

bp). Uridine phosphorylase cDNA (Udp gene) was amplified by PCR using as a template genomic DNA isolated from cells of *Escherichia coli* strain RKMUZ 221 (the strain was obtained from the collection of industrial microorganisms of the Institute of Microbiology of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan).

The substrate specificity of the recombinant UP expressed in yeast cells was studied by hydrolysis of Uridine ([beta-D-ribofuranosyl] uracil) to uracil and beta-D-ribofuranose. The level of hydrolysis and the identification of the formed uracil after hydrolysis were carried out by HPLC. It is established that the obtained recombinant UP ( $\approx 29$  kD) exhibits high hydrolytic activity and can be used for enzymatic transglycosylation of pyrimidine type nucleosides.

#### Literature

[1] Berdis A. Nucleobase-modified nucleosides and nucleotides: Applications in biochemistry, synthetic biology, and drug discovery. *Front. Chem.* 2022; 10:1051525. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1051525>.

### ҚАЗАҚСТАНДЫҚ МАРГАНЕЦ КЕНДЕРІНІҢ ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫН АГЛОМЕРАЦИЯ ПРОЦЕСІНДЕ ЗЕРТТЕУ

Р.З. Сафаров, Д.Б. Каргин, А.К. Жаңдильденова, Р.М. Каматов  
«Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ

*Аннотация.* Богач және Жақсылық кен орындарының (Орталық Қазақстан) марганец кендерінің кристалдық құрылымына және элементтік құрамына агломерация температурасының әсері рентгенофазалық (XRD) және энергодисперсиялық рентген-флуоресцентті (EDX) талдау әдістерімен зерттелді. Алынған нәтижелер қолданбалы мәнге ие және берілген температурада марганец минералдарының жаңа фазаларын алу технологияларын әзірлеуге қатысты. Агломерация процесі үшін 600 °C, 800 °C және 1000 °C температура диапазоны қолданылды. Зерттеу нәтижесінде агломерация температурасы өзгерген кезде тұрақты термостабильді фазаларды, атап айтқанда гаусманнит пен биксбиитті қалыптастыру үшін фазалық ауысу процестері жүретіні анықталды. Сонымен қатар, элементтік құрамы іс жүзінде өзгермейді. Жақсылық кен орнынан алынған үлгі үшін температураның жоғарылауымен құрылымның біркелкілігі артады, бұл 800 °C жоғары температурада агломерациядан кейін элементтік құрамның монотондылығының жоғарылауымен көрінеді.

*Түйінді сөздер:* гаусманнит, марганец кені, агломерация, EDX, XRD.

#### *Кіріспе*

Марганец кендері қара металлургияда кеңінен қолданылады. Марганец болатты тотықсыздандыру және күкіртсіздендіру үшін және оның арнайы сорттарын өндіру үшін легирлеуші қоспа ретінде қолданылады [1-6].

Қазақстан орташа және төмен сапалы марганец кенінің негізгі кен орындары шоғырланған он елдің қатарына кіреді [7-9] (марганец мөлшері 30% дейін). Қазақстандағы марганец кендерінің баланстық қоры 400 млн тоннадан асады және негізінен Орталық Қазақстанда шоғырланған [10].

1 кесте-Богач және Жақсылық кен орындарының марганец кендерінің қорлары [10]

Кен орны	Қорлар, мың тонна	Қорлар, мың тонна		Mn мөлшері, %	Fe мөлшері, %
		тотыққан	бастапқы		
Жақсылық	6864	6864	-	20,00	9,00
Богач	2700	1065	1660	27,20	9,70

Қазақстан бастапқы және тотыққан марганец кендерінің елеулі минералды-шикізат базасына ие. "Богач" марганец кен орны 1983-1986 жылдары ашылған және Қарағанды облысының Нұра ауданында орналасқан [11]. Тотыққан кендердің жер және ұнтақ тәрізді құрылымы бар. Бастапқы марганец кендерінің кенді минералдары – браунит (негізгі), гематит, сирек анкерит, фриделит, якобит; кенді емес – кальцит, кварц, хлорит, гипс. Тотыққан марганец кендерінің кен минералдары-пирролюзит, псиломелан, вернадит, гематит, сирек голландит, гетит, браунит, якобит; кенді емес-кварц, каолинит, слюда, кальцит, дала шпаттары.

Екінші кестеде бай кен орнының марганец кенінің орташа құрамдас бөлігі келтірілген.

2 кесте-Богач марганец кеніндегі элементтердің орташа мөлшері [12]

Химиялық элементтер / химиялық элементтердің қосылыстары, %												
Кендері	Mn	Fe	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	Сжалпы	Pb	Ba	Cu
Бастапқы	26,6	1,9	12,02	0,063	1,34	28,32	0,71	0,019	0,015	0,13	0,63	0,011
Тотыққан	31,8	8,9	19,8	0,19	5,6	1,3	0,5	0,047	0,057	0,15	1,52	0,021

"Жақсылық" марганец кен орны Ақмола облысының Жақсы ауданында орналасқан [13,14]. Кен орындарының кен түзілімдері оксидті минералдармен ұсынылған: браунит, псиломелан, пирролюзит және гаусманит. Кенді емес минералдардан кварц, кальцит, халцедон, хлорит, серицит бар. Кейде пирит пен халькопирит қоспасы бекітіледі. Жақсылық кен орындарының марганец кендерінің ерекшеліктері зиянды қоспалардың: фосфордың, күкірттің және түсті металдардың аз мөлшері болып табылады.

Ірі кен орындарының марганец кендерінде марганец әр түрлі күрделі күрделі оксидтер мен гидроксидтер, карбонаттар, силикаттар, сирек сульфидтер түрінде болады [15]. Марганецтің ең көп таралған оксидті және гидроксидті минералдары:

- оксидтер мен гидроксидтер: пирролюзит  $MnO_2 \cdot xH_2O$ ; 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  $(Mn,Fe)_2O_3$  және басқалары;

- карбонаттар: родохрозит  $MnCO_3$ ; манганокальцит  $(Ca,Mn)CO_3$ ; кутнагорит және басқалар;

- силикаттар: родонит  $(Mn^{2+},Fe^{2+},Mg,Ca)SiO_3$ ; құрамында марганец бар анарлар, оливиндер  $(Mn, Fe)_2[SiO_4]$ ; пироксендер  $MnMgSi_2O_6$ ; амфиболдар  $AB_2C_5T_8O_{22}W_2$  және басқалар [16].

Аталған минералды фазалар өнеркәсіпте белсенді қолданылады. Сонымен, табиғи және синтетикалық ұнтақталған пиролюзит ( $MnO_2 \cdot xH_2O$ , 63,2% Mn) ферромарганецті балқыту кезінде катализаторлар алу үшін гальваникалық элементтер, батареялар өндірісінде қолданылады. Браунит ( $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ , 69,5% Mn) металлургия, химия өнеркәсібінде марганец өндіру үшін қолданылады.

Қолданудың кең спектрі бар және нәтижесінде нарықта сұранысқа ие өнім болып табылатын гаусманит минералы ерекше қызығушылық тудырады [17]. Ол ашық қоңыр, сары-қоңыр, қоңыр, қара-қоңыр кірпіштер, керамикалық бұйымдар, тротуар плиткалары және т.б. өндірісінде қолданылатын тетраоксидті тримарганец өнімін өндіруде қолданылады. Пигмент ретінде синтетикалық гаусманитті жалпы массада ғана емес, сонымен қатар беттік бояуда да бояуға болады. Пиролюзитпен салыстырғанда ол үнемділікті күрт арттырады, процестің зияндылығы мен еңбек сыйымдылығын төмендетеді. Бұл өнімді пайдалану қызыл кірпішпен салыстырғанда боялған кірпіштің суды сіңіруін азайтады, бетінің құрылымы жақсартады-ол тегіс және біркелкі болады, күйдірілген көпіршіктерсіз.

Гаусманит немесе тримарганец жалпы химиялық формуласы бар тетраоксид  $Mn_3O_4$ , сонымен қатар тетрагональды кристалда орналасқан екі және үш валентті марганецтен тұратын  $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$  типті күрделі (күрделі) оксидтердің кіші класы ретінде ұсынылуы мүмкін [18,19].

Химиялық теориялық құрамы:  $MnO - 31,00$ ;  $Mn_2O_3 - 69,00$  (Mn 72%). Құрамында  $FeO$ ,  $ZnO$ ,  $BaO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  және т.б. бар;  $Mn^{3+}$  темірмен,  $Mn^{2+}$  мырышпен алмастырылуы мүмкін [19].

Кристаллографиялық сипаттамасы: тетрагональды сингония,  $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$ ;  $a_0 = 5,76$ ;  $c_0 = 9,44A$ ;  $a_0:c_0=1:1,639$ ;  $Z=4$ . Симметрия класы: диетрагональды-бипирамидалық  $-4/mmm (L_4L_25PC)$  [20-22].

Кристалдық құрылымда негізгі формалар псевдотетраэдрлік, минерал аздап деформацияланған шпинель торына ие, сондықтан минерал шпинель сияқты текше емес, тетрагональды. Темірдің гаусманит құрылымына енуі  $a_0$  жоғарылауын және  $c_0$  төмендеуін тудырады. Құрылым-шпинельдің біршама бұрмаланған құрылымы. Гаусманит құрылымындағы барлық O атомдары [22-24].

Марганец рудасындағы оксидтердің құрамындағы айырмашылықтар әр аймақта бірегей геологиялық процестердің нәтижесі болып табылады. Әр түрлі кендердің оксид компоненттерінің фазалық ауысулары әрқашан тән және бір-бірінен ерекшеленеді. Термиялық әсер-агломерация фазалық минералогиялық құрамға айтарлықтай әсер етеді, өйткені бұл процестің нәтижесінде кейбір

фазалар басқаларына ауысады [25]. Осылайша, марганец кендерінің жаңа оксидті компоненттерін әртүрлі жағдайларда агломерация арқылы алуға болады және көбінесе кен орнының пайда болу аймағына байланысты деп қорытынды жасауға болады.

Бұл жұмыста Орталық Қазақстанда орналасқан Богач және Жақсылық кен орындарының агломерация температурасы мен марганец кенінің элементтік, сондай-ақ фазалық құрамдары арасындағы корреляция зерттелді. Зерттеу үшін энергодисперсиялық элементтік талдау (EDX), рентгендік фазалық талдау (XRD), рентгендік флуоресценттік талдау (XRF) әдістері қолданылды. Әр түрлі температурада агломерация кезінде зерттелетін кендердің фазалық құрамы туралы ұсынылған нәтижелер марганец кендерін өңдеу саласындағы зерттеулерге қызығушылық тудырады.

### **Зерттеу материалдары мен әдістері**

Зерттеу үшін шикізаттың 2 үлгісі дайындалды: Богач кен орнының марганец кені (Қазақстан); Жақсылық кен орнының марганец кені (Қазақстан). Бастапқы күйіндегі марганец кенінің үлгілері сынған тау жыныстарының фрагменттері түрінде ұсынылды (кесек формасы). 1-5 мм түйіршіктерге бастапқы ұсақтау "ДСШ 100X200" маркалы щек ұсатқышта жүргізілді. Әрі қарай ұнтақтау 8 сағат ішінде "МШЛ-1" шарлы зертханалық маркалы диірменде жүргізілді. 1-суретте ұсақталған үлгілердің фотосуреттері көрсетілген. Богач кен орнының кен үлгісі марганецтің жоғары концентрациясының салдары болып табылатын қараға жақын қараңғы көлеңкемен ерекшеленетінін көруге болады.

Ұсақталған үлгілерді диаметрі  $0,075 \text{ мм}$  ( $75 \cdot 10^3 \text{ нм}$ ) електен өткізіп, содан кейін ПМ-16М-1200 муфель пешінде  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  және  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  температурада 4 сағат бойы қыздырды. Көрсетілген диапазондағы үлгілерді купеляциялық капельдерде жүргізілді (капельдердің құрамы: кальций 59,42%, темір 35,97%, марганец 2,48%, мышьяк, рубидий, стронций микро қоспалары), олардың материалы қорғасынды сіңіруге бейім, соның негізінде қорғасын мөлшері төмен болуы мүмкін.



1 сурет-Шикізат үлгілері: А-Богач кен орнының марганец кені;  
В-Жақсылық кен орнының марганец кені

Рентгендік құрылымдық (XRD) талдау Dron-3 автоматты дифрактометрінде (Ресей)  $\text{CuK}\alpha$  - сәулеленуімен,  $\beta$ -сүзгімен жүргізілді. Талдау  $U=35 \text{ кВ}$ ,  $I=20 \text{ мА}$ , түсірілімінде  $\theta-2\theta$ , детектор  $2 \text{ град/мин}$  детекторында жүргізілді. Тең үлгілер

мен жасанды қоспалар әдісін қолдана отырып, ұнтақ үлгілерінің дифрактограммалары бойынша жартылай сандық негізде рентгендік фазалық талдау жүргізілді. Кристалдық фазалардың сандық қатынасы анықталды. Дифрактограммаларды түсіндіру ICDD каталогын қолдана отырып жүргізілді: PDF2 ұнтақты дифрактометриялық мәліметтер базасы (ұнтақты дифракция файлы) және таза минералды дифрактограммалар.

Элементтік талдау EDX-8000 энергия дисперсиялық спектрометрінде (Shimadzu, Жапон) орташа мәнді ала отырып, әрбір үлгіден кемінде 4 спектрді алып тастау арқылы берілген температура диапазонында агломерацияға дейін және кейін энергия дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDX) әдісімен орындалды. Құрылғының жұмыс шарттары: түтік-Rh; кернеу (кВ) – 30-50; ток (мА) – 100-1000; сүзгі – жоқ; уақыт (сек) – 60; орта – ауа, элементтерді көміртектен уранға дейін анықтау шегі –  $10^{-3}\%$ . Үлгілерді жүктеуге арналған кювет родий материалынан жасалғанын ескере отырып, зерттеу нәтижелерін түсіндіру кезінде родий мөлшерінің (Rh) фондық мәні ескерілмеді.

Үлгілердің оксидтік құрамы рентген-спектрлік флуоресцентті әдіспен рентген-флуоресцентті анализаторда (СРМ-25, Көп арналы рентгендік спектрометр, Ресей), сондай-ақ гравиметриялық әдіспен, 21<sup>o</sup>С температурада, қоршаған ортаның ылғалдылығы 62% және 0,95 бар қысымда жүргізілді.

## Нәтижелер мен талқылаулар

### Элемент және оксид құрамы

Энергия дисперсиялық рентгендік спектроскопия әдісімен үлгілердің элементтік құрамы бастапқы күйінде, сондай-ақ 600 °С, 800 °С және 1000 °С температурада 4 сағат ішінде агломерациядан кейін алынды. Спектрограммалар 2-7 суреттерде көрсетілген. 3-4 кестелерде үлгілердің элементтік құрамын зерттеу нәтижелері келтірілген.

3 кесте-Богач кен орны кенінің элементтік құрамына агломерация температурасының әсерін зерттеу нәтижелері (1-үлгі)

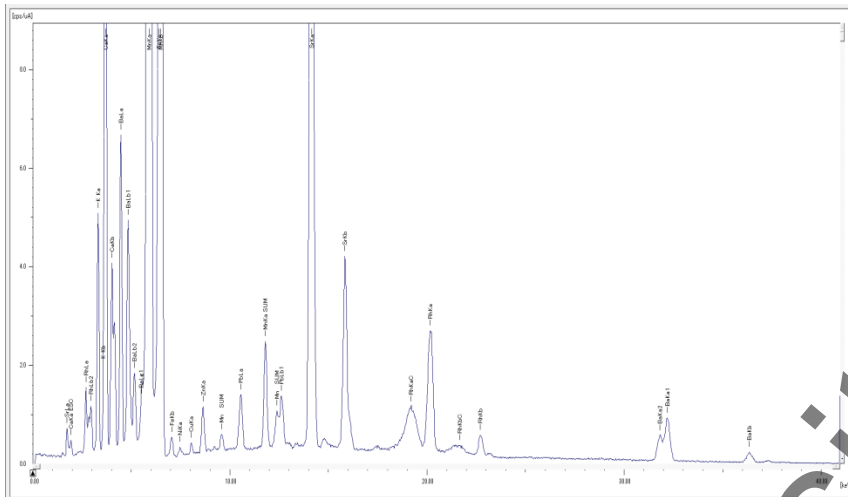
Спектр	Элементтердің құрамы, %									
	25 °С									
	Mn	Ca	Ba	K	Sr	Fe	Pb	Zn	Ni	Cu
1	83.35	7.49	3.53	2.66	2.10	0.28	0.31	0.17	0.03	0.03
2	83.18	7.61	3.52	2.66	2.18	0.27	0.32	0.17	0.02	0.03
3	83.38	7.51	3.55	2.63	2.08	0.27	0.31	0.16	0.02	0.03
4	83.44	7.40	3.55	2.54	2.20	0.28	0.32	0.17	0.03	0.03
Орташа	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

Орташа	82.77	7.89	3.56	2.66	2.14	0.32	0.31	0.16	0.02	0.03
800 °C										
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
Орташа	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
Орташа	84.36	7.23	3.22	2.03	2.35	0.28	0.23	0.17	0.02	0.03

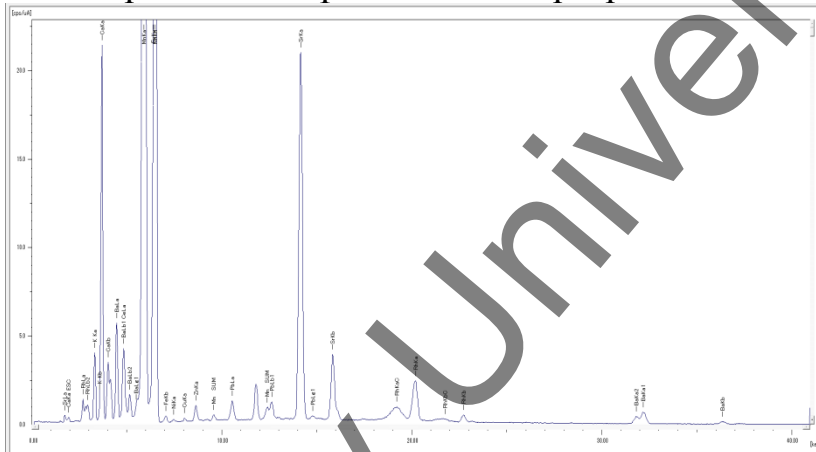
**4 кесте-Жақсылық кен орны кенінің элементтік құрамына агломерация температурасының әсерін зерттеу нәтижелері (2-үлгі)**

Спектр	Элементтердің құрамы, %										
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
Орташа	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
Орташа	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
Орташа	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
Орташа	68,50	17,42	9,00	0,61	1,69	1,05	0,97	0,43	0,09	0,05	0,01

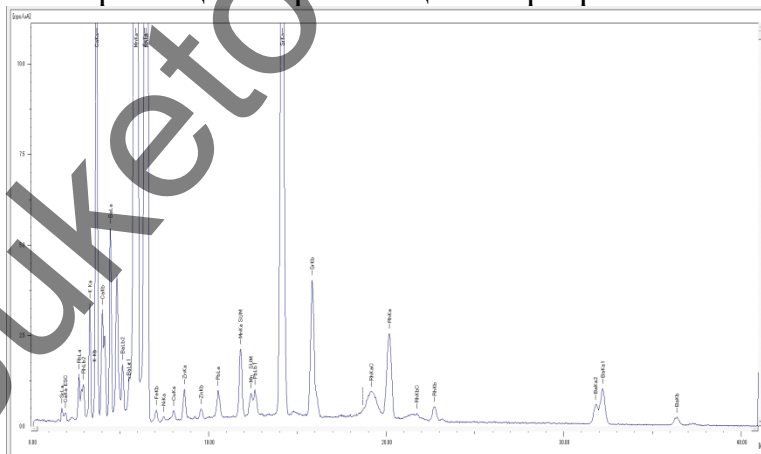
Ескерту: аспаптың сезімталдығы шегінде келесі элементтер (0,03% - дан аз) анықталды: қорғасын, мышьяк.



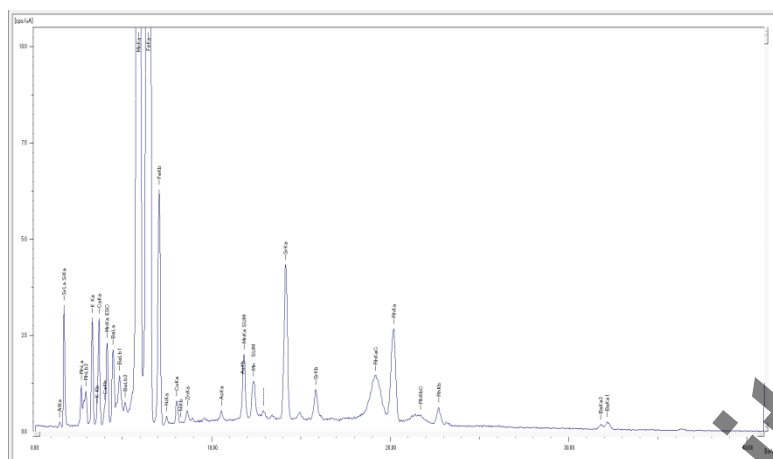
2 сурет-600 °С температурада агломерациядан кейін Богач кен орнының марганец кені үлгісінің спектрограммасы



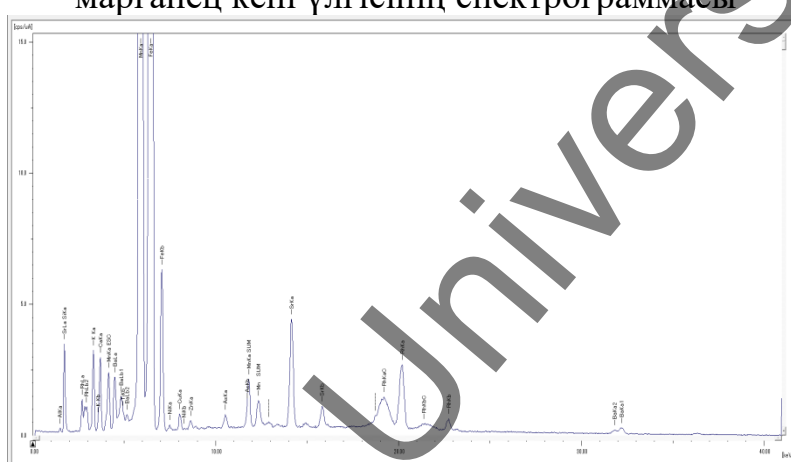
3 сурет-800 °С температурада агломерациядан кейін Богач кен орнының марганец кені үлгісінің спектрограммасы



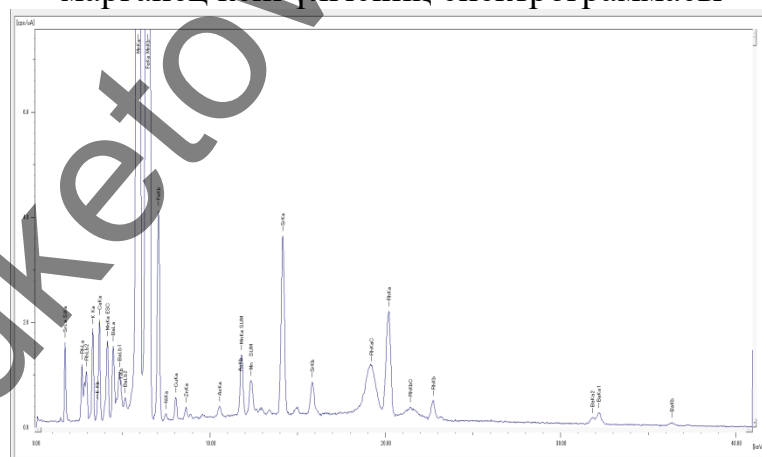
4 сурет-1000 °С температурада агломерациядан кейін Богач кен орнының марганец кені үлгісінің спектрограммасы



5 сурет-600 °С температурада агломерациядан кейін Жақсылық кен орнының марганец кені үлгісінің спектрограммасы



6 сурет-800 °С температурада агломерациядан кейін Жақсылық кен орнының марганец кені үлгісінің спектрограммасы



7 сурет-1000 °С температурада агломерациядан кейін Жақсылық кен орнының марганец кені үлгісінің спектрограммасы

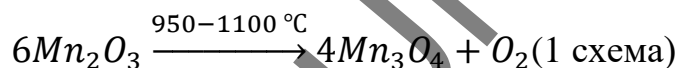
Бұл жағдай Жақсылық кен орнының марганец кенінің үлгісі үшін (2-үлгі) айқын байқалады, ол агломерацияға дейін құрылымдық-топтық құрамы бойынша анағұрлым гетерогенді болды, марганец құрамының амплитудасы 58,65 - 89,90%, орташа көрсеткіш-70,92%. 1000 °С температурада

агломерациядан кейін марганец мөлшерінің таралуы 66,99-69,74% дейін төмендейді, орташа көрсеткіш - 68,50%.

Спектрограммаларды талдау шындықтың болуы, орналасуы және қарқындылығы іс жүзінде өзгеріссіз қалатынын көрсетеді, бұл салыстырмалы түрде тұрақты элементтік құрамды көрсетеді. Модификация элементтердің қосылыстарына қатысты-оксидтер, күрделі оксидтер, карбонаттар, силикаттар және олардың фазалық ауысулары. Зерттелетін үлгінің құрылымының біркелкілігі температураның өзгеруі жағдайында фазалық ауысу процестерінің нәтижесінде пайда болатын минералды құрылымдардың кристалдылық/аморфтық дәрежесіне байланысты, аз тұрақтыдан неғұрлым тұрақты және тұрақты құрылымдарға ауысады.

Гаусманит түзілуіне дейінгі марганец (III) оксиді-суда ерімейтін қоңыр-қара кристалдар, үш негізгі модификация:

- $\alpha$ - $Mn_2O_3$ , ромбты сингония, минералды курнакит;
  - $\beta$ - $Mn_2O_3$ , текше сингония, минерал биксбиит (ұяшық параметрлері  $a=0,941$  нм,  $Z=16$ );
  - $\gamma$ - $Mn_2O_3$ , тетрагональды сингония (ұяшық параметрлері  $a=0,57$  нм,  $c=0,94$  нм).
- 950-1100 °C температура диапазонында қыздырылған кезде гаусманит фазасы марганец (III) оксидінен алынады. Жалпы, бұл процесс схема бойынша жүреді [26,27,28, p. 2,29]:



5-кестеде бастапқы үлгілердің оксидтік құрамы көрсетілген, мұнда ППП – қыздыру кезіндегі шығындар: су, көмірқышқыл газы, көміртегі, сутегі, жартылай күкірт газы, микроэлементтер. Үлгілердің бастапқы құрамын элементтік талдаудың алынған деректеріне сүйене отырып, марганец құрамы бойынша Богач кен орнының кені Жақсылық кен орнының кені үлгісінен асып түсетіні және құрамында шамамен 83,35% Mn ( $MnO$  70.032%) болатыны анықталды, бұл ретте қоспа элементтерінің жиынтық құрамы 16,5% - дан аспайды. Марганецтің ең аз мөлшері Жақсылық кен орнының тотыққан кенін құрайды, ол шамамен 71,0% құрайды. Аралас компоненттердің болуына байланысты оның үлесі 29,0% - дан асады, силикаттардың, темір, глинозем, әк және магнезия оксидтерінің әсерінен, сондай-ақ оның минералогиялық ерекшеліктеріне байланысты Жақсылық кен орнының кені марганец пен темірдің оксидті формалары түрінде ұсынылған (тиісінше 51,407% және 6,096%), нәтижесінде гетерогенді құрылымы мен қою қоңыр түсті.

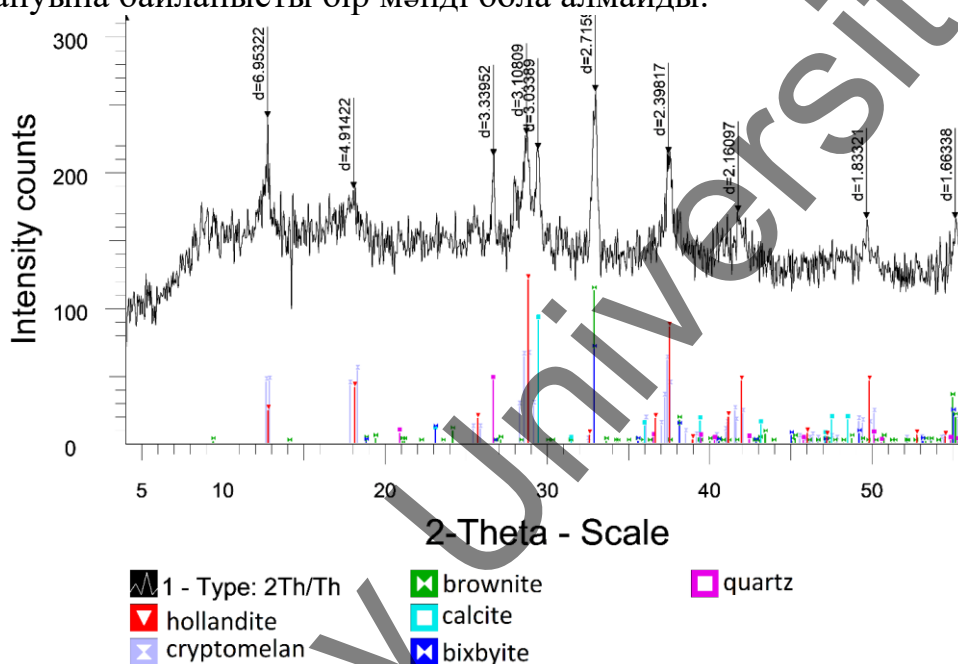
5 кесте-1 және 2 үлгілердің оксидтік құрамын зерттеу нәтижелері

Үлгі	Анықталатын компоненттердің мазмұны, %										
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> 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
Жаксы	31.420	0.123	1.699	6.096	0.324	0.181	51.407	0.100	0.749	0.561	7.60

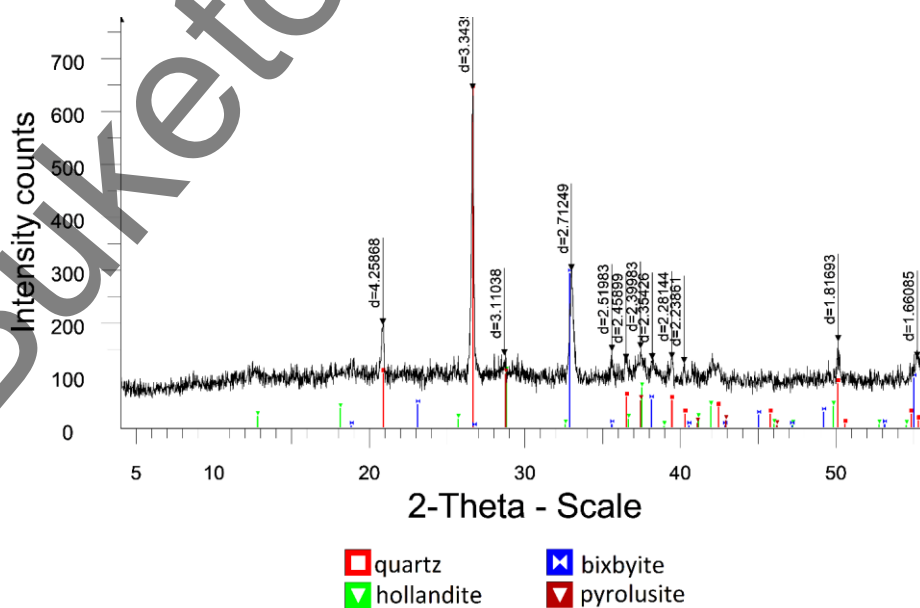
## Фазалық құрамы

8-13 суреттерде үлгілердің дифрактограммалары көрсетілген. Жоғарыда келтірілген барлық дифракциялық шыңдар тек көрсетілген фазаларға жатады. Бар фазаларды анықтауға мүмкіндік беретін тән дифракциялық рефлекстер атап өтілді.

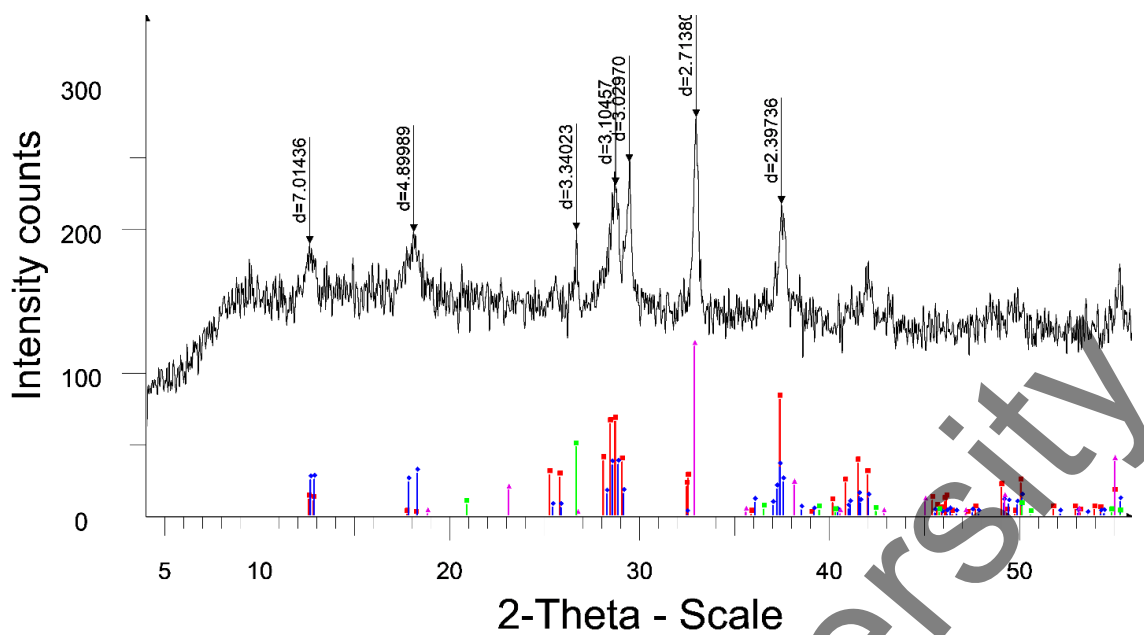
Алынған дифрактограммаларда бірнеше анықталмаған шыңдар бар, олардың болуы микроқосылғыш компоненттердің болуына байланысты, олардың идентификациясы тек 1-2 дифракциялық рефлекстердің аздығына және болуына, химиялық құрамы туралы мәліметтердің болмауына немесе нашар кристалдануына байланысты бір мәнді бола алмайды.



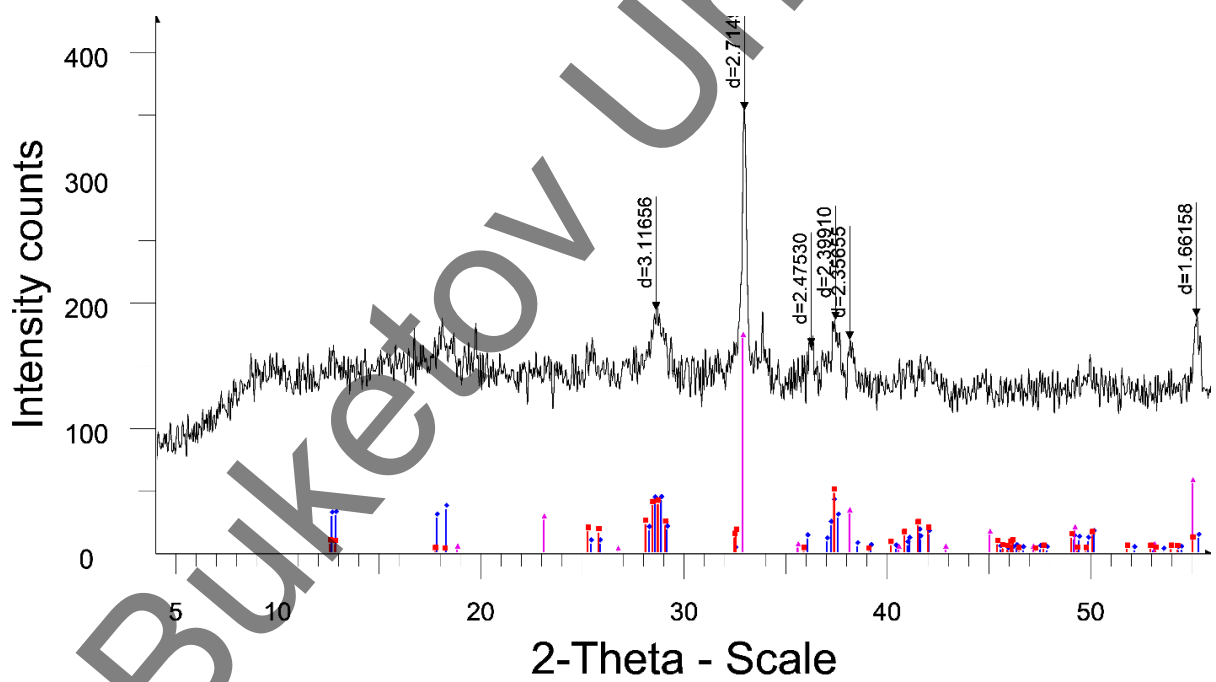
8 сурет –Богач кен орнының марганец кенінің дифрактограммасы(25<sup>0</sup>C)



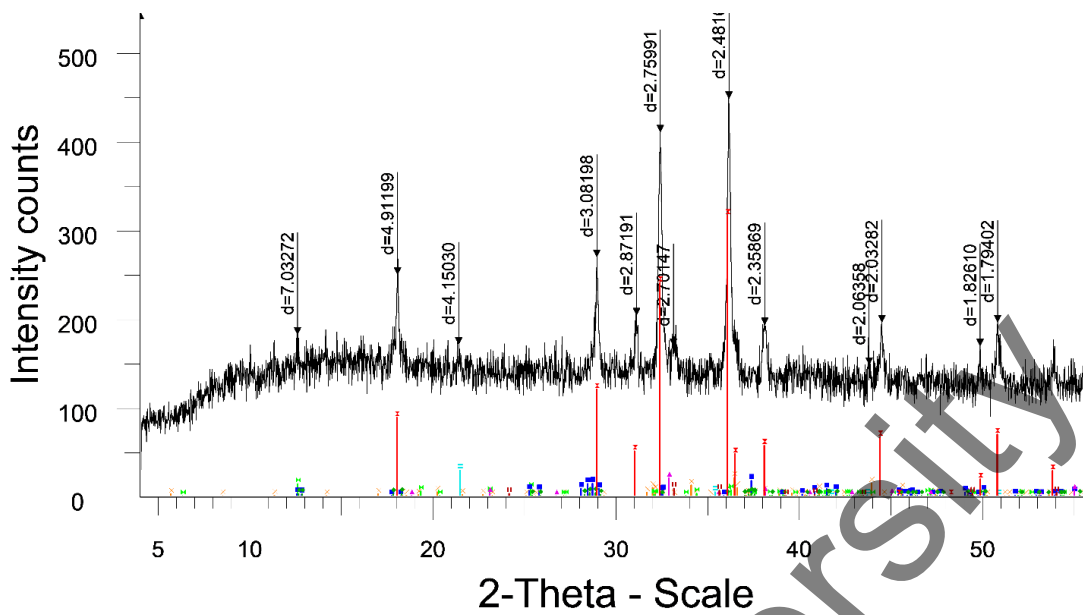
9 сурет –Жақсылықкенорнының марганец кенінің дифрактограммасы(25<sup>0</sup>C)



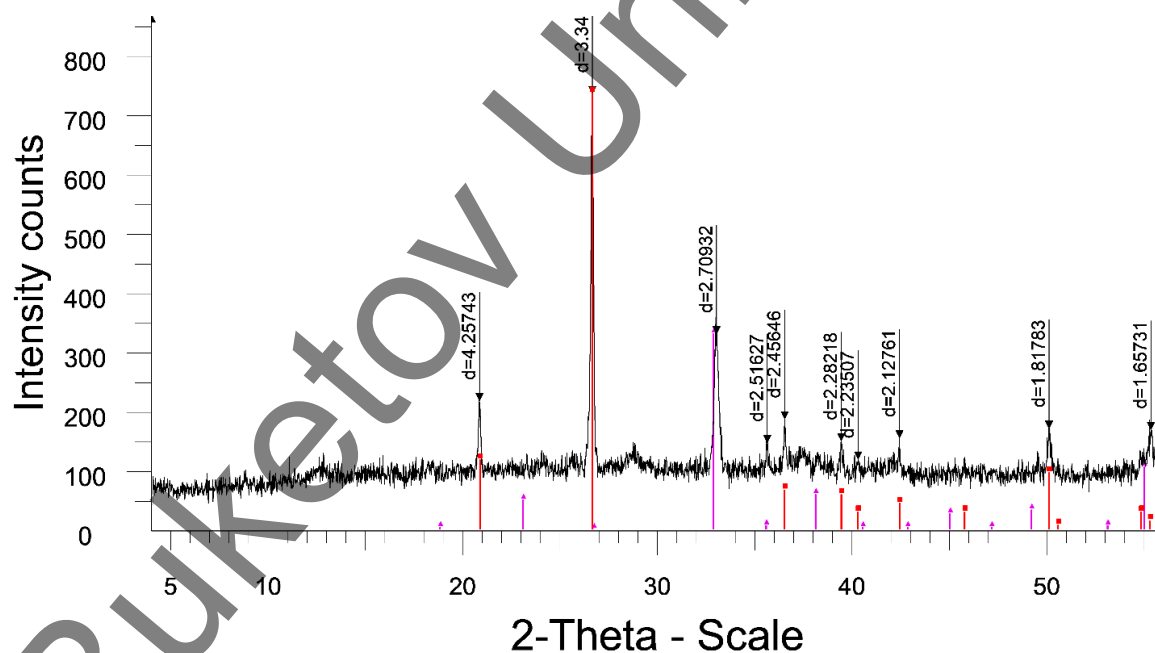
10 сурет-Богач үлгісінің диффрактограммасы (600°C)



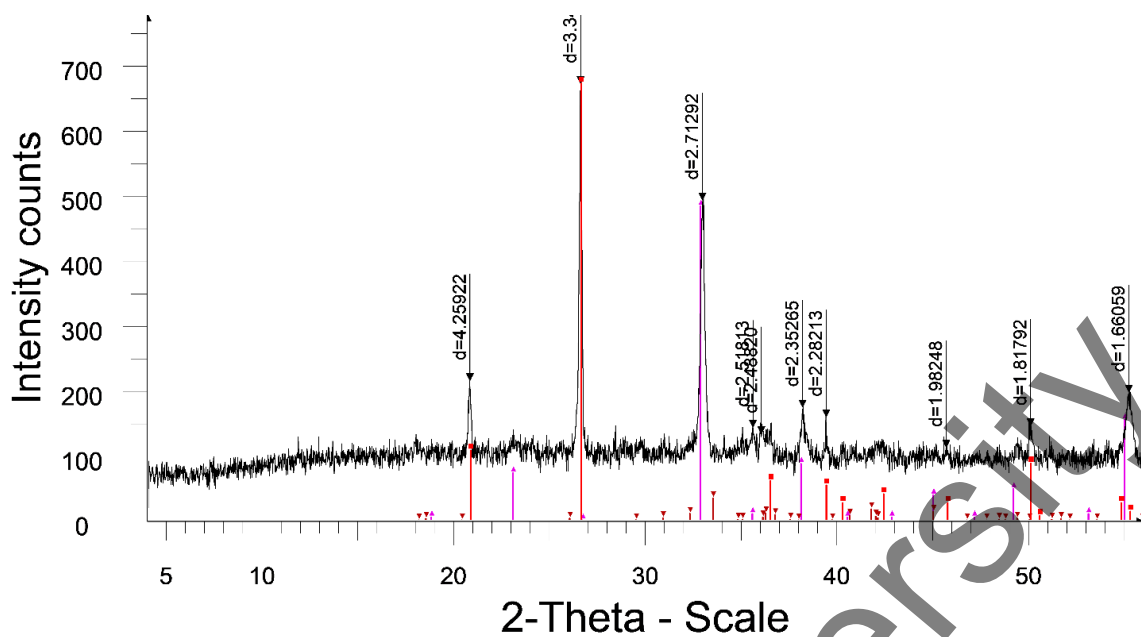
11 сурет - Богач үлгісінің диффрактограммасы (800°C)



12 сурет - Богач үлгісінің дифрактограммасы (1000°C)

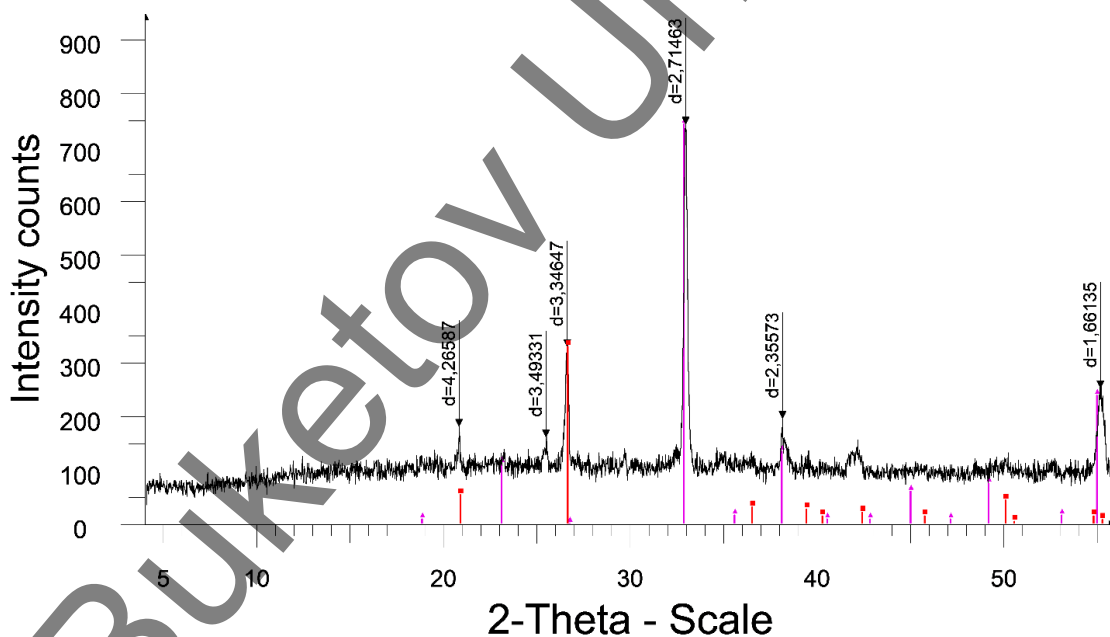


13 сурет – Жақсылық үлгісінің дифрактограммасы (600°C)



- Quartz - SiO<sub>2</sub>
- ▼ Manganese Oxide - Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
- ▲ Manganese Oxide - Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

14 сурет – Жақсылық үлгісінің дифрактограммасы (800°C)



- ▲ Manganese Oxide - Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Quartz - SiO<sub>2</sub>

15 сурет – Жақсылық үлгісінің дифрактограммасы (1000°С)

6 кесте - Боғач кен орнының марганец кені үлгісінің фазалық құрамы

Минерал	Химиялық формула	25°С	Агломерация температурасы, °С		
			600	800	1000
Hollandite	$\text{Ba}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ или $\text{Mn}_{6.95}\text{Fe}_{0.64}\text{Al}_{0.26}\text{Si}_{0.02}\text{Ba}_{0.47}\text{K}_{0.33}\text{Pb}_{0.11}\text{Na}_{0.11}\text{O}_{16}\text{H}_{1.41}$	37,4	41,3	27,1	6
Cryptomelane	$(\text{K}_{1.3}\text{Na}_{0.22}\text{Sr}_{0.16})(\text{Mn}_{0.9475}\text{Fe}_{0.0375}\text{Al}_{0.025})_8\text{O}_{16}$	33,2	32	41,9	2,1
Brownite	$\text{CaMn}_{11.62}\text{Fe}_{2.38}\text{SiO}_{24}$	10,4	0	0	0
Calcite	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	8,4	0	0	0
Bixbyite	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	6,4	18,9	31	2,2
Quartz	$\text{SiO}_2$	4,3	7,8	0	2,8
Hausmannite	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	0	0	0	61,7
Amesite	$(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{AlSiO}_5)(\text{OH})_4$	0	0	0	7,1
Calcium Magnesium Aluminum Oxide	$\text{Ca}_{0.965}\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$	0	0	0	16,6
Hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0	0	0	1,4

7 кесте - Жақсылық кен орнының марганец кені үлгісінің фазалық құрамы

Минерал	Химиялық формула	25°С	Агломерация температурасы, °С		
			600	800	1000
Hollandite	$\text{Ba}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ или $\text{Mn}_{6.95}\text{Fe}_{0.64}\text{Al}_{0.26}\text{Si}_{0.02}\text{Ba}_{0.47}\text{K}_{0.33}\text{Pb}_{0.11}\text{Na}_{0.11}\text{O}_{16}\text{H}_{1.41}$	25,1	0	0	0
Bixbyite	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	20,5	30,7	38,9	69,1
Quartz	$\text{SiO}_2$	45,5	69,3	54,6	30,9
Pyrolusite	$\text{MnO}_2$	8,9	0	0	0
Hausmannite	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	0	0	6,5	0

8 және 9-суреттерде Боғач және Жақсылық кен орындарының бастапқы кен үлгілерінің дифрактограммалары көрсетілген. Бастапқы күйінде Боғач кен үлгісі фазаларды қамтиды-Hollandite, Cryptomelane, Brownite, Calcite, Manganese Oxide (III), Quartz. Дифракция бұрыштарында жұпта пайда болатын голландит пен криптомеланның ең айқын компоненттері 12,74°, 18,15°, 28,98°, 29,71°, 33,26°, 37,77°, 42,00°, 49,68°. Сондай-ақ, биксбиит браунит фазасымен бірге жүреді, олар дифрактограммада 33,26°, 54,87° бұрыштарда жұпта көрінеді. Ілеспе минералдар да бар – кальцит (29,71°) және кварц (26,93°).

Жақсылық кенінің фазалық құрамы (9-сурет) бастапқы күйінде біршама біртекті және фазаларды қамтиды-Hollandite Pyrolusite (28,96°, 37,74°), Bixbyite (33,30°, 38,48°, 54,95°), Кварц-бұрыштардағы ілеспе минерал ретінде 21,01°, 26,90°, 36,81°, 39,74°, 40,52°, 50,14°, 54,95°.

10-12 суреттерде 4 сағат ішінде 600, 800 және 1000 °С температурада агломерациядан кейін Боғач марганец кені үлгісінің дифрактограммалары көрсетілген. 6-кестеде Боғач марганец кенінің үлгісін бастапқы күйінде және

берілген температура аралығында агломерациядан кейін жартылай сандық фазалық талдау нәтижелері келтірілген.

600 °С температурада агломерациядан кейін Богач кендердің құрамына бұрыштарда жұпта көрінетін Hollandite және Cryptomelane фазалары кіреді 12.62°, 18.21°, 29.01°, 29.75°, 37.78°, Vixbyite (Manganese Oxide III) (33.29°) және Quartz (26.93°) (10-сурет). Hollandite және cryptomelane шындарының көріну аймағының тарылуы және биксбииттің біршама айқын шыңы тән. Бұл жағдайда жартылай сандық фазалық талдау бастапқы үлгіге қарағанда биксбит фазасының мазмұнының үш есеге жуық өсуін көрсетеді. Сонымен қатар, голландит пен криптомелан фазаларының мазмұны іс жүзінде өзгеріссіз қалады.

800 °С температурада агломерациядан кейін Богач руданың құрамына тек Hollandite және cryptomelane фазалары кіреді, олар 28.90°, 37.75° және 33.27°, 38.45°, 54.93° бұрыштарда биксбиитпен бірге көрінеді (11-сурет). Бұл жағдайда голландит пен криптомелан шындарының қарқындылығы айтарлықтай төмендейді, ал биксбиит фазасы 33.27° бұрышта айқын шыңымен ерекшеленеді. Бұл нәтиже жартылай сандық талдауда да байқалады. Сонымен, биксбииттің мөлшері 31% - ға дейін артады. Сондай-ақ, криптомеланның мөлшері шамамен 10% - ға, ал голландиттің мөлшері 14% - ға төмендейді. Мұнда фазалық ауысулар марганец – биксбииттің неғұрлым тұрақты оксид формасының жинақталуымен белсенді бола бастайды.

1000 °С температурада агломерациядан кейін XRD бірқатар фазаларды анықтайды, мысалы: Hollandite, Cryptomelane, Vixbyite, Quartz, Hausmannite, Amesite, Calcium Magnesium Aluminum Oxide, Hematite. Сонымен қатар, дифрактограмма дифракция бұрыштарының кең интервалында бірнеше айқын шындармен көрінетін гаусманит фазасының үстемдігін анық көрсетеді (18.16°, 29.23°, 31.42°, 32.72°, 36.47°, 38.41°, 44.71°, 49.88°, 50.79°). Мұндай сурет жартылай сандық фазалық талдаудың нәтижелерімен байланысты, сондықтан үлгідегі гаусманит фазасының мөлшері 61,7% жетеді. Сондай - ақ, үлгіде Mg және Al компоненттерінің едәуір мөлшері бар-calcium Magnesium Aluminum Oxide ( $\text{Ca}_{0.965}\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ ) және Amesite ( $(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{AlSiO}_5)(\text{OH})_4$ ) сәйкесінше 16,6% және 7,1%. Голландит пен криптомеланның мөлшері шамалы және сәйкесінше 6 және 2,1% құрайды.

13-15 суреттерде Жақсылық марганец кені үлгісінің дифрактограммалары 600, 800 және 1000 °С температурада 4 сағат ішінде агломерациядан кейін берілген. 7-кестеде Жақсылық марганец кені үлгісінің бастапқы күйінде және берілген температура интервалында агломерациядан кейін жартылай сандық фазалық талдау нәтижелері келтірілген.

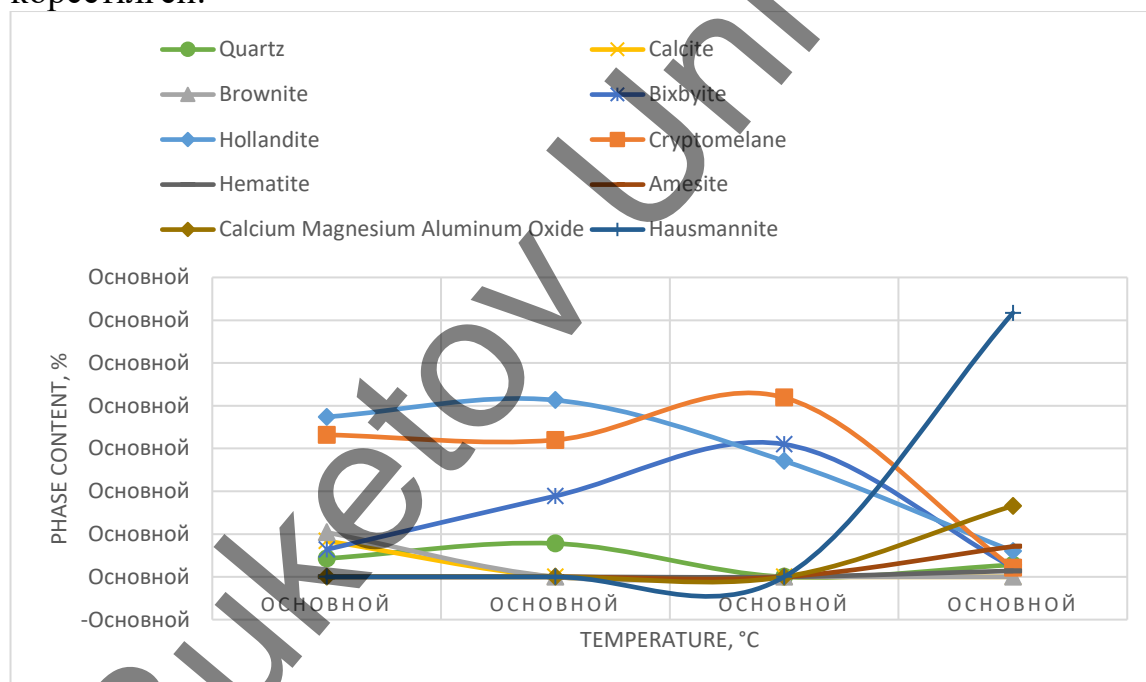
600 °С температурада агломерациядан кейін Жақсылық кенінің құрамына Vixbyite және Quartz фазалары кіреді. Vixbyite аз мөлшерде болады-30,7% және 33.34° дифракция бұрышында айқын шың ретінде көрінеді. Үлгінің құрамындағы Кварц басым және бұрыштарда айқын шындармен көрінеді

21.02°, 26.91°, 36.85°, 39.73°, 40.58°, 42.68°, 50.11°, 55.07° (сурет 13). Үлгідегі кварц мөлшері 69,3% жетеді.

800 °С температурада агломерациядан кейін (14-сурет) биксбит шындары айқынырақ болады және бірнеше дифракциялық бұрыштарда көрінеді- 33.30°, 35.93°, 38.51°, 54.96°. Кварц фазасы әлі де қарқынды. Кварц бұрыштарда кездеседі 21.01°, 26.88°, 39.73°, 45.87°, 50.11°. Сонымен қатар, үлгінің құрамында дифрактограммада көптеген кішігірім белгілер бар гаусманит іздері пайда бола бастайды. Алынған мәліметтер жартылай сандық фазалық талдаудың нәтижелеріне сәйкес келеді. Үлгінің құрамына биксбиит - 38,9%, кварц - 54,6%, гаусманит-6,5% кіреді.

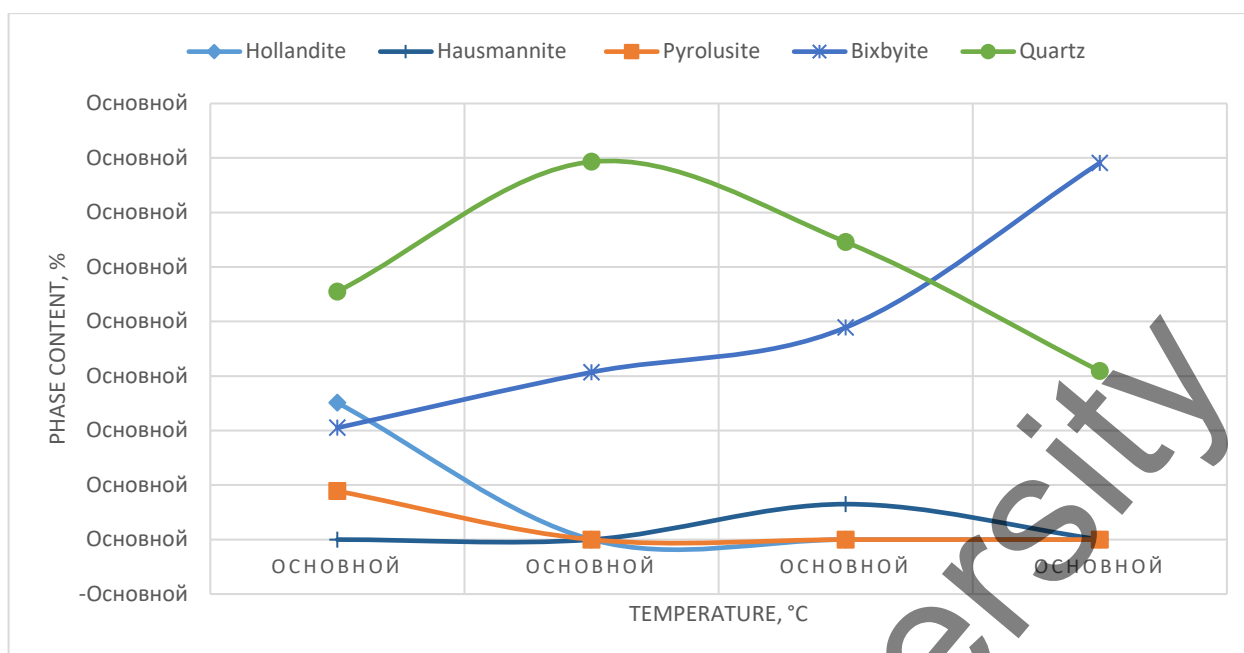
Сонымен қатар, 1000 °С температурада агломерациядан кейін Жақсылық кенінің үлгісінің дифрактограммасында гаусманит фазасы анықталмайды. Дифрактограммада биксбит шындары көрінеді(33.28°, 38.46°, 54.94°) және кварц (20.98°, 26.88°). Алайда, бұл жағдайда биксбиит басым фазаға айналады, оның мөлшері 69,1% жетеді, кварц қалған 30,9% құрайды.

16 және 17-суреттерде Богач және Жақсылық кендері үлгілерінің фазалық құрамының температуралық режимге тәуелділігінің диаграммалары көрсетілген.



16сурет-

Богач кенорнының марганец кені құрамының агломерация температурасына тәуелділігі



17 сурет- Жақсылық кен орнының марганец кені құрамының агломерация температурасына тәуелділігі

#### Қорытынды

Осылайша, орындалған жұмыстың нәтижесінде Боғач және Жақсылық кен орындарының (Орталық Қазақстан) кендерінің фазалық құрамының агломерация температурасына тәуелділігі эксперименттік әдіспен анықталды. Нәтижелерді талдау үлгіге температуралық әсер етудегі фазалық түрлендірулер термостабильді фазалардың – биксбииттің және одан әрі – гаусманниттің пайда болуына әкеледі деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Гаусманниттің ең тұрақты фазасы екені байқалады. Алайда, оны қалыптастыру үшін 1000 °С-тан жоғары температураны қолдану қажет.

Жартылай сандық рентгендік фазалық талдау әдісімен алынған мәліметтерге сүйене отырып, үлгілердің агломерация температурасының өзгеруі марганецтің белгілі бір оксид фазасының түзілуіне әсер ететінін көруге болады. Температураның жоғарылауымен фазалар бір минералды түрден екіншісіне жер кыртысындағы геологиялық метаморфтық процестерге ұқсас өзгерістерге ұшырайды.

Алынған рентгендік фазалық талдау деректерінен Боғач үлгіге арналған "биксбиит– гаусманнит" фазалық ауысуы 1000 °С температурада жүретінін және 61,7% - ға жететінін көруге болады, кеннің бастапқы минералды негізі голландит пен криптомелан болды, қоспалар ретінде браунит, кальцит және биксбиит бар. Соңғы кезеңде кальций-магний шпинельдерін қоспағанда (16,6% дейін) бастапқы минералдардың болуы азаяды.

Жақсылық кен орнының гетерогенді кені фазалық ауысудың сәл өзгеше көрінісімен сипатталады. Гаусманнит фазасы бай рудаға қарағанда ертерек қалыптасады, 800 °С температурада гаусманниттің 6,5% төмен өнімділігімен ауысу байқалады. Фазалық түрлендірулерге  $MnO_2$  (IV) пирролюзиті де

қатысқаны анық, ол агломерацияға дейін 8,9% мөлшерінде болған және термиялық өңдеу кезінде марганец (III) оксидіне айналған.

Барлық үлгілер үшін марганец кендерінің спутниктік минералы ретінде кварцтың салыстырмалы мөлшері аз тербелістерден кейін аздап азаяды.

Сол шикізаттың алынған жоғары температуралық модификациялары неғұрлым орнықты және тұрақты болумен қатар, Жақсылық кен орнының марганец кенінің үлгісі үшін EDX әдісімен элементтік талдау нәтижесінде байқалғандай сандық химиялық құрамның біртектілігіне ие болады.

Алынған мәліметтер жиынтығына сүйене отырып, зерттелген марганец кендері әртүрлі технологиялық өңдеу процестері үшін перспективалы шикізат болып табылады, атап айтқанда, ыстыққа төзімді гаусманнит фазасы (тримарганец тетраоксиді,  $Mn_3O_4$ ) негізінде өнім өндіруге перспективалар ашады деп қорытынды жасауға болады.

#### *Қаржыландыру*

Бұл зерттеу Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырған жоба шеңберінде орындалды (Грант № AP08956244).

#### Әдебиеттер

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. М.: 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 // *Metalurgija*. 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. М.: АО «ВНИИзарубежгеология», 1997. P. 400400 p.
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 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // *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, Mn<sub>2</sub>+(Fe,Mn)<sub>23</sub>+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 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *Materials Characterization*. 2010. Vol. 61, № 11. P. 1268–1273.
24. Fauzi A. et al. Structural analysis of the hausmannite thin film (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 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 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO systems for thermo-chemical energy storage // Journal of Environmental Management. 2020. Vol. 267. P. 110582.
27. Alonso E. et al. Kinetics of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–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 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub> // High Temperature Materials and Processes. 2011. Vol. 30, № 4–5.
29. Bielsa D. et al. Efficiency improvement of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> redox reaction by means of different operation strategies. Casablanca, Morocco, 2019. P. 210001.

## **PAPER SLUDGE DERIVED NITROGEN-DOPED POROUS CARBON FOR EFFICIENT HEXAVALENT CHROMIUM ADSORPTION**

Yiwei Sun

South China University of Technology  
*erinasun@hotmail.com*

### *Abstract:*

Paper sludge has been converted to activated carbon, however the adsorption capacity is still limited. We herein present a facile ethylenediamine dihydrochloride assisted activation of paper sludge in producing nitrogen-doped porous carbon adsorbent for hexavalent chromium removal. The characterization results have categorically confirmed the addition of ethylenediamine dihydrochloride effectively introduces nitrogen dopant and enlarges specific surface area. The best-performing nitrogen-doped porous carbon adsorbent endows with a large specific surface area (1244 m<sup>2</sup>/g) and high Cr(VI) adsorption capacity (193.6 mg/g). The adsorption experiment verifies a spontaneous endothermic chemisorption process with pseudo-second-order kinetic, consistent with a Langmuir model. Further X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results indicate a reductive Cr(VI) adsorption onto the nitrogen-containing functional groups on the nitrogen-doped porous carbon. The present work exemplifies a chemical assist activation of paper sludge into high performance porous carbon adsorbent for hazardous metal removal.

## **AN POSSIBLE MECHANISM OF THE AGGREGATION-INDUCED EMISSION IN COUMARINS COMPOUNDS**

Sakhno Tamara, Korotkova Irina  
Poltava State Agrarian University, Ukraine

The most organic chromophores with highly fluorescent in solution at low concentration shows a sharp decrease in their emission efficiency in the solid state. This behavior is usually associated with intermolecular interactions, which provide ways for the nonradiative decay of the electronic excitation energy. A new