



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0722354-4 A2



(22) Data de Depósito: 26/12/2007
(43) Data da Publicação: 18/03/2014
(RPI 2254)

(51) Int.Cl.:
C10B 57/06
C10B 53/08

(54) Título: MÉTODO DE PRODUÇÃO DE COQUE DE FERRO **(57) Resumo:**

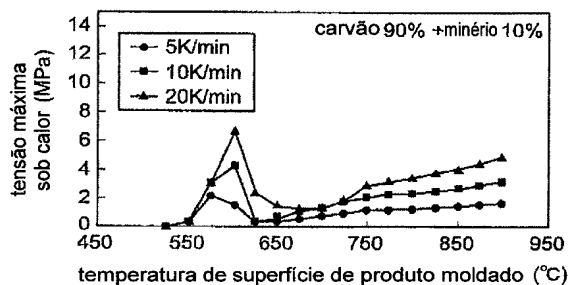
(73) Titular(es): Jfe Steel Corporation

(72) Inventor(es): Hidekazu Fujimoto, Hiroyuki Sumi, Izumi Shimoyama, Kiyoshi Fukada, Takashi Anyashiki, Tetsuya Yamamoto

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT JP2007075392 de 26/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2009/081506de
02/07/2009



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MÉTODO DE PRODUÇÃO DE COQUE DE FERRO**".

CAMPO DA TÉCNICA

A presente invenção refere-se a um método de produção de coque de ferro adequado para a alimentação em alto forno por meio de carbonização com o uso de matérias-primas de minério de ferro e carvão.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Como um método de produção de coque de ferro por meio da mistura de minério de ferro ("ferrocake") fino em um carvão de matéria-prima e carbonização da mistura em um forno de câmara convencional, são considerados 1) um método de carregamento da mistura fina de carvão e minério de ferro fino em um forno de câmara e 2) um método de moldagem a frio do carvão e do minério de ferro, ou seja, formando os mesmos à temperatura ambiente e carregando o artigo moldado para um forno de câmara (por exemplo, vide o documento "COKE TECHNICAL REPORT", The Fuel Society of Japan, 1958, p. 38). No entanto, uma vez que o forno de câmara convencional é feito de tijolo de sílica, o minério de ferro carregado no mesmo reage com a sílica que é um ingrediente principal do tijolo de sílica a fim de gerar uma faialita de baixa fusão (2FeO SiO_2), que causa dano ao tijolo de sílica. Deste modo, o método de produção de coque de ferro no forno de câmara ainda não foi realizado industrialmente.

Recentemente, um método contínuo de produção de coque formado foi desenvolvido como um método de produção de coque a ser substituído pelo método de produção de coque em forno de câmara. No método contínuo de produção de coque formado, um forno de tijolo de eixo vertical feito de tijolo de chamote e não de tijolo de sílica é usado como um forno de carbonização. Depois de o carvão ser moldado a frio em um tamanho predeterminado, o mesmo é carregado para um forno de eixo e aquecido com o uso de um gás circulante para um veículo de calor para carbonizar um carvão formado, e, assim, um coque formado é produzido. Embora já tenha sido confirmado que o coque de uma resistência igual ao de um produzido em um forno de câmara possa ser produzido por meio do uso de uma grande quan-

tidade de um carvão não levemente coqueificável, que é econômico e rico em reservas de recurso, quando o carvão usado é de uma alta propriedade coqueificante, o carvão formado é amolecido e fundido no forno de eixo, o que dificulta a operação do forno de eixo e provoca a degradação do coque, como deformação, rachadura ou coisa do gênero.

A fim de impedir a fusão no forno de eixo no método de produção de coque contínuo, propõe-se um método de carregamento de minério de ferro no carvão de modo que o minério de ferro torne-se 15 a 40% da quantidade total, moldando-se a frio em um produto moldado e carregando o mesmo para o forno de eixo (vide Pedido de Patente japonês aberto ao domínio público Nº 6-65579). Neste método, uma vez que o minério de ferro é de uma baixa propriedade coqueificante, existe a necessidade de se adicionar um aglutinante caro a fim de produzir o artigo moldado no estado frio. Neste caso, propõe-se ainda um método de aquecimento e de moldagem a quente de carvão e minério de ferro ou material de ferro em um produto em forma de bloco (vide, por exemplo, os Pedidos de Patente japoneses abertos ao domínio público Nºs 2004-217914 e 2005-53982). No entanto, nos métodos descritos nas Publicações acima mencionadas Nºs 6-65579, 2004-217914 e 2005-53982, permanecem os problemas de degradação do coque, tais como deformação, rachadura ou similar do artigo moldado na carbonização, uma vez que o comportamento térmico na carbonização é diferente entre o carvão e o minério de ferro ou o material de ferro.

Paralelamente, quanto à produção do coque formado usando apenas carvão como matéria-prima principal, foram feitas considerações ao padrão de aquecimento na carbonização do artigo moldado, ou do coque formado, no sentido de prevenir a degradação do coque, como deformação, a rachadura ou similares na carbonização, sendo proposto um método com uma ótima taxa de aquecimento de acordo com a temperatura do produto moldado (vide, por exemplo, os Pedidos de Patente japoneses abertos ao domínio público Nºs 52-23103 e 7-102260).

Conforme acima descrito, no método de produção de coque de ferro usando matérias-primas de carvão e minério de ferro ou material de

ferro, os problemas de deformação, rachadura ou similares do produto moldado na carbonização não foram solucionados. Uma vez que o coque de ferro é uma mistura de carvão (doravante referida como "material contendo carbono") e minério de ferro ou material de ferro (doravante referido como "material contendo óxido de ferro"), a propriedade térmica ou mecânica no aquecimento é muito diferente daquela na produção de coque formado, e seu previsto comportamento de deformação e de rachadura do produto moldado na carbonização é diferente.

A presente invenção é realizada com vista aos problemas acima mencionados e tem o objetivo de prover um método de produção de coque de ferro por meio da carbonização de um artigo moldado feito de um material contendo óxido de ferro e um material contendo carbono, cujo método é capaz de prevenir rachadura térmica, rachaduras que podem ocorrer na carbonização no produto moldado, aumentando a razão de forma original na saída de descarga de carbonização e impedindo que o coque de ferro quebre-se ao ser carregado para o forno, deste modo, impedindo a redução do rendimento.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A fim de solucionar estes problemas, a presente invenção provê um método para a produção de coque de ferro por meio do aquecimento de um artigo moldado feito de uma mistura de material contendo carbono e material contendo óxido de ferro para carbonizar o artigo moldado, em que a carbonização é feita a uma taxa de aquecimento de 20°C/min ou menos em uma faixa de temperatura na qual a temperatura de uma superfície do artigo moldado varia de 550°C a 650°C.

De acordo com a presente invenção, na carbonização de um artigo moldado feito de uma mistura de material contendo óxido de ferro e material contendo carbono, torna-se possível prevenir a ocorrência de tensão sob calor dentro do produto moldado, a redução de rendimento durante a produção do coque de ferro, e rachaduras no forno ou antes de ser carregado para o forno.

Neste caso, a taxa de aquecimento referida na presente inven-

ção é uma taxa de aquecimento instantânea (gradiente de temperatura (dT/dt) do padrão de aquecimento) obtida ao dividir uma temperatura maior $\Delta T^{\circ} C$ por um tempo t requerido para o aumento de temperatura.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

5 A figura 1 é um gráfico ilustrando a relação entre a tensão máxima sob calor e as temperaturas de superfície de um artigo moldado de carvão;

 A figura 2 é um gráfico ilustrando a relação entre a tensão máxima sob calor e as temperaturas de superfície de um artigo moldado de
10 carvão a 90% e minério de ferro a 10%;

 A figura 3 é um gráfico ilustrando a dependência da taxa de aquecimento da tensão máxima sob calor e as temperaturas de superfície do artigo moldado de carvão;

 A figura 4 é um gráfico ilustrando a dependência da taxa de aquecimento da tensão máxima sob calor e as temperaturas de superfície de
15 um artigo moldado de carvão a 90% e minério de ferro a 10%;

 A figura 5 é um gráfico ilustrando a relação entre o coeficiente de contração e a temperatura de uma mistura de carvão e minério de ferro e de carvão a 100%.

20 MELHORES MODOS DE SE EXECUTAR A INVENÇÃO

 Os inventores da presente invenção estudaram o método de produção de coque de ferro, fizeram a medição das propriedades térmicas e mecânicas de um artigo moldado de um material contendo óxido de ferro e de um material contendo carbono misturados como as matérias-primas de
25 um coque de ferro, fizeram a análise da tensão sob calor com base nestas propriedades e descobriram um método de aquecimento ótimo para o controle das rachaduras de um produto moldado de um material contendo óxido de ferro e um material contendo carbono com base os resultados da análise de deformação e craqueamento do produto moldado no tratamento térmico
30 sob várias condições, deste modo completando a presente invenção. Neste caso, na presente invenção, o material contendo óxido de ferro é um material como óxido de ferro contendo como componente principal Fe_2O_3 ou

Fe_3O_4 , ferro reduzido contendo óxido de ferro, e massa oleosa contendo ferro. Além disso, o material contendo carbono é um material, como carvão, material betuminoso ou coque oleoso. O carvão inclui um carvão para produção de coque com propriedade coqueificante, um carvão para uso geral, como o carvão semi-antracito, antracito, ou betuminoso, sem propriedade coqueificante, e um carvão refinado com solvente, tal como o carvão de inchamento e o SRC. O material betuminoso inclui um carvão, tal como piche, piche mole, piche com ponto de amolecimento intermediário, e piche duro, e material betuminoso de petróleo, tal como ASP (piche de asfalto) e PDA (asfalto de desasfaltação a propano). O coque oleoso inclui o coque fluido e o coque retardado.

Como um exemplo de vários resultados de análise, a transição da tensão máxima sob calor que ocorre dentro do produto moldado quando o material é aquecido é ilustrada nas figuras 1 e 2. São preparadas uma matéria-prima contendo 100% em massa de carvão como o material contendo carbono e uma matéria-prima contendo 10% em massa de minério de ferro como o material contendo óxido de ferro, as quais são formadas nos produtos moldados de volumes a 18 cc, 50 cc e 92 cc. Em seguida, os produtos moldados são aquecidos a 5K (Kelvin)/min ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) de um gradiente de temperatura constante. A transição de tensão máxima sob calor provocada dentro do produto moldado contendo 100% em massa de carvão é ilustrada na figura 1 e a transição da tensão máxima sob calor provocada dentro do produto moldado contendo uma mistura de 10% em massa de minério de ferro e 90% em massa de carvão é ilustrada na figura 2. Neste caso, quanto à tensão sob calor, primeiramente, a densidade, a condutividade térmica, o calor específico, o módulo de Young e o coeficiente de contração dependente da temperatura do carvão e do carvão contendo óxido de ferro são medidos e estes dados de medição são usados como uma base para calcular a dependência de temperatura da tensão sob calor por meio do cálculo de transferência térmica e de tensão sob calor. O coeficiente de contração é medido por meio de um analisador termomecânico, mediante o uso de uma amostra de teste de um produto moldado cilíndrico de 5 mm de diâmetro e 8

mm de altura obtido por meio da mistura de quantidades predeterminadas de carvão e minério de ferro. O módulo de Young é medido por meio do método de ressonância, mediante o uso de uma amostra de teste obtida ao misturar-se quantidades predeterminadas de carvão e óxido de ferro e ao cortar-se a

5 mistura em uma massa de 15 mm de largura, 80 mm de comprimento e 10 mm de espessura. A razão de Poisson é medida com base no método descrito na Publicação (J. Fukai, T. Hashida, K. Suzuki, T. Miura e S. Ohtani: Tetsu-to-Hagané, vol. 74 (1988), p. 2209) e o calor específico, a condutividade térmica e a densidade são medidos com base nos métodos descritos

10 na Publicação (K. Matsubara, O. Tajima, N. Suzuki, Y. Okada, Y. Nakayama e T. Kato: Tetsu-to-Hagané, vol. 68 (1982), p. 2148). Neste caso, o cálculo da transferência de calor acima mencionada e da tensão sob calor usa o método baseado na Publicação (T. Miura, H. Yoshino, S. Saito, S. Otani: Journal of the Fuel Society of Japan, vol. 68 (1989), p. 1045).

15 Conforme ilustrado na figura 1, quando um artigo moldado feito apenas de material contendo carbono é carbonizado, uma tensão máxima sob calor é observada em torno de 700°C a 750°C da temperatura de superfície do produto moldado. O motivo para este resultado é explicado com referência à figura 5.

20 A figura 5 é um gráfico ilustrando a dependência de temperatura do coeficiente de contração de um produto moldado feito de 100% em massa de carvão, um produto moldado feito de 90% em massa de carvão e 10% em massa de minério de ferro e um produto moldado feito de 70% em massa de carvão e 30% em massa de minério. Conforme ilustrado na figura 5,

25 no processo de tratamento térmico do material com 100% em massa de carvão, o pico (ou seja, o pico secundário do coeficiente de contração) é observado em torno de 750°C. Desta maneira, a taxa contrátil da superfície torna-se máxima quando a temperatura de superfície é de cerca de 750°C, enquanto que, quando a temperatura dentro do material é menor que a da superfície, a taxa contrátil é relativamente baixa em comparação à da superfície,

30 havendo uma possibilidade maior de ocorrência de rachadura devido à diferença de contração entre a superfície e o lado interno do produto molda-

do. Da mesma forma, o pico secundário é mostrado no produto moldado misturado de carvão e minério de ferro. Neste caso, embora o pico (ou seja, o pico primário do coeficiente de contração) seja também observado em torno de 500°C, uma vez que o módulo de Young do coque como o produto moldado feito de 100% em massa de carvão é pequeno nesta faixa de temperatura de pico primário, conforme ilustrado na figura 1, a tensão sob calor que ocorre é relativamente pequena ou torna-se insignificante.

Além disso, conforme ilustrado na figura 1, quando o volume do produto moldado é maior, a diferença de temperatura entre a superfície e o lado interno do produto moldado é maior e, portanto, o valor de pico da tensão máxima sob calor é grande.

Paralelamente, quando o produto moldado feito de uma mistura de material contendo carbono e material contendo óxido de ferro é carbonizado, é mostrado o coeficiente de contração na figura 5. Por exemplo, como a condutividade térmica do material contendo óxido de ferro é 100 vezes maior que a do material contendo carbono, a diferença de temperatura entre a superfície e o lado interno do produto moldado torna-se menor que a do material contendo carbono sozinho. A mesma tendência é mostrada mesmo quando o volume do material contendo óxido de ferro é maior. Sendo assim, conforme ilustrado na figura 2, o pico da tensão sob calor do produto moldado misturado do material contendo carbono e do material contendo óxido de ferro fica menor a um ponto tal a poder ser ignorado em torno das temperaturas de 700°C a 750°C. Por outro lado, o pico elevado de tensão sob calor é mostrado nas temperaturas de superfície do produto moldado variando entre 500°C e 650°C, quando o coeficiente de contração varia de seus valores de pico primário ao seu valor mínimo. No caso do material contendo carbono apenas (coque com 100% em massa de carvão), o módulo de Young é pequeno nesta faixa de temperatura e, portanto, a tensão sob calor torna-se insignificante. No caso do produto moldado (coque de ferro) feito de uma mistura de material contendo carbono e material contendo óxido de ferro, uma vez que o módulo de Young é maior devido à influência do material contendo óxido de ferro, ocorre uma maior tensão sob calor mesmo com

uma leve mudança de deformação nesta faixa de temperatura. Quando o tamanho do produto moldado é menor a fim de reduzir a distribuição de temperatura dentro do material, a dependência do módulo de Young é muito maior e, portanto, a dependência sobre o volume do produto moldado torna-se menor. Além disso, uma vez que a força de ligação entre as partículas feitas de material contendo carbono é baixa nesta faixa de temperatura, a ocorrência de um leve aumento de tensão sob calor terá uma grande influência na ocorrência de rachadura.

Sendo assim, a mistura do material contendo carbono e o material contendo óxido de ferro mostra uma temperatura da tensão sob calor diferente daquela observada no material contendo carbono apenas. Portanto, como uma nova descoberta, a fim de impedir a ocorrência de tensão sob calor e rachadura na carbonização, há apenas a necessidade de se controlar o método de aquecimento nas temperaturas de 550°C a 650°C independentemente do volume do produto moldado, deste modo completando a seguinte invenção.

No presente caso, o seguinte método de aquecimento às temperaturas de 550°C e 650°C usado na presente invenção é eficaz na carbonização de um produto moldado feito de uma mistura de material contendo carbono e material contendo óxido de ferro obtido por meio de uma briquetagem a quente, assim como por uma briquetagem a frio, na qual o teor de material contendo óxido de ferro é maior e um aglutinante é usado.

Como o método de controle do aquecimento a temperaturas de 500°C a 650°C, existe um método de controle da taxa de temperatura. Quanto menor a taxa de temperatura, menor será a diferença de temperatura entre a superfície e o lado interno do produto moldado, para, assim, ser capaz de prevenir a ocorrência de tensão sob calor. No entanto, quando a taxa de aquecimento é menor, o tempo de carbonização torna-se maior, e, de maneira não preferível, a produtividade do produto é reduzida. Portanto, torna-se necessário definir um limite maior para a taxa de aquecimento. Neste caso, a taxa de aquecimento mencionada na presente invenção não é uma temperatura de aquecimento ($\Delta t/t$) obtida mediante a divisão de uma

temperatura aumentada $\Delta t^{\circ}\text{C}$ por um tempo t requerido no aumento da temperatura, mas sim uma taxa de aquecimento instantânea (gradiente de temperatura do padrão de aquecimento (dT/dt).

Por exemplo, a transição da tensão máxima sob calor que ocorre dentro do produto moldado feito de 100% em massa de carvão como o material contendo carbono é ilustrada na figura 3 e da tensão máxima sob calor do produto moldado feito de 10% em massa de minério de ferro como o material contendo óxido de ferro e 90% em massa de carvão como o material contendo carbono é ilustrada na figura 4. As figuras 3 e 4 são gráficos ilustrando a transição da tensão máxima sob calor que ocorre dentro do produto moldado quando o produto moldado de 18 cc é aquecido às taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 K/min ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de gradiente de temperatura constante. Para cada matéria-prima, quanto menor a taxa de aquecimento, menor a tensão máxima sob calor.

Como resultado da análise do craqueamento e deformação dos produtos moldados que se submetem ao tratamento de calor sob várias condições, foi descoberto que o limite maior de taxa de aquecimento às temperaturas de 550°C a 650°C na carbonização do coque de ferro é de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (K/min) e quando os mesmos são aquecidos a uma taxa de temperatura de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ou menor, que é o gradiente de temperatura instantânea, praticamente não ocorre nenhuma rachadura no produto moldado.

Neste caso, o percentual em massa do material contendo óxido de ferro como a matéria-prima do produto moldado de coque de ferro preferível da presente invenção é de 10 a 30% em massa e o restante é material contendo carbono. O volume do produto moldado de coque de ferro preferível da presente invenção é de 6 cc ou mais.

Exemplo 1

A fim de esclarecer a relação entre o craqueamento do coque de ferro e as condições de tratamento de calor do coque de ferro, foi feito um teste de aquecimento do produto moldado de coque de ferro, usando um forno elétrico do qual a taxa de aquecimento é controlável e a ocorrência de rachadura foi investigada.

Primeiramente, as matérias-primas de coque de ferro foram ajustadas. A porção volátil, 35% em massa de carvão (carvão de coqueificação) como o material contendo carbono e o minério de ferro contendo 68% em massa de Fe como o material contendo óxido de ferro foram selecionados e duas matérias-primas de carvão e minério de ferro misturados foram preparadas, uma tendo uma razão de massa de 9:1 e a outra tendo uma razão de massa de 7:3. Em seguida, uma máquina de moldagem do tipo cilindro duplo foi utilizada e três produtos moldados foram preparados com volumes de 6 cc, 18 cc e 50 cc. Estes produtos moldados foram aquecidos no forno elétrico com vários padrões de aquecimento.

Alguns produtos moldados formados como acima mencionado foram dispostos na área de coqueificação do forno elétrico, aquecidos a 900°C com vários padrões de aquecimento sob uma atmosfera de nitrogênio, resfriados lentamente sob a atmosfera de nitrogênio à temperatura ambiente e em seguida retirados do forno elétrico. Em seguida, a aparência dos produtos moldados foi observada e a razão do coque de ferro tendo ainda a sua forma original (razão de forma original) foi medida. O coque de ferro tendo a sua forma original é o coque de ferro obtido sem nenhuma rachadura na sua superfície.

A tabela 1 mostra os resultados da razão de forma original obtida quando os produtos moldados feitos de carvão e minério de ferro em uma razão de massa de 7:3 são tratados à taxa de temperatura do gradiente de temperatura constante nas faixas de temperatura de 550°C a 650°C. A taxa de temperatura fora da faixa de temperatura de 550°C a 650°C é alterada apropriadamente e cada valor de taxa de temperatura não é constante. Neste caso, também para os produtos moldados tendo matérias-primas de carvão e minério de ferro em uma razão de massa de 9:1, quase os mesmos resultados foram obtidos como os do produto moldado feito de carvão e minério de ferro como a matéria-prima em uma razão de massa de 7:3 e a descrição dos resultados dos produtos moldados feitos de carvão e minério de ferro em uma razão de massa de 7:3 é omitida no presente documento.

Para os produtos moldados de todos os volumes e feitos de car-

- vão e minério de ferro em ambas as razões de massa de 9:1 e 7:3, nenhuma rachadura foi observada na taxa de aquecimento de 10°C/min ou menor a temperaturas de 550°C a 650°C. Além disso, os produtos moldados rachados à taxa de aquecimento de 20°C/min ou menor são menores que 10% e
- 5 tão poucos que não têm influência sobre a produtividade. Paralelamente, quando os mesmos foram aquecidos à taxa de aquecimento de 25°C/min ou mais excedendo 20°C/min, ficou evidente que muitos coques de ferro rachados foram observados.

Tabela 1

Taxa de aquecimento a 550°C – 650°C	Razão de forma original do produto moldado de 6 cc	Razão de forma original do produto moldado de 18 cc	Razão de forma original do produto moldado de 50 cc
5°C/min	0%	0%	0%
10°C/min	0%	0%	0%
15°C/min	1%	2%	3%
20°C/min	3%	4%	7%
25°C/min	18%	22%	25%
30°C/min	36%	40%	46%

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a produção de coque de ferro por meio do aquecimento de um artigo moldado feito de uma mistura de um material contendo carbono e um material contendo óxido de ferro para carbonizar o artigo moldado, em que a carbonização é realizada a uma taxa de aquecimento de 20°C/min ou menos em uma faixa de temperatura na qual a temperatura de uma superfície do artigo moldado varia de 550°C a 650°C.

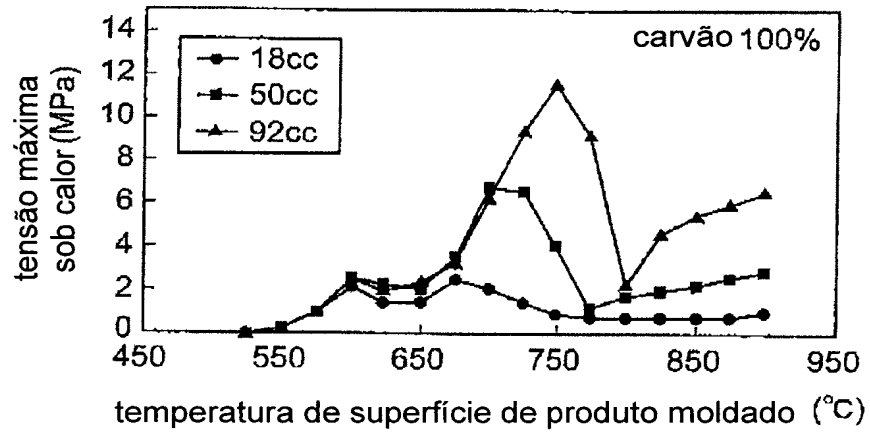


FIG.2

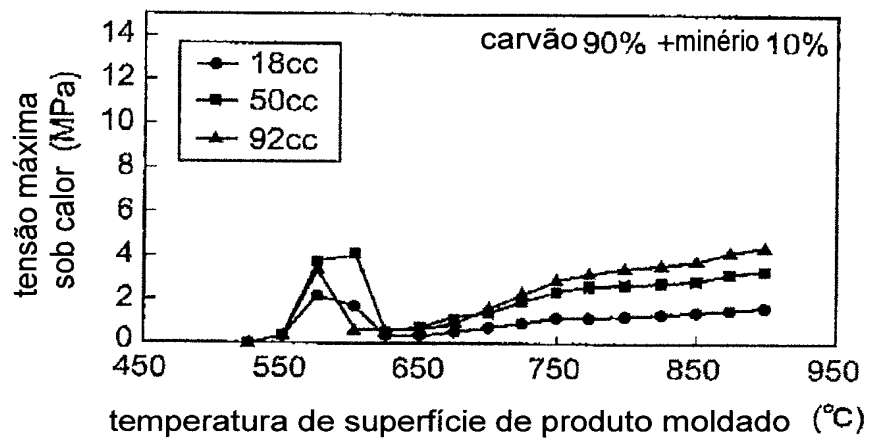


FIG.3

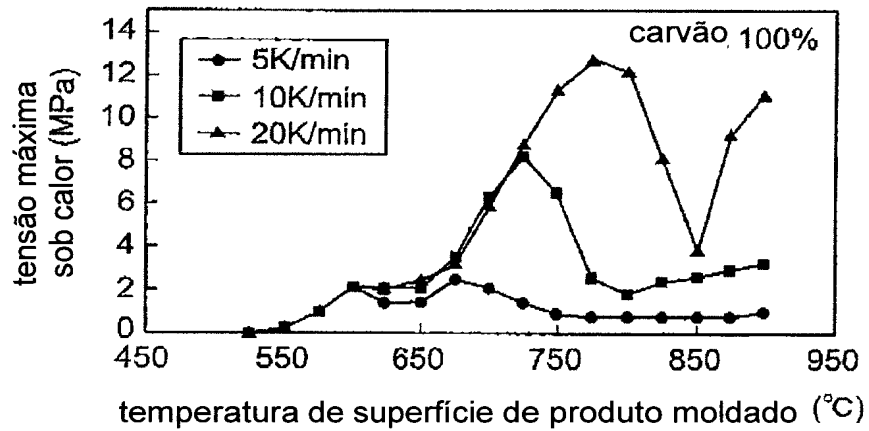


FIG.4

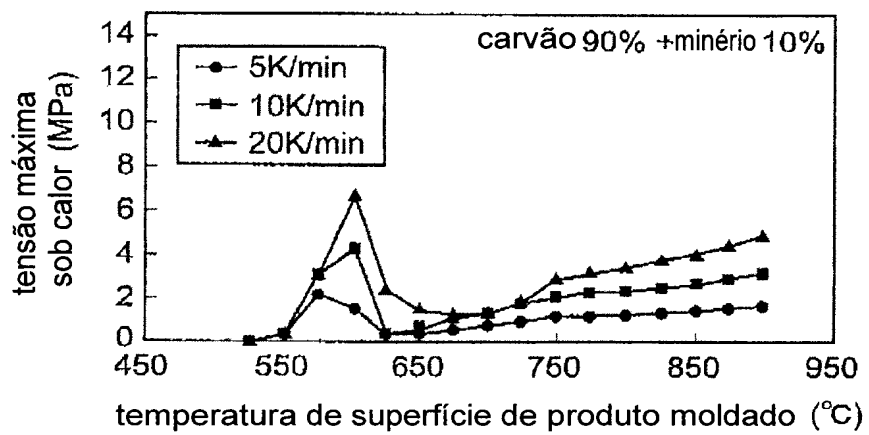
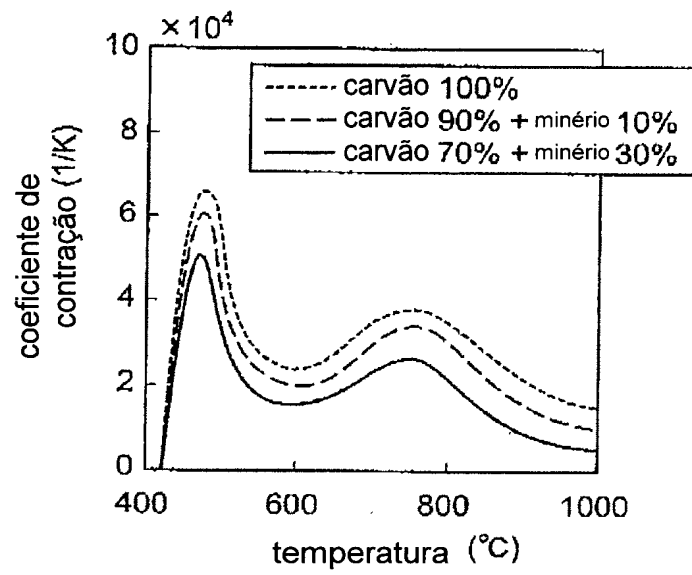


FIG.5



RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO DE PRODUÇÃO DE COQUE DE FERRO"**.

A presente invenção refere-se a um método de produção de coque de ferro por carbonização de um artigo moldado feito de um material contendo carbono e de um material contendo óxido de ferro de modo a produzir o coque de ferro, impedindo a ocorrência de rachaduras ou o craqueamento térmico durante a carbonização do artigo moldado, aumentando a razão de forma original na saída de descarga de um forno de carbonização, impedindo a quebra ao carregar o coque de ferro para o forno, e também evitando a redução de rendimento. Em termos específicos, é usado um método para a produção de coque de ferro por meio do aquecimento de um artigo moldado feito de uma mistura de um material contendo carbono e um material contendo óxido de ferro para carbonizar o artigo moldado, no qual a carbonização é realizada a uma taxa de aquecimento de 20°C/min ou menos em uma faixa de temperatura na qual a temperatura de uma superfície do artigo moldado varia de 550°C a 650°C.