

بررسی فرآیند جداسازی فلز روی از باطله اکسیدی توسط اسید سیتریک

حسن کوهستانی*^۱، الهه سادات خاتمی^۲

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۷/۱۴، ش.ص: ۹۶-۸۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۱۵)

چکیده

تقاضای روز افزون به فلز روی باعث شده است که بازیابی آن از منابع ثانویه اهمیت زیادی پیدا کند. با توجه به مشکلات متعدد روش پیرومتالورژی، فرآیندهای هیدرومتالورژی بیش تر مد نظر قرار گرفته‌اند. بر این اساس در این مطالعه، بازیابی روی از باطله کوره القائی که حاوی بیش از ۳۰٪ اکسید روی است توسط فرآیند هیدرومتالورژی مورد بررسی قرار گرفته است. فرآیند مورد استفاده شامل خردایش و آنالیز ذرات باطله، حل‌سازی باطله در اسید سیتریک به‌عنوان یک اسید آلی و بررسی پارامترهای مؤثر بر انحلال می‌باشد. غلظت اسید، زمان حل‌سازی، دمای حل‌سازی و مقدار باطله پارامترهای مورد مطالعه بودند. با توجه به نتایج، شرایط بهینه به‌صورت غلظت اسید: ۱/۵M، زمان: ۶۰ min، دما: ۶۰°C و مقدار باطله: ۱/۵g اعلام شد. با اعمال این شرایط نرخ بازیابی ۸۲٪ برای فلز روی به‌دست آمد. سینتیک و ترمودینامیک فرآیند نیز بررسی شد و نتایج نشان داد که انحلال با واکنش شیمیایی کنترل می‌شود و مقدار انرژی فعال‌سازی ۱۷/۲KJ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بازیابی روی، هیدرومتالورژی، حل‌سازی، اسید سیتریک، باطله کوره القائی.

^۱ - استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۲ - کارشناسی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

*- نویسنده مسئول مقاله: h.koohestani@semnan.ac.ir

پیشگفتار

فلز روی از جمله فلزات غیر آهنی مهم می باشد که کاربردهای بسیاری در باتری ها، لحیم، مواد دی الکتریک، مواد پیزوالکتریک و غیره دارد [۱، ۲].

در طبیعت، فلز روی به صورت کانی های سولفیدی و اکسیدی یافت می شود. با توجه به تقاضای رو به رشد فلز روی، تحقیقات زیادی پیرامون استخراج آن از کانی های مختلف انجام شده است. اکسید روی معمولاً تحت دو عملیات پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی قرار می گیرد. با توجه به مشکلات زیست محیطی، بالا بودن هزینه، زمان بر بودن و خلوص پایین محصول در فرآیندهای پیرومتالورژی، انحلال فلز در هیدرومتالورژی علاقه زیادی به خود جلب کرده است [۱، ۳].

از دلایل این انتخاب می توان به نرخ بالای تولید، هزینه پایین، آلودگی کم تر و خلوص بالاتر فلز روی حاصل از فرآیند هیدرومتالورژی اشاره نمود. در فرآیندهای هیدرومتالورژی دو تکنولوژی اصلی بر پایه انحلال اسیدی و قلیایی وجود دارد. در انحلال قلیایی بیش تر از عامل آمونیاک و هیدروکسید سدیم و در انحلال اسیدی از اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک و اسیدهای آلی استفاده می شود [۴].

علاوه بر منابع طبیعی، منابع ثانویه مانند غبارها، باطله های صنایع مختلف و قراضه ها می تواند برای تولید روی بکار رود. البته این منابع به عنوان تهدیدی برای سلامتی و محیط زیست محسوب می شوند. از این رو عملیات روی آن ها و با هدف اصلی استخراج فلز آن ها بسیار زیاد مورد توجه قرار گرفته است. بر این اساس تقاضا و مصرف روی باعث شده است تا منابع ثانویه از اهمیت زیادی برخوردار باشند [۴-۶]. در این زمینه نیز روش پیرومتالورژی مشکلات خود را به دنبال دارد و در واقع هزینه بالا و مصرف انرژی بالا باعث شده است محققین به سمت روش های حل سازی پیش روند. مطالعات زیادی برای بازیابی فلزات مختلف از باطله ها انجام شده است [۳، ۷].

در مورد فلز روی نیز تعدادی پژوهش در زمینه انحلال اسیدی و قلیایی ترکیبات اکسیدی و سولفیدی آن صورت گرفته است. در یک مطالعه ای Jha و همکاران نشان دادند

که بازیابی نقره از منابع ثانویه/باطله ها می تواند توسط lixiviant های مختلف انجام شود [۶].

معمولاً از اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک، کربنات آمونیوم، کلرید آمونیوم، سود سوزآور و غیره به عنوان lixiviant برای انحلال روی استفاده می شود [۱، ۵]. بر اساس بررسی انجام شده، محققان دریافتند که محلول های اسید سولفوریک و آمونیاک، با توجه به پسماندهای اشباع سازگار با محیط زیست، جنبه اقتصادی، بازیابی روی و انتخابی بودن فرآیند، مناسب ترین عوامل انحلال برای چندین نوع منبع ثانویه حاوی روی هستند [۶، ۷].

بازیابی هیدرومتالورژیکی فلز روی و نمک های آن توسط Barrett و همکاران بررسی شد [۸]. انحلال روی از کنسانتره اسفالریت با استفاده از پیروکسید هیدروژن به عنوان اکسیدان در محلول اسید سولفوریک نیز توسط Pecina و همکاران آزمایش شد [۵].

در تحقیقی Dutra و همکاران، اثر روش حل سازی بر بازیابی روی را بررسی نمودند، آن ها غبار کوره قوس فولاد را در هیدروکسید سدیم حل کردند و پارامترهای مختلف را مورد ارزیابی قرار دادند و به ۷۴٪ بازیابی روی دست یافتند [۹]. در این راستا Jarupisitthorn و همکاران سینتیک فرآیند حل سازی روی را بررسی نمودند و از این طریق تأثیر عوامل مختلف را مشخص کردند [۱۰].

علی رغم استفاده از اسیدهای غیر آلی، اگر عملیات با آن ها به خوبی انجام نشود هنوز مشکلات زیست محیطی همراه خواهند داشت. امروزه در تحقیقات زیادی به جای آن ها از اسیدهای آلی استفاده شده است. از بین انواع مختلف آن ها مانند لاکتیک، اگزالیک، مالیک و غیره، اسید سیتریک هم ارزان تر بوده و هم به سبب ساختار مولکولی در بازیابی فلزات کارایی بهتری دارد [۱، ۴، ۱۱].

در مطالعه حاضر، بازیابی فلز روی از باطله کوره القائی بررسی می شود. عمل حل سازی در اسید سیتریک انجام شده است و عوامل مؤثر بر فرآیند نیز مورد ارزیابی خواهند گرفت. مقدار روی حل شده با دستگاه جذب اتمی تعیین می شود و نتایج در قالب نرخ بازیابی مقایسه می گردند.

مواد و روش‌ها

برای انجام آزمایش، اسید سیتریک (شرکت مرک)، اتانول و آب مقطر با خلوص بالا تهیه شد. باطله مورد استفاده بعد از خردایش و دانه بندی مورد آنالیز قرار گرفت. برای فرآیند ابتدا مقدار ۵۰ ml محلول از اسید سیتریک با غلظت مشخص آماده گردید و مقدار معینی باطله با اندازه کوچک‌تر از $350\ \mu\text{m}$ به آن اضافه گردید. محلول برای مدت زمانی همزده شد و بعد از فیلتر کردن، نمونه‌ای از آن برای تعیین مقدار روی حل شده مورد آنالیز قرار گرفت. برای تکمیل مطالعه، اثر عوامل مؤثر بر فرآیند (مانند زمان حل-سازی، غلظت اسید، مقدار باطله و دمای حل‌سازی) بررسی شد. برای محاسبه نرخ بازیابی فلز روی (R_{Zn}) از رابطه زیر استفاده شده است:

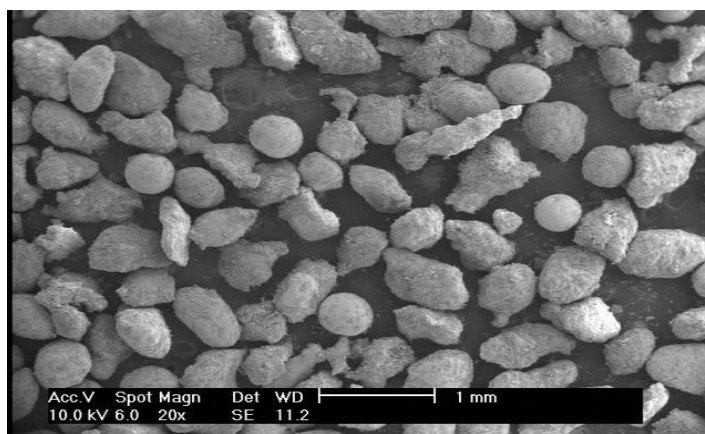
$$R_{Zn} = \frac{C.V}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

جدول ۱- آنالیز ترکیب باطله حاوی اکسید روی

ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	اکسید
۳۳/۱	۱/۸	۲۱/۳	۴/۲	۵/۵	۲/۲	۰/۲	۰/۰۷	درصد

جدول ۲- مقادیر پارامترهای واکنش برای انحلال ZnO در اسید سیتریک

پارامترهای ثابت	مقادیر پارامتر متغیر	پارامتر
دما: ۴۵°C، باطله: 1g	۲/۵، ۲، ۱/۵، ۱، ۰/۵	غلظت اسید (M)
غلظت اسید: 1.5M، دما: ۴۵°C	۲، ۱/۵، ۱، ۰/۵	وزن باطله (g)
غلظت اسید: 1.5M، دما: ۴۵°C، باطله: 1.5g	۸۰، ۶۰، ۴۵، ۲۵	دمای حل‌سازی (°C)
در شرایط مختلف	۶۰، ۴۵، ۳۰، ۱۵	زمان حل‌سازی (min)



شکل ۱- تصویر SEM از ذرات باطله

در این رابطه C غلظت فلز در محلول حل‌سازی (mg/dm^3)، V حجم محلول حل‌سازی (l) و C_0 مقدار روی در نمونه باطله (mg) است [۱۲].

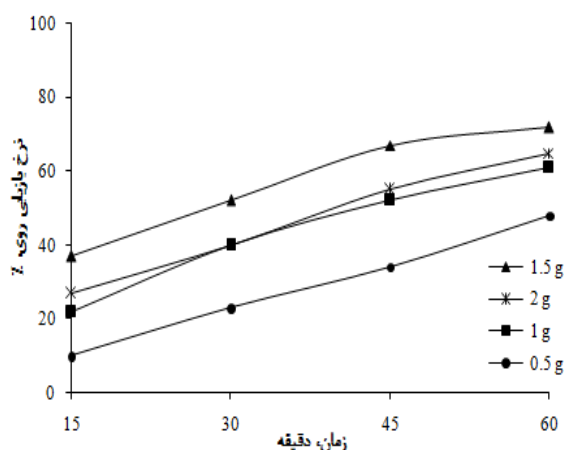
آنالیز ترکیب باطله با دستگاه XRD (D500) و بررسی مورفولوژی ذرات با دستگاه SEM/XL 30 انجام شد. مقدار فلز روی حل شده توسط آنالیز جذب اتمی (AAS) با مدل (AA24D/VARIAN) اندازه‌گیری شد.

آنالیز ترکیب باطله حاوی اکسید روی در جدول ۱ نشان داده شده است. این باطله بیش از ۳۰٪ اکسید روی دارد. اثر پارامترها روی انحلال اکسید روی با استفاده از اطلاعات و شرایط جدول ۲ بررسی شد. تصویر SEM از ذرات باطله نیز در شکل ۱ مشاهده می‌شود. ذرات مورفولوژی تقریباً کروی و ابعاد زیر $350\ \mu\text{m}$ دارند.

نتایج و بحث

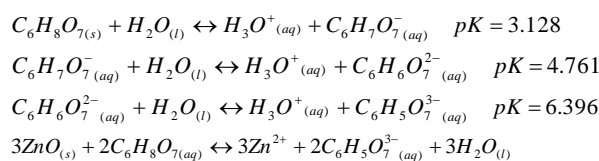
مکانیزم انحلال فلز از خاکه توسط اسید سیتریک به عنوان یک اسید آلی از مکانیزم محلول‌های اسیدی غیرآلی متفاوت است. اگر چه اسید سیتریک یک اسید ضعیفی است؛ اما یک عامل چلاتی و اتصال دهنده فلز عالی است. لیگاندها یا عوامل چلاتی توسط جذب ویژه روی سطوح خاکه و تشکیل کمپلکس با یون‌های فلز و با حلالیت بالا به انحلال خاکه کمک می‌کنند. تشکیل کمپلکس‌های لیگاند-فلز در سطح خاکه، دانسیته الکترون را به یون فلزی انتقال می‌دهد که سبب ناپایداری پیوندهای شبکه فلز-اکسیژن شده و بنابراین جدایی یون‌های فلزی و رفتن به محلول تسهیل می‌شود. لیگاندها همچنین انحلال خاکه‌ها را توسط تشکیل کمپلکس‌ها با یون‌های حل شده در محلول بهبود بخشیده و در نتیجه انحلال ظاهری خاکه را کاهش می‌دهند [۴، ۱۴، ۱۵].

شکل ۳ تأثیر مقدار باطله مورد استفاده را بر نرخ بازیابی روی نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، نرخ بازیابی با افزایش مقدار باطله ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در غلظت اسید سیتریک ۱/۵M بیش‌ترین بازیابی در ۱/۵ گرم باطله به‌دست آمده است و بیش از آن کاهش بازدهی رخ داده است. وقتی مقدار مواد جامد بیش‌تر می‌شود، مقدار باطله حل شده در واحد حجم محلول افزایش یافته و از این رو بازیابی افت می‌کند. این موضوع با نتایج Chen و همکاران در عملیات حل‌سازی اکسید روی توسط انحلال اسیدی و قلیایی سازگاری دارد [۱۶].



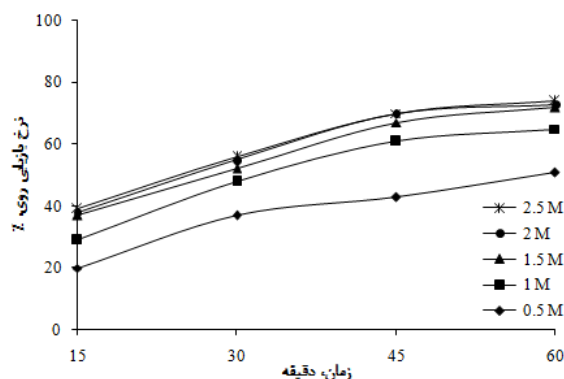
شکل ۳- اثر مقدار باطله بر انحلال روی در اسید سیتریک (غلظت اسید: 1.5M و دما: 45°C)

مراحل واکنش بین اکسید روی و اسید سیتریک می‌تواند به صورت زیر بیان شود [۱۱]:



در واقع از تجزیه اسید سیتریک یون H^+ حاصل می‌شود. اسید سیتریک شامل سه گروه کربوکسیل است. هنگامی این اسید بطور کامل تجزیه می‌شود، تشکیل کمپلکس کاتیون روی با آنیون سترات رخ می‌دهد.

تأثیر غلظت اسید بر انحلال فلز روی بر حسب زمان در شکل ۲ نشان داده شده است. زمانی که غلظت اسید سیتریک تا ۱/۵M افزایش می‌یابد، انحلال روی افزایش نشان داده و پس از آن رشد چشمگیری نشان نمی‌دهد. بنابراین، جهت کاهش مصرف اسید، غلظت بهینه ۱/۵M پیشنهاد شده است که نرخ بازیابی در آن ۷۲٪ بوده است. نتایج مشابهی توسط Hursit و همکاران با استفاده از اسید گلوکونیک به عنوان عامل حل‌سازی به‌دست آمد. به نظر می‌رسد افزایش غلظت اسید در محلول، سبب اشباع اسید در نزدیکی ذرات جامد می‌شود. بر عکس، این رفتار در حل‌سازی در محیط قلیایی یا اسید غیرآلی اکسید روی دیده نشده است [۱۳]. اثر غلظت اسیدهای مختلف HNO_3 ، H_2SO_4 ، H_3PO_4 و HCl بر انحلال روی از منابع طبیعی توسط Terry و همکاران بررسی شد. آن‌ها مشاهده کردند که نرخ انحلال روی به شدت وابسته به غلظت اسید می‌باشد [۵].



شکل ۲- تأثیر غلظت اسید سیتریک بر فرآیند حل‌سازی (دما: 45°C و مقدار باطله: 1g)

و بعد از مدتی نرخ بازیابی تغییرات محسوسی نخواهد داشت. بنابراین بعد از حد بهینه‌ای، زمان انحلال تأثیر خود بر فرآیند را تا حدودی از دست می‌دهد. در واقع با انحلال مقدار زیادی از فلز روی، انحلال باقیمانده روی با سرعت کم و به سختی صورت می‌گیرد. این نتایج مشابه نتایج حاصل از حل‌سازی اسیدی و قلیایی خاکه اکسید روی توسط محققان مختلف است.

با بررسی برخی از پارامترهای مؤثر، شرایط بهینه برای انحلال روی در اسید سیتریک تعیین شده که در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- شرایط بهینه به دست آمده بعد از بررسی پارامترها

نوع اسید	غلظت اسید	زمان	دما	مقدار باطله
اسید سیتریک	۱/۵ مولار	۶۰ دقیقه	۶۰°C	۱/۵ گرم

دو مکانیزم ممکن برای انحلال فلز توسط اسید سیتریک وجود دارد: ۱- حمله به یون‌های اسید و فلز توسط یون‌های هیدرونیوم (H_3O^+) و ۲- تشکیل کمپلکس‌های قابل حل فلز-لیگاند توسط چلات فلزات.

انحلال روی یک واکنش جامد-مایع است. سینتیک انحلال روی را می‌توان توسط مدل سینتیکی کاهش هسته^۱ با فرض اینکه باطله یک فاز جامد کروی همگن است بررسی نمود. روابط برای شرایط مختلف به صورت زیر بیان شده است [۱۱، ۱]: برای کنترل نفوذ لایه نازک مایع:

$$x = kt \quad (2)$$

برای کنترل نفوذ لایه محصول:

$$1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) = kt \quad (3)$$

برای کنترل واکنش شیمیایی سطحی:

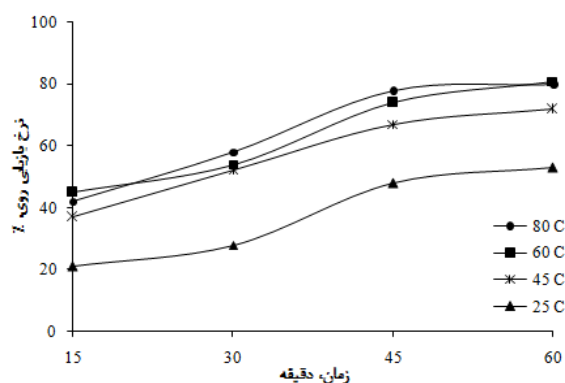
$$1 - (1-x)^{1/3} = kt \quad (4)$$

که x کسر تبدیل روی در زمان t و k ثابت نرخ ظاهری است. برای انحلال فلز روی توسط اسید سیتریک، واکنش شیمیایی (معادله آخر) کنترل کننده است [۱۱].

شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب نمودار مربوط به $1 - (1-x)^{1/3}$ و $1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)$ بر حسب زمان برای شرایط بهینه را

در شکل ۴ اثر دما بر فرآیند انحلال روی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که انحلال روی با افزایش دما بهبود می‌یابد. در زمان ۶۰ دقیقه، نرخ بازیابی از ۵۳٪ در دمای ۲۵°C به ۸۱٪ در دمای ۶۰°C افزایش داشته است. در واقع افزایش دما باعث افزایش سرعت حرکت ملکولی محلول شده و شانس برخورد عامل حل‌سازی با خاکه را بهبود می‌بخشد. بنابراین برخورد مولکولی، ضریب انتقال جرم و ثابت واکنش با افزایش دما افزایش می‌یابند. به عبارتی با افزایش دما، لایه محصول نازک‌تر و جریان نفوذ بیشتر می‌شود. البته این افزایش نرخ بازیابی با تغییرات دما در دماهای بالاتر کاهش یافته به گونه‌ای که در بالاتر از ۶۰°C افزایش بازیابی جزئی بوده است. با این وابستگی ضعیف به دما در دماهای بالا به نظر نمی‌رسد. فرآیند انحلال با یک واکنش شیمیایی کنترل شود. برخی از فلزات مانند کادمیوم، ژرمانیوم و مس رفتاری مشابه دارند [۵، ۱۷].

هنوز هیچ توضیحی برای این اثر وجود ندارد؛ ولی در تحقیقی Astuti و همکاران نشان دادند که بازدهی انحلال نیکل از خاکه در اسید سیتریک از دمای محیط تا ۴۰°C افزایش داشته و در دمای بالاتر از آن رشد چشمگیری نداشته است [۴]. البته Ahmed و همکاران در تحقیقی این پدیده را برای انحلال مس و روی موجود در سربراه در اسید سولفوریک به پلیمریزاسیون و هیدرولیز ارتباط داده‌اند [۵].

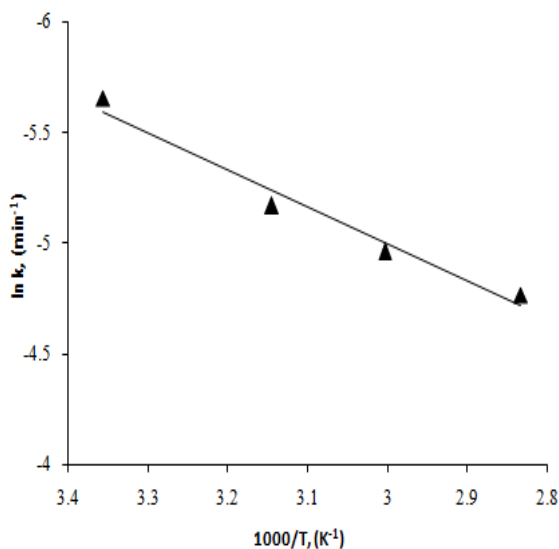


شکل ۴- تأثیر دما بر فرآیند انحلال روی در اسید سیتریک (غلظت اسید: 1.5M و مقدار باطله: 1.5g)

توسط شکل‌های ۲، ۳ و ۴ می‌توان تأثیر زمان حل‌سازی بر نرخ بازیابی را بررسی نمود. در این شکل‌ها نتایج نشان می‌دهد که با گذشت زمان، انحلال فلز روی بیشتر می‌شود

1- Shrinking Core Model (SCM)

نمودار ثابت سرعت برای دماهای مختلف بر حسب عکس دما و طبق رابطه آرنیوس در شکل ۷ رسم شده است. مقدار ظاهری انرژی فعال سازی (E) برای انحلال باطله در اسید سیتریک از شیب خط مستقیم و ۱۷/۲KJ به دست آمد. این مقدار انرژی، مکانیزم کنترل شیمیایی را تأیید می کند. به طور مشابه Teresa و همکاران برای انحلال روی در اسید سولفوریک انرژی فعال سازی ۵۰ KJ را به دست آوردند [۱۹].



شکل ۷-منحنی آرنیوس انحلال روی در اسید سیتریک

نتیجه گیری

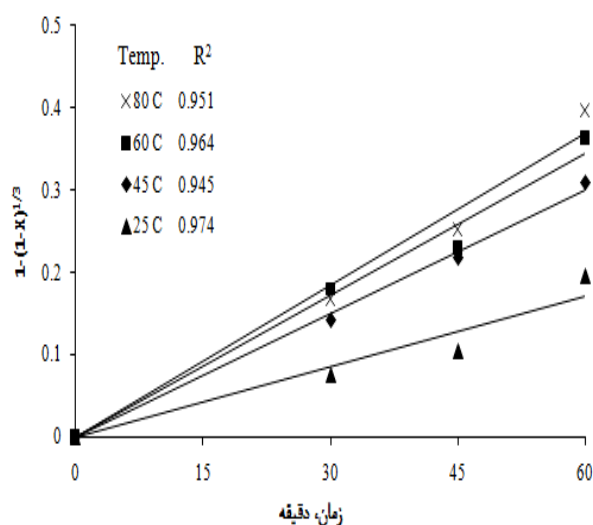
در این تحقیق حل سازی باطله حاوی اکسید روی با موفقیت در اسید سیتریک انجام گرفت. پارامترهای غلظت اسید، زمان، دما و مقدار باطله بر فرآیند حل سازی بررسی شد. افزایش در غلظت اسید، دما و زمان سبب بهبود نرخ بازیابی فلز روی می شود و با افزایش بیش از حد بهینه، تغییر محسوسی در بازیابی رخ نمی دهد. در صورتی که مقدار باطله تا یک مقدار بهینه باعث افزایش بازیابی و بیش از آن بازیابی را کاهش می دهد. پس از تعیین شرایط بهینه، سینتیک و ترمودینامیک فرآیند بررسی شد.

نشان می دهد. براساس ضریب همبستگی رگرسیون^۱ (R²) که در هر شکل نشان داده شده است، داده های تجربی با مدل کنترل با واکنش شیمیایی بیش تر همخوانی دارد.

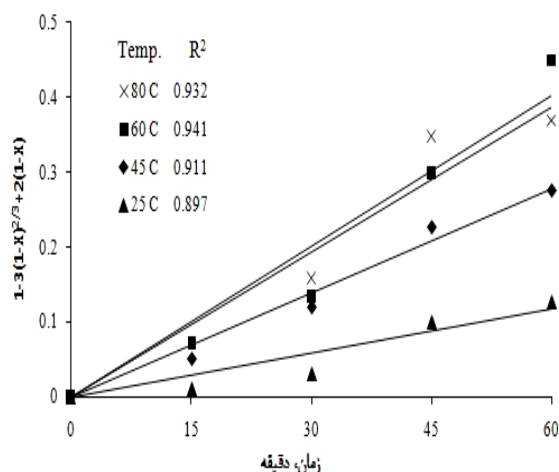
با توجه به تعیین مکانیزم انحلال، وابستگی واکنش شیمیایی به دما را نیز می توان با رابطه آرنیوس مطالعه نمود [۱۸، ۱۹]:

$$\ln k = \ln k_0 - E / RT \quad (\Delta)$$

که k ثابت سرعت (min⁻¹)، A فاکتور فرکانس (min⁻¹)، E انرژی فعال سازی (J.mol⁻¹)، R ثابت جهانی گازها (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹) و T دمای واکنش (K) است.



شکل ۵-منحنی 1-(1-x)^{1/3} بر حسب زمان در دماهای مختلف



شکل ۶- منحنی 1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x) بر حسب زمان در دماهای مختلف

¹- Regression Correlation Coefficient

References:

- 1- Deng, J., et al., Dissolution kinetics of zinc oxide ore with an organic acid. *International Journal of Metallurgical & Materials Engineering*, 2015. 1(2): p. 1-7.
- 2- Zhang, C., et al., Recovering of zinc from solid waste bearing sphalerite or zinc ferrite by mechano-chemical extraction in alkaline solution. *Procedia Environmental Sciences*, 2012. 16: p. 786-790.
- 3- Thorsen, G., A. Grislingås, and G. Steintveit, Recovery of zinc from zinc ash and flue dusts by hydrometallurgical processing. *JOM*, 1981. 33(1): p. 24-29.
- 4- Astuti, W., et al., Comparison of effectiveness of citric acid and other acids in leaching of low-grade Indonesian saprolitic ores. *Minerals Engineering*, 2016. 85: p. 1-16.
- 5- Ahmed, I., A. Nayl, and J. Daoud, Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016. 20: p. S280-S285.
- 6- Jha, M.K., V. Kumar, and R. Singh, Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, conservation and recycling*, 2001. 33(1): p. 1-22.
- 7- Kurama, H. and F. Goektepe, Recovery of zinc from waste material using hydro metallurgical processes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2003. 22(3): p. 161-166.
- 8- Barrett, E.C. and E. Nenniger, Hydrometallurgical treatment of electric arc furnace dusts. *US Pat*, 1992. 5.
- 9- Muzenda, E. and G.S. Simate, The Effect of Zinc Ion Concentration and pH on the Leaching Kinetics of Calcined Zinc Oxide Ore, 2nd International Conference on Advances in Engineering and Technology, South Africa, 2006.
- 10- Jarupisitthorn, C., T. Pimtong, and G. Lothongkum, Investigation of kinetics of zinc leaching from electric arc furnace dust by sodium hydroxide. *Materials Chemistry and Physics*, 2003. 77(2): p. 531-535.
- 11- Larba, R., et al., Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution. *Hydrometallurgy*, 2013. 134: p. 117-123.
- 12- Irannajad, M., M. Meshkini, and A.R. Azadmehr, Leaching of zinc from low grade oxide ore using organic acid. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2013. 49(2): p. 547-555.
- 13- Hurşit, M., O. Laçın, and H. Saraç, Dissolution kinetics of smithsonite ore as an alternative zinc source with an organic leach reagent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2009. 40(1): p. 6-12.
- 14- Cho, S., et al., Precursor effects of citric acid and citrates on ZnO crystal formation. *Langmuir*, 2009. 25(27): p. 3825-3831.
- 15- Prigiobbe, V. and M. Mazzotti, Dissolution of olivine in the presence of oxalate, citrate, and CO₂ at 90C and 120C. *Chemical Engineering Science*, 2011. 66(24): p. 6544-6554.
- 16- Chen, A., et al., Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore. *Hydrometallurgy*, 2009. 97(3): p. 228-232.
- 17- Kul, M. and Y. Topkaya, Recovery of germanium and other valuable metals from zinc plant residues. *Hydrometallurgy*, 2008. 92(3): p. 87-94.
- 18- Yoshida, T., Leaching of zinc oxide in acidic solution. *Materials transactions*, 2003. 44(12): p. 2489-2493.

- 19- Pecina, T., et al., Leaching of a zinc concentrate in H₂SO₄ solutions containing H₂O₂ and complexing agents. Minerals Engineering, 2008. 2(1): p. 23-30.