

**Escola Politécnica
Universidade de São Paulo**

Modelamento Matemático

Pelotas Auto-Redutoras

Trabalho de Formatura

**Rodrigo Lacombe Abbud
Nº USP 2869860**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 : Energia de Ativação Aparente e Mecanismo Controlador da Reação de Óxidos de Ferro por Carbono Segundo Vários Pesquisadores_____	9
Tabela 2 : Energia Livre - Padrão de Reação_____	13
Tabela 3 - Pressões de CO e CO ₂ em função da temperatura_____	15
Tabela 4 - Constantes de Velocidades Experimentais_____	15
Tabela 5 - Valores de coeficientes de reação global em função da etapa de reação_____	20
Tabela 6 - Estequiometria da reação_____	21
Tabela 7 - Regra de três para cálculo de qtde. de CO_____	21
Tabela 8 - Regra de três para cálculo de qtde. de CO ₂ _____	21
Tabela 9 - Cálculo do Ks_____	24
Tabela 10 - Raio da Partícula de Carbono em função do tempo_____	25
Tabela 11 - Cálculo da Fração Reagida de Carbono_____	26
Tabela 12 - Cálculo da Quantidade de Carbono Reagida_____	26
Tabela 13 - Quantidade de CO e CO ₂ formados_____	27
Tabela 14 - Cálculo da Prata de Peso da Pelota_____	28
Tabela 15 - Cálculo da Fração Reagida_____	30
Tabela 16 - Dados para Execução da Macro_____	50
Tabela 17 - Gráfico_____	51

Lista de Figuras

Figura 1 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1223 k)	31
Figura 2 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1223 k)	33
Figura 3 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1273 k)	34
Figura 4 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1373 k)	35
Figura 5 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1273 k) - 0,7 g de Carbono	36
Figura 6 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1273 k) - 1g de Carbono	37
Figura 7 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1273 k) - 1,2 g de Carbono	38
Figura 8 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1273 k) - 1,5 g de Carbono	39
Figura 9 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1323 k) - Carvão DV-2	40
Figura 10 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1323 k) - COQ2	41
Figura 11 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1223 k) - Carbono 20 μm	43
Figura 12 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1223 k) - Carbono 15 μm	44
Figura 13 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1223 k) - Carbono 10 μm	45
Figura 14 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1223 k) - Carbono 5 μm	46
Figura 15 - Fração x Reagida da Pelota Tempo (1223 k) - Carbono 2,5 μm	47
Figura A.1 - Relações do Sistema Fe - C - O	56

SUMÁRIO

Resumo	1
1. Introdução	2
2. Objetivos	4
3. Revisão Teórica	5
3.1. Considerações Gerais	5
3.2. Reações de Óxidos de Ferro Carbono	6
3.3. Cinética da Reação	8
3.4. Energia de Ativação	8
4. Desenvolvimento	10
4.1. Equações Envolvidas no Processo	10
4.2. Temperatura de Trabalho	11
4.3. Atmosfera do Forno	11
4.4. Tamanho da Pelota	11
4.5. Pressão do Sistema	12
5. Modelo	13
5.1. Entrada da Temperatura	13
6. Exemplo de Cálculos	24
7. Resultados	32
7.1. Análise da Influência da Temperatura	32
7.2. Influência da Quantidade de Carvão	36
7.3. Influência do Tipo de Carvão	40
7.4. Influência da Granulometria do Carbono	43
8. Conclusões	49
9. Apêndices	50
Bibliografia	57

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo a determinação da fração reagida de uma pelota auto-redutora, em função do tempo (velocidade de reação), gerando gráficos.

O modelo tem como *input* a temperatura de trabalho, a massa da pelota, a quantidade de Carbono da pelota, o tipo de carvão e granulometria do Carbono. O *output* como foi dito anteriormente são gráficos de fração reagida da pelota, em função do tempo.

O desenvolvimento dos cálculos está baseado em algumas premissas que serão enumeradas a seguir:

- Temperatura de trabalho, entre 900°C e 1250°C;
- A etapa controladora da velocidade é a reação de Boudouard;
- As pelotas utilizadas são pequenas, de modo que a diferença de temperatura entre o centro da pelota e sua periferia não seja significativa;
- A redução ocorre em um forno, aonde a atmosfera contem apenas CO e CO₂;

São feitas variações e análises dos diversos parâmetros e como eles influem no decorrer do processo.

Os resultados são mostrados, comparados e discutidos no decorrer do trabalho.

1- Introdução

Um dos mais antigos processos utilizados para a obtenção de metais, consiste no emprego de uma mistura formada por um minério oxidado, com uma fonte de carbono, que pode ser fóssil ou vegetal, com um posterior aquecimento, para a queima do carbono e a obtenção do metal.

Este processo é até hoje muito utilizado, sendo um dos mais importante da metalurgia extrativa e na siderurgia.

Por ser este um processo antigo e com uma alta empregabilidade na indústria, uma enorme quantidade de informações a seu respeito foram obtidas, de modo que possa ser feita uma análise dos seus pontos fortes e pontos fracos, para que se busquem novas alternativas e evoluções, de forma a aumentar a produção, reduzir custos e simplificar o processo.

Por isso surgem as buscas por processos alternativos aos da utilização dos altos-fornos. São classificados como processos de redução direta. Utilizam um redutor sólido ou gasoso para a redução do minério, sem a fusão do produto, obtendo-se o chamado ferro-esponja.

O estudo e a utilização de pelotas auto-redutoras, tem se tornado importante no que diz respeito a busca de técnicas que otimizem a obtenção de metais a partir de seus óxidos. Estas pelotas contêm minério de ferro e carvão, que pode ser vegetal ou fóssil e podem conter ainda aglomerantes e fluxantes. As suas vantagens são:

- possibilidade de utilização de diversas formas de ferro, como resíduo de aciaria, finos de minério, entre outros;
- possibilidade de utilização de diversas formas de carbono como redutor, como por exemplo: carvões vegetais, carvões fósseis coqueificáveis ou não, entre outros;

- possibilidade de aproveitamento de material fino gerado do manuseio de minério e carvão;
- flexibilidade em relação ao equipamento de redução e/ou fusão das pelotas,
- vantagens cinéticas devido à fina granulometria , que gera um contato mais íntimo entre as partículas.

Como se pode observar, é necessário um estudo cada vez mais aprofundado deste processo, para que se possa analisar todas as condições que ele pode ser submetido, e para que se possa fazer um levantamento de quais são os parâmetros que influenciam e como isto ocorre. Nota-se que o processo sofre influencia de diversas variáveis.

Até hoje não existe um consenso sobre qual é o processo mais adequado ao tratamento destas pelotas, nem sobre quais parâmetros deve-se atuar para que um determinado processo utilize todo o potencial de redução possível de se obter por esta técnica.

2- Objetivos

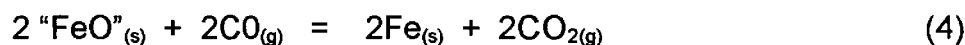
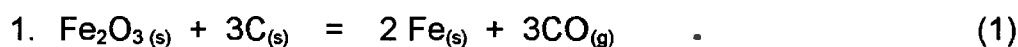
O presente trabalho tem como objetivo a determinação da fração da pelota reagida, em função do tempo (velocidade de reação), gerando gráficos, para temperaturas inferiores a 1250°. Nesta faixa de temperatura a reação de Boudouard é o mecanismo controlador da reação.

3- Revisão Teórica

3.1 - Considerações Gerais

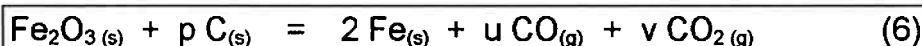
Quando um óxido de ferro é misturado com carbono sólido e aquecido acima da temperatura mínima de redução do ponto de vista termodinâmico, a reação pode ocorrer através de dois mecanismos:

- Reação sólido-sólido;
- Duas reações gás-sólido simultâneas, com intermediários gasosos atuando entre os reagentes sólidos. Estes mecanismos podem ser representados por:



Nota-se que a reação (1) é a soma das reações de (2) a (5).

Para tomar a equação (1) de modo mais genérico e levando em conta todas as variáveis do processo, pode ser escrita da seguinte forma:



Os valores dos coeficientes p, u e v dependem das velocidades relativas das reações parciais. Se uma dessas reações for muito mais lenta que as outras, a mais rápida se encontra perto do equilíbrio e os valores dos coeficientes u e v serão determinados pelo equilíbrio CO/CO₂ que corresponde a velocidade de reação mais rápida para aquela determinada temperatura.

3.2 - Reações de Óxidos de Ferro e Carbono

Como foi demonstrado anteriormente por Baldwin³, a redução de óxidos de ferro por carbono, ocorre principalmente através de intermediários gasosos de acordo com as reações de (2) a (5). Desde então A maioria dos estudos feitos com o sistema óxido de ferro-carbono, concentrou-se no mecanismo (2), onde se tem a reação de redução do óxido por monóxido de carbono, simultaneamente a reação de gaseificação do carbono por dióxido de carbono (Reação de Boudouard).

Este pesquisador (Baldwin³) fez experiências nas temperaturas de 800°C, 900°C e a 1000°C, observando que a velocidade é muito baixa a 800° e a 900°C e que a 1000°C cresce muito, chegando a aproximadamente dez vezes mais rápida que a mesma reação a 900°C. Como esta é aproximadamente a mesma relação para a reação de Boudouard nesta faixa de temperaturas, e como para a redução de Fe₂O₃ por CO, a relação de velocidades a 900°C e 1000°C é de 3:4, o autor concluiu que a reação de Boudouard é a etapa controladora da cinética global do processo.

No caso de misturas wustita-carvão, a velocidade de redução não é afetada por variações no fluxo de CO. Conclui-se que sem a presença de carvão, a etapa controladora é a redução no potencial redutor da fase gasosa, e com a presença de carvão, que garante uma alta relação CO/CO₂, a etapa controladora é a reação química na interface metal / óxido. Concluíram que ainda que a quando a relação carvão / wustita é alta, a velocidade de redução é alta, a velocidade de redução independe do tipo de carvão usado.

Durante o processo nota-se a presença de um sistema de duas reações de gás-sólido simultâneas e acopladas, ou seja, o produto de cada uma delas é o reagente da outra. Além disso, no caso particular dos óxidos de ferro, pode-se ter a presença simultânea ou não de três diferentes óxidos (Fe₂O₃, Fe₃O₄ e

“FeO”), sendo que as transformações de um em outro são acompanhadas de mudanças estruturais importantes.

Uma mistura de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$, submetida a temperatura na qual a reação seja termodinâmica e cineticamente possível, gera um excedente gasoso que é transportado para fora da mistura, causando uma diminuição do peso da amostra. Pode também ocorrer interação entre a atmosfera ambiente externa à amostra com a atmosfera interna, alterando as pressões parciais de CO e CO_2 , com reflexos na cinética global.

A maior parte dos estudos experimentais de sistemas óxido de ferro-carbono, empregou a técnica da termogravimetria para acompanhar o desenvolvimento do processo. Como a perda de peso deve-se à liberação de CO e CO_2 e como a estequiometria do sistema não é definida, a certeza experimental sobre o estado do sistema em um determinado instante só é possível com a análise da composição do gás de saída.

Pelotas contendo apenas óxidos de ferro e carbono (carvão), não apresentam suficiente resistência mecânica que permita sua utilização em fornos comerciais e não podem ser queimadas, como as pelotas convencionais, pois isto causaria a queima do carbono. Assim, se for necessário que tenham resistência mais alta, devem ser aglomeradas a frio, com emprego de aglomerantes passíveis de cura a frio, como por exemplo o Cimento Portland, que segundo Mourão e Capocchi², quando usado promove o aumento da velocidade de reação, pela saída de vapor d’água durante a queima da pelota, ou algum outro tipo de aglomerante hidráulico.

3.3 - Cinética da Reação

A cinética de redução de óxidos metálicos por redutores gasosos, de maneira geral, e a redução de óxidos de ferro por mistura CO e CO₂, em particular, tem sido extensivamente estudadas nas últimas décadas. Existem várias revisões sobre os diversos modelos propostos, dentre as quais as de Bogdangy⁴ et al, Villegas⁵ et al, Turkdogan⁶, Martins⁷ e D'abreu⁸.

Os modelos de reação evoluíram desde os que consideravam a reação química como a principal controladora do processo global, até modelos mais complicados levando em conta transformações estruturais durante a redução, passando por várias abordagens do problema de transporte de massa e do modo de reação.

Haynes⁹ fez uma revisão dos trabalhos realizados anteriormente e mostrou que o controle por reação química só pode ocorrer a baixas pressões parciais do gás ou para misturas gasosas próximas do equilíbrio com o óxido, ou seja, quando a velocidade de interface de reação é pequena, comparada com o transporte de massa. Segundo Mourão¹, a reação é controlada pela reação entre oxigênio adsorvido e monóxido de carbono gasoso, produzindo dióxido de carbono.

3.4 - Energia de Ativação

A energia de ativação aparente, medida experimentalmente através da determinação da variação da velocidade de reação com a temperatura, pode variar bastante em função das condições experimentais. Para determinar a energia de ativação da reação química propriamente dita, é preciso certificar-se que o transporte de massa e de calor não constituam etapas limitantes da velocidade de reação. Isto pode ser mostrado mais claramente quando comparamos as energias de ativação que alguns autores encontraram, para os mesmos tipos de reação, o que é demonstrado na tabela abaixo¹.

Tabela 1 : Energia de Ativação Aparente e Mecanismo Controlador da Reação de Redução de Óxidos de Ferro por Carbono Segundo Vários Pesquisadores.

Autor	Energia de Ativação (KJ/Mol)	Observação	Mecanismo de Controle
Ghosh e Tiwari ¹⁰	78,2		Redução de FeO
Rao ¹¹	301,3		Reação de Boudouard
Fruehan ¹²	293 335	Fe ₂ O ₃ p/ FeO FeO p/ Fe	Reação de Boudouard
Seaton ¹³	125,6 238,6	Acima de 1273 Abaixo de 1273	Reação de Boudouard e/ou Transferência de Calor
Abraham e Ghost ¹⁴	140 296	FeO p/ Fe Fe ₂ O ₃ p/ FeO	Reação de Boudouard

Mourão¹ fez experiências nas temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C, observando que as velocidades de reação a 800°C e 900°C são muito baixas e a 1000°C cresce muito (aproximadamente 10 vezes mais rápida que a 900°C). Como esta é a mesma relação para a reação de Boudouard nesta faixa de temperaturas e como para a redução de Fe₂O₃ por CO a relação de velocidades a 900°C e a 1000°C é de 3:4, o autor conclui que a reação de Boudouard é a etapa controladora da cinética global do processo.

4 - Desenvolvimento

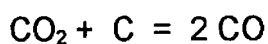
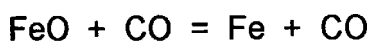
O desenvolvimento do presente trabalho, consiste na elaboração de um modelo matemático, que calcula a fração reagida de uma pelota auto-redutora de FeO, em função do tempo e a análise da influencia de alguns parâmetros básicos para que ocorra a reação, como por exemplo o efeito da temperatura, tipo de carvão, granulometria do carbono e a quantidade de carbono na pelota. Para que o modelo pudesse ser desenvolvido, foram feitas algumas considerações que serão descritas a seguir.

4.1 - Equações Envolvidas no Processo

Nos itens anteriores foram vistas todas as equações que estão envolvidas no processo de redução do Fe_2O_3 a Fe. Porém para o desenvolvimento do modelo, seria extremamente complicado para este nível de trabalho, que se levasse em conta todas estas etapas do processo. Por isto o modelo se concentrou única e exclusivamente naquelas etapas do processo que são ditas controladoras.

A etapa que é dita controladora neste processo é a redução do FeO à Fe (Equação 4 do item 3.1) e esta é controlada cineticamente pela equação de Boudouard (Equação 5 do item 3.1), para a temperatura que o modelo está trabalhando.

Portanto o modelo estará concentrado nas reações :



(Veja Figura A.1 do Apêndice)

4.2 - Temperatura de Trabalho

O trabalho foi desenvolvido para temperaturas inferiores a 1250°C. Para estas temperaturas em que o trabalho foi desenvolvido, a etapa controladora do processo é a Reação de Boudouard, pois é a etapa mais lenta da reação

4.3 - Atmosfera do Forno

O trabalho partiu da premissa que a redução é feita em um forno com condições ideais, aonde a atmosfera presente é composta apenas de CO e CO₂, não havendo a injeção de outros gases, como por exemplo argônio.

4.4 - Tamanho da Pelota

Este modelo só é aplicado para pelotas de pequeno tamanho, nos quais não chega a ser considerável a diferença de temperatura entre o centro da pelota e a sua periferia, de modo a modificar a cinética da reação.

4.5 - Pressão do Sistema

Está sendo adotado que a pressão total do sistema, será sempre 1 atmosfera.

5- Modelo

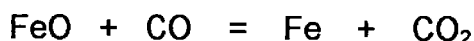
Para que sejam realizados os cálculos, os *inputs* do modelo, são:

- Temperatura de reação;
- Massa da Pelota;
- Quantidade de Carbono na Pelota;
- Granulometria do Carbono;
- Tipo de Carvão

Á seguir uma pequena demonstração de como foram realizados os cálculos a partir dos dados que são fornecidos para o modelo.

5.1 - Entrada da Temperatura

A partir da entrada da temperatura, calcula-se o ΔG da reação:



Os valores são tirados da seguinte tabela:

Tabela 2 : Energia Livres Padrão de Reação

Reação	ΔG° (cal)	Faixa de Validade (K)
$\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$	$40800 - 41,7 \text{ T}$	298 - 2000
$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	$-5450 + 5,8 \text{ T}$	298 - 1642
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3 \text{FeO} + \text{CO}_2$	$7120 - 9,15 \text{ T}$	298 - 1642
$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	$-7880 - 12,87 \text{ T}$	298 - 1460

A partir do ΔG da reação, é possível calcular a constante de equilíbrio da reação, com a seguinte fórmula:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$$

R = Constante

T = Temperatura

Com a obtenção da constante de equilíbrio, é possível chegar aos valores das pressões de CO e CO₂, uma vez que parte-se da premissa que a pressão total do sistema, é 1 atmosfera. As seguintes equações são utilizadas para chegar aos valores de P_{co} e P_{co2} :

$$K = \frac{a_{\text{Fe}} P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{FeO}} P_{\text{CO}}}$$

K = constante de equilíbrio

A_{Fe} = atividade do ferro

P_{CO} = Pressão do CO

P_{CO2} = Pressão de CO₂

A_{FeO} = atividade do FeO

Considerando que o trabalho está se realizando em condições ideais, pode-se adotar a atividade do ferro (a_{Fe}) e a atividade do óxido de ferro (a_{FeO}) como sendo iguais a 1, com isso fica apenas a seguinte equação:

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

A outra equação para que se realize os cálculos, vem da condição que a pressão total do sistema é igual a 1 atmosfera, portanto:

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$$

Com isso obtém-se as pressões de CO e CO₂.

Como o trabalho foi desenvolvido para uma determinada faixa de temperatura, sendo estas temperaturas previamente determinadas, o modelo não realiza estes cálculos. Ao entrar com a temperatura, ele já fornece a P_{CO_2} e P_{CO} , que foram retirados da Mourão¹.

Os valores são os seguintes:

Tabela 3 : Pressões de CO e CO₂ em função da temperatura

Temperatura (K)	P_{CO}	P_{CO_2}
1173	0,33	0,67
1223	0,31	0,69
1273	0,30	0,70
1323	0,28	0,72
1373	0,26	0,74
1423	0,25	0,75

Uma vez calculada a pressão de CO₂, é possível dar continuidade aos cálculos. A próxima etapa é a determinação das constantes de velocidade. Nesta etapa é que entram outros dados que foram pedidos no início do modelo, que é o tipo de carvão e a granulometria do carbono. Da Mourão¹, é possível retirar a seguinte tabela de constante de velocidade, em função da temperatura e do tipo de carvão, obtidas para pelotas auto-redutoras:

Tabela 4 : Constantes de Velocidades Experimentais

Temp. (K)	DV-2	COQ-2	DV-2 sem	COQ-2 sem	DV-2 peq	DV-2-B5
1173	5,36 x 10 ⁻⁴					7,63 x 10 ⁻³
1223	1,58 x 10 ⁻³	2,87 x 10 ⁻⁴	6,39 x 10 ⁻³	4,11 x 10 ⁻³	3,68 x 10 ⁻³	0,028

1273	8,10 x 10 ⁻³	4,36 x 10 ⁻³	1,64 x 10 ⁻²	1,54 x 10 ⁻²	1,48 x 10 ⁻²	0,041
1323	2,50 x 10 ⁻²	2,10 x 10 ⁻²			3,34 x 10 ⁻²	0,086
1373	7,22 x 10 ⁻²	4,37 x 10 ⁻²	7,22 x 10 ⁻²	4,88 x 10 ⁻²	7,95 x 10 ⁻²	0,130
1423	1,16 x 10 ⁻¹	6,91 x 10 ⁻²				

Estas constantes de velocidade experimental foram obtidas a partir da seguinte expressão:

$$K_{\text{exp}} \chi t = 1 - (1 - f)^{1/3}$$

Sabe-se que para reações gás-sólido, controladas pela etapa química, o tempo de reação é dado por¹⁵

$$t = \frac{\rho_b}{b \chi K_{\text{sx}} C_r} (R - r_c)$$

Onde :

ρ_b = densidade do sólido;

b = coeficiente estequiométrico, no caso é igual a 1;

$C_r = P_{\text{CO}_2}$

$$V_c = -\frac{dn_c}{dt} = K_{\text{sx}} P_{\text{CO}_2}$$

K_s é a constante de velocidade da reação;



Das equações acima, tira-se a seguinte equação e o tempo da reação que é dado por :

$$\tau = \frac{\rho_b}{1 \times K_s \times P_{\text{CO}_2}} \times R$$

Sabe-se ainda que :

$$\frac{t}{\tau} = \left(1 - (1 - f)^{1/3}\right)$$

Comparando as equações, conclui-se que:

$$K_{\text{exp}} = \frac{K_s \times P_{\text{CO}_2}}{\rho_b \times R}$$

Desta maneira calcula-se o K_s da equação e chega-se à seguinte expressão:

R = raio da partícula de carbono

K_{exp} = Constante de Velocidade

ρ_b = Constante da Equação

Como o objetivo é determinar o K_s , é necessário que o isole, ficando da seguinte maneira:

$$K_s = \frac{K_{\text{exp}} \times R \times \rho_b}{P_{\text{CO}_2}}$$

Uma vez determinado o K_s da reação, é possível continuar o modelamento. Agora serão desenvolvidos os cálculos que apresentaram o raio da partícula de carbono no instante t , ou seja, em função do tempo. Este cálculo foi feito a partir da seguinte equação:

$$t = \frac{\rho_x b x (R - r_c)}{K_{sx} P_{CO_2}}$$

T = tempo da reação

$\rho_x b$ = constante da equação

R = raio inicial da partícula de carbono

R_c = raio da partícula de carbono no instante t

K_s = Determinado na equação anterior

P_{CO_2} = Pressão de CO_2

Os cálculos são feitos variando o tempo, a partir do zero, até atingir valores em que a reação pode ser considerada completa. A equação utilizada é a mesma, mas isolando agora o r_c . Fica da seguinte maneira:

$$r_c = -\frac{t x K_{sx} P_{CO_2}}{\rho_x b} + R$$

Desta maneira, monta-se uma tabela de t x r_c .

O próximo passo é o cálculo da fração reagida de carbono. Este cálculo é feito utilizando a seguinte equação:

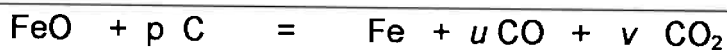
$$f = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3$$

R_c = raio da partícula de carbono no instante t

R = raio inicial de carbono

Desta forma obtemos a fração reagida de carbono. Uma vez obtido este valor, pode obter a fração da pelota que foi reagida. Para isto basta fazer um balanço de massa, para obter os valores desejados. O balanço é feito da seguinte forma:

Primeiramente retornando à reação de modo genérico:



Portanto, a reação ocorre entre o FeO e o C com uma estequiometria de $p : u : v$, formando o Fe e os gases CO e CO₂. Como não sabe-se quanto que forma de cada um dos gases, coloca-se u e v . Para fazer este balanço de massa, é necessário saber os valores de u e v . Em Mourão¹ estes valores estão definidos da seguinte forma:

$$R_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{v}{u}$$

Como já fora calculado anteriormente os valores de P_{CO} e P_{CO_2} , é possível determinar R_p . Para o cálculo de u e v , a seguinte expressão:

$$u = \frac{y - tz}{2R_p + 1}$$

e

onde os valores de y , t e z são dados de acordo com a seguinte tabela:

Etapas	a	x	Y	T	w	Z
Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	1	2	3	2/3	3	4
Fe ₃ O ₄ "FeO"	2/3	3	4	2	1	1
"FeO" Fe	2	1	1	2	1	0

$$u = \frac{1}{2Rp + 1}$$
$$v = \frac{Rp}{2Rp + 1}$$

Dando um enfoque maior na reação, é possível admitir que todo o carbono quando reagido, transforma-se em CO e CO₂, portanto ocorre o seguinte:

C **CO** **CO₂**

$(u + v)$ U v

Desta maneira faz-se o balanço de massa, com os seguintes dados:

Tabela 6: Estequiometria da reação

C	CO	CO ₂
$(u + v)$	U	v
12	28	44
Portanto		
$(u + v) \times 12$	$u \times 28$	$v \times 44$

Nesta última linha da tabela é calculado quanto de C, CO e CO₂ haveria na reação se eu tivesse 12g de C, 28g de CO e 44g de CO₂, que são as suas massas molares. Porém é necessário que se faça os cálculos para as realidades da pelota, ou seja, uma vez que se tem os dados da massa da pelota e da quantidade de carbono que há na pelota, é possível realizar os cálculos da mesma forma, através de regras de três simples:

Tabela 7: Regra de três para cálculo de qtde. de CO

C	CO
$(u + v) \times 12$	$U \times 28$
Massa de Carbono x fração de carbono reagida	X

Da mesma forma, repete-se o cálculo para o CO₂

Tabela 8: Regra de três para cálculo de qtde. de CO₂

C	CO ₂
$(u + v) \times 12$	$v \times 44$
Massa de Carbono x fração de carbono reagida	Y

Desta forma, é possível obter a quantidade de CO e CO₂ formada no instante t. Através da regra de três, levando em conta a massa de carbono da pelota, a fração reagida de carbono, u e v .

Uma vez concluído o balanço de massa, ou seja, obtendo a quantidade de CO e CO₂ formados no instante t.

A perda de peso máxima é o máximo que a pelota pode reduzir, ou seja, o máximo de peso que é possível desta pelota perder. No caso é a massa de oxigênio e a massa de carbono da pelota, uma vez que o oxigênio e o carbono é que saem na forma de gás (CO e CO₂)

Perda de Peso Máxima = Oxigênio do FeO + Quantidade de Carbono Correspondente ao CO + CO₂ formados com o O da Pelota (na verdade é o peso de CO e CO₂ formados quando a redução é completa.

A quantidade de carbono na pelota é um dos *inputs* do modelo. A quantidade de oxigênio é calculada da seguinte maneira:

A pelota tem X gramas (este dado também é um *input* do sistema). Um outro da do que é necessário entrar é a quantidade de carbono da pelota. Se tiver Y de carbono, a massa de FeO é X-Y

Portanto:

Massa de FeO da pelota:

$$X - Y$$

X = Massa da Pelota

Y = Massa de Carbono da Pelota

Em 72 g gramas de FeO, encontra-se 56 g de Fe e 16 g de O. Em X - Y gramas de FeO, encontra-se:

72 g de FeO	16 g de O
(X - Y) g de FeO	Z g de O

Resolvendo esta regra de três simples, encontra-se a quantidade de Oxigênio da pelota, e com isso encontra-se a quantidade de perda de peso máxima.

Portanto, para o calculo da fração reagida da pelota, calcula-se a perda de peso no instante t, que é dado pela soma de u CO (X) e v CO₂ (y) (valores obtidos da regra de três acima), dividido pela perda de peso máxima, que foi mostrada acima.

$$f = \frac{X + Y}{PPM}$$

f = fração da pelota reagida

PPM = Perda de Peso Máxima

X = Quantidade de CO obtida pela regra de três acima

Y = Quantidade de CO₂ obtida pela regra de três acima.

Desta forma, obtém-se a fração reagida da pelota e é possível traçar uma curva em função do tempo. É exatamente isto que o modelo faz, de maneira totalmente automatizada.

6 - Exemplo de Cálculos

Antes da análise dos resultados que foram obtidos, um exemplo de cálculos.

Temperatura de Trabalho: 1223 K

Massa da Pelota: 5g

Quantidade de Carbono na Pelota: 0,7 g

Granulometria do Carbono: 5 μm

Tipo de Carvão: DV-2

Utilizando a seguinte fórmula é possível determinar o Ks:

$$K_{\text{exp}} = \frac{P_{\text{CO}_2} K_s}{R x \rho_b}$$

Da temperatura, é possível determinar a pressão de CO₂, o raio da partícula de carbono é uma das informações que o modelo pede, o ρ_b é a densidade do material, é um valor constante e o valor de Kexp. Foi previamente obtido por Mourão¹, com isso obtém-se:

Tabela 9: Cálculo do Ks

Ks	Pco2	R	ρ_b	K exp.	Pco
1,218E-05	0,33	0,000005	1500	0,000536	0,67

Uma vez obtido o Ks, é possível dar continuidade aos cálculos para obter o gráfico conforme descrito anteriormente no modelo.

O passo seguinte, é montar uma tabela, a partir da seguinte fórmula:

$$t = \frac{\rho_x (R - r_c)}{K_s x P_{\text{CO}_2}}$$

Esta tabela é feita de rc em função do tempo, portanto obtém-se a granulometria do carbono naquele determinado instante, ou seja, quanto de carbono que já reagiu até aquele momento.

Tabela 10: Raio da Partícula de Carbono em função do Tempo

t (min)	rc
0	5,00000E-06
0,05	4,99966E-06
0,1	4,99933E-06
0,15	4,99899E-06
0,2	4,99866E-06
0,25	4,99832E-06
0,3	4,99799E-06
0,35	4,99765E-06
0,4	4,99731E-06
0,45	4,99698E-06
0,5	4,99664E-06
0,55	4,99631E-06
0,6	4,99597E-06
0,65	4,99564E-06
0,7	4,99530E-06
0,75	4,99496E-06
0,8	4,99463E-06
0,85	4,99429E-06
0,9	4,99396E-06
0,95	4,99362E-06
1	4,99329E-06

Com esta tabela de rc em função do tempo, calcula-se a fração de carbono reagida até aquele instante, através da seguinte fórmula:

$$f = 1 - \left(\frac{rc}{R} \right)^3$$

Portanto é possível acrescentar mais um campo na tabela:

Tabela 11: Calculo da Fração Reagida de Carbono

t (min)	rc	fração
0	5,00000E-06	0,00000E+00
0,05	4,99966E-06	2,01436E-04
0,1	4,99933E-06	4,02846E-04
0,15	4,99899E-06	6,04228E-04
0,2	4,99866E-06	8,05584E-04
0,25	4,99832E-06	1,00691E-03
0,3	4,99799E-06	1,20821E-03
0,35	4,99765E-06	1,40949E-03
0,4	4,99731E-06	1,61073E-03
0,45	4,99698E-06	1,81195E-03
0,5	4,99664E-06	2,01315E-03
0,55	4,99631E-06	2,21431E-03
0,6	4,99597E-06	2,41545E-03
0,65	4,99564E-06	2,61656E-03
0,7	4,99530E-06	2,81765E-03
0,75	4,99496E-06	3,01871E-03
0,8	4,99463E-06	3,21974E-03
0,85	4,99429E-06	3,42074E-03
0,9	4,99396E-06	3,62172E-03
0,95	4,99362E-06	3,82267E-03
1	4,99329E-06	4,02359E-03

Com o valor do rc e da fração reagida de carbono, a continuidade dos cálculos se dá através do cálculo da quantidade em massa de carbono, que já foi reagido. Este cálculo se dá através da multiplicação da fração reagida de carbono no instante t, pela massa inicial do carbono, que é um dos dados iniciais que o modelo solicita.

Agora a tabela fica da seguinte maneira:

Tabela 12: Calculo da Quantidade de Carbono Reagida

t (min)	rc	fração	Qtde C reagida
0	5,00000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00
0,05	4,99966E-06	2,01436E-04	1,41006E-04
0,1	4,99933E-06	4,02846E-04	2,81992E-04
0,15	4,99899E-06	6,04228E-04	4,22960E-04
0,2	4,99866E-06	8,05584E-04	5,63909E-04
0,25	4,99832E-06	1,00691E-03	7,04838E-04
0,3	4,99799E-06	1,20821E-03	8,45749E-04

0,35	4,99765E-06	1,40949E-03	9,86641E-04
0,4	4,99731E-06	1,61073E-03	1,12751E-03
0,45	4,99698E-06	1,81195E-03	1,26837E-03
0,5	4,99664E-06	2,01315E-03	1,40920E-03
0,55	4,99631E-06	2,21431E-03	1,55002E-03
0,6	4,99597E-06	2,41545E-03	1,69082E-03
0,65	4,99564E-06	2,61656E-03	1,83160E-03
0,7	4,99530E-06	2,81765E-03	1,97235E-03
0,75	4,99496E-06	3,01871E-03	2,11310E-03
0,8	4,99463E-06	3,21974E-03	2,25382E-03
0,85	4,99429E-06	3,42074E-03	2,39452E-03
0,9	4,99396E-06	3,62172E-03	2,53520E-03
0,95	4,99362E-06	3,82267E-03	2,67587E-03
1	4,99329E-06	4,02359E-03	2,81651E-03

A continuidade dos cálculos se dá através da determinação da quantidade de CO e CO₂ formados. Estes cálculos são feitos a partir da quantidade de C que já foi reagida, da seguinte forma:

Se 12 g de C formam 28 g de CO, a quantidade X de C (que para este exemplo é 0,7 g de C multiplicado pela fração reagida de carbono), formando $(X \times 28)/12$ de CO.

O mesmo cálculo é feito para o CO₂.

Se 12 g de C formam 44 g de CO₂, a quantidade X de C forma $(X \times 44)/12$ de CO₂.

Com isto, já é possível acrescentar mais dois campos à tabela:

Tabela 13: Quantidade de CO e CO₂ formados

t (min)	rc	fração	Qtde C reagida	Qtde CO formado	Qtde CO ₂ formado
0	5,00000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
0,05	4,99966E-06	2,01436E-04	1,41006E-04	2,27019E-04	1,60276E-04
0,1	4,99933E-06	4,02846E-04	2,81992E-04	4,54007E-04	3,20531E-04
0,15	4,99899E-06	6,04228E-04	4,22960E-04	6,80965E-04	4,80764E-04
0,2	4,99866E-06	8,05584E-04	5,63909E-04	9,07893E-04	6,40976E-04
0,25	4,99832E-06	1,00691E-03	7,04838E-04	1,13479E-03	8,01166E-04

0,3	4,99799E-06	1,20821E-03	8,45749E-04	1,36166E-03	9,61335E-04
0,35	4,99765E-06	1,40949E-03	9,86641E-04	1,58849E-03	1,12148E-03
0,4	4,99731E-06	1,61073E-03	1,12751E-03	1,81530E-03	1,28161E-03
0,45	4,99698E-06	1,81195E-03	1,26837E-03	2,04207E-03	1,44171E-03
0,5	4,99664E-06	2,01315E-03	1,40920E-03	2,26882E-03	1,60179E-03
0,55	4,99631E-06	2,21431E-03	1,55002E-03	2,49553E-03	1,76186E-03
0,6	4,99597E-06	2,41545E-03	1,69082E-03	2,72222E-03	1,92190E-03
0,65	4,99564E-06	2,61656E-03	1,83160E-03	2,94887E-03	2,08191E-03
0,7	4,99530E-06	2,81765E-03	1,97235E-03	3,17549E-03	2,24191E-03
0,75	4,99496E-06	3,01871E-03	2,11310E-03	3,40208E-03	2,40188E-03
0,8	4,99463E-06	3,21974E-03	2,25382E-03	3,62864E-03	2,56184E-03
0,85	4,99429E-06	3,42074E-03	2,39452E-03	3,85518E-03	2,72177E-03
0,9	4,99396E-06	3,62172E-03	2,53520E-03	4,08168E-03	2,88168E-03
0,95	4,99362E-06	3,82267E-03	2,67587E-03	4,30815E-03	3,04157E-03
1	4,99329E-06	4,02359E-03	2,81651E-03	4,53459E-03	3,20144E-03

Com os valores de CO e CO₂ formados, é possível calcular a perda de peso até aquele instante, ou seja, a quantidade de gases que foram embora até aquele instante, uma vez que toda a perda de peso se dá através da saída de CO e CO₂.

A perda de peso será a soma do CO e do CO₂ formados. Acrescentando mais este campo na tabela:

Tabela 14 : Cálculo da Perda de Peso da Pelota

t (min)	rc	fração	Qtde C reagida	Qtde CO formado	Qtde CO2 formado	Perda de Peso
0	5,00000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00
0,05	4,99966E-06	2,01436E-04	1,41006E-04	2,27019E-04	1,60276E-04	3,87295E-04
0,1	4,99933E-06	4,02846E-04	2,81992E-04	4,54007E-04	3,20531E-04	7,74538E-04
0,15	4,99899E-06	6,04228E-04	4,22960E-04	6,80965E-04	4,80764E-04	1,16173E-03
0,2	4,99866E-06	8,05584E-04	5,63909E-04	9,07893E-04	6,40976E-04	1,54887E-03
0,25	4,99832E-06	1,00691E-03	7,04838E-04	1,13479E-03	8,01166E-04	1,93596E-03
0,3	4,99799E-06	1,20821E-03	8,45749E-04	1,36166E-03	9,61335E-04	2,32299E-03
0,35	4,99765E-06	1,40949E-03	9,86641E-04	1,58849E-03	1,12148E-03	2,70997E-03
0,4	4,99731E-06	1,61073E-03	1,12751E-03	1,81530E-03	1,28161E-03	3,09691E-03
0,45	4,99698E-06	1,81195E-03	1,26837E-03	2,04207E-03	1,44171E-03	3,48378E-03
0,5	4,99664E-06	2,01315E-03	1,40920E-03	2,26882E-03	1,60179E-03	3,87061E-03
0,55	4,99631E-06	2,21431E-03	1,55002E-03	2,49553E-03	1,76186E-03	4,25739E-03
0,6	4,99597E-06	2,41545E-03	1,69082E-03	2,72222E-03	1,92190E-03	4,64411E-03
0,65	4,99564E-06	2,61656E-03	1,83160E-03	2,94887E-03	2,08191E-03	5,03078E-03
0,7	4,99530E-06	2,81765E-03	1,97235E-03	3,17549E-03	2,24191E-03	5,41740E-03
0,75	4,99496E-06	3,01871E-03	2,11310E-03	3,40208E-03	2,40188E-03	5,80397E-03
0,8	4,99463E-06	3,21974E-03	2,25382E-03	3,62864E-03	2,56184E-03	6,19048E-03

0,85	4,99429E-06	3,42074E-03	2,39452E-03	3,85518E-03	2,72177E-03	6,57695E-03
0,9	4,99396E-06	3,62172E-03	2,53520E-03	4,08168E-03	2,88168E-03	6,96336E-03
0,95	4,99362E-06	3,82267E-03	2,67587E-03	4,30815E-03	3,04157E-03	7,34972E-03
1	4,99329E-06	4,02359E-03	2,81651E-03	4,53459E-03	3,20144E-03	7,73603E-03

Por fim é necessário que se calcule a perda de peso máxima da pelota, ou seja, o máximo que a pelota pode perder na saída dos gases.

A perda de peso máxima é a soma da quantidade O do FeO, mais a quantidade de carbono correspondente ao CO e CO₂ formados com o oxigênio da pelota, que é igual ao peso total de CO e CO₂ formados quando a redução é completa.

A quantidade de oxigênio presente na pelota, é calculada da seguinte forma:

Primeiro é necessário calcular a quantidade de FeO na pelota. Este cálculo é feito a partir da subtração da massa da pelota e da quantidade de carbono na pelota. Uma vez calculado este valor:

Em 72 g de FeO, há 56 g de Fe e 16 g de O. Na quantidade de FeO existente na pelota, vai ter:

$$(16 \times \text{quantidade de FeO na pelota})/72$$

Com este valor é possível achar a perda de peso máxima .

Com isto é possível calcular a fração reagida da pelota, que é o quanto ela perdeu de peso até aquele instante (soma de CO e CO₂ formados), dividido pela perda máxima que pode ocorrer, que acabou de ser determinada.

A tabela fica da seguinte maneira:

Tabela 15: Calculo da Fração Reagida

t (min)	rc	fração	Qtde C reagida	Qtde CO formado	Qtde CO2 formado	Perda de Peso	Fração Reagida
0	2,50000E-06	0,00000E+0 0	0,00000E+0 0	0,00000E+0 0	0,00000E+0 0	0,00000E+0 0	0,000%
0,05	2,49966E-06	4,02846E-04	2,81992E-04	4,54007E-04	3,20531E-04	7,74538E-04	0,040%
0,1	2,49933E-06	8,05584E-04	5,63909E-04	9,07893E-04	6,40976E-04	1,54887E-03	0,080%
0,15	2,49899E-06	1,20821E-03	8,45749E-04	1,36166E-03	9,61335E-04	2,32299E-03	0,120%
0,2	2,49866E-06	1,61073E-03	1,12751E-03	1,81530E-03	1,28161E-03	3,09691E-03	0,160%
0,25	2,49832E-06	2,01315E-03	1,40920E-03	2,26882E-03	1,60179E-03	3,87061E-03	0,200%
0,3	2,49799E-06	2,41545E-03	1,69082E-03	2,72222E-03	1,92190E-03	4,64411E-03	0,240%
0,35	2,49765E-06	2,81765E-03	1,97235E-03	3,17549E-03	2,24191E-03	5,41740E-03	0,280%
0,4	2,49731E-06	3,21974E-03	2,25382E-03	3,62864E-03	2,56184E-03	6,19048E-03	0,320%
0,45	2,49698E-06	3,62172E-03	2,53520E-03	4,08168E-03	2,88168E-03	6,96336E-03	0,360%
0,5	2,49664E-06	4,02359E-03	2,81651E-03	4,53459E-03	3,20144E-03	7,73603E-03	0,400%
0,55	2,49631E-06	4,42536E-03	3,09775E-03	4,98738E-03	3,52111E-03	8,50848E-03	0,440%
0,6	2,49597E-06	4,82701E-03	3,37891E-03	5,44004E-03	3,84069E-03	9,28074E-03	0,480%
0,65	2,49564E-06	5,22856E-03	3,65999E-03	5,89259E-03	4,16019E-03	1,00528E-02	0,520%
0,7	2,49530E-06	5,63000E-03	3,94100E-03	6,34501E-03	4,47960E-03	1,08246E-02	0,560%
0,75	2,49496E-06	6,03133E-03	4,22193E-03	6,79731E-03	4,79893E-03	1,15962E-02	0,599%
0,8	2,49463E-06	6,43256E-03	4,50279E-03	7,24949E-03	5,11817E-03	1,23677E-02	0,639%
0,85	2,49429E-06	6,83367E-03	4,78357E-03	7,70155E-03	5,43733E-03	1,31389E-02	0,679%
0,9	2,49396E-06	7,23468E-03	5,06428E-03	8,15349E-03	5,75640E-03	1,39099E-02	0,719%
0,95	2,49362E-06	7,63558E-03	5,34491E-03	8,60530E-03	6,07538E-03	1,46807E-02	0,759%
1	2,49329E-06	8,03638E-03	5,62546E-03	9,05700E-03	6,39428E-03	1,54513E-02	0,799%

Agora é possível traçar a curva, que ficou da seguinte maneira:

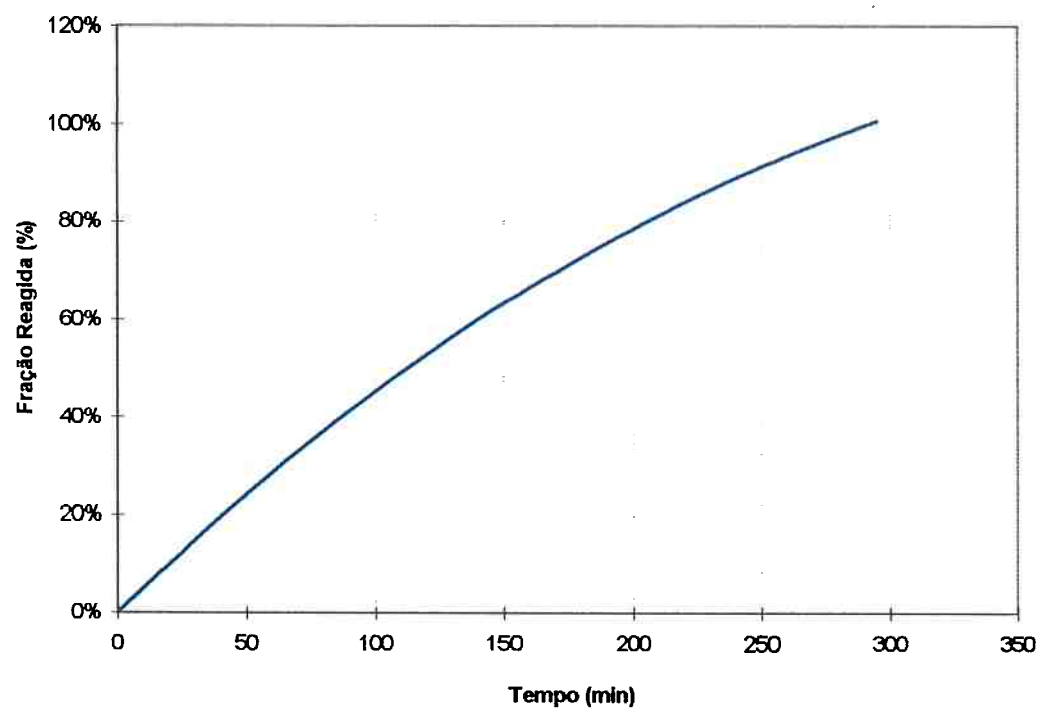


Figura 1 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1223 K)

7 - Resultados

O objetivo maior deste trabalho, é a obtenção das curvas, para que sejam analisadas a influência dos fatores citados acima, como temperatura, massa de carbono na pelota, granulometria da partícula de carbono e tipo de carvão na cinética da reação.

7.1 - Análise da Influência da Temperatura

Para fazer uma análise da influência da temperatura na cinética da reação, fixa-se todos os outros parâmetros e varia apenas a temperatura, para que se verifique o que acontece.

Peso da Pelota: 5g

Granulometria do Carbono: 5 μm

Quantidade de Carbono: 0,7g

Tipo de Carvão: COQUE

Temperaturas: 1223, 1273 e 1373 K (este tipo de carvão só possui K experimental para estas temperaturas)

Desta maneira as curvas:

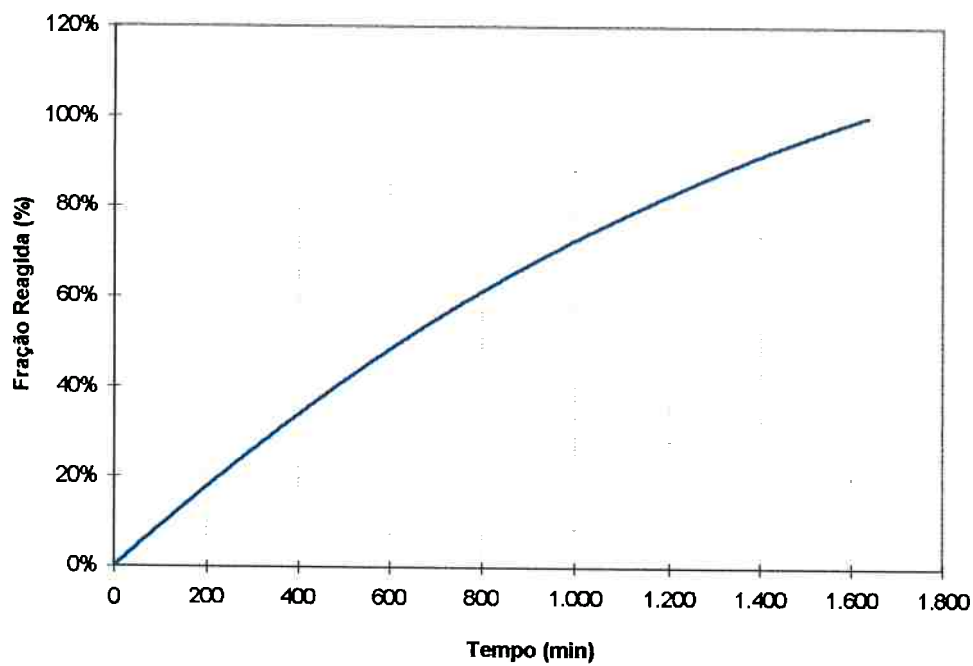


Figura 2 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1223 K)

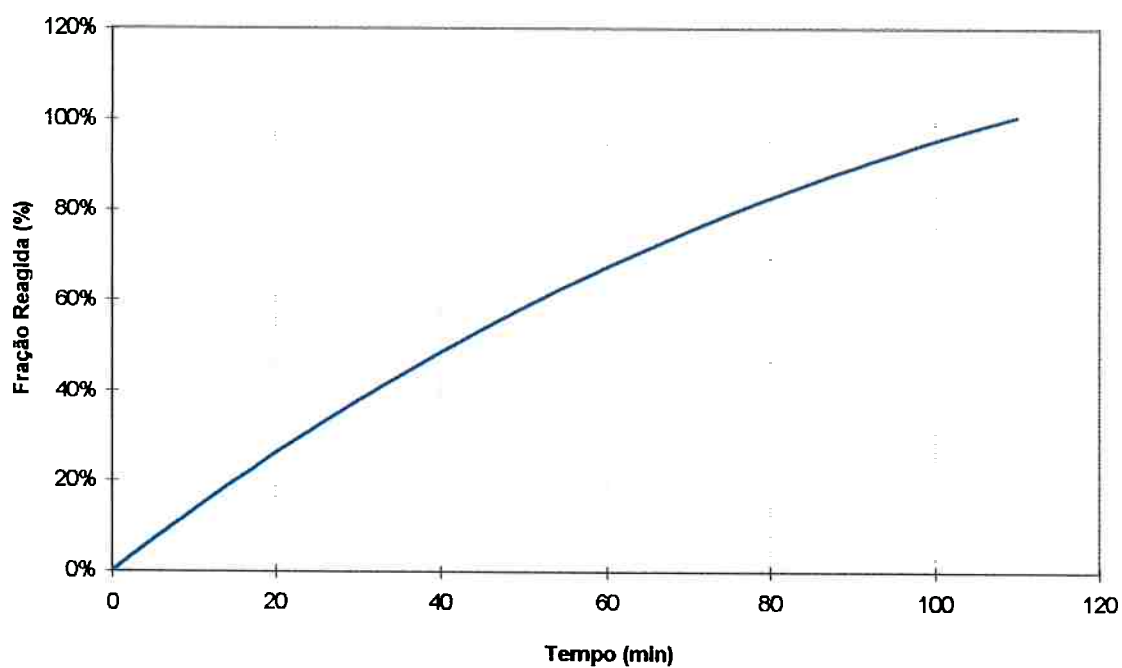


Figura 3 - Fração Reagida de Pelota x Tempo (1273 K)

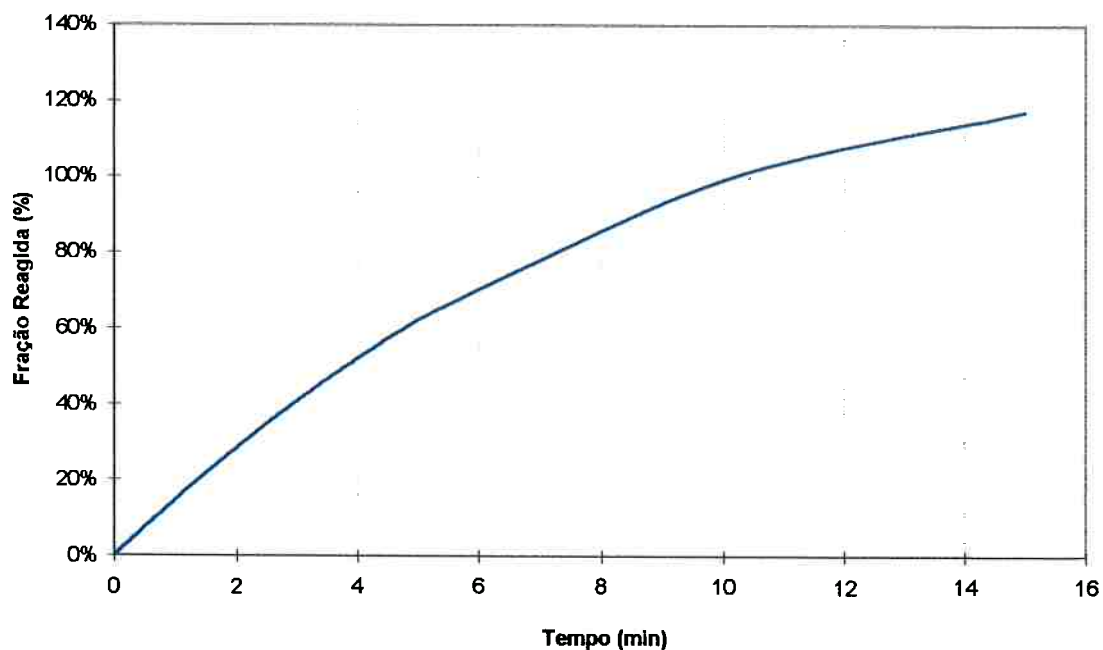


Figura 4 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1373 K)

Como era de se esperar a influencia da temperatura na cinética desta reação é muito grande. Ao aumentar a temperatura de 1223 K, para 1373 K, o tempo da reação diminuiu aproximadamente consideravelmente, ou seja, o tempo para que a reação ocorra por inteiro, que a 1223 K era de aproximadamente 1400 minutos, foi reduzido para aproximadamente 15 minutos, ao aumentar a temperatura. É uma influencia realmente considerável e que altera muito o processo.

7.2 - Influência da Quantidade de Carvão (Excesso)

Para que seja feita esta análise, são fixados os outros parâmetros varia-se apenas a quantidade de carbono na pelota.

Raio da Partícula de Carbono: 5 μm

Massa da Pelota: 5 g

Tipo de Carvão: COQ-2 Sem

Temperatura: 1273 K

Quantidade de Carbono: 0,7 g; 1 g; 1,2 g e 1,5 g

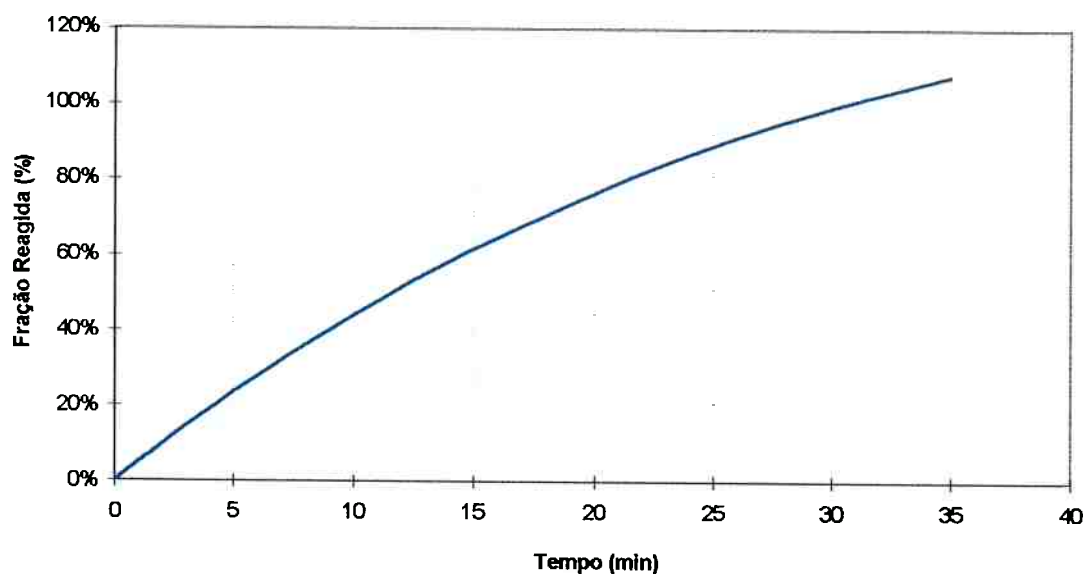


Figura 5 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1273 K) - 0,7 g de Carbono

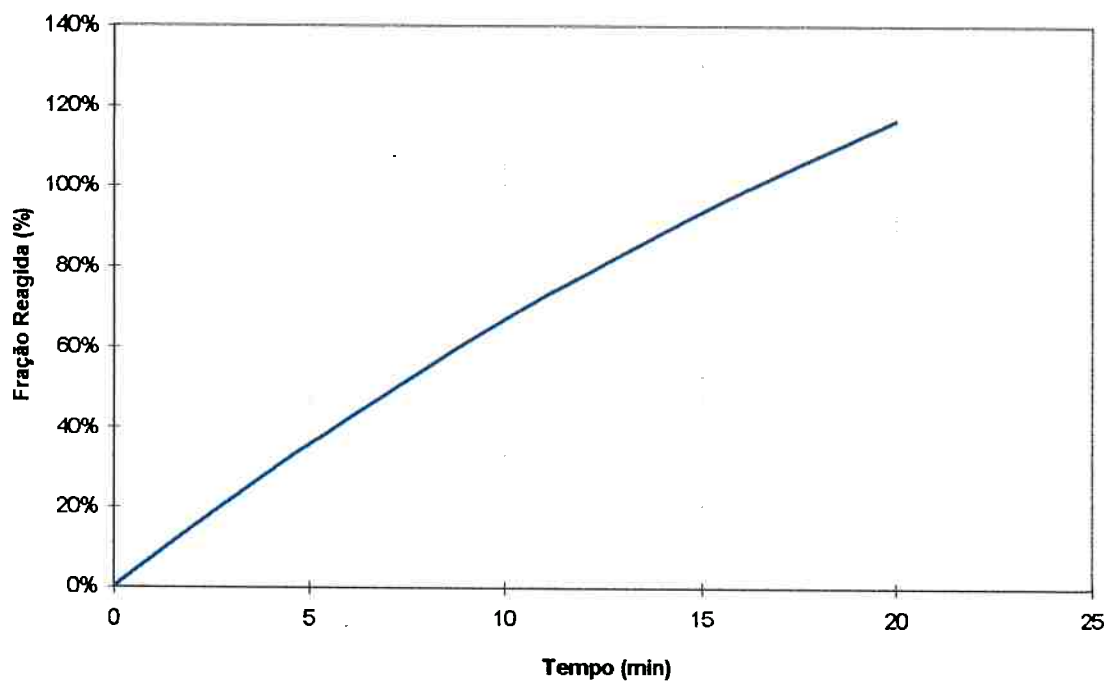


Figura 6 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1273 K) - 1g de Carbono

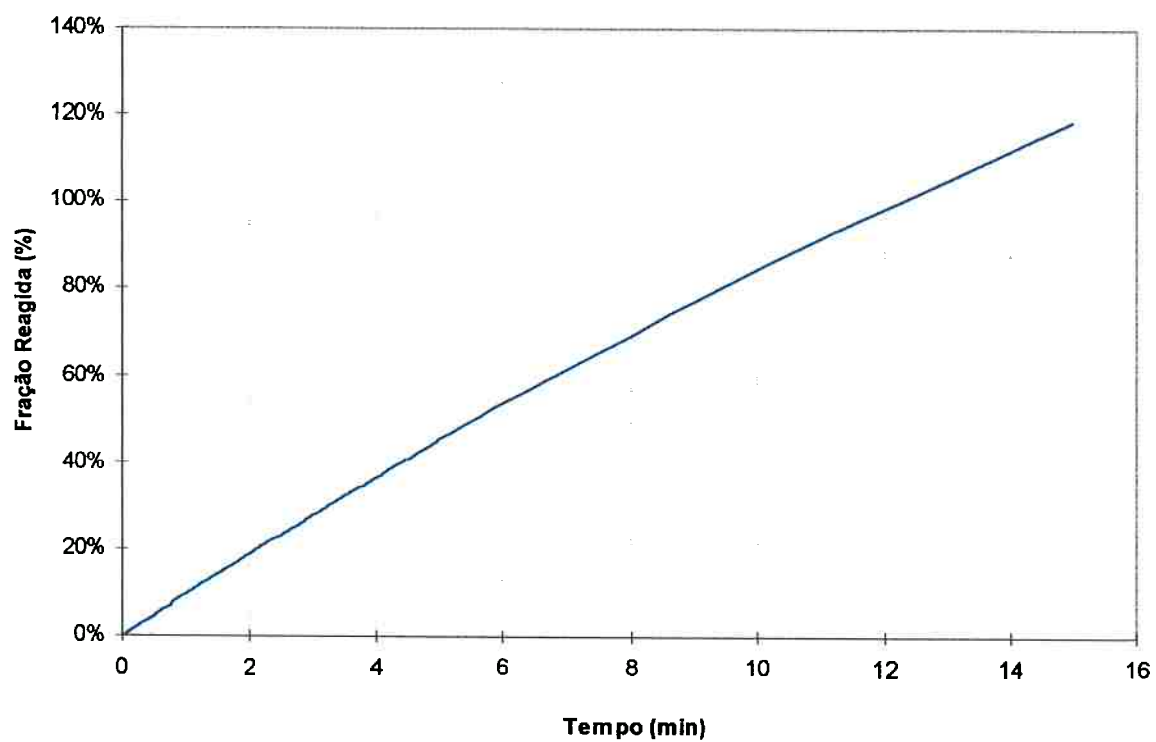


Figura 7 - Fração Reagida de da Pelota X Tempo (1273 K) - 1,2 g de Carbono

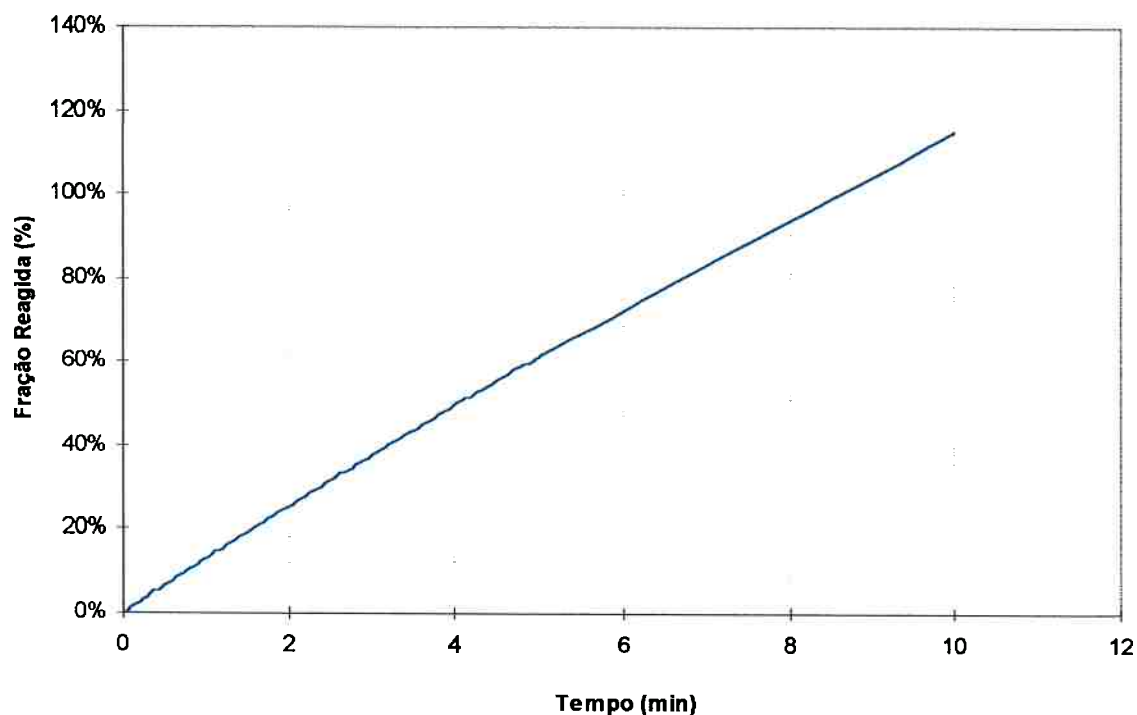


Figura 8 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1273 K) - 1,5 g de Carbono

Portanto o excesso de Carbono também acelera a cinética da reação. O efeito não é tão abrupto quanto o da temperatura, mas também acelera bastante a reação, uma vez que os tempos de reação caíram de aproximadamente 40 minutos para aproximadamente 10 minutos conforme pudemos observar nos gráficos.

7.3 - Influencia do Tipo de Carvão

Da mesma maneira que foram observadas as influências dos outros fatores para a cinética da reação, será feito para análise do tipo de carvão. Fixa-se os outros parâmetros e variar apenas o tipo de carvão.

Raio da Partícula de Carbono: 5 μm

Massa da Pelota: 5 g

Quantidade de Carbono na Pelota: 0,7 g

Temperatura: 1323 K

Tipos de Carvão: DV2, COQ2

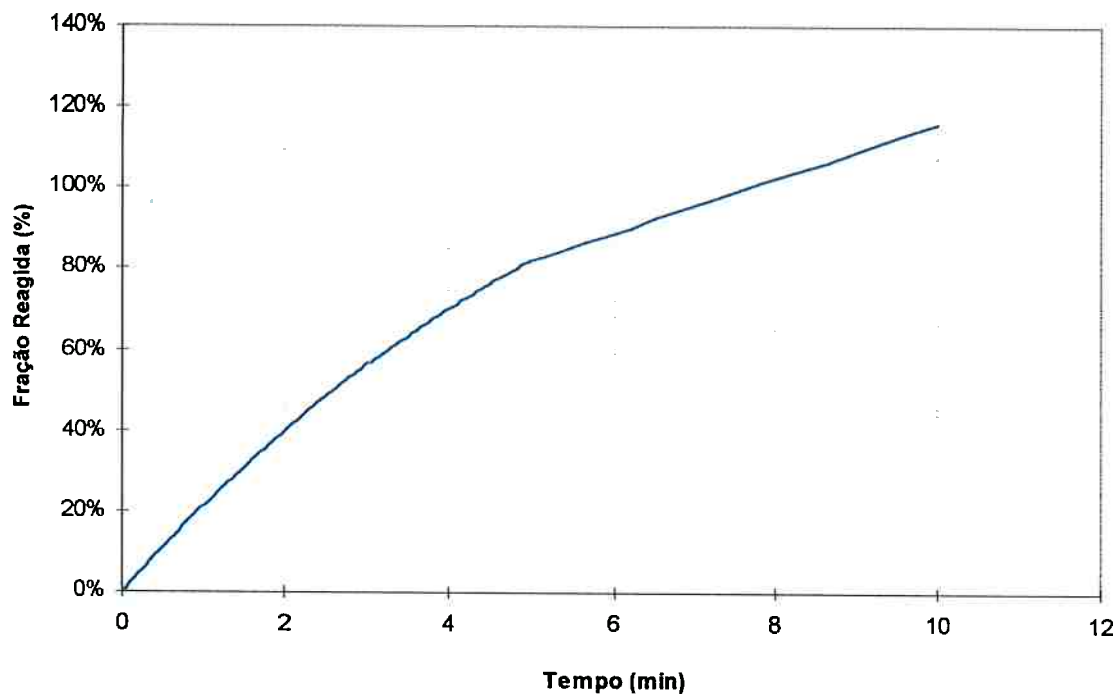


Figura 9 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1323 K) - Carvão DV-2

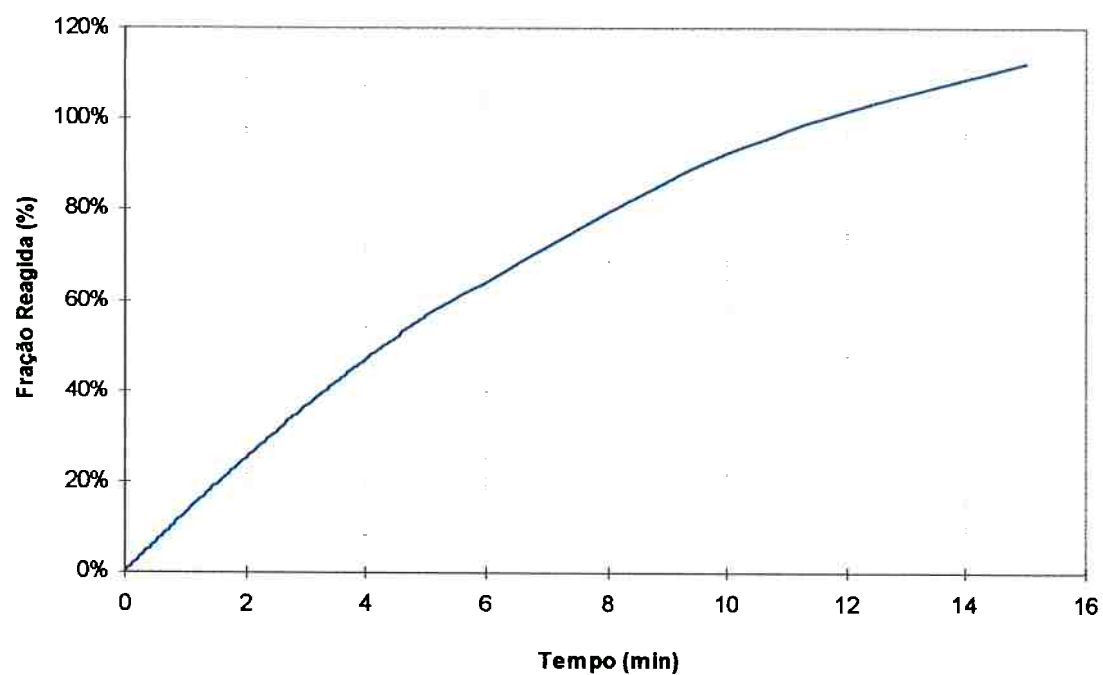


Figura 10 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1323 K) - COQ2

Da mesma forma que os outros parâmetros influenciam no tempo de reação, o tipo de carvão também influencia na cinética da reação, mesmo que de maneira mais amena, como pode ser observado nos gráficos acima.

7.4 - Influencia da Granulometria do Carbono

Para que seja determinada a influência da granulometria da partícula de carbono na cinética da reação, o procedimento será o mesmo, ou seja, serão fixados os outros parâmetros e varia apenas a granulometria.

Massa da Pelota: 5 g

Quantidade de Carbono na Pelota: 0,7 g

Temperatura: 1223 K

Tipos de Carvão: DV2

Raio da Partícula de Carbono: 20 μm ; 15 μm ; 10 μm ; 5 μm e 2,5 μm

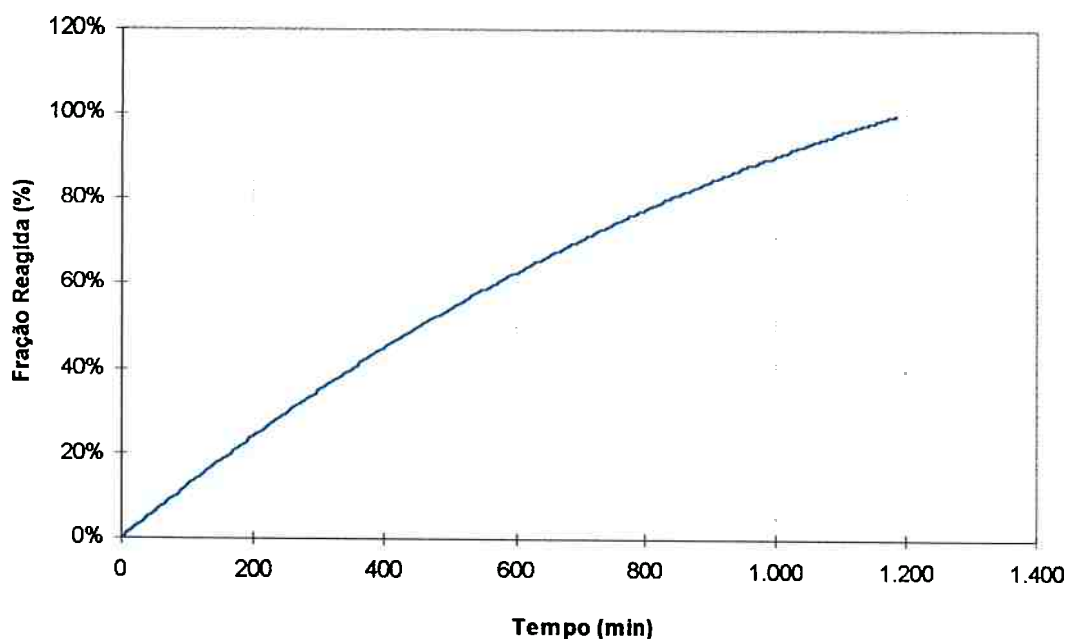


Figura 11 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1223 K) - Carbono 20 μm

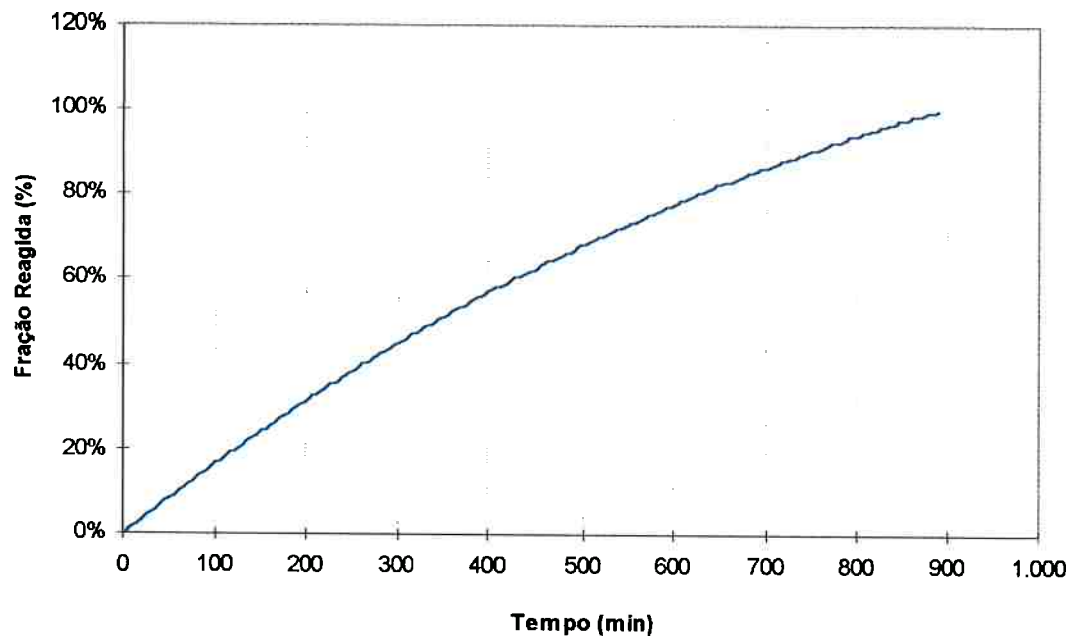


Figura 12 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1223 K) - Carbono 15 μm

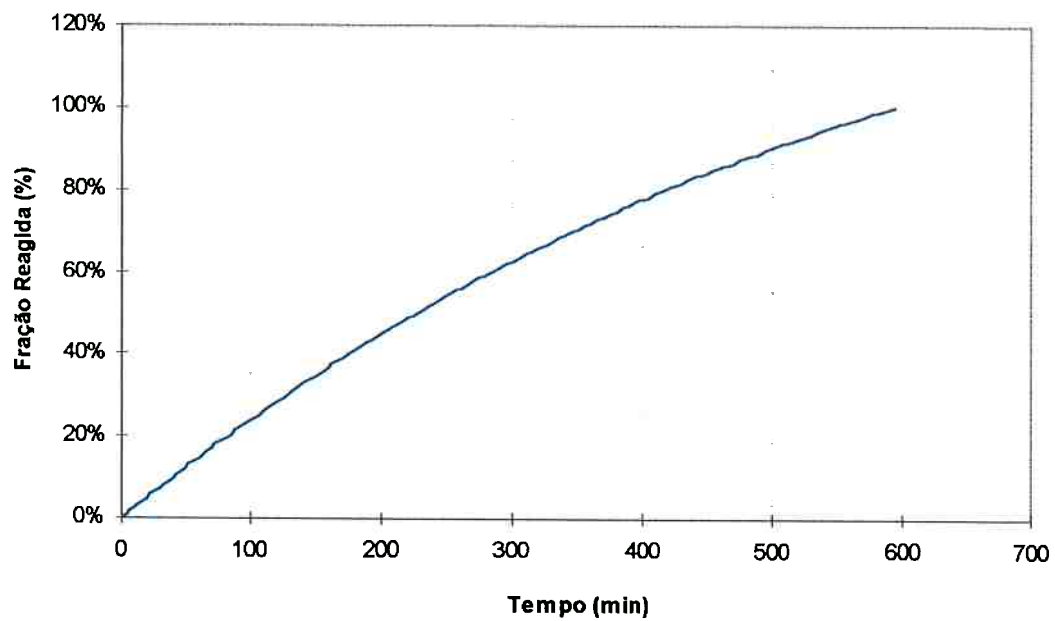


Figura 13 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1223 K) - Carbono 10 μm

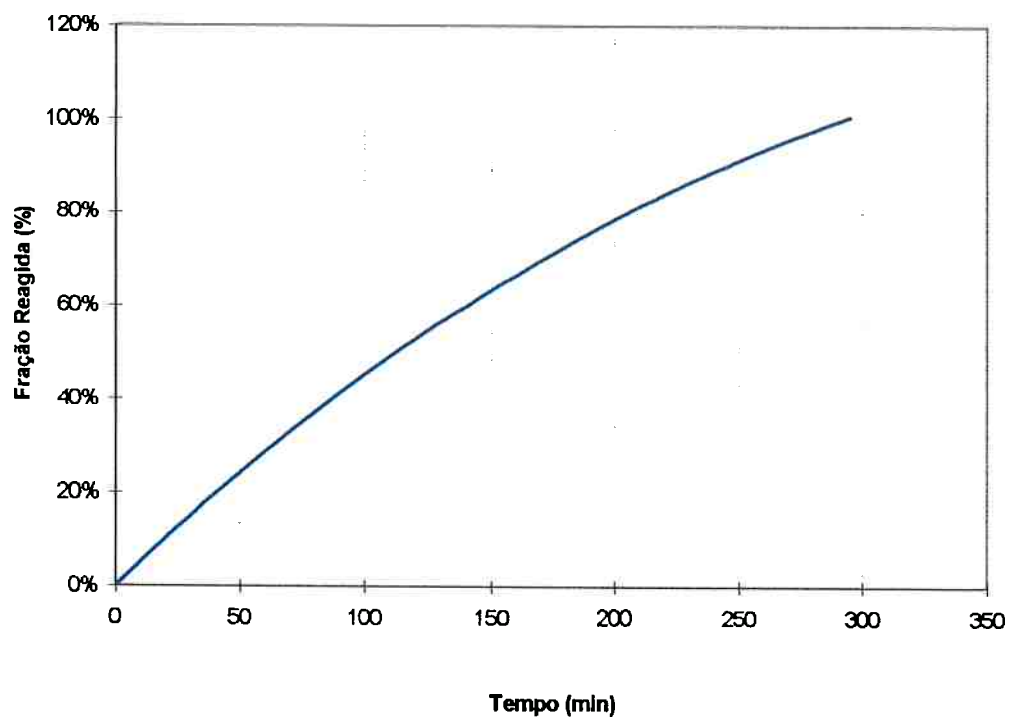


Figura 14 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1223 K) - Carbono 5 μ m.

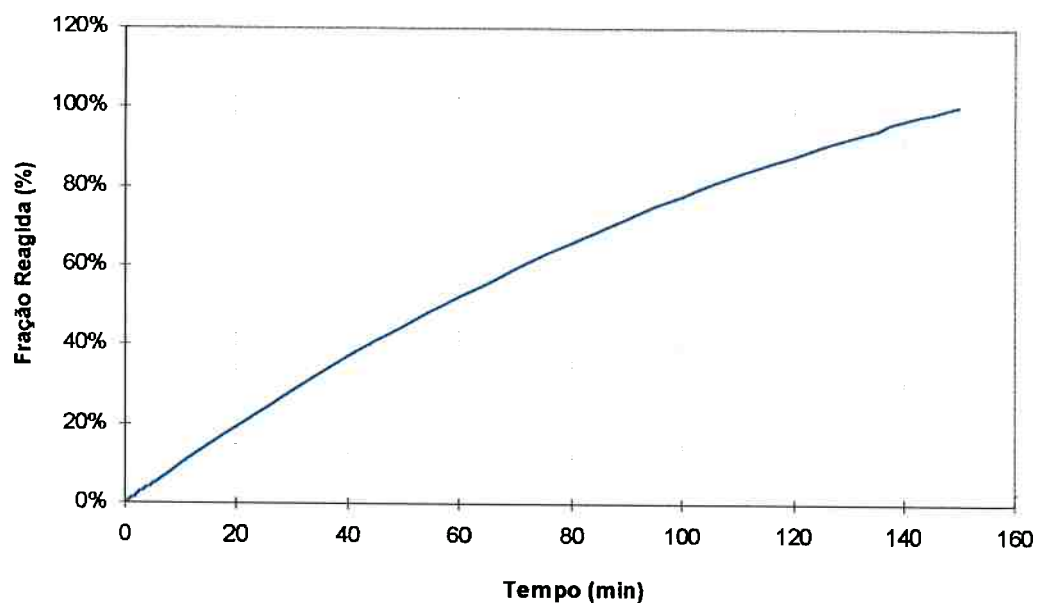


Figura 15 - Fração Reagida da Pelota x Tempo (1223 K) - Carbono 2,5 μm

Portanto, conforme pode ser observado a influência da granulometria do carbono é muito alta na cinética da reação. O tempo de reação, que para uma granulometria de 20 μm era de aproximadamente 1300 minutos, diminui para aproximadamente 150 minutos para uma granulometria de 2,5 μm .

8 - Conclusões

As conclusões do presente trabalho, podem ser mais encaradas como constatações do que conclusões propriamente ditas.

Observou-se que a influencia da temperatura na cinética da reação é muito alta, diminuindo e muito o tempo de reação.

Da mesma forma, observou-se que o tipo de carvão influencia na reação, assim como a quantidade de carbono na pelota.

A influencia da granulometria da partícula também foi constatada e como era de se esperar, ao diminuir a partícula de carbono, aumenta a velocidade da reação, pois aumenta a superfície de contato. Esta influência ficou muito visível nos cinco gráficos que foram traçados acima, para diversas granulometrias de carbono.

O excesso de carbono também é outro fator que afeta na cinética da reação. Foi fácil de se perceber que ao aumentar a quantidade de carbono na pelota, a reação ficava mais rápida, ou seja, diminuía o tempo de reação.

9 - Apêndices

Nesta parte de apêndice serão adicionadas aquelas tabelas que foram utilizadas para que os cálculos fossem realizadas, ou seja, as tabelas que estão no modelo, mas que não aparecem, servem apenas como suporte para a execução do modelo.

Tabela 16 - Dados Para Execução da Macro

K
experimental

TIPOS DE CARVÃO

		1	2	3	4	5	6	
4	T (K)	Pco2	DV2	COQ2	DV2-sem	COQ2-sem	DV2-peq.	DV2-B5
1	1173	0,33	0,000536	-	-	-	-	0,007630
2	1223	0,31	0,001580	0,000287	0,006390	0,004110	0,003680	0,028000
3	1273	0,30	0,008100	0,004360	0,016400	0,015400	0,014800	0,041000
4	1323	0,28	0,025000	0,021000	-	-	0,033400	0,086000
5	1373	0,26	0,072200	0,043700	0,072200	0,048800	0,079500	0,130000
6	1423	0,25	0,116000	0,069100	-	-	-	-

1	DV2
2	COQ2
3	DV2-sem
4	COQ2-sem
5	DV2-peq.
6	DV2-B5
Vinculo	6

Zoom 1,00

Esta tabela é de fundamental importância para a execução da macro, que fornece o gráfico final. É nesta tabela que a macro vem buscar os valores que serão utilizados nos cálculos. Ao entrar com a temperatura, a macro vem buscar a P_{CO_2} e ao entrar com o tipo de carvão, a macro vem buscar o K experimental, que será utilizado no cálculo do K_s , ou seja, será utilizado em todo o modelo.

Tabela 17 - Gráfico

t (min)	rc	fração	Qtde C reagida	Qtde CO formado	Qtde CO2 formado	Perda de Peso	Fração Reagida
0	4,25000E-06	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,00000E+00	0,000%
0,05	4,24989E-06	8,03978E-05	5,62785E-05	8,79820E-05	6,80970E-05	1,56079E-04	0,010%
0,1	4,24977E-06	1,60791E-04	1,12554E-04	1,75959E-04	1,36190E-04	3,12150E-04	0,021%
0,15	4,24966E-06	2,41181E-04	1,68826E-04	2,63932E-04	2,04280E-04	4,68212E-04	0,031%
0,2	4,24954E-06	3,21566E-04	2,25096E-04	3,51900E-04	2,72366E-04	6,24266E-04	0,042%
0,25	4,24943E-06	4,01946E-04	2,81362E-04	4,39863E-04	3,40448E-04	7,80311E-04	0,052%
0,3	4,24932E-06	4,82322E-04	3,37626E-04	5,27822E-04	4,08527E-04	9,36349E-04	0,063%
0,35	4,24920E-06	5,62694E-04	3,93886E-04	6,15775E-04	4,76602E-04	1,09238E-03	0,073%
0,4	4,24909E-06	6,43062E-04	4,50143E-04	7,03724E-04	5,44674E-04	1,24840E-03	0,084%
0,45	4,24897E-06	7,23425E-04	5,06398E-04	7,91669E-04	6,12741E-04	1,40441E-03	0,094%
0,5	4,24886E-06	8,03785E-04	5,62649E-04	8,79608E-04	6,80806E-04	1,56041E-03	0,104%
0,55	4,24875E-06	8,84139E-04	6,18898E-04	9,67543E-04	7,48866E-04	1,71641E-03	0,115%
0,6	4,24863E-06	9,64490E-04	6,75143E-04	1,05547E-03	8,16923E-04	1,87240E-03	0,125%
0,65	4,24852E-06	1,04484E-03	7,31385E-04	1,14340E-03	8,84976E-04	2,02837E-03	0,136%
0,7	4,24841E-06	1,12518E-03	7,87624E-04	1,23132E-03	9,53026E-04	2,18435E-03	0,146%
0,75	4,24829E-06	1,20552E-03	8,43861E-04	1,31924E-03	1,02107E-03	2,34031E-03	0,157%
0,8	4,24818E-06	1,28585E-03	9,00094E-04	1,40715E-03	1,08911E-03	2,49626E-03	0,167%
0,85	4,24806E-06	1,36618E-03	9,56324E-04	1,49505E-03	1,15715E-03	2,65221E-03	0,177%
0,9	4,24795E-06	1,44650E-03	1,01255E-03	1,58296E-03	1,22519E-03	2,80814E-03	0,188%
0,95	4,24784E-06	1,52682E-03	1,06878E-03	1,67085E-03	1,29322E-03	2,96407E-03	0,198%
1	4,24772E-06	1,60714E-03	1,12500E-03	1,75874E-03	1,36125E-03	3,11999E-03	0,209%
1,05	4,24761E-06	1,68745E-03	1,18121E-03	1,84663E-03	1,42927E-03	3,27590E-03	0,219%
1,1	4,24749E-06	1,76776E-03	1,23743E-03	1,93452E-03	1,49729E-03	3,43181E-03	0,230%
1,15	4,24738E-06	1,84806E-03	1,29364E-03	2,02239E-03	1,56531E-03	3,58770E-03	0,240%
1,2	4,24727E-06	1,92836E-03	1,34985E-03	2,11027E-03	1,63332E-03	3,74359E-03	0,251%
1,25	4,24715E-06	2,00865E-03	1,40606E-03	2,19814E-03	1,70133E-03	3,89947E-03	0,261%
1,3	4,24704E-06	2,08894E-03	1,46226E-03	2,28600E-03	1,76934E-03	4,05534E-03	0,271%
1,35	4,24692E-06	2,16923E-03	1,51846E-03	2,37386E-03	1,83734E-03	4,21120E-03	0,282%
1,4	4,24681E-06	2,24951E-03	1,57466E-03	2,46172E-03	1,90534E-03	4,36705E-03	0,292%
1,45	4,24670E-06	2,32979E-03	1,63085E-03	2,54957E-03	1,97333E-03	4,52290E-03	0,303%
1,5	4,24658E-06	2,41006E-03	1,68704E-03	2,63741E-03	2,04132E-03	4,67873E-03	0,313%
1,55	4,24647E-06	2,49033E-03	1,74323E-03	2,72525E-03	2,10931E-03	4,83456E-03	0,324%
1,6	4,24636E-06	2,57059E-03	1,79942E-03	2,81309E-03	2,17729E-03	4,99038E-03	0,334%
1,65	4,24624E-06	2,65085E-03	1,85560E-03	2,90092E-03	2,24527E-03	5,14619E-03	0,344%
1,7	4,24613E-06	2,73111E-03	1,91178E-03	2,98874E-03	2,31325E-03	5,30199E-03	0,355%
1,75	4,24601E-06	2,81136E-03	1,96795E-03	3,07657E-03	2,38122E-03	5,45779E-03	0,365%
1,8	4,24590E-06	2,89161E-03	2,02413E-03	3,16438E-03	2,44919E-03	5,61358E-03	0,376%
1,85	4,24579E-06	2,97185E-03	2,08030E-03	3,25220E-03	2,51716E-03	5,76935E-03	0,386%
1,9	4,24567E-06	3,05209E-03	2,13646E-03	3,34000E-03	2,58512E-03	5,92512E-03	0,396%
1,95	4,24556E-06	3,13232E-03	2,19263E-03	3,42781E-03	2,65308E-03	6,08088E-03	0,407%
2	4,24544E-06	3,21255E-03	2,24879E-03	3,51560E-03	2,72103E-03	6,23664E-03	0,417%
2,05	4,24533E-06	3,29278E-03	2,30495E-03	3,60340E-03	2,78898E-03	6,39238E-03	0,428%
2,1	4,24522E-06	3,37300E-03	2,36110E-03	3,69119E-03	2,85693E-03	6,54812E-03	0,438%
2,15	4,24510E-06	3,45322E-03	2,41725E-03	3,77897E-03	2,92488E-03	6,70385E-03	0,449%
2,2	4,24499E-06	3,53343E-03	2,47340E-03	3,86675E-03	2,99282E-03	6,85957E-03	0,459%
2,25	4,24487E-06	3,61364E-03	2,52955E-03	3,95453E-03	3,06075E-03	7,01528E-03	0,469%
2,3	4,24476E-06	3,69384E-03	2,58569E-03	4,04229E-03	3,12868E-03	7,17098E-03	0,480%

2,35	4,24465E-06	3,77404E-03	2,64183E-03	4,13006E-03	3,19661E-03	7,32667E-03	0,490%
2,4	4,24453E-06	3,85424E-03	2,69797E-03	4,21782E-03	3,26454E-03	7,48236E-03	0,501%
2,45	4,24442E-06	3,93443E-03	2,75410E-03	4,30558E-03	3,33246E-03	7,63804E-03	0,511%
2,5	4,24431E-06	4,01462E-03	2,81023E-03	4,39333E-03	3,40038E-03	7,79371E-03	0,522%
2,55	4,24419E-06	4,09480E-03	2,86636E-03	4,48107E-03	3,46829E-03	7,94937E-03	0,532%
2,6	4,24408E-06	4,17498E-03	2,92248E-03	4,56882E-03	3,53620E-03	8,10502E-03	0,542%
2,65	4,24396E-06	4,25515E-03	2,97861E-03	4,65655E-03	3,60411E-03	8,26067E-03	0,553%
2,7	4,24385E-06	4,33532E-03	3,03472E-03	4,74429E-03	3,67202E-03	8,41630E-03	0,563%
2,75	4,24374E-06	4,41549E-03	3,09084E-03	4,83201E-03	3,73992E-03	8,57193E-03	0,574%
2,8	4,24362E-06	4,49565E-03	3,14695E-03	4,91974E-03	3,80781E-03	8,72755E-03	0,584%
2,85	4,24351E-06	4,57580E-03	3,20306E-03	5,00745E-03	3,87571E-03	8,88316E-03	0,594%
2,9	4,24339E-06	4,65596E-03	3,25917E-03	5,09517E-03	3,94359E-03	9,03876E-03	0,605%

Esta é a outra tabela que faz parte da execução da macro. É nesta tabela que a macro atualiza os valores e utiliza estes valores para fazer o gráfico.

A seguir uma cópia do programa propriamente dito, ou seja, todos os comandos que foram utilizados para a criação da macro do programa.

Ks Macro

' Macro gravada em 11/9/97 por Rodrigo L. Abbud e João Luis Groth.

,

Sub Ks()

Dim r As Double, lin As Single, col As Single, carbono As Double, pelota As Double, zoom As Single, a1, a2, area As Range

If DialogSheets("Caixa1").Show = False Then GoTo 600

With DialogSheets("Caixa1")

pelota = .EditBoxes("P").Text

r = .EditBoxes("raio").Text

carbono = .EditBoxes("C").Text

zoom = .EditBoxes("Z").Text

End With

col = 4

lin = 6

Sheets("KxT").Select

Range("d21") = zoom / 100

100

If Cells(4, col) = Range("d19") Then GoTo 150

col = col + 1

GoTo 100

150

If Cells(lin, 1) = Range("a5") Then GoTo 200

lin = lin + 1

GoTo 150

200

```
If Cells(lin, col) = 0 Then
    Sheets("Dados").Select
    aviso = MsgBox("Não há Kexperimental disponível para esta temperatura",
16, "Aviso")
    GoTo 600
End If

Cells(lin, col).Select
Selection.Copy
Sheets("Dados").Select
Range("g10").Select
ActiveSheet.Paste
300
    Sheets("Dados").Select
    Range("e10") = r / 1000000
    Range("j10") = carbono
    Range("i10") = pelota
500
    Worksheets("Tabela").Activate
lin = 4
510
    If Cells(lin, 9) > Sheets("KxT").Range("d21") Then GoTo 520
    lin = lin + 1
    GoTo 510
520
    Set a1 = Range(Cells(3, 2), Cells(lin, 2))
    Set a2 = Range(Cells(3, 9), Cells(lin, 9))
    Set area = Union(a1, a2)
530
    Sheets("Gráfico").Select
    ActiveSheet.DrawingObjects("Gráfico").Select
```

ActiveChart.ChartWizard Source:=area, _

PlotBy:=xlColumns, CategoryLabels:=1, SeriesLabels:=1

540

Range("d4").Select

600

End Sub

A seguir dados termodinâmicos do modelo

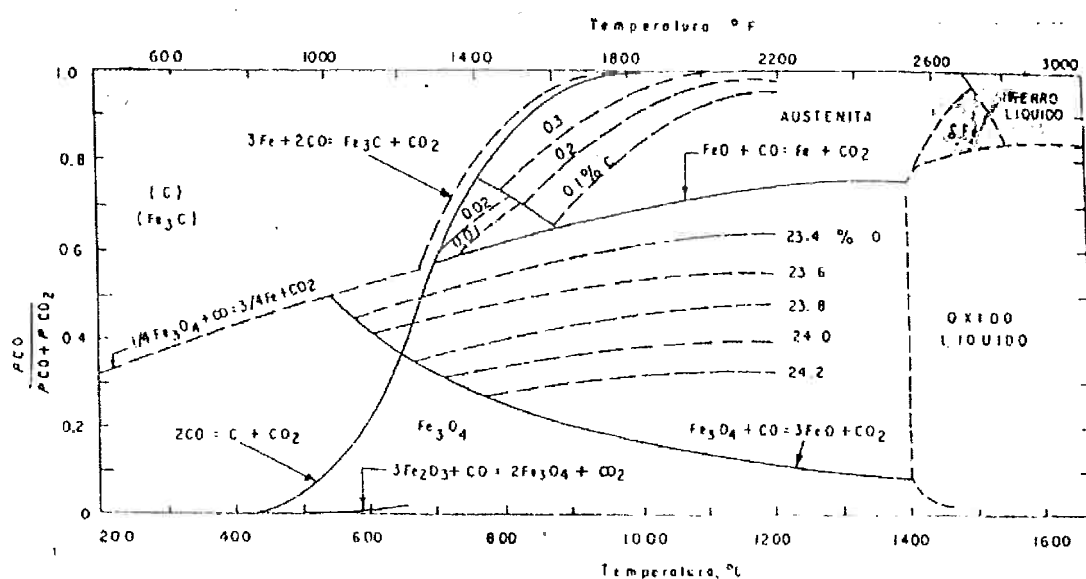


Figura A.1 - Relações do Sistema Fe - C - O¹

Bibliografia

- 1- Mourão, M. B. Análise do Processo de Redução de Minério de Ferro por Carbono na Forma de Pelotas Auto-Redutoras, Tese de Doutorado, Escola Politécnica - USP, 1988.
- 2- Mourão, M. B.; Capocchi J.D.T.: Rate of Reduction of Iron Oxide in Carbon-Bearing Pellets. Trans. Inst. Min. Metall, pp 190-196, 1996
- 3- Baldwin B. G. The Mecanism of the Reduction of Iron Oxides by Solid Coke. Journal of Iron and Steel Institute, London, pp 30-36, jan 1955
- 4- BOGDANDY, L. von; ENGELL, H. J. The reduction of iron ores. Berlin, Springer-Verlag, 1971
- 5- VILLEGAS, E. A. ; SAAB, M. W. Evolução dos estudos da cinética de redução de óxidos de ferro. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 35.
- 6- TURKDOGAN, E. T. Physical chemistry of high temperature technology. New York, Academic Press, 1980. pp 303-325.
- 7- MARTINS, L. C. B. Kinetics of reduction of iron ores by mixed gases under pressure. PhD Thesis, Carnegie-Mellon University, 1981.
- 8- D'ABREU, J. C. Fenomenologia e cinética da redução de pelotas e sinteres no intervalo 900 - 1350° C em condições isotérmicas e simuladas do alto-forno. Tese de Doutorado, EPUSP, 1984. P. 29-48
- 9- HAYNES, P. C. The kinetics of formation of H₂O and CO₂ during iron oxide reduction. Metallurgical Transactions, 10(2) : 211 - 217, Jun. 1979.

- 10 - GHOSH, P. C.; TIWARI, S. N. Reduction of pellets of iron ore plus lignite coke. JISI, London, 208 (3) : 255-7, mar. 1970.
- 11 - RAO, Y. K. The kinetics of reduction of hematite by carbon. Metalurgical Transactions, New York, 2: 1439 - 47, maio 1971.
- 12 - FRUEHAN, R. J. The rate of reduction of iron oxides by carbon. Metalurgical Transactions B, New York, 8 (2) : 279-86, jun. 1977.
- 13 - SEATON, C. E.; FOSTER, J. J.; VELASCO, J. Reduction Kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char. Transactions ISIJapan, Tokyo, 23: 490 - 6, 1983.
- 14 - ABRAHAM, M. C.; GHOSH, A . Kinetics of reduction of iron oxide by carbon Ironmaking & Steelmaking, London, 6(1) : 14 - 23, 1979.
- 15 - Levenspiel V. 2 pag. 304
- 16 - HAQUE, R; RAY H.S.; MUKHERJEE A. Reduction of iron ore fines by coal fines in a packed bed and fluidized bed apparatus - A comparative study. Metallurgical Transactions, Bangladesh, 1993.