



DETERMINAÇÃO RÁPIDA DO TEOR DE SILÍCIO METÁLICO POR MEIO DO VOLUME DE HIDROGÊNIO GASOSO¹

Filipe Bueno Carvalho²
Luiz Fernando de Andrade Castro³
Gilberto Sette Bicalho⁴
Lucas Teixeira Costa²

Resumo

As escórias de FeSi são utilizadas para o controle da composição química e volume de escória e para aporte térmico na operação de refino primário no convertedor LD. A composição química é constituída principalmente de SiO₂ (25% a 30%) e silício metálico (25% a 30%). Para se utilizar esse material obtendo melhores resultados é necessário o controle do teor de silício. A análise química por via úmida, além do tempo demandado, apresenta-se inadequada para a referida análise, pois o material apresenta várias fontes de silício. Para contornar tal problema foi desenvolvida uma técnica de detecção do teor de silício metálico por meio do volume de hidrogênio gasoso produzido na reação com a solução de hidróxido de sódio a 40%.

Palavras-chave: Escória de ferro-silício; Convertedor LD; Detecção; Silício metálico.

QUICK DETECTION OF SILICON CONTENT THROUGH HYDROGEN VOLUME PRODUCED

Abstract

The slag of iron silicon alloy has been used to the control of BOF Steelmaking slag composition, slag volume and for energy supply to the thermal balance on LD converter operation. The chemical composition of the referred material is mainly composed of SiO₂ (25% a 30%) and metallic silicon (25% a 30%). As the material comes from several sources there is a considerable variation in the metallic silicon content. To get the best results from the usage of this material it is necessary to control the metallic silicon content. However the chemical analysis must be done quickly and precisely. To overcome this challenge it was developed a detection technical of metallic silicon content through the volume of hydrogen gas produced by the reaction with a 40% sodium hydroxide solution.

Key words: Iron silicon alloys slag; LD Converter; Metallic silicon detection.

¹ Contribuição técnica ao 43º Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2012, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Aluno de Graduação. – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

³ Engenheiro Metalúrgico, Dr. em Engenharia Metalúrgica, Professor Associado da Universidade Federal de Minas Gerais.

⁴ Químico. Membro da ABM. Diretor da Solvi Insumos Siderúrgicos, Timóteo, MG, Brazil.



1 INTRODUÇÃO

No refino primário, no convertedor LD, a obtenção de aços com baixos teores de fósforo (< 0,0010%) é de fundamental importância. Embora as condições termodinâmicas e cinéticas do referido processo sejam favoráveis, tal objetivo é dependente das condições físico-químicas da escória. Fundamentalmente, a transferência de fósforo do metal para a escória ocorre conforme as Equações 1 e 2, conforme Turkdogan.⁽¹⁾



No entanto, a grande variação do teor de silício no gusa afeta significativamente as características da escória e, conseqüentemente, a desfosforação do aço. Para baixos teores de silício, além de comprometer o balanço térmico no refino primário, a escória apresentará basicidade muito alta, com propriedades físico-químicas inadequadas, por apresentar fração de sólidos muito elevado, em função da presença de cristais de CaO. Nessas condições de viscosidade elevada verifica-se uma drástica redução na capacidade de desfosforação, além de problemas operacionais, como projeções, formação de cascão em lança e saia do LD.

Segundo Assis et al.,⁽²⁾ uma alternativa para correção da basicidade da escória quando se utiliza gusa com baixos teores de silício é a utilização de escória de FeSi com teor de silício metálico e de outros constituintes indicados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química da escória de ferro-silício, em percentuais

Si°	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiC	Fe _{met}	FeO _{máx}
25 ~ 30	25 ~ 30	15 ~ 25	10 ~ 12	3 ~ 4	2 ~ 10	4

Esse material é transformado em briquetes para ajuste do peso de sílica da escória (Figura 1), sendo que sua adição é indicada para teores de Si do gusa inferiores a 0,5%.



Figura 1. Briquete de escória de FeSi - SOLVI SI BQ.

Como se trata de um material proveniente de resíduo, constituído de diversas fontes, existe uma variação significativa do teor de silício metálico. Para se utilizar esse material obtendo os melhores resultados metalúrgicos sem gerar outros problemas operacionais, é necessário o controle do teor de silício.



A análise química por via úmida, além do tempo demandado, apresenta-se inadequada para a referida análise, pois o material apresenta várias fontes de silício. Portanto, para contornar tal problema, foi desenvolvida uma técnica rápida e precisa de detecção do teor de silício metálico para permitir a realização das adições necessárias no convertedor LD de acordo com a necessidade de cada tratamento, proporcionando sempre os melhores resultados metalúrgicos.

2 DESENVOLVIMENTO

A detecção do teor de silício metálico no Eudiometro ocorre por meio do volume de gás H₂ gerado conforme a Equação 3:



A reação 3 ocorre mediante o aquecimento do reator por chama e pode-se identificar o término da reação quando o nível do menisco da bureta, onde se coleta o gás, estabiliza-se.

Após o aquecimento, desliga-se a chama e aguarda-se o resfriamento do gás e do aparato até a temperatura de aproximadamente 27°C. Então, a leitura do volume de gás é feita no nível do menisco por meio da altura da coluna deslocada. Sendo que para cada mol de H₂ gerado, ocorre o consumo de 0,5 mol de silício metálico.

2.1 Determinação do Teor de Silício

O teor de silício metálico em percentual é calculado pela Equação 4.

$$\%Si = \frac{m_{Si}}{m_a} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

- m_{Si} = massa de silício metálico; e
- m_a = massa da amostra analisada.

Sendo a massa do silício metálico definida pela Equação 5.

$$m_{Si} = n_{Si} \times MM_{Si} \quad (5)$$

Onde,

- n_{Si} = n° de mol de silício metálico; e
- MM_{Si} = massa molar do silício metálico.

O número de mol do silício metálico é calculado por meio da Equação 6.

$$n_{Si} = \frac{n_{H_2}}{2} \quad (6)$$

Onde n_{H₂} = n° de mol de H₂.

Para calcular o número de mols do gás hidrogênio é utilizado a Equação 7.

$$n_{H_2} = \frac{PV_{H_2}}{RT} \quad (7)$$

Onde:

- P = pressão = 1atm;
- V_{H₂} = volume de H₂;
- R = constante = 0,082 (atm.L/mol.K); e



- T = temp. do gás = faixa (25 a 30).

O volume do gás hidrogênio é fornecido pela Equação 8.

$$V_{H_2} = \pi r^2 h \quad (8)$$

Onde:

- r = raio da bureta = 3,65 cm; e
- h = altura do volume deslocado (cm).

Dessa forma, obtém-se a equação geral para calcular o teor de silício metálico, ver Equação 9.

$$\%Si = \frac{\frac{1}{2} \times \frac{P \pi r^2 h}{RT} \times M_{M_{Si}}}{m_a} \times 100 \quad (9)$$

Comparando-se a Equação 9 com a Equação 4 e substituindo-se os valores conhecidos obtém-se:

$$m_{Si} = h \times 0,0162 \quad (10)$$

Substituindo a Equação 10 na equação 4, obtém-se finalmente o teor de silício metálico na amostra analisada, conforme Equação 11.

$$\%Si = \frac{h}{m_a} \times 1,62 \quad (11)$$

A Figura 2 ilustra a análise química do teor de silício metálico da escória de FeSi utilizando o Eudiômetro.



Figura 2. Eudiômetro.

A amostra é moída e pesada. Em seguida é dissolvida em solução de NaOH a 40% e aquecida até 50°C, quando a reação entre o silício metálico e o hidróxido de sódio ocorre em alta velocidade gerando o gás hidrogênio. O volume de H₂ gerado é medido em condições ambiente permitindo a determinação precisa e rápida do teor de silício metálico.



A determinação é precisa porque a sílica não reage com o hidróxido de sódio, assim, todo o H₂ gerado é proveniente do silício metálico. Além disso, o único contaminante que poderia influenciar na geração de H₂ é o alumínio metálico, o ferro metálico presente na amostra não é capaz de reagir com o hidróxido de sódio em presença de silício.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para determinar a precisão do método proposto foram realizadas dez análises em amostras padrão IPT, sendo oito IPT 134 com teor de silício metálico de 99,50% e duas análises em amostras de FeSi IPT 143 com teor de silício de 75%. Como se dispomos de apenas dois padrões, variou-se as massas das amostras de 0,2063 g a 0,6030 g, para se obter diferentes volumes de hidrogênio gasoso.

A Tabela 2 apresenta um resumo das oito análises química IPT 134 do teor de silício metálico realizadas.

Tabela 2. Resultado da análise química utilizando o padrão IPT 134

Amostra	Massa (g)	Coluna H ₂ (h-cm)	%Si obtido	Tempo (min)
1	0,5018	30,8	99,43	36
2	0,3075	18,9	99,57	34
3	0,2939	18,0	99,22	32
4	0,2073	12,7	99,25	34
5	0,4102	25,2	99,52	35
6	0,6030	37,0	99,40	37
7	0,5540	34,0	99,42	37
8	0,5185	31,8	99,36	36
Média	0,4245	26,1	99,40	35
Desv.Padrão	0,1422	8,73	0,12	1,72

A Tabela 3 apresenta um resumo das oito análises química IPT 143 do teor de silício metálico realizadas.

Tabela 3. Resultado da análise química utilizando o padrão IPT 143

Amostra	Massa (g)	Coluna H ₂ (h-cm)	%Si obtido	Tempo (min)
1	0,3957	18,4	74,99	56
2	0,5140	23,8	75,01	69
3	0,3003	13,9	74,99	55
4	0,2055	9,5	74,89	50
5	0,4050	18,8	75,20	58
6	0,1895	8,8	75,22	50
7	0,6010	27,8	74,94	71
Média	0,370	17,29	75,03	58,43
Desv.Padrão	0,15	7,08	0,13	8,46

Conforme apresentado na tabela III e IV, o método proposto para a determinação do teor de silício metálico da escória de FeSi é muito preciso e rápida, apresentando teores muito próximos do padrão e tempo de determinação compatíveis para análise em toda a amostra de briquete enviada às usinas siderúrgicas.

O tempo demandado para análise de silício metálico na amostra de liga Fe-Si é maior devido à quebra da ligação química entre o silício e o ferro, o que não ocorre na amostra de silício metálico de alta pureza.



Em função da pequena variação dos resultados das análises realizaram-se apenas oito análises para o padrão IPT 134 e sete IPT 143.

4 CONCLUSÃO

O método proposto demonstrou-se muito eficiente para a determinação do teor de silício metálico em briquetes de escória de FeSi com elevada precisão e tempo compatível para analisar todos os lotes que forem enviados para as usinas siderúrgicas. Além disso, o custo da realização da análise é muito baixo por utilizar insumos baratos e envolver técnicas simples e facilmente executáveis.

REFERÊNCIAS

- 1 TURKDOGAN, E. T., Slag Composition Variations Causing Variations in Steel Dephosphorization and Desulphurization in Oxygen Steelmaking. ISIJ International, Vol. 40 (2000), No. 9, pp. 827-832.
- 2 ASSIS, P.S.; GUIMARÃES, C. G.; BICALHO, G. S.; MARTINS, W. B. Use of Low-Silicon Alloys for Composition Charge Connection into the BOF. AISTech – International Congress of American Iron and Steel Technology – USA, St Louis, May – 2009.