Journal of Urban Environmental Management

Journal homepage: https://jumee.kgut.ac.ir
Vol.4, No.4; 2027.pp: 1-20

Research paper

(Received 14 Jul. 2026 Accepted 10 Oct. 2026)

Removal and Recovery of Copper from Acid Mine Drainage Generated by Mine Tailings Using an Electrochemical Process

Nader Mazaheri[1], Nasser Mehrdadi[*2], Majid Baghdadi[2], Gholamreza Nabi Bidhendi[2]

[1] *PhD Candidate in Environmental Engineering, Aras International Campus, University of Tehran, Tehran, Iran*
[2] *Faculty Member, Faculty of Environment, University of Tehran, Iran*

Abstract

Acid mine drainage is one of the most significant environmental consequences of mining activities and the accumulation of sulfide-bearing mine tailings. Owing to its high acidity and elevated concentrations of heavy metals, it poses a serious threat to water resources and surrounding ecosystems. This study aimed to evaluate the feasibility of an electrochemical process for the removal and recovery of copper from acid mine drainage generated at the Sungun Copper Mine, while simultaneously reducing the concentrations of other metallic contaminants. Experiments were conducted in a cubic Plexiglas reactor with a working volume of 1,100 mL using direct current. The actual acid mine drainage sample contained 134 mg/L of copper and 129 mg/L of aluminum. In the initial stage, the temperature, electrode spacing, reaction time, and applied voltage were maintained at 25 °C, 1 cm, 20 min, and 2.5 V, respectively. Under these conditions, a zinc anode and copper cathode were identified as the most effective electrode configuration. The dominant removal mechanisms included copper electrodeposition on the cathode surface, formation and precipitation of metal hydroxides, sweep flocculation, and flotation of a portion of the contaminants due to hydrogen evolution. Solvent extraction was also investigated in combination with the electrochemical process to improve the purity of the recovered copper. The results demonstrated that integrating these processes could provide an effective approach for copper recovery, reducing sludge production and chemical consumption, and controlling the pollutant load of acid mine drainage from copper mining operations.

Keywords: Acid mine drainage; Electrochemical process; Copper recovery; Solvent extraction; Heavy metal removal.

*Corresponding Author: Nasser Mehrdadi
Email: *mehrdadi@ut.ac.ir*
Phone:09122781725

DOI: 10.48306/juem.2026.591709.1171

نشریه علمی مدیریت محیط زیست شهری

آدرس نشریه:https://jumee.kgut.ac.ir

سال چهارم/شماره چهارم/ زمستان ۱۴۰۵/صفحه ۱-۲۰

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۴/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۷/۱۸

حذف و بازیابی مس از زهاب اسیدی باطله های معدنی به روش فرایند الکترودی

نادر مظاهری[۱]، ناصر مهردادی[۲]*، مجید بغدادی[۲]، غلامرضا نبی بید هندی[۲]

[۱] دانشجوی دوره دکتری رشته مهندسی محیط زیست پردیس بین المللی ارس دانشگاه تهران، تهران، ایران.

[۲] عضو هیئت علمی، دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران، تهران، ایران.

چکیده

زهاب اسیدی معدن یکی از مهم‌ترین پیامدهای زیست‌محیطی استخراج و انباشت باطله‌های سولفیدی است و به‌دلیل اسیدیته بالا و حضور فلزات سنگین، تهدیدی جدی برای منابع آب و اکوسیستم‌های پیرامونی محسوب می‌شود. هدف این پژوهش، ارزیابی امکان‌پذیری فرایند الکتروواینینگ برای حذف و بازیابی مس از زهاب اسیدی معدن سونگون و کاهش هم‌زمان غلظت سایر آلاینده‌های فلزی بود. آزمایش‌ها در یک راکتور مکعبی از جنس پلکسی‌گلاس با حجم ۱۱۰۰ میلی‌لیتر و با استفاده از جریان مستقیم انجام شد. نمونه واقعی زهاب اسیدی حاوی ۱۳۴ میلی‌گرم بر لیتر مس و ۱۱۹٫۸ میلی‌گرم بر لیتر آلومینیوم بود. در مرحله نخست، با ثابت نگه‌داشتن دما در ۲۵ درجه سانتی‌گراد، فاصله الکترودها در ۱ سانتی‌متر، زمان واکنش در ۲۰ دقیقه و ولتاژ در ۲٫۵ ولت، ترکیب آند روی و کاتد مس به‌عنوان مناسب‌ترین آرایش الکترودی انتخاب شد. سپس اثر فاصله الکترودها، ولتاژ، زمان، دما و سرعت هم‌زدن بررسی و شرایط بهینه تعیین شد. در شرایط بهینه، راندمان حذف مس به ۹۹٫۲۰ درصد رسید و pH محلول نیز بدون افزودن مواد شیمیایی به محدوده نزدیک به خنثی افزایش یافت. سازوکارهای غالب حذف شامل رسوب‌دهی الکتریکی مس بر سطح کاتد، تشکیل و ته‌نشینی هیدروکسیدهای فلزی، جاروب لخته‌ای و شناورسازی بخشی از آلاینده‌ها بر اثر تولید هیدروژن بود. به‌منظور افزایش خلوص مس بازیافتی، استخراج حلالی نیز در کنار فرایند الکترودی بررسی شد. نتایج نشان داد که تلفیق این فرایندها می‌تواند رویکردی مؤثر برای بازیابی مس، کاهش تولید لجن، کاهش مصرف مواد شیمیایی و کنترل بار آلایندگی زهاب اسیدی معادن مس باشد.

کلمات کلیدی: زهاب اسیدی معدن؛ فرایند الکترودی؛ بازیابی مس؛ استخراج حلالی؛ حذف فلزات سنگین.

* نویسنده مسئول: ناصر مهردادی

ایمیل: *mehrdadi@ut.ac.ir*

شماره تماس: ۰۹۱۲۲۷۸۱۷۲۵

DOI: 10.48306/juem.2026.591709.1171

۱-مقدمه

زهاب اسیدی معدن (AMD) یک مسئله زیست محیطی مهم در سراسر دنیاست که منجر به آلودگی آب های سطحی و زیر زمینی به فلزات سمی و سنگین می‌شود و نقش مهمی در آلودگی محیط زیست دارد و ناشی از اکسیداسیون سولفیدهای فلزی (پیریت) است [۱]، که در شرایط خاص ناشی از محیط های معدنی و باطله های آن در معادن متروکه و فعال رخ می دهد. پیریت فراوان‌ترین کانی در کانسارهای سولفیدی پلی‌متالیک و در دامپ های باطله معدنی است. اکسیداسیون پیریت و کانی‌های مس در یک محیط آبی از طریق دو مکانیسم همزمان، یعنی شیمیایی و بیوشیمیایی با مشارکت باکتری‌ها رخ می‌دهد. این واکنش‌ها را می‌توان با واکنش‌های استوکیومتری کلی زیر توصیف کرد[۲]:

$$2FeS_2 + 7.5O_2 + H_2O \xrightarrow{Bacterial} Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 \quad (۱)$$

$$FeS_2 + 7Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O \xrightarrow{chemical} 15FeSO_4 + 8H_2SO_4 \quad (۲)$$

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{chemical} 3FeSO_4 + 2S^0 \quad (۳)$$

$$S^0 + H_2O + 1.5O_2 \xrightarrow{Bacterial} H_2SO_4 \quad (۴)$$

مواد معدنی مس در دامپ های باطله معدنی همچنین می‌توانند تجزیه شوند یا مستقیماً توسط حمله باکتریایی یا با شسته شدن با یون‌های آهن تشکیل شده از طریق تخریب پیریت تشکیل شوند (معادلات ۱ الی ۴)، که می‌توان آن را با واکنش‌های استوکیومتری زیر توصیف کرد [۳]:

کوولیت:

$$CuS + 0.5O_2 \rightarrow {}^0CuO + S \longrightarrow \quad (۵)$$

$$H_2SO_4 + CuO \longrightarrow CuSO_4 + H_2O \quad (۶)$$

کالکوسیت:

$$Cu_2S + O_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2CuSO_4 + S^0 + 2H_2O \quad (۷)$$

گوگرد عنصری همانطور که در معادله ۴ توضیح داده شده است، بیشتر اکسید می‌شود. اکسیداسیون خود به خودی سایر کانی‌های سولفیدی موجود در باطله های معدن، با همان مکانیسم یا مکانیسم مشابهی که در بالا توضیح داده شد، مسئول آزاد شدن سایر عناصر سمی به محلول، مانند: روی، کادمیوم، سرب، نیکل، آرسنیک، منگنز و سایر موارد است. نتیجه نهایی، تخلیه زهاب معدن است که با اسیدیته بالا و غلظت بالای یون‌های فلزی مرتبط با آنیون‌های سولفات مشخص می‌شود که به عنوان زهکشی اسیدی معدن شناخته می‌شود. زهاب‌های اسیدی معدن معمولاً به دلیل محتوای بالای اسید سولفوریک، همانطور که قبلاً مورد بحث قرار گرفت و توسط معادلات ۱ الی ۴ و ۶ شرح داده شده است، مقدار pH بین ۳ و ۴ دارند. سرعت جریان زهاب‌های اسیدی معدن متفاوت است: از چند لیتر تا چند متر مکعب در دقیقه و به طور قابل توجهی با تغییرات فصلی سال و همچنین ترکیب تغییر می‌کند [۴, ۵].

در ایالت متحده آمریکا سالانه ۲۰۰۰ میلیون تن باطله های معدنی جامد تولید می شود که بیش از ۱۰ برابر زباله های شهری است [۶]. در معدنکاری با توده های معدنی مس پورفیری، باطله های فراوانی تولید می شود. همچنین معدنکاری به طور مشخصی کانی های سولفیدی را در معرض شرایط هوازدگی سطحی قرار می دهد و فرایندهای هوازدگی شیمیایی را تسریع می بخشد و ضمن ورود آلاینده ها به آب، باعث ایجاد بیماری های مختلف در موجودات زنده می شود که به جهت تمایل آنها به تجمع پذیری، تهدیدی بالقوه برای اکوسیستم محلی و رفاه انسان می باشد [۷, ۸]. روشهای مختلفی برای تصفیه پساب موجود است از آن جمله می‌توان به روشهای فیزیکی_شیمیایی مانند فیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، اسمزمعکوس، تعویض یونی، ته نشین سازی شیمیایی، اکسیداسیون شیمیایی، جذب با کربن و ... اشاره کرد. با این حال این روش‌ها معایب متعددی مانند: سخت بودن راهبری و کنترل آنلاین سیستم‌ها، هزینه

های بالای ملزومات و مواد شیمیایی مصرفی، حمل و نگهداری مواد، خوردگی و آسیب به تاسیسات، تولید لجن زیاد، افزایش TDS و ایجاد آلاینده‌های ثانویه مانند سولفات و غیره ... را دارد [۹].

شرایط لازم، نحوه ایجاد، پیش بینی و پیشگیری، تصفیه و بازیابی از اجزاء مهم مدیریت زهاب اسیدی برای کنترل و پایش و جلوگیری از آلایندگی محیط زیست می باشند، از طرفی تهیه آب پاک، چالش بزرگی بخصوص در کشورهای جهان سوم به جهت عدم وجود سیستم های تصفیه پساب مناسب می‌باشد. کشورهای پیشرفته نیز با این مشکل به دلیل افزایش جمعیت، شهر نشینی و تغییرات آب و هوایی روبرو هستند و این امر سبب شده که استفاده مجدد از پساب ها امری ضروری گردد [۱۰, ۱۱]. آب‌های معدنی که از معادن مس فعال یا بسته سرچشمه می‌گیرند، حاوی یون‌های مس هستند که گاهی اوقات با غلظت قابل توجهی (≈۱ گرم بر دسی‌متر مکعب) که معمولاً با غلظت معادل یا حتی دو برابر بیشتر یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} همراه است که در نتیجه‌ی شستشوی باکتریایی کانی‌های سولفیدی مس و آهن بوجود آمده اند [۱۲].

روشهای تصفیه زهاب می تواند به دو روش فعال و یا غیر فعال انجـــام شود [۱۳]. سیستم های غیرفعال بر مبـنای فرایندهای فیزیکی، ژئوشیمیایی و بیولوژیکی طبیعی استوارند و به عنوان یک راه حل بلند مدت طراحی می شوند. روشهای تصفیه فعال زهاب اسیدی برای جداسازی فلزها و رفع اسیدیته، اغلب پرهزینه اند. سیستمهای فعال از تأسیسات مهندسی شده‌ای استفاده می‌کنند که براساس رویکرد اصلاح شیمیائی است و به طور معمول در معدن هایی که فعالند به کار گرفته می‌شوند زیرا محدودیت فضا برای ایجاد سیستم تصفیه و تغییرات دبی خروجی پسابهای آلوده از مهمترین ویژگیهای این گونه معدنها محسوب می‌شوند [۱۴]. برای انتخاب یک سیستم تصفیه چندین عامل و فاکتور وجود دارد که در تصمیم گیری و استفاده از روش تصفیه فعال و یا غیرفعال مؤثرند [۱۵].

در هر صورت، آب‌های معدنی یک مشکل جدی زیست‌محیطی هستند که یون‌های فلزی و اسید را به محیط زیست منتقل می‌کنند و در نتیجه به آب‌های زیرزمینی و خاک‌ها آسیب جدی می‌رسانند. مس معمولاً با سمانتاسیون روی قراضه آهن [۱۶, ۱۷] و گاهی اوقات با استفاده از فناوری‌های جداسازی/تغلیظ، مانند استخراج حلال و به دنبال آن الکتروویننینگ (SX/EW) [۱۸] یا جذب ستونی روی یک جاذب مناسب یا مبدل یونی [۱۹]، از آب‌های معدنی حذف می‌شود. روش‌های دیگر مانند تکنیک‌های غشایی هنوز در دست تحقیق و توسعه هستند [۲۰-۲۲]. از این رو یکی از روشهای مؤثر در تصفیه، روشهای الکتروشیمیایی اند که بدون نیاز به افزودن ماده شیمیایی ثانویه توانایی بالایی در جداسازی و حذف مواد آلاینده را دارند [۲۳-۲۶].

تصفیه الکتروشیمیایی پساب‌ها، حاوی ترکیبات سمی (کاتیون‌ها یا آنیون‌ها)، سال‌هاست که توجه بسیاری از محققانی را که در زمینه کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی کار می‌کنند را به خود جلب کرده است [۲۷-۲۹]. یون‌های مضر فلزات سنگین را می‌توان با روش‌های الکتروویننینگ از منابعی مانند پساب‌ها حذف کرد و فلز را می‌توان به شکل مفیدی بازیابی کرد. مهمترین مزیت الکتروویننینگ نسبت به فرآیندهای شیمیایی یا فیزیکوشیمیایی، سازگاری آن با محیط زیست است، به این دلیل که الکترون، که به عنوان یک واکنش دهنده عمل می‌کند، یک "واکنشگر پاک" است [۳۰].

غلظت بسیار پایین آهن در AMDها می‌تواند به معنای کمبود پیریت (FeS_2) و کالکوپریت ($CuFeS_2$) در محل انباشت باشد. عمده کانی‌های مس سونگون کالکوسیت (Cu_2S) می‌باشد، به همین دلیل است که در زهاب اسیدی پخیر چای مقدار یون آهن پایین است [۳۰].

لذا با توجه به این معایب و نگرانی ها، این تحقیق به دنبال امکان سنجی به کار گیری فناوری های نوین الکترودی برای تصفیه و بازیابی پساب اسیدی معدن با تاکید بر حذف و بازیابی فلزات سنگین و بویژه مس (Cu) دارد. اثر بخشی این فناوری در مطالعه حاضر با انتخاب آند و کاتد مناسب برای حذف یون مس از پساب اسیدی معدن و سپس با بهینه سازی تصفیه و حذف با تغییر ولتاژ، زمان حذف، دمای الکترود، فاصله الکترود و سرعت دور هم زدن انجام گرفت.

نوآوری اصلی این پژوهش این است که در این مطالعه، فرایند الکتروویننینگ برای حذف و بازیابی مس از زهاب اسیدی باطله های معدن مس سونگون بر روی نمونه واقعی انجام شده است. همچنین با به کارگیری کاتد مسی و آند روی به جای الکترودهای مرسوم

ضمن تأمین جریان الکتریکی لازم، از انتشار گاز اکسیژن و تشکیل لجنهای آندی بیشترجلوگیری می کند؛ این امر منجر به کاهش آلودگی ثانویه زهاب و افزایش پایداری فرایند و برگشت پذیری کمتر واکنش می شود. از سوی دیگر، بهره گیری از کاتد مسی با فراهم کردن سطح هسته زایی مناسب، رسوب یکنواخت مس را تسهیل کرده و خلوص محصول نهایی را بهبود می بخشد. همچنین با کنترل پتانسیل اعمالی و بهینه سازی چگالی جریان، پدیده رسوب همزمان آهن و سایر فلزات همراه در زهاب سونگون مهار شده و بازیابی انتخابی مس با خلوص بالا محقق می گردد. نتایج نشان داد که این پیکربندی نوین الکترودی، علاوه بر افزایش راندمان حذف مس نسبت به روش مرسوم، مصرف انرژی را به طور معناداری کاهش داده و به عنوان یک راهکار پایدار و اقتصادی برای تصفیه و بازیابی فلز از زهاب اسیدی معدن سونگون قابل ارائه است.

با توجه به پیامدهای گسترده زیست‌محیطی زهاب اسیدی معدن، محدودیت‌های روش‌های متداول تصفیه و ضرورت بازیابی فلزات باارزش از جریان‌های آلوده، توسعه فرایندهایی با کارایی مناسب، مصرف کمتر مواد شیمیایی و تولید لجن محدودتر اهمیت ویژه‌ای دارد. در این میان، فرایندهای الکتروشیمیایی به دلیل قابلیت حذف هم‌زمان یون‌های فلزی، کاهش اسیدیته و امکان بازیابی انتخابی فلزات، گزینه‌ای قابل‌بررسی برای مدیریت زهاب اسیدی معادن مس محسوب می‌شوند. بر این اساس، پژوهش حاضر با هدف ارزیابی امکان‌پذیری استفاده از فرایند الکترودی برای حذف و بازیابی مس از زهاب اسیدی واقعی معدن سونگون، به‌ویژه زهاب پخیرچای، انجام شد. در این مطالعه، ابتدا مناسب‌ترین ترکیب آند و کاتد تعیین و سپس اثر پارامترهای عملیاتی شامل ولتاژ اعمالی، زمان واکنش، دما، فاصله الکترودها و سرعت هم‌زدن بر راندمان حذف مس بررسی و شرایط بهینه فرایند مشخص شد. همچنین، به‌منظور افزایش خلوص مس بازیافتی، کاهش آلودگی ثانویه روی آندی و ارزیابی امکان تلفیق فرایندها، استخراج حلالی و الکتروویننینگ نیز در کنار تصفیه الکترودی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش می‌تواند مبنایی برای توسعه یک رویکرد تلفیقی، کم‌مواد شیمیایی و قابل‌کاربرد در کاهش بار آلایندگی زهاب اسیدی و بازیابی مس از پساب‌های معادن مس فراهم سازد. در این مطالعات از روش الکتروویننیگ زهاب اسیدی باطله ها که رویکردی نوین در تصفیه پساب معدن است برای بازگرداندن فلز مس (Cu) به چرخه تولید به کار گرفته می شود؛ این امر بازیابی مس را بهبود می بخشد و حجم فاضلاب را کاهش می دهد، همچنین به منظور بررسی عوامل مختلف از روش تحلیل OFAT استفاده شده است که علت استفاده از آن وجود چند عامل، که هر کدام دارای مقادیر یا «سطوح» ممکن گسسته متعددی هستند بوده است.

۲-مواد و روش ها

این پژوهش با هدف بررسی قابلیت فرایند الکتروشیمیایی در بازیابی فلزات سنگین، به‌ویژه یون مس، از زهاب اسیدی حاصل از فعالیت‌های معدن‌کاری در کانسارهای مس پورفیری انجام شد. برای اجرای آزمایش‌ها، یک راکتور ناپیوسته مکعبی‌شکل از جنس پلکسی‌گلاس با حجم ۱۱۰۰ میلی‌لیتر طراحی و ساخته شد. پلکسی‌گلاس به دلیل مقاومت مناسب در برابر شرایط اسیدی، عدم واکنش‌پذیری محسوس با نمونه و امکان مشاهده فرایندهای درون راکتور انتخاب شد. فرایند تصفیه در یک سامانه سه‌الکترودی شامل دو آند و یک کاتد و با اعمال جریان مستقیم انجام گرفت. در طراحی آزمایش‌ها، عوامل مؤثر بر عملکرد فرایند در دو گروه پارامترهای ثابت و متغیر طبقه‌بندی شدند. پارامترهای متغیر شامل نوع و آرایش الکترودها، ولتاژ اعمالی، فاصله میان الکترودها، زمان واکنش، دمای فرایند و سرعت هم‌زدن نمونه بود که اثر هر یک در مراحل مختلف آزمایش بررسی شد. سایر شرایط عملیاتی در هر مرحله ثابت نگه داشته شدند تا اثر مستقل پارامتر مورد بررسی بر راندمان بازیابی مس و عملکرد کلی فرایند مشخص شود.

با توجه به هدف پژوهش و ضرورت ارزیابی عملکرد فرایند از محدوده معدن مس سونگون نمونه برداری انجام شد. نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه برای انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی و اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مورد استفاده قرار گرفتند.

به منظور اطمینان از صحت و قابلیت تکرارپذیری نتایج، تمامی آزمایشها تحت شرایط یکسان و در سه تکرار انجام شد. برای ارزیابی پراکندگی داده ها، میانگین نتایج تکرارها محاسبه شده و انحراف معیار (Standard Deviation) هر مجموعه داده به همراه خطای

نسبی گزارش شد. مقادیر پایین انحراف معیار به دست آمده برای راندمان حذف و بازیابی مس در شرایط یکسان، نشان دهنده تکرارپذیری مطلوب و پایداری فرایند است و اعتبار نتایج ارائه شده را تأیید می کند.

خصوصیات پساب ناشی از باطله های معدن طبق جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی پساب معدن مس سونگون(مأخذ: یافته های پژوهش)

پارامتر	میزان غلظت (ppm)
مس	۱۳۴
آلومینیوم	۱۱۹/۸۰
کادمیوم	۰/۰۶
کبالت	۱/۵۱
آهن	۰/۲۷
منگنز	۵۲/۵۰
نیکل	۲/۸۸
گوگرد	۱۷۰۱
سیلیسیم	۱۵/۴۰
سولفات	۴۶۵۰

برای تامین جریان الکتریکی مورد نیاز سامانه از دستگاه یک سو کننده یا رکتیفایر مدل RAYANIK RN-3030 استفاده شده است. این دستگاه دارای محدوده قابل تنظیم ولتاژ تا ۴۰ ولت و شدت جریان تا ۳۰ آمپر می باشد که با توجه به ماهیت فرآیند الکتروشیمیایی، جریان اعمالی به الکترودها از نوع جریان مستقیم یا DC در نظر گرفته شده است.

۲-۱- اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها

برای ارزیابی عملکرد فرایند، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها پیش و پس از انجام هر آزمایش اندازه‌گیری شد. غلظت مس موجود در زهاب اسیدی بر اساس روش‌های استاندارد آزمایش آب و فاضلاب [۳۱] و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل HACH DR 6000 تعیین شد. مقایسه غلظت اولیه و نهایی مس، مبنای محاسبه راندمان بازیابی این فلز در شرایط عملیاتی مختلف قرار گرفت.

به‌منظور انتخاب ابعاد مناسب الکترودها و نزدیک‌کردن شرایط آزمایشگاهی سطح هندسی هر صفحه الکترود برابر با ۱۰۰ سانتی‌متر مربع بود. ابعاد و ضخامت تمام الکترودها یکسان در نظر گرفته شد تا اثر جنس الکترود، مستقل از تفاوت‌های هندسی، بر عملکرد فرایند و راندمان بازیابی مس ارزیابی شود. برای بررسی اثر جنس آند، صفحات الکترودی مختلفی شامل گرافیت به‌عنوان الکترود خنثی، سرب، آلومینیوم، آهن، تیتانیوم، فولاد زنگ‌نزن، ورق گالوانیزه، روی و الکترود اکسید فلزی مختلط یا MMO (Mixed Metal Oxide) تهیه و آزمایش شدند. همچنین، صفحات مسی، فولاد زنگ‌نزن و MMO به‌عنوان گزینه‌های کاتدی مورد استفاده قرار گرفتند.

پس از پایان هر آزمایش، الکترودها از راکتور خارج و برای حذف رسوبات، محصولات خوردگی و لایه‌های اکسیدی تشکیل‌شده بر سطح آن‌ها شست‌وشو داده شدند. باقی‌ماندن رسوبات یا لایه‌های اکسیدی بر سطح آند و کاتد می‌تواند سطح فعال الکترود را کاهش داده، مقاومت الکتریکی سامانه را افزایش دهد و انتقال الکترون و واکنش‌های الکتروشیمیایی را در آزمایش‌های بعدی مختل کند. بنابراین، شست‌وشوی الکترودها پس از هر مرحله برای حفظ کارایی آن‌ها و افزایش قابلیت مقایسه نتایج آزمایش‌های متوالی ضروری بود [۳۲-۳۵]. برای شستشو از محلول اسید هیدرو کلریک با غلظت ۵۰ درصد استفاده شده است.

برای شناسایی ساختار بلوری و ترکیبات موجود در رسوبات تولیدشده طی فرایند الکترودی، آنالیز پراش پرتو ایکس یا XRD انجام گرفت. این آزمایش با استفاده از دستگاه Tongda مدل TD-3700 موجود در دانشگاه تبریز و ساخت کشور چین انجام شد. نتایج این آنالیز برای شناسایی فازهای بلوری و ترکیبات معدنی موجود در رسوبات حاصل از تصفیه مورد استفاده قرار گرفت.

مورفولوژی سطح و ویژگی‌های ظاهری رسوبات و ترکیبات جامد تشکیل‌شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، MIRA3 FEG-SEM، ساخت شرکت Tescan کشور جمهوری چک بررسی شد. علاوه بر تصویربرداری میکروسکوپی، ترکیب عنصری رسوبات با استفاده از آنالیز پراکندگی انرژی پرتو ایکس یا EDAX تعیین شد. همچنین، برای بررسی نحوه توزیع عناصر مختلف در سطح رسوبات، آنالیز نقشه‌برداری عنصری یا Elemental Mapping انجام گرفت. هر دو آنالیز EDAX و Mapping با استفاده از تجهیزات متصل به دستگاه MIRA3 FEG-SEM صورت پذیرفتند.

۳-نتایج و بحث

۳-۱- بهینه سازی الکترود مناسب برای حذف یون مس از پساب معدن

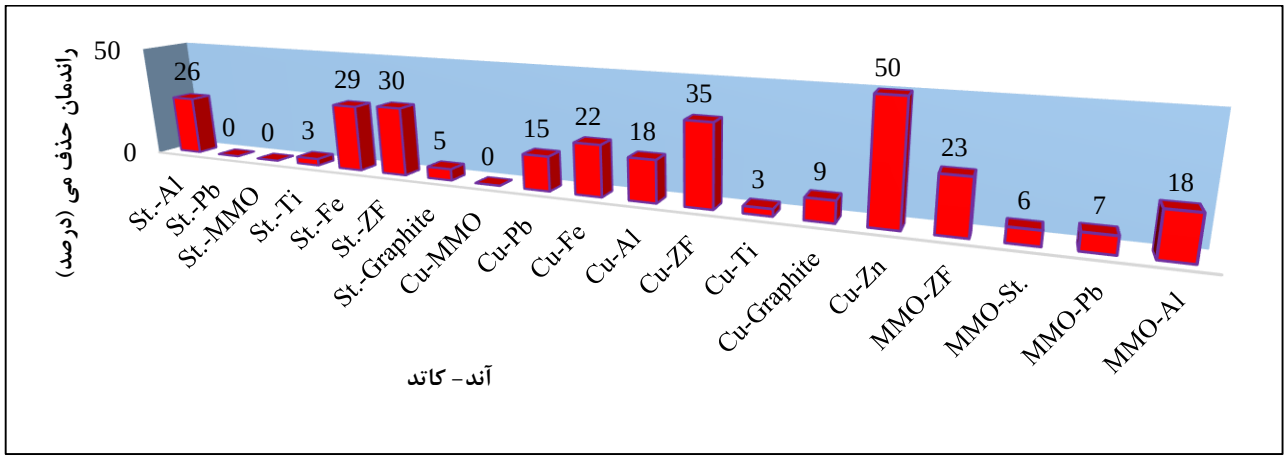
به منظور حذف فلزات سنگین به ویژه فلز مس از پساب معدن مس سونگون، از روش الکتروونیگ استفاده شد، به طوری که ابتدا مناسب‌ترین الکترود شناسایی شد. به منظور یافتن بهترین الکترودها برای حذف فلز مس و فلزات سنگین، از یک سل الکترودی دارای یک کاتد و دو آند با اندازه هر کدام ۱۰ سانتی متر مربع و ضخامت ۱ میلی متر مورد آزمایش قرار گرفت. همچنین این سل محتوی ۱/۱۰ لیتر از نمونه زهاب اسیدی مس سونگون حاوی ppm ۱۳۴ مس می‌باشد که در تمامی آزمایش‌های ثابت در نظر گرفته شد و همچنین در تمامی مراحل دما ۲۵ درجه سانتیگراد و زمان ۲۰ دقیقه و فاصله الکترودها ۱ سانتی متر و ولتاژ ۲/۵ بصورت ثابت در نظر گرفته شد در جدول (۲) نتایج و شرایط انجام حذف گزارش شده است. در جدول (۲) به طوریکه مشاهده می‌شود آندهای انتخابی از جنس متفاوت به منظور بررسی تاثیر بر روند انجام مطالعات استفاده شده است: صفحه گرافیتی (الکترود خنثی) (ردیف‌های ۷ و ۱۴)، سربی (ردیف‌های ۲، ۹ و ۱۸)، آلومینیوم (ردیف‌های ۱، ۱۱ و ۱۹)، آهن (ردیف‌های ۵ و ۱۰)، تیتانیوم (ردیف‌های ۴ و ۱۳)، استیل (ردیف ۱۷)، گالوانیزه (ردیف‌های ۶، ۱۲ و ۱۶)، روی (ردیف ۱۵) و MMO (Mixed Metal Oxide) (ردیف‌های ۳ و ۸) و همچنین کاتد هایی از جنس ورقه استیل (ردیف ۱ ت ۷)، مسی (ردیف ۸ تا ۱۵) و MMO (ردیف ۱۶ تا ۱۹) انجام گرفت، نتایج نشان داد که فلز مس یه عنوان کاتد و فلز روی به عنوان آند، مناسب ترین الکترودها برای جداسازی مس از زهاب اسیدی نمونه مس سونگون با راندمان ۵۰ درصد می باشد. فلز روی پتانسیل کاهشی بالایی و واکنش‌پذیری بالایی دارد، از اینرو نسبت به بقیه فلزات استفاده شده به عنوان آند نتیجه بهتری می‌دهد. همچنین می‌توان راندمان بالای فلز گالوانیزه را به روکش روی بر روی فلز آهن مرتبط دانست، چون که فلز آهن به تنهایی راندمان قابل قبولی نداشته است. از مهمترین دلایل دیگر انتخاب آند روی این است که: اولاً با توجه به کاهش آلودگی ثانویه روی و بالا بردن خلوص مس بر روی کاتد، تلفیق روش استخراج حلال و الکتروونینگ صورت گرفت و از سوی دیگر با افزودن آهک می توان به حذف روی کمک نمود [۴۶].

با بررسی pH محلول بازیافت شده مشخص شده است که با افزایش میزان pH میزان لخته سازی و رسوبگذاری بیشتر شده است، این موضوع خود تایید کننده مناسب بودن مس به عنوان کاتد و روی به عنوان آند از بین آزمایش‌ها می‌باشد.

با توجه به استاندارد خروجی پساب تصفیه شده به منابع پذیرنده، می توان با توجه به نوع کاربری پساب نسبت به انتخاب آند (فدا شونده) دیگری مثلاً آهن (طبق جدول ۲) در مطالعات بعدی استفاده نمود.

جدول ۲- انتخاب یا بهینه سازی بهترین الکترود

ردیف	کاتد	آند	آمپر	pH	میزان حذف مس (درصد)
۱	استیل	آلومینوم	۰/۸	۴/۴۲	۲۶
۲	استیل	سرب	۰-۰/۱	۳/۷۸	۰
۳	استیل	ترکیب اکسیدی فلزات	۰	۳/۸۶	۰
۴	استیل	تیتانیوم	۰/۱	۳/۴۴	۳
۵	استیل	آهن	۱/۱	۴/۴۲	۲۹
۶	استیل	کالوانیزه	۱/۳	۴/۷	۳۰
۷	استیل	گرافیکی	۰-۰/۱	۳/۸۵	۵
۸	مس	ترکیب اکسیدی فلزات	۰-۰/۱	۳/۶۱	۲
۹	مس	سرب	۰/۷-۱	۴/۴۸	۱۵
۱۰	مس	آهن	۱/۱	۴/۴	۲۲
۱۱	مس	آلومینوم	۱	۴/۲۸	۱۸
۱۲	مس	کالوانیزه	۱/۳	۴/۷۱	۳۵
۱۳	مس	تیتانیوم	۰/۱-۰/۲	۳/۴۵	۳
۱۴	مس	گرافیکی	۰/۱	۳/۱۳	۹
۱۵	مس	روی	۱/۵	۵/۱	۵۰
۱۶	ترکیب اکسیدی فلزات	کالوانیزه	۰/۹	۴/۳۵	۲۳
۱۷	ترکیب اکسیدی فلزات	استیل	۰/۱	۳/۶۸	۶
۱۸	ترکیب اکسیدی فلزات	سرب	۰/۱	۴/۱۳	۷
۱۹	ترکیب اکسیدی فلزات	آلومینوم	۰/۶-۰/۸	۴/۲۴	۱۸



شکل ۱- اثر جنس و ترکیب الکترودهای کاتد–آند بر راندمان حذف یون مس از زهاب اسیدی معدن

➢ تاثیر ولتاژ بر بازیابی مس

برای بهینه سازی ولتاژ به منظور مد نظر قرار دادن صرفه‌جویی در مصرف انرژی، آزمایش با آند و کاتد انتخاب شده در مرحله قبل، با یک زمان و فاصله معین در ولتاژهای ۱/۵۰ و ۲/۵۰ و ۳/۷۵ و ۵ انجام گرفت. با افزایش ولتاژ، آند (Zn) یونیزه شده و الکترون زیادی تولید می‌شود، این الکترونهای تولید شده عمدتا موجب رسوب Cu^{2+}های موجود در محلول بر روی کاتد می‌شود (معادله ۷)، و همچنین هیدرولیز آب گروههای هیدروکسیدی و گاز H_2 ایجاد میکند که گروههای OH^- با فلزاتی مانند آلومنیوم و روی ترکیب شده و ته‌نشین می‌شوند (معادله ۸).

$$Zn \rightarrow Zn2^{+} + 2e^{-} \quad (۸)$$

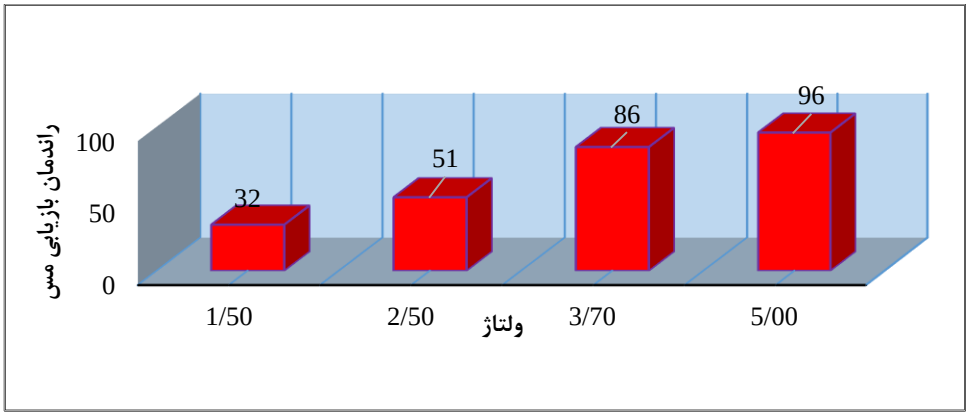
$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu \quad (۹)$$

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} + H_2 \quad (۱۰)$$

طبق مطالعه باتی (Bhatti) و همکاران می‌توان اشاره کرد که ولتاژ بالاتر به غیر از مصرف انرژی بالا، موجب افزایش دما در سیستم و منجر به غیر فعال شدن الکترودها می‌شود [۳۶]. نتایج به دست آمده از مطالعه ولتاژ در جدول (۳) و شکل (۲) قابل مشاهده است. با تحلیل نتایج حاصل، ولتاژ ۳,۷۵ با توجه به میزان انرژی مصرفی مناسب (۳ وات ساعت) به عنوان بهترین حالت در نظر گرفته شد (ردیف ۳) همانطور که در مطالعات موسوی راد بیان شده است با توجه به هزینه بالای انرژی تنها نباید بر راندمان بالا تمرکز نمود باید میزان هزینه انرژی نیز معقول باشد [۴۲].

جدول ۳- بهینه‌سازی ولتاژ

ردیف	کاتد	آند	ولتاژ	دانسیته جریان (آمپر بر مترمربع)	انرژی مصرفی (وات ساعت)	راندمان حذف مس (درصد)
۱	مس	روی	۱/۵	۵۵-۶۵	۰/۶۵	۳۱
۲	مس	روی	۲/۵	۷۰-۷۵	۱/۲۵	۵۱
۳	مس	روی	۳/۷۵	۱۱۰-۱۲۰	۳	۸۶
۴	مس	روی	۵	۱۶۰-۱۷۰	۵/۶۶	۹۶



شکل ۱- اثر ولتاژ اعمالی بر راندمان حذف یون مس (Cu^{2+}) از زهاب اسیدی معدن در فرایند الکترودی

➢ تاثیر فاصله الکترودها بر بازیابی مس

فاصله خیلی کمتر الکترودها خطر مواجهه اتصال کوتاه در طول فرآیند را افزایش می‌دهد، همچنین با افزایش فاصله الکترودها حجم آب مابین الکترودها افزایش یافته و مقاومت در برابر جریان الکتریکی افزایش می‌یابد و در نتیجه به جهت کاهش سرعت انتقال الکترون، روند رسوب مس بر روی کاتد کاهش پیدا می‌کند [۳۷]. طبق جدول (۴)، به منظور انتخاب بهترین فاصله الکترودها برای حذف فلز مس از نمونه زهاب اسیدی، تمامی شرایط یکسان در نظر گرفته شد و الکترودها در فاصله های متعدد قرار گرفتند و نتایج با یکدیگر مقایسه شد و نشان داد که بهترین فاصله برای حذف فلز مس ۰/۵۰ سانتی متر می باشد. در مطالعات حسن زاده و همکاران مشخص شده است که تأثیر چهار پارامتر مستقل شامل زمان الکترولیز، pH اولیه، چگالی جریان و نوع الکترود برای بررسی درصد عیار اولیه مس (۲۸٪) و حجم لجن تولیدشده از سرریز تیکنر مطالعه شد. مشخص شد که تمامی این پارامترها تأثیر مهمی بر بازیابی فلز مس و حجم لجن تولیدشده دارند. [۴۳].

جدول ۴- نتایج بهینه‌سازی فاصله کاتد و آند

ردیف	کاتد	آند	فاصله (سانتیمتر)	دانسیته جریان (آمپر بر مترمربع)	راندمان حذف مس (درصد)
۱	مس	روی	۰/۵	۱۹۰	۸۹/۵۰
۲	مس	روی	۱	۱۲۵	۸۵/۸۰
۳	مس	روی	۱/۵	۱۰۵	۷۶/۸۰

➢ تاثیر زمان بر بازیابی مس

بعد از بهینه کردن نوع آند و کاتد، فاصله و ولتاژ، بهینه سازی زمان حذف مس انجام شد. به منظور بهینه سازی زمان برای حذف فلز مس، تمامی شرایط ثابت در نظر گرفته شد و محلول یا پساب مورد نظر در زمان های مختلف مورد آزمایش قرار گرفت. در بازه زمانی ۵ تا ۳۰ دقیقه با افزایش زمان راندمان بازیابی افزایش پیدا می‌کند، طبق قانون فارادی با افزایش زمان تعداد الکترولیز بیشتری رخ می‌دهد و تعداد الکترون بیشتری تولید میکند که موجب افزایش واکنش کاهش و اکسیداسیون می‌شود که در نهایت موجب زیاد شدن رسوبات مس بر روی کاتد می‌شود. همانطور که در جدول (۵) قابل مشاهده است، زمان ۳۰ دقیقه برای انجام آزمایش مناسب است، زیرا با افزایش زمان بیش از ۳۰ دقیقه تغییر محسوسی در بازدهی حذف مشاهده نمی‌شود. با افزایش زمان آزمایش، دمای واکنش بالا می‌رود و افزایش دما موجب غیر فعال شدن الکترودها می‌شود [۳۶]. با افزایش زمان، انحلال الکترودها افزایش یافته و یونهای مس را جذب و از محلول جدا کرده و به تدریج درصد بازیابی مس را تا یک نقطه بهینه بالا می برد. با این حال، پس از رسیدن به زمان بهینه، ادامه فرآیند دیگر بهبود قابل توجهی در بازیابی ایجاد نمی کند و به دلیل کاهش غلظت یونهای مس، تشکیل لایه غیرفعال روی سطح الکترود، و افزایش بی فایده مصرف انرژی و فرسایش الکترود، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست و حتی ممکن است بازده را اندکی کاهش دهد [۴۴].

جدول ۵- نتایج بهینه‌سازی زمان انجام حذف مس

ردیف	کاتد	آند	زمان (دقیقه)	دانسیته جریان (آمپر بر مترمربع)	راندمان حذف مس (درصد)
۱	مس	روی	۵	۱۷۵	۱۶
۲	مس	روی	۱۰	۱۸۰	۶۲
۳	مس	روی	۱۵	۱۹۰	۸۵
۴	مس	روی	۲۰	۱۹۰	۸۹
۵	مس	روی	۲۵	۲۰۵	۹۰
۶	مس	روی	۳۰	۲۲۵	۹۲
۷	مس	روی	۳۵	۲۲۵	۹۲

➢ تاثیر دما بر بازیابی مس

از آنجا که دمای انجام واکنشها به منظور صرفه جویی در انرژی بسیار مهم است، از این رو آزمایش حذف مورد نظر در شرایط بهینه تست های قبلی و در دماهای مختلف انجام گرفت و نتایج مشاهده شده در جدول (۶) حاصل شد. با افزایش دما از ۲۵ درجه سانتیگراد تا ۵۵ درجه سانتیگراد، تغییر چشمگیری در انجام حذف مشاهده نمی‌شود، و به منظور صرفه‌جویی در مصرف انرژی، دمای اتاق دمای بهینه در نظر گرفته شد. افزایش دما معمولاً باعث کاهش ویسکوزیته محلول و افزایش تحرک یونها می شود که پخش بهتر یونهای مس را به سمت سطح الکترود و منعقدکننده های تولیدشده تسهیل می کند، همچنین سرعت واکنشهای شیمیایی و فرآیندهای هیدرولیز و انحلال الکترود را تسریع نموده و منجر به افزایش راندمان بازیابی مس در زمان کوتاه تر می گردد؛ با این حال، افزایش دما اثرات نامطلوبی نیز به همراه دارد، از جمله کاهش حلالیت گازها در محلول، افزایش تبخیر آب و مصرف انرژی، احتمال رشد مصرف

جریان بدون افزایش متناسب راندمان، و در برخی موارد کاهش پایداری هیدروکسیدهای تشکیل شده که می تواند منجر به زوال لخته ها و افت بازده فرآیند در دمای بالا شود [۴۵].

جدول ۶- نتایج حاصل از بهینه‌سازی دمای انجام حذف

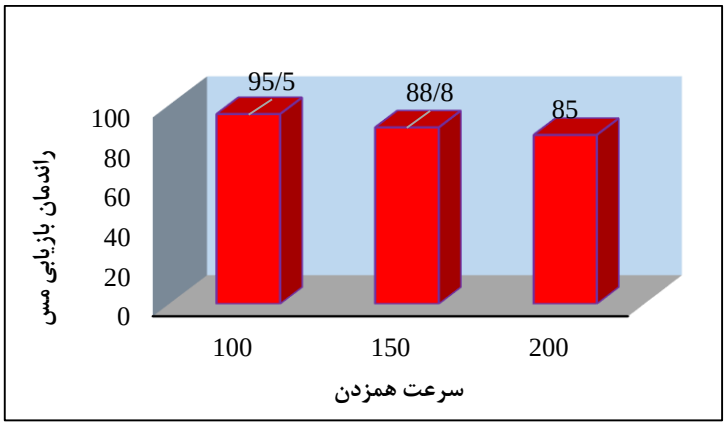
ردیف	کاتد	آند	دما (درجه سانتیگراد	دانسیته جریان (آمپر بر مترمربع)	راندمان حذف مس (درصد)
۱	مس	روی	۲۵	۲۲۵	۹۲
۲	مس	روی	۴۰	۱۹۰	۹۲/۵
۳	مس	روی	۵۵	۱۹۰	۹۵

➢ بهینه تاثیر سرعت هم زدن بر بازیابی مس

انجام آزمایش جداسازی با سرعت های دور در دقیقه جدول (۷) صورت گرفت. با اضافه کردن هم زدن به آزمایش انجام حذف، بازدهی افزایش یافت و درصد حذف با سرعت هم‌زدن ۱۰۰ دور بر دقیقه از راندمان ۹۵ درصد به ۹۹/۲۰ درصد افزایش یافت. با افزایش سرعت هم زدن بر خلاف انتظار، راندمان حذف کاهش یافت، این امر احتمالا به دلیل شکسته شدن رسوبات و حل شدن دوباره رسوبات ترکیب مس در محلول می‌باشد [۲۳]. از اینرو طبق نتایج حاصل که در جدول (۷) قابل مشاهده است، سرعت هم‌زدن ۱۰۰ دور بر دقیقه به عنوان مناسب‌ترین سرعت برای انجام حذف در نظر گرفته شد.

جدول ۷- نتایج حاصل از حذف مس زهاب اسیدی با دورهای مختلف

ردیف	کاتد	آند	سرعت (دور بر دقیقه)	دانسیته جریان (آمپر بر مترمربع)	راندمان حذف مس (درصد)
۱	مس	روی	۹۰	۱۰۵	۹۲
۲	مس	روی	۹۵	۱۷۵	۹۵
۳	مس	روی	۱۰۰	۲۲۵	۹۹/۲۰
۴	مس	روی	۱۵۰	۱۹۰	۸۸/۸
۵	مس	روی	۲۰۰	۱۹۰	۸۵



شکل ۳- اثر سرعت هم‌زدن بر راندمان حذف یون مس از زهاب اسیدی معدن در فرایند الکترودی

۳-۲- بازیابی و استحصال مس با روش SX

با توجه به اینکه با ارزشترین فلز سنگین در نمونه زهاب یون های مس می باشند لذا جهت بازیابی و استحصال فلز با ارزش مس به روش الکترووینینگ مراحل زیر صورت گرفت. از آنجایی که نمونه پساب مزبور دارای ناخالصی هایی می باشد که در فرایند الکترودی و با مکانیسم رسوب گذاری بر روی کاتد (Electrodeposition) امکان رسوب بقیه فلزات و ناخالصی ها هست و مقداری از مس نیز به شکل سولفات مس ته نشین می گردد و رسوب روی کاتد مس خالص نخواهد بود لذا در این مرحله با روش استخراج حلالی (SX) میزان مس با غلظت بالا (40 gr) از محلول های سولفاتی کم عیار در چندین مرحله تهیه و عناصر مزاحم حذف گردید. سپس به روش الکترو وینینگ (EW) مس خالص بازیابی و بر روی کاتد رسوب گردید و جهت مقایسه باقی مانده الکترولیت از مرحله SX طی فرایند الکترودی در راکتور طراحی شده تست گردید.

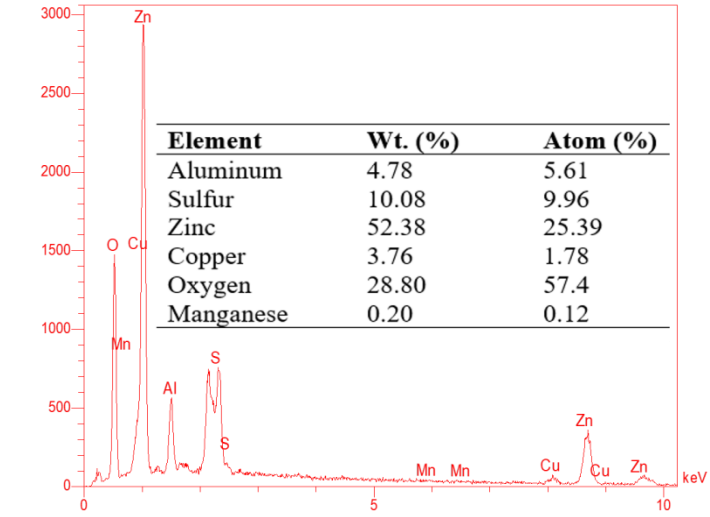
۳-۲-۱- آنالیز و شناسایی رسوبات ته نشین شده

➢ آنالیز EDAX

در این روش سطح ماده مورد نظر درون میکروسکوپ، با اشعه ایکس تحت بمباران الکترونی قرار می‌گیرد. انتقال الکترون از لایه‌های پرانرژی به لایه‌های کم انرژی به صورت اشعه ایکس ساطع می‌شود که برای هر اتم متفاوت است و با این روش اتم‌های مختلف شناسایی می‌شوند. هر چند این آنالیز بیشتر یک آنالیز کیفی است ولی پیک‌های با شدت و ارتفاع بیشتر در طیف نمایانگر غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در ترکیب است.

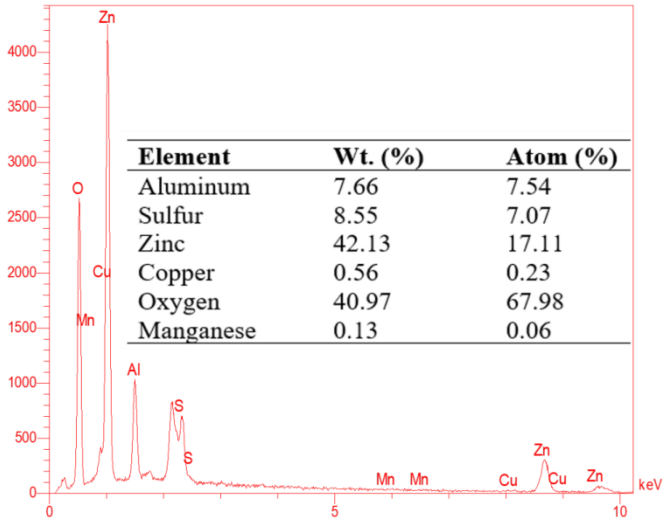
در شکل (۷)(a) نمودار EDAX برای تایید حضور عناصر در رسوبات ته نشین شده حاصل از عمل استحصال مس با روش الکترودی از محلول پساب اسیدی به صورت کیفی قابل مشاهده است. این نمودار وجود مقادیر ناچیز مس در رسوبات را نشان میدهد، این موضوع تایید کننده این است که مس به صورت رسوب بر روی الکترود جداسازی شده و طی این عمل مس به مقدار خیلی کم به صورت هیدروکسید مس $Cu(OH)_2$ ته نشین می‌شود. همچنین عناصر آلومنیوم، سولفور، اکسیژن، مقادیر کم منگنز و روی با درصد وزنی مشخص هرکدام قابل مشاهده است. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز جذب اتمی، پساب اسیدی دارای مقادیر زیادی سولفات میباشد، و وجود عنصر سولفور در نتایج حاصل از EDAX رسوبات ته نشین شده تایید کننده این است که مقدار زیادی از سولفات موجود در پساب در طی این آزمایش حذف شده است. همچنین وجود آلومنیوم در این رسوبات قابل چشم پوشی نیست و نشان می‌دهد که این آزمایش، موجب حذف شدن مقدار چشم‌گیری آلومنیوم از پساب اسیدی شده است.

به منظور مطالعه بیشتر، نمونه آب پخیر چای که حاوی ۱۳۴ ppm فلز مس می‌باشد، مس آن با روش SX جداسازی شد (باقیمانده در محلول ۱۲ ppm) و سپس آب باقیمانده حاوی آلاینده‌های دیگر، با حالت بهینه سه الکترودی که روی نمونه پخیر چای حاوی مس به دست آمده بود، تصفیه شد، سپس رسوبات حاصل با تکنیک EDAX آنالیز شد که نتایج در شکل b قابل مشاهده است. مقایسه شکل (۷) قسمت a و b نشان می‌دهد که مقدار آلومنیوم رسوب داده شده در نمونه b بیشتر از نمونه a می‌باشد، پس می‌توان نتیجه گرفت در نبود مس در محلول، با عمل الکترووینینگ آلومنیوم هیدروکسید به مقدار بیشتری رسوب می‌دهد، همچنین مقایسه مقدار اکسیژن دو نمونه، تایید کننده این موضوع است چون که مقدار اکسیژن در رسوب نمونه b بیشتر است. با مقایسه مقادیر Zn موجود در دو نمونه به این نتیجه می‌رسیم که در محلولی که حاوی مقدار زیادی مس هست، خوردگی روی زیاد بوده و مقدار روی موجود در رسوب آن نیز بیشتر دیده می‌شود. با مقایسه نتایج، مشاهده می‌کنیم که مقدار سولفور ته نشین شده از نمونه a بیشتر از نمونه حاصل از SX می‌باشد، این هم احتمالا به دلیل مقدار بالای روی در محلول می‌باشد که موجب تشکیل مقادیر زیادی از ترکیب $Zn_4SO_4(OH)_6.5(H_2O)$ می‌شود [۳۸،۳۹]. با افزایش زمان، انحلال الکترودها افزایش یافته و یونهای مس را جذب و از محلول جدا کرده و به تدریج درصد بازیابی مس را تا یک نقطه بهینه بالا می برد. با این حال، پس از رسیدن به زمان بهینه، ادامه فرآیند دیگر بهبود قابل توجهی در بازیابی ایجاد نمی کند و به دلیل کاهش غلظت یونهای مس، تشکیل لایه غیرفعال روی سطح الکترود، و افزایش بی فایده مصرف انرژی و فرسایش الکترود، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست و حتی ممکن است بازده را اندکی کاهش دهد [۴۴].



Element	Wt. (%)	Atom (%)
Aluminum	4.78	5.61
Sulfur	10.08	9.96
Zinc	52.38	25.39
Copper	3.76	1.78
Oxygen	28.80	57.4
Manganese	0.20	0.12

(a



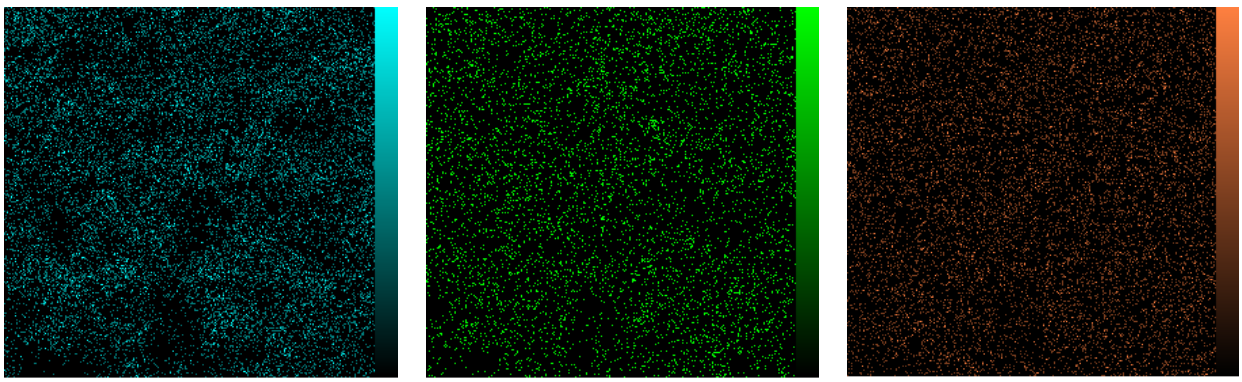
Element	Wt. (%)	Atom (%)
Aluminum	7.66	7.54
Sulfur	8.55	7.07
Zinc	42.13	17.11
Copper	0.56	0.23
Oxygen	40.97	67.98
Manganese	0.13	0.06

(b

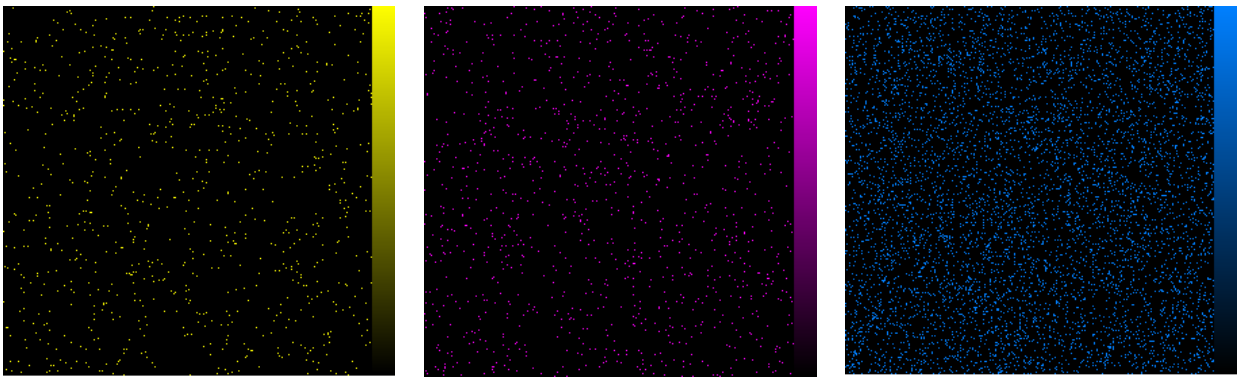
شکل ۴- طیف EDAX مربوط به رسوبات حاصل از حذف با روش الکترودی a) نمونه زهاب اسیدی b) نمونه زهاب اسیدی بعد از SX

➢ آنالیز Mapping

توزیع عناصر با آنالیز مپینگ در شکل (۸) قابل مشاهده است. این آنالیز نیز نشان می‌دهد که عنصر مس به مقدار خیلی کم در رسوبات حاصل از حذف مس به روش الکترودی نمونه آب پخیر چای وجود دارد و قابل چشم پوشی است، عدم وجود مس در رسوبات ته نشین شده تایید کننده این است که فلز مس تقریبا به صورت کامل در روش الکترودی بر روی کاتد رسوب داده است و مقدار ناچیزی از آن به صورت رسوب ته نشین شده است.



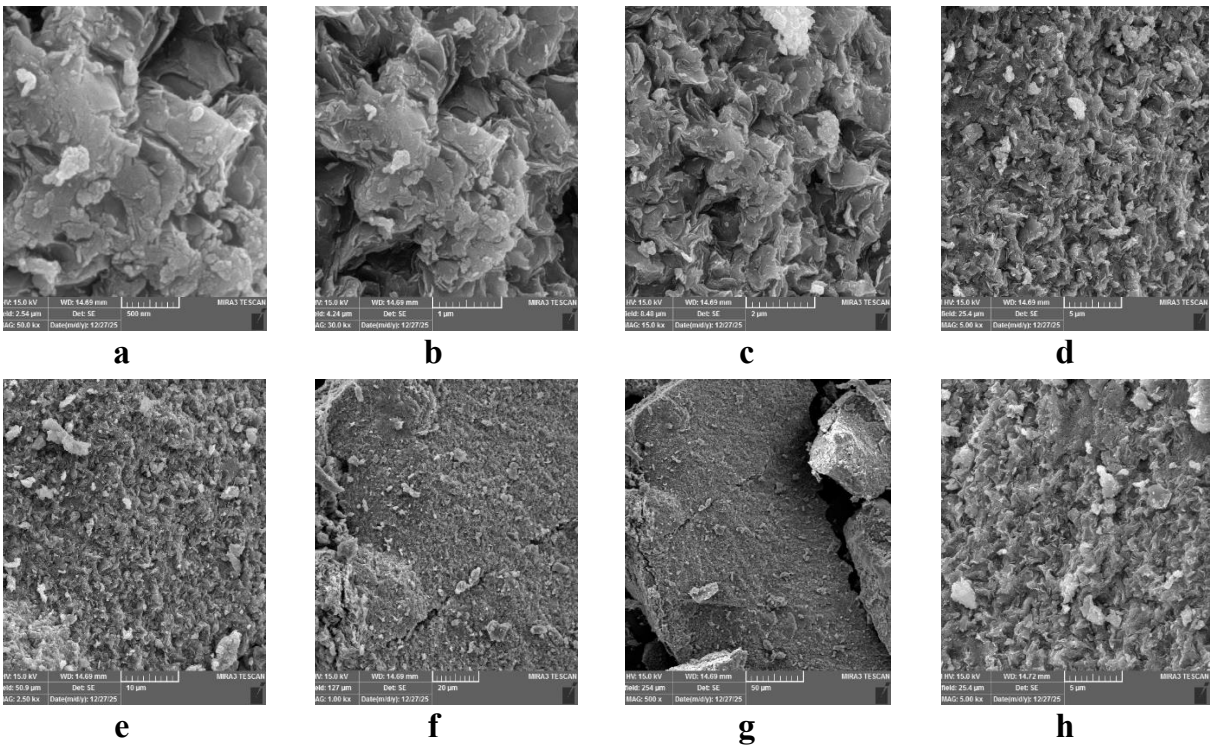
O **Al** **S**



شکل ۵- تصاویر Mapping از عناصر موجود در رسوبات حاصل از عمل الکترودی پساب AMD

➢ آنالیز میکروسکوپی الکتریکی روبشی SEM

مورفولوژی سطح مواد جامد با میکروسکوپ الکترونی روبشی[1] مطالعه می‌شود. تصاویر SEM a تا h مربوط به رسوبات ته نشین شده حاصل از آزمایش جداسازی فلز مس از پساب معدن با روش الکتروویننگ در شکل (۹) نمایان است. این تصاویر مورفولوژی سطح ذرات تشکیل شده را نشان می‌دهد. تصاویر نشان می‌دهند که رسوبات به شکل ورقه ای و به صورت لایه لایه بر روی هم تشکیل شده اند.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از رسوبات حاصل از جداسازی الکترودی فلز مس

[1] Scanning Electron Microscopic

➢ آنالیز X-Ray Diffraction (XRD)

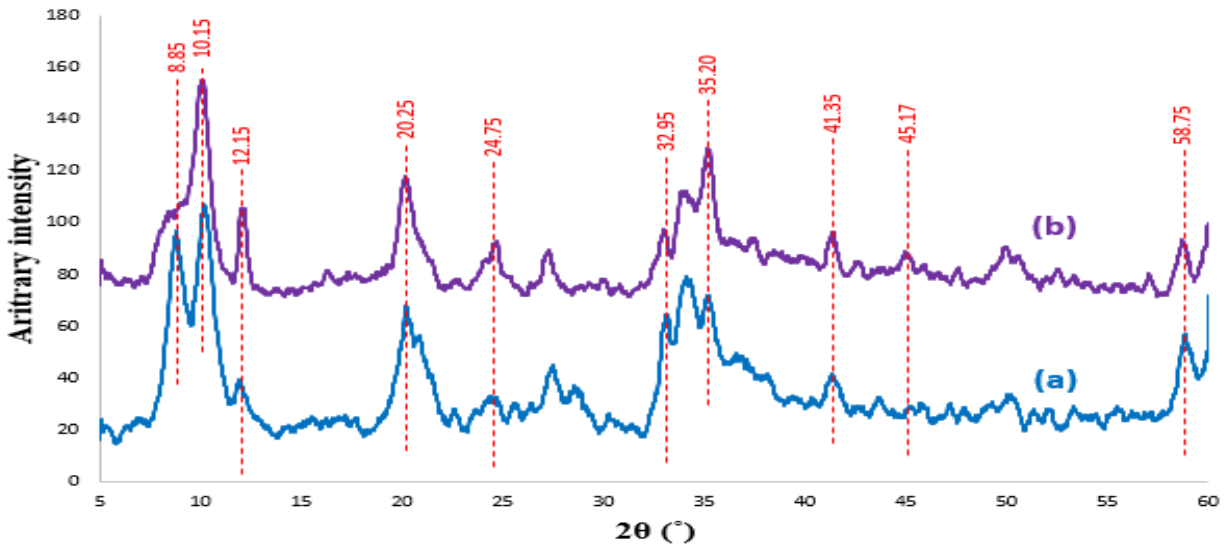
الگوی XRD یا پراش پرتو ایکس، روشی برای بررسی و شناسایی خصوصیات فیزیکی بلورهای تشکیل شده می‌باشد. در این روش نمودار شدت اشعه ایکس بازتابیده شده از نمونه به صورت تابعی از زاویه رسم می‌شود. برای هر نمونه بلوری قله‌ها یا پیک‌های متعدد در زاویه‌های مختلف و با شدت‌های گوناگون ترسیم می‌شود که هر کدام از این پیک‌ها مربوط به صفحه‌ای خاص از نمونه مورد مطالعه است. در شکل (۱۰) نمودار مربوط به آنالیز XRD رسوبات حاصل از آزمایش حذف مس با روش الکترودی می‌باشد. به طور کلی گونه های آلومینیوم هیدروکسید در ناحیه ۲θ ۱۲ تا ۲۵ درجه ظاهر می‌شوند. وجود پیک تیز در ناحیه ۲θ برابر با ۲۰/۲۵ نمایانگر وجود لایه‌های آلومینیوم هیدروکسید $Al(OH)_3$تشکیل شده به صورت اکتاهدرال (Gibbsite) می‌باشد و همچنین پیک ناحیه ۱۲/۱۵ و ۲۴/۷۵ درجه مربوط به گونه هایی دیگر از هیدروکسید آلومینیوم می‌باشد [۴۰] حضور پیک پراش مشخصه در محدوده مشخص شده در الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه، حضور فاز کریستالی آلومینیوم هیدروکسید $[Al(OH)_3]$ با ساختار گیبسیت (Gibbsite)را تأیید می‌کند. این پیک‌ها به ترتیب مربوط به صفحات کریستالوگرافی (۰۰۲) و (۱۱۰) گیبسیت با شبکه مونوکلینیک هستند. شکل‌گیری این فاز نتیجه واکنش هیدرولیز یون‌های آلومینیوم در محیط آبی است که طی آن لایه‌های متراکم و کریستالی از $Al(OH)_3$بر روی سطح تشکیل می‌شود. شدت و تیزی پیک‌های مشاهده‌شده حاکی از درجه بلورینگی نسبتاً بالای لایه‌های تشکیل‌شده است که نقش مؤثری در ایجاد خاصیت محافظتی و سدکنندگی در برابر عوامل خورنده دارد.

پیک های ظاهر شده در ناحیه های ۲θ برابر با ۳۲/۹۵، ۳۵/۲۰، ۴۱/۳۵، ۴۵/۱۷ و ۵۸/۷۵ مربوط به اکسیدهای منگنز می‌باشد [۴۱].

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه، حضور چندین پیک پراش مشخصه در زوایای ۲θ معادل ۳۲/۹۵°، ۳۵/۲۰°، ۴۱/۳۵°، ۴۵/۱۷ و ۵۸/۷۵ را نشان می‌دهد (شکل زیر) این پیک‌ها به صورت اختصاصی مربوط به فازهای اکسید منگنز هستند و نشان‌دهنده تبلور موفق این ترکیبات بر روی سطح/در ساختار نمونه می‌باشند. پیک‌های پراش مشاهده‌شده در زوایای ۳۲/۹۵° ≈ ۲θ، ۴۱/۳۵ °و ۵۸/۷۵ به ترتیب با صفحات کریستالوگرافی (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) اکسید منگنز [MnO] (II) با ساختار مکعبی فاز متمرکز بر وجوه (FCC) مطابقت دارند. همچنین پیک‌های مشاهده‌شده در زوایای ° ۳۵/۲۰ ≈۲θ و ۴۵/۱۷° را می‌توان به صفحات کریستالوگرافی مربوط به فازهای اکسید منگنز با ظرفیت‌های متفاوت از جمله Mn_2O_3 یا Mn_3O_4 نسبت داد که در اثر جزئی اکسایش و تبدیل‌های فازی در حین فرآیند سنتز ایجاد شده‌اند. شدت نسبتاً زیاد و تیزی این پیک‌ها حاکی از درجه بلورینگی بالا و شکل‌گیری فازهای بلوری منظم اکسید منگنز است. حضور این فازهای اکسیدی نقش مهمی در فعالیت کاتالیستی، خواص الکتروشیمیایی و رفتار سطحی نمونه ایفا می‌کند و با نتایج سایر آزمون‌های مشخصه‌یابی (مانندEDX ، SEM و FTIR) همخوانی دارد. فلز روی به عنوان آند در محلول، موجب آزاد شدن مقدار قابل توجهی یون فلزی روی در محلول می‌شود، از آنجا که مقدار یون سولفات در محلول بالاست، موجب تشکیل ترکیب Zn4SO4(OH)6.5(H2O) می‌شود. پیک تیز در ناحیه ۲θ برابر ۱۰/۱۲ مربوط به زینک سولفات هیدراته می‌باشد [۳۸, ۳۹].

این پیک که از شدت و تیزی بالایی برخوردار است، مربوط به صفحه کریستالوگرافی با فاصله بین صفحه‌ای بزرگ در ساختار شبکه‌ای این ترکیب می‌باشد که از مشخصه‌های بارز ترکیبات سولفاته با مولکول‌های آب هیدراسیون در آرایش شبکه‌ای است. تیزی و شدت بالای این پیک حاکی از درجه بلورینگی بالا و آرایش منظم اتم‌ها در شبکه کریستالی زینک سولفات هیدراته است. حضور مولکول‌های آب در ساختار کریستالی این ترکیب باعث ایجاد فواصل بین صفحه‌ای بزرگ و در نتیجه ظهور پیک پراش در زوایای پایین ۲θ می‌شود. این رفتار به دلیل انبساط شبکه در راستای صفحات حاوی مولکول‌های آب هیدراسیون است. شکل‌گیری این فاز نتیجه واکنش بین یون‌های Zn^{2+} و یون‌های سولفات SO_4^{2-} در محیط آبی و به دنبال آن تبلور و هیدراسیون کامل نمک است. درجه هیدراسیون (تعداد مولکول‌های آبn) تأثیر مستقیمی بر موقعیت دقیق پیک‌های پراش دارد، به‌طوری‌که تغییر در تعداد مولکول‌های آب کریستالی، سبب جابه‌جایی زاویه پیک و تغییر فاصله بین صفحه‌ای می‌شود. این یافته با نتایج سایر آزمون‌های مشخصه‌یابی (مانند

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی TGA ، FTIR و EDX) قابل تأیید است و نشان‌دهنده تشکیل موفق و پایدار فاز کریستالی زینک سولفات هیدراته در نمونه می‌باشد. در ناحیه ۲θ برابر ۸/۸۵ یک پیک نسبتا قوی در رسوب حاصل از عمل الکترودی زهاب مس سونگون (پخیر چای) مشاهده می‌شود که این پیک در رسوبات حاصل از عمل الکترودی زهاب مس سونگون (پخیر چای) بعد از جداسازی مس با روش SX تقریبا محو شده است، با این مشاهدات می‌توان نتیجه گرفت که این پیک مربوط به ترکیبی از مس با نماد CuAlZnO می‌باشد. این پیک نشان‌دهنده وجود فاز کریستالی حاوی مس در رسوب است و می‌تواند مربوط به صفحات کریستالوگرافی هیدروکسید مس یا اکسید مس باشد که در اثر واکنش‌های الکتروشیمیایی و رسوب‌گذاری طی فرآیند الکترودی تشکیل شده‌اند. شدت نسبتاً بالای این پیک حاکی از تشکیل نسبی کافی و نظم ساختاری فاز مس‌دار در رسوب است. شرایط pH اسیدی زهاب معدن و اعمال پتانسیل الکتریکی در حین الکترودی، زمینه مناسبی را برای اکسایش یون‌های مس و هیدرولیز آن‌ها فراهم می‌آورد که در نهایت به رسوب‌گذاری ترکیبات مس به‌صورت فازهای کریستالی منجر می‌شود. حضور این پیک به همراه سایر پیک‌های پراش در زوایای دیگر (در صورت وجود) می‌تواند در تعیین فاز دقیق ترکیب رسوب و درک بهتر مکانیسم بازیابی مس از زهاب اسیدی معدن مؤثر باشد. این یافته همچنین می‌تواند مبنایی برای بهینه‌سازی شرایط عملیات الکترودی با هدف افزایش راندمان جداسازی و بازیابی مس از پساب‌های معدنی فراهم آورد.



شکل ۷- دیاگرامXRD مربوط به رسوبات حاصل از آزمایش الکترودی a) پساب اسیدی پخیر چای b) پساب بعد از جداسازی مس با روش SX

۴-نتیجه گیری

هنگام انجام آزمایش حذف مس در دمای محیط آزمایشگاه (۲۵ درجه سانتیگراد)، محلول مورد نظر با افزایش ۴ واحدی (از ۲۵ تا ۲۹ درجه سانتیگراد) دما همراه شد. این افزایش دما احتمالا به دلیل وجود جریان الکتریکی در داخل محلول و همچنین تشکیل پیوندهای جدید می‌باشد، که تشکیل پیوند شیمیایی جدید غالبا با آزاد کردن انرژی همراه است، که این تشکیل پیوندهای جدید رسوبات و لجن ته‌نشین شده در کف سل آزمایش را نتیجه می‌دهد. همچنین با گذشت زمان pH نمونه افزایش پیدا می‌کند. افزایش pH نشانه زیاد شدن هیدروکسیدها در محیط و پاکسازی بیشتر آلاینده‌هاست. مشاهده افزایش pH در محیط واکنش، نشانه‌ای مهم از افزایش غلظت یون‌های هیدروکسید (OH^-) در محلول است که با فراهم‌آوردن شرایط قلیایی، نقش کلیدی در پاکسازی آلاینده‌ها ایفا می‌کند؛ بدین صورت که درpH های بالا، یون‌های فلزات سنگین همچون Cu^{2+} و Zn^{2+} با یون‌های هیدروکسید واکنش داده و به‌صورت هیدروکسیدهای نامحلول $M(OH)_n$ رسوب می‌کنند و از فاز محلول به فاز جامد منتقل می‌شوند، ضمن اینکه افزایش pH با خنثی‌سازی اسیدیته زهاب، شرایط انحلال فلزات را از بین برده و با تشکیل هیدروکسیدهای فلزی به‌عنوان منعقدکننده طبیعی،

ذرات معلق و سایر آلودگی‌ها را نیز به‌دام می‌اندازد؛ از این‌رو ارتباط مستقیم و مثبت بین افزایش pH و میزان حذف آلاینده‌ها تأیید می‌شود، به‌گونه‌ای که با افزایش قلیائیت محیط، ظرفیت رسوب‌گذاری و پاکسازی آلاینده‌های فلزی و معدنی به‌طور چشمگیری بهبود یافته و این یافته اهمیت کنترل هدفمند pH را به‌عنوان یک پارامتر کلیدی در بهینه‌سازی فرآیندهای تصفیه و بازیابی فلزات از زهاب‌های اسیدی معدنی نشان می‌دهد. با بررسی رسوبات تشکیل شده در طی فرآیند حذف با روش الکترودی، نتایج حاصل از آنالیزهای EDAX و XRD نشان دادند که عمده عناصر موجود در رسوبات شامل اکسیژن، سولفور، آلومنیوم، روی، منگنز و اندکی مس می‌باشد. این مشاهدات تایید کننده این است که روش انتخابی برای حذف و بازیابی مس با روش الکترودی، نه تنها برای بازیابی مس موثر است بلکه عناصری مانند آلومنیوم، سولفور و منگنز نیز با تشکیل رسوب از نمونه اسیدی جدا می‌شوند. با مطالعه XRD و فراوانی عناصر می‌توان نتیجه گرفت که آلومنیوم به صورت $Al(OH)_3$ سولفور به صورت $Zn_4SO_4(OH)_{6.5}(H_2O)$ و منگنز به صورت MnO_2 همچنین مس به صورت CuAlZnO رسوب داده است. نمونه آب حاصل بعد از تصفیه با روش الکترودی مذکور، با استفاده از اسپکتروفوتومتر مطالعه شد و نتایج نشان که مس موجود در محلول از ppm ۱۳۴ به ppm ۱/۰۷ کاهش یافته است، همچنین نتایج حاصل از EDAX تایید کننده این است که مقدار بسیار ناچیزی از مس به صورت رسوب در آمده است، به علاوه در عمل بازیابی مس با روش SX که با محلولی به غلظت ۴۰ گرم بر لیتر مس انجام گرفت، با وزن کردن کاتد مصرفی در آزمایش، مشاهده می‌شود که وزن کاتد از ۸۳/۴۰ گرم به ۱۲۳/۲۰ گرم افزایش یافته است ، فلذا می‌توان نتیجه گرفت که روش الکترودی انتخابی در این مطالعه روشی بسیار کارامد برای حذف و بازیابی مس می‌باشد، و همچنین به غیر از مس موجب کاهش چشمگیری از آلاینده های موجود مثل آلومنیوم، سولفات و منگنز شده است. در پایان پیشنهاد می گردد با توجه به استاندارد منابع پذیرنده پساب خروجی و جلوگیری از آلودگی ثانویه با توجه به کاربری پساب، از آند آهن در مطالعات بعدی می توان به جای آند روی از آند آهن استفاده نمود.

۵- منابع:

1. Evangelou, V.P. and Y. Zhang, A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1995. 25(2): p. 141-199. DOI: https://doi.org/10.1080/10643389509388477
2. Dimitrijević, M.D., M.M. Antonijević, and V.L. Dimitrijević, Oxidation of pyrite: Consequences and significance. Hemijska industrija, 2002. 56(7-8): p. 299-316. DOI: https://doi.org/10.2298/HEMIND0208299D
3. Smalley, N. and G. Dams, Operation of the Las Cruces ferric sulphate leach pilot plant. Minerals Engineering, 2000. 13(6): p. 599-608. DOI: https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00043-1
4. Pérez-López, R., J.M. Nieto, and G.R. de Almodóvar, Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain): laboratory experiments. Applied Geochemistry, 2007. 22(9): p. 1919-1935. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.03.055
5. Habashi, F., Handbook of extractive metallurgy. (No Title), 1997.
6. Boger, D.V., Rheology and the resource industries. Chemical Engineering Science, 2009. 64(22): p. 4525-4536. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.03.007
7. Marcus, J.J., Mining environmental handbook: effects of mining on the environment and American environmental controls on mining. 1997: World Scientific.

8. Shen, Y., et al., Preparation and application of magnetic Fe3O4 nanoparticles for wastewater purification. Separation and purification technology, 2009. 68(3): p. 312-319. DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.05.020
9. Murugananthan, M., G.B. Raju, and S. Prabhakar, Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation. Journal of hazardous materials, 2004. 109(1-3): p. 37-44. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.12.009
10. Bezuidenhout, N., et al. INAP's Global Acid Rock Drainage Guide and the Current State of Acid Rock Drainage Assessment & Management in South Africa. in International Mine Water Conference Proceedings. 2009. Water Institute of South Africa Pretoria, South Africa.
11. Verburg, R., et al., The global acid rock drainage guide (GARD Guide). Mine Water and the Environment, 2009. 28(4): p. 305-310. DOI: https://doi.org/10.1007/s10230-009-0078-4
12. Stanković, V., et al. Direct electrowinning of copper from mine waters. in First Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe. 2008.
13. Walton-Day, K., Geochemistry of active and passive treatment processes used to treat mine drainage. 2003.
14. Trumm, D., Selection of active and passive treatment systems for AMD—flow charts for New Zealand conditions. New Zealand journal of geology and geophysics, 2010. 53(2-3): p. 195-210. DOI: https://doi.org/10.1080/00288306.2010.500715
15. Browner, C.M., Development Document for Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Centralized Waste Treatment Industry: Final. Vol. 2. 2000: US Environmental Protection Agency, Office of Water.
16. Habashi, F., A textbook of hydrometallurgy: Métallurgie extractive. Quebec, Enrc Canada, 1993.
17. Stanković, V.D., S.M. Šerbula, and B. Jančeva, Cementation of copper onto brass particles in a packed bed. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2004. 40(1): p. 21-39. DOI: https://doi.org/10.2298/JMMB0401021S
18. Bartos, P., SX-EW copper and the technology cycle. Resources policy, 2002. 28(3-4): p. 85-94. DOI: https://doi.org/10.1016/S0301-4207(03)00025-4
19. Tenório, J.A.S. and D.C.R. Espinosa, Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. Waste management, 2001. 21(7): p. 637-642. DOI: https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00118-5
20. Lu, J., D. Dreisinger, and W. Cooper, Copper electrowinning from dilute cyanide solution in a membrane cell using graphite felt. Hydrometallurgy, 2002. 64(1): p. 1-11. DOI: https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00207-9
21. Valenzuela, F., et al., Removal of copper ions from a waste mine water by a liquid emulsion membrane method. Minerals Engineering, 2005. 18(1): p. 33-40. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.05.011

22. Valenzuela Lozano, F., et al., Removal of copper ions from a waste mine water by a liquid emulsion membrane method. 2005. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.05.011
23. Shahriari, T., et al., Removal of chromium (III) from wastewater by electrocoagulation method. KSCE Journal of Civil engineering, 2014. 18(4): p. 949-955. DOI: https://doi.org/10.1007/s12205-014-0642-8
24. Nabi Bidhendi, A., N. Mehrdadi, and A. Karbassi, Application of electrochemical disinfection process using aluminum electrodes for efficient removal of coliforms from wastewater. Pollution, 2024. 10(1): p. 629-643. DOI: https://doi.org/10.22059/POLL.2023.368051.2135
25. Shahriari, T., et al., Irrigating Melissa officinalis L. Medicinal Plant with Chromium Wastewater Treated by Electrocoagulation. 2012.
26. Mardani, S., et al., Application of Cu@Cu foam and RuO2@Ti for removal of nitrogen compounds and organic matters from non-standard treated municipal wastewater by continuous electrochemical process: Optimization and mechanism. Process Safety and Environmental Protection, 2024. 191: p. 523-539. DOI: https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.09.002
27. Stankovic, V., Metal removal from effluents by electrowinning and a new design concept in wastewater purification technology. Chemical and biochemical engineering quarterly, 2007. 21(1): p. 33-45.
28. Chen, G., Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and purification Technology, 2004. 38(1): p. 11-41. DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006
29. Jüttner, K., U. Galla, and H. Schmieder, Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. Electrochimica Acta, 2000. 45(15-16): p. 2575-2594. DOI: https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00339-X
30. Gorgievski, M., et al., Copper electrowinning from acid mine drainage: A case study from the closed mine “Cerovo”. Journal of hazardous materials, 2009. 170(2-3): p. 716-721. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.135
31. Eaton, A.D., et al., APHA: standard methods for the examination of water and wastewater. Centennial Edition., APHA, AWWA, WEF, Washington, DC, 2005.
32. Şengil, İ.A., S. Kulaç, and M. Özacar, Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation. Journal of hazardous materials, 2009. 167(1-3): p. 940-946. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.099
33. Sun, L., et al., Nickel removal from wastewater by electroflocculation-filtration hybridization. Desalination, 2009. 249(2): p. 832-836. DOI: https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.040
34. Chou, W.-L., Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation. Journal of hazardous materials, 2010. 177(1-3): p. 842-850. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.110

35. Arroyo, M., et al., Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor. Journal of Hazardous Materials, 2009. 169(1-3): p. 1127-1133. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.089
36. Bhatti, M.S., A.S. Reddy, and A.K. Thukral, Electrocoagulation removal of Cr (VI) from simulated wastewater using response surface methodology. Journal of Hazardous materials, 2009. 172(2-3): p. 839-846. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.072
37. Alam, P.N., et al. Improving Acid Mine Drainage Treatment through Electrocoagulation: Effect of Time, Electrode Distance, and Electrode Types. in E3S Web of Conferences. 2024. EDP Sciences. DOI: https://doi.org/10.1051/e3sconf/202454301004
38. Keleş Güner, E., R. Akkaş, and A. Özer, Synthesis of zinc sulfate hydroxide trihydrate by chemical precipitation and its transformation to zinc oxide. Chemical Engineering Communications, 2022. 209(9): p. 1203-1213. DOI: https://doi.org/10.1080/00986445.2021.1953486
39. Kania, H. and A. Marek, Corrosion behavior of Zn-Al-Mg-Si coatings in sulfur dioxide-containing environment. Applied Sciences, 2024. 14(5): p. 2120. DOI: https://doi.org/10.3390/app14052120
40. Lin, J.-L., et al., The origin of Al(OH)3-rich and Al13-aggregate flocs composition in PACl coagulation. Water Research, 2009. 43(17): p. 4285-4295. DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.023
41. Kelzenberg, S., et al., Chemical Kinetics of the Oxidation of Manganese and of the Decomposition of MnO2 by XRD and TG Measurements. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2019. 44(6): p. 714-724. DOI: https://doi.org/10.1002/prep.201800378
42. S. M. Moosavirad, Treatment and operation cost analysis of greywater by electrocoagulation and comparison with coagulation process in mining areas, Journal: Separation Science and Technology, volume 52, pages 1,742-1,750. DOI: https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1274761
43. Hasanzadeh_Sablouei, A. Seyed M. Moosavirad, Journal of Mining and Environment, Volume 10, Issue 4, Pages 1013-1029.
44. M.A. Mehdipoor a, S.M. Moosavirad, Effect of Holed Ferrum electrodes (HFE) on the efficiency of the electrocoagulation process for copper recovery and optimization of parameters, using RSM, Hydrometallurgy, Volume 194, Page 105313. DOI: https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105313
45. Z.Rahimi Zadeh, A.Hamidian, Natural Environment, Natural Resources of Iran, Vol. 69, No. 3, pp. 669–679.
46. Maciej, T., et al., Removal of Zinc from Conventrated Galvanic Wastewater by Sodium Trithiocarbonate: Process Optimization and Toxicity Assessment, Molecules, 2023, Jan 5, 28(2).546. DOI: https://doi.org/10.3390/molecules28020546