

42 17 63

P.- 56.306

POS-30854 MINING



MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. *Colg*

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.

entidad japonesa

establecida en 1-1, Muromachi-2-chome Nihonbashi, Chuo-ku,  
Tokyo, Japón

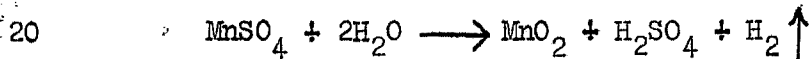
por "UN METODO MEJORADO PARA LA PRODUCCION CONTINUA DE  
DIOXIDO DE MANGANESO ELECTROLITICO"  
(Clase Internacional COLg)

8.2.74



La presente invención se refiere a un método para la producción de dióxido de manganeso electrolítico, y más particularmente a un método para la producción continua de dióxido de manganeso electrolítico a la vez que impide la acumulación de magnesio en el electrolito, el cual se deriva del mineral de manganeso.

Generalmente, el dióxido de manganeso electrolítico se elabora preparando el electrolito de solución acuosa de sulfato de manganeso - ácido sulfúrico que se prepara mediante la extracción de minerales de manganeso tales como mineral de carbonato de manganeso (Rhodochrosite) o la reducción de mineral de dióxido de manganeso calcinado con una solución acuosa de ácido sulfúrico y la electrolización de dicho electrolito usando electrodos insolubles tales como plomo, aleación de plomo, titanio, o electrodos de grafito para depositar el dióxido de manganeso en el ánodo. La reacción química completa que tiene lugar durante la electrolisis se expresa mediante la siguiente ecuación:



En la aplicación industrial, es ventajoso compensar el manganeso consumido mediante el suministro de solución de extracción del mineral de manganeso al electrolito ya sea continua o intermitentemente para mantener la



concentración del manganeso en el electrolito sustancialmente constante y usar el electrolito en exceso o electrolito agotado para la extracción del mineral de manganeso, suministrándole ácido sulfúrico, si es necesario.

5                    En un ejemplo típico de aplicación industrial donde la electrolisis se lleva a cabo en forma continua, se usa el electrolito que contiene de 10 a 40 g/l de manganeso en forma de sulfato de manganeso y de 20 a 100 g/l de ácido sulfúrico, al cual se le suministra manganeso para compensar el manganeso consumido. El dióxido de manganeso depositado en el ánodo bajo las condiciones de que la temperatura del electrolito sea de 85 a 98°C y la densidad de corriente del ánodo sea de 0,7 a 1,2 A/dm<sup>2</sup>, se separa cada 10 a 40 días. La compensación del manganeso consumido se lleva a cabo mediante la extracción del manganeso del mineral con el electrolito agotado. La cantidad de manganeso a ser extraída es igual a la consumida durante la electrolisis. El extracto se alimenta a la celda electrolítica, mientras que el mismo volumen del electrolito agotado sale de la celda.

10

15

20

Una de las dificultades encontradas en el método industrial anterior de elaboración de dióxido de manganeso electrolítico es que las impurezas extraídas junto con el manganeso con el electrolito agotado se acumulan en el electrolito en forma de sulfato, el cual echa a perder

25



el electrolito y degrada la calidad del producto.

El mineral de manganeso que contiene de 20 a 40 % (en peso) de manganeso, usualmente contiene más o menos impurezas tales como metales pesados, por ejemplo, hierro, metales alcalinotérreos tales como calcio, magnesio, y metales alcalinos tales como potasio. Estas impurezas se extraen, durante la extracción del mineral, junto con el manganeso. Las impurezas particularmente el hierro, se pueden eliminar mediante oxidación de la solución extraída con un agente oxidante tal como dióxido de manganeso, convirtiendo el ión  $Fe^{2+}$  en ión  $Fe^{3+}$ , seguido de neutralización de la solución mediante un álcali tal como cal hasta alcanzar un pH de 4 a 6 y la filtración del precipitado resultante de hidróxido de hierro y sulfato de calcio junto con el residuo extraído. En este procedimiento otras impurezas contenidas en pequeñas cantidades en el mineral, tal como arsénico, se absorben en el precipitado y se separan por filtración, pero el magnesio que está contenido en una cantidad relativamente grande en el mineral permanece en el filtrado y no puede eliminarse completamente. Por consiguiente, en el curso del suministro del filtrado, es decir, la solución acuosa neutra de sulfato de manganeso, a la celda electrolítica, el sulfato de magnesio se acumula en el electrolito.

Con la acumulación del sulfato de magnesio



5 en el electrolito, la densidad relativa y la viscosidad del electrolito aumentan, impidiendo la difusión de los iones y causando la reducción de la conductividad eléctrica, lo cual en breve imposibilita la deposición uniforme del dióxido de manganeso. Esta tendencia aparece cuando la concentración del magnesio excede de 30 g/l en el electrolito, y cuando la concentración excede de 45 g/l, el sulfato de magnesio cristaliza no solamente en la superficie del electrodo sino también en la superficie líquida entre los electrodos en grupos y empuja hacia afue-  
10 ra los electrodos y causa un pobre contacto eléctrico. Además, la cristalización del sulfato de magnesio también tiene lugar aún en las tuberías por las cuales fluye el electrolito, causando serios problemas.

15 La forma usual de evitar las dificultades anteriores es desechar una parte del electrolito con el fin de evitar la acumulación de sulfato de magnesio en el electrolito. Este método, sin embargo, no es económico en vista de la pérdida de manganeso y del incremento del consumo de ácido sulfúrico y cal que se usa como neutralizador del electrolito que se desecha. Se ha propuesto otro  
20 método en el cual se añade ácido fluorhídrico al electrolito para precipitar el magnesio como fluoruro de magnesio insoluble que se elimina. El uso de ácido fluorhídrico, sin embargo, hace al método demasiado caro.



Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para la producción continua de dióxido de manganeso electrolítico mediante un procedimiento económico y simple mientras se evita la acumulación de sulfato de magnesio en el electrolito, prescindiendo de la cantidad de magnesio contenido en la materia prima del mineral de manganeso.

La presente invención se basa en el descubrimiento del hecho después de un estudio extenso de la solubilidad mutua del sulfato de manganeso y del sulfato de magnesio en la solución mezclada de ambos, de que el magnesio se puede eliminar continuamente mediante la concentración de la solución mezclada de sulfato de manganeso y de sulfato de magnesio a una temperatura particular y enfriándola hasta una temperatura particular para de este modo separarlo en cristales que consisten fundamentalmente en sulfato de magnesio y aguas madres que consisten fundamentalmente en sulfato de manganeso.

La presente invención proporciona un método mejorado para la producción continua de dióxido de manganeso electrolítico mediante la electrolización de una solución acuosa de sulfato de manganeso-ácido sulfúrico acompañada con 30 g/l o más de magnesio en forma de sulfato como impureza, y compensando el manganeso consumido mediante el suministro de un electrolito con una solución de sulfato de



manganeso acuoso neutra, que se prepara mediante la extrac  
ción del mineral de manganeso que contiene magnesio como  
impureza con el electrolito agotado que contiene una can-  
tidad excesiva de ácido sulfúrico y luego neutralizándola,  
5 en el que toda una parte de dicha solución acuosa neutra  
de sulfato de manganeso se concentra bajo presión reducida  
de 40°C a 60°C hasta el volumen correspondiente al punto  
de saturación de desde 15°C a 60°C, y se enfría luego a  
15°C-25°C, los cristales resultantes que consisten princi-  
10 palmente en sulfato de magnesio se filtran, y se añaden las  
aguas madres al electrolito para compensar todo o parte  
del manganeso consumido, con lo cual el contenido de mag-  
nesio en forma de sulfato de magnesio en el electrolito se  
mantiene a no más de 45 g/l.

15 La bibliografía muestra que en el sistema  
ternario sulfato de manganeso - sulfato de magnesio - agua,  
la proporción de manganeso a magnesio en una solución satu-  
rada varía con la temperatura. Se sabe también que la so-  
lubilidad es bastante baja a temperatura elevada por ejem-  
20 plo, a 90°C, y que la solubilidad es lo más alta en un in-  
tervalo de temperatura intermedio es decir, alrededor de  
50°C, y que la fase sólida del mismo comprende  
SO<sub>4</sub>Mg · H<sub>2</sub>O + SO<sub>4</sub>Mn · H<sub>2</sub>O a intervalos de temperaturas  
más altos, SO<sub>4</sub>Mn · H<sub>2</sub>O a intervalos de temperaturas inter-  
25 medias y SO<sub>4</sub>Mg · 7H<sub>2</sub>O a intervalos de temperaturas más

8.2.74



bajos ("Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds" por Atherton Seidell, Volumen I, página 987 (1940), publicado por D. Van Nostrand Co.)

5 Se ha confirmado que en la solución acuosa  
neutra de sulfato de manganeso dichos comportamientos de la  
solubilidad en los intervalos de temperaturas intermedios y  
más bajos permanecen ciertos sobre un amplio intervalo de la  
proporción de sulfato de manganeso y sulfato de magnesio y  
se ha encontrado el método de eliminar una parte del magne-  
10 sio de la solución neutra que ha de ser usada como solución  
de alimentación en la electrolisis.

La presente invención se describirá en más  
detalles con referencia a los dibujos que se acompañan, en  
los cuales:

15 La Figura 1 muestra las curvas de equilibrio  
del sistema ternario, sulfato de manganeso-sulfato de mag-  
nesio-agua, a 50°C y 20°C.

La Figura 2 muestra un diagrama de procesos  
que ilustra una realización de la presente invención.

20 En dicha Figura, A= Mineral de manganeso  
(en polvo); B = Depósito de extracción; C = Depósito de  
oxidación; D = Depósito de neutralización; E = Filtro;  
F = Solución neutra; G = Vapor de agua a presión; H = Cel-  
da electrolítica; I = Dióxido de manganeso electrolítico;  
25 J = Acabado (lavado y secado, etc.); K = Producto de dióxido



de manganeso electrolítico; L = Electrolito agotado; M = Evaporador de vacío; N = Cristalizador de vacío; O = Centrífuga; P = Aguas madres; Q = Cristales; R = Desechado.

5 Con referencia a la Figura 1 donde se muestran las curvas de equilibrio del sistema ternario, sulfato de manganeso-sulfato de magnesio-agua, a 50°C y 20°C, la ordenada representa la concentración de manganeso y la abscisa representa la concentración de magnesio, y la curva 1 representa el equilibrio a 50°C mientras que la curva 2 lo representa a 20°C.

10

Si la solución acuosa neutra que tiene la composición en el punto X (Mn 60 g/l, Mg 40 g/l) se concentra a 50°C, la concentración cambiará de X → Y → P → Z con tal de que la proporción de Mn a Mg se mantenga constante. En el punto Z la cristalización comienza a tener lugar. Los cristales son de  $SO_4Mn \cdot H_2O$ . Como el sulfato de manganeso se cristaliza selectivamente el líquido se enriquece con sulfato de magnesio al continuar la concentración a esa temperatura. En la presente invención, el punto final de la concentración se fija en el punto Z, y cuando la concentración se lleva a cabo hasta este punto, la solución se enfría entonces a 15-25°C. Si la solución concentrada se enfría gradualmente a 20°C, por ejemplo, varía la composición de los cristales depositados a cada temperatura entre 50°C y 20°C, dependiendo del equilibrio

15

20

25



líquido sólido a esa temperatura. Sin embargo, si el enfriamiento se lleva a cabo tan rápidamente que tiene lugar la sobresaturación transitoria a la temperatura entre 50°C y 20°C y tiene lugar la cristalización predominantemente a 20°C, la composición de los cristales así obtenidos puede ser rica en  $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Si la concentración se lleva a cabo en cualquier punto P intermedio de los puntos Y y Z, la cantidad de cristales cristalizados a 20°C decrece pero la proporción de magnesio a manganeso en los cristales aumenta.

Al poner en práctica la presente invención, la temperatura de concentración se escoge entre 40°C y 60°C, y preferiblemente entre 50°C y 60°C. El grado de concentración puede ser determinado apropiadamente mediante la coordinación de la cantidad de magnesio a ser eliminada y la cantidad de manganeso que se pierde, el uso de la Figura 1, diagrama de equilibrio de  $\text{SO}_4\text{Mn}-\text{SO}_4\text{Mg}-\text{H}_2\text{O}$ , es conveniente para determinar el grado de concentración dependiendo de la composición de la solución original. Por ejemplo, si la concentración ha de llevarse a cabo en el punto Z en la Figura 1, la proporción de concentración (volumen de la solución concentrada/volumen de la solución original) está dada por  $\overline{\text{OX}} / \overline{\text{OZ}} \times 100 \%$ . Similarmente la proporción de la concentración en el punto P puede darse por  $\overline{\text{OX}} / \overline{\text{OP}} \times 100 \%$ . La solución concentrada se enfría rápidamente a



15°C-25°C, preferiblemente a 20°C-23°C para precipitar cristales compuestos principalmente de sulfato de magnesio.

5           La presente invención se puede aplicar a una solución de cualquier concentración de manganeso cuando la acumulación de magnesio en el electrolito excede de 30 g/l en el procedimiento de elaboración de dióxido de manganeso por electrolisis de una solución acuosa de sulfato de manganeso - ácido sulfúrico y puede ser más ventajosamente aplicada al electrolito usado en los procesos  
10           continuos industriales como se establece más arriba que contienen 10-40 g/l de manganeso y 20-100 g/l de ácido sulfúrico con el fin de mantener la concentración de magnesio por debajo de 30-45 g/l, preferiblemente por debajo  
15           de 30 g/l.

          La aplicación industrial de la presente invención se describirá ahora con referencia al diagrama de procesos mostrado en la Figura 2.

20           El mineral de manganeso pulverizado se alimenta a un tanque de extracción para ser extraído con el electrolito agotado procedente de la celda electrolítica. La cantidad de manganeso en el mineral que ha de alimentar  
25           se es igual a la consumida durante la electrolisis y la pérdida en los procesos de extracción y purificación. El electrolito agotado contiene ácido sulfúrico suficiente



para extraer los componentes solubles del mineral de manganeso como sulfatos. El ácido sulfúrico se añade, por consiguiente, según se requiera. La solución extraída muestra todavía propiedades ácidas y se alimenta a un depósito de oxidación con el residuo de extracción, donde se ponen en contacto con polvo de dióxido de manganeso y el  $Fe^{2+}$  en la solución extraída se convierte en  $Fe^{3+}$ . En este proceso, se puede usar ya sea dióxido de manganeso natural o electrolítico como agente oxidante. La solución se entrega luego a un depósito de neutralización. En el depósito de neutralización se añade piedra caliza para neutralizar el ácido sulfúrico en la solución extraída para precipitar el hierro como hidróxido férrico. El valor del pH final en la etapa de neutralización está entre 4-6. La solución neutralizada se alimenta a un filtro tal como un filtro prensa para separar por filtración el residuo sólido de extracción, el sulfato de calcio y el precipitado de hidróxido férrico.

La solución acuosa neutra de sulfato de manganeso así preparada contiene 40-70 g/l de manganeso y 30-50 g/l de magnesio en forma de sulfato. La solución contiene también sulfato de calcio con su concentración saturada y una pequeña cantidad de sulfato de potasio. La presente invención se aplica a esta solución acuosa neutra.

En la práctica de la presente invención, se



puede someter ya sea el volumen completo o una parte de la solución acuosa neutra a un tratamiento de eliminación del magnesio. Esto se determina apropiadamente dependiendo de la cantidad de magnesio que pueda permitirse estar presente en el electrolito. En general, la cantidad de magnesio contenida en el mineral de manganeso es menor que la de manganeso. La concentración de magnesio en el electrolito se puede mantener constante eliminando el magnesio que procede del mineral, por consiguiente la cantidad de solución sometida al tratamiento es usualmente solo una pequeña porción en comparación con la cantidad total de la solución del proceso. En este caso la compensación del manganeso consumido se lleva a cabo añadiendo tanto una solución no tratada como una solución tratada de la cual se han eliminado los cristales que contienen magnesio. En el tratamiento de eliminación del magnesio, la cantidad de manganeso perdida en los cristales precipitados se puede hacer mínima mediante una combinación apropiada de la cantidad de solución acuosa a ser tratada y la proporción de concentración a ser aplicada.

Con referencia a la Figura 2, una parte de la solución neutra se alimenta a un evaporador de vacío donde se concentra a 40°C-50°C, preferiblemente a 50°C y luego se enfría a 15°C-25°C, preferiblemente a 20°C. La concentración a que se tiende está entre la composición



del líquido en el punto de saturación a 15°C y en el de 50°C. Para la solución acuosa neutra que contiene 60 g/l de Mn y 40 g/l de Mg mostrada en la Figura 1, por ejemplo, las proporciones de concentraciones mínima y máxima pueden darse por  $OX / OY \times 100 \%$  y  $OX / OZ \times 100 \%$ , respectivamente. La composición que corresponde al área limitada por el rectángulo ABCD en la Figura 1 es la composición típica de la solución acuosa neutra en el procedimiento continuo industrial, y la proporción de concentración para cada composición se puede determinar de una manera similar.

Otra ventaja de esta invención es que la introducción de un proceso de evaporación en el procedimiento de elaboración de dióxido de manganeso electrolítico hace fácil controlar el volumen total de la solución del procedimiento. Si el calentamiento del electrolito en la celda electrolítica se lleva a cabo por inyección directa de vapor de agua a presión en lugar de calentamiento indirecto con tubos de intercambio térmico, el volumen del electrolito aumenta debido a la condensación de vapor de agua en el electrolito. Aunque el método de calentamiento directo tiene muchas ventajas tal como la eliminación de tubos caloríficos, dando como resultado la reducción en los costos de construcción de la instalación y también de los costos de mantenimiento, el método es difícilmente



aplicable sin un cierto dispositivo tal como un evaporador que pueda eliminar el exceso de agua del electrolito. La concentración de una cantidad mayor de la solución neutra que la cantidad justa que corresponde a la cantidad  
5 de magnesio que se ha de separar, usando una parte de la solución concentrada tal como está para suministrarla a la celda electrolítica y someter la otra parte a un tratamiento de eliminación del magnesio, hace posible reducir el volumen total de la solución neutra a ser alimentada,  
10 con el fin de controlar el volumen total del electrolito. La línea discontinua que se muestra en la Figura 2 ilustra este efecto.

Los cristales producidos en un cristalizador se separan de las aguas madres con un separador apropiado tal como una centrífuga. Las aguas madres se suministran, junto con el resto de la solución acuosa neutra,  
15 a la celda de electrolisis.

La electrolisis se lleva a cabo bajo las condiciones establecidas de acuerdo con el método de la técnica anterior, y el dióxido de manganeso depositado sobre el ánodo se desprende, se lava y seca para proporcionar el producto final.  
20

Más abajo se dan algunos ejemplos para hacer más clara la comprensión de la presente invención, aunque no se intenta limitar la presente invención a ninguno  
25



de los ejemplos ilustrados.

Ejemplo 1

5                   2760 gramos de mineral de carbonato de man  
                  ganeso en polvo (que consiste de 31,0 % de Mn, 11% de SiO<sub>2</sub>,  
                  1 % de Fe, 4 % de Ca, 2,8 % de Mg y 0,1 % de K, representa  
                  do cada uno en peso) se extrajeron con 21,2 l de una solu-  
                  ción preparada (concentración del ácido sulfúrico: 115 g/l)  
                  mediante la adición de ácido sulfúrico a un electrolito  
10                   agotado producido durante la electrolisis (composición del  
                  electrolito agotado: 23,5 g/l de Mn en forma de sulfato de  
                  manganeso, 35,7 g/l de Mg en forma de sulfato de magnesio  
                  y 82,1 g/l de ácido sulfúrico). La temperatura de opera-  
                  ción se mantuvo en 85°C. El Fe<sup>++</sup> disuelto se oxidó median-  
15                   te la adición de 10,6 gramos de polvo de dióxido de manga-  
                  neso con un tamaño no mayor de una abertura de malla de  
                  105 μ y una pureza del 95 %. Luego se añadió polvo de pie-  
                  dra caliza para llevar el valor del pH de la solución a  
                  5,6. La solución neutralizada se filtró luego para obte-  
20                   ner 20,2 l de solución acuosa de sulfato de manganeso. La  
                  composición de la solución fue de 59,6 g/l de Mn, 39,0 g/l  
                  de Mg, 0,5 g/l de Ca y 0,2 g/l de K.

                  El volumen total de la solución se colocó  
                  en un matraz de destilación y se concentró a 80 mm de Hg.  
25                   (de vacío) a 50°C hasta el punto de que el volumen de la



solución se redujo a la mitad (10 l). La composición de la solución concentrada contenía 121 g/l de Mn (contenido neto de Mn: 1210 g) y 78 g/l de Mg (contenido neto de Mg: 780 g) siendo la proporción de concentración del 50 %.

5 La solución concentrada se enfrió luego rápidamente con un vacío de 20mm de Hg a 22°C para precipitar los cristales, que se separó luego en 9570 gramos de cristales y 4,58 l de aguas madres mediante una centrífuga.

10 Las aguas madres contenían 132 g/l de Mn (contenido neto de Mn: 605 g) y 34,5 g/l de Mg (contenido neto de Mg: 158 g) mientras que los cristales contenían 6,3 % de Mn (contenido neto de Mn: 605 g) y 6,5 % de Mg (contenido neto de Mg: 623 g).

15 El experimento mostró que mediante este método se eliminó el 80 % del magnesio mientras que se perdió el 50 % del manganeso.

20 4,58 litros de aguas madres (132 g/l de Mn, 34,5 g/l de Mg) se diluyeron luego con agua para producir 10,08 l de solución de alimentación (60 g/l de Mn, 15,7 g/l de Mg) para la electrolisis. La electrolisis se llevó a cabo mediante el uso de un electrodo de titanio como ánodo y un electrodo de grafito como cátodo, con una densidad de corriente en el ánodo de 1,0 A/dm<sup>2</sup>, a una temperatura de 92°C durante quince días, durante la electrolisis



dicha solución de alimentación se suministró a un caudal de 0,028 l/hr. Con el fin de mantener la temperatura de la celda electrolítica a 92°C, se suministró vapor de agua a presión a 0,006 kg/hr. Como resultado, quedó en  
5 exceso un electrolito agotado a 0,032 l/hr (que contiene 22,2 g/l de Mn, 13,7 g/l de Mg, 54 g/l de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>).

Durante los quince días de electrolisis, el voltaje de la celda se mantuvo a 2,5-2,6 V y la eficacia aparente de la corriente fue del 100 %. La deposición de  
10 dióxido de manganeso se lavó, y se secó para producir el producto con una pureza del 95 %.

Se aplicó calentamiento indirecto con tubos calefactores insertados en la celda electrolítica y se mantuvo la temperatura a 92°C. La velocidad del electrolito agotado en exceso fue de 0,025 l/hr y la composición del mismo fue de 28,4 g/l de Mn, 17,6 g/l de Mg, 69,5 g/l de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.  
15

En la electrolisis anterior, cuando la solución neutra (59,6 g/l de Mn, 39,0 g/l de Mg) no se concentró sino que se utilizó como solución de alimentación, y se aplicó vapor de agua a presión a 0,006 kg/hr, la cantidad de electrolito agotado en exceso fue de 0,032 l/hr y la composición del mismo fue de 22,8 g/l de Mn, 34,2 g/l de Mg, 53 g/l de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. El voltaje de la celda durante  
20 quince días se mantuvo a 3,2-3,5 V y la eficacia de la co-  
25



rriente fue del 98 %. Se depositó dióxido de manganeso.

#### Ejemplo 2

5                   9,5 litros de solución neutra de sulfato de  
manganeso obtenidos de la misma manera que en el Ejemplo 1  
se concentraron bajo las mismas condiciones que en el Ejem  
plo 1 pero el punto final de la concentración se acortó  
para obtener 6,25 l de solución concentrada. La proporción  
de concentración fue, por consiguiente, de 65,8 %. La  
10                   composición de la solución concentrada en este caso  
fue de 90,8 g/l de Mn (contenido neto de Mn: 565 g) y  
59,3 g/l de Mg (contenido neto de Mg: 370 g). La solu  
ción concentrada se enfrió luego bajo las mismas condicio  
nes que en el Ejemplo 1 para precipitar cristales para ob  
15                   tener 2870 gramos de cristales [ 4,2 % de Mn (contenido  
neto de Mn: 120 g), 7,2 % de Mg (contenido neto de Mg: 207  
g) ] y 4,35 l de aguas madres (102,5 g/l de Mn, 38 g/l de  
Mg).

20                   Este experimento mostró que se eliminó el  
56 % del Mg y la pérdida en Mn fue tan baja como el 21 %.

25                   4,35 litros de aguas madres se diluyeron  
entonces con agua para obtener 7,43 l de solución de alimen  
tación (60 g/l de Mn, 22,2 g/l de Mg) para la electrolisis.  
La electrolisis se llevó a cabo durante once días con el  
suministro de dicha solución de alimentación bajo las mis-



5 mas condiciones que en el Ejemplo 1. Los resultados de la  
electrolisis fueron sustancialmente los mismos que en el  
Ejemplo 1 excepto que el voltaje de la celda fue de 2,5-2,7  
V mostrando una tendencia a aumentar algo al final de la  
electrolisis.

10 La presente solicitud que corresponde a la  
presentada en Japón, con fecha 20 de Septiembre de 1.973,  
bajo el número 106182/73, se acoge a los beneficios del  
Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención, propia y nueva,  
que se presentan para que sean objeto de esta solicitud  
de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son  
los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Un método mejorado para la producción  
continua de dióxido de manganeso electrolítico mediante  
electrolisis de una solución acuosa de sulfato de mangane-  
so-ácido sulfúrico que contiene 30 g/l ó más de magnesio

*me*



5 en forma de sulfato de magnesio como impureza y compensando el manganeso consumido mediante el suministro de una solución acuosa neutra de sulfato de manganeso preparada mediante la extracción de mineral de manganeso que contiene magnesio como impureza con electrolito agotado y ácido sulfúrico seguido por neutralización y filtración, caracterizado porque la mejora consiste en que la cantidad total de, o una parte de la solución neutra de sulfato de manganeso se concentra al vacío a una temperatura entre 40°C y 60°C hasta la concentración correspondiente a la saturación a 15°C hasta la correspondiente a 50°C, y luego se enfría a 15°C-25°C, para dar cristales que contienen sulfato de magnesio que se separan por filtración y el filtrado se alimenta a la celda electrolítica para compensar la cantidad total o una parte del manganeso consumido, con lo que el contenido de magnesio en forma de sulfato de magnesio en el electrolito se mantiene a no más de 45 g/l.

20 2ª.- Un método como se define en la reivindicación 1ª en el que dicho electrolito agotado contiene de 10 a 40 g/l de manganeso en forma de sulfato de manganeso y de 30 a 45 g/l de magnesio en forma de sulfato de magnesio.

25 3ª.- Un método como se define en la reivindicación 1ª en el que dicha solución de sulfato de manganeso acuosa neutra contiene de 40 a 70 g/l de manganeso en

8.2.74  
MCE



forma de sulfato de manganeso y de 30 a 50 g/l de magnesio en forma de sulfato de magnesio.

5 4ª.- Un método como se define en la reivindicación 1ª, en el que la electrolisis se lleva a cabo mientras se inyecta vapor de agua a presión.

5ª.- Un método mejorado para la producción continua de dióxido de manganeso electrolítico.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -4 FEB. 1976

P.A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder.

15

31.176  
ACM

For Reading  
 25-11-1954  
*Wm*

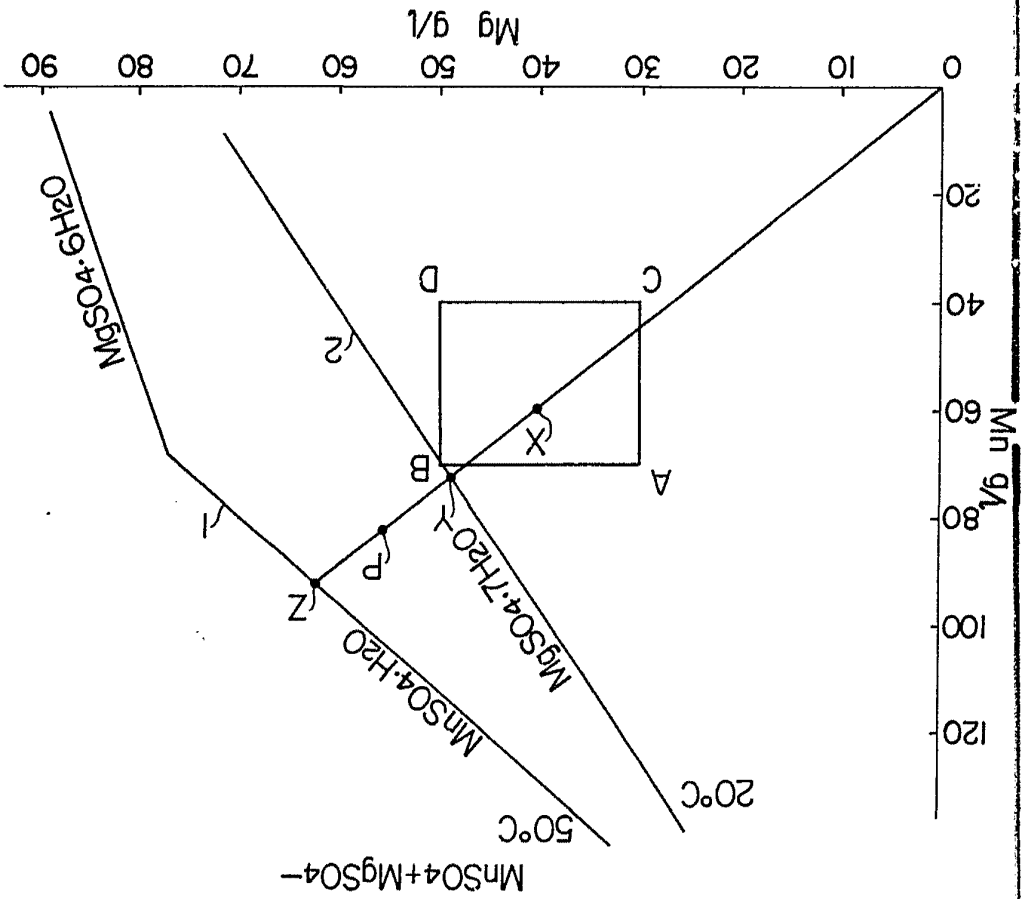


FIG. 1

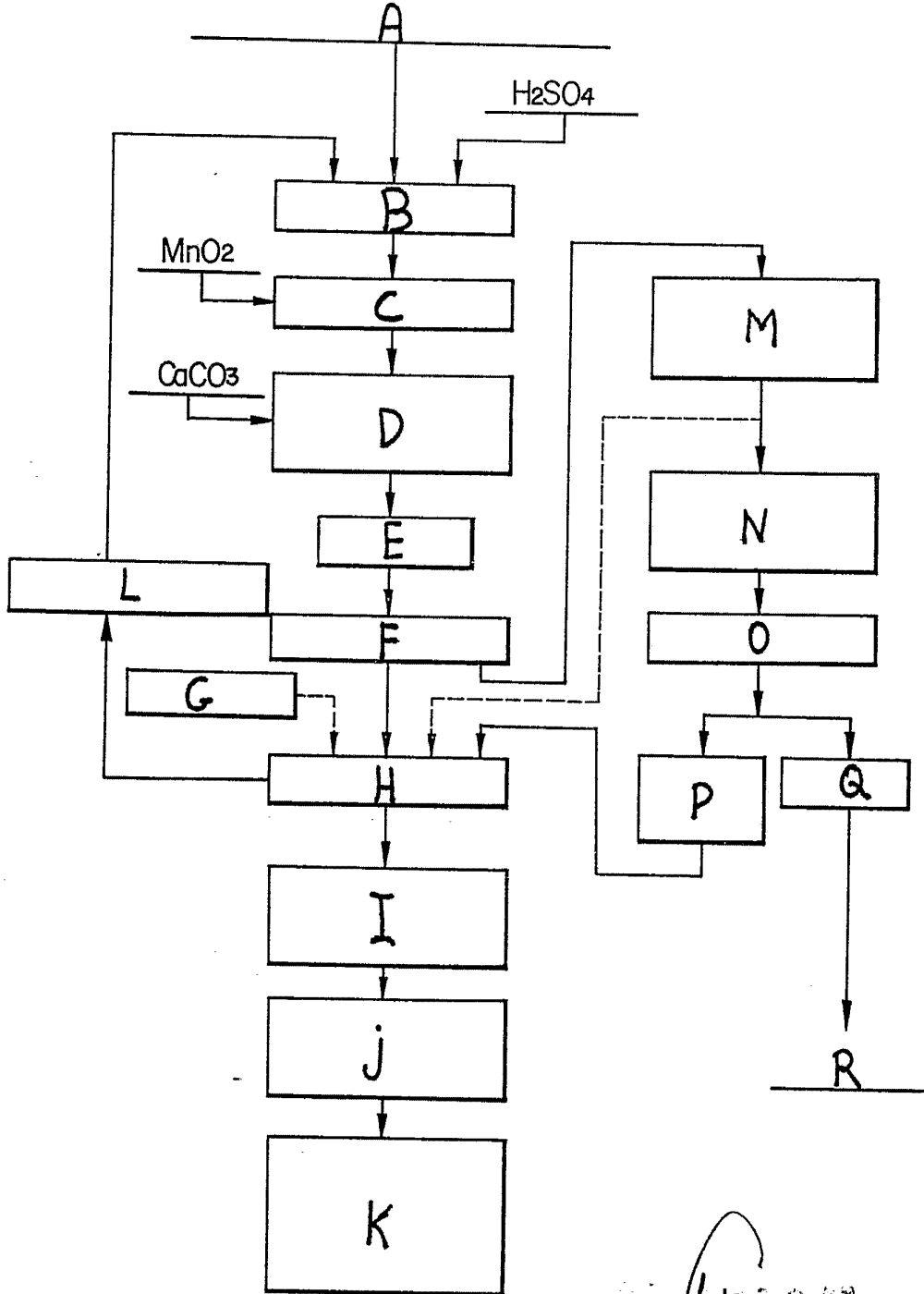


# 56306

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI



FIG.2



*Handwritten signature or initials.*