

С.П. Шуваев, М.И. Гасик, А.В. Жаданос,  
А.С. Сальников, Ю.Н. Бортников

**РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОЙ  
СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАРГАНЦЕВОГО  
АГЛОМЕРАТА С ПРИМЕНЕНИЕМ В АГЛОШИХТЕ КОНЦЕНТРАТА  
ВЫСОКОИНТЕНСИВНОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ  
ШЛАМОВ ОБОГАЩЕНИЯ МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ**

*Анотація.* Проаналізовано склади окисних і карбонатних марганцевих концентратів, вироблених на збагачувальних фабриках ПАТ ОГЗК, в тому числі високоградієнтного мокрого магнітного збагачення шламів, рекомендованих для отримання марганцевого агломерату сорту АМ-2. Розроблено методику та виконано дослідження за допомогою електронної мікроскопії РСМА мікроструктури і хімічного складу мінеральних фаз марганцевого агломерату, отриманого на Богдановській агломераційній фабриці (БОАФ). Узагальнені та проаналізовані мінеральні фази в структурі агломерату за даними мікрозондування матеріальних шести точок (фаз), позначених на електронних двох представлених фотографіях мікроструктури з порядковими номерами спектрів. Отримані в роботі результати дослідження мікроструктури і фазомінеральних утворень при спіканні аглошихт з суміші різних концентратів і концентрату високоінтенсивної магнітної сепарації є теоретичною і експериментальною передумовою для вдосконалення складних марганцевих концентратів, впровадження в складі аглошихт при спіканні базового агломерату АМ-2 для виплавки ферросилікомарганцю марки МнС17.

**Ключові слова.** Марганцеві концентрати, високоінтенсивне мокре магнітне збагачення шламів, марганцевий агломерат АМ-2, електронна мікроскопія, РСМА мікроструктура, фазомінеральні утворення, ферросилікомарганець МнС17.

*Анотация.* Проанализированы составы окисных и карбонатных марганцевых концентратов, производимых на обогатительных фабриках ПАО ОГЗК, в том числе высокоградцентного мокрого магнитного обогащения шламов, рекомендуемых для получения марганцевого агломерата сорта АМ-2. Разработана методика и выполнено исследование при помощи электронной микроскопии и РСМА микроструктуры и химсостава минеральных фаз марганцевого агломерата, полученного на БОАФ. Обобщены и проанализированы минеральные фазы в структуре агломерата по данным микрозондирования материальных шести точек (фаз), обозначенных на электронных двух представленных фотографиях микроструктуры с порядковыми номерами спектров. Полученные в работе результаты исследования микроструктуры и фазоминеральных образований при спекании аглошихт из смеси различных концентратов и концентрата высокоинтенсивной магнитной сепарации, является теоретическим и экспериментальным предпосылкой для совершенствования сложных марганцевых концентратов, внедрение в составы аглошихт при спекании базового агломерата АМ-2 для выплавки ферросилікомарганца марки МнС17.

**Ключевые слова.** Марганцевые концентраты, высокоинтенсивное мокрое магнитное обогащение шламов, марганцевый агломерат АМ-2, электронная микроскопия, РСМА микроструктура, фазоминеральные образования, ферросилікомарганець МнС17.

*Summary.* The compositions of oxide and carbonate manganese concentrates produced at the PJSC OJSC, including high-gradient magnetic separation of wet sludge, which recommended for producing of manganese sinter grade AM-2, has been analyzed. The technique was developed and research was performed for microstructure and chemical composition of mineral phases of manganese sinter which obtained in BOAF with using of electron microscopy and EPMA. Summarized and analyzed the mineral phases in the agglomerate structure according to microprobe of six material points (phases), marked on two presented electronic photographs of the microstructure with serial numbers of the spectra. The obtained results of research of microstructure and mineral phase formations during sintering of sinter charge from a mixture of various concentrates and high-intensity magnetic separation concentrate is a theoretical and experimental prerequisite for improving the complex of manganese concentrates, introduction in the compositions of sinter charges during sintering of base agglomerate AM-2 for the ferrosilicon manganese brand SiMn17 smelting.

*Key words.* Manganese concentrates; high-intensity wet magnetic separation of sludge, manganese sinter AM-2, electron microscopy, EPMA microstructure, mineral phase formations, ferrosilicon manganese brand SiMn17.

### Постановка задачи исследования

В рамках решения ресурсосберегающей концепции повышения использования добываемой марганцевой руды на стадиях ее гравитационного и магнитного обогащения, с вовлечением шламов отработанных шламонакопителей для высокоградиентной магнитной сепарации, актуальной задачей в условиях ПАО «ОГОК» является совершенствование постадийных процессов сквозной технологической схемы обогащения руды и шлама с получением товарных марганцевых концентратов и отработка составов аглошихты и параметров спекания аглошихты с оценкой его качества.

В течение всего периода производственной деятельности ПАО «ОГОК» по добыче и обогащению марганцевой руды гравитационным способом, наряду с товарными марганцевыми концентратами, образовывались шламы, которые накапливались в отработанных шламохранилищах. В настоящее время шламы продолжают накапливаться в действующих шламохранилищах «Кривые Луки» и «Чкаловская обогатительная фабрика», где по состоянию на 01.10.2016 г. всего заскладировано 129 млн. т. шлама. Шламы раннего периода производственной деятельности комбината по обогащению оксидной марганцевой руды имеют повышенное содержание марганца (13-19%), что выше по сравнению со шламами действующей ныне технологии (9-12%).

### Цель исследования

С целью повышения коэффициента полезного извлечения марганца от сырой руды до товарных марганцевых концентратов всех сортов, в 70-80-ых годах активно велись разработки по совершенствованию каждой стадии гравитационно-магнитной сквозной технологической схемы обогащения исходной руды добываемой на ПАО «ОГОК» на семи действующих ныне карьерах открытой добычи. В 2011 году была окончательно сформулирована, разработана и научно обоснована концепция

обогащения и вовлечения в производство марганцевых концентратов, шламов, отработанных шламонакопителей методом высокоинтенсивной мокрой магнитной сепарации. На основе получаемых концентратов высокоинтенсивной сепарации шламов на БОАФ в настоящей работе разработана и промышленно освоена технология получения оксидного марганцевого агломерата АМ-2 2-го сорта. Концентраты УМС характеризуются различными классами крупности и имеют следующее обозначение: 2-ой сорт УМС +1(фракции 10-1мм) и 2-ой сорт УМС-1 (фракции 1-0мм).

По химическому и особенно гранулометрическому составу концентраты УМС могут использоваться в аглошихте при определенном соотношении с концентратами традиционных сортов, получаемых на Чкаловской обогатительной фабрике (ЧОФ) (табл.1).

Таблица 1

Рекомендуемые химсоставы марганцевых концентратов различных сортов и их содержание в составе аглошихты для получения марганцевого агломерата АМ-2

Сорт концентраты	Показатели качества, %				Количество в составе аглошихты, %
	Mn	P	Влага	П.П.П.	
1-ый сорт ЧОФ	45,3	0,21	15,2	12,2	11,45
2-ой сорт ЧОФ	38,0	0,20	10,0	16,2	49,10
Карбонатный	29,4	0,25	9,8	30,0	26,0
2-ой сорт УМС+1	37,4	0,16	13,2	10,6	6,32
2-ой сорт УМС-1	37,4	0,16	15,2	10,6	7,13

Рациональные параметры получения марганцевого агломерата отработывались в промышленных условиях БОАФ на агломашине с площадью спекания 62,5 м<sup>2</sup>. Особенности традиционной технологии производства марганцевого агломерата АМ-2 на БОАФ с применением традиционно применяемых концентратов достаточно полно проанализированы в опубликованных статьях С.П. Шуваева с соавторами [1,2].

С целью дальнейшего совершенствования технологии производства марганцевого агломерата и повышения его металлургического качества потребовалось проведение экспериментальных исследований микроструктуры агломерата с применением электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Комплексному исследованию были подвергнуты представительные образцы агломерата сорта АМ-2 типовой опытно-промышленной крупнотоннажной партии с использованием концентратов.

Mn	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	P	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
41,6	23,1	5,7	2,3	0,22	2,9	3,0

Исследования микроструктуры и минерального состава агломерата методом электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа

Для исследования микроструктуры методами электронной микроскопии и РСМА образец агломерата помещался в стальную кольцевую обойму диаметром 20 мм и высотой 15 мм. Основность агломерата  $((CaO + \%MgO) / \%SiO_2)$  равна 0,246, удельное содержание фосфора  $(\%P) / (\%Mn) = 52 \cdot 10^{-4}$ . Промежутки между образцом агломерата и кольцевой обоймой заливались сплавом Вуда (Сплав Вуда имеет химсостав (% масс.): 25,0 Pb, 12,5 Sn, 12,5 Cd, 50 Bi, температура плавления 69°C).

Подготовленные таким образом образцы подвергались шлифованию и полированию. Микроструктура агломерата изучалась с применением электронного волнового микроскопа с приставкой РСМА фирмы “SUPRA” при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Первоначально микроструктуру агломерата изучали при различном увеличении электронного изображения. Выявленные наиболее характерные и значимые для целей эксперимента микроструктуры агломерата подвергались исследованию РСМА с получением данных о химсоставах фазово-минеральных образований, а также распределение элементов между этими образованиями в режиме цветного поэлементного картирования.

#### Результаты экспериментов и их анализ

На рис.1 представлена наиболее характерная микроструктура участка (поля) шлифа агломерата, электронного изображения с указанием точек (спектров) микрозондированных минеральных фаз.

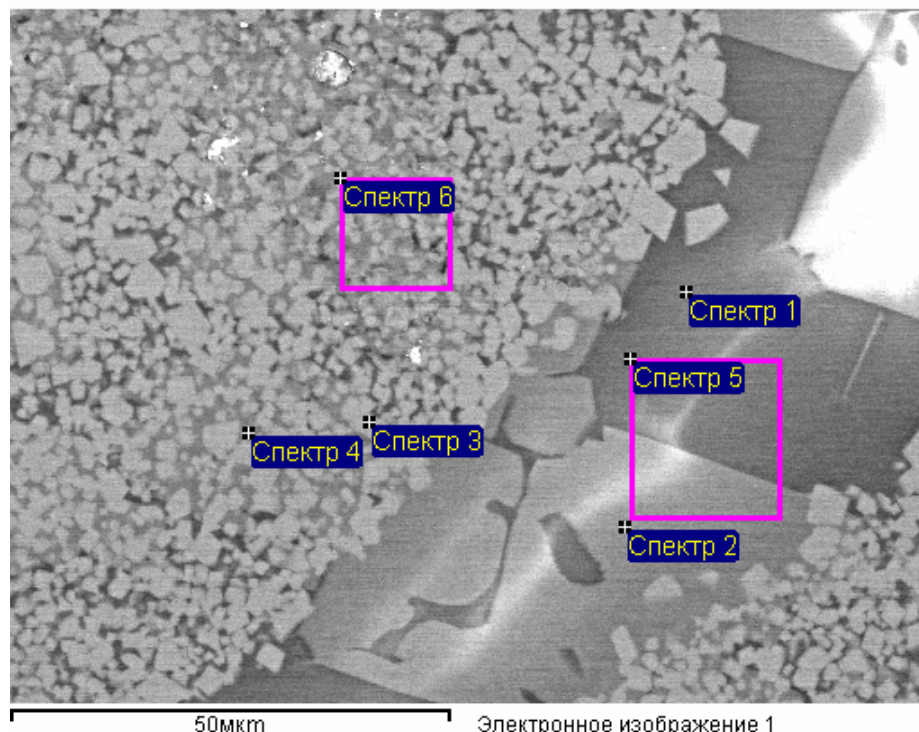


Рисунок 1 - Электронное изображение микроструктуры марганцевого агломерата АМ-2 с указанием микрозондирования электронным лучом фазо-минеральных образований (спектры 1.....6)

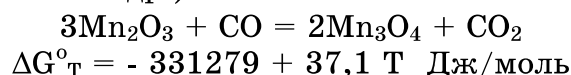
Из представленных ниже в табл. 2 данных следует, что указанные места на спектрах фазоминеральные образования существенно различаются по виду и химическому составам.

Таблица 2

Химические составы фазоминеральных образований в структуре марганцевого агломерата, типовой опытно-промышленной партии на агломашине БОАФ

Порядковый номер спектра	Содержание элемента, % масс.													
	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Всего
1	43,28	-	1,52	0,40	2,21	21,41	0,46	0,19	2,62	7,96	0,33	18,94	0,68	100
2	36,24	4,59	-	2,63	-	14,68	-	-	-	2,06	-	39,80	-	100
3	28,47	2,12	-	0,38	0,64	0,90	-	-	-	0,35	-	64,47	2,67	100
4	30,08	3,22	-	1,93	-	11,70	-	-	-	2,01	-	51,06	-	100
5	41,06	2,05	1,15	1,02	1,55	18,57	0,39	-	1,79	5,57	0,24	26,08	0,53	100
6	27,83	3,85	-	0,93	0,72	5,89	-	-	-	1,20	-	57,87	1,71	100
Макс.	43,28	4,59	1,52	2,63	2,21	21,41	0,46	0,19	2,62	7,96	0,33	64,57	2,67	-
Мин.	27,83	2,05	1,15	0,38	0,64	0,90	0,39	0,19	1,79	0,35	0,24	18,94	0,53	-

Мелкозернистая микроструктура минеральных фаз электронного изображения расположенная с левой стороны фото микроструктуры шлифа по данным РСМА имеет близкие содержания марганца (% масс.): 64,37 (спектр 3), 51,06 (спектр 4) и 57,87 (спектр 6). Для сравнения содержание марганца в химических соединениях его с кислородом  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$  составляет (% масс.): 72,05, 69,60 и 63,20. С учетом наличия в оксидной марганцевой фазе железа (2,67%, спектр 3), петрографические характеристики, а также и окислительно-восстановительные условия формирования в структуре агломерата, ее можно отнести к гаусманиту. Природный минерал гаусманит имеет формульный вид  $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4^*$ , дитетрагональную – дипирамидальную кристаллическую структуру и коричневато-черный цвет [3]. Гаусманиту в рудах сопутствуют природные минералы: браунит  $Mn^{2+}Mn_6^{4+} [O_8 SiO_4]$ , магнетит  $(Fe^{3+}, Fe^{2+})Fe^{3+}O_4$ , барит  $Ba[SO_4]$ , манганит  $\gamma - MnO \cdot OH$ , яacobсит  $Mn_3Fe_2O_4$ . В структуре агломерата гаусманитная минеральная фаза может быть продуктом реакций восстановления рудных минералов марганца: пиролюзита, гидрооксидных (псиломенлана, манганита и др.).



Составы минеральных фаз исследованного участка шлифа агломерата (спектры 1 и 5) в общем представляют сложные комплексные силикатные системы с входящими компонентами  $SiO_2$ - $CaO$ - $MnO$ - $MgO$  и  $Al_2O_3$ . Обращает внимание, что в составе обеих фаз содержится повышенное наличие фосфора 0,46% (спектр 1) и 0,39% (спектр 5), при отсутствии его в других зондированных минеральных фазах. Симбатно содержанию фосфора изменяются концентрации кальция в каждой фазе (0,46% P и 7,96% Ca, спектр 1) и (0,39% P и 5,57% Ca, спектр 5). Отмеченная взаимосвязь свидетельствует, что наличие этих минеральных фаз фосфора является следствием растворения индивидуализированных фосфатов кальция, содержащими в своем составе Al (6,254%), а также щелочные металлы Na (2,742%), K (7,192%). Помещенные в двух нижних строках табл. 2

максимального и минимального содержания элементов (оксидов) в микрондированных фазах изучаемого образца агломерата показывает неоднородность его микроструктуры, что свойственно как правило собственно процессам агломерации аглошихт сложного состава.

На рис. 2 приведено электронное изображение микроструктуры другого поля этого же шлифа с указанием номеров спектров РСМА фазоминеральных образований, химсостав которых приведен в табл.3.

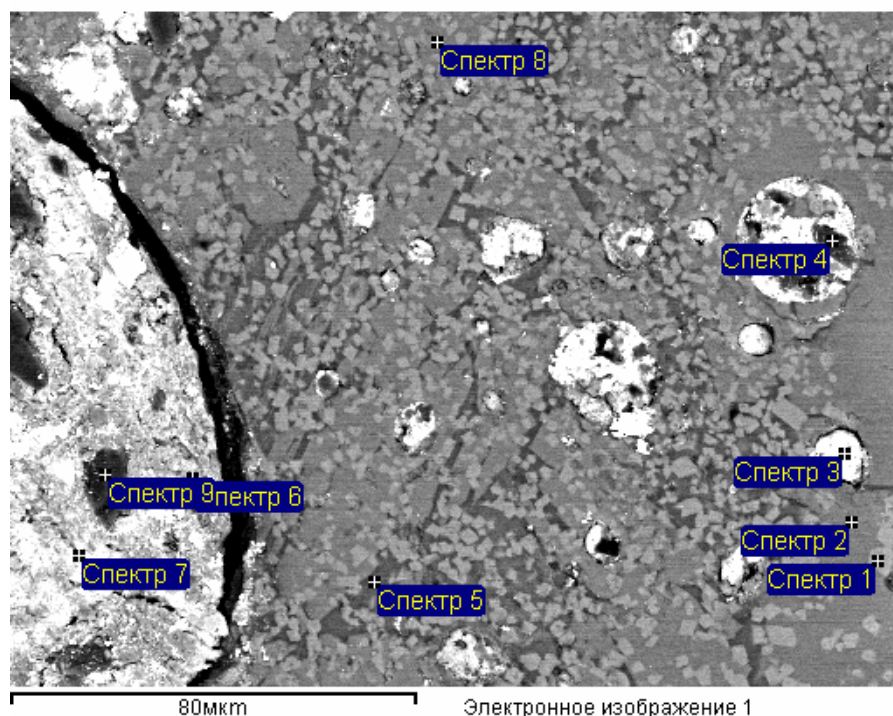


Рисунок 2 - Электронное изображение микроструктуры марганцевого агломерата серии АМ-2 с указанием микрондирования электронным лучом фазоминеральных образований (спектр 1...9)

При тщательном рассмотрении электронного изображения микроструктуры полированного шлифа агломерата обращает внимание «крупноблочное» расположение мелкозернистой марганец содержащей фазы, по внешнему виду аналогичной на рис.1. Минералы, отмеченные спектрами 1, 2 и 8 (табл.3) идентичны материалу гаусманитовой фазе (спектров 3, 4 и 6) табл.2. Отсутствие в гаусманитовой фазе растворенного фосфора (в пределах возможной точности РСМА подтверждает ранее установленное нами положения, что при кристаллизации содержащих фосфор марганцевосиликатных расплавов, аналогичны по составу приведенным в табл. 2 ( спектры 1 и 5), фосфор в гаусманитовой фазе не обнаруживается.

Содержание фосфора проявляется в фазоминеральном образовании (спектр 5). Как и в фосфорсодержащих фазах рис. 2, а в аналогичных фазах рис. 2 наряду с фосфором имеет место концентрирование оксидов щелочных металлов  $K_2O$  и  $Na_2O$ .

В отдельных минеральных фазах отмечено концентрирование элементов  $K$  и  $Na$  ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ) в сочетании с элементами  $Si$  и  $Al$  (оксидами  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ ).



Таблиця 3

Химические составы фазоинеральных образований в структуре марганцевого агломерата промышленной партии на агломашине БОАФ с использованием в аглошихле концентратов высокоградидентной магнитной сепарации шламов

№ пп Спектр	Содержание элементов, % масс.																Всього		
	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Cd	Sn	Pb	%
1	32,44	0,04	-	1,03	2,62	0,36	-	-	0,21	0,47	-	49,33	11,50	-	-	-	-	-	100
2	29,90	4,74	-	2,60	-	14,32	-	-	2,36	-	-	45,50	0,57	-	-	-	-	-	100
3	17,63	-	-	-	-	1,50	-	-	-	-	3,46	7,53	19,52	-	-	5,64*	6,28 *)	37,93 *)	100
4	1,90	-	-	-	-	96,61	-	-	-	-	-	1,04	0,45	-	-	-	-	-	100
5	38,34	-	2,74	0,30	6,52	18,31	0,62	7,19	4,76	0,41	-	1,46	1,35	-	-	-	-	-	100
6	24,87	-	-	-	-	0,39	-	-	-	0,47	58,20	-	5,50	-	0,61	0,95	-	9,01	100
7	17,82	3,27	-	2,34	0,43	0,94	-	-	-	4,27	2,33	25,45	1,96	-	-	6,13	9,15	32,00	100
8	29,75	-	-	-	6,52	13,05	-	-	1,78	-	-	48,40	1,00	-	-	-	-	-	100
9	1,31	-	-	-	0,43	93,85	-	-	-	-	0,84	0,57	0,40	-	-	-	-	-	100
Макс.	18,34	4,74	2,74	2,60	6,52	96,61	0,62	7,14	4,76	0,47	58,20	49,33	25,45	1,96	0,61	6,13	9,15	37,93	
Мин.	1,9	0,01	2,74	6,30	0,43	0,36	0,62	7,0	0,21	0,41	0,84	0,56	0,43	1,96	0,61	0,95	6,28	9,01	

\*Исследования выполнены с участием докт. техн. наук, лауреата Госпремии Украины М.М.Гасика.

Природные и синтетические алюмосиликаты представлены в кристаллических структурах комплексными анионами алюминия и кремния. По данным В. Эйтеля [3], В.И. Страхова [4] типичными примерами комплексных анионов являются  $[\text{AlSiO}_4]^{1-}$ ,  $[\text{AlSi}_2\text{O}_6]^{1-}$ ,  $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^{1-}$ ,  $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ . Частичное замещение атомов Si атомами Al создает вследствие их различных валентностей  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  избыточный отрицательный заряд, компенсируемый внедрением в кристаллическую решетку катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{1-}$ ). К щелочным алюмосиликатам относятся в первую очередь ортоклаз  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , альбит  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , нефелин  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ , слюды, например, мисковит  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})$  и др.

Внедрение в кристаллическую структуру природного алюмосиликата катионов  $\text{Ca}^{2+}$  сопровождается формированием молекулы анортита  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , в котором может содержаться около 10% альбитовой молекулы  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ . Алюмосиликаты, содержащие в своем составе щелочные металлы Na и K по данным Г. Штрюбеля и З.Х. Циммера [5] относятся к группе щелочных шпатов, главными членами которых являются ортоклаз  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  и альбит  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ .

Таким образом, природные щелочные шпаты представляют группу смешанных кристаллических минералов – натриевые и калиевые полевые шпаты. В процессе агломерации аглошихт при получении марганцевых агломератов с использованием различных по химическому и минералогическому составам марганцевых концентратов образуются «синтетические» щелочные алюмосиликатные образования сложного химического состава, Примером, подтверждающим изложенное выше, являются химсоставы минеральных фаз марганцевого агломерата спектр 1 (2,62% K, 1,52% Na) (табл. 2) и спектр 5 (7,194% K, 2,74% Na) (табл. 3).

Комплексные щелочные алюмосиликатные минеральные образования в исходных марганцевых концентратах, золе твердого топлива (коксика) при выплавке ферросиликомарганца понижают температуру перехода агломерата в твердо-размягченное состояние с последующим образованием жидкофазного состояния, из-за преимущественного расположения щелочных минеральных образований по границам зерен марганцевых оксидных минералов. Вместе с тем наличие в химсоставах печных шлаков при выплавке ферросиликомарганца MnC17 оксидов щелочных металлов в определенном количестве оказывает влияние на снижение вязкости кремнеземистых шлаков (48-50%  $\text{SiO}_2$ ), что способствует улучшению условий гравитационного осаждения «корольков» восстановленного ферросиликомарганца и снижения потерь сплава с отвальным шлаком.

Таким образом, выявленные при помощи электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа особенности минеральной структуры марганцевого агломерата базовой марки AM-2 с использованием в составе аглошихт различных по химическому и гранулометрическому составам марганцевых концентратов в том числе и концентратов высокоградиентной магнитной сепарации шламов отработанных шламонакопителей, может быть использованы при выборе рациональных составов аглошихт для получения марганцевого агломерата.



### Выводы

Проанализированы составы окисных и карбонатного марганцевого концентратов, производимых на обогатительных фабриках ПАО ОГОК, в том числе и высокоградиентного мокрого магнитного обогащения шламов, рекомендуемый для получения марганцевого агломерата сорта АМ-2.

Разработана методика и выполнено исследование при помощи электронной микроскопии и РСМА микроструктуры и химсостава минеральных фаз марганцевого агломерата, полученного на БОАФ.

Обобщены и проанализированы минеральные фазы в структуре агломерата по данным микронзондирования материальных шести точек (фаз), обозначенных на электронных двух представленных фотографиях микроструктуры с порядковыми номерами спектров.

На основании данных РСМА и термодинамическим расчетам марганцевые минералы в конкретном образце агломерата идентифицированы гаусманитом.

Выявленные и исследованные химсоставы фосфорсодержащие минеральные образования в микроструктуре агломерата следует идентифицировать как продукт ассимиляции индивидуализированных фосфатов кальция, марганцевых концентратов расплавами щелочных алюмосиликатов сложных составов (табл.2, спектр 1, табл.3, спектр 5).

Полученные в работе результаты исследования микроструктуры и фазо-минеральных образований при спекании аглошихт из смеси различных концентратов гравитационного обогащения и концентратов высокоинтенсивной магнитной сепарации шламов отработанных шламонакопителей, является теоретической и экспериментальной предпосылкой для получения марганцевых концентратов и внедрение в их составы аглошихт при спекании агломерата АМ-2 для выплавки ферросиликомарганца марки МнС17.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Разработка и промышленное освоение технологии производства марганцевого агломерата с применением в аглошихте концентрата обогащения шламов с отработанных шламохранилищ ПАО ОГОК / С.П. Шуваев, В.И. Бондарец, Л.Л. Куцевол, М.И. Гасик. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2016. - №2.- С. 59-67.
2. Опытное-промышленное крупнотоннажное производство марганцевого агломерата АМ-2 с вовлечением в шихту концентрата магнитного обогащения шламов отработанных шламохранилищ / С.П. Шуваев, В.И. Бондарец, Л.Л. Куцевол, М.И. Гасик. //Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2016. - №3.- С. 42-47.
3. Эйтель В. Физическая химия силикатов. пер. с англ. –М.: Изд-во иностр. Литературы. 1962. – 1020 с.
4. Страхов В.Н. Алюмосиликаты. Химическая энциклопедия. Т.1. с. 123. М.: Изд-во «Советская энциклопедия». 1988 -610 с.
5. Штрюбель Г. Минералогический словарь. / Г. Штрюбель, З.Х. Циммер. – перевод с нем. - М.: Недра, 1987. -494 с.
6. Гасик М.И. Марганец. – М.: Metallurgiya. 1992. – 602 с.