

硅酸盐矿石资源中铷的提取工艺综述

傅昕, 王玲

(北京科技大学, 北京 100083)

摘要:近年来,随着新型能源等领域的需求,铷矿石的开发利用得到快速发展。铷矿石主要赋存于花岗伟晶岩、光卤石和钾盐矿床中,目前大部分铷从花岗伟晶岩中提取,其资源特点为规模大,品位低,载体矿物主要为锂云母、铁锂云母、铯榴石和钾长石。本文对硅酸盐矿石资源中铷的提取工艺进行了较为系统地归纳总结。铷矿石的提取工艺主要为酸法、碱法和盐焙烧水浸法。酸法提取效率高但浸出成分复杂,后续分离难度大;碱法工艺成熟,铷提取率高,但渣量大且成本高;盐焙烧水浸法回收效率高,渣量少,但产生有害气体污染环境,而且产生的气体易腐蚀设备。要解决铷矿石开发利用过程中资源利用率低、渣量大、环境污染重的现实,大宗组元铝、钾的协同提取及产品化是工艺开发中的重点发展方向。

关键词:铷;硅酸盐矿石;提取工艺;环境保护;协同提取

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.06.029

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2020)06-171-09

铷是在1861年由德国化学家R.W.本森和G.R.基尔霍夫利用火焰光谱法发现的,是周期表第一组中的稀有碱金属。铷的原子序数为37,原子质量为85,密度为 1.532 g/cm^3 。这种银白色元素最显著的物理性质包括柔软性、延展性和低熔点(39°C),并且铷的导电性和导热性比较高,能产生光电效应。铷的化学性质非常活泼,空气中极易氧化,在自然界中主要以化合态的形式存在。

随着科技的快速发展,为推进我国经济转向高质量发展,拥有战略性新兴产业成为必然选择,其中矿产资源是发展战略性新兴产业的基础,铷也被列为关键性矿产资源并予以加强保护和开发。目前,铷已经在国防工业、航天航空工业、生物工程、医学及能源工业等高新技术领域显现了出

广阔的应用前景和市场需求,特别是作为固态激光器、光电电池、磷光体、燃料电池电解质等材料的组成成分,在能源领域中的应用具有巨大潜力。此外,铷作为全球定位卫星原子钟的原材料,将在太空竞赛领域中扮演越来越重要的角色,其广阔的应用前景吸引了相关领域专家学者的关注和研究^[1-7]。

在自然界中,铷常与化学性质十分相近的同主族锂、钠、钾等共存,以类质同象形式分散存在于含锂、钠、钾的矿物中。铷矿石主要赋存于花岗伟晶岩、光卤石和钾盐矿床中,目前大部分铷从花岗伟晶岩中提取,由于硅酸盐矿物中未见铷的独立矿物,铷的分散度高,很难富集,要实现铷的提取,破坏载体矿物结构是必然前提,共

收稿日期:2020-07-28

基金项目:国家自然科学基金委员会,联合基金项目含铷云母精矿中铝钾铷的协同提取新技术基础(U1802253)

作者简介:傅昕(1996-),男,硕士研究生,课题研究方向为硅酸盐矿石中铷的提取。

通讯作者:王玲(1974-),女,教授,电话:13611237111;E-mail:wlustb@163.com。

伴生的大宗元素铝、钾的溶出造成后续分离难度大,使得开发技术上存在一定的困难^[1]。

近年来,许多研究者对铷提取技术从不同角度进行过评述,但大多针对光卤石和钾盐矿床资源^[6],也有文献针对硅酸盐矿物,比如铯榴石和锂云母中铷的提取进行过阐述^[7],但不系统。本文在讨论各种含铷硅酸盐矿石资源特点及提铷原理的基础上,从生产过程中对铷资源的综合利用以及工艺过程中存在的工艺及环境污染问题做了详细的分析,并探讨了清洁高效新工艺的发展方向。

1 铷资源的特点及分类

铷资源总储量的 90% 以上存在于盐湖中,但通常处于微量浓度(约 0~20 mg/L)^[3],开发利用价值有限。现如今大部分铷从花岗伟晶岩中提取,花岗伟晶岩铷矿资源特点为规模大,品位低,载体矿物主要为锂云母、铁锂云母、铯榴石和钾长石,最常见的含铷硅酸盐矿物成分见表 1。

表 1 常见含铷矿物成分 /%

Table 1 Composition of common minerals containing Rb

矿物	Li ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
锂云母	2.50~6.00	0.30~0.70	0.10~0.50
钾长石	-	0.30~0.40	0.50~0.60
铁锂云母	2.00~5.00	0.10~0.60	0.004~0.01
铯榴石	0.04~0.50	0.30~1.40	23.50~36.50

虽然铷比锂和铯的地球丰度高,但相比锂和铯,其提取难度较大,由于不存在富铷矿物,全世界铷的年产量只有 2~4 t^[6],主要作为铯(Cs)和锂(Li)的加工副产品产生。

当前,铷资源储量丰富,其中锂云母主要分布于津巴布韦、加拿大、纳米比亚,但津巴布韦和纳米比亚均不生产铷产品;长石主要分布于中国,已探明约有 80 亿 t^[8];铁锂云母相较于锂云母而言其含铁量很高,分布地方与锂云母相差无几;加拿大是世界上铯榴石储量最丰富的国家,达 35 万 t^[9]。就国外储量来说,国外伟晶岩中 Rb₂O 的储

量为 17 万 t。其中津巴布韦 10 万 t,占 58.82%;纳米比亚 5 万 t,占 29.41%;加拿大 1.2 万 t,占 7.06%。这三个国家 Rb₂O 储量为 16.2 万 t,是国外伟晶岩型 Rb₂O 资源的 95%。美国是全球最大的铷产品一体化的国家,全球的铷市场几乎全部被它垄断;加拿大是全球主要的铷矿和铷盐生产国;德国主要从津巴布韦和加拿大进口铯榴石提取铷,近些年从江西进口锂云母作为生产原料;日本主要从津巴布韦进口铯榴石生产铷化合物^[10]。

目前我国 Rb₂O 储量约为 18.4 万 t,基础储量约 31.1 万 t。经查明资源量约 195.8 万 t,其中硬岩型 Rb₂O 约 190.4 万 t,占全国 Rb₂O 资源量的 97%^[11]。根据我国铷的赋存状态,铷矿可分为赋存于云母中的云母型铷矿资源和赋存于长石中的长石型铷矿资源。锂云母和铁锂云母在江西和湖南以及河南分布较多;长石主要分布在新疆和山西省份;铯榴石主要分布在新疆、四川、云南、江西和湖南等省份。

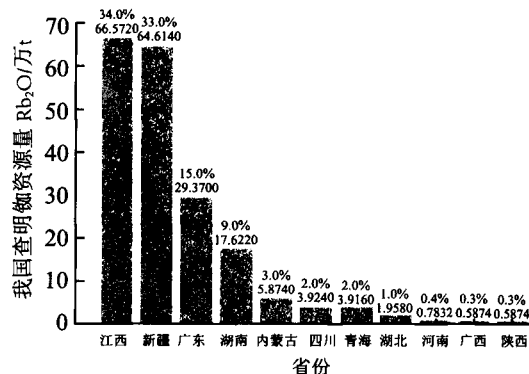


图 1 我国铷资源 (Rb₂O) 地域分布特征

Fig. 1 Regional distribution of rubidium resources(Rb₂O)in China

由图 1 可知,我国共 12 个省(区)探明有铷矿资源,其中江西 Rb₂O 储量居全国第一(34%),其次是新疆(33%);广东河源龙川县天堂山铷矿的发现,越居第三,占比 15%。其中新疆是我国最早的铷的生产基地,江西宜春是目前铷资源的主要生产地^[12-13]。与国外资源相比,我国铷资源品位低,开发利用难度大^[13]。

2 铷的提取工艺

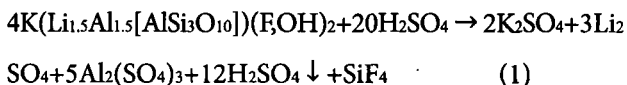
近年来,随着铷消费量的迅速增长,除了采用反渗透技术从盐水中提取铷的发展较快之外^[14],从硅酸盐矿物资源中提取铷的技术也得到快速发展。从硅酸盐矿石中提取铷的工艺主要分为传统焙烧工艺和强化浸出工艺。与传统焙烧工艺相比,强化浸出工艺在能源和环境方面具有竞争力。应用较为广泛的提取方法有酸法、碱法和盐焙烧水浸法^[4]。本文主要从三种含云母类铷矿物、铯榴石和长石在不同提取方法中的行为特点出发,对不同提取方法中硅酸盐矿物中铷的转化、浸出原理、工业中工艺特点及实验室研究进展进行总结和论述。

2.1 酸法

酸法是一种古老提铷的工艺方法,采用酸性溶液处理矿石,常适用于云母类、铯榴石伴生铷矿。酸法浸出效率高但是浸出成分复杂,后续纯化过程流长。

2.1.1 云母类矿物中提取铷

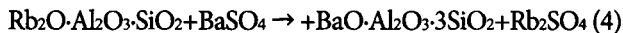
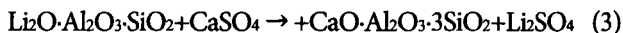
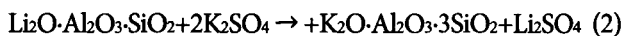
酸法是云母类矿物提取铷的重要方法,根据酸的处理方法不同可分为硫酸法和硫酸盐法,酸法处理后的铷从难溶性酸盐中脱离出来变为可溶性盐^[15]。反应式(1)表明:酸化处理后用去离子水过滤,云母中的钾、铷向钾明矾($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)相迁移,浓缩结晶得到钾明矾,除去锂之后使用萃取法分离提取铷。



高温酸法处理得到的氟气对环境影响很大,需要专门的吸附工序来回收处理。在优化条件下,铷的浸出率可达90%以上^[16-17]。但是,在用硫酸焙烧云母类矿石的过程中,钾长石、石英等矿石的结构由于耐酸性比较强并没有受到破坏,而留在残渣中,这也是该工艺的一大局限所在^[18]。由

于浸出液中的余酸量较大,导致在提取过程中产生过多的氢离子而出现大量的凝胶状沉淀物,使后续的纯化过程变得复杂。另外,锂云母中含有大量的Al,在进入浸出液后除Al会产生大量难处理的废渣,产生的铝硅渣难以有效利用,造成有价金属的严重损失。

为提高锂云母的综合回收率, Qunxuan、郭春平等^[19-20]试图用添加剂来深度回收Rb等有价金属,添加剂中的金属离子置换出铷离子。主要步骤为:①锂云母和混合硫酸盐(K_2SO_4 和 $CaSO_4$,还有 $BaSO_4$ 作辅料的混合盐)按一定比例在高温下焙烧;②冷却后稀酸浸出过滤;③蒸发浓缩后加入碳酸盐沉淀Li;④提取锂之后的母液采用萃取法来回收Rb等有价金属。反应方程可简单表示为:



传统硫酸盐法所用的混合硫酸盐大都为硫酸钾与硫酸钠,因为硫酸钾的价格较高,导致传统硫酸盐法的成本居高不下,又因为钾、钠的活泼性不如铷,所以很少有关于铷、铯回收的报道^[19]。改进后的方法增加了硫酸钡作为辅料,减少了硫酸盐的总用量,后续处理简易,浸出条件温和,铷的浸出率也大于90%,达到了充分利用资源,降低生产成本的效果,是提升云母综合竞争力的一种有效方法。同时,在反应过程中这些硫酸盐在还原分解过程中先脱水再脱硫,最后转化为氧化铝和硫酸钾,释放出二氧化硫,从而达到硫酸再生的目的。

此外,在铁锂云母矿中由于含有大量的Al和Fe,常用的酸法工艺很难制取,需要在浸出液中加入亚铁氰化钠, Fe^{3+} 沉淀形成亚铁氰化铁^[21]。分离Fe后的滤液加入NaF使剩余Fe和Al形成冰晶石 $Na_2 \cdot 6K_0.4AlF_6$,达到除去Al和Fe的目的。由

于 Al 的回收利用, 导致酸法工艺残渣少, 渣的利用率高。但除铁流程中采用亚铁氰化钠, 在生产工业上会受到限制。

2.1.2 铯榴石中提取铷

铯榴石是含铷较高的矿石, 常用酸法来提取铷, 目前比较流行的酸法为盐酸法和硫酸法。

(一) 盐酸法

盐酸法对于分解铯榴石甚为有效, 应用比较普遍。工艺的主要步骤为: ①将铯榴石经盐酸加热浸出; ②在浸出液中加入三氯化铋生成铋铷复盐沉淀; ③复盐在盐酸介质中重结晶提纯、水解, 通入硫化氢除杂; ④浓缩蒸干得到氯化铷。

(二) 硫酸法

铯榴石的硫酸分解工艺是当今世界上铷盐生产的主要方法之一。工艺的主要步骤为: ①将硫酸加入到铯榴石矿后加热浸出生成相应的硫酸盐; ②浸出液中其他碱金属硫酸盐生成相应的矾, 待到铷矾沉淀后提纯然后分解; ③分解浸出后的溶液, 经蒸发浓缩得到硫酸铷。

盐酸法和硫酸法是当今比较流行的工艺方法, 而铯榴石的提铷工艺无论是采用硫酸法还是盐酸法都存在三废及三废治理问题。盐酸三废主要由酸浸渣、复盐沉淀母液和氯化氢气体组成, 硫酸三废主要集中在铷矾沉淀母液^[22-23]。但硫酸法相比于盐酸法更具有突出优点, 在三废处理上由于硫酸法需要处理的废弃物的种类比盐酸法相对较少并且盐酸法的氯化氢气体的治理难度要比硫酸法的浸出母液要大得多, 从而体现了硫酸法比盐酸法更加优越; 在生产成本上由于盐酸法的产品氯化铷的原材料单耗比硫酸法的产品硫酸铷的原材料单耗要好几倍, 导致盐酸法的生产成本比硫酸法的生产成本更高; 在金属回收率上由于铋铷复盐在相应溶液和温度下的溶解度比铷矾在相应溶液和温度下的溶解度大两倍, 导致硫酸法的

金属回收率远大于盐酸法的金属回收率^[22]。

2.1.3 钾长石中提取铷

直接酸浸是长石提铷的试验方法, 主要步骤为: ①将钾长石磨碎与添加剂混合在电阻炉中加热预浸; ②浸出后采用盐酸直接酸浸, 使 Rb 形成了可溶性化合物 RbCl。

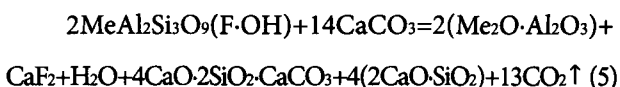
研究分别以氯化钙、氯化钠和氟化钙为氯化剂, 将长石转化为氯化铷或氟化铷。对于盐酸浸出, 在不添加任何添加剂的情况下, 采用直接酸浸方法时, Rb 的萃取效率非常低, 约为 13%。因此改进之后, 将长石与 CaF₂ 按一定比例加入硫酸中, 随着 CaF₂ 质量比的增加, Rb 的萃取效率显著提高。当 CaF₂ 质量比为 20% 时, Rb 的萃取效率达到 95.5%^[24]。然而, 在试验过程中容易产生 HF 气体, 对人类和环境的危害较大。另外, 过多的 H⁺ 离子会给后续的工作带来很多困难, 会产生大量的胶状沉淀。地球化学背景下的一项研究表明, 氟可以促进长石在酸性条件下的溶解, 但由于氟的高腐蚀性和复杂的再循环, 不建议将其用于金属萃取。综上所述, 酸浸不适合钾长石的浸出, 应开发新的方法。

2.2 碱法

碱法工艺是一种工艺成熟的提取铷的方法, 铷的提取率较高, 但浸出渣含量大且成本较高, 常应用于云母类矿物、钾长石中提取铷。

2.2.1 云母类矿物中提取铷

石灰石烧结法是最古老、最成熟的一种处理锂云母的工艺方法, 发生的反应见式 (5)。

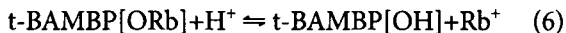


采用锂云母、石灰石、石灰为原料, LiOH 结晶母液为添加剂进行的烧结工艺^[25]。其工艺主要步骤为: ①锂云母与石灰石以一定比例在高温下焙烧; ②水浸, 沉降分离除去钙、铝、硅等; ③

除杂后的 LiOH 结晶母液经通入 CO₂ 以结晶碳酸氢钾回收钾; ④采用沉淀法依次沉淀分离铷、铯或采用萃取法分级萃取铷、铯。

该式中 Me 为 Li, Na, K, Rb, Cs。

对于铷、铯等其他有价金属的综合回收, 大多数研究者采用沉淀法和萃取法。其中沉淀法中沉淀剂碘铯酸钾在钾离子等碱金属元素存在的条件下准确地沉淀铷。由于碘铯酸钾本身不溶于水, 故不适用于盐湖卤水分离提取铷, 但可用于矿石中铷的分离提取。沉淀法分离提取铷的回收率较高, 但沉淀剂价格昂贵, 沉淀过程相对复杂, 生成的沉淀物稳定性较差等都是制约其在实际研究和工业上应用的不良因素^[26-27]。现如今国内外通常采用 t-BAMBP 萃取法分别萃取铷和铯, 其中主要萃取反应见式 (6), 但萃取价格昂贵, 需要多级萃取才能达到目的。



随着铷提取工艺的发展, 石灰石烧结法由于存在渣量大、能耗大、成本高等问题已逐渐失去研究的焦点。

碱法也是铁锂云母提取铷的重要方法, 主要步骤是: ①将铁锂云母精矿和 CaCO₃ 混合焙烧; ②水浸后通过 CO₂ 制备碳酸锂; ③浸出 Li 后, 提锂母液添加稀硫酸和硫酸铝析出铷明矾和钾明矾; ④混合物采用分步结晶析出铷明矾。

该方法的工艺流程简单, 铷的回收率可达 95%, 提取率较高。但从生产上来讲, F、Fe、Al 和 Si 等进入渣中, 渣量大且成分复杂, 难以回收利用^[4,27], 未来该方法的改进可以从渣中回收有价金属的角度上研究。

2.2.2 钾长石中提取铷

李扬等^[28]利用 CaCl₂ 作为固体氯化剂, 在焙烧过程中钾长石与空气中的水蒸气反应, 生成氯化氢, 使其中的 Rb₂O 转化为水溶性的 RbCl。主要步骤为: ①将钾长石和 CaCl₂ 混合在 800~900℃

高温下焙烧; ②焙烧后水浸, 用 Na₂CO₃ 脱钙净化; ③净化后浸取液体采用 t-BAMBP 萃取法制得 RbCl。

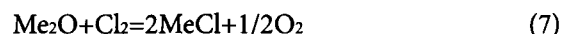
该方法的工艺简单, 污染物较少, 铷的提取率为 79%~97%。同时, 在萃取阶段由于 Ca²⁺ 的存在严重影响了萃取的进行, 需要进行脱钙处理。选用 Na₂CO₃ 作为脱钙剂不仅能脱钙, 而且还能调节浸取液的 pH 值, 使浸出液的 pH 值达到萃取的要求 (pH>10)^[28]。

2.3 盐焙烧水浸法

盐焙烧水浸法是最新的提铷工艺方法, 渣量少、综合回收率高且成本相对较低, 但提取铷的过程中会产生“三废”问题, 适用于云母类、铯榴石、钾长石矿石提取铷。

2.3.1 云母类矿物中提取铷

盐焙烧水浸工艺综合方法是处理云母, 利用精矿和氯化剂分离铷的重要方法。在氯化剂的存在下可促进矿石中铷、铯等碱金属氧化物发生一系列化学反应, 由碱金属氧化物转化为可溶性盐, 再通过浸出可将离子形式的铷、铯浸出到溶液中, 实现铷、铯与矿石其他组分的分离^[15,18,24,29]。而作为氯化焙烧的改良方法, 对于其他锂、钾等有价金属的回收涉及较多^[30]。以 Me₂O 表示为碱金属氧化物, 涉及的主要反应见式 (7)。其主要步骤: ①将锂云母精矿和无水氯化剂 (氯化钙和氯化钠) 按一定比例在高温下焙烧; ②浸出后过滤; ③浓缩浸出液通入二氧化碳回收碳酸锂和进行脱钙处理; ④使用分布萃取法分离浸出液中铷、铯等多种有价金属。



此方法的铷浸出率可达高于 92% 以上, 同时由于铷浸出率高, 杂质浸出率低等特点而成为人们研究的焦点。对比其他焙烧剂 (如 CaSO₄、CaCO₃), 氯化钠和氯化钙是一种很有潜力的氯化剂, 具有更高的提取率^[31-32]。但从工业上讲, 在

生产中不可避免的会产生 Cl_2 和 HCl , 同时产物氧化铷在高温下易挥发, 从而导致铷的回收率降低而且还会腐蚀设备。因此, 在盐焙烧过程中平衡铷的浸出效率和挥发性是非常重要的。该方法与传统的提取工艺相比, 其方法工艺较为简单, 成本较低, 能耗较少, 同时也是提取钾等有价值金属的一种经济合理方法。

同时, 石膏法是铁锂云母中提取铷的传统工艺, 是 Jandova 等^[33]研究从盐焙烧工艺中加入一定量的碱, 为控制铁锂云母中铁的浸出工艺。主要步骤: ①将铁锂云母精矿和 CaSO_4 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 按一定比例下混合焙烧; ②焙烧后在一定温度下水浸; ③过滤后加入 CaCO_3 沉淀锂; ④过滤后的提锂母液纯化后提取伴生铷。

采用盐焙烧水浸工艺处理铁锂云母的提锂效率高, 达到 96%, 但是铷的回收率很小, 约为 25%。与 CaCO_3 混合焙烧法(碱法)的提取铷的效率相比要低得多, 在工艺中对于 K 的回收也未做出过多深究^[27]。与此同时, 由于此工艺采用大量的钙盐, 依然会有大量的 F、Al 和 Si 混入渣中, 难以利用^[34]。未来从铁锂云母中提取铷的研究需要往大宗铝、钾协同利用提取方向上发展和寻找新的工艺方法增加铷的提取率。

2.3.2 铯榴石中提取铷

盐焙烧水浸法是铯榴石提铷工艺中相对成熟的工艺方法, 工艺的主要步骤是: ①将铯榴石和 CaCO_3 - CaCl_2 混合在 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 焙烧; ②焙烧后在一定温度下水浸, 浸出后将溶液变成铷矾盐; ③使用萃取法萃取出 RbCl 。

该方法铷的提取率为 78%~93%, 浸出渣中含有许多 Al、Fe 等有价值元素, 在未来后续的处理工艺需要把这些元素分离出来, 增加产品附加值。

2.3.3 钾长石中提取铷

盐焙烧水浸法采用 CaCl_2 和 NaCl 作为氯化剂, 可以有效的取出硅酸盐矿物中的铷离子^[35]。采用

固-固或部分固-液相烧结的方法, 将长石颗粒结合在一起, 有利于 Rb 的提取^[24,35]。主要步骤是:

①将钾长石与 CaCl_2 和 NaCl 按一定比例下焙烧; ②焙烧后冷却水浸; ③用氧化钙对碱性浸出液进行脱硅; ④浸出后萃取和反萃取取得 RbCl 。

该工艺方法铷的最大提取率约为 94%, 综合回收率高, 但能耗高且产生废弃废渣等。浸出液中含有少量的 Al、Fe 杂质元素, 需要在后续工艺中提取出来。

3 总 结

提铷工艺的发展不仅能适应日益增长的铷消费的需求, 还能缓解我国铷资源依赖进口的问题, 为实现经济、环保等综合利用的可持续发展, 在以下几个方面对现有工艺方法进行改进并提出新工艺的发展方向。

(1) 提高铷的提取效率: 盐焙烧水浸法和酸法是近些年来常用的方法, 浸出杂质相对较少, 选择性高, 综合回收效益好。盐焙烧水浸法在其过程中产生的氯化铷在温度过高时会挥发, 应当在会挥发处增加回收装置, 进行回收循环利用。改进工艺条件提高铷的提取效率, 进而提高工艺效率。

(2) 简化工艺, 降低环境污染: 酸法的提取效率高, 但是其反应过程复杂, 在焙烧过程中容易产生有害气体, 在浸出过程中会产生大量的凝胶状沉淀物, 造成纯化除杂困难。应从源头上改变添加剂或者添加其他物质以减少有害气体的产生, 研究有效的分离除杂方法, 达到简化工艺, 提高经济效益的作用。

(3) 废渣回收, 伴生资源的循环利用: 各种方法或多或少都会产生废渣, 尽管和生产原料相近, 但是组成复杂且难以分离利用, 依旧需要针对特殊的途径开发相适应的方法。同时, 矿物中的有价值金属的充分回收也是不可忽视的重要方向。

综上所述: 酸法因其浸出性能优越能有效使惰性云母向活性硫酸盐的方向相变而得到广泛应用; 碱法因其污染较小能有效使锂云母、铁锂云母的浸出液净化而闻名于世; 盐焙烧水浸法因其综合回收优异使云母、长石转变为可溶性盐而得到广大研究者的重视。因此, 在充分考虑 Rb 在矿物中的赋存状态下, 在力图解决原有工艺方法中的资源利用率低、能耗大、环境污染大等问题的基础上, 提出大宗组元铝, 钾的协同提取是未来工艺生产中增加产品附加值的一个重点发展方向。

参考文献:

- [1] 冯光熙, 黄祥玉, 张靓华. 无机化学丛书: 稀有气体、氢、碱金属 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- Feng G X, Huang X Y, Zhang J H. Inorganic Chemistry series: Noble Gases, Hydrogen, alkali metals [M]. Beijing: Science Press, 1984.
- [2] 廖元双, 杨大锦. 铷的资源和应用及提取技术现状 [J]. 云南冶金, 2012,41(4):27-30.
- Liao Y Sh, Yang D J. Status of rubidium resources, application and extraction technology [J]. Yunnan Metallurgy, 2012,041(4):27-30.
- [3] Guo X H, Zheng M P, Liu X F, et al. Saline cesium resource and prospect of its exploitation and utilization in Tibet[J]. journal of Salt and chemical Industry, 2008.
- [4] J, Jandová, and, et al. Recovery of rubidium and potassium alums from lithium-bearing minerals[J]. Hydrometallurgy, 2012.
- [5] Buttermann W C, Reese R G. Mineral commodity profiles rubidium[J]. Open File Report, 2003.
- [6] TavakoliMohammadi MR, JavadKoleini SM, Javanshir S, et al.Extraction of rubidium from gold waste: Process optimization[J]. Hydrometallurgy, 2015,151:25-32.
- [7] Survey USG. (USGS) (2014). Mineral commodity summaries. U.S. geological survey, February 2014, 28.
- [8] 胡波, 韩效钊, 肖正辉, 等. 我国钾长石矿产资源分布、开发利用、问题与对策 [J]. 化工矿产地质, 2005(1):25-32.
- Hu B, Han X Zh, Xiao Zh H, et al. Distribution, development and utilization of potash feldspar mineral resources in China, problems and countermeasures [J]. Chemical and Mineral Geology, 2005(1):25-32.
- [9] 董普, 肖荣阁. 铯盐应用及铯 (碱金属) 矿产资源评价 [J]. 中国矿业, 2005, 14(2):30-34.
- Dong P, Xiao R G. Application of cesium salt and evaluation of cesium (alkali metal) mineral resources [J]. China Mining, 2005, 14(2):30-34.
- [10] 张霜华. 浅谈拓宽我国铷铯的应用领域 [J]. 新疆有色金属, 1998(2):45-49.
- Zhang Sh H. Discussion on expanding the application field of Rubidium cesium in China [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 1998(2):45-49.
- [11] 孙艳, 王登红, 王成辉, 等. 我国铷矿成矿规律、新进展和找矿方向 [J]. 地质学报, 2019(6).
- Sun Y, Wang D H, Wang Ch H, et al. Rubidium ore-forming regularity, new progress and prospecting direction in China [J]. Acta Geologica Sinica, 2019(6).
- [12] 孙映祥, 林博磊. 国内外铷资源开发利用研究及政策建议 [J]. 中国矿业, 2019,28:41-43.
- Sun Y X, Lin B L. Research and policy suggestions on rubidium resource development and utilization at home and abroad [J]. China Mining, 2019,28:41-43.
- [13] 王晨雪. 铷铯资源开发利用浅析 [J]. 新疆有色金属, 2017,40:55-56.
- Wang Ch X. Analysis on the development and utilization of rubidium cesium resources [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2017,40:55-56.
- [14] Gibert, Oriol, Valderrama, César, Peterková, Michaela, et al. Evaluation of selective sorbents for the extraction of valuable metal ions (Cs, Rb, Li, U) from reverse osmosis rejected brine[J]. Solvent Extraction & Ion Exchange, 2010, 28(4):543-562.
- [15] Xing P, Wang G D, Wang Ch Y, et al. Separation of rubidium from potassium in rubidium ore liquor by solvent extraction with, t -BAMBP[J]. Minerals Engineering, 2018, 121:158-163.
- [16] 张利珍, 张永兴, 张秀峰, 等. 采用硫酸熟化—水浸工艺从锂云母中提取锂铷铯 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2019:39-42.
- Zhang L Zh, Zhang Y X, Zhang X F, et al. Extraction of Lithium rubidium cesium from leptons by sulfuric acid maturation - water leaching process [J]. Nonferrous metals: Smelting Part, 2019:39-42.
- [17] 张秀峰, 伊跃军, 张利珍, 等. 锂云母精矿的硫酸熟化研究 [J]. 矿产保护与利用, 2018(4):59-62.
- Zhang X F, Yi Y J, Zhang L Zh, et al. Research on sulfuric acid

- curing of lepidopite concentrate [J]. Mineral Protection and Utilization, 2018(4):59-62.
- [18] Zeng Q, Huang L, Ouyang D, et al. Process optimization on the extraction of rubidium from rubidium-bearing biotite[J]. Minerals Engineering, 2019,137:87-93.
- [19] Qunxuan Yan, Xinhai Li, Zhixing Wang, et al. Extraction of valuable metals from lepidolite[J]. hydrometallurgy, 2012, 117-118(none):116-118.
- [20] 郭春平, 周健, 文小强, 等. 锂云母硫酸盐法提取锂铷铯的研究 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2015:31-33.
- Guo Ch P, Zhou J, Wen X Q, et al. Extraction of lithium rubidium cesium by lithium mica sulfate [J]. Nonferrous metals: smelting part, 2015:31-33.
- [21] 苏慧, 朱兆武, 王丽娜, 等. 矿石资源中锂的提取与回收研究进展 [J]. 化工学报, 2019, 70(1):10-23.
- Su H, Zhu Zh W, Wang L N, et al. Advances in extraction and recovery of lithium from mineral resources [J]. Chinese Journal of Chemical Industry, 2019, 070(1):10-23.
- [22] 张焕春. 铯榴石硫酸法与盐酸法提铯比较 [J]. 新疆有色金属, 2000 (2):43-49.
- Zhang H C. Comparison between cesium garnet sulfate method and hydrochloric acid method [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2000 (2):43-49.
- [23] 刘力. 铯榴石提铯置换法制硝酸铯转型工艺 [J]. 新疆有色金属, 2007, 30(4):36-38.
- Liu L. Cesium nitrate transformation process by cesium garnet extraction and replacement [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2007, 30(4):36-38.
- [24] Xing P, Wang C, Ma B, et al. Rubidium and potassium extraction from granitic rubidium ore: Process optimization and mechanism study[J].Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(4):4922-4930.
- [25] 林高逵. 江西锂云母 - 石灰石烧结工艺的改进研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 1999(2): 49-51, 17.
- Lin G K. Improvement of the sintering process of Limia-limestone in Jiangxi province [J]. Rare Metals and Cemented carbide, 1999(2) : 49-51, 17.
- [26] 宝阿敏, 钱志强, 郑红, 等. 铷、铯的分离提取方法及其研究进展 [J]. 应用化工, 2017, 46:1377-1382.
- Bao A M, Qian Z Q, Zheng H, et al. Separation and extraction of rubidium and cesium and its research progress [J]. Applied Chemical Engineering, 2017, 46:1377-1382.
- [27] J. Jandová, P. Dvoák, Hong N. Vu. Processing of zinnwaldite waste to obtain Li_2CO_3 [J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1-4):12-18.
- [28] 李杨. 从含铷的长石中提取 RbCl 的工艺研究 [J]. 河北冶金, 1998(1):41-42, 46.
- Li Y. Study on the extraction process of RbCl from rubidium - containing feldspar [J]. Hebei Metallurgy, 1998(1):41-42, 46.
- [29] Shan Zh Q, Shu X Q, Feng J F, et al. Modified calcination conditions of rare alkali metal Rb-containing muscovite ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$) [J]. Rare Metals, 2013, 32(6):632-635.
- [30] 苏瑞春. 低品位铷铯矿处理试验研究 [J]. 金属材料与冶金工程, 2013,41(3):24-26+35.
- Su R Ch. Experimental study on the treatment of low-grade rubidium cesium ore [J]. Metal materials and metallurgical engineering, 2013,41(3):24-26, 35.
- [31] Zhou L, Yuan T, Li R, et al.Extraction of rubidium from kaolin clay waste: Process study[J]. Hydrometallurgy, 2015,158:61-67.
- [32] 杨华玲, 王华来, 赵玲, 等. 用氯化焙烧 - 水浸工艺从钨尾矿中提取有价金属铷锂钾 [J]. 湿法冶金, 2019,38(4):267-270.
- Yang H L, Wang H L, Zhao L, et al. Extraction of the valuable metal rubidium lithium potassium from tungsten tailings by chlorination calcination and water leaching [J]. Hydrometallurgy, 2019,38(4):267-270.
- [33] Jandova J, Hong N. V U, Belkova T, et al. Obtaining Li_2CO_3 from Zinnwaldite wastes[J]. Ceramics Silikaty, 2009, 53(2):108-112.
- [34] Gunther, Martin, Carsten, et al. Integrated process for lithium recovery from zinnwaldite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017.
- [35] Xing P, Wang C, Wang L, et al. Clean and efficient process for the extraction of rubidium from granitic rubidium ore[J]. Journal of Cleaner Production, 2018 (196):64-73.

Review of Technology of Rubidium Extraction from Silicate Ore Resources

Fu Xin, Wang Ling

(University of Beijing Science and Technology, Beijing, China)

Abstract: In recent years, with the demand of new energy and other fields, the development and utilization of rubidium ore has been rapidly developed. The rubidium ore mainly exists in granite pegmatite, carnallite and potash deposits. At present, most of rubidium is extracted from granite pegmatite. Its resource characteristics are large scale and low grade. The carrier minerals are mainly lepidolite, iron lepidolite, pollucite and potash feldspar. This article summarizes the extraction process of rubidium from silicate ore resources systematically. The extraction process of rubidium ore is mainly acid leaching method, alkali roasting leaching method and salt roasting water immersion method. Acid leaching process has the advantage of high leaching efficiency, but the disadvantage is that there are many impurities in the leaching solution, which brings great difficulties to the subsequent separation. The alkaline process is mature, and the rubidium extraction rate is high, but the amount of slag is large and the cost is high. The salt roasting water immersion method has a high recovery efficiency and a small amount of slag, but produces harmful gases to pollute the environment, and the generated gases are easy to corrode the equipment. In order to solve the problems of low resource utilization, a large amount of slag and heavy environmental pollution in the development and utilization of rubidium ore, the collaborative extraction and productization of aluminum and potassium are the key development directions.

Keywords: Rubidium; Silicate ore; Extraction process; Environmental protection; Collaborative extraction

////////////////////////////////////
(上接 185 页)

Technological Mineralogical Characteristics of Songshugang Albitized Granite Type Tantalum-niobium Ore in Jiangxi Province

Zeng Qingyou, Pan Shiyu, Peng Shutao, Yu Hanfei

(Jiangxi Nonferrous Metal Geology and Mineral Resources Exploration and Exploitation Institute, Nanchang, Jiangxi, China)

Abstract: The Songshugang tantalum-niobium deposit is a newly proved oversize rare metal deposit, which holds the largest resources of tantalum-niobium in Asia. A lot of analysis and testing are carried out to research the chemical composition, mineral composition, dissemination characteristics, magnetic analysis and occurrence of the albitized granite type tantalum-niobium ore in Songshugang mining area. The detailed technological mineralogical characteristics research has provided theoretical information for the mineral processing technology and development of Songshugang tantalum-niobium ore and the same type tantalum-niobium ore.

Keywords: Occurrence; Dissemination Characteristics; Process Mineralogy; Songshugang mining