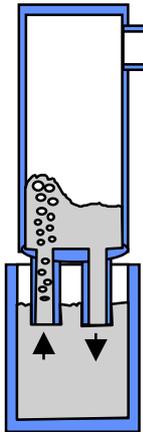


UFF- REFINO DOS AÇOS- 2ª Verificação Julho 2003
SOLUÇÃO

1. O processamento em RH envolve a circulação do metal líquido entre a panela e o vaso. Para prever a evolução do teor de carbono da corrida, formula-se dois balanços de massa de carbono, um para a panela e outro para o vaso. Supondo que:



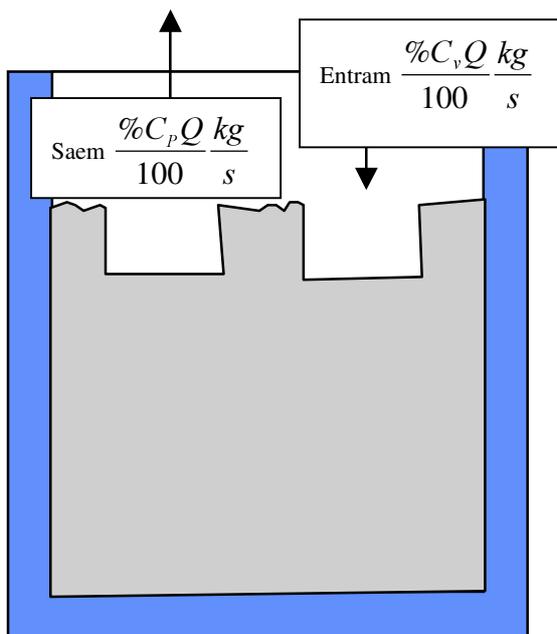
a descarbonuração só ocorre no vaso e é controlada pelo transporte de carbono no metal,

- a panela é perfeitamente misturada,
- a taxa de circulação de metal é Q (toneladas/s)
- O peso de aço na panela e no vaso são conhecidos
- A área interfacial metal/ gás, no vaso é conhecida,
- O coeficiente de transporte de massa do C no ferro líquido é dado,
- A pressão de CO no vaso e o teor de oxigênio no aço são conhecidos,

Formule os dois balanços de massa sob a forma de equações diferenciais simultâneas em função do teor de carbono do vaso e da panela. Explique todas as etapas de sua formulação e faça uma lista de todas as variáveis de suas equações e escreva, ao lado, seu significado.

Balanco de massa de carbono no vaso:

Se o teor de carbono na panela é $\%C_p$ e o teor de carbono no vaso é $\%C_v$ e a taxa de circulação é Q (kg/s), pode-se calcular a entrada em saída de carbono, em kg/s, na panela.



O efeito da diferença entre o carbono que entra e o carbono que sai, será alterar a quantidade de carbono na panela. A quantidade de carbono na panela é medida como:

$$\frac{\%C_p W_p}{100} \text{ kg}$$

Como os teores de C variam ao longo do tempo, é preciso expressar o balanço de massa em um intervalo de tempo dt , em que podemos assumir que as variações são pequenas.

Assim:

$$\frac{\%C_v Q}{100} dt(\text{kgC}) - \frac{\%C_p Q}{100} dt(\text{kgC}) = d\left(\frac{\%C_p W_p}{100}\right) (\text{kgC})$$

Assumimos que o efeito sobre o peso do aço na panela pode ser desprezado e, portanto:

$$\frac{\%C_v Q}{100} dt(\text{kgC}) - \frac{\%C_p Q}{100} dt(\text{kgC}) = \frac{d(\%C_p) W_p}{100} (\text{kgC})$$

Observe que a variação de carbono na panela poderia ser expressa também como a quantidade de C na panela no fim do intervalo de tempo dt , menos a quantidade no início do intervalo dt . Isto é:

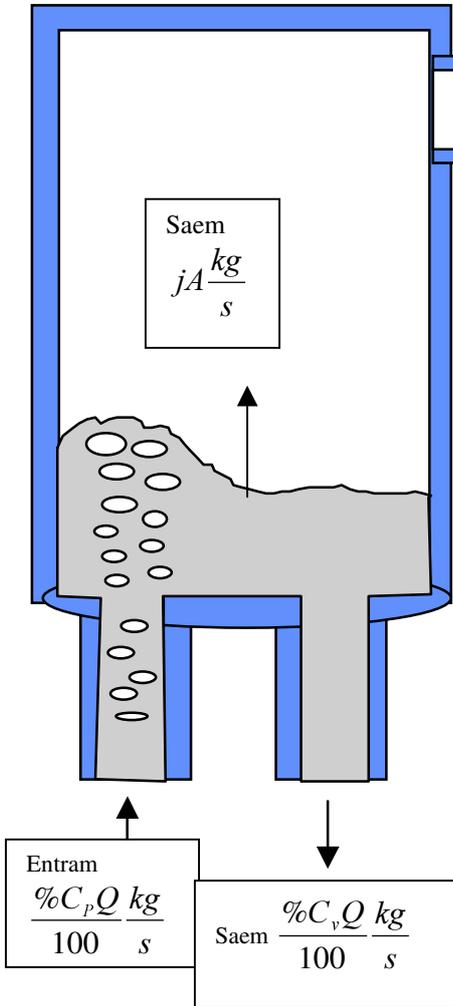
$$\frac{\%C_v Q}{100} dt(\text{kgC}) - \frac{\%C_p Q}{100} dt(\text{kgC}) = \frac{\%C_p(t+dt) W_p}{100} (\text{kgC}) - \frac{\%C_p(t) W_p}{100} (\text{kgC})$$

UFF- REFINO DOS AÇOS- 2ª Verificação Julho 2003
SOLUÇÃO

Naturalmente, $\%C_p(t + dt) - \%C_p(t) = d(\%C_p)$

Balanco de Massa no Vaso

Além do termo de circulação, o balanço de massa de C no vaso (nesta simplificação) temos um fluxo de carbono (j) que representa a descarburização.



O fluxo é dado por: $j = k_c(\%C_v - \%C_{eq}) \frac{kg}{m^2 s}$

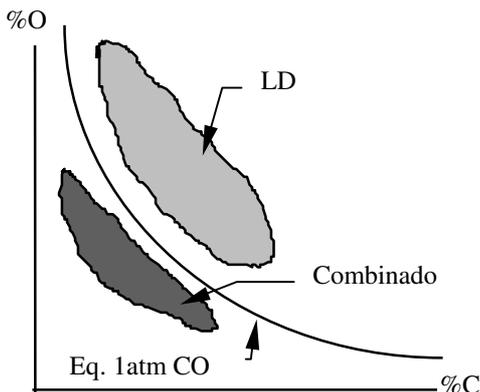
O teor de C de equilíbrio com o gás pode ser calculado se a pressão de CO no interior do vaso e o teor d oxigênio na interface forem conhecidos.

Para simplificar o problema, assumimos que o teor de oxigênio no vaso é alto e constante ao longo de todo o processo, de modo que o carbono controle o processo e o $\%C_{eq}$ seja constante. A restrição de que o teor de oxigênio seja constante não é realista e pode ser facilmente eliminada quando se adota uma solução numérica, desde que se faça um balanço de massa do oxigênio, também. Por outro lado, todo RH opera com excesso de oxigênio em solução, para que o transporte de oxigênio não se torne uma barreira à descarburização.

$$\frac{\%C_p Q}{100} dt (kgC) - \frac{\%C_v Q}{100} dt (kgC) - jA(\%C_v - \%C_{eq}) dt =$$

$$= d\left(\frac{\%C_v W_v}{100}\right) (kgC)$$

2. Uma aciaria empregando conversor LD obtém um teor de 25% de FeO no fim do sopro do aço grau ACS, que tem 0,05% de C. Em outra aciaria, utilizando sopro misto, o mesmo aço é produzido com um teor de FeO final mais baixo (com o mesmo %C fim de sopro). a) Você esperaria diferenças na desfosforação nos dois casos? Porque? b) Considerando que os dois aços são acalmados para atingir 0,03% Al final, qual dos dois deve consumir mais alumínio? Explique porque?



Para um mesmo teor de carbono no fim de sopro, o conversor LD terá mais oxigênio dissolvido e um maior teor de FeO na escória do que no conversor de sopro combinado. Isto se deve ao maior desequilíbrio metal-escória no conversor LD. Este desequilíbrio é reduzido com a agitação causada pelo sopro por baixo. Além disto, o sopro por baixo favorece a nucleação de CO no seio do banho, abaixando o produto $\%C\%O$ no fim de sopro.

UFF- REFINO DOS AÇOS- 2ª Verificação Julho 2003
SOLUÇÃO

Assim, o conversor LD deve ter melhores resultados de desfosforação e deve consumir mais Al para um mesmo Al final desejado. (há mais oxigênio a ser removido de solução do banho na desoxidação).

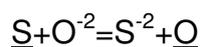
2) alternativa). Medidas experimentais indicaram que uma emulsão metal-escória-gás se forma durante a etapa de maior descarburização do conversor LD. 2a.1) Explique como se forma a emulsão 2a.2) Explique qual o efeito do padrão de sopro sobre a formação da emulsão. 2a.3) Apresente %C versus %O no fim de sopro no LD e no sopro combinado e explique as diferenças, comparando com o equilíbrio com $P_{CO}=1$ atm.

O sopro de oxigênio, com alta energia, causa a separação de gotas de metal, que são projetadas para cima. Se existir uma escória líquida, as gotas são “capturadas” por esta escória. Se a escória tiver alto teor de FeO e as gotas teor de C considerável, ao entrarem em contato, com alta relação área/ volume, inicia-se a formação de CO. Assim, em torno da gota, dentro da escória, se forma uma bolha de CO. Estas três fases formam a emulsão. Após a descarburização da gota, a bolha se separa, deixando a emulsão, e a gota cai de volta ao banho.

Lança alta e sopro de menor vazão, no início da corrida, favorecem a rápida formação de FeO, importante para fluidificar a CaO e formar, rapidamente, uma escória líquida e fluida.

Veja a figura anterior. Como não é fácil nuclear CO no interior do banho (toda a descarburização se passa na emulsão e na base do jato) há um desequilíbrio aparente com a pressão de 1 atm de CO. O equilíbrio fica próximo de 1,5 atm de CO, correspondendo às barreiras de nucleação (pressão “ferrostática”, curvatura da bolha).

3. Explique, justificando, quais fatores termodinâmicos podem favorecer a de-S em meio redutor. Suponha que a de-S ocorre na interface metal-escória. Descreva **todas** as etapas que influenciam na cinética da de-S e como é possível favorecê-la, sob o ponto de vista cinético.



A de-S pode ser favorecida pelo aumento da atividade dos reagentes ou pela diminuição da atividade dos produtos.

Reagentes: aumento do coeficiente de atividade do S, por exemplo através da presença de C em solução, que interage com o S, aumentando sua atividade. Aumento da atividade do íon \underline{O}^{-2} , através do uso de escória de alta basicidade.

Produtos: diminuição da atividade do \underline{O} , através da desoxidação do aço. Diminuição da atividade do íon \underline{S}^{-2} através da seleção de escória com alta solubilidade para este íon.

“Microcinética”

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

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

Reação química: em geral mais rápida do que o transporte.

“Macrocinética”:

UFF- REFINO DOS AÇOS- 2ª Verificação Julho 2003
SOLUÇÃO

Aumento da área de interface metal-escória, diminuição da relação entre as massas de metal e escória.

A agitação normalmente age sobre os transportes.

3) alternativa) o mesmo que a questão 3, para a desfosforação em meio oxidante.



A análise é equivalente. Além disto, neste caso, como há oxidação, o efeito da temperatura é contrario a de-P.

4. . Sulfetos de ferro são indesejáveis no aço, devido a seu baixo ponto de fusão. Para evitar sua formação, adiciona-se ao aço, normalmente, manganês, numa relação Mn/S mínima de 12/1. A precipitação dos sulfetos ocorre durante a solidificação e no estado sólido. a) Supondo que os sulfetos de ferro e de manganês sejam insolúveis entre sí, apresente um modo de prever qual dos sulfetos (FeS ou MnS) irá se formar num aço, a 1000°C, conhecida sua composição química. Assuma que o Mn forma uma solução ideal no aço (isto é $\gamma_{\text{Mn}}=1$).



Termodinamicamente, Mn e Fe competem pelo S.

Logo, a melhor maneira de analisar o equilíbrio é eliminar o S do processo, calculando:



Assim, podemos calcular:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{\text{FeS}}^2 a_{\text{Mn}}^2}{a_{\text{Fe}}^2 a_{\text{MnS}}^2} \right)$$

Mas, as atividades podem ser estimadas ou calculadas:

Como os sulfetos são imiscíveis, ocorrem puros: $a_{\text{MnS}} = a_{\text{FeS}} = 1$

(esta premissa não é realista, em geral, somente quando se está em condições muito favoráveis a formação de um dos dois sulfetos. Em geral haveria mistura, para os valores intermediários.

O ferro pode ser aproximado por Fe puro: $a_{\text{Fe}} = 1$

A atividade do Mn pode ser calculada pela aproximação da Lei de Henry:

$$a_{\text{Mn}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{100 M_{\text{Mn}}} \gamma_{\text{Mn}}^0 \% \text{Mn} = \frac{56}{100 \times 55} \times 1 \times \% \text{Mn}$$

Assim, conhecido o teor de Mn do aço, pode-se calcular:

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2RT \ln \left(\frac{56}{5500} \% \text{Mn} \right)$$

Se o valor da variação de energia livre assim calculada for negativo, significa que ocorrerá FeS. Se a variação da energia livre for positiva, a reação inversa é viável, e há formação de MnS.

UFF- REFINO DOS AÇOS- 2ª Verificação Julho 2003
SOLUÇÃO

5. Se as seguintes etapas devem ser realizadas em uma aciaria, explique qual seqüência você recomendaria, justificando sua decisão. a) lingotamento, b) fusão, c) desulfuração, d) oxidação, e) desfosforação, f) desoxidação.

Em geral, inicia-se o processo pela fusão (em forno a arco, FEA; no conversor, a sucata funde ao longo de boa parte do sopro) e pela oxidação (a oxidação no FEA ajuda muito a acelerar o processo e no conversor “é” o processo).

A desfosforação, em geral, é realizada em meio oxidante. Este é o melhor momento para fazê-lo.

Freqüentemente, os fornos e conversores são vazados neste ponto.

Se prosseguirmos no FEA, teríamos de desoxidar o aço (remover a escória antes, para evitar a reversão do P) e então desulfurar, pois a de-S, em geral, é feita em condições redutoras.

Se vazarmos o aço oxidado, deixamos a escória, tanto quanto possível, no FEA ou no conversor, desoxidamos o aço durante o vazamento e fazemos a de-S no forno panela.

Acertada a composição, resta lingotar.

6 (questão bônus, valor 0,6). Uma escória é colocada em contacto com tijolos de Al_2O_3 pura, durante tempo suficiente para atingir o equilíbrio. Mediu-se $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (fração molar) e obteve-se 0.3. Qual a atividade da Al_2O_3 nesta escória? Porque?

Se há equilíbrio, o potencial químico da alumina é o mesmo em todo o sistema. Logo, sua atividade, também. Se há alumina pura, a atividade da alumina é 1.