



(11) **EP 2 191 044 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
24.08.2011 Bulletin 2011/34

(51) Int Cl.:
C25D 3/30 ^(2006.01) **C25D 7/06** ^(2006.01)
C25D 17/00 ^(2006.01) **C25D 21/18** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **08833571.6**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2008/000790

(22) Date de dépôt: **09.06.2008**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2009/040483 (02.04.2009 Gazette 2009/14)

(54) **INSTALLATION ET PROCÉDÉ POUR L'ÉTAMAGE ÉLECTROLYTIQUE DE BANDES D' ACIER,
METTANT EN OEUVRE UNE ANODE INSOLUBLE**

VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN VERZINNUNG VON
STAHLSTREIFEN MITHILFE EINER NICHTLÖSLICHEN ANODE

EQUIPMENT AND METHOD FOR THE ELECTROLYTIC TINNING OF STEEL STRIPS USING A
NON-SOLUBLE ANODE

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

(30) Priorité: **28.09.2007 FR 0706855**

(43) Date de publication de la demande:
02.06.2010 Bulletin 2010/22

(73) Titulaire: **Siemens VAI Metals Technologies SAS
42403 Saint-Chamond (FR)**

(72) Inventeur: **BARBIERI, Philippe
F-69003 Lyon (FR)**

(74) Mandataire: **Fischer, Michael
Siemens AG
Postfach 22 16 34
80506 München (DE)**

(56) Documents cités:
**GB-A- 1 426 120 JP-A- 5 171 499
US-A- 4 181 580 US-A- 5 312 539**

EP 2 191 044 B1

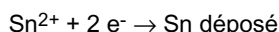
Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'invention concerne de manière générale l'étamage électrolytique à anode insoluble de bandes d'acier, et plus particulièrement un procédé d'étamage électrolytique à anode insoluble et l'installation pour sa mise en oeuvre.

[0002] L'absence de toxicité de l'étain et l'excellente protection contre la corrosion qu'il apporte à l'acier ont depuis longtemps conduit à l'utilisation d'acier doux étamé dans le domaine de l'emballage alimentaire où il est connu sous le nom de « fer blanc ». La fabrication du fer blanc est généralement réalisée à partir de bobines (« coils ») d'acier doux ou ultra-doux, qui subissent préalablement une opération de laminage à chaud, suivie d'une opération de laminage à froid. A l'issue de ces opérations de laminage, on obtient des bandes d'acier de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur. Ces bandes sont ensuite recuites, passées après recuit dans un laminoir à froid (« skin passées »), dégraissées, décapées puis étamées selon un procédé d'étamage électrolytique (ou encore « électro-étamage »). L'étamage est typiquement suivi d'opérations de finition telles que la refusion du revêtement, la passivation, et l'huilage.

[0003] L'électro-étamage est un procédé d'électrodéposition de l'étain sur un substrat métallique, qui consiste à établir le transfert d'ions stanneux Sn^{2+} vers la bande à revêtir suivant l'équilibre :



[0004] Cette réaction implique la disponibilité d'ions stanneux dans le bain. Outre ces ions stanneux, le bain comporte un acide destiné à abaisser le pH et à augmenter la conductivité électrique. Il comporte aussi des additifs qui concourent, entre autre, à stabiliser les ions stanneux en les empêchant de s'oxyder, et d'éviter la formation de boues d'oxydes stanniques causées par l'oxydation de ces ions stanneux.

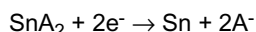
[0005] Il existe deux grandes catégories de procédés d'électro-étamage: la première catégorie de procédés regroupe les procédés mettant en oeuvre une anode soluble, ou procédés dits « à anode soluble », et la deuxième catégorie de procédés regroupe les procédés mettant en oeuvre une anode insoluble, ou procédés dits « à anode insoluble ».

[0006] Les procédés d'électro-étamage dits « à anode soluble » sont mis en oeuvre dans des installations d'étamage électrolytique qui font majoritairement appel à des anodes en étain de haute pureté (c'est-à-dire à des anodes comprenant au moins 99,85% en poids d'étain), qui se dissolvent au cours de l'électrolyse et chargent le bain en ions stanneux Sn^{2+} .

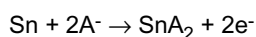
[0007] Un exemple d'installation d'électro-étamage « à anode soluble » connue de l'homme de l'art est représenté sur la figure 1. Il s'agit d'une installation d'électro-étamage 1 verticale, dans laquelle une bande à revêtir 2 plonge dans un bac de revêtement 3 (ou encore bac d'électrodéposition) en s'enroulant sur deux rouleaux conducteurs 41, 42 et un rouleau de fond 5, formant ainsi un brin descendant 21 et un brin montant 22. Les deux rouleaux conducteurs 41, 42 alimentent la bande 2 en courant électrique. Les anodes solubles en étain 61, 62 sont disposées de part et d'autre des brins descendant 21 et montant 22 de la bande d'acier 2 à revêtir. Cette bande d'acier 2 est reliée au pôle négatif (représenté par le symbole " - " sur la figure 1) d'un générateur de courant électrique (non représenté sur la figure 1), et les anodes solubles 61, 62 sont reliées au pôle positif (représenté par le symbole " + " sur la figure 1) de ce générateur, constituant ainsi l'anode. Les anodes 61, 62 et les brins descendant 21 et montant 22 de la bande d'acier 2 sont immergés partiellement dans une solution électrolytique 7 (ou électrolyte).

[0008] Il existe plusieurs procédés d'électro-étamage « à anode soluble », qui diffèrent les uns des autres en fonction de l'électrolyte utilisé. Mais, dans tous les procédés d'électro-étamage « à anode soluble », le revêtement électrolytique d'étain de la bande d'acier 2 se déroule selon les réactions suivantes:

■ à la cathode :

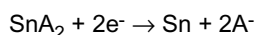


■ à l'anode :



[0009] Dans les procédés d'électro-étamage dits « à anode insoluble », on remplace l'anode en étain par une anode non soluble, par exemple une anode en titane avec un revêtement d'un métal (par exemple un métal de la famille du platine) ou d'un oxyde métallique. Dans ce type de procédé, les ions d'étain nécessaires au revêtement sont, dans ce cas, issus du bain d'électrolyte lui-même sous la forme d'un composé de formule SnA_2 , A étant un radical acide. Les réactions se déroulant à l'anode et à la cathode sont évidemment différentes:

■ à la cathode :

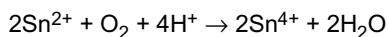
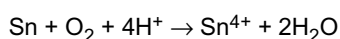


■ à l'anode :



[0010] Les procédés d'électro-étamage dits « à anode insoluble » se distinguent donc de ceux dits « à anode soluble » en ce qu'ils conduisent à la formation d'acide dans le bain électrolytique corrélativement à son appauvrissement en étain. Ces modifications continues nécessitent donc une régénération, du bain elle aussi continue.

[0011] L'homme de l'art connaît des procédés d'électro-étamage « à anode insoluble » dans lesquels une partie de l'électrolyte est mis en recirculation en vue de la régénération en continu du bain électrolytique. Ainsi, par exemple, le brevet américain US 4,181,580 décrit une installation d'électro-étamage illustrée sur la figure 2, qui met en oeuvre des anodes non solubles 61, 62, un circuit de recirculation 8 de l'électrolyte 7, et un réacteur à lit fluidisé 9, dans lequel sont introduits l'électrolyte 7, des granulats d'étain 91, et un courant gazeux 92 riche en oxygène. Ce procédé présente toutefois l'inconvénient d'induire la formation d'ions d'étain quadrivalents selon les réactions:



[0012] Ces ions Sn^{4+} , peu solubles, se précipitent sous forme de boues qui nécessitent d'être régulièrement récupérées, ce qui diminue fortement l'intérêt d'un tel procédé.

[0013] Par ailleurs, le brevet US 5,312,539 propose un autre procédé d'étamage « à anode insoluble », qui met en oeuvre une cellule de dialyse à membrane anionique et une unité de dissolution d'étain séparée dans laquelle l'étain est apporté sous forme d'oxyde directement dissous dans l'acide, ou sous forme d'anode en étain, qui est dissoute électrolytiquement. Un tel procédé présente certains inconvénients, et notamment le coût de l'oxyde d'étain et la nécessité de créer un fort gradient de concentration à travers la membrane, ce qui impose la mise en oeuvre d'une unité de concentration. D'autre part, même avec un fort gradient de concentration, la surface de membrane nécessaire (de l'ordre de plusieurs milliers de m^2 pour les installations d'étamage en continu de bandes d'acier) rend l'application industrielle très problématique. Une variante de ce procédé est proposée par la demande de brevet japonais JP 51-71499 qui regroupe les fonctions de dissolution de l'étain et de dialyse dans un même bac équipé de deux membranes anioniques. L'installation moins complexe que celle de US 5,314,539, ne résout pas pour autant les problèmes de surface de membrane ni de gradient de concentration.

[0014] La présente invention a donc pour objet un procédé d'électro-étamage et une installation pour sa mise en oeuvre qui remédient aux inconvénients de l'art antérieur, par le recours à une cellule d'électrodialyse spécifique, reliée au bac d'électrodéposition d'une part et au réacteur de dissolution d'autre part.

[0015] Plus particulièrement, la présente invention a pour objet une installation pour l'étamage électrolytique d'une bande d'acier en défilement continu dans au moins un bac d'électrodéposition rempli d'une solution électrolytique qui comprend un acide AH et des ions stanneux Sn^{2+} sous forme d'un composé SnA_2 avec A désignant un anion acide, ledit bac d'électrodéposition comprenant une anode insoluble immergée dans la solution électrolytique du bac d'électrodéposition et une cathode constituée par la bande en défilement continu dans la solution électrolytique du bac d'électrodéposition, ladite installation comprenant en outre un réacteur de dissolution d'étain qui comprend une cathode insoluble et au moins une anode d'étain soluble, et une cellule d'électrodialyse, caractérisée en ce que:

- la cellule d'électrodialyse comprend un compartiment cathodique intégrant une cathode insoluble, un compartiment anodique intégrant une anode insoluble, au moins deux compartiments receveurs d'acide séparés par au moins un compartiment donneur d'acide disposés de manière alternée, un premier compartiment receveur d'acide étant adjacent au compartiment anodique en en étant séparé par une membrane cationique d'électrolyse ou d'électrodialyse, le compartiment donneur d'acide étant adjacent au premier compartiment receveur d'acide en en étant séparé par une membrane sélective anionique d'électrodialyse ou d'électrolyse, un deuxième compartiment receveur d'acide étant adjacent au compartiment donneur d'acide en en étant séparé par une membrane bipolaire, le compartiment cathodique étant séparé par une membrane cationique d'électrolyse ou d'électrodialyse du compartiment qui lui est adjacent, qui est soit un compartiment receveur d'acide, soit un compartiment donneur d'acide ;
- dans le réacteur de dissolution d'étain, l'anode d'étain et la cathode insoluble sont séparées par une membrane anionique d'électrodialyse définissant une zone cathodique intégrant la cathode et une zone anodique intégrant l'anode d'étain,

- un premier circuit de recirculation de la solution électrolytique relie le bac d'électrodéposition (30) et la zone anodique du réacteur de dissolution d'étain,
- un deuxième circuit de recirculation de la solution électrolytique relie les compartiments donneurs d'acide de la cellule d'électrodialyse et le bac d'électrodéposition, et
- un troisième circuit de recirculation de la solution électrolytique relie les compartiments receveurs d'acide de la cellule d'électrodialyse et la zone cathodique du réacteur de dissolution d'étain.

[0016] Par membrane cationique d'électrodialyse, on entend, au sens de la présente invention, une membrane perméable aux cations et qui est typiquement utilisée dans un procédé d'électrodialyse.

[0017] Par membrane cationique d'électrolyse, on entend, au sens de la présente invention, une membrane perméable aux cations typiquement utilisée dans un procédé d'électrolyse à membrane, mais qui peut avantageusement être utilisée dans le procédé d'électrodialyse selon l'invention en raison de sa robustesse et de sa capacité à supporter des densités de courant plus élevées qu'une membrane cationique d'électrodialyse.

[0018] Par membrane anionique sélective d'électrodialyse d'électrolyse, on entend, au sens de la présente invention, une membrane qui est perméable aux anions et qui n'est pas perméable aux cations Sn^{2+} .

[0019] Par membrane bipolaire, on entend au sens de la présente invention, une membrane comprenant une couche (ou face) échangeuse de cations et une couche (ou face) échangeuse d'anions, à la jonction desquelles il y a dissociation de l'eau lorsque la membrane est immergée dans une solution aqueuse : les ions H^+ traversent la couche échangeuse de cations et les ions OH^- traversent la couche échangeuse d'anions.

[0020] Avantageusement, selon l'invention, la cellule d'électrodialyse peut comprendre une alternance de plusieurs compartiments donneurs d'acide (c'est-à-dire au moins deux compartiments donneurs d'acide) et de plusieurs compartiments receveurs d'acide (c'est-à-dire également au moins deux compartiments receveurs d'acide).

[0021] Dans une première variante, la cellule d'électrolyse de l'installation selon l'invention comprend un nombre N de compartiments donneurs d'acide (avec N désignant un nombre entier N égal ou supérieur à 2), et un nombre identique N de compartiments receveurs d'acide. Dans une telle configuration, le compartiment qui est adjacent au compartiment cathodique de la cellule d'électrolyse et un compartiment donneur d'acide.

[0022] Dans une seconde variante, la cellule d'électrolyse de l'installation selon l'invention comporte une alternance de N compartiments donneurs d'acide (avec N désignant un nombre entier N égal ou supérieur à 2) et de N+1 compartiments receveurs d'acide (N désignant un nombre entier égal ou supérieur à 2). Dans cette configuration, le compartiment qui est adjacent au compartiment cathodique de la cellule d'électrolyse est un compartiment receveur d'acides.

[0023] Comparativement avec une installation d'étamage intégrant une cellule de dialyse classique, telle que celle du brevet américain US 5,312,539, la cellule d'électrodialyse de l'installation selon l'invention permet de réduire considérablement la surface de membranes nécessaire et de s'affranchir d'un gradient de concentration entre les compartiments. D'autre part, la quantité d'acide à récupérer peut être plus facilement et rapidement contrôlée en agissant sur le courant d'électrodialyse.

[0024] Avantageusement, la présence d'une membrane anionique d'électrodialyse ou d'électrolyse dans le réacteur de dissolution entre l'anode soluble d'étain et la cathode insoluble permet aux ions A^- de transiter à travers cette membrane de la zone cathodique vers la zone anodique, tandis que les ions Sn^{2+} produits à l'anode restent totalement dans la zone anodique du réacteur. La solution électrolytique qui y est contenue est alors rechargée en ions stanneux, et peut alors être dirigée de nouveau vers le bac de revêtement.

[0025] Par ailleurs, les premier et deuxième circuits de recirculation de la solution électrolytique comprennent avantageusement un bac commun de dégazage de l'oxygène, qui est disposé en amont du réacteur de dissolution dans le sens de circulation de l'électrolyte dans ce circuit de recirculation.

[0026] Ce bac de dégazage permet d'éliminer l'oxygène gazeux formé à l'anode insoluble du bac de revêtement.

[0027] L'acide AH est avantageusement choisi parmi les acides sulfoniques.

[0028] A titre d'acides sulfoniques utilisables selon la présente invention, on peut notamment citer l'acide méthane-sulfonique et l'acide phénol-sulfonique.

[0029] L'acide sulfonique préféré est l'acide méthane sulfonique.

[0030] Si l'on utilise un acide sulfonique, et notamment un acide choisi par parmi l'acide méthane-sulfonique, et l'acide phénol-sulfonique, le composé SnA_2 sera donc avantageusement un sulfonate d'étain correspondant aux acides sulfoniques préférés selon l'invention: phénol sulfonate d'étain ou méthane-sulfonate d'étain.

[0031] La présente invention a également pour objet un procédé d'étamage électrolytique d'une bande d'acier en défilement continu dans au moins un bac d'électrodéposition rempli d'une solution électrolytique qui comprend un acide AH et des ions stanneux Sn^{2+} sous forme d'un composé SnA_2 avec A désignant un anion acide, ledit procédé d'étamage mettant en oeuvre une anode non soluble et la bande métallique constituant une cathode qui sont immergées dans la solution électrolytique et entre lesquelles on applique une différence de potentiel, le composé SnA_2 provenant d'un réacteur de dissolution d'étain, qui comprend une cathode insoluble et une anode d'étain, entre lesquelles on applique une différence de potentiel,

caractérisé en ce que l'on maintient constante la concentration en acide AH dans la solution électrolytique du bac en réalisant les étapes suivante :

- a) on dispose dans le réacteur de dissolution d'étain une membrane anionique d'électrodialyse ou d'électrolyse entre l'anode d'étain et la cathode insoluble, définissant ainsi une zone cathodique intégrant la cathode insoluble et une zone anodique, intégrant l'anode soluble d'étain;
- b) on fournit une cellule d'électrodialyse comprenant un compartiment cathodique intégrant une cathode insoluble, un compartiment anodique intégrant une anode insoluble, au moins deux compartiments receveurs d'acide séparés par au moins un compartiment donneur d'acide disposés de manière alternée, un premier compartiment receveur d'acide étant adjacent au compartiment anodique en en étant séparé par une membrane cationique d'électrolyse ou d'électrodialyse, le compartiment donneur d'acide étant adjacent au premier compartiment receveur d'acide en en étant séparé par une membrane anionique sélective d'électrodialyse ou d'électrolyse, et un deuxième compartiment receveur d'acide étant adjacent au compartiment donneur d'acide en en étant séparé par une membrane bipolaire, le compartiment cathodique étant séparé par une membrane cationique d'électrolyse ou d'électrodialyse du compartiment qui lui est adjacent, qui est soit un compartiment donneur d'acide, soit un compartiment receveur d'acide;
- c) on met en circulation une partie de la solution électrolytique du bac d'électrodéposition entre le bac d'électrodéposition et la zone anodique du réacteur de dissolution d'étain ;
- d) on met en circulation une autre partie de la solution électrolytique entre le bac d'électrodéposition et les compartiments donneurs d'acide de la cellule d'électrodialyse ; et
- e) on met en circulation une partie de la solution électrolytique entre les compartiments receveurs d'acide de la cellule d'électrodialyse et la zone cathodique du réacteur de dissolution d'étain.

[0032] D'autres caractéristiques avantageuses de l'invention apparaîtront dans la description suivante de certains modes de réalisation donnés à titre de simple exemple et représentés sur les dessins annexes:

- la figure 1 est un schéma de principe en coupe d'un exemple d'installation d'électro-étagage à anode soluble selon l'état de la technique,
- la figure 2 est un schéma de principe en coupe d'un exemple d'installation d'électro-étagage à anode insoluble selon l'état de la technique,
- la figure 3 est un schéma de principe en coupe d'un exemple d'installation d'électro-étagage selon l'invention,
- la figure 4 représente un schéma de principe en coupe d'une variante de la cellule d'électrodialyse de l'installation d'électro-étagage représentée sur la figure 3,
- la figure 5 représente un schéma de principe en coupe d'une autre variante de la cellule d'électrolyse ou de l'installation d'électro-étagage représentée sur la figure 3,
- la figure 6 représente un schéma de principe en coupe d'un exemple de réacteur de dissolution d'une installation d'électro-étagage selon l'invention,
- la figure 7 est une vue de dessus d'un autre exemple de réacteur de dissolution d'une installation d'électro-étagage selon l'invention.

[0033] L'installation d'électro-étagage (ou installation d'étagage électrolytique) représentée sur la figure 1 est une installation d'électro-étagage 1 à anode soluble de l'état de la technique, qui a été précédemment décrite dans la référence à l'art antérieur qui précède.

[0034] L'installation d'électro-étagage (ou installation d'étagage électrolytique) représentée sur la figure 2 est une installation d'électro-étagage 1 à anode insoluble de l'état de la technique, qui a été précédemment décrite dans la référence à l'art antérieur qui précède.

[0035] Sur la figure 3, est représenté un schéma de principe d'un exemple d'installation selon l'invention, dans laquelle la bande à revêtir 20 et une anode insoluble 60 sont partiellement immergées dans un bac d'électrodéposition 30 (ou bac de revêtement) contenant une solution électrolytique (ou électrolyte) contenant des ions stanneux Sn^{2+} sous forme d'un composé SnA_2 et un acide AH, A étant un anion acide. Le composé SnA_2 provient d'un réacteur de dissolution d'étain 10, qui comprend une cathode insoluble 120 et une anode soluble d'étain 160, qui sont immergées dans un réservoir 130 contenant également la même solution électrolytique que le bac de revêtement 30. Une membrane anionique d'électrodialyse ou d'électrolyse 140 est disposée entre les électrodes 120, 160 du réacteur 10, de sorte que le réservoir 130 du réacteur 10 est divisé en une zone cathodique 1200 contenant la cathode insoluble 120 et une zone anodique 1600 contenant l'anode soluble 160.

[0036] Dans le mode de réalisation de l'installation d'étagage 1 selon l'invention représenté sur la figure 3, l'anode 160 du réacteur 10 est constituée par des granules d'étain 161 contenus dans un panier 162 (dit « panier de dissolution d'étain »). Ce panier 162 rempli de granules 161 est relié au pôle positif (représenté par le symbole « + ») sur la figure

3) d'une source de courant électrique (non représentée sur la figure 3), les granulats d'étain 161 jouant le rôle d'anode soluble. La cathode insoluble 120 du réacteur de dissolution d'étain 10 est reliée au pôle négatif (représenté par le symbole «-» sur la figure 3) de la même source de courant électrique.

[0037] A titre d'anode soluble 160, il est également possible d'utiliser, dans le réacteur de dissolution d'étain 10 de l'installation selon l'invention, une anode sous forme massive (non représentée).

[0038] Par ailleurs, l'installation d'électro-étamage représentée sur la figure 3 comporte, outre le bac de revêtement 30 et le réacteur de dissolution d'étain 10, au moins une cellule d'électrodialyse 40 comportant :

- un compartiment cathodique 4200 intégrant une cathode insoluble 420,
- un compartiment anodique 4600 intégrant une anode insoluble 460,
- une pluralité de compartiments donneurs d'acide 4400,
- une pluralité de compartiments receveurs d'acide 4500,
- deux membranes cationiques d'électrolyse ou d'électrodialyse 470, l'une étant disposée entre le compartiment anodique 4600 et le compartiment receveur d'acide 4500 qui lui est immédiatement adjacent, et l'autre étant disposée entre le compartiment cathodique 4200 et le compartiment qui lui est immédiatement adjacent, qui peut être soit un compartiment receveur d'acide 4500, soit un compartiment donneur d'acide 4400 selon que le nombre de compartiments receveurs d'acide 4500 est identique ou non au nombre de compartiments donneurs d'acide 4400.
- une pluralité de membranes anioniques sélectives d'électrodialyse ou d'électrolyse 450 et une pluralité de membranes bipolaires 440, qui sont disposées de manière alternée de manière à partager l'espace compris entre les deux membranes 470 en une alternance de compartiments donneurs d'acide 4400 et de compartiments receveurs d'acide 4500.

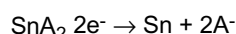
[0039] Dans la variante de réalisation de la cellule d'électrodialyse 40 représentée sur la figure 4, la cellule d'électrodialyse 40 comprend une alternance de N compartiments donneurs d'acide 4400 et de N de compartiments receveurs d'acide 4500 (avec N égal à 3 sur la variante représentée sur la figure 4), de manière que le compartiment cathodique 4200 est adjacent à un compartiment donneur d'acide 4400.

[0040] Dans la variante de réalisation de la cellule d'électrolyse représentée sur la figure 5, la cellule d'électrodialyse 40 comprend une alternance de N compartiments donneurs d'acide 4400 et de N+1 compartiments receveurs d'acide 4500 (avec N égal à 3 sur la variante représentée sur la figure 5), de manière que le compartiment cathodique 4200 est adjacent à un compartiment receveur d'acide 4500.

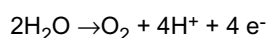
[0041] La figure 3 montre par ailleurs que le bac d'électrodéposition 30 et la zone anodique 1600 du réacteur de dissolution d'étain 10 sont reliés par un premier circuit 200 de recirculation de l'électrolyte. Le bac d'électrodéposition 30 fait également partie d'un deuxième circuit de recirculation 300 de l'électrolyte, qui le relie à la pluralité de compartiments donneurs d'acide 4400 de la cellule d'électrodialyse 40, tandis que la pluralité de compartiments receveurs d'acide 4500 de la cellule d'électrodialyse 40 font partie d'un troisième circuit de recirculation 400 de l'électrolyte. En outre, les compartiments cathodique 4200 et anodique 4600 peuvent faire partie d'un quatrième circuit de circulation en boucle fermée d'une solution acide, par exemple de l'acide sulfurique (non représenté sur la figure 3)

[0042] L'installation d'électro-étamage représentée sur la figure 3 comprend en outre un bac de dégazage de l'oxygène 210 et un bac de dégazage de l'hydrogène 410. Ce bac de dégazage de l'oxygène 210, qui, ici est par exemple commun aux premier et deuxième circuits 200 et 300, est disposé en aval du bac 30 dans le sens de circulation de la solution électrolytique dans ces circuits 200, 300, ou en d'autres termes, en amont du réacteur 10 dans le premier circuit 200 et en amont de la cellule d'électrodialyse 40 dans le deuxième circuit 300. Par ailleurs, le bac de dégazage d'hydrogène 410 fait partie du troisième circuit 400 reliant la zone cathodique 1200 du réacteur de dissolution 10 à la pluralité de compartiments receveurs d'acide 4500 de la cellule d'électrodialyse 40, le bac de dégazage de l'hydrogène 410 étant disposé en amont de la cellule d'électrodialyse 40 dans le sens de circulation de l'électrolyte dans le troisième circuit 400.

[0043] En fonctionnement, lorsqu'on applique une différence de potentiel entre les électrodes 20, 60 plongeant dans le bac de revêtement 30, les ions stanneux Sn^{2+} présents dans l'électrolyte sous forme de composé SnA_2 se déposent sur la bande à revêtir 20 selon la réaction :



[0044] On observe en parallèle à l'anode la réaction suivante :



[0045] On obtient donc un électrolyte appauvri en ions stanneux, dont une partie est prélevée dans le bac de revêtement 30, puis est soumise à un dégazage de l'oxygène gazeux dans le bac de dégazage 210 avant d'être introduit dans la zone anodique 1600 du réacteur de dissolution 10 d'une part, et dans la pluralité de compartiments donneurs d'acide

4400 d'autre part.

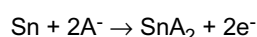
[0046] De même que dans le bac de revêtement 30, on applique simultanément une différence de potentiel entre les électrodes 420, 460 de la cellule d'électrodialyse 40. L'électrolyte provenant du bac de revêtement 30 est introduit dans la pluralité de compartiments donneurs d'acide 4400. Les ions Sn^{2+} de l'électrolyte restent majoritairement dans les compartiments donneurs d'acide 4400 tandis que les anions A^- migrent vers les compartiments receveurs d'acide 4500 à travers les membranes anioniques 450.

[0047] A titre de membrane bipolaire 440 utilisable selon l'invention, on conseille la membrane commercialisée par la société TOKUYAMA SODA.

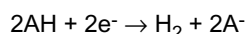
[0048] A titre de membrane cationique de séparation 470 utilisable selon l'invention, on conseille la membrane commercialisée par la société TOKUYAMA SODA sous la dénomination C66.

[0049] La membrane bipolaire comprend une face cationique et une face anionique permettant de dissocier l'eau en ions H^+ et OH^- , les ions H^+ étant orientés vers le compartiment receveur d'acide 4500 et les ions OH^- étant orientés vers le compartiment donneur d'acide 4400, ainsi que le montre la figure 5.

[0050] Par ailleurs, de même que dans le bac de revêtement 30 et dans la cellule d'électrodialyse 40, on applique simultanément une différence de potentiel entre les électrodes 120, 160 du réacteur de dissolution d'étain 10, ce qui conduit à la dissolution électrolytique de l'anode soluble 160 d'étain selon la réaction:



[0051] En parallèle, on observe à la cathode du réacteur 10 la réaction suivante:



[0052] La dissolution électrolytique des granules d'étain 161 assure la production d'ions stanneux Sn^{2+} , qui grâce à l'imperméabilité de la membrane Anionique 140 restent très majoritairement au voisinage de l'anode.

[0053] Les ions A^- qui sont libérés à la cathode du réacteur 10 transitent de la zone cathodique 1200 vers la zone anodique 1600 à travers la membrane anionique.

[0054] L'électrolyte de la zone anodique 1600 du réacteur 10 ainsi rechargé en ions stanneux peut alors être récupéré et dirigé de nouveau vers le bac de revêtement. L'électrolyte contenu dans la zone cathodique 1200 du réacteur 10 est dirigé par le circuit de recirculation 400 vers le bac de dégazage de l'hydrogène 410 puis est introduit dans la pluralité de compartiments receveurs d'acide 4500 de la cellule d'électrodialyse 40.

[0055] La cellule d'électrodialyse 40 permet de récupérer l'acide électrolyte en excès produit dans le bac de revêtement 30. Le nombre de compartiments donneurs 4400 et receveurs 4500 d'acide, et donc la surface totale de membranes nécessaire, est fonction de la quantité d'acide à récupérer et de la densité de courant appliquée.

[0056] Sur la figure 6, est représenté un exemple de réacteur de dissolution 10 selon l'invention, comportant un réservoir 130 de forme cylindrique rempli d'électrolyte, et séparé en deux par une membrane d'électrodialyse anionique 140, également de forme cylindrique, définissant ainsi une zone anodique 1600 centrale comportant l'anode soluble 160, et une zone cathodique 1200 externe comportant la cathode 120.

[0057] La forme cylindrique du réservoir 130 et de la membrane anionique 140 est donnée ici à titre d'exemple. Mais, le réservoir 130 et la membrane anionique 140 peuvent également être de forme parallélépipédique.

[0058] La cathode 120 est reliée au pôle négatif d'une source de courant électrique (représentée par le symbole « - » sur la figure 6) et l'anode 160 est reliée, dans sa partie supérieure, au pôle positif (représentée par le symbole « + » sur la figure 6) de la même source de courant électrique.

[0059] La figure 6 montre également que l'anode soluble d'étain 160 comprend un panier de dissolution 162 comprenant des granules d'étain 161. Ce panier 162 est divisé en trois parties superposées distinctes :

- une zone inférieure 1621 immergée dans l'électrolyte contenu dans le réservoir 130 ;
- une zone médiane 1622 de récupération de l'électrolyte, qui est située au-dessus de la zone inférieure 1621 en lui étant contigüe et qui n'est pas immergée dans l'électrolyte contenu dans le réservoir 130, mais qui est mouillée par la solution électrolytique lorsqu'elle est mise en circulation dans le circuit 200, et
- une zone supérieure 1623 sèche pour l'alimentation en granules d'étain 161 secs et la transmission du courant électrique de dissolution.

[0060] Les zones inférieure 1621 et médiane 1622 du panier de dissolution 162 de l'anode 160 sont toutes deux réalisées en un matériau non conducteur d'électricité.

[0061] A titre de matériau non conducteur d'électricité utilisable selon l'invention pour réaliser les zones inférieures 1621 et médiane 1622 du panier 162 de l'anode soluble 160, on conseille les matières plastiques, et les composites tels que les résines polyesters armées et les aciers revêtus de polymères.

[0062] Par contre, la zone supérieure 1623 d'alimentation en granules d'étain 161 est réalisée en un matériau conducteur d'électricité.

[0063] A titre de matériau conducteur d'électricité utilisable selon l'invention pour réaliser le panier 162 de l'anode soluble 160, on peut notamment citer l'acier inoxydable.

[0064] La zone inférieure 1621 immergée dans l'électrolyte comporte un treillis 163 comprenant un filet en plastique de maille adaptée à la rétention des granules d'étain, soit entre 0,05 et 0,50 mm, et préférentiellement entre 0,1 et 0,30 mm. Ce filet est supporté par l'enveloppe du panier qui présente des ouvertures de mise en contact avec l'électrolyte, qui sont au moins 50 fois plus larges que les mailles du filet. Des ouvertures (en pointillés sur la figure 5) sont formées dans l'enveloppe du panier 162.

[0065] La zone médiane 1622 comporte une auge de récupération 164 de l'électrolyte régénéré, cette auge étant alimentée par l'intermédiaire d'un treillis 165 (identique à celui 163 de la zone inférieure 1621) et d'ouvertures (en pointillés sur la figure 5) formées dans l'enveloppe du panier 162 (identiques à celles de la zone inférieure 1621).

[0066] La zone supérieure 1623 comporte une trémie de remplissage 166 en granules d'étain 161, qui est raccordée au pôle positif de la source d'alimentation en courant électrique.

[0067] La zone inférieure 1621 du panier 162, qui est immergée dans l'électrolyte, est entourée par une membrane anionique 140 de forme circulaire. Cette membrane anionique 140 est avantageusement supportée par au moins un filet en matière plastique, qui permet d'assurer la rigidité de la membrane 140.

[0068] L'électrolyte à traiter est introduit dans la zone inférieure 1621 du panier par des conduites d'admission 201 à une pression suffisante pour permettre son débordement dans l'auge de récupération 164 de la zone médiane 1622. Au cours du parcours des granules d'étain 161 à travers le panier 162, le courant électrique assure la dissolution desdits granules 161 et l'acide se charge en ions Sn^{++} qui restent à proximité de l'anode 160. L'électrolyte ainsi rechargé en étain est récupéré au niveau de l'auge 164, avant d'être retourné au bac de revêtement 30 par l'intermédiaire des conduites de retour 202.

[0069] Sur la figure 7, est représenté en vue de dessus un autre exemple de réacteur de dissolution 10 selon l'invention, qui comprend une pluralité d'anodes solubles 160 comportant chacune un panier 162 rempli de granules d'étain 161, chaque panier 162 étant entouré par une membrane anionique 140 circulaire.

[0070] Un dispositif d'alimentation 400 en granules 161 dessert les trémies 166 de tous les paniers 162 du réacteur de dissolution 10. Ce dispositif 400 peut être un tapis roulant ou vibrant, ou des tuyauteries non conductrices de l'électricité. Le dispositif 400 agit de manière intermittente en fonction d'un signal donné par un dispositif de détection du niveau de granules dans les trémies 166, de manière à maintenir un niveau constant de granules 161 dans le panier 162.

Revendications

1. Installation (1) pour l'étamage électrolytique d'une bande d'acier (2) en défilement continu dans au moins un bac d'électrodéposition (30) rempli d'une solution électrolytique qui comprend un acide AH et des ions stanneux Sn^{2+} sous forme d'un composé SnA_2 avec A désignant un anion acide, ledit bac d'électrodéposition (30) comprenant au moins une anode (60) insoluble immergée dans la solution électrolytique du bac d'électrodéposition (30) et une cathode (20) constituée par la bande (2) en défilement continu dans la solution électrolytique du bac d'électrodéposition (30), ladite installation (1) comprenant en outre au moins un réacteur de dissolution d'étain (10) qui comprend une cathode insoluble (120) et au moins une anode d'étain soluble (160), et une cellule d'électrodialyse (40) caractérisée en ce que:

- la cellule d'électrodialyse (40) comprend un compartiment cathodique (4200) intégrant une cathode insoluble (420), un compartiment anodique (4600) intégrant une anode insoluble (460), au moins deux compartiments receveurs d'acide (4500) séparés par au moins un compartiment donneur d'acide (4400) disposés de manière alternée, un premier compartiment receveur d'acide (4500) étant adjacent au compartiment anodique (4600) en en étant séparé par une membrane cationique d'électrolyse ou d'électrodialyse (470), le compartiment donneur d'acide (4400) étant adjacent au premier compartiment receveur d'acide (4500) en en étant séparé par une membrane anionique sélective d'électrodialyse ou d'électrolyse (450), un deuxième compartiment receveur d'acide (4500) étant adjacent au compartiment donneur d'acide (4400) en en étant séparé par une membrane bipolaire (440), le compartiment cathodique (4200) étant séparé par une membrane cationique d'électrolyse ou d'électrodialyse (470) du compartiment (4400, 4500) qui lui est adjacent, qui est soit un compartiment receveur d'acide (4500), soit un compartiment donneur d'acide (4400),
- dans le réacteur de dissolution d'étain (10), l'anode d'étain (160) et la cathode insoluble (120) sont séparées par une membrane anionique d'électrodialyse ou d'électrolyse (140) définissant une zone cathodique (1200) intégrant la cathode (120) et une zone anodique (1600) intégrant l'anode d'étain (160),
- un premier circuit de recirculation (200) de la solution électrolytique relie le bac d'électrodéposition (30) et la

zone anodique (1600) du réacteur de dissolution d'étain (10),

- un deuxième circuit de recirculation (300) de la solution électrolytique relie le ou les compartiments donneurs d'acide (4400) de la cellule d'électrodialyse (40) et le bac d'électrodéposition (30), et

- un troisième circuit de recirculation (400) de la solution électrolytique relie le ou les compartiments receveurs d'acide (4500) de la cellule d'électrodialyse (40) et la zone cathodique (1200) du réacteur de dissolution d'étain (10).

2. Installation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la cellule d'électrodialyse (40) comprend une alternance de N compartiments donneurs d'acide (4400) et de N de compartiments receveurs d'acide (4500) avec N désignant un nombre entier égal ou supérieur à 2, de manière que le compartiment cathodique (4200) est adjacent à un compartiment donneur d'acide (4400).

3. Installation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la cellule d'électrodialyse (40) comprend une alternance de N compartiments donneurs d'acide (4400) et de N+1 compartiments receveurs d'acide (4500) avec N désignant un nombre entier égal ou supérieur à 2, de manière que le compartiment cathodique (4200) est adjacent à un compartiment receveur d'acide (4500).

4. Installation (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** lesdits premier (200) et deuxième (300) circuits de recirculation de la solution électrolytique comprennent un bac de dégazage de l'oxygène (210) disposé en aval du bac d'électrodéposition (30) dans le sens de circulation de la solution électrolytique dans chacun des premier (200) et deuxième (300) circuits de recirculation.

5. Installation (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le troisième circuit (400) de circulation de la solution électrolytique comprend un bac de dégazage de l'hydrogène (410) .

6. Installation (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'anode soluble d'étain (160) se présente sous forme de granules d'étain (161) contenus dans un panier (162).

7. Installation (1) selon la revendication 6, **caractérisée en ce que** le panier (162) comprend trois parties superposées distinctes :

- une zone inférieure (1621) qui est immergée dans la solution électrolytique contenue dans le réservoir (130) du réacteur de dissolution (10),

- une zone médiane (1622) de récupération de l'électrolyte, qui est située au-dessus de ladite zone inférieure (1621) en lui étant contigüe, ladite zone médiane (1622) n'étant immergée dans la solution électrolytique contenue dans le réservoir (130) du réacteur de dissolution (10) que lorsqu'elle est mise en circulation dans le circuit 200,

- une zone supérieure (1623) sèche pour l'alimentation en granules d'étain (161) et la transmission du courant électrique de dissolution, ladite zone supérieure (1623) étant située au-dessus de ladite zone médiane (1622) en lui étant contigüe.

8. Installation (1) selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** les zones inférieure (1621) et médiane (1622) du panier (162) sont réalisées en un matériau non conducteur d'électricité.

9. Installation (1) selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** le matériau non conducteur de l'électricité des zones inférieure (1621) et médiane (1622) du panier (162) est une matière plastique ou un matériau composite choisi dans le groupe constitué des résines polyesters armées ou des aciers revêtus de polymères.

10. Installation (1) selon l'une des revendications 7 à 9, **caractérisée en ce que** la zone supérieure (1623) du panier (162) est réalisée en un matériau conducteur d'électricité.

11. Installation (1) selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, **caractérisée en ce que** la zone inférieure (1621) du panier (162) comporte

- un treillis (163) comprenant un filet en plastique dont la maille est comprise entre 0,05 mm et 0,5 mm, et

- une enveloppe pour supporter ledit treillis (163) et comportant une ou plusieurs couvertures pour la mise en contact des granules (161) avec la solution électrolytique.

12. Installation (1) selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, **caractérisée en ce que** la zone médiane (1622) du panier (162) comporte:

- un treillis (165) comprenant un filet en plastique dont la maille est comprise entre 0,05 mm et 0,5 mm, et
- une auge de récupération (164) de la solution électrolytique, ladite auge (164) étant alimentée en solution électrolytique par l'intermédiaire du treillis (165).

13. Installation (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le réacteur de dissolution (10) comporte une pluralité d'anodes solubles (160), chacune de ces anodes (160) comportant une trémie (166) et étant entourées par une membrane anionique d'électrodialyse ou d'électrolyse (140).

14. Installation (1) selon la revendication 13, **caractérisée en ce qu'elle** comporte un dispositif d'alimentation (400) en granules qui dessert de manière intermittente les trémies (166) des anodes (160).

15. Installation (1) selon la revendication 14, **caractérisée en ce que** le dispositif d'alimentation (400) en granules (161) est un tapis vibrant ou roulant, ou un ensemble de tuyauteries non conductrices de l'électricité.

16. Procédé d'étamage électrolytique d'une bande d'acier (20) en défillement continu dans au moins un bac d'électro-déposition (30) rempli d'une solution électrolytique qui comprend un acide AH et des ions stanneux Sn^{2+} sous forme d'un composé SnA_2 avec A désignant un anion acide, ledit procédé d'étamage mettant en oeuvre au moins une anode non soluble (60) et la bande métallique (20) constituant une cathode qui sont immergées dans la solution électrolytique et entre lesquelles on applique une différence de potentiel, le composé SnA_2 provenant d'un réacteur de dissolution d'étain (10), qui comprend une cathode insoluble (120) et une anode d'étain (1602), entre lesquelles on applique une différence de potentiel,

caractérisé en ce que l'on maintient constante la concentration en acide AH dans la solution électrolytique du bac (30) en réalisant les étapes suivantes :

- a) on dispose dans le réacteur de dissolution d'étain (10) une membrane anionique d'électrodialyse ou d'électrolyse (140) entre l'anode d'étain (160) et la cathode insoluble (120), définissant ainsi une zone cathodique (1200) intégrant la cathode insoluble (120) et une zone anodique (1600), intégrant l'anode soluble d'étain (160) ;
- b) on fournit une cellule d'électrodialyse (40) comprenant un compartiment cathodique (4200) intégrant une cathode insoluble (420), un compartiment anodique (4600) intégrant une anode insoluble (460), au moins deux compartiments receveurs d'acide (4500) séparés par au moins un compartiment donneur d'acide (4400) disposés de manière alternée, un premier compartiment receveur d'acide (4500) étant adjacent au compartiment anodique (4600) en en étant séparé par une membrane cationique d'électrolyse ou d'électrodialyse (470), le compartiment donneur d'acide (4400) étant adjacent au premier compartiment receveur d'acide (4500) en en étant séparé par une membrane anionique sélective d'électrodialyse ou d'électrolyse (450), et un deuxième compartiment receveur d'acide (4500) étant adjacent au compartiment donneur d'acide (4400) en en étant séparé par une membrane bipolaire (440), le compartiment cathodique (4200) étant séparé par une membrane cationique d'électrolyse ou d'électrodialyse (470) du compartiment (4400, 4500) qui lui est adjacent, qui est soit un compartiment donneur d'acide (4400), soit un compartiment receveur d'acide (4500);
- c) on met en circulation une partie de la solution électrolytique entre le bac d'électrodéposition (30) et la zone anodique (1600) du réacteur de dissolution d'étain (10) ;
- d) on met en circulation une autre partie de la solution électrolytique entre le bac d'électrodéposition (30) et le ou les compartiments donneurs d'acide (4400) de la cellule d'électrodialyse (40) ; et
- e) on met en circulation une partie de la solution électrolytique entre les compartiments receveurs d'acide (4500) de la cellule d'électrodialyse (40) et la zone cathodique (1200) du réacteur de dissolution d'étain (10).

17. Procédé selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** la solution électrolytique prélevée dans le bac de revêtement (30) est soumise à un dégazage de l'oxygène avant d'être injectée soit dans la zone anodique (1600) du réacteur de dissolution (10), soit dans les compartiments donneurs d'acide (4400) de la cellule d'électrodialyse (40).

18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, **caractérisé en ce que** la solution électrolytique prélevée dans la zone cathodique (1200) du réacteur de dissolution (10) est soumise à un dégazage de l'hydrogène, avant d'être injectée dans les compartiments receveurs d'acide (4500) de la cellule d'électrodialyse (40).

Claims

1. Installation (1) for the electrolytic tinning of a continuously moving steel strip (2) in at least one electrodeposition tank (30) containing an electrolyte solution which comprises an acid AH and Sn^{2+} stannous ions in the form of an SnA_2 compound with A designating an acid anion, said electrodeposition tank (30) comprising at least one insoluble anode (60) immersed in the electrolyte solution of the electrodeposition tank (30) and one cathode (20) created by the continuously moving strip (2) in the electrolyte solution of the electrodeposition tank (30), said installation (1) comprising moreover at least one tin dissolution reactor (10) which comprises an insoluble cathode (120) and at least one soluble tin anode (160), and an electrodialysis cell (40) **characterised in that**:

- the electrodialysis cell (40) comprises a cathode compartment (4200) incorporating an insoluble cathode (420), an anode compartment (4600) incorporating an insoluble anode (460), at least two acid receiving compartments (4500) separated by at least one acid donating compartment (4400) positioned in an alternate manner, a first acid receiving compartment (4500) being adjacent to the anode compartment (4600) and being separated therefrom by an electrolysis or electrodialysis cationic membrane (470), the acid donating compartment (4400) being adjacent to the first acid receiving compartment (4500) and being separated therefrom by a selective electrodialysis or electrolysis anionic membrane (450), a second acid receiving compartment (4500) being adjacent to the acid donating compartment (4400) and being separated therefrom by a bipolar membrane (440), the cathode compartment (4200) being separated by an electrolysis or electrodialysis cationic membrane (470) of the compartment (4400, 4500) which is adjacent thereto, which is either an acid receiving compartment (4500) or an acid donating compartment (4400),

- in the tin dissolution reactor (10), the tin anode (160) and the insoluble cathode (4200) are separated by an electrolysis or electrodialysis anionic membrane (140) defining a cathodic zone (1200) integrating the cathode (120) and an anodic zone (1600) integrating the tin anode (160),

- a first recirculation circuit (200) of the electrolyte solution connects the electrodeposition tank (30) and the anodic zone (1600) of the tin dissolution reactor (10),

- a second recirculation circuit (300) of the electrolyte solution connects the acid donating compartment or compartments (4400) of the electrodialysis cell (40) and the electrodeposition tank (30), and

- a third recirculation circuit (400) of the electrolyte solution connects the acid receiving compartment or compartments (4500) of the electrodialysis cell (40) and the cathodic zone of the tin dissolution reactor (10).

2. Installation according to claim 1, **characterised in that** the electrodialysis cell (40) comprises an alternation of N acid donating compartments (4400) and N acid receiving compartments (4500) with N designating a whole number equal to or greater than 2, such that the cathodic compartment (4200) is adjacent to an acid donating compartment (4400).

3. Installation according to claim 1, **characterised in that** the electrodialysis cell (40) comprises an alternation of N acid donating compartments (4400) and N+1 acid receiving compartments (4500) with N designating a whole number equal to or greater than 2, such that the cathodic compartment (4200) is adjacent to an acid receiving compartment (4500).

4. Installation (1) according to any one of the preceding claims, **characterised in that** said first (200) and second (300) electrolyte solution recirculation circuits comprise an oxygen degassing tray (210) positioned downstream from the electrodeposition tank (30) in the circulating direction of the electrolyte solution in each of the first (200) and second (300) recirculation circuits.

5. Installation (1) according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the third circulation circuit (400) of the electrolyte solution comprises a hydrogen degassing tray (410).

6. Installation (1) according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the soluble tin anode (160) is in the form of tin granules (161) contained in a basket (162).

7. Installation (1) according to claim 6, **characterised in that** the basket (162) comprises three distinct superposed parts:

- a lower zone (1621) which is immersed in the electrolyte solution contained in the tank (130) of the dissolution reactor (10),

- a middle electrolyte recovery zone (1622) which is located above said lower zone (1621) and contiguous

therewith, said middle zone (1622) only being immersed in the electrolyte solution contained in the tank (130) of the dissolution reactor (10) when it is circulating through the circuit (200),
 - an upper dry zone (1623) to supply tin granules (161) and transmit the electric dissolution current, said upper zone (1623) being located above said middle zone (1622) and being contiguous therewith.

8. Installation (1) according to claim 7, **characterised in that** the lower (1621) and middle (1622) zones of the basket (162) are made from an electrically non-conductive material.

9. Installation (1) according to claim 8, **characterised in that** the electrically non-conductive material of the lower (1621) and middle (1622) zones of the basket (162) is a plastic material or a composite material selected from the group composed of reinforced polyester resins or polymer coated steels.

10. Installation (1) according to one of claims 7 to 9, **characterised in that** the upper zone (1623) of the basket (162) is made from an electrically conductive material.

11. Installation (1) according to any one of claims 7 to 10, **characterised in that** the lower zone (1621) of the basket (162) comprises:

- a trellis (163) comprising a plastic net, the mesh of which is between 0.05 mm and 0.5 mm, and
- a casing to support said trellis (163) and comprising one or more covers in order for the granules (161) to be in contact with the electrolyte solution.

12. Installation (1) according to any one of claims 7 to 11, **characterised in that** the middle zone (1622) of the basket (162) comprises:

- a trellis (165) comprising a plastic net, the mesh of which is between 0.05 mm and 0.5 mm and,
- a recovery trough (164) of the electrolyte solution, said trough (164) being supplied with electrolyte solution by means of the trellis (165).

13. Installation (1) according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the dissolution reactor (10) comprises a plurality of soluble anodes (160), each of these anodes (160) comprising a hopper (166) and being surrounded by an electrodialysis or electrolysis anionic membrane (140).

14. Installation (1) according to claim 13, **characterised in that** it comprises a granule supply device (400) which intermittently serves the hoppers (166) of the anodes (160).

15. Installation (1) according to claim 14, **characterised in that** the granule (161) supply device (400) is a vibrating table or belt conveyor, or an assembly of electrically non-conductive pipes.

16. Electrolytic tinning method of a continuously moving steel strip (20) in at least one electrodeposition tank (30) containing an electrolyte solution which comprises an acid AH and Sn^{2+} stannous ions in the form of an SnA_2 compound with A designating an acid anion, said tinning method involving at least one non-soluble anode (60) and the metal strip (20) comprising a cathode which are immersed in the electrolyte solution and between which a potential difference is applied, the SnA_2 compound originating from a tin dissolution reactor (10), which comprises an insoluble cathode (120) and a tin anode (1602), between which a potential difference is applied, **characterised in that** the acid AH concentration is maintained constantly in the electrolyte solution of the tank (30) by performing the following steps:

a) in the tin dissolution reactor (10) an electrodialysis or electrolysis anionic membrane (140) is positioned between the tin anode (160) and the insoluble cathode (120), thus defining a cathodic zone (1200), incorporating the insoluble cathode (120) and an anodic zone (1600) incorporating the soluble tin anode (160);

b) an electrodialysis cell (40) is provided comprising a cathodic compartment (4200) integrating an insoluble cathode (420), an anodic compartment (4600) integrating an insoluble anode (460), at least two acid receiving compartments (4500) separated by at least one acid donating compartment (4400) positioning alternately, a first acid receiving compartment (4500) being adjacent to the anodic compartment (4600) and being separated therefrom by an electrolysis or electrodialysis cationic membrane (470), the acid donating compartment (4400) being adjacent to the first acid receiving compartment (4500) and being separated therefrom by a selective electrodialysis or electrolysis anionic membrane (450), and a second acid receiving compartment (4500) being

adjacent to the acid donating compartment (4400) and being separated therefrom by a bipolar membrane (440), the cathodic compartment (4200) being separated by an electrolysis or electrodialysis cationic membrane (470) of the compartment (4400, 4500) which is adjacent thereto, which is either an acid donating compartment (4400) or an acid receiving compartment (4500);

c) part of the electrolyte solution is circulated between the electrodeposition tank (30) and the anodic zone (1600) of the tin dissolution reactor (10);

d) another part of the electrolyte solution is circulated between the electrodeposition tank (30) and the acid donating compartment or compartments (4400) of the electrodialysis cell (40); and

e) part of the electrolyte solution is circulated between the acid receiving compartments (4500) of the electrodialysis cell (40) and the cathodic zone (1200) of the tin dissolution reactor (10).

17. Method according to claim 16, **characterised in that** the electrolyte solution taken from the coating tank (30) is subjected to oxygen degassing before being injected either into the anodic zone (1600) of the dissolution reactor (10), or into the acid donating compartments (4400) of the electrodialysis cell (40).

18. Method according to claim 16 or 17, **characterised in that** the electrolyte solution taken from the cathodic zone (1200) of the dissolution reactor (10) is subjected to hydrogen degassing, before being injected into the acid receiving compartments (4500) of the electrodialysis cell (40).

Patentansprüche

1. Vorrichtung (1) zur elektrolytischen Verzinnung eines kontinuierlich durchlaufenden Stahlstreifens (2) in mindestens einem Behälter zur elektrolytischen Abscheidung (30), der mit einer Elektrolytlösung gefüllt ist, die eine Säure AH und Zinnionen Sn^{2+} in Form einer Verbindung SnA_2 enthält, wobei A ein Säureanion bezeichnet, wobei dieser Behälter zur elektrolytischen Abscheidung (30) mindestens eine unlösliche Anode (60), die in die Elektrolytlösung des Behälters zur elektrolytischen Abscheidung (30) eintaucht, und eine Kathode (20), die in dem in der Elektrolytlösung des Behälters zur elektrolytischen Abscheidung (30) kontinuierlich durchlaufenden Streifen (2) besteht, umfasst, wobei die Vorrichtung (1) darüber hinaus mindestens einen Zinnlösereaktor (10), der eine unlösliche Kathode (120) und mindestens eine lösliche Zinnanode (160) umfasst, und eine Elektrodialysezelle (40) umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass:**

- die Elektrodialysezelle (40) einen Kathodenraum (4200) mit einer unlöslichen Kathode (420), einen Anodenraum (4600) mit einer unlöslichen Anode (460), mindestens zwei Säurerezeptorräume (4500), die durch mindestens einen Säuredonatorraum (4400) getrennt sind und abwechselnd angeordnet sind, umfasst, wobei ein erster Säurerezeptorraum (4500) an den Anodenraum (4600) angrenzt und von diesem durch eine kationische Elektrolyse- oder Elektrodialysemembran (470) getrennt ist, der Säuredonatorraum (4400) an den ersten Säurerezeptorraum (4500) angrenzt und von diesem durch eine anionische selektive Elektrodialyse- oder Elektrolysemembran (450) getrennt ist und ein zweiter Säurerezeptorraum (4500) an den Säuredonatorraum (4400) angrenzt und von diesem durch eine bipolare Membran (440) getrennt ist, wobei der Kathodenraum (4200) durch eine kationische Elektrodialyse- oder Elektrolysemembran (470) von dem an ihn angrenzenden Raum (4400, 4500) getrennt ist, der entweder ein Säurerezeptorraum (4500) oder ein Säuredonatorraum (4400) ist,
- die Zinnanode (160) und die unlösliche Kathode (120) in dem Zinnlösereaktor (10) durch eine anionische Elektrodialyse- oder Elektrolysemembran (140) getrennt sind, die einen kathodischen Bereich (1200), der die Kathode (120) enthält, und einen anodischen Bereich (1600), der die Zinnanode enthält (160), begrenzt,
- ein erster Rezirkulationskreis (200) für die Elektrolytlösung den Behälter zur elektrolytischen Abscheidung (30) und den anodischen Bereich (1600) des Zinnlösereaktors (10) verbindet,
- ein zweiter Rezirkulationskreis (300) für die Elektrolytlösung den oder die Säuredonatorräume (4400) der Elektrodialysezelle (40) und den Behälter zur elektrolytischen Abscheidung (30) verbindet, und
- ein dritter Rezirkulationskreis (400) für die Elektrolytlösung den oder die Säurerezeptorräume (4500) der Elektrodialysezelle (40) und den kathodischen Bereich (1200) des Zinnlösereaktors (10) verbindet.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrodialysezelle (40) in abwechselnder Folge N Säuredonatorräume (4400) und N Säurerezeptorräume (4500) umfasst, wobei N eine ganze Zahl gleich oder größer als 2 ist, sodass der Kathodenraum (4200) an einen Säuredonatorraum (4400) angrenzt.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrodialysezelle (40) in abwechselnder Folge N Säuredonatorräume (4400) und N+1 Säurerezeptorräume (4500) umfasst, wobei N eine ganze Zahl gleich oder

größer als 2 ist, sodass der Kathodenraum (4200) an einen Säurerezeptorraum (4500) angrenzt.

4. Vorrichtung (1) nach einem beliebigen der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste (200) und zweite (300) Rezirkulationskreis für die Elektrolytlösung einen Behälter zur Sauerstoffentgasung (210) umfassen, der in Zirkulationsrichtung der Elektrolytlösung in jedem der ersten (200) und zweiten (300) Rezirkulationskreise gesehen stromab des Behälters zur elektrolytischen Abscheidung (30) angeordnet ist.
5. Vorrichtung (1) nach einem beliebigen der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der dritte Zirkulationskreis (400) für die Elektrolytlösung einen Behälter zur Wasserstoffentgasung (410) umfasst.
6. Vorrichtung (1) nach einem beliebigen der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lösliche Zinnanode (160) in Form von Zinngranulat (161) vorliegt, das in einem Einsatz (162) enthalten ist.
7. Vorrichtung (1) nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Einsatz (162) drei verschiedene übereinander liegende Teile umfasst:
 - einen unteren Bereich (1621), der in die im Gefäß (130) des Lösereaktors (10) enthaltene Elektrolytlösung eintaucht,
 - einen mittleren Bereich (1622) zur Rückführung des Elektrolyts, der oberhalb des unteren Bereichs (1621) und an diesen angrenzend liegt, wobei der mittlere Bereich (1622) nur in die im Gefäß (130) des Lösereaktors (10) enthaltene Elektrolytlösung eintaucht, wenn sie in dem Kreis (200) in Zirkulation versetzt wird,
 - einen oberen trockenen Bereich (1623) zum Zuführen von Zinngranulat (161) und zum Übertragen des elektrischen Lösestroms, wobei dieser obere Bereich (1623) über dem mittleren Bereich (1622) und an diesen angrenzend liegt.
8. Vorrichtung (1) nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der untere Bereich (1621) und der mittlere Bereich (1622) des Einsatzes (162) aus einem elektrisch nicht leitenden Material bestehen.
9. Vorrichtung (1) nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das elektrisch nicht leitende Material des unteren Bereichs (1621) und des mittleren Bereichs (1622) des Einsatzes (162) ein Kunststoff oder ein Verbundstoff ist, der aus der Gruppe der verstärkten Polyesterharze oder der polymerbeschichteten Stähle gewählt wird.
10. Vorrichtung (1) nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der obere Bereich (1623) des Einsatzes (162) aus einem elektrisch leitenden Material besteht.
11. Vorrichtung (1) nach einem beliebigen der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der untere Bereich (1621) des Einsatzes (162) umfasst:
 - ein Gitter (163) mit einem Kunststoffnetz, dessen Maschenweite zwischen 0,05 mm und 0,5 mm beträgt, und
 - ein Gehäuse zum Tragen des Gitters (163), das eine oder mehrere Öffnungen zum Inkontaktbringen des Granulats (161) mit der Elektrolytlösung umfasst.
12. Vorrichtung (1) nach einem beliebigen der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mittlere Bereich (1622) des Einsatzes (162) umfasst:
 - ein Gitter (165) mit einem Kunststoffnetz, dessen Maschenweite zwischen 0,05 mm und 0,5 mm beträgt, und
 - eine Wanne zum Zurückführen (164) der Elektrolytlösung, wobei diese Wanne (164) über das Gitter (165) mit Elektrolytlösung gefüllt wird.
13. Vorrichtung (1) nach einem beliebigen der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Lösereaktor (10) eine Vielzahl löslicher Anoden (160) umfasst, wobei jede dieser Anoden (160) einen Trichter (166) umfasst und von einer anionischen Elektrodialyse- oder Elektrolysemembran (140) umgeben ist.
14. Vorrichtung (1) nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Zuführeinrichtung (400) für Granulat umfasst, die die Trichter (166) der Anoden (160) intermittierend versorgt.
15. Vorrichtung (1) nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zuführeinrichtung (400) für das Granulat (161) ein Rüttel- oder Förderband ist oder aus einer Anordnung von elektrisch nicht leitenden Rohrleitungen besteht.

16. Verfahren zur elektrolytischen Verzinnung eines Stahlstreifens (20), der kontinuierlich mindestens einen Behälter zur elektrolytischen Abscheidung (30) durchläuft, welcher mit einer Elektrolytlösung gefüllt ist, die eine Säure AH und Zinnionen Sn^{2+} in Form einer Verbindung SnA_2 enthält, wobei A ein Säureanion bezeichnet, wobei dieses Verzinnungsverfahren mindestens eine nicht lösliche Anode (60) einsetzt und der Metallstreifen (20) eine Kathode bildet, die beide in die Elektrolytlösung eintauchen und zwischen denen eine Potenzialdifferenz angelegt wird, wobei die Verbindung SnA_2 aus einem Zinnlösereaktor (10) kommt, der eine unlösliche Kathode (120) und eine Zinnanode (1602) umfasst, zwischen denen eine Potenzialdifferenz angelegt wird,

dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration an Säure AH in der Elektrolytlösung des Behälters (30) konstant gehalten wird, indem die folgenden Schritte ausgeführt werden:

a) im Zinnlösereaktor (10) wird zwischen der Zinnanode (160) und der unlöslichen Kathode (120) eine anionische Elektrodialyse- oder Elektrolysemembran (140) angeordnet, die somit einen kathodischen Bereich (1200), der die unlösliche Kathode (120) enthält, und einen anodischen Bereich (1600), der die lösliche Zinnanode (160) enthält, begrenzt;

b) es wird eine Elektrodialysezelle (40) geliefert, die einen Kathodenraum (4200) mit einer unlöslichen Kathode (420), einen Anodenraum (4600) mit einer unlöslichen Anode (4600), mindestens zwei Säurerezeptorräume (4500), die durch mindestens einen Säuredonatorraum (4400) getrennt sind, die abwechselnd angeordnet sind, umfasst, wobei ein erster Säurerezeptorraum (4500) an den Anodenraum (4600) angrenzt und von diesem durch eine kationische Elektrodialyse- oder Elektrodialysemembran (470) getrennt ist, der Säuredonatorraum (4400) an den ersten Säurerezeptorraum (4500) angrenzt und von diesem durch eine anionische selektive Elektrodialyse- oder Elektrolysemembran (450) getrennt ist und ein zweiter Säurerezeptorraum (4500) an den Säuredonatorraum (4400) angrenzt und von diesem durch eine bipolare Membran (440) getrennt ist, wobei der Kathodenraum (4200) durch eine kationische Elektrodialyse- oder Elektrolysemembran (470) von dem an ihn angrenzenden Raum (4400, 4500) getrennt ist, der entweder ein Säurerezeptorraum (4400) oder ein Säuredonatorraum (4500) ist;

c) ein Teil der Elektrolytlösung wird zwischen dem Behälter zur elektrolytischen Abscheidung (30) und dem anodischen Bereich (1600) des Zinnlösereaktors (10) in Zirkulation versetzt;

d) ein weiterer Teil der Elektrolytlösung wird zwischen dem Behälter zur elektrolytischen Abscheidung (30) und dem oder den Säuredonatorräumen (4400) der Elektrodialysezelle (40) in Zirkulation versetzt; und

e) ein Teil der Elektrolytlösung wird zwischen den Säurerezeptorräumen (4500) der Elektrodialysezelle (40) und dem kathodischen Bereich (1200) des Zinnlösereaktors (10) in Zirkulation versetzt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die im Beschichtungsbehälter (30) entnommene Elektrolytlösung einer Sauerstoffentgasung unterzogen wird, bevor sie entweder dem anodischen Bereich (1600) des Lösereaktors (10) oder den Säuredonatorräumen (4400) der Elektrodialysezelle (40) zugeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die im kathodischen Bereich (1200) des Lösereaktors (10) entnommene Elektrolytlösung einer Wasserstoffentgasung unterzogen wird, bevor sie den Säurerezeptorräumen (4500) der Elektrodialysezelle (40) zugeführt wird.

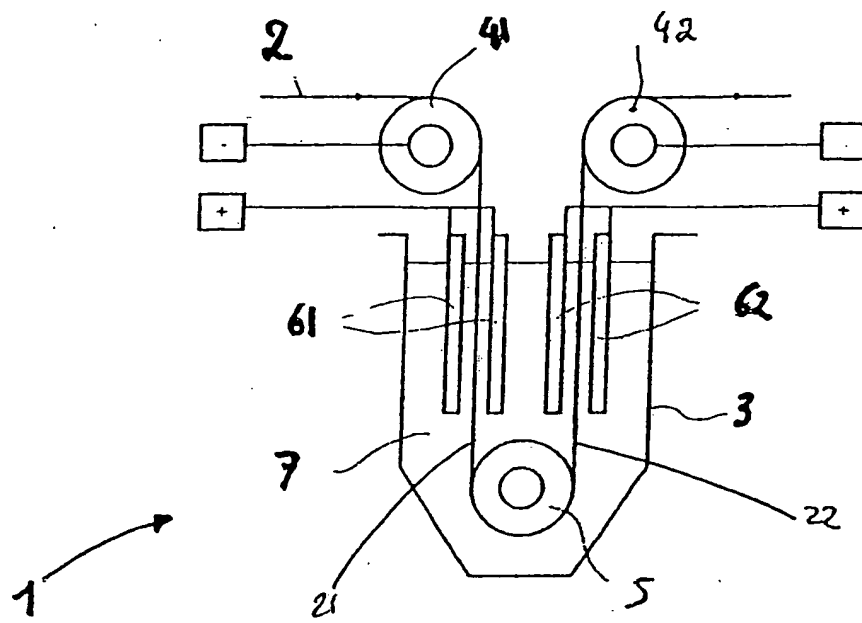


Figure 1

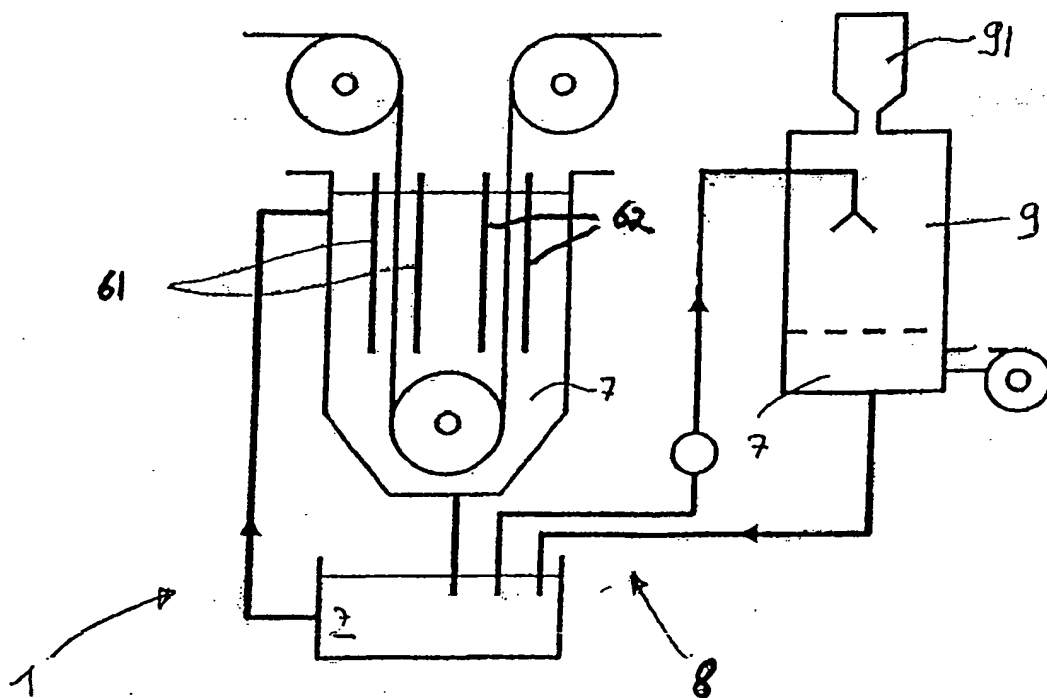


Figure 2

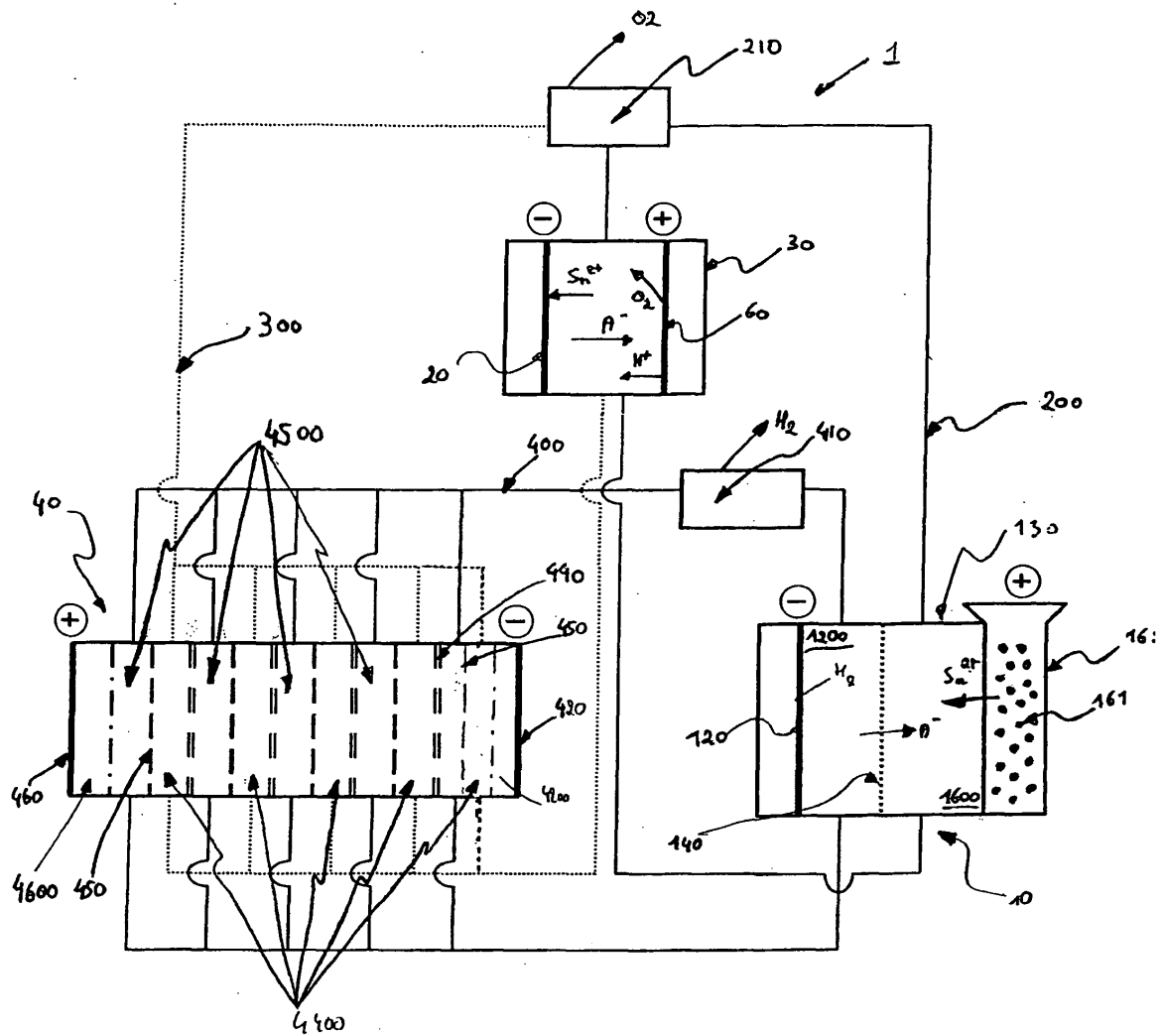


figure 3

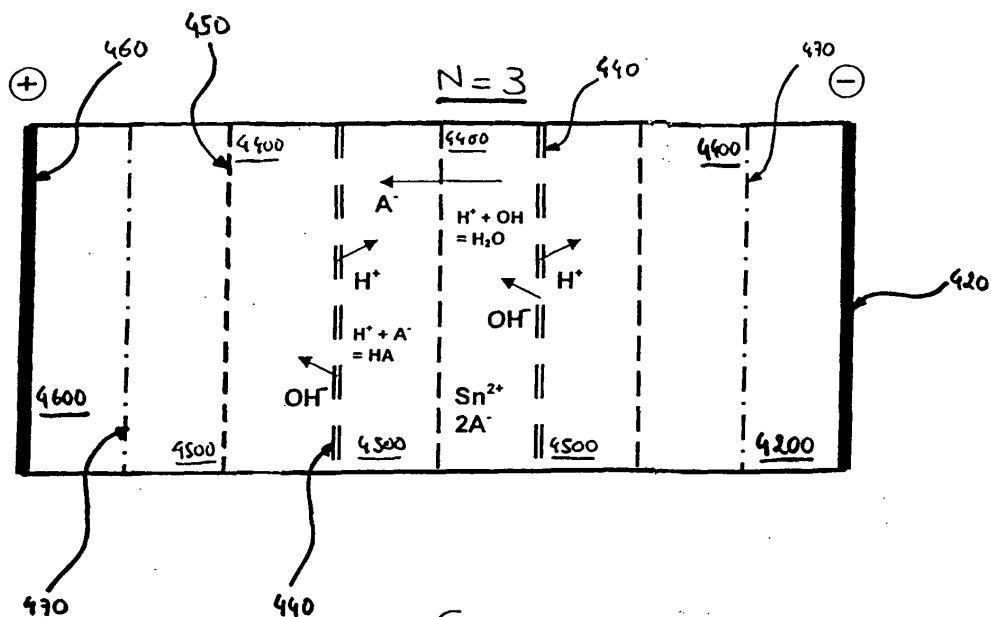


Figure 4

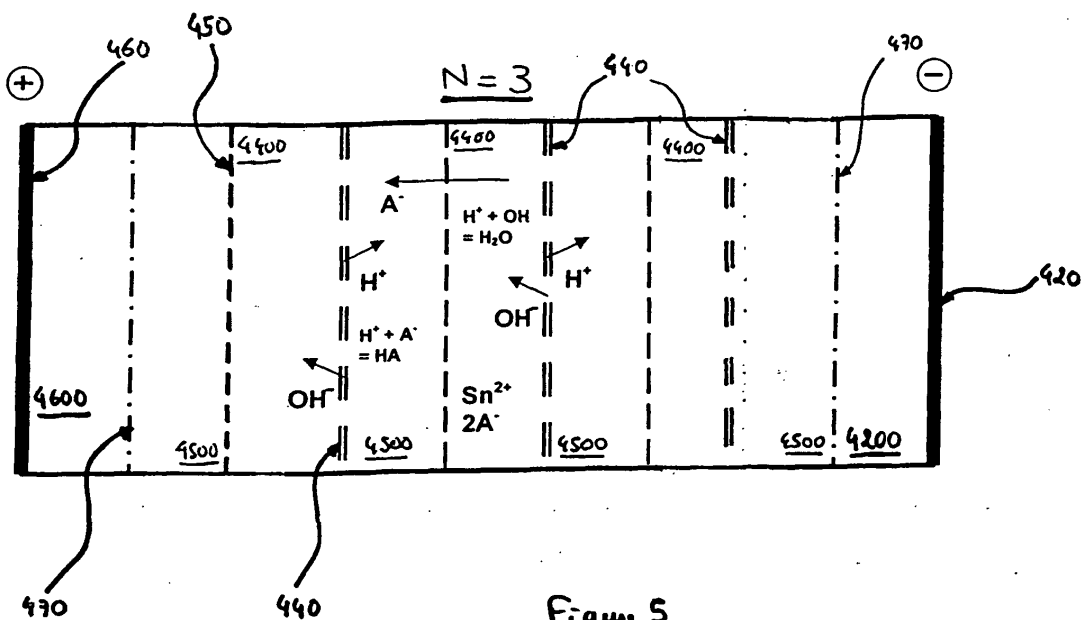


Figure 5

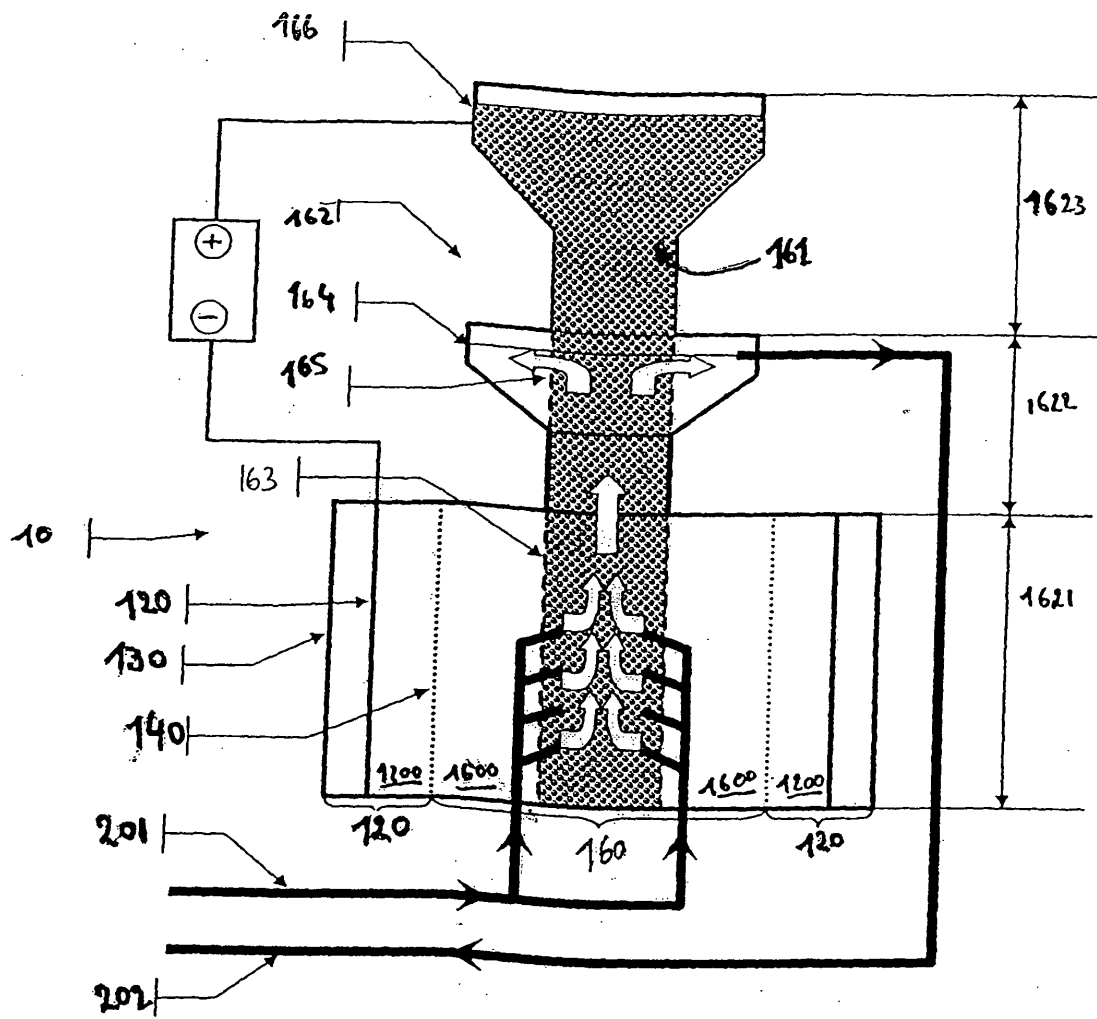


figure 6

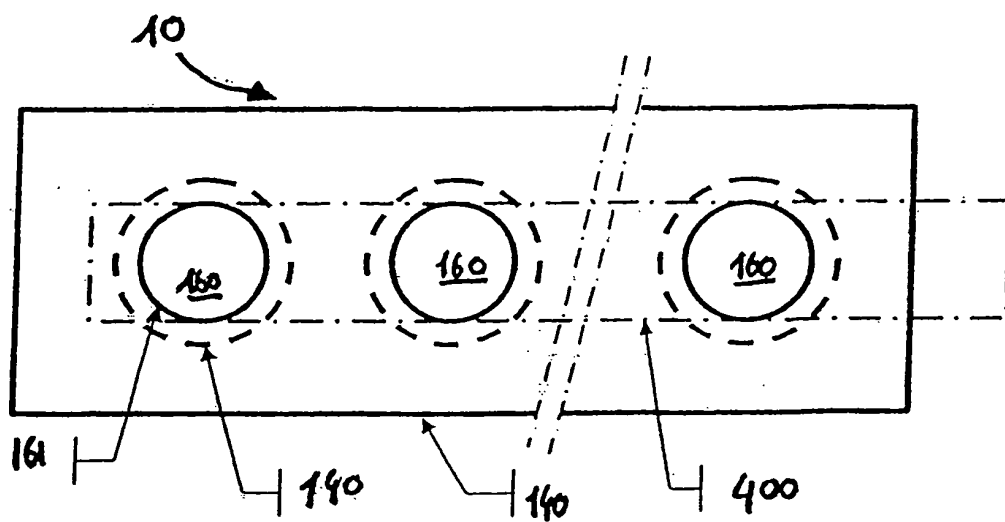


Figure 7

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4181580 A [0011]
- US 5312539 A [0013] [0023]
- JP 51071499 A [0013]
- US 5314539 A [0013]