رویکرد دو مرحله‌ای جدایش ثقلی و اسیدشویی برای تولید پیش‌ماده با خلوص بالا از کانسنگ کم‌عیار منگنز جهت کاربردهای نانو-فناوری

منا حاجیلو[۱]، میثم ناصری[۲]، اکبر مهدیلو*[۳]، مهدی ایران‌نژاد[۴]

۱- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، mona.hajilou@aut.ac.ir
۲- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، meysam.naseri@aut.ac.ir
۳- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، amehdilo@aut.ac.ir
۴- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، iranajad@aut.ac.ir

چکیده

منگنز یک عنصر استراتژیک است که در صنایع مختلف از جمله فولاد، باتری‌ها، رنگدانه‌ها و داروسازی نقش حیاتی دارد. با وجود آن‌که بخش عمده منگنز در صنعت فولاد مصرف می‌شود، کاربردهای غیرمتالورژیکی آن، به‌ویژه در تولید نانوذرات دی‌اکسید منگنز با خلوص بالا، اهمیت روزافزونی یافته است. دستیابی به کیفیت مورد نیاز برای این کاربردها، مستلزم استفاده از محلول منگنز با خلوص بالا و حداقل ناخالصی است. بدین منظور، استحصال منگنز از کانسنگ‌های کم‌عیار، به دلیل حضور ناخالصی‌های کربناتی و سیلیکاتی چالشی اساسی است. در این پژوهش، یک فرآیند دو مرحله‌ای جدایش ثقلی-اسیدشویی برای پرعیارسازی کانسنگ منگنز کم عیار (۱۳٫۸ درصد) توسعه یافته است. در مرحله نخست، استفاده از میز لرزان موجب کاهش قابل‌توجه کانی‌های گانگ و دستیابی به کنسانتره‌ای با عیار ۳۸٫۹ درصد MnO گردید. در مرحله دوم، اسیدشویی با اسید کلریدریک و اسید سولفوریک برای حذف بقیه فازهای کربناتی انجام شد. پارامترهای مؤثر بر اسیدشویی شامل نوع و غلظت اسید، دما و زمان واکنش به‌صورت سیستماتیک بررسی شد و محصولات به دست آمده با آنالیزهای XRF، XRD و SEM-EDX ارزیابی شدند. نتایج نشان داد که تحت شرایط عملیاتی بهینه، بیش از ۹۷ درصد کلسیم حذف شده و محصول نهایی با ۶۹٫۷۱ درصد MnO (با خلوص بالای ۸۵ درصد پیرولوزیت) به دست آمد. این محصول، با ناخالصی‌های اصلی کوارتز و باریت که در فروشویی احیایی منگنز نامحلول هستند، می‌تواند به‌عنوان یک پیش‌ماده بالقوه برای سنتز ترکیبات اکسید منگنز استفاده شود. در مجموع، این رویکرد مسیر را برای تولید کنسانتره منگنز با کیفیت بالا جهت کاربردهای پیشرفته صنعتی و نانو-تکنولوژی هموار می‌سازد.

کلمات کلیدی

کانسنگ منگنز، پیرولوزیت، پیش‌تغلیظ، جدایش ثقلی، اسیدشویی

ACCEPTED MANUSCRIPT

۱- مقدمه

مهم‌ترین مصرف منگنز به عنوان یکی از فلزات استراتژیک و حیاتی به دلایل بهبود خواص مکانیکی و افزایش سختی در صنعت فولادسازی است[۱]. علاوه بر فولاد، منگنز در تولید آلیاژهای غیرآهنی، باتری‌ها، شیشه، رنگدانه‌ها، کاتالیزورها، کودها، خوراک دام، صنایع دارویی و مواد شیمیایی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲-۳]. کاربردهای نوین منگنز، به‌ویژه دی‌اکسید منگنز، در سال‌های اخیر به حوزه‌هایی نظیر باتری‌های پیشرفته [۴]، ابرخازن‌ها [۵]، کاتالیزورها [۶] و فناوری‌های نوین انرژی [۷] گسترش یافته است. استفاده از منگنز در این کاربردها مستلزم دستیابی به محلول‌هایی با خلوص بسیار بالا است، زیرا وجود ناخالصی‌ها می‌تواند عملکرد محصول نهایی را به‌شدت تحت تأثیر قرار دهد [۸]. همچنین، نانوذرات اکسید منگنز به‌دلیل خواص آنتی‌اکسیدانی و ضدباکتریایی خود، در صنایع پزشکی و بهداشتی توجه بسیاری را جلب کرده‌اند [۹، ۱۰ و ۱۱].

منابع منگنز عمدتاً به‌صورت کانسنگ‌های اکسیدی و کربناته یافت می‌شوند [۱۲]. انواع اکسیدی با کانی غالب پیرولوزیت، به‌دلیل عیار بالاتر و فراوانی بیشتر، مهم‌ترین منبع تأمین منگنز هستند [۱۳]، درحالی‌که کانسنگ‌های کربناته (عمدتاً رودوکروزیت) عیار پایین‌تری داشته و فرآوری آن‌ها پیچیده‌تر است [۱۴]. ویژگی‌های کانی‌شناسی این کانسنگ‌ها در انتخاب روش فرآوری و استحصال نقش تعیین‌کننده‌ای دارد [۱۵]. از سوی دیگر، رشد صنایع فولاد و افزایش مصرف منگنز در این بخش، تقاضا برای این فلز را به‌طور چشمگیری افزایش داده است؛ درحالی‌که ذخایر پرعیار به‌تدریج در حال کاهش بوده و بهره‌برداری از آن‌ها با محدودیت‌های فنی و اقتصادی مواجه است [۱۶]. این شرایط توجه را به ذخایر کم‌عیار و پیچیده معطوف کرده که بهره‌برداری از آن‌ها مستلزم به‌کارگیری روش‌های مناسب پرعیارسازی برای کاهش ناخالصی‌ها و دستیابی به کنسانتره‌ای با عیار قابل‌قبول برای مصارف صنعتی است [۱۷].

در پرعیارسازی فیزیکی کانسنگ‌های کم‌عیار منگنز، روش‌های ثقلی نظیر میز لرزان و جیگ از رایج‌ترین روش‌ها هستند [۱۸] و به‌ویژه برای کانسنگ‌های پیرولوزیت‌دار، به‌دلیل چگالی نسبتاً بالا، اهمیت بیشتری دارند. رحیمی و همکاران نشان دادند که ارزیابی توأمان میز لرزان و فلوتاسیون کاتیونی می‌تواند ترکیب بهینه‌ای برای دستیابی به کنسانتره‌ای با عیار و بازیابی مناسب باشد [۱۹]. خاصیت پارامغناطیسی پیرولوزیت نیز جدایش مغناطیسی شدت‌بالا را به گزینه‌ای کارآمد تبدیل کرده است. در این راستا، فرآوری کانسنگ منگنز آندرا پرادش هند (با عیار اولیه ۲۶٫۶ درصد) با استفاده از جیگ، هیدروسیکلون و جدایش مغناطیسی شدت‌بالای تر بررسی شد. استفاده از جیگ برای بخش دانه‌درشت منجر به تولید کنسانتره‌ای با عیار ۳۴ درصد و بازیابی ۵۷ درصد گردید. در نهایت، با ترکیب کنسانتره جیگ و بخش ریزدانه و انجام جدایش مغناطیسی تر، محصول نهایی با عیار ۳۳ و بازیابی کلی ۵۰ درصد حاصل شد [۲۰].

به‌دلیل مشابهت خواص سطحی کانی‌های همراه با پیرولوزیت، کاربرد فلوتاسیون در فرآوری کانسنگ‌های منگنز با چالش جدایش انتخابی روبروست و کمتر مورد توجه قرار گرفته است. بررسی رفتار فلوتاسیون پیرولوزیت با کلکتور کاتیونی در مطالعات کانی خالص نشان می‌دهد که در pH برابر ۹، حداکثر بازیابی پیرولوزیت ۸۲٫۲ درصد است، در حالی که کلسیت نیز بازیابی مشابهی (۷۸درصد) را نشان می‌دهد که گویای انتخاب‌پذیری ضعیف کلکتورهای رایج است. نتایج فلوتاسیون مستقیم بر روی کانسنگ، کنسانتره‌ای با عیار ۲۱٫۵ درصد MnO و بازیابی ۵۱ درصد به دست داده است؛ اما ترکیب روش‌های ثقلی و فلوتاسیون، منجر به دستیابی به عیار ۳۶٫۹ درصد MnO و بازیابی ۶۱٫۶٪ شده است [۲۱]. در پژوهشی دیگر، رحیمی و همکاران عملکرد کلکتورهای کاتیونی DDA و DTAC را مقایسه کردند که نتایج آزمایش کانی خالص حاکی از بازیابی ۸۹٪ و ۷۳٪ پیرولوزیت به‌ترتیب با DDA و DTAC بود؛ بر این اساس، استفاده از DDA در آزمایش‌های کانسنگ واقعی منجر به تولید کنسانتره‌ای با عیار و بازیابی بهتری نسبت به DTAC گردید[۲۲].

کنسانتره حاصل از روش‌های فیزیکی برای کاربردهای معمول مناسب است، اما با وجود پیشرفت‌های حاصل‌شده در این روش‌ها در بسیاری از موارد دستیابی به کنسانتره منگنز با خلوص و عیار بالا برای کاربردهای نوین از طریق این روش‌ها امکان‌پذیر نیست [۲۳]. به همین دلیل، استفاده از روش‌های شیمیایی و به‌ویژه فرآیندهای هیدرومتالورژیکی به‌عنوان مرحله مکمل یا جایگزین، اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است [۲۴]. فروشویی کنسانتره حاوی منگنز یکی از فرآیندهای هیدرومتالورژیکی است که توجه زیادی را به خود جلب کرده

ACCEPTED MANUSCRIPT

است. منگنز موجود در ساختار پیرولوزیت در حضور اسید حل نمی‌شود و علاوه بر عامل انحلال، به یک عامل احیاکننده نیاز دارد؛ نمونه‌هایی از عوامل احیاکننده شامل پراکسید هیدروژن و ترکیبات سولفات آهن [۲۵]، ضایعات کشاورزی نظیر پوست بید [۲۶] و پوست انار [۲۷] و میکروارگانیسم‌ها [۲۸] هستند. ناصری و همکاران با استفاده از پوست انار به‌عنوان عامل احیاکننده به بازیابی انحلال بالای ۹۰ درصدی برای منگنز دست یافتند [۲۷]؛ با این حال، محلول لیچینگ حاصل، به‌دلیل انحلال ناخالصی‌های کلسیم‌دار از کنسانتره اولیه، حاوی غلظت قابل‌توجهی از یون‌های کلسیم است. حضور این یون‌ها در مراحل پایین‌دستی (مانند سنتز نانوذرات یا الکتروونینگ)، به تشکیل رسوبات سولفاتی و کاهش هدایت الکتریکی می‌انجامد که کیفیت و خلوص محصول نهایی را به شدت تقلیل می‌دهد. اگرچه روش‌های لیچینگ متداول، انحلال نسبتاً انتخابی منگنز را میسر می‌سازند، اما بررسی‌های پیشین نشان می‌دهد که راهکار سیستماتیکی برای حذف مؤثر و انتخابی کلسیم از محلول‌های منگنز ارائه نشده است. در همین راستا، پژوهش حاضر با هدف رفع این چالش، یک رویکرد دو مرحله‌ای شامل جدایش ثقلی و اسیدشویی انتخابی را جهت بهینه‌سازی عیار منگنز و کنترل ناخالصی‌های کلسیم‌دار توسعه داده است تا محصولی با خلوص مطلوب برای سنتز نانوذرات اکسید منگنز فراهم گردد.

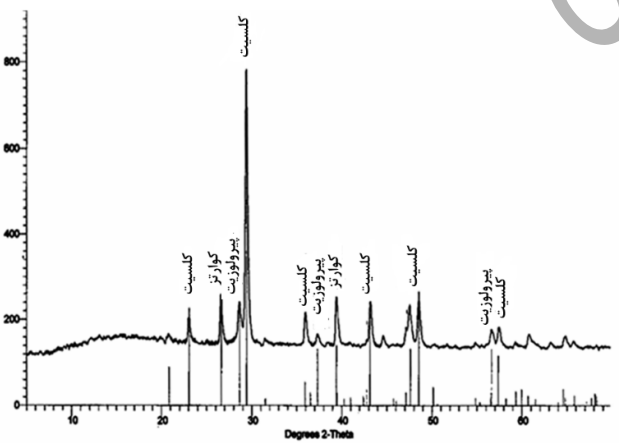
بهره‌برداری از ذخایر کم‌عیار منگنز در ایران به دلیل افزایش تقاضای صنعتی اهمیت یافته است. کانسنگ چراگاه امیر (تبریز) به دلیل عیار پایین، همراهی با کانی‌های گانگ (کوارتز، کلسیت و باریت) و درجه آزادی پایین پیرولوزیت، فرآوری دشواری دارد. پژوهش حاضر با ترکیب جدایش ثقلی (میز لرزان) و اسیدشویی انتخابی، راهکاری برای پرعیارسازی این کانسنگ ارائه می‌دهد. نوآوری اصلی این تحقیق، حذف هدفمند کلسیت برای تولید پیش‌ماده‌ای با خلوص بالا جهت سنتز نانوذرات اکسید منگنز است که تاکنون در مطالعات مشابه گزارش نشده؛ به‌گونه‌ای که زنجیره‌ای کامل از فرآوری کانسنگ تا دستیابی به محلول منگنز با خلوص مطلوب را پوشش می‌دهد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- نمونه

در تحقیق حاضر، به منظور بررسی امکان تهیه کنسانتره با خلوص بالای منگنز، از نمونه کانسنگ کم‌عیار کانسار چراگاه تبریز به عنوان ماده اولیه استفاده شد که آنالیز شیمیایی (به روش XRF) و آنالیز کانی شناسی آن براساس پراش پرتو ایکس (XRD) به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۱ ارائه شده است. ترکیب شیمیایی نمونه معرف شامل ۱۳٫۸ درصد MnO، ۴۴٫۴ درصد CaO، ۷ درصد SiO_2 و مقادیری MgO، Fe_2O_3، BaO و Al_2O_3 است. کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده نمونه معرف شامل کلسیت، پیرولوزیت و کوارتز هستند. ابتدا نمونه معرف تهیه شده با استفاده از سنگ‌شکن‌های فکی، مخروطی و استوانه‌ای تا ابعاد زیر ۲ میلی‌متر خرد شد. سپس با بهره‌گیری از آسیای میله‌ای، فرآیند خردایش تا رسیدن به درجه آزادی تعیین شده با اندازه d_{80} برابر با ۱۸۰ میکرون ادامه یافت [۲۹].

همچنین، از اسید کلریدریک (HCl) با خلوص ۳۷ درصد و چگالی ۱٫۱۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب و اسید سولفوریک (H_2SO_4) با خلوص ۹۸ درصد و چگالی ۱٫۸۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب، هر دو ساخت شرکت مرک، به‌عنوان عامل اسیدشویی استفاده شد.



ACCEPTED MANUSCRIPT

شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه کانسنگ چراگاه تبریز
Figure 1: X-ray diffraction (XRD) pattern of the ore sample from the Cheragah deposit, Tabriz

۲-۲- روش‌ها

۱-۲-۲- روش جدایش ثقلی

از میز لرزان برای جدایش بخشی از کانی‌های گانگ و تهیه کنسانتره پرعیار برای فرآیند اسیدشویی استفاده شد. در این مرحله، با استفاده از پالپی با ۵۰ درصد جامد به عنوان خوراک، پارامترهایی عملیاتی مانند دبی آب شستشو، شیب میز، تعداد ضربه‌ها و نرخ خوراک‌دهی به‌گونه‌ای تنظیم شدند که بیشترین بازیابی منگنز در کنسانتره و بیشترین مقدار جدایش کانی‌های گانگ حاصل گردد.

۲-۲-۲- آزمایش‌های اسیدشویی

کنسانتره منگنز حاصل از مرحله جدایش ثقلی تحت فرآیند اسیدشویی قرار گرفت تا با کاهش ناخالصی‌های مزاحم باقی‌مانده، خلوص آن افزایش یابد. بهینه‌سازی فرآیند با ارزیابی همزمان ۴ پارامتر نوع (HCl و H_2SO_4) و غلظت اسید (۰/۱ تا ۱ مولار)، دما (۵۰ تا ۷۰ $^{\circ}C$) و زمان تماس (۲ تا ۵ دقیقه) انجام شد.

در هر آزمایش، مقدار مشخصی از کنسانتره (۱۵ گرم) در نسبت‌های مختلف جامد به مایع هم زده شد. در تمامی آزمایش‌های اسیدشویی، پالپ حاصل به‌صورت پیوسته و با سرعت ثابت ۴۰۰ rpm تحت هم‌زدن قرار گرفت. در پایان زمان واکنش، پالپ حاصل به‌سرعت فیلتر شد. سپس، کیک حاصل از فیلتراسیون با آب مقطر مورد شستشو قرار گرفت و در خشک‌کن در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. در انتها، محصولات حاصل از هر یک از آزمایش‌ها با روش‌های XRF، XRD و SEM-WDX مورد آنالیز قرار گرفتند تا تغییرات ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی در شرایط مختلف اسیدشویی ارزیابی شود. به‌منظور اطمینان از تکرارپذیری نتایج، تمامی آزمایش‌ها در سه تکرار مستقل انجام شدند و مقادیر گزارش‌شده به‌صورت میانگین نتایج حاصل از سه آزمون ارائه گردیدند. مقدار خطا نیز بر اساس انحراف معیار داده‌ها در نمودارها مشخص شده است. علاوه بر آنالیزهای کمی شیمیایی، نمودارهای Eh–pH (پوربه) با استفاده از نرم‌افزار HSC Chemistry رسم شدند تا میدان‌های پایداری فازهای حاوی کلسیم (مانند کلسیت، ژیپس و گونه‌های واسط احتمالی) را به‌صورت ترمودینامیکی به‌عنوان تابعی از pH و پتانسیل اکسایش-کاهش تحت شرایط اسیدشویی مورد استفاده ارزیابی کرده و مبنایی نظری برای تفسیر رفتار انحلال/رسوب مشاهده‌شده در آزمایش‌ها فراهم آورند.

۳-۲-۲- روش‌های شناسایی و مشخصه‌یابی

برای درک کامل تأثیر مراحل پیش‌فراوری و اسید شویی بر نمونه کنسانتره از روش‌های مختلف دستگاهی استفاده شد. برای تعیین ترکیب شیمیایی نمونه اولیه و محصولات به دست آمده در مراحل مختلف از آنالیز فلورسانس اشعه ایکس یا XRF (PHILIPS PW1410)، استفاده شد. برای شناسایی و تعیین فازهای بلوری موجود در نمونه‌ها نیز پراش پرتو ایکس (PW1730) مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی مورفولوژی و ریزساختار کانی ها در مراحل مختلف آزمایش‌ها و نیز بررسی تغییرات ترکیب شیمیایی آنها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل Philips XL 30) مجهز به آشکارسازهای الکترون ثانویه (SE) و الکترون برگشتی (BSE) و نیز آنالیزور WDX استفاده شد. در تصاویر تهیه شده با آشکارساز BSE، فازها یا کانی‌های سنگین که متوسط عدد اتمی بیشتری دارند، به‌صورت روشن دیده می‌شوند. با کاهش متوسط عدد اتمی کانی، از روشنی آن در تصاویر کاسته می‌شود. آنالیز طیف‌سنجی نشر نوری پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-OES) برای تکمیل آنالیز شیمیایی دقیق‌تر، به‌ویژه برای اندازه‌گیری غلظت منگنز در محلول‌های حاصل از اسیدشویی استفاده شد.

ACCEPTED MANUSCRIPT

۴-۲-۲- محاسبات

برای محاسبه‌ی بازیابی منگنز (R) در کنسانتره‌ی جدایش ثقلی و اسیدشویی از رابطه‌ی ۱ استفاده شد:

$$R = \frac{C \times c}{F \times f} \times 100 \quad (۱)$$

که در آن، C: وزن کنسانتره، c: عیار اکسید منگنز در کنسانتره، F: وزن خوراک و f: عیار اکسید منگنز در خوراک است. به‌منظور تعیین درصد حذف کلسیم در فرآیند اسیدشویی رابطه ۲ مورد استفاده قرار گرفت.

$$Ca\ removal\ (\%) = \frac{G_F - G_C}{G_F} \times 100 \quad (۲)$$

که در آن، G_F: عیار اکسید کلسیم در خوراک و G_C: عیار اکسید کلسیم در کنسانتره است. همچنین، درصد انحلال منگنز طی فرآیند اسیدشویی با استفاده از رابطه‌ی ۳ محاسبه شد.

$$Mn\ dissolution\ (\%) = \frac{V \times C_{Mn}}{M \times c} \times 100 \quad (۳)$$

که در آن، V: حجم محلول (لیتر)، C_{Mn}: غلظت منگنز در محلول (گرم بر لیتر)، M: وزن منگنز در خوراک اولیه (۱۵ گرم) و c: عیار منگنز در خوراک اولیه است.

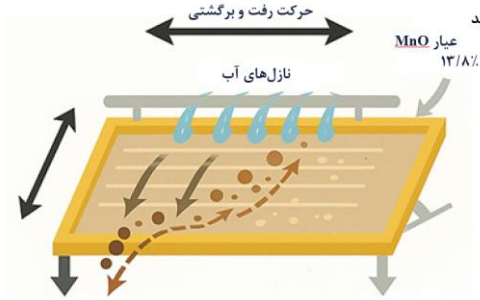
۳- نتایج

۳-۱- جدایش ثقلی با میز لرزان

عملیات جدایش ثقلی با استفاده از میز لرزان مطابق تصویر شماتیک شکل ۲ انجام شد. در این فرآیند، کانی‌های سنگین‌تر مانند پیرولوزیت به کنسانتره راه یافتند، در حالی که کانی‌های سبک‌تر مانند کلسیت و کوارتز عمدتاً به باطله منتقل شدند. در نتیجه‌ی این عملیات، عیار اکسید منگنز از ۱۳٫۸درصد در خوراک اولیه به ۳۸٫۹ درصد در کنسانتره افزایش یافت. در مرحله جدایش ثقلی، ۲۹٫۷ درصد وزنی کنسانتره با عیار ۳۸٫۹ درصد MnO و ۷۰٫۳ درصد وزنی باطله با عیار ۳٫۲ درصد MnO حاصل شد که بازیابی منگنز در کنسانتره برابر با ۸۳٫۷۱ درصد به دست آمد.

نتایج مربوط به آنالیز شیمیایی کنسانتره با استفاده از XRF، در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، عیار MnO در کنسانتره به ۳۸٫۹ درصد افزایش یافته که بیانگر اثربخشی مطلوب فرآیند جدایش ثقلی با میز لرزان در جدایش کانی پیرولوزیت است. با وجود افزایش عیار منگنز، مقدار CaO معادل ۲۸٫۹ درصد است که نشان‌دهنده حضور قابل توجه کلسیت در کنسانتره است. اما مقدار SiO_2 در کنسانتره از ۳٫۵ به ۱٫۷۷٪ درصد کاهش یافته که بیانگر کاهش نسبی کوارتز است. بنابراین، علی‌رغم کاهش CaO از ۴۴٫۷ درصد به ۲۸٫۹ درصد، هنوز میزان آن برای دستیابی به محلول با خلوص بالا، زیاد است. همچنین، مقدار LOI نسبتاً بالا (۲۳٫۹۲٪) می‌تواند به حضور کانی‌های آبدار یا کربناته مانند کلسیت مرتبط باشد.

ACCEPTED MANUSCRIPT



راهنما

درصد وزنی	عیار MnO
	بازیابی MnO

شکل ۲: تصویر شماتیک مرحله پیش فرآوری ثقلی با میزلرزان

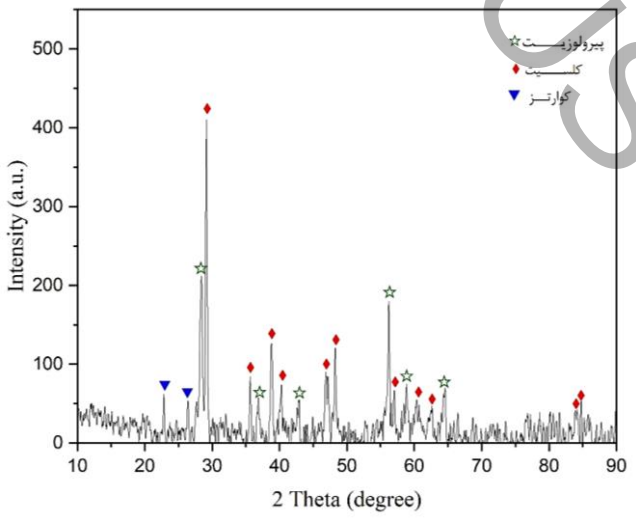
Figure 2: Schematic diagram of the gravity pre-processing stage with shaking table

جدول ۱: نتایج آنالیز شیمیایی (XRF) خوراک و کنسانتره حاصل از میز لرزان

Table 1: Results of chemical analysis (XRF) of the feed and the concentrate obtained from the shaking table.

ترکیب (W%) / نمونه	Fe_2O_3	MgO	As_2O_3	BaO	MnO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	L.O.I	سایر
خوراک اولیه	۰٫۶۵	۰٫۵۶	۰٫۲۱	۰٫۳۱	۱۳٫۸	۴۴٫۷	۳٫۵	۰٫۷۸	۰٫۲۸	۳۴٫۵۷	۰٫۶۴
کنسانتره	۱٫۵۷	۰٫۳۵	۰٫۴۵	۱٫۶۶	۳۸٫۹	۲۸٫۹	۱٫۷۷	–	۰٫۴۸	۲۳٫۹۲	۲٫۰

بررسی الگوی پراش پرتو ایکس مطابق شکل ۳ نشان می‌دهد که کانی غالب در کنسانتره، پیرولوزیت است که با پیک‌های مشخص در زوایای 2θ حدود ۲۸°، ۳۷°، ۵۶° و ۶۶° شناسایی می‌شود. علاوه بر آن، کلسیت نیز با شدت نسبتاً بالا در طیف XRD ظاهر شده است که نشان می‌دهد، علی‌رغم افزایش عیار اکسید منگنز، بخشی از کلسیت همراه به کنسانتره منتقل شده است. همچنین، پیک‌هایی با شدت پایین‌تر مربوط به کوارتز نیز در محدوده 2θ حدود ۲۶٫۶° مشاهده می‌شود. در مجموع، تحلیل الگوی XRD مشخص می‌کند که مرحله پیش‌فرآوری ثقلی موفق به افزایش قابل قبول در درصد وزنی پیرولوزیت شده است؛ به گونه‌ای که مقدار آن از حدود ۱۷ درصد به ۴۷٫۶ درصد رسیده است. اما برای کاهش مؤثر کانی‌های همراه مانند کلسیت به منظور استفاده از آن به عنوان پیش‌ماده مناسب برای فرآیند سنتز نانوذرات اکسید منگنز دارای خواص آنتی‌باکتریال و آنتی‌اکسیدان، انجام فرآیندهای تکمیلی ضروری است.



شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کنسانتره حاصل از پیش‌فرآوری ثقلی با میز لرزان

Figure 3: X-ray diffraction (XRD) pattern of the concentrate obtained from gravity pre-processing with shaking table

ACCEPTED MANUSCRIPT

۲-۳- اسیدشویی

کنسانتره به دست آمده از روش ثقلی حاوی ناخالصی عمده کلسیت است که بخشی از آن با روش ثقلی حذف شده است. با توجه به وجود کلسیت در کنسانتره، لیچینگ کنسانتره منگنز با مشکل همراه است که منجر به افزایش یون‌های کلسیم در محلول حاوی منگنز می‌شود. حضور کلسیم در محلول بعد از لیچینگ، موجب ایجاد مشکل در سنتز نانوذرات اکسید منگنز می‌شود. لذا لازم است قبل از لیچینگ منگنز با انجام فرآیند اسیدشویی اقدام به کاهش کانی کلسیت در کنسانتره شود. بنابراین، پارامترهای مختلف از جمله نوع اسید، غلظت اسید، دما و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفتند.

۱-۲-۳- نوع اسید

برای مقایسه عملکرد اسید سولفوریک و اسید کلریدریک، ترکیب شیمیایی بخش جامد حاصل از اسیدشویی کنسانتره در جدول ۲ ارائه شده است. این نتایج نشان می‌دهد که اسید کلریدریک در کاهش مقدار CaO از ۲۸٫۹ به ۰٫۶۹ درصد موثر واقع شده است در حالی که مقدار MnO به بیش از ۶۹ درصد افزایش یافته است. علاوه بر این، مقدار SiO_2 از ۴٫۷۷ به ۱۲٫۱۵درصد و مقدار BaO از ۱٫۱۶ به ۲٫۱۷ درصد رسیده است. ملاحظه می‌شود که کوارتز و باریت در شرایط به کار رفته بسیار نامحلول بوده و لذا با حذف فازهای محلول، به طور نسبی در نمونه باقی مانده و درصد وزنی SiO_2 و BaO افزایش می‌یابد. مقدار As_2O_3 نیز در نمونه اندکی افزایش یافت؛ به‌طوری‌که از حدود ۰٫۴۵ به ۰٫۶۵٪ درصد رسید. اما استفاده از اسید سولفوریک موجب افزایش چشمگیر مقادیر کلسیم و تری سولفید گوگرد (SO_3) شده که حاکی از تشکیل ژیپس است. همچنین، اسیدشویی با اسید سولفوریک موجب کاهش قابل توجه As_2O_3 شده که مقدار آن به حدود ۰٫۰۷۵ درصد رسیده است. ترکیبات شیمیایی Fe_2O_3 و MgO تقریبا با هر دو اسید ثابت بودند. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، در ادامه برای بررسی سایر شرایط از اسید کلریدریک به عنوان عامل اسیدشویی استفاده شد.

جدول ۲: نتایج آنالیز شیمیایی (XRF) جامد باقی‌مانده پس از اسیدشویی با اسید سولفوریک اسید و اسید کلریدریک (غلظت اسید ۱ مولار، دمای ثابت ۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۵ دقیقه)

Table 2: XRF chemical analysis results of the solid residue after acid washing with sulfuric acid and hydrochloric acid (acid concentration 1 M, constant temperature 50°C, time 5 minutes)

ترکیب جامد (W%) / نوع اسید	Fe_2O_3	MgO	As_2O_3	BaO	MnO	CaO	SiO_2	L.O.I	SO_3	سایر
اسید سولفوریک	۱٫۳۷	۰٫۱۲	۰٫۰۷	۰٫۳۲	۱۲٫۴۳	۸٫۳۹	۱٫۳۷	۴۰٫۶۴	۳۴٫۷۰	۰٫۵۹
اسید کلریدریک	۱٫۰۱	۰٫۱۹	۰٫۶۵	۲٫۱۷	۶۹٫۷۱	۰٫۶۹	۱۲٫۱۵	۱۱٫۳۵	۰٫۹۳	۱٫۱۵

۲-۲-۳- اثر غلظت اسید

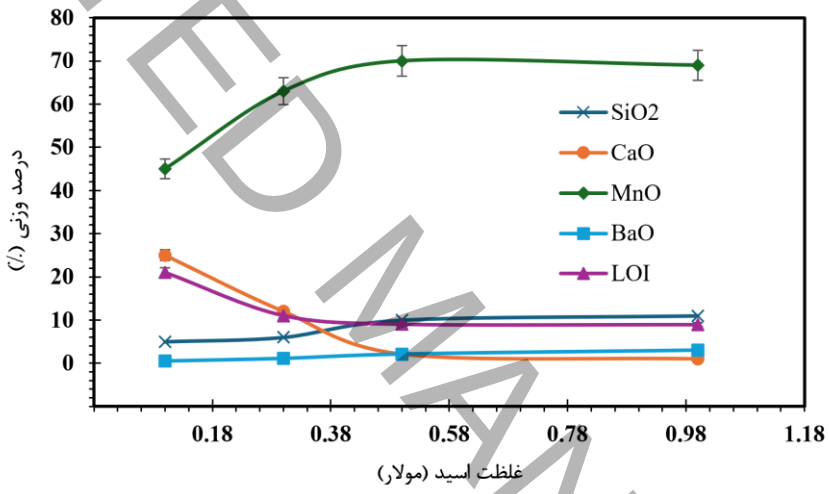
پس از انتخاب اسید کلریدریک به‌عنوان اسید مناسب برای شستشوی نمونه، اثر غلظت اسید بر عملکرد اسیدشویی بررسی شد. بدین منظور، نمونه‌ها با غلظت‌های مختلفی از HCl (۰٫۱، ۰٫۳، ۰٫۵ و ۱ مولار) در دمای ثابت ۵۰ درجه سانتی‌گراد و به‌مدت ۵ دقیقه تحت شستشو قرار گرفتند. تغییرات مقدار اجزای اصلی در فازهای جامد باقی‌مانده مطابق شکل ۴، نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اسید تا حدود ۰٫۵ مولار، میزان CaO در نمونه به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است؛ به‌طوری که از ۲۳٫۷ درصد در غلظت ۰٫۱ مولار به ۰٫۷۲٪ در غلظت ۰٫۵ مولار رسیده است. در حالی که در غلظت ۱ مولار در مقایسه با ۰٫۵ مولار این کاهش بسیار اندک بوده و مقدار CaO به ۰٫۶۹٪ رسیده است. این روند بیانگر آن است که بخش عمده‌ی کاهش کلسیم در همان غلظت ۰٫۵ مولار اتفاق افتاده و افزایش بیشتر غلظت اسید تأثیر چندانی در بهبود فرآیند ندارد. در مورد MnO نیز با افزایش غلظت اسید از ۰٫۱ به ۰٫۵ مولار، افزایش نسبتاً چشمگیری مشاهده می‌شود (از ۴۵٫۳٪ به ۶۹٫۷۱٪)، اما پس از آن، تغییرات بسیار ناچیز بوده و به ۶۹٫۷۱٪ در غلظت ۱ مولار رسیده است. همچنین، درصد SiO_2 با افزایش غلظت اسید روند افزایشی نشان داده و از ۵٫۸ به ۱۲٫۱۵٪رسیده است. با این حال، این افزایش ناشی از کاهش سایر ترکیبات مانند CaO و L.O.I است. مقدار L.O.I (افت حرارتی) نیز از ۲۰٫۹۹٪ در غلظت ۰٫۱ مولار به ۱۱٫۳۷٪ در غلظت ۰٫۵ مولار کاهش یافته که نشان‌دهنده‌ی حذف ترکیبات فرّار مانند کربنات‌ها، آب تبلور یا هیدروکسیدها با افزایش

ACCEPTED MANUSCRIPT

قدرت اسیدی است. شکل ۴ این روندها را به صورت مقایسه‌ای نمایش می‌دهد و تأیید می‌کند که بخش عمده کاهش CaO و L.O.I و افزایش MnO و SiO_2 عمدتاً تا غلظت ۰٫۵ مولار اتفاق افتاده است. بنابراین، غلظت ۰٫۵ مولار به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

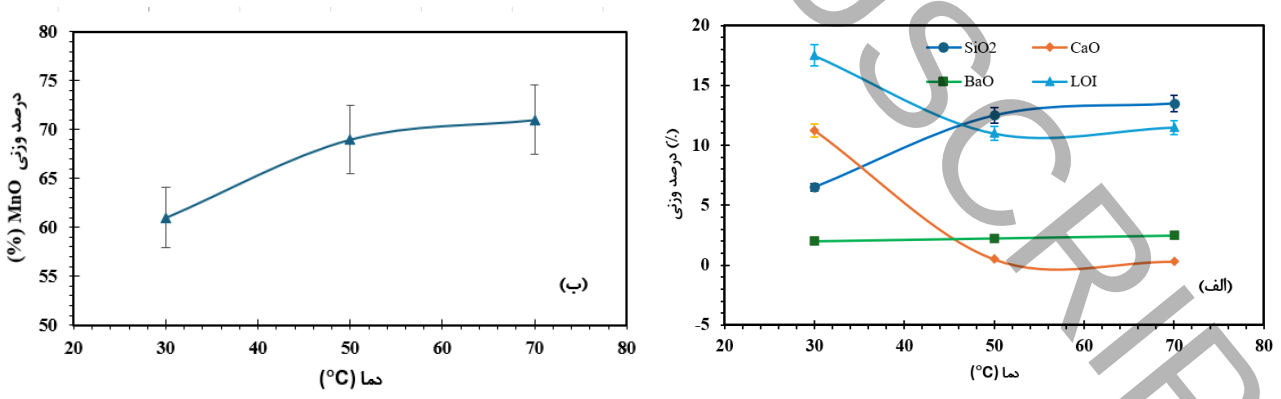
۳-۲-۳- اثر دما

برای بررسی تاثیر دما بر اسیدشویی، آزمایش‌ها در سه دمای مختلف شامل ۳۰، ۵۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد و با غلظت ثابت ۰٫۵ مولار اسید کلریدریک و زمان ۵ دقیقه انجام شدند. پس از انجام اسیدشویی، نمونه‌ها مورد آنالیز شیمیایی قرار گرفتند که نتایج تغییرات مقدار ترکیبات برحسب زمان در نمودار شکل ۵ ارائه شده است. مطابق شکل ۵-الف، CaO در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به کمترین مقدار خود (۰٫۵۲٪) رسیده است، اما تفاوت آن در مقایسه با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد (۰٫۷۲٪) بسیار ناچیز است. به عبارت دیگر، بخش عمده CaO در همان دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد وارد فاز محلول می‌شود و افزایش بیشتر دما توجیه اقتصادی ندارد. مقدار SiO_2 نیز در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد (۱۲٫۲۴٪) نسبت به دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته که به دلیل کاهش سایر ترکیبات مانند CaO و L.O.I است. مطابق با نمودار شکل ۵-ب، بعد از اسیدشویی در در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار MnO در جامد به ۶۹٫۷۱٪ می‌رسد و پس از آن، افزایش دما نه تنها تاثیر چندانی بر بهبود مقدار MnO ندارد بلکه منجر به افزایش انرژی نیز می‌شود. بنابراین، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان دمای بهینه برای فرآیند اسیدشویی در ادامه پژوهش در نظر گرفته شد.



شکل ۴: تغییرات مقدار منگنز و ناخالصی‌های همراه در جامد باقی‌مانده پس از اسیدشویی در غلظت‌های مختلف اسید کلریدریک

Figure 4: Changes in the manganese content and associated impurities in the solid residue after leaching with hydrochloric acid at different acid concentrations



شکل ۵: تغییرات درصد وزنی (الف) ناخالصی‌ها و (ب) MnO در جامد باقیمانده بعد از اسیدشویی برحسب دما (غلظت اسید ۰٫۵ مولار، زمان ۵ دقیقه)

Figure 5: Changes in weight percentage of (a) impurities and (b) MnO in the solid residue after acid leaching versus temperatures (acid concentration 0.5 M, time 5 minutes)

ACCEPTED MANUSCRIPT

۴-۲-۳- اثر زمان اسیدشویی

برای بررسی اثر زمان بر کارایی اسیدشویی، نمونه‌ها با اسید کلریدریک ۰/۵ مولار در دمای ثابت ۵۰ درجه سانتی‌گراد، طی زمان‌های ۲ و ۵ دقیقه تحت شست‌شو قرار گرفتند که نتایج آنالیز شیمیایی جامد آنها در جدول ۳ ارائه شده است. با افزایش زمان اسیدشویی از ۲ به ۵ دقیقه، مقدار CaO از ٪۱/۳۲ به ٪۰/۶۹ کاهش یافته است که نشان‌دهنده‌ی انحلال بیشتر ترکیبات کلسیم‌دار با افزایش زمان تماس با اسید است. به‌طور هم‌زمان، MnO نیز از ٪۶۸/۶ به ۶۹/۷ درصد افزایش یافته است. این افزایش نشان می‌دهد که کاهش برخی ناخالصی‌ها موجب افزایش درصد وزنی MnO به عنوان ترکیب غالب شده است. مقدار SiO_2 تقریباً بدون تغییر باقی مانده (٪۱۲/۳۵ در زمان ۲ دقیقه و ٪۱۲/۱۵ در ۵ دقیقه) که نشان می‌دهد کوارتز در برابر اسید مقاوم بوده و و به راحتی تحت تاثیر اسیدشویی قرار نمی‌گیرد. این مسئله در مورد باریت نیز صادق است که نشانگر عدم تغییرات ساختاری و شیمیایی آن طی فرآیند اسیدشویی است. در مورد L.O.I نیز تغییرات بسیار ناچیز است و این بیانگر آن است که بخش عمده مواد فرار طی دو دقیقه اول اسیدشویی خارج می‌شود. به‌طور کلی، افزایش زمان اسیدشویی به بهبود نسبی در حذف ناخالصی‌ها منجر می‌شود، اما تأثیر آن نسبت به پارامترهای دما و غلظت اسید کمتر است. با توجه به زمان عملیاتی و بازدهی، زمان ۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد. بنابراین، در شرایط بهینه با غلظت اسید ۰/۵ مولار، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۵ دقیقه ۹۷/۶۱ درصد از کلسیم حذف می‌شود.

جدول ۳: نتایج آنالیز شیمیایی جامد باقیمانده بعد از اسیدشویی با اسید کلریدریک ۰/۵ مولار در زمان‌های مختلف در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد
Table 3: Results of chemical analysis of the solid residue after acid leaching with 0.5 M hydrochloric acid at various times and a temperature of 50 °C.

ترکیب جامد (W%) / زمان (دقیقه)	Fe_2O_3	MgO	As_2O_3	BaO	MnO	CaO	SiO_2	L.O.I	سایر
۲	۱/۱۴	۰/۲۰	۰/۶۳	۱/۹۹	۶۸/۶	۱/۳۲	۱۲/۳۵	۱۱/۶۱	۲/۱۶
۵	۱/۰۱	۰/۱۹	۰/۶۵	۲/۱۷	۶۹/۷۱	۰/۶۹	۱۲/۱۵	۱۱/۳۵	۲/۰۸

۳-۳- آنالیز شیمیایی فاز جامد باقیمانده پس از اسیدشویی و محلول به دست آمده با اسیدهای مختلف

برای ارزیابی عملکرد کلی هر یک از دو اسید معدنی مورد استفاده و بررسی رفتار آنها، ترکیب شیمیایی جامد نهایی پس از اسیدشویی تحت شرایط بهینه در هر محیط مطابق جدول ۲ مقایسه گردید. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از HCl منجر به دستیابی به بالاترین عیار MnO (بیش از ۶۹ درصد وزنی) و کمترین مقدار CaO (کمتر از ۱ درصد وزنی) شده است که بیانگر حذف مؤثر فازهای کلسیم‌دار است. در مقابل، اسیدشویی با اسید سولفوریک به‌دلیل تشکیل ژیپس موجب افزایش قابل‌توجه مقادیر CaO و SO_3 در محصول نهایی می‌گردد. همچنین، نتایج نشان داد که میزان انحلال منگنز کمتر از ۰/۰۲ درصد بوده است که بیانگر اتلاف ناچیز منگنز در شرایط عملیاتی مورد استفاده می‌باشد. مقدار SiO_2 که در محیط کلریدی اندکی بیشتر از محیط سولفاته می‌باشد، ناشی از کاهش بیشتر سایر فازهای مزاحم است. مقادیر BaO در هر دو محیط تقریباً ثابت مانده‌اند. افت حرارتی (L.O.I) در محیط کلریدی به‌شکل محسوسی کمتر از محیط سولفاته است، که حاکی از حذف مطلوب ترکیبات فرار یا آبدار است. همچنین، مقدار As_2O_3 در محیط کلریدی اندکی بیشتر بود که به احتمال زیاد ناشی از آزاد شدن آرسنیک از کانی‌های معدنی همراه در طول فرآیند اسیدشویی است. این نتایج بیانگر برتری اسید کلریدریک نسبت به اسید سولفوریک در حذف فازهای کربناته و دستیابی به کنسانتره منگنز با خلوص بالاتر و ترکیب شیمیایی مطلوب‌تر برای تهیه محلول مناسب برای سنتز نانوذرات اکسید منگنز است.

۴-۳- شناسایی فازی جامد باقیمانده پس از اسیدشویی با اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک

مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های جامد پس از اسیدشویی با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک در شکل ۶ ارائه شده است. در الگوی مربوط به نمونه شسته‌شده با اسید سولفوریک (شکل ۶-الف)، فازهای ژیپس و پیرولوزیت به‌صورت غالب مشاهده می‌شوند که نشان‌دهنده اثربخشی محدود این اسید در حذف ترکیبات کلسیم‌دار است. در مقابل، الگوی نمونه شسته شده با اسید کلریدریک (شکل ۶-ب) بیانگر انحلال بهتر فازهای کلسیم‌دار است. علاوه‌براین، در نمونه اسیدشویی‌شده با اسید کلریدریک، پیک‌های مربوط به فاز پیرولوزیت با شدت و وضوح بیشتری ظاهر شده‌اند، در حالی که در نمونه شسته‌شده با اسید سولفوریک این

ACCEPTED MANUSCRIPT

قله‌ها با شدت کمتر قابل مشاهده‌اند. این تغییرات دلالت بر حفظ ساختار بلوری پیرولوزیت در هر دو محیط اسیدی دارند، اما خلوص بالاتر آن در نمونه شسته شده با اسید کلریدریک به وضوح قابل‌تشخیص است. این تفاوت عملکرد می‌تواند با واکنش‌های شیمیایی ۴ تا ۸ در ارتباط باشد. در حضور اسید سولفوریک واکنش‌های شماره ۴ تا ۶ اتفاق می‌افتد که منجر به تشکیل ژیپس می‌شود [۸, ۳۰].

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-} \quad (۴)$$

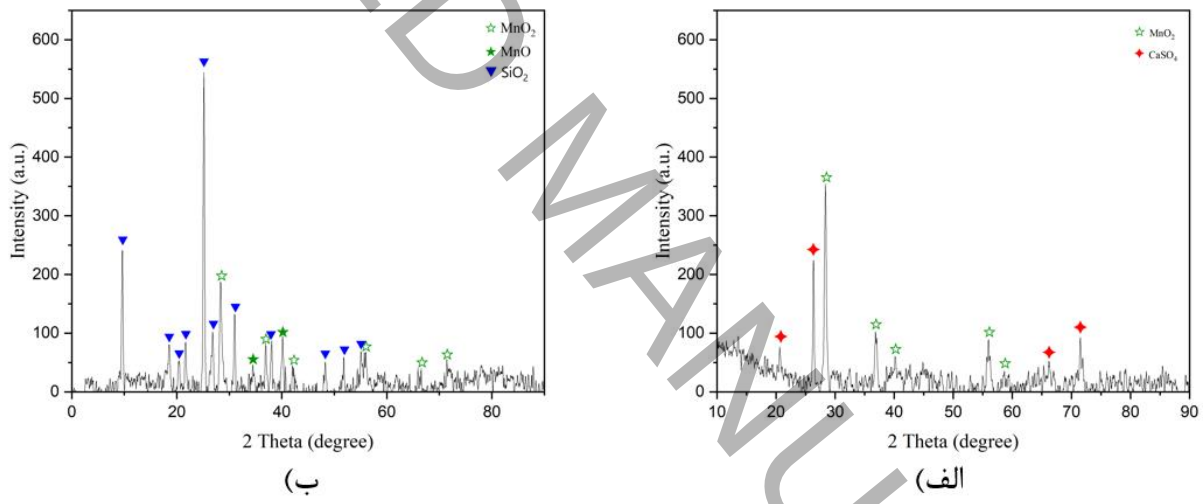
$$CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-} \quad (۵)$$

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4(s) + CO_2 \uparrow + H_2O \quad (۶)$$

بنابراین، تشکیل رسوب نامحلول $CaSO_4$ مانع حذف کامل کلسیم از فاز جامد می‌شود. در شرایط استفاده از اسید کلریدریک واکنش‌های ۵، ۷ و ۸ اتفاق می‌افتد که منجر به حذف مؤثرتر کلسیم می‌شود [۸, ۳۱]. در این حالت، محصول واکنش، کلسیم کلراید محلول بوده و بدون تشکیل رسوب ثانویه به فاز مایع منتقل می‌شود.

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \quad (۷)$$

$$CaCo_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2 + H_2O \quad (۸)$$



شکل ۶: الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه جامد باقی‌مانده پس از اسیدشویی با الف) اسید سولفوریک و ب) اسید کلریدریک

Figure 6: X-ray diffraction patterns of the solid residue after acid leaching with (a) sulfuric acid and (b) hydrochloric acid

۵-۳- مطالعات میکروسکوپی

۱-۵-۳- کنسانتره میز لرزان

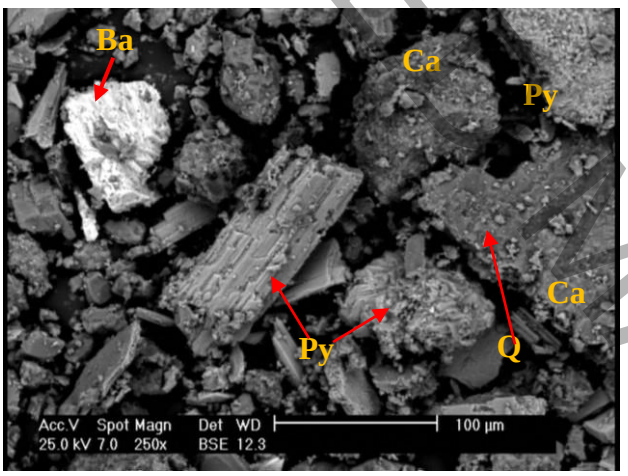
نتایج مطالعات میکروسکوپ الکترونی کنسانتره میز لرزان و نقشه‌های عنصری تهیه شده براساس آنالیز WDX در شکل ۷ نشان داده شده است. ذرات خاکستری روشن با شکل کشیده در شکل‌های ۷-الف و ب، به دلیل حضور منگنز (نقشه‌ی عنصری منگنز در شکل ۷-پ) و عدم حضور عناصر دیگر کانی پیرولوزیت هستند که بخش عمده‌ی کنسانتره را تشکیل می‌دهند. ذرات با رنگ خاکستری تیره (نسبت به پیرولوزیت) در تصاویر ۷- الف و ب به دلیل حضور کلسیم و عدم حضور عناصر دیگر (نقشه‌ی عنصری کلسیم در شکل ۷-ج) کلسیت هستند. حضور این فاز نشان می‌دهد که بخشی از کلسیم در مرحله‌ی پیش‌فرآوری ثقلی حذف نشده و در نمونه‌ی کنسانتره باقی‌مانده است. ذرات با روشنایی بیشتر در تصاویر ۷-الف و ب، به دلیل حضور هم‌زمان عناصر باریم و گوگرد (شکل‌های ۷-

ACCEPTED MANUSCRIPT

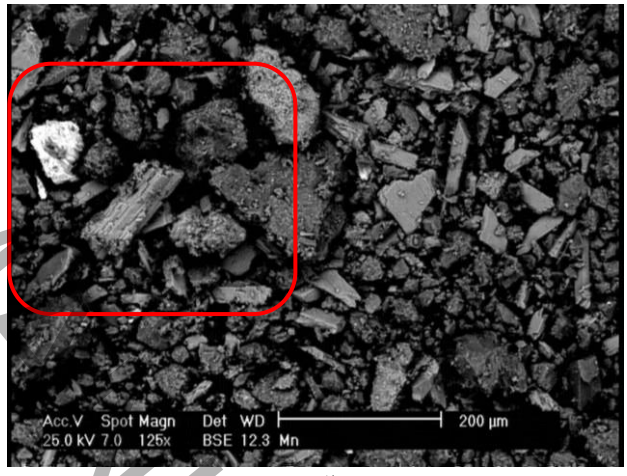
ت و ث) باریت هستند. مقدار بسیار کمی نیز ذرات تیره‌تر (نسبت به کلسیت) در کنسانتره مشاهده می‌شود که به دلیل حضور سیلیسیم کوارتز هستند. حضور این ذرات در کنسانتره عمدتا ناشی از درگیری فیزیکی آن‌ها با سایر کانی‌های موجود مانند پیرولوزیت و کلسیت است.

۳-۵-۲- مقایسه جامد باقیمانده بعد از اسیدشویی

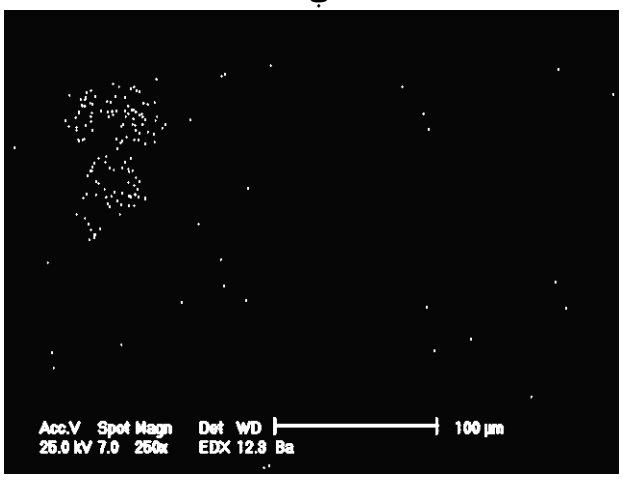
در شکل ۸، تصاویر میکروسکوپ الکترونی و نقشه‌های عنصری مربوط به جامد باقی‌مانده پس از اسیدشویی با دو اسید با یکدیگر مقایسه شده‌اند. در هر دو نمونه حضور منگنز در فاز جامد قابل مشاهده است که بیانگر بدون تغییر باقی‌ماندن پیرولوزیت پس از واکنش است. با این حال، در نمونه‌ی اسیدشویی‌شده با اسید سولفوریک میزان کلسیم بالاتر بوده که به تشکیل فاز ژیپس ($CaSO_4.2H_2O$) منجر شده است. در مقابل، در نمونه‌ی اسیدشویی‌شده با اسید کلریدریک مقدار کلسیم به‌مراتب کمتر است که نشان از انحلال مؤثرتر ترکیبات کلسیم‌دار در محیط کلریدریک دارد. اما در جامد باقیمانده بعد از اسیدشویی با اسید سولفوریک، ذرات خاکستری تیره عمدتا فاز حاوی کلسیم هستند که به نظر می‌رسد، ژیپس باشند. کانی‌های روشن باریت هستند که در هر دو مورد بدون تغییر باقیمانده‌اند. کانی کوارتز نیز در شرایط مورد استفاده حل نمی‌شود که نمونه‌ای از آن در شکل ۸-ب نشان داده شده است. عدم حضور کوارتز در تصویر ۸-الف به معنی افزایش ژیپس و کاهش نسبی کوارتز می‌باشد. این مقایسه بیانگر آن است که اسید کلریدریک در حذف فازهای کلسیمی و در نتیجه در افزایش خلوص محصول نهایی کارایی بیشتری نسبت به اسید سولفوریک دارد.



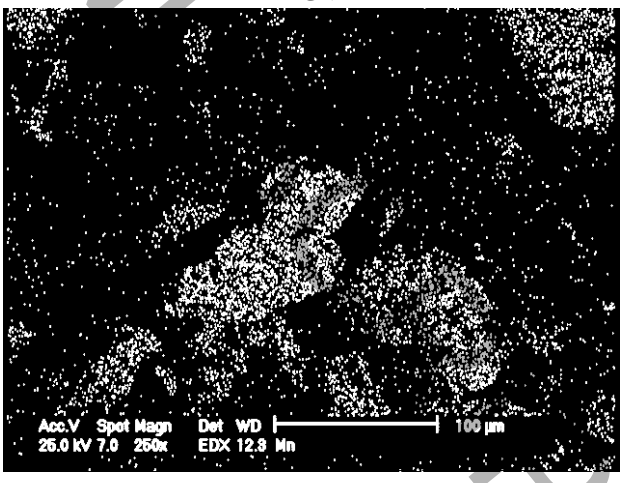
ب



الف

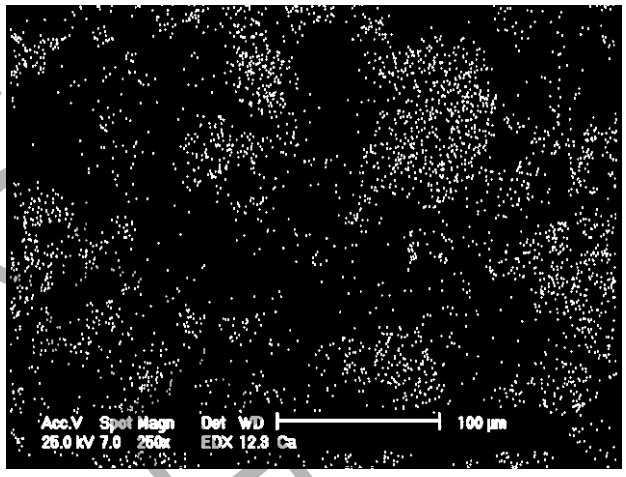


ت

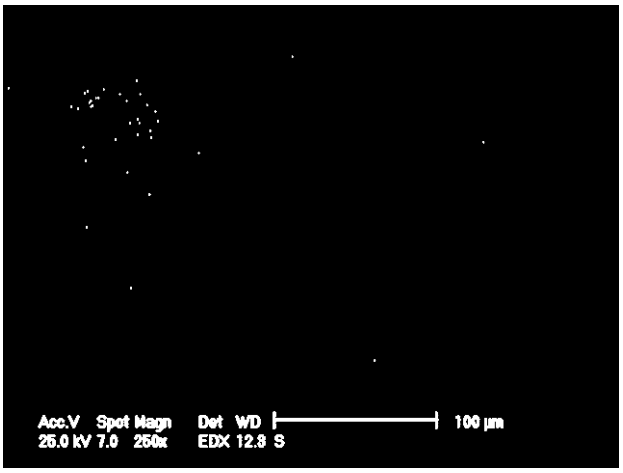


پ

ACCEPTED MANUSCRIPT



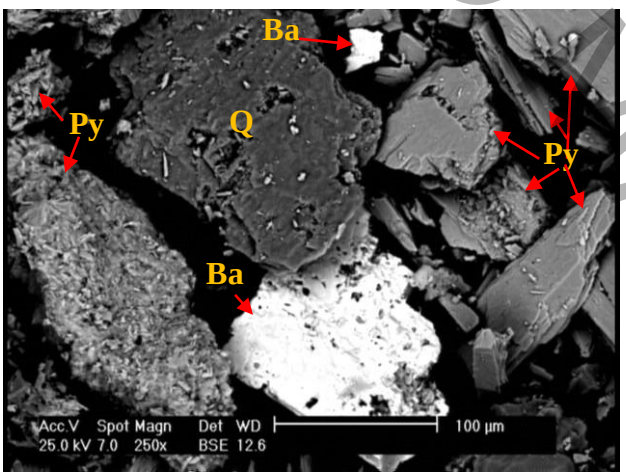
ج



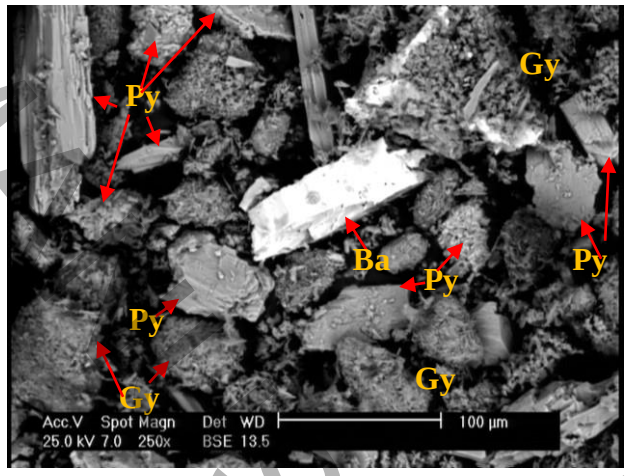
ث

شکل ۷: مطالعات کانی‌شناسی کنسانتره میز لرزان با میکروسکوپ الکترونی ((الف) حضور ذرات پیرولوزیت (خاکستری روشن) درکنار کانی‌های کلسیت، و یک ذره باریت (روشن)، (ب) بخش مشخص شده در تصویر الف با بزرگنمایی بیشتر، (پ) نقشه توزیع منگنز در تصویر ب، (ت) نقشه توزیع باریم در تصویر ب، (ث) نقشه توزیع گوگرد در تصویر ب، (ج) نقشه توزیع کلسیم در تصویر ب). (**Py**: پیرولوزیت، **Ca**: کلسیت، **Q**: کوارتز و **Ba**: باریت)

Figure 7. Mineralogical studies of the shaking table concentrate using scanning electron microscopy (SEM): (a) presence of pyrolusite particles (light gray) alongside calcite minerals and a barite particle (bright). (b) enlarged view of the selected area in image a. (c) Mn distribution map of image b. (d) Ba distribution map of image b. (e) S distribution map of image b. (f) Ca distribution map of image b. (*Py: Pyrolusite, Ca: calcite, Q: quartz, Ba: barite*)

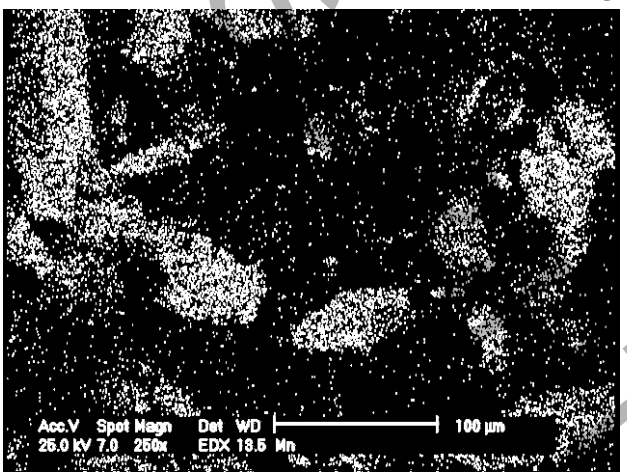


ب

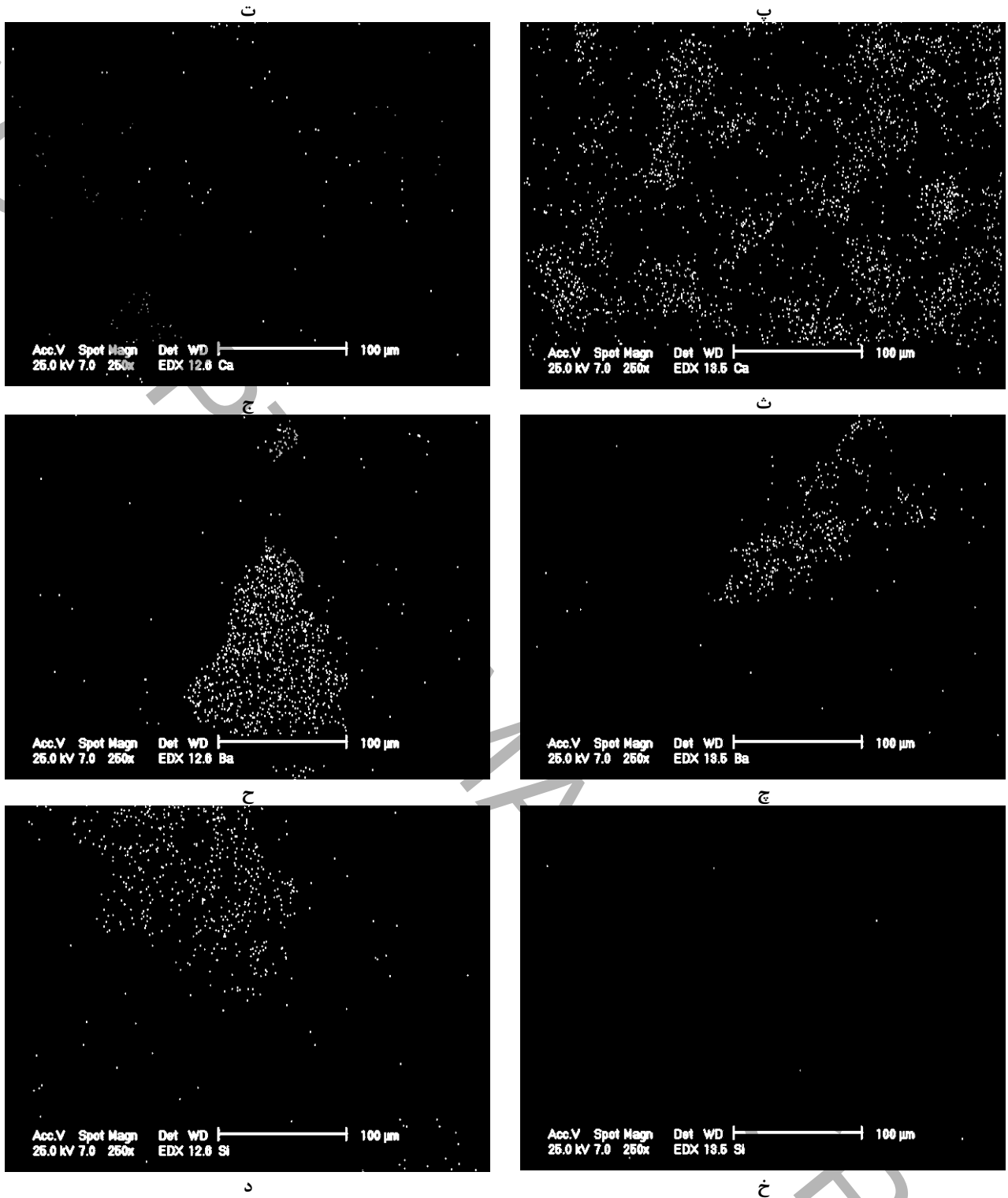


الف





ACCEPTED MANUSCRIPT

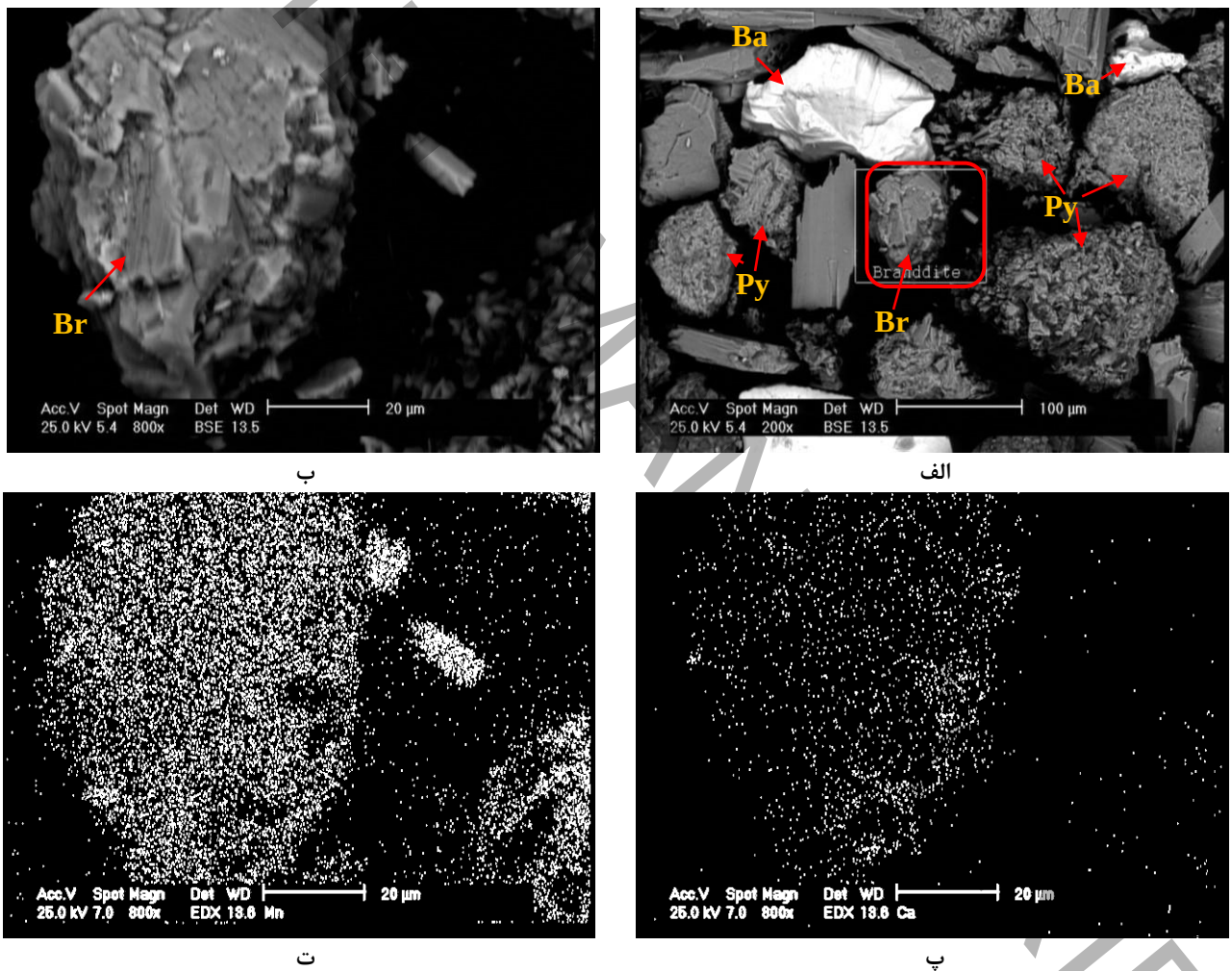


شکل ۸: مقایسه نتایج مطالعات میکروسکوپی جامد باقی‌مانده پس از اسیدشویی با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک. الف) جامد باقی‌مانده پس از اسیدشویی با اسید سولفوریک. ب) جامد باقی‌مانده پس از اسیدشویی با اسید کلریدریک، (پ) نقشه توزیع منگنز در تصویر الف. ت) نقشه توزیع منگنز در تصویر ب. ث) نقشه توزیع کلسیم در تصویر الف. ج) نقشه توزیع کلسیم در تصویر ب. چ) نقشه توزیع باریم در در تصویر الف. ح) نقشه توزیع باریم در در تصویر ب. خ) نقشه توزیع سیلیسیوم در تصویر الف. د) نقشه توزیع سیلیسیوم در تصویر ب. (Py: پیرولوزیت، Ba: باریت، Q: کوارتز و Gy: ژیپس).

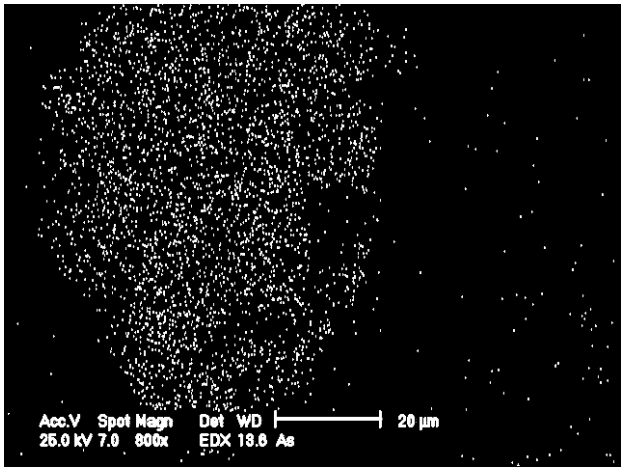
ACCEPTED MANUSCRIPT

Figure 8: Comparison of microscopic study results of the solid residue after acid leaching with sulfuric acid and hydrochloric acid. (a) Solid residue after leaching with sulfuric acid. (b) Solid residue after leaching with hydrochloric acid. (c) Mn distribution map corresponding to a. (d) Mn distribution map corresponding to b. (e) Ca distribution map corresponding to a. (f) Ca distribution map corresponding to b. (g) Ba distribution map corresponding to a. (h) Ba distribution map corresponding to b. (i) Si distribution map corresponding to a. (j) Si distribution map corresponding to b. (Py: Pyrolusite, Ba: barite, Q: quartz, Gy: gypsum).

همچنین آنالیز شیمیایی (جدول ۳) نشان می‌دهد که میزان آرسنیک در جامد باقی‌مانده پس از اسیدشویی با اسید کلریدریک در مقایسه با خوراک و کنسانتره‌ی اولیه به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است. به‌منظور شناسایی منشاء آنها و جلوگیری از بروز مشکلات احتمالی در مراحل بعدی، نمونه‌ی جامد بعد از اسیدشویی با HCl با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و آنالیزور WDX مورد مطالعه قرار گرفت. مطابق با تصاویر و نقشه‌های عنصری نشان داده شده در شکل ۹، در میان ذرات جامد باقی‌مانده، ذراتی مشاهده شد که هم‌زمان حاوی عناصر منگنز، کلسیم و آرسنیک هستند. کانی دارای این عناصر می‌تواند براندتیت ($Ca_2Mn(AsO_4)_2{\cdot}2H_2O$) باشد که به‌عنوان منبع اصلی آرسنیک در نمونه است. اگرچه مقدار این فاز در نمونه نسبتاً پایین است، اما وجود آن از دیدگاه کنترل ناخالصی های آرسنیکی در مراحل بعدی فرآیند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است؛ چراکه در صورت انحلال جزئی این فاز در محیط فروشویی منگنز، می‌تواند موجب ورود آرسنیک به محلول و تأثیر منفی بر خلوص نهایی محصول گردد.



ACCEPTED MANUSCRIPT



ث

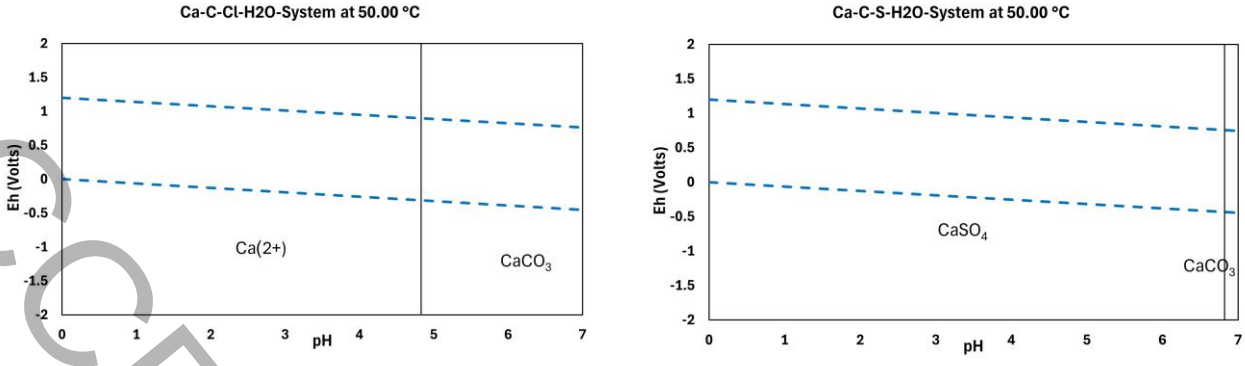
شکل ۹. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقشه‌های عنصری WDX از بخش جامد باقی‌مانده اسیدشویی با اسید کلریدریک به‌منظور شناسایی فاز حاوی ارسنیک. الف) ذرات کانی پیرولوزیت در کنار تعدادی ذرات باریت و براندیت در جامد باقیمانده پس از اسیدشویی با اسید کلریدریک. ب) ذره مشخص شده در تصویر الف (کانی براندتیت) با بزرگنمایی بیشتر. پ) نقشه توزیع کلسیم در تصویر ب. ت) نقشه توزیع منگنز در تصویر ب. ث) نقشه توزیع آرسنیک در تصویر ب). (Ba: باریم، Py: پیرولوزیت و Br: براندتیت).

Figure 9: SEM images and WDX elemental maps of the solid residue after HCl leaching to identify the arsenic-bearing phase. (a) Pyrolusite particles alongside some barite and brandtite grains in the residue after HCl leaching. (b) Higher-magnification view of the marked particle in a (brandtite mineral). (c) Ca distribution map corresponding to b. (d) Mn distribution map corresponding to b. (e) As distribution map corresponding to b. (Ba: barium, Py: Pyrolusite, Br: brandtite).

۴- بحث

نتایج حاصل از این پژوهش، کارایی رویکرد دو مرحله‌ای مبتنی بر جدایش ثقلی (میز لرزان) و اسیدشویی انتخابی را در تهیه پیش‌ماده مناسب برای سنتز نانوذرات اکسید منگنز تأیید می‌کند. افزایش عیار MnO از ۱۳٫۸ به ۳۸٫۹ درصد در مرحله نخست، نشان‌دهنده حذف مؤثر کانی‌های با چگالی پائین (به‌ویژه کوارتز) و بخشی از ناخالصی‌های کربناته از طریق تفاوت در چگالی است. با این وجود، غلظت بالای CaO در کنسانتره حاصله (۲۸٫۹ درصد)، حاکی از ناکارآمدی جدایش فیزیکی به‌تنهایی در حذف کانی کلسیت است که لزوم تلفیق یک مرحله فرآوری شیمیایی را بیش از پیش نمایان می‌سازد. در ارزیابی محیط‌های اسیدی، اسید کلریدریک برتری قابل‌توجهی نسبت به اسید سولفوریک در کاهش ناخالصی‌های کلسیم‌دار از خود نشان داد که که با مطالعات انجام شده توسط لی و همکاران [۳۱] نیز مطابقت دارد. این تفاوت عمدتاً ناشی از تشکیل رسوب کم‌محلول $CaSO_4$ در محیط اسید سولفوریک [۳۲] و انحلال کامل $CaCO_3$ در محیط اسید کلریدریک است. واکنش‌های شیمیایی ۱ تا ۵ تأیید می‌کنند که انحلال کلسیت در اسید کلریدریک منجر به تولید $CaCl_2$ محلول و CO_2 می‌شود، در حالی که در اسید سولفوریک محصول واکنش، $CaSO_4$ با حلالیت کم است که به سرعت رسوب تشکیل می‌دهد [۳۳].کاهش قابل‌توجه CaO همراه با انحلال کمتر از ۱ درصد منگنز نشان می‌دهد که HCl تحت شرایط آزمایش، تمایل بیشتری به انحلال کلسیت داشته است. شکل ۱۰-الف نشان می‌دهد که در محیط اسید سولفوریک، فاز غالب $CaSO_4$ است که مطابق با نتایج تجربی، پایداری زیادی در محیط اسیدی دارد و به‌راحتی حل نمی‌شود، اما شکل ۱۰-ب نشان می‌دهد که در حضور یون کلر و محیط اسید کلریدریک، یون کلسیم پایدارتر است و هیچ ترکیب جامد نامحلولی مانند ژیپس تشکیل نمی‌دهد که این خود گویای کاهش قابل توجه کلسیم در این شرایط است.

ACCEPTED MANUSCRIPT



(ب) (الف)

شکل ۱۰: نمودار پوربه مربوط به فازهای پایدار در سیستم‌های اسیدی در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد (الف: $Ca–Cl–H_2O$، ب: $Ca–S–H_2O$)

Figure 10: Pourbaix diagrams of stable phases in acidic systems at 50 °C: (a) $Ca–Cl–H_2O$ and (b) $Ca–S–H_2O$

تحلیل ترمودینامیکی مبتنی بر نمودارهای پوربه (شکل ۱۰) و نتایج XRD نیز برتری اسید کلریدریک نسبت به اسید سولفوریک را به‌خوبی تبیین می‌کند؛ به‌طوری‌که در محیط اسید سولفوریک، تشکیل فاز کم‌محلول ژیپس ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) در سطح ذرات، مانع از پیشرفت انحلال ذرات کلسیت می‌شود. در مقابل، انحلال کلسیت در اسید کلریدریک به تشکیل یون‌های کلسیم منجر شده و مانع از پدیدار شدن لایه‌های غیرفعال‌کننده می‌گردد. یافته‌های SEM/WDX نیز با نمایش ساختار متخلخل و تداوم حضور فازهای حاوی کلسیم و باریم در نمونه‌های شستشو شده با H_2SO_4، این فرضیه را تقویت می‌کنند [۳۳-۳۲].

بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی نشان داد که غلظت ۰/۵ مولار اسید کلریدریک نقطه بهینه فرآیند است. اشباع روند حذف کلسیم در غلظت ۰/۵ مولار اسید کلریدریک نشان می‌دهد که در این غلظت بخش عمده کلسیت قابل‌دسترسی موجود در کنسانتره حل شده است. در واکنش‌های اسید-کانسنگ، سرعت انحلال می‌تواند تحت تأثیر چند مرحله شامل انتقال یون‌های H^+ از محلول به سطح ذرات، نفوذ درون ساختار ذره و واکنش شیمیایی در سطح کانی قرار گیرد؛ بنابراین، با پیشرفت انحلال و کاهش فاز واکنش‌پذیر، محدودیت‌های انتقال جرم و دسترسی اسید به فازهای کلسیم‌دار باقیمانده می‌توانند موجب کاهش نرخ انحلال شوند. این رفتار با مفهوم مدل هسته‌کوچک‌شونده، که واکنش سطحی و انتقال جرم/نفوذ را به‌عنوان مراحل بالقوه کنترل‌کننده انحلال ذرات کانی در نظر می‌گیرد، سازگار است [۳۴]. از این رو افزایش بیشتر غلظت اسید تا ۱ مولار تأثیر محسوسی بر کاهش CaO یا افزایش عیار MnO نداشته و تنها موجب افزایش مصرف اسید خواهد شد. مشابه این رفتار در بررسی دما نیز مشاهده می‌شود؛ به‌گونه‌ای که افزایش دما از ۳۰ به ۵۰ درجه سانتی‌گراد موجب تسریع سینتیک انحلال کلسیت و افزایش نرخ انتقال جرم بین فاز جامد و محلول شد [۳۵]. در نتیجه حذف کلسیم بهبود یافته و عیار نسبی MnO افزایش می‌یابد. با این حال، افزایش بیشتر دما تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد تأثیر محسوسی بر کاهش CaO و افزایش MnO ندارد. این موضوع نشان می‌دهد که در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد بخش عمده کلسیت قابل دسترس حل شده و فرآیند از کنترل واکنش شیمیایی به کنترل انتقال جرم و دسترسی به فازهای کلسیم‌دار باقیمانده منتقل شده است. از این رو، افزایش بیشتر دما تنها موجب افزایش مصرف انرژی بدون بهبود قابل توجه در کیفیت محصول می‌شود. زمان واکنش بیش از ۵ دقیقه تأثیر اندکی بر بهبود خلوص داشت و اثر آن نسبت به نوع اسید و دما محدودتر بود.

کانی‌های کوارتز، باریت و براندیت ($Ca_2Mn(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$) در اسید کلریدریک حل نمی‌شوند و به همراه پیرولوزیت در بخش جامد باقی می‌مانند که که این موضوع در مطالعات دیگر مورد بررسی قرار گرفته است [۳۳-۳۲]. بنابراین، انحلال آنها باید در مرحله لیچینگ احیایی منگنز برای تهیه نانوذرات دی‌اکسید منگنز مورد بررسی قرار گیرد. انحلال آنها باید در مرحله لیچینگ احیایی منگنز مورد بررسی قرار گیرد. در صورت عدم انحلال این فازها، مشکل خاصی در فرآیند تولید نانوذرات اکسید منگنز از محلول غنی از یون‌های منگنز ایجاد نخواهد شد. فاز براندتیت نیز باید در مرحله لیچینگ احیایی منگنز از نظر رفتار انحلال مورد توجه قرار گیرد [۳۶]. با توجه به گزارش حلالیت این کانی در اسیدهای رقیق، احتمال انحلال آن در شرایط اسیدی فرآیند وجود دارد [۳۷-۳۶]. بنابراین، با انجام فرآیند اسیدشویی، قبل از فرآیند لیچینگ اسیدی و احیایی، به احتمال زیاد، آرسنیک از نمونه پرعیارشده حذف شده است. در صورت انحلال براندتیت، علاوه بر منگنز، آرسنیک موجود در ساختار این فاز نیز می‌تواند وارد محلول لیچ شود و به‌عنوان یک

ACCEPTED MANUSCRIPT

ناخالصی نامطلوب در مراحل بعدی فرآیند حضور داشته باشد. ازاین‌رو، میزان انحلال براندتیت و رفتار آرسنیک در مرحله لیچینگ احیایی باید به‌طور مشخص مورد ارزیابی قرار گیرد و در صورت انتقال قابل‌توجه آرسنیک به محلول، تمهیدات لازم برای حذف آن پیش از مرحله تولید نانوذرات اکسید منگنز در نظر گرفته شود. کانی کوارتز به دلیل ساختار شبکه‌ای پایدار Si–O و انرژی بالای پیوندهای Si–O، در شرایط اسیدی، از پایداری شیمیایی بالایی برخوردار بوده و انتظار نمی‌رود انحلال قابل‌توجهی از آن رخ دهد. در مقابل، پیرولوزیت در محیط اسیدی به‌تنهایی از حلالیت محدودی برخوردار است و انحلال مؤثر آن معمولاً در حضور یک عامل احیاکننده صورت می‌گیرد. در این فرآیند، منگنز موجود در ساختار پیرولوزیت ابتدا از حالت چهار ظرفیتی به حالت دو ظرفیتی احیاء می‌شود و سپس به‌صورت یون وارد محلول می‌شود. بنابراین، حضور عامل احیاکننده نقش اساسی در تسهیل انحلال پیرولوزیت و بازیابی منگنز دارد. باریت نیز به دلیل پایداری بالای ساختاری و ثابت حاصل‌ضرب حلالیت بسیار پایین، از کانی‌های کم‌محلول در محیط‌های آبی محسوب می‌شود. مقدار پایین Ksp باریت (حدود $۱/۱*۱۰^{-۱۰}$) نشان‌دهنده تمایل پایین این کانی به انحلال است. همچنین، برخلاف کانی‌های کربناته که در حضور اسید با پروتون‌گیری گونه کربناتی و تشکیل CO_2 به‌سرعت واکنش می‌دهند، یون سولفات موجود در ساختار باریت در محیط HCl به‌طور مؤثر پروتونه نمی‌شود؛ ازاین‌رو، افزایش غلظت HCl لزوماً موجب انحلال قابل‌توجه باریت نمی‌شود. بنابراین، تحت شرایط اسیدشویی مورد استفاده در این پژوهش، انتظار می‌رود باریت عمدتاً در فاز جامد باقی بماند و انحلال آن ناچیز باشد [۳۸]. قسمت قابل توجهی از فازهای آهن‌دار با انجام فرآیند اسیدشویی، از کنسانتره به دست آمده حذف می‌شوند. با این حال، در صورت عدم حذف یون آهن و وجود آن در محلول به دست آمده، می‌توان با تغییرات pH، ناخالصی مربوط به آهن را قبل از فرآیند سنتز نانوذرات اکسید منگنز حذف کرد [۳۹].

۴- نتیجه‌گیری

از نتایج تحقیق حاضر می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ✓ ترکیب مراحل جدایش ثقلی و اسیدشویی، رویکردی کارآمد برای افزایش عیار منگنز و کاهش ناخالصی‌های کانسنگ منگنز چراگاه تبریز است. جدایش ثقلی، با موفقیت کانی‌های گانگ اصلی شامل کلسیت و کوارتز را کاهش می‌دهد در حالی‌که طی اسیدشویی باقیمانده کلسیت حل شده و مقدار کلسیم در محصول به حداقل می‌رسد.
- ✓ در فرآیند اسیدشویی، استفاده از اسید کلریدریک نسبت به اسید سولفوریک به دلیل تشکیل رسوب نامحلول کلسیم سولفات ($CaSO_4$) که مانع از حذف کامل ناخالصی می‌شود، عملکرد به‌مراتب مؤثرتری در حذف کلسیم دارد.
- ✓ تحت شرایط بهینه اسیدشویی (اسید کلریدریک ۰/۵ مولار، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۵ دقیقه)، بیش از ۹۷ درصد از کلسیم موجود حذف شده و محصول نهایی عمدتاً (بیش از ۸۵ درصد) شامل پیرولوزیت است. مهم‌ترین فازهای ناخالصی موجود در این محصول باریت و کوارتز هستند که به علت عدم انحلال در فروشویی احیایی منگنز نیز مشکلی ایجاد نمی‌کنند.
- ✓ بعد از اسیدشویی، مقدار جزئی براندتیت ($Ca_2Mn(AsO_4)_2{\cdot}2H_2O$) نیز در محصول نهایی نیز مشاهده شد که بررسی اثر آن بر فروشویی احیایی منگنز، خلوص نهایی محصول و ملاحظات زیست‌محیطی ضروری است.
- ✓ با توجه به خلوص مناسب و ترکیب کانی‌شناسی کنسانتره حاصل از ترکیب جدایش ثقلی-اسیدشویی، این محصول پتانسیل بالایی به عنوان ماده اولیه برای سنتز نانوذرات اکسید منگنز در صنایع انرژی و پزشکی دارد. از این رو، پیشنهاد می‌شود پژوهش‌های آتی بر تحلیل‌های اقتصادی در مقیاس صنعتی و مدیریت جریان‌های پسماند متمرکز شوند.

تشکر و قدردانی

این اثر تحت حمایت مادی بنیاد ملی علم ایران (INSF) برگرفته شده از طرح شماره ۴۰۲۱۰۵۲ انجام شده است.

منابع

[1] X. Li, F. Li, Y. Cui, B. Xiao, X. Wang, The effect of manganese content on mechanical properties of high titanium microalloyed steels, Materials Science and Engineering: A, 677 (2016) 340-348.

ACCEPTED MANUSCRIPT

[2] X. Sun, H. Hao, Z. Liu, F. Zhao, Insights into the global flow pattern of manganese, Resources Policy, 65 (2020) 101578.
[3] J. Hu, Y. Zhou, Y. Liu, Z. Xu, H. Li, Recent Advances in Manganese-Based Materials for Electrolytic Water Splitting, International Journal of Molecular Sciences, 24(7) (2023) 6861.
[4] Y. Jiang, M. Xiao, Y. Lu, H. Chang, Y. Meng, Preparation and modification of manganese dioxide and its research progress in energy storage and conversion applications, Sustainable Materials and Technologies, 46 (2025) e01761.
[5] N.K. Gaikwad, A.A. Kulkarni, S.A. Beknalkar, A.M. Teli, T.S. Bhat, Exploring the morphological impact of manganese dioxide nanosheets for supercapacitor applications: A comprehensive review, Journal of Energy Storage, 100 (2024) 113418.
[6] P. Wang, X. Zhang, X. Zhang, P. Du, B. Zhou, F. Meng, C. Wei, L. Zhou, G. Wen, Y. Wang, Manganese oxide catalytic materials for degradation of organic pollutants in advanced oxidation processes: A review, Journal of Water Process Engineering, 66 (2024) 106048.
[7] Y.-D. Zhang, H. Xu, M.S. Ebaid, X.-J. Zhang, K. Jiang, X. Zhang, Z. Guo, B.B. Xu, Advances in layer manganese dioxide for energy conversion and storage: mechanisms, strategies and prospects, Chemical Science, 16(21) (2025) 9092-9108.
[8] Y. Yan, S. Sun, J. Wei, A. Shubo, F. Xiao, G. Tu, Selective recovery of manganese using Cyanex272: A sustainable approach for battery-grade manganese sulfate production, Journal of Water Process Engineering, 76 (2025) 108232.
[9] M. Naseri, M. Irannajad, A. Mehdilo, Recent advances in the synthesis of manganese oxide nanoparticles and comparative evaluation of their biological activities, Sustainable Chemistry for Climate Action, 9 (2026) 100216.
[10] M. naseri, M. Irannajad, A. Mehdilo, R. Khosravi N isian, Green Synthesis of Silver Nanoparticles: a Review of the Methods and Antioxidant Properties of Nanoparticles, Amirkabir Journal of Civil Engineering, 57(6) (2025) 939-972.
[11] M. Irannajad, Naseri, Meysam, Mehdilo, Akbar, Khosravi , Raheleh, Green synthesis of silver nanoparticles: a review of the methods and antibacterial properties of nanoparticles, Chemistry and Nanochemistry, 3(2) (2024 (In Persian) 32-56.
[12] P. Mu, J. Zhao, X. Zhang, C. Yang, J. Wu, Y. Yang, Y. Tang, M. Xiao, M. Pan, H. Zhao, G. Fang, G. Jiang, Z. Tan, D.a. Pan, Research progress in preparation of manganese-based materials from multisource manganese ores, Green and Smart Mining Engineering, 2(4) (2025) 483-514.
[13] M. Naseri, M. Irannajad, A. Mehdilo, Effective parameters in the leaching of manganese oxide ore, in: 12th Iranian Mining Engineering Conference, 2024 (In Persian).
[14] J. Chen, X. Zhang, Q. Liu, S. Mao, B. Ke, Q. Zhang, Flotation separation and interface mechanism of rhodochrosite and quartz based on dextrin-sodium tripolyphosphate composite inhibitor, Minerals Engineering, 242 (2026) 110213.
[15] X. Wang, Y. Xie, K. Chen, L. Yi, Y. Wang, Y. Zhang, Bioleaching assisted conversion of refractory low-grade ferruginous rhodochrosite to Mn-Fe based catalysts for sulfathiazole degradation, Chemical Engineering Journal, 427 (2022) 130804.
[16] W. Zhang, C.Y. Cheng, Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, Hydrometallurgy, 89(3) (2007) 137-159.
[17] V. Singh, T. Chakraborty, S.K. Tripathy, A Review of Low Grade Manganese Ore Upgradation Processes, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 41(6) (2020) 417-438.
[18] Z. Ts, B. D, S.-E. N, O. B, S. S, S. Ts, U. B, J. L, O. E, Technological study on the Gravity Processing of Manganese Ore, Bulletin of the Institute of Chemistry and Chemical Technology, 0(7) (2019) 18-22.
[19] s. rahimi, M. Irannajad, A. Mehdilo, Flowsheet development for low-grade manganese ores by physical and physicochemical methods, Amirkabir Journal of Civil Engineering, 56(5) (2024) 607-628.
[20] S.B. Kanungo, S.K. Mishra, D. Biswal, Beneficiation of low-grade, high-phosphorus manganese ores of Andhra Pradesh, India, by wet high-intensity magnetic separation plus jigging or hydrocyclone classification, Mining, Metallurgy & Exploration, 17(4) (2000) 269-275.
[21] A. Mehdilo, M. Irannajad, Evaluation of pyrolusite flotation behavior using a cationic collector, Journal of Mining Science, 50(5) (2014) 982-993.
[22] S. Rahimi, M. Irannajad, A. Mehdilo, Comparative studies of two cationic collectors in the flotation of pyrolusite and calcite, International Journal of Mineral Processing, 167 (2017) 103-112.
[23] S. Top, Recent Progress in the Beneficiation of Iron–Manganese Ores: an Overview, Journal of Mining Science, 61(6) (2025) 1023-1045.
[24] M. Naseri, m. Irannajad, a. mehdilo, Investigation of the Application of Agricultural Waste and By-products as Reducing Agents in the Leaching Process of Oxidized Manganese Ore, SUSTAINABILITY RESEARCH: Technology Development and Assessment, 1(1) (2026 (In Persian)) -.
[25] M.K. Sinha, W. Purcell, Reducing agents in the leaching of manganese ores: A comprehensive review, Hydrometallurgy, 187 (2019) 168-186.
[26] M. Naseri, M. Baqaeifar, M. Hajilou, A. Mehdilo, M. Irannajad, Acid leaching of manganese oxide with hydrochloric acid and willow bark using design expert method, Journal of Environment and Sustainable Mining, 1(4) (2025) 72-85.
[27] M. Naseri, M. Irannajad, A. Mehdilo, Pomegranate peel as a natural reducing agent in leaching of manganese concentrate, Scientific Reports, 16(1) (2025) 2221.
[28] M. Naseri, M. Irannajad, A. Mehdilo, A review of manganese ore bioleaching studies, in: The 2nd National and 1st International Conference on Environmental Challenges: Green Industry and Mining, 2024 (In Persian).
[29] A. Mehdilo, M. Irannajad, Characterization and beneficiation of Iiranian low-grade manganese ore, Physicochem. Probl. Miner. Process., 49 (2013) 725−741.
[30] H.E. Farrah, G.A. Lawrance, E.J. Wanless, Solubility of calcium sulfate salts in acidic manganese sulfate solutions from 30 to 105 °C, Hydrometallurgy, 86(1) (2007) 13-21.
[31] M. Lei, B. Ma, D. Lv, C. Wang, E. Asselin, Y. Chen, A process for beneficiation of low-grade manganese ore and synchronous preparation of calcium sulfate whiskers during hydrochloric acid regeneration, Hydrometallurgy, 199 (2021) 105533.

[32] Q.-Q. Lin, G.-H. Gu, H. Wang, R.-F. Zhu, Y.-C. Liu, J.-G. Fu, Preparation of manganese sulfate from low-grade manganese carbonate ores by sulfuric acid leaching, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 23 (2016) 491-500.

ACCEPTED MANUSCRIPT

[33] M.K. Karacahan, Optimization and Kinetic Study of Manganese Leaching from Pyrolusite Ore in Hydrochloric Acid Solutions with Oxalic Acid, Journal of Sustainable Metallurgy, 10(3) (2024) 1717-1732.

[34] X. Li, Z. Yang, J. Zhao, Y. Wang, R. Song, Y. He, Z. Su, T. Lei, A modified shrinking core model for the reaction between acid and hetero-granular rough mineral particles, Hydrometallurgy, 153 (2015) 114-120. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.03.001.

[35] Q. Tang, H. Zhong, S. Wang, J.-Z. Li, G.-Y. Liu, Reductive leaching of manganese oxide ores using waste tea as reductant in sulfuric acid solution, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24(3) (2014) 861-867. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63136-8.

[36] J. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols, Handbook of Mineralogy, Volume IV: Arsenates, Phosphates and Vanadates, Mineral Data Publishing, Tucson, AZ, 2000.

[37] D.R. Wones, Minerals and Mineral Deposits of the United States, U.S. Geological Survey Bulletin 1627, U.S. Geological Survey, Washington, DC, 1989.

[38] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 9th ed., Cengage Learning, 2013.

[39] G.K. Das, J. Li, Iron Removal as Goethite from Synthetic Laterite Leach Solutions, *ACS Omega*, 8(13) (2023) 11931–11940.

ACCEPTED MANUSCRIPT