METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Flávio Beneduce
beneduce@usp.br

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

(ácido, básico, oxidantes e redutores)

Aciaria – compatível com refratário de MgO – normalmente saturado com ~5-10%MgO

Durante as etapas de DeS/DeO assim com na etapa de adição de ligas (~0,5-2%FeO)

Alto teor de FeO – etapa de fusão e de refino oxidante (~15% FeO)

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Algumas propriedades

Cor

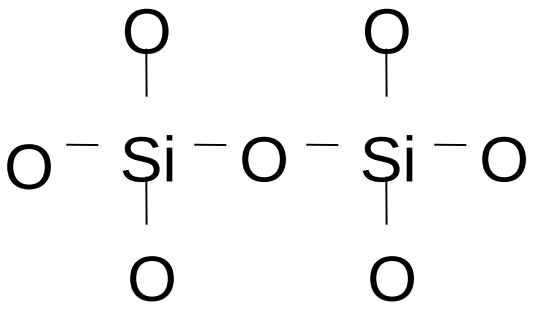
Básica oxidante – marrom(BOF)
Ácida oxidante – preta
Básica redutora – branca
Fortemente Básica redutora – cinza (presença de CaC_2)
Com Cr_2O_3 – erverdeada

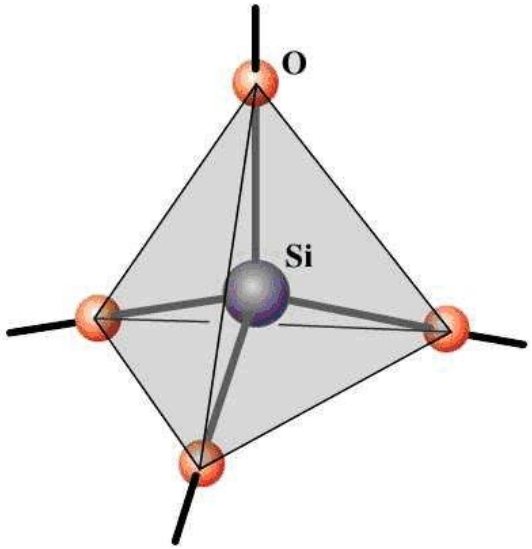
Viscosidade

Fluida - < 500 poise
Viscosa – 1500-2000 poise
Muito viscosa > 3000 poise
(aço líquido:~6-7 cP; água a 25°C = 0,0089 P)

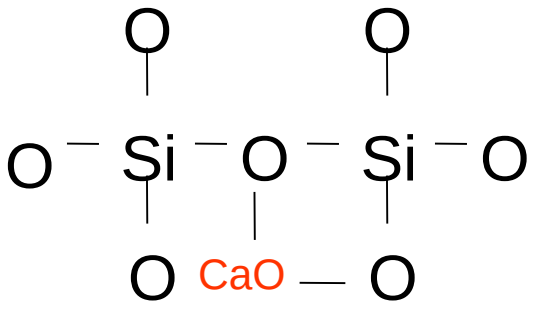
TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Estrutura da SiO_2

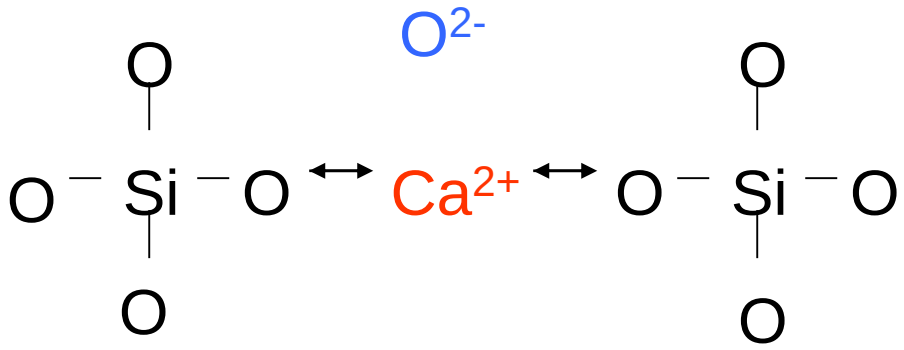




Com adição de CaO



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



Ca^{2+} tem um "efeito dobradiça" fazendo a estrutura da SiO_2 mais flexível → decresce a viscosidade

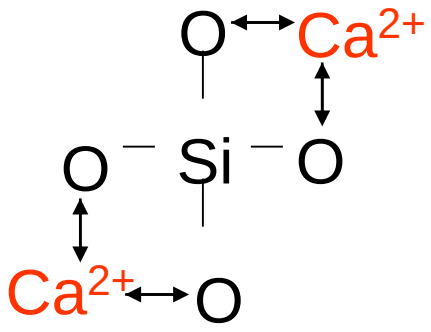
↔ Ligações iônicas

— Ligações covalentes

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Com mais CaO

Ca_2SiO_4



$CaO/SiO_2 = 2$ (molar)

Presença de íons de Ca^{2+} livres e de íons O^{-2} livres

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Teoria da DeP e da DeS

Capacidade de Fosfato e de Sulfeto

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

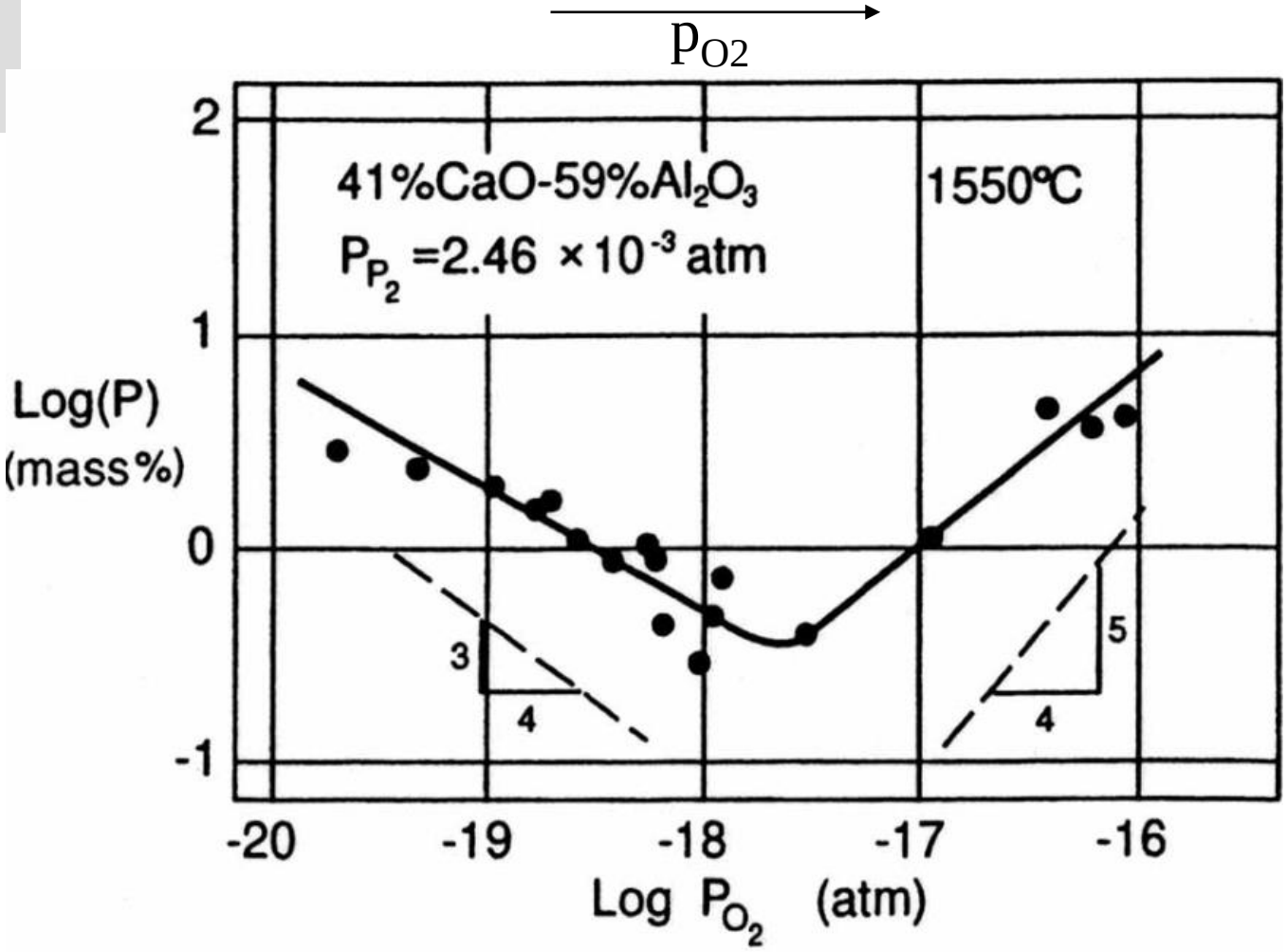
Equilibrio escória/gás

1/2 $P_{2(g)}$ + 3/2 (O^{-2}) + 5/4 $O_{2(g)}$ = (PO^{-3}_4)

$$K_{PO_4^{-3}} = \frac{f_{PO_4^{-3}}.(\%PO_4^{-3})}{P_{P_2}^{1/2}.P_{O_2}^{5/4}.a_{O^{-2}}^{3/2}}$$

½ $P_{2(g)}$ + 3/2 (O^{-2}) = 3/4 $O_{2(g)}$ + (P^{-3})

$$K_{P^{-3}} = \frac{f_{P^{-3}}.(\%P^{-3}).P_{O_2}^{3/4}}{P_{P_2}^{1/2}.a_{O^{-2}}^{3/2}}$$



Influência da pressão parcial de O_2 sobre a solubilidade de P na escória binária CaO-Al_2O_3

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

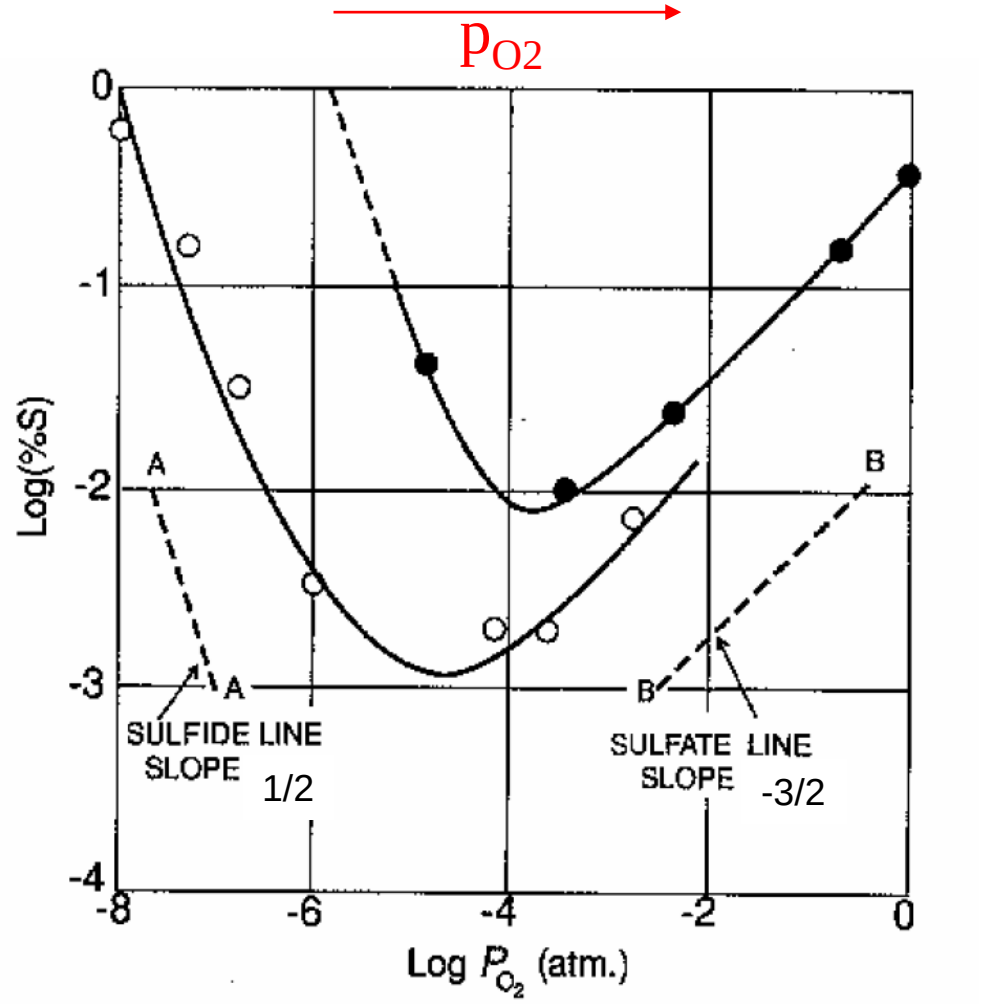
Equilibrium escória/gás

$$1/2S_2 + O^{-2} = S^{-2} + ½\ O_2$$

$$K_{S^{-2}} = \frac{f_{S^{-2}} . (\%S^{-2}) \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{S_2}^{1/2} \cdot a_{O^{-2}}}$$

$$1/2\ S_{2(g)} + (O^{-2}) + 3/2\ O_{2(g)} = (SO^{-2}_4)$$

$$K_{SO_4^{-2}} = \frac{f_{SO_4^{-2}} . (\%SO_4^{-2})}{P_{S_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{3/2} \cdot a_{O^{-2}}}$$



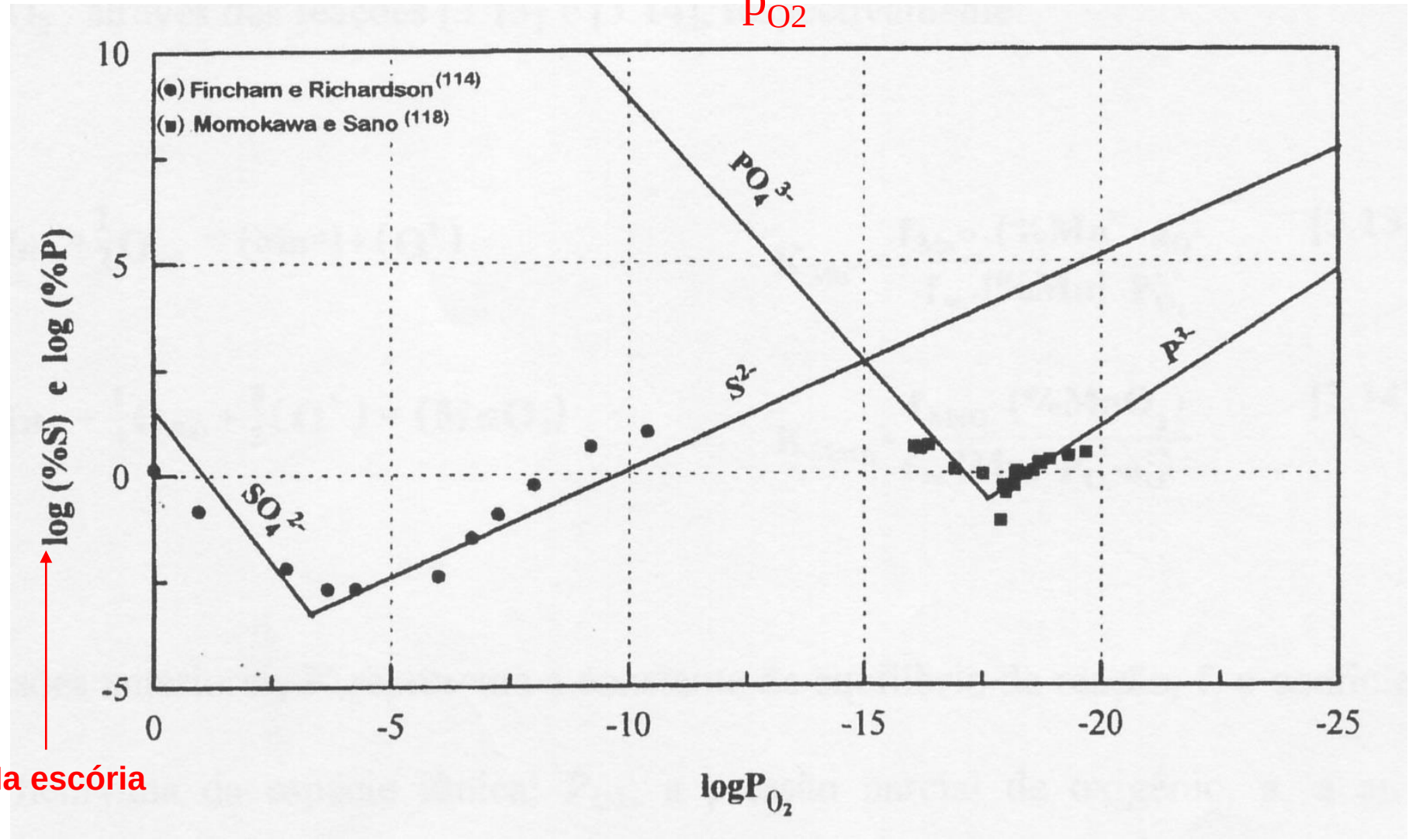
Influência da pressão parcial de O_2 sobre a solubilidade de S na escória

Pontos abertos: escórias CaO-FeO 1873K, p_{SO2}=6-8%;

Pontos pretos: CaO-FeO-SiO_2 1773K

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

P_{O2}

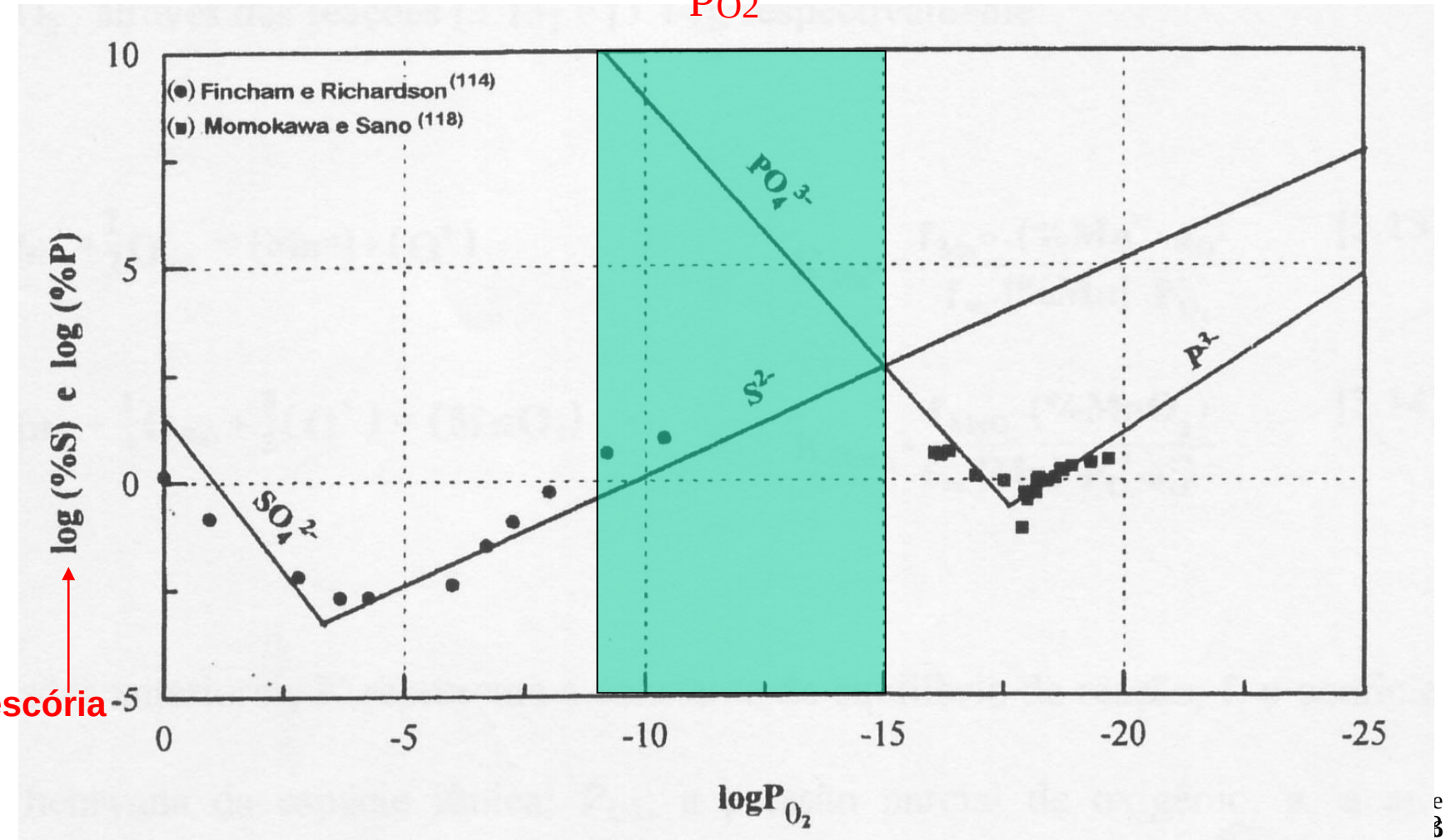


Na escória

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Potencial de O_2 para o Fe e o aço: 10^{-8} (escórias saturadas em FeO) a 10^{-15} (fortemente desoxidados com Al)

P_{O2}



Na escória

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

$$1/2\ P_{2(g)} + 3/2\ (O^{-2}) + 5/4\ O_{2(g)} = (PO^{-3}_4)$$

$$K_{PO_4^{-3}} = \frac{f_{PO_4^{-3}} . (\%PO_4^{-3})}{p_{P_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{5/4} \cdot a_{O^{-2}}^{3/2}}$$

$$1/2 S_2 + O^{-2} = S^{-2} + ½\ O_2$$

$$K_{S^{-2}} = \frac{f_{S^{-2}} . (\%S^{-2}) \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{S_2}^{1/2} \cdot a_{O^{-2}}}$$

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

- Dessulfuração: condições redutoras
- Desfosforação: condições oxidantes

- O cálculo de equilíbrio não é fácil devido a presença de espécies iônicas (O^{-2}, PO_4^{-3}, etc..)

O conceito de capacidade do íon na escória foi desenvolvido

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Capacidade de fosfato

$$C_{PO_4^{-3}} = \frac{K_{PO_4^{-3}} . a_{O^{-2}}^{3/2}}{f_{PO_4^{-3}}} = \frac{(\%PO_4^{-3})}{p_{P_2}^{1/2} . p_{O_2}^{5/4}}$$

Capacidade de sulfeto

$$C_{S^{-2}} = \frac{K_{S^{-2}} . a_{O^{-2}}}{f_{S^{-2}}} = \frac{(\%S^{-2}) . p_{O_2}^{1/2}}{p_{S_2}^{1/2}}$$

Medidas com uma escória equilibrada com um gás

Mais importante é a partição de P e S entre a escória e o metal

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Partição de S

$$C_{S^{-2}} = \frac{(\%S^{-2}).p_{O_2}^{1/2}}{p_{S_2}^{1/2}}$$

$$C_{S^{-2}} = \frac{(\%S^{-2}).p_{O_2}^{1/2}}{K_S.f_S.\%S}$$

$\underline{S} = ½\ S_2$

$K_S = [(p_{S2})^{1/2}]/(f_S.\%S)$

$$LS = \frac{(\%S)_{escória}}{(\%S)_{metal}} = \frac{K_S.f_S.C_{S^{-2}}}{p_{O_2}^{1/2}}$$

$(p_{S2})^{1/2} = K_S\ .f_S\ .\ \%S$

$$\log(LS) = \log\left[\frac{(\%S)_{escória}}{(\%S)_{metal}}\right] = \log(K_S.f_S.C_{S^{-2}}) - \log(p_{O_2}^{1/2})$$

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Partição de P

$$C_{PO_4^{-3}} = \frac{(\%PO_4^{-3})}{p_{P_2}^{1/2} . p_{O_2}^{5/4}}$$

$$C_{PO_4^{-3}} = \frac{(\%PO_4^{-3})}{K_P . f_P . \%P . . p_{O_2}^{5/4}}$$

$\underline{P} = ½ P_2$

$K_P = [(p_{P2})^{1/2}]/(f_P.\%P)$

$\%PO_4 = (\%P)_{esc} * 3,06$

(estequiometria: 95/31)

$(p_{P2})^{1/2} = K_P . f_P . \%P$

$$LP = \frac{(\%P)_{escória}}{(\%P)_{metal}} = \frac{C_{PO_4^{-3}} . K_P . f_P . p_{O_2}^{5/4}}{3,06}$$

$$\log(LP) = \log[\frac{(\%P)_{escória}}{(\%P)_{metal}}] = \log(\frac{C_{PO_4^{-3}} . K_P . f_P}{3,06}) + \frac{5}{4}\log(p_{O_2})$$

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Balanço de massa entre o metal e a escória

$$mi_{metal} + mi_{escória} = meq_{metal} + meq_{escória}$$

$$\frac{\%i^{o}_{metal} * m_{metal}}{100} + \frac{\%i^{o}_{escória} * m_{escória}}{100} = \frac{\%i^{eq}_{metal} * m_{metal}}{100} + \frac{L_i * \%i^{eq}_{metal} * m_{escória}}{100}$$

$$L_i = \frac{\%i^{eq}_{escória}}{\%i^{eq}_{metal}} = \frac{(\%i)_{escória}}{(\%i)_{metal}}$$

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

$$m_{escória} = \frac{\%i^{o}_{metal} * m_{metal} - \%i^{eq}_{metal} * m_{metal}}{L_i * \%i^{eq}_{metal} - \%i^{o}_{escória}}$$

Onde:

- m_{metal} (g, kg, t,...)
- $\%i^{o}_{metal}$: %P ou %S iniciais no metal
- $\%i^{o}_{escória}$: %P ou %S iniciais na escória
- $\%i^{eq}_{metal}$: %P ou %S desejadas ou de equilíbrio no metal

L_i – Partição calculada de i

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

ROTEIRO

$$\log(LS) = \log\left[\frac{(\%S)_{escória}}{(\%S)_{metal}}\right] = \log(K_S.f_S.C_{S^{-2}}) - \log(p_{O_2}^{1/2})$$

$$\log(LP) = \log\left[\frac{(\%P)_{escória}}{(\%P)_{metal}}\right] = \log\left(\frac{C_{PO_4^{-3}}.K_P.f_P}{3{,}06}\right) + \frac{5}{4}\log(p_{O_2})$$

- Conhecendo K_S, K_P, f_S, f_P, C_S e C_{PO4}
- Calcula-se (LP e LS) = f(p_{O2})
- Conhecendo LP e LS: calcula-se a $m_{escória}$ necessária para dessulfuração e desfosforação

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

C, Si aumentam fortemente o f_S

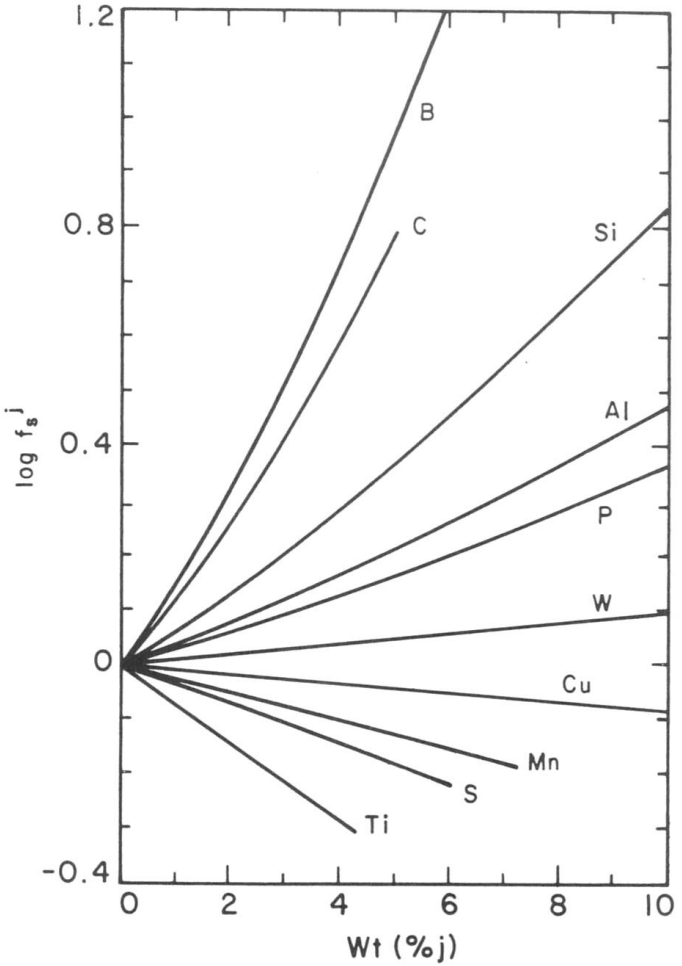
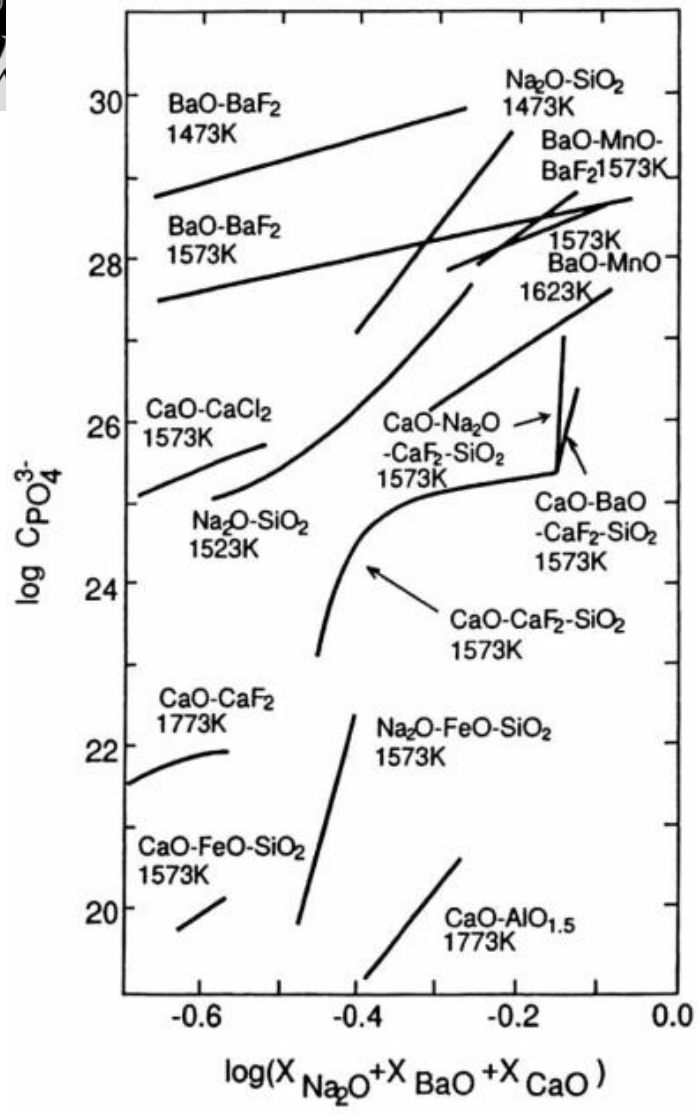


FIG. 21-12. Effect of alloying elements on the activity coefficient of sulfur in liquid iron, 1550°C (2822°F).[16]



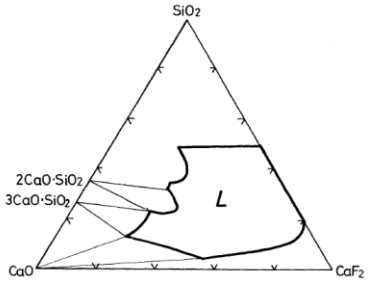


Fig. 1. Liquidus at 1 300 °C for the $CaO–CaF_2–SiO_2$ system.[7]

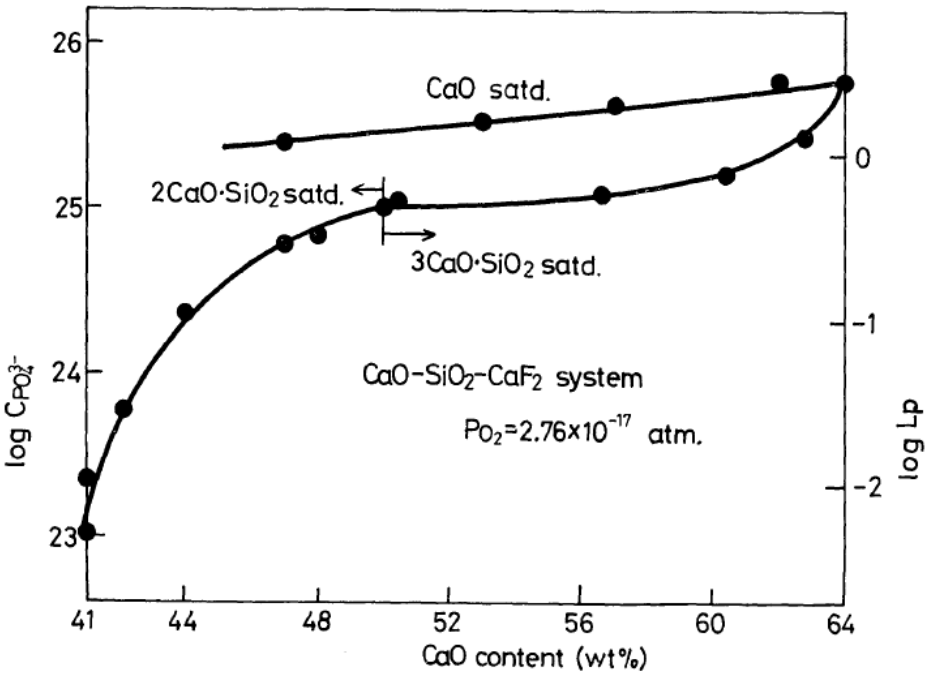


Fig. 2. Composition dependence of $C_{PO_4^{3-}}$ at 1 300 °C for the $CaO–CaF_2–SiO_2$ system.

capacidade de fosfato de algumas escórias

Abordagem da desfosforação com a teoria molecular da escória

Turkdogan: $2\,\underline{P} + 5\,\underline{O} = (P_2O_5)$ ..... $\Delta G^o = -168000 + 133{,}0.T$ cal

$$K = \frac{a_{P_2O_5}}{[\%P]^2.[\%O]^5} = \frac{\gamma_{P_2O_5}.X_{P_2O_5}}{[\%P]^2.[\%O]^5}$$

Problema: Determinar $\mathbf{a_{P2O5}}$ ou $\boldsymbol{\gamma_{P2O5}}$ = f(composição da escória)

ISIJ International, Vol. 40 (2000), No. 10, pp. 964–970

$$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -9.84 - 0.142(\%CaO + 0.3 \times \%MgO)$$

$$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -\frac{34\,950}{T} + 3.85 - 0.058(\%CaO)$$

$$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -1.01(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO}) - \frac{26\,300}{T} + 11.2$$

Modelos matemáticos

Healy: $$\log\frac{(\%P)}{[\%P]} = \frac{22350}{T} + 2{,}5.\log(\%Fe_tO) + 0{,}08.(\%CaO) - 16{,}0$$

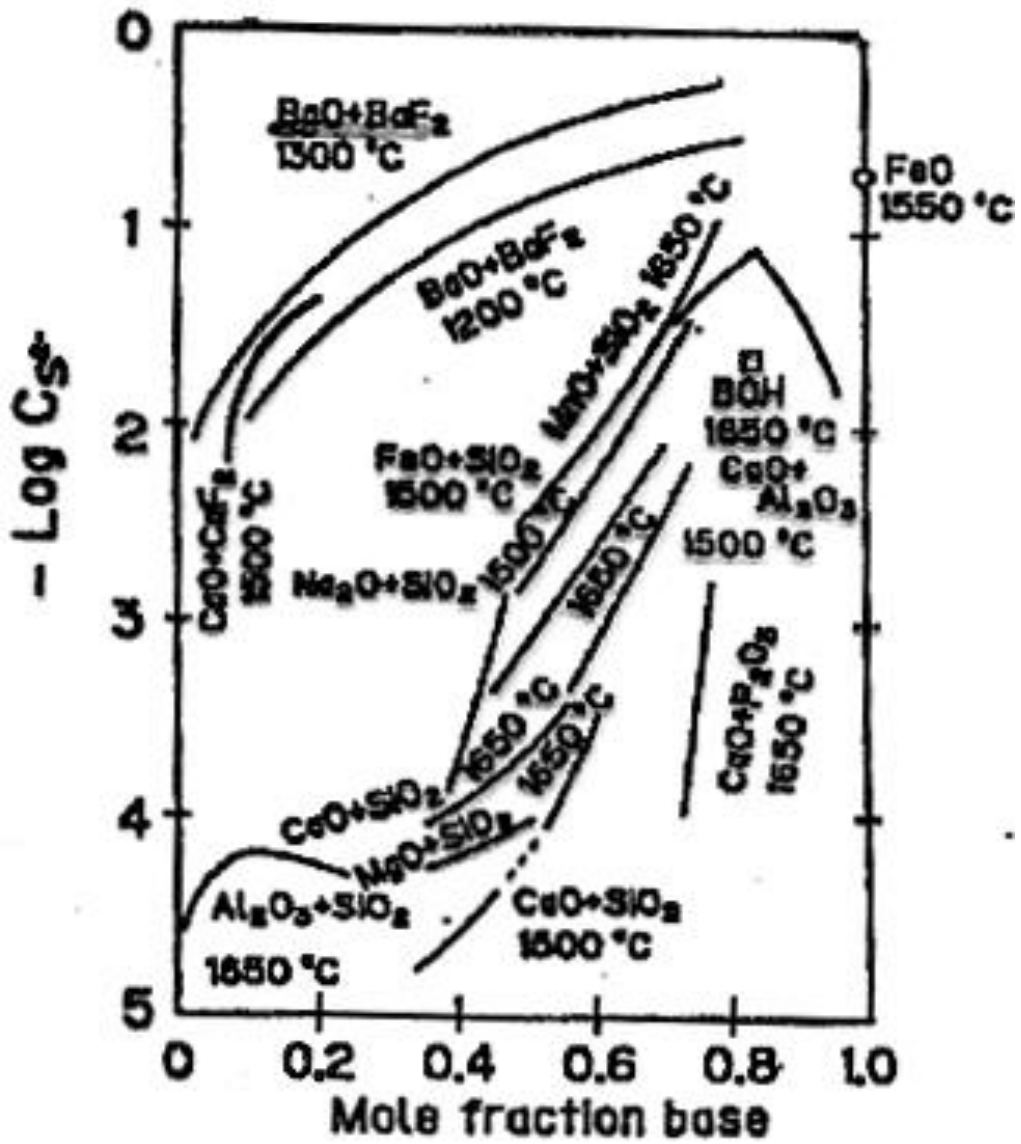
Suito: $$\log\frac{(\%P)}{[\%P].(\%Fe_t)^{5/2}} =$$

$$= 0{,}0720.[(\%CaO) + 0{,}3.(\%MgO) + 0{,}6.(\%P_2O_5) + 0{,}6.(\%MnO)] + \frac{11570}{T} - 10{,}520$$

Sommerville: $$\log\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]} =$$

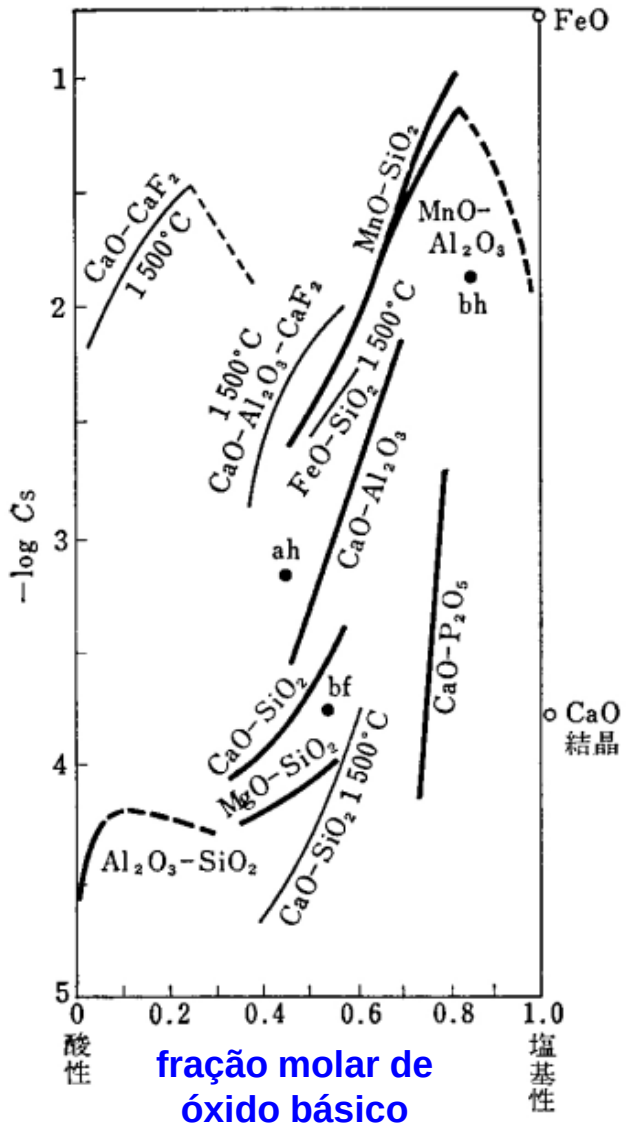
$$= \frac{11000}{T} + 2{,}5.\log(\%FeO) + \frac{1}{T}.[162.(\%CaO) + 127{,}5.(\%MgO) + 28{,}5.(\%MnO)] - 6{,}28.10^{-4}.(\%SiO_2)^2 - 10{,}40$$

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



Capacidade de Sulfeto

($C_{S^{-2}}$)



fração molar de óxido básico

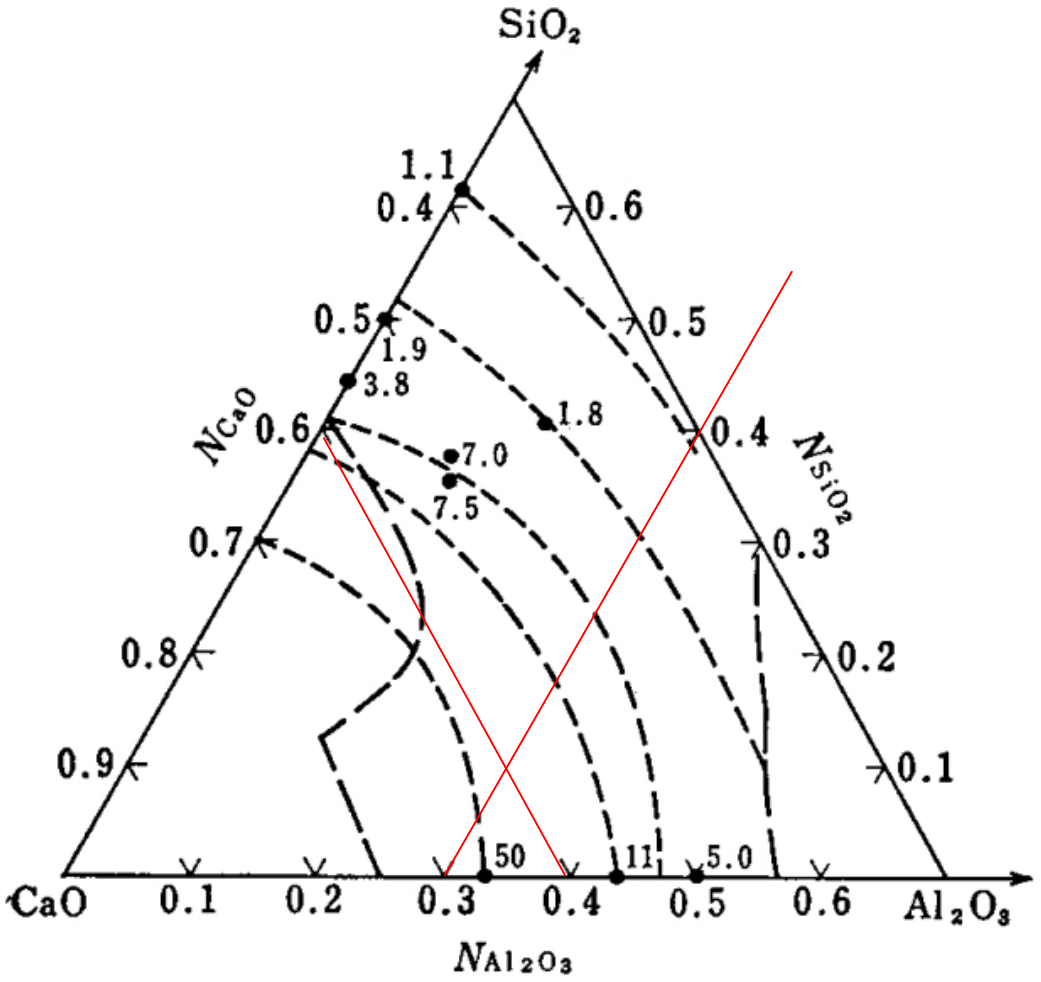


図 1・65 $CaO–SiO_2–Al_2O_3$ 系スラグの sulphide capacity(×10⁴). 1650°C[219]

capacidade de sulfeto de escórias binárias

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

EXEMPLO

Calcule a quantidade mínima de escória **(kg/t aço)** para DeS um aço rápido de 200ppm para 50 ppm, nas seguintes condições.

a) T = 1500°C

M2

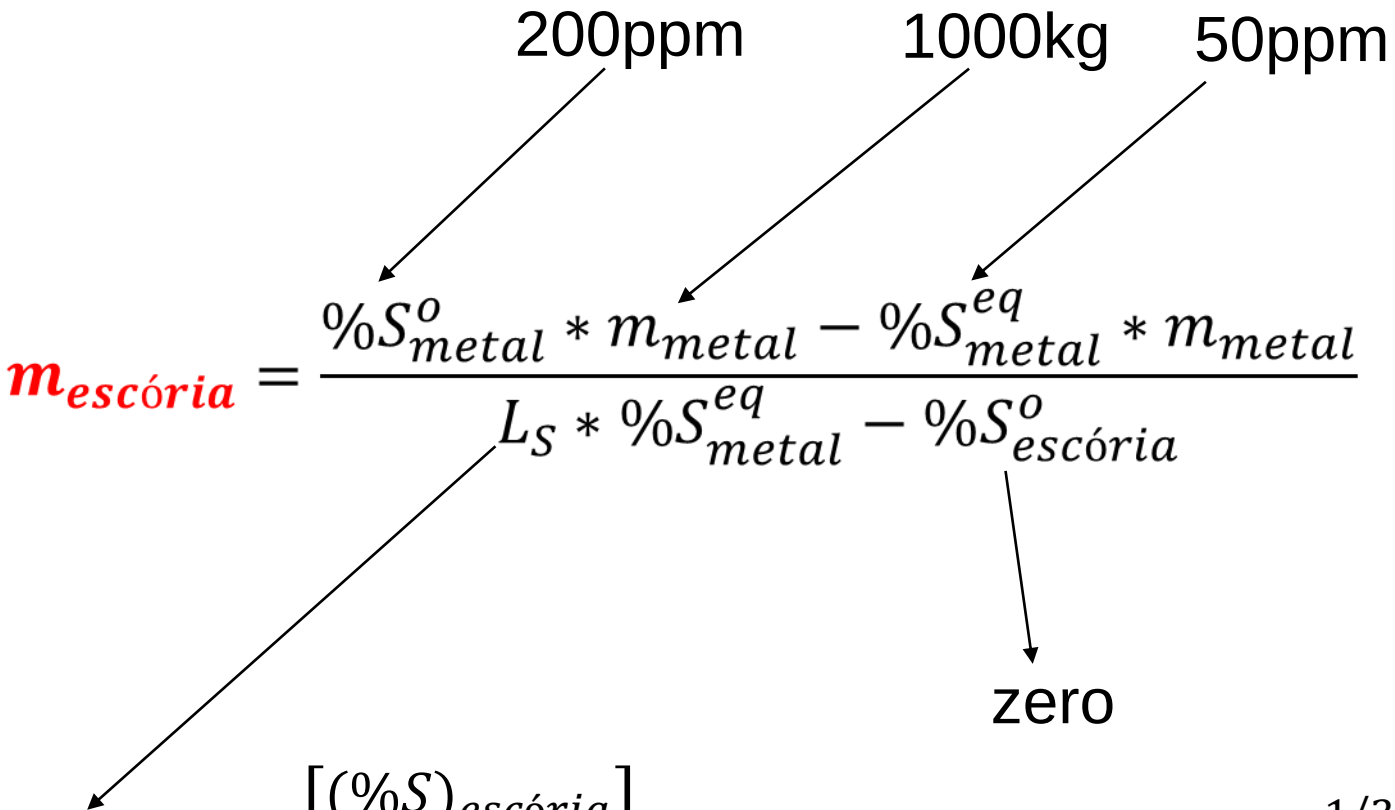
Escória: 0,56CaO-0,44SiO_2(molar)

b) T = 1500°C

T4

escória: 0,56CaO-0,44SiO_2(molar)

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

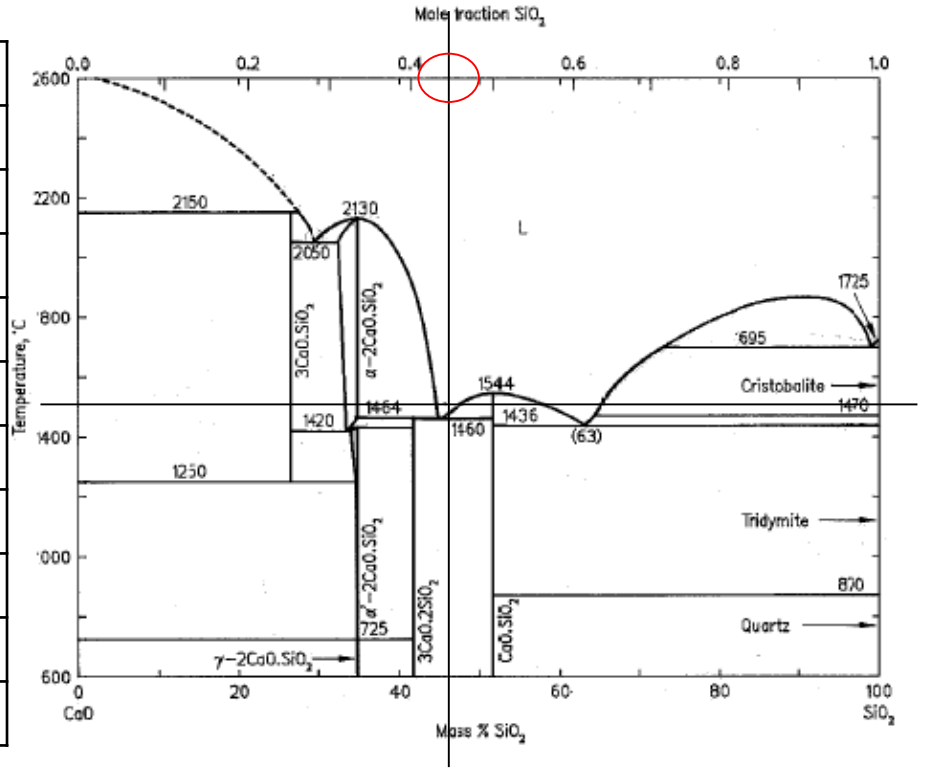
M2

Carbon	0.78 - 1.05
Chromium	3.75 - 4.5
Iron	Balance
Manganese	0.15 - 0.4
Molybdenum	4.5 - 5.5
Phosphorus	0.03 max
Silicon	0.2 - 0.45
Sulphur	0.03 max
Tungsten	5.5 - 6.75
Vanadium	1.75 - 2.2

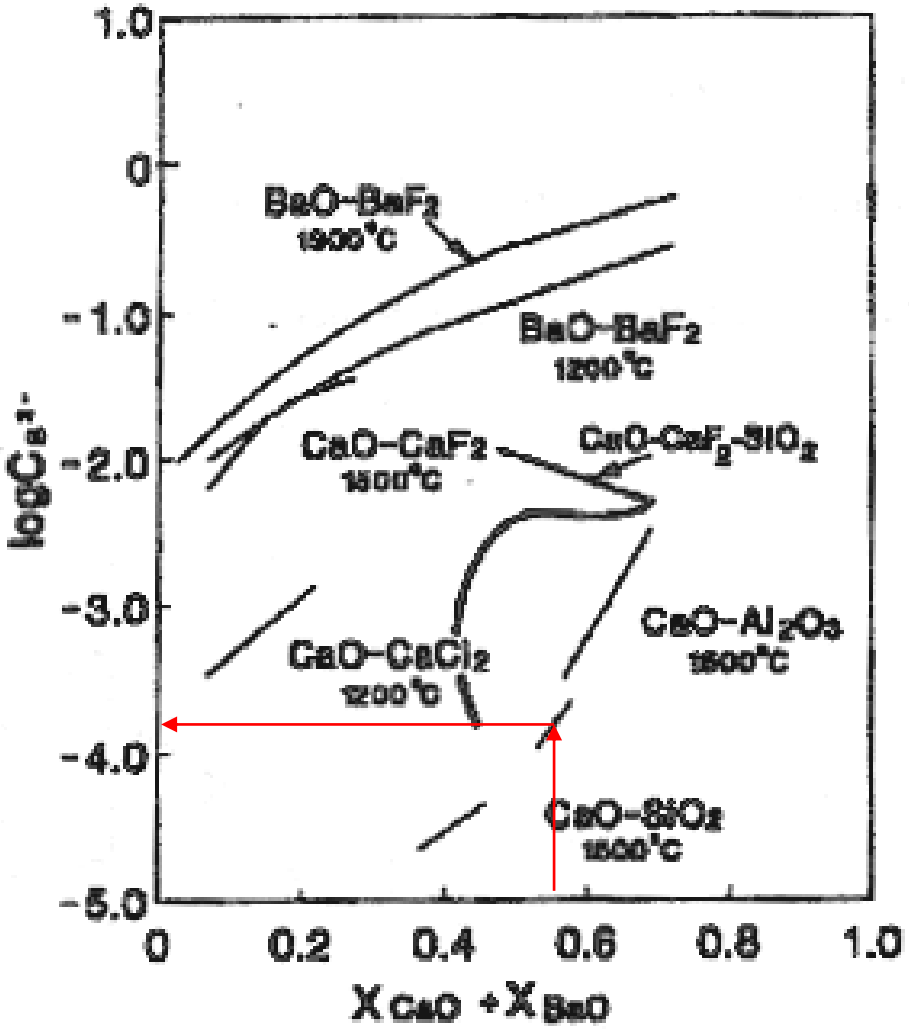
T4

Carbon	0.7 - 0.8
Chromium	3.75 - 4.5
Cobalt	4.25 - 5.75
Iron	Balance
Manganese	0.1 - 0.4
Molybdenum	0.4 - 1
Phosphorus	0.03 max
Silicon	0.2 - 0.4
Sulphur	0.03 max
Tungsten	17.5 - 19
Vanadium	0.8 - 1.2

0,56CaO-0,44SiO$_2$



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



C_{S-2}

$\log C_{S-2} = - 3,8$

$C_{S-2} = 0,000158$

K_S

$[\underline{S} = 1/2\ S_2]$

$\Delta G^o = 32279,9 – 5,6\ T$ (cal/mol)

$K = \exp(- \Delta G^o/RT)$

$K = 0,00176$

f_S

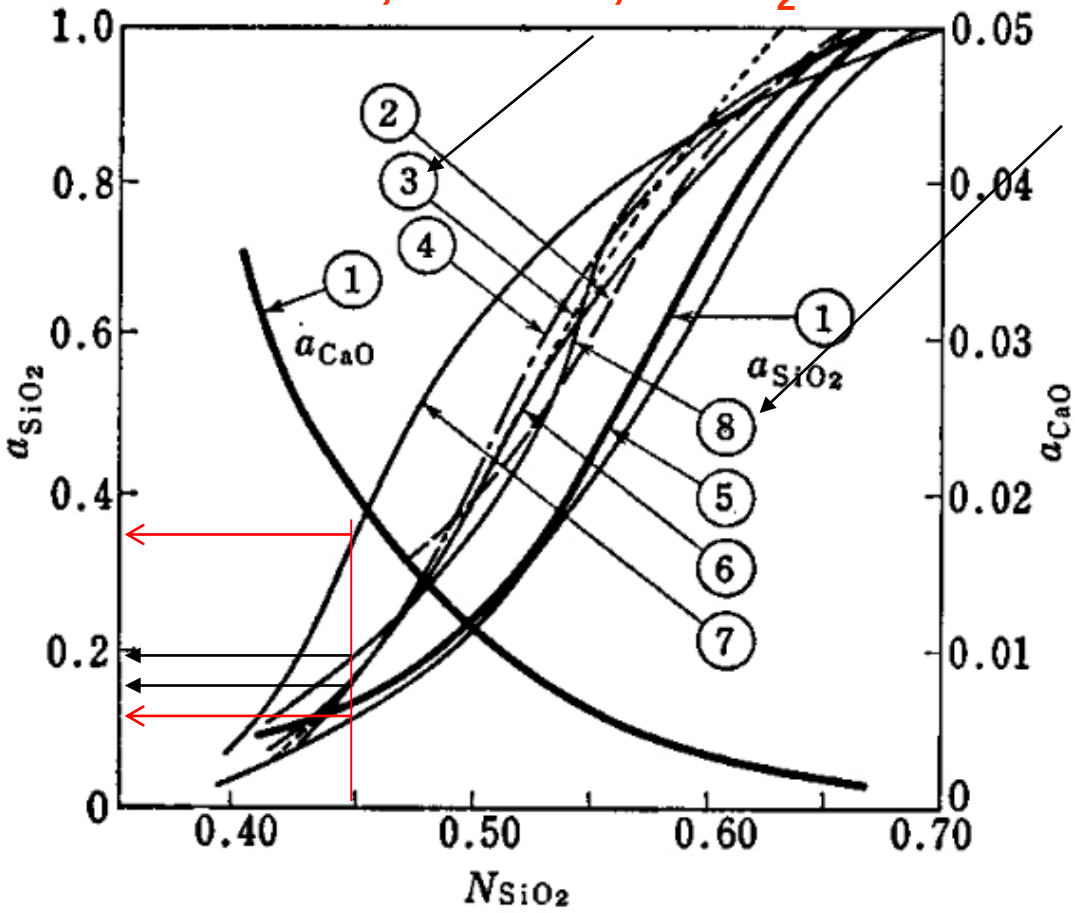
$\log f_s = \Sigma e^j_S * \%j$

$f_S(T4) = 1,35$

$f_S(M2) = 1,28$

Atividades

0,56CaO-0,44SiO_2



① 1 600 °C, Kay, *et al.*[139]
② 1 600 °C, Chang, *et al.*[137]
③ 1 500 °C, Sharma, *et al.*[140]
④ 1 600 °C, Rein, *et al.*[143]
⑤ 1 630 °C, 三本木ら[141]
⑥ 1 600 °C, Rey[136]
⑦ 1 637 °C, McCabe, *et al.*[138]
⑧ 1 500 °C, Carter, *et al.*[142]

Sistema CaO-SiO_2

Ref.: CaO puro sólido; SiO_2 puro sólido