

Investigation Of Manganese Removal from Acid mine drainage (AMD) by Combining Precipitation and Oxidation Methods

Amirabbas Mahmoudzadeh^{1*}, Ahmadi², Marzieh Sadeghizadeh³

1. Master of Exploration, Faculty of Mining, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
2. Faculty Member, Processing Department, Faculty of Mining, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
3. PhD Student in Processing, Faculty of Mining, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

Abstract

Purpose: Efficient removal of manganese from acidic mineral wastewater is a major environmental challenge due to the high solubility of Mn^{2+} ion even at neutral pH. The conventional alkaline precipitation method alone is costly and inefficient due to the requirement of very high pH (~10) and high reagent consumption. This study aimed to investigate the synergistic effect of ozone as a strong oxidant in combination with alkaline precipitation to develop a cost-effective and efficient treatment process.

Methods: A real sample of acidic copper mine drainage was treated in a multi-stage process. This process included initial iron removal steps at pH 4, followed by alkaline precipitation using sodium hydroxide and sodium carbonate at different pH levels (5, 7, and 9), and finally ozonation on the neutralized wastewater at pH 7. The efficiency of manganese removal and chemical consumption were evaluated under different conditions.

Results: The maximum manganese recovery using sodium carbonate alone was about 60% at pH 9. In contrast, the combined process (alkaline precipitation followed by ozonation) significantly increased the manganese removal efficiency to 79.5% and reduced its concentration from 8.92 to 3.19 mg/L. Also, the cumulative consumption of sodium carbonate (20.9 mL) for neutralization to pH 9 was significantly lower than that of sodium hydroxide (35 mL). It was demonstrated that ozonation selectively precipitated the remaining manganese at neutral pH without the need for further pH increase.

Conclusion: The findings indicate that the combined ozonation-precipitation process is a promising and sustainable strategy for manganese removal from acidic wastewater, offering significant advantages over the conventional alkaline precipitation method alone, with superior efficiency, lower chemical consumption, and effective neutralization. This approach can be used as a cost-effective method for treating such wastewaters.

Review History

Received: Jan 24, 2025

Revised: Apr 5, 2026

Accepted: Jun 6, 2026

Keywords

Acid mine drainage

Manganese

Precipitation

Oxidation

Ozone

* Corresponding Author Email: amirabbas.mahmoudzadeh@mi.iut.ac.ir



بررسی حذف منگنز از پساب‌های اسیدی معدنی (AMD) با تلفیق روش‌های ترسیب و اکسایش

امیرعباس محمودزاده^{۱*}، علی احمدی^۲، مرضیه صادقی زاده^۳

۱. کارشناسی ارشد اکتشاف، دانشکده معدن، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

۲. عضو هیات علمی گروه فرآوری، دانشکده معدن، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۳. دانشجوی دکتری فرآوری، دانشکده معدن، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

چکیده

تاریخچه داوری

هدف و زمینه: حذف کارآمد منگنز از زهاب اسیدی معدنی، به دلیل حلالیت بالای یون Mn^{2+} حتی در pH های خنثی، یک چالش بزرگ زیست‌محیطی است. روش متعارف ترسیب قلیایی به تنهایی، به دلیل نیاز به pH بسیار بالا (۱۰~) و مصرف زیاد معرف‌ها، پرهزینه و کم‌بازده است. این پژوهش با هدف بررسی اثر هم‌افزایی ازن به عنوان یک اکسند قوی در ترکیب با ترسیب قلیایی، برای توسعه یک فرآیند تصفیه مقرون به صرفه و کارآمد انجام شد.

کلمات کلیدی

زهاب‌های اسیدی

منگنز

ترسیب

اکسایش

روش کار: یک نمونه واقعی زهاب اسیدی معدن مس در یک فرآیند چند مرحله‌ای مورد تصفیه قرار گرفت. این فرآیند شامل مراحل حذف اولیه آهن در pH: ۴، به دنبال آن ترسیب قلیایی با استفاده از هیدروکسید سدیم و کربنات سدیم در سطوح مختلف pH (۵، ۷ و ۹) و در نهایت ازناسیون روی پساب خنثی شده pH: ۷ بود. کارایی حذف منگنز و مصرف مواد شیمیایی در شرایط مختلف ارزیابی شد.

یافته‌ها: حداکثر بازیابی منگنز با استفاده از کربنات سدیم به تنهایی، در pH: ۹ حدود ۶۰٪ بود. در مقابل، فرآیند تلفیقی (ترسیب قلیایی به دنبال ازناسیون)، بازدهی حذف منگنز را به طور چشمگیری به ۷۹/۵٪ افزایش داد و غلظت آن را از ۹۲/۸ به ۱۹/۳ میلی گرم بر لیتر کاهش داد. همچنین، مصرف تجمعی کربنات سدیم (۲۰/۹ میلی لیتر) برای خنثی سازی تا pH: ۹ به طور قابل توجهی کمتر از هیدروکسید سدیم (۳۵ میلی لیتر) بود. مشخص شد که ازناسیون به صورت انتخابی باقی مانده منگنز را در pH خنثی و بدون نیاز به افزایش بیشتر pH، رسوب می دهد.

نتیجه گیری: یافته‌ها نشان می دهند که فرآیند ترکیبی ازناسیون-ترسیب، می تواند به عنوان یک راهبرد امیدوارکننده و پایدار برای حذف منگنز از زهاب‌های اسیدی در نظر گرفته شود که با کارایی برتر، مصرف شیمیایی کمتر و خنثی سازی موثر، مزایای قابل توجهی در مقایسه با روش متعارف ترسیب قلیایی به تنهایی ارائه دهد. این رویکرد می تواند به عنوان یک روش مقرون به صرفه برای تصفیه این گونه زهاب‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

* رایانامه نویسنده مسئول: amirabbas.mahmoudzadeh@mi.iut.ac.ir

۱- مقدمه

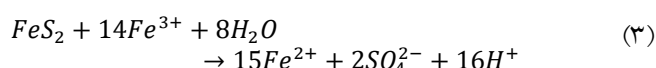
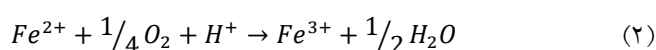
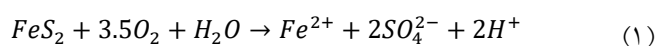
سرعت واکنش مناسب و تولید حداقلی محصولات جانبی مضر، به عنوان یک جایگزین سازگارتر برای ترسیب منگنز مورد توجه قرار گرفته است [۸]. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که تزریق ازن به فاضلاب‌های صنعتی پس از مراحل اولیه حذف آهن و آلومینیوم، می‌تواند رسوب‌پذیری منگنز را در pH های پایین‌تر از آنچه که برای ترسیب هیدروکسیدی لازم است، به طور قابل توجهی افزایش دهد [۱۲، ۱۳].

ترسیب هیدروکسیدی منگنز نیازمند pH های بالا و مصرف قابل توجه مواد قلیایی است. ترسیب کربناتی نیز در حضور یون‌های رقابتی همچون کلسیم و منیزیم با محدودیت‌هایی مواجه است [۸]. بنابراین به کارگیری روشی کارآمد و اقتصادی برای حذف منگنز از زهاب‌های اسیدی معدنی ضروری به نظر می‌رسد. ازن به عنوان یک اکسنده قوی و سازگار با محیط‌زیست می‌تواند با کاهش نیاز به افزایش شدید pH و تسریع تبدیل شدن Mn^{2+} به رسوبات نامحلول MnO_2 ، کارایی فرآیند را بهبود دهد. از این رو، بررسی هم‌افزایی ترسیب قلیایی هیدروکسید سدیم/کربنات سدیم با ازناسیون برای دستیابی به روشی مقرون به صرفه و با کمترین پسماند ضروری است. هدف اصلی این مقاله، بررسی کارایی ازن در کنار ترسیب‌کننده‌ها برای حذف منگنز از زهاب اسیدی معدنی است.

۲- روش تحقیق

نمونه محلول AMD از زهاب اسیدی دیوی باطله معدن میدوک در ماه فروردین در بطری‌های پلی اتیلنی جمع‌آوری شده است. برای تولید گاز ازن از یک ژنراتور تخلیه کرونا (مدل NB-10 Ozon ساخت شرکت Dantek، ایران) استفاده شد. گاز ورودی به ژنراتور، اکسیژن خالص با دبی ۲ لیتر در دقیقه بود. نرخ جریان گاز خروجی (شامل ترکیب ازن و اکسیژن) در محدوده ۵-۰/۲ لیتر بر دقیقه قرار داشت و ظرفیت تولید ازن دستگاه حدود ۱۰ گرم در ساعت بود. دبی حجمی ازن تزریق شده به سیستم با فلومتر نصب شده بر ژنراتور اندازه‌گیری می‌شد. مواد شیمیایی شامل کربنات سدیم خالص (شرکت تراکم، ایران) و هیدروکسید سدیم (مرک، آلمان) بودند. غلظت فلزات محلول در هر مرحله با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله مدل Perkin Elmer واقع در دانشکده شیمی اندازه‌گیری شد. همچنین pH و پتانسیل اکسایش-احیا (ORP) محلول‌ها به ترتیب با pH متر مدل Labtron L2012 و

فعالیت‌های معدنکاری و فراآوری مواد معدنی از مهم‌ترین منابع تولید پسماندهای حامل فلزات سنگین هستند. در این میان، زهاب اسیدی معدنی (AMD) به عنوان یکی از جدی‌ترین معضلات زیست‌محیطی صنایع معدنی شناخته می‌شود که در اثر اکسایش کانی‌های سولفیدی نظیر پیریت (FeS_2) در معادن و باطله‌های معدنی تشکیل می‌شود [۱]. این زهاب‌ها معمولاً دارای pH پایین، هدایت الکتریکی بالا و غلظت قابل توجهی از فلزات سنگین و سولفات هستند [۲]. اکسایش پیریت فرایندی چند مرحله‌ای است که با اکسایش مستقیم پیریت آغاز می‌شود و با اکسایش آهن دوظرفیتی و تولید آهن سه ظرفیتی ادامه می‌یابد [۳]. از مهم‌ترین واکنش‌های موثر در تشکیل AMD می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:



در واکنش (۲) تبدیل آهن دو ظرفیتی به آهن سه ظرفیتی توسط اکسیژن یا باکتری‌ها انجام می‌شود. همچنین، مطابق واکنش (۳) اکسایش ثانویه پیریت توسط آهن سه ظرفیتی، چرخه تولید اسید و فعالیت‌های میکروبی واکنش را تشدید می‌کند [۳-۶]. این واکنش‌های زنجیره‌ای علاوه بر تولید اسید سولفوریک، باعث انحلال و تحرک فلزات سنگین از جمله سرب، کادمیوم، روی و منگنز در آب‌های سطحی و زیر زمینی می‌گردد [۴، ۷]. در بین فلزات موجود در AMD، منگنز اهمیت ویژه‌ای دارد، زیرا یون منگنز دوظرفیتی (Mn^{2+}) در محدوده وسیعی از pH، حتی در شرایط نزدیک به خنثی، در محلول پایدار باقی می‌ماند و حذف آن را با چالش‌های اساسی مواجه می‌سازد [۴]. در سه دهه گذشته روش‌های متعددی برای حذف منگنز از پساب‌ها اعم از ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی، الکتروشیمیایی و اکسایش مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در روش اکسایش، اکسنده‌های قوی مانند پرمنگنات پتاسیم و پرسولفات‌ها می‌توانند Mn^{2+} را به گونه‌های با ظرفیت بالاتر اکسید کرده و ترسیب MnO_2 و گونه‌های مرتبط را تسریع کنند [۸-۱۱]. با این حال، برخی از این اکسنده‌ها هزینه یا آثار جانبی نامطلوبی از خود به جای می‌گذارند [۹]. در سال‌های اخیر، ازن (O_3) به دلیل پتانسیل اکسایش بالا (۲/۰۷ ولت)،

خشتی شده و pH آن به ۷ رسیده بود، انجام شد. برای این کار، در حالی که محلول همزده می‌شد، ازن با دبی ۰/۵ لیتر در دقیقه به آن تزریق گردید. فرایند ازن زنی تا زمانی که غلظت منگنز به زیر ۱ میلی گرم بر لیتر رسید ادامه یافت. در انتهای این مرحله نیز رسوب به جای مانده در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شد. مقایسه بازیابی فلزات بر اساس غلظت آنها و با معادله (۴) محاسبه شد، که در آن C_i غلظت فلز مدنظر در محلول پس از فیلتر کردن در هر مرحله است و C_f غلظت همان فلز در محلول اولیه زهاب است.

$$\% \text{ بازیابی} = (1 - \frac{C_i}{C_f}) \times 100 \quad (4)$$

۳- بحث و نتایج

۳-۱- نمودار پوربه

نمودارهای پوربه سیستم منگنز به همراه هیدروکسید سدیم و کربنات سدیم در شکل های (۲) نشان شده است. بر اساس شکل ۱(الف و ب)، Mn در شرایط pH و Eh پایین، به صورت یک یون در محلول ظاهر می‌شود و تغییر از این شرایط موجب رسوب منگنز می‌شود. در یک محیط بسیار اسیدی، افزایش Eh (مثلاً با استفاده از یک اکسنده) منجر به رسوب Mn به شکل MnO_2 می‌شود. با افزایش Eh در مقادیر pH بالاتر، رسوب منگنز بصورت Mn_2O_3 (در یک ناحیه باریک با پتانسیل اکسیداسیون متوسط) نیز محتمل است. در مقادیر Eh نسبتاً پایین، رسوب منگنز نیز به مقادیر pH نسبتاً بالایی نیاز دارد و در مطالعه ای این نتیجه تایید شده که افزایش رسوب منگنز را با افزایش pH سیستم اعلام کرده اند [۹]. در شکل ۱(الف) و ترسیب هیدروکسیدی، منگنز در pH های زیر ۹ به صورت محلول وجود دارد و در pH های بالاتر از آن رسوب $Mn(OH)_2$ رخ می‌دهد. در شکل ۱(ب) و ترسیب کربناتی، رسوب $MnCO_3$ در مقادیر pH کمتر از هیدروکسیدی و در حدود ۶ تشکیل می‌شود.

پروب ORP ساخت شرکت پویش صنعت (ایران) سنجش گردید. مقادیر اندازه‌گیری شده برای نمونه محلول زهاب اولیه، pH برابر ۲/۹ و Eh معادل ۷۲۵ میلی‌ولت بود. نتایج مربوط به غلظت برخی از عناصر اصلی در جدول (۱) ارائه شده و مقادیر کمتر از محدوده حساسیت دستگاه در جدول درج نشده‌اند.

عملیات در یک بشر شیشه‌ای دولیتری با درب بسته مجهز به همزن مغناطیسی مدل PIT300، شرکت Pole Ideal Pars، ایران انجام شد. پس از اتمام آزمایش‌ها، جامد باقی‌مانده شستشو و خشک گردید و جهت بررسی‌های سطحی و تعیین ترکیب شیمیایی، تحت آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) همراه با طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) با دستگاه مدل Philips pw2404 قرار گرفت.

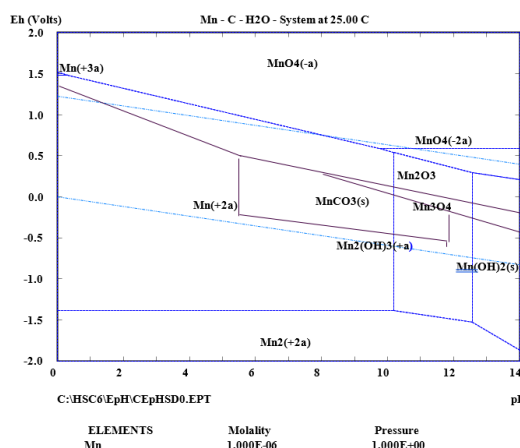
نمودار پوربه مربوط به منگنز در حضور ترسیب کننده های هیدروکسید و کربنات سدیم در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با استفاده از نرم افزار HSC ورژن ۶٫۰ رسم شدند. جهت رسم نمودارها غلظت منگنز در محلول در مقادیر ۱ میکرومولار ثبت شد. آزمایش حذف عناصر با استفاده از ترسیب چند مرحله‌ای با مواد قلیایی مورد مطالعه قرار گرفت. بدین صورت که پس از هوادهی و حذف آهن (در pH حدود ۴)، pH محلول به مقادیر pH هدف (یعنی ۵، ۷ و ۹) برای هر مرحله از رسوب افزایش یافت. غلظت مواد شیمیایی برای افزایش pH در مراحل رسوب‌گذاری در جدول (۲) فهرست شده است. در هر مقدار pH، محلول به مدت ۲۴ ساعت و با دور همزنی ۲۵۰ دور بر دقیقه هم زده شد تا زمان کافی برای تشکیل رسوبات فراهم شود. در پایان هر مرحله، ۵ میلی لیتر از محلول برداشته و غلظت فلزات آن اندازه گیری شد [۱۴، ۱۵]. سپس رسوبات از طریق یک فیلتر پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) با ضخامت ۰/۴۵ میکرومتر (ساخت شرکت مرک میلپور) در یک سیستم فیلتراسیون با پمپ خلا جمع‌آوری شدند. رسوبات به‌دست‌آمده از فیلتر در آون و با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. پس از بررسی و مقایسه نتایج، مناسب‌ترین ماده قلیایی انتخاب گردید. سپس، فرایند اکسایش بر روی زهاب اسیدی که قبلاً

جدول ۱: غلظت برخی عناصر در زهاب اسیدی معدنی

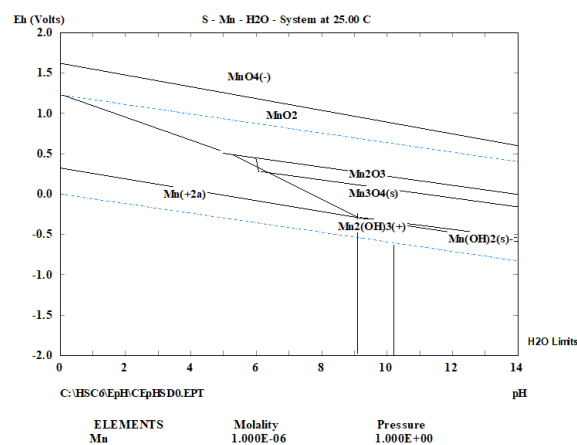
عناصر	Al	Fe	Mg	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Se	S
غلظت mg/l	۱۸۶/۹	۱۶۶/۸	۷۹۷/۱	۹۲/۸	۴۴/۷	۱۳/۸	۰/۸۹	۰/۴۲	۰/۰۳۹	۰/۰۰۸	۲۳۱۱

جدول ۲: مقایسه مصرف هیدروکسید سدیم و کربنات سدیم در مراحل مختلف خنثی سازی زهاب اسیدی معدنی

pH	مصرف هیدروکسید ۱ مولار (میلی لیتر)	مصرف هیدروکسید ۱ مولار (میلی لیتر)	مصرف کربنات سدیم ۱ مولار (میلی لیتر)	مصرف کربنات سدیم ۱ مولار (میلی لیتر)
۲/۹ (محلول اولیه)	۰	۰	۰	۰
۴	۵/۲	۳/۳	۳/۳	۳/۳
۵	۲۹	۱۷/۵	۱۴/۲	۱۴/۲
۷	۲۹/۳	۱۷/۸	۰/۲	۰/۲
۹	۳۵/۵	۶/۲	۳/۲	۲۰/۹



ب



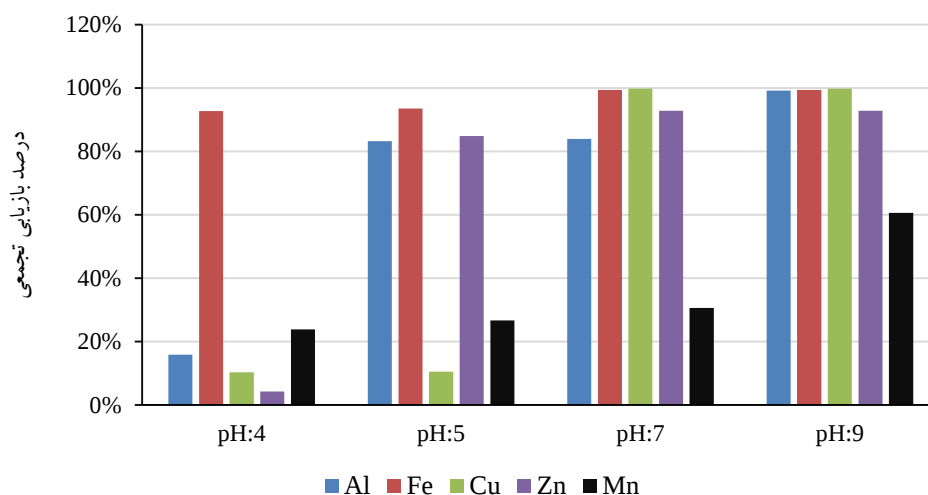
الف

شکل ۱: نمودار پوربه (Eh-pH) منگنز با عامل های مختلف در دمای محیط

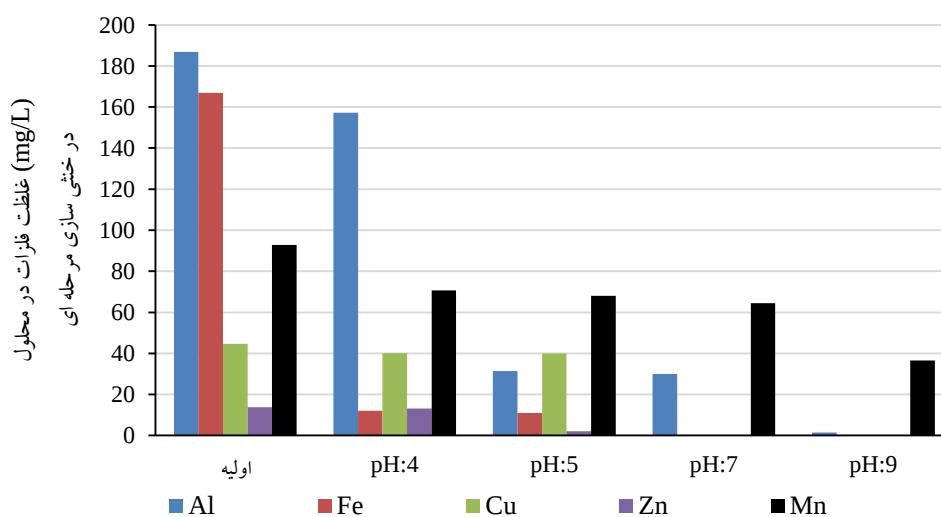
۳-۲- تاثیر عامل های ترسیب بر رسوب منگنز

رفتار ترسیب فلزات در محلول تا حد زیادی تحت تأثیر برهمکنش های آنها با سایر یون ها در محیط آبی و خواص عناصر است [۱۶]. آزمایش های رسوب دهی محلول با عامل های ترسیب در pH مختلف (۴ و ۵ و ۷ و ۹) در شکل (۲) تا (۶) نشان داده شده است. نتایج شکل (۲) نشان می دهد که در شرایط Eh پایین (۰/۳۲ ولت)، رسوب دهی منگنز در مقادیر pH بالاتر از ۹ شروع می شود. به طوری که مطابق شکل (۲) هیدروکسید می تواند در حدود ۶۴٪ منگنز را در pH:۹ بازیابی کند. این نتایج با نمودارهای پوربه همخوانی دارد که بیان می کند pH:۱۰ برای رسوب هیدروکسیدی منگنز مورد نیاز است. در این مطالعه رسوب منگنز با عامل کربناته در pH های مختلف نسبت به حالت قبل تأثیر چشمگیری نداشت و منگنز در (pH:۹) در حدود ۶۰٪ بازیابی شد و در pH های پایین (در حدود ۶) هم رسوب گذاری مشاهده نشد. از طرفی مصرف تجمعی هیدروکسید سدیم ۳۵/۵ میلی لیتر در مقابل ۲۰/۹ میلی لیتر

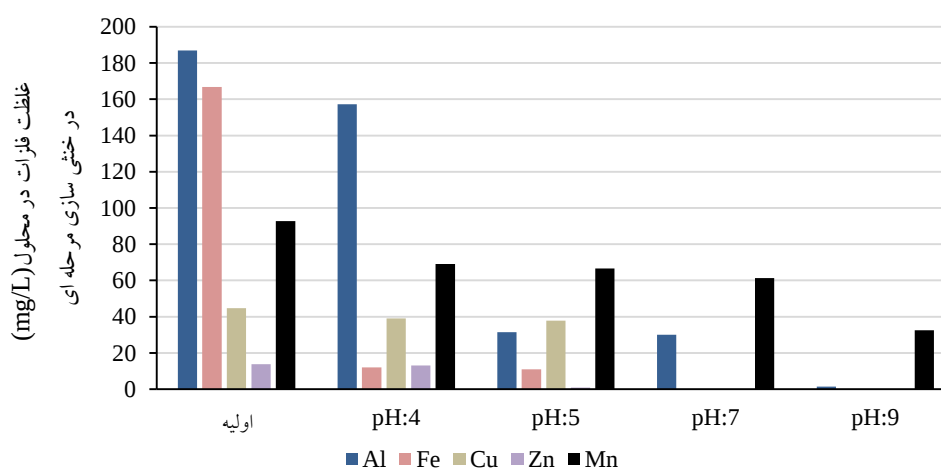
مصرف تجمعی کربنات سدیم اعلام شد. در فرآیند ترسیب منگنز، تحلیل های انجام شده نشان می دهند که اگرچه گزینه «رسوب هیدروکسیدی» پتانسیل بهتری از نظر ترمودینامیکی دارد، ولی در عمل به دلایلی مانند نیاز به تأمین pH بسیار بالا، زمان رسوب گذاری، غلظت اولیه پایین یون Mn^{2+} کارایی آن همیشه مطلوب نیست. از سوی دیگر، گزینه «رسوب کربناته» گرچه از لحاظ نامحلول بودن ذاتی کمی ضعیف تر است (Ksp هیدروکسید << Ksp کربنات) اما در شرایط عملی و برای تصفیه پساب ها به دلایلی انتخاب می شود. در شرایط ایده آل هیدروکسید باید راحت تر رسوب کند، ولی تحقق این شرایط در پساب معدن و زهاب اسیدی با ترکیب یونی پیچیده، دشوار است. ثانیاً، برای ایجاد رسوب هیدروکسیدی موثر نیاز به pH حدود ۱۰ یا بالاتر اعلام شده است. این یعنی علی رغم این که هیدروکسید از نظر رسوب دهی بالقوه بهتر است، در واقعیت عملی و اقتصادی اغلب کربنات گزینه ترجیحی است. بنابراین، در این کار برای حذف موثر و کارآمد Mn^{2+} در زهاب اسیدی، رسوب کربناته انتخاب شد.



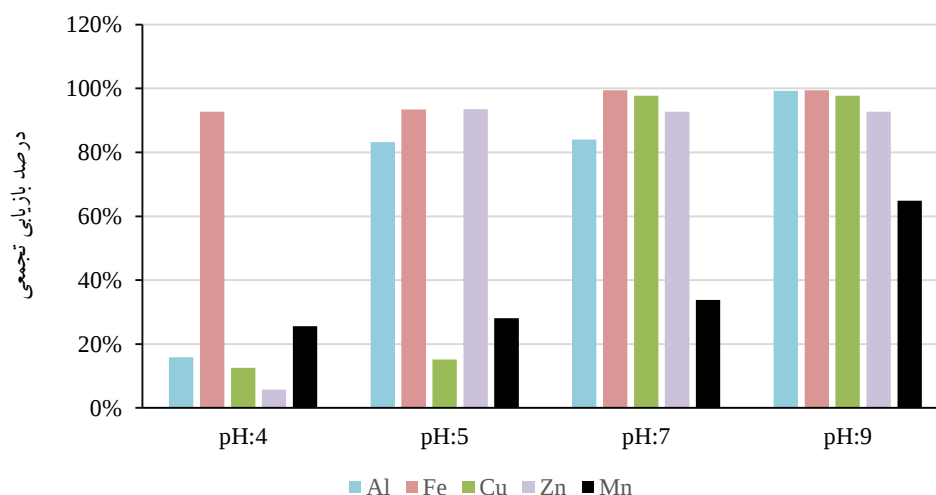
شکل ۲: درصد بازیابی تجمعی فلزات در مراحل مختلف خنثی سازی زهاب اسیدی معدنی با کربنات سدیم



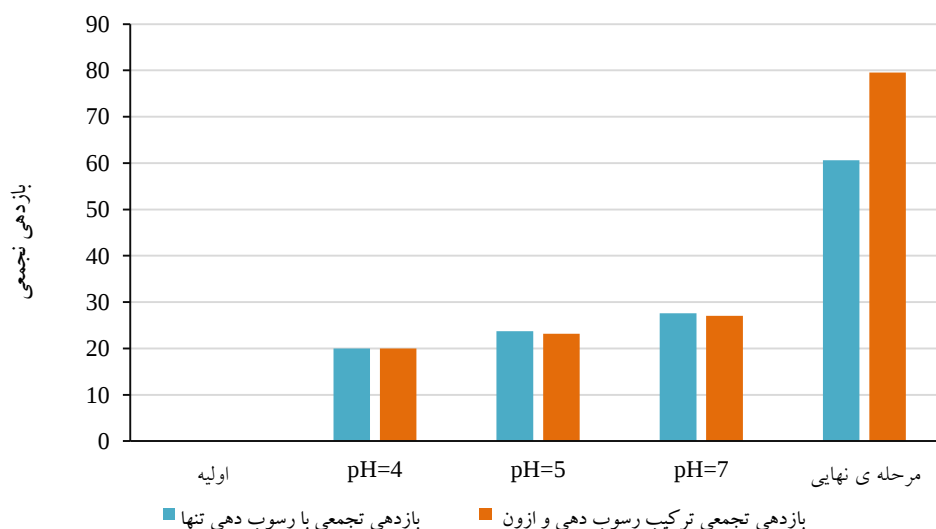
شکل ۳: روند حذف فلزات در فرآیند خنثی سازی مرحله‌ای زهاب اسیدی معدنی با کربنات سدیم



شکل ۴: روند حذف فلزات در فرآیند خنثی سازی مرحله‌ای زهاب اسیدی معدنی با هیدروکسید سدیم



شکل ۴: درصد بازیابی تجمعی فلزات در مراحل مختلف خنثی سازی زهاب اسیدی معدنی با هیدروکسید سدیم



شکل ۵: مقایسه بازدهی تجمعی حذف منگنز با روش ترسیب و ترسیب به همراه اکسایش با ازن

آلی و معدنی پیدا کرده است [۱۷، ۱۸].

مطالعات متعددی به بررسی نقش ازن در بازیابی منگنز از محیط‌های آبی پرداخته‌اند. بولتون و همکاران در تحقیقات خود نشان دادند که با استفاده از ازن می‌توان منگنز را از محلول‌های اسیدی سولفات‌های حاوی روی و منگنز به‌طور انتخابی جدا نمود. در این فرآیند، منگنز به صورت MnO_2 رسوب می‌کند در حالی که بخش عمده‌ای از روی در محلول باقی می‌ماند [۱۹، ۲۰]. تیان و همکاران نیز در پژوهشی با به کارگیری ازن در یک سیستم اکسیداسیون-رسوب با کنترل پتانسیل، موفق به جداسازی همزمان کبالت و منگنز از محلول لیچینگ سرباره کبالت شدند که در نهایت منجر به تولید محلول سولفات روی خالص گردید [۱۷، ۲۱، ۲۲].

۳-۳- بررسی تأثیر ازن بر فرآیند ترسیب منگنز

در میان اکسیدکننده‌های شیمیایی متداول، ازن به‌عنوان یک عامل اکسیداسیون سبز و دوستدار محیط‌زیست شناخته می‌شود. ازن که شکلی از اکسیژن با ساختار مولکولی سه‌اتمی است، در مقایسه با اکسیژن معمولی (O_2) از پایداری کمتری برخوردار بوده و توان اکسیدکنندگی بسیار بالاتری دارد. پتانسیل استاندارد اکسیداسیون-کاهش این ماده در محیط‌های قلیایی حدود ۱/۲۴ ولت گزارش شده که آن را در زمره قوی‌ترین اکسیدکننده‌های موجود قرار می‌دهد. به دلیل همین ویژگی‌های متمایز، ازن کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف از جمله تصفیه آب و فاضلاب، ضدعفونی‌سازی در صنایع غذایی و پزشکی، و حذف آلاینده‌های

همخوانی دارد. این نتایج گویای پتانسیل بالای ازن به‌عنوان یک روش کارآمد و سازگار با محیط‌زیست در حذف و بازیابی منگنز از پساب‌های صنعتی است.

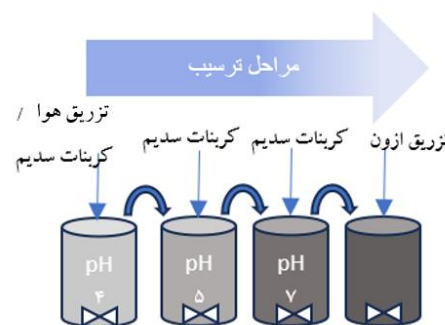
مطابق شکل (۶) فرآیند ترسیب به‌همراه اکسایش چند مرحله‌ای بدین صورت بود که AMD در ابتدا برای اکسید کردن آهن به مدت ۱۰ دقیقه ازن زنی می‌شود و سپس در pH حدود ۴ رسوب‌گذاری انجام می‌شود. پس از این فرآیند، فرآیند رسوب‌گذاری سه مرحله‌ای انجام خواهد شد. pH محلول با استفاده از کربنات سدیم به ترتیب برای بازیابی منگنز افزایش می‌یابد. در مرحله سوم، ازن منگنز بجای مانده در محلول را رسوب می‌دهد. این فرایند منجر به حذف بیش از منجر به حذف بیش از ۹۵٪ آهن در pH 4، ۸۰٪ آلومینیوم در pH:۵ شد. منگنز باقی مانده در محلول با تزریق ازن به محلول رسوب پیدا کرده و منجر به بازیابی کلی ۷۹/۵٪ منگنز از زهاب‌های اسیدی معدنی شد.

۳-۴- نتایج SEM-EDS

رسوب حاصل از ترسیب و اکسایش با ازن با استفاده از SEM-EDS در شکل (۸) مشخص شده است. تصاویر SEM-EDS نشان داد که بیشتر ذرات ترسیب شده در اندازه زیر میکرون با ذرات نامنظم با سطوح ناهموار بودند (شکل ۸ الف). داده‌های EDS نیز نشان دهنده رسوب نسبتاً انتخابی منگنز بود که در آخرین مرحله توسط ازن رسوب داده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

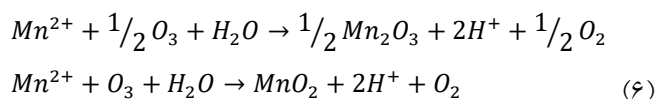
از طریق بررسی‌های تجربی و شیمی محلول، اثرات هیدروکسید سدیم، کربنات سدیم و عامل اکسند ازن بر رسوب منگنز به عنوان تابعی از pH و Eh بررسی شد تا فرآیندی برای بازیابی منگنز از زهاب‌ها توسعه یابد. در میان عامل‌های رسوبی، هیدروکسید سدیم منجر به بالاترین بازیابی تجمعی منگنز ۶۰٪ در pH: ۹ شد، در حالی که مصرف بالاتری (۳۵ میلی لیتر) نسبت به مصرف کربنات سدیم (۲۰/۹ میلی لیتر) را نشان داده است. در مرحله اکسایش تلفیقی با ترسیب قلیایی، ازن منجر به بالاترین بازیابی (>۷۹/۵٪) و غلظت منگنز در محلول از ۹۲/۸ میلی گرم در لیتر به ۱۹/۳ در pH: ۷ رسید. در حالی که رسوب هیدروکسیدی بدون ازن بهترین شرایط را در pH: ۷ ارائه می‌دهد.



شکل ۶: ترسیب مرحله‌ای منگنز به همراه اکسایش از زهاب اسیدی معدنی

مکانیسم عمل ازن در اکسیداسیون منگنز بر اساس واکنش‌های شیمیایی مشخصی صورت می‌پذیرد. یون‌های منگنز دوزوفیتیسی (Mn^{2+}) تحت تأثیر ازن اکسید شده و به صورت اکسیدهای نامحلول منگنز نظیر Mn_2O_3 و MnO_2 رسوب می‌کنند. در پژوهشی با استفاده از ازن در یک فرآیند اکسیداسیون-رسوب با پتانسیل کنترل شده، کبالت و منگنز را از محلول لیچینگ سرباره کبالت حذف شده تا به محلول سولفات روی خالص دست یابند. طبق واکنش‌های (۵ و ۶) مقادیر انرژی آزاد گیبس واکنش‌های رسوب-اکسیدگی منفی است؛ بنابراین، واکنش‌ها از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر هستند [۱۷].

(۵)



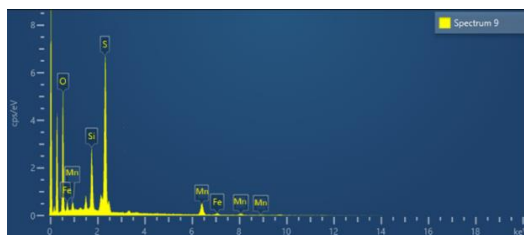
(۶)

$$\Delta G = -38.985 \text{ kcal}$$

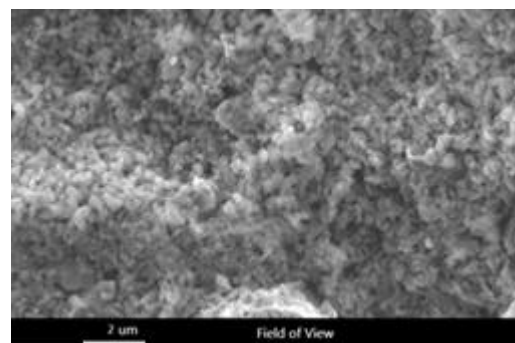
هنگام تزریق ازن به محلول، ابتدا اکسیداسیون و رسوب‌دهی منگنز آغاز می‌شود. با کاهش تدریجی غلظت منگنز در محیط، پدیده قطبش غلظتی رخ داده و پتانسیل سیستم به آرامی افزایش می‌یابد [۸]. مطالعات نشان می‌دهند که در حضور ازن، غلظت منگنز به سرعت کاهش یافته و همزمان با افزایش تدریجی پتانسیل سیستم، زمینه برای رسوب دیگر فلزات مانند کبالت نیز فراهم می‌شود [۲۳، ۸]. بر اساس پژوهش تیوال و همکاران کاربرد ازن در تصفیه زهاب اسیدی معادن زغال‌سنگ نتایج قابل توجهی داشته است به طوری که در این فرآیند حدود ۹۹ درصد آهن، ۹۸ درصد منگنز، ۷۸ درصد کبالت و ۸ درصد نیکل حذف شده‌اند [۲۳]. در تحقیق حاضر نیز بازدهی حذف منگنز با استفاده از ازن بیش از ۷۹/۵ درصد اندازه‌گیری شده که با یافته‌های محققان پیشین

Element	Weight%
C	20.2
O	36.01
Mn	38.19
Fe	1.97
Al	0.15
Na	2.91
Mg	0.3
Ca	0.2

ج



ب



الف

شکل ۸: (الف) نمودار SEM رسوب جامد ناشی از ترسیب اکسیدی با ازن، (ب و ج) پیک های EDS

در مطالعات آینده امکان بازیابی دی اکسید منگنز از محلول‌های فرایندی به‌منظور بهبود توجیه‌پذیری اقتصادی فرآیند، به‌صورت دقیق مورد بررسی قرار گیرد.

بر اساس یافته‌های تجربی و الگوهای رسوب یک فرآیند رسوب مرحله‌ای برای بازیابی انتخابی این عناصر حاصل شد و در عین حال زهاب‌های اسیدی را خنثی کرد تا نگرانی‌های زیست‌محیطی را کاهش دهد. با توجه به قیمت نسبتاً بالای منگنز، پیشنهاد می‌شود

References

- [1] D. K. Nordstrom, "Acid rock drainage and climate change," *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 100, no. 2, pp. 97-104, 2009/02/01/ 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.08.002>.
- [2] A. Akcil and S. Koldas, "Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies," *Journal of Cleaner Production*, vol. 14, no. 12, pp. 1139-1145, 2006/01/01/ 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>.
- [3] J. Mulopo, "Active Physical Remediation of Acid Mine Drainage: Technologies Review and Perspectives," *J. Ecol. Eng.*, vol. 23, no. 6, pp. 148-163, 2022 2022, doi: 10.12911/22998993/147409.
- [4] D. B. Johnson and K. B. Hallberg, "Acid mine drainage remediation options: a review," *Science of The Total Environment*, vol. 338, no. 1, pp. 3-14, 2005/02/01/ 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>.
- [5] F. Qaderi, B. Ayati, and H. Ganjidoust, "Role of Moving Bed Biofilm Reactor And Sequencing Batch Reactor IN Biological Degradation of Formaldehyde Wastewater," *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, vol. 8, pp. 295-306, 04/12 2012.
- [6] F. Qaderi, A. Sayyahzadeh, and M. Azizi, "Efficiency Optimization of Petroleum Wastewater Treatment by Using of Serial Moving Bed Biofilm Reactors," *Journal of Cleaner Production*, vol. 192, 05/01 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.04.257.
- [7] F. Qaderi and E. Babanezhad, "Prediction of the groundwater remediation costs for drinking use based on quality of water resource, using artificial neural network," *Journal of Cleaner Production*, vol. 161, pp. 840-849, 2017/09/10/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.187>.
- [8] Y. Shekarian, B. V. Hassas, M. Rezaee, and S. V. Pisupati, "Development of a chemical-free process utilizing ozone oxidative precipitation for the recovery of cobalt and manganese from acid mine drainage," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 5, p. 108533, 2022/10/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108533>.
- [9] R. M. Freitas, T. A. G. Perilli, and A. C. Q. Ladeira, "Oxidative Precipitation of Manganese from Acid Mine Drainage by Potassium Permanganate," *Journal of Chemistry*, vol. 2013, no. 1, p. 287257, 2013/01/01 2013, doi: <https://doi.org/10.1155/2013/287257>.
- [10] J. Hu, S. Zhou, S. Liao, G. Gu, and Y. Wang, "Effect of oxidized pyrite activating persulfate on the degradation of aniline aerofloat: Mechanism and degradation pathway," *Minerals Engineering*, vol. 201, p. 108233, 2023/10/01/ 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108233>.
- [11] F. Qaderi, A. Sayyahzadeh, F. Azizpour, and P. Vosughi, "Efficiency modeling of serial stabilization ponds in treatment of phenolic wastewater by response surface methodology," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 16, 06/02 2018, doi: 10.1007/s13762-018-1816-6.
- [12] F. Jacobsen, J. Holcman, and K. Sehested, "Oxidation of manganese(II) by ozone and reduction of manganese(III) by hydrogen peroxide in acidic solution," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 30, no. 3, pp. 207-214, 1998/01/01 1998, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1998\)30:3<207::AID-KIN6>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1998)30:3<207::AID-KIN6>3.0.CO;2-W).
- [13] M. Córdova-Udaeta et al., "Selective Manganese Precipitation via Neutralization and Ozone Oxidation

- under pH Conditions Similar to Steel Pickling Wastewater: Thermodynamic Assessment and Experimental XANES Evaluation," *ACS Omega*, vol. 10, no. 17, pp. 18085-18097, 2025/05/06 2025, doi: 10.1021/acsomega.5c01588.
- [14] V. Philippini, T. Vercouter, A. Chausse, and P. Vitorge, "Precipitation of $Al_n(CO_{sub 3})_{sub 2}, xH_{sub 2}O$ and $Dy_{sub 2}(CO_{sub 3})_{sub 3}, xH_{sub 2}O$ compounds from aqueous solutions for $A^{sup +}=Li^{sup +}, Na^{sup +}, K^{sup +}, Cs^{sup +}, NH_{sub 4}^{sup +}$ and $Ln^{sup 3+}=La^{sup 3+}, Nd^{sup 3+}, Eu^{sup 3+}, Dy^{sup 3+}$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, 09/15 2008, doi: 10.1016/j.jssc.2008.04.030.
- [15] J. D. Rodriguez-Blanco, B. Vallina, J. A. Blanco, and L. G. Benning, "The role of REE^{3+} in the crystallization of lanthanites," *Mineralogical Magazine*, vol. 78, no. 6, pp. 1373-1380, 2014, doi: 10.1180/minmag.2014.078.6.03.
- [16] K. Osseo-Asare, "APPLICATION OF ACTIVITY-ACTIVITY DIAGRAMS TO AMMONIA HYDROMETALLURGY-3-Mn-NH₃-H₂O, Mn-NH₃-H₂O-CO₃ AND Mn-NH₃-H₂O-SO₄ SYSTEMS AT 25 degree C," *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 90, pp. 152-158, 1981.
- [17] T. Qinghua, X. Yuntao, W. Hengli, and G. Xueyi, "Potential-controlled selective recovery of manganese and cobalt from cobalt slag leaching solution," *Hydrometallurgy*, vol. 169, 02/01 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.01.011.
- [18] D. A. bruno Langlais, Deborah R.Brink, "Ozone in water Treatment; application and engineering," 1st, Ed., 1991, p. 592.
- [19] G. L. Bolton, Sefton, V. B., & Zubryckyj, N.. U.S. Patent No. 4,290,866, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office., 1981.
- [20] S. Motoaki and I. R. Eleanora, "Recovery/Removal of Metallic Elements from Acid Mine Drainage Using Ozone," 2000.
- [21] Z. Sheikholeslami, D. Yousefi Kebria, and F. Qaderi, "Investigation of photocatalytic degradation of BTEX in produced water using γ -Fe₂O₃ nanoparticle," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 135, 05/25 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7381-x.
- [22] M. Ghaderi, A. Tamadoni, and A. Mahdizadeh, "Introducing an applied reactor for treatment of wastewater containing propylene glycol," *SN Applied Sciences*, vol. 1, no. 12, p. 1590, 2019/11/11 2019, doi: 10.1007/s42452-019-1638-2.
- [23] S. Tewalt, M. Sato, F. Dulong, S. Neuzil, A. Kolker, and K. Dennen, "Use of Ozone to Remediate Manganese from Coal Mine Drainage Waters," *22nd American Society of Mining and Reclamation Annual National Conference 2005*, vol. 2, 01/01 2005, doi: 10.21000/JASMR05011166.