

TREATMENT OF WASTE CONTAINING RARE EARTH ELEMENTS

SPRACOVANIE ODPADOV S OBSAHOM PRVKOV VZÁCNÝCH ZEMÍN

Andrea Miškufová^{1)*}, Anna Kochmanová²⁾, Marek Palenčár¹⁾, Tomáš Havlík¹⁾

¹⁾ Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Košice, Slovensko

²⁾ Ružová 48, 040 11 Košice, Slovensko

*Corresponding author: e – mail: andrea.miskufova@tuke.sk, Tel.: +421 55 602 2400, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko

Abstract

For development of green technologies the Rare Earth Elements (REE) are highly needed. REE are primarily used in electronics, NiMH batteries, HEV generators, magnets, currently for example in 14 % of new wind turbines, imaging technologies (screens, displays), catalysts, alloys, glasses, fluorescence lamps etc. REE belongs to deficient critical raw materials for EU and despite the fact that utilization of secondary sources is only way how to preserve REE in Europe, recycling today represents only around 1 %. The aim of present work is to describe the possibilities for recovery of yttrium from phosphors of obsolete CRT screens. Considering the character of this waste, the hydrometallurgical processing seems to be the most suitable way. By the proposed procedure of oxidant assisted leaching in sulfuric acid, more than 90 % yield of yttrium in the solution after approximately 10 minutes was achieved.

Keywords: REE, phosphors, CRT screens, recycling, leaching, yttrium

Abstrakt

Pre rozvoj zelených technológií sú rozhodujúce prvky vzácnych zemín (PVZ). PVZ sa využívajú najmä v high – tech aplikáciách, a to v elektronike, NiMH batériách a generátoroch HEV, magnetoch, zobrazovacích technológiách, katalyzátoroch, sklách, fluorescenčných lampách a iných. V súčasnosti sa tiež využívajú v 14 % nových veterných turbín. Napriek tomu, že PVZ patria k deficitným a zároveň strategickým kovom v EÚ a recyklácia poskytuje prakticky jediný zdroj týchto kovov, recykluje sa celosvetovo v súčasnosti len cca 1 % odpadov s obsahom PVZ. Cieľom tejto práce je poukázať na možnosť reálneho získavania yttria ako jedného z PVZ z luminoforov použitých CRT obrazoviek. Vzhľadom na charakter odpadu je hydrometalurgia vhodnou voľbou. Navrhovanou metódou oxidačného lúhovania v prostredí kyseliny sírovej sa dosiahla viac ako 90 % výťažnosť yttria do roztoku po niekoľkých minútach lúhovania.

Kľúčové slová: prvky vzácnych zemín, luminofor, CRT obrazovka, recyklácia, lúhovanie, yttrium

1 Úvod

Prvky vzácnych zemín sa primárne využívajú v tzv. zelených technológiách, a to v elektronike, hybridných vozidlách v NiMH batériách, generátoroch a magnetoch, v súčasnosti aj napríklad v 14 % nových veterných turbín, v zobrazovacích technológiách, katalyzátoroch, zliatinách, sklách, fluorescenčných lampách a podobne [1, 2]. Svetová produkcia PVZ v oxidickej forme bola v roku 2009 130 000 ton, čo reprezentuje ročný nárast (za posledných

10 – 15 rokov) okolo 8 – 12 % [3 – 5], zatiaľ čo potreba PVZ v 2040 sa odhaduje na 1 450 000 ton [6]. Medzi krajiny s najväčšou produkciou patrí Čína, Austrália a USA, pričom Čína má 97 % podiel na výrobe [7]. Na druhej strane, aj keď odhadované svetové rezervy všetkých PVZ predstavujú len zhruba 99 miliónov ton [6], ukazuje sa, že ďalšie náleziská sú na morskom dne (Japonsko) a konkurovať Číne by mohlo za nejaký čas Grónsko [8]. Čo sa týka úrovne recyklácie, v súčasnosti sa recykluje len zhruba 1 % odpadov s obsahom PVZ. Spoločnosti ako Solvay, Rhodia a Umicore patria k tým spoločnostiam v EÚ, ktoré majú eminentný záujem o získavanie PVZ a recykláciu odpadov s obsahom PVZ. Bez uvedených high – tech kovov nebude EÚ schopná riadiť prechod na udržateľnú výrobu a environmentálne vhodné produkty. Aj keď existujú snahy o hľadanie náhrady PVZ za iné kovy, zatiaľ neexistujú možnosti náhrady bez rizika zníženia funkčnosti zariadení. Vysoký dopyt po PVZ a ovplyvňovanie dodávok PVZ do ostatných krajín Čínou spôsobilo v poslednom období extrémne zvýšenie cien PVZ. V najbližšom období sa očakáva nedostatok PVZ ako terbia, dysprázia, prazeodýmu aj nedostatok neodýmu, lantánu, európie a ytria [9, 10]. Náleziská na ťažbu a výrobu PVZ z primárnych surovín v EÚ nie sú otvorené, pričom Európa významne závisí od dovozu surovín a high – tech kovov, a teda aj PVZ. Prvky vzácnych zemín patria medzi 14 kritických surovín z hľadiska ich dostupnosti v Európe. Vzhľadom na veľmi mladú vednú oblasť je v prvom rade potrebné realizovať základný výskum pre oblasť recyklácie druhotných surovín a odpadov s obsahom PVZ. Len sústredený výskum a postupný transfer technológií v tejto oblasti by priniesol možnosť zvýšenia konkurencieschopnosti EÚ v oblasti výroby PVZ.

2 Teoretická časť

K významným zdrojom PVZ zo spotrebiteľskej sféry patria okrem akumulátorov, špeciálnych magnetov aj luminofory zo zobrazovacích a osvetľovacích technológií. Luminofor z použitých obrazoviek a lúčových trubíc je podľa legislatívy klasifikovaný ako nebezpečný odpad, a to kvôli obsahu ťažkých kovov. Tento odpad končí stále na skládkach, aj keď ekonomický, environmentálny a sociálny potenciál PVZ je extrémne vysoký. Napriek tomu, že obsah luminoforu s obsahom PVZ v odpadoch je relatívne nízky (5 – 8 gramov na jednu CRT obrazovku), hodnota deficitných PVZ a tiež ostatných kovov ako zinku hovorí jednoznačne pre ich recykláciu. Luminofor v CRT obrazovkách obsahuje najmä Y, Eu. Červený luminofor obsahuje najmä $Y_2O_3:Eu^{3+}$, modrý a zelený ZnS, pričom zelený obsahuje ZnS:Cu a modrý ZnS:Ag. Luminofor obsahuje okrem ZnS zhruba 10 % Y a 1.5 % Eu. V plazmových obrazovkách sa však nachádza približne 8-krát viac luminoforu ako v CRT [5, 11]. Hoci existujú výskumné práce zamerané na získavanie PVZ z luminoforov, oblasť recyklácie luminoforov stále čaká na efektívne riešenia.

Získavanie PVZ z luminoforov sa realizuje prevažne v kyslom prostredí za pomoci oxidantov a vyššieho tlaku alebo v NaOH. Okrem toho sa na zvýšenie výťažnosti PVZ môže využívať aj mechanochemická aktivácia, tavenie s alkáliami, respektíve využil sa aj vysokotlaký proces so superkritickým CO_2 a tributylfosfátom v HNO_3 . Procesy za vyššieho tlaku sú však nevýhodné z hľadiska nárokov na energiu (5 – 15 MPa), a to aj napriek vysokým dosahovaným výťažnostiam [12 – 14]. Ďalšie štúdie poukazujú, že výťažnosti do 96 % Y a Eu sa dosahujú v roztoku kyseliny sírovej aj bez použitia tlaku. Resende a Morais [15] skúmali lúhovanie luminoforového prášku z monitoru a zistili, že 96 % ytria a európie je možné získať do roztoku kyseliny sírovej pri teplote okolia. Lúhovaním pri vyšších teplotách sa nedosiahli podstatne lepšie výsledky. Výluh obsahoval 16.5 g.l^{-1} ytria a 0.55 g.l^{-1} európie pri pH 0.3 a tento roztok sa považoval za pripravený pre následnú kvapalinovú extrakciu bez potreby ďalšej úpravy. Hoci existujú štúdie zaoberajúce sa extrakciou lantanoidov a sú známe postupy získavania PVZ najmä z primárnych surovín a z roztokov, chýbajú informácie a práce zamerané na možnosti a špecifická hydrometalurgického spracovania práve luminoforov a chovanie sa ytria pri lúhovaní a jeho získavaní z roztokov. Prakticky chýbajú informácie o reálnom zložení použitých

obrazoviek a v akej podobe sa napríklad aj PVZ nachádzajú. Cieľom práce je charakteristika vybranej vzorky luminoforu a experimentálne štúdium spracovania luminiscenčnej vrstvy hydrometalurgickým spôsobom s cieľom poukázať na možnú cestu spracovania tohto druhu odpadu s obsahom PVZ.

3 Experimentálna časť

3.1 Použitý materiál a metódy

Pre účely tejto práce sa použila vzorka luminoforu, odstránená z prednej časti použitých CRT obrazoviek suchým spôsobom. Vzorka obsahovala hrubozrnné nečistoty, ktoré sa odsievali najprv na site 1 mm a ďalej sa pracovalo s podsitnou frakciou luminoforu. Vzorka sa podrobila sitovej analýze sitovaním za sucha na sitách o veľkosti otvorov 1, 0.71, 0.4, 0.125, 0.09 a 0.063 mm. Na Obr. 1 je znázornená distribúcia zrnitosti použitej vzorky luminoforu.

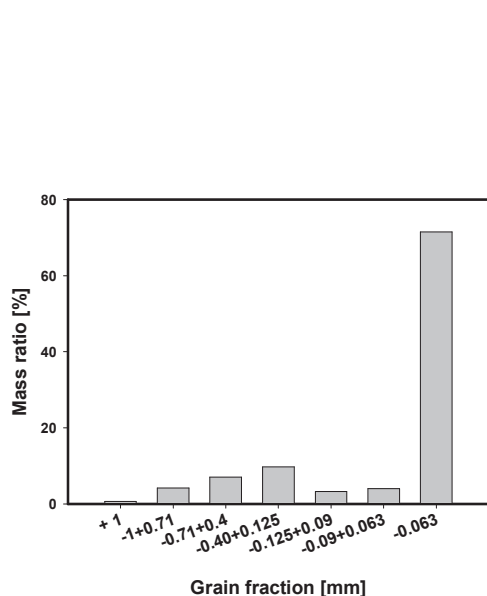
Hustota vzorky určená pyknometricky bola 2.31 g.cm^{-3} . Obsah prvkov v luminofore sa stanovil atómovou absorpčnou spektrometriou (AAS) použitím spektrometra Varian AA20+ (Tab. 1).

Tab. 1 Elemental composition of phosphor sample from spent CRT screens

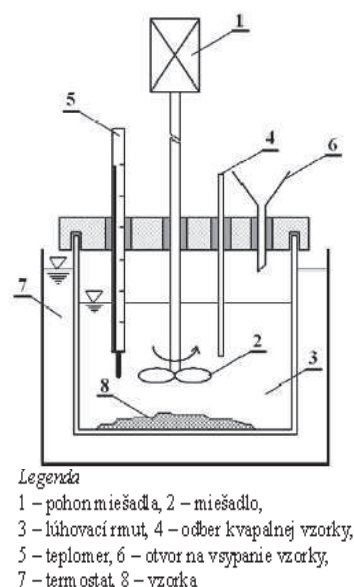
Element	Zn	Pb	Cd	Al	Ca	Si	S	Y	Humidity	LOI
Content [%]	6.4	8.73	0.21	1.61	2.87	20.6	9.75	4.05	0.42	10.54

Röntgenovou difrakčnou fázovou analýzou (Difraktometer Philips XpertPro) sa v skúmanej vzorke luminoforu identifikovali pomocou software HighScorePlus fázy: ZnS, SiO₂ (kremeň), Y₂O₂S, Y₄Al₂O₉, (Y_{0.964}Eu_{0.036})₂O₂S a s istou pravdepodobnosťou CdS a oxidy olova, bária a stroncia pochádzajúce zo skla.

Pre experimentálne štúdium sa použila hydrometalurgická metóda spracovania. Cieľom bolo študovať proces lúhovania ytria a sprievodných prvkov luminoforov v kyslom prostredí. Na základe skúšobných experimentov v predchádzajúcej práci [5] vo viacerých médiách (HNO₃, HCl, NaOH) sa zistilo, že proces zísľavania Y do roztoku je efektívnejší v prostredí kyseliny sírovej, preto sa ako lúhovacie médium zvolila v tejto práci kyselina sírová. Rovnako sa v predchádzajúcej práci s rovnakým materiálom ukázalo, že bez prítomnosti oxidačného činidla nie je možné dosiahnuť vyššiu výťažnosť ytria (len cca 6 %) v kyseline sírovej za štandardného tlaku a pri teplote 80 °C. Na lúhovanie sa použila štandardná lúhovacia aparátúra (Obr. 2), ktorá sa skladala zo skleneného reaktora s miešadlom, vloženého do termostatom kontrolovaného kúpeľa. Vzorka sa vsypala do lúhovadla na začiatku experimentu a v stanovených časových intervaloch sa odoberali kvapalné vzorky a analyzovali sa pomocou AAS na obsah ytria a prípadne ďalších kovov. Výsledky výťažností sa korigovali vzhľadom na straty odparením roztoku a odberu vzorky. Pomer K:P bol 20 – 25, rýchlosť miešania 200, resp. 500 ot.min⁻¹ a doba lúhovania bola 120 minút. Experimentálnym štúdiom sa sledoval vplyv teploty v rozmedzí 15 – 80 °C, koncentrácie H₂SO₄ (0.05 – 1 M) a množstva oxidačného média (H₂O₂).



Obr. 1 Granularity distribution of phosphor sample



Obr. 2 Leaching apparatus

4 Výsledky a diskusia

4.1 Oxidačné lúhovanie ytria a vplyv prídavku H₂O₂

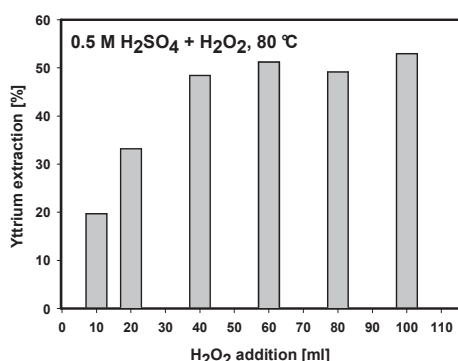
Z výsledkov predchádzajúcich experimentov v práci [5] vyplynulo, že ani zvýšenie teploty (do 80 °C) v prípade kyseliny sírovej ani vyššia koncentrácia (1 M H₂SO₄) nie sú postačujúce na účinný prevod ytria do roztoku. V ďalších experimentoch sa preto navrhlo a uskutočnilo oxidačné lúhovanie v kyseline sírovej o zvolenej koncentrácii 0.5 M, a to použitím prídavku 30 %-ného H₂O₂. Podmienky lúhovania boli nasledovné: K:P = 20.5 (k 400 ml kyseliny sa pridal 10 ml 30 %-ného H₂O₂), 80 °C, doba lúhovania 10 minút, rýchlosť miešania 200 otáčok za minútu. Výsledky ukázali, že prítomnosť oxidačného činidla pri lúhovaní má významný vplyv na vylúhovanie ytria z luminiscenčnej vrstvy v H₂SO₄ a prídavkom 10 ml sa dosiahne výťažnosť takmer 20 % po 10 minútach. Za účelom optimalizácie prídavku oxidantu sa realizovali ďalšie experimenty pri rovnakých podmienkach, pričom hodnoty pomeru K:P sa menili od 21 do 25 v závislosti od množstva pridaného H₂O₂ (10 až 100 ml 30 %-ného H₂O₂).

Z Obr. 3 je zrejmé, že najvhodnejšie množstvo H₂O₂ je z hľadiska výťažnosti 100 ml, avšak z ekonomického hľadiska vzhľadom na porovnateľnú výťažnosť v oboch prípadoch sa ako optimálny prídavok zvolil objem 60 ml.

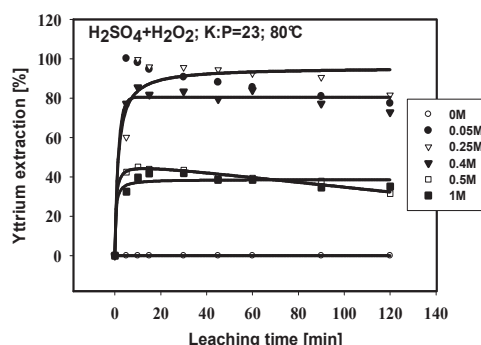
4.2 Vplyv koncentrácie H₂SO₄

Predchádzajúce experimenty ukázali, že na prevedenie ytria z luminiscenčnej vrstvy CRT obrazovky do roztoku je potrebné použiť kyselinu sírovú s prídavkom H₂O₂, pričom sa ako optimálne množstvo pridaného H₂O₂ stanovilo 60 ml a teplota 80 °C. V ďalšom sa sledoval vplyv koncentrácie kyseliny sírovej na výťažnosť ytria do roztoku a výsledky sú zobrazené na Obr. 4.

Z kinetických kriviek na Obr. 4 je zrejmé, že vplyv koncentrácie kyseliny sírovej nie je štandardný. So zvyšujúcou sa koncentráciou nestúpa výťažnosť ytria, práve naopak, najlepšie výsledky (viac ako 90 % Y) sa dosiahli pri najnižších koncentráciách kyseliny, a to 0.25 a 0.05 M. To je výhodné z hľadiska úspory energie, avšak je potrebné podrobnejšie preskúmať príčiny tohto javu.



Obr. 3 Influence of H₂O₂ addition on yttrium extraction



Obr. 4 Influence of sulfuric acid concentration and leaching time on yttrium extraction

4.3 Vplyv teploty

Na Obr. 5 je zobrazený vplyv teploty na výťažnosť ytria. Skúmal sa priebeh výťažnosti ytria s dobou lúhovania pri štyroch rôznych teplotách: teplota okolia (15 °C), 40 °C, 60 °C a 80 °C. Snahou bolo zistiť, či sa potvrdí ako vhodná teplota lúhovania 80 °C pre optimálne podmienky, určené na základe predchádzajúcich experimentov, a to pri koncentrácii 0.25 M H₂SO₄, prídavku H₂O₂ (60 ml), K:P = 23, doba lúhovania 120 minút a rýchlosti miešania 200 otáčok za minútu.

Z Obr. 5 je zrejmé, že výťažnosť ytria závisí od teploty procesu, pričom pri teplote 60 °C a 80 °C sú výťažnosti takmer totožné a už do 10 minút sa do roztoku dostáva viac ako 90 % ytria. Z uvedených závislostí je tiež evidentný významný vplyv teploty na rýchlosť lúhovania ytria. Kým pri teplote lúhovania 40 °C sa do roztoku vylúhuje viac ako 90 % ytria po 60 minútach, na dosiahnutie rovnakej výťažnosti pri teplote 60 °C a 80 °C postačuje doba len 10 minút. Z ekonomického hľadiska, ale aj hľadiska priebehu procesu sa ako vyhovujúca teplota javí v rozmedzí 40 – 60 °C. Teplota 15 °C je z hľadiska rýchlosti lúhovania nedostačujúca, nakoľko výťažnosť ytria sa aj po dvoch hodinách lúhovania pohybuje len okolo 10 %.

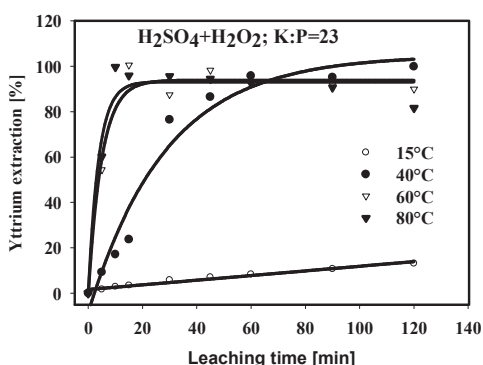
4.4 Výťažnosť sledovaných kovov pri optimálnych podmienkach

Na základe predchádzajúcich experimentov sa určili optimálne podmienky pre získanie maximálneho množstva ytria (viac ako 90 %) do roztoku: 0.25 M H₂SO₄ s prídavkom H₂O₂, K:P = 23, teplota 60 °C, 200 otáčok za minútu, doba lúhovania 10 minút. Pri týchto podmienkach sa sledovali aj výťažnosti nebezpečných ťažkých kovov, ktoré sa nachádzajú v luminifore (Obr. 6).

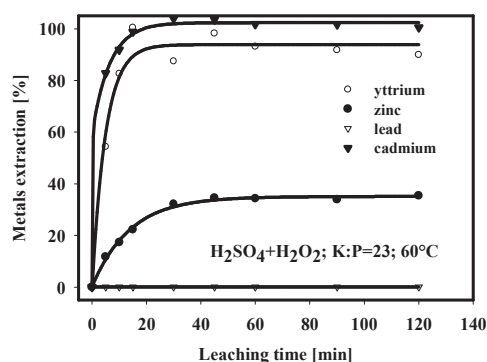
5 Záver

Napriek tomu, že otázka spracovania odpadov s obsahom PVZ (za účelom ich získania) sa dostáva stále viac do popredia, stále nie je o danej problematike dostatok informácií. Je tomu tak aj v prípade luminiscenčnej vrstvy z CRT obrazoviek. Tento druh odpadu vo väčšine prípadov končí na skládkach bez možnosti ďalšieho spracovania. Cieľom tejto práce bolo poukázať na reálnu možnosť získavania prvkov vzácných zemín z odpadových luminiforov a zároveň stanoviť optimálne podmienky pre hydrometalurgické spracovanie luminiscenčnej vrstvy za účelom získania ytria v laboratórnych podmienkach.

V študovanej vzorke sa nachádzalo 4.5 % ytria. Röntgenovou difrakčnou fázovou analýzou sa zistilo, že ytrium sa v daných luminiforoch nachádza vo fázach Y₂O₃, Y₄Al₂O₉, (Y_{0.964}Eu_{0.036})₂O₂Y₂O₃. Majoritný podiel však predstavujú fázy SiO₂ (kremeň), ZnS, a oxidy olova.



Obr. 5 Temperature dependence on yttrium extraction in solution of 0.25 M H_2SO_4 with H_2O_2 addition



Obr. 6 Kinetic curves of yttrium and other metals extraction at optimum conditions

Vzhľadom na odolnosť pravdepodobne sulfidických alebo oxí – sulfidických fází yttria voči kyslému lúhovaniu (v prostredí H_2SO_4) sa potvrdilo, že pre dosiahnutie vysokej výťažnosti je nevyhnutné použitie oxidačného média. Uvedeným experimentálnym štúdiom sa ukázalo, že:

- už malý prídavok peroxidu vodíka k slabo koncentrovanej kyseline sírovej spôsobí významné zvýšenie výťažnosti yttria, pričom optimálny prídavok H_2O_2 v danom systéme sa určil na 4.5 obj. %.
- koncentrácia H_2SO_4 v prítomnosti H_2O_2 má vplyv na výťažnosť yttria; čím je koncentrácia kyseliny vyššia, tým je výťažnosť nižšia; optimálna koncentrácia kyseliny sa ukázala 0.25M, čo je spôsobené pravdepodobne zníženou rozpustnosťou vznikajúcich látok v koncentrovanom roztoku pri lúhovaní.
- teplota vplyva na výťažnosť yttria a na dobu lúhovania (so stúpajúcou teplotou výťažnosť rastie); pri teplote 40 °C je proces lúhovania yttria pomalší, ale po dvoch hodinách sa dosiahne výťažnosť takmer 99 %; avšak pri teplote 60 °C a 80 °C je proces rýchlejší a maximálna výťažnosť (okolo 90 %) sa dosiahne za menej ako 10 minút; ekonomicky výhodnejšie sa preto zdá použitie teploty okolo 60°C, resp. je potrebné odsledovať proces aj pri teplote 50, resp. 70 °C.
- na základe analýzy celkových výsledkov experimentov sa stanovili optimálne podmienky na lúhovanie yttria z použitých luminoforov: 0.25M H_2SO_4 s prídavkom H_2O_2 (4.5 obj. %), K:P = 23, 60 °C, 200 otáčok za minútu. Pri daných podmienkach je možné dosiahnuť viac ako 90 %-nú výťažnosť yttria do roztoku do 10 minút.
- z ostatných kovov sa v danom prostredí a za daných podmienok lúhuje so 100 % účinnosťou len kadmium a výťažnosť zinku je relatívne nízka (cca 35 %). K lúhovaniu olova a kremíka nedochádza.

V ďalšom štúdiu je potrebné sa zamerať a preskúmať aj vplyv ďalších parametrov akými sú K:P, vplyv rýchlosti miešania, zrnitosti, vplyv sprievodných prvkov a pod. V neposlednom rade je potrebné rozpracovať mechanizmus lúhovania v kyseline sírovej s prídavkom H_2O_2 za účelom objasnenia vplyvu koncentrácie kyseliny. Predmetom ďalšieho skúmania budú nepochybne aj spôsoby selektívneho získavania PVZ a zinku, resp. odstraňovania sprievodných prvkov zo získaných výluhov vo forme vhodných zlúčenín.

Pod'akovanie

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017.

6 Použitá literatúra

- [1] K. Binnemans et al: Journal of Cleaner Production, in press Sept., 2012.
- [2] A. Kochmanová, A. Miškufová, M. Petrániková: *Význam prvkov vzácných zemín a možnosti ich získavania z použitých batérií*, In: Zborník z konferencie „Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov, Apríl 21 – 24, Sklené teplice, 2009, p. 80 – 89. ISBN 978-80-89284-27-6,
- [3] A. Kochmanová, A. Miškufová: *Odpady*, č. 10, Vol. 8, p. 10 – 15.
- [4] A. Kochmanová, A. Miškufová: *Odpady*, č. 11, Vol. 8, p. 15 – 20.
- [5] A. Kochmanová, A. Miškufová, T. Havlík, Z. Takáčová: *Odpady*, 11, 1, 2011, p. 10 – 16.
- [6] [online]. Dostupné na <<http://rareearthelements.us/>>.
- [7] [online]. Dostupné na <<http://www.newslab.cz/rare-elements/>>.
- [8] [online]. Dostupné na <<http://www.aktuality.sk/clanok/189603/miliardy-pod-blatom-morskeho-dna-japonci-objavili-naleziska-prvkov-vzacnych-zemin/>>. <http://www.energie-portal.sk/Dokument/kovy-vzacnych-zemin-gronsko-prelomi-monopol-ciny-100535.aspx>>.
- [9] D. Schüler et al: Study on Rare Earths and Their Recycling, Final Report for The Greens/EFA Group in the European Parliament, Darmstadt, January 2011, [online]. Dostupné na <http://reinhardbuetikofer.eu/wp-content/uploads/2011/01/Rare-earths-study_Oeko-Institut_Jan-2011.pdf>.
- [10] Oznámenie komisie európskemu parlamentu a rade Iniciatíva v oblasti surovín – ZABEZPEČOVANIE NAŠICH NEVYHNUTNÝCH POTRIEB PRE RAST A ZAMESTNANOSŤ V EURÓPE, Brusel 2008, KOM(2008) 699, [online]. Dostupné na <http://ec.europa.eu/enterprise/non_energy_extractive_industries/docs/communication/com699sk.pdf>.
- [11] V. Gruber: Jak vylákat prvky z luminoforu, Zpravodaj, 1/2009, [online]. Dostupné na <http://www.ceskahlava.cz/2009/Zpravodaj_VAM_1_09.pdf>.
- [12] R. Sawada, K. Enokida, Y. Yamamoto, I.: J. Supercrit. Fluid 33 (3), 2005, p. 235 – 241.
- [13] M. A. Rabah: Waste Manage. 28, 2008, p. 318 – 325.
- [14] C. A. Morais, J. D. S. Benedetto, V. S. T. Ciminelli: *Recovery of europium and yttrium from color TV tubes*. In: 55th Congreso Annual Associacao Brasileira de Metalurgia e Materiais. Rio de Janeiro, Brazil, p. 2924 – 2933 (Metal abstract Sept 2001, 34, 42-0884). (2428 July 2000)
- [15] L. V. Resende, C. A. Morais: Minerals Engineering 23, 2010, p. 277 – 280.