



(11) **EP 2 173 927 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
09.02.2011 Bulletin 2011/06

(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: **08826511.1**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2008/000789

(22) Date de dépôt: **09.06.2008**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2009/013398 (29.01.2009 Gazette 2009/05)

(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 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**

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

(30) Priorité: **26.07.2007 FR 0705487**

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

(43) Date de publication de la demande:
14.04.2010 Bulletin 2010/15

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

EP 2 173 927 B1

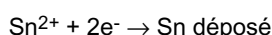
Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition 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 laminage 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 :



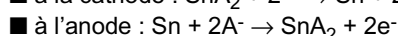
[0004] Cette réaction implique la disponibilité d'ions stanneux dans le bain. Outre ces ions stanneux, le bain comporte un acide destiné à abaisser le pH et à augmenter la conductivité électrique. Il comporte aussi des additifs qui concourent, entre autre, à stabiliser les ions stanneux en les empêchant 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 ».

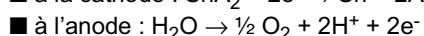
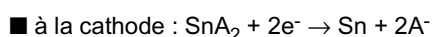
[0006] Les procédés d'électro-étamage dits « à anode soluble » sont mis en oeuvre dans des installations d'étamage électrolytique qui font majoritairement appel à des anodes en étain de haute pureté (c'est-à-dire à des anodes comprenant au moins 99,85% en poids d'étain), qui se dissolvent au cours de 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'électro-déposition) 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 :



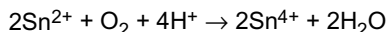
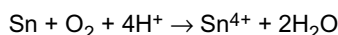
[0009] Dans les procédés d'électro-étamage dits « à anode insoluble », on remplace l'anode en étain par une anode non soluble, par exemple une anode en titane avec un revêtement d'un métal (par exemple un métal de la famille du platine) ou d'un oxyde métallique. Dans ce type de procédé, les ions d'étain 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 :



[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 la réaction :



[0012] Ces ions Sn^{4+} , peu solubles dans l'électrolyte, 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 de part et d'autre de 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 5,312,539, 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 membrane d'électrodialyse ou d'électrolyse cationique dans le dispositif de dissolution d'étain.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] La présente invention a plus particulièrement pour objet une installation pour l'étamage électrolytique d'une bande d'acier en défilement continu, ladite installation comprenant :

- 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 une fonction 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 métallique en défilement continu dans la solution électrolytique du bac d'électrodéposition, et
- un réacteur de dissolution d'étain qui comprend une cathode insoluble et au moins une anode d'étain soluble.

[0018] Selon l'invention, l'anode d'étain et la cathode insoluble sont séparées par une membrane cationique d'électrodialyse ou d'électrolyse, définissant une zone cathodique intégrant la cathode et une zone anodique intégrant l'anode d'étain, et un circuit de recirculation de la solution électrolytique relie le bac d'électrodéposition à la zone anodique du réacteur de dissolution d'étain.

[0019] La présence d'une membrane cationique d'électrodialyse dans le réacteur de dissolution entre l'anode soluble d'étain et la cathode insoluble permet aux ions H^+ de la solution électrolytique de transiter à travers la membrane, de la zone anodique vers la zone cathodique, tandis que les ions Sn^{2+} produits à l'anode restent majoritairement 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.

[0020] Avantagusement, le circuit de recirculation de la solution électrolytique entre le bac d'électrodéposition et la zone anodique du réacteur de dissolution d'étain comprend un bac 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.

[0021] Ce bac de dégazage permet d'éliminer de manière efficace l'oxygène gazeux formé à l'anode insoluble du bac de revêtement.

[0022] Avantagusement, l'installation selon l'invention comprend également en outre un circuit de dégazage de la solution électrolytique contenue dans la zone cathodique du réacteur de dissolution d'étain, ce circuit de dégazage intégrant un bac de dégazage de l'hydrogène.

[0023] L'acide AH est avantagusement choisi parmi les acides sulfoniques.

[0024] A titre d'acides sulfoniques utilisables selon la présente invention, on peut notamment citer l'acide méthane-sulfonique et l'acide phénol-sulfonique.

[0025] L'acide sulfonique préféré est l'acide méthane-sulfonique.

[0026] Si l'on utilise un acide sulfonique, et notamment un acide choisi 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.

[0027] 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 une fonction 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, et 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.

[0028] Selon l'invention, on maintient constante la concentration en acide AH dans la solution électrolytique du bac de revêtement en réalisant les étapes suivantes :

a) on dispose dans le réacteur de dissolution d'étain une membrane cationique 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 : et

b) on met en circulation une partie de la solution électrolytique entre le bac d'électrodéposition et la zone anodique du réacteur de dissolution d'étain.

[0029] 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-étamage 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-étamage 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-étamage selon l'invention,
- la figure 4 représente un schéma de principe en coupe d'un exemple de réacteur de dissolution d'une installation d'électro-étamage selon l'invention,
- la figure 5 est une vue de dessous représentant une vue de dessus d'un autre exemple de réacteur de dissolution d'une installation d'électro-étamage selon l'invention.

[0030] L'installation d'électro-étamage (ou installation d'étamage électrolytique) représentée sur la figure 1 est une installation d'électro-étamage 1 à anode soluble de l'état de la technique, qui a été précédemment décrite dans la référence à l'art antérieur qui précède.

[0031] L'installation d'électro-étamage (ou installation d'étamage électrolytique) représentée sur la figure 2 est une installation d'électro-étamage 1 à anode insoluble de l'état de la technique, qui a été précédemment décrite dans la référence à l'art antérieur qui précède.

[0032] 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 radical 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 cationique 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.

[0033] Dans le mode de réalisation de l'installation d'étamage 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 granules 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.

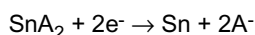
[0034] A titre d'anode soluble 160, il est également possible d'utiliser, dans le réacteur de dissolution d'étain 10 de l'installation selon l'invention, une anode sous forme massive (non représentée sur les figures 3 à 5).

[0035] 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, un bac de dégazage de l'oxygène 210 et un bac de dégazage de l'hydrogène 310.

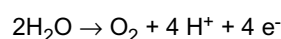
[0036] Le bac de dégazage de l'oxygène 210 fait partie d'un circuit de recirculation 200 de l'électrolyte reliant le bac de revêtement 30 et la zone anodique 1600 du réacteur de dissolution 10, le bac de dégazage 210 étant disposé en amont du réacteur de dissolution (10) dans le sens de recirculation de l'électrolyte dans le circuit 200.

[0037] Par ailleurs, le bac de dégazage de l'hydrogène 310 fait partie d'un circuit de recirculation 300 de l'électrolyte contenu dans la zone cathodique 1200 du réacteur de dissolution 10, dans lequel l'électrolyte est soumis à un dégazage de l'hydrogène dans un bac de dégazage de l'hydrogène 310.

[0038] 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 du composé SnA_2 se déposent sur la bande à revêtir 20 selon la réaction :

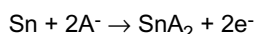


[0039] On observe en parallèle à l'anode la réaction suivante :

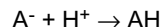


[0040] On obtient donc un électrolyte appauvri en ions stanneux, dont une partie est prélevée dans le bac de revêtement 30, puis est soumise à un dégazage de l'oxygène gazeux dans le bac de dégazage 210 avant d'être introduit dans la zone anodique 1600 du réacteur de dissolution 10.

[0041] De même que dans le bac de revêtement 30, 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 :



[0042] En parallèle, on observe à la cathode du réacteur 10 la réaction suivante :



[0043] La dissolution électrolytique des granules d'étain 161 assure la production d'ions stanneux Sn^{2+} , qui grâce à la perméabilité sélective de la membrane cationique 140 restent majoritairement au voisinage de l'anode.

[0044] A titre de membrane cationique utilisable selon l'invention, on conseille la membrane commercialisée par la société TOKUYAMA SODA sous la dénomination commerciale CMX-S.

[0045] La membrane cationique 140 présente une perméabilité sélective qui permet le transfert des ions H^+ vers la cathode 120 et le maintien des ions Sn^{2+} du voisinage de l'anode 160.

[0046] L'électrolyte de la zone anodique 1600 ainsi rechargé en ions stanneux peut alors être récupéré et dirigé de nouveau vers le bac de revêtement 30. Par contre, les ions H^+ présents dans la zone anodique 1600 traversent la membrane cationique 140 en raison du champ électrique créé par la différence de potentiel entre les zones anodique 1600 et cathodique 1200 du réacteur 10. Les ions H^+ récupérés dans la zone cathodique 1200 du réacteur 10 sont alors recombinaés avec les anions A^- , afin de reformer l'acide AH.

[0047] Sur la figure 4, est représenté un exemple de réacteur de dissolution 10 selon l'invention, comportant un réservoir 130 rempli d'électrolyte, qui peut être de forme cylindrique et qui est séparé en deux par une membrane d'électrodialyse cationique 140, qui peut aussi être 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.

[0048] La forme cylindrique du réservoir 130 et de la membrane cationique 140 est donnée ici à titre d'exemple. Mais, le réservoir 130 et la membrane cationique 140 peuvent également être de forme parallélépipédique.

[0049] La cathode 120 est reliée au pôle négatif d'une source de courant électrique (représentée par le symbole « - » sur la figure 4) et l'anode 160 est reliée, dans sa partie supérieure, au pôle positif (représentée par le symbole « + » sur la figure 4) de la même source de courant électrique.

[0050] La figure 4 montre 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.

[0051] 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.

[0052] 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.

[0053] Par contre, la zone supérieure 1623 d'alimentation en granules d'étain 161 est réalisée en un matériau conducteur d'électricité.

[0054] 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.

[0055] 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 4) sont formées dans l'enveloppe du panier 162.

[0056] 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 4) formées dans l'enveloppe du panier 162 (identiques à celles de la zone inférieure 1621).

[0057] En fonctionnement, la zone médiane 1622 est mouillée par la solution électrolytique du réservoir 130 en circulation dans le circuit 200.

[0058] 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 et qui assure la transmission du courant électrique de dissolution dans le lit de granules d'étain, par l'intermédiaire des surfaces de contact entre les granules d'étain et la trémie en matériau conducteur d'électricité.

[0059] La zone inférieure 1621 du panier 162, qui est immergée dans l'électrolyte, est entourée par une membrane cationique 140 de forme circulaire. Cette membrane cationique 140 est avantageusement supportée par au moins un filet en matière plastique, qui permet d'assurer la rigidité de la membrane 140.

[0060] 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.

[0061] Sur la figure 5, 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 cationique 140 circulaire.

[0062] 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, ladite installation (1) comprenant :

■ 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 une fonction acide, ledit bac d'électrodéposition (30) comprenant 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),

■ au moins un réacteur de dissolution d'étain (10) qui comprend une cathode insoluble (120) et au moins une anode d'étain soluble (160),

caractérisée en ce que l'anode d'étain (160) et la cathode insoluble (120) sont séparées par une membrane cationique 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), et également **caractérisée en ce que** ladite installation d'étamage (1) comprend en outre un circuit de recirculation (200) de la solution électrolytique entre le bac d'électrodéposition (30) et la zone anodique (1600) du réacteur de dissolution d'étain (10).

2. Installation (1) selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** ledit circuit de recirculation (200) de la solution électrolytique entre le bac d'électrodéposition (30) et la zone anodique (1600) du réacteur de dissolution d'étain (10) comprend un bac de dégazage de l'oxygène (210) disposé en amont du réacteur de dissolution (10) dans le sens de circulation de l'électrolyte dans ledit circuit de recirculation (200).

3. Installation (1) selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle** comprend en outre un circuit (300) de dégazage de la solution électrolytique contenue dans la zone cathodique (1200) du réacteur de dissolution d'étain (10), le circuit de dégazage (300) intégrant un bac de dégazage de l'hydrogène (310).

4. 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).

5. Installation (1) selon la revendication 4, **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 pas immergée dans la solution électrolytique contenue dans le réservoir (130) du réacteur de dissolution (10) mais étant mouillée par la solution électrolytique 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.

6. Installation (1) selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** les zones inférieure (1621) et médiane (1622) du panier (162) sont réalisées en un matériau non conducteur d'électricité.

7. Installation (1) selon la revendication 6, **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 polyester armées ou des aciers revêtus de polymères.

8. Installation (1) selon l'une des revendications 5 à 7, **caractérisée en ce que** la zone supérieure (1623) du panier (162) est réalisée en un-matériau conducteur d'électricité.

9. Installation (1) selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, **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.

10. Installation (1) selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, **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).

11. 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 cationique d'électrodialyse ou d'électrolyse (140).

12. Installation (1) selon la revendication 11, **caractérisée en ce qu'**elle comporte un dispositif d'alimentation (400) en granules qui dessert de manière intermittente les trémies (166) des anodes (160).

13. Installation (1) selon la revendication 12, **caractérisée en ce que** le dispositif d'alimentation (400) en granules (161) est un tapis vibrant ou roulant, ou des tuyauteries non conductrices de l'électricité.

14. Procédé d'étamage électrolytique d'une bande d'acier (20) en défilement 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, et 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 cationique d'électrodialyse (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) ; et

b) 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).

15. Procédé selon la revendication 14, **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 dans la zone anodique (1600) du réacteur.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, **caractérisé en ce qu'**une partie de la solution électrolytique contenue dans la zone cathodique du réacteur de dissolution (10) est mise en recirculation et soumise à un dégazage de l'hydrogène.

Claims

1. Installation (1) for electrolytic tinning of a steel strip (2) in continuous movement, said installation (1) comprising:

■ at least one electroplating tray (30) filled with an electrolyte solution which comprises an HA acid and Sn^{2+} stannous ions in the form of an SnA_2 compound with A designating an acid function, said electroplating tray (30) comprising an insoluble anode (60) immersed in the electrolyte solution of the electroplating tray (30) and a cathode (20) formed by the strip (2) in continuous movement in the electrolyte solution of the electroplating tray (30),

■ at least one tin dissolver (10) which comprises an insoluble cathode (120) and at least one soluble tin anode (160),

characterised in that the tin anode (160) and the insoluble cathode (120) are separated by an electrodialysis or electrolysis cationic membrane (140) defining a cathodic zone (1200) integrating the cathode (120) and an anodic zone (1600) integrating the tin anode (160), and

also **characterised in that** said tinning installation (1) comprises moreover a recirculation circuit (200) of the electrolyte solution between the electroplating tray (30) and the anodic zone (1600) of the tin dissolver (10).

2. Installation (1) according to claim 1, **characterised in that** said recirculation circuit (200) of the electrolyte solution between the electroplating tray (30) and the anodic zone (1600) of the tin dissolver (10) comprises an oxygen degassing tray (210) positioned upstream of the tin dissolver (10) in the circulation direction of the electrolyte in said recirculation circuit (200).

3. Installation (1) according to claim 1 or 2, **characterised in that** it moreover comprises a degassing circuit (300) of the electrolyte solution contained in the cathodic zone (1200) of the tin dissolver (10), the degassing circuit (300) integrating a hydrogen degassing tray (310).

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

5. Installation (1) according to claim 4, **characterised in that** the basket (162) comprises three distinct superposed sections:

- a lower zone (1621) which is immersed in the electrolyte solution contained in the tank (130) of the dissolver (10),
- a median zone (1622) for recovering the electrolyte which is located above said lower zone (1621) and being contiguous, said median zone (1622) not being immersed in the electrolyte solution contained in the tank (130) of the dissolver (10) but being dampened by the electrolyte solution when it is circulated through the circuit (200),
- an upper zone (1623) which is dry for the supply of tin granules (161) and the transmission of electrical current for dissolution, said upper zone (1623) being located above said median zone (1622) and being contiguous.

6. Installation (1) according to claim 5, **characterised in that** the lower zone (1621) and the median zone (1622) of the basket (162) are made from an electrical non-conductor material.

7. Installation (1) according to claim 6, **characterised in that** the electrical non-conductor material of the lower zone (1621) and the median zone (1622) of the basket (162) is a plastic material or a composite material chosen from the group composed of reinforced polyester resins or polymer coated steels.

8. Installation (1) according to one of claims 5 to 7, **characterised in that** the upper zone (1623) of the basket (162) is made from an electrical conductor material.

9. Installation (1) according to any of claims 5 to 8, **characterised in that** the lower zone (1621) of the basket (162) comprises:

- a wire netting (163) comprising a plastic net of which the mesh is between 0.05 mm and 0.5mm and
- an envelope to support said wire netting (163) and comprising one or more covers such that the granules (161) are in contact with the electrolyte solution.

10. Installation (1) according to any of claims 5 to 9, **characterised in that** the median zone (1622) of the basket (162) comprises:

- a wire netting (165) comprising a plastic net of which the mesh is between 0.05 mm and 0.5mm and
- a recovery container (164) for the electrolyte solution, said container (164) being supplied with electrolyte solution through the wire netting (165).

11. Installation (1) according to any of the preceding claims, **characterised in that** dissolver (10) comprises a plurality of soluble anodes (160) each of these anodes (160) comprising a hopper (166) and being surrounded by an electro-dialysis or electrolysis cationic membrane (140).

12. Installation (1) according to claim 11, **characterised in that** it comprises a granule supply device (400) which feeds the hoppers (166) of the anodes (160) in an intermittent manner.

13. Installation (1) according to claim 12, **characterised in that** the granule supply device (400) is a conveyor or vibrating belt, or electrical non-conductor pipes.

14. Method of electrolytic tinning of a steel strip (20) in continuous movement in at least one electroplating tray (30) filled with an electrolyte solution which comprises an HA acid and Sn^{2+} stannous ions in the form of a SnA_2 compound with A designating an acid anion, said tinning method implementing at least one insoluble 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, and the SnA_2 compound arising from a tin dissolver (10), which comprises an insoluble cathode (120) and a tin anode (1602), between which a potential difference is applied, **characterised in that** a constant concentration of HA acid is maintained in the electrolyte solution of the tray (30) by performing the following steps:

- a) an electro-dialysis cationic membrane (140) is positioned in the tin dissolver (10) between the tin anode (10) and the insoluble cathode (120), thus defining a cathodic zone (1200) and an anodic zone (1600); and

b) some of the electrolyte solution is circulated between the electroplating tray (30) and the anodic zone (1600) of the tin dissolver (10).

15. Method according to claim 14, **characterised in that** the electrolyte solution withdrawn from the coating tray (30) is subjected to oxygen degassing before being injected in the anodic zone (1600) of the dissolver.

16. Method according to claim 14 or 15, **characterised in that** some of the electrolyte solution contained in the cathodic zone of the dissolver (10) is recirculated and subjected to hydrogen degassing.

Patentansprüche

1. Vorrichtung (1) zur elektrolytischen Verzinnung eines kontinuierlich durchlaufenden Stahlbandes (2), wobei diese Anlage (1) Folgendes umfasst:

- mindestens einen Behälter zur elektrolytischen Abscheidung (30), der mit einer Elektrolytlösung gefüllt wird, die eine Säure AH und Zinnionen Sn^{2+} in Form einer SnA_2 -Verbindung enthält, wobei A eine Säurefunktion bezeichnet, und der eine unlösliche Anode (60), die in die Elektrolytlösung des Behälters zur elektrolytischen Abscheidung (30) getaucht wird, und eine Kathode (20), die aus dem kontinuierlich in der Elektrolytlösung des Behälters zur elektrolytischen Abscheidung (30) durchlaufenden Band (2) besteht, umfasst, und
- mindestens einen Reaktor zum Lösen des Zinns (10), der eine unlösliche Kathode (120) und mindestens eine lösliche Zinnanode (160) umfasst,

dadurch gekennzeichnet, dass die Zinnanode (160) und die unlösliche Kathode (120) durch eine kationische Elektrodialyse- oder Elektrolysemembran (140) getrennt werden, die einen kathodischen Bereich (1200) begrenzt, der die Kathode (120) beinhaltet, und einen anodischen Bereich (1600), der die Zinnanode (160) beinhaltet, und weiterhin **dadurch gekennzeichnet, dass** diese Vorrichtung zur Verzinnung (1) zudem einen Kreislauf zur Rezirkulation (200) der Elektrolytlösung zwischen dem Behälter zur elektrolytischen Abscheidung (30) und dem anodischen Bereich (1600) des Zinnlösereaktors (10) umfasst.

2. Vorrichtung (1) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kreislauf zur Rezirkulation (200) der Elektrolytlösung zwischen dem Behälter zur elektrolytischen Abscheidung (30) und dem anodischen Bereich (1600) des Zinnlösereaktors (10) einen Behälter zur Sauerstoffentgasung (210) umfasst, der in Fließrichtung des Elektrolyts in diesem Rezirkulationskreislauf (200) gesehen vor dem Lösereaktor (10) angeordnet ist.

3. Vorrichtung (1) nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie zudem einen Kreislauf (300) zur Entgasung der im kathodischen Bereich (1200) des Zinnlösereaktors (10) enthaltenen Elektrolytlösung umfasst, wobei der Entgasungskreislauf (300) einen Behälter zur Wasserstoffentgasung (310) beinhaltet.

4. Vorrichtung (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lösliche Zinnanode (160) in Form von Zinngranulat (161), das in einem Einsatz (162) enthalten ist, vorliegt.

5. Vorrichtung (1) nach Anspruch 4, **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 Elektrolyten, der an ihn angrenzend oberhalb des unteren Bereichs (1621) liegt und nicht in den im Gefäß (130) des Lösereaktors (10) enthaltenen Elektrolyten eintaucht, aber von der Elektrolytlösung befeuchtet wird, wenn sie in dem Kreislauf (200) in Zirkulation versetzt wird, und
- einen oberen, trockenen Bereich (1623) zum Zuführen von Zinngranulat (161) und zum Übertragen des elektrischen Stroms zum Lösen, wobei dieser Bereich an ihn angrenzend über dem mittleren Bereich (1622) liegt.

6. Vorrichtung (1) nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der untere Bereich (1621) und der mittlere Bereich (1622) des Einsatzes (162) aus einem elektrisch nicht leitenden Material bestehen.

7. Vorrichtung (1) nach Anspruch 6, **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.

8. Vorrichtung (1) nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der obere Bereich (1623) des Einsatzes (162) aus einem elektrisch leitenden Material ausgeführt ist.

9. Vorrichtung (1) nach einem beliebigen der Ansprüche 5 bis 8, **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.

10. Vorrichtung (1) nach einem beliebigen der Ansprüche 5 bis 9, **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.

11. Vorrichtung (1) nach einem beliebigen der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Löse- reaktor (10) eine Vielzahl löslicher Anoden (160) umfasst, wobei jede dieser Anoden (160) einen Trichter (166) umfasst und von einer kationischen Elektrodialyse- oder Elektrolysemembran (140) umgeben ist.

12. Vorrichtung (1) nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Zuführvorrichtung (400) für das Granulat umfasst, die die Trichter (166) der Anoden (160) intermittierend beschickt.

13. Vorrichtung (1) nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zuführvorrichtung (400) für das Granulat (161) ein Rüttel- oder Förderband ist oder aus elektrisch nicht leitenden Rohrleitungen besteht.

14. Verfahren zur elektrolytischen Verzinnung eines Stahlbandes (20), das kontinuierlich in mindestens einem Behälter zur elektrolytischen Abscheidung (30) durchläuft, der mit einer Elektrolytlösung gefüllt ist, die eine Säure AH und Zinnionen Sn^{2+} in Form einer SnA_2 -Verbindung enthält, wobei A eine Säurefunktion bezeichnet, wobei dieses Verzinnungsverfahren mindestens eine nicht lösliche Anode (60) einsetzt und das Metallband (20) eine Kathode darstellt, die beide in die Elektrolytlösung eintauchen und zwischen denen eine Potenzialdifferenz angelegt wird, und die SnA_2 -Verbindung 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 der Säure AH in der Elektrolytlösung des Beschichtungsbehälters (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 kationische Elektrodialysemembran (140) angeordnet, die so einen kathodischen Bereich (1200), der die unlösliche Kathode (120) beinhaltet, und einen anodischen Bereich (1600) begrenzt, und
- b) ein Teil der Elektrolytlösung wird zwischen dem Behälter zur elektrolytischen Abscheidung (30) und dem anodischen Bereich (1600) des Zinnlösereaktors (10) in Zirkulation versetzt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die im Beschichtungsbehälter (30) entnommene Elektrolytlösung einer Sauerstoffentgasung unterzogen wird, bevor sie in den anodischen Bereich (1600) des Reaktors eingeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Teil der im kathodischen Bereich des Lösereaktors (10) enthaltenen Elektrolytlösung rezirkuliert wird und einer Wasserstoffentgasung unterzogen wird.

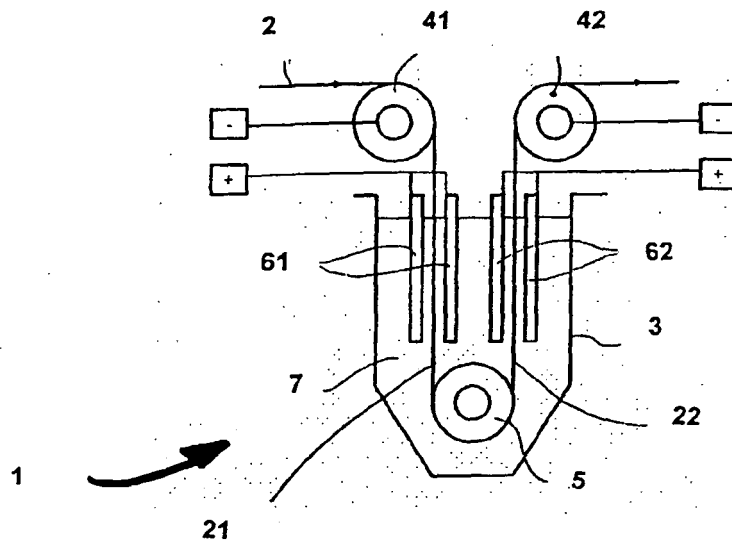


Figure 1

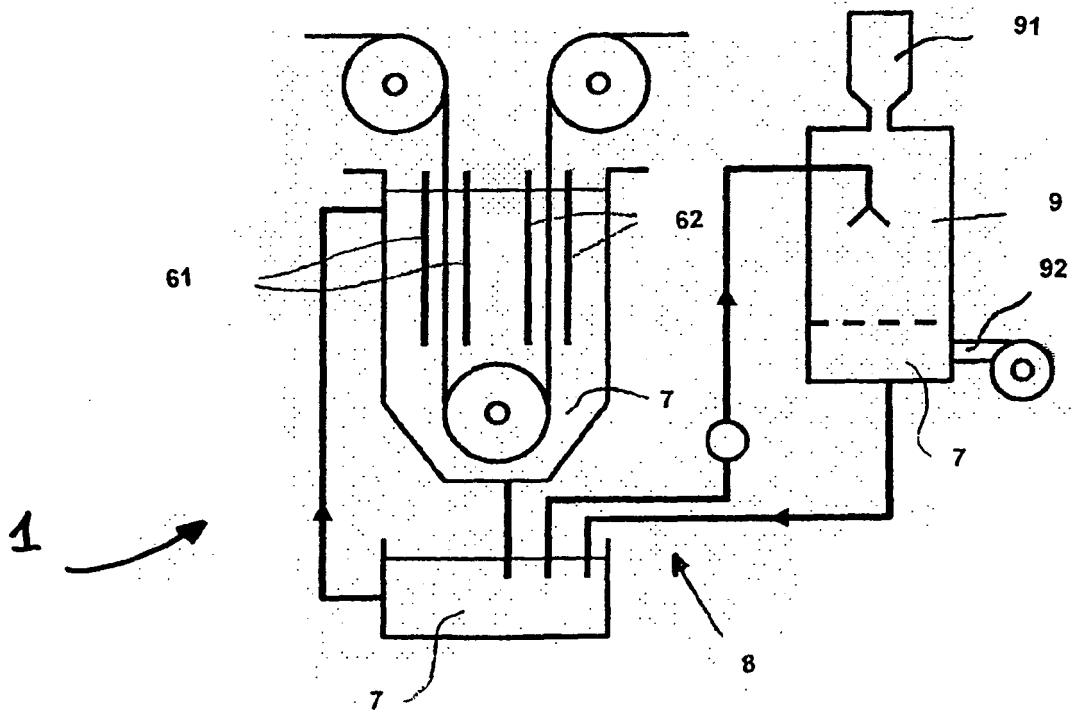


Figure 2

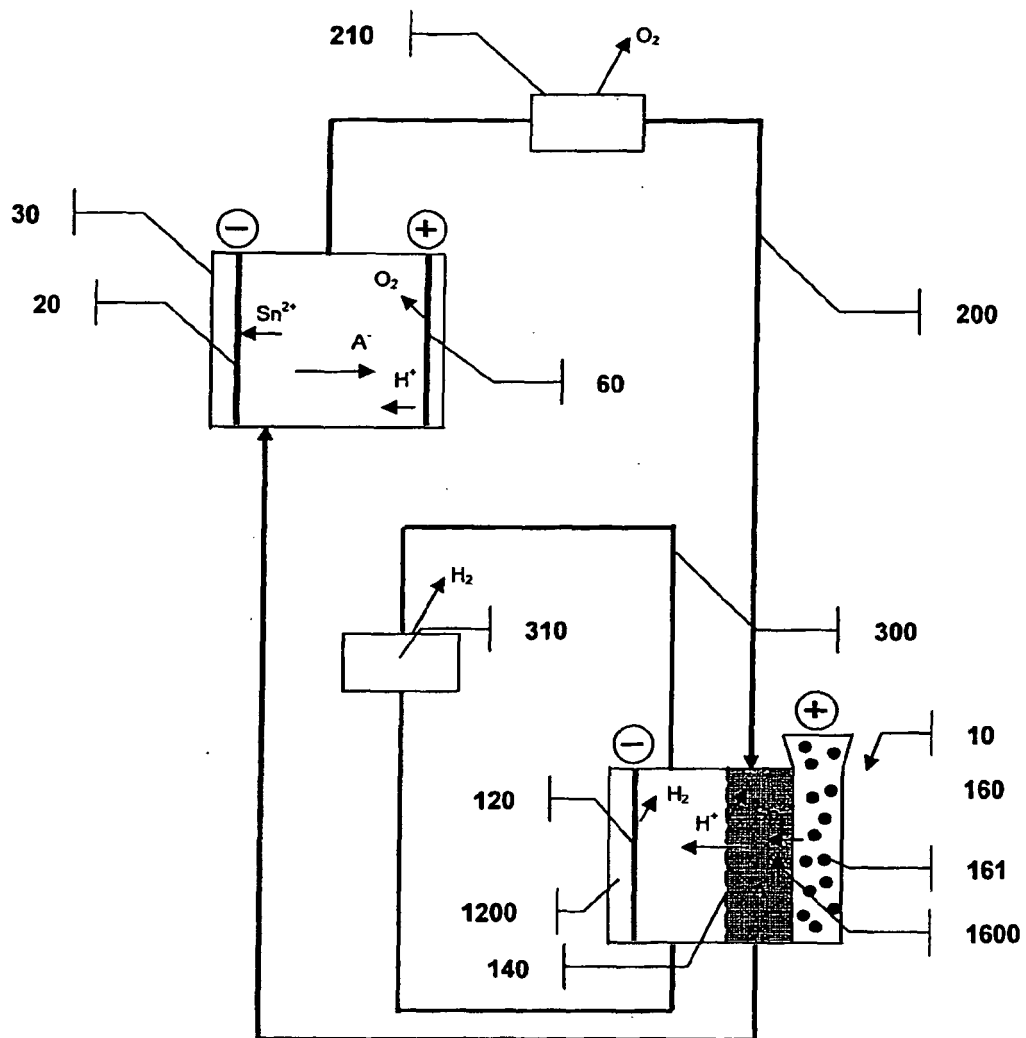


Figure 3

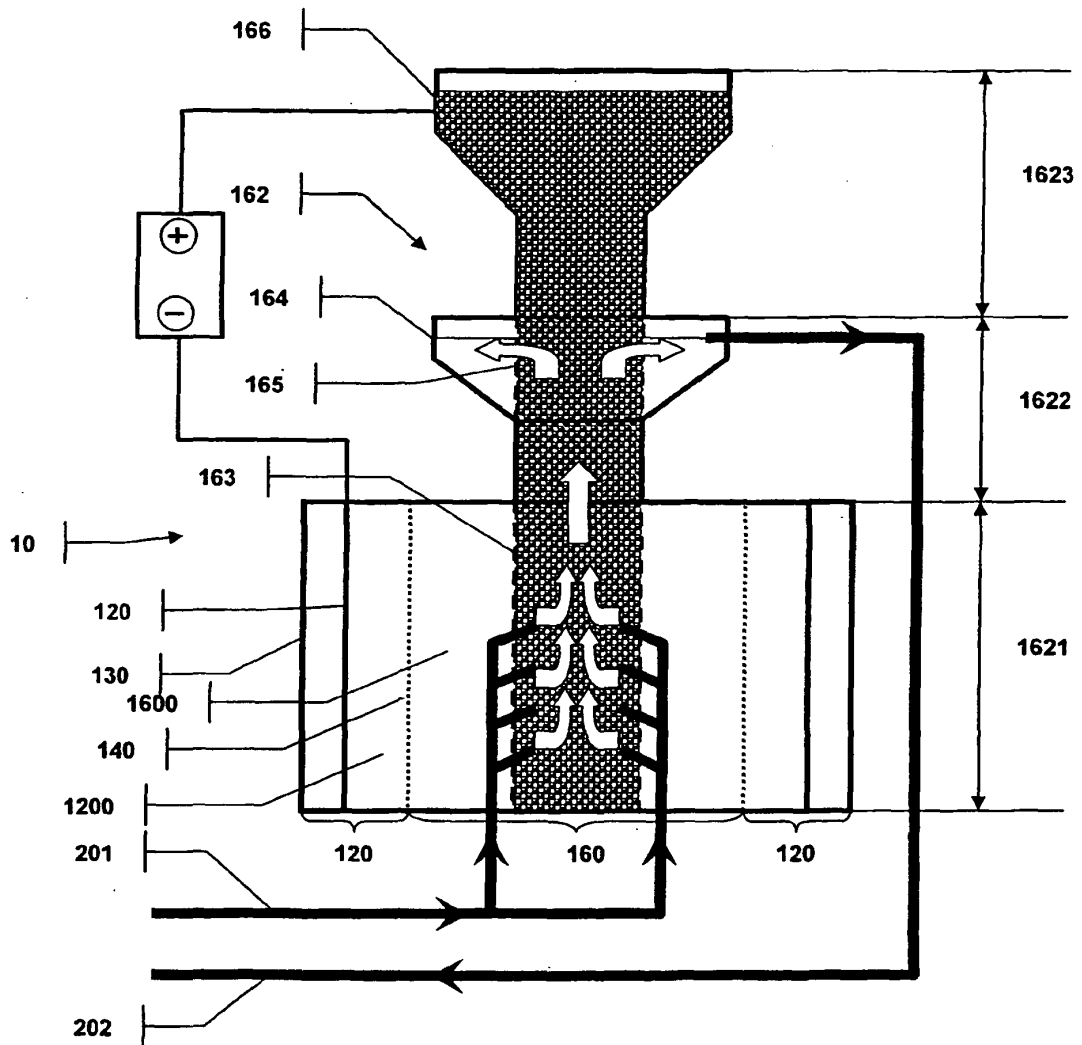


Figure 4

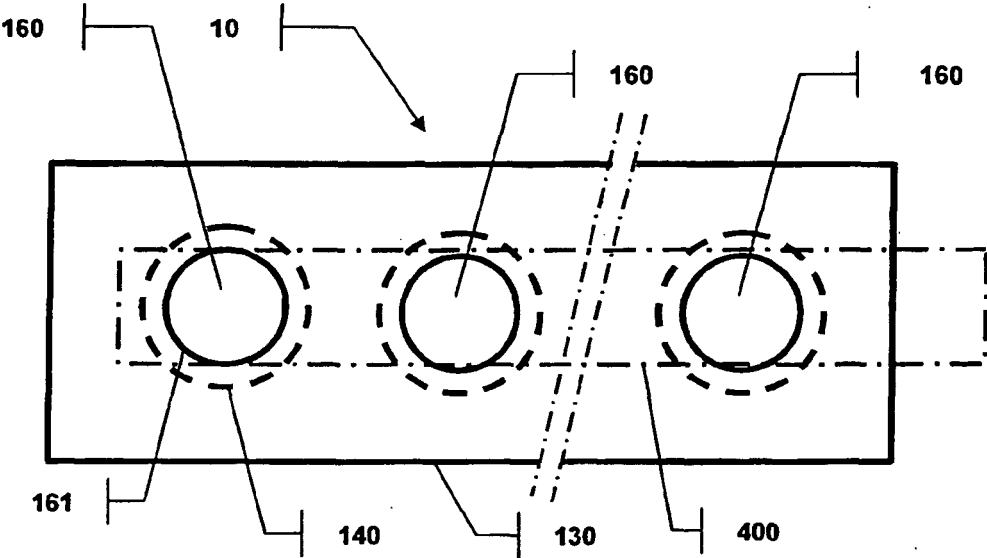


Figure 5

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]
- JP 51071499 A [0013]