



УКРАЇНА

(19) UA (11) 86959 (13) C2

(51) МПК

C22B 1/24 (2006.01)

C22B 1/243 (2006.01)

C22B 1/244 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ЗАЛІЗОРУДНИХ АГЛОМЕРАТІВ ТА КОМПОЗИЦІЯ ЗВ'ЯЗУЧОГО

1

2

(21) а200607787

(22) 08.12.2004

(24) 10.06.2009

(86) PCT/EP2004/014017, 08.12.2004

(31) 60/529,000

(32) 12.12.2003

(33) US

(46) 10.06.2009, Бюл.№ 11, 2009 р.

(72) ШМІТТ ДЖЕЙМС ДЖОН, US, СМЕІНК РО-
НАЛЬД ГЕРТ, NL

(73) АКЦО НОБЕЛЬ Н.В., NL

(56) SU 443905 A1, 25.09.1974

SU 662021 A1, 05.05.1979

SU 910814 A1, 07.03.1982

SU 1198128 A1, 15.12.1985

JP 54117321 A, 12.09.1979

US 4552202 A, 12.11.1985

JP 54117313 A, 12.09.1979

US 4948430 A, 14.08.1990

EP 0297553 A1, 04.01.1989

US 6293994 B1, 25.09.2001

(57) 1. Спосіб виробництва залізорудних агломе-
ратів, який включає згрудкування дрібних залізо-

рудних частинок у присутності композиції зв'язую-
чих, у якому композиція зв'язуючого містить
силікат лужного металу і зв'язуюче, вибране з гру-
пи неорганічних зв'язуючих, розчинних у воді нату-
ральних полімерів, модифікованих натуральних
полімерів, причому силікат лужного металу прису-
тній у кількості від 0,0001 до 0,07 масових відсот-
ків, виходячи із загальної маси сухого залізорудно-
го агломерату.

2. Спосіб за п. 1, у якому зв'язуючим є карбоксил-
метилцелюлоза.

3. Спосіб за будь-яким із пп. 1 або 2, в якому кіль-
кість силікату лужного металу знаходиться в ме-
жах 0,04 і 0,07 масових відсотків, виходячи із загал-
ьної маси сухого залізорудного агломерату.

4. Спосіб за будь-яким із пп. 1-3, у якому силікатом
лужного металу є силікат натрію.

5. Композиція зв'язуючого, придатна для виробни-
цтва залізорудних агломератів способом за будь-
яким з пп. 1-4, яка включає карбоксиметилцелю-
лозу і силікат лужного металу.

Винахід стосується способу виробництва залі-
зорудних агломератів.

Такий процес відомий із документа US
6293994, у якому розкривається спосіб виготов-
лення випалених мінеральних котунів шляхом
змішування частинок вологого мінерального мате-
ріалу і зв'язуючого, яке включає в основному роз-
чинний у воді органічний полімер і силікат лужного
металу, в кількості на суху масу або (а) вище
0,13% від сирової суміші або (б) вище 0,08% від си-
рої суміші і принаймні у три рази більше ваги сухої
ваги органічного полімеру, в основному розчинно-
го у воді. Переважним полімером є синтетичний
полімер, сформований із розчинного у воді ети-
ленненасиченого мономера або мономерної сумі-
ші. Велика кількість силікату лужного металу в
котунах описана в документі US 6293994, і як пра-
вило, небажана, тому що силікати можуть сповіль-

нити процес відновлення у процесі виробництва
сталі блокуючи шляхи надходження відновних
газів у котуни, що призводить до збільшення енер-
гетичних витрат. Більш того використання великих
кількостей силікату лужного металу призводить до
утворення сирих котунів, які мають високу здат-
ність до деформації, що у свою чергу може при-
звести до котунів різних розмірів і форми і до не-
ефективного процесу отримання випалених
котунів.

Завданням даного винаходу є забезпечення
залізорудних агломератів з поліпшеними фізични-
ми властивостями.

Даний винахід пропонує спосіб виробництва
залізорудних агломератів, що включає згрудку-
вання дрібних залізорудних частинок у присутності
композиції зв'язуючих, при цьому композиція зв'я-
зуючих включає зв'язуюче і силікат лужного мета-

(13) C2

(11) 86959

(19) UA

лу, причому силікат лужного металу присутній у кількості від 0,0001 до 0,08 масових процентів від загальної ваги сухого залізорудного агломерату, причому композиція зв'язуючого не містить синтетичного полімеру. Спосіб згідно з винаходом приводить до отримання залізорудних агломератів зі збільшеною міцністю в холодному стані міцністю в гарячому стані міцністю в сухому стані порівняно з використанням звичайних композицій зв'язуючого, що включають те ж саме зв'язуюче. Більш того, малі кількості силікату лужного металу вже достатні для отримання значно поліпшених фізичних властивостей агломератів. Більш того, вказана кількість силікату лужного металу є причиною того, що агломерати, отримані згідно зі способом винаходу, мають подібну або трохи більшу міру деформації ніж композиції зв'язуючого, в яких силікат лужного металу відсутній. На відміну від цього, композиції зв'язуючого, що містять більшу кількість силікату лужного металу, виявляють значне збільшення міри деформації, яка є небажаною. Більш того, використання силікату лужного металу згідно з винаходом може сприяти зниженню кількості зв'язуючого без значної втрати фізичних властивостей отриманих агломератів.

Кількість силікату лужного металу переважно складає не більше 0,07 масових процентів (мас. %), і найбільш переважно не більше 0,06 мас. % від загальної ваги сухого залізорудного агломерату. Під «сухим залізорудним агломератом» розуміється сума всіх компонентів, що використовуються у формуванні залізорудного агломерату, крім води. Переважно, кількість силікату лужного металу становить, принаймні 0,02 мас. %, і найбільш переважно, принаймні 0,04 мас. % від загальної ваги сухого залізорудного агломерату. Було виявлено, що котуни, приготовлені з використанням композиції зв'язуючого, що включає, принаймні 0,04 мас. % силікату лужного металу, як правило, мають гладку поверхню і більш високий опір стиранню, тоді як котуни, приготовлені з використанням композиції зв'язуючого, що включає менше ніж 0,04 мас. % силікату лужного металу, як правило, мають грубу поверхню, яка може призвести до утворення дрібняку або залишків під час обробки сформованих котунів, наприклад, під час транспортування котунів.

Силікатом лужного металу звичайно є силікат натрію, але можуть використовуватися також інші силікати лужних металів. Прикладами силікатів натрію є метасилікат натрію і доступне у продажу рідке скло. У силікатах натрію молярне відношення $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$, як правило, перебуває в межах від 2:1 до 1:5, переважно в межах від 1:1 до 1:4. Кількість силікату лужного металу в композиції зв'язуючого, як правило, щонайменше, 1 мас. %, переважно, щонайменше, 10 мас. %, і найбільш переважно, щонайменше, 15 мас. %, і як правило, не більше 99 мас. %, переважно не більше 85 мас. %, і найбільш переважно не більше 75 мас. % від загальної ваги композиції зв'язуючого.

Силікат лужного металу переважно рівномірно розподілений серед частинок, які згрудковуються. Силікат може бути доданий до частинок залізної руди у формі сухого порошку, водної суспензії,

водного розчину і так далі. Переважно, силікат лужного металу додають у формі водного розчину.

Зв'язуюче в композиції зв'язуючого згідно з винаходом може бути неорганічним зв'язуючим або органічним зв'язуючим або їх сумішшю. Прикладами неорганічних зв'язуючих є бентоніт і гашене вапно. У контексті даної заявки силікат лужного металу не розглядається як неорганічне зв'язуюче. Прикладами органічних зв'язуючих є полімери, що включають:

(1) розчинні у воді натуральні полімери такі, як гуарова смола, крохмаль, альгірати, пектини, ксантанова смола, молочні відходи, що відноситься до лісоматеріалу, лігніну і тому подібні;

(2) модифіковані натуральні полімери такі як похідні гуару (наприклад, гідроксипропілгуар, карбоксиметилгуар, карбоксиметилгідроксипропілгуар), модифікований крохмаль (наприклад, аніонний крохмаль, катіонний крохмаль), похідний крохмалю (наприклад, декстрин) і похідні целюлози такі як солі лужного металу: карбоксилметилцелюлоза, гідроксietилцелюлоза, гідроксипропілцелюлоза, карбоксиметилгідроксietилцелюлоза, метилцелюлоза, похідні лігніну (наприклад, карбоксиметил лігнін) і тому подібні.

Вищезгадані полімери можуть використовуватися окремо або в різних комбінаціях двох або більше полімерів.

Композиція зв'язуючих не містить синтетичних полімерів. Прикладами синтетичних полімерів є поліакриламід, такі як частково гідратовані поліакриламід, метакриламід і поліметакриламід, поліакрилати і їх співполімери, поліетиленоксиди і тому подібні.

Подальшим аспектом даного винаходу є спосіб виробництва залізорудних агломератів, що включає агломерацію дрібних частинок залізної руди у присутності композиції зв'язуючого, причому композиція зв'язуючого включає карбоксилметилцелюлозу або її солі і силікат лужного металу. Використання сполуки карбоксилметилцелюлози і силікату лужного металу призводить до отримання агломератів з поліпшеними фізичними властивостями, такими як міцність у холодному стані міцність у гарячому стані і міцність при розмелюванні. Крім того, відновлюваність заліза в агломератах, як правило, більш висока, ніж у випадку, коли композиція зв'язуючого, що включає неорганічне зв'язуюче, використовується в процесі агломерації.

Винахід також торкається композиції зв'язуючого, що включає карбоксилметилцелюлозу і силікат лужного металу. Кількість силікату лужного металу в композиції зв'язуючого складає, як правило, щонайменше, 1 мас. %, переважно, щонайменше, 10 мас. %, і найбільш переважно, щонайменше, 15 мас. % і, як правило, не більше 99 мас. %, переважно не більше 85 мас. %, і найбільш переважно не більш 75 мас. %, виходячи із загальної ваги композиції зв'язуючого.

Карбоксилметилцелюлоза або її сіль (обидві іменуються, як «СМС»), переважно, розчинна у воді. Переважними солями карбоксилметилцелюлози є солі лужного металу карбоксилметилцелюлози. Із цих солей лужного металу переважно є

сіль натрію. СМС, що використовується в даному винаході як правило, має ступінь заміщення (середня кількість простих карбоксиметильних ефірних груп в повторюваній основній структурній групі ангідроглюкози молекули целюлози), щонайменше, 0,4. переважно, щонайменше, 0,5, і найбільш переважно, щонайменше, 0,6, і не більше 1,5, більш переважно, щонайменше, 1,2, і найбільш переважно не більше 0,9. Як правило, середній ступінь полімеризації композиції целюлози, щонайменше, 50, переважно, щонайменше, 250, і найбільш переважно, щонайменше, 400, і як правило, не більше 8000, переважно не більше 7000, і найбільш переважно не більше 6000. Більш переважно використовувати карбоксиметилцелюлозу натрію, що має в'язкість за Брукфілдом у 1% водному розчині більше 2000 сПз при 30 об/хв, шпindel #4. Також більш переважно є карбоксиметилцелюлоза натрію, що має в'язкість за Брукфілдом у 1% водному розчині більш приблизно 4000 сПз при 30 об/хв, шпindel #4.

Серія доступних для придбання зв'язуючих, які містять карбоксиметилцелюлозу натрію, яка особливо використовується в даному винаході є в наявності у фірми Akzo Nobel, під товарним знаком Peridur™.

Спосіб добавлення зв'язуючого в зернистий матеріал залежить від типу матеріалу, якого згрудковують, типу використовуваного зв'язуючого і необхідного результату. Наприклад, зв'язуюче може бути добавлене як сухий порошок, водна суспензія, водний розчин, водний гель, водний золь (колоїдна система) і так далі.

Кількість використовуваного зв'язуючого також змінюється залежно від необхідного результату. Наприклад, коли використовується органічне зв'язуюче, кількість зв'язуючого може бути в межах від 0,0025 до 0,5 мас.% від ваги частинок залізної руди, з переважною межею від 0,005 до 0,2 мас. %. У разі неорганічного зв'язуючого кількість зв'язуючого може знаходитися в межах, наприклад, від 0,1 до 3 мас.% від ваги частинок залізної руди.

Зв'язуюче і силікат лужного металу можуть бути додані до частинок залізної руди разом, один за одним і так далі. Це несуттєво, оскільки увага приділяється тому, щоб при агломерації були наявні зв'язуюче і домішка.

Спосіб винаходу придатний при агломерації дрібних частинок залізної руди. Винахід, однак, не обмежується залізною рудою і підходить також для агломерації дрібних частинок інших металевих руд. Винахід особливо добре підходить для агломерації матеріалів, які містять залізо, включаючи залізорудну поруду речовини, рудні хвости, холодний і гарячий дрібняк процесу агломерації, оксиди заліза з системи пиловловлювання або водних суспензій залізорудних концентратів із природних джерел або відновлених із різних процесів. Залізна руда або будь-що з великої кількості наступних корисних копалин може бути частиною матеріалу, що піддається згрудкуванню: такоцит, магнетит, гематит, лімоніт, гоетит, сидерит, франклініт, пірит, халькопірит, хроміт, ільменіт і тому подібні.

Розмір матеріалу, що піддається згрудкуванню, змінюється згідно з необхідними результатами. Наприклад, коли зернистий матеріал, який піддають згрудкуванню, є залізною рудою, 100% частинок можуть бути менше 80 меш, переважно, 90% менше 200 меш, і найбільш переважно, 75% менше 325 меш.

Також передбачається використання звичайних домішок, наприклад, основних, таких як гідроксид натрію, карбонат натрію або інші домішки, такі як лимоннокислий натрій, щавлевокислий натрій і так далі. Ці добавки, їх функція і їх використання відомі фахівцям.

Багато способів агломерації частинок, особливо частинок на основі металу, відомі з рівня техніки. Прикладами таких способів є гранулювання, брикетування, спікання і так далі. Композиція зв'язуючого, що використовується відповідно до винаходу, особливо підходить для гранулювання. У гірничодобувній промисловості це є звичайною практикою згрудкування або гранулювання подрібненого, збагаченого, мінерально-рудного концентрату для полегшення обробки і вантаження/транспортування руди. Після того, як мінеральна руда була добута, часто застосовують водну обробку і відділяють небажані безрудні мінерали від необхідного матеріалу, наприклад, заліза у разі залізної руди. Водяна обробка дозволяє видаляти великі частинки, які можуть бути перероблені для подальшого подрібнення. Просіяний дрібняк потім профільтровується у вакуумі для того, щоб знизити вміст вологи до прийнятних значень для гранулювання. Профільтррована мінеральна руда відома в рівні техніки як «концентрату». Другий спосіб передбачає «сухе подрібнення» і збагачення мінеральної руди, і в цьому випадку необхідна волога додається згодом для гранулювання.

Після збагачення зв'язуюче додають до вологого мінерально-рудного концентрату, і сполука руди зв'язуючого/мінералу надходить в барабанний згрудковувач або інший пристрій для згрудкування руди. Зв'язуюча речовина служить для того, щоб закріпити або зв'язати мінеральну руду разом так, щоб кожний агломерат міг бути транспортований, не втрачаючи їх цілісність на шляху до подальшої обробки і тверднення.

Після згрудкування в барабані формуються котуни, але вони як і раніше вологі. Ці вологі котуни звичайно згадуються, як «сирі котуни» або «сирі кульки». Після цього сирі котуни транспортуються до випалювальної печі і поступово нагріваються до температури приблизно 1300-1350°C. У процесі грануляції вологі сирі котуни завантажують у піч для подальшої обробки. Волога з котунів видаляється витримкою при температурах звичайно між 400-600°C. Після подальшого сушіння в печі котуни транспортують у зону попереднього підігрівання. Це додаткова стадія нагрівання для подальшого збільшення твердості котунів перед тим, як вони транспортуються до випалювальної печі і/або остаточно випалюються. Нагрівання, як правило, відбувається при 900-1200°C для того, щоб зв'язати котуни разом (наприклад, щоб окислити магнетит або кристалізувати гематит). Із зони попере-

днього підігрівання котуни скидають із 10-15 футів від решітки до випалювальної печі. Ця операція вимагає міцність у підігрітому стані для того, щоб перешкоджати відколюванню котунів і їх руйнуванню на частинки пилу. Нарешті підігріті котуни випаляють при температурі між 1300 і 1350°C

Здатність котунів протистояти руйнуванню протягом обробки може бути апроксимована виконанням стандартних випробувань, які вимірюють міцність, необхідну котунам на кожній стадії обробки, (наприклад, міцність на руйнування у вологому стані міцність на руйнування у сухому стані міцність у гарячому стані і міцність на стиснення у холодному стані). Даний винахід показується на наступних прикладах.

Приклади

У наступних прикладах були приготовлені сирі котуни із залізної руди, яка включає різні склади в кількостях, показаних у таблиці 1. Сирі котуни були приготовлені згрудкуванням залізородного концентрату в присутності зв'язуючого і додання зв'язуючого. Кількості зв'язуючого компонента і/або силікату натрію (у масових процентах) показані в таблиці 1, виходячи із загальної ваги залізородного концентрату. Залізородний концентрат, що використовується в прикладах таблиці 1, є бразильською гематитовою залізною рудою. Зв'язуюче - Peridur 330 (від Akzo Nobel), яке включає карбок-

симетилцелюлозу натрію і карбонат натрію, і силікат натрію ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 1:3,3), що використовується в цих експериментах, надане PQ Corporation.

Спосіб виробництва агломератів є загальновідомим для фахівця. Спосіб детально описаний в US 6071325, який розкриває спосіб виробництва 2500 грамів агломератів у «обертовій шині літака» (діаметр приблизно 40см).

Спочатку зв'язуюче було змішане з сухим концентратом і суміш гомогенізована. Потім силікат лужного металу був змішаний із необхідною кількістю води (вміст вологи між 8 і 9 мас. %) і згодом повністю змішаний із концентратом і зв'язуючим (використовуючи міксер Mullen Mixer модель номер 1 Cincinatti Muller, що виробляється National Engineering Co., або подібний). Зародок котуна був сформований розміщенням малої частини концентрату в обертовій «шині» і доданням розпиленої води для того, щоб ініціювати зростання котуна. Зародки котунів із розміром між 3,5 і 4мм були збережені і знаходилися окремо для формування котунів з необхідним розміром 11,2 і 12,5мм. Оброблені сирі котуни були зроблені розміщуючи 165 грамів зерен котунів, описаних вище в обертову «шину», і додаючи частину суміші концентрату, що залишилася, на 3-хвилинний період зростання. Розпилена вода також додавалася за необхідності.

Таблиця 1

| Порівняльний приклад | Peridur™ (мас. %) | Силікат натрію (мас. %) |
|----------------------|-------------------|-------------------------|
| 1 | 0,03 | - |
| 2 | 0,03 | 0,20 |
| Приклад | | |
| 1 | 0,03 | 0,03 |
| 2 | 0,03 | 0,05 |
| 3 | 0,03 | 0,06 |
| 4 | 0,03 | 0,08 |

Були виміряні вміст вологи, допустима кількість падінь і міцність на стиснення у вологому і сухому стані отриманих сирих котунів. Кількість допустимих падінь вологих котунів.

Кількість допустимих падінь вологих котунів була визначена неодноразовим скиданням сирого котуна, що має розмір у межах 11,2 і 12,5мм з висоти 46см на горизонтально розміщений сталевий лист до появи видимої тріщини, яка утворюється на поверхні котуна. Була визначена кількість падінь котуна до моменту його розламування/розтріскування. Показник середньої кількості падінь, отриманий для 20 сирих котунів, позначається «Допустима кількість падінь вологих котунів».

Міцність у вологому стані

20 вологих сирих котунів, що мають розмір в межах 11,2 і 12,5мм, зберігалися в герметичному контейнері. Один за одним котуни були видалені і вміщені у стандартний вимірювальний пристрій, у якому поршень вагів був опущений на сирий котун зі швидкістю 25мм у хвилину. Була визначена максимальна прикладена сила, при якій котун розтріскувався. Показник середньої сили, отриманий для

20 сирих котунів, є міцністю у вологому стані.

Деформація

Як мінімум 20 вологих сирих котунів, що мають розмір у межах 11,2 і 12,5мм, були вміщені в герметичний контейнер. Один за одним котуни були видалені і вміщені в стандартний вимірювальний пристрій, у якому поршень вимірювального пристрою був опущений на сирий котун зі швидкістю 25мм у хвилину. Установка (Model Lloyd Texture Analyser TA-Plus, керована персональним комп'ютером із програмним забезпеченням Nexugen версії 4.5), обладнана 50-Н датчиком навантаження і має діаметр вимірювальної головки 10мм. Була зареєстрована деформація/відхилення сирого котуна зі збільшенням сили. Деформація визначається як зміна діаметра сирого котуна при силі в 1Н, проте на даному етапі котун не розтріскувався.

Міцність у сухому стані

20 сирих котунів, що мають розмір у межах 11,2 і 12,5мм, були висушені в печі при 105°C протягом як мінімум двох годин. Після сушіння сухі котуни були вміщені один за одним у стандартний вимірювальний пристрій, у якому поршень вимірювального пристрою був опущений на сирий котун зі

швидкістю 25мм протягом 10 секунд. Була визначена максимальна прикладена сила, при якій котун розтріскувався. Показник середньої сили, отрима-

ний для 20 сирих котунів, є міцністю у сухому стані.

Значення, отримані для вищезазначених параметрів, були занесені в таблицю нижче.

Таблиця 2

| Порівняльний приклад | Вміст води (%) | Допустима кількість падінь вологих котунів | Деформація (мм) | Зовнішній вигляд сирих котунів | Міцність у сухому стані (кг/котун) |
|----------------------|----------------|--|-----------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 8,6 | 2,7 | 0,22 | грубі, нелипкі | 1,0 |
| 2 | 8,6 | 8,3 | 0,28 | гладкі, липкі | 2,0 |
| Приклад | | | | | |
| 1 | 8,2 | 3,1 | 0,20 | грубі, нелипкі | 1,2 |
| 2 | 8,3 | 4,1 | 0,24 | гладкі, нелипкі | 1,9 |
| 3 | 8,3 | 5,6 | 0,23 | гладкі, нелипкі | 2,9 |
| 4 | 8,1 | 4,9 | 0,24 | гладкі, нелипкі | 3,3 |

Із вищенаведеної таблиці можна зробити висновок, що котуни в прикладах 1-4, які виготовлені згідно з винаходом, показують збільшену міцність у сухому стані порівняно з котунами, отриманими з використанням композиції зв'язуючого, що включає тільки зв'язуюче Peridur (порівняльний приклад 1). У той же час, котуни за прикладами 1-4 показують поліпшення у вологому стані в допустимій кількості падінь і тільки незначне збільшення деформації, тоді як котуни порівняльного прикладу 2 показують значно більш високу деформацію і допустиму кількість падінь. Отже, котуни порівняльного прикладу 2 будуть деформуватися у процесі виробництва сталі до більш високої міри, ніж коту-

ни за винаходом, що характеризують спосіб виготовлення випалених котунів, менш ефективний порівняно зі способами, у яких використовують котуни за винаходом. Далі було зазначено, що зовнішній вигляд сирих котунів прикладів 2-4 гладкий і нелипкий, тоді як сирі котуни порівняльного прикладу 1 грубі. Котуни за прикладами 2-4 будуть виділяти малу кількість дрібняку або залишків, наприклад, під час транспортування таких котунів порівняно з котунами порівняльного прикладу 1. Хоча сирі котуни порівняльного прикладу 2 гладкі вони липкі і спричиняють небажане скупчення котунів протягом обробки.