

ლევან ბერიაშვილი

მანგანუმის ჰიდრიდის ელექტროსინთეზი

სადოქტორო პროგრამა–ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერია  
შრიფტი–0410

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის  
მოსაპოვებლად

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი  
თბილისი, 0175, საქართველო  
ივლისი, 2015

საავტორო უფლება © 2015 ლევან ბერიაშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი  
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის

ჩვენ, ქვემოთ ხელისმომწერნი ვადასტურებთ, რომ  
გავეცანით ლევან ბერიაშვილი მიერ შესრულებულ  
სადისერტაციო ნაშრომს დასახელებით: მანგანუმის ჰიდრიდის  
ელექტროსინთეზი და ვაძლევთ რეკომენდაციას საქართველოს  
ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და  
მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოში მის  
განხილვას დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად.

ხელმძღვანელი:

პროფ: თამაზ აგლაძე,

ასოც.პროფ: მათა გაბრიჩიძე

რეცენზენტი:

რეცენზენტი:

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

2015

ავტორი: ლევან ბერიაშვილი

დასახელება: მანგანუმის ჰიდრიდის ელექტროსინთეზი

ფაკულტეტი : ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის

ხარისხი: დოქტორი

სხდომა ჩატარდა:

ინდივიდუალური პროცენტების ან ინსტიტუტების მიერ შემომოყვანილი დასახელების დისერტაციის გაცნობის მიზნით მოთხოვნის შემთხვევაში მისი არაკომერციული მიზნებით კოპირებისა და გავრცელების უფლება მინიჭებული აქვს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტს.

---

ავტორის ხელმოწერა

ავტორი ინარჩუნებს დანარჩენ საგამომცემლო უფლებებს და არც მთლიანი ნაშრომის და არც მისი ცალკეული კომპონენტების გადაბეჭდვა ან სხვა რაიმე მეთოდით რეპროდუქცია დაუშვებელია ავტორის წერილობითი ნებართვის გარეშე.

ავტორი ირწმუნება, რომ ნაშრომში გამოყენებული საავტორო უფლებებით დაცული მასალებზე მიღებულია შესაბამისი ნებართვა (გარდა ის მცირე ზომის ციტატებისა, რომლებიც მოითხოვენ მხოლოდ სპეციფიურ მიმართებას ლიტერატურის ციტირებაში, როგორც ეს მიღებულია სამეცნიერო ნაშრომების შესრულებისას) და ყველა მათგანზე იღებს პასუხისმგებლობას.

## რეზიუმე

• მანგანუმის და ამონიუმის იონების შემცველი ელექტროლიტში (-5 ; +35) °C ტემპერატურის ზღვრებში შესწავლილ იქნა სხვადასხვა ბუნების კათოდურ მასალაზე მანგანუმის ელექტროგამოლექვისა და გახსნის კინეტიკური კანონზომიერებები სტაციონალურ პოტენციოსატატურ და ციკლური ვოლტამპერომეტრული მეთოდებით. რენდგენული სხივების დიფრაქციის სკანირებადი ელექტრონული სპექტომეტრიის, თერმოგრაფიმეტრიის და სკანირებადი დიფერენციალური კალორიმეტრიის მეთოდებით დადგენილი იქნა მანგანუმის ნალექის სტრუქტურა და მორფოლოგიური თვისებები და მათი თერმული დაშლის კანონზომიერებები. ექსპერიმენტალური მასალების ერთობლიობის ანალიზის სფუმველზე შესაძლებელი იქნა დაბალ გადმაბვის პირობებში Mn(II)/Mn ელექტროლიზის მექანიზმი, რომელიც ითვალისწინებს კათოდზე ადსორბირებულ შრეში  $\gamma$ -სტრუქტურის მანგანუმის ჰიდრიდის ფენის წარმოქმნას პროცესის ჯამური სიჩქარის შემცველ ქიმიურ სტადიაში. ნავარაუდებია რომ ადსორბირებული მანგანუმის და წყლბდის ტომები წარმოქმნის წინმდებრე ელექტროქიმიური სტადი მიმდინრეობს მლალი სიჩქარით კვასიწონასწორულ პირობებში.

დადგენილია ექსპერიმენტალური და შემოთავაზებული მექანიზმის საფუზველზე გათვლით თვითეული კინეტიკის პარამეტრის დამოკიდებულების თანხვედრა.

## Abstract

Kinetic parameters of manganese electrode were evaluated by analysis of partial deposition-dissolution curves, dynamic voltamperograms and at various cathode materials in the aqueous solution of manganese and ammonium electrolytes. Structural properties and morphology of manganese deposits at various potentials were examined by means of XRD and SEM technique. Thermal stability of  $\alpha$  and  $\gamma$ -phases were studied by means of TGA and DSC methods. Deposition of the nonstoichiometric metastable  $\gamma$ -manganese hydride at potentials positive to deposition potential of the stable phase of  $\alpha$ Mn is postulated. The overall rate of MnH/Mn electrode is assumed to be limited by the rate of formation of MnH clusters via Mn and H interaction in adsorbed layer. Recombination of hydride is assumed to result in evolution of H<sub>2</sub> and formation of disordered amorphous layers - precursors for formation of  $\alpha$  - Mn at high overvoltages. The proposed model eliminates common misconception on deposition at ambient temperatures of a thermodynamically unstable  $\gamma$ -modification Mn. The mechanism also explains kinetic peculiarities at low overvoltages such as Nernstian slope of deposition curves, anomalous high, and independent of potential rates of dissolution of  $\gamma$ -manganese.

## შინაარსი

შესავალი.....	13
1. ლიტერატურის მიმოხილვა.....	14
1.1. მანგანუმის მადნების კლასიფიკაცია.....	16
1.2 მინარევეები მანგანუმის მადნებში.....	17
1.3 მანგანუმის მადნების გამოყენება.....	18
1.4 მანგანუმის მადნების ქიმიური გადამუშავების მეთოდები.....	19
1.4.1 გოგირდიანი პროცესი.....	19
1.4.2 გამოტუტვის პროცესი.....	20
1.4.3 დითიონატური პროცესი.....	22
1.4.4 რკინიან-სულფატური პროცესი.....	24
1.4.5 ამონიუმის პროცესი.....	26
1.4.6 შვიტის პროცესი.....	28
1.4.7 დინის პროცესი.....	29
1.4.8 აზოტმჟავა პროცესი.....	31
1.4.9 მანგანუმის მადნების ფლოტაცია.....	34
1.4.10 მანგანუმის ელექტროექსტრაქცია.....	35
1.5. ელექტოლიტის გაწმენდა.....	38
1.6. ელექტოლიზის პროცესის საფუძვლები.....	41
1.7. მანგანუმის პოლიმორფიზმი.....	46
2. შედეგები და მათი განსჯა.....	60

2.1. მანგანუმის ნალექის ფიზიკო-ქიმიური თვისებების დახასიათება.....	60
2.2. კათოდის ბუნების გავლენა ნალექის ფაზურ შემადგენლობაზე.....	68
2.3. ტემპერატურის გავლენა ნალექის ფაზურ შემადგენლობაზე.....	71
2.4. მანგანუმის გამოლექვის და გახსნის პარციალური სტაციონალური მრუდები.....	75
2.5. მანგანუმის ელექტროდის სავარაუდო მექანიზმი.....	77
3. ექსპერიმენტული ნაწილი.....	80
3.1. ელექტროლიტის მომზადება.....	80
3.2. ელექტროლიტის ქიმიური შემადგენლობის კონტროლი.....	82
3.3. მანგანუმის კათოდური გამოლექვის მეთოდიკა.....	83
3.4. პოლარიზაციული და პარციალური მრუდების გადაღების მეთოდიკა..	84
3.5. ნალექის თერმული მდგრადობის ანალიზი.....	86
დასკვნა.....	104
გამოყენებული ლიტერატურა.....	106

## ცხრილების ნუსხა

1. პრაქტიკული მნიშვნელობის მანგანუმის მინერალები.....14
2. მანგანუმისა და მინარევების შემცველობა მანგანუმის ელექტროლიტში.....40
3. მინარევები ელექტროლიტში .....43
4. ნალექის შემადგენლობაზე პოტენციალის გავლენა მოცემულია.....71
5. ექსპერიმენტული კინეტიკური პარამეტრების თანხვედრა.....79
6. სკანირებადი დიფერენციალური კალორიმეტრიული ანალიზით განსაზღვრული ნიმუშები.....92



## ნახაზების ნუსხა

1. გამოტუტვის პროცესის სქემა (ლივერის მიხედვით).....20
2. დითიონატით გამოტუტვის პროცესი (რავიცის მიხედვით).....23
3. რკინიან-სულფატური გამოტუტვის პროცესის სქემა (ხოუკუსა და კულის მიხედვით).....24
4. ბრედლეი-ფითჩის ამონიუმის პროცესის გამარტივებული სქემა.....26
5. ნოსსენის წრიული აზოტმჟავას პროცესის საცდელი დანადგარის სქემა.....32
6. მანგანუმის მიღება ჰიდროელექტროლიზური მეთოდით.....37
7. მანგანუმის ელექტროექსტრაქციის პროცესის პოლარიზაციული მრუდების სქემა.....41
8. პროცესის პარამეტრების გავლენა მანგანუმის დენით გამოსავალზე.....42
9. დიაფრაგმიანი ელექტროლიზერის ჭრილი.....44
10. მანგანუმის დენით გამოსავლის დამოკიდებულება კათოდის ბუნებაზე.....47
11. მანგანუმის იონების გავლენა წყალბადის გამოყოფის კინეტიკაზე.....50
12. მანგანუმის ნალექის ფლუორესცენციული ანალიზი შედეგები. ნალექის მიღების პირობები: კათოდი Pt;  $t=25^{\circ}\text{C}$ ;  $E=-1,530\text{ვ}$ ; ხსნარის შემადგენლობა-48გ/ლ  $\text{Mn}^{++}$  ( $\text{MnSO}_4$ )+148გ/ლ  $\text{NH}_4^+$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ).....61
13. მანგანუმის ნალექის ფლუორესცენციული ანალიზი. ნალექის მიღების პირობები: კათოდი Cu;  $t=25^{\circ}\text{C}$ ;  $E=-1,530\text{ვ}$ ; ხსნარის შემადგენლობა-48გ/ლ  $\text{Mn}^{++}$  ( $\text{MnSO}_4$ )+148გ/ლ  $\text{NH}_4^+$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ );.....62
14. მანგანუმის ქიმიური შემადგენლობა კათოდი და ელექტროლიტის მიმდებარე შრეებში.....62

15. მანგანუმის ნალექის ციკლური ვოლტამპეროგრამები. ხსნარის შემადგენლობა - 40 გ/ლ  $Mn^{++}$  ( $MnSO_4$ ) + 70 გ/ლ  $NH_4^+$  ( $(NH_4)_2SO_4$ );  $t=25^{\circ}C$ ; კათოდის ფართი-0,1სმ<sup>2</sup>; პოტენციალის ცვლილების სიჩქარე: 10მა/წმ, ა: პლატინის ელექტროდი; ბ-სპილენძის ელექტროდი.....63
16. მანგანუმის ნალექის ციკლური ვოლტამპეროგრამა ხსნარის შემადგენლობა - 40 გ/ლ  $Mn^{++}$  ( $MnSO_4$ ) + 70 გ/ლ  $NH_4^+$  ( $(NH_4)_2SO_4$ );  $t=25^{\circ}C$ ; კათოდი Pt, კათოდის ფართი-0,1სმ<sup>2</sup>; პოტენციალის სკანირების სიჩქარე: 20მა/წმ.....64
17. მანგანუმის ნალექის ციკლური ვოლტამპეროგრამა; ხსნარის შემადგენლობა - 40 გ/ლ  $Mn^{++}$  ( $MnSO_4$ ) + 70 გ/ლ  $NH_4^+$  ( $(NH_4)_2SO_4$ );  $t=25^{\circ}C$ ; კათოდი Pb, კათოდის ფართი-0,1სმ<sup>2</sup>; პოტენციალის ცვლილების სიჩქარე: 20მა/წმ.....66
18. მანგანუმის ნალექის დიფრაკტოგრამა. ნალექის მიღების პირობები: კათოდი Pt;  $t=25^{\circ}C$ ;  $E=-1,530$ ვ; ხსნარის შემადგენლობა-48გ/ლ  $Mn^{++}$  ( $MnSO_4$ )+148გ/ლ  $NH_4^+$  ( $(NH_4)_2SO_4$ );.....69
19. მანგანუმის ნალექის დიფრაქტოგრამა. ნალექის მიღების პირობები: კათოდი Pt;  $t=25^{\circ}C$ ;  $E=-1,6$ ვ; ხსნარის შემადგენლობა-48გ/ლ  $Mn^{++}$  ( $MnSO_4$ )+148გ/ლ  $NH_4^+$  ( $(NH_4)_2SO_4$ );.....70
20. მანგანუმის ნალექის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი. ნალექის მიღების პირობები: კათოდი Pt;  $t=-5^{\circ}C$ ;  $E=-1,7$ ვ; ხსნარის შემადგენლობა-48გ/ლ  $Mn^{++}$  ( $MnSO_4$ )+148გ/ლ  $NH_4^+$  ( $(NH_4)_2SO_4$ );.....72
21. მანგანუმის ნალექის თერმოგრავიმეტრიული ანალიზის შედეგები. ნალექის მიღების პირობები: კათოდი Pt;  $t=25^{\circ}C$ ;  $E=-1,53$ ვ; ხსნარის შემადგენლობა-48გ/ლ  $Mn^{++}$  ( $MnSO_4$ )+148გ/ლ  $NH_4^+$  ( $(NH_4)_2SO_4$ ); ტემპერატურის ცვლილების სიჩქარე- 2,5<sup>o</sup>C/წთ; 1-მანგანუმის  $\alpha$ -მოდდიფიკაცია; 2--მანგანუმის ჰიდრიდი ( $MnH$ );.....73
22. სკანირებადი დიფერენციალური კალორიმეტრის ანალიზით მიღებული მონაცემები; ტემპერატურის ცვლილების სიჩქარე: 1- 5 ჩ/წთ ; 2- 10 ჩ/წთ 3- 20 ჩ/წთ.....74
23. მანგანუმის ელექტროგამოლექვის და გახსნის პოლარიზაციული და პარციალური მრუდები.....77
24. მანგანუმის ელექტროგამოლექვის სტაციონალური პარციალური მრუდები; ხსნარი: 40 გ/ლ  $Mn^{++}$  ( $MnSO_4$ ) + 70 გ/ლ  $NH_4^+$  ( $(NH_4)_2SO_4$ ); 1- გადაუკრისტალეული  $MnSO_4$ -ის მარილი; 2- ორჯერ გადა-

- კრისტალეზული  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  და  $(\text{MnSO}_4)$  მარილები მანგანუმის მცირე კონცენტრაციით (9,9გ/ლ); 3,4, 5-ელექტროლიტში  $\text{SO}_2$ -ის თანაობისას (0,5; 0,1 და 0,01გ/ლ); 6-ორჯერ გადაკრისტალეზული  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  და  $(\text{MnSO}_4)$  მარილები. პოტენციალები მოცემულია  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -შედარების ელექტროდის მიმართ.....80
25. მანგანუმ-სპილენძის შენადნის ქიმიური შედგენილობა.....85
26.  $t=5^\circ\text{C}$ ,  $E=-1,530\text{ვ}$  მიღებული მანგანუმის ნიმუში, ხსნარის შემადგენლობა-48გ/ლ  $\text{Mn}^{++}$  ( $\text{MnSO}_4$ )+148გ/ლ  $\text{NH}_4^+$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ); კათოდი Pt: ა; ბ: თერმულად დამუშავებული  $70^\circ\text{C}$ -ზე 40 წუთის განმავლობაში უწყვეტ დეაერაციის პირობებში.....86
27. მანგანუმის ნიმუშის მასის კლება მოცემულ ტემპერატურულ ზღვრებში, ტემპერატურის ცვლილების სიჩქარე 1,25 და  $2,5^\circ\text{C}$  /წთ-ში.....90
28. მანგანუმის ნიმუშის მასის ცვლილება გაცხელების სხვადასხვა სიჩქარეებზე.....90
29. მანგანუმის ნალექის თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზის შედეგები. ნალექის მიღების პირობები: კათოდი Pt;  $t=25^\circ\text{C}$ ;  $E=-1,53\text{ვ}$ ; ხსნარის შემადგენლობა- 48გ/ლ $\text{Mn}^{++}$ ( $\text{MnSO}_4$ )+148გ/ლ $\text{NH}_4^+$ ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ); ტემპერატურის ცვლილების სიჩქარე- $2,5^\circ\text{C}/\text{წთ}$ ; 1-მანგანუმის  $\alpha$ -მოდულიკაცია; 2--მანგანუმის ჰიდრიდი ( $\text{MnH}$ );.....91
30. მანგანუმის ნიმუშის გადაღებული ფოტოები.....95
31. გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობა (მლ) 1კგ ელექტროლიზურ  $\gamma$ -მანგანუმზე.....101
32.  $70^\circ\text{C}$ -ზე  $\gamma$ -მანგანუმის ნალექიდან წყალბადის გამოყოფის სიჩქარის დამოკიდებულება დროზე.....102
33. წყალბადის გამოყოფის სიჩქარის დამოკიდებულება  $1/T$ -ზე.....103

## მადლიერება

ულრმეს მადლობას ვუხდით ჩემს სამეცნიერო ხელმძღვანელს პროფ. თამაზ აგლაძეს სამუშაოსადმი გამოჩენილი მუდმივი ყურადღებისათვის და შეუფასებელი რჩევებისთვის.

გულწრფელ მადლობას ვუხდით ჩემს სამეცნიერო თანახელმძღვანელს მაია გაბრიჩიძეს გაწეული დახმარებისთვის და გვერდში დგომისთვის.

მადლიერებას გამოვხატავ რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის ელექტროქიმიისა და ელექტრომეტალურგიის ლაბორატორიისა თანამშრომლებს ექსპერიმენტულ მონაცემების მიღებაში გაწეულ დახმარებისთვის.

## შესავალი

მკვლევარების ინტერესს მანგანუმის ელექტროგამოლექვის მიმართ განაპირობებს ფოლადის წარმოებაში ლითონური მანგანუმის გამოყენების მაღალი მოთხოვნა.

წყალხსნარებიდან მანგანუმის ელექტროგამოლექვის პროცესის ინტენსიური კვლევები გასულ საუკუნის 40-ან წლებში დაიწყო და ლითონური მანგანუმის ელექტროგამოლექვის ტექნოლოგიის შექმნით და მისი სამრეწველო მაშტაბებში დანერგვით დასრულდა. სამრეწველო ტექნოლოგიური პროცესების შემდგომი სრულყოფა დიდი ხნით მოექცა მკვლევართა ინტერესის სფეროში. ამ დარგში მიღწეული შედეგები თავმოყრილია და გამოქვეყნებულია დინის რ.აგლამის და მისი თანამშრომლების შრომებში. ბოლო წლებში აქტუალური გახდა ახლი მანგანუმის შემცველი სპეციფიკური, მგნიტური, ოპტიკური და კატალიზური თვისებების მქონე მასალების მიმართ საკითხი. ამასთან დაკავშირებით განახლდა ინტერესი მანგანუმის და მისი ნაერთების და შენადნობების ელექტროქიმიური თვისებების დარგებში. მიუხედავად ამისა ისეთი ფუნდამენტალური საკითხების შესწავლა როგორცაა მანგანუმის ბიფაზური სტრუქტურა, თერმოდინამიკურად აკრძალული  $\gamma$ -ფაზის კრისტალიზაცია ოთახის ტემპერატურაზე და ანომალური გახსნის ეფექტი და სხვა კვლავ აქტუალურია, რადგან ამ მექანიზმის დადგენის გარეშე ძნელია ახალი მანგანუმშემცველი ფუნქციონალური მასალების მიღების გზების, თვისებების და კვლევების პროგნოზირება.

წინამდებარე სადისერტაციო ნაშრომში გაკეთებულია მეტასტაბილური  $\gamma$ -სტრუქტურის მანგანუმის გამოკრისტალების და გახსნის მექანიზმების შესწავლის მცდელობა ელექტროქიმიური, ფიზიკო-ქიმიური და ფაზური კვლევების მეთოდის კომპლექსური გამოყენებით.

## 1. ლიტერატურის მიმოხილვა

დედამიწის ქერქში გავრცელების მიხედვით მანგანუმი მეთორმეტე ელემენტია, ხოლო გამოყენების მიხედვით – მეოთხე, რკინის, ალუმინის და სპილენძის შემდეგ. ბუნებაში მანგანუმი გავრცელებულია 250 მინერალის სახით. პრაქტიკული მნიშვნელობის მინერალები (Mn შემცველობა > 35%) ძირითადად წარმოდგენილია ოქსიდების და ჰიდრატირებული ოქსიდების, ნაკლებად – სილიკატების და კარბონატების სახით (ცხრილი 1).

ცხრილი 1. პრაქტიკული მნიშვნელობის მანგანუმის მინერალები

№	მინერალი	მიახლოებითი შედგენილობა	კრისტალის სტრუქტურა	Mn, %
1	პიროლუზიტი	$\beta$ MnO <sub>2</sub>	ტეტრაგონალური	63.2
2	ბრაუნიტი	(Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup> ) <sub>6</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub>	ორთორომბული	66.6
3	ნსუტიტი	(Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup> )(O,OH) <sub>2</sub>	ჰექსაგონალური	62.0
4	მანგანატი	$\gamma$ MnOOH	მონოკლინური	62.0
5	პსილომელანი	(Ba, Mn <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (O,OH) <sub>6</sub> Mn <sub>18</sub> O <sub>16</sub>	“-----“	45.60
6	კრიპტომელანი	K <sub>12</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> ·xH <sub>2</sub> O	ცენტრიდანული	62.0
7	ჰაუსმანიტი	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	“-----“	73.0
8	ჯაკომსიტი	Fe <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	“-----“	23.8
9	ბიქსბიტი	(Mn,Fe)O <sub>3</sub>	“-----“	30.0
10	როდონიტი	(Mn,Fe, Ca)SiO <sub>3</sub>	“-----“	42.0
11	როდოქროზიტი	MnCO <sub>3</sub>	“-----“	47.6
12	ბემენტიტი	Mn <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	“-----“	43.2
13	თოდორკიტა	(Ca,Na,K)(Mg,Mn <sup>2+</sup> )Mn <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ·xH <sub>2</sub> O	მონოკლინური	45.6
14	რამსდელიტი	MnO <sub>2</sub>		63.0

მანგანუმის აღმოჩენას მიაწერენ შეელს (1774) [1], თუმცა მანგანუმის მადნები უძველესი დროიდან იყო ცნობილი, მაგრამ ხშირად რკინისა და მაგნიუმის მადნებში ეშლებოდათ. მანგანუმი ფართოდ გვხვდება სხვადასხვა კრისტალურ ქანებში, სადაც იგი იხსნება (რკინის მსგავსად) და ხელახლა გამოიყოფა ოქსიდების, ჰიდროქსიდებისა და კარბონატების სახით. პირველადი საბადოები საკმაოდ გავრცელებულია სილიკატური მინერალების სახით, მაგრამ წვიმის წყლით იშლება, განსაკუთრებით ტროპიკებში.

მანგანუმის მადნები ბრაზილიასა და ინდოეთში უმეტესად წარმოადგენს ოქსიდებს ჰიდრატული და დეჰიდრატული ფორმით, ნაკლებად - სილიკატების ან კარბონატების სახით. მათი მოპოვება მიმდინარეობს ძირითადად ღია კარიერული წესით დამუშავების პირობებში.

მანგანუმი ბუნებაში გვხვდება შემდეგი მინერალების სახით:

**პიროლუზიტი** ( $MnO_2$ ) შედარებით რბილი, მუქი რუხი ფერისაა. სუფთა მინერალი შეიცავს 63,2%  $Mn$ , მისი კუთრი წონაა 4,8. მანგანუმის შემცველობის მიხედვით პიროლუზიტი ყველაზე გავრცელებული მინერალია.

**პსილომელანი** (45-60%  $Mn$ ) წარმოადგენს  $MnO_2$ -ის კოლოიდურ ფორმას, რომელშიც ადსორბირებული სახით არის მინარევები: წყალი, ნატრიუმის, კალციუმისა და ბარიუმის ოქსიდები. მინერალი საშუალო სიმტკიცისაა, მისი კუთრი წონაა 3,7-4,7.

**მანგანიტი** ( $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ ) მუქი-რუხი, თითქმის შავი ფერისაა (62,4%  $Mn$ ). საშუალო სიმტკიცისაა და მისი კუთრი წონაა 4,2-4,4.

**ბრაუნიტი** ( $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ ) შეიცავს 62%  $Mn$  და 8-10%  $SiO_2$ . მტკიცე მინერალია. მისი კუთრი წონაა 4,8.

**ჰაუსმანიტი** ( $Mn_3O_4$ ) მადანში გვხვდება პირველადი დანალექის სახით. იგი მუქი ყავისფერია, მტკიცეა, მისი კუთრი წონაა 4,8.

**როდოქროზიტი ან დიალოგიტი** (მანგანუმის შპატი) იგივე მანგანუმის კარბონატი - რკინის, კალციუმის და მაგნიუმის კარბონატების ცვალებადი შემცველობით. მანგანუმის შემცველობა შეიძლება მნიშვნელოვნად გაიზარდოს წინასწარი გამოწვით, რაც გამოწვეულია კარბონატების დაშლით.

**როდონიტი** წარმოადგენს მანგანუმის სილიკატს, იგი შეიცავს 42% *Mn*-ს.

**ბემენტიტი** – სილიკატის შემცველი ჰიდრატი, რომელიც შეიცავს 31% *Mn* და 5% *SiO<sub>2</sub>*.

გარდა ზემოთ ჩამოთვლილი მინერალებისა, ბუნებაში გვხვდება ცვალებადი შედგენილობის მადნები:

**მანგანუმ-რკინიანი** – 40% *Fe* და 5% *Mn*.

**შავი ქანგმიწა** მიწისებრი, ამორფული ნარევა, რომელიც შედგება მანგანუმისა და რკინის ოქსიდების, წყლისა და სხვა ნივთიერებისაგან, ჩვეულებრივ, იგი რბილი და მსუბუქია, მისი კუთრი წონაა 3,0-4,2.

**მანგანუმ-რკინიანი თუთიის და ვერცხლის მადნები** ასევე შეიცავს მანგანუმის მნიშვნელოვან რაოდენობას. ასე, მაგ., ფრანკლინიტი (*Fe*, *Zn*, *Mn*)*O*, (*Fe*, *Mn*)<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub> (14-15% *Mn* და ~40% *Fe*) წარმოადგენს შპიგელის (კრიალა თუჯის) წარმოების შესაფერის ნედლეულს.

## 1.1. მანგანუმის მადნების კლასიფიკაცია.

მოპოვებული მანგანუმის მადნის 95% გამოიყენება მეტალურგიულ მრეწველობაში ფეროშენადნობის წარმოებაში, სწორედ ამიტომ მანგანუმის მადნების კლასიფიცირება ხდება მანგანუმის შემცველობისა და ფეროშენადნობის ტიპის შესაბამისად.

მანგანუმის მადნები, 35%-ზე მეტი *Mn*-ის შემცველობით, გამოიყენება სხვადასხვა ხარისხის ფერომანგანუმის წარმოებისათვის.



რკინა-მანგანუმანი, ანუ შპიგელური მადნები, რომელიც შეიცავს 10-35% *Mn*, გამოიყენება შპიგელის (კრიალა თუჯის) წარმოებისათვის.

მანგანუმ-რკინიანი მადნები, რომელიც შეიცავს 5-10% *Mn*, გამოიყენება მანგანუმანი თუჯის წარმოებისათვის.

## 1.2. მინარევები მანგანუმის მადნებში.

ჩვეულებრივ განასხვავებენ მინარევების ოთხ ტიპს:

- **ლითონური მინარევები**, გარდა რკინისა, არის: ტყვია, თუთია, ვერცხლი, ვოლფრამი, ნიკელი და სპილენძი. დნობისას ყველა ლითონი, გარდა თუთიისა, აღდგება მანგანუმთან ერთად და რჩება ლითონში. თუთია დნობისას ქროლდება, მაგრამ თუ თუთია დიდი რაოდენობით არის მადანში, იგი კონდენსირდება საკვამლეში, ამიტომ საკვამლე ხშირად უნდა გაიწმინდოს, რათა კონდენსატმა ხელი არ შეუშალოს აღდგენით პროცესს.

ვერცხლი არასასურველი მინარევაა ფოლადის წარმოებისას, მაგრამ ვერცხლის შემცველი მადანი ვარგისია ტყვიის გამოდნობისას. ამ შემთხვევაში მანგანუმის მადანი გამოიყენება ფლუსის სახით, ხოლო ტყვიის რაფინირებისას მიმდინარეობს ვერცხლის ამოღება. რკინა მადანში ოქსიდის სახითაა და ძნელად გამოიძევა. მადანი რომ გამოყენებული იყოს ფერომანგანუმის წარმოებისათვის მანგანუმ-რკინის შეფარდება უნდა იყოს 9:1 ფარგლებში. რკინა ასევე არასასურველი მინარევაა მაშინაც, როცა მანგანუმის მადანი გამოიყენება გალვანური ელემენტებისა და უფერო მინის წარმოებისათვის.

- **ფუჭი ქანების** მინარევები წიდაწარმომქმნელია, ამასთან, წიდა შესაძლოა იყოს როგორც ფუძე (*CaO*, *MgO* ან *BaO*), ისე მჟავა (*SiO<sub>2</sub>* ან *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*) ბუნების. დნობის დროს მანგანუმის გარკვეული რაოდენობა ყოველთვის გადადის წიდაში და იზრდება მისი შემცველობა წიდის ფუძიანობის და ტემპერატურის ზრდასთან ერთად. წიდის საერთო რაოდენობა მატულობს

ფუჭე მჟავა ქანის შემთხვევაში, რადგან საჭიროებს კირქვის ან დოლომიტის დამატებას, ამიტომ ფუძე ბუნების ფუჭი ქანი უფრო სასურველია,

- **აქროლადი მინარევები** დნობის პროცესში სცილდება, მაგრამ ამ დროს იკარგება მანგანუმის გარკვეული რაოდენობაც.

როდოქროზიტში კარბონატის შემცველობა 38,3% შეადგენს და ამიტომ იგი მოცილებული უნდა იყოს წინასწარი გამოწვის პროცესით. ეს ოპერაცია მიზანშეწონილია იმითაც, რომ ამცირებს მანგანუმის მადნის გადაზიდვის ფასს, განსაკუთრებით, როცა გამოწვა ხდება მადნის მოპოვების ადგილას.

- **სხვა მინარევები:** ფოსფორი და გოგირდი არასასურველი მინარევებია მანგანუმის მადნებში. ფერომანგანუმის წარმოებისას გოგირდი უერთდება რა მანგანუმს ან კალციუმს, თითქმის სრულად გადადის წიდაში და მხოლოდ მისი კვალი რჩება შენადნში.

ფოსფორი უფრო მავნე მინარევაა, რადგან იგი სრულად გადადის ფერომანგანუმში. ტექნიკური პირობებით ფოლადში ფოსფორი ჩვეულებრივ 0,05%-ზე ნაკლებია; რკინა-მანგანუმიან მადნებში მისი შემცველობა 0,20-0,25%-ს აღწევს. ფოსფორი მადანში ისეთი ნაერთების სახითაა, რომელთა შემცველობის შემცირება ჩვეულებრივი გამდიდრებით ვერ ხერხდება.

### 1.3. მანგანუმის მადნების გამოყენება.

მანგანუმი ძირითადად (95%) გამოიყენება ნახშირბადიანი და სპეციალური ფოლადების წარმოებაში.

ფოლადებში მანგანუმი დამჟანგველის და დესულფურიზატორის როლს ასრულებს. როგორც დამჟანგველი აღადგენს რკინის ოქსიდებს და უერთდება თავისუფალ ჟანგბადს, ხელს უწყობს შედარებით მკვრივი და ნაკლებ ბუმბულებიანი სხმულების მიღებას. მანგანუმის ურთიერთქმედება გოგირდთან ხელს უშლის რკინის სულფიდების წარმოქმნას, რომელთა ჭარბი რაოდენობა ზრდის ფოლადის სიმყიფეს.

მანგანუმი ფოლადში შეჰყავთ ძირითადად ფერომანგანუმის (80% Mn) სახით, უფრო ნაკლებად - შპიგელის, ყალიბური მანგანუმის, თუჯის, სილიკო-მანგანუმის ფორმით და სხვ. გამოთვლილია, რომ თითო ტონა წარმოებულ ფოლადზე იხარჯება 5,68 კგ მანგანუმი. ეს რაოდენობა მატულობს ფოლადების ნომენკლატურის გაზრდასთან ერთად, განსაკუთრებით, მანგანუმით ლეგირებული სპეციალური ფოლადების წარმოებისას.

მანქანათმშენებლობის ფოლადი, რომელსაც მაღალი სიმტკიცე მოეთხოვება, 1,3-1,6% Mn-ს შეიცავს, **გადფილდის** ფოლადში კი მანგანუმი მაღალი შემცველობითაა (15% Mn, 1,25% C ). ეს ფოლადი თითქმის ზღვრული სიმტკიცისაა და კარგ ცვეთამდეგ თვისებებს ამჟღავნებს. მანგანუმი ასევე მნიშვნელოვანია ფერადი ლითონების – სპილენძის, ნიკელის, ალუმინის და მაგნიუმის შენადნობების წარმოებებში.

მანგანუმი გალვანურ ელექტრულ ბატარეებში გამოიყენება აქტიური მანგანუმის დიოქსიდის სახით. ამ შემთხვევაში იყენებენ 84% მანგანუმის დიოქსიდის შემცველ მადანს. მანგანუმის მადანი გამოიყენება ასევე მინისა და კერამიკის, პოლიგრაფიული საღებავების და სხვათა წარმოებებში.

#### **1.4. მანგანუმის მადნების ქიმიური გადამუშავების მეთოდები.**

მანგანუმის მადნების დამუშავება ქიმიური მეთოდით დიდი ხნიდან წარმოებს. საპატენტო მონაცემებში [7-12] განიხილება პროცესები, სადაც მადანი მუშავდება გოგირდის ორჟანგით, გოგირდოვანი და გოგირდის მჟავებით, ამონიუმის წყალხსნარით ან აზოტმჟავათი.

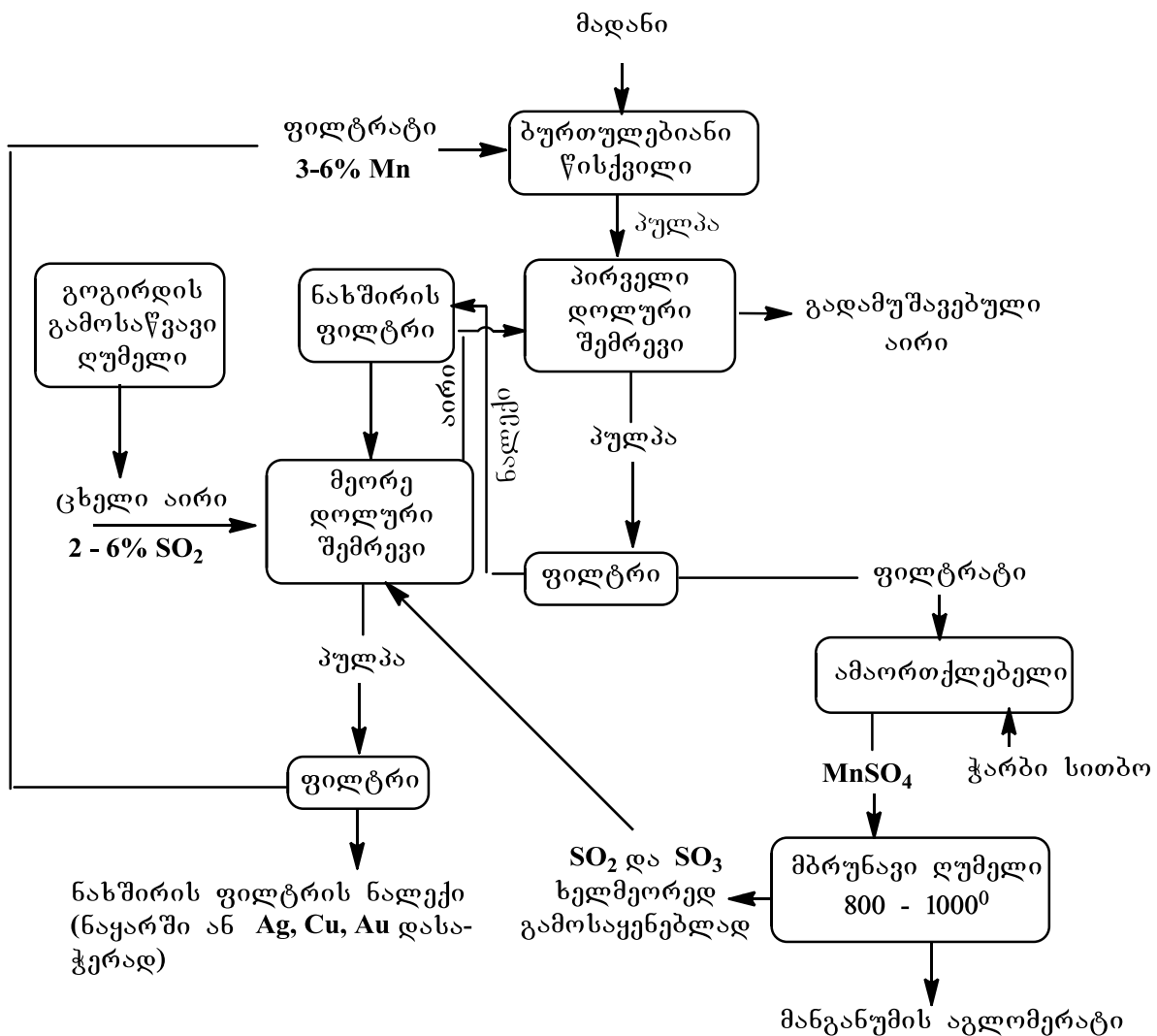
##### **1.4.1. გოგირდიანი პროცესი.**

მანგანუმის დიოქსიდი ადვილად გადადის მანგანუმის სულფატში აირადი გოგირდის (IV) ოქსიდით ან გოგირდმჟავას და გოგირდოვანი მჟავას

ხსნარებით დამუშავებისას. გოგირდიან პროცესში გამოიყენება მანგანუმის კარბონატული მადანი, რომელსაც წინასწარ გამოწვავენ, კარბონატის ოქსიდში გადასაყვანად. გასათვალისწინებელია, რომ გოგირდიანი პროცესი მანგანუმის სილიკატური მადნებისთვის არ გამოიყენება.

### 1.4.2. გამოტუტვის პროცესი.

პირველად აღწერა ლივერმა [7]. ამ პროცესში მადანში მყოფი მანგანუმი იხსნება ცხელ გოგირდოვან მუავაში, რომელიც წარმოიქმნება გოგირდოვანი აირის გატარებით მანგანუმის კონცენტრატში. ამ პროცესის სქემა მოცემულია ნახ. 1:



ნახ. 1. გამოტუტვის პროცესის სქემა (ლივერის მიხედვით).

ტენიანი მადანი დასაწყისში წვრილმანდება ბურთულებიან წისქვილში 20 მეშამდე. შემდეგ ემატება წყალი შეფარდებით მც:თხ=1:2 და პულპა გადადის სპეციალურ დოლურ მბრუნავ შემრევში, რომელშიც ასევე მიეწოდება აირადი გოგირდის ოქსიდი. პულპა დოლში მოძრაობისას თანდათან ცხელდება, ხვდება ზონაში, სადაც ინარჩუნებენ 45°C და უკვე აღარ არის თავისუფალი გოგირდოვანი აირი.

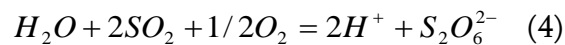
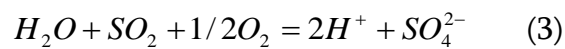
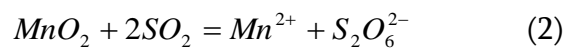
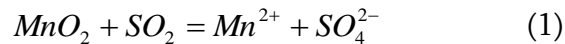
შემდეგ სტადიაზე მიდის ფილტრაცია და მიიღება მანგანუმის სულფატის ნაჯერი ხსნარი (~11%), რაც შეესაბამება მადანში მყოფ 60-70% გახსნილ მანგანუმს. გაფილტრული ნალექი ირეცხება წყლით და ხელახლა მუშავდება მეორე დოლურ შემრევში, სადაც ასევე მიეწოდება გოგირდის ორჟანგის ცხელი აირი. ეს აირი ჯერ მეორე შემრევს მიეწოდება და შემდეგ პირველს.

მეორე შემრევიდან გაფილტრული ხსნარი შეიცავს 3-6% *Mn* და გამოიყენება მადანთან შესარევად ბურთულებიან წისქვილში. მეორე დოლურ შემრევში მადნიდან მანგანუმთან ერთად გამოიყოფა გოგირდისა და ფოსფორის გარკვეული ნაწილი, რომლებიც ილექება ბურთულებიან წისქვილში, სადაც დიდი რაოდენობით მადნის შეყვანით ნეიტრალდება თავისუფალი მჟავა. მანგანუმი ამოიღება პირველი დოლური შემრევის ფილტრატიდან აორთქლებით, ხოლო შემდგომ სულფატი გამოიწვევა მბრუნავ ღუმელში 800-1000°C-ზე.

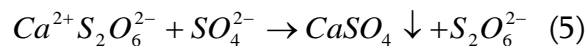
მიღებული მანგანუმის ოქსიდი (აგლომერატი) შეიცავს 60-64% *Mn*, სულფატის დაშლის შედეგად მიღებული გოგირდის აირები ( $SO_2$  და  $SO_3$ ) ხელახლა მიეწოდება გამოსატუტად ჯერ მეორე და შემდეგ პირველ დოლურ შემრევებს.

### 1.4.3. დითიონატური პროცესი.

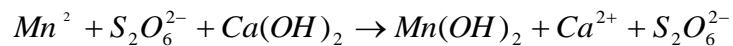
ავტორები: რავიცი, ვიმანი, ბეკი და ტეჰმი [8]. მადანს ამუშავებენ ჭარბი რაოდენობის დითიონატის ხსნარით, რომელსაც ღებულობენ მადნის სადნობი ქარხნის 3% გოგირდის დიოქსიდისა და ჟანგბადის შემცველი აირებიდან. გამოტუტვისას მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციები:



სულფატები წარმოიქმნება (1.1.) და (1.3.) რეაქციების მიხედვით, ხოლო შემდგომ კალციუმის დითიონატთან ურთიერთქმედების შედეგად ილექება კალციუმის სულფატის სახით:



მანგანუმის გამოსაყოფად და კალციუმის დითიონატის აღსადგენად ფილტრაციის შემდგომ ხსნარს უმატებენ ჩამქრალ კირს



ნალექს ფილტრავენ და შეაცხობენ მანგანუმის დიოქსიდის მიღებამდე, ხოლო კალციუმის დითიონატს ხელახლა გამოიყენებენ.

რავიცი და სხვა მკვლევარები მიუთითებენ, რომ დითიონატის დანაკარგი დაკავშირებულია მხოლოდ ტუტე ნალექის არასრულ გარეცხვასთან და მანგანუმის ჰიდროჟანგის გამოყოფასთან.

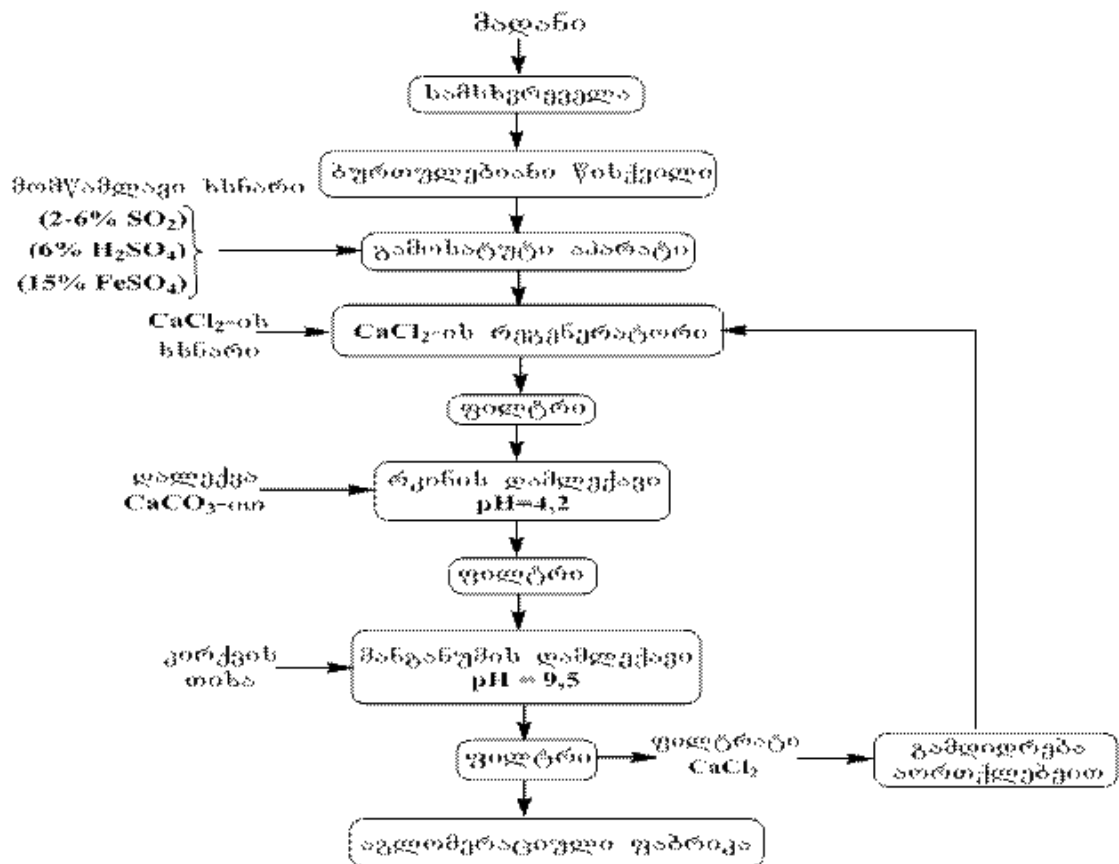
ამ დანაკარგების კომპენსაციისათვის აუცილებელია პროცესში დითიონატის კონცენტრაციის ერთ დონეზე შენარჩუნება, რასაც უზრუნველყოფს (2) და (4) რეაქციებით წარმოქმნილი დითიონატის რაოდენობა.



195კგ-მდე და დამოკიდებულია მადნის ხარისხზე; გოგირდის დიოქსიდის გამოყენება აღწევს შეყვანილი საერთო რაოდენობის 60-70%-ს. შეცხოებისას მიღებული პროდუქტი შემდეგი შედგენილობის იყო (%): 61-Mn; 1,0-Fe; 0,04 - P; 0,7- SiO<sub>2</sub>; 7,3-CaO; 0,06 - S.

#### 1.4.4. რკინიან-სულფატური პროცესი.

ფოლადის გლინვის შედეგად მიღებული ხენჯის მოსაცილებლად მოწამვლას აწარმოებენ განზავებული გოგირდმჟავა ხსნარით, რომლის შედგენილობა გამოყენების შემდეგ ასეთია: 0,5-10% გოგირდმჟავა და 10-22% რკინის სულფატი. ხოუკისა და კულის მიხედვით [9] ამ ხსნარის გამოყენება შესაძლებელია დაბალი ხარისხის მადნებიდან მანგანუმის გამოსატუტად. პროცესის სქემა მოცემულია ნახ. 3:



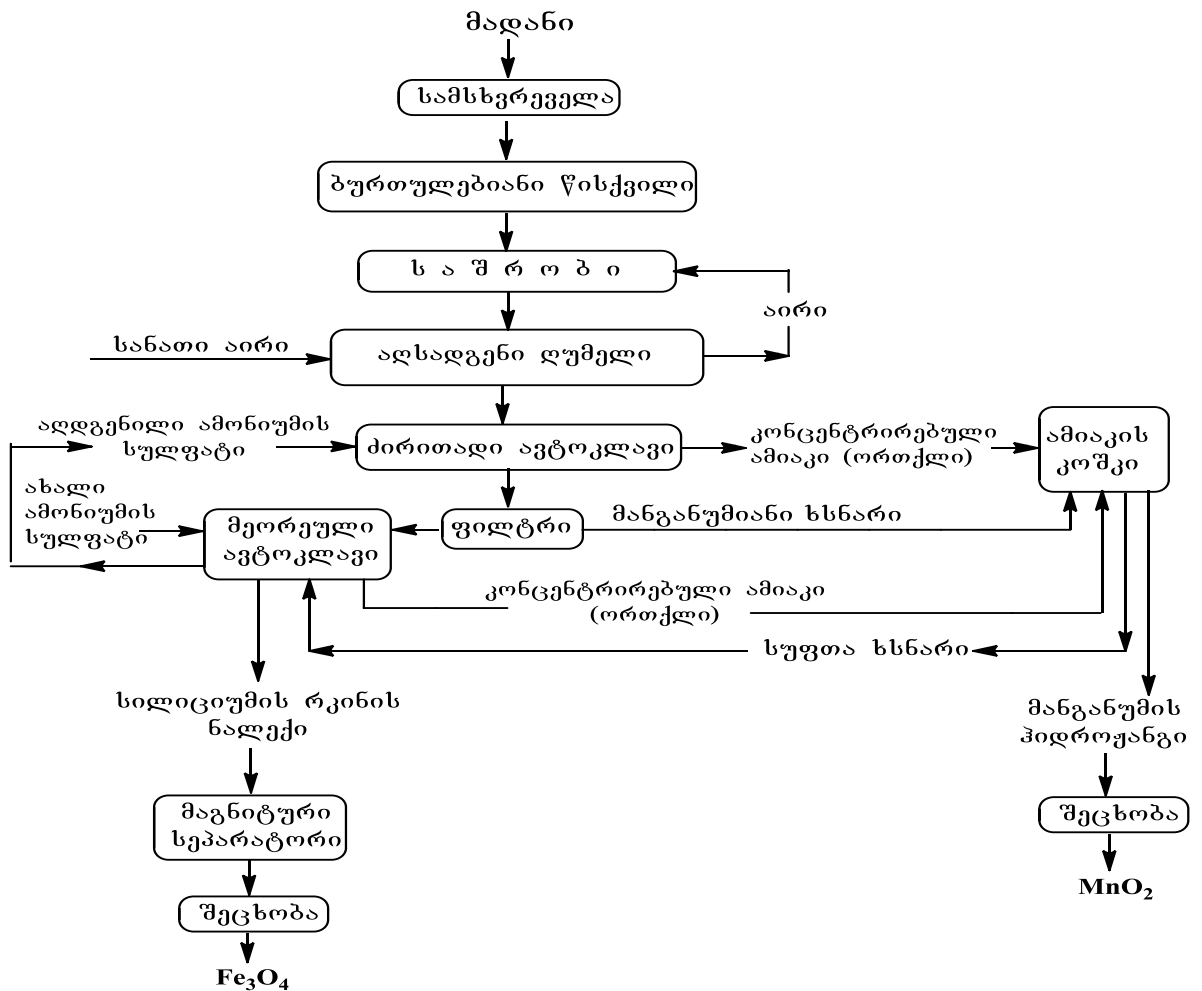
ნახ. 3. რკინიან-სულფატური გამოტუტვის პროცესის სქემა(ხოუკუსა და კულის მიხედვით).



ექსპერიმენტმა უჩვენა, რომ მადნის (14,7-26,9% *Mn*) დაწვრილმანების შემდეგ ამომჰმელი ხსნარების (5% - თავისუფალი  $H_2SO_4$ , 15% -  $FeSO_4$ ) გამო-ტუტვით 30 წუთის განმავლობაში ამოიღება 98% *Mn*. ფილტრაციის შემდგომ მიიღება რკინისა და მანგანუმის სულფატების შემცველი ხსნარები. მანგანუმის კონცენტრატის გოგირდით გაჭუჭყიანებისაგან თავიდან ასაცილებლად სასურველია მანგანუმის დალექვამდე სულფატის გადაყვანა ქლორიდში, რისთვისაც ხსნარს ამუშავებენ კალციუმის ქლორიდით. მაგრამ ეს დაკავშირებულია არასასურველი თანაური პროდუქტის კალციუმის სულფატის დიჰიდრატის მიღებასთან, რომელსაც ნაკლები ღირებულება გააჩნია. რკინისა და მანგანუმის დაცილებას ახდენენ გაფილტრული ქლორიდული ხსნარიდან რკინის სელექციური გამოლექვით, რაც შესაძლებელია ჩამქრალი კირის ან  $CaCO_3$ -ის დამატებით. უფრო ეფექტურია უკანასკნელის დამატება, მით უმეტეს, თუ იგი ნელ-ნელა შეიყვანება ენერგიული მორევისას. ამ შემთხვევაში ნარევის *pH* 4,2-ზე მეტი არ არის და გამოილექება 98% *Fe* და მასთან ერთად 5,0%-ზე ნაკლები *Mn*. რკინის მოცილების შემდეგ ფილტრატში რჩება მანგანუმის ხსნარი და კალციუმის ქლორიდი. ამ ექსტრაქტიდან კირის დამატების შემდეგ (*pH* მატულობს 9.5-მდე) მანგანუმი გამოილექება ჰიდრატირებული ოქსიდის სახით. გაფილტვრის შემდგომ ფილტრატი მდიდრდება აორთქლებით და ხელახლა გამოიყენება. გამოყოფილი ოქსიდი შეიცავს 60,9% *Mn* და გამოწვის შემდგომ მიიღება 64,5% - *Mn*, 1,84% - *Si* და 2,33% - *Fe*. ეს პროცესი აშშ-ში არაეკონომიური აღმოჩნდა, რადგან ამომჰმელი ხსნარები და მანგანუმის საბადოები დაშორებულია ერთმანეთს და მათი ტრანსპორტირება ძვირი ჯდება.

### 1.4.5. ამონიუმის პროცესი.

ბრედლეი-ფითჩის პროცესი ანალოგიურია ელექტროლიტის მიღების მეთოდისა, რომელიც გამოიყენება ელექტროლიზური მანგანუმის წარმოებისთვის. ამონიუმის პროცესი მოითხოვს  $MnO_2$ -ის აღდგენით გამოწვას, რადგან იგი არ იხსნება ამონიუმში, გარდა ამისა, ხსნადი  $FeO$  გამოწვით გადადის უხსნად მაგნიტურ ოქსიდში  $Fe_3O_4$ . ბრედლეი-ფითჩის პროცესი განხორციელდა საცდელ დანადგარზე წარმადობით 4 ტ/დღეში (მინესოტის შტატი). იგი აღწერეს დინმა, ლივერმა და ჯოზეფმა [10]. პროცესის გამარტივებული სქემა მოცემულია ნახ.4:



ნახ. 4. ბრედლეი-ფითჩის ამონიუმის პროცესის გამარტივებული სქემა.

გამოყენებული მადანი იყო შემდეგი შედგენილობის (%):  $Mn$ - 17; $Fe$  - 29,93;  $SiO_2$ -24,42; $Al_2O_3$ -4,14; $CaO$  - 1,0;  $P$  - 0,06. მადანი იმსხვრევა და ტენიანი იცრება 63 მეშამდე. შემდეგ იფილტრება და შრება. აღდგენითი გამოწვა მიდის  $400^{\circ}C$ -ზე სანათი აირის ატმოსფეროში. ნამწვი ცივდება ჰაერზე და მიეწოდება ძირითად ავტოკლავს, სადაც ის შეერევა 10% ამონიუმის სულფატის შემცველი ხსნარის 5-15 ნაწილს. ეს ხსნარი მიეწოდება მეორე ავტოკლავიდან, სადაც მადანი მოგვიანებით ხვდება, გარდა ამონიუმის სულფატისა, შეიცავს 4% მანგანუმის სულფატს და მცირე რაოდენობით რკინას. ძირითად ავტოკლავში დამუშავება გრძელდება 30 წუთი,  $88^{\circ}C$ -ზე. ამ სტადიაზე მადნიდან ამოიღება დაახლოებით 60%  $Mn$ . რკინა, რომელიც ხსნარში არის მინარევის სახით ხელს უწყობს ჭარბი მანგანუმის გამოლექვას ავტოკლავში. წარმოქმნილი ამიაკის ორთქლს, რომელიც მიეწოდება ამიაკის კოშკს, იყენებენ სულფატური ხსნარიდან მანგანუმის გამოსალექად და ამონიუმის სულფატის სარეგენერაციოდ.

ჰულპა მთავარი ავტოკლავიდან შეიცავს დაახლოებით 6% მანგანუმისა და 7% ამონიუმის სულფატებს. ის იფილტრება და სუფთა მანგანუმის ხსნარი მიეწოდება ამიაკის კოშკს, სადაც ის უერთდება ამიაკის ორთქლსა და ჰაერს. რეაქციის შედეგად დაახლოებით ნახევარი მანგანუმი ილექება ჰიდროოქსიდის ( $MnO \cdot OH$ ) სახით, რომელიც იფილტრება და შეიცხობა. მთავარი ავტოკლავიდან ფილტრაციის შემდეგ ნალექი გადამუშავდება მეორე ავტოკლავში, სადაც მანგანუმის სრულად მოსაცილებლად ამიაკის კოშკიდან მიეწოდება ამონიუმის სულფატით გამდიდრებული 1,5% ხსნარი.

მეორე ავტოკლავის ხსნარის შედგენილობა დაწდომამდე შემდეგია: დაახლოებით 11,5% ამონიუმისა და 3% მანგანუმის სულფატები. ხსნარი ფილტრაციის შემდეგ მეორე ავტოკლავიდან მიდის ძირითად ავტოკლავში და შეიცავს ~10% ამონიუმისა და 4% მანგანუმის სულფატებს. მეორე ავტოკლავში გამოტუტვის შემდეგ მიღებული კუდები მიდის მაგნიტურ სეპარატორში  $Fe_3O_4$ -ის გამოსაყოფად, რომელსაც შეაცხობენ,

განაცალკევებენ და გამოიყენებენ. ნალექი მეორე ავტოკლავიდან და კოშკიდან უნდა გაირეცხოს ამონიუმისა და მანგანუმის სულფატების შემცველი ტუტე ხსნარის რეგენერაციისთვის. ამ ოპერაციებისას მნიშვნელოვანია შეყვანილი წყლის რაოდენობის მინიმუმამდე დაყვანა, ძვირად ღირებული აორთქლების პროცესის შესამცირებლად, რაც, თავის მხრივ, ხელს უწყობს ხსნარის კონცენტრაციის ეკონომიკურად ხელსაყრელი დონის შენარჩუნებას. ვარაუდობენ, რომ ბლანტი წყლის ფილტრაცია არასასურველია; კეისი და კლეგი [1] მიუთითებენ, რომ შემდგომ საცდელ დანადგარში (დამონტაჟებული Anaconda Copper Mining Company of America ფირმის მიერ) გათვალისწინებული იყო მანგანუმის კარბონატის გამოლექვა ნახშირბადის დიოქსიდითა და ამონიუმით მდიდარი ხსნარის დამუშავებით, მაგრამ ომის წლებში (1939-1945) ქარხნის აშენება აიკრძალა.

#### 1.4.6. შვიტის პროცესი.

იგი მსგავსია ბრედლეი-ფითჩის პროცესისა და ითვალისწინებს ღარიბი კარბონატული მადნების კომპლექსურ გადამუშავებას. ტექნოლოგია აღწერილია დინის, ლივერის და ჯოზეფის მიერ [10]. მადანს აწვრილმანებენ და შემდგომ მცირე ტენიანობის პირობებში ურევენ ამონიუმის სულფატს პულპის წარმოსაქმნელად, რომელსაც გამოწვავენ  $430^{\circ}\text{C}$ -ზე. ამ დროს გამოიყოფა ამიაკი და ნახშირბადის დიოქსიდი, ხოლო პულპაში წარმოიქმნება მანგანუმის სულფატი. ამიაკი და ნახშირბადის დიოქსიდი წყლით კონდენსირდება კოშკში და წარმოქმნის ამონიუმის კარბონატის ხსნარს. სულფატურ პულპას გამოტუტავენ და ფილტრავენ, რის შემდეგაც მანგანუმს ლექავენ კარბონატის სახით კოშკიდან მიღებული ამონიუმის კარბონატის ხსნარით. მანგანუმის კარბონატს ფილტრავენ და შეაცხობენ  $\text{MnO}_2$ -ის მისაღებად, იმავდროულად ხდება ამონიუმის სულფატის აღდგენა.

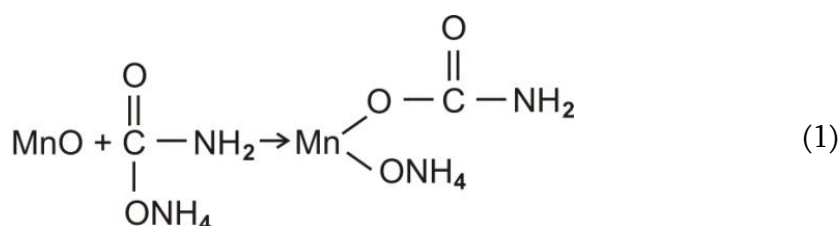
### 1.4.7. დინის პროცესი.

მართალია, დინის პროცესი [11] მსგავსია ბრედლეი-ფითჩის პროცესისა, მაგრამ ქიმიურად იგი სრულიად განსხვავებულია. პროცესი დაფუძნებულია იმაზე, რომ კომპლექსური ამონიუმის მარილების ზოგიერთი ხსნარი ხასიათდება ამონიუმის ხსნარის ძალიან მაღალი შემცველობით, რაც ხელს უწყობს მანგანუმის ოქსიდის სწრაფ გახსნას მანგანუმის 80-100 გ/ლ კონცენტრაციამდე. კრისტალური მანგანუმის კარბონატი ადვილად იფილტრება და შეიძლება დაილექოს ამ ხსნარიდან ნახშირბადის დიოქსიდის დამატებით. კომპლექსური ამონიუმის მარილის სახით დინმა შესთავაზა ამონიუმის კარბამატის გამოყენება, რომელიც წარმოიქმნება ნახშირბადის დიოქსიდის გატარებით კონცენტრირებული ამიაკის წყალხსნარში. ამ ნაერთის უპირატესობა ისაა, რომ ამიაკი და ნახშირბადის დიოქსიდი აქროლადებია, მათი გამოყოფა ხსნარებიდან შესაძლებელია გაცხელებით, ეს კი გარეცხვისა და ძვირად ღირებული აორთქლების თავიდან აცილების საშუალებას იძლევა. აღნიშნული პროცესი შესწავლილია კეისის და კლეგის მიერ და მათი აზრით, ამონიუმის პროცესი დანარჩენ პროცესებთან შედარებით ყველაზე პერსპექტიულია.

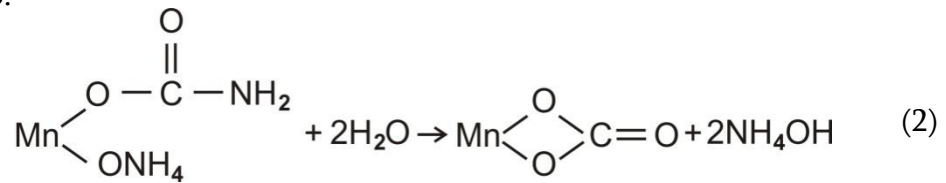
ექსპერიმენტები ჩატარდა მანგანუმის დაბალხარისხოვან ამერიკულ მადნებზე. გამოქვეყნებული მონაცემებით 1952 წელს უნდა აშენებულიყო მანგანუმის დიოქსიდის ქარხანა გალვანური ელემენტებისათვის, სიუიპის (მინესოტის შტატი) მანგანუმის მადნების საბადოს გამოყენებით.

პროცესი შეიძლება დაიყოს სამ სტადიად:

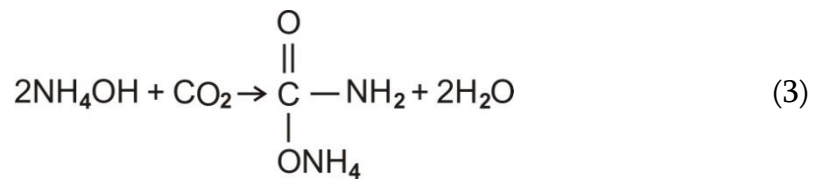
1. გამოტუტვის სტადიაზე ამონიუმის კარბამატის ხსნარი ურთიერთქმედებს მანგანუმის ქვეყანგთან და წარმოქმნის მანგანუმის ხსნად კომპლექსს - მანგანუმის კარბამატს დაახლოებით შემდეგი რეაქციით:



2. გამოლექვის სტადიაზე ეს კომპლექსი გადადის მანგანუმის კარბონატიში:



3. რეგენერაციის სტადიაზე ამონიუმის კარბამატი აღდგება ნახშირბადის დიოქსიდის და ამონიუმის ხსნარით:



რკინა, რომელსაც მადანი შეიცავს, არასასურველ გავლენას ახდენს მანგანუმის ამოღების ეფექტურობასა და მიმდინარე რეაქციების სიჩქარეზე. რკინის მავნე მოქმედება ნაწილობრივ შეიძლება აცილებული იყოს აღდგენით ატმოსფეროში გამოწვით, რკინის შედარებით ინერტულ ფორმაში  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  გადასაყვანად, ხსნარში ისეთი კატალიზატორების შეყვანით, როგორცაა ხსნადი ჰიდროპსილომინის სულფიდი. ამ ნივთიერებების კატალიზური მოქმედების მექანიზმი არ არის შესწავლილი, მაგრამ ასეთი დანამატები რიგ შემთხვევაში საოცარ ეფექტს იძლევა. დინს მაგალითის სახით მოჰყავს მონაცემები, რომლებიც აღწერს კარგად აღდგენილი მაღალხარისხოვანი მადნის (5% Fe) გამოტუტვისას მანგანუმის ამოღების ხარისხის ეფექტურობას. კატალიზატორის თანაობისას 1200 მგ/ლ ამონიუმის სულფიდის ხსნარის შემთხვევაში მანგანუმის მაქსიმალური ამოღება მიიღწევა 10 წუთში, მაშინ როდესაც უკატალიზატოროდ ამოღება მიიღწევა 39% - 15; 46% - 30 და 49%- 45 წთ-ში. დინის პროცესში მინარევები სცილდება საკმაოდ კარგად. მანგანუმის კარბონატი შეიცავს მხოლოდ 0,01-0,02% Fe; 0,01-0,02% S და 0,03% ტუტეს. ვარაუდობენ, რომ ფოსფორი არ უნდა იყოს მაშინაც, როდესაც იგი შედარებით დიდი შემცველობითაა მადანში. მანგანუმის ამოღების ხარისხი შეადგენს 83-93%. თვლიან, რომ

პროცესი შეიძლება გამოყენებული იყოს 7-8% *Mn* შემცველობის მადნების გადასამუშავებლად, ხოლო 18-20% *Mn* შემცველობის მადნები სავსებით დასაშვებია.

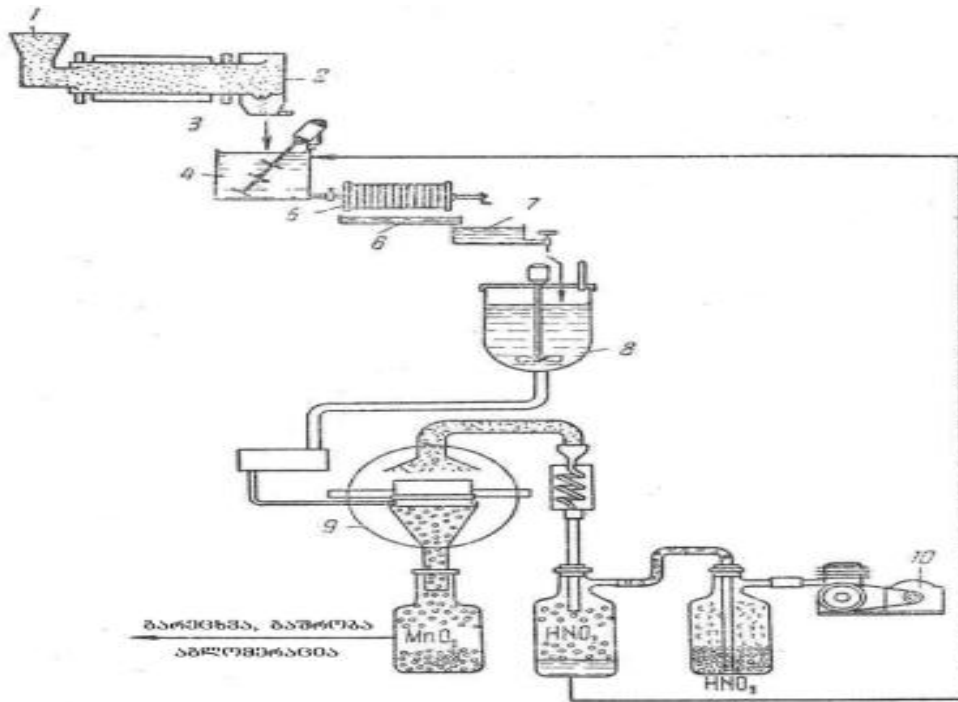
#### 1.4.8. აზოტმჟავა პროცესი.

ეკონომიკური თვალსაზრისით, ნოსსენის წრიული აზოტმჟავა პროცესი [12] იმედის მომცემია დაბალხარისხოვანი ამერიკული მადნის გასამდიდრებლად. პროცესი შეიძლება გამოყენებული იყოს დაჟანგული, კარბონატული და ზოგიერთ სილიკატური მადნებისთვის. მანგანუმი სცილდება რკინასა და სილიციუმს და ამოიღება კონცენტრირებული მანგანუმის ოქსიდის (60% *Mn*) სახით. შესაძლებელია პროცესში გამოყენებული აზოტმჟავას აღდგენა და მისი ხელახლა გამოყენება. რკინის კონცენტრატი წარმოადგენს სასარგებლო თანაურ პროდუქტს. პროცესის სქემა, რომელიც ხორციელდება საცდელ დანადგარზე მოცემულია ნახ.5.

მადანი, რომელიც ამ პროცესში გამოიყენება, შემოდის უმთავრესად მინესოტის დაბალხარისხოვანი მადნების საბადოებიდან. იგი შეიცავს: 10-13% *Mn*, 25-40% *Fe* და 15-35% *Si*. მადანი წვრილმანდება (~60 მეშამდე) და უწყვეტად გამოიწვება ლუმელში. ტემპერატურა აღდგენით პერიოდში დამოკიდებულია მადნის ხარისხსა და სიმკვრივეზე. მანგანუმის უმეტეს ნაწილს აღადგენენ *MnO*-მდე და რკინას *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*-მდე. აღდგენილ მადანს გამოტუტავენ 80-90°C-ზე უჟანგავი ფოლადის კონტეინერში. გამოსატუტი ხსნარი გაზავებული აზოტმჟავაა, რომელშიც რკინის, სილიციუმისა და ალუმინის ოქსიდები არ იხსნება. მადანში მყოფი ხსნადი მინარევები, როგორცაა ბარიუმი, ტყვია და კალციუმი, ილექება გამოსატუტ ხსნარში გოგირდმჟავას შეყვანისას; ეს მინარევები სულფატების სახით ფუჭ ქანებში რჩება.

მანგანუმის ნიტრატის კონცენტრირებული ხსნარის მისაღებად გამოტუტვისთვის საჭირო ხსნარის რაოდენობა შეძლებისდაგვარად მცირე

უნდა იყოს. იმ შემთხვევაში, თუ მადანი შეიცავს მინარევების დიდ რაოდენობას, გამოიყენება მხოლოდ აზოტმჟავა (გოგირდმჟავას გარეშე), რაც საშუალებას იძლევა თანაური პროდუქტის სახით გამოიყოს კალციუმის ნიტრატი, რომელსაც შემდეგ სასუქად იყენებენ. უხსნადია ასევე ფოსფორის მინარევები.



ნახ. 5. ნოსსენის წრიული აზოტმჟავას პროცესის საცდელი დანადგარის სქემა.

1 - მადანი (60 მეში); 2-აღდგენითი ღუმელი; 3- აღდგენილი მადანი; 4- გამოსატუტი კასრი; 5 - ფილტრწეხი 6 - ნალექი (რკინის მაგნიტური განყოფილება); 7 - მანგანუმის ნიტრატის ხსნარი; 8 - გამდიდრება აორთქლებით; 9 - დანადგარი, სადაც მიმდინარეობს დაშლა; 10 - ვაკუუმტუმბო.

მანგანუმის ნიტრატის ხსნარი, რომელიც შეიცავს რაღაც რაოდენობით ნატრიუმის, კალიუმის, მაგნიუმის და თუთიის სულფატებს, იფილტრება და აორთქლდება, რის შემდეგ მიეწოდება უჟანგავი ფოლადის დანადგარს - დასაშლელად. პროცესი ტარდება  $200^{\circ}\text{C}$ -ზე მბრუნავ დოლში, რომელიც ხურდება შიგნიდან. დაშლას აწარმოებენ მანგანუმის დიოქსიდის მიღებამდე. აზოტმჟავას აორთქლი კონდენსირდება და 50%-ის კონცენტრაციისას ხელახლა მიდის გამოსატუტ კასრში. ხსნადი მინარევების



მოსაცილებლად მანგანუმის დიოქსიდს რეცხავენ და აშრობენ. მეტალურგიული მიზნებისთვის ახდენენ მის აგლომერაციას. მიღებული მანგანუმის დიოქსიდი შეიცავს 60%  $Mn$ , რაც ეკვივალენტურია 88%  $MnO_2$ -სა. ნოსენის მიერ მოყვანილი დიოქსიდის შედგენილობა შემდეგია (%):  $MnO_2$  - 88;  $MnO$  - 5,32;  $CaO$  - 1,67;  $MgO$  - 0,31;  $Fe_2O_3$  - 0,04;  $N_2$  ( $NO_3^-$ -ის სახით) - 0,04; - 3,44.

მანგანუმის დიოქსიდის გამოყენება წარმატებით შეიძლება გალვანური ბატარეების წარმოებისათვის. მანგანუმის შემცველობა იმდენად მაღალია, რომ მისი გამოყენება შეიძლება მეტალურგიაში ნაკლებად სუფთა დაბალხარისხოვანი მადნის აგლომერაციისთვის – 48-50%  $Mn$ -ის შემცველობის აგლომერატის მისაღებად, რომელიც ვარგისია ფერომანგანუმის წარმოებისთვის. უხსნადი დაწვრილმანებული ფუჭი ქანიდან  $Fe_3O_4$  აცილებენ მაგნიტური სეპარაციით და იყენებენ რკინის მაღალი შემცველობის მქონე შეცხოვის პროდუქტის მისაღებად.

დანადგარი მადნის გადაზიდვის ხარჯების შესამცირებლად, შეძლებისდაგვარად უნდა განთავსდეს მანგანუმის საბადოსთან ახლოს.

XX საუკუნის 30-იან წლებში საქართველოში მანგანუმის მადნების ქიმიური მეთოდით დამუშავების სამეცნიერო კვლევები ითვალისწინებდა მანგანუმის მადნებზე სხვადასხვა რეაგენტის (გოგირდის ოქსიდები, აზოტმჟავა, გოგირდმჟავა) ზემოქმედებას. აღსანიშნავია ვ.კაკაბაძის, პ.ჯაფარიძის, ქ. ფურცელაძის ხელმძღვანელობით ჩატარებული სამუშაოები [13,14], რაც შეეხება რ.აგლაძის ხელმძღვანელობით ჩატარებულ კვლევებს, რომელიც მიემდგვნა მანგანუმის მადნების დამუშავების როგორც ქიმიურ, ისე ელექტროქიმიურ მეთოდებს, განხორციელდა საწარმოო მასშტაბით [15, 16].

#### 1.4.9. მანგანუმის მადნების ფლოტაცია.

ჭიათურის მადნის საბადოს ზოგიერთ ნაწილში დაჟანგული მანგანუმის მადნების გვერდით გვხვდება კარბონატები - როდოქროზიტი  $MnCO_3$  და მანგანოკალციტი  $(MnCa)CO_3$ . მანგანუმის მცირე ნაწილი გვხვდება როდონიტისა  $MnSiO_3$  და ჰაუსმანიტის  $Mn_3O_4$  სახით. მანგანუმის მადნებში ფუჭი ქანი ძირითადად წარმოდგენილია კვარცით, მინდვრის შპატით, თაბაშირით, კალციტებით, დოლომიტითა და გლაუკონიტით.

მანგანუმის მადნების ძირითადი რაოდენობა მდიდრდება კომბინირებული სქემით, რომელიც ითვალისწინებს გარეცხვას, დალექვას და მაგნიტურ სეპარაციას. ფლოტაციაზე მიეწოდება მხოლოდ ლამები. კონდიციის მიხედვით მანგანუმის კონცენტრატში მანგანუმის შემცველობა 52%-დან 23%-მდე იცვლება. მანგანუმის ოქსიდური მინერალების ფლოტირების უნარი მცირდება შემდეგი თანამიმდევრობით: ბრაუნიტი > მანგანიტი > პიროლუზიტი > ფსილომელანი.

მანგანუმის მინერალები ფლოტირებს ოქსჰიდრილური შემკრებებით: ტალის ზეთით, დაჟანგული ნახშირწყალბადებით, ნავთობის მჟავებით, ნავთობის გადამუშავების ნარჩენი პროდუქტებით და სხვ. კოლექტორების ემულსიის სახით მიწოდება აუმჯობესებს ფლოტაციის შედეგებს (ხარჯი 0.4-3.0 კგ/ტ). ფლოტაცია მიმდინარეობს ტუტე არეში ( $pH$  იცვლება 9-დან 9,5-მდე). ფუჭი ქანის დეპრესიისთვის ხმარობენ თხევად მინას (ხარჯი 2-3კგ/ტ). მანგანუმის ლამები აძნელებს ფლოტაციას. 0,01-0,015 მმ ზომის მარცვლების გაულამება აუმჯობესებს ფლოტაციის შედეგებს და რამდენჯერმე ამცირებს რეაგენტების ხარჯს, მაგრამ გაულამება დაკავშირებულია მანგანუმის დანაკარგთან. მანგანუმის ლამები შეიცავს 10-15%  $Mn$ . ფლოტაციით მიიღება კონცენტრატი 37-44%  $Mn$ -ისა და 0,3-0,4%  $P$ -ის შემცველობით. მანგანუმის მადნის ფლოტაციის სქემა რკინის მადნის პირდაპირი ანიონური ფლოტაციის სქემის ანალოგიურია, რეაგენტების ხარჯი 2-3-ჯერ დიდია რკინის მადნის ფლოტაციასთან შედარებით [17].

#### 1.4.10. მანგანუმის ელექტროექსტრაქცია.

უკვე აღინიშნა, რომ მოპოვებული მანგანუმის დაახლოებით 90% გამოიყენება შავ მეტალურგიაში ფერომანგანუმის სახით დამჟანგველად, გოგირდის მოსაცილებლად და ფოლადის ლეგირებისთვის. მაგრამ სპეცფოლადების და ურკინო შენადნობებისთვის (სპილენძის, ნიკელის, მაგნიუმის, ტიტანის და სხვ.) ფერომანგანუმი უვარგისი აღმოჩნდა, ამიტომ საჭირო გახდა ლითონური მანგანუმის წარმოება [16, 18].

ლითონურ მანგანუმს ღებულობენ მანგანუმის მადნების აღდგენის თერმული მეთოდით სხვადასხვა აღმდგენლების – ალუმინის, სილიციუმის, ნახშირბადის საშუალებით. ალუმინთერმული და სილიკოთერმული ლითონური მანგანუმი შეიცავს 86-90% მანგანუმს. უფრო სუფთა ლითონური მანგანუმი მიიღება ელექტროლიზით.

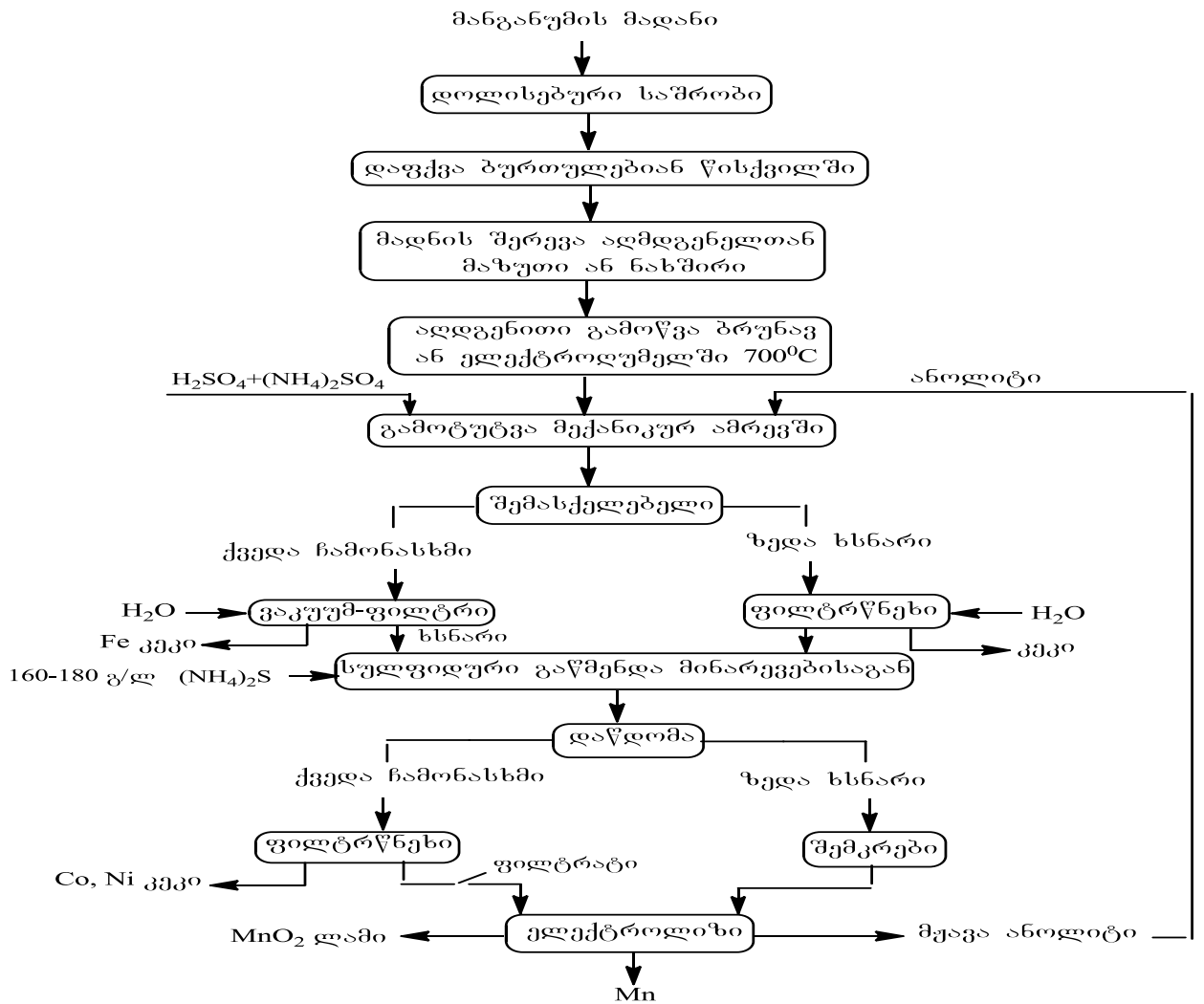
ელექტროქიმიური მეთოდით მიღებული ლითონი შეიცავს 99,7-99,95 %, ხოლო ზესუფთა ლითონი – 99,99% მანგანუმს. პირველი ლითონური მანგანუმი მიიღეს შეელმა და განმა [1]. აშშ-ში ელექტროლიზური მანგანუმის მიღების კვლევები მიმდინარეობდა 1923 წლიდან [19] და პირველი საწარმოო ცდები ჩატარდა 1944 წელს ელექტრომანგანუმის კორპორაციაში [20]. მენტელისა და დინის მონაცემებით 1949-52 წლებში აშშ-ში სამთო კომიტეტის მეცნიერული კვლევების საფუძველზე საწარმოო მასშტაბში დაინერგა ელექტროლიზური მანგანუმის მიღების მეთოდი, რომელიც ითვალისწინებს ოქსიდური მანგანუმის აღდგენას და სულფატური ხსნარიდან ლითონური მანგანუმის გამოლექვას დიაფრაგმიან ელექტროლიზერში [21, 22].

ლითონური მანგანუმის წარმოების ჰიდროელექტრომეტალურგიული მეთოდი სსრკ-ში ინტენსიურად განვითარდა XX საუკუნის 30-იანი წლების ბოლოს პ.ფედოტოვის ნაშრომების საფუძველზე, ხოლო ელექტროლიზური მანგანუმის წარმოება პირველად ევროპაში განხორციელდა საქართველოში აკადემიკოს რაფიელ აგლაძის მეთოდით და მისი უშუალო

ხელმძღვანელობით ზესტაფონის ფეროშენადნობთა ქარხანაში (1941). აქ სუფთა ლითონური მანგანუმის მიღება ხორციელდებოდა 1991 წლამდე. ელექტროლიზურ მანგანუმს ღებულობენ ასევე აშშ-ში, იაპონიასა და სამხრეთ აფრიკაში.

ელექტროქიმიური მეთოდის უპირატესობა თერმულთან შედარებით გარდა იმისა, რომ შესაძლებელია უფრო სუფთა ლითონის მიღება, განპირობებულია იმითაც რომ საშუალებას იძლევა გამოყენებულ იყოს მადნები ფოსფორის მაღალი შემცველობით, ღარიბი მადნები და ფერომანგანუმის წარმოების წიდეები.

ჰიდროელექტროლიზური მეთოდი მანგანუმის ოქსიდური მადნებისთვის მოიცავს ოთხ სტადიას: აღდგენითი გამოწვა, ნამწვის გამოტუტვა გოგირდმჟავათი, ანუ ანოლიტით, მიღებული ელექტროლიტის გაწმენდა მინარევებისაგან და ელექტროლიზი (ნახ. 6.). კარბონატულისთვის – სამს, ვინაიდან კარბონატულ მადანს გამოწვა არ ესაჭიროება.

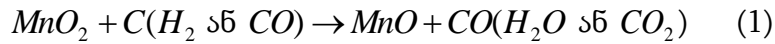


ნახ. 6. მანგანუმის მიღება ჰიდროელექტროლიზური მეთოდით.

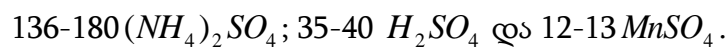
დაქანგულ მადანში მანგანუმი შედის  $MnO_2$  და  $Mn_2O_3$ -ის სახით, მათთან ერთად მადანი ყოველთვის შეიცავს აგრეთვე სხვადასხვა მინარევს, ძირითადად, ნიკელის, კობალტისა და რკინის ოქსიდებს ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ) და სხვ. ყველა ეს კომპონენტი პრაქტიკულად უხსნადია განზავებულ გოგირდმჟავაში.

მადანში რკინის მაღალი კონცენტრაციის დროს რთულდება ხსნარის სრული გაწმენდა რკინისაგან, ამიტომ ნედლეულად იყენებენ მადნებს რკინის მცირე შემცველობით. რკინის ჟანგეულების აღდგენის თავიდან ასაცილებლად გამოწვას  $700^\circ C$ -ზე ზევით არ აწარმოებენ. აღდგენითი გამოწვა შესაძლებელია განხორციელდეს ელექტრო-, მბრუნავ-

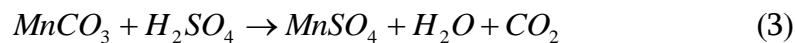
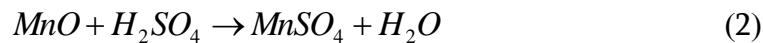
ცილინდრულ და მდულარე ფენის ლუმელებში. მადნის აღდგენითი გამოწვის დროს (აღმდგენელად გამოიყენება როგორც მყარი კოქსი, ისე თხევადი მაზუთი, ასევე აირები წყალბადი და ნახშირჟანგი) ადგილი აქვს შემდეგ რეაქციას:



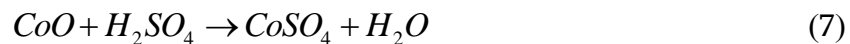
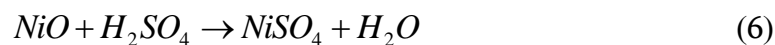
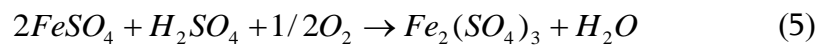
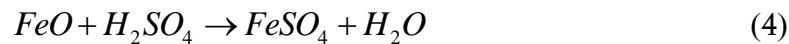
წარმოქმნილი მანგანუმის ოქსიდი ადვილად იჟანგება ჰაერზე, ამიტომ გამოწვის შემდეგ ნაშვსს სწრაფად გამოტუტავენ. გამსხნელად იყენებენ ნამუშევარ ელექტროლიტს, რომელიც შეიცავს (გ/ლ):



გამოტუტვის პროცესი შეიძლება წარმოვადგინოთ რეაქციებით:



და



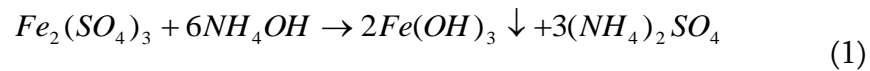
გამოტუტვას აწარმოებენ მექანიკურ ან პნევმატიკურ აგიტატორებში, ხოლო პულპის დასაწდომად იყენებენ დორეს ტიპის შემსქელებლებს.

## 1.5. ელექტოლიტის გაწმენდა.

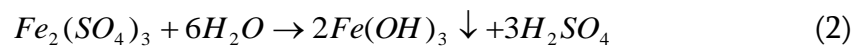
გამოტუტვის შემდეგ მიღებული ხსნარი მანგანუმის გარდა შეიცავს გარკვეული რაოდენობით რკინას, სპილენძს, ტყვიას, დარიშხანს, ნიკელს, კობალტს, თუთიას და სხვა მინარევებს. ვინაიდან ამ მინარევებს მანგანუმთან შედარებით გააჩნია გაცილებით უფრო ელექტროდადებითი პოტენციალები, ისინი გამოიყოფა კათოდზე იმ შემთხვევაშიც, როცა მათი

შემცველობა ხსნარში ფრიად უმნიშვნელოა. ამიტომ ელექტროლიტი აუცილებლად კარგად უნდა გაიწმინდოს.

მანგანუმის ელექტროლიტის გასუფთავების პირველ სტადიას წარმოადგენს ჰიდროლიზური გაწმენდა. გამოტუტვის შემდეგ მიღებულ ხსნარს ანეიტრალეზენ ამიაკით ან მადნის ნამწვის ახალი ულუფით  $pH=6,5$ -მდე. ამ დროს რკინის სულფატი ჰიდროლიზდება:

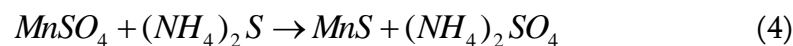
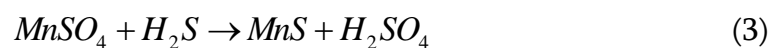


და

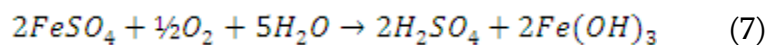


მანგანუმის მარილების ჰიდროლიზი მიმდინარეობს  $pH$ -ის უფრო მაღალ მნიშვნელობაზე ( $>8,5$ ), რის გამოც მანგანუმი ნალექში არ გადადის. ჰიდროლიზის შემდეგ ელექტროლიტს ასუფთავებენ სპილენძის, ნიკელის, კობალტის და სხვა მძიმე ლითონების მინარევებისაგან.

ამისათვის ხსნარს ამუშავებენ აირადი გოგირდწყალბადით ან ამონიუმის სულფიდით. მინარევები ნალექში გადადის მანგანუმის სულფიდის მეშვეობით (ვარდისფერი ნალექი) [23, 24], დაყოვნების შემდეგ (10-12 სთ) წარმოიქმნება ამ ლითონების სულფიდები (შავი ლამი) [25,26]:



გარკვეული დაყოვნების (8-12სთ) შემდეგ შავი ფერის ნალექს ფილტრავენ. ფილტრატში დარჩენილი კოლოიდური გოგირდისა და სხვა ლითონური სულფიდების მოსაცილებლად ელექტროლიტში შეჰყავთ  $FeSO_4$ -ის ხსნარი (0,1 გ/ლ-ის შემცველობით). შემდგომ რკინა იჟანგება ჰაერის ჟანგბადით და  $pH=6,5-7$ -ზე გამოილექება ჰიდროქსიდის სახით:



წარმოქმნილ რკინის ჰიდროჟანგს აქვს ძალზე განვითარებული ზედაპირი, რომელსაც გამოჰყავს თხევადი ფაზიდან ზედაპირზე ადსორბირებული ხსნარში არსებული კოლოიდური ნაწილაკები და მასთან ერთად სპილენძის, დარიშხანის, მოლიბდენის მინარევეები. გაწმენდის შემდეგ ელექტროლიტი შეიცავს 30-40გ/ლ  $Mn^{2+}$ , 135-180გ/ლ  $(NH_4)_2SO_4$ , მაგნიუმისა და კალციუმის სულფატების გარკვეულ რაოდენობას და მცირე რაოდენობით სხვა მინარევეებს (ცხრ. 2).

ცხრილი 2. მანგანუმისა და მინარევეების შემცველობა მანგანუმის ელექტროლიტში

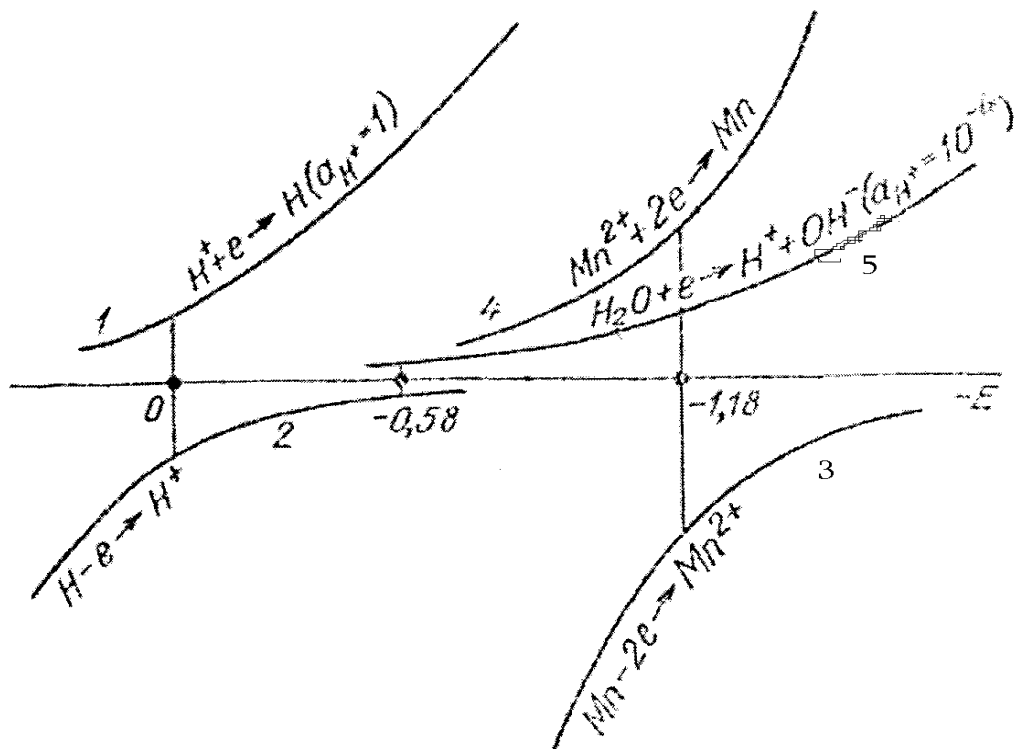
კომპონენტი	შემცველობა ხსნარში, გ/ლ		
	გაწმენდამდე	სულფიდური გაწმენდის შემდეგ	$FeSO_4$ -ის დამატებისა და ჰიდროლიზის შემდეგ
მანგანუმი	35,8	35,1	34,4
ამონიუმის სულფატი	139,5	139,5	139,5
სპილენძი	0,4	0,00008	0,00038
ნიკელი	0,25	0,050	0,040
კობალტი	0,025	0,005	0,004
რკინა	0,003	0,0015	0,0002
დარიშხანი	0,0014	0,0006	0,00015
მოლიბდენი	0,0005	0,0005	0,0002



## 1.6. ელექტოლიზის პროცესის საფუძვლები.

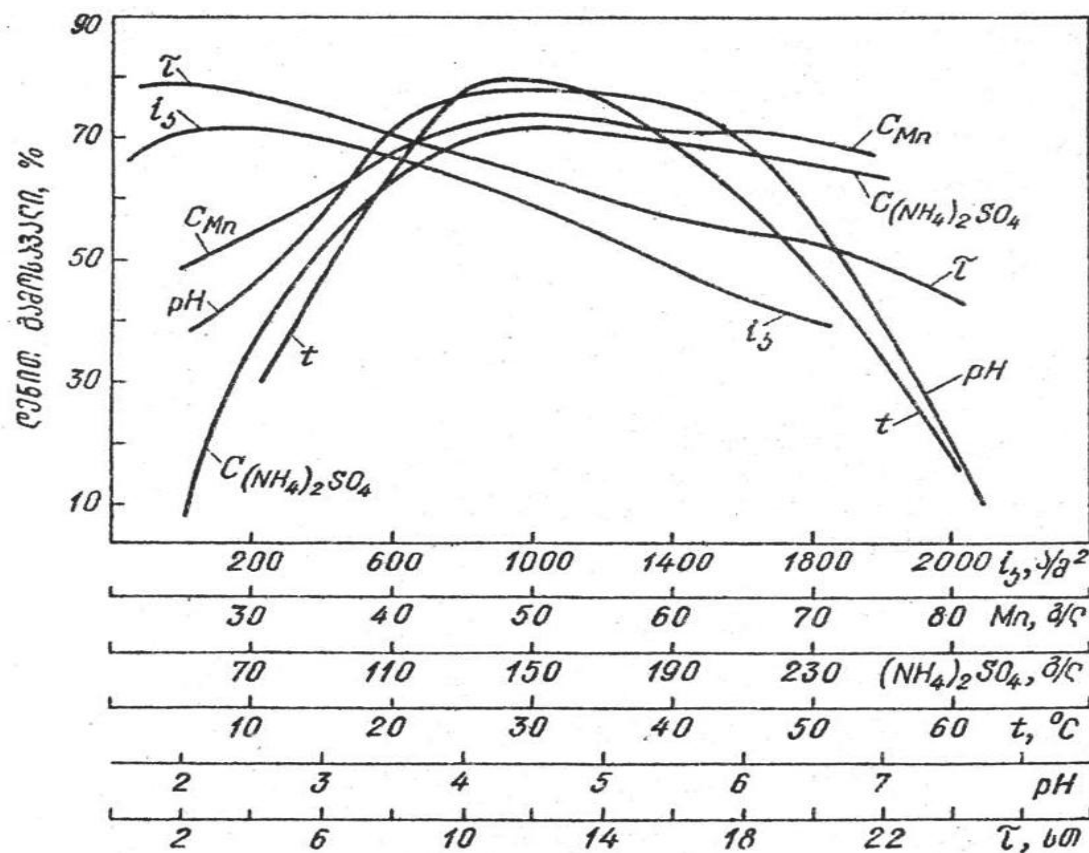
მანგანუმი მიეკუთვნება ლითონთა ჯგუფს, რომელიც ხასიათდება მცირე გადაძაბვით და დიდი მიმოცვლის დენით. ამით აიხსნება მისი მიდრეკილება წარმოქმნას მსხვილმარცვლოვანი და დენდრიტული ლითონური ნალექი.

მანგანუმის სტანდარტული პოტენციალია  $E_{Mn^{2+}/Mn}^0 = -1,19$  ვ, ამიტომ მისი კათოდზე გამოყოფა მჟავა ხსნარებიდან გამწვანებულია pH-ის გაზრდით (8-8,4-მდე) წყალბადის წონასწორული პოტენციალი გადაინაცვლებს უარყოფითი მნიშვნელობისაკენ დაახლოებით 0,5 ვოლტით. ამ დროს მკვეთრად ეცემა წყალბადის მიმოცვლის დენი და ელექტოდის კათოდური პოლარიზაციის დროს შესაძლებელი ხდება კათოდზე მანგანუმის და წყალბადის ერთდროული გამოყოფა (ნახ.7, მრუდები 4,5).



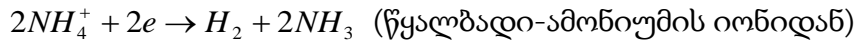
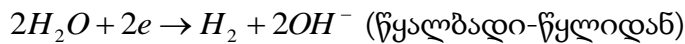
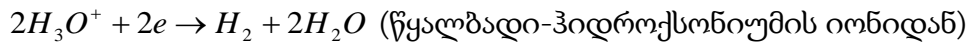
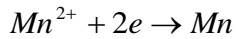
ნახ.7. მანგანუმის ელექტოქსტრაქციის პროცესის პოლარიზაციული მრუდების სქემა.

მანგანუმის მისაღებად ელექტროლიტის  $pH$  უნდა იყოს ნაკლები მჟავიანობის. მაგრამ ხსნარის ზედმეტად გატუტიანება იწვევს მანგანუმის ჰიდროქსიდის გამოყოფას. ამიტომ ხსნარის  $pH$ -ის მნიშვნელობას ინარჩუნებენ 7,5-8,4 ზღვრებში, რაც კათოდზე მანგანუმის ჰიდროქსიდის გამოყოფის გარეშე უზრუნველყოფს მაქსიმალურ დენით გამოსავალს (ნახ. 8.).



ნახ. 8. პროცესის პარამეტრების გავლენა მანგანუმის დენით გამოსავალზე.

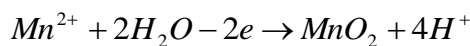
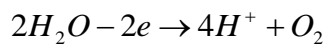
მანგანუმის ჰიდროქსიდის წარმოქმნის თავიდან ასაცილებლად ელექტროლიტში შეჰყავთ ამონიუმის მარილები. სხვა ბუფერული დანამატებისაგან განსხვავებით ამონიუმის იონის დადებითი გავლენა მანგანუმის კათოდურ დალექვაზე შეიძლება აიხსნას შემდეგი რეაქციების მიმდინარეობით:



ელექტროლიტის მაღალი  $pH$ -ის დროს წყალბადის ძირითადი რაოდენობა წარმოიქმნება წყლის დაშლით და ამონიუმის იონის აღდგენით. უკანასკნელი რეაქციის შედეგად მიიღება ამიაკი, რომელთანაც მანგანუმი იძლევა უხსნად კომპლექსს  $Mn(NH_3)_nSO_4$ . ამონიუმის მარილებისა და ამიაკის თანაობა აძნელებს მყარი ფაზის წარმოქმნას.

კათოდური ნალექის ხარისხზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ელექტროლიტის მინარევები, რომელთა დასაშვები რაოდენობა კათოდის 24-საათიანი მუშაობის დროს მოცემულია ცხრ.3 .

ანოდზე მიმდინარეობს ჟანგბადის გამოყოფა და მანგანუმის იონის დაჟანგვა:



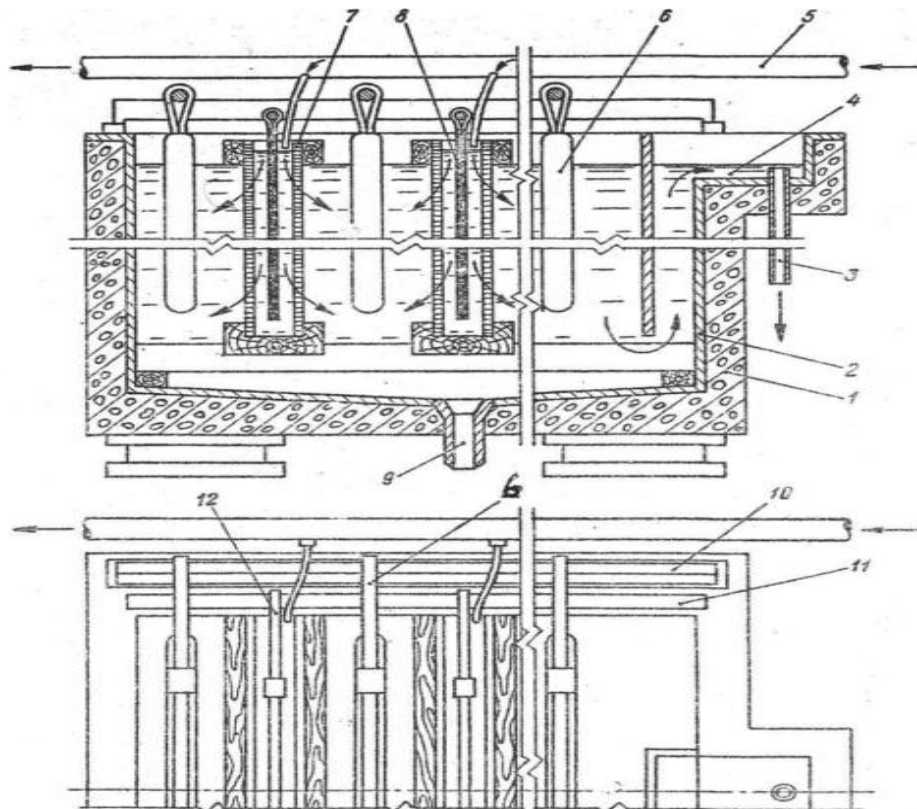
ცხრილი 3. მინარევები ელექტროლიტში (მგ/ლ)

$Co^{2+}$	0,5	$Fe^{2+}$	15–20
$Ni^{2+}$	1	$As^{5+}$	24
$Ag^+$	2	$Zn^{2+}$	20
$Cu^+$	5	$Cd^{2+}$	1200
$As^{3+}$	8	$Mg^{2+}$	14000

მანგანუმის დიოქსიდის წარმოქმნის სტანდარტული პოტენციალი ( $E_{Mn^{4+}/Mn^{2+}}^0 = 1,28$  ვ) ჟანგბადის გამოყოფის პოტენციალის ტოლია, შესაბამისად, მჟავა არეშიც კი ჟანგბადის გამოყოფა უდავოა. ანოდზე მიღებულ გოგირდმჟავაში უხსნადი მანგანუმის ორჟანგი წარმოქმნის ლამს,

რომელიც ნაწილობრივ რჩება ანოდზე, ნაწილობრივ კი იყრება აბაზანის ფსკერზე და უსარგებლო ლამს წარმოადგენს, მაშინ, როდესაც სათანადო პირობების შექმნისას შესაძლებელია მისი გააქტიურება; ამ პროცესში კი,  $MnO_2$ -ის წარმოქმნის შესამცირებლად ტყვიის ანოდებს ცვლიან ტყვია-კალას, ტყვია-ბისმუტის და ტყვია-ვერცხლის ელექტროდებით, რომლებზეც ჟანგადის გამოყოფის გადაძაბვა შემცირებულია, ინტენსიურად გამოიყოფა ჟანგადი, ხოლო ანოდურად დალექილი მანგანუმის დიოქსიდის რაოდენობა კლებულობს. ანოდზე მიმდინარე ორივე რეაქცია იწვევს ელექტროლიტის მჟავიანობის გაზრდას, რაც ხელს უშლის კათოდურ პროცესს, ამიტომ ელექტროლიტს ატარებენ დიაფრაგმიან აბაზანაში.

აბაზანას ამზადებენ რკინაბეტონის ან ფოლადისაგან. იგი ამოგებულია ფურცლოვანი ტყვიით ან ვინიპლასტიტით (ნახ. 9.).



ნახ.9. დიაფრაგმიანი ელექტროლიზერის ჭრილი.

1-კორპუსი; 2- ამონაგი; 3 - ჩამოსასხამი მილი; 4 - ჩამოსასხამი ჯიბე; 5 - ხსნარის მისაწოდებელი მილი მილყელებით; 6- ანოდი; 7- დიაფრაგმა; 8 - კათოდი; 9 - ლამის მოსაცილებელი მილყელი; 10 - ანოდური სალტე; 11 - კათოდების იზოლატორი.

ანოდური და კათოდური არეები გაყოფილია დიაფრაგმით (ბელტინგის ან პოლიქლორვინილის ქსოვილით). კათოდებს ამზადებენ უჟანგავი ფოლადისაგან; კათოდური ნალექის ადვილად მოსაცილებლად კათოდებს ელექტროლიზამდე აპრიალებენ და ამუშავებენ ნატრიუმის სულფატის სუსტი ხსნარით.

მკვებავ ხსნარში მანგანუმის შემცველობა შეადგენს 30-40გ/ლ; კათოლიტში 12-17გ/ლ;  $Mn^{2+}$  ანოდური დაჟანგვის გამო ანოლიტში მანგანუმის კონცენტრაცია რამდენადმე დაბალია, ვიდრე კათოლიტში.

ელექტროლიტში ამონიუმის სულფატის შეყვანა განპირობებულია რამდენიმე ფაქტორით: იგი ასრულებს ბუფერის ფუნქციას; მისი საშუალებით ხდება ხსნარის  $pH$ -ის მუდმივი მნიშვნელობის შენარჩუნება; ხელს უშლის მანგანუმის ჰიდროქსიდის გამოყოფას და ზრდის ხსნარის ელექტროგამტარობას; მანგანუმთან წარმოქმნის კომპლექსურ ნაერთს, რომელიც აუმჯობესებს კათოდურ პროცესს და სხვ.

კათოდური დენით გამოსავლის გაზრდას ხელს უწყობს ელექტროლიტში  $SO_3^{2-}$  შეყვანა (ამისათვის ელექტროლიზამდე ხსნარში გაატარებენ  $SO_2$ ). სულფიტ-იონები აღდგება კათოდზე კოლოიდური გოგირდის წარმოქმნით, რომელიც ადსორბირდება კათოდურ აქტიურ უბნებზე და ართულებს წყალბადის გამოყოფას, იმავდროულად გასათვალისწინებელია ისიც, რომ ხსნარში  $SO_3^{2-}$ -ის თანაობა იწვევს კათოდური ნალექის გოგირდით გაჭუჭყიანებას.

ელექტროლიზის პროცესზე კათოდური დენის სიმკვრივის (200-600ა/მ<sup>2</sup> ფარგლებში) გავლენა უმნიშვნელოა. უფრო დაბალი დენის სიმკვრივის დროს იზრდება გამოყოფილი წყალბადის წილი და მცირდება მანგანუმის დენით გამოსავალი. თუ დენის სიმკვრივე აღემატება 550-600ა/მ<sup>2</sup>-ს, მიიღება კათოდური ნალექი არათანაბარი ზედაპირით.

ნახ.8.-ზე წარმოდგენილი მანგანუმის ელექტროლიზის პროცესის მრუდების ანალიზით შეიძლება დადგინდეს პროცესის ოპტიმალური რეჟიმი. ელექტროლიტის ტემპერატურას ინარჩუნებენ 30-40°C ზღვრებში.

ტემპერატურის გაზრდით იზრდება ხსნარის ელექტროგამტარობა, მაგრამ თუ იგი აღემატება 40°C, კათოდზე წარმოიქმნება დენდრიტები და წყალბადის გადაძაბვის შემცირების გამო მანგანუმის დენით გამოსავალი მცირდება.

### 1.7. მანგანუმის პოლიმორფიზმი.

გასული საუკუნის დასაწყისში ბრედლიმ, ვესტგრენმა და ფრაგმენმა აღმოაჩინეს მანგანუმის სამი ალოტროპიული მოდიფიკაცია, რომლებიც დღეისათვის ცნობილია როგორც  $\alpha$ ,  $\beta$  და  $\gamma$ -მოდიფიკაციები. ეს მოდიფიკაციები განსხვავდება ერთმანეთისგან გისოსის პარამეტრებით და ატომების რიცხვით ელემენტარულ უჯრედში.  $\alpha$ -მოდიფიკაციას გააჩნია რთული კუბური გისოსი, 58 ატომით ელემენტარულ უჯრედში. მანგანუმი ხასიათდება კუბური ტიპის გისოსით 20 ატომით ელემენტარულ უჯრედში, ტეტრაგონალური წახნაგცენტრირებული  $\gamma$ -მანგანუმი შეიცავს 4 ატომს ელემენტარულ უჯრედში. მოგვიანებით პურბემ მეოთხე მოდიფიკაციის არსებობა იწინასწარმეტყველა, რომელსაც  $\delta$ -მოდიფიკაცია უწოდა. თვითეული მოდიფიკაცია სტაბილურია გარკვეული ტემპერატურის ზღვრებში. დადგენილია ფაზური გადასვლის კრიტიკული ტემპერატურები [27-30]:

$$\delta \rightarrow \beta - 727^{\circ}\text{C}$$

$$\beta \rightarrow \alpha - 692^{\circ}\text{C} - 665^{\circ}\text{C}$$

$$\beta \rightarrow \delta - 1100^{\circ}\text{C}$$

$$\gamma \rightarrow \delta - 1138^{\circ}\text{C}$$

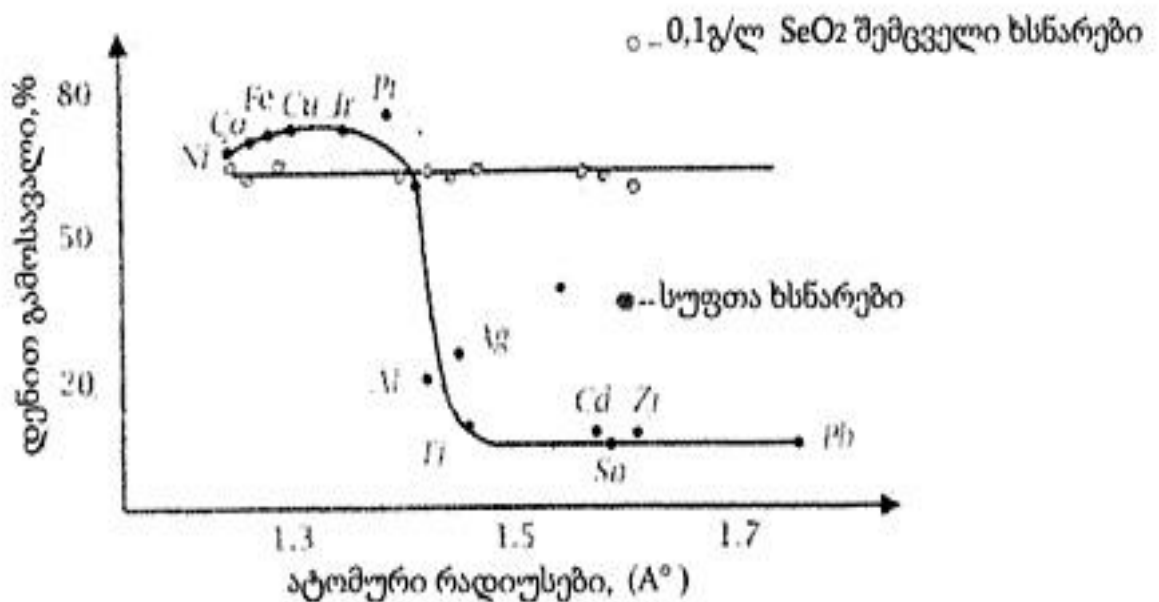
$$\delta \rightarrow 1245^{\circ}\text{C}$$

$\alpha$  და  $\delta$  მოდიფიკაციები ძირითადად ფორმირდება მანგანუმის თერმული მიღების დროს. როგორც უკვე ავლიშნეთ  $\gamma$ -მოდიფიკაცია სტაბილურია მხოლოდ მაღალ ტემპერატურებზე. ამავე დროს  $\gamma$  მოდიფიკაციის ელექტროგამოლექვას ადგილი აქვს ოთახის

ტემპერატურაზე. ელექტროლიზის გზით მიღებული  $\gamma$  მოდიფიკაცია არასტაბილურია და გარკვეული დროის შემდეგ გადადის სტაბილურ  $\alpha$ -მოდიფიკაციაში. ფაზური გადასვლის სიჩქარე იზრდება ტემპერატურის ზრდასთან ერთად, მაგალითად  $125^{\circ}\text{C}$  იგი შეადგენს 20 წუთს, ხოლო ოთახის ტემპერატურაზე  $\gamma$  -  $\alpha$  ფაზური გარდაქმნა სრულდება დაახლოებით 20 დღეში.

$\gamma$ -მოდიფიკაცია, როგორც წესი, მიიღება მაღალი სისუფთავის ხსნარებიდან. ამავე დროც ცნობილია, რომ ნალექის ფაზური შედგენილობა დამოკიდებულია კათოდის მასალის ბუნებაზე. ამის გამო კათოდის მასალის გავლენამ მანგანუმის ელექტროკრისტალიზაციაზე მიიპყრო მრავალი მკვლევარის ყურადღება.

გამალი და სტენდერი თვლიან, რომ  $\gamma$ -მოდიფიკაცია მაღალი დენით გამოსავლებით გამოიყოფა სუფთა ელექტროლიტებიდან ლითონებზე, რომელთა ატომური რადიუსები ახლოა მანგანუმის ატომურ რადიუსთან ( $1.3^{\circ}\text{A}$ ) (ნახ. 10) [31]:



ნახ.10. მანგანუმის დენით გამოსავლის დამოკიდებულება კათოდის ბუნებისაგან

ავტორების აზრით ზოგიერთ კათოდზე მანგანუმის დაბალი დენით გამოსავალი აიხსნება მკვეთრი განსხვავებით მათი და მანგანუმის კრისტალური გისოსების პარამეტრებს შორის. მკვლევართა ამ ჯგუფმა რენდგენოგრაფიული ანალიზის საფუძველზე დაადგინეს რომ Pt, Cu და Fe დაბალი დენის სიმკვრივეებზე მანგანუმი გამოიყოფა მაღალი დენით გამოსავლით და მკვეთრად გამოხატული  $\gamma$  სტრუქტურის დანაფარით [32].

მრავალმა კვლევამ დაამტკიცა, რომ მანგანუმის  $\alpha$ -მოდულიკაცია პრაქტიკულად არამგრძობიარეა კათოდის ბუნების მიმართ.  $\gamma$ -მოდულიკაციის ელექტროგამოლექვა  $\alpha$ -სტრუქტურის მანგანუმზე გართულებულია. ნალექი კრისტალდება არამკვრივი დანაფარის სახით პროცესი ხასიათდება დაბალი დენით გამოსავლით, ამავე დროს  $\alpha$ -მანგანუმი ადვილად გამოილექება  $\gamma$ -მანგანუმის კათოდზე. A  $\alpha$ -მოდულიკაციის მანგანუმის გამოკრისტალებას ხელს უწყობს ელექტროლიტში გოგირდის და სელენის შემცველი დანამატების შეყვანა. გოგირდი და სელენი ცნობილია როგორც  $\gamma$  მოდულიკაციის ელექტროგამოლექვის პროცესის ხელშემშლელი ელემენტები. კათოდზე, რომელიც მიღებული იყო  $\gamma \rightarrow \alpha$  ფაზური გადასვლის შედეგად მკვლევარებმა შესძლეს  $\gamma$ -მანგანუმის მიღება მაღალი დენით გამოსავლით.

ელექტროლიზის სისუფთავის ხარისხი მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ნალექის გამოყოფის სიჩქარესა და სტრუქტურაზე [62]. დადგენილია, რომ რაც უფრო მაღალია ხსნარის გაწმენდის ხარისხი მით მეტია დენით გამოსავალი. სწორედ მანგანუმის გამოლექვის ეს თვისება ერთდროულად ართულებს და ამასთან ერთად აადვილებს ელექტროლიზის პროცესს. არასათანადოდ გაწმენდილი ხსნარებიდან ლითონი გამოიყოფა იმდენად დაბალი დენით გამოსავლებით რომ ხსნარის უვარგისობა ეჭვს არ იწვევს. ასევე უნდა აღინიშნოს რომ იმ პირობებში, რომლებიც ხელს უწყობენ  $\gamma$ -მოდულიკაციის გამოყოფას



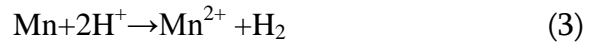
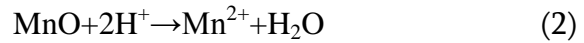
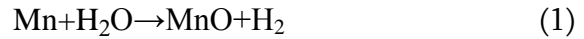
მანგანუმის  $\alpha$ -სტრუქტურა არ წარმოიქმნება და პირიქით. გარდამავალ პირობებში მიიღება მანგანუმის ორივე მოდიფიკაცია, ამ დროს მკვეთრად ეცემა დენით გამოსავალი.  $\gamma$  მანგანუმის მიღება შეუძლებელია ისეთ ხსნარებიდან რომლებიც შეიცავენ ისეთ ნივთიერებებს რომლებზედაც წყალბადის გამოყოფის გადამაბვა დაბალია. შეიძლება დავასკვნათ, რომ  $\gamma$  მანგანუმის გამოყოფა მაღალი დენის გამოსავლით არის ხსნარის სისუფთავის მაჩვენებელი [33].

დაბალი დენის სიმკვრივეზე, მანგანუმის კათოდური გამოლექვის პროცესზე გავლენას ახდენს ნალექის გახსნა. რ. აგლადის და ა. ლეგრანის სამუშაოებში ნაჩვენებია რომ მჟავა ხსნარებში მანგანუმის იონები პრაქტიკულად არ მონაწილეობს პოტენციალის განმსაზღვრელ რეაქციებში მანგანუმის ინტენსიური კოროზიის შედეგად მანგანუმის ელექტროდული პოტენციალი შეუქცევადია მანგანუმის იონების მიმართ [34].

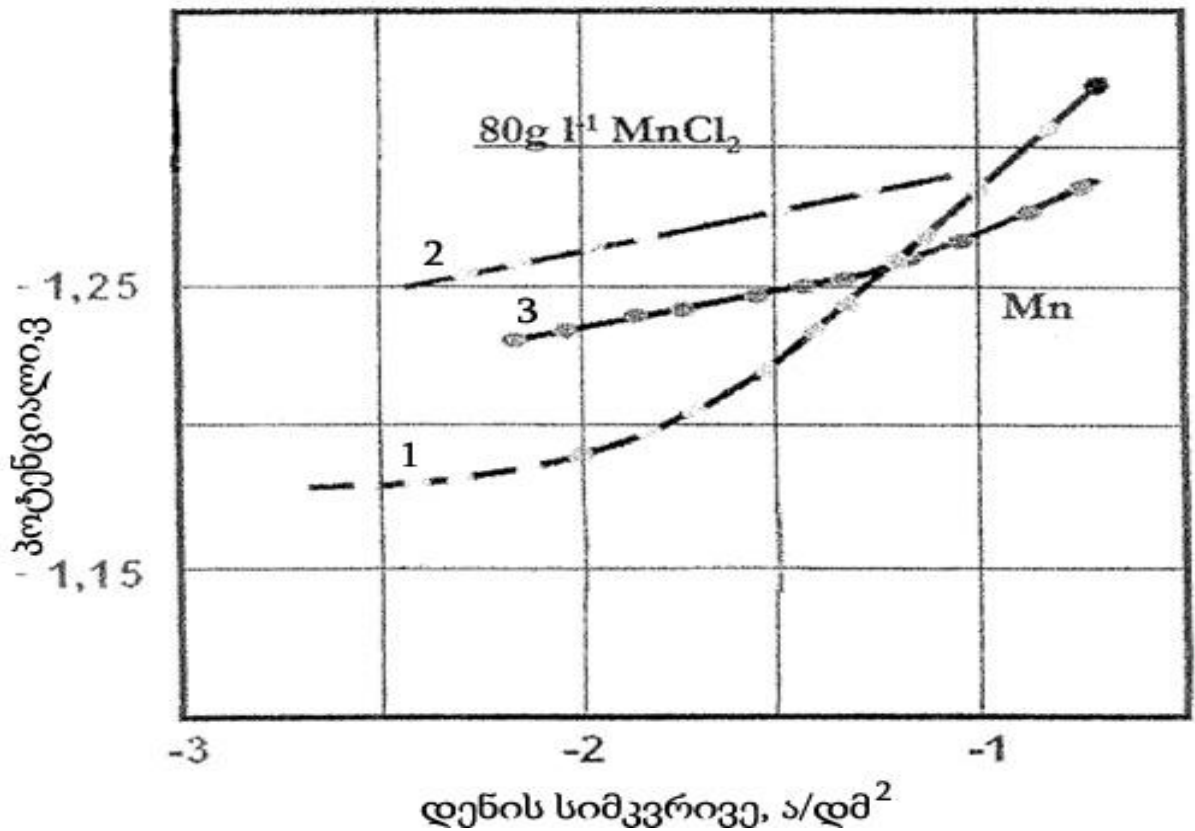
მანგანუმის კოროზია და ანოდური გახსნა მჟავა ხსნარებში შეისწავლილი იქნა თ. აგლადის მიერ. იყო დადგენილი, რომ სტაციონალური პოტენციალის სიახლოვეს და სტაციონალური პოტენციალზე უფრო უარყოფით პოტენციალებზე მანგანუმის გახსნის და წყალბადის გამოყოფის სიჩქარეები არ არის დამოკიდებული პოტენციალზე და აღემატება პოლარიზაციული მრუდებიდან განსაზღვრულ შესაბამის სიდიდეებს. ამასთან, როგორც მანგანუმის გახსნის, ისე მანგანუმის გამოლექვის სიჩქარე ინარჩუნებს მუდმივ მნიშვნელობებს დაბალი კათოდური და ანოდური გადამაბვის უბნებში.

პოტენციალის ცვლილების მიმართ ელექტროდული სიჩქარის ინდეფერენტულობის ასახსნელად ი. კოლოტირკინის და თ. აგლადის მიერ შემოთავაზებულია მანგანუმის მჟავა ხსნარებში გახსნის ორ საფეხურიანი ქიმიური მექანიზმი [35], რომელიც ითვალისწინებს ლითონური მანგანუმის ქიმიურ ურთიერთქმედებას გამხსნელის მოლეკულებთან, რომლის შედეგად წარმოიშვება მოლეკულური

წყალბადის და ზედაპირული მანგანუმის ოქსიდი (1). ნავარაუდებია, რომ უკანასკნელი იხსნება ელექტროლიტში შენელებულ ქიმიურ სტადიაში (2).



შემოთავაზებული მექანიზმის საფუძველზე ახსნილია აგრეთვე მანგანუმის გამოლექვის და გახსნის პირობებში ჭარბი მანგანუმის იონებისა და წყალბადის აირის გამოყოფის მიზეზები. ი. ლოშკარევის შრომაში [36] დადგენილი იყო მანგანუმის თანაგამოლექვის პირობებში მარილმჟავას ხსნარებიდან წყალბადის გამოყოფის რეაქციის მოდიფიკაცია (ნახ. 11). ავტორმა აგრეთვე დაადგინა, რომ წყალბადის გამოყოფის და მანგანუმის გამოლექვის პროცესები ხასიათდება ერთნაირი კინეტიკური კანონზომიერებით.



ნახ.11. მანგანუმის იონების გავლენა წყალბადის გამოყოფის კინეტიკაზე

1 - წყალბადის განმუხტვის მრუდი მანგანუმის იონებისაგან თავისუფალ ხსნარში; 2 - წყალბადის განმუხტვის მრუდი მანგანუმის იონებისაგან თანაგანმუხტვის პირობებში; 3 - მანგანუმის გამოლექვის მრუდი იგივე ხსნარში.

pH-ის ზრდის პირობებში მანგანუმის იონების მონაწილეობის ხარისხი პოტენციალგანმსაზღვრელ რეაქციაში იზრდება. სუსტი მჟავა და ნეიტრალურ ხსნარებში დროში შეიმჩნევა მანგანუმის პოტენციალის გაკეთილშობილება [37-40].

ლოშკარევის მიერ აგრეთვე გაკეთებულია მანგანუმის და წყალბადის იონების ერთობლივი განმუხტვის მექანიზმის შემოთავაზების მცდელობა. ექსპერიმენტალურად მიღებული შედეგების საფუძველზე ქლორიდის ხსნარებში წყალბადის იონების განმუხტვა აღიწერება განტოლებით [59, 60]:

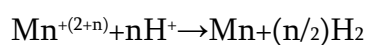
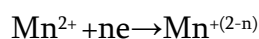
$$\eta = 1.18 + 0.19 \lg i$$

ეს ფორმულა სამართლიანია მუდმივ ტემპერატურასა, pH-ის და  $\text{NH}_4 \text{Cl}$  -ის კონცენტრაციისთვის. ხსნარში  $\text{Mn}^{2+}$  იონების შეყვანისას წყალბადის გამოყოფა ხასიათდება შემდეგი განტოლებით:

$$\eta = 0.97 + 0.04 \lg i$$

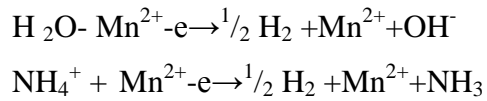
სადაც კოეფიციენტი „b“ თითქმის 5-ჯერ ნაკლებია ვიდრე  $\text{Mn}^{2+}$ -ის შემცველ ხსნარში და უახლოვდება მანგანუმის იონის განმუხტვის კანონზომიერებას ( $\text{Mn}^{2+} \sim 0.03\text{V}$ ).

მიღებული მონაცემების საფუძველზე ავტორების მიერ გამოითქვა მოსაზრება წყალბადის გამოყოფის კატალიზურ მექანიზმზე, რის თანახმად  $\text{Mn}^{2+}$  იონებს გადააქვთ ელექტრონები კათოდიდან პროტონ დონორთან:



$$n=1 \text{ ან } 2.$$

ავტორები ასევე თვლიან რომ აღდგენის რეაქცია მიმდინარეობს ორმაგ შრეში აქტივირებული კომპლექსების წარმოქმნით, რომლებიც იშლებიან წყალბადის გამოყოფით [35, 36]:



კლარკმა და აკიმოვმა დაადგინეს, რომ მთელ რიგ ელექტროლიტებში მათ შორის მანგანუმის სულფატის ხსნარებში, მანგანუმის ელექტროდის პოტენციალი დროში გადაინაცვლებს დადებითი მიმართულებით. ავტორები გამოთქვამს მოსაზრებას, რომ მანგანუმის კოროზია :”აბსკი –ფორის” ტიპისაა- ოქსიდებისგან თავისუფალ მანგანუმის ზედაპირზე მიდის ანოდური რეაქცია - მანგანუმის იონიზაცია, ხოლო ოქსიდზე წყალბადის იონების განმუხტვა. ელექტროდის ხსნარის ქვეშ გასუფთავების შემთხვევაში იზრდება ოქსიდებისაგან თავისუფალი ელექტროდის ზედაპირი, რაც ზრდის ანოდური რეაქციის სიჩქარეს და ამუხრუჭებს კათოდურ რეაქციას. ეს ორი ეფექტი იწვევს პოტენციალის გადაადგილებას უარყოფითი მიმართულებით [41].

მანგანუმის კოროზიის პოტენციალის დამოკიდებულება pH -ზე აგრეთვე შესწავლილია შატალოვისა და ისაევის მიერ. ავტორების მიერ დაადგენილია, რომ არსებობს pH-ის სამი უბანი. ამ სამივე უბანში მანგანუმის კოროზიის მექანიზმი სხვადასხვანაირია [42].

- მჟავა ხსნარების შემთხვევაში ( $\text{pH} \leq 2$ ) კოროზია ძირითადად მიმდინარეობს  $\text{Me}^+ - \text{Mn}^-$  წყვილის მეშვეობით, pH-ის გაზრდის შემთხვევაში კოროზია მცირდება;

- სუსტიმჟავა ხსნარებში ( $\text{pH} = 2 \div 4$ ) კოროზია ძირითადად მიმდინარეობს : “აბსკი—ფორის” წყვილის მუშაობის შედეგად. ამ შემთხვევაში pH -ის ზრდა ამცირებს კოროზიას;

- ნეიტრალულ ხსნარების პირობებში ელექტროდი იფარება სქელი დამცავი ფენით და კოროზია პრაქტიკულად არ მიმდინარეობს;

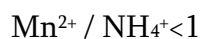
ნეიტრალური მარილის - ამონიუმის სულფატის ხსნარში შეყვანისას მანგანუმის პოტენციალი გადაინაცვლებს უარყოფითი მიმართულებით. ამ დროს კოროზიის სიჩქარე იზრდება. კოროზიის სიჩქარის ზრდა  $\text{NH}_4^+$  იონების სისტემაში შეყვანისას აიხსნება მანგანუმის ამიაკატური კომპლექსის წარმოქმნით  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ . ამ კომპლექსის წარმოქმნამ, როგორც თვლიან მკვლევარები უნდა შეამციროს მანგანუმის იონების აქტიური კონცენტრაცია და გაადვილოს მანგანუმის გახსნა კიდევ ერთი ამიკაის ლიგანდის წარმოქმნის გამო.

მრავალი მკვლევარის მიერ ექსპერიმენტალურად დადგენილია ამონიუმის მარილების განმსაზღვრელი გავლენა მანგანუმის ელექტროკრისტალიზაციის პროცესზე. ამონიუმის მარილების დანამატის შეცვლის მცდელობამ შედეგი ვერ მოიტანა. ამონიუმის მარილის დანამატის გარეშე შეუძლებელია სუფთა ლითონის მიღება. ითვლება, რომ ამონიუმის იონის დანამატი ბუფერის როლს ასრულებს. ის ხელს უშლის ელექტროლიზის პროცესში pH –ის ზრდის დროს მანგანუმის ფუძე ნაერთების წარმოქმნას და ამავე დროს ახდენს მანგანუმის ზედაპირის აქტივაციას. კვლევებმა აჩვენა რომ მანგანუმის დალექვის სიჩქარე  $\text{pH} = 2,5 \div 7$ -მდე არ არის დამოკიდებული ხსნარის მჟავიანობაზე. ამ ფაქტს ავტორები ხსნიან  $\text{pH}$  –ის მუდმივობით კათოდის მიმდებარე შრეში.

ლიტერატურაში არსებული მონაცემების ანალიზის საფუძველზე რ. აგლაძემ და ნ. გოფმანმა გამოთქვეს აზრი, რომ ამონიუმის იონების თანაობისას მანგანუმის თვითგახსნის ინტენსიობა იზრდება. ამავე დროს ავტორები აღნიშნავენ რომ კათოდზე ლითონური მანგანუმის გამოყოფა შესაძლებელია მხოლოდ მისი მაქსიმალური კოროზიის შემთხვევაში. ამ ურთიერთსაპირისპირო მოსაზრებას ავტორები ხსნიან მანგანუმის ელექტროდის დაფარვით ნაკლებად მდგრადი პასიური ოქსიდური ფენით და მანგანუმის ჰიდროოქსიდებით. მხოლოდ იმ შემთხვევაში როდესაც ადგილი აქვს ფენის გახსნას კათოდზე გამოილექება სუფთა

ლითონი. ამონიუმის დანამატი ხელს უშლის ფაზური ფენის წარმოქმნას. ანალოგიურ დასკვნამდე მივიდა ვაგრამიანი, რომელმაც შეისწავლა მანგანუმის თვითგახსნის სიჩქარის დამოკიდებულება ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციაზე. კვლევის შედეგად გამოითქვა მოსაზრება, რომ ნეიტრალურ ხსნარებში მანგანუმის ელექტროდის ზედაპირი პასიურია. ლითონის ახალი ფენის წარმოქმნისათვის საჭიროა ელექტროდის ზედაპირის აქტივაცია, რაც მიიღწევა ელექტროლიტის წყალხსნარში ამონიუმის იონის შეყვანით [44, 45].

ამონიუმის იონის აქტივაციური გავლენა მანგანუმის თვითგახსნის სიჩქარეზე დამოკიდებულია მანგანუმის და ამონიუმის იონების კონცენტრაციების თანაფარდობაზე. კოროზიული პოტენციალის გადანაცვლება უარყოფითი მიმართულებით მანგანუმ-ამონიუმის ხსნარებიდან შესაძლებელია შემდეგი თანაფარდობით (გ-ეჟვ.)



$\text{Mn}^{2+} / \text{NH}_4^+ > 1$  - ლითონი იფარება კოროზიის პროდუქტებით და გახსნის სიჩქარე მკვეთრად მცირდება. პროცესის ნორმალური მიმდინარეობისათვის  $\text{Mn}^{2+} / \text{NH}_4^+$  თანაფარდობა უნდა იყოს 2 ან 2-ზე მეტის ტოლი [34, 46, 47].

ლიტერატურაში არსებული მრავალი მონაცემების მიუხედავად  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  სისტემის როლზე მანგანუმის ელექტროგამოლექვის პროცესში და ამასთან მანგანუმის ელექტროდზე განმუხტვის მექანიზმზე, კითხვა რჩება საკმაოდ რთული და ურთიერთგამომრიცხავი.

ხურლენის და ვალანდის, თ. აგლაძის და კოლოტირკინის, გამალის და ტროფინენკოს მიერ იქნა მიღებული მანგანუმის იონების განმუხტვის პარციალური მრუდები რომლებიც აღიწერებიან ტაფელის განტოლებით, სადაც კოეფიციენტ  $b$ -ს მნიშვნელობა შეადგენს 0,029ვ [ 35, 48-51].

თ. აგლაძისა და ი. კოლოტირკინის მონაცემებით კათოდური პოლარიზაციის ხაზოვანი მონაკვეთი პოლარიზაციის ზრდისას

გადადის მკვეთრ სწორ მრუდში რომელიც ზღვრულ დენს შეესაბამება. მანგანუმის დალექვის სიჩქარე არ არის დამოკიდებული ელექტროდის დისკის ბრუნვის სიჩქარეზე საკვლევი პოტენციალების მთელ უბანში. ნაჩვენებია რომ ამიაკის კონცენტრაციის ზრდა იწვევს კათოდური პროცესის დამუხრუჭებას მრუდების დახრის შეუცვლელად, ხოლო  $\frac{\partial I_{i,x}}{\partial I_{C_{NH_3}}}$  სიდიდე ახლოა 3-თან. ავტორების აზრით მალიმიტირებელ სტადიას წარმოადგენს ქიმიური ჰეტეროგენული დაშლა ელექტროქიმიურად განმუხტვადი  $[Mn(NH_3)_x]^{2+}$  ტიპის კომპლექსისა. ამ დროს განმუხტვის პროცესი შეუზღუდავად მიმდინარეობს. დაბალი დენის სიმკვრივისას მანგანუმი განიმუხტება ერთი სახის კომპლექსებიდან ხოლო ზღვრული დენის შემთხვევაში განმუხტვას წინ უსწრებს უფრო მაღალ ლიგანდიანი კომპლექსის დისოციაცია. აღსანიშნავია, რომ თაგლამის მიერ განსაზღვრული იქნა მანგანუმის გამოყოფის ჭეშმარიტი სიჩქარე 0.4-1.5მ კონცენტრაციების ზღვრებში. მანგანუმის იონების მიხედვით რეაქციის რიგი შეადგენდა: 58% ცდის მონაცემების საფუძველზე 0.86-1.2; ცდის მონაცემების 15% იძლეოდა 1.25-1.38, ხოლო ცდის მონაცემების 25%-ი ახლოს იყო 1.6-თან [35, 49].

გამოთქვამენ მოსაზრებას, რომ ზღვრული დენის უბანამდე მანგანუმი განიმუხტება ჰიდრატირებული იონებიდან ( $Mn^{2+} \cdot H_2O$ ) ან  $[Mn(NH_3)_2]^{2+}$ -ის ტიპის დაბალლიგანდური კომპლექსებიდან. როდესაც განმუხტვის სიჩქარე მაღალია და შესაბამისად, მაღალია ამიაკის კონცენტრაცია, “მარტივი” ან დაბალლიგანდური კომპლექსებიდან მანგანუმის იონების წარმოქმნის სიჩქარე უფრო დაბალია ვიდრე  $[Mn(NH_3)_4]^{2+}$  ფორმის განმუხტვა. ამ პროცესის მალიმიტირებელ სტადიად ავტორები თვლიან მაღალლიგანდური კომპლექსის დაშლას ხოლო თვით განმუხტვის პროცესი მიმდინარეობს შეუფერხებლად. მაღალი უარყოფითი პოტენციალების მიღწევისას ადგილი აქვს თავად მაღალლიგანდური კომპლექსის განმუხტვას რაც იწვევს დენის ზრდას.

გაზომვების პარალელურად მკვლევარები სწავლობდნენ მანგანუმის ნალექის კრისტალურ მესერს. მიღებული შედეგების საფუძველზე გაკეთდა დასკვნა რომ ზღვრული დენის მიღწევისას მანგანუმის განმუხტვის სიჩქარე უფრო მაღალია ვიდრე კრისტალის ჩასახვა და ამის გამო მიიღება წვრილკრისტალური ლითონი. წარმოიქმნება პირობები, რომლის დროსაც სამგანზომილებიანი მანგანუმის ჩანასახი ვერ ასწრებს კრისტალურ გისოსში „ჩაჯდომას“. მაღალი თავისუფალი ენერჯის მქონე მანგანუმის ჩანასახი გადადის ხსნარში და აძვევებს წყალბადს. ამ “მეორადი“ წყალბადის წარმოქმნის მექანიზმის არსებობით ავტორები ხსნიან მანგანუმის დენით გამოსავლის შემცირებას და წყალბადის და მანგანუმის განმუხტვის (E-Igi) მრუდების ერთნაირ დახრას უბანში  $i > i_{ზღვრული}$  [50, 51].

ზემოთ მოყვანილი მექანიზმის საფუძველზე ამორფული ნალექების გამოჩენას მაღალ დენის სიმკვრივეებზე ავორები ხსნიან შეუსაბამობით მანგანუმის განმუხტვის სიჩქარისა და ჩანასახის ზრდის პროცესებ შორის. დენის სიმკვრივის გაზრდის შედეგად კრისტალი მცირდება და როდესაც ის აღწევს  $10^{-5} - 10^{-6}$  სმ რენტგენოგრამაზე ჩნდება ამორფული ნალექი.

გამალიმ და ტროფიმენკომ გამოთქვეს მოსაზრება რომ ასეთი ტიპის ნალექების წარმოქმნას თან ახლავს საკმაოდ მაღალი პოლარიზაცია და დენით გამოსავლის შემცირება 27%-30%-მდე. დალექვის ასეთი პირობების ჩამოყალიბებას ხელს უწყობს მანგანუმის მცირე და ამიაკის მაღალი კონცენტრაციები.

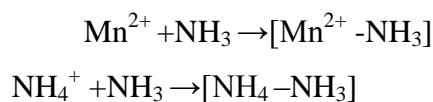
მკვლევარების მეორე ჯგუფი აღნიშნავს ორ დახრას მანგანუმის განმუხტვის პარციალურ მრუდებზე: 29 მვ და 20 მვ. დაბალი დენის სიმკვრივისას პროცესზე გავლენას ახდენს მანგანუმის თვითგახსნა. მაღალი დენის სიმკვრივისას - მანგანუმის ელექტროგამოლექვის სტაციონალურ პირობებში მანგანუმი განიმუხტება გადაძაბვით [52, 53].



იანიციმ და თანამშრომლებმა ჩამოაყალიბეს მოსაზრება, რომ მრუდის დახრის ცვლილება გამოწვეულია მანგანუმის მოდიფიკაციის ცვლილებით ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ). აღსანიშნავია, რომ დახრის მრუდის ანალოგიურ ცვლილებას ავტორები აღინიშნავენ სელენის შემცველ ელექტროლიტშიც. ცნობილია, რომ სელენშემცველ ხსნარებიდან შესაძლებელია მხოლოდ  $\alpha$ -მოდიფიკაციის მიღება და მრუდის დახრის ცვლილება უნდა აიხსნას სხვა, უფრო რთული მექანიზმით.

ზოგიერთი მკვლევარი ჩატარებული ცდების საფუძველზე ვარაუდობენ ხსნარში სულფატური კომპლექსების  $Mn(H_2O)SO_4$ ,  $Mn(H_2O)_2(SO_4)_2^{2-}$  და მარტივი ჰიდრატირებული იონების  $Mn(H_2O)_6^{2+}$  არსებობას. ავტორები თვლიან რომ მანგანუმის იონები წარმოიქმნებიან სულფატური კომპლექსების დისოციაციის შედეგად, ხოლო  $SO_4^{2-}$  იონებს ზღვრული დენის უბანში დიდი მნიშვნელობა ენიჭებათ მანგანუმის ელექტროგანმუხტვის კონტროლში. ავტორთა ვარაუდით ზღვრული დენი გამოწვეულია მანგანუმის სულფატური კომპლექსის ქიმიური დისოციაციის შენელებული სტადიით [47,54-57].

ნ. გოფმანი და ო. სადუნიშვილის აზრით ელექტროდზე ადსორბირებული ამიაკის მოლეკულები კატალიზურ ეფექტს ახდენენ მანგანუმის განმუხტვის პროცესზე [46]:



მანგანუმის და ამიაკის ქიმიური ურთიერთქმედების ძალები ხელს უწყობენ განმუხტვის პროცესს: აადვილებენ მანგანუმის იონის მისვლას კათოდის ზედაპირთან სადაც, ავტორთა ვარაუდით, შეინიშნება ამიაკის სიჭარბე. კავშირი  $Mn^{2+} - NH_3$  ნაკლებად ხელშემშლელია ვიდრე ელექტროდის ზედაპირზე ამიაკის ფენა. როდესაც მანგანუმის განმუხტვის სიჩქარე მცირეა, მანგანუმი განიმუხტება წონასწორულ პირობებში და პოტენციალი იმდენად უარყოფითია რომ განმუხტვა მიმდინარეობს შეუფერხებლად. როდესაც მანგანუმის ელექტროდთან

დიფუზიის სიჩქარე აღემატება განმუხტვის სიჩქარეს პროცესი მიმდინარეობს კინეტიკის რეჟიმში [46].

ხოისლერის და ბერგმანის სამუშაოში გამოყენებულია პლატინის ელექტროდი (0.07მმ დიამეტრში), რომელიც გალვანოსტატიკური იმპულსით პოლარიზდებოდა  $i=80\text{მკ}/\text{სმ}^2$  –დან რამოდენიმე ასეულ მილიამპერამდე 10 წამის განმავლობაში. მოსალოდნელი დენით გამოსავლის მიხედვით ელექტროდს მუხტავენ  $20\text{მკუ}/\text{სმ}^2$  და შემდეგ ხდებოდა ელექტროდის გადართვა გაზომვაზე. მანგანუმის დანაფარი იხსნებოდა რამოდენიმე წამის განმავლობაში. გახსნის დასრულებას აფიქსირებენ პოტენციალის ნახტომის ხასიათით. ექსპერიმენტმა აჩვენა, რომ  $\text{NH}_4^+=1\text{N}$ ,  $\text{pH}=2.5$  და  $t=25^\circ\text{C}$ , ჯამური კათოდური რეაქციის სიჩქარე იზრდება  $\text{Mn}^{2+}$  იონების კონცენტრაციის ზრდით 0.1- 1 მოლი (5.5 -55გ / ლ). ამ დროს წყალბადის განმუხტვა არ არის დამოკიდებული მანგანუმის თანაგანმუხტვაზე და მიმდინარეობს როგორც დამოუკიდებელი პროცესი 0.1203ვ დახრით. მანგანუმის განმუხტვის პარციალური პროცესი დამოკიდებულია  $\text{Mn}^{2+}$  კონცენტრაციაზე და არ არის დამოკიდებული  $\text{NH}_4^+$  იონების კონცენტრაციაზე ( $\text{pH} =2.4-6.3$ ). მანგანუმის პარციალური მრუდი ხასიათდება ორი დახრით: 0.029ვ სტაციონალურ მრუდებისთვის და 0.046V (~ 0.052) არასტაციონალურ მრუდებისათვის [58]. სტაციონალური კათოდური და ანოდური მრუდების გადაკვეთის წერტილი მიახლოებით იძლეოდა მანგანუმის წონასწორულ პოტენციალს. ექსპერიმენტულად დადასტურდა რომ თანაბარ პირობებში ელექტროდული პოტენციალები სულფატურ ხსნარებში უფრო უარყოფითია ვიდრე ქლორიდულებში რამაც ავტორებს მისცა საშუალება გაეკეთებინად დასკვნა, რომ აქტივობის კოეფიციენტი ქლორიდულ ხსნარებში უფრო მაღალია ვიდრე სულფატურებში [34].

გამალის მონაცემების მიხედვით ამონიუმის დეაერირებულ ხსნარებში წყალბადის გადამაბვა მანგანუმზე არ არის დამოკიდებული

ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციაზე და მცირდება ტემპერატურის გაზრდით. ავტორები თვლიან, რომ მუდმივი pH-ის შემთხვევაში ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციის გაზრდით იზრდება ამიაკის ჰიდრატის კონცენტრაცია. ეს გამომდინარეობს მისი დისოციაციის კონსტანტის გამოსახულების განხილვისას:

$$K_{d_{NH_3-H_2O}} = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3 \cdot H_2O]$$

$[NH_3 \cdot H_2O]$  -ის კონცენტრაციის არსებობა, ავტორთა აზრით, წარმოადგენს ერთ-ერთ მიზეზს წყალბადის გადაძაბვის დამოუკიდებლობას ამონიუმის სულფატის კონცენტრაციაზე [61].

მანგანუმის ელექტროქრისტალიზაციის პროცესში ყველაზე მნიშვნელოვან და ნაკლებად შესწავლილ კათოდურ განმუხტვის პროცესად რჩება ელექტროლიზური მანგანუმის ორი მოდიფიკაციის წარმოქმნა -  $\alpha$  და  $\gamma$ , რომლებიც ხასიათდებიან განსხვავებული თვისებებით და მიიღებიან ელექტროლიზის სხვადასხვა პირობებში.

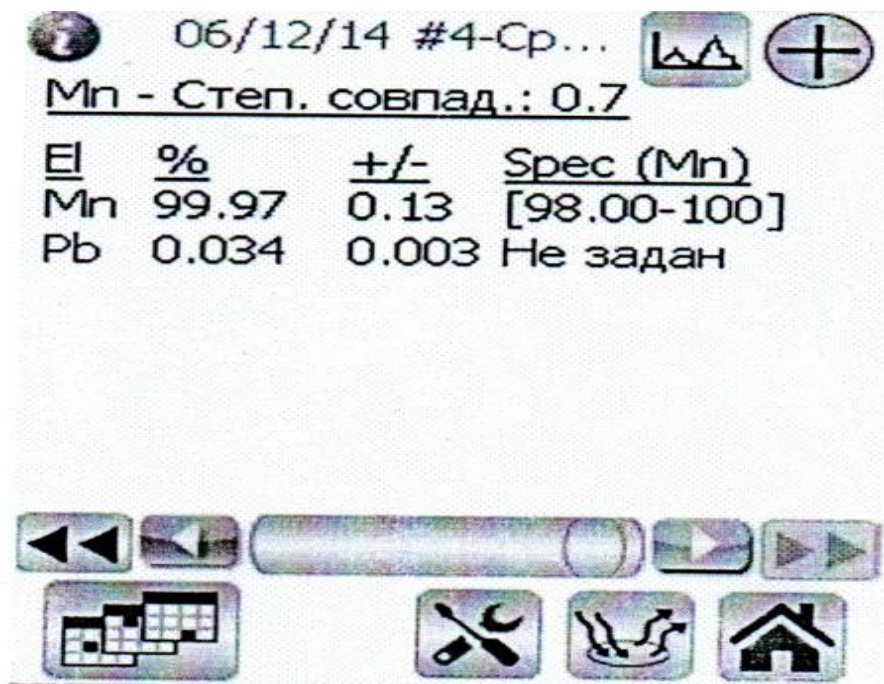
## 2. შედეგები და მათი განსჯა

რ. აგლაძის, ნ. გოფმანის, ე.კაბზინაძის შრომაში [62] პირველად იყო გამოთქმული ჰიპოთეზა, რომ მანგანუმის  $\gamma$ -მოდულიფიკაცია წარმოადგენს არა ლითონს არამედ მანგანუმის ჰიდრიდს Mn-H. ცდების მონაცემების საფუძველზე ავტორები განიხილავენ ტეტრაგონალურ მანგანუმის მოდიფიკაციას როგორც Mn-H ფაზათა ჩართვას ლითონურ მასაში, რასაც ხელს უწყობს ის გარემოება, რომ ამ ფაზის დაშლა შენელებულია ლითონში ჰიდროჟანგების ჩანართების არსებობის გამო.

ლიტერატურაში მოყვანილი მრავალი მონაცემების არსებობის მიუხედავად არ არის ექსპერიმენტალურად დამტკიცებული მანგანუმის ჰიდრიდს Mn-H არსებობა, არ არის შესწავლილი ჰექსაგონალური და კუბური მანგანუმის ნალექების თანაარსებობის განმსაზღვრელი პროცესის ბუნება და ელექტროლიზური მანგანუმის ფაზური გარდაქმნის პროცესის კანონზომიერებები.

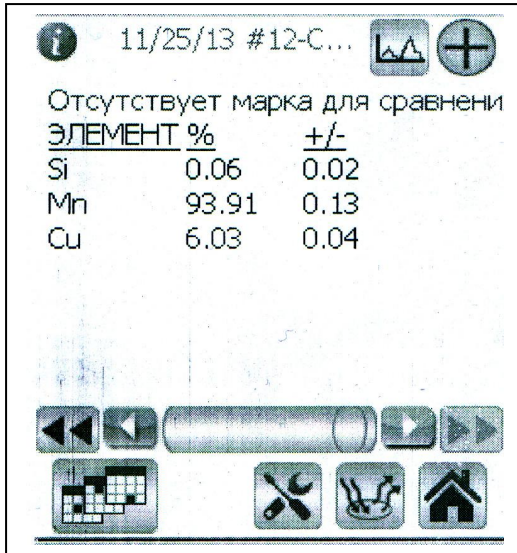
### 2.1. მანგანუმის ნალექის ფიზიკო-ქიმიური თვისებების დახასიათება.

კათოდის ბუნების გავლენა ნალექის ქიმიურ შემადგენლობაზე და გამოლექვის სიჩქარეზე რენტგენო -ფლუოტესცენტული ანალიზის მეთოდით. დადგენილი იქნა, რომ ნალექის ქიმიური შემადგენლობა დამოკიდებულია საკათოდე მასალის ბუნებაზე. პლატინის ჯგუფის ლითონების კათოდებზე გამოლექილი მანგანუმის ხასიათდება მაღალი სისუფთავით(98,97%) (სურ.12) .



ნახ. 12. მანგანუმის ნალექის ფლუორესცენციული ანალიზი შედეგები. ნალექის მიღების პირობები: კათოდი Pt;  $t=25^{\circ}\text{C}$ ;  $E=-1,530\text{ვ}$ ; ხსნარის შემადგენლობა-48გ/ლ  $\text{Mn}^{++}$  ( $\text{MnSO}_4$ )+148გ/ლ  $\text{NH}_4^+$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )

ანალოგიური სისუფთავით ხასიათდება ნიკელის კათოდზე გამოლეკილი მანგანუმის ნიმუშები. ამავე დროს სპილენძის კათოდზე მიღებული ნალექის ქიმიური შემადგენლობა არ არის ერთგვაროვანი – კათოდის მიმდებარე ნალექის შრე შედარებით გადარიბებულია მანგანუმით (93,91%) და გამდიდრებულია სპილენძით (6,03%). ხოლო ელექტროლიტის მიმდებარე შრე მდიდარია მანგანუმით ( 99,85% ) და სპილენძისაგან თავისუფალია (სურ. 13 ა,ბ).

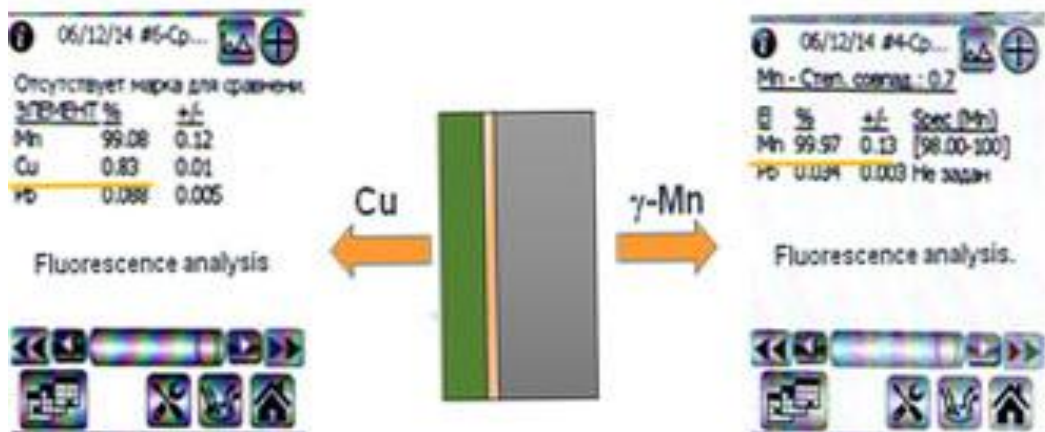


ა-კათოდის მიმდებარე შრე;

ბ-ელექტროლიტის მიმდებარე შრეში

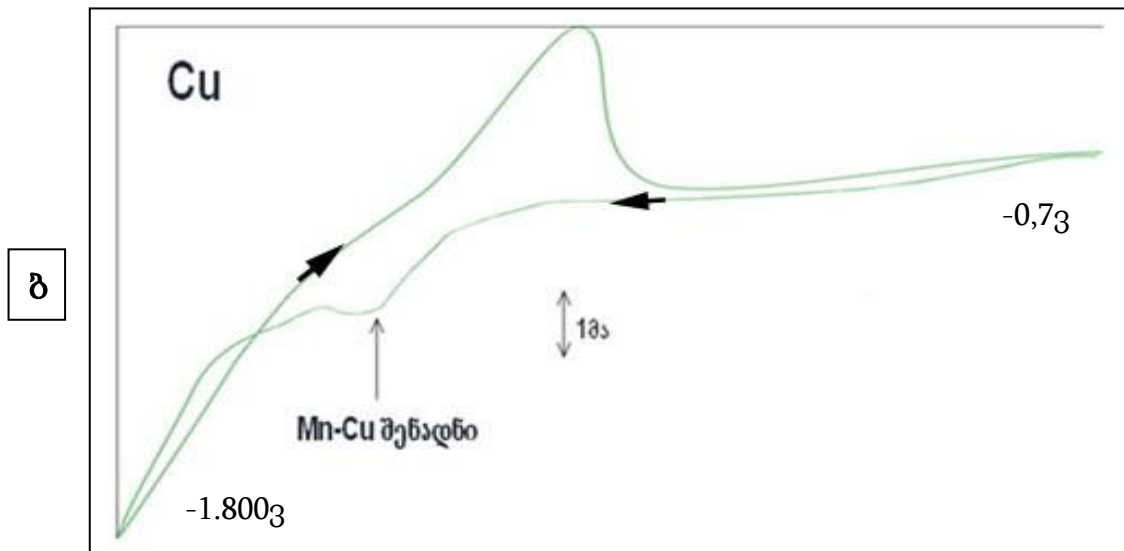
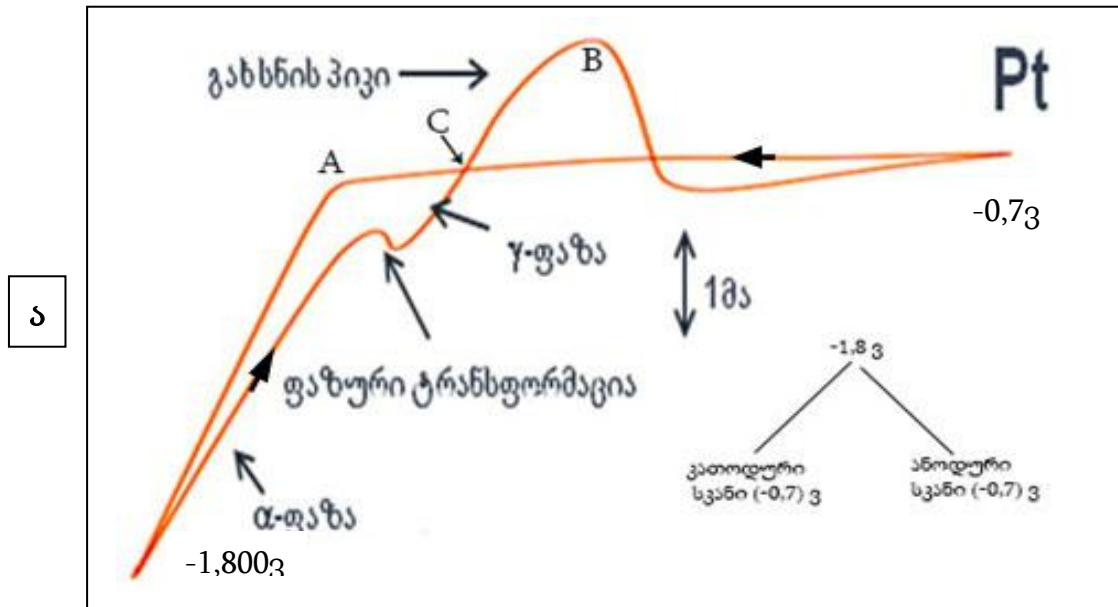
ნახ. 13. მანგანუმის ნალექის ფლუორესცენციული ანალიზი. ნალექის მიღების პირობები: კათოდი Cu;  $t=25^{\circ}\text{C}$ ;  $E=-1,530\text{ვ}$ ; ხსნარის შემადგენლობა- $48\text{გ/ლ Mn}^{++}$  ( $\text{MnSO}_4$ )+ $148\text{გ/ლ NH}_4^+$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ );

ამ მონაცემებიდან შეიძლება დავასკვნათ, რომ ადგილი აქვს სპილენძის ზედაპირზე გამოლექილ მანგანუმის ატომების ურთიერთქმედება საკათოდე მასალასთან, რომლის შედეგად წარმოიქმნება Mn-Cu შენადნობის თხელი შრე სურ.14.



ნახ.14. მანგანუმის ქიმიური შემადგენლობა კათოდი და ელექტროლიტის მიმდებარე შრეებში.

აღნიშნული მოსაზრების შესამოწმებლად პლატინის და სპილენძის ელექტროდებზე ამონიუმის და მანგანუმის სულფატების წყალხსნარში გადაღებული იქნა ციკლური ვოლტამპერიმეტრიული მრუდები (სურ. 15 ა,ბ).



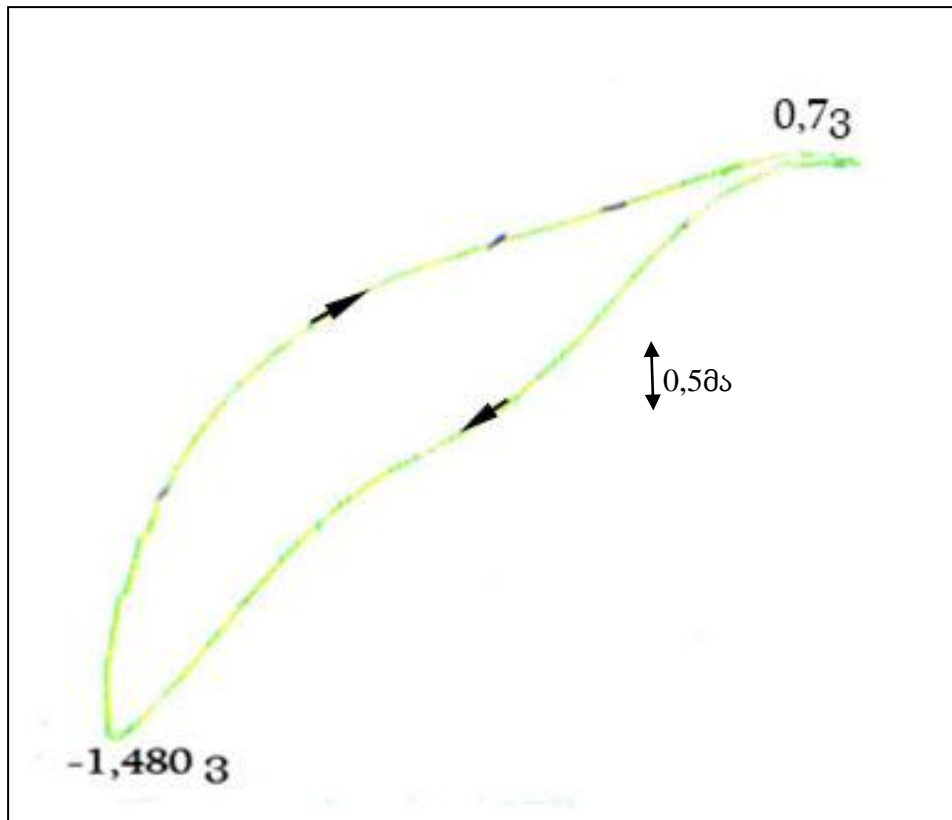
ნახ. 15. მანგანუმის ნალექის ციკლური ვოლტამპეროგრაფები. ხსნარის შემადგენლობა - 40 გ/ლ  $Mn^{2+}$  ( $MnSO_4$ ) + 70 გ/ლ  $NH_4^+$  ( $(NH_4)_2SO_4$ );  $t=25^{\circ}C$ ; კათოდის ფართი-0,1სმ<sup>2</sup>; პოტენციალის ცვლილების სიჩქარე: 10მვ/წმ ა-პლატინის ელექტროდი; ბ-სპილენძის ელექტროდი



ნახ: 15-ზე მოყვანილი ვოლტამპერომეტრიის ანალიზიდან გამომდინარეობს, რომ პლატინის ელექტროდზე (-0,9—1,5)ვ პოტენციალის ინტერვალში ადგილი აქვს დენის ძალის მცირე ზრდას, რაც სავარაუდოდ დაკავშირებულია ამონიუმის იონებთან წყლის მოლეკულების ადდგენის რეაქციას.



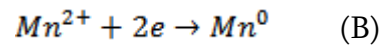
ამ დასკვნის სამართლიანობა დასტურდება ვოლტამპეროგრამით, რომელიც გადაღებულია (-0,7-1,480)ვ დიაპაზონში ( ნახ. 16). რამდენადაც ამ პოტენციალების დიაპაზონში გამორიცხულია მანგანუმის იონების ადდგენა (რომელსაც ადგილი აქვს  $E > -1,5$  ვ) შეიძლება დაუშვად, რომ დენის ზრდა, განპირობებულია მხოლოდ წყალბადის გამოყოფის რეაქციით.



ნახ. 16. მანგანუმის ნალექის ციკლური ვოლტამპეროგრამა  
 ხსნარის შემადგენლობა - 40 გ/ლ  $\text{Mn}^{++}$  ( $\text{MnSO}_4$ ) + 70 გ/ლ  $\text{NH}_4^+$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ );  
 $t=25^\circ\text{C}$ ; კათოდი Pt, კათოდის ფართი-0,1სმ<sup>2</sup>; პოტენციალის სკანირების  
 სიჩქარე: 20მმ/წმ



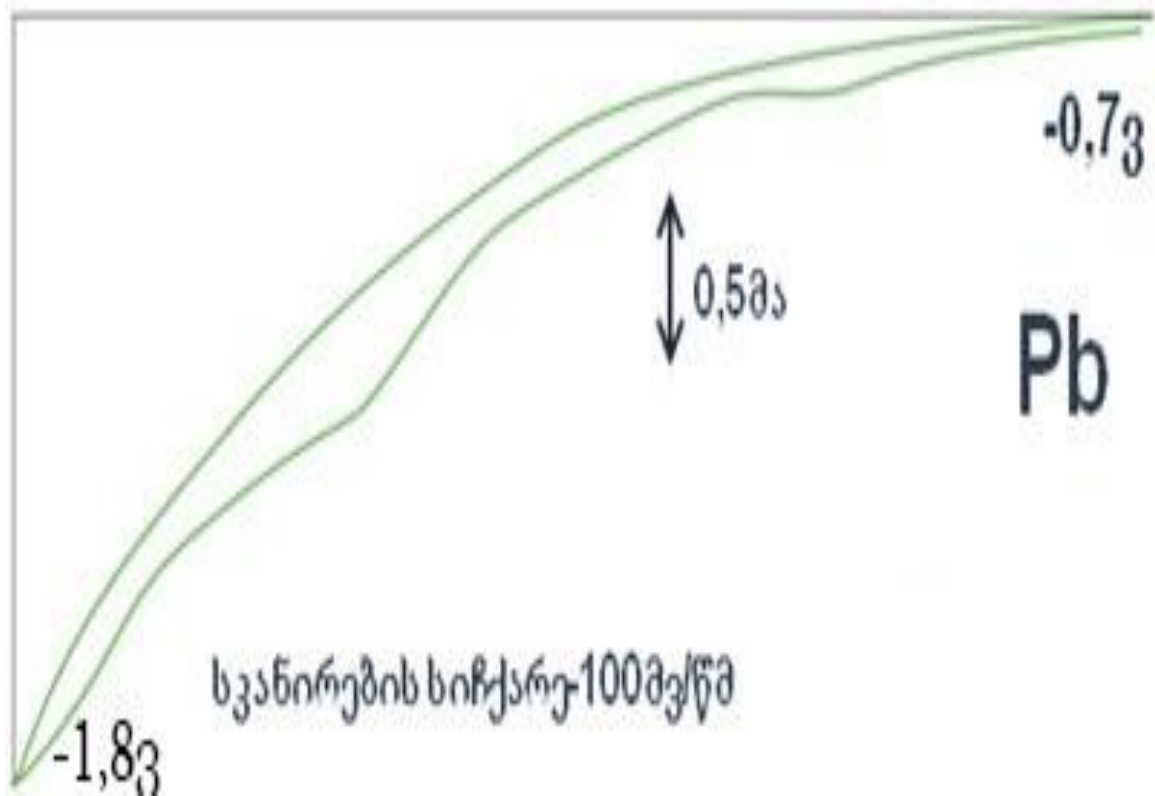
ნახ. 15-16 მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ  $-1,57$  პოტენციალის მნიშვნელობის მიღწევას ადგილი აქვს დენის ძალის სწრაფ ზრდას. შეიძლება ვივარაუდოდ, რომ კათოდური ტალღის წარმოქმნა დაკავშირებულია მანგანუმის იონების განმუხტვის შედეგად კათოდის ზედაპირზე გამოლექილ ფაზასთან.



ახალი ფაზის გამოყოფაზე მეტყველებს აგრეთვე ანოდურ სკანში მრუდის გადანაცვლება დენის მაღალი სიმკრივეების უბანში და მკვეთრი ანოდური პიკის წარმოქმნა, რაც განპირობებულია კათოდურ სკანში გამოლექილი მყარი ფაზის იონიზაციით (ნახ.15 , ა, უბანი B).

იმავე პირობებში სპილენძის კათოდზე გადაღებულ მრუდზე ( ნახ. 15,ბ) კათოდური პიკის პირველად ზრდას ადგილი აქვს შედარებით უფრო დადებით პოტენციალზე  $-0,8$ ვ, რაც დაკავშირებულია სპილენძის ზედაპირზე, სავარაუდოდ Cu-Mn შენადნის წარმოქმნასთან. ამ დასკვნის სამართლიანობაზე მეტყველებს ფლუორესცენციული ანალიზის შედეგები. Pt და Cu -ის ელექტროდებზე გადაღებული ვოლტამპეროგრამის ანალიზიდან გამომდინარეობს, რომ მანგანუმის გამოლექვის გადაძაბვა მანგანუმ-სპილენძის შრის ზედაპირზე  $120$  მვ-ით უფრო დაბალია პლატინის ელექტროდთან შედარებით.

პლატინის და სპილენძის ელექტროდებისაგან განსხვავებით ტყვიის კათოდზე მანგანუმის ელექტროგამოლექვის რეაქცია მნიშვნელოვნად დამუხრუჭდა (ნახ. 17).



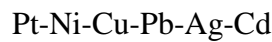
ნახ. 17. მანგანუმის ნალექის ციკლური ვოლტამპეროგრამა

ხსნარის შემადგენლობა - 40 გ/ლ  $Mn^{++}$  ( $MnSO_4$ ) + 70 გ/ლ  $NH_4^+$  ( $(NH_4)_2SO_4$ );  $t=25^\circ C$ ; კათოდი Pb, კათოდის ფართი-0,1სმ<sup>2</sup>; პოტენციალის ცვლილების სიჩქარე: 20მვ/წმ

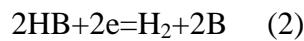
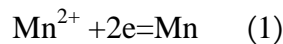
ერთ და იგივე პირობებში ტყვიის ელექტროდზე მანგანუმის ელექტროგამოლექვის სიჩქარე პლათინის ელექტროდზე გამოლექვის სიჩქარეზე დაახლოებით ერთი რიგით უფრო დაბალია. ტყვიის ვოლტამპეროგრამაზე არ შეიმჩნევა გამოლექილი მანგანუმის ანოდური იონიზაციის პიკი, რაც აგრეთვე მიუთითებს მანგანუმის გამოლექვის დაბალ სიჩქარეზე. ანალოგიური ვოლტამოგრამები დამახასიათებელია აგრეთვე Ag, Cd, და Sn ელექტროდებისთვის.

ზემოთ აღწერილი მონაცემების საფუძველზე შეგვიძლია დავასკვნად, რომ მანგანუმის ელექტროგამოლექვის კინეტიკური კანონზომიერებები მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული კათოდის ბუნებაზე. ამ თვალსაზრისით შეიძლება გამოვყოთ ლითონების სამი ძირითადი ჯგუფი: Pt ჯგუფის ლითონების კათოდებზე მანგანუმი გამოილექება მაღალი სიჩქარით (დაბალი გადაძაბვით). სპილენძის კათოდზე გამოლექვის

რეაქცია აგრეთვე დაჩქარებულია და ამის მიზეზს წარმოადგენს გამოლექილი ატომების ურთიერთქმედება კათოდის მასალასთან, რის შედეგად წარმოიქმნება Mn-Cu შენადნი, რომელიც ასრულებს კატალიზატორის როლს მანგანუმის გამოლექვის რეაქციაში. მე-3 ჯგუფს მიეკუთვნება ტყვია და მისი ანალოგები (Ag, Cd, Sn), რომელთა ზედაპირზე მანგანუმის ელექტროგამოლექვის რეაქცია მნიშვნელოვნად დამუხრუჭებულია. ზოგადად მანგანუმის ელექტროგამოლექვის სიჩქარე ეცემა ელემენტების რიგში:



მანგანუმის გამოლექვის კინეტიკაზე კათოდის ბუნების გავლენის ინტერპრეტაციისას მნიშვნელოვანია გავითვალისწინოთ მანგანუმის ელექტროდის წონასწორული პოტენციალის უარყოფითი მნიშვნელობა ( - 1,18ვ) ეს განაპირობებს წყალხსნარებში მანგანუმის გამოლექვასთან ერთად წყალბადის გამოყოფის პარალელურ რეაქციის, მიმდინარეობას:



კათოდური რეაქციის ჯამური სიდიდე შეადგენს მანგანუმის გამოლექვის ( $i_1$ ) წყალბადის გამოყოფის ( $i_2$ ) რეაქციების სიჩქარეების ჯამს.

$$i_{\Sigma} = i_1 + i_2 \quad (3)$$

პარციალური რეაქციების კინეტიკური კანონზომიერების ანალიზისას უმეტესი ავტორები ხელმძღვანელობენ პარციალური რეაქციების სიჩქარეების ურთიერთ დამოუკიდებულების პრინციპით. ამ პრინციპიდან გამომდინარე კათოდური დენი წარმოადგენს პარალელური რეაქციების პარციალური დენების ჯამს. ქვემოთმოყვანილი ანალიზიდან ჩანს, რომ აღნიშნული მოსაზრება გარკვეულ წინააღმდეგობაშია სხვადასხვა ბუნების კათოდებზე მანგანუმის ელექტროგამოლექვის და წყალბადის გამოყოფის ზემოთ აღწერილ კინეტიკურ კანონზომიერებებთან.

პარალელური რეაქციების ურთიერთ დამოკიდებულების პრინციპიდან გამომდინარე მოსალოდნელი იყო, რომ მანგანუმის რეაქციის წილი ჯამურ კათოდურ პროცესში ნაკლები იქნება იმ ელექტროდებზე,

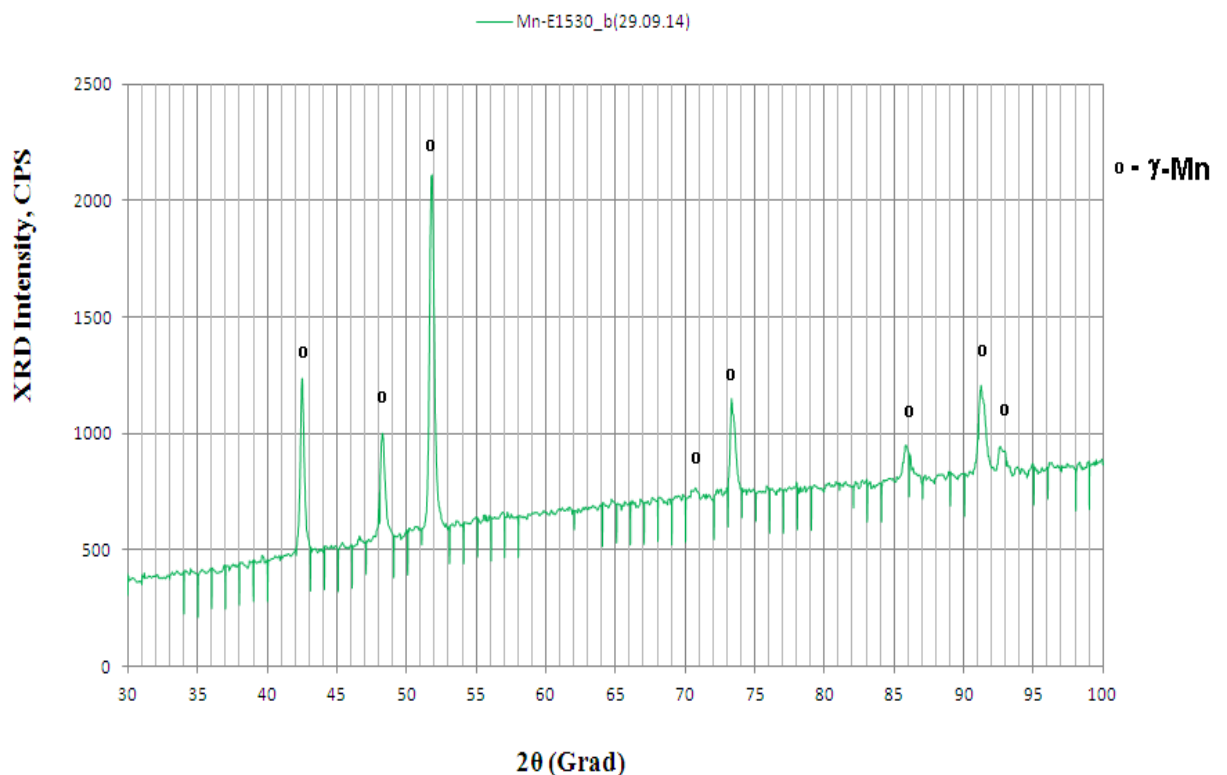
რომლებზეც წყალბადის გამოყოფის სიჩქარე მაღალია (პლატინის ჯგუფის ელექტროდები), და პირიქით, მეტი იქნება იმ ელექტროდებზე, რომლებიც გამოირჩევიან წყალბადის გამოყოფის რეაქციის მაღალი გადაძაბვით (Pb, Cd, Sn). ექსპერიმენტული მონაცემები მეტყველებენ საწინააღმდეგო ტენდენციაზე-მანგანუმის გამოლექვის სიჩქარე მაღალია პლატინის ჯგუფის კათოდებზე, რომლებიც ხასიათდებიან წყალბადის რეაქციის დაბალი გადაძაბვით და დაბალია მე-3 ჯგუფის ლითონებზე, რომლებზეც წყალბადის რეაქციის სიჩქარე მნიშვნელოვნად დამუხრუჭებულია. აღნიშნული წინააღმდეგობა მიუთითებს იმაზე, რომ მანგანუმის გამოლექვის და წყალბადის გამოყოფის პროცესების შემთხვევაში პარციალური სიჩქარეებზე დამოუკიდებლობის პრინციპები არ სრულდება. ეს დასკვნა პირველად გაკეთებული იყო რ. აგლადის, ნ. გოფმანის და ე. კაბზინადის სამუშაოში [62], ამასთან გამოთქმული იყო მოსაზრება, რომ მანგანუმის ელექტროგამოლექვის პროცესის გაადვილება კეთილშობილ ლითონებზე დაკავშირებულია კათოდის ზედაპირზე მანგანუმის და წყალბადის ატომების ურთიერთქმედების შედეგად მანგანუმის ჰიდრიდის წარმოქმნით. აღნიშნული ჰიპოთეზა გამოთქმული იყო ირიბი - კეთილშობილ ლითონებზე მანგანუმის დენით გამოსავლის ზრდის ფაქტების გათვალისწინებით. წინამდებარე სამუშაოში გაკეთებულია მცდელობა ამ ჰიპოთეზის დასაბუთებისას წყალბადის და მანგანუმის იონების სხვადასხვა კათოდებზე და ტემპერატურაზე განმუხტვის რეაქციების კინეტიკის და მანგანუმის ნალექის ფიზიკო-ქიმიური თვისებების ანალიზის საფუძველზე.

## **2.2. კათოდის ბუნების გავლენა ნალექის ფაზურ შემადგენლობაზე.**

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ელექტროლიტურ მანგანუმს გააჩნია ბიფაზური სტრუქტურა. ამასთან ნაჩვენებია, რომ მაღალი

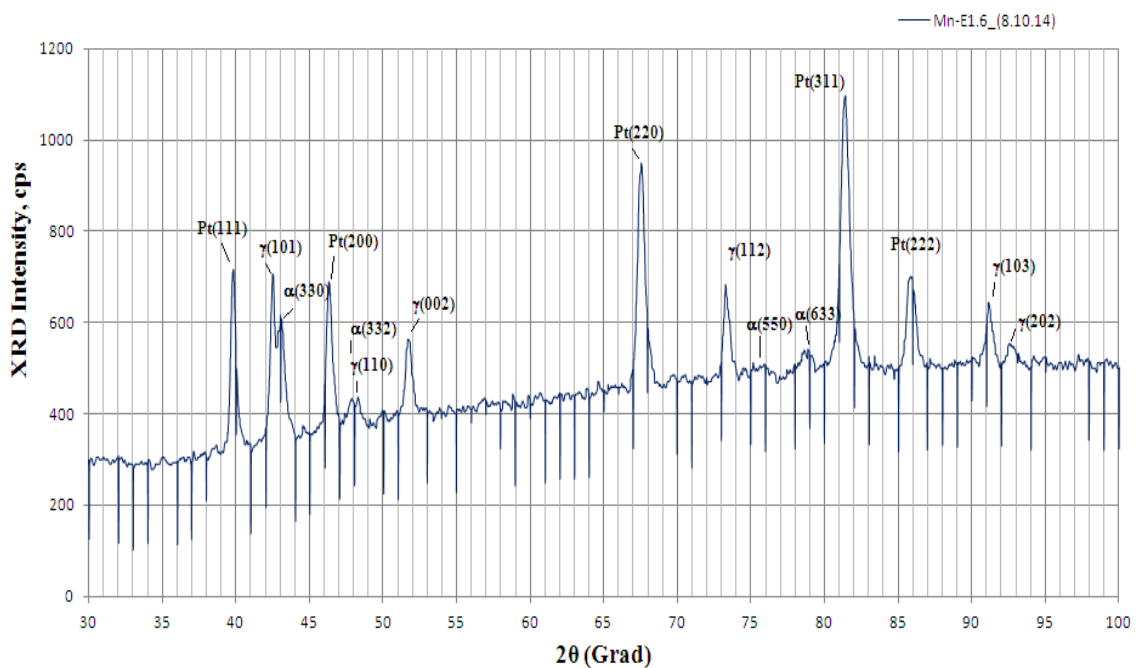
სისუფთავის ელექტროლიტიდან დაბალ დენის სიმკვრივეებზე მიიღება მეტასტაბილური  $\gamma$ - მოდიფიკაციის მანგანუმი რომელსაც გააჩნია ტეტრაგონალური წახნაგდაცენტრებული მესერი (4 ატომი ელემენტარულ უჯრედში). მაღალ დენის სიმკვრივეზე ადილი აქვს ფაზურ გადასვლას და სტაბილურ კუბურ სტრუქტურის  $\alpha$ - მოდიფიკაციის (58 ატომი ელემენტარულ უჯრედში ) გამოლექვას.

ჩვენს მიერ მიღებული მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ კათოდური პოტენციალი და კათოდის ბუნება ახდენს გავლენას ნალექის ფაზურ შემადგენლობაზე. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის შედეგებიდან გამომდინარეობს, რომ პლატინის ელექტროდზე დაბალი გადაძაბვის პირობებში ( $E=-1,530$ ვ) გამოკრისტალდება მხოლოდ  $\gamma$ - მოდიფიკაციის მანგანუმის ნალექი (სურ. 18.).



ნახ. 18. მანგანუმის ნალექის დიფრაქტოგრამა. ნალექის მიღების პირობები:  
 კათოდი Pt;  $t=25^{\circ}\text{C}$ ;  $E=-1,530$ ვ;  
 ხსნარის შემადგენლობა-48გ/ლ  $\text{Mn}^{++}$  ( $\text{MnSO}_4$ )+148გ/ლ  $\text{NH}_4^+$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ );

უფრო უარყოფით პოტენციალზე (-1,6ვ) ორივე  $\alpha$  და  $\gamma$ - მანგანუმისი ფაზებისათვის დამახასიათებელი პიკები ფიქსირდება დიფრაქტოგრამებზე (ნახ.19). თუ დაუშვებთ რომ დიფრაქციული მაქსიმუმების გაგანიერება განპირობებულია მხოლოდ მარცვლის ზომებით შეიძლება დავასკვნად, რომ  $\gamma$ -მანგანუმის მარცვლის ზომა შეადგენს 95ნმ ხოლო  $\alpha$ - მანგანუმის დაახლოებით 30ნმ. პირველ მიახლოებაში შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ იმავე პოტენციალზე  $\alpha$  და  $\gamma$ - მანგანუმის შემცველობების შეფარდება შეადგენს  $C(\alpha\text{-Mn}): C(\gamma\text{-Mn})=30:70$ .



ნახ. 19. მანგანუმის ნალექის დიფრაქტოგრამა. ნალექის მიღების პირობები:

კათოდი Pt;  $t=25^{\circ}\text{C}$ ;  $E=-1,6\text{ვ}$ ;

ხსნარის შემადგენლობა-48გ/ლ  $\text{Mn}^{++}(\text{MnSO}_4)+148\text{გ/ლ NH}_4^+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;

პოტენციალის უარყოფითი მნიშვნელობის შემდგომ ზრდასთან ერთად იზრდება ნალექში  $\alpha$ -ფაზის შემცველობა მაგალითად -1,8ვ პოტენციალზე ფაზათა შეფარდება შეადგენს  $C(\alpha\text{-Mn}): C(\gamma\text{-Mn})=50:50$ . ამავე დროს ადგილი აქვს  $\alpha$ - მანგანუმის მარცვლის ზომის შემცირებას 20 ნმ-მდე  $\gamma$ - მანგანუმის მარცვლის უცვლელი ზომის (95ნმ) პირობებში. პლატინის ელექტროდზე მანგანუმის ნალექის შემადგენლობაზე პოტენციალის გავლენა მოცემულია ცხრილში 5.

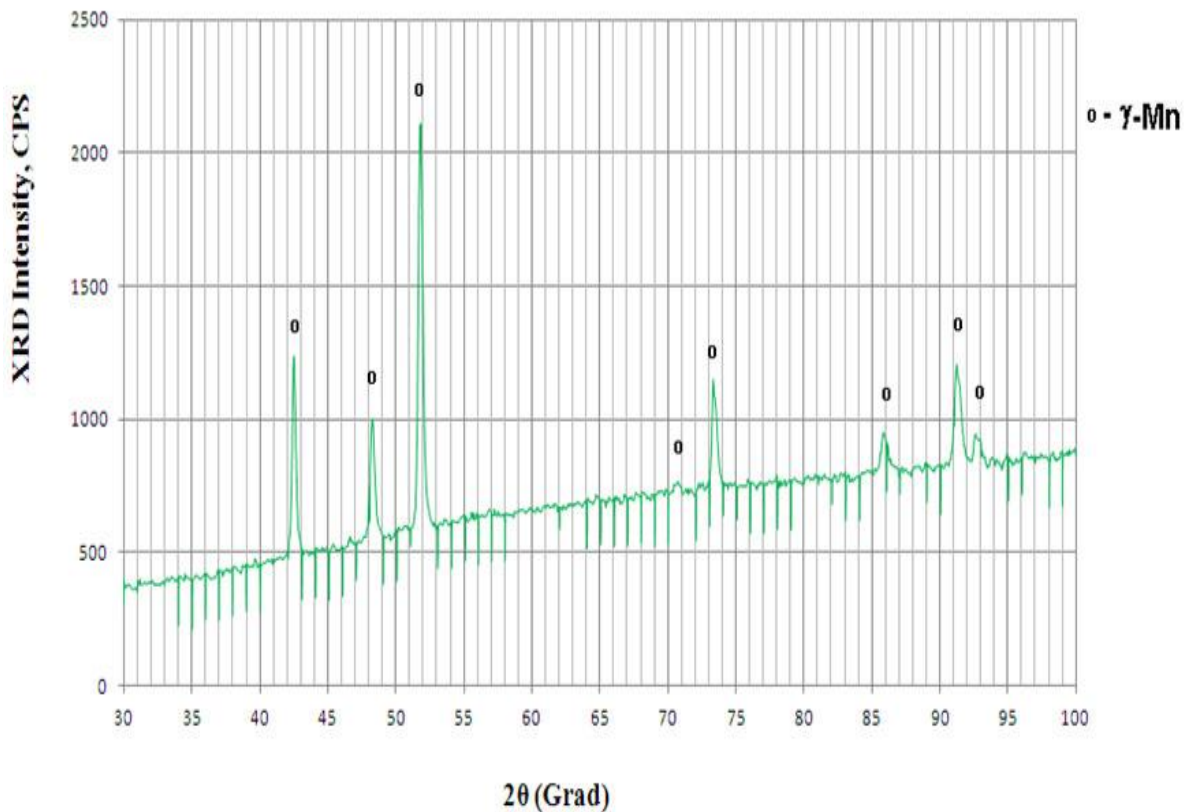
ცხრილი 4. ნალექის შემადგენლობაზე პოტენციალის გავლენა მოცემულია

პოტენციალი, ვ	γ		α	
	%	მარცვლის ზომა	%	მარცვლის ზომა
1,51	100	95	0	-----
1,53	100	95	0	-----
1,6	70	95	30	30
1,7	50	95	50	24
1,8	50	95	50	20

პოტენციალის ანალოგიური გავლენა ფაზურ შემადგენლობაზე დამახასიათებელია ნიკელის ელექტროდისათვის.

### 2.3. ტემპერატურის გავლენა ნალექის ფაზურ შემადგენლობაზე.

ელექტროლიტის ტემპერატურის გავლენის ხასიათი ნალექის სტრუქტურაზე დამოკიდებულია გამოლექვის პოტენციალზე. ოთახის ტემპერატურაზე დაბალი გადამაბვების პირობებში რენტგენოგრამებზე აღინიშნება მხოლოდ γ- ფაზისთვის დამახასიათებელი პიკები. ხოლო მაღალ გადამაბვის პირობებში დაბალ ტემპერატურაზე ადგილი აქვს α და γ- ფაზების თანაარსებობას. სურათ 20-ზე მოყვანილი მანგანუმის ნალექის დიფრაქტოგრამის ანალიზიდან გამომდინარეობს, რომ დაბალი ტემპერატურის პირობებში (-2 °C - -5°C ) მანგანუმის ნალექის ფაზური სტრუქტურა უცვლელია შესწავლილ პოტენციალთა მთელ დიაპაზონში (- 1,6 - -1,8)ვ და შეესაბამება γ-ფაზის სტრუქტურას.



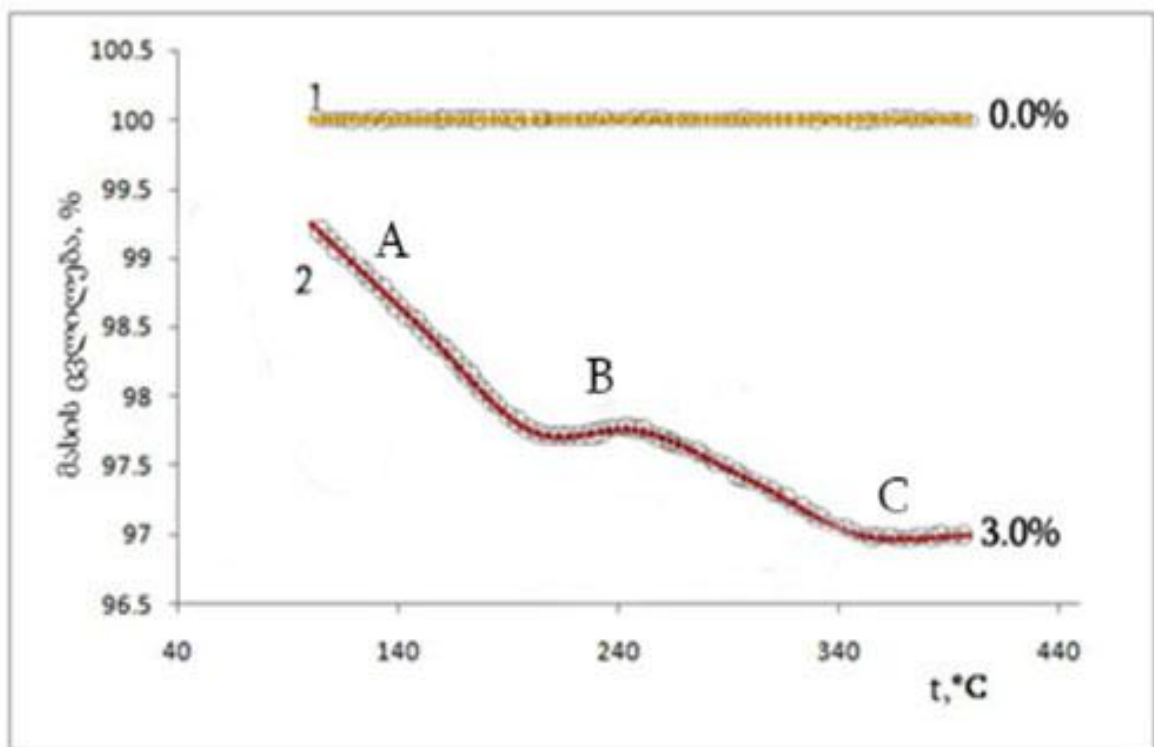
ნახ. 20. მანგანუმის ნალექის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი. ნალექის მიღების პირობები: კათოდი Pt;  $t=-5^{\circ}\text{C}$ ;  $E=-1,7\text{ვ}$ ; ხსნარის შემადგენლობა- $48\text{გ/ლ Mn}^{++}$  ( $\text{MnSO}_4$ )+ $148\text{გ/ლ NH}_4^+$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ );

საინტერესოა, რომ დაბალ ტემპერატურულ პირობებში გამოლექილი  $\gamma$ - მანგანუმი ინარჩუნებს სტაბილურობას ელექტროლიტიდან ამოღების შემდეგ 60 წუთის განმავლობაში ინერტული აირის გარემოში  $50^{\circ}\text{C}$ -ზე შენახვის პირობებში. ამ ტემპერატურაზე უფრო ხანგრძლივი შენახვისას ადგილი აქვს  $\gamma$ -ფაზის  $\alpha$ - სტრუქტურაში გადასვლას. შედარებისთვის ოთახის ტემპერატურაზე მიღებული  $\gamma$ - მანგანუმი შენახვისას ანალოგიურ პირობებში რამოდენიმე წუთში გადადის  $\alpha$ -მანგანუმში. ტემპერატურის ზრდით გამოწვეული ფაზური გადასვლების კანონზომიერებები შესწავლილი იქნა თერმოგრავიმეტრიული მეთოდის გამოყენებით.

ამ მიზნით  $25^{\circ}\text{C}$  გადაღებული იქნა მიღებული  $\gamma$ -მანგანუმის თერმოგრავიმეტრია. ტემპერატურის წრფივი ცვლილების პირობებში სურ 21-ზე მოყვანილი მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ თერმული მდგრადობისათვის დამახასიათებელია სამი ძირითადი უბანი: სწრაფი მასის ვარდნის უბანი A, დაბალი ტემპერატურის უბანში (A) მასის კლება

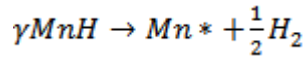


დაკავშირებულია ნალექზე ელექტროლიტის ნარჩენების და ნესტის აორთქლებასთან. პლატო-B, სადაც ტემპერატურის აწევა არ იწვევს ნიმუშის მასის მკვეთრ ცვლილებას. უბანი C-ზე ადგილი აქვს ნიმუშის მასის მაქსიმალურ კლებას. შემდგომი მასის კლება მიუთითებს ნალექის დაბალ თერმულ მდგრადობაზე რაც სავარაუდოდ გამოწვეულია ნალექის შემადგენლობაში არსებული ნივთიერებების დაშლით. 350 °C -ის ტემპერატურის მიღწევასა ჯამური მასის კლება შეადგენს 3%-ს, რაც გამოწვეულია ნივთიერების ქიმიური დაშლის პროცესისით. შემდგომი ტემპერატურის ზრდას 400°C-მდე თან სდევს მასის მატება, რაც სავარაუდოდ დაკავშირებულია მანგანუმის ოქსიდების წარმოქმნასთან.



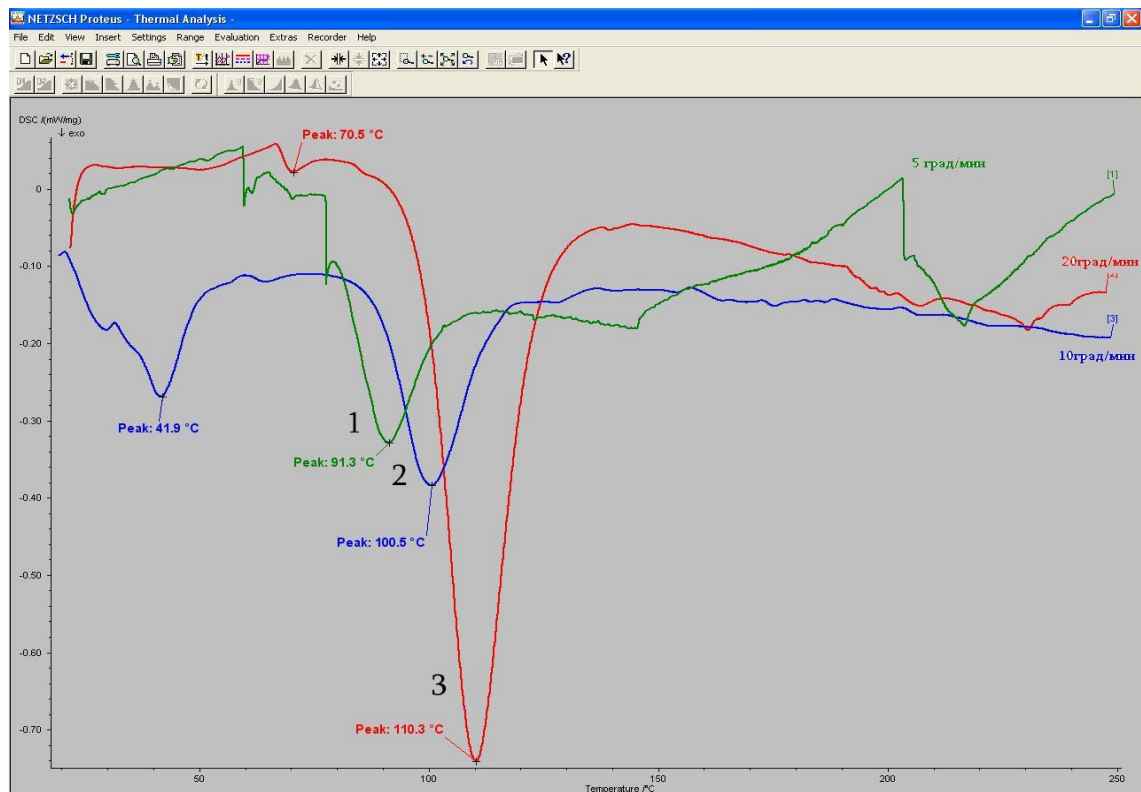
ნახ. 21. მანგანუმის ნალექის თერმოგრაფიკული ანალიზის შედეგები.  
 ნალექის მიღების პირობები: კათოდი Pt;  $t=25^{\circ}\text{C}$ ;  $E=-1,53\text{ვ}$ ;  
 ხსნარის შემადგენლობა-48გ/ლ  $\text{Mn}^{++}$  ( $\text{MnSO}_4$ )+148გ/ლ  $\text{NH}_4^+$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ );  
 ტემპერატურის ცვლილების სიჩქარე-  $2,5^{\circ}\text{C}/\text{წთ}$ ;  
 1-მანგანუმის  $\alpha$ -მოდფიკაცია; 2--მანგანუმის ჰიდრიდი ( $\text{MnH}$ );

მიღებული მონაცემები ეთანხმება დაბალი გადაზახვების პირობებში მეტასტაბილური მანგანუმის ჰიდრიდის წარმოქმნის ჰიპოთეზას. შესაძლებელია ვივარაუდოდ, რომ შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე  $\gamma$ -ფაზა მანგანუმის ჰიდრიდი განიცდის დაშლას წყალბადის გამოყოფით:



აღსანიშნავია რომ სპილენძის კათოდზე მიღებული  $\gamma$ - მანგანუმის ნალექი არ განიცდის მნიშვნელოვან მასის ცვლილებას 400 °C ტემპერატურამდე, რაც მიუთითებს სპილენძის, როგორც  $\gamma$ -ფაზის სტაბილიზატორის როლზე. აღნიშნული დასკვნა ეთანხმება  $\gamma$ -Mn-Cu შენადნის მაღალ სტაბილურობას ხანგრძლივი შენახვის პირობებში.

ზემოთმოყვანილი დასკვნების სამართლიანობას ადასტურებს აგრეთვე სკანირებადი დიფერენციალური კალორიმეტრიის მონაცემები (ნახ31.).



ნახ.22. სკანირებადი დიფერენციალური კალორიმეტრიის ანალიზით მიღებული მონაცემები; ტემპერატურის ცვლილების სიჩქარე: 1- 5 °C /წთ ; 2- 10 °C /წთ 3- 20 °C /წთ

მოყვანილ მრუდებზე დაბალ ტემპერატურებზე (<70<75)°C აღინიშნება ენდოთერმული პიკები, რომელთა წარმოშობა დაკავშირებულია ნალექის მასიდან აორთქლებული თხევადი ფაზის (ელექტროლიტის) და ადსორბირებული წყლის მოშორებით. ღრმა ენდოთერმულ პიკს წინ უსწრებს მცირე ეგზოთერმული პიკი (70,5°C, ტემპერატურის სკანირების სიჩქარე 20°C/წთ), რომელიც სავარაუდოდ დაკავშირებულია  $\gamma \rightarrow \alpha$  ფაზურ გადასვლასთან. ენდოთერმული პიკის ტემპერატურა და ინტენსიობა დამოკიდებულია ტემპერატურის ზრდის სიჩქარეზე ( $V_T = \partial V / \partial t$ ).  $V_T$  – ს მნიშვნელობის ზრდით ენტალპიის პიკის ტემპერატურა და ინტენსიობა იზრდება, რაც ზოგადად დასაშვებია თერმული დაშლის რეაქციისათვის.

#### 2.4. მანგანუმის გამოლექვის და გახსნის პარციალური სტაციონალური მრუდები.

სურ. 22 მოყვანილია მანგანუმის ელექტროგამოლექვის პარციალური მრუდები პლატინის ელექტროდზე. მოცემულ პოტენციალზე პარციალური რეაქციის სიჩქარე გაზომილია ელექტროდის მასის მატების მონაცემებიდან, რომლებიც ფარადეის კანონის თანახმად გადათვლილია დენის სიმკვრივის ერთეულებში. ამავე ნახაზზე მოყვანილია გამოლექილი მანგანუმის გახსნის პარციალური მრუდი აგებული ელექტროდის მასის კლების მონაცემების საფუძველზე და გადათვლილი დენის სიმკვრივის ერთეულებში. ნახაზზე აგრეთვე მოყვანილია შესაბამისი კათოდური და ანოდური პოლარიზაციული მრუდები. მოყვანილი მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ დაბალი გადაძაბვის პირობებში გამოლექვის სიჩქარის ლოგარითმი წრფივად იზრდება პოტენციალის უარყოფითი მნიშვნელობის ზრდასთან ერთად. ამ პირობებში გამოლექვის სტაციონალური სიჩქარე აღიწერება ტაფელის განტოლებით:

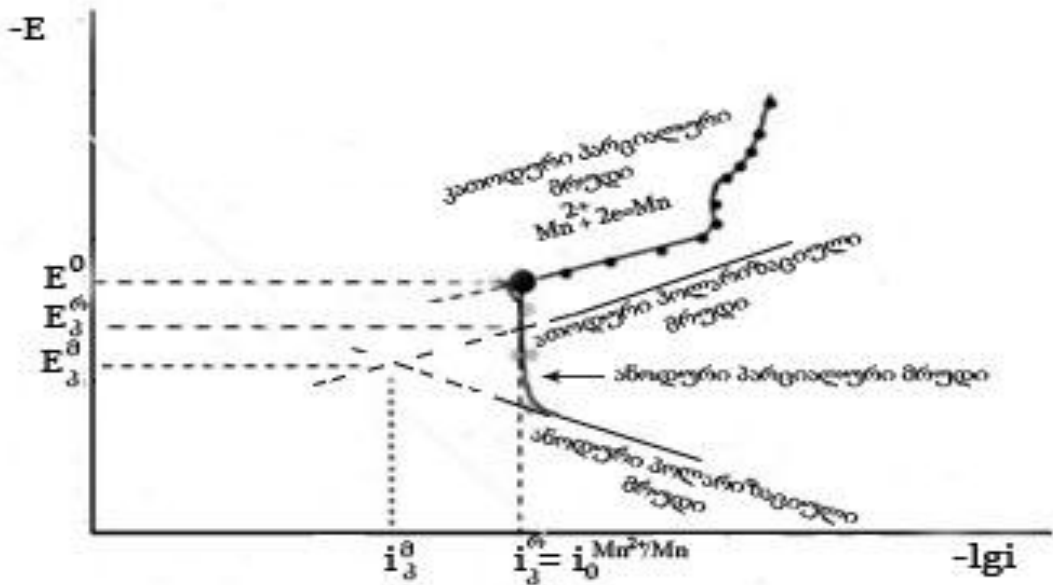
$$i_j = K_j \exp(-\alpha FE/RT) \quad (1)$$

სადაც  $\alpha = \frac{RT}{BF}$ , b-კათოდური წრფის დახრა შეადგენს 0,029ვ, ხოლო  $\alpha=0,059/0,029\approx 2$ .

პოტენციალის უარყოფითი მნიშვნელობის ზრდასთან ერთად გამოლექვის სიჩქარე აღწევს ზღვრულ მნიშვნელობას, რომელიც ლიტერატურული მონაცემების თანახმად არის გამოწვეული არადიფუზური პროცესის კინეტიკურ შეზღუდვებით. [35]. დაბალი გადაძაბვების უბანში მანგანუმის გახსნის პარციალური სიჩქარე არ არის დამოკიდებული პოტენციალის სიდიდეზე და ბევრად აღემატება ანოდური უბნების ექსტრაპოლაციიდან განსაზღვრულ გახსნის სიჩქარეებს (სურ.22). აღწერილი კანონზომიერებები ეთანხმება გოგირდმჟავა და ამონიუმის ელექტროლიტში მანგანუმის გახსნის კანონზომიერებებს. ამავე ნაშრომში ნაჩვენებია, რომ პოტენციალისაგან დამოკიდებული მრუდის უბანში მანგანუმის გახსნა მეორე რიგის რეაქციაა პროტონ დონორის მიმართ. ზემოთმოყვანილის გათვალისწინებით დაბალი გადაძაბვების პირობებში მანგანუმის გახსნის კინეტიკა აღიწერება განტოლებით:

$$i_g = K_g[BH]^2 \quad (2)$$

შედარებით მაღალი გადაძაბვების უბანში ადგილი აქვს გახსნის სიჩქარის ზრდას და კათოდური და ანოდური პოლარიზაციული მრუდების თანკვეთას. ანოდური და კათოდური წრფეების გადაკვეთიდან შეიძლება განვსაზღვროთ მოჩვენებითი კოროზიის პოტენციალი ( $E_k^{\theta}$ ) და სიჩქარე ( $i_k^{\theta}$ ). პარციალური სიჩქარის მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ რეალური კოროზიის სიჩქარე ( $i_k^{\theta}$ ) ბევრად აღემატება ( $i_k^{\theta}$ )-ის მნიშვნელობას, ხოლო რეალური კოროზიის პოტენციალი ( $E_k^{\theta}$ ) უფრო უარყოფითია ( $E_k^{\theta}$ ) -თან შედარებით,



ნახ.23. მანგანუმის ელექტროგამოლექვის და გახსნის პოლარიზაციული და პარციალური მრუდები.

## 2.5. მანგანუმის ელექტროდის სავარაუდო მექანიზმი.

ექსპერიმენტული მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ წყალხსნარებში დაბალი გადაძაბვების პირობებში მანგანუმის ელექტროგამოლექვის და გახსნის რეაქციების ადეკვატური მექანიზმი უნდა ითვალისწინებდეს ელექტროლიზური პროცესის შემდეგ თავისებურებებს:

- მანგანუმის გამოლექვის სიჩქარეზე კათოდის ბუნების არატრივიალური ხასიათს
- $\gamma$ -ფაზის მანგანუმის გამოლექვა ოთახის ტემპერატურაზე, როდესაც  $\gamma$ -მანგანუმის კრისტალიზაცია რაც თერმოდინამიკურად აკრძალული პროცესია;
- $\gamma$ -ფაზის მდგრადობის ზრდა ელექტროლიტის ტემპერატურის და ელექტროლიტთან კონტაქტის ხანგრძლიობის შემთხვევაში;
- ელექტროგამოლექვის სიჩქარის ზრდას ტემპერატურს შემცირებით;
- ელექტროგამოლექვის რეაქციის მოჩვენებითი კოეფიციენტის ზღვრული მნიშვნელობას,  $\alpha=2$
- მანგანუმის გახსნის სიჩქარის დამოკიდებულებას ელექტროდის პოტენციალზე რეალური გახსნის სიჩქარის გარკვეულ სიდიდის

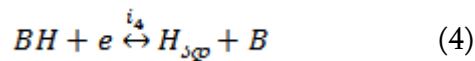
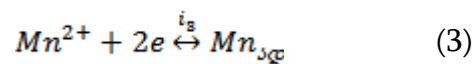
პოლარიზაციულ მრუდების ექსტრაპოლაციით განსაზღვრულ გახსნის სიჩქარესთან შედარებით.

ექსპერიმენტული მონაცემების ერთობიდან გამომდინარეობს, რომ მანგანუმის გამოლექვის და წყალბადის გამოყოფის რეაქციები არ ექვემდებარება ურთიერთდამოუკიდებელი პარციალური რეაქციების პრინციპს. უფრო მეტიც გონივრულია, ვივარაუდოთ, რომ  $\gamma$ -ფაზის წარმოქმნა შესაძლებელი ხდება მხოლოდ კათოდის ზედაპირზე ადსორბირებული წყალბადის არსებობის პირობებში, როგორც ამას ადგილი აქვს პლატინის ჯგუფის კათოდების შემთხვევაში. სავარაუდოა, რომ თერმოდინამიკურად აკრძალული  $\gamma$ -ფაზის კრისტალიზაცია შესაძლებელი ხდება კათოდის ზედაპირზე ადსორბირებული წყალბადის და მანგანუმის ატომების ურთიერთქმედებით, რომლის შედეგად ადსორბირებულ შრეში წარმოიქმნება მანგანუმის ჰიდრიდის მეტასტაბილური კლასტერი:

$$Mn_{\gamma} + H_{\gamma} \xrightarrow{i_1} MnH_{\gamma} \quad (1)$$

რომლის მდგრადობა მცირდება ტემპერატურის ზრდასთან ერთად ჰიდრიდის ქიმიური დაშლის შედეგად:  $MnH_n + MnH_n \rightarrow 2Mn^* + H_2$  (2) კლასტერის დაშლით წარმოიქმნება წყალბადის მოლეკულა და ამორფული მანგანუმის ატომები, რომელიც გამოიყენება კოროზიის ან სტაბილური  $\alpha$ -მოდულიკაციის ფაზური ტრანსფორმაციის პირობებში პოტენციალის უარყოფითი მნიშვნელობის ზრდის შემთხვევაში.

შემოთავაზებული მექანიზმი პოსტულირებს, რომ მანგანუმის და წყალბადის იონების განმუხტვის ელექტროქიმიური რეაქციების :



სიჩქარე ბევრად აღემატება ჰიდრიდის წარმოქმნის ქიმიურ რეაქციის სიჩქარეს ( $i_3, i_4 \gg i_1$ ), და შეიძლება პირობიდათ განვიხილოთ როგორც კვაზიწონასწორული რეაქციები. ცხრილში 6 მოყვანილია მანგანუმის გამოლექვის/გახსნის რეაქციების ექსპერიმენტული კინეტიკური

პარამეტრები და მექანიზმი (1-4)-ით გათვალისწინებული თეორიული კინეტიკური პარამეტრები.

დაბალ გადაძაბვების პირობებში მანგანუმის ელექტროგამოლექვის და გახსნის ელექტროდული პროცესების ექსპერიმენტული კინეტიკური პარამეტრების შედარება თეორიულ კინეტიკური პარამეტრებთან (1-4 რეაქციის) მოყვანილია ცხრილი 6:

ცხრილი 5: ექსპერიმენტული კინეტიკური პარამეტრების თანხვედრა

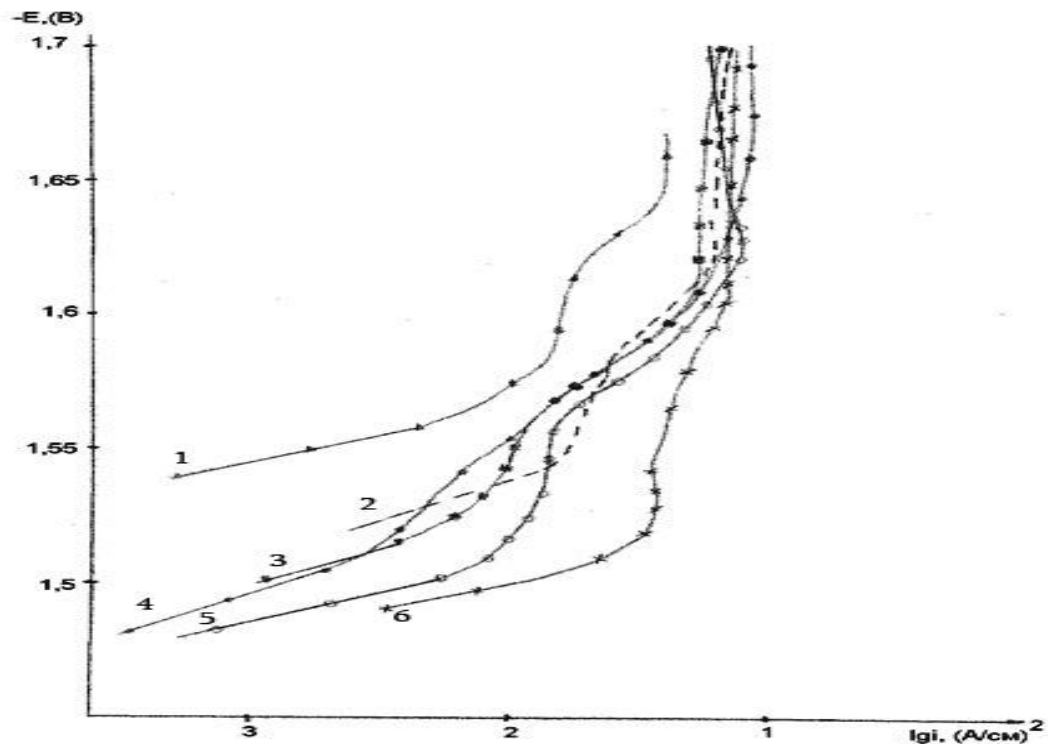
ელექტროდული პროცესი	პარამეტრი	თეორიული მნიშვნელობა	ექსპერიმენტული მნიშვნელობა
მანგანუმის გამოლექვა	$(\partial E / \partial \ln i_0)_t$	RT/2F $\alpha=2$	0,029±0,008 $\alpha=2$
მანგანუმის გახსნა	$(\partial E / \partial \ln i_0)_t$	$\infty$ $\beta=0$	$i_s$ არ არის დამოკიდებული E-ზე, $\beta=0$

ცხრილში მოყვანილი მონაცემებიდან ნათლად ჩანს თეორიული და ექსპერიმენტული კინეტიკური პარამეტრების თანხვედრა, რაც მიუთითებს შემოთავაზებულ მექანიზმის მაღალ ადეკვატობაზე. ზემოთ მოყვანილიდან გამომდინარე შეიძლება დავუშვათ, რომ ნახ.22 -ზე მოყვანილი გამოლექვის და გახსნის პარციალური მრუდების გადაკვეთის წერტილი ორდინატაზე  $E^0$  შეესაბამება MnH/Mn<sup>2+</sup> ელექტროდის წონასწორულ პოტენციალს  $E_{0MnH/Mn}$ , რომელიც მანგანუმის ელექტროდის წონასწორულ პოტენციალზე უფრო დადებითია. აქედან გამომდინარეობს, რომ მეტასტაბილური  $\gamma$ -ფაზის ოთახის ტემპერატურაზე სტაბილიზაცია განპირობებულია ენერჯის მოგებით, რაც გამოწვეულია მანგანუმის ჰიდრიდის წარმოქმნის რეაქციით.

### 3. ექსპერიმენტული ნაწილი

#### 3.1. ელექტროლიტის მომზადება.

მანგანუმის ელექტროგამოლექვის პროცესი ერთობ მგრძობიარეა ელექტროლიტში მცირე მინარევების მიმართაც კი [62].



ნახ.24. მანგანუმის ელექტროგამოლექვის სტაციონალური პარციალური მრუდები; ხსნარი: 40 გ/ლ  $Mn^{++}$  ( $MnSO_4$ ) + 70 გ/ლ  $NH_4^+$  ( $(NH_4)_2SO_4$ ); 1-გადაუკრისტალეზელი  $MnSO_4$ -ის მარილი; 2-ორჯერ გადაკრისტალეზული  $(NH_4)_2SO_4$  და  $(MnSO_4)$  მარილები მანგანუმის მცირე კონცენტრაციით (9,9გ/ლ); 3,4, 5-ელექტროლიტში  $SO_2$ -ის თანაობისას (0,5; 0,1 და 0,01გ/ლ); 6-ორჯერ გადაკრისტალეზული  $(NH_4)_2SO_4$  და  $(MnSO_4)$  მარილები. პოტენციალები მოცემულია  $Ag/AgCl$ -სედარების ელექტროდის მიმართ.

ელექტროლიტის სისუფთავე გავლენას ახდენს როგორც პარციალური მრუდის ფორმაზე ისე მანგანუმის გამოლექვის სიჩქარეზე. დაბალ და საშუალო გადამაბეების უბანში უკანასკნელი მაღალი სისუფთავის ხსნარებში თითქმის ერთი რიგით აღემატება გაუწმენდავ ხსნარში მიღებულ შესაბამის სიდიდეებს. კვლავწარმოებადი და ჭეშმარიტი



მონაცემების მიღების მიზნით ქვემოთ მოყვანილი კვლევები ჩატარებულია იქნა მაღალი სისუფთავის ელექტროლიტებში. ამ მიზნით გამოყენებული იქნა  $MnSO_4$  და  $(NH_4)_2SO_4$ -ის მარილების შემცველი ელექტროლიტის სტაბილური გაწმენდის მეთოდიკა.

მანგანუმის ელექტროლიტის ღრმა გაწმენდა ხორციელდებოდა ხსარების სულფიდური გაწმენდის მეთოდით. მანგანუმის სულფატების მარილი ("ქიმიურად სუფთა") იხსნებოდა ორჯერ გამობდილ წყალში, შემდეგ ხდებოდა სამჯერ გამობდილი ამიაკით pH-ის აწევა 6,5-7-მდე, რათა მომხდარიყო რკინის გამოლექვა იონების მინარევების ჰიდროქსიდების სახით. გაფილტვრის შემდეგ ხსნარს ემატებოდა ორჯერ გადაკრისტალებული ამონიუმის სულფატი ("ქიმიურად სუფთა"). 7-მდე pH-ის აწევის შემდეგ ხსნარი ცხელდებოდა  $70^{\circ}C$ -მდე, რის შემდეგ ხსნარს არანაკლებ 3-ჯერ უტარდებოდა სულფიდური გაწმენდა ამონიუმის სულფიდის მეშვეობით. ფილტრაციის შემდეგ ხსნარის ადუღებით ხდებოდა ნარჩენი გოგირდის კოაგულაცია. ფილტრაციის შემდეგ ხსნარი ოთახის ტემპერატურაზე 48 საათის განმავლობაში იწმინდებოდა ფორელექტროლიზით დენის სიმკვრივე  $0,002\text{ა/სმ}^2$ , პლატინის კათოდის (ბადე) და ტყვიის ანოდების გამოყენებით, ფორელექტროლიზით გაწმენდილი ხსნარის ფილტრაციის შემდეგ მიღებულ ელექტროლიტში ხორციელდებოდა ელექტროლიზი სპილენძის კათოდისა და პლატინის ანოდის გამოყენებით.

ელექტროლიზის პროცესი:

დენის ნიმკვრივე  $4\text{აა/სმ}^2$

ელექტროლიტი:  $40\text{გ/ლMn}^{+2}$  ;  $140\text{გ/ლNH}_4^+$  მაღალ ტემპერატურებზე ( $70^{\circ}C$ -მდე) ჩატარებულ ექსპერიმენტებში მანგანუმის კონცენტრაციის კორექტირებას, იმის გათვალისწინებით, რომ რაც უფრო მაღალია ტემპერატურა და მანგანუმის იონების კონცენტრაცია, მით უფრო დაბალია მანგანუმი ჰიდრატ-წარმოქმნის pH-ი. ზემოთმოყვანილის გათვა-ლისწინებით ვატარებდით მანგანუმის და ამონიუმის იონების

კონცენტრაციის შემადგენლობაზე სისტემატიური კონტროლი ტარდებოდა, როგორც ელექტროლიტის მომზადებისას ისე ექსპერიმენტის სტადიაზე.

კათოდზე მანგანუმის გამოლექვის პროცესის პარალელურად მიმდინარეობს წყალბადის გამოყოფა, ანოდზე გამოიყოფა ჟანგბადი, მანგანუმის დიოქსიდი და გოგირდმჟავა. ამგვარად, ელექტროლიზის პროცესში მიმდინარეობს შემდეგი ჯამური რეაქცია:

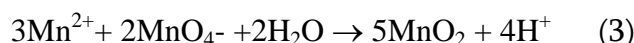


მანგანუმის ელექტროგამოლექვის პროცესში ამონიუმის სულფატის გარეშე კათოდზე გამოიყოფა ჰიდროქსიდი, რადგან წყალბადის გამოყოფის შედეგად კათოდის მიმდებარე ფენა ძლიერ ტუტიანდება. ამიტომ დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ამონიუმის სულფატს როგორც ბუფერულ დანამატს. ამავე დროს მნიშვნელოვანია მანგანუმისა და ამონიუმის იონების კონცენტრაციის თანაფარდობა pH იმ ზღვრებში სადაც ამონიუმის სულფატი ინარჩუნებს მაღალ ბუფერულ ტევადობას. ამონიუმის სულფატის ბუფერული თვისებები დამოკიდებულია ამონიუმის მარილისა და არადისოცირებული ამონიუმის ჰიდროქსიდს შორის წონასწორობაზე:



### 3.2. ელექტროლიტის ქიმიური შემადგენლობის კონტროლი.

მანგანუმის იონები განისაზღვრებოდა ფოლგარდის მეთოდით, რომელიც დამყარებულია საანალიზო სინჯის კალიუმის პერმანგანატის სტანდარტულ ხსნარით პირდაპირ ტიტრაციაზე. ამ დროს მანგანუმის ორვალენტიანი იონი იჟანგება  $\text{Mn}^{+4}$ - იონამდე, რომელიც შორდება უხსნადი მანგანუმის დიოქსიდის სახით.



რეაქცია მიდის ბოლომდე, წყალბადის იონების სრული ნეიტრალიზაციის პირობებში, რასაც ხელს უწყობს თუთიის ოქსიდის დანამატი.

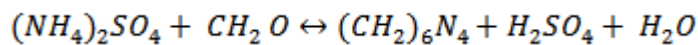
ანალიზის მსვლელობა: 500 მლ კოლბაში თავსდება ხსნარის ალიკვოტური ნაწილი, და ვუმატებდით თუთიის ოქსიდის პულპა, სუსპენზია ცხელდებოდა ადულებამდე ადულებამდე და შემდეგ იტიტრებოდა 0,1 N KMnO<sub>4</sub> ხსნარით ღია ვარდისფერის მიღებამდე. Mn<sup>2+</sup> იონის კონცენტრაცია განისაზღვრებოდა ფორმულით:

$$C_{Mn^{2+}} = 0.00165 \cdot V_{KMnO_4} \cdot 1000/V_{xs}, (g/l),$$

სადაც 0,00165 - მანგანუმის ტიტრის მნიშვნელობაა.

### **(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> კონცენტრაციის კონტროლი**

ამონიუმის იონების რაოდენობრივ ანალიზი ტარდებოდა ფორმალდეჰიდური მეთოდით, რომელიც ეფუძვნება ქიმიურ რეაქციას ამონიუმის იონსა და ფორმალდეჰიდის შორის, რომლის შედეგად წარმოიქმნება მჟავა:



ამონიუმის სულფატის საანალიზო ხსნარის 25 მლ ვუმატებოდა 5 მლ ფორმალდეჰიდის ხსნარი და რამდენიმე წვეთი ფენოფტალეინი, შემდგომ ხსნარის გატიტრვა ხდებოდა მწვავე ტუტის ხსნარით, ინდიკატორის შეფერილობამდე. ერთი წუთის შემდეგ ხელახლა ემატებოდა ფორმალდეჰიდი და ტიტრაცია გრძელდებოდა ხსნარის მუდმივი შეფერილობის მიღებამდე [63].

### **3.3. მანგანუმის კათოდური გამოლექვის მეთოდიკა.**

პრეპარატულ ელექტროლიზს ვატარებდით მანგანუმის და ამონიუმის სუფთა ხსნარებში, თემოსტატირებულ ორელექტროდიან უჯრედში. რეაქციის ანოდური სივრცე იზოლირებული იყო კათოდურისაგან ფოროვანი მინის დიაფრაგმით. კათოდის ზედაპირის ფართი შეადგენდა 0,6 სმ<sup>2</sup>-ს. ცდის წინ კათოდის ზედაპირი მუშავდებოდა ნულოვანი ზუმფარის ქაღალდით შემდეგ ხდებოდა მისი განცხიმვა და გამრობა. მანგანუმის

ნალექის სტრუქტურული გარდაქმნების გამორიცხვის მიზნით ნიმუში ინახებოდა (-5°C)-ზე.

### 3.4 პოლარიზაციული და პარციალური მრუდების გადაღების მეთოდის მეთოდისა.

პოლარიზაციულ გაზომვები ტარდებოდა თერმოსტადირებულ სამელექტროდიან ელექტროქიმიურ უჯრედში, რომელიც გაყოფილია ანოდურ და კათოდურ სივრცეებად დიაფრაგმით. შედარების ელექტროდია ქლორვერცხლის ელექტროდი. განსაკუთრებული ყურადღება ენიჭებოდა ლუგინის კაპილარის ფიქსაციას ელექტროდის ზედაპირთან. მუშა ელექტროდს და ლუგინის კაპილარს შორის მანძილი არ აღემატებოდა 1მმ. ელექტროდული რეაქციების კინეტიკური კანონზომიერებების დასადგენად გამოიყენებოდა სტაციონალური და დინამიკური პოტენციოსტატური მეთოდები. პოლარიზაციულ გაზომვები ხორციელდებოდა პოტენციოსტატური აპარატურის კომპლექსის საშუალებით:

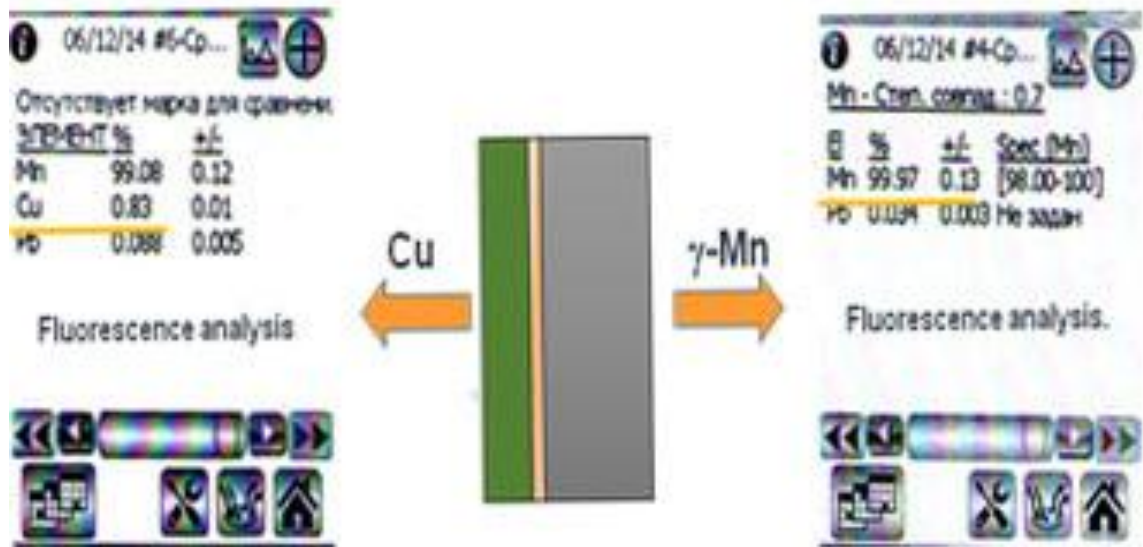
- პოტენციოსტატი - ПИ-50.1
- პროგრამატორი - ПР-8
- ორკოორდინატიანი სარეგისტრაციო მოწყობილობა-ПДА-1

მანგანუმის ელექტროგამოლექვის პარციალური სიჩქარეები გამოანგარიშებულა ნიმუშის მასის ცვლილების საფუძველზე. გრავიმეტრიული გაზომვებისთვის გამოყენებულ იყო 0,1მგ სიზუსტის ანალიტიკურ სასწორი. მანგანუმის დენით გამოსავალი განისაზღვრებოდა ექსპერიმენტულად განსაზღვრული ელექტროდის მასის ცვლილებისა და ფარადეის კანონით გაანგარიშებული შესაბამისი მონაცემების შეფარდებით.

დინამიური პოლარიზაციული მრუდები გადაღებული იქნა ციკლური ვოლტამპერომეტრიის მეთოდით. პოტენციალის სკანირების სხვადასხვა

სიჩქარეზე. ელექტროლიტის ტემპერატურა იცვლებოდა (-5 - +37)°C ზღვრებში

მანგანუმის ნალექის ქიმიური შედგენილობის საშუალებას. მაგალითისთვის სურათზე მოყვანილია INNOVAX-ს ანალიზატორის მიერ რეგისტრირებული მანგანუმ-სპილენძის შენადნის ქიმიური შედგენილობა ელექტროდის და ელექტროლიტის მიმდებარე შრეში.

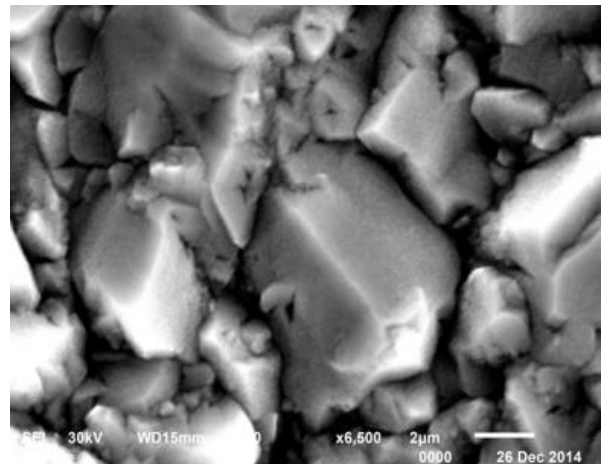
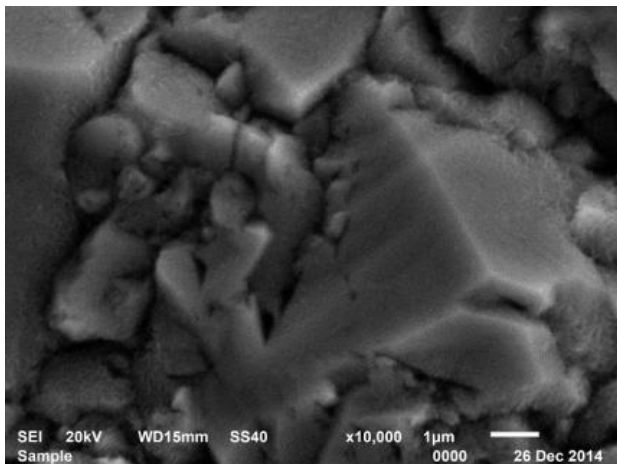


ნახ.25. მანგანუმ-სპილენძის შენადნის ქიმიური შედგენილობა.

მანგანუმის ფაზურ შედგენილობას ვსაზღვრავდით რენტგენოსტრუქტურული მეთოდით, რენტგენოდიფრაქტომეტრ ДРОН-4.07-ის გამოყენებით. (ნიკელის ფოლგით გაფილტრული  $CuK$  გამოსხივება; მილაკი – БСВ-28 სპილენძის ანოდით; ძაბვა – 40კვ; დენი – 16მა). ექსპოზიციის დროს ნიმუშები ბრუნავდა საკუთარ სიბრტყეზე სპეციალური მოწყობილობის – ГП-13-ის საშუალებით. ანალიზს ექვემდებარებოდა პლატინის ზედაპირზე გამოლექილი მანგანუმის ნიმუშები. პლატინისთვის დამახასიათებელი პიკების ჩასახჩობად ანალიზი ტარდებოდა ნალექის შედარებით სქელ (30-40 მკ) ნიმუშზე.

ნალექის ზედაპირის მორფოლოგიის კონტროლი. მანგანუმის ზედაპირის მორფოლოგიის კონტროლი წარმოებდა სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის (SEM GEOL) მეშვეობით. ისევე, როგორც

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის პირობებში ნიმუში ელექტროლიზის შემდეგ ირეცხებოდა, შრებოდა და ინახებოდა ( $-5^{\circ}\text{C}$ )-ზე. ნალექის მორფოლოგიაზე ტემპერატურის გავლენის შესწავლის მიზნით რიგ შემთხვევებში მიკროსტრუქტურის ფოტოები გადაღებულია ინერტულ ატმოსფეროში ნალექის სხვადასხვა ტემპერატურაზე დამუშავების შემდეგ (მანგანუმის ოქსიდირების რეაქციის გამორიცხვის მიზნით) ნახ. 24.



ა

ბ

ნახ.26.  $t=5^{\circ}\text{C}$ ,  $E=-1,530\text{ვ}$  მიღებული მანგანუმის ნიმუში, ხსნარის შემადგენლობა-  
 $48\text{გ/ლ Mn}^{++} (\text{MnSO}_4)+148\text{გ/ლ NH}_4^+ ((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ ; კათოდი Pt  
 ა:თერმული დამუშავებით ბ: თერმული დამუშავების შემდეგ  $70^{\circ}\text{C}$ -ზე  
 40 წუთის განმავლობაში უწყვეტ დეაერაციის პირობებში

### 3.5. ნალექის თერმული მდგრადობის ანალიზი.

რიგ შემთხვევებში მანგანუმის ნალექის თერმული მდგრადობა და თბოშემცველობა შეფასებული იყო დიფერენციური თერმოგრაფიმეტრის (DELIVATOGRAPH Q-1500D) და სკანირებადი დიფერენციული კოლორიმეტრის (NETZSCH DSC 200PC PHOX) მეთოდებით. თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზის მეთოდით შევისწავლეს კათოდის ზედაპირიდან მოხსნილი და დაქუცმაცებული მანგანუმის ნიმუშები. სკანირებადი დიფერენციალური კოლორიმეტრის მეთოდით

რეგისტრირებული იქნა არაწონასწორული თერმული ეფექტები (ეგზო, ენდო), რომელიც თან სდევს ნიმუშის ტემპერატურის წრფივ ცვლილებას. ამ მონაცემების საფუძველზე შეფასებული იქნა მანგანუმის ნალექის თერმოდინამიკური პარამეტრები (ენტალპია, ენტროპია, ხვედრითი თბოტევადობა). ტემპერატურის ცვლილების სხვადასხვა სიჩქარეზე გადაღებული მრუდების ანალიზის საფუძველზე გაკეთებული იქნა დასკვნები ნალექის თერმული დაშლის კინეტიკის თაობაზე.

ქვემოთ მოყვანილია სადოქტორო დისერტაციაზე მუშაობის პერიოდში ნალექის ქიმიური შედგენილობის, მორფოლოგიის, სტრუქტურის და თერმოდგრადობის კონტროლის მეთოდებით მიღებული სრული მონაცემები.

• **რენტგენო-ფლოუორესცენციული ანალიზი** - დაფუძნებულია შეროვებული სპექტრის ანალიზზე. სპექტრი მიიღება საკვლევ ნიმუშზე რენტგენის გამოსხივების ზემოქმედებით. ანალიზის შედეგები მოყვანილია ქვემოთ:

1. ნიმუში მიღებულია სპილენძის კათოდზე.

11/25/13 #12-C... [Icons]

Отсутствует марка для сравнения

ЭЛЕМЕНТ	%	±/±
Si	0.06	0.02
Mn	93.91	0.13
Cu	6.03	0.04

[Navigation icons]



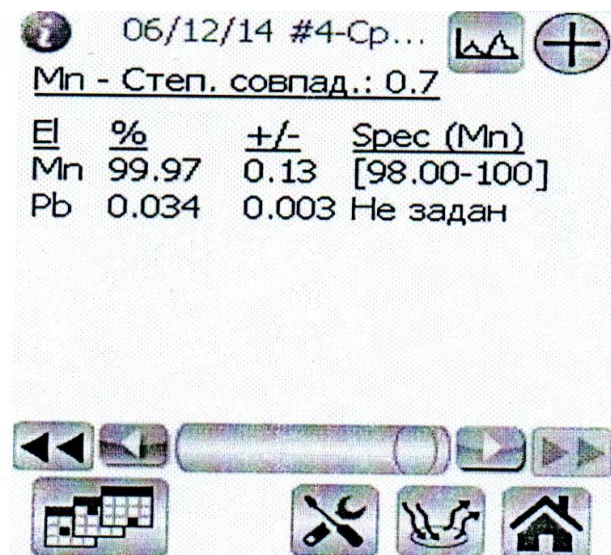
სპილენძის კათოდთან მიმდებარე მანგანუმის ნალექის შემადგენლობაში ფიქსირდება 1,71% Cu, რაც მიუთითებს Mn-Cu შენადნის წარმოქმნაზე.

2. ნიმუში მიღებულია სპილენძის კათოდზე.



ელექტროლიტის მზრიდან ანალიზი აფიქსირებს 99,85% მანგანუმს.

3. ნიმუში მიღებულია პლატინის კათოდზე.



ნალექი რენტგენო-ფლოორესცენციული ანალიზის საფუძველზე წარმოადგენს 99,97% მანგანუმს.

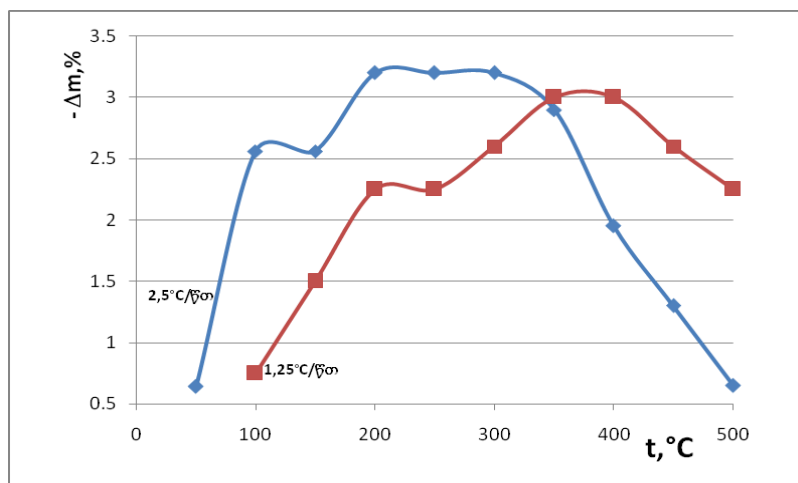


ნალექის თერმიული სტაბილურობა შესწავლილი იქნა ტერმოგრაფიმეტრიული და სკანირებადი დიფერენციალური კალორიმეტრიული ანალიზების საშუალებით.

• **თერმიული ანალიზი** მოიცავს მეთოდების ჯგუფს, რომელშიც ნივთიერების ესა თუ ის ფიზიკური თვისება ან მასში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესები ტემპერატურის პროგრამული ზემოქმედების პირობებში განისაზღვრება როგორც ტემპერატურის ფუნქცია და განპირობებულია ასეთ პირობებში სითბოს გამოყოფით ან შთანთქმით.

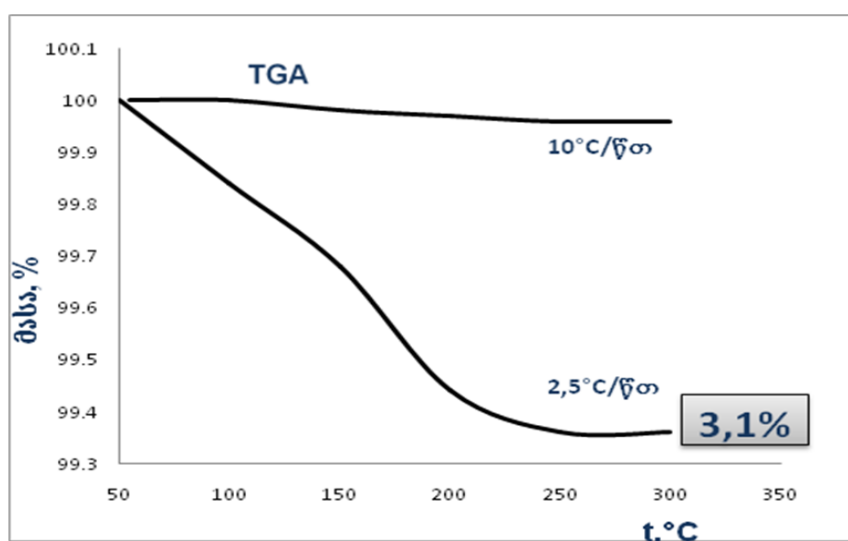
თერმოგრაფიმეტრია-მეთოდი, როდესაც ტემპერატურის პროგრამული ზემოქმედებით-გახურების ან გაცივებისას, ნივთიერების მასის ცვლილება რეგისტრირდება, როგორც ტემპერატურის ან დროის ფუნქცია. მრუდი წარმოადგენს თერმოგრაფიმეტრიულ (TG) მრუდს. მასა გადაიზომება ორდინატაზე ზემოდან ქვემოთ, დრო (t) ან ტემპერატურა (T)-აბსცისაზე მარცხნიდან მარჯვნივ.

ჩვენს მიერ შესწავლილია 25°C და 0°C მიღებული მანგანუმის ნალექებზე მასის ცვლილება ტემპერატურის სხვადასხვა სიჩქარის პირობებში, კერძოდ: 1,25, 2,5, 5, 10 და 20°/წთ. ქვემოთ მოყვანილ გრაფიკზე (ნახ.25) ნაჩვენებია მანგანუმის ნიმუშზე, რომელიც მიღებული იყო 0°C-ზე ჩატარებული თერმოგრაფიმეტრიული კვლევის შედეგი, რომელიც ასახავს მასის კლებას მოცემულ ტემპერატურულ ზღვრებში. დანადგარის ღუმელში გაცხელების სიჩქარეა 1,25 და 2,5° C /წთ-ში. ორივე შემთხვევაში ტიგელში ჩატვირთული იყო ნიმუშების ერთი და იგივე რაოდენობა 101 მგ.



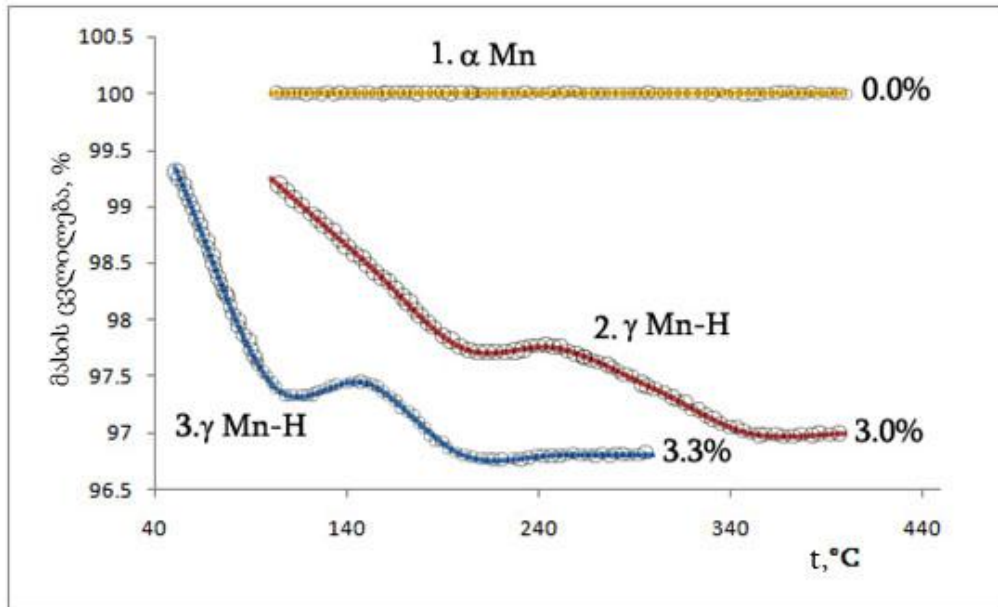
ნახ. 27. მანგანუმის ნიმუშის მასის კლება მოცემულ ტემპერატურულ ზღვრებში, ტემპერატურის ცვლილების სიჩქარე 1,25 და 2,5° C /წთ-ში.

10 °C /წთ ნიმუშის გაცხელებისას მანგანუმის ნალექის მასის კლება TGA მრუდზე არ ფიქსირდებოდა (ნახ. 26).



ნახ. 28. მანგანუმის ნიმუშის მასის ცვლილება გაცხელების სხვადასხვა სიჩქარეებზე

თერმოგრავიმეტრიული მეთოდით აგრეთვე შესწავლილი იყო მანგანუმის α და γ-მოდისფიკაციების მასის ცვლილება ტემპერატურის ზემოქმედებით. მიღებული შედეგები მოყვანილია ნახაზზე:



ნახ.29. მანგანუმის ნალექის თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზის შედეგები. ნალექის მიღების პირობები: კათოდი Pt;  $t=25^{\circ}\text{C}$ ;  $E=-1,53\text{ვ}$ ; ხსნარის შემადგენლობა- $48\text{გ/ლ Mn}^{++}$  ( $\text{MnSO}_4$ )+ $148\text{გ/ლ NH}_4^+$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ); ტემპერატურის ცვლილების სიჩქარე-  $2,5^{\circ}\text{C/წთ}$  (1,2);  $1,25^{\circ}\text{C/წთ}$  1-მანგანუმის  $\alpha$ -მოდულირება; 2--მანგანუმის ჰიდრიდი ( $\text{MnH}$ );

როგორც ნახაზიდან ჩანს,  $\alpha$ -მოდულირების შემთხვევაში ნიმუშის მასა არ იცვლება მოცემულ ტემპერატურულ ზღვრებში, ხოლო  $\gamma$ -მანგანუმის შემთხვევაში ნათლად აღინიშნება მასის კლება, რომელიც შეადგენს  $\sim 3\%$ -ს.

• **სკანირებადი დიფერენციალური კალორიმეტრიული ანალიზი** წარმოადგენს მეთოდს, რომელშიც დროის ერთეულში ეტალონის და კვლევის ნიმუშის თბური ენერგიების სხვაობა განისაზღვრება როგორც ტემპერატურის ფუნქცია. ამ დროს კვლევის ნიმუშით და ეტალონით წარმოქმნილი სისტემის ტემპერატურა იცვლება წინასწარ შედგენილი პროგრამით.

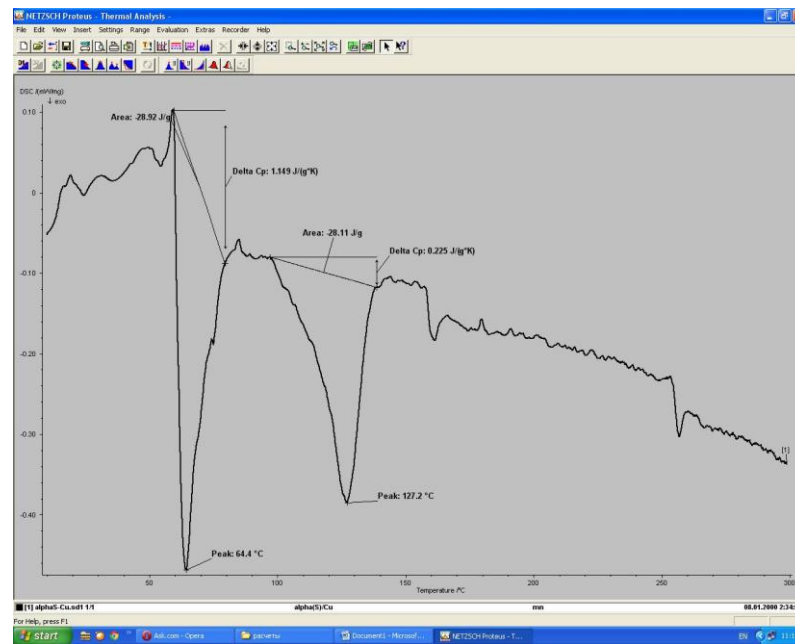
ცხრილში მოყვანილია სკანირებადი დიფერენციალური კალორიმეტრიული ანალიზით განსაზღვრული ნიმუშები:

ცხრილი 6. სკანირებადი დიფერენციალური კალორიმეტრიული ანალიზის შედეგები.

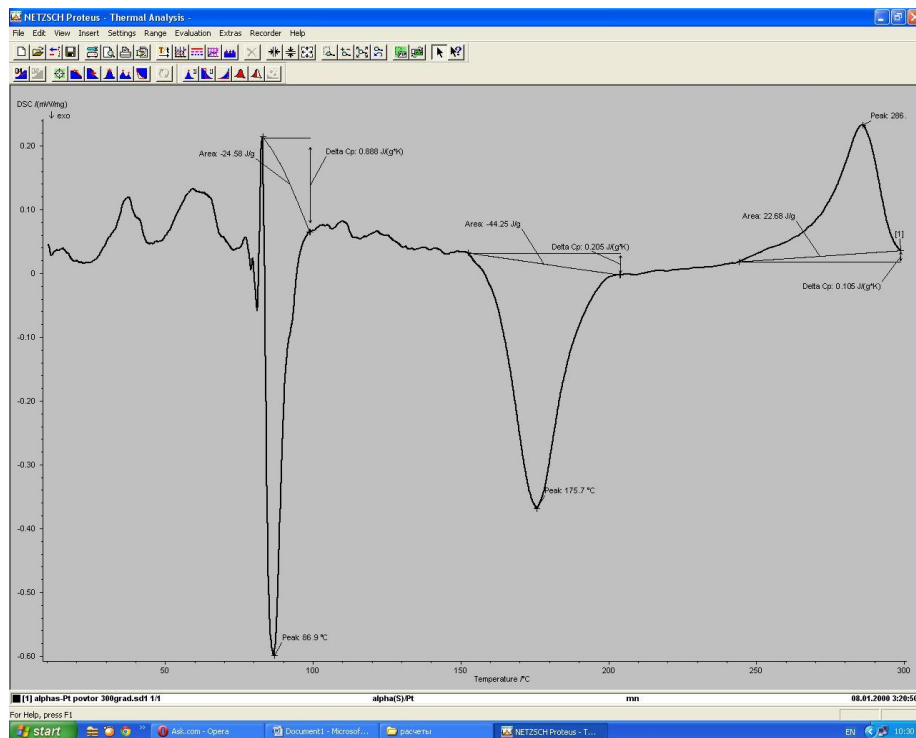
	ნიმუში	პიკების ტემპერატურა (C°)	ენტალპია (ჯ/გ)	ენტროპია (ჯ/გ·C°)	ხვედრითი თბოტევადობა (ჯ/გ·K)
1	α-მოდულიკაცია, კათოდი-Cu	64,4	-28,92	0,45	1,149
		127,2	-28,11	0,22	0,0225
2	α-მოდულიკაცია, კათოდი-Pt	86,9	-24,58	0,28	0,888
		175,7	-44,25	0,25	0,205
		286,0	22,68	0,08	0,105
3	γ-α გადასული მანგანუმი	46,5	-138,7	2,98	5,088
4	γ-მოდულიკაცია ორმხრივად დამუშავებული ზუმფარის ქალაღლით	2,3	-1,935	0,84	0,113
		36,8	1,724	0,05	0,138
		62,0	29,92	0,48	1,034
		124,1	-42,8	0,34	0,09
5	γ-მოდულიკაცია	0,5	-33,59	67,18	0,244
		80,5	-292,7	3,64	0,207
		121,2	-24,3	0,2	0,288

ქვემოთ მოყვანილია დიფერენციალური კალორიმეტრიული ანალიზით მიღებული ორიგინალური მრუდები ცხრილის ნომრების შესაბამისად:

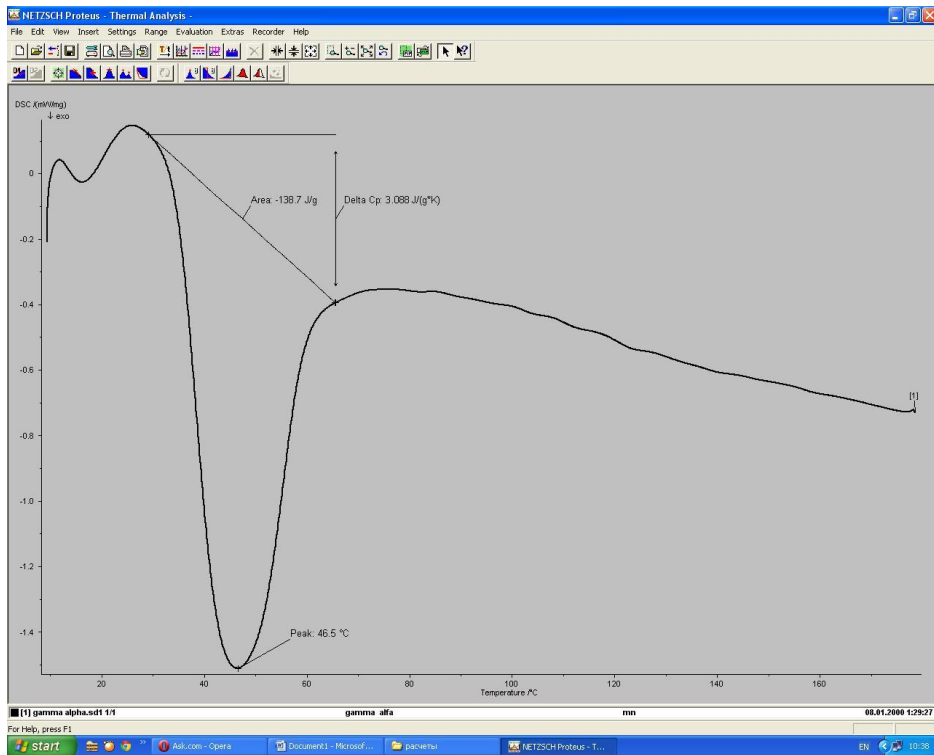
## 1. $\alpha$ -მოდულიკაცია, კათოდი-Cu



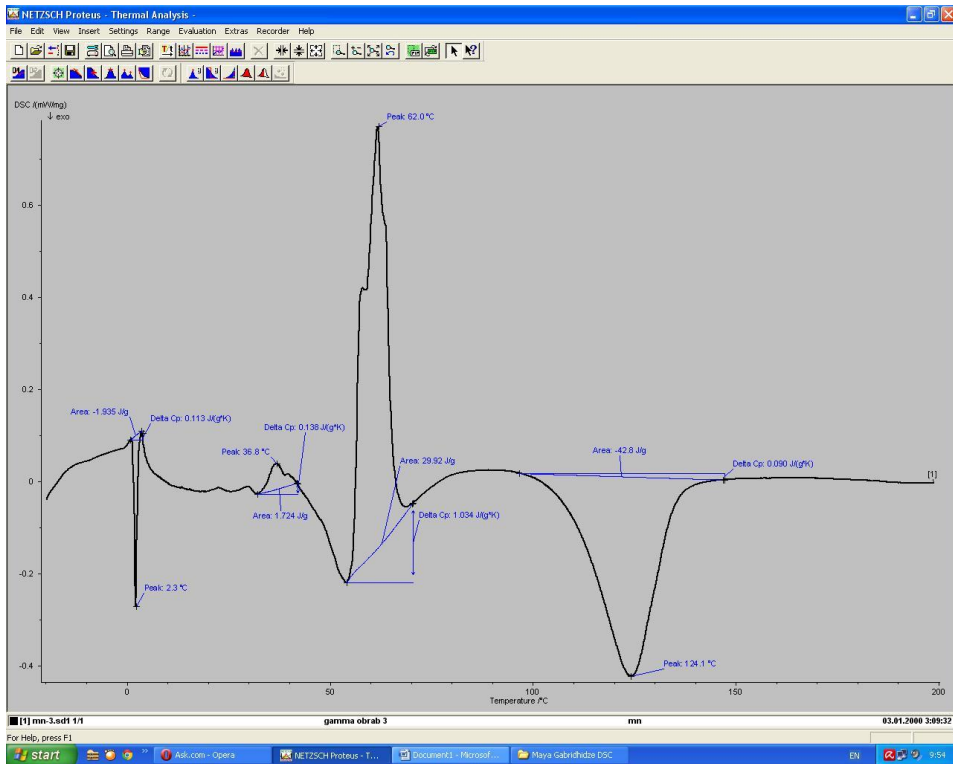
## 2. $\alpha$ -მოდულიკაცია, კათოდი-Pt



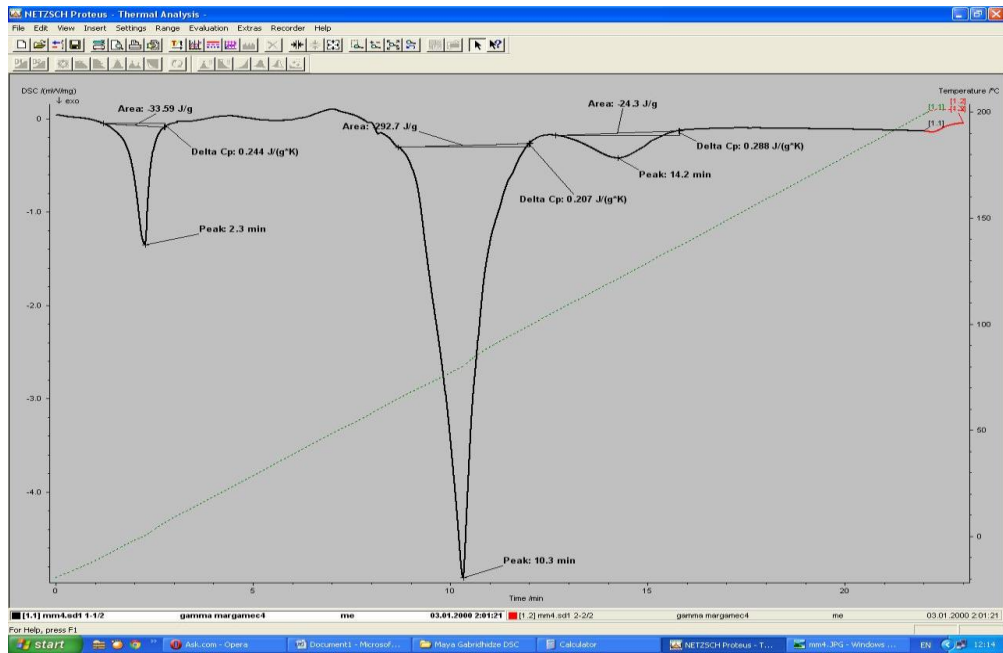
### 3. $\gamma$ - $\alpha$ გადასული მანგანუმი



### 4. $\gamma$ -მოდულირება ორმხრივად დამუშავებული ზუმფარის ქაღალდით



## 5. $\gamma$ -მოდულირება

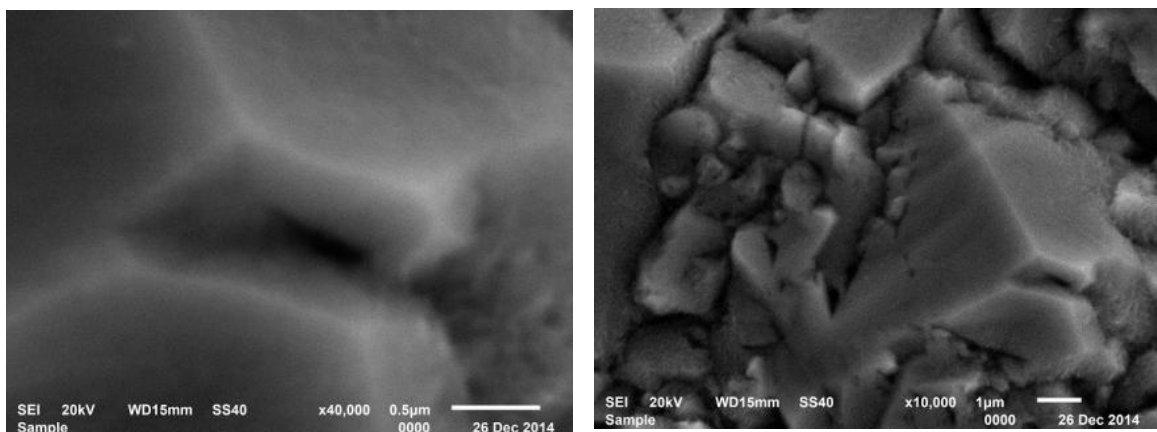


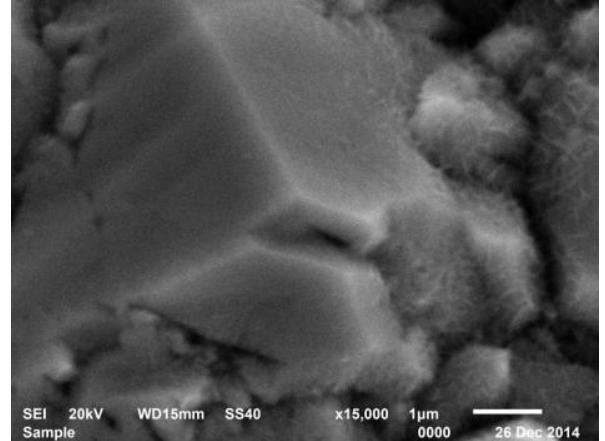
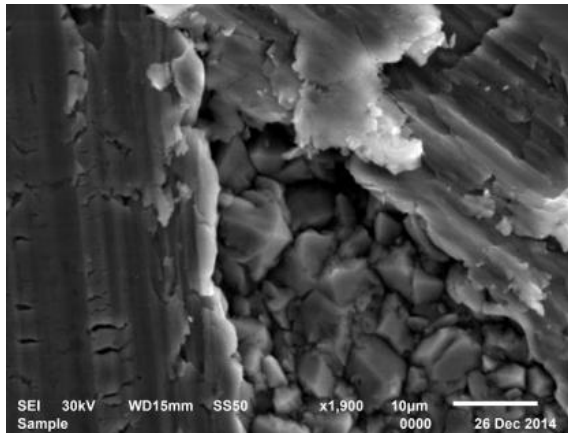
ნიმუშების მორფოლოგიის შესწავლა სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის (JSM-6510LV) საშუალებით.

სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპი სკანირებს გამოსაკვლევ ნიმუშს ელექტრონული სხივით და ზომავს საკვლევი ნიმუშის მიერ გამოყოფილ კვანტებს. ეს შესაძლოა იყოს მეორადი ელექტრონები, არეკლილი ელექტრონები და ა.შ. სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპი გარდაქმნის გაზომილ ინტენსიობას ელექტროსიგნალში.

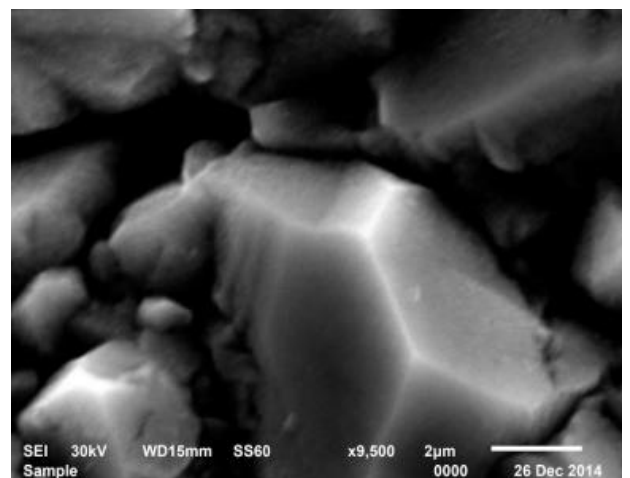
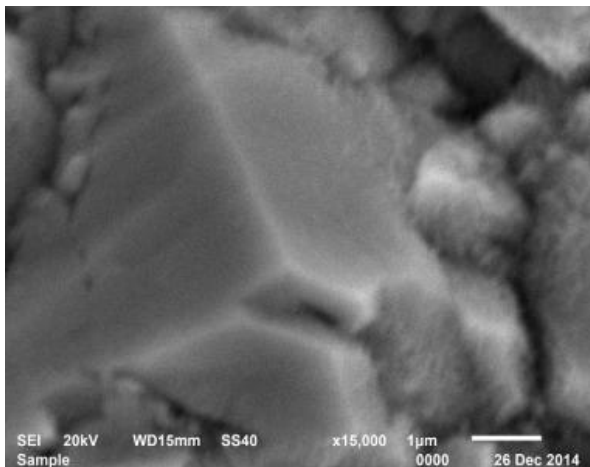
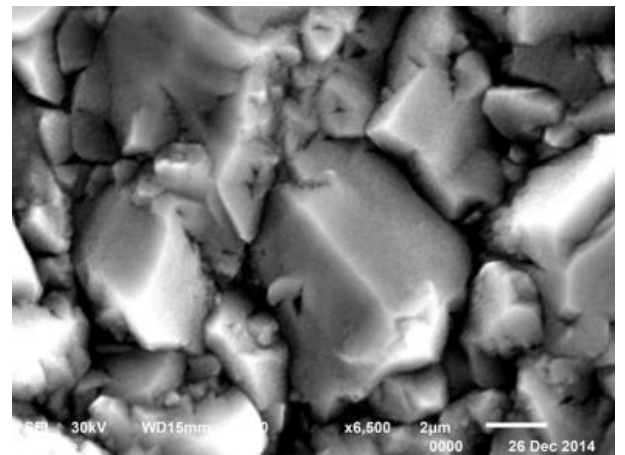
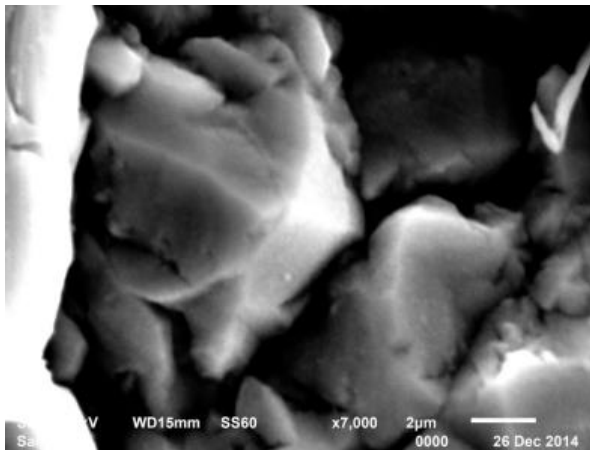
ჩვენს მიერ - 5 °C-ზე და  $E=-1,530\text{ვ}$  მიღებული მანგანუმის ნიმუშის გადაღებული ფოტოები მოყვანილია ქვევით:

ნახ.30. მანგანუმის ნიმუშის გადაღებული ფოტოები.





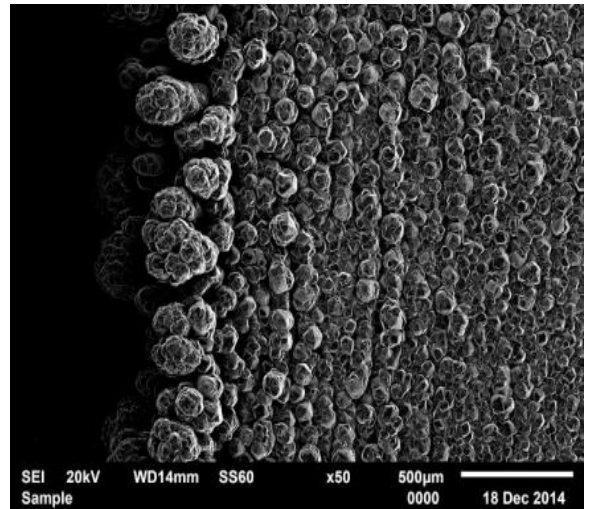
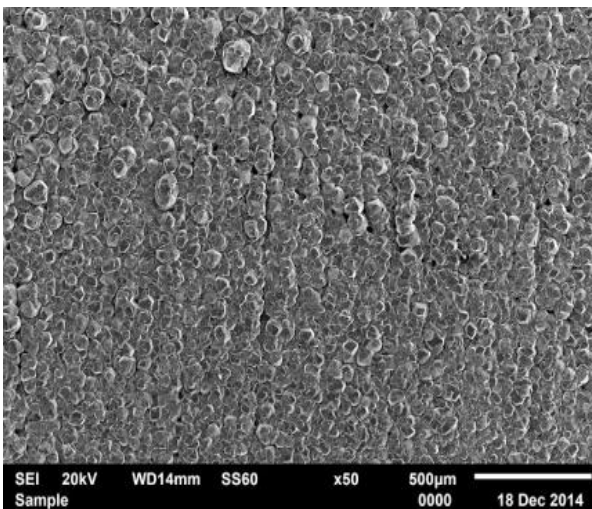
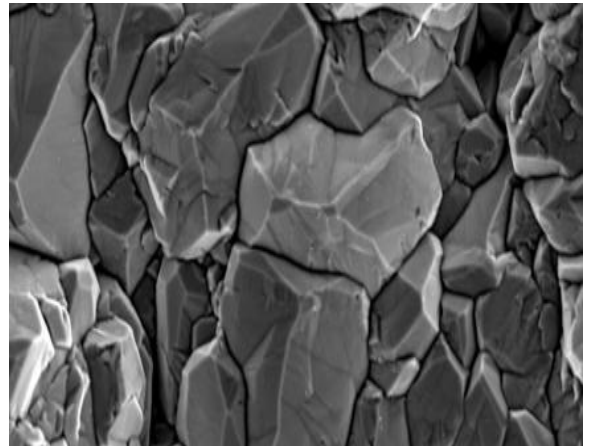
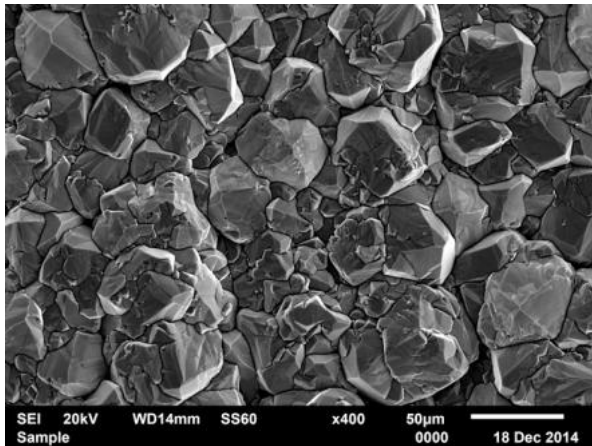
სკანირებად მიკროსკოპზე გადაღების შემდეგ ნიმუში თერმულად დამუშავდა 70°C-ზე 40 წუთის განმავლობაში ამ დროს უწყვეტად მიმდინარეობდა დეაერაცია . დამუშავების შედეგად მიღებული ნიმუშების გამოსახულება მოყვანილია ქვემოთ:





როგორც სურათებიდან ჩანს, თერმული დამუშავების შედეგად მანგანუმის მორფოლოგია არ შეცვლილა, რაც მიუთითებს  $-5^{\circ}\text{C}$  - ზე მიღებულ ნიმუშის მაღალ მდგრადობაზე.

აგრეთვე მორფოლოგია იყო შესწავლილი  $+30^{\circ}\text{C}$ -ზე მიღებულ ნიმუშებზე. მიღებული გამოსახულებები მოყვანილია ქვემოთ:



ნიმუშების ფაზური შედგენლობის დასადგენად ჩატარდა რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი, რომელიც წარმოადგენს ნივთიერების შესწავლის ერთერთ დიფრაქციული მეთოდს. მას საფუძვლად უდევს სამგანზომილებიან კრისტალურ მესერზე რენტგენური სხივების დიფრაქცია.

რენტგენოფაზური ანალიზი ჩატარდა რენტგენოდიფრაქტომეტრ ДРОН-4.07- ის გამოყენებით (ნიკელის ფოლგით გაფილტრული  $Cu_{K\alpha}$  გამოსხივება; მილაკი – БСВ-28სპილენძის ანოდით; ძაბვა – 40კვ; დენი – 16მა). ექსპოზიციის დროს ნიმუშები ბრუნავდა საკუთარ სიბრტყეზე სპეციალური მოწყობილობის – ГП-13-ის საშუალებით.

მარცვლების ზომა შეფასებულ იქნა ინტერფერენციული მაქსიმუმების გაგანიერების საფუძველზე, შერერის ფორმულის გამოყენებით:

$$\Delta(2\theta) = m\lambda / (D \cos\theta)$$

სადაც  $\Delta(2\theta)$  არის ინტერფერენციული მაქსიმუმის ნახევარსიგანე რადიანებში;

$m$  – კრისტალის ფორმის ფაქტორი, რომელიც კუბური კრისტალებისთვის შეიძლება ჩაითვალოს 1-ის ტოლად;

$\lambda$  – ტალღის სიგრძეა ( $Cu_{K\alpha} - \lambda = 0.1541786$ );

$D$  – მარცვლის ზომა (ნმ)

$\theta$  – ბრეგისკუთხე.

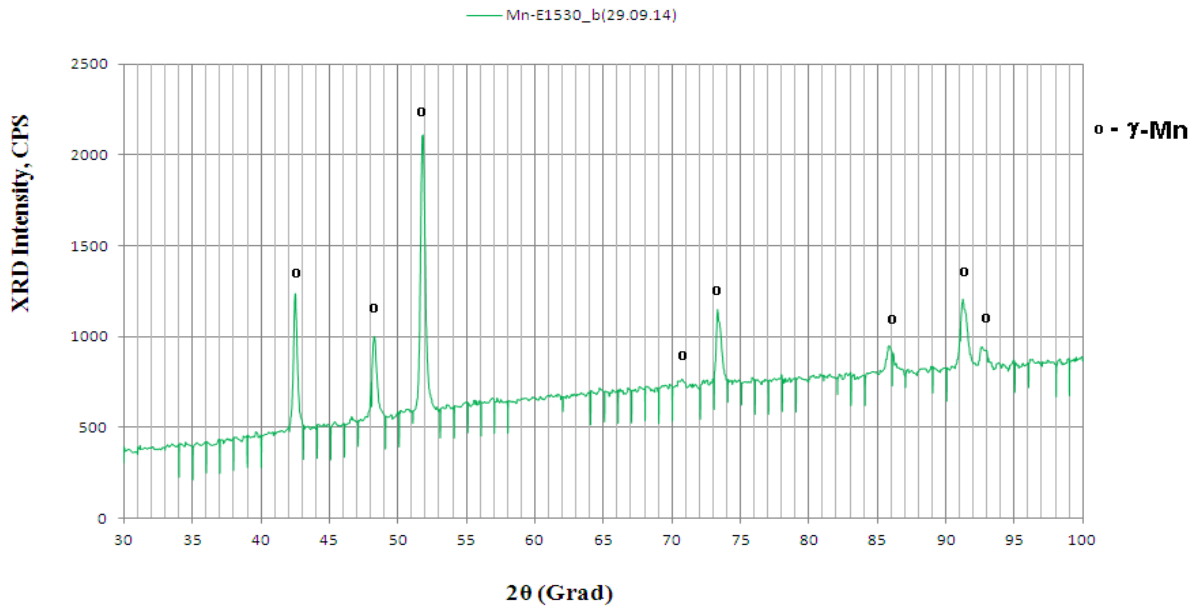
მანგანუმის მესრის პარამეტრები:

$$\alpha\text{-Mn} \approx 8.89 \text{ \AA}$$

$$\gamma\text{-Mn} \approx 2.671 \text{ \AA}$$

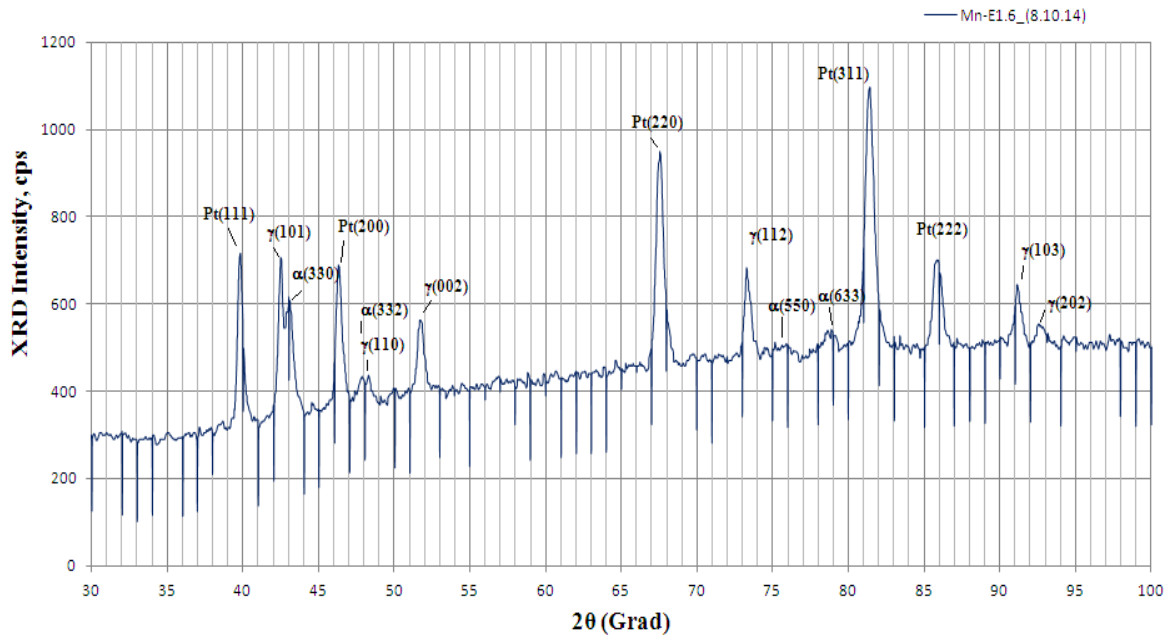
რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის საშუალებით შესწავლილი იქნა ტემპერატურის და პოტენციალის გავლენა მანგანუმის ფაზურ შემადგენლობაზე. ანალიზის შედეგები მოყვანილია ქვემოთ:

1. ნიმუშის მიღების პირობები:  $t=25^{\circ}\text{C}$ ,  $E=-1,530\text{ვ}$ ;



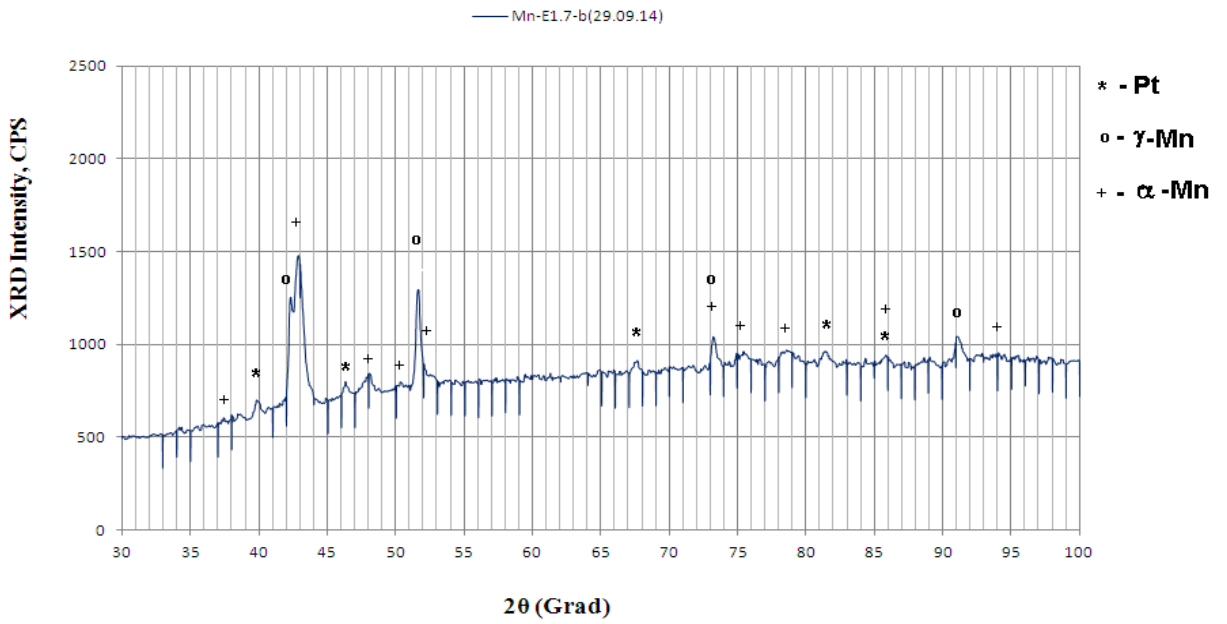
ნიმუშის დიფრაქტოგრამაზე ფიქსირდება  $\gamma$ -Mn-ის შესაბამისი დიფრაქციული მაქსიმუმები.  $\alpha$ -Mn მკაფიოდ არ ფიქსირდება.  $\gamma$ -Mn-ის მარცვლების საშუალო ზომა შეადგენს 95ნმ-ს.

2. ნიმუშის მიღების პირობები:  $t=25^{\circ}\text{C}$ ,  $E=-1,6\text{ვ}$ ;



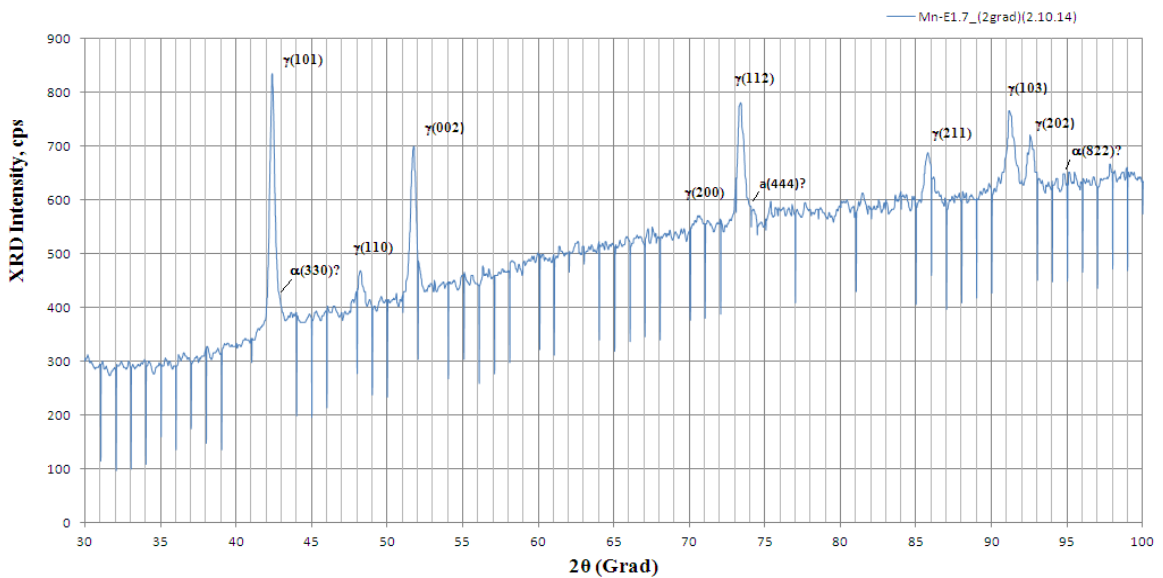
ნიმუშის დიფრაქტოგრამაზე ფიქსირდება  $\alpha$ -Mn-ისა და  $\gamma$ -Mn-ის შესაბამისი დიფრაქციული მაქსიმუმები. საშუალო ზომა შეადგენს  $D(\gamma\text{-Mn}) \approx 95\text{ნმ}$  და  $D(\alpha\text{-Mn}) \approx 30\text{ნმ}$ .

3. ნიმუშის მიღების პირობები:  $t=25^{\circ}\text{C}$ ,  $E=-1,7\text{ვ}$ ;



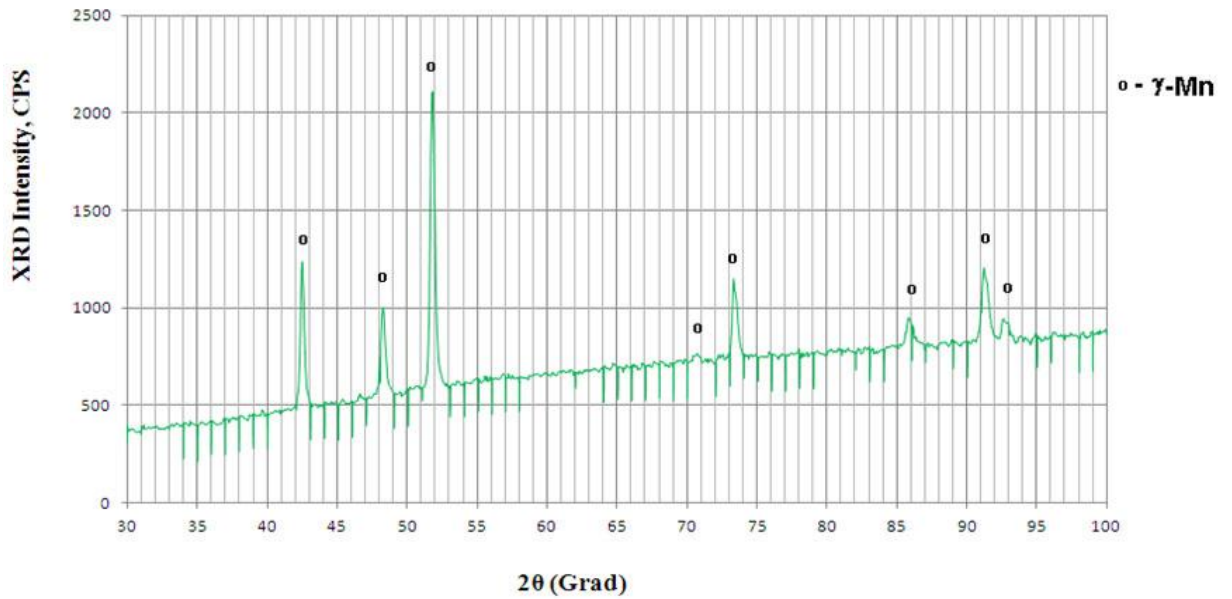
ნიმუშის დიფრაქტოგრამაზე ფიქსირდება  $\alpha$ -Mn-ისა და  $\gamma$ -Mn-ის შესაბამისი დიფრაქციული მაქსიმუმები. საშუალო ზომა შეადგენს  $D(\gamma\text{-Mn}) \approx 956\text{მ}$  და  $D(\alpha\text{-Mn}) \approx 246\text{მ}$ .

4. ნიმუშის მიღების პირობები:  $t=-2^{\circ}\text{C}$ ,  $E=-1,7\text{ვ}$ ;



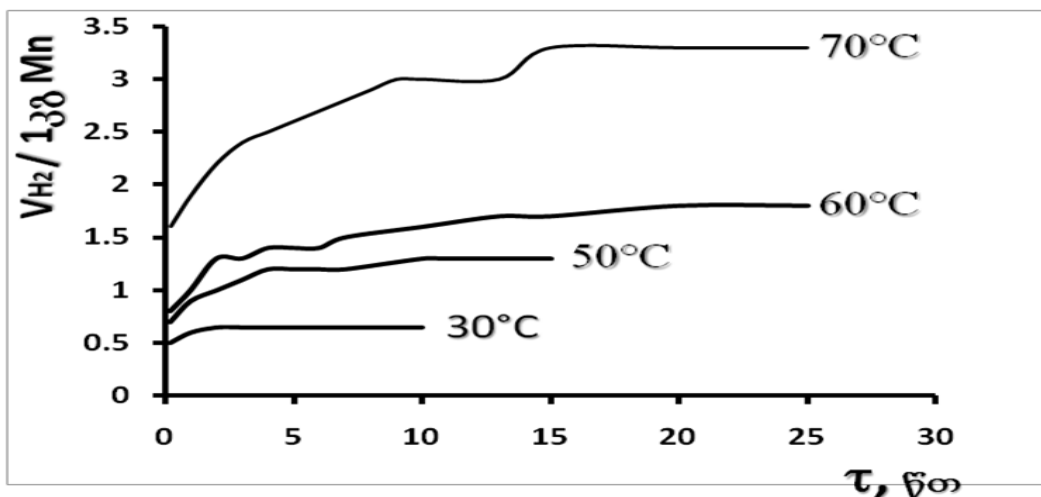
ნიმუშის დიფრაქტოგრამაზე ფიქსირდება  $\gamma$ -Mn-ის შესაბამისი დიფრაქციული მაქსიმუმები.  $\alpha$ -Mn ფიქსირდება მხოლოდ კვალის სახით. მარცვლების საშუალო ზომა შეადგენს  $D(\gamma\text{-Mn}) \approx 956\text{მ}$ .

5. ნიმუშის მიღების პირობები:  $t=-5^{\circ}\text{C}$ ,  $E=-1,530\text{ვ}$ ;



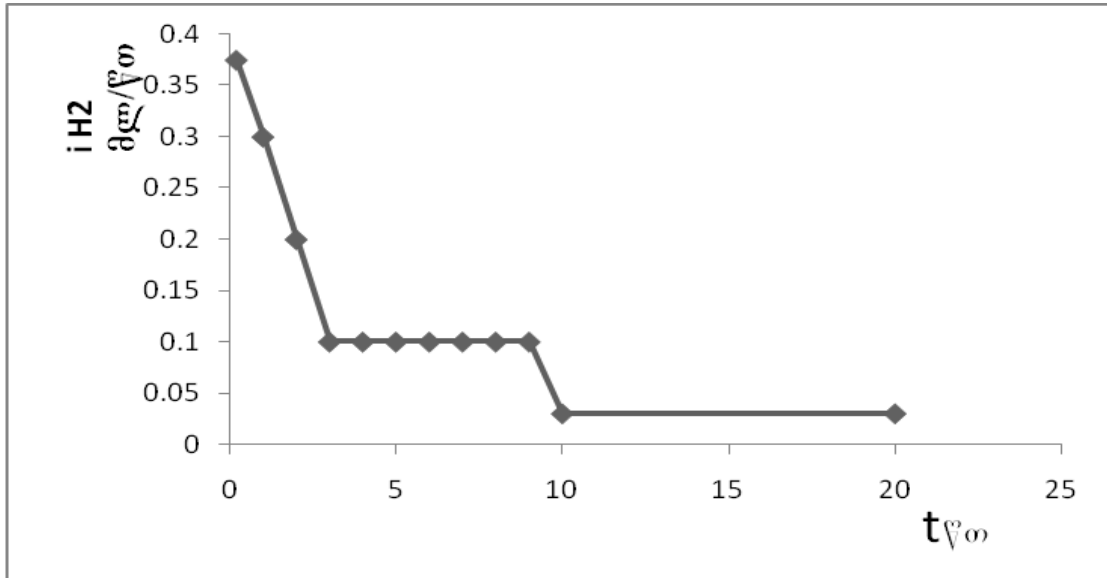
ნიმუშის დიფრაქტოგრამაზე ფიქსირდება  $\gamma\text{-Mn}$ -ის შესაბამისი დიფრაქციული მაქსიმუმები.  $\alpha\text{-Mn}$  ფიქსირდება მხოლოდ კვალის სახით. მარცვლების საშუალო ზომა შეადგენს  $D(\gamma\text{-Mn}) \approx 95\text{ნმ}$ .

შესწავლილია  $\gamma$ -მოდულიკაციის მანგანუმიდან წყალბადის თერმოდესორბცია 30, 50, 60, და  $70^{\circ}\text{C}$ -ზე. მიღებული შედეგები მოყვანილია ნახ.29:



ნახ.31. გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობა (მლ) 1კგ ელექტროლიზურ  $\gamma$ -მანგანუმზე

როგორც ნახაზიდან ჩანს ტემპერატურის ზრდასთან ერთად მატულობს გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობა და მაქსიმალურ მნიშვნელობას აღწევს 70°C-ზე. ამ მონაცემების მიხედვით იყო გაანგარიშებული წყალბადის გამოყოფის სიჩქარის დამოკიდებულება დროზე, ნახ.30.

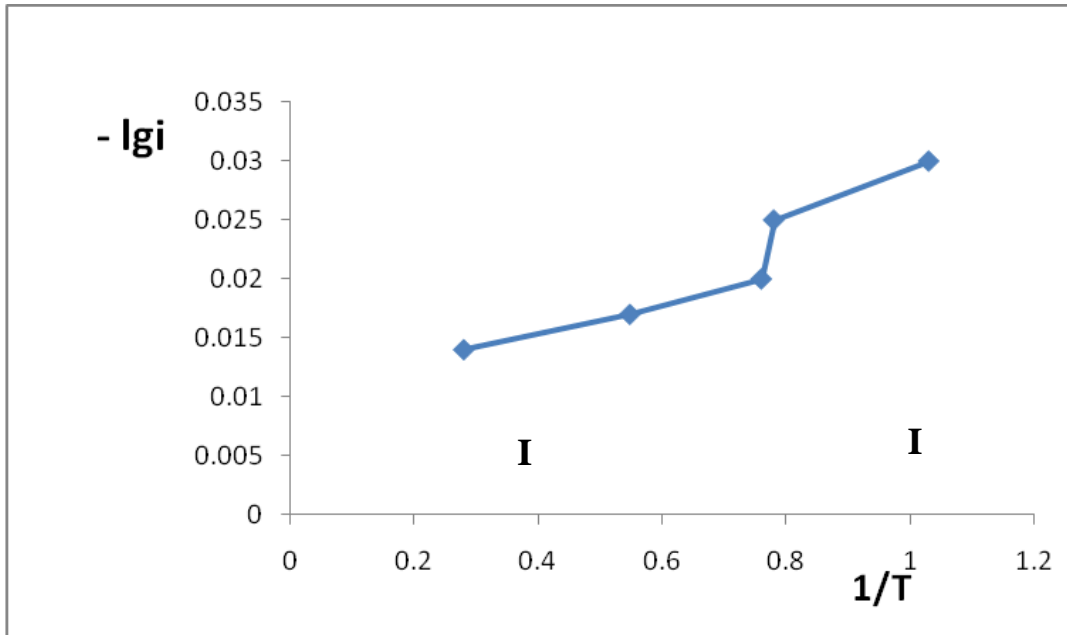


ნახ. 32. 70°C-ზე  $\gamma$ -მანგანუმის ნალექიდან წყალბადის გამოყოფის სიჩქარის დამოკიდებულება დროზე

ნახაზიდან ჩანს, რომ წყალბადის გამოყოფის კინეტიკის მექანიზმი არ არის მარტივი და ხასიათდება რამოდენიმე უბნით: პირველი 3 წუთის განმავლობაში წყალბადის გამოყოფა მიმდინარეობს მაღალი სიჩქარით, რაც შესაძლოა დაკავშირებული იყოს ადსორბირებული წყალბადის გამოყოფასთან, შემდეგი პლატო აიხსნება მანგანუმის ნალექის სტრუქტურულ ცვლილებებით. გარდამავალი უბნის შემდეგ მრუდი აღწევს პლატოს, რომელიც შეესაბამება სტაბილურ მდგომარეობას, რაც შესაძლოა აიხსნას  $\gamma$ -მანგანუმის მოდიფიკაციის მთლიანად გადასვლას  $\alpha$ -ფაზაში.

მოყვანილი მონაცემებიდან გაანგარიშებული იყო აქტივაციის ენერგია

ნახ.31.



ნახ.33. წყალბადის გამოყოფის სიჩქარის დამოკიდებულება 1/T-ზე.

აქტივაციის ენერგიის სიდიდე I მონაკვეთზე ტოლია 3.98ჯ/მოლ, ხოლო მე-II მონაკვეთზე-5.41 ჯ/მოლ

## დასკვნა

- შესწავლილია მანგანუმის ელექტროგამოლექვის და გახსნის პროცესების კინეტიკა სტაციონლური და დინამიური (ციკლური) ვოლტამპერომეტრიის მეთოდებით; დადგენილია პროცესის კათოდური და ანოდური რეაქციების კინეტიკური პარამეტრები, ელექტროლიტის ტემპერატურის ფართო (-5; +35C°) დიაპაზონში ცვლილების პირობებში.

- აღმოჩენილია ელექტროგამოლექვის სიჩქარის არატრივიალური დამოკიდებულება ელექტროლიტის ტემპერატურაზე და პოტენცილის სკანირების სიჩქარეზე: კათოდური რეაქციის სიჩქარე იზრდება ტემპერატურის შემცირებისას პოტენციალის სკანირების სიჩქარის გაზრდით.

- დადგენილია რომ მანგანუმის იონების შემცველ წყალხსნარში ადგილი აქვს მანგანუმის გახსნის ანომალურ ხასიათს, რაც გამოიხატება იმით, რომ გახსნის სიჩქარე არ არის დამოკიდებული ელექტროლიტის პოტენციალის სიდიდეზე

- შესწავლილია  $\gamma$ -ფაზის მანგანუმის ელექტროგამოლექვის და გახსნის სავარაუდო მექანიზმი, რომელიც ითვალისწინებს ადსორბციულ შრეში მანგანუმის ჰიდრიდის წარმოქმნას ჯამური სიჩქარის განმსაზღვრელ ქიმიურ სტადიაში, მაგრამ როცა წინამდებრე მანგანუმის და წყალბდის იონების ელექტროქიმიური განმუხტვის სტადია მიმდინარეობს კვაზიწონასწორულ პირობებში

- დინამიური ელექტროქიმიური რენდგენოსტრუქტურული და თერმოქიმიური (სკანირებადი დიფერენციალური კალორიმეტრია, თერმოგრაფიმეტრია) მეთოდებით მიღებული ანალიზების საფუძველზე დადასტურებულია  $\gamma$ -სტრუქტურის მანგანუმზე ჰიდრიდის მდგრადობის შემცირება ელექტროლიტის ტემპერატურის და მასთან კონტაქტის ხანგრძლივობის ზრდასთან ერთად.



- დადგენილია ექსპერიმენტალური და თეორიულად პროგნოზირებული კინეტიკური პარამეტრების დამაკმაყოფილებელი თანხვედრა, რაც მიუთითებს ელექტროდული პროცესის შემოთავაზებული მექანიზმის მაღალ ალბათობაზე.

## გამოყენებული ლიტერატურა

1. Сали А. Марганец. Металлургиздат, М., 1959.
2. Бетехтин А.Г. Промышленные марганцевые руды СССР. Изд. АН СССР, М-Л., 1946.
3. Авалиани Г.А. Марганцевые месторождения Грузии. Изд.»Наука», М., 1982.
4. Авалиани Г.А., Табагари В.В. К методике выделения пероксидных руд при расчете запасов. «Разведка и охрана недр», № 10, 1969.
5. საქართველოს ქიმიური მრეწველობა. წარსული, აწმყო, მომავალი. საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი. თბილისი, 2011.
6. თ. აგლაძე. მანგანუმისა და მისი ნაერთების ინდუსტრია. წარსული, აწმყო, მომავალი. საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი. თბილისი, 2011, გვ.97-157.
7. Leaver E.S.U.S. Patent N 243, 015 (1918).
8. Ravits S.F., Wyman W.F., Back A.E. and Tame K.E. Metals Tech. 13 (1946) Tech.Publ.Amer. Inst.min (metal) Engrs N 2064.
9. Hoak E.D. and Coull J. Chem.Engng Progr. 46/3 (1950) 158.
10. Dean R.S., Leaver E.S. and Joseph T.L. Inform.Circ. U.S. Bur.Min. N 6770 (1934).
11. Dean R.S. Min. Engng N.V. 4/1 (1952) 55.
12. Nossen E.S.W. Industr. Engng. Chem (Industr) 43/7 (1951) 1695.
13. Переработка марганцевых и полиметаллических руд Грузии. Сб. трудов ИНХЭЛ АН ГССР, Тбилиси, 1970.
14. Какабадзе В.М. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. 1944.
15. "Электрохимия марганца". Сб. тр. Вып.под ред.Р.Агладзе. Изд. "Мецниереба", тт. I-IX, Тбилиси, 1957-1990.
16. Агладзе Р.И. Электролиз марганцевых соединений и проблема использования марганцевого сырья Груз. ССР. Юбилейный сб. трудов ГПИ. Тбилиси, 1972, с.206-216.
17. რ. სტურუა. ფლოტაცია. სტუ-ს გამომცემლობა, თბილისი, 2000.
18. წიკვაძე ე., კაპანაძე ლ. ჰიდროელექტრომეტალურგია. გამომც. "ტექნიკური უნივერსიტეტი", თბილისი, 1992.
19. Allmand A.J. and Cambell A.N. Trans. Faraday Soc. 19(1923) 359, 20 (1924) 379.
20. Jacobs J.H., Hunter J.W., Yaroll and alore. Symp. Amer. Inst. Min. (metal). Engrs. Reduction and Relining of Non. Ferrous Metall. P. 408. New York, 1944.
21. Mantell C.I. Trans. Electrochem. Soc. 94 (1948) 323.
22. Dean R.S. Electrolitic Manganese and its Alloys. New York, 1952.
23. Пурцеладзе Х.Г., Джанашвили Б.А. и др. Переработка марганцевых и полиметаллических руд Грузии. Тбилиси, изд. «Мецниереба», 1970.

24. Патент США № 2779669. Разложение нитрата марганца, 1969.
25. Марков С.С., Сурова Н.М., Балаева М.Б. Способ получения диоксида марганца. Авт. Свид. СССР, 1102819, МКН.
26. Патент США № 2956800. Получение диоксида марганца. ЗЖХ., 1961, № 117.
27. Bradley A. J., "Manganese modification" Phil Mag., 1925, 50, 1018-1030.
28. Westgren Von Arne and Phragmen Gosta Z. "Electrolytic Manganese metal",  
a. Physik., 1927, 33, 777-787.
29. Grube G., Bayer K., Bumm H., „Allotropic Modification of Manganese“ Z. Elektrochem., 1936, 42, 11, 104-106.
30. Grube G., Winker O., Z. Elektrochem., "Some observations regarding of manganese" 1936, 42, 11, 814-824.
31. Гамали И. В. Данилов Ф. И. Стендер В.В. "Неявнокристаллические осадки марганца" Ж.П.Х., 1964, 37, 2, 337 – 340.
32. Яницкий И. В., Клукеявичюте М.М., Шулякас А.К., Материалы Всесоюзной конференции по электрохимии, 1967, Киев.
33. Гофман Н.Т., Кабзианидзе Э.В., "О влиянии подложки на катодное осаждение марганца из чистых растворов". Электрохимия марганца, 1988, IX, 67 - 69.
34. Агладзе Р.И., А.Е. Легран., "Возникновение гальванических пар при электролизе  $MnSO_4$ " Ж.Ф.Х., 1950, XXIV, 9, 1122-1131.
35. Агладзе Т.Р., Кандидатская дисс., 1969, Москва.
36. Лошкарёв Ю.М., Кандидатская дисс., 1964, Днепропетровск
37. Агладзе Р.И., "Катодное отложение металлического марганца из водных растворов", Ж.П.Х., 1943, XVI, №9-10, 337-348
38. Шаталов А.Я., Исаев Н.И., "Кинетические особенности выделения марганца и водорода" Ж.Ф.Х., 1954, 9,
39. Антропов Л.И., Горбачевская Л.А., "Исследование электрохимических свойств марганца в условиях работы химических источников тока"
40. Агладзе Р.И., А.Е. Легран., "Возникновение гальванических пар при электролизе  $MnSO_4$ " Ж.Ф.Х., 1950, XXIV, 9, 1122-1131.
41. Кларк Г. Б., Акимов Г.В., Труды II конференции по коррозии металлов, Изд. АН СССР, 1943, II, 33-37.
42. Шаталов А.Я., Исаев Н.И., "Кинетические особенности выделения марганца и водорода" Ж.Ф.Х., 1954, 9,
43. Грубе Т., "Основы электрохимии", Москва, 1932, 147.

44. Агладзе Р.И., Гофман Н.Т., “ Никель и кобальт в гидрометаллургии марганца”. Электрохимия марганца, 1957, I, 3- 136
45. Агладзе Р. И., Джапаридзе Л.Н., “Влияние добавки хромата аммония на потенциал и коррозию марганца в растворах хлорида аммония”. Сообщ. АН.Гр.ССР, 1954, 15, 4, 219 - 226
46. Гофман Н.Т., Садунишвили О.С., “ К катодному разряду марганца”. Электрохимия марганца, 1975, VI, 164-202.
47. Кублановский В.С., Зосимович Д.П., Белинский В.Н.,” Сульфатные комплексы марганца (II) в системе:  $MnSO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$  “. Ж. Неорг, химии, 1971, 16, 3009-3013
48. Hurlen T, Valand T., “Some observation Regarding the influence upon the electrodeposition of manganese” Corrosion Sci., 1964, 4, 2-
49. Агладзе Т.Р., Колотыркин Я.М., “О химическом растворении марганца”, Тезисы докладов Всесоюзной конф. по эл. химии, Тбилиси, 1969, 28.
50. Трофименко В.В., Автореферат канд. Дисс., 1970, Днепропетровск.
51. Гамали И.В., Ворожко А.В., Рыбальская Г.Е., Трофименко В.В.,” Выделение водорода на марганце из сернокислых растворов” Тез. Докл, V Всесоюзн. Сопещания по эл. химии, Москва, 1974, II
52. Гофман Н.Т., Церцвадзе Ш.И., Всесоюзная конф. по эл. химии. Тезисы докл. Тбилиси, 1969, 203.
53. Яницкий А.К., Шулякас И.В., Няура А.А., “Выделение марганца из растворов особой чистоты” Материалы к XIV респ. Конф. эл. химиков Лит.ССР, 1976, Вильнюс.
54. Зосимович Д.М., Гидрометаллургия хлоридов, Киев, 1964, 84-96
55. Зосимович Д.М., Шваб Н.А., “ Электрохимическое получение марганца высокой чистоты”. Электрохимия марганца, 1967, III, 256 - 261
56. Кублановский В.С., Зосимович Д.П., Белинский В.Н., Шваб Н.А., “Электрохимические процессы в гидрометаллургии”. Матер. Конф., Киев, 1967, 58
57. Кублановский В.С., Зосимович Д.П., Белинский В.Н., Шваб Н.А., Тезисы докладов Всесоюз. Межвуз. Конф., Алма-Ата, 1968, 175.
58. Heusler K.E., Bergman M., “ Die kinetic der aktiven manganelektrode” Elektrochem. Acta , 1970, 15, 1887.
59. Лошкарев Ю.М., Кандидатская дисс., 1964, Днепропетровск

60. Лошкарев Ю.М., Галушко В.М, Вдовико Е.А. “ Об электроосаждении марганца и сплава марганец - висмут”, Электрохимия марганца 1969, III, 292-302. Гамали И.В., Стендер В.В., “Действие некоторых примесей и добавок на перенапряжение для выделения водорода на марганце”. Ж.П.Х., 1962, XXXV,11, 2436-2439. Агладзе Р.И., Гофман Н.Т., Кабзинадзе Э.В., Влияние водорода на модификацию электролитического марганца, Изв. АНГССР, 1986, т.12, №2, 126.
61. Габричидзе М.С., Диссертация., 2008, Тбилиси.
62. Алексеев В.Н. Количественный анализ, Москва., 1972.

