

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

გურამ გალოგრე

სასმელი წყლის გაწმენდისათვის მანგანუმის
დიოქსიდით მოდიფიცირებული მფილტრავი
მასალის დამზადება და გამოცდა

სადოქტორო პროგრამა „ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერია“

შიფრი – 0711

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
წარდგენილი დისერტაციის

ავტორეფერატი

თბილისი

2023 წ

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის
ქიმიური და ბიოლოგიური ტექნოლოგიების დეპარტამენტი

ხელმძღვანელი: პროფესორი ჯემალ შენგელია

რეცენზენტები: _____

დაცვა შედგება 2023 წლის "-----" -----, ----- საათზე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და
მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო ნაშრომის დაცვის კოლეგიის
სხდომაზე,
კორპუსი -----, აუდიტორია -----
მისამართი: 0160, თბილისი, კოსტავას 77.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ის ბიბლიოთეკაში,
ხოლო ავტორეფერატის - ფაკულტეტის ვებ-გვერდზე

ფაკულტეტის სწავლული მდივანი

შესავალი

სამუშაოს აქტუალურობა. ჯანმრთელობისათვის უსაფრთხო სასმელი წყლით მოსახლეობის მომარაგება თანამედროვე მსოფლიოს ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი გამოწვევაა. სასმელი წყლის დაბინძურებას, მრავალ სხვა ფაქტორთან ერთად, ხელს უწყობს ადამიანის ზემოქმედება გარემოზე. წიაღისეულის გადამუშავებით წარმოქმნილი ტექნოგენური ნარჩენები სასმელი წყლის დაბინძურების ერთ-ერთი ძირითადი მიზეზია.

ჩვენი ქვეყნისათვის ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესია სასმელი წყლის მანგანუმით გაჭუჭყიანების პრობლემა, რაც განსაკუთრებით თავს იჩენს ჭიათურის სამთო-გამამდიდრებელი წარმოების სამრეწველო აუზში. ზემო იმერეთის რეგიონში, კერძოდ, ჭიათურასა, ზესტაფონსა და საჩხერეში. მოსახლეობის უზრუნველყოფა ჯანმრთელობისათვის უსაფრთხო სასმელი წყლით, უპირველეს ყოვლისა, დაკავშირებულია მანგანუმისაგან წყლის გაწმენდის პრობლემის გადაჭრასთან.

თუ გავითვალისწინებთ იმ გარემოებას, რომ რკინა მანგანუმის „მონათესავე“ და თანამდევი ელემენტია, მივდივართ დასკვნამდე, რომ სასმელი წყლის ამ ორი ელემენტისაგან გაწმენდისა და მათი იონების კონცენტრაციის ზღვრულ დასაშვებ სიდიდემდე დაყვანის პრობლემა ჩვენი ქვეყნისათვის განსაკუთრებით აქტუალურია.

სამუშაოს მიზანი და კვლევის ძირითადი ამოცანები. მსოფლიო პრაქტიკაში Mn^{2+} და რკინის (Fe^{2+} და Fe^{3+}) იონებისაგან სასმელი წყლის გაწმენდის პრობლემის გადაჭრის ერთ-ერთი გავრცელებული და ეფექტიანი მიმართულებაა კატალიზური და სორბციული თვისებების მქონე საყოფაცხოვრებო დანიშნულების მფილტრავი მასალების დამზადება. მიუხედავად მრავალფეროვნებისა, ეს მასალები შეიძლება გავერთიანოთ ერთ ჯგუფში საერთო დამახასიათებელი ნიშნით - ისინი წარმოადგენს კომპოზიციურ მასალებს, სადაც მატრიცად გამოყენებულია სხვადასხვა ტიპის ალუმოსილიკატები (ძირითადად, ბუნებრივი ცეოლიტები), ხოლო აქტიურ ნივთიერებად - მანგანუმის დიოქსიდი.

წინამდებარე სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს Mn^{2+} და (Fe^{2+} , Fe^{3+}) იონებისაგან სასმელი წყლის გასაწმენდად აღნიშნული ჯგუფის, მაგრამ ახალი ტიპის ეფექტიანი მფილტრავი მასალის მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება და გამოცდა. ამ მიზნის მიღწევა განხორციელდება შემდეგი ამოცანების გადაჭრის გზით:

- ახალი ტიპის მფილტრავი მასალა ეფექტიანობის თვალსაზრისით უნდა იყოს ლიტერატურაში აღწერილი ანალოგების მსგავსი ან აღემატებოდეს მას.
- მფილტრავი მასალის დამზადების ტექნოლოგია უნდა იყოს მარტივი და ასეთივე „მწვანე“, როგორც მისი გამოყენების სფერო.
- მფილტრავი მასალის დასამზადებლად გამოყენებული უნდა იყოს, ძირითადად, სამამულო ნედლეული. იმპორტის წილი მინიმუმამდე უნდა იყოს დაყვანილი.
- მფილტრავი მასალა უნდა იყოს იაფი და ეკონომიკურად ხელმისაწვდომი მოსახლეობისათვის. ეკონომიკური ეფექტიანობა უნდა უზრუნველყოს ყველა ზემოთ ჩამოთვლილი ფაქტორების ერთობლიობამ.

მეცნიერული სიახლე. გადაჭრილია წყლის გამწმენდ მფილტრავ მასალაში ცეოლიტის ზედაპირზე დაფენილი აქტიური კომპონენტის MnO_2 -ის ქიმიური მდგრადობის პრობლემა, კერძოდ, მიღებულია შემდეგი დადებითი შედეგები:

- მკვეთრადაა შემცირებული MnO_2 -ის ხსნადობა წყალში;
- მიღებულია ცეოლიტის ზედაპირთან ქიმიური ძალებით მტკიცედ ბმული MnO_2 -ის ფენა.

ამ შედეგების რეალიზაცია შესაძლებელი გახდა ინოვაციური მფილტრავი მასალის - Fe^{3+} იონების შემცველი MnO_2 -ით მოდიფიცირებული ცეოლიტის (კლინოპტილოლიტის) დამზადების ორიგინალური ტექნოლოგიით, რომელიც გულისხმობს ცეოლიტის სტრუქტურაში იონმიმოცვლითი გზით ჩამჯდარი Mn^{2+} და Fe^{2+} იონების არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვას მედიატორული სისტემის $NaCl-NaClO$ -ს გამოყენებით.

ექსპერიმენტული შედეგებისა და ლიტერატურული მონაცემების ანალიზის საფუძველზე ახსნილია MnO_2 -ის ქიმიური მდგრადობის გაზრდის ეფექტზე Fe^{3+} და Na^+

იონების გავლენის მექანიზმი, გამოთქმულია ვარაუდი წყლის გაწმენდის პროცესში MnO_2 -ის კატალიზური მოქმედების თაობაზე, რომლის თანახმადაც შუალედური კომპლექსის $MnO_2 \cdot O_2$ -ის წარმოქმნაში მონაწილეობს წყალში გახსნილი ჟანგბადი.

პრაქტიკული ღირებულება. ახალი ტიპის მფილტრავი მასალა - Fe^{3+} იონების შემცველი MnO_2 -ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტი ხასიათდება მაღალი ეფექტიანობით და შეიძლება წარმატებით იქნეს გამოყენებული საყოფაცხოვრებო პირობებში Mn^{2+} და რკინის იონებისაგან სასმელი წყლის გასაწმენდად. მფილტრავი მასალის კუთრი ტევადობა Mn^{2+} და რკინის იონების მიმართ (იგულისხმება გაწმენდილი სასმელი წყლიდან ამოღებული აღნიშნული იონების ჯამური მასის შეფარდება აქტიური კომპონენტის MnO_2 -ის ერთეულ მასასთან) აღემატება ლიტერატურაში აღწერილი მფილტრავი მასალების ანალოგიურ მახასიათებელს. შემუშავებულია უკუგარეცხვისა და დაჟანგვის გზით მფილტრავი მასალის რეგენერაციის მეთოდები; რომლებიც უზრუნველყოფს ფილტრაციის პროცესის ეფექტიან ჩატარებას წყლის გაწმენდის რვა ციკლში. მანგანუმის მადნის გადამუშავების ტექნოლოგია, რომელიც გულისხმობს მადნის MnO_2 -ის არაპირდაპირ ელექტროქიმიურ აღდგენას მედიატორული სისტემის Fe^{3+}/Fe^{2+} -ის გამოყენებით, უზრუნველყოფს ცეოლიტის მოდიფიცირებისათვის საჭირო პრეკურსორების - Mn^{2+} და Fe^{2+} იონების შემცველი სულფატური ხსნარების მიღებას და, ამავე დროს, გამორიცხავს მადნის გადამუშავების პროცესში სათბური აირის CO_2 -ის ემისიას ატმოსფეროში. არასტანდარტულ პირობებში, კერძოდ, დაბალი კონცენტრაციის (20-25გ/ლ) $NaCl$ -ის წყალხსნარის ელექტროლიზით $NaClO$ -ს მიღების მეთოდი უზრუნველყოფს სტანდარტულ პირობებში (150-160გ/ლ $NaCl$) განხორციელებული პროცესის თანაზომად კუთრი ელექტრული ენერჯის ხარჯს. ახალი ტიპის მფილტრავი მასალა ეკონომიკურად ხელმისაწვდომი იქნება მოსახლეობისათვის. მისი თვითღირებულების შემცირებას განაპირობებს იაფი დამჟანგავი $NaClO$, რომლის მისაღებად საჭირო ნედლეული სრულად რეგენერირდება შემუშავებული ტექნოლოგიის დასკვნით სტადიაზე. მფილტრავი მასალის დამზადების მარტივი ტექნოლოგია, რომელიც დაფუძნებულია მხოლოდ სამამულო ნედლეულის გამოყენებაზე (გამონაკლისს წარმოადგენს $NaCl$, რომლის ხარჯი მინიმალურია და განპირობებულია მხოლოდ მექანიკური დანაკარგებით)

საშუალებას იძლევა მისი წარმოება განხორციელდეს უშუალოდ გამოყენების ადგილზე.

კვლევაში გამოყენებული მასალები და მეთოდები. მფილტარვი მასალის დასამზადებლად გამოყენებულია ხეკორძულას (მცხეთა) საბადოზე არებული ცეოლიტური ქანი, რომელიც შეიცავს 85-95% კლინოპტილოლიტს. $MnSO_4$ -ისა და $FeSO_4$ ხსნარები დამზადდა ჭიათურის მანგანუმის მჭატეფორებიანი ოქსიდური მადნების კონცენტრატის გადამუშავებით, რომელიც შეიცავს 32.5% საერთო მანგანუმსა და 45.3% MnO_2 -ს. მადნის გადასამუშავებლად გამოყენებულია 92-94% შემცველობის ტექნიკური გოგირდმჟავა. $NaCl$ -ის რეაქტივის კვალიფიკაციაა „ქიმიურად სუფთა“. MnO_2 -ის წყალში ხსნადობის კვლევისათვის გამოყენებული აშშ-ს ნაციონალური სანიტარული ფონდისა და ნაციონალური სტანდარტის ინსტიტუტის მიერ შემუშავებულ ტესტთან NSF/ANSI 53-2002 ადაპტირებული მეთოდი. წყალში Mn^{2+} და რკინის იონების კონცენტრაციის განსაზღვრა ტარდებოდა ინდუქციურად ბმული პლაზმის ოპტიკური ემისიური სპექტომეტრით (ICP - OES), მიკროტალღური ატომურ-ემისიური სპექტომეტრით (MP-AES 4200) და სპექტროფოტომეტრით Spectro-V-110. სპექტომეტრების გამოყენებით ანალიზები შესრულდა რუსთავის შპს ემენ ქემიკალ ჯორჯიაში. იონმიმოცვლითი და დაჟანგვის პროცესების რაოდენობრივი აღწერისათვის გამოყენებულია კლასიკური რაოდენობრივი ანალიზის მეთოდები: პოტენციომეტრია, პერმანგანომეტრია, იოდომეტრია.

პუბლიკაციები. სამუშაოს თემის მიხედვით გამოქვეყნებულია 3 სტატია და მიღებულია პატენტი გამოგონებაზე (Fe^{3+} იონების შემცველი მანგანუმის დიოქსიდით მოდიფიცირებული ცეოლიტის მიღების ხერხი. GE P 2022 7430 B).

სტრუქტურა და მოცულობა. სამუშაო წარმოდგენილია 141 ნაბეჭდ გვერდზე. შედგება შესავლის, ლიტერატურული მიმოხილვისა, ექსპერიმენტული ნაწილისა და დასკვნისაგან. ციტირებული ლიტერატურის ნუსხა შედგება 75 დასახელებისაგან. სადისერტაციო სამუშაო ილუსტრირებულია 10 ნახაზით და 43 ცხრილით.

სამუშაოს აპრობაცია. სამუშაოს შედეგები მოხსენებულია; ახალგაზდა მეცნიერთა საერთაშორისო კონფერენციაზე. გ.გალოგრე. სასმელი წყლის გამწმენდი მაღალი ქიმიური მდგრადობის მფილტარვი მასალის მიღების მეთოდი.

"დედამიწის შემსწავლელი მეცნიერების თანამედროვე პრობლემები" თბილისი, საქართველო. 22.11.2022.

1. სამუშაოს ძირითადი შინაარსი

1.1. პრობლემის გადაჭრის დღევანდელი მდგომარეობა და კვლევის სამოქმედო გეგმა

Mn^{2+} და რკინის (Fe^{2+} , Fe^{3+}) იონებისაგან სასმელი წყლის გაწმენდის პრობლემის გადაჭრის დღევანდელი მდგომარეობის შესახებ, ძირითადად, შეიძლება ვიმსჯელოთ სარეკლამო ბუკლეტებში არსებული ინფორმაციით. ეფექტიანობის თვალსაზრისით შეიძლება გამოვყოთ ამერიკის შეერთებული შტატების კომპანიის Clock Corporation მიერ წარმოებული მფილტრავი მასალები სავაჭრო ნიშნით MGS (Manganese Green Sand), MTM, Birm, Pirolox და სხვები. ამ ფილტრების დამზადების ტექნოლოგია წარმოადგენს კომერციულ საიდუმლოებას. ცნობილია მხოლოდ ის, რომ ფილტრების მატრიცას წარმოადგენს ალუმოსილიკატები, ხოლო ძირითად აქტიურ კომპონენტს - მატრიცის ზედაპირზე დაფენილი MnO_2 .

სამეცნიერო ლიტერატურაში გამოქვეყნებული ინფორმაციის კრიტიკული ანალიზის შედეგად შეიძლება დავასკვნათ, რომ ეფექტიანი მფილტრავი მასალის დასამზადებლად აუცილებელია გადაიჭრას მატრიცის ზედაპირზე მაღალი ქიმიური მდგრადობის MnO_2 -ის მიღების ამოცანა, რაც გულისხმობს მატრიცის მოდიფიცირებას ზედაპირთან ქიმიურად ბმული და წყალში პრაქტიკულად უხსნადი MnO_2 -ის ფენით.

ამ პრობლემის ამოცანის გადასაჭრელად ჩვენ დავეყრდენით ლიტერატურაში აღწერილ ორ ეფექტს.

- მფილტრავი მასალის MnO_2 -ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის მიღების მეთოდის თანახმად, ცეოლიტის ჩონჩხში იონმიმოცვლითი გზით ჩამჯდარი Mn^{2+} იონების დასაყანგავად გამოყენებულ $KMnO_4$ -ის ხსნარში დაახლოებით 10-20 გ/ლ $NaCl$ -ს შეტანით იქმნება ცეოლიტის ზედაპირთან ქიმიურად ბმული MnO_2 -ის წარმოქმნისათვის საჭირო პირობები (Тарасевич).

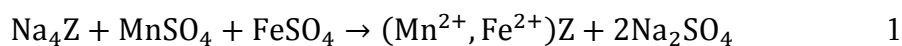
- MnO_2 -ის ნანობოჭკოს წყალში ხსნადობის შემცირების ეფექტი, რომელიც მიღწეული იქნა Fe^{3+} იონებით MnO_2 -ის ნანობოჭკოს დოპირების გზით (Huiman Chen).

აღნიშნული ეფექტების გათვალისწინებით დაისახა კვლევის სამოქმედო გეგმა, რომლის რეალიზაციის შედეგად შემუშავდა ახალი ტიპის მფილტრავი მასალის – Fe^{3+} იონების შემცველი MnO_2 -ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის მიღების ორიგინალური ტექნოლოგია. იგი ითვალისწინებს ცეოლიტის ჩონჩხში ჩამჯდარი პრეკურსორების – Mn^{2+} და Fe^{2+} იონების არაპირდაპირ ელექტროქიმიურ დაჟანგვას მედიატორული სისტემის $NaCl - NaClO$ -ს გამოყენებით (ჯ. შენგელია, გ. გალოგრე. საქართველოს პატენტი GE P 2022 74 30 B).

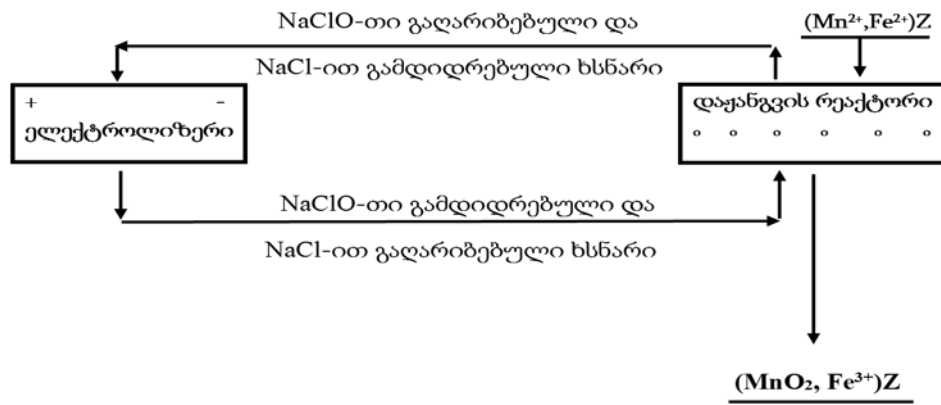
1.2. შემუშავებული ტექნოლოგიის არსი

მფილტრავი მასალის – Fe^{3+} იონების შემცველი MnO_2 -ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის მიღების ტექნოლოგია ორი ძირითადი სტადიისაგან შედგება:

I სტადიაზე კლინოპტილოლიტი მუშავდება განსაზღვრული კონცენტრაციისა და მოლურ შეფარდების $MnSO_4$ -ისა და $FeSO_4$ -ის წყალხსნარით, რის შედეგადაც იონმიმოცვლითი მექანიზმით მიიღება Mn^{2+} და Fe^{2+} იონებით მოდიფიცირებული ცეოლიტი. პროცესი სქემატურად შემდეგი განტოლებით შეიძლება გამოისახოს:

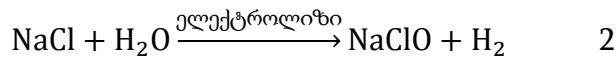
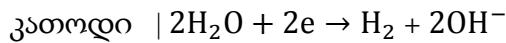
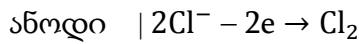


II სტადიაზე მიმდინარეობს ცეოლიტის კარკასში ჩამჯდარი პრეკურსორების – Mn^{2+} და Fe^{2+} იონების არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვა. პროცესი ტარდება ორ რეაქტორში, რომლებიც ერთმანეთთან დაკავშირებულია ხსნარების ცირკულაციის ერთიანი ჩაკეტილი კონტურით (ნახაზი 1).

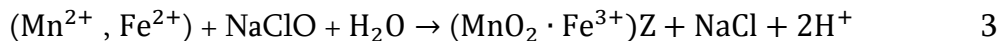


ნახაზი 1. არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვის პროცესის სქემა.

I რეაქტორში - ელექტროლიზერში NaCl-ის წყალხსნარის ელექტროლიზით მიიღება ძლიერი დამჟანგავი NaClO.

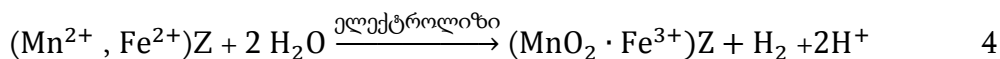


ელექტროლიზერიდან დამჟანგავი ხსნარი, რომელიც გამდიდრებულია NaClO-თი და გადარიბებულია NaCl-ით, მიეწოდება დაჟანგვის რეაქტორს, სადაც მოთავსებულია Mn^{2+} და Fe^{2+} იონებით მოდიფიცირებული ცეოლიტი. რეაქტორში პრეკურსორების - Mn^{2+} და Fe^{2+} იონების დაჟანგვით მიიღება მიზნობრივი პროდუქტი - Fe^{3+} იონების შემცველი MnO_2 -ით მოდიფიცირებული ცეოლიტი. პროცესი სქემატურად შემდეგი განტოლებით გამოისახება:



დაჟანგვის რეაქტორიდან NaClO-თი გადარიბებული და NaCl-ით გამდიდრებული ხსნარი ბრუნდება ელექტროლიზერში.

განტოლებების (2) და (3) შეჯამებით ვღებულობთ არაპირდაპირი ელექტროქიმიურ დაჟანგვის მეთოდით მფილტრავი მასალის დამზადების სქემატურ ჯამურ განტოლებას:



ჯამურ განტოლებაში (4) არ შედის მედიატორული სისტემის ორივე კომპონენტი - NaCl და NaClO. ისინი ურთიერთ გარდაიქმნებიან, კერძოდ,

ელექტროლიზერში ქლორიდ-იონი (Cl^-) გარდაიქმნება ჰიპოქლორიტ-იონად (ClO^-), ხოლო დაჟანგვის რეაქტორში, პირიქით ჰიპოქლორიტ-იონი გარდაიქმნება ქლორიდ-იონად, აქედან გამომდინარე მათი ხარჯი თეორიულად ნულის ტოლია (ხარჯი განპირობებულია მხოლოდ მექანიკური დანაკარგებით). ცეოლიტის ჩონჩხში ჩამჯდარი Mn^{2+} და Fe^{2+} იონების დასაჟანგავად იხარჯება მხოლოდ ელექტრული ენერჯია.

არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვის არსი მგომარეობს იმაში, რომ ცეოლიტის კარკასში ჩამჯდარი Mn^{2+} და Fe^{2+} იონები იჟანგება არა უშუალოდ ანოდზე ელექტროქიმიურად. (ამ პროცესის განხორციელება შეუძლებელია, რადგან ცეოლიტს არ აქვს ელექტრონული გამტარებლობა), არმედ ქიმიური დამჟანგავით NaClO -თი, რომელიც მიიღება ელექტროქიმიური გზით NaCl -ის წყალხსნრის ელექტროლიზის შედეგად. ვინაიდან ცეოლიტის ჩონჩხში ჩამჯდარი Mn^{2+} და Fe^{2+} იონების დაჟანგვის პროცესი ტარდება ელექტროლიზერის გარეთ დაჟანგვის რეაქტორში, ამიტომ არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვა მიმდინარეობს ე.წ. „ex cell” რეჟიმში. მედიატორული სისტემა NaCl - NaClO ასრულებს Mn^{2+} და Fe^{2+} იონებიდან ანოდზე ელექტრონების გადატანის პროცესში შუამავლის როლს.

შემუშავებული ტექნოლოგიის ცხადი დადებითი ეფექტია დამჟანგავის NaClO -ს გაიაფება, რადგან მისი წარმოებისათვის საჭირო ნედლეული რეგენერირდება დაჟანგვის რეაქტორში. NaCl -ის ხარჯი განპირობებულია მხოლოდ გარდაუვალი მექანიკური დანაკარგებით (ხსნარების დაღვრა, ავარიული ვითარებები).

შემუშავებული ტექნოლოგიის მოსალოდნელი დადებითი ეფექტები მთლიანად დაკავშირებულია ცეოლიტის ზედაპირზე ქიმიურად მტკიცედ ბმული MnO_2 -ის ფენის წარმოქმნის პრიორიტეტული ამოცანის გადაჭრასთან, რის წინაპირობას ქმნის ტექნოლოგიის ორი ძირითადი ინოვაცია:

- ცეოლიტის სტრუქტურაში Mn^{2+} იონებთან ერთად მეორე პრეკურსორის Fe^{2+} იონების შეტანა, რაც იძლევა ცეოლიტის ზედაპირზე Fe^{3+} იონებით დოპირებული MnO_2 -ის ფენის წარმოქმნის წინაპირობას.

- NaCl -ის ორმაგი დანიშნულებით გამოყენება. იგი წარმოადგენს დამჟანგავის NaClO -ს მიღებისათვის საჭირო ნედლეულს და, ამავე დროს, ხელი უნდა შეუწყოს ცეოლიტის ზედაპირზე ქიმიურად ბმული MnO_2 -ის ფენის წარმოქმნას.

ამ მოსლოდნელი ეფექტების ექსპერიმენტული დადასტურება აღწერილია დისერტაციის მომდევნო თავებში.

1.3. კლინოპტილოლიტის ზედაპირზე ქიმიურად ბმული (ქემოსორბირებული) MnO_2 -ის წარმოქმნაზე Na^+ იონების გავლენის კვლევა და სავარაუდო მექანიზმი

კლინოპტილოლიტის ზედაპირზე ქიმიურად ბმული MnO_2 -ის წარმოქმნაში Na^+ იონების გავლენის ექსპერიმენტული დადასტურება მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. Na^+ იონის გავლენა ცეოლიტის ზედაპირზე ქიმიურად ბმული MnO_2 -ის ფენის წარმოქმნაზე.

ცდის პირობები: კლინოპტილოლიტის მასა 58 – 59 გ. დამჟანგავი ხსნარის მოცულობა 75 – 80 მლ. ოთახის ტემპერატურა. დაჟანგვის პროცესის ხანგრძლივობა 0.5 სთ. დაჟანგვის პროცესის დამთავრების შემდეგ MnO_2 -ით მოდიფიცირებულ ცეოლიტში გატარებული 1ლ დეიონიზირებული წყალი გაიფილტრა 0.2 მკმ მინის ფილტრზე და განისაზღვრა წყალში გადასული MnO_2 -ის მასა. ფრჩხილებში მითითებულია ცეოლიტის ზედაპირზე MnO_2 -ის თეორიულ მნიშვნელობასთან შედარებული ცეოლიტის ზედაპირზე დაფენილი და წყალში გადასული MnO_2 -ის წილი, %.

N	ცეოლიტში Mn^{2+} იონების მასური წილი, %	ცეოლიტში MnO_2 -ის თეორიული მასური წილი, გ	დამჟანგავი ხსნარის შემადგენლობა: 1.99-2.40 გ/ლ NaClO		დამჟანგავი ხსნარის შემადგენლობა: 1.99-2.40 გ/ლ NaClO, 18-23 გ/ლ NaCl	
			ცეოლიტში MnO_2 -ის მასური წილი, % და მასა, გ	წყალში გადასული MnO_2 -ის მასა, გ	ცეოლიტში MnO_2 -ის მასური წილი, % და მასა, გ	წყალში გადასული MnO_2 -ის მასა, მგ
1	0.21	0.332 %	0.24 %		0.33 %	< 0.1
		0.196 გ	0.140 გ	0.055	0.195 გ	
			(71.4 %)	(28.1 %)	(~100 %)	
2	0.27	0.427 %	0.26 %		0.43 %	< 0.1
		0.252 გ	0.151 გ	0.103	0.254 გ	
			59.9.%	(40.9 %)	(~ 100 %)	
3	0.34	0.537 %	0.28 %		0.54 %	< 0.1
		0.317 გ	0.168 გ	0.151	0.319 გ	
			(53.1 %)	(47.6 %)	(~ 100 %)	

ცხრილის (1) მონაცემების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ იმ შემთხვევაში, როდესაც დამჟანგავ ხსნარში არ არის NaCl, ცეოლიტის ზედაპირზე დაფენილი MnO₂-ის მასა შეადგენს თეორიულად მისაღები მასის:

$$\frac{0.140 \cdot 100}{0.196} = 71,4 \% \text{ (ცდა N1); } \frac{0.151 \cdot 100}{0.252} = 59.9 \% \text{ (ცდა N2) } \frac{0.168 \cdot 100}{0.317} = 53.0 \% \text{ (ცდა$$

N3).

შესაბამისად, წყლში გადასული MnO₂-ის მასა შეადგენს თეორიულად მისაღები მასის 28.1, 40.9 და 47.6 %. ამრიგად, NaCl-ის გარეშე მტკიცედ ბმული MnO₂-ის მასა შეადგენს თეორიულად მისაღები როდენობის 53 – 72%-ს, დანარჩენი MnO₂ სუსტად არის ბმული ცეოლიტის ზედაპირთან და გადადის წყალში. განსხვავებული შედეგი მიიღება იმ შემთხვევაში, როდესაც დაჟანგვის პროცესი ტარდება NaCl-ის თანაობისას. ცეოლიტის ზედაპირზე მტკიცედ ბმული MnO₂-ის მასა პრაქტიკულად ემთხვევა თეორიულად გაანგარიშებულ სიდიდეს და წყალში გადასული MnO₂-ის მასა თეორიული მასის 0,003 – 0,005%-ზე ნაკლებია.

ლიტერატურული მონაცემებისა და მიღებული ექსპერიმენტების შედეგებიდან აღნიშნული დადებით ეფექტი შეიძლება აიხსნას ცეოლიტის სტრუქტურაში ორი განსხვავებული ტიპის მიმოცვლითი ცენტრის არსებობით:

- არასტექიომეტრიული ანუ პოლივალენტური იზომორფიზმით განპირობებული მიმოცვლითი ცენტრები, სადაც იზომორფული ჩანაცვლებით Al³⁺ → Si⁴ წარმოქმნილი უარყოფითი მუხტი კომპენსირდება მიმოცვლითი კათიონებით, როგორცა Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺.

- ცეოლიტის მექანიკური რღვევით გვერდით წახნაგებზე წარმოქმნილი სუსტი მჟავური ცენტრები ≡ Si – O – H, რომელთა პროტონები pH > 2 - 2.5-ის პირობებში მიმოიცვლებიან ლითონთა კათიონებით.

შემუშავებული ტექნოლოგიის I სტადიაზე Mn²⁺ იონები მიმოიცვლება ორივე ცენტრის კათიონებთან - ლითონთა კათიონებთან I ტიპის ცენტრებში და პროტონებთან II ტიპის ცენტრებში.

დაჟანგვის პროცესში Na⁺ იონების თანაობისას იქმნება პრეკურსორის I ტიპის ცენტრიდან II ტიპის ცენტრში გადაჯგუფების პირობები, რადგან Na⁺ იონები უპირტესად იკავებს მათ „კუთვნილ“ ადგილს I ტიპის მიმოცვლით ცენტრებში. ამ

ცენტრებიდან გამოძვეებული Mn^{2+} იონები გადაინაცვლებს მეორე ტიპის მიმო-
ცვლით ცენტრებში. ამრიგად, ცეოლიტის სტრუქტურაში ჩამჯდარი Mn^{2+} იონები
განლაგდება მხოლოდ მეორე ტიპის ცენტრებში და წარმოქმნის ზედაპირთან
ძლიერი ქიმიური ბმით დაკავშირებულ ჯგუფებს



კლინოპტილოლიტის ზედაპირზე ძლიერი ქიმიური ბმით დაკავშირებული
 MnO_2 -ის ფენა წარმოიქმნება ამ ჯგუფებში ჩამჯდარი Mn^{2+} იონების დაჟანგვის
შედეგად. ლიტერატურული მიმოხილვის საფუძველზე გამოვთქვამთ ვარაუდს,
რომ ცეოლიტთან MnO_2 -ის ფენის შეჭიდულობის ხარისხი შეიძლება
დამოკიდებული აღმოჩნდეს ცეოლიტის ზომაზე. ამ მოსაზრებას ამყარებს ეფექტი,
რომლის თანახმადაც მინერალ მონტმორილონიტის მარცვლების ზომის გაზრდით
ანუ გვერდით წახნგებზე $SiOH$ ჯგუფების წილის შემცირებით, მკვეთრად შეიცვალა
მიმოცვლითი პროცესების თვისობრივი და რაოდენობრივი მახასიათებლები
(Тарасевич).

1.4. კლინოპტილოლიტის ზედაპირზე დაფენილი MnO_2 -ის წყალში ხსნადობის შემცირებაზე Fe^{3+} იონების გავლენის კვლევა და სავარაუდო მექანიზმი.

კვლევები ჩატარდა MnO_2 -ის სხვადასხვა შემცველობის მფილტრავ მასა-
ლებზე. მფილტრავ მასალაში MnO_2 -ის მასური წილი შეადგენდა:

I ჯგუფი - 0.33 – 0.34 %;

II ჯგუფი - 0.42 – 0.44 %;

III ჯგუფი - 0.54 – 0.55 %;

ასეთი შემადგენლობის მფილტრავი მასალების მისაღებად იონმიმოცვლით
პროცესი ტარდებოდა შემდეგ კონცენტრაციის $MnSO_4$ -ს ხსნრებში:

I ვარიანტი - 0.077 მოლი/ლ $MnSO_4$

II ვარიანტი - 0.097 მოლი/ლ $MnSO_4$

III ვარიანტი - 0.133 მოლი/ლ $MnSO_4$

აღნიშნულ ხსნარებში FeSO_4 -ის კონცენტრაცია და, შესაბამისად, მოლური შეფარდება $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}]}$ იცვლებოდა ლიტერატურაში მითითებულ ზღვრებში. დამუანგავი ხსნარის შედგენილობა უცვლელი იყო და შეიცავდა 1.99 – 2,40გ/ლ NaClO -ს და 18 – 23 გ/ლ NaCl -ს. ამრიგად, მიღებული იქნა მფილტრავი მასალის სამი ჯგუფი. თითოეულ ჯგუფში პრაქტიკულად უცვლელი იყო MnO_2 -ის შედგენილობა და იცვლებოდა Fe^{3+} იონების შემცველობა. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია ცხრილში (2-4) და ნახაზში 2.

ცხრილი 2. მფილტრავი მასალის I ჯგუფის სხვადასხვა ნიმუშის ქიმიური შედგენილობა და MnO_2 -ის ხსნადობის ტესტი

მფილტრავი მასალის ნიმუში	ხსნარში $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ -ის მოლური შეფარდება	ცეოლიტში Mn^{2+} -ის მასური წილი, %	ცეოლიტში MnO_2 -ის მასური წილი, %	ცეოლიტში Fe^{3+} იონებს მასური წილი, %	MnO_2 -ში Fe^{3+} იონების მასური წილი, %	MnO_2 -ის ხსნადობის ტესტი Mn^{2+} იონების კონცენტრაცია. მგ/ლ
A ₁	0	0,209	0,33	-	-	0,099
B ₁	0,039	0,215	0,34	0,009	2,5	<0,001
C ₁	0,077	0,209	0,33	0,015	4,6	<0,001
D ₁	0,116	0,209	0,33	0,022	6,7	0,013
E ₁	0,155	0,215	0,34	0,031	9,3	0,018
F ₁	0,194	0,209	0,33	0,037	11,2	0,072

I და II ჯგუფის მფილტრავ მასალებში, რომლებშიც MnO_2 -ის შემცველობა, შესაბამისად, არის 0,33 – 0,34 და 0,42 – 0,44 %, დადგინდა Fe^{3+} იონების დოპირებით განპირობებული MnO_2 -ის ხსნადობის მკვეთრად შემცირების ეფექტი. ორივე ჯგუფის მფილტრავ მასალაში ეს დადებითი ეფექტი ყველაზე უფრო მკვეთრადაა გამოხატული ნიმუშებში (B₁), (C₁), (B₂), (C₂), სადაც დოპანტის Fe^{3+} იონების შემცველობა MnO_2 -ში 2,4–4,7 %-ს შეადგენს. ხსნადობის ტესტის თანხმად,

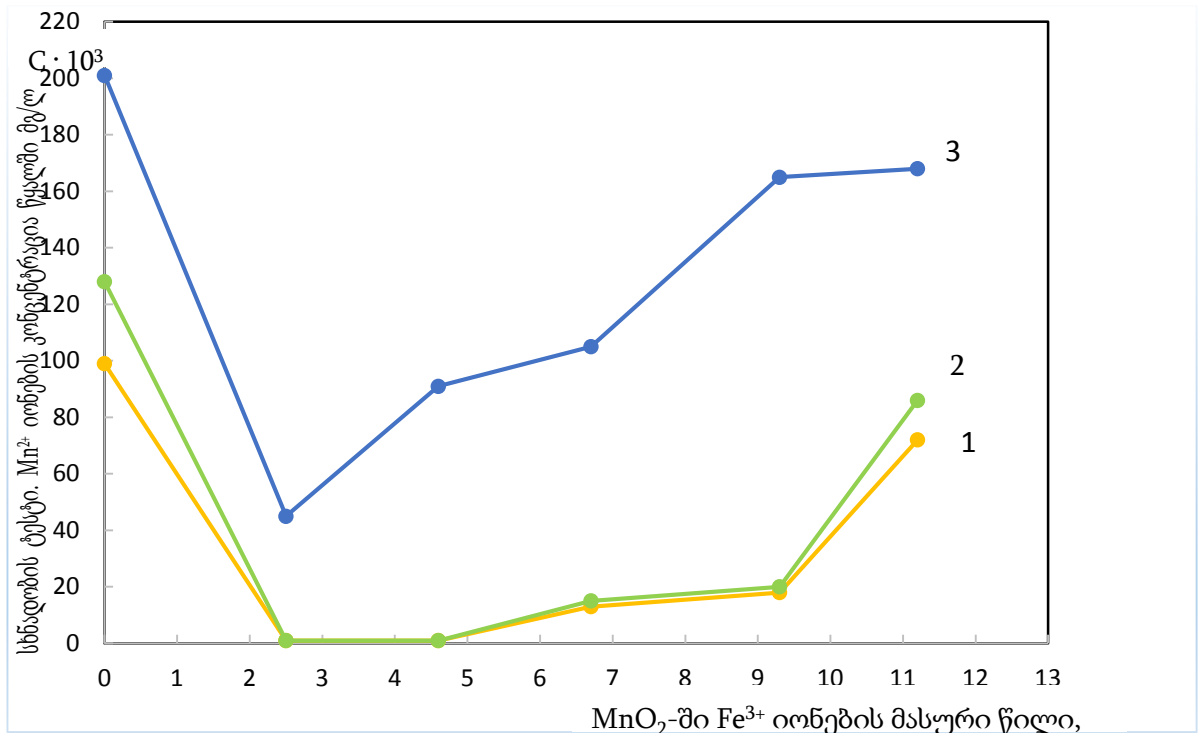
არადოპირებულ ნიმუშთან შედარებით წყალში გახსნილი Mn^{2+} იონების კონცენტრაცია თითქმის 100-ჯერ მცირდება. MnO_2 -ში Fe^{3+} იონების შემცველობის შემდგომი ზრდით აღნიშნული ეფექტი სუსტდება და ხსნადობის ტესტის თანახმად წყალში Mn^{2+} იონების კონცენტრაცია იზრდება. ნიმუშებში F_1 და F_2 , სადაც Fe^{3+} იონების მასური წილი MnO_2 -ში 11,2 – 11,3 %-ს შეადგენს, Mn^{2+} იონების კონცენტრაცია წყალში B_1, C_1, B_2, C_2 . ნიმუშებთან შედარებით თითქმის 70 – 90 ჯერ იზრდება.

ცხრილი 3. მფილტრავი მასალის II ჯგუფის სხვადასხვა ნიმუშის ქიმიური შედგენილობა და MnO_2 -ის ხსნადობის ტესტი.

მფილტრავი მასალის ნიმუში	ხსნარში Fe^{2+}/Mn^{2+} -ის მოლური შეფარდება	ცეოლიტში Mn^{2+} -ის მასური წილი, %	ცეოლიტში MnO_2 -ის მასური წილი, %	ცეოლიტში Fe^{3+} იონების მასური წილი, %	MnO_2 -ში Fe^{3+} იონების მასური წილი, %	MnO_2 -ის ხსნადობის ტესტი Mn^{2+} -ის კონცენტრაცია, მგ/ლ
A_2	0	0,27	0,42	-	-	0,128
B_2	0,039	0,27	0,42	0,01	2,4	<0,001
C_2	0,077	0,27	0,43	0,02	4,7	<0,02
D_2	0,116	0,27	0,44	0,03	6,8	0,015
E_2	0,155	0,27	0,43	0,04	9,3	0,020
F_2	0,193	0,27	0,44	0,05	11,3	0,086

ცხრილი 4. მფილტრავი მასალის III ჯგუფის სხვადასხვა ნიმუშის ქიმიური შედგენილობა და ხსნადობის ტესტი.

მფილტრავი მასალის ნიმუში	ხსნარში Fe^{2+}/Mn^{2+} -ის მოლური შეფარდება	ცეოლიტში Mn^{2+} -ის მასური წილი, %	ცეოლიტში MnO_2 -ის მასური წილი, %	ცეოლიტში Fe^{3+} -ის მასური წილი, %	MnO_2 -ში Fe^{3+} იონების მასური წილი, %	MnO_2 -ის ხსნადობის ტესტი Mn^{2+} იონების კონცენტრაცია, მგ/ლ
A_3	0	0,34	0,54	-	-	0,201
B_3	0,039	0,34	0,54	0,013	2,4	0,045
C_3	0,077	0,35	0,55	0,025	4,6	0,091
D_3	0,116	0,35	0,55	0,038	6,9	0,105
E_3	0,155	0,35	0,55	0,051	9,3	0,165
F_3	0,193	0,34	0,54	0,060	11,2	0,168



ნახაზი 2. MnO₂-ის წყალში ხსნადობის (C · 10³, მკ/ლ) დამოკიდებულება MnO₂-ში Fe³⁺ იონების მასურ წილზე, %.

მგილტრავ მასალაში MnO₂-ის მასური წილი, % ; 1) 0.33-0.34; 2) 0.42-0.44 3) 0.54-0.55.

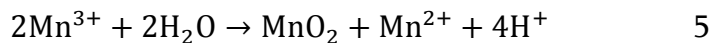
ექსპერიმენტის ჩატარების პირობები: გამოყენებულია აშშ-ს ნაციონალური სანიტარული ფონდისა და ეროვნული სტანდარტის ინსტიტუტის ტესტთან (NSF/ANSI 53 – 2002) ადაპტირებული მეთოდი. MnO₂-თი მოდიფიცირებული ცეოლიტის ნიმუშის მასა 500 გ. დეიონიზირებული წყალი – 600 მლ.

Fe³⁺ იონებით დოპირებული MnO₂-ის წყალში ხსნადობის შემცირების ეფექტის ასახსნელად ვეყრდნობით ლიტერატურაში გამოთქმულ მოსაზრებებს რამდენადმე განსხვავებული ინტერპრეტაციით.

მანგანუმის დიოქსიდი არასტექიომეტრიული ოქსიდია. მასში მანგანუმის იონის დაჟანგვას ხარისხი დამოკიდებულია სინთეზის მეთოდზე და არასოდეს არ უდრის +4. მანგანუმის დიოქსიდის ელექტროდის ელექტროქიმიური თვისებები დამოკიდებულია მანგანუმის იონის დაჟანგვის ხარისხზე. რაც უფრო უახლოვდება მისი მნიშვნელობა +4-ს, ანუ რაც უფრო მცირდება არასტექიომეტრიულ ოქსიდში Mn³⁺ იონების შემცველობა, მით უფრო ელექტროდის პოტენციალი იზრდება დადებით მხარეს და მცირდება მისი ხსნადობა წყალში (Vetter). მანგანუმის იონის

მაქსიმალური დაჟანგვის ხარისხი, რომელიც იცვლება $+3,96 \div + 3,98$ ზღვრებში მიიღწევა MnSO_4 წყალხსნარის მაღალტემპერატურული ($\sim 98^\circ\text{C}$) ელექტროლიზით დაბალი ანოდური დენის სიმკვრივის ($i_A = 100 \text{ ა/მ}^2$) პირობებში.

MnSO_4 -ის ხსნარის ქიმიური დამჟანგავებით (KMnO_4 , NaClO) დამუშავების შედეგად მიღებულ MnO_2 -ში მანგანუმის იონის დაჟანგვის ხარისხი შედარებით დაბალია ($+ 3,75 \div + 3,85$), რაც მიუთითებს იმაზე, რომ დაჟანგვის პროცესში Mn^{2+} იონების გარკვეული ნაწილი იჟანგება მხოლოდ Mn^{3+} იონებამდე. რის გამოც მცირდება მანგანუმის დიოქსიდში მანგანუმის იონის დაჟანგვის ხარისხის საშუალო მნიშვნელობა. Mn^{3+} იონები წარმოადგენს წყალში MnO_2 -ის ხსნადობის მიზეზს. ისინი წყალში იხსნებიან დისპროპორციონირების მექანიზმით:



MnO_2 -ის Fe^{3+} იონებით დოპირების პროცესში Fe^{3+} იონები ადვილად ანაცვლებს Mn^{3+} იონებს, რადგან მათ აქვთ ტოლი იონური რადიუსი და მუხტი.

ამ პროცესის, შედეგად მცირდება ხსნადობის წყაროს Mn^{3+} იონების შემცველობა ცეოლიტის ზედაპირზე დაფენილ MnO_2 -ში, რაც იწვევს წყალში მისი ხსნადობის შემცირებით ეფექტს.

ხსნარში მოლური შეფარდების $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}]}$ შემდგომი გაზრდით და, შესაბამისად MnO_2 -ში Fe^{3+} იონების შემცველობის ზრდით, MnO_2 -ის წყალში ხსნადობის შემცირების ეფექტი სუსტდება. შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ამ შემთხვევაში Fe^{3+} იონების რაოდენობამ გადააჭარბა MnO_2 -ში არსებული Mn^{3+} იონების რაოდენობას. ჭარბი Fe^{3+} იონები ანაცვლებს Mn^{4+} იონებს. ამ შემთხვევაში ირღვევა მუხტის ბალანსი, წარმოიქმნება დეფექტები, რომლებიც იწვევს MnO_2 -ის სტრუქტურის დეგრადირებასა და ზედაპირის ფართობის გაზრდას. ვინაიდან მყარი სხეულის გახსნა ჰეტეროგენული პროცესია, MnO_2 -ის ფართობის გაზრდით მატულობს მისი წყალში ხსნადობა.

Fe^{3+} იონებით განპირობებული MnO_2 -ის ხსნადობის შემცირების ეფექტი შედარებით სუსტად არის გამოხატული III ჯგუფის მფილტრავ მასალებში. ეს ექსპერიმენტული შედეგი შეიძლება აიხსნას ცეოლიტის სტრუქტურაში ორი ტიპის მიმოცვლითი ცენტრის ზემოთ განხილული თეორიის საფუძველზე. როგორც უკვე ავლნიშნეთ, ცეოლიტის ქიმიურად ბმული MnO_2 -ის წყაროს წარმოადგენს Mn^{2+}

იონები, რომლებიც ჩანაცვლებული არის მეორე ტიპის მიმოცვლილ ცენტრებში ($\equiv S - O - H^+$). ამ ცენტრების იონ-მიმოცვლითი ტევადობის საშუალო მნიშვნელობა კლინოპტილოლიტის შემთხვევაში 0,08 მგ-ექვ/გ-ს შეადგენს. ამ სიდიდეს შეესაბამება 0,22 % Mn^{2+} იონების შემცველი კლინოპტილოლიტი. ეს სიდიდე აღემატება I ჯგუფის მფილტრავ მასალაში Mn^{2+} იონების მასურ წილს (0,209 – 0,215%) და მიახლოებულია II ჯგუფის მფილტრავ მასალებში Mn^{2+} იონების მასური წილის მნიშვნელობასთან (0,26 – 0,27%). ამრიგად, I და II ჯგუფს მფილტრავ მასალებში Mn^{2+} იონების და, შესაბამისად, MnO_2 -ის მასური წილის მნიშვნელობა შეესაბამება MnO_2 ქემოსორბირებული ფენის წარმოსაქმნელად საჭირო რაოდენობას. ქემოსორბირებული ფენის შემთხვევაში Fe^{3+} იონების დოპირების ეფექტი სრულად ვლინდება, რადგან თვით დოპარებული მასალა გამოირჩევა მაღალი ქიმიური მდგრადობით. მდგომარეობა მკვეთრად იცვლება, როდესაც Mn^{2+} იონების და, შესაბამისად, MnO_2 -ის მასური წილი მკვეთრად აღემატება ქემოსორბირებული ფენის წარმოსაქმნელად საჭირო რაოდენობებს. ეს ვითარება რეალიზდება III ჯგუფის მფილტრავ მასალებში, სადაც Mn^{2+} და MnO_2 -ის მასური წილები, შესაბამისად შეადგენს 0,34 – 0,35 და 0,54 – 0,55%-ს. ამ შემთხვევაში ცეოლიტის ზედაპირზე მიიღება სუსტად ბმული MnO_2 -ის ფენა და რკინის იონების დოპირებით განპირობებული ეფექტი ინიღბება MnO_2 -ის ფენის რღვევის ეფექტით.

ჩატარებული კვლევების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ოპტიმალურად უნდა მივიჩნიოთ II ჯგუფის მფილტრავი მასალა (ნიმუშები B₂ და C₂), რომელიც შეიცავს 0,42 – 0,43% MnO_2 და 0,01 – 0,02% Fe^{3+} . ამ მფილტრავ მასალაში მაღალია აქტიური ნივთიერების MnO_2 -ის შემცველობა (I ჯგუფის მფილტრავ მასალასთან შედარებით) და, ამავე დრო, მაქსიმალურია მისი ქიმიური მდგრადობა. Mn^{2+} და რკინის იონებისაგან წყლის გაწმენდის პროცესის კვლევა ჩატარდა ამ მფილტრავი მასალის გამოყენებით.

1.5. NaCl-ის წყალხსნარის ელექტროლიზით NaClO-ს მიღების პროცესის კვლევა.

მფილტრავი მასალის მიღების შემუშავებული არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვის მეთოდის ეფექტიანი რეალიზაციისათვის აუცილებელია

ელექტროლიზიდან გამომავალი დამჟანგავი ხსნარი შეიცავდეს 1,9 – 2,4 გ/ლ NaClO-ს და 18 – 23 გ/ლ NaCl. ჩატარებული კვლევებით დადგენილია, რომ ასეთი შედგენილობის ხსნარით დაჟანგვის პროცესის ჩატარება უზრუნველყოფს ცეოლიტის ზედაპირზე ქემოსორბირებული MnO₂-ის ფენის წარმოქმნას (ქვეთავი 1.3).

დამჟანგავ ხსნარში NaCl-ის ასეთი კონცენტრაციის მიღწევა შესაძლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში თუ ელექტროლიზერში NaCl-ის საწყისი კონცენტრაცია დაახლოებით 20 – 25 გ/ლ-ის ზღვრებშია. ასეთი შეზღუდვა ქმნის გამოწვევას, რადგან NaClO-ს მიღების სტანდარტული ოპტიმალური პირობები ითვალისწინებს 150-160 გ/ლ NaCl-ს წყალხსნარის ელექტროლიზს.

NaCl-ის განზავებული წყალხსნარის ელექტოლიზი უპირველეს ყოვლისა, განაპირობებს ელექტროლიზერზე ძაბვის გაზრდას. ასევე მოსალოდნელია მიზნობრივი პროდუქტის NaClO დენით გამოსავლის შემცირება, რადგან ანოდზე იზრდება Cl⁻ იონის დაჟანგვის კონკურენტული პროცესის - წყლის მოლეკულის დაჟანგვით ჟანგბადის გამოყოფის პროცესის წილი.

NaClO-ს მისაღებად ელექტრული ენერგიის კუთრი ხარჯი (W, კვტ.სთ/კგ) განისაზღვრება განტოლებით:

$$W = \frac{v \cdot 100}{k \cdot \eta} \quad 6,$$

სადაც v არის ძაბვა ელექტროლიზერზე, k - ელექტროქიმიური ეკვივალენტი, η - აქტიური ქლორის დენით გამოსავალი, %.

განტოლებიდან (6) გამომდინარე, ელექტრული ენერგიის კუთრი ხარჯის განმსაზღვრელი ორივე სიდიდე - ძაბვა ელექტროლიზერზე და აქტიური ქლორის დენით გამოსავალი არასასურველი მიმართულებით იცვლება და იწვევს NaClO-ს მიღებაზე კუთრი ელექტრული ენერგიის ხარჯვის მკვეთრ ზრდას.

კვლევის მიზნად დავისახეთ დაბალი კონცენტრაციის - 20 – 25 გ/ლ NaCl-ის წყალხსნარის ელექტროლიზით NaClO-ს მიღების ისეთი ოპტიმალური პირობების შემუშავება, რომლებიც უზრუნველყოფს NaClO-ს მიღების პროცესის სტანდარტული ტექნიკურ-ეკონომიკური პარამეტრების შენარჩუნებას, უპირველეს ყოვლისა, ელექტრული ენერგიის კუთრი ხარჯის თვალსაზრისით.

სამრეწველო სტანდარტული ელექტროლიზის მონაცემების თანახმად, NaClO-ს დენით გამოსავალი დამოკიდებულია ხსნარში მის კონცენტრაციაზე. მაქსიმალური დენით გამოსავალი (95 %) მიიღება მაშინ, როდესაც აქტიური ქლორის კონცენტრაცია ხსნარში არ აღემატება 2 – 3 გ/ლ-ს. მრეწველობაში ასეთი კონცენტრაციის ხსნარების გამოყენება ეკონომიკურად გაუმართლებელია. ამიტომ ელექტროლიზს ასრულებენ NaClO-ს სტანდარტული ხსნარის მიღებით, რომელშიც NaClO-ს კონცენტრაცია 15 – 16 გ/ლ-ს აღწევს, თუმცა ამ დროს დენით გამოსავალი 52 – 53%-მდე მცირდება.

ამრიგად, NaCl-ის განზავებული წყალხსნარის, ელექტროლიზთან დაკავშირებული ელექტრული ენერჯის კუთრი ხარჯის გაზრდის პრობლემის ნაწილობრივი გადაჭრის გზაა დაბალი კონცენტრაციის (2 -2,5გ/ლ) NaClO-ს ხსნარის მიღება. ასეთი კონცენტრაციის ხსნარი უზრუნველყოფს პროდუქტის დენით გამოსავლის მაღალ მნიშვნელობას და, ამავე დროს, სავსებით შეესაბამება მფილტრავი მასალის მიღების არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვის ოპტიმალურ ტექნოლოგიურ პარამეტრებს.

ჩატარებული კვლევები ითვალისწინებდა ელექტრული ენერჯის კუთრი ხარჯის განმსაზღვრელ ორივე პარამეტრზე - ძაბვა ელექტროლიზერზე და NaClO-ს დენით გამოსავალზე NaCl-ის ხსნარის კონცენტრაციის (ზღვრები 10 – 25 გ/ლ) და ანოდური დენის სიმკვრივის (ზღვრები 200 – 500 ა/მ²) გავლენის შესწავლას. ექსპერიმენტული მონაცემების ანალიზის შედეგად დადგინდა NaCl-ის განზავებული წყალხსნარის ელექტროლიზით 2.1 – 2.4 გ/ლ NaClO-ს წყალხსნარის მიღების ოპტიმალური ტექნოლოგიური პარამეტრები (ცხრილი 5). ამავე ცხრილში შემუშავებული ტექნოლოგიის პარამეტრები შედარებულია სტანდარტული ტექნოლოგიის ანალოგიურ მახასიათებლებთან.

შემუშავებული ტექნოლოგიის ძირითადი დადებითი შედეგია ის, რომ ელექტრული ენერჯის კუთრი ხარჯის სიდიდე სტანდარტული ტექნოლოგიის ანალოგიური მახასიათებლის თანაზომადია: 5 - 6 კვტ.სთ/კგ (სტანდარტული ტექნოლოგია) და 5,2 კვტ.სთ/კგ (შემოთავაზებული ტექნოლოგია). ეს შედეგი მიღწეულია ანოდური დენის სიმკვრივის სიდიდის თითქმის 7-ჯერ შემცირებით (1400-დან 200 ა/მ²-მდე), რის გამოც, მიუხედავად NaCl-ის განზავებული ხსნარის მაღალი ელექტრული წინაღობისა, ძაბვა ელექტროლიზერზე მხოლოდ 1 – 1,5 ვ-ით

გაიზარდა. ძაბვის გაზრდის უარყოფითი ეფექტის კომპენსაცია მოხდა აქტიური ქლორის დენით გამოსავლის გაზრდით: 52,8-57,2%-დან (სტანდარტული ტექნოლოგია) და 76.7 % -მდე (შემოთავაზებული ტექნოლოგია). ეს შედეგი განაპირობა სტანდარტულთან შედარებით (12,6 – 14,7 გ/ლ) NaClO-ს უფრო დაბალი კონცენტრაციის (2.1-2,4 გ/ლ) ხსნარის მიღებამ.

ცხრილი 5. NaClO-ს მიღება NaCl-ის წყალხსნარის ელექტროლიზით (შედარებითმონაცემები)

სტანდარტული ტექნოლოგია	შემოთავაზებული ტექნოლოგია
ელექტროლიტში NaCl-ის საწყისი კონცენტრაცია, 160-170 გ/ლ	ელექტროლიტში NaCl-ის საწყისი კონცენტრაცია, 25 გ/ლ
ანოდური დენის სიმკვრივე 1400 ა/მ ²	ანოდური დენის სიმკვრივე 200 ა/მ ²
ტემპერატურა 20-25 °C	ტემპერატურა 20-25 °C
ძაბვა ელექტროლიზერზე 3.7-4.2 ვ	ძაბვა ელექტროლიზერზე 5.2 ვ
აქტიური ქლორის დენით გამოსავალი 52.8-57.2 %	აქტიური ქლორის დენით გამოსავალი 76.7 %
ელექტრული ენერჯის კუთრი ხარჯი 5-6 კვტ.სთ/კგ	ელექტრული ენერჯის კუთრი ხარჯი 5.2 კვტ.სთ/კგ
მზა ხსნარის შედგენილობა: აქტიური ქლორის კონცენტრაცია 12-14 გ/ლ; (12.6-14.7 გ/ლ NaClO) NaCl-ის კონცენტრაცია 140 – 150 გ/ლ	მზა ხსნარის შედგენილობა: აქტიური ქლორის კონცენტრაცია 2.0-2.3 გ/ლ; (2,1-2.4 გ/ლ NaClO) NaCl-ის კონცენტრაცია 18 – 23 გ/ლ

შემუშავებული ტექნოლოგიით მიღებული ხსნარი შეიცავს 2,1-2,4 გ/ლ NaClO-ს და 18-23 გ/ლ NaCl-ს, რაც სრულად შეესაბამება მფილტრავი მასალის არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვის მეთოდით დამზადების ოპტიმალურ პირობებს.

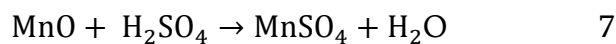
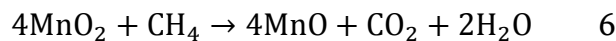
ამრიგად, NaCl-ის დაბალი კონცენტრაციის ხსნარის კვლევის შედეგებით შესაძლებელი გახდა მფილტრავი მასალის დამზადებისა და NaCl-ს წყალხსნარის ელექტროლიზის ოპტიმალური პრობების სინქრონიზაცია, რაც შემუშავებული ტექნოლოგიის წარმატებით განხორციელების წინაპირობას წარმოადგენს.

1.6. მანგანუმის მადნის კონცენტრაციიდან $MnSO_4$ და $FeSO_4$

ხსნარების მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება

ახალი ტიპის მფილტრავი მასალის დასამზადებლად აუცილებელია $MnSO_4$ და $FeSO_4$ ხსნარების მიღების მარტივი, ეკოლოგიური და ეკონომიკური თვალსაზრისით ეფექტიანი ტექნოლოგიის შემუშავება. ამ მიზნით ჩვენ გამოვიყენეთ მანგანუმის ოქსიდური მადნების გამოტუტვის ორგინალური ხერხი (ჯ. შენგელია და სხვები).

ხერხის არსი შემდეგში მდგომარეობს. მანგანუმის ოქსიდური მადანი მანგანუმს ძირითადად შეიცავს გოგირდმჟავაში უხსნადი MnO_2 სახით. ასეთი მადნების გოგირდმჟავას წყალხსნარით გამოტუტვისათვის აუცილებელია MnO_2 -ის მაღალტემპერატურული ($800 - 850^{\circ}C$) აღდგენა ნახშირბადშემცველი აღმდგენელებით (CH_4, CO, C). აღდგენის შედეგად მიღებულ MnO სწრაფად იხსნება გოგირდმჟავას წყალხსნარში $MnSO_4$ ხსნარის მიღებით:



წარმოებაში ფართოდ გავრცელებული ამ ტექნოლოგიის ნაკლია ორსტადიურობა და სათბური აირის CO_2 -ის გამოყოფა ატმოსფეროში. 1ტ MnO -ს მიღებისას ატმოსფეროში გამოიტყორცნება დაახლოებით 80 მ³ სათბური აირი.

ჩვენს მიერ გამოყენებული მადნების გადამუშავების მეთოდი არ ხასიათდება ამ ნაკლით. MnO_2 აღდგენა და $MnSO_4$ წყალხსნარის მიღება მიმდინარეობს ერთ სტადიად გოგირდმჟავას წყალხსნარში Fe^{2+} იონების თანაობისას.



მეთოდის ორგინალუობა მდგომარეობს იმაში, რომ აღმდგენელის - Fe^{2+} იონების რეგენერაცია მიმდინარეობს რეაქციით წარმოქმნილი Fe^{3+} იონების კათოდური აღდგენის გზით:



შემუშავებულ მეთოდს შეიძლება ვუწოდოთ მანგანუმის მადნების ელექტროქიმიური გამოტუტვის ხერხი, რომელიც გულისხმობს მადნის MnO_2 -ის არაპირდაპირ ელექტროქიმიურ აღდგენას მედიატორული სისტემის $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ გამოყენებით. მეთოდი იძლევა საშუალებას მადნის გამოტუტვა ჩატარდეს ხსნარში

1 – 2 გ/ლ რკინის იონების თანაობისას, მაშინ როდესაც რეაქციის თანახმად 1 მოლი $MnSO_4$ მისაღებად საჭიროა 2 მოლი $FeSO_4$. მეთოდში აღმდგენელს წარმოადგენს ელექტრული ენერგია (კათოდური აღდგენა), ხოლო Fe^{2+} და Fe^{3+} იონები ასრულებს კათოდსა და მადნის MnO_2 ნაწილაკებს შორის ელექტრონების გადამტანის ფუნქციას.

ამრიგად, წინამდებარე სამუშაოში გამოყენებულია არაპირდაპირი ელექტროქიმიური ზემოქმედების მეთოდის ორი ვარიანტი.

- ცეოლიტის კარკასში ჩამჯდარი Mn^{2+} და Fe^{2+} იონების არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვა მედიატორული სისტემის $NaCl-NaClO$ -ს გამოყენებით (ანოდური ვარიანტი).

- მადნის MnO_2 -ის არაპირდაპირი ელექტროქიმიური აღდგენა გოგირდმჟავა არეში მედიატორული სისტემის $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ გამოყენებით (კათოდური ვარიანტი).

ნედლეულად გამოყენებულია ჭიათურის მანგანუმის დაბალხარისხოვანი მჩატეფორებიანი მადნის კონცენტრატი. დღეისათვის ჭიათურის სამთო-გამამდიდრებელ კომპლექსში ეს კონცენტრატი ყველაზე მეტი რაოდენობით იწარმოება და მისი ფასი არ აღემატება 50 \$. ცხრილში მადნის კონცენტრატის შედგენილობა მოცემულია ცხრილში.

ცხრილი 6. ჭიათურის მჩატეფორებიანი მანგანუმის მადნის კონცენტრატის ქიმიური შედგენილობა, %

Mn	MnO ₂	Fe	Si	Ca	Al	Ni	P
32.5	45.3	2.5	14.8	3.1	2.9	0.1	1.2

გამოტუტვის პროცესში მადნის კონცენტრატის მასის შეფარდებას გამომტუტავი ხსნარის მოცულობასთან ანუ შეფარდებას მყარი/თხევადი განსაზღვრავს ცეოლიტის Mn^{2+} და Fe^{2+} იონებით მოდიფიცირებისათვის. გამოყენებული ხსნარის დადგენილი ოპტიმალური შედგენილობა: 0,097 მოლი/ლ $MnSO_4$ და 0,0038 - 0,0075 მოლი/ლ $FeSO_4$.

0,097 მოლი/ლ $MnSO_4$ (5,34 გ/ლ Mn^{2+}) ხსნარის მოსამზადებლად მიზანშეწონილია გამოტუტვის შედეგად მივიღოთ დაახლოებით 10 გ/ლ Mn^{2+} იონების შემცველი ხსნარი. თუ დავუშვებთ, რომ მადნის კონცენტრატიდან მანგანუმის

ამოღების ხარისხი საშუალოდ 90%, მივიღებთ, რომ ყოველ 1ლ გამომტუტავ ხსნარში მადნის კონცენტრატის მასა უნდა იყოს დაახლოებით 35 გ.

ელექტროქიმიურ გამოტუტვის შემთხვევაში ასეთი განზავებული სუსპენზიაში პროცესის ჩატარება განსაკუთრებით მიზანშეწონილია, რადგან ამ დროს მცირდება ხსნარის ელექტრული წინაღობა და ძაბვა ელექტროლიზერზე, რაც საბოლოო ჯამში, იძლევა ელექტროგამოტუტვის პროცესში ელექტრული ენერჯის კუთრი ხარჯის მინიმიზაციის ეფექტს.

ელექტროქიმიური გამოტუტვისათვის აუცილებელია გამომტუტავ ხსნარში რკინის იონების განსაზღვრულ კონცენტრაციით (<1 მ/ლ) შეტანა. ამ მიზნით დაახლოებით 3 - 4 სთ-ის განმავლობაში სუსპენზიას (მადნის კონცენტრატი + გოგირდმჟავას ხსნარი) ვატრიალებდით ელექტროქიმიურ რეაქტორში დენის მიწოდების გარეშე. ამ პერიოდში ხსნარში გროვდებოდა 0,3-0,4 გ/ლ Fe³⁺ იონები, რის შემდეგაც ვიწყებდით ელექტროქიმიური გამოტუტვის პროცესს. ექსპერიმენტის ერთ-ერთი ყველაზე დამახასიათებელი შედეგები მოცემულია ცხრილში 7.

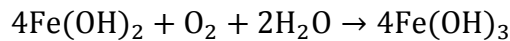
ცხრილი 7. ელექტროქიმიური გამოტუტვის პროცესის კვლევის შედეგები.
ცდის პირობები: G_{მადნ.} = 61.6 გ; V_{ხსნ.} = 1.8 ლ; I = 5 ა; i_ლ = 109.9 ა/მ²; i_A = 108.7 ა/მ²

მიღებული ხსნარის მოცულობა (ფილტრატი + გამრეცხი წყალი), ლ	ხსნარში Mn ²⁺ იონების კონცენტრაცია, გ/ლ	ხსნარში რკინის იონებს კონცენტრაცია, გ/ლ	ელექტროლიზის ხანგრძლივობა, სთ	გატარებული ელექტრობის რაოდენობა, ა.სთ	ძაბვა ელექტროლიზერზე, ვ
1.85	9.78	0.46	4.0	20.0	4.6

MnO₂ არაპირდაპირი ელექტროქიმიური აღდგენის დენით გამოსავალი 77,6 %-ს შეადგენს, ხოლო მანგანუმის ამოღების ხარისხი – 91,6%-ს ელექტრული ენერჯის კუთრი ხარჯი 1 კგ მანგანუმზე გადაანგარიშებით 5,08 კვტ.სთ/კგ-ის ტოლია.

ხსნარების დამუშავების შემდეგ ტექნოლოგიური სტადიაა რკინის იონებისაგან ჰიდროლიზური მეთოდით გაწმენდა. ამ მიზნით ხსნარს ემატება Ca(OH)₂ სუსპენზია (ყოველ 1ლ ხსნარს დაახლოებით 2 – 3გ Ca(OH)₂) და იწყება

კომპრესორიდან ხსნარში ჰაერის შებერვა. ამ სტადიაზე მიმდინარეობს შემდეგი ქიმიური პროცესი:



პროცესი გრძელდება დაახლოებით 2 სთ, მიღებული სუსპენზია იფილტრება მყარი ფაზისაგან. ფილტრატი წარმოადგენს MnSO_4 -ის წყალხსნარს კონცენტრაციით 9,82 გ/ლ Mn^{2+} .

ცეოლიტის მოდიფიცირებისათვის საჭირო ხსნარი ძირითადად, მზადდება რკინის იონებისაგან გაუწმენდავი ხსნარის განზავებით. კორექტირებისათვის გამოიყენება რკინის იონებისაგან გაწმენდილი MnSO_4 -ის ხსნარი. შეფარდების მყარი/თხევადი დაბალი მნიშვნელობის გამო ხსნარში მინარევების კონცენტრაცია მცირეა და მათი უარყოფითი გავლენა მფილტრავი მასალის თვისებებზე გამორიცხულია.

ელექტროქიმიური გამოტუტვის მეთოდის ძირითადი უპირატესობა მდგომარეობს იმაში, რომ იგი იძლევა მფილტრავი მასალისა და დასამზადებლად საჭირო ორივე პრეკურსორის - Mn^{2+} და Fe^{2+} იონების შემცველი ხსნარების მიღების შესაძლებლობას. ამავე დროს, მეთოდი ეკოლოგიური თვალსაზრისით უსაფრთხოა და მისი გამოყენება დაკავშირებულია სოციალურ ეფექტთან.

1.7. Mn^{2+} და რკინის იონებისაგან სასმელი წყლის გაწმენდის კვლევა

როგორც უკვე აღვნიშნეთ, სასმელი წყლის Mn^{2+} და რკინისაგან გაწმენდის კვლევა ჩატარდა მფილტრავი მასალის ნიმუშებით B_2 და C_2 , რომელიც შეიცავს 0,42 – 0,43% MnO_2 -ს და 0,01– 0,02% Fe^{3+} , ხოლო MnO_2 -ში Fe^{3+} იონების შემცველობა 2,4 – 4,7 %-ს შეადგენს.

დაახლოებით 58 - 60გ მფილტრავი მასალა თავსდება მინის მილში, რომლის $d = 12$ მმ, ხოლო $H = 620$ მმ. მილის განივი კვეთის ფართობი 0,000113 მ², სასმელი წყლის სიხისტე 2,9 მგ.ექვ/ლ, pH 7-8.5. ფილტრაციის საშუალო ხაზოვანი სიჩქარე 4,5 მ/სთ. Mn^{2+} და Fe^{2+} იონების შემცველი მოდელური სასმელი წყლის დასამზადებლად გამოყენებულია MnSO_4 -ისა და FeSO_4 -ის ხსნარები. გაწმენდილ სასმელ წყალში Mn^{2+} და რკინის იონების ზღვრულ დასაშვებ კონცენტრაციად

აღებულია ევროპის კავშირის საბჭოს მიერ რეკომენდირებული სიდიდეებით, შესაბამისად, 0,05 და 0,2 მგ/ლ.

კვლევები ჩატარდა ეტაპების შემდეგი თანმიმდევრობით:

I ეტაპი: გასაწმენდი მოდელური სასმელი წყალი შეიცავდა მხოლოდ Mn^{2+} ან მხოლოდ რკინის იონებს. გაწმენდის პროცესი ტარდებოდა წყლის აერაციის გარეშე ან აერაციით,

II ეტაპი: გასაწმენდი მოდელური სასმელი წყალი შეიცავდა ერთდროულად Mn^{2+} და რკინის იონებს. გაწმენდის პროცესი ტარდებოდა წყლის აერაციის პირობებში.

III ეტაპი: მფილტრავი მასალის რეგენერაციის შესაძლებლობის დადგენა.

IV ეტაპი: მფილტრავი მასალის რესურსის სავარაუდო შეფასება.

იმ შემთხვევაში, როდესაც სასმელი წყალი შეიცავდა მხოლოდ რკინის იონებს, გაწმენდილ წყალში რკინის იონების გარდა ისაზღვრებოდა Mn^{2+} იონების კონცენტრაციაც. ასეთი მონიტორინგის აუცილებლობა ნაკარნახებია იმ გარემოებით, რომ Fe^{2+} იონების თანაობისას იზრდება მფილტრავ მასალიდან წყალში Mn^{2+} იონების გადასვლის ალბათობა.

მფილტრავი მასალის ეფექტიანობის დასახასიათებლად შემოვიტანეთ მფილტრავი მასალის კუთრი ტევადობის კრიტერიუმი. იგი გვიჩვენებს ცეოლიტის ზედაპირზე დაფენილი MnO_2 -ს ერთეული მასის ($[MnO_2]_{\text{ცეოლიტი}}$) მიერ ზღვრულ დასაშვებ კონცენტრაციამდე გაწმენდილი სასმელი წყლიდან ამოღებული Mn^{2+} და რკინის იონების მასას ($[Mn^{2+}]_{\text{წყალი}} + [\Sigma Fe]_{\text{წყალი}}$) ანუ შეფარდებას
$$\frac{[Mn^{2+}]_{\text{წყალი}} + [\Sigma Fe]_{\text{წყალი}}}{[MnO_2]_{\text{ცეოლიტი}}}$$

კვლევის პირველ ეტაპზე შევისწავლეთ მფილტრავი მასალის გამოყენებით სასმელი წყლის Mn^{2+} იონებისაგან გაწმენდის პროცესი, მიღებული შედეგები შედარებულია სამეცნიერო ლიტერატურაში აღწერილი ორი სხვადასხვა მფილტრავი მასალის ეფექტიანობასთან.

- მფილტრავი მასალა N1. იგი წარმოადგენს MnO_2 -ით მოდიფიცირებულ კლინოპტილოლიტს. დამჟანგავად გამოყენებულია 0,4% $KMnO_4$ –ს ხსნარი, რომელიც შეიცავს 1-2% $NaCl$ (Тарасевич).

• მფილტრავი მასალა N2. იგი წარმოადგენს MnO_2 -ით მოდიფიცირებულ კინოპტილოლიტს, დამჟანგავად გამოყენებული 5,4 – 6,0 გ/ლ $NaClO$ -ს ხსნარი, რომელიც შეიცავს 90-100გ/ლ. დაჟანგვის პროცესი ტარდება არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვის მეთოდის გამოყენებით (შენგელია). კვლევის შედეგებით ანალიზის შედეგები ასახულია ცხრილში 8.

ცხრილი 8. Mn^{2+} იონებისაგან სასმელი წყლის გაწმენდის პროცესის შედეგებითი ანალიზი.

N	მფილტრავი მასალის მახასიათებლები	ცნობილი მფილტრავი მასალები აერაციის გარეშე		ახალი ტიპის მფილტრავი მასალა	
		N1	N2	აერაციის გარეშე	აერაციით
1	მფილტრავი მასალის მასა, გ	48.0	58.1	58.3	58.3
2	MnO_2 -ის მასური წილი, %	0.33	0.41	0.43	0.43
3	Fe^{3+} იონების მასური წილი, %	0	0	0.02	0.02
4	მფილტრავ მასალაში MnO_2 -ის მასა, გ	0.158	0.238	0.254	0.254
5	გასაწმენდ წყალში Mn^{2+} ისკონცენტრაცია, მგ/ლ	2.67	3,10	3.10	3.10
6	pH	8.0 – 9.0	8.0 – 9.0	8.0 – 9.0	8.0 – 9.0
7	გაწმენდილი წყლის მოცულობა, ლ	10.05	15.80	25.3	29.2
8	მასური შეფარება [Mn^{2+}] წყალი, გ	0.17	0.21	0.31	0.36
9	$[MnO_2]_{ცეოლიტი}$, გ		(1.51-ჯერ მეტი)	(1.82-ჯერ მეტი)	(2.12-ჯერ მეტი)

მიღებული ექსპერიმენტული შედეგები მიუთითებს Mn^{2+} იონებისაგან წყლის გაწმენდის პროცესში ახალი მფილტრავი მასალის მაღალ ეფექტიანობაზე. მფილტრავი მასალის N2-ის შემთხვევაში (მასალის მისაღებად გამოყენებულია არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვის მეთოდი) N1 მფილტრავ მასალასთან შედარებით გაწმენდის ეფექტიანობა 1,51-ჯერ იზრდება. ახალ მფილტრავ მასალაში ეს მაჩვენებელი 1,82-ის ტოლია. N2 და ახალ მფილტრავ მასალებს განსხვავებულ ეფექტიანობას განაპირობებს ორი ფაქტორი:

- Fe^{3+} იონებით MnO_2 დოპირება;
- არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვის მეთოდის დახვეწა, კერძოდ, დამჟანგავ ხსნარში NaCl-ის კონცენტრაციის ოპტიმიზაცია (NaCl-ის კონცენტრაცია შემცირებული 90 – 100 გ/ლ-დან 18-23 გ/ლ მდე).

ძალზედ მნიშვნელოვანია, აგრეთვე, სასმელი წყლის აერაციით მიღებული ეფექტი. მოდელურ სასმელ წყალში კომპრესორიდან ჰაერის შებერვით ახალი მფილტრავი მასალის ეფექტიანობა მნიშვნელოვნად გაიზარდა - კუთრი ტევადობა აერაციის გარეშე ჩატარებულ ექსპერიმენტთან შედარებით 1.16 - ჯერ მატულობს (1.82-დან 2.12-მდე). ეს ეფექტი ადასტურებს ლიტერატურაში გამოთქმულ მოსაზრებას ცეოლიტის ზედაპირზე დაფენილი MnO_2 -ს კატალიზური მოქმედების მექანიზმის თაობაზე. Mn^{2+} იონების დაჟანგვის პროცესში მონაწილეობს შუალედური კომპლექსი $MnO_2 \cdot O_2$, რომელიც წარმოიქმნება წყალში გახსნილი ჟანგბადის MnO_2 -თან ურთიერთქმედების შედეგად. შუალედურ კომპლექსში $O = O$ ბმის გაწყვეტით მიღებული ატომური ჟანგბადი წარმოადგენს წყალში არსებული Mn^{2+} და Fe^{2+} იონების უშუალო დამჟანგავს.

კატალიზური ზემოქმედების ეფექტს ამყარებს, აგრეთვე, ახალი მფილტრავი მასალის გამოყენებით სასმელი წყლის რკინის იონებისაგან გაწმენდის კვლევის შედეგები (ცხრილი 9).

ახალმა მფილტრავმა მასალამ ზღვრულ დასაშვებ კონცენტრაციამდე (~ 0.20 მგ/ლ) გაწმინდა 8,5 გ/ლ რკინის იონებით (70 – 80 % Fe^{2+}) დაბინძურებული 33,1 მოდელური სასმელი წყალი. მფილტრავი მასალას კუთრი ტევადობა $\frac{[ΣFe]_{წყალი}}{[MnO_2]_{ცეოლიტი}}$ რკინის იონებისაგან მოდელური სასმელი წყლის გაწმენდის პროცესში 1.12-ს შეადგენს.

ცხრილი 9. რკინის იონებისაგან სასმელი წყლის გაწმენდის პროცესის კვლევის შედეგები
 რკინის იონების ჯამური საწყისი კონცენტრაცია გასაწმენდ მოდელურ
 წყალში 8,5 მგ/ლ. ცდის პირობები იხილეთ ტექსტში.

N	ფილტრაციის ხანგრძლივობა, სთ	გატარებული წყლის მოცულობა, ლ	რკინის იონების კონცენტრაცია წყალში, მგ/ლ	Mn ²⁺ -იონების კონცენტრაცია წყალში, მგ
1	0.6	0.31	არ აღმოჩნდა	არ განისაზღვრა
2	5.9	3.0	არ აღმოჩნდა	არ განისაზღვრა
3	9.2	4.7	0.03	არ განისაზღვრა
4	22.3	11.4	0.03	არ განისაზღვრა
5	26.9	13.7	0.04	არ განისაზღვრა
6	32.0	16.3	0.03	არ განისაზღვრა
7	41.2	21.1	0.05	არ განისაზღვრა
8	51.0	26.0	0.10	არ განისაზღვრა
9	55.9	28.5	0.14	არ განისაზღვრა
10	60.8	31.0	0.18	არ განისაზღვრა
11	64.9	33.1	0.20	არ განისაზღვრა
12	69.7	35.6	0.21	არ განისაზღვრა
13	74.9	38.2	0.29	0.02
14	75.9	38.7	0.35	0.02
15	77.9	39.7	0.69	0.02

მნიშვნელოვანია ის გარემოება, რომ სასმელი წყალი არ გაჭუჭყიანდა Mn²⁺ იონებით. ეს დადებითი შედეგი მიუთითებს ახალ მფილტრავ მასალაში აქტიურ კომპონენტს MnO₂-ის მაღალ ქიმიურ მდგრადობაზე და, ამავე დროს, ამყარებს მოსაზრებას მფილტრავი მასალის მოქმედების კატალიზურ მექანიზმის თაობაზე. იმ შემთხვევაში, თუ MnO₂ უშუალოდ მიიღებდა მონაწილეობას Fe²⁺ იონების დაჟანგვაში, ხსნარში აუცილებლად გაჩნდებოდა MnO₂-ის აღდგენის პროდუქტი - Mn²⁺ იონები. წყლის აერაციის პირობებში მფილტრავი მასალის კუთრი ტევადობა რკინის იონების მიმართ გაიზარდა - შეფარდება $\frac{[\Sigma Fe]_{წყალი}}{[MnO_2]_{ცეოლიტი}} = 1,27$, რაც 1,14-ჯერ აღემატება აერაციის გარეშე მიღებულ შედეგებს.

ცხრილი 10. Mn^{2+} და რკინის იონებისაგან სასმელი წყლის გაწმენდის პროცესის კვლევის შედეგები.

ცდის პირობები: გასაწმენდი წყალი შეიცავს 3.1 გ/ლ Mn^{2+} . და 8,5 მგ/ლ რკინის იონებს ($Fe^{2+} \sim 90 - 95 \%$)

N	ფილტრაციის ხანგრძლივობა, სთ	გატარებული წყლის მოცულობა, ლ	Mn^{2+} -იონების კონცენტრაცია წყალში, მგ	საერთო რკინის იონების კონცენტრაცია წყალში, მგ/ლ
1	0.5	0.25	არ განისაზღვრა	არ განისაზღვრა
2	6.0	3.0	არ განისაზღვრა	არ განისაზღვრა
3	10.0	5.2	არ განისაზღვრა	არ განისაზღვრა
4	24.0	12.1	0.01	არ განისაზღვრა
5	28.0	14.3	0.03	არ განისაზღვრა
6	35.0	17.8	0.05	არ განისაზღვრა
7	39.0	19.6	0.06	არ განისაზღვრა
8	44.0	22.2	0.09	0.01
9	51.0	25.4	0.13	0.02
10	55.0	27.5	0.16	0.25
11	70.0	35.0	0.17	0.35
12	72.0	31.7	0.35	0.40
13	73.0	32.6	0.36	0.42
14	74.0	37.1	0.40	0.43
15	75.0	37.5	0.75	0.44

კვლევის შემდეგი ეტაპი ითვალისწინებდა მფილტრავი მასალის გამოცდას იმ პირობებში, როდესაც გასაწმენდი წყალი ერთდროულად შეიცავს Mn^{2+} და რკინის იონებს. კვლევის შედეგები მოცემულია ცხრილში 10.

ცხრილი 10 მონაცემების თანახმად, მფილტრავმა მასალამ ზღვრულ დასაშვებ კონცენტრაციამდე, გაწმინდა 3.1 მგ/ლ Mn^{2+} და 8,5 მგ/ლ რკინის იონებით დაბინძურებული 17,8 ლ წყალი. ამრიგად, მფილტრავი მასალის კუთრი ტევადობა

$$\frac{[Mn^{2+}]_{წყალი} + [\Sigma Fe]_{წყალი}}{[MnO_2]_{ცეოლიტი}} = \frac{17.8(3.1+8.5)}{1000 \cdot 0.251} = 0.824$$

მფილტრავი მასალის რეგენერაციის მიზნით გამოვიყენეთ ლიტერატურაში რეკომენდირებული უკუგარეცხვის მეთოდი - მფილტრავი მასალის მილში, რომელშიც მოთავსებული იყო ნამუშევარი მფილტრავი მასალა, ქვემოდან ზემოთ

დაახლოებით 8 მ/სთ ხაზოვანი სიჩქარით გავატარეთ წყალი. პროცესის ხანგრძლივობა - 0,5 სთ. უკუგარეცხვის პროცესში მფილტრავი მასალის გრანულები ერთმანეთს დასცილდნენ და მათი ნაყარი მოცულობა 15-20%-ით გაიზარდა.

მფილტრავი მასალის კუთრი ტევადობის ცვლილება გაწმენდისა და, შესაბამისად, უკუგარეცხვის მეთოდით რეგენერაციის თითოეული ციკლში ნაჩვენებია ცხრილში 11.

ცხრილის მონაცემებით დასტურდება უკუგარეცხვის მეთოდით მფილტრავი მასალის რეგენერაციის შესაძლებლობა. ერთი და იგივე მფილტრავი მასალა ამჟღავნებს მაღალ გაწმენდის უნარიანობას სასმელი წყლის ფილტრატის II, III და IV ციკლში. IV ციკლის შემდეგ უკუგარეცხვის მეთოდით ჩატარებული რეგენერაცია ნაკლებად ეფექტიანი აღმოჩნდა. V ციკლში მფილტრავი მასალის კუთრი ტევადობა IV ციკლთან შედარებით მკვეთრად, თითქმის 2-ჯერ შემცირდა. მფილტრავი მასალის უკუგარეცხვის მეთოდით რეგენერაციის შემდგომი გაგრძელება პრაქტიკული თვალსაზრისით გაუმართლებელი იყო.

ცხრილი 11. უკუგარეცხვის მეთოდით რეგენერირებული მფილტრავი მასალის კვლევის შედეგები

ცდის პირობები: გასაწმენდი წყალი შეიცავს 3,1 მგ/ლ Mn^{2+} და 8,5 მგ/ლ რკინის იონების (Fe^{2+} ~ 85 – 90 %). უკუგარეცხვის პროცესი ტარდებოდა გაწმენდის ყოველი ციკლის შემდეგ

გაწმენდის ციკლი N	გაწმენდილი წყლის მოცულობა, ლ	მფილტრავი მასალის კუთრი ტევადობა
I	17.8	0.824
II	17.6	0.814
III	15.1	0.699
IV	12.6	0.583
V	6.2	0.286

კომერციული მფილტრავი მასალების გაწმენდის უნარიანობის აღსადგენად, მას შემდეგ რაც უკუგარეცხვის მეთოდის ეფექტიანობა მკვეთრად ეცემა, მიმართავენ განმეორებით დაჟანგვის პროცესს, რომელიც მფილტრავი მასალების დამზადების ტექნოლოგიის სრულ ანალოგს წარმოადგენს, კომერციული მფილტრავი მასალების შემთხვევაში ამ პროცესს ატარებენ $KMnO_4$ ხსნარით. ჩვენ შემთხვევაში გაწმენდის V ციკლის შემდეგ ჩავატარეთ მფილტრავი მასალის დამუშავება არაპირდაპირი ელექტროქიმიური მეთოდით მიღებულ დამჟანგავ ხსნარში. რომელიც შეიცავდა 2.1-2,4 გ/ლ $NaClO$ და 18-238 გ/ლ $NaCl$. დაჟანგვის

პროცესის დაწყების წინ მფილტრავი მასალა გაიწმინდა უკუგარეცხვის მეთოდით. ექსპერიმენტის შედეგი უარყოფითი აღმოჩნდა. მფილტრავი მასალის კუთრი ტევადობა არა თუ გაიზარდა, არამედ შემცირდა 0,125-მდე. მფილტრავი მასალით შესაძლებელი აღმოჩნდა მხოლოდ 2,7ლ სასმელი წყლის გაწმენდით.

კატალიზური მოქმედების კომერციული მფილტრავი მასალების ექსპლუატაციის პრაქტიკიდან ცნობილია, რომ არსებობს რესურსის ოპტიმალური ზღვარი, რომლის ამოწურვის შემდეგ მფილტრავი მასალის გამოყენების გაგრძელება იწვევს მის შედგენილობაში შეუქცევად პროცესებს, რის გამოც მისი რეგენერაცია შეუძლებელი ხდება.

აქედან გამომდინარე, განმეორებით ჩატარებულ კვლევებში ჩვენ შემოვიფარგლეთ გაწმენდის მხოლოდ I-IV ციკლებით (თითოეული ციკლის შემდეგ ტარდებოდა რეგენერაცია უკუგარეცხვას მეთოდით) და .IV ციკლის შემდეგ ჩავატარეთ მფილტრავი მასალის რეგენერაცია დაჟანგვის მეთოდით. ექსპერიმენტის შედეგები სავსებით დამაკმაყოფილებელი აღმოჩნდა – მფილტრავი მასალის გაწმენდის უნარიანობა გაუტოლდა საწყისს მაჩვენებლებს (ცხრილი 12).

ცხრილი 12. დაჟანგვის მეთოდით რეგენირებული მფილტრავი მასალის კვლევის შედეგები

ცდის პირობები: გასაწმენდი წყალი შეიცავს 3,1 მგ/ლ Mn^{2+} და 8,5 მგ/ლ რკინის იონებს (Fe^{2+} ~ 85 – 95 %). უკუგარეცხვის პროცესი ტარდებოდა გაწმენდის ყოველი ციკლის შემდეგ.

გაწმენდის ციკლი № ფრჩხილებში მითითებული ციკლების საწყისი ნუმერაცია	გაწმენდილი წყლის მოცულობა, ლ	მფილტრავი მასალის კუთრი ტევადობა
I (V)	18.4	0.851
II (VI)	17.2	0.796
III (VII)	14.9	0.689
IV (VIII)	11.8	0.546
V (IX)	5.9	0.273

ამრიგად, დაჟანგვის მეთოდით მფილტრავი მასალის რეგენერაცია ეფექტიანია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც არაა გადალახული მფილტრავი მასალის რესურსის ოპტიმალური ზღვარი. ჩვენს კონკრეტულ შემთხვევაში ასეთ ზღვრად უნდა მივიჩნიოთ 63,1 ლ სასმელ წყალი და, შესაბამისად გაწმენდის I - IV ციკლი

(ცხრილი 11) ამ რაოდენობის სასმელი წყლის გაწმენდის შემდეგ, მფილტრავი, მასალა ინარჩუნებს დაჟანგვის მეთოდით რეგენერაციის უნარს.

მიუხედავად დადებით შედეგებისა, დაჟანგვის მეთოდით რეგენერირებული მფილტრავი მასალით წყლის გაწმენდის IV (VIII) ციკლის შემდეგ თავი იჩინა უარყოფითმა მოვლენამ, კერძოდ, როგორც უკუგარეცხვის მეთოდით რეგენერირებისას ჩატარების დროს, ასევე გაწმენდის V (IX) ციკლში წყალში გაჩნდა ცეოლიტის წვრილდისპერსული ნაწილაკები, რომელთა ძირითადი ნაწილი არ იყო დაფარული MnO_2 -ით (არ იყო შავი ფერის). ეს უარყოფითი, მოვლენა, დიდი ალბათობით, განპირობებულია კლინოპტილოლიტის შედარებით დაბალი მექანიკური მდგრადობით. წინამებარე სამუშაო არ ისახავდა მიზნად ამ უარყოფით მოვლენის შესწავლასა და მისი აღმოფხვრის გზების დასახვას. ჩვენ შემოვიფარგლეთ მიღებული ექსპერიმენტული შედეგით და მასზე დაყრდნობით შევაფასეთ მფილტრავი მასალის ჯამური რესურსი: 63,1 ლ (I – IV ციკლი, ცხრ. 11) და 62,3 ლ (V- VIII ციკლი, ცხრილი 12), სულ 125,4 ლ სასმელი წყალი. ამ სიდიდეს შეესაბამება ჯამური კუთრი ტევობა 5.76. ამ შედეგებზე დაყრდნობით ჩავატარეთ ჩვენს მიერ შემუშავებული მფილტრავი მასალის კომერციალიზაციის შემთხვევაში ექსპლუატაციის ხანგრძლივობისა და რესურსის სავარაუდო გათვლები.

1.8. კომერციალიზაციის პერსპექტივის გათვალისწინებით მფილტრავი მასალის წარმადობისა და რესურსის სავარაუდო გათვლები

გათვლების ჩატარებისას შესაძარებლად ავიღეთ სასმელი წყლის Mn^{2+} და რკინის იონებისაგან გამწმენდი ერთ-ერთი ყველაზე ეფექტიანი მფილტრავი მასალა სავაჭრო ნიშნით Birm. ეს მფილტრავი მასალა, როგორც სარეკლამო ბუკლეტებშია მითითებული, იდიალურია მუდმივი და დროებითი (აგარაკი) საცხოვრებო პირობებისათვის. ცნობილია სხვადასხვა წარმადობის ფილტრები. Birm-0,4-ის (რიცხვი მიუთითებს წარმადობას, მ³/სთ) ფილტრის დიამეტრია 210 მმ, განივი კვეთის ფართობი 0,0346მ², ხოლო სიმაღლე 754 მმ. მფილტრავი მასალის მოცულობაა დაახლოებით 26 ლ.

გავითვალოთ ასეთი გაბარიტების ფილტრში მოთავსებული ჩვენს მიერ შემუშავებული მფილტრავი მასალის სავარაუდო მახასიათებლები. ვინაიდან ჩვენს

ექსპერიმენტში ფილტრში გადინებას ხაზოვანი სიჩქარე ($V_{\text{ხაზ}}$) საშუალოდ უდრის 4.51 მ/სთ, ვღებულობთ, რომ ახალი ტიპის მფილტრავი მასალით შევსებული ფილტრის საათური წარმადობა V ტოლი იქნება:

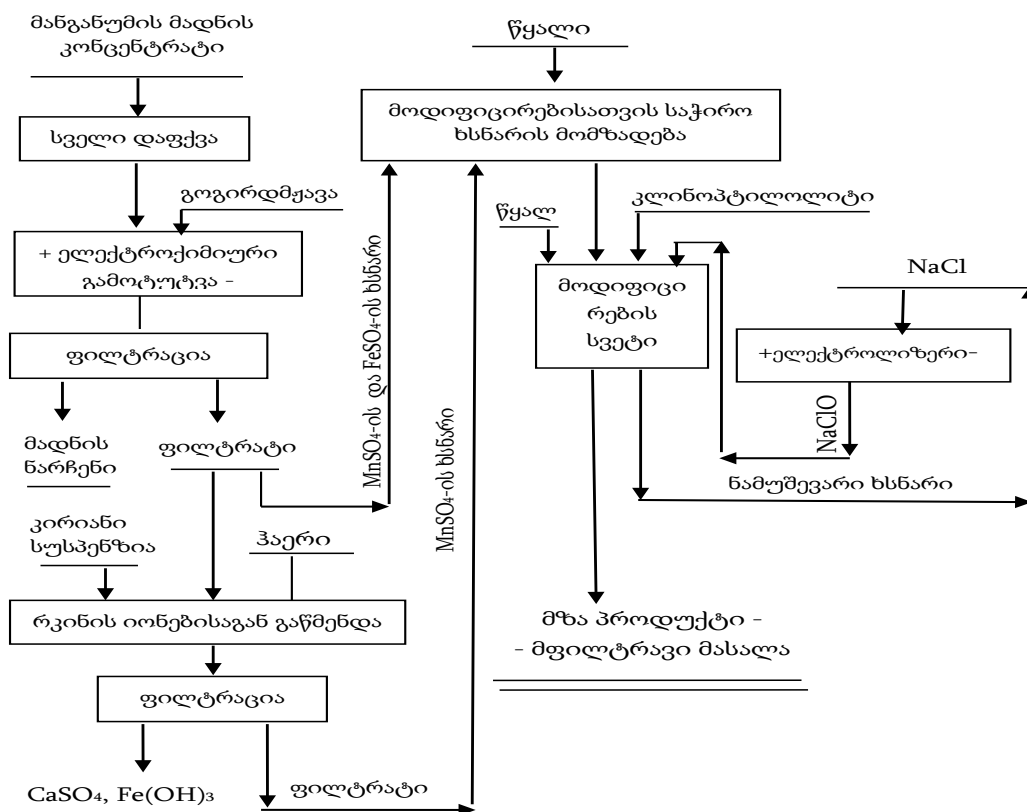
$$V = V_{\text{ხაზ}} \cdot S = 4.51 \cdot 0,0346 = 0,15625 \text{ მ}^3/\text{სთ} = 156,3 \text{ ლ/სთ}$$

Birm-0,4-ში მფილტრავი მასალის მოცულობა (26 ლ) თითქმის 370-ჯერ აღემატება ჩვენს ექსპერიმენტში გამოყენებული მფილტრავი მასალის მოცულობას (~ 0.07 ლ). ვინაიდან 0,07 ლ მოცულობის ახალი ტიპის მფილტრავმა მასალამ გაწმინდა 125,4 ლ სასმელი წყალი, შეიძლება გარკვეული მიახლოებით დავუშვათ, რომ 26 ლ ახალი მფილტრავი მასალა გაწმენდს დაახლოებით 46 ათასს ლ წყალს. თუ მივიღებთ, რომ ოჯახში სასმელი წყლის დღე-ღამური მოხმარება არის 100 ლ, მაშინ ფილტრმა დღეღამეში უნდა იმუშავოს $100 \cdot 60/156,3 = 38,4$ წთ, ექსპლუატაციის ხანგრძლივობა იქნება $46\ 000 : 100 = 460$ დღე-ღამე.

ჩატარებული გათვლების სიზუსტე, ბუნებრივია ძალზედ მიახლოებითია და მიღებული სიდიდეები არ წარმოადგენს ახალი ტიპის მფილტრავი მასალის ფაქტიურ მახასიათებლებს. რეალურ ვითარებაში მფილტრავი მასალის რესურსი შეიძლება ნაკლები აღმოჩნდეს, განსაკუთრებით იმის გათვალისწინებით, რომ გაწმენდის VIII ციკლის შემდეგ შეიმჩნეოდა მფილტრავი მასალის რღვევის პროცესი. მიუხედავად ამისა, მიგვაჩნია, რომ ამ გათვლების ჩატარება მიზანშეწონილია შემუშავებული მფილტრავი მასალის ეფექტიანობაზე ზოგადი წარმოდგენის შექმნის თვალსაზრისით.

1.9. მფილტრავი მასალის - Fe^{3+} იონების შემცველი MnO_2 -ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის მიღების პრინციპული ტექნოლოგიური სქემა

ჩატარებული კვლევების საფუძველზე შემუშავდა ადგილობრივი ნედლეულის - კლინოპტილოლიტისა და ჭიათურის მჩატეფორებიანი მანგანუმის მადნის კონცენტრატის ბაზაზე Fe^{3+} იონების შემცველი MnO_2 -ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის მიღების პრინციპული (ზოგადი) ტექნოლოგიური სქემა (ნახ. 3)



ნახაზი 3. ახალი ტიპის მფილტრავი მასალის მიღების პრინციპული ტექნოლოგიური სქემა

მანგანუმის მადნის კონცენტრატი მიეწოდება სველი დაფქვის წისქვილს. 120მკმ-მდე დაფქვილი მადნის კონცენტრატის ელექტროქიმიური გამოტუტვა ტარდება ელექტროლიზერში, სადაც კონცენტრატთან ერთად მიეწოდება გოგირდმჟავა. გამოტუტვის შედეგად მიღებული სუსპენზია იფილტრება ცენტრიფუგის ტიპის ფილტრში. ფილტრატის ნაწილი მიეწოდება რკინისაგან გაწმენდის ავზს. პროცესი მიმდინარეობს კირიანი სუსპენზიის დამატებისა და კომპრესორიდან ჰაერის მუდმივი შებერვის პირობებში. კირიანი სუსპენზიის დამატებით ხსნარის pH-ის ოპტიმალური მნიშვნელობაა 6.5-7.2. ხსნარის რკინის (III) ჰიდროქსიდისა და CaSO_4 -ისაგან გაფილტვრის პროცესი ტარდება ვაკუმ-ფილტრში. ორივე ფილტრატი - MnSO_4 -ისა და FeSO_4 -ის, აგრეთვე, მხოლოდ MnSO_4 -ის ხსნარები მიეწოდება კორექტირების ავზს, სადაც მზადდება მოდულირებისათვის საჭირო MnSO_4 -ისა და FeSO_4 -ის შემცველი ხსნარი.

კლინოპტილოლიტის მოდიფიცირების ორივე სტადია - Mn^{2+} და Fe^{2+} იონებით მოდიფიცირება და $NaClO$ -ით დაჟანგვის პროცესი ტარდება მოდიფიცირების სვეტში პერიოდულ რეჟიმში შემდეგი თანმიმდევრობით:

მოდიფიცირების სვეტში ჩაყრილი კლინოპტილოლიტის გრანულები თავდაპირველად ირეცხება დეიონიზირებული წყლით. შემდეგ სვეტს მიეწოდება $MnSO_4$ -ისა და $FeSO_4$ -ის ხსნარი. Mn^{2+} და Fe^{2+} იონებით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტი ირეცხება დეიონიზირებული წყლით, რის შემდეგაც ტარდება კლინოპტილოლიტის სტრუქტურაში ჩამჯდარი Mn^{2+} იონების MnO_2 -მდე $NaClO$ -ით დაჟანგვის პროცესი. ამ მიზნით ელექტროლიზურიდან, სადაც მიმდინარეობს $NaCl$ -ის წყალხსნარის ელექტროლიზი, $NaClO$ -ით გამდიდრებული და $NaCl$ -ით გაღარიბებული დამჟანგავი ხსნარი მიეწოდება მოდიფიცირების სვეტს. მოდიფიცირების სვეტიდან $NaClO$ -ით გაღარიბებული და $NaCl$ -ით გამდიდრებული ხსნარი ბრუნდება ელექტროლიზერში. ამრიგად, დაჟანგვის პროცესი ტარდება დინამიურ რეჟიმში. დამჟანგავი ხსნარი, რომელიც შეიცავს $NaCl$ -სა და $NaClO$ -ს, ცირკულირებს ჩაკეტილ კონტურში: ელექტროლიზერი-მოდიფიცირების სვეტი - ელექტროლიზერი. თეორიულად ამ პროცესში $NaCl$ -ის ხარჯი ნულის ტოლია. ტექნოლოგიურ სქემაზე მითითებული $NaCl$ სისტემაში შეტანის აუცილებლობა (გარდა სასტარტო რაოდენობისა) განპირობებულია ამ ნივთიერების გარდაუვალი დანაკარგებით.

2. მფილტრავი მასალის

სავარაუდო თვითღირებულების ანგარიში

სავარაუდო თვითღირებულების გაანგარიშების დასკვნითი მონაცემები მოცემულია ცხრილში 13.

ცხრილი 13

№	დასახელება	ხარჯვითი ნორმა	განზომილება	ერთეულის ფასი	ღირებულება
1	კლინოპტილოლიტი	1.1	ტ	50 \$/ტ	55.0
2	$MnSO_4$ (100%)	8	კგ	0.4 \$/ტ	3.2
3	აქტიური ქლორი	4	კგ	0.3 \$/ტ	1.2
4	მომსახურება	-	-	100 \$/ტ	100.0
	-	-	-	სულ	159.4

კომერციული ფილტრი Birm-0.4-ის მსგავსი გაბარიტების ფილტრში მოთავსებული ახალი ტიპის მფილტრავი მასალის მოცულობაა 26ლ. ვინაიდან მასალის ნაყარი კუთრი მასაა ~ 0.8გ/სმ³, ვღებულობთ, რომ მფილტრავი მასალის მასაა დაახლოებით 33კგ. თვითღირებულების სიდიდიდან გამომდინარე, ფილტრში ჩაყრილი ახალი მფილტრავი მასალის თვითღირებულებაა $159,4 \cdot 33/1000=5.3\$$. ფილტრის კორპუსის ფასის გათვალისწინების გარეშე, მფილტრავი მასალის ფასი მისი თვითღირებულებიდან გამომდინარე, სავსებით ხელმისაწვდომია მოსახლეობისათვის. გასათვალისწინებელია ის გარემოება, რომ ფილტრის კორპუსის ექსპლუატაციის ვადა ბევრად აღემატება მფილტრავი მასალის გამოყენების ვადას. ფილტრის განახლებისათვის საჭიროა მხოლოდ მფილტრავი მასალის შეცვლა.

დასკვნა

1. შემუშავებულია Mn^{2+} და რკინის (Fe^{2+}, Fe^{3+}) იონებისაგან სასმელი წყლის გამწმენდი ახალი ტიპის მფილტრავი მასალის - Fe^{3+} იონების შემცველი MnO_2 -ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის მიღების ორიგინალური ტექნოლოგია, რომლის I სტადია ითვალისწინებს კლინოპტილოლიტის დამუშავებას $MnSO_4$ -ისა და $FeSO_4$ -ის წყალხსნარით, ხოლო II სტადია - კლინოპტილოლიტის სტრუქტურაში იონმიმოცვლითი მექანიზმით ჩამჯდარი Mn^{2+} და Fe^{2+} იონების არაპირდაპირ ელექტროქიმიურ დაჟანგვას მედიატორული სისტემის $NaCl - NaClO$ -ის გამოყენებით.
2. გადაჭრილია მფილტრავი მასალის აქტიური კომპონენტის - MnO_2 -ის ქიმიური მდგრადობის პრობლემა MnO_2 -ის Fe^{3+} იონებით დოპირებისა და არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვის ცნობილი მეთოდის დახვეწის გზით.
3. ექსპერიმენტულად დადასტურებულია Fe^{3+} იონებით დოპირებული MnO_2 -ის წყალში ხსნადობის შემცირების ეფექტი. ახსნილია ამ ეფექტის სავარაუდო მექანიზმი, რომლის თანახმადაც Fe^{3+} იონებით ჩანაცვლების შედეგად არასტექიომეტრიულ ოქსიდის იონურ სტრუქტურაში მცირდება წყალში ხსნადი Mn^{3+} იონების შემცველობა.

4. ექსპერიმენტულად დადასტურებულია NaClO-ს დამჟანგავ ხსნარში 15-25გ/ლ NaCl-ის შემცველობის პირობებში ცეოლიტის ზედაპირთან მტკიცედ ბმული MnO₂-ის წარმოქმნის ეფექტი. გამოთქმულია თეორიული ვარაუდი ცეოლიტის ზედაპირზე MnO₂-ის ქემოსორბირებული ფენის წარმოქმნაში NaCl-ის გავლენის მექანიზმზე, რომელიც ეყრდნობა ცეოლიტის სტრუქტურაში ორი ტიპის მიმოცვლითი იონური ცენტრის ექსპერიმენტულად დადასტურებულ თეორიას.
5. დადგენილია მედიატორული სისტემის NaClO-NaCl გამოყენებით არაპირდაპირი ელექტროქიმიური დაჟანგვის მეთოდის დადებითი მხარეები:
- NaCl-ის ორმაგი დანიშნულებით გამოყენება. იგი წარმოადგენს NaClO-ს ელექტროლიზით მიღებისათვის საჭირო ნედლეულს და, ამავე დროს, განაპირობებს ცეოლიტის ზედაპირზე ქიმიურად ბმული MnO₂-ის ფენის წარმოქმნის ეფექტს.
 - დამჟანგავის NaClO-ს გაიაფება. დამჟანგავის მიღებისათვის საჭირო ნედლეული NaCl რეგენერირდება კლინოპტილოლიტის მოდიფიცირების პროცესში, რის გამოც მისი ხარჯი თეორიულად ნულის ტოლია. NaClO-ს მისაღებად იხარჯება მხოლოდ ელექტროენერგია.
 - მფილტრავი მასალის უნარჩენო წარმოება. კლინოპტილოლიტის მოდიფიცირების პროცესში არ მიიღება ნარჩენი ხსნარი, რადგან ელექტროლიზერსა და მოდიფირების რეაქტორს შორის ხსნარი ცირკულირებს ჩაკეტილი კონტურის რეჟიმში: ელექტროლიზერიდან NaClO-თი გამდიდრებული და NaCl-ით გაღარიბებული ხსნარი მიეწოდება მოდიფიცირების რეაქტორს, ხოლო მოდიფიცირების რეაქტორიდან გამომავალი NaClO-ით გაღარიბებული და NaCl-ით გამდიდრებული ხსნარი ბრუნდება ელექტროლიზერში.
 - NaClO-ის ხსნარის უშუალოდ მისი გამოყენების ადგილზე წარმოება, რის გამოც მცირდება ტრანსპორტირების ხარჯი და, აგრეთვე, - ამ არამდგრადი ნაერთის შენახვით განპირობებული გარდაუვალი დანაკარგები.

6. გადაჭრილია კლინოპტილოლიტის მოდიფიცირებისა და NaCl-ის ელექტროლიზის ოპტიმალური ტექნოლოგიური პარამეტრების სინქრონიზაციის პრობლემა. შემუშავებულია არასტანდარტულ პირობებში, კერძოდ, 20-25გ/ლ NaCl-ის წყალხსნარის ელექტროლიზით NaClO-ს მიღების მეთოდი, რომელიც უზრუნველყოფს მოდიფიცირების პროცესისათვის ოპტიმალური შედგენილობის (2.1-2.4გ/ლ NaClO, 18-23გ/ლ NaCl) ხსნარის მიღებას და ამავე დროს, იძლევა საშუალებას მიღწეულ იქნას NaClO-ს სტანდარტული ტექნოლოგიის (150-160გ/ლ NaCl-ის წყალხსნარის ელექტროლიზი) თანაზომადი ელექტრული ენერჯის კუთრი ხარჯის სიდიდე.
7. შემუშავებულია ჭიათურის მჩატეფორებიანი მანგანუმის მადნის კონცენტრატის გადამუშავებით მფილტრავი მასალის მოდიფიცირებისათვის საჭირო $MnSO_4$ -ისა და $FeSO_4$ ხსნარების მიღების ტექნოლოგია, რომელსაც საფუძვლად დაედო ელექტროქიმიური გამოტუტვის მეთოდი. იგი ითვალისწინებს კონცენტრატის MnO_2 -ის არაპირდაპირ ელექტროქიმიურ აღდგენას მედიატორიული სისტემის Fe^{3+} - Fe^{2+} -ის გამოყენებით და გამორიცხავს მადნის ქიმიური გადამუშავების პროცესში სითბური აირის CO_2 -ის გამოყოფას.
8. მფილტრავი მასალის ეფექტიანობის კრიტერიუმად შემოტანილია პარამეტრი - მფილტრავი მასალის კუთრი ტევადობა, რომელიც გვიჩვენებს გაწმენდილი წყლიდან ამოღებული Mn^{2+} და/ან Fe^{2+} იონების მასის ($[Mn^{2+}]_{წყალი}; [Fe^{2+}]_{წყალი}$) შეფარდებას მფილტრავ მასალაში MnO_2 -ის მასასთან ($[MnO_2]_{ცეოლიტი}$).
9. დადგენილია ახალი ტიპის მფილტრავ მასალაში აქტიური კომპონენტების ოპტიმალური მასური წილი, %: MnO_2 -0.40-0.44; Fe^{3+} -0.01-0.02. ექსპერიმენტულად დადასტურებულია Mn^{2+} და რკინის იონებისაგან სასმელი წყლის გაწმენდის პროცესში მფილტრავი მასალის ეფექტიანობა. მისი კუთრი ტევადობა Mn^{2+} იონების მიმართ შეადგენს 0.31-ს, რაც თითქმის 1.82 -ჯერ აღემატება სამეცნიერო ლიტერატურაში აღწერილი მფილტრავი მასალის ანალოგიურ მაჩვენებლებს.

10. ექსპერიმენტულად დადასტურებულია გასაწმენდი სასმელი წყლის აერაციით მფილტრავი მასალის კუთრი ტევადობის გაზრდის ეფექტი. სასმელი წყლის Mn^{2+} იონებისაგან გაწმენდის შემთხვევაში 0.31-დან 0.36-მდე გაიზარდა, ხოლო Fe^{2+} იონების შემთხვევაში -1.12-დან 1.27-მდე.

11. გამოთქმულია მოსაზრება წყლის გაწმენდის პროცესში ახალი მფილტრავი მასალის კატალიზური მოქმედების მექანიზმზე, რომლის თანახმად Mn^{2+} და Fe^{2+} იონების დაჟანგვაში მონაწილეობს შუალედური კომპლექსი $MnO_2 \cdot O_2$. იგი წარმოიქმნება წყალში გახსნილი ჟანგბადის ურთიერთქმედებით კლინოპტილოლიტის ზედაპირზე დაფენილ MnO_2 -თან. ამ მოსაზრებას ადასტურებს ორი ექსპერიმენტული შედეგი:

- მფილტრავი მასალის კუთრი ტევადობის გაზრდა სასმელი წყლის აერაციით;
- Fe^{2+} იონებისაგან გაწმენდის პროცესში MnO_2 -ის ქიმიური მდგრადობა. სასმელი წყალი არ ბინძურდება Mn^{2+} იონებით, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ MnO_2 უშუალოდ არ მონაწილეობს Fe^{2+} იონების დაჟანგვის პროცესში.

12. დადასტურებულია მფილტრავი მასალის ეფექტიანობა ერთდროულად Mn^{2+} და Fe^{2+} იონებით დაბინძურებული სასმელი წყლის გაწმენდის პროცესში.

კუთრი ტევადობა გაწმენდის I ციკლში 0.824 შეადგენს.

$$\frac{[Mn^{2+}]_{წყალი} + [Fe^{2+}]_{წყალი}}{[MnO_2]_{ცეოლიტი}}$$

13. დადგენილია მფილტრავი მასალის უკუგარეცხვის მეთოდით რეგენერაციის შესაძლებლობა. ამ მეთოდით რეგენერირებული მფილტრავი მასალა ინარჩუნებს კუთრი ტევადობის მაღალ მნიშვნელობას. გაწმენდის I-IV ციკლში მისი სიდიდე იცვლება 0.824-დან 0.583-მდე. კუთრი ტევადობის მკვეთრი ვარდნა (0.287-მდე) დაფიქსირდა გაწმენდის V ციკლში.

14. დადგენილი IV ციკლის შემდეგ უკუგარეცხვის რეჟიმში ნამუშევარი მფილტრავი მასალის დაჟანგვის მეთოდით რეგენერაციის შესაძლებლობა. რეგენერაციის პროცესი წარმოადგენს მფილტრავი მასალის დამზადების

პროცესში გამოყენებული დაჟანგვის სტადიის სრულ ანალოგს. დაჟანგვის მეთოდით რეგენერირებული მფილტრავი მასალა ამჟღავნებს მაღალ ეფექტიანობას - მისი კუთრი ტევადობა I-IV ციკლში (საწყისი ნუმერაციით V-VIII ციკლში) იცვლება 0.851-დან 0.546-მდე.

15. დადგენილია მფილტრავი მასალის ექსპლუატაციის ოპტიმალური რეჟიმი: I ციკლის შემდეგ IV ციკლამდე - რეგენერაცია უკუგარეცხვის მეთოდით; IV ციკლის შემდეგ რეგენერაცია უკუგარეცხვისა და დაჟანგვის მეთოდით; V ციკლიდან VIII ციკლამდე - რეგენერაცია უკუგარეცხვის მეთოდით. ამ რეჟიმში მფილტრავი მასალით გაიწმინდა 3.1მგ/ლ Mn^{2+} და 8.5მგ/ლ Fe^{2+} იონების შემცველი 125.4ლ სასმელი წყალი, ხოლო ჯამური კუთრი ტევადობაა 5.8
16. დადგენილია მფილტრავი მასალის ოპტიმალური რესურსის ზღვარი, რომლის გადალახვის შემდეგ ექსპლუატაციის გაგრძელება იწვევს მის შედგენილობაში შეუქცევად პროცესებს, რის გამოც მისი რეგენერაცია შეუძლებელი ხდება. ექსპერიმენტის პირობებში ასეთ ზღვრად უნდა მივიჩნიოთ 0.5-ის ტოლი კუთრი ტევადობა.
17. მიახლოებითი გათვლებით გამოთქმულია ვარაუდი, რომ შემუშავებული მფილტრავი მასალის რესურსი საერთაშორისო ბაზარზე არსებული კომერციული მფილტრავი მასალების მახასიათებლის თანაზომადია.
18. შემუშავებულია ახალი ტიპის მფილტრავი მასალის - Fe^{3+} იონების შემცველი MnO_2 -ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის მიღების ტექნოლოგია, რომელიც ითვალისწინებს ძირითადად სამამულო ნედლეულის გამოყენებას. ერთადერთი საიმპორტო ნედლეულია NaCl, რომლის ხარჯი შემუშავებულ ტექნოლოგიაში მინიმალურია.
19. ჩატარებულია 1ტ მფილტრავი მასალის სავარაუდო თვითღირებულების გაანგარიშება, რომელიც 154.6 \$ შეადგენს. თუ გავითვალისწინებთ, რომ კომერციული საყოფაცხოვრებო დანიშნულების ფილტრში მოთავსებული მფილტრავი მასალის მასა დაახლოებით 33კგ, მივიღებთ, რომ ასეთი მახასიათებლის ფილტრში ახალი მფილტრავი მასალის თვითღირებულება დაახლოებით 5.3 \$ იქნება.

20. მფილტრავი მასალის ტექნოლოგიაში გამოყენებული არაპირდაპირი ელექტროქიმიური ზემოქმედების მეთოდის ორი ვარიანტი უზრუნველყოფს მნიშვნელოვან სოციალურ-ეკოლოგიურ ეფექტს- თავიდან არის აცილებული სათბური აირის CO₂-ის გამოყოფა და არ მიიღება ნარჩენი ხსნარები. ამრიგად, გარკვეული დაშვებით, მფილტრავი მასალის დამზადების ტექნოლოგია არის ისეთი მწვანე, როგორცაა მისი გამოყენების სფერო.

სადისერტაციო ნაშრომების ძირითადი შედეგები წარმოდგენილია შემდეგ პუბლიკაციებში:

1. გალოგრე გ. სასმელი წყლის გაწმენდა Mn²⁺ და რკინის იონებისაგან წყლის აერაციის პირობებში. ჟურნალი „კერამიკა და მოწინავე ტექნოლოგიები“. ტ. 23, N2(46), 2021. გვ. 3-6
2. გალოგრე გ., შენგელია ჯ. სასმელი წყლის გაწმენდისათვის მაღალი ქიმიური მდგრადობის მანგანუმის დიოქსიდით მოდიფიცირებული ცეოლიტის მიღება და გამოცდა. ჟურნალი „კერამიკა და მოწინავე ტექნოლოგიები“. ტ. 23, N2(46). 2021. გვ. 82-93
3. გალოგრე გ., შენგელია ჯ. NaClO-ს მიღება NaCl-ის დაბალი კონცენტრაციის წყალხსნარების ელექტროლიზით. საგამომცემლო სახლი „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, ჟურნალი „შრომები“. N4(526), 2022, გვ. 33-45

Abstract

Freshwater pollution is a serious global health challenge. Water pollution causes a shortage of safe drinking water, especially in areas where mining and processing industries are widespread. The Chiatura mining basin faces the risk of drinking water contamination as a result of wastewater entering the environment due to violation of standards of operation of drainage systems for collecting wastewater from waste rock dumps containing manganese, collection tanks and related treatment facilities or in case of accidents. Old rusty pipes are also a common source of water pollution.

Household filters made on the basis of natural zeolite modified by manganese dioxide are widely used all over the world to remove Mn²⁺ and iron ions from drinking water. The purpose of the dissertation is to develop and test an environmentally friendly technology for the production of filtration material using local raw materials with similar efficiency of foreign filters for the removal of Mn²⁺ and iron ions from drinking water.

Natural zeolite clinoptilolite from the Georgian deposit Dzegvi was taken for the study. The NSF / ANSI 53-2002 test, developed by the US National Sanitation Foundation and the National Standards Institute, is used to determine the chemical stability or water solubility of MnO₂. The concentrations of Mn²⁺ and iron ions in drinking water are determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES).

The dissertation solved the problem of chemical resistance of the active component MnO₂ deposited on the surface of zeolite, in particular, the following positive results were obtained:

- Solubility of MnO₂ in water is sharply reduced;
- A MnO₂ layer with strong chemical bonds to the zeolite surface is obtained.

These results were implemented using unique technology of production of an innovative filtration material - MnO₂-modified zeolite (clinoptilolite) containing Fe³⁺ ions, involving indirect electrochemical oxidation of Mn²⁺ and Fe²⁺ ions deposited in the zeolite structure by ion exchange, using the NaCl - NaClO mediator system. Based on the analysis of experimental results and literature data, the mechanism of the influence of Fe³⁺ and Na⁺ ions on the effect of increasing chemical stability of MnO₂ is explained. An assumption is made about the catalytic action of MnO₂ in the process of water purification, according to which dissolved oxygen participates in the formation of an intermediate complex MnO₂ · O₂. A technology for processing porous manganese ore has been developed, which involves indirect electrochemical recovery of MnO₂ ore in an aqueous solution of sulfuric acid using a Fe³⁺ /Fe²⁺ intermediary system. The technology provides the necessary precursors for the modification of zeolites - sulfate solutions containing Mn²⁺ and Fe²⁺ ions, and at the same time eliminates the emission of greenhouse gas CO₂ into the atmosphere during ore processing. Under non-standard conditions, in particular, the developed method for obtaining NaClO by electrolysis of a low-concentrated (20-25 g /l) aqueous NaCl solution provides specific electrical energy consumption commensurate with the process carried out under standard conditions (150-160 g/l NaCl). The innovative filtration material - MnO₂-modified clinoptilolite containing Fe³⁺ ions is characterized by high efficiency and can be successfully used in domestic conditions to remove Mn²⁺ and iron ions from drinking water. The specific capacity of filtration material for Mn²⁺ and iron ions (means the ratio of the total mass of these ions removed from purified drinking water to the unit mass of the active component MnO₂) is higher than those of filtration materials described in the literature. Methods of regeneration of filter material through backwashing and oxidation have been developed to ensure the effective filtration process in eight cycles of water purification. A new type of filtration material will be affordable. Its cost reduction is due to the cheapness of oxidizing agent NaClO, the raw materials needed for its production are completely regenerated at the final stage of the developed technology. A simple technology for the production of filtration material, based on the use of only domestic raw materials (with exception of NaCl, with minimal cost only due to mechanical losses), allows its production and regeneration to be performed directly at the place of use. The estimated cost of 1 ton of filtration material is 154.6 US dollars. Given that the weight of the filtration material placed in a commercial household filter is about 33 kg, the cost of a new filtration material in such a filter will be about 5.3 US dollars.