

引用格式: 杨晓凤, 李沐晴, 马昱昭, 等. 从锂云母中分离提取锂、铷、铯方法的研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(7): 684-693.

YANG X F, LI M Q, MA Y Z, *et al.* Research Progress on the Separation and Extraction of Lithium, Rubidium and Cesium from Lepidolite[J]. Materials China, 2025, 44(7): 684-693.

从锂云母中分离提取锂、铷、铯方法的研究进展

杨晓凤¹, 李沐晴¹, 马昱昭¹, 潘爱芳^{2,3}, 王倩¹, 吴优¹, 尹昊¹

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 西安建筑科技大学交叉创新研究院, 陕西 西安 710055)

(3. 中国科学院地球环境研究所, 陕西 西安 710061)

摘要: 锂云母是我国锂资源的重要来源。高效、环保地从锂云母中提取锂, 并协同提取其中的战略资源铷、铯, 将会获得可观的经济价值。介绍了我国锂云母的基本性质、结构和赋存情况等, 总结了从锂云母中提取锂的活化方法, 包括酸法、碱法和盐法, 并总结对比了各方法的优缺点, 如有些方法虽然能耗和成本较低, 但会造成严重的环境污染等; 综述了沉锂母液中铷、铯的分离方法, 包括分步结晶法、沉淀法、溶剂萃取法和离子交换法, 也进行了优缺点比较, 如有些方法效率高但不适合大规模生产等。单一的工艺方法通常存在局限性, 需要综合考虑整个工艺流程, 根据不同的生产要求选择最适宜的综合工艺方法, 才有助于未来锂云母资源的充分发挥, 实现伴生资源的综合利用。

关键词: 锂云母; 分离; 铷; 铯; 综合利用

中图分类号: TF826 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)07-0684-10

Research Progress on the Separation and Extraction of Lithium, Rubidium and Cesium from Lepidolite

YANG Xiaofeng¹, LI Muqing¹, MA Yuzhao¹, PAN Aifang^{2,3},
WANG Qian¹, WU You¹, YIN Hao¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Institute for Interdisciplinary and Innovation Research, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(3. Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China)

Abstract: Lepidolite emerges as a critical reservoir of lithium resources in China, providing a pathway to efficient lithium extraction and the concurrent recovery of strategic resources such as rubidium and cesium, thereby unlocking substantial economic value. Firstly, the basic properties, structure and occurrence of lepidolite in China were introduced. Subsequently, the activation methods for lithium extraction were meticulously outlined, including acid, alkali and salt methodologies, and an exhaustive comparative analysis was conducted to reveal variations in energy consumption, cost-effectiveness, and environmental impact. Notably, certain techniques exhibit lower energy requirements and costs but entail a heightened risk of environmental pollution. Moving forward, the study delved into the intricacies of separating rubidium and cesium from the lithium precipitation mother liquor, exploring stepwise crystallization, precipitation, solvent extraction, and ion exchange methods, and compared the advantages and disadvantages of each method. It was also found that some methods are efficient but not suitable for large-scale production. In response to these findings, the study proposes a holistic paradigm, acknowledging the inherent limitations of single process. It underscores the imperative of comprehensive consideration throughout the entire process flow, proposing the selection of the most suitable integrated process method based on diverse production requirements. This strategic approach is meaningful in fully harnessing the future potential of lepidolite resources while facilitating the comprehensive and sustainable utilization of associated resources. By

收稿日期: 2024-01-18 修回日期: 2024-03-22

基金项目: 黄土与第四纪地质国家重点实验室重大项目(E1520701); 陕西省教育厅协同创新中心项目(21JY027)

第一作者: 杨晓凤, 女, 1978年生, 副教授, 硕士生导师

通讯作者: 马昱昭, 女, 1988年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: mayuzhao@xauat.edu.cn

潘爱芳, 女, 1962年生, 教授, 博士生导师,

Email: panaifang@xauat.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202401023

moving forward, the study delved into the intricacies of separating rubidium and cesium from the lithium precipitation mother liquor, exploring stepwise crystallization, precipitation, solvent extraction, and ion exchange methods, and compared the advantages and disadvantages of each method. It was also found that some methods are efficient but not suitable for large-scale production. In response to these findings, the study proposes a holistic paradigm, acknowledging the inherent limitations of single process. It underscores the imperative of comprehensive consideration throughout the entire process flow, proposing the selection of the most suitable integrated process method based on diverse production requirements. This strategic approach is meaningful in fully harnessing the future potential of lepidolite resources while facilitating the comprehensive and sustainable utilization of associated resources. By

embracing a nuanced and integrated perspective, this study aims to contribute to the optimization of lithium resource exploitation and associated resource utilization on a broader scale.

Key words: lepidolite; separation; rubidium; cesium; comprehensive utilization

1 前 言

作为最轻的金属元素，锂具有非常强的金属活性以及低熔点、高沸点、低粘度、良好的导热性和低蒸汽压等特性。作为高能金属，锂在原子反应堆、制轻合金和电池^[1]等领域广泛应用。此外，它还在航天、冶金、化工、润滑和医学等领域存在应用^[2]。铷和铯与锂同族，在航天航空、国防军工、信息技术等战略新兴产业的发展中扮演着不可或缺的关键角色^[3]。它们也是支撑现代高新技术研发的基本原材料，但目前尚未发现独立的铷和铯矿床，它们主要与锂、铍、铌、钽等稀有金属或盐类矿物共生^[4,5]。近年来，随着 5G、卫星、量子技术以及相关制造业的迅速发展，对铷和铯的需求大幅增长^[6]。

在我国，锂辉石是提锂的主要来源之一，但其加工成本高以及我国锂辉石矿石储量较低且主要依赖进口的特点，限制了我国锂辉石提锂工业的发展^[7]。而如今锂云母提取工艺的优化使得从锂云母中提取锂等物质已经实现了规模化生产。锂云母有着资源储量丰富、原矿成本较低等优势，因此开发锂云母以提取稀有元素将成为我国战略性需求。综合利用锂云母资源不仅可以弥补新能源形势下的锂盐供应缺口，还可以获得大量的铷、铯金属盐副产品，推动铷、铯金属盐产业链的发展^[5]。

虽然我国针对从锂云母中提取锂的技术开展了一些研究工作，并取得了一些进展，但在提锂的后续分离铷、铯方面做的工作较少。因此，本文不仅综述了从锂云母中提取锂的方法，还综述了一些有关铷、铯的分离方法，

并对每个方法的优缺点进行对比，最后还对未来铷、铯资源的提取和应用提出了展望。

2 锂云母及其在我国的赋存情况

锂云母是一种钾和锂的基性铝硅酸盐矿物，通常呈淡紫色或黄绿色，有玻璃光泽，含有铷、铯等元素^[8]。它具有层状硅酸盐矿物的典型特征，与白云母、金云母和其他含锂云母形成固溶体矿物^[9]，其化学结构式为 $K\{Li_{2-x}Al_{1+x}[Al_{2-x}Si_{4-2x}O_{10}](OH, F)_2\}$ ($x=0\sim 0.5$)，其中 Li_2O 含量为 1.23%~5.90% (质量分数)，属于单斜晶系，晶型呈假六方形，但完好的晶体较为少见^[10]，其晶体结构呈 TOT 型，如图 1 所示^[11]，骨架由铝氧八面体和硅氧四面体构成，其中由于 Al^{3+} 类质同象从而取代了部分 Si^{4+} ，造成了层间电荷不平衡，进而使层间电荷亏欠，因此需由 Li^+ 等碱金属阳离子进行补充，使 Al^{3+} 、 Li^+ 能够填充到锂云母晶体结构中的八面体位置。

锂云母通常只存在于花岗伟晶岩和与花岗岩相关的高温气成热液矿床中^[12]。我国江西宜春集中发现了属于伟晶岩矿物的锂云母，拥有世界上最大的锂云母矿^[13]。根据 2022 年度统计数据，宜春锂云母矿约占全国锂云母储量的 40% 左右，位居全国第一，其中当地原矿中的 Li_2O 含量为 0.1%~0.8% (质量分数)；又因其原矿成本较低，因此是生产金属锂及含锂物质的重要原料^[14,15]。同时因为成矿环境因素影响，锂云母也成为了稀有金属铷和铯的重要来源^[16]。因为锂云母中的铷和铯含量远高于其他物质，协同提取铷和铯能够获得更显著的经济效益。其中，宜春锂云母矿的主要化学成分分析结果和衍射图谱分别如表 1 和图 2 所示^[15]。

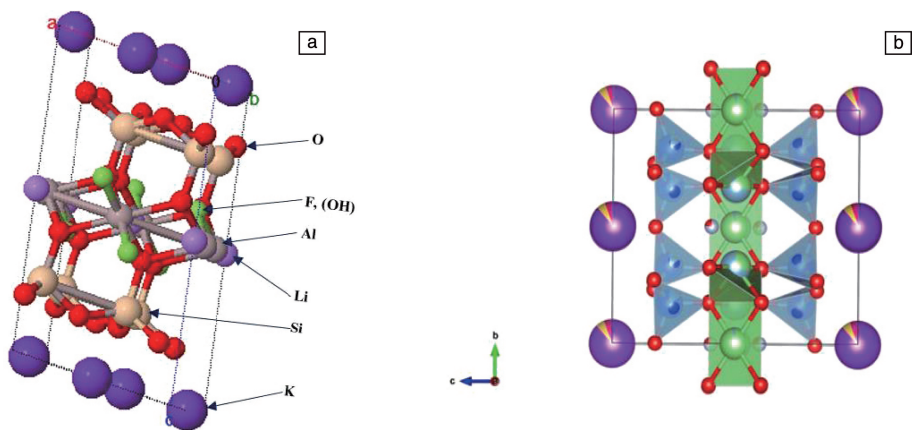
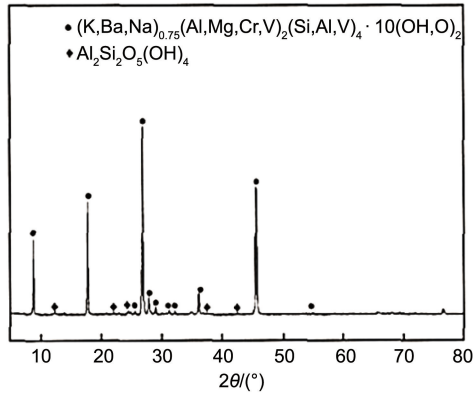


图 1 锂云母晶体 TOT 空间构型结构示意图^[11]

Fig. 1 Structure schematic diagram of TOT spatial configuration of lepidolite crystal^[11]

表 1 江西宜春锂云母原矿主要化学成分^[15]Table 1 Main chemical composition of lepidolite ore in Yichun, Jiangxi Province(w /%)^[15]

| Element | K | Na | Fe | Mn | Li | Ca | F | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ |
|---------|------|------|------|------|-----|------|------|------------------|--------------------------------|
| Content | 6.45 | 1.25 | 0.13 | 0.24 | 1.7 | 0.14 | 4.46 | 50.78 | 26.93 |

图 2 江西宜春锂云母原矿的 XRD 图谱^[15]Fig. 2 XRD pattern of lepidolite ore in Yichun, Jiangxi Province^[15]

3 锂云母的活化方法

锂云母通常以短柱体、小薄片集合体或大板状晶体的形式存在。其中，锂以 Li⁺ 的形式存在于锂云母晶体中，同时也有一部分锂与氟结合，呈现氟铝硅酸盐的形态。可采用酸、碱、盐溶液等外部处理方法激活锂，将其转化为活跃的 Li⁺ 状态，从而进入到溶液中，方便进行提取。除此之外，铷、铯的活化也和锂的活化协同进行。常见活化方法包括酸法、碱法和盐法等，如表 2 所示^[7, 17-22]。

3.1 酸法

酸法是目前从锂云母中提取金属元素的主要方法之

表 2 锂云母活化方法的优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of lepidolite activation methods

| 分类 | 方法 | 原理 | 优点 | 缺点 |
|----|------------------------|---|---|---|
| 酸法 | 硫酸法 ^[17] | 将锂云母样品加入硫酸中,加热至一定温度,使锂云母中的锂离子与硫酸根离子结合形成硫酸锂 | 反应温度低,能耗低,效率高,废渣量少 | 对锂云母的细度有较高要求;反应时间较长;浸出过程铝被大量溶出,导致锂的损失较大;反应后残留硫酸较多 |
| | 氟化学法 ^[18] | 主要利用含氟介质(包括锂云母自身所含氟)与硫酸生成的氟化氢对锂云母致密的晶体结构进行破坏,使得矿物中原本不溶的金属氧化物释出,同时与硫酸继续反应,转化成可溶的硫酸盐 | 避免了高能耗,实现锂云母的综合利用 | 面临含氟溶液的净化和氟元素循环利用问题 |
| 碱法 | 石灰石煅烧法 ^[19] | 将锂云母与石灰石混合磨细后焙烧,使其中的碱金属都能够转化为易溶于水的化合物,之后采用水浸法提取其中的锂 | 提锂工艺原料易得,成本低 | 需要较高温度(900~1100℃),使其能耗较高;锂的回收率低;渣量大,难以利用;造成严重的二次污染 |
| | 压煮法 ^[20] | 将锂矿石进行焙烧脱氟,使矿相转型,然后与碳酸钠按一定的比例湿磨混匀,加热加压,使钠离子将锂离子置换出来,往水浸出浆料中通二氧化碳使碳酸锂转化为可溶性碳酸氢锂,固液分离后得到碳酸氢锂溶液,加热分解后得到碳酸锂产品 | 工艺流程简单,物料流量较小,对设备腐蚀较小,能耗较低,不生成大量的低价值副产品 | 锂回收率低,反应条件苛刻,消耗较多的二氧化碳气体 |
| 盐法 | 碱溶法 ^[21] | 将氢氧化钠的浓溶液与锂云母混合,使锂云母被浓碱分解,生成铝酸盐和硅酸盐的混合溶液,然后利用阳离子交换树脂把混合溶液中的锂和钾等碱金属离子交换至树脂中,再用稀硫酸溶液把树脂中的锂和钾离子置换出来得到金属盐的溶液,再用碳酸钠浓溶液使锂元素以碳酸锂的形式沉淀出来,以提取锂矿石 | 不会生成强腐蚀的氢氟酸腐蚀设备,使提钾等转化工序一次完成,大大降低提锂的成本 | 造成废水污染,产生有害污染物 |
| | 氯化焙烧法 ^[22] | 将锂云母与氯化钠和氯化钙等氯化物按一定比例混合球磨后在一定温度下焙烧,使锂云母中的锂及其他有价金属转化为可溶性的氯化物,浸出后得到含锂溶液 | 锂转化率高,反应时间短,碱金属的回收率高,废渣量少 | 对仪器设备腐蚀严重,环保问题较大 |
| | 硫酸盐法 ^[7] | 将硫酸盐与一定量的锂云母在高温下焙烧,使锂云母中的锂转化为易溶解的硫酸锂,之后采用水浸的方法回收其中的锂资源 | 具有通用性,杂质含量少,浸出率比较高,工艺简单 | 需要消耗较多的 K ₂ SO ₄ ,使得产品被钾污染;高能耗;矿渣量大且难以利用,成本高;环境污染较大 |

一。其原理是基于锂云母的酸解反应，该反应包含多个过程。首先， H^+ 从溶液中向含锂云母的原硅酸薄膜层扩散，这是外扩散过程。其次， H^+ 在原硅酸薄膜层内逐渐扩散至锂云母颗粒表面，形成内扩散过程。然后， H^+ 与锂云母表面发生反应，致使锂云母分解成可溶性的硫酸盐。反应产物通过薄膜层向边界层扩散，然后再通过边界层进入溶液，从而实现锂云母的酸解^[23]。

根据酸处理方法和原料的不同，酸法可分为硫酸法和氟化学法^[24]。其中，硫酸法是目前国内外处理锂云母的主要方法之一，其工艺流程如图3所示。该方法的原

理是通过硫酸与锂云母中的矿物成分发生化学反应，形成硫酸锂，再进行分离提取。在酸化熟料制备过程中，锂、铷、铯等组分会转变为相应的硫酸盐^[25]。总的来说，锂云母在硫酸介质中经历了3个反应阶段(图4)：① H^+ 通过扩散到达原硅酸薄膜层表面，并穿透它与锂云母表面颗粒接触；② H^+ 与锂云母颗粒反应生成可溶性硫酸盐，如硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾和硫酸铝等；③ 可溶性硫酸盐通过扩散穿过原硅酸薄膜层到达边界层，并进入溶液中。

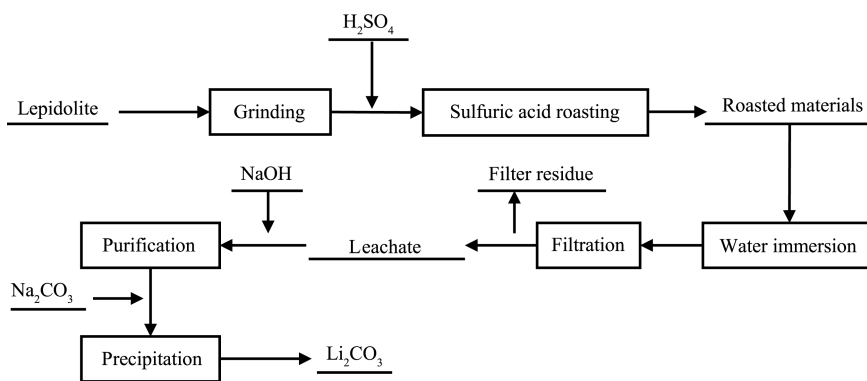


图3 硫酸法提锂工艺流程图

Fig. 3 Flow chart of lithium extraction process by sulfuric acid method

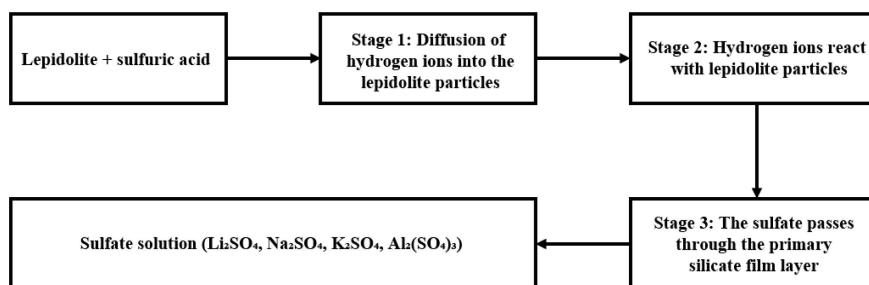


图4 锂云母在硫酸介质中反应的3个阶段

Fig. 4 Three stages of reaction of lepidolite in sulfuric acid medium

冯文平等^[26]发现硫酸法是一种较为合适的方法，并考察了颗粒大小、硫酸浓度、液固比、反应温度和反应时间等因素对锂浸取率的影响，确定了最佳工艺条件：将质量分数为55%的硫酸与颗粒尺寸约为100 μm 的锂云母以质量比为2:1的比例混合，在约135 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下反应9 h，随后用水浸取。这种方法避免了高温焙烧，降低了能源消耗，减少了废渣产量，并且可以实现高达96.72%的锂浸取率。硫酸法的缺点在于：① 需要将锂云母球磨至一定的细度以满足浸出率的要求，且反应时间较长；② 在浸出过程中，大量的铝也会被溶出，需要额外去除，这可能导致锂的损失；③ 反应结束后通常会残留大量硫酸，需要用大量碱来中和残留的酸^[26]。乔玲

等^[27]对硫酸法进行了改进，将质量分数为50%的硫酸与颗粒尺寸为150~180 μm 的锂云母精矿混合均匀，然后在118~122 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下以液固质量比2:1的条件反应8 h，最后用去离子水浸出5 h，能够从锂云母中提取出约95%的锂。这种改进方法相较于传统硫酸法具有反应温度较温和、工艺简单易操作、反应后残留的硫酸较少的优点。

赵寻等^[28]则研究了锂云母与硫酸的反应动力学，发现锂云母与硫酸反应会在锂云母颗粒表面形成一层原硅酸薄膜，硫酸必须穿过这一薄膜才能继续反应，因此反应过程符合液-固单颗粒反应模型中的缩芯模型^[29]，反应属于固膜扩散控制^[30]，即矿物颗粒越小，接触面积越大，有利于提高锂的浸出率。Liu等^[31]等研究了锂在硫

酸体系中的溶出动力学,发现锂的溶出过程同样符合固膜扩散控制模型,与赵寻等的研究结果相似。

3.2 碱法

碱法提取锂的方法众多,包括碱压煮法、石灰石法、碱溶法等,它们的本质都是通过将锂云母与浓碱液反应,将锂提取到溶液中,然后进行分离提取^[7]。

碱压煮法首先由加拿大天然资源局 Archambault 等^[32]提出,中国于 1966 年开始对这种方法进行研究,并进行过多次半工业试验^[33]。碱压煮法的原理是使用碳酸钠水溶液在高于大气压的条件下浸出 β 型锂辉石,以制取碳酸锂,后也用于从锂云母中提取锂。虽然该方法工艺简单、设备腐蚀小、能耗较低,并且不会生成大量低价值副产品,但其缺点是回收率较低,反应条件苛刻,需要在高温高压下浸出,且需要消耗较多的二氧化碳

气体。

1935 年 Fox 研究提出了石灰石法,该方法后来在 20 世纪广泛应用于工业锂的提取,工艺较为成熟,主要流程如图 5 所示。具体过程为:将锂云母与石灰石按 1:3 的质量比混合后,在 900 °C 下焙烧,然后用水浸取。浸出液会经过蒸发浓缩处理,从中析出氢氧化锂,随后通过碳化沉锂、纯化精制等步骤获得碳酸锂产品^[34]。其初产物是氢氧化锂,然后可以转化为碳酸盐或氯化盐^[35]。石灰石法提取锂的化学方程式如式(1)所示,石灰石法实用性强,但浸出液中锂含量低,蒸发能耗大,导致锂回收率较低,难以利用产生的渣,同时可能会造成严重的二次污染,因此逐渐被其他方法取代。

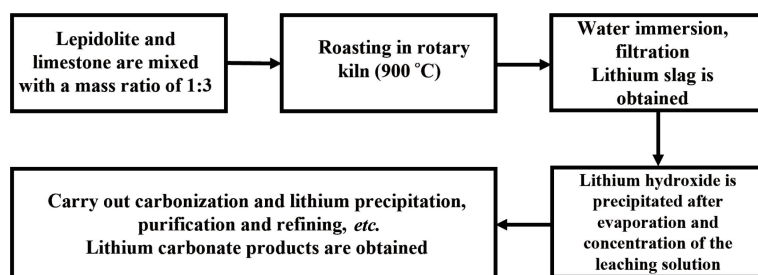
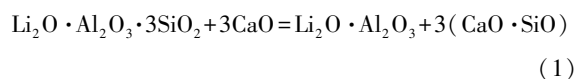


图 5 石灰石法提锂工艺流程图

Fig. 5 Flow chart of lithium extraction process from limestone method

王丁等^[36]确定了碱溶法处理锂云母的最佳条件为:强碱溶液的质量分数为 50%,锂云母与强碱溶液的质量比为 1:3.5,反应温度为 190 °C,反应时间为 4 h,锂云母中锂的转化率可以达到 98.2%。这种方法的优点包括:使锂完全进入溶液,同时将提取铷和铯的工序合并在一次反应中,提高了锂的回收效率;避免了锂云母中的氟生成强腐蚀性的氢氟酸而腐蚀设备;生成了有价值的铝硅溶胶副产品,可直接销售副产品来降低提锂反应的成本。

综上所述,碱法在有效提锂的基础上,同时利用了主量元素铝、铁等,实现了锂云母的高效利用。然而,碱法的工艺流程相对复杂,成本较高,这可能限制了其在实际应用中的广泛使用^[22, 36, 37]。因此,在选择用碱性物质提取锂的方法时,需要综合考虑成本、效率和环境因素,以确定最适合特定情况的工艺路线。

3.3 盐法

盐法在锂云母中协同提取锂、铷、铯等物质方面是一种常见的方法,其原理是高温煅烧锂云母,使其结构变得松散,然后进行离子交换反应,使添加物质中的金属离子占有原来 Li^+ 的结构位置,将 Li^+ 从锂云母晶体结构中的原位置换出来,从而将锂从锂云母中提取出来^[7]。

常见的盐法之一是硫酸盐法,其提锂工艺流程如图 6 所示,使用硫酸盐中的钠、钾、钙等金属离子与锂云母中的锂发生置换反应,生成可溶性的硫酸锂,并通过水或稀酸的浸出和过滤步骤,将锂从溶液中提取出来,形成可溶性硫酸盐^[24],而在这个过程中产生的污染及杂质与单纯的硫酸法相比较少,之后则采用水浸的方法回收其中的锂资源,也可以大大降低污染与能耗,同时获得较高的浸出率。其中,在硫酸盐法中通常采用的硫酸盐种类主要有硫酸钾、硫酸钠、硫酸钙和硫酸亚铁等。然而硫酸钾价格较高,可能会导致成本增加。

Zhang 等^[38]研究了在低温条件下以硫酸亚铁为原料同时从锂云母中提取锂、铷、铯的可能性,在通过热力学计算后发现,锂云母与硫酸亚铁的反应在热力学上是可行的,可以从锂云母中共同萃取锂、铷、铯和钾。实验得出的最佳焙烧条件为:锂云母颗粒 < 74 μm 的比例为 50%,焙烧温度为 675 °C,硫酸亚铁与锂云母的质量比为 2:1,焙烧时间为 90 min,锂、铷、铯和钾的浸出率分别为 92.7%, 87.1%, 82.6% 和 86.2%。他们发现,与传统的提取工艺相比,该工艺的反应温度较低,可以同时提取多种金属,具有较大的工业应用潜力。

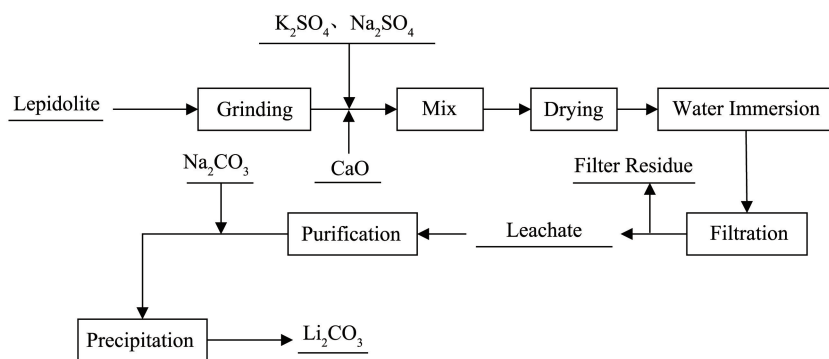


图6 硫酸盐法提锂工艺流程图

Fig. 6 Flow chart of lithium extraction process by sulfate method

Luong 等^[39]采用硫酸钠焙烧-水浸法并利用热力学模拟软件 HSC 对锂云母的分解特征和焙烧产物进行了预测,发现在常温下,锂的提取率通常为 45%,因此需要提高温度(85 ℃)使提锂率达到 50%~90%,这取决于浸出所用的水量。最终确定出最佳工艺为:1000 ℃焙烧 0.5 h,其中 Na₂SO₄ 与 Li 的物质的量之比为 2:1,水浸时水与物料质量比为 15:1,随后在 85 ℃下浸出 3 h,此时锂的提取率可达 90.4%。郭春平等^[40]采用硫酸钾、硫酸钙、硫酸钡作为混合盐,锂云母与混合硫酸盐质量比为 1:0.45(其中,混合盐中硫酸钾、硫酸钙和硫酸钡的质量比为 0.2:0.1:0.15),经 900 ℃焙烧 1 h 后用稀酸浸出,锂、铷和铯浸出率分别为 92.2%, 61.5% 和 63.8%,将浸出液通过净化除杂后,浓缩沉锂,可获得零级碳酸锂,沉锂母液可用于铷、铯回收。

Vieceli 等^[41]采用硫酸钠和硫酸钙作为添加剂,通过对锂提取过程进行建模,并利用拟合后的模型对工艺响应进行了优化。结果表明,在 850 ℃下,如果焙烧时间超过 1.9 h,添加剂与精矿质量比大于 0.77:1 时,锂提取率可达 90% 以上。将温度提高到 875 ℃,焙烧时间为 1 h,添加剂与精矿质量比为 0.60:1 时,锂提取率超过 90%。Yan 等^[42]采用硫酸化焙烧-水浸的工艺从锂云母中提取锂,结果表明,焙烧温度、Na₂SO₄ 与添加剂(K₂SO₄ 和 CaO)的质量比对锂的浸出率均有显著影响,实验得到的最佳工艺条件为:锂云母、Na₂SO₄、K₂SO₄ 和 CaO 的质量比为 1:0.5:0.1:0.1,焙烧温度为 850 ℃,焙烧时间为 0.5 h,锂的提取率可达 91.61%。其中,浸出液中含有少量杂质元素 Al 和 Si,这对锂的提纯有很大帮助,Al 和 Si 在溶液中可以结合形成铝硅酸盐,这些沉淀物容易通过过滤或沉降去除,减少后续提纯步骤的负担;还可以帮助调节溶液的 PH 值,使得锂的选择性沉淀更容易实现,对实现大规模工业化应用也可以起到推动作用。

雷组伟等^[43]对氯化钠+硫酸钠、氯化钠+硫酸钙、氯化钙+硫酸钠和氯化钙+硫酸钙 4 种组合添加剂进行焙烧

对比试验,发现了氯盐(氯化钠+氯化钙)组合使其铷、铯的浸出率能够达到 95% 左右;而硫酸盐(硫酸钠+硫酸钙)的组合使锂的浸出率能够达到 92%。综上,氯盐体系作为焙烧添加剂对铷和铯的浸出效果较为出色,硫酸盐体系则对锂的浸出效果较好。这种组合方法可以同时高效提取锂、铷和铯,提高了资源利用率。

此外,朱军等^[44]发现锂云母精矿焙烧时,复合盐焙烧效果优于单一盐添加剂,进而利用 CaCl₂+Na₂CO₃ 组合添加剂进行锂、铷和铯的提取。该方法在焙烧过程中氯气排放较少,锂云母精矿的浸出效果良好。通过净化除钙、升温至 95 ℃加入饱和 Na₂CO₃ 溶液等步骤,可以得到高纯度的碳酸锂产品。沉锂母液则采用溶剂萃取法分离铷和铯,实现了高效分离。

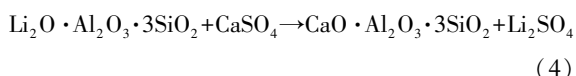
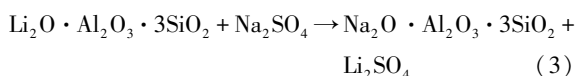
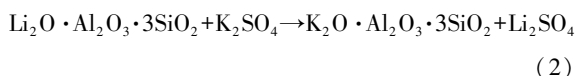
盐法具有通用性,适用于几乎所有含锂矿石,且锂云母中的铝不易置换进入硫酸锂溶液中,从而减少了铝的处理难度,同时浸出率较高,工艺相对简单^[45]。然而,盐法的能耗较高,产生大量矿渣且难以利用,成本较高。此外,高温焙烧过程可能会导致氟和硫化物废气的排放,造成环境污染。因此,在选择提取方法时,需要综合考虑其优点和缺点,并根据具体情况进行选择。

3.4 工业化

工业提锂中常用的方法是硫酸盐法,由于该方法提锂杂质较少,浸出率高,有价金属的回收效果较好,工艺简单,因此硫酸盐法被广泛应用于锂云母提锂的工业生产。

截至目前,仅有江西省宜春市实现了锂云母提锂的工业化利用。数据显示,2022 年宜春市碳酸锂产量约为 15 万吨,约占全国碳酸锂总产量的四成。随着当地锂电产业持续发展,宜春市 2025 年碳酸锂目标产量为 50 万吨以上。当地企业采用复合硫酸盐焙烧工艺提锂,其中主要采用硫酸钾+硫酸钠+硫酸钙的复合硫酸盐助剂,将 Li₂O 含量为 3%~3.5% 的锂云母精矿与复合硫酸盐助剂混合后经回转窑 850~1100 ℃ 的高温焙烧以破坏锂云母

结构,再经水浸、净化除杂、蒸发浓缩、碳化沉淀后得到工业级碳酸锂或电池级碳酸锂^[46]。由于实现提锂工业化生产可以将工业固废危废资源化,实现工业零排放,以及为碳达峰做出贡献,因此最终目标是要全面实现锂云母提锂工艺和铷、铯分离工艺的工业化生产。锂云母与硫酸盐焙烧过程中的反应方程如式(2)~式(4):



4 从沉锂母液中分离铷、铯的方法

锂、铷和铯这 3 种同主族元素因其性质相似在成矿过程中常有伴生,因此在锂的提取溶液中也常包含铷和铯,可以利用这一特性,在提取锂的同时,将铷和铯这两种稀有资源一并提取并加以利用^[47]。即先提取锂,然后分离铷和铯^[48]。在提取锂时,铷和铯会同时溶解进入溶液中;随后,在分离过程中,锂会进入浸出液,而铷和铯则会富集在沉锂母液中,以实现分离^[44],接下来介绍从沉锂母液中提取铷和铯的常用分离方法。

4.1 分步结晶法

分步结晶法是一种通过在适当条件下进行多次溶解和结晶操作,将混合物中的不同成分分离的方法。每次的溶解和结晶过程中,溶解度较小的成分将富集于晶体中,而溶解度较大的成分则富集于母液中。这种方法是最早用于金属分离的方法之一,同时也广泛用于铷和铯的分离。其优点包括能够实现连续结晶,具有相对较低的能耗,但也存在不适合大规模工业生产等缺点^[49]。

刘跃龙等^[50]发现一次碳化提锂后的母液中还含有若干溶解的铷、铯等金属的硫酸盐类,进而研究了一种从含有锂云母的废渣中提取铷和铯的方法,并采用分步结晶法将结晶母液降温分两个步骤进行处理。在较高温度的第一步骤中,铷和铯以较低溶解度的矾盐形式析出;而在较低温度的第二步骤中,其他溶解度较高的矾盐析出,从而达到铷铯矾与其他矾盐初步分离的目的。这个方法的结果是可以获得含有较高铷和铯质量分数的混合矾盐。通过仅 4 次分步结晶,就可以成功地将铷和铯的质量分数提高到 93% 以上。

4.2 沉淀法

沉淀法是利用颗粒在水中的沉降性质,通过重力作用实现固液分离的方法。这种方法通常用于性质相近的金属化合物的分离,且早在 1916 年就被 Browning 等^[51]

用于铷和铯的分离。

在沉淀法中,选择的沉淀剂应具有较低的水溶解度,以便在水中形成沉淀,将目标金属离子从溶液中沉淀出来。岳涛等^[52]以四苯硼钠作为铷的沉淀剂,利用重量法来分离分析铷。四苯硼钠可作为铷、铯的理想沉淀剂,主要是由于它们的沉淀物在水中具有极小的溶解度,100 mL 水中仅能溶解 0.378 μg 四苯硼化铷。

杨志红等^[53]以¹³⁷Cs 和⁸⁶Rb 为示踪剂对硅钨酸铯和碘铋酸铯两种沉淀法分离铯和铷进行了研究。结果表明,对铯和铷的分离,碘铋酸铯沉淀法比硅钨酸铯沉淀法分离效果好。以亚化学计量的碘铋酸钾作沉淀剂时,铯的沉淀率可达 70%~80%,铯和铷的分离因数大于 100,满足了从¹³⁸Cs 中除去铷的要求。而且在不同酸性介质中,加入硅钨酸时,铷和铯都会生成白色沉淀;加入碘铋酸钾进行沉淀时,在相同介质中,铯生成的是橘红色沉淀,而铷几乎不生成沉淀,这表明铷、铯分离成功。

沉淀法以其简便易操作、适用于批量样品分析等优点,在 20 世纪曾广泛用于铷和铯的分离提取。然而,它也存在操作时间较长、难以适应快速分析等不足之处,因此在近年来使用逐渐减少。

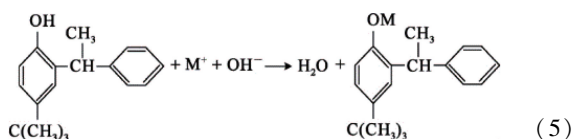
4.3 溶剂萃取法

溶剂萃取法是一种近年来得到广泛研究和应用的分离提取方法。其基本原理是利用一些有机化合物或大分子有机试剂与铷、铯离子发生络合反应或交换反应,从而将这些离子从无机相分离提取到有机相中^[49]。这个方法的优点在于其应用范围广泛,能够高效实现离子分离和富集。

在溶剂萃取法中,使用的主要萃取剂包括冠醚、酚醇类、二苦胺及其衍生物等^[54]。其中,酚醇类和冠醚类试剂应用较广^[55],例如 4-叔丁基-2(α-甲苄基)苯酚(t-BAMBP)^[56]是一种常用的酚醇类萃取剂,因其合成容易、技术成熟、适用性广泛而备受关注,在工业上具有广阔的应用前景。t-BAMBP 在碱性条件下对铷的选择性较高,因此通常在碱性环境中进行实验。

现如今很多研究都是采用“先萃取铯,后萃取铷”的方法,以实现对铷和铯的分离富集,这种方法可以在特定条件下,利用不同的选择性将铷和铯分别提取到有机相中,从而实现它们的分离。朱军等^[57]研究了在 t-BAMBP+磺化煤油+环己烷体系中萃取铷的动力学条件,通过进行影响铷、铯萃取率的因素实验和多级连续逆流萃取放大实验,确定了最佳萃取条件。汪金良和季柏仁^[58]发现在碱性条件下,t-BAMBP 酚羟基上的质子 H⁺容易发生解离,解离后的质子 H⁺与废液中的碱金属离子(以 M⁺表示)发生交换反应,生成疏水性极强的酚盐而进入有机

相。其化学反应方程见式(5)：



从而得出采用 t-BAMBP+磺化煤油体系进行萃取，可以将溶液中的 Cs^+ 、 Rb^+ 与 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 分离；t-BAMBP 萃取碱金属的顺序为 $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$ ，碱金属间的分离系数大小为 $\beta(\text{Cs}^+/\text{Rb}^+) > \beta(\text{Rb}^+/\text{Na}^+) > \beta(\text{Rb}^+/\text{Li}^+) > \beta(\text{Rb}^+/\text{K}^+) > \beta(\text{K}^+/\text{Li}^+) > \beta(\text{Li}^+/\text{Na}^+) > 1$ ，该体系对 Cs^+ 和 Rb^+ 有很强的萃取分离能力，可以得出铷与铯在该实验环境下得到较好富集分离的条件^[57]。

溶剂萃取法具有萃取效率高、反应速度快、处理效率高、操作简便，而且容易实现连续化生产等优点，但同时也存在有机溶剂使用量较大、对设备的安全性要求较高，以及实验过程中可能存在潜在危险等缺点^[49]。尽管如此，这种方法仍然是目前分离铷和铯的常用方法之一。

4.4 离子交换法

离子交换法的基本原理是利用具有选择性吸附阳离子的材料作为交换剂，与锂云母中的锂离子进行交换，从而将锂离子富集起来。这种方法的优点包括能够有效去除溶液中的有机污染物、具有较高的富集效率，以及适用于回收低浓度金属离子或化合物等。然而，它也存在一些缺点，如容易导致交换剂表面微生物污染原料、交换容量受限等问题。离子交换剂通常可分为有机离子交换剂和无机离子交换剂两大类^[59]。

南进喜^[60]将微波硫酸化焙烧后的锂云母浸泡以得到含有锂、钾、铷和铯的碱金属溶液母液。随后，采用铯阳离子交换树脂进行铯离子的吸附，并通过洗脱过程得到铯盐。接着，使用铷阳离子交换树脂进行铷离子的吸附，然后洗脱得到铷盐。这种方法能耗较低，不会产生三氧化硫，具有高效的铷和铯提取率，同时有助于简化后续的提锂工艺。

贾莉英等^[61]研究了一种合成高聚物接枝邻苯二酚聚苯乙烯树脂的方法，并测定了树脂的弱酸交换容量。然后利用离子交换色谱柱动态吸附法研究了这种树脂对铷离子的交换性能，并证明了该树脂对铷有较好的选择性。此外，他们还测试了再生后的树脂在样品吸附中的重复使用性，结果显示再生后的树脂对铷的吸附率仍然保持稳定。

这些研究表明，离子交换法在分离锂云母中铷和铯方面展现出了潜在的应用前景，并且对开发高效的交换剂和工艺具有重要意义。

5 结 语

锂云母是我国重要的锂矿资源，也是富含铷和铯的主要矿物，开发高效的提锂工艺对于保障锂行业可持续发展具有重要的研究意义。其中，对锂云母的高效活化方法有酸法、碱法、盐法等，它们各有其特点。在工业生产中，主要采用硫酸盐法，该方法具有工艺流程简单、产生杂质较少、浸出率高等优点。

在锂云母提锂过程中，会产生大量的废水、废气和固体废弃物，其中废水和废气分别可通过中和沉淀、生物降解以及化学吸附、烟气脱硫、脱硝等技术进行处理，达到排放要求。而对于在这一过程中产生的提锂渣、尾矿等固体废弃物，应符合循环经济理念，实现资源的最大化利用和循环利用。在处理过程中，要注重减少能源消耗、减少废物排放，并且重视提锂渣的再利用，推动产业链的闭环发展。例如可以将提锂渣、尾矿等固体废弃物中含有的稀有金属资源铷、铯等进行分离提取，其中，分步结晶法、沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法均为从沉锂母液中分离铷、铯的常用方法，再将从中提取的铷、铯利用到航空航天等领域中，以实现资源的最大化利用。

鉴于从锂云母中提锂和分离铷、铯的过程中如果采用单一的工艺方法可能存在一定的局限性，因此未来的研究方向可能需要涉及多种工艺的综合利用^[62]。例如，将硫酸法与分步结晶法相结合可以在提取锂的过程中减少能耗，并有助于铷和铯的分离。硫酸法可以在较低温度下进行，避免高温焙烧，减少废渣量，对后续处理更为友好，适合大规模提取锂。而分步结晶法则是一种低成本且高效的提取方法，较利于铷、铯等贵金属资源的综合利用^[50]。将这两种方法结合可以轻松实现锂的提取和杂质去除，而无需引入其他试剂而造成污染。此外，还可以考虑将硫酸盐法与沉淀法、氯化焙烧法与分步结晶法等方法结合。利用多种方法的优缺点互补，以实现高效的锂、铷和铯的提取和分离，同时达到降低成本和能耗的目的，进而实现锂云母尾矿的大规模减量化^[7]。工业中所用盐法涉及的提锂渣处理技术也依然存在渣中杂质含量高、金属元素分离提取效率低等难题。因此，应当进一步研究和开发高效、环保的处理技术，来提升提锂渣的综合利用效率。其中，提锂渣处理成本较高，这也是一个亟待解决的问题，通过技术创新和工艺优化降低处理成本，提高经济可行性，将是未来发展的重点。

应充分利用当前锂云母的资源，在提取锂的同时将提锂剩余物中含有的铷和铯一并提取，从而实现对稀缺战略矿产资源的高效回收。在选择分离提取方法时，应

综合考虑生产条件、工业成本 and 环境保护等方面,对个工艺流程进行全面分析,根据不同的生产要求选择适宜的工艺。

参考文献 References

- [1] 卜祥宁,任玺冰,童正,等.化工进展[J],2024,43(1):514-528.
BU X N, REN X B, TONG Z, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2024, 43(1): 514-528.
- [2] 柏春,郭敏,张慧芳,等.化工进展[J],2017,36(3):802-809.
BO C, GUO M, ZHANG H F, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2017, 36(3): 802-809.
- [3] 李庆宽,王建萍,樊启顺,等.地质学报[J],2018,92(8):1693-1706.
LI Q K, WANG J P, FAN Q S, *et al.* Journal of Geology[J], 2018, 92(8): 1693-1706.
- [4] ZHANG X F, QIN Z F, ALDAHRI T, *et al.* Hydrometallurgy [J], 2021, 199: 105537.
- [5] 高蕊蕊,贾宏翔,李天骄,等.地球学报[J],2023,44(2):279-285.
GAO X R, JIA H X, LI T J, *et al.* Earth Journal[J], 2023, 44(2): 279-285.
- [6] 唐国卿,吴昌志.矿物岩石地球化学通报[J],2022,41(5):1073-1077.
TANG G Q, WU C Z. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry[J], 2022, 41(5): 1073-1077.
- [7] 余裕森,崔立雪,王云帆,等.中国有色金属学报[J],2023,33(6):1972-1993.
YU Y S, CUI L X, WANG Y F, *et al.* Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2023, 33(6): 1972-1993.
- [8] 曾小毛,刘剑叶,吴进方,等.当代化工研究[J],2020(15):144-146.
ZENG X M, LIU J Y, WU J F, *et al.* Contemporary Chemical Research[J], 2020(15): 144-146.
- [9] OGORODOVA L P, KISELEVA I A, MELCHAKOVA L V. *Thermochimica Acta*[J], 2005, 435(1): 68-70.
- [10] 李根,杨洁,杨静.硅酸盐通报[J],2017,36(5):1599-1604.
LI G, YANG J, YANG J. Bulletin of the Chinese Ceramic Society[J], 2017, 36(5): 1599-1604.
- [11] JAMES M, GAMINI S, HANS O. Hydrometallurgy [J], 2021, 201: 105538.
- [12] 傅昕,王玲.矿产综合利用[J],2020(6):171-179.
FU X, WANG L. Multipurpose Utilization of Mineral Resources [J], 2020(6): 171-179.
- [13] 张利珍,张永兴,张秀峰,等.有色金属(冶炼部分)[J],2019(4):39-42.
ZHANG L Z, ZHANG Y X, ZHANG X F, *et al.* Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)[J], 2019(4): 39-42.
- [14] 何桂春,冯金妮,毛美心,等.非金属矿[J],2013,36(4):29-31.
HE G C, FENG J N, MAO M X, *et al.* Non-Metallic Mines [J], 2013, 36(4): 29-31.
- [15] 伍习飞,尹周澜,李新海,等.矿冶工程[J],2012,32(3):95-98.
WU X F, YIN Z L, LI X H, *et al.* Mining and Metallurgical Engineering[J], 2012, 32(3): 95-98.
- [16] 张秀峰,伊跃军,张利珍,等.矿产保护与利用[J],2018(4):59-62.
ZHANG X F, YI Y J, ZHANG L Z, *et al.* Conservation and Utilization of Mineral Resources[J], 2018(4): 59-62.
- [17] LEEMANN A, LE SAOUT G, WINNEFELD F. Journal of the American Ceramic Society[J], 2011, 94(4): 1243-1249.
- [18] NECKE T, STEIN J, KLEEBE H J. Minerals [J], 2023, 13(8): 1030.
- [19] 冉建中.中国有色冶金[J],1995(4):36-41.
RAN J Z. China Nonferrous Metallurgy[J], 1995(4): 36-41.
- [20] LI J, KONG J, ZHU Q. Powder Technology [J], 2019, 353: 498-504.
- [21] 王丁,陈树,刘昕昕,等.无机盐工业[J],2014,46(9):26-28+40.
WANG D, CHEN S, LIU X X, *et al.* Inorganic Chemicals Industry [J], 2014, 46(9): 26-28+40.
- [22] YAN Q X, LI X H, WANG Z X. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2012, 22(7): 1753-1759.
- [23] 吴西顺,孙艳,王登红,等.矿产综合利用[J],2020(6):110-120.
WU X S, SUN Y, WANG D H, *et al.* Multipurpose Utilization of Mineral Resources[J], 2020(6): 110-120.
- [24] 何飞,高利坤,饶兵,等.矿产综合利用[J],2022(5):82-89.
HE F, GAO L K, RAO B, *et al.* Multipurpose Utilization of Mineral Resources[J], 2022(5): 82-89.
- [25] 张秀峰,伊跃军,谭秀民,等.中南大学学报(自然科学版)[J],2021,52(9):3093-3102.
ZHANG X F, YI Y J, TAN X M, *et al.* Journal of Central South University(Science and Technology)[J], 2021, 52(9): 3093-3102.
- [26] 冯文平,谢晶磊,汤建良,等.精细化工中间体[J],2016,46(3):66-69.
FENG W P, XIE J L, TANG J L, *et al.* Fine Chemical Intermediates [J], 2016, 46(3): 66-69.
- [27] 乔玲,周本华,姚成.南京工业大学学报(自然科学版)[J],2004(5):47-49.
QIAO L, ZHOU B H, YAO C. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition)[J], 2004(5): 47-49.
- [28] 赵寻,杨静,马鸿文,等.中国有色金属学报[J],2015,25(9):2588-2595.
ZHAO X, YANG J, MA H W, *et al.* Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2015, 25(9): 2588-2595.
- [29] 占寿祥,郑雅杰.化学工程[J],2006(11):36-39.
ZHAN S X, ZHENG Y J. Chemical Engineering(China) [J], 2006(11): 36-39.
- [30] JEFFREY M I. Hydrometallurgy[J], 2001, 60(1): 7-16.
- [31] LIU J L, YIN Z L, LI X H, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals

- Society of China [J], 2019, 29(3): 641-649.
- [32] 伍习飞. 宜春锂云母提锂工艺及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
WU X F. Lithium Extraction Process and Mechanism of Yichun Lithium Mica[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [33] 俞志敏, 韩效钊. 化工矿物与加工[J], 2001(12): 4-5.
YU Z M, HAN X Z. Industrial Minerals & Processing[J], 2001(12): 4-5.
- [34] HUI G, MENGHUA L, GE K. Minerals Engineering [J], 2021, 174: 107246.
- [35] MESHARAM P, PANDEY B D, MANKHHAND T R. Hydrometallurgy [J], 2014, 150: 192-208.
- [36] 王丁, 陈树. 应用化工[J], 2020, 49(12): 3043-3045.
WANG D, CHEN S. Applied Chemical Industry[J], 2020, 49(12): 3043-3045.
- [37] 王丁, 陈树. 无机盐工业[J], 2020, 52(2): 47-49.
WANG D, CHEN S. Inorganic Chemicals Industry[J], 2020, 52(2): 47-49.
- [38] ZHANG X F, CHEN Z C, ROHANI S, *et al.* Hydrometallurgy [J], 2022, 208: 105820.
- [39] LUONG V T, KANG D J, AN J W, *et al.* Hydrometallurgy [J], 2013, 134-135: 54-61.
- [40] 郭春平, 周健, 文小强, 等. 有色金属(冶炼部分)[J], 2015(12): 31-33.
GUO C P, ZHOU J, WEN X Q, *et al.* Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)[J], 2015(12): 31-33.
- [41] VIECELI N, NOGUEIRA C A, PEREIRA M F C, *et al.* Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review [J], 2017, 38(1): 62-72.
- [42] YAN Q, LI X H, WANG Z X, *et al.* International Journal of Mineral Processing [J], 2012, 110-111: 1-5.
- [43] 雷祖伟, 钟宏, 王帅, 等. 矿产综合利用[J], 2019(3): 152-156.
LEI Z W, ZHONG H, WANG S, *et al.* Multipurpose Utilization of Mineral Resources [J], 2019(3): 152-156.
- [44] 朱军, 徐翌童, 郭梅, 等. 矿冶工程[J], 2022, 42(2): 80-84.
ZHU J, XU Y T, GUO M, *et al.* Mining and Metallurgical Engineering [J], 2022, 42(2): 80-84.
- [45] 罗林山, 周健, 文小强, 等. 无机盐工业[J], 2018, 50(3): 31-33+59.
LUO L S, ZHOU J, WEN X Q, *et al.* Inorganic Chemicals Industry [J], 2018, 50(3): 31-33+59.
- [46] ZHANG X F, TAN X M, LIU W Z, *et al.* Mineral Conservation and Utilization [J], 2020, 40(5): 17-23.
- [47] ZHANG X, TAN X, LI C. Hydrometallurgy [J], 2019, 185: 244-249.
- [48] 陈德遐, 黎先财, 郭辉瑞, 等. 离子交换与吸附[J], 2013, 29(1): 43-50.
CHEN D X, LI X C, GUO H R, *et al.* Ion Exchange and Adsorption [J], 2013, 29(1): 43-50.
- [49] 宝阿敏, 钱志强, 郑红, 等. 应用化工[J], 2017, 46(7): 1377-1382.
BAO A M, QIAN Z Q, ZHENG H, *et al.* Applied Chemical Engineering [J], 2017, 46(7): 1377-1382.
- [50] 刘跃龙, 王林林, 刘够生. 无机盐工业[J], 2020, 52(11): 60-63.
LIU Y L, WANG L L, LIU G S. Inorganic Chemicals Industry [J], 2020, 52(11): 60-63.
- [51] BROWNING P E, SPENCER S R. American Journal of Science [J], 1916, 42(249): 193-212.
- [52] 岳涛, 高世扬, 夏树屏. 盐湖研究[J], 2000(3): 1-5.
YUE T, GAO S Y, XIA S P. Journal of Salt Lake Research [J], 2000(3): 1-5.
- [53] 杨志红, 杨磊, 丁有钱, 等. 核化学与放射化学[J], 2004(2): 95-98+113.
YANG Z H, YANG L, DING Y Q, *et al.* Journal of Nuclear and Radiochemistry [J], 2004(2): 95-98+113.
- [54] MOHITE B S, KHOPKAR S M. Talanta [J], 1985, 32(7): 565-567.
- [55] 张永兴, 伊跃军, 张利珍, 等. 有色金属(冶炼部分)[J], 2019(6): 30-32.
ZHANG Y X, YI Y J, ZHANG L Z, *et al.* Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy) [J], 2019(6): 30-32.
- [56] TANG H H, ZHAO L H, SUN W, *et al.* Hydrometallurgy [J], 2018, 175: 144-149.
- [57] 朱军, 郭梅, 徐翌童, 等. 有色金属[J], 2022, 12(6): 83-90.
ZHU J, GUO M, XU Y T, *et al.* Nonferrous Metals [J], 2022, 12(6): 83-90.
- [58] 汪金良, 季柏仁. 湿法冶金[J], 2020, 39(5): 385-389.
WANG J L, JI B R. Hydrometallurgy of China [J], 2020, 39(5): 385-389.
- [59] 朱加乾, 徐宝金, 宋学文, 等. 金属矿山[J], 2018(8): 62-69.
ZHU J Q, XU B J, SONG X W, *et al.* Metal Mine [J], 2018(8): 62-69.
- [60] 南进喜. 一种从锂云母矿中提取铷和铯的方法: CN107034355B [P]. 2017-12-01.
NAN J X. A Method for Extracting Rubidium and Cesium from Lepidolite Ore: CN107034355B [P]. 2017-12-01.
- [61] 贾莉英, 陈晓青, 危俊婷, 等. 中南工业大学学报(自然科学版) [J], 2001(1): 54-57.
JIA L Y, CHEN X Q, WEI J T, *et al.* Journal of Central South University (Science and Technology) [J], 2001(1): 54-57.
- [62] LIU Y B, MA B Z, LV Y W, *et al.* Separation and Purification Technology [J], 2022, 288: 120667.