

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

დიანა კოტრიკაძე

**ტექნიკური ნედლეულის შემცველი მულტიმინერალური
კომპოზიციიდან მინაკერამიკის მიღების ფიზიკურ-ქიმიური
თავისებურებანი**

**დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
წარდგენილი დისერტაციის**

ა კ ტ ო რ ე ფ ე რ ა ტ ი

თბილისი

2012 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის
ქიმიური და ბიოლოგიური ტექნოლოგიური დეპარტამენტის
ფიზიკური და კოლოიდური ქიმიის მიმართულებაზე

სამეცნიერო ხელმძღვანელი: გ.მ.დ. სრული პროფ. არჩილ სარუხანიშვილი

რეცენზენტები: -----

დაცვა შედგება 2012 წლის „---“ -----, ----- საათზე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და
მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოს კოლეგიის
სხდომაზე, კორპუსი II, აუდიტორია -----
მისამართი: 0175, თბილისი, კოსტავას 69.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ს ბიბლიოთეკაში, ხოლო
ავტორეფერატის სტუ-ს ვებ-გვერდზე

სადისერტაციო საბჭოს მდიგანი -----

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალობა. მინაკრისტალური მასალების (მინაკერამიკის) მეცნიერებისა და ტექნიკის მრავალ დარგში ფართო გამოყენება საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემებით ნათლად დასტურდება. ასეულობით სამეცნიერო და ტექნიკურ პერიოდიკაში მინაკერამიკისაგან დამზადებული ნაკეთობების ეფექტური გამოყენების შესაძლებლობა აღიწერება მეტადრე ისეთ გარემოებაში, რომელიც ითხოვს არა მხოლოდ ერთი რომელიმე ზემოქმედებისადმი მედეგობას, არამედ ძირითადი თვისებების უცვლელობას ნაკეთობაზე ერთდროულად მრავალი, არცთუ იშვიათად ექსტრემალური ფაქტორის მოქმედებისას.

ამითაა გამოწვეული მსოფლიოში მინაკერამიკისადმი მნიშვნელოვანი ყურადღება როგორც გამოყენების სფეროების გაფართოების, ისე თვისებრივად ახალი და უფრატური მინაკრისტალური მასალების შექმნის აუცილებლობის თვალსაზრისით.

საინფორმაციო წყაროების ანალიზი იმაზედაც მიგვითითებს, რომ როგორც სპეციალური დანიშნულების, ისე ფართო მოხმარების ნაკეთობათა მისაღებად გამიზნული მინაკერამიკა ძირითადად მარტივი სისტემების გამოყენებით მიიღება. სწორედ რომ ამგვარი სისტემებისათვის არის ჩამოყალიბებული მინაკერამიკის მიღების თეორიული და პრაქტიკული საფუძვლები, თუმცა კი „კომპოზიცია – მინა – მინაკერამიკა“ გარდაქმნების სტადიების თეორია და პრაქტიკა თანაბარი ხარისხით არ არის შესწავლილი. უკეთ ამ გარდაქმნათა პირველი სტადიაა გამოკვლეული, რაც იძლევა საშუალებას საკმარისი საიმუდონობით შეფასდეს ამ პროცესის ენერგეტიკული მაჩვენებლები, რისი თქმაც არ შეიძლება ჩვენთვის სასურველი კრისტალური ფაზის პროგნოზირების შესაძლებლობის შესახებ. ნაკლებად პროგნოზირებადია მინის მინაკერამიკაში გარდაქმნის სტადია. ამ სტადიის მრავალ ფაქტორზე დამოკიდებულების თეორიული განსჯა ხშირად დადგებით შედეგს არ იძლევა და კვლევა ძირითადად ექსპერიმენტულ ხასიათს დებულობს. ეს კი მინაკერამიკის მიღების როგორც შრომა და ენერგოტენადობის, ისე ამ პროცესის ოპტიმალური პარამეტრების დადგენის ხანგრძლივობის გაზრდას გულისხმობს.

ვითარება ბევრად მძიმდება, თუ მინაკერამიკის მისაღებად გამიზნული მინის კომპოზიციაში ტექნოგენური ნედლეული შეიყვანება. ამ შემთხვევაში მინაკერამიკის მიღების არამც თუ მეორე სტადია, არამედ პირველიც რთულად პროგნოზირებულია გამოსავალი კომპოზიციის მრავალკომპონენტურობასთან. სისტემაში შემავალი კომპოზიციის მრავალკომპონენტურობასთან. სისტემაში შემავალი კომპონენტების ოდენობის რამდენიმე ათეულამდე გაზრდა ითხოვს კომპოზიციის მინად გარდაქმნის შესაფასებლად არაერთი ასეული ქიმიური ურთიერთქმედების შესწავლას, რომ არაფერი ვთქვათ მიღებული მინიდან წინასწარ ნავარაუდევი კრისტალური ფაზის გამოყოფის პროგნოზირების შესაძლებლობის შესახებ. ამითაა გამოწვეული, რომ ტექნოგენური ნედლეულის შემცველი კომპოზიციის მინაკერამად გარდაქმნის კვლევას და ამ კვლევის პრაქტიკულ გამოყენებას არაერთი ათეული წელიწადი სჭირდება.

კვლევების დროში „გაწელვა“ ძირითადად იმის შედეგია, რომ სადღეისოდ არ ჩამოყალიბებულა მრავალათეულკომპონენტიანი სისტემების შესწავლისადმი მეცნიერულად დასაბუთებული მიღვომა. დღეს არსებული შემოთავაზებები არცთუ იშვიათად ითხოვენ ექსპერიმენტულად დადგენილ მონაცემთა ბაზას, რომელიც მარტივი სისტემებისათვის იქმნებოდა მრავალი ათეული წლის განმავლობაში და ნაკლებად გამოსადეგია კომპონენტებით (მინერალებით, ნაერთებით) „დამძიმებული“ ისეთი სისტემებისათვის, როგორიცაა ტექნოგენური ნედლეულის შემცველი კომპოზიციები. ამგვარი ვითარება აფერხებს ახალ მასალათა მიღებისადმი გამიზნულ სამუშაოებს, მეტადრე ისეთ შემთხვევებში, როდესაც საქმე გვაქვს რთული ტექნოლოგიების პრაქტიკირებასთან, მაგალითად მინაკერამიკის მიღებისას.

თუ გავითვალისწინებთ ზემოთ მოხსენებულსა და იმ ფაქტს, რომ ჩვენს მიერ შერჩეული თემატიკა უშუალოდაა დაკაგშირებული საწარმოთა მყარი ნარჩენების გარემოზე უარყოფითი გავლენის გაუვნებელყოფასა და სასარგებლო წიაღისეულის მარაგების რაციონალურ გამოყენებასთან, ვთვლით, რომ ჩვენს მიერ შერჩეული კვლევის თემატიკა შეიძლება მიეკუთვნოს აქტუალურთა რიცხვს.

სამუშაოს მიზანი. კვლევის ძირითადი მიზანია ტექნოლოგიური ნედლეულის შემცველი მულტიმინერალური კომპოზიციიდან მინაკერა-

მიკის მიღების ფიზიკურ-ქიმიური თავისებურებების დადგენა. იგი გულისხმობს ამგვარი სისტემიდან მინაკერამიკის მიღებისათვის გამიზნული მინის კომპოზიციის თეორიულ პროექტირებას სასურველი კრისტალური ფაზის გამოყოფის გათვალისწინებით, ამ მინის წარმოქმნის პროცესში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიურ მოვლენათა და მათ შედეგად მიღებულ პროდუქტთა ფაზური შედგენილობის თეორიულ შეფასებას, თეორიულად ნავარაუდევი შედეგების ექსპერიმენტულად შემოწმებას.

კვლევის ობიექტი და მეთოდები. ტექნოგენური ნედლეულის როლს ჭიათურის ადგილმდებარეობის მანგანუმის მადნის გამდიდრების ნარჩენები (მმგნ) ასრულებს. კომპოზიცია მიიღებოდა მმგნ-ს, ბაჯითის ადგილმდებარეობის კვარც-მინდვრისშპატური ქვიშის (კბკმქ), ბუნებრიცი და სინთეზური წარმომავლობის კალციუმის (მაგნიუმის) და რიგი ოქსიდებისგან.

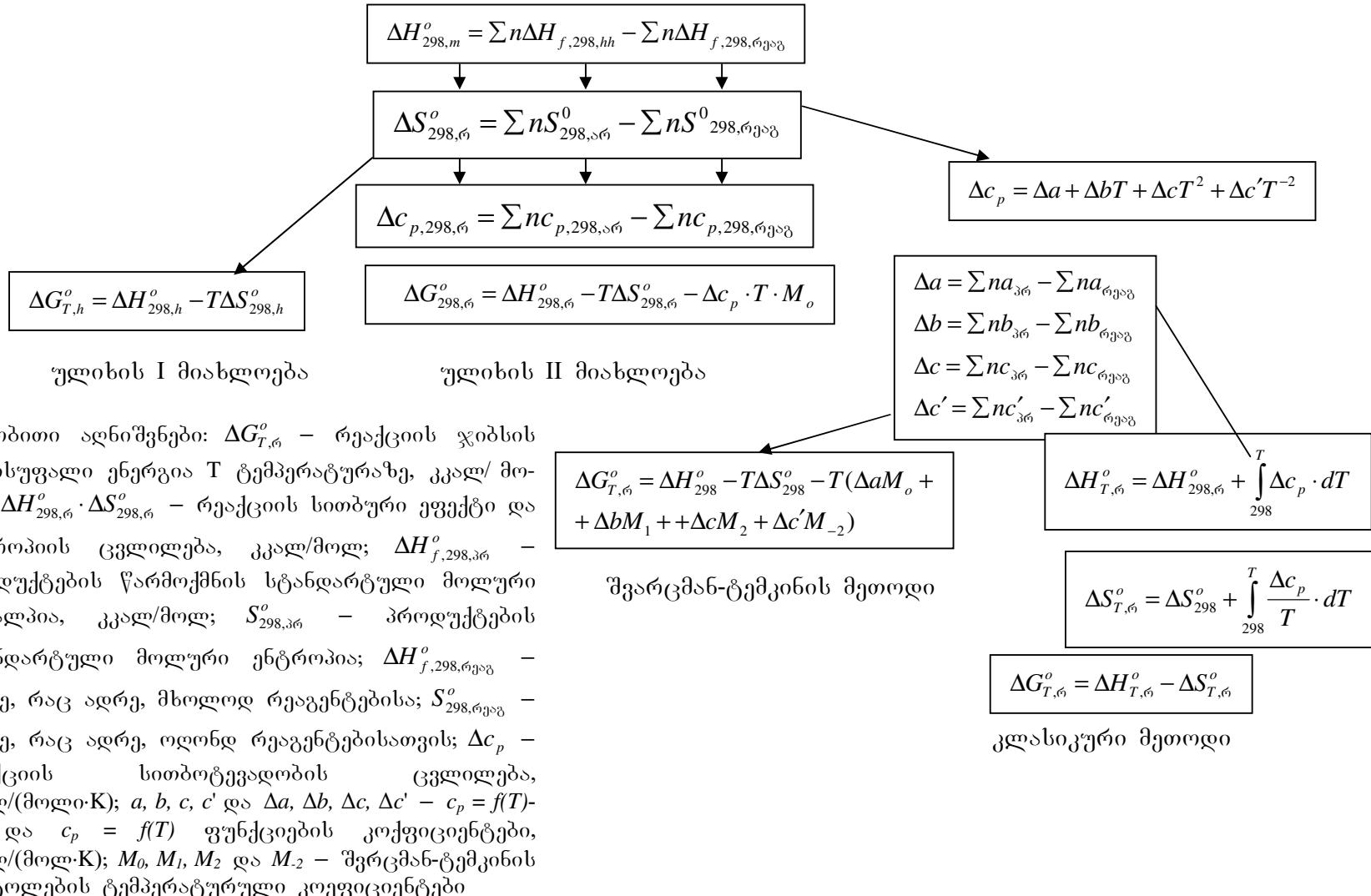
კომპოზიციის და მისი მაღალტემპერატურული ქცევის თეორიული შეფასებისას ვეურდნობოდით:

- სტუ-ს თანამშრომელთა მიერ შემოთავაზებულ მრავალკომპონენტიანი სისტემების შესწავლისადმი თერმდინამიკურ-პეტროქიმიურ მიდგომას, თერმოდინამიკურად „უცნობი“ ნაერთების (მინერალების) თერმოდინამიკური პარამეტრების სტანდარტული მოლური სიდიდეების გაანგარიშების სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიური სისტემის მეთოდს და მინაკერამიკაში კრისტალური და მინისებური ფაზების თანაფარდობის დასადგენად არსებულ მიდგომას;

- კოტლოვას მიერ განხორციელებულ მინიდან მონოკრისტალური ფაზის გამოყოფის უზრუნველყოფის საანგარიშო მეთოდს;

- მინის ენერგეტიკული შეფასების მიულერისეულ ხედვას.

თერმოდინამიკურ-პეტროქიმიური მიდგომა ეფუძნებოდა ჯიბსის თავისუფალი ენერგიის მინიმიზაციის მეთოდის რეალიზაციის ოთხ საშუალებას (ულისის პირველი და მეორე მიახლოება, შვარცმან-ტემპინისა და კლასიკური მეთოდები), პეტროქიმიაში გამოყენებად გაანგარიშებებს და ფაზური წონასწორობის სწავლების ძირითად დებულებებს.



ნახ. 1. ჯიბის თავისუფალი ენერგიის მინიმუმაციის მეოდების რეალიზაციის სქემები

სტუქტურული ინგენიერების ადიტიური სისტემის მეთოდი ემყარებოდა სილიკატური ნაერთების კრისტალოქიმიურ კლასიფიკაციას.

ექსპერიმენტული კვლევებისათვის მყარი კრისტალური და ამორფული სხეულების შესწავლაში ფართოდ გამოყენებადი მეთოდები გამოიყენებოდა.

მეცნიერულ სიახლეთა რიცხვს მიეკუთვნება:

- მინაკერამიკის მისაღებად გამოზნული მინის კომპოზიციის შედგენილობის, მასში თერმული დამუშავებისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური ურთიერთქმედებების არსისა და თანმიმდევრობის, მათ შედეგად მიღებული პროდუქტების ფაზური შედგენილობის, მინიდან ჩვენთვის საჭირო კრისტალური ფაზის თეორიული შეფასება-პროგნოზისადმი კომპლექსური მიდგომის გამოყენება, რომელიც ეფუძნება აღნიშნული მინის ენერგეტიკული მდგომარეობის მიუღერისეულ ხედვას;
- სილიკატების კრისტალოქიმიური კლასიფიკაციის კაჟბად-ჟანგბადოვანი ტეტრაედრების ჯაჭვების სახით შეკავშირებული პიროქსენული ჯგუფის მონოკლინური მინერალების წარმოქმნის სტანდარტული მოლური ენთალპიისა და ჯიბსის თავისუფალი ენერგიის, სტანდარტული მოლური ენტროპიისა და სითბოტეგადობის სიდიდეების დადგენა სტუქტურული ინგენიერების ადიტიური სისტემის მეთოდის რეალიზაციით;
- პიროქსენული ჯგუფის მინერალთა მიღებით მიმდინარე მყარფაზა რეაქციების ჯიბსის თავისუფალი ენერგიისა და წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულების განსაზღვრა;
- ექსტრემალურ პირობებში თერმული დამუშავებისას სხვადასხვა ტემპერატურულ ინტერვალში კომპოზიციიდან გამოდევნილი ნადნობის მიხედვით მინის ხარშვის სხვადასხვა ეტაპზე თხევადი ფაზის შედგენილობის ცვლილების დადგენის საშუალებების შემოთავაზება.

ნაშრომის პრაქტიკული მნიშვნელობა განისაზღვრება პრაქტიკაში ავლევით მიღებული შედეგების გამოყენებით ტექნოგენური ნედლეულის შემცველი კომპოზიციის შედგენილობის, მინაკერამიკის მისაღებად გამიზნული მინის წარმოქმნის ენერგეტიკული საკითხების დადგენისა და გადაწყვეტის დროს. შრომის, მასალებისა და ენერგოტეგადობის, ექსპერიმენტული კვლევების მოცულობისა და შესაბამისად მათი ხანგრძლივობის შემცირებით.

ქიმიურ თერმოდინამიკაში მოპოვებული 15-მდე მინერალის თერმოდინამიკური პარამეტრების სტანდარტული მოლური სიდიდეებისა და 100-ზე მეტი მყარფაზა რეაქციათა ჯიბსის თავისუფალი ენერგიისა და წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულების შესახებ მონაცემები შეიძლება იყოს საცნობარო მონაცემთა ბაზაში შეტანილი, რამაც ხელი უნდა შეუწყოს არა მხოლოდ მინაკერამიკის მიღებასთან დაკავშირებული საკითხების გადაჭრას.

კვლევის შედეგების გამოყენების სფეროები. კვლევით მიღებული შედეგები შეიძლება წარმატებულად იქნას გამოყენებული სხვადასხვა ამორფული და კრისტალური მყარი მასალების კვლევისა და წარმოების სფეროში, კერძოდ: სხვადასხვა დანიშნულების მინისა და კერამიკის, სხმული ქვებისა და მინაკერამიკის, სხვა მაღალტემპერატურული ტექნოლოგიებით განხორციელებულ მასალათა და კომპოზიციათა მიღება, რომელთა გამოსავალ კომპოზიციებში როგორც ტრადიციული, ისე ტექნოგენური ნედლეული შედის.

მრავალკომპონენტიანი სისტემების კვლევისადმი მიღგომით, ჩვენის აზრით, უნდა დაინტერესდნენ გარემოსდაცვითი საკითხებით დაკავებული სპეციალისტები, რომელთა მიზანი სხვადასხვა საწარმოთა მყარი ნარჩენების რაციონალური უტილიზაციის შესახებ გადაწყვეტილების მიღებაა.

კვლევებისადმი მიღგომა და მიღებული შედეგების ნაწილი (კომპოზიციის დაპროცესიება, ნივთიერებათა და მაღალტემპერატურული პროცესების ენერგეტიკული შეფასება, ახალი თერმოდინამიკური მონაცემები და სხვა) შეიძლება შეტანილი იქნას ბაკალავრიატის, მაგისტრატურისა და დოქტორანტურის რიგ მიმართულებათა პროგრამებში.

სამუშაოს აპრობაცია: სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი დებულებები მოხსენებულ და განხილულ იქნა „საერთაშორისო სტუდენტურ კონფერენციაზე“ (თბილისი, 2010წ.), საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკულ კონფერენციაზე „ინოვაციური ტექნოლოგიები და თანამედროვე მასალები“ (ქუთაისი, 2010წ.), საერთაშორისო სამეცნიერო-ტექნიკურ კონფერენციაზე „გარემოს დაცვა და მდგრადი განვითარება“ (თბილისი, 2010წ.), რესპუბლიკურ კონფერენციაზე – Republic Conference of Young Scientists “CHEMISTRY TODAY” (თბილისი, 2011წ.); საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციაზე „ქალი და XXI საუკუნე“ (თბილისი, 2011წ.).

პუბლიკაციები: სადისერტაციო ნაშრომის შედეგები წარმოდგენილია 4 სამეცნიერო-ტექნიკურ პერიოდიკასა და 9 ადგილობრივ და საერთაშორისო კონფერენციების მასალათა კრებულში.

სამუშაოს მოცულობა და სტრუქტურა: სადისერტაციო ნაშრომი კომპიუტერული წყობის 150 გვ-ზეა შესრულებული, ნაშრომი ორ ნაწილს, 7 თავს, 17 ქვეთავსა და დასკვნებს შეიცავს. ნაშრომში 34 ცხრილი და 38 ნახატია, ციტირებული საინფორმაციო წყარო 129 დასახელებით განისაზღვრება.

სამუშაოს ძირითადი ნაწილი

1. ლიტერატურის მიმოხილვა

საინფორმაციო წყაროებში არსებული ინფორმაციის მიმოხილვა სამ თავს შეიცავს. პირველ მათგანში ხდება ინფორმაციის მოწოდება – ჯერ განიხილება მინაკერამიკის სფეროში დღეს არსებული ზოგადი ინფორმაცია, მეორე თავში – კომპლექსური ნედლეულის მონაწილეობით მინაკერამიკის მიღების საკითხები და მინაკერამიკის მიღებისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების შესახებ არსებული მონაცემების ანალიზი. მესამე თავში დასასრულს შემოთავაზებულია საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემების ანალიზის (მოკლე დასკვნები), რომელთა საფუძველზე ხდება თემატიკის აქტუალობის დასაბუთება, კვლევის ძირითადი მიზნისა და ამოცანების ჩამოყალიბება, კვლევის მეთოდებისა და მასალების შერჩევა.

განხილული მასალის ანალიზის შედეგად შეიძლება დავასკვნათ, რომ მარტივი სისტემებიდან მინაპერამიკის მიღების თეორიული საფუძვლები საკმაოდ მაღალ დონეზეა განხილული. ჩამოყალიბებულია მიმართული დაკრისტალების მეთოდის თითქმის ყველა სტადიაში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესები დაკრისტალების თეორიის ძირითად დებულებებზე დაყრდნობით, მაგრამ ნაკლებადაა შესწავლილი მინაპერამიკის მიღების საწყისი სტადიები ანუ დაკრისტალების პირველი ეტაპი. ამითაა გამოწვეული, რომ დღესაც ჩანასახების წარმოქმნა ისევ პიპოთების დონეზე განიხილება.

იქმნება შთაბეჭდილება, რომ საწყისი მინის მიღების პროცესს მინაპერამიკის მიღებისას სათანადო ყურადღება არ ექცევა. ეს კი ბადებს კითხვას, რა მდგომარეობის (სტრუქტურის, აღნაგობის) ნადნობიდან იწყება მინაპერამიკის მიღების პროცესი? ამ კითხვაზე სამწუხაროდ ერთგვაროვანი პასუხი სადღეისოდ არ არსებობს.

ზემოთ დასმული კითხვები ძალაში რჩება და მეტ სიმკვეთრეს იძენს მიმართული კრისტალიზაციის მეთოდის კომპლექსური ნედლეულის გამოყენებით მიღებული მინაპერამიკის შესწავლისას. სათანადო გათვალისწინების გარეშე რჩება – ტექნოგენური ნედლეულის მინერალოგიური შედგენილობა, რომელშიც შესაძლოა ხუთი და მეტი ბუნებით განსხვავებული მინერალი იყოს, რაც თავისთავად ართულებს კვლევას.

საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემების ანალიზის საფუძველზე გამოიკვეთა ორი ძირითადი საკითხი, რომლებიც მოითხოვენ კვლევას და გარკვევას საწყის კომპოზიციაში ტექნოგენური ნედლეულის არსებობისას:

- საწყის კომპოზიციაში შემავალი ტექნოგენური ნედლეულის მინერალოგიური შედგენილობის გავლენა მინის მიღების ენერგეტიკასა და მის სტრუქტურაზე;
- მინის ხარშვის მაქსიმალური ტემპერატურის გავლენა ტექნოგენური ნედლეულის გამოყენებით მიღებული მინისა და მინაპერამიკის სტრუქტურასა და ფაზურ შედგენილობაზე.

ურთიერთობაში ამ საკითხების გარკვევა შეიძლება ჩამოყალიბდეს შემდეგი ფორმულირებით „ტექნოგენური ნედლეულის გამოყენებულ მინაკერამიკის მიღების ფიზიკურ-ქიმიური საკითხების შესწავლა“.

ტექნოგენური ნედლეულის მაგალითად შერჩეულია ჭიათურის მანგანუმის მადნის გამდიდრების ნარჩენები. არჩევანი ემყარება ფიზიკური და კოლოიდური ქიმიის მიმართულებაზე ამ ნარჩენების შესწავლის სფეროში მოპოვებულ გამოცდილებას.

ძირითადი მიზნის მისაღწევად დასახულია შემდეგი ამოცანების გადაჭრა:

- კონკრეტული კომპოზიციის პროექტირება ტექნოგენური ნედლეულის მაქსიმალური გამოყენებით;
- ჭიათურის მადნის გამდიდრების ნარჩენების მინერალოგიური შედგენილობის გათვალისწინებით კომპოზიციებში გახურებისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების არსისა და ამ პროცესების შედეგად მიღებული პროდუქტების ფაზური შედგენილობის პროგნოზირება;
- ლაბორატორიულ პირობებში თეორიულად ნავარაუდევი შედეგების ექსპერიმენტული შემოწმება.

აქედან გამომდინარე იკვეთება დასახული კვლევის ძირითადი მიზანი – ტექნოგენური ნედლეულის გამოყენებით მინაკერამიკის მიღების, ჩვენის აზრით ნაკლებად შესწავლილი საკითხების განხილვა, ამ განხილვას დღეს ამ სფეროში არსებული თეორიული მოსაზრებები შეუძლია გაამდიდროს, რაც აქტიურად შეიძლება გამოყენებული იქნას თეორიული კვლევების თუ თანამედროვე ახალი მინამასალების მიღების ტექნოლოგიებში.

2. შედეგები და მათი განსჯა

2.1. კვლევაში გამოყენებული მეთოდები და მასალები

მეორე ნაწილი 7 თავსა და 8 ქვეთავს შეიცავს. კვლევაში გამოყენებული მეთოდები და საშუალებები ორ ჯგუფად შეიძლება დაიყოს: საანგარიშო და ექსპერიმენტული მათ გარდა მეორე ნაწილში განიხილება კვლევისას გამოყენებული მასალების (ნედლეულის) ზოგადი თავისებურებანი, რომელთა გარეშე რთულია მათი მონაწილეობით

მიღებულ კომპოზიციაში მინაკერამიკის მიღებისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების დასაბუთებული განხილვა.

აღნიშნულ ამოცანათა გადასაჭრელად დაიგეგმა შემდეგი საშუალებები: მაღალტემპერატურული შეფასების თერმოდინამიკურ-პეტრო-ქიმიური მიღგომა, რომელიც ეფუძნება პროცესთა შეფასების ჯიბსის თავისუფალი ენერგიის მინიმიზაციის მეთოდს, ნორმატიულ მინერალებზე პეტროქიმიურ გადანგარიშებებს; ვანტ-ჰოფის იზოთერმის გამოყენებას, შესაბამისი სისტემების მდგომარეობის დიაგრამებში არსებული მონაცემების ანალიზს, ჯიბსის თავისუფალი ენერგიის ვირტუალურ დადგენას, პროექტირების კოტლოგა-ცვეტკოვას მეთოდი.

2.2. ექსპერიმენტული მეთოდები

თეორიულად ნავარაუდევი მოვლენების შემოწმებისათვის გამოყენებოდა მყარი ამორფული და კრისტალური სხეულების სფეროში აღიარებული მეთოდები, მათ შორის:

- დიფერენციალურ-თერმული ანალიზი;
- რენტგენოფაზური ანალიზი;
- იწ-სპექტროსკოპული ანალიზი (შთანთქმის სპექტრები).

2.3. გამოყენებული მასალები

კვლევაში ძირითადად ჭიათურის მანგანუმის მაღნის გამდიდრების ნარჩენები (მმგნ) გამოიყენებოდა. არჩევანის მიზეზები:

- ნარჩენები წვრილდისპერსული მასალითაა წარმოდგენილი, რაც გამორიცხავს მის წინასწარ მექანიკურ დამუშავებას;
- ნარჩენების ოქსიდური შედგენილობა მუდმივი კონტროლის ქვეშ იყო, მათ შორის სტუ-ს თანამშრომელთა მხრიდან უკანასკნელი 20 წლის მანძილზე;
- ნარჩენების ოდენობა (მარაგი) წარმოების ასამოქმედებლად საჭირო მარაგს უტოლდება (~200 მლნ. ტნ).

იგი 23 მინერალისაგან შედგება (ცხრ. 1). მისი ოქსიდური შედგენილობა მოყვანილია ცხრ. 2-ში.

ცხრილი №1. მმგნ-ის მინერალოგიური შედგენილობა

მმგნ	მინერალების შემცველობა, მას. %											
	Ap	Ru	BS	FeS ₂	Gtt	Mu	Kt	Gl	H	Mt	Gt	Or
	0,74	0,30	1,21	0,61	2,49	3,98	0,77	1,06	2,06	1,40	0,88	4,68

მინერალების შემცველობა, მას. %												
Ab	An	Cc	Mc	M'c	Man	PSL	Pyr	W	Q	Op	H ₂ O	
17,43	8,43	3,87	1,31	3,79	2,11	4,10	0,98	4,04	26,70	26,70	4,00	

პირობითი აღნიშვნები: Ap—აპათიტი; Ru—რუთილი; Ba-Su---ბარიტი; FeS₂—პირითი; Gtt—გეოთითი; Mu—მუსკოვითი; Kt—კათლინითი; Gl—გლაუკონითი; H—ჰილანდითი; Mt—მონტიმორინოლითი; Gt—გალუაზითი; Or—ორთოკლაზი; ab—ალბითი; An—ანორტიტი; Cc—კალციითი; Mc—მაგნეზიითი; M'c—როდოხრიზითი; Psl—პსილომელაზი; Pyz—პიროლუზითი; W—ვადი; Q—კვარცი; Op—ოპალი; Man—მანგანითი.

ცხრილი №2. მონოკრომატიციის ოქსიდური შედგენილობა
მოლურ წილებში

მმგნ-ის შედგენილობა	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
აქროლადების გარე- შე მას%-ში	0,36	0,31	9,00	59,56	9,85	2,96	0,21
იგივე, მოლთა რაოდენობა	0,0025	0,0039	0,1035	0,9913	0,0966	0,0185	0,0029
იგივე, მოლთა წილებში	0,0017	0,0026	0,0692	0,6626	0,0646	0,0124	0,0019

ცხრილი №2-ის გაგრძელება

BaO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Σ
0,82	7,26	4,49	1,44	1,75	1,72	0,57	100,00
0,0053	0,1023	0,0801	0,0357	0,0186	0,0278	0,0071	1,4961
0,0035	0,0684	0,0535	0,0239	0,0124	0,0186	0,0047	1,0

პეტროქიმიურ გადაანგარიშებაზე დაყრდნობით კომპოზიციის შექმნაში გამოყენებული იქნა დამატებით დედოფლისწყაროს ადგილმდებარეობის კირქვა, სკურის ადგილმდებარეობის დოლომიტი, კალცინირებული სოდა მიღებული კონცერნ „SISEGAM“-ის სს „მინა“-დან.

2.4. მინაკერამიკის კომპოზიციის პროექტირების ფიზიკურ-ქიმიური საკითხები

კვლევების დაწყებამდე გაანალიზებული იქნა მინისებური მდგომარეობის სადღეისოდ არსებული შეხედულება, რომელთა მიხედვით მინა ინარჩუნებს კრისტალიზაციურ „მეხსიერებას“. ის, რომ ამგვარი მიდგომა პირველ მიახლოებებში მართებულია, ნათლად იკვეთება რედოლფ მიულერის მიერ დადგენილ ფაქტი ერთი და იგივე ნაერთის კრისტალური და მინისებური ფორმის შიდა ენერგია 85-97%-ით მოკლედმოქმედი ძალებითაა განპირობებული. დანარჩენი მოდის შორეულად მოქმედ ძალებზე. გარდა ამისა, არსებობს მრავალი მტკიცება, მათ შორის საქართველოშიც მოპოვებული, რომ მინას მეტადრე მიღებულს მრავალმინერალური სისტემიდან, ახასიათებს კრისტალური მოწყობის „მეხსიერება“, რაც გამოისახება „სტრუქტურული ერთეულებით“.

ამავე სტადიაზე მიღებული იქნა მომავალი მინაკერამიკის კრისტალური ფაზის ბუნების შესახებ გადაწყვეტილება. არჩევანი პიროქსენებზე შეჩერდა შემდეგი მოსაზრებების გამო:

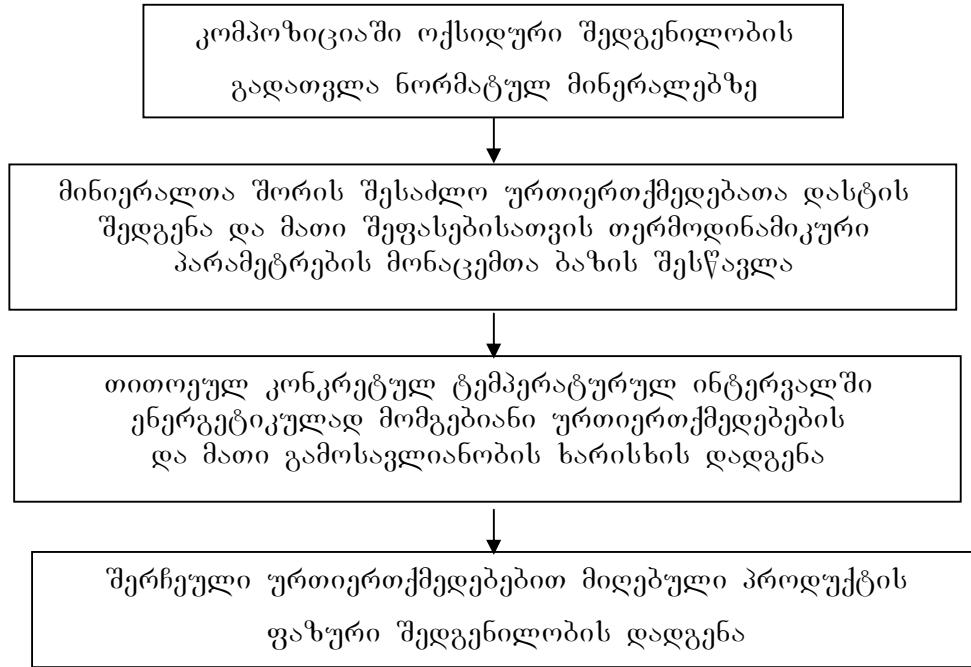
- პიროქსენული მინის მიღება ითხოვს ნაკლებ ტემპერატურას, ვიდრე სხვა რომელიმე;
- პიროქსენული მინაკერამები საცმაოდ კარგიდაა შესწავლილი;
- პიროქსენული შედგენილობის სხმული ქვების პრაქტიკაში არსებობს პიროქსენული ნადნობების მიღებისათვის კომპოზიციის გაანგარიშების მეტად ეფექტური ხერხი (კოტლოვა-ცვეტკოვას მეთოდი).

კომპოზიციის შედგენილობის პროექტირება, განხორციელებული კოტლოვა-ცვეტკოვას მეთოდით, რამდენიმე სტადიას შეიცავდა. რათა დადგენილი იყო ჩვენთვის სასურველი შედგენილობის კრისტალური ფაზის გამოყოფა მიღებული მინის მინაკერამიკაში გადაყვანისათვის. ამ გაანგარიშების მიმდევრობისა და მიღებული შედეგების ცხრილი №3 ასე გამოიყერება.

ცხრილი №3. მონომინერალური პიროქსენული კომპოზიციის ანგარიში

SI	ოქსი- დები	შემც- ველობა მას%	შემც- ველობა მოლებში	მინერალები (ნაერთები)										შედგენილობა, მას.წ. და მას%	შედგენილობა მოლებში					
				Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	K ₂ O·Fe ₂ O ₃ ·4SiO ₂	CaO·Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	CaO·SiO ₂	FeO·SiO ₂	MgO·SiO ₂	CaO·MnO·2SiO ₂	2MnO·MnO ₂	BaO·SiO ₂ ·6H ₂ O	ნატო	დამტებით შესაკვანი, მოლები	დამტებით შესაკვანი, მას.წ.	ნატო	დაკვანილი 1 გრილი ბე		
	P ₂ O ₅	0,36	0,0025											0,0025			0,36	0,33	0,0025	0,0016
	TiO ₂	0,31	0,0039			0,0039											0,31	0,39	0,0039	0,0023
	SiO ₂	9,00	0,1035								0,0933	0,0102					0,89	0,82	0,0102	0,0061
	MnO ₂	59,56	0,9913	0,1112	0,0744		0,0649	0,0113	0,0029	0,0357	0,3502		0,0053	0,3354			53,56	54,83	0,9913	0,5931
	Al ₂ O ₃	9,85	0,0966	0,0278		0,0039	0,0649										9,85	9,07	0,0966	0,0578
	Fe ₂ O ₃	2,96	0,0186		0,0186												2,96	2,72	0,0186	0,0111
	FeO	0,21	0,0029						0,0029								0,21	0,19	0,0029	0,0018
	BaO	0,82	0,0053										0,0053				0,82	0,75	0,0053	0,0032
	MgO	7,26	0,1023								0,0818	0,0205					13,87	12,77	0,1956	0,1170
	CaO	4,49	0,0801		0,0039	0,0649	0,0113			0,1751				0,1751	9,82	14,31	13,18	0,2552	0,1527	
	MnO	1,44	0,0357							0,0357							1,44	1,33	0,0357	0,0214
	K ₂ O	1,75	0,0186		0,0186												1,75	1,61	0,0186	0,0111
	Na ₂ O	1,72	0,0278	0,0278													1,72	1,58	0,0278	0,0166
	SO ₃	0,57	0,0071											0,0071			0,57	0,52	0,0071	0,0042
		100,00	1,4961	0,1668	0,1116	0,0117	0,1947	0,0226	0,0058	0,7014	0,7004	0,0307	0,0106	0,3450			108,62	100,00	1,6713	1,0000

ოპტიმალური კომპოზიციის დადგენის შემდეგ განხორციელდა მასში შემავალი მინერალების ურთიერთქმედების შესაძლებლობებისა და მომგებიანობის შესწავლა თერმოდინამიკურ-პეტროქიმიური მიდგომით. ამ ფაქტორთა შეფასების მიმდევრობა იყო შემდეგი:



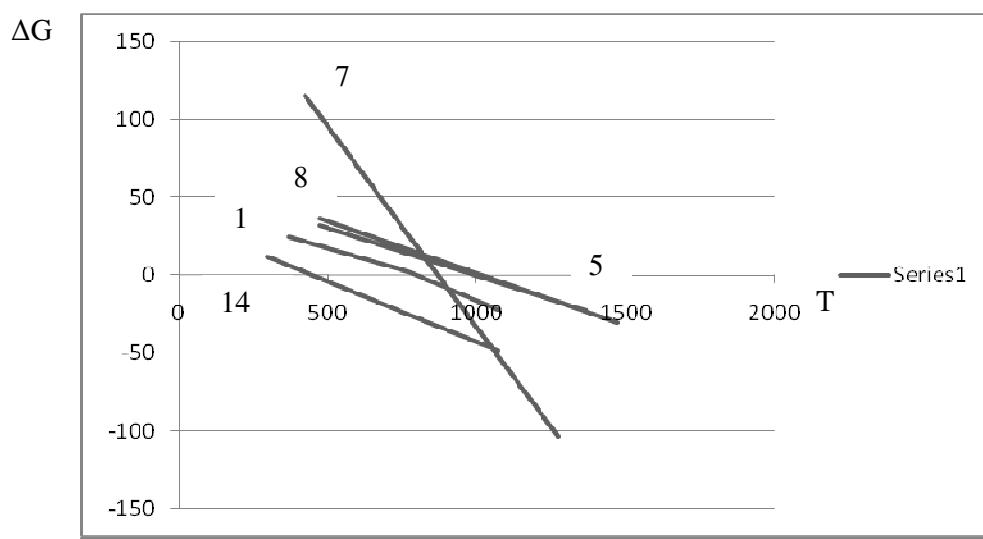
შეფასებული იქნა 100-ზე მეტი რეაქცია, როგორც თერმოდინამიკური პარამეტრების მონაცემთა ბაზის, ისე სტრუქტურული ინგრედიენტების ადიტიური სისტემის მეთოდით მიღებულ სიდიდეთა გამოყენებით. მაგალითისათვის მოგვყვავს ულიხის პირველი მიახლოებით რიგი რეაქციების შეფასების შედეგები ცხრილის სახით (ცხ. 4).

ცხრილი №4. პირველი შედგენილობის უზრუნველმყოფელი
რეაქციების შეფასება

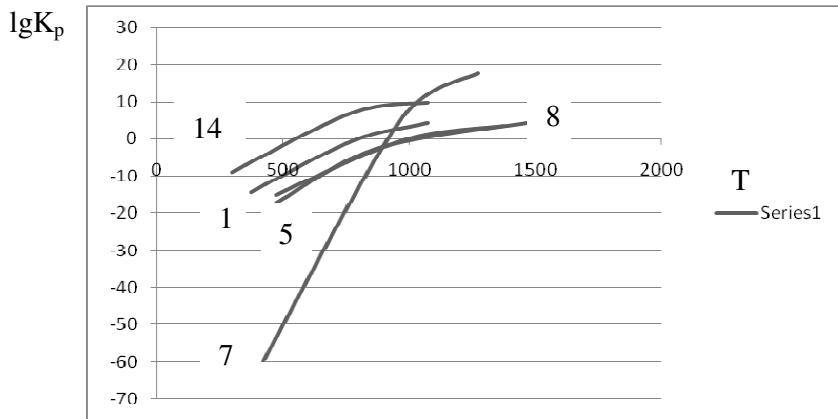
№	რეაქციები	ფუნქციის განტოლება პალ/ზოლ	$\Delta G_{T,P}^o$	lgK_{p,T}	
				T, K	lgK_p
1	2	3	4	5	6
1	$Fe_2O_3 \cdot H_2O + K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CaCO_3 \rightarrow K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4H_2O + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + SiO_2 + H_2O + CO_2$	68,69-0,0673 T	-10,25	1133	1,90
2	$Fe_2O_3 \cdot H_2O + K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O + 3CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2 + 3(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2) + 3H_2O + CO_2$	169,23-0,2180 T	2,72	773	-0,20
3	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + TiO_2 + 2CaCO_3 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 \cdot TiO_2 + (CaO \cdot SiO_2) + SiO_2 + H_2O + CO_2$	105,67-0,1925 T	-23,88	673	7,75

4	$\text{BaSO}_4 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 - 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 5(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	319,26-0,4530 T	-30,8	773	8,74
5	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SiO}_2 + 3\text{MgCO}_3 + 3\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 3(\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + 2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2$	224,33-0,2573 T	-26,02	973	5,84
6	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$	45,39-0,0648 T	-76,01	1173	5,1
7	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 + 2\text{CaCO}_3 + 2\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + 2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 2\text{CO}_2$	61,74-0,0618 T	-72,49	1173	4,71
8	$\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$	35,6-0,0784 T	-25,01	773	7,07
9	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	39,09-0,0374 T	-8,52	1273	1,46
10	$\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$	39,83-0,0786 T	-13,06	673	4,24
11	$\text{MnO}_2 + \text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2$	44,18-0,0599 T	-2,13	773	0,60
12	$\text{Mn(OH)}_2 + 2\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 \rightarrow (\text{CaO} \cdot \text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_2) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	29,49-0,0705 T	-10,91	573	4,16
13	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2$	63,8-0,0577 T	-3,9	1173	0,72
14	$\text{Mn(OH)}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow (\text{CaO} \cdot \text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_2) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	49,10-0,0662 T	-15,31	973	3,43

არსებულ მონაცემებზე დაყრდნობით აიგო $\Delta G_{T,h}^o = f(T)$ და $\lg K_{p,T} = f(T)$ დამოკიდებულებები:



ნახ. 2. რიგი მყარფაზა რეაქციის $\Delta G_{T,h}^o - T$ დამოკიდებულება



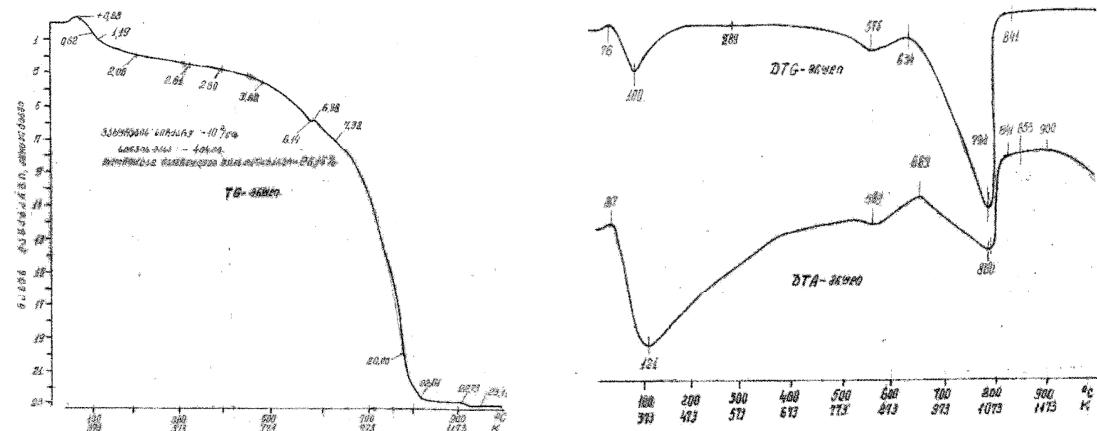
ნახ. 3. რიგი მყარფაზა რეაქციის $\lg K_{p,T} - T$ დამოკიდებულება

თერმოდინამიკურ-პეტროქიმიურმა შეფასებამ გვიჩვენა, რომ:

- 298-873K ინტერვალში შესაძლებელია წყალშემცველ ალუმინისილიკატების და კარბონატების მყარფაზა რეაქციები SiO_2 მონაწილეობით, ან მის გარეშე, მოსალოდნელია მანგანუმის ჰიდროქსიდების გაუწყლოება, მიღებულ ოქსიდთა გარდაქმნების დაწყება და ჰემატიტის კარბონატებთან და SiO_2 -თან ურთიერთქმედების დაწყება;
- 873-1173K ინტერვალში აღნიშნული რეაქციების ინტენსიფიკაციაა მოსალოდნელი თხევადი ფაზის გამოჩენის გამო, თუმც კი ამ ინტერვალში დამუშავების შედეგად მიღებულ პროდუქტში დომინანტურია მინდვრის შპატები და კვარცი. მათთან თანაარსებობენ პიროქსენებიც. უნდა წარამოიქმნას ჰაუსმანითიც;
- 1173-1473K ინტერვალი თემრულად დამუშავების პროდუქტის ფაზური შედგენილობის რადიკალური შეცვლის ტემპერატურულ ინტერვალად შეიძლება შეფასედეს. მოსალოდნელია თხევადი ფაზის მნიშვნელოვანი მატება. დომინანტური ხდება კრისტალური პიროქსენული ფაზა. მათთან თანაარსებობენ მინდვრის შპატები და კვარცი;
- 1473-1623K ინტერვალში მოსალოდნელია პიროქსენთა ინტეგრირება მყარი ხსნარების სახით. მათ გარდა კვარციცაა. ინტერვალის ზედა ზღვართან მოსალოდნელია ამორფული მასის 95%-მდე გაზრდა;

- 1673-1723K ინტერვალში კომპოზიტი, მხოლოდ ამორფული ფაზით უნდა ხასიათდებოდეს;
- ნადნობში და მისი გადაციებით მიღებულ ამორფულ მყარ სხეულში მოსალოდნელია ძირითადად პიროქსენმაგნარი სტრუქტურული ერთეულების არსებობა ჭარბი კაჟბადუანგბადიანი და მანგანიტური მიკროლიკვაციური უბნები.

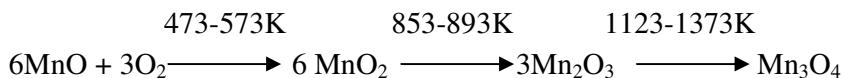
2.5. კომპოზიტის ექსპერტიმენტული კვლევა და შედეგების განსჯა თეორიულად დადგენილი მოვლენების დასადასტურებლად საჭირო იყო ექსპერტიმენტული მტკიცებანი, რასაც მიეძღვნა კვლევის ეს ნაწილი.



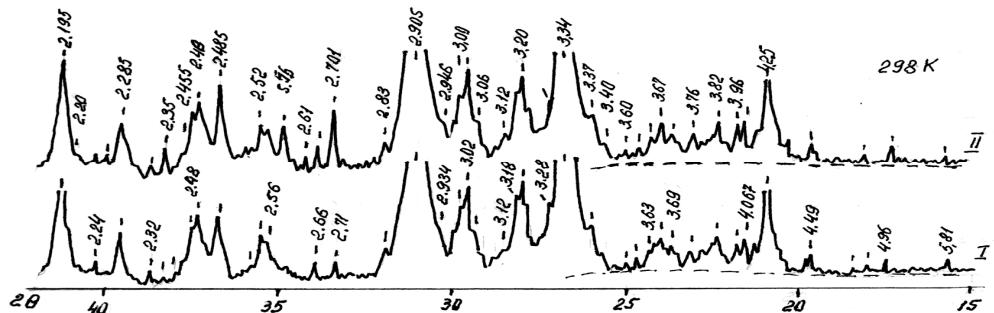
ნახ. 4. I კომპოზიტის TG-მრული

ნახ. 5. I კომპოზიტის DTG და DTA-მრულები

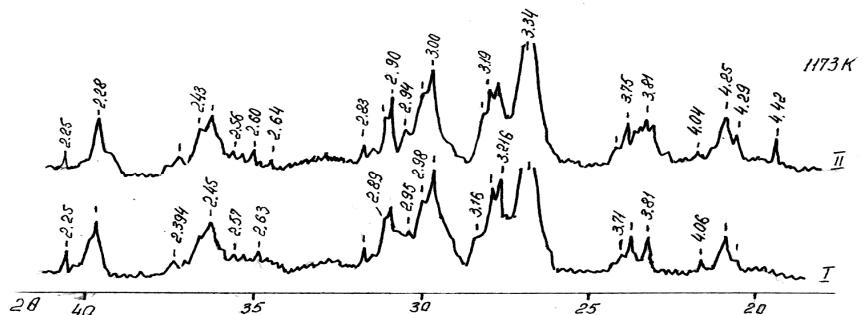
დიფერენციალურ-თერმულმა ანალიზმა მისი სამივე მრულით დაადასტურა 298-1273K ინტერვალში ნავარაუდევი მოვლენები TG და DTG-მრულებზე მასის ცვლილებისა და DTA-ზე თერმული ეფექტებით. მიღებული იქნა დამატებითი ინფორმაცია მანგანიტური ნაწილის გარდაქმნათა შესახებ, რომელიც კარგად შეესაბამება ლიტერატურაში მოყვანილს.



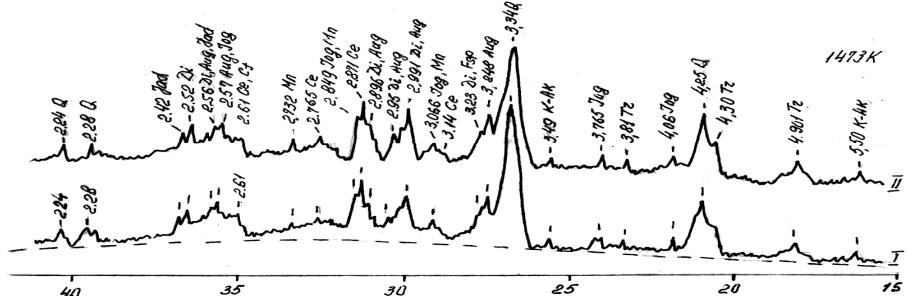
მიღებული შედეგების გასაანალიზებლად მივმართეთ რენტგენოფაზურ ანალიზს. მიღებული დიფრაქტოგრამები მოცემულია ნახ. 6, 7, 8, 9. (I-ით აღინიშნება პედენტერგითით კორექტირებული კომპოზიტი, ხოლო II-ით – აქმითით კორექტირებული).



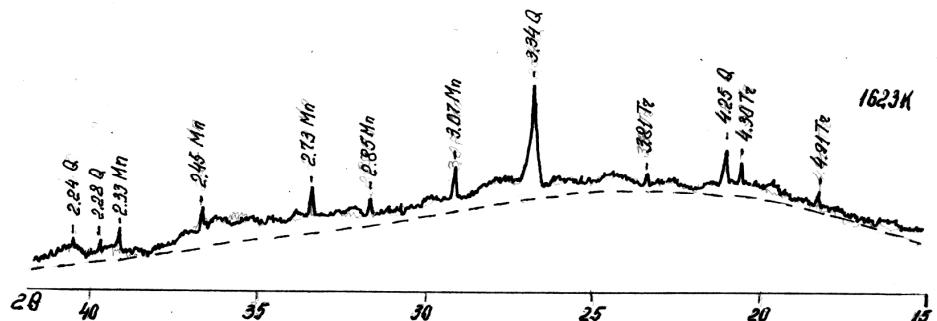
ნახ. 6. 298 K-ზე I და II კომპოზიციების დიფრაქტოგრამების ფრაგმენტი



ნახ. 7. 1173K-ზე I და II კომპოზიციების დამუშავებით მიღებული
პროდუქტის დიფრაქტოგრამის ფრაგმენტი



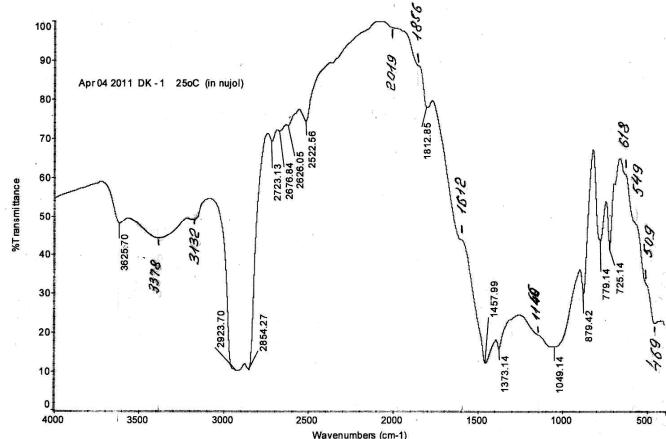
ნახ. 8. 1473K-ზე I და II კომპოზიციების დამუშავებით მიღებული
პროდუქტების დიფრაქტოგრამების ფრაგმენტი



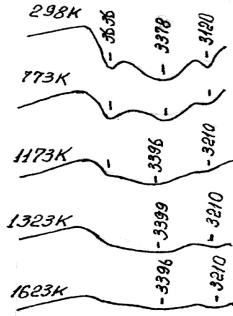
ნახ. 9. 1623K-ზე ორივე კომპოზიციის
დიფრაქტოგრამის ფრაგმენტი

1173-1473K-ზე დამუშავებულმა დიფრაქტოგრამებმა ნათლად გვიჩვენა კომპოზიციის ფაზური შედგენილობის დომინანტურად მინდვრისშპატ-კვარცოვანიდან პიროქსენ-კვარციანზე გადასვლის ნავარაუდევი შესაძლებლობა. ტემპერატურის გაზრდით მანგანუმის ოქსიდთა ინდივიდუალური ურთიერთქმედებით ჰაუსმანიტიც მიიღება. აკმითისა და სხვა პიროქსენების როგორც იზომორფული რიგის მინერალების წარმოქმნა შეინიშნება. ამავე დროს, დიფრაქტოგრამებმა ისეთ მოვლენებზე მიგვითოთა, რომლებიც ჩვენს მიერ არ იქნა გათვალისწინებული, ეს პირველ რიგში ტრიდიმიტის გამოჩენასა და ამათუ იმ მოვლენის უფრო დაბალ ტემპერატურებზე წარმართვას ეხება, ვიდრე ეს იყო ნავარაუდევი.

ინფრაწითელმა სპექტროსკოპიამ ძირითადად აქტოლად ნივთიერებათა შემცველი კომპონენტების ქვევის უკეთ გაგების საშუალება მოგვცა.



ნახ. 10. I კომპოზიციის შთანთქმის იწ-სპექტრი



ნახ. 11. I

კომპოზიციის და მისი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების იწ-სპექტრის ფრაგმენტები

დადგინდა, რომ ჩვენს მიერ ნავარაუდევი CO_2 -ის სისტემიდან „გასვლა“ უფრო დაბალ ტემპერატურებზე ხდება, ვიდრე ჩვენ ვივარაუდეთ, ხოლო H_2O -ს სისტემიდან სრული მოცილება ნავარაუდევზე უფრო მაღალ ტემპერატურებზეა მოსალოდნელი.

საერთო ჯამში თეორიულად ნავარაუდევი მოვლენები დამაკმაყოფილებელ შესაბამისობაში აღმოჩნდა რეალობაში მიმდინარეებთან. ამით შეიძლებოდა დაგვმაყოფილიყავთ, რომ არა იმის მტკიცების

მოპოვების აუცილებლობა, რომელიც დაადასტურებდა მინის თერმული დამუშავებისას ნავარაუდევი პიროქსენების გამოყოფას.

2.6. ნავარაუდევი მინის მიღებისა და მისგან გამოყოფილი ფაზის ლაბორატორიული შემოწმება

თეორიული თუ ექსპერიმენტული მეთოდებით მიღებული შედეგების შემდეგ დასადგენი დარჩა იმის შემოწმება, რამდენად შეესაბამებოდა ტექნოგენური ნედლეულის გამოყენებით მიღებული მინის მიღებისა და მისგან თეორიულად ნავარაუდევი პიროქსენული ფაზის გამოყოფის შესახებ ჩვენს მიერ შემოთავაზებული მოსაზრებების მართებულობა.

მინის მიღება განხორციელდა ლაბორატორიულ პირობებში. ცდისათვის აღებული იქნა აკმიტით კორექტირებული ოქსიდური შედგენილობის ჩვენს მიერ დაპროექტებული მინის კომპოზიცია (იხ. ცხრ. №5) მასში შეყვანილი იქნა მინის ტექნოლოგიაში აღიარებული ხარშვის დანამატები – დამაჩქარებლები (CaF_2 და H_3BO_3) კომპოზიციაში შემავალი კომპონენტების ჯამური რაოდენობის ზევით, რამაც წესით არ უნდა შეცვალოს მინისათვის დამახასიათებელი თვისებები (ცხრ. 6).

ცხრილი 5. მინის ოქსიდური შედგენილობა (მას. %)

P_2O_5	TiO_2	MnO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	BaO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	Σ
0,30	0,27	0,74	49,17	8,13	9,88	0,17	0,67	11,45	11,82	1,19	4,30	1,44	0,47	100,00

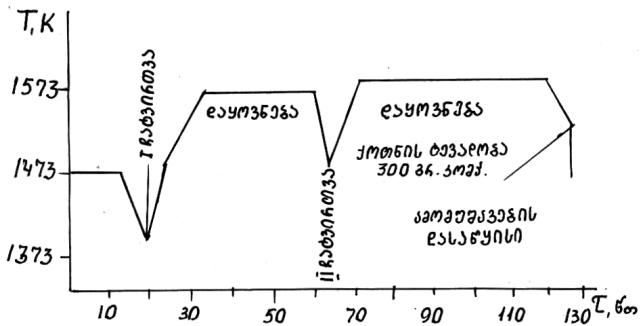
ცხრილი 6. კომპოზიციის შედგენილობა

მმგნ	Fe_2O_3	CaCO_3	Na_2CO_3	CaF_2	H_3BO_3	Σ
87,76	7,50	16,24	5,96	1,3	3,2	121,96

კომპოზიციის მცირე ულუფების ხუთჯერადი ხარშვის შედეგად მიღებული მინის ტექნოლოგიური რეჟიმის გრაფიკული გამოსხვა ნახ.12-ზეა წარმოდგენილი.

ჩვენი სურვილი იყო დაგვედგინა ცვლის თუ არა მინის ტექნოლოგიაში მიღებული ხარშვის რეჟიმი ჩვენს მიერ ნავარაუდევ ხარშვის ტექნოლოგიას და ამ მინიდან თერმული დამუშავებისას გამოყოფილი კრისტალური ფაზის რაოდენობას. ნახ. 12 გვიჩვენებს,

რომ ჩვენს მიერ ნაგარაუდევი მეტი ხარშვის ტემპერატურა არ უნდა ყოფილიყო 1573K-ზე მეტი რაც ემთხვევა მინის ხარშვის რეჟიმის ტემპერატურას.



ნახ. 12. მინის ხარშვის რეჟიმი

მინის მასალიდან დაყალიბებულ იქნა სხვადასხვა სახის გამოცდებისათვის საჭირო ფორმისა და სიდიდის ნიმუშები.

ლაბორატორიული კვლევების შედეგად დადგინდა, რომ მინაკერამის მიღებისათვის გამიზნული მინის მიღების თეორიულად ნაგარაუდევი მოვლენები ნამდვილად ახლოსად რეალურად მიმდინარეებთან, იმის მიუხედავად, რა ტემპერატურული რეჟიმით მივიღებო მას.

გამოვლინდა რა თეორიულად ნაგარაუდევი მინის მიღების რეალობა დასადასტურებელი დარჩა ამ მინიდან თერმული დამუშავებისას პიროქსენული ფაზის გამოყოფის შესაძლებლობა, რაც აგრეთვე თეორიულად იქნა ნაგარაუდევი.

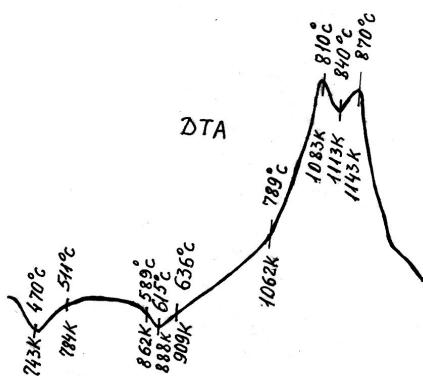
მინაკერამიკის მიღების პრაქტიკის ანალიზმა გვიჩვენა, რომ უმეტეს შემთხვევაში ამ მიზნისათვის მინის ორსაფეხურიანი თერმული დამუშავება გამოიყენება, რომლის ტემპერატურული პარამეტრების დადგენისათვის არ არის შემუშავებული პირდაპირი საშუალებები. ამითაა გამოწვეული ყოველი კონკრეტული შემთხვევისათვის ირიბი საშუალებათა ნაირფეროვნება.

იმ შემთხვევაში თუ კვლევის მიზანია გარკვეული ტექნიკური მაჩვენებლების (საექსპლუატაციო თვისებების) მქონე მინამასალების მიღება, თერმული დამუშავების ოპტიმალური რეჟიმის დასაღენად საჭიროა მრავალ საშუალებათა შერწყმა, რაც თავისთავად მოცულობით მნიშვნელოვან ექსპრიმენტულ და ნატურულურ სამუშაოებს მოითხოვს.

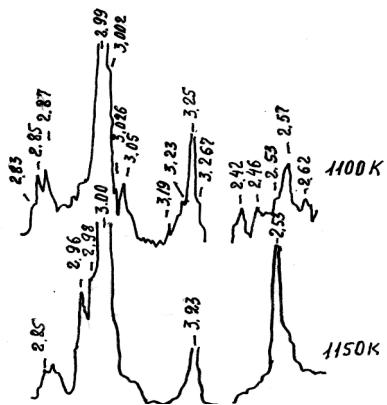
ჩვენი კვლევის მიზანი სხვა სფეროშია. დასახული იყო დაგვეღინა, რამდენად პროგნზირებადია მინაკერამიკის მისაღებად გამიზნული მინის სინთეზის საკითხები მინისებური მდგომარეობის თავისებურებების შესახებ არსებულისა და ფიზიკური და კოლოიდური ქიმიის მიმართულებაზე მრავალი წლის განმავლობაში კვლევებით დაგროვებული ინფორმაციის საფუძვლზე. ამიტომ იყო შერჩეული ექსპერიმენტულად საკმაოდ დეტალურად შესწავლილი პიროქსენული მინაკერამი, რათა მის მაგალითზე წარმოგვენინა ამ სახის მასალის მისაღებად საჭირო მინა. ვთვლით, რომ ამ ამოცანის ერთი ნაწილი დადგებითად იქნა გადაჭრილი, მაგრამ პასუხაუცემელი რჩებოდა კითხვა, რამდენად შეესაბამება ჩვენს მიერ ნავარაუდევი პიროქსენული კრისტალური ფაზის გამოყოფა მინიდან, თერმული დამუშავებისას.

ჩვენ ვივარაუდეთ, რომ მინაში იმთავითვე კრისტალური ზომის ჩანასახები არსებობენ ჰაუსმანიტის მაგვარი დაჯგუფებების სახით ($Mn^{2+}[MnO_4]_4$), რომელთა ზრდაა შესაძლებელი მინის გარბილების ტემპერატურამდე, ანუ დაშვებული იყო დაკრისტალების ის პროცესი, რომელიც აღწერილია ა. სარუხანიშვილის მიერ ბინებრივი ქანების რეკრისტალიზაციისადმი მიძღვნილ კვლევებში, იმ განსხვავებით, რომ იქ აღიწერებოდა მაგნეტიტის ქვევა თერმული დამუშავებისას.

ჰაუსმანიტს შეუძლია შეასრულოს ისეთივე როლი, როგორც მაგნეტიტს პიროქსენების გამოყოფაში, რაც დასტურდება პიროქსენებისა და ჰაუსმანიტის კრისტალური გისოსების პარამეტრების სიახლოვით. მაჩვენებლები აკმაყოფილებენ კატალიზატორისა (ნუკლეარორის) და ძირითადი, მასზე გამოსაყოფი, ფაზების კრისტალური გისოსის მსგავსებას, მათ შორის სხვაობა დასაშვებ ფარგლებს (10-15%) არ აღემატება.



ნახ. 13. მინის დიფერენციალურ-თერმული ანალიზი



მინაკერამიკის მისაღებად მინის თერმული დამუშავების რეჟიმის დასადგენად დიფერენციალურ თერმულ ანალიზს მივმართეთ (ნახ. 13).

DTA მრუდი შედარებით სუსტ, მაგრამ მკაფიოდ გამოსახულ სამ ენდოეფექტს აჩვენებს მაქსიმუმებით 743, 888 და 1113 K-თან. მათ გარდა შეიმჩნევა ფართო ეგზოეფექტი 784-862K ინტერვალში და იგივე ნიშნის ორი მნიშვნელოვანი სიდიდის ეფექტი მაქსიმუმებით 1083 და 1143K ტემპერატურებზე.

არსებული მონაცემების გაანალიზებით მიღებულ მოსაზრებათა მართებულების დასადგენად რენტგენოფაზურ ანალიზს მივმართეთ, რომლის დიფრაქტოგრამები ფრაგმენტების სახით ნახ. 14-ზეა წარმოდგენილი.

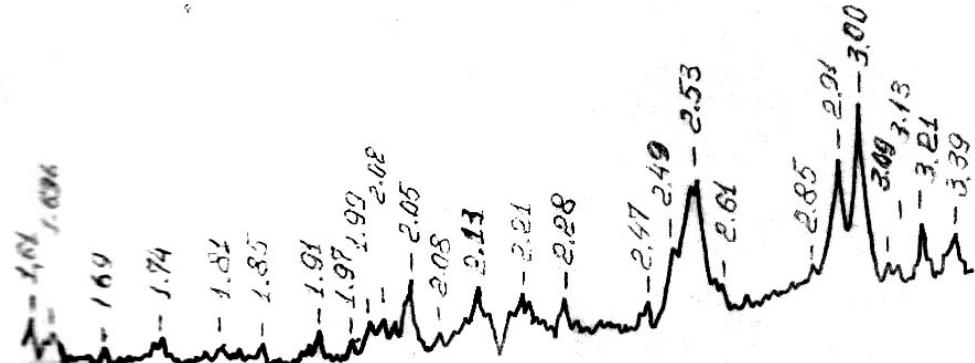
ფრაგმენტების არჩევისას ყურადღებას დიფრაქტოგრამების მხოლოდ იმ უბნებს ვაქცევდით, რომლებიც განსხვავდებოდნენ ამორფული მასალისათვის დამახასიათებელი სურათით და შეიცავდნენ კრისტალური ფაზის არსებობის $d_{\text{ა/ნ}}\text{-ხ}$ და $\text{c}_{\text{ა/ნ}}$ მასალის გამოისახება რამდენიმე პიროქსენებისათვის დამახასიათებელი $d_{\text{ა/ნ}}\text{-ხ}$ შევლაზე ინტენსიურია (2.99).

რენტგენოფაზურმა ანალიზმა ნათლად გვიჩვენა, რომ მინის პროექტირებისას ჩვენს მიერ განხორციელებულმა მიღგომამ დადებითი შედეგი მოგვცა – დადასტურდა, რომ თერმოდინამიკურ-პეტროქიმიური პროგნოზირებით შესაძლებელია არამც თუ მხოლოდ ტექნოგენურად მისაღები მინის სინთეზი, არამედ ისეთისაც, რომელიც თერმული დამუშავებისას გამოყოფს მიზნობრივად შერჩეულ ძირითად კრისტალურ ფაზას.

მაგრამ ექსპერიმენტის ჩატარებისას გამოყენებული იქნა დაყალიბებული და გამომწვარი ნიმუშების თანდათანობითი გახურება ოთახის ტემპერატურიდან 1173-1273K-მდე D TG, TG და DTA-ის მრუდების მიღებისას სიჩქარით, რაც მინაკერამიკის უწყვეტ პროცესს არ შეესაბამება. ამიტომ დასადგენი იყო, რამდენად მოქმედებს მინაკერამიკის მიღების სახეცვლილი თერმული რეჟიმი მინიდან გამოყოფილი კრისტალური ფაზის რაობაზე.

ამის დასადგენად მინის ხარშვისა და დაყალიბების შემდეგ ნიმუშები გამოწვის ტემპერატურიდან (973-1023K) სწრაფად ჩვენს მიერ ოპტი-

მალურად მიჩნეულ 1073K-დან 1123K ტემპერატურამდე ხურდებოდა და გარკვეული დაყოვნების შემდეგ (0,5÷1სთ) დუმელთან ერთად ცივდებოდა. ამგვარად, მიღებული ნიმუშის რენტგენოფაზურმა ანალიზმა მოგვცა ადრე მიღებულიდან რამდენადმე განსხვავებული დიფრაქტოგრამა (ნახ. 15).



ნახ. 15. 1073-1098K-ზე დამუშავებული მინის დიფრაქტოგრამა

განსხვავება, როგორც რეფლექსების ინტენსიურობაში, ისე რიგი მათგანის d_{hkl} -ხების განლაგებაშიც შეიმჩნევა, თუმცა გამოყოფილი ფაზა უცვლელი რომ დარჩა, ამის დასტურია №7 ცხრილში მოყვანილი პიროქსენების დიაგნოსტიკის მონაცემები.

დიფრაქტოგრამების განსხვავების მიზეზად შეიძლება დასახელდეს ის, რომ „ქვევიდან“ დაკრისტალების პროცესი იძლევა საშუალებას განვითარდნენ რამდენადმე განსხვავებული მოვლენები, ვიდრე იმ შემთხვევაში, როდესაც დაკრისტალების „სალი“ ნიმუში ექვემდებარება მეტადრე ისეთი მინის შემთხვევაში, როგორიც ჩვენია. იგი ხომ მანგანუმს შეიცავს, რომელსაც შეუძლია დაბალ ტემპერატურებზე ინიცირება ზედაპირულ მოვლენებს მისცეს. ამან კი შეიძლება არ იქონიოს გავლენა დაკრისტალების პროცესზე.

ამ საკითხის გადაჭრა, ისევე როგორც იმის დადგენა, რა გზებითა და საშუალებებით შეიძლება მინის მინაკერამად გადაქცევის პროცესის განხორციელება, ჩვენს მიერ დახარჯულზე არანაკლებ დროსა და რაც მთავარია როგორც არაერთხელ აღინიშნა მრავალ „სუფთა“ ექსპერიმენტულ კვლევებს მოითხოვს. მათი საკითხების დასასაბუთებლად,

ცხრილი №7. მიღებული პროდუქტის დიაგნოსტიკისათვის საჭირო მონაცემები

1073-1098K-ზე დამუშავებული სინაზი		Diopside 11-654 CaO·MgO·2SiO ₂		Augite 24-002, aluminia, CaO(MgO·Al ₂ O ₃ ·FeO)·2SiO ₂		Augite 24-201 CaO(MgO,FeO)2SiO ₂		Augite 24-203 CaO(MgO,FeO)2SiO ₂		Hedenbergite 25-160, magn., CaO(FeO,MgO)2SiO ₂		Hedenbergite, synt. 24-204 CaO(FeO,MgO)2SiO ₂	
d _{a/n}	I	d _{a/n}	I	d _{a/n}	I	d _{a/n}	I	d _{a/n}	I	d _{a/n}	I	d _{a/n}	I
3,21	3	3,23	3	3,23	3	3,25	2	3,23	8	3,25	3	3,27	2
3,00	10	2,99	10	2,99	10	3,00	10	2,99	10	3,00	10	3,00	10
2,91	7	2,89	3	2,96	3	2,96	4	2,95	7	2,97	5	2,58	3
2,53	7	2,57	2	2,90	3	2,90	4	2,52	6	2,89	3	2,54	4
2,47	4	2,52	3	2,56	3	2,57	4	2,57	6	2,57	3	2,15	2
2,28	3	2,53	4	2,55	4	2,53	8	2,13	4	2,53	5	1,77	2
2,05	4	2,95	3	2,13	4	2,14	3	1,63	4	1,64	4	1,64	2
1,636	4	1,63	2	1,64	4	1,63	2	1,42	4	1,63	4	6,55	2

27

ცხრ. 7-ის გაგრძელება

Hedenbergite 24-205, magn. sint,		Acmite calc. 31-1309 (Na ₂ O,CaO)(SiO ₂) ₂ (Fe ₂ O ₃)		Acmite, synt. 34-185 Na ₂ O· Fe ₂ O ₃ ·4SiO ₂		Jadeite, 22-1338 Na ₂ O· Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂		Iogansenite 35-529 CaO·MgO·2SiO ₂		Clinoenstatite 35-60 (mon) MgO·SiO ₂		Clinofersilicate, synt. 17-548 FeO·SiO ₂	
d _{a/n}	I	d _{a/n}	I	d _{a/n}	I	d _{a/n}	I	d _{a/n}	I	d _{a/n}	I	d _{a/n}	I
3,27	2	3,27	2	4,42	8	4,29	8	6,63	3	3,17	5	4,61	6
3,00	10	2,98	3	3,19	5	3,10	3	3,05	10	2,98	7	3,23	8
2,58	3	2,91	6	2,98	7	2,92	8	3,03	4	2,87	10	3,03	10
2,54	4	2,12	1	2,83	10	2,83	10	2,57	4	2,46	4	3,35	10
2,15	2	1,73	1	2,47	6	2,49	3	2,55	4	3,28	3	2,91	6
1,64	2	1,64	2	1,73	6	2,42	3	2,62	3	2,12	3	6,47	4
1,77	2	6,38	10	1,60	4	2,07	3	2,05	2	2,46	4	2,60	3
6,55	2	4,41	2	6,37	9	1,57	2	1,63	2	1,61	3	2,48	2

გადაჭრისათვის არაერთი სისტემატური პკლევა ტარდება სადღეისოდ მსოფლიოში და მას მერე გახდება პროგნოზირებადი, როდესაც მოვლენათა აღწერისათვის საინფორმაციო ბაზა კრიტიკულ მოცულობას მიაღწევს.

ამ თავის დასასრულს კი დავძენთ, რომ კვლევის ძირითადი მიზანი ჩენი აზრით მიღწეული იქნა – დადასტურდა, რომ მინაკერამიკისთვის გამიზნული ტექნოგენური ნედლეულით მიღებული მინის პროგნოზირება დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით შესაძლებელია, ისევე როგორც ამ მინიდან ჩვენთვის სასურველი კრისტალური ფაზის გამოყოფისა.

დასკვნა

ჭიათურის ადგილმდებარეობის მანგანუმის მადნის გამდიდრების ნარჩენების (მმგნ) მაგალითზე ტექნოგენური ნედლეულის შემცველი კომპოზიციიდან მინაკერამიკის მიღების თავისებურებათა შესწავლის შედეგად დადგინდა, რომ:

1. ტექნოგენური ნედლეულის შეყვანა მინაკერამიკის მისადებად გამიზნულ მინის კომპოზიციაში მნიშვნელოვნად ზრდის მინის სინთეზისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური ურთიერთქმედების ვარიანტულობას, რის დასადგენად პრაქტიკაში არსებული პროგნოზირება-შეფასების საშუალებები დადებით შედეგს არ იძლევიან, ისევე როგორც აღნიშნული მინიდან სასურველი კრისტალური ფაზის გამოყოფის შემთხვევაში.

2. მმგნ-ის გამოყენებით მინაკერამიკის მისადებად გამიზნულ მინაში თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესებისა და სასურველი კრისტალური ფაზის გამოყოფის შესაძლებლობის შეფასება-პროგნოზირებისათვის ეფექტური აღმოჩნდა თერმოდინამიკურ-პეტროქიმიური მიდგომის გამოყენება მარტივი სისტემების მდგომარეობის დიაგრამებში არსებული მონაცემების აქტიური სარგებლობით იმ შემთხვევაში, თუ გაზიარებული იქნა კრისტალურ და მინისებურ მდგომარეობებში მყოფი ნივთიერებების აგებულების ენერგეტიკაში ახლო მოწესრიგებულობის დომინანტური როლი.

3. მინაკერამისათვის გამიზნულ მინაში თერმული დამუშავების შედეგად მისადებ პროდუქტში ამორფული და კრისტალური ფაზების

თანაფარდობის შერჩევითა და სხმული ქვების წარმოებაში პიროქსენული კომპოზიტის წარმოებაში გამოყენებადი საანგარიშო მეთოდის სარგებლობით შეიძლება თეორიულად ვივარაუდოთ მინის კომპოზიციის შედგენილობა, რომელმაც უნდა უზრუნველყოს პიროვნების ფაზის გამოყოფა გარევულ ტემპერატურაზე დამუშავებისას.

4. თეორიულად ნავარაუდევი შედგენილობის კომპოზიციაში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესებისა და მათ შედეგად მიღებული პროდუქტების ფაზური შედგენილობის თერმოდინამიკურ-პეტროქიმიური შეფასების შედეგებისა და ამ კომპოზიციაში ტემპერატურის ზეგავლენით ექსპერიმენტულად დადგენილ მოვლენათა შედარებამ მათ შორის დამაკმაყოფილებელი შესაბამისობა აღმოაჩინა – უმნიშვნელო განსხვავებები ტექნოგენური ნედლეულის გამოყენებით შედგენილი კომპოზიციიდან მინის მიღების საერთო სურათს არ ცვლიან.

5. თეორიულად ნავარაუდევი და ექსპერიმენტულად შემოწმებული მონაცემებით დაპროექტებული კომპოზიციის თერმული დამუშავებისას წარმოაჩენს ორი ტემპერატურული ინტერვალის არსებობას. პირველ მათგანში მიმდინარე პროცესებში ძირითადად მმგნ-ში არსებული მინერალებს (ნაერთებს) შორის მყარფაზა რეაქციებით გამოირჩევა, რის შედეგად მიიღება პოლიმინერალური პროდუქტი, მაშინ როდესაც მეორეში დომინანტურია ურთიერთქმედებები, დაკავშირებული პიროქსენების მყარი ხსნარების წარმოქმნასთან – პროდუქტი მონომინერალურია.

6. მოსაზრება კრისტალურ და ამორფულ მდგომარეობაში მყოფი ნივთიერების ენერგეტიკაში ახლომოწესრიგებულობის დომინანტური როლის შესახებ დასტურდება მზა მინის თერმული დამუშავებისას გამოყოფილი კრისტალური ფაზის რაობით – იგი პიროქსენულია, რაც ირიბად მიგვითოვებს მიღებული მინის მიკროჰეტროგენურობაზე.

7. მმგნ-ის გამოყენებით მიღებული კომპოზიციიდან წარმოებული მინის თერმული დამუშავების რეზიმისა და თადარიგის შეცვლით გამოყოფილი კრისტალური ფაზის რაობა არ იცვლება – იგი პიროქსენული რჩება, თუმცა შეიმჩნევა პიროქსენების ფარგლებში მყარი ხსნარების შედგენილობის შეცვლა.

დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია

შემდეგ შრომებში:

1. დ. კოტრიკაძე. ტექნოგენური ნედლეულის შემცველი კაზმიდან მინაკერამიკის მიღების პროგნოზირების შესახებ// საქართველოს ქიმიური უნივერსიტეტის შრომები. №2, 2011, გვ. 168-172.
2. ა.ვ. სარუხანიშვილი, დ.გ. კოტრიკაძე. მინაკერამიკის მისაღებად გამიზნული კომპოზიციების ქცევა თერმული დამუშავებისას. საქ. ტექუნიკურსიტეტის შრომები. №4, 2011, 32-38 გვ.
3. ა.ვ. სარუხანიშვილი, დ.გ. კოტრიკაძე. მონომინერალური მინაკერამიკის მიღებისათვის კომპოზიციის იწ სპეციალური კვლევა. საქ. ქიმიური უნივერსიტეტი, №4, 2011, გვ. 404-408.
4. А.В. Саруханишвили, Д.Г. Котригадзе, Э.Т. Николаишвили. Физико-химическая оценка ряда вопросов, связанных с получением стекла для стеклокерамики из мультиминеральной композиции. საქ. კერამიკისთა ასოც. ქერამიკა. თბილისი, 1(27), 2012წ. с. 46-50.

Abstract

The analysis of information sources also points to the fact that glass-ceramics meant for the receipt of both special-purposed and all-purpose wares is basically received with the use of simple systems. Theoretical and practical basics of glass-ceramics receipt are formulated namely for such systems, while the theory and practice of “composition → glass → glass-ceramics” transformation stages is not studied to the same extent. The first stage of these transformations is better studied, that allow us to estimate energy indicators with satisfactory reliability, while there is no telling about the possibility of forecast of crystalline phase desirable for us. The stage of glass transformation into glass-ceramics is less forecasted.

The situation drastically changes if technogenic raw materials are inserted into glass composition meant for the receipt of glass-ceramics. In this case not only the second stage of glass-ceramics receipt, but even the first one is difficult to forecast. This is related to multi-component nature of output composition. The increase of number of system's components up to several dozens requires the estimation of more than one hundred of interactions for establishment of optimal mode of thermal processing, say nothing about the forecast of separation of preliminary assumed crystalline phase from received glass.

In order to overcome the mentioned difficulties is used the conjugation of current approaches from information sources concerning the energetics of glass receipt from multicomponent systems and the separation of preliminary forecasted crystalline phase. Among them should be noted thermodynamic-petrochemical approach offered by GTU employees concerning the estimation of processes running during the receipt of glass from multicomponent systems and of phase composition of products emerged as a result of these processes, as well as Muller's view on the estimation of glass energetics, calculation method implemented by Kotlova for the receipt of monomineral crystalline phase, and also the means offered by GTU researchers for determination of crystalline and glass-like phase ratio.

The role of technogenic raw materials in the research is acted by the residues of Chiatura location manganese ore dressing (MODR), which is definitely the multicomponent system. Mixtures received after its use as of one of the basic components of output composition and after the measures implemented during design of this composition consist of 28 components.

According to Kotlova, the petrochemical calculation singled out the area of compositions, which was able, after glass receipt, to provide the separation of monomineral (pyroxene) crystalline phase during implementation of crystallization process “from below”. By the separation of crystalline and glass-like phase with the use of previously mentioned means the composition with desired content has been determined.

The estimation of interactions between components of obtained composition at the various temperature with the use of thermodynamic-petrochemical approach had determined two areas, in which the products of different nature are received. In the first of them (373-1023K) the interactions between components should pass in the solid phase basically with the origin of field spars, while in the second one (1073-1523K) the processes of pyroxene's origin are dominant. In this case the interactions pass in the solid phase, while with the presence of liquid phase.

Except of mentioned crystalline phase the origin of hausmannite is assumed, which, along with pyroxene and plenty of SiO₂ should be ranked among the latter crystalline phases merged into glass-like state (fusion). According to Muller's view,

the product (glass), received as a result of fusion's subcooling, should be consisted of structural units of covalently bonded silicium-oxygen chains, that is characteristic for pyroxenes, which are "stitched" together by $[M_2^+O_{2/2}]$ and $[M^{2+}O_{2/2}^-]$ units. As to hausmannite, it, like magnetite grains, should not loose its individuality at the submicron level at the maximum temperatures of boiling that should promote the separation of basic phase during crystallization "from below".

Theoretically assumed interactions running during glass receipt and experimental estimation of phase composition of products obtained as their result determined the validity of the main conclusions of theoretical speculations – satisfactory correspondence between theoretically and experimentally obtained results has been determined.

The essence of assumed crystalline phase separated during glass crystallization was in full correspondence with experimentally obtained result – it was of pyroxene nature and, even if changed, only within the boundaries of pyroxenes' solid solutions. Unfortunately, we were unable to obtain experimental verification of hausmannite's effect on the separation of basic crystalline phase. But the fact that difference between crystalline grid constants among pyroxenes and hausmannites didn't exceed 5-10%, and that allow us to assume its (hausmannite) role as of nucleator in the separation of pyroxenes.

On the basis of analysis of research results we can assume that the data obtained by the forecast of composition of multicomponent composition meant for glass-ceramics receipt, as well as of processes running during the boiling, phase composition of products obtained as a result of these processes and the essence of crystalline phase separated during crystallization is in good correlation with the virtually current processes.