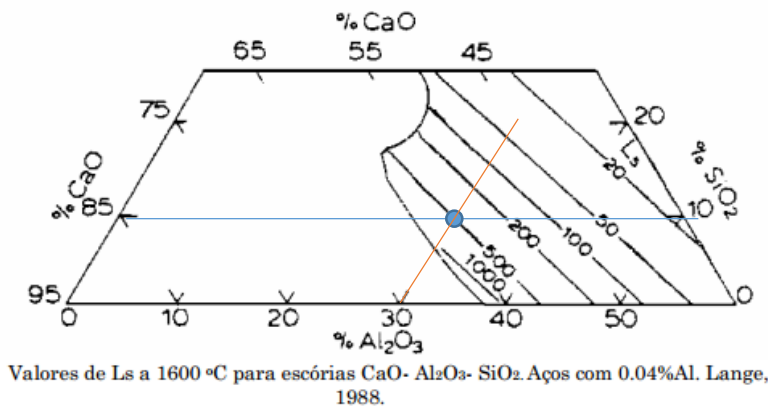


As questões 1,2,3 e 5 somam 10 (dez) pontos. A percentagem de acerto em cada item é ponderada pelo número em vermelho apresentado no início de cada item.

A questão 4 vale 1 (um) ponto adicional, limitado a que a soma total não ultrapasse a nota 10 (dez.)



1. Uma aciaria escolheu uma escória no sistema CaO, Al₂O₃, SiO₂ para dessulfurar o aço no forno panela. A escória tem 10% de sílica e $L_s =$

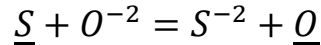
$$500 = \left(\frac{\%S_{esc}}{\%S} \right)_{eq}$$

1.1 (1) Marque no diagrama onde está esta escória e liste sua composição química.

A composição aproximada é 10% SiO₂ 30% Al₂O₃ e 100-10-

30=60% CaO. (Nota: caso este seja um corte em um diagrama quaternário e os 5% que faltam no eixo da CaO sejam outro constituinte, este deveria ser considerado. Mas não foram fornecidos dados para tal decisão)

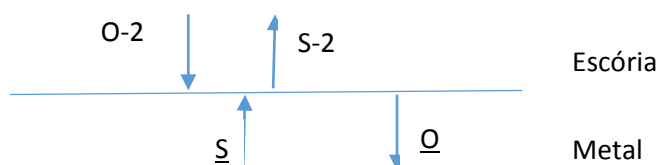
1.2 (1) Qual é a reação química que descreve, de forma iônica, a desulfuração do aço em meio redutor?



1.3 (1) Identifique em qual fase está cada espécie que toma parte na reação.

Os dois íons estão na escória e o S e o O estão dissolvidos atômicamente no ferro líquido.

1.4 (1) Desenhe esquematicamente a interface metal escória e liste TODAS as etapas que PODEM influenciar na cinética de desulfuração do aço, pela escória, segundo a reação apresentada em 1.2.



Transporte dos reagentes S no metal e O-2 na escória

Transporte dos produtos O no metal e S-2 na escória

Reação química na interface

Fenômenos de interface: adsorção, desorção

1.4 (1) Explique, com base em um modelo da estrutura da escória (partindo de silicatos), qual o papel da basicidade neste processo e como é obtida uma escória básica.

A estrutura dos silicatos (a base de SiO_2) é formada por tetraedros de SiO_4^{2-} polimerizados, porque a sílica é covalente. A adição de óxidos iônicos como a CaO introduz o íon O^{2-} que consegue romper as cadeias poliméricas de sílica. A partir de uma determinada adição, começa a existir o íon O^{2-} livre, que confere o caráter básico a escória. Para se obter escória básica é preciso adicionar óxidos iônicos. Normalmente os óxidos dos metais alcalinos e alcalino terrosos. Em vista da compatibilidade com refratários e o ponto de fusão desejado, a CaO é normalmente o óxido ideal para o controle de basicidade.

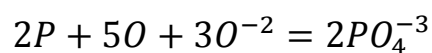
1.5 (1) Explique porque a desulfuração do aço em meio oxidante é menos eficiente do que em meio redutor.

A reação de formação de sulfato (ao invés de sulfeto) só começa a se tornar eficaz (transferindo S para a escória) quando a pressão parcial de oxigênio é alta, da ordem de 10^{-3} . Esta pressão não é compatível com aço líquido.

1.6 (1) Baseado na escolha da escória, podemos afirmar que, no equilíbrio, nesta aciaria a $\%S_{esc}$ será 500 vezes maior que a $\%S$. Porque?

Não. Porque a razão de partição NÃO é uma constante termodinâmica que só depende da escória. Ela depende também do nível de desoxidação do aço, já que o O dissolvido no aço participa na reação. Observar que na legenda da figura é salientado que os resultados são para um mesmo nível de Al no aço e, portanto, um mesmo nível de desoxidação. Se a desoxidação na aciaria em questão não for igual a usada nos experimentos, não se obterá o mesmo Ls.

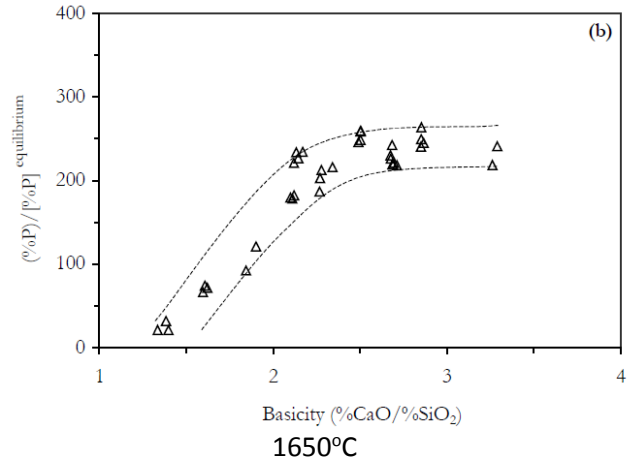
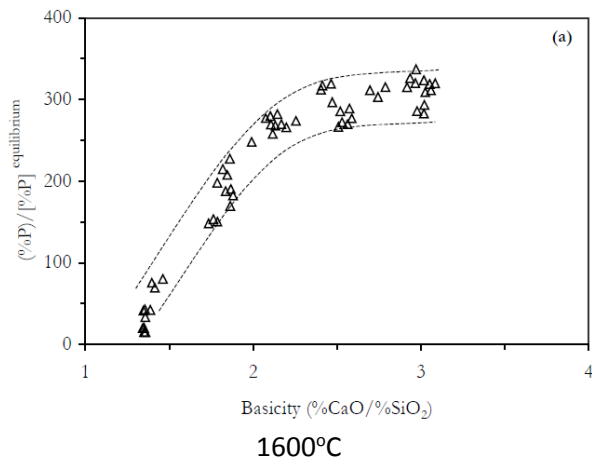
2. (1) Apresente a equação iônica de desfosforação em meio oxidante.



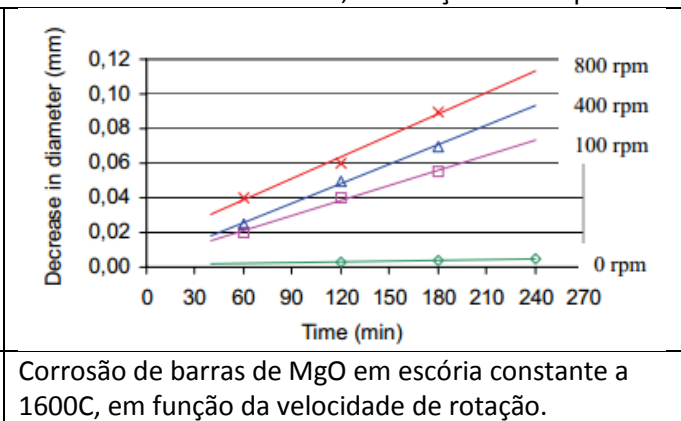
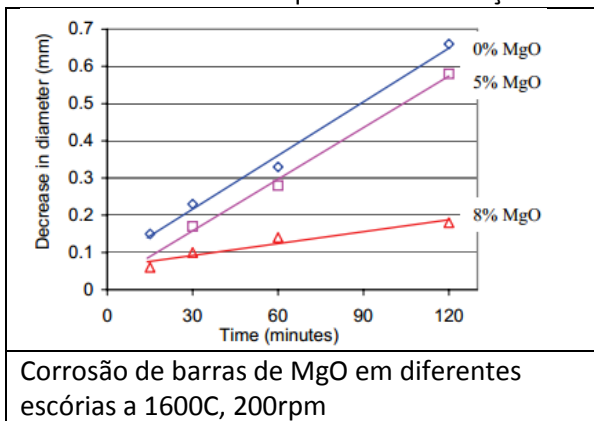
2.1 (1) Explique os dois gráficos abaixo (partição de P: $\frac{\%P_{esc}}{\%P}$ em função da basicidade para duas temperaturas) baseado na termodinâmica da reação em questão.

O aumento da basicidade, nos dois gráficos, aumenta a desfosforação (Partição), como esperado, pois o O^{2-} é um reagente na reação acima. Observa-se que a “basicidade” não tem um efeito linear pois a de-P só se torna efetiva quando o íon O^{2-} está disponível em quantidade.

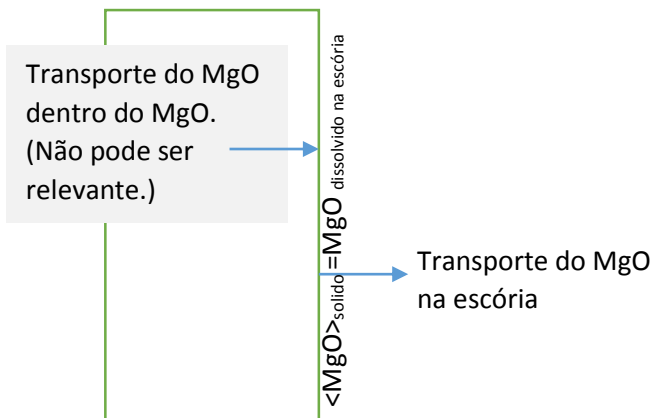
O aumento da temperatura dificulta a desfosforação, diminuindo a partição, pois a reação é uma oxidação, exotérmica, portanto.



3. Basu estudou o ataque de refratários de MgO por escórias com diferentes teores de MgO. Para determinar a etapa cinética limitadora, usou uma técnica em que um cilindro do refratário gira no interior do banho de escória líquida e a diminuição do diâmetro do cilindro é medida, em função do tempo.



3.1 (1.2) Quais as etapas influenciam no processo de dissolução do MgO na escória?



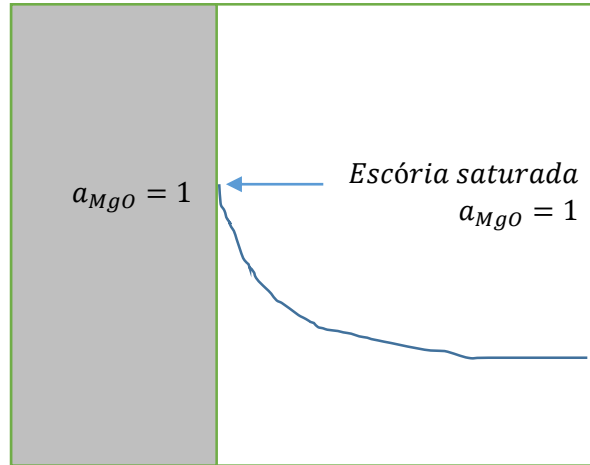
Além do descrito na figura, podem haver etapas de adsorção e desorção na interface.

3.2 (1.2) Observando as figuras acima, qual a etapa controladora?

Pelo efeito da velocidade de rotação e pelo efeito do MgO dissolvido na escória, a etapa controladora deve ser o transporte de MgO na escória.

3.3 (1.2) Escreva a equação de fluxo que descreve o transporte nesta etapa.

$$J_{MgO} = k(MgO_{de\ saturação\ da\ escória} - MgO_{da\ escória})$$



3.4 (1.2) Mostre como o teor de MgO da escória causa o efeito observado na figura acima, a esquerda.

O efeito é evidente pela participação da %MgO da escória na equação de fluxo:

$$J_{MgO} = k(MgO_{de\ saturação\ da\ escória} - MgO_{da\ escória})$$

Como seria possível calcular, matematicamente, a evolução do teor de MgO da escória com o tempo?

Fazendo dois balanços de massa de MgO. A massa de refratário dissolvido pode ser calculado pela equação de fluxo e um balanço de massa. A concentração de MgO na escória pode ser calculada por outro balanço de massa. Os dois balanços são acoplados porque a quantidade de MgO que sai do refratário é exatamente igual à que entra na escória.

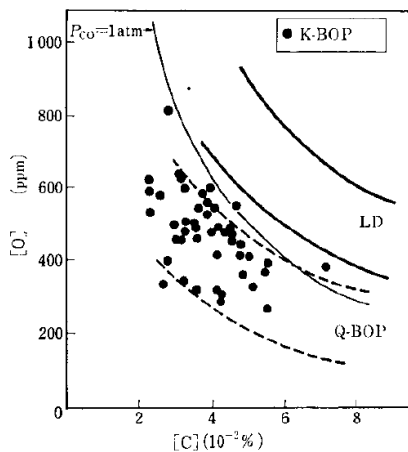


Fig. 3 Relation between [C] and [O] at blow end

4. (Bonus- escolha 3 ao menos)

4.1 (1) Explique, baseado nos modelos de reações em conversores, a posição relativa do %C.%O no fim de sopro nos processos LD (sopro por cima) e Q-BOP (sopro por baixo).

No processo Q-BOP não há barreira para a nucleação de bolhas de CO. Além disto a pressão parcial de CO das bolhas de oxigênio que entram no banho é zero. No LD a de-C se dá na emulsão, não havendo nucleação de CO dentro do banho, que fica, portanto, supersaturado.

4.2 (1) Cite (ao menos) duas limitações do processo Bessemer em relação aos processos que empregam sopro de oxigênio.

Impossibilidade de usar sucata na carga, pelo gasto de calor com o aquecimento do N₂.

Dissolução de N₂ no banho, significativa.

Impossibilidade de de-S de forma significativa (qualquer conversor)

4.3 (1) No passado, as normas alemãs para aços para vasos de pressão (alta tenacidade é requisito importante) excluía, especificamente, o aço Bessemer. Porque?

O alto teor de N dissolvido, em aços C-Mn usuais para estas aplicações, compromete ductilidade e tenacidade.

4.4 (1) Porque a cinética da conversão com sopro de oxigênio por cima é tão rápida?

Embora não haja contato direto de bolhas de oxigênio com o aço como no caso do Q-BOP (ou de bolhas de ar, como no caso do Bessemer) no LD, quando o sopro é corretamente conduzido há a formação de uma emulsão de alto FeO. Gotas de metal são constantemente projetadas pela força do sopro para dentro da emulsão onde reagem rapidamente (alta relação A/V) com a escória e são descarburadas, voltando ao banho.

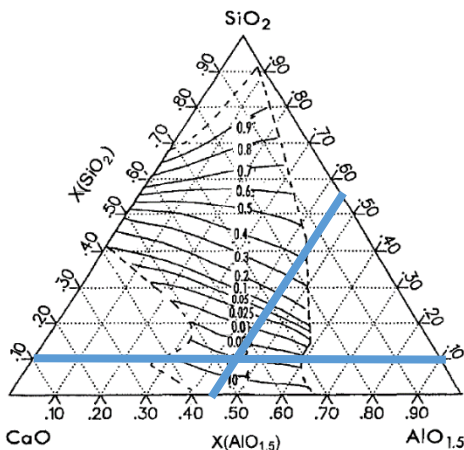


FIG. 1.
SiO₂ activity in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system at 1873 K referred to solid silica (Rein and Chipman) (32).

5. (2.3) Utilizando uma escória com 10%SiO₂ e 45% Al₂O₃ (ou AlO_{1.5}), no sistema CaO, Al₂O₃, SiO₂, uma aciaria desoxidada um aço utilizando principalmente silício e agitação metal escória no forno panela. Se o equilíbrio for atingido, qual o teor de oxigênio no aço a 1600C sabendo que o teor de silício é 0.3%?

O ponto fundamental é observar que no equilíbrio com a escória a atividade da sílica não será 1. Embora o gráfico apresente fração molar dos óxidos e o enunciado %, isto só foi notado por um aluno. Para a solução do problema, a aproximação de % por 100X é aceitável, na

prova.

A atividade aproximada da sílica é 10⁻³, para esta escória.

Atividade da sílica no sistema CaO, Al₂O₃, SiO₂ a 1600C, referida a sílica sólida pura.

$$\Delta G = 0 = \Delta G^{0'} + RT \ln \frac{a_{SiO_2}}{\%Si\%O^2}$$

Coef					ΔH	$-\Delta S$
1	Si	+	O2	= SiO2	-952500	202.8
-1			Si	= <u>Si</u>	-131378	-15.06
-2			1/2O2	= <u>O</u>	-117152	-2.89
	<u>Si</u>	+	<u>2O</u>	= SiO2	-586818	223.64

T	1873
$\Delta G_0'$	-167940
/RT	-10.7847
exp	2.07E-05
%Si	0.3
aSiO2	1.00E-03
%O	0.000263

2,6 ppm!

Table 3.1 Free Energies of Solution of Various Elements in Liquid Iron. From Ref. 1.
 i (pure, stable state, T) = i (1 mass % solution, T)

Element i	$\Delta G_{diss,i}^{\circ}$ (J mol ⁻¹)
Al (l)	-63,178 - 27.91T
C (graphite)	+22,594 - 42.26T
Ca (l)	+121,000 - 35.5T
Cr (s)	+16,736 - 45.6T
1/2 H ₂ (g, 1 atm)	+36,484 + 30.46T
Mg (g)	-78,690 + 70.8T
Mn (l)	+6,067 - 38.16T
1/2 N ₂ (g, 1 atm)	+3,598 + 23.89T
Ni (l)	-7,531 - 38.7T
1/2 O ₂ (g, 1 atm)	-117,152 - 2.89T
1/2 P ₂ (g, 1 atm)	-122,173 - 19.25T
1/2 S ₂ (g, 1 atm)	-135,060 + 23.43T
Si (l)	-131,378 - 15.06T
Ti (s)	-25,104 - 44.98T

Table 2.1 The Standard Free Energies of Formation of Selected Compounds from Compiled Thermochemical Data

Notations: < > solid, { } liquid, () gas, d decomposition, m melting, b boiling.

	$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta S^{\circ}T$			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

EEIMVR-UFF Refino dos Aços I Verificação 2, Período 2 de 2013- SEM CONSULTA (07/01/2014)

$\langle \text{Ca} \rangle = \{ \text{Ca} \}$	-8.5	7.7	0.5	842m
$\{ \text{Ca} \} = (\text{Ca})$	153.6	87.4	0.5	842-1500b
$\{ \text{Ca} \} + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = \langle \text{CaO} \rangle$	900.3	275.1	6	842-1500b
$\{ \text{Ca} \} + \frac{1}{2}(\text{S}_2) = \langle \text{CaS} \rangle$	548.1	103.8	4	842-1500b
$\langle \text{CaO} \rangle + \langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle = \langle \text{CaAl}_2\text{O}_4 \rangle$	19.1	- 17.2	8	25-1605m
$\langle \text{CaO} \rangle + (\text{CO}_2) = \langle \text{CaCO}_3 \rangle$	161.3	137.2	4	25-880d
$2\langle \text{CaO} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \rangle$	118.8	- 11.3	10	25-1700
$\langle \text{CaO} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{CaSiO}_3 \rangle$	92.5	2.5	12	25-1540m
$\langle \text{Si} \rangle = \{ \text{Si} \}$	-49.3	30.0	2	1412m
$\{ \text{Si} \} + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = (\text{SiO})$	154.7	-52.5	12	1412-1700
$\langle \text{Si} \rangle + (\text{O}_2) = \langle \text{SiO}_2 \rangle$	902.3	172.9	12	400-1412m
$\{ \text{Si} \} + (\text{O}_2) = \langle \text{SiO}_2 \rangle$	952.5	202.8	12	1412-1723m