

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 063**

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: **08833571 .6**

96 Fecha de presentación: **09.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2191044**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2010**

54 Título: **INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO PARA EL ESTAÑADO ELECTROLÍTICO DE BANDAS DE ACERO USANDO UN ÁNODO INSOLUBLE.**

30 Prioridad:
28.09.2007 FR 0706855

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.11.2011

73 Titular/es:
**SIEMENS VAI METALS TECHNOLOGIES SAS
51 RUE SIBERT
42403 SAINT CHAMOND, FR**

72 Inventor/es:
BARBIERI, Philippe

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 063 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).

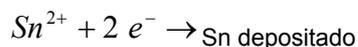
DESCRIPCIÓN

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

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.

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.

El electroestañado es un procedimiento de electrodeposición de estaño sobre un substrato metálico, que consiste en establecer la transferencia de iones estañosos Sn^{2+} hacia la banda que debe de revestirse según el equilibrio:



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 a evitar la formación de deposiciones de óxidos de estaño causados por la oxidación de estos iones estañosos.

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 electrólisis y llenan el baño de iones estañosos Sn^{2+} .

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 de corriente eléctrica. Los ánodos solubles en estaño 61,62 están dispuestos de 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 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:



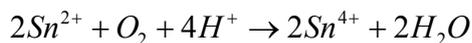
En los procedimientos de electroestañado denominados "con ánodo insoluble", se sustituye el ánodo de estaño por un ánodo no soluble, por ejemplo un ánodo en titanio con un recubrimiento de un metal (por ejemplo un metal de la familia del platino) o de un óxido metálico. En este tipo de procedimiento, los iones de estaño necesarios para el revestimiento son, en este caso, resultado del baño de electrolito mismo bajo la forma de un compuesto 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 cátodo: $SnA_2 + 2e^- \rightarrow Sn + 2A^-$
- Con el ánodo: $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$

5 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.

10 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 las reacciones:



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.

20 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

25 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 de 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.

30 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

35 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.

40

caracterizada porque:

- la célula de electrodiálisis comprende un compartimento catódico que integra un cátodo insoluble, un compartimento anódico que integra un ánodo insoluble, por lo menos dos compartimentos receptores de ácido separados al menos por un compartimento donante de ácido dispuestos alternadamente, un primer compartimento receptor de ácido es adyacente al compartimento anódico del que esta separado por una membrana catiónica de electrólisis o de electrodiálisis, el compartimento donante de ácido es adyacente al primer compartimento receptor de ácido del que esta separado por una membrana selectiva aniónica de electrodiálisis o de electrólisis, un segundo compartimento receptor de ácido que es adyacente al compartimento donante de ácido del que esta separado por una membrana bipolar, el compartimento catódico esta separado por una membrana catiónica de electrólisis o de electrodiálisis del compartimento que le es adyacente, que es o un compartimento receptor de ácido, o un

50

compartimento donante de ácido,

- 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

10 - 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.

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.

15 Por membrana catiónica de electrólisis, 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.

Por membrana aniónica selectiva de electrodiálisis de electrólisis, se entiende, en el sentido de la presente invención, una membrana que es permeable a los aniones y que no es permeable a los cationes Sn^{2+} .

20 Por membrana bipolar, se entiende en el sentido de la presente invención, una membrana que comprende una capa (o cara) intercambiadora de cationes y una capa (o cara) intercambiadora de aniones, a la unión de las cuales hay disociación del agua cuando la membrana se sumerge en una solución acuosa: los iones H^+ atraviesan la capa intercambiadora de cationes y los iones OH^- atraviesan la capa intercambiadora de aniones.

25 Ventajosamente, según la invención, la célula de electrodiálisis puede comprender una alternancia de varios compartimentos donantes de ácido (es decir por lo menos dos compartimentos donantes de ácido) y de varios compartimentos receptores de ácido (es decir también por lo menos dos compartimentos receptores de ácido).

En una primera variante, la célula de electrólisis de la instalación según la invención comprende un número N de compartimentos donantes de ácido (con N que designa un número entero N igual o superior a 2), y un número idéntico N de compartimentos receptores de ácido. En tal configuración, el compartimento es adyacente al compartimento catódico de la célula de electrólisis y un compartimento donante de ácido.

30 En una segunda variante, la célula de electrólisis de la instalación según la invención consta de una alternancia de N compartimentos donantes de ácido (con N que designa un número entero N igual o superior a 2) y de N+1 compartimentos receptores de ácido (N designa un número entero igual o superior a 2). En esta configuración, el compartimento que es adyacente al compartimento catódico de la célula de electrólisis es un compartimento receptor de ácidos.

35 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 se puede controlar más fácil y rápidamente actuando sobre la corriente de electrodiálisis.

40 Ventajosamente, la presencia de una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrólisis 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 entonces se recarga en iones estañosos, y puede entonces dirigirse de nuevo hacia la cuba de revestimiento.

45 Por otra parte, los primeros y segundos circuitos de recirculación de la solución electrolítica comprenden ventajosamente una cuba común de desgasificación del oxígeno, que está dispuesto aguas 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.

En calidad de ácidos sulfónicos utilizables según la presente invención, se pueden citar, en particular, el ácido metanosulfónico y el ácido fenolsulfónico.

El ácido sulfónico preferido es el ácido metanosulfónico.

- 5 Si se utiliza un ácido sulfónico, y particularmente un ácido escogido entre el ácido metanosulfónico y el ácido fenolsulfónico, el compuesto SnA_2 será pues ventajosamente un sulfonato de estaño correspondiente a los ácidos sulfónicos preferidos según la invención: fenolsulfonato de estaño o metanosulfonato 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

- 10 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 los 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,

- 15 caracterizado porque, se mantiene constante la concentración en ácido AH en la solución electrolítica de la cuba realizando las etapas siguientes:

a) se dispone en el reactor de disolución de estaño de una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrólisis 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;

- 20 b) se proporciona una célula de electrodiálisis que comprende un compartimento catódico que integra un cátodo insoluble, un compartimento anódico que integra un ánodo insoluble, al menos dos compartimentos receptores de ácido separados por al menos un compartimento donante de ácido dispuesto alternadamente, un primer compartimento receptor de ácido es adyacente al compartimento anódico del que se separa por una membrana catiónica de electrólisis o de electrodiálisis, el compartimento donante de ácido es adyacente al primer compartimento receptor de ácido del que se separa por una membrana aniónica selectiva de electrodiálisis o de electrólisis, y un segundo compartimento receptor de ácido que es adyacente al compartimento donante de ácido del que se separa por una membrana bipolar, el compartimento catódico se separa por una membrana catiónica de electrólisis o de electrodiálisis del compartimento que le es adyacente, que es o un compartimento donante de ácido o un compartimento receptor de ácido;
- 25

- 30 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 de electrodeposición y los compartimentos donantes de ácido de la célula de electrodiálisis; y

- 35 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.

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 de la técnica,

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

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

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

- la figura 5 representa un esquema de principio en corte de otra variante de la célula de electrólisis o de la instalación de electroestañado representada sobre la figura 3,

- La figura 6 representa un esquema de principio en corte de un ejemplo de reactor de disolución de una instalación de electroestañado según la invención,

- La figura 7 es una vista superior de otro ejemplo del reactor de disolución de una instalación de electroestañado según la invención.

5 La instalación de electroestañado (o instalación de estañado electrolítico) representada en la figura 1 es una instalación de electroestañado 1 con ánodo soluble según el estado de la técnica, que anteriormente ha sido descrito al hacer referencia al estado anterior de la técnica.

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

10 Sobre la figura 3, se representa un esquema de principio de un ejemplo de instalación según la invención, en el cual la banda que debe revestirse 20 y un ánodo insoluble 60 se sumergen parcialmente en una cuba de electrodeposición 30 (o cuba de revestimiento) que contiene una solución electrolítica (o electrolito) que contiene los 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 se sumergen en un depósito 130 que contiene también la misma solución electrolítica que la cuba de revestimiento 30. Una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrólisis 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.

20 En el modo de realización de la instalación de estañado 1 según la invención, representado en 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 en 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 "-" en la figura 3) de la misma fuente de corriente eléctrica.

25 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 en 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 compartimento catódico 4200 que integra un cátodo insoluble 420,
- 30 - un compartimento anódico 4600 que integra un ánodo insoluble 460,
- una pluralidad de compartimentos donantes de ácido 4400,
- una pluralidad de compartimentos receptores de ácido 4500,
- dos membranas catiónicas de electrólisis o de electrodiálisis 470, una esta dispuesta entre el compartimento anódico 4600 y el compartimento receptor de ácido 4500 que le es inmediatamente adyacente, y la otra esta dispuesta entre el compartimento catódico 4200 y el compartimento que le es inmediatamente adyacente,
- 35 - que puede ser o un compartimento receptor de ácido 4500, o un compartimento donante de ácido 4400 según que el número de compartimentos receptores de ácido 4500 sea o no idéntico al número de compartimentos donantes de ácido 4400.
- una pluralidad de membranas aniónicas selectivas de electrodiálisis o de electrólisis 450 y una pluralidad de membranas bipolares 440, que están dispuestas alternadamente con el fin compartir el espacio comprendido entre las dos membranas 470 en una alternancia de compartimentos donantes de ácido 4400 y de compartimentos receptores de ácido 4500.

45 En la variante de realización de la célula de electrodiálisis 40 representada en la figura 4, la célula de electrodiálisis 40 comprende una alternancia de N compartimentos donantes de ácido 4400 y de N compartimentos receptores de ácido 4500 (con N igual a 3 en la variante representada en la figura 4), por lo que el compartimento catódico 4200 es adyacente a un compartimento donante de ácido 4400.

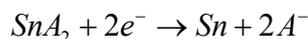
50 En la variante de realización de la célula de electrólisis representada en la figura 5, la célula de electrodiálisis 40 comprende una alternancia de N compartimentos donantes de ácido 4400 y de N+1 compartimentos receptores de ácido 4500 (con N igual a 3 en la variante representada en la figura 5), de modo que el compartimento catódico 4200 es adyacente a un compartimento receptor de ácido 4500.

La figura 3 muestra por otro lado, 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

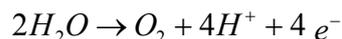
5 electrodeposición 30 también forma parte de un segundo circuito de recirculación 300 del electrolito, que lo conecta a la pluralidad de compartimentos donantes de ácido 4400 de la célula de electrodiálisis 40, mientras que la pluralidad de compartimentos receptores de ácido 4500 de la célula de electrodiálisis 40 forman parte de un tercer circuito de recirculación 400 del electrolito. Además los compartimentos 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 en la figura 3).

10 La instalación de electroestañado representado en 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 aguas abajo de la cuba 30 en el sentido de circulación de la solución electrolítica en estos circuitos 200, 300, o en otros términos, aguas arriba del reactor 10 en el primer circuito 200 y aguas 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 compartimentos receptores de ácido 4500 de la célula de electrodiálisis 40, la cuba de desgasificación del hidrógeno 410 esta dispuesto aguas arriba de la célula de electrodiálisis 40 en el sentido de circulación del electrolito en el tercer circuito 400.

15 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:



20 Se observa en paralelo al ánodo la reacción siguiente:



25 Se obtiene por lo tanto 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.

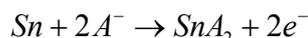
30 Así como en la cuba de revestimiento 30, se aplica simultáneamente una diferencia de potencial entre los electrodos 420, 460 de la célula de electrodiálisis 40. El electrolito procedente de la cuba de revestimiento 30 se introduce en la pluralidad de compartimentos donantes de ácido 4400. Los iones Sn^{2+} del electrolito se quedan mayoritariamente en los compartimentos donantes de ácido 4400 mientras que los aniones ácidos A^- migran hacia los compartimentos receptores de ácido 4500 a través de las membranas aniónicas 450.

Como membrana bipolar 440 utilizable según la invención, se aconseja la membrana comercializada por la sociedad TOKUYAMA SODA.

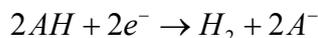
Como membrana catiónica de separación 470 utilizable según la invención, se aconseja la membrana comercializada por la sociedad TOKUYAMA SODA bajo la denominación C66.

35 La membrana bipolar comprende una cara catiónica y una cara aniónica que permite disociar el agua en iones H^+ y OH^- , los iones H^+ están orientados hacia el compartimento receptor de ácido 4500 y los iones OH^- están orientados hacia el compartimento donante de ácido 4400, así como lo muestra la figura 5.

40 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:



45 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 en el cátodo del reactor 10 transitan de la zona catódica 1200 hacia la zona anódica 1600 a través de la membrana aniónica.

5 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.

10 La célula de electrodiálisis 40 permite recuperar el ácido electrolito en exceso producido en la cuba de revestimiento 30. El número de compartimentos donantes 4400 y receptores 4500 de ácido y luego la superficie total de membranas necesaria, dependen de la cantidad de ácido que hay que recuperar y de la densidad de corriente aplicada.

En la figura 6, 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 forma cilíndrica, definiendo así una zona anódica 1600 central que consta del ánodo soluble 160, y una zona catódica 1200 externa que consta del cátodo 120.

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

El cátodo 120 está conectado al polo negativo de una fuente de corriente eléctrica (representada por el símbolo "-" en la figura 6) y el ánodo 160 está conectado, en su parte superior, al polo positivo (representado por el símbolo "+" en la figura 6) de la misma fuente de corriente eléctrica.

20 La figura 6 muestra igualmente que el ánodo soluble de estaño 160 comprende una cesta de disolución 162 que comprende los gránulos de estaño 161. Esta cesta 162 esta dividida en tres partes superpuestas distintas:

- una zona inferior 1621 sumergida en el electrolito contenido en el depósito 130;

25 - una zona media 1622 de recuperación del electrolito, que esta 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.

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.

30 Como material no conductor de electricidad utilizable según la invención para realizar las zonas inferiores 1621 y medias 1622 de la cesta 162 del ánodo soluble 160, se aconsejan las materias plásticas, y los compuestos como las resinas de poliéster armadas y los aceros revestidos de polímeros.

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

35 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.

40 La zona inferior 1621 sumergida en el electrolito consta de un enrejado 163 que comprende una red en plástico de malla adaptada a la retención de los gránulos de estaño, de entre 0,05 y 0,50 mm., y preferentemente entre 0,1 y 0,30 mm. Esta red se sostiene por la carcasa de la cesta que presenta las 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 la carcasa de la cesta 162.

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 la carcasa de la cesta 162 (idénticos a los de la zona inferior 1621).

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

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

50 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.

5 En la figura 7, se representa en vista superior otro ejemplo de reactor de disolución 10 según la invención, que comprende una pluralidad de ánodos solubles 160 que constan cada uno de una cesta 162 llena de gránulos de estaño 161, cada cesta 162 se rodea por una membrana aniónica 140 circular.

10 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) 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 receptores de ácido (4500) separados al menos por un compartimento donante de ácido (4400) dispuestos alternadamente, un primer compartimento receptor de ácido (4500) es adyacente al compartimento anódico (4600) del que esta separado por una membrana catiónica de electrólisis o de electrodiálisis (470), el compartimento donante de ácido (4400) es adyacente al primer compartimento receptor de ácido (4500) del que esta separado por una membrana aniónica selectiva de electrodiálisis o de electrólisis (450), un segundo compartimento receptor de ácido (4500) es adyacente al compartimento donante de ácido (4400) del que esta separado por una membrana bipolar (440), el compartimento catódico (4200) esta separado por una membrana catiónica de electrólisis o de electrodiálisis (470) del compartimento (4400, 4500) que le es adyacente, que es o un compartimento receptor de ácido (4500), o un compartimento donante de ácido (4400),
 - 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 electrólisis (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 el o los compartimentos donantes de ácido (4400) de la célula de electrodiálisis (40) y la cuba de electrodeposición (30), y
 - un tercer circuito de recirculación (400) de la solución electrolítica conecta el o los 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
2. Instalación según la reivindicación 1,
- caracterizada porque,
- la célula de electrodiálisis (40) incluye una alternancia de N compartimentos donantes de ácido (4400) y de N compartimentos receptores de ácido (4500) con N que designa un número entero igual o superior a 2, de modo que el compartimento catódico (4200) es adyacente a un compartimento donante de ácido (4400).
- 35
3. Instalación según la reivindicación 1,
- caracterizada porque,
- la célula de electrodiálisis (40) comprende una alternancia de N compartimentos donantes de ácido (4400) y de N+1 compartimentos receptores de ácido (4500) con N que designa un número entero igual o superior a 2, de modo que el compartimento catódico (4200) es adyacente a un compartimento receptor de ácido (4500).
- 40
4. Instalación (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque,
- dichos primer (200) y segundo (300) circuitos de recirculación de la solución electrolítica comprenden una cuba de desgasificación del oxígeno (210) dispuesta aguas abajo de la cuba 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.
- 45
5. Instalación (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque,
- el tercer circuito de circulación (400) de la solución electrolítica comprende una cuba de desgasificación del hidrógeno (410).
6. Instalación (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque,
- el ánodo soluble de estaño (160) se presenta en forma de gránulos de estaño (161) contenidos en una cesta (162).

7. Instalación (1) según la reivindicación 6,
caracterizada porque,
la cesta (162) comprende tres partes superpuestas distintas:
- 5 - 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 esta situada por encima de dicha zona inferior (1621) de la que es contigua, dicha zona media (1622) solo se sumerge en la solución electrolítica contenida en el depósito (130) del reactor de disolución (10) cuando se pone en circulación en el circuito 200,
- una zona superior seca (1623) para la alimentación de gránulos de estaño
- 10 (161) y la transmisión de la corriente eléctrica de disolución, dicha zona superior (1623) esta situada por encima de dicha zona media (1622) de la que es contigua.
8. Instalación (1) según la reivindicación 7,
caracterizada en que,
las zonas inferior (1621) y media (1622) de la cesta (162) se realizan en un material no conductor de electricidad.
- 15 9. Instalación (1) según la reivindicación 8,
caracterizada en que,
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 elegido en el grupo constituido por las resinas poliésteres armadas o los aceros revestidos de polímeros.
- 20 10. Instalación (1) según una de las reivindicaciones 7 a 9,
caracterizada en que,
la zona superior (1623) de la cesta (162) se realiza en un material conductor de electricidad.
11. Instalación (1) según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10,
caracterizada porque,
- 25 la zona inferior (1621) de la cesta (162) consta de:
- un enrejado (163) que comprende una red de plástico cuya malla esta comprendida entre 0,05 mm y 0,5 mm, y
- una carcasa para sostener dicho enrejado (163) y que consta de una o más aberturas para poner en contacto los gránulos (161) con la solución electrolítica.
12. Instalación (1) según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11,
caracterizada porque,
- 30 la zona media (1622) de la cesta (162) consta de:
- 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 alimentada de la solución electrolítica a través del enrejado (165).
- 35 13. Instalación (1) según una 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 se rodean por una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrólisis (140).
14. Instalación (1) según la reivindicación 13,
caracterizada porque,
- 40 consta de un dispositivo de alimentación (400) en gránulos que provee intermitentemente a las tolvas (166) de los ánodos (160).

15. Instalación (1) según la reivindicación 14,
 caracterizada porque,
 el dispositivo de alimentación (400) en gránulos (161) es una cinta vibrante o una cinta transportadora, o un conjunto de tuberías no conductoras de la electricidad.
- 5 16. 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
 10 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 comprende 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:
- 15 a) se dispone en el reactor de disolución de estaño (10) de una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrólisis (140) entre el ánodo de estaño (160) y el cátodo insoluble (120), definiendo así una zona catódica (1200) que integra el cátodo insoluble (120) y una zona anódica (1600), que integra el ánodo soluble de estaño (160);
- 20 b) se proporciona una célula de electrodiálisis (40) que comprende un compartimento catódico (4200) que integra un cátodo insoluble (420), un compartimento anódico (4600) que integra un ánodo insoluble (460), al menos dos compartimentos receptores de ácido (4500) separados por al menos un compartimento donante de ácido (4400) dispuestos alternadamente, un primer compartimento receptor de ácido (4500) que es adyacente al compartimento anódico (4600) del que se separa por una membrana catiónica de electrólisis o de electrodiálisis (470), el compartimento donante de ácido (4400) es adyacente al primer compartimento receptor de ácido (4500) del que se
 25 separa por una membrana aniónica selectiva de electrodiálisis o de electrólisis (450) y un segundo compartimento receptor de ácido (4500) que es adyacente al compartimento donante de ácido (4400) del que se separa por una membrana bipolar (440), el compartimento catódico (4200) se separa por una membrana catiónica de electrólisis o de electrodiálisis (470) del compartimento (4400, 4500) que le es adyacente, que es o un compartimento donante de ácido (4400) o un compartimento receptor de ácido (4500);
- 30 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 el o 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).
- 35 17. Procedimiento según la reivindicación 16,
 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).
- 40 18. Procedimiento según la reivindicación 16 o 17,
 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).

45

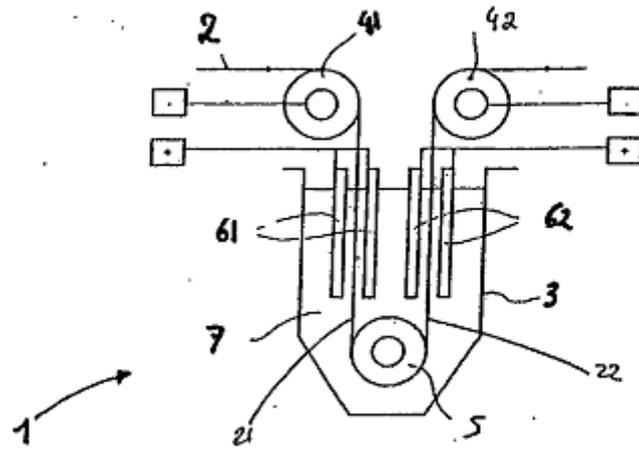


Figura 1

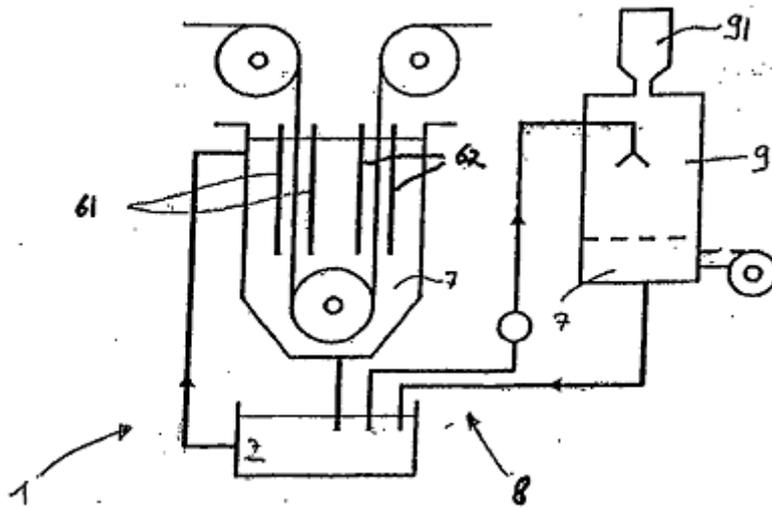


Figura 2

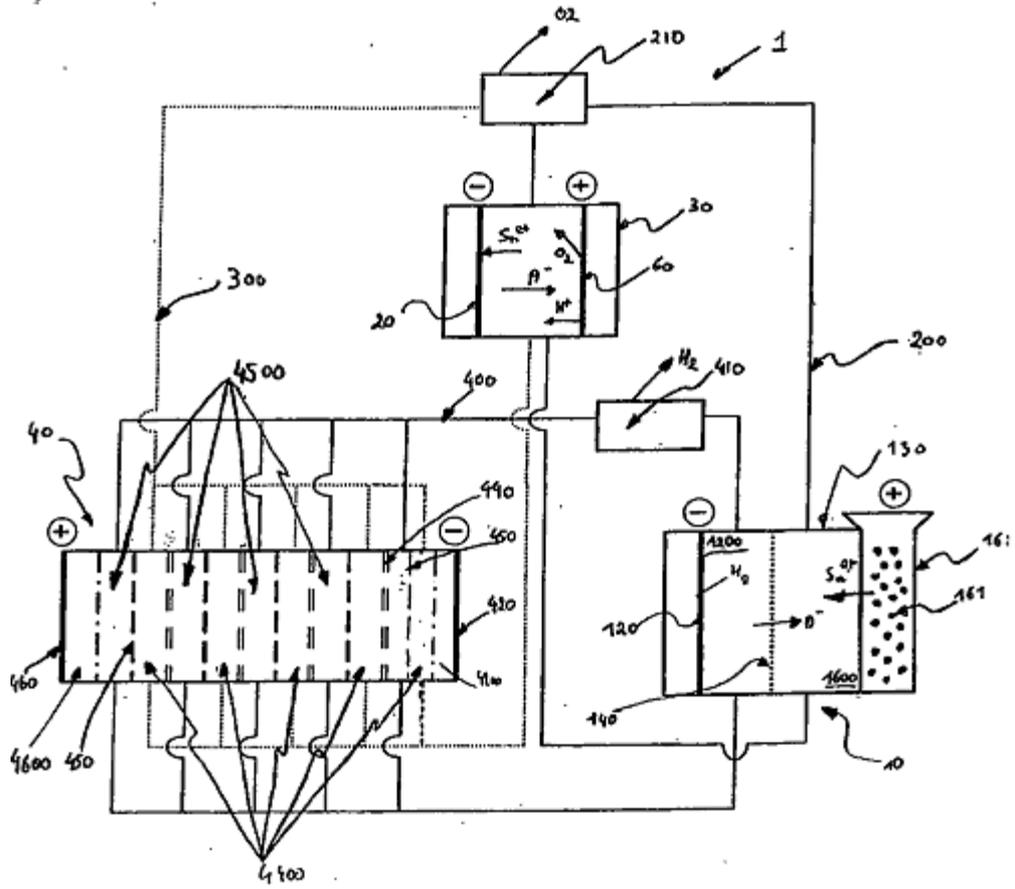


Figura 3

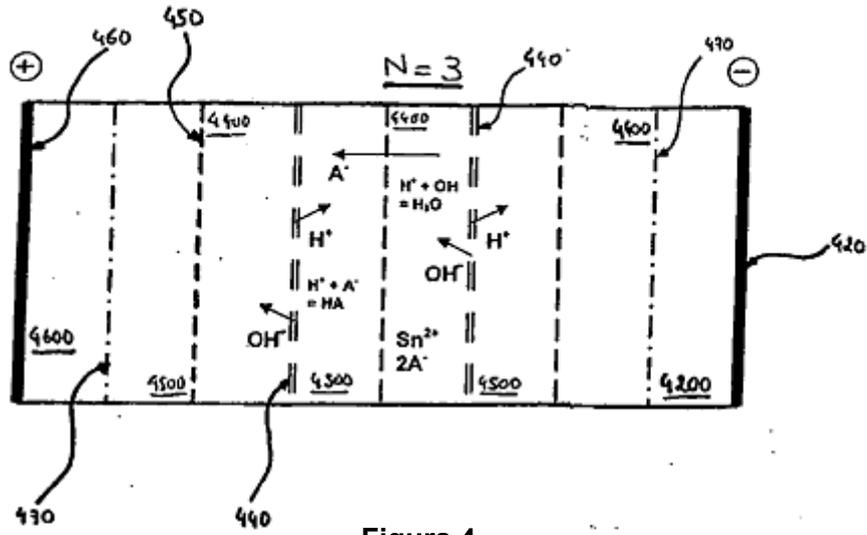


Figura 4

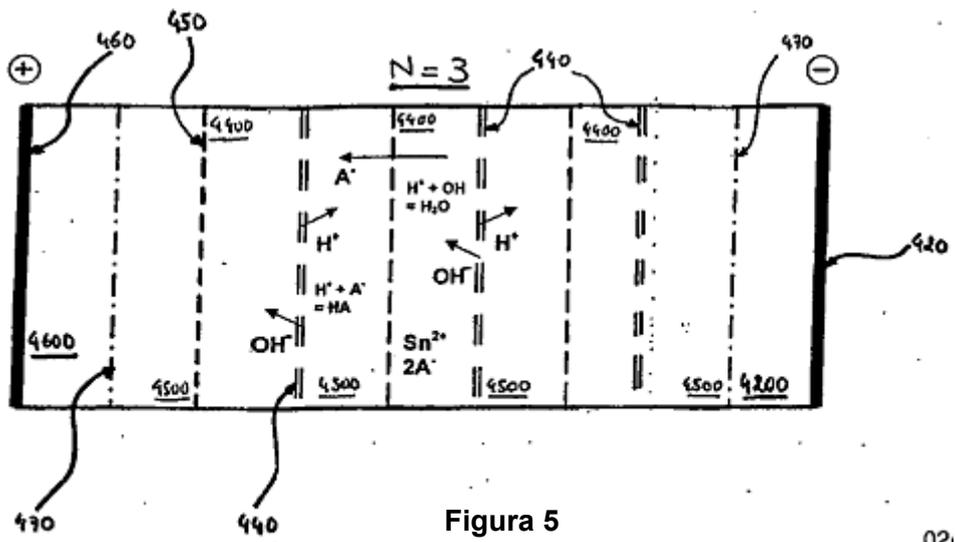


Figura 5

02

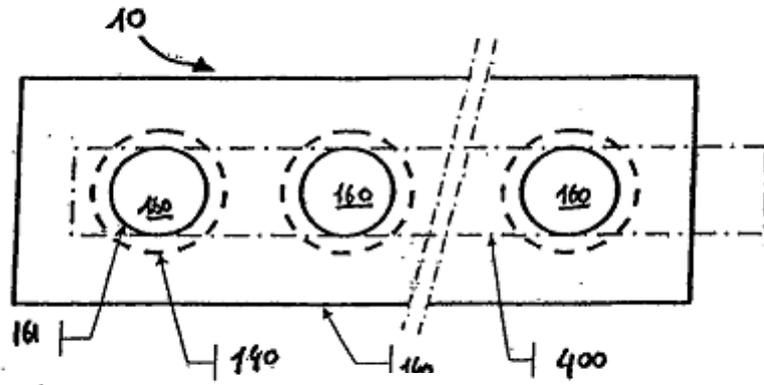


Figura 7