

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

1. Calcule o valor de γ_{Al}^0 no ferro, a 1700°C, com os dados fornecidos na prova.

Vimos em aula que o $\Delta G_i^{1\%}$ e o γ_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 $\Delta G_{Al}^{1\%} = -15000 - 5,7T(cal)$

A 1700°C=1973K podemos calcular $\Delta G_{Al}^{1\%} = -15000 - 5,7T(cal) = -15000 - 5,7 \times 1973 = -26246,1$

$$\text{Assim, } \Delta G_{Al}^{1\%} = RT \ln \frac{0,5585\gamma_{Al}^0}{M_{Al}} = -26246,1 \quad \gamma_{Al}^0 = e^{\frac{-26246,1}{1,987 \times 1973}} \times \frac{27}{0,5585} \cong 0,06$$

2. Qual a atividade do MgO em uma escória de conversor com basicidade 3, a 1680 °C, contendo 10% MgO e saturada neste óxido? 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. Em um conversor, no fim do sopro, o produto $\%C \times \%O = 28 \times 10^{-4}$. O aço é vazado a 1600 °C com 0,05% de C. O teor de FeO da escória é estimado pela fórmula de Turkdogan, $(\%FeO)\sqrt{\%C} = 2,6$. Além de 100t de aço, passam para a panela 2 t de escória contendo o FeO previsto pela fórmula de Turkdogan. 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 calcular o oxigênio contido no aço pela relação

apresentada no enunciado $\%C \times \%O = 28 \times 10^{-4}$. Assim, $\%O = \frac{28 \times 10^{-4}}{0,05} = 0,056$ será o oxigênio inicial da

desoxidação. 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)

$$\Delta \%O = 0,056 - 0,0005 = 0,0555\%$$

$$\frac{\Delta \%O}{\Delta \%Al} = \frac{3 \times 16}{2 \times 27} = \frac{48}{54} = \frac{0,0555\%}{\Delta \%Al} \quad \Delta \%Al = \frac{54 \times 0,0555\%}{48} = 0,063\%$$

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

Coef	Reação	ΔH_{298}^0 (J)	ΔS_{298}^0 (J)
1x	$2Al + 3/2 O_2 = Al_2O_3$	-1683200	-325,6
-2x	$Al = \underline{Al}$	-15000*4,19	5,7*4,19
-3x	$1/2 O_2 = \underline{O}$	-28000*4,19	0,69*4,19
	$2Al + 3O = Al_2O_3$	-1205540	-382.039

$$\text{Logo o } \Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -1205540 + 382 \times T = -1205540 + 382 \times 1873 = -489980$$

E, no equilíbrio:

$$\Delta G = 0 = \Delta G_{298}^0 + RT \ln \frac{a_{Al_2O_3}}{\%Al^2 \%O^3} = -489980 + 8,314 \times 1873 \ln \frac{a_{Al_2O_3}}{\%Al^2 \%O^3}$$

$$\%Al^2 \%O^3 = 2.16184 \times 10^{-14}$$

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

$$\%Al = \left(\frac{2.16184 \times 10^{-14}}{0,0005^3} \right)^{1/2} = 0.013\%$$

Assim, sem considerar a escória, precisamos adicionar $0,063\%+0,013\%=0,076\%$. Em 100t de aço isto representa 76 kg (760g/t de aço).

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

A formula de Turkdogan, do enunciado permite determinar a %FeO da escória:

$$\%FeO \sqrt{\%C} = 2,6 \quad \%FeO = \frac{2,6}{\sqrt{0,05}} = 11,6\% \quad (\text{Nota: esta fórmula não é boa para LD, o teor de FeO é subestimado}).$$

FeO é subestimado).

$$\text{Em 2t de escória teremos } 2000 \times \frac{11,6}{100} = 232kg \text{ FeO} \quad \text{ou} \quad \frac{232}{(55.85 + 16)} \times 16kg \text{ O} = 51,5kg \text{ O}$$

Como no item (a) acima, precisamos determinar quanto alumínio será gasto estequiometricamente

$$\Delta O = 51,5kg$$

$$\frac{\Delta \%O}{\Delta \%Al} = \frac{3 \times 16}{2 \times 27} = \frac{48}{54} = \frac{51,5}{\Delta Al} \quad \Delta Al = \frac{54 \times 51,5}{48} = 58kg \text{ Al}$$

Assim, o alumínio total a adicionar será $76+58=134$ 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 ao silício é produzido sob uma pressão de CO de 0,01atm. A temperatura de operação é 1700 °C. O aço deve ter 3% Si. Deseja-se saber se, com a escória saturada **em óxido de cromo**, será possível descarburar até 0,06%. Porque?

Esta questão está **anulada** pois o enunciado está errado. A escória deveria estar saturada **em óxido de SILÍCIO** para que o problema pudesse ser resolvido. Quem considerou este fato terá os pontos computados quem não considerou terá a nota calculada pelas demais questões, apenas.

Neste caso, o cálculo a realizar seria:

Coef	Reação	ΔH_{298}^0 (J)	ΔS_{298}^0 (J)
2x	$C + 1/2 O_2 = CO$	-114400	85,8
-1x	$Si + O_2 = SiO_2$	-952500	-202,8
-2x	$C=C$	$5400 \times 4,19$	$10,1 \times 4,19$
1 x	$Si=Si$	$-31500 \times 4,19$	$4,14 \times 4,19$
	$2C + SiO_2 = 2CO + Si$	546463	307.1086

$$\text{Logo o } \Delta G_{298}^{0'} = \Delta H_{298}^{0'} - T\Delta S_{298}^{0'} = -610963$$

Podemos calcular o ΔG para as condições do problema

$$\Delta G = \Delta G_{298}^{0'} + RT \ln \frac{P_{CO}^2 \%Si}{a_{SiO_2} \%C^2} = -59462.27 + 8,314 \times 1973 \ln \frac{0,01^2 \times 3}{1 \times 0,06^2} = -100223$$

Logo a reação não está em equilíbrio e tende a se deslocar no sentido de formar CO. Logo, é possível descarburar até 0.06%C com 3%Si.

Alternativamente, podemos calcular a constante de equilíbrio da reação:

$$\Delta G = 0 = \Delta G_{298}^{0'} + RT \ln \frac{P_{CO}^2 \%Si}{a_{SiO_2} \%C^2} = -59462.27 + 8,314 \times 1973 \ln \frac{0,01^2 \times \%Si}{1 \times \%C^2}$$

$$\frac{\%Si}{\%C^2} = \frac{1}{0,01^2} e^{\frac{59462.27}{8,314 \times 1973}} = \frac{37,5}{0,01^2} = 37,5 \times 10^4$$

Como a relação desejada é , 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 1600 °C é adicionado 0,1% de silício que se converte completamente em sílica, estime o aumento de temperatura do banho considerando que, para a sílica $H(T) - H_{298} = 0,32T - 23,9 \text{ kcal / kg SiO}_2$ e $\Delta H^f_{298} = -3596.2 \text{ kcal / kg SiO}_2$ 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 = $0,1\% \times \frac{1000 \text{ kg aço}}{100} = 1 \text{ kg Si}$ = silício convertido em sílica

Quantidade de sílica formada calculada pela estequiometria de SiO_2 $\frac{1 \text{ kg Si}}{28} \times (28 + 32) = 2,14 \text{ kg SiO}_2$

Conhecidas as massas, fazemos o balanço de energia:

$$H_i = H_{A\zeta o}^{1873} + H_{Si}^{298}$$

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

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

$$H_i = 322493,7$$

$$H_f = 322493,7 = H_{A\zeta o}^T + H_{SiO_2}^T$$

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

$$H_{SiO_2}^{298} = 2,14 \times (0,32T - 23,9 - 3596,2) \text{ kcal}$$

$$322493,7 = 196,9 \times T + 0,6848 \times T - 46300 - 51.146 - 7695,87$$

$$376540,7 = 197,58T$$

$$T = 1905K = 1632C$$

Massas Atômicas: O=16 Al=27 Si=28 Fe=55,85 C=12 Ca=40 Mg=24,3 Cr=52

Solute element <i>i</i>	Activity coefficient*2 γ_i^∞ (1 873 K)	Heat of dissolution ΔH_i^∞ , cal/g-atom		Recommended equation to calculate ΔG_i^∞ (cal/g-atom) of transition $i(\text{pure}) = [i]_{(1\%)}^{*3}$
		experimental data	calculated by known value of γ_i^∞	
<i>Solvent: iron</i>				
Ag	200 [17]*4	—	19 700/26 700	26 700—14.2 <i>T</i>
Al*5	0.049 [18]	—15 000 [19, 20]	—11 200/—15 200	—15 000—5.7 <i>T</i>
B*5	0.040 [21]	—17 500 [22]	—12 000/—16 200	—17 500—2.94 <i>T</i>
C(gr)	0.57 [17]	5 400 [15]	—/—	5 400—10.1 <i>T</i> [17]
Ca	2 270 [23]*4	—	28 800/39 000	39 000—14.0 <i>T</i>
Co	1.07 [17]	—	250/340	340—9.3 <i>T</i>
Cr	1.0 [17]	—	0/0	—9.0 <i>T</i>
Cu*5	8.6 [24]	11 270 [20]	8 000/10 800	11 270—11.15 <i>T</i>
$\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$	—	8 720 [17]	—/—	8 720+7.28 <i>T</i> [17]
Hf	0.004 3*6	—27 500 [19]	—/—	—27 500—7.5 <i>T</i> *6
Ge	0.034*6	—17 200 [25]	—/—	—17 200—7.22 <i>T</i> *6
Mn	1.3 [17]	—	980/1 320	1 320—9.35 <i>T</i>
Mo	1.0 [17]*7	—	0/0	—10.23 <i>T</i> *7
$\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g})$	—	2 500 [26]*8	—/—	2 500+4.87 <i>T</i> *8
Ni*5	0.66 [17]	—4 300 [27]	—1 560/—2 110	—4 300—7.80 <i>T</i>
$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	**—	—28 000 [17]	—/—	—28 000—0.69 <i>T</i> [17]
$\frac{1}{2}\text{P}_2(\text{g})$	—	—33 500 [15]	—/—	—33 500—2.3 <i>T</i> [17, 15]
Pb	850 [28]*4	50 800 [28]	25 100/34 000	50 800—25.4 <i>T</i>
Pd*5	2.8 [24]	5 250 [24]	3 830/5 180	5 250—11.1 <i>T</i>
$\frac{1}{2}\text{S}_2(\text{g})$	—	—17 200 [19]	—/—	—17 200—2.45 <i>T</i> [17, 19]
Si*5	0.001 3 [17]	—31 500 [15]	—24 800/—33 600	—31 500—4.14 <i>T</i>
Sn*5	2.15 [28]	4 500 [28]	2 840/3 840	4 500—11.6 <i>T</i>
Ti*5	0.037 [17]	—16 600 [15, 19]	—12 200/—16 600	—16 600—6.52 <i>T</i>
U	0.027 [17]	—	—13 900/—18 800	—18 800—9.42 <i>T</i>
V*5	0.18 [2, 29]	—10 100 [17]	—6 600/—8 900	—10 100—6.98 <i>T</i>
W	1.0 [17]*7	—	0/0	—11.5 <i>T</i> *7
Zr	0.022*6	—19 200 [19]	—/—	—19 200—7.5 <i>T</i> *6

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