

## IRON REMOVAL FROM SOLUTIONS AFTER LEACHING STEELMAKING DUST

### ODSTRAŇOVANIE ŽELEZA Z ROZTOKOV PO LÚHOVANÍ OCELIARENSKÝCH ÚLETOV

František Kukurugya<sup>1)\*</sup>, Tomáš Havlík<sup>1)</sup>, Ludovít Parilák<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Košice, Slovenská Republika

<sup>2)</sup> ŽP VVC s.r.o., Kolkáreň 35, 976 81 Podbrezová, Slovenská Republika

\* Corresponding author: e – mail: frantisek.kukurugya@tuke.sk , Tel.: +421 55 602 2412, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská Republika

#### Abstract

Removal of impurities, mainly iron, out of a solution is an essential step influencing the efficiency of zinc electrowinning process as well as the purity of a final product. Already a relatively low iron concentration in electrolyte (around 20 – 30 µg/ml) causes a decrease in current efficiency in zinc electrowinning process, what make the process more expensive. The aim of this work is to verify using of goethite and jarosite precipitation processes for removing iron from solutions after leaching steelmaking dust from Železiarne Podbrezova, a.s. In the first step, experiments of iron precipitation from synthetic solution were carried out in order to specify experimental conditions for experiments with real solution. The results demonstrated a real possibility of using goethite and jarosite precipitation processes for removing iron from solution coming from leaching steelmaking dust. Under optimum conditions, the iron concentration in solution after precipitation was less than 1 µg/ml, what represents 99.98 % efficiency of iron removal. Optimal conditions determined within the work were: 80 – 95 °C and pH > 3. The best results were achieved when lime milk was used as a neutralization agent.

**Keywords:** iron precipitation, steelmaking dust, jarosite, goethite, leaching

#### Abstrakt

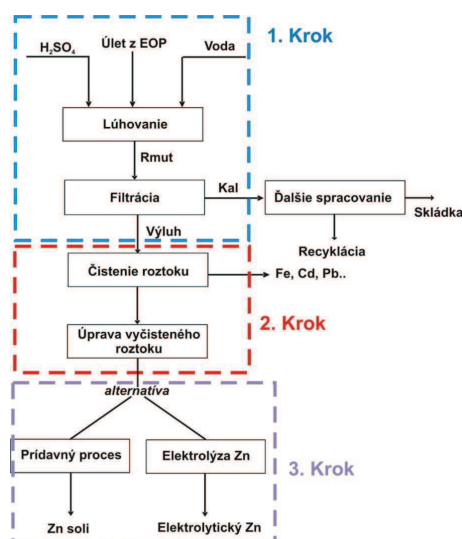
Čistenie roztoku od nečistôt, hlavne železa, je základným krokom ovplyvňujúcim účinnosť elektrolýzy zinku, ako aj čistotu výsledného produktu. Už relatívne nízke koncentrácie železa (rádovo 20 – 30 µg/ml) v elektrolyte spôsobujú zníženie prúdovej účinnosti v procese elektrolytického získavania zinku a tým celý proces predražujú. Cieľom tejto práce je overenie možnosti využitia goethitového a jarositového spôsobu zrážania železa z roztokov pochádzajúcich z lúhovania oceliarskych úletov pochádzajúcich zo Železiární Podbrezová, a.s.. V prvom kroku sa realizovali experimenty zrážania na syntetickom roztoku, na základe ktorých sa bližšie špecifikovali podmienky pre experimenty s reálnym roztokom. Výsledky experimentov zrážania preukázali reálnu možnosť využitia jarositového aj goethitového zrážania, pričom sa podarilo dosiahnuť koncentráciu železa v roztoku po zrážaní pod hranicou 1 µg/ml, čo reprezentuje až 99.98 % účinnosť odstránenia železa z roztoku. Ako optimálne podmienky zrážania pri oboch spôsoboch sa ukázali teploty 80 – 95 °C a hodnoty pH ≥ 3,5. Najlepšie výsledky sa dosiahli pri použití neutralizačného činidla vo forme vápenného mlieka.

**Kľúčové slová:** precipitácia železa, oceliarske úlety, jarosit, goethit, lúhovanie

## 1 Úvod

Oceliarské úlety sú jemnozrnné odpady, ktorých veľkosť častíc sa pohybuje na úrovni desiatok  $\mu\text{m}$ . Vznikajú pri výrobe ocele v množstve približne 15 – 20 kg na tonu vyrobenej ocele [1 – 5]. Z hľadiska chemického zloženia sú typické vysokým obsahom ťažkých neželezných kovov, čo ich radí medzi nebezpečné odpady [6]. Na druhej strane má tento materiál, vzhľadom na vysoký obsah zinku, zaujímavý kovonosný potenciál. Obsah zinku v oceliarských úletoch sa môže pohybovať v závislosti od typu oceliarskeho zariadenia a type vyrábanej ocele na úrovni 5 – 40 % [7, 8]. Z porovnania s obsahom zinku v primárnych zdrojoch, kde sa obsah zinku pohybuje na úrovni 5 – 10 % jednoznačne vyplýva, že sa jedná o cenný druhotný zdroj zinku [9].

Vo všeobecnosti môžeme rozdeliť spôsoby spracovania oceliarských úletoch na pyrometalurgické, hydrometalurgické a kombinované [8]. Vzhľadom na množstvo vyprodukovaného úletu v slovenských podmienkach, sa ako najefektívnejší spôsob spracovania ukazuje kyslé hydrometalurgické spracovanie s využitím kyseliny sírovej ako lúhovacieho činidla. Ideová schéma takéhoto komplexného spracovania je zobrazená na Obr. 1.



Obr. 1 Ideová schéma hydrometalurgického spracovania oceliarských úletoch

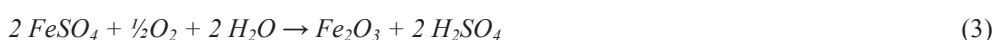
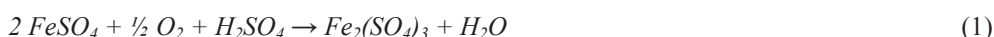
Použitie kyseliny sírovej ako lúhovacieho média má v porovnaní s inými kyslými resp. zásaditými médiami niekoľko výhod, ako sú: vysoké výtťažnosť zinku do roztoku, nižšia cena kyseliny sírovej oproti iným médiám a relatívne zvládnuté procesy elektrolýzy zinku zo síranových roztokov.

Vyššie výtťažnosti zinku pri použití kyseliny sírovej však so sebou prinášajú aj jednu nevýhodu, ktorou je skutočnosť, že do roztoku okrem zinku prechádza aj značné množstvo železa a menšieho množstva iných nečistôt (Cd, Pb, Ni, Ca, atď). Keďže hlavným cieľom hydrometalurgického spracovania je získať produkt čo najvyššej čistoty je potrebné roztok po lúhovaní ďalej spracovať, s cieľom odstránenia nečistôt, hlavne železa. V literatúre sa uvádza, že už koncentrácia železa nad 30  $\mu\text{g/ml}$  v elektrolyte znižuje prúdovú účinnosť procesu elektrolýzy zinku, čo celý proces značne predražuje [10, 11]. Medzi základné spôsoby odstraňovania železa (a ďalších nečistôt) patria: chemická precipitácia, elektrochemické vylučovanie, iónová výmena resp. kvapalinová extrakcia a cementácia práškovým zinkom [10, 12].

Najznámejšie procesy odstraňovania železa z roztokov známe z primárnej hydrometalurgickej výroby zinku sú: hematitový proces, goethitový proces a jarositový proces [10, 13].

### 1.1 Hematitový proces

Tento proces prebieha pri teplote vyššej ako 100 °C (t.j. pri zvýšenom tlaku) a hodnote pH > 2 [10]. V prípade odstraňovania železa zo síranových roztokov prebieha tento proces podľa nasledujúcich rovníc [14].



Výhodou hematitového procesu je, že výsledný produkt je čistý a dá sa bez väčších problémov ďalej spracovávať. Takto získaný produkt je možné ďalej použiť pri výrobe cementu, ako vstup pri výrobe surového železa a ako pigment [10].

Nevýhodou hematitového procesu sú vysoké investičné a prevádzkové náklady súvisiace s využívaním vysokých teplôt a tlakov, čo je prekážkou v jeho aplikácii v praxi.

### 1.2 Goethitový proces

Goethitový proces prebieha pri pH 2 – 2.5 a teplote 70 – 90 °C, pričom sa môže použiť aj oxidačné činidlo z dôvodu oxidácie Fe<sup>2+</sup> na Fe<sup>3+</sup> [10]. Precipitácia železa zo síranových roztokov prebieha pri tomto procese podľa nasledovnej reakcie [13]:



Výhodou goethitového procesu je, že množstvo tuhého precipitátu, ktoré je potrebné skládovať je podstatne nižšie ako v prípade jarositového procesu. Nevýhodou je, že vznikajúci goethit, obsahujúci 40 – 45 % Fe, vždy obsahuje aj malé množstvo základných síranov čo znemožňuje jeho využitie ako vstupnej suroviny pri výrobe železa vo vysokej peci [10, 12].

### 1.3 Jarositový proces

Pri tomto procese sa železo precipituje vo forme zlúčeniny typu M[Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>], kde M = H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, ½ Pb<sub>2</sub><sup>+</sup>.

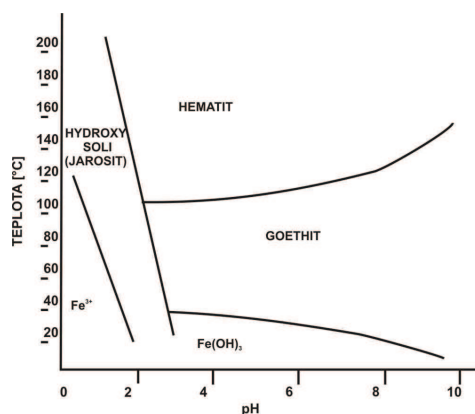
Precipitácia železa vo forme jarositu začína pri pH < 1. Ide o proces, ktorý je závislý od teploty. V priemyselnej praxi existujú dve varianty metódy využitia tohto procesu: Prvá metóda pracuje pri vyšších teplotách (do 180°C) s koncentráciou kyseliny sírovej (60 – 90 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Druhá metóda využíva teplotu cca 95 °C a koncentráciu kyseliny (5 – 10 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Kvôli nižším investičným a prevádzkovým nákladom sa v priemyselnej praxi využíva častejšie práve tento spôsob jarositového zrážania [10, 13, 15]. Tvorba precipitátu jarositového typu prebieha podľa nasledovnej reakcie [13, 12]:



Najväčšou výhodou jarositového procesu je, že jarositové zlúčeniny sú takmer nerozpustné v kyseline sírovej. Ďalšou nespornou výhodou často uvádzanou v odbornej literatúre je, že vzniknutý Fe precipitát nemá koloidný charakter čo značne zlepšuje proces následnej filtrácie. Nevýhodou tohto procesu je, podobne ako v prípade goethitového procesu, že vzniknutý

precipitát obsahuje malé množstvo rozpusteného síranu, čo znemožňuje jeho využitie ako vstupnej suroviny pri výrobe surového železa [10, 12].

Obr. 2 znázorňuje oblasti stability jednotlivých fáz železa v závislosti od teploty a pH.



Obr. 2 Oblasti stability jednotlivých fáz železa v závislosti od teploty a pH [16]

Táto práca je zameraná na experimentálne overenie možností použitia goethitového a jarositového procesu pri spracovaní roztokov pochádzajúcich z kyslého lúhovania úletov z elektrickej oblúkovej pece (EOP) pochádzajúcich zo Železiarni Podbrezová, a.s.

## 2 Materiál a metódy

Experimenty precipitácie železa sa realizovali na dvoch typoch roztokov:

1. Syntetický roztok pripravený rozpustením požadovaného množstva  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , tak aby obsahom Fe čo najviac zodpovedal reálnemu roztoku.
2. Reálny roztok pochádzajúci z predchádzajúcich experimentov lúhovania úletov z EOP. Chemické zloženie oboch roztokov je uvedené v Tab.1.

Tab.1 Chemické zloženie syntetického a reálneho roztoku

Prvok	Fe [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Zn [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Ca [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Mn [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Pb [ $\mu\text{g/ml}$ ]
Syntetický roztok	2979	0	0	0	0
Reálny roztok	3391	4170	614	147	4,03

Z predbežných skúšok jednotlivých neutralizačných činidiel sa pre experimentálne práce vybrali tri nasledovné: 1M NaOH,  $\text{CaCO}_3$  a vápenné mlieko (posledné spomínané sa použilo len pri experimentoch s reálnym roztokom).

Postup jednotlivých experimentov bol nasledovný: Do kadičky sa nalialo 400 ml roztoku. Kadička s roztokom sa vložila do vodného kúpeľa, ktorý mal požadovanú teplotu. Po dosiahnutí požadovanej teploty roztoku sa zaplo miešanie a začala sa upravovať hodnota pH v roztoku na požadovanú hodnotu. Doba, za ktorú sa podarilo upraviť pH na požadovanú hodnotu bola cca. 30 min. Hodnota pH bola kontrolovaná v pravidelných časových intervaloch. V prípade jarositového zrážania sa okrem neutralizačného činidla pridávalo aj aditívum na tvorbu jarositu, síran amónny  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , ktoré bolo zvolené na základe literárneho prehľadu. Hodnota pH sa upravovala jedným z už spomínaných neutralizačných činidiel.

V Tab. 2 sú uvedené podmienky experimentov použitých pri práci so syntetickým ako aj reálnym roztokom.

**Tab. 2** Podmienky experimentov zrážania Fe zo syntetických a reálnych roztokov

Typ roztoku	Syntetický	Reálny
Objem roztoku	400 ml	400 ml
Doba zrážacieho experimentu	120 minút	120 minút
Teplota	70, 80, 95 °C	80, 95 °C
pH počas zrážania goethitu	2, 3, 4	3, 4
pH počas zrážania jarositu	1.5, 2.5, 3.5	2.5, 3.5
Neutralizačné činidlá	1M NaOH, CaCO <sub>3</sub>	1M NaOH, CaCO <sub>3</sub> , vápenné mlieko*
Aditívum na tvorbu jarositu	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Prvky stanovované pomocou AAS	Fe	Fe
Koncentrácie Fe v roztoku [µg/ml]	2979.2	3391
Rýchlosť miešania	300 ot./min	300 ot./min

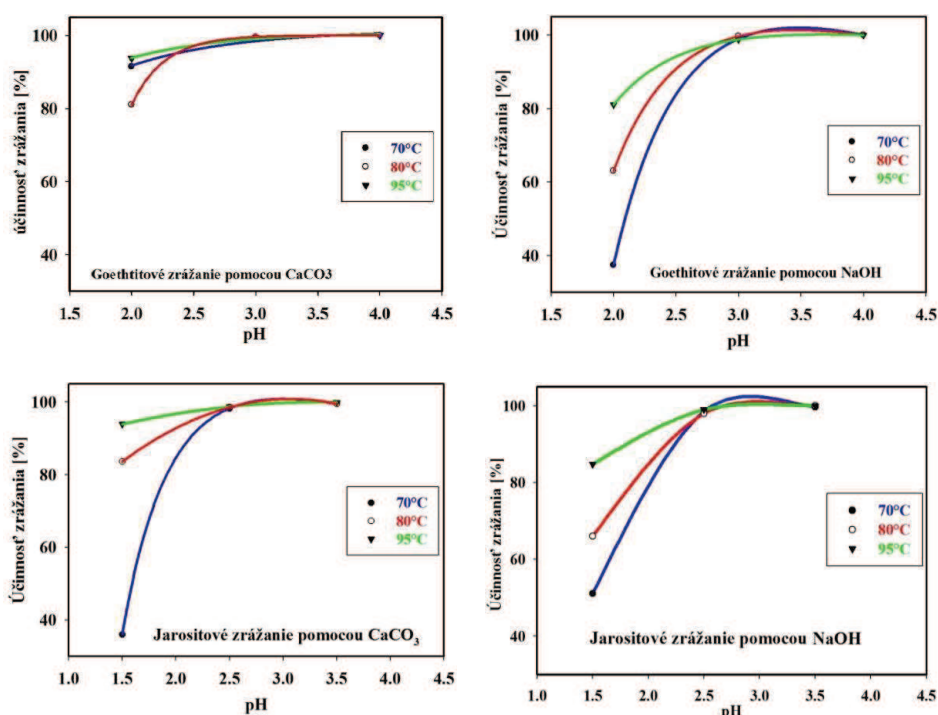
\* toto neutralizačné činidlo bolo pridané na základe štúdia odbornej literatúry

Cieľom experimentálnej časti tejto práce bolo určenie vplyvu teploty, hodnoty pH a typu neutralizačného činidla na účinnosť odstránenia železa z roztoku pomocou goethitového a jarositového procesu. Na základe výsledkov sa určili optimálne podmienky odstraňovania železa z roztoku.

### 3 Výsledky a diskusia

#### 3.1 Výsledky dosiahnuté na syntetickom roztoku

Grafy na Obr. 3 znázorňujú vplyv zmeny teploty a pH na účinnosť odstránenia železa z roztoku.



**Obr. 3** Vplyv teploty a zmeny pH na množstvo odstráneného železa z roztokov

Z uvedených grafov vyplýva, že teplota má významný vplyv na množstvo odstráneného železa hlavne pri hodnotách pH < 3 pri goethitovom procese a pri hodnotách pH < 2.5 pri jarositovom procese. Nad uvedené hodnoty pH už teplota ovplyvňuje množstvo odstráneného železa len minimálne.

Grafy na Obr. 3 naznačujú trend akým sa vyvíja množstvo odstráneného železa pri zmene teploty a zmene pH, avšak z hľadiska určenia optimálnych podmienok je dôležité sledovať hlavne množstvo zostatkového železa v roztoku. Toto zostatkové množstvo železa by nemalo prekročiť limitné hodnoty uvedené v odbornej literatúre (t.j. 30 µg/ml). Z tohto dôvodu sú v Tab.3 uvedené okrem účinnosti odstránenia železa aj zostatkové koncentrácie železa v roztoku pri jednotlivých experimentoch.

**Tab. 3** Zostatkové koncentrácie železa a účinnosti odstránenia železa zo syntetického roztoku

Goethitové zrážanie pomocou CaCO <sub>3</sub>						
pH	70 °C		80 °C		95 °C	
	c <sub>Fe</sub> [µg/ml]	η <sub>zraz</sub> [%]	c <sub>Fe</sub> [µg/ml]	η <sub>zraz</sub> [%]	c <sub>Fe</sub> [µg/ml]	η <sub>zraz</sub> [%]
2	255.3	91.43	565.7	81	187.4	93.7
3	21.15	99.29	13.19	99.56	15.66	99.47
4	2.29	99.92	0	100	0	100
Goethitové zrážanie pomocou NaOH						
2	1727.2	37.36	1020	63	523	81.03
3	29.08	98.95	9	99.67	34.1	98.76
4	0.59	99.98	0.79	99.97	2.58	99.96
Jarositové zrážanie pomocou CaCO <sub>3</sub>						
1,5	2081.6	36	534.1	83.57	200.4	93.84
2,5	58.17	98.21	48.97	98.5	43.47	98.66
3,5	18.73	99.42	17.11	99.47	5.4	99.83
Jarositové zrážanie pomocou NaOH						
1,5	1457.2	51.09	1012	66.03	453.7	84.77
2,5	43.5	98.53	59.87	97.99	32.26	98.99
3,5	10.31	99.65	0.85	99.97	1.15	99.96

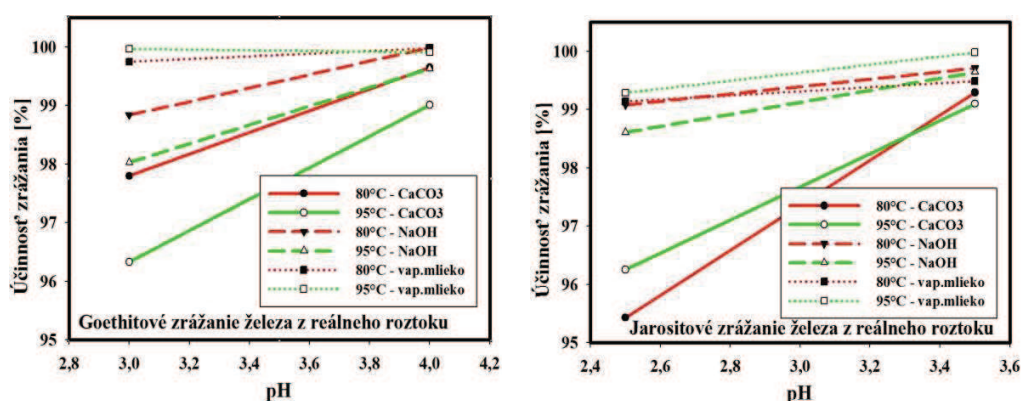
Legenda: c<sub>Fe</sub> roztoku – koncentrácia Fe v roztoku po zrážaní [µg/ml]

η<sub>zraz</sub> – účinnosť zrážania [%]

Z Tab. 3 vyplýva, že ako u goethitového tak aj u jarositového zrážania sa pri teplotách nad 80 °C a hodnote pH roztoku nad 2.5 pohybovali zostatkové koncentrácie vo väčšine prípadov pod hodnotu 30 µg/ml resp. tesne nad touto hodnotou. Keďže v tomto kroku sa pracovalo so syntetickým roztokom, kde sú vylúčené vplyvy ďalších prítomných prvkov, v následnosti na vyššie uvedené experimenty sa realizovali experimenty odstraňovania železa z reálneho roztoku, ktorého chemické zloženie je uvedené v Tab. 1. Na základe neuspokojivých výsledkov pri teplote 70 °C a pH pod 2.5 sa tieto podmienky v práci s reálnymi roztokmi ďalej neaplikovali.

### 3.2 Výsledky dosiahnuté na reálnom roztoku

Na Obr. 4 sú znázornené trendy vývoja účinnosti zrážania pri zmene teploty a pH pri goethitovom a jarositovom zrážaní železa z reálnych roztokoch pochádzajúcich z lúhovania oceliarskych úletovej kyseliny sírovej.



Obr. 4 Vplyv teploty a zmeny pH na množstvo odstráneného železa z roztoku

Z Obr. 4 vyplýva, že aj v prípade reálnych roztokov sa množstvo odstráneného železa zvyšuje so zvyšujúcim sa pH v roztoku. V prípade reálnych roztokov bola účinnosť zrážania ovplyvnená hlavne zmenou pH a typom neutralizačného činidla, pričom vyššia teplota nemala za následok vyššie účinnosti odstránenia železa z roztoku. Ako naznačujú grafy na Obr. 4, najlepšie výsledky sa dosiahli pri použití neutralizačného činidla vo forme vápenného mlieka.

Z hľadiska určovania optimálnych podmienok zrážania železa je dôležité poznať okrem percentuálnej účinnosti zrážania aj zostatkové koncentrácie železa v roztokoch po zrážaní (Tab. 4).

Tab. 4 Zostatkové koncentrácie železa a účinnosti odstránenia železa z reálneho roztoku

Goethitové zrážanie pomocou CaCO <sub>3</sub>				
pH	80 °C		95 °C	
	c <sub>Fe</sub> [μg/ml]	η <sub>zraz</sub> [%]	c <sub>Fe</sub> [μg/ml]	η <sub>zraz</sub> [%]
3	74.51	97.8	124.6	96.33
4	11.72	99.65	30.81	99.01
Goethitové zrážanie pomocou NaOH				
3	39.26	98.84	66.89	98.03
4	9.68	99.99	12.51	99.63
Goethitové zrážanie pomocou vápenného mlieka				
3	8.43	99.75	1.18	99.97
4	0.68	99.98	3.06	99.91
Jarositové zrážanie pomocou CaCO <sub>3</sub>				
2,5	155	95.43	127.3	96.25
3,5	24.04	99.29	30.73	99.1
Jarositové zrážanie pomocou NaOH				
2,5	31.3	99.08	47.13	98.61
3,5	9.81	99.71	12.25	99.64
Jarositové zrážanie pomocou vápenného mlieka				
2,5	29.07	99.14	24.05	99.29
3,5	17.34	99.49	0.58	99.98

Legenda: c<sub>Fe</sub> roztoku – koncentrácia Fe v roztoku po zrážaní [μg/ml]

η<sub>zraz</sub> – účinnosť zrážania [%]

Dosiahnuté výsledky štúdia goethitového a jarositového zrážania železa z reálneho roztoku preukázali, že najlepšie účinnosti zrážania sa dosahujú pri teplotách 80 a 95 °C a hodnote pH  $\geq 3,5$ . Najvhodnejším neutralizačným činidlom sa v oboch prípadoch zrážania ukázalo vápenné mlieko kde, zostatková koncentrácia železa v roztoku v niektorých prípadoch bola nižšia ako 1  $\mu\text{g/ml}$ . Toto neutralizačné činidlo sa ukázalo ako najlepšie nielen z hľadiska množstva odstráneného železa z roztoku ale aj rýchlosťou filtrovania pri delení kvapalnej a tuhej fázy po skončení zrážania.

#### 4 Záver

Cieľom tejto práce bolo overiť možnosti odstránenia železa precipitáciou pomocou goethitového a jarositového zrážania. Pre dôkladné pochopenie procesov zrážania a vylúčenie bočných vplyvov sa v prvej fáze štúdia zrážania železa z roztoku použil syntetický roztok, pripravený tak aby obsahom železa čo najviac zodpovedal reálnemu roztoku.

V druhej fáze experimentov sa testovali vyšpecifikované podmienky na reálnych roztokoch, získaných z lúhovania oceliarskeho úletu. Precipitácia bola realizovaná pomocou nasledovných neutralizačných činidiel:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  a vápenné mlieko.

Výsledky experimentov zrážania dokázali reálnu možnosť použitia jarositového aj goethitového zrážania, pričom sa podarilo dosiahnuť koncentráciu železa v roztoku po zrážaní pod hranicou 1  $\mu\text{g/ml}$ , čo reprezentuje až 99.98 % účinnosť odstránenia železa z roztoku.

Ako optimálne podmienky zrážania pri oboch spôsoboch sa ukázali teploty 80 a 95 °C a hodnoty pH  $\geq 3,5$ . Najvyššie účinnosti odstránenia železa sa dosiahli pri použití vápenného mlieka ako neutralizačného činidla.

#### PodĎakovanie

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. Táto práca sa realizovala v spolupráci so ŽP VVC s.r.o., Podbrezová.

#### 5 Použitá literatúra

- [1] A. J. B. Dutra, P. R. P. Paiva, and L. M. Tavares: Minerals Engineering, 2006. 19 (5), p. 478 – 485.
- [2] D. Majuste, M. B. Mansur: Journal of Hazardous Materials, 2008. 153 (1 – 2), p. 89 – 95.
- [3] M. H. Morcali, O. Yucel, A. Aydin, B. Derin: Journal of Mining and Metallurgy, 2012. 48 (2), p. 173 – 184.
- [4] P. Oustadakis, P. E. Tsakiridis, A. Katsiapi, S. Agatzini – Leonardou: Journal of Hazardous Materials, 2010. 179 (1 – 3), p. 1 – 7.
- [5] P. E. Tsakiridis, P. Oustadakis, A. Katsiapi, S. Agatzini – Leonardou, Journal of Hazardous Materials, 2010. 179 (1 – 3), p. 8 – 14.
- [6] MŽP SR, Vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 284/2001 z 11. júna 2001, ktorou sa ustanovuje katalóg odpadov, M. SR, Editor. 2001: Slovenská republika.
- [7] F. Kukurugya, T. Havlík, A. Kekki, O. Forsén: Metall, Vol. 67, 2013, p. 154 – 159.
- [8] T. Havlík, F. Kukurugya, D. Oráč, L. Parilák: World of Metallurgy – Erzmetall, Vol. 65, 2012, p. 48 – 56.
- [9] International Zinc Association. Zinc – Natural occurrence. 2011 [online]. Dostupné na <[http://www.zinc.org/basics/zinc\\_natural\\_occurrence](http://www.zinc.org/basics/zinc_natural_occurrence)>.
- [10] G. Graf: Zinc, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2005, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co.



- [11] B. A. Zeydabadi, D. Mowla, M. H. Shariat, J. F. Kalajahi: Hydrometallurgy, 1997. 47, p. 113 – 125.
- [12] Parilák et al.: *Spracovanie metalurgických odpadov v ŽP, a.s.*, VU 20/2012, ŽP VVC, December 2012, s. 1 – 14.
- [13] M. R. C. Ismael, J. M. R. Carvalho: Minerals Engineering, 2003. 16, p. 31 – 39.
- [14] J. E. Dutrizac, T. T. Chen: World of Metallurgy – Erzmetall, 2011. 64 (3), p. 134 – 150.
- [15] J. E. Dutrizac: JOM – Journal of the minerals, metals and materials society, 1999. 51 (12), p. 30 – 32.
- [16] J. Babčan: Geol. Zb. , 1971. 22 (2), p. 299 – 304.