrógeno 410. Esta cuba de desgasificación del oxígeno 210, que, aquí es por ejemplo común a los primeros y segundos circuitos 200 y 300, está dispuesta más abajo de la cuba 30 en el sentido de circulación de la solución electrolítica en estos circuitos 200, 300, o en otros términos, más arriba del reactor 10 en el primer circuito 200 y más arriba de la célula de electrodiálisis 40 en el segundo circuito 300. Por otro lado, la cuba de desgasificación de hidrógeno 410 forma parte del tercer circuito 400 que une la zona catódica 1200 del reactor de disolución 10 a la pluralidad de compartimientos receptores de ácido 4500 de la célula de electrodiálisis 40, la cuba de desgasificación del hidrógeno 410 esta dispuesto más arriba de la célula de electrodiálisis 40 en el sentido de circulación del electrolito en el tercer circuito 400.

En funcionamiento, cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos 20, 60 sumergidos en la cuba de revestimiento 30, los iones estañosos  $Sn^{2+}$  presentes en el electrolito en forma de compuesto  $SnA_2$  se depositan sobre la banda a revestir 20 según la reacción:



Se observa en paralelo al ánodo la reacción siguiente:



5 Se obtiene pues un electrolito empobrecido en iones estañosos, del que una parte se extrae de la cuba de revestimiento 30, luego se somete a una desgasificación del oxígeno gaseoso en la cuba de desgasificación 210 antes de introducirse en la zona anódica 1600 del reactor de disolución 10 de una parte, y en la pluralidad de compartimentos donantes de ácido 4400 de otra parte.

10 Así como en la cuba de revestimiento 30, se aplica simultáneamente una diferencia de potencial entre los electrodos 420, 460 de la célula de electrodiálisis 40. El electrolito procedente de la cuba de revestimiento 30 se introduce en la pluralidad de compartimentos donantes de ácido 4400, delimitados por una membrana catiónica y una membrana aniónica. Los iones  $Sn^{2+}$  del electrolito se quedan mayoritariamente en los compartimentos donantes de ácido mientras que los aniones ácido  $A^-$  emigran hacia los compartimentos receptores de ácido 4500 a través de las membranas aniónicas y los iones  $H^+$  emigran hacia los compartimentos receptores de ácido 4500 a través de las membranas catiónicas.

15 Como membrana catiónica selectiva 440 utilizable según la invención, se aconseja la membrana comercializada por la sociedad TOKUYAMA SODA bajo la denominación CMX-S.

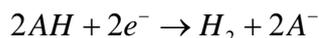
Como membrana catiónica de separación 470 utilizable según la invención, se aconseja la membrana comercializada por la sociedad TOKUYAMA SODA bajo la denominación C66.

20 La membrana 440 catiónica presenta una permeabilidad selectiva que permite la transferencia de los iones  $H^+$  hacia el compartimiento receptor de ácido adyacente y el mantenimiento de la mayoría de los iones  $Sn^{2+}$  en el compartimiento donante de ácido así como lo muestra la figura 4.

Por otra parte, lo mismo que en la cuba de revestimiento 30 y en la célula de electrodiálisis 40, se aplica simultáneamente una diferencia de potencial entre los electrodos 120, 160 del reactor de disolución de estaño 10, lo que conduce a la disolución electrolítica del ánodo soluble de estaño 160 según la reacción:



En paralelo, se observa al cátodo del reactor 10 la siguiente reacción:



30 La disolución electrolítica de los gránulos de estaño 161 garantiza la producción de iones estañosos  $Sn^{2+}$ , que gracias a la impermeabilidad de la membrana Aniónica 140 permanecen mayoritariamente en la proximidad del ánodo.

Los iones  $A^-$  que se liberan al cátodo del reactor 10 transitan de la zona catódica 1200 hacia la zona anódica 1600 a través de la membrana aniónica.

35 EL electrolito de la zona anódica 1600 del reactor 10 así recargado en iones estañosos puede entonces recuperarse y dirigirse de nuevo hacia la cuba de revestimiento. El electrolito contenido en la zona catódica 1200 del reactor 10 se dirige por el circuito de recirculación 400 hacia la cuba de desgasificación del hidrógeno 410 después se introduce en la pluralidad de compartimentos receptores de ácido 4500 de la célula de electrodiálisis 40.

40 La célula de electrodiálisis 40 permite recuperar el ácido electrolito en exceso producido en la cuba de revestimiento 30. El número de compartimentos donantes y receptores de ácido y luego la superficie total de membranas necesaria depende de la cantidad de ácido que hay que recuperar y de la densidad de corriente aplicada.

45 Sobre la figura 5, se representa un ejemplo de reactor de disolución 10 según la invención, que consta de un depósito 130 de forma cilíndrica lleno de electrolitos, y separado en dos por una membrana de electrodiálisis aniónica 140, también de formacilíndrica, definiendo así una zona anódica 1600 central que contiene el ánodo soluble 160, y una zona catódica 1200 externa que contiene el cátodo 120.

La forma cilíndrica del depósito 130 y de la membrana catiónica 140 se dan aquí a título de ejemplo. Pero, el depósito 130 y la membrana catiónica 140 también pueden ser de forma paralelepípedica.

5 El cátodo 120 está conectado al polo negativo de una fuente de corriente eléctrica (representada por el símbolo "-" sobre la figura 5) y el ánodo 160 está conectado, en su parte superior, al polo positivo (representado por el símbolo "+" sobre la figura 5) de la misma fuente de corriente eléctrica.

La figura 5 muestra que el ánodo soluble de estaño 160 comprende una cesta de disolución 162 que contiene los gránulos de estaño 161. Esta cesta 162 está dividida en tres partes superpuestas distintas:

- una zona inferior 1621 sumergida en el electrolito contenido en el depósito 130;
- 10 - una zona media 1622 de recuperación del electrolito, que está situada por encima de la zona inferior 1621 de la que es contigua y que no se sumerge en el electrolito contenido en el depósito 130, sino que se moja por la solución electrolítica cuando se pone en circulación en el circuito 200, y
- una zona superior 1623 seca para la alimentación en gránulos de estaño 161 secos y la transmisión de la corriente eléctrica de disolución.

15 Las zonas inferior 1621 y media 1622 de la cesta de disolución 162 del ánodo 160 están realizadas las dos en un material no conductor de electricidad. Como material no conductor de electricidad utilizable según la invención para realizar las zonas inferior 1621 y media 1622 de la cesta 162 del ánodo soluble 160, aconsejamos las materias plásticas, y los compuestos como las resinas de poliéster armadas y los aceros revestidos de polímeros.

20 En cambio, la zona superior 1623 de alimentación en gránulos de estaño 161 se realiza en un material conductor de electricidad.

Como material conductor de electricidad utilizable según la invención para realizar la cesta 162 del ánodo soluble 160, se puede citar particularmente el acero inoxidable.

25 La zona inferior 1621 sumergida en el electrolito contiene un enrejado 163 que consta de una red en plástico de malla adaptada a la retención de los gránulos de estaño, que es de entre 0,05 y 0,50 mm., y preferentemente entre 0,1 y 0,30 mm. Esta red se sostiene por el envoltorio de la cesta que presenta aberturas de puesta en contacto con el electrolito, que son al menos 50 veces más anchas que las mallas de la red de las aberturas (en punteado sobre la figura 5) que se forman en el envoltorio de la cesta 162.

30 La zona media 1622 consta de una artesa de recuperación 164 del electrolito regenerado, esta artesa está alimentada a través de un enrejado 165 (idéntico al 163 de la zona inferior 1621) y de aberturas (en punteado sobre la figura 5) formadas en el envoltorio de la cesta 162 (idénticos a los de la zona inferior 1621).

La zona superior 1623 implica una tolva de alimentación 166 en gránulos de estaño 161, que se conecta al polo positivo de la fuente de alimentación en corriente eléctrica.

35 La zona inferior 1621 de la cesta 162, que se sumerge en el electrolito, está rodeada por una membrana catiónica 140 de forma circular. Esta membrana catiónica 140 se sostiene ventajosamente por al menos una red de materia plástica, que permite asegurar la rigidez de la membrana 140.

40 El electrolito que debe tratarse se introduce en la zona inferior 1621 de la cesta por los conductos de admisión 201 a una presión suficiente para permitir su desbordamiento en la artesa de recuperación 164 de la zona media 1622. Durante el curso del recorrido de los gránulos de estaño 161 a través de la cesta 162, la corriente eléctrica asegura la disolución de dichos gránulos 161 y el ácido se carga en iones  $Sn^{++}$  que permanecen cerca del ánodo 160. El electrolito así recargado en estaño se recupera en el nivel de la artesa 164, antes de regresar a la cuba de revestimiento 30 por medio de los conductos de retorno 202.

Sobre la figura 6, se representa en vista superior otro ejemplo de reactor de disolución 10 según la invención, que comprende una pluralidad de ánodos solubles 160 que contienen cada uno una cesta 162 llena de gránulos de estaño 161, cada cesta 162 se rodea por una membrana aniónica circular 140.

45 Un dispositivo de alimentación 400 en gránulos 161 comunica las tolvas 166 de todas las cestas 162 del reactor de disolución 10. Este dispositivo 400 puede ser una cinta rodante o vibrante, o cañerías no conductoras de electricidad. El dispositivo 400 actúa de manera intermitente con arreglo a una señal dada por un dispositivo de detección del nivel de gránulos en las tolvas 166, para mantener un nivel constante de gránulos 161 en la cesta 162.

## REIVINDICACIONES

1. Instalación (1) para el estañado electrolítico de una banda de acero (2) en desplazamiento continuo en al menos una cuba de electrodeposición (30) llena de una solución electrolítica que comprende un ácido AH y los iones estañosos  $Sn^{2+}$  bajo la forma de un compuesto  $SnA_2$  donde A designa un anión ácido, dicha cuba de electrodeposición (30) comprende al menos un ánodo insoluble (60) sumergido en la solución electrolítica de la cuba de electrodeposición (30) y un cátodo (20) constituido por la banda (2) en desplazamiento continuo en la solución electrolítica de la cuba de electrodeposición (30), dicha instalación (1) consta por otro lado de al menos un reactor de disolución de estaño (10) que comprende un cátodo insoluble (120) y al menos un ánodo de estaño soluble (160), y una célula de electrodiálisis (40)
- 5
- 10 caracterizada porque:
- la célula de electrodiálisis (40) es una célula de electrodiálisis que consta de un compartimento catódico (4200) que integra un cátodo insoluble (420), un compartimento anódico (4600) que integra un ánodo insoluble (460), por lo menos dos compartimentos donantes de ácido (4400) y por lo menos dos compartimentos receptores de ácido (4500), un primer compartimento receptor de ácido (4500) que es adyacente al compartimento anódico (4600) del que esta separado por una membrana de electrolisis o de electrodiálisis catiónica de separación (470), un primer compartimento donante de ácido (4400) que es adyacente al compartimento catódico (4200) del que esta separado por una membrana de electrolisis o de electrodiálisis catiónica de separación (470), un segundo compartimento donante de ácido (4400) que es adyacente al primer compartimento receptor de ácido (4500) del que esta separado por una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis (450), y un segundo compartimento receptor de ácido (4500) que es adyacente de una parte al segundo compartimento donante de ácido (4400) del que esta separado por una membrana catiónica de electrodiálisis o de electrolisis selectiva (440), y por otra parte a un primer o a un tercer compartimento donante de ácido (4400) del que esta separado por una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis (450),
  - en el reactor de disolución de estaño (10), el ánodo de estaño (160) y el cátodo insoluble (120) se separan por una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis (140) que define una zona catódica (1200) que integra el cátodo (120) y una zona anódica (1600) que integra el ánodo de estaño (160),
  - un primer circuito de recirculación (200) de la solución electrolítica conecta la cuba de electrodeposición (30) y la zona anódica (1600) del reactor de disolución de estaño (10),
  - un segundo circuito de recirculación (300) de la solución electrolítica conecta la pluralidad de compartimentos donantes de ácido de dilución (4400) de la célula de electrodiálisis y la cuba de electrodeposición (30), y
  - un tercer circuito de recirculación (400) de la solución electrolítica conecta la pluralidad de compartimentos receptores de ácido (4500) de la célula de electrodiálisis (40) y la zona catódica (1200) del reactor de disolución de estaño (10).
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
2. Instalación (1) según la reivindicación 1, caracterizada porque, dichos primer (200) y segundo (300) circuitos de recirculación de la solución electrolítica comprenden una cuba de desgasificación del oxígeno (210) dispuesta más abajo del depósito de electrodeposición (30) en el sentido de circulación de la solución electrolítica en cada uno de los primer (200) y segundo (300) circuitos de recirculación.
3. Instalación (1) según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque, el tercer circuito (400) de circulación de la solución electrolítica consta de una cuba de desgasificación del hidrógeno (410).
- 40
4. Instalación (1) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque, el ánodo soluble de estaño (160) se presenta en forma de gránulos de estaño (161) contenidos en una cesta (162).
5. Instalación (1) según la reivindicación 4, caracterizada porque la cesta (162) comprende tres partes superpuestas distintas:
- una zona inferior (1621) que esta sumergida en la solución electrolítica contenida en el depósito (130) del reactor de disolución (10),
  - una zona media (1622) de recuperación del electrolito, que se sitúa por encima de dicha zona inferior (1621) de la que es contigua, dicha zona media (1622) no se sumerge en la solución electrolítica contenida en el depósito (130) del reactor de disolución (10), pero se moja por la solución electrolítica cuando se pone en circulación en el circuito 200,
  - una zona superior seca (1623) para la alimentación de gránulos de estaño (161) y la transmisión de la corriente eléctrica de disolución, dicha zona superior (1623) esta situada por encima de dicha zona mediana (1622) de la que es contigua.
- 45
- 50

6. Instalación (1) según la reivindicación 5, caracterizada porque, las zonas inferior (1621) y media (1622) de la cesta (162) se realizan en un material no conductor de electricidad.
7. Instalación (1) según la reivindicación 6, caracterizada porque, el material no conductor de electricidad de las zonas inferior (1621) y media (1622) de la cesta (162) es un material plástico o un material compuesto escogido en el grupo constituido por las resinas de poliéster armadas o los aceros revestidos de polímeros.
8. Instalación (1) según una de las reivindicaciones 5 - 7, caracterizada porque, la zona superior (1623) de la cesta (162) se realiza en un material conductor de electricidad.
9. Instalación (1) según cualquier de las pretensiones 5 a 8, caracterizada porque, la zona inferior (1621) de la cesta (162) consta de:
- un enrejado (163) que consta de una red de plástico cuya malla esta comprendida entre 0,05 mm. y 0,5 mm., y
  - una envoltura para sostener dicho enrejado (163) y que consta de una o más coberturas para poner en contacto los gránulos (161) con la solución electrolítica.
10. Instalación (1) según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizada porque, la zona media (1622) de la cesta (162) contiene:
- un enrejado (165) que comprende una red de plástico cuya malla esta comprendida entre 0,05 mm y 0,5 mm, y
  - una artesa de recuperación (164) de la solución electrolítica, dicha artesa (164) es alimentado de solución electrolítica a través del enrejado (165).
11. Instalación (1) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque, el reactor de disolución (10) consta de una pluralidad de ánodos solubles (160), cada uno de estos ánodos (160) consta de una tolva (166) y esta rodeado por una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis (140).
12. Instalación (1) según la reivindicación 11, caracterizada porque, consta de un dispositivo de alimentación (400) en gránulos que sirve de manera intermitente las tolvas (166) de los ánodos (160).
13. Instalación (1) según la reivindicación 12, caracterizada porque, el dispositivo de alimentación (400) en gránulos (161) es una cinta vibrante o rodante, o un conjunto de tuberías no conductoras de electricidad.
14. Procedimiento de estañado electrolítico de una banda de acero (20) en desplazamiento continuo por lo menos en una cuba de electrodeposición (30) llena de una solución electrolítica que consta de un ácido AH y de iones estañosos  $Sn^{2+}$  en forma de un compuesto  $SnA_2$  con A designando un anión ácido, dicho procedimiento de estañado aplica por lo menos un ánodo no soluble (60) y la banda metálica (20) que constituye un cátodo que se sumergen en la solución electrolítica y entre las que se aplica una diferencia de potencial, el compuesto  $SnA_2$  que proviene de un reactor de disolución de estaño (10), que consta de un cátodo insoluble (120) y un ánodo de estaño (1602), entre los que se aplica una diferencia de potencial, caracterizado porque, se mantiene constante la concentración en ácido AH en la solución electrolítica de la cuba (30) realizando las siguientes etapas:
- a) se dispone en el reactor de disolución de estaño (10) de una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis (140) entre el ánodo de estaño (160) y el cátodo insoluble (120), definiendo así una zona catódica (1200) que contiene el cátodo insoluble (120) y una zona anódica (1600), que contiene el ánodo soluble de estaño (160);
  - b) se proporciona una célula de electrodiálisis (40) que comprende un compartimento catódico (4200) que contiene un cátodo insoluble (420), un compartimento anódico (4600) que contiene un ánodo insoluble (4600), al menos dos compartimentos donantes de ácido (4400) y al menos dos compartimentos receptores de ácido (4500), un primer compartimento receptor de ácido (4500) que es adyacente al compartimento anódico (4600) del que se separa por una membrana de electrolisis o de electrodiálisis catiónica de separación (470), un primer compartimento donante de ácido (4400) que es adyacente al compartimento catódico (4200) del que se separa por una membrana de electrolisis o de electrodiálisis catiónica de separación (470), un segundo compartimento donante de ácido (4400) que es adyacente al primer compartimento receptor de ácido (4500) del se separa por una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis (450), y un segundo compartimento receptor de ácido (4500) que es adyacente de una parte al segundo compartimento donante de ácido (4400) del que se separa por una membrana catiónica de electrodiálisis o de electrolisis selectiva (440), y de otra parte al primer o al tercer compartimento donante de ácido (4400) del que se separa por una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis (450);
  - c) se pone en circulación una parte de la solución electrolítica entre la cuba de electrodeposición (30) y la zona anódica (1600) del reactor de disolución de estaño (10);

d) se pone en circulación otra parte de la solución electrolítica entre la cuba de electrodeposición (30) y los compartimentos donantes de ácido (4400) de la célula de electrodiálisis (40); y

e) se pone en circulación una parte de la solución electrolítica entre los compartimentos receptores de ácido (4500) de la célula de electrodiálisis (40) y la zona catódica (1200) del reactor de disolución de estaño (10).

5

15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque, la solución electrolítica extraída de la cuba de revestimiento (30) se somete a una desgasificación del oxígeno antes de inyectarse o en la zona anódica (1600) del reactor de disolución (10), o en los compartimentos donantes de ácido (4400) de la célula de electrodiálisis (40).

10

16. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, caracterizado porque la solución electrolítica extraída de la zona catódica (1200) del reactor de disolución (10) se somete a una desgasificación del hidrógeno, antes de inyectarse en los compartimentos receptores de ácido (4500) de la célula de electrodiálisis (40).

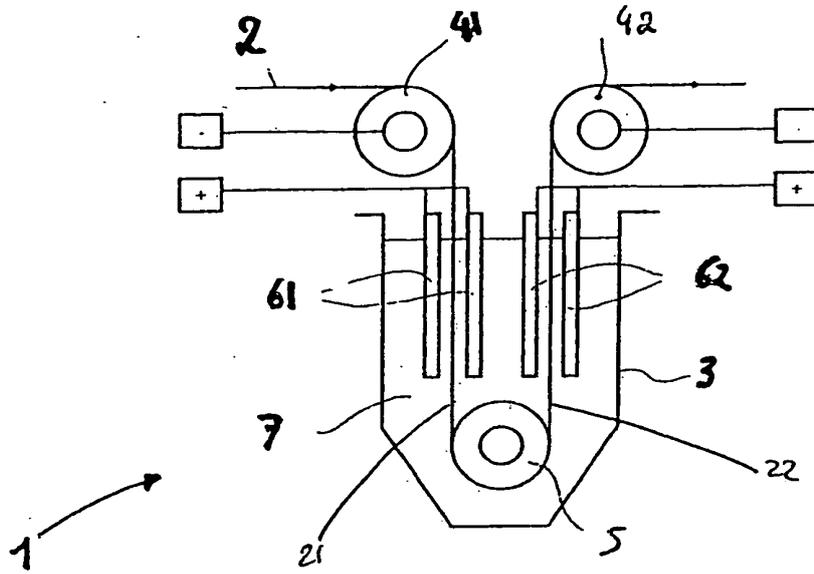


Figura 1

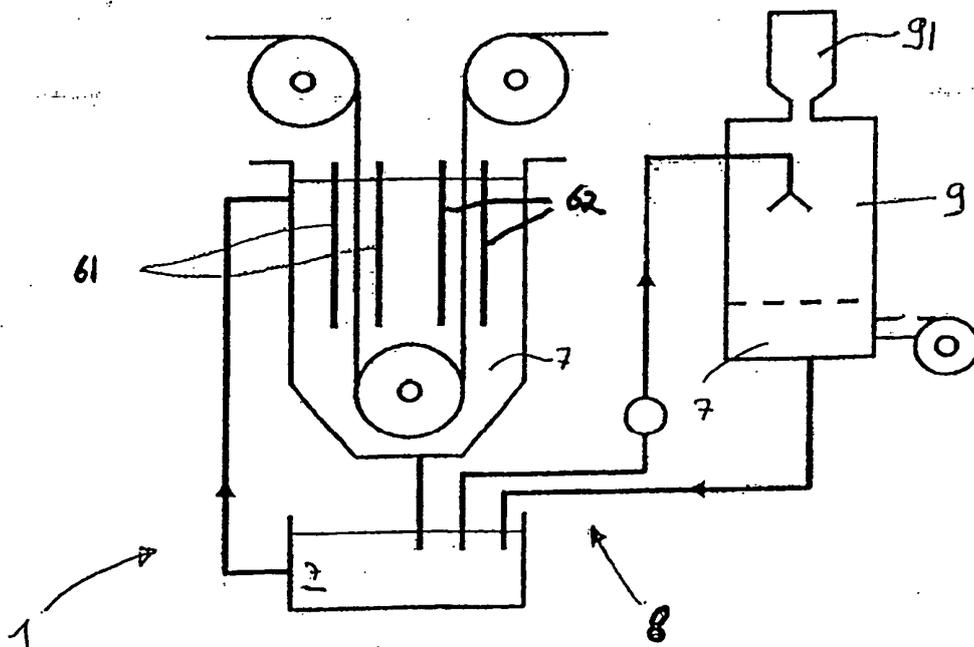


Figura 2

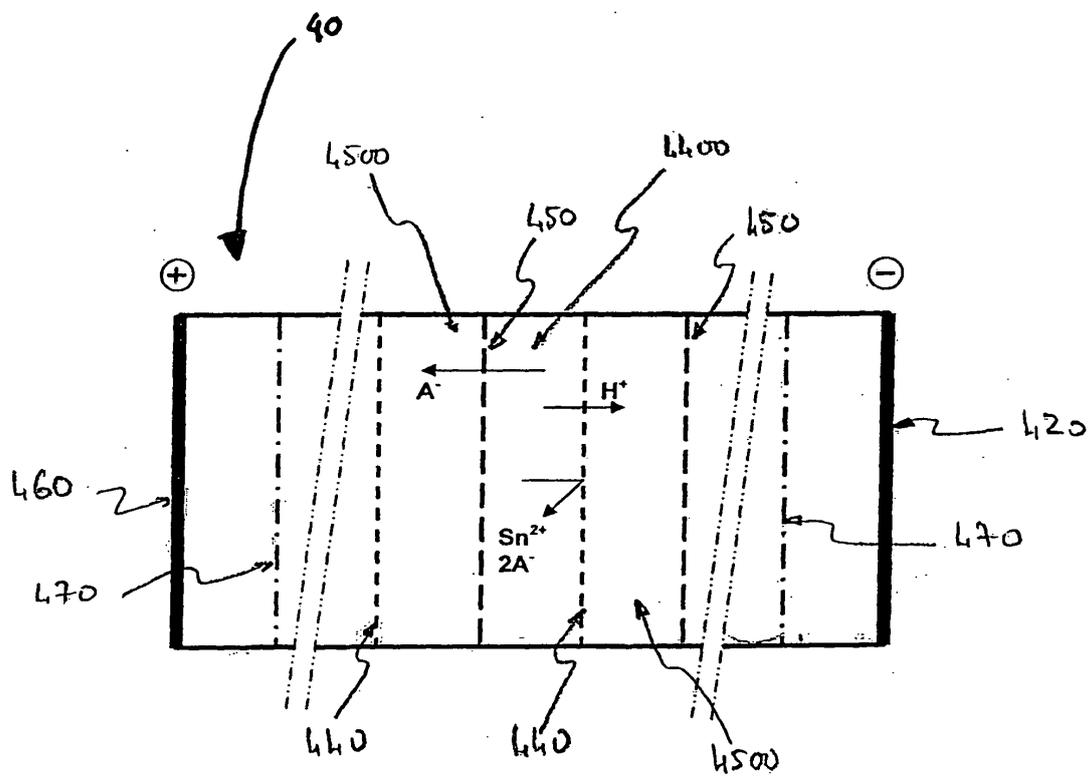


Figura 4

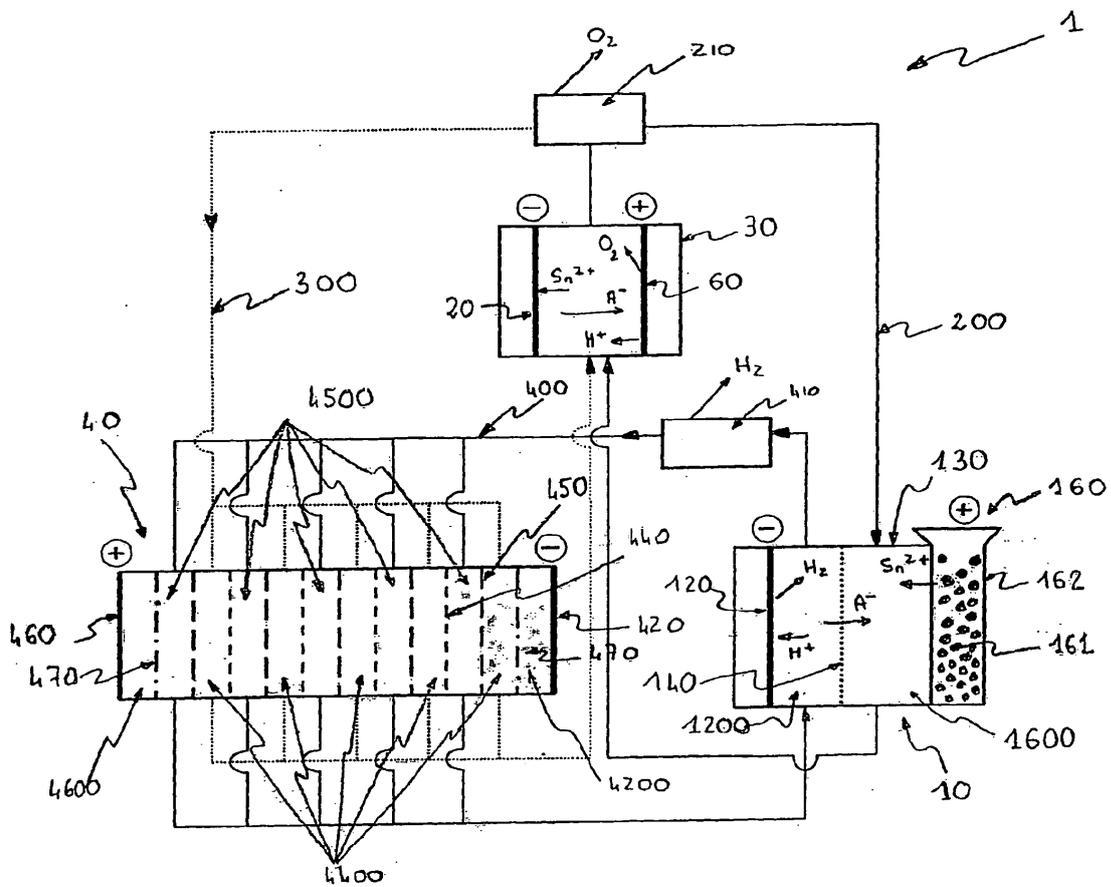


Figura 3

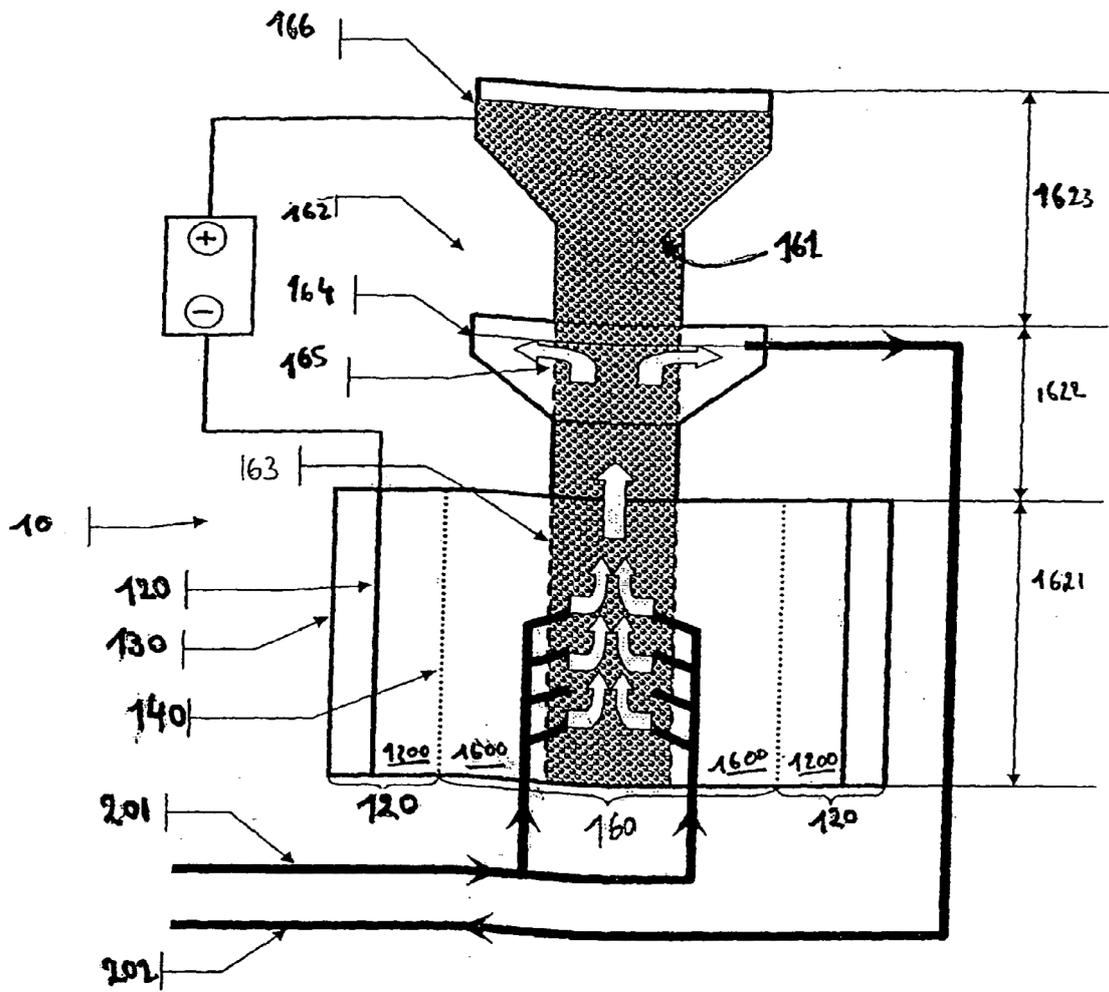


Figura 5

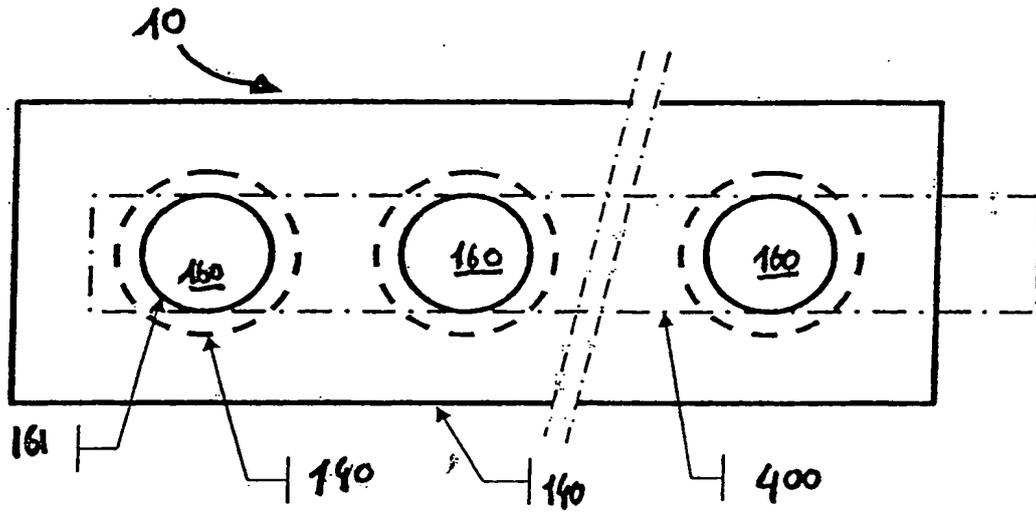


Figura 6