

张秀峰,张锦程,谭秀民,等.从矿石中提取铷铯的研究综述[J].盐湖研究,2024,32(5):89-96.

Zhang X F, Zhang J C, Tan X M, et al. Review on extraction of rubidium and cesium from ores[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(5): 89-96.

DOI: 10.3724/j.ahy.2024092

CSTR: 32273.14.j.ahy.2024092

从矿石中提取铷铯的研究综述

张秀峰^{1,2,3*}, 张锦程^{1,2,3}, 谭秀民^{1,2,3}, 伊跃军^{1,2,3}, 张利珍^{1,2,3}, 时历杰^{1,2,3}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006; 2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006; 3. 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 河南 郑州 450006)

摘要:碱金属铷和铯具有优异的理化特性,在航空航天、国防军工等高精尖行业具有不可替代的独特用途。目前全球铷、铯商业化产品全部来自矿石资源。文章详细综述了铯榴石、锂云母、铁锂云母、富铷花岗岩等不同矿石中铷、铯的提取方法。这些铷、铯的载体是结构牢固难以破坏的硅酸盐矿物,需要在高温盐焙烧、高酸或高碱的环境条件下才能实现矿相重构,进而释放铷、铯离子进入溶液。矿石中铷铯的提取方法具有高度的相似性,主要涉及硫酸法、石灰石烧结法、硫酸盐焙烧法、压煮法和氯化焙烧法等。随着量子科技、5G技术、航空航天等领域的不断发展,尤其是掺杂铷、铯的钙钛矿型太阳能电池有望商业化应用,未来全球铷、铯需求量将急剧上升。展望未来,应加强矿石中伴生铷、铯的提取与综合利用,拓展铷、铯的下游应用。

关键词:铷;铯;铯榴石;锂云母;综合利用

中图分类号:TD98;TF84;P618.7

文献标志码:A

文章编号:1008-858X(2024)05-0089-08

碱金属铷、铯具有优异的光电效应性能,在航空航天、国防军工、通讯等高精尖行业具有不可替代的作用,比如铯(铷)原子钟是GPS、北斗等卫星导航定位系统实现高精度计时的不可或缺的设备。由于其不可替代性和尖端行业应用的战略性,铷、铯被美国、加拿大、日本等国家列为关键矿产予以战略性保障。作为小金属矿产,全球铷铯市场消费量较小,缺乏官方公开的铷铯产量数据。据推测,铷及其化合物全球年消费量处于十吨级别(10~20 t),铯及其化合物全球年消费量处于千吨级别(约4 000 t)^[1]。铷、铯通常以共伴生形式赋存于盐湖卤水、地下卤水和花岗伟晶岩硅酸盐矿石中。盐湖卤水、地下卤水中蕴含微量甚至痕量的铷、铯,与高含量钠、钾碱金属共存,品位低,因此,从中有效分离并回收铷和铯元素面临较大技术挑战^[2,3]。对盐卤中铷、铯的综合利用研究较多,但并未实现工业化。目前,商业化铷、铯产品来源于铝硅酸盐矿石,比如铯榴石、锂云母和铁锂云母等矿物资源。从矿石中提取铷、铯具有重要的现实意义,为此,在概述铷、铯性质、用途及

资源的基础上,本文分析总结了铯榴石、锂云母等不同矿物资源中铷、铯的提取技术现状。

1 铷铯的性质及用途

碱金属铷、铯化学性质活泼,在空气中易自燃,遇水激烈燃烧甚至爆炸,具有优异的光电效应特性^[4]。二者相似的理化性质使得铷、铯在多种应用领域可交互替换使用。优异的光电效应性能使得铷、铯在某些领域具有独特的用途,比如铷、铯是制造光电池、光电管的最好原料,也是红外装置不可或缺的材料。铷、铯同位素制作的铷(铯)原子钟计时精度极高,在全球定位导航系统以及卫星通信中发挥重要作用。

铷及其化合物消费量较小,主要用于生物医学研究、电子学和特种玻璃等领域。铷盐用于抗休克、治疗癫痫与甲状腺疾病的药物生产,同位素⁸²Rb用作正电子发射断层成像的血流示踪剂,氯化铷用于抗抑郁药物。碳酸铷用于降低光纤通信网络的电导

收稿日期:2024-06-30;修回日期:2024-08-15

基金项目:国家自然科学基金项目(22378373);国家重点研发计划项目(2022YFC2906300)

(通信)作者简介:张秀峰(1986-),男,博士,正高级工程师,主要从事铷铯、盐湖卤水等矿产资源综合利用研究工作。Email:zh200318@126.com。

率,提高光纤的稳定性和耐久性。此外,铷还用于开发量子计算机的研究^[5]。

铯及其化合物的最大用途是油气钻井用甲酸铯。硝酸铯用作烟火、石油裂化、闪烁计数器、X射线荧光粉的着色剂和氧化剂;氯化铯用作铯金属生产的中间产物、高温焊料、核医学放射性同位素、农业用驱虫剂以及特种玻璃的生产;碳酸铯用作有机化合物的烷基化,以及燃料电池、磁流体发电机和聚合物太阳能电池等能量转化装置;碘化铯作为X射线图像增强管的输入荧光粉,用于傅里叶变换红外光谱仪以及闪烁晶体;溴化铯用作红外探测器、光电管和分光光度计的制造;同位素¹³¹Cs用于制造不同癌症治疗所需的系列药物^[6]。

全球铷、铯的消费国主要是美国、日本和德国等,其80%的铷、铯都用于高新技术研究,我国以石油钻井、催化剂等传统领域为主,与发达国家差距较大。近年来诞生了一批铷、铯开发应用的高新企业:中矿资源集团有限公司是目前世界最大的铯榴石开采公司和铷盐产品供应商;光鼎国际控股集团创导的“世界铷谷”项目,取得了含铷太阳能薄膜电池、铷基高温压电陶瓷等在内的一系列高新技术成果。随着量子科技、5G技术、航空航天等领域不断发展,尤其是掺杂铷、铯的钙钛矿型太阳能电池有朝一日商业化应用,全球铷、铯需求量将急剧上升。

2 铷铯资源概况

铷、铯是典型的稀散元素,常与锂、钾矿物共生。铷主要以类质同象形式存在于锂云母、铁锂云母、铯榴石、光卤石、天河石和钾长石等矿物中。目前主要从锂云母、铯榴石等矿物中提取回收铷。根据美国地质调查局《Mineral Commodity Summaries 2024》的统计数据,全球铷储量(以Rb₂O计)不低于20×10⁴ t,存在于花岗岩中,分布在纳米比亚、津巴布韦、美国、阿富汗、加拿大、中国、澳大利亚、丹麦、德国、俄罗斯、秘鲁、日本、英国、赞比亚、哈萨克斯坦等国家。

铯的独立矿物是铯榴石和氟硼钾石,此外,铯常与钾、钠、锂呈类质同象伴生于锂云母、铁锂云母、钾长石、天河石和光卤石等矿物中。铯榴石是最重要的商业化开采的铯矿物,通常含5%~32% Cs₂O。加拿大Bernic Lake矿床是全球最大的铯矿,占全球已知铯矿石的三分之二,拥有约24% Cs₂O的铯榴石矿石40×10⁴ t和约5% Cs₂O的铯榴石矿石10×10⁴ t^[6]。

其他重要的铯矿床是津巴布韦的Bikita和纳米比亚的Karibib,两者铯储量(以Cs₂O计)约为9×10⁴ t。澳大利亚、加拿大、中国和纳米比亚等国家的铯储量(以Cs₂O计)不少于20×10⁴ t。

据自然资源部全国矿产资源储量统计,截至2023年底,我国查明铷矿储量(以Rb₂O计)为133.48×10⁴ t,铯矿储量(以Cs₂O计)为15.3×10⁴ t,其中,江西省铷、铯储量占全国储量的91%和96%。锂云母矿和盐湖卤水是我国铷资源的主要载体^[7]。我国铷资源主要赋存在铯榴石和锂云母矿物中,主要分布在西藏、江西、湖南和湖北等地,宜春414矿中伴生铯储量居全国第一位,占全国总量的42.5%^[8]。青海、西藏盐湖卤水中铷、铯资源潜力大,但品位较低,地质工作程度低,未能上表。

近些年,我国在广东龙川天堂山、甘肃国宝山、河北兴隆等地发现多个独立的花岗岩型铷、铯矿床。甘肃省国宝山铷矿位于瓜州县境内,原矿中Rb₂O品位为0.124%,铷主要赋存于铷微斜长石(天河石)和(锂)云母。河北省兴隆县花市村铷矿Rb₂O平均品位为0.159%,铷赋存于钾长石和铁锂云母中。湖南省道县湘源矿区正冲矿段铷多金属矿床,Rb₂O平均品位0.201%~0.224%,95%以上铷赋存于铁锂云母中。

3 从富铷铯矿石中提取铷铯

3.1 铯榴石中铷铯的提取

铯榴石(Cs₂O·Al₂O₃·4SiO₂·2H₂O)是自然界中铯含量最高的矿物(Cs₂O理论含量为45%),是目前世界上最重要的工业化开采的铯资源^[9]。自然界中铯榴石矿通常伴生有少量的铷(Rb₂O<1.5%)。铯榴石矿石一般采用浮选法物理分选得到铯榴石精矿,再用化学方法处理精矿提取铯盐化合物。处理铯榴石精矿的化学方法主要是金属直接还原法、烧结法和酸法。

将钙、钠、钾、铝等单质金属与铯榴石精矿混合后,在750~1050℃高温下发生还原反应得到粗金属铯,再通过蒸馏净化得到高纯度的金属铯,这是金属直接还原法^[10-12]。早在20世纪60年代就有学者研究形成了该方法,但由于该方法的工程化实施非常困难,所以没有商业化应用,后续相关研究也较少。

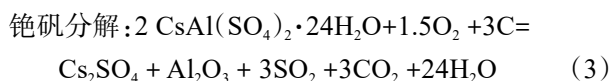
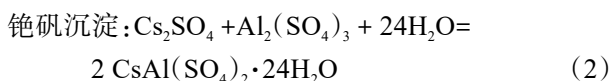
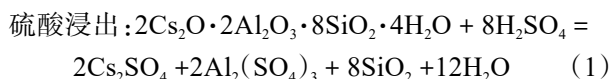
烧结法^[13,14]是指将碳酸钙—氯化钙、碳酸钠—

氯化钠等助剂与铯榴石精矿在 600 ~ 900 °C 的高温下烧结,破坏铯榴石矿相结构,焙砂经过水浸得到铯溶液,往铯溶液中添加硫酸铝形成溶解度小的铯矾沉淀($\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$),铯矾再经重结晶提纯。

酸解法是指采用氢氟酸、氢溴酸、盐酸或硫酸等酸解破坏铯榴石矿相,将铯转移至溶液再提取铯盐的方法,实现了工业化应用的是盐酸浸出法和硫酸浸出法^[15,16]。盐酸浸出法是将盐酸和铯榴石精矿加热浸出,精矿中铯、铝、铷等组分各自转化为相应的氯化物进入溶液,向浸出液中加入三氯化铋生成铋铯复盐沉淀($3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$),将该复盐在盐酸介质中重结晶提纯,提纯后的复盐与氨水发生水解反应生成氢氧化铋、氯化铵和氯化铯,往水解液中通入硫化氢气体生成硫化铋沉淀,过滤后母液进一步蒸发浓缩结晶得到氯化铵和氯化铯的混合物,将该混合物煅烧分解氯化铵后得到较纯的氯化铯^[17]。

硫酸浸出法是将 35% ~ 40% 硫酸和铯榴石在 110 °C 下浸出,矿石中铯、铝、铷、钾、钠等组分相应转化为硫酸盐进入浸出液,将浸出液分段降温至 50 °C 和 20 °C 分步冷结晶得到铯矾,采用重结晶方法将该铯矾提纯,对提纯后的铯矾煅烧分解为氧化铝和硫酸铯,水浸得到硫酸铯溶液,再经净化除杂、蒸发浓缩结晶得到硫酸铯产品。

新疆有色金属研究所曾对硫酸法和盐酸法工艺做过详细研究,1959—1963 年采用盐酸法生产了 5 t 氯化铯,1997 年建成了年产 8 ~ 10 t 铯盐的硫酸法中试线^[18-20]。两种方法比较而言,盐酸法须外加三氯化铋形成铋铯复盐,再用稀盐酸重结晶提纯;硫酸法无须外加试剂,是利用自身溶出的铝沉淀铯矾,再用水重结晶铯矾。因此,从技术指标、环保和经济成本等方面综合考虑,硫酸法优于盐酸法。故目前工业上普遍采用的是硫酸法,其工艺流程如图 1 所示,主要化学反应式见(1)~(3)。



3.2 锂云母中铷铯的提取

锂云母除了作为提锂矿物,也是铷、铯的重要来

源。铷、铯常以类质同象替代锂云母矿物中部分钾,其铷、铯含量最高达 3.75% Rb_2O 和 1.2% Cs_2O 。处理锂云母的化学方法主要为硫酸法、石灰石烧结法、硫酸盐焙烧法、压煮法和氯化焙烧法等。

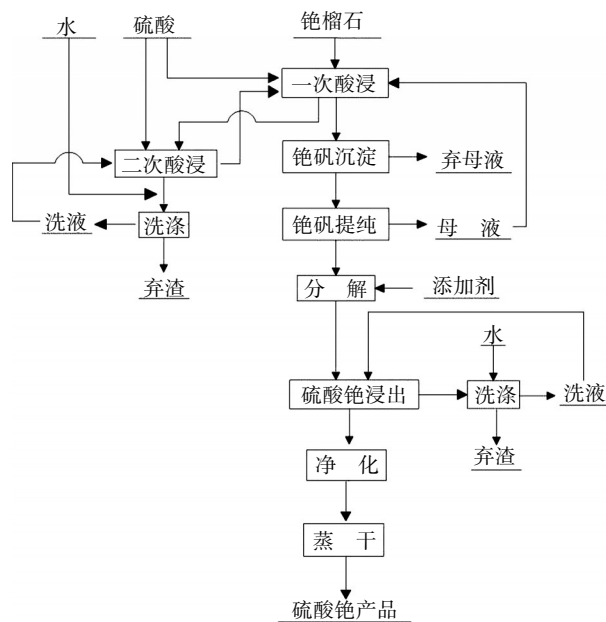


图 1 铯榴石提铯的硫酸法工艺流程图^[20]

Fig. 1 Flow sheet for cesium extraction from pollucite by sulfuric acid method^[20]

硫酸法是引入硫酸与锂云母发生酸解反应,破坏锂云母矿相, H^+ 替代 Li^+ ,锂、铷、铯、钾、铝等组分相应转化为可溶性硫酸盐。根据处理方式不同,硫酸法包括硫酸浸出法、硫酸熟化法和氟化学法。硫酸浸出法^[21,22]是直接使用硫酸溶液对锂云母矿浆进行搅拌浸出,硫酸熟化法^[23-25]是将浓硫酸与锂云母混合后于 150 ~ 350 °C 下熟化焙烧。刘金练等^[21,22]详细研究了锂云母的硫酸浸出工艺,将粒度 < 180 μm 的锂云母精矿与浓硫酸按照质量比 1.2 : 1,在液固比为 2.5 : 1、温度为 138 °C 的条件下搅拌浸出 10 h,浸出效果良好,锂、铷、铯的浸出率分别为 94.18%、91.81% 和 89.22%。张秀峰等^[23-25]对硫酸熟化锂云母提取铷铯进行了系统研究,查明了锂云母矿物与热硫酸的反应机理,铷铯在锂云母硫酸熟化过程中转化为可溶性硫酸盐 $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2$,水浸后进入溶液,采用质量分数 85% 的硫酸,按照酸矿质量比 1.7 : 1 进行拌匀,在 200 °C 下熟化 4 h 后于 85 °C 水浸,锂、铷和铯的浸出率分别为 97.1%、96.0% 和 95.1%。Viecelli 等^[26]引入机械活化对锂云母精矿预处理,之后使用 98% 浓硫酸在 165 °C 下熟化 4 h,最

后经 80 °C 水浸提取锂铷铯。郭慧等^[27]在锂云母的硫酸浸出中引入氢氟酸形成氟化学法,氢氟酸破坏锂云母矿相结构,锂、铷、铯等相应转化为可溶性硫酸盐,在锂云母:氢氟酸:硫酸为 1:2:3.5 (g/mL/mL) 的配比下,于 85 °C 浸出 3 h,提取了 98% 的锂、90% 的铷、铯。与纯粹的硫酸法相比,氢氟酸的引入可以降低操作温度、缩短浸出时间,但是氟化氢的强毒性和腐蚀性阻碍了其在工业上的应用。

石灰石烧结法^[28,29]是将锂云母精矿与其质量 3 倍的石灰石或者石灰在 800 ~ 1 000 °C 焙烧发生化学反应,形成新的物相,得到含有碳硅灰石、正硅酸钙、萤石的焙砂,将焙砂水淬并磨细,然后水浸得到氢氧化锂的浸出液,浸出液再经净化除杂、蒸发浓缩、冷结晶制取一水氢氧化锂产品。在 20 世纪 80 年代江西锂盐厂、四川绵阳锂厂等工厂采用此方法,直至 90 年代被淘汰。该方法在提锂的同时产生富含钾、铷、铯的高碱度提锂母液,有学者曾采用沉淀法综合回收铷、铯^[30,31],北京有色金属研究院曾采用 4-仲丁基-2-(α -甲苄基)苯酚(BAMBP)从该母液中萃取分离铷、铯,并在江西建立了小规模工业装置。

硫酸盐焙烧法^[32-36]是采用硫酸钠、硫酸钾、硫酸钙等单一硫酸盐或复合硫酸盐作为助剂,与锂云母精矿在 800 ~ 1 000 °C 下焙烧发生矿相重构,焙砂再经水或稀酸浸出后实现锂、铷、铯的提取。颜群轩等^[37,38]详细研究了锂云母的硫酸盐焙烧工艺,在锂云母精矿:硫酸钠:硫酸钾:氧化钙为 1:0.5:0.1:0.1 的配比下于 850 °C 焙烧 30 min,然后水浸焙砂提取锂、铷、铯,三者浸出率分别为 91.61%、74.73% 和 84.66%^[37]。在此基础上进一步研究,采用硫酸钠和氯化钙作为焙烧助剂提取效果更优,在锂云母精矿:硫酸钠:氯化钙为 1:0.5:0.3 的配比下于 880 °C 焙烧 30 min,水浸后锂、铷、铯的浸出率相应提高至 94.8%、93.50% 和 90.10%^[38]。

压煮法是将 850 ~ 900 °C 温度下水蒸气焙烧脱氟的锂云母与盐溶液进行热压浸出,提取锂、铷、铯。仇世源等^[39]将脱氟后的锂云母与氯化钠溶液在 200 °C 下压煮,锂浸出率为 75%,铷、铯浸出率较低、仅为 20%。颜群轩等^[40]将脱氟后的锂云母与其 4 倍质量的石灰乳混合,在 150 °C 下热压浸出 60 min,锂、铷、铯的浸出率分别为 98.9%、72.7% 和 81.7%。该方法要求耐高温高压的压煮器,对设备要求较高,难以大规模工业化应用。

氯化焙烧法是指将氯化剂与锂云母在 800 ~ 1 000 °C 下焙烧转型,使锂、铷、铯、钾等碱金属转化为可溶性氯化物,水浸后提取锂、铷、铯。氯化剂通常为氯化钙、氯化钠、氯气、盐酸、氯化钾或氯化铵等。颜群轩等^[41]往锂云母中加入其质量 60% 的氯化钠和 40% 的氯化钙,在 880 °C 下焙烧 30 min,水浸焙砂后提取 92.86% 的锂、93.60% 的铷和 93.01% 的铯。Zhang 等^[42]对锂云母氯化焙烧工艺进行了优化改进,将氯化钠和氯化钙用量降低至锂云母精矿质量的 30% 和 20%,焙烧温度降低至 750 °C,最优的锂、铷、铯浸出率为 92.49%、98.04% 和 98.33%。伍习飞等^[43]将锂云母在氯气的气氛下于 850 °C 焙烧 3 h 焙砂水浸后提取 94.49% 的锂和 71.06% 的钾,未提及铷、铯的提取。

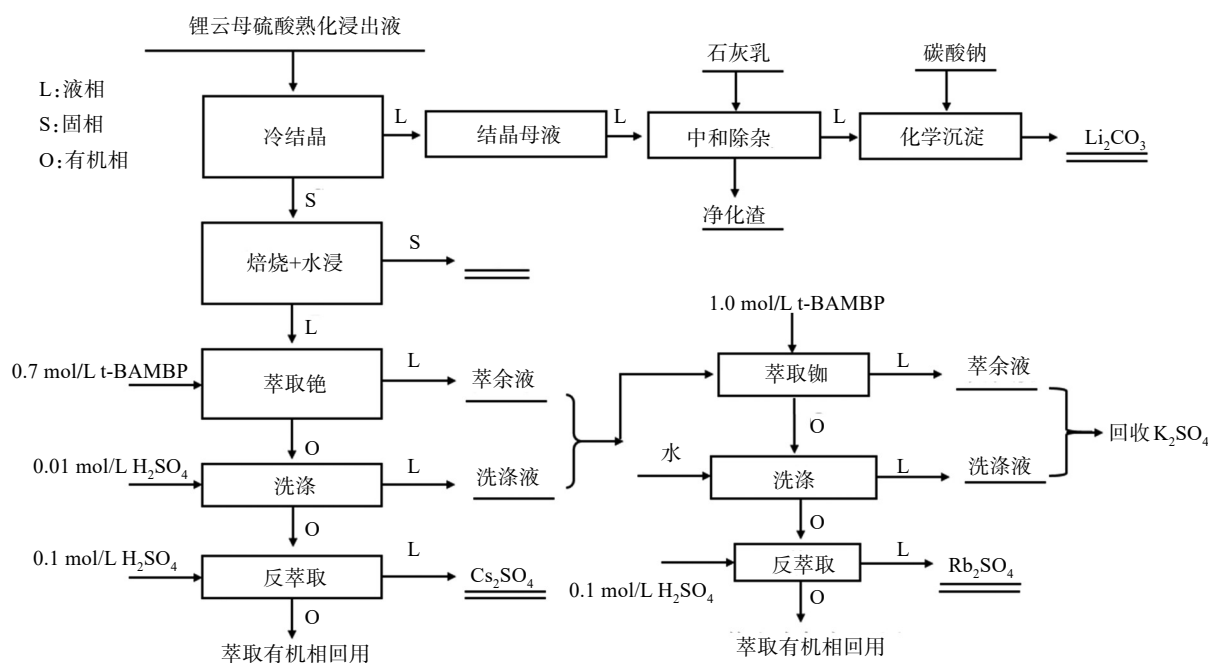
以上方法均是破坏锂云母牢固的矿相结构,释放铷、铯,铷、铯离子进入溶液后通常采用萃取法进行铷、铯的分离和回收^[44]。萃取法分离提取硫酸浸出液中铷、铯的工艺流程示意图如图 2 所示^[45]。

3.3 铁锂云母中铷的提取

与锂云母相比,铁锂云母的锂含量低(2% ~ 4% Li₂O)、铁和氟含量高(~ 12.78% Fe、~ 6.52% F),是锂、铷的矿物资源。处理锂云母的铷、铯提取方法同样适用于铁锂云母。Jandová 等^[46,47]采用石灰石烧结法处理铁锂云母精矿(~ 1.2% Li、~ 0.9% Rb),加入精矿质量 5 倍的石灰石,在 825 °C 焙烧 1 h,焙砂粉碎后用热水浸出 30 min,锂、铷浸出率均达 90%。Siame 等^[48]考察对比了石灰石、石膏和硫酸钠三种助剂焙烧铁锂云母精矿(2.07% Li₂O、0.74% Rb₂O)的效果,石灰石焙烧过程锂转化为不溶性的锂霞石,锂浸出率低于 10%,石膏和硫酸钠作为助剂时其最优的焙烧温度为 1 050 °C 和 850 °C,锂浸出率分别为 84% 和 90%,铷浸出率分别为 14% 和 23%。

3.4 富铷花岗岩中铷的提取

近年来,广东龙川天堂山、甘肃国宝山等地发现多个花岗岩型铷矿床,虽然品位较低,但这类资源体量大,吸引了国内众多学者开展提取研究。Xing 等^[49-51]详细研究了 0.09% Rb 花岗岩中铷的提取,对比考察了两种提取工艺,一种方法是将花岗岩与硫酸在 300 °C 熟化,熟化产物于 750 °C 加碳还原热分解后,用氢氧化钠溶液于 150 °C 浸出 1 h 时,铷、钾浸

图2 锂云母硫酸熟化浸出液中铷铯的提取分离流程示意图^[45]Fig. 2 Flow sheet for separation of cesium and rubidium from sulfuric acid leachate of lepidolite^[45]

出率分别为 94.7% 和 92.2%; 另一种方法是碱浸出, 采用 200 g/L 氢氧化钠溶液按照 10:1 的液固比于 230 °C 搅拌浸出 1 h, 铷浸出率为 95.1%。

单志强^[52,53]详细研究了白云母中铷的氯化焙烧提取工艺, 向白云母精矿 (0.83% Rb₂O) 中加入其质量的 25% 氯化钠+25% 氯化钙在 850 °C 焙烧 30 min, 水浸后提取了 90.1% 的铷, 最后采用 t-BAMPB 萃取分离铷。刘丹^[54]研究了从黑云母中提铷的工艺, 考察了硫酸盐焙烧-硫酸浸出法、直接硫酸浸出法和氯化钙焙烧—水浸法三种工艺, 发现氯化钙焙烧工艺效果最优, 铷的浸出率达 97.3%, 其他两种方法的铷浸出率分别为 70% 和 80%。Zeng^[55]等对广东省某黑云母 (含 Rb 0.49%) 进行提铷研究, 考察了硫酸浸出和氯化钙焙烧两种方法, 铷的提取效果优异, 浸出率均大于 96%。

3.5 其他资源中铷铯的提取

除了锂云母、铁锂云母和铯榴石等这类铷、铯含量较高的矿物资源外, 自然界还存在铷、铯含量较低的潜在资源, 比如含铷、铯的高岭土和白云石等。Zheng 等^[56]对江西某地含有 0.219% Rb 的高岭土考察了氯化焙烧法提铷研究, 向矿石中加入相当于其质量 50% 的氯化钙, 随后在 800 °C 下焙烧 30 min, 水浸后铷的浸出率达 96.95%。Zhou 等^[57]进行了含 Rb 0.208%

的高岭土尾矿提铷研究, 考察了盐酸浸出法、硫酸浸出法和氯化焙烧法三种方法, 盐酸浸出法的铷浸出率仅为 30.6%, 硫酸浸出法的铷浸出率为 95.5%, 将尾矿与质量为 30% 的氯化钙和 20% 的氯化钠在 900 °C 下焙烧 30 min, 水浸后铷浸出率为 93.4%。梁春江^[58]对四川某白云石 (0.37% Rb₂O、0.36% Cs₂O) 进行提取铷、铯的研究, 采用氯化钙和氯化钠的复合助剂与白云石在 800 °C 下焙烧 25 min, 水浸后铷铯浸出率分别为 90.31% 和 90.83%, 最后采用 t-BAMPB 萃取分离铷、铯。

此外, 从二次资源中回收铷、铯也受到关注。伊朗学者^[59,60]针对含有 Rb 0.012% 的氰化提金尾渣, 开展了一项提取铷的研究。他们首先用硝酸洗涤尾渣去除杂质, 然后将洗涤后的尾渣与硫酸钠+氯化钙的复合助剂混合, 并在 910 °C 下焙烧 30 min, 焙砂在 1.7:1 的液固比下水浸 30 min, 最后成功提取了 97.14% 的铷。Tang 等^[61]研究了攀枝花钢铁厂含 0.3% Rb 的烧结粉尘中铷的回收, 按照 5:1 的液固比水浸得到 Rb 0.74 g/L、K 33.85 g/L 的氯化物溶液, 铷、钾的浸出率分别为 95.24% 和 93.43%, 然后采用 t-BAMPB+磺化煤油的有机相体系萃取分离浸出液中铷、钾, 反萃液经蒸发浓缩结晶得到纯度为 99.5% 的氯化铷。

4 总结与展望

本文详细综述了铯榴石、锂云母、铁锂云母、富铷花岗岩等不同矿石中铷、铯的提取方法。这些铷、铯的载体通常是硅酸盐矿物,结构牢固难以破坏,需要在高温盐焙烧、高酸或高碱的环境条件下才能将矿相结构重构,释放铷、铯离子进入溶液。尽管矿物结构不同,但提取方法具有高度的相似性,矿石中铷、铯的提取方法主要涉及硫酸法、石灰石烧结法、硫酸盐焙烧法、压煮法和氯化焙烧法等。各种方法具有其相应的适用性:铯榴石矿的工业开发普遍采用硫酸浸出法,硫酸熟化法、硫酸盐焙烧法和氯化焙烧法可用于(铁)锂云母提取锂、铷、铯,富铷花岗岩中提铷更多地采用氯化焙烧法,然后再经 t-BAMBP 萃取分离回收铷、铯。

铷、铯全球年消费量较小,属于“有价无市”的小金属矿产原料。目前为止,商业化铷、铯产品全部来源于铯榴石、锂云母等矿物资源。国内铷、铯储量绝大部分赋存于锂云母中,锂云母的规模化开发主要聚集于江西省宜春市,然而目前锂云母开发只提锂,而铷、铯流失于渣中未能回收,因此政府和企业应加强锂云母伴生铷铯资源的综合回收。展望未来,如果掺杂铷、铯的钙钛矿型太阳能电池可以商业化应用,那么全球铷、铯需求量将急剧上升。因此,应加强伴生铷铯矿物资源的综合利用;另外,建议加大对铷、铯新材料及其用途的开发,拓展铷、铯在高新技术领域的下游应用。

参考文献

- [1] 高蕊蕊,贾宏翔,李天骄,等.中国铷铯资源需求展望[J].地球学报,2023,44(2):279-285.
- [2] 周潇,赵元艺,陈文西.青藏高原盐湖铷铯资源现状、富集规律与提取技术[J].地质论评,2024,70(2):705-716.
- [3] 王威,曹耀华,高照国,等.铷、铯分离提取技术研究进展[J].矿产保护与利用,2013(4):54-58.
- [4] 谢绍雷,张禹泽,时东,等.有机吸附材料分离提取铷铯的研究现状[J].稀有金属,2023,47(9):1287-1301.
- [5] Frank S Wagner. Rubidium and rubidium compounds[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [6] Ferguson W, Gorrie D. Cesium and cesium compounds[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [7] 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(11):41-43.
- [8] 铷铯资源应用随科技进步不断扩大[N].中国有色金属报,2016-08-20.
- [9] 张晓伟,辛天宇,刘佳兴,等.全球铷矿资源现状及其综合利用技术分析[J].矿产保护与利用,2021,41(5):7-11.
- [10] Moolenaar R J. Cesium metal—its production and purification[J]. JOM, 1964, 16(1):21-24.
- [11] Lu J, Dreisinger D, McElroy R, et al. Cesium extraction from the Taron deposit[J]. Hydrometallurgy, 2022, 210: 105823.
- [12] Gault W A, Young T L, Wilhelm H A. Cesium from pollucite by aluminum reduction[J]. Proceedings of the Iowa Academy of Science, 1966, 73(1):81-96.
- [13] Davis R E, Jones R E. Production of cesium salts[J]. JOM, 1966, 18(11):1203-1206.
- [14] Dean K C, Nichols I L, Clemmons B H. Cesium extractive metallurgy Ore to metal[J]. JOM, 1966, 18(11):1198-1202.
- [15] Mokmeli M, Dreisinger D, McWilliam W, et al. The recovery of cesium salts from the Taron deposit[J]. The Minerals, Metals & Materials Series, 2018: 199-208.
- [16] Mokmeli M, Dreisinger D, Trueman D, et al. Recovery of cesium from epithermal mineral deposits[P]. USA: 10738370, 2020.
- [17] Bayanov A P, Temerdashev Z A, Burylev B P. Study of the possibility of extracting cesium in the form of cesium hexachloro-urate from hydrochloric acid solutions[J]. Journal of Applied Chemistry USSR, 1983, 56(11):2578-2581.
- [18] 张霜华,贾玉斌.铷榴石硫酸浸出提取铷盐工艺研究[J].中国稀土学报,2003,21(S1):29-31.
- [19] 张焕春.铷榴石硫酸法提铷—铷榴石提取铷盐工艺研究及半工业实验概要[J].新疆有色金属,1998,(2):28-31.
- [20] 张焕春.铷榴石硫酸法与盐酸法提铷比较[J].新疆有色金属,2000,(2):43-49.
- [21] Liu J L, Yin Z L, Li X H, et al. Recovery of valuable metals from lepidolite by atmosphere leaching and kinetics on dissolution of lithium[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(3):641-649.
- [22] Liu J, Yin Z, Li X, et al. A novel process for the selective precipitation of valuable metals from lepidolite[J]. Minerals Engineering, 2019, 135:29-36.
- [23] 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.
- [24] 张秀峰,伊跃军,谭秀民,等.硫酸熟化锂云母提取铷铯的机理及动力学特征[J].中南大学学报(自然科学版),2021,52(9):3093-3102.
- [25] ZHANG Xiufeng, TAN Xiumin, LI Chun, et al. Energy-efficient and simultaneous extraction of lithium, rubidium and cesium from lepidolite concentrate via sulfuric acid baking and water leaching[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185:244-249.
- [26] Vieceli N, Nogueira C A, Pereira M F C, et al. Recovery of lithium carbonate by acid digestion and hydrometallurgical processing from mechanically activated lepidolite[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175:1-10.
- [27] Guo H, Kuang G, Wan H, et al. Enhanced acid treatment to extract lithium from lepidolite with a fluorine-based chemical method[J]. Hydrometallurgy, 2019, 183:9-19.

- [28] Harold M, Cohen S L, Schafer G H. Process for recovering alkali metal values from lepidolite[P]. USA:2940820, 1960-6-14.
- [29] 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, (137):46-48.
- [30] 杨仁武, 肖根正, 黎云龙, 等. 叔BAMBP萃取分离铷、铯新工艺[J]. 江西冶金, 1986, 6(2):14-16.
- [31] 邓飞跃, 甘文文. 锂云母提锂母液中钾铷铯的综合利用[J]. 矿冶工程, 1999, 19(1):50-52.
- [32] Viecelli N, Nogueira C A, Pereira M F C, *et al.* Optimization of lithium extraction from lepidolite by roasting using sodium and calcium sulfates [J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review, 2017, 38(1):62-72.
- [33] Luong V T, Kang D J, An J W, *et al.* Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite [J]. Hydrometallurgy, 2014, 141(2):8-16.
- [34] Luong V T, Dong J K, An J W, *et al.* Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite [J]. Hydrometallurgy, 2013, 134(3):54-61.
- [35] 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(12):31-33.
- [36] Hui Su, Jiaying Ju, Jian Zhang, *et al.* Lithium recovery from lepidolite roasted with potassium compounds [J]. Minerals Engineering, 2020, 145:106087.
- [37] Yan Q, Li X, Wang Z, *et al.* Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching [J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 110-111:1-5.
- [38] Yan Q, Li X, Wang Z, *et al.* Extraction of valuable metals from lepidolite [J]. Hydrometallurgy, 2012, 117-118:116-118.
- [39] 仇世源, 张景怀, 阙素荣, 等. 宜春锂云母食盐压煮法制取碳酸锂新工艺[J]. 新疆有色金属, 1996(1):44-48.
- [40] Yan Q, Li X, Yin Z, *et al.* A novel process for extracting lithium from lepidolite [J]. Hydrometallurgy, 2012, 121-124:54-59.
- [41] Yan Q X, Li X H, Wang Z X, *et al.* Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting-water leaching process [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(7):1753-1759.
- [42] Zhang X, Aldahri T, Tan X, *et al.* Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting [J]. Chem Eng Process 2020, 147:107777.
- [43] 伍习飞, 尹周澜, 李新海, 等. 氯化焙烧法处理宜春锂云母矿提取锂钾的研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(3):95-98.
- [44] 黄东方, 郑红, 宝阿敏, 等. t-BAMBP/磺化煤油萃取体系从盐湖卤水中萃取铷的动力学研究[J]. 盐湖研究, 2017, 25(1):49-56.
- [45] Zhang X, Qin Z, Aldahri T, *et al.* Solvent extraction of rubidium from a sulfate solution with high concentrations of rubidium and potassium using 4-tert-butyl-2-(α -methylbenzyl)-phenol [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 116(11):43-50.
- [46] Jandová J, Dvořák P, Vu H N. Processing of zinnwaldite waste to obtain Li_2CO_3 [J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1):12-18.
- [47] Vu H, Bernardi J, Jandová J, *et al.* Lithium and rubidium extraction from zinnwaldite by alkali digestion process: Sintering mechanism and leaching kinetics [J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 123:9-17.
- [48] Siame E, Pascoe R D. Extraction of lithium from micaceous waste from China clay production [J]. Minerals Engineering, 2011, 24(14):1595-1602.
- [49] 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.
- [50] Xing P, Wang C, Ma B, *et al.* Clean and efficient process for the extraction of rubidium from granitic rubidium ore [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 196:64-73.
- [51] Xing P, Wang G, Wang C, *et al.* Separation of rubidium from potassium in rubidium ore liquor by solvent extraction with t-BAMBP [J]. Minerals Engineering, 2018, 121:158-163.
- [52] 单志强. 广西栗木矿区多金属尾矿中铷资源回收工艺研究[D]. 北京:中国矿业大学, 2013.
- [53] Shan Z Q, Shu X Q, Feng J F, *et al.* Modified calcination 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.
- [54] 刘丹. 花岗岩黑云母中铷的提取工艺研究[D]. 长春:吉林大学, 2014.
- [55] 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.
- [56] Zheng S, Li P, Tian L, *et al.* A chlorination roasting process to extract rubidium from distinctive kaolin ore with alternative chlorinating reagent [J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 157:21-27.
- [57] Zhou L, Yuan T, Li R, *et al.* Extraction of rubidium from kaolin clay waste: Process study [J]. Hydrometallurgy, 2015, 158:61-67.
- [58] 梁春江. 含铷铯白云石中铷和铯的提取研究[D]. 贵阳:贵州大学, 2016.
- [59] Mohammadi M R T, Koleini S M J, Javanshir S, *et al.* Extraction of rubidium from gold waste: Process optimization [J]. Hydrometallurgy, 2015, 151:25-32.
- [60] Mohammadi M R T, Koleini S M J, Javanshir S, *et al.* Solvent extraction of rubidium from gold waste using conventional SX and new CFE methods [J]. Rare Metals, 2015, 34(11):818-828.
- [61] Tang H, Zhao L, Sun W, *et al.* Extraction of rubidium from respirable sintering dust [J]. Hydrometallurgy, 2018, 175:144-149.

A Review on Extraction of Rubidium and Cesium from Ores

ZHANG Xiufeng^{1,2,3*}, ZHANG Jincheng^{1,2,3}, TAN Xiumin^{1,2,3}, YI Yuejun^{1,2,3},
ZHANG Lizhen^{1,2,3}, SHI Lijie^{1,2,3}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou, 450006, China; 2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou, 450006, China; 3. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou, 450006, China)

Abstract: Alkali metals rubidium and cesium has irreplaceable applications in aerospace, defense and military industries and other high-tech industries, because of their excellent physical and chemical properties. So far, all the commercial products of rubidium and cesium are produced from ore resources. The methods for extracting rubidium and cesium from different mineral resources such as pollucite, lepidolite, zinnwaldite and rubidium-rich granite are reviewed in this paper. These rubidium and cesium are existed in silicate minerals with strong structure and difficult to be destroyed. The mineral phase reconstruction of these ores are only achieved under the environmental conditions of high temperature salt roasting, high acid or high alkali, with rubidium and cesium ions released into the solution. It is highly similar to extract rubidium and cesium from different ores, mainly involving sulfuric acid method, limestone sintering method, sulfate roasting method, pressure cooking method and chlorination roasting method. With the rapid development of quantum technology, 5G technology and aerospace, especially perovskite solar cells doped with rubidium and cesium are expected to be commercialized, the global demand for rubidium and cesium will rise sharply in the future. Looking forward to the future, the extraction and comprehensive utilization of rubidium and cesium associated with ore should be strengthened, and the downstream application of rubidium and cesium should be expanded.

Key words: Rubidium; Cesium; Pollucite; Lepidolite; Comprehensive utilization