

# PROSES PELARUTAN ASAM SULFAT DAN ASAM KLOORIDA TERHADAP HASIL REDUKSI TERAK TIMAH

Eko Sulistiyono\*, F.Firdiyono dan Ariyo Suharyanto  
Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI  
Gedung 470, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan  
E mail : \*eko221068@gmail.com

Masuk tanggal : 22-09-2014, revisi tanggal : 25-11-2014, diterima untuk diterbitkan tanggal : 28-11-2014

## Intisari

**PROSES PELARUTAN ASAM SULFAT DAN ASAM KLOORIDA TERHADAP HASIL REDUKSI TERAK TIMAH.** Pada penelitian ini dilakukan uji pelarutan asam kuat terhadap terak timah yang telah direduksi dengan menggunakan karbon pada temperatur 700°C selama dua jam. Variabel percobaan yang digunakan adalah jenis terak, konsentrasi asam dan jenis asam. Bahan percobaan yang digunakan pada penelitian ini adalah terak I yang berasal dari proses peleburan timah tahap pertama dalam tanur I dan terak II berasal dari proses peleburan timah dari terak tanur I yang dilebur dalam tanur II. Pada terak I unsur yang terbanyak adalah timah dan besi dan terak II unsur yang paling banyak adalah kalsium dan titanium. Proses pelarutan dengan asam klorida maupun asam sulfat belum mampu mengambil unsur logam tanah jarang pada terak timah, baik terak I dan terak II. Oleh karena itu untuk mengambil logam tanah jarang dari terak timah diusulkan menggunakan pelarut asam yang lain seperti asam nitrat.

*Kata kunci : Terak timah, Logam tanah jarang, Reduksi, Pelarutan, Asam sulfat, Asam Klorida*

## Abstract

**DISSOLUTION PROCESS OF SULPHATE ACID AND HYDROCHLORIDE ACID IN REDUCTION TIN SLAG.** In this research work a strong acid leaching test has been done for tin slag which has been reduced with the use of carbon at temperature of 700°C for two hours. Experimental variables are the type of slag, acid concentration and type of acid. Material experiments which are used in this study are the slag of the first stage of tin smelting process (slag I) and slag II derived from re smelting process of slag I in the second stage furnace. The most elements content in slag I are tin and iron otherwise the most element content in slag II are calcium and titanium. Hydrochloric and sulfuric acid leaching process can't extract a rare earth metal element from both of slag I and slag II. Therefore, to extract rare earth metals from tin slag proposed using the other acid such as nitric acid.

*Keywords : Tin slag, Rare earth, Reduction, Dilution , Sulphate acid, Hydrochloride acid*

## PENDAHULUAN

Salah satu produk samping dari pengolahan bijih timah menjadi produk logam timah di pabrik peleburan timah PT. Timah Tbk adalah terak timah. Hingga saat ini produk samping terak timah belum dimanfaatkan oleh PT. Timah Tbk, hal ini karena saat ini belum ditemukannya teknologi yang tepat untuk mengolah bahan tersebut menjadi produk yang memiliki nilai ekonomi yang lebih tinggi<sup>[1]</sup>. Padahal dalam terak timah terdapat unsur logam tanah jarang yang

memiliki potensi untuk diolah meskipun kandungan logam tanah jarang secara keseluruhan tidak lebih dari 6%<sup>[2]</sup>. Kendala pemanfaatan logam tanah jarang dari hasil samping pengolahan bijih timah yang lain, seperti xenotime dan monasite adalah adanya unsur radioaktif yang cukup berbahaya seperti uranium dan thorium<sup>[3]</sup>. Unsur radioaktif yang terdapat dalam tanah jarang tersebut yaitu uranium dan thorium telah berhasil dipisahkan oleh para peneliti dari Badan Tenaga Atom Nasional (BATAN) melalui beberapa jenis proses<sup>[4]</sup>. Saat ini proses pengambilan unsur

radioaktif dari hasil pengolahan bijih timah telah sampai pada tahap *pilot plant* yang dikerjakan oleh BATAN dan PT. Timah Tbk.

Terak timah yang merupakan hasil samping proses peleburan bijih timah menjadi logam timah telah diketahui bebas dari unsur radioaktif, hal ini berkat adanya proses pengolahan bijih timah menjadi konsentrat bijih timah melalui serangkaian proses fisik yang ketat. Proses pemisahan fisik ini mampu memisahkan bijih timah (kasiterit) dengan unsur mineral radioaktif yaitu xenotime dan monasite<sup>[4]</sup>. Dalam proses peleburan konsentrat bijih timah dilakukan melalui proses reduksi senyawa SnO<sub>2</sub> menjadi logam timah dengan dihasilkan produk samping terak timah. Prinsip proses peleburan konsentrat timah menjadi logam timah adalah proses reduksi dengan gas CO pada temperatur tinggi pada kisaran 1200°C. Peleburan tahap pertama adalah peleburan konsentrat bijih timah menghasilkan timah kasar (*crude tin*) dan terak (*slag*). Pada proses peleburan tahap pertama ini, terak yang dihasilkan memiliki kadar timah sekitar 20% sampai 40% berat. Karena terak yang dihasilkan pada peleburan tahap pertama masih cukup tinggi kadar timahnya maka dilakukan peleburan tahap kedua dengan ditambah konsentrat bijih timah. Peleburan pada tahap kedua ini menghasilkan senyawa Fe-Sn yang disebut *hardhead* dan terak yang memiliki kadar timah di bawah 1 %berat. Dengan menggunakan dua tahapan proses peleburan tersebut maka dihasilkan dua jenis terak yaitu terak I yang memiliki kadar timah yang masih tinggi yaitu sekitar 20 – 40 %berat dan terak II dengan kadar timah di bawah 1%. Pada peleburan bijih timah dari Pulau Bangka dihasilkan terak yang memiliki beragam komposisi mineral, hal ini karena bijih timah yang diambil dari Pulau Bangka dan sekitarnya mengandung mineral ikutan seperti ilmenit, monazite, xenotime, quartz, zirkon dan lain-lain. Dengan adanya mineral ikutan ini diperkirakan dihasilkan terak timah yang memiliki komposisi yang

beragam dan ada kemungkinan mengandung unsur logam tanah jarang meskipun dalam jumlah yang sedikit<sup>[5]</sup>.

Pada tulisan ini akan disajikan proses pengambilan logam berharga seperti sisa timah dan logam tanah jarang dari terak I dan terak II dengan proses pelarutan asam khlorida dan sulfat dengan dilakukan preparasi proses terhadap terak timah. Pada penelitian ini bahan baku terak I dan terak II terlebih dahulu direduksi dengan arang kayu pada perbandingan berat terak dan arang kayu 30% dan 70%. Proses reduksi pada terak I dan terak II dilakukan selama dua jam dalam *muffle furnace* dengan temperatur 700°C.

## PROSEDUR PERCOBAAN

### Bahan Baku

Pada penelitian ini bahan baku yang digunakan adalah terak I dan terak II yang diperoleh dari tanur peleburan bijih Timah di Pulau Bangka. Hasil analisa terhadap bahan baku terak I dan terak II adalah sebagai berikut :

**Tabel 1.** Hasil analisa kimia terak I dan terak II

Senyawa Oksida dalam Terak I dan II	Kadar (%berat)	
	Terak I	Terak II
SnO <sub>2</sub>	34,18	2,37
CaO	8,96	20,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,24	12,71
SiO <sub>2</sub>	7,68	13,65
TiO <sub>2</sub>	8,97	17,64
ZrO	7,79	13,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,10	6,32
CeO <sub>2</sub>	1,08	2,18
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,72	2,14
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	1,75
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	1,55
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,62	1,53
WO <sub>3</sub>	0,94	1,47

Dari hasil analisa terak timah pada terak I terlihat bahwa terak I masih banyak terdapat oksida timah yaitu SnO<sub>2</sub> sekitar 34 %. Hal ini menunjukkan bahwa terak tersebut dapat di daur ulang menjadi logam timah. Pada terak II kandungan SnO<sub>2</sub> telah

berkurang menjadi hanya 2% sehingga terak II tidak dapat digunakan lagi.

### Metode Percobaan

Pada penelitian ini akan dilakukan proses pelarutan terak timah menggunakan pelarut asam kuat yaitu asam sulfat dan asam klorida terhadap terak timah I dan II yang dihasilkan dari tungku I dan tungku II. Adapun tahapan penelitian yang dilakukan adalah sebagai berikut :

1. Terak timah yang berasal dari pengolahan bijih timah menjadi logam timah dari tungku I dan tungku II diambil kemudian digerus menggunakan *disk mill* sampai halus kemudian disaring dalam saringan lolos 100 mesh.
2. Siapkan arang kayu dari kayu keras yang dihancurkan dalam *jaw crusher* kemudian dilanjutkan dalam *ball mill* keramik. Arang kayu yang telah menjadi bubuk kemudian disaring dalam ayakan ukuran 100 mesh untuk diambil serbuk arang kayu dengan ukuran di bawah 100 mesh.
3. Setelah diperoleh serbuk terak timah dan arang kayu dengan ukuran lebih kecil dari 100 mesh maka dilakukan pencampuran dengan komposisi 70 % berat terak timah dan 30 % berat arang kayu.
4. Campuran yang telah homogen kemudian dilakukan proses reduksi dalam *muffle furnace* pada temperatur 700°C sehingga diperoleh dua macam sampel yaitu terak I dan terak II. Proses reduksi dilakukan selama dua jam dalam krusibel tertutup untuk menghindari proses oksidasi oleh udara. Hasil proses reduksi selanjutnya dilakukan proses karakterisasi dengan menggunakan XRD (*x-ray diffraction*).
5. Hasil dari proses reduksi tersebut selanjutnya dilakukan proses pelarutan dengan menggunakan asam sulfat pekat dan asam klorida pekat. Pada proses ini bahan baku hasil reduksi sebanyak 20 g dilarutkan dalam larutan

asam sulfat dan asam klorida dengan volume total 200 ml. Proses pelarutan dilakukan selama dua jam pada temperatur didih larutan (sekitar 100°C) dengan variabel penambahan asam pekat dan jenis asam yang digunakan.

6. Setelah dilakukan proses pelarutan maka langkah berikutnya adalah proses pemisahan antara endapan dan larutan dengan proses penyaringan menggunakan kertas saring whatman nomor 42.
7. Padatan yang diperoleh kemudian dicuci dan dipisahkan dari kertas saring, kemudian hasil pencucian berupa endapan yang telah bebas dari asam dikeringkan selama 6 jam pada temperatur sekitar 100°C kemudian dianalisa dengan analisa XRF (*x-ray fluorescence*).

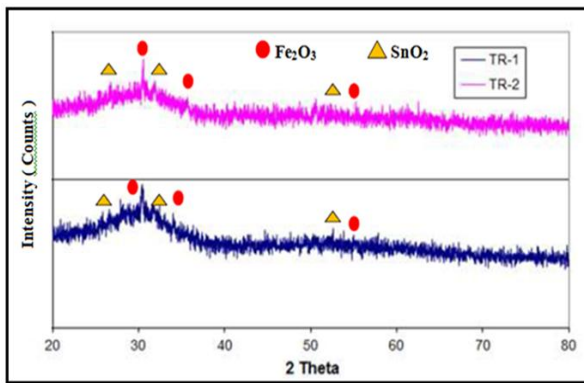
### HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini masing-masing terak yang telah direduksi dan dipanaskan kemudian dilarutkan dalam asam sulfat dan asam klorida adapun data hasil percobaan sebagai berikut :

#### 1. Proses reduksi dengan arang kayu

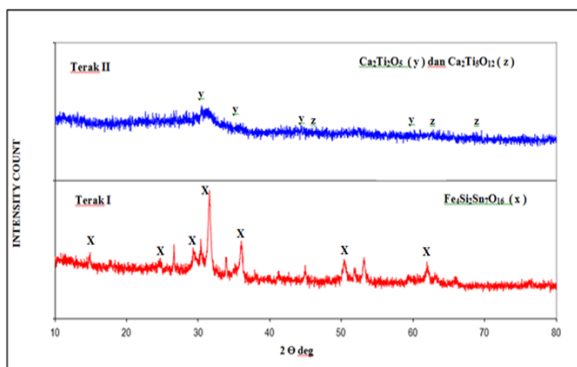
Bahan baku yang digunakan pada percobaan ini adalah terak I dan terak II hasil samping proses peleburan konsentrat bijih timah. Dari hasil analisa XRD terlihat bahwa terak timah baik terak I dan terak II adalah senyawa yang bersifat amorf, hal ini dapat dilihat dari hasil analisa XRD bahan baku pada Gambar 1.

Berdasarkan analisa XRD terlihat adanya puncak  $\text{SnO}_2$  dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dengan intensitas yang lemah. Dengan melihat hasil analisa XRD tersebut dapat diketahui bahwa terak I dan terak II berbentuk amorf. Ini menunjukkan bahwa senyawa tersebut sulit untuk dilarutkan dalam pelarut asam seperti asam sulfat dan asam klorida.



**Gambar 1.** Hasil analisa XRD terak I dan II yang belum direduksi

Oleh karena itu perlu dilakukan proses reduksi dengan menggunakan bahan reduktor arang kayu dengan komposisi 70% terak dan 30% arang kayu. Pada penelitian ini dilakukan proses reduksi pada temperatur 700°C selama dua jam dalam *muffle furnace* dengan krusibel tertutup. Dari hasil analisa XRD terlihat bahwa terak II tidak mengalami perubahan intensitas puncak yang cukup berarti, sedangkan pada terak I terjadi perubahan fasa menjadi bentuk kristalin ditandai dengan munculnya puncak dengan intensitas yang lebih tinggi seperti ditunjukkan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Hasil analisa XRD terak I dan II yang setelah proses reduksi 700°C

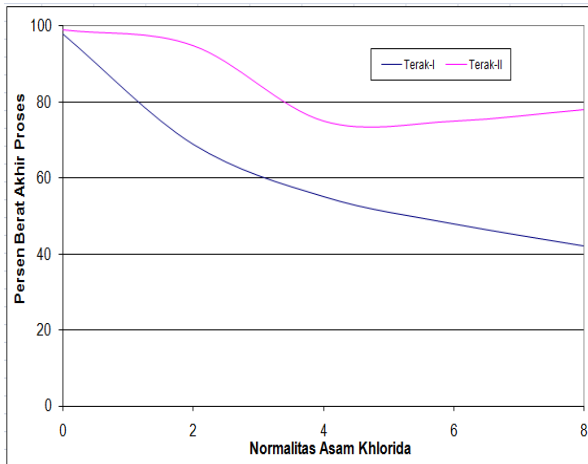
Dari hasil percobaan reduksi dengan arang kayu pada temperatur 700°C selama dua jam terlihat bahwa pada terak I telah muncul puncak-puncak dengan intensitas yang lebih menonjol (Gambar 2). Berdasarkan analisa XRD terlihat bahwa puncak yang menonjol pada terak I

didominasi oleh senyawa kompleks besi silika dan timah berupa  $\text{Fe}_4\text{Si}_2\text{Sn}_7\text{O}_{16}$ . Pada terak II puncak yang menonjol tidak memiliki intensitas yang lebih tinggi daripada puncak pada terak I, sehingga senyawa pada terak II memberikan kecenderungan masih berupa senyawa amorf. Berdasarkan analisa XRD ada beberapa puncak pada terak II yang sedikit memiliki intensitas lebih tinggi yaitu puncak-puncak senyawa kalsium, titanium oksida yaitu  $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  dan  $\text{Ca}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Gambar 2).

## 2. Hasil pelarutan asam khlorida

Dari hasil proses reduksi dengan arang kayu pada terak I dan terak II, selanjutnya dilarutkan dengan asam khlorida dengan rentang normalitas 2 N sampai 8 N. Pada percobaan ini proses pelarutan dilakukan dengan umpan 20 g kemudian total volume larutan 200 ml. Pada percobaan ini yang diamati adalah berat padatan yang diperoleh setelah dilarutkan, diharapkan berat padatan berkurang. Hal ini ditandai dengan persen berat padatan akhir terhadap berat padatan awal. Hasil percobaan pelarutan dengan HCl pada rentang normalitas 2 N sampai 8 N adalah semakin tinggi konsentrasi maka persen berat akhir terhadap berat awal semakin menurun, hal ini berlaku untuk terak I dan terak II (Gambar 3). Pada terak I semakin tinggi normalitas HCl semakin banyak padatan yang terlarut, dimana pada konsentrasi 8 N, berat akhir padatan setelah proses tinggal sekitar 42%. Sedangkan pada terak II pada normalitas HCl di atas 4 N persen berat akhir padatan tidak turun dan titik optimal diperoleh dengan berat padatan akhir menjadi 75% dari berat awal.

Setelah diperoleh titik optimum pelarutan dengan HCl pada terak I dengan normalitas 8 N dan titik optimum pelarutan dengan HCl pada terak II dengan normalitas 4 N, maka kedua padatan tersebut dicuci kemudian dikeringkan.



**Gambar 3.** Hasil pelarutan asam khlorida terhadap proses reduksi pada T=700°C

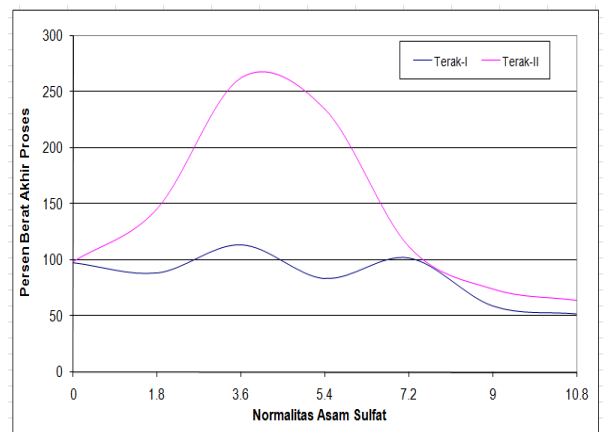
Padatan yang telah kering selanjutnya dianalisa dengan XRF. Hasil analisa XRF menunjukkan bahwa pada terak I unsur yang diperkirakan larut adalah timah, kalsium, aluminium dan besi, kemudian unsur logam tanah jarang yang larut adalah cerium dan lantanum. Pada terak II unsur yang larut relatif sama dengan pada terak I, namun karena kadar unsur timahnya lebih besar pada terak I maka kelarutan terhadap HCl pada terak II lebih rendah. Berdasarkan hasil analisa XRF pada Tabel 3 terlihat bahwa pelarutan dengan HCl tidak mampu melarutkan unsur zirkon dan silika serta logam tanah jarang neodimium, neobium dan itrium. Berdasarkan distribusi komposisi pada analisa XRF secara keseluruhan terlihat bahwa pelarutan dengan HCl terhadap hasil reduksi terak timah menunjukkan hasil yang tidak efektif. Hal ini terlihat dari komposisi unsur dalam padatan yang tidak mengalami peningkatan atau penurunan kadar secara signifikan dan tidak mengarah pada unsur tertentu seperti peningkatan konsentrasi pada unsur zirkon. Oleh karena itu perlu dilakukan proses pelarutan dengan menggunakan jenis asam yang lain untuk melarutkan hasil reduksi terak timah.

**Tabel 3.** Hasil analisa XRF terhadap proses pelarutan asam khlorida

Oksida	Terak I (Kondisi Pelarutan)		Terak II (Kondisi Pelarutan)	
	Sebelum	Setelah	Sebelum	Setelah
SnO <sub>2</sub>	34,18	9,74	2,37	0,42
CaO	8,96	2,46	20,07	9,92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,24	2,09	12,71	7,61
TiO <sub>2</sub>	8,97	3,46	17,64	9,99
ZrO <sub>2</sub>	7,79	18,02	12,01	27,48
SiO <sub>2</sub>	7,68	29,04	13,65	21,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,10	0,66	6,32	2,70
CeO <sub>2</sub>	1,08	0,07	2,18	0,73
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,72	0,69	2,14	0,90
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	0,36	1,75	0,24
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	0,80	1,55	0,45
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,62	1,21	1,53	1,09
WO <sub>3</sub>	0,94	1,70	1,47	0,97
Cl	0	9,25	0	13,89

### 3. Hasil Pelarutan Asam Sulfat

Dari hasil proses reduksi dengan arang kayu pada terak I dan terak II, selanjutnya dilarutkan dengan asam sulfat pada rentang normalitas 1,8 N sampai 10,8 N. Pada percobaan ini proses pelarutan dilakukan dengan umpan 20 g kemudian total volume larutan 200 ml. Hasil percobaan pelarutan dengan asam sulfat dapat dilihat pada Gambar 4.



**Gambar 4.** Hasil pelarutan asam sulfat, terhadap proses reduksi pada T=700°C

Gambar 4 menunjukkan percobaan pelarutan dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada rentang normalitas 1,8 N sampai 10,8 N. Pada Gambar 4 terlihat bahwa semakin tinggi

konsentrasi asam sulfat yang diberikan maka tidak menghasilkan pengurangan berat padatan tetapi jumlah padatan justru bertambah. Dari hasil percobaan menunjukkan bahwa proses pelarutan dengan asam sulfat diperoleh hasil yang kurang bagus, hal ini terlihat pada terak II. Pada terak II terdapat unsur kalsium yang cukup tinggi sehingga jika bereaksi dengan asam sulfat membentuk padatan kalsium sulfat yang mengendap dengan penambahan berat yang cukup tinggi. Pengurangan berat padatan yang cukup baik terjadi pada konsentrasi asam sulfat yang cukup pekat yaitu pada normalitas 9 N dan 10,8 N. Pengurangan berat ini tercapai pada terak I sekitar 50% dan pada Terak II tercapai sekitar 60%.

Setelah diperoleh titik pelarutan yang terbaik pada normalitas asam sulfat 10,8 N maka produk berupa padatan dari sisa pelarutan dilakukan analisa XRF. Dari hasil analisa XRF padatan yang diperoleh setelah pelarutan dan sebelum pelarutan diperoleh hasil bahwa pelarutan asam sulfat mampu melarutkan unsur timah, besi, titanium dan aluminium, kemudian untuk logam tanah jarang hampir semua larut tetapi penurunan konsentrasi hanya sekitar 50%. Pada terak II unsur yang terlarut adalah seperti pada unsur terak I ditambah unsur zirkon yang mengalami penurunan kadar yang cukup yaitu dari 12% berat menjadi 2% berat seperti juga ditunjukkan Tabel 4.

Berdasarkan distribusi komposisi pada analisa XRF secara keseluruhan terlihat bahwa pelarutan dengan HCl terhadap hasil reduksi terak timah menunjukkan hasil yang tidak efektif. Hal ini terlihat komposisi unsur dalam padatan tidak ada yang mengalami peningkatan atau penurunan kadar secara signifikan dan tidak menunjukkan pengerucutan pada unsur tertentu. Oleh karena itu perlu dilakukan proses pelarutan dengan menggunakan jenis asam yang lain untuk melarutkan hasil reduksi terak timah.

**Tabel 4.** Hasil analisa XRF proses pelarutan asam sulfat

Oksida	Terak -I		Terak -II	
	Sebelum Pelarutan	Setelah Pelarutan	Sebelum Pelarutan	Setelah Pelarutan
SnO <sub>2</sub>	34,18	20,89	2,37	0,33
CaO	8,96	11,54	20,07	21,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,24	5,73	12,71	0,35
TiO <sub>2</sub>	8,97	2,36	17,64	1,41
ZrO <sub>2</sub>	7,79	5,77	12,01	2,36
SiO <sub>2</sub>	7,68	18,62	13,65	27,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,10	0,04	6,32	0,41
CeO <sub>2</sub>	1,08	0,60	2,18	0,59
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,72	1,05	2,14	0,07
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	0,03	1,75	0,61
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	0,46	1,55	0,46
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,62	0,35	1,53	0,33
WO <sub>3</sub>	0,94	0,78	1,47	0,55
SO <sub>3</sub>	0	19,23	0	41,23

## KESIMPULAN

1. Berdasarkan hasil proses reduksi pada temperatur 700°C terlihat ada perubahan struktur kristal dari bentuk amorf menjadi bentuk kristalin. Senyawa yang menonjol pada terak I adalah Fe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>O<sub>16</sub> dan pada terak II adalah berupa kristal paduan kalsium titanat yaitu Ca<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dan Ca<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.
2. Berdasarkan hasil percobaan diketahui bahwa pelarutan asam sulfat dan asam khlorida pada terak timah I dan terak timah II setelah direduksi dengan arang pada temperatur 700°C menunjukkan hasil yang kurang optimal dilihat dari distribusi komposisi unsur padatan.
3. Proses pelarutan dengan asam khlorida maupun asam sulfat belum mampu mengambil unsur logam tanah jarang pada terak timah, baik terak I dan terak II. Oleh karena itu untuk mengambil logam tanah jarang dari terak timah diusulkan menggunakan pelarut asam yang lain seperti asam nitrat.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] PT. Timah (Persero) Tbk. 2008. „Membangun Kemandirian di tengah krisis”. *Laporan keberlanjutan kegiatan penambangan*.
- [2] Fitri Pratiwi. 2102. „Pengembangan Metode Destruksi Unsur Tanah Jarang Dari Tailing Pasir Timah P.Bangka”. *Skripsi Departemen Kimia*, Fakultas Ilmu Matematika dan Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor.
- [3] Suwargi, Endang., Bambang Pardiarto, Teuku Ishlah. 2010. „Potensi Logam Tanah Jarang di Indonesia”. *Buletin Sumber Daya Geologi 140*, Volume 5 Nomor 3 , Pusat Sumberdaya Geologi, Jln. Soekarno Hatta no 444 Bandung.
- [4] I,Khaldun. 2009. „Pemisahan unsur-unsur logam tanah jarang dari pasir Monasit Bangka dengan metode solvent impregnated resin (SIR)”. *Disertasi*, Program Pascasarjana, Institut Teknologi Bandung.
- [5] Buqler, B.C.M. 1978. „Tin-rich garnet, pyroxene, and spinel from a slag”. *Mineralogical Magazine*, Vol 42, pp. 487-92. Department of Geology and Mineralogy, Parks Road, Oxford OXI 3PR.
- [6] Rankin, W.J. 1986. „The Slag Metal Equilibrium in Tin Smelting”. *Metalurgical Transaction B*, volume 17 , issue 1 , pp 61-68.

