



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C21C 5/52 (2023.08); C22B 1/244 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2019136130, 18.04.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.04.2018

Дата регистрации:
18.01.2024

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.04.2017 GB 1706116.9

(43) Дата публикации заявки: 18.05.2021 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 18.01.2024 Бюл. № 2

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 18.11.2019

(86) Заявка РСТ:
GB 2018/051010 (18.04.2018)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2018/193243 (25.10.2018)

Адрес для переписки:
197101, Санкт-Петербург, а/я 128, "АРС-
ПАТЕНТ", М.В. Хмара

(72) Автор(ы):

ПИКЕТТ, Найджел (GB)

(73) Патентообладатель(и):

БАЙНДИНГ СОЛЮШЕНЗ ЛТД (GB)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: JPH 09310112 A, 02.12.1997. US
6071325 A1, 06.06.2000. SU 1538902 A3,
23.01.1990. CA 2869942 A1, 17.10.2013.

(54) ЖЕЛЕЗОРУДНЫЕ ОКАТЫШИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству стали. Способ производства стали включает получение окатыша, содержащего железную руду в форме частиц и от 0,05 мас. % до 1,0 мас. % полимерного органического связующего, причем указанное связующее содержит поливиниловый спирт и органическую смолу, транспортировку окатыша к электродуговой печи и получение стали посредством нагревания окатыша в восстановительной атмосфере в электродуговой

печи. Органическая смола выбрана из полиакриламидной смолы, резольной смолы и новолачной смолы. Восстановительная атмосфера содержит водород, сланцевый газ или природный газ. Обеспечивается эффективное реагирование окатыша с восстановительной атмосферой, плавление и равномерное диспергирование частиц в расплавленном металле. 10 з.п. ф-лы, 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C21C 5/52 (2023.08); C22B 1/244 (2023.08)

(21)(22) Application: **2019136130, 18.04.2018**

(24) Effective date for property rights:
18.04.2018

Registration date:
18.01.2024

Priority:

(30) Convention priority:
18.04.2017 GB 1706116.9

(43) Application published: **18.05.2021 Bull. № 14**

(45) Date of publication: **18.01.2024 Bull. № 2**

(85) Commencement of national phase: **18.11.2019**

(86) PCT application:
GB 2018/051010 (18.04.2018)

(87) PCT publication:
WO 2018/193243 (25.10.2018)

Mail address:
197101, Sankt-Peterburg, a/ya 128, "ARS-PATENT", M.V. Khmara

(72) Inventor(s):

PIKETT, Najdzhel (GB)

(73) Proprietor(s):

BINDING SOLUTIONS LTD (GB)

(54) **IRON ORE PELLETS**

(57) Abstract:

FIELD: production of steel.

SUBSTANCE: steel production method involves producing a pellet containing iron ore in the form of particles and from 0.05 wt.% up to 1.0 wt.% of a polymeric organic binder, said binder containing polyvinyl alcohol and an organic resin, transporting the pellet to an electric arc furnace and producing steel by heating the pellet in a reducing atmosphere in an electric

arc furnace. The organic resin is selected from polyacrylamide resin, resol resin and novolac resin. The reducing atmosphere contains hydrogen, shale gas or natural gas.

EFFECT: ensures effective reaction of the pellet with a reducing atmosphere, melting and uniform dispersion of particles in the molten metal.

11 cl, 1 ex

RU 2 811 882 C 2

RU 2 811 882 C 2

Настоящее изобретение относится к окатышам, содержащим железную руду, для использования в электродуговых печах и к способам получения стали из таких окатышей.

5 Производство брикетов из частиц железной руды и руд других металлов в целом известно в данной области техники. В характерном случае эти частицы соединяют друг с другом с использованием связующего, например - цемента или глины, с получением брикета.

10 Такие брикеты используют в доменных печах или для прямого восстановления железа (DRI; от англ.: direct iron reduction). Брикет должен быть достаточно прочным, чтобы его можно было успешно транспортировать и использовать в доменной печи. Брикет должен быть способным сохранять свою целостность при транспортировке через доменную печь в зону плавления, в противном случае возможно неблагоприятное влияние на производительность доменных печей или DRI установок. Проблема, связанная с использованием цемента или глины, состоит в том, что при этом повышается

15 содержание диоксида кремния в железе и количество шлака, образующегося после завершения процесса.

Высокая прочность, необходимая для таких брикетов, ограничивала применение более дорогих связующих, таких как крахмал или поливиниловый спирт (РА; от англ.: polyvinyl alcohol).

20 В электродуговых печах загруженный материал нагревают с использованием электрической дуги, например - между двумя графитовыми электродами. Дуга образуется между загруженным материалом и электродом. Загруженный материал нагревается за счет электрического тока, проходящего через загруженный материал, и за счет лучистой энергии, излучаемой дугой, и его температура может достигнуть

25 3000°C.

В характерном случае такие печи используют для производства стали из металлолома. Обычно используют измельченный лом (полученный при переработке бытовой техники или автомобилей или других тонкостенных холодногнутых стальных профилей) или

30 тяжеловесный плавильный лом (большие обломки балок). Проблема с использованием металлолома состоит в том, что качество перерабатываемой стали (и, соответственно, производимой стали) часто является низким. Часто требуется добавление к стали относительно дорогого губчатого железа или чушкового чугуна. В настоящее время металлический лом стоит около 280\$ за тонну, а губчатое железо часто бывает еще дороже.

35 Авторы настоящего изобретения понимали, что использование менее дорогого источника железа может обеспечить более дешевое производство стали с использованием электродуговых печей. Одной из проблем, связанных с использованием альтернативных источников, таких как железные руды, является то, что железную руду необходимо восстановить до железа. Обычно это не происходит в электродуговых печах. Однако

40 они понимали, что если они смогут использовать отходы железной руды в форме частиц и создать восстановительную атмосферу в электродуговой печи, то это можно будет осуществить.

Производство окатышей для использования в электродуговых печах создает другие проблемы, чем в случае стандартных окатышей, используемых в доменных печах.

45 Окатыши должны быть достаточно тяжелыми для того, чтобы проникнуть через слой шлака в верхней части электродуговой печи. Однако они также должны быть достаточно пористыми, чтобы обеспечить возможность реакции железной руды внутри окатыша с восстановительной атмосферой в печи с образованием железа. Затем железо

смешивается с металлоломом для получения необходимой стали в электродуговой печи. Связи, скрепляющие частицы, должны быть достаточно слабыми, чтобы обеспечить плавление и равномерное диспергирование частиц в расплавленном металле.

Использование материалов в форме частиц увеличивает площадь поверхности оксида железа, так что он может более эффективно реагировать с восстановительной атмосферой. Кроме того, авторы настоящего изобретения понимали, что если они используют органическое связующее, то это связующее выгорит при высокой температуре в печи и повысит пористость окатыша, так что он будет легче реагировать с восстановительной атмосферой. Стоимость железорудных окатышей в характерном случае в два раза ниже спотовой цены на железную руду (в настоящее время окатыши стоят примерно 120\$ за тонну). Соответственно, этот способ обеспечивает снижение стоимости стали, произведенной в электродуговой печи.

Кроме, того выбор более дешевых восстановительных газов также способствует снижению расходов на производство стали с использованием электродуговых печей.

В соответствии с настоящим изобретением предложен окатыш, содержащий частицы железную руду в форме частиц и менее 1,5 масс. % связующего. Связующее в характерном случае является органическим связующим. Как обсуждалось выше, органические связующие обладают преимуществом, состоящим в том, что они выгорают при высокой температуре в плавильной печи с повышением пористости материала, находящегося в печи. Частицы материала в характерном случае имеют диаметр, равный 4 мм или менее, в более характерном случае - менее 1 мм, или менее 500 микрометров, или менее 100 микрометров. Это можно определить по их способности проходить через сито. В характерном случае по меньшей мере 10 масс. % зернистого материала проходят через сито с размером ячеек 100 мкм перед формованием окатыша. В более характерном случае для просеивания материала используют сито с размером ячеек, равным 30 мкм или 20 мкм. По меньшей мере 50%, 80% или 100% материала могут пройти через сито.

Следует отметить, что термин «окатыш» включает объекты, обычно обозначаемые как гранулы, палочки, стержни. Окатыши в характерном случае имеют максимальный средний диаметр, равный 20 мм, в более характерном случае - 16 мм или 15 мм, минимальный средний диаметр, равный 2 мм, в частности - 5 мм, или средний диаметр, лежащий в диапазоне от 10 мм до 12 мм. Эти объекты обладают общим признаком, состоящим в том, что они являются уплотненной формой материала, и принципиально различаются своим размером и формой.

Связующее может быть полимерным связующим, и оно может быть выбрано из органической смолы, такой как полиакриламидная смола, резольная смола или новолачная смола, и/или полисахарида, такого как крахмал, гидроксиэтилметилцеллюлоза, гуммиарабик, гуаровая смола или ксантановая смола. Полисахарид можно использовать в качестве загущающего агента. Обнаружено, что особенно хорошим сроком годности при хранении обладает гидроксиэтилметилцеллюлоза (МНЕС; от англ.: hydroxyethyl methyl cellulose). Ее можно смешать с органической смолой.

Например, общее количество связующего может быть равно 1 масс. %, 0,8 масс. %, 0,6 масс. %, 0,5 масс. %, по меньшей мере 0,05 масс. %, по меньшей мере 0,1 масс. % или по меньшей мере 0,2 масс. %. Отношение количества полисахарида к количеству смолы, если их используют в комбинации, может лежать в диапазоне от 0,1 масс. % до 0,5 масс. % полисахарида к от 0,5% до 0,1% смолы.

Поливиниловый спирт (PVA; от англ.: polyvinyl alcohol) можно использовать в качестве связующего вместо других связующих или в дополнение к ним в количестве, лежащем

в диапазоне от 0 масс. % до 0,3 масс. %, в частности - от 0,1 масс. % до 0,2 масс. %. В характерном случае его добавляют в дополнение к другим связующим, чтобы повысить прочность в неотвержденном состоянии и прочность в отвержденном состоянии.

Примеры крахмала включают, например, пшеничный, кукурузный и ячменный крахмал. В более характерном случае крахмал является картофельным крахмалом, поскольку он является относительно дешевым.

Поливиниловый спирт в характерном случае коммерчески получают из поливинилацетата посредством замены радикала уксусной кислоты - ацетата - гидроксильным радикалом в реакции поливинилацетата с гидроксидом натрия в способе, называемом сапонификацией (омылением). Частичное омыление означает, что часть ацетатных групп была заменена на гидроксильные группы, и при этом был получен частично омыленный остаток поливинилового спирта.

В характерном случае PVA имеет степень омыления, равную по меньшей мере 80%-ному омылению, в характерном случае - по меньшей мере 85%-ному, по меньшей мере 90%-ному, по меньшей мере 95%-ному, по меньшей мере 99%-ному или 100%-ному омылению. PVA можно коммерчески получить, например, из компании Kuraray Europe GmbH, Германия. В характерном случае его используют в форме раствора в воде. PVA можно модифицировать, включив, например, некоторое количество гидроксида натрия.

В характерном случае связующее на основе PVA имеет содержание активного полимера, лежащее в диапазоне от 12% до 13%, и рН в диапазоне от 4 до 6, если оно имеет форму раствора.

Резолы - это образующиеся в катализируемой щелочью реакции фенолформальдегидные смолы с отношением содержания формальдегида к содержанию фенола, превышающим единицу (обычно около 1,5). Новолаки - это фенолформальдегидные смолы с молярным отношением формальдегида к фенолу, меньшим единицы.

В характерном случае к материалу в форме частиц не добавляют дополнительных связующих, например - неорганических связующих, таких как глины.

Можно добавить поверхностно-активное вещество, например - лаурилсульфат натрия (SLS; от англ.: sodium lauryl sulphate), в следовом количестве, чтобы улучшить смачивание железной руды, усиленной добавками.

В характерном случае железная руда является «хвостами» или пылью, например - из электродуговых печей. Руда может быть магнетитом (Fe_3O_4) или гематитом (Fe_2O_3). Железная руда может содержать природные загрязнители.

Железная руда в форме частиц может иметь содержание влаги менее 50%, в более характерном случае - содержание влаги менее 30% или менее 25%. В характерном случае содержание влаги составляет по меньшей мере 2 масс. %, или по меньшей мере 5 масс. %, или по меньшей мере 10 масс. %.

В характерном случае для агломерации смеси используют двухвальные смесительные установки периодического действия. Для получения окатышей в характерном случае используют пресс или экструдер.

Для повышения атмосферостойкости материала окатышей можно использовать гидрофобизирующую добавку. Ее можно объединить с материалом в форме частиц или нанести в форме покрытия на наружную поверхность окатыша, например - посредством распыления. Сюда относятся, например, стиролакрилатные сополимеры и битумные эмульсии.

Окатыш может дополнительно содержать до 20 масс. % углеродистого материала. Углеродистым материалом может быть, например, кокс, углеродная сажа, торф или

уголь. Уголь может быть углем любого сорта, включая лигнит, суббитуминозный уголь, битуминозный уголь, паровичный уголь или антрацит. Углеродистый материал в характерном случае имеет форму частиц и может иметь размер частиц, указанный выше для частиц железной руды.

5 Окатыш может содержать менее 15 масс. %, менее 10 масс. % или менее 5 масс. % углеродистого материала.

Окатыш обычно является холодноформованным, например - произведенным без спекания или нагрева до температуры, превышающей 60°C, 40°C или 30°C, до помещения в плавильную печь.

10 Также предложены способы производства стали, включающие нагревание окатышей по настоящему изобретению в печи, например - в электродуговой печи. В характерном случае окатыш нагревают в восстановительной атмосфере для преобразования железной руды в железо для включения в сталь. Восстановительной атмосферой может быть, например, водород, сланцевый газ или другой природный газ. Газообразный водород

15 часто образуется в качестве побочного продукта при переработке ископаемого топлива. Сланцевый газ - это природный газ, обнаруживаемый захваченным в сланцевых пластах. Он становится все более важным источником природного газа в Соединенных Штатах Америки, и интерес распространился на потенциальные газонасыщенные сланцы в остальном мире. Они стали источником относительно дешевого природного газа.

20 Альтернативные источники природного газа включают, например, залежи природного газа в газовых месторождениях Северного моря у побережья Соединенного Королевства.

В характерном случае способ включает смешивание окатышей с металлическим ломом. Обычно до 50% от общей массы окатышей и металлического лома составляют

25 железорудные окатыши. В более характерном случае используемое количество окатышей составляет менее 40 масс. %, менее 30 масс. %, менее 20 масс. % или по меньшей мере 5 масс. % окатышей.

Также предложены способы получения окатышей по настоящему изобретению, которые включают смешивание частиц железной руды со связующим, количество

30 которого составляет до 0,3 масс. %. Связующее и железная руда могут быть такими, как определено выше. Как указано выше, в характерном случае для агломерации смеси используют двухвальные смесительные установки периодического действия. Для получения окатышей в характерном случае используют экструдеры.

Степень уплотнения окатышей можно варьировать, например, за счет помещения

35 смеси частиц железной руды и связующего под более или менее высокий уровень вакуума в зависимости от желаемой степени уплотнения. Более высокий уровень вакуума повысит степень уплотнения окатышей. Альтернативно, это можно регулировать посредством изменения уровня давления, используемого для образования окатышей.

В соответствии с настоящим изобретением также предложен способ производства

40 стали, включающий обеспечение окатышей по настоящему изобретению, которые необязательно получены способом получения окатышей по настоящему изобретению, транспортировку окатышей в электродуговую печь и производство стали способом по настоящему изобретению.

Окатыши можно получить на производственном участке, отличающемся от места

45 их использования. Это значит, что окатыши могут быть получены там, где есть запасы, например, частиц железной руды, которые преобразуют в окатыши посредством объединения со связующим, и затем их можно оттранспортировать к электродуговой печи, расположенной в географически ином месте. Транспортировку можно

осуществить, например, морским, автомобильным или железнодорожным транспортом.

Альтернативно, связующее можно смешать с частицами железной руды по существу на том же производственном участке, где находится электродуговая печь, и затем поместить в электродуговую печь.

5 Окатыши можно загрузить в электродуговую печь с использованием, например, ленточного транспортера или других подходящих средств для подачи окатышей в электродуговую печь.

Далее изобретение будет описано на основании неограничивающего примера.

Пример

10 Исследование способности к восстановлению холодноформованных железнорудных окатышей в условиях доменной печи, прямого восстановления и электродуговой печи с погруженной дугой.

Различные образцы исследовали следующим способом.

15 Окатыши помещали в маленькую реторту из сплава инконель и окружали гранулами активированного древесного угля. Контейнер закрывали и помещали в муфельную печь. Рабочие циклы печи варьировались с использованием различных температур и длительностей циклов для имитации условий в полноразмерных установках. Состояние образцов оценивали после их естественного остывания до комнатной температуры.

1. Тип образца: небогатая руда, преимущественно гематит.

20 Окатыши размером 16 мм × 16 мм, полученные с использованием связующего, которое включало смолу резольного типа в форме порошка и жидкое полимерное связующее для придания прочности в неотвержденном состоянии. Предел прочности на сжатие в холодном состоянии - более 5 кН.

Циклы испытания:

- 25 а. 600°C/30 минут.
 б. 600°C / 2 часа.
 с. 1000°C/ 1 час.

Результаты:

30 а. В образцах образовались микротрещины, хорошо видные под микроскопом. У образцов возникло некоторое намагничивание, свидетельствующее о восстановлении до магнетита.

б. Образцы были явно намагниченными, и произошло увеличение их размеров в диапазоне от 1% до 3% вследствие растрескивания при набухании.

с. Образцы затвердели, и их размеры вернулись к исходным значениям.

35 2. Тип образца: небогатая руда, преимущественно магнетит.

Окатыши размером 16 мм × 16 мм, полученные с использованием связующего, которое включало смолу резольного типа в форме порошка и жидкое полимерное связующее для придания прочности в неотвержденном состоянии. Предел прочности на сжатие в холодном состоянии - более 6 кН.

40 Циклы испытания:

- а. 600°C/30 минут.
 б. 600°C / 2 часа.
 с. 1000°C/ 1 час.

Результаты:

45 а. Не выявлено изменений.

б. При исследовании под микроскопом образцы имели пористый характер.

с. Изменение размеров - уменьшение от 5% до 10%, высокопористый характер.

3. Тип образца: смешанные отходы из доменных печей (BF; от англ.: blast furnace).

Окатыши размером 16 мм × 16 мм, полученные с использованием связующего, которое включало жидкое полимерное связующее. Предел прочности на сжатие в холодном состоянии - более 5 кН.

Циклы испытания:

- 5 а. 600°C/30 минут.
 б. 1100°C/1 час.

Результаты:

- а. Изменение цвета и снижение прочности.
 б. Высокая пористость, повышение прочности, признаки спекания.
 10 4. Тип образца: смешанная пыль из электродуговых печей (EAF; от англ.: electric arc furnace).

Окатыши размером 32 мм × 32 мм, полученные с использованием жидкого полимерного связующего.

Циклы испытания:

- 15 а. 600°C/30 минут.
 б. 1000°C/1 час.

Результаты:

- а. Не выявлено изменений.
 б. Уменьшение объема на 25%, небольшое изменение прочности.
 20 5. «Хвосты» низкосортной гематитовой руды размером от 0 микрон до 5 микрон с содержанием влаги, равным 20%.

К руде добавили 0,5% порошка анионного полиакриламида с размером частиц порядка 500 микрон и смешали в высокосдвиговом смесителе. Добавили следовое количество поверхностно-активного вещества, такого как SLS, в качестве

25 технологического средства.

Экструдировали смесь с использованием вакуумной экструзии через отверстия диаметром 15 мм и разрезали с получением окатышей нужного размера.

Содержание влаги перед экструзией было равно 20%, после экструзии - 16%. Время отверждения - 24 часа при 25°C.

30 Результаты испытания: предел прочности на сжатие более 250 кг/см². Показатель снижения восстановимости (RDI; от англ.: reduction degradation index) согласно ISO 4696-2, статический = 36.

6. Высокосортный концентрат магнетита с плотностью, лежащей в диапазоне от 2,3 т/м³ до 2,5 т/м³, гранулометрический состав - от 0 микрон до 100 микрон и содержание влаги, равное 13%±3%. Это характерно для многих гематитовых руд, обогащенных до уровня окатышей.

40 К руде добавили 0,2% синтетического загустителя, такого как гидроксипропилметилцеллюлоза с высокой молекулярной массой, и 0,5% растворимой в воде новолачной смолы в форме порошка, затем смешали в высокосдвиговом смесителе.

Можно также использовать камеди, такие как гуммиарабик, гуаровая камедь и ксантановая камедь, однако показано, что у них короче срок годности при хранении на производственном участке.

45 Экструдировали смесь с использованием вакуумной экструзии через отверстия диаметром 15 мм и разрезали с получением окатышей нужного размера. После отверждения в течение 24 часов при 25°C окатыши имели пределы прочности более 250 кг/см².

Показано, что термическая стабильность при 550°C и 900°C была равна:

550°C / 1 ч. - сохраняется более 50% прочности.

900°C / 1 ч. - сохраняется более 60% прочности.

К смеси можно добавить от 0,1% до 0,2% РvОН для повышения предела прочности в неотвержденном и отвержденном состоянии до значений, превышающих 400 кг/см².

5 7. Пыль из электродуговой печи, полученная из рукавных фильтров пылеуловительной камеры.

Альтернативным связующим является МНЕС с высокой молекулярной массой в форме 2%-ного раствора. Добавили от 5% до 10% и смешали с использованием высокосдвигового смесителя.

10 (57) Формула изобретения

1. Способ производства стали, включающий получение окатыша, содержащего железную руду в форме частиц и от 0,05 мас. % до 1,0 мас. % полимерного органического связующего, причем указанное связующее содержит поливиниловый спирт и органическую смолу, транспортировку окатыша к электродуговой печи и получение стали посредством нагревания окатыша в восстановительной атмосфере в электродуговой печи.

2. Способ по п. 1, в котором окатыш дополнительно содержит органическое связующее, содержащее полисахарид.

15 3. Способ по п. 1, в котором органическая смола выбрана из полиакриламидной смолы, резольной смолы и новолачной смолы.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором частицы железной руды являются магнитными.

5. Способ по любому из пп. 1-4, в котором окатыш содержит гидрофобизирующую добавку.

6. Способ по любому из пп. 1-5, в котором окатыш дополнительно содержит до 20 мас. % углеродистого материала.

7. Способ по любому из пп. 1-6, в котором частицы железной руды перед образованием окатышей способны пройти через 100 мкм сито.

30 8. Способ по п. 1, в котором восстановительная атмосфера содержит водород, сланцевый газ или природный газ.

9. Способ по любому из пп.1-8, включающий смешивание окатыша с металлическим ломом.

10. Способ по п. 9, в котором до 50 мас. % окатышей и металлического лома составляют железорудные окатыши.

35 11. Способ по любому из пп.1-10, включающий получение окатыша посредством смешивания частиц железной руды со связующим в количестве до 0,3 мас.%, агломерации смеси с помощью двухвальных смесительных установок периодического действия и использования пресса или экструдера для получения окатыша.