

# Litium-ontginning uit Zimbabwiese petaliet met behulp van ammoniumbifluoried

**Outeurs:**

KT Mwepu  
SJ Lubbe  
PL Crouse

**Affiliësie:**

Departement Chemiese  
Ingenieurswese, Universiteit  
van Pretoria, Lynnwoodweg,  
Pretoria, 0002, Suid-Afrika

**Korresponderende outeur:**

KT Mwepu  
E-pos:  
titemwepu@gmail.com

**Datums:**

Ontvang: 20/07/20  
Aanvaar: 20/01/21  
Gepubliseer: 31/05/21

**Hoe om hierdie artikel aan te haal:**

KT Mwepu, SJ Lubbe,  
PL Crouse, Litium-ontginning uit Zimbabwiese petaliet met behulp van ammoniumbifluoried, *Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie* 40(1) (2021). <https://doi.org/10.36303/SATNT.2021.40.1.800>

An English copy of this paper is available online at <http://www.satnt.ac.za/index.php/satnt/article/view/800>

**Kopiereg:**

© 2021. Authors.  
Licensee: *Die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns*. Hierdie werk is onder die Creative Commons Attribution License gelisensieer.

Hierdie studie behels die ontginning van gramhoeveelhede  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  uit Zimbabwiese petaliet, gemyn in die Bikita-gebied. Ekstraksie is gedoen met behulp van ammoniumbifluoried (ABF), vanaf kamertemperatuur tot 600 °C. ABF-vertering vervang die konvensionele hoëtemperatuurproses vir die omsetting van die mineraal na  $\beta$ -spodumeen voor suurbehandeling. Die ABF-proses vind by verrassende lae temperature plaas – selfs by kamertemperatuur word floddervorming waargeem as gevolg van die water wat tydens die reaksie vorm. Onder die smeltpunt van ABF is die hoofreaksieprodukte  $\text{LiF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ , en  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  ontbind geredelik om ammoniak en gasagtige  $\text{SiF}_4$  te vorm. By laer temperature is die produkte kriolitioniet ( $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ) and eukriptiet ( $\text{LiAlSiO}_4$ ). Die fluoriedhoudende vastestowwe is swak oplosbaar in water. Die mengsel moet met swawelsuur gerooster word, en daarna word die sulfate met water uitgeloo; 99 % suiwer litiumkarbonaat word relatief maklik uit die waterige fase herwin.

**Sleuteltermes:** petaliet, vertering, loog, suiwering, presipitasie, litiumkarbonaat, Bikita Minerals

**Lithium extraction from Zimbabwean petalite using ammonium bifluoride:** Extraction of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  from Zimbabwean petalite, from the Bikita deposit, was studied using ammonium bifluoride (ABF) digestion at temperatures ranging from room temperature to 600 °C, and gram quantities of ore. ABF digestion bypasses the conventional high-temperature conversion of the mineral to  $\beta$ -spodumene before acid roasting. The process reaction takes place at surprisingly low temperatures – even at room temperature with slurry formation due to the release of water. Below the melting point of ABF, the main products are  $\text{LiF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ , and  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  decomposes readily to form ammonia and gaseous  $\text{SiF}_4$ . At higher temperature, the products are cryolithionite ( $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ) and eucryptite ( $\text{LiAlSiO}_4$ ). The fluoride solids are not readily soluble in water and may be roasted in sulfuric acid at relatively mild conditions for a few tens of minutes, then water leached, with 99 % pure lithium carbonate easily recovered from the aqueous phase.

**Keywords:** petalite, digestion, leaching, purification, precipitation, lithium carbonate, Bikita minerals

## Inleiding

Litiumproduksie toon sedert die tweede wêreldoorlog bestendige groei. Meer onlangs is dit toeskryfbaar aan die gebruik van die element in litium-ioonbatterye vir elektriese voertuie en ander elektroniese toerusting (Hui et al., 2019). Hien-Dinh et al. (2015) voorspel 'n jaarlikse toename van 9.7 % in litiumbehoefte. Kuang et al. (2018) voorspel 'n wêreldwye toename van 20 % per jaar. Die mees algemene bronne van litium is soute in pekelwater, sowel as pegmatiet-minerale soos spodumeen, zinnwaldiet, lepidoliet, ambligoniet, en petaliet. Laasgenoemde word as die mees ekonomies lewensvatbare beskou (Garrett, 2004, Linnen et al., 2012, Aylmore et al., 2018). Petaliet is die mees gesogte litium-houdende mineraal, met 'n relatief hoë litiuminhoud en kan gebruik word om die element te ekstraheer as verbindinge soos litiumkarbonaat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), litiumchloried ( $\text{LiCl}$ ), en litiumfluoried ( $\text{LiF}$ ) (Sitando and Crouse, 2012). Petaliet-neerslae word in Australië, Namibië, Kanada, Rusland, en Zimbabwe gevind.

Litiumkarbonaat word as voorloper of voerstof vir ander litiumverbindings beskou (Jandová et al., 2010). LiF vind toepassing in spesialis UV-optika, keramieke, en in die aluminiumsmeltproses. LiCl is die voerstof vir die vervaardiging van Li-metaal via die elektrolise van LiCl/KCl by 450 °C en as vloeimiddel vir aluminium in motorvoertuigonderdele, sowel as droogmiddel in lugstrome.

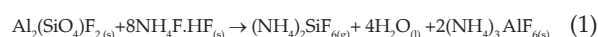
Die konvensionele proses vir die ekstrahering van litium uit petaliet begin met die hittebehandeling van die erts teen 1100 °C vir ongeveer 2 h om die monokliniese kristalfase na suuroplosbare  $\beta$ -spodumeen om te skakel. Die proses is energie-intensief en gevolglik duur. (Guo et al., 2019, Hui et al., 2019, Rosales et al., 2013, Rosales et al., 2016). Die litium word as die sulfaat ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) saam met die kontaminante geëkstraheer, deur die  $\beta$ -spodumene in swawelsuur te rooster teen 300 °C vir 60 min. Om 'n finale produk te berei, tipies litiumkarbonaat, word die waterige  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  gefiltreer om die onoplosbare silikate te verwyder, en die oplosbare kontaminante word deur selektiewe presipitasie as hidrok-siede verwyder. Die presipitasie vind plaas deur die pH te verstel, gewoonlik deur die toevoeging van kalsiumkarbonaat of kalsiumhidroksied. As finale stap word litiumkarbonaat gepresipiteer deur die toevoeging van natriumkarbonaat. (Garrett, 2004, Hien-Dinh et al., 2015, Kondás et al., 2006, Guo et al., 2019, Sitando and Crouse, 2012, Wietelmann and Bauer, 2003).

Guo et al. (2019) het onlangs 'n alternief vir die hittebehandelingstap gepubliseer. Dit behels die gebruik van waterstoffluoried (HF) as verteringsmiddel vir die erts, in hulle geval  $\alpha$ -spodumeen. Hul resultate dui op die vorming van kriolitioniet ( $\text{Na}_3\text{Li}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ), krioliet ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), kalsiumfluoried ( $\text{CaF}_2$ ), kaliumkrioliet ( $\text{K}_2\text{AlF}_5$ ) en aluminiumfluoried ( $\text{AlF}_3$ ) wat in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  opgelos kan word, sowel as die fluorsilikate ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  or  $\text{KNaSiF}_6$ ). Slegs HF teen relatief lae temperature is in hul navorsing as fluoorbron gebruik.

HF is egter 'n gevaarlike suur om mee te werk, genereer toksiese verbindings, en prosesontwikkeling verg spesialis-kennis (Andreev et al. 2007a, Rosales et al., 2013). HF is a gas by kamertemperatuur. In teenstelling is ammoniumbifluoried (ABF) minder problematies as gevolg van sy relatiewe lae dampdruk, self bo sy smeltpunt.

'n Aantal artikels oor die oplossing van silikaatverbindings in ABF is reeds gepubliseer (Andreev et al., 2007a, Andreev et al., 2007b, Du Plessis et al., 2016, Nel et al., 2011, Nhlathathi et al., 2012, Retief et al., 2014). Hierdie navorsers gebruik ABF as bron van anhidriese HF (AHF) vir die behandeling van silikahoudende minerale by verskillende temperature en drukke. Retief et al. (2014) rapporteer die verwydering van silikon uit sirkonia-gebaseerde materiaal deur die vorming van ammoniumheptafluorsirkonaat ( $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ ) en ammoniumheksafluorsilikaat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ). Laasgenoem-

de kan maklik termies ontbind word om die skeiding te bewerkstellig. Nel et al. (2011) en Du Plessis et al. (2016) beskryf die reaksie tussen plasmagedissosieerde sirkoon en ABF sowel as ammoniumsuurfluoried ( $\text{NH}_4\cdot\text{HF}$ , met  $x > 2$ ), en ontleed onderskeidelik die kinetika en die effek van die hoeveelheid HF inhoud. Nhlathathi et al. (2012) brei hierdie werk uit en verfyn die kinetika van Nel et al. (2011). Oor die algemeen word ABF in die gesmelte toestand gebruik, as 'n eenvoudige en relatief veilige HF-bron. Met die reaksie van topaas is die reaksieprodukte ammoniumheksafluorsilikaat en ammoniumheksafluoraluminaat. (Andreev et al., 2007a):



Ammoniumheksafluorsilikaat en heksafluoraluminaat kan beide termies ontbind word volgens die reaksies:



Die doelwit van die navorsing wat ons hier rapporteer, was om te bepaal of ABF gebruik kan word om litium uit petaliet te ekstraheer en of dit moontlik is om die termiese omsettingstap na  $\beta$ -spodumeen te omseil. Resultate van kleinskaalse laboratoriumeksperimente word gerapporteer. ABF is met petaliet gereageer en litiumkarbonaat is uit die die produkmengsel gesuiwer. Karakterisering van die reagent en materiaal is uitgevoer met behulp van induktiefgekoppelde plasma-optiese emissiespektroskopie (IGP-OES), X-straal-diffraktometrie (XRD), and X-straal-fluoresensiespektrometrie (XRF).

## Eksperimenteel

### Materiale en reagentse

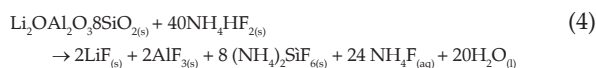
Die petalietbron was Bikita Minerals (Pvt) Ltd, Zimbabwe. Analitiese graad  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verkry vanaf Merck Chemicals, is gebruik. Gedeïoniseerde water is in alle gevalle vir waterige toepassing benut.

### Instrumentasie

Litium-analises is met behulp van 'n Spectro Arcos IGP-OES uitgevoer. 'n Thermo ARL9400 XP XRF spektrometer is gebruik vir die elementanalise van die petalietkonsentraat. 'n PANalytical XRD is vir fasebepaling gebruik, met 'n Fe-filtreerde Co K $\alpha$  as stralingsbron. Data is met behulp van X'Pert Highscore Plus sagteware verwerk. Die sagteware se verwysingsintensiteitsmetode is vir semi-kwantitatiewe analises benut (m. %). 'n Hitachi 7300 is vir termogravimetriese analise (TGA) ingespan. Fourier-transformasie-infrarooispektrofotometrie (FTIR) is met behulp van 'n Perkin-Elmer Spectrum 100 uitgevoer. Vir weegwerk is 'n Mettler PM2000MC-skaal gebruik. pH-monitering is met 'n Adwa AD 111 uitgevoer. 'n Malvern Mastersizer 3000 is gebruik vir partikelgrootte-analise.

## Eksperimentele metodiek

Vertering is uitgevoer tussen 25 en 100 °C deur die vermenging van 5 g petaliet ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ) met 37.5 g ABF ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) in politetrafluoreteleenhouers (PTFE). Die oond is voorverhit tot die gewenste temperatuur en die houers met die reaksiemengsel is in die oond geplaas vir die gespesifiseerde periode. Die reaksieperiode sluit dus verhitting van die material in. Om die reaksie te blus, is 'n 3–5-keer oormaat water (per volume) by die reaksieproduk gevoeg om die wateroplosbare komponente op te los en is daarna gefiltreer. Die residu is teen 100 °C gedroog en daarna geweeg. Die onoplosbare produkte is met 'n 10 % oormaat swawelsuur vermeng en gerooster teen 200 °C vir 30 min. Die resulterende produk is afgekoel en in water opgelos teen 80 °C vir 20 min. Die reaksie tussen petaliet en ABF word deur Reaksie (4) onder gegee ( $\Delta_{R_{\text{xt}}}\text{G}^\circ_{298} = -13089.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ):

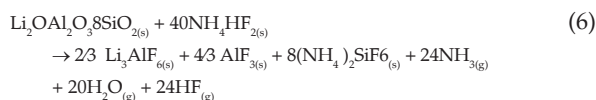


Gedurende die reaksie verdamp die water nie en dit word aangeneem dat die ammoniumfluoried óf ten volle óf gedeeltelik in die produkwater oplos. Let weer daarop dat die ammoniumheksafluorsilikaat maklik termies ontbind word om  $\text{NH}_3$  (g), HF (g) en  $\text{SiF}_4$  (g) te lewer. Die suuroosterreaksie van die litiumfluoried/aluminiumfluoried met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  word beskryf deur Reaksie (5) hieronder ( $\Delta_{R_{\text{xt}}}\text{G}^\circ_{298} = -6817.25 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Kuang et al., 2012).



Litiumsulfaat en aluminiumsulfaat is beide oplosbaar in water. Na filtrering word die filtraat gebruik om die litiumkonsentrasie met behulp van IGP-OES te bepaal. Alle eksperimente is in triplikaat uitgevoer.

Tydens die reaksies tussen 200 °C en 600 °C is stoigiometrie verhoudings ABF gebruik. Vertering is met 5 g petaliet ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ) en 12.26 g ABF in PTFE-houers gedoen. Die oond is tot die gewenste temperatuur verhit, die houers is daarbinne geplaas, en vir 2 h daar gehou. Daarna is die reaksieprodukte met water geblus en filtreer. Die vaste residu is teen 100 °C gedroog en daarna geweeg. Die onoplosbare produkte is in 'n oormaat swawelsuur gerooster. Die produk is daarna tot kamertemperatuur afgekoel, met water vermeng en opgelos by 80 °C. Die stoigiometrie reaksie tussen petaliet by hierdie temperatuur word deur Reaksie (6) onder gegee ( $\Delta_{R_{\text{xt}}}\text{G}^\circ_{298} = -10569.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ):



Die litium- en aluminiumfluoriede assosieer hier. Die temperatuur is hoog genoeg om enige ammoniumheksafluoraluminaat wat vorm, te ontbind, maar nie die ammoniumheksafluorsilikaat nie. Ammoniumheksafluoraluminaat ontbind na  $\text{NH}_3$  (g) en HF (g), en die vaste fluoried

by ~150 °C, terwyl ontbind na  $\text{NH}_3$  (g), HF (g) en  $\text{SiF}_4$  (g) by ongeveer 200 °C (sien Figuur 3 onder). Die suuroosterreaksie van litiumkrioliet/aluminiumfluoried met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  word in Reaksie (7) onder gegee ( $\Delta_{R_{\text{xt}}}\text{G}^\circ_{298} = -14333.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Kuang et al., 2012).



Die litiumhoudende filtraat word gebruik vir die bepaling van die litium- en kontaminantkonsentrasies met behulp van IGP-OES. Alle eksperimente is in triplikaat uitgevoer. Die resulterende oplossing is gesuiver met  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  is met  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gepresipiteer.

Die resultate by hoë temperatuur is ingewin as eksperimentreeks waar een veranderlike per reeks gevarieer is. Suuroosterreksperimente is uitgevoer tussen 100 °C en 300 °C, met roosterperiodes tussen 15 min en 45 min, 'n suuroormaat tussen 0 % en 20 %, loogroerspoed tussen 100 rpm en 400 rpm, die vas-vloeiverhouding tussen 0.05 g mL<sup>-1</sup> en 0.13 g mL<sup>-1</sup>, en die loogperiode tussen 10 min en 40 min.

## Resultate en bespreking

### Karakterisering van die erts

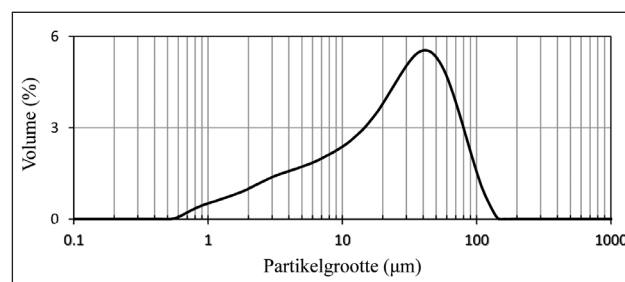
Die kristallografiese analise van die erts, soos ontvang, word onder in Tabel 1 gegee. Die pegmatiet bestaan hoofsaaklik uit petaliet (in die  $\alpha$ -fase), met die geassosieerde minerale kwarts, bikitaïet, spodumeen, lepidoliet, en albiet.

Figuur 1 toon die partikel-grootte-verdeling van die erts, soos ontvang. 90 % is kleiner as 74  $\mu\text{m}$ , 50 % is onder 27  $\mu\text{m}$  en 10 % is onder 3.5  $\mu\text{m}$ .

Die elementsamestelling verskyn in Tabel 2 onder. Die analyses is met beide XRF en IGP-OES uitgevoer.

**TABEL 1:** Semi-kwantitatiewe mineraalinhoud van die petaliet (XRD-analise)

Mineraalfase	(m. %)
Kwarts ( $\text{SiO}_2$ )	6.1
Bikitaïet ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})$ )	7.3
Petaliet ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ )	79.9
Spodumeen ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ )	2.1
Lepidoliet ( $\text{K}(\text{Al}_{0.62}\text{Li}_{0.38})_2\text{Li}_{0.92}\text{Si}_4\text{Al}_{0.42}\text{O}_{10}(\text{OH})_{0.485}\text{F}_{1.51}$ )	1.1
Albiet ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )	3.5



**FIGUUR 1:** Partikelgrootte-verdeling van die erts soos bepaal met 'n Malvern Mastersizer 3000.

**TABEL 2:** Chemiese samestelling van die petalieterts soos bepaal met IGP-OES en XRF.

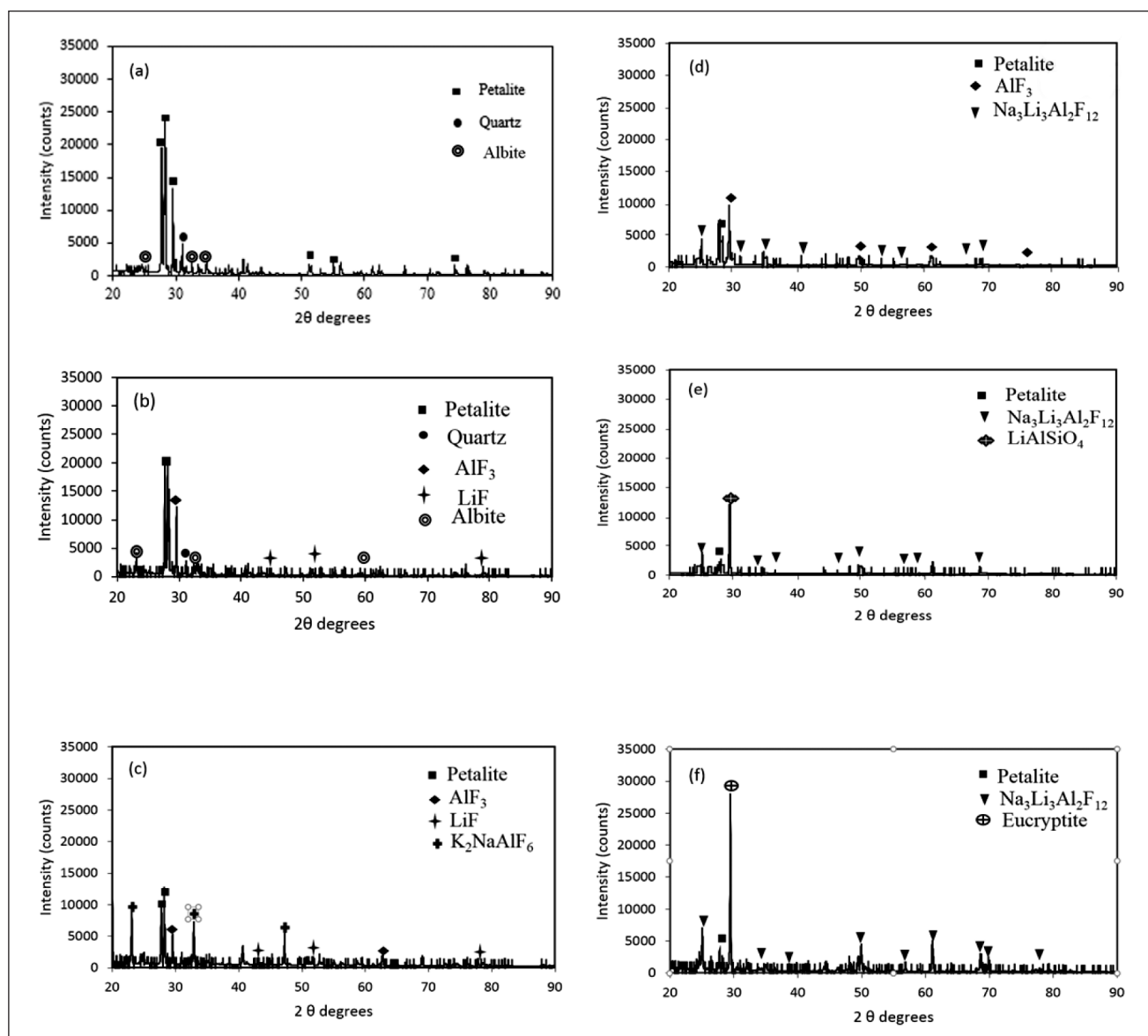
Komponent	IGP-OES (%)	XRF (%)
SiO <sub>2</sub>	-	78.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	17.8
Li <sub>2</sub> O	4.3	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.08
Na <sub>2</sub> O	-	0.20
MgO	-	0.15
K <sub>2</sub> O	-	0.14
CaO	-	0.09
Rb <sub>2</sub> O	-	0.03
MnO	-	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0.01
ZrO <sub>2</sub>	-	0.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.01
SrO	-	<0.01
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	<0.01
SO <sub>3</sub>	-	2.87
<b>TOTAAL</b>		<b>99.99</b>

## Prosessering by temperature bo 100 °C

### ABF-reaksie

Die resultate vir hoë temperature, tussen 200 °C en 600 °C, word in Figuur 2 gegee. Die X-straaldiffraktogramme van die ongereageerde erts verskyn in (a). Petaliet (LiAlSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) is die hoofkomponent, met tekens van kwarts en albiet (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). In Figuur 2 (b) en (c), tussen 200 °C en 300 °C, toon die diffraktogramme met gedeeltelike vertering van die petaliet en die vorming van LiF en AlF<sub>3</sub>. By 400 °C, 500 °C en 600 °C in Figuur 2 (d), (e) en (f), het die petaliet nagenoeg volledig gereageer. Dit lei tot die vorming van kriolitioniet (Li<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub>).

Volgens Rosales et al. (2013) word die vorming van die kriolitioniet toegeskryf aan die verval van die struktuur tydens reaksie en die vrylating van die ione Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> en Al<sup>+</sup> uit die petaliet en albiet om met die ABF te reageer, soos beskryf in die reaksie:



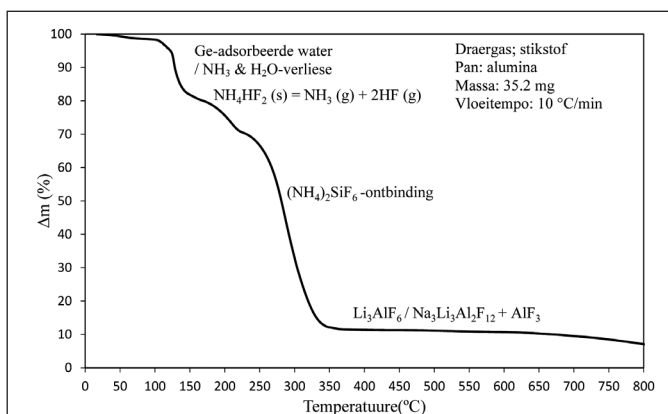
**FIGUUR 2:** X-straal-diffraktogramme van petaliet-residue verkry by die volgende toestande (erts/ABF-verhouding 1/1): (a) Voor reaksie, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C, (e) 500 °C, en (f) 600 °C.



Die verteringsproses is ook met dinamiese TGA bestudeer, by 'n konstante verhittingstempo van 10 °C/min. Die termogram word in Figuur 3 vertoon.

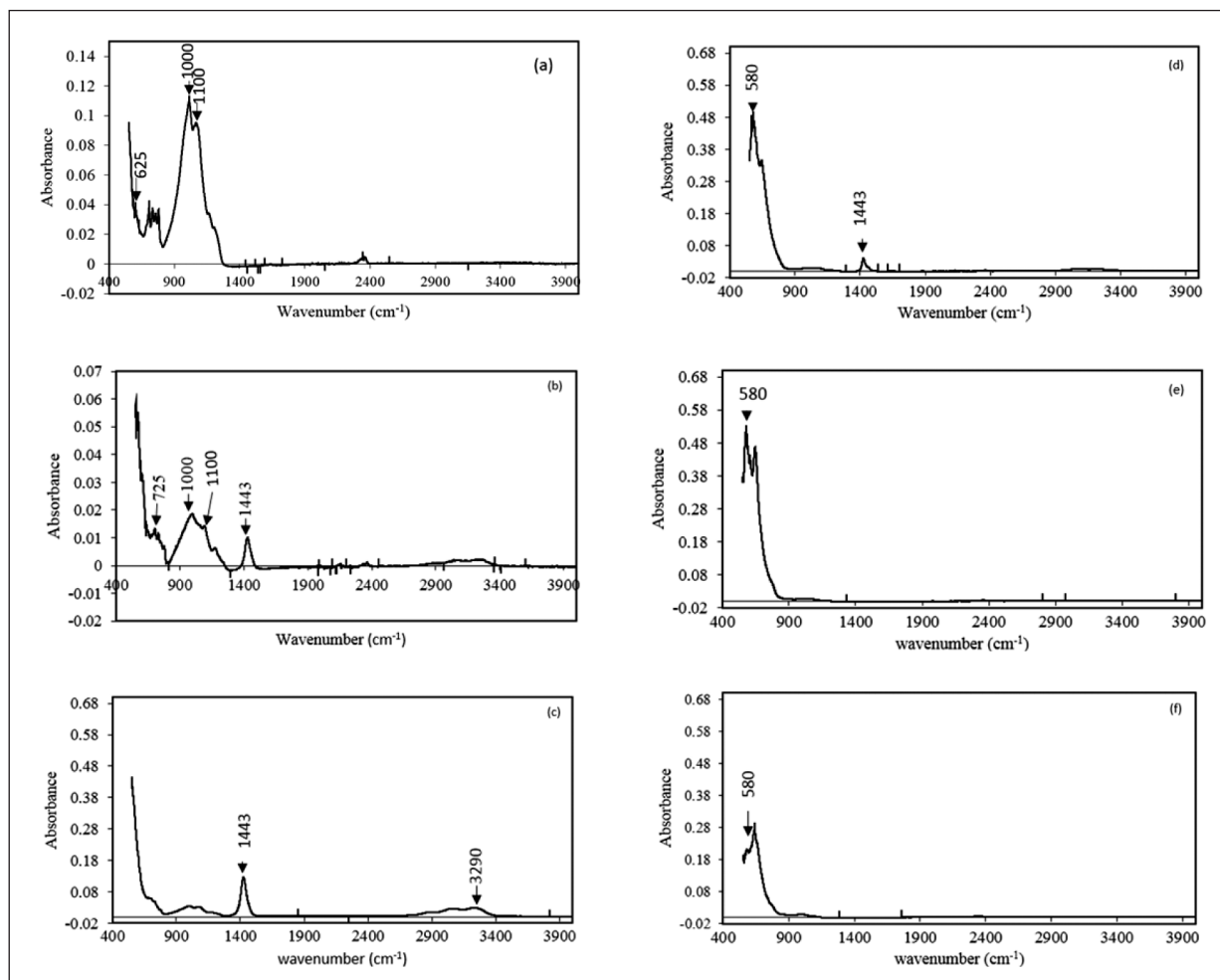
Sonder verdere ontwikkelingswerk is slegs 'n tentatiewe interpretasie moontlik. ABF smelt en begin ontbind in die gebied 115 °C tot 220 °C (House and Engel, 1993). Tot by ~150 °C is verliese toeskryfbaar aan ABF-ontbinding, tesame met water wat tydens die reaksie vrygelaat word. Ammoniumheksafluorsilikaat vorm en verdamp tussen 230 °C en 370 °C. Tussen 370 °C en 1 000 °C bestaan slegs die vaste fluoriede, naamlik kriolitioniet, aluminiumfluoried en eukriptiet.

FTIR-analises van die residue is na vertering uitgevoer, soos in Figuur 4 getoon. In Figuur 4 (a), die spektrum van ongereageerde erts, word 625 cm<sup>-1</sup> toegeken aan die absorpsieband van die Si-Si binding, en die pieke by 1000 en 1100 cm<sup>-1</sup> aan Si-O-Si en Si-O-modes onderskeidelik (Hoshino and Adachi, 2007). Hulle is steeds sigbaar by 200 °C, maar verswak dramaties met styging van die



FIGUUR 3: TGA van 'n stoigiometrieuse mengsel van ABF en petaliet.

reaksietemperatuur, soos gesien in Figuur 4 (c) 300 °C, (d) 400 °C, (e) 500 °C, en (f) 600 °C. Die bande by 1443 cm<sup>-1</sup> en 3290 cm<sup>-1</sup>, waargeneem tot met 400 °C, word aan N-H-buig en -strek toegereken (Kabacelik and Ulug, 2008), 'n aanduiding van die teenwoordigheid van nie-ontbinde ammoniumfluormetalate. By temperature bo 500 °C is die IR-aktiwiteit onder 900 cm<sup>-1</sup>. Die pieke by ongeveer 580 cm<sup>-1</sup> word aan die vorming van AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> toegereken, in die vorm van AlF<sub>3</sub>. (Duke et al., 1990).



FIGUUR 4: FTIR-spektra van ongereageerde petaliet en residue na vertering by verskillende temperature: (a) Suiwer petaliet, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C, (e) 500 °C, en (f) 600 °C.

Die finale produk is met water gewas om van al die water-oplosbare verbindings ontslae te raak, gefiltreer en daarna by 100 °C gedroog. Die onoplosbare produkte is met 'n oormaat swawelsuur vermeng en teen 300 °C vir 60 min gerooster. Die produk van hierdie proses – nou 'n gekonsentreerde flodder – is afgekoel tot kamertemperatuur. Water is daarna bygevoeg en die mengsel is by 80 °C vir 20 min opgelos.

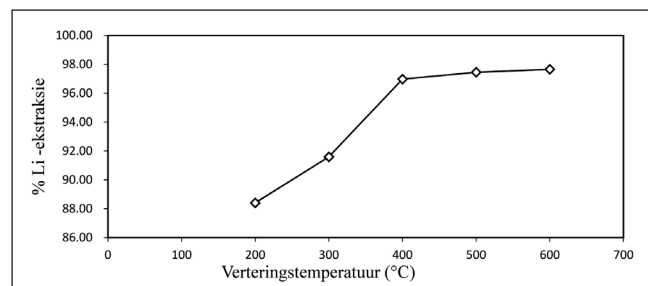
Toename in die temperatuur van 200 °C tot 600 °C verhoog die reaksie-effektieweeteit soos in Figuur 5 aangetoon word. In Figuur 2 kan gesien word dat ammoniumfluorsilikaat na vertering ontbind. Tussen 400 °C en 600 °C is die ekstraksie van litium bo 95 %. 'n Temperatuur van 500 °C word aanbeveel deur oorweging van beide koste en effektieweeteit.

Die litium is met 'n oormaat suur en hoë loogtemperatuur geëkstraheer om volledige oplossing te verseker. Die spesifieke toestande is in verdere detail ondersoek. Die resultate word in die paragrafe wat volg bespreek.

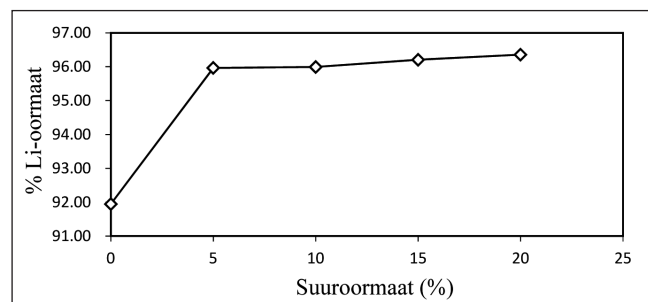
## Suur-roosterproses

### Die effek van suuroormaat

'n Aantal eksperimente om die effek van suuroormaat te ondersoek, is uitgevoer. Die suuroormaat is tussen 0 en 20 % verander om optimale toestande te bepaal. Die resultate word in Figuur 6 onder gegee. 'n 5 % oormaat lewer 96.5 % oormaat, met slegs 'n marginale verbetering bo hierdie punt.



**FIGUUR 5:** Effek van reaksietemperatuur op litium-ekstraksie vir die volgende toestande: 25 % oormaat suur, roostertemperatuur 300 °C, waterloogtemperatuur 90 °C, loogtyd 60 min, roerspoed 400 rpm en vas-vloeistofverhouding 0.05 g mL<sup>-1</sup>.



**FIGUUR 6:** Effek van die oormaat swawelsuur by die volgende toestande: 500 °C verteringstemperatuur, roostertemperatuur 300 °C, waterloogtemperatuur 90 °C, loogperiode 60 min, roerspoed 400 rpm en vas-vloeistofverhouding 0.05 g mL<sup>-1</sup>.

### Effek van temperatuur

Die effek van roostertemperatuur is by 100 °C, 150 °C, and 200 °C ondersoek. Volgens die resultate in Figuur 7 lewer 'n verhoogde temperatuur die verwagte, hoewel klein, verhoging in ekstraksie-effektieweeteit. 'n Verhoging vanaf 100 °C tot 200 °C lei tot 'n 1 % verbetering. Die verskil tussen resultate by 100 °C en 200 °C is dus marginaal. 'n Roostertemperatuur van 100 °C lewer 'n 96.5 % opbrengs en is aanvaarbaar vir praktiese doeleindes.

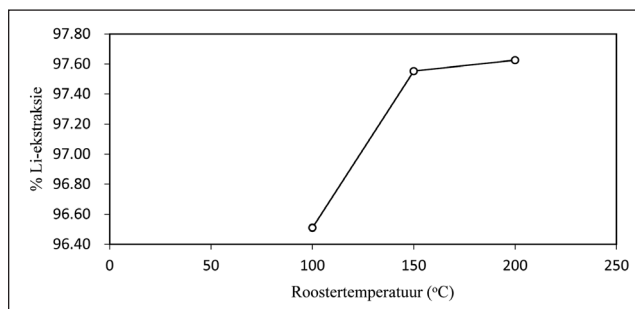
### Effek van roosterperiode

Die resultate aangedui in Figuur 8 wys dat 'n roosterperiode van 30 min 'n goeie werkspunt is. 'n Ekstraksie-effektieweeteit van 96.5 % word hier verkry.

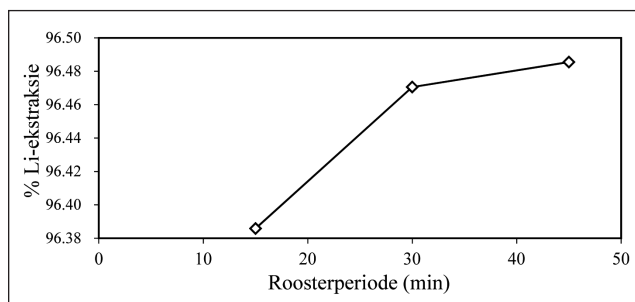
## Loog

### Effek van roersnelheid

Die effek van agitatie is by 'n konstante rooster- en loogtemperatuur, konstante suuroormaat, identiese vas-vloeiverhouding en loogperiode ondersoek, met die roerspoed wat tussen 100 rpm en 300 rpm verander is. Soos die data in Figuur 9 aantoon, het die roerspoed 'n beduidende effek. Bo 300 rpm word die beperkende effek van massa-oordrag geëlimineer en die ekstraksie styg van ~92 % tot ~96 %. Massa-oordrag verwys na diffusie deur die stagnante grenslag wat elke partikel omring en wat deur hoë roerspoed gestroop word. Bo 300 rpm is die verbetering in opbrengs nie beduidend nie.



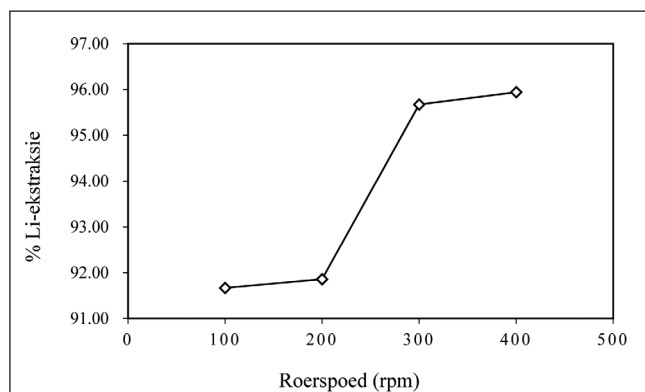
**FIGUUR 7:** Effek van roostertemperatuur by die volgende toestande: suuroormaat 5 %, roosterperiode 60 minutes, waterloogtemperatuur 90 °C, loogperiode 60 minutes, roerspoed 400 rpm en vas-vloeistofverhouding 0.05 g mL<sup>-1</sup>.



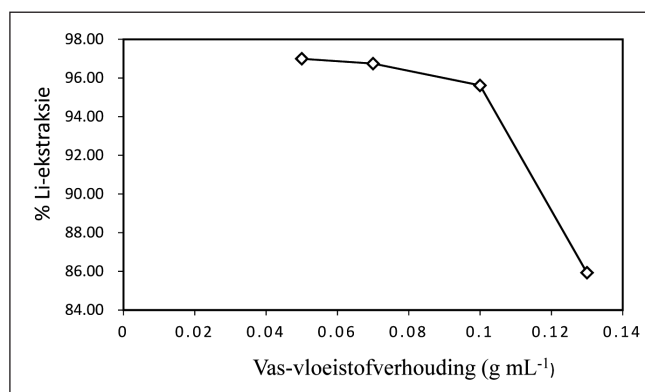
**FIGUUR 8:** Effek van roosterperiode op Li-ekstraksie-effektieweeteit by die volgende toestande: 500 °C verteringstemperatuur, suuroormaat 5 %, roostertemperatuur 100 °C, waterloogtemperatuur 90 °C, loogperiode 60 min, roerspoed 400 rpm en vas-vloeistofverhouding 0.05 g mL<sup>-1</sup>.

## Effek van van die vastestof-tot-vloeistofverhouding

Die effek van die verhouding tussen die hoeveelheid vastestof en vloeistof is ondersoek (die vloeistof is water en die eenhede  $\text{g mL}^{-1}$  word gebruik). Die resultate word in Figuur 10 geïllustreer. 'n Verlaging van die vas-vloeistofverhouding lei tot 'n verlaging van die viskositeit en gevolglik meer effektiewe agitatie en verbeterde massa-oordrag na die reaskie-oppervlakke. Vir die verhoudingspunte 0.1, 0.067 en 0.05  $\text{g mL}^{-1}$  bly die opbrengs nagenoeg konstant; 97 %, 96.7 %, en 95.6 % onderskeidelik. Bo hierdie waardes neem die opbrengs af. 'n Verhouding van 0.1  $\text{g mL}^{-1}$  word as 'n goeie kompromie beskou.



**FIGUUR 9:** Effek van roerspoed op die effektiwiteit van litium-ekstraksie by die volgende toestande: 500 °C verterings temperatuur, suuroormaat 5 %, rooster temperatuur 100 °C, waterloogtemperatuur 90 °C, loogperiode 60 minute, en vas-vloeistofverhouding 0.05  $\text{g mL}^{-1}$ .



**FIGUUR 10:** Effek van die vastestof-tot-vloeistofverhouding op die effektiwiteit van litium-ekstraksie by die volgende toestande: 500 °C verterings temperatuur, suuroormaat 5 %, rooster temperatuur 100 °C, loogtemperatuur 90 °C, loogperiode 60 min, roerspoed 300 rpm.

## Effek van loogtyd en temperatuur

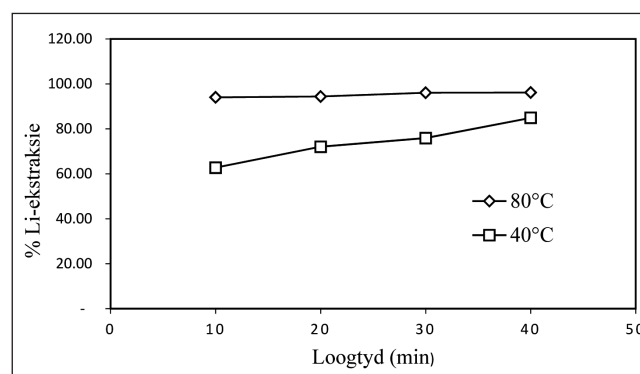
Die opbrengs is bepaal by 40 °C en 80 °C by 'n vas-vloeiverhouding van 0.1  $\text{g mL}^{-1}$  en teen 'n roerspoed van 300 rpm. Dit is duidelik uit die data wat in Figuur 11 voorgelê word, dat temperatuur 'n beduidende rol speel. Die opbrengs bly nagenoeg konstant as ~96 % teen 80 °C tussen 10 en 40 min. By 40 °C is die opbrengs baie swakker, en varieer tussen 60 % en 80 % as funksie van tyd. Die voorgestelde bedryfsparameters is 30 min teen 80 °C.

## Suiwering van die oplossing

Tabel 3 illustreer die verandering in onsuiverhede na oplossing en selektiewe presipitatie. Kalsiumkarbonaat ( $\text{CaCO}_3$ ) is effektief vir die presipitatie van aluminium en yster. Kalsiumhidroksied  $\text{Ca(OH)}_2$  is ingelyks effektief vir die verwydering van magnesium.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  word gebruik vir die verwydering van die oormaat Ca voor die presipitatie van  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Die  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -oplossing wat volg, word verdampt tot 'n konsentrasie van 5  $\text{g L}^{-1}$ ; hierna word die pH verander tot ~8. Die litium-verliese oorhoofs is nagenoeg 12 %.

## Herwinning en karakterisering van litiumkarbonaat

Die gesuiwerde loogvloeistof is by 95–100 °C verdampt voor die presipitatie van  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Die hoë temperatuur is nodig aangesien die oplosbaarheid van litiumkarbonaat verlaag by verhoogde temperatuur (Wietelmann and Bauer, 2003).  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  is die mees effektiewe presipiteringsagent; die verhoogde karbonaatkonsentrasie skuif die ewewig na die onopgeloste vaste  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . 'n 15 % warm oplossing  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  is by die verhitte loogvloeistof gevoeg

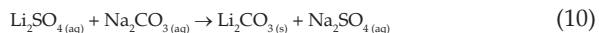


**FIGUUR 11:** Effek van die loogtemperatuur by die volgende toestande: 500 °C verterings temperatuur, suuroormaat 5 %, rooster temperatuur 100 °C, vas-vloeistofverhouding 0.1  $\text{g mL}^{-1}$ , roerspoed 300 rpm.

**TABEL 3:** Elementkonsentrasie tydens die suiweringsproses.

Oplossing	pH	Elemenkonsentrasie ( $\text{mg L}^{-1}$ )						
		Li	Ca	K	Na	Al	Fe	Mg
Oorspronklike loogvloeistof	1.5	4864.6	161.2	252.2	752.6	11887.9	50.1	13.9
Toevoeging van $\text{CaCO}_3$ en $\text{Ca(OH)}_2$	10.7	3866.5	2241.5	202.1	616.7	566.2	1.9	1.5
Toevoeging van $\text{Na}_2\text{CO}_3$	11.2	3453.5	<0.03	216.1	1601.9	<0.001	<0.01	<0.02
Gekonsentreerde loogvloeistof	8.00	6022.2	50.2	513.4	6580	12.5	<0.01	2.1
Moederloogvloeistof		2486.1						

om wit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  te laat uitkristalliseer. Die presipitaat is met warm water gewas om die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  te verwyder. Van die natriumsulfaat kristalliseer wel, maar word deur die warm wasproses opgelos en word verwyder tydens filtrering (Lagos and Becerra, 2005). Die relevante chemiese reaksie vir die presipitasie met behulp van  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  is:

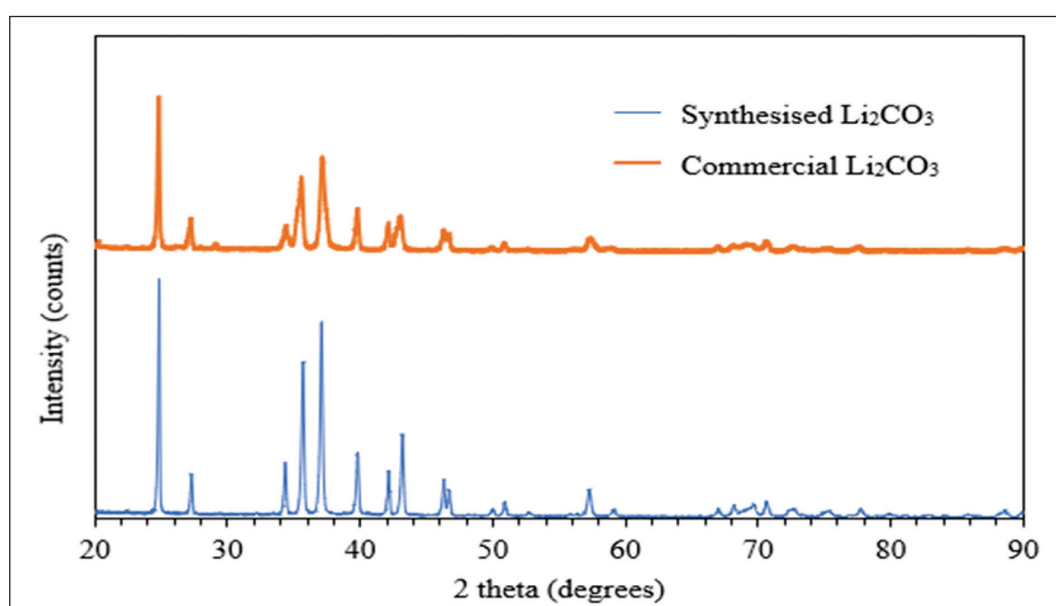


'n 86 % opbrengs is tipies.

Die produk is met behulp van XRD gekarakteriseer en met 'n kommersiële produk vergelyk. Soos uit die diffrakto-gramme in Figuur 12 duidelik is, die spektra identies, met ons produk wat effens beter kristalliniteit toon.

Die morfologie van kommersiële  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -poeier (Figuur 13) is met ons gesintetiseerde produk (Figuur 14) vergelyk, met gebruikmaking van SEM. Beide die gevalle toon prismatiese kristalle met pinakoïdale termineringsvlakke. Die kristalle tydens hierdie studie voorberei, is kleiner en gevolglik meer opeengehoop. Die blyk dat hoër litiumkonsentrasies in die beginoplossing tot kleiner partikels lei. 'n Verklaring is dat die hoër Li-beginkonsentrasies in hoër konsentrasies kernvormingsetels tot gevolg het.

Tabel 4 rapporteer die suiwerheid van die gesintetiseerde produk. Die suiwerheid is 98.9 %. Natrium is die hoofkontaminant alhoewel die konsentrasievlak verlaag kan word met addisionele was van die finale produk.

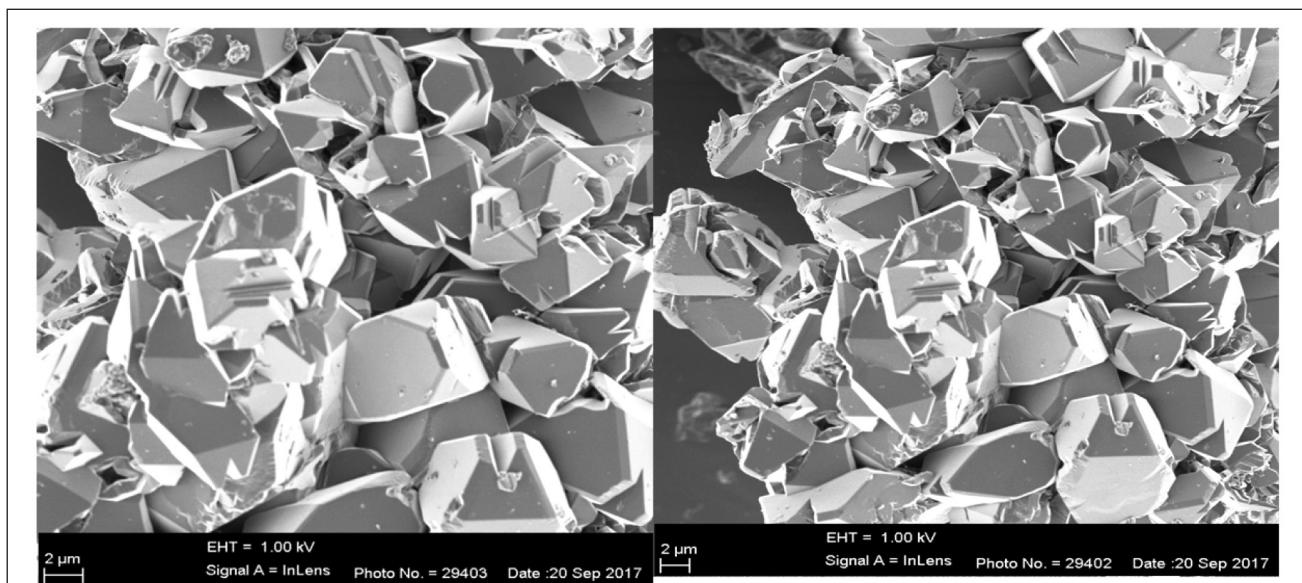


FIGUUR 12: X-straaldiffrakto-gramme van gesintetiseerde en kommersiële  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .



FIGUUR 13: Sekondêre-elektron-SEM-beeld van kommersiële  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .





FIGUUR 14: Sekondêre-elektron-SEM-beeld van die gesintetiseerde  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

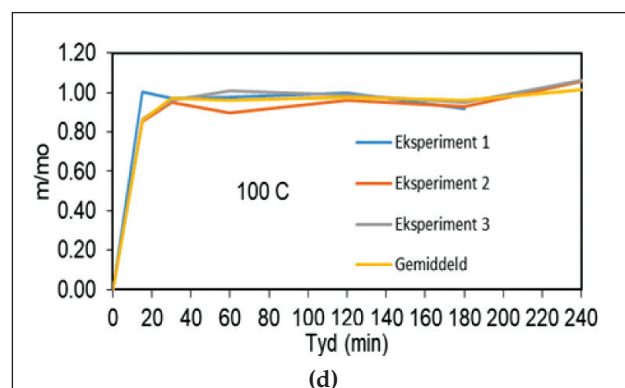
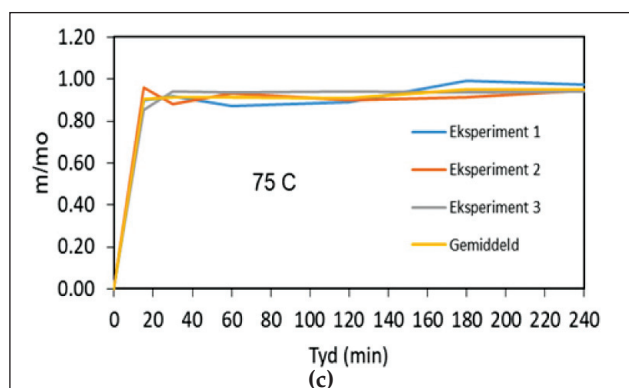
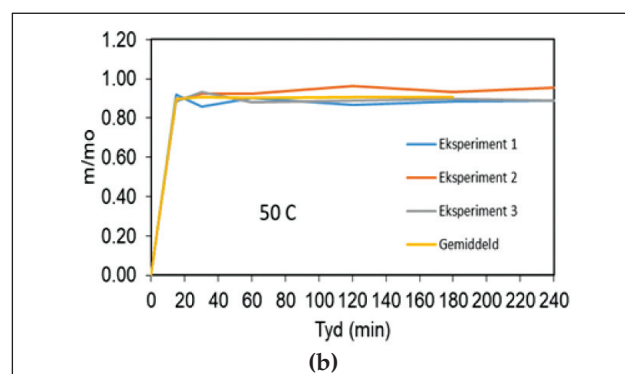
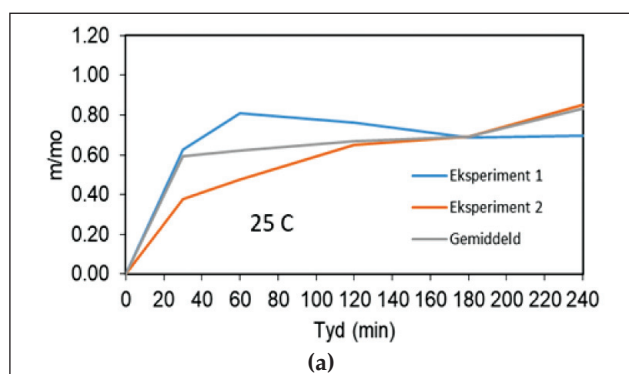
TABEL 4: Samestelling van gesintetiseerde  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ suiwerheid (m %)	Hoofonsuiwerhede (m %)					
	Ca	Al	Fe	K	Mg	Na
98.9	0.5	<0.05	<0.01	<0.02	<0.01	0.6

### Die ABF-reaksie onder 100 °C

Tydens die eksperimentele werk bo gerapporteer, is die waarneming gemaak dat die ABF-petalietreaksie reeds by kamertemperatuur plaasvind. Verdere eksperimente is gevolglik uitgevoer om die minimum reaksietemperatuur

te bepaal. 'n Driemaaloommaat van ABF is gebruik. In hierdie eksperimente is die temperatuur konstant gehou by 25 °C, 50 °C, 75 °C, en 100 °C, elk vir 15, 30, 60, 120, 180 and 240 min. Die ertsomsetting ( $\alpha = m/m_0$ ) is bereken uit die verhouding van die litiummassa ( $m$ ) herwin uit die sulfaatoplossing by tyd  $t$  en die litiumaanvangsmassa ( $m_0$ ) in die monster. Die verteringsprodukte is weereens in swawelsuur gerooster. Die produk van hierdie proses is in water opgelos by 80 °C, en die litiuminhoud ( $m$ ) is met IGP-OES bepaal. Die resultate word in Figuur 15 onder weergegee.



FIGUUR 15: Petalietomsetting as funksie van tyd teen (a) 25 °C, (b) 50 °C, (c) 75 °C, en (d) 100 °C.

Dit is belangrik om kennis te neem dat die kroesie met die vermengde reagense in elke geval by kamertemperatuur was toe dit in die voorverhitte moffeloond geplaas is (behalwe natuurlik vir die lopies by 25 °C waar 'n oond nie nodig was nie). Die reaksietyd wat rapporteer word, sluit dus die verhitting van die kroesie en die inhoud in. Reaksieperiodes is dus aanduidend eerder as eksak. Soos uit Figuur 15 (a) waargeneem kan word, begin die reaksie reeds by 25 °C. Na 60 min bly die omsetting konstant by ~75 %. Figuur 15 (b) tot (d) wys dat die tyd na ewewig afneem en dat die omsetting toeneem by hoër temperature. Na 20 min by 50 °C is die petaliet-omsetting konstant, nagenoeg 91 %. Figuur 15 (c) wys dat by 75 °C die omsetting tot ~ 95 % verhoog. Figuur 15 (d) dui dat die reaksie volledig is by 100 °C.

Figuur 16 som die hoofbevindinge uit Figuur 15 op, en illustreer die finale omsettingsgraad en tyd om hierdie ewewig te bereik as funksie van temperatuur. Die waardes vir  $\alpha_{Maks}$ , die gemiddelde maksimum omsettingsgraad, is bereken uit die finale drie datapunte vir elke datastel vir elke eksperimentreeks by elke temperatuur. Die foutbalkies verteenwoordig twee standaardafwykings van die gemiddelde waarde; dit is 'n betroubaarheidsinterval van  $2\sigma$ , oftewel 68 %. Die gemiddelde tyd om ewewig te bereik is bereken uit die eerste datapunt van elke reeks waar, binne eksperimentele fout, ewewig bereik is. Die foutbalkies in hierdie geval is  $2\sigma$ -visuele ramings. Ons oorhoofse gevolgtrekking is dat 'n temperatuur van 100 °C vir 'n periode van 30 min veilige proses-ontwerpspesifikasies is.

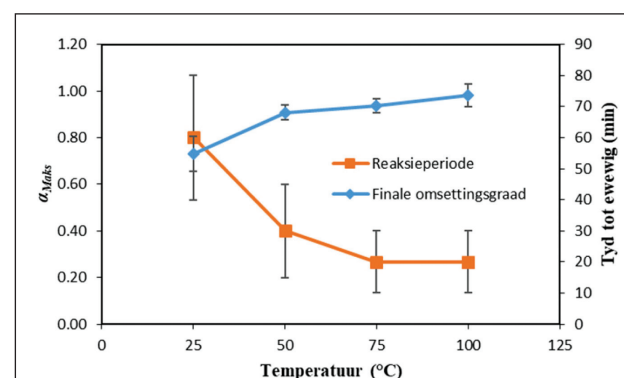
Die reaksies wat hier bestudeer is, begin vir alle temperature in die vaste fase. Onmiddellik na vermenging van die vaste reagense word floddervorming en die evolusie van ammoniak waargeneem, soos deur Reaksie (6) voorspel word. Behalwe vir kamertemperatuur word maksimum omskakeling binne 40 min bereik. Soos reeds genoem, styg die maksimum omskakeling as funksie van temperatuur en volledige reaksie vind by 100 °C plaas. Ons gevolgtrekking is dat die reaksie nie diffusiebeheerd is soos verwag nie. Dit blyk dat 'n termodinamiese ewewig bereik word in die

semi-waterige omgewing van die flodderprodukt. Figuur 17 (a) en (b) illustreer die X-straaldiffraktogramme van die petaliet voor en na reaksie by 100 °C. Na reaksie word die vaste fluoriedprodukte waargeneem.

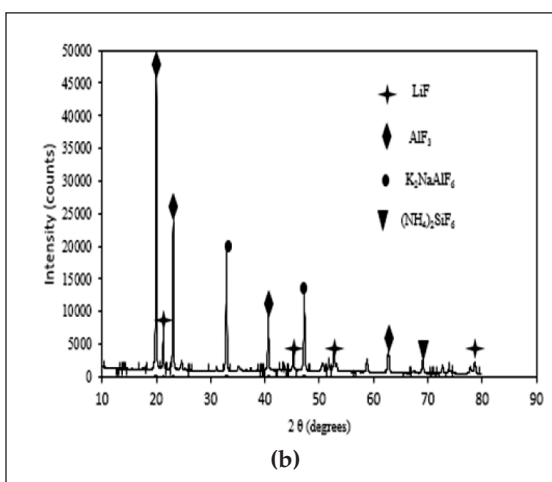
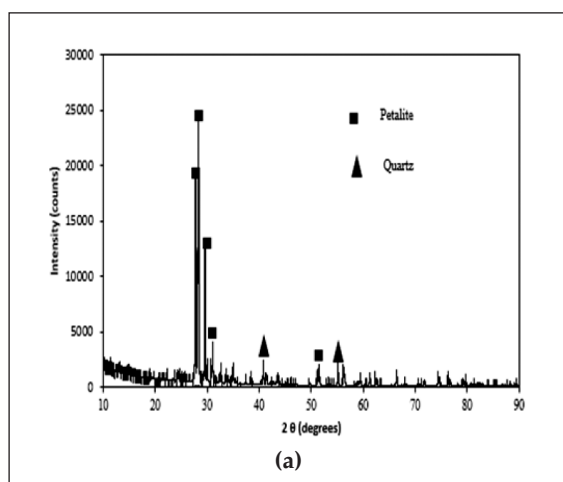
Herwinning van die finale litiumkarbonaat is relatief eenvoudig soos in die hoëtemperatuurwerk bo, by wyse van 'n swawelsuurroosterproses, waterloging, en selektiewe presipitasie.

## Gevolgtrekking

Ammoniumbifluoried is 'n effektiewe en eenvoudige verterder vir petaliet, en 'n alternatief vir die hoëtemperatuurbehandeling van die  $\alpha$ -spodumeen mineraal na  $\beta$ -spodumeen. Die proses vind by verbasende lae temperature plaas, selfs by kamertemperatuur waar floddervorming waargeneem word as gevolg van die vorming van water. Onder die smeltpunt van ABF is die hoofprodukte LiF,  $AlF_3$ ,  $K_2NaAlF_6$ , en  $(NH_4)_2SiF_6$ .  $(NH_4)_2SiF_6$  ontbind gereedelik om ammoniak en gasagtige  $SiF_4$  te vorm. Die produkte is kriolitioniet ( $Li_3Na_3Al_2F_{12}$ ) en eukriptiet ( $LiAlSiO_4$ ) by hoër temperature. Die vaste fluoriede is nie wateroplosbaar nie and moet in swawelsuur gerooster word en in water geloog word om 99 % suiwer litiumkarbonaat uit die waterige fase te lewer.



FIGUUR 16: Finale omsettingsgraad ( $\alpha_{max}$ ) van Zimbabwese petaliet by verskillende temperature en ooreenstemmende tyd om  $\alpha_{max}$  te bereik.



FIGUUR 17: X-straaldiffraktogramme van Zimbabwese petaliet (a) voor en (b) na reaksie met  $NH_4HF_2$ .

Ekonomiese lewensvatbaarheid is nie in hierdie stadium oorweeg nie. Heel waarskynlik sal die belangrikste ooreweging die ongewensde silikon- en aluminiumfluoried wees. Die ammoniumheksafluorsilikaat ontbind geredelik na ammoniak, AHF, en  $\text{SiF}_4$ . Die ammoniak en en AHF kan in beginsel herwin en hergebruik word as ABF. Silikon-tetrafluoried, ook 'n ongewensde uitvloeiende in die fosfaat-industrie in die vorm van fluosilisielsuur, kan met 'n metaal gereduseer word om silikonmetaal te vorm. Die metaal-fluoried kan op sy beurt as voorloper gebruik word, saam met byvoorbeeld die metaaloksied, vir die elektrolitiese vervaardiging van die element. Suksesvolle gebruik van die nuwe produkte kan deurslaggewend wees in die suksesvolle kommersialisering van hierdie navorsingsresultate.

## Dankbetuigings

Ons bedank Bikita Minerals (Pvt) Ltd vir die petalieterts wat vir hierdie navorsing gebruik is, die DST se Fluorochemical Expansion Initiative (FEI) vir finansiële ondersteuning, en Dr. Kokkie Swanepoel vir idees rondom die hergebruik van afvalstrome.

## Verwysings

- Andreev, V.A., Buynovskiy, A.S., Andreev, A.A., Dyachenko, A.N. 2007a. Topaz concentrate desilicization with ammonium bifluoride. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 311, 27-31.
- Andreev, V.A., Buynovskiy, A.S., Dyachenko, A.N., Kraidenko, R.I. 2007b. Studying the utilization techniques of ammonium heksafluorosilicate. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 311, 31-34.
- Aylmore, M.G., Merigot, K., Rickard, W.D. 2018. Assessment of a spodumene ore by advanced analytical and mass spectrometry techniques to determine its amenability to processing for the extraction of lithium. *Minerals Engineering*, 119, 137-148. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.010>.
- Du Plessis, W., Pienaar, A.D., Postma, C.J., Crouse, P.L. 2016. Effect of the value of x in  $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$  on the digestion of plasma-dissociated zircon. *International Journal of Mineral Processing*, 147, 43-47. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.002>.
- Duke, C.V., Miller, J.M., Clark, J.H., Kybett, A.P. 1990.  $^{19}\text{F}$  mas NMR and FTIR analysis of the adsorption of alkali metal fluorides onto alumina. *Journal of molecular catalysis*, 62, 233-242. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(90\)85216-5](https://doi.org/10.1016/0304-5102(90)85216-5).
- Garrett, D.E., 2004. *Handbook of lithium and natural calcium chloride*, UK, vol. I. Elsevier Book, Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-012276152-2/50038-4>.
- Guo, H., Kuang, G., Wan, H., Yang, Y., Yu, H.-Z., Wang, H.D. 2019. Enhanced acid treatment to extract lithium from lepidolite with a fluorine-based chemical method. *Hydrometallurgy*, 183, 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.020>.
- Hien-Dinh, T.T., Luong, V.T., Gieré, R., Tran, T. 2015. Extraction of lithium from lepidolite via iron sulphide roasting and water leaching. *Hydrometallurgy*, 153, 154-159. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.002>.
- Hoshino, D., Adachi, S., 2007. Stain Etching Characteristics of Silicon (001) Surfaces in Aqueous  $\text{HF}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 154, E139-E144. <https://doi.org/10.1149/1.2767852>.
- House, J.E., Engel, D.A. 1983. Decomposition of ammonium bifluoride and the proton affinity of the bifluoride ion. *Thermochimica Acta*, 66, 343-345. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)85045-B](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)85045-B).
- Hui, G., Yu, H.Z., Zhou, A.A. 2019. Kinetics of leaching lithium from  $\alpha$ -spodumene in enhanced acid treatment using  $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$  as medium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29, 407-415. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)64950-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)64950-2).
- Jandová, J., Dvořák, P., Vu, H.N. 2010. Processing of zinnwaldite waste to obtain  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . *Hydrometallurgy*, 103, 12-18. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.02.010>.
- Kabacelik, I., Ulug, B. 2008. Further investigation on the formation mechanisms of  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  synthesized by dry etching technique. *Applied Surface Science*, 254, 1870-1873. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.08.064>.
- Kondás, J., Jandová, J., Nemeckova, M. 2006. Processing of spent  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  batteries to obtain  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . *Hydrometallurgy*, 84, 247-249. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.009>.
- Kuang, G., Chen, Z.B., Guo, H., Li, M.H. 2012. Lithium Extraction Mechanism from  $\alpha$ -Spodumene by Fluorine Chemical Method. *Advanced Materials Research*, 524-527, 2011-2016. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.524-527.2011>.
- Kuang, G., Liu, Y., Li, H. 2018. hydrometExtraction of lithium from  $\beta$ -spodumene using sodium sulfate solution. *Hydrometallurgy*, 177, 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.015>.
- Lagos, S., Becerra, R. 2005. Methodology for the recovery of lithium from lithium titanate. *Journal of Nuclear Materials*, 347, 134-139. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.08.013>.
- Linnen, R.L., Van Lichtervelde, M., Černý, P. 2012. Granitic pegmatites as sources of strategic metals. *Elements*, 8, 275-280. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.4.275>.
- Nel, J.T., Du Plessis, W., Nhlabathi, T.N. 2011. Reaction kinetics of the microwave enhanced digestion of zircon with ammonium acid fluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*, 132, 258-262. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.01.012>.
- Nhlabathi, T.N., Nel, J.T., Puts, G.J., Crouse, P.L. 2012. Microwave digestion of zircon with ammonium acid fluoride: Derivation of kinetic parameters from non-isothermal reaction data. *International Journal of Mineral Processing*, 114-117, 35-39. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.09.002>.
- Retief, W.L., Nel, J.T., Du Plessis, W., Crouse, P.L. 2014. Treatment of zirconia-based material with ammonium bi-fluoride. Google Patents 0011329 A1, assigned to South African Nuclear Energy Corporation Limited.
- Rosales, G.D., Del Carmen Ruiz, M., Rodriguez, M.H. 2013. Alkaline metal fluoride synthesis as a subproduct of  $\beta$ -spodumene leaching. *Hydrometallurgy*, 139, 73-78. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.07.008>.
- Rosales, G.D., Del Carmen Ruiz, M., Rodriguez, M.H. 2016. Study of the Extraction Kinetics of Lithium by leaching -Spodumene with Hydrofluoric Acid. *Minerals*, 6, 98, 1-12. <https://doi.org/10.3390/min6040098>.
- Sitondo, O., Crouse, P.L. 2012. Processing of a Zimbabwean petalite to obtain lithium carbonate. *International Journal of Mineral Processing*, 102, 45-50. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.09.014>.
- Wietelmann, U., Bauer, R. 2003. Lithium and Lithium Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 20. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany.