



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201329246 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：101132405

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 05 日

(51)Int. Cl. : C22B1/16 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/05 巴西

PI1104742-9

(71)申請人：淡水河谷公司 (巴西) VALE S. A. (BR)

巴西

(72)發明人：維拉 瑪莉亞 畢翠斯 哈曼達尼 VIEIRA, MARIA BEATRIZ HARMENDANI

(BR)；波特哈 馬可斯 艾德瓦多 安立奇 BOTELHO, MARCUS EDUARDO

EMRICH (BR)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：10 共 24 頁

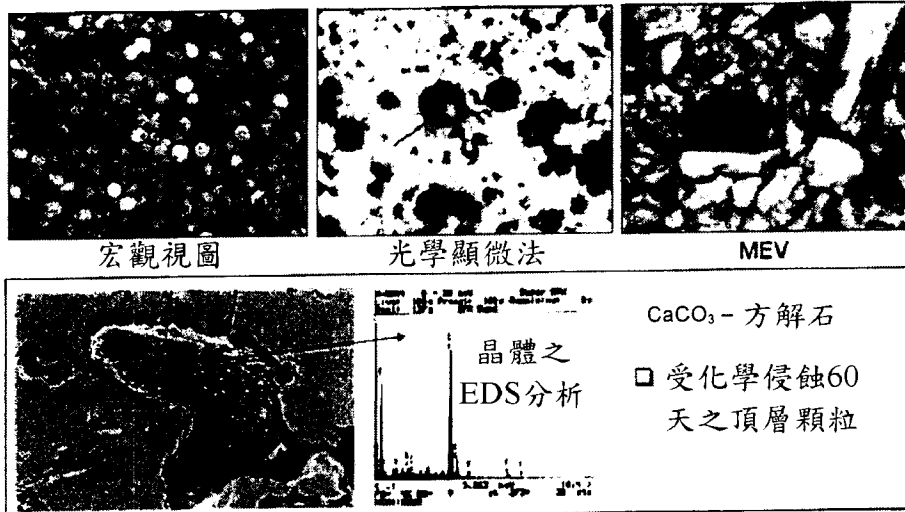
(54)名稱

鐵礦顆粒於貯存時抑制其老化（風化）之方法

AGING (WEATHERING) INHIBITION METHOD OF IRON ORE PELLETS DURING STOCKPILING

(57)摘要

本發明係關於一種最大限度減少鐵礦顆粒於其貯存期間因風化而退化之問題之有效方法，即，藉由提供一種改良當前技術之鐵礦顆粒之僅就渣相水合過程而言之抗性之合適方法。因此，於熱處理前將穩定劑引入用以產生鐵礦顆粒之混合物中，以最大限度地減小渣相水合作用。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201329246 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：101132405

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 05 日

(51)Int. Cl. : C22B1/16 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/05 巴西

PI1104742-9

(71)申請人：淡水河谷公司 (巴西) VALE S. A. (BR)

巴西

(72)發明人：維拉 瑪莉亞 畢翠斯 哈曼達尼 VIEIRA, MARIA BEATRIZ HARMENDANI

(BR)；波特哈 馬可斯 艾德瓦多 安立奇 BOTELHO, MARCUS EDUARDO

EMRICH (BR)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：10 共 24 頁

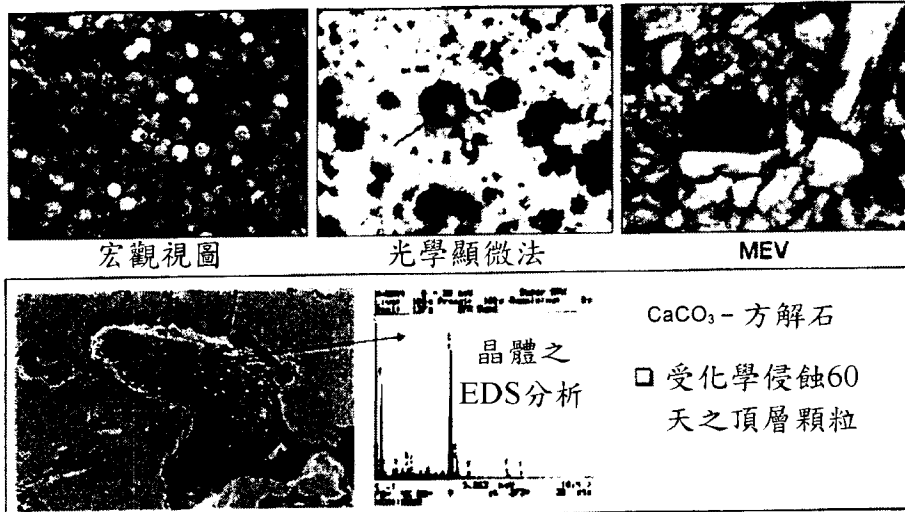
(54)名稱

鐵礦顆粒於貯存時抑制其老化（風化）之方法

AGING (WEATHERING) INHIBITION METHOD OF IRON ORE PELLETS DURING STOCKPILING

(57)摘要

本發明係關於一種最大限度減少鐵礦顆粒於其貯存期間因風化而退化之問題之有效方法，即，藉由提供一種改良當前技術之鐵礦顆粒之僅就渣相水合過程而言之抗性之合適方法。因此，於熱處理前將穩定劑引入用以產生鐵礦顆粒之混合物中，以最大限度地減小渣相水合作用。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明意欲使用添加劑來防止鐵礦顆粒於其貯存期間之強度損失。

【先前技術】

眾所周知，鐵礦顆粒係經由這樣一種方法製備的：將鐵礦石與若干添加劑混合，以製備適於圓盤製粒或旋轉圓筒之化學組合物。接著將所得顆粒放入窯中，於其中進行燒製，以變得耐加工，且可用於還原反應器。事實上，以液態鋼使用鐵礦顆粒具有無數益處，尤其因為其在加工期間以及在還原反應器內產生極少微細粉末，且產生更少與其他液態鋼組分相關之爐渣(尤其燒結物)。然而，就微細粉末產生而言，監控某種鐵礦顆粒之物理品質之歷史表明自其生產至使用之物理抗性(包括堆積時間、置於工廠之時間及運輸)日漸損失。鐵礦顆粒物理物理品質之退化產生不良後果：

- 客戶收貨時產生更多微細粉末；
- 在還原過程中顆粒性能損失；
- 合同違約風險；
- 限制製粒廠生產力，收益大幅受損。

同樣眾所周知的是，鐵礦顆粒物理品質退化之主要原因係風化，風化係由鐵礦顆粒與水分及其他環境因素相互作用而引起。因此，用以減少顆粒排放之雨水及水對老化循環頻率具有重要影響。然而，到目前為止，尚未發現可減

少在鐵礦顆粒貯存期間之水合過程及隨後渣相溶解之真正有效機制。

【發明內容】

因此，為最大限度減少上述問題，本發明於氧化氣氛中熱處理前，將老化抑制劑引入鐵礦顆粒製備混合物中，以減少渣相之水合作用。

更具體言之，本發明旨在最大限度減少由貯存期間風化所引起之顆粒退化問題，即，構想一種改良當前技術之顆粒於貯存時由渣相水合過程所引起之抗性損失之合適方法。

因此，本發明包括一種保護處於渣相老化過程之鐵礦顆粒之方法，包括添加熱處理的鐵礦聚結物渣相之水合反應抑制劑之階段。

在本發明方法之較佳實施例中，抑制劑係在冷聚結過程(製粒或微聚結)前添加至漿液，而老化抑制劑包括金屬氧化物。

金屬氧化物較佳係選自由氧化鋁、高嶺石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、矽石細粉、二氧化鈦、Mg及Zn組成之物質群，其亦可選自其他降低矽酸鹽之K、Na及Ca含量之金屬氧化物。

可引入金屬氧化物，並以遞增速率測試直至達到最大限度，此取決於產品所需化學穩定性。較佳地，該測試應進行到燃燒後聚結物中礦渣組合物同時滿足條件 $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) < 45\%$ 以及

$$\frac{(\text{SiO}_2/60) + (\text{Al}_2\text{O}_3/102)}{(\text{CaO}/56) + (\text{Na}_2\text{O}/62) + (\text{K}_2\text{O}/94)} > 0,6$$

之最小限度。

抑制物質應以 <45 μm 或較佳 80% <20 μm 之微粒物質施用，以確保穩定元素之較高反應性，且整合於礦渣中。

此外，抑制物質可以粉末或稀釋於漿液中添加。

最後，本發明方法可應用於抗性取決於渣相中矽酸鈣及鐵之類型之其他類型之鐵礦聚結物。

【實施方式】

下列詳細說明並不意欲以任何方式限制本發明範圍、適用性或結構。更明確言之，下列說明提供實施典型模式之佈局。藉由使用本文所提供之使用說明，熟習此項技術者將識別可以使用而不超出本發明範圍之合適替代方案。

由於貯存及運輸期間之風化而導致之鐵礦退化是眾多鐵礦生產公司所面臨的嚴重問題。因此，本發明旨在藉由提出與鐵礦顆粒老化相關而尚未實現之解決方案，從而提升當前技術水準，特別就渣相而言，其中來自環境濕度或雨水之水分由於導致鐵礦顆粒抗性嚴重損失而提出巨大挑戰。

初期調查致力於瞭解渣相老化機制。為此，對柵格上層(頂部及底部)所收集之工業顆粒進行研究。切割此等顆粒，並在室溫下，浸於去離子蒸餾水中60天。亦對以較短時間間隔蝕刻之顆粒進行觀察以評估現象發展。由此，檢測水分對顆粒表面之影響、水合作用隨時間之進展及水合

作用之水合反應殘餘物。

□ 關於水合反應殘餘物特徵之分析結果概述於下表 01 以及圖 1a 至 1b 中：

表 01

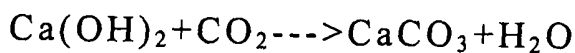
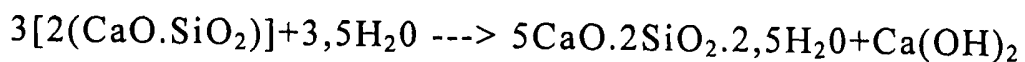
XPS (%) 分析藉由將顆粒浸於水及水蒸發所得的殘餘物。						EAIP (mg/l) 分析浸漬顆粒之水性溶液。沒有沈澱化合物。					
C	21,68	Ca	1,81	Mg	-	C	-	Ca	24,50	Mg	0,138
O	55,50	Cl	-	Fe	-	O	-	Cl	1,16	Fe	<0,013
Si	19,18	K	1,82	Al	-	Si	90,70	K	1,15	Al	<0,035

- 水性溶液：Si (90.70 mg/l)、Ca (24.50 mg/l)、Cl (1.16 mg/l)、K (1.15 mg/l) 及 Mg (0.138 mg/l)。Fe 以及 Al 以微量濃度存在。
- 藉由蒸發水性溶液所形成之化合物：SiO₂、CaCO₃、Na₂CO₃、Si_xCa_yO_z 及 Si_xCa_yO_z H_w。

** 由 X-射線所激發之光電子光譜 (XPS) 確定奈米物質中原子化合物
電感耦合電漿原子發射光譜 (ICP-AES) (EAIP)

結果顯示：

- 水合過程產物係以 Si 及 Ca 為主的化合物 (雪砂鈣石 (torbemorite))，不存在 Fe 離子，暗示其係由矽酸鈣水合而非鐵酸鈣所引起之假設。
- 基於以下反應，方解石晶體係由此反應中所產生之氫氧化鈣與 CO₂ 反應所形成：



□ 浸出部分矽酸鈣加大顆粒晶粒間孔隙率，因此加劇其物理弱化或損失機械強度過程。

□ 碳酸鈣晶體之生長及晶核形成在與水分接觸的前10天更明顯。

一旦探明與礦渣溶解相關之機制(即，當曝露至環境水分或雨水時，老化係由自包括所有類型之矽酸鈣之玻璃黏結相分解出或部分浸出所引起)，則探究影響此等機制之因素。

近幾十年來出版的關於玻璃工業之學術刊物表明，鈉鈣玻璃之水腐蝕機制依據圖2示意圖進行。在第一階段中-反應(a)-玻璃之鈉(Na^+)及鉀(K^+)離子與溶液中氫離子間進行交換，而在第二階段中-反應(b)-主要連接(Si-O-Si)受損，從而導致玻璃結構溶解。

圖3顯示與一種鐵礦顆粒類似之組合物之合成矽酸鹽浸出過程。圖3中存在：

-標記為A之峰，其表示S-峰(即， O-Si-O-Si-O 鍵增加表面粗糙度)，表明玻璃表面受到化學侵蝕，未形成保護層(網絡溶解)；

-標記為B之峰，相對於NS-峰(即，表示玻璃表面上之陽離子調節含量有所增加)，其可能與鹽(諸如 Na_2CO_3 及 CaCO_3)沉積有關，原因係嚴重腐蝕；

-標記為C之峰，涉及水合帶，即，表示自第一天起，玻璃結構中就存在水，且在第三天明顯增加。

注意，考慮到富 SiO_2 層(其為抗腐蝕保護機制)並未形

成，故該玻璃因存在水性溶液而傾向於不斷溶解。

根據圖4a以及4b，在鈉鈣玻璃之情況中，將鹼土氧化物或其他二價或三價氧化物併入玻璃顯著增加對水之化學抗性。

鐵礦顆粒之老化測試中可看到相同進展曲線。如圖5所示，在該測試中，合成渣相鐵礦顆粒組合物對水合過程或老化之影響同樣明顯。從結果可看出：

- C型礦渣顆粒自第一天起更耐溶解。
- B型顆粒玻璃之溶解顯示與C型類似之初始行爲，可能在隨後幾天形成保護層，接近C型顆粒之行爲。

如圖6所示，此等結果與工業實踐一致，且非常符合顆粒強度之相對損失，證實礦渣組合物對老化過程中退化現象之強烈影響。

因此，本發明之目的係在渣相中起作用，以最大限度地減少在鐵礦顆粒貯存期間發生之水合作用。換言之，本發明之主要目的係提供一種穩定顆粒渣相中組合物之有效方法，從而最大限度地減少風化過程中之水合反應並使其穩定，因而抑制顆粒老化及物理抗性損失。

因此，為最大限度地減少鐵礦顆粒渣相中之水合作用，開發出一種涉及於熱處理前向混合物添加穩定化合物之方法。更具體言之，係將老化抑制劑引入渣相組合物中。還更具體言之，老化抑制劑大體上係由根據圖4a及4b所推薦而選擇之金屬氧化物組成，尤其係Ba、B、Si、Zr、Al及Zn。更佳地，建議使用對鐵礦顆粒用於還原反應器所需品

質具有極小影響之物質，諸如Al及Si。理論上，由於該等添加劑係以調節元素加入矽酸鹽組合物中，故對其量並無限制。在文獻中，存在具有高達18% Al_2O_3 之玻璃。因此，為抑制渣相老化所摻入之最大量受制於顆粒所需化學品質。換言之，此等氧化物之量應盡可能小，以免導致顆粒化學組成發生明顯變化。結果將主要取決於此等物質之指示源中之金屬氧化物含量，以及渣相中此等氧化物之同化動力學，且亦主要取決於用作此等氧化物源之物質之粒度分佈，以確保其在礦渣中之反應性及整合性。理想地，此等源物質應100%低於10 μm ，以最大限度地減少待用物質之量。但並不妨礙尺寸大於10 μm ，取決於可影響反應性之其他特性，諸如孔隙率、顆粒尺寸及其他，以及鐵礦顆粒針對所添加元素之規範說明。

抑制老化之金屬氧化物之源物質可以任何形式加入鐵礦混合物，例如以水性溶液或乾物質(粉末)。應利用此等應用之習知設備進行加料。考慮到超微粒物質可在濃縮及過濾階段部分地自漿液中移除，建議在過濾與製粒階段之間進行加料(圖7)。應該注意的是，由於添加劑相對於礦石質量之量較小，故重要的是均質化階段應確保其完全分佈於混合物中，進而確保老化抑制效應之偏差盡可能小。

以中間試驗規模測試推薦方案，且該等結果在實驗規模得到證實。如下表02所示，在此等測試中，分兩組實驗評估四種物質之性能，三種(3)富含Si及Al氧化物，及1種(μm)富含矽。表02顯示以中間試驗規模所產生之抑制老化

之金屬氧化物源之化學組成：

	SHA1	SHA2	SHA3	SHA4	SI1
Fe₂O₃	2,14	1,27	1,32	-	1,36
SiO₂	45,6	45,3	46,1	43,93	92,3
Al₂O₃	36,3	36,9	37,4	36,63	0,55
CaO	0,057	0,057	0,057	0,020	1,12
MgO	0,017	0,017	0,020	0,040	0,26
P₂O₆	0,199	0,3	0,32	-	0,22
TiO₂	2,32	1,69	1,95	-	-
MnO	-	-	-	-	-
Na₂O	0,054	0,180	0,161	-	-
K₂O	0,041	0,041	0,041	-	-
PF	13,8	14,3	14,1	13,17	-

圖8中顯示此等物質之粒度分佈。圖9顯示藉由抑制水和過程所添加之物質而併入金屬氧化物。圖10顯示在添加及不添加抑制劑源物質下，燒結顆粒在貯存後之抗性變化。從此等結果可以得出結論，證實以0.3%至0.7%之劑量使用水合矽酸鋁(SHA)可有效抑制鐵礦顆粒老化過程，以0.10%至0.3%之數量級之常用劑量使用此等抑制劑之負面影響係提升燒結顆粒中SiO₂及Al₂O₃之量。

在以上詳細說明中，本發明係參考特定過程而描述。然而，明顯的是，可作諸多修改及變化而並不脫離以下技術方案所述之本發明範圍。

雖然已描述用於證實經口裝置之用途之不同類型器材、系統及方法，但熟練技術人員將明白，諸多其他方法及應用可在隨附技術方案範圍內。因此，證實裝置之口服用途

之設備、系統及方法不應侷限於隨附技術方案及其等效項。

【圖式簡單說明】

圖 1a 及 1b 描繪在本發明下，於水中接受水合作用之鐵礦顆粒之微觀結構分析結果：

圖 1a 描繪水合作用對顆粒表面之影響；

圖 1b 描繪水合作用隨時間之進展；

圖 2 描繪鈉玻璃在水中之腐蝕機制。

圖 3 描繪涉及一種鐵礦顆粒之合成礦渣網絡之浸出及溶解之化學侵蝕過程之步驟。

圖 4a 及 4b 描繪摻合及氧化物對鈉鈣玻璃在水中之腐蝕之影響。

圖 5 描繪某些類型之鐵礦顆粒之合成渣相之化學組成對溶解過程之影響。

圖 6 描繪某些類型之工業生產之鐵礦顆粒之抗壓強度之變化。

圖 7 描繪製粒過程流程圖。

圖 8 描繪抑制以中間試驗規模所生產之鐵礦顆粒老化之氧化物源物質之粒度分佈。

圖 9 描繪藉由抑制以中間試驗規模所生產之鐵礦顆粒之水和過程而添加之物質之金屬氧化物之併入。

圖 10 描繪添加及不添加抑制金屬氧化物所生產之燒結鐵礦顆粒在水合過程中抗壓強度之變化。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101132405

※申請日：101.9.05

※IPC 分類：~~B65B~~; C22B^{1/16} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鐵礦顆粒於貯存時抑制其老化(風化)之方法

AGING (WEATHERING) INHIBITION METHOD OF IRON ORE
PELLETS DURING STOCKPILING

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種最大限度減少鐵礦顆粒於其貯存期間因風化而退化之問題之有效方法，即，藉由提供一種改良當前技術之鐵礦顆粒之僅就渣相水合過程而言之抗性之合適方法。

因此，於熱處理前將穩定劑引入用以產生鐵礦顆粒之混合物中，以最大限度地減小渣相水合作用。

三、英文發明摘要：

The present invention refers to an effective method for minimizing the problems of iron ore pellet degradation by weathering during their stockpiling, i.e., by providing an appropriate method for improving the state of the art with regard to iron ore pellet resistance related just to the hydration process of the slag phase.

Thus, in order to minimize hydration in the slag phase, stabilizers are introduced into the mixture used to produce iron ore pellets prior to being heat-treated.

七、申請專利範圍：

1. 一種保護渣相老化過程期間之鐵礦顆粒之方法，其特徵在於其包括添加熱處理的鐵礦石聚結物渣相之水合反應抑制劑之階段。
2. 如請求項1之方法，其中該等抑制劑係在冷聚結過程(製粒或微聚結)前添加至漿液。
3. 如請求項1之方法，其中該等老化抑制劑包括金屬氧化物。
4. 如請求項3之方法，其中上述金屬氧化物係選自由鋁、高嶺石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{SH}_2\text{O}$)、矽石細粉、氧化鈦、Mg及Zn組成之物質群。
5. 如請求項3之方法，其中上述金屬氧化物較佳係選自降低矽酸鹽之K、Na及Ca含量之任何其他氧化物。
6. 如請求項3之方法，其中引入上述金屬氧化物，並以遞增速率測試直至達到最大限度，取決於產品所需化學穩定性。
7. 如請求項6之方法，其中引入上述金屬氧化物，並以遞增速率測試，較佳至燃燒後聚結物中礦渣組合物同時滿足條件 $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) < 45\%$ 以及

$$\frac{(\text{SiO}_2/60) + (\text{Al}_2\text{O}_3/102)}{(\text{CaO}/56) + (\text{Na}_2\text{O}/62) + (\text{K}_2\text{O}/94)} > 0,6$$

之效果。

8. 如請求項7之方法，其中在該方法結束時，該等顆粒具有鋼鐵市場可接受之化學品質。

9. 如請求項6之方法，其中該抑制物質應以 $<45\ \mu\text{m}$ 之微粒物質(或較佳 $80\%<20\ \mu\text{m}$)施用，以確保穩定元素之較高反應性，且整合於礦渣中。
10. 如請求項9之方法，其中該等抑制物質可以粉末或稀釋於漿液中添加。
11. 如請求項1之方法，其中該方法可應用於抗性取決於渣相中矽酸鈣及鐵之類型之其他類型之鐵礦聚結物。

八、圖式：

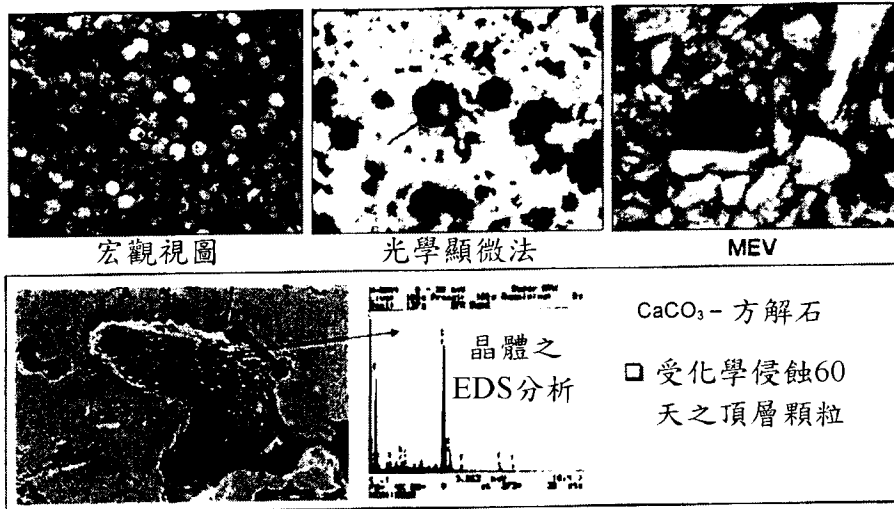


圖 1a

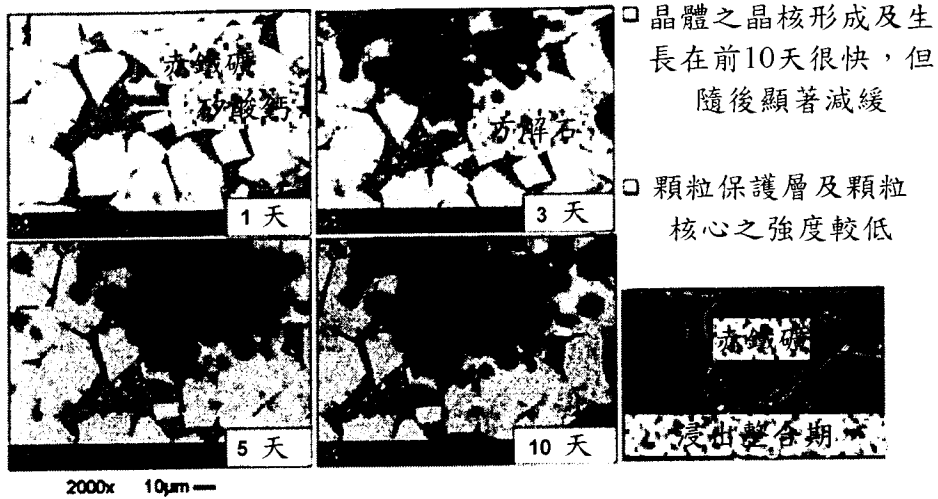


圖 1b

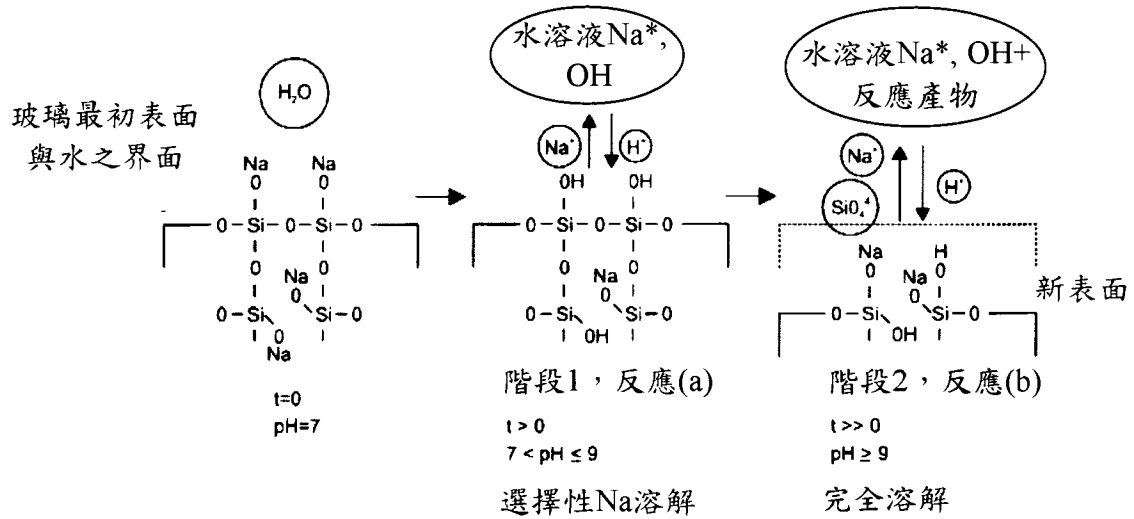


圖 2

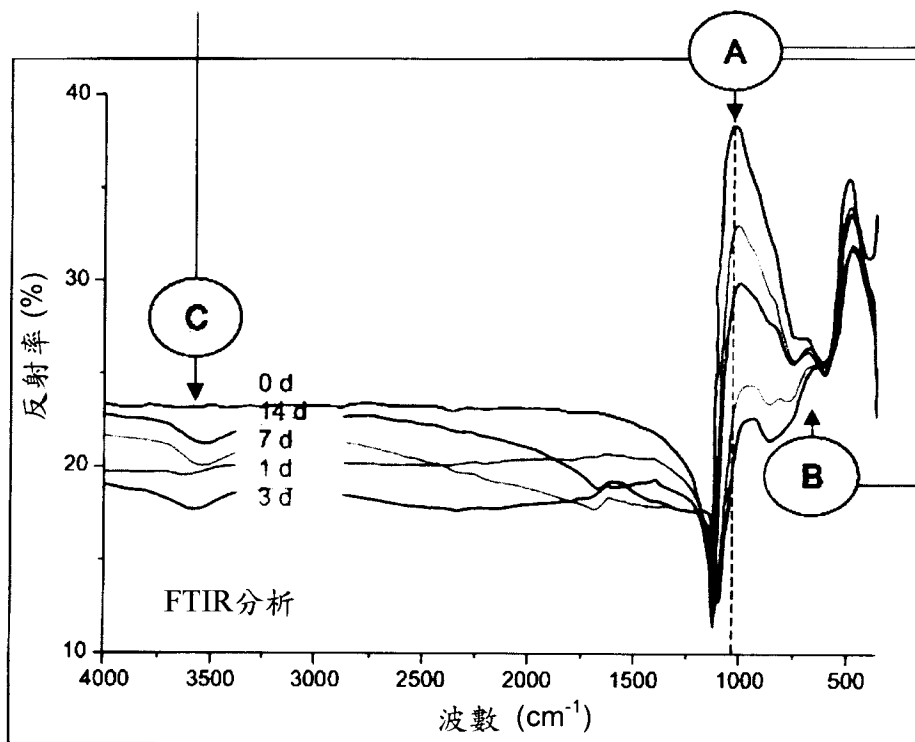


圖 3

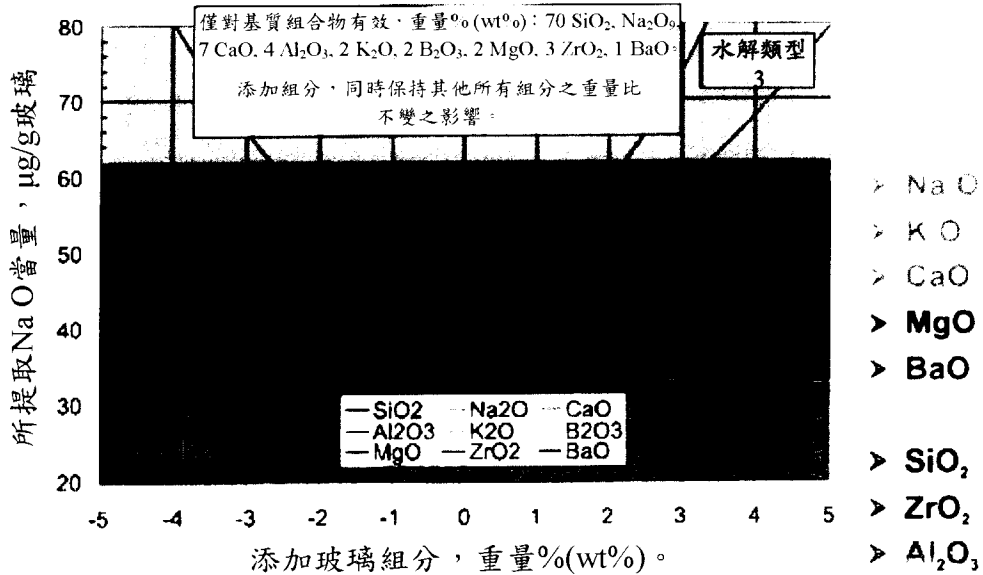
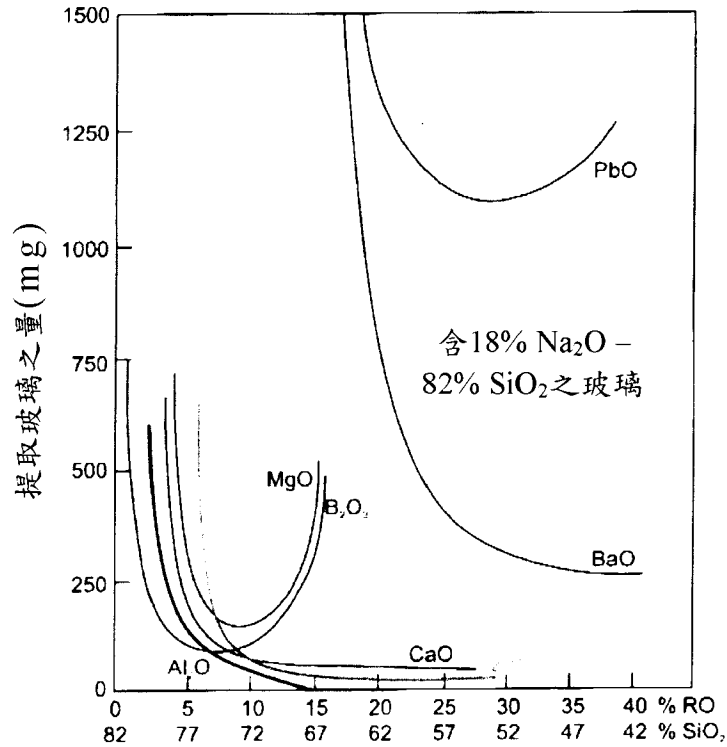


圖 4a 和 4b

氧化物(%)	顆粒A	顆粒B	顆粒C
SiO ₂	41,74	46,32	40,95
CaO	38,80	31,88	32,16
Fe ₂ O ₃	15,55	11,12	17,58
Al ₂ O ₃	3,24	3,78	4,78
MgO	0,56	3,19	1,37
K ₂ O	nd	0,25	0,24
MnO	nd	0,16	0,71
P ₂ O ₅	nd	2,61	1,73
Na ₂ O	0,12	0,70	0,47

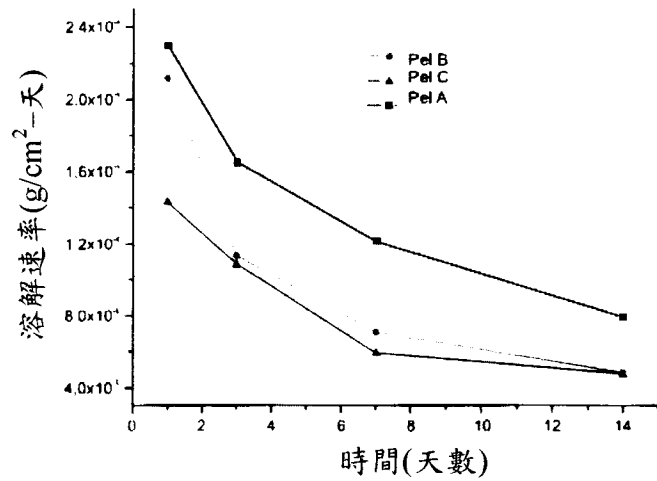


圖 5

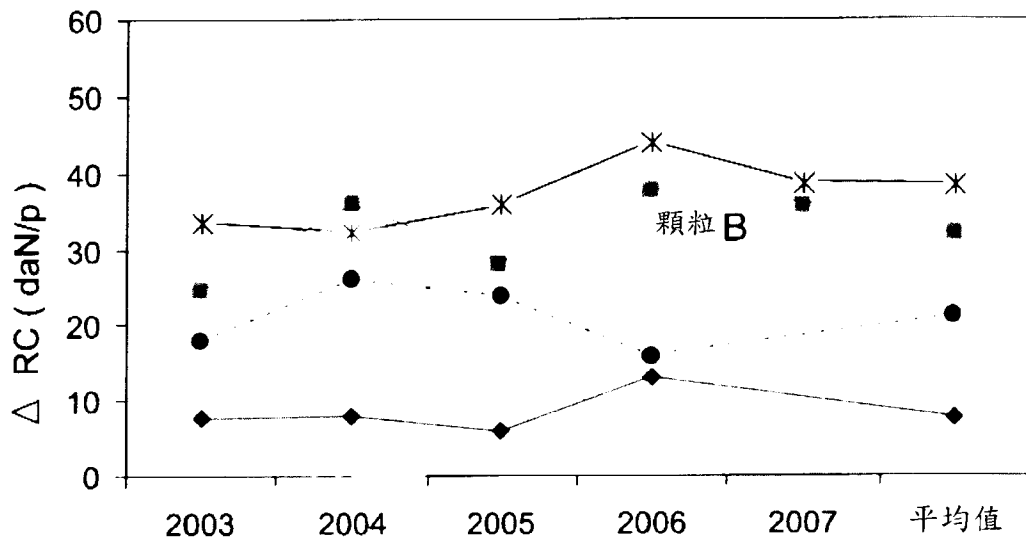
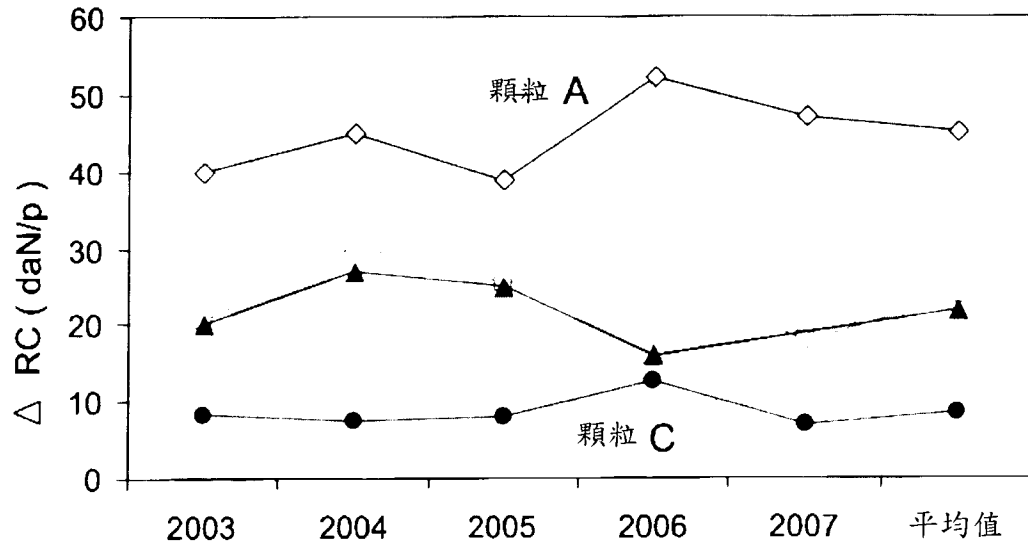


圖 6

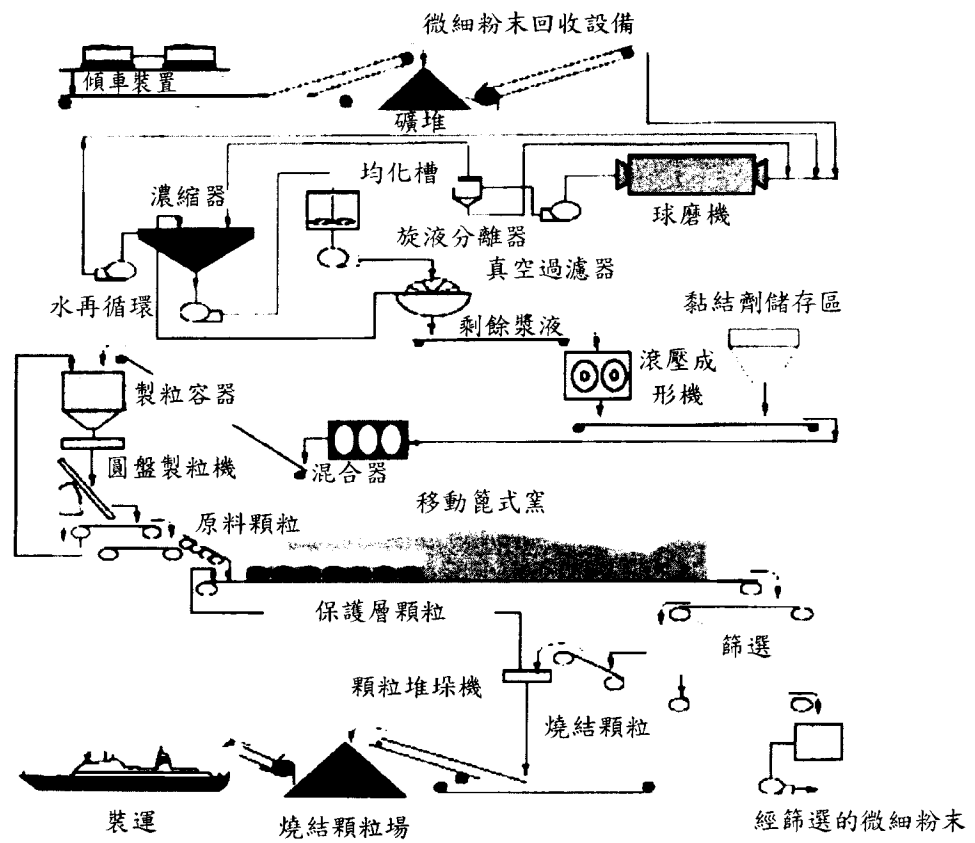
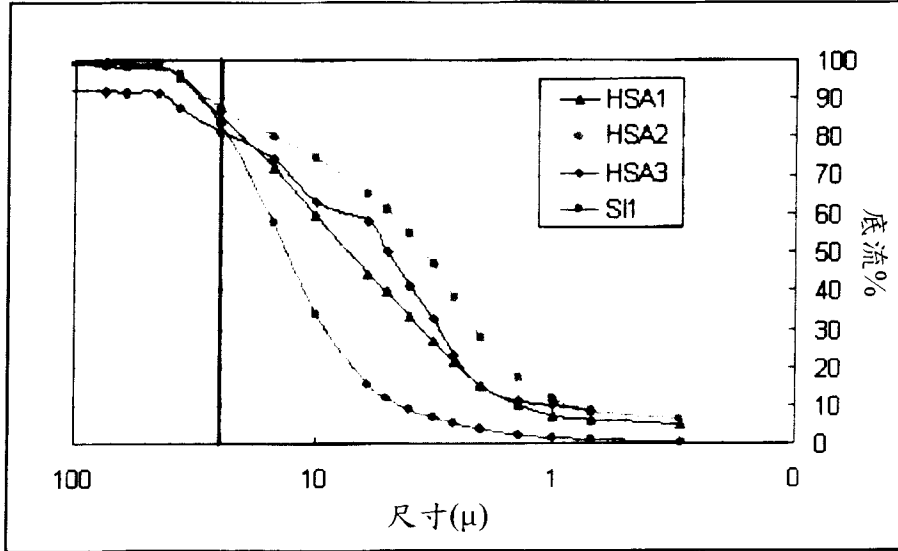


圖 7

第一組實驗



第二組實驗

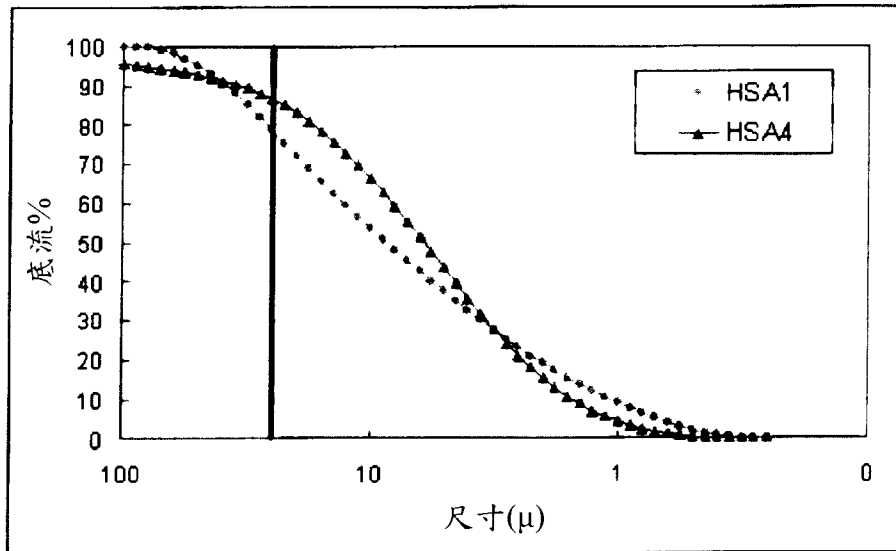
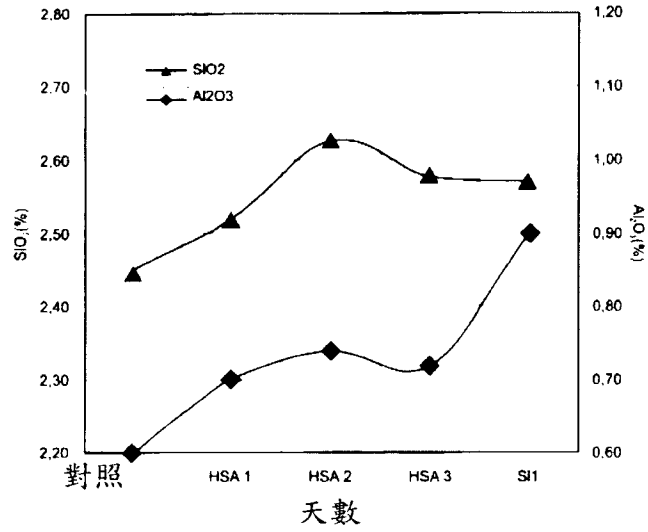


圖 8

第一組實驗



第二組實驗

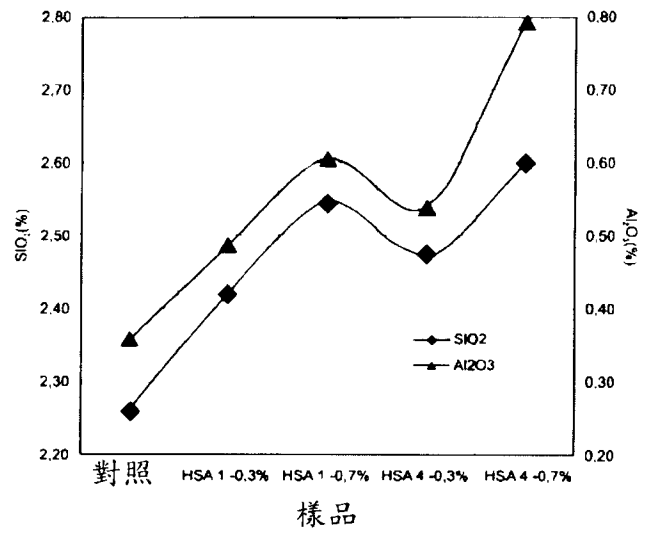
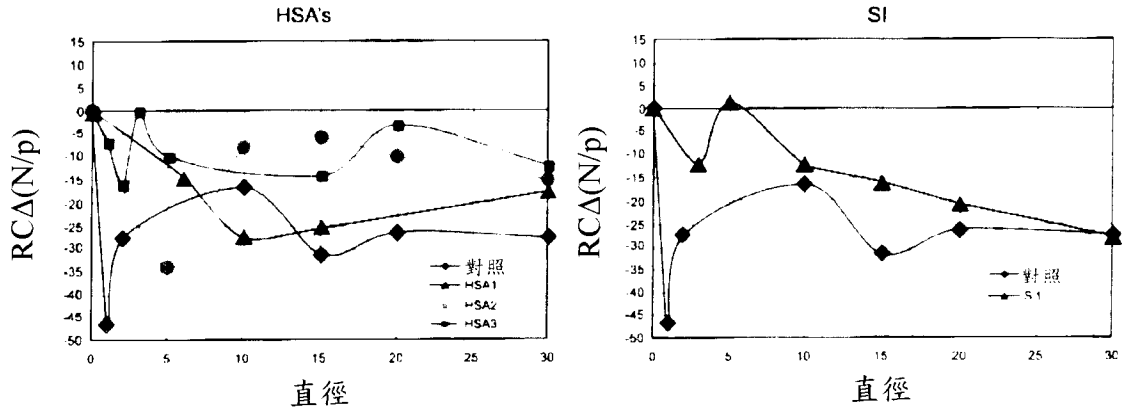


圖 9

第一組實驗



第二組實驗

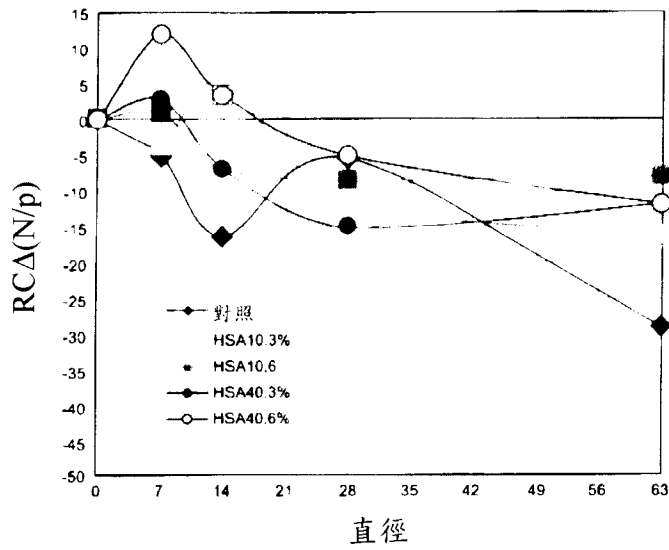


圖 10

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1a) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)