

DESGASTE POR CORROSION EN MOLIENDA HUMEDA DE MINERALES

ANTONIO PAGLIERO N.¹
 VICTOR SAN MARTIN S.²

RESUMEN

El consumo de acero en molienda húmeda es por un proceso combinado de corrosión-erosión de carácter sinérgico. Hasta hace sólo unos pocos años no se habían considerado ni determinado la influencia de parámetros químicos y electroquímicos que pueden ser determinantes. El trabajo muestra los resultados de una primera evaluación del comportamiento electroquímico en un acero para molienda deduciéndose la ocurrencia de un proceso continuo de corrosión, incluso en ausencia de sollicitación mecánica, controlado por el nivel de oxígeno en la pulpa y su acero a la interfase. El oxígeno se reduce sobre las superficies del acero y sulfuros semi conductores presentes en la pulpa.

Se obtuvieron el comportamiento voltamétrico del acero, de piritita, pirrotita y calcopiritita. Además se montaron pilas de aireación diferencial conectando electrodos inertes (platino) o de mineral como cátodo.

En presencia de oxígeno o funcionando como ánodo, el acero utilizado se ataca evolucionando a formas oxidadas, en forma general y localizada. El oxígeno muestra una alta reactividad sobre calcopiritita y pirrotita pero no sobre piritita.

ABSTRACT

Steel consumption in wet grinding operations has been determined to be due by a combined synergetic mechanism of corrosion and abrasion. However, the influence of the fundamental chemical and electrochemical parameters has been not well understood up today. This work shows the preliminar results of an evaluation of the electrochemical behaviour in grinding media steel.

This work shows as a preliminar result, the occurrence of a continous corrosion process even in the absence of mechanical actions, which would be controlled by oxygen concentration at the pulp/steel interphase. Oxygen reacts at steel surfaces as well as at the sulfide particles.

The voltametric behaviour of steel, pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite were measured. Also, differential airation electrochemical cells were assembled between the steel and Pt or mineral sulfide.

In oxygened media the steel is corroded and evolves as oxydized forms, in the same way as it acts as an anode, giving general and pitted corrosion.

The reactivity of oxygen over chalcopyrite and pyrrhotite is higher than its reactivity over Pt but an opposite effect has been observed for pyrite.

¹ Profesor Asociado, Dept. Ingeniería Metalúrgica, Univ. Concepción

² Egresado Ingeniería Civil Metalúrgica, Univ. Concepción, CHILE.

I ANTECEDENTES

En molienda húmeda de minerales, los elementos moledores (barras, bolas, conos trancos, etc.) en acero están sometidos a sollicitaciones mecánicas como impacto y abrasión y a sollicitaciones electroquímicas debido a que se encuentran en un medio activo químicamente. Ambos tipos de sollicitaciones son responsables del consumo de acero por un proceso combinado de corrosión sollicitación mecánica que debe ser principalmente corrosión-erosión. El efecto final de la acción conjunta de estos procesos es sinérgico^(1,2,3,4,5).

Un proceso de desgaste de material, como bolas de molienda ocurre generalmente en una zona bien determinada: la interfase entre el metal y el medio a que está sometido. Un proceso de corrosión pura es heterogéneo y su cinética estará condicionada por el tipo, características y propiedades de la fase metal, las propiedades termodinámicas de la fase líquida en contacto y las características hidrodinámicas del sistema (agitación, etc). Un proceso de desgaste mecánico que en el caso de bolas de molienda debe ser por abrasión e impacto, dependerá también de las características del metal, de las características de las partículas de mineral la forma y energía involucradas en el evento choque de bolas. Tanto para corrosión como para desgaste mecánico considerados aisladamente son las propiedades que tienen el metal y el medio en la interfase misma las que determinarán la velocidad de consumo de acero. Así, la abrasión crea tensiones en la superficie del metal que influenciarán la velocidad de corrosión y la oxidación del metal producirá también un tipo de superficie que debe tener influencia en el proceso de desgaste mecánico.

La relación usual para expresar numéricamente el consumo de bolas de molienda proviene de análisis puramente físicos^(6,7). Esta expresión hace depender el consumo de bolas de su diámetro elevado a una potencia entre 2 y 3, es de

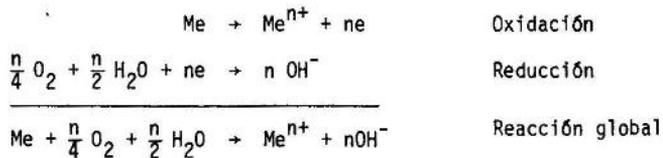
cir del área del cuerpo molidor involucrado o de su peso dependiendo si predomi-
na desgaste por impacto o por abrasión. Tanto el exponente del diámetro β como
el factor de proporcionalidad α son específicos para un material (8).

$$w = \alpha d^\beta$$

Bond ha indicado como valor típico para β 2,29.

El factor α puede depender de un gran número de parámetros físicos,
geométricos o químicos. Normalmente los parámetros que se consideran son las ca-
racterísticas de diseño del molino, las características metalúrgicas del acero.
Sin embargo, comparaciones estadísticas de consumo de acero en molienda seca con
molienda húmeda muestran un consumo de material varias veces mayor para esta úl-
tima; son importantes entonces las características químicas de la pulpa, del a-
cero, en general, de los materiales involucrados (3,9).

Sobre un metal sumergido en una solución iónica se establecerá un se-
do equilibrio electroquímico pudiendo medirse una tensión eléctrica entre el me-
tal y el medio acuoso. A esa tensión llamada tensión mixta o tensión de corrosión,
es posible la ocurrencia simultánea de dos o más semi reacciones electroquímicas.
En el caso de corrosión, una de estas semi reacciones es la de oxidación del me-
tal y por lo tanto su consumo, a especies que pueden ser solubles ó insolubles
con diferentes grados de adherencia sobre el metal. La o las semi reacciones com-
plementarias de reducción pueden ser la reducción de oxígeno, de especies ióni-
cas en solución, de especies minerales en contacto galvánico con el acero.



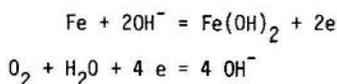
La velocidad de cada una de estas semi reacciones puede ser controlada por migración iónica o por las etapas de transferencia de carga eléctrica o de transporte de especies desde y hacia la interfase metal/medio.

La velocidad de la semi reacción de corrosión será igual a la de la o las semi reacciones de reducción. Así, en el caso de establecimiento de tensión de corrosión con la reducción de oxígeno, la velocidad de la corrosión del acero será igual a la velocidad de consumo de oxígeno. Si es posible disminuir la concentración de oxígeno en el medio o dificultar su llegada a la superficie del acero será posible disminuir también la velocidad de corrosión del metal. Es la razón por la cual en circuitos cerrados como aguas de caldera se elimina el oxígeno y es también el papel de las pinturas que actúan como barrera dificultando su acceso a la interfase metal medio.

Al igual que en una situación de erosión pura, la corrosión involucra a la superficie de las bolas y la constante α será función de las características electroquímicas del sistema metal/medio. La velocidad de pérdida de masa estará regida por la ley de Faraday aplicada a la semi reacción de oxidación;

$$\frac{dW}{dt} = \frac{M_w I_c}{nF} = \frac{M_w i}{nF} a(d)$$

donde M_w es el peso atómico del metal que se oxida, n el número de electrones involucrados por átomo de metal, F la constante Faraday. I la intensidad de corriente, i la densidad de corriente. Para el Fe en un medio alcalino,



La medida de la velocidad de corrosión es la medida de la densidad de corriente la que a su vez dependerá de la tensión mixta establecida, de la acidez de la pulpa, de la presión de oxígeno, de las condiciones hidrodinámicas en el

molino, de la actividad electrocatalítica de las especies sólidas conductoras o semiconductoras involucradas.

II DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el fin de determinar el comportamiento electroquímico de un acero de molienda, se montó una celda electroquímica en que los electrodos de trabajo y contra electrodo podían ser indistintamente acero, sulfuros minerales o platino. La celda construída tiene dos compartimentos (anódico y catódico) separados por una pared de vidrio poroso que permita la conductividad eléctrica pero que impide la mezcla de gases⁽⁹⁾. De este modo es posible separar físicamente la semi reacción anódica de oxidación y corrosión del acero de la semi reacción catódica complementaria de reducción de oxígeno u otra. Es posible también, cerrando externamente el circuito a través de un amperímetro seguir la evolución de la corriente y tensión del acero en las condiciones de la experiencia.

El acero utilizado fue obtenido de una bola de 2" de diámetro. Su composición básica es 0.8% C, 0.8% Mn, 0.3% Si y el resto Fe.

Las muestras de sulfuros minerales ensayados, de origen natural, son pirita, pirrotita y calcopirita. Las muestras de alta pureza fueron montadas del modo tradicional embebidas en una resina endurecible y permitiendo el contacto eléctrico a través de una gota de mercurio. En general, los sulfuros tienen carácter semiconductor y por lo tanto una resistividad más alta (10^{-2} a 10^8 ohm cm) que la de un metal (10^{-8} a 10^{-6} ohm cm) y un salto de energía entre las bandas de valencia (último nivel electrónico completamente ocupado) y la de conducción (siguiente nivel vacío o parcialmente ocupado). Por otro lado sulfuros como los utilizados contienen impurezas dopantes las que lo harán extrínsecos de tipo p ó tipo n según su procedencia. Estas características influyen en la evolución electroquímica del electrodo.

La solución utilizada contenía 0,05 M de NaSO_4 y el pH se ajustó a 10 con NaOH. Para evaluar el rol de los sulfuros y del oxígeno en la corrosión de este acero se determinaron las curvas de polarización (tensión-corriente) en medio desoxigenado (0,8 ppm) para el acero y los minerales. Se montaron además pilas galvánicas del acero en medio desoxigenado con platino en medio oxigenado (> 15 ppm) pirrotita en medios oxigenado y desoxigenado, pirita en medios oxigenado y desoxigenado, calcopirita en medios oxigenado y desoxigenado.

Las soluciones fueron agitadas y la temperatura fue la ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$)

III RESULTADOS

La figura 1 muestra el comportamiento electroquímico del acero. Se observa entre - 700 y - 400 mV/ECS (referidos al electrodo de calomel saturado) una onda que corresponde a la oxidación del acero en ese medio y un brusco aumento de la densidad de corriente sobre - 350 mV/ECS evidencia de la aparición de ataque por picado. La tensión de repassivación en las condiciones de la experiencia fue de - 545 mV/ECS. Luego la densidad de corriente desciende en la forma típica en que se desarrolla la evolución de hidrógeno.

La línea 1 de la tabla siguiente muestra la tensión del acero y la densidad de corriente estabilizadas para una celda galvánica acero medio desoxigenado, platino medio oxigenado. El área del electrodo de platino es de $725,7 \text{ mm}^2$. La tabla muestra además los resultados obtenidos para las pilas acero-mineral.

Al comparar el valor de densidad de corriente establecida en la pila ($1316 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) con las densidades alcanzadas en la curva de polarización se comprueba la evidencia de ataque por picado incluso a esas tensiones (- 608 mV/ECS) o más bajas.

Nº Mineral	(cátodo)	Medio mineral	Area Acero mm ²	E acero mV/ECS	i μ A/cm ² acero	i μ A/cm ² Mineral	Observaciones
1	Platino	oxigenada	134,5	- 608	1316	244	Picado
2	Pirita	oxigenada	49,7	- 605	4	10	Ataque en Bordes
3	Pirita	oxigenada	134,5	- 560	1	10	Sin picado visible
4	Pirita	desoxigenada	49,7	- 605	4	10	Picadura en segregación
5	Calcopirita	oxigenada	49,7	- 615	207	343	Ataque en Bordes
6	Calcopirita	desoxigenada	49,7	- 543	1	2	Picaduras leves
7	Pirrotita	oxigenada	49,7	- 605	157	322	Picado
8	Pirrotita	desoxigenada	49,7	- 585	11	22	Picado
9	Pirrotita	desoxigenada	134,5	- 615	7	41	Picado

La figura 2 muestra la curva de polarización obtenida para pirita en las mismas condiciones que la anterior no observándose ninguna evolución electroquímica importante. Los números 2, 3 y 4 de la tabla muestran los resultados de las pilas galvánicas establecidas. La densidad de corriente establecida sobre la pirita es independiente de la presencia o ausencia de oxígeno y por lo tanto también es independiente de la concentración de este gas la influencia de la pirita en el desgaste electroquímico de las bolas de molienda. Al comparar las experiencias 3 y 4 de la tabla. idénticas excepto en el área del acero se observa que la reacción de oxidación del metal está controlada por la reacción de reducción que ocurre en la pila sobre el mineral.

La figura 3 muestra la curva de polarización obtenida para la calcopirita, similar a la de pirita. Sin embargo las densidades de corriente de corrosión obtenidas para pilas de mineral en medio oxigenado y desoxigenado (líneas 5 y 6 de la tabla) son totalmente diferentes. La densidad de corriente de reducción de oxígeno sobre calcopirita ($343 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) es mayor que la obtenida sobre Platino

($244 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) en las mismas condiciones, es decir la calcopirita cataliza esta reducción.

La curva de polarización de la figura 4 corresponde a la obtenida con pirrotita especie la cual muestra una reactividad electroquímica apreciable en todo el rango de potenciales medido y sobre todo en la zona de tensiones a las cuales se estabilizan las pilas formadas.

Esto es coherente con los resultados obtenidos en las pilas galvánicas, mostradas en las líneas 7, 8 y 9 de la tabla donde, para las experiencias con el mineral pirrotita en medio desoxigenado se observa una densidad de corriente, en este caso de reducción de la pirrotita misma o de inducción de la reducción de hidrógeno por efecto semiconductor, apreciable. Al comparar los valores obtenidos con distinta área de acero en medio desoxigenado aparece que la densidad de corriente establecida sobre el mineral dependerá de esta área y en este caso la reducción sobre la pirrotita está gobernada por la oxidación del acero. La pirrotita es, como la calcopirita, altamente favorable para la reducción de oxígeno.

IV DISCUSION

La explicación clásica del efecto sinérgico de un proceso mixto de corrosión erosión se basa en que la velocidad de corrosión de un metal en el tiempo primero aumenta y luego disminuye hasta un valor estable y mínimo porque los mismos productos de corrosión establecen en la superficie una barrera protectora o pasivante; el roce de esta superficie en otra elimina esa película protectora dejando nuevamente el metal desnudo y estableciendo entonces en forma continua cíclica las condiciones para que se establezcan velocidades de corrosión más altas. Evidentemente la descripción del fenómeno es más compleja pero la dada es suficiente para explicar la sinergia establecida (5, 10, 11, 12, 13).

Sin embargo en las condiciones experimentales en que sólo existía la posibilidad de ataque electroquímico se observa que en un amplio rango de tensiones (- 543 a - 615 mV/ECS) el electrodo sufre ataque generalizado y picado no observándose en general una disminución en el tiempo de la velocidad de corrosión. Comparando los valores de tensión establecida en el acero para las diferentes pilas de corrosión se puede deducir un comportamiento típico de corrosión generalizada y activa en una zona de tensiones inferior a - 560/- 580 mV/ECS y sobre esos valores un ataque menor como en un electrodo pasivo (líneas 3 y 6 del cuadro); $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ corresponde aproximadamente a una velocidad de corrosión de 12 micrones/año.

En la solución saturada en oxígeno el acero estabilizó su tensión en - 580 mV/ECS. En esas condiciones ocurren sobre el acero simultáneamente las reacciones de reducción de oxígeno y de oxidación del acero. La tensión establecida y el aspecto del electrodo muestran que ocurre una oxidación que no se detiene en el tiempo, tanto general como localizada.

Los resultados indican que la reacción de reducción más importante es la de reducción de oxígeno la que ocurrirá tanto sobre el acero mismo como sobre partículas de mineral semiconductores. Sin embargo también son posibles reacciones de reducción de partículas de mineral, independiente de la presencia de oxígeno como las de reducción de pirita y pirrotita. El comportamiento voltamétrico plano obtenido con calcopirita y pirrotita (figura 2 y 3) podría deberse a una excesivamente alta resistencia eléctrica de estos materiales, sin embargo, no es el caso, puesto que en ambos tipos de material la reducción del oxígeno es más intensa que sobre platino.

Los resultados muestran que incluso en condiciones en que el acero no sufre sollicitaciones mecánicas es posible el establecimiento de una reacción de corrosión a velocidades estacionarias altas controlada por el nivel de oxígeno y

el acero de este gas a la interfase de reacción. La presencia de sulfuros semiconductores en contacto con el metal facilita la reducción de oxígeno y por lo tanto puede acelerar el proceso de corrosión.

Estos resultados ponen desde luego, en evidencia la importancia de los parámetros químicos en el proceso de consumo de acero en molienda húmeda pero no pueden ser extrapolados o utilizados directamente para evaluar o predecir una determinada velocidad de corrosión. La abrasión crea con toda seguridad superficies de mayor actividad química^(13, 14) que conduzcan a índices más altos de desgaste que la simple ocurrencia de erosión más corrosión. Deben compararse entonces resultados como los descritos con obtenidos en condiciones en que el acero esté efectivamente sometido a sollicitaciones mecánicas como en un molino una de las vías por la cual el grupo de investigadores trabaja.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo que prestan la Dirección de Investigación de la Universidad de Concepción y el Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico al desarrollo del proyecto de investigación del cual son parte los resultados mostrados.

V BIBLIOGRAFIA

- (1) Natarajan K.A., Reiner S.C. and Iwasaki I., "Corrosive and erosive wear in magnetic taconite grinding" Minerals Metallurgical Processing, May 1984; pp. 10-14.
- (2) Lui A.W. and Holy G.R., "Corrosion inhibitors for the reduction of wear in iron ore grinding" Material Performance, Vol. 15 N°9, Sep. 1976; pp. 13-16.
- (3) Pérez R., Moore J.J. and Smith K.A., "Interaction of corrosion and abrasion in grinding media wear", Reunión anual SME-AIME, Los Angeles, California. 26 Feb. - 1 Marzo 1984.
- (4) Natarajan K.A. et al., "Influence of pyrrhotite on the corrosive wear of grinding balls in magnetite ore grinding", Int. J. Of Mineral Processing, 13 (1984) pp. 73-81.
- (5) Natarajan K.A. and Iwasaki I., "Electrochemical aspects of grinding media-mineral interactions in magnetite ore grinding", Int. J. Mineral Processing 13 (1984) pp. 53-57.

- (6) Davis E.W., "Fine crushing in ball mills", trans. AIME, Vol. 61, 1918, pp 250-297.
- (7) Prentice T.K., "Ball wear in cylindrical mills", J. Chem. Metall. Min Soc S. Afr. Jan 1943, pp 99-116.
- (8) Bond F.C., "Wear and size distribution of grinding ball", Trans. AIME, Vol 153, 1943, pp 373-384.
- (9) San Martín V., "Corrosión electroquímica de bolas de molienda", Tesis para optar al título de Ingeniero Civil Metalúrgico, Universidad de Concepción, 1986.
- (10) Gangopadhyay A.K. and Moore J.J., "An assessment of wear mechanisms in grinding media", SME/AIME Preprint 84-342, Meeting Denver Colorado, U.S.A. 1984.
- (11) Adam K., Natarajan K.A., Iwasaki I and Reiner S.C., "Electrochemical aspects of grinding media-mineral interaction in sulfide ore grinding", The International corrosion forum. Boston, Massachusetts, U.S.A. March 1985.
- (12) Pitt C. H. and Chang Y.M., "Electrochemical determination of erosive wear of high carbon steel grinding balls", SME/AIME Fall Meeting Denver Colorado, U.S.A., October 1984.
- (13) Meulendyke M.J., Moroz P.J. and Smith D.M., "Aspectos prácticos de la corrosión en el desgaste de los medios de molienda", IV Simposium sobre molienda ARMCO-Chile. Viña del Mar. Nov. 1984.
- (14) Noel R.E.J. and Bale A., "On the synergetic effects of abrasion and corrosion during wear", Wear. Vol. 87, 1983, pp. 351-361.

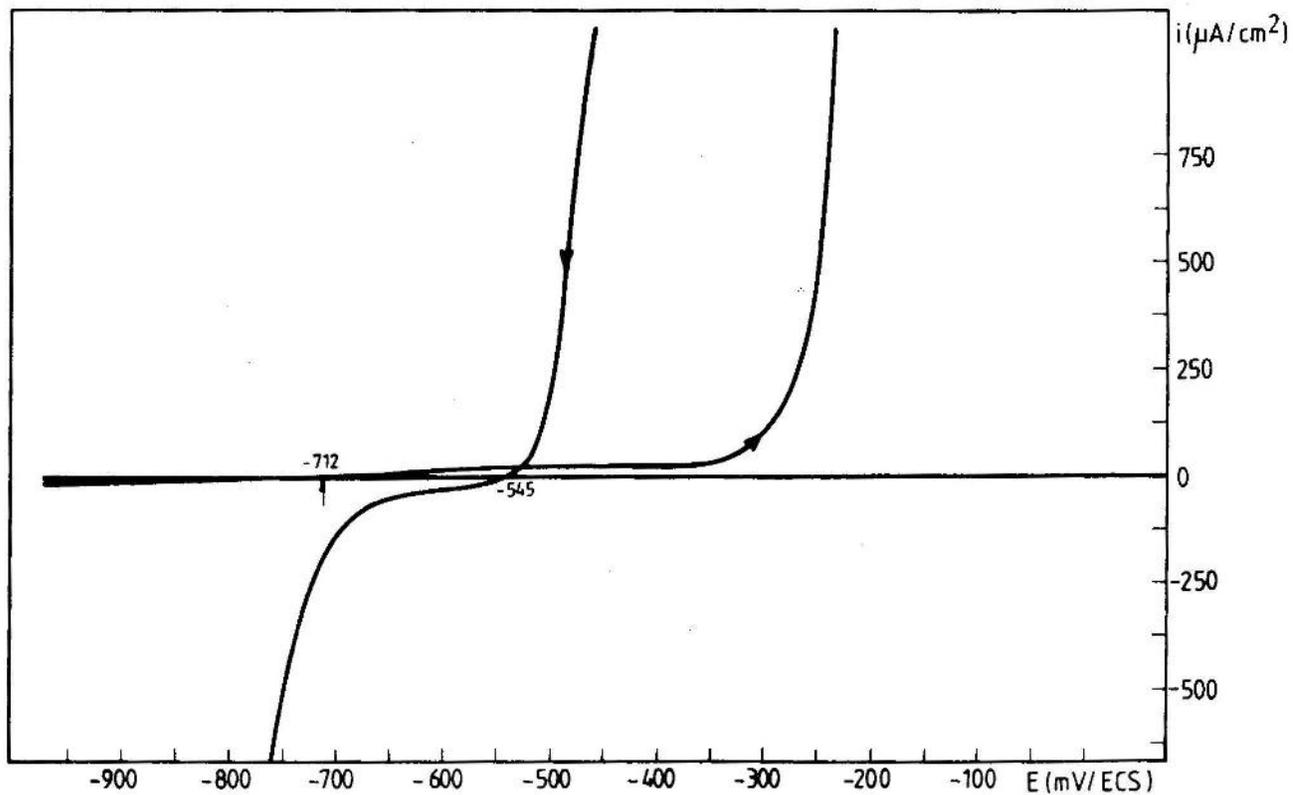


FIG. 1 Voltametría a 10 mV/seg sobre muestra de acero en Na_2SO_4 0.05M a pH inicial 10. Solución desoxigenada.

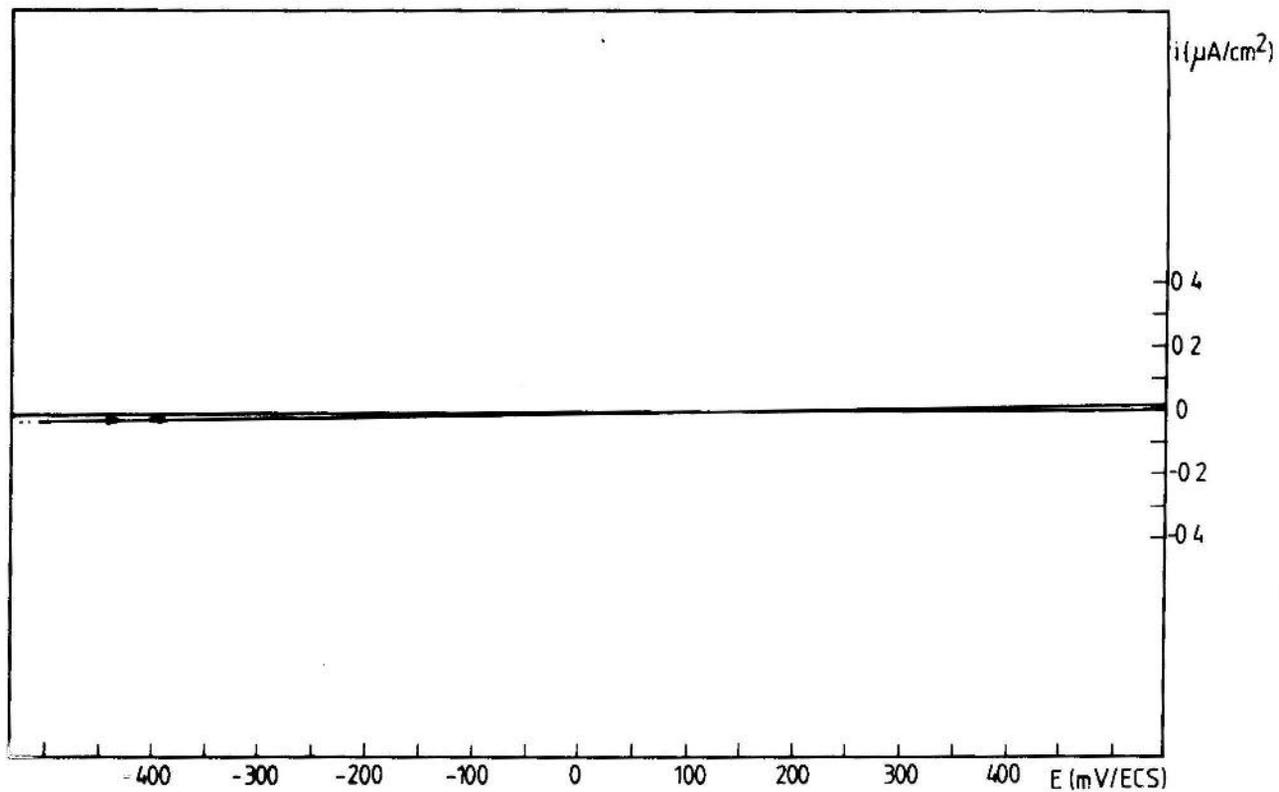


FIG. 2 Curva de polarización obtenida a 10 mv/sg en solución Na_2SO_4 0,05 M, pH 10 y desoxigenada.

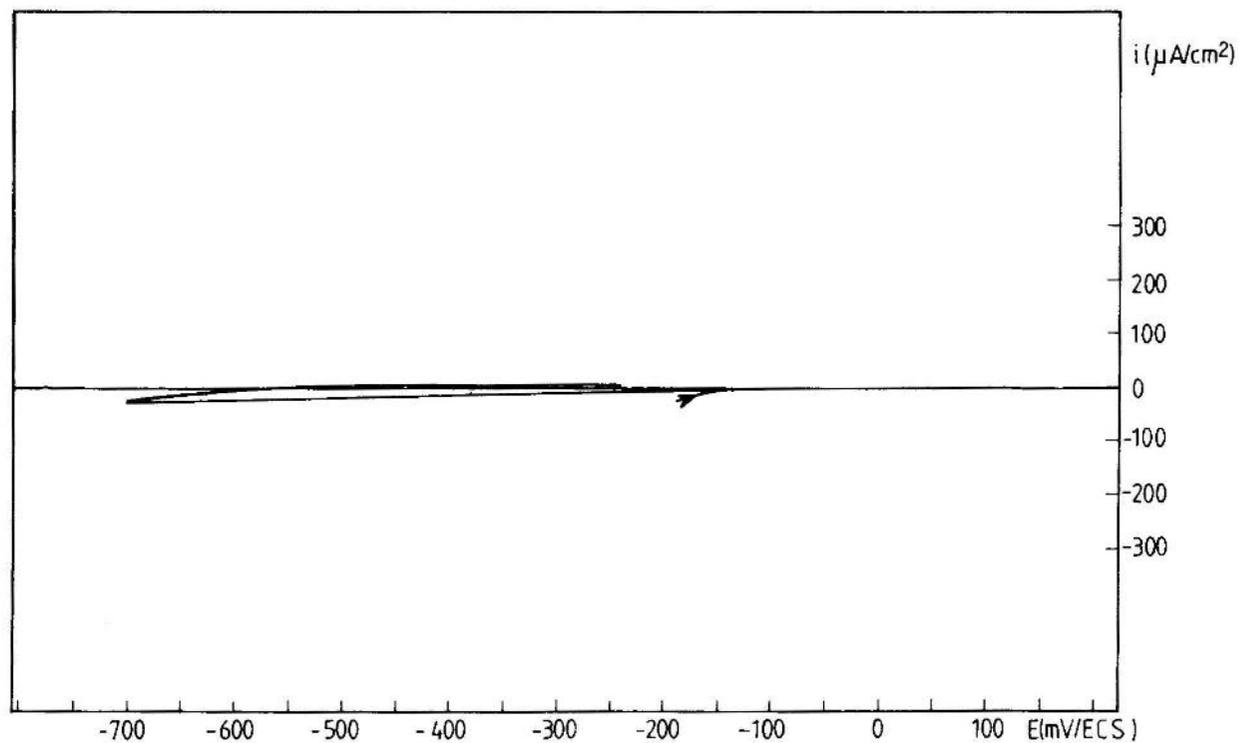


FIG. 3 Comportamiento voltamétrico de calcopirita natural en Na_2SO_4 0,05 M, pH 10 y desoxigenada.