*Revista Tecnocientífica URU* Universidad Rafael Urdaneta No. 19 Julio - Diciembre 2020 Depósito Legal: PPI 201402ZU4464 ISSN: 2343-6360 *CC BY 3.0 VE* 

# Efectividad de la lixiviación ácida en la remoción de azufre inorgánico de carbones minerales

Rita Fereira, Fabiangel Pulgar, José González y Juan Hernández

Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo-Venezuela.

Laboratorio de Carbón. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

Correo electronico: <u>elehung@gmail.com</u>; <u>fppv01@gmail.com</u>; <u>amorosogonzalez@yahoo.com</u> y jjhgamb@gmail.com

Recibido: 04-02-2020 Aceptado: 17-09-2020

#### Resumen

El objetivo principal de esta investigación consiste en determinar la efectividad de la lixiviación ácida en la remoción de azufre inorgánico de carbones minerales utilizando ácidos fuertes como agentes lixiviantes. Se empleó para esta investigación como materia prima el carbón mineral de la Cuenca Guasare de la mina Paso Diablo. Durante esta investigación se caracterizó el carbón de Guasare en función del análisis inmediato, porcentaje de azufre y granulometría pulverizada. Se desarrolló un método de colorimétrico para determinar azufre inorgánico en soluciones carbón-ácido inorgánico por el método de espectrofotometría UV-VIS. Se determinó la capacidad de los ácidos fuertes en la remoción del azufre inorgánico mediante el proceso de lixiviación a diferentes condiciones de concentración y temperatura para un mismo tiempo de contacto. Los resultados indican que a mayor longitud de onda se obtiene mayor absorbancia, por lo tanto, mayor concentración de azufre en solución. Por otra parte, se obtuvo que, al aumentar la concentración de los ácidos, así como la temperatura, aumenta la capacidad del ácido de remover azufre del carbón, siendo el HNO<sub>3</sub> con el que se obtuvo mayor porcentaje de remoción de azufre con 98.04%, seguido del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 70.1% y por último el HCl con 60%.

Palabras Claves: Azufre inorgánico, ácidos fuertes, lixiviación, espectrofotometría.

# Effectiveness of acid leaching in the removal of inorganic sulfur from mineral coals

#### Abstract

The main objective of this research is to determine the effectiveness of acid leaching in the removal of inorganic sulfur from mineral coals using strong acids as leaching agents. The mineral coal of the Cuenca Guasare of the Paso Diablo mine was used as raw material for this investigation. During this investigation, Guasare coal was characterized according to the immediate analysis, percentage of sulfur and pulverized granulometry. A colorimetric method was developed to determine inorganic sulfur in coals -inorganic acid solutions by the UV-VIS spectrophotometry method. The capacity of strong acids in the removal of inorganic sulfur was determined by the leaching process at different concentration and temperature conditions for the same contact time. The results indicate that the greater the wavelength, the greater the absorbance, therefore, the higher the concentration of sulfur in solution. On the other hand, it was obtained that, when increasing the concentration of the acids, as well as the temperature, the acid's capacity to remove sulfur from the coals increased, being the HNO<sub>3</sub> with which a greater percentage of sulfur removal was obtained with 98.04%, followed by H<sub>a</sub>SO<sub>4</sub> with 70.1% and finally HCl with 60%.

Key words: Inorganic sulfur, strong acids, leaching, spectrophotometry.

### Introducción

El carbón representa un tercio de todas las fuentes energéticas utilizadas actualmente en el planeta según IEA[1]. La industrialización ha promovido el aumento de la demanda energética de carbón por ser fácilmente disponible y económico.

En palabras de Barberii[2], el estado Zulia es una de las principales regiones carboníferas de Venezuela contando con la explotación de importantes yacimientos de carbón como la mina Paso El Diablo.

Una buena parte del azufre en el carbón se encuentra combinada con diferentes metales, pero sobretodo con hierro formando un sulfuro que se le llama piritas según Caselli[3]. Esta pirita de acuerdo a Calkins[4] es la principal forma de azufre inorgánico presente en la mayoría de los carbones.

Por otro lado, en palabras de Quijandría y Aramburu[5] las emisiones de gases, fundamentalmente el  $S0_2$  y material particulado contaminan el medio ambiente y afectan la salud de los humanos, la fauna y el agua.

Los carbones con alto contenido de azufre se pueden mejorar mediante desulfuración a través de procesos físicos, químicos y biotecnológicos según Demirbas y Balat[6].

La desulfuración del carbón es necesaria, no solo para minimizar la contaminación del aire causada por la emisión de óxidos de azufre durante la combustión, sino también para aumentar la calidad del carbón.

Para llevar a cabo esta investigación se establecieron como objetivos:

1. Identificar la calidad del carbón mineral procedente de la Cuenca de Guasare (mina Paso El Diablo), en términos del análisis inmediato, porcentaje de azufre y granulometría pulverizada.

2. Desarrollar un método colorimétrico para la determinación de azufre inorgánico en solución a través del uso de métodos espectrofotométricos para soluciones carbón-ácido inorgánico.

3. Determinar la capacidad de los ácidos clorhídrico, sulfúrico y nítrico en la remoción del azufre inorgánico presentes en las muestras de carbones de la mina Paso El Diablo mediante pruebas de laboratorio a diferentes diluciones y temperatura.

## Metodología

A continuación, se explican los pasos necesarios para llevar a cabo de forma exitosa los objetivos propuestos, en donde, se especifica el conjunto de procedimientos que fueron empleados para el desarrollo de esta investigación.

La materia prima utilizada fue carbón mineral proveniente del Guasare en la mina paso Diablo, ubicada en la región noroeste del estado Zulia. Las muestras se encontraban contenidas en envases plásticos de polietileno de 20 kg de material selladas herméticamente.

La caracterización del carbón mineral se realizó por medio del análisis inmediato de carbón basado en las normas ASTM. Para humedad (Norma ASTM D3302), materia volátil (Norma ASTM D5142), cenizas (Norma ASTM D3174), carbono fijo (Norma D3172), azufre (Norma ASTM D3177), poder calorífico (Norma ASTM D5865) y granulometría pulverizada (Norma ASTM E-11). Teniendo la materia prima, se dispuso a su tamizado con una granulometría de -50+70 Mesh.

Seguido de esto, se prepararon las soluciones lixiviantes de tres ácidos diferentes (nítrico, clorhídrico y sulfúrico) a concentraciones de 5, 10 y 15% y se tomaron las muestras de carbón ya tamizadas para llevar a cabo el proceso de lixiviación ácida.

En el lavado de muestras se pesaron 5 gramos de carbón mineral para cada uno de los ensayos con la ayuda de un crisol y una balanza digital de precisión 0.001g. Se agregaron 100 ml de solución lixiviante en un vaso de precipitado y se agregaron los 5 gramos de carbón previamente pesado, luego con

la ayuda de un agitador y una plancha magnética se hizo el proceso de lavado a diferentes temperaturas, las cuales fueron de 40 °C, 50 °C y 60 °C a un mismo tiempo de contacto de 60 minutos para cada uno de los ensayos. Se realizaron en total 27 ensayos.

Posteriormente con la ayuda de papel filtro y un embudo se filtraron las soluciones y los sólidos se llevaron al horno para secado a 120°C. Seguido de esto, se sacaron los sólidos del horno y se pesaron. Las soluciones lixiviadas se almacenaron en balones aforados de 100 ml.

Para el desarrollo del método colorimétrico, teniendo las soluciones lavadas, se seleccionó la solución patrón tomando aquellas con mayor intensidad de color para cada ácido. Se determinó la concentración de azufre presente en cada solución patrón partiendo de la cantidad de porcentaje de azufre obtenido por el procedimiento de la norma ASTMD3177.

Luego, se determinó la longitud de onda de máxima absorción utilizando un espectrofotómetro UV-VIS modelo Génesis 10 UV (Thomas Scientific, Madison USA). Se verificó el rango espectral correspondiente al color de las soluciones y se midió la absorbancia de las respectivas soluciones patrón a diferentes longitudes de onda.

Se construyó la curva de calibración, se tomaron las 3 soluciones patrón, se diluyó cada una de ellas hasta un factor de 8 y se almacenó e identificó cada una en balones aforados de 100 ml.

Se midió la absorbancia cada una de las soluciones patrón y diluciones con el valor de longitud de onda máximo en el espectrofotómetro. Con los valores de concentración y absorbancia obtenidos, se graficaron las 3 curvas de calibración para cada ácido y se determinó la absorbancia de cada muestra a la longitud de máxima absorción.

Los valores obtenidos se registraron para su uso posterior en la construcción de tablas y gráficos necesarios. La concentración de azufre en solución en cada muestra fue automáticamente calculada a partir de la curva de calibración.

Finalmente, se determinó la capacidad de los ácidos clorhídrico, sulfúrico y nítrico en la remoción del azufre inorgánico presentes en las muestras de carbón.

## Análisis de los resultados

En la Tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización del carbón minera. Los valores mostrados en esta tabla, demuestran que se tiene un carbón de buena calidad debido a su bajo contenido de azufre (0.51%), además de esto, presenta valores aceptables de humedad (4.50%), lo cual beneficia el poder calorífico del carbón (4.908,72 Kcal/kg), ya que mientras menor es el porcentaje de humedad en la muestra más alto será el poder calorífico. El contenido de ceniza (5.60%), muestra un valor alto en comparación con los carbones de alto rendimiento, sin embargo, por las razones anteriores, este carbón es considerado de buena calidad. De acuerdo al contenido de carbono fijo (58,40%) y según la clasificación ASTM–388-111, el carbón mineral se clasifica como carbón bituminoso.

% Carbono	% Humedad	% Cenizas	% Volatiles	% Azufre	Poder Calorífico
fijo	+/- 0,3%	+/- 0,5%	+/- 0,5%	+/- 0.05%	(Kcai/kg) +/- 50
58.40	4.50	5.60	35.10	0.51	4.908,72

 Tabla 1. Caracterización de las muestras de carbón mineral de Guasare en función del análisis inmediato, porcentaje de azufre y poder calorífico

Tamiz	Diámetro de malla	Peso retenido (g) (rango)	% Peso rete- nido	% Peso reteni- do acumulado	% Tamizado
	μm				
8	2,36 mm	50,26 de 185	27,11	27,17	72,84
14	1,4 mm	40,60de 185	21,95	49,11	50,89
16	1,18 mm	25,05de 185	13,54	62,65	37,35
30	600µm	21,06de 185	11,39	74,03	25,96
50	300µm	15,17de 185	8,20	82,23	17,77
70	212 μm	10,03de 185	5,67	87,90	12,09
100	150µm	8,45de 185	4,57	92,47	7,53
120	125µm	6,05de 185	3,27	95,74	4,26
140	106µm	5,61 de 185	3,03	98,78	1,22
170	90µm	0,85 de 185	0,46	99,23	0,77
200	75µm	0,40de 185	0,22	99,45	0,55
Pérdidas	-	1,01 de 185	0,55	100	0,00
Total	-	-	99,99	-	-

Tabla 2. Caracterización de las muestras de carbón mineral de Guasare en función de la granulometría pulverizada.

En la Tabla 2 se encuentran los resultados obtenidos en el tamizado del carbón mineral en función de la granulometría pulverizada. La porción resultante del muestreo alcanzó el 13.87% del total del carbón molido y tamizado. Se puede observar la granulometría utilizada, la cual fue de -50+70 Mesh, lo que corresponde a un valor de rango pulverizado de carbón. Este rango, entre 200-300 µm, se utiliza en el mercado internacional del carbón. Ahmed *et al*[7] indica que la tasa de extracción aumenta a medida que aumenta el tamaño de la malla. Cuanto menor es el tamaño de la partícula, mayor es el área interfacial entre el sólido y el líquido.

Solución patrón	Ácido	Concentración del ácido (%)	Temperatura (°C)	Azufre en la muestra sin lavar (%)	Concentración de Azufre en la solución patrón (ppm)
1	HNO <sub>3</sub>	15	60	0,51	255
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	60	0,51	255
3	HCl	15	60	0,51	255

En la Tabla 3 se muestran las condiciones operacionales para cada solución patrón. Se escogieron las 3 soluciones por su intensidad de color. Se muestran las variables de cada solución patrón a las condiciones de lixiviación con la cual se realizó el lavado para cada una. También se observó el contenido de azufre de la muestra de carbón.



Figura 1. Espectro de absorción para la solución patrón de HNO<sub>3</sub>



Figura 2. Espectro de absorción para la solución patrón de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Figura 3. Espectro de absorción para la solución patrón de HCl.

En las figuras 1, 2 y 3, se muestran los espectros de absorción para cada uno de los ácidos a la longitud de máxima absorción, obedeciendo a lo dicho en la literatura. Se tomó la longitud de onda correspondiente a la que absorbe luz, la solución coloreada. La longitud de onda utilizada fue de 700 nm, aunque según la Díaz *et al.* [8], esta puede variar en el rango de 650 a 780 nm, según la intensidad del color.

Tabla 5. Determinación de la concentración de azufre en solución para HNO<sub>3</sub>.

Muestras	Concentración del ácido (%)	Temperatura (°C)	Absorbancia	Concentración de azufre en la solu- ción (ppm)	Azufre en solución (%)
1	5	40	0.078	119.20	0.238
2	5	50	0.085	130.33	0.26
3	5	60	0.098	151.03	0.302
4	10	40	0.113	174.90	0.35
5	10	50	0.124	192.41	0.385
6	10	60	0.134	208.33	0.417
7	15	40	0.145	225.84	0.452
8	15	50	0.153	238.57	0.478
9	15	60	0.161	251.31	0.50

Muestras	Concentración (%)	Temperatura (°C)	Absorbancia	Concentración de azufre en la solu- ción (ppm)	Azufre en solución (%)
10	5	40	0.105	102.61	0.205
11	5	50	0.116	114.21	0.228
12	5	60	0.129	127.92	0.256
13	10	40	0.141	140.58	0.281
14	10	50	0.153	153.23	0.306
15	10	60	0.163	163.78	0.328
16	15	40	0.175	176.44	0.353
17	15	50	0.182	183.82	0.368
18	15	60	0.244	249.21	0.383

Tabla 6. Determinación de la concentración de azufre en solución para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabla 7. Determinación de la concentración de azufre en solución para HCl

Muestras	Concentración (%)	Temperatura (°C)	Absorbancia	Concentración de azufre en la solu- ción (ppm)	Azufre en solución (%)
19	5	40	0.118	80.68	0.161
20	5	50	0.128	88.40	0.177
21	5	60	0.137	95.34	0.191
22	10	40	0.151	106.15	0.212
23	10	50	0.167	118.50	0.237
24	10	60	0.179	127.76	0.256
25	15	40	0.19	136.25	0.273
26	15	50	0.201	144.74	0.289
27	15	60	0.334	247.39	0.306

En las Tablas 5,6 y 7 se observaron los valores de absorbancia a la longitud de máxima absorción para cada una de las muestras a las diferentes condiciones de lixiviación y la concentración de azufre en solución obtenida a partir de la curva de calibración. Para cada uno de los ácidos, la mayor concentración de azufre en la solución se registró en aquellas lavadas al 15% y 60 °C, las cuales fueron de 247.39 ppm para el HCl, 249.21 ppm para el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 251.31 ppm para el HNO<sub>3</sub>. En estas mismas tablas, se muestra la cantidad de azufre en solución, las cuales fueron de 0.50% para el HNO<sub>3</sub>, seguido del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 0.383% y por último el HCl con 0.306%, lo que se traduce en mayor remoción de azufre del carbón. Estos valores fueron menores al 0.51% de contenido de azufre del carbón mineral.



Figura 4. Concentración de azufre en solución para HNO<sub>3</sub>



Figura 5. Concentración de azufre en solución para H,SO<sub>4</sub>



Figura 6. Concentración de azufre en solución para HCl

En las figuras 4, 5 y 6 se observó la curva de calibración para cada solución patrón y los valores de concentración obtenidos. Para el HCl se obtuvo una correlación de 0.990, 0.994 para el  $H_2SO_4$  y 0.996 para el HNO<sub>3</sub>, por lo que se puede decir que son valores confiables. También se muestra como a mayor concentración de azufre en solución, mayor es la absorbancia obtenida, obedeciendo la ley de Beer-Lambert, la cual establece que, para una misma especie absorbente, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración según lo indica Skoog *et al* [9].



Figura 7. Efecto de concentración y temperatura para el HNO<sub>3</sub>



Figura 8. Efecto de concentración y temperatura para el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Figura 9. Efecto de concentración y temperatura para el HCl

En las figuras 7, 8 y 9, se observó el efecto de la concentración y temperatura para cada uno de los ácidos en el proceso de lixiviación. Se puede observar como para el caso de todos los ácidos, la mayor concentración y temperatura utilizados, las cuales son de 15% y 60 ° C, reportaron la mayor remoción de azufre inorgánico presente en el carbón. En la lixiviación, las temperaturas elevadas producen la mayor solubilidad del soluto en el disolvente y, en consecuencia, concentraciones finales mayores, por lo que la tasa de extracción es proporcional a la temperatura tal como lo indica Ma et al[10]. A medida que aumenta la temperatura del sistema, aumenta la velocidad de lixiviación debido a la difusión más fácil del disolvente en partículas de carbón para extraer el azufre esto según Ahmed *et al.*[7].

La difusividad es un factor muy importante a considerar en la lixiviación; A temperaturas elevadas, la viscosidad del líquido es menor y mayores las difusividades, esto incrementa la rapidez de la lixiviación tal como lo dice McCabe y Smith[11]. La concentración de ácido es el parámetro más efectivo en el proceso de desulfuración del carbón (Mukherjee y Borthakur[12]). La difusividad se relaciona con la concentración, ya que esta es una relación del flujo másico y el gradiente de concentración (Santamaría De La Cruz [13]), por lo que cuanto mayor sea la difusividad, más rápido se difundirán entre sí.



Figura 10. Porcentaje de remoción en función de la temperatura y concentración para HNO,



Figura 11. Porcentaje de remoción en función de la temperatura y concentración para  $H_2SO_4$ 



Figura 12. Porcentaje de remoción en función de la temperatura y concentración para HCl

En las figuras 10, 11 y 12 se observó que el HNO<sub>3</sub> es el ácido que presenta mayor porcentaje de remoción con 98.04% a medida que aumentan la temperatura y la concentración. En segundo lugar, de efectividad de remoción se encuentra el  $H_2SO_4$  con 75.1% y por último el HCl con 60% de remoción de azufre. La lixiviación ácida produce el efecto más significativo en la desmineralización del carbón. El  $H_2SO_4$ , HCl y  $HNO_3$ , son ácidos fuertes y se disocian completamente en agua en concentraciones moderadas. El HCl es el ácido más fuerte (indicado por el pKa más bajo), seguido de  $H_2SO_4$  y por último el HNO<sub>3</sub>. El HNO<sub>3</sub> y el  $H_2SO_4$  concentrado son agentes oxidantes fuertes (Van der Hagen y Järnberg [14]). Estos ácidos, atacan los metales reactivos contenidos en los minerales desplazando los iones por disociación de los ácidos con hidrógeno (Astuti [15]) por lo que son eficientes en la desulfurización del carbón mineral.

El contenido de pirita en azufre se puede disolver en una solución de ácido nítrico y la interacción entre  $\text{FeS}_2$  y el  $\text{HNO}_3$  es muy sensible a la concentración, por lo que la desulfurización del carbón se incrementó al aumentar la concentración de éste ácido (Shahraki[16]) ya que es un ácido lixiviante y un oxidante relativamente fuerte (Ma *et al.*[10]), por lo que oxida la pirita del carbón, siendo muy efectivo en la remoción de azufre inorgánico, a diferencia del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que solo es oxidante a elevadas concentraciones y el HCl, el cual no puede disolver la pirita, ya que es un ácido reductor.

## Conclusiones

El azufre es uno de los principales contaminantes que contiene el carbón mineral. El análisis inmediato del carbón mineral de la Cuenca de Guasare, ha demostrado que se trata de un carbón de tipo bituminoso de acuerdo con la norma ASTM-388-11 con 4.50% de humedad, 5.60% de cenizas, 58.40%R de carbono fijo, 0.51% de azufre y 4.908,72 Kcal/kg de poder calorífico.

Por las razones anteriores, este carbón es considerado de buena calidad. Los ácidos fuertes  $(HNO_3, H_2SO_4 \text{ y HCl})$  demostraron ser eficientes en la remoción de azufre inorgánico del carbón mineral. El porcentaje de azufre inorgánico removido fue de 98.04% para el HNO3, 75.1% para el H2SO4 y 60% para el HCl.

La granulometría utilizada fue de -50+70 Mesh, la cual favoreció la lixiviación, ya que, en el rango de sólido pulverizado, hay mayor área interfacial entre el sólido y el líquido. La temperatura de lixiviación y la concentración del ácido son los parámetros más efectivos en la remoción de azufre del carbón. A mayores temperaturas, mayor es la solubilidad del soluto en el solvente y mayores las concentraciones finales.

El método colorimétrico como método de análisis depende de la intensidad del color de las soluciones, por lo que es un método relativo para la cuantificación de azufre en solución para la longitud de máxima. La difusividad también se relaciona con la concentración, ya que es una relación del flujo másico y el gradiente de concentración. El ácido nítrico demostró ser el más eficiente de los ácidos fuertes en la remoción de azufre inorgánico, debido a su capacidad oxidante.

## **Referencias Bibliografica**

[1] IEA, (2012). Coal information. International Energy Agency – Coal Industry Advisory Board, Paris Cedex.

[2] Barberii, E. E. (1998). El pozo ilustrado. PDVSA, Programa de Educación Petrolera. Capítulo 9, Carbón Fósil. Págs. 396-405.

[3] Caselli, M. (1992). La contaminacionatmosferica. Siglo XXI.

[4] Calkins, W. H. (1994). The chemical forms of sulfur in coal: a review. Fuel, 73(4), 475-484.

[5] Quijandría, J. C., & Aramburu, V. S. Evaluación del carbón mineral para disminuir el contenido de azufre y mejorar su calidad. Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, 19(38), 61-66.

[6] Demirbas, A., & Balat, M. (2002). Coal desulfurization via different methods. Energy Sources, 26(6), 541-550.

[7] Ahmed, A., Ahmad, N., Shah, R., Bhatti, M. N., & Saleem, M. (2008). Coal desulfurization by solvent leaching methods. Journal of Faculty of Engineering & Technology, 2007, 47-56.

[8] Díaz, N. A., Ruiz, J. A. B., Reyes, E. F., Cejudo, A. G., Novo, J. J., Peinado, J. P& Fiñana, I. T. (2000). Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. Universidad de Córdoba.

[9] Skoog, D.A.; Leary J.J., Holler F. James; Principios de análisis instrumental, 5° ed.; Ed. Mc-Graw-Hill (1998), págs. 353-367.

[10] Ma, B., Wang, C., Yang, W., Yang, B., Zhang, Y., 2013. Selective pressure leaching of Fe (II)-rich limonitic laterite ores from Indonesia using nitric acid. Miner. Eng. 45, 151–158.

[11] McCabe, W. L., & Smith, J. C. (1981). Operaciones básicas de ingeniería química (Vol. 1). Reverté.

[12] Mukherjee, S., & Borthakur, P. C. (2001). Chemical demineralization/desulphurization of high sulphur coal using sodium hydroxide and acid solutions. Fuel, 80(14), 2037-2040.

[13] Santamaría De La Cruz, H. (2009). Estudio experimental del fenómeno de transferencia de masa en el proceso de secado artificial en estado transitorio de yuca. (Master'sthesis, Maestría en Ingeniería Mecánica).

[14] Van der Hagen, M., & Järnberg, J. (2009). 140. Sulphuric, hydrochloric, nitric and phosphoric acids.

[15] Astuti, W., Hirajima, T., Sasaki, K., &Okibe, N. (2016). Comparison of effectiveness of citric acid and other acids in leaching of low-grade Indonesian saprolitic ores. Minerals Engineering, 85, 1-16.

[16] Shahraki, S., Karamoozian, M., & Azizi, A. (2018). Desulfurization of coal by HNO3 leaching: Optimization of influential factors using Box-Behnken design. Journal of Mining and Environment, 9(3), 657-665.