METMAT

TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Flávio Beneduce
beneduce@usp.br

99,99% H_2 e 0,01% H_2S
banho de aço líquido - 1600°C
0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S
e_S^S = -0,028; e_S^C = +0,24; e_S^{Si} = +0,066;
$H_{2(g)} + \underline{S} = H_2S_{(g)}$
$\Delta G^o = 9840 + 6{,}54.T$ (cal)

Há três soluções para este exercício:

1. Calcular ΔG da reação de formação de H_2S.
2. Comparar as atividades do S no banho e do equilíbrio com a atmosfera.
3. Determinar o teor de S de equilíbrio com essa atmosfera e comparar com o teor de S do banho.

99,99% H_2 e 0,01% H_2S
banho de aço líquido - 1600°C
0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S
e_S^S = -0,028; e_S^C = +0,24; e_S^{Si} = +0,066;
$H_{2(g)} + \underline{S} = H_2S_{(g)}$ $\quad \Delta G^o = 9840 + 6{,}54.T$ (cal)

$h_{S,EQ,atm}$ vs $h_{S,banho}$?

$$h_{S,EQ,atm} = ?$$

$$K_{1873K} = \exp\left(\frac{-\Delta G^o}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-9840 - 6{,}54x1873}{1{,}987x1873}\right)$$

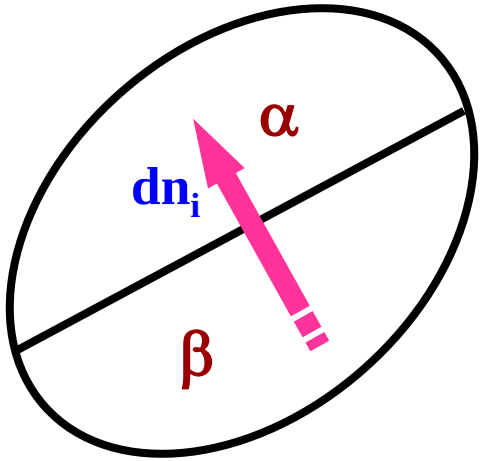
$$= 2{,}644x10^{-3}$$

$$2{,}644x10^{-3} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}.h_{S,EQ,atm}} = \frac{0{,}01/100}{99{,}99/100.h_{S,EQ,atm}}$$

$$\Rightarrow h_{S,EQ,atm} = 3{,}783x10^{-2} \cong 0{,}04$$

Portanto, a atividade do S no banho
é maior do que aquele em equilíbrio com a atmosfera: 0,2 > 0,04.

Como maior atividade corresponde a maior potencial químico, isso significa que o elemento S do banho inicial está com maior potencial químico do que o elemento S na atmosfera, ou seja, o S desloca-se para a atmosfera, promovendo a dessulfuração.



$$\mu_S^{\%} = \mu_S^{o,\%} + RT \ln h_S$$
$$\uparrow h_S \Rightarrow \uparrow \mu_S$$

99,99% H_2 e 0,01% H_2S
banho de aço líquido - 1600°C
0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S
$e_S^S = -0,028$; $e_S^C = +0,24$; $e_S^{Si} = +0,066$;
$H_{2(g)} + \underline{S} = H_2S_{(g)}$ $\quad \Delta G^o = 9840 + 6,54.T$ (cal)

Há três soluções para este exercício:

1. Calcular ΔG da reação de formação de H_2S.
2. Comparar as atividades do S no banho e do equilíbrio com a atmosfera.
3. Determinar o teor de S de equilíbrio com essa atmosfera e comparar com o teor de S do banho.

99,99% H_2 e 0,01% H_2S
banho de aço líquido - 1600°C
0,9% C; 1,3% Si; 0,1% S
e_S^S = -0,028; e_S^C = +0,24; e_S^{Si} = +0,066;
$H_{2(g)} + \underline{S} = H_2S_{(g)}$ $\quad \Delta G^o = 9840 + 6{,}54.T$ (cal)

$S_{eq,banho}$ =?

$$K_{1873K} = \exp\left(\frac{-\Delta G^o}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-9840 - 6{,}54x1873}{1{,}987x1873}\right) = 2{,}644x10^{-3}$$

$$2{,}644x10^{-3} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}.h_S} = \frac{0{,}01/100}{99{,}99/100.h_S}$$

$$\Rightarrow h_S = 3{,}783x10^{-2}$$

$f_S = ?$

$\log f_S = \%S.e_S^S + \%C.e_S^C + \%Si.e_S^{Si}$

$\log f_S = \%S.(-0{,}028) + 0{,}9.(+0{,}24) + 1{,}3.(+0{,}066)$

$\log f_S = -0{,}028\%S + 0{,}3018$

$h_S = 3{,}783x10^{-2}$

$f_S.\%S = 3{,}783x10^{-2}$

$$\%S = \frac{3{,}783x10^{-2}}{f_S}$$

$$\%S = \frac{3{,}783x10^{-2}}{f_S} \Rightarrow \log\%S$$

$= \log 3\,,783x10^{-2} - \log f_S$

$como$:

$\log f_S = -0{,}028\%S + 0{,}3018$

$\Rightarrow \log\%S = \log 3\,,783x10^{-2} + 0{,}028\%S - 0{,}3018$

$\log\%S = -1{,}7240 + 0{,}028\%S$

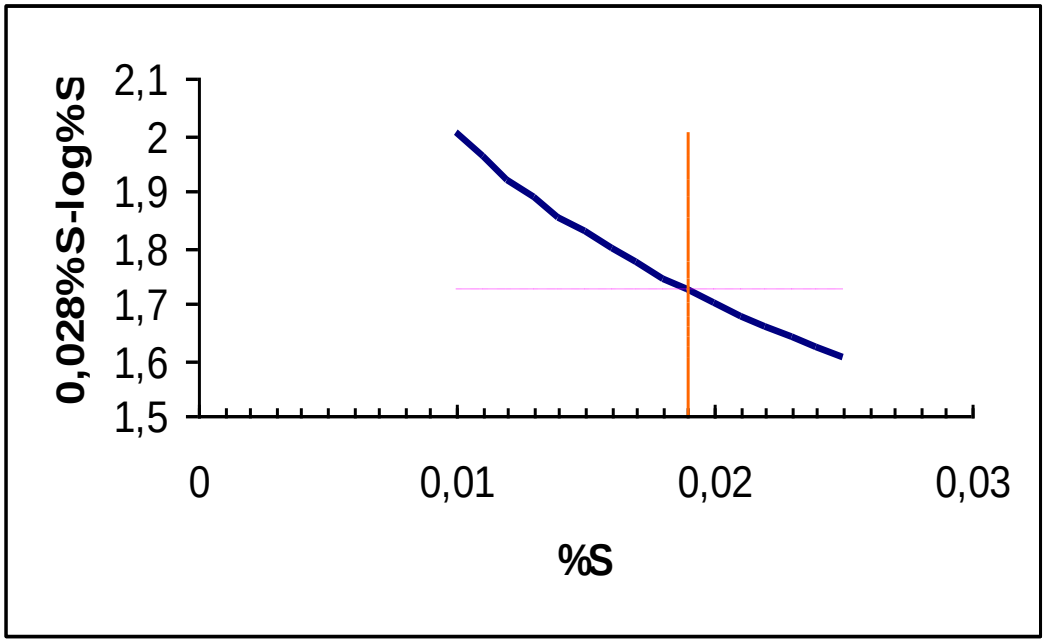
ou:

$$1{,}7240 = 0{,}028\%S - \log\%S$$

METMAT

%S	0,028% S-log% S
0,01	2,000
0,015	1,824
0,016	1,796
0,018	1,745
0,0181	1,743
0,0185	1,733
0,0188	1,726
0,0189	1,724
0,018902	1,724
0,018904	1,724
0,018906	1,724
0,018908	1,724
0,01891	1,724
0,019	1,722
0,02	1,700
0,021	1,678
0,022	1,658
0,025	1,603
0,03	1,524

$$1{,}7240 = 0{,}028\%S - \log\% S$$



METMAT

%S	0,028 % S-log % S
0,01	2,000
0,015	1,824
0,016	1,796
0,018	1,745
0,0181	1,743
0,0185	1,733
0,0188	1,726
0,0189	**1,724**
0,018902	**1,724**
0,018904	**1,724**
0,018906	**1,724**
0,018908	**1,724**
0,01891	**1,724**
0,019	1,722
0,02	1,700
0,021	1,678
0,022	1,658
0,025	1,603
0,03	1,524

$$1{,}7240 = 0{,}028\%S - \log\%S$$

Portanto, o banho estará em equilíbrio com a atmosfera considerada quando o teor de enxofre no banho apresentar o valor de 0,0189%S.

Como o banho contém 0,1%S, ocorrerá a dessulfuração.

Calcular a concentração de oxigênio numa liga Fe-Si-O contendo 0,10% Si em peso, em equilíbrio com sílica sólida a 1600ºC, sabendo que:

$Si_{(l)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$ $\quad \Delta G^o = -226500 + 47{,}50.T(cal)$

$O_{2(g)} = 2\,\underline{O}_{(\%)}$ $\quad \Delta G^o = -55800 - 1{,}46.T\ (cal)$

$Si_{(l)} = \underline{Si}_{(\%)}$ $\quad \Delta G^o = -28500 - 6{,}1.T\ (cal)$

$\mathbf{e}_{Si}^{Si} = +0{,}32$
$\mathbf{e}_{Si}^{O} = -0{,}24$
$\mathbf{e}_{O}^{O} = -0{,}20$
$\mathbf{e}_{O}^{Si} = -0{,}14$

[Resposta: 0,01672%O; 0,64%O -2log%O = 3,564]

liga Fe-Si-O c/ 0,10% Si - 1600ºC

$Si_{(l)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$ $\Delta G^o = -226500 + 47{,}50.T(cal)$

$O_{2(g)} = 2\,\underline{O}_{(\%)}$ $\Delta G^o = -55800 - 1{,}46.T\ (cal)$

$Si_{(l)} = \underline{Si}_{(\%)}$ $\Delta G^o = -28500 - 6{,}1.T\ (cal)$

$\mathbf{e}_{Si}^{Si} = +0{,}32$; $\mathbf{e}_{Si}^{O} = -0{,}24$; $\mathbf{e}_{O}^{O} = -0{,}20$; $\mathbf{e}_{O}^{Si} = -0{,}14$

$$\underline{Si} + 2\underline{O} = SiO_{2(s)}$$

$$\Delta G^o = (-226500 + 47{,}50.T) + (55800 + 1{,}46.T) + (28500 + 6{,}1.T)$$
$$\Delta G^o = -142200 + 55{,}06.T$$

$$K_{1873} = \exp\left(\frac{+142200 - 55{,}06.T}{RT}\right) = \exp\left(\frac{+142200 - 55{,}06x1873}{1{,}987x1873}\right) = 36270$$

$$36270 = \frac{a_{SiO_2}}{h_{Si}.(h_O)^2} = \frac{1}{f_{Si}.\%Si.(f_O.\%O)^2} = \frac{1}{f_{Si}.0{,}10.(f_O.\%O)^2}$$

METMAT

$$\log f_{Si} = \%Si.e_{Si}^{Si} + \%O.e_{Si}^{O} = 0{,}10x0{,}32 + \%O(-0{,}24)$$
$$\log f_{Si} = 0{,}032 - 0{,}24\%O$$

$$\log f_O = \%O.e_O^O + \%Si.e_O^{Si} = \%O(-0{,}20) + 0{,}10(-0{,}14)$$
$$\log f_O = -0{,}014 - 0{,}20\%O$$

$$36270 = \frac{1}{f_{Si}.0{,}10.(f_O.\%O)^2}$$

$$\log 3\,6270 = \log 1 - \log f_{Si} - \log 0\,,10 - 2\log f_O - 2\log\%\,O$$
$$3{,}560 = -\log f_{Si} - 2\log f_O - 2\log\%\,O$$

com:

$$\log f_{Si} = 0{,}032 - 0{,}24\%O$$
$$\log f_O = -0{,}014 - 0{,}20\%O \Rightarrow$$

$$3{,}560 = -0{,}032 + 0{,}24\%O - 2(-0{,}014 - 0{,}20\%O) - 2\log\%\,O$$
$$3{,}564 = 0{,}64\%O - 2\log\%\,O$$

$$3{,}564 = 0{,}64\%O - 2\log\%O$$

%O	0,64% O-2log% O
0,01	4,006
0,015	3,657
0,016	3,602
0,0162	3,591
0,0164	3,581
0,0166	3,570
0,0167	3,565
0,01671	3,565
0,01672	**3,564**
0,01673	**3,564**
0,01674	3,563
0,0168	3,560
0,0169	3,555
0,017	3,550
0,02	3,411

Portanto, o banho estará em equilíbrio com a escória considerada quando o teor de oxigênio no banho atingir $\cong$ 0,017%O.

PARA CASA

Um banho de aço contém 0,08% C, 0,90% Cr, 0,85% Mn e 0,02% S.
(a) Calcule a atividade h_C do carbono no banho.
(b) Calcule a atividade correspondente do oxigênio no banho se ele estiver em equilíbrio com 1 atm de CO a 1600ºC onde o produto $h_C.h_O = 0,002$.
(c) Calcule a porcentagem de oxigênio correspondente. [2-65]

Dados:

$e_C^C = +0,22$
$e_C^{Cr} = -0,024$
$e_C^{Mn} = 0$
$e_C^S = +0,10$
$e_O^C = -0,13$
$e_O^O = -0,20$
$e_O^{Cr} = -0,041$
$e_O^{Mn} = 0$
$e_O^S = -0,14$

(Bodsworth & Appleton, 1965; Problem 6.j, p.132): Uma liga Fe-0,04%S-1,2%C está em equilíbrio com uma mistura gasosa H_2S-H_2 na razão de $H_2S/H_2 = 1{,}40 \times 10^{-4}$, a 1600ºC. Em sistemas binários diluídos Fe-S o parâmetro de interação e_S^S é -0,028. Calcule o parâmetro de interação para o efeito do C sobre o S, na liga ternária.

Dados:

$\frac{1}{2}\ S_{2(g)} = \underline{S}_{Fe} \qquad \Delta G^o = -31520 + 5{,}27.T\ (cal)$

$2H_{2(g)} + S_{2(g)} = 2H_2S_{(g)} \qquad \Delta G^o = -43160 + 23{,}61.T\ (cal)$

Fe-0,04%S-1,2%C equilíbrio : $H_2S/H_2 = 1{,}40x10^{-4}$, a 1600ºC
Fe-S o parâmetro de interação e_S^S é -0,028

$\underline{S}_{Fe} = ½\ S_{2(g)}$ $\quad \Delta G^o = +31520 - 5{,}27.T$ (cal)

$H_{2(g)} + ½\ S_{2(g)} = H_2S_{(g)}$ $\quad \Delta G^o = -21580 + 11{,}805.T$ (cal)

$H_{2(g)} + \underline{S} = H_2S_{(g)}$ $\quad \Delta G^o = +9940 + 6{,}54.T$ (cal)

$H_{2(g)} + \underline{S} = H_2S_{(g)}$ .....$\Delta G^o = +9940 + 6{,}54.T$ (cal) = +22.189,42 cal

K = 0,00257

$$K = 0{,}00257 = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}.h_S} = \frac{1{,}40x10^{-4}}{h_S}$$

$$h_S = 0{,}0544 \Rightarrow$$

$$f_S.\%S = 0{,}0544 \Rightarrow$$

$$f_S.0{,}04 = 0{,}0544 \Rightarrow f_S = 1{,}36$$

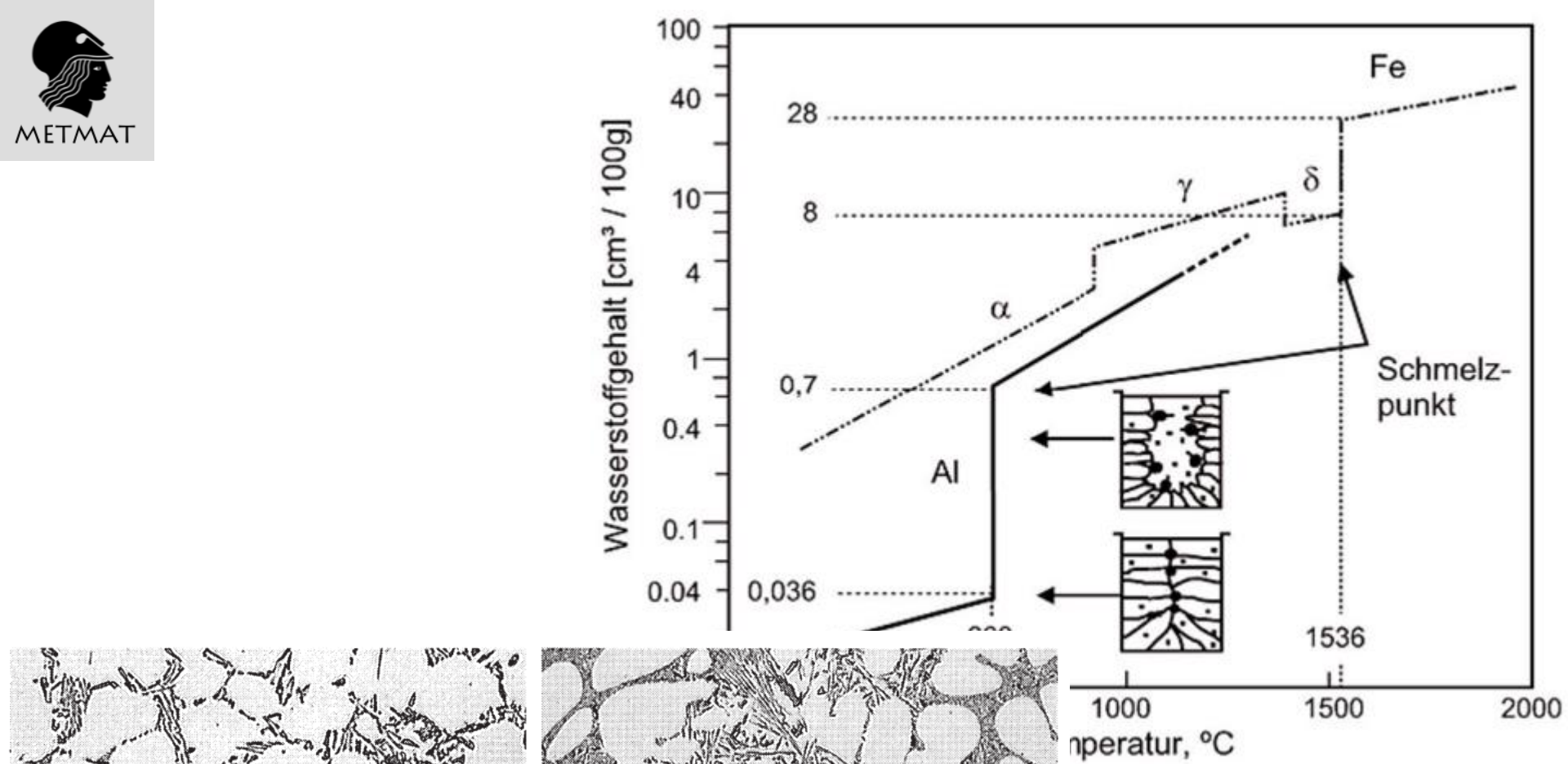
$$f_S = 1{,}36$$
$$\log f_S = 0{,}13344$$

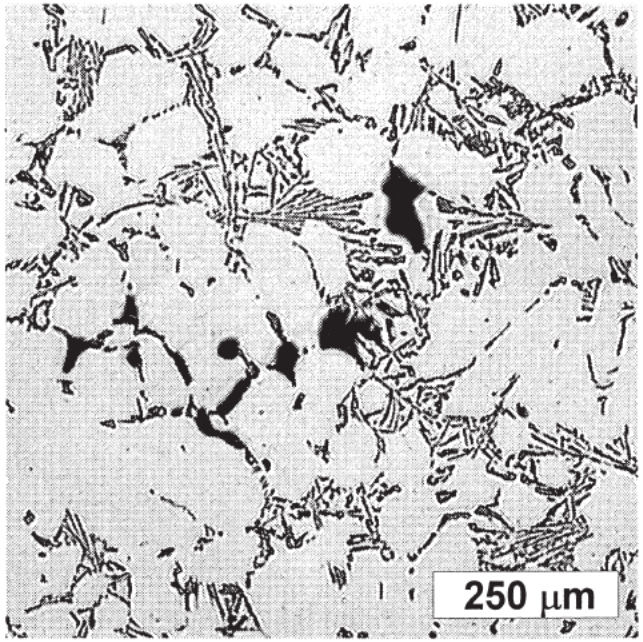
$$e_S^S . \%S + e_S^C . \%C = 0{,}13344$$
$$-0{,}028x0{,}04 + e_S^C x1{,}2 = 0{,}13344$$

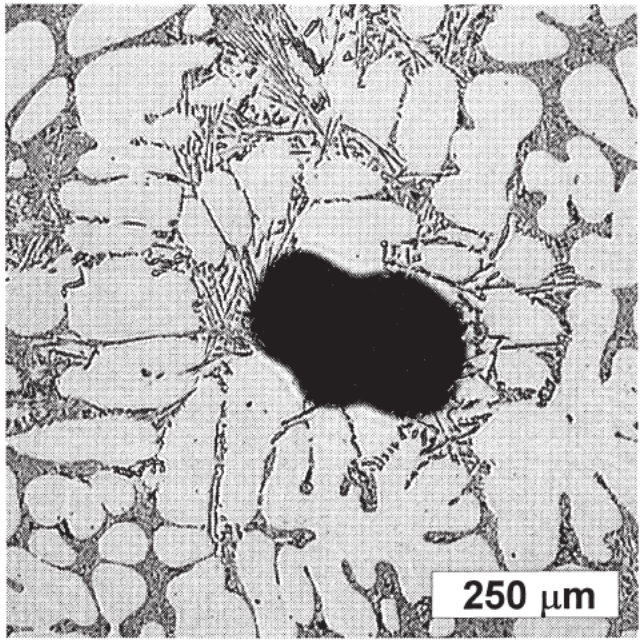
$$e_S^C = +0{,}112$$

Para a reação $MgO_{(s)} = Mg_{(g)} + \underline{O}_{Fe}$, ΔG^o = 53,5 kcal, 1600ºC. Calcule a pressão de vapor do magnésio para o equilíbrio entre um cadinho de MgO com aço líquido contendo 10^{-3}% e 10^{-5}% de O. Considere válida a lei de Henry. [2-64]

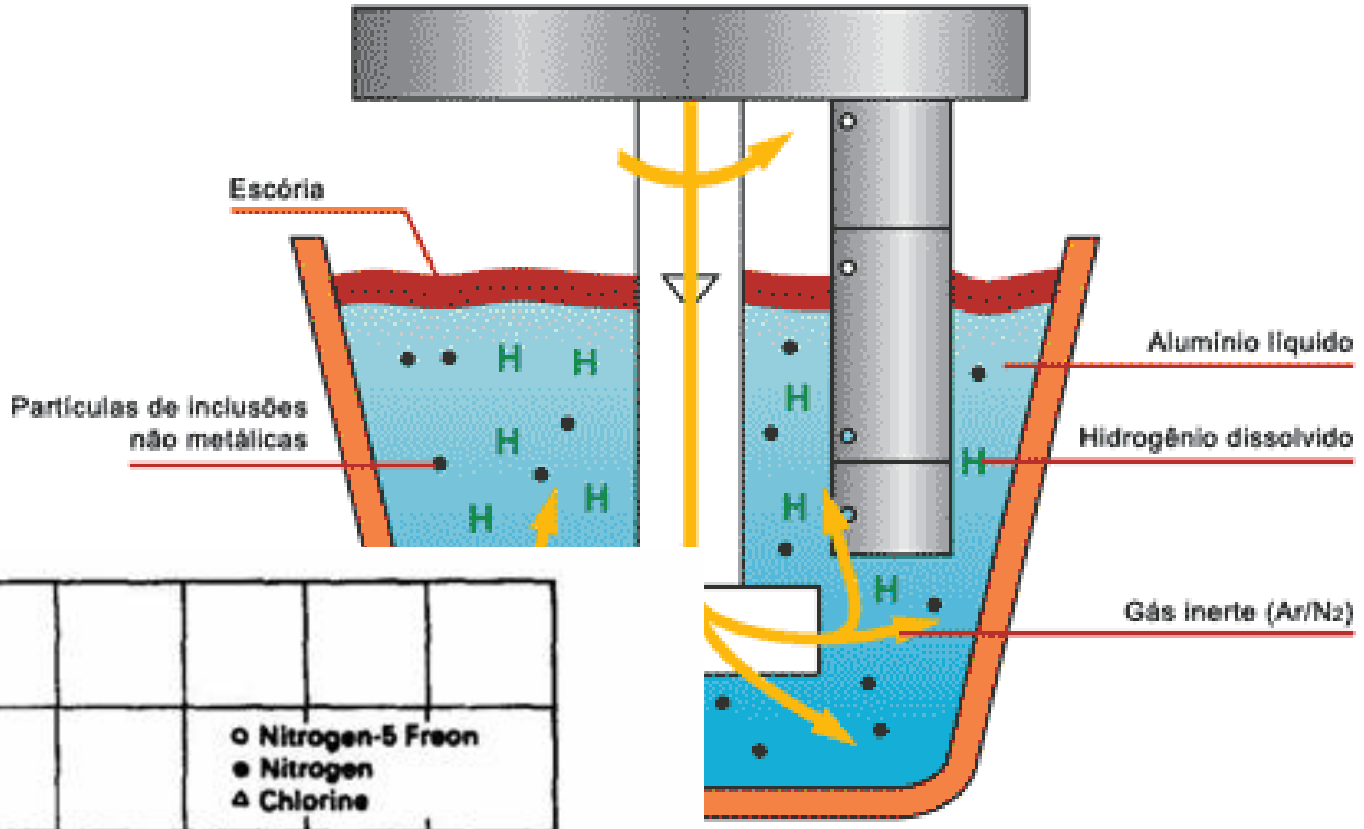
[Resposta: $p_{Mg} = 5,7x10^{-4}$ atm; $p_{Mg} = 5,7x10^{-2}$ atm]


100
40
28
10
8
4
1
0,7
0.4
0.1
0.04
0,036
Wasserstoffgehalt [cm³ / 100g]
Fe
γ
δ
α
Al
Schmelz-
punkt
1536
1000
1500
2000
nperatur, °C

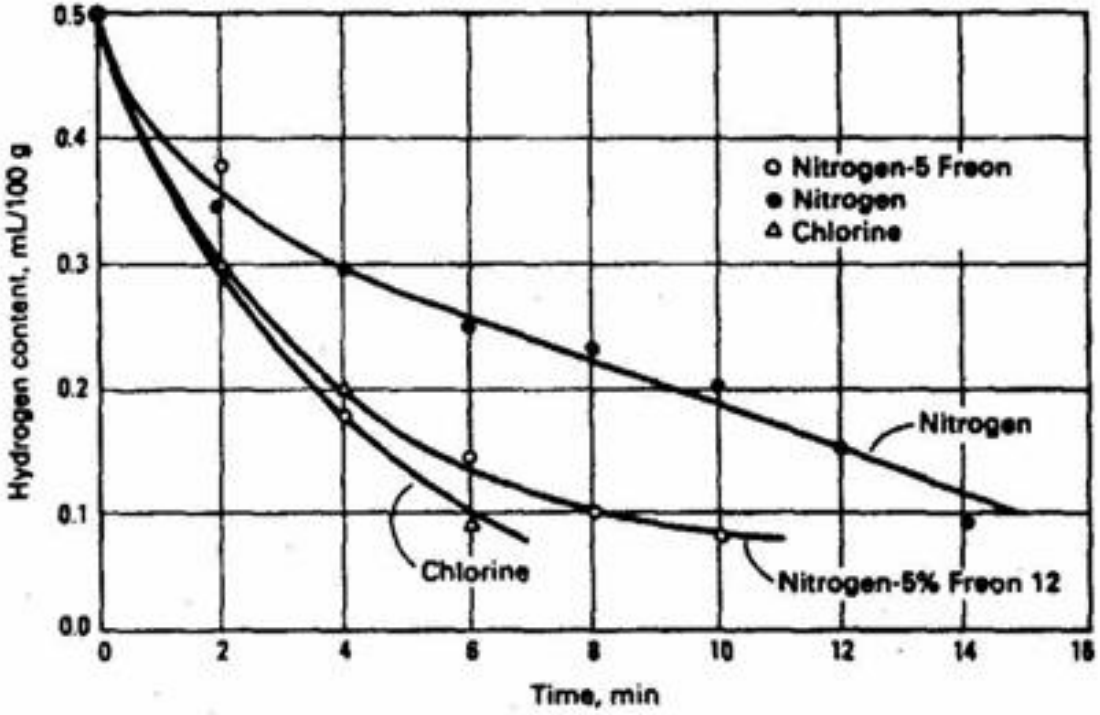

250 µm


250 µm

METMAT

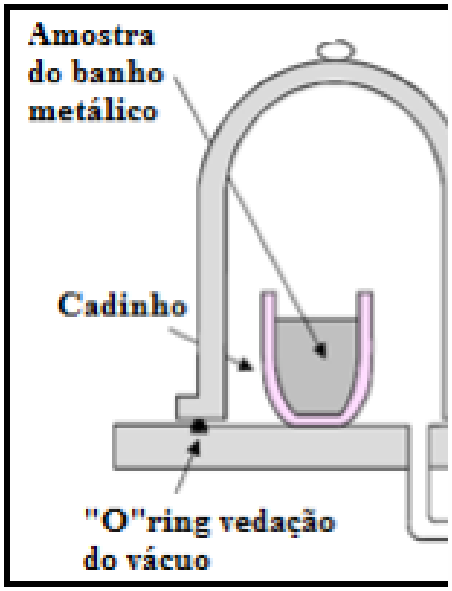


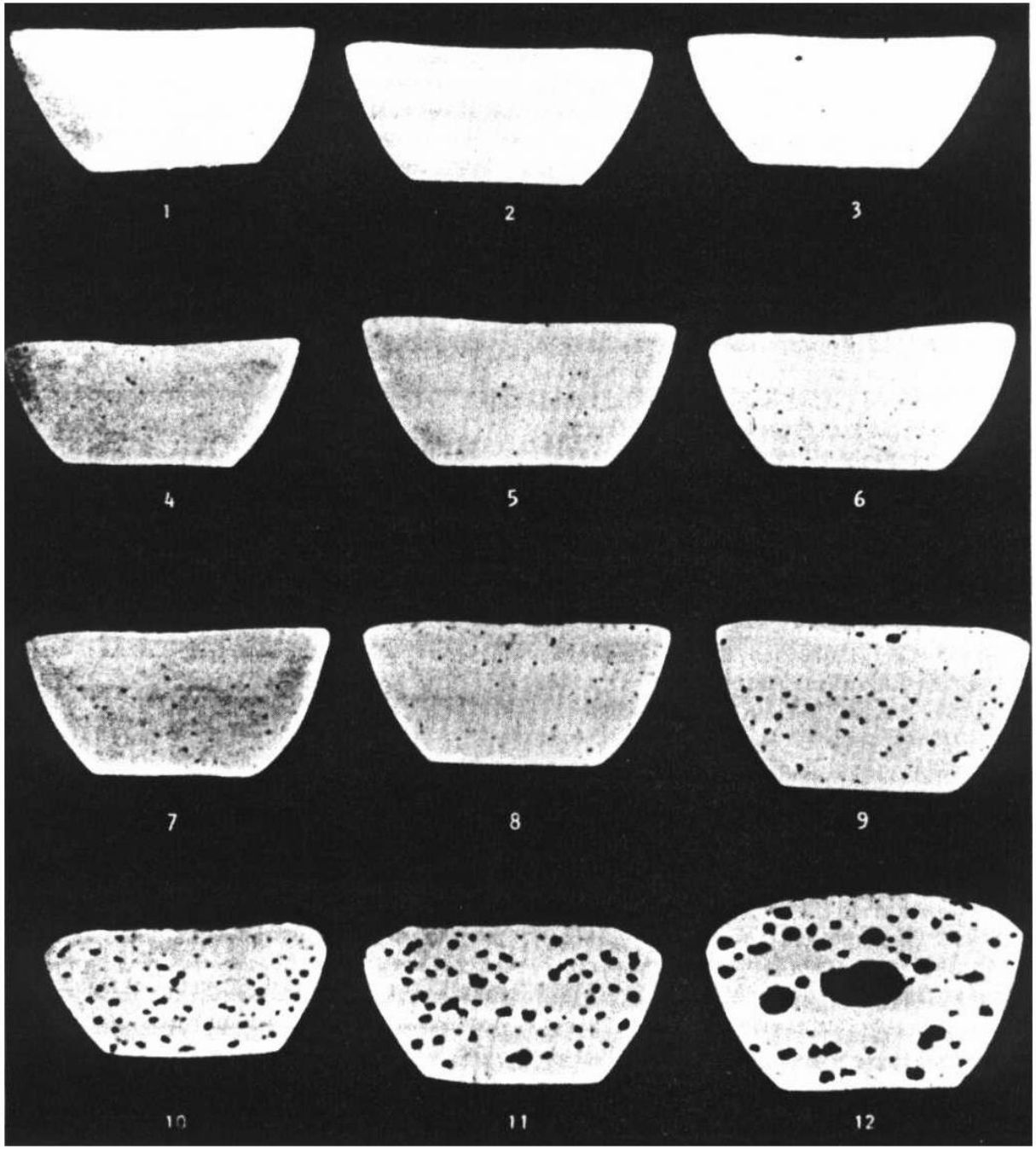
ROTOR



Redução do teor de H dissolvido no banho com o tempo de desgaseificação.

METMAT





Amostras obtidas sob pressão reduzida empregadas na avaliação da quantidade de hidrogênio dissolvido em banhos de alumínio. As intensidades de 1 a 12 representam teores crescentes de H.

METMAT

Calcular a quantidade de Fe-Si (75% Silício) em (kg FeSi/t aço) necessária para desoxidar um aço com 600 ppm inicial de oxigênio visando a obtenção de 50 ppm de oxigênio na T de 1600°C. [1]

Dados:

$\underline{Si} + 2\ \underline{O} = \langle SiO_2 \rangle$.....$K_{1873K} = 35.425,6$

Considere válida a lei de Henry para Si e O dissolvidos no Fe

$M_{Si} = 28g/mol$

$M_O = 16g/mol$

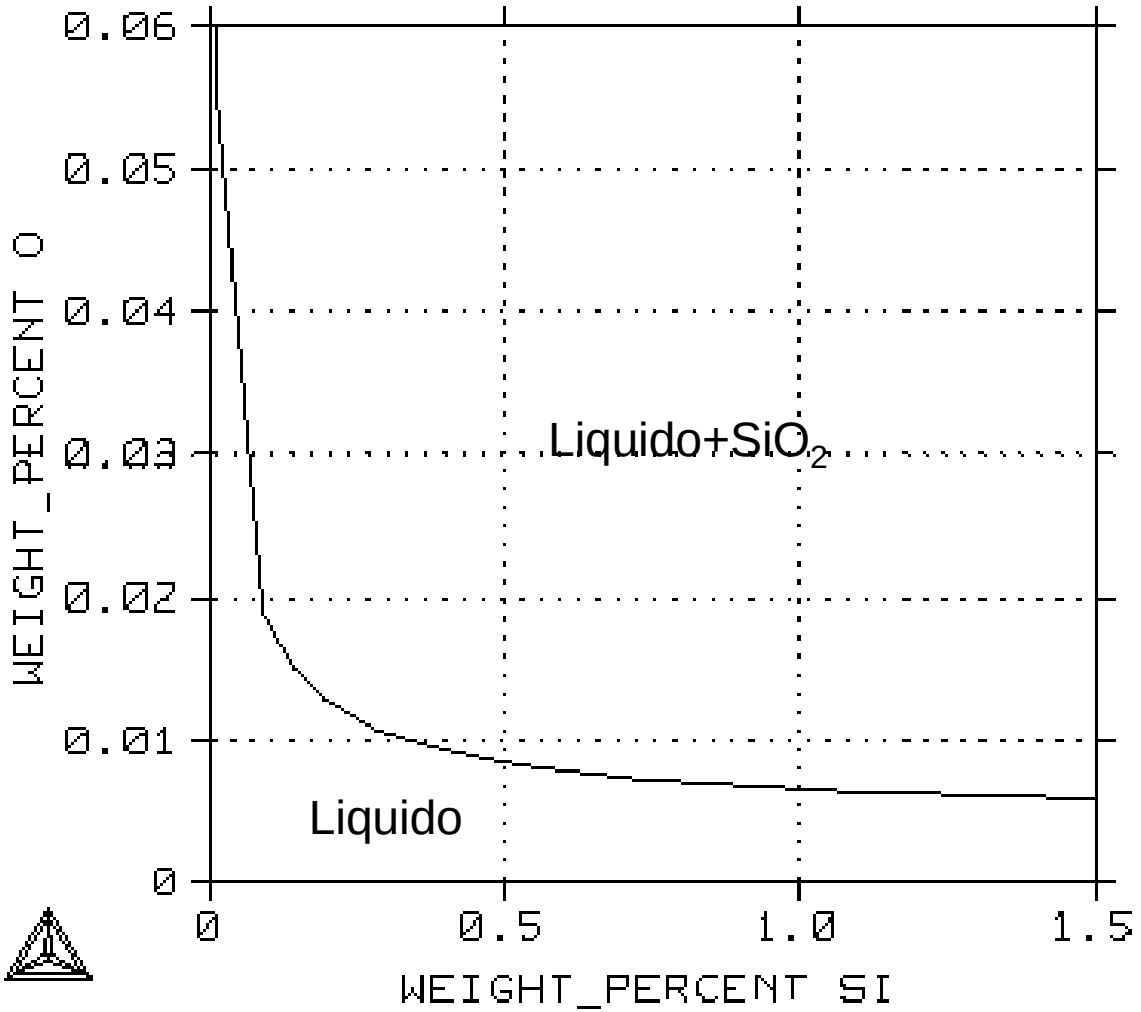
Obs: O Fe do Fe-Si não participa da reação; SiO_2 que se forma é pura

METMAT

$\underline{Si} + 2\,\underline{O} = \langle SiO_2 \rangle$

$$K = \frac{a_{SiO_2}}{h_{Si}.h_O^2} = \frac{1}{\%Si.\%O^2}$$

$$\%Si.\%O^2 = \frac{1}{K}$$



PARA CASA

Uma aciaria produz 60 corridas de 200 t de aço por dia. Este aço é produzido em conversor e o teor de C final visado é de 0,05%. O oxigênio e o carbono do aço no fim de sopro estão em equilíbrio aparente com uma pressão de CO de 1,1 atm. Todo o aço produzido é desoxidado com Al visando um teor de O final em solução de 3 ppm. Assumindo que o rendimento de adição de Al é de 85% e que o custo do Al em fio é de R$5.000/t, determinar o gasto com Al mensal. [3]

Dados:

T=1873K

$\underline{C} + \underline{O} = (CO)$.....$K_{1873K}=500$

$2\{Al\} + 1,5(O_2) = <Al_2O_3>$...$\Delta G° = -403.260+78,11T$ (cal/mol)

$\{Al\} = \underline{Al}$.....$\Delta G° = -15.046-5,33T$ (cal/mol)

$0,5(O_2) = \underline{O}$ .....$\Delta G° = -28.000-0,69T$ (cal/mol)