CONTRACT FOR NON-CONSULTING SERVICES

Processing of Manganese Oxide Materials

GE-GITA-208861-NC-DIR

Progress Report

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

General Information about the Project

Project title: Processing of Manganese Oxide Materials

Contract: GE-GITA-208861-NC-DIR

Date submitted: 20. 05. 2021

Beneficiary organization:

Georgia's Innovation and Technology Agency (GITA)
7 Innovation Str., TechPark, Tbilisi 0114, Georgia
Contact person: Tinatin Jatchvadze
Technology Transfer Program Coordinator.

LEPL Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
1 Chavchavadze Avenue, TSU BLDG 1, Tbilisi 019, Georgia
Contact person: Mamuka Abesadze
Financial Department Chair

Project supervisor : Gigla Tsurtsumia
TTPP-02 Project Supervisor, PrincipleResearcher, TSU R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

ანოტაცია

ი. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რ.აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის სამეცნიერო ჯგუფის (ხელმძღვანელი გ.წურწუმია) მიერ შემუშავებული ინოვაციური ჰიდროელექტრომეტალურგიული ტექნოლოგიის გამოყენებით განხორციელდა სამხრეთ აფრიკის კომპანია "Manganese Metal Company LLC" მიერ მოწოდებული არააღდგენილი და აღდგენილი მანგანუმშემცველი ოქსიდური მადნების გადამუშავება მაღალი სისუფთავის (≥99%) მანგანუმის სულფატის მონოჰიდრატის (HPMSM) მისაღებად.

ჩატარებული კვლევების საფუძველზე დადგენილია:

- სამხრეთ აფრიკის ოქსიდური მადნების მინერალოგიური შედგენილობა მკვეთრად განსხვავებულია საქართველოს ქ. ჭიათურის რეგიონში არსებული ოქსიდური მადნებისაგან. საქართველოს ოქსიდური მადნების ძირითადი მანგანუმშემცველი მინერალია პიროლუზიტი (β-MnO_2), მაშინ როდესაც სამხრეთ აფრიკის მადანი პრაქტიკულად არ შეიცავს პიროლუზიტს და ძირითადი მანგანუმშემცველი მინერალებია ბრაუნიტ-ბიქსბიიტის ჯგუფის მინერალები, ნაკლები შემცველობითაა ჰემატიტი, ბარიტი, მანგანიტი, ჰაუსმანიტი და კალციტი (არააღდგენილი მადნები). აღდგენილ მადანში ძირითადი მინერალია მანგანოზიტი, შედარებით ნაკლები რაოდენობით ბარიტი, ანდრადიტი, კალციტი, მაგნეტიტი და ძალიან ცოტა რაოდენობით ბრაუნიტი.
- განსხვავებული მინერალოგიური შედგენილობის გამო სამხრეთ აფრიკული არააღდგენილი ოქსიდური მადანის დამუშავება ელექტრო-გამოტუტვის მეთოდის გამოყენებით მიმდინარეობს შედარებით დაბალი მანგანუმის ამოღების ხარისხით (60-70%), განსხვავებით საქართველოს მადანთან შედარებით, სადაც ამოღების ხარისხი 98%-ია. სამხრეთ აფრიკული არააღდგენილი მადნის ელექტრო-გამოტუტვის მეთოდით დამუშავება მანგანუმის ამოღების ხარისხის გაზრდის თვალსაზრისით შესაძლებელია გამოიცადოს ავტოკლავში შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე (100-120^{0}C). ასეთ პირობებში გამოტუტვის პროცესის ჩატარება შეიძლება განხილული იყოს, როგორც ალტერნატივა მადნის მაღალტემპერატურული (850-900^{0}C) აღდგენის პროცესისა.
- განხორციელებული იყო სამხრეთ აფრიკის არააღდგენილი მადნების ელექტრო-გამოტუტვა რედ-ოქს სისტემის Fe^{3+}/Fe^{2+} გამოყენებით და აღდგენილი მადნების გოგირდმჟავათი გამოტუტვა მანგანუმის სულფატის ხსნარების მისაღებად.
- გამოტუტვით მიღებული მანგანუმის სულფატის ხსნარებიდან რკინის მინარევების მოსაშორებლად გამოყენებული იყო ჰიდროლიტიკური გაწმენდა, ხოლო მძიმე ლითონების მინარევებისაგან გასაწმენდად სულფიდური მეთოდი.
- მანგანუმის სულფატის ხსნარებიდან კალციუმის და მაგნიუმის მინარევების მოსაშორებლად ცალკეულ ცდებში გამოყენებული იყო ფთორიდული გაწმენდა მანგანუმის ფთორიდის (MnF_2) დამატებით. ჩვენს შემთხვევაში ფთორიდ-იონების მცირედმა სიჭარბემ გამოიწვია ხსნარის შემდგომი ავტოკლავური დამუშავებისას ავტოკლავის შიდა ზედაპირის კოროზია. სამწუხაროდ დროის სიმცირის გამო ვერ განვახორციელეთ ჩვენი იდეა ფთორის იონების დოზირებული მიწოდება ხსნარში ჩაგვეტარებინა ანიონიტის გამოყენებით, რომელშიც მოძრავი ფთორიდ-იონი საშუალებით სავარაუდოდ შესაძლებელი იყო კალციუმისა და მაგნიუმის მოშორება

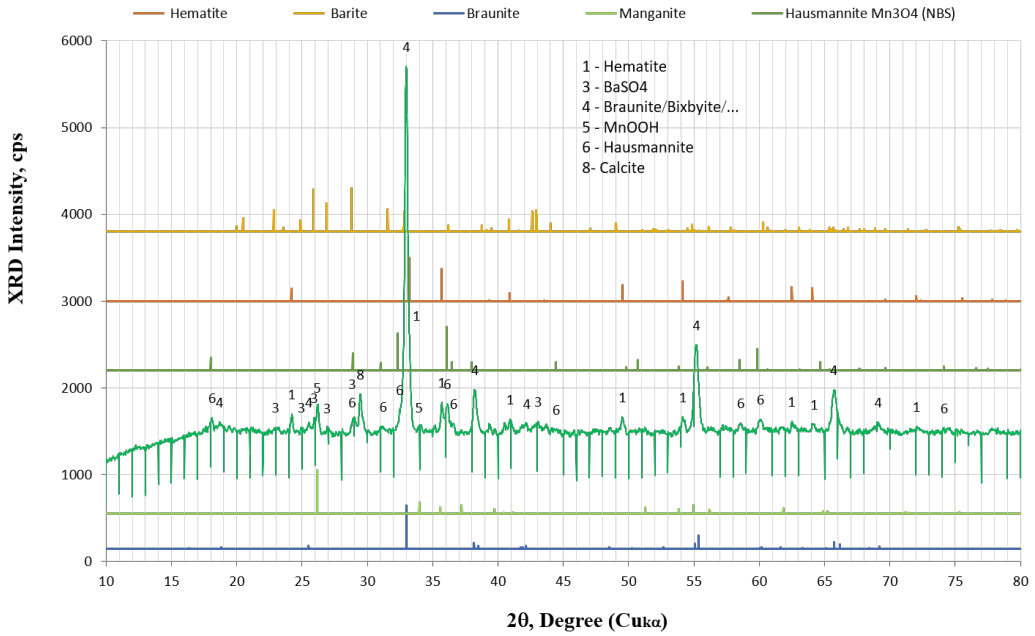
ფთორიდების სახით. ფთორიდული გაწმენდის შემდეგ ხსნარის ავტოკლავური დამუშავებით მიღებული მარილის კრისტალებში დაფიქსირდა ფთორიდ-იონის არსებობა.

- მანგანუმის სულფატის ხსნარში კალციუმის, მაგნიუმის, ასევე ნატრიუმისა და კალიუმის მინარევების შესამცირებლად განხორციელებული იყო მანგანუმის მარილის მრავალჯერადი გადაკრისტალება ავტოკლავში, ე.ი. გამოკრისტალებული მარილის ხელახლი გახსნა დეიონიზირებულ წყალში და ავტოკლავირებით კრისტალზაციის ჩატარება.
- მანგანუმის სულფატის მონოჰიდრატის 3-4ჯერ გადაკრისტალებით და მიღებულ მარილში დარჩენილი მინარევების ექსტრაქციის მიზნით განხორციელებული იყო მისი დამუშავება სუფთა მეთანოლში. ასეთი გზით მოხერხდა მინარევების შემცირება მიზნობრივ პროდუქტში, მაგრამ გამოყენებული ავტოკლავის ტექნიკური გაუმართაობა (შიდა ზედაპირის კოროზიის გამო) არ იძლეოდა ავტოკლავში მანგანუმის სულფატის ხსნარის მჟავიანობის ცვლილების საშუალებას გამოკრისტალებულ მარილში მინარევების კონცენტრაციის კიდევ უფრო შესამცირებლად.
- ჩატარებული კვლევების შედეგად მოყვანილია არსებულ აპარატებსა და დანადგარებზე სრული ტექნოლოგიური ციკლის ხარჯვითი კოეფიციენტების სიდიდეები.
- განხორციელებული ტექნოლოგიური პროცესების შედეგად მიღებულია მანგანუმის სულფატის მონოჰიდრატის მარილის განსაზღვრული რაოდენობები.

1. **მანგანუმის სულფატის კონცენტრირებული ხსნარებიდან ავტოკლავური დამუშავებით და შემდგომი გაწმენდით 3 კგ (ელექტრო-გამოტუტვით) და 5 კგ (გოგირდმჟავათი გამოტუტვის) მაღალი სისუფთავის (≥90.0%) მანგანუმის სულფატის მონოჰიდრატის (HPMSM) მიღების ცალკეული ტექნოლოგიური ეტაპების მონაცემები**

<u>1.1. სამხრეთ აფრიკული მანგანუმშემცველი ოქსიდური მადნის (არააღდგენილი)</u> ელექტრო-გამოტუტვის შედეგად მანგანუმის შედარებით დაბალი ამოღების ხარისხის (75%-მდე) მიზეზის დადგენის მიზნით რენტგენოფაზური ანალიზით შესწავლილი იყო არააღდგენილი მადნის, აღდგენილი მადნის და ელექტრო-გამოტუტვის შემდეგ დარჩენილი შლამის ნიმუშები. კვლევა ჩატარებული იყო რენტგენოდიფრაქტომეტრ ДРОН-4.07-ის გამოყენებით შემდეგ პირობებში: მილაკი - БСВ-28 სპილენძის ანოდით; ნიკელის ფოლგით გაფილტრული სპილენძის $Cu_{k\alpha}$ გამოსხივება (λ=1,54184Å); მილაკის ძაბვა-40კვ; მილაკის დენი-20მა.

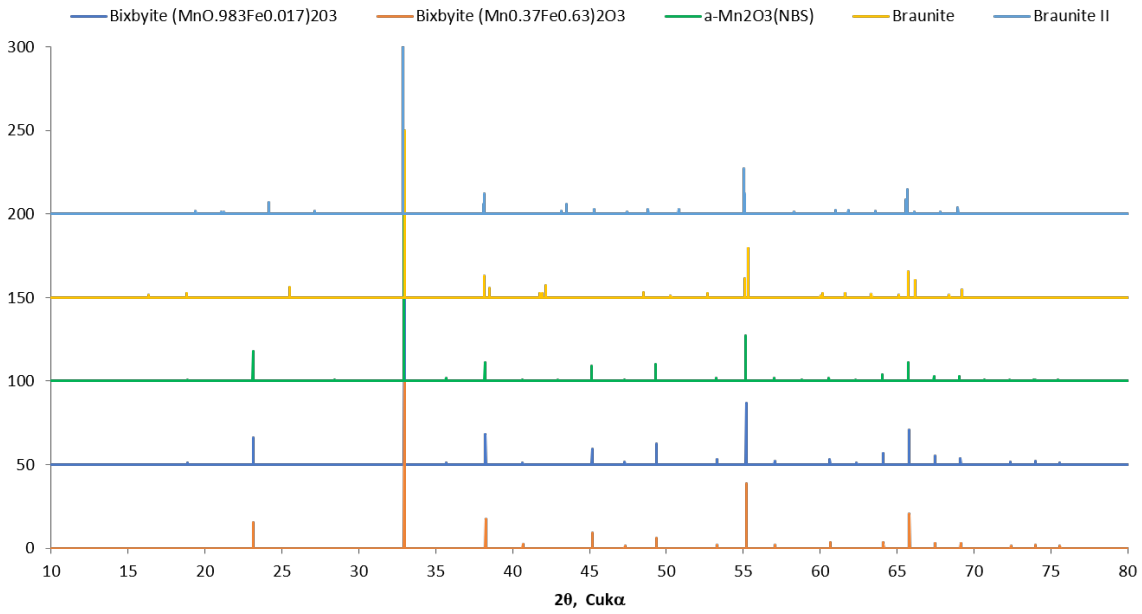
აღუდგენელი მადანის დიფრაქტოგრამაზე ძირითადად დაფიქსირდა ბრაუნიტ-ბიქსბიიტის ϰგუფის მინერალების შესაბამისი დიფრაქციული მაქსიმუმები. შედარებით ნაკლები ინტენსივობით ფიქსირდება ჰემატიტის, ბარიტის, მანგანიტის, ჰაუსმანიტისა და კალციტის შესაბამისი დიფრაქციული მაქსიმუმები. 2θ=25,5°-ზე არსებული სუსტი დიფრაქციული მაქსიმუმის არსებობის საფუძველზე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ნიმუშში ამ ϰგუფის მინერალებიდან ბრაუნიტის შემცველობა არის შედარებით მაღალი (სურ.1 და 2).



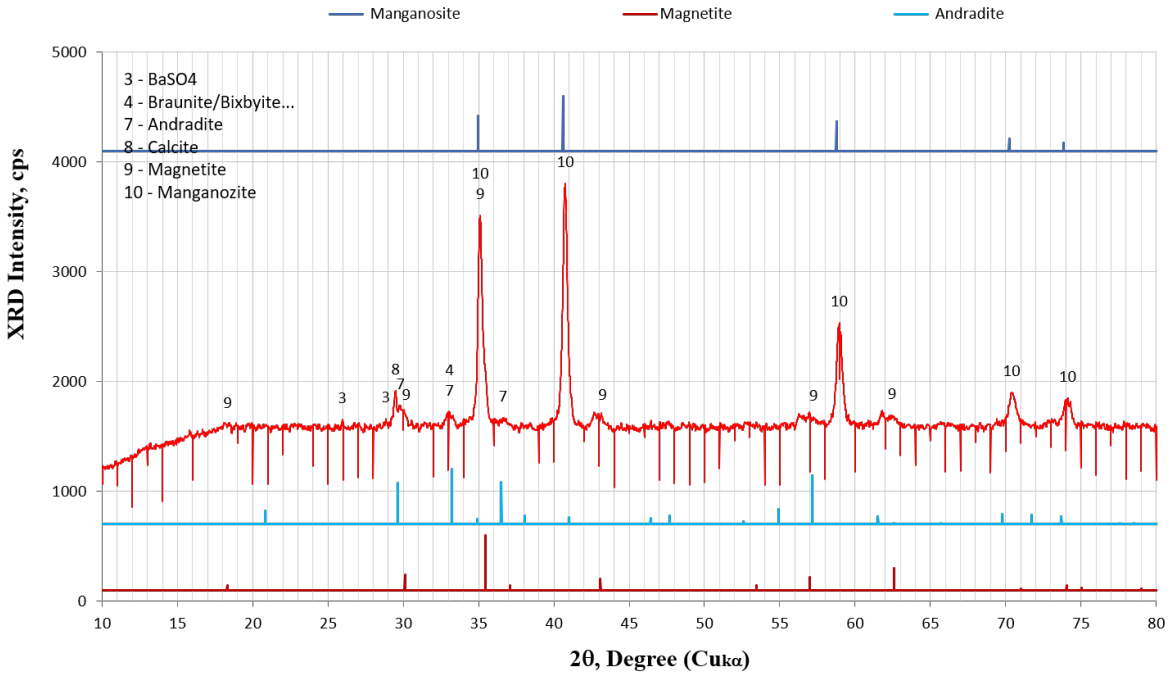
სურ.1. დიფრაქტოგრამა: აღუდგენელი მადანი (Cuka-1gr/min) _____

აღდგენილი მადანის დიფრაქტოგრამაზე ძირითადად ფიქსირდება მანგანოზიტის შესაბამისი დიფრაქციული მაქსიმუმები. შედარებით დაბალი ინტენსივობით ფიქსირდება

ბარიტი, ანდრადიტი, კალციტი, მაგნეტიტი და სავარაუდოდ ძალიან ცოტა ბრაუნიტიც (სურ.3).

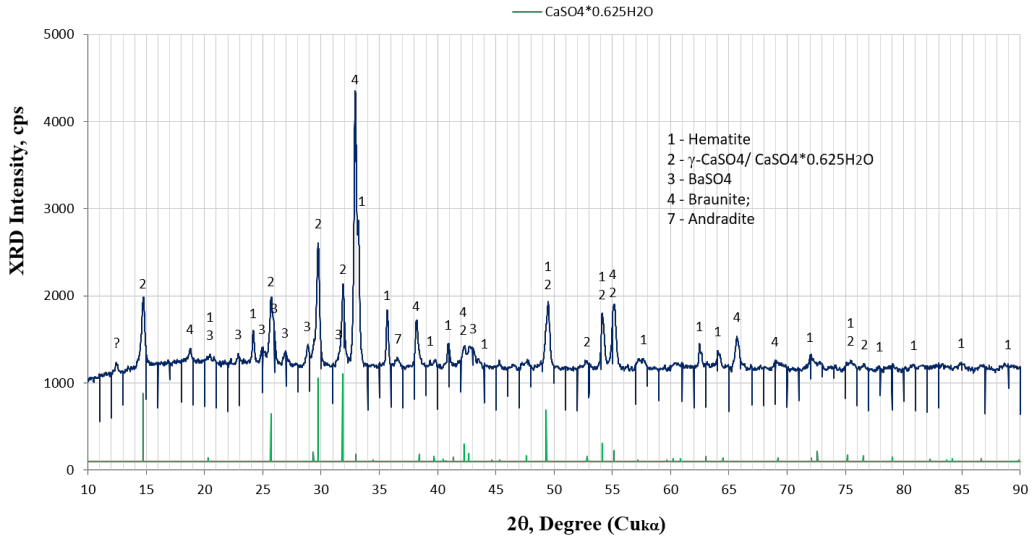


სურათი 2. ბრაუნიტ-ბიქსბიიტის ჯგუფის მინერალების შტრიხ-დიფრაქტოგრამები.

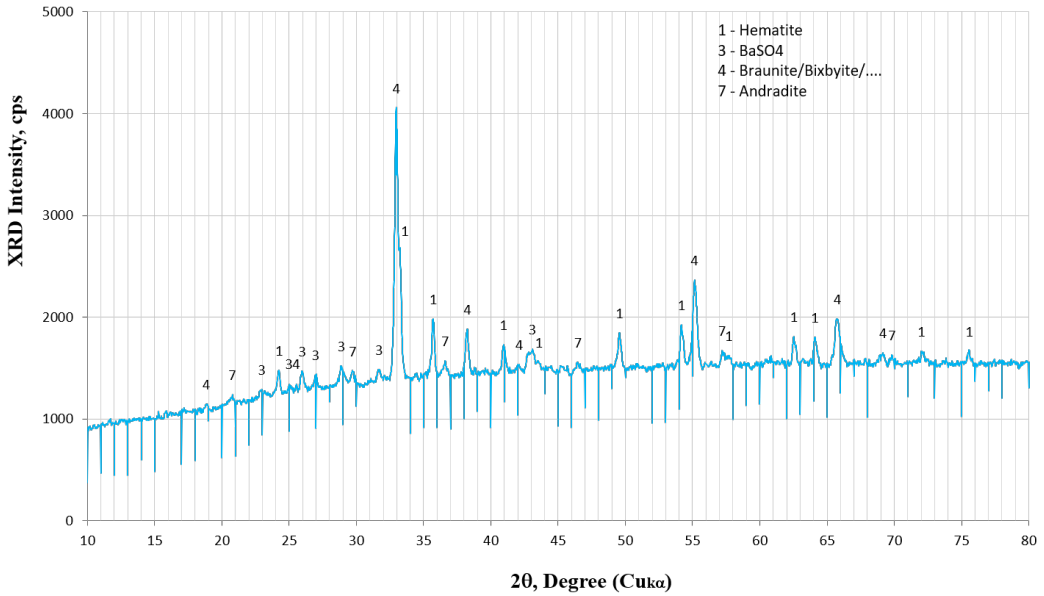


სურ.3. დიფრაქტოგრამა: აღდგენელი მადანი (Cuka-1gr/min) _____

ელექტრო-გამოტუტვის შემდეგ დარჩენილი შლამის დიფრაქტოგრამაზე (სურ.4) ფიქსირდება γ-$CaSO_4$-ის ან/და $CaSO_4$ *0.625H_2O-ის შესაბამისი მაღალი ინტენსივობის დიფრაქციული მაქსიმუმები (γ-$CaSO_4$ და $CaSO_4$ *0.625H_2O პრაქტიკულად ერთნაირ დიფრაქტოგრამებს იძლევა), რაც ხელს უშლის სხვა ფაზების, განსაკუთრებით მანგანიტის დაფიქსირებას, ამიტომ ეს ნიმუში დამატებით დამუშავდა წყლით $CaSO_4$-ის მოსაცილებლად. გარეცხილი ნიმუშის დიფრაქტოგრამაზე (სურ.5) ფიქსირდება ბრაუნიტი, ჰემატიტი, ბარიტი და ანდრადიტი.

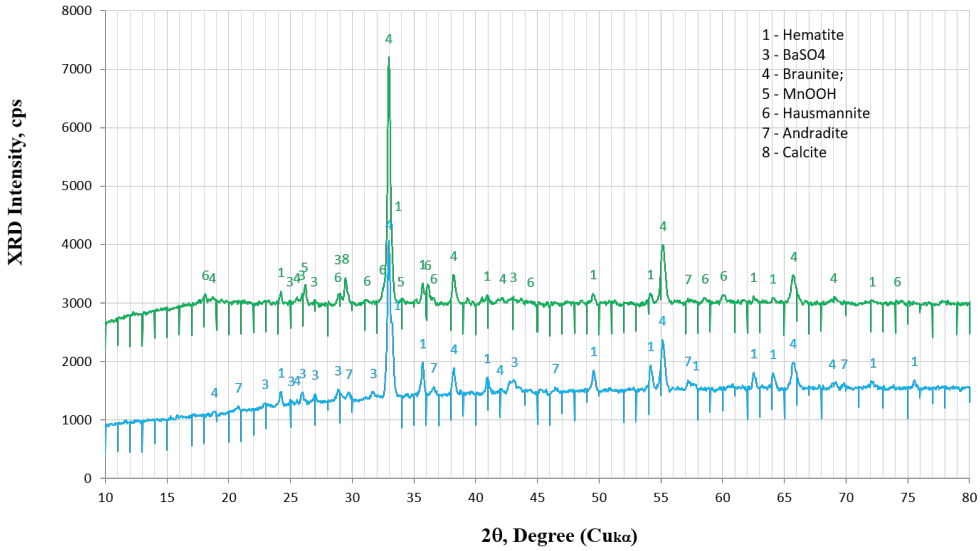


სურ.4. დიფრაქტოგრამა: შლამი ელექტროგამოტუტვის შემდეგ (Cuka-1gr/min) _____



სურ.5. დიფრაქტოგრამა: შლამი ელექტროგამოტუტვის შემდეგ გადარეცხილი წყლით (Cuka-1gr/min) _____

საწყისი აღუდგენელი მადანისა და შლამის დიფრაქტოგრამების შედარების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ელექტრო-გამოტუტვით დამუშავების შედეგად Fe^{2+} მოქმედებით იტუტება მანგანიტი და ჰაუსმანიტი, ხოლო ბრაუნიტ-ბიქსბიიტის ჯგუფის მინერალები ძნელად იტუტებიან, პირველ რიგში ივარაუდება ბრაუნიტი (სურ.6).



სურ. 6. დიფრაქტოგრამები : აღუდგენელი მადანი (Cuka-1gr/min)
შლამი ელექტროგამოტუტვის შემდეგ (Cuka-1gr/min)

ამრიგად, სამხრეთ აფრიკული ოქსიდური, არაღდგენილი მადნის ელექტრო-გამოტუტვის შედეგად მანგანუმის არასრული ამოღება გამოწვეულია სავარაუდოდ მინერალ ბრაუნიტის არსებობით.

გამოტუტვის ეფექტურობის გაზრდის მიზნით ჩატარებული იყო ელექტრო-გამოტუტვა შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე (60-70^{0}C). ასეთ პირობებში მანგანუმის ამოღება გაიზარდა დაახ. 10%-ით. უფრო მაღალი ტემპერატურის გამოყენება სავარაუდოდ მოითხოვს ავტოკლავის გამოყენებას. ჩვენი მოსაზრებით, როგორც რეკომენდაცია, მიზანშეწონილია სამხრეთ-აფრიკული ოქსიდური მადნის ელექტრო-გამოტუტვა განხორციელდეს ავტოკლავში მაღალ (100-120 ^{0}C) ტემპერატურაზე. ეს მეთოდი შესაძლებელია განიხილებოდეს როგორც ალტერნატივა მადნის მაღალტემპერატურული აღდგენის პროცესისა.

ჩვენი მეთოდიკით საწყისი, არააღდგენელი ოქსიდური მადნის ელექტრო-გამოტუტვით მომზადებული იყო 92-95 გ/ლ Mn^{+2} შემცველობის ხსნარი, რომელიც შემდგომ გაწმენდილი იყო რკინის იონებისაგან ჰიდროლიტიკური, ხოლო მძიმე ლითონებისაგან სულფიდური მეთოდების გამოყენებით. ელექტრო-გამოტუტვის პროცესის პირობები: 20ა, ძაბვა 3.0ვ; 12.6 ლ ხსნარში H_2SO_4 + 3-5გ/ლ Fe^{3+} , pH 1, ჩაყრილია 1 კგ მადნი (44.1% Mn); მიღებული სუსპენზია ცირკულირებს ელექტროქიმიურ რეაქტორში; ტემპ. 25-28°C; 250ა.სთ ელექტრობა სჭირდება 20გ/ლ Mn^{+2} ხსნარის მომზადებას. გაწმენდილი ხსნარის ავტოკლავური

დამუშავებით მიიღებოდა მანგანუმის სულფატის მონოჰიდრატის კრისტალები. ხსნარების გაწმენდა, ავტოკლავირება და მიღებული მარილის კრისტალების შემდგომი დამუშავება ჩატარებული იყო აღდგენილი ოქსიდური მადნების გამოტუტვით მიღებული ხსნარების ანალოგიურად. შესაბამისად, ქვემოთ დაწვრილებით აღწერილია აღდგენილი ოქსიდური მადნებიდან მიღებილი ხსნარების გაწმენდის, გასუფთავების, ავტოკლავური დამუშავების, მიღებული მარილის გასუფთავების ცალკეული ეტაპების ტექნოლოგიური მონაცემები.

1.2. აღდგენილი ოქსიდური მადნების გამოტუტვის ტექნოლოგიური მონაცემები

სამხრეთ აფრიკული აღდგენილი ოქსიდური მადნიდან მაღალი კონცენტრაციის მანგანუმის სულფატის ხსნარის მისაღებად გამოყენებული მოწყობილობა-დანადგარი აღწერილი იყო საწყის ანგარიშში. გამოტუტვა მიმდინარეობდა კონც. გოგირდმჟავასა (95%H_2SO_4) და დაფქვილი მადნის ერთდროული მიწოდებით მუდმივი pH 1-ზე, 70^{0}C-ზე, 300-350 ბრ/წთ მორევის პირობებში. აღებული იყო 10 კგ მადანი (შემცველობით 47% Mn). მანგანუმის ამოღების ხარისხი 95%-ია.

1.3. რკინის (3+) იონებისაგან გაწმენდის ჰიდროლიტიკური მეთოდის ტექნოლოგიური მონაცემები

გამოტუტვის შემდეგ ხსნარში რკინა (3+) იონების კონცენტრაცია აღწევდა 8-9გ/ლ. რკინის იონების მოსაცილებლად მანგანუმის სულფატის ხსნარი ცხელდებოდა 92-93°C, ამიაკის დამატებით pH დაიყვანებოდა 5-მდე და 0.5 საათი ინტენსიური მორევის შემდეგ ცხლად იფილტრებოდა ქაღალდის ფილტრში გატარებით ან ნუტჩ-ფილტრში ლავსანის ქსოვილში გატარებით.

1.5. მძიმე ლითონებისაგან გაწმენდის სულფიდური მეთოდის ტექნოლოგიური მონაცემები

რკინის (3+) იონებისაგან გაწმენდის შემდეგ ხსნარი სუფთავდება მძიმე მეტალთა იონების (Ni^{2+},Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) მინარევებისაგან სულფიდური მეთოდით. რეაგენტად ძირითადად გამოყენებული იყო ამონიუმის სულფიდის ხსნარი, რომელიც მიიღებოდა ამიაკში გოგირდწყალბადის აირის გატარებით სრულ გაჯერებამდე. სულფიდური გაწმენდა ტარდებოდა 1 საათის განმავლობაში 70°C, pH 6.5-7 და ინტენსიური მორევის პირობებში. სულფიდური გაწმენდის ჩატარება მოითხოვს რამდენჯერმე გამეორებას, მანამ სანამ ახალი პორცია ამონიუმის სულფიდის დამატებით არ მიიღება ვარდიფერი შეფერილობის სუსპენზია წარმოქმნილი მანგანუმის სულფიდის გამო. გაფილტვრის შემდეგ ხსნარს ემატებოდა გოგირდმჟავა pH 2 და ხდებოდა მისი წამოდუღება კოლოიდური გოგირდის მოსაშორებლად. გაფილტვრის შემდეგ ხსნარი მზად არის ავტოკლავური დამუშავებისათვის.

1.6. მანგანუმის სულფატის ხსნარიდან კალციუმის და მაგნიუმის იონებისაგან გაწმენდის ტექნოლოგიური მონაცემები.

კალციუმისა და მაგნიუმის იონების მინარევების არსებობა მანგანუმის სულფატის მარილში არ არის სასურველი მისი გამოყენების მოთხოვნებიდან გამომდინარე. ამ იონების შემცველობა არ უნდა აღემატებიდეს 100ppm [Chemical industry standard HG/T 4823-2015, CHINA].

მანგანუმის სულფატის ხსნარებიდან კალციუმისა და მაგნიუმის მინარევების მოცილების გაცრცელებული რეაგენტული მეთოდია მანგანუმის ფთორიდის (MnF_2) მარილის დამატება, რომელის შედეგად გამოიყოფა მცირედ ხსნადი კალციუმისა და მაგნიუმის ფთორიდები. ფთორიდული მეთოდი მოითხოვს დიდ სიფრთხილეს, რადგან მისმა სიჭარბემ შესაძლებელია გამოიწვიოს მანგანუმის მარილის კრისტალების დაბინძურება უკვე ფთორიდ-იონებით. ჩვენს შემთხვევაში ფთორიდ-იონების მცირედმა სიჭარბემ გამოიწვია ხსნარის შემდგომი ავტოკლავური დამუშავებისას ავტოკლავის შიდა ზედაპირის კოროზია. ამიტომ ასეთი ხსნარიდან მარილის გამოკრისტალება განხორციელდა აორთქლებითი კრისტალიზაციით (ცხრილი 1

ცხრილი 1

ფტორიდული გაწმენდით მიღებული ხსნარებიდან აორთქლებითი კრისტალიზაციით მიღებული მანგანუმის სულფატის მონოფიდარის ნიმუშების ანალიზის შედეგები																
	Mn%	Fe	Ca	Mg	Na	K	Ni	Co	Al	Cu	Ba	B	Cr	Zn	F	Moisture, %
ანალიზი გაკეთდა რუსთავში	32.3		150	206	25		<1	<1	<1	<1						0.069
ანალიზი გაკეთდა სამხრეთ აფრიკაში	32	~43	144	248	44	23	<3	<2	<7	<0.1	2	8	9	2	241	
ანალიზი გაკეთდა რუსთავში	31.9	1.09	110.3	53.9	17.58	2.52	0	0.1	0.7	0	0.22					0.195
ანალიზი გაკეთდა სამხრეთ აფრიკაში	32.3	<5	~61	~46	96	35	<1	<1	<11	<0.1	4	10	6	6	2500	

სამწუხაროდ დროის სიმცირის გამო ვერ განვახორციელეთ ჩვენი იდეა ფთორის იონების დოზირებული მიწოდება ხსნარში ჩაგვეტარებინა ანიონიტის გამოყენებით, რომელშიც მოძრავი ფთორიდ-იონი საშუალებით სავარაუდოდ შესაძლებელი იყო კალციუმისა და მაგნიუმის მოშორება ფთორიდების სახით.

კალციუმის, მაგნიუმის, ასევე ნატრიუმისა და კალიუმის მინარევებისაგან თავიდან აცილებისათვს ჩვენ გამოვიყენეთ საყოველთაოდ ცნობილი მრავალჯერადად გადაკრისტალების მეთოდი, რომელიც ჩატარებული იყო ავტოკლავში, ე.ი. გამოკრისტალებული მარილის ხელახლი გახსნა დეიონიზირებულ წყალში, შემჟავება pH 2-მდე და ისევ მარილის გამოკრისტალება ავტოკლავური დამუშავებით. ასეთი ოპერაციის გამეორებით განხორციელებული იყო 3-4-ჯერ. ექსპერიმენტებში გამოყენებული ავტოკლავის შიდა ზედაპირის კოროზიისაგან დასაცავად მისი შიდა, მუშა ზედაპირის დასაფარად გამოყენებული იყო 300^0C-მდე მდგრადი სილოკონი Akfix HT300, რომელსაც შემავსებლად დამატებული ჰქონდა ფტოროპლასტის ფხვნილი.

3 ლ მოცულობის ჩინური წარმოების ავტოკლავში(GSH-3L magnetic seal reactor), რომელშიც ჩადგმული იყო მფილტრავი მოწყობილობა, თავსდებოდა 2.9 ლ გასუფთავებული 94-110 გ/ლ Mn^{+2} შემცველობის ხსნარი. ავტოკლავირება ხორციელდებოდა 165°C და 6-6.5ატმ წნევაზე 50-60 ბრ/წთ მორევის პირობებში. ამ პირობების მიღწევის შემდეგ იხსნებოდა ავტოკლავის ქვედა ნაწილში არსებული სარქველი, რომლიდანაც წნევის ქვეშ მფილტრავ

მოწყობილობაში გავლით ხდებოდა დედა ხსნარის გამოყვანა მოცულობით 2 ლ, რომელშიც მანგანუმის შემცველობა შეადგენდა 18-20 გ/ლ-ს. ავტოკლავის გახსნის შედეგად ხდებოდა მანგანუმის სულფატის მონოჰიდრატის მარილის ამოღება და გაშრობა ღუმელში 100^{0}C-ზე 4 სთ განმავლობაში. მშრალი მარილი იფქვებოდა აგატის სანაყში და იცრებოდა საცერში, რომლის უჯრედის ზომა შეადგენდა 0.4 მმ. ამის შემდეგ მარილი ირეცხებოდა სუფთა მეთანოლში (99.9%). კრისტალიზებული მარილების ნიმუშების ანალიზის საშუალო შედგენილობები მოცემულია ცხრილ 2.

ცხრილი 2

წარმომავლობა	Mn	Fe	Ca	Mg	K	Cu	Co	Na	დარჩენილი ნიმუშის რაოდენობა, გრ
	%	ppm							
მანგანუმმემცველი ნედლეულის გამოტუტვით, ჰიდროლიზური და სულფიდური გაწმენდით მიღებული ხსნარებიდან (Mn-100-110 g/l, Ca-600-700 mg/l, Mg-400-500 mg/) ავტოკლავური კრისტალიზაციით მიღებული მარილი	25.45	9	2139	521	110	0.4	0.5	204	
	26.14	8	2036	674	111	0.5	0.4	254	
	25.52	8	2194	573	102	0.4	0.1	244	
	25.47	8	2303	537	61	0.4	0.2	238	
	25.11	8	2352	513	64	0.5	0.2	270	
	25.16	7	2303	514	56	0.4	0.3	246	
პირველიკრისტალიზაციის ~8კგ მარილის საშუალო სინჯის მეთანოლით გადარეცხვით მიღებული მარილი	28.71	10.6	2063	118	81	0.3	0.7		120
მეორე კრისტალიზაციის ~5კგ მარილის საშუალო სინჯი	29.51	15.8	1620	129	41.1	0.3	4.5		124
მეორე კრისტალიზაციის მარილი მეთანოლში გადარეცხილი	30.28	13	1548	58	50.8	0.3	4.3		660
მესამე კრისტალიზაციის ~3კგ. მარილის საშულო სინჯი	31.9	15.2	457	166		0.3	4.7		510
მესამე კრისტალიზაციის მარილი მეთანოლში გადარეცხილი	32.05	14.1	376	44		0.3	4.1		750
მეოთხე კრისტალიზაციის ~1,4კგ. მარილის საშულო სინჯი	32.2	19.1	375	310		0.4	4.7		50
მეოთხე კრისტალიზაციის მარილი მეთანოლში გადარეცხილი	32.46	17.3	190	201		0.4	4.5		963
მანგანუმმემცველი ნედლეულის გამოტუტვით, ჰიდროლიზური, სულფიდური და ფტორიდული გაწმენდის შემდეგ მიღებული ხსნარებიდან ავტოკლავური კრისტალიზაციით მიღებული მარილი	32.52	50.7	375	316		0.3	4.5		150

მონაცემებიდან ჩანს, რომ კალციუმის, მაგნიუმის, ნატრიუმისა და კალიუმის შემცველობები გადაკრისტალებით საგრძნობლად მცირდება, რაც შეეხება ნიმუშებში მძიმე ლითონების შემცველობას გამოწვეულია ავტოკლავის შიდა ზედაპირის კოროზიით.

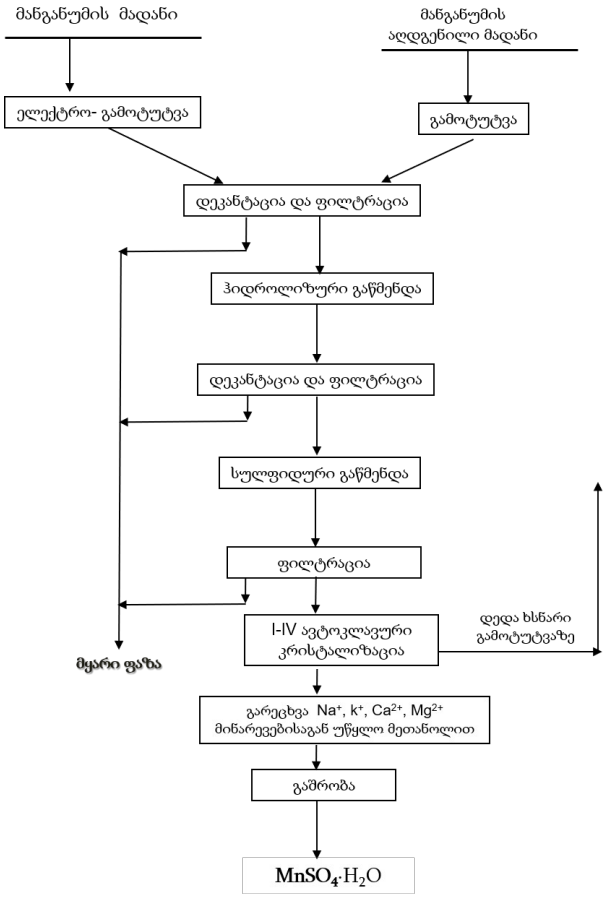
1.7. მანგანუმის სულფატის მონოჰიდრატის მარილის გარეცხვის მეთოდიკა სუფთა მეთანოლში

მანგანუმის სულფატის მონოჰიდრატის ფხვნილიდან მინარევების ექსტრაქციისათვის გამოყენებული იყო სუფთა მეთანოლი (99.9%). ექსტრაქციის პროცესი ტარდებოდა სამყელიან 2ლ მოცულობის მრგვალძირიან კოლბაში, რომელიც აღჭურვილი იყო ღუზის ტიპის პოლიპროპილენისაგან დამზადებული სარეველათი, უკუმაცივარით და თერმომეტრით. კოლბა გარედან ცხელდებოდა ელექტროპლიტით. ექსტრაქციისთვის აღებული იყო 100გ მარილი, რომელიც იყრებოდა 250 მლ მეთანოლში. სუსპენზია მუშავდებოდა 38-40^{0}C-ზე და ინტენსიური მორევის პირობებში 0.5სთ განმავლობაში, რომლის შემდეგ გადაიტანებოდა ბიუხნერის კოლბაში მინის ფილტრზე №3 და იფილტრებოდა ვაკუუმის ქვეშ. გარეცხილი მარილი გადაიტანებოდა მინის ჯამში და შრებოდა ღუმელში 100^{0}C-ზე 4 სთ განმავლობაში.

1.8. მადნების გადამუშავების ცალკეულ ტექნოლოგიურ ეტაპზე პროცესების მიმდინარეობაზე მონიტორინგის განხორციელება

მადნების დამუშავებიდან დაწყებული და დამთავრებული მიზნობრივ პროდუქტამდე მიღებით მიმდინარე პროცესებზე მონიტორინგის განხორციელება აუცილებელი პირობაა მაღალი ხარისხის მანგანუმის მარილის მისაღებად. განსაკუთრებით გამოტუტულ მანგანუმის სულფატის ხსნარში ძირითადი კომპონენტის - მანგანუმის იონების კონცენტრაციის განსაზღვრის გარდა აუცილებელია მინარევების კონტროლი ყოველი ტექნოლოგიური ეტაპის განხორციელების შემდეგ. ასეთი კონტროლის ჩატარება განხორციელდა კომპანია შპს "ემენ ქემიკალ ჯორჯია" (ქ. რუსთავი) ანალიზურ ლაბორატორიაში ჩინური სტანდარტის - HG/T 4823-2015 -Manganese sulfate for battery materials მიხედვით, ხელსაწყოს- ინდუქციურად ბმული პლაზმური ოპტიკური ემისიური სპექტროფოტომეტრის გამოყენებით (ხელშეკრულება N180/06 06.04.2021).

სურათ 7-ზე მოყვანილია ძირითადი ტექნოლოგიური სქემა, რომლის მიხედვითაც განხორციელდა მანგანუმშემცველი ნედლეულის გადამუშავება.



სურ.7. მანგანუმშემცველი ოქსიდური ნედლეულის გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემა

1. **მაღალი სისუფთავის მანგანუმის სულფატის მონოჰიდრატის (HPMSM) მიღების ტექნოლოგიური ციკლის ძირითადი მატერიალური და ენერგო დანახარჯები**

ტექნოლოგიური ციკლის განსახორციელებისათვის საჭირო ძირითადი მატერიალური და ენერგო დანახარჯები გათვლილია ჩვენს მიერ ტესტირებული აპარატებისა და დანადგარების მახასიათებლების გათვალისწინებით.

1. მანგანუმშემცველი ოქსიდური ნედლეულის ხარჯი.

- საწყის ნედლეულში მანგანუმის შემცველობა, მასურ % Mn: არააღდგენილ მადანში- 44.1; აღდგენილ მადანში- 47;
- არააღდგენელი მადნის ელექტრო-გამოტუტვის პროცესში მადნიდან მანგანუმის ამოღების ხარისხი 66%;
- აღდგენილი მადნის გამოტუტვის პროცესში მადნიდან მანგანუმის ამოღების ხარისხი 95%;
- ხსნარების ჰიდროლიტიკური გაწმენდის სტადიაზე მანგანუმის დანაკარგი- 5%;
- ხსნარების სულფიდური გაწმენდის პროცესში მანგანუმის დანაკარგი -3.2 %;
- დეკანტაციისა და ფილტრაციის პროცესში მანგანუმის დანაკარგი -1.2%;
- სულფიდური გაწმენდის შემდეგ ფილტრაციის პროცესში მანგანუმის დანაკარგი-0.6 %;
- კრისტალიზაციის პროცესში ავტოკლავიდან გამომავალი დედა ხსნარით მანგანუმის დანაკარგი- 14 %;
- მეთანოლით მარილის გადარეცხვისას მანგანუმის დანაკარგი- 1%.

აღნიშნული ჩამონათვალის გათვალისწინებით მანგანუმის ამოღება არააღდგენილი მადნიდან მზა პროდუქტზე ($MnSO_4 \cdot H_2O$ 99.9%) შეადგენს 32.3%, ხოლო აღდგენილი მადნიდან 46.5%.

მანგანუმშემცველი ოქსიდური ნედლეულის ხარჯი მზა პროდუქტზე გადაანგარიშებით: არააღდგენილი მადნი -2.3კგ/კგ; აღდგენილი მადანი-1.5კგ/კგ.

2. გოგირდმჟავას ხარჯი

- გამოყენებული გოგირდმჟავას კონცენტრაცია -95%;
- ნედლეულში მანგანუმისა და გოგირდმჟავაში ხსნადი ყველა სხვა მინარევზე გოგირდმჟავას ხარჯი;
- გამოტუტვის შემდეგ მიღებული ხსნარების გადამუშავების ყველა სტადიაზე მიზნობრივ პროდუქტამდე მანგანუმის დანაკარგის შესაბამისი მჟავას ხარჯი;

აღნიშნული ჩამონათვალის გათვალისწინებით საერთო გოგირდმჟავას ხარჯი მზა პროდუქტზე გადაანგარიშებით -1.3 კგ/კგ.

3. მეთანოლის ხარჯი

გამოყენებული მეთანოლის (99%) გასუფთავებაზე დანაკარგი -2%;

მარილის დამუშავებისას აორთქლებაზე მეთანოლის დანაკარგი - 2%;

ნამუშევარი მეთანოლის რეგენერაციის (გამოხდის გზით) პროცესში დანაკარგი- 16%.

აღნიშნული ჩამონათვალის გათვალისწინებით მეთანოლის ჯამური ხარჯი მზა პროდუქტზე გადაანგარიშებით - 3.1ლ/კგ.

4. ამიაკის ხარჯი

ხსნარების ჰიდროლიტიკური გაწმენდის პროცესში ექსპერიმენტული მონაცემების მიხედვით 40ლიტრი 100გ/ლ Mn-ის შემცველი ხსნარის დამუშავებაზე იხარჯება 1,5 ლ 22% ამიაკი. ხსნარების გადამუშავების პროცესში მანგანუმის მზა პროდუქტში გადასვლის ხარისხის გათვალისწინებით ამიკის ხარჯია 0.052კგ/კგ.

5. ნატრიუმის სულფიდის ხარჯი

სულფიდური გაწმენდის პროცესში $(NH_4)_2S$ --ის მისაღებად გამოყენებული Na_2S (60%) გარდაქმნის ხარისხის (90%), ნედლეულში მძიმე ლითონების შემცველობის და მანგანუმის მადნიდან მზა პროდუქტამდე ამოღების ხარისხის გათვალისწინებით ნატრიუმის სულფიდის ხარჯია: არააღდგენილი მადნის გადამუსავებისას- 0.3 კგ/კგ;

აღდგენილი მადნის გადამუშავებისას -0.2კგ/კგ.

6. ელექტროენერგიის ხარჯი

ელექტო-გამოტუტვის პროცესში მუდმივი დენის ხარჯი ელექტროლიზის ძირითადი პარამეტრების (აბაზანის მოცულობა 12.6 ლ, დატვირთვა 20 ამპერი, ძაბვა აბაზანაზე 3 ვ, ხსნარში 20 გ/ლ მანგანუმის დაგროვებისთვის საჭირო დრო 125 საათი) გათვალისწინებით შეადგინს 2.08 კვტ.სთ/კგ.

სარეველიან რეაქტორში (სიმძლავრე-0.5კვტ, მადნის მიწოდება 800 გრ/სთ) აღდგენილი მადნის გამოტუტვის პროცესში ნედლეულში არსებული მანგანუმის მზა პროდუქტამდე ამოღების ხარისხის გათვალისწინებით დენის ხარჯია-0.93 კვტ.სთ/კგ.

მარილის კრისტალიზაციის პროცესში ავტოკლავის მახასიათებლების (გამაცხელებელი-4კვტ, სარეველას -1კვტ, სარეველის ბრუნვა-1,5 სთ ავტოკლავირების პროცესის დრო-2 საათი, წარმადობა- 900 გრამი) გათვალისწინებით დენის ხარჯია 10.55 კვტ.სთ/კგ.

ტექნოლოგიურ ციკლში ელექტროენერგიის ჯამური ხარჯი მანგანუმშემცველი ნედლეულის მიხედვით მოცემულია ცხრილ 3-ში.

ცხრილი 3

მანგანუმშემცველი ნედლეულის გადამუშავების პროცესში ელექტროენერგიის ხარჯი, კვტ. სთ/კგ		
პროცესის დასახელება	არააღდგენილი მადანი	აღდგენილი მადანი
ელექტრო-გამოტუტვა	2.08	
სარეველიან რეაქტორში გამოტუტვა		0.93
მარილის კრისტალიზაცია	10.55	10.55
ჯამი	12.63	11.48
სხვა პროცესებზე 10 %	1.26	1.15
სულ ხარჯი	26.52	24.11