УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **127332** (13) **C2**

(51) МПК
C22B 1/243 (2006.01)
C22B 1/24 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ "УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **a 2021 03583**

(22) Дата подання заявки: **08.11.2019**

(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **20.07.2023**

(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **BR1020190231955**

(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **05.11.2019**

(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **BR**

(41) Публікація відомостей про заявку: **22.09.2021, Бюл.№ 38**

(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **19.07.2023, Бюл.№ 29**

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору PCT: **PCT/BR2019/050485, 08.11.2019**

(72) Винахідник(и):
Дутра Флавіо де Кастро (BR),
Де Ресенде Валдірене Ґонзаґа (BR),
Паррейра Фабрісіо Вілела (BR)

(73) Володілець (володільці):
ВАЛЕ С.А.,
Torre Oscar Niemeyer - Praia de Botafogo, n° 186, sala 701 a sala 1901, Botafogo, 22250-145, Rio de Janeiro - RJ, Brazil (BR)

(74) Представник:
Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367

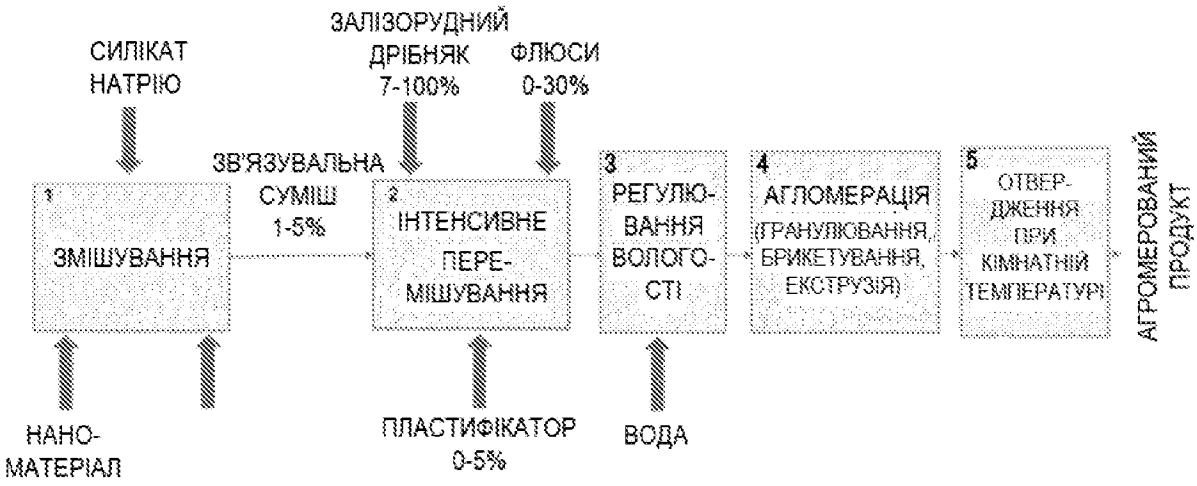
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
UA 107947 C2, 10.03.2015
UA 111378 C2, 25.04.2016
EA 015368 B1, 30.08.2011
WO 2019034859 A1, 21.02.2019
Dutra Flavio de Castro. Use of Carbon-based Nanomaterials on the Cold Agglomeration of Iron Ore Fines / Flavio de Castro Dutra, Valdirene Gonzaga de Resende, Anderson Dias // ISIJ International. - Vol. 59. - No. 4. - 2019. - P. 660-664

UA 127332 C2

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ АГЛОМЕРАТУ ЗАЛІЗОРУДНОГО ДРІБНЯКА І АГЛОМЕРОВАНИЙ ПРОДУКТ

(57) Реферат:

Даний винахід стосується способу отримання агломерату залізорудного дрібняка, стійкого до маніпулювання, транспортування і контакту з водою. Спосіб включає змішування залізорудного дрібняка з силікатом натрію, наноматеріалами, каталізатором, флюсами і пластифікатором; регулювання вологості суміші; агломерацію суміші за допомогою гранулювання, брикетування або екструзії; виконання отвердження за кімнатної температури. Спосіб не вимагає витрат енергії для термічної обробки і дозволяє отримати агломерований продукт з високими фізичними і металургійними робочими характеристиками, щоб замінити металеву шихту, в тому числі спечений агломерат, у відновлювальних печах, без викиду шкідливих газів, таких як CO_2, діоксини, фурани і SO_x.


СИЛІКАТ НАТРІЮ
ЗАЛІЗОРУДНИЙ ДРІБНЯК 7-100%
ФЛЮСИ 0-30%
ЗВ'ЯЗУВАЛЬНА СУМІШ 1-5%
1 ЗМІШУВАННЯ
2 ІНТЕНСИВНЕ ПЕРЕМІШУВАННЯ
3 РЕГУЛЮВАННЯ ВОЛОГОСТІ
4 АГЛОМЕРАЦІЯ (ГРАНУЛЮВАННЯ, БРИКЕТУВАННЯ, ЕКСТРУЗІЯ)
5 ОТВЕРДЖЕННЯ ПРИ КІМНАТНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ
АГРОМЕРОВАНИЙ ПРОДУКТ
НАНОМАТЕРІАЛ
ПЛАСТИФІКАТОР 0-5%
ВОДА

Фіг.1

Галузь техніки

Даний винахід стосується галузі гірничо-металургійних технологій і стосується способу отримання агломерату залізорудного дрібняку, стійкого відносно маніпулювання, транспортування і контакту з водою. Спосіб не вимагає витрат енергії на термічну обробку і забезпечує можливість отримання агломерованого продукту з високими робочими характеристиками для заміни металевої шихти, в тому числі спеченої сировини, у відновлювальних печах, без викидів шкідливих газів, таких як CO_2, діоксини, фурани і SO_x.

Рівень техніки

Розвиток технологій агломерації стався через необхідність відновлення дрібних частинок, щоб забезпечити комерційне використання цих частинок, а також мінімізувати вплив на навколишнє середовище, що викликається виробництвом дрібнодисперсного або сипкого матеріалу.

Більшість звичайних способів агломерації спрямовані на використання:

- дрібнозернистих руд або концентратів, без порушення проникності шихти і умов протікання реакції між газом і твердою речовиною в металургійних печах;
- відходів або дрібнодисперсних побічних продуктів інших гірничо-металургійних процесів для їхнього повторного використання або переробки відповідним чином;
- металевих відходів (мідь, залізо, титан) і інших матеріалів (папір, бавовна, дерево) для транспортування або переробки.

Операції агломерації залізняку повинні додавати шихтам, які підлягають подачі у відновлювальні печі, належну форму і механічну стійкість на низхідному шляху цієї шихти в доменній печі з проходженням газів через шихту. Найбільш поширеними способами агломерації для залізняку, що використовується як шихта у відновлювальних печах сталевого виробництва, є спікання, гранулювання і брикетування.

Спікання залізняку перетворює рудний дрібняк, звичайно з гранулометричним складом між 0,15 мм і 6,3 мм, що називається сировиною для спікання, в більші шматки, які називаються спеченим агломератом. Їхній гранулометричний діапазон знаходиться між 5 мм і 25 мм, що дає фізичні, металургійні характеристики і характеристики проникності, що задовольняють ефективній роботі доменної печі. Спікання являє собою процес, оснований на початковому плавленні компонентів суміші, що складається з основного компонента і добавок флюсів, які сприяють міцному зчепленню частинок, з отвердженням рідкої фази. Спікання залізняку здійснюють в три етапи: підготовка сировинних матеріалів, займання і горіння за температури приблизно 1300 °С, а також охолоджування.

Процес спікання звичайно являє собою великомасштабний процес, що вимагає значних капітальних витрат.

Оскільки спечений агломерат має відносно високу швидкість деградації характеристик при маніпулюванні, він не підходить для транспортування на значні відстані, зокрема на кораблях. Це є однією з причин, по якій спікання здійснюють поблизу доменних печей споживачів.

Гранулювання являє собою найсучасніший спосіб агломерації, що виник в результаті необхідності використання дрібнозернистих магнетитових концентратів з певного залізняку. Залізорудні котуни отримують шляхом агломерації частинок розміром менше 45 мкм, формуючи котуни розміром від 8 мм до 16 мм в формі диска або тіла обертання. Матеріал для агломерації повинен мати велику питому поверхню (2000 $см^2/г$), а також постійну вологість. Котуни звичайно отверджують за допомогою термічної обробки, і їх використовують як шихту в доменних печах або при прямому відновленні. Процес отвердження вимагає великих капітальних витрат, а також великих витрат енергії.

Брикетування полягає в агломерації дрібних частинок шляхом стиснення з використанням зв'язувальних речовин, що дозволяють отримати стиснений продукт з належними формою, розміром і механічними характеристиками. Суміш дрібних частинок і агломерату піддають пресуванню, щоб отримати агломерати, які називаються брикетами, які повинні мати належну стійкість для укладання в штабель, подальшої обробки (отвердження, сушіння або випалювання), транспортування, маніпулювання і використання в металургійних реакторах. Зменшення об'єму матеріалу, в доповнення до технологічних переваг, забезпечує можливість більш економічних транспортування і зберігання дрібнодисперсних матеріалів.

Турбота про навколишнє середовище, що приводить до більш суворих законів, а також необхідність економного використання відходів і дрібних частинок, що створюються при збагаченні руди, роблять брикетування важливою альтернативою агломерату дрібнодисперсних матеріалів, додаючи йому економічної цінності.

Брикетування виконують разом зі зв'язуючими, якщо агломерований матеріал після ущільнення не має стійкості на стиснення і удари. Прикладений тиск звичайно є невеликим, щоб

уникнути подальшої фрагментації частинок. Однак, коли брикети виготовляють без зв'язуючих, успіх процесу залежить від подрібнення або пластичної деформації частинок, щоб зблизити їх як можна ближче. У цих випадках зусилля, що забезпечують когезію частинок після стиснення, повинні тільки гарантувати, що відстань між кристалами стає як можна меншою. Звичайно використовують мастильні речовини, такі як вода, графіт і інші матеріали, для зниження тертя під час роботи.

Коли зв'язувальна речовина представлена в рідкій формі, додавання води в процес брикетування не потрібно. Суміш дрібних частинок і зв'язувальної речовини потім піддають холодному або гарячому пресуванню, тим самим отримуючи брикети. Використання зв'язувальних речовин в процесі брикетування передбачає необхідність процесу отвердження брикету. Отвердження брикетів включає реакції, що відбуваються між частинками і зв'язувальною речовиною, які додають агломерату бажаної механічної стійкості. Цей етап може виконуватися за кімнатної температури, в духовках або сушарках (400 °C) або в печах (вище 1000 °C).

Агломерати холодного отвердження, тобто отверджувані за кімнатної температури, мають нижчу собівартість порівняно зі звичайними процесами отвердження, в яких агломерати вимагають витрат тепла для збільшення стійкості.

У рівні техніки відомо декілька технологій агломерації руди в холодному стані. Ці технології головним чином засновані на агломерації дрібних частинок руди з використанням зв'язувальних агентів, таких як цемент, будівельний розчин, органічні зв'язувальні речовини і вуглецевмісні залишки.

Фізична стійкість агломерованих рудних продуктів є однією з вимог до якості для застосування в металургійних реакторах і має прямий вплив на продуктивність і вартість процесу. Технологія наноматеріалів надає можливості для агломерації рудного дрібняку. Наноматеріали діють як композитна сітка, яка додає агломерованим продуктам, крім інших характеристик, високої механічної міцності.

Наприклад, патент США № 8,999,032 від імені Vale S.A. описує застосування вуглецевих нанотрубок в залізорудних, нікелевих і марганцевих агломератах для збільшення їхньої механічної міцності. Рішення також стосується способу отримання рудних агломератів, що включає розподіл вуглецевих нанотрубок в матриці, щоб сформувати суміш, їхнє гранулювання, брикетування або екструзію, і сушіння агломерату за температури від 150 °C до 200 °C.

Винахід, представлений в даній заявці, відрізняється від вищенаведеного відомого документа тим, що він не вимагає етапу сушіння, а також сировинними матеріалами, що використовуються для отримання агломерату. Відомий документ не використовує каталізатори і флюси.

Також відомі інші публікації, що стосуються способу отримання агломератів рудного дрібняку, наведені як приклад нижче.

Перший патент, що стосується брикетування, був виданий патентоволодільцю Уїльяму Ісбі (William Easby) в 1848 році в США, для вугільного дрібняку. Розроблений спосіб забезпечував можливість формування твердих агломератів різних розмірів і форм з дрібних фракцій будь-якого типу вугілля за допомогою тиску, що прикладається до цього матеріалу. Етапи способу включали спочатку сушіння вугілля, з подальшим подрібненням і просіюванням. Далі дрібні частинки змішували з 6 % литого асфальту, і ця суміш піддавалась брикетуванню на валкових машинах, отримуючи тверді агломерати.

Патент США № 9,175,364, також від імені Vale S.A., розкриває спосіб отримання агломератів з суміші рудного дрібняку з гранулометричним складом меншим 0,15 мм з використанням силікату натрію, маніоки і мікрокремнезему. Вода додається в процес агломерації, який може відбуватися в диску, барабанному грудкувачі або в печі з псевдозрідженим шаром. Агломерати піддають процесу сушіння за температури від 100 °C до 150 °C.

Даний винахід відрізняється від вищенаведеного відомого документа тим, що він не вимагає етапу сушіння, а також сировинними матеріалами, що використовуються для отримання агломерату. Відомий документ має обмеження у використанні тільки рудного дрібняку з гранулометричним складом менше 0,150 мм, і не використовує каталізатори і флюси.

Заявка на патент Бразилії BR 10 2019 009592 0 від імені Vale S.A. і Федерального університету Прету стосується повторного використання хвостів видобутку заліза для отримання брикетів шляхом ущільнення з використанням сумішей цих хвостів із залізорудними дрібняком і рідкими силікатом натрію як зв'язувальною речовиною. Брикети піддають отвердженню за температури від 250 °C до 550 °C протягом 20-40 хвилин.

Даний винахід відрізняється від вищенаведеного відомого документа тим, що він не вимагає етапу сушіння, а також сировинними матеріалами, що використовуються для отримання

агломерату.

Патент США № 6,921,427, поданий в 2002 році від імені Ради по наукових і промислових дослідженнях, стосується способу холодного брикетування і гранулювання рудного дрібняку чорних і кольорових металів з використанням залізовмісного мінеральної зв'язувальної речовини, для застосування в металургії.

Спосіб включає етапи змішування приблизно 80-95 % дрібнодисперсного матеріалу з 3-10 % залізовмісного мінеральної зв'язувальної речовини, а також, опційно, 2-6 % води і 0,05-0,2 % поверхнево-активних речовини (триетаноламін) можуть бути додані для отримання гомогенізованої сухої суміші. Далі суміш піддають агломерації, щоб сформувати ущільнену масу, яку потім піддають етапу отвердження протягом 3-20 днів з впливом атмосферного повітря протягом 10-14 годин. Під час отвердження, на отриманий агломерат, відкритий для впливу атмосферного повітря, розпилюють воду кожні 12 годин для формування холодної міцності.

У цьому патенті описується, що зв'язувальний агент відіграє важливу роль в формуванні холодної міцності шляхом гідратації в агломерованому продукті. Хімічний склад зв'язувальної речовини містить по масі 25-45 % FeO, 40-60 % CaO+MgO і 12-18 % SiO_2+Al-O.

Були проведені випробування з отриманням агломератів у вигляді брикетів, блоків і котунів з використанням різних комбінацій оксидів заліза, металів і інших дрібних мінеральних частинок, таких як порошки і шлами доменних печей, кисневих печей (BOF), прокатна окалина, дрібняк і шлами, забруднені нафтою і вугіллям, вапном, вапняком, доломітом, дунітом, кварцитом, коксом і вуглецевими матеріалами, з використанням залізовмісної гідравлічної мінеральної зв'язувальної речовини.

[Спосіб, представлений в US 6,921,427, відрізняється від даного винаходу відносно зв'язувальних речовин і інших використовуваних матеріалів. Хоча в представленому документі повідомляється про використання мінерального зв'язуючого, що містить залізо і триетаноламін, який є органічною сполукою, в даній заявці на патент пропонується використання силікату натрію як зв'язувального агенту. Крім того, в патенті США № 6,921,427 використовують вуглецевмісні матеріали, і він має істотно відмінний етап отвердження.

Моханті, М.К. і інш. (Mohanty, M.K. et al) (2016 рік) в своїй публікації під назвою "Нова технологія виготовлення холодних брикетів для завантаження в доменну піч" описують отримання екструдованих агломератів, де представлена концепція холодної агломерації. Залізорудний дрібняк і вуглецевмісні матеріали (такі як коксовий дрібняк і доменні порошки) змішують з портландцементом, який використовується як зв'язувальна речовина, а також з глинистим мінералом, який діє як модифікатор реологічних властивостей. Суміш піддають процесу жорсткої екструзії при високому тиску (100 кг/см^2) і вакуумі ($0,5\times10^{-3}$ бар), і не потрібна термічна обробка отриманих екструдованих агломератів. Наведені характеристики отриманих агломератів і оцінки їхньої металургійної поведінки (відновлюваності) порівняно зі залізняком.

Даний винахід відрізняється від вищенаведеного відомого документа сировинними матеріалами, що використовуються для отримання агломерату. Даний винахід не використовує вуглецевмісні матеріали, і не використовує портландцемент як зв'язувальну речовину.

Даний винахід стосується способу отримання агломератів залізорудного дрібняку з високими фізичними і металургійними робочими характеристиками для заміни металевої шихти, в тому числі шматків, що спеклися, у відновлювальних печах. Агломерати отримують з суміші залізорудного дрібняку (живлення для спікання, живлення для гранулювання і ультрадрібнодисперсні хвости) з гранулометричним складом менше 10 мм, зі зв'язувальною речовиною (силікат натрію) і добавками, такою як наноматеріали, каталізатори, флюси і пластифікатори. Процес агломерації може відбуватися шляхом гранулювання на диску або в барабані, шляхом брикетування або екструзії. Агломерати піддають отвердженню за кімнатної температури протягом 2 днів в закритому місці доти, поки вони не досягнуть достатньої водостійкості, щоб піддаватися впливу на них погодних умов і транспортування. Повне отвердження відбувається в термін до 10 днів.

Даний винахід має переваги порівняно з відомими способами агломерації залізняку, такі як: (i) отвердження за кімнатної температури - не потрібні витрати енергії для термічної обробки, і відсутні викиди шкідливих газів, таких як CO_2, діоксини, фурани і SO_x; (ii) можливість використання хвостів видобутку заліза; (iii) відмова від використання вугілля або інших вуглецевмісних матеріалів; (iv) отримання агломерату з високими фізичними робочими характеристиками, стійкого до маніпулювання і транспортування на великі відстані, а також він стає водостійким за менший час, що оптимізує логістику виробничого потоку.

Цілі винаходу

Основною метою даного винаходу є створення нового способу отримання агломерату

залізорудного дрібняку, призначеного для заміни металевої шихти у відновлювальних печах (гранули, котуни, печені агломерати), що має чудові фізичні і металургійні робочі характеристики.

Іншою метою даного винаходу є отримання агломерованого продукту, що має високу стійкість при маніпулюванні і транспортуванні на великі відстані, а також що стає водостійким за менший час, що оптимізує логістику виробничого потоку.

Іншою метою даного винаходу є зменшення впливу, що створюється на навколишнє середовище, оскільки викопні палива не використовуються при формуванні агломерату. Додатково, отвердження, що виконується за кімнатної температури, не вимагає витрат енергії і позбавляє виробничий процес від викидів в атмосферу (тверді частинки, SO_x, діоксини, фурани, CO_2) і інших летких сполук.

Суть винаходу

Даний винахід в переважному варіанті здійснення розкриває спосіб отримання агломерату залізорудного дрібняку для заміни металевої шихти у відновлювальних печах, що включає наступні етапи:

a) змішування наноматеріалу і каталізатора з силікатом натрію для підготовки зв'язувальної суміші;

b) змішування 1-5 % зв'язувальної суміші з етапу a) із 70-100 % залізорудного дрібняку, 0-30 % дрібних частинок флюсу і 0-5 % пластифікатора в змішувачі інтенсивної дії;

c) регулювання вологості таким чином, щоб отримати кількість води в суміші 0-30 % за масою;

d) виконання агломерації за допомогою гранулювання, брикетування або екструзії;

e) зберігання агломерату за кімнатної температури протягом 2-10 днів для отвердження,

при цьому використовують наступне дозування:

0,05-2 % за масою наноматеріалу відносно силікату натрію;

0,05-5 % за масою каталізатора відносно силікату натрію.

Короткий опис креслень

Даний винахід буде описаний детально за допомогою відповідних креслень.

Фіг. 1 - представлена спрощена блок-схема способу отримання агломератів із залізорудного дрібняку.

Фіг. 2 - показаний графік, який ілюструє зменшення часу отвердження за кімнатної температури, як функції використання каталізатора.

Фіг. 3 - ілюструє гранулометричний склад зразка шихти для спікання, що використовується в пілотному випробуванні.

Детальний опис винаходу

Хоча даний винахід може бути реалізований в різних варіантах здійснення, переважні варіанти здійснення ілюструються на кресленнях і в нижченаведеному докладному описі, при цьому потрібно розуміти, що цей опис повинен розглядатися як приклад принципів винаходу, і даний винахід не обмежується тим, що було проілюстровано і описано.

Предмет даного винаходу буде детально описаний нижче як приклад, а не обмеження, оскільки розкриті тут матеріали і способи можуть містити різні деталі і процедури, що не виходять за межі об'єму винаходу. Якщо не вказане інше, всі частини і проценти, вказані нижче, є масовими відсотками.

Основна концепція даного винаходу стосується способу отримання агломерату залізорудного дрібняку, що включає наступні етапи:

a) змішування наноматеріалу і каталізатора з силікатом натрію для підготовки зв'язувальної суміші;

b) змішування 1-5 % зв'язувальної суміші з етапу a) із 70-100 % залізорудного дрібняку, 0-30 % дрібних частинок флюсу і 0-5 % пластифікатора в змішувачі інтенсивної дії;

c) регулювання вологості таким чином, щоб отримати кількість води в суміші 0-30 % за масою;

d) виконання агломерації за допомогою гранулювання, брикетування або екструзії;

e) зберігання агломерату за кімнатної температури протягом 2-10 днів для отвердження,

при цьому використовують наступне дозування:

0,05-2 % за масою наноматеріалу відносно силікату натрію;

0,05-5 % за масою каталізатора відносно силікату натрію.

Спосіб отримання агломерату, що ілюструється блок-схемою на фіг. 1, переважно починається зі змішування і дисперсії добавок в силікаті натрію, який являє собою зв'язувальний агент, що використовується в способі.

Силікат натрію, що використовується в способі, переважно має молярне співвідношення

SiO_2/Na_2O від 1,8 до 4,5, 36-38 % твердих речовин і наступний склад: 5-14,6 % Na_2O; 22-32 % SiO_2; 54,0-73,0 % H_2O.

Як добавка до силікату натрію тут використовують додавання наноматеріалу з механічним перемішуванням в дозуванні 0,05-2 % за масою відносно кількості силікату натрію, що використовується в суміші. Наноматеріал вибирають з групи, яка складається з вуглецевих нанотрубок, розшарованого графіту, функціоналізованого мікросилікату, трубчастого нанокремнезему, трубчастого галуазиту, вуглецевого нановолокна і графену.

Як каталізатор для прискорення процесу отвердження за кімнатної температури можуть використовуватися пірофосфат натрію, гідроксид магнію, пропіленкарбонат, карбонат гліцерину, гідроксид кальцію, оксид кальцію, триацетат гліцерину, хлорид алюмінію, гідроксид алюмінію, триацетин, діацетин і металевий алюміній. При механічному перемішуванні додають 0,05-5 % за масою каталізатора відносно кількості силікату натрію, що використовується в суміші.

Другий етап способу отримання агломерату полягає в додаванні 1-5 % агломеруючої суміші (утвореної силікатом натрію, наноматеріалом і каталізатором) до 70-100 % за масою залізорудного дрібняку, 0-30 % за масою флюсів і 0-5 % за масою пластифікатора. Змішування бажано здійснювати в змішувачі інтенсивної дії протягом 10-180 секунд.

Залізорудні дрібняк, що використовуються в способі, повинен мати гранулометричний склад менше 10 мм, d90 1-8 мм і максимальну вологість 25 %. Можуть використовуватися живлення для спікання, живлення для гранулювання і ультрадрібнодисперсні хвости залізняку, які у відомому рівні техніка відводять в хвостосховище. Переважний хімічний склад рудного дрібняку містить 30-68 % $Fe_{заг.}$, 0,5-15 % SiO_2, 0,1-5,0 % Al_2O_3, 0,001-0,1 % P, 0,1-2 % Mn і 0,1-8 % ВПП (втрати при прожарюванні).

Флюси, що використовуються в способі отримання агломератів, вибирають з групи, яка складається з гідроксиду кальцію, кальцитового вапняку, доломітового вапняку, кальцинованого магнезиту, серпентиніту, тальку, дуніту і оливіну.

Пластифікуючий агент, що використовується в способі отримання агломерату, вибирають з групи, яка складається з бентоніту, кукурудзяного крохмалю, крохмалю маніоки, гліцерину і КМЦ (карбоксиметилцелюлози).

Третій етап способу отримання агломерату полягає в регулюванні вологості шляхом додавання води таким чином, щоб суміш мала оптимальну вологість (0-30 %) для подальшого процесу агломерації.

Четвертий етап способу отримання агломерату полягає у виконанні агломерації за допомогою гранулювання, брикетування або екструзії.

Якщо вибраний метод агломерації шляхом брикетування, суміш переважно повинна мати вологість в діапазоні 2-10 %. Брикетування може здійснюватися з використанням преса з валками, які мають порожнини, прийнятні для отримання брикетів розміром 20-40 мм × 10-30 мм × 5-20 мм, і з необхідним регулюванням тиску для отримання брикетів з об'ємною густиною 2,5-3,5 г/см^3. Контроль об'ємної густини необхідний для отримання брикетів з належною пористістю.

Якщо вибраний спосіб агломерації шляхом гранулювання, суміш переважно повинна мати вологість в діапазоні 8-11 %. Процес гранулювання можна виконувати у обертовому диску або барабані, формуючи сферичні котуни діаметром 10-30 мм.

Якщо вибраний спосіб агломерації шляхом екструзії, суміш переважно повинна мати вологість в діапазоні 10-30 %. Процес екструзії можна виконувати на екструдерах, які переважно дозволяють формувати циліндричні агломерати діаметром 5-30 мм і висотою 5-30 мм.

П'ятий етап способу отримання агломерату полягає в отвердженні за кімнатної температури.

Використання каталізаторів, щоб сприяти отвердженню силікату натрію, є ефективним для скорочення часу отвердження з 15 днів до 2 днів, що дозволяє транспортувати продукт і здійснювати з ним маніпулювання в дощових умовах (погана погода). Каталізатор сприяє утворенню нерозчинних сполук і полімеризації силікату натрію, роблячи продукт більш водостійким за коротший час отвердження, як показано на фіг. 2.

Повне отвердження за кімнатної температури, яке відбувається за 2-10 днів, дозволяє кінцевій вологості агломератів складати менше 3 %.

Опційно, якщо необхідно, щоб агломерати набули стійкості в найкоротші терміни, можна вибрати сушіння в горизонтальній печі протягом 10-30 хвилин за температури 100-550 °C. Однак цей варіант не рекомендується, оскільки він не вважається екологічно збалансованою альтернативою.

Залізорудний агломерат, отриманий за допомогою даного винаходу, представлений як

альтернатива для заміни металевої шихти у відновлювальних печах, оскільки він має належну хімічну, фізичну і металургійну якість, таку як представлено в наведених нижче Таблиці 1, Таблиці 2 і Таблиці 3.

Таблиця 1

Хімічна якість агломератів, отриманих з використанням способу відповідно до даного винаходу

Брикети
$Fe_{заг.}$ (30-68 %); SiO_2 (0,5-15 %); Al_2O_3 (0,1-5 %); P (0,001 до 0,1 %); Mn (0,1-2 %); CaO (0-15 %), MgO (0-5 %); ВПП (0,1 до 8 %).
Котуни
$Fe_{заг.}$ (30-68 %); SiO_2 (0,5-15 %); Al_2O_3 (0,1-5 %); P (0,001 до 0,1 %); Mn (0,1-2 %); CaO (0-15 %), MgO (0-5 %); ВПП (0,1 до 8 %).
Екструдування
$Fe_{заг.}$ (30-68 %); SiO_2 (0,5-15 %); Al_2O_3 (0,1-5 %); P (0,001 до 0,1 %); Mn (0,1-2 %); CaO (0-15 %), MgO (0-5 %); ВПП (0,1 до 8 %).

Таблиця 2

Металургійна якість агломератів, отриманих з використанням способу відповідно до даного винаходу

Брикети
ISO 7215 відновлюваність: >60 %
ISO 4696-2 RDI: %-2,8 мм: <25 %
ISO 4698 спучування: <25 %
Котуни
ISO 7215 відновлюваність: >60 %
ISO 4696-2 RDI: %-2,8 мм: <25 %
ISO 4698 спучування: <25 %
Екструдування
ISO 7215 відновлюваність: >60 %
ISO 4696-2 RDI: %-2,8 мм: <25 %
ISO 4698 спучування: <25 %

Таблиця 3

Фізична якість агломератів, отриманих з використанням способу відповідно до даного винаходу

Брикети
JIS M8711 Випробування на міцність при скиданні: % + 10мм: >90 %
ISO 3271 Випробування на механічну міцність у обертовому барабані: % + 6,3 мм: >85 %
ISO 3271 Стираність: % -0,5мм: <10 %
ISO 8371 Розтріскування: % -6,3мм: <5 %
JIS M8711 Випробування на міцність при скиданні *Погода: %+10мм: >80 %
Міцність на сухе стиснення: дН/брикет >200
Котуни
JIS M8711 Випробування на міцність при скиданні %+10мм: >90 %
ISO 3271 Випробування на механічну міцність у обертовому барабані: % + 6,3 мм: >85 %
ISO 3271 Стираність: % -0,5мм: <15 %
ISO 8371 Розтріскування: % -6,3мм: <5 %
JIS M8711 Випробування на міцність при скиданні *Погода: %+10мм: >80 %
Міцність на сухе стиснення: дН/брикет >150
Екструдування
JIS M8711 Випробування на міцність при скиданні: %+10мм: >90 %
ISO 3271 Випробування на механічну міцність у обертовому барабані: % + 6,3 мм: >85 %
ISO 3271 Стираність: % -0,5мм: <15 %
ISO 8371 Розтріскування: % -6,3мм: <5 %
JIS M8711 Випробування на міцність при скиданні *Погода: %+10мм: >80 %

*Погода: занурення у воду на 1 годину

Приклад

Щоб оцінити якість і робочі характеристики агломератів, отриманих за допомогою описаного в даному винаході способу, були проведені пілотні випробування для отримання брикетів з використанням шихти для спікання як залізорудного дрібняку.

Використовувана шихта для спікання мала вологість меншу 8 % і d_{90}2-8 мм. Крива гранулометричного складу представлена на фіг. 3, з якої видно, що використовуваний зразок знаходиться в гранулометричний діапазоні, про що свідчить заштрихована ділянка. Випробування проводили партіями по 100 кг живлення для спікання кожну.

Використовуваний розчин силікату натрію мав мольне співвідношення SiO_2/Na_2O, що дорівнює 2,15, процентний вміст твердих речовин 47 %, і містив 14,6 % Na_2O, 31,4 % SiO_2 і 54 % H_2O. Розчин мав справжню густину 1,57 г/см^3 і в'язкість 1175 сП (1,175 Па·с) при 25 °С. Функціоналізований мікросилікат додавали в дозі 0,1 % відносно кількості силікату натрію, що використовується в суміші. Каталізатор гідроксид кальцію додавали в дозі 2,5 %. Механічне перемішування виконували протягом 5 хвилин для отримання кінцевої зв'язувальної суміші.

3 % вказаної зв'язувальної суміші додавали до 71,7 % шихти для спікання, 25 % дрібних частинок флюсів (кальцитовий вапняк і серпентиніт) і 0,3 % бентоніту. Перемішування виконували в змішувачі інтенсивної дії Eirich протягом 120 секунд.

Брикети отримували з використанням брикетувального преса Komarek при тиску 200 бар (20 МПа), що дозволяло отримувати брикети в формі типу "подушка" з розмірами 25 мм × 20 мм × 15 мм і вологістю <0,5 %. Отвердження виконували за кімнатної температури протягом 5 днів.

Якість брикетів оцінювали за фізичними, хімічними і металургійними характеристиками відповідно до процедур, визначених в стандартах для оцінки залізняку.

Міцність на стиснення оцінювали з використанням сухих брикетів в автоматичному пресі з чутливістю ±5 дН, щоб оцінити стискаюче навантаження, яке спричиняє їхнє руйнування. Таке ж випробування було проведене з брикетами після занурення у воду на 1 годину. Середній результат, отриманий для сухих брикетів, становив >120 дН/брикет в найбільшій ділянці (25 мм × 20 мм), а для брикетів після занурення спостерігалося падіння стійкості на 30 %.

Випробування на визначення показників стираності і механічної міцності проводили з використанням 1,5 кг сухих брикетів, які були піддані 464 обертам обертання в барабані. У кінці випробування масу просівали через сита з отворами 6,3 мм і 0,5 мм. Показник механічної міцності (ISO 3271), що визначається відсотком маси, що залишилася на отворі 6,3 мм, становив >85 %. Показник стирання (ISO 3271), що визначається відсотком маси, що проходить через отвір 0,5 мм, становив <15 %.

Випробування на міцність при скиданні проводили із зразком сухих брикетів вагою 3 кг, підданою чотирьом послідовним падінням з трьох метрів. Після останнього падіння масу просівали через сито з отвором 10 мм. Показник міцності на скидання (Shatter-JIS M8711), який визначається відсотком маси більше 10 мм, становив >95 %.

Для визначення показника розтріскування (DI) масу для випробування швидко нагрівали від кімнатної температури до 700 °С, витримували при цій температурі і потім охолоджували повітрям до досягнення кімнатної температури. Просіювання проводили через сито з квадратними отворами 6,3 мм. Показник розтріскування, що визначається відсотком маси матеріалу з розміром більше 6,3 мм, становив <5 %.

Показник відновлюваності брикетів (RI) був оцінений відповідно до ISO 7215 в умовах, аналогічних умовам, які переважають в зоні відновлення доменної печі. Отриманий середній результат становив >60 %.

Випробування на низькотемпературне відновлення-подрібнення (RDI) виконували відповідно до ISO4696-2, після відновлення з газоподібними CO і N в умовах, аналогічних зоні відновлення доменної печі. Середній результат становив <15 %.

У Таблиці 4 представлене порівняння фізичної якості брикету, отриманого способом відповідно до даного винаходу, з іншими продуктами, такими як спечений агломерат (отриманий за допомогою звичайного процесу спікання), котуни (отримані за допомогою звичайного процесу гранулювання), а також комерційні гранули з Бразилії і Австралії. Можна підтвердити, що брикет, отриманий способом відповідно до даного винаходу, має високі фізичні і металургійні робочі характеристики, і тому він розглядається як альтернатива для заміни металевої шихти відновлювальних печей з меншим впливом на навколишнє середовище.

Потрібно зазначити, що в Таблиці 4 абревіатура "RDI" стосується випробування на низькотемпературне відновлення-подрібнення, "S" відповідає індексу проникності, «ΔP_{max}» відповідає максимальному перепаду тиску газу, "Ts_{200}" відповідає температури початку краплепадіння, "Td" відповідає температурі закінчення розм'якшення, а «ΔT" стосується

температурного градієнта, який відповідає зоні розм'якшення і плавлення ($Td-Ts_{200}$).

Таблиця 4

Порівняння параметрів якості брикетів, отриманих за допомогою способу відповідно до даного винаходу

	Механічна міцність	Стирання	Скинення	RDI	Відновлюваність	S	ΔP max	TS_{200}	ΔT	Td	Дрібні частинки речовин, що пристали
	%>6,3 мм	%<0,5 мм	%>4,75 мм	%-2,8 мм	%	кг·С/с $м^2$	Мм H_2O	°С	°С	°С	%
Vale Брикети	85	10	0,1	15	60	30	3000	1150	200	1350	0,5
Vale Спечений агломерат	65	HI	HI	25	65	30	3000	1150	200	1350	HI
Vale Котуни	90	6	0	5	60	100	5000	1100	300	1400	HI
Vale Гранули 1	75	18	3	26	66	45	3247	1087	312	1427	2,8
Vale Гранули 2	79	15	2	15	58	41	3440	1104	250	1392	3
Vale Гранули 3	81	15	0,5	32	64	30	2363	1156	296	1457	2,02
Vale Гранули Середній	78	16	2	24	63	38	3017	1116	286	1425	3
AUS Гранули 1	85	10	6	26	56	56	4897	1111	282	1406	3,89
AUS Гранули 2	85	8	3	19	70	44	4897	1128	269	1429	0,96
AUS Гранули 3	85	9	4	23	60	34	3676	1146	228	1418	2
AUS Гранули Середній	85	9	4	23	62	45	4490	1128	260	1418	2

Таким чином, хоч тут були представлені тільки деякі варіанти здійснення даного винаходу, потрібно розуміти, що фахівцями в цій галузі техніки можуть бути зроблені різні видалення, заміни і зміна, не відходячи від суті і об'єму даного винаходу. Описані варіанти здійснення у всіх аспектах є тільки ілюстративними і не обмежують винахід.

Тут прямо передбачено, що всі комбінації елементів, які виконують однакову функцію по суті однаковим чином для отримання однакових результатів знаходяться в межах об'єму винаходу. Також повністю враховуються заміни елементів з одного описаного варіанту здійснення на інший.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб отримання агломерату залізорудного дрібняка для заміни металевої шихти у відновлювальних печах, який **відрізняється** тим, що включає наступні етапи:
a) змішування наноматеріалу, каталізатора і силікату натрію для підготовки зв'язувальної суміші;
b) змішування 1-5 мас. % зв'язувальної суміші з етапу a) із 70-99 мас. % залізорудного дрібняка, до 30 мас. % дрібних частинок флюсу, до 5 мас. % пластифікатору в змішувачі інтенсивної дії;
c) регулювання вологості таким чином, щоб отримати кількість води в суміші 0-30 мас. %;
d) виконання агломерації за допомогою гранулювання, брикетування або екструзії;
e) зберігання агломерату за кімнатної температури протягом 2-10 днів для отвердження,
при цьому,
використовують дозу наноматеріалу 0,05-2 мас. % щодо силікату натрію;
використовують дозу каталізатора 1,5-3,5 мас. % щодо силікату натрію;
каталізатор, що використовують в способі, вибирають із групи, яка складається з пірофосфату натрію, гідроксиду магнію, пропіленкарбонату, карбонату гліцерину, гідроксиду кальцію, оксиду кальцію, триацетату гліцерину, хлориду алюмінію, гідроксиду алюмінію, триацетину, діацетину і металевого алюмінію; і
флюси, що використовують в способі, вибирають із групи, яка складається з гідроксиду кальцію, кальцитового вапняку, доломітового вапняку, кальцинованого магнезиту, серпентиніту, тальку, дуніту і оливіну.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що наноматеріал, який використовують на етапі a), вибирають з групи, яка складається з вуглецевих нанотрубок, розшарованого графіту, функціоналізованого мікросилікату, трубчастого нанокремнезему, трубчастого галуазиту, вуглецевого нановолокна і графену.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що силікат натрію, що використовують на етапі a), має мольне співвідношення SiO_2/Na_2O від 1,8 до 4,5 і процентний вміст твердих речовин від 36 до 48 %.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що залізорудний дрібняк, який використовують на етапі b), має гранулометричний склад менше 10 мм, вміст заліза ($Fe_{заг.}$) від 30 до 68 % і

вибирають з групи, яка складається з шихти для спікання, шихти для гранулювання і ультрадрібнодисперсних хвостів.

5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що пластифікатор, який використовують на етапі b), вибирають з групи, яка складається з бентоніту, кукурудзяного крохмалю, крохмалю маніоки, гліцерину і КМЦ (карбоксиметилцелюлози).

6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що змішування на етапі b) виконують на змішувачі інтенсивної дії протягом від 10 до 180 секунд.

7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що отвердження на етапі e) виконують в закритому місці в перші 2 дні.

8. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на етапі e) сушіння може виконуватися в горизонтальній печі протягом від 10 до 30 хвилин за температури від 100 до 550 °C.

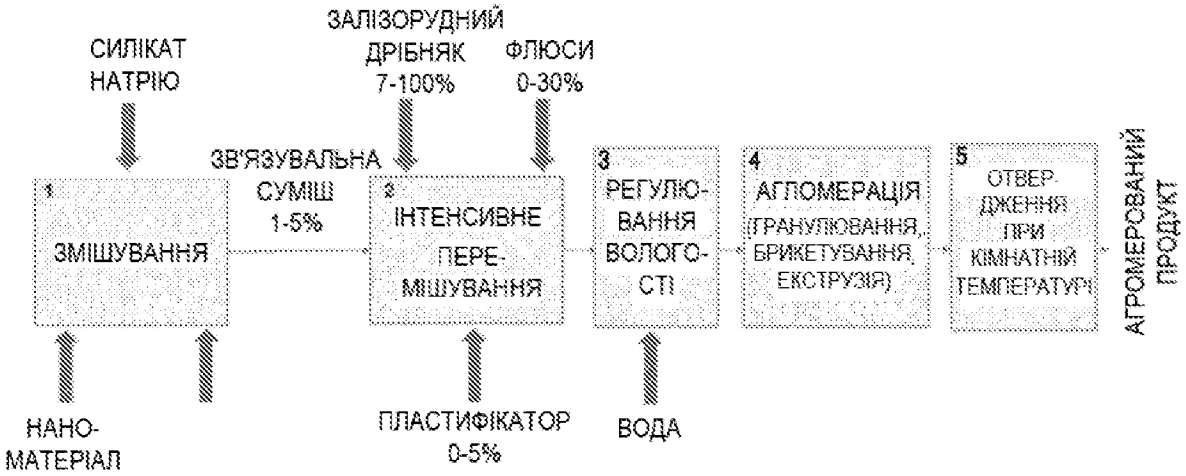
9. Агломерат залізорудного дрібняка, що отримується за способом за п. 1, який **відрізняється** тим, що має хімічні, фізичні і металургійні якості, придатні для заміни металевої шихти у відновлювальних печах; має по масі: від 30 до 68 % $Fe_{заг.}$, від 0,5 до 15 % SiO_2, від 0,1 до 5 % Al_2O_3, від 0,001 до 0,1 % P, від 0,1 до 2 % Mn, до 15 % CaO і від 0,1 до 8 % ВПП (втрати при прожарюванні); має відновлюваність за ISO 7215 >60 %; низькотемпературне відновлення-подрібнення (RDI) за ISO 4696-2 <25 %; спучування за ISO 4698 <25 %; показник міцності при скиданні (Shatter-JIS M8711, що визначається відсотком маси більше 10 мм), >90 %; показник механічної міцності (випробування на механічну міцність у обертовому барабані за ISO 3271, що визначається відсотком маси, яка утримується отвором 6,3 мм) , >85 %; показник стираності (ISO 3271, що визначається відсотком маси, що пройшла отвір 0,5 мм), <15 %; і показник розтріскування (ISO 8371, що визначається відсотком маси матеріалу більше 6,3 мм), <5 %.

10. Агломерат залізорудного дрібняка за п. 9, який **відрізняється** тим, що має характеристики стійкості до маніпулювання, транспортування, води і впливу погодних умов; має по масі: показник міцності при скиданні (Shatter-JIS M8711), що визначається відсотком маси більше 10 мм, >80 % після 1 часу занурення у воду, і міцності на сухе стиснення >150 дН/брикет.

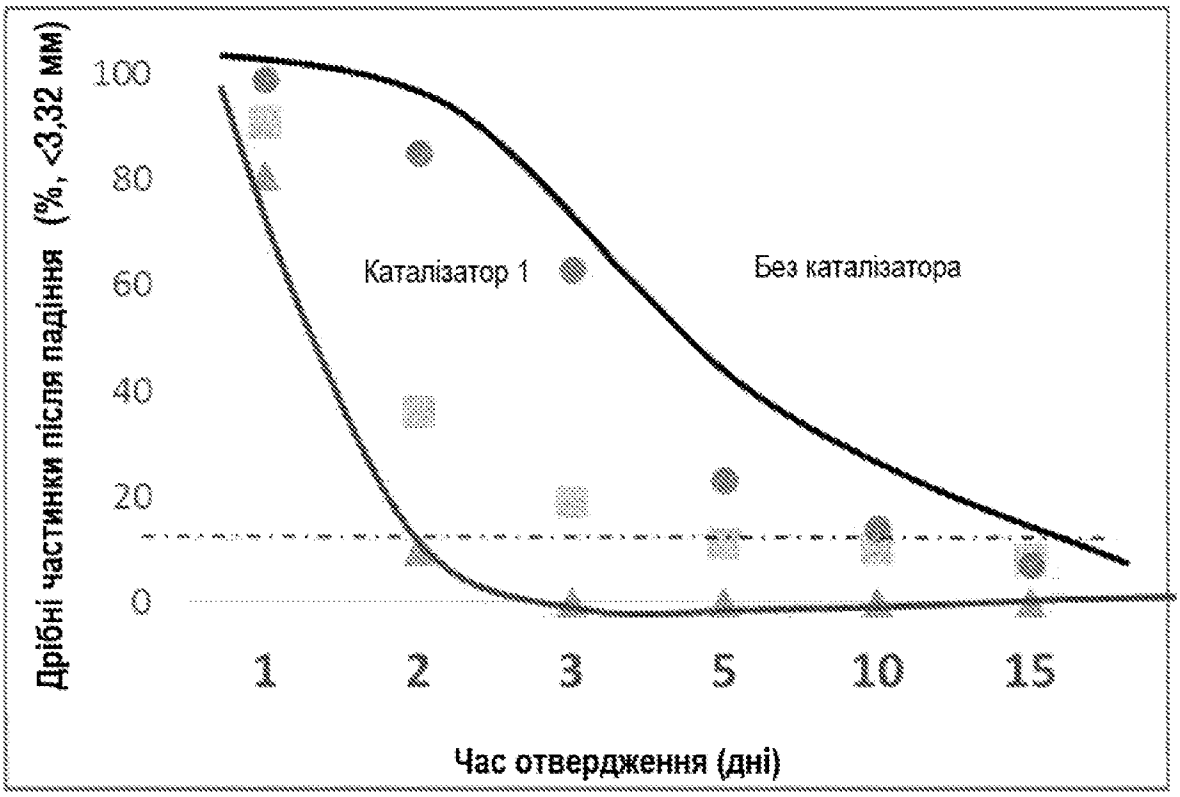
11. Агломерат залізорудного дрібняка за п. 9, який **відрізняється** тим, що має форму брикету типу "подушка" з розмірами 20-40×10-30×5-20 мм.

12. Агломерат залізорудного дрібняка за п. 9, який **відрізняється** тим, що має форму сферичного котуна діаметром 10-30 мм.

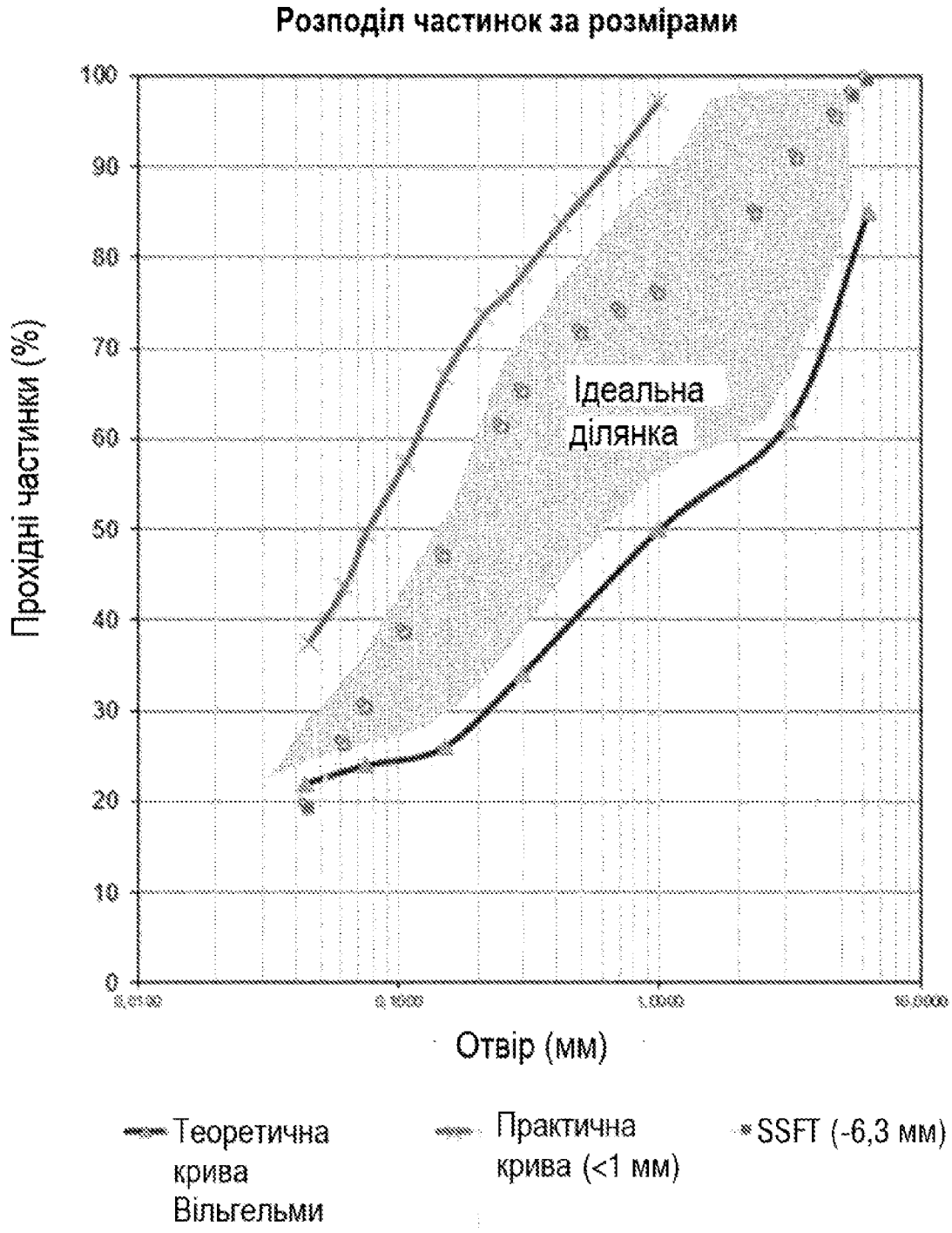
13. Агломерат залізорудного дрібняка за п. 9, який **відрізняється** тим, що має циліндричну форму діаметром 5-30 мм і висотою 5-30 мм після екструзії.



Фіг.1


Дрібні частинки після падіння (%, <3,32 мм)
100
80
60
40
20
0
Каталізатор 1
Без каталізатора
1
2
3
5
10
15
Час отвердження (дні)

Фіг.2



Фіг.3

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

ДО "Український національний офіс інтелектуальної власності та інновацій", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601