

VÝZNAM PRVKOV VZÁCNÝCH ZEMÍN A MOŽNOSTI ICH ZÍSKAVANIA Z POUŽITÝCH BATÉRIÍ

Kochmanová A., Miškufová A., Petrániková M.

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko

e-mail: anna.kochmanova@post.sk, andrea.miskufova@tuke.sk

IMPORTANCE OF RARE EARTH ELEMENTS AND THE POSSIBILITY OF THEIR RECOVERY FROM USED BATTERIES

Kochmanová A., Miškufová A., Petrániková M.

Technical University of Kosice, Faculty of Metallurgy, Department of Non-Ferrous Metals and Waste Treatment, Letna 9, 042 00 Kosice, Slovakia

e-mail: anna.kochmanova@post.sk, andrea.miskufova@tuke.sk

ABSTRAKT

Práca sa zameriava na výskyt, význam, aplikácie prvkov vzácných zemín (REE) a možnosti získavania REE najmä z odpadov ako sú použité prenosné batérie. Aj keď by bolo vhodné a potrebné zamerať sa hlavne kvôli pomerne nízkemu množstvu a výskytu REE v týchto odpadoch, na možnosť spoločného spracovania všetkých druhov odpadov s obsahom REE ako sú magnety, luminofory v obrazovkách, fluorescenčné lampy, NiMH batérie, pre účely tejto práce sa vybrali NiMH batérie, ktoré obsahujú najviac REE. Po zbere NiMH batérií je asi najväčším problémom ich efektívna recyklácia. Vo svete sa síce uplatňujú rôzne technológie na spracovanie použitých prenosných NiMH batérií, avšak zatiaľ nie sú informácie o získavaní REE týmito procesmi. Keďže však v najbližšej budúcnosti je predpoklad zvyšujúceho sa množstva vznikajúcich odpadov (rastúci objem výroby NiMH prenosných batérií a navyše batérií z hybridných vozidiel), to by mohlo zvýšiť tiež záujem o recykláciu týchto strategických kovov. Napríklad z 1 tony NiMH batérií je možné získať cca 37 kg REE. Je na škodu, že na Slovensku sa tento druh odpadu zatiaľ len skládkuje a nevyužíva sa potenciál kovov z týchto sekundárnych zdrojov.

ABSTRACT

The aim of this work is describing an occurrence, importance, applications of rare earth elements (REE) and possibilities for obtaining REE mainly from wastes like spent portable batteries. For purpose of this work NiMH batteries were chosen, which contain the most of REE. After the collection of these batteries the effective recycling of REE from wastes is quite problematic, but definitely a challenge for future due to strategic position of REE among high-tech metals. However, due to relatively low amount of REE occurred in these wastes like spent magnets, phosphors from monitors and screens, fluorescent lamps, NiMH batteries etc., it would be highly convenient and necessary aimed to possibilities of mutual treatment of all kind of REE wastes. Although, nowadays a variety of technologies for treatment of portable spent NiMH

batteries are used, there is practically no attention paid to obtaining of REE from them. However, the prognosis in the future reports the significant increase of application of REE for example in NiMH portable batteries and batteries in hybrid cars and consequently arising quantity of REE wastes. This could perhaps increase an interest in recycling and recovery of these strategic metals. For example, from 1 ton of spent batteries 37.5kg of REE can be obtained. Unfortunately, this kind of waste is landfilled and potential of these metals from secondary sources isn't utilized in Slovakia.

Keywords: rare earth elements (REE), spent batteries, REE wastes, obtaining of REE

1. ÚVOD

V poslednej dobe sa stále viac do popredia dostáva problematika spracovania opotrebovaným batérií a akumulátorov. Zatiaľ čo recyklácia použitých olovených akumulátorov je v podmienkach Slovenskej republiky (SR) pomerne dobre zvládnutá, problému spracovania batérií do 1kg sa doteraz venovala pozornosť skôr len symbolicky. Takéto teoretické riešenia sa týkajú aj problému spracovania NiMH (nikel-metal hydridových) batérií. Avšak implementáciou Smernice č. 2006/66/ES do legislatívy SR (povinnosť recyklácie 50 hmotnostných percent ostatných použitých batérií a akumulátorov a dosiahnutie zberu batérií, ktoré súčasťou prístrojov 25% [1]) je potrebné venovať zvýšenú pozornosť aj tomuto druhu odpadu.

Tejto téme sa venuje aj predkladaná práca, ktorá je zameraná na výskyt a význam REE, a na možnosti ich aplikácie. Práca sa ďalej zaoberá problematikou získavania týchto prvkov z použitých NiMH batérií rôznymi metódami.

2. VŠEOBECNÁ CHARAKTERISTIKA A PRVKOV VZÁCNÝCH ZEMÍN

Prvky vzácnych zemín, anglicky Rare Earth Elements (REE alebo RE), tvorí skupina 14 prírodných prvkov s atómovými číslami od 57 (lantán) po 71 (lutécium) a jeden syntetický prvok - prométium. Na základe podobných vlastností sa k prvkom vzácnych zemín radí aj ytrium.

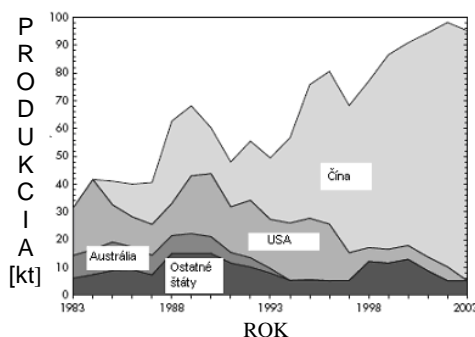
REE sa delia na prvky céru a prvky ytria. Do skupiny céru patria tieto prvky: lantán - La, cér - Ce, prazeodým - Pr, neodým - Nd, prométium - Pm, samárium - Sm, európium - Eu a do skupiny ytria patria ytrium - Y, gadolínium - Gd, terbium - Tb, dyspróziom - Dy, holmium - Ho, erbium - Er, túlium - Tm, yterbium - Yb, lutécium - Lu [2].

Ďalším bežne používaným delením REE je na ľahké prvky vzácnych zemín (lantán až európium) a ťažké prvky vzácnych zemín (gadolínium až lutécium). Hoci je ytrium z REE najľahšie, zvyčajne sa zaraďuje do skupiny s ťažkými prvkami vzácnych zemín, pretože sú si chemicky a fyzikálne podobné [3].

2.1 Výskyt a spotreba prvkov vzácnych zemín

Podľa geologickej literatúry je známych asi 330 svetových nálezísk REE, no len niekoľko z nich je hospodársky významných [4]. REE majú vo využitelných ložiskách len veľmi malú tendenciu koncentrovaného výskytu. V mnohých ložiskách REE tvoria 80-99% prvé štyri prvky: La, Ce, Pr a Nd [5].

Svetová spotreba REE v oxidickej forme v roku 2008 bola 135 000 t, čo predstavuje ročný nárast (za posledných 10-15 rokov) o asi 8-12%. Čína v súčasnosti produkuje viac ako 90% svetovej produkcie REE, pričom spotreba tohto producenta REE je viac ako 60% [6]. Okrem Číny sú producentmi REE aj iné krajiny, ako je to zrejmé z Obr. 1.



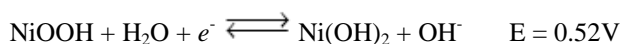
Obr.1 Svetoví producenti REE [3]

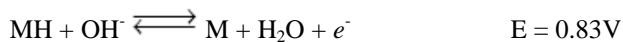
2.1.1 Odpady s obsahom prvkov vzácnych zemín

Zo širokého spektra využitia REE vyplýva aj veľké množstvo rôznorodých odpadov s obsahom týchto prvkov, ktoré môžu potenciálne vzniknúť. Nepochybne by bolo vhodné a účelné riešiť spracovanie všetkých odpadov tohto druhu komplexne, a to v dôsledku pomerne nízkeho obsahu REE v jednotlivých aplikáciách. Aj keď problematika spracovania odpadov s obsahom REE je pomerne široká, tento príspevok je zameraný najmä na NiMH batérie.

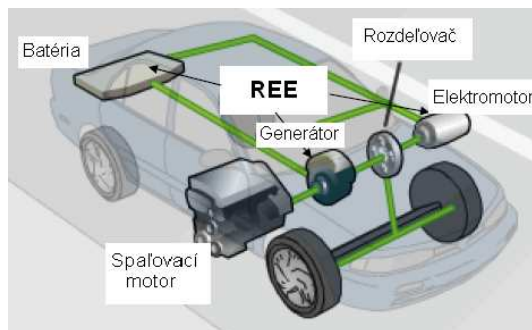
NiMH batérie môžeme podľa Vyhlášky 284/2001 Z. z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov zaradiť ako 16 06 05, čo sú iné batérie a akumulátory. Tento odpad je klasifikovaný ako ostatný [7].

NiMH batérie sú zložené zo zápornej elektródy pozostávajúcej zo zliatiny schopnej absorbovať vodík a kladnej elektródy z niklu. Elektrolytom je vodný roztok KOH. Záporné elektródy sú vyrobené buď zo zliatin typu AB_5 alebo z AB_2 zliatin. Zliatina typu AB_5 je najviac používaným typom zápornej elektródy v NiMH batériách. Zliatina obsahuje zmesný kov, ktorý pozostáva z lantanoidov. NiMH (AB_5) batérie obsahujú 8-10 % zmesného kovu a ich zloženie korešponduje so zložením prírodnej rudy. Sú zložené z 50-55 % Ce, 18-28 % La, 12-18 % Nd, 4-6 % Pr a iných REE v malých množstvách rovnako aj z kovových prímiesí. V AB_2 zliatinách A predstavuje hydrid tvoriaci prvok (napr. titán, zirkón) a B iné kovy ako Ni, Co, V, Mn, Al, Cr alebo Fe. Celkový obsah Zr, Ti, Nd a Pr je 13-14 % [8]. Nabíjanie a vybíjanie NiMH batérií prebieha podľa rovníc [9]:





Zaujímavým príspevkom REE z odpadov, čo sa týka hmotnosti, by v blízkej budúcnosti mohli byť staré hybridné vozidlá. V jednom takomto vozidle sa nachádza asi 29.5kg REE, ktoré sa nachádzajú v batériách, generátore a v magnetoch elektromotora, ako je to zrejme z Obr. 2 [10].



Obr.2 Výskyt REE v hybridnom automobile [10]

2.2 Aplikácie prvkov vzácnych zemín

Napriek už spomínanému nízkemu výskytu REE, je spektrum využitia týchto prvkov až prekvapivo široké a ich význam nepopierateľný, čo je naznačené v Tab. 1. Bez REE nie je možný vývoj a fungovanie high-tech technológií. Používanie REE v mnohých aplikáciách má okrem iných výhod aj priaznivý energetický dopad na životné prostredie. Napríklad, dobíjateľné NiMH batérie postupne nahrádzajú Ni–Cd batérie v rôznych zariadeniach a eventuálne by mohli nahradiť aj olovené batérie v automobiloch. Hoci sú NiMH batérie drahšie, ponúkajú väčšiu energetickú účinnosť, lepšie nabíjacie – vybíjacie charakteristiky a menšie environmentálne problémy spojené s nakladaním s nimi a ich recykláciou [5].

Tab. 1 Ceny a použitie REE [10]

Oxidy REE	Použitie	Cena [€/kg]
Lantán (99% min)	Batérie, sklo	3.09 – 3.17
Cér (99% min)	Katalyzátory, sklo	2.86 – 2.94
Prazeodým (99% min)	Magnety, elektronika	26.19 – 26.35
Neodým (99% min)	HI permanentné magnety	27.94 – 28.10
Samárium (99% min)	Elektronika, lasery	2.50 – 2.66
Európium (99% min)	Televízne obrazovky	261.90 – 277.78
Terbium (99% min)	Televízne obrazovky, svietidlá, magnety	452.38 – 468.25
Dyspróziium (99% min)	Magnety, elektronika	66.67 – 69.05
Gadolínium (99% min)	Magnety, chladienie (chladiace zariadenia)	7.46 – 7.54
Ytrium (99.999% min)	Televízne obrazovky, lasery	6.51 – 6.67

3. ZÍSKAVANIE PRVKOV VZÁCNÝCH ZEMÍN

3.1 Získavanie prvkov vzácnych zemín z primárnych surovín

REE sa vyskytujú v zemskej kôre vo viacerých využitelných mineráloch, napríklad monazit, xenotime, bastnazit atď. Obsah REE v spomínaných mineráloch je znázornený v Tab.

2. Mnohé z týchto minerálov sa ťažia za účelom získavania REE a hoci sú si tieto procesy podobné, každý z nich má svoje špecifiká. Pre názornosť sa vybral proces spracovania monazitu, jedného z hlavných zdrojov tória a lantanoidov. Pri jeho spracovaní vzniká a získava sa ako vedľajší produkt napr. aj urán.

Tab.2 Obsah REE vo vybraných mineráloch [11]

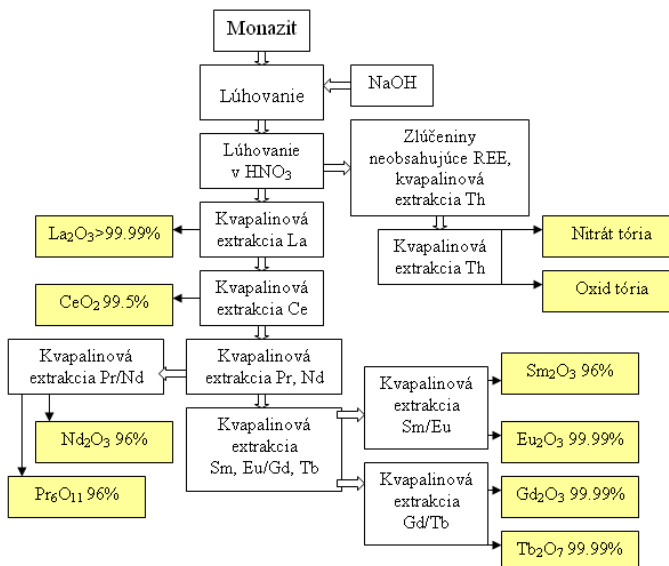
	Oxid REE	Monazit [%]		Xenotime [%]		Bastnazit [%]	
Ľahké REE	La ₂ O ₃	23.0	93.0	0.5	8.4	32.0	98.9
	CeO ₂	46.5		5.0		49.0	
	Pr ₆ O ₁₁	5.1		0.7		4.4	
	Nd ₂ O ₃	18.4		2.2		13.5	
Ťažké REE	Sm ₂ O ₃	2.3	7	1.9	91.6	0.5	1.37
	Eu ₂ O ₃	0.07		0.2		0.1	
	Gd ₂ O ₃	1.7		4.0		0.3	
	Tb ₄ O ₇	0.16		1.0		0.01	
	Dy ₂ O ₃	0.52		8.7		0.03	
	Ho ₂ O ₃	0.09		2.1		0.01	
	Er ₂ O ₃	0.13		5.4		0.01	
	Tm ₂ O ₃	0.013		0.9		0.2	
	Yb ₂ O ₃	0.061		6.2		0.01	
	Lu ₂ O ₃	0.006		0.4		0.1	
Y ₂ O ₃	2.0	60.8	0.1				

Monazitové piesky sa vyskytujú najmä v Brazílii, Indii, Austrálii a v USA. Monazit, ktorý tvorí 1% monazitových pieskov, je možné z týchto pieskov pomerne ľahko skoncentrovať použitím fyzikálnych metód (gravitačné, magnetické a elektrostatické metódy). Takýmito postupmi je možné dosiahnuť koncentrát s obsahom až 85% monazitu. Na spracovanie monazitových koncentrátov sa používajú dve hydrometalurgické metódy: prvá využíva kyselinu sírovú, druhá hydroxid sodný. Na výber vhodnej metódy vplýva najmä ekonomické hľadisko, napr. v Brazílii sa kvôli nedostatku kyseliny sírovej využíva proces s NaOH.

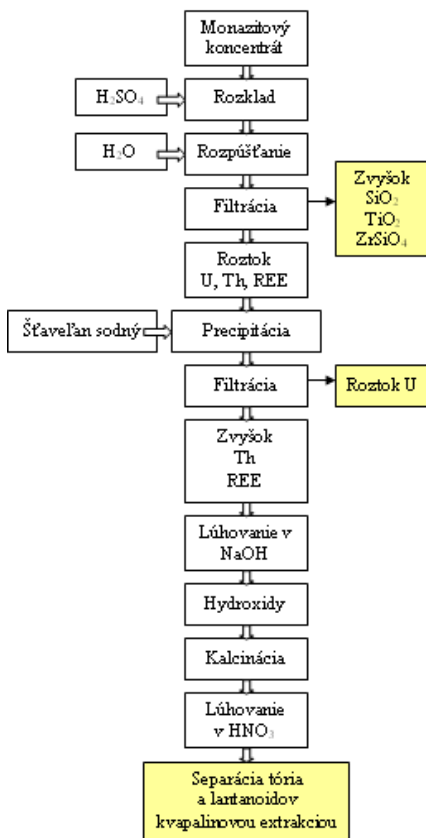
Metóda s použitím NaOH (Obr. 3) sa od metódy, v ktorej sa používa H₂SO₄ okrem iného líši aj vzniknutými produktmi. Zatiaľ čo pri H₂SO₄ metóde vznikajú sírany REE, uránu a tória, pri NaOH metóde vznikajú nerozpustné hydroxidy REE, uránu a tória. Optimálne podmienky pre rozklad sú: 40-50% NaOH, 160°C, doba reakcie 3 hod a pomer NaOH ku koncentrátu 2:1. NaOH by nemal obsahovať žiadne uhličitany, inak by mohlo dôjsť k strate uránu v roztoku v dôsledku vytvorenia rozpustných uhličitanov uránu. Produktom je hustá pastovitá hmota, ktorá sa rozptýli vo vode a následne filtruje, premyje a vysuší. Získaný filtračný koláč obsahuje hydroxidy uránu, tória a lantanoidov s čiastočkami fosfátov. Urán a tórium je možné vzájomne opäť oddeliť kvapalinovou extrakciou alebo iónovou výmenou. Podobne, kvapalinovou extrakciou, je možné separovať aj jednotlivé REE. Po ochladení výluhu na 60°C je možné kryštalizáciou získať Na₃PO₄·10H₂O.

Metóda s použitím H₂SO₄ (Obr. 4) zahŕňa v prvom stupni dva základné kroky, ako je rozklad a rozpúšťanie koncentrátu. V prvom kroku sa koncentrát lúhuje v uzavretom reaktore alebo speká v rotačnej peci s 93% H₂SO₄, počas 2-4 hod. pri asi 200°C. Pomer kyseliny ku koncentrátu je 2:1. Pri zmene týchto parametrov dochádza k zhoršeniu priebehu procesu. V druhom kroku dochádza k rozpúšťaniu reakčnej zmesi. Zmes z prvého kroku sa môže chladiť

a zriediť vodou za účelom získania nerozpustného materiálu na usadzovanie a následné filtrovanie. Čistý výluh sa kvôli separácii tória, uránu a lantanoidov môže v druhom stupni podrobiť ďalšiemu spracovaniu ako je precipitácia šľaveľanov, odstránenie uránu, následné rozpúšťanie šľaveľanov thória a lantanoidov v NaOH, precipitácia hydroxidov, rozpúšťanie v HNO₃ a kvapalinová extrakcia alebo iónová výmena a pod. [11].



Obr.3 Schéma spracovania monazitu použitím NaOH [12]

Obr.3 Schéma spracovania monazitu použitím H_2SO_4 [11]

3.2 Získavanie prvkov vzácnych zemín z odpadov – NiMH batérií

Zo širokého spektra využitia REE (magnety, luminofory v obrazovkách, fluorescenčné lampy, NiMH batérie atď.) vyplýva aj rôznorodosť potenciálnych odpadov s obsahom REE, ktoré môžu vzniknúť [13, 14]. Napriek tomu, že vznikajúce množstvá odpadov by mohli byť z hľadiska spracovania zaujímavé, opak je pravdou. Spracovaniu týchto druhov odpadov a získavaniu REE sa zatiaľ nevenuje veľká pozornosť a ak už vôbec, tak sa to deje len na úrovni laboratórneho výskumu. Aj keď by bolo vhodné a potrebné zamerať sa na všetky druhy týchto odpadov (eventuálne možnosti ich spoločného spracovania), pre účely tejto práce sa vybrali NiMH batérie.

Po zbere NiMH batérií je asi najväčším problémom ich recyklácia. V Slovenskej republike sa tento druh odpadu zatiaľ len skládkuje. Vo svete existujú mechanické, pyrometalurgické, hydrometalurgické a kombinované procesy spracovania týchto odpadov, no zatiaľ sa pozornosť získavaniu iných kovov ako sú kobalt a nikel nevenuje zvýšená pozornosť. Je zrejmé, že pyrometalurgickými spôsobmi nie je možné REE z opotrebovaných NiMH batérií získať. V poslednej dobe sa však objavujú aj výskumné práce zamerané na hydrometalurgické spôsoby získavania REE zo spomínaných druhotných surovín. V porovnaní

s pyrometalurgickými procesmi, v prospech hydrometalurgických procesov hovoria (benefitmi hydrometalurgických procesov sú): takmer úplné získanie kovov o vysokej čistote, vyhnutie sa emisiám a minimalizácia vzniku odpadových vôd a iných tuhých odpadov [15].

Štúdiu najvhodnejšieho spôsobu získavania REE z NiMH batérií sa venovalo viacero výskumných prác. Krátky prehľad niektorých realizovaných experimentov je uvedený nižšie (Tab. 3).

Vo viacerých výskumných prácach sa ako lúhovacie činidlo použil roztok H_2SO_4 . V jednej z takýchto prác sa aktívny materiál elektród z NiMH batérií ručne odobral z akumulátora a lúhoval na trepačke počas 4 hodín pri $90^\circ C$ v 2M roztoku H_2SO_4 . Použil sa pomer kvapalnej k tuhej fáze (K:P) 20:1. Výsledný roztok z lúhovania mal nasledujúce zloženie (g/L): Ce 3.0; La 2.1; Nd 0.76; Pr 0.63; Ni 22.3; Co 2.4; Zn 0.76; Fe 0.0465; Mn 1.22. Po zrážaní použitím NaOH pri pH 1.2 sa získalo viac ako 98 hm% REE obsiahnutých vo výluhu vo forme síranových solí [16]. V inej práci, kde sa ako lúhovacie činidlo použila kyselina sírová, sa roztok taktiež získal lúhovaním materiálov z elektród z NiMH batérií. Pritom hmotnostný pomer batérií typov $AB_5:AB_2$ bol 6:1. Batérie sa lúhovali v 2M roztoku H_2SO_4 v pomere K:P 10:1. Roztok sa lúhoval 2 hodiny pri teplote $20^\circ C$ a počas doby lúhovania sa roztok premiešaval. Po lúhovaní sa nerozpustný zvyšok za nízkeho tlaku prefiltroval a následne premyl vodou. REE sa z roztoku získali precipitáciou prostredníctvom úpravy pH, ktoré sa realizovalo pridaním hydroxidu sodného do hodnoty $pH < 1.5$. REE sa vyzrážali vo forme nerozpustných podvojných síranových solí ($NaRE(SO_4)_2 \cdot H_2O$) [15].

Ďalším spôsobom, ktorý sa používa na získanie REE z výluhu okrem precipitácie je kvapalinová extrakcia. V jednej z prác sa ako optimálne podmienky pre získanie maximálneho množstva kovov v roztoku určili: lúhovanie v 4M HCl počas 3 hodín pri teplote $95^\circ C$. REE sa následne z pripraveného roztoku získali kvapalinovou extrakciou použitím 25% bis(2-etylhexyl) kyseliny fosforečnej. Použitím tejto metódy sa z roztoku získalo 98% Ni, 100% Co a 99% REE [17]. V inej práci [18] sa NiMH batérie po odstránení vonkajšieho obalu lúhovali v H_2SO_4 pri $95^\circ C$. Výluh obsahoval (g/L): 10.6 Ni, 0.85 Co, 1.70 Fe, 0.36 Zn, 0.21 Al, 0.54 Mn, 1.73 La, 0.10 Ce, 0.33 Pr, 1.10 Nd a 0.032 Sm. REE sa z roztoku získali kvapalinovou extrakciou použitím 25% bis(2-etylhexyl) kyseliny fosforečnej (D2EHPA) v petroleji a následnou precipitáciou kyselinou šŕaveľovou. Zmes REE oxidov s čistotou okolo 99.8% sa získala kalcináciou precipitátov. Konečná výťažnosť REE bola 93.6%. Kobalt a nikel sa z roztoku získali kvapalinovou extrakciou použitím 20% bis(2,4,4-tri-metylpentyl) kyseliny fosfínovej v petroleji (Cyanex 272). Celková výťažnosť kobaltu a niklu bola viac ako 96%.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu MŠ SR č. 1/0087/08, projektu APVV-20-013405 a projektu ITMS 26220120017 a za ich finančnej podpory.

LITERATÚRA

- [1] Smernica Európskeho parlamentu a rady 2006/66/ES. Dostupné na internete: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:266:0001:0014:SK:PDF>> [cit. 2009-3-13]
- [2] Dostupné na internete: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/rudni_suroviny.html#PRVKY%20VZÁCNÝCH%20ZEMIN> [cit. 2008-12-7]
- [3] Castor S., Hedrick J. Rare Earth Elements [cit. 2008-12-10]. Dostupné na internete: <<http://www.rareelementresources.com/i/pdf/RareEarths-CastorHedrickIMAR7.pdf>>
- [4] King B. Rare Earth Elements: A Beginner's guide [cit. 2008-10-31]. Dostupné na internete: <<http://www.dailyreckoning.com.au/rare-earth-elements/2008/06/19/>>
- [5] Haxel G. et. al. Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology [cit. 2008-10-29]. Dostupné na internete: <<http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/fs087-02.pdf>>
- [6] Dostupné na internete: <http://www.ggg.gl/docs/GGG_November08.pdf> [cit. 2009-3-13]
- [7] Vyhláška MŽP SR č. 284/2001 Z. z. ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov
- [8] Rydh C., Svärd B. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries [cit. 2009-3-11]. Dostupné na internete: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V78-470V02T-2&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=4a44174f22d6008bc37a6d3badb76e33>
- [9] Barandas A, et al. Recovery of cobalt from nickel metal-hydride (Ni-MH) batteries via selective extraction with cyanex 272 [cit. 2009-2-22]. Dostupné na internete: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-70762007000100027&script=sci_arttext>
- [10] Dostupné na internete: <<http://www.miningnorth.com/docs/Denver-presentation.pdf>> [cit. 2009-3-3]
- [11] Habashi F. A Textbook of Hydrometallurgy, 1993. ISBN: 2-980-3247-0-1
- [12] Hautojärvi J. Use and Manufacturing Technologies for Minor Metals. In Thermodynamic and kinetic phenomena in hydrometallurgical processes. Graduate School Course, 25-27 October 2006, Espoo, Finland
- [13] Kochmanová A., Miškuřová A. Súčasnosc' a budúcnosc' spracovania vyradených obrazoviek a luminoforov: časť I., Odpady, č. 10, 8.ročník, 10-15
- [14] Kochmanová A., Miškuřová A. Súčasnosc' a budúcnosc' spracovania vyradených obrazoviek a luminoforov: časť II., Odpady, č. 11, 8.ročník, 15-20.
- [15] Pietrelli L. et. al. Rare earths recovery from NiMH spent batteries [cit. 2009-3-11]. Dostupné na internete: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VBT-46SNSF1-G&_user=3838213&_coverDate=10%2F31%2F2002&_alid=881537885&_rdoc=29&_fmt>

=high&_orig=search&_cdi=5935&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=43&_acct=C000061502&_version=1&_urlVersion=0&_userid=3838213&md5=363a6726273a9695efdc55228a49e651>

- [16] Bertuol D. et. al. Spent NiMH batteries – rare earths recovery and leach liquor purification through selective precipitation [cit. 2009-3-13]. Dostupné na internete: <<http://web.tuke.sk/hf-knkaso/waste/pdf/bertuol.pdf>>
- [17] Tzanetakis N., Scott K. Recycling of nickel-metal hydride batteries. I: Dissolution and solvent extraction of metals [cit. 2009-3-4]. Dostupné na internete: <<http://www3.interscience.wiley.com/journal/109580288/abstract?CRETRY=1&SRETRY=0>>
- [18] Zhang P. et. al. Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries [cit. 2009-3-13]. Dostupné na internete: <<http://cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=167374&jourid=140&mode=ref>>