(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 375 247**

(51) Int. Cl.:

B01D 61/44	(2006.01)
C25D 7/06	(2006.01)
C25D 17/12	(2006.01)
C25D 21/14	(2006.01)
C25D 21/22	(2006.01)
C25D 5/02	(2006.01)
C25D 3/30	(2006.01)
C25D 19/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **08826793 .5**

(96) Fecha de presentación: **27.06.2008**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2167223**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2010**

(54) Título: **INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO PARA EL ESTAÑADO ELECTROLÍTICO DE BANDAS DE ACERO.**

(30) Prioridad:
12.07.2007 FR 0705069

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.02.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.02.2012

(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 2 375 247 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

La invención concierne de manera general al estañado electrolítico usando ánodo insoluble de bandas de acero, y más concretamente a un procedimiento de estañado electrolítico usando ánodo insoluble, la instalación para su aplicación y un módulo para la recuperación del ácido del baño electrolítico.

La ausencia de toxicidad del estaño y la excelente protección contra la corrosión que aporta al acero condujeron desde hace tiempo a la utilización de acero blando estañado en el ámbito del embalaje alimentario donde se conoce bajo el nombre de “hojalata”. La fabricación de hojalata se realiza generalmente a partir de bobinas (" chapas ") de acero blando o ultrablando, que se someten previamente una operación de laminado en caliente, seguida de una operación de laminado en frío. Al final de estas operaciones de laminado, se obtienen las bandas de acero de algunos décimos de milímetros de espesor. Estas bandas son a continuación recocidas, templadas (skin-pass), desengrasadas, decapadas y luego estañadas según un procedimiento de estañado electrolítico (o incluso "electoestañado"). 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:

$$Sn^{2+} + 2\ e^{-} \rightarrow \text{Sn depositado}$$

Esta reacción implica la disponibilidad de iones de estaño en el baño. Además de estos iones de estaño, 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 de estaño impidiéndoles oxidarse, y evitar la formación de deposiciones de óxido de estaño causados por la oxidación de estos iones de estaño.

Existen dos grandes categorías de procedimientos de electroestañado: la primera categoría reagrupa los procedimientos que usan un ánodo soluble, o procedimientos denominados "con ánodo soluble ", y la segunda categoría 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 de estaño Sn^{2+}.

Un ejemplo de instalación de electroestañado “con ánodo soluble” conocido por los expertos en la materia está representado en 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 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 " - " en la figura 1) de un generador de corriente eléctrica (no representado en la figura 1), y constituye así el cátodo 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:

- Con el cátodo: $SnA_2 + 2^{e-} \rightarrow Sn + 2A^{-}$
- Con el ánodo: $Sn + 2A^{-} \rightarrow SnA_2 + 2e^{-}$

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: $SnA_2 + 2^{e-} \rightarrow Sn + 2A^-$
- 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 necesitan 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 en 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:

$$S_n + O_2 + 4H^+ \rightarrow Sn^{4+} + 2H_2O$$

$$2Sn^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Sn^{4+} + 2H_2O$$

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

En todas las instalaciones de electroestañado que aplica ánodos insolubles, es necesario recurrir a instalaciones de disolución de estaño para producir iones de estaño Sn^{2+} en el baño. Estas instalaciones de disolución de estaño pueden ser por una instalación del tipo reactor de lecho fluidizado, como el descrito en la patente US 4,181,580, o bien un reactor de electrodisolución eléctrica de estaño, como el descrito en la solicitud de patente japonesa JP 07268697. En este tipo de instalación de electroestañado, es necesario además aplicar los medios externos a la cuba de revestimiento y a la instalación de disolución de estaño para mantener el contenido en ácido constante en la cuba de electrodeposición, lo cual necesita instalaciones complejas y costosas.

Por extensión, US6251255B1 presenta un procedimiento de electroestañado de un objeto estático en una cuba de electrodeposición llena de una solución electrolítica que comprende un ácido y los iones de estaño Sn^{2+} en forma de un compuesto SnA_2 con A que designa un anión ácido, el compuesto SnA_2 procede de un reactor de electrodisolución de estaño, dicho procedimiento de estañado aplica un ánodo no soluble y el objeto constituye un cátodo que se sumergen en la solución electrolítica y entre las cuales se aplica una diferencia de potencial, caracterizado en que se mantiene constante la concentración en ácido AH en la solución electrolítica de la cuba realizando la siguiente etapa: se proporciona un reactor de electrodisolución de estaño (10) que comprende un cátodo insoluble y un ánodo de estaño (160), entre los que se aplica una diferencia de potencial, el ánodo de estaño y el cátodo insoluble están separados por una membrana aniónico de electrodiálisis o electrolisis que define una zona catódica que integra el cátodo insoluble y una zona anódica que integra el ánodo de estaño, el compuesto SnA_2 procede de la zona anódica del reactor de electrodisolución de estaño. Este procedimiento para mantener constante la concentración en ácido AH en la solución electrolítica tiene, no obstante, sus límites en una aplicación más dinámica como la del electroestañado de una banda en desplazamiento dinámico continuo, ya que en particular los problemas de concentración en ácido y en iones de estaño mencionados anteriormente todavía persisten

La presente invención por consiguiente tiene por objeto un procedimiento de electroestañado y una instalación para su aplicación que soluciona los inconvenientes de la técnica anterior, sin recurrir a medios externos a la cuba de revestimiento y al dispositivo de disolución de estaño.

Más concretamente, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de estañado electrolítico de una banda de acero en desplazamiento continuo en al menos una cuba de electrodeposición llena de una solución electrolítica que consta de un ácido AH y de iones de estaño Sn^{2+} bajo forma de un compuesto SnA_2 con A que designa un anión ácido, el compuesto SnA_2 procede de un reactor de electrodisolución de estaño, este procedimiento de estañado aplica un ánodo no soluble y la banda metálica que constituye un cátodo que se sumergen en la solución

electrolítica y entre las cuales se aplica una diferencia de potencial de modo que el recubrimiento electrolítico de estaño de la banda metálica que debe estañarse se desarrolla según las siguientes reacciones:

- con el ánodo: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$,
- con el cátodo: $SnA_2 + 2e^- \rightarrow Sn + 2A^-$.

Según la invención, se mantiene constante la concentración en ácido AH en la solución electrolítica de la cuba de revestimiento realizando las etapas siguientes:

a) se dispone en el baño electrolítico de la cuba de electrodeposición de una membrana aniónica entre la banda metálica y el ánodo insoluble, esta membrana aniónica esta compuesta de un modulo amovible de recuperación del acido en la proximidad del ánodo insoluble y define un compartimiento anódico que comprende el ánodo insoluble y un compartimiento catódico que comprende la banda metálica sumergida;

b) se proporciona un reactor de electrodisolución de estaño que comprende un cátodo insoluble y un ánodo de estaño, entre los que se aplica una diferencia de potencial, el ánodo de estaño y el cátodo insoluble están separados por una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrolisis que define una zona catódica que integra el cátodo insoluble y una zona anódica que integra el ánodo de estaño, el compuesto SnA_2 procede de la zona anódica del reactor de electrodisolución de estaño, de modo que solamente los iones A^- que se forman con el cátodo, puedan transitar a través de la membrana de electrodiálisis (o de electrolisis);

c. se pone en circulación una parte de la solución electrolítica enriquecida en acido AH entre el compartimento anódico de la cuba de electrodeposición y la zona catódica del reactor de electrodisolución de estaño.

La presencia de una membrana aniónica dispuesta entre la banda metálica que hay que estañar y el ánodo insoluble en la cuba de electrodeposición permite a los iones A^- liberar al cátodo de transitar a través de la membrana aniónica del compartimento catódico hacia el compartimento anódico, y a los iones H+ de retenerse en el compartimiento anódico, de modo que se tiene una formación de ácido AH en la solución electrolítica contenida en el compartimiento anódico de la cuba de electrodeposición.

Una parte de la solución electrolítica del baño de electrodeposición se pone en circulación entre el compartimento anódico de la cuba de electrodeposición y la zona catódica del reactor de electrodisolución de estaño, la aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos del reactor de electrodisolución de estaño (ánodo soluble de estaño y cátodo insoluble) conduce a la formación de iones de estaño Sn^{2+} en la zona anódica y de iones A^- y H^+ en la zona catódica. La presencia de una membrana aniónica de electrodiálisis (o electrolisis) que separa estas zonas anódica y catódica permite a los iones A^- transitar a través de esta membrana, de la zona catódica hacia la zona anódica, los iones H^+ se transforman en hidrógeno en la proximidad del cátodo y los iones de estaño Sn^{2+} permanecen muy mayoritariamente en la zona anódica, conduciendo así a la formación del compuesto SnA_2 en la zona anódica del reactor de electrodisolución.

El ácido AH se elige ventajosamente entre los ácidos sulfónicos.

A título de ácidos sulfónicos utilizables según la presente invención, se puede, en particular, citar el ácido metanosulfónico y el ácido fenolsulfónico.

El ácido sulfónico preferido es el metanosulfónico.

Si se utiliza un ácido sulfónico, y, en particular, un ácido elegido entre el ácido metanosulfónico y el ácido fenolsulfónico, el compuesto SnA_2 será entonces ventajosamente un sulfonato de estaño, y, en particular, un sulfonate de estaño correspondiente a los ácidos sulfónicos preferidos según la invención: fenolsulfonato de estaño o metanosulfonato de estaño.

Ventajosamente, también se pretende mantener constante la concentración en iones de estaño Sn^{2+} en la solución electrolítica de la cuba de revestimiento al poner en circulación la solución electrolítica entre el compartimiento catódico de la cuba de electrodeposición y la zona anódica del reactor de electrodisolución de estaño.

El procedimiento según la invención presenta la ventaja de garantizar un contenido en ácido AH constante en el baño, y si llega el caso, un contenido constante en iones de estaño Sn^{2+} sin aplicar los medios exteriores a la cuba de electrodeposición y al reactor de electrodisolución de estaño, lo que permite disminuir considerablemente el coste del procedimiento de estañado.

Según la presente invención se utiliza un módulo amovible para la recuperación de ácido en la proximidad del ánodo insoluble, que comprende una membrana aniónica y un bastidor para sostener la membrana, el bastidor se realiza en un material no conductor de electricidad.

El material constitutivo del bastidor puede ser un material plástico o un material compuesto como una resina de poliéster armada o un acero revestido de un polímero.

Según un primer modo de realización del módulo de recuperación según la invención, éste comprende además un ánodo insoluble y se presenta en forma de una cajita plana que comprende:

- la membrana aniónica y el ánodo se presentan en forma de hojas, y
- dos caras principales, una de estas caras es una cara activa provista de la membrana aniónica, el ánodo está dispuesto en la cajita detrás de la membrana aniónica.

En esta configuración del módulo de recuperación, la membrana aniónica se puede mantener ventajosamente en el bastidor del módulo de recuperación por un enrejado o una red rigida, que se realiza típicamente en materia plástica.

La cara activa de la cajita está o completamente abierta, o provisto de una pluralidad de aberturas de más pequeñas dimensiones que las caras principales de la cajita, de modo que la membrana aniónica esté en contacto con la solución electrolítica cuando el módulo de recuperación está instalado en la cuba de electrodeposición.

Según un segundo modo de realización del módulo de recuperación según la invención, sólo la membrana aniónica se integra en el módulo de recuperación. En tal configuración, la membrana aniónica se presenta en forma de una hoja y el bastidor del módulo de recuperación se presenta en forma de U en dos ramas, la membrana aniónica (MA) está integrada en una de las ramas. En este modo de realización, la membrana se mantiene también por un enrejado en material plástico con aberturas practicadas sobre la cara activa de la rama que contiene la membrana.

Por último, la presente invención tiene todavía por objeto una instalación para el estañado electrolítico de una banda de acero en deslizamiento continuo, que comprende:

- una cuba de electrodeposición llena de una solución electrolítica que abarca un ácido AH e iones de estaño Sn^{2+} bajo forma de un compuesto SnA_2 con A que designa una función ácida, esta cuba de electrodeposición consta de un ánodo no soluble sumergido en la solución electrolítica de la cuba de electrodeposición y un cátodo constituido por la banda metálica en desplazamiento continuo en la solución electrolítica de la cuba de electrodeposición, y
- un reactor de electrodisolución de estaño

caracterizado en que, la cuba de electrodeposición abarca por otro lado una membrana aniónica dispuesta en el baño electrolítico de la cuba de electrodeposición entre la banda metálica y el ánodo insoluble, esta compuesta de un modulo amovible de recuperación del acido en la proximidad del ánodo insoluble y define así un compartimento anódico que abarca el ánodo insoluble y un compartimento catódico que abarca la banda metálica, y el reactor de electrodisolución de estaño, que abarca un cátodo insoluble y un ánodo de estaño soluble, el ánodo de estaño y el cátodo insoluble se separan por una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrólisis que define una zona catódica que integra el cátodo insoluble y una zona anódica que integra el ánodo de estaño, y
también caracterizada en que la instalación de estañado incluye por otro lado un circuito de recirculación de la solución electrolítica entre el compartimento anódico de la cuba de electrodeposición y la zona catódica del reactor de electrodisolución de estaño.

El número de cubas de revestimiento en la instalación de estañado según la invención depende de la velocidad de desplazamiento de la banda de acero y del espesor del revestimiento de estaño deseado.

El ácido AH y el compuesto SnA_2 son como se definen anteriormente.

El ánodo soluble de estaño en el reactor de electrodisolución de estaño puede presentarse en forma de un ánodo masivo o en forma de gránulos de estaño dispuestos dentro de una cesta, denominada "cesta de disolución de estaño".

Ventajosamente, la instalación según la reivindicación comprende además un segundo circuito de recirculación de la solución electrolítica entre el compartimiento catódico de la cuba de electrodeposición y la zona anódica del reactor de electrodisolución de estaño.

Según un primer modo de realización de la invención, la membrana aniónica y el ánodo insoluble de la cuba de electrodeposición se integran en un mismo módulo de recuperación, como por ejemplo el primer modo de realización del módulo de recuperación según la invención.

Según un segundo modo de realización de la instalación según la invención, la membrana aniónica (MA) se integra en un módulo de recuperación amovible independiente del ánodo insoluble, que rodea el ánodo insoluble, como, por ejemplo, el segundo modo de realización del módulo de recuperación según la invención. Tal disposición permite el montaje y el desmontaje de la membrana aniónica y de su soporte es decir, el bastidor del módulo de recuperación, independientemente del ánodo que dispone de sus propios medios de sustentación en la cuba de electrodeposición de modo que la realización (cuando proceda) de o de los circuitos de recirculación del electrolito en la instalación de estañado resulte simplificada.

Otras características ventajosas de la invención aparecerán en la siguiente descripción de algunos modos de realización otorgados como simple ejemplo y representados sobre los dibujos adjuntos:

- la figura 1 es un esquema de principio de un ejemplo de instalación de electroestañado según el estado de la técnica,
- la figura 2 es un esquema de principio de otro ejemplo de instalación de electroestañado según el estado de la técnica,
- la figura 3 es un esquema de principio de un ejemplo de instalación de electroestañado según la invención,
- la figura 4 es un esquema de principio de otro ejemplo de instalación de electroestañado según la invención,
- la figura 5 representa un ejemplo de módulo de recuperación según la invención,
- la figura 6 representa otro ejemplo de módulo de recuperación según la invención, dispuesto en una cuba de electrodeposición.

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

Las figuras 3 y 4 son los esquemas de principio de ejemplos de instalación según la invención en los que 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 un electrolito con iones de estaño Sn^{2+} en forma de compuesto SnA_2 y un ácido AH, siendo A un radical ácido. Una membrana aniónica 40 está dispuesta en la cuba de electrodeposición 30 entra la banda que hay que revestir 20 y el ánodo insoluble 60,definiendo un compartimento anódico 600 que contiene el ánodo insoluble 60 y un compartimento catódico 200 que contiene la banda de acero 20 que hay que revestir.

La membrana aniónica 40 puede ser ventajosamente escogida entre las comercializadas por TOKUYAMA SODA, ASAHI, y SOLVAY bajo las denominaciones comerciales AHA, AMX, AHT, AKI, AW07, AW15 respectivamente.

La membrana aniónica 40 deja los iones A- liberados en el cátodo 20 transitar del compartimento catódico 200 hacia el compartimento anódico 600, mientras es impermeable a los cationes H^+ + y Sn^{2+}. Los iones H^+ permanecen en el compartimento anódico 600 y tiene la formación de ácido AH en la solución electrolítica contenida en el compartimento anódico 600 de la cuba de electrodeposición 30. Los iones Sn^{2+} permanecen en el compartimiento catódico 200 y se depositan en forma de estaño Sn en la banda que debe revestirse 20.

Además de la cuba de revestimiento 30, las instalaciones de electroestañado 1 representadas en las figuras 3 y 4 comprenden cada una un reactor de electrodisolución de estaño 10, que es un reactor similar al descrito en la solicitud de patente japonesa JP 07268697.

El reactor de electrodisolución de estaño 10 comprende un cátodo insoluble 120 y un ánodo soluble de estaño 160, que se sumergen en un depósito 130 que contiene la misma solución electrolítica que la cuba de revestimiento 30. Una membrana aniónica de electrodiálisis (o electrolisis) 140 está dispuesta entre los electrodos 120, 160 del reactor

10, de modo que el depósito 130 del reactor 10 se divide 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, que está representada en la figura 3, el ánodo 160 del reactor 10 está constituido por granulados de estaño 161 contenidos en una cesta 162 (denominada “cesta de disolución de estaño”). Esta cesta 162 llena de los granulados 161 se une al polo positivo (representado por el símbolo "+" en la figura 3) de una fuente de corriente eléctrica (no representada en la figura 3), los granulados de estaño 161 desempeñan el papel de ánodo soluble. El cátodo insoluble 120 del reactor de electrodisolución de estaño 10 se une al polo negativo representado por (el símbolo "-" en la figura 3) de la misma fuente de corriente eléctrica.

El modo de realización de la instalación de electroestañado 1 según la invención representado en la figura 4, sólo difiere de la representada en la figura 3 por la forma del ánodo soluble 160 del reactor de electrodisolución de estaño 10. En este modo de realización el ánodo soluble de estaño 160 es un ánodo macizo.

En las instalaciones de electroestañado 1 representadas en las figuras 3 y 4, dos circuitos de recirculación 300, 400 del electrolito unen la cuba de electrodeposición 30 (o cuba de revestimiento) al reactor de electrodisolución 10, del siguiente modo:

- un primer circuito 400 une el compartimiento anódico 600 de la cuba de revestimiento 30 a la zona catódica 1200 del reactor de electrodisolución de estaño 10, y
- un segundo circuito 300 une el compartimiento catódico 200 de la cuba de revestimiento 30 a la zona anódica 1200 del reactor de electrodisolución de estaño 10.

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

$$SnA_2 + 2e^- \rightarrow Sn + 2A^-$$

Se observa en paralelo al ánodo la siguiente reacción:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Los iones A^- que se liberan en el compartimento catódico 200 de la cuba de revestimiento 30 atraviesan la membrana aniónica 40 bajo el efecto del campo eléctrico creado por la diferencia de potencial.

Lo mismo que en la cuba de revestimiento, se aplica simultáneamente una diferencia de potencial entre los electrodos 120, 160 del reactor de electrodisolución de estaño 10, lo que conduce a la disolución electrolítica del ánodo soluble 60 según la reacción:

$$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$$

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

$$2AH + 2e^- \rightarrow H_2 + 2A^-$$

Los iones A^- liberados en el cátodo del reactor 10 transitan de la zona catódica 1200 hacia la zona anódica 1600 bajo el efecto del campo eléctrico, lo que conduce a la formación del compuesto SnA_2 en esta zona 1600.

Para evitar el enriquecimiento del electrolito en ácido AH en el compartimiento anódico 600 de la cuba de revestimiento 30, una parte del electrolito se pone en recirculación entre el compartimiento anódico 600 de la cuba 30 y la zona catódica 1200 del reactor 10, consumidora de ácido AH.

Del mismo modo, para evitar el empobrecimiento del electrolito en iones de estaño Sn^{2+} en el compartimiento catódico 200 de la cuba 30, una parte del electrolito se pone en recirculación entre el compartimiento catódico 200 de la cuba 30 y la zona anódica 1600 del reactor 10, generador de iones de estaño Sn^{2+}.

Sobre la figura 5, se representa un primer ejemplo de módulo de recuperación 80 según la invención, que integra a la vez una membrana aniónica 40 y un ánodo insoluble 60. El módulo 80 representado en la figura 5 se presenta

bajo la forma de una cajita plana 80 con dos caras principales 81, 81a, en la que al menos una cara 81a, denominada “cara activa”, está provista de una membrana aniónica 40 retenida por una red rigida 41 o enrejado. Un ánodo insoluble 60 se incluye en la cajita 80, detrás de la membrana aniónica 40. Esta cajita 80 está destinada a ser sumergida en el electrolito contenido en la cuba de revestimiento 30.

En el modo de realización del módulo de recuperación 80 según la invención, representado en la figura 5, la cara activa 81a esta perforada por una pluralidad de aperturas 82, que por ejemplo se alinean horizontalmente estando al tresbolillo en dirección vertical. No obstante, también se puede prever una cajita 80 con un lado activo 81 completamente abierto (modo de realización no representado).

Ventajosamente, la distancia horizontal 83 entre dos aperturas 82 es a lo sumo igual al tercio de su anchura y su distancia vertical 84 es a lo sumo igual a la mitad de su altura. Estas aperturas 82 permiten garantizar las transferencias iónicas por medio de la membrana aniónica. El ánodo 60 esta unido, en la parte superior de la cajita 80, por lo menos a una terminal de alimentación de corriente eléctrica 90.

Las cajitas 80 se conciben para extraerse lateralmente de las cubas de revestimiento 30. Por lo tanto se equipan de bridas de fijación 91 que cooperan con otras bridas de ensamblaje que equipan las cubas para asegurar su fijación (no representadas). Un dispositivo de apertura y de cierre rápido garantiza el ensamblaje de las bridas 91 de las cajitas 80 con las bridas de las cubas y una junta garantiza la estanqueidad entre estas bridas. La cajita 80 esta también provista de un elemento de deslizamiento 92 que puede cooperar con un dispositivo de guiado interno a la cuba de revestimiento 30 (no representado) para garantizar el guiado de la cajita 80 durante su extracción de la cuba 30 o de su introducción en esta cuba, así como para mantenerla en servicio. Este elemento de deslizamiento 92 puede, por ejemplo, estar constituido por un carril o por un patín de deslizamiento en PTFE .

En la figura 6, se representa un segundo ejemplo de módulo de recuperación según la invención 800, dispuesto en una cuba de electrodeposición 30. Este módulo de recuperación consta sólo de una membrana aniónica 40 y es completamente independiente del ánodo insoluble 60.

El módulo de recuperación 800 consta de un bastidor 810 que se presenta bajo forma de U que consta de dos ramas 811,812, una de estas ramas 811 esta provista de la membrana aniónica 40 (“rama activa”). Este módulo de recuperación 800 está dispuesto en la cuba de recubrimiento 30 de modo que:

- de una parte, las dos ramas 811,812 están colocadas verticalmente a lo largo de la banda 20 que debe revestirse, la rama 811 que contiene la membrana 40 esta dispuesta enfrente de la banda 20, y

- de otra parte, las dos ramas 811, 812 rodean el ánodo insoluble 60 por sus dos caras laterales 8110, 8120, una cara longitudinal 8130 y una cara de fondo 8140.

El ánodo insoluble 60 dispone de sus propios medios de sustentación en la cuba de electrodeposición 30. Esta disposición permite el desmontaje de la membrana 40 en su chasis 800 sin tener que desmontar el ánodo 60. El módulo de recuperación 800 se fija sobre la cuba de revestimiento 30 por las bridas de fijación 814 de un lado y se apoya en dispositivos de estanqueidad y de fijación 815 sobre la cara opuesta. Dispone también de elementos de deslizamiento 816 que garantizan su guiado durante su extracción o introducción así como para su mantenimiento en servicio. Las tuberías de entrada 817 y de salida 818 garantizan la circulación del electrolito

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de estañado electrolítico de una banda de acero (20) en al menos una cuba de electrodeposición (30) llena de una solución electrolítica que comprende un ácido AH e iones de estaño Sn^{2+} en forma de un compuesto SnA_2 con A que designa un anión ácido, el compuesto SnA_2 procede de un reactor de electrodisolución de estaño (10), dicho procedimiento de estañado aplica 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,
caracterizado en que,
se mantiene constante la concentración de ácido AH en la solución electrolítica de la cuba (30) realizando las siguientes etapas:
   a. se proporciona un reactor de electrodisolución de estaño (10) que comprende un cátodo insoluble (120) y un ánodo de estaño (160), entre los que se aplica una diferencia de potencial, el ánodo de estaño (160) y el cátodo insoluble (120) están separados por una membrana aniónica de electrodiálisis o de electrólisis (140) que define una zona catódica (1200) que integra el cátodo insoluble (120) y una zona anódica (1600) que integra el ánodo de estaño (160), el compuesto SnA_2 procedente de la zona anódica (1600) del reactor de electrodisolución de estaño (10);

y caracterizado en que la banda metálica esta en desplazamiento continuo en la cuba de electrodeposición (30) y en las siguientes etapas:
   b. se dispone en la solución electrolítica de la cuba de electrodeposición (30) de una membrana aniónica (MA) entre la banda metálica (20) y el ánodo insoluble (60), esta membrana aniónica (40) esta comprendida de un módulo amovible de recuperación de ácido en la cercanía del ánodo insoluble y define un compartimento anódico (600) que comprende el ánodo insoluble (60) y un compartimento catódico (200) que comprende la banda metálica (20);
   c. se pone en circulación una parte de la solución electrolítica entre el compartimiento anódico (600) de la cuba de electrodeposición (30) y la zona catódica (1200) del reactor de electrodisolución de estaño (10).

2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado en que,
se mantiene constante la concentración en iones de estaño Sn^{2+} en la solución electrolítica de la cuba de electrodeposición (30) al poner en circulación la solución electrolítica entre el compartimento catódico (200) de la cuba de electrodeposición (30) y la zona anódica (1600) del reactor de electrodisolución de estaño (10).

3. Instalación (1) para el estañado electrolítico de una banda de acero (2), dicha instalación (1) comprende:
   - al menos una cuba de electrodeposición (30) llena de una solución electrolítica que comprende un ácido AH y los iones de estaño Sn^{2+} bajo forma de un compuesto SnA_2 con A que designa una función ácida, dicha cuba de electrodeposición (30) consta de un ánodo (60) insoluble sumergido en la solución electrolítica de la cuba de electrodeposición (30) y un cátodo (20) constituido por la banda metálica en la solución electrolítica de la cuba de electrodeposición (30), y
   - y un reactor de electrodisolución de estaño (10),
   - el reactor de electrodisolución de estaño (10) consta de un cátodo insoluble (120) y un ánodo de estaño soluble (160), el ánodo de estaño (160) y el cátodo insoluble (120) están separados por una membrana aniónica de electrodiálisis o 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), y

caracterizado en que,
   - la banda está en desplazamiento continuo en la cuba de electrodeposición (30);
   - la cuba de electrodeposición (30) comprende por otro lado una membrana aniónica (40) dispuesta en la solución electrolítica (30) de la cuba de electrodeposición (30) entre la banda metálica (20) y el ánodo insoluble (60), abarcando un módulo amovible de recuperación de ácido en la proximidad del ánodo insoluble y definiendo un compartimento anódico (600) que comprende el ánodo insoluble (60) y un compartimento catódico (200) que comprende la banda metálica (20),
      - dicha instalación de estañado (1) comprende por otro lado un circuito de recirculación (400) de la solución electrolítica entre el compartimento anódico (600) de la cuba de electrodeposición (30) y la zona catódica (1200) del reactor de electrodisolución de estaño (10).

4. Instalación (1) según la reivindicación 3,

caracterizada en que,
comprende además un segundo circuito (300) de recirculación de la solución electrolítica entre el compartimiento catódico (200) de la cuba de electrodeposición (30) y la zona anódica (1600) del reactor de electrodisolución de estaño (10).

5. Instalación según la reivindicación 3 o 4,
caracterizada en que,
la membrana aniónica (40) y el ánodo insoluble (60) se integran en un módulo de recuperación (8).

6. Instalación según la reivindicación 3 ó 4,
caracterizada en que,
la membrana aniónica (40) se integra en un módulo (80, 800) amovible que comprende una membrana aniónica (40) y un bastidor para sostener dicha membrana (40), dicho bastidor esta realizado en un material no conductor de electricidad.

7. Instalación según la reivindicación 6,
caracterizada en que,
el módulo (80, 800) integra también un ánodo (60), y este se presenta en forma de una cajita plana que comprende:
- la membrana aniónica (40) y el ánodo (60) que se presentan en forma de hojas, y
- dos caras principales (81, 81a), una de estas caras (81a) es una cara activa provista de dicha membrana aniónica (40),

el ánodo (60) está dispuesto en la cajita (80) detrás de la membrana aniónica (40).

8. Instalación según la reivindicación 6,
caracterizada en que,
la membrana aniónica (40) del módulo (80, 800) se mantiene en el bastidor por un enrejado (41).

9. Instalación según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8,
caracterizado en que,
una o varias aperturas (82) se forman en el bastidor del módulo (80, 800) a nivel de la cara activa (81).

10. Instalación según la reivindicación 7,
caracterizada en que,
la membrana aniónica (40) del módulo (80, 800) se presenta bajo forma de una hoja y el bastidor se presenta bajo forma de U con dos ramas (811, 812), la membrana aniónica (40) esta integrada en una de las ramas (811).

1/4

FIG 1

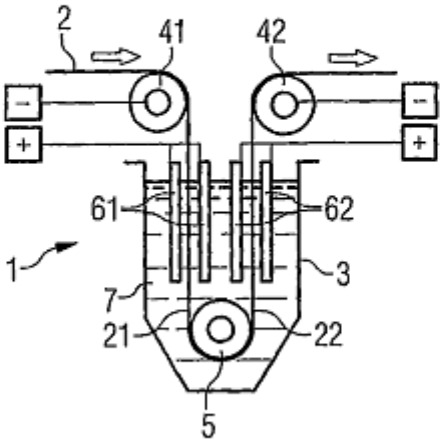
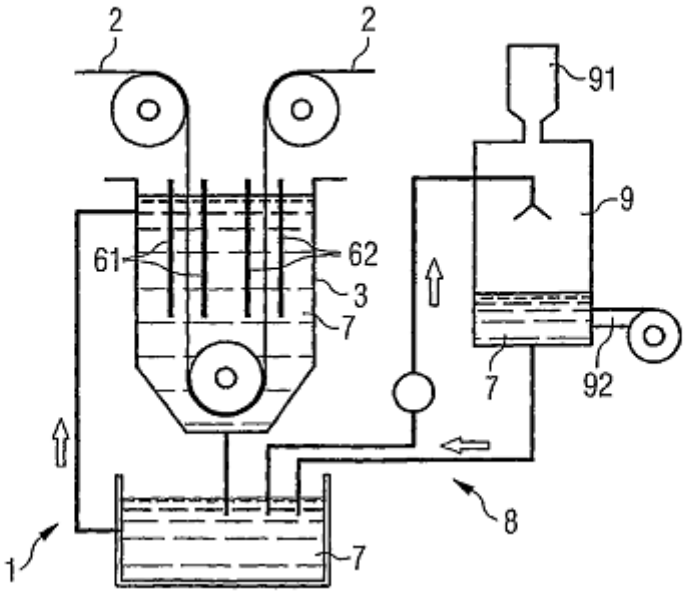


FIG 2



2/4

FIG 3

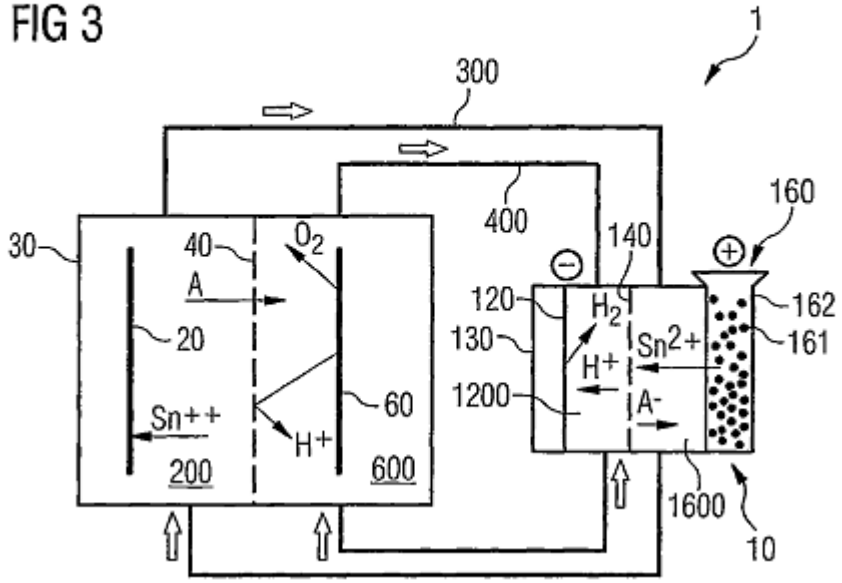
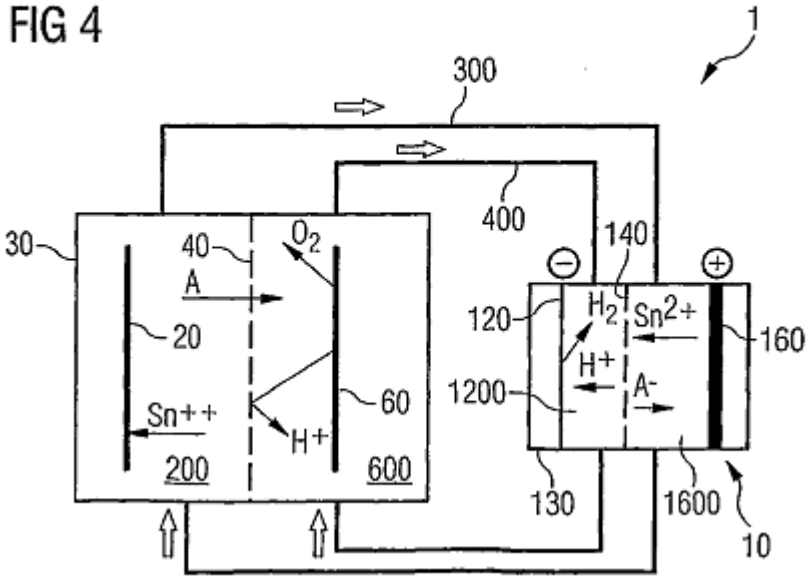
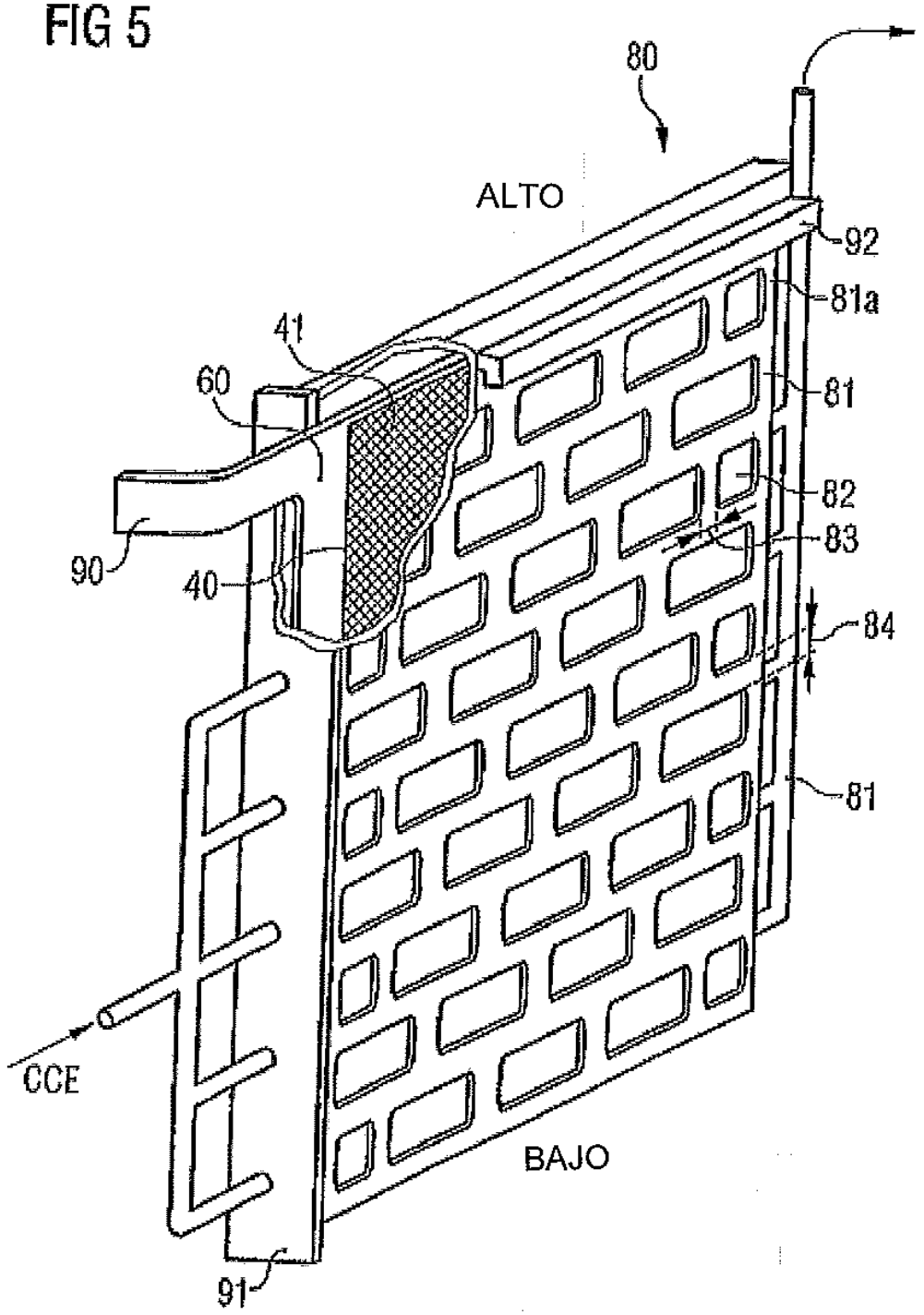

1
300
400
160
30
40
O_2
140
A
120
H_2
162
20
130
Sn^{2+}
161
H^+
1200
60
A^-
Sn++
H^+
200
600
1600
10

FIG 4


1
300
400
30
40
O_2
140
A
120
H_2
Sn^{2+}
160
20
H^+
1200
A^-
60
Sn++
H^+
200
600
130
1600
10

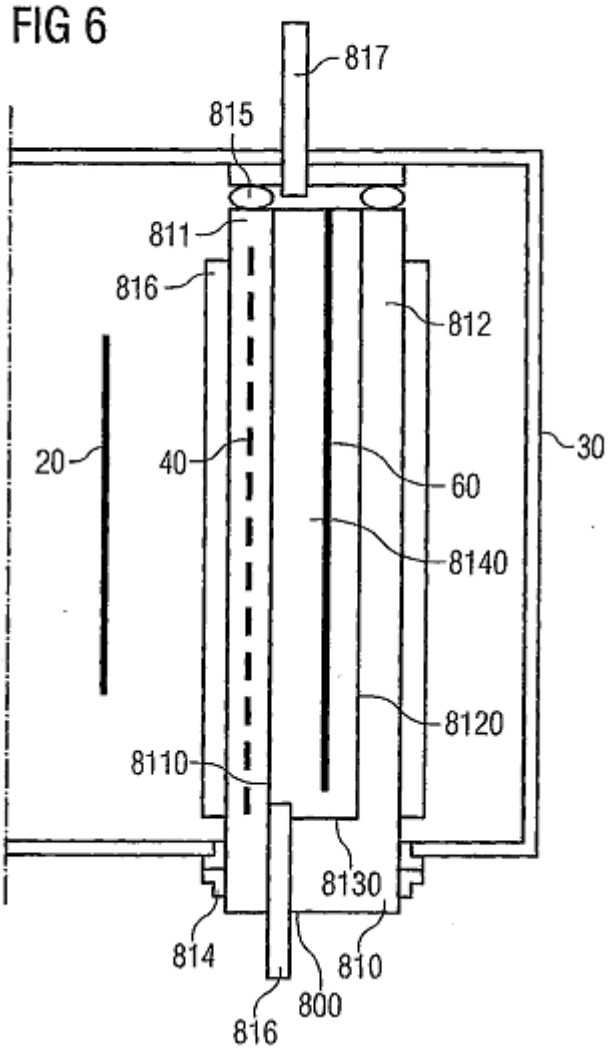
3/4

FIG 5



4/4

FIG 6


817
815
811
816
812
20
40
30
60
8140
8120
8110
8130
814
810
800
816