

Р.З. Сафаров, Д.Б. Каргин*, А.К. Жандильденова, Р.М. Каматов

*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан***Автор для корреспонденции: kjb_orken@mail.ru*

Исследование фазового состава казахстанских марганцевых руд в процессе спекания

Аннотация. Влияние температуры спекания на кристаллическую структуру и элементный состав марганцевых руд месторождений Богач и Жаксылык (центральный Казахстан) были исследованы методами рентгенофазового (XRD) и энергодисперсионного рентгено-флуоресцентного (EDX) анализов. Полученные результаты имеют прикладное значение и актуальны для разработки технологий получения новых фаз марганцевых минералов при заданной температуре. Для процесса спекания был использован диапазон температур 600 °С, 800 °С и 1000 °С. В результате исследования установлено, что при изменении температуры спекания протекают процессы фазовых переходов с образованием устойчивых термостабильных фаз, в частности гаусманита и биксбиита. Вместе с тем элементный состав практически не меняется. Для образца с месторождения Жаксылык при повышении температуры повышается однородность структуры, что выражается в повышении однообразия элементного состава после спекания при температуре выше 800 °С.

Ключевые слова: гаусманит, марганцевая руда, спекание, EDX, XRD.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2021-135-2-41-60>

Введение

Марганцевые руды широко используются в черной металлургии. Марганец применяется для раскисления и обессеривания стали и как легирующая добавка для производства специальных ее сортов [1–6].

Казахстан входит в десятку стран, где сосредоточены основные месторождения марганцевой руды среднего и низкого качества [7–9] (содержание марганца до 30%). Балансовые запасы марганцевых руд в Казахстане составляют более 400 млн тонн и сосредоточены преимущественно в Центральном Казахстане [10].

Таблица 1
Запасы марганцевых руд месторождений Богач и Жаксылык [10]

Месторождение	Запасы, тыс. тонн	Запасы, тыс. тонн		Содержание Mn, %	Содержание Fe, %
		окисленные	первичные		
Жаксылык	6864	6864	-	20,00	9,00
Богач	2700	1065	1660	27,20	9,70

Казахстан обладает значительной минерально-сырьевой базой как первичной, так и окисленной марганцевой руды. Месторождение марганцевой руды Богач открыто в 1983-1986 гг. и расположено в Нурынском районе Карагандинской области [11]. Окисленные руды обладают землистой и порошковато-кусковатой текстурами. Рудные минералы первичных марганцевых руд – браунит (основной), гематит, реже анкерит, фриделит, якобит; нерудные – кальцит, кварц, хлорит, гипс. Рудные минералы окисленных марганцевых руд – пиролюзит, псиломелан, вернадит, гематит, реже голландит, гетит, браунит, якобит; нерудные – кварц, каолинит, слюда, кальцит, полевые шпаты.

В таблице 2 приведен средний компонентный состав марганцевой руды месторождения Богач.

Таблица 2
Среднее содержание элементов в марганцевой руде месторождения Богач [12]

Химические элементы / Соединения химических элементов, %												
Руды	Mn	Fe	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	Собщ.	Pb	Ba	Cu
Первичн.	26,6	1,9	12,02	0,063	1,34	28,32	0,71	0,019	0,015	0,13	0,63	0,011
Окислен.	31,8	8,9	19,8	0,19	5,6	1,3	0,5	0,047	0,057	0,15	1,52	0,021

Месторождение марганцевой руды Жаксылык находится в Жаксынском районе Акмолинской области [13,14]. Рудные образования месторождения представлены оксидными минералами: браунитом, псиломеланом, пиролюзитом и гаусманитом. Из нерудных минералов присутствуют кварц, кальцит, халцедон, хлорит, серицит. Изредка фиксируется примесь пирита и халькопирита. Особенностью марганцевых руд месторождения Жаксылык являются низкие содержания вредных примесей: фосфора, серы и цветных металлов.

В марганцевых рудах большинства месторождений марганец представлен в виде различного рода сложных комплексных оксидов и гидроксидов, карбонатов, силикатов, реже сульфидов [15]. Наиболее распространенными оксидными и гидроксидными минералами марганца являются:

- оксиды и гидроксиды: пиролюзит $MnO_2 \cdot xH_2O$; браунит $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$; гаусманит Mn_3O_4 ; манганит $MnO(OH)$; вернадит $MnO_2(Mn,Fe,Ca)(O,OH)_2 \cdot nH_2O$; псиломелан $mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$; голландит $MnBaMn_6O_{14}$; биксбиит $(Mn,Fe)_2O_3$ и другие;

- карбонаты: родохрозит $MnCO_3$; манганокальцит $(Ca,Mn)CO_3$; кутнагорит и другие;

- силикаты: родонит $(Mn^{2+},Fe^{2+},Mg,Ca)SiO_3$; марганецсодержащие гранаты, оливины $(Mn,Fe)_2[SiO_4]$; пироксены $MnMgSi_2O_6$; амфиболы $AB_2C_5T_8O_{22}W_2$ и другие [16].

Перечисленные минеральные фазы активно используются в промышленности. Так, пиролюзит молотый натуральный и синтетический ($MnO_2 \cdot xH_2O$, 63,2% Mn) применяют в производстве гальванических элементов, батарей, для получения катализаторов, при выплавке ферромарганца. Браунит ($3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$, 69,5% Mn) используют в металлургической, химической промышленности для производства марганца.

Особый интерес представляет минерал гаусманит, который имеет широкий спектр применения и как следствие является востребованным продуктом на рынке [17]. Он находит свое применение в производстве продукта тримарганца тетраоксида, используемого в производстве светло-коричневых, желто-коричневых, коричневых, темно-коричневых кирпичей, керамических изделий, тротуарной плитки и др. Синтетический гаусманит в качестве пигмента может быть использован для окрашивания не только в общей массе, но и для поверхностного окрашивания. По сравнению с пиролюзитом он резко повышает экономичность, снижая вредность и трудоемкость процесса. Использование данного продукта сокращает водопоглощение окрашенного кирпича по сравнению с красным кирпичом, улучшается структура поверхности – она становится более гладкой и однородной, без обгорелых пузырей.

Гаусманит, или тримарганца тетраоксид с общей химической формулой Mn_3O_4 , может быть также представлен в виде подкласса комплексных (сложных) оксидов типа $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$, состоящего из двух- и трехвалентного марганца, расположенного в тетрагональном кристалле [18,19].

Химический теоретический состав: MnO – 31,00; Mn_2O_3 – 69,00 (Mn 72%). Содержит FeO, ZnO, BaO, MgO, CaO и др.; Mn^{3+} , возможно, замещается железом, Mn^{2+} - цинком [19].

Кристаллографическая характеристика: сингония тетрагональная, D_{4h}^{19} – $I4_1/amd$; $a_0 = 5,76$; $c_0 = 9,44A$; $a_0:c_0 = 1:1,639$; $Z=4$. Класс симметрии: дитетрагонально-бипирамидальный – $4/mmm$ ($L4L25PC$) [20–22].

В кристаллической структуре главные формы – псевдотетраэдрические, минерал имеет слегка деформированную шпинелевую решетку, поэтому минерал не кубический, как шпинель, а тетрагональный. Вхождение железа в структуру гаусманита вызывает увеличение a_0 и уменьшение c_0 . Структура является несколько искаженной структурой шпинели. Все атомы О в структуре гаусманита эквивалентны [22–24].

Различия в содержании оксидов в марганцевой руде являются результатом геологических процессов, уникальных в каждом регионе. Фазовые переходы оксидных компонентов различных руд всегда характерны и отличаются друг от друга. Значительное влияние на фазовый минералогический состав оказывает термическое воздействие – спекание, так как в результате этого процесса происходит переход одних фаз в другие [25]. Таким образом, можно заключить, что новые оксидные компоненты марганцевых руд могут быть получены спеканием при различных условиях и во многом зависят от региона залегания месторождения.

В настоящей работе исследована корреляция между температурой спекания и элементным, а также фазовым составами марганцевой руды месторождений Богач и Жаксылык, расположенных в центральном Казахстане. Для исследования применяли методы энергодисперсионного элементного анализа (EDX), рентгенофазового анализа (XRD), рентгенофлуоресцентный анализ (XRF). Представленные результаты о фазовых составах исследуемых руд при спекании при различных температурах представляют интерес для исследований в области переработки марганцевых руд.

Материалы и методы исследования

Для исследования были подготовлены 2 образца сырья: марганцевая руда месторождения Богач (Казахстан); марганцевая руда месторождения Жаксылык (Казахстан).

Образцы марганцевой руды в исходном состоянии были представлены в виде отбитых фрагментов горной породы (кусовая форма). Первоначальное дробление до гранул 1-5 мм производили на щековой дробилке марки «ДЦ 100х200». Дальнейшее измельчение проводили в течение 8 часов на мельнице шаровой лабораторной марки «МШЛ-1». На рисунке 1 представлены фотографии измельченных образцов. Видно, что образец руды месторождения Богач отличается более темным оттенком близким к черному, что является следствием более высокой концентрации марганца.

Измельченные образцы просеивали через сито диаметром 0,075 мм ($75 \cdot 10^3$ нм), затем прокаливали в муфельной печи ПМ-16М-1200 при температуре 600 °С, 800 °С и 1000 °С в течение 4 часов. Прокаливание образцов в указанном диапазоне производилось в купеляционных каплях (состав капли: кальций 59,42%, железо 35,97%, марганец 2,48%, микропримеси мышьяка, рубидия, стронция), материал которых имеет свойство поглощать свинец, на основании чего содержание свинца может быть заниженным.

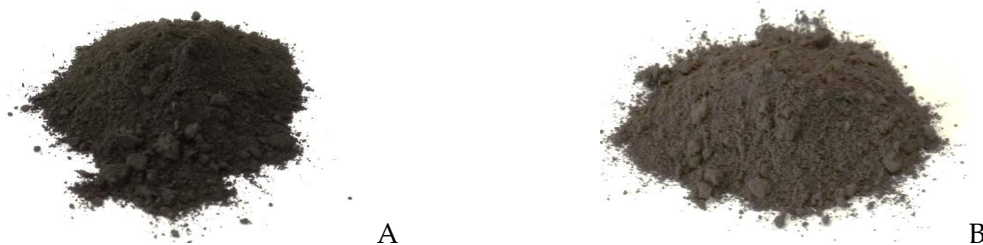


Рисунок 1. Образцы сырья: А - марганцевая руда месторождения Богач; В - марганцевая руда месторождения Жаксылык

Рентгеноструктурный (XRD) анализ проводили на автоматическом дифрактометре DRON-3 (Russia) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением, β -фильтром. Анализ проводился при $U=35$ кВ, $I=20$ мА, съемка θ - 2θ , детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе был проведен по

дифрактограммам порошковых образцов с использованием метода равных образцов и искусственных смесей. Определены количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием каталога ICDD: базы данных порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Файл порошковой дифракции) и дифрактограмм чистых минералов.

Элементный анализ выполнялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) до и после спекания в заданном диапазоне температур, путем снятия не менее 4-х спектров с каждого образца с получением среднего значения на энергодисперсионном спектрометре EDX-8000 (Shimadzu, Japan). Условия работы прибора: трубка – Rh; напряжение (кВ) – 30-50; ток (мА) – 100-1000; фильтр – нет; время (сек) – 60; среда – воздух, пределы обнаружения элементов от углерода до урана – 10⁻³%. Ввиду того, что кювета для загрузки образцов изготовлена из родиевого материала, фоновое значение количества родия (Rh) при интерпретации результатов исследования не учитывалось.

Оксидный состав образцов проводился рентгено-спектральным флуоресцентным методом на рентгенофлуоресцентном анализаторе (СРМ-25, спектрометр рентгеновский многоканальный, Россия), а также гравиметрическим методом, при температуре 21⁰С, влажности окружающей среды 62% и давлении 0,95 бар.

Результаты и обсуждения

Элементный и оксидный состав

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии получен элементный состав образцов в исходном состоянии, а также после спекания при температурах 600 °С, 800 °С и 1000 °С в течение 4 часов. Спектрограммы представлены на рисунках 2-7.

В таблицах 3-4 представлены результаты исследования элементного состава образцов.

Таблица 3

Результаты исследования влияния температуры спекания на элементный состав руды месторождения Богач (образец 1)

Спектр	Содержание элементов, %									
	25 °С									
	Mn	Ca	Ba	K	Sr	Fe	Pb	Zn	Ni	Cu
1	83.35	7.49	3.53	2.66	2.10	0.28	0.31	0.17	0.03	0.03
2	83.18	7.61	3.52	2.66	2.18	0.27	0.32	0.17	0.02	0.03
3	83.38	7.51	3.55	2.63	2.08	0.27	0.31	0.16	0.02	0.03
4	83.44	7.40	3.55	2.54	2.20	0.28	0.32	0.17	0.03	0.03
Среднее	83.33	7.50	3.53	2.62	2.14	0.27	0.31	0.16	0.02	0.03
600 °С										
1	82.90	7.84	3.60	2.61	2.15	0.32	0.32	0.16	0.03	0.03
2	82.67	7.94	3.56	2.70	2.14	0.32	0.32	0.17	0.03	0.03
3	82.87	7.85	3.62	2.63	2.14	0.32	0.31	0.16	0.02	0.03
4	82.67	7.95	3.48	2.70	2.16	0.32	0.32	0.16	0.03	0.03
Среднее	82.77	7.89	3.56	2.66	2.14	0.32	0.31	0.16	0.02	0.03
800 °С										

1	82.91	7.93	3.50	2.41	2.23	0.32	0.32	0.17	0.02	0.02
2	83.18	7.81	3.53	2.33	2.23	0.33	0.33	0.17	0.03	0.03
3	83.06	7.82	3.60	2.37	2.22	0.33	0.33	0.17	0.03	0.03
4	83.46	7.80	3.23	2.37	2.24	0.30	0.34	0.17	0.02	0.03
Среднее	83.15	7.84	3.46	2.37	2.23	0.32	0.33	0.17	0.02	0.02
1000 °C										
1	84.35	7.11	3.18	2.02	2.49	0.30	0.24	0.18	0.03	0.06
2	84.54	7.11	3.19	2.04	2.36	0.26	0.23	0.17	0.03	0.03
3	84.14	7.39	3.34	1.99	2.35	0.29	0.26	0.17	-	0.02
4	84.43	7.31	3.18	2.07	2.23	0.28	0.22	0.17	0.02	0.03
Среднее	84.36	7.23	3.22	2.03	2.35	0.28	0.23	0.17	0.02	0.03

Таблица 4

Результаты исследования влияния температуры спекания на элементный состав руды месторождения Жаксылык (образец 2)

Спектр	Содержание элементов, %										
	25 °C										
	Mn	Si	Fe	Al	K	Ba	Ca	Sr	Cu	Zn	Ni
1	58.65	22.34	11.56	3.35	1.69	0.95	0.91	0.29	0.08	0.04	0.02
2	58.89	22.40	11.87	2.69	1.69	0.96	0.91	0.34	0.09	0.05	0.02
3	89.90	-	-	4.90	1.97	1.18	1.06	0.57	0.14	0.08	0.04
4	76.25	-	15.04	4.15	1.72	1.05	0.97	0.46	0.12	0.07	0.04
Среднее	70.92	11.18	9.61	3.77	1.76	1.03	0.96	0.41	0.10	0.06	0.03
600 °C											
1	58,63	22.59	11.86	2.64	1.75	0.96	0.95	0.34	0.08	0.05	0.03
2	76.15	-	15.55	4.49	1.85	-	1.01	0.54	0.13	0.07	0.05
3	74.90	-	15.26	5.08	1.79	1.10	1.00	0.50	0.12	0.07	0.04
4	89.05	-	-	5.55	2.06	1.24	1.11	0.56	0.15	0.08	0.04
Среднее	74.68	5.64	10.66	4.44	1.86	0.82	1.01	0.48	0.12	0.06	0.04
800 °C											
1	58.06	22.79	11.52	3.12	2.00	0.98	0.92	0.33	0.08	0.04	0.03
2	60,96	23,10	8,28	3,03	2,11	1,03	0,94	0,32	0,08	0,04	-
3	60,85	23,11	8,24	3,24	2,03	1,02	0,96	0,32	0,08	0,04	-
4	63,18	23,32	8,75	-	2,16	1,01	0,95	0,35	0,09	0,05	0,03
Среднее	60.76	23.08	9.19	2.34	2.07	1.01	0.94	0.33	0.08	0.04	0.01
1000 °C											
1	69,74	16,33	9,48	-	1,62	1,06	0,95	0,49	0,11	0,07	0,03
2	66,99	17,70	8,31	2,46	1,80	1,08	1,01	0,40	0,08	0,05	-
3	68,46	18,04	9,10	-	1,67	1,04	0,98	0,42	0,09	0,06	-
4	68,82	17,62	9,11	-	1,70	1,05	0,97	0,44	0,10	0,05	0,03
Среднее	68.50	17.42	9.00	0.61	1.69	1.05	0.97	0.43	0.09	0.05	0.01

Примечание: в пределах чувствительности прибора в следовом количестве (менее 0,03%) также обнаружены следующие элементы: свинец, мышьяк.

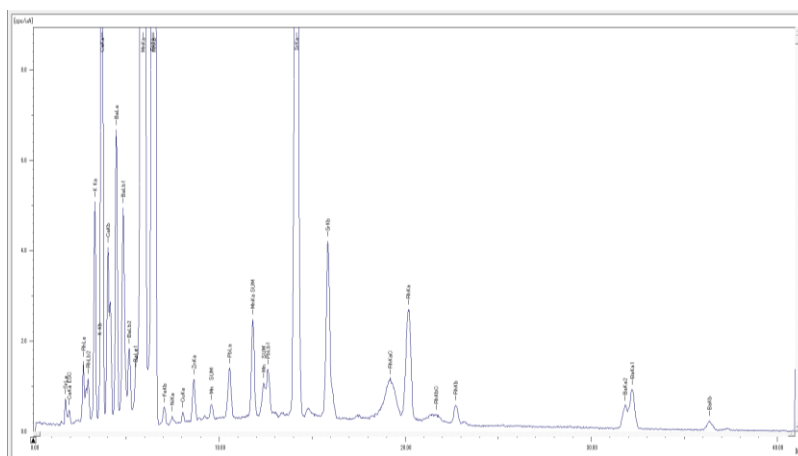


Рисунок 2. Спектрограмма образца марганцевой руды месторождения Богач после спекания при 600 °С

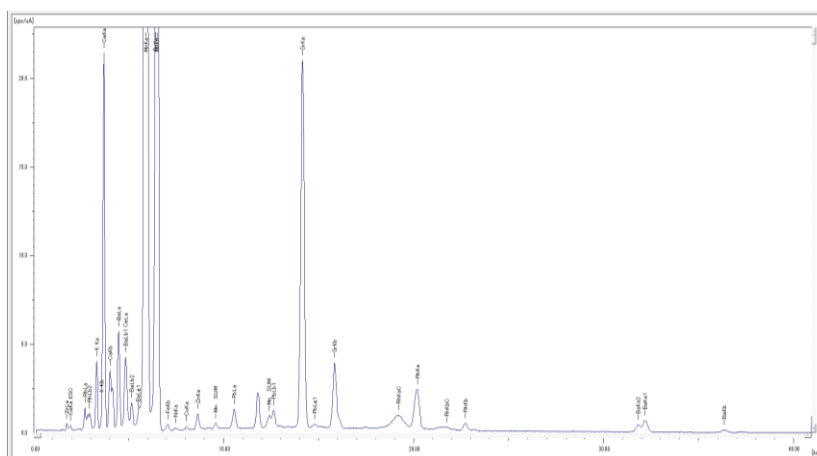


Рисунок 3. Спектрограмма образца марганцевой руды месторождения Богач после спекания при 800 °С

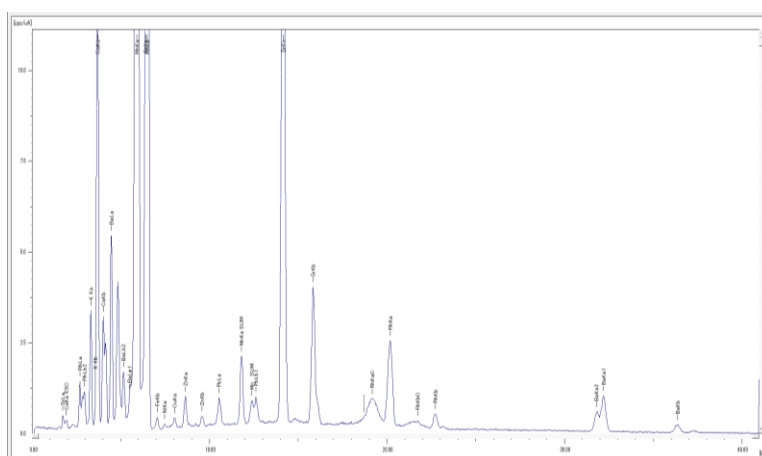


Рисунок 4. Спектрограмма образца марганцевой руды месторождения Богач после спекания при 1000 °С

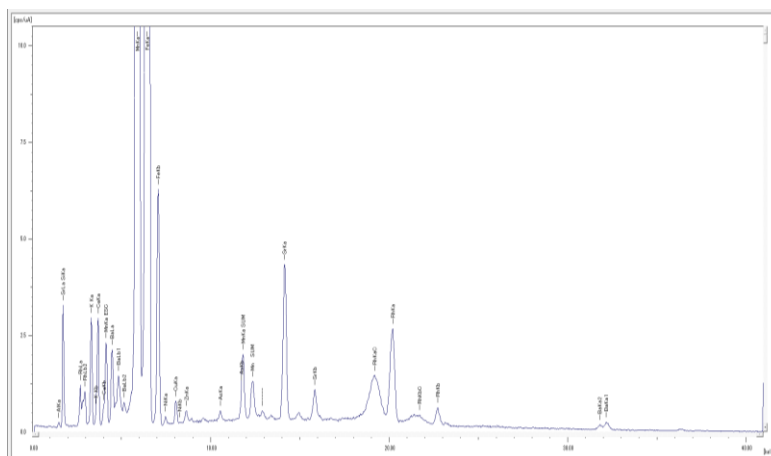


Рисунок 5. Спектрограмма образца марганцевой руды месторождения Жаксылык после спекания при 600 °С

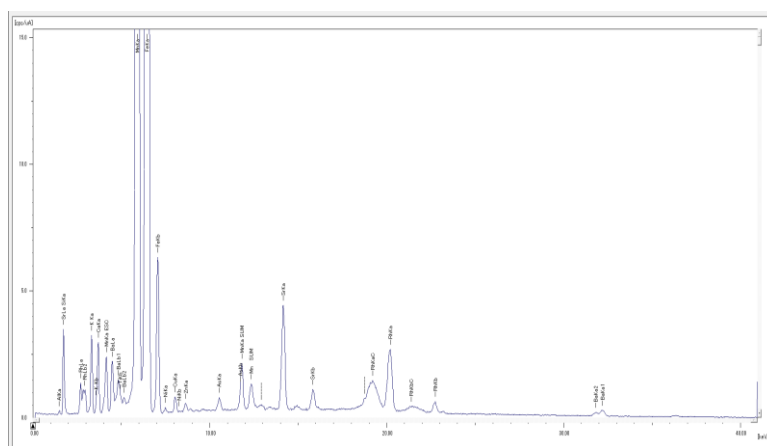


Рисунок 6. Спектрограмма образца марганцевой руды месторождения Жаксылык после спекания при 800 °С

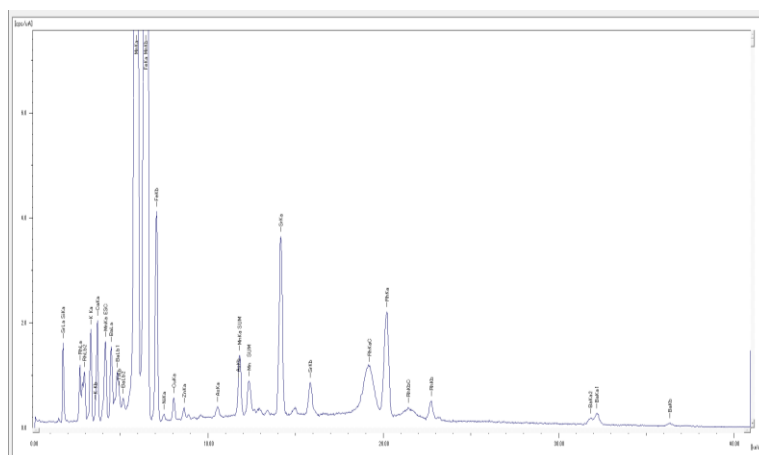


Рисунок 7. Спектрограмма образца марганцевой руды месторождения Жаксылык после спекания при 1000 °С

В результате элементного анализа образцов после спекания в заданном промежутке температур установлено, что элементный состав образцов становится более однородным. Увеличение однородности структуры указывает на изменения в кристаллических решетках компонентов руды, возникающие в результате фазовых переходов с уменьшением количества фаз.

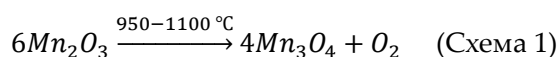
Данное обстоятельство наглядно прослеживается для образца марганцевой руды месторождения Жаксылык (образец 2), который до спекания являлся более неоднородным по структурно-групповому составу, с амплитудой содержания марганца 58,65-89,90% при среднем показателе - 70,92%. После спекания при 1000 °С разброс содержания марганца снижается до 66,99-69,74% при среднем показателе - 68,50%.

Анализ спектрограмм показывает, что наличие, расположение и интенсивность пиков остаются практически неизменными, что указывает на относительно стабильный элементный состав. Модификация же касается соединений элементов – оксидов, сложных оксидов, карбонатов, силикатов и их фазовых переходов. Однородность структуры исследуемого образца обуславливается степенью кристалличности/аморфности минеральных структур за счет происходящих процессов фазового перехода в условиях изменения температур, при переходе из менее стабильных в более термостабильные и устойчивые структуры.

Оксид марганца (III), предшествующий образованию гаусманита, представляет собой коричнево-черные кристаллы, не растворяющиеся в воде, трех основных модификаций:

- α-Mn₂O₃, ромбическая сингония, минерал курнакит;
- β-Mn₂O₃, кубическая сингония, минерал биксбиит (параметры ячейки a=0,941 нм, Z=16);
- γ-Mn₂O₃, тетрагональная сингония (параметры ячейки a=0,57 нм, c=0.94 нм).

При нагревании в диапазоне температур 950-1100 °С из оксида марганца (III) получают гаусманитовую фазу. В общем случае данный процесс протекает по схеме [26,27,28, р. 2,29]:



В таблице 5 представлен оксидный состав исходных образцов, где ППП – потери при прокаливании: вода, углекислый газ, углерод, водород, частично сернистый газ, микроэлементы. Исходя из полученных данных элементного анализа первоначального состава образцов, установлено, что по содержанию марганца, руда месторождения Богач превосходит образец руды месторождения Жаксылык и содержит порядка 83,35% Mn (MnO 70.032%), при этом суммарное содержание примесных элементов не превышает 16,5%. Наименьшее содержание марганца установлено в окисленной руде месторождения Жаксылык, которое составляет около 71,0%. За счет присутствия примесных компонентов чья доля составляет более 29,0%, за счет влияния силикатов, оксидов железа, глинозема, извести и магнезии, а также в силу своих минералогических особенностей руда месторождения Жаксылык представлена в виде оксидных форм марганца и железа (51,407% и 6,096% соответственно) и, как следствие, обладает неоднородной структурой и темно-коричневым цветом.

Таблица 5
Результаты исследования оксидного состава исходных образцов 1 и 2

Образец	Содержание определяемых компонентов, %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	ППП
Богач	<5.0	<0.01	<0.95	<2.0	9.702	0.732	70.032	0.071	2.669	0.365	12.50
Жаксылык	31.420	0.123	1.699	6.096	0.324	0.181	51.407	0.100	0.749	0.561	7.60

Фазовый состав

На рисунках 8-13 представлены дифрактограммы образцов. Все приведенные дифракционные пики принадлежат только указанным фазам. Отмечены характерные дифракционные рефлексы, позволяющие провести идентификацию присутствующих фаз.

На полученных дифрактограммах имеются несколько неидентифицированных пиков, присутствие которых обусловлено присутствием микропримесных компонентов, идентификация

которых не может быть однозначной из-за малых содержаний и присутствия только 1-2 дифракционных рефлексов, отсутствия данных химического состава или плохой окристаллизованности.

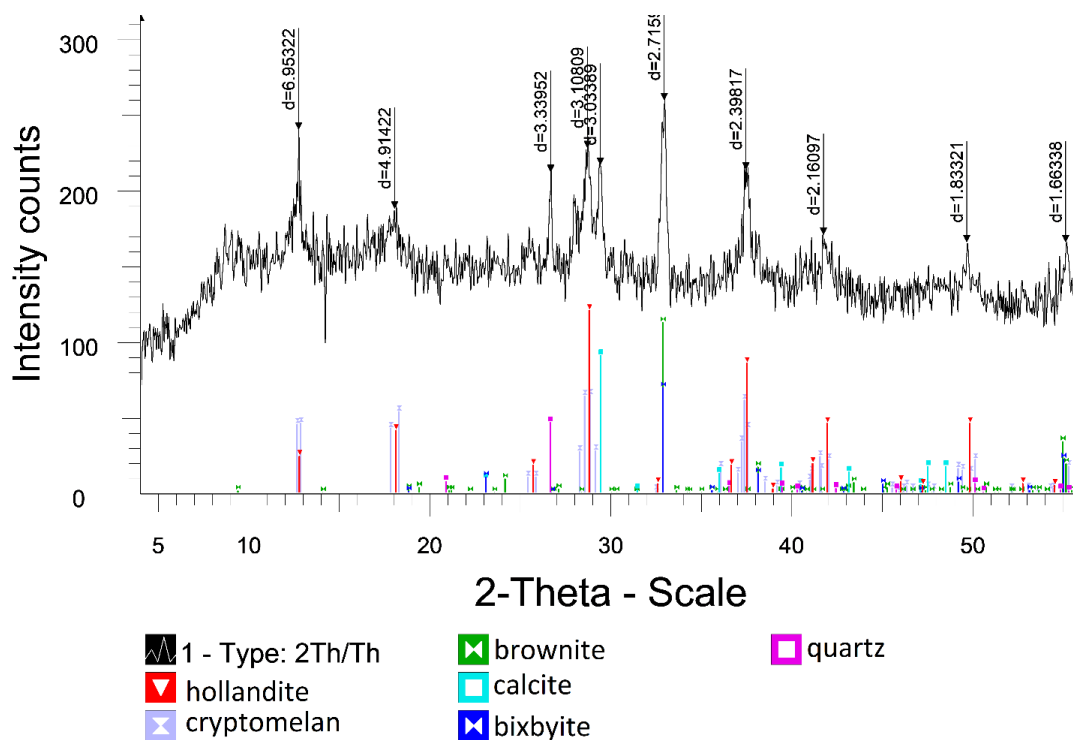


Рисунок 8. Дифрактограмма образца марганцевой руды из месторождения Богач

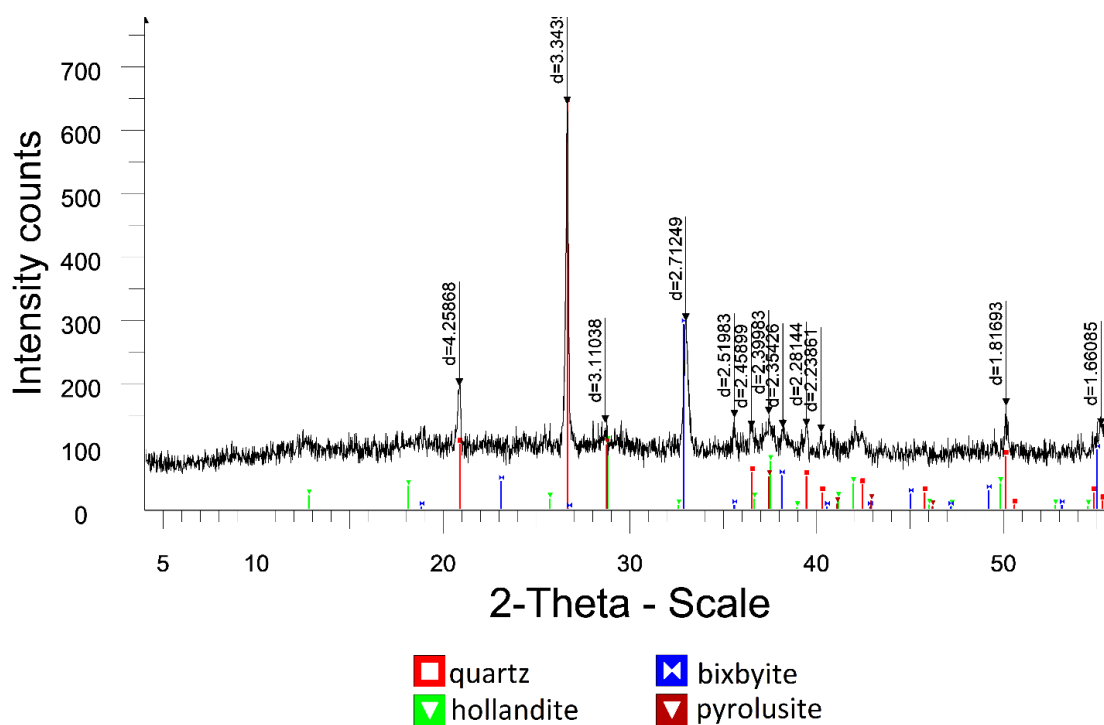


Рисунок 9. Дифрактограмма образца марганцевой руды из месторождения Жаксылык

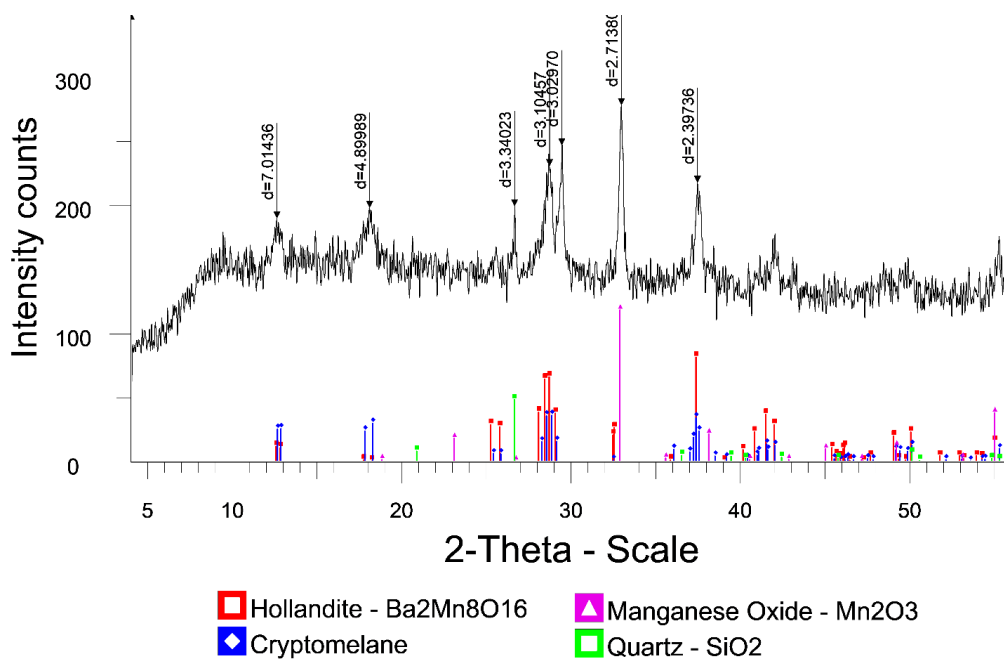


Рисунок 10. Дифрактограмма образца Богач 600° С

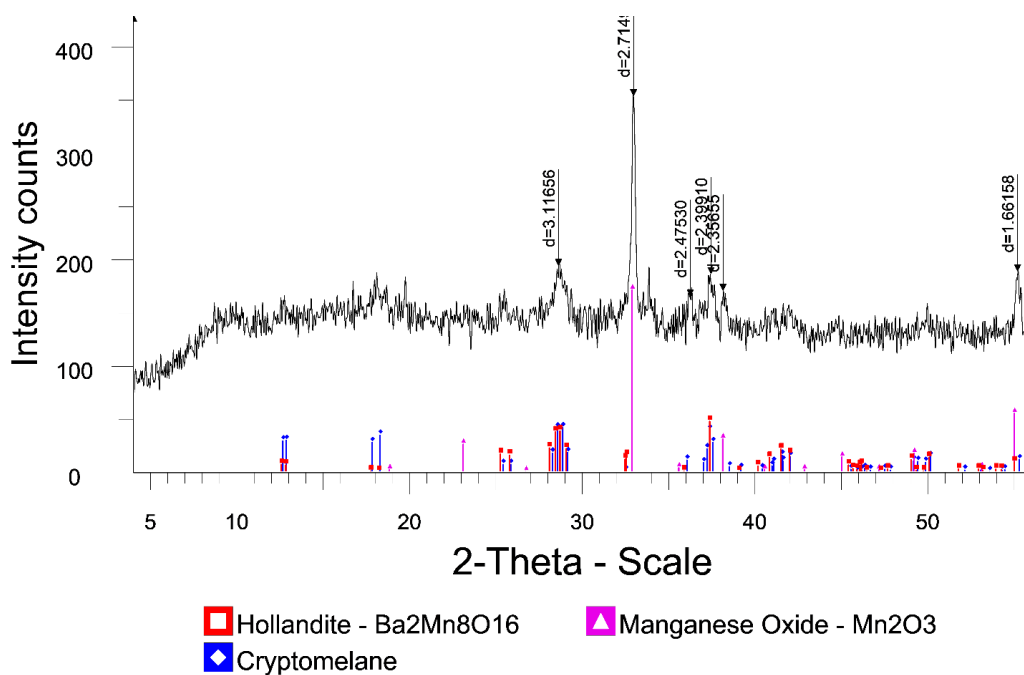


Рисунок 11. Дифрактограмма образца Богач 800° С

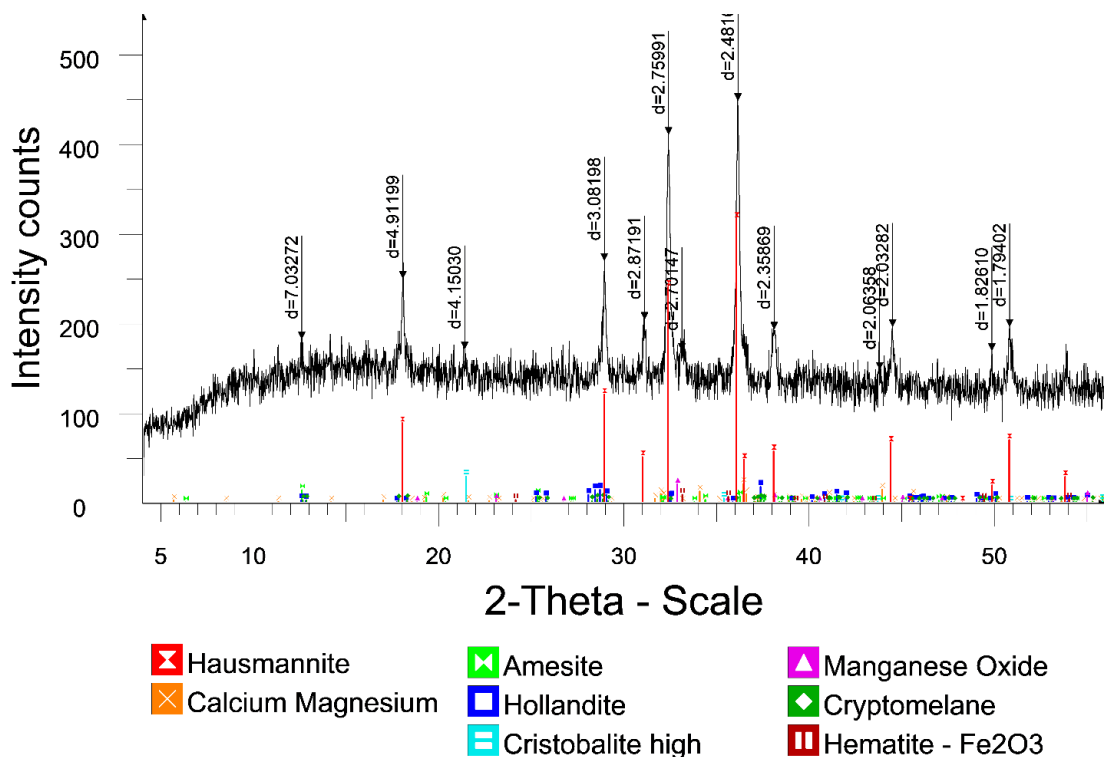


Рисунок 12. Дифрактограмма образца Богач 1000° С

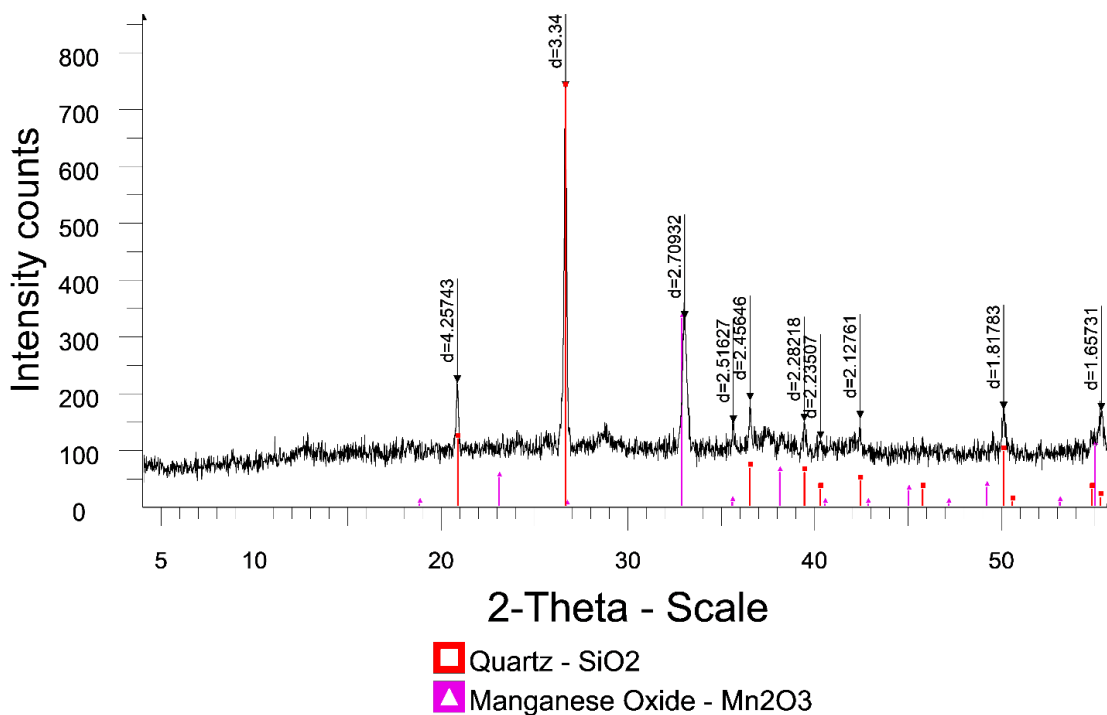


Рисунок 13. Дифрактограмма образца Жаксылык 600° С

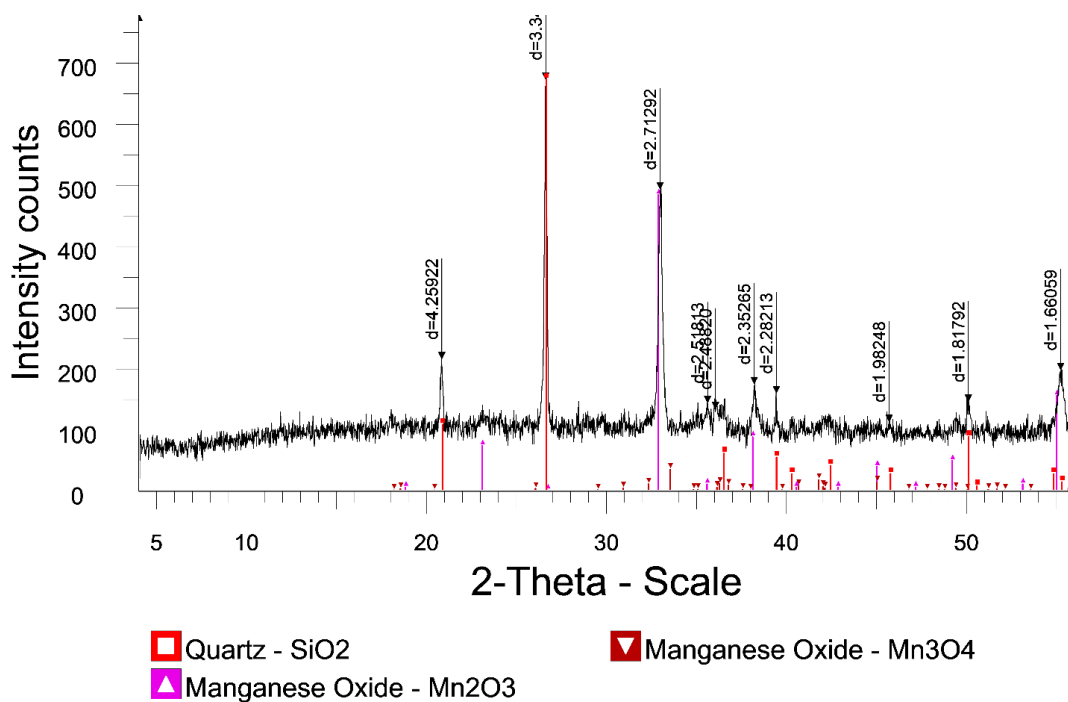


Рисунок 14. Дифрактограмма образца Жаксылык 800° С

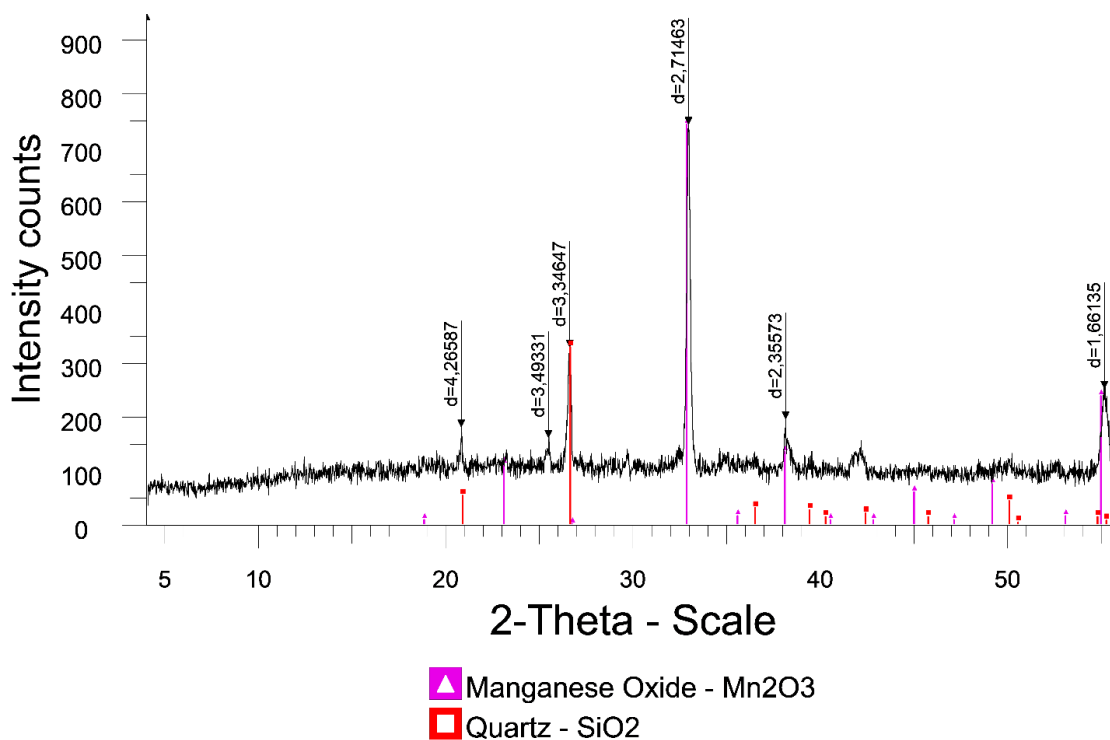


Рисунок 15. Дифрактограмма образца Жаксылык 1000 °С

Таблица 6
Фазовый состав образца марганцевой руды месторождения Богач

Минерал	Химическая формула	Без спекания	Температура спекания, °С		
			600	800	1000
Hollandite	$Ba_2Mn_8O_{16}$ или $Mn_{6.95}Fe_{0.64}Al_{0.26}Si_{0.02}Ba_{0.47}K_{0.33}Pb_{0.11}Na_{0.11}O_{16}H_{1.41}$	37,4	41,3	27,1	6
Cryptomelane	$(K_{1.3}Na_{0.22}Sr_{0.16})(Mn_{0.9475}Fe_{0.0375}Al_{0.025})_8O_{16}$	33,2	32	41,9	2,1
Brownite	$CaMn_{11.62}Fe_{2.38}SiO_{24}$	10,4	0	0	0
Calcite	$Ca(CO_3)$	8,4	0	0	0
Bixbyite	Mn_2O_3	6,4	18,9	31	2,2
Quartz	SiO_2	4,3	7,8	0	2,8
Hausmannite	Mn_3O_4	0	0	0	61,7
Amesite	$(Mg_2Al)(AlSiO_5)(OH)_4$	0	0	0	7,1
Calcium Magnesium Aluminum Oxide	$Ca_{0.965}Mg_2Al_{16}O_{27}$	0	0	0	16,6
Hematite	Fe_2O_3	0	0	0	1,4

Таблица 7
Фазовый состав образца марганцевой руды месторождения Жаксылык

Минерал	Химическая формула	Без спекания	Температура спекания, °С		
			600	800	1000
Hollandite	$Ba_2Mn_8O_{16}$ или $Mn_{6.95}Fe_{0.64}Al_{0.26}Si_{0.02}Ba_{0.47}K_{0.33}Pb_{0.11}Na_{0.11}O_{16}H_{1.41}$	25,1	0	0	0
Bixbyite	Mn_2O_3	20,5	30,7	38,9	69,1
Quartz	SiO_2	45,5	69,3	54,6	30,9
Pyrolusite	MnO_2	8,9	0	0	0
Hausmannite	Mn_3O_4	0	0	6,5	0

На рисунках 8 и 9 представлены дифрактограммы исходных образцов руды месторождений Богач и Жаксылык. В исходном состоянии образец руды Богач включает фазы – Hollandite, Cryptomelane, Brownite, Calcite, Manganese Oxide (III), Quartz. Наиболее ярко выраженные компоненты - голландит и криптомелан, которые проявляются в паре при углах дифракции 12,74°, 18,15°, 28.98°, 29.71°, 33.26°, 37.77°, 42.00°, 49.68°. Также браунитовой фазе сопутствует биксбиит, который на дифрактограмме проявляется в паре при углах 33.26°, 54.87°. Также присутствуют сопутствующие минералы – кальцит (29.71°) и кварц (26.93°).

Фазовый состав руды Жаксылык (рисунок 9) в исходном состоянии несколько более однородный и включает фазы – Hollandite в паре с Pyrolusite (28.96°, 37.74°), Bixbyite (33.30°, 38.48°, 54.95°), Quartz – как сопутствующий минерал при углах 21.01°, 26.90°, 36.81°, 39.74°, 40.52°, 50.14°, 54.95°.

На рисунках 10-12 представлены дифрактограммы образца марганцевой руды Богач после спекания при температурах 600, 800 и 1000 °С в течение 4-х часов. В таблице 6 приведены результаты полуколичественного фазового анализа образца марганцевой руды Богач в исходном состоянии и после спекания в заданном интервале температур.

После спекания при 600 °С состав руды Богач включает фазы Hollandite и Cryptomelane, проявляющиеся в паре при углах 12.62°, 18.21°, 29.01°, 29.75°, 37.78°, Vixbyite (Manganese Oxide III) (33.29°) и Quartz (26.93°) (рисунок 10). Характерно заужение области проявления пиков Hollandite и Cryptomelane и несколько более выраженный пик биксбиита. При этом полуколичественный фазовый анализ показывает почти трехкратное увеличение содержания фазы биксбиита по сравнению с исходным образцом. В то же время содержание фаз голландита и криптомелана остается практически неизменным.

После спекания при 800 °С состав руды Богач включает только фазы Hollandite и Cryptomelane, проявляющиеся совместно при углах 28.90°, 37.75° и биксбиит при углах 33.27°, 38.45°, 54.93° (рисунок 11). При этом интенсивность пиков голландита и криптомелана значительно снижается, а фаза биксбиита характерно выделяется четким пиком при угле 33.27°. Этот результат также прослеживается и в полуколичественном анализе. Так, содержание биксбиита возрастает до 31%. Также содержание криптомелана возрастает приблизительно на 10%, а содержание голландита падает на 14%. Здесь начинают более активно проявляться фазовые переходы с накоплением более устойчивой оксидной формы марганца – биксбиита.

После спекания при 1000 °С XRD обнаруживается целый ряд фаз, таких как: Hollandite, Cryptomelane, Vixbyite, Quartz, Hausmannite, Amesite, Calcium Magnesium Aluminum Oxide, Nematite. В то же время дифрактограмма ясно показывает доминирование фазы гаусманита, который проявляется множественными выраженными пиками в широком интервале углов дифракции (18.16°, 29.23°, 31.42°, 32.72°, 36.47°, 38.41°, 44.71°, 49.88°, 50.79°). Такая картина коррелирует с результатами полуколичественного фазового анализа, так, содержание фазы гаусманита в образце достигает 61,7%. Также в образце содержится значимое количество Mg- и Al-содержащих компонентов - Calcium Magnesium Aluminum Oxide ($\text{Ca}_{0.965}\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$) и Amesite ((Mg_2Al)(AlSiO_5)(OH)₄) 16,6% и 7,1% соответственно. Содержание голландита и криптомелана незначительное и составляет 6 и 2,1% соответственно.

На рисунках 13-15 представлены дифрактограммы образца марганцевой руды Жаксылык после спекания при температурах 600, 800 и 1000 °С в течение 4-х часов. В таблице 7 приведены результаты полуколичественного фазового анализа образца марганцевой руды Жаксылык в исходном состоянии и после спекания в заданном интервале температур.

После спекания при 600 °С состав руды Жаксылык включает фазы Vixbyite и Quartz. Vixbyite присутствует в меньшем количестве – 30,7% и проявляется в виде выраженного пика при угле дифракции 33.34°. Кварц в составе образца доминирует и проявляется выраженными пиками при углах 21.02°, 26.91°, 36.85°, 39.73°, 40.58°, 42.68°, 50.11°, 55.07° (рисунок 13). Содержание кварца в образце достигает 69,3%.

После спекания при 800 °С (рисунок 14) пики биксбиита становятся более выраженными и проявляются при нескольких дифракционных углах - 33.30°, 35.93°, 38.51°, 54.96°. Фаза кварца все еще достаточно интенсивно выражена. Кварц обнаруживается при углах 21.01°, 26.88°, 39.73°, 45.87°, 50.11°. В то же время в составе образца начинают проявляться следы гаусманита множеством незначительных отметок на дифрактограмме. Полученные данные согласуются с результатами полуколичественного фазового анализа. В состав образца входят биксбиит - 38,9%, кварц - 54,6%, гаусманит – 6,5%.

В то же время на дифрактограмме образца руды Жаксылык после спекания при 1000 °С фаза гаусманита уже не обнаруживается. На дифрактограмме проявляются пики биксбиита (33.28°, 38.46°, 54.94°) и кварца (20.98°, 26.88°). Однако в данном случае биксбиит становится доминирующей фазой, его содержание достигает 69,1%, кварц составляет оставшиеся 30,9%.

На рисунках 16 и 17 представлены диаграммы зависимости фазового состава образцов руд Богач и Жаксылык от температурного режима.

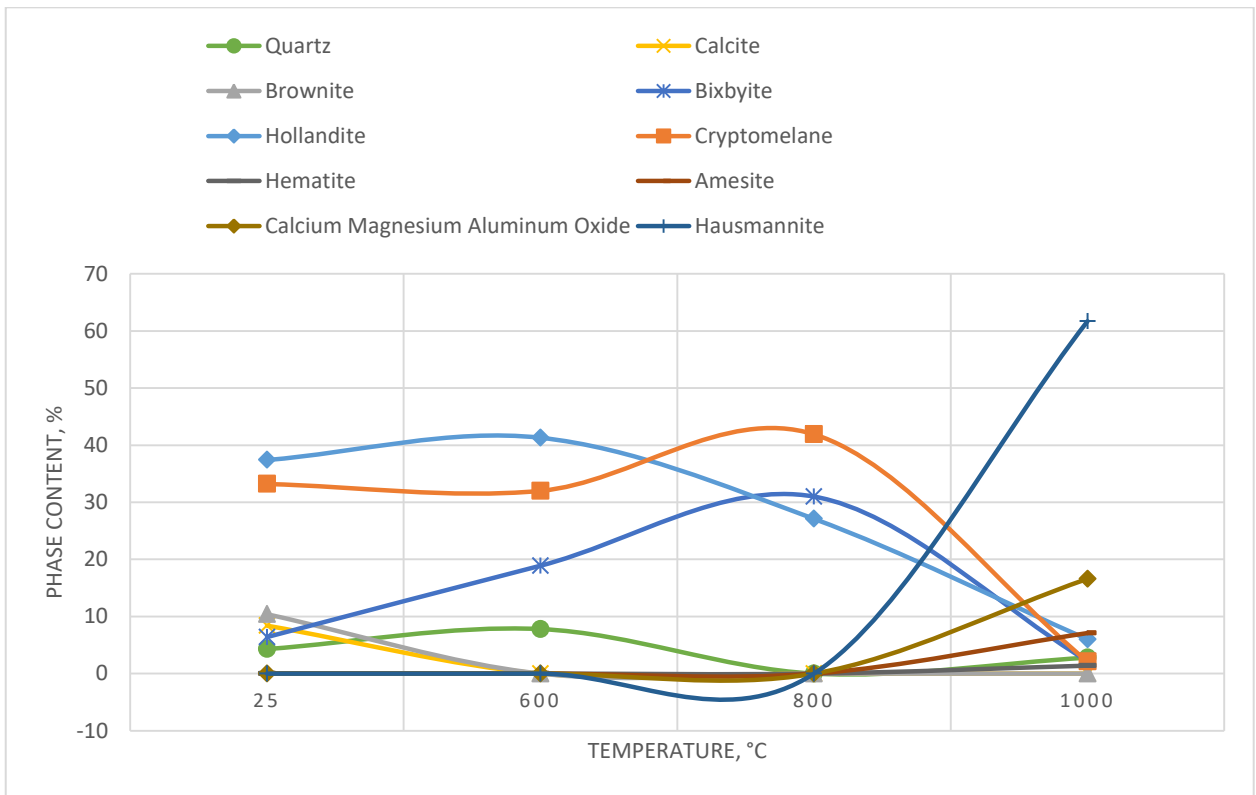


Рисунок 16. Зависимость состава марганцевой руды месторождения Богач от температуры спекания

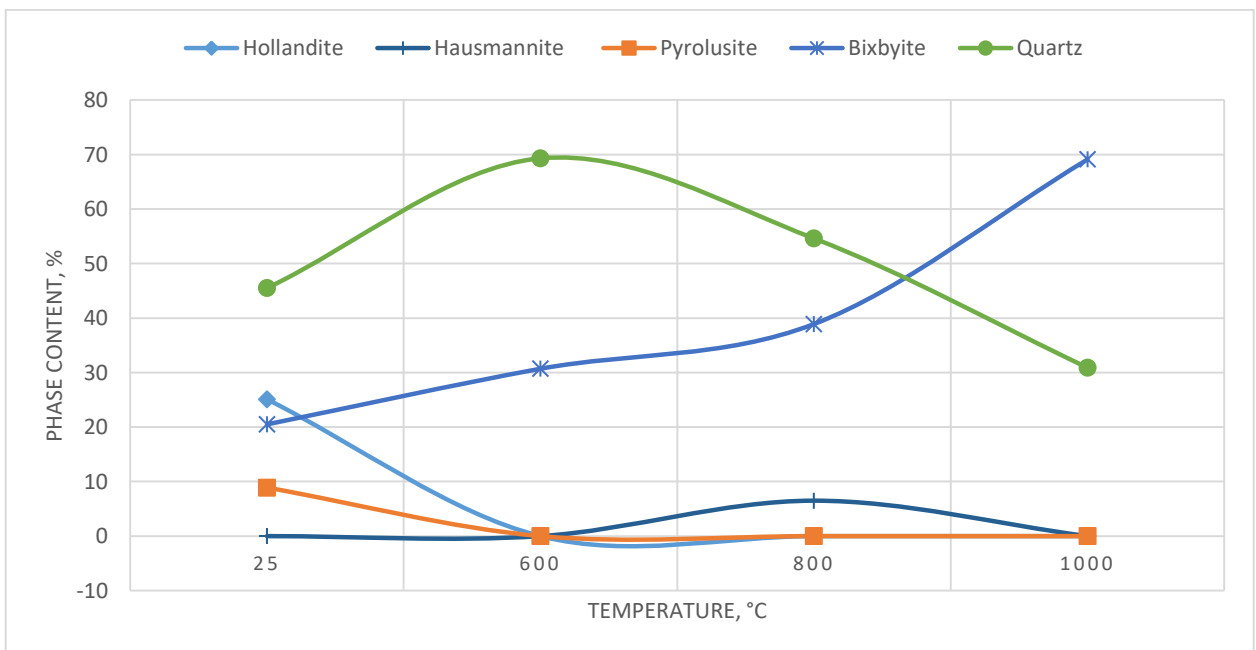


Рисунок 17. Зависимость состава марганцевой руды месторождения Жаксылык от температуры спекания

Заключение

Таким образом, в результате выполненной работы экспериментальным методом установлены зависимости фазового состава руд месторождений Богач и Жаксылык (центральный Казахстан) от температуры спекания.

Анализ результатов позволяет заключить, что фазовые превращения при температурном воздействии на образец приводят к образованию более термостабильных фаз – биксбиита и далее – гаусманита. Заметно, что гаусманит является наиболее устойчивой фазой. Однако для его образования необходимо применять высокие температуры более 1000 °С.

Основываясь на данных, полученных методом полуквантитативного рентгенофазового анализа, видим, что изменение температуры спекания образцов оказывает влияние на образование той или иной оксидной фазы марганца. С увеличением температуры фазы претерпевают изменения, переходя из одного минерального вида в другой подобно геологическим метаморфическим процессам в земной коре.

Из полученных данных рентгенофазового анализа видно, что фазовый переход «биксбиит–гаусманит» для богачского образца происходит при температуре 1000 °С и достигает 61,7%, при этом первоначальную минеральную основу руды составляли голландит и криптомелан, в качестве примесей присутствуют браунит, кальцит и биксбиит. На конечной стадии присутствие первоначальных минералов сводится к минимуму за исключением кальций-магниевого шпинелей (до 16,6%).

Для неоднородной руды Жаксылыкского месторождения характерна несколько иная картина фазового перехода. Гаусманитовая фаза образуется раньше, чем в руде Богач, при температуре 800 °С наблюдается переход с невысоким выходом гаусманита в 6,5%. Очевидно, что в фазовых превращениях также участвовал пиролюзит MnO_2 (IV), который до спекания присутствовал в количестве 8,9%, а при термообработке восстановился в оксид марганца (III).

Для всех образцов справедливо, что относительное содержание кварца, как минерала-спутника марганцевых руд, после небольших колебаний незначительно уменьшается.

Получаемые высокотемпературные модификации одного и того же сырья, наряду с тем, что становятся более устойчивыми и стабильными, приобретают однородность количественного химического состава, как это наблюдалось в результате элементного анализа методом EDX для образца марганцевой руды месторождения Жаксылык.

Основываясь на совокупности полученных данных, можно заключить, что изученные марганцевые руды являются перспективным сырьем для различных процессов технологической переработки, в частности, открывают перспективы для производства продукции на основе термоустойчивой гаусманитовой фазы (тримарганца тетраоксида, Mn_3O_4).

Финансирование

Данное исследование выполнено в рамках проекта, финансируемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант № AP08956244).

Список использованной литературы

1. Kies F. et al. Defect formation and prevention in directed energy deposition of high-manganese steels and the effect on mechanical properties // *Materials Science and Engineering A*. -2020. -Vol. 772.
2. Sosnovskii L.A. et al. Structure and Properties of Sintered Silicon–Manganese Steels // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. -2015. -Vol. 53, № 11-12. -P. 657-662.
3. Nowak J., Adamaszek K. Influence of alloy elements on corrosion resistance of valve steels in environment of combustion gases of gasoline with 5, 10 and 50 % of ethanol additives. -2013. -P. 790-795.

4. Gamutan J., Miki T., Nagasaka T. Morphology and composition of inclusions in Si-Mn deoxidized steel at the solid-liquid equilibrium temperature // *ISIJ International*. -2020. -Vol. 60, № 1. -P. 84-91.
5. Deng Z.-Y. et al. Effect of deoxidation methods on inclusions in steel // *Beijing Keji Daxue Xuebao/Journal of University of Science and Technology Beijing*. -2012. -Vol. 34, № 11. -P. 1256-1261.
6. Jeong J. et al. Thermodynamics of simultaneous desulfurization and dephosphorization of silicomanganese alloy // *Minerals, Metals and Materials Series*. -2017. № 9783319510903. -P. 495-499.
7. Kuleshov V.N. Manganese deposits: Communication 1. Genetic models of manganese ore formation // *Lithology and Mineral Resources*. -2011. -Vol. 46, № 5. -P. 473-493.
8. Samuratov Ye., Baisanov A., Tolymbekov M. Complex processing of iron-manganese ore of central kazakhstan. -2010. -P. 517-520.
9. Roy S. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system // *Earth-Science Reviews*. -2006. -Vol. 77, № 4. -P. 273-305.
10. Марганцевые месторождения СССР. -Москва: Наука, -1976. -460 p.
11. Zhuniskaliyev T. et al. Investigation and comparison of the softening temperature of manganese ores used for the production of complex ligatures based on Fe-Si-Mn-Al // *Metallurgija*. -2020. -Vol. 59, № 4. -P. 521-524.
12. Годовой отчет АО "Темиртауский электрометаллургический комбинат" за 2018 год. -Темиртау, -2018. P. 94-94.
13. Минеральные ресурсы мира. -Москва: АО «ВНИИЗарубежгеология», -1997. -P. 400.
14. Yushko S.A., Lazur Y.M. Mineral Associations of the Zhaksy-Kotr Manganese Deposit (Central Kazakhstan) // *International Geology Review*. -1979. -Vol. 21, № 4. -P. 403-407.
15. Ali S., Iqbal Y., Fahad M. A comprehensive phase, minero-chemical and microstructural investigation of low-grade manganese ore // *Materials Research Express*. Institute of Physics Publishing, -2019. -Vol. 6, № 11. -P. 115527-115527.
16. Борисенко Л.Ф. et al. Справочник по рудам черных металлов для геологов. -Москва: Недра, -1985. -287 p.
17. Deraz N.M. Green synthesis, characterization and magnetic properties of hausmannite nanoparticles // *Acta Physica Polonica A*. Polish Academy of Sciences, -2019. -Vol. 136, № 1. -P. 147-150.
18. Dubal D.P. et al. A novel chemical synthesis and characterization of Mn₃O₄ thin films for supercapacitor application // *Applied Surface Science*. -2010. -Vol. 256, № 14. -P. 4411-4416.
19. Hewett D.F., Fleischer M. Deposits of the manganese oxides // *Economic Geology*. -1960. -Vol. 55, № 1. -P. 1-55.
20. Jarosch D. Crystal structure refinement and reflectance measurements of hausmannite, Mn₃O₄ // *Mineralogy and Petrology*. -1987. -Vol. 37, № 1. -P. 15-23.
21. Hausmannite Mineral Data [Electronic resource]. URL: <http://www.webmineral.com/data/Hausmannite.shtml> (accessed: 24.09.2021).
22. Baron V. The influence of iron substitution on the magnetic properties of hausmannite, Mn₂(Fe,Mn)₂₃₊₀₄ // *American Mineralogist*. -1998. -Vol. 83, № 7-8. -P. 786-793.
23. Laffont L., Gibot P. High resolution electron energy loss spectroscopy of manganese oxides: Application to Mn₃O₄ nanoparticles // *Materials Characterization*. -2010. -Vol. 61, № 11. -P. 1268-1273.
24. Fauzi A. et al. Structural analysis of the hausmannite thin film (Mn₃O₄) by spin coating method. -2019. -Vol. 1185, № 1.
25. Fauzi A., Ratnawulan, Putri P.J. Effect of sintering temperature on crystal structure and grain size of Manganese Ores from West Sumatera. -2018. -Vol. 1040, № 1.
26. Liu J. et al. High temperature Mn₂O₃/Mn₃O₄ and Co₃O₄/CoO systems for thermo-chemical energy storage // *Journal of Environmental Management*. -2020. -Vol. 267. P. 110582.

27. Alonso E. et al. Kinetics of Mn₂O₃–Mn₃O₄ and Mn₃O₄–MnO Redox Reactions Performed under Concentrated Thermal Radiative Flux // Energy Fuels. American Chemical Society, -2013. -Vol. 27, № 8. -P. 4884-4890.
28. Jacob K.T. et al. Thermodynamic Data for Mn₃O₄, Mn₂O₃ and MnO₂ // High Temperature Materials and Processes. -2011. -Vol. 30, № 4-5.
29. Bielsa D. et al. Efficiency improvement of Mn₂O₃/Mn₃O₄ redox reaction by means of different operation strategies. Casablanca, Morocco, -2019. -P. 210001.

Р.З. Сафаров, Д.Б. Каргин, А.К. Жандильденова, Р.М. Каматов

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Жентектеу процесінде қазақстандық марганец кендерінің фазалық құрамын зерттеу

Аңдатпа. Агломерация температурасының бай және жақсылық (Орталық Қазақстан) кен орындарының марганец кендерінің кристалдық құрылымы мен элементтік құрамына әсері рентгенофазалық (XRD) және энергодисперсиялық рентген-флуоресценттік (EDX) талдау әдістерімен зерттелді. Алынған нәтижелер қолданбалы мәнге ие және белгілі бір температурада марганец минералдарының жаңа фазаларын алу технологиясын жасау үшін маңызды. Пісіру процесі үшін 600 °C, 800 °C және 1000 °C температура диапазоны қолданылды. Зерттеу нәтижесінде синтездеу температурасы өзгерген кезде тұрақты термостабильді фазаларды, атап айтқанда гаусманит пен биксбиитті қалыптастыру үшін фазалық ауысу процестері жүретіні анықталды. Сонымен қатар, элемент құрамы іс жүзінде өзгермейді. Жақсылық кен орнынан алынған үлгі үшін температураның жоғарылауы кезінде құрылымның біркелкілігі артады, бұл 800 °C жоғары температурада жентектегеннен кейін элемент құрамының біркелкілігінің артуынан көрінеді.

Түйін сөздер: гаусманит, марганец кені, жентектеу, EDX, XRD.

R.Z. Safarov, D.B. Kargin, A. Zhandildenova, R.M. Kamatov

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

Study of the phase composition of Kazakhstani manganese ores in the sintering process

Abstract. The article investigates the effect of the sintering temperature on the crystal structure and elemental composition of manganese ores from the Bogach and Zhaksylyk deposits (central Kazakhstan) by X-ray phase (XRD) and energy-dispersive X-ray fluorescence (EDX) analyzes. The results obtained are of practical importance and are relevant for the development of technologies for obtaining new phases of manganese minerals at a given temperature. There was used a temperature range of 600 °C, 800 °C, and 1000 °C for the sintering process. As a result of the study, it was found that when the sintering temperature changes, the processes of phase transitions occur with the formation of stable thermostable phases, particularly, hausmanite and bixbyite. At the same time, the elemental composition remains practically did not change. For a sample from the Zhaksylyk deposit, an increase in temperature increases the homogeneity of the structure, which is expressed in an increase in the uniformity of the elemental composition after sintering at temperatures above 800 °C.

Keywords: hausmanite, manganese ore, sintering, EDX, XRD.

References

1. Kies F. et al. Defect formation and prevention in directed energy deposition of high-manganese steels and the effect on mechanical properties. Materials Science and Engineering A. 2020. Vol. 772.

2. Sosnovskii L.A. et al. Structure and Properties of Sintered Silicon–Manganese Steels. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 53(11-12), 657-662 (2015).
3. Nowak J., Adamaszek K. Influence of alloy elements on corrosion resistance of valve steels in environment of combustion gases of gasoline with 5, 10 and 50 % of ethanol additives. 2013. P. 790–795.
4. Gamutan J., Miki T., Nagasaka T. Morphology and composition of inclusions in Si-Mn deoxidized steel at the solid-liquid equilibrium temperature. *ISIJ International*. 60(1), 84-91 (2020).
5. Deng Z.-Y. et al. Effect of deoxidation methods on inclusions in steel. *Beijing Keji Daxue Xuebao/Journal of University of Science and Technology Beijing*. 34(11), 1256-1261 (2012).
6. Jeong J. et al. Thermodynamics of simultaneous desulfurization and dephosphorization of silicomanganese alloy. *Minerals, Metals and Materials Series*. 2017. № 9783319510903. P. 495-499.
7. Kuleshov V.N. Manganese deposits: Communication 1. Genetic models of manganese ore formation. *Lithology and Mineral Resources*. 46(5), 473-493 (2011).
8. Samuratov Ye., Baisanov A., Tolymbekov M. Complex processing of iron-manganese ore of central Kazakhstan. 2010. P. 517-520.
9. Roy S. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system. *Earth-Science Reviews*. 77(4), 273-305 (2006).
10. Margancevye mestorozhdeniya SSSR [Manganese deposits of the USSR]. (Nauka, Moskva, 1976. 460 s.) [in Russian].
11. Zhuniskaliyev T. et al. Investigation and comparison of the softening temperature of manganese ores used for the production of complex ligatures based on Fe-Si-Mn-Al. *Metalurgiya*. 59(4), 521-524 (2020).
12. Godovoj otchet AO "Temirtauskij elektrometallurgicheskij kombinat" za 2018 god. [Annual report of Temirtau Electrometallurgical Plant JSC for 2018]. Temirtau, 2018, P. 94-94 [in Russian].
13. Mineral'nye resursy mira [Mineral resources of the world.] (AO «VNIIZarubezhgeologiya», Moskva, 1997, P. 400) [in Russian].
14. Yushko S.A., Lazur Y.M. Mineral Associations of the Zhaksy-Kotr Manganese Deposit (Central Kazakhstan). *International Geology Review*. 21(4), 403-407 (1979).
15. Ali S., Iqbal Y., Fahad M. A comprehensive phase, minero-chemical and microstructural investigation of low-grade manganese ore. *Materials Research Express*. Institute of Physics Publishing, 6(11), 115527-115527 (2019).
16. Borisenko L.F. et al. Spravochnik po rudam chernyh metallov dlya geologov [A guide to ferrous ores for geologists] (Nedra, Moskva, 1985, 287 p.) [in Russian].
17. Deraz N.M. Green synthesis, characterization and magnetic properties of hausmannite nanoparticles. *Acta Physica Polonica A*. Polish Academy of Sciences, 136(1), 147-150 (2019).
18. Dubal D.P. et al. A novel chemical synthesis and characterization of Mn₃O₄ thin films for supercapacitor application. *Applied Surface Science*. 256(14), 4411-4416 (2010).
19. Hewett D.F., Fleischer M. Deposits of the manganese oxides. *Economic Geology*. 55(1), 1-55 (1960).
20. Jarosch D. Crystal structure refinement and reflectance measurements of hausmannite, Mn₃O₄. *Mineralogy and Petrology*. 37(1), 15-23 (1987).
21. Hausmannite Mineral Data [Electronic resource]. URL: <http://www.webmineral.com/data/Hausmannite.shtml> (accessed: 24.09.2021).
22. Baron V. The influence of iron substitution on the magnetic properties of hausmannite, Mn₂+(Fe,Mn)₂₃₊₀₄. *American Mineralogist*. 83(7-8), 786-793 (1998).
23. Laffont L., Gibot P. High resolution electron energy loss spectroscopy of manganese oxides: Application to Mn₃O₄ nanoparticles. *Materials Characterization*. 61(11), 1268-1273 (2010).
24. Fauzi A. et al. Structural analysis of the hausmannite thin film (Mn₃O₄) by spin coating method. 1185(1), 2019.
25. Fauzi A., Ratnawulan, Putri P.J. Effect of sintering temperature on crystal structure and grain size of Manganese Ores from West Sumatera. 1040(1), 2018.

26. Liu J. et al. High temperature Mn₂O₃/Mn₃O₄ and Co₃O₄/CoO systems for thermo-chemical energy storage. *Journal of Environmental Management*. 267, 110582 (2020).
27. Alonso E. et al. Kinetics of Mn₂O₃–Mn₃O₄ and Mn₃O₄–MnO Redox Reactions Performed under Concentrated Thermal Radiative Flux. *Energy Fuels*. American Chemical Society. 27(8), 4884-4890 (2013).
28. Jacob K.T. et al. Thermodynamic Data for Mn₃O₄, Mn₂O₃ and MnO₂. *High Temperature Materials and Processes*. 30(4-5), 2011.
29. Bielsa D. et al. Efficiency improvement of Mn₂O₃/Mn₃O₄ redox reaction by means of different operation strategies. Casablanca, Morocco, 2019. P. 210001.

Сведения об авторах:

Сафаров Р.З. - кандидат химических наук, эксперт Сектора операционного управления проектами Офиса коммерциализации, и.о. доцента кафедры химии, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан.

Каргин Д.Б. - кандидат физико-математических наук, руководитель Офиса коммерциализации, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан.

Жандильденова А.К. - магистр химии, докторант факультета естественных наук, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан.

Каматов Р.М. - магистр экономики и бизнеса, главный специалист Сектора операционного управления проектами Офиса коммерциализации, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан.

Safarov R.Z. - Candidate of Chemical Sciences, Expert of the Operational Project Management Sector of the Commercialization Office, acting Associate Professor of the Department of Chemistry L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Kargin J.B. - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Commercialization Office, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Zhandildenova A.K. - Master of Chemistry, doctoral student of the Faculty of Natural Sciences, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Kamatov R.M. - Master of Economics and Business, Chief Specialist of the Operational Project Management Sector of the Commercialization Office, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.