

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040105**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.04.20

(51) Int. Cl. **C22B 1/00 (2006.01)**
C22B 1/244 (2006.01)

(21) Номер заявки
201890549

(22) Дата подачи заявки
2016.09.01

(54) **ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОФОБНО-АССОЦИИРУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ОКОМКОВЫВАНИЯ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ РУД**

(31) **15183527.9**

(56) **US-A-4767449**
CA-C-1302095
JP-A-2004076131
US-A-5000783
US-A-5112391
EP-A2-0203855
US-A-5171361

(32) **2015.09.02**

(33) **EP**

(43) **2018.09.28**

(86) **PCT/EP2016/070671**

(87) **WO 2017/037207 2017.03.09**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:
Виллануева Бериндоагуэ Адриан
Маурисио, Михайловски Алексей,
Бродт Грегор, Фон Круг Сильвия,
Бехен Доминик Рене, Пакэ-Вирт
Райнер (DE), Хофф Шэн (US)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Изобретение относится к применению гидрофобно-ассоциирующих сополимеров в качестве связующих веществ для окомковывания металлосодержащих руд, таких как железосодержащие руды, а именно в качестве связующих веществ, входящих в состав композиции для окомковывания металлосодержащей руды. Такие сополимеры содержат мономерные единицы, производные от по меньшей мере одного анионного моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера, по меньшей мере одного незаряженного моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера и по меньшей мере ненасыщенного гидрофобно-ассоциирующего мономера.

B1

040105

040105
B1

Настоящее изобретение относится к применению гидрофобно-ассоциирующих сополимеров в качестве связующих веществ для окомковывания металлосодержащих руд, например железосодержащих руд, а именно в качестве связующих веществ, входящих в состав композиции для окомковывания металлосодержащей руды.

Предпосылки к созданию изобретения

Способ окомковывания представляет собой бескомпрессионное агломерирование материала с получением гранул. Этот способ может применяться для обработки множества различных материалов, включая различные химические вещества, металлосодержащие руды, например железные руды, корма для животных и другие подобные материалы.

Например, железорудные окатыши представляют собой сферы, как правило, размером 8-18 мм, которые используют в качестве сырья для доменных печей. Как правило, они содержат по меньшей мере 60-70% железной руды и различные дополнительные материалы, которые применяют для регулирования химического состава и металлургических свойств окатышей.

В ходе процесса прямого восстановления при использовании окатышей с высокой равномерной механической прочностью и высокой стойкостью к истиранию увеличивается производство губчатого железа при использовании одинакового количества топлива. Кроме того, из-за высокой стойкости к истиранию железорудные окатыши меньше повреждаются и разрушаются при транспортировке. Окатыши также обеспечивают возможность более легкой обработки.

Способ окомковывания включает смешивание сырья, формирование окатыша и термическую обработку, когда происходит спекание мягких сырых окатышей с получением твердой сферы. Сырье скатывают в шар, а затем подвергают обжигу в печи для спекания частиц в твердую сферу. Конфигурация окатышей из металлосодержащей руды (уплотненные сферы) позволяет воздуху проходить между окатышами, при этом сопротивление воздуху, который поступает вверх через слои материала в ходе спекания, уменьшается. Напротив, из-за конфигурации порошкообразной металлосодержащей руды (в отличие от окатышей из металлосодержащей руды) материал в доменной печи уплотнен, вследствие чего затрудняется движение воздуха в слоях материала, и в печь поступает недостаточное количество кислорода.

Дополнительные материалы, которые могут добавляться при окомковывании металлосодержащей руды, например железосодержащей руды, могут включать добавки для регулирования основности. Примеры дополнительных материалов включают известняк и/или доломит и твердотопливные присадки, такие как уголь/коксовая мелочь. Кроме того, может добавляться связующее вещество. Во многих случаях в качестве связующего вещества используют бентонит, абсорбирующий филлосиликат алюминия, так как при его использовании получают окатыши с необходимыми механическими свойствами, например с необходимой прочностью во влажном состоянии, прочностью в сухом состоянии и показателем прочности. Бентонит разбухает при контакте с водой, и образуется вязкая клейкая масса, которую используют в качестве активного связующего вещества. Тем не менее, бентонит не сгорает полностью в ходе процесса сжигания, таким образом, в продукте присутствует остаточное содержание бентонита или других его кремниевых производных, которые образуются в ходе спекания, что является нежелательным.

Известны также другие связующие вещества, пригодные для использования в ходе окомковывания металлосодержащих руд, такие как органическое связующее вещество Alcotac® FE13 (BASF SE), содержащее сополимер акриламида и акриловой кислоты, или связующие вещества на основе целлюлозы. Преимуществом органических связующих веществ является то, что они сгорают полностью в ходе процесса спекания, таким образом, полученные металлические окатыши не содержат органическое связующее вещество. Тем не менее, при использовании в отдельности органических связывающих веществ в соответствии с известным уровнем техники, как правило, полученные металлосодержащие окатыши не имеют сопоставимых необходимых механических характеристик по сравнению с окатышами, полученными с использованием бентонита. Таким образом, зачастую в качестве связывающего вещества используют композиции, содержащие бентонит вместе с другими связывающими веществами.

В документе WO 2013010629 (A1) описаны композиции связывающих веществ для гранулирования тонкоизмельченных минеральных частиц, содержащие: а) по меньшей мере один коллоидный агент, с помощью которого образуются окатыши в результате воздействия когезионной силы на минеральные частицы; и б) по меньшей мере один синтетический полимер, с помощью которого обеспечивается равномерная дисперсия минеральных частиц в окатыше.

В документе US 4684549 описан способ, в ходе которого осуществляют окомковывание железной руды путем добавления связывающего вещества, содержащего органический полимер или сополимер акриламида с акрилатом натрия.

В документе US 4728537 описаны связующие вещества на основе органических полимеров, такие как катионные полимеры из диаллил диметил хлорида аммония и кватернизированных диалкиламиноалкил(мет)акрилатов и кватернизированных диалкиламиноалкил(мет)акриламидов.

Документ US 4767449 относится к процессу агломерации, который включает двухкомпонентную систему связывающих веществ, где первым компонентом является связывающий полимер, а вторым - глина. Такой полимер или сополимеры являются производными из мономерных единиц акриламида, акрилата натрия, винилацетата и поли(этиленоксида). Полимером также может быть полисахарид, напри-

мер карбоксиметилцеллюлоза, гуаровая камедь и гидроксипропилцеллюлоза.

В документе US 5294250 описана самофлюсующаяся связывающая композиция, не содержащая глину, которая содержит в виде примеси носитель, выбранный из группы синтетических или природных минералов магния и/или кальция, таких как кальцит, оливин, магнезит и доломит, и один органический усиливающий агент, состоящий из природного полисахарида высокой вязкости, например гуаровой камеди.

В целом, по-прежнему существует необходимость снизить количество бентонита в окатышах из металлосодержащей руды при этом, по меньшей мере, с сохранением необходимых механических свойств металлосодержащего окатыша.

По-прежнему существует необходимость в дополнительных органических связывающих веществах для окомковывания металлосодержащих руд для окомковывания металлосодержащей руды с необходимыми механическими характеристиками.

Таким образом, целью настоящего изобретения является получение окатышей из металлосодержащей руды с необходимыми механическими характеристиками с использованием органических связывающих веществ.

Краткое изложение сущности изобретения

Цель изобретения достигается при использовании сополимера, который также именуется гидрофобно-ассоциирующим сополимером, для окомковывания металлосодержащей руды, а именно в качестве связующего вещества, входящего в состав композиции для окомковывания металлосодержащей руды.

Кроме того, цель изобретения достигается композицией для окомковывания металлосодержащей руды, которая содержит следующие компоненты:

i) гидрофобно-ассоциирующий сополимер, предпочтительно содержащий мономерные единицы, полученные из по меньшей мере одного анионного моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера А, по меньшей мере одного незаряженного моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера В и по меньшей мере одного ненасыщенного гидрофобно-ассоциирующего мономера С; и

ii) агент, способствующий окомковыванию, и/или водорастворимый полимер обработки,

при этом агент, способствующий окомковыванию, представляет собой водорастворимый материал, выбранный из группы, состоящей из карбоната натрия, бикарбоната натрия, силиката натрия, фосфата натрия, стеарата натрия, бензоата натрия, тартрата натрия, оксалата натрия, цитрата натрия, ацетата натрия, солей аммония, калия, кальция и магния, соответствующих указанным солям натрия, мочевины и оксида кальция и предпочтительно карбоната натрия; и при этом молекулярная масса водорастворимого полимера обработки составляет от около 1000 до около 20000, и водорастворимый полимер обработки представляет собой синтетический полимер, образованный путем полимеризации водорастворимого этиленненасыщенного анионного мономера или смеси водорастворимого этиленненасыщенного мономера, содержащей по меньшей мере 50 мас.% анионного мономера, и водорастворимый полимер обработки предпочтительно представляет собой гомополимер акриловой кислоты.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к применению сополимера, именуемого в настоящем документе также гидрофобно-ассоциирующим сополимером, для окомковывания металлосодержащей руды, а именно в качестве связующего вещества, входящего в состав композиции для окомковывания металлосодержащей руды. Гидрофобно-ассоциирующий сополимер содержит мономерные единицы, которые придают гидрофобно-ассоциирующие свойства, производные от

i) по меньшей мере одного анионного моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера А;

ii) по меньшей мере одного незаряженного моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера В;

и

iii) по меньшей мере одного ненасыщенного гидрофобно-ассоциирующего мономера С;

причем по меньшей мере один мономер С представляет собой мономер общей формулы (I)



в которой

k означает число от 10 до 150;

l означает число от 5 до 20;

m означает число от 0 до 30;

R¹ означает H;

R² означает -O-(CH₂)_n-, где n' означает натуральное число от 2 до 6;

R³ и R⁵, каждый независимо, означает водород или углеводородный радикал с 1-6 атомами углерода; при условии, что общая сумма атомов углерода во всех углеводородных радикалах R³ и R⁵ находится в диапазоне 10-50; и

R⁴ означает H.

В идеальном варианте сополимеры, применяемые согласно данному изобретению, могут смешиваться с водой в любом отношении. Тем не менее, согласно данному изобретению достаточно, если сополимеры являются водорастворимыми, по меньшей мере, до необходимой для применения концентра-

ции и до необходимого значения рН. В целом, способность сополимера растворяться в воде при комнатной температуре в рабочих условиях должна составлять по меньшей мере около 10 г/л или по меньшей мере 25 г/л.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения молекулярная масса сополимера составляет по меньшей мере 300000 Да, предпочтительно по меньшей мере 500000 Да, еще более предпочтительно по меньшей мере 1000000 Да. Специалистам известно, каким образом определяется молекулярная масса сополимера, которая, как правило, определяется как среднее значение, предпочтительно как среднemasовое значение молекулярной массы (M_w) или как среднечисловая молекулярная масса (M_n). Молекулярная масса сополимера может определяться, например, путем проникающей хроматографии, которая особенно эффективно может применяться для определения молекулярной массы сополимеров с молекулярной массой до около 1 МДа.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения количество сополимера, используемого в тщательно перемешанной смеси для окомковывания металлосодержащих руд, составляет, как правило, от около 0,005 до около 0,1 мас.%, предпочтительно от около 0,01 до около 0,1 мас.% из расчета на массу тщательно перемешанной смеси, содержащей руду, сополимер и влагу.

Количество влаги будет варьироваться в зависимости от свойств руды и условий процесса, однако оно, как правило, находится в диапазоне от около 7 до около 15% или от около 8 до около 12 мас.%, из расчета на массу тщательно перемешанной смеси. Некоторую часть влаги вводят вместе с полимером связующего вещества и/или дополнительным полимером обработки или путем намеренного добавления воды, однако зачастую все необходимое количество влаги присутствует в руде, а все добавки, такие как сополимер, добавляют в сухом виде.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения гидрофобно-ассоциирующий сополимер содержит мономерные единицы, полученные по меньшей мере из одного ненасыщенного гидрофобно-ассоциирующего мономера С.

Гидрофобно-ассоциирующие мономеры С содержат предпочтительно помимо этиленненасыщенной группы гидрофобную группу, которая после полимеризации отвечает за гидрофобную ассоциацию образовавшегося сополимера. Предпочтительно они также содержат гидрофильные молекулярные компоненты, которые придают мономеру определенную водорастворимость.

Согласно изобретению по меньшей мере один гидрофобно-ассоциирующий мономер С представляет собой мономер общей формулы (I)



в которой

k означает число от 10 до 150, предпочтительно от 20 до 30;

l означает число от 5 до 20;

m означает число от 0 до 30;

R^1 означает H;

R^2 означает независимо группу с одной связью или двухвалентную связывающую группу, выбранную из группы, состоящей из $-O-(CH_2)_{n'}$, где n' означает натуральное число от 2 до 6;

R^3 и R^5 , каждый независимо, означает водород или гидрокарбильный радикал с 1-6 атомами углерода или более предпочтительно гидрокарбильный радикал с 1-3 атомами углерода; при условии, что общая сумма атомов углерода во всех гидрокарбильных радикалах R^3 и R^5 находится в диапазоне 10-50, предпочтительно в диапазоне 20-40;

R^4 означает независимо H.

Группа $-(CH_2)_n$ в R^2 может быть разветвленной или неразветвленной. В предпочтительном варианте осуществления изобретения группа $-(CH_2)_n$ является неразветвленной.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения n' означает 2, 3 или 4.

В более предпочтительном варианте осуществления изобретения n' означает 4.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения каждый R^2 независимо выбран из $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$.

Мономеры С формулы (I) дополнительно имеют полиалкиленоксирадикал, состоящий из $-(CH_2-CH_2-O)_k$, $-(CH(R^5)-CH(R^3)-O)_l$ и, при необходимости, $-(CH_2-CH_2-O)_m$ единиц, при этом единицы расположены в блочной структуре в последовательности, показанной в формуле (I). Переход между блоками может быть резким или плавным.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения количество единиц этиленокси k означает число от 12 до 100, более предпочтительно от 15 до 80, еще более предпочтительно от 20 до 30, еще более предпочтительно от 22 до 26, еще более предпочтительно от 23 до 26. Специалисту в области химии полиалкиленоксидов очевидно, что указанные значения являются средними значениями распределений.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения R^3 независимо представляет собой гидрокарбильный радикал с 2-4 атомами углерода, еще более предпочтительно с 2-3 атомами углерода. Гидрокарбильный радикал может представлять собой алифатический и/или ароматический, неразветвленный

или разветвленный углеродный радикал.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения R^3 выбран из этила, н-пропила, н-бутила, н-пентила, н-гексила и фенила. В более предпочтительном варианте осуществления изобретения R^3 выбран из н-пропила, н-бутила, н-пентила.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения R^3 выбран из этила или н-пропила. Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления изобретения блок $(-CH_2-CH(R^3)-O)_l$ в формуле (I) представляет собой блок полибутиленокси или блок полипентилениокси.

Специалисту в области химии полиалкиленоксидов очевидно, что ориентация гидрокарбильных радикалов R^3 может зависеть от условий алкоксилирования, например, от катализатора, выбранного для алкоксилирования в реакции полимеризации сополимера по настоящему изобретению. Таким образом, группы алкиленокси могут быть включены в мономер С в ориентации $(-CH_2-CH(R^3)-O)-$ или в обратной ориентации $(-CH(R^3)-CH_2-O)-$. Таким образом, представление формулы (I) не означает ограничения и какой-либо определенной ориентации группы R^3 .

Количество единиц алкиленокси l означает число от 5 до 20, предпочтительно от 8,5 до 17,25, при условии, что общая сумма атомов углерода во всех гидрокарбильных радикалах R^3 или $R^{3'}$ находится в диапазоне 20-40, предпочтительно в диапазоне 25,5-34,5.

Предпочтительный вариант осуществления изобретения относится к описанному выше сополимеру, содержащему мономер С, где R^3 означает этил, а l означает число от 12,75 до 17,25, предпочтительно от 13 до 17, более предпочтительно от 14 до 16. Еще один предпочтительный вариант осуществления изобретения относится к описанному выше сополимеру, содержащему мономер С, где R^3 означает н-пропил, а l означает число от 8,5 до 11,5, предпочтительно от 9 до 11, например, от 10 до 11. Специалисту в области химии полиалкиленоксидов очевидно, что указанные значения являются средними значениями распределений.

Дополнительный блок $(-CH_2-CH_2-O)_m$ представляет собой блок полиэтиленокси. Количество единиц алкиленокси m означает число предпочтительно от 0 до 15, более предпочтительно от 0 до 10, более предпочтительно от около 0,1 до около 10, более предпочтительно от 0,1 до около 5, еще более предпочтительно от около 0,5 до около 5, наиболее предпочтительно от около 0,5 до около 2,5. Специалисту в области химии полиалкиленоксидов очевидно, что указанные значения являются средними значениями распределений.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения R^5 представляет собой водород.

В мономерах С формулы (I) концевая моноэтиленовая группа присоединяется к группе полиалкиленокси с помощью блочной структуры, в частности, вначале к гидрофильному блоку с единицами полиэтиленокси, а тот, в свою очередь, присоединяется к второму гидрофобному блоку, образованному из единиц алкиленокси, предпочтительно, по меньшей мере, из единиц бутиленокси или единиц высших оксидов алкиленов, более предпочтительно из единиц бутиленокси или пентилениокси. Второй блок может иметь концевую $-OR^4$ группу, в частности ОН группу. Нет необходимости в этерификации концевой группы с использованием гидрокарбильного радикала для гидрофобной ассоциации; вместо этого второй блок $(-CH_2-CH(R^3)-O)_l$ сам по себе, имеющий R^3 или $R^{3'}$ радикалы, может отвечать за гидрофобную ассоциацию сополимеров, полученных с использованием мономеров С. Этерификация является всего лишь одним вариантом, который может быть выбран специалистом в соответствии с необходимыми свойствами сополимера.

Специалисту в области химии блок-сополимеров полиалкиленокси очевидно, что переход между двумя блоками, в соответствии со способом получения, может быть резким или плавным. В случае плавного перехода существует зона перехода между блоками, включающая мономеры обоих блоков. Если граница блока фиксирована в середине переходной зоны, первый блок $(-CH_2-CH_2-O)_k$ может соответственно по-прежнему иметь малые количества единиц $(-CH_2-CH(R^3)-O)-$, а второй блок $(-CH(R^3)-CH(R^3)-O)_l$ - малые количества единиц $(-CH_2-CH_2-O)-$, в этом случае эти единицы, тем не менее, не распределяются случайным образом в блоке, однако расположены в указанной переходной зоне. Более конкретно, дополнительный третий блок $(-CH_2-CH_2-O)_m$ может иметь малые количества единиц $(-CH_2-CH(R^3)-O)-$.

Таким образом, мономер С формулы (I) содержит единицы $(-CH_2-CH_2-O)_k$, $(-CH(R^5)-CH(R^3)-O)_l$ и, при необходимости, $(-CH_2-CH_2-O)_m$, которые расположены в блочной структуре в последовательности, показанной в формуле (I). В контексте настоящего изобретения термин "блочная структура" означает, что блоки образованы из соответствующих единиц по меньшей мере на 85 моль.%, предпочтительно по меньшей мере на 90 моль.%, более предпочтительно по меньшей мере на 95 моль.% из расчета на общее количество соответствующего блока. Это означает, что блоки, а также соответствующие единицы, могут иметь малые количества других единиц (в частности, других единиц полиалкиленокси). Более конкретно, дополнительный блок полиэтиленокси $(-CH_2-CH_2-O)_m$ содержит по меньшей мере 85 моль.%, предпочтительно по меньшей мере 90 моль.% из расчета на общее количество блока единицы $(-CH_2-CH_2-O)$. Более конкретно, блок полиэтиленокси $(-CH_2-CH_2-O)_m$ состоит из 85-95 моль.% единицы $(-CH_2-CH_2-O)$ и 5-15 моль.% единицы $(-CH(R^5)-CH(R^3)-O)$.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения k, l и m выбраны следующим образом:

k означает число от 23 до 26;

l означает число от 8,5 до 17,25; и

m означает число от 0 до 15.

В особенно предпочтительном варианте осуществления формулы (I)

k означает число от 23 до 26;

l означает число от 12,75 до 17,25;

m означает число от 0 до 15, предпочтительно 0 или предпочтительно от 0,5 до 10;

R¹ означает H;

R² означает двухвалентную связывающую группу -O-(CH₂)_{n'}-, где n' означает 4;

R³ означает независимо гидрокарбильный радикал с 2 атомами углерода;

R⁴ означает H; и

R⁵ означает H.

В еще одном особенно предпочтительном варианте осуществления в формуле (I)

k означает число от 23 до 26;

l означает число от 8,5 до 11,5;

m означает число от 0 до 15;

R¹ означает H;

R² означает двухвалентную связывающую группу -O-(CH₂)_{n'}-, где n' означает 4;

R³ означает гидрокарбильный радикал с 3 атомами углерода;

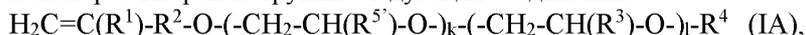
R⁴ означает H;

R⁵ означает H.

В еще одном варианте осуществления изобретения мономер С формулы (I) в сополимере представляет собой смесь мономера С формулы (I), где m означает 0, и мономера С формулы (I), где m означает 1-15, предпочтительно 1-10. В предпочтительном варианте осуществления изобретения массовое отношение мономера С формулы (I), где m=0, и мономера С формулы (I), где m=1-15, предпочтительно m=1-10, находится в диапазоне 19:1-1:19, предпочтительно в диапазоне 9:1-1:9. При использовании такой смеси мономера С формулы (I), где m означает 0, и мономера С формулы (I), где m означает 1-15, более предпочтительно получают среднее значение (выведенное для всех мономеров С в сополимере) для m от около 0,1 до около 10, предпочтительно от около 0,1 до около 5, более предпочтительно от около 0,5 до около 5, еще более предпочтительно от около 0,5 до около 2,5.

Способы получения мономеров С формулы (I) описаны, например, в документе WO 2014/095608, который включен в настоящий документ посредством ссылки.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения моноэтиленненасыщенный водорастворимый мономер С выбран из группы следующих соединений:



в которой R¹, R², R³, R⁴, k и l формулы (IA) могут быть выбраны в соответствии с определением выше для формулы (I).

В блоке $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^5)-\text{O}-)_k$ формулы (IA) каждый R⁵ означает независимо H, метил или этил, предпочтительно H или метил. В предпочтительном варианте осуществления изобретения по меньшей мере 50 моль.% радикалов R⁵ представляют собой H. Предпочтительно по меньшей мере 75 моль.% радикалов R⁵ представляют собой H, более предпочтительно по меньшей мере 90 моль.% и наиболее предпочтительно они представляют собой исключительно H. Таким образом, указанный блок представляет собой блок полиоксиэтилена, который, при необходимости, также может иметь некоторую долю единиц пропиленоксида и/или бутиленоксида, предпочтительно указанный блок представляет собой чистый блок полиоксиэтилена.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения по меньшей мере 50 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мас.% гидрофобно-ассоциирующих мономеров являются мономерами С общей формулы (I) и (IA), особенно предпочтительно в сополимере по изобретению в качестве гидрофобно-ассоциирующих мономеров используют лишь мономеры С общей формулы (I). Особенно предпочтительно в качестве гидрофобно-ассоциирующих мономеров для получения сополимеров, применяемых в соответствии с настоящим изобретением, используют лишь мономеры С общей формулы (I).

В предпочтительном варианте осуществления изобретения количество моноэтиленненасыщенных гидрофобно-ассоциирующих мономеров С составляет от около 0,1 до около 15 мас.% из расчета на общее количество всех мономеров в сополимере, предпочтительно от около 0,1 до около 10 мас.%, более предпочтительно от около 0,2 до около 5 мас.%, еще более предпочтительно от около 0,5 до около 2 мас.%.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения сополимер, используемый в соответствии с настоящим изобретением, содержит от около 0,1 до около 15 мас.% и предпочтительно от около 0,5 до около 4 мас.% по меньшей мере одного мономера С, где мас.% рассчитывают из расчета на общее количество всех мономеров в сополимере.

Согласно изобретению гидрофобно-ассоциирующий сополимер содержит мономерные единицы,

полученные из

- i) по меньшей мере одного анионного моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера А;
- ii) по меньшей мере одного незаряженного моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера В;

и

- iii) по меньшей мере одного ненасыщенного гидрофобно-ассоциирующего мономера С.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения по меньшей мере один мономер А содержит по меньшей мере одну группу, выбранную из группы, состоящей из $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, их солей и смесей любых из указанных соединений.

Примеры мономера А, содержащего группы $-\text{COOH}$, включают, помимо прочего, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, итаконовую кислоту, малеиновую кислоту или фумаровую кислоту. В одном из случаев осуществления примеры мономера А, содержащего группы $-\text{COOH}$, включают кротоновую кислоту, итаконовую кислоту, малеиновую кислоту или фумаровую кислоту.

Примеры мономеров А, содержащих группы сульфоновой кислоты, включают винилсульфоновую кислоту, аллилсульфоновую кислоту, 2-акриламино-2-метилпропансульфоновую кислоту, 2-метакриламино-2-метилпропансульфоновую кислоту, 2-акриламидобутансульфоновую кислоту, 3-акриламидо-3-метилбутансульфоновую кислоту или 2-акриламидо-2,4,4-триметилпентансульфоновую кислоту. Предпочтительными являются винилсульфоновая кислота, аллилсульфоновая кислота или 2-акриламино-2-метилпропансульфоновая кислота.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения по меньшей мере один мономер А представляет собой 2-акриламино-2-метилпропансульфоновую кислоту (AMPS или ATBS).

Примеры мономеров А, содержащих группы фосфоновой кислоты, включают винилфосфоновую кислоту, аллилфосфоновую кислоту, N-акриламидоалкилфосфоновые кислоты, N-метакриламидоалкилфосфоновые кислоты, акрилоилоксиалкилфосфоновые кислоты, метакрилоилоксиалкилфосфоновые кислоты, предпочтительной является винилфосфоновая кислота.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения моноэтиленненасыщенный гидрофильный мономер В выбран из группы, состоящей из акриламида, метакриламида, N-метил акриламида, N-метил метакриламида, N,N'-диметил акриламида, N,N'-диметил метакриламида, N-метиллол акриламида, N-метиллол метакриламида, незаряженных виниламидов, таких как винилформамид или N-винилпирролидон и их смесей. Предпочтительным является акриламид или метакриламид, в частности акриламид. В предпочтительном варианте осуществления изобретения, когда используют смеси различных мономеров В, по меньшей мере 50 моль.% мономеров В должно быть акриламидом или метакриламидом, предпочтительно акриламидом.

Очевидно, что мономеры могут представлять собой соли анионных кислотных мономеров. Подходящие противоионы содержат, в частности, ионы щелочных металлов, такие как Li^+ , Na^+ или K^+ , и ионы аммония, такие как NH_4^+ , или ионы аммония с органическими радикалами.

В сополимере, содержащем мономерные единицы, полученные из мономеров А и В, предпочтительно мономеры А и В являются смешиваемыми с водой в любом отношении, однако для осуществления изобретения достаточно, если сополимер по изобретению обладает растворимостью в воде, указанной в начале документа. В предпочтительном варианте осуществления изобретения растворимость мономеров А и В в воде при комнатной температуре должна составлять по меньшей мере 50 г/л, предпочтительно по меньшей мере 150 г/л, более предпочтительно по меньшей мере 250 г/л.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения мономер А представляет собой AMPS, и/или мономер В представляет собой акриламид.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения сополимер содержит около 2 мас.% по меньшей мере одного мономера С, около 48 мас.% по меньшей мере одного мономера А и около 50 мас.% по меньшей мере одного мономера В, при этом мономер А предпочтительно представляет собой AMPS, и/или мономер В предпочтительно представляет собой акриламид. Процентное отношение по массе в каждом случае рассчитывается из расчета на общую массу мономеров в сополимере.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения сополимер, используемый в соответствии с настоящим изобретением, получен путем полимеризации смеси мономеров в присутствии по меньшей мере одного агента для разветвления. Агент для разветвления может обеспечивать ковалентное или ионное сшивание через боковые группы (например, с использованием глицидилового эфира или многовалентной соли металла), однако предпочтительно агент для разветвления представляет собой диэтиленненасыщенный мономерный агент для разветвления. Количество агента для разветвления предпочтительно находится в диапазоне около 2-200 ч./млн, более предпочтительно около 10-100 ч./млн. Значения рассчитывают из расчета на общую массу сополимера.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения по меньшей мере один агент для разветвления выбран из метилен-бис-акриламида (МВА) и тетра-аллилхлорида аммония (ТААС) или их комбинаций.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения сополимер не содержит мономеры, полученные из канифоли или ее производных. Канифоль представляет собой твердую форму смолы, полученной из сосны и из некоторых других растений, преимущественно из хвойных растений,

которая изготавливается путем нагревания свежей жидкой смолы для испарения летучих жидких терпеновых компонентов. Основным ее компонентом является абиетиновая кислота. Обычными производными канифоли являются, например, сложные эфиры соединений природной смолы. Примерами канифоли и ее производных являются CAS № 8050-08-7, CAS № 65997-06-0, CAS № 68425-08-1, CAS № 61790-50-9, CAS № 61790-51-0 и CAS № 68783-82-4.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения сополимер в соответствии с настоящим изобретением не содержит полиамид-полиаминную цепь в качестве боковой цепи.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения сополимер в соответствии с настоящим изобретением не содержит остаток COOH или COO^- в качестве боковой цепи. Таким образом, в этом варианте осуществления изобретения сополимер в соответствии с настоящим изобретением не получен из мономеров акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения сополимер применяют для окомковывания металлосодержащей руды, при этом металлосодержащая руда выбрана из группы железосодержащих, медьсодержащих, молибденсодержащих, никельсодержащих, хромсодержащих руд и их смесей, предпочтительно металлосодержащая руда является железосодержащей рудой. В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения железосодержащая руда содержит магнетит, гематит или гётит или их комбинации.

Настоящее изобретение также относится к композициям, содержащим гидрофобно-ассоциирующий сополимер в соответствии с описанием выше и агент, способствующий окомковыванию, и/или водорастворимый полимер обработки.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения композиция по изобретению дополнительно содержит по меньшей мере одну металлосодержащую руду в соответствии с описанием выше. Таким образом, композиция в соответствии с настоящим изобретением может представлять собой композицию для окомковывания металлосодержащей руды.

Агент, способствующий окомковыванию, представляет собой водорастворимый материал, выбранный из группы, состоящей из карбоната натрия, бикарбоната натрия, силиката натрия, фосфата натрия, стеарата натрия, бензоата натрия, тартрата натрия, оксалата натрия, цитрата натрия, ацетата натрия, солей аммония, калия, кальция и магния, соответствующих указанным солям натрия, мочевины и оксида кальция.

В более предпочтительном варианте осуществления изобретения агент, способствующий окомковыванию, содержит карбонат натрия.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения массовое отношение сополимера к агенту, способствующему окомковыванию, как правило, находится в диапазоне от около 5:1 до около 1:5, более предпочтительно от около 2:1 до около 1:2 по массе.

Отношение сополимера к полимеру обработки, как правило, находится в диапазоне от около 10:1 до около 1:2, предпочтительно от около 5:1 до около 1:1 по массе.

Молекулярная масса (M_w) водорастворимого полимера обработки составляет от около 1000 до около 20000. Кроме того, полимер обработки представляет собой синтетический полимер, образованный путем полимеризации водорастворимого этиленненасыщенного анионного мономера или смеси водорастворимого этиленненасыщенного мономера, содержащей по меньшей мере 50 мас.% анионного мономера.

Полимер обработки, как правило, образован из от около 50 до около 100 мас.%, предпочтительно от около 75 до около 100 мас.%, еще более предпочтительно от около 80 до около 100 мас.% анионного мономера, остаток представляет собой неионный мономер, который образует водорастворимую смесь с анионным мономером. Неионный мономер может представлять собой водорастворимый мономер, такой как акриламид, или он может представлять собой потенциально нерастворимый водой мономер, такой как алкилакрилат или метакрилат, например метил- или бутилакрилат, при условии, что такой нерастворимый мономер может быть растворимым в водном растворе анионного мономера в ходе полимеризации, и что смесь представляет собой водорастворимый полимер.

Анионный мономер, как правило, является этиленненасыщенным карбоксильным мономером, обычно в форме соли щелочного металла (в частности, натрия) или другой водорастворимой соли, однако, при необходимости, некоторое количество или все количество может представлять собой этиленненасыщенный сульфоновый мономер, такой как AMPS или аллилсульфонат или винилсульфонат. Предпочтительными карбоксильными мономерами являются акриловая или метакриловая кислота, наиболее предпочтительно анионный мономер представляет собой акрилат натрия. Предпочтительными полимерами обработки являются гомополимеры акриловой кислоты (как правило, в виде полиакрилата натрия).

Молекулярная масса полимера обработки предпочтительно составляет по меньшей мере 2000 или 3000. Зачастую она составляет менее 10000, предпочтительно менее 8000, зачастую предпочтительными значениями являются около 3000-6000, при этом молекулярная масса является предпочтительно средне-массовой молекулярной массой (M_w). Молекулярная масса может быть измерена путем гель-проникающей хроматографии, предпочтительно измерена путем эксклюзионной хроматографии с использованием колонок Тоао Наес TSK PWXL (G6000+G3000+защита) или других соответствующих ко-

лонок, например, с использованием в качестве элюента тригидрата вторичного кислого фосфата калия и нескольких стандартов на основе полиакрилата натрия в диапазоне 782200-1250 г/моль и мономеров акрилата натрия в качестве стандарта. Молекулярные массы могут быть измерены как полное количество соли натрия.

Предпочтительные полимеры обработки также имеют узкие распределения молекулярной массы в дополнение к определенной очень низкой молекулярной массе.

В некоторых случаях для полимеров обработки более подходящими являются более высокие значения молекулярной массы, в диапазоне от 1000 до 20000, когда полимер обработки вводится в форме микросфер, что иногда является предпочтительным. Когда полимер обработки поставляется в жидкой форме, полимер обработки, как правило, получают с помощью растворной полимеризации обычными способами. Когда полимер обработки поставляется в виде порошка, полимер, как правило, получают путем противофазной полимеризации с использованием микросфер или путем распылительной сушки раствора полимера.

Если полимер обработки находится в виде частиц, как правило, размер по меньшей мере 90 мас.% частиц полимера не превышает 300 мкм, наиболее предпочтительно не превышает 200 мкм, зачастую не превышает 100 мкм. Обычно размер по меньшей мере 90 мас.% частиц составляет более 10 мкм. Например, размер частиц может определяться путем просеивания или лазерной гранулометрии.

Следует принимать во внимание, что водорастворимые полимеры обработки, используемые в соответствии с изобретением, представляют собой известные материалы, которые в данной области применяются в качестве диспергаторов. Возможно получить окатыши с улучшенной прочностью в сухом состоянии путем включения полимера обработки в композицию по изобретению. Также это предпочтительно может быть достигнуто, когда общее количество связывающей системы (сополимера, полимера обработки и/или агента, способствующего окомковыванию) в композиции по изобретению остается постоянным.

Количество полимера обработки, которое добавляется в композицию по изобретению, будет варьироваться в зависимости от свойств руды и остальных компонентов системы связующего вещества, однако зачастую такое количество составляет по меньшей мере 0,005 мас.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,008 мас.%. Зачастую такое количество находится в диапазоне от около 0,01 до около 0,05 мас.%. Как правило, количества свыше 0,1 мас.% не требуются, однако при необходимости такие количества могут использоваться. Процентное отношение по массе рассчитывается на основе массы композиции тщательно перемешанной смеси, содержащей металлосодержащую руду, сополимер и влагу.

Полимер обработки может быть включен в состав тщательно перемешанной смеси руды, связывающего полимера и влаги путем добавления на любой соответствующей стадии. Зачастую желательно тщательно смешивать полимер обработки с рудой и нескорым или всем количеством влаги до добавления полимера связующего вещества или других компонентов системы связующего вещества. Например, полимер обработки может добавляться в виде жидкости или порошка до фильтров, которые обычно расположены до этапа добавления к связующему веществу перед этапом окомковывания в барабане или диске.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения полимер обработки и сополимер, как правило, добавляют одновременно или последовательно, в любом порядке, по отдельности, т.е. они происходят из разных источников. Это облегчает возможность добавления полимера обработки и сополимеров в различных физических формах, например, добавления полимера обработки в виде раствора, а полимера связующего вещества - в виде порошка. В частности, полимер обработки может добавляться в виде раствора перед фильтрами, а сополимер в виде порошка - после фильтров, но до окомковывания.

Несмотря на то, что зачастую удобно добавлять полимер обработки в виде раствора, как правило, предпочтительно добавлять его в виде порошка. Частицы порошка могут добавляться отдельно от сополимера (зачастую одновременно с полимером связующего вещества), однако зачастую частицы полимера обработки могут добавляться в виде смеси с частицами сополимера.

Вместо добавления полимера обработки в виде раствора или в виде смеси с частицами сополимера, некоторое количество полимера обработки может выступать также в качестве связующего агента для агрегатов полимера связующего вещества, в соответствии с описанием в документе EP 376713. Тем не менее, необходимо, чтобы эти агрегаты были дезинтегрируемыми, в соответствии с описанием в документе EP 376713, как правило, нецелесообразно производить дезинтегрируемые агрегаты, содержащие как сополимер, так и все количество необходимого полимера обработки. Соответственно, если необходимо вводить сополимер в форме агрегатов, как правило, предпочтительно, чтобы агрегаты не включали полимер обработки в качестве связующего агента, и, как правило, предпочтительно, чтобы они не содержали каких-либо количеств полимера обработки, или, если они содержат некоторое его количество, такое количество полимера обработки в агрегатах не должно превышать 50%, как правило, не должно превышать 10 мас.% от общего количества полимера обработки, используемого в соответствии с изобретением.

Если необходимо, композиция в соответствии с настоящим изобретением может также содержать бентонит в качестве дополнительного связующего вещества.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения композиция по изобретению содержит от около 0 до около 60 мас.% агента, способствующего окомковыванию, от около 0 до около 50 мас.% полимера обработки и по меньшей мере 30 мас.% сополимера, при этом общая масса композиции составляет 100%. В предпочтительном варианте осуществления изобретения агент, способствующий окомковыванию, представляет собой карбонат натрия, и/или полимер обработки представляет собой полиакрилат.

Настоящее изобретение также относится к применению сополимера для окомковывания металлосодержащей руды, при этом сополимер содержит мономерные единицы, полученные по меньшей мере из одного анионного моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера А, и при этом по меньшей мере один мономер А содержит по меньшей мере одну группу, выбранную из группы, состоящей из $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, их солей и смесей любых из указанных соединений. Примеры мономеров А, содержащих группы сульфоновой кислоты, включают винилсульфовую кислоту, аллилсульфовую кислоту, 2-акриламино-2-метилпропансульфовую кислоту, 2-метакриламино-2-метилпропансульфовую кислоту, 2-акриламидобутансульфовую кислоту, 3-акриламино-3-метилбутансульфовую кислоту или 2-акриламино-2,4,4-триметилпентансульфовую кислоту. Предпочтительными являются винилсульфовая кислота, аллилсульфовая кислота или 2-акриламино-2-метилпропансульфовая кислота. Предпочтительно по меньшей мере одним мономером А является 2-акриламино-2-метилпропансульфовая кислота (AMPS или ATBS). Примеры мономеров А, содержащих группы фосфоновой кислоты, включают винилфосфовую кислоту, аллилфосфовую кислоту, N-акриламиноалкилфосфоновые кислоты, N-метакриламиноалкилфосфоновые кислоты, акрилоилоксиалкилфосфоновые кислоты, метакрилоилоксиалкилфосфоновые кислоты, предпочтительной является винилфосфовая кислота. В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения сополимер дополнительно содержит мономерные единицы, полученные по меньшей мере из одного незаряженного моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера В. В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения сополимер содержит по меньшей мере один незаряженный моноэтиленненасыщенный гидрофильный мономер В, который выбран из группы, состоящей из акриламида, метакриламида, N-метил акриламида, N-метил метакриламида, N,N'-диметил акриламида, N,N'-диметил метакриламида, N-метилол акриламида, N-метилол метакриламида, незаряженных виниламидов, таких как винилформамид или N-винилпирролидон и их смесей. Предпочтительным является акриламид или метакриламид, в частности акриламид. В предпочтительном варианте осуществления изобретения, когда используют смеси различных мономеров В, по меньшей мере 50 моль.% мономеров В должно быть акриламидом или метакриламидом, предпочтительно акриламидом. Предпочтительно мономер А и В являются смешиваемыми с водой в любом отношении, однако для осуществления изобретения достаточно, если сополимер по изобретению обладает растворимостью в воде, указанной в начале документа. В предпочтительном варианте осуществления изобретения растворимость мономеров А и В в воде при комнатной температуре должна составлять по меньшей мере 50 г/л, предпочтительно по меньшей мере 150 г/л, более предпочтительно по меньшей мере 250 г/л. Сополимер предпочтительно содержит от около 10 до около 50 мас.% мономерных единиц, полученных по меньшей мере из одного мономера А, и от около 50 до около 90 мас.% мономерных единиц, полученных по меньшей мере из одного мономера В. В этом варианте осуществления изобретения мас.% рассчитывают из расчета на общую массу мономерных единиц.

Настоящее изобретение также относится к варианту осуществления, при котором сополимер содержит мономерные единицы, полученные из около 10 мас.% по меньшей мере одного мономера А и около 90 мас.% по меньшей мере одного мономера В. В этом варианте осуществления изобретения мас.% рассчитывают из расчета на общую массу мономерных единиц. В предпочтительном варианте осуществления изобретения мономер А предпочтительно представляет собой AMPS, и/или мономер В представляет собой акриламид.

В рамках настоящего изобретения термин "гидрофильный" означает, что соответствующая твердая "гидрофильная частица" имеет краевой угол с водой в атмосфере воздуха $<90^\circ$.

Способы определения краевого угла известны специалистам в данной области. Например, краевой угол с водой может определяться путем оптического анализа формы капли, например, с использованием устройства для измерения краевого угла DSA 100, производство Krüss (Гамбург, Германия) с помощью соответствующего программного обеспечения. Как правило, для определения достоверного среднего значения краевого угла производится от 5 до 10 независимых измерений.

При использовании по тексту настоящего документа термины "руда" или "металлосодержащая руда" относятся к твердым неорганическим веществам природного происхождения, которые могут быть представлены в виде химической формулы, которые, как правило, являются абиогенными и могут иметь упорядоченное строение атома. Примеры металлосодержащих руд включают, помимо прочего, сульфиды, оксиды, галогениды, карбонаты, сульфаты и фосфаты ценных металлов, таких как Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Mo, Ni, Cr, Mn, Zn, Pb, Te, Sn, Hg, Re, V, Fe или их смесей. Предпочтительными металлосодержащими рудами являются железосодержащие руды. Примеры железосодержащих руд включают, помимо прочего, магнетит, гематит и гётит.

При использовании по тексту настоящего документа термин "моноэтиленненасыщенный", напри-

мер, в сочетании "моноэтиленненасыщенный мономер" относится к органическому соединению, которое содержит связь $C=C$. Предпочтительно моноэтиленненасыщенное соединение содержит лишь одну связь $C=C$. В данном контексте термин "моноэтиленненасыщенный мономер" означает, что мономер предпочтительно содержит функциональную группу $C=C$ для полимеризации.

При использовании по тексту настоящего документа "диэтиленненасыщенный", например, в сочетании "диэтиленненасыщенный агент для разветвления" означает органическое соединение, которое содержит две связи $C=C$, которые предпочтительно являются функциональными группами для полимеризации соответственно.

При использовании по тексту настоящего документа термин "анионный", например, в сочетании "анионный мономер" относится к соединению с отрицательным зарядом, например к анионному мономеру. Тем не менее, при использовании по тексту настоящего документа термин "анионный мономер" также включает соответствующую соль, содержащую анионный мономер с отрицательным зарядом, и соответствующую свободную кислоту анионного мономера, т.е. анионный мономер с отрицательным зарядом, связанный с водородом. Таким образом, примеры анионных мономеров включают мономеры, содержащие по меньшей мере одну группу, выбранную из $-COOH$, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$ или $-COO^-$, $-SO_3^-$, $-PO_3H^-$ или их солей. Другие примеры анионных мономеров включают, помимо прочего, винилсульфоновую кислоту, аллилсульфоновую кислоту, 2-акриламино-2-метилпропансульфоновую кислоту, 2-метакриламино-2-метилпропансульфоновую кислоту, 2-акриламидобутансульфоновую кислоту, 3-акриламидо-3-метилбутансульфоновую кислоту или 2-акриламидо-2,4,4-триметилпентансульфоновую кислоту и их соли.

При использовании по тексту настоящего документа термин "незаряженный", например, в сочетании "незаряженный мономер" относится к соединению, которое, как правило, не разделяется на анионы и катионы в значительных количествах при стандартных условиях, например в воде при комнатной температуре. В контексте незаряженных мономеров это означает, что мономеры могут содержать соответствующие функциональные группы, такие как амидные группы. Таким образом, примеры незаряженных мономеров включают, помимо прочего, акриламид, метакриламид, N-метил метакриламид, N-метил акриламид, N,N'-диметил акриламид, N,N'-диметил метакриламид, N-метил о-акриламид, N-метиол метакриламид и их смеси. Необходимо подчеркнуть, что в соответствии с настоящим изобретением свободные кислоты, например соединения, содержащие группу $COOH$, $-SO_3H$ или $-PO_3H_2$, не рассматриваются в качестве незаряженного соединения, а рассматриваются в качестве анионного соединения.

При использовании по тексту настоящего документа термин "синтетический полимер" относится к полимеру, который был получен путем химического синтеза, т.е. к полимеру искусственного происхождения. Как правило, термин "синтетический полимер" включает термопластические материалы, терморезистивные материалы, эластомеры и синтетические волокна. Основные цепи обычных синтетических полимеров, таких как полиэтилен и полистирол, полиакрилаты, составлены из углерод-углеродных связей, в то время как гетероцепные полимеры, такие как полиамиды, полиэферы, полиуретаны, полисульфиды и поликарбонаты, имеют другие элементы (например, кислород, серу, азот), которые вставлены в основную цепь. Также аналогичные материалы образуются с использованием кремния без необходимости атомов углерода, такие как силиконы, полученные через силоксановые связи; таким образом, эти соединения определяются как неорганические полимеры. Координационные полимеры могут содержать различные металлы в основной цепи, при этом присутствует нековалентное связывание. Кроме синтетических полимеров существуют также природные полимеры, такие как целлюлоза.

При использовании по тексту настоящего документа "водорастворимый полимер" относится к полимерам с полярными или заряженными функциональными группами, которые придают растворимость в воде.

При использовании по тексту настоящего документа термин "показатель прочности" означает то количество падений влажных окатышей размером 9-16 мм на стальную пластину с высоты 45 см, которые выдерживает окатыш без возникновения трещин на влажных окатышах. Показатель прочности относится к способности влажных окатышей сохранять форму при операциях перевозки.

При использовании по тексту настоящего документа термин "прочность во влажном состоянии" относится к параметру, с помощью которого определяется, какую нагрузку может вынести влажный окатыш. Значение прочности во влажном состоянии определяется путем воздействия давлением на влажный окатыш до его растрескивания, при этом регистрируется максимальная нагрузка.

При использовании по тексту настоящего документа термин "прочность в сухом состоянии" относится к параметру, с помощью которого определяется, какую нагрузку может вынести влажный окатыш. Как правило, влажные окатыши могут высушиваться, например, в течение 3 ч при $110^\circ C$, затем высушенный окатыш раздавливается, при этом регистрируется максимальная нагрузка. Прочность в сухом состоянии может рассматриваться как параметр, с помощью которого определяется способность сухих окатышей выдерживать операции в ходе процесса обжига.

При использовании по тексту настоящего документа термин "гидрофобно-ассоциирующий сополимер" включает водорастворимый сополимер, который вместе с гидрофильными молекулярными компонентами, которые обеспечивают достаточную растворимость в воде, имеет боковые или концевые гид-

рофобные группы. В водном растворе гидрофобные группы полимера могут ассоциировать сами с собой или с другими веществами с гидрофобными группами в результате сил межмолекулярного взаимодействия. В результате этого получают полимерную сеть, соединенную силами межмолекулярного взаимодействия, в результате чего водная среда загущается.

При использовании по тексту настоящего документа термин "гидрокарбил" или "углеродный радикал" относится к алифатическому и/или ароматическому, неразветвленному или разветвленному углеродному радикалу. Таким образом, гидрокарбильный радикал, например "гидрокарбильный радикал с 2-50 атомами углерода" и другие подобные соединения, означает алифатические и/или ароматические, неразветвленные или разветвленные углеродные радикалы, которые содержат 2-50 атомов углерода. Например, гидрокарбильным радикалом с 2 атомами углерода является этил, гидрокарбильные радикалы с 4 атомами углерода включают н-бутил, изобутил и/или трет-бутил.

Предпочтительными являются алифатические радикалы. Примеры алифатических радикалов включают, помимо прочего, метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, в частности н-пентил, изопентил, трет-пентил, н-гексил, изогексил, трет-гексил, н-гептил, изогептил, трет-гептил, н-октил, изооктил, трет-октил, нонил, н-нонил, изононил, трет-нонил, н-децил, изодецил, трет-децил, ундецил, н-ундецил, изоундецил, трет-ундецил или додецил, н-додецил, изододецил или трет-додецил. Особенно предпочтительными являются алифатические неразветвленные гидрокарбильные радикалы, предпочтительно с 2 или 3 атомами углерода, т.е. этил или пропил.

Другие примеры алифатических разветвленных углеродных радикалов включают циклические углеводороды, такие как моно-, би- или трициклические насыщенные или ненасыщенные углеводороды с 6-30 атомами углерода. Примеры включают, помимо прочего, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил, циклодецил, циклоундецил и циклододецил.

Примеры ароматических углеродных радикалов включают, помимо прочего, ароматические карбоциклические кольца с 6-30 членами кольца, включая моно-, би- и трициклические кольцевые системы. Примеры, помимо прочего, включают: -инденил, -фенил, -нафтил-, аценафтил-, антралил, -фенантринил и другие подобные соединения.

При использовании по тексту настоящего документа термин "насыщенный алкил" включает неразветвленный или разветвленный алифатический гидрокарбил в соответствии с описанием выше.

При использовании по тексту настоящего документа термин "ненасыщенный алкил" относится к неразветвленному или разветвленному нециклическому алифатическому гидрокарбилу, включающему по меньшей мере одну двойную углерод-углеродную связь. Таким образом, ненасыщенный алкил с 4-18 атомами углерода включают, например, -1-бутенил, -2-бутенил-, изобутенил, -1-пентенил, -2-пентенил, -3-метил-1-бутенил, -2-метил-2-бутенил и другие подобные соединения.

При использовании по тексту настоящего документа термин "агент, способствующий окомковыванию" относится к соединению, которое способствует производству окатышей из металлосодержащей руды при применении вместе с сополимером по настоящему изобретению. Агент, способствующий окомковыванию, предпочтительно представляет собой водорастворимый мономерный материал. Примеры агентов, способствующих окомковыванию, а также подходящие материалы описаны в документах EP 225171 и EP 288 50, US 4767449 и US 4802914.

Термин "около" в контексте настоящего изобретения, например, в сочетании "около 50 мас.%" означает, что значение, указанное непосредственно после "около", может включать незначительные отклонения от точного числового значения, например, вследствие ошибок при определении массы и т.д. В предпочтительном варианте осуществления изобретения термин "около" означает вариацию в пределах 15% ($\pm 15\%$) от значения, указанного непосредственно после "около", включая любые числовые значения в этом диапазоне, как значение, равное верхнему пределу (т.е. $+15\%$), так и значение, равное нижнему пределу (т.е. -15%) указанного диапазона. Например, фраза "около 100" включает любые числовые значения в диапазоне 85-115, включая 85 и 115 (за исключением сочетания "около 100%", в этом случае 100% является верхним предельным значением). В соответствии с одним аспектом термин "около" означает $\pm 10\%$, более предпочтительно $\pm 5\%$, еще более предпочтительно $\pm 1\%$ или менее $\pm 1\%$. В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения термин "около", например "около 50 мас.%", означает значение 50 ± 1 мас.% или $50 \pm 0,5$ мас.%.

Примеры. Получение сополимеров.

Получение сополимеров осуществляет путем адиабатической гель-полимеризации в водном растворе.

Пример 1. Получение окатышей из концентрата железной руды и анализ окатышей.

Магнетитовую руду, содержащую около 10% влаги (9,3-9,7%), в течение 3 мин смешивали с порошкообразной готовой смесью препаративной формы связующего вещества с использованием смешивающего устройства товарной марки Eirich, модель EL1. Итоговые сведения по составу соответствующих окатышей приведены в табл. 2.1. Из полученной тщательно перемешанной смеси осуществляли производство окатышей с использованием наклонного тарельчатого окомкователя с диаметром 60 см, скорость вращения 33 об./мин. Полученные окатыши имели размер 9,4-13,4 мм. В результате высушива-

ния в течение 3 ч при 110°C были получены сухие окатыши. Прочность влажных и сухих окатышей определяли с использованием цифрового прибора для измерения прочности производства Chatillon. Всего прессованию в одноосном направлении подвергали 25 окатышей, после растрескивания окатышей производили регистрацию максимального значения предела прочности на сжатие. Для определения показателя прочности влажные окатыши несколько раз роняли на стальную пластину с высоты 45 см, после чего производили их осмотр на наличие заметных трещин. Среднее значение количества падений до обнаружения трещин регистрировали в качестве показателя прочности.

Для окомковывания железной руды использовали связующие вещества со следующим составом.

Alcotac® FE 13 (BASF SE) является коммерчески доступным органическим связующим веществом для окомковывания железной руды, содержащим сополимер акриламида и акрилатные мономеры.

Препаративная форма 1 состоит из гидрофобно-ассоциирующего сополимера на основании мономеров акриламида (50 мас.%), Na-AMPS (48 мас.%) и ассоциирующего мономера типа 1, карбоната натрия и гомополимера полиакрилата натрия со среднемассовой молекулярной массой от около 4000 до около 5000. Ассоциирующим мономером типа 1 является $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{EO})_n-(\text{PeO})_m-\text{H}$, где n означает 24-25, а m означает около 10; EO означает этиленоксид, а PeO означает пентиленоксид.

Составы связующего вещества и полученные средние значения представлены в следующей табл. 1.1.

Таблица 1.1

Состав и анализ железорудных окатышей

Тест	Alcotac FE13 [мас.%]*	Препаративная форма 1 [мас.%]*	Прочность во влаж. сост. [Н]	Прочность в сух. сост. [Н]	Показатель прочности
А (сравнит.)	0.03		17.0	28.0	7.0
В (по изобр.)		0.03	19.6	35.0	8.2

* мас.% из расчета на общую массу железорудных окатышей.

Окатыши, включающие составы в соответствии с настоящим изобретением, демонстрировали увеличенную прочность во влажном состоянии и в сухом состоянии и более высокий показатель прочности по сравнению с окатышами, содержащими состав коммерчески доступного полимерного связующего вещества.

Пример 2. Получение окатышей из концентрата железной руды с использованием бентонита в комбинации с органическим связывающим веществом.

Тестирование композиций связующих веществ, содержащих бентонит, вместе со связующими составами в соответствии с настоящим изобретением производили согласно аналогичной экспериментальной процедуре окомковывания в соответствии с описанием в предыдущем примере 1.

Для окомковывания железной руды использовали составы связующего вещества 3, 4 и 5 в комбинации с бентонитом.

Препаративная форма 3 состояла из гидрофобно-ассоциирующего сополимера на основании мономеров акриламида (50 мас.%), Na-AMPS (48 мас.%) и ассоциирующего мономера типа 1; и гомополимера полиакрилата натрия со среднемассовой молекулярной массой от около 4000 до около 5000. Препаративная форма содержала 50 мас.% сополимера и 50 мас.% гомополимера полиакрилата натрия.

Препаративная форма 4 состояла из гидрофобно-ассоциирующего сополимера на основании мономеров акриламида (50 мас.%), Na-AMPS (48 мас.%) и ассоциирующего мономера типа 1 и карбоната натрия. Препаративная форма содержала 50 мас.% сополимера и 50 мас.% карбоната натрия.

Препаративная форма 5 состояла из гидрофобно-ассоциирующего сополимера на основании мономеров акрилата натрия (30 мас.%), акриламида (68 мас.%) и ассоциирующего мономера типа 1 и гомополимера полиакрилата натрия со среднемассовой молекулярной массой от около 4000 до около 5000. Относительная доля сополимера и гомополимера полиакрилата составляла 50 мас.% каждого компонента в препаративной форме.

Таблица 2.1

Состав и анализ железорудных окатышей, полученных с использованием бентонита или композиций бентонита с сополимерными связующими веществами по изобретению

Тест	Бентонит [мас.%]*	Препарат ивная форма 3 [мас.%]*	Препарат ивная форма 4 [мас.%]*	Препарат ивная форма 5 [мас.%]*	Прочность во влаж. сост. [Н]	Прочность в сух. сост. [Н]	Показатель прочности
D (сравнит.)	0.7				15.0	57	10
E (по изобр.)	0.3	0.02			12.0	62	10
F (по изобр.)	0.3		0.02		9.0	61	10
G (по изобр.)	0.3			0.02	20	61	9.8

* мас.% из расчета на общую массу железорудных окатышей.

Окатыши, содержащие препаративные формы в соответствии с настоящим изобретением и низкое количество бентонита, демонстрировали аналогичные значения прочности в сухом состоянии и показателя прочности по сравнению с окатышами, полученными с использованием бентонита в более высоких количествах в отдельности в качестве связующего вещества.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение гидрофобно-ассоциирующего сополимера в качестве связующего вещества, входящего в состав композиции для окомковывания металлосодержащей руды, причем гидрофобно-ассоциирующий сополимер содержит мономерные единицы, производные от

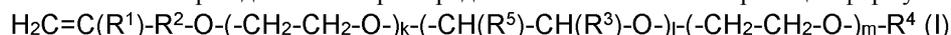
i) по меньшей мере одного анионного моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера А;

ii) по меньшей мере одного незаряженного моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера В

и

iii) по меньшей мере одного ненасыщенного гидрофобно-ассоциирующего мономера С;

причем по меньшей мере один мономер С представляет собой мономер общей формулы (I)



в которой

k означает число от 10 до 150;

l означает число от 5 до 20;

m означает число от 0 до 30;

R¹ означает H;

R² означает -O-(CH₂)_n-, где n' означает натуральное число от 2 до 6;

R³ и R⁵, каждый независимо, означает водород или углеводородный радикал с 1-6 атомами углерода; при условии, что общая сумма атомов углерода во всех углеводородных радикалах R³ и R⁵ находится в диапазоне 10-50; и

R⁴ означает H.

2. Применение по п.1, отличающееся тем, что по меньшей мере один мономер С представляет собой мономер общей формулы (I), в которой

k означает число от 23 до 26;

l означает число от 8,5 до 17,25; и

m означает число от 0 до 15.

3. Применение по п.1, отличающееся тем, что по меньшей мере один мономер С представляет собой мономер общей формулы (I), в которой

(a) k означает число от 23 до 26;

l означает число от 12,75 до 17,25;

m означает число от 0 до 15;

R² означает двухвалентную связывающую группу -O-(CH₂)_n-, где n' означает 4;

R³ означает независимо углеводородный радикал с 2 атомами углерода; и

R⁵ означает H; или

(b) k означает число от 23 до 26;

l означает число от 8,5 до 11,5;

m означает число от 0 до 15;

R² означает двухвалентную связывающую группу -O-(CH₂)_n-, где n' означает 4;

R³ означает углеводородный радикал с 3 атомами углерода; и

R⁵ означает H.

4. Применение по любому из пп.1-3, отличающееся тем, что по меньшей мере один мономер С общей формулы (I) представляет собой смесь по меньшей мере одного мономера С формулы (I), где m=0, и

по меньшей мере одного мономера С формулы (I), где $m=1-15$.

5. Применение по п.4, отличающееся тем, что массовое соотношение по меньшей мере одного мономера С формулы (I), где $m=0$, и по меньшей мере одного мономера С формулы (I), где $m=1-15$, находится в диапазоне 19:1-1:19.

6. Применение по п.1, отличающееся тем, что по меньшей мере один мономер А содержит по меньшей мере одну группу, выбранную из группы, состоящей из $-COOH$, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, их солей и смесей любых из указанных соединений.

7. Применение по п.6, отличающееся тем, что по меньшей мере один мономер А представляет собой 2-акриламидо-2-метил-пропансульфовую кислоту (AMPS) или ее соль.

8. Применение по любому из пп.1-7, отличающееся тем, что по меньшей мере один мономер А содержит по меньшей мере одну группу, выбранную из группы, состоящей из $-COOH$, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, их солей и смесей любых из указанных соединений.

9. Применение по любому из пп.1-8, отличающееся тем, что по меньшей мере один мономер В выбран из группы, состоящей из акриламида, N-метил метакриламида, N-метил акриламида, N,N'-диметил акриламида, N,N'-диметил метакриламида, N-метилметил акриламида, N-метилметил метакриламида, незаряженных виниламидов или их смесей.

10. Применение по любому из пп.1-9, отличающееся тем, что сополимер содержит от 0,1 до 15 мас.% по меньшей мере одного мономера С.

11. Применение по любому из пп.8-10, отличающееся тем, что сополимер содержит 2 мас.% по меньшей мере одного мономера С, 48 мас.% по меньшей мере одного мономера А и 50 мас.% по меньшей мере одного мономера В.

12. Применение по любому из пп.1-11, отличающееся тем, что сополимер получен путем полимеризации смеси мономеров в присутствии по меньшей мере одного агента для разветвления.

13. Применение по любому из пп.1-12, отличающееся тем, что молекулярная масса сополимера составляет по меньшей мере 300000 Да.

14. Применение по любому из пп.1-13, отличающееся тем, что сополимер является водорастворимым.

15. Применение по любому из пп.1-14, отличающееся тем, что металлосодержащая руда выбрана из группы железосодержащей руды, медьсодержащей руды, молибденсодержащей руды, никельсодержащей руды, хромсодержащей руды или их смесей.

16. Композиция для окомковывания металлосодержащей руды, содержащая:

i) гидрофобно-ассоциирующий сополимер, как описано в пп.1-15; и

ii) агент, способствующий окомковыванию, и/или водорастворимый полимер обработки,

при этом агент, способствующий окомковыванию, представляет собой водорастворимый материал, выбранный из группы, состоящей из карбоната натрия, бикарбоната натрия, силиката натрия, фосфата натрия, стеарата натрия, бензоата натрия, тартрата натрия, оксалата натрия, цитрата натрия, ацетата натрия, солей аммония, калия, кальция и магния, соответствующих указанным солям натрия, мочевины и оксида кальция; и при этом молекулярная масса водорастворимого полимера обработки составляет от 1000 до 20000, и водорастворимый полимер обработки представляет собой синтетический полимер, образованный путем полимеризации водорастворимого этиленненасыщенного анионного мономера или смеси водорастворимого этиленненасыщенного мономера, содержащей по меньшей мере 50 мас.% анионного мономера.

