

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 3, Number 301 (2015), 88 – 93

UDC 669.1.01.

**Study of the thermal properties of manganese ore “Karamola”**

**A.A. Zharmenov<sup>1</sup>, A.B. Baeshov<sup>2</sup>, A.B. Makhanbetov<sup>1</sup>, I.B. Samatov<sup>1</sup>, Iu.P. Zaykov<sup>3</sup>.**  
[armanmab@mail.ru](mailto:armanmab@mail.ru)

<sup>1</sup>RSE «National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan»,  
Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup>D.V.Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,

<sup>3</sup>Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Yekaterinburg, Russian.

**Key words:** derivatograph, thermogravimetry, manganese-ore, endo- exotherm effect.

**Abstract.** In derivatograph like Q-1000 / D were identified the changes thermochemical and physical properties of the manganese ore of deposit "Karamola."

Thermochemical state of the sample described by the curve T (temperature), DTA (differential thermal analysis), TG (thermogravimetric) and DTG (differential thermogravimetric). The subject of differential thermal and thermogravimetric study was to determine the mineral composition of manganese ore and the impact of the additive (10% coal) in the sample on the kinetics of decomposition of its constituents.

Identification of mineral powder samples was carried out on the morphology of differential thermal curves and numerical values of the intensities of the endo- and exothermic effects with the use of evidence associated with them TG - lines. The analysis results were compared with the data given in atlases thermal curves of minerals and rocks and compared with the descriptions of the thermal behavior of mono-mineral samples contained in other reference sources. Just studies have been conducted on the roasting of the manganese ore deposit "Karamola."

УДК 669.1.01.

**«Қарамола» марганецқұрамдас кенінің  
термиялық қасиеттерін зерттеу**

**Ә.А. Жәрменов<sup>1</sup>, А.Б. Баешов<sup>2</sup>, А.Б. Маханбетов<sup>1</sup>, И.Б. Саматов<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>3</sup>**  
[armanmab@mail.ru](mailto:armanmab@mail.ru)

<sup>1</sup>«ҚР Минералды шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі Ұлттық Орталығы» РМК, Алматы,  
Қазақстан,

<sup>2</sup>Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан,

<sup>3</sup>Жоғары температуралы электрохимия институты, Екатеринбург, Ресей.

**Тірек сөздер:** дериватограф, термогравиметрия, марганецқұрамдас кен, эндо-экзотермиялық эффект.

**Аңдатпа:** Q-1000/D типті Дериватографта «Қарамола» марганецқұрамдас кенін қыздыру барысында орын алатын термохимиялық және физикалық параметрлерінің өзгерісі анықталды. Ұнтақталған сынама минералдарын идентификациялау, дифференциалды термиялық қисықтар морфологиясы бойынша және топтастырылған эндо– және экзотермиялық эффекттерінің интенсивті мәндеріне бастайтын термогравиметриялық TG – түзуімен іске асырылды.

Талдау нәтижелері тау жынысы мен минералдардың белгілі термиялық мәндерімен салыстырылды. Және оларды сипаттау басқа әдебиеттерде алынған мономинералды сынамалардың термиялық күйлерін сипаттаулармен сәйкестендірілді. Сонымен қатар «Қарамола» марганецқұрамдас кеніне күйдіру үрдісі бойынша зерттеулер жүргізілді.

**Кіріспе** Қазақстан экономикасының негізі болып табылатын пайдалы қазбалары ішінде үлкен сұраныстағы метал ретінде марганецтің де стратегиялық орны ерекше.

Қазақстанда 36 марганец кен ошағы бар, активті қоры бойынша 426 млн.тоннадан асады, жорамалдық (прогноз) қоры бойынша 600 млн. тоннаға жуық. Белгілі 10 кен орнында марганец кені өңделуде, оның ішіндегі ең ірі кен орындары – Батыс Қаражал (анықталған қоры – 286,2 млн. т) және Үшқатын III (қоры – 88,9 млн. т) [1-2].

Шамамен 60 %-ға жуық Қазақстан кені құрамындағы марганецтің мөлшері 10-20 %, 30 %-ында 20-30 %, 10 %-ында 30 %-дан жоғары мөлшерде кездеседі.

Республикадағы зерттеліп нақтыланған ең ірі кен орындары Орталық Қазақстанда, Қарағанды облысында Атасу және Жезді-Ұлытаулы кенді аймақта орналасқан [3]. Кен құрамында марганец пирролюзит, псиломелан, браунит, гаусманит минералдары түрінде кездеседі.

Қазақстанның минералды-шикізатты сараптама базасының мәліметтері корсеткендей, Орталық Қазақстандағы көптеген марганецқұрамдас кенорындарындағы марганец кендері тотыққан, темірлі, өңделуі және байытылуы қиын біріншілікті кен екенін аңғартады [4].

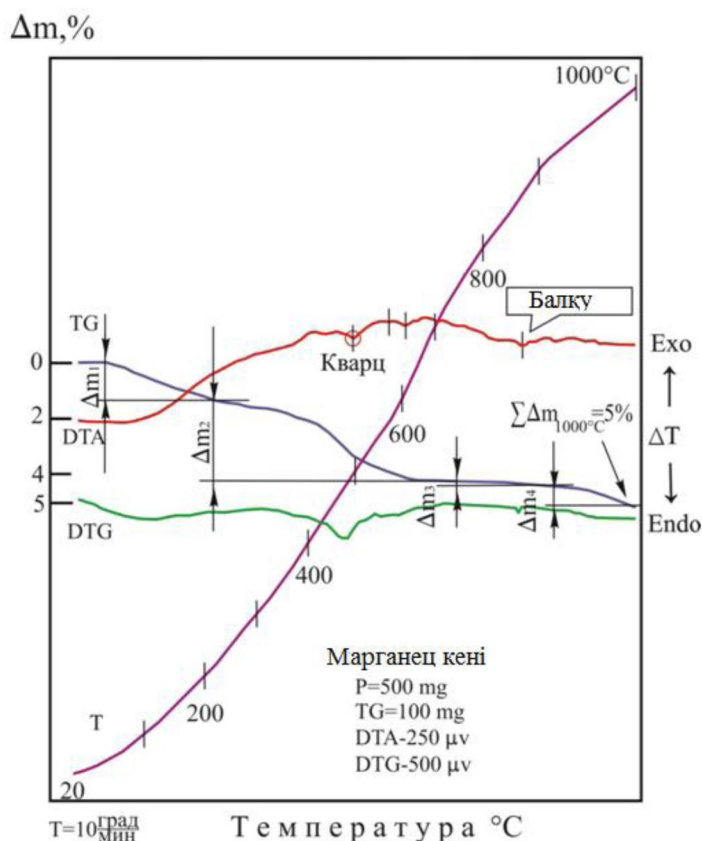
Орталық Қазақстаннан басқа, Алматы облысының Алакөл қаласының маңында орналасқан Қарамола аймағында мемлекеттің өндірістік стратегиялық қорына жатқызылған 23 марганец кен орындары бар. Солардың бірі – «Қарамола» кен орны. Аталған кен орнында марганец кені псиломелан-браунитті құрамдас, силикатты болып келеді. Марганецтің кендегі мөлшері 15-22 % аралығында, фосфордың үлесі 0,1 %, темірдің мөлшері 2 %-дан төмен. Геологиялық мәліметтер бойынша кеннің мөлшері 16,0 млн. тоннадан астам. Сондықтан темірдің және фосфордың мөлшері салыстырмалы төмен «Қарамола» марганецқұрамдас кенін жан-жақты зерттеп, оған сәйкес өңдеу технологиясын қарастыру өзекті мәселердің бірі болып отыр.

#### **Алынған нәтижелер және оларды талқылау**

«Қарамола» кенінің минералдық құрамының температураға тәуелді өзгерулері Q-1000/D типті Дериватографта, F.Paulik, J.Paulik және L.Erdey жүйесі бойынша зерттелді.

Пайдаланылған әдіс қондырғыда сынамаларды қыздыру кезіндегі заттардың термохимиялық және физикалық параметрлерінің өзгеруін тіркеуге негізделген. Сынамалардың термохимиялық күйлері келесідегідей қисықтармен сипатталды: Т (температуралық), DTA (дифференциалды термоаналитикалық), соңғы қисық TG-функция туындысы болып табылады.

Талдау, атмосфералық ортада, 20 – 1000 °С температура аралығында, қыздыру режимі – түзу сызықты ( $dT/dt = 10 \frac{град}{мин}$ ), эталон ретінде – күйдірілген  $Al_2O_3$  затын пайдалана отырып жүргізілді. Зерттеу жағдайы бірдей болу үшін, сынама салмағы бірінғай 500 мг мөлшерде алынып, барлық сынама үшін қондырғының өлшегіш жүйесінің сезімталдығы біргелкі (DTA = 250  $\mu V$ , DTG = 500  $\mu V$ , T = 500  $\mu V$ ) болды.

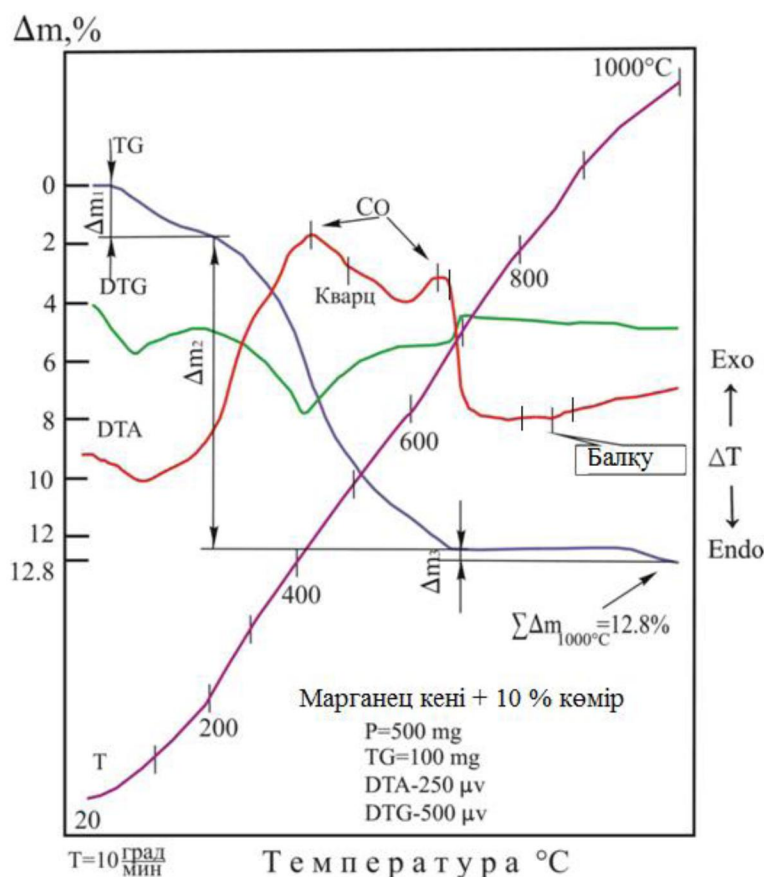


1 – сурет. «Қарамола» марганецқұрамдас кен дериватограммасы

Зерттеу жұмыстары үшін екі сынама дайындалды, бірінші аталған кеннің өзі және кен құрамының температураға қатысты ыдырау кинетикасына әсерін байқау үшін 10 % шұбаркөл көмірін қоса дайындаған сынама.

Талдау нәтижелері анықталған тау жынысы мен минералдардың алынған термиялық мәндерімен салыстырылып, және оларды сипаттау басқа әдебиеттер мен зертханада алынған мономинералды сынамалардың термиялық күйлерін сипаттаулармен сәкестендірілді [5, 6, және 7].

Қоспасыз «Қарамола» кенін қыздыру барысында (1 – сурет), DTA- және DTG-қисықтарында қоспа минералдарының дегидратациясы және ондағы компоненттердің физикалық күйлерінің ауысуы мен олардың тотығуына қатысты әлсіз және анық термиялық өзгерулер байқалады. Жүйе күйлерінің өзгеруіне жауап беретін эффектілер DTA-қисықтарында алынған эндотермиялық пиктер жиынтығы 500, 610, 700 и 800 °C температураларға сәйкес белгіленді (1 – сурет). Алынған барлық реакцияларда әлсіз ғана салмақ жоғалтумен жүретіндігі DTG-қисықтарында көрсетілген температураларға сәйкес иілулердің болмауымен дәлелденді. Көрсетілген қисықта 500 °C температураға сәйкес пикте полиморфты өтулер байқалады, яғни бұл құбылыс кен құрамындағы кварцтың  $\alpha$ -күйден  $\beta$ -күйіне өтуіне тиесілі. Көрсетілген температурадағы мұндай өтулер серпентинді және монтмориллионитті қатардағы минералдардың сусыздану реакциясымен қатар жүруі мүмкін [5]. Қисықтан 570 °C температураға сәйкес вада мен псиломеланның курнакит немесе гаусманитке өтуі кезінде орын алған төмен температуралы дегидратация жиынтығынан әлсіз ғана эффект байқалады [6]. Термометриялық талдау нәтижелері көрсеткендей, 860 °C-де анықталған аумақта, өнімнің балку параметрлеріне жақын темірдің тотығуы жүретіндігін аңғартады. Сәйкесінше бұл эндотермиялық құбылыс аздаған кен бөлігінің балқыма күйіне өтуінің нәтижесінде орын алған.



2 – сурет. «Қарамола» марганецқұрамдас кеннің көмір қосып түсірілген дериватограммасы

Зерттеу нысанының көрсетілген термиялық ерекшеліктерімен қатар DTA-қисығындағы 150-750 °C температуралар әлсіз ауытқуды, бірақ алынған ауытқулар уақытқа қатысты ұзақ экзотермиялық эффектті береді, ол – марганецтің жоғары тотығының бірен-сараны төменгі тотығына ауысуын аңғартады.

Үрдіс, жүйеде атмосфералық оттегі қатысында жүзеге асатындықтан, экзотермиялық құбылысқа сәйкес қосымша жылу бөлінуді тудыруы мүмкін.

Кенге жалпы салмағының 10 %-ын құрайтын мөлшерде шұбаркөл көмірін қоса отырып келесі сынамаға талдау жасалынды (2 – сурет).

Сынамаға қосылған көмірдің жануы дифференциалды термо-аналитикалық қисыққа 200-700 °C температуралар аралығында тіркелді. Бұл температуралар аралығында бөлінген жылу DTA-қисығында 430 және 660 °C температурада айқын M-типтегі иілуді байқатады. Термогравиметриялық қисық, қарастырылған температуралар аралығында масса жоғалтудың екі сатысына жауап беретін жүйеден шығарылған көміртегінің екі бөлікті тотығуын байқатады. Көмірдің жануының әр бір сатысында DTG-қисығы 420 және 650 °C температурада көміртегінің тотығу жылдамдығын көрсетеді. DTA-қисығында 860 °C-де алынған эффект, марганец қосылысындағы микроагрегаттардың балқуынан туындап отыр. Аталған қисықта 680 °C-де эндотермиялық эффект байқалады, оған сәйкес DTG-қисығында сол температурада иілу құбылысы пиролюзиттің ыдырап,  $\beta$ -курнакит ( $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ) түзілуінен орын алуы мүмкін. DTA-қисығында 800 °C-де әлсіз ғана эндотермиялық эффект курнакиттің  $\beta$ -гаусманитке ( $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ) ауысуынан болуы мүмкін. DTA-қисығы бойынша 810 және 870 °C-де алынған жоғарылауға, сынама құрамындағы микроагрегаттардың балқуымен қатар магнетиттің тотығуынан орын алған әлсіз экзотермиялық құбылыс деп болжам жасалынды.

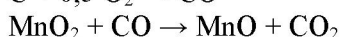
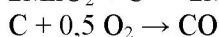
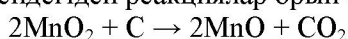
Алынған зерттеу жұмыстарының нәтижесінде бірінші сынама бойынша дегидратация әсерінен 5 % мөлшерде аз ғана салмақ жоғалу байқалады, ал көмір қатысында жүргізілген екінші сынама

бойынша 12,8 %-ға тең мөлшерде салмақ жоғалу байқалды. Қосылған шұбаркөл көмірінің 40-45 %-ы ғана ұшқыш зат екенін ескерсек, химиялық реакцияға түскен көміртегінің пайыздық мөлшері 80-85 %-ды құраған.

1 – кесте. Көмір қатысында күйдіру арқылы тотықсыздандыру нәтижелері

Әдіс №	Кен фракциясы, мм	Температура, °С	Күйдіру уақыты, сағ.	Кендегі тотықсызданған және тотықсызданбаған марганец мөлшері, %	
				Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>4+</sup>
1	-5	700	1	89,55	10,45
2	-5	800	1	96,87	3,13
3	-5	900	1	98,21	1,79
4	-0,071	1000	1	99,12	0,88
Күйдіру арқылы тотықсыздандыруға кен фракциясының әсері					
5	-5	800	1	96,87	3,13
6	-1	800	1	94,74	5,26
7	-0,5	800	1	91,2	8,8
8	-0,071	800	1	88,34	11,66

Термогравиметриялық талдау арқылы алынған мәліметтер, марганецқұрамдас «Қарамола» кенін күйдіру үрдісін тотықсыздандырғыш қатысында жүргізу тиімді екенін аңғартты. Күйдіру үрдісін тотықсыздандырғышты ортада жүргізу арқылы марганецтің жоғарғы (IV) тотықтарын сулы, әлсіз қышқылды ортада ерігіштігі жоғары төмен тотықтарына өткізуге болады. Оған сәкес төмендегідей реакциялар орын алады:



Кенді көмір қатысында күйдіру үрдісі «L-090K2CN» маркалы, 1200°С температураға дейін қыздыруға мүмкіншілік беретін зертханалық муфельді пеште жүргізілді.

Тотықсыздандырғышты ортада күйдіру жұмыстары барысында «Қарамола» кенінің құрамындағы марганецтің жоғары тотықтарын тотықсыздандыруға кен фракциясының және температураның әсері зерттеліп, нәтижелері көрсетілді (1 – кесте). Марганецтің тотықсыздануына әсер ететін параметрлерді зерттеуде, барлық сынама үшін бірдей жағдайлар қарастырылды: кен салмағы 50 г; көмір 5 г (жалпы кеннің 10 %-ы); белгіленген температураға дейінгі қыздыру уақыты 90 мин.

Қорытындылай келе «Қарамола» марганец кеніне жасалған термогравиметриялық талдау нәтижесінде, тотықсыздандырғыш қатысында күйдіру үрдісін жүргізудің тиімділігіне алдын-ала болжам жасалынды. Күйдіру барысында температураға қатысты орын алуы мүмкін реакциялар бойынша нақты мәліметтер алынды. Алынған мәліметтер бойынша көмір қатысында күйдіру үрдісін жүргізу ұсынылды.

Күйдіру арқылы тотықсыздандыру үрдісі соңында кенге талдау жасалып, құрамындағы тотығу дәрежелері (IV) және (II) марганец мөлшері анықталды. Зерттеу жұмыстарының нәтижелерінен кен фракциясын -5 мм-ден -0,071 мм-ге дейінгі өлшем арасында қарастырғанда, -5 мм фракциялы кенді күйдіру арқылы (II) тотығу дәрежесіне ие марганецтің пайыздық үлесін жоғарылату мүмкіндігі анық байқалды. Күйдіру температурасын 700-1000 °С аралығында қарастырғанда тотығу дәрежесі (II) марганецтің пайыздық мөлшері 89,55-99,12 %-ға жеткізілді. Осы температура аралықтарында термогравиметриялық зерттеулер нәтижесінде алынған мәліметтерге сәйкес пиролюзиттің ыдырап гаусманитке өтуі нақтыланды.

#### ӘДЕБИЕТТЕР

[1] Толымбеков М.Ж., Святлов Б.А. Состояние марганцевой базы Казахстана и пути ее развития // Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана / Сб. науч.тр. ХМИ, – Алматы, 2002. – Т.30. – С. 92.

[2] Ужженов Б.С., Мазуров А.К., Селифонов Е.М. Состояние сырьевой базы железных, марганцевых и хромитовых

руд Казахстана и перспективы развития черной металлургии на период до 2030 года // Индустрия Казахстана. – 2003. – № 10 (18). – С. 23.

[3] Святлов Б.А., Толымбеков М.Ж., Байсанов С.О. Становление и развитие марганцевой отрасли Казахстана. – Алматы: Искандер, 2002. – 416 с.

[4] Толымбеков М.Ж., Такенов Т.Д., Ахметов А.Б. Прямое легирование стали марганцем. – Алматы: НИЦ «ГЫЛЫМ», 2003. – 304с.

[5] Grim R.E. Clay mineralogy. Me Graw-Hill series in geoloji. New York, London, Toronto, 1953. 450 p.

[6] Иванова В.П. и др. Термический анализ минералов и горных пород. – Ленинград: Россия, 1974. – 398 с.

[7] Фекличев В.Г. Диагностические константы минералов. – М.: Недра, 1989. – 478 с.

#### REFERENCES

[1] Tolymbekov M. ZH., Svyatov B.A. State of manganese base in Kazakhstan and ways of its development. *Collection of scient.p. ChMI*, **2002**, V.30, 92. (in Russ.).

[2] Uzhkenov B.S., Mazurov A.K., Selifonov Ye.M. The state of the raw material base of iron, manganese and chrome ores in Kazakhstan and prospects of the steel industry for the period up to 2030. *Industry of Kazakhstan*, **2003**, 10 (18), 23. (in Russ.).

[3] Svyatov B.A., Tolymbekov M.ZH., Baysanov S.O. Formation and development of the manganese industry in Kazakhstan. *Almaty: Iskander*, 2002. 416 p. (in Russ.).

[4] Tolymbekov M.ZH., Takenov T.D., Akhmetov A.B. Direct steel alloying with manganese. *Almaty: Research Center «Gylym»*, 2003. 304 p. (in Russ.).

[5] Grim R.E. Clay mineralogy. Me Graw-Hill series in geoloji. New York, London, Toronto, 1953. 450 p. (in Eng.).

[6] Ivanova V.P. and oth. Thermal analysis of minerals and rocks. *Leningrad: Russia*, 1974. 398 p. (in Russ.).

[7] Feklichev V.G. Diagnostic constants of minerals. – М.: Nedra, 1989. 478 p. (in Russ.).

#### Изучение термических свойств марганецсодержащей руды месторождения «Карамола»

А.А. Жарменов<sup>1</sup>, А.Б. Башов<sup>2</sup>, А.Б. Маханбетов<sup>1</sup>, И.Б. Саматов<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>3</sup>.

E-mail: [armanmab@mail.ru](mailto:armanmab@mail.ru)

<sup>1</sup>РГП «Национальный Центр по комплексной переработке минерального сырья РК», Алматы, Казахстан,

<sup>2</sup>Институт органического катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан,

<sup>3</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

**Ключевые слова:** дериватограф, термогравиметрия, марганецсодержащая руда, эндо- экзотермический эффект.

**Аннотация:** В Дериватографе типа Q-1000/D были определены изменения термодинамических и физических параметров марганецсодержащей руды месторождения «Карамола», которые были вызваны при его нагревании. Идентифицирование минералов порошковых проб проводилось по морфологиям дифференциальных термических кривых и численных значений интенсивностей эндо- и экзотермических эффектов с использованием показаний сопряженных с ними термогравиметрических TG – линий. Результаты анализа сравнивались с данными приведенных в атласах термических кривых минералов и горных пород и сопоставлялись с описаниями термического поведения мономинеральных проб, изложенных в других справочных источниках. Так же, были проведены исследования по обжигу марганецсодержащей руды месторождения «Карамола».

**Сведения об авторах:**

**Жарменов Абдурауф Алдашевич**, академик НАН РК, д.т.н., профессор, Генеральный директор РГП «НЦ КИМС РК» г. Алматы, РК

**Башов Абдуали Башович**, член корр.НАН РК, д.х.н., профессор, «ИОКЭ им. Д. В. Сокольского» Р.т. 8-(727)-291-58-08. г. Алматы, РК.

**Маханбетов Арман Беркинбаевич**, 1984 г.р., младш.научн. сотрудник РГП «НЦ КИМС РК» г. Алматы, РК. E-mail: [armanmab@mail.ru](mailto:armanmab@mail.ru)

**Саматов Искандер Бакиевич**, научный сотрудник РГП «НЦ КИМС РК» г. Алматы, РК.

**Зайков Юрий Павлович**, д.х.н., профессор, директор Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, РФ.

Поступила 09.04.2015 г.