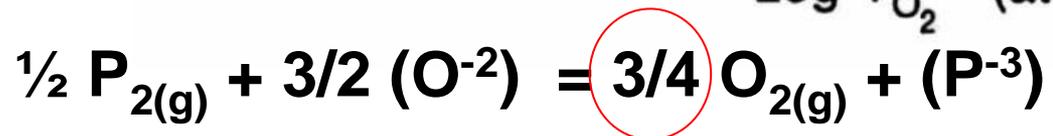
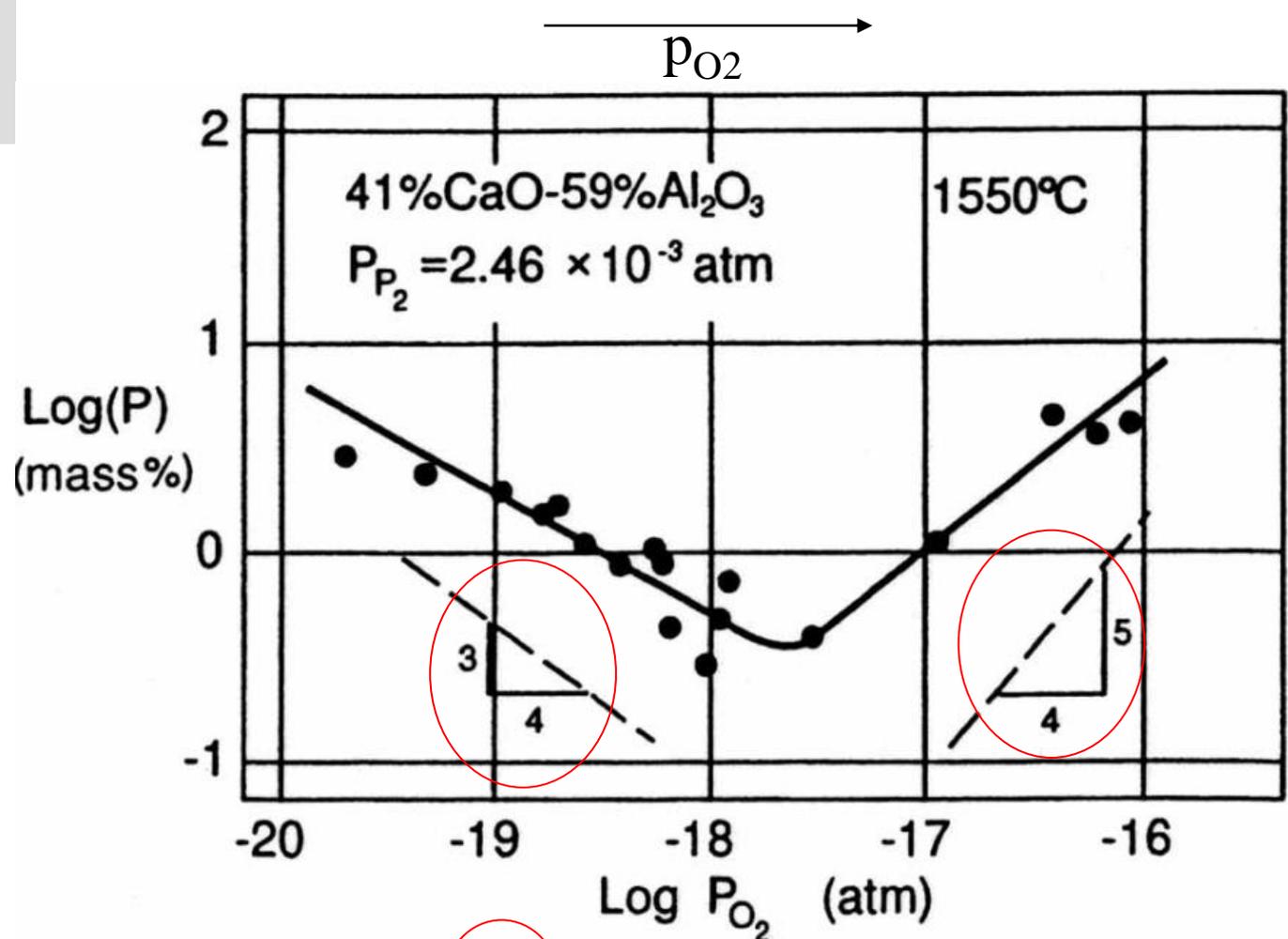


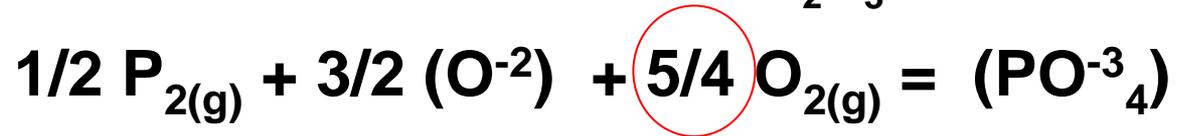


METMAT

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

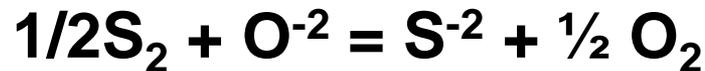


Influência da pressão parcial de O₂ sobre a solubilidade de P na escória binária CaO-Al₂O₃

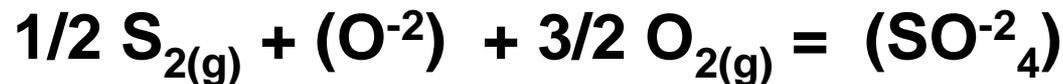


TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

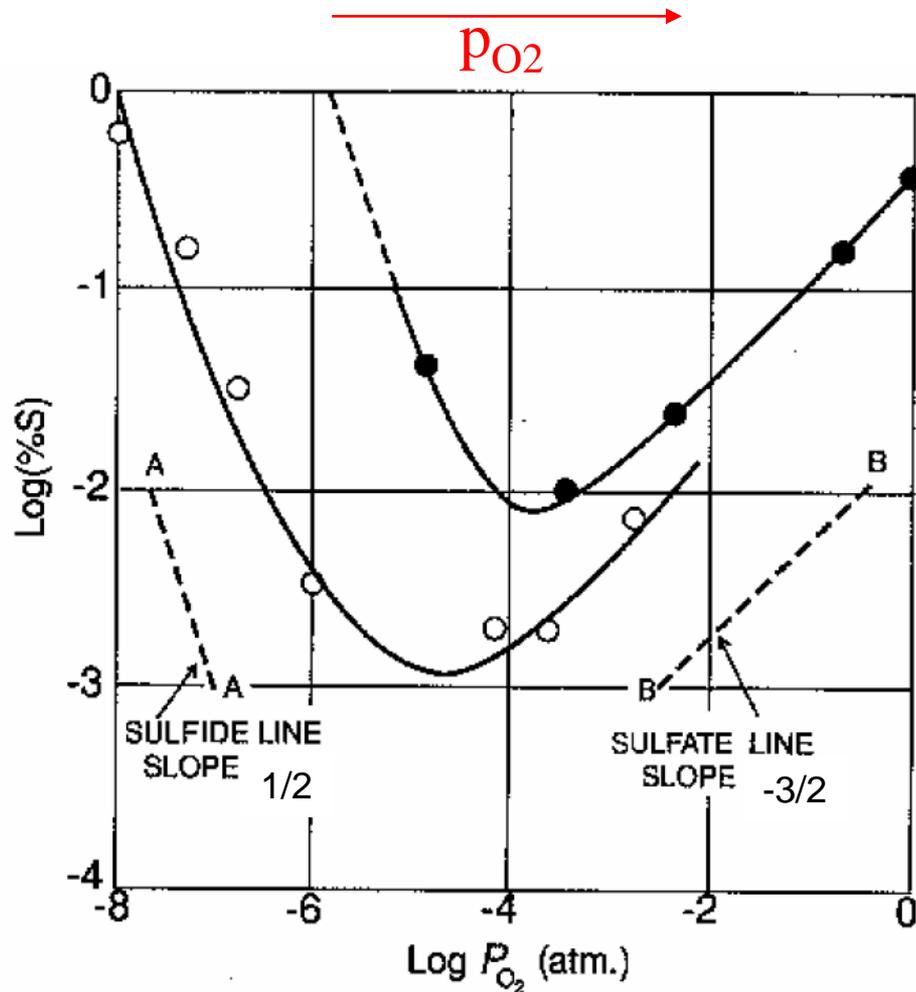
Equilíbrio escória/gás



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



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

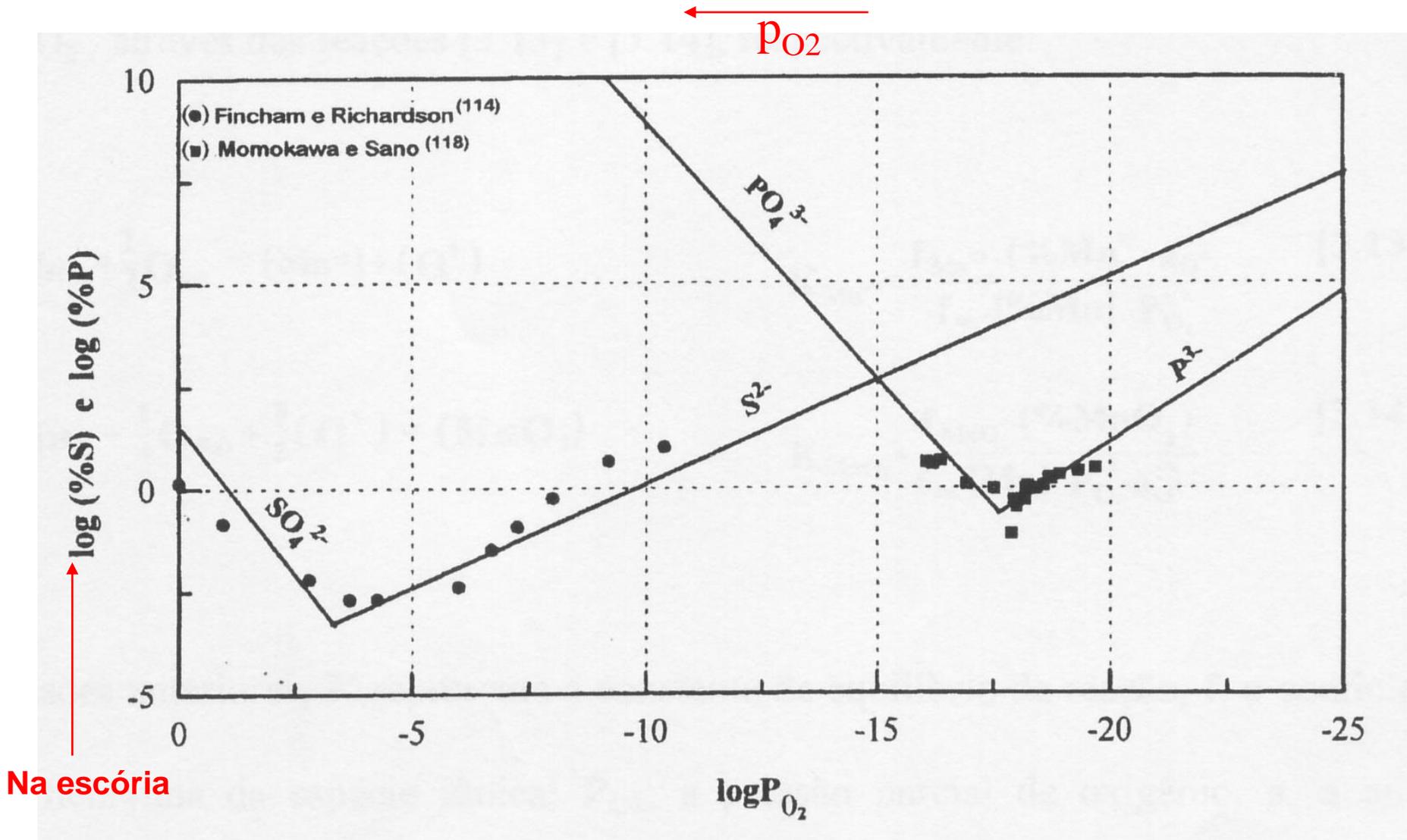


Influência da pressão parcial de O_2 sobre a solubilidade de S na escória

Pontos abertos: escórias CaO-FeO 1873K, $p_{SO_2}=6-8\%$;

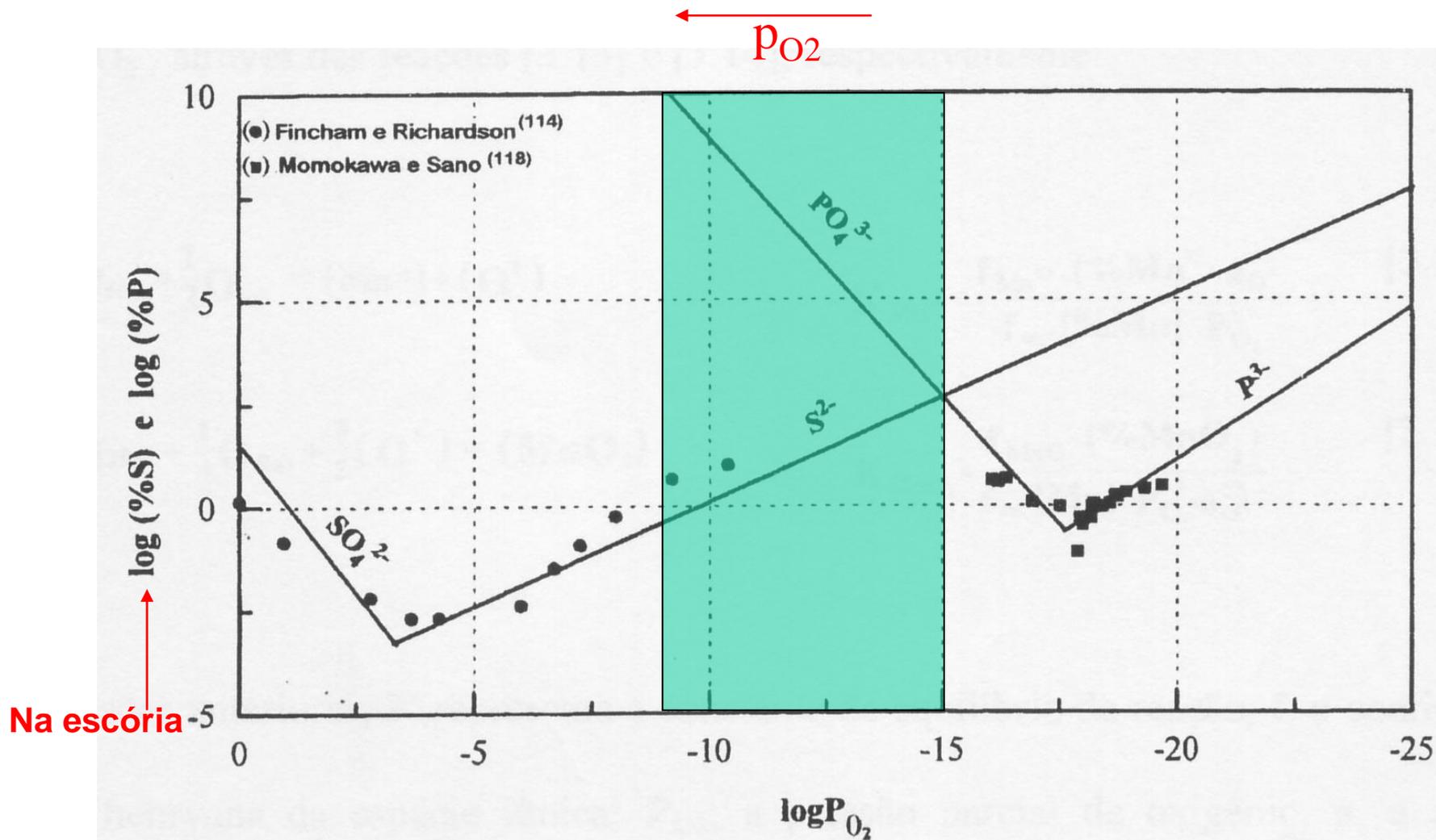
Pontos pretos: CaO-FeO-SiO₂ 1773K

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

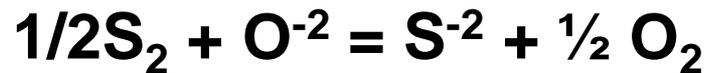
Potencial de O_2 para o Fe e o aço: 10^{-8} (escórias saturadas em FeO) a 10^{-15} (fortemente desoxidados com Al)



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



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



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

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

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

Medidas com uma escória equilibrada com um gás

Capacidade de sulfeto

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

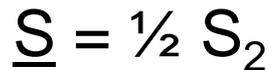
Mais importante é a **partição** de P e S entre a escória e o metal

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Partição de S

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

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



$$K_S = [(p_{S_2})^{1/2}] / (f_S \cdot \%S)$$

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

$$(p_{S_2})^{1/2} = K_S \cdot f_S \cdot \%S$$

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

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Partição de P

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

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

$$\underline{P} = \frac{1}{2} P_2$$

$$K_P = [(p_{P_2})^{1/2}] / (f_P \cdot \%P)$$

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

(estequiometria: 95/31)

$$(p_{P_2})^{1/2} = K_P \cdot f_P \cdot \%P$$

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

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

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

Balço de massa entre o metal e a escória

$$m_{i_{\text{metal}}} + m_{i_{\text{escória}}} = m_{eq_{\text{metal}}} + m_{eq_{\text{escória}}}$$

$$\frac{\%i_{\text{metal}}^o \times m_{\text{metal}}}{100} + \frac{\%i_{\text{escória}}^o \times m_{\text{escória}}}{100} = \frac{\%i_{\text{metal}}^{eq} \times m_{\text{metal}}}{100} + \frac{\%i_{\text{escória}}^{eq} \times m_{\text{escória}}}{100}$$

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

$$\frac{\%i_{\text{metal}}^o \times m_{\text{metal}}}{100} + \frac{\%i_{\text{escória}}^o \times m_{\text{escória}}}{100} = \frac{\%i_{\text{metal}}^{eq} \times m_{\text{metal}}}{100} + \frac{L_i \times \%i_{\text{metal}}^{eq} \times m_{\text{escória}}}{100}$$

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

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

Onde:

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

L_i – Partição calculada de i

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

ROTEIRO

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

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

- Conhecendo K_S , K_P , f_S , f_P , C_S e C_{PO_4}
- Calcula-se $(LP \text{ e } LS) = f(p_{O_2})$
- Conhecendo LP e LS : calcula-se a $m_{escória}$ necessária para dessulfuração e desfosforação

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

C, Si aumentam fortemente o f_s

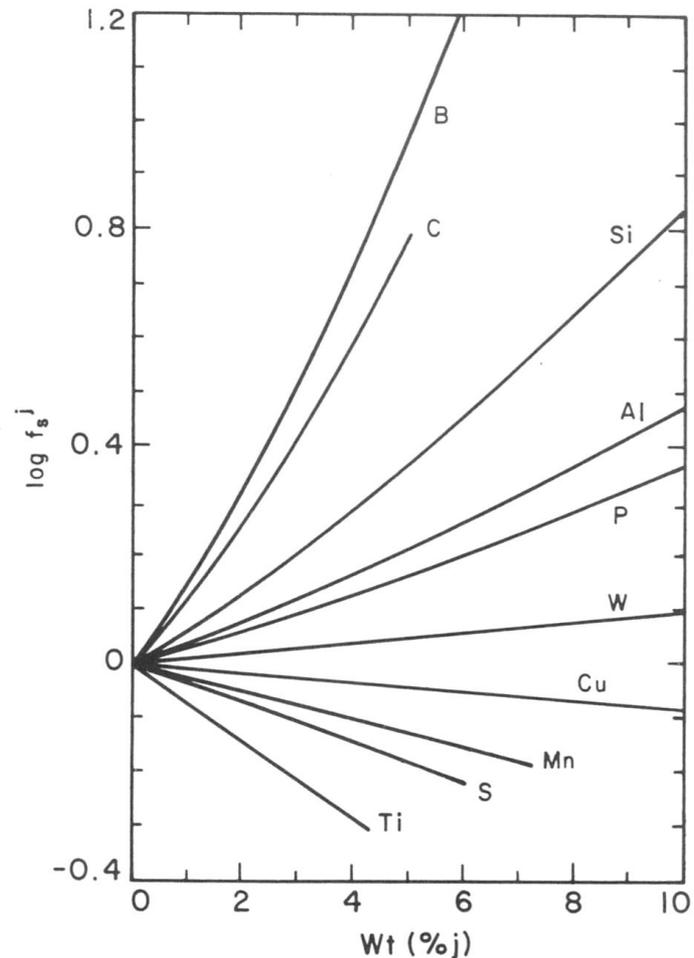


FIG. 21-12. Effect of alloying elements on the activity coefficient of sulfur in liquid iron, 1550°C (2822°F).⁽¹⁶⁾

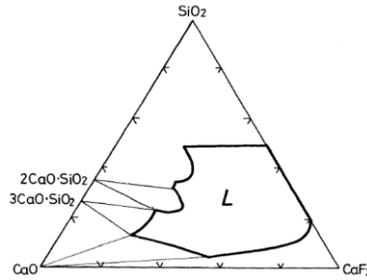
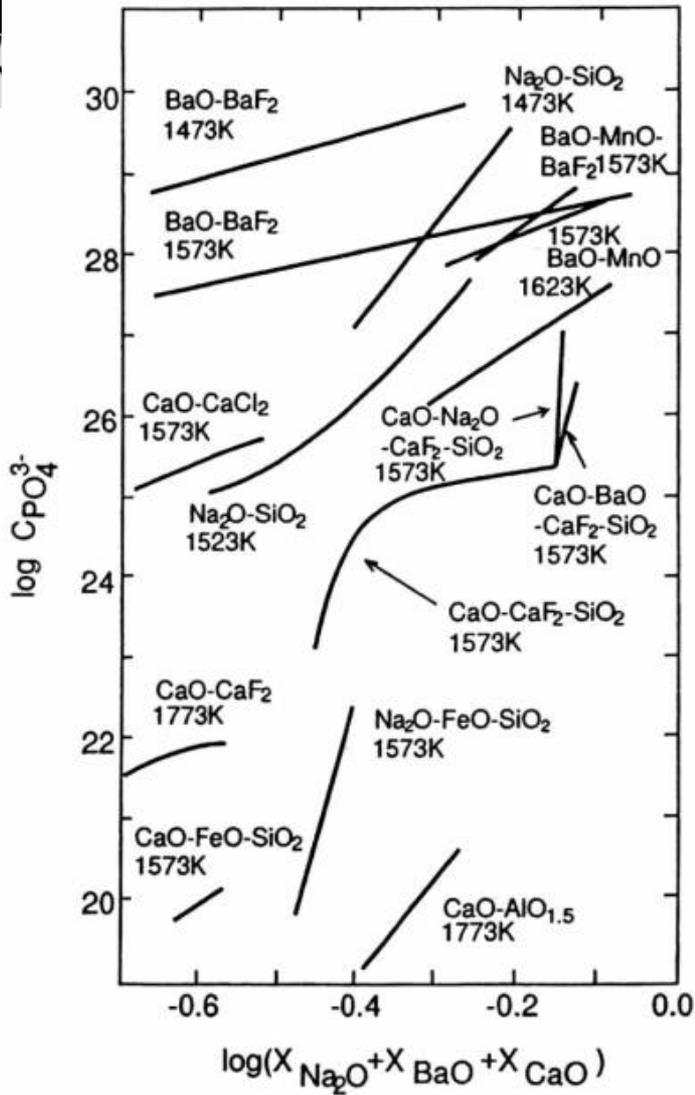


Fig. 1. Liquidus at 1300 °C for the CaO-CaF₂-SiO₂ system.⁷⁾

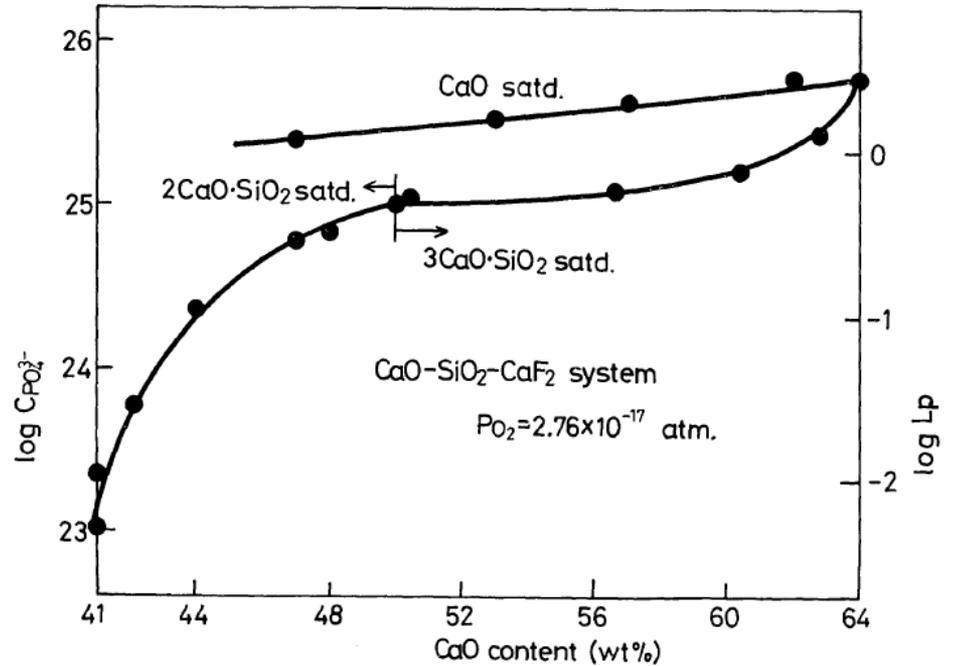


Fig. 2. Composition dependence of $C_{PO_4^{3-}}$ at 1300 °C for the CaO-CaF₂-SiO₂ system.

capacidade de fosfato de algumas escórias

Abordagem da desfosforação com a teoria molecular da escória

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

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

Problema: Determinar $a_{P_2O_5}$ ou $\gamma_{P_2O_5} = f(\text{composição da escória})$

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

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

$$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -\frac{34950}{T} + 3.85 - 0.058(\%CaO)$$

$$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -1.01(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO}) - \frac{26300}{T} + 11.2$$

Modelos matemáticos

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

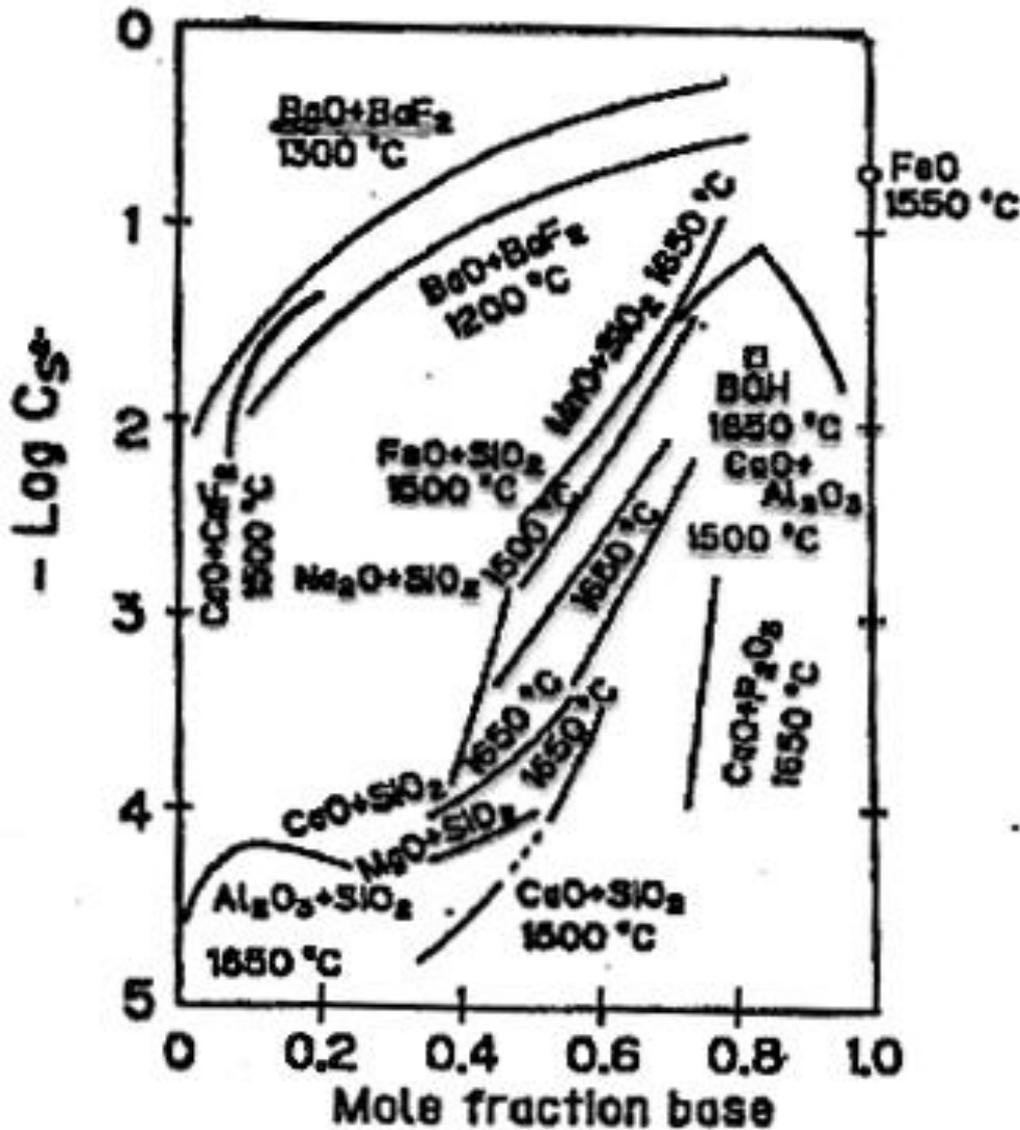
Suito:
$$\log \frac{(\%P)}{[\%P] \cdot (\%Fe_t)^{5/2}} =$$

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

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

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

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



Capacidade de Sulfeto
($C_{S^{2-}}$)

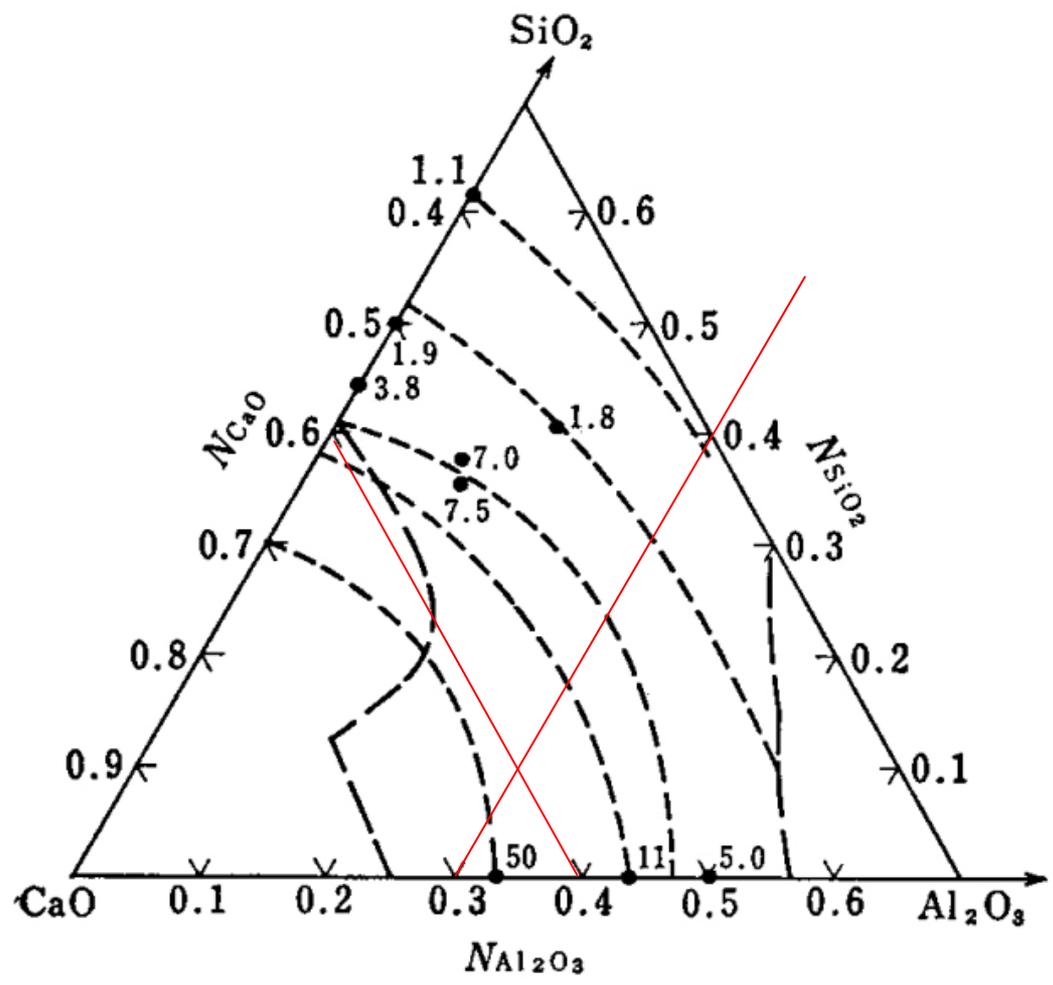
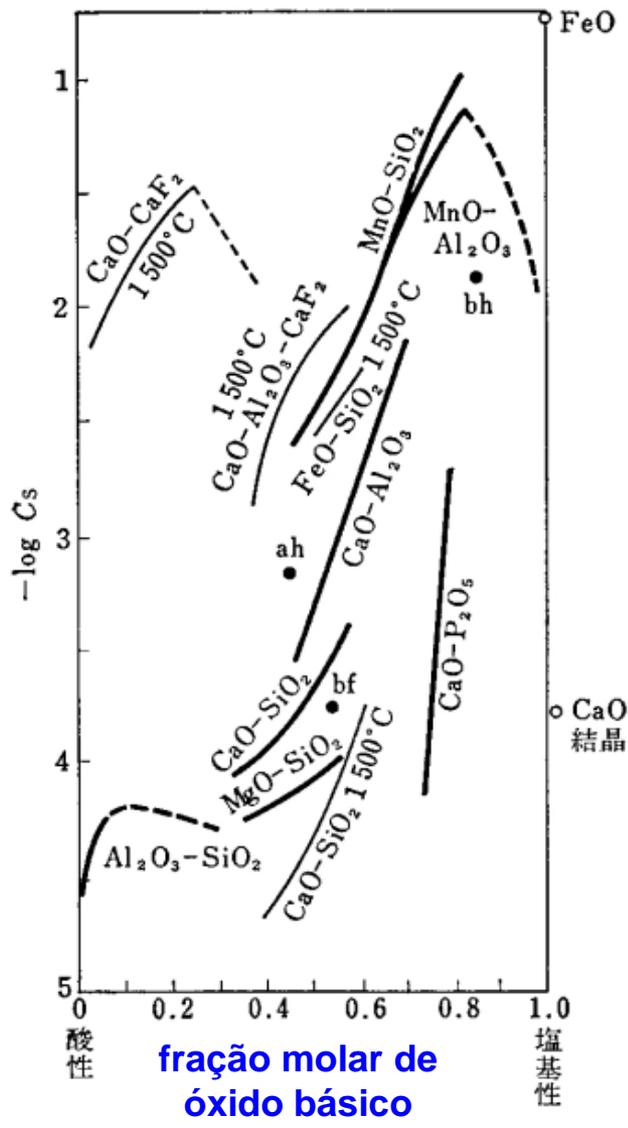


Fig. 1.65 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ system slag sulphide capacity ($\times 10^4$). 1650°C

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) $T = 1500^{\circ}\text{C}$

M2

Escória: 0,56CaO-0,44SiO₂(molar)

b) $T = 1500^{\circ}\text{C}$

T4

escória: 0,56CaO-0,44SiO₂(molar)

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

$$m_{escória} = \frac{\overset{200\text{ppm}}{\%S_{metal}^o} * m_{metal} - \overset{1000\text{kg}}{\%S_{metal}^{eq}} * m_{metal}}{\underset{50\text{ppm}}{L_S * \%S_{metal}^{eq}} - \%S_{escória}^o}$$

zero

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

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS

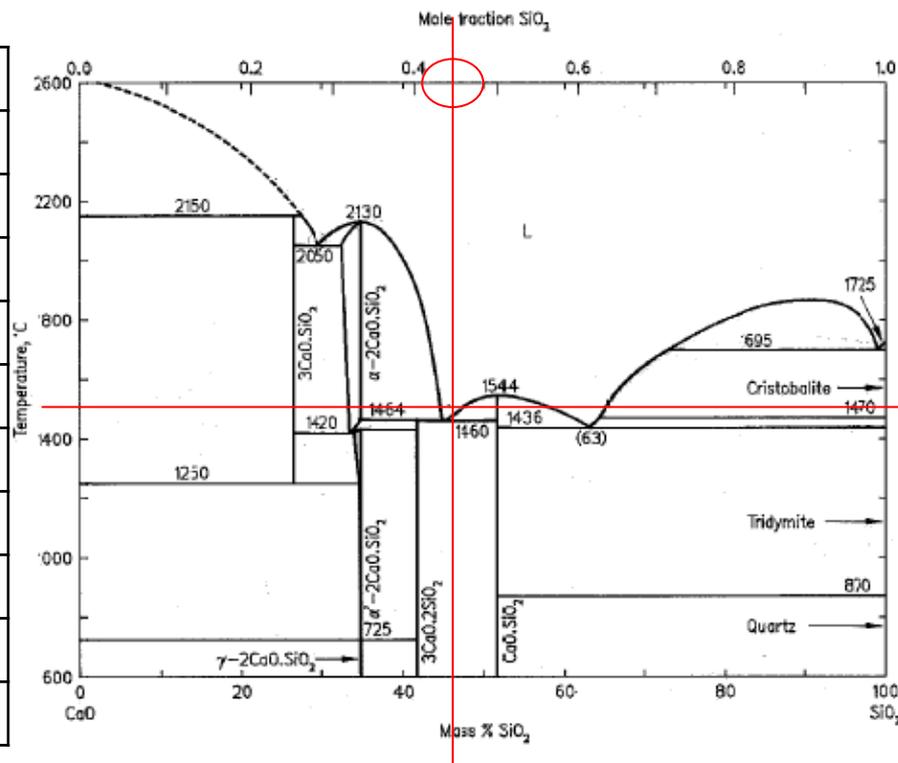
0,56CaO-0,44SiO₂

M2

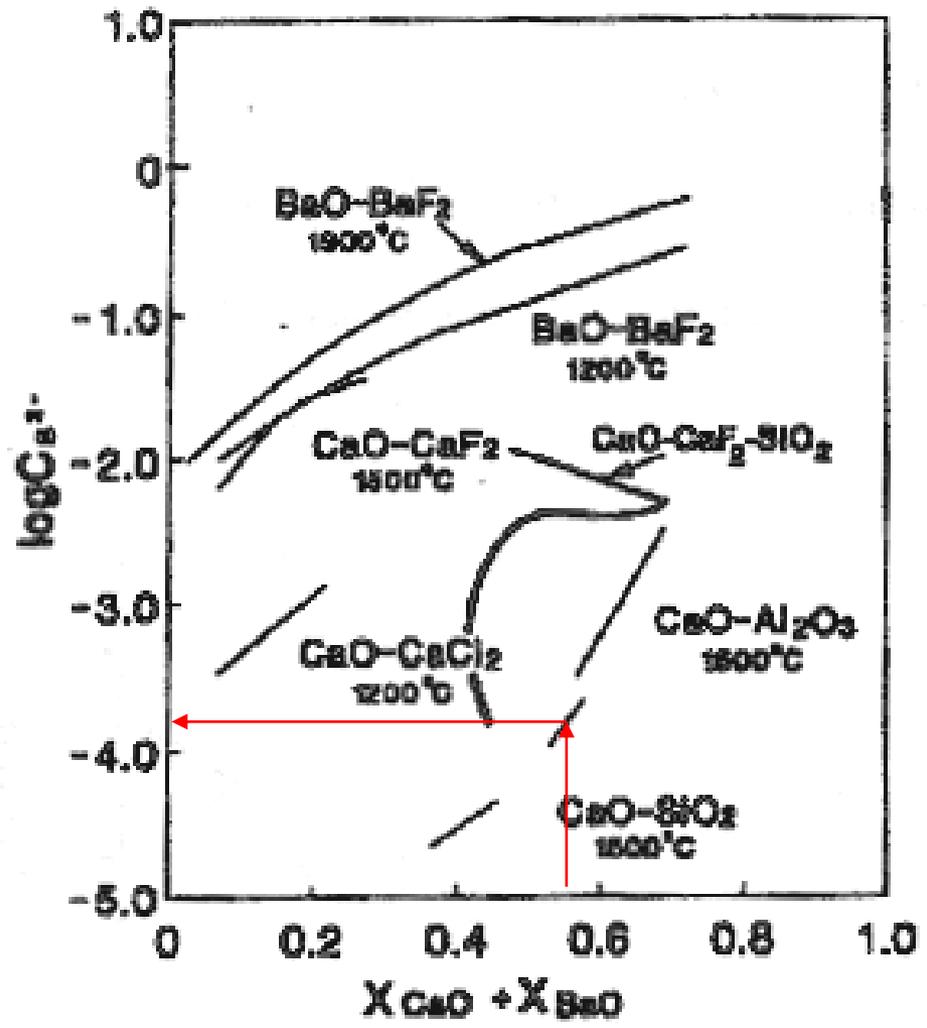
T4

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

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



TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



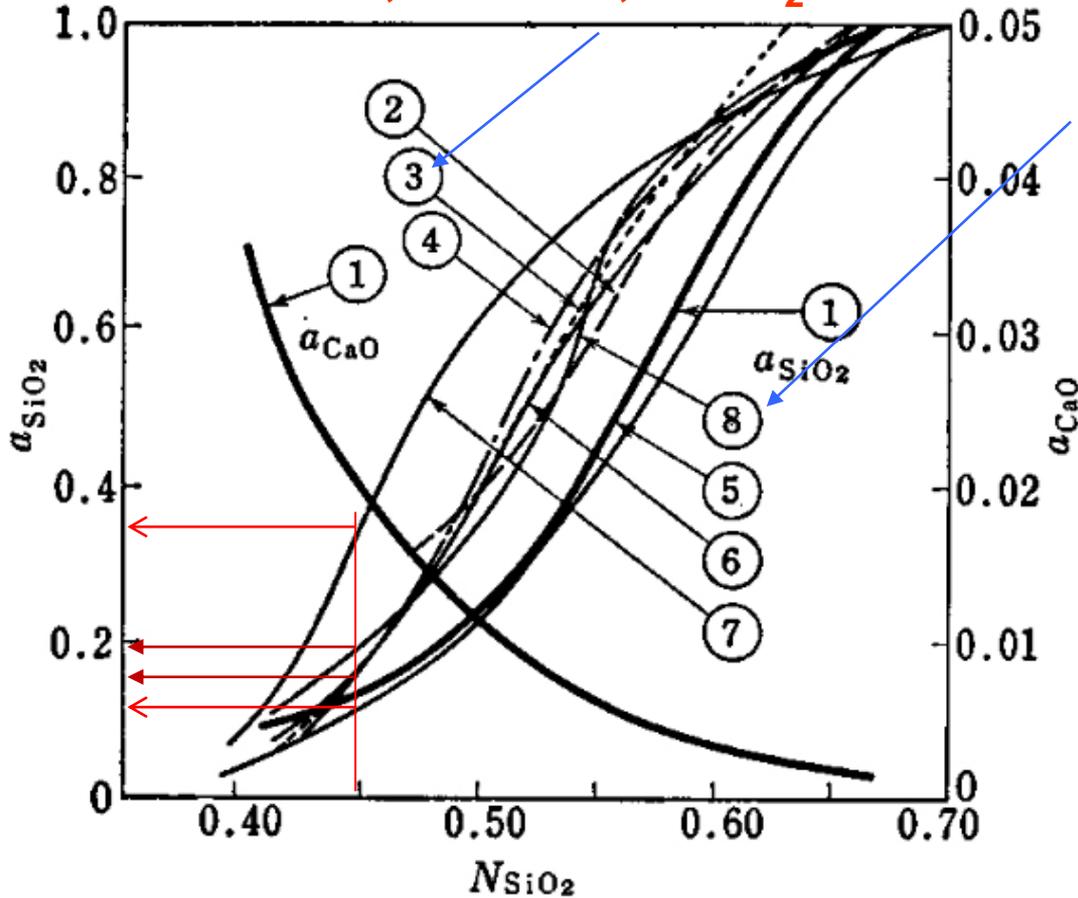
C_{S-2}
 $\log C_{S-2} = -3,8$
 $C_{S-2} = 0,000158$

K_S
 $[S = 1/2 S_2]$
 $\Delta G^\circ = 32279,9 - 5,6 T \text{ (cal/mol)}$
 $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$
 $K = 0,00176$

f_S
 $\log f_S = \sum e_j^j \%j$
 $f_S(T4) = 1,35$
 $f_S(M2) = 1,28$

Atividades

0,56CaO-0,44SiO₂

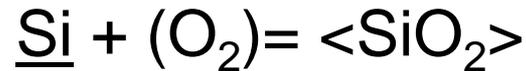


- ① 1600°C, Kay, *et al.*¹³⁹⁾
- ② 1600°C, Chang, *et al.*¹³⁷⁾
- ③ 1500°C, Sharma, *et al.*¹⁴⁰⁾
- ④ 1600°C, Rein, *et al.*¹⁴³⁾
- ⑤ 1630°C, 三本木ら¹⁴¹⁾
- ⑥ 1600°C, Rey¹³⁶⁾
- ⑦ 1637°C, McCabe, *et al.*¹³⁸⁾
- ⑧ 1500°C, Carter, *et al.*¹⁴²⁾

Sistema CaO-SiO₂

Ref.: CaO puro sólido; SiO₂ puro sólido

TERMODINÂMICA DAS ESCÓRIAS



P_{O_2}

M2(controlado pelo Si): $8,55 \times 10^{-14}$ atm (1500°C)

T4 (controlado pelo Si): $8,7 \times 10^{-14}$ atm (1500°C)

$$\text{LS} = 1,21 \text{ (T4)}$$

$$\text{LS} = 1,20 \text{ (M2)}$$

$$m_{\text{escória}}(\text{kg}) = \frac{(0,02 - 0,005) \times 1000}{1,21 \times 0,005 - 0}$$

$$m_{\text{escória}}(\text{kg}) = 2479,34 \text{ kg esc/t aço!!!}$$