

UTILIZAÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DE SILÍCIO NA ACIARIA DA COSIPA ⁽¹⁾

Octávio Alves Jr. ⁽²⁾
Alexandre Fernandes ⁽³⁾
José Damião Neto ⁽⁴⁾

Resumo

O teor de silício do gusa líquido é um dos fatores mais importantes para o controle dos balanços térmico e de massa do conversor LD. Para determinação do teor de silício do gusa líquido na aciaria, a COSIPA utiliza um sensor eletroquímico. As medições são realizadas nas estações de dessulfuração de carros-torpedo. Os objetivos deste trabalho serão descrever o princípio de funcionamento do sensor eletroquímico, apresentar os resultados obtidos na COSIPA e os benefícios que a medição rápida do teor de silício trouxe para o controle de processo na aciaria.

Palavras-chave: sensor eletroquímico, silício, gusa, aciaria, COSIPA

-
- (1) Contribuição técnica a ser apresentada no XXXVI Seminário de Fusão, Refino Solidificação dos Metais, Vitória - ES, 16 a 18 de maio de 2005.
 - (2) Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Coordenador de Aplicação de Produto, Heraeus Electro-Nite Instrumentos Ltda.
 - (3) Engenheiro Metalurgista, Eng. Aplicação de Produto, Heraeus Electro-Nite Instrumentos Ltda.
 - (4) Técnico Metalurgista, Assistente de Operação, Aciaria 2, COSIPA

1 INTRODUÇÃO

Os métodos de amostragem de gusa nos Altos-Fornos, não favorecem a previsibilidade dos teores de silício na aciaria, o que traz alguns transtornos operacionais, como por exemplo: descontrole de balanço térmico, cálculo de balanço de massa inexato, imprecisão da massa de escória, entre outros.

Em função disto, fez-se necessário desenvolver métodos alternativos para determinação dos teores de silício.

A Heraeus Electro-Nite, desenvolveu um sensor para a determinação rápida e precisa dos teores de silício, porém, ainda restava uma dúvida: onde faríamos esta medição?

Após vários estudos, decidiu-se que estas medições seriam realizadas nas estações de dessulfuração de carros-torpedo, por estarem relativamente próximas da aciaria, e por sua facilidade de informar aos conversores os teores de silício medidos.

2 SENSOR CELOX SI

O sensor Celox Si[®] é um sensor de imersão descartável, cuja aplicação é a determinação instantânea do teor de silício dissolvido no ferro gusa e da temperatura do banho.

O sensor é composto por uma célula eletroquímica, para determinação do teor de silício, e por um termopar tipo S (Pt/Pt10%Rh), para determinação da temperatura do banho. Estes dois são montados em um corpo de areia shell, e protegidos por uma capa de aço e uma capa de papel. O sensor é colado a um tubo de papelão com 1.600mm de comprimento para permitir a sua imersão no banho líquido. Na Figura 1 é mostrada uma representação esquemática do sensor.

O eletrólito sólido da célula eletroquímica do sensor é a zircônia parcialmente estabilizada com magnésia (ZrO_2 -MgO). O eletrólito recebe uma cobertura especial à base de $ZrSiO_2$, que atua no circuito eletroquímico como um eletrodo auxiliar. O eletrodo de referência é uma mistura sólida de Ni + NiO. O contato elétrico é feito com uma agulha de molibdênio (Figura 2).

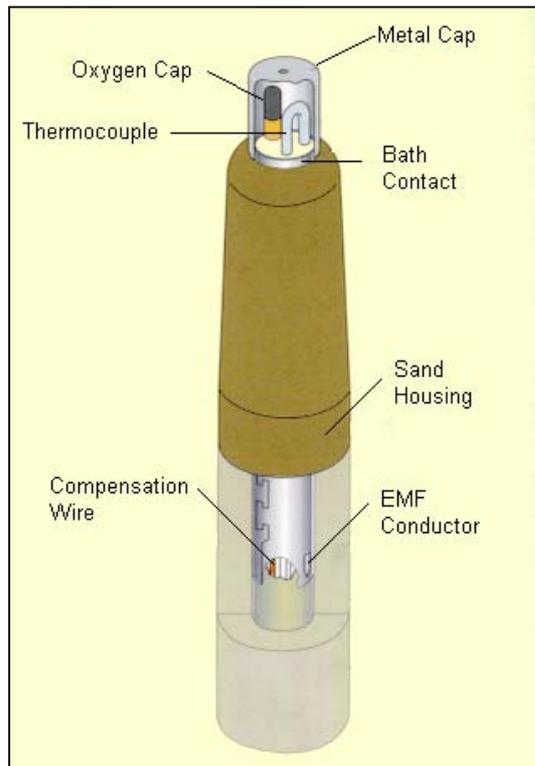


Figura 1. O sensor Celox Si

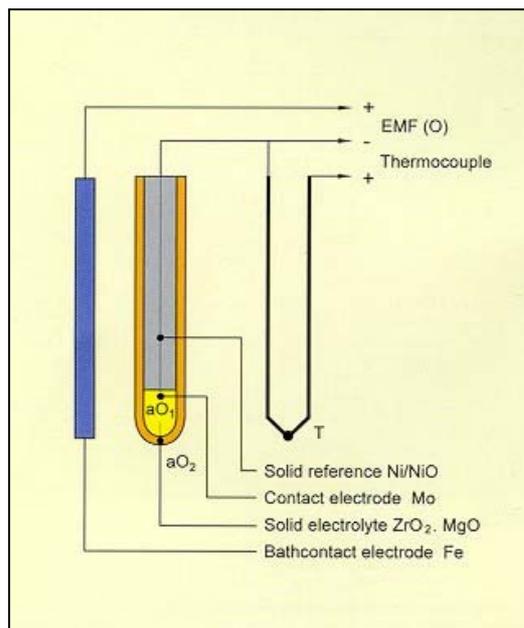


Figura 2. Esquema elétrico do sensor

2.1 Princípio de Funcionamento do Sensor Eletroquímico de Silício

Quando o sensor é imerso no gusa líquido e as capas de proteção se fundem, a seguinte seqüência eletroquímica é formada:



Em determinada temperatura a atividade da SiO_2 na interface externa do eletrólito é fixada pelo seguinte equilíbrio (2).



Durante a medição, o potencial de oxigênio da interface entre o eletrólito / eletrodo auxiliar / gusa líquido é definido pelo equilíbrio (3).



A constante de equilíbrio da reação (3), pode-se ser representada pela equação (4), sabendo-se que a atividade da $\text{ZrO}_2 (s)$ e da ZrSiO_2 são conhecidas.

$$K_{(3)} = -\log h_{\text{Si}} - \log p\text{O}_2 \quad (4)$$

Portanto com o conhecimento da temperatura do banho e do potencial de oxigênio, pode-se calcular o coeficiente de atividade henriano do silício dissolvido no gusa, e através deste, determinar o teor de silício dissolvido.

2.2 - Circuito Eletroquímico

Devido à diferença de potencial de oxigênio entre as duas interfaces do eletrólito sólido (interna e externa), se estabelece nos contatos do sensor uma diferença de potencial elétrico.

A temperatura e as pressões parciais de oxigênio envolvidas no processo asseguram que o eletrólito sólido se comporte como um condutor puramente iônico. Portanto, a diferença de potencial, também chamada de força eletromotriz, é função única da diferença de potencial de oxigênio, como descrito pela equação de Nernst, apresentada a seguir.

$$EMF = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{p\text{O}_2}{p\text{O}_2^{ref}}\right) \quad (5)$$

Onde:

EMF representa a força eletromotriz

R representa a constante dos gases ideais (8,314 J/mol K)

T representa a temperatura absoluta

F representa a constante de Faraday (96,489 mJ/V)

n representa o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica

pO_2^{ref} representa a pressão parcial de oxigênio do eletrodo de referência

pO_2 representa a pressão parcial de oxigênio do banho líquido

3 APLICAÇÃO DO SENSOR ELETROQUÍMICO DE SILÍCIO NA COSIPA

Após várias discussões, decidiu-se utilizar o sensor Celox Si, nas estações de dessulfuração de carros-torpedo, por ser, estrategicamente favorável ao trânsito de informações e com tempo de decisão suficiente para permitir o envio de carros-torpedo com teores de silício conhecidos para as balanças de gusa.

Durante o levantamento de dados, as medições foram utilizadas em todos os carros-torpedo. Depois, o sensor passou a ser utilizado em carros-torpedo cujas análises nos Altos-Fornos não existissem, ou quando os valores de silício fossem maiores que 0,6%.

A resposta rápida dos valores de silício permitiu a tomada de decisão com relação à mistura de gusa líquido de diferentes carros-torpedo, promovendo uma operação com menor incidência de projeções, e conseqüentemente menor nível de emissões durante o sopro nos conversores. Também foi possível operar com menor utilização de corridas com dupla escória.

4 RESULTADOS OPERACIONAIS OBTIDOS

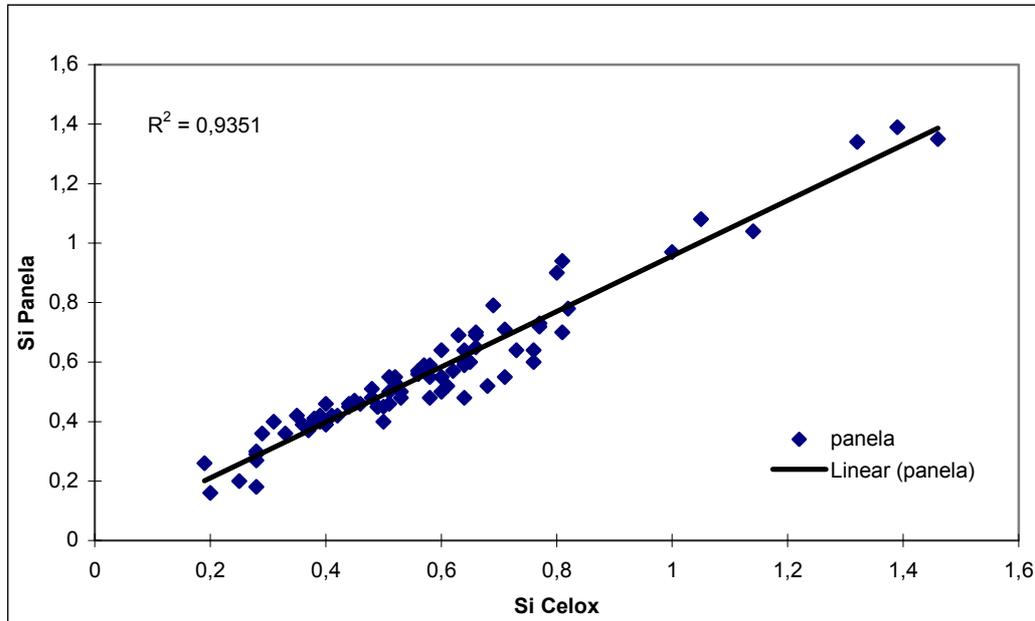
Com a utilização da prática descrita acima, foi possível prever com maior precisão o teor de silício na panela de gusa da aciaria, controlando assim, a relação entre gusa e sucata na carga do conversor, melhorando o balanço térmico e o balanço de massa, e também as cargas programadas em função do teor de silício carregado no conversor.

Assim, reduziram-se sensivelmente as projeções devido a altos teores Si de gusa. No período de acompanhamento, houve poucas panelas com teor de Si maior que 1%, mesmo assim, medidas de balanço de massa executadas pelo modelo de controle estático do conversor, corrigiram o problema, pelo fato de termos o resultado antes da preparação das cargas, e isso quando não era possível deslocar o carro-torpedo para a mistura. Durante o acompanhamento houve uma redução de 80% das ocorrências de Si alto, direcionadas para mistura nas balanças.

4.1 Precisão na Determinação de Silício com Sensor Celox

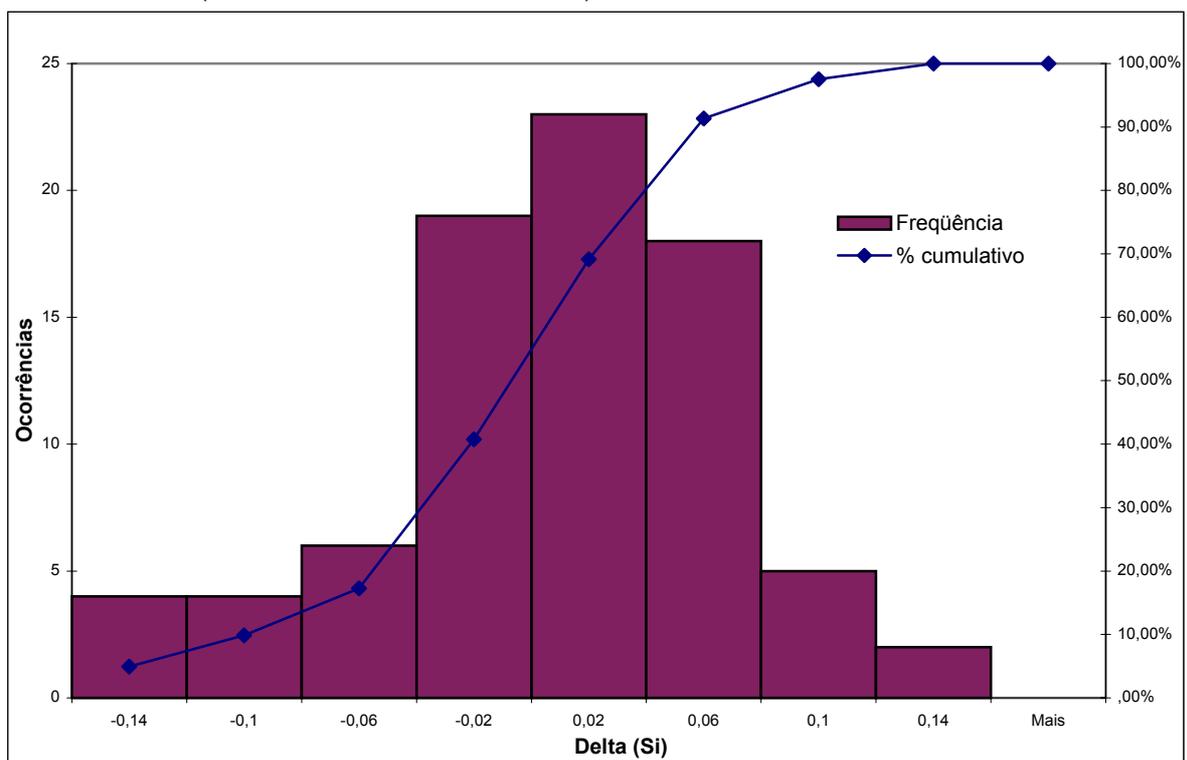
O gráfico a seguir mostra os resultados do acompanhamento da performance do Celox de Si, em caráter operacional, em Novembro de 2003.

Gráfico 1. Previsão de Si na EDG 2 - Primeira Quinzena de Novembro 2003



Em seguida (Gráfico 2), é mostrada a dispersão das diferenças entre o Si analisado no laboratório por espectrômetro de emissão óptica e as medições do Celox de Si.

Gráfico 2. Delta (Si Painela Gusa - Si Celox EDG)



5 CONCLUSÕES

O sensor Celox Si tem se mostrado uma ferramenta precisa e confiável.

Com a utilização do sensor Celox Si tem sido possível obter um melhor controle dos balanços térmicos e de massa no conversor.

USE OF ELECTROCHEMICAL SENSORES TO DETERMINE THE SILICON CONTENT IN HOT METAL AT COSIPA STEEL SHOP #2 ⁽¹⁾

Octávio Alves Jr. ⁽²⁾
Alexandre Fernandes ⁽³⁾
José Damião Neto ⁽⁴⁾

ABSTRACT

The silicon content of the hot metal is one of the most important parameters of the thermal and material balance on a BOF converter. In order to determine the silicon content of hot metal, Cosipa uses an electrochemical sensor on the desulphurization stations (torpedo car). The main goals of this paper is to describe the principle of the electrochemical sensor used to determine the silicon content, present the results obtained by Cosipa and the benefits of a rapid and reliable silicon reading to the steel shop process.

Key-words: electrochemical sensor, silicon, hot metal, steel shop, Cosipa.

(1) Paper presented on the XXXVI Steelmaking Seminar, Vitória - ES, May 16 to 18 2005.

(2) Metallurgical Engineer, M.Sc., Product Application Manager, Heraeus Electro-Nite Instrumentos Ltda.

(3) Metallurgical Engineer, Product Application Engineer, Heraeus Electro-Nite Instrumentos Ltda.

(4) Metallurgical Technician, Operation Assistant, Steel shop #2, COSIPA.