



## Investigation of the use of agricultural wastes and products as a reducing agent in the leaching of manganese oxide ore

Meysam Naseri <sup>1</sup>, Mehdi Irannajad <sup>2\*</sup>, Akbar Mehdilo <sup>3</sup>

<sup>1</sup> PhD student, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

<sup>2</sup> Professor, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

<sup>3</sup> Assistant Professor, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

### ARTICLE INFO

### ABSTRACT

#### Keywords:

Manganese ore  
Manganese dioxide  
wastes  
agricultural  
products

**Introduction:** Manganese and its derivatives have various applications in different industries such as battery manufacturing, metallurgical and chemical. About 90% of manganese applications are related to metallurgical industries. In recent years, the utilization of low-grade manganese resources has gained attention due to the depletion of high-grade manganese deposits. Gravity and magnetic separation methods are commonly used to concentrate manganese oxide ores. Pyrometallurgical (roasting), biohydrometallurgical and hydrometallurgical methods have been used to recover manganese from manganese oxide sources. Manganese recovery by roasting has several drawbacks, including high capital and operating costs, significant energy consumption, long roasting times and environmental pollution. In addition, this method does not allow the economic processing of low-grade manganese ores. Biotechnological processes for recovering manganese from ores use microorganisms. Although bioleaching methods are environmentally friendly, they have not been industrialized due to slow reaction rates and incompatibility of some microorganisms with certain ores. Hydrometallurgical processes offer advantages over both pyro metallurgical and biohydro metallurgical processes and are gaining attention from research and industrial centers due to their high efficiency and low energy consumption. In addition, hydrometallurgical processes are suitable for low-grade and complex ores. Manganese dissolution from manganese ore should be carried out under acidic and reducing conditions. The dissolution process must be carried out in an acidic environment by adding a suitable reducing agent so that the manganese enters the solution phase. Dissolution in an acidic and reducing environment is one of the suitable methods for processing the low-grade manganese resources, where the presence of a reducing agent is necessary for the dissolution of manganese ores.

**Materials and Methods:** In the previous studies, various reductants including sulfur dioxide, hydrogen peroxide, iron sulphate, various microorganisms and organic chemicals have been used. There are different categories of reductants used in manganese oxide ore dissolution process. One of them is plant-based reductants, where the reductant or its derivatives contain chemical compounds such as glucose and sucrose. Carbohydrates can also be used as regenerators. Biocompatibility, cost effectiveness and availability are some of the advantages of plant-based reductants in manganese ore dissolution.

**Results and discussion:** Ore particle size, reaction time, reaction temperature, acid concentration, reductant type and concentration, stirring speed, and liquid/solid ratio are the effective parameters in manganese oxide dissolution. These parameters are used to compare the performance of different reductants, determine the optimum dissolution conditions and select a suitable reductant.

**Conclusion:** In this regard, banana peel, tea waste, processed straw, powdered dry leaves, molasses, and bamboo shoot powder are among the plant-based reductants used in the dissolution of manganese oxides. The results of various studies show that tea waste and bamboo

#### How to cite:

Naseri, M. Irannajad, M. & Mehdilo, A. (2025). Investigation of the use of agricultural wastes and products as a reducing agent in the leaching of manganese oxide ore. Sustainability Research: Technology Development and Assessment 1(1):23-34.

<https://doi.org/10.22098/sr.2025.14924.1023>

\*Corresponding author: [irannajad@aut.ac.ir](mailto:irannajad@aut.ac.ir)

Received: 06 November, 2024

Revised: 29 January, 2025

Accepted: 07 April, 2025

---

shoot powder give the highest and lowest recoveries, respectively. Plant-based reductants require longer reaction times and higher temperatures compared to chemical reductants. The typical reaction time and temperature using plant-based reductants are 4 to 5 hours and 90 to 95°C, while in the presence of chemical reductants these parameters are in the range of 40 to 60 minutes and 40 to 60°C, respectively. Also, the results prove that the reducing ability of glucose in the dissolution of manganese is higher than that of sulfur and oxalic acid. In general, the use of agricultural wastes and residues instead of chemicals in various dissolution processes may be appropriate for various reasons, including agricultural waste management, tailings disposal, cost savings related to chemical consumption, reduction of environmental problems caused by them. Therefore, considering the advantages of plant-based reductants, it is strongly recommended to investigate the effects of other types of them in new researches.

---



## بررسی کاربرد ضایعات و محصولات کشاورزی در فرآیند فروشویی کانسنگ اکسیدی منگنز به عنوان احیاکننده

میشم ناصری<sup>۱</sup>، مهدی ایران نژاد<sup>۲\*</sup>، اکبر مهدیلو<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

۲- استاد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

۳- استادیار، دانشگاه محقق اردبیلی، ایران، اردبیل

**چکیده:** منگنز و فراورده‌های آن در صنایع مختلف از جمله باتری‌سازی، صنایع متالورژیکی و شیمیایی کاربردهای زیادی دارند. در سال‌های اخیر، استفاده از منابع کم عیار منگنز به دلیل کم شدن کانسنگ‌های پرعیار منگنز مورد توجه قرار گرفته است. روش‌های مختلفی از جمله روش‌های ثقلی برای فرآوری کانسنگ‌های اکسید منگنز وجود دارد. روش‌های پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و بیوهیدرومتالورژی برای استحصال منگنز از منابع اکسیدی منگنز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با وجود بازیابی مطلوب منگنز با فرآیندهای پیرومتالورژی (تشویه)، هزینه‌های بالای سرمایه‌گذاری و عملیاتی، مصرف زیاد انرژی، زمان تشویه بالا و آلودگی زیست محیطی از معایب این روش می‌باشد. علاوه بر این، این فرآیندها برای فرآوری کانسنگ منگنز با عیار پایین اقتصادی نیستند. در فرآیندهای بیوهیدرومتالورژیکی برای بازیابی منگنز از کانسنگ منگنز، از میکروارگانیزم‌ها استفاده می‌شود. روش‌های فروشویی زیستی با محیط‌زیست سازگار هستند ولی به دلیل سرعت واکنش پایین و عدم سازگاری بعضی از میکروارگانیزم‌ها با کانسنگ‌ها در مقیاس صنعتی استفاده نشده‌اند. هیدرومتالورژی نسبت به فرآیندهای پیرومتالورژی و بیوهیدرومتالورژی مزایایی دارد. این روش به دلیل راندمان بالا و مصرف انرژی پایین در مراکز تحقیقاتی و صنعتی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. همچنین، فرآیندهای هیدرومتالورژیکی یا فروشویی برای کانسنگ‌های کم عیار و پیچیده مناسب هستند. فروشویی منگنز از کانسنگ منگنز در شرایط اسیدی و احیایی امکانپذیر است. این فرآیند باید در محیط اسیدی با افزودن ماده احیاکننده انجام شود تا منگنز وارد فاز محلول شود. فروشویی در محیط اسیدی و احیایی یکی از روش‌های فرآوری منابع کم‌عیار منگنز می‌باشد که در آن وجود یک عامل احیاکننده برای انحلال کانسنگ منگنز ضروری است.

در مطالعات قبلی از احیاکننده‌های مختلف از جمله دی‌اکسید گوگرد، پراکسید هیدروژن، سولفات آهن، میکروارگانیزم‌های مختلف و مواد شیمیایی آلی استفاده شده‌اند. دسته‌بندی‌های مختلفی برای احیاکننده‌های مورد استفاده در فرآیند فروشویی کانسنگ اکسید منگنز وجود دارد. یکی از این موارد، احیاکننده‌های گیاهی هستند که در آن عامل احیاکننده یا ترکیبات مشتق شده از آن حاوی ترکیبات شیمیایی مانند گلوکز و ساکارز است.

پوست موز، ضایعات چای، کاه پیش‌عمل‌آوری شده، خاک اره بامبو، پوست پرتقال و ذرت از جمله احیاکننده‌های گیاهی هستند که در فروشویی کانسنگ‌های اکسید منگنز استفاده شده‌اند. در بین احیاکننده‌های گیاهی بیشترین و کمترین میزان بازیابی استحصال منگنز به ترتیب با ضایعات چای و خاک اره بامبو حاصل شده است. عوامل احیاکننده گیاهی در مقایسه با احیاکننده‌های شیمیایی (سولفات آهن، یون آهن فرو، پراکسید هیدروژن و غیره) به زمان واکنش بیشتر (حدود ۴ تا ۸ ساعت) و دمای بالاتر (حدود ۹۰ تا ۹۵ درجه سانتی‌گراد) نیاز دارند که زمان و دمای مورد نیاز با استفاده از احیاکننده‌های شیمیایی به ترتیب در محدوده ۴۰ تا ۶۰ دقیقه و دمای ۴۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. به طور کلی، استفاده از ضایعات و پسماندهای کشاورزی به جای مواد شیمیایی در فرآیندهای مختلف فروشویی به دلایل مختلفی از جمله مدیریت پسماندهای کشاورزی، دفع باطله‌ها، صرفه‌جویی در هزینه‌های مربوط به مصرف مواد شیمیایی، کاهش مشکلات زیست محیطی ناشی از آنها و غیره می‌تواند مناسب باشد.

### واژه‌های کلیدی:

کانسنگ منگنز

دی اکسید منگنز

ضایعات

محصولات کشاورزی

استناد دهی:

Naseri, M. Irannajad, M. & Mehdi, A. (2025). Investigation of the use of agricultural wastes and products as a reducing agent in the leaching of manganese oxide ore. Sustainability Research: Technology Development and Assessment 1(1):23-34.

<https://doi.org/10.22098/sr.2025.14924.1023>

\*نویسنده مسئول و آدرس الکترونیکی مسئول مکاتبات: [irannajad@aut.ac.ir](mailto:irannajad@aut.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۱۶، تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۱/۱۰، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۱/۱۸

## ۱ مقدمه

اخیر، تعدادی از عوامل احیاکننده در تشویه-فروشویی احیایی منگنز استفاده شده‌اند. عوامل احیاکننده شامل باگاس<sup>۱</sup> در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۰ دقیقه [9]، ساقه ذرت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸۰ دقیقه [10]، سولفات آمونیوم در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه [11]، گوگرد خالص در ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه [12]، SO<sub>2</sub> در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه [13]، سولفات آمونیوم در دمای ۵۵۰-۵۷۵ درجه سانتی‌گراد برای ۵۵ تا ۶۰ دقیقه [14]، پیریت [15]، گرافیت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه [16]، دی اکسید کربن در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد [17]، کربن در دمای بیشتر از ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد [18-20] و Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰۰ دقیقه [21] مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مقایسه بین گزارش‌های منتشر شده در مورد احیاء منگنز در فرآیندهای تشویه به دلیل تنوع زیاد در ترکیب شیمیایی کانسنگ منگنز دشوار است. علی‌رغم بازبایی خوب منگنز با فرآیندهای تشویه، هزینه‌های بالای سرمایه‌گذاری و عملیاتی، مصرف انرژی بالا، زمان تشویه طولانی، انتقال حرارت و انتقال جرم ناکافی و آلودگی زیست محیطی (انتشار مقدار قابل توجهی گرد و غبار، SO<sub>x</sub> و NO<sub>x</sub> توسط کارخانه‌های پیرومتالورژی) از معایب این روش می‌باشد. علاوه بر این، این فرآیند امکان فرآوری اقتصادی کانسنگ منگنز با عیار پایین را فراهم نمی‌کند.

## ۱-۲ بیوهیدرومتالورژی

بازبایی منگنز از کانسنگ منگنز با استفاده از فرآیندهای بیوهیدرومتالورژیکی توسط میکروارگانیسم‌ها گزارش شده است. آچاربا و همکاران [22، 23]، بیولیچینگ کانسنگ منگنز را با استفاده از پنی سیلیوم سیترونوم بررسی کردند. بر اساس تحقیقات، فروشویی زیستی کانسنگ منگنز با عیار پایین توسط میکروارگانیسم‌های هتروتروف (*Enterobacter agglomerans*, *E. cloacae* *Pseudomonas cepacia*, ) *Thiomonas* *Bacillus coagulans* and [24]، میکروارگانیسم *sp.* به عنوان اکسیدکننده گوگرد [25]، میکروارگانیسم آسپرژیلوس نایجر [24]، تیوباسیلوس تیواکسیدانس [26] و *sp. Bacillus* [27] بررسی شده است. تحقیقات دیگری در راستای احیاء منگنز از باطله‌های معدن گزارش شده است [28، 29]. اثر پارامترهای مختلف بر فروشویی زیستی منگنز توسط Ghosh و همکاران [30] بررسی شده است. روش‌های فروشویی زیستی سازگار با محیط زیست هستند ولی به دلایل کند بودن از نظر سینتیکی و عدم سازگاری بعضی میکروارگانیسم‌ها با بعضی کانسنگ‌ها تجاری نشده‌اند [31، 32].

## ۱-۳ هیدرومتالورژی

هیدرومتالورژی دارای مزیت‌هایی نسبت به فرآیندهای پیرومتالورژی و بیوهیدرومتالورژی بوده و در طول سالیان متمادی به دلیل راندمان بالا

منگنز و فرآورده‌های آن در زمینه‌های متعددی مانند متالورژی، صنایع شیمیایی، تولید باتری، صنایع الکترونیک و غیره نقش مهمی ایفا می‌کنند، اما با افزایش تقاضا برای منگنز و محصولات منگنز و کاهش مداوم کانسنگ‌های منگنز با عیار بالا، استفاده از کانسنگ‌های منگنز با عیار پایین و متوسط اهمیت پیدا کرده است [1].

منگنز پس از آهن، آلومینیوم و مس، چهارمین فلز پرمصرف از نظر تناژ است. تقاضای منگنز در سال ۲۰۲۲ به ۲۸/۲ میلیون تن رسید در حالی که تا سال ۲۰۲۲، تولید منگنز به ۱۹/۱ میلیون تن کاهش پیدا کرده است [2]. افزایش شکاف بین عرضه و تقاضا در منگنز منجر به افزایش قیمت در چند سال آینده خواهد شد. کاهش عیار کانسنگ منگنز به دلیل تقاضای رو به رشد فلز منگنز یکی از دلایل این شکاف می‌باشد که منجر به افزایش قیمت فلز، کانسنگ و آلیاژ منگنز شده است [3]. علاوه بر این، بهره‌برداری ارزان و مؤثر از کانسنگ منگنز با عیار پایین به دلیل ماهیت معدنی پیچیده دشوار است. عمده کانی‌های منگنز شامل پیرولوزیت (MnO<sub>2</sub>)، رومانشیت (BaMnMn<sub>5</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>4</sub>)، منگنیت (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) و هاوسمانیت (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) می‌باشد. کانسنگ منگنز از نظر مقدار عیار به سه درجه کانسنگ‌های با عیار بالا یا متالورژیکی حاوی ۴۴ تا ۴۸ درصد منگنز، کانسنگ‌های با عیار متوسط حاوی ۳۵ تا ۴۴ درصد منگنز و کانسنگ‌هایی با عیار پایین حاوی زیر ۳۵ درصد منگنز طبقه‌بندی می‌شوند [4، 5].

کانسنگ کربناتی منگنز (حاوی کانی رودوکروزیت) به عنوان باارزش‌ترین کانسنگ منگنز با عیار بالا شناخته می‌شود. با این حال، به دلیل کاهش کانسنگ کربنات منگنز و توزیع محدود در سراسر جهان، کانسنگ اکسیدی منگنز حاوی کانی‌هایی مانند پیرولوزیت (۶۰ درصد کل ذخیره منگنز جهان) به طور گسترده برای تولید منگنز و آلیاژهای آن استفاده می‌شوند. توسعه فناوری‌ها برای استفاده از کانسنگ با عیار متوسط و پایین و سایر منابع ثانویه باارزش مانند باطله‌های معدنی، باتری‌ها و کاتالیست‌های مصرف شده برای پاسخگویی به تقاضای آتی منگنز مورد توجه زیادی قرار گرفته است [6].

در این راستا، تأثیر فرآیندهای متالورژیکی مختلف بر بازبایی اقتصادی منگنز مانند دی‌اکسید منگنز شیمیایی (CMD)، منگنز الکترولیتی (EM) یا دی‌اکسید منگنز الکترولیتی (EMD) از منابع مختلف مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. استحصال منگنز از ذخایر معدنی اکسید منگنز از طریق پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و بیوهیدرومتالورژی انجام می‌شود که در ادامه به اختصار شرح داده می‌شوند [7].

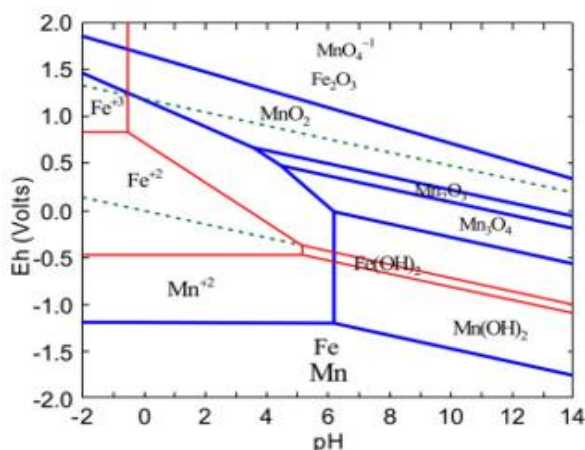
## ۱-۱ پیرومتالورژی (عملیات حرارتی)

روش مرسوم عملیات حرارتی شامل تشویه کانی‌های اکسید منگنز با کربن در حدود ۷۰۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد است [8]. در سال‌های

<sup>۱</sup> bagasse

پیرومتالورژی، استفاده از روش هیدرومتالورژیکی دارای مزایایی مانند آلودگی کمتر، مصرف انرژی کم و تجهیزات ساده می‌باشد [44].

در شکل ۱ نمودار پوربه سیستم فروشویی منگنز-آهن در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. با توجه به نمودار مشخص است که در pH بین ۲- تا ۶ منگنز به صورت یون است. محدوده پایدار یون منگنز در Eh بین ۱٫۲- تا ۱٫۵ ولت است. برای تبدیل  $Mn^{2+}$  به  $MnO_2$ ، فرآیند فروشویی باید در محیط اسیدی با افزودن ماده احیاکننده انجام شود تا منگنز وارد فاز محلول شود.  $Mn_2O_3$  در محدوده کمی از pH و Eh پایدار است.  $Mn_2O_3$  معمولاً در محیط قلیایی تشکیل می‌شود و برای تبدیل  $Mn_2O_3$  به  $Mn^{2+}$  نیاز به اسید و عامل احیاء است. با توجه به وجود آهن در اکثر کانسنگ‌های منگنز، نمودار پوربه آهن نمایش داده شده است.  $Fe_2O_3$  در  $pH < -0.518$  به یون فریک تبدیل می‌شود. با کاهش مقدار pH، منطقه پایدار یون فریک به تدریج گسترش می‌یابد، بنابراین مقدار آهن در محلول افزایش می‌یابد. در این صورت، برای جلوگیری از انحلال آهن، غلظت اسید باید محدود شود [45].



شکل ۱. نمودار Eh-pH سیستم فروشویی منگنز/آهن در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد

Fig. 1. Eh-pH diagram of manganese/iron leaching system at 85°C

## ۲ احیاکننده‌های گیاهی

استفاده از احیاکننده‌های گیاهی در فرآیند فروشویی کانسنگ اکسید منگنز مزایای زیادی دارد که یکی از این موارد، استفاده از پسماند محصولات کشاورزی به جای مواد شیمیایی مضر می‌باشد. استفاده از احیاکننده‌های گیاهی جهت احیاء منگنز موجود در کانسنگ از نظر اقتصادی نیز مناسب می‌باشد [45]. در ادامه چندین مورد از احیاکننده‌های گیاهی مهم بررسی شده است.

### ۳-۱ کاه پیش‌عمل‌آوری شده

کاه با ساختار پیچیده عمدتاً از سلولز، همی سلولز و لیگنین تشکیل شده است. در فرآیند پیش‌عمل‌آوری، از اسید سولفوریک غلیظ برای تغییر ساختار کاه استفاده شده است. سپس، کاه به مقداری مونوساکارید مانند گلوکز هیدرولیز می‌شود که در مطالعات قبلی به عنوان احیاکننده

و مصرف انرژی پایین مورد توجه محققین قرار گرفته است. علاوه بر این، فرآیندهای هیدرومتالورژیکی برای کانسنگ‌های کم عیار و پیچیده مناسب هستند زیرا کنترل آنها در هر مرحله فرآوری آسان است. از آنجایی که بازیابی منگنز از کانسنگ منگنز شامل احیای اکسید منگنز است، نوع عامل احیا کننده مورد استفاده در فرآیندهای هیدرومتالورژی به یک عامل کلیدی در توسعه این نوع فرآیند بهره‌برداری تبدیل شده است. مزیت روش فروشویی، احیاء مستقیم است که مراحل احیاء و فروشویی در یک مرحله انجام می‌شود. طیف متنوعی از احیا کننده‌ها در بازیابی منگنز از انواع کانسنگ منگنز و منابع ثانویه استفاده شده‌اند [33].

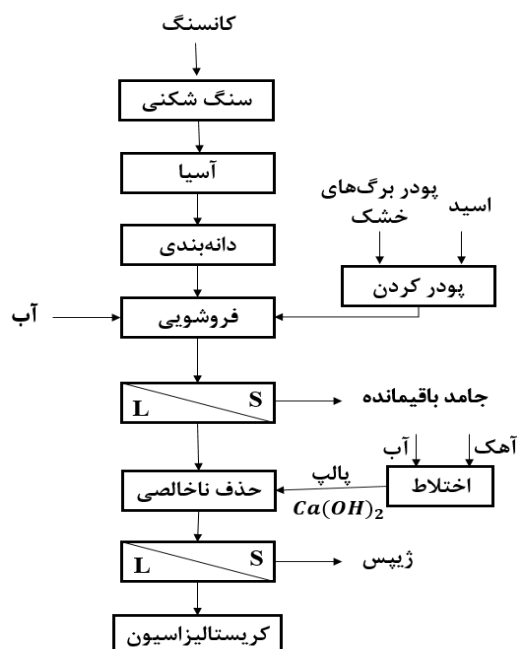
عوامل مختلفی در فروشویی کانسنگ اکسید منگنز موثر هستند که از مهمترین آنها می‌توان به نوع احیاکننده اشاره کرد [33]. برای استحصال کارآمد و اقتصادی منگنز از کانسنگ‌های اکسید منگنز، چندین احیاکننده مورد استفاده قرار گرفته‌اند که شامل دی‌اکسید گوگرد [34، 35]، پیریت، سولفات آهن (II)، یون آهن، پراکسید هیدروژن، میکروارگانوسمها [36] و سایر احیاکننده‌ها هستند [37، 38]. استفاده از  $SO_2$  برای محیط زیست مضر می‌باشد. آهن و پیریت باعث افزایش میزان آهن در محلول فروشویی می‌شوند. احیاکننده‌های آلی هزینه و میزان مصرف بالایی دارند. در سال‌های اخیر، با توجه به معایب احیاکننده‌های شیمیایی و میکروارگانوسمها، توجه به استفاده از احیاکننده‌های گیاهی زیاد شده است. از احیاکننده‌های گیاهی مورد استفاده برای انحلال کانسنگ‌های اکسید منگنز، می‌توان به خاک اره، ملاس نیشکر، ساقه ذرت، ضایعات چای، پوست پرتقال و غیره اشاره کرد [39-43].

تحقیقات متعددی در زمینه فروشویی کانسنگ منگنز با احیاکننده‌های گیاهی انجام شده و نتایج متنوعی نیز به دست آمده است اما تاکنون مطالعه جامعی که به بررسی عملکرد این احیاکننده‌ها بپردازد و مناسب‌ترین آنها را معرفی نماید، ارائه نشده است. لذا هدف مقاله حاضر بررسی و مقایسه عملکرد برخی از ضایعات کشاورزی به عنوان احیاکننده گیاهی منگنز در محیط‌های اسیدی است. بدین منظور ابتدا به محیط‌های انحلال کانسنگ اکسیدی منگنز اشاره می‌شود و سپس عملکرد برخی از ضایعات کشاورزی استفاده شده برای احیای کانسنگ اکسیدی مورد بررسی قرار گرفته و کارایی آنها مورد مقایسه قرار گرفته است.

## ۲ شرایط ترمودینامیکی انحلال کانسنگ اکسید منگنز

کانسنگ اکسید منگنز در هر دو محیط اسیدی و قلیایی پایدار است، بنابراین استحصال منگنز باید در شرایط احیایی انجام شود. منگنز را می‌توان از کانسنگ‌های اکسیدی با استفاده از مراحل تشویه و فروشویی اسیدی یا فروشویی احیایی مستقیم استحصال کرد. استفاده از پیرومتالورژی نه تنها به دمای واکنش بالا نیاز دارد، بلکه منجر به انتشار گازهای گلخانه‌ای و آلودگی زیست محیطی می‌شود. در مقایسه با

کانسنگ اکسید منگنز با استفاده از برگ‌های خشک، زمان فروشویی ۸ ساعت، در صد حجمی اسید سولفوریک ۵ درصد (v/v)، چگالی پالپ ۱۰٪ (w/v)، دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد و نسبت وزنی برگ‌های خشک به کانسنگ ۰/۵ بوده است. فلوشیت تولید سولفات منگنز با استفاده از پودر برگ‌های خشک در شکل ۲ نشان داده شده است [40].

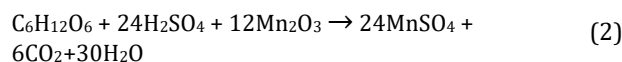
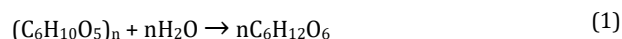


شکل ۲. فلوشیت شماتیک برای تهیه سولفات منگنز از کانسنگ منگنز  
Fig. 2. Schematic flowsheet for preparation of manganese sulfate from manganese ore

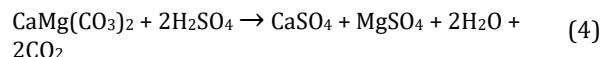
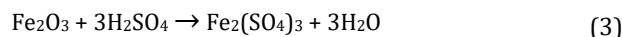
### ۳-۳ ضایعات چای

ضایعات چای می‌تواند به عنوان یک احیاکننده زیست‌توده تجدیدپذیر و غیرسمی عمل کند. تعداد زیادی از مواد احیاکننده از جمله پلی‌ساکارید، پلی‌فل‌های چای، سلولز و اسیدهای آلی در ضایعات چای وجود دارند که در شرایط اسیدی هیدرولیز شده و گلوکز آزاد می‌کنند. استفاده از ضایعات چای برای احیا کانسنگ‌های اکسید منگنز سازگار با محیط زیست و ارزان قیمت می‌باشد. در شکل ۳ تاثیر پارامترهای مختلف بر فروشویی کانسنگ منگنز در حضور ضایعات چای به عنوان احیاکننده نشان داده شده است [46]. همانطور که مشخص است، پارامترهای نسبت وزنی کانسنگ به احیاکننده، غلظت اسید سولفوریک، نسبت مایع به جامد (L/S)، دما و زمان فروشویی با استفاده از ضایعات چای به عنوان احیاکننده در مورد دو نوع کانسنگ *Gabonese* و *Xiangxi* مورد بررسی قرار گرفته است. عیار منگنز کانسنگ *Gabonese* و *Xiangxi* به ترتیب ۴۵/۶۲ و ۲۰/۳۴ درصد بوده است و ناخالصی‌های کانسنگ عمدتاً شامل سیلیس، آلومینا و آهن بوده است. با افزایش غلظت اسید سولفوریک، نرخ انحلال هر دو کانسنگ افزایش می‌یابد ولی در بازه ۱ تا ۲ مولار نرخ انحلال کانسنگ *Gabonese* بیشتر بوده است. در نمودار مربوط به اثر نسبت وزنی کانسنگ به احیاکننده، در نسبت وزنی کانسنگ *Xiangxi* به احیاکننده ۱۰:۱ بازایی مطلوبی

$Mn_2O_3$  عمل کرده است. واکنش‌های دخیل در این فرآیند به شرح روابط ۱ و ۲ هستند [45].



در واکنش‌های بالا  $(C_6H_{10}O_5)_n$  و  $C_6H_{12}O_6$  به ترتیب نشان دهنده سلولز و گلوکز است. علاوه بر واکنش‌های بالا، واکنش‌های ۳ و ۴ واکنش‌های مرتبط با ناخالصی‌های همراه کانسنگ منگنز می‌باشند.



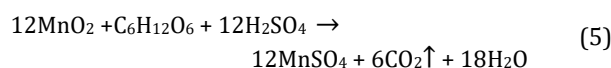
عوامل اصلی موثر بر انحلال منگنز، سرعت همزدن، غلظت اسید سولفوریک، اندازه ذرات، دما و زمان فروشویی هستند. سرعت همزنی بالا باعث افزایش انحلال منگنز و آهن می‌شود. با افزایش نسبت وزن احیاکننده به کانسنگ، نرخ انحلال منگنز به طور چشمگیری افزایش می‌یابد، در حالی که نرخ افزایش انحلال آهن کمتر از منگنز می‌باشد. در مطالعه انجام شده با احیاکننده کاه پیش‌عمل‌آوری شده، زمان فروشویی بهینه سه ساعت و اندازه ذرات کانسنگ ۴۵-۷۵ میکرومتر بوده است. نرخ انحلال ۹۲/۸ درصد برای منگنز و ۱۰/۸ درصد برای آهن در شرایط بهینه حاصل شده است [45].

### ۳-۳ پودر برگ‌های خشک

یک فرآیند هیدرومتالورژیکی جایگزین و سازگار با محیط زیست برای انحلال منگنز از کانسنگ پیرولوزیت، فروشویی اسیدی در حضور یک کربوهیدرات به عنوان عامل احیاکننده است. کربوهیدرات‌ها مواد احیاکننده ساده، کم هزینه و غیرمضر هستند. کربوهیدرات‌ها را می‌توان برای فروشویی کانسنگ منگنز در دمای ۹۰-۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط اسیدی استفاده کرد [40].

دیواره سلولی گیاهی یک ماتریکس پویا، پیچیده، به هم پیوسته و سه بعدی است که از همی سلولز، لیگنین، پروتئین و سلولز تشکیل شده است. برگ‌ها به طور کلی حاوی حدود ۱۵-۲۰ درصد سلولز و ۸۰-۸۵ درصد همی سلولز هستند در حالی که سلولز یک پلی‌ساکارید خطی از گلوکز D-(۶ کربنه) همی سلولز و حاوی D-xylose (قند ۵ کربنی) نیز است [40].

اسید سولفوریک پیوند هیدروژنی سلولز را تخریب می‌کند. تبلورزدایی سلولز منجر به ژل شدن با اسید می‌شود و مونومر مانند گلوکز تولید می‌کند که به عنوان یک عامل احیاکننده برای  $MnO_2$  عمل می‌کند. واکنش کلی برای فروشویی کانسنگ منگنز با استفاده از گلوکز خالص را می‌توان به صورت رابطه ۵ نوشت:



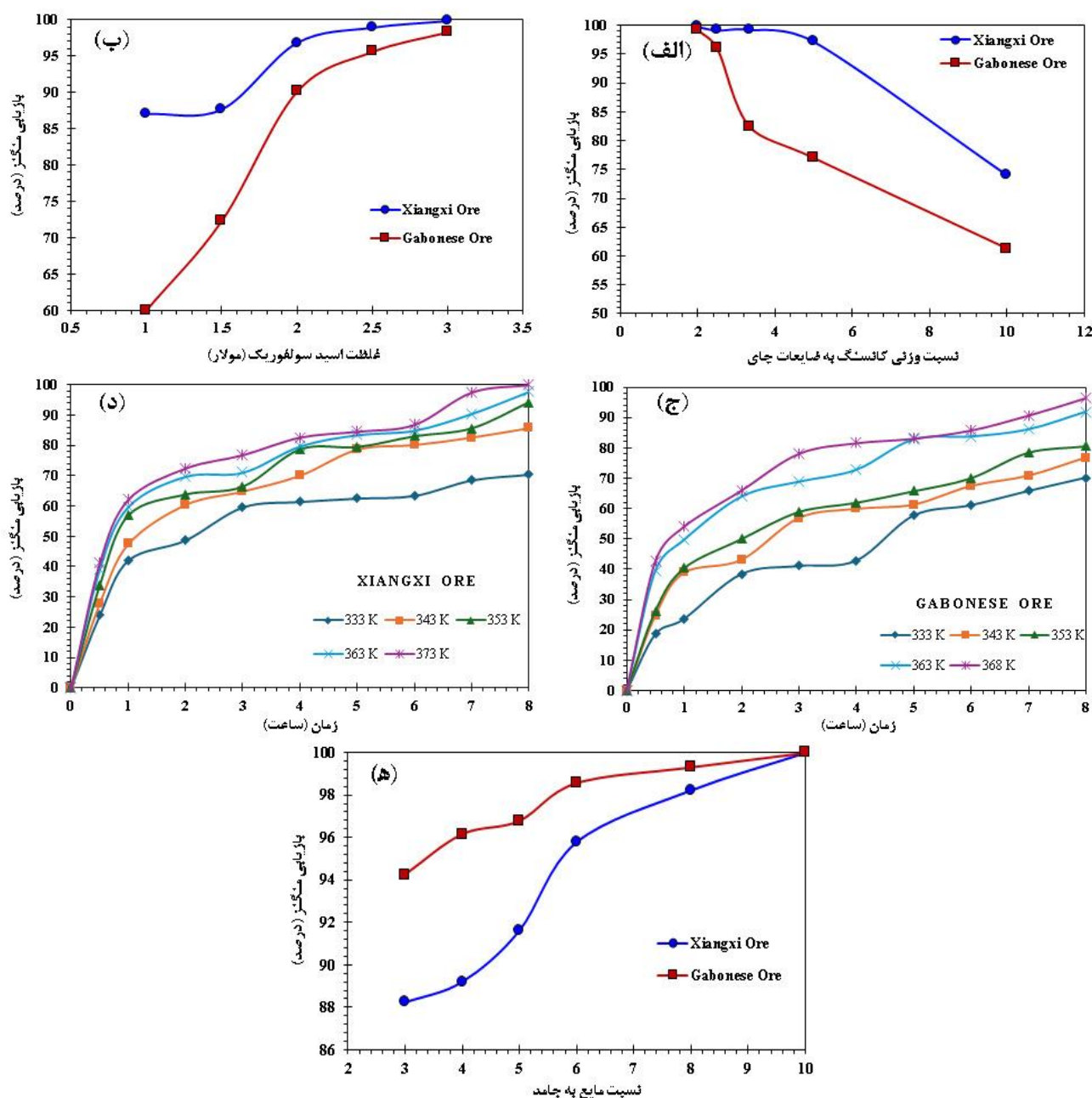
پارامترهای اصلی موثر بر فرآیند فروشویی با استفاده از برگ‌های خشک شامل غلظت اسید سولفوریک، دمای فروشویی، اندازه ذرات کانسنگ و مقدار عامل احیاکننده می‌باشند. شرایط بهینه برای انحلال

باعث افزایش انحلال منگنز شده است (جدول ۱). با افزایش مقدار پوست موز از ۴ گرم به بالا، تغییر خاصی در انحلال منگنز حاصل نشده است. با استفاده از آنالیزهای XRD و FTIR مشخص است که افزایش مقدار بازیابی انحلال با توجه به نقش احیاکننده پوست موز و همچنین احیا گروه‌های همی سلولزی پوست موز در نمونه بوده است [۴۷]. الگوهای XRD برای کانسنگ اولیه منگنز و پوست موز در شکل ۴ نشان داده شده است.

حاصل شده است درحالی که برای کانسنگ Gabonese بازیابی مطلوب در نسبت وزنی ۱۰:۵ به دست آمده است. با افزایش پارامترهای L/S، دما و زمان فروشویی نرخ انحلال افزایش پیدا کرده است.

### ۳-۴ پوست موز

در این راستا، طی تحقیقی اثر پوست موز بر روی انحلال منگنز از کنسانتره پیرولوزیت با عیار ۴۱/۱۱ مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج کلی حاکی از آن است که با افزایش مقدار پوست موز تا بالای ۴ گرم



شکل ۳. اثر پارامترهای مختلف موثر بر استحصال منگنز از دو نوع کانسنگ آن (الف) اثر نسبت وزنی کانسنگ به ضایعات چای (ب) اثر غلظت اسید سولفوریک (ج) اثر زمان و دما بر انحلال منگنز از کانسنگ Gabonese (د) اثر زمان و دما بر انحلال منگنز از کانسنگ Xiangxi (ی) اثر نسبت مایع به جامد. Fig. 3. Effect of different parameters on manganese extraction from two types of manganese ore. (a) Effect of weight ratio of ore to tea waste b) Effect of sulfuric acid concentration c) Effect of time and temperature on dissolution of manganese from Gabonese ore d) Effect of time and temperature on dissolution of manganese from Xiangxi ore j) Effect of liquid to solid ratio

معذنی منگنز به صورت اکسید منگنز به شکل پیرولوزیت است که در زاویه‌های ۱۸/۳۱، ۲۸/۹۴، ۴۸/۶۱ و کوارتز در زاویه‌های ۲۹/۵، ۳۷/۴۱ و

Mn-0، Mn-1، Mn-2، Mn-3 و Mn-4 به ترتیب نشان‌دهنده کد نمونه‌ها با وزن‌های ۰، ۱، ۲، ۴ و ۶ گرم هستند. در شکل ۴، Mn-0 ماده

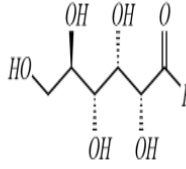
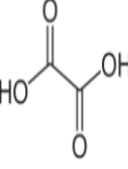
برای Mn-1، باندهای ضعیف ۱ و ۳ که در  $1519\text{ cm}^{-1}$  و  $1080\text{ cm}^{-1}$  به پیرولولزیت نسبت داده می‌شوند. غلظت گروه پیرولولزیت با افزایش وزن پوست موز از Mn-2 به Mn-6 کاهش می‌یابد. علاوه بر این،  $\text{C}=\text{O}$  گروه کربونیل (همی‌سلولز) در حدود  $1730\text{ cm}^{-1}$  برای منگنز ناپدید شده است. بررسی پیک‌های ایجاد شده در پوست موز نشان می‌دهد که همی‌سلولز در ادامه فرآیند فروشویی هیدرولیز می‌شود و گلوکز و ترکیبات احیاکننده دیگر آزاد می‌کند. ترکیبات احیاکننده هیدرولیز شده به عنوان احیاکننده در فرآیند فروشویی احیایی کانسنگ منگنز عمل می‌کنند [47].

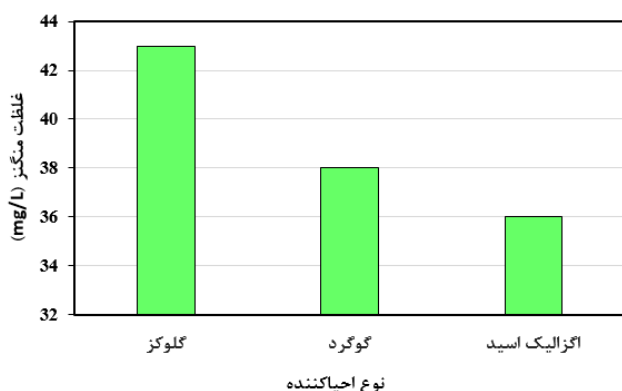
### ۵-۳- ملاس نیشکر

در یکی از تحقیقات انجام شده، به جای گلوکز از ملاس نیشکر به عنوان ترکیب حاوی مواد قندی استفاده شده و قدرت احیاکنندگی آن با گوگرد و اگزالیک اسید مقایسه شده است. با توجه به فرمول‌های ساختاری نشان داده شده در جدول ۲، در گلوکز چون سایت  $\text{OH}^-$ ‌های دهنده الکترون نسبت به اگزالیک اسید و گوگرد بیشتر می‌باشد، لذا قدرت احیاکنندگی (دهندگی الکترون) آن بیشتر است. با توجه به شکل ۵ مشخص است که احیاکننده‌های کربنی از نوع قند برای انحلال منگنز مناسب‌تر می‌باشند [48].

جدول ۲. فرمول ساختاری برخی از احیاکننده‌های مورد استفاده در انحلال منگنز

Table 2. The structural formula of some reductant agents in the manganese dissolution

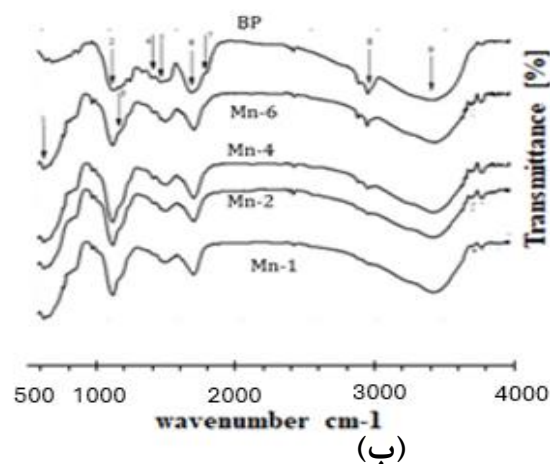
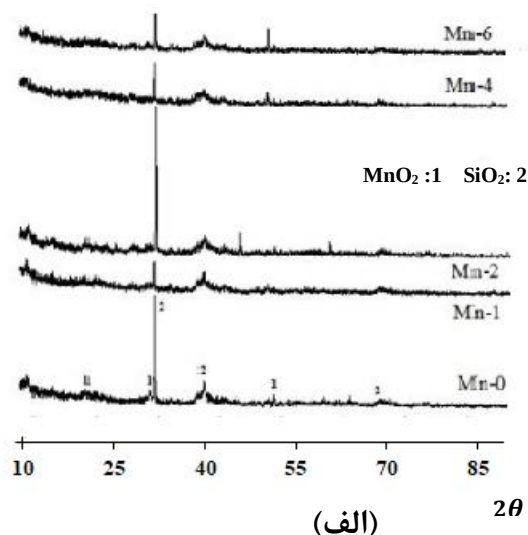
| نام کاهنده    | گلوکز                                                                               | اگزالیک اسید                                                                        | گوگرد                                                                               |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| فرمول ساختاری |  |  |  |



شکل ۵. مقایسه قدرت احیاکنندگی گلوکز، گوگرد و اگزالیک اسید  
Fig. 5. Comparison of reducing power of glucose, sulfur and oxalic acid.

در مطالعه دیگری، از ملاس نیشکر به عنوان احیاکننده کانسنگ منگنز مورد استفاده قرار گرفته شده است. در این مطالعه، با افزایش غلظت اسیدسولفوریک از صفر به  $0.5$  مول بر لیتر، بازیابی منگنز افزایش یافته

تشکیل شده‌اند. منگنز در نمونه‌ها با کد Mn-1 تا Mn-4 پس از فروشویی دی اکسید منگنز حذف می‌شوند و ترکیب اصلی پسماند فروشویی به شکل کوارتز نشان داده می‌شود. با توجه به طیف‌های FTIR نمونه (پوست موز) BP، باندهای ۲، ۴ و ۵ در حدود  $1022\text{ cm}^{-1}$ ،  $1315\text{ cm}^{-1}$  و  $1387\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به  $\text{C}-\text{O}$  (سلولز/لگنین)،  $\text{OH}$  (سلولز) و  $\text{CH}$  (سلولز/همی‌سلولز) مربوط می‌شوند. علاوه بر این، باندهای ۶ و ۸ در اطراف  $1635\text{ cm}^{-1}$  و  $2927\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به  $\text{C}-\text{C}$  (لگنین) و  $\text{CH}$  و  $\text{CH}_3$  و باند ۷ و باند وسیع ۹ در حدود  $1730\text{ cm}^{-1}$  و  $3409\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به گروه کربونیل (همی‌سلولز) و  $\text{OH}$  (سلولز) مربوط می‌شوند.



شکل ۴. آنالیز XRD (الف) و FTIR (ب) با مقدار متفاوت وزن پوست موز  
Fig. 4. XRD (a) and FTIR (b) analysis with different amount of banana skin weight

جدول ۱. بازیابی فروشویی منگنز از کانسنگ اکسید منگنز با استفاده از اسید سولفوریک و مقادیر متفاوت وزن پوست موز

Table 1. Recovery of manganese leachate from manganese oxide ore using sulfuric acid and different amounts of banana skin weight

| درصد وزنی پوست موز نسبت به کانسنگ منگنز | ۱۰    | ۲۰    | ۴۰    | ۶۰    |
|-----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| بازیابی فروشویی منگنز                   | ۴۳/۵۲ | ۶۶/۴۸ | ۹۱/۳۲ | ۹۰/۰۹ |

دارا بودن ترکیبات احیاکننده مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این تحقیق، افزایش غلظت اسیدسولفوریک باعث افزایش سرعت بازیابی منگنز شده است اما با گذشت زمان، با افزایش غلظت اسیدسولفوریک، سرعت بازیابی کاهش و به مقدار ثابتی می‌رسد. به همین دلیل، افزایش بیش از حد غلظت اسید سولفوریک تاثیری بر بازیابی منگنز ندارد، اما افزایش دما باعث افزایش سرعت بازیابی منگنز شده است. با افزایش دما از ۲۵ به ۹۵ درجه سانتی‌گراد، بازیابی منگنز از ۰/۵ درصد به ۵۲/۵ درصد افزایش یافته است. همچنین، تغییرات بازیابی با توجه به نسبت وزنی ماده احیاکننده به پیرولولزیت (R/P) در ۴ مرحله بررسی شده بود؛ در محدوده بین ۰/۲۵-۰ مولار باعث افزایش سرعت بازیابی منگنز، محدوده بین ۰/۲۵-۱ مولار باعث کاهش سرعت بازیابی منگنز؛ از ۱-۱/۵ مولار باعث افزایش سرعت بازیابی منگنز و در نهایت از ۱/۵ مولار به بالا مقدار سرعت بازیابی منگنز ثابت می‌شود. این تحقیق نشان داد که پوست پرتقال می‌تواند به عنوان یک ماده احیا کننده با دستیابی به راندمان انحلال منگنز ۹۸/۱ درصد در شرایط بهینه (دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید سولفوریک ۰/۱ مولار و نسبت وزنی احیاکننده به پیرولولزیت (R/P) ۱/۵) مورد استفاده قرار گیرد [51].

### ۳-۸ ذرت

از ذرت بعنوان احیاکننده کانسنگ منگنز مورد استفاده قرار گرفته شده است. با توجه به جدول ۳، مشاهده می‌شود که با افزایش ذرات کانسنگ به ترتیب از ۷۴ به ۱۴۹ میکرومتر؛ مقدار ذرت از ۲ به ۴ گرم و دما از ۷۰ به ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث افزایش استخراج منگنز از کانسنگ شده است. ذرت می‌تواند بعنوان یک ماده احیا کننده با دستیابی به راندمان انحلال منگنز ۸۱ درصد در شرایط بهینه (دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه ذرات کانسنگ ۷۴ میکرون و مقدار ذرت برابر ۳ گرم) مورد استفاده قرار گیرد [52].

جدول ۳. پارامترهای موثر بر انحلال کانسنگ منگنز توسط ذرت در محیط اسید سولفوریک

Table 3. Parameters influencing the leaching of manganese ore by maize in a sulfuric acid environment

| شرایط بهینه                                                                                                         | استخراج Mn (wt%) | پارامترهای موثر                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------|
| نسبت وزن کانسنگ به احیاکننده ۳/۳۳، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت ۱/۹ مول بر دسی‌مترمکعب، دما ۹۰ درجه سانتی‌گراد               | ۵۱/۸۰            | اندازه ذرات کانسنگ (میکرون) ۷۴ |
| اندازه ذرات کانسنگ ۷۴ میکرون، وزن کانسنگ ده گرم، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت ۱/۹ مول بر دسی‌مترمکعب، دما ۹۰ درجه سانتی‌گراد | ۶۴/۸             | مقدار ذرت (گرم) ۲              |
| نسبت وزن کانسنگ به احیاکننده ۳/۳۳، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت ۱/۹ مول بر دسی‌مترمکعب                                       | ۸۱/۳             | ۳                              |
| نسبت وزن کانسنگ به احیاکننده ۳/۳۳، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت ۱/۹ مول بر دسی‌مترمکعب                                       | ۹۲/۵             | ۴                              |
| نسبت وزن کانسنگ به احیاکننده ۳/۳۳، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت ۱/۹ مول بر دسی‌مترمکعب                                       | ۵۸/۳۹            | ۷۰                             |
| نسبت وزن کانسنگ به احیاکننده ۳/۳۳، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت ۱/۹ مول بر دسی‌مترمکعب                                       | ۸۱/۲۰            | ۱۰۰                            |

است اما بعد از آن بازیابی کاهش و در نهایت به مقدار ثابتی رسیده است. همچنین با افزایش غلظت اسید سولفوریک بازیابی آلومینیم و آهن افزایش و بهبود پیدا کرده است. از طرفی، افزایش دما باعث افزایش بازیابی منگنز تا محدوده ۹۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود. با افزایش دما بازیابی آلومینیم و آهن افزایش یافته است. علاوه بر این، بازیابی منگنز، آلومینیم و آهن بین دو دمای ۷۰ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش زمان فروشویی، افزایش پیدا کرده است. همچنین، افزایش غلظت ملاس نیشکر باعث افزایش بازیابی منگنز و کاهش بازیابی آهن شده است و تاثیر کمی بر بازیابی آلومینیم گذاشته است. در طول تحقیق فروشویی کانسنگ منگنز با ملاس نیشکر، ملاس نیشکر می‌تواند به عنوان یک ماده احیاکننده با دستیابی به بازیابی بهینه انحلال منگنز (دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید سولفوریک ۱/۹ مول بر لیتر، زمان ۱۲۰ دقیقه و غلظت ملاس نیشکر ۷۰ گرم بر لیتر) مورد استفاده قرار گیرد [49].

### ۳-۶ خاک اره بامبو

خاک اره بامبو می‌تواند شامل حداکثر ۵۶/۱۱ درصد سلولز، ۲۸/۶۰ درصد همی سلولز و ۸۴/۷۱ درصد هلولسلولز باشد. ساختار شیمیایی بامبو به دلیل حضور سلولز و همی سلولز پیچیده می‌باشد، چون ساختار شیمیایی سلولز، کریستالی و همی سلولز آمورفی است. به همین دلیل، باید سلولز و همی سلولز به قندها (مونومرها) تجزیه شوند که به عنوان یک عامل احیاکننده برای احیا منگنز (IV) عمل کنند. به همین دلیل برای تجزیه سلولز و همی سلولز به قندها از اسید سولفوریک استفاده شده است. دو نوع کانسنگ منگنز، کانسنگ منگنز با عیار پایین (LGMO) و کانسنگ منگنز مصنوعی (SMO) با استفاده از احیاکننده خاک اره بامبو مورد بررسی قرار گرفته است. بازیابی انحلال منگنز برای LGMO و SMO به ترتیب ۷۰ و ۹۵ درصد در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه حاصل شده است. بنابراین، خاک اره بامبو قادر به انتشار سلولز به عنوان عامل احیاکننده است و گزینه مناسبی به عنوان احیاکننده برای فروشویی کانسنگ منگنز می‌باشد [50].

### ۳-۷ پوست پرتقال

جهت احیای منگنز موجود در کانسنگ منگنز از پوست پرتقال استفاده شده است. کانسنگ مورد استفاده در این تحقیق، کانسنگ پیرولولزیت می‌باشد. ترکیبات اصلی پوست پرتقال شامل سلولز، همی سلولز و لیگنین به ترتیب به میزان متوسط ۳۷-۲۲ درصد، ۱۷-۵ درصد و ۹-۷ درصد می‌باشد. ۳۰ درصد سلولز موجود در پوست پرتقال به گلوکز تجزیه می‌شود و ۷۰ درصد همی سلولز با سرعت بالا به قندهای احیاکننده حاوی آلدئید<sup>۱</sup> مثل زایلوز<sup>۲</sup>، آرابینوز<sup>۳</sup> و مانوز<sup>۴</sup> در شرایط اسیدی تبدیل می‌شوند. در حالت کلی، پوست پرتقال به دلیل

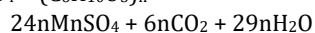
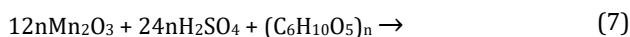
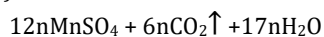
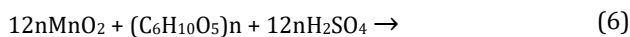
<sup>۱</sup> aldehyde

<sup>۲</sup> xylose

<sup>۳</sup> arabinose

<sup>۴</sup> mannose

مگنز در ترکیبات اکسیدی مانند  $MnO_2$  و  $Mn_2O_3$  (پیرولوزیت) به صورت  $Mn^{4+}$  می‌باشد و نیاز به احیاء دارد تا وارد فاز محلول شود. در واقع، برای فروشویی نیاز به اسید به عنوان عامل انحلال و احیاکننده به عنوان عامل احیا وجود دارد. احیاکننده‌های گیاهی می‌توانند به علت داشتن یا تولید ترکیباتی مانند گلوکز، ساکارز و غیره فرآیند احیاء را انجام دهند. واکنش کلی برای فروشویی کانسنگ اکسیدی مگنز حاوی ترکیبات اکسیدی مانند  $MnO_2$  و  $Mn_2O_3$  در حضور عصاره‌های گیاهی حاوی گلوکز به عنوان عامل احیا به صورت واکنش های ۶ و ۷ می‌باشد.



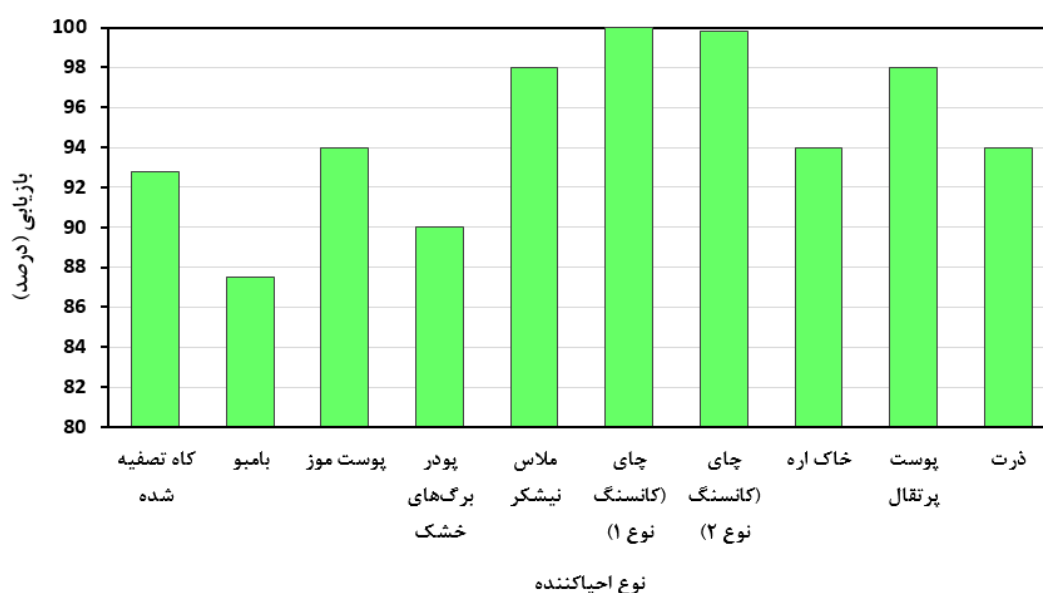
اجزای سلولزی با فرمول کلی  $(C_6H_{10}O_5)_n$  نشان داده شده است. در شکل ۶ نمودار بازیابی انحلال اکسید مگنز با احیاکننده‌های مختلف نمایش داده شده است. با توجه به نمودار مشخص است که استفاده از احیاکننده‌های گیاهی، نتایج مطلوبی داشته است. با توجه به شکل ۶ می‌توان گفت که بیشترین بازیابی و کمترین بازیابی در بین احیاکننده‌های گیاهی مورد بررسی به ترتیب مربوط به ضایعات چای و خاک اره بامبو بوده است. از معایب استفاده از احیاکننده‌های گیاهی به عنوان احیاکننده می‌توان به زمان فروشویی طولانی‌تر (حدود ۴ تا ۸ ساعت) و دمای نسبتاً بالا (حدود ۹۰ تا ۹۵ درجه سانتی‌گراد) در مقایسه با احیاکننده‌های شیمیایی (سولفات آهن، یون آهن فرو، پراکسید هیدروژن و غیره) اشاره کرد که زمان و دمای مورد نیاز با استفاده از احیاکننده‌های شیمیایی به ترتیب در محدوده ۴۰ دقیقه تا ۶۰ دقیقه و دمای ۴۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد بوده است.

### ۳-۹ خاک اره

از خاک اره بعنوان احیاکننده کانسنگ مگنز استفاده شده است. باتوجه به شکل ۸، مشاهده می‌شود که با افزایش سرعت همزدن، راندمان فروشویی مگنز افزایش پیدا می‌کند. افزایش سرعت همزدن از ۱۵۰ به ۲۵۰ دور بر دقیقه، باعث افزایش سرعت انحلال مگنز شده است و پس از آن کاهش و در نهایت به مقدار ثابتی رسیده است. با افزایش نسبت مایع به جامد از ۲ به ۸، سرعت انحلال مگنز افزایش پیدا کرده است و پس از آن به مقدار ثابتی رسیده است. همچنین، با افزایش زمان فروشویی، انحلال مگنز افزایش داشته است. افزایش نسبت وزن خاک اره به کانسنگ، افزایش غلظت اسیدسولفوریک و افزایش دما باعث افزایش انحلال مگنز شده است [53].

### ۴ بحث

فرآیند فروشویی کانسنگ اکسید مگنز باید در شرایط اسیدی و احیایی انجام شود. بنابراین وجود عامل احیاکننده جهت فروشویی کانسنگ مگنز لازم و ضروری است. احیاکننده‌های مختلفی از جمله دی اکسید گوگرد، سولفات آهن، ترکیبات آهن‌دار، پراکسید هیدروژن، احیاکننده‌ها آلی و میکروارگانیسم‌ها در تحقیقات قبلی استفاده شده‌اند. احیاکننده‌های ذکر شده در فرآیند فروشویی مشکلاتی دارند که از جمله آنها می‌توان به استفاده از مواد شیمیایی مضر، ورود موادی مثل آهن به محلول مگنز و گران قیمت بودن اشاره کرد. احیاکننده‌های گیاهی به عنوان عوامل احیاکننده در چند مورد از مطالعات قبلی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. احیاکننده‌های گیاهی از جمله خاک اره، ذرت و کاه منابع فراوان، تجدیدپذیر و کم هزینه هستند.



شکل ۶. بازیابی انحلال اکسید مگنز با احیاکننده‌های مختلف

Fig. 9. Recovery of manganese oxide dissolution by various reductants

## نتیجه‌گیری

هرچند احیاکننده‌های گیاهی در مقایسه با عوامل شیمیایی به زمان طولانی‌تر (۴ تا ۸ ساعت) و دمای زیاد (۸۰ تا ۹۵ درجه‌سانی‌گراد) نیاز دارند ولی به دلیل مشکلات زیست محیطی کم، استفاده از آنها بیشتر مورد توجه قرار گرفته است.

استفاده از ضایعات و پسماندهای کشاورزی به عنوان احیاکننده در فرآیندهای مختلف از جمله فروشویی در مقیاس صنعتی می‌تواند کمک شایانی در مدیریت پسماندهای کشاورزی، دفع باطله‌ها، صرفه‌جویی در هزینه‌های مربوط به مصرف مواد شیمیایی و کاهش مشکلات زیست محیطی ناشی از آنها نماید.

ضایعات کشاورزی و باغبانی می‌توانند به عنوان عامل احیاکننده در فروشویی کانسنگ‌های اکسیدی منگنز در محیط اسیدی مورد استفاده قرار گیرند. از جمله این مواد می‌توان به پوست موز، ضایعات چای، کاه تصفیه شده، پودر گیاهان خشک اشاره کرد.

احیاکننده‌های گیاهی (ضایعات کشاورزی و باغبانی) به دلیل قیمت ارزان، در دسترس بودن و سازگاری بیشتر با محیط زیست جایگزین مناسبی برای مواد شیمیایی به عنوان عامل احیاء در فرآیند فروشویی هستند.

## References

- [1] Nasari, M; Irannejad, M; Mahdilo, A. the importance of manganese dioxide nanoparticles production and its applications, in: The 41st Meeting (National Conference) of Earth Sciences, Tehran, 2023.
- [2] Statista, No Title, <https://www.statista.com/statistics/247624/Total-Apparent-Manganese-Consumption/> (Accessed on 24 January). (2018).
- [3] Ghosh, S., Bal, B., Das, A.P. Enhancing manganese recovery from low-grade ores by using mixed culture of indigenously isolated bacterial strains, *Geomicrobiol.* 35 (2018) 242–246.
- [4] Xiong, S., Li, X., Liu, P., Hao, S., Hao, F., Yin, Z., Liu, J. Recovery of manganese from low-grade pyrolusite ore by reductively acid leaching process using lignin as a low cost reductant, *Miner. Eng.* 125 (2018) 126–132.
- [5] Acharya, C., Sukla, L.B., Vibhuti, N. Fungal leaching of manganese ore, *Trans. Indian Inst. Metals.* 57 (2004) 501–508.
- [6] Zhang, C., Wang, S., Cao, Z.F., Zhong, H. Recovery of manganese from manganese oxide ores in the EDTA solution, *Metall. Res. Technol.* 115 (2018) 306.
- [7] Zhang, W., Cheng, C.. Manganese metallurgy review. Part I: leaching of ores/ secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, *Hydrometallurgy.* 89 (2007) 137–159.
- [8] TIMOR, O.P.B. Leaching optimization of manganese ore from north central timor using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a reducing agent, 1 (2023) 19–27.
- [9] Long, Y.F., Su, J., Ye, X.J., Su, H.F., Wen, Y.X. Reduction-roast leaching of low grade pyrolusite using bagasse as a reducing agent, *Advanced Materials Research.* 699 (2013) 28–33.
- [10] Cheng, Z., Zhu, G., Zhao, Y. Study in reduction-roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant, *Hydrometallurgy.* 96 (2009) 176–179.
- [11] Deng, L., Qu, B., Su, S.J., Ding, S.L., Sun, W. Extraction of iron and manganese from Pyrolusite absorption residue by ammonium sulphate roasting–leaching process, *Metals.* 8 (2018) 38.
- [12] Zhang, Y., You, Z., Li, G., Jiang, T. Manganese extraction by sulfur-based reduction roasting–acid leaching from low-grade manganese oxide ores, *Hydrometallurgy.* 133 (2013) 126–132.
- [13] You, Z., Li, G., Zhang, Y., Peng, Z., Jiang, T. Extraction of manganese from iron rich MnO<sub>2</sub> ores via selective sulfation roasting with SO<sub>2</sub> followed by water leaching, *Hydrometallurgy.* 156 (2015) 225–231.
- [14] Zhang W, C.C. Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution, *Hydrometallurgy.* 89 (2007) 160–177.
- [15] Zhang W, C.C. Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, *Hydrometallurgy.* 89 (2007) 137–159.
- [16] Welham, N. Activation of the carbothermic reduction of manganese ore, *Int. J. Miner. Process.* 67 (2002) 187–198.
- [17] Zhang, H.Q., Yu, Y.F., Lu, X.S., Ding, C.G., Zhao, L. Study on reducing roasting of suspending manganese oxide ore, *Min. Metall. Eng.* 30 (2010) 40–43.
- [18] Coetsee, T., Reinke, C., Nell, J., & Pistorius, P.C. Reduction mechanisms in manganese ore reduction, *Metallurgical and Materials Transactions B.* 46 (2015) 2534–2552.
- [19] Tripathy, S., & Randhawa, N.S. Investigation on Solid-State Carbothermic Reduction Behaviors of Pyrolusite Ore, in: In International Conference on Fundamental and Industrial Research in Materials, Singapore: Springer Nature Singapore, 2023; pp. 14–20.
- [20] Nasari, M; Irannejad, M; Mahdilo, A. Effective parameters in the leaching of manganese oxide ore, in: 12th Iranian Mining Engineering Conference, n.d.
- [21] Zhang, Y., Du, M., Liu, B., Su, Z., Li, G., Jiang, T. Separation and recovery of iron and manganese from high-iron manganese oxide ores by reduction roasting and magnetic separation technique, *Sep. Sci. Technol.* 52 (2017) 1321–1332.
- [22] Acharya, C., Kar, R.N., Sukla, L. Bioleaching of low grade manganese ore with *Penicillium citrinum*, *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.* 2 (2002) 197–204.
- [23] Acharya, C., Kar, R.N., Sukla, L. Studies on reaction mechanism of bioleaching of manganese ore., *Miner. Eng.* 16 (2003) 1027–1030.
- [24] Nasari, M; Irannejad, M; Mahdilo, A. A review of manganese ore bioleaching studies, in: In: The Second National and the First International Conference of Environmental Challenges: Green Industry and Mining, Tehran, 2024.
- [25] Han, Y., Ma, X., Zhao, W., Chang, Y., Zhang, X., Wang, X., Wang, J., Huang, Z. Sulfur-oxidizing bacteria dominate the microbial diversity shift during the pyrite and low-grade pyrolusite bioleaching process, *J. Biosci. Bioeng.* 164 (2013) 465–471.
- [26] Ghosh, S., Tripathy, B., Dey, S., & Das, A.P. Comparative investigation of fungal and bacterial manganese biomining mechanisms, *Manganese Mining Microorganisms.* (2023) 99–115.
- [27] Das AP, G.S. Bioleaching of Manganese from mining waste materials, *Mater Today Proc.* 5 (2018) 2381–2390.
- [28] Li, H.L., Li, A.M., Cao, C.M., Yang, J.B., Zeng, Q., Liu, G. Study on bioleaching of manganese from electrolytic manganese residue, *Chin. J. Environ. Eng.* 3 (2009) 1667–1672.
- [29] Mehta, K.D., Das, C., Pandey, B. Leaching of copper, nickel and cobalt from Indian Ocean manganese nodules by *Aspergillus Niger*, *Hydrometallurgy.* 105 (2010) 89–95.
- [30] Ghosh, S., Mohanty, S., Akcil, A., Sukla, L.B., Das, A.P. A greener approach for resource recycling: manganese bioleaching, *Chemosphere.* 154 (2016) 628–639.
- [31] Baba, A.A., Ibrahim, L., Adekola, F.A., Bale, R.B., Ghosh, M.K., Sheik, A.R., Pradhan, S.R., Ayanda, O.S., Folorunsho, I.O. Hydrometallurgical processing of manganese ores: a review, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 2 (2014) 230–247.
- [32] Peng, N., Pan, Q., Liu, H., Yang, Z., Wang, G. Recovery of iron and manganese from iron-bearing manganese residues by multi-step roasting and magnetic separation, *Miner. Eng.* 126 (2018) 177–183.
- [33] Sinha, M. K., & Purcell, W. Reducing agents in the leaching of manganese ores: A comprehensive review, *Hydrometallurgy.* 187 (2019) 16186.
- [34] Naik, P.K., Nathsarma, K.C., Das, S.C., Misra, V. Leaching of low grade Joda manganese ore with sulphur dioxide in aqueous medium, *Miner. Process. Ext. Metall.* 112 (2003) 131–134.
- [35] Sun, W.Y., Su, S.J., Wang, Q.Y., Ding, S. Lab-scale circulation process of electrolytic manganese production with low-grade pyrolusite leaching by SO<sub>2</sub>, *Hydrometallurgy.* 133 (2013) 118–

- 125.
- [36] Keshavarz, S., Faraji, F., Rashchi, F., & Mokmeli, M. Bioleaching of manganese from a low-grade pyrolusite ore using *Aspergillus niger*: Process optimization and kinetic studies, *Journal of Environmental Management*. 285 (2021) 112153.
- [37] Zhao, Z., Wang, R., Shu, J., Chen, M., Xu, Z., Xue, T., Zeng, X., He, D., Tan, D., Deng, Z., & Kehua, A. Enhanced manganese leaching from electrolytic manganese residue by electrochemical process and Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, *Minerals Engineering*. 189 (2022) 107862.
- [38] Zawrah, M. F., Fadaly, E. a. E., Khattab, R., Aly, M. H., & Shafei, H.F. Synthesis and characterization of nano Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel from manganese ore and pure materials, *Ceramics International*. 46 (2020) 17514–17522.
- [39] Hariprasad, D., Dash, B., Ghosh, M. K., & Anand, S. Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant, *Minerals Engineering*. 20 (2007) 1293–1295.
- [40] Hariprasad, D., Ghosh, M. K., & Anand, S. Dried leaves — Novel reductant for acid leaching of manganese ore, *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 62 (2009) 551–554.
- [41] Naseri, M.; Irannejad, M.; Mahdilo, A. The use of agricultural waste and products as a reductant agent in the manganese dioxide leaching process, in: *The Third National Conference on Green Waste Management*, 2023.
- [42] Zhang, H., Zhu, G., Yan, H., Zhao, Y., Li, T., & Feng, X. Reduction of low-grade manganese dioxide ore pellets by biomass wheat stalk, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 26 (2013) 167–172.
- [43] Feng, Y., Zhang, S., & Li, H. Reductive leaching of manganese from low-grade pyrolusite ore in sulfuric acid using pyrolysis-pretreated sawdust as a reductant, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 23 (2016) 241–246.
- [44] Dwivedi, D., Randhawa, N. S., Saroj, S., & Jana, R. An overview of manganese recovery by hydro and Pyrometallurgical routes, *Journal of the Institution of Engineers (India): Series D*. 98 (2016) 147–154.
- [45] Sun, Y., Fu, G., & Jiang, L. Reductive leaching of low-grade manganese oxide ores using pretreated straw as reductant, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 130 (2018) 10–15.
- [46] Tang, Q., Zhong, H., Wang, sh., Li, j., Liu, g. reductive leaching of manganese oxide ores using waste tea as reluctant in sulfuric acid solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 24 (2014) 861–867.
- [47] Aripin, H., Joni, I. M., Busaeri, N., Usrah, I., Sudiana, I. N., & Sabchevski S. Banana peel reductant for leaching medium grade manganese ore in sulfuric acid solution, in: *In AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics, 2017.
- [48] Riazi A, Preparation of manganese oxide nanostructures from low-grade manganese sources and their applications, 2015.
- [49] Su, H., Wen, Y., Wang, F., Sun, Y., & Tong Z. Reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using cane molasses as reductant, *Hydrometallurgy*. 93 (2008) 136–139.
- [50] Muthalib, N., Ismail, S., Abdullah, N. S., & Jabit NA. Reductive leaching of low-grade manganese ore with bamboo sawdust: study of bamboo sawdust and glucose degradation, *Arabian Journal of Chemistry*. 14 (2021) 103288.
- [51] Ashtari, P., Karimi, S., & Hosseini SA. Reductive leaching of pyrolusite using orange peel as a reducing agent, *Journal of Mining and Environment*. 14 (2023) 1307–1319.
- [52] Ali, S., Iqbal, Y., Farooq, U., & Ahmad S. Leaching of manganese ores using corncob as reductant in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 52 (2016).
- [53] Sun Y, Fu G, Jiang L. Kinetic study of the leaching of low-grade manganese ores by using pretreated sawdust as reductant, *Minerals*. 7 (2017) 83.