

RECOVERY LOGAM NIKEL DARI SPENT KATALIS NiO/Al_2O_3 DENGAN TEKNOLOGI LEACHING MENGGUNAKAN AMONIA-AMONIUM KARBONAT

Yuliusman[✉]

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Indonesia

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Agustus 2016
Disetujui September 2016
Dipublikasikan Oktober 2016

Keywords:
waste catalyst NiO/Al_2O_3 ;
nickel; leaching; ammonia-
ammonium carbonate

Abstrak

Setiap tahun, limbah katalis NiO/Al_2O_3 dihasilkan oleh unit Hydrogen Plant UP VI Pertamina Balongan sebesar 100 ton mengandung Ni sekitar 10-25%. Melihat jumlah, potensi dan berbahayanya limbah katalis nikel, perlu dilakukan suatu proses memperoleh nikel dari limbah tersebut melalui proses *leaching* menggunakan amonia-amonium karbonat. Amonia-amonium karbonat dipilih karena memiliki sifat tidak korosif dan ramah lingkungan. Tujuan penelitian ini adalah untuk mendapatkan kondisi optimum proses *leaching*. Parameter yang akan diuji untuk proses *leaching* adalah konsentrasi *leaching agent*, suhu dan waktu proses, serta untuk proses ekstraksi cair-cair adalah konsentrasi ekstrak dan pH. Setiap variasi proses dilakukan secara sekuensial dengan pengujian AAS. Uji EDX dilakukan untuk membuktikan adanya kandungan nikel dalam limbah katalis NiO/Al_2O_3 , hasilnya menunjukkan bahwa untuk logam nikel berada pada tingkat energi 7,477 dan 0,851 keV. Hasil analisis AAS untuk konsentrasi logam nikel awal pada katalis adalah sebesar 15,62 %-wt. Dari hasil *leaching* diketahui bahwa semakin tinggi suhu dan waktu proses, perolehan nikel akan semakin tinggi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum proses *leaching* adalah pada konsentrasi amonium karbonat 2 M, dengan suhu 60°C selama 5 jam, dengan rasio S/L sebesar 20 g/L, menghasilkan persentase *leaching* sebesar 29,31 % untuk sistem bejana terbuka.

Abstract

Annually, NiO/Al_2O_3 waste catalyst generated by Hydrogen Plant unit Pertamina at UP VI Balongan in the amount of 100 tonnes with Ni content of about 10-25%. Based on the number and dangerous waste nickel catalyst, it is necessary to do a recovery nickel process from that waste with leaching process using ammonia-ammonium carbonate. Ammonia-ammonium carbonate chosen because it has no corrosive properties and environmentally friendly. The purpose of this study is to obtain the optimum leaching conditions. The tested parameters for leaching processes are leaching agent concentration, temperature and processing time, and for liquid-liquid extraction process are the extractant concentration and pH. Each variation process was performed sequentially with AAS testing. EDX test was done to prove the existence of nickel content in the waste catalyst NiO/Al_2O_3 , the results show that nickel at the level of energy 7.477 and 0.851 keV. AAS analysis results for the initial concentration of nickel metal in the catalyst was 15.62% -wt. From the leaching results was known that the higher temperature and processing time, the recovery of nickel will be higher. The results showed that the optimum conditions leaching process was at a concentration of 2 M ammonium carbonate, with temperature was 60°C for 5 hours, and the ratio S/L was 20 g/L, resulting leaching percentage of 29.31% for open vessel system.

© 2016 Universitas Negeri Semarang

[✉] Alamat korespondensi:
Kampus UI Depok, Depok 16424
E-mail: usman@che.ui.ac.id

ISSN 0215-9945

PENDAHULUAN

Katalis memiliki peranan yang sangat penting di dalam dunia perindustrian, terutama dalam industri kimia. Katalis berfungsi untuk mengarahkan sintesis suatu produk menjadi selektif, sehingga diperoleh suatu produk yang diinginkan. Salah satu katalis yang sering digunakan dalam industri adalah katalis nikel, seperti NiO/Al₂O₃. Karakteristik utama katalis nikel adalah dapat mengabsorb hidrogen dalam jumlah besar (Weinberg Group 2007). Katalis nikel banyak digunakan dalam industri pengolahan minyak bumi, seperti dalam proses hidrogenasi, hidrosulfurisasi, *hydrorefining*, *hydrocracking* dan metanasi CO₂ dari hidrogen dan gas sintesis amonia (Parhi 2013). Katalis digunakan dalam industri secara terus-menerus dalam suatu proses kontinyu. Ketika katalis terus digunakan dan diregenerasi, aktivitas katalis akan berkurang sampai di titik tidak ekonomis kembali untuk diregenerasi, sehingga katalis tersebut dibuang menjadi limbah (Oza & Patel 2012). Rata-rata, umur pemakaian katalis nikel adalah 3 sampai 5 tahun (Wagner *et al.* 2003). Limbah katalis NiO/Al₂O₃ termasuk dalam golongan limbah berbahaya (B3) karena kandungan nikel dan pengotor lainnya yang dapat membahayakan lingkungan jika dibuang tanpa perlakuan khusus (Yang *et al.* 2010). Nikel juga merupakan sumber daya alam yang tak dapat diperbaharui, dengan fraksi nikel dalam tambang nikel di Indonesia hanya sekitar 1,45% (Pusdatin ESDM 2012). Harga nikel di Indonesia juga memiliki nilai yang cukup tinggi, yaitu sekitar Rp. 120.000.000,- per ton. Katalis NiO/Al₂O₃ digunakan pada unit *Hydrogen Plant* UP VI Pertamina Balongan. Limbah katalis NiO/Al₂O₃ yang dihasilkan mencapai 100 ton/tahun dengan persentase kandungan NiO dalam rentang 10–25% (Parhi *et al.* 2013).

Melihat jumlah, nilai ekonomi dan bahaya limbah katalis NiO/Al₂O₃, maka diperlukan suatu proses untuk dapat memperoleh kembali nikel dari limbah tersebut. Proses perolehan nikel dari padatan yang sudah pernah dilakukan adalah metode *leaching* (Zuniga *et al.* 2010; Erasmus 2012). Metode *leaching* merupakan proses yang sederhana, dapat dilakukan dalam skala besar, dan ekonomis dari segi

biaya (Erasmus 2012). Oleh karena itu, proses *recovery* awal yang dilakukan menggunakan metode *leaching*.

Proses *leaching* yang dilakukan menggunakan larutan yang dinamakan *leaching agent*. Terdapat beberapa jenis *leaching agent* yang sering digunakan dalam proses *leaching*, yaitu asam sulfat (Abdel-Aal & Rashad 2004; Agacayak & Vedef 2012), asam hidroklorik (Parhi *et al.* 2013; Zhang *et al.* 2015), amonia-amonium karbonat (Canbazoglu *et al.* 2005; Zuniga *et al.* 2010; Erasmus 2012), dan lain-lain. Dari berbagai *leaching agent* tersebut, amonia-amonium karbonat atau dapat disingkat menjadi AAC, memiliki beberapa kelebihan dibandingkan dengan *leaching agent* lainnya, karena dapat diperoleh kembali melalui proses *recycling*, tingkat korosif sangat rendah sehingga tidak memerlukan material khusus untuk bejana, dan ramah terhadap lingkungan.

METODE

Preparasi dan Karakteristik Limbah

Sampel yang akan diuji berasal dari limbah katalis nikel yang berbentuk padat. Sampel limbah padat dihaluskan dengan menggunakan penumbuk sehingga didapatkan sampel yang akan diuji berbentuk serbuk halus. Sampel tersebut sebelumnya dianalisis menggunakan metode pengujian *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDX, EVO MA 10, Merk Carl Zeiss-Bruker) untuk membuktikan kandungan logam nikel dalam limbah katalis dan melihat kandungan lain yang terdapat dalam limbah katalis. Jumlah logam nikel dalam limbah katalis dianalisis menggunakan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) untuk mengetahui jumlah logam nikel dalam limbah katalis tersebut.

Proses Leaching

Proses *leaching* bertujuan untuk melarutkan kandungan nikel dalam serbuk limbah katalis sehingga diperoleh suatu larutan yang siap untuk diekstraksi. *Leaching agent* yang digunakan dalam penelitian ini adalah larutan amonia-amonium karbonat. Parameter proses *leaching* yang diamati adalah pengaruh konsentrasi *leaching agent*, waktu

kontak, dan suhu operasi. Setelah proses *leaching*, dilakukan proses filtrasi untuk memisahkan larutan hasil *leaching* dengan residunya menggunakan kertas saring, karena larutan masih bersifat cair sehingga tidak diperlukan alat penyaring lainnya.

Proses *leaching* dilakukan dengan perbandingan *solid-per-liquid* (S/L) adalah 20 g/L, sehingga pada setiap percobaan 1 g padatan sampel akan dilarutkan pada 50 ml larutan amonia-amonium karbonat. Proses pengadukan dilakukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* bertujuan untuk mempercepat proses serta membantu distribusi partikel terlarut agar sama di setiap bagian. Proses ini dilakukan dalam *beaker glass* dengan variasi suhu operasi 45, 50, 55, dan 60°C, kemudian dilanjutkan dengan variasi waktu selama 120, 180, 240 dan 300 menit setelah didapatkan nilai suhu optimum. Hasil proses *leaching* dianalisis menggunakan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS, Shimadzu AA-6300) pada fasa akuatik setelah proses *leaching*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

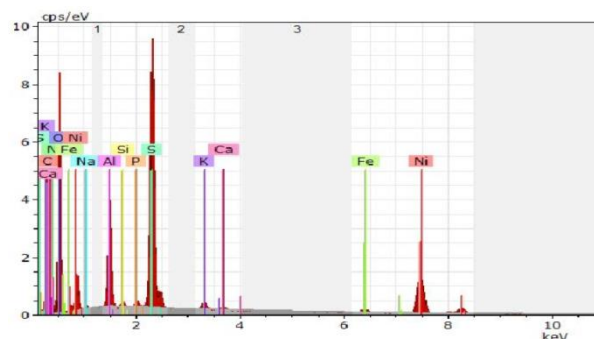
Preparasi dan Karakterisasi Limbah Katalis dengan EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) dan AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*)

Hasil preparasi limbah katalis ditunjukkan pada Gambar 1. Limbah katalis nikel yang masih berupa bongkahan sebelumnya harus dipreparasi terlebih dahulu, yaitu dengan menyamakan ukuran partikel menggunakan ayakan. Secara teori, semakin kecil ukuran partikel, semakin mudah terjadinya perpindahan massa dan panas, serta semakin tinggi laju *leaching* yang terjadi. Laju *leaching* meningkat ketika ukuran partikel meningkat dari 40-250 mesh, namun sangat sulit untuk menyiapkan ukuran partikel yang lebih besar dari 100 mesh. Selain itu juga sangat menguras waktu, serta pada rentang ukuran partikel 80-120 mesh, laju *leaching* yang tercapai sudah sekitar 96%. Oleh karena itu, ukuran ayakan yang digunakan pada penelitian ini diambil dari rata-rata rentang ukuran optimum partikel 80-120 mesh, yaitu sebesar 100 mesh (Fan *et al.* 2013).



Gambar 1. Limbah katalis NiO/Al₂O₃ ukuran 100 mesh

Hasil pengujian EDX pada titik 3 ditunjukkan pada Gambar 2. Uji EDX dalam penelitian ini bertujuan untuk membuktikan adanya kandungan nikel dalam limbah katalis NiO/Al₂O₃ tersebut. Uji EDX merupakan bagian dari serangkaian uji SEM-EDX, dimana pengujian SEM (*Scanning Electron Microscope*) terlebih dahulu dilakukan untuk memperoleh foto permukaan sampel dengan perbesaran tertentu, kemudian dilanjutkan dengan pengujian EDX.



Gambar 2. Hasil analisis spektrum EDX (Titik 3)

Sumbu Y menandakan jumlah kandungan setiap unsur, dan sumbu X menandakan tingkat energi dari setiap unsur (Gambar 2). Setiap unsur memiliki tingkatan energi tertentu, dimana akan terdeteksi pada 2 titik dalam spektrum. Untuk logam nikel, berada pada tingkat energi 7,477 dan 0,851 keV. Rincian kandungan unsur dalam bentuk angka dari limbah katalis NiO/Al₂O₃ dirangkum pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil karakterisasi EDX limbah katalis NiO/Al₂O₃

Unsur	Kandungan (% wt.)		
	Titik 1	Titik 2	Titik 3
Karbon	89,71	55,46	33,23
Oksigen	7,38	11,88	39,41
Nikel	0,57	7,81	7,36
Sodium	-	0,39	0,22
Magnesium	-	0,19	-
Aluminium	0,54	5,61	3,81
Silikon	0,18	0,40	0,13
Fosfor	-	0,26	0,22
Sulfur	0,77	5,76	10,00
Kalsium	0,17	1,07	0,14
Titanium	-	0,11	-
Vanadium	-	0,46	-
Besi	0,40	4,33	0,35
Kobalt	-	1,26	-
Copper	0,30	-	-
Molybdenum	-	5,01	-
Potasium	-	-	0,38
Nitrogen	-	-	4,73

Hasil analisis EDX pada Tabel 1 memperlihatkan bahwa terdapat 18 unsur yang terbaca dalam limbah katalis NiO/Al₂O₃, dan terbukti bahwa terdapat kandungan nikel dalam limbah katalis tersebut dengan persentase yang beragam, yaitu 0,57; 7,81; dan 7,36 %-wt pada 3 titik yang berbeda. Limbah katalis NiO/Al₂O₃ yang diperoleh dari UP VI Pertamina Balongan ini didominasi oleh 5 unsur, yaitu karbon, oksigen, nikel, aluminium dan sulfur, tetapi unsur yang paling mendominasi adalah karbon. Jumlah karbon yang cukup besar pada limbah katalis ini dapat disebabkan oleh beberapa faktor (Figueiredo *et al.* 2006), yaitu (i) nikel sangat aktif terhadap terbentuknya filament karbon pada permukaan, (ii) karbon pirolitik yang terbentuk pada temperatur tinggi dari *intermediate* yang dihasilkan pada fasa gas dengan reaksi homogen, dapat berinteraksi dengan permukaan atau terkondensasi menjadi butir kecil, yang mana akan terdeposit pada permukaan membentuk *coke*, (iii) proses adsorpsi hidrokarbon, menghasilkan *chemisorbed* atom karbon pada permukaan, serta (iv) proses disolusi dan difusi melalui logam pada area pertumbuhan

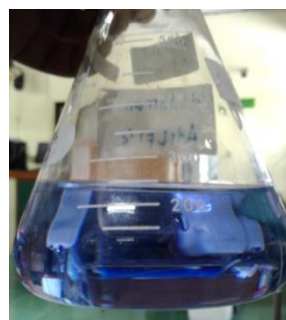
aktif dimana endapan karbon keluar, meningkat di bagian belakang logam. Mekanisme ini menjelaskan alasan mengapa karbon terdeposit tanpa mendeaktivasi katalis, yakni karena permukaan logam yang terbuka untuk fasa gas tidak terhalangi.

Pengujian EDX dilakukan 3 kali pada 3 titik yang berbeda pada sampel. Hal tersebut bertujuan untuk mendapatkan hasil yang lebih akurat dan merata pada setiap bagian permukaan sampel. Jumlah kandungan nikel yang didapat dari uji EDX tidak dapat digunakan untuk menghitung persentase hasil *leaching*, sehingga diperlukan metode pengujian lain, yaitu AAS.

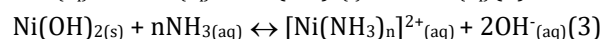
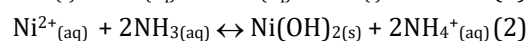
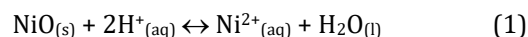
Uji AAS bertujuan untuk mengetahui jumlah kandungan logam nikel yang terdapat pada sampel limbah katalis NiO/Al₂O₃, dimana konsentrasi logam nikel yang diperoleh digunakan untuk menghitung persentase perolehan logam dalam setiap variasi proses. Hasil analisis AAS untuk konsentrasi logam nikel awal adalah sebesar 15,62 %-wt, dengan rasio *solid-per-liquid* (S/L) sebesar 4 g/L.

Proses Leaching

Terdapat tiga variasi yang dilakukan pada proses *leaching*, yaitu konsentrasi amonium karbonat, suhu, dan waktu. Keberadaan nikel kompleks *amine* ditandai dengan larutan berwarna biru yang ditunjukkan pada Gambar 3.

**Gambar 3.** Larutan hasil *leaching*

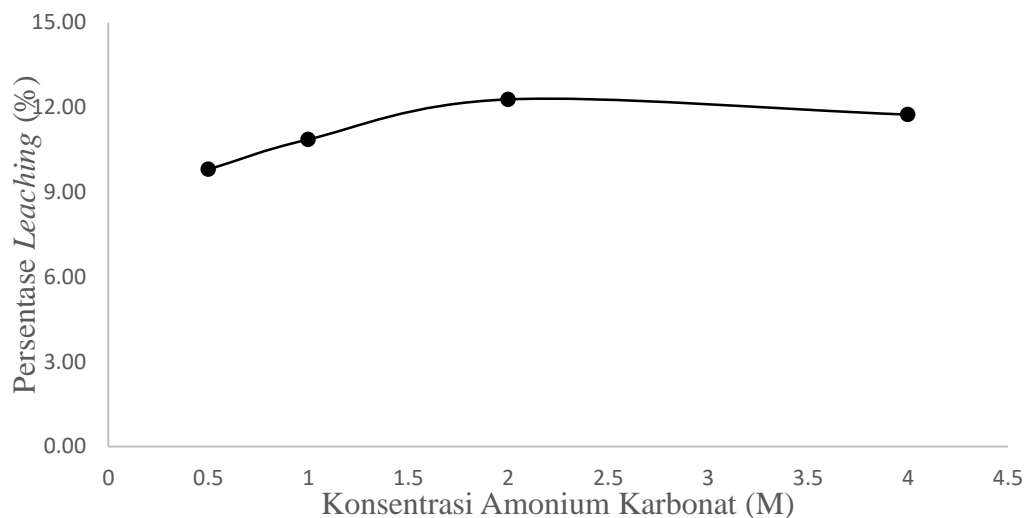
Reaksi nikel dengan *leaching agent* yang terjadi pada proses *leaching* ditunjukkan pada persamaan 1, 2 dan 3 (Ziemniak & Goyette 2003) :



Padatan NiO terlebih dahulu bereaksi dengan ion H^+ dari reaksi antara amonium karbonat dengan amonia, membentuk ion Ni^{2+} . Kemudian ion Ni^{2+} bereaksi dengan molekul amonia membentuk endapan $Ni(OH)_2$, kemudian endapan tersebut akan bereaksi dengan amonia kembali membentuk nikel kompleks *amine* dan ion OH^- .

Pengaruh Konsentrasi *Leaching Agent* terhadap Persentase *Leaching*

Profil pengaruh konsentrasi amonium karbonat terhadap persentase *leaching* ditunjukkan pada Gambar 4. Dalam variasi konsentrasi amonium karbonat, variabel suhu dan waktu menggunakan nilai optimum yang diperoleh dari literatur, yaitu suhu $60^\circ C$ dan waktu selama 180 menit (Erasmus 2012).



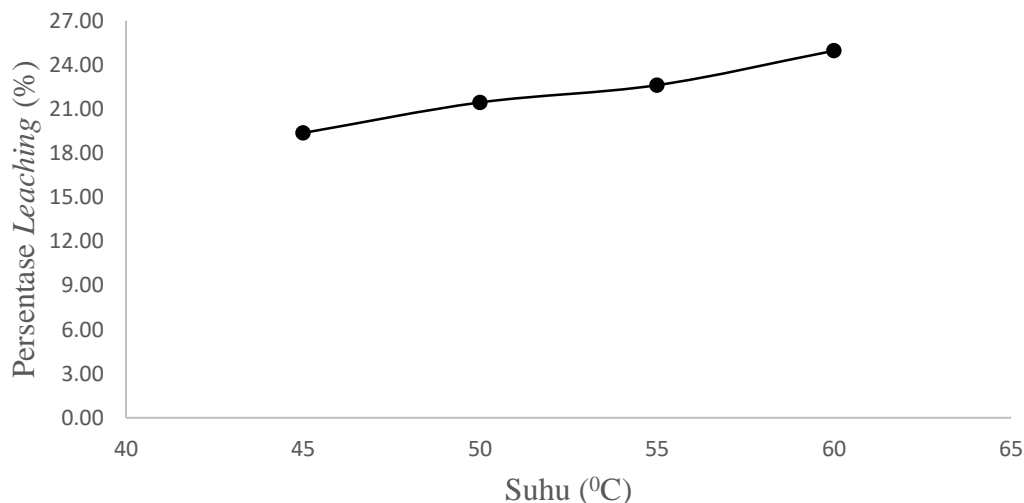
Gambar 4. Pengaruh konsentrasi amonium karbonat terhadap persentase *leaching*

Gambar 4 menunjukkan bahwa persentase *leaching* meningkat dari konsentrasi amonium karbonat 0,5 sampai 2 M, namun saat konsentrasi dinaikkan menjadi 4 M, nilai persentase *leaching* sedikit menurun. Persentase nikel maksimum yang *terleaching* adalah 12,28% pada konsentrasi 2 M. Hal ini tidak bersesuaian dengan teori dari literatur. Seharusnya, persentase *leaching* terus meningkat dari konsentrasi amonium karbonat 0,5 sampai 4 M (Erasmus 2012). Penambahan konsentrasi amonium karbonat akan meningkatkan aktivitas ion amonia dalam larutan sehingga jumlah ion nikel yang dapat terikat akan semakin besar (Yu-chun *et al.* 2010). Faktor pertama yang menyebabkan menurunnya persentase *leaching* pada konsentrasi 4 M adalah karena amonium karbonat terdekomposisi menjadi NH_3 dan CO_2 pada suhu $60^\circ C$, sehingga mengurangi jumlah ion NH_4^+ yang dapat meningkatkan aktivitas

ion amonia. Hilangnya amonia karena sistem bejana terbuka juga berpengaruh terhadap rendah persentase *leaching*. Faktor kedua yang mempengaruhi adalah karena terjadi penggumpalan sampel yang dapat menyebabkan proses *leaching* berlangsung kurang efektif. Faktor lain yang memungkinkan adalah bahwa proses *leaching* pada konsentrasi 2 M dan 4 M sudah mendekati kondisi optimum, sehingga penambahan atau pengurangan yang terjadi sangat sedikit.

Pengaruh Suhu terhadap Persentase *Leaching*

Profil pengaruh suhu terhadap persentase *leaching* ditunjukkan pada Gambar 5. Pada variasi suhu, variabel konsentrasi amonium karbonat menggunakan nilai optimum dari variasi pertama yaitu sebesar 2 M, dan variabel waktu menggunakan nilai waktu 4 jam.



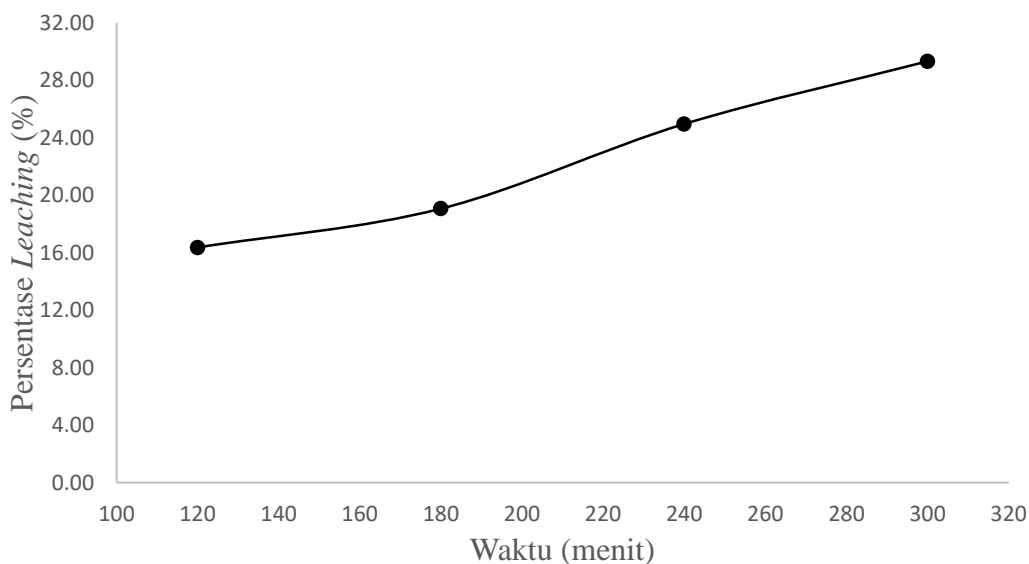
Gambar 5. Pengaruh suhu terhadap persentase *leaching*

Gambar 5 memperlihatkan bahwa persentase *leaching* terus mengalami kenaikan dari suhu 45°C sampai 60°C. Persentase nikel maksimum yang *terleaching* adalah 24,95% pada 60°C. Hal ini bersesuaian dengan teori dimana semakin tinggi suhu maka reaksi akan berlangsung lebih cepat sehingga akan meningkatkan persentase *leaching*. Kenaikan persentase *leaching* disebabkan oleh meningkatnya laju reaksi dan laju difusi seiring meningkatnya suhu proses. Laju reaksi akan meningkat karena semakin tinggi suhu akan meningkatkan energi di dalam proses, membuat

partikel larutan lebih sering bertumbukan dengan padatan, sehingga akan memudahkan padatan terlarut dan akan meningkatkan persentase *leaching*.

Pengaruh Waktu terhadap Persentase *Leaching*

Profil pengaruh waktu terhadap persentase *leaching* ditunjukkan pada Gambar 6. Pada variasi waktu operasi, variabel konsentrasi amonium karbonat menggunakan nilai optimum dari variasi pertama yaitu sebesar 2 M, dan variabel suhu menggunakan nilai optimum dari variasi kedua yaitu 60°C.



Gambar 6. Pengaruh waktu terhadap persentase *leaching*

Gambar 6 memperlihatkan bahwa persentase *leaching* meningkat dari waktu operasi 2 jam sampai 5 jam. Persentase nikel maksimum yang terleaching adalah 29,31% pada 5 jam. Kenaikan persentase *leaching* disebabkan karena semakin besar kontak antara sampel dengan *leaching agent* seiring dengan bertambahnya waktu operasi, dimana jumlah nikel yang terlarut akan semakin besar. Kenaikan yang cukup signifikan pada keempat variasi waktu menunjukkan kecenderungan persentase *leaching* akan semakin besar jika waktu proses *leaching* diperbesar, namun hal tersebut akan menjadi tidak efisien. Hal ini dibuktikan dalam penelitian Zuniga *et al.* (2010) dimana persentase perolehan nikel sampai waktu diatas 10 jam untuk suhu 60°C tidak mengalami peningkatan yang signifikan.

SIMPULAN

Berdasarkan penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan, maka dapat diambil beberapa simpulan sebagai berikut: (i) limbah katalis NiO/Al₂O₃ digunakan pada unit *Hydrogen Plant* UP VI Pertamina Balongan mengandung logam nikel, sebesar 15,62 %-wt, dengan rasio *solid-per-liquid* (S/L) sebesar 4 g/L, (ii) proses *leaching* sangat dipengaruhi oleh konsentrasi *leaching agent*, suhu dan waktu *leaching*, dan (iii) kondisi optimum proses *leaching* dalam penelitian ini adalah pada konsentrasi amonium karbonat 2 M, dengan suhu 60°C dan waktu kontak selama 5 jam. Pada kondisi tersebut dihasilkan persentase *leaching* sebesar 29,31%.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdel-Aal EA, & Rashad MM. 2004. Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid. *Hydrometallurgy* 74: 189-194.
- Agacayak T & Zedef V. 2012. Dissolution kinetics of a lateritic nickel ore in sulphuric acid medium. *Acta Montanistica Slovaca* 17: 33-41.
- Canbazoglu M, Bingol D, & Guler, H. 2005. Ammonia/ammonium carbonate leaching of malachite ores. *The Journal of Ore Dressing* 7(14): 1-17.
- Erasmus M. 2012. Leaching of nickel laterite with a solution of amonia and amonium karbonat utilizing solids liquid separation under pressure. *Thesis*. Faculty of Engineering at the Stellenbosch University.
- Fan X, Xing W, Dong H, Zhao J, Wu Y, Li B, Tong W, & Wu X. 2013. Factors research on the influence of leaching rate of nickel and cobalt from waste superalloys with sulfuric acid. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, 2: 63-67.
- Figueiredo H, Neves IC, Quintelas C, Tavanés T, Taralunga M, Mijoin J & Magnoux P. 2006. Oxidation catalysts prepared from biosorbents supported on zeolite. *Applied catalysis B: Environmental*. 66: 274-280
- Oza R & Patel S. 2012. Recovery of nickel from spent Ni/Al₂O₃ catalysts using acid leaching, chelation and ultrasonication. *Res J Recent Sci* 1: 434-443.
- Parhi PK, Park KH, & Senanayake G. 2013. A kinetic study on hydrochloric acid leaching of nickel form Ni-Al₂O₃ spent catalyst. *J Ind Eng Chem* 19(2): 589-594.
- Pusdatin ESDM. 2012. *Kajian Supply Demand Mineral*. Jakarta: Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral.
- Wagner AL, Osborne RS, & Wagner JP. 2003. Prediction of deactivation rates and mechanisms of reforming catalysts. *Prep Pap Am Chem Soc Div Fuel Chem* 48(2): 748-749.
- Weinberg Group. 2007. *The Importance of Nickel Compounds: Catalyst*. The Weinberg Group LLC: Brussels.
- Yang QZ, Qi GJ, Low HC, & Song B. 2010. Sustainable recovery of nickel from spent hydrogenation catalysts : economics, emission and wastes assessment. *J Clean Prod* 19(4): 365-375.
- Yu-Chun Z, Wen-Ning M, Yan L & Qian X. 2010. A green process for recovering nickel from nickeliferous laterite ores. *Trans Nonferrous Met Soc China* 20: 65-70
- Zhang P, Guo Q, Wei G, & Qi T. 2015. Extraction of metals from saprolitic laterite ore through pressure hydrochloric-acid selective leaching. *Hydrometallurgy* 157: 149-158.
- Ziemniak SE & Goyette MA. 2003. *Nickel(II) oxide solubility and phase stability in high temperature aqueous solutions*. New York: Lockheed Martin Corporation.
- Zuniga M, Parada F, & Asselin E. 2010. Leaching of limonitic laterite in ammoniacal solutions with metallic iron. *Hydrometallurgy* 104: 260-267.