

1a Verificação Refino dos Aços I – EEIMVR-UFF, Setembro de 2011 Prova A

1. Calcule o valor de  $\gamma_{Si}^0$  no ferro, a 1680 °C, com os dados fornecidos na prova.

Vimos em aula que o  $\Delta G_i^{1\%}$  e o  $\gamma_i^0$  estão relacionados através de  $\Delta G_i^{1\%} = RT \ln \frac{0,5585\gamma_i^0}{M_i}$

Logo, observando a tabela abaixo, vemos que  $\Delta G_{Si}^{1\%} = -131500 - 17,24T (J)$

A 1700°C=1973K podemos calcular

$$\Delta G_{Al}^{1\%} = -131500 - 17,24T = -131500 - 17,24 \times (1680 + 273) = -165170$$

$$\text{Assim, } \Delta G_{Si}^{1\%} = RT \ln \frac{0,5585\gamma_{Si}^0}{M_{Si}} = -165170 \quad \gamma_{Si}^0 = e^{\frac{-165170}{8,314 \times 1953}} \times \frac{28}{0,5585} \cong 0,0019$$

2. Qual a atividade do carbono em um ferro gusa contendo 0,4%Si, 0,05%P e saturado em grafita, a 1450°C? Justifique.

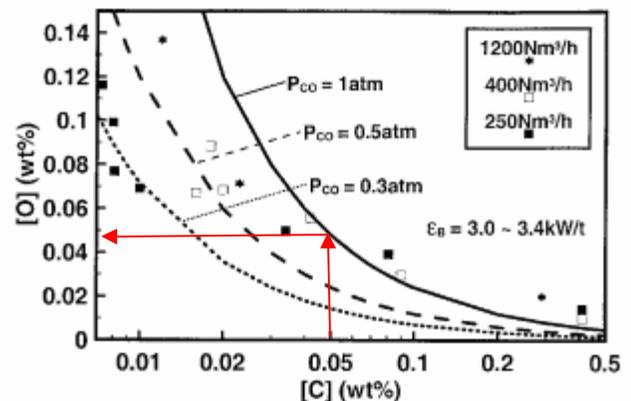
Quando uma fase está saturada em um constituinte (elemento ou substância) está em equilíbrio com este constituinte ou substância puro. Logo tem o mesmo potencial químico do constituinte que o constituinte puro. Logo tem a atividade igual a unidade para este constituinte, independente de qualquer outra informação

3. Aço é vazado de um conversor com 0.05%C e em um equilíbrio  $C \times O$  aparente descrito na figura com  $P_{CO}=1\text{atm}$ . Além de 100t de aço, passam para a panela 1t de escória contendo 27%FeO. Calcule quanto alumínio deve ser adicionado supondo que o aço está a 1600 °C, que o produto de desoxidação é  $Al_2O_3$  pura e que todo o FeO da escória é reduzido e que o equilíbrio da desoxidação é atingido, e que o produto final deve ter 5ppm de O em solução?

A única diferença para o exemplo feito em sala é que além de desoxidar o aço vamos reduzir o FeO da escória completamente, o que consumirá alumínio, também.

Se o aço é vazado com  $\%C=0,05\%$  podemos obter o oxigênio da figura como aproximadamente 0,048. Queremos atingir 5 ppm (0,0005%) final. Como no exercício em sala, precisamos calcular:

a) Alumínio gasto na formação de  $Al_2O_3$  com o oxigênio do aço (estequiometria)



$$\Delta \%O = 0,048 - 0,0005 = 0,0475\%$$

$$\frac{\Delta \%O}{\Delta \%Al} = \frac{3 \times 16}{2 \times 27} = \frac{48}{54} = \frac{0,0475\%}{\Delta \%Al} \quad \Delta \%Al = \frac{54 \times 0,0475\%}{48} = 0,0554\%$$

b) Alumínio que fica em solução. Precisamos calcular o equilíbrio da alumina com Al e O no aço:

Coef	Reação	$\Delta H_{298}^0$ (J)	$\Delta S_{298}^0$ (J)
1x	$2Al + 3/2 O_2 = Al_2O_3$	-1683200	-325,6
-2x	$Al = \underline{Al}$	-63178	27,91

-3x	$1/2O_2=O$	-115750	4,63
	$2Al + 3O = Al_2O_3$	-1209594	-395,31

Logo o  $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -1209594 + 395,31 \times T = -1209594 + 395,31 \times 1873 = -469178$   
 E, no equilíbrio:

$$\Delta G = 0 = \Delta G_{298}^0 + RT \ln \frac{a_{Al_2O_3}}{\%Al^2 \%O^3} = -469178 + 8,314 \times 1873 \ln \frac{a_{Al_2O_3}}{\%Al^2 \%O^3}$$

$$\%Al^2 \%O^3 = 8,22199 \times 10^{-14}$$

Para um teor de oxigênio em solução de  $\%O=0,0005\%$ , o teor de Al em solução será, portanto:

$$\%Al = \left( \frac{8,22199 \times 10^{-14}}{0,0005^3} \right)^{1/2} = 0,026\%$$

Assim, sem considerar a escória, precisamos adicionar  $0,0554\% + 0,026\% = 0,08\%$ . Em 100t de aço isto representa 80 kg (800g/t de aço).

c) Para reduzir todo o FeO da escória precisamos determinar quanto FeO temos.

$$\text{Em 1t de escória teremos } 1000 \times \frac{27}{100} = 270kg \text{ FeO } \text{ ou } \frac{270}{(55,85 + 16)} \times 16kg \text{ O} = 60,12kg \text{ O}$$

Como no item (a) acima, precisamos determinar quanto alumínio será gasto estequiometricamente  $\Delta O = 60,12kg$

$$\frac{\Delta \%O}{\Delta \%Al} = \frac{3 \times 16}{2 \times 27} = \frac{48}{54} = \frac{60,12}{\Delta Al} \quad \Delta Al = \frac{54 \times 60,12}{48} = 67,6kg \text{ Al}$$

Assim, o alumínio total a adicionar será  $80 + 67,5 = 147 \text{ kg de Al}$ .

Observa-se que é muito importante evitar a passagem de escória oxidada para a panela e que, se desejarmos reduzir todo o FeO da escória passante com Al, o gasto de Al é muito elevado.

4. Um aço inoxidável é produzido sob uma pressão de CO de 0,01atm. A temperatura de operação é 1700 °C. O aço deve ter 17%Cr. Deseja-se saber se, com a escória saturada em óxido de cromo, será possível descarburar até 0,06%. Porque?

Neste caso, o cálculo a realizar seria:

Coef	Reação	$\Delta H_{298}^0$ (J)	$\Delta S_{298}^0$ (J)
3x	$C + 1/2 O_2 = CO$	-114400	85,8
-1x	$2Cr + 3/2O_2 = Cr_2O_3$	-1110300	-247,3
-3x	$C=C$	22594	42,26
2 x	$Cr=Cr$	19246	46,86
	$3C + Cr_2O_3 = 3CO + 2Cr$	738810	469,84

Logo o  $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -188184$

Podemos calcular o equilíbrio para as condições do problema

$$\Delta G = 0 = -188184 + RT \ln \frac{P_{CO}^3 \underline{\%Cr}^2}{a_{Cr_2O_3} \underline{\%C}^3}$$

$$\Delta G = 0 = -188184 + 8,314 \times 1973 \ln \frac{0,01^2 \times \underline{\%Cr}^2}{1 \times \underline{\%C}^3}$$

$$\frac{\underline{\%Cr}^2}{\underline{\%C}^3} = \frac{1}{0,01^3} e^{\frac{188184}{8,314 \times 1973}} = \frac{96008}{0,01^2} = 9,6 \times 10^8$$

Como a relação desejada para 17%Cr, o teor de carbono em equilíbrio é 0,0067%, não há dificuldade em produzir o aço desejado.

5. Supondo que a entalpia do ferro líquido seja aproximadamente igual a  $H(T) - H_{298} = 0,1969T - 46,3 \text{ kcal/kg}$  e que a 1t de aço muito oxidado, a 1650 °C é adicionado 0,15% de silício que se converte completamente em sílica, estime o aumento de temperatura do banho considerando que, para a sílica  $H(T) - H_{298} = 0,32T - 23,9 \text{ kcal/kgSiO}_2$  e  $\Delta H_{298}^f = -3596,2 \text{ kcal/kgSiO}_2$  estime o efeito sobre a temperatura do aço, supondo que não há perdas e que o calor de mistura do silício, oxigênio e ferro, podem ser desprezados e que o silício inicial estava a T ambiente e a entalpia do oxigênio do aço pode ser aproximada pela do Ferro.

Nas condições descritas, a conservação de energia (1ª Lei) pode ser expressa por  $H_i = H_f$ .

Em primeiro lugar é preciso fazer um balanço de massa:

Ferro

Ferro no aço inicial = Ferro no aço final  $\cong 1000 \text{ kg}$

Silício

Silício no "chão da aciaria" = silício convertido em sílica

Oxigênio

Oxigênio no aço = oxigênio na sílica (mesmo que sobre oxigênio no aço, o resultado do balanço não se altera)

Silício no "chão da aciaria" a ser adicionado =  $0,15\% \times \frac{1000 \text{ kg aço}}{100} = 1,5 \text{ kg Si}$  = silício convertido em sílica

Quantidade de sílica formada calculada pela estequiometria de  $\text{SiO}_2$   $\frac{1,5 \text{ kg Si}}{28} \times (28 + 32) = 3,2 \text{ kg SiO}_2$

Conhecidas as massas, fazemos o balanço de energia:

$$H_i = H_{Aço}^{1873} + H_{Si}^{298}$$

$$H_{Aço}^{1873} = 1000 \times (0,1969 \times (1650 + 273) - 46,3) \text{ kcal}$$

$$H_{Si}^{298} = 0$$

$$H_i = 332338,7$$

$$H_f = 332338.7 = H_{Aço}^T + H_{SiO_2}^T$$

$$H_{Aço}^{1873} = 1000 \times (0,1969 \times T - 46,3) \text{ kcal}$$

$$H_{SiO_2}^{298} = 3,2 \times (0,32T - 23,9 - 3596,2) \text{ kcal}$$

$$332338.7 = 196,9 \times T + 1.024 \times T - 46300 - 76,48 - 11507.84$$

$$390223 = 197,924T$$

$$T = 1971K = 1698C$$

Element i	$\gamma_i^o$	$\Delta G_s, \text{ Jmol}^{-1}$
Al(l)	0.029	-63,178 - 27.91T
C(gr)	0.57	22,594 - 42.26T
Co(l)	1.07	1,004 - 38.74T
Cr(s)	1.14	19,246 - 46.86T
Cu(l)	8.60	33,472 - 39.37T
$\frac{1}{2}H_2(g)$	-	36,377 + 30.19T
Mg(g)	-	-78,690 + 70.80T
Mn(l)	1.30	4,084 - 38.16T
$\frac{1}{2}N_2(g)$	-	3,599 + 23.74T
Ni(l)	0.66	-20,920 - 31.05T
$\frac{1}{2}O_2(g)$	-	-115,750 - 4.63T
$\frac{1}{2}P_2(g)$	-	-122,173 - 19.25T
$\frac{1}{2}S_2(g)$	-	-135,060 + 23.43T
Si(l)	0.0013	-131,500 - 17.24T
Ti(s)	0.038	-31,129 - 44.98T
V(s)	0.10	-20,710 - 45.61T
W(s)	1.20	31,380 - 63.60T
Zr(s)	0.043	-34,727 - 50.00T

#### Massas Atômicas

O=16

Al=27

Si=28

Fe=55,85

C=12

Ca=40

Mg=24,3

Cr=52

	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$			Temp. Range °C
	$-\Delta H^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	$-\Delta S^\circ$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta G^\circ$ ±kJ	
<Al> = {Al}	-10.8	11.5	0.2	660m
2{Al} + 3/2(O <sub>2</sub> ) = <Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	1683.2	325.6	8	660–1700
{Al} + 1/2(N <sub>2</sub> ) = <AlN>	328.3	115.5	4	660–1700
<C> + 2(H <sub>2</sub> ) = (CH <sub>4</sub> )	91.0	110.7	2	25–2000
<C> + 1/2(O <sub>2</sub> ) = (CO)	114.4	-85.8	2	25–2000
<C> + (O <sub>2</sub> ) = (CO <sub>2</sub> )	395.3	-0.5	2	25–2000
<Ca> = {Ca}	-8.5	7.7	0.5	842m
{Ca} = (Ca)	153.6	87.4	0.5	842–1500b
{Ca} + 1/2(O <sub>2</sub> ) = <CaO>	900.3	275.1	6	842–1500b
{Ca} + 1/2(S <sub>2</sub> ) = <CaS>	548.1	103.8	4	842–1500b
<CaO> + <Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > = <CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> >	19.1	- 17.2	8	25–1605m
<CaO> + (CO <sub>2</sub> ) = <CaCO <sub>3</sub> >	161.3	137.2	4	25–880d
2<CaO> + <SiO <sub>2</sub> > = <Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> >	118.8	- 11.3	10	25–1700
<CaO> + <SiO <sub>2</sub> > = <CaSiO <sub>3</sub> >	92.5	2.5	12	25–1540m
<Cr> = {Cr}	-16.9	7.9	-	1857m
2<Cr> + 3/2(O <sub>2</sub> ) = <Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	1110.3	247.3	2	900–1650
<Fe> = {Fe}	-13.8	7.6	1	1537m
0.947<Fe> + 1/2(O <sub>2</sub> ) = <Fe <sub>0.947</sub> O>	263.7	64.3	4	25–1371m
{Fe} + 1/2(O <sub>2</sub> ) = (FeO)	225.5	41.3	4	1537–1700
<Mn> = {Mn}	-14.6	9.6	1	1244m
<Mn> + 1/2(O <sub>2</sub> ) = <MnO>	391.9	78.3	4	25–1244m
{Mn} + 1/2(O <sub>2</sub> ) = <MnO>	406.5	87.9	4	1244–1700
{Mn} + 1/2(O <sub>2</sub> ) = {MnO}**	352.2	61.5	4	1500–1700
<Si> = {Si}	-49.3	30.0	2	1412m
{Si} + 1/2(O <sub>2</sub> ) = (SiO)	154.7	-52.5	12	1412–1700
<Si> + (O <sub>2</sub> ) = <SiO <sub>2</sub> >	902.3	172.9	12	400–1412m
{Si} + (O <sub>2</sub> ) = <SiO <sub>2</sub> >	952.5	202.8	12	1412–1723m