Flotación y concentración de minerales de manganeso: MnO,

Flotation and concentration of the mineral manganese MnO₂

Ángel Azañero O.*, Pablo A. Núñez J.*, Daniel Lovera D.*, Elard León Delgado*, Sosimo Fernández S.*, Vladimir Arias A.*, Vidal Aramburú R.*, Luis Orihuela S.*, Joseph Chancasanampa M.**, Ruth Cordova O.**.

RESUMEN

Los minerales de manganeso son difíciles de concentrar, no obstante, en este estudio de investigación se ha logrado elevar la ley del manganeso aplicando diferentes equipos, máquinas, diagramas de flujo y diversos reactivos químicos de flotación, obteniendo los mejores resultados mediante flotación de la ganga siendo el relave el concentrado de manganeso. El mineral original tiene 23,8% de Mn, al concentrarlo por flotación inversa se llega a obtener 47,50% Mn en el concentrado; producto muy cotizado en el mercado interno y externo.

Palabras clave: Flotación de manganeso, concentración, Mineral de manganeso.

ABSTRACT

The ores of manganese are difficult to concentrate, nevertheless in this study of research, it has been achieved to raise the grade of manganese applying different equipments, machines, flow charts and diverse chemical reagents of flotation, obtaining the best results by means of flotation of the gangue, being the tail the concentrate of manganeso. The original ore has 23,8% Mn, on having it concentrate by inverse flotation, one manages to obtain 47,50% Mn in the concentrate, product very quoted on the intermal and external market.

Keywords: Flotation of manganese, Concentrate, Ore of manganese.

^{*} Docentes de la EAP de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

^{**} Estudiantes de la EAP de Îngeniería Metalurgica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. E-mail: aazanero@unmsm.edu.pe

FLOTACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE MINERALES DE MANGANESO: MNO,

INTRODUCCIÓN

A pesar de ser el metal más abundante en la naturaleza después del fierro, los minerales de manganeso, desde el punto de vista económico, son muy escasos; los principales son: la pirolusita, el psilomelano y el wad. En el Perú tenemos muy pocos recursos minerales con estas características, sólo en la zona de Cajamarca^(2,7) y Tacna, se han encontrado minerales de valor comercial, beneficiándose actualmente en forma muy precaria, principalmente por el escogido a mano. De estos minerales, tratándose metalúrgicamente con técnicas adecuadas y actualizadas, se pueden obtener productos de gran aceptación en el mercado nacional; siendo el mayor consumidor la industria siderúrgica, también en la fabricación de pilas, cerámicos, pinturas y decoloración de vidrio; el concentrado de más alta ley puede ir directamente al mercado de exportación o dar mayor valor agregado en la producción de reactivos químicos, usos terapéuticos y fungicidas, con resultados económicos que elevarán la calidad de vida de la población cercana a la zona de producción.

CONSIDERACIONES GENERALES

Minerales de manganeso

El manganeso está ampliamente distribuido, sólo algunos de los minerales que lo contienen son de interés industrial $^{(1)}$: pirolusita $(\mathrm{MnO_2})$ con lustre metálico color negro de fierro, psilomelano $(\mathrm{MnO_2.H_2O})$ con lustre submetálico, el wad (masas amorfas, pueden ser terrosas o compactas), manganita (MnO (OH), Braunita, rodonita, rodocrosita (MnCO_3), Hubnerita (MnWO_4), los nódulos marinos tienen una ley entre 15 a 30% de Mn.

Manganeso (Mn)

El metal se obtiene por reducción de los óxidos con aluminio y el ferromanganeso por reducción de los óxidos de Fe y Mn con carbono.

Aplicaciones y usos

Fabricación de aceros al manganeso; aleaciones con aluminio, producción de reactivos químicos: permanganato de potasio con propiedades fuertemente oxidantes y corrosivas; el dióxido de manganeso (MnO₂) que se emplea como despolarizador de pilas, MnCl₂, Pirofosfato de manganeso; como colorante en la industria textil, en la agricultura como fertilizante y fungicida; en la dieta de los seres humanos como sulfato de manganeso en pequeñas cantidades y usos terapéuticos, como por ejemplo, en psiquiatría en combinación con Co-Li-Mg-Mn.

Condiciones de comercialización (10).

Mn, mínimo : 40-48% Fe, máximo : 6.00% P, máximo : 0.12%

 $SiO_2 + Al_2O_3$, máx. : 11.00%

No Ferrosos, máx. : 1.00 %

Productos, precios, costo de producción y mercados

Los países principales que producen manganeso son Sudáfrica, Unión Soviética le siguen, India, Brasil, Georgia y Ucrania, en el Perú existen muy pocas reservas de este mineral, destacando Cajamarca y el Altiplano de Tacna.

El precio del manganeso (8) fluctúa en función del contenido de Mn, así: concentrados con 40% de Mn, se puede cotizar entre 80 y 140 US \$ por TMS, con 47-48% se puede vender a un promedio de 250,00 US \$/TMS; estando el costo de producción en rangos de 40-60 US \$/TMS, dependiendo del método de tratamiento metalúrgico aplicado.

El mercado interno lo constituye la industria siderúrgica, Diamond Corporation S.A., Copilsa, Nacional Peruana y muchos otros.

El bióxido de manganeso con 74% como bióxido de Mn se cotiza desde 400 US \$ hasta 500 US \$, se obtienen mejores cotizaciones en el exterior; Ecuador es un potencial comprador de concentrados de manganeso.

Métodos de beneficio metalúrgico(11 y 6)

- Escogido manual.
- Deslamado-clasificación por tamaños.
- Gravimetría.
- Concentración magnética.
- Flotación directa/inversa.

Optimización de la flotación (10 y 12)

Mediante investigaciones recientes se ha demostrado que altas velocidades de agitación (floculación) y tiempo prolongado de acondicionamiento son necesarias para una óptima flotación del manganeso⁽³⁾.

 ${\rm El~SO_2}$ activa los minerales de manganeso permitiendo la adsorción del colector más eficientemente.

Reactivos de flotación

Ácidos grasos, ácido oleico, dextrina, ${\rm SO}_2$, Frother 70, Quebracho, silicato y carbonato de sodio, ácido sulfúrico.

Flotación de manganeso

- Minerales de ganga carbonatada; primero se flota la ganga tal como la calcita con ácidos grasos en pulpa alcalina y almidón o dextrina para deprimir el MnO₂, la pulpa es acidificada y el óxido de manganeso es flotado con ácido oleico o aceite de alto grado.
- Minerales mixtos de ganga de calcita y sílice, igual que el anterior.
- Minerales ganga sílice-aluminio, el manganeso es flotado directamente en circuito ácido con los mismos reactivos descritos arriba.

METODOLOGÍA DE TRABAJO

Objetivos

- Aplicar diversos métodos de concentración.
- Elevar la ley del concentrado de manganeso.
- Elaborar productos de mayor valor agregado partiendo de la materia prima obtenida en el punto anterior.

Mineral

El mineral pertenece a la zona de Cajamarca donde se explota principalmente por métodos artesanales⁽⁶⁾.

Mineralogía de la zona

Se encuentran en extensas superficies calcáreas y arcillosas con estructura ascaroidea (se disgrega con facilidad) permeables, son de grano medio, de formación subangular, color gris pardo. Las menas de manganeso se presentan en depósitos tipo bolsonadas, en estructuras tubulares y como lentes, vetas y mantos.

Mineralogía

El mineral está formado, mayormente, por pirolusita y, en menor proporción, por psilomelano y wad, en ganga de calcita, cuarzitas con arcillas rojas y areniscas cuarzosas y ferruginosas.

Lev del mineral

Materiales, equipos y máquinas

- Celda de flotación.
- Separador magnético.
- Mesa gravimétrica.
- Jig Denver Mineral Selective.
- Rot-up/Tamices.

Pruebas experimentales

Se han realizado diversas pruebas con el objeto de obtener concentrado de Mn de grado comercial; se efectuó pruebas gravimétricas en jig y mesa combinadas con clasificación, lavado de mineral previo a flotación, concentración magnética; flotación de la ganga, seguido de la flotación de manganeso; flotación de la calcita seguida de remolienda y flotación de un segundo concentrado de calcita, los relaves son el concentrado de Mn de la última prueba.

Cuadro 1. Resumen de trabajo de pruebas experimentales.

Prueba N°	Preparado a	Fracción	Operación	Reactivo	рН
1	- 1/2	-1/2 + 8mm	No se trabajó		
		$-8~\mathrm{mm}+35\mathrm{mm}$	Jig		
		-35m	Mesa		
2	-28 m	-28 m + 48 m	Jig		
		-48 m $+$ 65 m	Mesa		
		-65 m + 100 m	Mesa		
		-100 m + 150 m	Mesa		
		-150 m	Mesa		
3	-4 m	-4 m + 16 m	Magnetismo		
		-16 m + 400 m	Magnetismo		
		-400 m	No se trabajó		

FLOTACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE MINERALES DE MANGANESO: MNO₂

4	-48 m	-48 m + 400 m	Flot. Calcita	Ac. Oleico	10,0
		20 22		NaCO	,-
				Dextrina	
		-400 m	No se trabajó	Вожина	
5	-35 m	-35 m + 400 m	Flot. Calcita	Dextrina	7,8
	-55 m	-55 m + 400 m	Fiot. Carcita	Ac. Oleico	1,0
		400	N 4	Ac. Ofeico	
		-400 m	No se trabajó		
6	-48 m	-48 m + 400 m	Flot. Calcita	Dextrina	10,0
				Ac. Oleico	
				Na,CO,	
			Flot. Mn	Quebracho	8,5
				SO	
				Ac. Oleico	Oleico
		-400 m	No se trabajó		
7	-48 m	-48 m – 400 m	Flot. Calcita	Na CO	9,8
				Ac. Oleico	
			Flot. Mn	Quebracho	9,6
				R-710	
		-400 m	No se trabajó		
8	-48 m	-48 m + 400 m	Flot. Calcita	Dextrina	9,5
				NaCO	
				R-710	
		-400 m	No se trabajó		
9	-10 + 48 m	Molienda y	Se flotó en dos	En detalle	9,8
	-400 m	flotación	circuitos	más adelante	

RESULTADOS

Cuadro 2. Resultados Prueba 1.

Producto	% en peso	% Manganeso		
Froducto	70 en peso	Ley	Distribución	
- ½ + 8 m	65,86	22,01	64,27	
Conc. Jig	0,70	38,75	1,21	
Relave	13,29	22,56	13,30	
Conc. Mesa	2,52	27,44	3,07	
Medios	9,03	20,54	0,22	
Relave	8,60	26,08	9,93	
Cab. Conc.	100,00	22,56	100,00	

Los medios del Jig fueron juntados al relave ante la falta de selectividad y presencia de numerosas partículas mixtas.

Cuadro 3. Resultados Prueba 2.

Tamaño	Producto	% en peso	% Mai	nganeso
Tamano	Froducto	70 en peso	Ley	Distribución
- 28 m + 48 m	1er. Conc. Jig	5,67	30,08	7,54
	2° Conc.	4,17	22,44	4,14
	Medios	6,81	22,16	6,68
	Relave	3,72	22,24	3,16
- 48 m + + 65 m	Conc. Mesa	2,28	32,08	3,23
	Medio	4,64	21,20	4,35
	Relave	2,35	21,40	2,22
- 65 m + 100 m	Conc. Mesa	2,00	31,56	2,80
	Medio	3,18	21,12	2,97
	Relave	3,26	21,48	3,10
- 100 m + 150 m	Conc. Mesa	1,38	32,56	1,98
	Medio	2,70	20,64	2,47
	Relave	3,04	21,40	2,87
-150 m	Conc. Mesa	2,53	31,68	3,54
	Medio	6,92	20,60	6,30
	Relave	14,92	19,20	12,67
	Lamas	30,43	22,28	29,98
Total	Cab. Conc.	100,00	22,61	100,00

Se concentró gravimétricamente por mallas y por separado.

Cuadro 4. Resultados de Prueba 3.

Dura durant a	07	% Manganeso		
Producto	% en peso	Ley	Distribución	
Concentrado magnético	0,49	42,25	0,88	
Relave 1 DA = Deciamperios	1,38	39,68	2,33	
Relave 2 DA	2,85	34,60	4,18	
Medio 3 DA	2,56	32,32	3,51	
Relave 3 DA	10,50	14,48	6,45	
Concentrado magnético	15,76	34,12	22,82	
Relave 1 DA	5,61	28,80	6,85	
Relave 2 DA	6,83	28,40	8,24	
2° Medio 3 DA	10,40	27,32	12,06	
1° Medio 3 DA	10,44	25,40	11,26	
Relave	22,77	10,40	10,05	
- 400 m	10,41	25,72	11,37	
Cab. Conc.	100,00	23,56	100,00	

Flotación y concentración de minerales de manganeso: MnO_2

Cuadro 5. Resultado de pruebas 4 y 5.

Prueba N°	Producto	% en peso	% Mai	% Manganeso	
			Ley	Distribución	conc.
4	1er Conc. Calcita	32,97	5,65	8,05	
	2do Conc. Calcita	3,85	13,28	2,21	
	Relave + 65	4,17	29,16	5,25	
	+ 100	6,25	38,04	10,27	
	(a) + 150	3,46	48,60	7,28	
	(a) + 200	3,33	51,05	7,35	
	(a) + 400	4,91	51,56	10,94	
	(b) – 400	4,80	43,10	8,94	
	Lamas	<u>36,26</u>	<u>25,36</u>	<u>39,71</u>	
	Cab. Calc.	100,00	23,15	100,00	
	Conc. Mn (c)	11,70	50,54	25,57	8,54
	Conc. Mn (d)	16,50	48,38	34,51	6,06
	(c) suma de la 3 (a)				
	(d) suma de (c) y (d)				
5	Conc. Calcita	25,54	7,44	8,53	
	Rel. + 48	7,37	23,12	7,65	
	+ 65	9,95	22,88	10,23	
	+ 100	9,46	23,48	9,97	
	+ 150	4,58	29,92	6,15	
	+ 200	3,75	42,00	7,07	
	+ 325	2,74	48,00	5,91	
	+ 400	1,60	48,25	3,47	
	- 400	4,26	40,36	7,73	
		30,75	24,08	33,29	
	Cab. Conc.	100,00	100,00	100,00	

Cuadro 6. Resultado de la prueba 6, 7 y 8.

Prueba N°	Producto	% en peso	% Ma	nganeso	Radio
Prueba N	Producto	% en peso	Ley	Distribución	conc.
6	1er Conc. Calc.	32,52	6,31	9,19	
	2do Conc. Calc.	0,92	16,15	0,66	
	Relave + 65	1,40	27,60	1,73	
	+ 100	4,79	33,35	7,16	
	+ 150	4,11	43,30	7,98	
	+ 200	5,07	46,80	10,63	
	+ 325	4,44	46,70	9,28	
	+ 400	2,40	45,60	4,90	
	- 400	4,23	36,35	6,89	
	Lamas	40,12	<u>23,15</u>	<u>41,58</u>	
	Cab. Conc.	100,00	22,33	100,00	
	1er. Conc. Mn	27,89	36,70	24,99	
	2do. Conc. Mn	69,24	43,35	73,27	
	Relave	2,87	24,85	1,24	
	Cab. Calc. (a)	100,00	40,96	100,00	
	Cab. Calc. (b)	26,44	43,01	49,23	3,78
(a) Est	a referida a (b). Esta	última es la s	uma desde R	Rel + 65 m a Re	el - 400
7	Conc. Calc.	36,69	10,85	17,02	2,73
	Conc. Mn	18,84	41,90	33,76	5,31
	3er. Medio	0,46	45,30	0,89	
	2° Medio	1,14	43,15	2,10	
	1° Medio	1,24	39,90	2,12	
	Relave	1,45	34,00	2,11	
	Lamas	<u>40,18</u>	<u>24,45</u>	42,00	
8	Cab. Calc	100,00	23,39	100,00	
	1er Conc. Calc	40,41	10,65	18,35	
	2do Conc. Calc	6,21	27,80	7,36	
	Relave	16,82	46,55	33,38	5,95
	Lamas	35,56	26,25	40,91	
	Cab. Conc.	100,00	23,46	100,00	

FLOTACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE MINERALES DE MANGANESO: MNO,

1. Diagrama de Flujo: Prueba 9

Es la que mejores resultados nos reportó, por lo que la describimos aparte.

- 1° Durante las operaciones de reducción de tamaño se fue aislando la fracción menos 400 mallas.
- $2^{\circ}\,$ Al llegar a menos 10 mallas se molió sólo la fracción 10 m + 48 m. El conjunto dio 63,4% 200 m.
- 3° Se flotó el conjunto de los puntos anteriores y se obtuvo un «primer concentrado de calcita». El relave fue tamizado por malla 100, cuyos finos constituyeron el «Primer concentrado de manganeso».
- 4° El material grueso del punto anterior fue remolido en mortero hasta pasar la malla 100. Volvió a flotarse y se obtuvo un «Segundo concentrado de calcita» y el Relave fue el llamado «Segundo concentrado de manganeso».

Además de ser la experiencia donde se obtuvo mejores resultados, también es aquella donde se empleó menor cantidad y diversidad de reactivos; su flujo es el más sencillo.

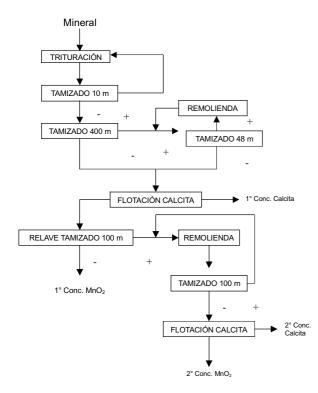


Figura 1. Diagrama de flujo para beneficiar un mineral de manganeso (MNO₂).

CONDICIONES DE TRABAJO

1. Acondicionamiento Calcita (1^a)

$$\begin{array}{lll} {\rm Tiempo} & = & 5 \ ' \\ {\rm pH} & = & 9,8 \\ \% \ {\rm s\'olidos} & = & 25,0 \\ \hline {\rm Reactivos} & {\rm kg/TM} \\ {\rm Dextrina} & 0,200 \\ {\rm Na_2CO_3} & 6,000 \\ {\rm Reactivo} \ 710 & 0,750 \\ {\rm Aerofroth} & 0,024 \\ \end{array}$$

2. Flotación

$$T = 9'$$

3. Acondicionamiento calcita (2°)

$$\begin{array}{lll} {\rm Tiempo} & = & 5\,{}^{\prime} \\ {\rm pH} & = & 9,5 \\ \% \ {\rm s\'olidos} = & 15\,{\rm -16} \\ \hline {\rm Reactivos} & {\rm kg/TM} \\ {\rm Dextrina} & 0,100 \\ {\rm Na_2CO_3} & 3,000 \\ {\rm Reactivo} \ 710 & 0,600 \\ {\rm Aerofroth} \ 70 & 0,012 \\ \end{array}$$

4. Flotación

$$T = 4'$$

En ambos casos las espumas fueron cargadas, consistentes y estables.

Cuadro 7. Resultados prueba 9.

Producto	% en	% N	Manganeso	Radio
Froducto	peso	Ley	Recuperación	Conc.
1° Conc. CaCO ₃	68,78	16.55	46,78	
1° Conc. Mn	15,99	46.70	30,68	6,26
2° Conc. CaCO ₃	8,26	24.75	8,41	
2° Conc. Mn	6,97	49.30	14,13	14,34
Cab. Calc.	100,00	24.33	100,00	4,36
Conc. Mn*	22,96	47.50	44,81	

^{*} Mezcla de los dos «Concentrados de Manganeso».

Cuadro 8. Resumen de Resultados.

Prueba N°	Método de concentración	% Manganeso	% Manganeso en concentrado		
Frueba N	Metodo de concentración	Ley	Recuperación		
1	Jig	38,75	1,21		
2	Jig	30,00	7,54		
	Mesa	32,08	3,23		
3	Separador	42,25	0,88		
	Magnético	34,12	22,82		
4	Flot. doble calcita/ relave Mn	48,38	9,38		
	Flot. Calcita/Rel. Mn				
5	Flotación doble de Cal/Rel. Mn	48,13	9,38		
6	Flotación calcita	46,70	21,07		
	Flotación Mn				
7	Flotación doble Cal./Rel. Mn	41,90	33,75		
8	1° Flot. Cal.	46,55	33,38		
	Remolienda relave Mn				
	2° Flotación Cal.				
9	Relave Mn	47,50	44,81		

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- Los principales productores de manganeso son Sudáfrica y Unión Soviética con 44 y 43% respectivamente de la producción mundial, le siguen Brasil, India, Georgia y Ucrania; el Perú tiene pocas reservas localizadas en la zona de Cajamarca y Altiplano de Tacna.
- El mineral de manganeso es muy friable, se lamifica con mucha facilidad, la ganga que lo acompaña es la calcita y flota mejor que el manganeso, por eso cuando se flota calcita algo de manganeso se va al concentrado de calcita y cuando se flota manganeso igualmente la ganga calcárea se desplaza al concentrado de manganeso.
- A parte de desplazamiento de la ganga al concentrado o viceversa, parece que hay una asociación fuerte a granulometrías tan finas como malla -400.
- De las pruebas realizadas podemos observar que después de flotar la ganga calcárea, el manganeso se concentra en las mallas finas.
- Se debe optimizar los métodos de beneficio del manganeso para aprovechar nuestros recursos minerales que en este elemento son escasos y así evitar que se importen productos de mayor valor agregado como por ejemplo el permanganato de potasio.

CONCLUSIONES

- Los minerales de manganeso son muy difíciles de beneficiar debido principalmente al estado de oxidación en que se encuentran, reactivos de flotación que desplazan ganga al concentrado, asociación íntima entre Mn, Ca, Mg, SiO₂ y facilidad de convertirse en partículas finas (lamas) que consumen mucho reactivo.
- La calcita es muy flotable en el mineral que se ha estudiado y el manganeso poco flotable.
- El experimento que mejor resultado ha dado es flotando la calcita en un primer circuito manteniendo deprimido al Mn, remolienda del relave anterior y flotación de un segundo concentrado de calcita. Los relaves vienen a ser los concentrados de manganeso (prueba N° 9) con reactivos específicos y adecuados y siguiendo un diagrama de flujo sencillo (véase Fig. 1).
- Se debe continuar con este tipo de estudios para dar mayor valor agregado a nuestros productos mineros con repercusiones económicas y sociales favorables en la zona de producción.

AGRADECIMIENTO

Al Consejo Superior de Investigaciones de la UNMSM por su apoyo financiero al Proyecto de Investigación

N° 0516011, a la Escuela Académico Profesional de Ing. Metalúrgica, por las facilidades prestadas en el Laboratorio de Metalurgia Extractiva, a los Miembros y Colaboradores y en especial a los estudiantes del curso de Concentración y Flotación de Minerales por su aporte bibliográfico.

BIBLIOGRAFÍA

- Banco Minero del Perú (1986). «Informe sobre pruebas experimentales de un mineral de manganeso». Inf. Técnico 1489 LMC., pp. 1-10.
- 2. Banco Minero del Perú (1989). «Estudio metalúrgico para concentración de manganeso». Inf. Técnico N^0 2145, pp. 1-10.
- 3. Banco Minero del Perú (1990). Informe Técnico N^o 018/90-DE y SPM. pp. 1-13.
- 4. Dana E. & Ford.W. (1991). $Tratado\ de\ mineralogía.$ pp. 547-548, 556-557 y 834, 8° Edición, Impreso en México.
- 5. Flores Torres R. (1990). Informe Técnico N^0 052/90. DPM-DG. Banco Minero del Perú, pp. 1-4.

- 6. Gates Ellis H. (1957). «Agglomeration flotation of manganeso ore». *Mining engineering, transactions aime*, pp. 1368-1371.
- 7. Le Van H.P. «Extraction de manganese from Georgia umberores by a sulfuric acid ferrous sulfate process». *Report of investigations 7695.* pp. 1-19, Bureau of Mines, Dpto. Interior, U. Alabama, USA.
- 8. Machamer Jerome F. (1987). «A working classification of manganese deposits». *Minig Magazine*, pp. 348-351.
- 9. Peralta Rómulo (1989). «Proyecto de factibilidad, el papelillo» Del Aguila Rafael, pp. 1-75, Lima.
- 10. Perkins E. C. (1957). «Caustic leaching of manganese flotation concentrate from artillery peak, Ariz» Report of investigation 5341, pp. 1-16, Bureau of Mines.
- 11. Taggart Arthur F. (1950). «Handbook of mineral dressing». *Ores and industrial minerals*, pp. 2-199, 2-2006, Fourth Printing N.Y. USA.
- 12. Yousef M.Sc. Ph.D. (1967). «Collector adsoption and recovery in the flotation of manganese ores». *Mining and minerals engineering*, pp. 229-232.