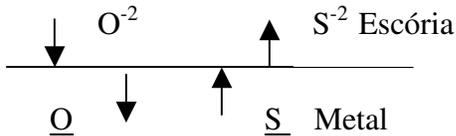


2a VERIFICAÇÃO REFINO DOS AÇOS I Julho 2008

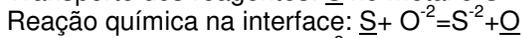
1 Um aço é dessulfurado por uma escória, em condições desoxidantes.



1.1 Faça um esquema da interface aço-escória, listando todas as etapas que podem influenciar na cinética da dessulfuração.



Transporte dos reagentes: $\underline{\text{S}}$ no metal e O^{-2} na escória



Transporte dos produtos: S^{-2} na escória e $\underline{\text{O}}$ no aço.

No caso não se espera que haja fenômenos interfaciais como adsorção e desorção limitando o processo.

1.2 A constante de equilíbrio da reação de dessulfuração é conhecida. Suponha que o transporte de enxofre no aço controla o processo. ESCREVA a equação de fluxo de enxofre explicando cada um dos termos.

$$j = k(\%S_m(t) - \%S_i)$$

j é o fluxo em massa/ área.tempo

k é o coeficiente de transporte de massa

$\%S_m(t)$ é o teor médio de enxofre do metal líquido no momento t .

$\%S_i$ é o teor de enxofre na interface. Se há equilíbrio na interface (reação rápida) e o transporte de enxofre no aço controla o processo, este valor é o valor de equilíbrio termodinâmico.

1.3 EXPLIQUE como poderia ser formulado um modelo (através de balanços de massa) que permitisse prever o teor de enxofre do aço e da escória e o teor de oxigênio do aço, em função do tempo.

Não é possível obter uma solução analítica para o problema pois o teor de enxofre no aço, na escória e o teor de oxigênio no aço variam com o tempo.

É preciso formular três balanços de massa que resultarão em três equações diferenciais simultâneas que podem ser resolvidas numericamente.

Balanco de Massa de Enxofre no Aço

Quantidade de S no aço em t – Quantidade que sai em dt = Quantidade de S no aço em $t+dt$.

$$\frac{\%S_m(t) * \text{Pesode aço}}{100} - jAdt = \frac{\%S_m(t + dt) * \text{Pesode aço}}{100}$$

Assume-se que o peso de aço não varia, embora o aço perca S e ganhe O.

Esta equação permite obter:

$$d(\%S_m(t)) = \frac{100}{\text{PesodeAço}} Ak(\%S_m(t) - \%S_i(t))$$

$\%S_i(t)$ é obtido de:

$$K = \frac{\%S_{esc}(t)\%O_m(t)}{\%S_i(t)\%O_{esc}(t)}$$

Assume-se que a basicidade é constante, logo $\%O_{esc}$ é constante.

Para termos valores para $\%S_{esc}(t)$ e $\%O_m(t)$, precisamos balanços de massa destes elementos.

Balanço de massa do enxofre na escória

Quantidade de S na escória em t – Quantidade que entra em dt = Quantidade de S na escória em t+dt.

$$\frac{\%S_{esc}(t) * \text{Pesode escoria}}{100} + jAdt = \frac{\%S_{esc}(t + dt) * \text{Pesode escória}}{100}$$

Observe que a quantidade $jAdt$ é a mesma, em massa, que sai do aço.
Esta equação permite obter uma expressão para:

$$d(\%S_{esc}(t))$$

Para calcularmos o teor de oxigênio do aço em função do tempo, fazemos um balanço de massa de oxigênio no aço.

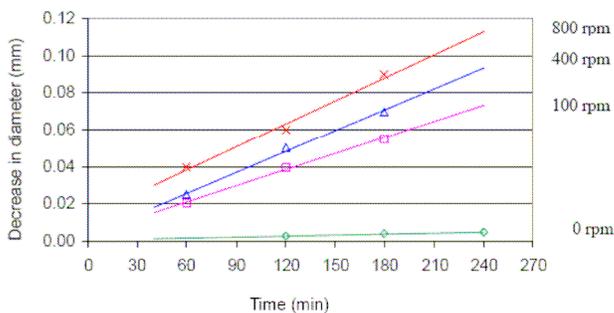
$$\frac{\%O_m(t) * \text{Pesode aço}}{100} + \frac{16}{32} jAdt = \frac{\%O_m(t + dt) * \text{Pesode aço}}{100}$$

Para cada kg de enxofre transferido, com peso atômico 32, são transferidos 16/32 kg de oxigênio, já que o peso atômico do oxigênio é 16.

Solução Numérica

Se conhecermos os teores iniciais de S, O na escoria e no metal e a constante de equilíbrio, e o peso de aço e de escória, podemos resolver numericamente as equações acima obtendo os valores do $\%S_m(t)$.

- 2 Para testar um refratário, uma barra cilíndrica deste refratário (MgO) é inserida em um banho de aço a temperatura constante e com um teor de alumínio constante. A Figura mostra o efeito da velocidade de rotação da barra, dentro do aço, sobre a diminuição de diâmetro da barra.



- 2.1 Formule uma reação química que possa descrever a dissolução do refratário no aço.
- 2.2 Liste as etapas que podem influenciar no processo de dissolução.
- 2.3 Observando o efeito da velocidade de rotação, qual é, na sua opinião, a etapa que controla a dissolução?

2.1 Para o MgO se dissolver no aço, a reação é:
 $MgO = \underline{Mg} + \underline{O}$

Nota: A presença de alumínio constante é importante para manter a atividade do oxigênio em solução baixa e viabilizar a reação de dissolução.

2.2

Transporte dos reagentes: Como o problema informa que o refratário é MgO e o reagente é o MgO é pouco provável que o transporte de MgO, dentro do MgO puro, possa ser uma etapa lenta.

Reação química.

Transporte dos produtos: transportar o \underline{Mg} e o \underline{O} em solução no aço para longe da interface refratário-metal.

2.3 Das três etapas listadas acima, a movimentação da interface metal-refratário pode acelerar o transporte dos produtos da dissolução, no aço. Como a cinética total é acelerada, é evidente que este transporte controla o processo. Não é possível saber se é controlado pelo transporte do Mg ou do O, entretanto.

3 Como é possível, termodinamicamente, determinar o menor teor de carbono que se pode obter dissolvido no aço, através da introdução de oxigênio no aço (isto é, através da oxidação $\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO}$) a uma temperatura constante. Explique os cálculos que faria e os dados necessários.

O equilíbrio $\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO}$ é representado por uma hipérbole, resultado do cálculo da constante de equilíbrio

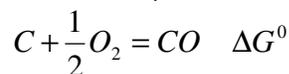
$\frac{P_{CO}}{\%C\%O} = K(T)$, para uma P_{CO} e uma T . A característica matemática da hipérbole é que, quanto maior o

$\%O$ tanto menor a $\%C$ ($y=K/x$). Considerando apenas a presença de C e O, não haveria limitação para o teor mais baixo de carbono que se pode obter. Bastaria aumentar o teor de oxigênio em solução.

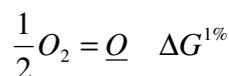
Entretanto, tanto o C como o O estão em solução no ferro. A solubilidade máxima do oxigênio no ferro é 0,2% a 1600C ou pode ser calculada pelo equilíbrio $Fe + \underline{O} = FeO$. Este limite não pode ser excedido.

Assim, o menor teor de carbono que pode ser obtido é definido por aquele que corresponde ao oxigênio de saturação do ferro. Qualquer tentativa de aumentar o teor de oxigênio para reduzir o teor de carbono resultará, apenas, em formação de mais FeO.

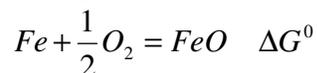
Os cálculos podem ser feitos combinando adequadamente:



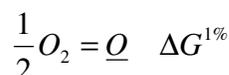
$C = \underline{C} \quad \Delta G^{1\%}$ para obter a hipérbole correspondente a $\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO}$ e, depois, determinando o teor



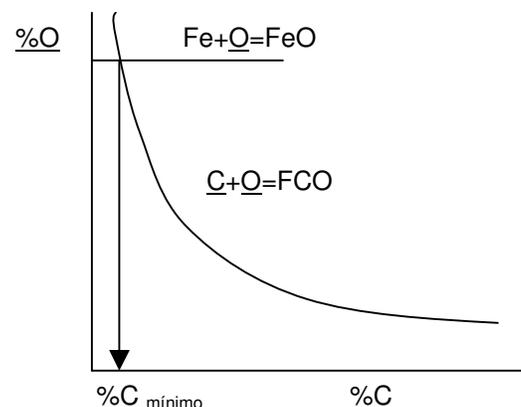
de oxigênio máximo da combinação adequada de:

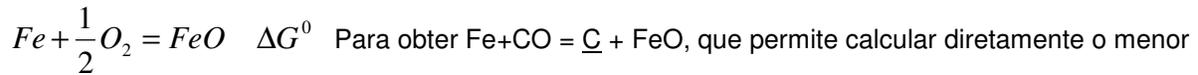
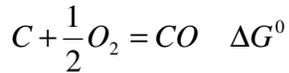


para obter $Fe + \underline{O} = FeO$



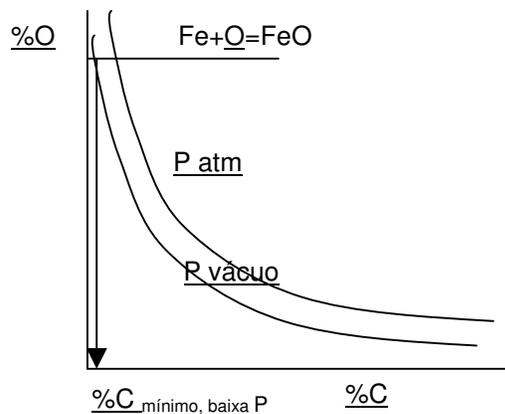
ou, mais elegantemente, combinando apenas:





3.1 Como o vácuo (variação da P_{CO}) influenciaria neste “menor teor de carbono” possível?

A constante de equilíbrio (ver 3, acima) é $\frac{P_{CO}}{\%C\%O} = K(T)$. A redução da pressão de CO leva a um produto $\%C\%O$ menor. Conseqüentemente, para um mesmo $\%O$ (que é a saturação do Fe), obter-se-ia uma $\%C$ mais baixa.



3.2 A presença de uma escória teria algum efeito sobre esta análise?

Sim, a escória altera a atividade do FeO e, conseqüentemente, o oxigênio máximo solúvel no ferro antes de se formar FeO.

4 É possível desfosforar em condições redutoras? Qual o produto formado?

Sim, fosfeto.

4.1 Quais as condições termodinâmicas mais favoráveis para a desfosforação em conversor?



Escória básica (íon O^{2-}), aço oxidado (alto O), escória com boa solubilidade para o íon fosfato e baixa temperatura (relativamente) (O item temperatura não é exigido na prova).

4.2 Qual a contribuição de adições de CaO a escória de desfosforação?

A CaO fornece à escória o íon O^{2-} essencial para a desfosforação tanto em condições oxidantes quanto redutoras.

5 Quais informações termodinâmicas seriam necessárias para verificar o menor teor de nitrogênio possível de se obter em um aço, quando ele é tratado sob vácuo?

A constante da Lei de Sievert para a temperatura em questão e a pressão dentro do degaseificador a vácuo (P_{N_2}). O menor teor de nitrogênio possível é o teor em equilíbrio com o gás dentro do degaseificador a vácuo.

5.1 Sob o ponto de vista cinético, algum elemento além de ferro e nitrogênio seria importante no estudo da cinética de remoção do nitrogênio sob vácuo? Porque?

Oxigênio e enxofre, principalmente, são elementos tensoativos que influem na cinética de remoção do nitrogênio.