DESFOSFORAÇÃO

O fósforo tem uma grande afinidade pelo ferro e tende a formar compostos do tipo Fe3P e Fe2P. Normalmente se busca diminuir a quantidade de fósforo no aço por causa das características deletérias deste elemento, traduzido como fragilidade a frio. A desfosforação é realizada com auxílio de escórias. Numa escória, o fósforo se encontra no estado oxidado.

Para eliminar o fósforo do ferro recorre-se à oxidação:

$$2(\underline{P})_m + 5(\underline{O})_m \rightarrow (P_2O_5)_{esc} \qquad K = \frac{a_{P_2O_5}}{a_{(P)_m^2} \cdot a_{(O)_m^5}} \qquad (135)$$

Tomando-se como estados-padrões o estado de 1% em peso para o P e O no metal, o $\Delta G°$ da reação acima é dado por:

$$\Delta G°_{135} = -168.600 + 133T \text{ cal.}$$

À temperatura de trabalho (1600°C) $\Delta G°_{135}$ é positivo, o que mostra que o óxido não se formará, a menos que se consiga reduzir muito a atividade de P_2O_5 na escória, (isto é, diminuir a P_2O_5). Isto se consegue pela adição de óxido básico à escória, o qual vai neutralizar o ácido P_2O_5, formando um fosfato. O óxido que melhor cumpre esta função é o de cálcio, que é o melhor desfosforizador. A reação:

$$3CaO + P_2O_5 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \qquad (136)$$

possui um $\Delta G°_{136}$ muito negativo: $\Delta G°_{136} = -172.800 + 18,16T$ cal.

Somando (135) e (136) teremos a reação de desfosforização (usando cal):

$$2(\underline{P})_m + 5(\underline{O})_m + 3(CaO)_{esc} \rightarrow Ca_3(PO_4)_{2\,esc}$$

$$\Delta G°_{137} = -341.400 + 151,16T \text{ cal.}$$

O ΔG°137 é negativo a 1600°C, o que mostra que será possível a remoção do fósforo desde que se use uma escória rica em cal e um banho altamente oxidado (alta atividade de O). Como ΔH° da reação é < 0, a reação será favorecida a baixas temperaturas.

A magnesita também produz uma desfosforação eficiente, mas menos do que CaO.

O FeO exerce dois papéis contraditórios na desfosforação: como um oxidante e como uma base. Alto conteúdo em FeO na escória proporciona um banho oxidado que favorece a desfosforação. Por outro lado, o FeO forma fosfato com P2O5, de modo a também favorecer a desfosforação. Porém, o CaO é mais efetivo na formação de fosfastos, de modo que, se exagerar a quantidade de FeO na escória, isto corresponde a diluir o CaO, com o que, cai o poder desfosforante da escória. Observou-se que, para até 16-20% de FeO na escória, a ação oxidante do FeO atua predominantemente e o coeficiente de partição, tendendo a transferir fósforo à escória aumenta. Acima de 20% FeO a diluição do CaO se torna evidente, baixando a partir daí a eficiência de desfosforação Figura 90.

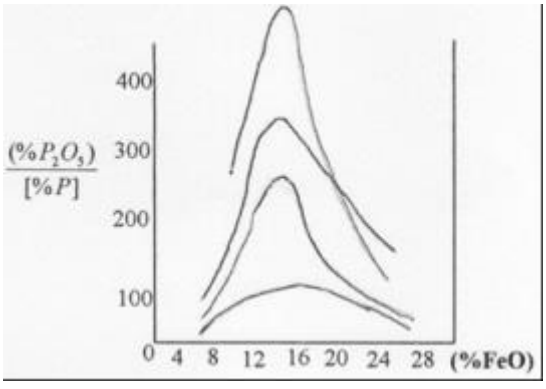


Figura 90 - Influência do conteúdo do FeO e do índice de basicidade da escória no coeficiente de partição do fósforo

As melhores condições para remoção do fósforo do ferro são, pois:

a) Grande volume de escória rica em cal;

b) Um nível elevado de oxidação do banho metálico;

c) A temperatura mais baixa possível.

Quando, na seqüência do processo de obtenção do aço, é necessário desoxidar após a desfosforação, é necessário remover primeiro a escória que contém o fósforo, caso contrário haverá uma reversão do fósforo durante a desoxidação. Aços de boa qualidade devem ter menos que 0,03%P.

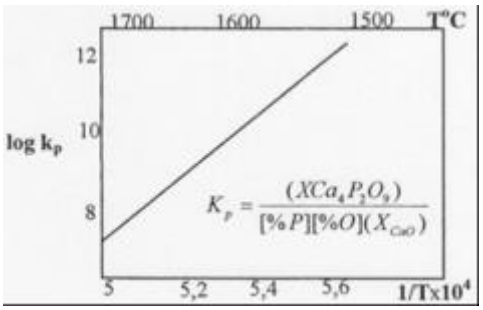


Figura 91 - Efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio dos equilíbrios

Equilíbrio da Desfosforação

Para a reação de desfosforação, pela teoria molecular, pode-se utilizar os seguintes equilíbrios:

2P%Fe + 5O%Fe → P2O5(liq) ΔG° = –638.000 + 580T Joules (138)

CaO(esc) + P2O5(esc) → CaO.P2O5(esc) ΔG° = –1.482.000 + 532T Joules (139)

E somando (138) e (139):

$$2\underline{P} + 5\underline{O} + CaO_{(esc)} \rightarrow CaO.P_2O_{5(esc)} \qquad K = \frac{a_{(CaO.P_2O_5)}}{a_{CaO}.[a_{(P)_m}]^2.[a_{(O)m}]^5}$$

Ou, de acordo com o modelo iônico:

$$2\underline{P} + 5\underline{O} + 3O^{2-} \rightarrow 2(PO_4^{3-})_{(esc)}$$

Uma série de modelos e de fórmulas semi-empíricas tem sido propostas para a atividade do P depois da desfosforação, como, por exemplo:

I) $$\ln \%P = \frac{-41.078}{T} + 34{,}884 + \frac{1}{2}\ln\frac{a_{P_2O_5}}{h_O^5}$$

II) O modelo de Turkdogan e Pearson apresenta a seguinte expressão:

$$\log \gamma_{(P_2O_5)} = -1{,}12\sum A_i N_i - \frac{44.600}{T} + 23{,}80$$

sendo que:

$$\sum A_i N_i = 22X_{CaO} + 15X_{MgO} + 13X_{MnO} + 12X_{FeO} - 2X_{SiO_2}$$

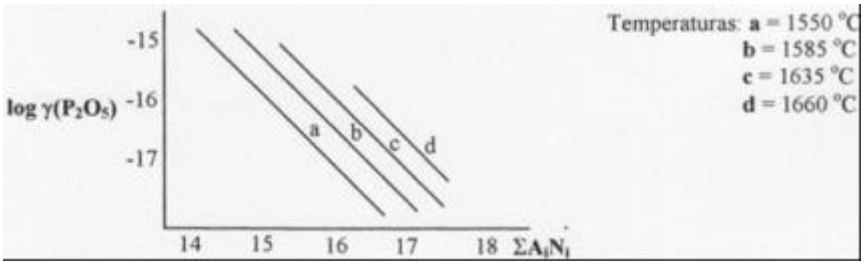


Figura 92

III) O Modelo de Heally que serve para toda faixa de composição da escória apresenta a fórmula:

$$\frac{\log \%P_{(escória)}}{\log \%P_{(no\ aço)}} = \frac{22350}{T} - 16{,}0 + 0{,}08\%CaO + 2{,}5\%Fe_{(total\ de\ escória)}$$

Cinética

Algumas expressões têm sido propostas para a avaliação da cinética de desfosforação:

$$\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{A}{W_M} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\rho_S . k_S} + \frac{1}{\rho_M . k_M}} . \left\{ (\%P)_S - L_P [\%P]_M \right\}$$

onde:

A - Área da interface banho/escória

LP - coeficiente de partição do fósforo

WM - Massa do Metal

kS, kM - Coeficientes de transferência de massa na escória e no metal

ρs, ρM - Densidade escória e metal

A adição de desoxidante ao metal diminui a atividade do oxigênio existente no banho. Se a reação do fósforo está aproximadamente em equilíbrio, a adição de desoxidantes desloca o equilíbrio no sentido que causa o retorno do fósforo para o metal, embora esse retorno seja pequeno. Todavia, a extensão da reversão do fósforo para o metal é maior se a temperatura for elevada e se basicidade da escória for baixa. O revestimento interno do recipiente no qual se encontra o metal também influi na reversão do fósforo. Se for ácido a influência existe, porém, sendo básico, não se verifica nenhuma reversão de fósforo.