

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040350**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.05.23**

(51) Int. Cl. **C22B 1/24 (2006.01)**  
**C22B 1/243 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**201991744**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.02.22**

---

(54) **ПРИМЕНЕНИЕ СОПОЛИМЕРА И КОМПОЗИЦИЯ, ВКЛЮЧАЮЩАЯ ЭТОТ СОПОЛИМЕР, ДЛЯ ОКОМКОВАНИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ**

---

(31) **17157296.9**

(32) **2017.02.22**

(33) **EP**

(43) **2020.01.31**

(86) **PCT/EP2018/054402**

(87) **WO 2018/153995 2018.08.30**

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

(72) Изобретатель:  
**Ланглотц Бьёри (DE), Хофф Шейн (US), Виллануева Бериндоагуе Адриан Маурицио, Михайловски Алексей, Диршке Франк (DE)**

(74) Представитель:  
**Юрчак Л.С. (KZ)**

(56) EP-A2-0203854

Vilhelmsen Thomas ET AL.: "Melt pelletization with polyethylene glycol in a rotary processor", INTERNATIONAL JOURNAL OF PHARMACEUTICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 275, no. 1-2, 4 May 2004 (2004-05-04), pages 141-153, XP002314605, ISSN: 0378-5173, DOI:10.1016/J.IJPHARM.2004.01.027, the whole document

Eisele T. C. ET AL.: "A REVIEW OF BINDERS IN IRON ORE PELLETIZATION", MINERAL PROCESSING AND EXTRACTIVE METALLURGY RE, GORDON AND BREACH, New York, NY, US, vol. 24, 1 January 2003 (2003-01-01), pages 1-90, XP009033605, ISSN: 0882-7508, DOI:10.1080/08827500306896, the whole document  
EP-A1-1367141

(57) Данное изобретение относится к применению сополимера в комбинации по меньшей мере с одним вспомогательным средством для окомкования и дополнительным связующим для окомкования металлсодержащей руды, где сополимер содержит мономерные звенья, полученные из i) по меньшей мере одного анионного, моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера А; ii) по меньшей мере одного незаряженного, моноэтилен-ненасыщенного гидрофильного мономера В и iii) по меньшей мере из одного мономера С формулы (I)  $H_2C=C(R^1)-R^2-O(-CH_2-CH_2-O)_k-CH_2-CH_2-R^3$  (I), где  $R^1$  означает водород или метил;  $R^2$  означает  $-OR^4$ , где  $R^4$  означает  $-(CH_2)_n-$ , где n означает целое число от 1 до 6;  $R^3$  означает водород или OH; k означает число от 0 до 300, и где дополнительное связующее представляет собой абсорбент филлосиликат алюминия, и где вспомогательное средство для окомкования 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, соответствующих солей аммония, калия, кальция и магния вышеприведенных солей натрия, мочевины и оксида кальция. Кроме того, данное изобретение касается композиции для окомкования металлсодержащей руды, включающей указанный сополимер и вспомогательное средство для окомкования.

**B1****040350****040350 B1**

Данное изобретение относится к применению сополимера в комбинации с по меньшей мере одним вспомогательным средством для окомкования и дополнительным связующим для окомкования металлсодержащей руды, а также к композиции для окомкования металлсодержащей руды, включающей указанный сополимер и вспомогательное средство для окомкования.

#### **Предпосылки изобретения**

Процесс окомкования представляет собой агломерацию без сжатия материала в форме окатышей. Разнообразные материалы могут подвергаться такому процессу, включая химикаты, металлсодержащие руды, такие как железные руды, корма для животных и тому подобное.

Например, железорудные окатыши представляют собой сферы размером обычно от 8 до 18 мм, которые используются в качестве сырья для доменных печей. Они обычно содержат по меньшей мере от 60 до 70% железа и различные дополнительные материалы, регулирующие химический состав и металлургические свойства окатышей.

В процессе прямого восстановления окатыши, имеющие высокую однородную механическую прочность и высокую абразивную прочность, увеличивают производство губчатого железа при использовании одинакового количества топлива. Железорудные окатыши могут также быть менее уязвимыми для разрушения во время транспортировки из-за более высокой стойкости к истиранию. Кроме того, окатыши облегчают обработку.

Процесс окомкования сочетает в себе смешивание сырья, формирование окатыша и термическую обработку, при которой мягкий сырой шарик запекается до твердой сферы. Сырье раскатывают в шар, а затем обжигают в печи для спекания частиц в твердую сферу. Конфигурация металлсодержащих рудных окатышей в виде упакованных сфер позволяет воздуху протекать между окатышами при уменьшении сопротивления воздуху, который протекает через слои материала во время плавки. Напротив, конфигурация металлсодержащего рудного порошка (вместо металлсодержащих рудных окатышей) в доменной печи более плотно упакована и препятствует воздушному потоку, закупоривая печь.

Дополнительные материалы, которые могут быть добавлены для окомкования металлсодержащей руды, такой как Fe-содержащая руда, могут включать добавки для контроля основности. Примеры дополнительных материалов включают известняк и/или доломит и добавки к твердому топливу, такие как уголь/коксовая мелочь. Кроме того, может быть добавлено связующее. Во многих случаях бентонит, абсорбент филлосиликат алюминия, используется в качестве связующего, поскольку его применение обычно обеспечивает окатыши с необходимыми механическими свойствами, например влажная прочность, сухая прочность и число падений. Бентонит набухает при контакте с водой и образует вязкую липкую массу, которая используется в качестве активного связующего. Однако бентонит не выгорает во время процесса обжига, и, таким образом, бентонит или другие его производные на основе кремния, образующиеся во время спекания, остаются, что является нежелательным.

Другие связующие, такие как органическое связующее Alcotac® FE13 (фирмы BASF SE), содержащее сополимер акриламида и акриловой кислоты или связующие на основе целлюлозы, также известны как подходящие для окомкования металлсодержащей руды. Преимущество органических связующих состоит в том, что они сжигаются при спекании, и, таким образом, оставшиеся металлические окатыши не содержат остаточного органического связующего. Однако сами по себе известные органические связующие вещества обычно не обеспечивают такие же желательные механические свойства для металлсодержащих окатышей по сравнению с бентонитом. Таким образом, композиции, содержащие бентонит вместе с другими связующими, часто используются в качестве связующего.

В заявке на патент WO 2013/010629 (A1) описаны композиции связующих для окомкования мелких минеральных частиц, включающие:

- а) по меньшей мере один коллоидный агент, который оказывает когезионную силу на минеральные частицы, образующие окатыши, и
- б) по меньшей мере один синтетический полимер, который равномерно диспергирует минеральные частицы в окатышах.

В US 4684549 раскрыт способ, в котором окатыши железной руды получают добавлением связующего, содержащего органический полимер или сополимер акрилата натрия и акриламида.

В патенте US 4728537 описаны органические полимерные связующие, такие как катионные полимеры из диаллилдиметиламмонийхлорида и кватернизованных диалкиламиноалкил(метил)акрилатов и кватернизованных диалкиламиноалкил(метил)акриламидов.

Патент US 4767449 относится к процессу агломерации, включающему двухкомпонентную систему связующего, первый компонент которой представляет собой связующий полимер, а второй компонент представляет собой глину. Полимер или сополимеры являются производными от мономерных звеньев акриламида, акрилата натрия, винилацетата и поли(этиленоксида). Полимер также может быть полисахаридом, например, карбоксиметилцеллюлоза, гуаровая смола и гидроксипропилцеллюлоза.

В US 5294250 раскрыта самофлюсующаяся композиция связующего без глины, содержащая в качестве добавки носитель, выбранный из группы синтетических или природных минералов магния и/или кальция, таких как кальцит, оливин, магнезит и доломит, и один органический усилитель, состоящий из природного полисахарида высокой вязкости, например гуаровой смолы.

В целом, все еще существует потребность в уменьшении количества бентонита в металлсодержащих рудных окатышах при сохранении, по меньшей мере, требуемых механических свойств металлсодержащих окатышей.

Также все еще существует потребность в создании альтернативных органических связующих для окомкования металлсодержащих руд, чтобы получить металлсодержащие рудные окатыши с желаемыми механическими свойствами.

Таким образом, задачей данного изобретения является получение металлсодержащих рудных окатышей, которые обеспечивают желаемые механические свойства, с использованием органических связующих.

### Краткое изложение сути изобретения

Эта задача была решена путем применения сополимера в комбинации с по меньшей мере одним вспомогательным средством для окомкования и дополнительным связующим для окомкования металлсодержащей руды как определено ниже в разделе "подробное описание".

Кроме того, задача была решена с помощью композиции согласно изобретению для окомкования металлсодержащей руды, включающей вышеуказанный сополимер и вспомогательное средство для окомкования, как определено ниже в разделе "подробное описание".

### Подробное описание

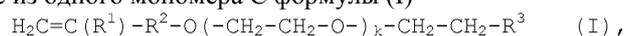
Данное изобретение относится к применению сополимера в комбинации с по меньшей мере одним вспомогательным средством для окомкования и дополнительным связующим для окомкования металлсодержащей руды, где сополимер содержит мономерные звенья, полученные из

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 из одного мономера С формулы (I)



где  $\text{R}^1$  означает водород или метил;

$\text{R}^2$  означает  $-\text{OR}^4$ , где  $\text{R}^4$  означает  $-(\text{CH}_2)_n-$ , где  $n$  означает целое число от 1 до 6;

$\text{R}^3$  означает водород или  $\text{OH}$  и

$k$  означает число от 0 до 300, и

где дополнительное связующее представляет собой абсорбент филлосиликат алюминия, и

где вспомогательное средство для окомкования 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, соответствующих солей аммония, калия, кальция и магния вышеприведенных солей натрия, мочевины и оксида кальция.

Мономер С представляет собой гидрофильный мономер, который может взаимодействовать с другими партнерами по гидрофильному взаимодействию. Неожиданно было обнаружено, что когда сополимер по изобретению, содержащий мономерные звенья, полученные по меньшей мере из одного мономера С, используется в качестве связующего при окомковании металлсодержащей руды, окатыши превосходят, например более стабильны, как, например, показано увеличением числа падений, по сравнению с использованием других современных связующих полимеров для окомкования металлсодержащей руды.

В предпочтительном варианте  $\text{R}^1$  означает водород.

В другом предпочтительном варианте  $\text{R}^3$  означает  $-\text{OH}$ .

В другом предпочтительном варианте  $n$  означает число от 2 до 5.

В особенно предпочтительном варианте  $n$  означает 4.

В предпочтительном варианте дополнительное связующее представляет собой бентонит.

В предпочтительном варианте изобретение касается вышеуказанного применения, где сополимер является водорастворимым.

В одном варианте  $k$  означает число от 1 до 300.

В другом предпочтительном варианте  $k$  означает число от 5 до 150. В более предпочтительном варианте  $k$  означает число от 5 до 50. Еще более предпочтительно, когда  $k$  означает число от 11 до 50.

В особенно предпочтительном варианте изобретения  $k$  означает число от 5 до 75.

В другом предпочтительном варианте мономер С имеет средний по весу молекулярный вес ( $M_w$ ) от около 500 до около 12000 г/моль. Является предпочтительным, когда  $M_w$  мономера С составляет от около 500 до около 6000 г/моль, более предпочтительно от около 500 до около 4000 г/моль и еще более предпочтительно от около 500 до около 3000 г/моль.  $M_w$  мономера С можно определить с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Специалистам в данной области техники известно, как определяют молекулярный вес сополимера с помощью ГПХ.

В еще одном предпочтительном варианте мономер С представляет собой винилоксибутилполиэтиленгликоль. Получение винилоксибутилполиэтиленгликоля описано, например, в WO 2014/095608 A2, стр. 32, пример M1. Таким образом, винилоксибутилполиэтиленгликоль может быть получен путем взаимодействия гидроксидов винилового эфира с этиленоксидом.

В предпочтительном варианте осуществления винилоксибутилполиэтиленгликоль получают, используя для реакции молярное соотношение этиленоксида к гидроксibuтилвиниловому эфиру от 10:1 до 70:1.

В другом предпочтительном варианте осуществления винилоксибутилполиэтиленгликоль получают с использованием для реакции молярного отношения этиленоксида к гидроксibuтилвиниловому эфиру от 10:1 до 50:1.

В другом предпочтительном варианте осуществления винилоксибутилполиэтиленгликоль получают, используя для реакции молярное отношение этиленоксида к гидроксibuтилвиниловому эфиру от 15:1 до 35:1.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления винилоксибутилполиэтиленгликоль получают, используя для реакции молярное отношение этиленоксида к гидроксibuтилвиниловому эфиру от 22:1 до 23:1. Такой предпочтительный мономер С в дальнейшем обозначается как "VOBPEG 1100".

Для VOBPEG 500 молярное отношение этиленоксида к гидроксibuтилвиниловому эфиру составляет около 11:1 при реакции. Для VOBPEG 3000 молярное отношение этиленоксида к гидроксibuтилвиниловому эфиру составляет около 68:1 при реакции. Для VOBPEG 5800 молярное отношение этиленоксида к гидроксibuтилвиниловому эфиру составляет от около 130:1 до около 134:1 при реакции.

В одном варианте изобретения мономер С выбирают из VOBPEG 500, VOBPEG 1100 и VOBPEG 3000.

В предпочтительном варианте мономер С представляет собой VOBPEG 500 или VOBPEG 3000.

В предпочтительном варианте осуществления мономер С представляет собой винилоксибутилполиэтиленгликоль с молекулярным весом, предпочтительно средним молекулярным весом ( $M_w$ ), от около 100 до 10000 г/моль, предпочтительно от около 250 до около 4000 г/моль, более предпочтительно от около 500 до 2000 г/моль.  $M_w$  1100 г/моль или менее является особенно предпочтительным. В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один мономер С представляет собой винилоксибутилполиэтиленгликоль, где  $k$  предпочтительно означает число от 5 до 75.

В предпочтительном варианте сополимер содержит от 0,1 до 15 вес.% и предпочтительно от 0,5 до 4 вес.%, по меньшей мере одного мономера С формулы (I). Особенно предпочтительно, чтобы сополимер содержал от около 0,5 до около 3 вес.% мономера С и более предпочтительно от около 2 до около 3 вес.% мономера С. Вес.% приведены в пересчете на общий вес мономеров сополимера для окомкования металлсодержащей руды.

В идеальном случае сополимеры, используемые в соответствии с изобретением, должны смешиваться с водой в любом соотношении. Однако в соответствии с изобретением достаточно того, чтобы сополимеры растворялись в воде, по меньшей мере, с желательной для использования концентрацией и при желательном pH. Как правило, растворимость сополимера в воде при комнатной температуре в условиях использования должна составлять по меньшей мере около 10 г/л или по меньшей мере около 25 г/л. В предпочтительном варианте осуществления молекулярный вес сополимера составляет по меньшей мере 300000 Да, предпочтительно по меньшей мере 500000 Да и еще более предпочтительно по меньшей мере 1000000 Да. Специалисты в данной области знают, как определить молекулярный вес сополимера, который обычно определяется как средний, предпочтительно как средневесовой молекулярный вес ( $M_w$ ) или как среднечисленный молекулярный вес ( $M_n$ ). Молекулярный вес сополимера может быть определен, например, с помощью проникающей хроматографии, которая особенно подходит для определения молекулярного веса для сополимеров, имеющих молекулярный вес до около 1 МДа.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения количество сополимера, используемого в однородной смеси для окомкования металлсодержащей руды, обычно составляет от около 0,005 до около 0,1 вес.% и предпочтительно от около 0,01 до около 0,1 вес.% в пересчете на вес однородной смеси, содержащей руду, сополимер и влагу. Количество влаги будет варьироваться в зависимости от руды и процесса, но обычно находится в диапазоне от около 7 до около 15 вес.% или от около 8 до около 12 вес.% в пересчете на вес однородной смеси. Некоторая часть или вся эта влага может быть введена вместе со связующим сополимером и/или необязательным полимером для обработки или путем преднамеренного добавления воды, но часто вся влага уже присутствует в руде и все добавки, такие как сополимер, добавляются сухими.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления сополимер для окомкования металлсодержащих руд используется в сочетании с дополнительным связующим, представляющим собой бентонит. Не ограничиваясь теорией, предполагается, что использование сополимера в соответствии с данным изобретением в сочетании с абсорбентом филлосиликатом алюминия, предпочтительно бентонитом, может быть особенно выгодным, поскольку цепи полиэтиленгликоля (ПЭГ) могут модифицировать или взаимодействовать с абсорбентом филлосиликатом алюминия, предпочтительно бентонитом, и тем самым улучшается его способность функционирования в качестве связующего для окомкования металлсодержащей руды. ПЭГ-цепи могут также непосредственно взаимодействовать с железной рудой и выполнять функцию связующего.

В другом предпочтительном варианте осуществления сополимер согласно данному изобретению смешивают с абсорбентом филлосиликатом алюминия, предпочтительно бентонитом, в весовом соотно-

шении от 10 до 50 частей абсорбента филлосиликата алюминия, предпочтительно бентонита, к 1 части сополимера.

В другом предпочтительном варианте осуществления сополимер согласно данному изобретению смешивают с абсорбентом филлосиликатом алюминия, предпочтительно бентонитом, в весовом соотношении от 10 до 30 частей абсорбента филлосиликата алюминия, предпочтительно, бентонита, к 1 части сополимера.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один мономер А содержит по меньшей мере одну функциональную группу, выбираемую из группы, которая включает  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , их солей и смеси любых из вышеперечисленных.

Примеры мономера А, содержащего группы  $-\text{COOH}$ , включают, но не ограничиваются ими, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, итаконовую кислоту, малеиновую кислоту или фумаровую кислоту. В одном варианте осуществления мономер А, содержащий группы  $-\text{COOH}$ , включает кротоновую кислоту, итаконовую кислоту, малеиновую кислоту или фумаровую кислоту.

Примеры мономеров А, содержащих группы сульфоновой кислоты, включают винилсульфоновую кислоту, аллилсульфоновую кислоту, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, 2-метакриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, 2-акриламидобутансульфоновую кислоту, 3-акриламидо-3-метилбутансульфоновую кислоту или 2-акриламидо-2,4,4-триметилпентансульфоновую кислоту. Предпочтение отдается винилсульфоновой кислоте, аллилсульфоновой кислоте или 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоте.

В предпочтительном варианте изобретения по меньшей мере один мономер А представляет собой 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (АМПС или АТБС).

В предпочтительном варианте изобретения касается вышеуказанного применения, где по меньшей мере один мономер а содержит по меньшей мере одну функциональную группу, выбираемую из группы, которая включает  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , их солей и смеси любых из вышеперечисленных, где более предпочтительным по меньшей мере одним мономером А является 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (АМПС) или ее соль.

Примеры мономеров А, включающих группы фосфоновой кислоты, включают винилфосфоновую кислоту, аллилфосфоновую кислоту, N-акриламидоалкилфосфоновые кислоты, N-метакриламидоалкилфосфоновые кислоты, акрилоилоксиалкилфосфоновые кислоты, метакрилоилоксиалкилфосфоновые кислоты, причем предпочтение отдается винилфосфоновой кислоте.

В предпочтительном варианте изобретения моноэтиленненасыщенный, гидрофильный мономер В выбирают из группы, которая включает акриламид, метакриламид, N-метилакриламид, N-метилметакриламид, N,N'-диметилакриламид, N,N'-диметилметакриламид, N-метилолакриламид, N-метилполметакриламид, незаряженные виниламиды, такие как винилформамид или N-винилпирролидон, или их смеси. Предпочтение отдается акриlamиду или метакриlamиду, особенно акриlamиду. В предпочтительном варианте в случае использования смеси различных мономеров В по меньшей мере 50 мол.% мономера В должен составлять акриламид или метакриламид и более предпочтительным является акриламид.

В другом предпочтительном варианте осуществления сополимер согласно данному изобретению не содержит остаток  $\text{COOH}$  или  $\text{COO}-$  в качестве боковой цепи, и, таким образом, сополимер согласно данному изобретению не происходит из мономеров, таких как акриловая кислота и/или метакриловая кислота.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления сополимер согласно данному изобретению не содержит гидрофобный радикал в качестве боковой цепи, такой как гидрокарбильный радикал, содержащий два или более атомов углерода, включая циклические и ароматические углеводородные группы. Алкиловые эфиры акриловой кислоты также входят в охват гидрофобного радикала в качестве боковой цепи.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления сополимер согласно данному изобретению не содержит алкилового эфира акриловой кислоты.

В одном варианте осуществления сополимер согласно данному изобретению не содержит по меньшей мере один анионный, моноэтиленненасыщенный, гидрофильный мономер А и/или по меньшей мере один незаряженный, моноэтиленненасыщенный гидрофильный мономер В. В этом контексте следует понимать, что присутствие мономера С не означает автоматически, что мономер А и/или мономер В должны присутствовать в сополимере согласно данному изобретению.

Конечно, мономеры также могут быть солями анионных кислотных мономеров. Подходящие противоионы включают, в частности, ионы щелочных металлов, такие как  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ , и ионы аммония, такие как  $\text{NH}_4^+$ , или ионы аммония с органическими радикалами.

Предпочтительно, чтобы в сополимере, содержащем мономерные звенья, полученные из мономеров А и В, мономер А и В смешивался с водой в любом соотношении, но для реализации изобретения достаточно, чтобы сополимер согласно изобретению обладал растворимостью в воде, упомянутой в начале. В предпочтительном варианте 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 и более предпочтительно

по меньшей мере 250 г/л.

В предпочтительном варианте изобретения мономер А представляет собой АМПС и/или мономер В представляет собой акриламид.

В еще одном другом предпочтительном варианте сополимер содержит около 2 вес.% по меньшей мере одного мономера С, около 48 вес.% по меньшей мере одного мономера А и около 50 вес.% по меньшей мере одного мономера В, где мономер А предпочтительно представляет собой АМПС, и/или мономер В предпочтительно представляет собой акриламид. Весовое содержание в каждом случае приведено в пересчете на общий вес мономеров в сополимере.

В одном варианте осуществления сополимер, используемый в соответствии с данным изобретением, был получен путем полимеризации смеси мономеров в присутствии по меньшей мере одного разветвляющего агента. Разветвляющий агент может вызывать ковалентное или ионное поперечное сшивание через боковые группы (например, путем использования глицидилового эфира или соли многовалентного металла), но предпочтительно разветвляющий агент представляет собой диэтиленненасыщенный, мономерный разветвляющий агент. Количество разветвляющего агента предпочтительно находится в диапазоне от около 2 до около 200 млн долей и более предпочтительно от около 10 до около 100 млн долей. Значения млн долей в пересчете на общей вес сополимера.

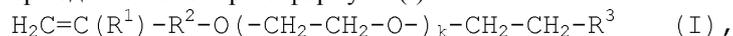
В предпочтительном варианте по меньшей мере один разветвляющий агент выбирают из метиленис-акриламида (МБА) и тетрааллиламонийхлорида (ТААХ) или их комбинации.

В предпочтительном варианте осуществления изобретение касается вышеуказанного применения, где металлсодержащие руды выбирают из группы Fe-содержащей руды, Cu-содержащей руды, Mo-содержащей руды, Ni-содержащей руды, Cr-содержащей руды или их смесей и предпочтительной являются Fe-содержащая руда. В особенно предпочтительном варианте осуществления Fe-содержащая руда содержит магнетит, гематит или гетит или их комбинации.

Данное изобретение также относится к композиции для окомкования металлсодержащей руды, включающей

i) сополимер, где сополимер содержит мономерные звенья, полученные из:

- a) по меньшей мере одного анионного, моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера А;
- b) по меньшей мере одного незаряженного, моноэтиленненасыщенного, гидрофильного мономера В и
- c) по меньшей мере одного мономера С формулы (I)



где  $\text{R}^1$  означает водород или метил;

$\text{R}^2$  означает  $-\text{OR}^4$ , где  $\text{R}^4$  означает  $-(\text{CH}_2)_n-$ , где  $n$  означает целое число от 1 до 6;

$\text{R}^3$  означает водород или OH и

$k$  означает число от 0 до 300, и

ii) вспомогательное средство для окомкования, где вспомогательное средство для окомкования 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, соответствующих солей аммония, калия, кальция и магния вышеприведенных солей натрия, мочевины и оксида кальция.

В предпочтительном варианте вспомогательное средство для окомкования ii) представляет собой карбонат натрия.

В предпочтительном варианте осуществления изобретение касается вышеуказанной композиции, где композиция дополнительно содержит абсорбент филлосиликат алюминия, где предпочтительно абсорбент филлосиликат алюминия представляет собой бентонит.

В предпочтительном варианте осуществления  $\text{R}^3$  означает OH и/или  $k$  означает число от 1 до 300.

В предпочтительном варианте осуществления  $k$  означает число от 5 до 150, предпочтительно от 5 до 75, более предпочтительно от 5 до 50 и наиболее предпочтительно от 11 до 50.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один мономер С представляет собой винилоксибутилполиэтиленгликоль, где  $k$  предпочтительно означает число от 5 до 75.

В предпочтительном варианте осуществления сополимер, обозначенный как i), содержит от 0,1 до 15 вес.% и предпочтительно от 0,5 до 4 вес.% по меньшей мере одного мономера С формулы (I).

В предпочтительном варианте осуществления сополимер, обозначенный как i), является водорастворимым.

В другом предпочтительном варианте осуществления весовое отношение сополимера к вспомогательному окомковочному средству обычно находится в диапазоне от примерно 5:1 до примерно 1:5 и более предпочтительно от примерно 2:1 до примерно 1:2 по весу.

Соотношение сополимера и полимера для обработки обычно находится в диапазоне от примерно 10:1 до примерно 1:2 и предпочтительно от примерно 5:1 до примерно 1:1 по весу.

В другом предпочтительном варианте осуществления водорастворимый полимер для обработки имеет молекулярный вес ( $M_w$ ) от около 1000 до около 20000. Кроме того, предпочтительно, чтобы полимер для обработки представлял собой синтетический полимер, полученный полимеризацией водораство-

римого, этиленненасыщенного, анионного мономера или смеси водорастворимых, этиленненасыщенных мономеров, содержащей по меньшей мере 50 вес.% анионного мономера.

Полимер для обработки обычно состоит из около 50 до около 100 вес.%, предпочтительно из около 75 до около 100 вес.%, еще более предпочтительно из около 80 до около 100 вес.% анионного мономера, причем остальная часть представляет собой неионный мономер, который будет образовывать водорастворимую смесь с анионным мономером. Неионный мономер может быть водорастворимым мономером, таким как акриламид, или он может быть потенциально водонерастворимым мономером, таким как алкилакрилат или метакрилат, например метил- или бутилакрилат, при условии, что этот нерастворимый мономер может быть растворен в водном растворе анионного мономера во время полимеризации и что смесь обеспечивает водорастворимый полимер. Анионный мономер, как правило, представляет собой этиленненасыщенный карбоксильный мономер, обычно в виде соли щелочного металла (особенно натрия) или другой водорастворимой соли, но при желании некоторая часть или весь анионный мономер может представлять собой этиленненасыщенный сульфоновый мономер, такой как АМПС или аллилсульфонат или винилсульфонат. Предпочтительными карбоксильными мономерами являются акриловая или метакриловая кислота и наиболее предпочтительно анионный мономер представляет собой акрилат натрия. Предпочтительными полимерами для обработки являются гомополимеры акриловой кислоты (обычно в виде полиакрилата натрия).

Молекулярный вес обрабатываемого полимера предпочтительно составляет по меньшей мере 2000 или 3000. Часто он составляет менее 10000 и предпочтительно менее 8000, причем предпочтительными являются значения от 3000 до 6000, причем молекулярный вес предпочтительно представляет собой средневесовой молекулярный вес ( $M_w$ ). Молекулярный вес может быть измерен гелепроникающей хроматографией, предпочтительно измеренный с помощью эксклюзионной хроматографии по размеру с использованием колонок Тоас Наес TSK PWWL (G6000+G3000+защита) или других подходящих колонок, например, с использованием тригидрата дикалийгидроортофосфата в качестве элюента и нескольких стандартов полиакрилата натрия в диапазоне 782200-1250 г/моль и мономеров акрилата натрия в качестве дополнительного стандарта. Молекулярные веса могут быть измерены как для полностью натриевой соли.

Предпочтительные полимеры для обработки также имеют узкие распределения молекулярного веса в дополнение к определенному очень низкому молекулярному весу.

Более высокие молекулярные веса в диапазоне от 1000 до 20000 иногда более подходят для полимеров для обработки, когда, как иногда предпочтительно, полимер для обработки следует вводить в форме гранул. Когда обрабатываемый полимер должен поставляться в жидкой форме, обрабатываемый полимер обычно получают полимеризацией в растворе обычным способом. Когда полимер для обработки поставляется в форме порошка, полимер обычно получают путем полимеризации в гранулах с обратной фазой или с помощью распылительной сушки раствора полимера.

Если обрабатываемый полимер находится в форме частиц, он обычно имеет размер частиц по меньшей мере у 90 вес.% меньше 300 мкм и более предпочтительно меньше 200 мкм и часто меньше 100 мкм. Обычно размер частиц составляет по меньшей мере у 90 вес.% больше 10 мкм. Например, размер частиц может быть определен путем просеивания или лазерной гранулометрии.

Понятно, что водорастворимые полимеры для обработки, используемые в изобретении, представляют собой материалы, которые известны в промышленности, как диспергирующие агенты. Существует возможность получения улучшенной прочности в сухом состоянии путем включения обрабатываемого полимера в композицию согласно изобретению. Кроме того, это предпочтительно может быть достигнуто, когда общее количество веществ связующей системы (сополимер, полимер для обработки и/или вспомогательное средство для окомкования) остается постоянным в композиции согласно изобретению.

Количество обрабатываемого полимера, которое должно быть добавлено в композицию согласно изобретению, будет варьироваться в зависимости от природы руды и остальных веществ связующей системы, но часто составляет по меньшей мере 0,005 вес.% и наиболее предпочтительно составляет по меньшей мере 0,008 вес.%. Часто оно находится в диапазоне от около 0,01 до примерно 0,05 вес.%. Количества выше 0,1 вес.% обычно не нужны, но могут быть использованы при желании. Вес.% приведены в пересчете на общий вес указанной смеси, содержащей металлсодержащую руду, сополимер и влагу.

Полимер для обработки может быть включен в однородную смесь руды, связующего полимера и влаги путем добавления на любой подходящей стадии. Часто желательно тщательно перемешивать обрабатываемый полимер с рудой и некоторой или всей влагой перед добавлением связующего полимера или других компонентов связующей системы. Например, обрабатываемый полимер может быть добавлен в виде жидкости или порошка перед фильтрами, которые обычно предшествуют добавлению связующего перед окомкованием в барабане или на диске.

В одном варианте осуществления обрабатываемый полимер и сополимер обычно добавляют отдельно, то есть из отдельных источников, либо одновременно, либо последовательно в любом порядке. Это облегчает возможность добавления обрабатываемых полимеров и сополимеров в различных физических формах, например обрабатываемый полимер в виде раствора и связующий полимер в виде порошка. В частности, полимер для обработки может быть добавлен в виде раствора перед фильтрами, а

сополимер - в виде порошка после фильтров, но до окомкования.

Хотя часто удобно добавлять обрабатывающий полимер в виде раствора, обычно предпочтительно добавлять его в виде порошка. Частицы порошка могут быть добавлены отдельно от сополимера (часто одновременно со связующим полимером), но часто частицы обрабатывающего полимера могут быть добавлены в виде смеси с частицами сополимера.

Вместо добавления обрабатывающего полимера в виде раствора или смеси частиц с частицами сополимера, некоторые из обрабатывающих полимеров могут быть добавлены в качестве связующего агрегаты агента для агрегатов частиц связующего полимера, как в EP 376713. Однако необходимо, чтобы эти агрегаты были дезинтегрируемыми, как описано в EP 376713, и обычно непрактично получать дезинтегрируемые агрегаты, содержащие как сополимер, так и весь желаемый полимер для обработки. Соответственно, если сополимер должен вводиться в форме агрегатов, обычно предпочтительно, чтобы они не включали полимер для обработки в качестве связующего агента и обычно предпочтительно, чтобы они не содержали какой-либо полимер для обработки или, если они есть, количество обрабатывающего полимера в агрегатах должно составлять не более 50 вес.% и, как правило, не более 10 вес.% от общего количества обрабатывающего полимера, используемого в изобретении.

Если желательно, композиция в соответствии с данным изобретением может дополнительно содержать абсорбент филлосиликат алюминия, предпочтительно бентонит, в качестве дополнительного связующего.

В другом предпочтительном варианте осуществления сополимер согласно данному изобретению смешивают с абсорбентом филлосиликатом алюминия, предпочтительно бентонитом, в весовом соотношении от 10 до 50 частей абсорбента филлосиликата алюминия, предпочтительно бентонита, к 1 части сополимера.

В другом предпочтительном варианте осуществления сополимер согласно данному изобретению смешивают с абсорбентом филлосиликатом алюминия, предпочтительно, бентонитом, в весовом соотношении от 10 до 30 частей абсорбента филлосиликата алюминия, предпочтительно бентонита, к 1 части сополимера.

В одном варианте осуществления композиция согласно изобретению содержит от около 0 до около 60 вес.% вспомогательного окомковочного средства, от около 0 до около 50 вес.% полимера для обработки и по меньшей мере 30 вес.% сополимера, причем общее число вес.% композиции составляет 100 вес.%. В предпочтительном варианте осуществления вспомогательное окомковочное средство представляет собой карбонат натрия и/или полимер для обработки представляет собой полиакрилат.

В объеме данного изобретения "гидрофильный" означает, что соответствующая твердая "гидрофильная частица" имеет угол контакта воды по отношению к воздуху  $<90^\circ$ .

Способы определения угла контакта хорошо известны специалистам в данной области. Например, для определения угла контакта с водой может быть проведен оптический анализ формы капли, например, используя прибор для измерения угла контакта DSA 100 фирмы Kruss (Гамбург, Германия) с соответствующим программным обеспечением. Обычно проводится от 5 до 10 независимых измерений для определения надежного среднего угла контакта.

Используемый здесь термин "руда" или "металлсодержащая руда" относится к встречающемуся в природе веществу, которое является твердым неорганическим и представлено химической формулой, которое обычно является абиогенным и может иметь упорядоченную атомную структуру. Примеры металлсодержащих руд включают, но не ограничиваются ими, сульфиды, оксиды, галоидиды, 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 смеси. Предпочтительными металлсодержащими рудами являются Fe-содержащие руды. Примеры Fe-содержащих руд включают, но не ограничиваются ими, магнетит, гематит и гоетит. В предпочтительном варианте изобретения касается вышеуказанной композиции, где металлсодержащую руду выбирают из группы, которая включает Fe-содержащую руду, Cu-содержащую руду, Mo-содержащую руду, Ni-содержащую руду, Cr-содержащую руду или их смеси, и предпочтительной является Fe-содержащая руда.

Используемый здесь термин "моноэтиленненасыщенный", как в "моноэтиленненасыщенном мономере", относится к органическому соединению, которое содержит связь  $-C=C-$ . Предпочтительно моноэтиленненасыщенное соединение содержит ровно одну  $-C=C-$  связь. В контексте "моноэтиленненасыщенного мономера" подразумевается, что мономер предпочтительно содержит функциональную группу  $-C=C-$  для полимеризации.

Используемый здесь термин "диэтиленненасыщенный", как в "диэтиленненасыщенном мономерном разветвляющем агенте", означает, что соединение содержит две связи  $-C=C-$ , которые предпочтительно являются функциональными группами для полимеризации соответственно.

Используемый здесь термин "анионный", как в "анионном мономере", относится к отрицательно заряженному соединению, такому как анионный мономер. Однако термин "анионный мономер", используемый в данном документе, также относится к соответствующей соли, содержащей отрицательно заряженный анионный мономер и соответствующую свободную кислоту анионного мономера, то есть отрицательно заряженный анионный мономер, связанный с водородом. Примеры анионных мономеров, та-

ким образом, включают мономеры, содержащие по меньшей мере одну функциональную группу, выбранную из  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  или  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{SO}_3-$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}-$  или их солей. Другие примеры анионных мономеров включают, но не ограничиваются ими, винилсульфовую кислоту, аллилсульфовую кислоту, 2-акриламидо-2-метилпропансульфовую кислоту, 2-метакриламидо-2-метилпропансульфовую кислоту, 2-акриламидобутансульфовую кислоту, 3-акриламидо-3-метилбутансульфовую кислоту или 2-акриламидо-2,4,4-триметилпентансульфокилоту и их соли.

В предпочтительном варианте изобретение касается вышеуказанной композиции, где по меньшей мере один мономер А сополимера содержит по меньшей мере одну функциональную группу из группы, которая содержит  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , их соли и смеси любых из выше указанных, где предпочтительно по меньшей мере одним мономером А является 2-акриламидо-2-метилпропансульфовая кислота (АМПС) или ее соль.

Используемый здесь термин "незаряженный", как в "незаряженном мономере", относится к соединению, которое обычно не диссоциирует на анионы и катионы в значительных количествах при стандартных условиях, таких как вода 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, но не ограничиваются ими, акриламид, метакриламид, N-метилметакриламид, N-метилакриламид, N,N'-диметилакриламид, N,N'-диметилметакриламид, N-метилолакриламид, N-метилолметакриламид или их смеси. Подчеркивается, что свободные кислоты, например соединение, содержащее группу  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  или  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , не рассматриваются как незаряженные в соответствии с данным изобретением, а рассматриваются как анионные. В предпочтительном варианте изобретение касается вышеуказанной композиции, где по меньшей мере один мономер В выбирают из группы, которая включает акриламид, метакриламид, N-метилметакриламид, N-метилакриламид, N,N'-диметилакриламид, N,N'-диметилметакриламид, N-метилолакриламид, N-метилолметакриламид, незаряженные виниламиды или их смеси, и где предпочтительно по меньшей мере один мономер В является акриламидом.

Используемый здесь термин "синтетический полимер" относится к полимеру, который был химически синтезирован, то есть к полимеру, созданному человеком. Обычно термин синтетический полимер включает термопласты, терморезистивные материалы, эластомеры и синтетические волокна. Основы обычных синтетических полимеров, таких как полиэтилен и полистирол, полиакрилаты состоят из углерод-углеродных связей, в то время как гетероцепные полимеры, такие как полиамиды, сложные полиэфиры, полиуретаны, полисульфиды и поликарбонаты, содержат и другие элементы (например, кислород, серу, азот) вставленные вдоль основной цепи. Также кремний образует аналогичные материалы без потребности в атомах углерода, такие как силиконы, связанные через силоксановые связи; эти соединения, таким образом, называются неорганическими полимерами. Координационные полимеры могут содержать ряд металлов в основной цепи с присутствием нековалентных связей. Противоположностью синтетического полимера является встречающийся в природе полимер, такой как целлюлоза.

Используемый здесь термин "водорастворимый полимер" относится к полимерам, имеющим полярные или заряженные функциональные группы, делающие их растворимыми в воде.

Используемый здесь термин "число падений" означает число повторяющихся падений влажных окатышей размером 9-16 мм, роняемых на стальную пластину с высоты 45 см без появления каких-либо трещин на влажных окатышах. Число падений измеряет способность влажных окатышей сохранять свою форму во время операций переноса.

Используемый здесь термин "прочность во влажном состоянии" представляет собой меру нагрузки, которую может выдержать влажный окатыш, и эта нагрузка определяется путем приложения давления к влажному окатышу до тех пор, пока он не разрушится и максимальная нагрузка не будет зафиксирована.

Используемый здесь термин "прочность в сухом состоянии" является мерой того, какую нагрузку может выдержать сухой окатыш. Обычно влажные окатыши могут быть высушены, например, в течение 3 ч при температуре  $110^\circ\text{C}$ , и высушенный окатыш разрушают и регистрируют максимальную нагрузку. Прочность в сухом состоянии можно рассматривать как меру способности высушенных окатышей выдерживать обработку в процессе обжига.

Дополнительные примеры алифатических разветвленных углеродных радикалов включают циклические углеводороды, такие как моно-, би- или трициклические насыщенные или ненасыщенные углеводороды, содержащие от 6 до 30 атомов углерода. Примеры включают, но не ограничиваются ими, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил, циклодецил, циклоундецил и циклододецил.

Примеры ароматических углеродных радикалов включают, но не ограничиваются ими, ароматические карбоциклические кольца с 6-30 кольцевыми членами, включая как моно-, би-, так и трициклические кольцевые системы. Неограничивающие примеры включают -инденил, -фенил, -нафтил, -аценафтил-, антранил, фенантрин и тому подобные.

Используемый здесь термин "вспомогательное средство для окомкования" относится к соединению, которое способствует окомкованию металлсодержащей руды при использовании вместе с сополимером в соответствии с данным изобретением.

Вспомогательное окомковочное средство предпочтительно представляет собой водорастворимый

мономерный материал. Примеры вспомогательных окомковочных средств и подходящие материалы описаны в EP 225171 и EP 288150, US 4767449 и US 4802914.

Используемый здесь термин "углеводород" или "углеродный радикал" относится к алифатическому и/или ароматическому, линейному или разветвленному углеродному радикалу. Таким образом, углеводородные радикалы, такие как "углеводородный радикал, содержащий от 2 до 50 атомов углерода" и тому подобные, относятся к алифатическим и/или ароматическим, линейным или разветвленным углеродным радикалам, которые содержат от 2 до 50 атомов углерода. Например, углеводородный радикал, содержащий 2 атома углерода, представляет собой этил, углеводородный радикал, содержащий 4 атома углерода, включает н-бутил, изобутил и/или трет-бутил.

Термин "около" в контексте данной заявки на патент, например, такой как "около 50 вес.%" означает, что числовое значение, указанное сразу после "около", может иметь незначительные отклонения от точного числового значения, например, из-за ошибок взвешивания и т.д. В предпочтительном варианте осуществления термин "около" означает значение в пределах 15% ( $\pm 15\%$ ) от значения, приведенного сразу после термина "около", включая любое числовое значение в этом диапазоне, вплоть до значения, равного верхнему пределу (то есть + 15%) и вплоть до значения, равного нижнему пределу (то есть, -15%) этого диапазона. Например, фраза "около 100%" охватывает любое числовое значение от 85 до 115, в том числе 85 и 115 (за исключением случая "около 100%", верхний предел которого всегда равен 100%). В одном аспекте "около" означает  $\pm 10\%$ , еще более предпочтительно  $\pm 5\%$ , еще более предпочтительно  $\pm 1\%$  или менее чем  $\pm 1\%$ . В другом предпочтительном варианте осуществления термин "около", как в "около 50 вес.%" , означает величину 50 вес.%  $\pm 1$  вес.% или 50 вес.%  $\pm 0,5$  вес.%.

#### Пример 1. Приготовление сополимеров

100,0 г дистиллированной воды наливают в стакан и затем добавляют 149,56 г раствора АТБС натрия (50-процентный раствор в воде), 140,82 г раствора акриламида (50% в воде) и 1,2 г раствора трилона С (фирмы BASF) (5-процентный раствор в воде). Затем добавляли 0,4 г Xiameter AFE-0400 (пеногаситель) и 2,82 г винилоксибутилполиэтиленгликоля (VOBPEG) 1100 и pH доводили серной кислотой до pH 6,4. Затем добавляли остальную воду (без воды, необходимой для инициаторов) для получения активного содержания 37% и раствор охлаждали до  $-3^{\circ}\text{C}$  и добавляли 2,4 г V50 (фирмы Wako Chemicals) (10-процентный раствор в воде). Затем раствор переносили в термос и дегазировали продувкой азотом в течение 30 мин.

Добавляют 0,12 г трет-бутилгидропероксида (тБГП) (фирмы United Initiators) (1-процентный раствор в воде) и спустя 1 мин добавляют 0,24 г сульфата натрия (1-процентный раствор в воде), чтобы иницировать полимеризацию.

После достижения максимального значения температуры (около  $80^{\circ}\text{C}$ ) термос помещали в нагревательный шкаф при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  на 2 ч. Затем гель гранулировали и сушили в течение 2 ч при  $55^{\circ}\text{C}$  в сушилке с псевдооживленным слоем. Затем полученные полимерные гранулы измельчали на мельнице-центрифуге.

#### Пример 2. Окомкование железорудного концентрата и анализ окатышей.

Магнетитовую руду, имеющую влажность около 10% (от 9,3 до 9,7%), перемешивали с порошкообразной предварительной смесью связующего состава, используя смеситель Eirich, модель EL1, в течение 3 мин. Состав соответствующих окатышей суммирован в табл. 1. Полученную однородную смесь подвергали окомкованию с использованием наклонного диска для окомкования диаметром 60 см, вращающегося со скоростью 33 об/мин. Полученные окатыши имели размер от 9,4 до 13,4 мм. Сухие окатыши получали после сушки в течение 3 ч при температуре  $110^{\circ}\text{C}$ . Прочность влажных и сухих окатышей определяли с помощью цифрового измерителя прочности Chatillon. Всего было сжато 25 окатышей в одном направлении, и максимальная прочность на сжатие была зафиксирована при дроблении окатышей. Чтобы определить число падений, влажные окатыши неоднократно роняли на стальную пластину с высоты 45 см и проверяли на наличие видимых трещин. Среднее число падений, пока не обнаруживалась трещина, было засчитано как число падений.

Следующие составы связующего были использованы для окомкования железной руды:

Alcotac® FE 14 (фирмы BASF SE) представляет собой коммерчески доступное органическое связующее для окомкования железной руды, содержащее сополимер акриламидного и акрилатного мономеров. В этом примере Alcotac® FE14 использовался в виде предварительной смеси, содержащей 65 вес.% сополимера и 35 вес.% соли карбоната натрия.

Композиция 1 состояла из сополимера на основе мономеров акриламида (50 вес.%), Na-АМПС (48 вес.%) и винилоксибутилполиэтиленгликоля (VOBPEG) 1100 мономера (2 вес.%) и карбоната натрия. Композиция содержала 40 вес.% сополимера и 60 вес.% соли карбоната натрия. Композиция 2 состояла из сополимера на основе мономеров акриламида (48 вес.%, Na-АМПС (48 вес.%) и винилоксибутилполиэтиленгликоля (VOBPEG) 1100 мономера (4 вес.%) и карбоната натрия. Композиция содержала 40 вес.% сополимера и 60 вес.% карбоната натрия.

Композиция связующего и средние результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав и результаты анализа железорудных окатышей

| Тест                       | Alcotac<br>FE14<br>[вес.<br>проц.]* | Композиция<br>1 [вес.<br>проц.]* | Композиция<br>2 [вес.<br>проц.]* | Влаж-<br>ность<br>[проц.] | Сухая<br>проч-<br>ность<br>[N] | Число<br>паде-<br>ний |
|----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| А (для<br>сравнения)       | 0,033                               |                                  |                                  | 9,5                       | 17                             | 3,6                   |
| В (по<br>изобре-<br>тению) |                                     | 0,033                            |                                  | 9,4                       | 19                             | 4,0                   |
| С (по<br>изобре-<br>тению) |                                     |                                  | 0,033                            | 9,6                       | 20                             | 4,7                   |

\*вес. проц. = весовых процентов в пересчете на общий вес железорудных окатышей.

Окатыши, содержащие композиции в соответствии с данным изобретением, показали повышенную прочность в сухом состоянии и более высокое число падений по сравнению с окатышами, содержащими коммерчески доступную композицию связующего на основе полимера.

Пример 3. Окомкование железорудного концентрата с использованием бентонита в сочетании с органическим связующим

В соответствии с той же экспериментальной процедурой окомкования, которая описана в примере 2, были испытаны композиции связующего, содержащие бентонит вместе с композициями связующего согласно данному изобретению.

Композиции связующего 3, 4 и 5 использовались для окомкования железной руды в сочетании с бентонитом и сравнивались с Alcotac® FE 14 (фирмы BASF SE), применяемым также в сочетании с бентонитом в качестве примера для сравнения.

Alcotac® FE 14 (фирмы BASF SE) представляет собой коммерчески доступное органическое связующее для окомкования железной руды, содержащее сополимер акриламидного и акрилатного мономеров. В этом примере Alcotac® FE14 использовался в виде предварительной смеси, содержащей 65 вес.% сополимера и 35 вес.% соли карбоната натрия.

Композиция 3 состояла из сополимера на основе мономеров акриламида (68 вес.%), Na-акрилата (30 вес.%) и мономера винилоксибутилполиэтиленгликоля (VOBPEG) 1100 (2 вес.%) и карбоната натрия. Композиция содержала 40 вес.% сополимера и 60 вес.% соли карбоната натрия.

Композиция 4 состояла из сополимера на основе мономеров акриламида (67 вес.%), Na-акрилата (30 вес.%) и мономера винилоксибутилполиэтиленгликоля (VOBPEG) 1100 (3 вес.%) и соли карбоната натрия. Композиция содержала 40 вес.% сополимера и 60 вес.% соли карбоната натрия.

Композиция 5 состояла из сополимера на основе мономеров акриламида (66 вес.%), Na-акрилата (30 вес.%) и мономера винилоксибутилполиэтиленгликоля (VOBPEG) 1100 (4 вес.%) и карбоната натрия. Композиция содержала 40 вес.% сополимера и 60 вес.% соли карбоната натрия.

Композиции связующего и усредненные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Состав и результаты анализа железорудных окатышей при использовании бентонита или композиций бентонита с сополимерными связующими согласно данному изобретению

| Тест               | Бентонит<br>[вес. проц.]* | Alcotac<br>FE14<br>[вес. проц.]* | Композиция 3<br>[вес. проц.]* | Композиция 4<br>[вес. проц.]* | Композиция 5<br>[вес. проц.]* | Влажная прочность<br>[N] | Сухая прочность<br>[N] | Число падений |
|--------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------|---------------|
| D (для сравнения)  | 1,0                       | 0,022                            |                               |                               |                               | 24,5                     | 55,5                   | 10            |
| E (по изобретению) | 1,0                       |                                  | 0,022                         |                               |                               | 25,5                     | 64,0                   | 9,7           |
| F (по изобретению) | 1,0                       |                                  |                               | 0,022                         |                               | 24,0                     | 59,0                   | 9,9           |
| G (по изобретению) | 1,0                       |                                  |                               |                               | 0,022                         | 25,5                     | 55,0                   | 9,9           |

\*вес. проц. = весовых процентов в пересчете на общий вес железорудных окатышей.

Окатыши, содержащие композиции 3 и 4 согласно данному изобретению, используемые в сочетании с бентонитом, обеспечивали более высокие значения прочности в сухом состоянии и аналогичные значения числа падений и значения прочности во влажном состоянии по сравнению с результатами, которые получены для окатышей, получаемых с использованием бентонита в комбинации с сополимером для сравнения.

Пример 4. Дальнейшие эксперименты с окомкованием железорудного концентрата с использованием бентонита в сочетании с органическим связующим.

Железорудные окатыши готовят партиями по 3000 г, в открытых самолетных шинах, и для всех испытаний применяют стандартную процедуру. Железную руду и композицию связующего предварительно перемешивают в чаше перед агломерацией. Добавка связующего посчитана в пересчете на сухой концентрат. Используемое агломерационное устройство представляет собой самолетную шину размером 15×30 см для производства сырых шариков. Полученные окатыши имели размер от 12,7 до 11,2 мм. Сухие окатыши получали после сушки в течение 3 ч при температуре 110°C. Прочность влажных и сухих окатышей определяли с помощью цифрового измерителя прочности Chatillon. Всего было подвергнуто сжатию в одноосном направлении 25 окатышей, и максимальная прочность на сжатие была зафиксирована при разрушении окатышей. Чтобы определить число падений, влажные шарики неоднократно роняли на стальную пластину с высоты 45 см и проверяли на наличие видимых трещин. Среднее число падений, пока трещины не были обнаружены, было зафиксировано как число падений.

Композиции связующего, используемые для окомкования железной руды, которые приводят к соответствующей сухой прочности и числу падений, суммированы в табл. 3. Композиция содержала 40 вес.% процентов сополимера, полученного из мономеров АТБС и NaAA, и мономера С, и 60 вес.% соли карбоната натрия.

Из-за разницы в длине цепи макромономера вес.проценты, приведенные в табл. 3 для мономера, соответствуют эквивалентному количеству мономера С (для композиций с 7 по 9 и композиций с 10 по 12 соответственно).

Таблица 3. Сухая прочность и число падений железосодержащих окатышей с использованием связующих согласно изобретению с различной длиной цепи

| Композиция | АТБС         | NaAA         | Мономер С    |             | Сухая         | Число падений |
|------------|--------------|--------------|--------------|-------------|---------------|---------------|
|            | (вес. проц.) | (вес. проц.) | (вес. проц.) | Мономер С   | прочность (N) |               |
| 7          | 47,8         | 49,8         | 2,4          | VOBPEG 3000 | 16,0          | 4,1           |
| 8          | 48,6         | 50,5         | 0,9          | VOBPEG 1100 | 15,1          | 3,2           |
| 9          | 48,8         | 50,8         | 0,4          | VOBPEG 500  | 16,9          | 3,6           |
| 10         | 46,2         | 48,0         | 5,8          | VOBPEG 3000 | 15,1          | 3,4           |
| 11         | 48,0         | 49,8         | 2,2          | VOBPEG 1100 | 14,2          | 3,9           |
| 12         | 48,6         | 50,4         | 1,0          | VOBPEG 500  | 15,6          | 3,9           |
| 13         | 46,4         | 48,24        | 5,39         | VOBPEG 5800 | 14,2          | 2,9           |

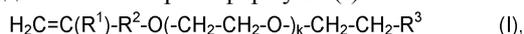
## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение сополимера в комбинации по меньшей мере с одним вспомогательным средством для окомкования и дополнительным связующим для окомкования металлсодержащей руды, где сополимер содержит мономерные звенья, 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 из одного мономера С формулы (I)



где  $\text{R}^1$  означает водород или метил;

$\text{R}^2$  означает  $-\text{OR}^4$ , где  $\text{R}^4$  означает  $-(\text{CH}_2)_n-$ , где  $n$  означает целое число от 1 до 6;

$\text{R}^3$  означает водород или  $-\text{OH}$  и

$k$  означает число от 0 до 300, и

где дополнительное связующее представляет собой абсорбент филлосиликат алюминия, и

где вспомогательное средство для окомкования 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, соответствующих солей аммония, калия, кальция и магния вышеперечисленных солей натрия, мочевины и оксида кальция.

2. Применение по п.1, где  $\text{R}^3$  означает  $-\text{OH}$ .

3. Применение по любому из пп.1, 2, где  $k$  означает число от 1 до 300.

4. Применение по п.3, где дополнительное связующее представляет собой бентонит.

5. Применение по любому из пп.1-4, где  $k$  означает число от 5 до 150, предпочтительно от 5 до 75, более предпочтительно от 5 до 50 и еще более предпочтительно от 11 до 50.

6. Применение по любому из пп.1-5, где по меньшей мере один мономер С представляет собой винилоксибутилполиэтиленгликоль, где  $k$  предпочтительно означает число от 5 до 75.

7. Применение по любому из пп.1-6, где по меньшей мере один мономер А содержит по меньшей мере одну функциональную группу, выбираемую из группы, которая включает  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , их соли и смеси любых из вышеперечисленных, где более предпочтительным по меньшей мере одним мономером А является 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (АМПС) или ее соль.

8. Применение по любому из пп.1-7, где по меньшей мере один мономер В выбирают из группы, которая включает акриламид, метакриламид, N-метилметакриламид, N-метилакриламид, N,N'-диметилакриламид, N,N'-диметилметакриламид, N-метилолакриламид, N-метилолметакриламид, незаряженные виниламиды или их смеси и где предпочтительно по меньшей мере один мономер В является акриламидом.

9. Применение по любому из пп.1-8, где сополимер содержит от 0,1 до 15 вес.% и предпочтительно от 0,5 до 4 вес.% по меньшей мере одного мономера С формулы (I).

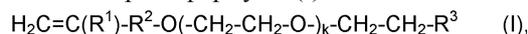
10. Применение по любому из пп.1-9, где сополимер является водорастворимым.

11. Применение по любому из пп.1-10, где металлсодержащую руду выбирают из группы Fe-содержащей руды, Cu-содержащей руды, Mo-содержащей руды, Ni-содержащей руды, Cr-содержащей руды или их смесей и предпочтительной является Fe-содержащая руда.

12. Композиция для окомкования металлсодержащей руды, включающая:

- i) сополимер, где сополимер содержит мономерные звенья, полученные из

- a) по меньшей мере одного анионного, моноэтиленненасыщенного гидрофильного мономера А;  
 b) по меньшей мере одного незаряженного, моноэтиленненасыщенного, гидрофильного мономера В и  
 c) по меньшей мере одного мономера С формулы (I)



где  $\text{R}^1$  означает водород или метил;

$\text{R}^2$  означает  $-\text{OR}^4$ , где  $\text{R}^4$  означает  $-(\text{CH}_2)_n-$ , где  $n$  означает целое число от 1 до 6;

$\text{R}^3$  означает водород или  $-\text{OH}$  и

$k$  означает число от 0 до 300; и

ii) вспомогательное средство для окомкования, где вспомогательное средство для окомкования 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, соответствующих солей аммония, калия, кальция и магния вышеприведенных солей натрия, мочевины и оксида кальция.

13. Композиция по п.12, где вспомогательное средство для окомкования ii) представляет собой карбонат натрия.

14. Композиция по любому из пп.12 или 13, где композиция дополнительно содержит абсорбент филлосиликат алюминия, где предпочтительно абсорбент филлосиликат алюминия представляет собой бентонит.

15. Композиция по любому из пп.12-14, где  $\text{R}^3$  означает  $-\text{OH}$  и/или  $k$  означает число от 1 до 300.

16. Композиция по любому из пп.12-15, где  $k$  означает число от 5 до 150, предпочтительно от 5 до 75, более предпочтительно от 5 до 50 и наиболее предпочтительно от 11 до 50.

17. Композиция по любому из пп.12-16, где по меньшей мере один мономер С представляет собой винилоксибутилполиэтиленгликоль, где  $k$  предпочтительно означает число от 5 до 75.

18. Композиция по любому из пп.12-17, где по меньшей мере один мономер А сополимера i) содержит по меньшей мере одну функциональную группу из группы, которая содержит  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{PO}_3\text{H}_2$ , их соли и смеси любых из вышеуказанных, где предпочтительно по меньшей мере одним мономером А является 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (АМПС) или ее соль.

19. Композиция по любому из пп.12-18, где по меньшей мере один мономер В выбирают из группы, которая включает акриламид, метакриламид, N-метилметакриламид, N-метилакриламид, N,N'-диметилакриламид, N,N'-диметилметакриламид, N-метилолакриламид, N-метилолметакриламид, незаряженные виниламиды или их смеси и где предпочтительно по меньшей мере один мономер В является акриламидом.

20. Композиция по любому из пп.12-19, где сополимер, обозначенный как i), содержит от 0,1 до 15 вес.% и предпочтительно от 0,5 до 4 вес.% по меньшей мере одного мономера С формулы (I).

21. Композиция по любому из пп.12-20, где сополимер, обозначенный как i), является водорастворимым.

22. Композиция по любому из пп.12-21, где металлсодержащую руду выбирают из группы, которая включает Fe-содержащую руду, Cu-содержащую руду, Mo-содержащую руду, Ni-содержащую руду, Cr-содержащую руду или их смеси, и предпочтительной является Fe-содержащая руда.

