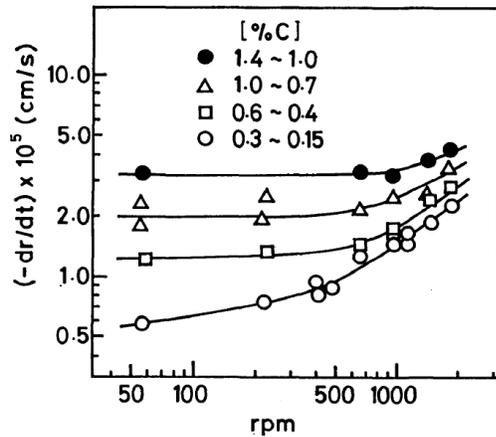


EEIMVR-UFF REFINO DOS AÇOS I Outubro 2009 – Primeira Verificação



1) Mohri (1987) cita os dados de dissolução de um cilindro de Cr_2O_3 , rodando imerso em um banho isotérmico Fe-C, mostrados na figura ao lado. Esta reação é fundamental no processo AOD e no processo VOD de produção de aço inox. Suponha que a redução do Cr_2O_3 pode ser descrita como: $Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO$ [1] ou $Cr_2O_3 = 2Cr + 3O$ [2]. (a) Quais as etapas que podem influenciar a cinética da reação na interface entre o cilindro de Cr_2O_3 e o banho? (b) Faça um desenho esquemático da interface e indique cada uma das etapas.

(c) Mostre em gráficos os equilíbrios termodinâmicos referentes às reações aplicáveis e em que regiões a composição do sistema deve estar para que o Cr_2O_3 dissolva no banho.

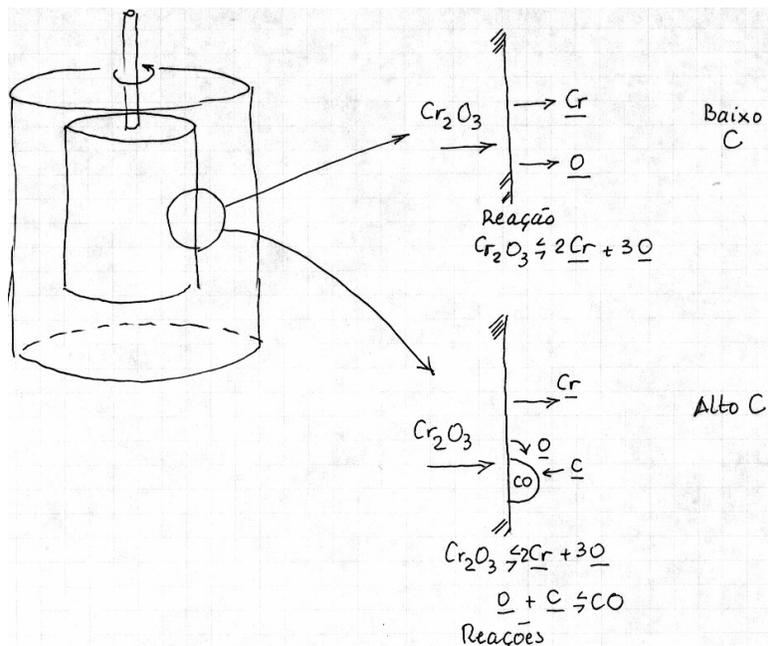
(d) Mohri comenta que, quando o teor de carbono do banho é baixo (0.3-0.15%) não houve evolução de bolhas na interface. Nos demais casos, houve evolução de bolhas. Qual a principal diferença no efeito da rotação sobre a cinética do processo quando há ou não evolução de bolhas?

Em processos envolvendo reações que ocorrem nas interfaces, as etapas que podem influenciar a cinética do processo são, principalmente:

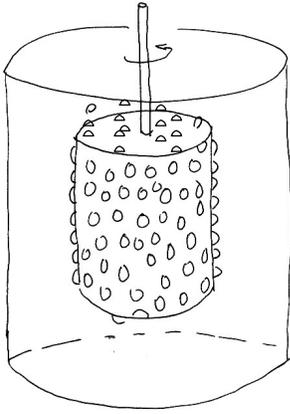
- a) transporte dos reagentes até a interface
- b) reação química na interface (normalmente não limitante nas temperaturas de aciaria)
- c) transporte dos produtos da interface

Nos dois casos considerados, as etapas são, como mostrado nas figuras:

- a) O transporte da Cr_2O_3 . No caso, esta etapa é irrelevante, pois o sólido é composto apenas por este óxido, logo não haverá, nunca, limitação de transporte deste óxido até a interface metal- cilindro de refratário.
- b) Há duas reações importantes: o óxido de cromo precisa se dissolver, conforme a reação $Cr_2O_3 = 2Cr + 3O$ com o oxigênio e o cromo se dissolvendo no aço e, caso exista carbono suficiente em solução, ocorrerá formação de CO através da reação entre este carbono e o oxigênio, através de $O + C = CO$. O autor informa que, a partir de um certo teor de carbono, ocorre a formação de bolhas na interface, logo é possível dizer que a nucleação do CO ocorrerá nas irregularidades da superfície do refratário. As etapas, então, estão mostradas na Figura.



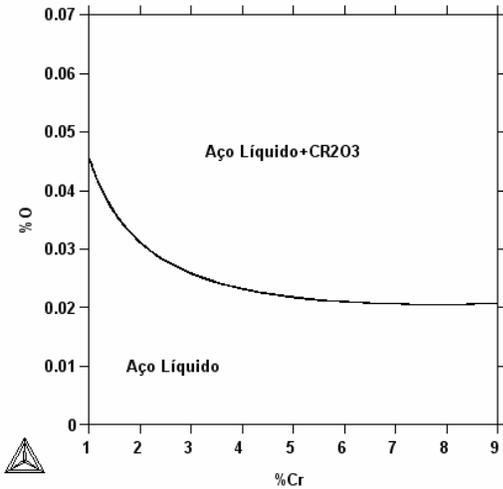
EEIMVR-UFF REFINO DOS AÇOS I Outubro 2009 – Primeira Verificação



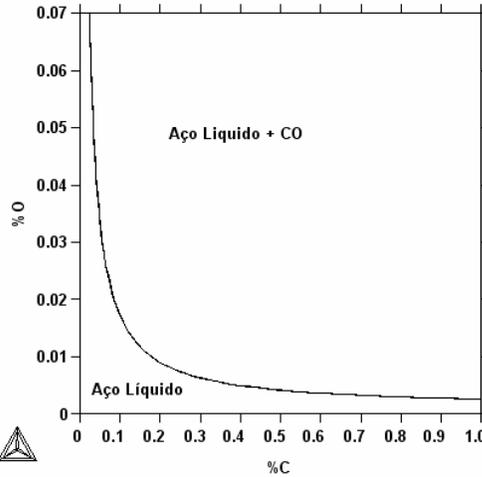
Acima: as duas reações e as etapas de transporte. No caso de baixo C, quando não ocorre formação de CO, a reação é a [2].
No caso abaixo, o oxigênio dissolvido do refratário é transportado até uma interface metal-gás para reagir com o carbono, na segunda reação.

A esquerda: A evolução de bolhas agita a interface metal refratário.

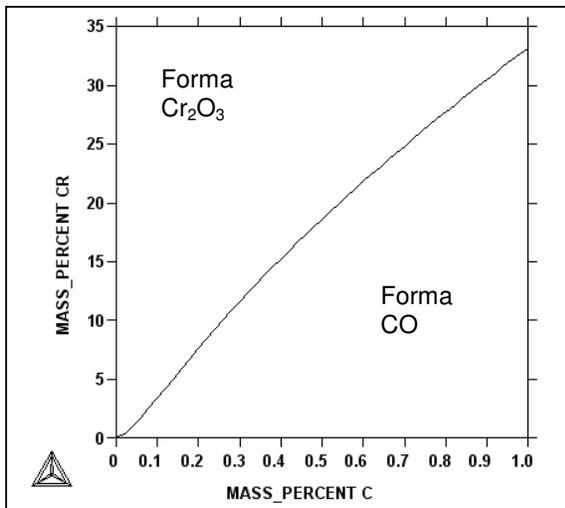
c) Para que ocorra a dissolução do óxido de cromo, é necessário que a reação [2] possa acontecer. Calculando o equilíbrio da reação [2], obtém-se uma hipérbole, como apresentado na Figura abaixo.



Equilíbrio $Cr_2O_3 = 2Cr + 3O$ a $1600\text{ }^\circ C$.
Composições abaixo da hipérbole levam a dissolução do Cr_2O_3 em busca da linha de equilíbrio.



Equilíbrio $CrO = C + O$ a $1600\text{ }^\circ C$. Composições acima da hipérbole levam a formação de CO, em busca da linha de equilíbrio. Bolhas podem requerer uma sobrepessão para nuclear.



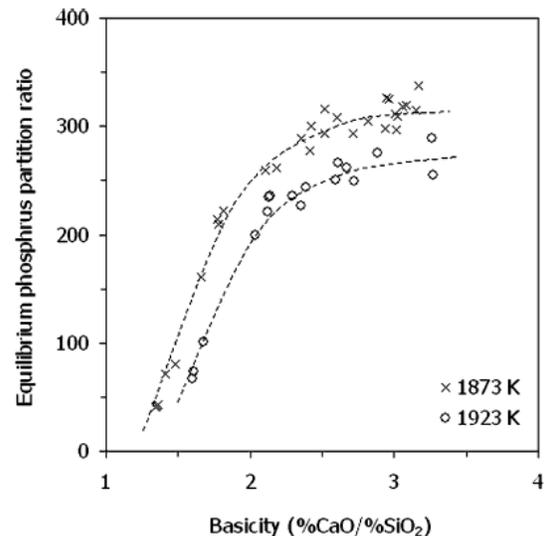
Equilíbrio combinado $Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO$.
Estão indicadas as regiões onde o óxido de cromo é mais estável e onde o CO é mais estável.

Só pode ocorrer formação de bolhas na condição "abaixo" da linha de equilíbrio.

A apresentação equilíbrio combinado elimina a informação sobre o teor de oxigênio dissolvido no banho, importante neste problema.

- d) Da análise dos itens (a) e (b) e das figuras que representam a interface, é evidente que o transporte no metal controla o processo de dissolução (já que não pode ser controlado pelo processo de transporte no sólido nem deve ser controlado pela cinética da reação). Normalmente, quando um processo é controlado por transporte no metal, a cinética de transporte é acelerada pela rotação. Isto é o que se observa no caso dos aços de baixo carbono, em que não houve borbulhamento na interface. A velocidade de rotação afeta bastante a taxa de dissolução.
- No caso das amostras em que houve borbulhamento, a velocidade de rotação não afeta a cinética até atingir valores muito elevados. Além disto, nesta etapa em que a rotação não afeta a cinética, observa-se que o teor de carbono do banho afeta a cinética, acelerando a dissolução.
- A explicação deve estar associada ao fato do borbulhamento, na interface, promover uma aceleração do transporte muito mais significativa do que a rotação, para baixas rotações. Assim, quanto maior o carbono, maior o borbulhamento, mais acelerado o processo e mais rápido o refratário dissolve. Somente para velocidades de rotação muito elevadas o seu efeito supera o efeito do borbulhamento na aceleração do transporte no metal. Neste faixa, então, volta-se a observar um efeito da rotação sobre a cinética de dissolução.

2) Basu e Seetharaman (2007) estudaram a partição de fósforo em equilíbrio, entre aço e escória, em condições similares a conversor. Os teores de oxigênio no metal eram da ordem de 600-1000ppm e a partição medida como $(\%P_2O_5)/\%P$. (a) Nestas condições, a remoção do fósforo deve ser descrita por qual reação? (b) Quais os fatores termodinâmicos que influenciam na melhoria da desfosforação? Quais destes fatores são evidentes na figura ao lado? Explique porque a basicidade é importante nesta reação. (c) O que ocorreria com a partição do fósforo se diminuíssemos o teor de oxigênio dissolvido no ferro líquido?



- a) Os teores de oxigênio citados correspondem (inclusive como informado durante a prova) a valores de aços oxidados (similares aos teores típicos de vazamento em conversor). Neste caso, a desfosforação se passa em meio oxidante, com a formação do íon fosfato, na escória.

$2\text{P} + 5\text{O} + 3\text{O}^{-2} = 2\text{PO}_4^{-3}$ onde os íons estão dissolvidos na escória e os elementos sublinhados, no metal.

- b) O aumento da atividade dos reagentes favorece a desfosforação, assim como a diminuição da atividade dos produtos. Nesta reação, então:
o aumento do nível de oxidação do metal (atividade do $\underline{\text{O}}$)
o aumento da basicidade da escória (atividade do $\underline{\text{O}^{-2}}$)
e a diminuição da atividade do fosfato (ligada a capacidade de fosfato da escória) são fatores termodinâmicos que favorecem a de-P.

Além disto, o fósforo é OXIDADO na reação. Toda reação de oxidação é exotérmica. Logo esta reação é favorecida, também, pela redução da temperatura.

Na Figura, observa-se o efeito da basicidade que aumenta a partição do fósforo, isto é, favorece a desfosforação. Isto ocorre devido ao aumento da atividade do $\underline{\text{O}^{-2}}$.

EEIMVR-UFF REFINO DOS AÇOS I Outubro 2009 – Primeira Verificação

Observa-se também, o efeito da temperatura- a temperatura mais baixa, resulta em melhor desfosforação.

NOTA: É usual expressar-se o conteúdo de fósforo em escória como P_2O_5 . Entretanto, a análise que é feita determina o teor de P, que é então convertido, por estequiometria, em P_2O_5

3) Explique como seria possível fazer um modelo cinético supondo que o transporte de enxofre no metal controlasse a dessulfuração. (a) Qual a reação de de-S em meio redutor. (b) Como seria uma equação de fluxo de enxofre no metal. Explique cada termo. (c) Qual(is) os balanço(s) de massa que teriam de ser feitos para conseguirmos criar o modelo?

a) A reação de de-S em meio redutor é $\underline{S} + O^{2-} = S^{2-} + \underline{O}$. Os elementos sublinhados estão dissolvidos no aço e os íons estão na escória. Os reagentes, são, portanto, enxofre no metal e o íon O^{2-} , que precisam ser transportados até a interface. Os produtos são o oxigênio, que volta para o aço e o íon S^{2-} que deve ser transportado para dentro da escória.

b) Se o controle é pelo transporte do enxofre no metal, é possível escrever uma equação de fluxo:
 $j [\text{fluxo}] = k_s [\text{coef. trans. massa}] (\%S_m(t) - \%S_i(t))$

O fluxo, j, é dado em massa por área, por tempo.

O coeficiente de transporte de massa tem unidades compatíveis

$\%S_m$ é o teor de enxofre médio do aço, em um determinado momento.

$\%S_i$ é o teor de enxofre do aço, na interface, em determinado momento. Se o transporte de enxofre controla o processo, há equilíbrio na interface e este valor pode ser calculado em função dos dados termodinâmicos da escória e do teor de enxofre da escória naquele momento.

c) Neste caso, são necessários dois balanços de massa: um balanço da massa de enxofre no aço e um balanço da massa de enxofre na escória.

Os balanços podem ser formulados da seguinte maneira:

Balanço do enxofre no aço:

Massa de enxofre no aço no instante t	- Enxofre que sai do aço em dt	=Massa de enxofre no aço no instante t+dt
W. $\%S_m(t)/100$	-j.A.dt	=W. $\%S_m(t+dt)/100$

Balanço do enxofre na escória

Massa de enxofre na escória no instante t	+Enxofre que sai do aço em dt (e entra na escória no mesmo dt)	=Massa de enxofre na escória no instante t+dt
We. $\%(S)_e(t)/100$	+j.A.dt	=We. $\%(S)_e(t+dt)/100$

Além de estarem ligados pelo fato de que a quantidade que sai do aço é a quantidade que entra na escória, o valor de $\%S_i(t)$, no aço, pode ser calculado com base no valor de $\%(S)_e(t)$, através da constante de equilíbrio de desulfuração.

$$K = \frac{\%(S)_e(t) \cdot \%O}{\%S_i(t) \cdot a_{O^{2-}}}$$

Se não há desoxidação durante a desulfuração, um balanço de massa como o primeiro permite calcular o teor de oxigênio do aço pois a cada átomo de enxofre removido do aço, um átomo de oxigênio entra no aço. Se a desoxidação é realizada durante a de-S, pode-se considerar o teor de \underline{O} constante, o que ajuda.

4) Uma empresa desoxida seus aços usando o carbono, sob vácuo. A uma pressão de 1mmHg (suponha 100%CO), qual o teor de oxigênio em solução que pode ser obtido em um aço com 0,4% de C. Após visitar esta empresa, um competidor tentou realizar o mesmo processo em seus aços. Não conseguiu, entretanto,

EEIMVR-UFF REFINO DOS AÇOS I Outubro 2009 – Primeira Verificação

atingir os mesmos níveis de desoxidação. Nos dois casos, os aços tem 0,30% Si em solução. A usina competidora emprega refratários contendo sílica com uma atividade de 0,4. Qual o motivo provável do insucesso do competidor? Qual sua recomendação?

É preciso avaliar o equilíbrio carbono oxigênio (com CO) e o equilíbrio silício oxigênio (com sílica), para verificar o que ocorre.

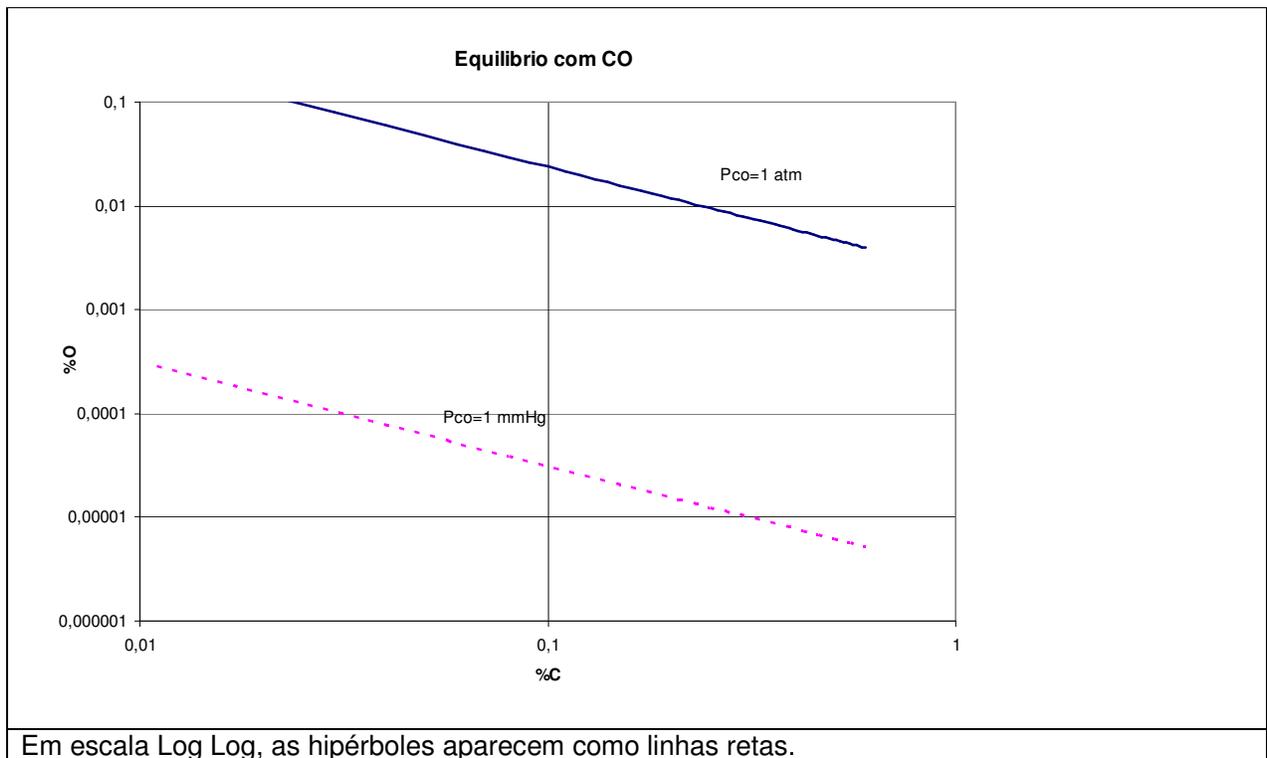


Para 1600 C.

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{CO}}{\%C\%O} \quad \frac{P_{CO}}{\%C\%O} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = 422,19$$

$$\%C\%O = 0,0024 * P_{CO}$$

A pressão de CO é, pela lei de Dalton, $P_{CO} = X_{CO} P_T = \frac{100}{100760} = 0,001316 atm$



Para 0,4% C, o teor de oxigênio em equilíbrio seria $8 \times 10^{-6} \%O$!! (Compare com o valor para 1 atm de CO, que é de 60ppm).



EEIMVR-UFF REFINO DOS AÇOS I Outubro 2009 – Primeira Verificação

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{SiO_2}}{\%Si\%O^2} \quad \frac{a_{SiO_2}}{\%Si\%O^2} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = 29031$$

$$\%Si\%O^2 = 3,44 \times 10^{-5} * a_{SiO_2}$$

Para o teor de Silício de 0,3% e a atividade de sílica de 0,4, o teor de oxigênio em equilíbrio é de 68ppm (0,0068%).

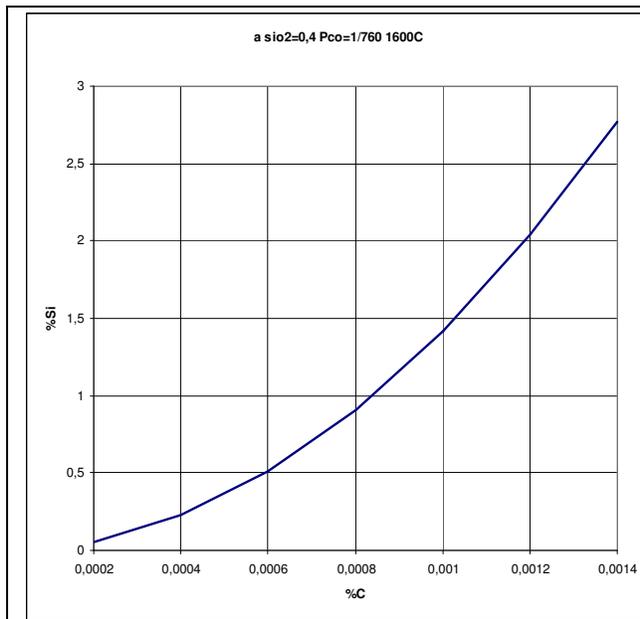
É evidente que, na presença de sílica com este teor de silício no aço, não será possível atingir teores inferiores a 68ppm, pois estes pontos estão na região de dissociação da sílica (abaixo da curva de equilíbrio.)

Também é possível avaliar o que ocorre se considerarmos apenas o equilíbrio entre $2C + SiO_2 (a=0,4) = Si + 2CO (P=1/760)$

1	Si + O ₂ = SiO ₂	-952500 + 202,8T (J)
-1	Si = <u>Si</u>	-131500 - 17,24T (J)
-2	C + 1/2 O ₂ = CO	-114400 - 85,8 T (J)
2	C = <u>C</u>	22594 - 42,26 T (J)
	<u>Si</u> + 2CO = SiO ₂ + 2 <u>C</u>	-547012+307,12 T (J)

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{SiO_2} \%C^2}{\%Si P_{CO}^2} \quad \frac{a_{SiO_2} \%C^2}{\%Si P_{CO}^2} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = 0,163253$$

$$\frac{0,4}{\%Si} \left(\frac{1}{760} \right)^2 = 0,163253 \quad \frac{\%C^2}{\%Si} = 0,163253 * \left(\frac{1}{760} \right)^2 \left(\frac{1}{0,4} \right)$$

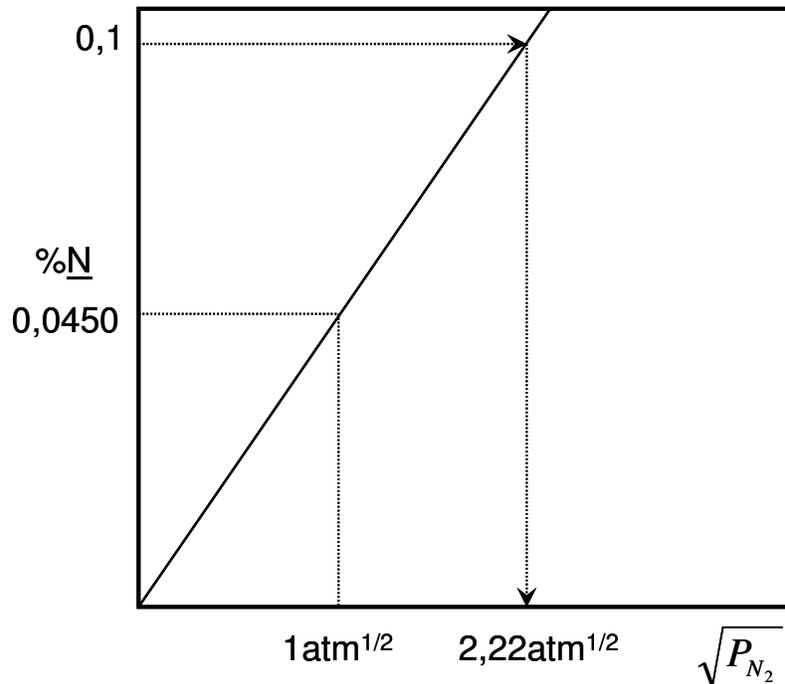


Teores de silício em equilíbrio com carbono para as condições do problema. Pontos abaixo da linha terão seu teor de silício aumentado pela dissolução de sílica. Observe que a região de interesse (C=0,4%) não pode ser plotada pois os valores calculados de teor de silício excedem dramaticamente os limites da Lei de Henry (solução diluída).

A presença de refratários contendo óxidos de baixa estabilidade inviabiliza a desoxidação eficaz pelo carbono, no segundo fabricante. Na prática, não é possível atingir os valores calculados em nenhuma panela refratária real. Valores da ordem de 1ppm ou um pouco abaixo são atingidos em fusão em cadinho de cobre refrigerado a água, sob vácuo (ex: VAR).

EEIMVR-UFF REFINO DOS AÇOS I Outubro 2009 – Primeira Verificação

5) Uma usina deseja produzir aços inoxidáveis duplex contendo 0,1% N. Observando os dados termodinâmicos, verificou que o nitrogênio segue a lei de Sievert. Para uma pressão total de 1 atm, a quantidade de nitrogênio dissolvida no ferro é 450ppm a 1600 °C. (a) Faça um gráfico da lei de Sievert para o nitrogênio no ferro. (b) A usina decidiu trabalhar em condições de pressão elevada para incorporar o nitrogênio. Qual a pressão de nitrogênio necessária para que se atinja, em equilíbrio, 0,1%N a esta temperatura?



A pressão necessária será:

$$\frac{0,1}{0,045} = \frac{\sqrt{P}}{1} = 2,222$$
$$P = 4,93 \text{ atm}$$