

8 SEPT. 1937



1937

143851

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de METALLIC MANGANESE COMPANY, LIMITED, constituida en Canadá, y establecida en Kingston, Ontario, Canadá, por:

" MEJORAS EN LA PRODUCCION ELECTROQUIMICA DE
MANGANESO ".

Este invento se refiere a la obtención de manganeso metálico por procedimientos electroquímicos.

El reducido rendimiento y la impureza de los depósitos, son en gran parte responsables de la falta de aplicación industrial de los métodos conocidos para obtener



1937

10

15

20

25

30

35

el manganeso electroquímicamente. Por ejemplo, Allmand y Campbell, en sus experiencias sobre esta materia, confirmaron la observación de anteriores investigadores de que el depósito de manganeso cesa al emplear soluciones que tengan ya el 0.36% de ácido sulfúrico. Se comprobó además que puede prepararse, en pequeñas cantidades, manganeso de un alto grado de pureza empleando un catolito que, por litro, contenga 300 g. de tetrahidrato de sulfato manganeso, 100 g. de sulfato amónico y 2.5 g. de ácido sulfúrico, manteniendo la acidez por adiciones adecuadas de ácido. Usando un cátodo rotativo, se consiguieron eficiencias de 50 a 60% para la corriente, empleando un electrolito normal de sulfatos amónico y manganeso. A pesar de la adición de goma arábiga, dextrina, y gelatina, no se consiguió mejora apreciable, siendo el depósito más impuro. Un bruñidor sobre un cátodo rotativo, redujo a 8.6% la eficiencia de la corriente. La adición de tiocianato al electrolito dió origen a un depósito más coherente, pero más impuro, y el empleo de percloratos de manganeso y de amonio proporcionó un catolito que se hidrolizó rápidamente. Como despolarizadores se ensayaron el bióxido de hidrógeno, el clorato potásico, el nitrobenzeno y el ácido cinámico, pero su efecto sobre el depósito fué poco satisfactorio.

Análogamente comprobaron que las mejores condiciones para el depósito electrolítico del manganeso se obtenían con un catolito que contenía sulfatos de manganeso y de amonio, separado por un diafragma de un anolito de solución concentrada de sulfato amónico. El pH se conservó entre 6 y 8, por adiciones de ácido sulfúrico o de amoniaco. La temperatura se mantuvo a 30° C. y la densidad de corriente fué de 10.76 a 15.07 amperes por dm^2 . Se empleó un cátodo rota-

tivo de aluminio con un bruñidor ligeramente oprimido sobre aquel.

40



Otro investigador, Fedotieff, comprobó que en las condiciones más favorables, con una solución normal neutra o débilmente ácida ($\text{pH} = 6.5$) de cloruro manganoso a 50°C . y una densidad de corriente de 20.02 amperes por dm^2 , el depósito sobre un cátodo de cobre conténia alrededor del 65% de manganeso y 35% de óxido hidratado. Se obtuvieron depósitos catódicos de hasta 50 g. La influencia de los diversos factores sobre la pureza del depósito obtenido de una solución de cloruro, se observó que era del mismo caracter general que con una solución de sulfato. Para neutralizar el electrolito, se añadía continuamente carbonato manganoso recién precipitado. Los experimentos en gran escala, dieron resultados poco prometedores.

45

50

55

60

Estas observaciones, indicadoras del estado de la técnica antes de este invento, demuestran claramente que los métodos conocidos tienen serias restricciones, ya que ninguno de ellos es adecuado para el funcionamiento continuo para el depósito electroquímico del manganeso en escala comercial como etapa de la obtención del manganeso partiendo de menas u otros compuestos químicos; dado que generalmente se deposita manganeso de pureza relativamente baja, y porque en ninguno de ellos se adoptan medidas para regular la tendencia, generalmente presente, a formar depósitos bastos o nodulares y a desarrollarse «arborescencias» alrededor de los bordes del cátodo, la cual reduce gradualmente a cero la proporción de depósito. Además, antes de este invento, no existe testimonio de depósitos de manganeso puro, obtenidos electroquímicamente,

65

que pesarán más de 50 g.

70
75
80
85
90
95

Teniendo presentes estas limitaciones, se hicieron ensayos cuidadosos y, como resultado, se ha comprobado que con tal de que la concentración inicial de manganeso en la solución sea superior a 5 g, por litro y que la relación de concentraciones entre las sales amoniacal y de manganeso, tales como el cloruro o sulfato amónico y el cloruro o sulfato de manganeso respectivamente, sea por lo menos, en peso, de 17 de NH_3 (y preferiblemente más) para 55 de Mn, puede depositarse manganeso metálico gris con densidades de corriente catódica de, por lo menos, 0.54 y con preferencia por lo menos 1.62 amperes por dm^2 y una temperatura de electrolito de 10° C. a 50° C. Si se desea, las sales de amonio pueden substituirse por sales de aminas orgánicas.

Se ha comprobado también que la adición de pequeñas cantidades de ion sulfito al electrolito prolonga el tiempo de utilización de éste, mejora en alto grado la pureza del depósito de manganeso, y regula la proporción de formación de óxidos e hidratos de manganeso en los ánodos y en el electrolito. Por ejemplo, sin adición de ion sulfito se obtuvieron depósitos que contenían de 85 a 96 % de manganeso. Los depósitos en condiciones análogas, pero con ion sulfito añadido en concentraciones de 0.1% aproximadamente, contenían 99.6 y 99.9% de manganeso. Los depósitos eran coherentes, compactos, de brillo metálico y no se presentó la tendencia a formar "arborescencias" después de un periodo de 72 horas, necesario para un depósito.

El electrolito, con preferencia, se purifica de metales tales como arsénico, antimonio, cobre, níquel,

100

cobalto, o hierro, ya que esta pureza disminuye la dificultad de trabajo y aumenta la eficiencia de la corriente. El manganeso metálico depositado debe tener, por lo menos, una pureza de 99.7%.

105

Se ha observado además que la conservación de la condición básica del electrolito que rodea al cátodo permite el depósito en éste de manganeso prácticamente puro. Esta condición básica del catolito se consigue manteniendo un exceso de iones de amonio en el electrolito que rodea al cátodo o, en otros términos, reduciendo la concentración de iones de hidrógeno en el cátodo y aumentándola

110



en el ánodo. Sin embargo, en relación con esto, al aplicar este procedimiento se ha observado que, a causa del depósito de manganeso en el cátodo y de la naturaleza de los óxidos y sales de manganeso que en el ánodo se forman, en la región anódica permanece un exceso de ion sulfato en forma de ácido sulfúrico. Es por tanto necesario que la parte del electrolito próxima al ánodo se aleje del cátodo hasta que se haya neutralizado el contenido de ácido por contacto con óxido de carbonato manganeso, los manganatos so-

115

lucos se hayan reducido por un agente tal como el ácido sulfuroso, y se haya eliminado o reducido por reacción cualquier sal u óxido insolubles de manganeso, tal como el bióxido de manganeso. En caso contrario, el ánodo atacará al manganeso depositado y los manganatos se depositarán sobre el cátodo en forma de óxidos. Un medio para conseguir este propósito, es hacer que el electrolito circule del cátodo al ánodo. Puede lograrse igual fin, sin embargo, haciendo que el electrolito circule en paralelo a través de los departamentos anódico y catódico, o a través de este para dirigirse al primero.

120

El medio para conseguir este propósito, es hacer que el electrolito circule del cátodo al ánodo. Puede lograrse igual fin, sin embargo, haciendo que el electrolito circule en paralelo a través de los departamentos anódico y catódico, o a través de este para dirigirse al primero.

125

Un medio para conseguir este propósito, es hacer que el electrolito circule del cátodo al ánodo. Puede lograrse igual fin, sin embargo, haciendo que el electrolito circule en paralelo a través de los departamentos anódico y catódico, o a través de este para dirigirse al primero.

130

Es evidente que la reducción de los óxidos de manganeso producirá sulfatos de manganeso, que son inestables y tienden a oxidarse lentamente en contacto con el aire. El exceso de anhídrido sulfuroso que se añade al electrolito en la región catódica, tiene el efecto de impedir la reconstitución de óxidos de manganeso y de mantener la estabilidad del sulfato de manganeso. No se ha aclarado aún si la acción del anhídrido sulfuroso es o no debida a su poder reductor.

135

140

Los separadores o diafragmas permeables, tales como de tejido de fieltro, tabiques de madera de baterías de acumuladores industriales, planchas de amianto o diafragmas de arcilla electrolíticamente preparados, que separan un cátodo del ánodo, prolongan el periodo de utilización de un electrolito circulante, aunque en ningún caso el empleo de estos separadores es esencial en la aplicación

145



del procedimiento a que este invento se refiere. Entre los límites de concentración indicados, pueden obtenerse depósitos satisfactorios de manganeso con densidades de corriente superiores a 1.62 amperes por dm^2 , y con una acidez comprendida entre $pH = 4.5$ y $pH = 8.5$.

150

Teniendo presentes los hechos anteriores, para obtener depósitos electrolíticos de manganeso de elevada pureza y sin afectar seriamente el aprovechamiento del electrolito circulante durante prolongados periodos de trabajo, se ideó el procedimiento de esta solicitud que va a describirse detalladamente a continuación.

155

160

Con referencia al esquema de circulación de la única figura del dibujo adjunto, A representa el conjunto de una célula electrolítica; a un cátodo situado entre dos ánodos b, y c los diafragmas, que si se desea, pueden em-



1937
pllearse para separar el departamento catolítico d de los anolíticos e.

165 Con esta disposición, el electrolito compuesto de una sal adecuada de manganeso y de una sal metálica, tal como sulfato o cloruro amónico, y agua, se hace penetrar en el departamento catolítico d desde el cual pasa a los departamentos anolíticos e, y luego, por conductos adecuado a uno o varios depósitos de mezcla B en los que el electrolito parcialmente apurado se agita con un exceso de carbonato o de óxido inferior (MnO) de manganeso que se añade desde la tolva C. Este tratamiento regenera el electrolito devolviéndole su concentración primitiva. El electrolito, al abandonar el depósito B de reimpregnación, pasa a un filtro de vasija o de posado D en el que se separa parcial o completamente, del primero el exceso de carbonato u óxido de manganeso que lleva en suspensión. Después de este tratamiento, el electrolito, que ya esta relativamente exento de materia suspendida, se hace volver de nuevo al departamento catolítico d, después de lo cual se repite el ciclo que acaba de describirse. La velocidad de circulación del electrolito y el volumen total se ajustan de tal modo que se deja tiempo bastante para la reacción, en el depósito de mezcla B, entre el carbonato u óxido de manganeso suspendido y el electrolito parcialmente apurado que contiene ácido sulfúrico libre. Durante el ciclo descrito por el electrolito, se añade continúa o intermitentemente un ion sulfito, desde el depósito E al departamento catolítico d de la célula, o a la solución purificada antes de su entrada en dicho departamento; el ion sulfito se encuentra en forma de sulfito amónico, anhídrido sulfuroso gaseoso o ácido sulfuroso y sirve para

170

175

180

185

190

195



reemplazar la proporción oxidada al estado de sulfato. Evidentemente, la formación de ion sulfito adicional por este tratamiento aumentará gradualmente la concentración de sulfato de manganeso del electrolito, pero la velocidad de adición es relativamente tan lenta que puede controlarse por la "sangría" ocasional del electrolito.

200

Para mantener un exceso en el depósito de mezcla, periódicamente, según se necesite, se añade carbonato u óxido de manganeso. Si se emplea el primero, puede obtenerse por la adición de un carbonato soluble, tal como el sódico o el amónico, o el bicarbonato sódico, a soluciones de sulfato o de cloruro de manganeso. El carbonato de manganeso, húmedo o suspendido en solución, tiene tendencia a oxidarse o a descomponerse de otro modo por la exposición continua a la atmósfera o mientras espera su empleo. Esta tendencia puede eliminarse por la adición de una pequeña cantidad de ion sulfito o de anhídrido sulfuroso en solución, al carbonato de manganeso. La solución de sulfato o cloruro de manganeso se obtiene por métodos bien conocidos de lexivación de menas manganesíferas o compuestas de manganeso; el mineral redocrosita ($MnCO_3$) puede molerse hasta una finura adecuada y añadirse directamente al depósito de mezcla, si se dispone del mismo en cantidad suficiente de pureza apropiada. Si para regenerar el electrolito apurado se añade $MnCO_3$ o MnO impuros, puede obtenerse una solución regenerada y pura, adecuada para introducirse en las células electrolíticas, eliminando de la solución, por métodos químicos u otros, todas las impurezas perjudiciales que puedan haberla impurificado durante el periodo de lexivación del $MnCO_3$

205

210

215

220

o MnO impuros.

225

Si se emplea el carbonato amónico como agente de precipitación para obtener carbonato de manganeso de la solución tratada de sulfato de manganeso, el otro producto de reacción es el sulfato amónico, que permanece en solución. El carbonato amónico puede regenerarse de la solución de sulfato amónico, por métodos conocidos.

230



Al aplicar en la práctica el procedimiento descrito, se empleó un electrolito que contenía, aproximadamente, 150 g. de sulfato amónico y 1 g. de sulfito amónico por litro de agua. La relación de 17 de NH_3 por 55 de Mn, corresponde a una relación de 66 de sulfato amónico por 151 de sulfato de manganeso, de modo que se verá que

235

la concentración preferida de sal amónica es más elevada, y desde luego considerablemente superior a la requerida por la relación mínima ya indicada. Se prefiere emplear una concentración de sal amónica no inferior a la de la sal de manganeso. Se mantuvo una velocidad de circulación

240

que precisó cuatro horas para completar el ciclo. A la entrada de los departamentos catódicos, se añadió continuamente anhídrido sulfuroso gaseoso al electrolito. Aunque no eran necesarios para el procedimiento, se emplearon diafragmas que estaban constituidos por separadores

245

de madera de los usados en las baterías de acumuladores industriales. Los ánodos eran de plomo y el cátodo de acero con poco carbón y de superficie pulida, observándose especialmente que, como material para el cátodo pueden usarse planchas de aluminio o de cobre. En el depósito

250

de mezcla, a intervalos, se introdujo carbonato de manganeso, obtenido por precipitación y filtración de una solución doble-normal de sulfato de manganeso con carbo-

255

nato amónico. La electrolisis se prolongó durante 48 horas en atmósferas cuyas temperaturas estaban comprendidas entre 20° C. y 25° C. con una densidad de corriente en el cátodo de 3.55 amperes por dm² y un potencial electro-dico de 5 volts. con esta disposición, se obtuvo un depósito compacto y coherente de manganeso metálico que contenía menos del 0.2% de impurezas. El depósito era frágil y fácilmente separable del cátodo de plancha de acero.

260

La eficiencia de la corriente total fué de 55%, y de 64% durante las últimas nueve horas de electrolisis. Se consumió energía en la proporción de 9.03 kilowats-hora por kilogramo de manganeso obtenido.

265



Las consideraciones comerciales pueden hacer necesarias determinadas variaciones en el método antes descrito; todas ellas quedan comprendidas en el alcance de este invento. Por ejemplo, en lugar de añadir al electrolito carbonato de manganeso purificado, lo cual hace

270

precisa la precipitación antes descrita del carbonato, pueden tratarse directamente menas naturales de carbonato o de óxido de manganeso, estas últimas reducidas. Si esto se hace, debe purificarse el electrolito después de abandonar la mena, pero esta etapa adicional puede justificarse por

275

la eliminación de la precipitación del carbonato. Si se emplea éste método modificado, para lexiviar la mena impura sólo se precisa el ácido formado en la electrolisis.

280

De la descripción anterior se desprende que este invento facilita un método industrialmente aplicable para la extracción electrolítica de manganeso metálico partiendo de soluciones acuosas, de elevada eficiencia y que proporciona depósitos de manganeso metálico prácticamen-

285



te puro, de peso superior a los obtenidos con anterioridad.

290

Aunque se han descrito y representado algunos medios y procedimientos para la aplicación práctica de este invento, es evidente que pueden emplearse otros medios y etapas sin separarse del espíritu y alcance del mismo, para los límites del cual hay que hacer referencia a las reivindicaciones adjuntas.

295

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 10 de Septiembre de 1936, bajo el número 100.131, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

-o- N o t a -o-

300

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:

305

1ª. - Un procedimiento para depositar electrolíticamente el manganeso partiendo de soluciones acuosas que contengan una sal amónica, caracterizado por el hecho de que la relación del NH_3 al Mn , en peso, es por lo menos de 17 de NH_3 (y con preferencia más elevada) por 55 de Mn .

305

2ª. - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1ª., en el que durante la electrolisis se encuentra presente el ion sulfito.

3ª. - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1ª., en el que la densidad de corriente es de 0.54 amperes por lo menos, y con preferencia de 1.62 ampe-

res por lo menos, por decímetro cuadrado.

310

4º. - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1º., en el que la temperatura de la solución está comprendida entre 10º C. y 50º C.

5º. - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1º., en el que antes de llegar al ánodo el electrolito circula primero en contacto con el cátodo.

315



6º. - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1º., en el que se purifica el electrolito para que el manganeso depositado tenga por lo menos una pureza de 99.7%.

320

7º. - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1º., en el que la concentración de iones de hidrógeno del electrolito es menor en el cátodo que en el ánodo.

325

8º. - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1º., en el que el electrolito se emplea en un ciclo, con regeneración para aumentar la concentración de manganeso y reducir la de iones de hidrógeno.

330

9º. - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1º., en el que la solución se mantiene con un valor de pH comprendido entre 7 y 9.

10º. - Una modificación en el procedimiento reivindicado en el punto 1º., en la que en lugar de una sal amónica se emplea una sal de una amina orgánica.

335

11º. - Mejoras en la producción electroquímica de manganeso.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de

trece hojas escritas por una sola cara.

340

Madrid, 8 de Septiembre de 1937.

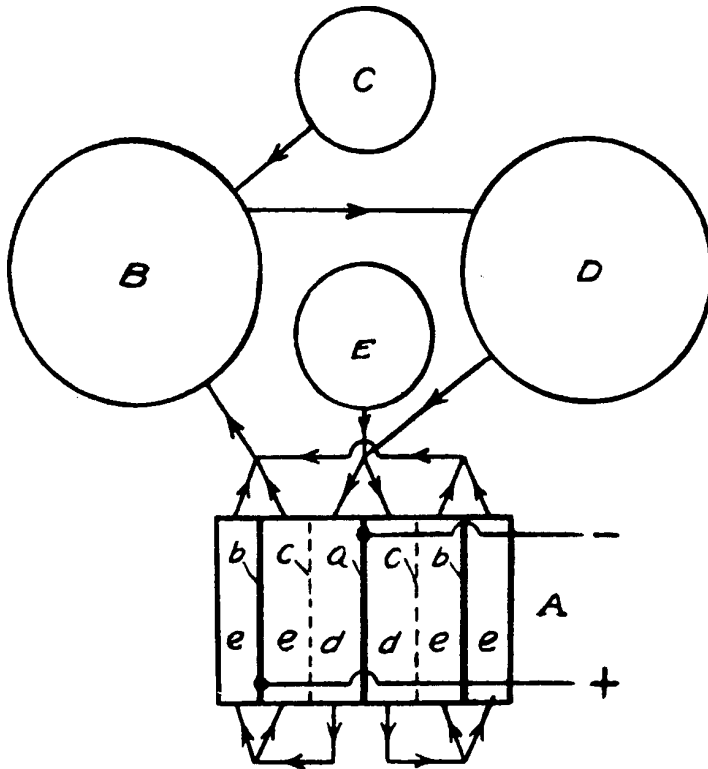


SEPT. 1937

P. A.
Albarto de Elizaburu
Euz. Pa. 1937



-ESCALA VARIABLE-



P. A.

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "G. J. ...".