TEORIA DO REFINO OXIDANTE

A retirada de impurezas de alguns metais se podem fazer através do refino oxidante, que se baseia nas diferentes afinidades que possuem os diversos metais pelo oxigênio.

Neste processo, é necessário trabalhar com duas fases: uma fase metálica e uma fase escória e com equilíbrio entre as duas. O refino oxidante é muito utilizado para o refino de vários metais, como o estanho e o ferro-gusa.

O método consiste em fornecer oxigênio ao banho metálico, quer seja soprando ar ou oxigênio puro dentro do metal fundido, ou pela adição de óxidos (especialmente óxido do metal que se quer purificar) que facilmente liberam seu oxigênio. Durante o processo, os óxidos das impurezas que se formam passam para a fase escória, sobrenadando o banho metálico, e podem ser removidos (óxidos voláteis são eliminados por evaporação).

Portanto, o refino oxidante consiste de dois estágios principais:

1) Oxidação das impurezas;

2) Separação de óxidos formados.

Algumas impurezas metálicas M' são oxidadas diretamente pelo oxigênio do ar:

$$2M' + O2 = 2(M'O)esc \quad (110)$$

porém, em geral, de modo desprezível, já que a constante de equilíbrio da reação acima:

$$K_1 = \frac{\left[a_{(M'O)}\right]^2}{a_{M'}^2 \cdot p_{O_2}}$$

Mostra que o equilíbrio depende da atividade do M' no banho metálico, que em geral é pequena.

As principais reações de oxidação do refino de um metal M, podem ser escritas:

$$2M + O2(ar) = 2(MO)esc \quad (111)$$

$$2(MO)esc = 2M + 2O \quad (112)$$

$$2O + 2M' = 2(M'O)esc \quad (113)$$

Somando (112) e (113):

$$(MO)esc + M' \rightarrow (M'O)esc + M$$

cuja constante de equilíbrio:

$$K_2' = \frac{a_{(M'O)esc.}}{a_{(MO)esc.}.a_{M'}}$$

aM ≈ 1 já que, sendo M o metal a ser refinado, se supõe que é o elemento majoritário da solução. Se vê, pois, que a atividade da impureza M' a ficar no banho será:

$$a_{M'} = K_2' \frac{a_{(M'O)esc.}}{a_{(MO)esc.}} \qquad (114)$$

Logo, o refino por oxidação será tanto maior mais eficiente quanto maior for a atividade (concentração) do óxido do metal a ser refinado, na escória, e quanto menor for a atividade do óxido da impureza a remover na escória.

Na verdade, não se pode esquecer que o oxigênio que oxida a impureza dentro do banho é o que se dissolve dentro do metal. Se, em algum caso, o oxigênio é muito pouco solúvel no metal, isto é, a reação (112) é muito difícil (ou sua K é pequena), o processo será muito mais lento, pois as impurezas serão oxidadas apenas na interface metal-escória.

Da equação (114) se pode ver que dependendo das condições, dada impureza pode aumentar sua concentração no banho em vez de reduzi-la, isto é, ela poderá ser reduzida da escória e passar para o banho, tudo dependendo das concentrações dos óxidos nas escórias.

Se o metal a refinar fosse o ferro, poderíamos escrever:

$$FeO_{esc} \rightleftarrows Fe + \underline{O} \qquad\qquad K = \frac{a_{(O)}}{a_{(FeO)esc.}}$$

Se o metal a refinar fosse o ferro, poderíamos escrever:

$$FeO(esc) \rightarrow Fe + O$$

Desta constante de equilíbrio se deduz que a quantidade de oxigênio dissolvido é diretamente proporcional a atividade do FeO na escória. Vejamos como isso se modifica sob o ponto de vista da teoria iônica para escórias. Poder-se-ia escrever a reação acima como:

$$Fe(2+) + O(2-) \rightarrow Fe + O$$

Esta equação mostraria que os íons Fe2+ e O2- podem passar ao metal depois de convenientemente descarregados. A constante de equilíbrio será:

$$K_{112} = \frac{a_{(O)}}{a_{Fe^{2+}}.a_{O^{2-}}} \qquad (a_{Fe} \approx 1)$$

Aí se vê claramente a influência da basicidade através de $a_{O^{2-}}$, já que:

$$a_{(O)} = K_{112} a_{Fe^{2+}}.a_{O^{2-}}$$

Portanto, o poder oxidante (capacidade de doar oxigênio ao banho metálico) depende da basicidade da escória. Quanto maior seja esta, para dado conteúdo de Fe2+, maior seria a capacidade de oxidação. É bom notar que se se quer oxidar, não interessa chegar ao equilíbrio, porém afastar-se dele para que a reação siga ocorrendo, isto é, as impurezas mais e mais sejam retiradas do banho. Isto pode ser conseguido, por exemplo, continuamente mantendo alta a concentração do óxido de ferro. Remover a escória para retirar os óxidos já formados, é outra possibilidade. Depois do refino oxidante, em geral se procede a uma desoxidação, já que o conteúdo de oxigênio fica muito alto no metal. Isto pode ser feito de duas maneiras: a) pelo uso de escórias redutoras (CaO + SiO2 + CaF2, no caso de fornos elétricos a arco) ou b) pela adição de desoxidantes, que contém metais com alta afinidade pelo oxigênio (Al, Mn, Si, por exemplo).

Transformação de uma escória oxidante em uma escória redutora

Às vezes, em lugar de mudar totalmente uma escória, (por exemplo, quando se passa o aço de um forno ou de um conversor para uma panela, levando um pouco da escória oxidante para proteger o aço) pode-se transformar a escória de oxidante para redutora, com a adição de CaC2 :

$CaC2 + 3\ (FeO) \rightarrow (CaO) + 2\ CO + 3\ Fe$

$CaC2 + 3\ (MnO) \rightarrow (CaO) + 2\ CO + 3\ Mn$

O objetivo da adição do carbureto de cálcio é o de poder continuar com a escória, aumentando com isto o rendimento de ligas desoxidantes.

A viscosidade ideal da escória é de 25 Poise a 1600°C. Normalmente escórias mais oxidadas são mais fluidas, o que favorece o processo. A escória redutora muito viscosa aumenta a geração de espuma que pode transbordar. Principais causas do excesso de espuma são: alta viscosidade da escória e presença de finos (fase sólida). Adiconando carbureto não há formação de fase sólida: o CaO obtido da reação forma compostos eutéticos.

Como consequência da adição de carbureto de cálcio, tem-se:

•Aço mais limpo: devido à redução do consumo de Al que seria usado na desoxidação, reduz-se a formação de inclusões de alumina;

•melhora a absorção de inclusões e reduz-se entupimentos de veios do lingotamento contínuo;

•Reduz o consumo de energia e eletrodo;

•Reduz o ruído, devido à espuma que cobre o arco elétrico;

•Recuperação de Fe e Mn.

•Pick-up de carbono : geralmente o aumento do % de C é pequeno

•Menos poluição por troca total de escória.

•Pode haver reversão de fósforo da escória para o aço (que antes havia sido retirado com o refino). Logo, a aplicação de carbureto de cálcio depende da especificação de fósforo para o aço que se vai produzir e da quantidade desse elemento presente na escória.