

# APLICAÇÃO DE TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL EM UM MODELO DE ESCÓRIAS QUATERNÁRIAS DO SISTEMA $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$ <sup>1</sup>

Marcelo Carboneri Carboni<sup>2</sup>  
Jorge Alberto Soares Tenório<sup>3</sup>

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo estabelecer um modelo termodinâmico de escórias a ser empregado em previsão de composições de escórias siderúrgicas e determinação de atividades de seus componentes, utilizando recursos de termodinâmica computacional. Objetiva-se também o estudo destes sistemas nas faixas de composição química de escórias de refino secundário e o estudo da viabilidade de redução de alguns componentes para recuperação de elementos de liga. A metodologia empregada neste trabalho consiste no estudo da redução de óxidos presentes em uma escória sintética. Este estudo é conduzido em um forno em escala de laboratório, avaliando-se a composição química do aço em função do tempo, partido-se de escória de composição conhecida e quantidade conhecida de redutor. A redução é avaliada pela recuperação de elemento de liga ao aço. Foram ensaiadas diferentes condições de basicidade e quantidade de redutor adicionada. A partir dos resultados obtidos em laboratório fez-se um estudo termodinâmico com a utilização do software Thermo-Calc. Os resultados obtidos consistem no desenvolvimento e adequação de uma rotina de cálculo para a análise termodinâmica de sistemas quaternários envolvendo escórias de refino secundário de aciaria, pela utilização do software Thermo-Calc.

**Palavras-chave:** Escórias siderúrgicas; Termodinâmica computacional; Recuperação de resíduos.

## COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS APPLICATION TO A QUATERNARY SLAG MODEL FROM THE SYSTEM $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$

### Abstract

The present work aims to establish a thermodynamical model for slags to be employed in prediction of chemical composition of steelmaking slags and determination of activities of its components by means of computational thermodynamics. A second objective is to assess these systems in the range of steelmaking slags composition and also to evaluate the possibility of reduction of some elements for alloy recovery. The methodology concerns the reduction of oxides from a synthetic slag. This study was done in a laboratory furnace, evaluating the chemical composition of the steel as a function of time, starting with known chemical composition of slag and steel and known amount of reducing element. The reduction is evaluated by the alloy recovery in the steel bath. Different conditions of slag basicity and amount of reducing element were tested. With the results, thermodynamical studies applying the Thermo-Calc software were done. The results obtained consist in the development and fit of a calculation method for thermodynamical analysis of quaternary systems involving refining steelmaking slags, by means of the Thermo-Calc software.

**Key words:** Steelmaking slags; Computational thermodynamics; Waste recycling.

<sup>1</sup>Trabalho apresentado no XXXVII Seminário de Aciaria - Internacional, 21 a 24 de maio de 2006, Porto Alegre, RS

<sup>2</sup>Engenheiro Metalurgista – Supervisor Técnico de Processo de Aciaria da Aços Villares S/A – Usina Mogi das Cruzes.

<sup>3</sup>Doutor em Engenharia Metalúrgica – Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

## INTRODUÇÃO

Considerando-se a evolução dos processos de produção e refino de metais nos últimos anos, observa-se uma forte tendência à redução de custos com o aumento da qualidade e limpeza interna dos materiais. As legislações ambientais também sofreram diversas atualizações, tornando-se mais exigentes e mais rigorosas no que diz respeito à disposição de resíduos sólidos<sup>(1)</sup>. Assim, dois grandes desafios apresentam-se à indústria metalúrgica dos próximos anos: a redução de custos de produção com aumento da qualidade dos produtos; e a sustentabilidade dos processos de produção em termos ambientais.

Dentro do processo de produção de aço, as escórias desempenham um papel fundamental principalmente para a obtenção de materiais de alta qualidade. Escórias são soluções iônicas de óxidos metálicos e fluoretos fundidos, que existem sobre a superfície de banhos metálicos. Suas principais funções são:

- Cobrir o arco elétrico do forno elétrico, protegendo os revestimentos refratários e aumentando a transferência de calor para o banho metálico.
- Melhorar a limpeza do metal pela absorção de inclusões não metálicas geradas a partir de reações químicas ou do contato com outros materiais.
- Proteger o banho metálico contra reoxidação da atmosfera.
- Prevenir a absorção de nitrogênio e hidrogênio pelo banho metálico.
- Reduzir as perdas térmicas do banho metálico (principalmente por radiação)
- Promover a defosforização e dessulfuração de aços.

O controle da escória durante os processos de refino do aço tem ganhado destaque na produção de aços de alta qualidade. Por outro lado, dentro da indústria siderúrgica, um dos tipos de resíduo de mais difícil disposição são as poeiras recolhidas em sistemas de exaustão de fornos, que são consideradas resíduos perigosos<sup>(1)</sup> e representam um alto custo para as empresas. Essas poeiras geradas contêm óxidos de diversos metais como cromo, níquel e zinco, podendo eventualmente ter estes metais recuperados.

A análise de dados termodinâmicos de escórias é de fundamental importância para a compreensão e esclarecimento dos fenômenos envolvidos. Esta análise termodinâmica pode ser feita através de cálculos e descrições termodinâmicas, baseados nos princípios e leis fundamentais, utilizando como principais ferramentas os diagramas de fase ou diagramas de equilíbrio.

Este trabalho tem como objetivo principal discutir aplicações computacionais de modelos de escórias para um caso particular de estudo de sistemas quaternários, tendo como base escórias siderúrgicas de refino. A partir deste modelo torna-se possível o estudo termodinâmico de sistemas de escórias com adição de resíduos para recuperação de elementos de liga.

### Modelos Termodinâmicos de Escórias

O estudo do equilíbrio termodinâmico de escórias fundidas tem sido objeto de estudo da metalurgia há muitos anos tanto por modelos teóricos quanto pelo estudo de dados experimentais, devido à grande importância deste tema para o desenvolvimento dos processos metalúrgicos.

Desde a década de 1950<sup>(3-9)</sup> modelos matemáticos vêm sendo aprimorados e detalhados. Os principais resultados dos modelos termodinâmicos de escória referem-se à determinação das fases previstas pelo equilíbrio. Para estas escórias objetiva-se determinar os diagramas de fase e a atividade termodinâmica de todos os componentes.

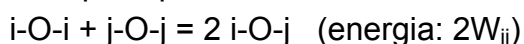
Historicamente, um dos primeiros e principais modelos termodinâmicos de escória desenvolvidos foi o modelo de Flood e Grjotheim<sup>(3)</sup>, do qual deriva toda uma linha de pesquisa em modelamento de escórias. Este modelo obteve resultados muito importantes na estimativa de propriedades termodinâmicas de escória. Sua faixa de aplicação, apesar de ser de grande interesse industrial, está limitada às escórias alta basicidade para refino de aço.

Depois do modelo de Flood e Grjotheim<sup>(3)</sup> e suas variações, outros autores começaram a desenvolver modelos baseados em teorias estruturais de escórias. Em seguida, os conceitos utilizados envolveram uma nova abordagem considerando o conceito de oxigênio com sub-reticulados de cátions<sup>(5)</sup>. Sob a perspectiva deste conceito, testes extensivos foram realizados em sistemas contendo até seis componentes dentre eles SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-FeO-MgO-MnO. Este modelo, desenvolvido por Gaye e Welfringer<sup>(5)</sup>, pode ser descrito de maneira simplificada, sendo aplicado a uma mistura de um número arbitrário de óxidos líquidos. Considere-se uma mistura líquida de m óxidos no qual X<sub>i</sub> representa a fração de óxido (Mi)<sub>ui</sub>.O<sub>vi</sub>, sendo i = 1 até m. As hipóteses básicas do modelo são:

Considera-se um sub-reticulado aniônico sem lacunas preenchido com íons de oxigênio, e um sub-reticulado catiônico. O sub-reticulado catiônico é preenchido com cátions em ordem decrescente de carga (por exemplo: Si<sup>4+</sup>, ..., Ca<sup>2+</sup>, ...). A estrutura é descrita em termo de células simétricas (i-O-i) e assimétricas (i-O-j), em números R<sub>ij</sub>, ..., 2R<sub>ij</sub> ..., e os parâmetros energéticos são relacionados à formação de células assimétricas e de interação entre células.

Esta descrição simplificada não tem o objetivo de representar a complexidade da estrutura polimérica da escória. Mesmo assim, considere-se o exemplo do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>, representado pelas células Si-O-Si representando o oxigênio com dupla ligação (O<sup>0</sup>), Si-O-Ca representando o oxigênio com simples ligação (O<sup>-</sup>), e Ca-O-Ca representando o íon de oxigênio livre (O<sup>2-</sup>). Desta maneira, os números computados para R<sub>Si-Si</sub> e 2R<sub>Si-Ca</sub>, das células Si-O-Si e Si-O-Ca refletem o grau de polimerização da escória.

Para cada célula assimétrica é associada uma energia de formação W<sub>ij</sub>, a partir das células simétricas de óxido líquido puro:



Foi adotada uma variação linear de W<sub>ij</sub> com a composição. Assim, o formalismo para prover a possibilidade de usar dois parâmetros de formação de células foi:

$$W_{ij} = (W_{ij})_1 + (W_{ij})_2 \cdot X_i \quad , \text{ onde } i \text{ é o cátion de maior carga.}$$

Assume-se que os diversos tipos de células são distribuídos aleatoriamente por toda a escória, e considera-se a interação entre os tipos de células. Outras premissas são assumidas pelo modelo, como:

- Interação entre células similares é negligenciada (estes termos estão incluídos em W<sub>ij</sub>, independente do ambiente).
- Regras aditivas são assumidas, por exemplo:

$$E_{jj-ii} = 2 E_{ij-ii} ; E_{ij-kk} = E_{ik-kk} + E_{jk-kk}; \dots$$

Desta forma o único tipo de parâmetro restante é  $E_{ij-ii}$ , que será representado por  $E_{ij}$  por simplicidade de notação.

Para sistemas fortemente interativos (por exemplo:  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ,...), é necessário considerar a variação da energia de interação em função da composição química. Similarmente ao parâmetro  $W_{ij}$ , estabelece-se uma relação linear:

$$E_{ij} = (E_{ij})_1 + (E_{ij})_2 \cdot X_i \quad , \text{ onde } i \text{ é o cátion de maior carga.}$$

A limitação deste modelo, é a necessidade de ter-se sempre o oxigênio como ânion presente no sub-reticulado das células.

As alterações ao modelo original para o modelo do duplo Sub-Reticulado considerando a presença de oxissulfetos, foram descritas por Gaye e Lehmann<sup>(4)</sup>. Este modelo é válido para quantidades limitadas de espécies aniônicas distintas de oxigênio (como enxofre e flúor) dissolvidos na escória.

O formalismo utilizado no modelo dos oxissulfetos pode ser adotado para um número arbitrário de cátions e ânions e é baseado nas mesmas premissas do modelo original:

- São considerados dois sub-reticulados, um catiônico ocupado por cátions em ordem decrescente de carga e o outro aniônico, ocupado por ânions assumidos bivalentes.
- Sua estrutura é descrita em termos de células. A grande alteração é que o ânion central não precisa ser obrigatoriamente um oxigênio.

No modelo anterior, as células são descritas na forma i-j-k, sendo compostas por um ânion central k e dois cátions periféricos i e j, tendo seu número representado na notação  $R_{ij}^k$ . Neste modelo modificado, a célula estrutural corresponde a um ânion central com dois cátions adjacentes e uma casca de Z ânions vizinhos mais próximos. O parâmetro Z foi estimado arbitrariamente como sendo  $Z=6$ . Assim, uma célula com ânion central k, cátions i e j, e casca aniônica contendo  $n_1$  átomos "1", ...

$n_p$  átomos "p" será representado por  $k_{i,j}^{n_1, \dots, n_p}$ , e terá seu número  $R_{ij}^{k n_1, \dots, n_p}$ .

$W_{ij}^{kq}$  é associado à formação de células assimétricas a partir de células simétricas, cujo ânion central é k e todos os cátions ao seu redor são idênticos e com notação

$$q, \text{ de acordo com a reação: } \frac{1}{2} \cdot k_{i,i}^{n_q=Z} + \frac{1}{2} \cdot k_{j,j}^{n_q=Z} = k_{i,j}^{n_q=Z}$$

$W_{ii}^{Ok}$  é associado à substituição de Z ânions O por Z ânions k na camada vizinha

$$\text{mais próxima, de acordo com reação: } O_{i,i}^{n_O=Z} + k = O_{i,i}^{n_k=Z} + O$$

Este parâmetro é assumido com igual ao parâmetro  $W_{ii}^{kO}$  associado à troca entre O e k, sendo O o ânion central neste caso.

$W_{ii}^{kq}$  é associado à substituição de O por k como ânion central, e a substituição de Z ânions O por Z ânions k na vizinhança mais próxima de uma célula simétrica, de

$$\text{acordo com a reação: } O_{i,i}^{n_O=Z} + k + q = k_{i,i}^{n_q=Z} + 2O$$

Quando  $q = k$  (por exemplo, representando S), este parâmetro corresponde ao  $\Delta G^\circ$  associado à formação de sulfeto puro a partir do óxido puro, com os elementos oxigênio e enxofre dissolvidos em aço líquido:  $\frac{1}{v_i}(M_i)_{u_i}(O)_{v_i} + \frac{k}{v_i} = \frac{1}{v_i}(M_i)_{u_i}(k)_{v_i} + \frac{O}{v_i}$

Este último parâmetro varia em função da temperatura. Os parâmetros de interação entre células permaneceram idênticos os do modelo anterior, uma vez que a influência da camada catiônica nestes parâmetros é desprezível. Mesmo assim, dois destes parâmetros continuam relevantes para o modelo:

$E_{ij}^{kk}$  que descreve a interação entre a célula:  $k_{i,i}^{n_i, \dots, n_p}$ , e a célula:  $k_{i,j}^{n_i, \dots, n_p}$ . Sendo  $i$  um cátion com valência maior do que  $j$ .  $E_{ii}^{kq}$  que descreve a interação entre duas células simétricas:  $k_{i,i}^{n_i, \dots, n_p}$ , e a célula  $q_{i,j}^{n_i, \dots, n_p}$ .

O número total de parâmetros para um sistema composto de  $m$  cátions e  $p$  ânions é igual a:  $mp \cdot (m+1) \cdot (p+3)/4 - 2m$

O módulo SLAG do software de cálculos termodinâmicos Thermo-Calc, utiliza-se do modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye para óxidos líquidos, e o banco de dados termodinâmicos de escórias do IRSID, para calcular os equilíbrios envolvidos.

## Redução de Óxidos de Cromo Presentes em Escórias

Diversos trabalhos demonstram que a recuperação do cromo da escória para o metal é controlada pela reação química entre metal e escória. Desta forma, o conhecimento da atividade dos óxidos de cromo em escórias é crucial para o entendimento da natureza e comportamento das escórias com óxidos de cromo.

O comportamento dos óxidos de cromo em escórias, porém, é bastante complexo, dadas às diversas formas e estados de oxidação que este apresenta. A altas temperaturas, os estados de oxidação encontrados para o íon cromo podem ser bivalente, trivalente ou hexavalente<sup>(6, 7, 10, 11)</sup>.

Devido à variação na valência do cromo (Frohberg e Richter<sup>(10)</sup>), a redução de seus óxidos não ocorrerá como uma única reação, mas sim como uma série de reações. Por exemplo,  $Cr^{3+}$  pode ser reduzido diretamente a  $\underline{Cr}$  na fase metálica;  $Cr^{3+}$  pode ser reduzido para  $Cr^{2+}$  na escória; e  $Cr^{2+}$  pode ser reduzido para  $\underline{Cr}$  na fase metálica. Considerando-se que estas reações podem ocorrer também no sentido contrário, pode-se derivar diversos modelos para a análise da redução de cromo em escórias.

## METODOLOGIA

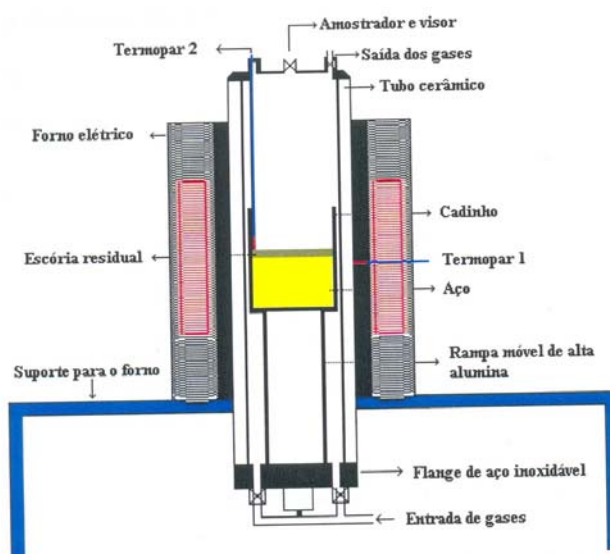
O sistema escolhido para servir como base do modelamento termodinâmico foi o sistema quaternário  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Cr_2O_3$ . Para o ajuste das variáveis envolvidas no modelo termodinâmico foram realizados experimentos em escala de laboratório para a determinação de dados referentes à redução dos óxidos de Cr presentes neste sistema utilizando-se C e Si como elementos redutores da escória.

As escórias utilizadas para a realização dos experimentos têm duas composições químicas distintas, tendo uma delas basicidade 0,5 e a outra 1,0. O conceito de basicidade utilizado considera a influência de CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(2)</sup>. Ambas as escórias tiveram sua composição balanceada entre CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, objetivando-se sempre 20% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a basicidade desejada. As escórias foram pré-fundidas, para garantir maior homogeneidade de composição química e de fases presentes. Os diagramas disponíveis na literatura<sup>(2)</sup> não apresentam nenhum corte ou projeção do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, portanto optou-se por normalizar a composição da escória para 100% no diagrama CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e posteriormente fazer uma inferência da influência do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na temperatura liquidus a partir do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. A Tabela 1 apresenta os resultados para as composições químicas das escórias eleitas para os ensaios.

**Tabela 1.** Composição química das escórias utilizadas (% em peso)

Escória	Basicidade	CaO(%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Liquidus estimada (°C)
A	0,5	26,7	43,3	10,0	20,0	1400°C
B	1,0	40,0	30,0	10,0	20,0	1300°C

Cadinhos de alumina puros (99,7%) foram utilizados como recipiente para o aço líquido durante a montagem experimental. Para esta montagem experimental utilizou-se um forno tipo tubular em escala de laboratório, aquecido por indução, tendo um tubo de alumina com 99,7% como retorta. A altura do cadinho dentro do forno foi definida a partir de levantamento do perfil térmico do forno<sup>(1)</sup>. A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático desta montagem.



**Figura 1.** Diagrama esquemático do aparato experimental<sup>(1)</sup>

Para cada um dos experimentos de redução do óxido de Cr da escória, foram preparadas cargas de aço SAE 1020, com o elemento redutor de escória (C ou Si). Os elementos redutores de escória utilizados foram C e Si. O C foi adicionado na forma de grafite com 98% contida e o Si na forma de FeSi75 com 70,56% contido. O procedimento experimental consiste na adição de escória sintética pré-fundida ao banho metálico com o respectivo redutor de escória dissolvido, e a retirada de amostras de aço para análise de composição química em intervalos definidos. A quantidade de escória utilizada em todos os experimentos manteve a relação

escória/metalo de 1:20. Para a amostragem foram utilizados amostradores comerciais na forma de tubo de quartzo sob vácuo, introduzidos à cerca de 25 mm de profundidade no banho.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos realizados abrangeram duas composições de escória (A e B de basicidades 0,5 e 1,0 respectivamente) para dois redutores (C e Si) em duas quantidades (estequiométrico e 20% de excesso), num total de oito experimentos previstos.

Na Figura 2 estão apresentados os dados experimentais dos teores de Cr encontrados nas amostras em função do tempo. Esta curva permite fazer inferências sobre a cinética do processo de redução de óxidos de cromo em escória, em relação aos parâmetros de elemento redutor, quantidade de redutor e basicidade da escória.

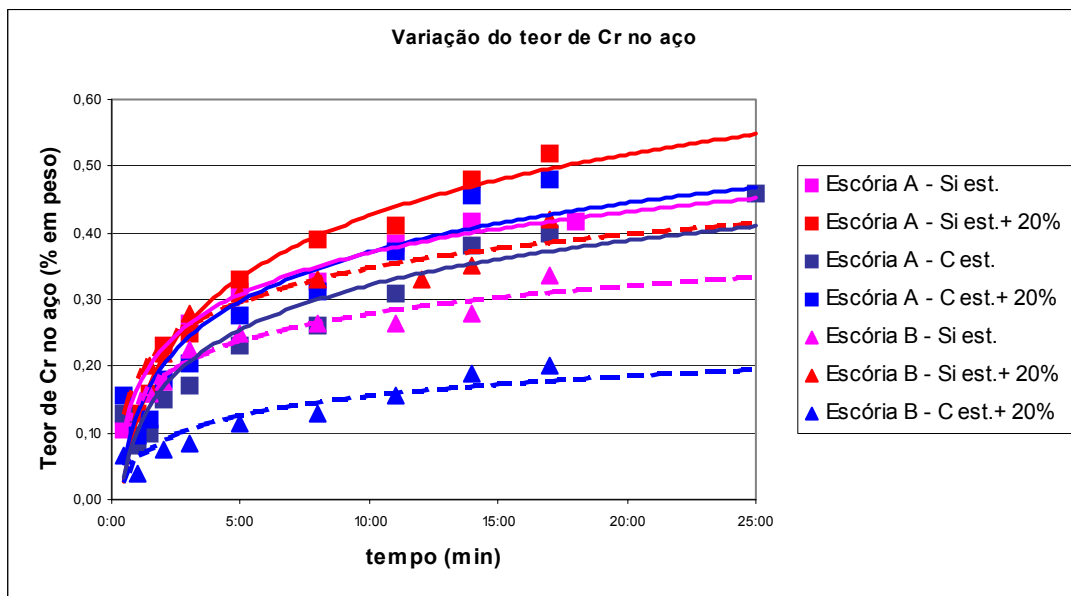


Figura 2. Variação do teor de Cr no aço em função do tempo

## Cálculos Termodinâmicos

Para o modelamento termodinâmico dos equilíbrios metal-escória envolvidos considerou-se o sistema contendo C, Ca, Cr, Si, Al, Fe e O. Desta maneira pode-se determinar a evolução da composição química de aço e escória em função do tipo de redutor de escória utilizado, de sua quantidade e da basicidade da escória.

As equações de energia livre de Gibbs (em cal) do sistema de 1473 a 2273K, e os respectivos  $\Delta G$  de 1473 a 2273K são apresentadas no anexo I.

As expressões de  $\Delta G$  para as reações possíveis no sistema são:

$$\Delta G_{(1)} = \Delta G_{(1)}^0 + RT \ln \frac{a_{SiO_2}^3 \cdot a_{Cr}^4}{a_{Cr_2O_3}^2 \cdot a_{Si}^3} \quad \Delta G_{(2)} = \Delta G_{(2)}^0 + RT \ln \frac{a_{Cr}^2 \cdot a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot a_{CrO}^2}$$

$$\Delta G_{(3)} = \Delta G_{(3)}^0 + RT \ln \frac{a_{CrO} \cdot a_{SiO_2} \cdot a_{Cr}}{a_{Si} \cdot a_{Cr_2O_3}} \quad \Delta G_{(4)} = \Delta G_{(4)}^0 + RT \ln \frac{a_{FeO}^3 \cdot a_{Cr}^2}{a_{Cr_2O_3} \cdot a_{Fe}}$$

$$\Delta G_{(5)} = \Delta G_{(5)}^0 + RT \ln \frac{P_{CO}^3 \cdot a_{Cr}^2}{a_{Cr_2O_3} \cdot a_C^3}$$

Para a resolução do sistema de equações apresentado, utilizou-se o software Thermo-Calc, para o cálculo de minimização de energia livre para todas as reações possíveis envolvidas. Este software, em seu módulo SLAG, utiliza o modelo de Kapoor-Frohberg-Gaye para cálculos de equilíbrio envolvendo escórias. O banco de dados utilizado é o banco de dados do IRSID. Para os elementos dissolvidos no aço (C, Cr, Si, Al) utilizou-se atividade henryana, pois tratam-se de soluções diluídas. Para os compostos presentes na escória, entretanto, existe dificuldade na determinação das atividades, em especial dos óxidos de cromo. Desta forma, estabeleceu-se uma rotina de cálculo dentro do Thermo-Calc, considerando a composição inicial do banho e as adições de elementos formadores de escória, com o objetivo de obter a condição de equilíbrio do sistema. Os resultados obtidos para as atividades dos componentes de escória são apresentados na Tabela 2:

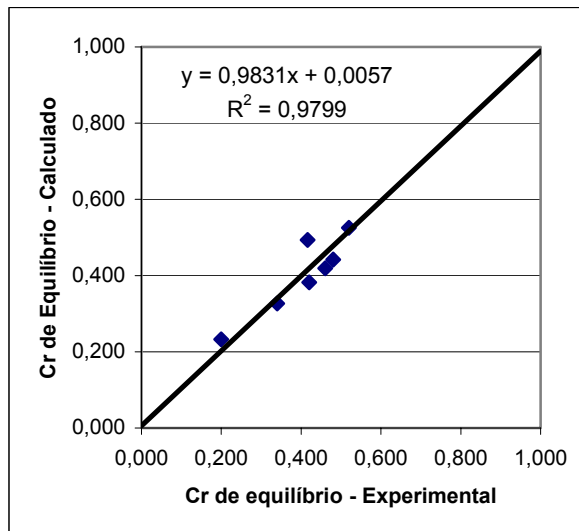
**Tabela 2.** Valores calculados para atividades de espécies na escória através do software Thermo-Calc.

Experimento	$a_{FeO}$	$a_{SiO_2}$	$a_{Cr_2O_3}$	$a_{CrO}$
Escória A - Si est.	7,451E-02	6,188E-01	5,738E-04	2,863E-14
Escória A - Si est.+ 20%	6,650E-02	6,281E-01	4,093E-04	2,558E-14
Escória A - C est.	9,543E-02	5,089E-01	1,222E-03	3,697E-14
Escória A - C est.+ 20%	8,928E-02	5,056E-01	9,948E-04	3,448E-14
Escória B - Si est.	5,415E-02	2,677E-01	2,256E-04	2,107E-14
Escória B - Si est.+ 20%	4,727E-02	2,744E-01	1,504E-04	1,840E-14
Escória B - C est.+ 20%	6,858E-02	1,456E-01	4,552E-04	2,660E-14

A partir dos resultados de atividades dos componentes da escória nas condições de equilíbrio, pode-se aplicar o modelo termodinâmico de escórias para o cálculo dos valores de equilíbrio para a recuperação de cromo (teores finais de cromo).

Aplicando-se este modelo, obteve-se a seguinte correlação entre os dados experimentais e os valores calculados.





**Figura 3.** Correlação entre valores experimentais e calculados pelo modelo para previsão de teor de cromo em equilíbrio no aço.

## CONCLUSÕES

Com base na análise dos dados experimentais obtidos, pode-se concluir que:

- A abordagem termodinâmica proposta pelo modelo do duplo sub-reticulado para oxissulfetos líquidos representa uma boa aproximação para o modelamento de escórias quaternárias utilizadas para refino de aço.
- O modelo derivado do modelo do duplo sub-reticulado para o caso particular do sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , demonstra-se aplicável na determinação de atividades e parâmetros derivados das atividades deste sistema.
- A adição em excesso em relação à quantidade estequiométrica de qualquer dos redutores de escória estudados permite maior recuperação do cromo da escória por meio do deslocamento do equilíbrio químico em direção à formação de cromo dissolvido no aço.
- O aumento da basicidade da escória diminui a recuperação de cromo, por meio da alteração nos coeficientes de atividade dos óxidos de cromo na escória do sistema estudado.

## REFERÊNCIAS

- 1 NOLASCO-SOBRINHO, P.J. Tese (doutorado) – Politécnica da USP. S. Paulo, 2004.
- 2 ALLIBERT, M., GAYE, H., GEISELER, J., JANKE, D., KEENE, B. J., et al. Slag Atlas. 2nd ed. 1995. Dusseldorf, Alemanha.
- 3 FLOOD, H., GRJOTHEIM, K. *Journal of the Iron and Steel Institute*, p. 64 a 70, 1952
- 4 GAYE, H., LEHMANN, J. *Molten Slags, Fluxes and Salts Conference*, Proceedings, p. 27 a 34, 1997
- 5 GAYE, H., WELFRINGER, J. *Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*, Proceedings, p. 357 a 376, 1994
- 6 ESIN, O., KOZHEUROV, V. *Chemical Abstracts*, 1949, vol. 43, p. 2908-2909
- 7 HERASYMENKO, P. *Trans. Faraday Soc.*, 1938, vol. 34, p. 1245 a 1257
- 8 ELLIOT, J. F., et al. *Metallurgical Transactions B*, vol. 6B, p. 495 a 501, 1975
- 9 BLANDER, M. *Metallurgical Transactions B*, vol. 8B, p. 529 a 530, 1977

10 FROHBERG, M. G., RICHTER, K., *Arch Eisenhüttenwes.*, 1968, vol. 39, p. 799

11 ROBISON, J. W., PHELKE, R. D. *Metallurgical Transactions*, vol. 5, p. 1041-1051, 1974

**ANEXO I .** Tabulação de energias livres envolvidas no sistema

REAÇÃO	1.473	1.573	1.673	1.773	<b>1.873</b>	1.973	2.073	2.173	2.273
1 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + = 2 Cr + 3/2 O <sub>2</sub>	194.398	188.487	182.576	176.665	<b>170.754</b>	164.843	158.932	153.021	147.110
1 CrO + = 1 Cr + 1/2 O <sub>2</sub>	61.580	60.055	58.530	57.005	<b>55.480</b>	53.955	52.430	50.905	49.380
1 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + = 2 CrO + 1/2 O <sub>2</sub>	71.238	68.377	65.516	62.655	<b>59.794</b>	56.933	54.072	51.211	48.350
2 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 Si = 4 Cr + 3 SiO <sub>2</sub>	(108.748)	(108.292)	(107.836)	(107.380)	<b>(106.924)</b>	(106.468)	(106.012)	(105.556)	(105.100)
2 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1 Si = 4 CrO + 1 SiO <sub>2</sub>	(23.380)	(25.010)	(26.640)	(28.270)	<b>(29.900)</b>	(31.530)	(33.160)	(34.790)	(36.420)
2 CrO + 1 Si = 2 Cr + 1 SiO <sub>2</sub>	(42.696)	(41.654)	(40.612)	(39.570)	<b>(38.528)</b>	(37.486)	(36.444)	(35.402)	(34.360)
2 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 C = 4 Cr + 3 CO <sub>2</sub>	104.858	92.997	81.136	69.275	<b>57.414</b>	45.553	33.692	21.831	9.970
1 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 C = 2 Cr + 3 CO	38.578	26.517	14.456	2.395	<b>(9.666)</b>	(21.727)	(33.788)	(45.849)	(57.910)
2 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1 C = 4 CrO + 1 CO <sub>2</sub>	47.830	42.095	36.360	30.625	<b>24.890</b>	19.155	13.420	7.685	1.950
1 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1 C = 2 CrO + 1 CO	19.310	14.400	9.490	4.580	<b>(330)</b>	(5.240)	(10.150)	(15.060)	(19.970)
2 CrO + 1 C = 2 Cr + 1 CO <sub>2</sub>	28.514	25.451	22.388	19.325	<b>16.262</b>	13.199	10.136	7.073	4.010
1 CrO + 1 C = 1 Cr + 1 CO	9.640	6.065	2.490	(1.085)	<b>(4.660)</b>	(8.235)	(11.810)	(15.385)	(18.960)
1 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 CO = 2 Cr + 3 CO <sub>2</sub>	66.280	66.480	66.680	66.880	<b>67.080</b>	67.280	67.480	67.680	67.880
1 CrO + 1 CO = 1 Cr + 1 CO <sub>2</sub>	18.874	19.386	19.898	20.410	<b>20.922</b>	21.434	21.946	22.458	22.970
2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 Si = 4 Al + 3 SiO <sub>2</sub>	121.488	118.142	114.796	111.450	<b>108.104</b>	104.758	101.412	98.066	94.720
2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 C = 4 Al + 3 CO <sub>2</sub>	335.118	319.457	303.796	288.135	<b>272.474</b>	256.813	241.152	225.491	209.830
1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 C = 2 Al + 3 CO	153.708	139.747	125.786	111.825	<b>97.864</b>	83.903	69.942	55.981	42.020
1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 CO = 2 Al + 3 CO <sub>2</sub>	181.410	179.710	178.010	176.310	<b>174.610</b>	172.910	171.210	169.510	167.810
1 SiO <sub>2</sub> + 1 C = 1 Si + 1 CO <sub>2</sub>	113.916	107.774	101.632	95.490	<b>89.348</b>	83.206	77.064	70.922	64.780
1 SiO <sub>2</sub> + 2 C = 1 Si + 2 CO	61.976	53.784	45.592	37.400	<b>29.208</b>	21.016	12.824	4.632	(3.560)
1 SiO <sub>2</sub> + 2 CO = 1 Si + 2 CO <sub>2</sub>	123.150	121.095	119.040	116.985	<b>114.930</b>	112.875	110.820	108.765	106.710
2 CaO + 1 Si = 2 Ca + 1 SiO <sub>2</sub>	77.864	76.766	75.668	74.570	<b>73.472</b>	72.374	71.276	70.178	69.080
2 CaO + 1 C = 2 Ca + 1 CO <sub>2</sub>	191.780	184.540	177.300	170.060	<b>162.820</b>	155.580	148.340	141.100	133.860
1 CaO + 1 C = 1 Ca + 1 CO	27.214	24.606	21.998	19.390	<b>16.782</b>	14.174	11.566	8.958	6.350
1 CaO + 1 CO = 1 Ca + 1 CO <sub>2</sub>	79.154	78.596	78.038	77.480	<b>76.922</b>	76.364	75.806	75.248	74.690
1 CaO + 1 Fe = 1 Ca + 1 FeO	75.516	74.159	72.802	71.445	<b>70.088</b>	68.731	67.374	66.017	64.660
1 SiO <sub>2</sub> + 2 Fe = 1 Si + 2 FeO	74.248	72.722	71.196	69.670	<b>68.144</b>	66.618	65.092	63.566	62.040
1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 Fe = 2 Al + 3 FeO	170.496	166.399	162.302	158.205	<b>154.108</b>	150.011	145.914	141.817	137.720
1 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 Fe = 2 Cr + 3 FeO	56.986	54.924	52.862	50.800	<b>48.738</b>	46.676	44.614	42.552	40.490
1 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1 Fe = 2 CrO + 1 FeO	24.894	23.271	21.648	20.025	<b>18.402</b>	16.779	15.156	13.533	11.910
1 CrO + 1 Fe = 1 Cr + 1 FeO	15.236	14.949	14.662	14.375	<b>14.088</b>	13.801	13.514	13.227	12.940