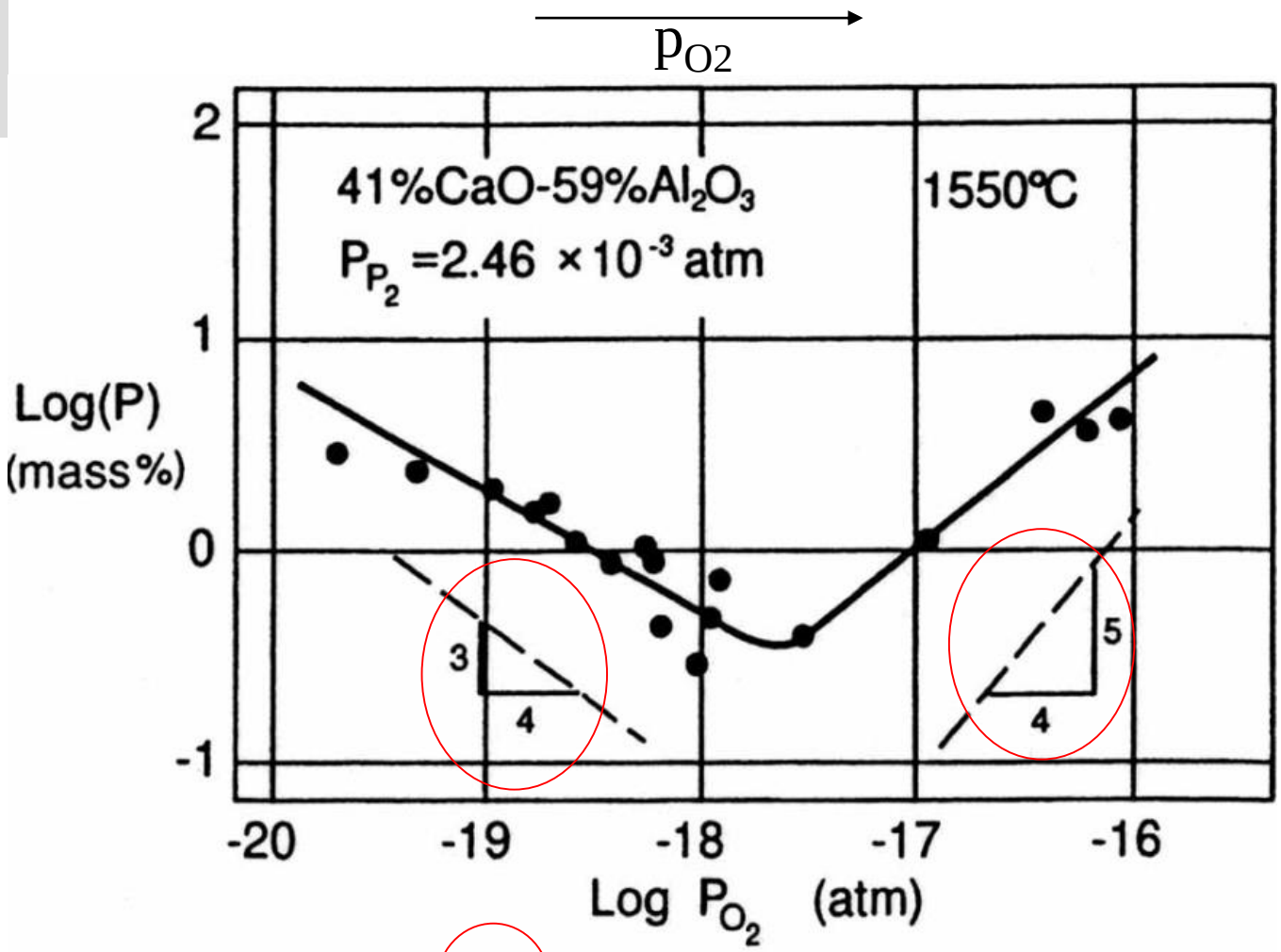
TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Flávio Beneduce
beneduce@usp.br



$$\frac{1}{2} P_{2(g)} + 3/2\,(O^{-2}) = 3/4\, O_{2(g)} + (P^{-3})$$

Influência da pressão parcial de O_2 sobre a solubilidade de P na escória binária $CaO\text{-}Al_2O_3$

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

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

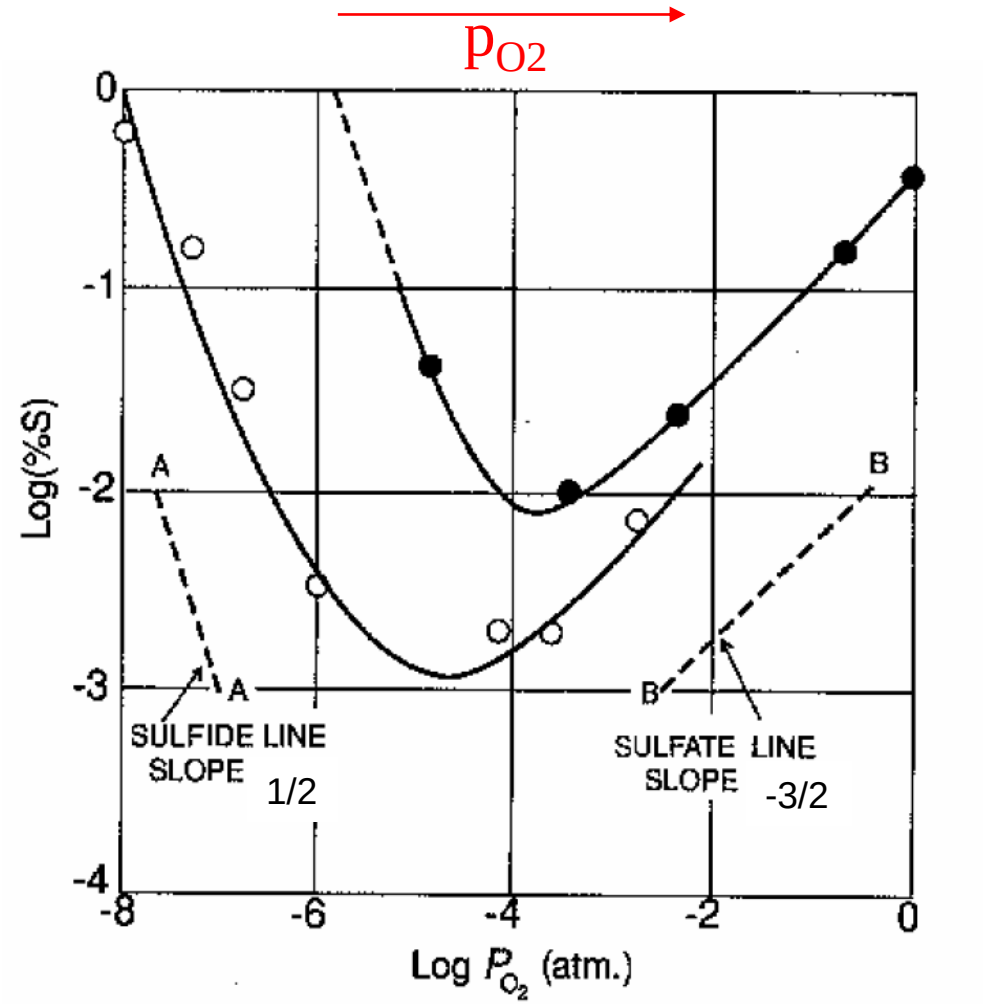
Equilibrium escória/gás

$$1/2S_2 + O^{-2} = S^{-2} + ½\ O_2$$

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

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

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



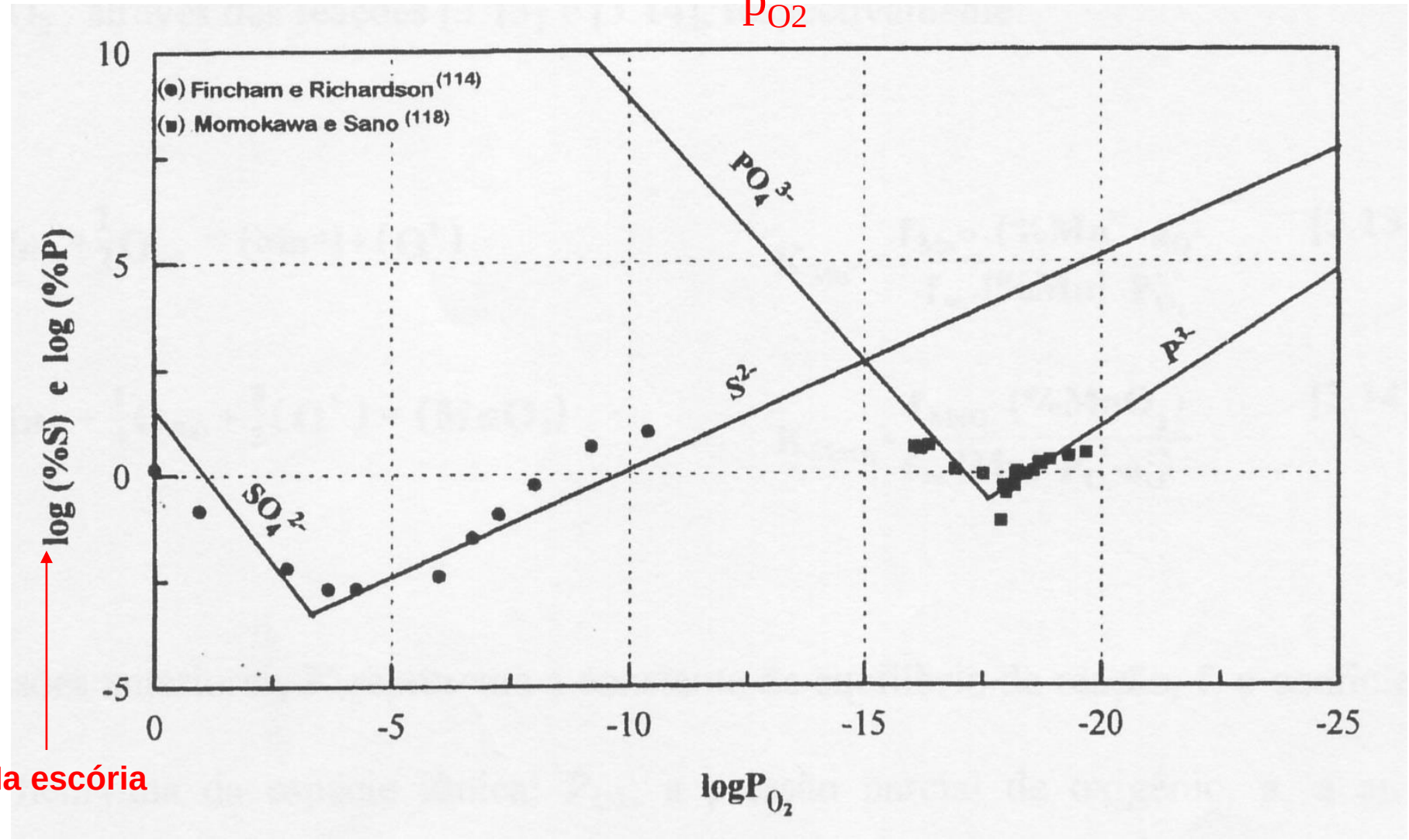
Influência da pressão parcial de O_2 sobre a solubilidade de S na escória

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

Pontos pretos: CaO-FeO-SiO_2 1773K

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

p_{O_2}

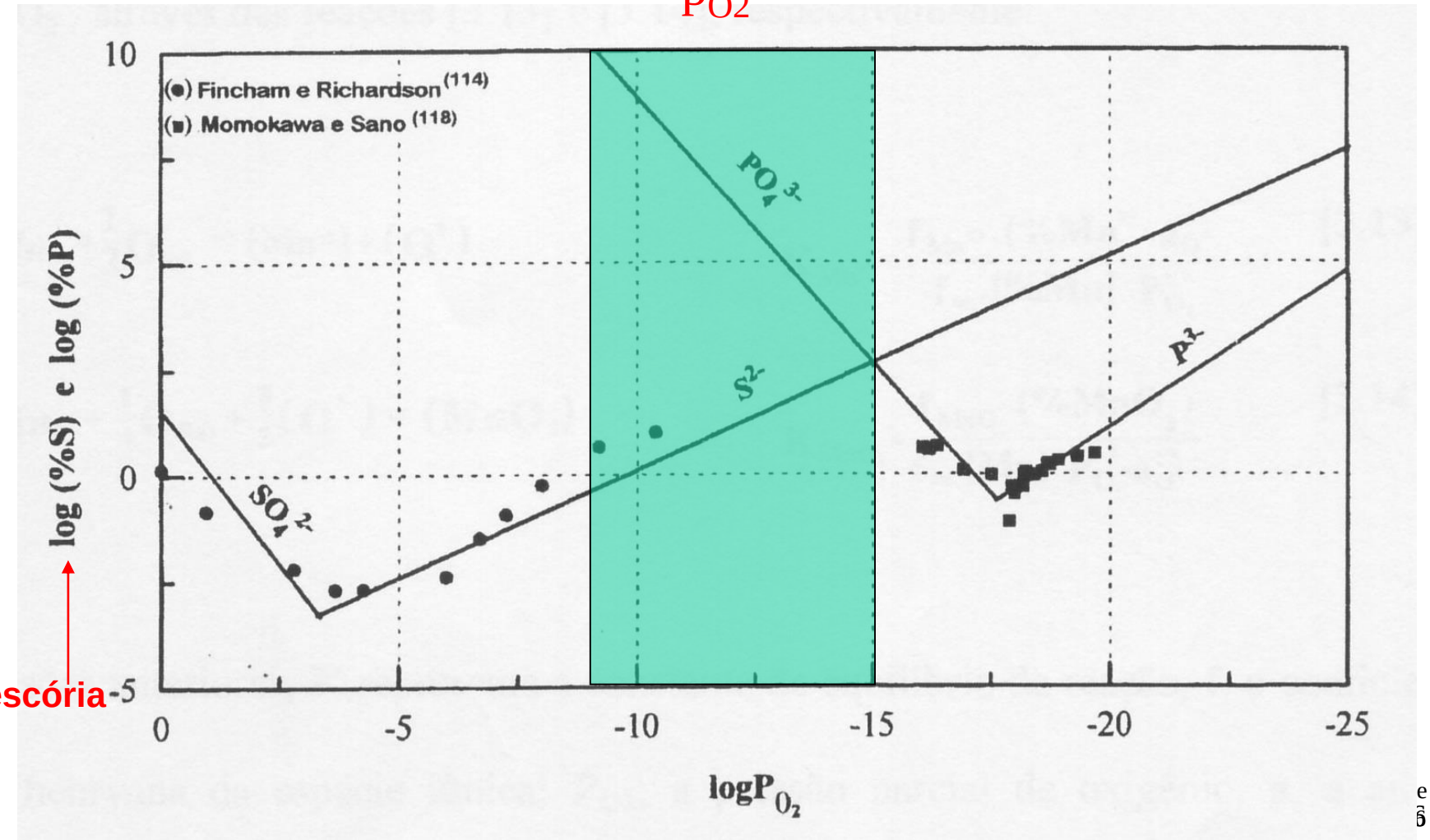


Na escória

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

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

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

$$1/2S_2 + O^{-2} = S^{-2} + ½\ O_2$$

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

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

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

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

$\underline{S} = ½\ S_2$

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

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

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

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

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

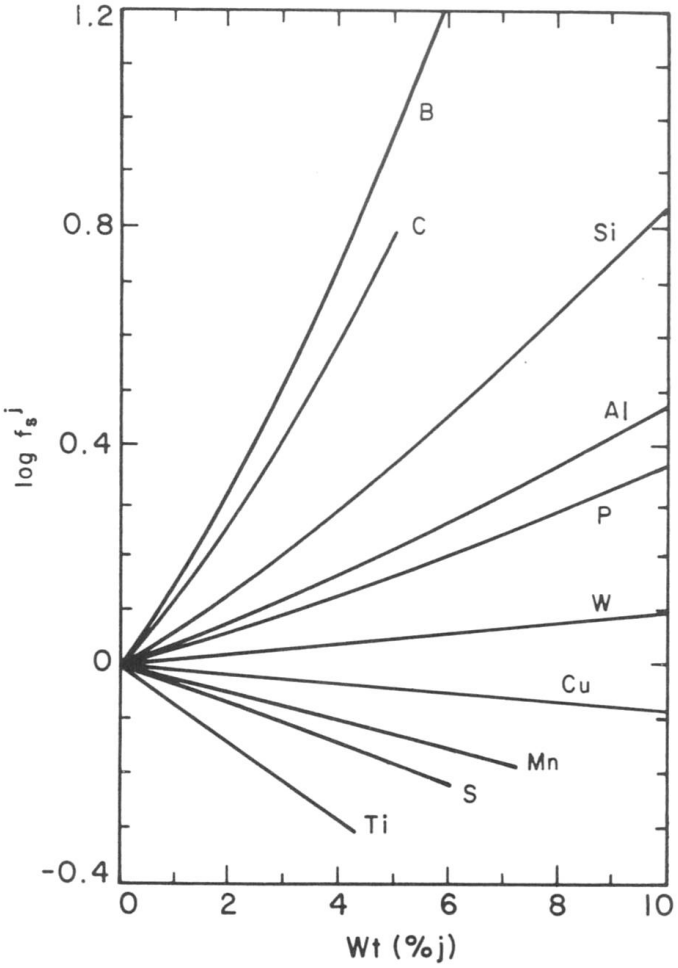
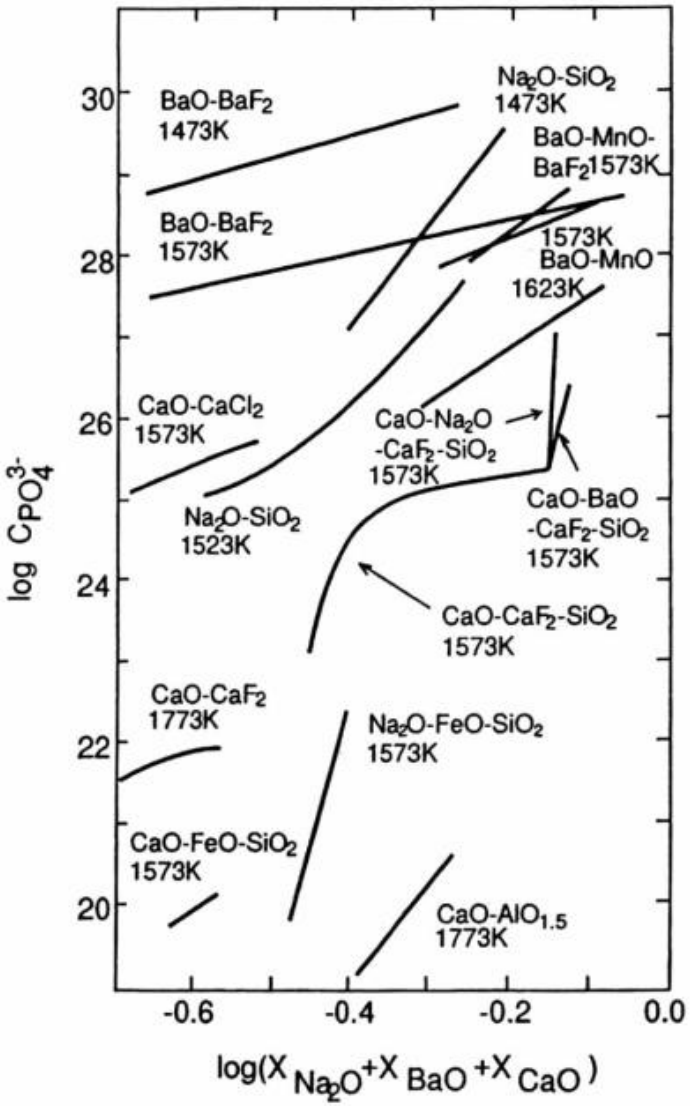


FIG. 21-12. Effect of alloying elements on the activity coefficient of sulfur in liquid iron, 1550°C (2822°F).[16]



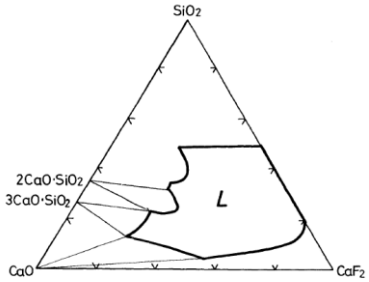


Fig. 1. Liquidus at 1 300 °C for the $CaO–CaF_2–SiO_2$ system.[7]

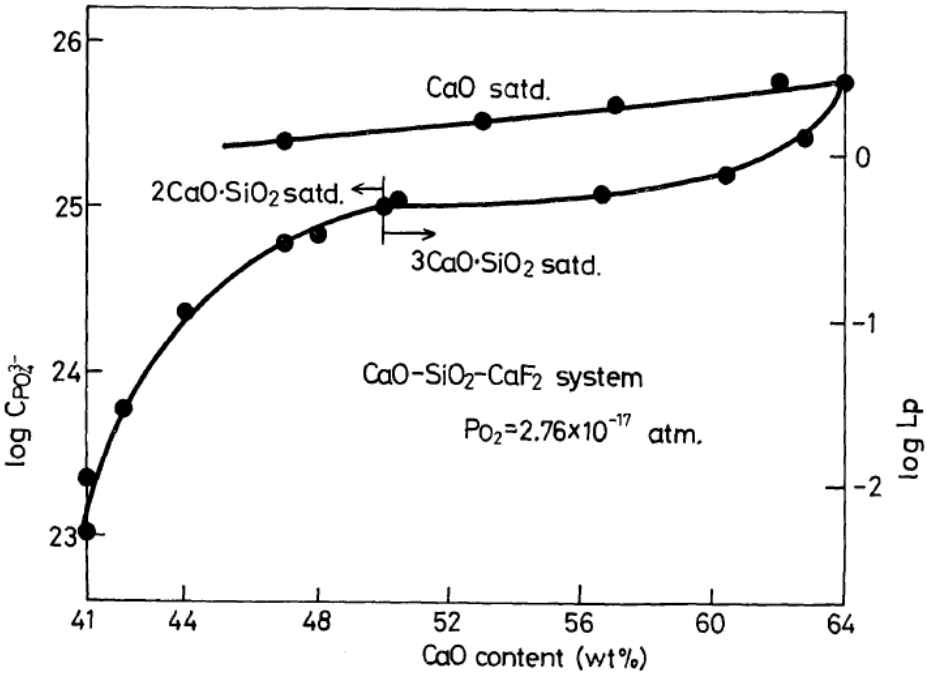


Fig. 2. Composition dependence of $C_{PO_4^{3-}}$ at 1 300 °C for the $CaO–CaF_2–SiO_2$ system.

capacidade de fosfato de algumas escórias